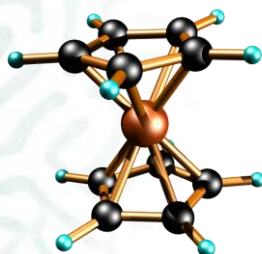


UNIVERSITE DE NEUCHÂTEL

FACULTE DES SCIENCES

**CONCEPTION DE MATÉRIAUX
DENDRITIQUES CHIRAUX MÉSOMORPHES
POUR L'ÉLABORATION DE COMMUTATEURS
ÉLECTROACTIFS BASÉS SUR LE COUPLE
FERROCÈNE/FERROCENIUM**



Thèse

Présentée à la faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel pour l'obtention du titre de
Docteur ès Science

Par

CYRIL KOPP

Chimiste diplômé de l'Université de Neuchâtel

Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel

Mai 2010

Membres du Jury :

Prof. Robert Deschenaux

Prof. Georg Süss-Fink

Prof. Jean-François Nierengarten

Université de Neuchâtel : Directeur de thèse

Université de Neuchâtel

Université Louis Pasteur de Strasbourg France (ECPM)

IMPRIMATUR POUR LA THESE

Conception de matériaux dendritiques chiraux
mésomorphes pour l'élaboration de commutateurs
électroactifs basés sur le couple ferrocène-ferrocénium

Cyril KOPP

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
J.-F. Nierengarten (Université de Strasbourg F)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 20 mai 2010

Le doyen :
F. Kessler

UNIVERSITE DE NEUCHATEL
FACULTE DES SCIENCES
Secrétariat - décanat de la faculté
Rue Emile-Argand 11 - CP 158
CH-2009 Neuchâtel

*On ne va jamais si loin que lorsque
l'on ne sait pas où l'on va*

Rivarol

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel sous la direction du Professeur Robert Deschenaux.

Tout d'abord, j'aimerais présenter mes sincères remerciements au Professeur Robert Deschenaux, de m'avoir accepté dans son groupe de recherche pour effectuer dans un premier temps mon travail de diplôme, puis de m'avoir offert l'opportunité de rester pour réaliser cette thèse. Je le remercie pour toute la confiance qu'il m'a témoignée en me donnant la responsabilité du le répertoire d'exercices, ainsi qu'une séance du cours. Je tiens aussi à le remercier pour tous les bons moments passés, pour ses conseils avisés, les apéros partagés, le tout toujours dans la bonne humeur.

Je remercie également les Professeurs Georg Süss-Fink et Jean-François Nierengarten d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et d'avoir lu et commenté ce manuscrit.

Je remercie Anaïs d'avoir pris part à mes travaux de recherche lors de son travail de master, ainsi que Christophe dans le cadre de son apprentissage.

Un grand merci à Stéphane d'avoir pris du temps pour corriger mon manuscrit.

Je remercie tous les collègues rencontrés durant ces cinq années au sein du groupe du Professeur Deschenaux : Julie, Natacha, Y, Anaïs, Nguyet, Luyen, Anton, David, Philippe, Sébastien, Frédéric, Stéphane, Sebastiano et Sylvain.

Merci à Mélanie d'avoir partagé quelques années d'études pas toujours faciles.

Merci également aux Docteurs Armelle Vallat et Julien Furrer du service analytique pour les analyses de masse et de RMN 400 MHz.

Merci aux collègues et collaborateurs de l'institut dans lequel j'ai passé presque 10 années, marquées de très bons souvenirs.

Je remercie l'Université de Neuchâtel et l'Etat de Neuchâtel d'avoir soutenu et financé ce projet.

J'aimerais remercier encore quelques collègues, en particulier pour tous ces bons moments passés : Laurette, Jérôme, Ludo, Mathieu, Michaël, Anne-Flore, Guillaume, Damien, Julien, Luca, FIFI et tout ceux qui ont contribué à cette aventure.

Et finalement, je tiens à remercier ma famille, qui m'a toujours soutenu dans les périodes difficiles comme dans les bons moments.

Merci à toutes les personnes qui ont cru en moi afin que je réalise ce merveilleux défi.

*Ne juge pas chaque jour à la récolte que tu fais
mais aux graines que tu sèmes*

Robert Louis Stevenson

LISTE DES ABRÉVIATIONS

4-ppy	4-Pyrrolidinopyridine
18C6	18-Crown-6 (éther couronne [18, 6])
Anal.	Analyse élémentaire
Arom.	Aromatique
Bn	Benzyle
Bu	Butyle
Calc.	Calculé
CC	Chromatographie sur colonne
CCM	Chromatographie sur couche mince
CIL	Cambridge Isotope Laboratories
Col _r	Phase colonnaire rectangulaire
Cr	solide ou solide cristallin
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
DCC	<i>N,N'</i> -dicyclohexylcarbodiimide
DEAD	Diéthyl azodicarboxylate
ΔH	Différence d'enthalpie
DMAP	<i>N,N'</i> -diméthylaminopyridine
DMF	Diméthylformamide
DPTS	4-(diméthylamino)pyridinium <i>p</i> -toluène sulfonate
DSC	Calorimétrie à balayage différentiel
ESI	Ionisation électro-spray
G0	Génération zéro
G1	Première génération
G2	Deuxième génération
G3	Troisième génération
GPC	Chromatographie sur gel poreux
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance
I	Liquide isotrope
IR	Spectroscopie infrarouge
M	Phase non-identifiée
MeOH	Méthanol
Min	Minute
MLP	Microscope optique à lumière polarisée
MS	Spectroscopie de masse
N	Phase nématique
N*	Phase nématique chirale

<i>p</i> -TsOH	Acide para-toluène sulfonique monohydraté
RMN	Résonance magnétique nucléaire
Sm	Phase smectique
SmA	Phase smectique A
SmA*	Phase smectique A chirale
SmC	Phase smectique C
SmC*	Phase smectique C chirale
SmM*	Phase smectique inconnue chirale
t.a.	Température ambiante
TBAF	Fluorure de tert-butylammonium
TBDMCl	<i>tert</i> - Butyldiméthylchlorosilane
T _g	Transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
UV	Ultraviolet
XRD	Diffraction aux rayons X

RÉSUMÉ

Ce travail de thèse traite de la conception de nouveaux matériaux mésomorphes. Deux dendrimères chiraux ont été synthétisés dans le but de transmettre leurs propriétés liquides-cristallines à un dérivé du ferrocène. Une évolution vers les ferrocènes peralkylés a permis d'obtenir des ferrocéniums stables montrant une modification (commutation) des propriétés mésomorphes. Puis, grâce à une variation dans la construction du cœur dendritique, nous avons mis en évidence de manière distincte le rôle du dendrimère ainsi que de l'oxydation.

Ces mêmes dendrimères ont également trouvé d'autres utilisations. Les fonctions se trouvant au cœur du dendrimère ont été modulées par des réactions d'estérification avec différentes petites chaînes. Dès lors, ces nouveaux composés ont été utilisés dans la conception de composés de « type Janus » ayant comme partie centrale soit un malonate soit un cycle triazole. Ces composés ont montré d'intéressantes propriétés liquides-cristallines.

Mots-clés : dendrimères, cristaux-liquides, ferrocène, ferrocénium, oxydation, transfert d'électrons, organisation supramoléculaire.

SUMMERY

This thesis focuses on the design of new mesomorphic materials. Two chiral dendrimers were synthesized with the aim to transfer their liquid-crystalline properties to ferrocene derivatives. An evolution towards peralkylated ferrocene gave stable ferrocenium derivatives showing a switch between liquid-crystalline phases. The role of the dendritic structure and oxidation could be explained.

Then, the functions located at the focal point of the dendrimers were modulated by esterification reactions. Therefore, these new compounds were used in the design of “Janus type” compounds having as central units a malonate or a triazol ring. These compounds showed interesting liquid-crystalline properties.

Keywords: dendrimers, liquid crystals, ferrocene, ferrocenium, oxidation, electron transfer, supramolecular organization.

TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION.....	1
1.1 Introduction générale	2
1.2 Les cristaux liquides	4
1.2.1 Généralités.....	4
1.2.2 Les phases liquides-cristallines.....	5
1.2.3 Les phases observées pour les molécules calamitiques	6
1.3 Les dendrimères.....	9
1.3.1 Généralités.....	9
1.4 Le Ferrocène	12
1.4.1 Généralités.....	12
1.4.2 Synthèse.....	13
1.4.3 Propriétés.....	14
1.4.4 Substitution	15
1.4.5 Conclusion.....	18
2. BUT DU TRAVAIL.....	21
3. SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DES MATÉRIAUX DE BASE.....	25
3.1 Les mésogènes, introduction spécifique	26
3.1.1 Les mésogènes chiraux.....	26
3.1.2 Les phases observées pour les molécules chirales.....	27
3.2 Le mésogène de Hult	30
3.2.1 Voie de synthèse 1	30
3.2.2 Voie de synthèse 2	31
3.3 Le mesogène de Goodby	33
3.4 Propriétés et caractérisations des mésogènes.....	35
3.4.1 Analyse RMN	35
3.4.2 Analyse HPLC	36
3.4.3 Propriétés mésomorphes.....	37
3.4.4 Observation au microscope optique à lumière polarisée.....	39
3.4.5 Analyse DSC.....	41
3.5 Les dendrimères, introduction spécifique	43
3.6 Dendrimère chiral à cœur flexible	46
3.7 Dendrimère chiral à cœur rigide.....	48
3.8 Dendrimère cyanobiphényle.....	50
3.9 Propriétés et caractérisations des dendrimères	52
3.9.1 Analyse RMN	52
3.9.2 Analyse HPLC	53
3.9.3 Analyse GPC	53
3.9.4 Propriétés mésomorphes.....	57
3.9.5 Observations au microscope optique à lumière polarisée	60

3.9.6	Analyse DSC.....	63
3.10	Conclusion.....	64
4.	PRODUITS DE COUPLAGE AVEC L'UNITE FERROCENE	65
4.1	Introduction sur les cristaux liquides contenant du ferrocène	66
4.1.1	<i>Ferrocènes monosubstitués.....</i>	<i>66</i>
4.1.2	<i>Ferrocènes polysubstitués.....</i>	<i>70</i>
4.1.3	<i>Dendrimères liquides-cristallins contenant du ferrocène</i>	<i>71</i>
4.2	Dérivés du ferrocène avec les dendrimères souples	73
4.3	Propriétés et caractérisations des dérivés ferrocènes G0, G1 et G2 contenant les dendrimères souples	76
4.3.1	Analyse RMN.....	76
4.3.2	Propriétés mésomorphes.....	77
4.3.3	Observations au microscope optique à lumière polarisée	78
4.3.4	Analyse DSC.....	81
4.4	Dérivés du ferrocène peralkylé avec les dendrimères souples	82
4.4.1	<i>Le fabuleux voyage coloré du ferrocène en solution.....</i>	<i>85</i>
4.5	Propriétés et caractérisations des dérivés du ferrocène peralkylé G0, G1 et G2 contenant les dendrimères souples.....	87
4.5.1	Analyse RMN.....	87
4.5.2	Propriétés mésomorphes.....	89
4.5.3	Observations au microscope optique à lumière polarisée	91
4.5.4	Analyse DSC.....	92
4.5.5	Spectroscopie UV-Visible.....	93
4.6	Dérivés du ferrocène peralkylé avec les dendrimères rigides	95
4.7	Propriétés et caractérisations des dérivés du ferrocène peralkylé G0, G1 et G2 contenant les dendrimères rigides	97
4.7.1	Analyse RMN.....	97
4.7.2	Propriétés mésomorphes.....	98
4.7.3	Observation au microscope optique à lumière polarisée.....	100
4.7.4	Analyse DSC.....	102
4.7.5	Spectroscopie UV-Visible.....	103
4.7.6	Organisation supramoléculaire	104
4.7.7	Conclusion.....	106
5.	COLLABORATIONS	109
5.1	Fullérodendrimères liquides-cristallins chiraux de « type Janus ».....	111
5.1.1	<i>Objectif de la collaboration avec Thi Nhu Y Hoang</i>	<i>111</i>
5.1.2	<i>Synthèses des dendrimères avec une terminaison alcool.....</i>	<i>116</i>
5.1.3	<i>Analyse RMN des dendrimères avec une terminaison alcool.....</i>	<i>117</i>
5.1.4	<i>Analyse GPC des dendrimères avec une terminaison alcool.....</i>	<i>118</i>
5.1.5	<i>Propriétés mésomorphes des composés effectués dans le cadre de la collaboration avec Hoang</i>	<i>119</i>
5.1.6	<i>Observations au microscope optique à lumière polarisée</i>	<i>122</i>
5.1.7	<i>Analyse DSC.....</i>	<i>123</i>

5.1.8	Conclusion.....	123
5.2	« Click Chemistry ».....	124
5.2.1	Objectif de la collaboration avec Sebastiano Guerra	124
5.2.2	Synthèses des dendrimères avec une terminaison alcyne.....	125
5.2.3	Analyse RMN des dendrimères avec une terminaison alcyne.....	128
5.2.4	Analyses GPC du composé 87	130
5.2.5	Analyse HPLC des composés 87, 88 et 89	130
5.2.6	Propriétés mésomorphes des composés effectués dans le cadre de la collaboration avec Guerra	130
5.2.7	Observation au microscope optique à lumière polarisée	132
5.2.8	Analyse DSC.....	133
5.2.9	Conclusion.....	134
5.3	Réaction de métathèse croisée d'oléfine entre un dérivé du ferrocène et une unité mésomorphe	135
5.3.1	Objectif de la collaboration avec Thi Minh Nguyet Trinh.....	135
5.3.2	Synthèse des dérivés acrylates du ferrocène	136
5.3.3	Analyse RMN des dérivés acrylates du ferrocène	137
5.3.4	Analyse HPLC des dérivés acrylates du ferrocène	141
5.3.5	Propriétés mésomorphes des produits de métathèse	142
5.3.6	Analyse DSC d'un dérivé acrylate du ferrocène	143
5.3.7	Conclusion.....	144
6.	CONCLUSION & PERSPECTIVES	145
7.	PARTIE EXPERIMENTALE.....	151
7.1	Méthodes analytiques et appareils	152
7.1.1	Chromatographie sur couche mince (CCM).....	152
7.1.2	Chromatographie sur colonne (CC)	152
7.1.3	Chromatographie colonne sur gel d'exclusion Bio-Rad	152
7.1.4	Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)	152
7.1.5	Chromatographie d'exclusion stérique (GPC).....	153
7.1.6	Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)	153
7.1.7	Spectroscopie UV-VIS	153
7.1.8	Analyse élémentaire (Anal.)	154
7.1.9	Microscopie à lumière polarisée (MLP)	154
7.1.10	Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)	154
7.1.11	Spectrométrie de masse (MS).....	154
7.1.12	Spectroscopie infrarouge (IR)	154
7.1.13	Verreries, systèmes de chauffage et de refroidissement	155
7.2	Solvants.....	156
7.2.1	Solvants techniques	156
7.2.2	Solvants pour réaction en atmosphère inerte	157
7.2.3	Solvants non distillés	157
7.2.4	Solvants pour HPLC et GPC.....	158
7.2.5	Solvants deutérés	158

7.3	Gaz.....	159
7.4	Produits chimiques.....	160
7.5	Synthèses.....	164
8.	BIBLIOGRAPHIE.....	231
9.	ANNEXE	237

1. INTRODUCTION

1.1 Introduction générale

La chimie est connue principalement comme une science expérimentale. Elle comprend différents domaines de recherche qui sont, pour ne citer que les plus communs, la chimie inorganique, la chimie organique, la chimie analytique, la chimie physique et la biochimie. Cette thèse va se concentrer essentiellement sur la chimie des matériaux (**Figure 1**). Cette chimie est à l'interface des principaux domaines et regroupe l'étude et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent (cristaux liquides, polymères, semi-conducteurs, supraconducteurs, céramiques, verres, fibres optiques). Elle est au cœur de beaucoup des grandes révolutions techniques depuis un siècle : affichage (cristaux liquides, écrans LCD), électronique (ordinateurs, lecteurs de CD et DVD), automobile (moteurs, carrosseries, phares), aéronautique, énergies renouvelables (panneaux solaires), nanosciences, nanotechnologies.

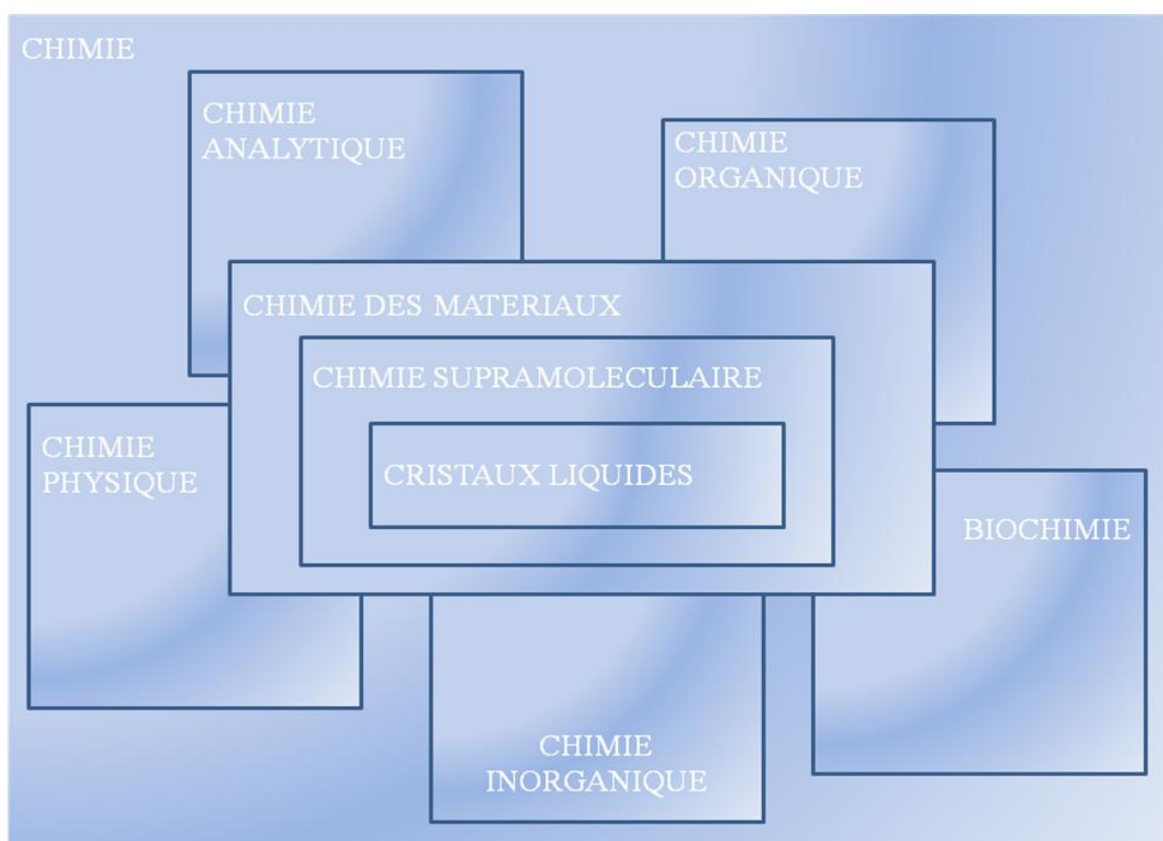


Figure 1 : diagramme montrant où se situe notre thèse dans le monde de la chimie

Pour être encore plus précis sur la situation de ce travail dans le monde de la chimie, il s'intègre dans le domaine de la chimie supramoléculaire et en particulier celui des cristaux liquides. C'est une branche de la chimie qui se base principalement sur les interactions non covalentes ou faibles au sein d'une même molécule ou entre molécules elles-mêmes, au sein d'un

ensemble moléculaire. La synthèse de macromolécules peut faire intervenir aussi bien des composés organiques que des composés inorganiques. Une fois les produits synthétisés, un important travail de caractérisation, faisant appel à la maîtrise de différentes techniques analytiques, permet de confirmer la pureté des composés.

1.2 Les cristaux liquides

1.2.1 Généralités

Dans la nature, la matière est rencontrée principalement sous trois états : solide, liquide et gazeux. L'état liquide-cristallin ou mésomorphe est un état intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide et possède des propriétés physico-chimiques de ces deux états (**Figure 2**). Les cristaux liquides sont alors définis comme l'état de la matière où les molécules ont un ordre d'orientation, mais sont en mouvement.

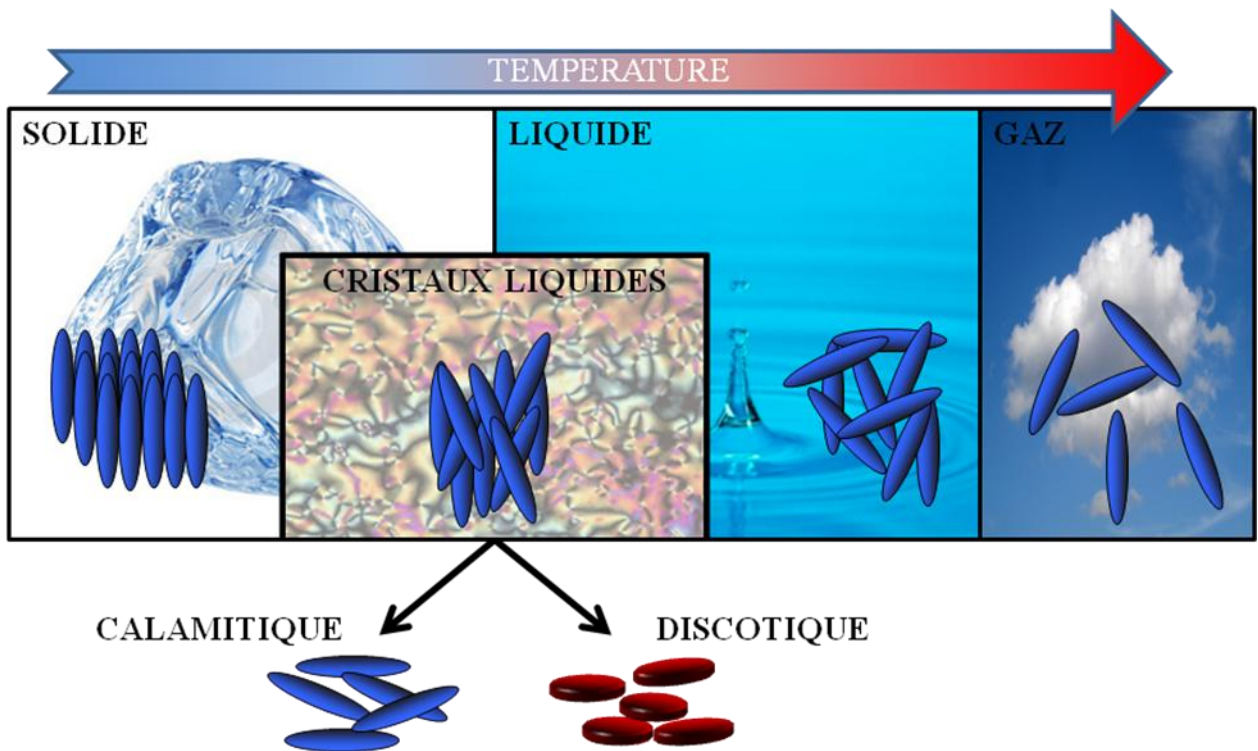


Figure 2 : représentations schématiques des différents états de la matière

Les molécules ont généralement une forme allongée (calamitique) ou de disque (discotique), forme encourageant un comportement directionnel collectif. L'originalité des cristaux liquides tient au fait qu'il est possible, dans certains cas, d'agir sur leur organisation en jouant sur des paramètres extérieurs comme les forces mécaniques, électriques ou magnétiques. Ils sont également sensibles à la température, solides à basse température, et liquides à haute température. Ce phénomène peut, par exemple, être observé sur des écrans de portables quand il fait très chaud ou très froid. Les chercheurs ont également découvert des propriétés intéressantes, notamment les propriétés diélectriques de certains cristaux liquides qui ont trouvé des applications pour la confection des écrans LCD dès 1968. De nos jours, il est impensable d'imaginer de vivre sans les cristaux liquides. Beaucoup

d'applications en sont dépendantes notamment en ce qui concerne les affichages.

La découverte des cristaux liquides par le physicien Allemand Lehmann^[1, 2] remonte à 1877. Il utilisa un microscope à lumière polarisée avec un système à température échelonnée et observa pour la première fois une transition de phase. En 1888, les botanistes autrichiens Reinitzer^[3] et Virchow^[4] rapportent pour la première fois le comportement étrange du benzoate de cholestéryle. Une analyse de ce produit à l'aide du microscope de Lehmann révéla une texture uniforme et ils observèrent que le composé possédait à la fois la fluidité des liquides et la biréfringence des solides. Ils proposèrent alors de le nommer « cristal liquide ». En 1922, Friedel^[5] parlait plutôt d'état mésomorphe (du grec *mesos* : intermédiaire et *morphe* : forme) ou de mésophase. A la fin du 19^{ème} siècle, le premier cristal liquide synthétique voit le jour par Gatterman et Ritschke, le *p*-azoxyanisole.^[6] Depuis, un large panel de cristaux liquides a été synthétisé.

1.2.2 Les phases liquides-cristallines

Il existe principalement deux types de cristaux liquides : les lyotropes et les thermotropes.

- Les cristaux liquides **lyotropes** sont des molécules amphiphiles possédant à la fois une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Le mésomorphisme résulte d'interactions entre le solvant et les molécules amphiphiles, la nature de la mésophase observée dépendant des proportions relatives de soluté et de la température de l'échantillon.

- Les cristaux liquides **thermotropes** forment une (ou plusieurs) mésophase(s) dans un intervalle de température. Dans le processus de fusion d'un cristal liquide, il y a une brisure par étapes de l'ordre rotationnel, positionnel et orientationnel. Les étapes de cette brisure se passent à mesure que la température augmente, produisant une variété d'états intermédiaires thermodynamiquement stables, entre le solide et le liquide. Ce deuxième type de cristaux liquides sera traité dans ce travail.

Les cristaux liquides thermotropes ont un rôle crucial dans la vie quotidienne et possèdent un éventail d'applications dans la fabrication d'objets courants comme les montres, les calculatrices, les téléphones mobiles, les ordinateurs, les thermomètres, les huiles spécifiques ou les pigments.

1.2.3 Les phases observées pour les molécules calamitiques

Les phases formées par ces molécules sont subdivisées en deux groupes : les phases nématique et lamellaire.

- **La phase nématique (N)** est la moins ordonnée des phases liquides-cristallines. Dans cette mésophase, les molécules conservent une orientation préférentielle dans une direction, et ce, à longue distance. Par contre, il n'y a aucun ordre positionnel. Cela signifie que les centres de gravité des molécules sont disposés aléatoirement dans l'espace. Le terme nématique provient du mot grec *nematos* signifiant « fil ». En microscopie optique à lumière polarisée (MLP), des lignes noires ressemblant à des fils sont souvent observées (**Figure 3**).

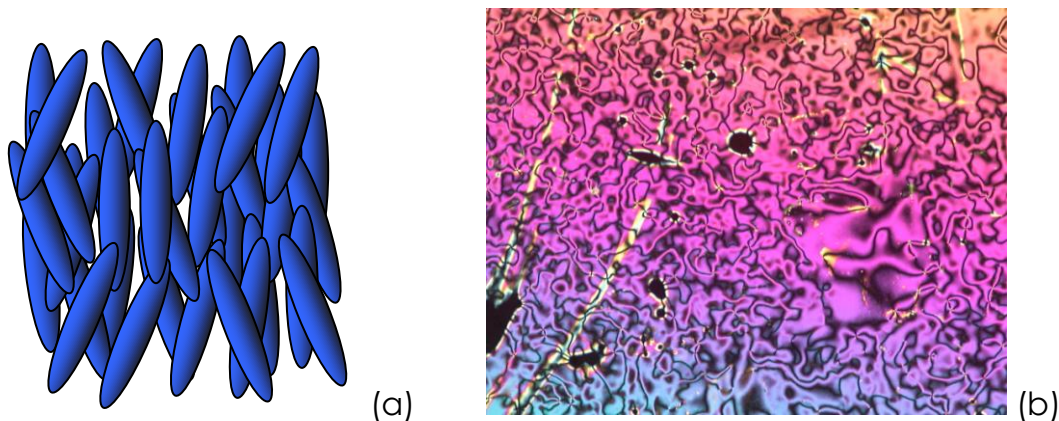


Figure 3 : (a) arrangement schématique d'une phase nématique calamitique; (b) texture d'une phase nématique observée au MLP (texture schlieren)

Les phases lamellaires sont plus ordonnées que la phase nématique. Les mésogènes s'orientent parallèlement les uns aux autres dans une même direction et leurs centres de gravité sont disposés de façon à former des plans équidistants. Il en résulte une structure en couches où l'épaisseur de la lamelle peut varier selon la longueur des molécules et des interactions entre elles. Le terme smectique provient du mot grec *smegma*, qui signifie savon. Ce type de mésophases a été nommé ainsi puisqu'elles possèdent des propriétés similaires à celles des savons. Il existe plusieurs phases smectiques qui sont identifiées par des lettres.

- **La phase smectique (Sm)** la plus simple est la phase smectique A (SmA). Si une molécule donne lieu à plusieurs phases smectiques, c'est la phase smectique A qui précèdera toutes les autres lors du refroidissement à partir de l'état isotrope ou d'une phase nématique. Dans cette mésophase, l'orientation principale de chaque molécule est disposée

perpendiculairement au plan des couches. La distribution des mésogènes entre et à l'intérieur des couches est aléatoire.

La phase smectique C (SmC) est analogue à la phase smectique A, mais les molécules sont inclinées d'un angle Ψ . La disposition des molécules est donc très similaire à celle de la phase smectique A, mis à part que l'axe principal des molécules n'est pas perpendiculaire au plan des couches. Ce dernier est incliné d'un angle Ψ par rapport au vecteur directeur \vec{n} (**Figure 4**).

Les textures observées au MLP sont également différentes. Dans le cas de la phase SmA, des coniques focales et des zones homéotropes sont observées. Par contre, pour la phase SmC, des coniques focales et des zones en schlieren sont observées (**Figure 5**).

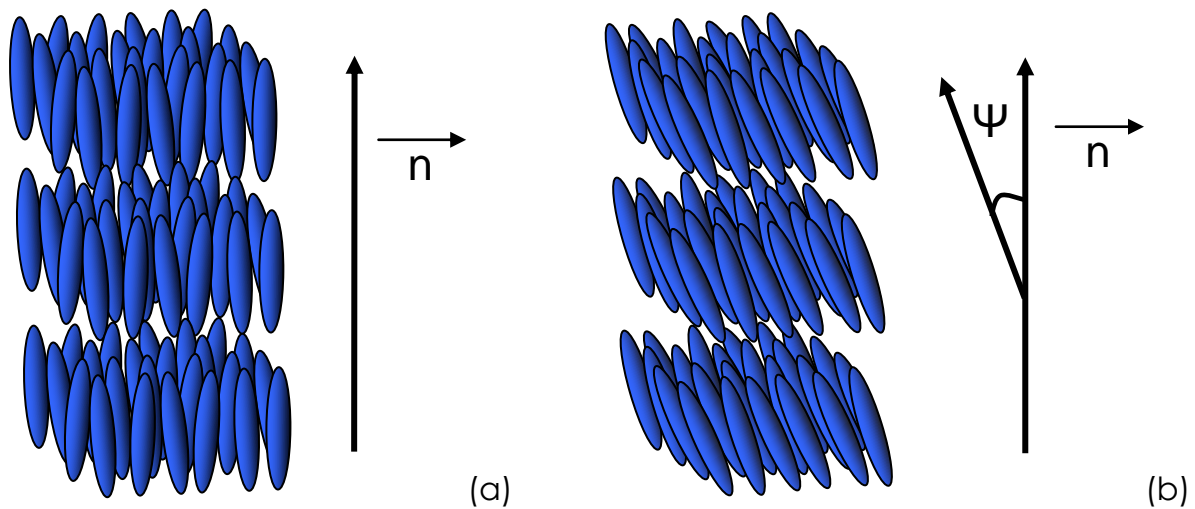


Figure 4 : représentations schématiques des phases smectiques A (a) et C (b)

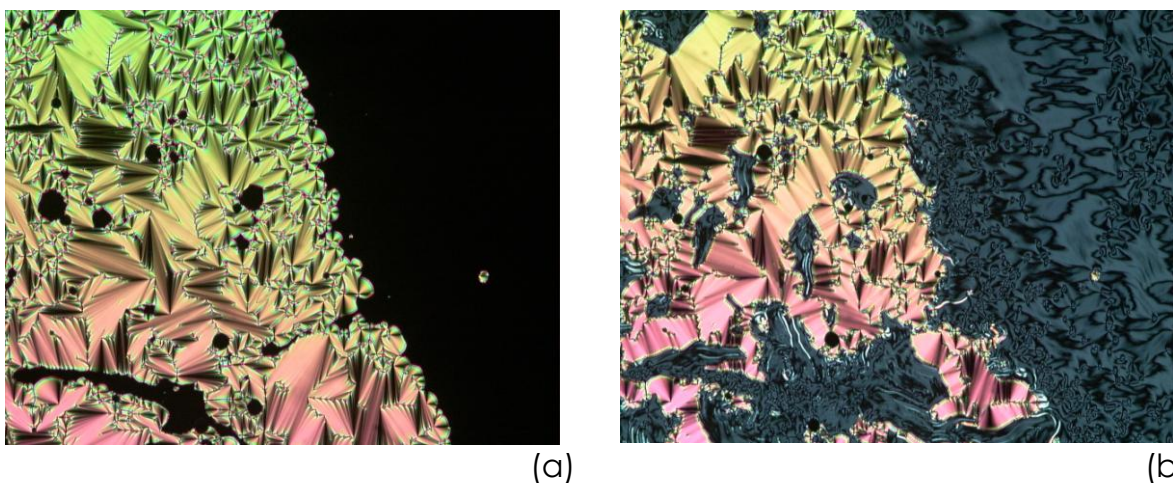


Figure 5 : observation au microscope optique à lumière polarisée d'une phase smectique A (a) caractérisée par des coniques focales et des zones homéotropes et d'une phase smectique C (b) caractérisée par des coniques focales et des zones en schlieren.

Dans cette section, seules les principales mésophases rencontrées dans les observations au MLP sont présentées. Cependant, il est important de garder à l'esprit qu'il existe un nombre plus important de phases liquides-cristallines. Il existe encore, par exemple, d'autres phases smectiques (B, G, H, etc.) qui se différencient les unes des autres par l'organisation des molécules à l'intérieur des couches. Il est également possible d'obtenir des phases chirales que nous allons voir par la suite ou des phases colonnaires ou cubiques.

1.3 Les dendrimères

1.3.1 Généralités

Les dendrimères sont des molécules dont la forme reprend celle des branches d'un arbre. Le nom vient du grec « dendron » qui signifie arbre. Il est intéressant de signaler que le motif dendritique est présent partout autour de nous (neurones, arbres, éclairs, cactus, poumons, flocons de neige) (**Figure 6**).

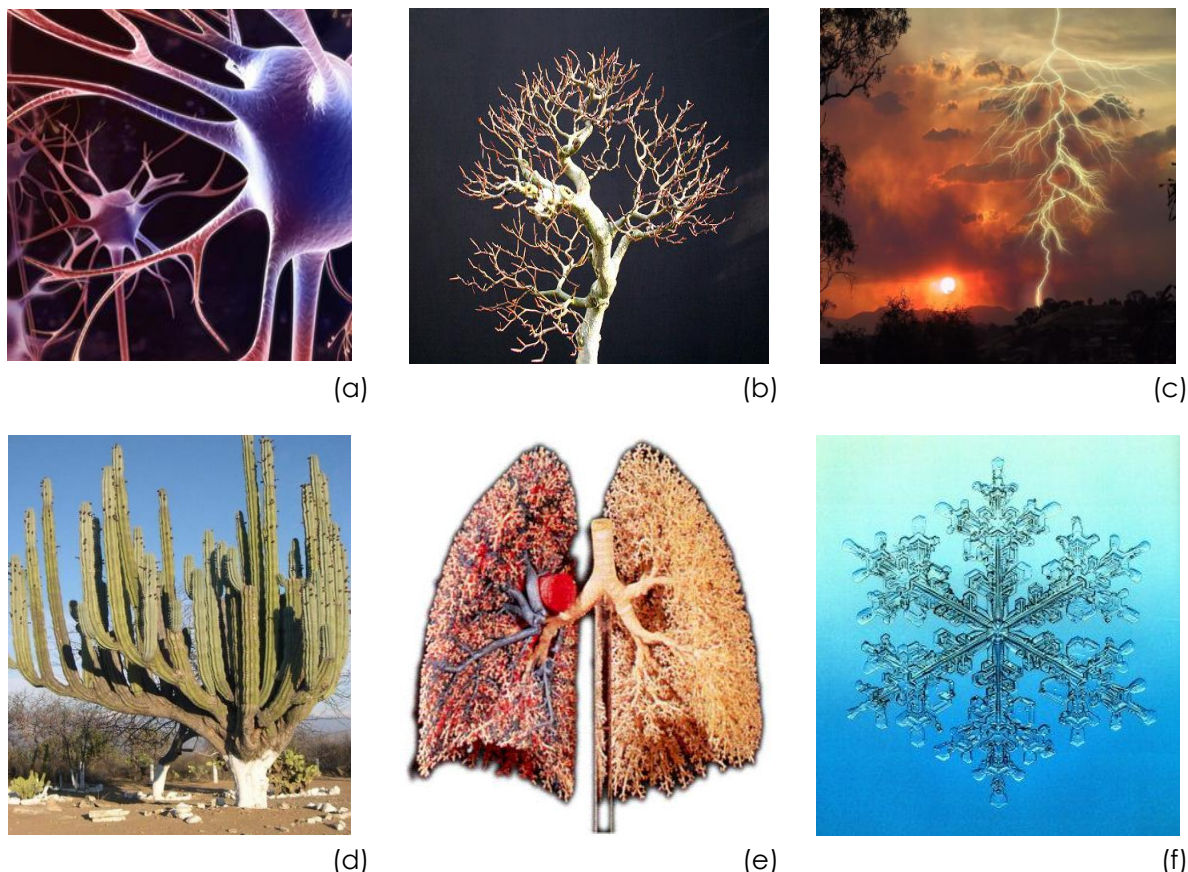


Figure 6 : motifs dendritiques (a) neurones, (b) arbres, (c) éclairs, (d) cactus, (e) poumons, (f) flocons de neige

Au niveau de la chimie, il s'agit de molécules géantes et hyperbranchées suivant une architecture précise. Les dendrimères sont caractérisés par trois régions spécifiques. Au centre, il y a un cœur multivalent suivi de branches dendritiques qui vont former des cavités. Finalement, en périphérie, se trouvent les groupes fonctionnels qui confèrent les propriétés générales à la molécule (**Figure 7**). En 2002, Tomalia et Fréchet ont présenté l'historique des dendrimères, leur découverte et leur évolution.^[7]

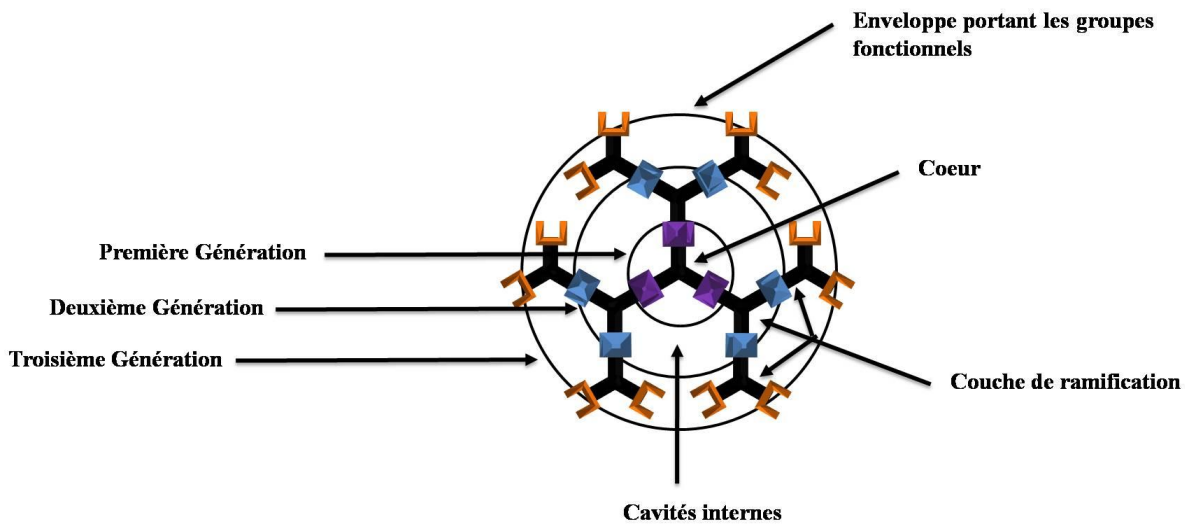


Figure 7 : *architecture dendritique*

Un dendrimère peut être hydrosoluble quand les groupes constituant son enveloppe externe sont hydrophiles, comme un groupe carboxylique. Il est théoriquement possible de concevoir un dendrimère hydrosoluble avec l'hydrophobicité interne, qui lui permettrait de porter un composé hydrophobe dans ses cavités.

Les dendrimères sont synthétisés par la répétition d'une même séquence de réactions jusqu'à l'obtention d'une nouvelle génération. Nous parlons alors de synthèse itérative. Il y a deux méthodes différentes pour la synthèse : synthèse convergente^[8] et synthèse divergente (**Figure 8**).^[9, 10] La première assemble la molécule de l'extérieur vers le cœur et la seconde du cœur jusqu'à la périphérie.

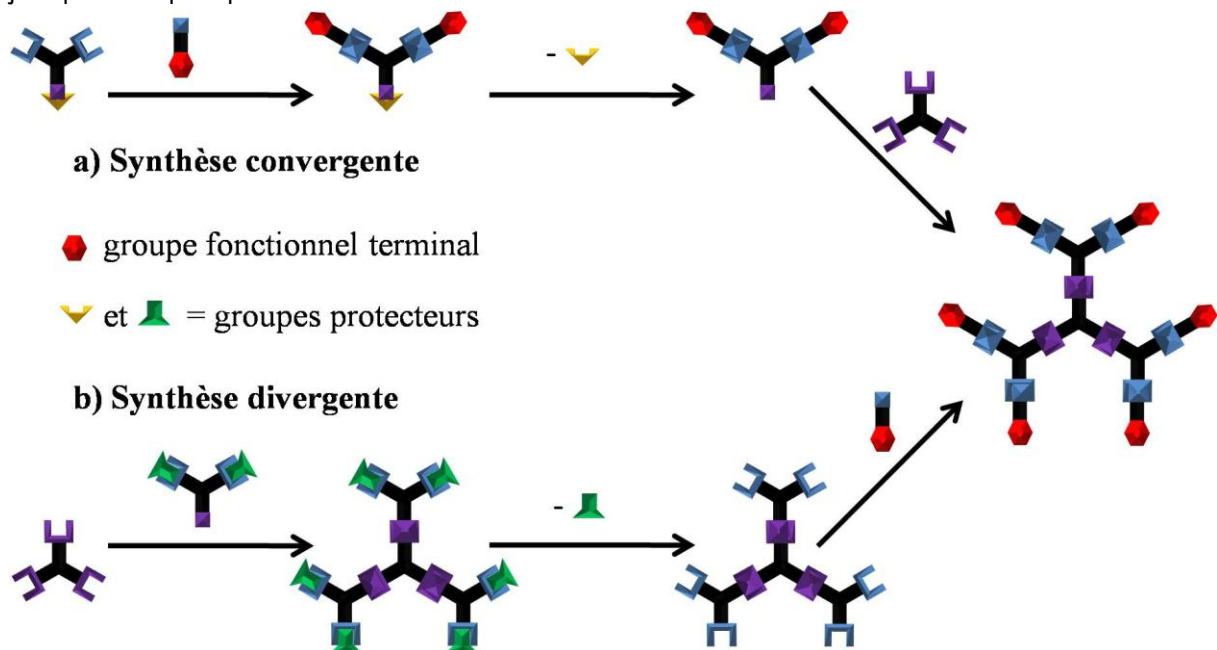


Figure 8 : *schémas de synthèses divergente et convergente d'un dendrimère*

Des points de jonction délimitent chaque génération. Pour des générations élevées, la molécule tend à adopter une forme sphérique possédant à son extrémité des sites multifonctionnels.

Les dendrimères sont des molécules hautement ramifiées bien définies structurellement par leur symétrie et plurifonctionnalisées grâce aux nombreuses fonctions terminales présentes en périphérie. Ils possèdent un indice de polydispersité très faible souvent égal à l'unité (monodisperse). Cependant, la croissance des dendrimères n'est pas infinie et est limitée par des phénomènes de gêne stérique décrits théoriquement par de Gennes.^[11] La synthèse divergente montre rapidement ses limites lorsque les générations augmentent. Des défauts apparaissent. Le nombre de sites réactionnels augmente en même temps que la gêne stérique. La synthèse convergente sera alors privilégiée pour faire des dendrimères monodisperses. Par cette méthode, un faible nombre de sites réactifs est mis en jeu à chaque étape, ce qui limite le risque de réactions secondaires ou incomplètes et facilite la caractérisation des produits.

Comme écrit précédemment, les dendrimères sont des polymères plurifonctionnels aux propriétés particulières de solubilité,^[12] viscosité^[13] et stabilité thermique.^[14] Ils offrent une large palette d'applications allant de la chimie moléculaire et supramoléculaire à la biochimie en passant par la biologie (médicale), les nanosciences, les matériaux (adhésifs). Ces applications découlent des propriétés intrinsèques des polymères mais aussi et surtout des caractéristiques des dendrimères : fonctions aisément accessibles en surface, porosité, flexibilité des branches internes, présence de cavités fonctionnalisables, accessibilité du cœur. La plupart des grands secteurs industriels sont concernés par l'émergence de cette nouvelle classe de polymères.

1.4 Le Ferrocène

1.4.1 Généralités

Le ferrocène est un composé organométallique de formule $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Il se présente sous forme d'un solide orange avec une odeur caractéristique (**Figure 9**). Il fait partie de la famille des métallocènes.



Figure 9 : ferrocène sous forme de poudre

Ils sont aussi appelés composés « sandwich ». Comme pour beaucoup de produits, la première synthèse du ferrocène fut accidentelle. En 1951, Pauson et Kealy obtinrent une poudre orangée, d'une remarquable stabilité au lieu du fulvalène désiré (**Figure 10**).^[15] Puis, grâce aux résultats d'analyses aux rayons-X, Fischer^[16] proposa en 1952 une structure en double cône, alors que Wilkinson et Woodward^[17] proposèrent la structure « sandwich ».

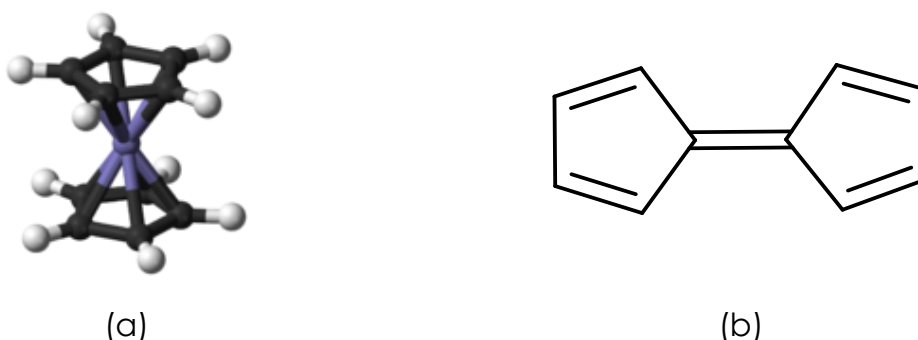
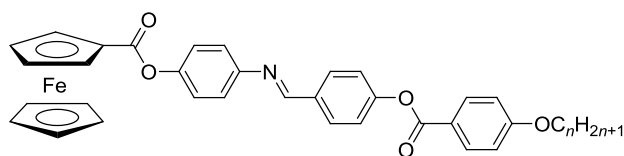


Figure 10 : (a) représentation du ferrocène et (b) du fulvalène

Ces nouveaux résultats générèrent un engouement sans précédent pour la chimie des métaux de transition. En 1973, Fischer et Wilkinson reçurent le prix Nobel pour leurs travaux réalisés indépendamment sur les composés organométalliques. Depuis, la synthèse du premier cristal liquide contenant du ferrocène effectuée par Malthête en 1976 (**Figure 11**),^[18] des opportunités se sont ouvertes pour la conception de nouveaux matériaux. L'association

d'une unité métallique à un cristal liquide thermotrope apporte à ce dernier de nouvelles propriétés (magnétiques, redox, optiques, catalytiques). La structure en trois dimensions du ferrocène lui confère la possibilité d'obtenir une grande variété de dérivés.



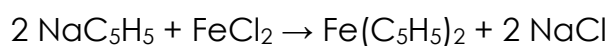
$n = 8$ Cr 153 N 167 I

$n = 10$ Cr 143 N 159 I

Figure 11 : structure du 1^{er} cristal liquide contenant du ferrocène

1.4.2 Synthèse

Les ferrocènes sont facilement obtenus par réaction du cyclopentadiényle de sodium sur le chlorure de fer anhydre, en milieu étheré.



Ils sont constitués de deux anions cyclopentadiényles parallèles complexant un ion Fe^{2+} . Les deux cyclopentadiényles donnent chacun 6 électrons, ce qui confère une grande stabilité au complexe. En plus, le fer fournit 6 électrons, ce qui donne lieu à un complexe à 18 électrons (**Figure 12**).

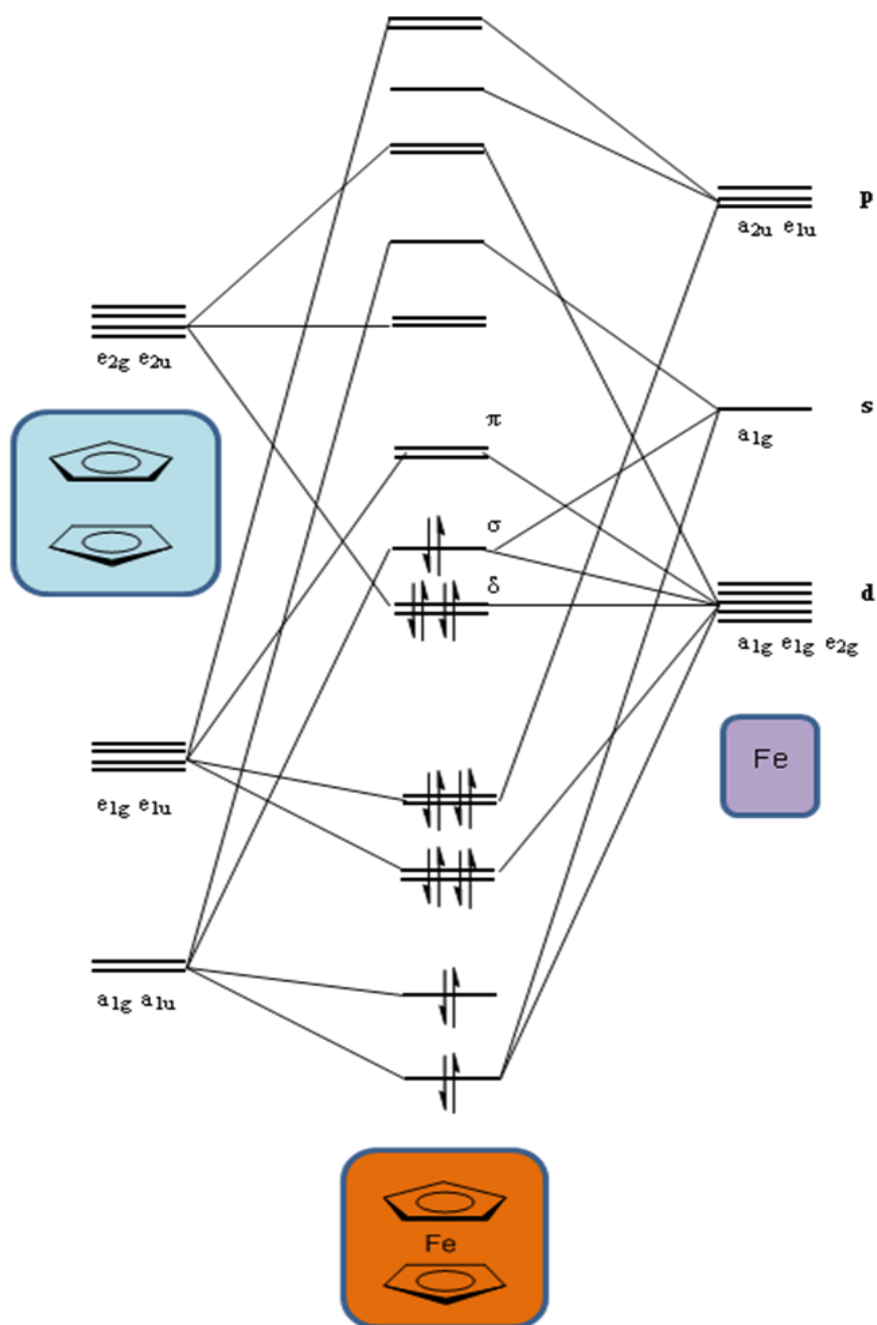


Figure 12 : diagramme d'énergie des orbitales moléculaires d'un ferrocène

1.4.3 Propriétés

Le ferrocène possède une masse molaire de 186,04 g/mol, un point de fusion de 174 °C et un point d'ébullition de 249 °C. Il sublime dès une température supérieure à 100 °C. Il a une densité de 2,69 g/cm³ (20 °C). Au niveau des distances entre les atomes, il a été observé : $D_{(Cp-Cp)}$: 3,40 Å ; $D_{(Fe-C)}$: 2,07 Å ; $D_{(C-C)}$: 1,40 Å. Les deux cycles peuvent tourner librement et par conséquent une barrière énergétique très basse de rotation est trouvée. Elle vaut environ

4-8 kJ/mol selon la substitution. Deux conformations peuvent être adoptées, décalées (D_{5d}) et éclipsee (D_{5h}) (**Figure 13**).^[19]

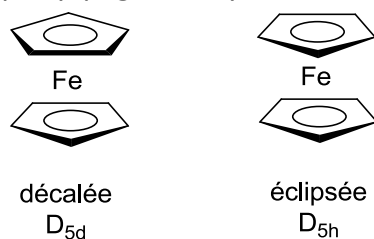


Figure 13 : les deux conformations principales du ferrocène

Le ferrocène est insoluble dans l'eau et soluble dans la plupart des solvants organiques. Il est très stable thermiquement et peut être facilement fonctionnalisé de manière très variée. Dès lors, ces nouveaux dérivés organométalliques ont trouvé des applications pratiques en catalyse, science des matériaux et plus récemment en chimie biomédicale. Le domaine qui nous intéresse le plus est l'électrochimie. En effet, ses propriétés d'oxydo-réduction font du ferrocène un bon donneur d'électrons, caractère qui s'amplifie avec l'alkylation du cyclopentadiène, faisant du ferrocène perméthylé une espèce très sensible à l'oxydation, propriété que nous exploiterons dans ce travail (**Figure 14**).

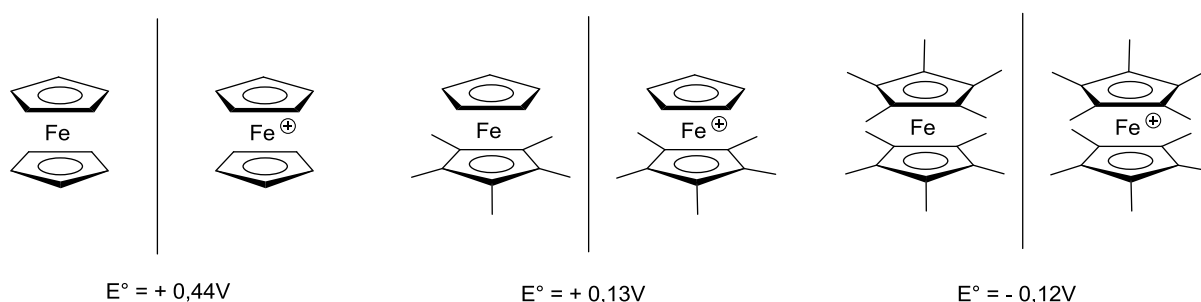


Figure 14 : potentiels d'oxydo-réduction de couples de ferrocène (Fe^{2+})/ferrocénium (Fe^{3+}) diversément substitués

1.4.4 Substitution

Il existe plusieurs voies de synthèse pour obtenir des ferrocènes mono- ou polysubstitués. Cependant, l'isolement des dérivés monosubstitués n'est pas toujours trivial. La grande difficulté consiste à séparer les monosubstitués des polysubstitués. Deux réactions sont souvent utilisées pour obtenir les dérivés de base, la substitution électrophile et la mercuration. Toutefois, le ferrocène est sensible à l'oxydation et ainsi des réactions telles que l'halogénéation et la nitration ne peuvent pas être employées pour la synthèse des ferrocènes substitués. La métallation du ferrocène a longtemps été la meilleure méthode pour obtenir les dérivés halogénés et ces espèces sont les intermédiaires

essentiels dans la synthèse des hétéroatomes-substitués du ferrocène. Les intermédiaires utiles dans la synthèse des ferrocènes monosubstitués sont brièvement résumés dans la **Figure 15**. La lithiation est probablement la méthode la plus commode dans la préparation des dérivés du ferrocène. La lithiation avec le *n*-butyle lithium (*n*-BuLi) mène généralement au mélange des espèces mono- et 1,1'-dilithiées (**Figure 16**), bien que le dilithioferrocène puisse être formé exclusivement quand le *n*-BuLi est employé avec du tmeda dans l'hexane.^[20, 21] Pour obtenir exclusivement le monolithioferrocène, le *t*-BuLi doit être employé dans une solution de diéthyl éther.^[22, 23]

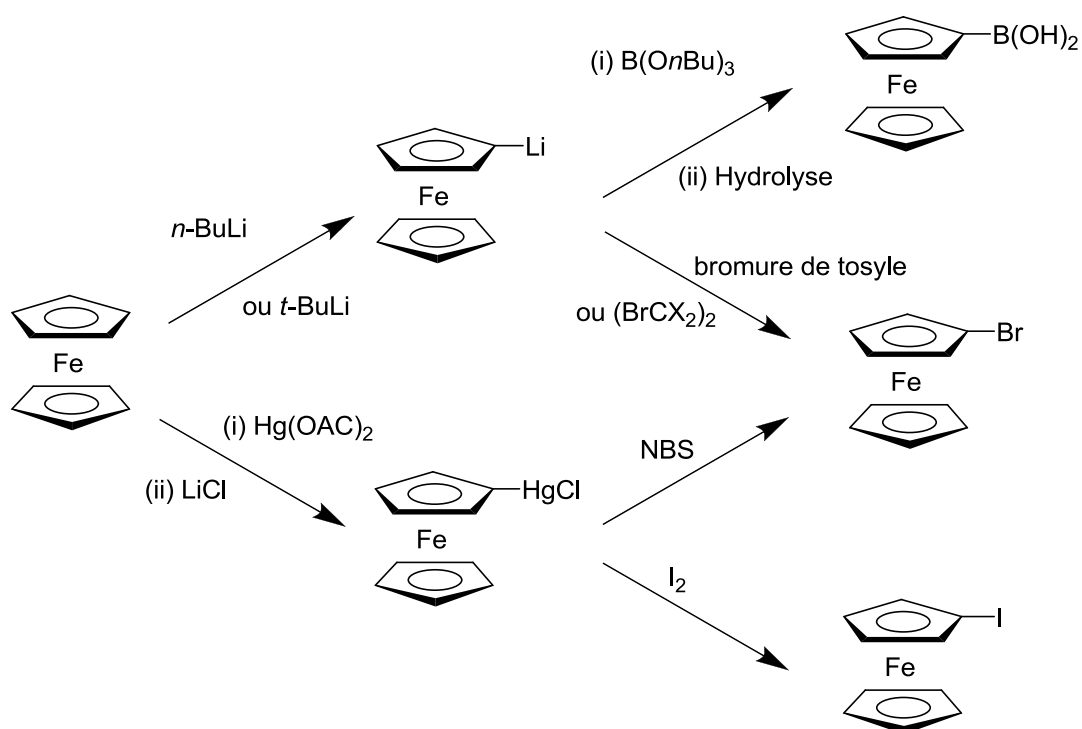


Figure 15 : intermédiaires du ferrocène utilisés pour l'incorporation des hétéroatomes

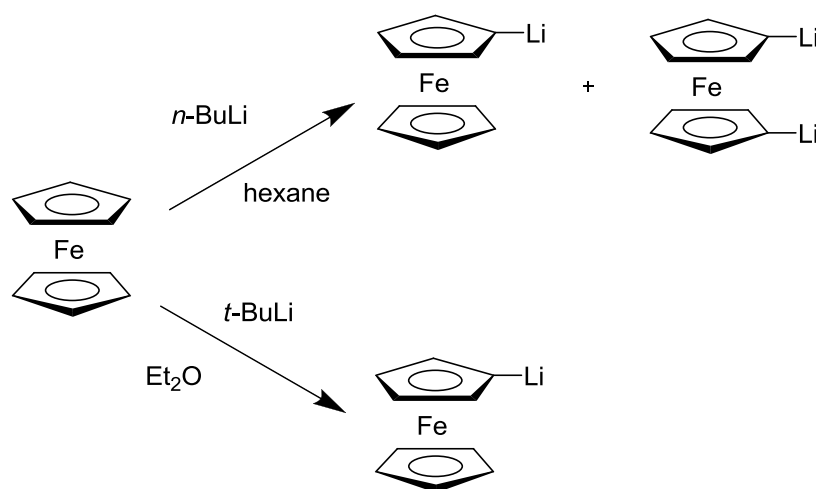


Figure 16 : formation des lithioferrocènes en utilisant le *n*- ou le *t*-BuLi

La mércuration du ferrocène est normalement facilitée par l'utilisation d'une réaction « one-pot », mércuration au $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ suivie de l'addition d'un sel de chlorure tel que le chlorure de potassium ou le chlorure de lithium.^[24] Le mélange des espèces mono- et disubstituées du ferrocène- HgCl formées peut être purifié par une extraction au Soxhlet et une sublimation.^[25] Le substituant HgCl peut être par la suite échangé par l'intermédiaire d'agent d'halogénéation pour donner les ferrocènes mono-halogénés. Puis, le groupe halogène dans FcX (généralement le bromure ou le iodure, et à un moindre degré le chlorure) peut être remplacé par d'autres groupes anioniques par substitution nucléophile en présence de sel de cuivre (I) et de solvants polaires tels que la pyridine (**Figure 17**).^[26-29]

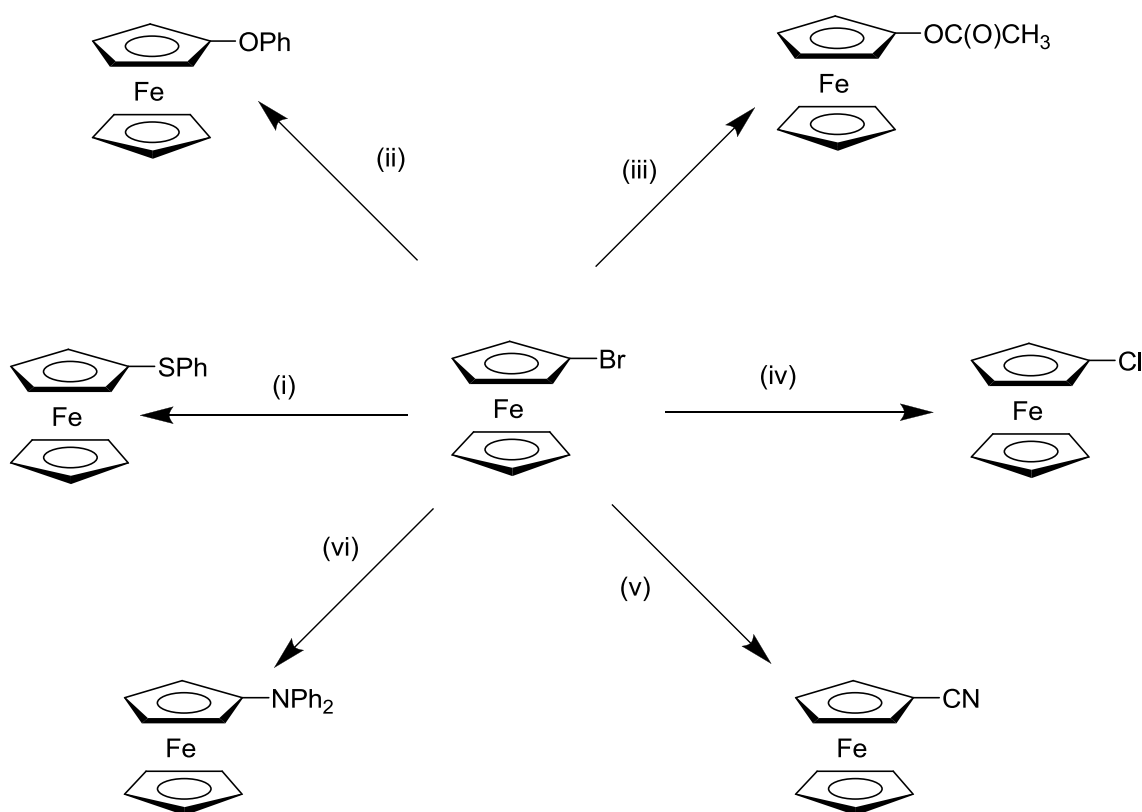


Figure 17 : plusieurs exemples de substitutions assistées par un sel de cuivre sur le FcBr ; (i) CuSPh , pyridine ; (ii) KOPh/Cu , xylène, 160 °C ; (iii) $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, 135-140 °C ; (iv) CuCl , pyridine ; (v) CuCN , pyridine, 135-140 °C ; (vi) NaNPh_2 , CuBr , 120 °C

Une autre réaction importante qui débouche sur un dérivé commercial du ferrocène que nous avons utilisé est la réaction d'acylation de Friedel-Crafts.^[30] Elle fait intervenir du trichlorure d'aluminium qui va former l'ion acylium à partir du chlorure d'acétyle. L'ion va ensuite attaquer le ferrocène et, suite à la perte d'un proton, former l'acétylferrocène (**Figure 18**).

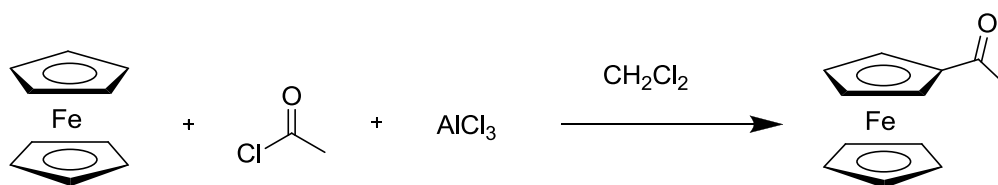


Figure 18 : synthèse de l'acétylferrocène par la réaction d'acylation de Friedel-Crafts

Il est également possible d'utiliser l'anhydride acétique en présence d'acide phosphorique (**Figure 19**).

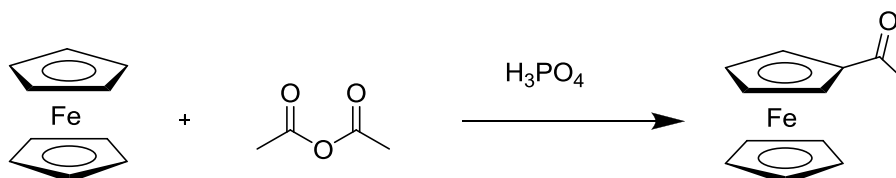


Figure 19 : synthèse de l'acétylferrocène par la réaction d'acylation de Friedel-Crafts catalysée par de l'acide phosphorique

Grâce à toutes ces réactions, la chimie du ferrocène est devenue très populaire. Si nous regardons le nombre de produits commerciaux à base de ferrocène, nous pouvons en compter plus de 140.

1.4.5 Conclusion

Il s'agit d'une introduction très sommaire pour présenter les thèmes principaux de cette thèse (cristaux liquides, dendrimère et ferrocène). Cependant, une introduction spécifique et détaillée sera présentée au début de chaque nouveau chapitre. De nombreuses idées seront dès lors discutées de manière approfondie.

Les cristaux liquides sont des molécules surprenantes. Ils ont su trouver un rôle important dans notre société qui ne cesse de progresser au niveau technologique. Leurs applications, notamment dans les affichages, font d'eux des produits à haute valeur ajoutée. Dès lors, de nombreuses études ont été effectuées pour développer cette gamme de produits. Les dendrimères se sont avérés être des macromolécules au comportement mésomorphe très particulier. L'architecture dendritique permet d'organiser les mésogènes. Ainsi, les propriétés mésomorphes peuvent être contrôlées en modifiant les composants dendritiques à différents niveaux : cœur, branches et point focal.

L'incorporation du ferrocène dans des dendrimères mésomorphes permet d'obtenir une nouvelle classe de composés qui auront des propriétés particulières. Les ferrocènes ont la faculté de s'oxyder plus ou moins

facilement en ferrocénium en fonction de leurs substituants. L'association ferrocène/dendrimère permettra alors d'analyser les effets de la combinaison des deux composants au niveau des propriétés redox.

2. BUT DU TRAVAIL

Le but principal de ce travail est la conception de nouveaux matériaux mésomorphes dendritiques chiraux permutable par un procédé d'oxydoréduction sur une unité ferrocène (**Figure I**).

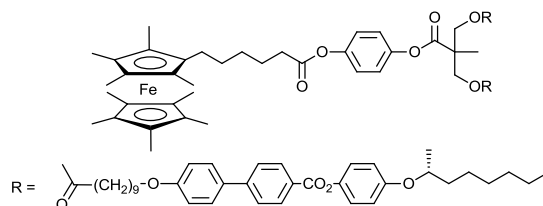


Figure I : exemple de composé dendritique chiral mésomorphe

Cette étude (ferrocène couplé à un dendrimère liquide-cristallin) complète ainsi une suite logique effectuée dans le groupe (création de mésophases par oxydation,^[31] puis permutation de phases par oxydation, et finalement application aux dendrimères) dans la compréhension de l'association du ferrocène avec une unité mésomorphe.

Dès lors, notre objectif est la synthèse de dendrimères chiraux pour induire des propriétés mésomorphes chirales, puis, dans un second temps, d'utiliser les propriétés d'oxydoréduction du ferrocène pour influencer le mésomorphisme. La nature des phases recherchées est principalement des phases smectiques chirales. Pour cela, nous avons utilisé un mésogène sensiblement similaire au mésogène de Hult, qui développe des phases SmC* et SmA*.^[32] Comme noté précédemment, le but sera d'observer un éventuel changement de phase (smectique-smectique ou smectique-nématique) suite à l'oxydation du ferrocène.

Après avoir choisi le mésogène, il a fallu construire les dendrimères. Afin d'observer l'importance de la rigidité des embranchements (jonctions), deux cœurs dendritiques ont été développés (**Figure II**).

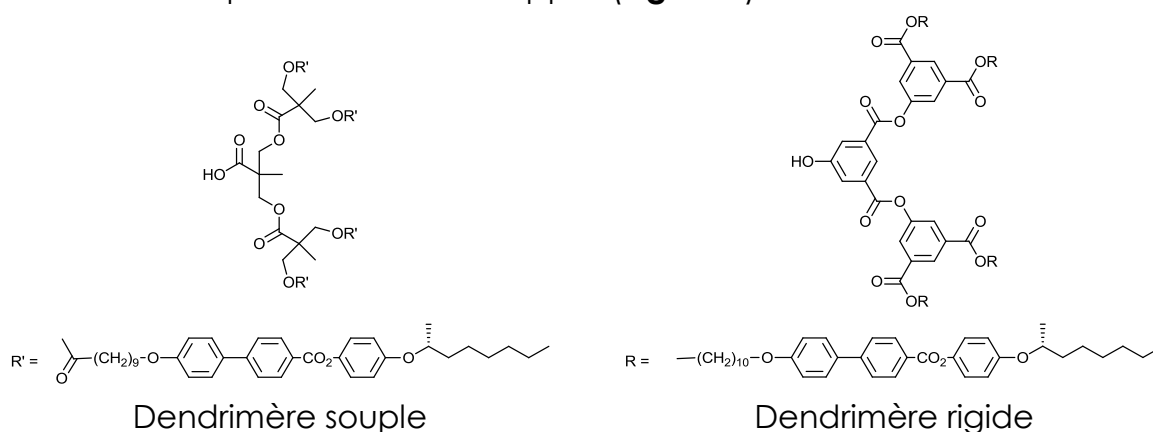


Figure II: structures des cœurs dendritiques souple et rigide contenant le mésogène

Le premier, souple, a été réalisé en effectuant une synthèse divergente. Nous avons fait croître cette molécule jusqu'à la troisième génération. Le second, rigide, a, quant à lui, été synthétisé en accomplissant une synthèse convergente jusqu'à la deuxième génération. Dans ce cas, il n'était pas nécessaire d'obtenir des générations supérieures, car cela n'aurait rien apporté de plus. La rigidité d'un tel cœur conduit presque exclusivement à la formation d'une phase smectique A et la deuxième génération suffit à obtenir un effet dendritique.^[33, 34]

Toutefois, les matériaux dendritiques synthétisés ont pu trouver, au cours de la thèse, d'autres utilités, débouchant ainsi sur de nombreuses collaborations. Il a fallu développer et synthétiser des molécules contenant un groupement fonctionnel adapté à sa future utilisation. Deux composés ont alors été utilisés en fonction du dendrimère. Une chaîne possédant une fonction alcool terminale a été couplée aux dendrimères souples et une chaîne possédant une fonction alcyne terminale a été, quant à elle, couplée aux dendrimères rigides (**Figure III**).



Figure III : structures des molécules utilisées pour fonctionnaliser les dendrimères : a) possédant une terminaison alcool ; b) possédant une terminaison alcyne

Finalement, toutes les molécules ont été caractérisées par RMN. L'analyse élémentaire (AE), la spectroscopie de masse (SM), la chromatographie sur gel poreux (GPC) ainsi que la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) ont permis d'en vérifier la pureté. Les mesures d'absorption UV-Visible ont été réalisées sur certains dérivés du ferrocène, afin de confirmer la présence du fer sous sa forme réduite (Fe^{2+}) ou oxydée (Fe^{3+}). La microscopie optique à lumière polarisée (MLP) et la calorimétrie à balayage différentiel (DSC) sont deux méthodes d'analyse complémentaires qui ont été utilisées pour l'identification des mésophases.

3. SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DES MATÉRIAUX DE BASE

3.1 Les mésogènes, introduction spécifique

Pour qu'une molécule présente des propriétés liquides-cristallines, plusieurs critères structuraux doivent être respectés. En ce qui concerne les molécules calamitiques,^[35, 36] elles doivent être généralement composées de trois sous-unités, une partie rigide et deux parties flexibles (**Figure 20**).



Figure 20 : structure générale d'une unité mésomorphe

La partie rigide est constituée généralement d'hétérocycles aromatiques ou non aromatiques. Outre la stabilité thermique, ce cœur rigide confère l'anisotropie structurale au système. Les cycles sont connectés par des jonctions, qui sont principalement constituées par des fonctions polaires^[37] (ester, azo, amide et thioester). Ces groupes fonctionnels augmentent la polarisabilité de la molécule et, par interactions dipôle-dipôle, stabilisent la mésophase. Il est important de signaler qu'il est possible d'avoir d'autres types de jonctions qui ont des moments dipolaires faibles, voire nuls. Finalement, les molécules possèdent des groupes terminaux composés de chaînes lipophiles hydrocarbonées linéaires ou ramifiées, présentant ou non des insaturations. Dès lors, il est possible d'obtenir des cristaux liquides bien précis en jouant de manière adéquate avec les proportions et l'arrangement des parties rigides (haut point de fusion) et des chaînes flexibles (bas point de fusion).

3.1.1 Les mésogènes chiraux

Dans la suite de ce travail, nous avons fréquemment utilisé un mésogène chiral pour induire des mésophases chirales. Deux molécules chirales sont des images miroirs non superposables l'une par rapport à l'autre. Les molécules chirales sont optiquement actives et peuvent trouver d'innombrables applications en matériaux optiques.^[38] Connaissant cette propriété, il est intéressant d'associer la chiralité à un mésogène, afin d'obtenir un arrangement au niveau moléculaire. Nous allons voir qu'il est possible d'apporter de deux manières différentes de la chiralité à une molécule mésomorphe (centre chiral ou chiralité planaire).

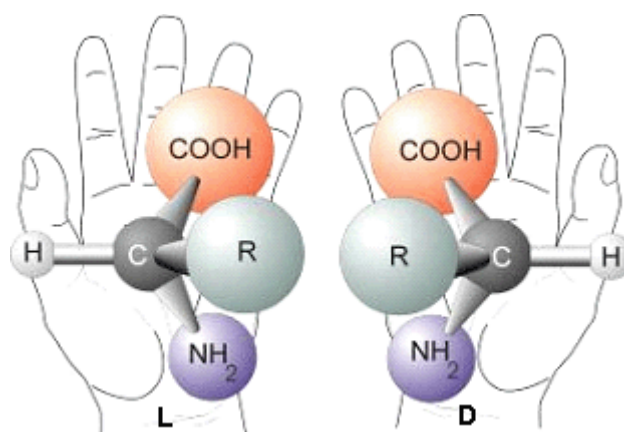


Figure 21 : explication de la chiralité par une représentation imagée d'une main droite et d'une main gauche (images miroir non superposables, exemple d'un centre chiral)

Dans le cas de l'exemple de la **Figure 21**, nous sommes en présence d'un centre chiral. Toutefois, si nous nous intéressons à notre molécule principale qui est le ferrocène, nous pouvons dire qu'il existe une autre sorte de chiralité, la chiralité planaire. Pour obtenir ce genre de composés, le ferrocène doit être di-substitué de manière non-symétrique en positions 1 et 3 (**Figure 22**).^[39] De nombreuses recherches sur les effets de la chiralité planaire en milieu mésomorphe ont été effectuées (**Figure 23**).^[40-42]

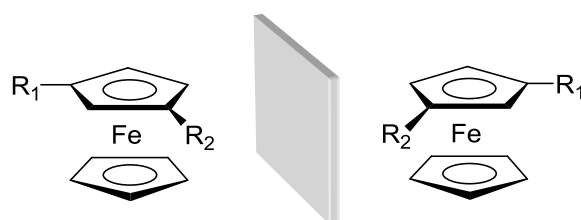


Figure 22 : représentation du ferrocène 1,3-disubstitué chiral planaire avec $R_1 \neq R_2$

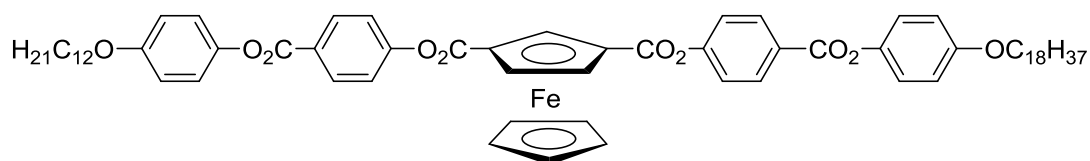


Figure 23 : exemple de molécule chirale planaire mésomorphe contenant du ferrocène:^[41]
Cr 170 °C SmC* 198°C SmA* 202 I

3.1.2 Les phases observées pour les molécules chirales

La chiralité des molécules peut induire une chiralité macroscopique au sein de la phase lamellaire. Les molécules s'organisent selon une structure chirale en forme d'hélice. Cette structure a la propriété de réfléchir sélectivement la lumière de longueur d'onde égale au pas de l'hélice.

Une **phase nématique chirale** ou **cholestérique** peut être vue comme la superposition de fines couches nématiques.^[3] Du fait, des contraintes imposées par la chiralité, les molécules ne peuvent pas s'aligner côte à côte aussi facilement et l'axe moléculaire principal va se décaler légèrement par rapport à ses voisins (**Figure 24**). Chaque couche est décalée par rapport à la précédente de sorte que les vecteurs directeurs des couches successives forment une hélice continue. Ainsi, deux énantiomères dessinent une hélice de sens opposé (gauche ou droite) selon la chiralité moléculaire.

Si des molécules chirales s'arrangent dans chaque couche comme dans une phase smectique C classique, elles formeront alors une phase smectique C chirale (SmC^*). Dans ce cas, les vecteurs directeurs de deux couches successives ne seront pas colinéaires, comme dans la phase smectique C classique, mais présenteront un angle. Cette phase présente des propriétés ferroélectriques.^[43-45]

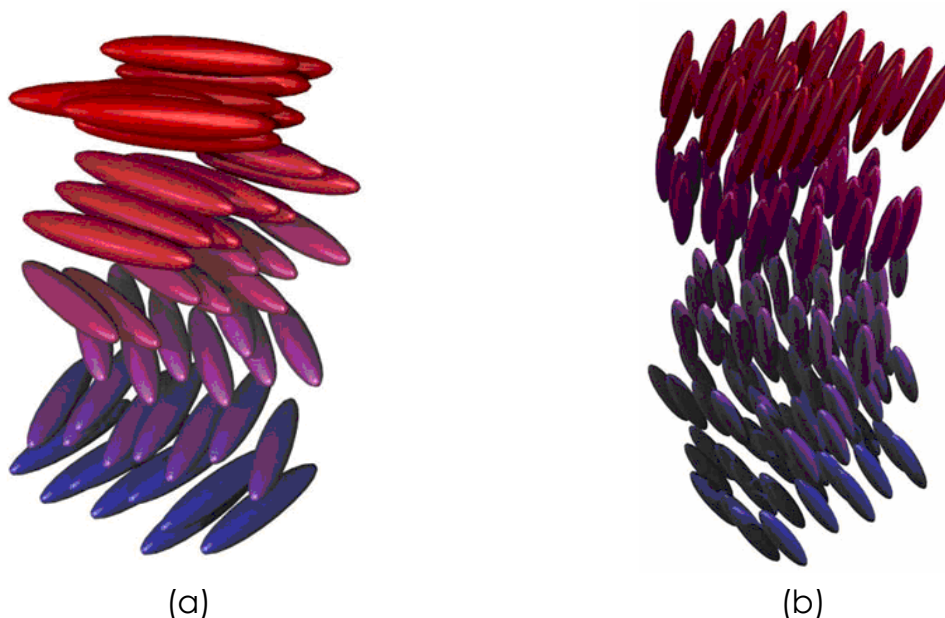
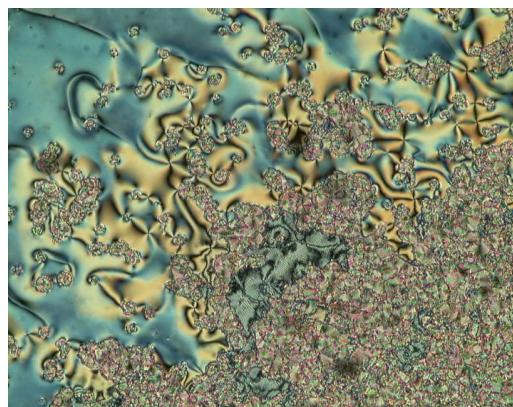


Figure 24 : représentations schématiques d'une phase nématique chirale (a) et d'une phase smectique C chirale (b)



(a)



(b)

Figure 25 : textures d'une phase nématique chirale (a) et d'une phase smectique C chirale (b) observées au microscope optique à lumière polarisée

3.2 Le mésogène de Hult

Pour la synthèse de notre mésogène, nous nous sommes inspirés des travaux de Hult.^[32, 46, 47] Toutefois, le groupe mésogène que nous avons utilisé diffère en un point. Nous avons utilisé un espaceur de dix carbones alors que le sien en contient onze. Comme notre stratégie de synthèse s'est beaucoup basée sur les travaux de Hult, nous avons appelé notre mésogène, le mésogène de Hult. Dès lors, deux voies de synthèse ont été mises en place, et ceci pour faciliter la partie synthétique (**schémas 1 et 2**). Des problèmes récurrents ont été rencontrés lors de l'oxydation de la fonction alcool en acide faisant appel à un dichromate peu pratique. Une autre voie de synthèse a alors été utilisée pour obtenir l'acide terminal. La première voie a été choisie pour obtenir une fonction alcool terminale, alors que la seconde a été choisie pour obtenir une fonction acide terminale. Ces deux mésogènes ont ensuite été utilisés pour la synthèse des deux dendrimères chiraux.

3.2.1 Voie de synthèse 1

La première étape consiste à former le 10-bromo-1-décanol **1** à partir du 1,10-décanediol. Parallèlement, la fonction acide de l'acide 4'-hydroxybiphényl-4-carboxylique est protégée avec du méthanol en présence d'acide sulfurique. Nous obtenons ainsi le composé **2**, ce dernier est étherifié avec le 10-bromo-1-décanol (composé **1**) en présence de K_2CO_3 , pour donner **3**. La saponification de ce composé nous permet de déprotéger la fonction acide et d'obtenir le composé **4**. Parallèlement, la réaction de Mitsunobu^[48, 49] entre le S(+)-2-octanol et l'éther monobenzyle de l'hydroquinone, en présence de diéthylazodicarboxylate DEAD et de PPh_3 , conduit au composé **5**. Cette dernière se déroule avec une inversion de configuration du carbone asymétrique. **5** est par la suite déprotégé par hydrogénation catalytique pour donner **6**. Une réaction d'estérification de **4** avec **6**, en présence de DPTS et DCC, fournit **7**. L'utilisation de PDC dans le DMF permet l'oxydation de la fonction alcool en acide **8**. Cependant, lors de cette dernière réaction, nous avons rencontré de multiples problèmes de purification. C'est pourquoi nous avons développé la voie 2.

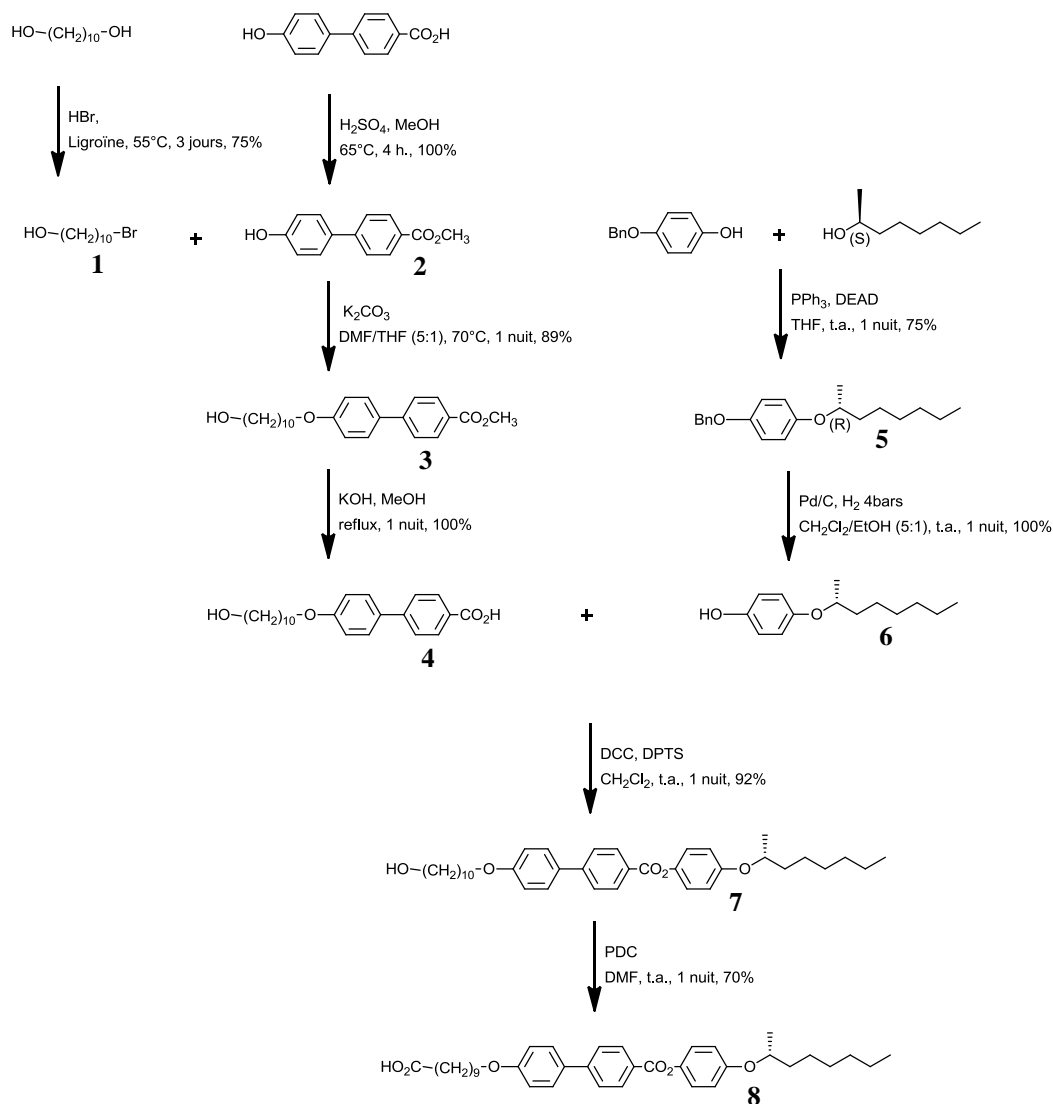


Schéma 1 : première voie de synthèse utilisée pour obtenir le mésogène alcool ou acide

3.2.2 Voie de synthèse 2

Dans cette voie, la fonction acide est protégée par un groupement benzyle (composé **12**) facilement déprotégeable par une hydrogénation catalytique. Le (*S*)-2-octanol est utilisé pour donner à l'unité mésogène son caractère chiral et est couplé de manière stéréospécifique à l'éther monobenzyle de l'hydroquinone, en présence de DEAD et de PPh₃, pour donner **5**. Le produit **5** est ensuite déprotégé par une hydrogénation catalytique pour donner **6**. Parallèlement, l'acide hydroxy-4-biphénylcarboxylique est protégé avec du chloroformate de méthyle à basse température pour donner **9**. Le composé **9** est ensuite couplé au composé **6** par une estérification utilisant la DCC et le DPTS pour donner **10**. Puis, le produit est déprotégé par une solution ammoniacque pour donner **11**. Le composé **12** est obtenu en utilisant la même procédure synthétique que pour **10**, avec le 10-bromodécanol et l'alcool benzyle comme produits de départ. Puis le produit **13** est obtenu par une

alkylation entre **11** et **12**, en présence de carbonate de potassium et catalysé par de l'éther couronne 18C6. Finalement, le produit **8** est obtenu par une hydrogénation catalytique du groupe benzyle ester du composé **13**. Le chloroformate de méthyle, ainsi que l'alcool benzylique, ont été utilisés comme groupes protecteurs durant la synthèse du composé **8**, sachant que ses deux groupes peuvent être facilement éliminés sans altérer les autres fonctions des substances intermédiaires.

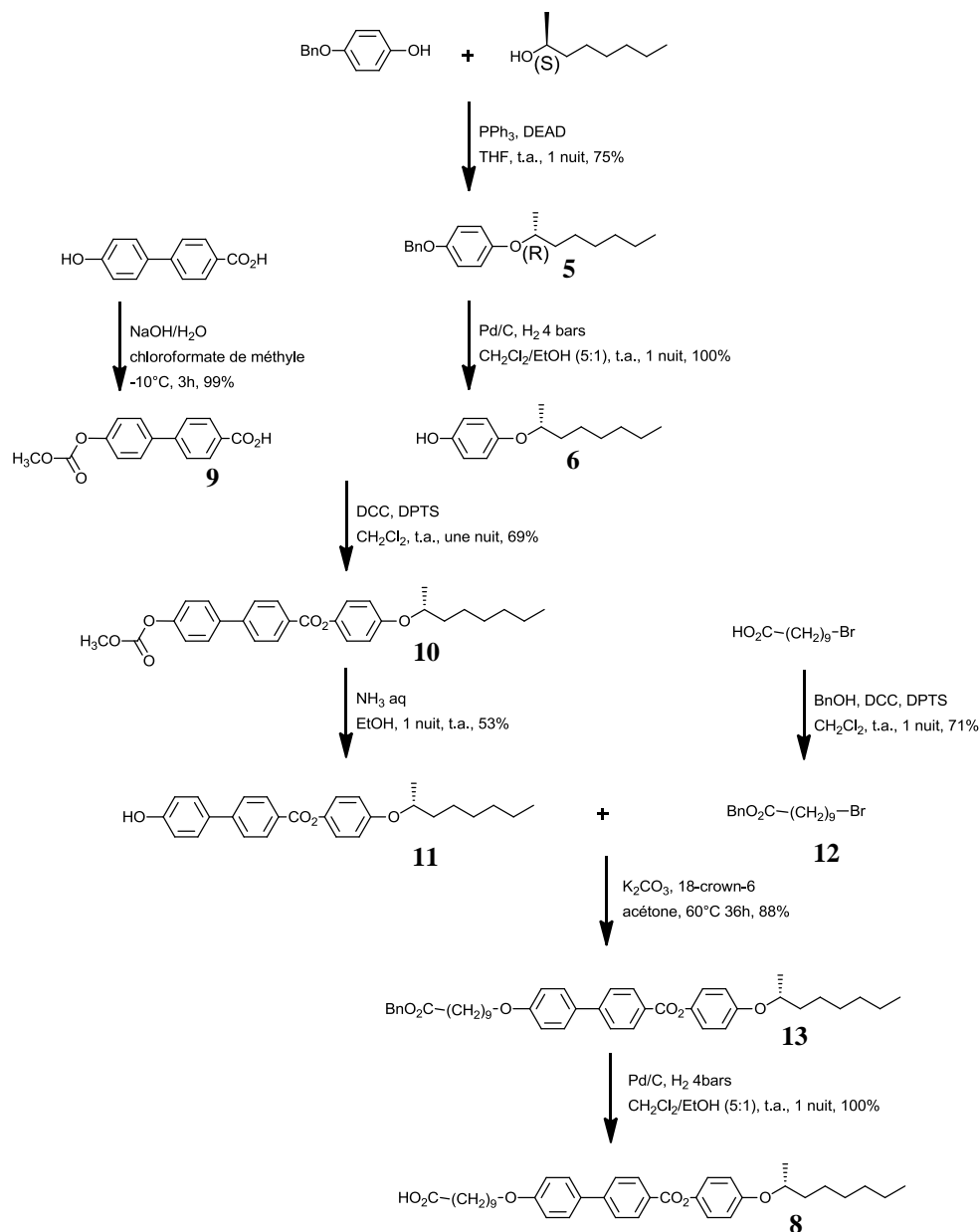


Schéma 2 : deuxième voie de synthèse utilisée pour obtenir le mésogène acide

3.3 Le mesogène de Goodby

Le mésogène décrit ci-dessous a été inspiré par un mésogène synthétisé par Goodby et *al.*^[50] Il s'agit d'un mésogène avec un bras latéral qui a pour but de conduire à la formation de la phase nématique. Il possède dans sa structure une unité cyanobiphényle qui est un élément très précieux pour l'obtention de mésophases.

Pour commencer, nous avons utilisé l'éthérisation de Williamson pour coupler de manière sélective le 2,4-dihydroxybenzoate de méthyle au bromobutane. La réaction s'est effectuée en présence de carbonate de potassium et d'éther couronne 18C6. Nous avons ainsi obtenu le phénol **14**. En parallèle, la monobromation du dodécan-1,12-diol par l'acide bromhydrique (HBr 48%) donne le bromododécanol **15**. Le composé **16** est obtenu par éthérisation de Williamson entre le phénol **14** et le composé bromé **15** en présence de K₂CO₃. La saponification du composé **16** en milieu fortement basique donne l'acide **17** (Schéma 3).

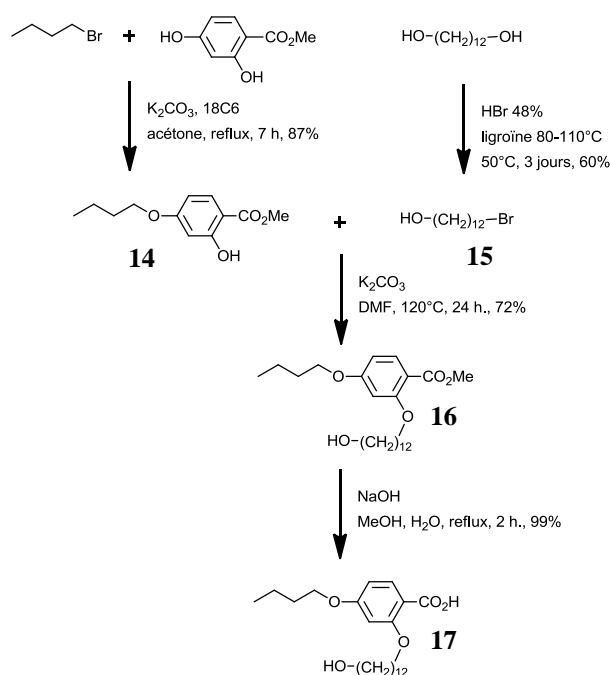


Schéma 3 : synthèse du produit **17**

Dans un premier temps, les fonctions acide et alcool de l'acide 4-hydroxybenzoïque sont protégées par silylation avec le tertibutyl-diméthylsilane (TBDMSCl). Dans un deuxième temps, une déprotection sélective de l'acide en présence d'acide acétique glacial dans le THF est effectuée pour donner le composé **18**.^[51] Le composé **19** est obtenu par l'estérification entre le produit **18** et le 4'-hydroxy-4-cyanobiphényle en présence de DCC et DPTS. Pour finir, la déprotection de la fonction alcool à l'aide de bis(tétrafluoroborate) de zinc hydraté ($Zn(BF_4)_2 \cdot 6-7 H_2O$) donne **20** (**schéma 4**). Le composé **20** a été publié en 1997, cependant nous avons effectué une voie un peu différente au niveau du groupement protecteur.^[52]

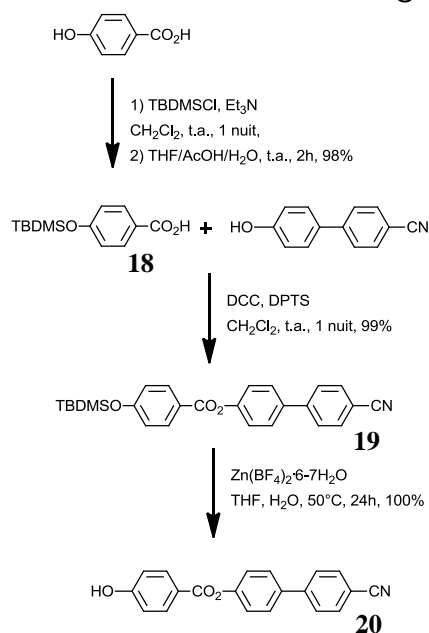


Schéma 4 : synthèse du produit **20**

Finalement, le mésogène **21** est synthétisé par l'estérification des deux synthons **17** et **20** en présence de DCC et de DPTS (**Schéma 5**).

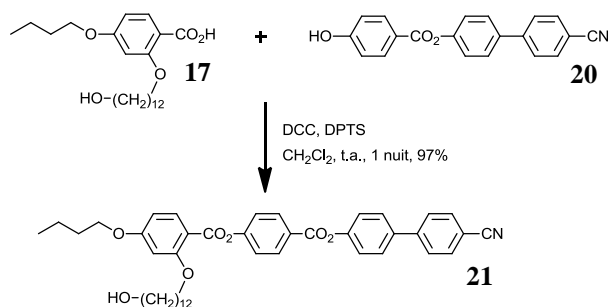


Schéma 5 : synthèse du produit **21**

3.4 Propriétés et caractérisations des mésogènes

3.4.1 Analyse RMN

Dans cette section, une attribution complète des protons est effectuée pour le spectre ^1H -RMN 400 MHz des deux mésogènes (**Figure 26** et **27**). Ainsi, nos deux mésogènes sont caractérisés de manière optimale. Cette étude nous permettra alors un meilleur suivi pour la suite de notre travail, lorsque nous augmenterons la génération des dendrimères.

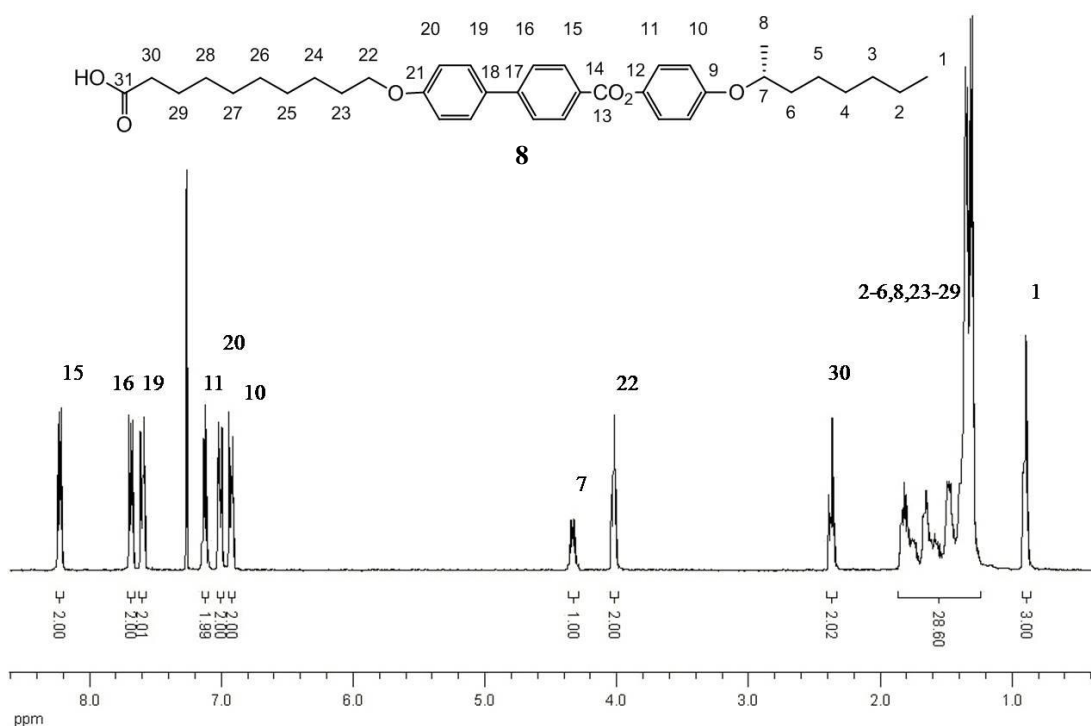


Figure 26 : attribution détaillée des protons du spectre ^1H -RMN 400 MHz (CDCl_3) pour le mésogène **8**

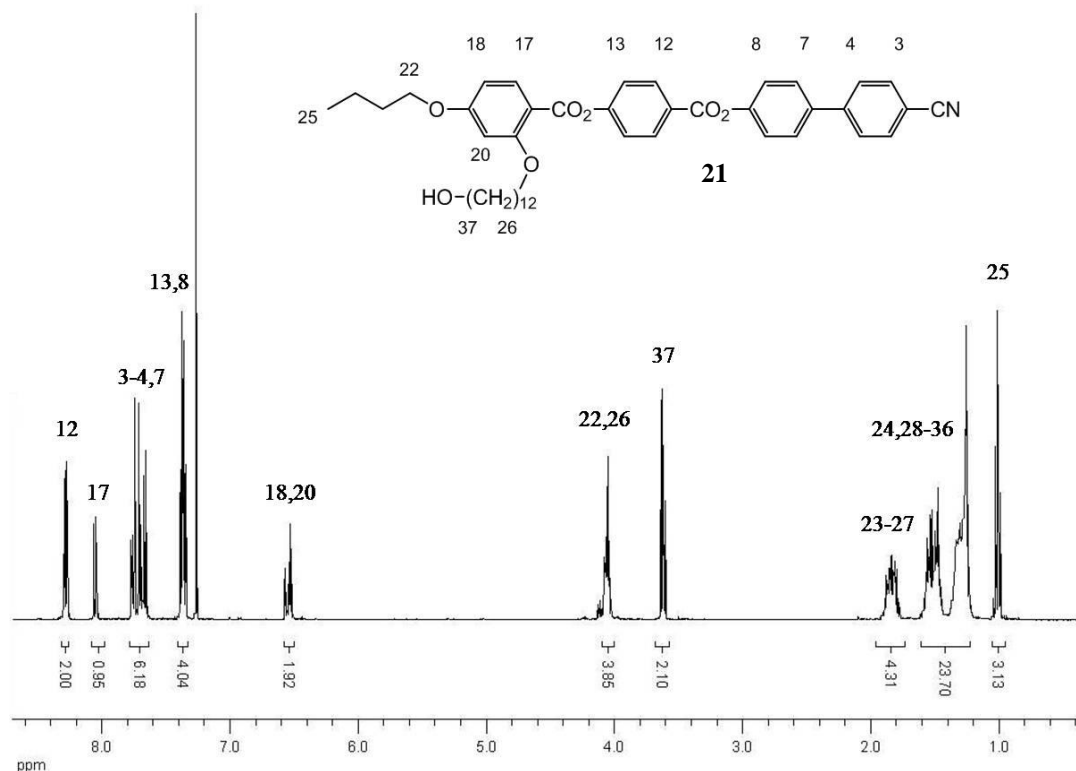


Figure 27 : attribution détaillée des protons du spectre $^1\text{H-RMN}$ 400 MHz (CDCl_3) pour le mésogène **21**

3.4.2 Analyse HPLC

Une analyse HPLC sur les mésogènes alcool **7** et acide **8** a été réalisée (**Figure 28**). Il en est ressorti que l'alcool **7** a une pureté supérieure ou égale à 99,26 % et l'acide **8** à 99,20 %. Les solvants d'éluion utilisés, ainsi que les résultats, sont décrits dans le **Tableau 1**. Les conditions d'éluion sont de 1 ml/min.

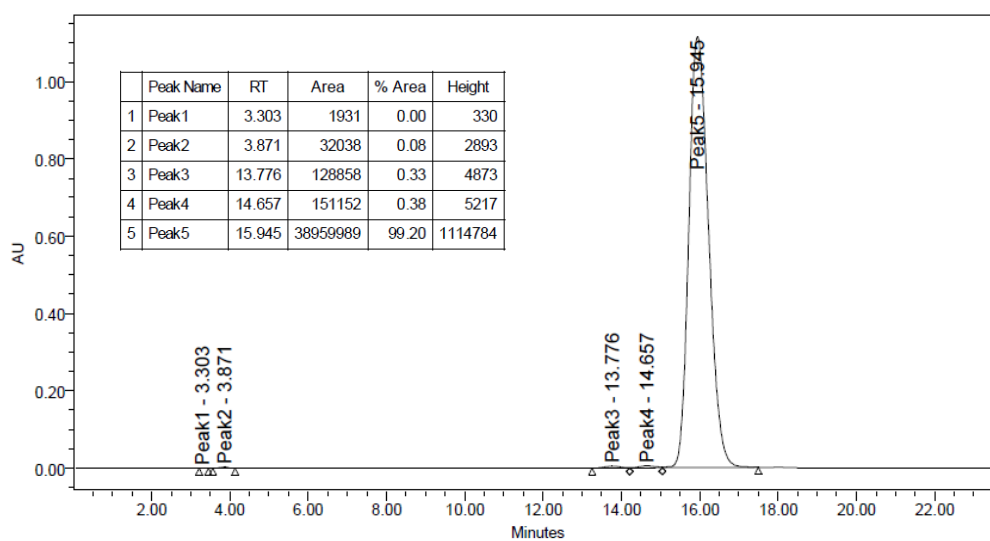


Figure 28 : chromatogramme HPLC du composé **8**. Le produit est pur à 99,20 %

Tableau 1 : conditions et résultats de l'analyse GPC des mésogènes **7** et **8**

Composés	Solvant d'éluion	RT [min]	Qualité HPLC [%]
7	CH ₂ Cl ₂ /Heptane/AcOEt 7 : 1 : 2	6,44	≥ 99,26
8	CH ₂ Cl ₂ /AcOEt 97 : 3	15,95	≥ 99,20

3.4.3 Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des mésogènes ont été étudiées par microscopie optique à lumière polarisée (MLP) et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). A partir de l'observation de textures caractéristiques, les mésophases ont été identifiées. Par le choix des unités constituant le mésogène, il est généralement possible d'obtenir le mésomorphisme désiré. Ce comportement est démontré par le polymorphisme varié que présentent les deux mésogènes ci-dessus. Il est aussi important de signaler qu'une petite différence sur le même mésogène (par exemple sur la terminaison du mésogène de Hult ; acide ou alcool) peut déboucher sur des phases différentes. Les températures de transition de phases et les enthalpies des mésogènes sont présentées dans le **Tableau 2**. Les propriétés mésomorphes sont résumées dans la **Figure 29**.

Tableau 2 : propriétés mésomorphes des composés **7**, **8** et **21**

Composés	T _g [°C]	Transitions ^a	T [°C]	ΔH [KJ/mol]
7	-	Cr → SmC*	96	30,0
		SmC* → SmA*	110	0,5
		SmA* → I	133	5,5
8	-	Cr → SmC*	106	38,0
		SmC* → N*	141	0,7
		N* → I	145	6,1
21	1	N → I	166	0,8

^aCr = état semi-cristallin, SmA* = phase smectique A chirale, SmC* = phase smectique C chirale, N* = phase nématique chirale, I = liquide isotrope. Les températures sont données comme l'onset des pics au deuxième chauffage.

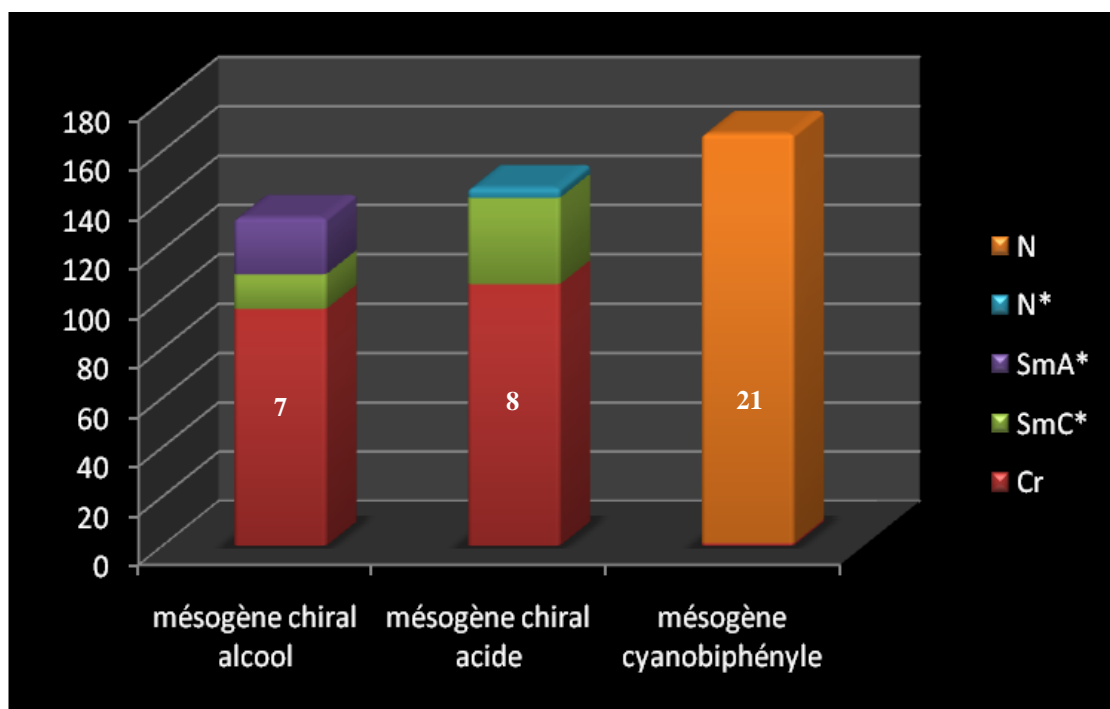


Figure 29 : résumé des propriétés mésomorphes sous forme d'histogramme des produits du **Tableau 2**

3.4.4 Observation au microscope optique à lumière polarisée

Le composé **7** développe une phase smectique A* et une phase smectique C*. La phase SmA* est caractérisée au refroidissement par l'apparition de coniques focales et de zones homéotropes **(a)**. La phase SmC* est, quant à elle, caractérisée par l'apparition de schlieren dans les zones homéotropes et la conservation des coniques focales **(b)**. Ce produit présente également une cristallisation **(c)** (**Figure 30**). Le composé **8** développe une phase nématique chirale et une phase smectique C*. La phase N* est caractérisée au refroidissement par l'apparition de schlieren **(d)**. La phase SmC* est caractérisée par de petites coniques focales et du schlieren **(e)**. Ce produit présente aussi une cristallisation **(f)** (**Figure 31**).

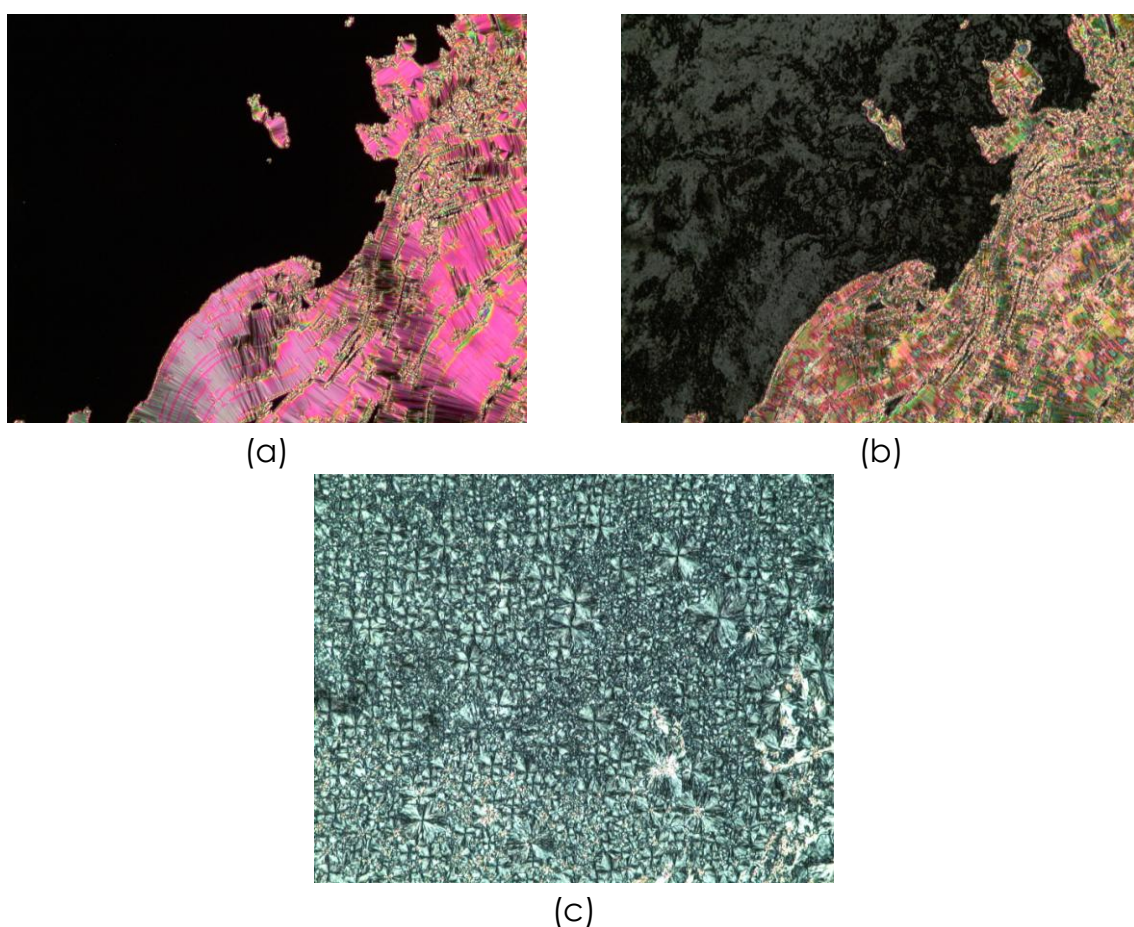


Figure 30 : textures présentées par le composé **7** : (a) de la phase SmA* (coniques focales et zones homéotropes) à 127 °C, (b) de la phase SmC* (coniques focales et schlieren) à 106 °C, (c) du produit cristallisé à 83 °C. Toutes les photographies ont été réalisées avec un zoom 100x

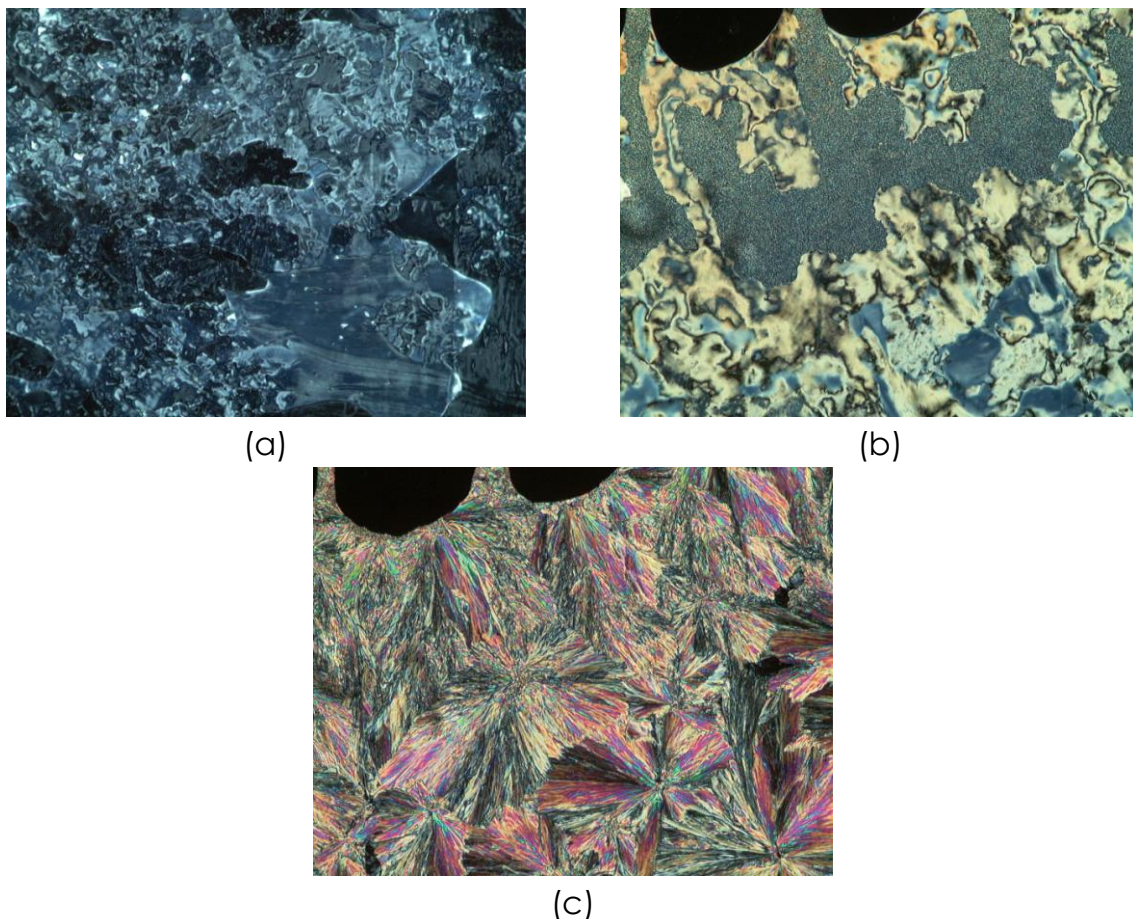


Figure 31 : textures présentées par le composé **8** : (a) de la phase N* (schlieren) à 138 °C, (b) de la phase SmC* (coniques focales et schlieren) à 106 °C, (c) du produit cristallisé à 70 °C. Toutes les photographies ont été réalisées avec un zoom 100x

En ce qui concerne le mésogène de Goodby, il présente une phase nématique caractérisée par la formation de schlieren. De plus, à une température proche de l'isotropisation, des mouvements browniens peuvent être observés. Des photographies de la phase N ont été prises à deux températures différentes pour le composé **21** (150 °C et à 132 °C) (**Figure 32**).

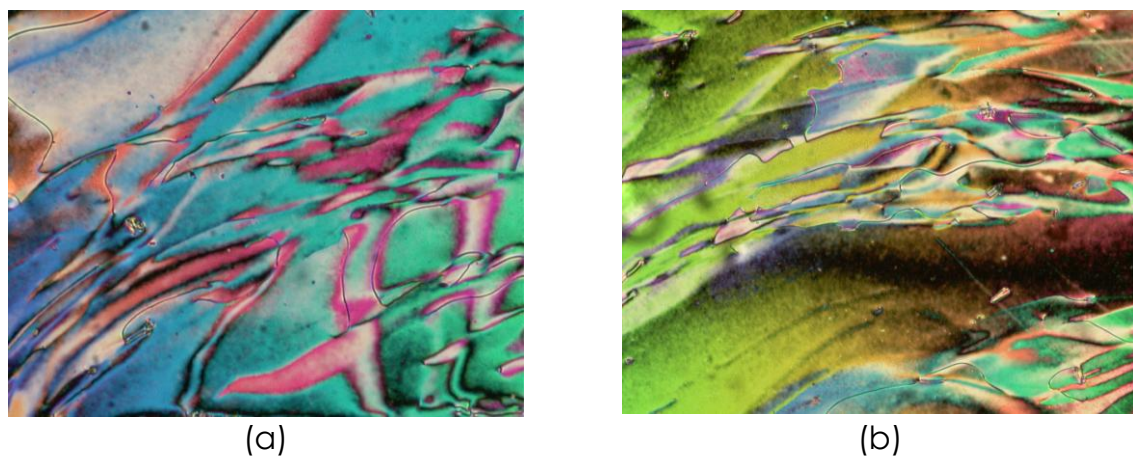


Figure 32 : textures présentées par le composé **21** de la phase N (schlieren): (a) à 150 °C, (b) à 132 °C. Toutes les photographies ont été réalisées avec un zoom 100x

3.4.5 Analyse DSC

Une petite différence sur la fonction finale entre les composés **7** et **8** entraîne un polymorphisme différent. Dans le cas de l'alcool **7**, une phase SmC* est obtenue sur une plage de 14 °C, ainsi qu'une phase SmA* sur 23 °C. Par contre, pour le composé acide, une phase SmC* est obtenue sur une plage de 35 °C. Mais au lieu d'avoir une phase SmA* comme pour l'alcool, une phase N* est obtenue sur une plage de 4 °C (**Figure 33**). Cette différence peut être expliquée par une différence du moment dipolaire et de son orientation entre les deux fonctions. Nous savons que l'arrangement des molécules dans une phase mésomorphe est dicté par la combinaison multiple d'interactions faibles (forces de Van der Waals, interactions dipôle-dipôle, ponts H, interactions π - π , interactions polaires-apolaires, ou encore interactions ioniques).

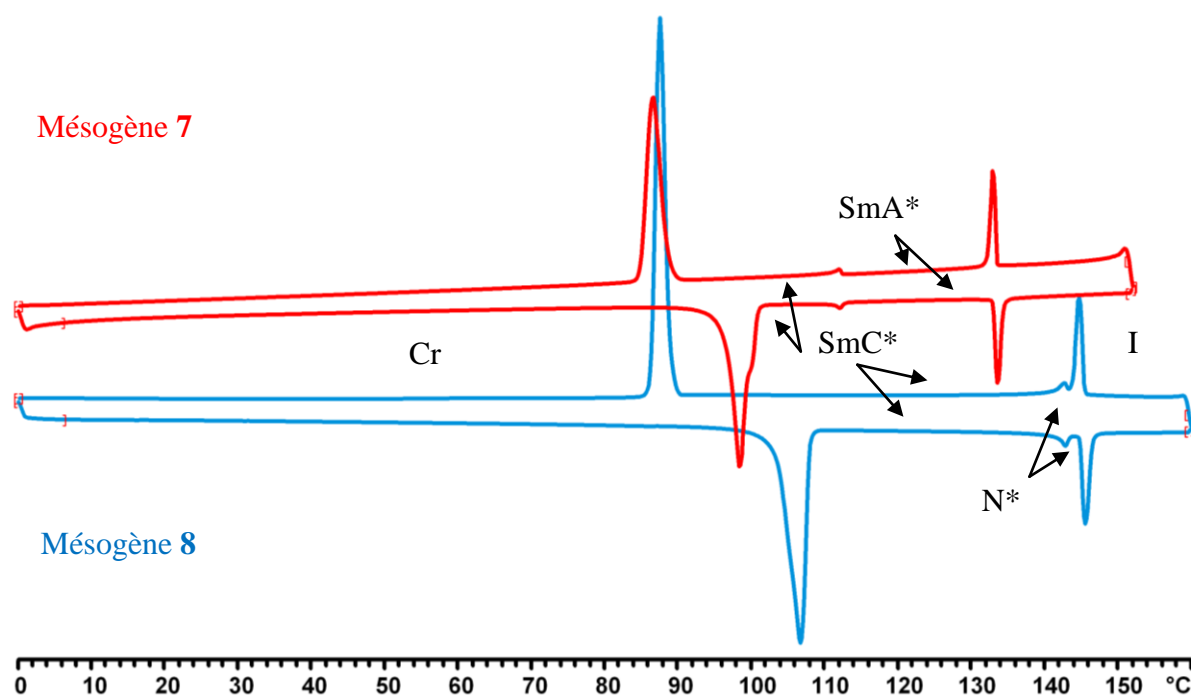


Figure 33 : thermogrammes DSC des mésogènes **7** et **8**. Les cycles sont pris au 1^{er} refroidissement puis au 2^{ème} chauffage

Dans le cas de l'acide **8**, l'interdigitation doit être modifiée. La phase N* est ainsi obtenue avec une augmentation d'environ 10 °C de la température d'isotropisation. Il serait intéressant d'étudier ces deux composés aux rayons-X pour comprendre ce qui se passe au niveau de l'arrangement supramoléculaire. Il est possible, que dans le cas de l'acide, nous soyons en présence de dimères. Et lorsque nous chauffons jusqu'à 141 °C, l'énergie apportée au système soit suffisante pour rompre les ponts hydrogènes et former ainsi une phase nématique sur une petite plage.

Pour le mésogène de Goodby **21**, nous obtenons, comme prévu, une phase nématique. Cette phase est présente entre la température ambiante et 166 °C.

3.5 Les dendrimères, introduction spécifique

Comme vu précédemment (**paragraphe 1.3**), les dendrimères représentent une classe de matériaux qui combinent des dispositifs uniques (structure macromoléculaire bien définie, monodispersité, viscosité peu élevée) avec des propriétés remarquables (encapsulation, catalyse, propriétés chiroptiques).^[53, 54] Dans la suite de ce chapitre, trois dendrimères différents qui possèdent leurs propres propriétés ont été synthétisés (chiral avec un cœur souple, chiral avec un cœur rigide et cyanobiphényle branché latéralement).

Si les premières constructions de dendrimères se sont justifiées par l'énorme défi de synthèse de telles macromolécules,^[55] ces dernières années, une recherche active s'est focalisée sur les propriétés que peuvent développer ces entités à haut poids moléculaire. Dès lors, une classe de dendrimères nous intéresse particulièrement : les dendrimères mésomorphes. Il en existe une grande variété largement décrite dans la littérature.^[56-65] Si nous regardons de plus près l'architecture dendritique des dendrimères (généralement sphérique avec l'augmentation des générations), les unités mésogènes vont dès lors se situer essentiellement à la périphérie de la molécule. De cette manière, dans la mésophase, les mésogènes vont pouvoir s'arranger entre eux au sein d'une même molécule ou s'inter-digiter avec ceux d'une autre (**Figure 34**).

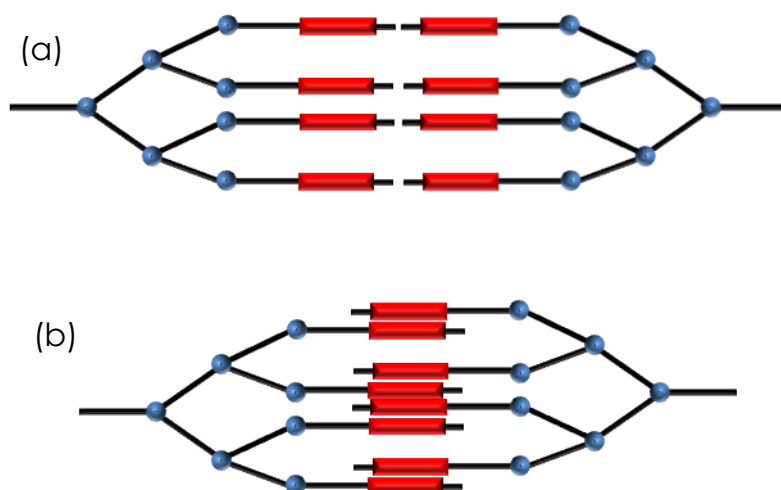


Figure 34 : représentations schématiques d'un dendrimère dans une mésophase de manière non inter-digité (a) ou de manière inter-digité (b)

Un autre point important que nous verrons également par la suite est la rigidité des fonctions constituant les jonctions. La souplesse de certaines

liaisons va permettre aux mésogènes de s'organiser entre eux, évitant une structure globulaire, et permettant d'obtenir des mésophases. Différents facteurs propres à la molécule gèrent l'auto-assemblage des dendrimères. Le groupe mésogène, la nature chimique du point focal^[66] (alcool, ester, acide), la génération du dendrimère, le degré de substitution permettent de moduler la forme de nos dendrons, influençant ainsi leur façon de s'organiser.

Les premiers dendrimères liquides-cristallins ont été synthétisés par Percec et *al.* en 1995.^[67] Les générations une à quatre ont ainsi été obtenues par une synthèse convergente. Par leurs résultats, Percec et *al.* posèrent alors les bases des propriétés de ces nouveaux composés. Par exemple, le fait que la température d'isotropisation augmente en fonction de la génération.

Dans ce travail, des dendrimères liquides-cristallins ferroélectriques ^[68-70] seront largement utilisés. Ils sont considérés comme des matériaux intéressants pour des applications d'interrupteurs optiques et en électrooptique, par exemple en optique non-linéaire.^[47] Ils permettent une réduction d'au moins 3 ordres de grandeur du temps de commutation par rapport aux nématiques traditionnels. Les premiers à obtenir des dendrimères ferroélectriques SmC* furent Hult et *al.* en 1998.^[32, 46] Un dendrimère de troisième génération a ainsi été synthétisé en utilisant des unités mésogènes chirales à la périphérie. Cependant, dans une molécule, une unité chirale peut contenir plusieurs centres chiraux.^[71-73] Une représentation schématique des différentes catégories de dendrimères chiraux rencontrés dans la littérature est présentée dans la **Figure 35**.

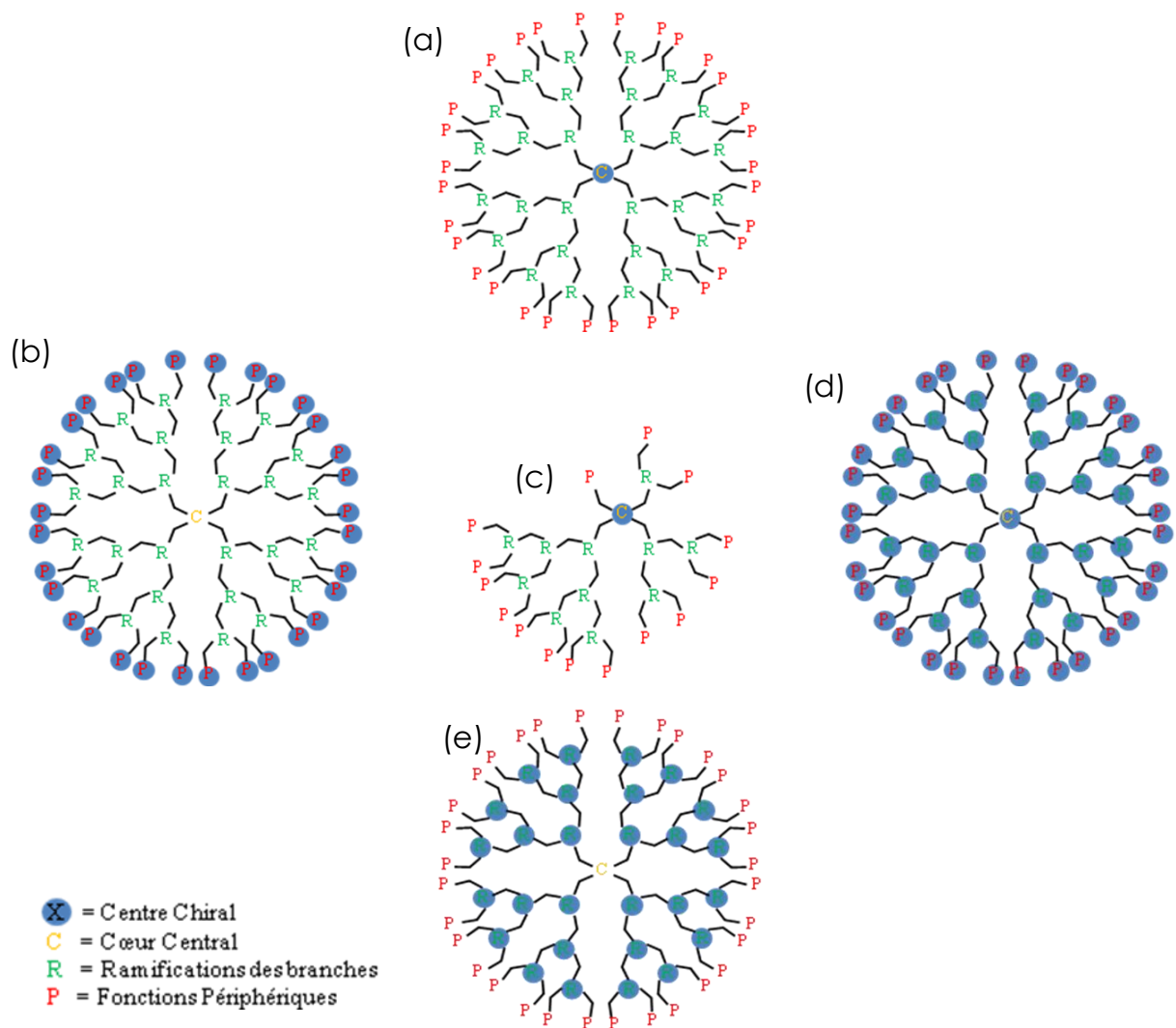


Figure 35 : représentations schématiques des divers types de dendrimères chiraux : (a) un noyau central chiral, (b) unités chirales sur la surface, (c) noyau achiral couplé aux branches constitutionnellement différentes, (d) unités chirales au noyau, aux branches et à la périphérie et (e) unités à embranchements chiraux

3.6 Dendrimère chiral à cœur flexible

La synthèse des dendrimères de première, deuxième et troisième générations a été effectuée de manière divergente. Comme dit précédemment, cette voie de synthèse offre de plus en plus des produits présentant des défauts lorsque les générations augmentent. Pour les générations élevées, beaucoup de sites réactionnels sont mis en jeu lors de la condensation du mésogène. C'est pourquoi, nous nous sommes arrêtés à la génération trois. Cette génération est suffisante pour observer l'effet dendritique sur les propriétés mésomorphes.

La synthèse des dendrimères souples de générations une à trois est décrite dans le **Schéma 6**. Le produit de départ de notre dendrimère souple est l'acide 2,2-bis-(hydroxyméthyl)-propionique. Dans un premier temps, les deux fonctions alcools sont protégées par le 2,2-diméthoxypropane en milieu acide (TsOH) pour donner l'acide **22**. Parallèlement, la fonction acide de l'acide 2,2-bis-(hydroxyméthyl)-propionique est protégée par le bromure de benzyle en milieu basique (KOH) pour donner le composé **23**. La réaction d'estérification entre **23** et **8** en présence de DCC et de DPTS conduit au composé **24**. Le composé **24** est ensuite déprotégé par une hydrogénation catalytique pour donner le dendrimère de première génération (le produit **25**). Les générations supérieures sont obtenues en estérifiant **22** et **23** en présence de DCC et DPTS pour obtenir **26**. Les fonctions alcool du composé **26** sont déprotégées en milieu acide (Dowex-H⁺) pour conduire à **27** qui sera ensuite utilisé pour la synthèse du dendrimère de deuxième génération ou pour la construction du dendrimère de troisième génération. En suivant le même protocole que pour la synthèse du composé **24**, l'estérification entre **27** et **8** donne le composé **28**. Ce composé est ensuite déprotégé par une hydrogénation catalytique pour donner le dendrimère de deuxième génération (le produit **29**). En suivant le mode opératoire du composé **26**, hormis le temps de réaction qui est plus long dû au nombre croissant de sites réactionnels sur la même molécule, l'estérification entre **27** et **22** conduit au composé **30**. Les fonctions alcool sont déprotégées en milieu acide (Dowex-H⁺) pour conduire à **31**. A nouveau, en suivant le protocole du composé **24**, il est possible d'obtenir le composé **32** en estérifiant les produits **31** et **8** dans un rapport 1 à 8. Finalement, la déprotection par hydrogénation catalytique du composé **32** conduit au dendrimère de troisième génération (le produit **33**).

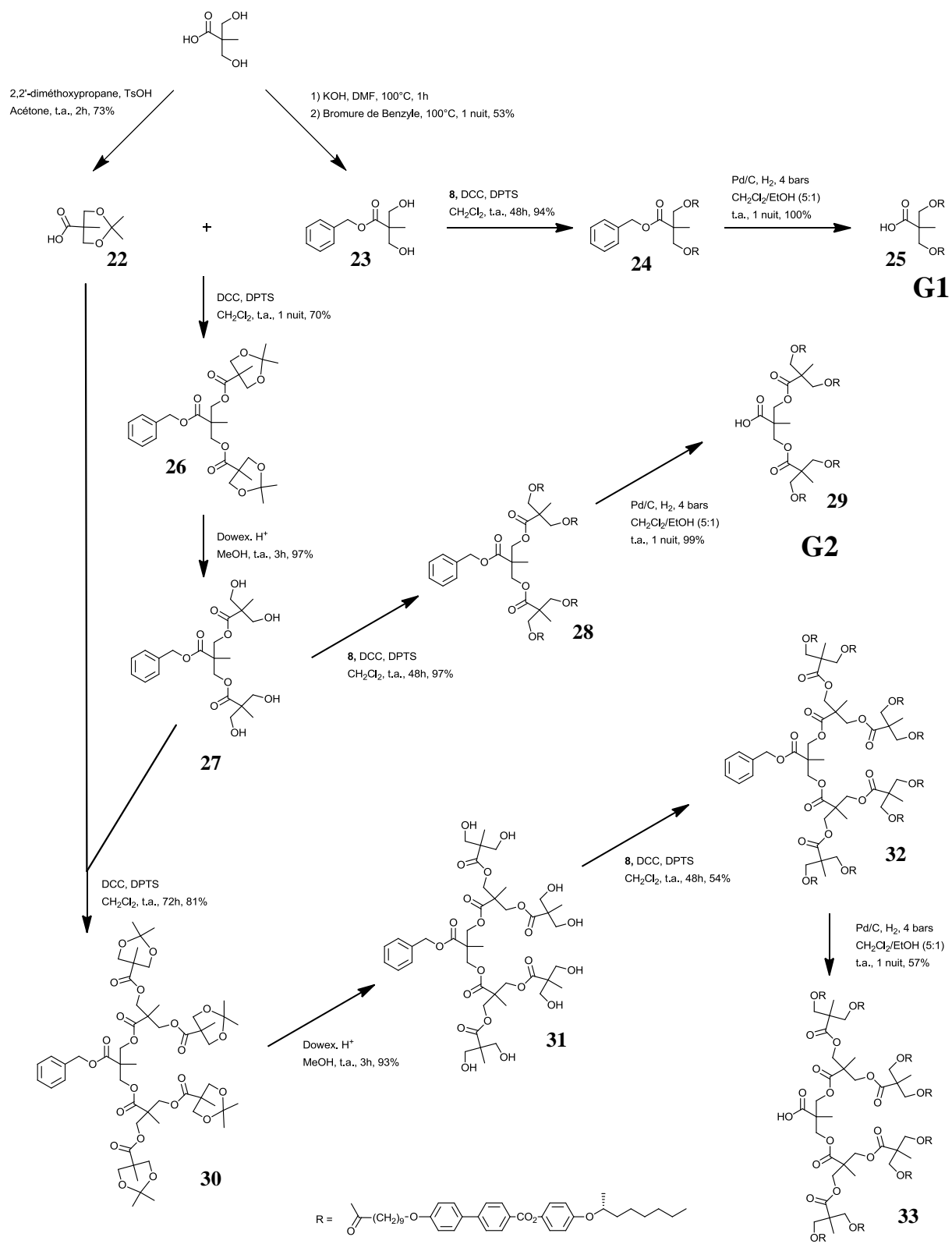


Schéma 6 : voie de synthèse pour les dendrimères chiraux à cœur souple

3.7 Dendrimère chiral à cœur rigide

Contrairement à la synthèse du dendrimère souple, la synthèse des dendrimères rigides de première, deuxième et troisième génération a été effectuée de manière convergente. Nous nous sommes arrêtés à la génération trois. Cette génération est suffisante pour observer l'effet dendritique sur les propriétés mésomorphes. Le choix du groupe protecteur benzyle est justifié par sa déprotection aisée par hydrogénation catalytique.

La synthèse des dendrimères rigides de générations une et deux est décrite dans le **Schéma 7**. Le produit de départ de notre dendrimère rigide est le diméthyl-5-hydroxyisophthalate. Sa fonction phénol est protégée par un groupement benzyle, en présence de K_2CO_3 , pour donner le produit **34**. Le composé est ensuite saponifié pour donner l'acide 5-benzyloxyisophthalique **35**. La réaction d'estérification entre **35** et **7**, en présence de DCC et de DPTS, conduit au composé **36**. Ce produit est ensuite déprotégé par hydrogénation catalytique pour donner le dendrimère de première génération (le composé **37**). Comme il s'agit d'une synthèse convergente, ce synthon va être utilisé pour faire grandir le dendrimère. Dès lors, le composé **38** est obtenu par estérification entre le produit **35** et le produit **37**. En suivant le même protocole que pour le composé **37**, le dendrimère de deuxième génération est ainsi synthétisé (composé **39**). Le composé **40** est obtenu par estérification entre le produit **35** et le produit **39**. Finalement, le composé **41** est réalisé en déprotégeant le composé **40** par hydrogénation catalytique. Il faut relever que le rendement de toutes ces réactions est supérieur à 90 %, à l'exception de la déprotection de la génération 3. Pour les grandes générations, le groupe protecteur se trouve noyé dans la masse du dendrimère, ce qui a pour effet une déprotection plus difficile à effectuer.

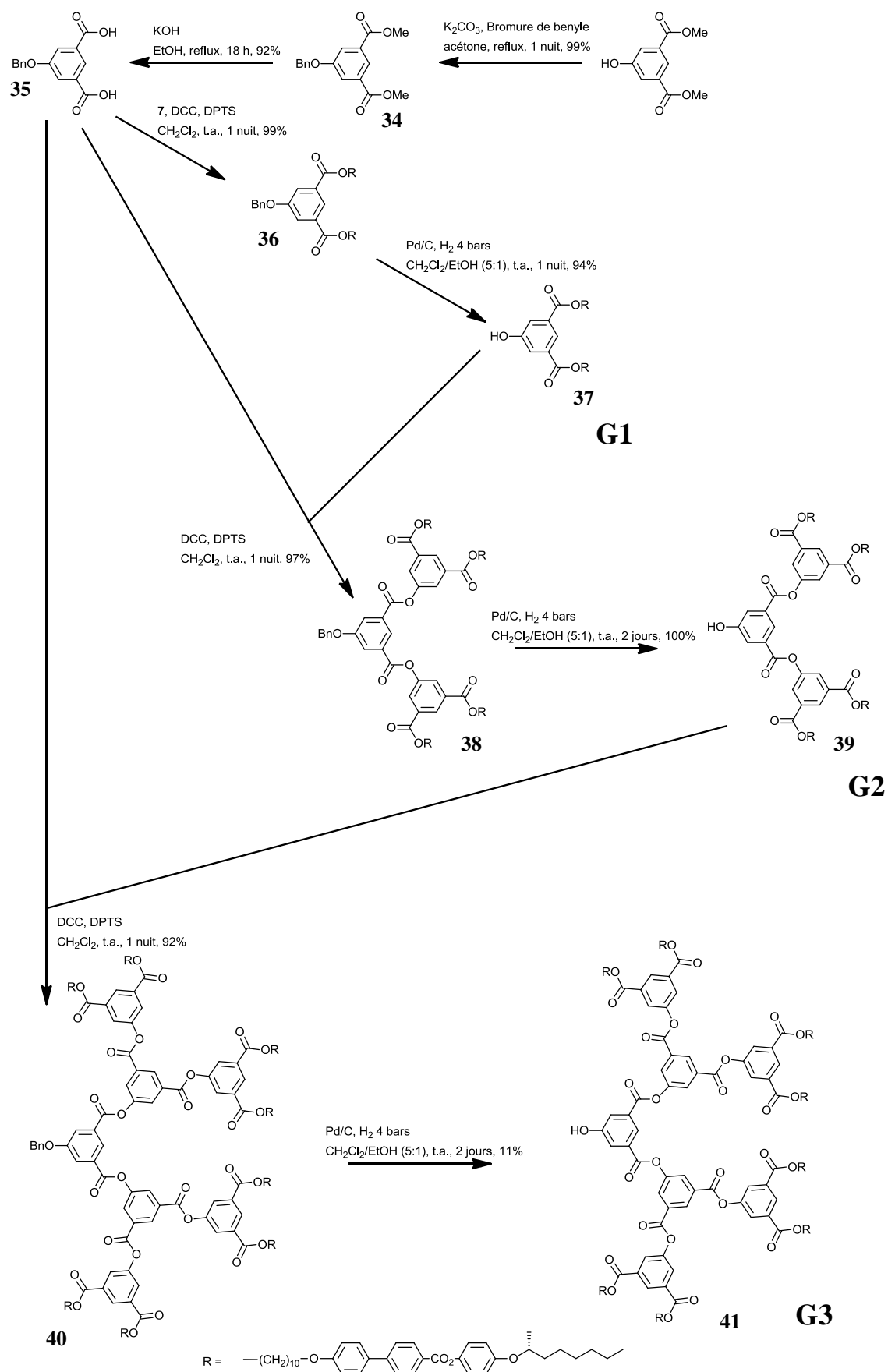


Schéma 7 : voie de synthèse pour les dendrimères chiraux à cœur rigide

3.8 Dendrimère cyanobiphényle

Comme pour la synthèse du dendrimère rigide, la synthèse des dendrimères cyanobiphényles de première et deuxième générations a été effectuée de manière convergente. Nous nous sommes arrêtés à la génération deux. Cette génération est suffisante pour observer l'effet dendritique sur les propriétés mésomorphes. La synthèse de ce dendrimère est peu différente de celle du dendrimère rigide. Le choix du groupe protecteur ainsi que les différentes façons de déprotéger le phénol sont justifiés par un but de reproduction de synthèse déjà effectuée dans le groupe du professeur Deschenaux. Un test avec un groupement protecteur benzyle a montré des difficultés lors de la déprotection par hydrogénation catalytique et surtout lors de la purification.

La synthèse du dendrimère cyanobiphényle de générations une et deux est décrite dans le **Schéma 8**. Le produit de départ de notre dendrimère cyanobiphényle est l'acide 5-hydroxyisophtalique. Dans un premier temps, les fonctions acides et alcool sont protégées par du TBDMSCI pour donner le produit **42**. Une déprotection sélective des fonctions acides est ensuite effectuée en présence d'acide acétique glacial. Le produit **43** est ainsi obtenu et servira d'unité de branchement pour faire grandir le dendrimère.^[51] Le produit **44** est obtenu par estérification entre le produit **43** et le mésogène alcool **21**, en présence de DCC et de DPTS. Ce produit est ensuite déprotégé avec du $Zn(BF_4)_2 \cdot 6-7H_2O$ pour donner le dendrimère de première génération (le composé **44**). Comme il s'agit d'une synthèse convergente, ce synthon sera utilisé pour faire grandir le dendrimère. Dès lors, le composé **46** est obtenu par estérification entre le produit **43** et le produit **44**. Finalement, le produit **47** est obtenu en déprotégeant le phénol à l'aide de TBAF en milieu acide. A nouveau, la synthèse de ce dendrimère présente peu de difficulté. Tous les rendements ont une valeur supérieure à 83 %.

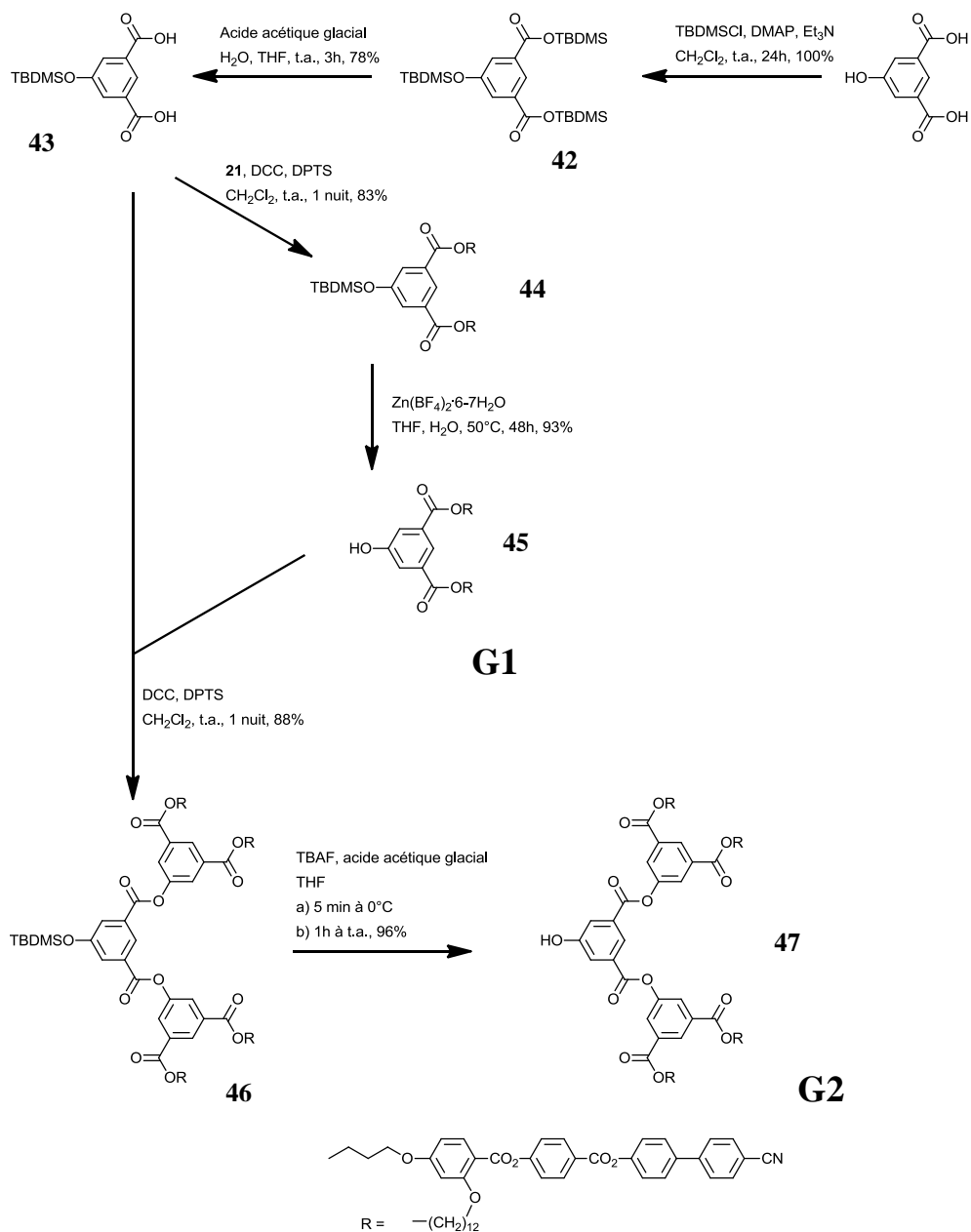


Schéma 8 : voie de synthèse pour les dendrimères cyanobiphényles

3.9 Propriétés et caractérisations des dendrimères

3.9.1 Analyse RMN

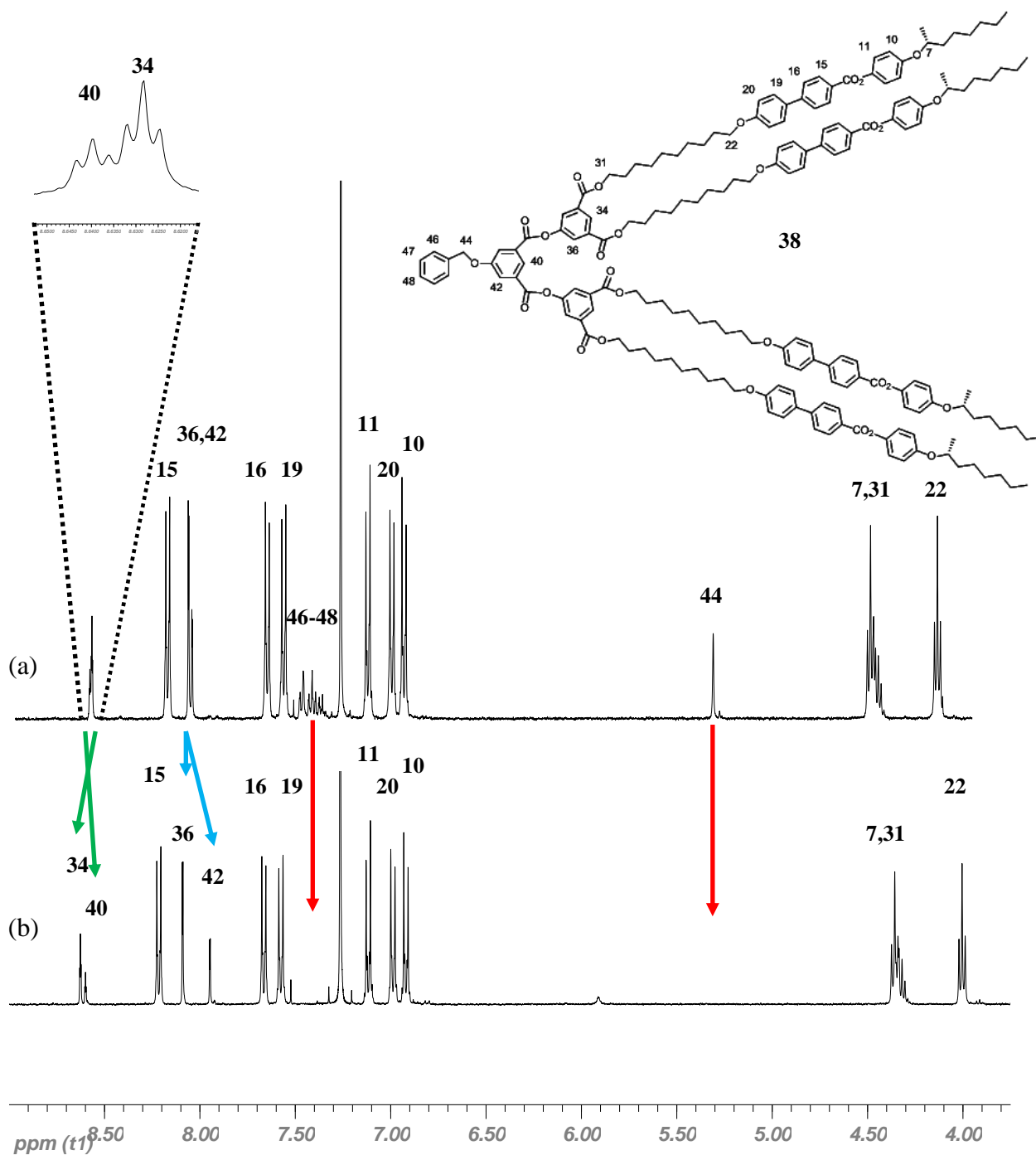


Figure 36 : attribution détaillée des protons du spectre ^1H -RMN 400 MHz (CDCl_3) entre 3,75 et 9,00 ppm pour le dendrimère rigide de deuxième génération protégé **38** (a) (avec un zoom sur les protons 34 et 40) et déprotégé **39** (b)

Comme vu précédemment, l'analyse RMN est un moyen très important pour vérifier la qualité de nos produits. Par exemple, le suivi de la croissance des

dendrimères peut ainsi être examiné. Si nous prenons les protons 34 et 40, qui sont des protons caractéristiques prouvant la croissance du dendrimère, nous pouvons observer un rapport 2 / 1 correct. Ces protons vont subir, lors de la déprotection, une inversion du déplacement chimique, puisque leur environnement aura changé. Il est également observé, lors de la déprotection du groupement benzyle, un éclatement des pics correspondant aux protons 36 et 42 et la disparition logique des protons du groupement benzyle (44, 46-48) (**Figure 36**).

3.9.2 Analyse HPLC

Des analyses HPLC ont été effectuées sur les deux générations du dendrimère rigide sous sa forme finale (phénol). Les analyses ont été réalisées uniquement sur les composés phénols, car pour les autres composés, les conditions d'élution étaient trop difficiles à obtenir. Les solvants d'élution utilisés ainsi que les résultats obtenus sont décrits dans le **Tableau 3**. Les conditions d'élution sont de 1 ml/min.

Tableau 3 : conditions et résultats de l'analyse HPLC des composés **37** et **39**

Composés	Solvant d'élution	Temps de rétention [min]	Qualité HPLC [%]
37	CH ₂ Cl ₂ /AcOEt 95 : 5	6,34	≥ 99,00
39	CH ₂ Cl ₂ /AcOEt 97 : 3	6,84	≥ 98,72

3.9.3 Analyse GPC

Les résultats GPC des différents dendrimères ainsi que de leurs intermédiaires sont regroupés dans le **Tableau 4**. Les valeurs de la première ligne correspondent à l'UV et celles de la deuxième ligne à l'indice de réfraction. Différentes informations peuvent être extraites d'un chromatogramme GPC. Si nous comparons les deux chromatogrammes ci-dessous, celui du composé **40**, qui est un dendrimère de troisième génération ayant un poids moléculaire de 5711,14 g/mol (**Figure 37**) et celui du composé **46**, qui est un dendrimère de deuxième génération ayant un poids moléculaire de 3320,03 g/mol (**Figure 38**), nous pouvons en déduire que :

- les deux produits sont purs, car il n'y a qu'un seul pic de polydispersité proche de l'unité. Les deux pics ont une forme bien symétrique.

- le principe de cette analyse est respecté, le produit qui a le poids moléculaire le plus grand a bien un temps de rétention plus petit (6,86 min) que celui qui a un poids moléculaire plus faible (7,40 min).

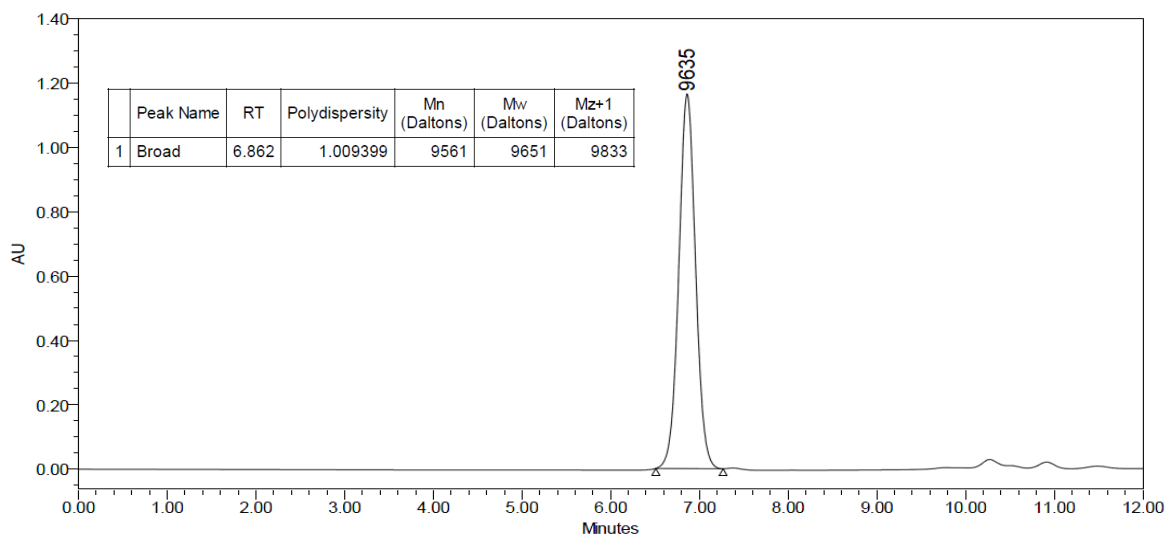


Figure 37 : chromatogramme GPC avec tableau des résultats du composé **40**

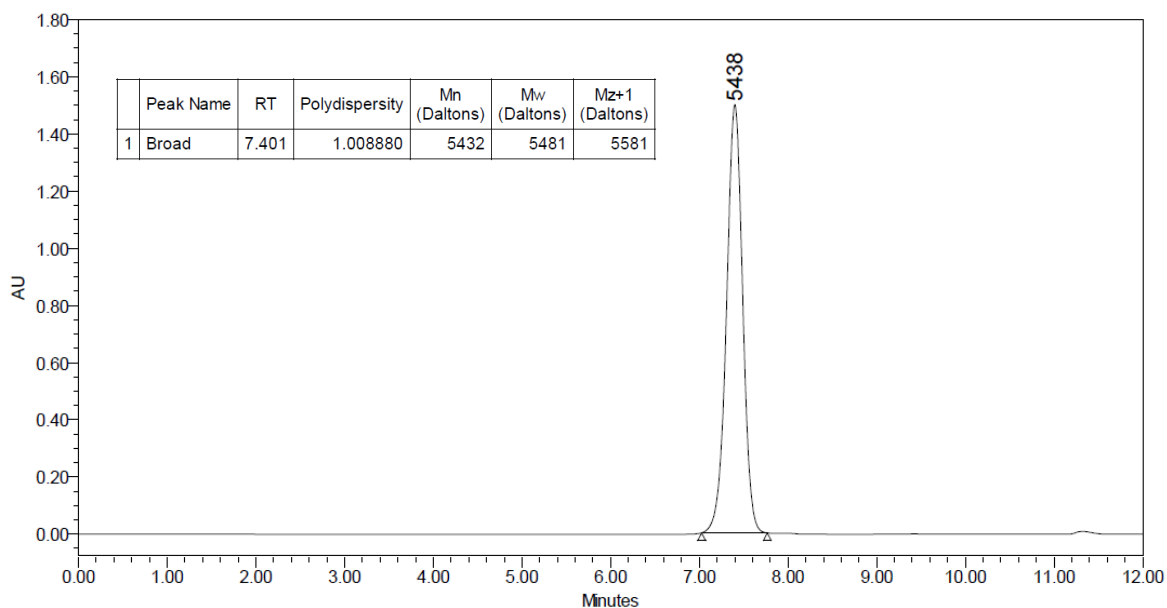


Figure 38 : chromatogramme GPC avec tableau des résultats du composé du composé **46**

Tableau 4 : M_w , M_n et indices de polydispersité des trois différents dendrimères et des intermédiaires

Composés	M_w	M_n	Polydispersité
24	1760	1729	1,01
	1753	1723	1,01
25	1732	1695	1,02
	1722	1689	1,01
28	3900	3819	1,02
	3901	3822	1,02
29	3859	3777	1,02
	3855	3775	1,02
32	7196	7098	1,01
	7207	7089	1,01
33	7506	7375	1,01
	7510	7386	1,01
36	2840	2869	1,01
	2831	2860	1,01
37	2772	2800	1,01
	2774	2804	1,01
38	5576	5631	1,01
	5563	5618	1,01
39	5471	5520	1,01
	5490	5550	1,01
40	9651	9741	1,01
	9636	9744	1,01
41	9358	9460	1,01
	9380	9493	1,01

46	5432	5481	1,01
	5414	5475	1,01
47	5350	5403	1,01
	5332	5395	1,01

3.9.4 Propriétés mésomorphes

Les propriétés mésomorphes ont été étudiées par microscopie optique à lumière polarisée (MLP) et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). A partir de ces observations, les mésophases ont été identifiées. Les températures de transition de phase et les enthalpies des trois différents dendrimères sont présentées dans le **Tableau 5**. Les propriétés mésomorphes sont résumées dans la **Figure 39**.

Tableau 5 : propriétés mésomorphes des trois différents dendrimères

Composés	T _g [°C]	Transitions ^a	T [°C]	ΔH [KJ/mol]
24	-	Cr → SmC*	30	12,0
		SmC* → SmA*	96	2,3
		SmA* → N*	98	0,1
		N* → I	99	2,2
25	-	Cr → M	23	7,7
		M → SmC*	57	16,9
		SmC* → ^b SmA*	108 ^c	
		SmA* → I	123	10,1 ^d
28	-	Cr → M	45	1,6
		M → SmC*	55	9,4
		SmC* → ^b SmA*	121 ^c	
		SmA* → I	122	18,8 ^d
29	-	Cr → M	28	1,5
		M → SmC*	60	6,4
		SmC* → ^b SmA*	120 ^c	
		SmA* → I	121	18,7 ^d
32	-	Cr → SmC*	59	13,1
		SmC* → SmA*	134	2,7
		SmA* → I	139	30,7
33	-	Cr → SmC*	62	11,1
		SmC* → SmA*	134	
		SmA* → I	139	37,9 ^d
36	-	Cr → SmA*	83	12,2
		SmA* → I	116	11,2

37	-	Cr → SmA*	124	50,6
		SmA* → I	131	7,3
38	-	Cr → SmC*	82	15,0
		SmC* → SmA*	105 ^c	^b
		SmA* → I	135	29,7 ^d
39	-	Cr → SmA*	112	39,2
		SmA* → I	147	9,3
40	-	Cr → SmA*	94	31,9
		SmA* → I	157	49,5
41	-	Cr → SmA*	94	16,7
		SmA* → I	157	49,8
44	12	N → I	116	0,8
45	32	N → I	185	1,8
46	47	N → I	135	2,16
47	51	N → I	164	2,21

^aCr = état cristallin, SmA* = phase smectique A chirale, SmC* = phase smectique C chirale, N* = phase nématique chirale, M = phase non identifiée, I = liquide isotrope. Les températures sont données comme l'onset des pics au deuxième chauffage. ^bTransition du second ordre. ^cDétecté au microscope. ^dSomme des enthalpies des deux transitions.

L'analyse des propriétés mésomorphes des trois familles de dendrimères nous apprend qu'il est possible d'obtenir des propriétés mésomorphes bien précises. Notamment, en utilisant un mésogène chirale, il est possible d'obtenir des phases chirales. Jusque-là, il n'y a rien de surprenant. Par contre, en variant la rigidité des embranchements dendritiques, il est possible d'obtenir des mésophases différentes et ceci en utilisant un mésogène similaire. Le dendrimère souple présente principalement une phase SmC*, comme son mésogène correspondant. Le dendrimère rigide, quant à lui, présente principalement une phase SmA*, également comme son mésogène correspondant. Et finalement, le mésogène cyanobiphényle, qui présente uniquement une phase nématique, permet de conserver ce comportement mésomorphe au dendrimère correspondant. En résumé, deux effets

influencent le polymorphisme : le mésogène et la rigidité des composants formant les embranchements.

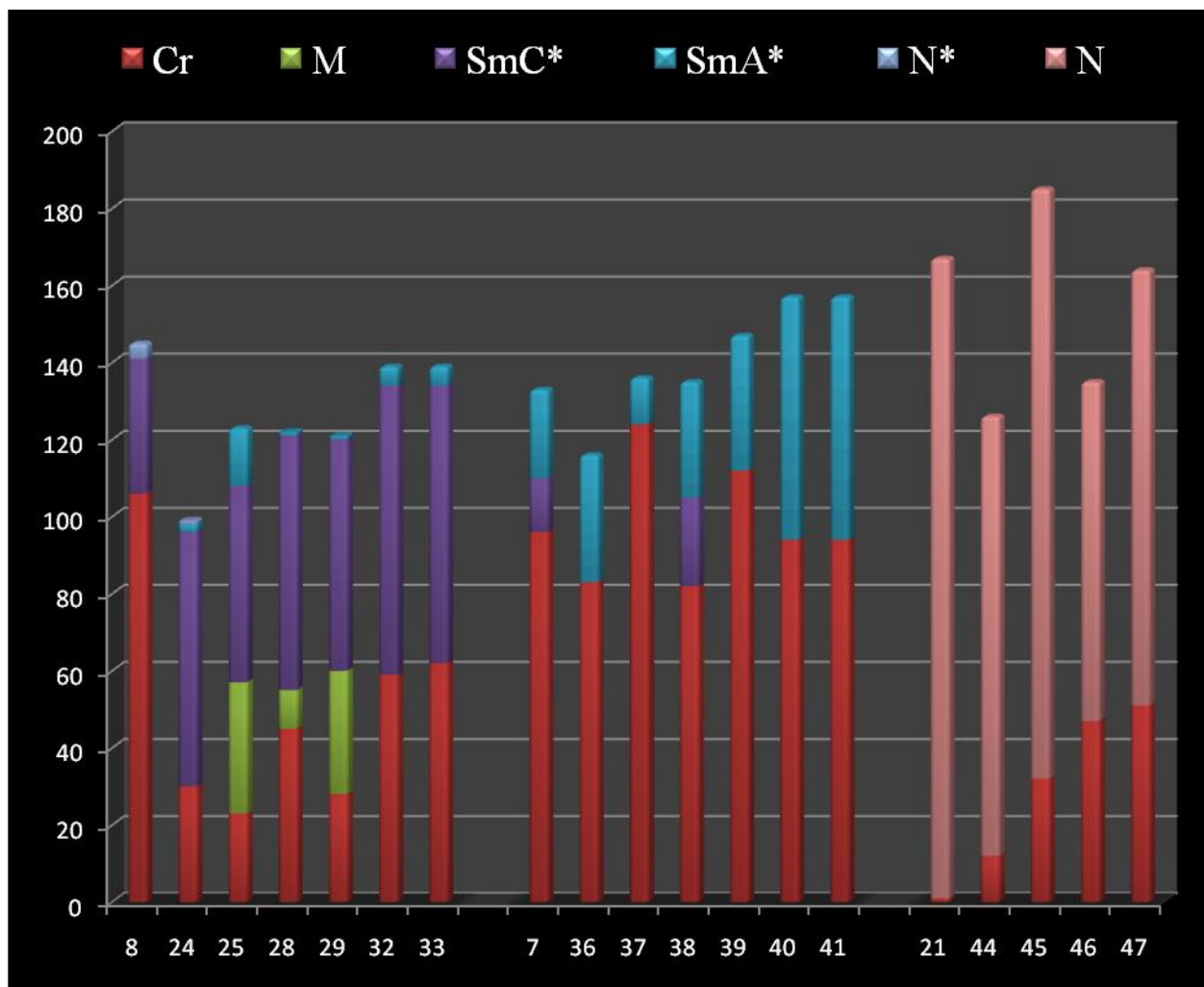


Figure 39 : résumé des propriétés mésomorphes sous forme d'histogramme des produits du **Tableau 5**

On remarque que la température d'isotropisation augmente avec la génération. Les variations des températures d'isotropisation en fonction de la génération pour les trois différents dendrimères sont représentées sur la **Figure 40**.

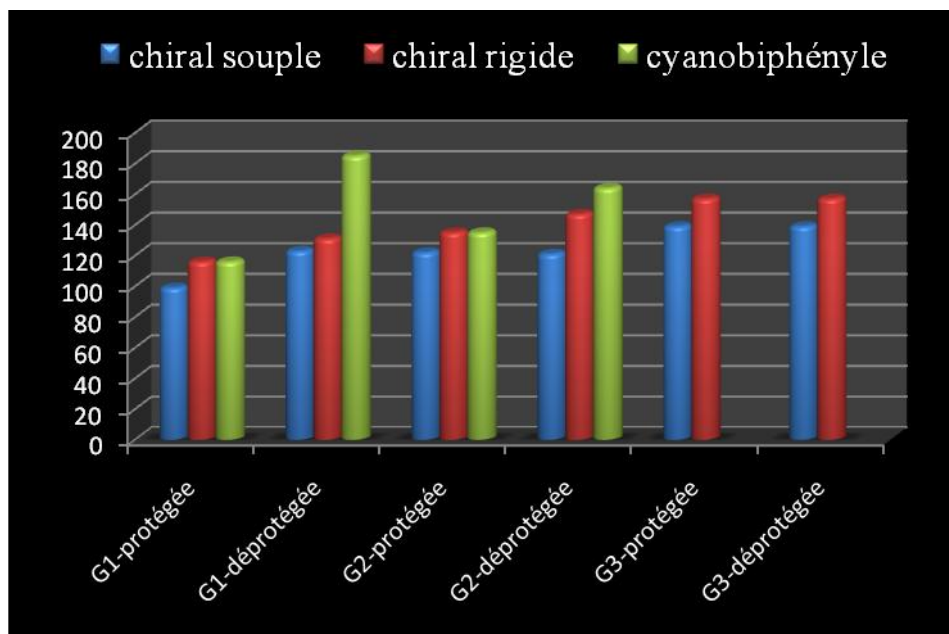


Figure 40 : variation de la température d'isotropisation en fonction de la génération du dendrimère

3.9.5 Observations au microscope optique à lumière polarisée

Dans ce paragraphe, nous allons voir quelques exemples de textures caractéristiques observées au microscope optique à lumière polarisée. Le composé **36** développe uniquement une phase smectique A*. Elle est caractérisée au refroidissement par l'apparition de coniques focales et de zones homéotropes (**Figure 41**).

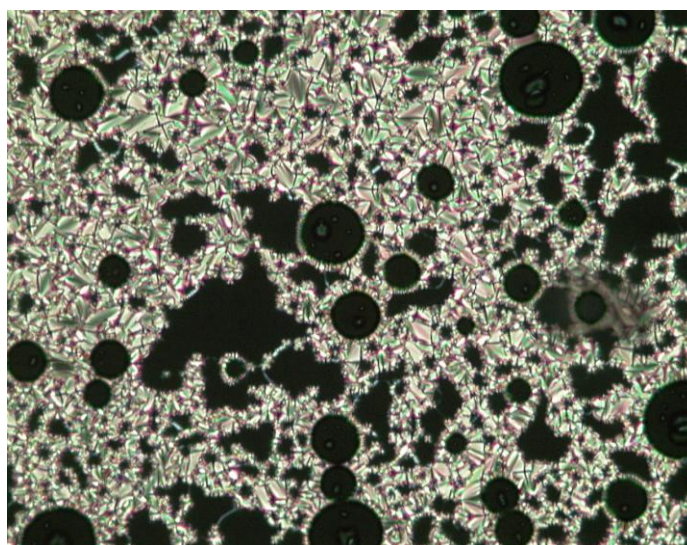


Figure 41 : textures de la phase smectique A* (coniques focales et zones homéotropes) à 111 °C (zoom 100x) présentée par le composé **36**

Le composé **38** développe une phase smectique A* et une phase smectique C*. Au refroidissement, la phase SmA* est caractérisée, dans un premier

temps, par l'apparition lente de coniques focales et de zones homéotropes (**Figure 42**). Puis, dans un second temps, tout en continuant de baisser la température, les zones homéotropes disparaissent (**Figure 43**)

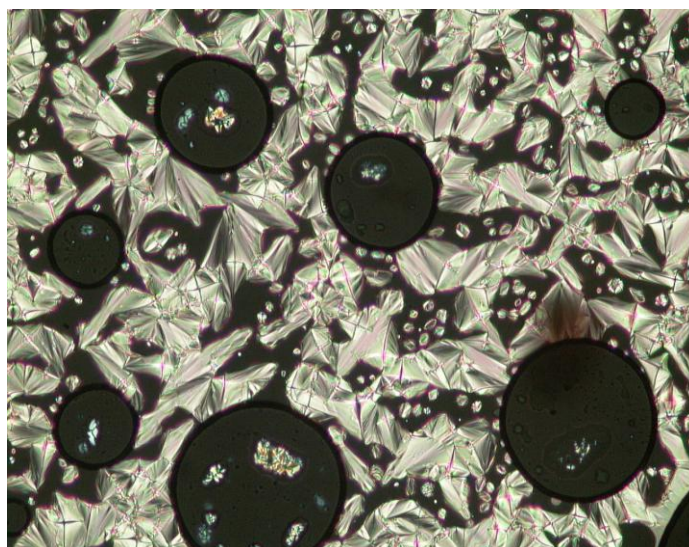


Figure 42 : textures de la phase smectique A* (coniques focales et zones homéotropes) à 130 °C (zoom 100x) présentée par le composé **38**

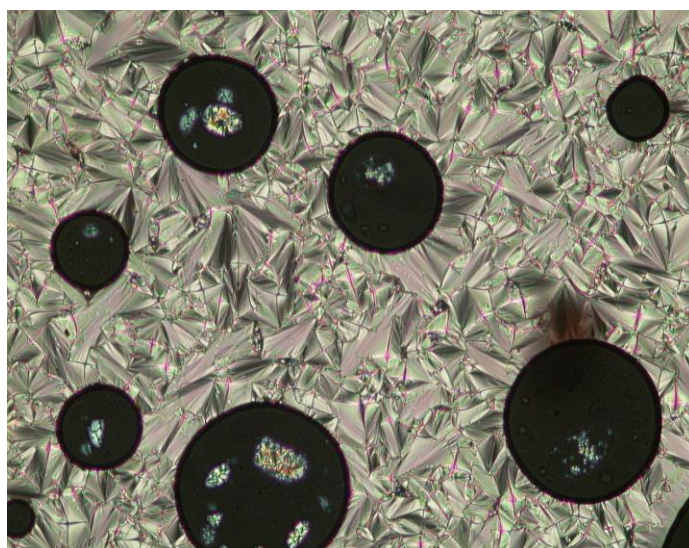


Figure 43 : texture de la phase smectique A* (100 % coniques focales) à 121 °C (zoom 100x) présentée par le composé **38**

A partir de 105 °C, il apparaît des brisures dans les coniques focales, caractéristiques d'une phase SmC* (**Figure 44**).

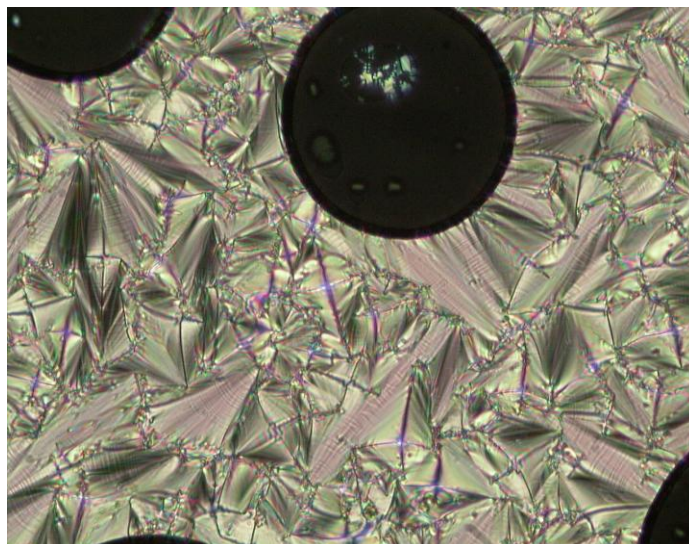


Figure 44 : texture de la phase smectique C* (coniques focales avec brisures) à 105 °C (zoom 200x) présentée par le composé **38**

Le composé **39** développe uniquement une phase smectique A*. Elle est caractérisée au refroidissement par l'apparition de coniques focales et de zones homéotropes (**Figure 45**).

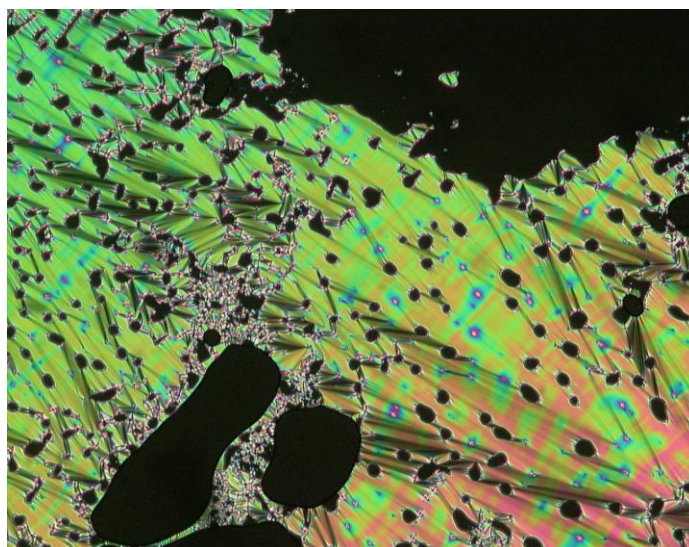


Figure 45 : textures de la phase smectique A* (coniques focales et zones homéotropes) à 130 °C (zoom 100x) présentée par le composé **39**

Le composé **47** développe uniquement une phase nématique. Elle est caractérisée au chauffage par la formation d'une texture schlieren très colorée (**Figure 46**)



Figure 46 : texture de la phase N (schlieren) à 158 °C (zoom 100x) présentée par le composé 47

3.9.6 Analyse DSC

La **Figure 47** montre le thermogramme DSC du produit **36**. Il s'agit d'un exemple d'un produit énantiotrope. A noter que les cycles de chauffage/refroidissement sont reproductibles et aucune dégradation n'est observée.

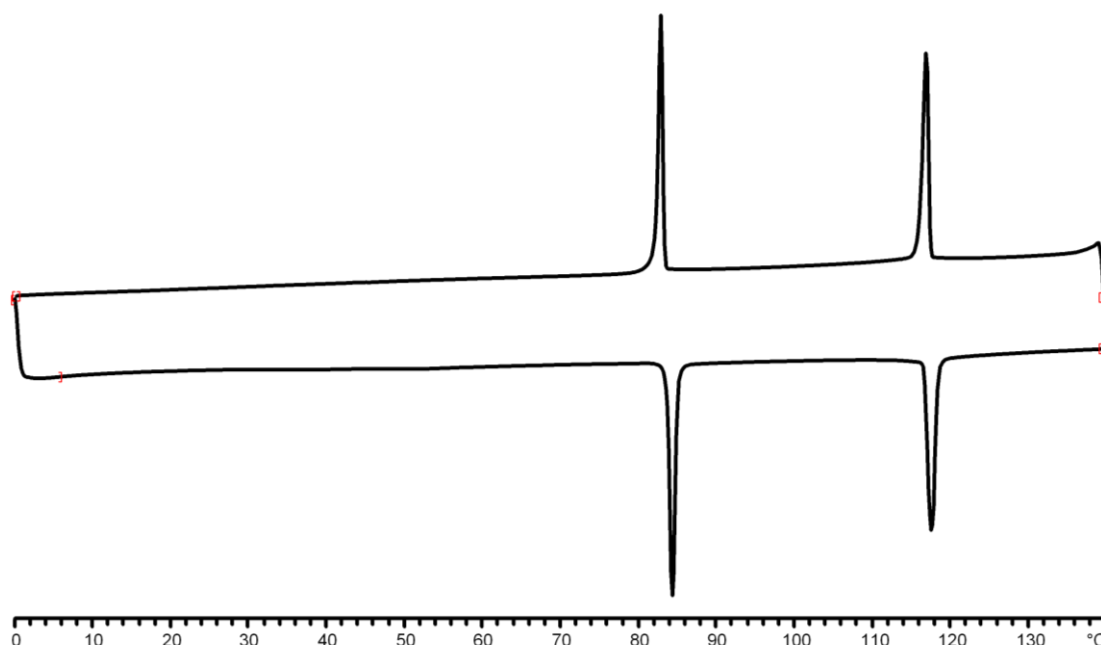


Figure 47 : thermogramme DSC du produit **36**. Il présente une phase smectique A chirale énantiotrope entre 83 et 116°C. Les cycles sont pris au 1^{er} refroidissement puis au 2^{ème} chauffage

3.10 Conclusion

Dans cette partie ont été présentés les matériaux de base qui seront utilisés dans la suite de ce travail. Une étude approfondie sur leurs synthèses ainsi que sur leurs caractérisations a été effectuée. Un polymorphisme varié dépendant du mésogène et de la rigidité des embranchements du dendrimère a été mis en évidence. La pureté des produits est un élément très important pour la suite de nos synthèses. C'est pour cela, qu'en plus des analyses « classiques » (RMN, masse, analyse élémentaire), des analyses plus spécifiques à nos composés, comme de l'HPLC, de la GPC, de la DSC ou du MLP ont été réalisées.

4. PRODUITS DE COUPLAGE AVEC L'UNITE FERROCENE

4.1 Introduction sur les cristaux liquides contenant du ferrocène

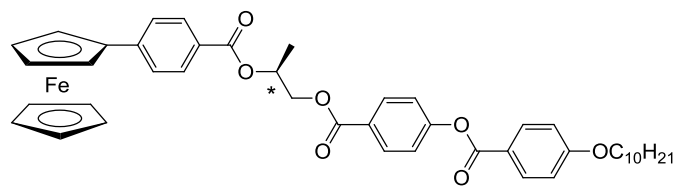
Le ferrocène est une molécule particulièrement attrayante pour ses nombreuses propriétés (système redox réversible, absorbeur de lumière UV, stabilité thermique). Sa chimie est très riche et bien développée. L'idée de l'associer avec une molécule mésomorphe permettra dans un premier temps de l'arranger au sein d'une mésophase. Puis, une fois cette technique maîtrisée, une étude approfondie sur les nouvelles propriétés (agrégats moléculaires commutables,^[74] récepteurs redox-actifs,^[75] ionomères polymériques redox-actifs,^[76] matériaux conducteurs^[77] et magnétiques^[78, 79]) qu'apporte l'association de ces deux unités sera effectuée. La propriété qui va le plus nous intéresser sera l'oxydation du ferrocène.^[80] Il s'agira de voir l'effet sur la mésophase lorsqu'une charge sera présente sur l'unité ferrocène.

Pour reprendre les premiers travaux sur ce sujet, il est impossible de passer à côté du premier cristal liquide contenant du ferrocène effectué par Malthête en 1976 (**Figure 11**).^[18] Il observa une phase nématique sur une dizaine de degrés. Dès lors, des opportunités se sont ouvertes pour la conception de nouveaux matériaux mésomorphes contenant l'unité ferrocène. Ils se présentent alors sous différentes formes (polymères, dendrimères, dyade de fullerène ou molécules chirales planaires). La structure tridimensionnelle du ferrocène permet la conception d'un grand nombre de dérivés avec une haute stabilité thermique et une bonne solubilité dans les solvants organiques. L'évolution des structures contenant du ferrocène au sein de molécules liquides-cristallines est résumée dans une revue parlant des métallomésogènes.^[81]

4.1.1 Ferrocènes monosubstitués

De nombreux dérivés liquides-cristallins du ferrocène sont présents dans la littérature.^[81, 82] Les plus simples au niveau structurel sont les ferrocènes monosubstitués. Ils sont à la base de notre étude. Un résumé des principaux composés synthétisés entre 1976 et 1999 a été effectué par Imrie et al.^[83, 84]

Des cristaux liquides optiquement actifs ont également été obtenus en fonctionnalisant le ferrocène avec un motif organique chiral. Le premier cristal liquide chiral contenant du ferrocène a été synthétisé en 1994 par Imrie et Loubser (**Figure 48**).^[85] Ce travail a démontré qu'il est possible d'obtenir des phases liquides-cristallines chirales en utilisant des substituants chiraux appropriés.^[86]



Cr 83 SmC* 99 I

Figure 48 : structure du premier cristal liquide chiral contenant du ferrocène

Les ferrocènes peralkylés **I_{red}** et **II_{red}** ont été synthétisés avec comme but la conception de cristaux liquides commutables basés sur le couple redox ferrocène/ferrocénium.^[31, 87] Le ferrocène peralkylé a été choisi comme centre redox-actif facilement oxydable en comparaison avec les ferrocènes moins alkylés. Toutefois, il est quand même possible d'oxyder le ferrocène, comme le montre de nombreux exemples.^[88-91] Les composés **I_{red}** et **II_{red}** ont été oxydés avec du tosylate d'argent pour donner les dérivés ferrocénium correspondant **I_{ox}** et **II_{ox}**. Il est dès lors intéressant de se pencher sur leurs propriétés mésomorphes. Les deux composés réduits ne montrent pas de mésomorphisme (**Figure 49**). La partie organique utilisée est trop petite pour contrecarrer la taille du noyau organométallique. Au-delà de ce résultat, le travail effectué par Schweissguth^[92] sur les dérivés du ferrocène et l'étude des propriétés mésomorphes de leurs homologues oxydés a permis de cerner de manière plus précise les paramètres structuraux essentiels pour le développement de systèmes thermotropes électroactifs. Cependant, une fois oxydés, les deux composés présentent des mésophases (**Figure 50**). Le composé **I_{ox}** montre une phase monotrope SmA alors que le composé **II_{ox}** montre une phase monotrope Col_r. Le fait d'observer des propriétés mésomorphes pour les produits oxydés est une indication que la formation (stabilisation) des phases liquides-cristallines dépend non seulement de facteurs structuraux, mais également d'interactions ioniques.

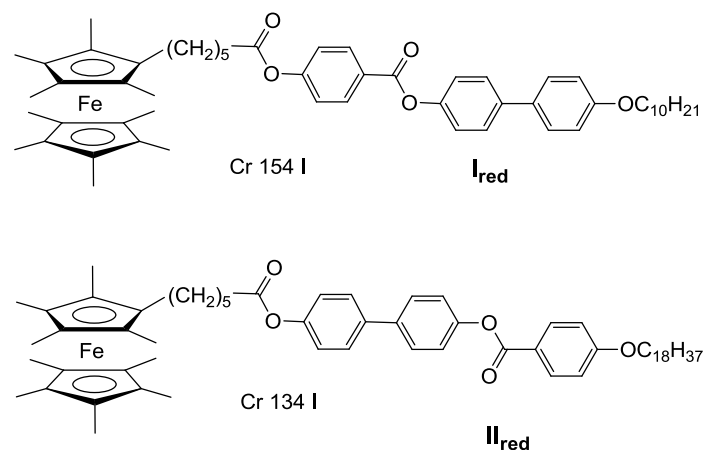


Figure 49 : dérivés réduits de ferrocènes peralkylés non mésomorphes

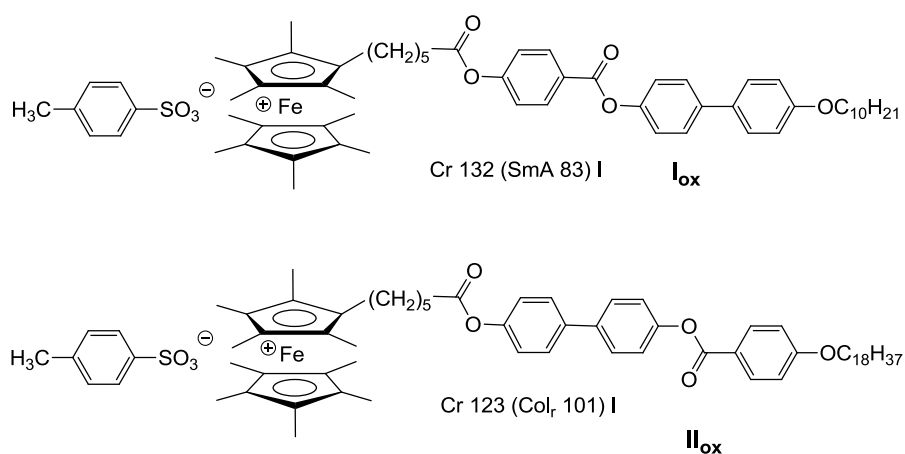


Figure 50 : dérivés oxydés de ferrocènes peralkylés présentant des propriétés mésomorphes

Pour continuer dans cette gamme de produits, Schweissguth a développé des dérivés du ferrocène plus stables à l'état réduit, qui présentent des mésophases énantiotropes (**Figure 51**).^[93] Il observa alors une commutation dans le comportement mésomorphe de ses composés après oxydation. Les produits réduits montrent principalement un comportement mésomorphe nématique alors que les composés oxydés montrent principalement des phases smectiques (**Tableau 6**). Nous pouvons dès lors déduire que les interactions ioniques tendent à stabiliser les phases smectiques.

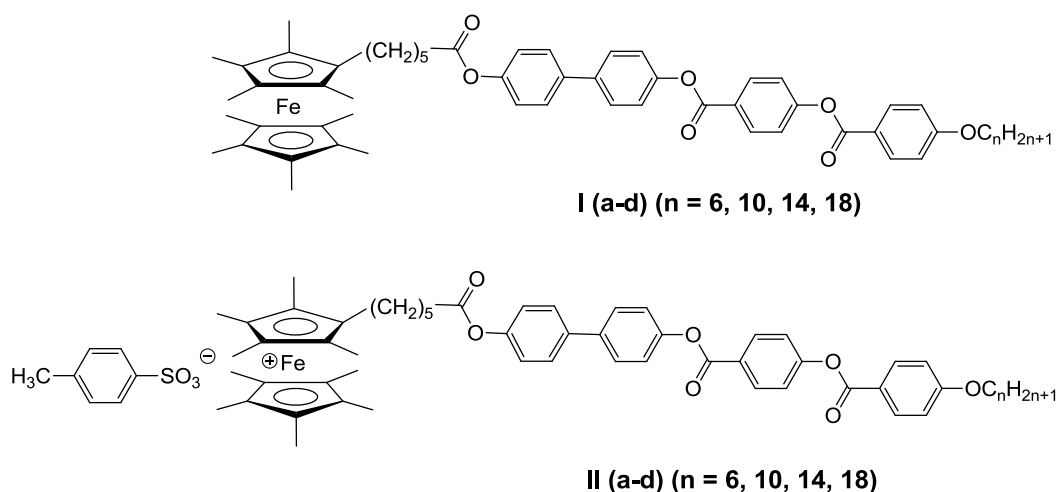


Figure 51 : dérivés du ferrocène peralkylé développés par Schweissguth

Tableau 6 : transitions de phase des composés **1(a-d)** et **2(a-d)**

Composés	n	Transitions ^a	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
Ia	6	Cr → N	201 ^{b)}	39,2
		N → I	219 ^{b)}	0,9
Ib	10	Cr → N	190	39,8
		N → I	199	0,7
Ic	14	Cr → N	169	45,7
		N → I	183	0,9
		(N → SmC)	(157) ^{c)}	-
		(SmC → Cr)	156	44,7 ^{d)}
Id	18	Cr → N	161	55,5
		N → I	171	0,9
		(N → SmC)	(159) ^{c)}	2,4
		(SmC → Cr)	148	53,7
Ila	6	Cr → I	180 ^{b)}	52,4
		(I → SmA)	(154) ^{c)}	4,6
Ilb	10	Cr → SmA	140 ^{b)}	45,1
		SmA → I	160 ^{b)}	2,9
Ilc	14	Cr → SmA	130 ^{b)}	50,4
		SmA → I	171 ^{b)}	-
		(SmA → Smc)	(97) ^{c)}	2,1 ^{d)}
Ild	18	Cr → SmC	133 ^{b)}	52,3
		SmC → SmA	151 ^{b)}	0,2
		SmA → I	182 ^{b)}	0,6

^aCr = état cristallin, SmA = phase smectique A, SmC = phase smectique C, N = phase nématique, I = liquide isotrope. Les températures sont données comme l'onset des pics au deuxième chauffage. ^bOnset déterminé durant le premier chauffage. ^cOnset déterminé durant le premier refroidissement. ^dSomme des enthalpies des deux transitions.

D'autres travaux, et notamment ceux de Zentel et *al.*, ont essayé d'interpréter les effets de l'oxydation du ferrocène sur les mésophases. Pour ce faire, Zentel synthétisa des polymères liquides-cristallins contenant du ferrocène qu'il oxyda pour donner des ionomères liquides-cristallins. Trois différentes études sur les polymères ont montré:^[94-96]

- Des mésophases énantiotropes ont été obtenues avec la tendance de déstabiliser les phases smectiques après l'oxydation à l'iode.

- Une étude sur l'effet du contre-ion sur les mésophases a montré un déplacement vers des transitions à des températures plus élevées après l'oxydation.

- Et finalement, une variation sur la longueur de l'espaceur et le nombre de ferrocènes dans les polymères ont montré que la phase SmA disparaît pour laisser place à une phase nématique. Cependant, il est possible de restaurer la phase SmA en oxydant les unités ferrocènes.

4.1.2 Ferrocènes polysubstitués

La polysubstitution est un moyen d'augmenter le nombre de mésogènes sur le ferrocène. Les ferrocènes substitués en positions 1,1' montrent des propriétés mésomorphes augmentées comparées aux dérivés monosubstitués. En effet, les deux substituants situés sur le noyau organométallique produisent des interactions intermoléculaires plus fortes que pour les systèmes monofonctionnalisés.

Pour les ferrocènes disubstitués, il existe d'autres positions que les positions 1,1'. Il y a également les ferrocènes substitués en position 1,3 et 1,2 (**Figure 52**).

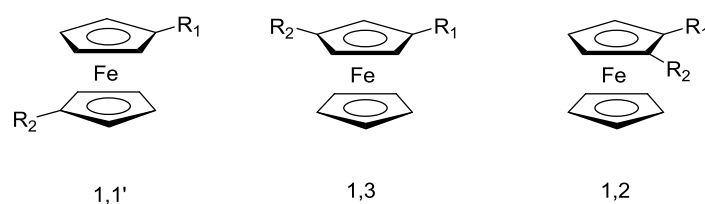


Figure 52 : ferrocènes disubstitués : positions 1,1', 1,3 et 1,2

A noter que si pour le ferrocène disubstitué en position 1,3 les deux substituants sont différents ($R_1 \neq R_2$), nous sommes en présence d'un composé chiral planaire.^[39-42, 97]

Il existe également des ferrocènes trisubstitués en position 1,1',3. Les composés **I** ($n = 12, 14, 16, 18$) et **II** ont été préparés pour approfondir les recherches sur les influences de la structure tridimensionnelle du ferrocène sur la stabilité des mésophases (**Figure 53**).^[97] Il en ressort que trois cycles aromatiques contenus dans les mésogènes sont suffisants pour obtenir des mésophases monotropes. Des mésophases énantiotropes sont obtenues si les unités mésogènes liées au ferrocène contiennent quatre cycles aromatiques ou plus. Au niveau de la stabilité des mésophases en fonction du degré de substitution en utilisant un groupe mésogène similaire, il est possible de donner la suite suivante : trisubstitué > disubstitué (1,3 > 1,1' > 1,2) > monosubstitué.

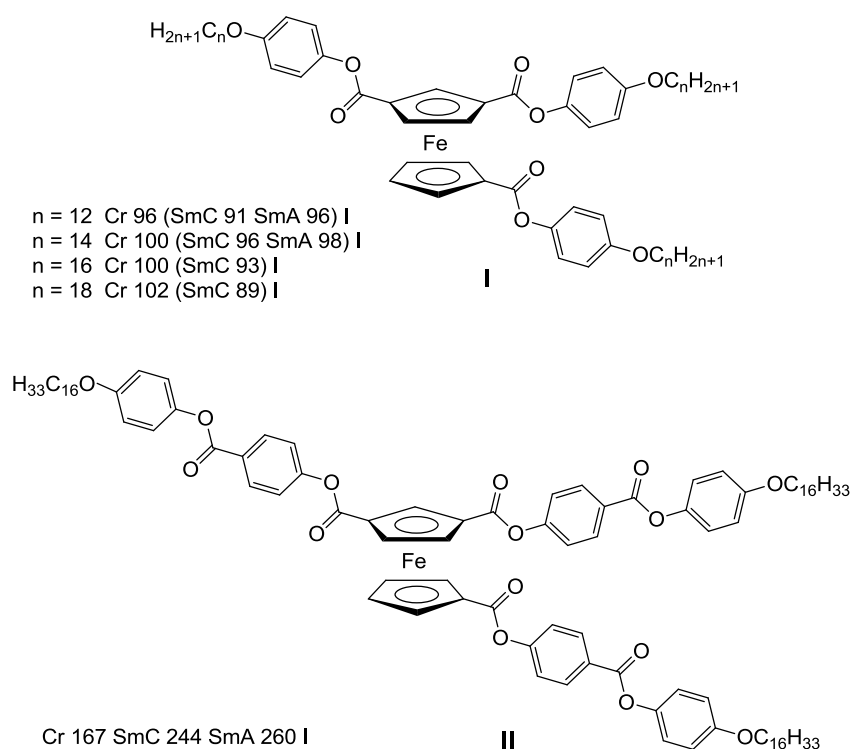


Figure 53 : dérivés trisubstitués du ferrocène

4.1.3 Dendrimères liquides-cristallins contenant du ferrocène

Il existe dans la littérature de nombreux dendrimères contenant du ferrocène,^[98-101] cependant très peu sont mésomorphes.^[90, 91, 102-106] Le premier dendrimère liquide-cristallin contenant du ferrocène a été synthétisé par Deschenaux et *al.* en 1997.^[102] Une phase smectique A a été observée. Ce résultat nous a montré qu'il est possible d'augmenter de manière élégante le nombre de mésogènes liés au ferrocène. En 2001, Deschenaux et *al.* décrivent la synthèse d'un dendrimère de deuxième génération contenant cette fois-ci douze unités ferrocényles présentant également une phase SmA (**Figure 54**).^[107]

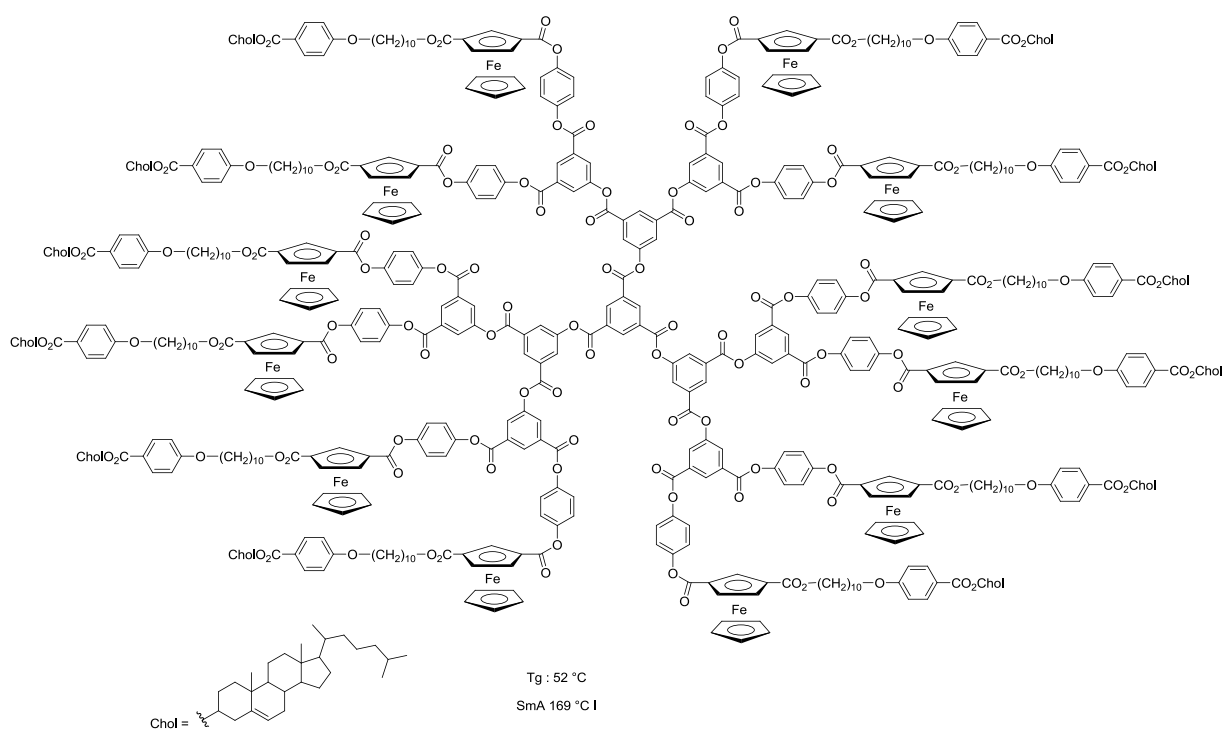


Figure 54 : dendrimère de deuxième génération synthétisé par Deschenaux et al.^[107]

Dès lors, il est intéressant d'étudier l'effet dendritique couplé aux propriétés du ferrocène. Des dyades ferrocène/fullerène [90, 91, 104, 105, 108, 109] ont ainsi été synthétisées, ouvrant la porte au développement de dendrimères mésomorphes commutables et au transfert photo-induit d'électrons. Le composé de la **Figure 55** a montré de manière distincte un transfert photo-induit d'électrons du dérivé ferrocène à l'unité fullerène.^[105]

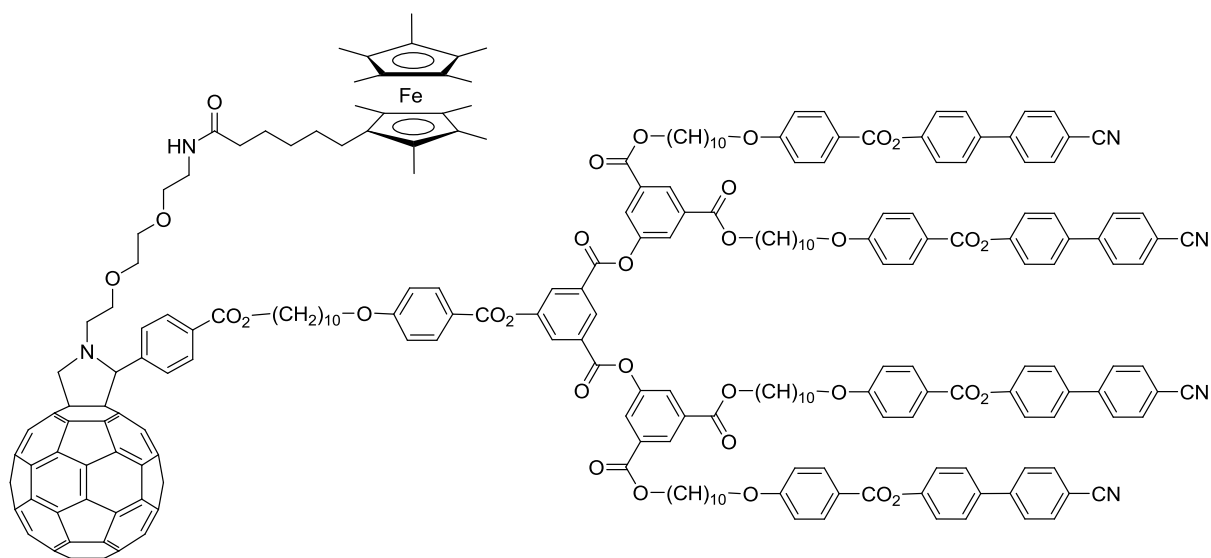


Figure 55 : dyade ferrocène/fullerène présentant un transfert photo-induit d'électrons^[105]

4.2 Dérivés du ferrocène avec les dendrimères souples

Cette première étude avec du ferrocène nous a permis de nous familiariser dans un premier temps avec une unité organométallique dont l'oxydation peut être contrôlée. Pour ce faire une synthèse divergente a été utilisée. Nous avons fait pousser le dendrimère souple directement sur le ferrocène. Cependant, une modification du groupe protecteur du diol a été effectuée par rapport à celui utilisé pour la synthèse du dendrimère souple. Ce changement apporte deux modifications majeures : la déprotection ne fait plus appel à une résine acide, qui peut oxyder le ferrocène, mais à une hydrogénation catalytique qui est plus douce avec nos composés ; la disparition des signaux des protons aromatiques du groupe protecteur est plus facilement identifiable.

La synthèse d'une nouvelle brique de construction pour la croissance du dendrimère a été effectuée (**Schéma 9**).^[110] Les deux fonctions alcool sont protégées par de l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique en milieu acide (TsOH) pour donner l'acide **48**.

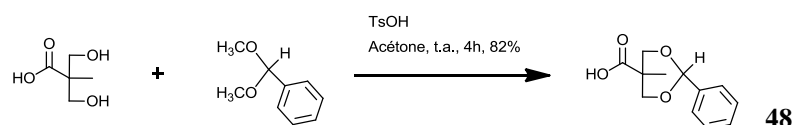


Schéma 9 : voie de synthèse pour la brique de construction du dendrimère^[110]

La synthèse du dérivé ferrocène qui va constituer le cœur du dendrimère est effectuée en trois étapes (**Schéma 10**). Elle est inspirée de travaux effectués sur le ferrocène peralkylé.^[31, 105] Une réaction de Wittig a lieu entre l'aldéhyde et le bromure de (4-carboxybutyl)triphénylphosphonium en présence de tertio-butylate de potassium pour conduire au composé **49**.

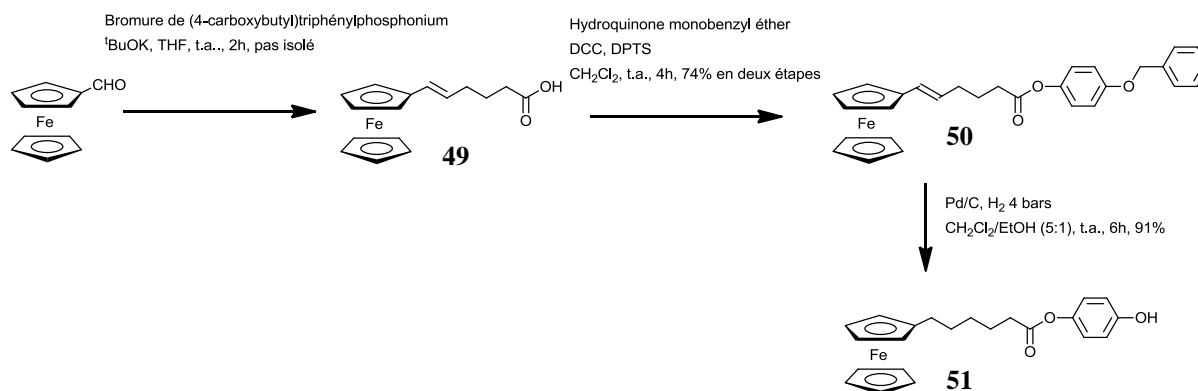


Schéma 10 : voie de synthèse pour le dérivé ferrocène qui va constituer le cœur du dendrimère

Dans cette réaction, l'ylure intermédiaire n'étant pas stabilisé, la stéréochimie de la double liaison est fortement dépendante de la nature du contre-ion de la base utilisée. Le potassium permet ici une formation rapide de l'oxaphosphétane. La réaction étant sous contrôle cinétique, l'oléfine majoritaire est alors de configuration Z, ce qui est confirmé par RMN (arbitrairement nous avons représenté **49** en E). Ensuite, le composé **49** (non isolé) réagit avec l'hydroquinone monobenzyl éther par une réaction d'estérification catalysée par la DCC et le DPTS pour former le composé **50**. Finalement, le groupement protecteur benzylique est éliminé par hydrogénation et la double liaison, précédemment créée, s'en retrouve réduite, ce qui mène à **51**.

La synthèse des dérivés ferrocènes G0, G1, G2 et G3 est décrite dans le **Schéma 11**. Dans ce schéma, seulement deux réactions sont utilisées. En effectuant une estérification en présence de DDC et DPTS, les composés **52**, **53**, **55**, **56**, **58** et **59** sont obtenus. Pour toutes ces réactions, les conditions réactionnelles sont identiques. Seul le temps de réaction ainsi que les réactifs peuvent changer. La deuxième réaction est une hydrogénation catalytique. Elle permet d'obtenir les composés **54**, **57** et **60**. Cette fois-ci, seul le temps varie en fonction de la génération.

Nous avons essayé de synthétiser le dendrimère de troisième génération suivant cette série. Cependant, des défauts dans les molécules de troisième génération ne nous ont pas permis d'obtenir des composés purs lors de la dernière étape de couplage des 8 mésogènes acides.

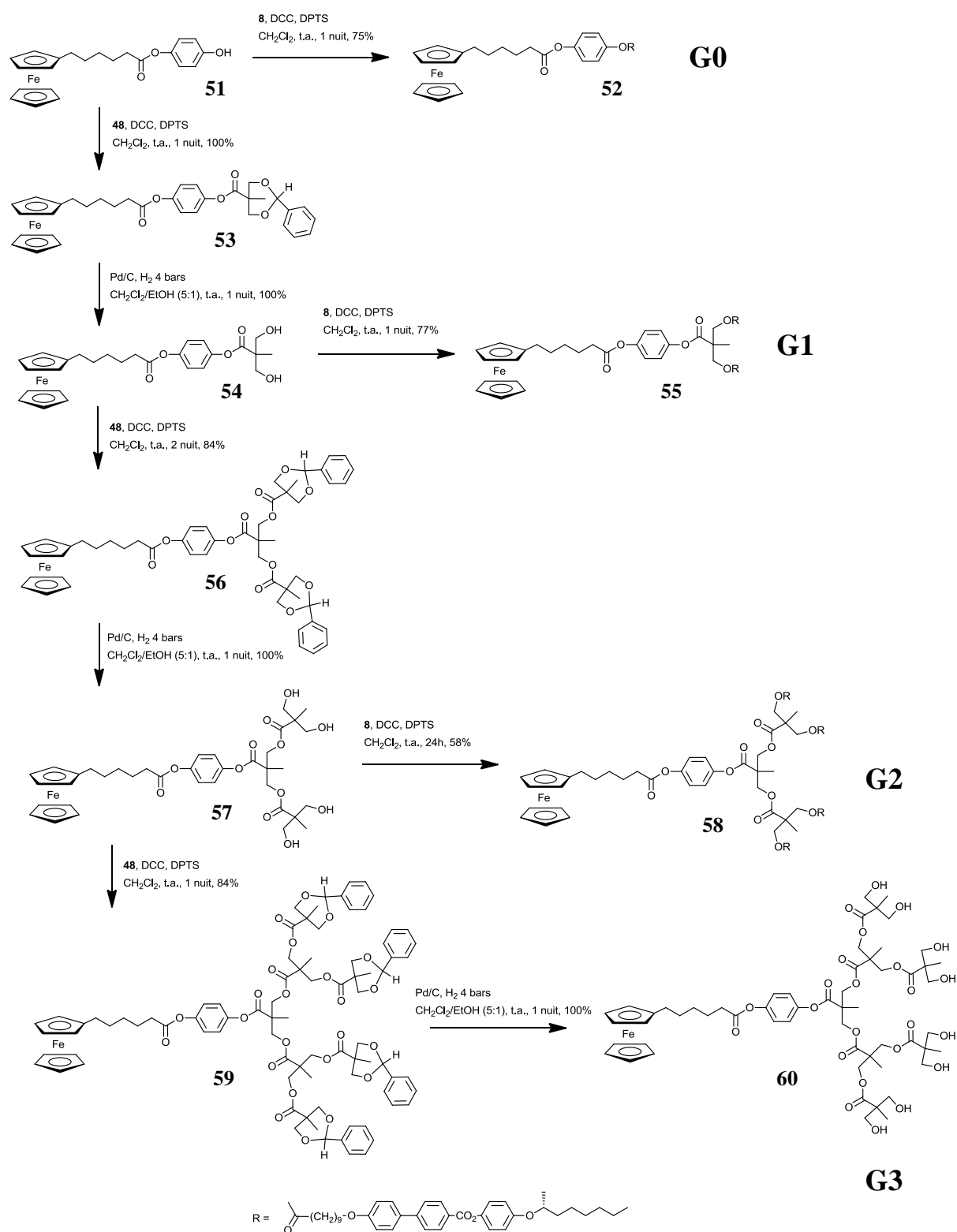


Schéma 11 : synthèse pour les dérivés ferrocènes G0, G1, G2 et G3 ainsi que leurs intermédiaires

4.3 Propriétés et caractérisations des dérivés ferrocènes G0, G1 et G2 contenant les dendrimères souples

4.3.1 Analyse RMN

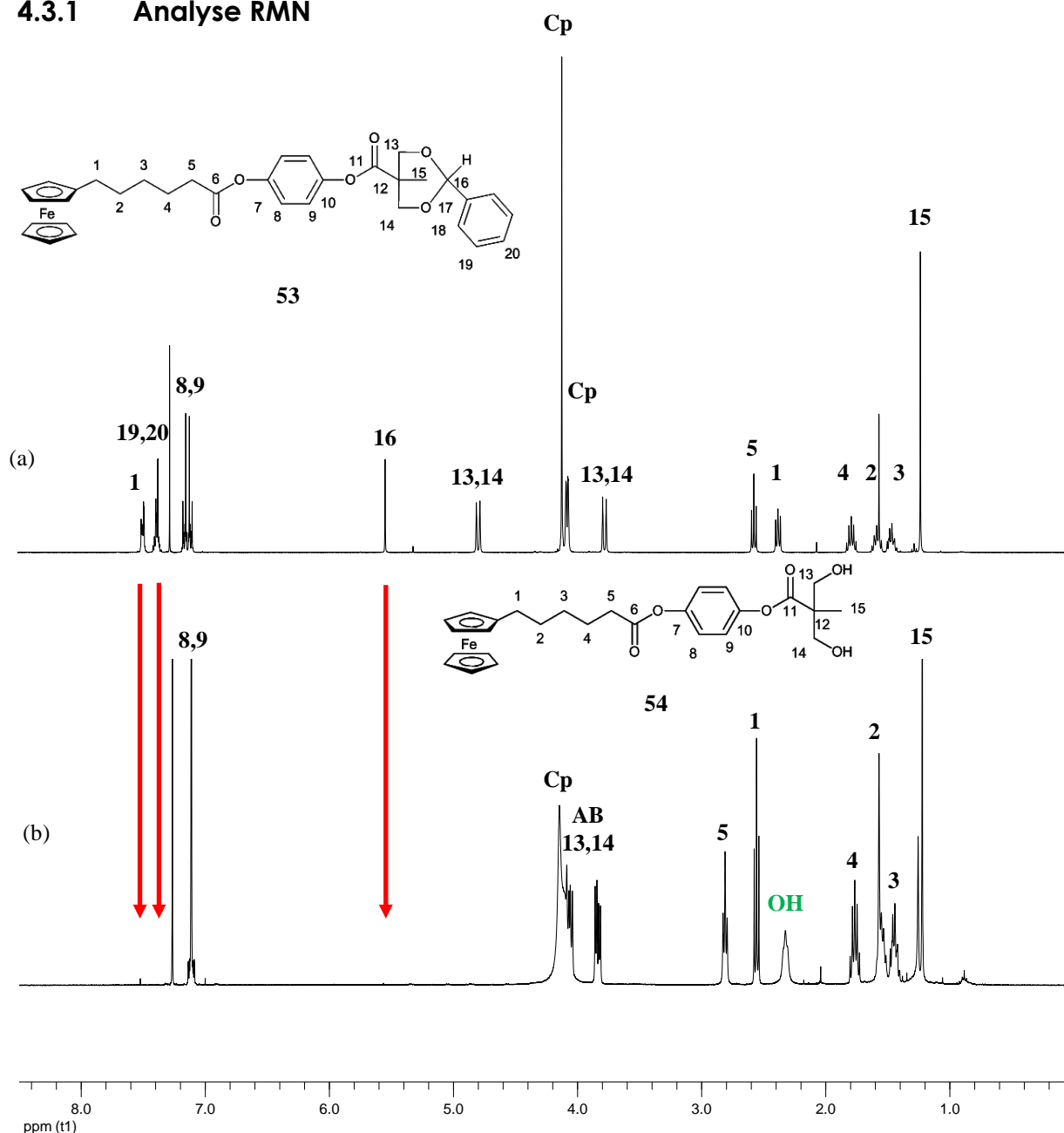


Figure 56 : attribution détaillée des protons du spectre ^1H -RMN 400 MHz (CDCl_3) pour les dérivés du ferrocène de première génération protégés **53** (a) et déprotégés **54** (b)

Cette étude RMN ci-dessus (**Figure 56**) montre l'évolution des spectres lors de la déprotection du diol. La disparition des protons 16 et 18-20 est observée. Dès lors, le diol est identifié à 2,30 ppm dans le deuxième spectre (b). Cependant, ce signal peut bouger en fonction de la concentration. Nous pouvons également observer un déplacement et un dédoublement

(couplage avec OH) des protons 13 et 14. Une influence au niveau de la symétrie est en partie la cause de ce changement. Fait également vérifié pour les protons 8 et 9 qui voient leur signal également modifié.

4.3.2 Propriétés mésomorphes

Les propriétés mésomorphes ont été étudiées par microscopie optique à lumière polarisée (MLP) et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). A partir de ces observations et de l'identification de textures caractéristiques, les mésophases ont été identifiées. Seuls les composés contenant l'unité mésogène présentent des propriétés mésomorphes. Les températures de transition et les enthalpies des trois différentes générations sont présentées dans le **Tableau 7**. Les propriétés mésomorphes sont résumées dans la **Figure 57**.

Tableau 7 : propriétés mésomorphes des dérivés du ferrocène contenant le dendrimère flexible

Composés	T _g [°C]	Transitions ^a	T [°C]	ΔH [KJ/mol]
52	80	Cr → SmA*	99	78,1
		SmA* → I	106	12,0
		(SmA* → SmC*) ^b	99	5,7
55	-	Cr → N*	58	42,4
		N* → I	72	1,4
58	-	Cr → SmC*	61	63,0
		SmC* → SmA*	77	0,4
		SmA* → N*	93	0,3
		N* → I	99	4,6

^aCr = état semi-cristallin, SmA* = phase smectique A chirale, SmC* = phase smectique C chirale, N* = phase nématique chirale, I = liquide isotrope. Les températures sont données comme l'onset des pics au deuxième chauffage. ^b Température prise lors du 1^{er} refroidissement

Nous remarquons que les trois produits présentent des phases énantiotropes chirales et qu'en plus le produit **52** montre une phase monotrope chirale. Un effet dendritique montrant l'augmentation de la température d'isotropisation est visible entre les composés des générations une et deux (G0 n'étant pas un dendrimère).

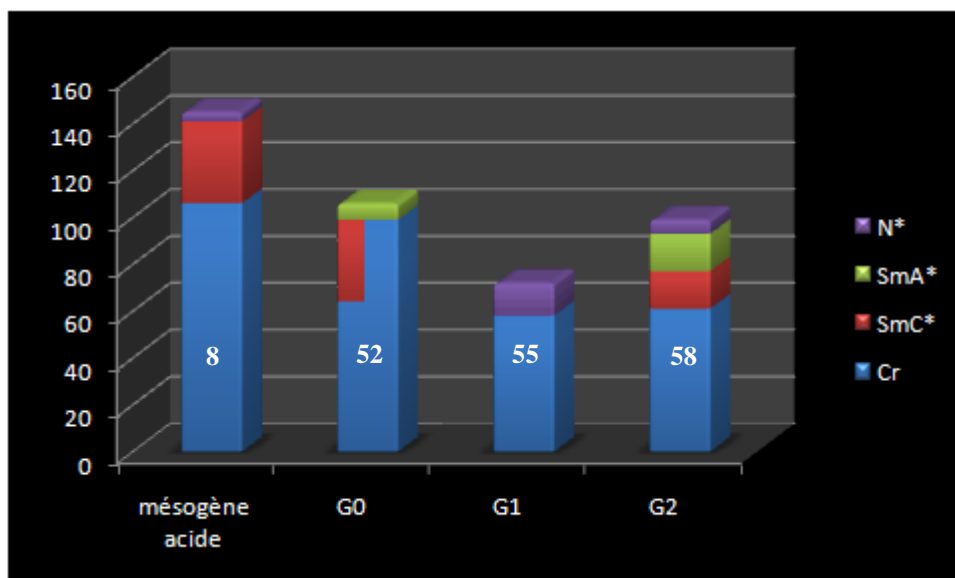


Figure 57 : résumé des propriétés mésomorphes sous forme d'histogramme des produits du **Tableau 7**

4.3.3 Observations au microscope optique à lumière polarisée

Le composé **52** développe une phase monotrope SmC* caractérisée au refroidissement par une texture en coniques focales et schlieren (**Figure 58**). Il développe également une phase énantiotrope SmA* caractérisée au chauffage par une texture en coniques focales et zones homéotropes (**Figure 59**).

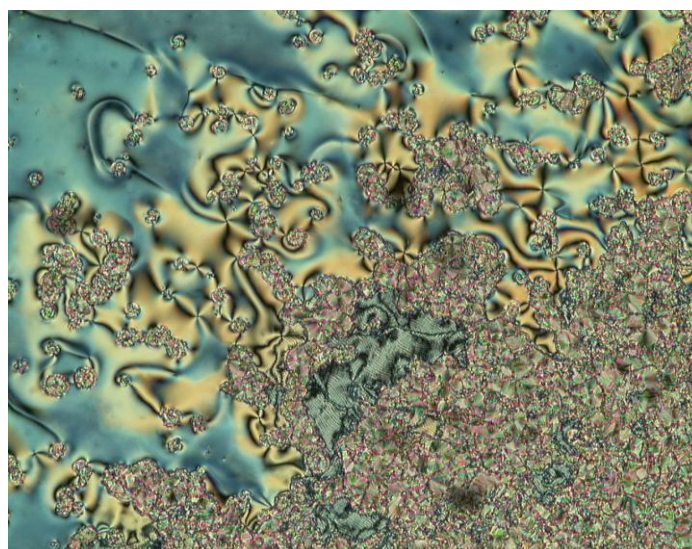


Figure 58 : textures de la phase SmC* (coniques focales et schlieren) à 82 °C (zoom 100x) présentée par le composé **52**

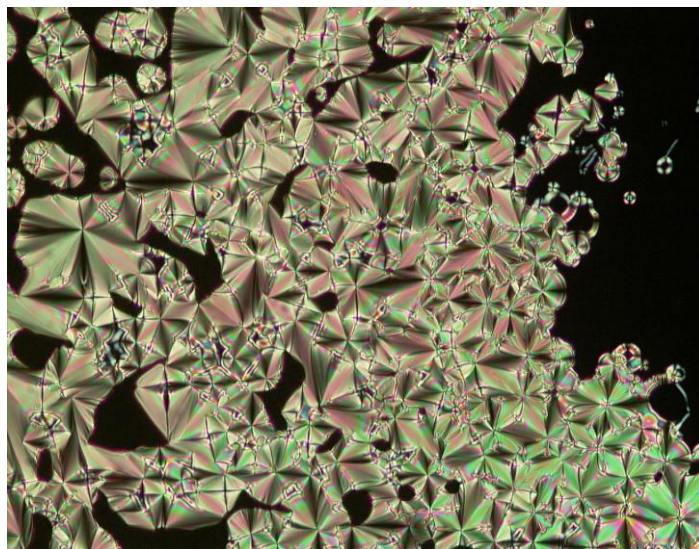


Figure 59 : textures de la phase SmA^* (coniques focales et zones homéotropes) à 105 °C (zoom 100x) présentée par le composé **52**

Le composé **55** présente une phase nématique chirale caractérisée par une texture plane de Grandjean (**Figure 60**).

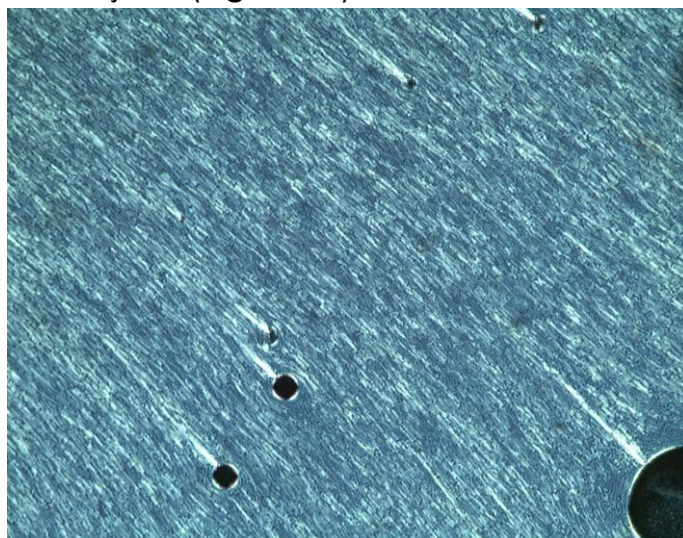


Figure 60 : texture de la phase N^* (texture plane de Grandjean) à 69 °C (zoom 100x) présentée par le composé **55**

Le composé **58** présente trois phases, une phase SmC* (**Figure 61**), une phase SmA* et une phase N* (**Figure 62**). La phase SmC* est caractérisée par du schlieren avec des fingerprints.

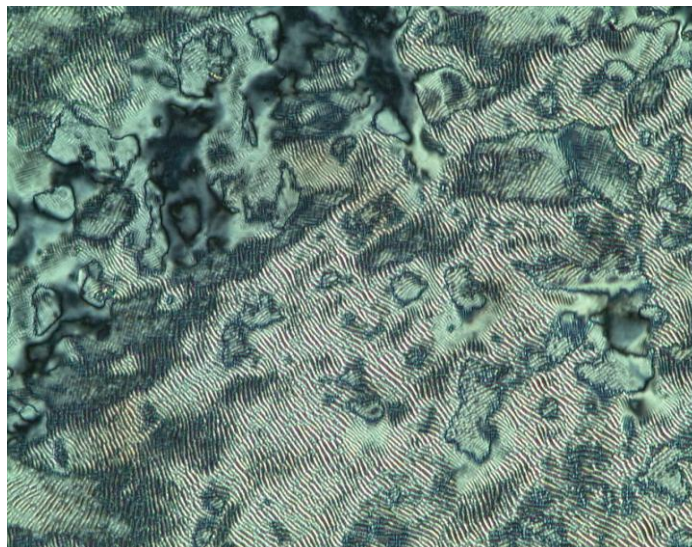


Figure 61 : textures de la phase SmC* (schlieren avec fingerprints) à 65 °C (zoom 200x) présentée par le composé **58**

La phase N* est caractérisée par des fingerprints géantes.

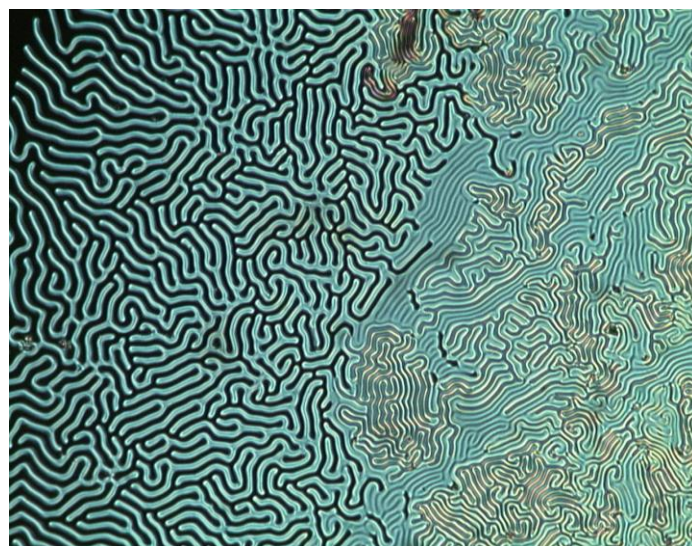


Figure 62 : texture de la phase N* (fingerprints géantes) à 94 °C (zoom 100x) présentée par le composé **58**

4.3.4 Analyse DSC

La **Figure 63** montre le thermogramme DSC du produit **52**. Il présente une phase SmA* énantiotrope et une phase SmC* monotrope. La transition entre ces deux phases est du deuxième ordre, observée au MLP et confirmée par un petit pic en DSC.

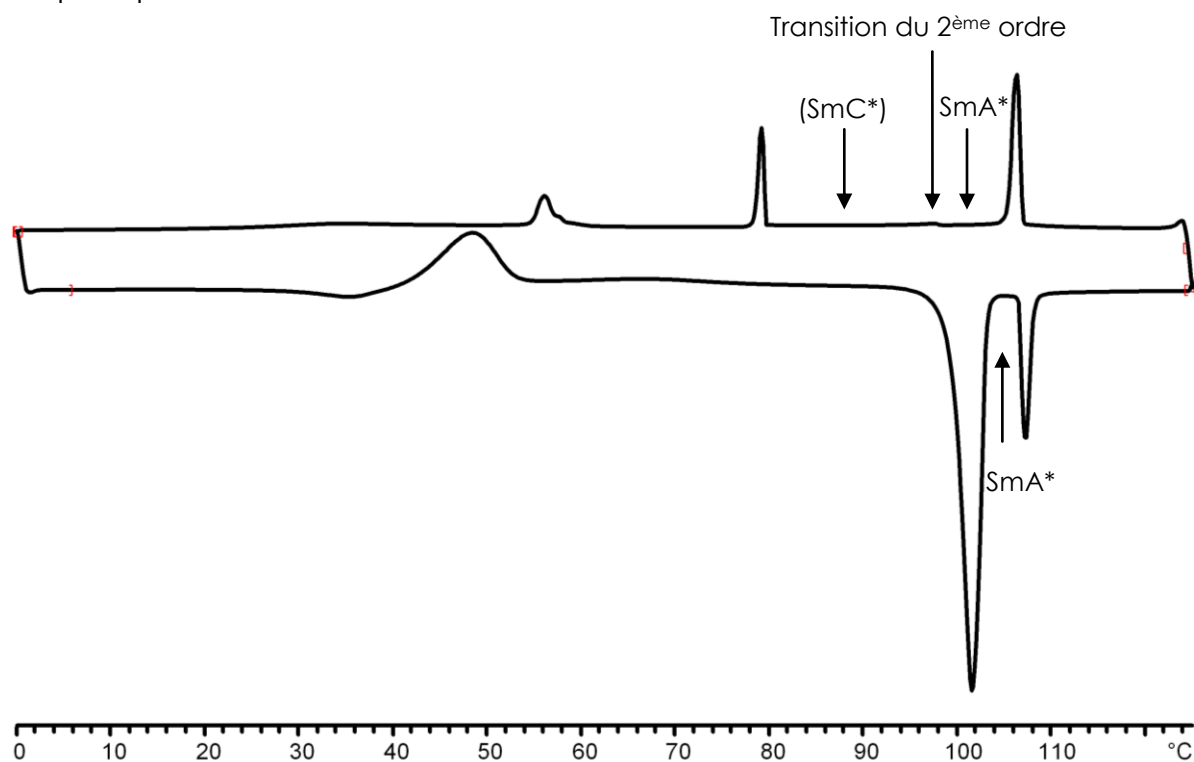


Figure 63 : thermogramme DSC du produit **52**. Il présente une phase SmA* énantiotrope et une phase SmC* monotrope. Les cycles sont pris au 1^{er} refroidissement puis au 2^{ème} chauffage

4.4 Dérivés du ferrocène peralkylé avec les dendrimères souples

Le choix du ferrocène peralkylé (oxydation plus facile) est motivé par le fait que nous désirons obtenir des molécules dendritiques commutables. Nous avons démontré dans les paragraphes précédents qu'il était possible d'organiser du ferrocène dans des mésophases énantiotropes en le couplant avec un dendrimère. Comme les ferrocènes peralkylés sont beaucoup plus sensibles à toute trace d'acide (par exemple l'acidité de la silice), nous avons opté pour une voie de synthèse un peu différente. L'idée est de faire, d'un côté, la partie ferrocène, qui est depuis de nombreuses années bien maîtrisée dans le groupe du professeur Deschenaux,^[31, 105] et d'un autre côté, la synthèse d'un dendrimère. Le couplage entre les deux synthons s'effectue lors de la dernière étape, évitant ainsi au maximum la dégradation (oxydation) de la partie ferrocène lors de réactions multiples. La réaction de couplage étant une estérification, les conditions réactionnelles sont donc idéales pour ne pas trop altérer le produit final.

La synthèse de l'unité ferrocène **64** s'effectue en 4 étapes (**Schéma 12**).^[31, 105] Pour commencer, le ferrocène décaméthylé est oxydé avec du permanganate de baryum dans le benzène pour donner **61**.^[111] De cette réaction découle le produit désiré, ainsi que plusieurs produits secondaires (polysubstitués). Le mélange est facilement séparable par une colonne de gel de silice. La suite de la synthèse utilise la même procédure que pour le ferrocène non méthylé. Ainsi, une réaction de Wittig entre le nonaméthyl ferrocène carboxaldéhyde^[112] et le bromure de (4-carboxybutyl)-triphénylphosphonium en présence de tertio-butylate de potassium conduit au composé **62**. Cette oléfine se trouve majoritairement en configuration Z (arbitrairement nous l'avons représentée en configuration E). Ce composé n'est pas isolé, car il possède à une de ses extrémités une fonction acide qui est suffisante pour oxyder l'unité ferrocène. C'est pour cette raison que l'estérification qui suit cette réaction est immédiatement effectuée. Le dérivé acide réagit avec l'hydroquinone monobenzyl éther pour former le composé **63**. Finalement, le groupement protecteur benzylique est éliminé et la double liaison précédemment créée est réduite pour donner le composé **64**.

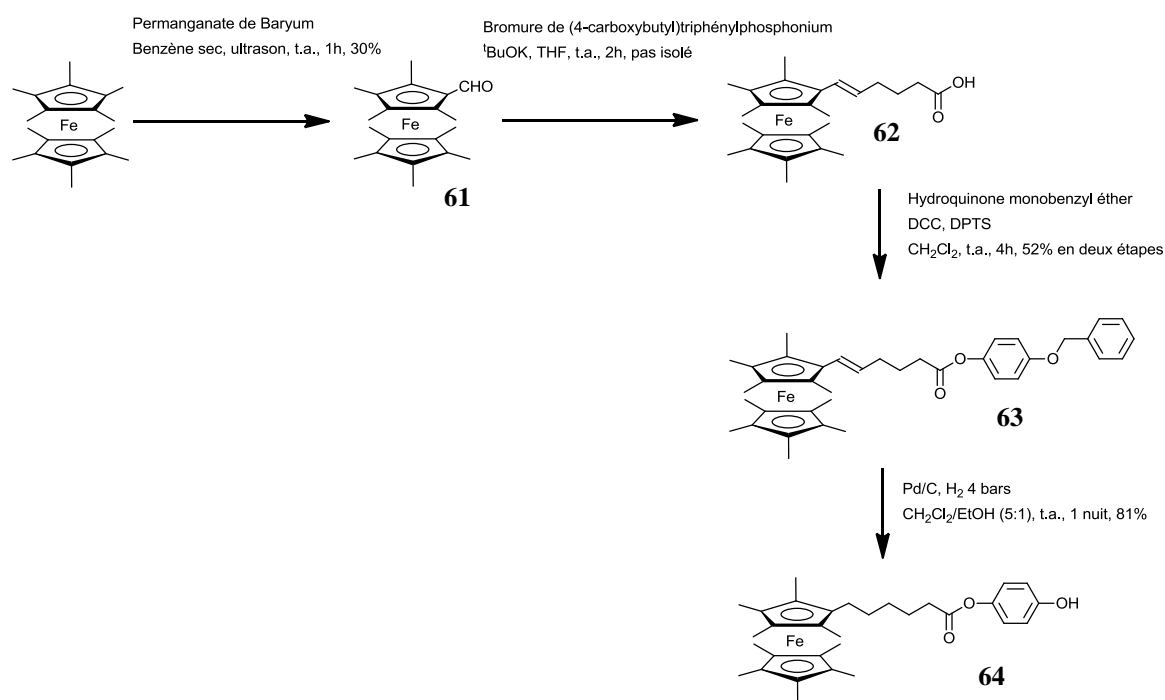


Schéma 12 : voie de synthèse pour le dérivé ferrocène peralkylé qui va constituer le cœur du dendrimère

La synthèse des dérivés ferrocènes peralkylés G0, G1 et G2, ainsi que de leurs composés correspondants oxydés, est décrite dans le **Schéma 13**. Dans ce schéma, seulement deux réactions sont utilisées. En effectuant une estérification en présence de DCC et DPTS, les produits de couplage **65**, **67** et **69** sont obtenus. La seconde réaction consiste à oxyder les composés avec du tosylate d'argent. Nous obtenons ainsi les composés **66**, **68** et **70**. La réaction d'oxydation est quasi instantanée. Elle peut être suivie de manière visuelle, car la solution passe du jaune au vert dès l'ajout de l'oxydant.

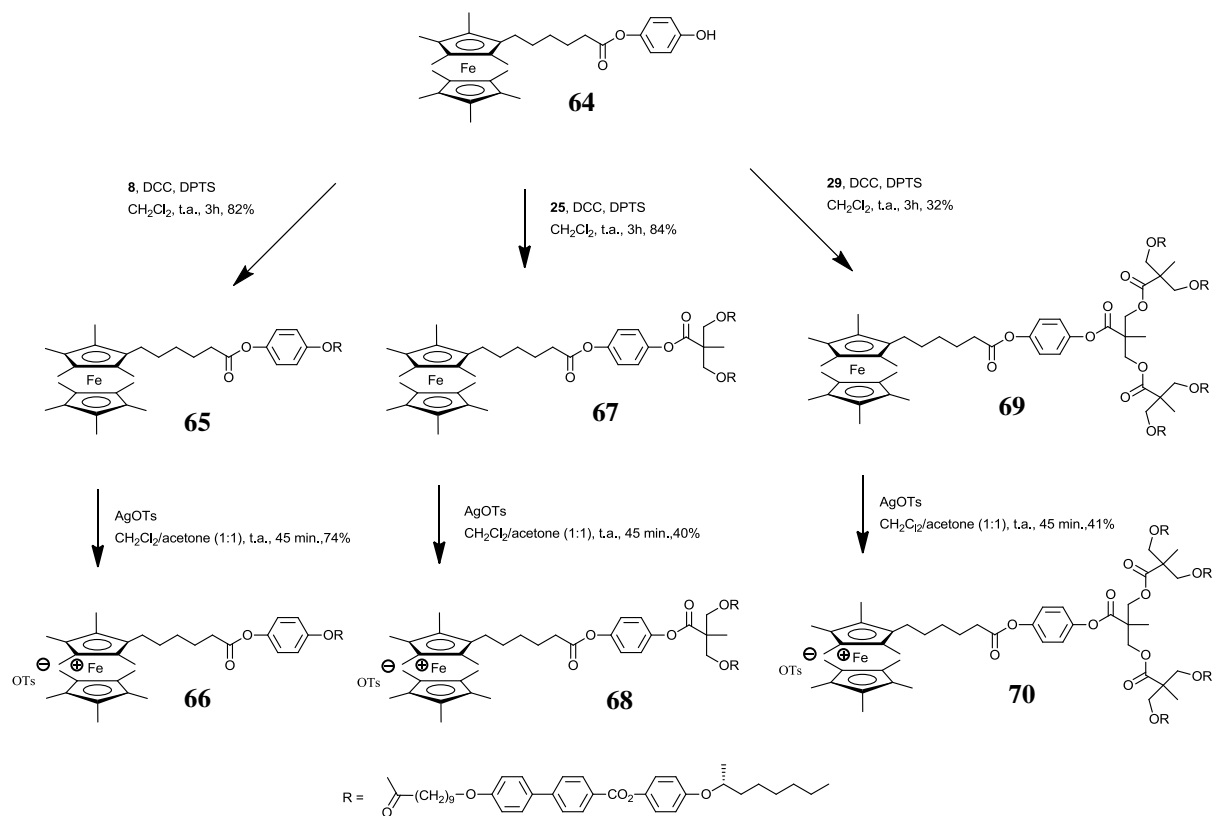


Schéma 13 : voie de synthèse pour les dérivés ferrocènes peralkylés souples G0, G1 et G2, ainsi que de leurs composés oxydés correspondants

4.4.1 Le fabuleux voyage coloré du ferrocène en solution.

Il est intéressant de relever que le ferrocène en solution peut présenter plusieurs teintes. La couleur a dès lors été un moyen très utile pour suivre nos réactions de manière visuelle, notamment par couche mince et sur colonne de gel de silice. De plus, un changement de coloration intervient en fonction du substituant et particulièrement en fonction de l'état d'oxydation du fer. L'évolution de la couleur tout au long des réactions est décrite ci-dessous (**Figure 64**).

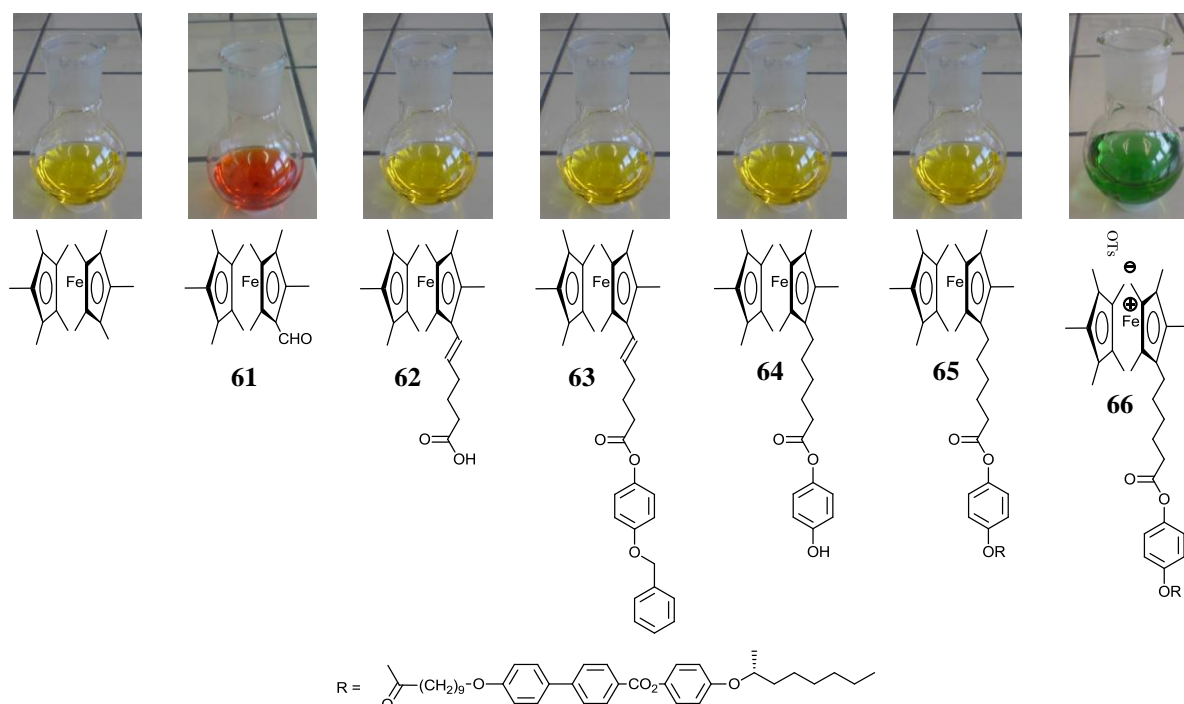


Figure 64 : évolution de la couleur des différents dérivés du ferrocène en solution entre le ferrocène peralkylé et la G0 oxydée

Le ferrocène peralkylé sera alors utilisé comme molécule de départ. Sa coloration en solution est d'un jaune intense. Lorsqu'il est oxydé en présence du permanganate de baryum, il passe de jaune à rouge. Cependant, un mélange de produit est obtenu. Il contient, en plus d'une grande quantité de produit de départ qui n'a pas réagi, des mono- ou polyaldéhydes. Tous ces produits sont facilement séparables par colonne de gel de silice (**Figure 65**). L'ordre des produits sortant de la colonne, qui est fonction de la polarité, est le suivant : d'abord le ferrocène peralkylé, suivi du monoaldéhyde, puis des polyaldéhydes. Le monoaldéhyde présente alors une couleur rouge-orange. Lors de la réaction de Wittig qui suit, le produit reprend une couleur jaune, teinte que le produit va garder lors des réactions d'hydrogénation et d'estérification. Finalement, lors de la dernière étape, l'oxydation du fer, le

composé passe de jaune à vert. Il y a alors un changement au niveau de l'état d'oxydation du fer.

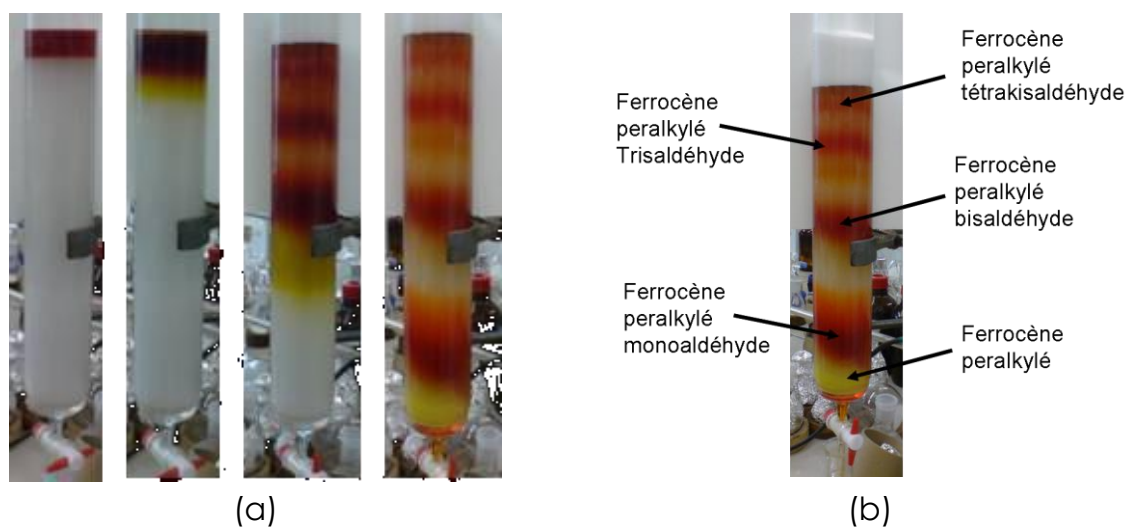


Figure 65 : (a) évolution de la séparation au court du temps des produits résultants de l'oxydation du ferrocène peralkylé, (b) distribution des différents dérivés

4.5 Propriétés et caractérisations des dérivés du ferrocène peralkylé G0, G1 et G2 contenant les dendrimères souples

4.5.1 Analyse RMN

Les composés ferrocénium présentent des spectres RMN du proton bien particuliers (**Figure 66**). Avec ces produits, nous sommes en présence de molécules chargées paramagnétiques, ce qui a pour effet de modifier considérablement la forme ainsi que le déplacement chimique des protons proches de l'unité ferrocénium. A cause de la charge et de la présence d'un métal, les protons 37 à 47 montrent des pics larges. Les protons 37 et 44 subissent de grands changements dans leur déplacement chimique. Pour les protons 37, ils passent de 2,53 ppm, pour la forme réduite, à 18 ppm, pour la forme oxydée. Pour les protons 44, ils passent d'environ 1,35 ppm, pour la forme réduite, à -37 ppm, pour la forme oxydée. D'autres protons subissent également un déplacement chimique, mais cette fois-ci, à une échelle plus faible. Les protons 34, 40 et 41 se voient déplacés de quelques ppm. La présence du tosylate pour la forme oxydée est confirmée par les signaux 46, 47 et 49.

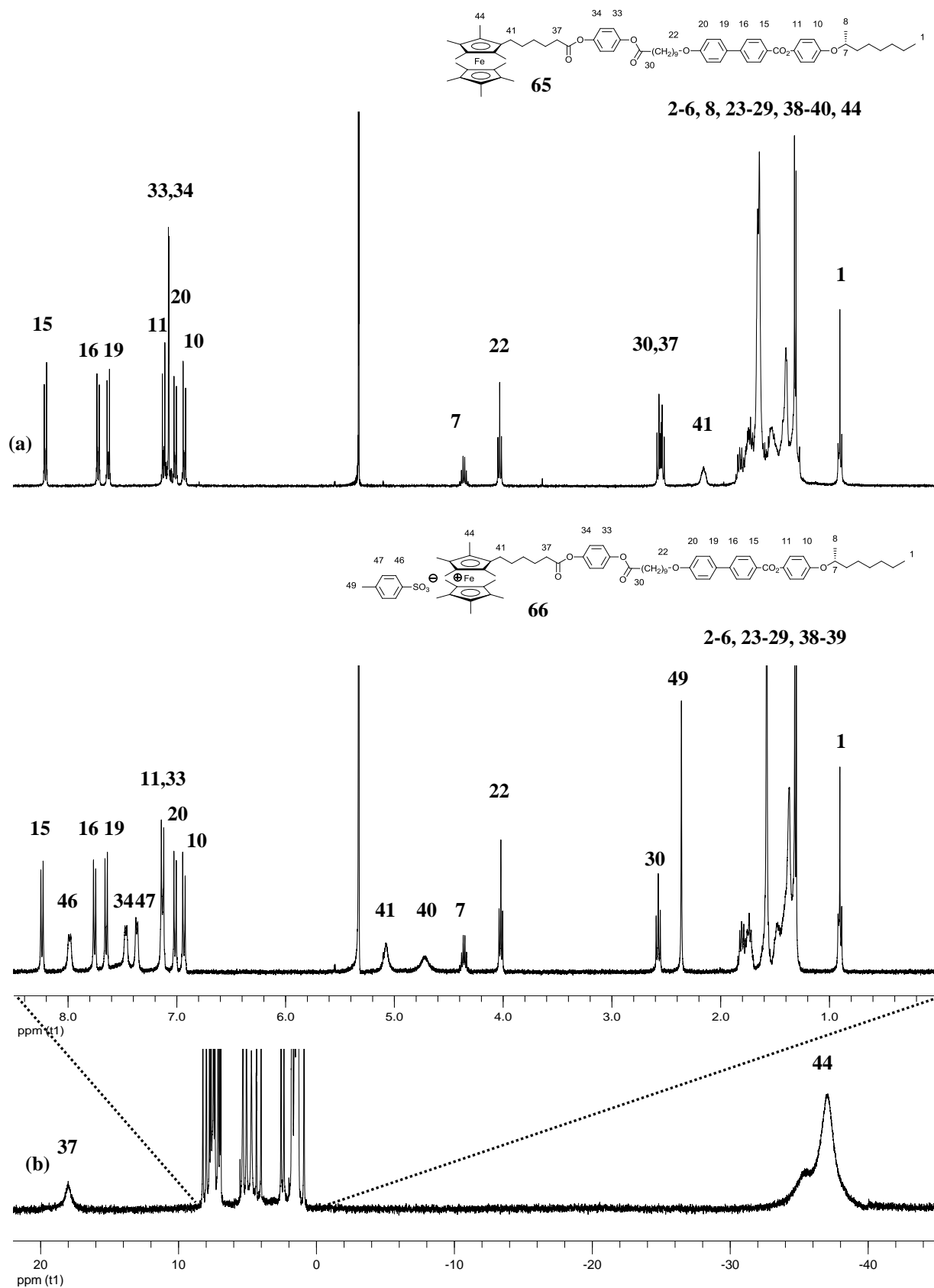


Figure 66 : attribution détaillée des protons du spectre ^1H -RMN 400 MHz (CD_2Cl_2) pour le dérivé ferrocène peralkylé G0 **65** (a) et pour le dérivé ferrocénium peralkylé G0 **66**, avec un zoom pour les protons compris entre 8,50 et 0,00 ppm (b)

4.5.2 Propriétés mésomorphes

Les propriétés mésomorphes ont été étudiées par microscopie optique à lumière polarisée (MLP) et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). A partir de ces observations et de l'identification de textures caractéristiques, les mésophases ont été identifiées. Seuls les composés contenant l'unité mésogène présentent des propriétés mésomorphes. Les températures de transition et les enthalpies des trois différentes générations sont résumées dans le **Tableau 8**. Les propriétés mésomorphes sont résumées dans la **Figure 67**.

Tableau 8 : propriétés mésomorphes des dérivés du ferrocène peralkylé contenant le dendrimère flexible, ainsi que de leurs composés oxydés correspondants

	Composés	T _g [°C]	Transitions ^a	T [°C]	ΔH [KJ/mol]
REDUITS	65	-	Cr → I	106	40,0
			(I → SmC*)	95 ^b	11,9
			(SmC* → Cr)	70 ^b	14,5
67	25		SmC* → SmA*	45	6,1
			SmA* → I	64	5,2
69	62		N* → I	88	2,6
OXYDES	66	-	Cr → I	76	5,4
	68	51	SmC* → I	86	11,3
	70	74		SmC* → SmA*	106
SmA* → I				114	

^aCr = état semi-cristallin, SmA* = phase smectique A chirale, SmC* = phase smectique C chirale, N* = phase nématique chirale, I = liquide isotrope. Les températures sont données comme l'onset des pics au deuxième chauffage. ^bTempérature prise lors du 1^{er} refroidissement. ^cSomme des enthalpies des deux transitions

Ces résultats mettent en évidence un changement au niveau des propriétés mésomorphes lorsque les ferrocènes sont oxydés en ferrocénium. Dans le cas de la génération zéro, nous pouvons observer la disparition de la phase monotrope SmC*. Ceci peut être expliqué par le fait qu'après oxydation, l'extrémité ferrocénium de la molécule présente une unité plus volumineuse empêchant une organisation intermoléculaire. L'emplacement du contre-ion n'a jamais pu être déterminé, car nos produits ne cristallisent pas de manière optimale. Pour la génération une, nous pouvons voir une stabilisation de la phase SmC* et la disparition de la phase SmA*. Et finalement, la génération

deux montre le résultat escompté. Un changement d'organisation est alors observé. Nous pouvons voir dans ce cas-là la formation de deux phases smectiques (SmC* et SmA*) après oxydation ainsi que la disparition de la phase nématique.

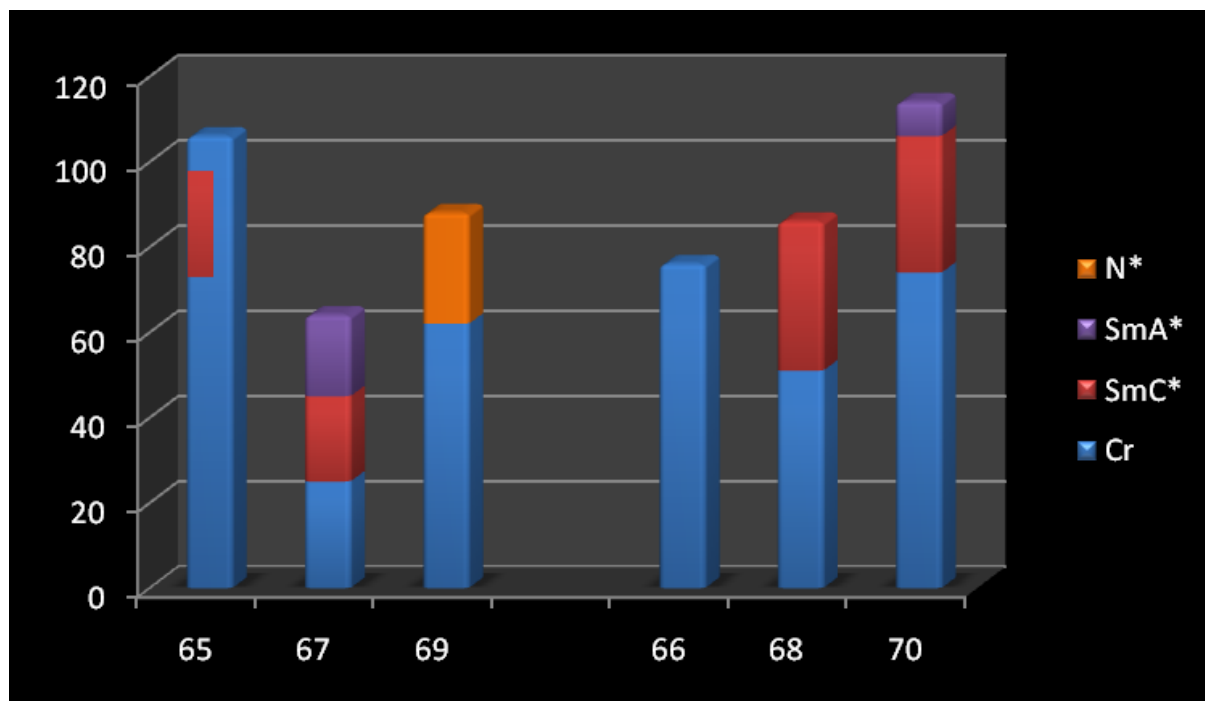


Figure 67 : résumé des propriétés mésomorphes sous forme d'histogramme des produits du **Tableau 8**

L'augmentation de la température d'isotropisation entre les dérivés de première et deuxième génération démontre bien un effet dendritique. Une augmentation est également visible si nous comparons les générations une et deux, mais cette fois-ci, entre les deux familles de dérivés (ferrocène et ferrocénium).

4.5.3 Observations au microscope optique à lumière polarisée

Le composé **65** présente une phase SmC* monotrope caractérisée par des coniques focales et du schlieren (**Figure 68**). De plus, sur cette photographie, nous avons la chance d'observer le début de la cristallisation.

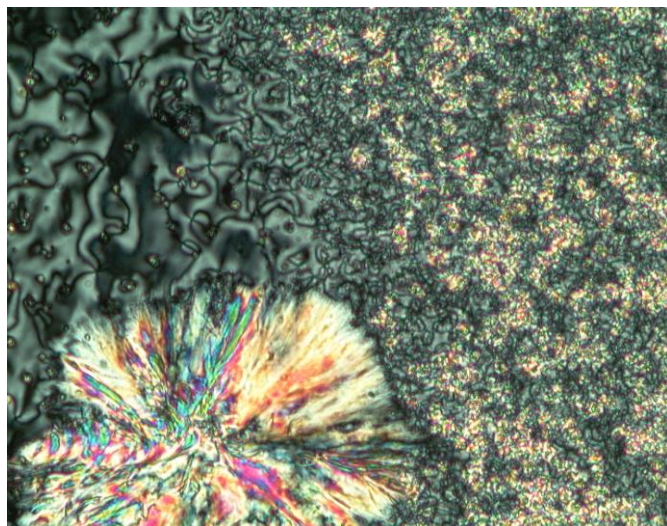


Figure 68 : textures de la phase SmC* monotrope (coniques focales et schlieren + début de cristallisation) à 86 °C (zoom 200x) présentées par le composé **65**

Le composé **68** présente une phase SmC* énantiotrope caractérisée pas du schlieren et des lignes de chiralisation (**Figure 69**).

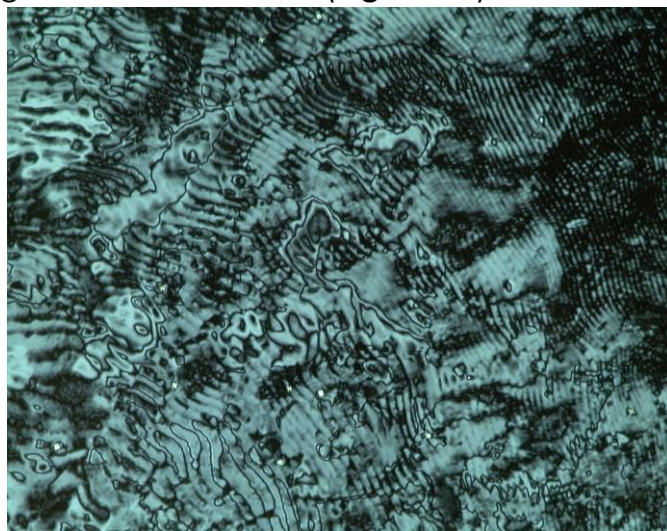


Figure 69 : textures de la phase SmC* énantiotrope (schlieren et ligne de chiralisation) à 72 °C (zoom 100x) présentées par le composé **68**

Le composé **70** présente deux phases, une SmC* (**Figure 70**) et une SmA*. La phase SmC* est caractérisée par une texture en schlieren.



Figure 70 : texture de la phase SmC* (shlieren) à 96 °C (zoom 200x) présentée par le composé **70**

4.5.4 Analyse DSC

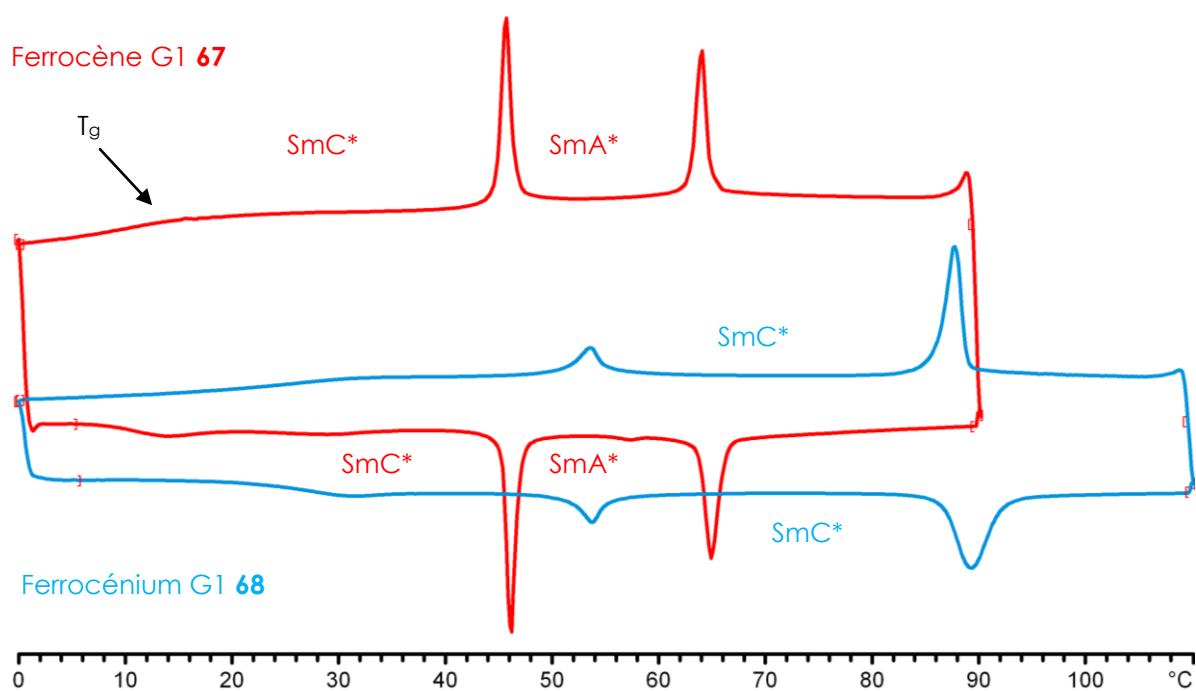


Figure 71 : thermogrammes DSC des dérivés de première génération **ferrocène 67** et **ferrocénium 68**. Les cycles sont pris au 1^{er} refroidissement puis au 2^{ème} chauffage

Cette étude DSC (**Figure 71**) montre la stabilisation de la phase SmC* et la disparition de la phase SmA* après oxydation pour les dérivés G1.

4.5.5 Spectroscopie UV-Visible

Les mesures d'absorption UV-Vis permettent de confirmer la présence du ferrocène sous sa forme réduite ou oxydée. Les mesures d'absorption ont été réalisées dans le dichlorométhane. Les λ_{max} et les ϵ correspondants sont indiqués dans le **Tableau 9**. Les longueurs d'onde λ_{max} sont données en nm et les coefficients d'absorption molaire ϵ sont donnés en $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

$$\epsilon = \frac{\text{Abs}}{\text{l} \cdot \text{c}}$$

Avec : Abs : Absorption
 l : Largeur de la cuve [cm]
 c : Concentration [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]

Nous avons fait les mesures de référence sur le ferrocène et le ferrocénium de base (**Figure 72**).

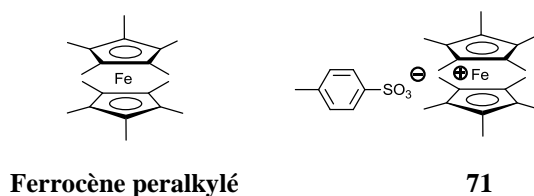


Figure 72 : structures du ferrocène peralkylé réduit et oxydé au tosylate

Tableau 9 : bandes d'absorption UV-Visibles des dérivés ferrocènes peralkylés souples ainsi que leurs dérivés oxydés correspondants

Composés	λ_{max} [nm]	ϵ [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
Ferrocène peralkylé	424	126
	608	7
65	278	16524
	420	133
	606	4
67	277	25755
	420	140
	609	11
69	278	42959
	426	145
	608	23

71	279	16979
	317	11302
	779	633
66	279	20763
	317	25047
	779	596
68	278	30426
	315	36178
	779	591
70	277	48993
	314	57411
	779	614

Les ferrocènes présentent trois bandes caractéristiques à 278, 424 et 608 nm (**Figure 73**), alors que les ferrocénium montrent également trois bandes, mais à des longueurs d'onde différentes : 278, 317 et 779 nm. Un shift des bandes d'absorption entraînant un changement de couleur est observé. Ce phénomène est dû à une modification électronique au sein des orbitales *d* du Fer.

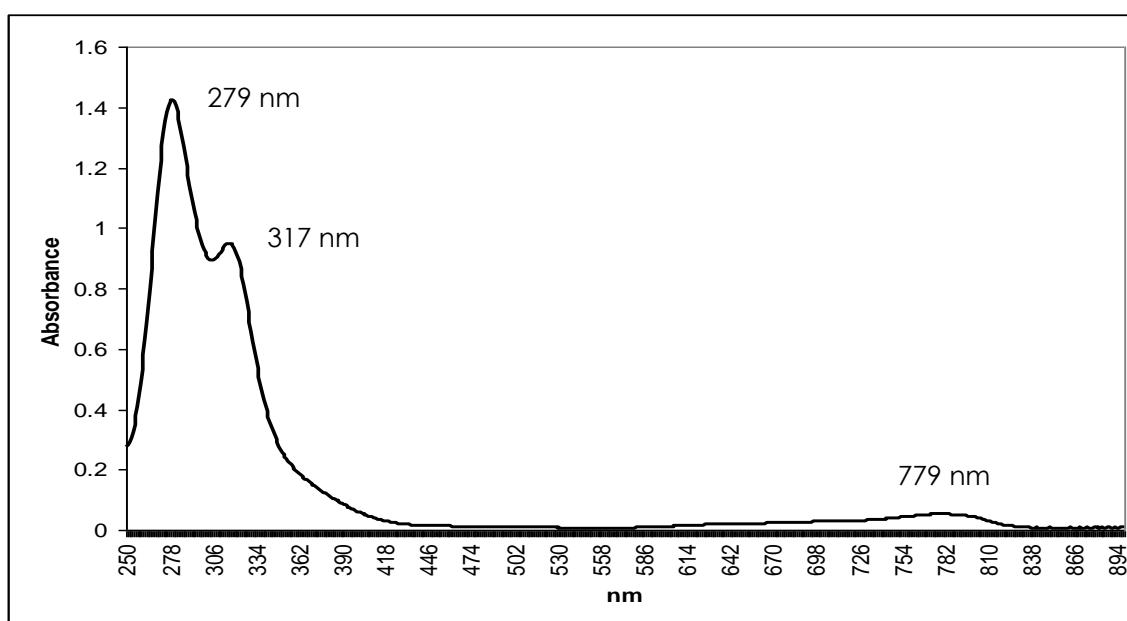


Figure 73 : spectre de l'absorption électronique du composé **71** montrant les trois bandes caractéristiques à 279, 317 et 779 nm

4.6 Dérivés du ferrocène peralkylé avec les dendrimères rigides

Cette deuxième étude sur les dérivés du ferrocène peralkylé va nous permettre d'approfondir nos connaissances sur le comportement mésomorphe de ce type de composés. Dans un premier temps, nous allons regarder les effets de l'oxydation sur les mésophases de cette nouvelle famille. Puis, en comparant les dérivés ferrocènes contenant les dendrimères flexibles à ceux contenant les dendrimères rigides, nous allons mettre en évidence le rôle du type de jonction utilisé pour la croissance des deux différents dendrimères. Nous allons voir que la rigidité des embranchements influence considérablement l'organisation supramoléculaire.

Comme les dendrimères rigides ont une fonction terminal alcool, la synthèse de l'unité ferrocène (**Schéma 12**) est légèrement différente de celle utilisée pour le couplage avec les dendrimères flexibles qui ont eux une fonction acide. Une fois le composé **62** obtenu, une hydrogénation catalytique est directement effectuée pour réduire la double liaison. On obtient ainsi l'acide **72** qui pourra réagir avec les dendrimères rigides alcool (**Schéma 14**).^[105]

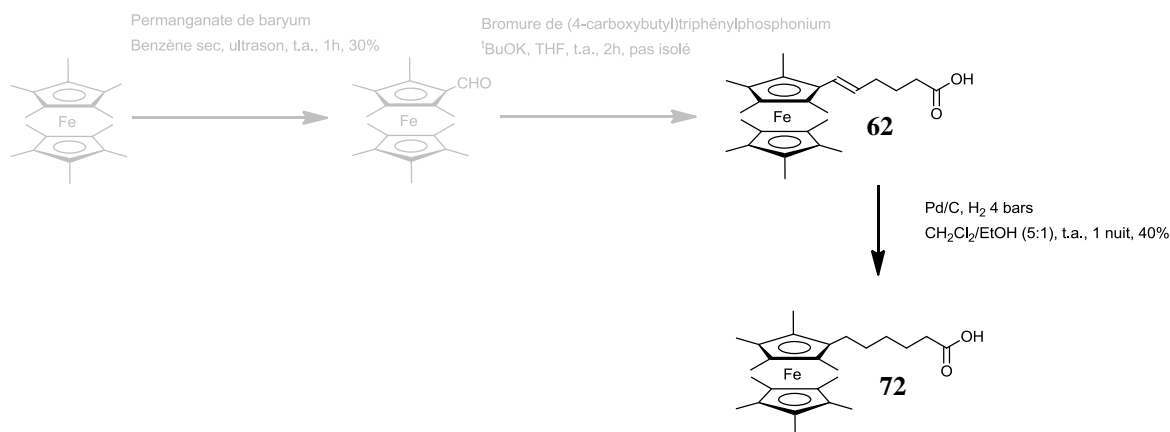


Schéma 14 : voie de synthèse pour le dérivé ferrocène peralkylé qui va constituer le cœur du dendrimère

La synthèse des dérivés ferrocènes peralkylés G₀, G₁, G₂, ainsi que de leurs composés correspondants oxydés, est décrite dans le **Schéma 15**. Dans ce schéma, seulement deux réactions sont utilisées. En effectuant une estérification en présence de DCC et DPTS, les produits de couplage **73**, **75** et **77** sont obtenus. La seconde réaction consiste à oxyder les composés avec du tosylate d'argent. Nous obtenons ainsi les composés **74**, **76** et **78**. La réaction d'oxydation est quasi instantanée. Elle peut être suivie de manière visuelle car la solution passe du jaune au vert dès l'ajout de l'oxydant.

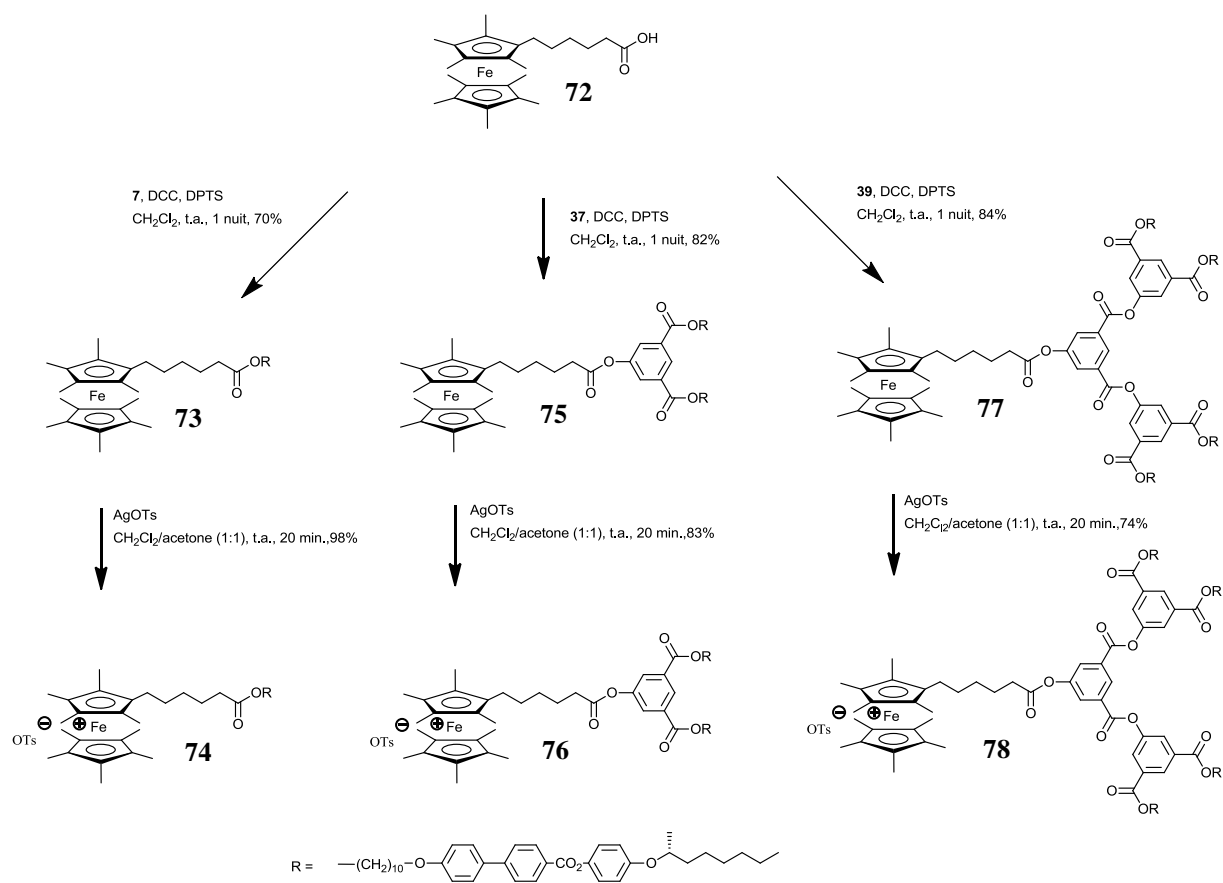


Schéma 15 : voie de synthèse pour les dérivés ferrocènes peralkylés rigides G0, G1 et G2, ainsi que de leurs composés oxydés correspondants

4.7 Propriétés et caractérisations des dérivés du ferrocène peralkylé G0, G1 et G2 contenant les dendrimères rigides

4.7.1 Analyse RMN

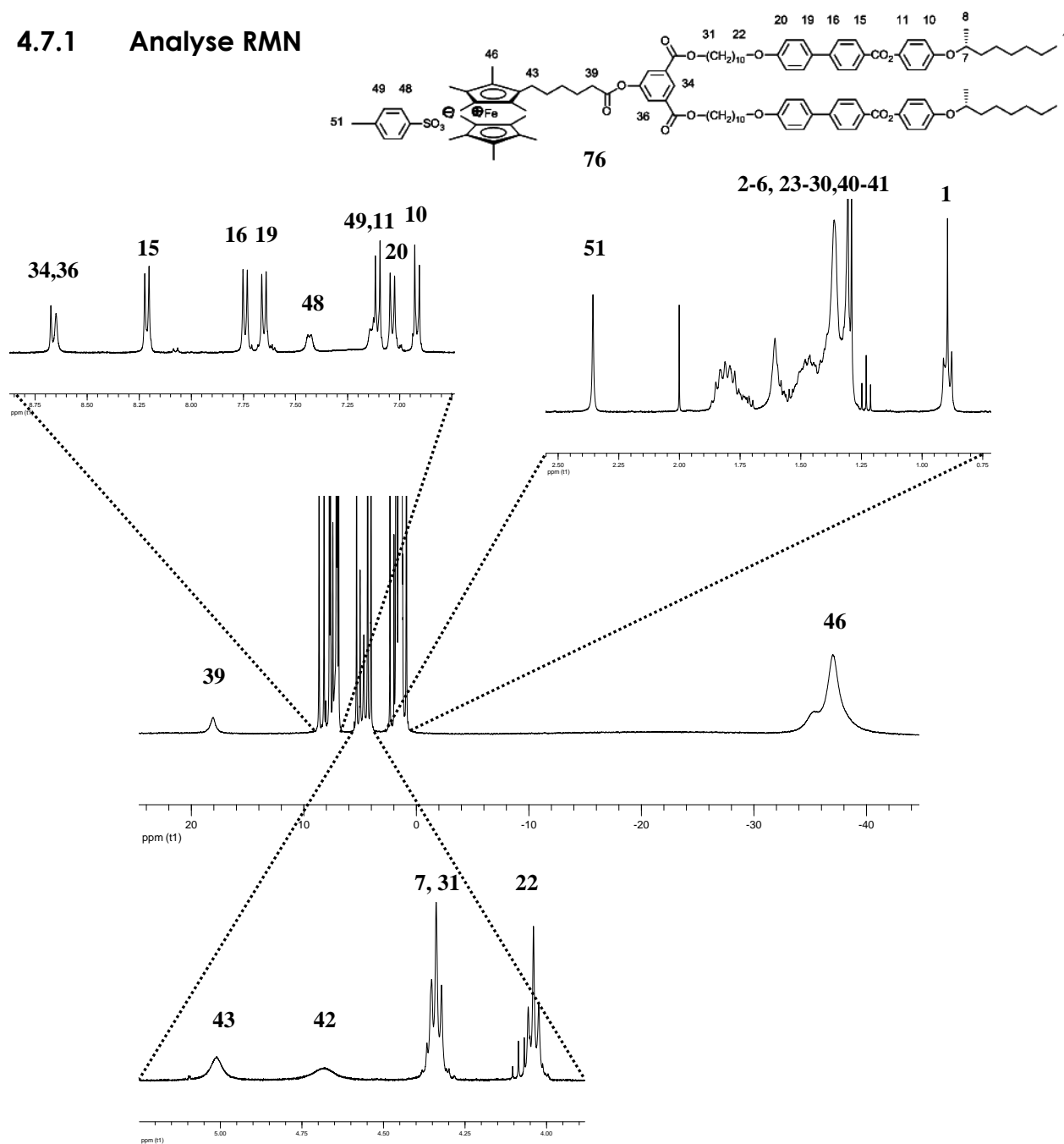


Figure 74 : attribution détaillée des protons du spectre ^1H -RMN 400 MHz (CD_2Cl_2) pour le dérivé ferrocène peralkylé oxydé G1 **76** avec trois zooms entre 8,50 et 0,00 ppm

Le fait d'avoir des composés paramagnétiques après oxydation modifie considérablement les spectres du proton. La zone d'analyse des déplacements chimiques passe d'une dizaine de ppm à une soixantaine de ppm (**Figure 74**). Les protons proches du métal sont les plus influencés. Un

déplacement chimique ainsi qu'un élargissement des pics peuvent être observés.

4.7.2 Propriétés mésomorphes

Les propriétés mésomorphes ont été étudiées par microscopie optique à lumière polarisée (MLP) et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). A partir des ces observations et de l'identification de textures caractéristiques, les mésophases ont été identifiées. Seuls les composés contenant l'unité mésogène présentent des propriétés mésomorphes. Les températures de transition et les enthalpies des trois différentes générations sont résumées dans le **Tableau 10**. Les propriétés mésomorphes sont résumées dans la **Figure 75**.

Tableau 10 : propriétés mésomorphes des dérivés du ferrocène peralkylé contenant le dendrimère rigide, ainsi que de leurs dérivés oxydés correspondants

	Composés	T _g [°C]	Transitions ^a	T [°C]	ΔH [KJ/mol]
REDUITS	73	-	Cr → SmC*	47	19,0
			SmC* → I	54	1,3
	75	81 ^c	SmM* → SmA*	85	8,6
			SmA* → I	100	14,7
	77	-	Cr → SmC*	77	11,6
			SmC* → SmA*	89 ^{b,c}	
		SmA* → I	105	20,9 ^d	
OXYDES	74	-	Cr → I	45	1,1
	76	-	Cr → SmA*	89	7,5
			SmA* → I	113	17,5
	78	-	Cr → SmA*	82	11,9
SmA* → I			124	20,9	

^aCr = état semi-cristallin, SmA* = phase smectique A chirale, SmC* = phase smectique C chirale, SmM* = phase smectique chirale inconnue, N* = phase nématique chirale, I = liquide isotrope. Les températures sont données comme l'onset des pics au deuxième chauffage. ^bTransition du second ordre. ^cDétekté au microscope. ^dSomme des enthalpies des deux transitions

Nous pouvons remarquer que le comportement général de cette nouvelle famille de produits (**Figure 75**) présente principalement une phase smectique

A chirale (sauf pour les composés de génération zéro). Ce comportement est gouverné principalement par les propriétés mésomorphes des dendrimères rigides. De plus, une stabilisation complète de la phase SmA* est observée pour les composés oxydés, ce qui prouve également que la présence de charges perturbe ou stabilise certaines phases. En ce qui concerne la génération zéro, la phase SmC* obtenue par le composé **73** disparaît après oxydation (composé **74**). Cela peut être expliqué par le fait que le volume occupé par le ferrocénium et son contre-ion empêche toute forme d'organisation supramoléculaire. Finalement, conformément aux effets dendritiques, la température d'isotropisation augmente avec la croissance des générations.

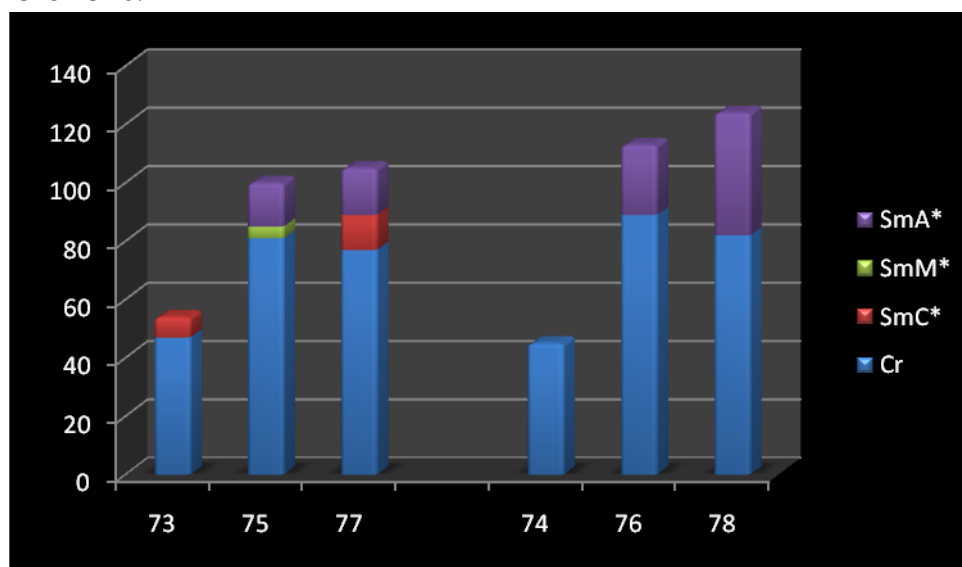


Figure 75 : résumé des propriétés mésomorphes sous forme d'histogramme des produits du **Tableau 10**

L'étude détaillée des températures de fusion et d'isotropisation montre un comportement quasi linéaire si nous comparons les produits réduits aux produits oxydés. La largeur de la plage mésomorphe augmente parallèlement avec l'augmentation des générations et est plus grande pour les produits oxydés (**Figure 76**).

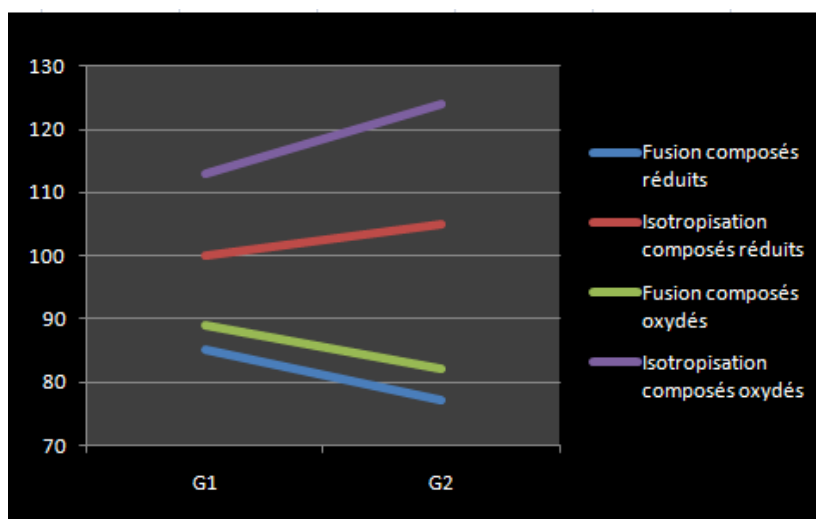


Figure 76 : graphique des températures de fusion et d'isotropisation des dérivés du ferrocène peralkylé contenant le dendrimère rigide pour les générations une et deux

4.7.3 Observation au microscope optique à lumière polarisée

Le composé **73** présente une phase SmC* énantiotrope caractérisée par du schlieren. Ce produit montre également une cristallisation (**Figure 77**).

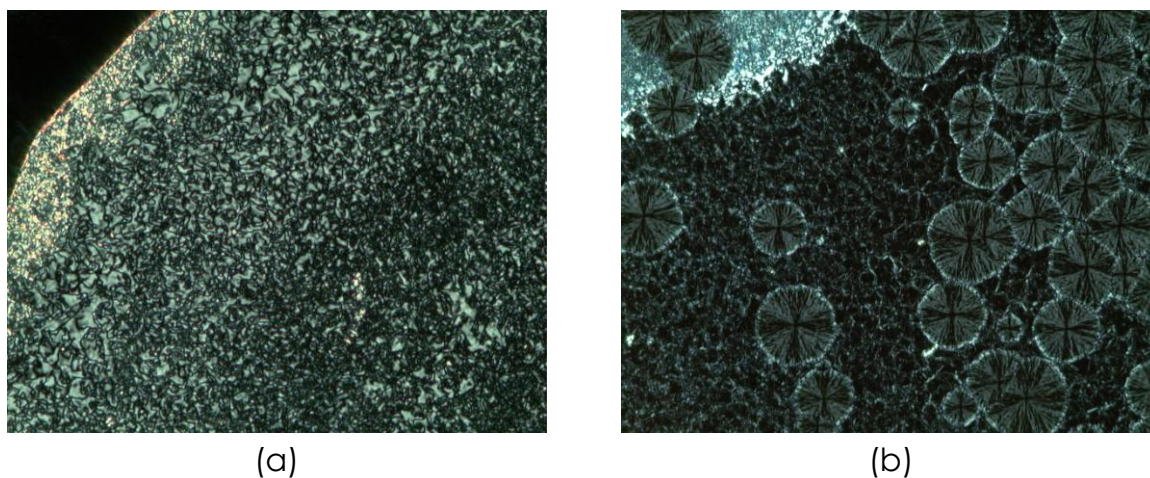


Figure 77 : textures présentées par le composé **73** : (a) de la phase SmC* (schlieren) à 50 °C (zoom 200x), (b) du produit en pleine cristallisation à 48 °C (zoom 100x)

Le composé **75** présente une phase SmA* et une phase M non identifiée. La phase SmA* se développe entre 85 et 100 °C et elle est caractérisée par des bracelets et des zones homéotropes (**Figure 78**).

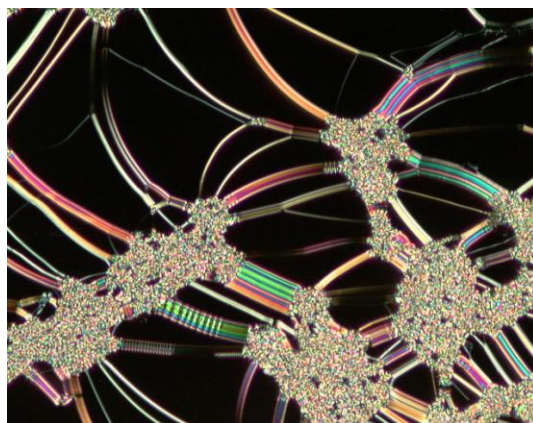


Figure 78 : textures de la phase SmA* (bracelets et zones homéotropes) à 91 °C (zoom 200x) présentées par le composé **75**

Le composé **77** présente, quant à lui, deux phases smectiques (SmC* et SmA*). La phase SmA* est caractérisée par des coniques focales et des zones homéotropes (**Figure 79**).

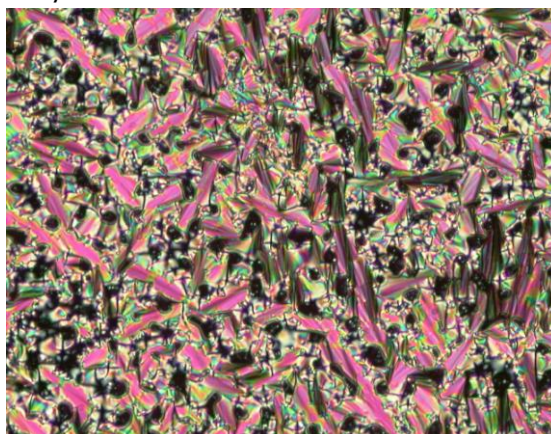


Figure 79 : textures de la phase SmA* (coniques focales et zones homéotropes) à 100 °C (zoom 200x) présentées par le composé **77**

Si on oxyde le composé **77** avec du tosylate d'argent, nous obtenons le composé **78** qui ne présente plus qu'une phase SmA* constituée de bracelets et de zones homéotropes (**Figure 80**).

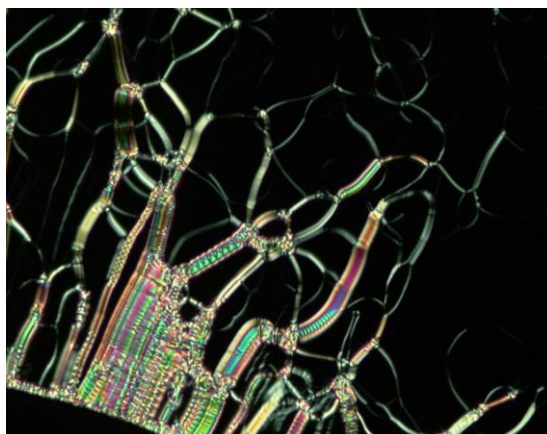


Figure 80 : textures de la phase SmA* (bracelets et zones homéotropes) à 111 °C (zoom 200x) présentées par le composé **78**

4.7.4 Analyse DSC

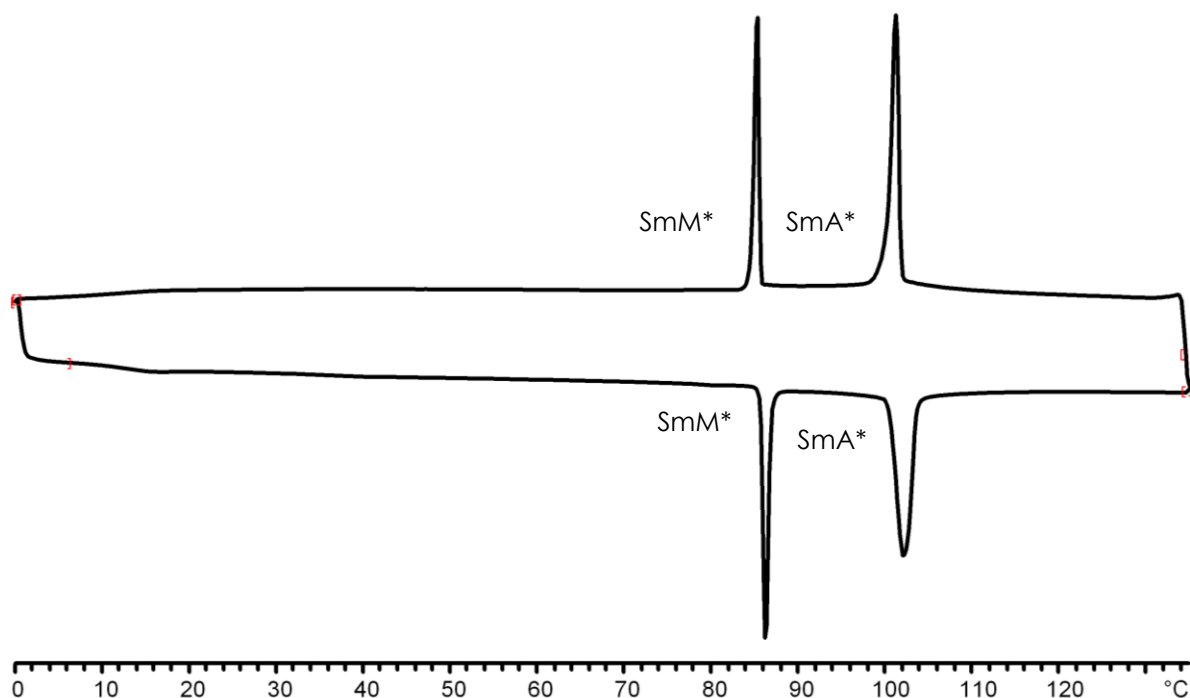


Figure 81 : thermogramme DSC du composé **75**. Les cycles sont pris au 1^{er} refroidissement puis au 2^{ème} chauffage

Le thermogramme DSC du composé **75** montre un comportement mésomorphe énantiotrope (**Figure 81**). Cependant, ce composé présente sur une petite plage une phase smectique chirale non identifiée (SmM*). Cette phase n'a pu être déterminée par DSC (non détectée). Elle a été observée uniquement par microscopie optique à lumière polarisée.

4.7.5 Spectroscopie UV-Visible

Les mesures d'absorption UV-Visible permettent de confirmer la présence du ferrocène sous sa forme réduite ou oxydée. Les λ max et les ϵ correspondants sont indiqués dans le **Tableau 11**.

Tableau 11 : bandes d'absorption UV-Visible des dérivés ferrocènes peralkylés rigides, ainsi que de leurs dérivés oxydés correspondants

Composés	λ max [nm]	ϵ [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]
73	278	14906
	425	126
	607	1
75	276	14778
	425	129
	607	12
77	277	50522
	425	142
	607	24
74	278	10610
	316	16578
	779	571
76	278	18252
	315	26995
	779	585
78	278	61250
	314	85769
	779	578

Les composés réduits présentent trois bandes caractéristiques à 278, 435 et 607 nm, alors que les produits oxydés montrent trois bandes à 278, 315 et 779 nm. Le fait que nos produits ont une couleur différente (jaune ou vert) est confirmé par des bandes d'absorption à des longueurs d'onde différentes selon leurs états d'oxydation.

4.7.6 Organisation supramoléculaire

Comme nous n'avons pas fait une étude de diffraction des rayons X sur nos molécules, nous ne pouvons que supposer une organisation supramoléculaire. Cependant, nos modèles ne sont pas faits au hasard. Faisant référence à des organisations proposées dans la littérature^[33, 34] et à une expérience acquise dans le groupe depuis plusieurs années sur ce genre de molécules, nous proposons les deux organisations suivantes, la première pour la phase SmA* et la seconde pour la phase SmC* (**Figure 82**).

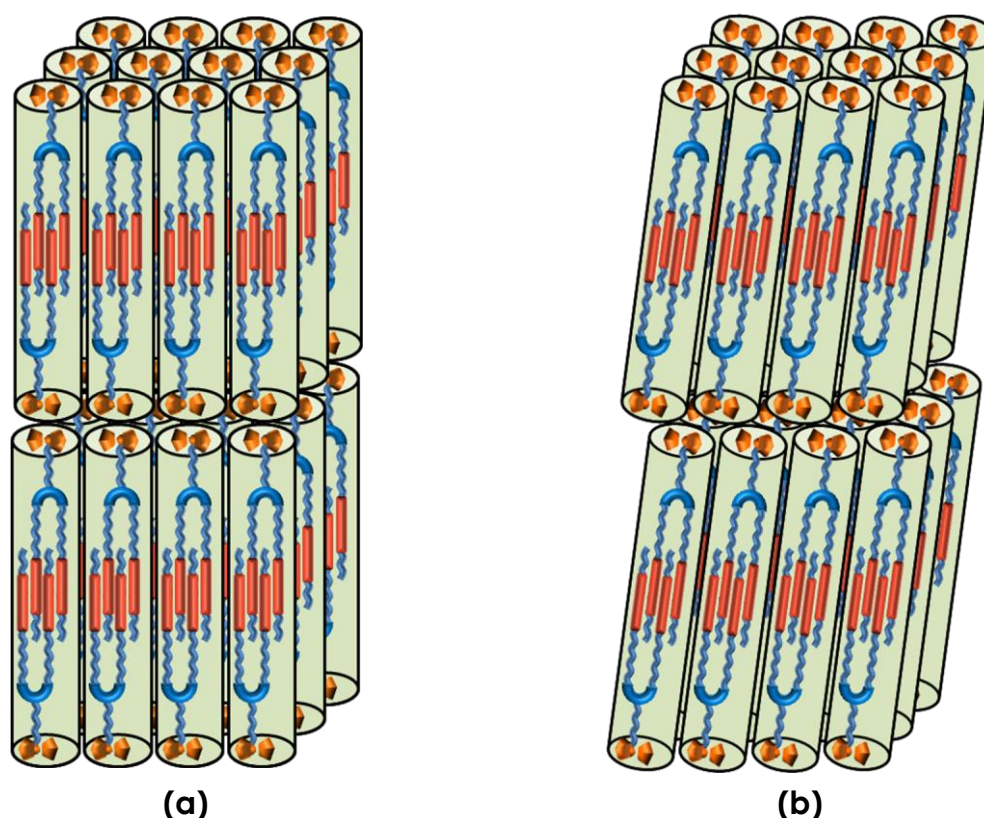


Figure 82 : représentations schématisées de l'organisation supramoléculaire proposées pour le composé **67** au sein de la phase smectique A* **(a)** et au sein de la phase smectique C* **(b)**

Les résultats de la littérature^[33, 34] nous informent sur deux comportements organisationnels qui, nous supposons sans trop nous tromper, s'appliquent à nos molécules. Les rayons X ne serviraient qu'à confirmer nos modèles. Les générations une et deux s'organisent de manière linéaire en interdigitant les molécules au niveau des mésogènes pour former une unité bimoléculaire qui va s'arranger en couche. Les groupes fonctionnels liés aux dendrimères (fullerène ou ferrocène dans notre situation) vont se trouver dans un environnement proche au sein des couches. Puis, à partir de la troisième génération, nous observons une diminution de la distance de l'espacement

lamellaire signifiant que les molécules s'organisent, dans ce cas là, de manière latérale. Dans cette situation, une molécule constitue l'épaisseur d'une couche (**Figure 83**).

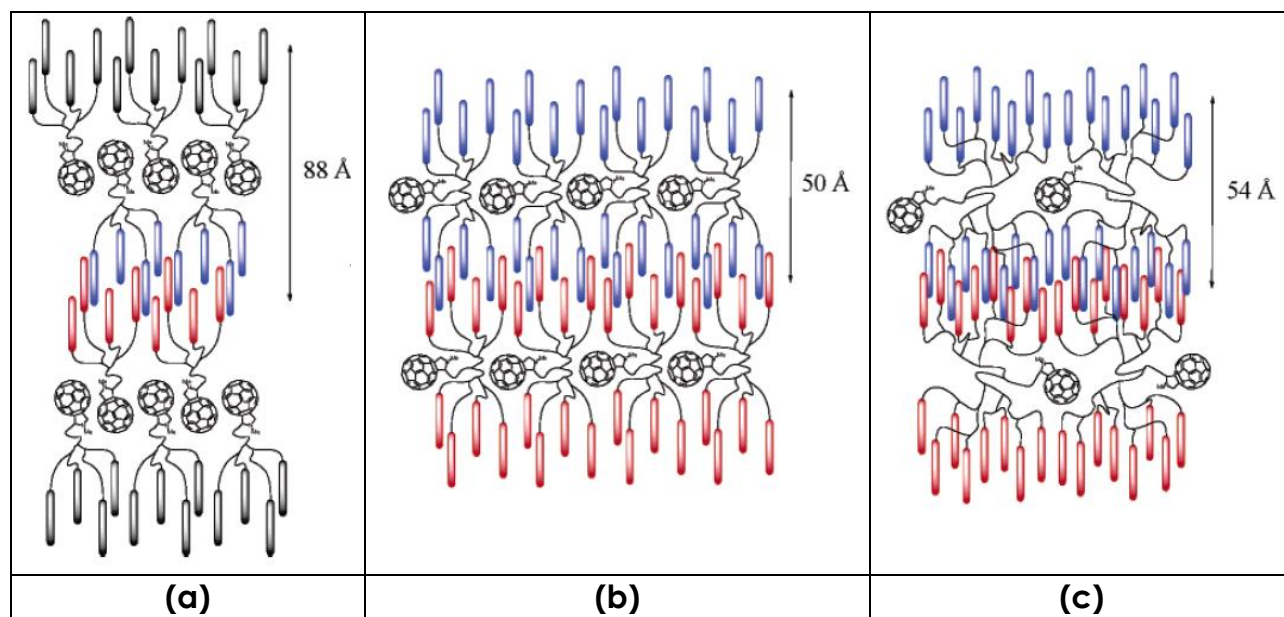


Figure 83 : représentations schématiques de l'organisation supramoléculaire proposées pour les fulleropyrrolidines de génération deux **(a)**, trois **(b)** et quatre **(c)**^[34]

4.7.7 Conclusion

Les résultats obtenus dans ce chapitre ont répondu à toutes nos attentes. Presque toutes les molécules cibles présentent des propriétés mésomorphes chirales. Nous avons alors pu explorer de manière détaillée différents facteurs influençant les propriétés mésomorphes de dérivés liquides-cristallins du ferrocène (ferrocène ou ferrocène peralkylé, forme réduite ou oxydée, variation de la rigidité des jonctions des dendrimères). L'association du ferrocène avec des entités mésomorphes chirales s'est effectuée en trois étapes. La stratégie de synthèse utilisée nous a permis, dans un premier temps, de nous familiariser avec les avantages (couleurs, bonne solubilité, bonne réactivité) et les inconvénients (oxydation en présence d'acide, purification difficile) de travailler avec du ferrocène. Nous avons ensuite appliqué les mêmes procédés aux ferrocènes peralkylés qui sont, quant à eux, encore plus sensibles. Nous avons en plus effectué une oxydation sur les composés. Finalement, nous avons modifié la structure du dendrimère. Un polymorphisme varié a été ainsi obtenu en fonction des dérivés ou de leurs états d'oxydation (**Figure 84**). Nous pouvons résumer nos observations par :

- les ferrocènes contenant le dendrimère souple donnent des propriétés mésomorphes variées.
- le fait d'alkyler le ferrocène modifie considérablement le mésomorphisme (comparaison des composés **52**, **55** et **58** aux composés **65**, **67** et **69**).
- si nous voulons obtenir des molécules aux propriétés mésomorphes commutables grâce un procédé d'oxydoréduction, il faut utiliser des dendrimères qui laissent place à une grande diversité de mésophases. Typiquement, le dendrimère rigide ne serait pas un bon candidat, car il a un pouvoir organisationnel à donner du SmA* trop important, masquant ainsi un quelconque effet d'une charge sur la molécule.
- l'oxydation de l'unité ferrocène montre une tendance générale à stabiliser les phases smectiques. Dès lors, le « type » de la phase smectique (A* ou C*) dépendra du choix du dendrimère.

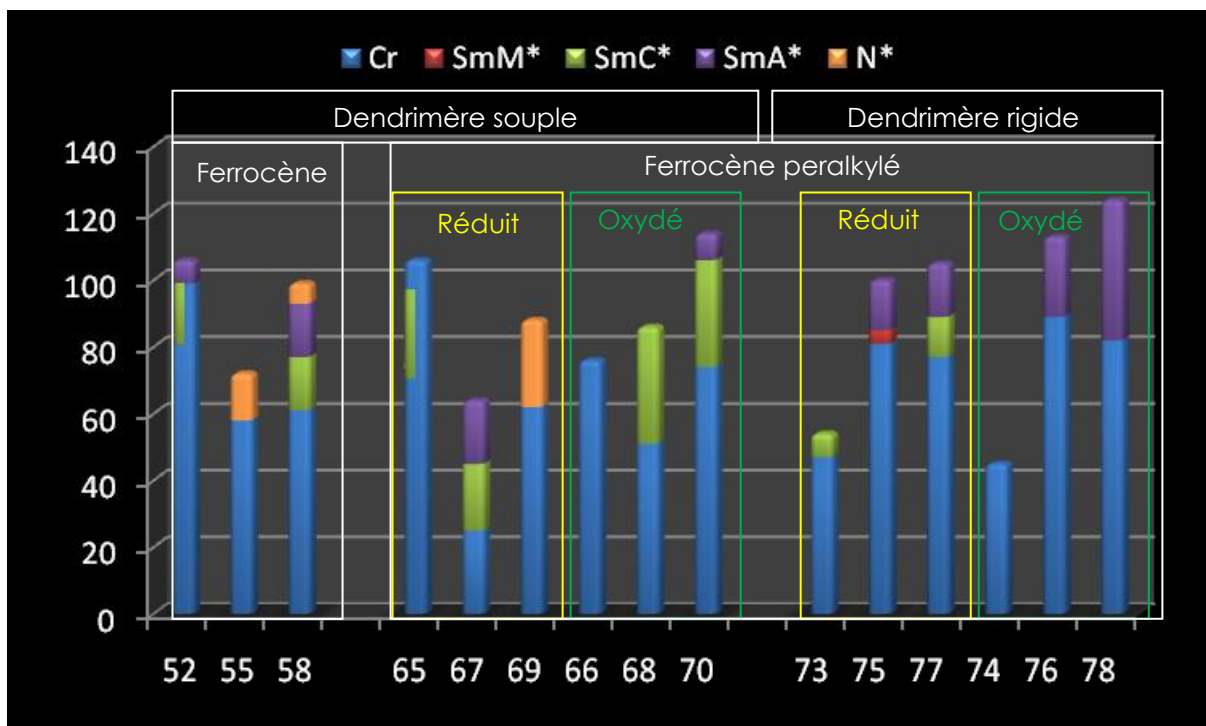


Figure 84 : résumé sous forme d'histogramme des propriétés mésomorphes des trois familles de dérivés liquides-cristallins du ferrocène avec les dérivés ferrocénium pour les ferrocènes peralkylés

Il est clair que lorsque nous regardons la **Figure 84**, il manque l'étude des dérivés du ferrocène non peralkylé contenant le dendrimère rigide. Nous n'avons pas accordé beaucoup d'importance à cette famille de composés, car nous pouvons prédire, sans trop nous tromper, que cette famille présenterait un comportement mésomorphe principalement SmA* (dicté majoritairement par le dendrimère rigide).

5. COLLABORATIONS

De nombreuses collaborations internes au groupe sont venues compléter notre travail. Notre contribution à ces différents travaux s'est arrêtée exclusivement à la synthèse de synthons possédant un groupe fonctionnel adapté aux différentes collaborations effectuées. Les produits finaux ont alors été synthétisés par un autre membre du groupe. C'est pourquoi, dans ce chapitre, nous n'allons pas discuter de la synthèse des produits finaux. Seules les propriétés mésomorphes seront traitées et examinées en détail.

5.1 Fullérodendrimères liquides-cristallins chiraux de « type Janus »

Cette collaboration s'est effectuée avec Thi Nhu Y Hoang.

5.1.1 Objectif de la collaboration avec Thi Nhu Y Hoang

Depuis 1996, où le premier cristal liquide contenant du C_{60} a été synthétisé par Chuard et Deschenaux (**Figure 85**),^[113] de multiples composés mésomorphes contenant du fullerène ont été réalisés, que ce soit des mono-adduits^[33, 34, 114, 115] ou des poly-adduits.^[116-119] Le point commun entre toutes ces molécules est l'utilisation du C_{60} comme point focal autour duquel des mésogènes s'assemblent.^[120]

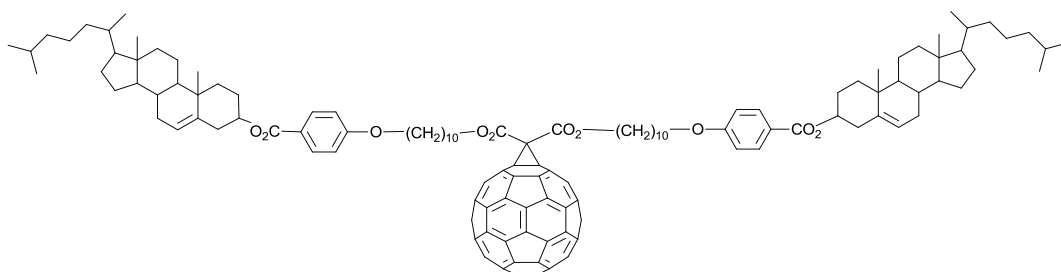


Figure 85 : premier dérivé liquide-cristallin du fullerène [$I \rightarrow SmA$ (190 °C) $\rightarrow Cr$ (146 °C)]

Dans notre étude, nous nous sommes basés sur les fullérodendrimères de « type Janus » (**Figure 86**) pour comprendre l'influence de chaque dendron sur ce genre de composé.^[121]

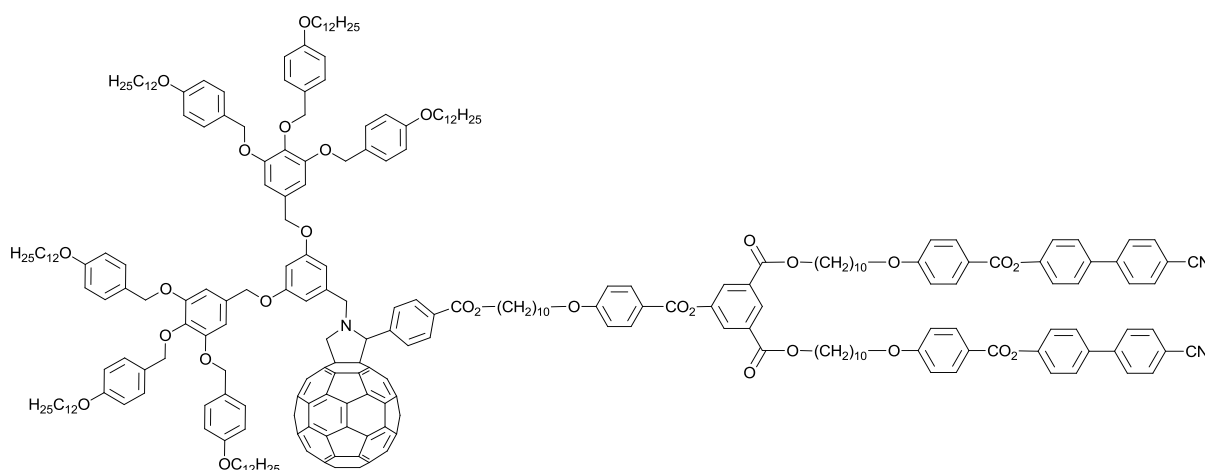


Figure 86 : fullérodendrimère de « type Janus » synthétisé dans le groupe du Prof. Deschenaux^[121]

Janus étant une divinité romaine veillant sur les ouvertures, il est représenté par un buste à deux visages montrant qu'il peut exercer son pouvoir aussi bien sur terre que dans les cieux (**Figure 87**). Ce tiraillement entre deux entités nous a inspiré pour le design de dendrimères chiraux. Le rôle de chaque dendron prend alors une importance particulière puisque, selon la génération, un des deux dendrons définira le mésomorphisme du composé.

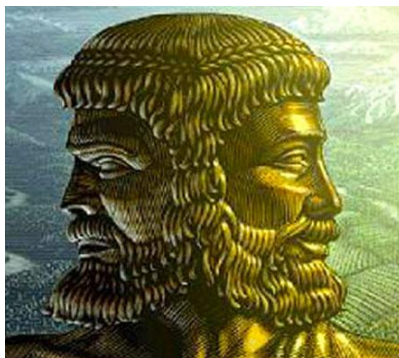


Figure 87 : buste de Janus (tête à deux visages)

Hoang a développé des malonates dissymétriques chiraux pouvant être couplés au fullerène par une réaction de Bingel (**Figure 88**). Cette étude va améliorer la compréhension des composés de « type Janus » contenant du fullerène. Les molécules-cibles sont présentées ci-dessous, séparées en deux familles : les malonates (**Figure 89**) et les fullérodendrimères correspondants (**Figure 90**).

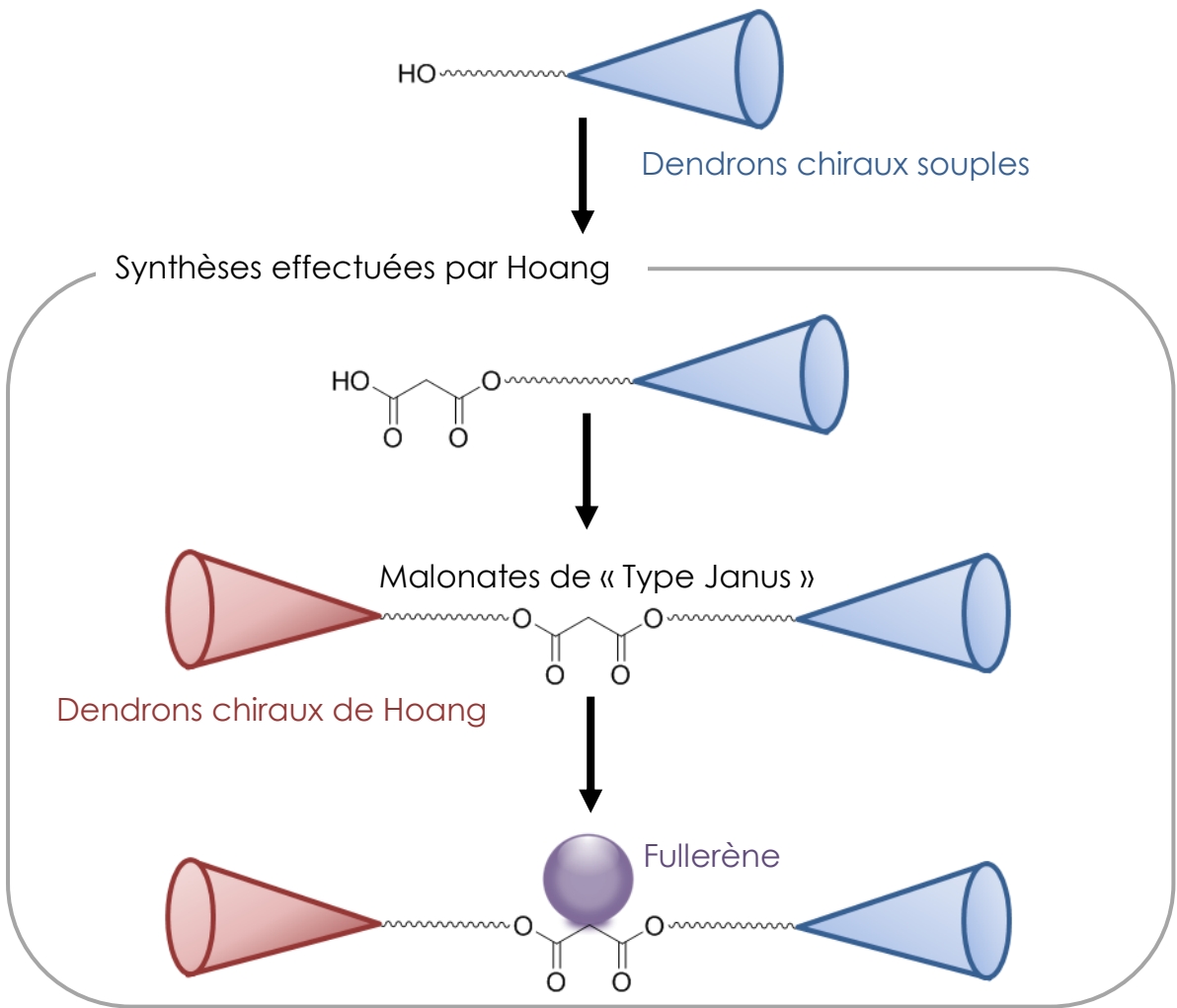
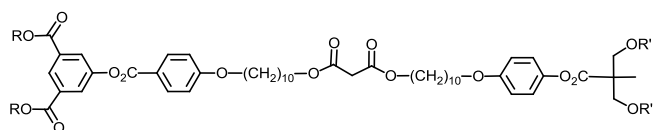
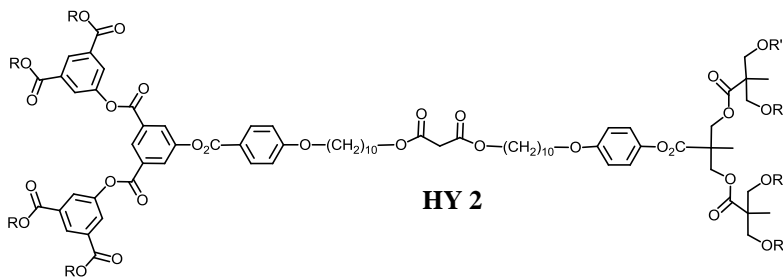


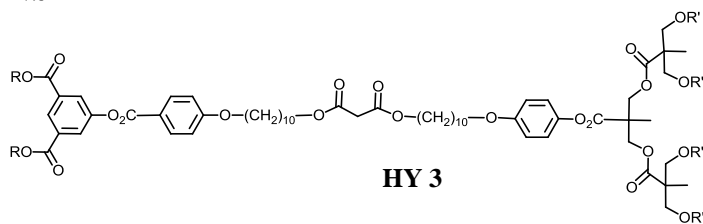
Figure 88 : stratégie de synthèse utilisée par Hoang pour obtenir les fullérodendrimères



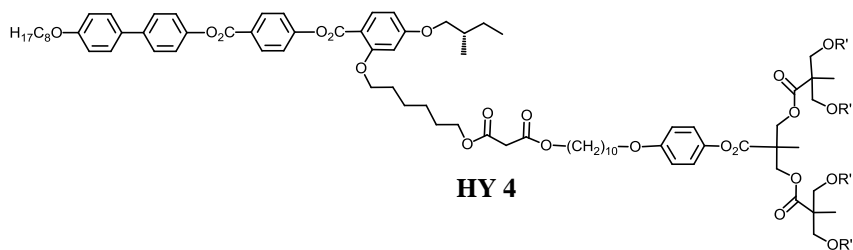
HY 1



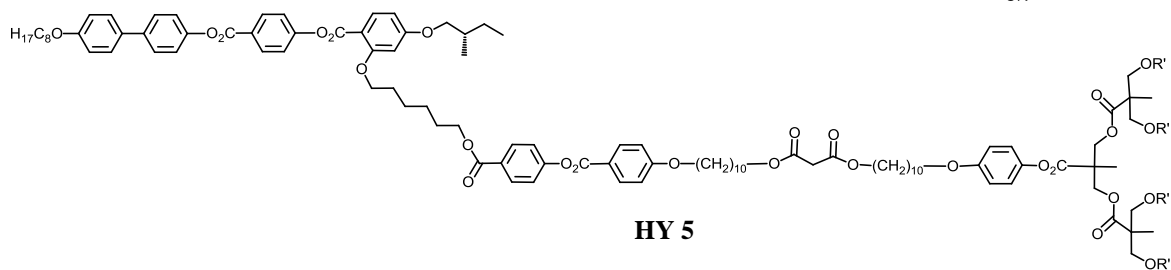
HY 2



HY 3



HY 4



HY 5

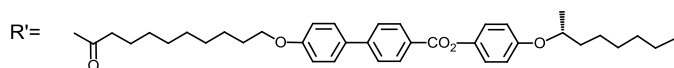
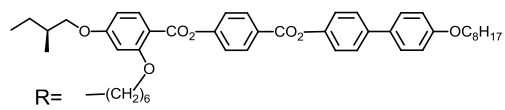


Figure 89 : structure des malonates **HY 1**, **HY 2**, **HY 3**, **HY 4** et **HY 5** synthétisés par Hoang

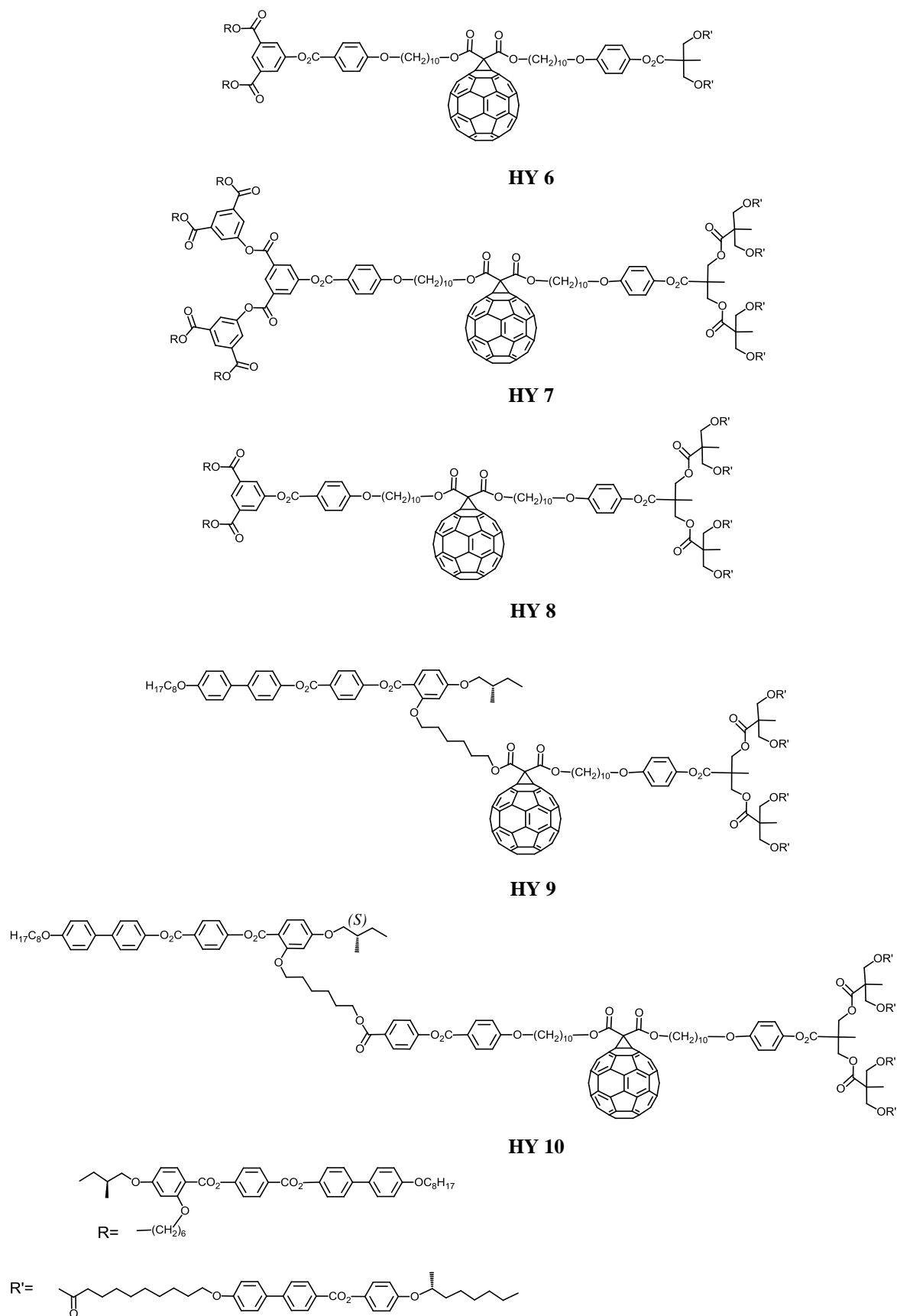


Figure 90 : structure des fullérodendrimères **HY 6**, **HY 7**, **HY 8**, **HY 9** et **HY 10** correspondant aux malonates de la **Figure 89** synthétisés par Hoang

5.1.2 Synthèses des dendrimères avec une terminaison alcool

Dans un premier temps, nous avons synthétisé la chaîne qui sera couplée avec les dendrimères souples chiraux. Cette synthèse s'effectue en trois étapes (**Schéma 16**). La première a déjà été effectuée pour la confection du mésogène de Hult ; il s'agit de faire du 10-bromo-1-décanol (composé **1**). Lors de la deuxième étape, une substitution nucléophile est réalisée, donnant lieu au composé **79**. Ce produit est ensuite déprotégé de son groupement benzyle pour donner le composé **80** qui contient deux fonctions alcool aux réactivités bien différentes, car l'une est un alcool aliphatique, tandis que l'autre est un phénol.

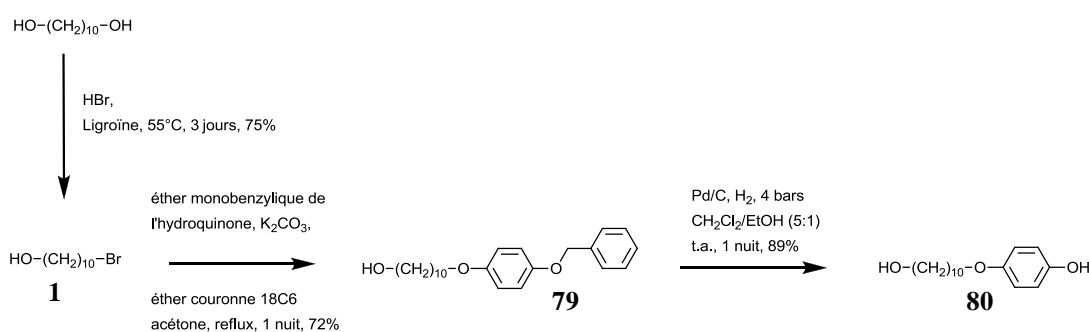


Schéma 16 : synthèse de la chaîne pour fonctionnaliser les dendrimères souples chiraux

La chaîne ainsi obtenue est estérifiée avec le mésogène acide et les dendrimères souples de générations une à trois (**Schéma 17**). Nous avons suivi la même procédure de synthèse pour le couplage de la chaîne avec les dendrimères G0 à G3. Les conditions réactionnelles classiques pour une estérification ont été utilisées (DCC, DPTS, CH₂Cl₂ sec, température ambiante, une nuit). Les rendements pour chaque génération sont indiqués dans le **Schéma 17**.

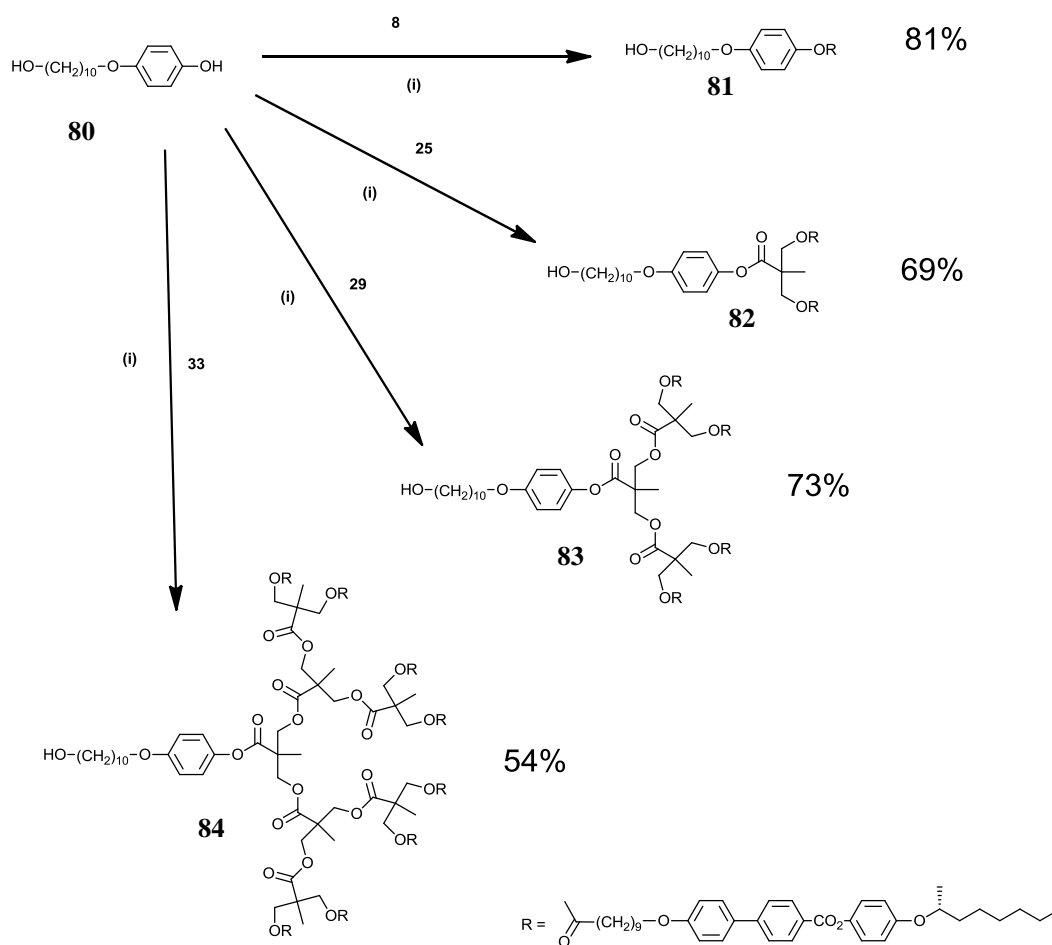


Schéma 17 : synthèse des dendrimères fonctionnalisés avec une petite chaîne, possédant une terminaison alcool, qui seront utilisés pour former les malonates asymétriques.
(i) DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, température ambiante, une nuit

Les produits **81**, **82**, **83** et **84** sont ensuite utilisés pour former des malonates asymétriques. Puis, ils réagissent avec du fullerène pour former les fullérodendrimères. Ces deux étapes ayant été effectuées par une autre personne du groupe, elles ne seront pas discutées ici.

5.1.3 Analyse RMN des dendrimères avec une terminaison alcool

L'analyse RMN nous confirme la présence de la chaîne liée au dendrimère. Dans l'exemple ci-dessous, il s'agit de la génération zéro (chaîne liée au mésogène (composé **81**)). Nous pouvons observer en plus de l'augmentation du nombre des protons aliphatiques, l'apparition des protons caractéristiques 33-34, 36 et 45, prouvant la présence de la chaîne (**Figure 91**).

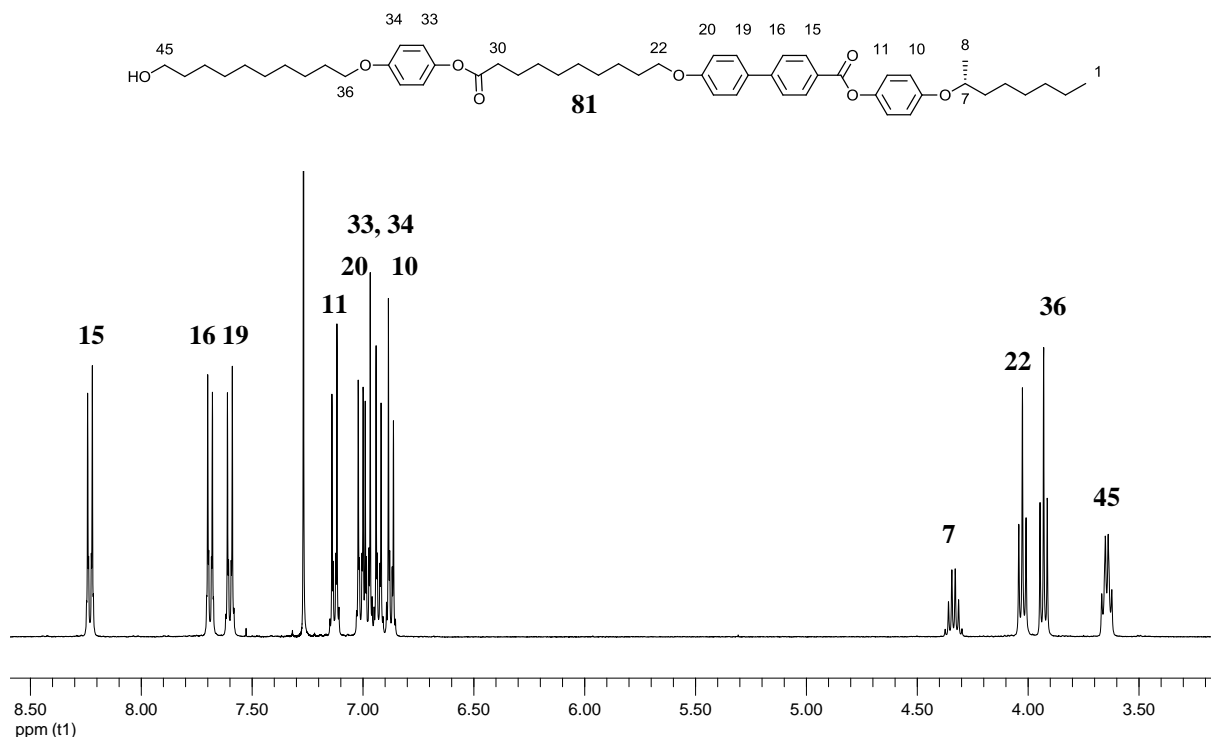


Figure 91 : attribution détaillée des protons du spectre ^1H -RMN 400 MHz (CDCl_3) (entre 8,50 et 3,50 ppm) pour le composé **81**

5.1.4 Analyse GPC des dendrimères avec une terminaison alcool

L'analyse GPC des composés **82**, **83** et **84** démontre bien la monodispersité de ces composés. Les résultats GPC des différents dendrimères sont regroupés dans le **Tableau 12**. Les valeurs de la première ligne correspondent à l'UV et celles de la deuxième ligne à l'indice de réfraction.

Tableau 12 : M_w , M_n et indice de polydispersité des composés **82**, **83** et **84**

Composés	M_w	M_n	Polydispersité
82	3186	3216	1,01
	3184	3214	1,01
83	5406	5451	1,01
	5409	5462	1,01
84	8553	8650	1,01
	8569	8675	1,01

5.1.5 Propriétés mésomorphes des composés effectués dans le cadre de la collaboration avec Hoang

Les propriétés mésomorphes des produits résultants obtenus sont résumées dans le **Tableau 13** et représentées sous forme d'un histogramme dans la **Figure 92**. Toutefois, les dendrimères utilisés par Hoang ne figurent pas dans le tableau. Cependant, nous pouvons dire que, grâce au mésogène chiral branché latéralement, tous les dendrons de Hoang présentent majoritairement une phase nématique chirale. L'étude s'est alors portée sur les malonates et les fullérodendrimères.

Tableau 13 : propriétés mésomorphes des composés effectués dans le cadre de la collaboration avec Hoang

Composés	T _g [°C]	Transitions ^a	T [°C]	ΔH [KJ/mol]
81	-	Cr → SmA*	111	63,2
		SmA* → I	124	14,4
82	-	Cr → SmA*	68	50,4
		SmA* → N*	85	0,8
		N* → I	91	2,4
83	-	Cr → SmC*	54	52,2
		SmC* → SmA*	97	1,3
		SmA* → I	110	15,5
84	-	Cr → SmC*	66	73,6
		SmC* → SmA*	111 ^b	
		SmA* → I	121	10,0 ^c
HY 1	13	N* → I	99	3,4
HY 2	27	N* → I	96	4,0
HY 3	16	N* → I	103	4,3
HY 4	-	Cr → SmC*	49	27,0
		SmC* → SmA*	99	1,2
		SmA* → N*	109	0,9
		N* → I	112	4,2
HY 5	-	Cr → SmC*	33	7,5
		SmC* → SmA*	81	0,1
		SmA* → N*	102	0,6
		N* → I	113	7,11

HY 6	35	$N^* \rightarrow I$	77	1,5
HY 7	-	$N^* \rightarrow I$	85	1,0
HY 8	43	$N^* \rightarrow I$	91	3,7
HY 9	30	$SmA^* \rightarrow I$	107	17,8
HY 10	34	$SmA^* \rightarrow N^*$ $N^* \rightarrow I$	89 97	0,1 4,4

^aCr = état cristallin, SmA* = phase smectique A chirale, SmC* = phase smectique C chirale, N* = phase nématique chirale, I = liquide isotrope. Les températures sont données comme l'onset des pics au deuxième chauffage. ^bTransition du second ordre. ^cSomme des enthalpies des deux transitions.

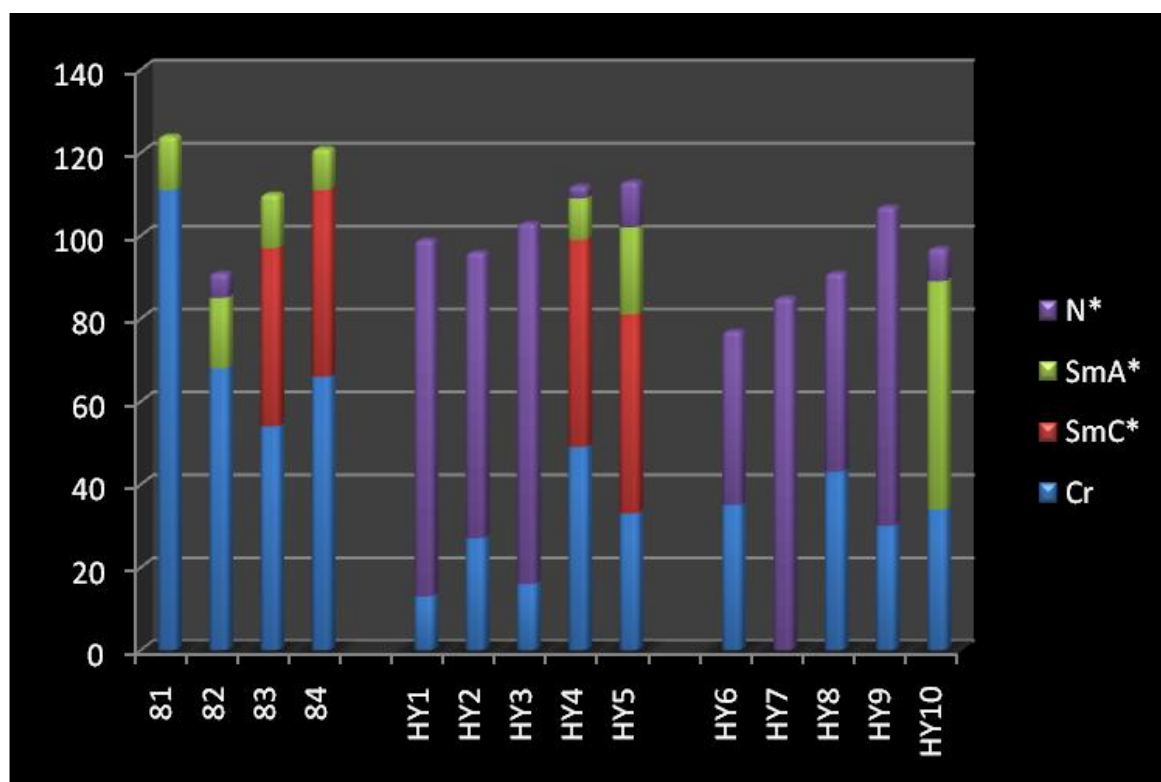


Figure 92 : résumé des propriétés mésomorphes sous forme d'histogramme des produits du **Tableau 13**

Les malonates et les fullérodendrimères présentent tous une phase nématique chirale. Cette observation est principalement due au fait que le mésogène branché latéralement utilisé par Hoang est un promoteur puissant pour former une phase nématique chirale. En contrepartie, comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, le dendrimère chirale souple arrive difficilement à imposer ses propriétés mésomorphes. Ce fait est également démontré dans cette étude, si nous regardons en détail

l'histogramme ci-dessus (**Figure 92**). Pour obtenir des phases smectiques, le dendrimère souple doit être au moins de deuxième génération et doit être lié au mésogène synthétisé par Hoang possédant une chaîne plus ou moins longue (composés **HY 4** et **HY 5**). Cependant, la stabilité de ces phases smectiques est très faible. Dès que nous formons le mono-adduit du fullerène, seul le composé **HY 10** conserve une phase smectique A chirale, ce qui prouve la fragilité d'obtenir des phases smectiques avec ce genre de composés. Il est également intéressant de relever que la température d'isotropisation diminue lors du greffage du fullerène sur les malonates.

5.1.6 Observations au microscope optique à lumière polarisée

Le composé **82** développe deux phases. Une phase smectique A chirale, entre 68 °C et 85 °C, et une phase nématique chirale, entre 85 °C et 91 °C représentée par la texture de la **Figure 93**. Cette phase chirale est caractérisée par une texture schlieren et des empreintes digitales géantes.

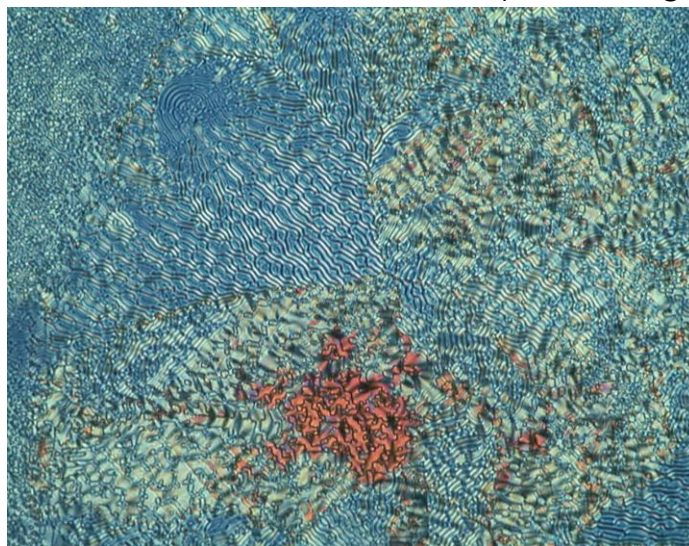


Figure 93 : textures de la phase nématique chirale (schlieren et empreintes digitales géantes) à 85 °C (zoom 100x) développées par le composé **82**

Le composé **84**, quant à lui, présente deux phases smectiques. Une phase smectique C chirale, entre 66 °C et 111 °C, et une phase smectique A chirale, entre 111 °C et 121 °C. Cette dernière est caractérisée par des bâtonnets de Grandjean et des zones homéotropes (**Figure 94**).

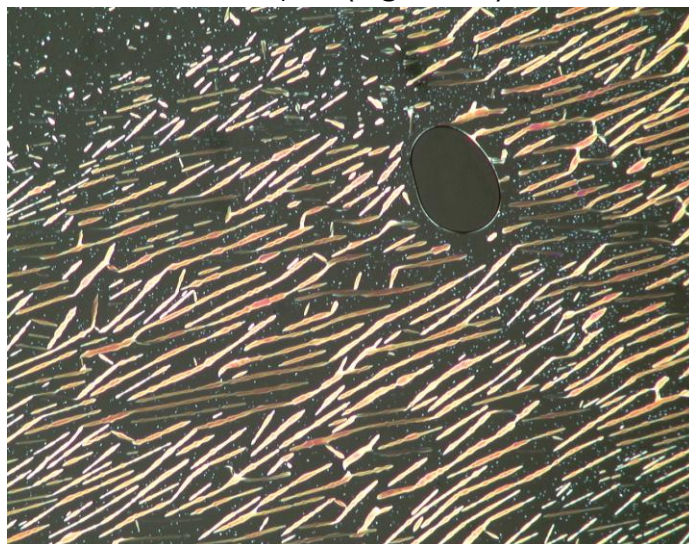


Figure 94 : textures de la phase smectique A chirale (bâtonnets de Grandjean et zones homéotropes) à 118 °C (zoom 100x) développées par le composé **84**

5.1.7 Analyse DSC

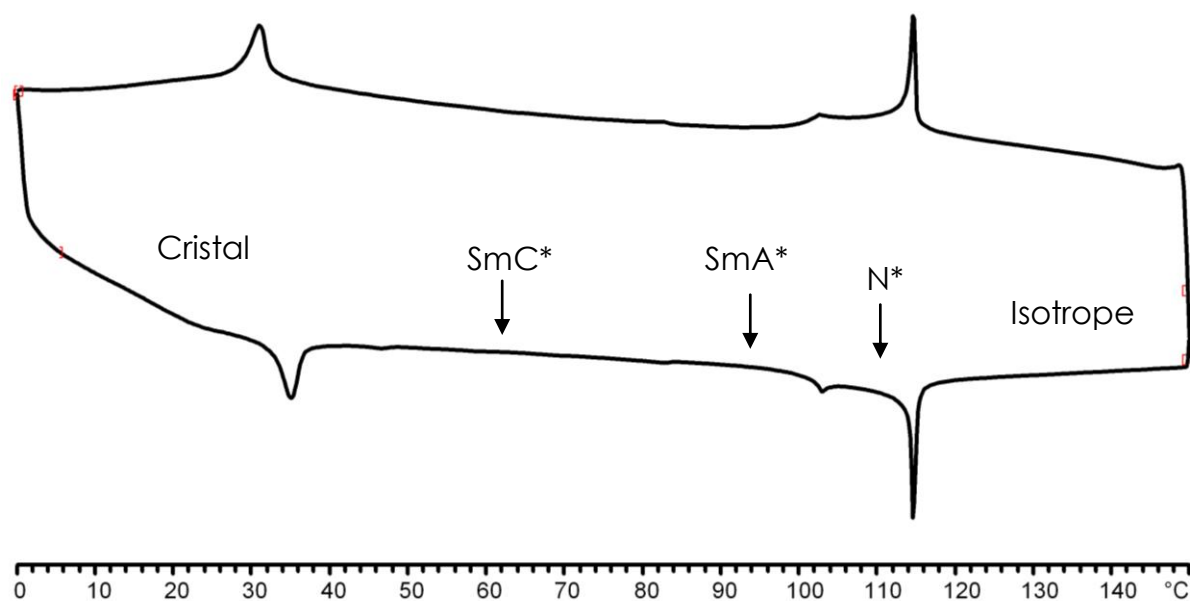


Figure 95 : thermogramme DSC du produit **HY 5**. Il présente une phase smectique C chirale entre 33 et 81 °C, une phase smectique A chirale entre 81 et 102 °C et une phase nématique chirale entre 102 et 113 °C. Les cycles sont pris au 1^{er} refroidissement puis au 2^{ème} chauffage

La **Figure 95** montre le thermogramme DSC du composé **HY 5**. Trois phases ont pu être identifiées au microscope optique à lumière polarisée et confirmées par DSC. Il est normal que la transition SmC* à SmA* soit très peu marquée sur le thermogramme, car il s'agit d'une transition du deuxième ordre.

5.1.8 Conclusion

Avec les composés de « type Janus » mentionnés dans ce chapitre, nous avons pu obtenir des propriétés mésomorphes variées en modifiant le design des malonates et en changeant les générations des deux différents dendrons. Tous les composés ont alors montré des phases chirales, et notamment une phase nématique chirale induite par la présence d'un mésogène à embranchement latéral, promoteur efficace à la formation de ce genre de phases. Il a été également démontré la faiblesse du dendrimère souple à imposer son organisation supramoléculaire au sein des molécules de « type Janus ». Finalement, la combinaison du fullerène avec des dendrimères chiraux ouvre les portes pour la conception de matériaux ferroélectriques fonctionnels.

5.2 « Click Chemistry »

Cette collaboration s'est effectuée avec Sebastiano Guerra.

5.2.1 Objectif de la collaboration avec Sebastiano Guerra

L'idée est de développer des molécules de « type Janus » en couplant deux différents synthons par « click chemistry » (**Figure 96**).^[122-125]

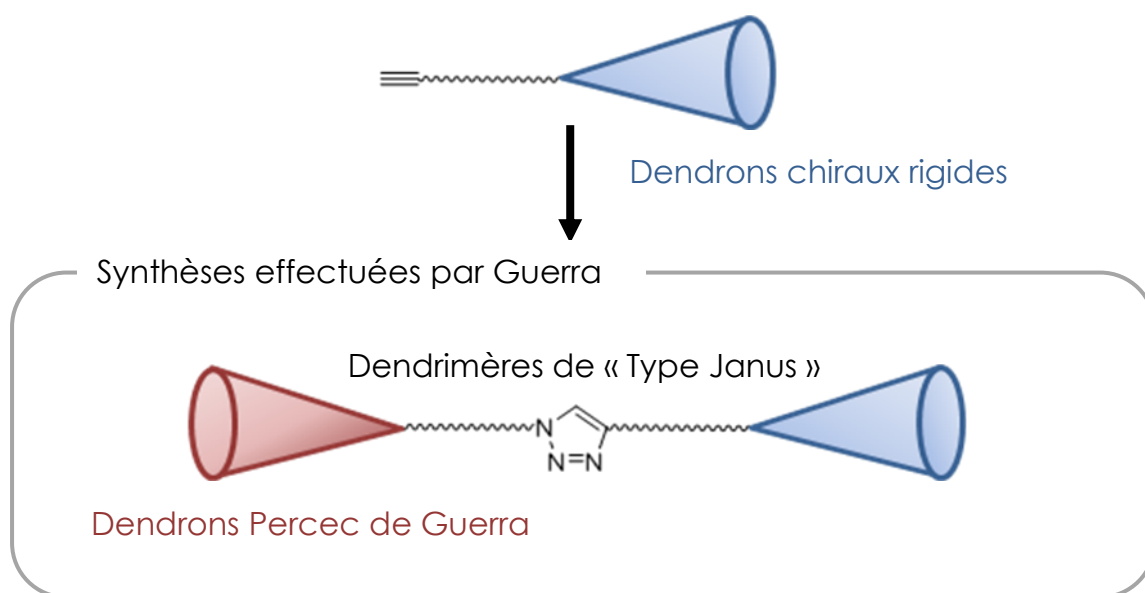
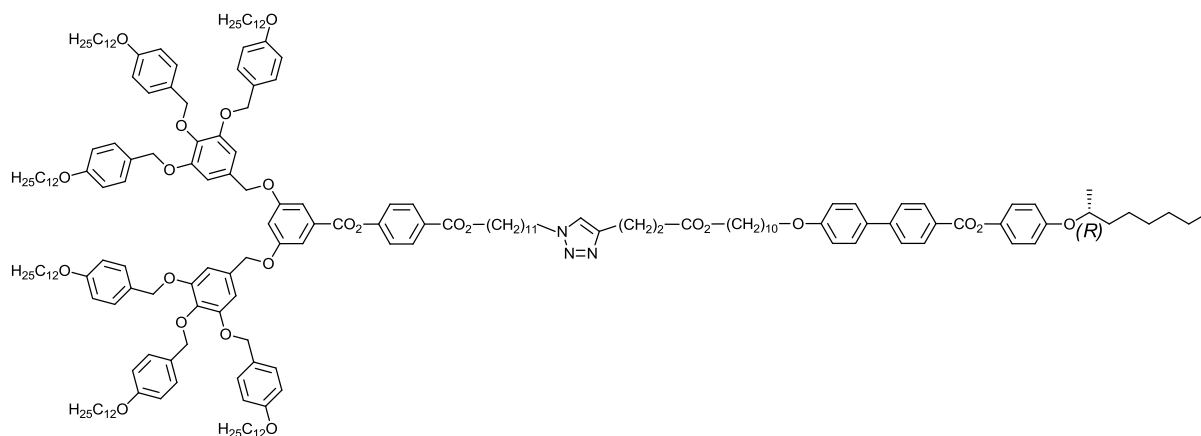
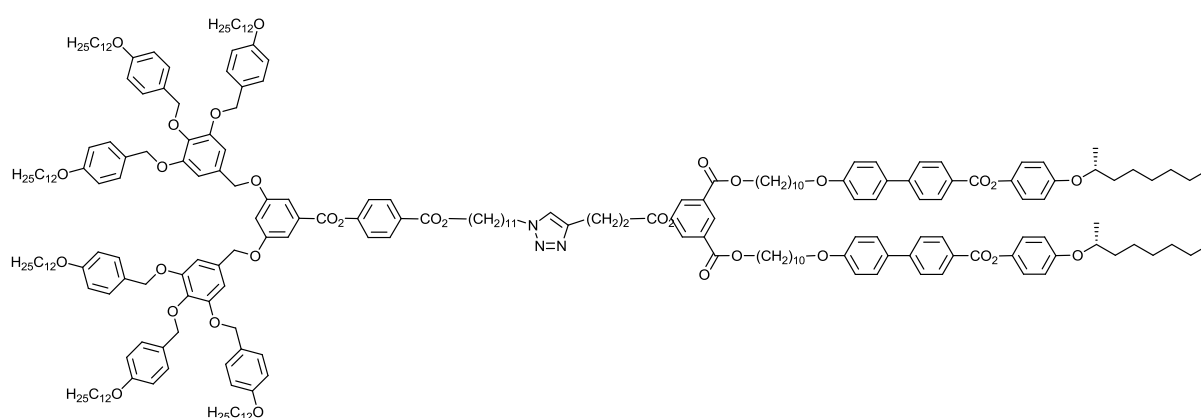


Figure 96 : stratégie de synthèse utilisée par Guerra pour obtenir des dendrimères « click » de « type Janus »

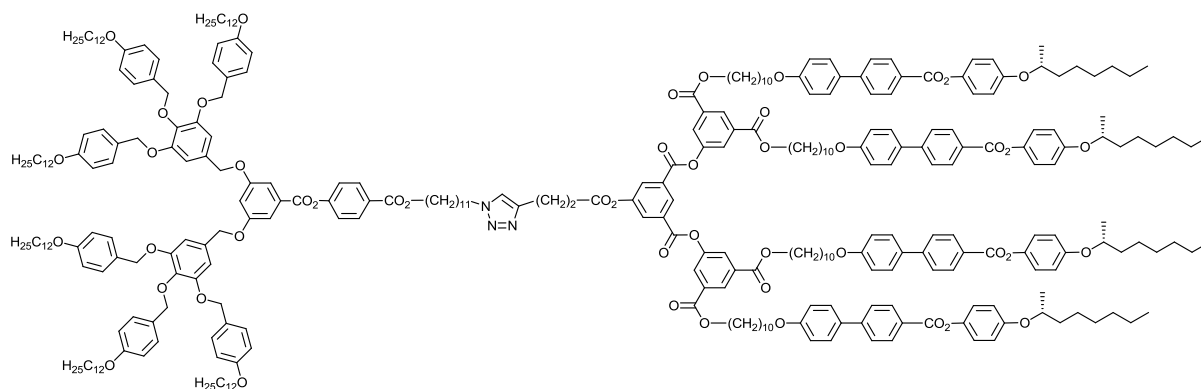
Les trois molécules cibles réalisées par Guerra (dendrimères de « type Janus » **G2-G0**, **G2-G1** et **G2-G2**) sont représentées dans la **Figure 97**.



G2-G0



G2-G1



G2-G2

Figure 97 : structures des trois molécules cibles effectuées par Guerra

5.2.2 Synthèses des dendrimères avec une terminaison alcyne

L'objectif est d'obtenir rapidement, en un minimum d'étapes, un dendron contenant en son cœur une fonction alcyne terminale. Pour ce faire, nous avons choisi un produit commercial pouvant être couplé à nos dendrimères

rigides par une simple réaction d'estérification. Comme les composés **7**, **37** et **39** possèdent une fonction alcool, il a fallu trouver une molécule commerciale contenant à une extrémité une fonction acide et à l'autre une fonction alcyne. Nous avons alors utilisé l'acide 4-pentynoïque, qui va offrir un peu de flexibilité au niveau de sa chaîne carbonée. Nous avons fait réagir ce produit avec le mésogène alcool de Hult **7** et les dendrimères rigides de générations une **37** et deux **39** (**Schéma 18**). Nous avons suivi la même procédure de synthèse pour les trois composés. Les conditions réactionnelles classiques pour une estérification ont été utilisées (EDC, DPTS, CH₂Cl₂ sec, température ambiante, une nuit). Les rendements pour chaque génération sont indiqués dans le **Schéma 18**.

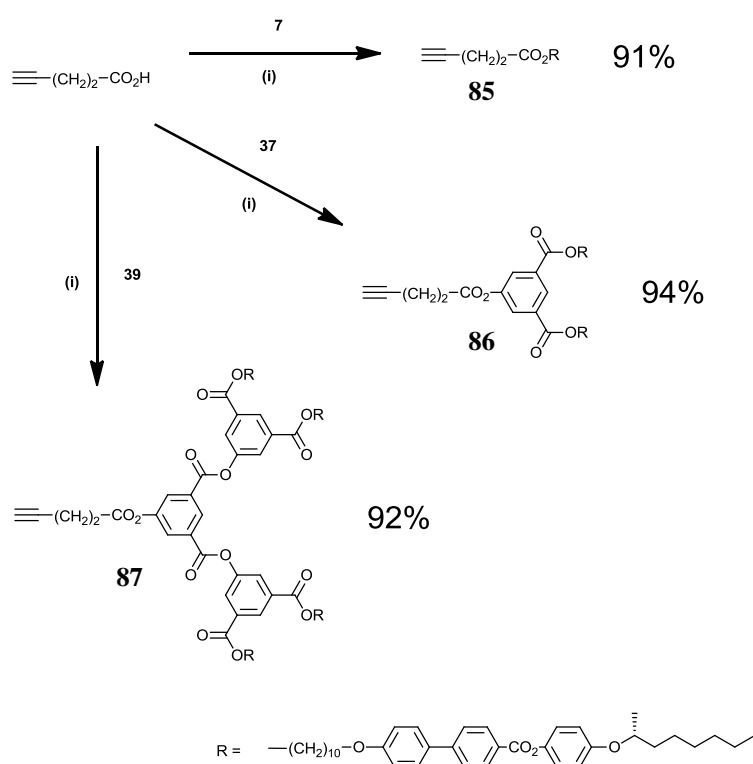


Schéma 18 : synthèse des dendrimères **85**, **86** et **87** fonctionnalisés avec une petite chaîne terminée par une fonction alcyne et utilisés pour former les « Janus click ». (i) EDC, DPTS, CH₂Cl₂ sec, température ambiante, une nuit

Lors de cette collaboration, nous avons encore synthétisé deux molécules qui peuvent être utilisées dans des réactions de « click chemistry », mais non employées pour former les composés de « type Janus ». Un important travail de caractérisation a été effectué sur ces deux composés (**88** et **89**), différant l'un de l'autre par l'ajout d'un cycle aromatique lié par une fonction ester. Pour la synthèse de ces deux produits, nous avons suivi la même procédure. Les conditions réactionnelles sont celles d'une estérification (EDC, DPTS,

CH₂Cl₂ sec, température ambiante, une nuit). Les rendements pour chaque produit sont indiqués dans le **Schéma 19**.

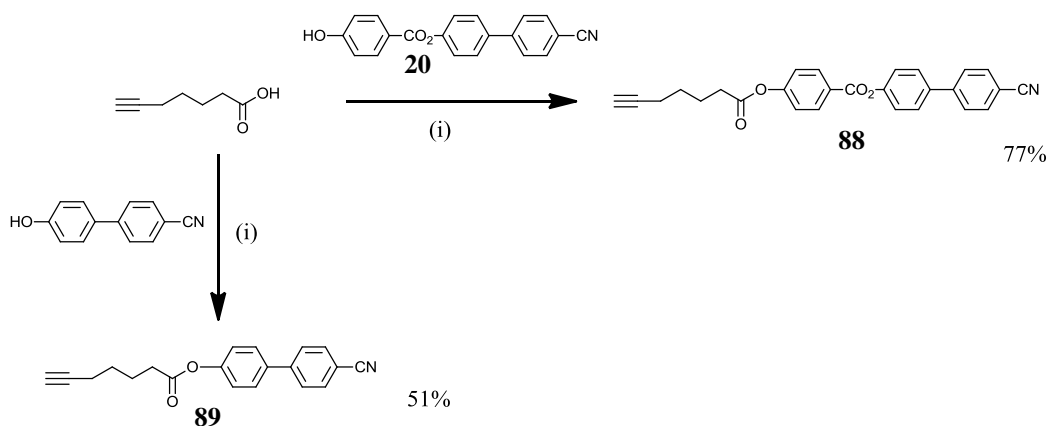


Schéma 19 : synthèse des composés **88** et **89**. (i) EDC, DPTS, CH₂Cl₂ sec, température ambiante, une nuit

5.2.3 Analyse RMN des dendrimères avec une terminaison alcyne

L'analyse RMN nous confirme la présence de la chaîne liée au dendrimère. Dans l'exemple ci-dessous, il s'agit de la génération 2 (composé **87**). Les protons caractéristiques montrant la présence de la chaîne alcyne se situent entre 2,00 et 3,00 ppm. Les protons 45, 46 et 48 sont alors facilement identifiables en fonction de leurs motifs et de leurs intégrations (**Figure 98**).

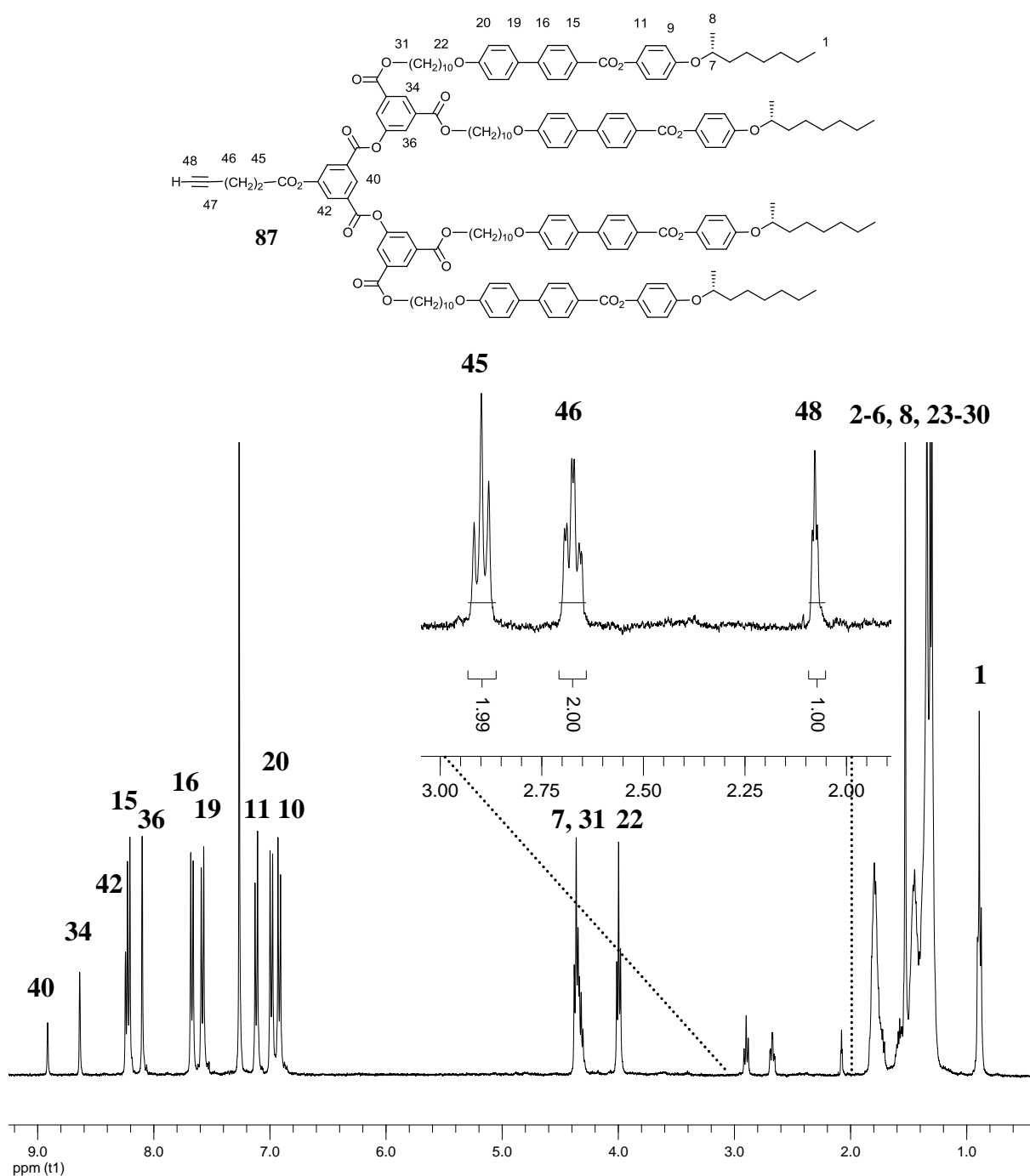


Figure 98 : attribution détaillée des protons du spectre ¹H-RMN 400 MHz (CDCl₃) pour le dendrimère rigide de deuxième génération, possédant la fonction alcyne, avec un zoom sur les protons entre 2,00 et 3,00 ppm

Les protons 45 se présentent sous forme d'un triplet. Ils sont couplés avec les protons 46 (triplet dédoublé), qui sont quant à eux également couplés avec une petite constante de couplage au proton 48 (triplet).

Comme dit précédemment, un important travail de caractérisation a été effectué sur les composés **88** et **89**, que ce soit en RMN du proton ou du carbone. Nous allons voir l'étude approfondie pour le produit **88**. Grâce au spectre 2D proton-proton et carbone-proton, nous avons pu attribuer tous les protons ainsi que tous les carbones (**Figure 99**).

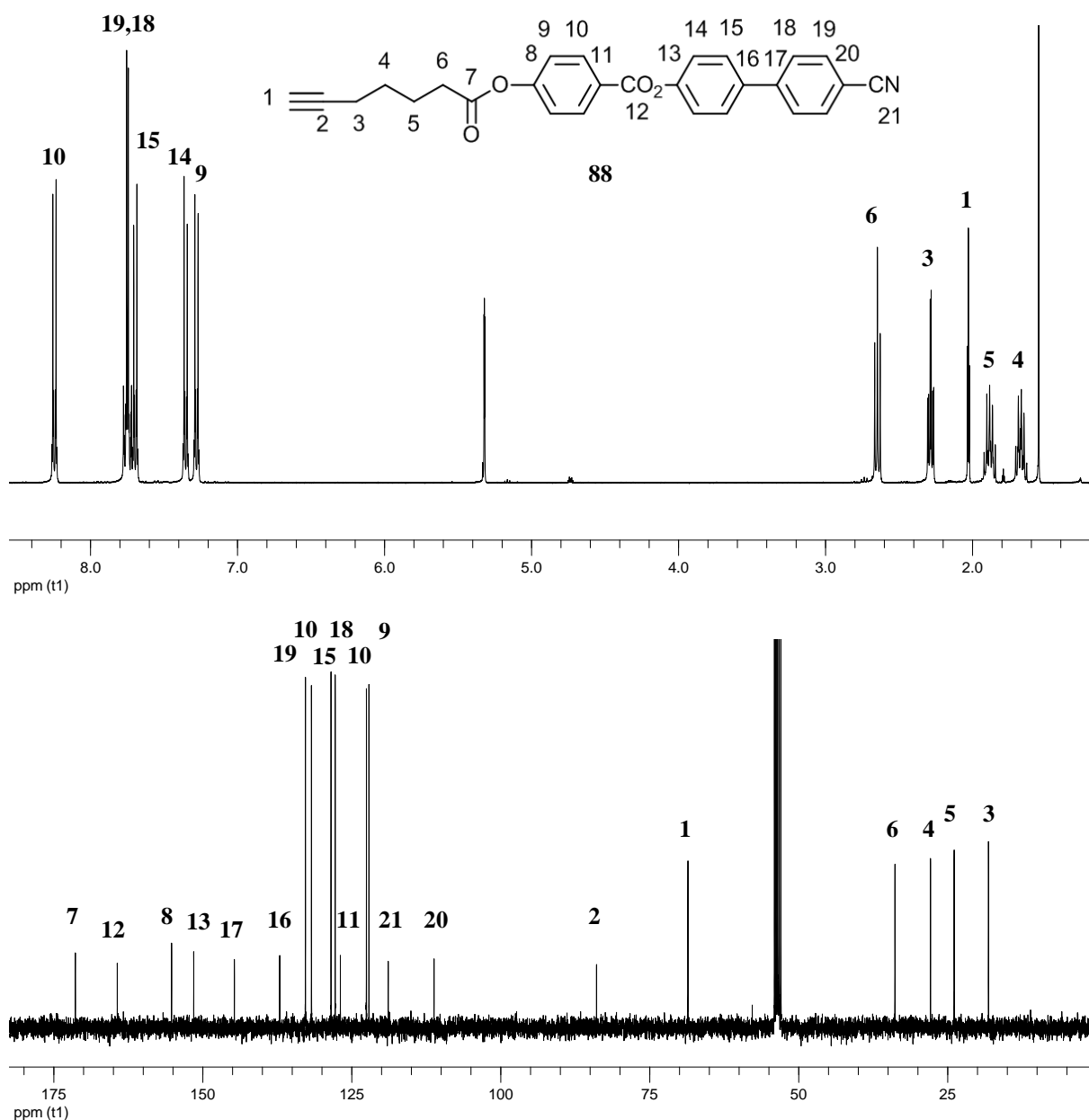


Figure 99 : attribution détaillée des protons du spectre ¹H-RMN 400 MHz (CD₂Cl₂) et des carbones du spectre ¹³C-RMN 100MHz du composé **88**

5.2.4 Analyses GPC du composé **87**

Pour des raisons techniques, nous avons pu effectuer uniquement une analyse GPC sur le dendron de deuxième génération possédant la fonction alcyne (composé **87**). L'analyse a révélé que ce produit possède une polydispersité de 1,01.

5.2.5 Analyse HPLC des composés **87**, **88** et **89**

Les analyses HPLC ont pu être réalisées uniquement sur les composés **87**, **88** et **89**. Le produit **87** a une pureté supérieure à 97 % (éluant : CH₂Cl₂ / AcOEt (97 : 3)), alors que les produits **88** et **89** ont respectivement une pureté maximale de 98,95 % et de 99,67 % avec comme éluant le dichlorométhane.

5.2.6 Propriétés mésomorphes des composés effectués dans le cadre de la collaboration avec Guerra

Les propriétés mésomorphes des produits obtenus dans le cadre de cette collaboration sont résumées dans le **Tableau 14** et représentées sous forme d'un histogramme dans la **Figure 100**. Il manque dans le **Tableau 14** les propriétés mésomorphes des dendrons de Percec de deuxième génération contenant l'azoture terminal, parce qu'ils ont été synthétisés par Guerra. Toutefois, nous pouvons dire qu'ils présentent tous une phase colonnaire.^[126] Il s'est avéré par nos procédés d'analyses (MLP et DSC) que les trois produits « click » (**G2-G0**, **G2-G1** et **G2-G2**) ont montré des propriétés mésomorphes non caractéristiques. Toutefois, une étude de diffraction des rayons X nous permettrait probablement de déterminer la nature de nos phases.

Les trois intermédiaires alcynes (**85**, **86** et **87**) montrent des phases smectiques. Pour les composés G1 et G2, nous observons une phase smectique A chirale, principalement due à la rigidité du cœur dendritique, comme vu dans les chapitres précédents.

Si nous comparons les composés **88** et **89**, nous observons que la présence du cycle supplémentaire dans le composé **88** a une importance majeure au niveau des propriétés mésomorphes. Le composé qui a deux cycles ne présente aucune phase et devient isotrope à 107°C, alors que le composé avec trois cycles montre une phase nématique entre 157 et 265°C.

Tableau 14 : propriétés mésomorphes des composés effectués dans le cadre de la collaboration avec Guerra

Composés	T _g [°C]	Transitions ^a	T [°C]	ΔH [KJ/mol]
85	-	Cr → SmX*	62	35,6
		SmX* → SmC*	75	0,1
		SmC* → SmA*	88	0,2
		SmA* → I	105	4,5
86	-	Cr → SmA*	108	49,6
		SmA* → I	121	10,4
87	-	Cr → SmA*	88	22,3
		SmA* → I	141	17,6
G2-G0	-	Cr → I	64	56,7
G2-G1	52	G → M		11,7
		M → I	85	6,9
G2-G2	89	G → M		12,7
		M → I	104	8,2
88	-	Cr → N	157	30,6
		N → I	265	0,9
89	-	Cr → I	107	33,3

^aCr = état cristallin, SmA* = phase smectique A chirale, SmB* = phase smectique B chirale, SmC* = phase smectique C chirale, SmX* = phase smectique indéterminée chirale, I = liquide isotrope, G = verre, M = phase non identifiée. Les températures sont données comme l'onset des pics au deuxième chauffage.

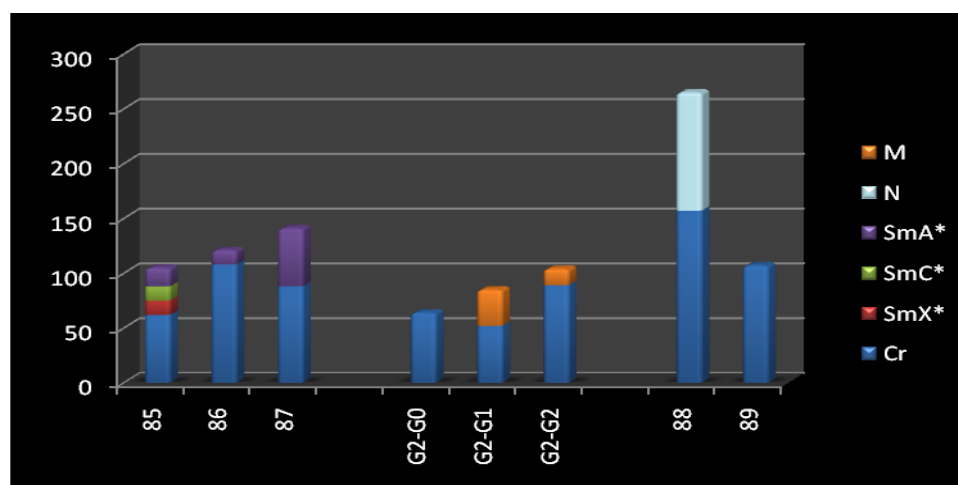


Figure 100 : résumé des propriétés mésomorphes sous forme d'histogramme des composés du **Tableau 14**

5.2.7 Observation au microscope optique à lumière polarisée

Le composé **86** présente une phase smectique A chirale entre 108 °C et 121 °C, caractérisée par la texture de la **Figure 101**. Cette phase chirale est caractérisée par des coniques focales et des zones homéotropes.

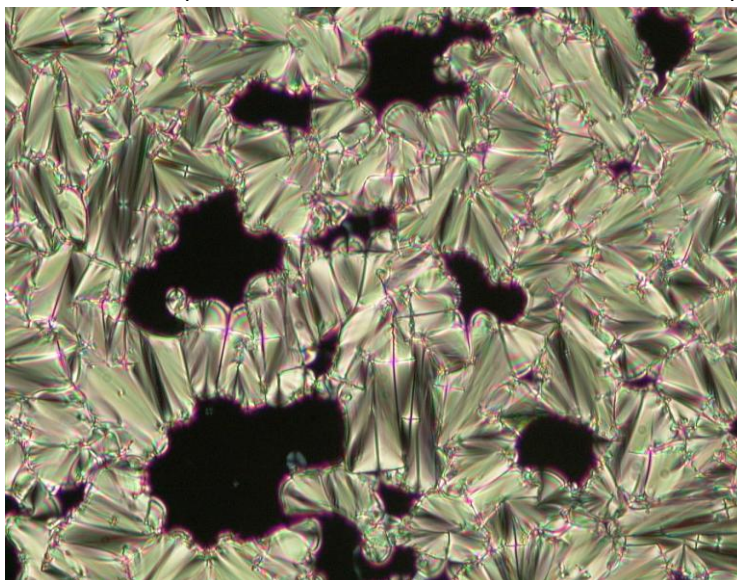


Figure 101 : textures de la phase smectique A chirale (coniques focales et zones homéotropes) à 116 °C (zoom 200x) développées par le composé **86**

Le composé **87** présente également une seule et unique phase smectique A chirale. Elle est caractérisée par de petites coniques focales. Cette phase SmA* se développe entre 88 °C et 141 °C (**Figure 102**).

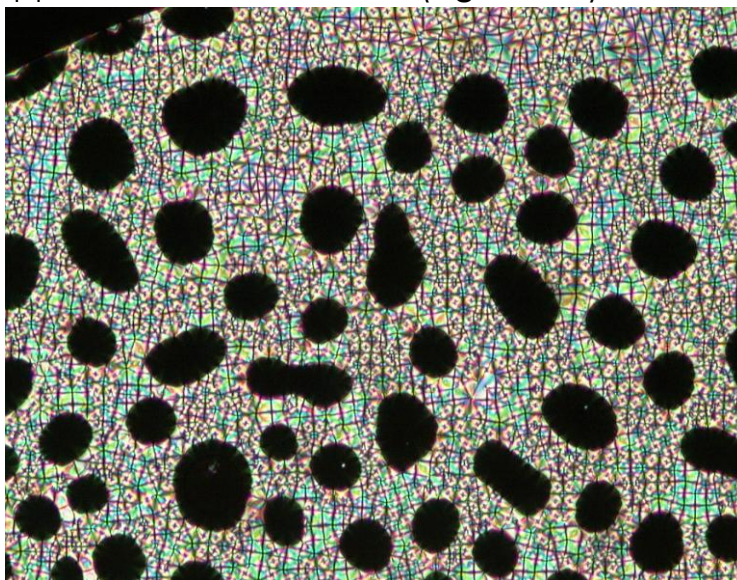


Figure 102 : texture de la phase smectique A chirale (100 % coniques focales) à 123 °C (zoom 200x) développée par le composé **87**

5.2.8 Analyse DSC

C'est le composé **85** qui propose les propriétés mésomorphes les plus variées. Trois phases peuvent être identifiées par microscopie optique à lumière polarisée (MLP) et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Si nous pouvons dire de manière quasiment exclusive que la troisième phase observée lors du chauffage est une phase smectique A chirale, nous ne pouvons malheureusement pas définir de manière précise la nature des deux premières phases. Cependant, nous pouvons proposer, suite à nos observations au MLP, que le produit **85** développe probablement une phase smectique X chirale dans un premier temps. Cette phase est suivie par une phase smectique C chirale, qui précède la phase SmA* initialement identifiée (**Figure 103**).

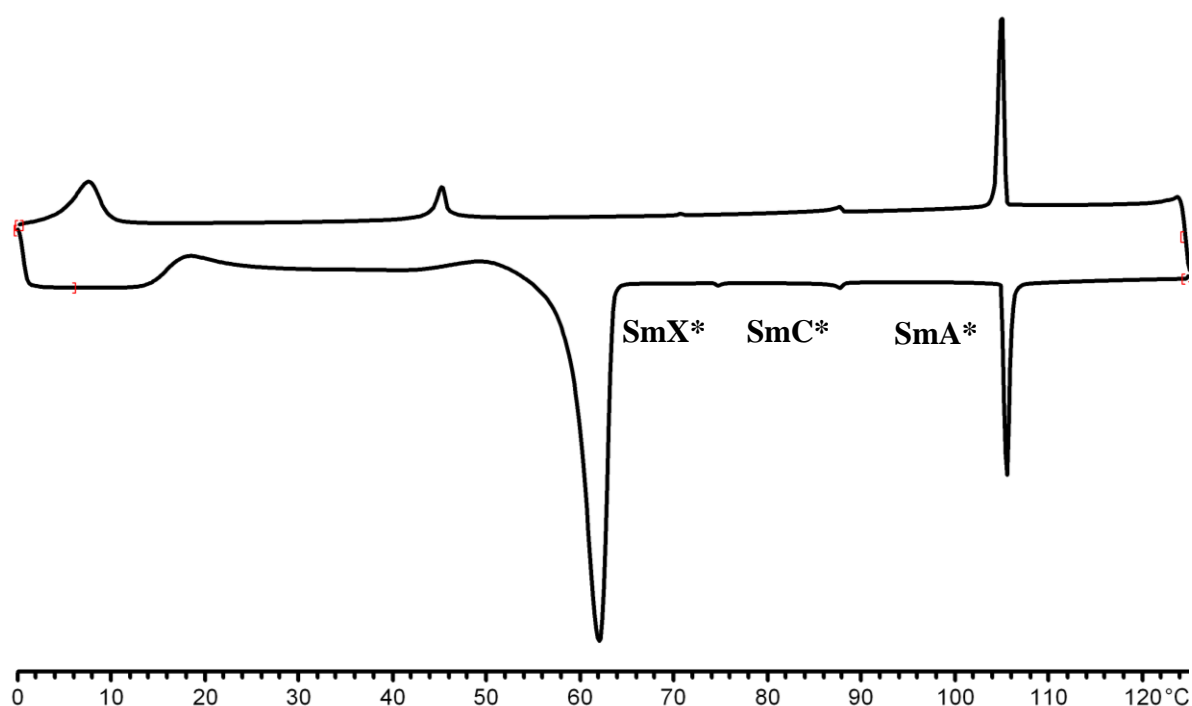


Figure 103 : thermogramme DSC du produit **85**. Il présente une phase smectique X chirale entre 62 et 75 °C, une phase smectique C chirale entre 75 et 88 °C et une phase smectique A chirale entre 88 et 105°C. Les cycles sont pris au 1^{er} refroidissement, puis au 2^{ème} chauffage

5.2.9 Conclusion

Par cette étude, nous avons prouvé qu'il est possible de fonctionnaliser nos dendrimères pour les utiliser dans des réactions de « click chemistry », afin de former des triazoles de « type Janus ». Nous avons voulu mélanger deux types de dendrons donnant radicalement deux comportements mésomorphes différents. Le dendron de Percec, synthétisé par Guerra, donne des phases colonnaires, alors que le dendron rigide chiral donne principalement des phases smectiques chirales; la chiralité apportant en plus son lot de difficultés supplémentaires à l'identification des phases. L'association de ces deux types de dendrons entraîne alors, au niveau de l'organisation supramoléculaire, une compétition accrue, évitant par ce fait la formation d'une phase caractéristique. Il s'agissait toutefois d'un test. Le rôle du triazole reste encore à être compris et analysé. D'autres composés plus simples pourraient être effectués, permettant ainsi une meilleure compréhension au niveau organisationnel. Cette étude a également permis d'acquérir une certaine expérience dans le domaine de la « click chemistry », afin de développer un nouveau dendrimère, essentiellement construit en faisant appel à des réactions « click ». Ces réactions peuvent ainsi remplacer des réactions classiques comme l'estérification.

5.3 Réaction de métathèse croisée d'oléfine entre un dérivé du ferrocène et une unité mésomorphe

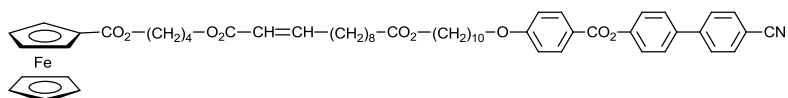
Cette collaboration s'est effectuée avec Thi Minh Nguyet Trinh.

5.3.1 Objectif de la collaboration avec Thi Minh Nguyet Trinh

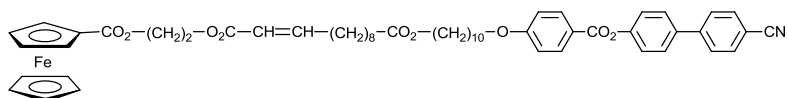
L'idée de ce travail consiste à concevoir des ferrocènes mésomorphes par métathèse croisée.^[127-131] Pour ce faire, il a fallu développer un dérivé ferrocène qui contient une oléfine terminale de type II, ainsi qu'une unité mésomorphe contenant une oléfine terminale de type I. L'unité mésomorphe utilisée est un mésogène cyanobiphényle ou un dendrimère de génération deux contenant quatre mésogènes cyanobiphényles. Mise à part la conception du dérivé de ferrocène contenant l'acrylate terminal, toutes les autres synthèses ont été effectuées par Trinh.

Lors de cette étude, nous avons fait varier la longueur de l'espaceur entre le ferrocène et l'acrylate, suite à un problème lors de la caractérisation RMN de l'intermédiaire acrylate ferrocène. Dans un premier temps, nous avons utilisé une chaîne à quatre carbones. Puis, nous avons utilisé une chaîne à deux carbones qui a résolu notre problème RMN, qui sera discuté dans la suite de ce chapitre.

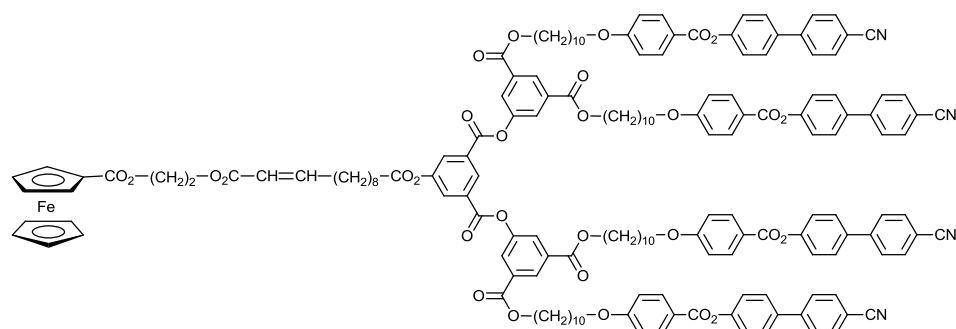
Les trois molécules-cibles réalisées par Trinh (**TN 1**, **TN 2** et **TN 3**) sont représentées dans la **Figure 104**.



TN 1



TN 2



TN 3

Figure 104 : structures des trois molécules-cibles effectuées par Trinh (TN 1, TN 2 et TN 3)

5.3.2 Synthèse des dérivés acrylates du ferrocène

La partie synthèse s'est limitée à l'élaboration de trois dérivés acrylates du ferrocène. Nous sommes partis de produits commerciaux, diminuant ainsi le nombre d'étapes. Nous avons alors estérifié le ferrocène mono-carboxylique avec le 4-hydroxybutyle acrylate et le 2-hydroxyéthyle acrylate pour former les composés **90** et **91** (Schéma 20). Ce qui différencie ces deux produits est la longueur de la chaîne carbonée. Le composé **90** possède une chaîne de quatre carbones, alors que le composé **91** en contient deux de moins. Les conditions réactionnelles ont été optimisées et nous avons remarqué que les réactions d'estérification fonctionnent mieux en utilisant l'EDC comme agent de couplage au lieu de la DCC. Les rendements ont ainsi été plus que doublés par cette modification.

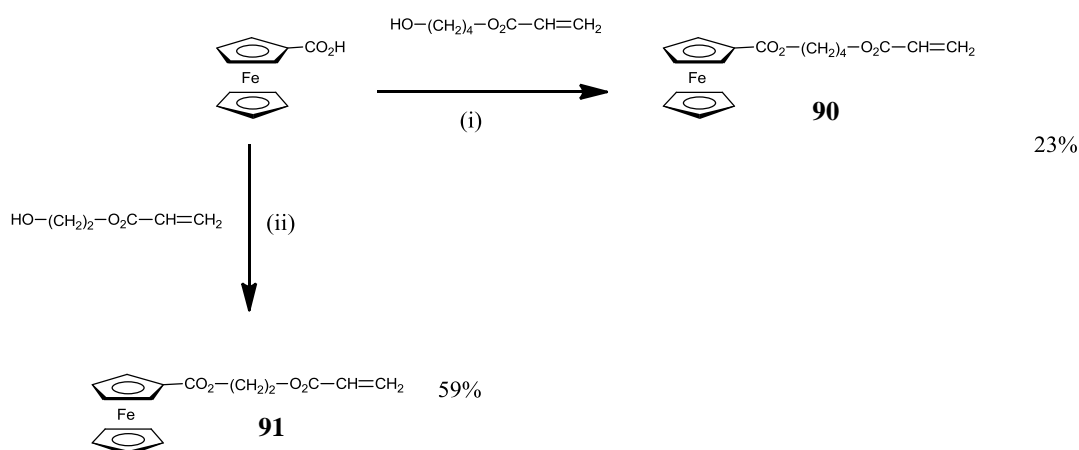


Schéma 20 : synthèse des deux dérivés mono-acrylates du ferrocène **90** et **91**. **(i)** DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, température ambiante, une nuit. **(ii)** EDC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, température ambiante, une nuit

Nous avons également synthétisé le dérivé di-acrylate du ferrocène possédant la chaîne à quatre carbones. Nous avons obtenu ce produit en suivant les mêmes procédures que ci-dessus. Partant du ferrocène 1,1-di-carboxylique, nous avons obtenu le composé **92** (**Schéma 21**). Ce produit a été synthétisé dans le but principal d'essayer de comprendre, et éventuellement de résoudre, les problèmes de dédoublement des signaux rencontrés dans le spectre ^1H -RMN du composé **90**. Ces résultats seront discutés dans le paragraphe suivant (**5.3.3**). Toutefois, le composé **92** a répondu partiellement à nos attentes, en ne montrant pas de dédoublement au niveau du spectre RMN du proton.

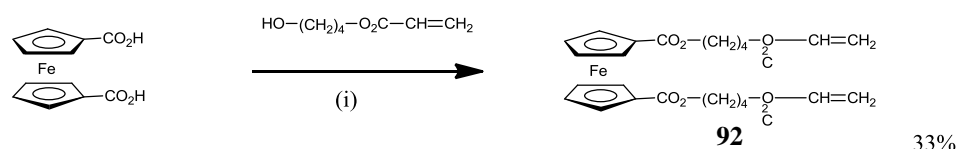


Schéma 21 : synthèse du dérivé di-acrylate du ferrocène **92**. **(i)** EDC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, température ambiante, une nuit

Le composé **92** a été complètement caractérisé, cependant il n'a pas encore été engagé dans une réaction de métathèse. Il va ainsi permettre de réaliser une double métathèse croisée.

5.3.3 Analyse RMN des dérivés acrylates du ferrocène

Comme il s'agit de molécules de petite taille, l'attribution ^1H -RMN est relativement simple. Cependant, comme écrit précédemment, nous avons rencontré des problèmes de dédoublement pour certains signaux du

composé possédant la chaîne à quatre carbones (composé **90**) (**Figure 105**), qui ne se retrouvent pas pour le composé possédant la chaîne à deux carbones (**Figure 107**). Le dédoublement est également absent pour le dérivé di-acrylate (composé **92**). Ce problème disparaît aussi après avoir effectué la métathèse.

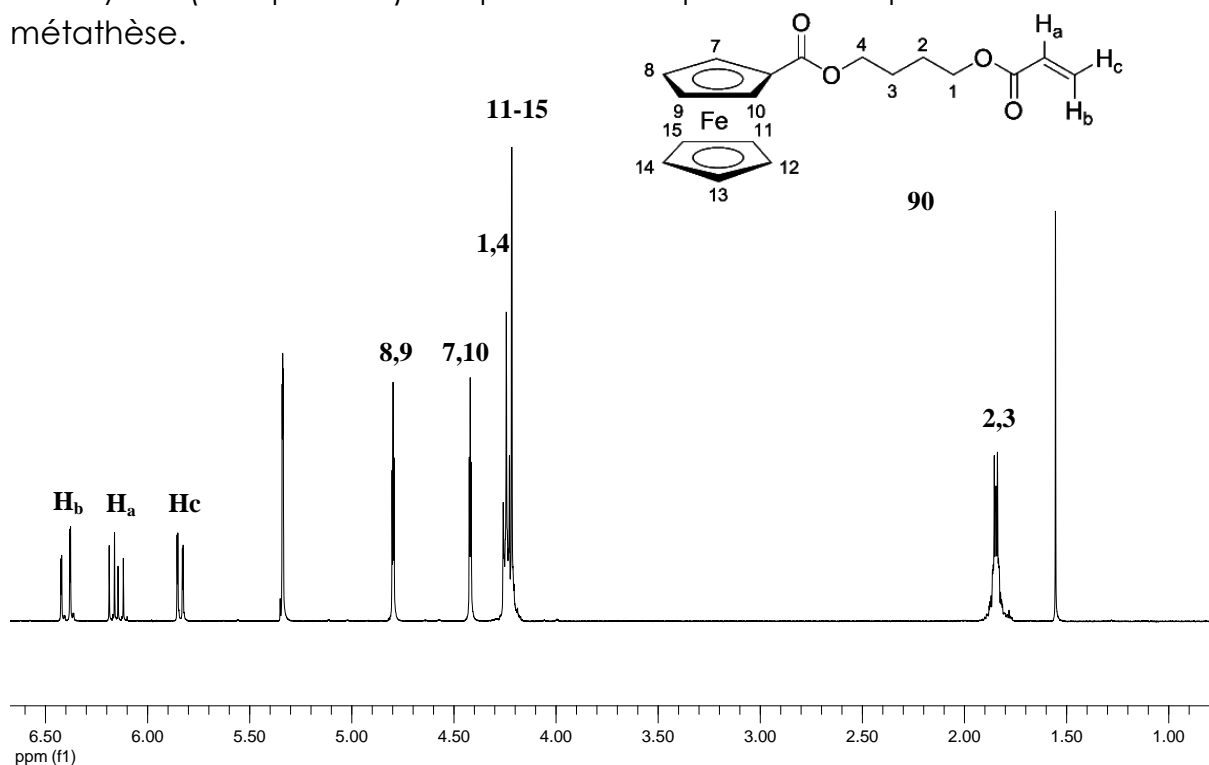


Figure 105 : attribution détaillée des protons du spectre ^1H -RMN 400 MHz (CD_2Cl_2) pour le composé **90**

Si nous agrandissons la zone qui contient les trois protons acryliques (**Figure 106**), nous pouvons observer un léger dédoublement. Après de nombreuses purifications, nous sommes toujours en présence de ces pics supplémentaires. Nous avons également essayé de changer de solvant sans résultat (CD_2Cl_2 , CDCl_3 et DMSO). Nous avons aussi effectué une étude RMN du proton en faisant varier la température d'analyse, toujours sans résultat. Lors de cette étude, nous n'avons pas observé d'augmentation significative des pics. Nous ne sommes dès lors pas en mesure d'expliquer ce comportement de dédoublement de signaux. Cependant, nous pouvons émettre l'hypothèse qu'il doit peut être y avoir un phénomène intermoléculaire de repliement de la chaîne en direction de l'atome de fer, influençant ainsi l'environnement des protons portés sur la fonction acrylate.

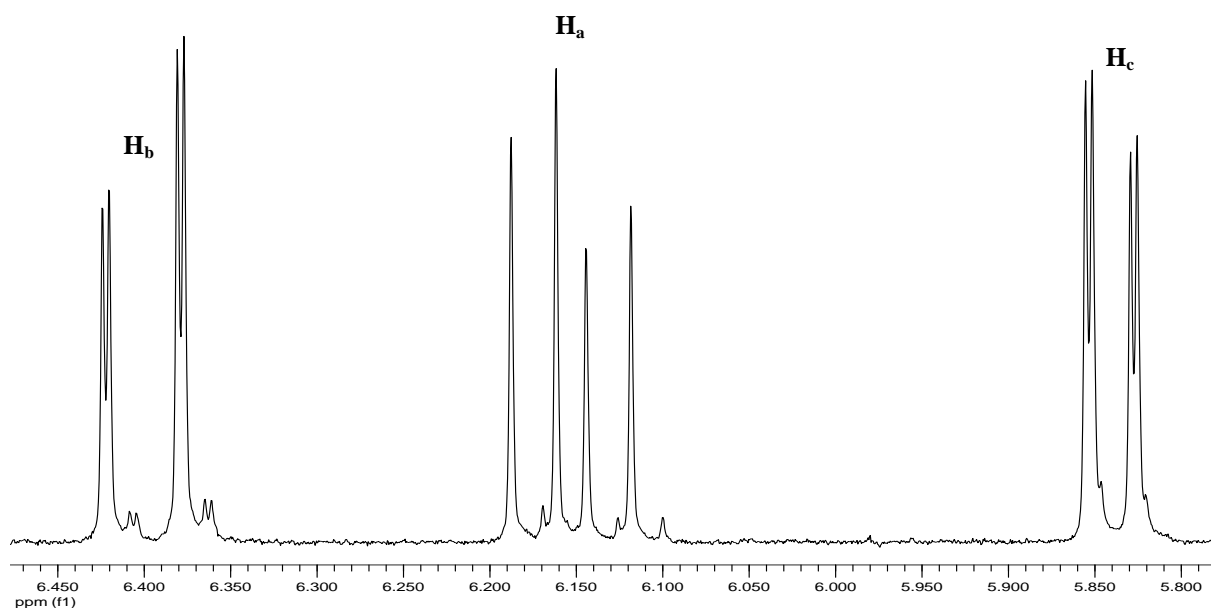


Figure 106 : agrandissement de la zone des protons portés par la fonction acrylate entre 5,80 et 6,50 ppm pour le composé **90**

Si nous prenons le spectre RMN du proton du composé contenant la chaîne à deux carbones (**91**), nous pouvons voir qu'il est sensiblement similaire (**Figure 107**) à celui du composé **90** (**Figure 104**). Cependant, nous n'observons pas de dédoublement des pics des protons acryliques.

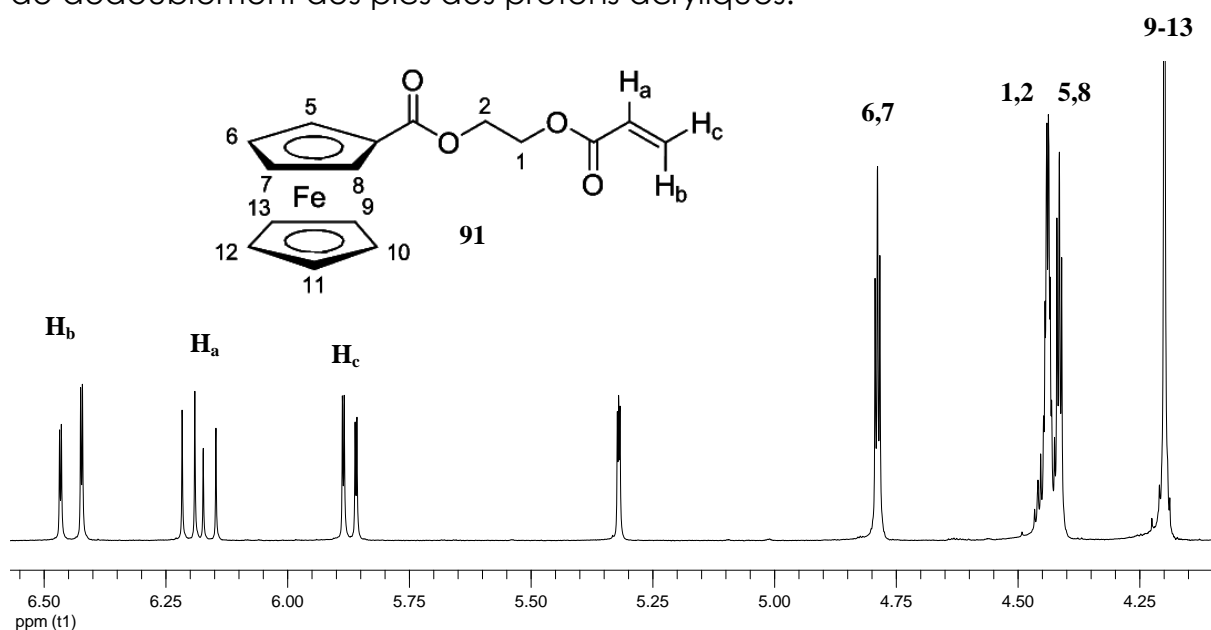


Figure 107 : attribution détaillée des protons du spectre ^1H -RMN 400 MHz (CD_2Cl_2) pour le composé **91**

Dans la **Figure 108**, ci-dessous, nous nous sommes intéressés à comparer les déplacements chimiques, ainsi que les constantes de couplage des trois protons acryliques du composé **91**. Il est intéressant de relever qu'il y a très peu de différence entre le modèle mesuré et le modèle calculé.

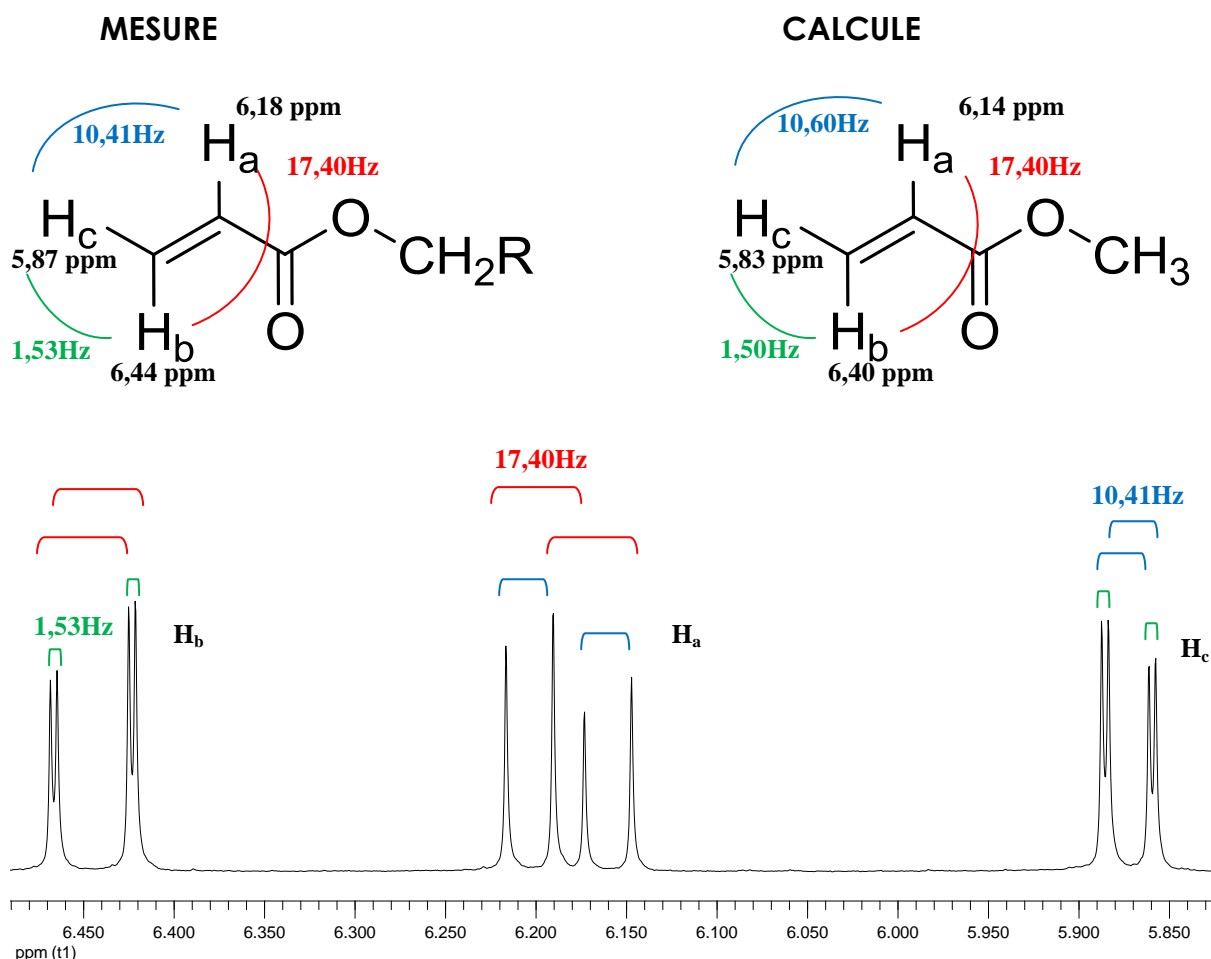


Figure 108 : comparaison de l'attribution des protons acryliques mesurés et calculés pour le composé **91**

En ce qui concerne le spectre RMN du proton du dérivé di-acrylate du ferrocène (composé **92**), il est identique au produit **90**, à deux différences près. Les intégrations sont deux fois plus grandes et nous n'observons pas de dédoublement des pics des protons acryliques. Cela peut dès lors renforcer notre hypothèse d'un éventuel repliement de la chaîne pour composé **90**, présentant ainsi un léger dédoublement des protons acryliques. Ce phénomène ne peut se réaliser dans le cas du composé **92**, à cause de l'encombrement stérique d'une chaîne par rapport à l'autre.

5.3.4 Analyse HPLC des dérivés acrylates du ferrocène

Ayant rencontré des problèmes de dédoublement inexplicables de certains pics en RMN du proton, nous avons effectué une analyse HPLC (**Figure 109**). Elle nous a révélé que nos deux dérivés sont d'une pureté élevée. Le composé **90** a une pureté supérieure à 99,73 %, alors que le composé **91** a une pureté supérieure à 99,95 %. Nous avons utilisé dans les deux cas les mêmes conditions d'élution (CH₂Cl₂ avec 3 % AcOEt).

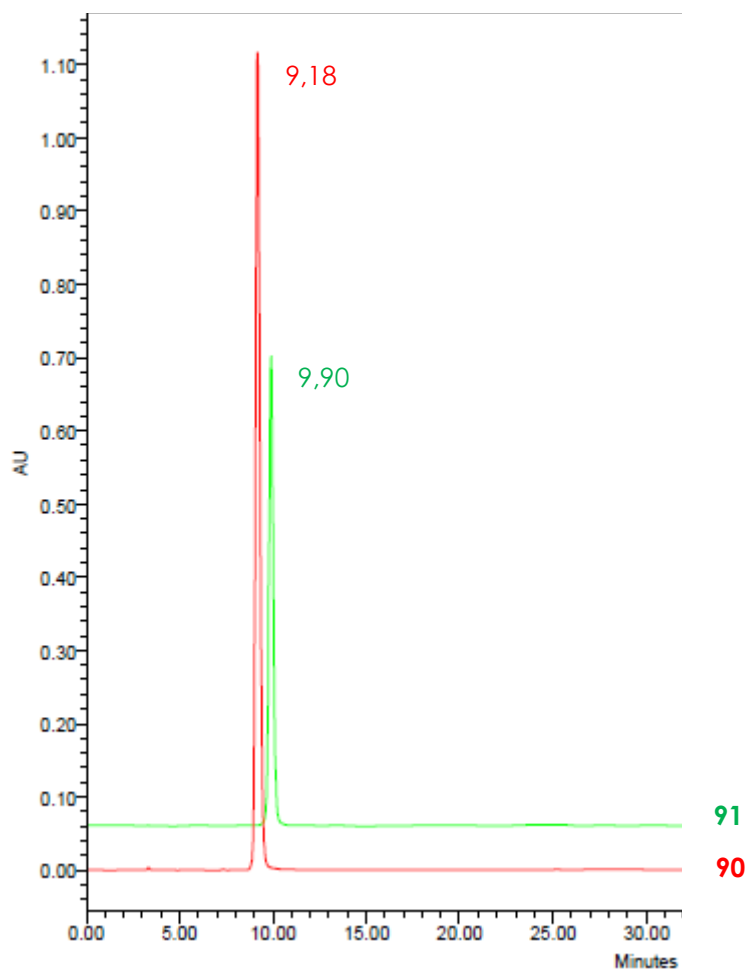


Figure 109 : chromatogramme HPLC des composés **90** et **91**

5.3.5 Propriétés mésomorphes des produits de métathèse

Seuls les composés effectués par Trinh présentent des propriétés mésomorphes, c'est pourquoi ils ne seront pas détaillés ci-dessous. Il est toutefois intéressant d'avoir une vue d'ensemble du comportement mésomorphe des produits-cibles. Nous avons pu démontrer qu'il est possible d'intégrer du ferrocène au sein d'une mésophase, en utilisant la métathèse croisée. Différentes phases ont été observées. Partant d'un dérivé acrylate du ferrocène non mésomorphe, nous avons notamment pu observer, après le couplage par métathèse avec une unité mésomorphe, des phases smectiques A et C, ainsi qu'une phase nématique. Ces résultats sont présentés dans le **Tableau 15** et résumés sous forme d'histogramme dans la **Figure 110**.

Tableau 15 : propriétés mésomorphes des composés effectués dans le cadre de la collaboration avec Trinh

Composés	T _g [°C]	Transitions ^a	T [°C]	ΔH [KJ/mol]
91	-	Cr → I	58	40,5
TN 1	-	SmC → SmA ^b	39	2,0
		SmA → I	71	
TN 2	-	SmC → SmA ^b	35	1,8
		SmA → I	75	
TN 3	40	Cr → SmA	34	6,8
		SmA → N	163	1,2
		N → I	168	1,4

^aCr = état cristallin, SmA = phase smectique A, SmC = phase smectique C, N = phase nématique, I = liquide isotrope. Les températures sont données comme l'onset des pics au deuxième chauffage. ^bObservé au microscope optique à lumière polarisée

Les composés **TN 1** et **TN 2**, très similaires structurellement, présentent des phases identiques sur des plages de température comparables. Les phases smectiques A des deux composés contenant la chaîne à deux carbones ont été confirmées par une étude de diffraction au rayons X.

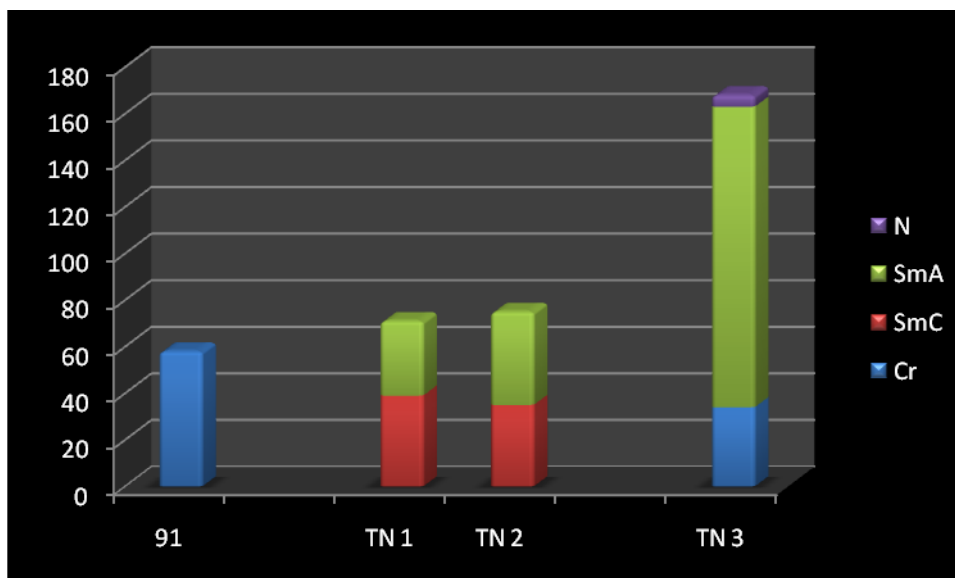


Figure 110 : résumé des propriétés mésomorphes sous forme d'histogramme des produits du **Tableau 15**

5.3.6 Analyse DSC d'un dérivé acrylate du ferrocène

Comme nous pouvions le deviner en regardant la **Figure 111**, il est très facile de remarquer que le composé **91** ne présente pas de propriétés mésomorphes. Seul une endotherme est observée lors de la fusion à 58 °C. La DSC nous permet ainsi de déterminer de manière très précise la température de fusion de notre composé. Aucune cristallisation n'est observée au refroidissement.

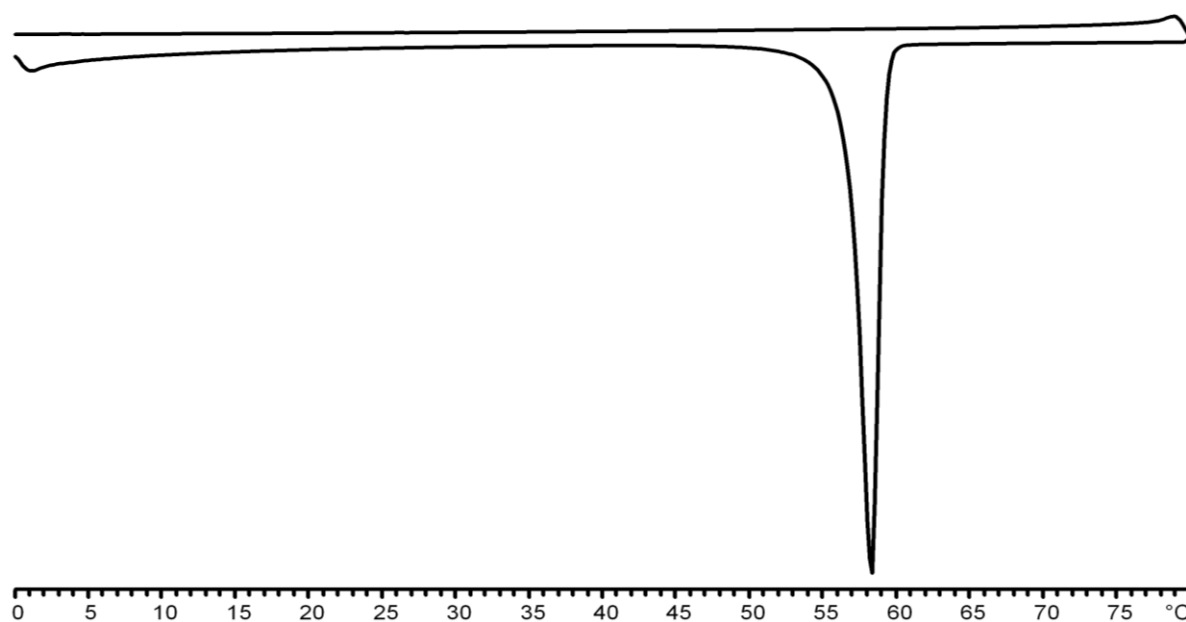


Figure 111 : thermogramme DSC du produit **91**. Ce composé ne présente pas de mésophase. Les cycles sont pris au 1^{er} chauffage, puis au 1^{er} refroidissement

5.3.7 Conclusion

Par cette collaboration, nous avons démontré, dans un premier temps, qu'il est extrêmement facile et rapide d'obtenir des dérivés acrylates utilisables dans des réactions de métathèse croisée. Partant de dérivés commerciaux mono- ou di-carboxyliques du ferrocène, une simple réaction d'estérification nous permet d'obtenir les dérivés mono- ou di-acrylates du ferrocène. Ces dérivés peuvent posséder un nombre variable de carbones séparant le ferrocène de la fonction acrylate, selon les produits commerciaux existants. Dans un deuxième temps, Trinh a effectué les couplages entre les unités mésomorphes et les dérivés acrylates du ferrocène. Nous avons alors prouvé qu'il était possible d'organiser une unité ferrocène au sein d'une mésophase par métathèse croisée. Un polymorphisme varié a ainsi pu être obtenu (SmA, SmC et N).

Nous avons également synthétisé un dérivé di-acrylate du ferrocène qui peut être directement engagé dans une réaction de double métathèse.

Pour compléter cette étude, il serait également intéressant de synthétiser des dérivés acrylates du ferrocène peralkylé, d'effectuer la métathèse, puis d'oxyder les composés pour initier une éventuelle commutation des propriétés mésomorphes.

6. CONCLUSION & PERSPECTIVES

Si nous décrivons ces quatre années de thèse (dont trois consacrées pour la synthèse) par quelques chiffres, ce sont 283 réactions pour une centaine de produits différents dont 33 nouveaux composés. Nous avons constitué trois familles de dendrimères contenant une unité ferrocène ou une unité ferrocène peralkylé, remplissant ainsi notre objectif principal. D'autres travaux sont venus, en plus, se greffer à cette étude montrant la polyvalence et la facilité qu'ont nos dendrimères à pouvoir être fonctionnalisés par différentes unités.

Dans le chapitre 3, nous avons synthétisé les matériaux de base (mésogènes et dendrimères) qui ont été utilisés dans la suite des chapitres. Une caractérisation complète de ces composés a été effectuée afin de comprendre de manière optimale leurs propriétés. De même, ces résultats permettent ainsi l'identification de l'influence des différents supports sur lesquels nos dendrimères vont être couplés. Trois dendrimères ont été synthétisés et étudiés (deux chiraux, avec soit un cœur souple ou un cœur rigide et un troisième à embranchement latéral). Des synthèses convergentes et divergentes ont été réalisées pour la préparation de ces composés.

Le chapitre 4 constitue le cœur de la thèse. Il se compose de plusieurs parties. Nous avons synthétisé, dans un premier temps, une famille de dérivés mésomorphes du ferrocène, ainsi que leurs intermédiaires. La croissance du dendrimère s'est effectuée directement sur un dérivé ferrocène de manière divergente. Dans un deuxième temps, nous avons reproduit plus ou moins les mêmes composés (dendrimères chiraux souples), mais en utilisant cette fois-ci du ferrocène peralkylé. Dans ce cas, nous avons également changé notre stratégie de synthèse, pour un aspect pratique, en effectuant une synthèse semi-convergente. Une fois les dérivés du ferrocène obtenus, une oxydation des composés finaux a été effectuée dans le but d'observer une éventuelle commutation au niveau des propriétés mésomorphes (**Figure I**). Nous avons alors pu observer des différences d'organisation en fonction de l'état d'oxydation du fer.

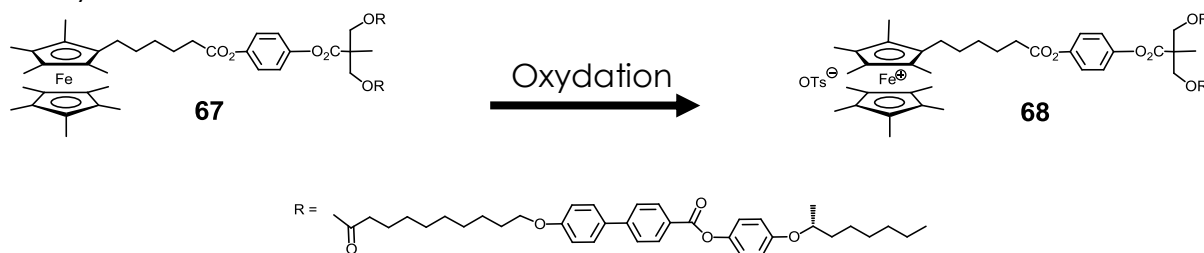


Figure I : dérivés du ferrocène peralkylé contenant le dendrimère souple de génération 1 sous sa forme réduite et oxydé

En ce qui concerne la collaboration avec Guerra, nous avons fonctionnalisé par estérification les dendrimères rigides par une petite chaîne ayant à une extrémité une fonction acide et à l'autre une fonction alcyne. Comme précédemment, des composés de « type Janus » ont été synthétisés en couplant un deuxième dendrimère, mais cette fois-ci par « click chemistry » (**Figure III**).

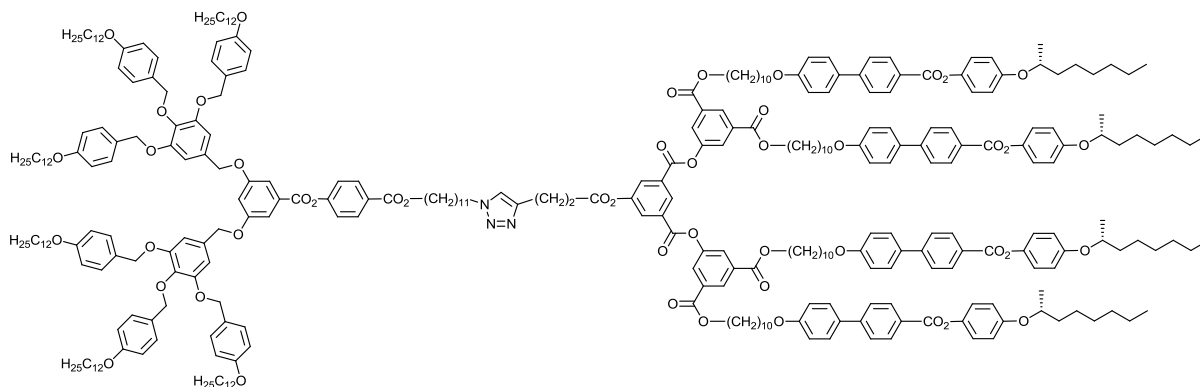


Figure III : exemple de dendrimère de « type Janus » G2-G2 synthétisé par « click chemistry »

Finalement, la collaboration avec Trinh a fait intervenir des dérivés acrylates du ferrocène (**Figure IV**). Ces composés ont ensuite été intégrés dans des réactions de métathèse croisée avec des dendrimères possédant une fonction oléfinique. Ainsi, de nouveaux composés mésomorphes ont pu être synthétisés et un polymorphisme varié a été observé.

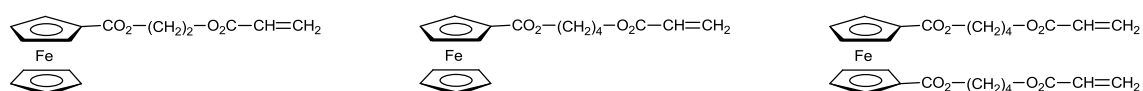
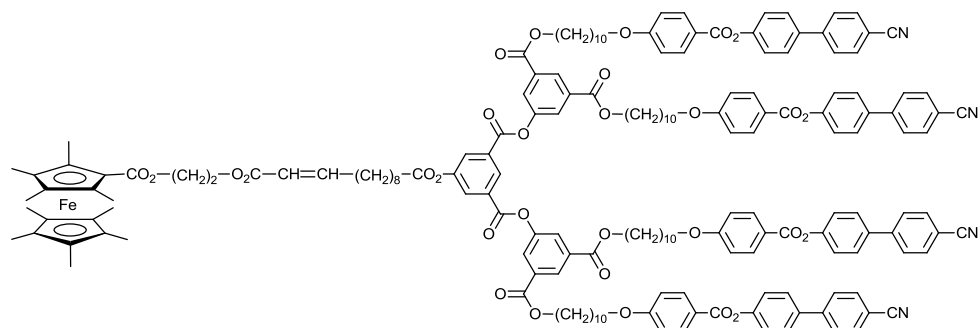


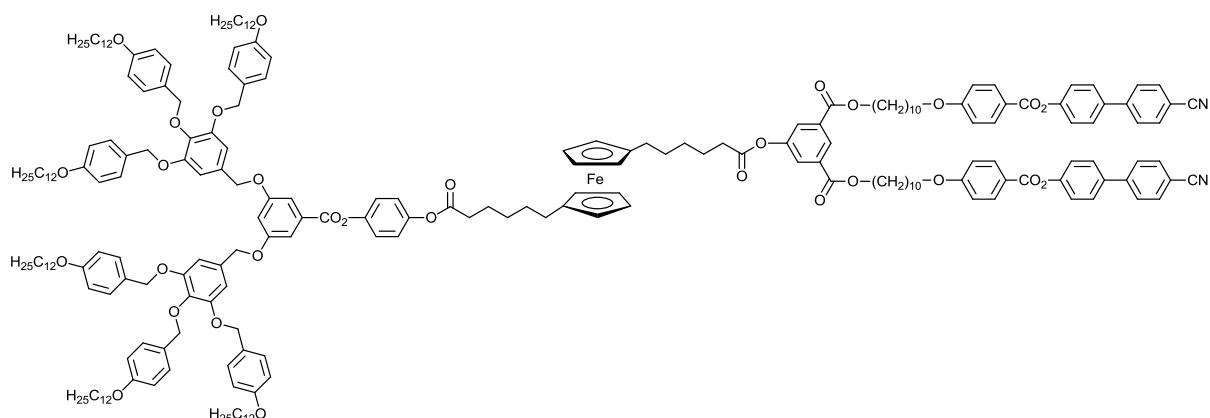
Figure IV : nouveaux dérivés acrylates du ferrocène utilisables en métathèse croisée

En ce qui concerne une perspective réalisable rapidement, nous pouvons essayer de reproduire les travaux de la collaboration avec Trinh, mais cette fois-ci en utilisant du ferrocène peralkylé, avec comme objectif l'obtention de composés oxydés stables (**perspective 1**).

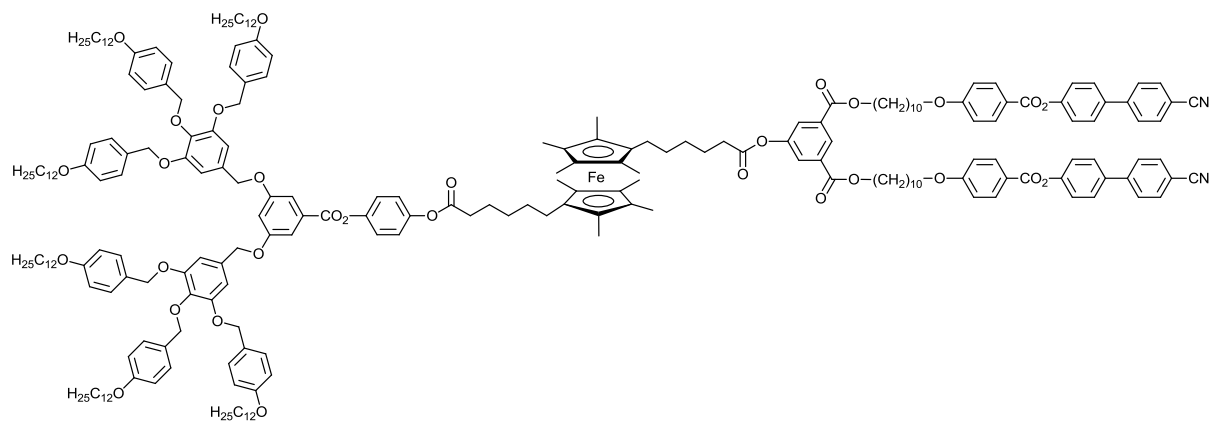


Perspective 1 : structure d'un dérivé du ferrocène peralkylé synthétisé par métathèse croisée

L'acquisition de phases colonnaires commutables après l'oxydation d'une unité ferrocène mésomorphe reste encore un défi non réalisé.^[132] Suite à de nombreux travaux effectués dans le groupe, l'idée de développer des ferrocènes di-substitués en position 1,1' avec deux synthons différents pourrait aboutir à l'obtention de phases colonnaires commutables. Nous serons dès lors en présence d'un dendrimère de « type Janus » composé d'un synthon conventionnel de type cyano-biphényle et d'un autre de type Percec connu pour développer des phases colonnaires (**Perspective 2**). La version ferrocène paralkylé pourrait être envisagée dans un deuxième temps (**Perspective 3**).



Perspective 2 : ferrocène « Janus » composé d'un dendron de Percec et d'un dendron cyano-biphényle



Perspective 3 : ferrocène peralkylé « Janus » composé d'un dendron de Percec et d'un dendron cyano-biphényle

7. PARTIE EXPERIMENTALE

7.1 Méthodes analytiques et appareils

7.1.1 Chromatographie sur couche mince (CCM)

Les chromatographies sur couche mince (CCM) sont effectuées au moyen de couches minces (0.2 mm d'épaisseur) avec du gel de silice 60 F254 (indicateur de fluorescence) sur aluminium (Merck, Darmstadt). Après élution dans le solvant donné, les plaques sont révélées par une lampe UV (254 nm) puis par imprégnation d'une solution de vanilline et séchage au sèche-cheveux.

7.1.2 Chromatographie sur colonne (CC)

Pour les chromatographies sur colonnes, différents gels de silice Brunswig sont utilisés : 63-200 μm pour le grain le plus épais et 32-63 μm pour le grain le plus fin. L'éluant utilisé est décrit pour chaque produit dans la partie expérimentale. Toutes les CC sont réalisées à pression atmosphérique avec des solvants distillés non séchés. Pour chaque CC une absorption du produit sur silice 63-200 μm est effectuée. Pour les produits UV actifs, un détecteur UV Detector K-2000 Knauer muni d'un traceur Kipp et Zonen est utilisé.

7.1.3 Chromatographie colonne sur gel d'exclusion Bio-Rad

Les colonnes sur gel sont réalisées avec du gel d'exclusion Bio-Beads S-X1 (Bio-Rad Laboratories) 200-400 mesh comme phase stationnaire. Le solvant d'élution est le toluène ou le THF.

7.1.4 Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

Les chromatographies sont effectuées avec une MOPpe HPLC Waters 600, d'un contrôleur Waters 600, d'un dégazeur Waters In-Line AF et d'un détecteur UV Waters 2487 Dual λ Absorbtion Detector. Deux colonnes différentes sont utilisées : une analytique (colonne Waters $\mu\text{Porasil}^{\text{TM}}$ 10 μm 3,9x300 mm) et une semi-préparative ($\mu\text{Porasil}^{\text{®}}$ Silica 10 μm 7,8x300 mm). Chaque injection est effectuée avec un débit de 1 ml/min pour des échantillons de 20 μl pour la colonne analytique et de 3 à 4 ml/min pour des échantillons de 2 ml pour la colonne semi-préparative. Les chromatogrammes sont enregistrés par le logiciel Empower Software (Waters).

7.1.5 Chromatographie d'exclusion stérique (GPC)

Les chromatographies sont effectuées avec une pompe HPLC Waters 510 équipée d'un four thermostatisable, d'un détecteur à réfractométrie différentielle Waters 410 et d'un détecteur UV Waters 2487 Dual λ Absorbtion Detection. Deux colonnes, dont l'une contient une phase stationnaire Ultrastyrigel 500 Å et l'autre 10⁴ Å, sont connectées en série. La combinaison des deux colonnes permet d'obtenir un champ d'application pour des masses moléculaires de 200 à 600'000. Le solvant d'élution est le THF. Chaque injection est effectuée avec un débit de 1 ml/min pour des échantillons de 20 μ l. Les chromatogrammes sont enregistrés par le logiciel Empower Software (Waters). Les poids moléculaires et les indices de polydispersité sont déterminés par rapport aux temps de rétention de standards polystyrènes Shoedex (Showa Denko K.K.) de masses moléculaires connues.

7.1.6 Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les mesures RMN pour les spectres ¹H à 200 MHz, ¹³C à 50 MHz sont effectuées avec un spectromètre Gemini XL-200 de Varian et les spectres ¹H à 400 MHz, ¹³C à 100 MHz sont effectués avec un spectromètre Bruker Avance-400. La fréquence de mesure et le solvant sont précisés entre parenthèses dans chaque cas. La température d'analyse est de 298K. Les solvants deutérés proviennent des Cambridge Isotope Laboratories. Le standard interne pour les spectres du proton (¹H) : TMS ($\delta_H = 0.00$ ppm), CD₂Cl₂ ($\delta_H = 5.32$ ppm) ou CDCl₃ ($\delta_H = 7.264$ ppm); pour les spectres du carbone (¹³C) : CDCl₃ ($\delta_C = 77.0$ ppm). Les spectres ¹³C sont mesurés avec découplage large bande en proton. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm dans l'ordre décroissant et les constantes de couplage *J* sont données en Hz. Le symbole '≈' indique une valeur moyenne. La multiplicité des signaux est donnée avec les abréviations s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), quint (quintuplet), st (sextuplet) et m (multiplet). L'abréviation br signifie que le signal est large.

7.1.7 Spectroscopie UV-VIS

Les spectres sont effectués à température ambiante avec un spectromètre Uvikon 930.

7.1.8 Analyse élémentaire (Anal.)

Les analyses élémentaires sont effectuées par les laboratoires de microanalyse élémentaire de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zürich (Microelementarisches Laboratorium, ETH Zürich) et le laboratoire de chimie pharmaceutique de l'université de Genève (service de microchimie).

7.1.9 Microscopie à lumière polarisée (MLP)

Les observations sont réalisées à l'aide d'un microscope Axioscope Zeiss équipé d'une platine chauffante Linkam THMS 600 raccordée au processeur Linkam TMS 91. Les photographies sont prises à l'aide d'une caméra Fujix Digital Camera HC-300Z.

7.1.10 Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

Les DSC sont effectuées dans une cellule de mesure Mettler Toledo DSC822e. L'étalonnage est vérifié avant chaque série de mesures avec un échantillon d'indium ($F = 156\text{ °C}$, $\Delta H_{\text{fusion}} = 28,45\text{ kJ/mol}$). Les échantillons sont analysés dans des creusets en aluminium 40 μl sous atmosphère d'hélium et sous courant d'azote. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de 10 $^{\circ}\text{C/min}$. Une mesure consiste en trois séries de chauffage et de refroidissement. Le point de fusion des différents produits est ainsi déterminé.

7.1.11 Spectrométrie de masse (MS)

Les mesures de spectrométrie de masse sont effectuées au Service Analytique Facultaire de l'Université de Neuchâtel (spectromètre LCQ^{II} – Finnigan avec ionisation électro-spray (ESI), débit de gaz principal : 70 %, débit de gaz auxiliaire : 15 %, tension appliquée sur le spray : 4,5 k, température du capillaire : 230 $^{\circ}\text{C}$, tension appliquée sur le capillaire : 45 V) et à l'Université de Fribourg sur un spectromètre Bruker FTMS 4,7T BioAPEX II, pour l'ionisation électro-spray (ESI) et la désorption-ionisante laser assistée par matrice (MALDI).

7.1.12 Spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres IR ont été réalisés avec des pastilles de KBr analysées par un spectromètre Perkin-Elmer 1720X FT-IR.

7.1.13 Verreries, systèmes de chauffage et de refroidissement

La verrerie pour les réactions sous atmosphère inerte est chauffée à 80 °C minimum à l'étuve pendant au moins 2 h. Elle est montée chaude et refroidie à température ambiante sous une atmosphère d'azote ou d'argon. Les réactions à basse température se font dans un bain de glace (0 °C). La température mesurée est celle du bain. Certaines réactions sont chauffées par un bain de polyéthylène glycol jusqu'à une température de 190 °C.

7.2 Solvants

7.2.1 Solvants techniques

Les solvants techniques sont utilisés pour les extractions, pour certaines réactions ainsi que pour les purifications par chromatographie (CCM, chromatographie sur colonne ou sur couche épaisse). Les solvants techniques sont préalablement distillés à l'évaporateur rotatif.

Solvants standards	Point d'ébullition [°C]	Vide en mbar pour un point d'ébullition à 40 °C	Provenance
Acétate d'éthyle	77	240	Reactolab SA
Acétone	56	556	Reactolab SA
Chloroforme	62	474	Reactolab SA
Dichlorométhane	40	Atmosphérique	Reactolab SA
Diéthyl éther	35	Atmosphérique	Reactolab SA
Heptane	98	120	Reactolab SA
Hexane	69	335	Reactolab SA
Méthanol	65	332	Reactolab SA
Toluène	111	77	Reactolab SA
Tetrahydrofurane	67	357	Reactolab SA

7.2.2 Solvants pour réaction en atmosphère inerte

Pour toutes les réactions sous atmosphère inerte, des solvants secs sont utilisés. Certains solvants secs sont distillés une deuxième fois sur un agent dessiccant avant emploi.

Solvants pour réaction	Distillé sur	Qualité	Provenance
Ethanol		≥ 99,9 % (GC)	Merck
Dichlorométhane ^{a)}	P ₂ O ₅ (5 g/litre)		Reactolab SA
Diéthyl éther ^{b)}	NaH (1 g/litre)		Reactolab SA
Tétrahydrofurane ^{c)}	K, Benzophénone		Reactolab SA
Méthanol		99,99 %	Acros
Toluène	NaH (0,5 g/litre)		Reactolab SA

Préséché sur : ^{a)} CaCl₂, ^{b)} MgSO₄ (20 g/litre), ^{c)} KOH

7.2.3 Solvants non distillés

Solvants HPLC & GPC	Qualité	Provenance
Acétone	Pour analyse	Panreac
Dichlorométhane	Stabilize avec aniline	Acros
Diméthylformamide	Pour analyse	Acros
Ethanol	Pour analyse	Merck
Isopropanol	99 %	Reactolab
Ligroïne	90 – 110 °C	Reactolab
Méthanol	Pour analyse	Prolabo

7.2.4 Solvants pour HPLC et GPC

Solvants HPLC & GPC	Qualité	Provenance
Acétate d'éthyle	≥ 99,5 % pour HPLC	Acros
Dichlorométhane	≥ 99,99 % pour HPLC	Acros
Heptane	99 % pour HPLC	Acros
Tétrahydrofurane	≥ 99,8 % pour GPC	Biosolve
Toluène	≥ 99,8 % pour HPLC	Acros

7.2.5 Solvants deutérés

Solvants deutérés	Formule brute	Qualité	Provenance
Acétone	C ₃ D ₆ O	99,90 %	CIL
Chloroforme	CDCl ₃	99,80 %	CIL
Eau deutérée	D ₂ O	99,90 %	CIL
Dichlorométhane	CD ₂ Cl ₂	99,90 %	CIL
Diméthylsulfoxyde	(CD ₃) ₂ SO	99,90 %	CIL
Tétrahydrofurane	C ₄ D ₈ O	99,95 %	CIL
Méthanol	CD ₃ OD	99,80 %	CIL
Toluène	C ₇ D ₈	99,60 %	CIL

CIL = Cambridge Isotope Laboratories

7.3 Gaz

Gaz	Formule brute	Qualité	Provenance
Argon	Ar	Type 46	Carbagas
Azote	N ₂	Type 45	Carbagas
Hélium	He	Type 46	Carbagas
Hydrogène	H ₂	Technique 99,99 %	Carbagas

7.4 Produits chimiques

Substances	Abréviations	Provenance	Qualité	N° référence fournisseur	N° CAS
1,10-Décanediol		Fluka	≥ 95 %	30580	112-47-0
1,12-Dodécanediol		Fluka	≥ 98 %	44040	5675-51-4
1-bromobutane		Fluka	98 %	19681	109-65-9
2,2'-diméthoxypropane		Fluka	≥ 96 %	00660	77-76-9
2,4-dihydroxybenzoate de méthyle		Aldrich	97 %	M42505	2150-47-2
2-Hydroxyéthyl acrylate		Acros	97 %	334080050	818-61-1
4'-hydroxy-4-cyanobiphényle		Alfa Aesar	99 %	B21864-06	19812-93-2
4-Hydroxybutyl acrylate		Aldrich	90 %	275573	2478-10-6
4-hydroxyphényl benzoate		Alfa Aesar	98 %	09350.06	2444-19-1
5-hydroxyisophthalate de diméthyle		Aldrich	98 %	371785	13036-02-7
Acide 10-bromodécanoïque		Aldrich	95 %	541397	50530-12-6
Acide 2,2' bis-hydroxyméthyl propionique		Fluka	97 %	14925	4767-03-7
Acide 4'-hydroxybiphényl-4-carboxylique		Aldrich	99 %	371335	58574-03-1
Acide 4-hydroxybenzoïque		Aldrich	≥ 99 %	240141	99-96-7
Acide 4-pentynoïque		Aldrich	95 %	232211	6089-09-4
Acide 6-		Aldrich	90 %	442879	30964-00-2

heptynoïque					
Acide acétique glacial		Carlo Erba	99,9 %	401391	64-19-7
Acide bromhydrique	HBr	Acros	48 %	123170010	10035-10-6
Acide chlorhydrique	HCl	-	32 %	-	-
Acide toluène-4-sulfonique monohydrate	APTS	Acros	99 %	139025000	6192-52-5
Amoniaque		-	-	-	7664-41-7
Benzaldehyde diméthyl acétal		Aldrich	99 %	226076	1125-88-8
Benzène anhydre		Aldrich	99,8 %	401765	71-43-2
Benzyle alcool	-	Aldrich	≥ 99 %	402834	100-51-6
Bis-tétrafluoroborate de zinc (II)	Zn(BF ₄) ₂ · 6-7 H ₂ O	Aldrich	-	333875	27860-83-9
Bromure de (4-carboxybutyl)-triphényl-phosphonium	-	Aldrich	98 %	157945	17814-85-6
Bromure de benzyle	-	Fluka	98 %	13250	100-39-0
Chlorure de sodium	NaCl	Fluka	Techn.	-	7647-14-5
Chlorure de tert-butyl-diméthylsilyle	TBDMSCl	Acros	98 %	183930250	18162-48-6
Dichromate de pyridinium	PDC	Fluka	≥ 98 %	82810	20039-37-6
Diéthyl azodicarboxylate	DEAD	Fluka	40 %	11627	1972-28-7
Ether couronne 18C6	18C6	Acros	99 %	181560050	17455-13-9
Ether monobenzyle de l'hydroquinone	-	Fluka	≥ 99 %	54029	103-16-2

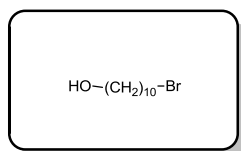
Ferrocène carboxaldéhyde	-	Acros	98 %	153530250	12093-10-6
Ferrocène di-carboxylique	-	-	-	-	1293-87-4
Ferrocène mono-carboxylique	-	-	-	-	1271-42-7
Ferrocène peralkylé	-	Aldrich	97 %	378542	12126-50-0
Fluorure de tétrabutyl ammonium	TBAF	Acros	1M dans THF	201951000	429-41-4
Hydrogéné-carbonate de sodium	NaHCO ₃	Fluka	Techn.	-	144-55-8
Hydroxyde de potassium	KOH	Fluka	Purum	60375	1310-58-3
Hydroxyde de sodium	NaOH	Carlo Erba	> 97 %	-	1310-73-2
Méthyle chloroformate	-	Aldrich	99 %	M35304	79-22-1
N-(3-Diméthyl-aminopropyl)-N'-éthylcarbodiimide	EDC	Fluka	≥ 97 %	39391	1892-57-5
N,N'-Dicyclohexyl-carbodiimide	DCC	Fluka	99 %	36650	538-75-0
N,N'-Diméthyl-aminopyridine	DMAP	Fluka	99 %	29224	1122-58-3
Palladium sur charbon	Pd/C	Fluka	10 %	75990	-
Permanganate de Baryum	-	Acros	95 %	198481000	7787-35-1
Résine Dowex-H⁺ S(+)-2-octanol	-	Fluka	≥ 99 %	74863	6169-06-8
Sulfate de magnésium	MgSO ₄	Fluka	Techn.	-	7487-88-9
Tert-butanolate de	<i>t</i> -BuOK	Acros	98 %	168881000	865-47-4

potassium					
Tosylate d'argent	AgOTs	Aldrich	99 %	176427	16836-95-6
Triéthylamine	Et ₃ N	Acros	99 %	157910010	121-44-8
Triphényl-phosphine	PPh ₃	Fluka	≥ 98 %	93090	603-35-0

Les acides, bases et autres sels non cités, mais utilisés dans les réactions, sont de qualité technique. Le K₂CO₃ est broyé et séché sous vide à 50 °C pendant 24 heures.

7.5 Synthèses

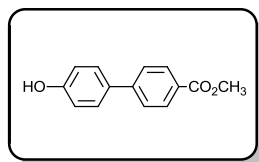
Préparation du DPTS : de la DMAP (32,10 g ; 263 mmol) et du *p*-TsOH (50,00 g ; 263 mmol) sont ajoutés à du toluène (1 litre) dans un ballon recouvert d'un Dien-Stark et d'un réfrigérant. La solution est chauffée à reflux pendant 24 heures en éliminant l'eau du milieu. Cette solution est ensuite refroidie puis filtrée sur Büchner. Le solide est recristallisé dans du dichlorométhane pour donner le DPTS avec un rendement de 98 % (75,70 g ; 257 mmol) sous forme d'aiguilles blanches qui sont séchées à la pompe à vide pendant 48 heures. Point de fusion : 165 °C



1

De la ligroïne (10 ml) est introduite dans un extracteur liquide-liquide. Du HBr 48 % (250 ml) et du 1,10-décanediol (55 g, 314,65 mmol) sont ensuite ajoutés et fortement agités. Puis, de la ligroïne (250 ml) est ajoutée ainsi que la tige frittée surmontée de son réfrigérant. Dans un ballon de 1 litre 500 ml de ligroïne sont portés à reflux en présence de quelques pierres ponce. Dès l'apparition de celui-ci, le bain de l'extracteur est chauffé à 55 °C pendant 3 jours. Une fois la réaction terminée, **1** (56 g) est obtenu sous forme liquide après l'évaporation de la ligroïne et sans autre purification avec un rendement de 75 %.

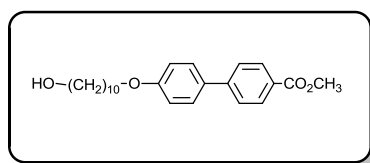
¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 3,61 (t, 2H, CH₂OH); 3,39 (t, 2H, CH₂Br); 1,84 (quint, 2H, CH₂CH₂Br); 1,57 (quint, 2H, CH₂CH₂OH); 1,45-1,30 (m, 12H, H_{aliph.}).



2

L'acide 4'-hydroxybiphényl-4-carboxylique (15,98 g ; 74,60 mmol), H₂SO₄ concentré (15 ml), MeOH (540 ml) sont agités à 65 °C pendant 4 heures. Après refroidissement, la solution est évaporée et le résidu solide obtenu est lavé avec de l'eau puis filtré. Après recristallisation dans l'AcOEt, des cristaux gris de **2** (16,97 g) sont obtenus avec un rendement quantitatif.

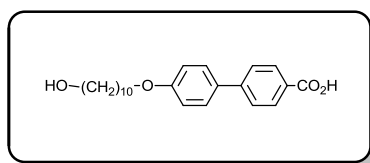
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,85 (d, 2H, H_{arom.}); 7,42 (d, 2H, H_{arom.}); 7,29 (d, 2H, H_{arom.}); 6,75 (d, 2H, H_{arom.}); 3,73 (s, 3H, CH₃).



3

Du 10-bromo-1-décanol (**1**) (3,49 g ; 14,72 mmol), **2** (3,36 g ; 14,72 mmol) et du K₂CO₃ sec (20,31 g ; 147,21 mmol) sont dissous dans du DMF (150 ml) et du THF (30 ml). Le mélange réactionnel est agité une nuit à 74 °C. Après refroidissement, la solution est versée sur un mélange eau/glace puis filtrée. Le solide **3** obtenu est recristallisé dans l'acétone et de cristaux rose saumon (5,06 g) sont obtenus avec un rendement de 89 %.

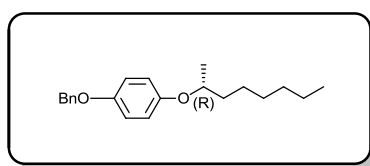
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃ et quelques gouttes de DMSO) : δ (ppm) = 8,03 (d, 2H, H_{arom.}); 7,58 (d, 2H, H_{arom.}); 7,52 (d, 2H, H_{arom.}); 6,94 (d, 2H, H_{arom.}); 3,96 (t, 2H, CH₂O); 3,89 (s, 3H, CH₃); 3,57 (t, 2H, CH₂OH); 1,75 (quint, 2H, CH₂CH₂O); 1,53-1,28 (m, 14H, H_{aliph.}).



4

Un mélange de **3** (9,5 g ; 24,70 mmol), de KOH (13,86 g ; 247,00 mmol) et de MeOH (200 ml) est agité à reflux pendant une nuit. Après refroidissement, le mélange est acidifié à pH = 1 avec une solution aqueuse de HCl 2 N, versé sur un mélange eau/glace puis filtré. Le solide **4** obtenu est recristallisé dans l'AcOEt et un solide blanc (9,30 g) est obtenu avec un rendement quantitatif

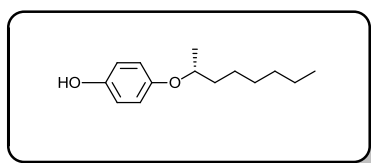
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃ et quelques gouttes de DMSO) : δ (ppm) = 8,03 (d, 2H, H_{arom.}); 7,56 (d, 2H, H_{arom.}); 7,50 (d, 2H, H_{arom.}); 6,92 (d, 2H, H_{arom.}); 3,95 (t, 2H, CH₂O); 3,55 (t, 2H, CH₂OH); 1,75 (quint, 2H, CH₂CH₂O); 1,52-1,26 (m, 14H, H_{aliph.}).



5

Du *S*(+)-2-octanol (8,00 g ; 61,42 mmol), de l'éther monobenzyle de l'hydroquinone (12,30 g ; 61,42 mmol) et de la PPh₃ (17,72 g ; 67,56 mmol) sont dissous dans du THF sec (100 ml). Le DEAD (40 %) (32,10 g ; 73,70 mmol) est par la suite ajouté et le mélange réactionnel est agité à température ambiante une nuit sous atmosphère d'azote. Après évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (CH₂Cl₂ / Heptane (2 : 8) puis CH₂Cl₂ / heptane (6 : 4)) pour donner **5** (14,17 g) sous forme d'une huile incolore avec un rendement de 75 %.

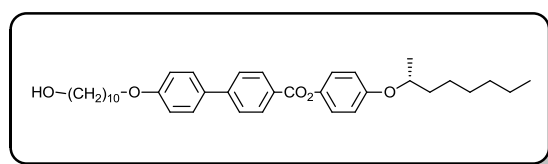
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,45-7,27 (m, 5H, H_{arom.}); 6,87 (dd, 4H, H_{arom.}); 5,02 (s, 2H, CH₂O); 4,23 (m, 1H, OCH(CH₃)CH₂); 1,76-1,68 (m, 2H, OCH(CH₃)CH₂); 1,58-1,26 (m, 11H, H_{aliph.} et CH₃); 0,89 (t, 3H, CH₃).



6

Dans un réacteur pour hydrogénation, **5** (13,30 g ; 42,57 mmol) et du Pd/C (2,66 g ; 20 % masse de **5**) sont ajoutés à 200 ml de CH₂Cl₂ et 40 ml EtOH. Le mélange est agité pendant une nuit sous 4 bars d'hydrogène à température ambiante. Après filtration sur bouchon de celite, le solvant est évaporé. Nous obtenons **6** (9,77 g) sous forme d'une huile colorée avec un rendement quantitatif.

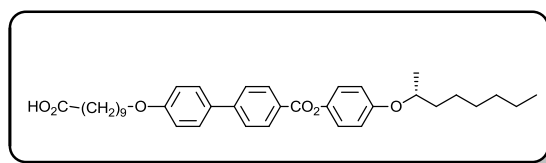
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 6,80 (dd, 4H, H_{arom.}); 4,23 (m, 1H, OCH(CH₃)CH₂); 1,75-1,66 (m, 2H, OCH(CH₃)CH₂); 1,57-1,25 (m, 11H, H_{aliph.} et CH₃); 0,88 (t, 3H, CH₃).



7

De la DCC (15,05 g ; 72,93 mmol), du DPTS (7,15 g ; 24,31 mmol), **4** (9,00 g ; 24,31 mmol) et **6** (5,40 g ; 24,31 mmol) sont dissous dans du CH₂Cl₂ sec (180 ml). La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé et le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice (CH₂Cl₂ / AcOEt (10 : 0,3)) pour donner **7** (12,90 g) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 92 %.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,23 (d, 2H, H_{arom.}); 7,69 (d, 2H, H_{arom.}); 7,60 (d, 2H, H_{arom.}); 7,12 (d, 2H, H_{arom.}); 7,01 (d, 2H, H_{arom.}); 6,92 (d, 2H, H_{arom.}); 4,33 (m, 1H, OCH(CH₃)CH₂); 4,02 (t, 2H, CH₂O); 3,65 (t, 2H, CH₂OH); 1,85-1,71 (m, 2H, CH₂CH₂O); 1,60-1,30 (m, 27H, H_{aliph.} et CH₃); 0,89 (t, 3H, CH₃).



8

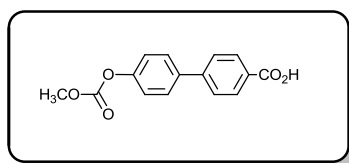
Du dichromate de pyridinium (PDC) (3,93 g ; 10,44 mmol) et **7** (1,00 g ; 1,74 mmol) sont dissous dans du DMF (8 ml) (2 ml/g de PDC). Le mélange réactionnel est agité une nuit à température ambiante. Après addition de 12 ml d'eau, la solution est extraite avec 6 ml de CH₂Cl₂ (3 fois). Les phases organiques rassemblées sont lavées avec de l'eau, une solution de NaCl saturée et une solution de NaHCO₃ saturée. La phase organique est séchée sur MgSO₄ puis évaporée. Le produit est purifié par CC (CH₂Cl₂ / AcOEt (10 : 4) pour donner **8** (0,54 g) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 53 %.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,23 (d, 2H, H_{arom.}); 7,68 (d, 2H, H_{arom.}); 7,60 (d, 2H, H_{arom.}); 7,12 (d, 2H, H_{arom.}); 7,00 (d, 2H, H_{arom.}); 6,92 (d, 2H, H_{arom.}); 4,33 (m, 1H, OCH(CH₃)CH₂); 4,02 (t, 2H, CH₂O); 2,36 (t, 2H, CH₂CO₂); 1,88-1,30 (m, 27H, H_{aliph.} et CH₃); 0,90 (t, 3H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 178,90; 165,54; 159,55; 155,97; 145,87; 144,26; 132,05; 130,68; 128,39; 127,66; 126,57; 122,44; 117,44; 116,58; 114,99; 74,57; 68,13; 36,52; 33,84; 31,83; 29,34; 29,30; 29,24; 29,17; 29,03; 26,02; 25,56; 24,68; 22,62; 19,77; 14,10.

Anal. calc. pour C₃₇H₄₈O₆ (588,78 g/mol) : C 75,48 H 8,22; trouvé : C 75,55 H 8,15.

Pf (DSC) : 145 °C.



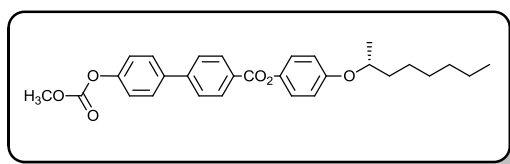
9

Une solution de NaOH (2,40 g ; 60,00 mmol) dans 40 ml d'eau est agitée 5 minutes à -10 °C. De l'acide 4'-hydroxy-4-biphénylcarboxylique (4,28 g ; 20,00 mmol) est ajouté et le mélange réactionnel est agité vigoureusement 10

minutes à -10 °C. Puis, du méthyle chloroformate (2,31 ml ; 30,00 mmol) est ajouté au goutte à goutte. La solution est alors agitée à -5 °C pendant 3 heures. Le mélange réactionnel est ensuite amené à pH 5 par addition d'HCl 2N. Un précipité blanc volumineux est filtré, lavé avec de l'eau et séché à la pompe à vide. Nous obtenons **9** (5,37 g) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 99 %.

¹H-RMN (400 MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 8,02 (d, 2H, H_{arom.}); 7,81 (d, 2H, H_{arom.}); 7,79 (d, 2H, H_{arom.}); 7,37 (d, 2H, H_{arom.}); 3,85 (s, 3H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 167,56; 154,00; 151,36; 143,78; 137,43; 130,44; 130,19; 128,71; 127,33; 122,37; 56,02.

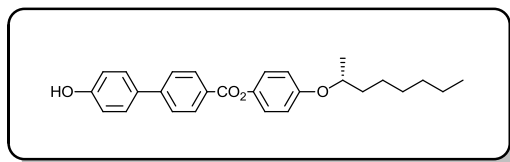


10

Un mélange de **9** (3,24 g ; 11,89 mmol), de DCC (2,95 g ; 14,27 mmol), de DMAP (0,36 g ; 2,97 mmol) et de **6** (2,64 g ; 11,89 mmol) est dissous dans du CH₂Cl₂ (50 ml). La solution est agitée une nuit à température ambiante sous argon. Le mélange réactionnel est refroidi au congélateur et le précipité blanc (DBU) est filtré de la solution. Le solvant est ensuite évaporé à sec. La purification du résidu par CC (éluant : CH₂Cl₂) donne **10** (3,93 g) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 69 %.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,26 (d, 2H, H_{arom.}); 7,70 (d, 2H, H_{arom.}); 7,67 (d, 2H, H_{arom.}); 7,30 (d, 2H, H_{arom.}); 7,13 (d, 2H, H_{arom.}); 6,93 (d, 2H, H_{arom.}); 4,34 (m, 1H, OCH(CH₃)CH₂); 3,95 (s, 3H, OCH₃); 1,80-1,71 (m, 2H, OCH(CH₃)CH₂); 1,62-1,28 (m, 11H, H_{aliph.} et CH₃); 0,90 (t, 3H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 165,36; 156,03; 154,19; 151,26; 145,15; 144,19; 137,90; 130,74; 128,62; 128,49; 127,18; 122,41; 121,59; 116,59; 74,56; 55,54; 36,52; 31,83; 29,30; 25,56; 22,62; 19,76; 14,10.



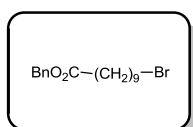
11

10 (7,12 g ; 14,94 mmol) est agité 6 heures dans un mélange constitué de 180 ml d'EtOH et de 100 ml d'ammoniaque 25 %. La réaction est suivie par CCM jusqu'à la disparition du produit de départ. La solution est ensuite versée dans de l'eau et extraite 3 fois au dichlorométhane. Les phases organiques rassemblées sont séchées et évaporées. Le résidu est alors purifié par CC (éluant : heptane / AcOEt (8 : 2)) pour donner **11** (3,00 g) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 48 %.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,24 (d, 2H, H_{arom.}); 7,68 (d, 2H, H_{arom.}); 7,57 (d, 2H, H_{arom.}); 7,13 (d, 2H, H_{arom.}); 6,95 (d, 2H, H_{arom.}); 6,93 (d, 2H, H_{arom.}); 4,89 (s, 1H, OH); 4,34 (m, 1H, OCH(CH₃)CH₂); 1,80-1,72 (m, 2H, OCH(CH₃)CH₂); 1,62-1,30 (m, 11H, H_{aliph.} et CH₃); 0,90 (t, 3H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 165,53; 155,99; 155,94; 145,73; 144,24; 132,61; 130,69; 128,69; 127,80; 126,62; 122,44; 116,59; 115,90; 111,51; 84,23; 74,58; 36,52; 31,82; 29,30; 25,56; 22,62; 19,76; 14,10.

Pf (DSC) : 142 °C.

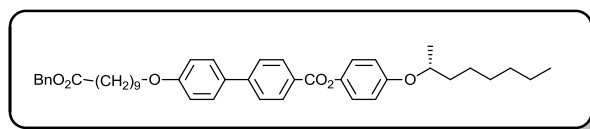


12

Un mélange d'acide 10-bromodécanoïque (5,30 g ; 20 mmol), de benzyle alcool (2,26 ml ; 22 mmol), de DCC (4,95 g ; 24 mmol) et de DMAP (0,61 g ; 5 mmol) est dissous dans du CH₂Cl₂ sec (40 ml). La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'argon. Le mélange réactionnel est refroidi au congélateur et le précipité (DBU) est filtré de la solution. Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂) pour obtenir **12** (4,86 g) sous forme d'une huile avec un rendement de 71 %.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,41-7,31 (m, 5H, H_{arom.}); 5,12 (s, 2H, CH₂O₂C); 3,41 (t, 2H, CH₂CO₂); 2,36 (t, 2H, CH₂Br); 1,85 (quint, 2H, CH₂CH₂CO₂); 1,63 (quint, 2H, CH₂CH₂Br); 1,35-1,25 (m, 10H, H_{aliph.}).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 173,66; 136,14; 128,56; 128,19; 66,09; 34,31; 34,03; 32,80; 29,22; 29,12; 29,06; 28,68; 28,13; 24,92.



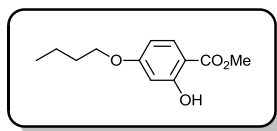
13

Un mélange de **11** (2,94 g ; 7,03 mmol), de K₂CO₃ anhydre (1,02 g ; 7,38 mmol) et de 18-crown-6 (catalytique) est dissous dans de l'acétone sec (70 ml). La solution est chauffée à 60 °C et agitée 1 heure. Une solution de **12** (2,38 g ; 7,73 mmol) dans 10 ml d'acétone sec est ajoutée. Le mélange réactionnel est ensuite agité pendant 36 heures à 60 °C. La solution est refroidie à température ambiante et le solvant est évaporé. Le résidu est dissous dans du CH₂Cl₂ et extrait par 3 fois avec du NaCl_{sat}. La phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée et évaporée. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂) pour donner **13** (4,21 g) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 88 %.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,23 (d, 2H, H_{arom.}); 7,69 (d, 2H, H_{arom.}); 7,59 (d, 2H, H_{arom.}); 7,40-7,31 (m, 5H, H_{arom.}); 7,13 (d, 2H, H_{arom.}); 7,00 (d, 2H, H_{arom.}); 6,93 (d, 2H, H_{arom.}); 5,12 (s, 2H, CH₂O₂C); 4,33 (m, 1H, OCH(CH₃)CH₂); 4,01 (t, 2H, CH₂O); 2,37 (t, 2H, CH₂CO₂); 1,88-1,25 (m, 27H, H_{aliph.} et CH₃); 0,90 (t, 3H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 173,69; 165,53; 159,55; 155,97; 145,87; 144,25; 136,14; 132,04; 128,56; 128,39; 128,19; 127,66; 126,57; 122,45; 116,57; 114,98; 74,55; 68,12; 66,09; 36,52; 34,33; 31,83; 29,36; 29,31; 29,24; 29,18; 29,10; 26,02; 25,57; 24,95; 22,63; 19,77; 14,11.

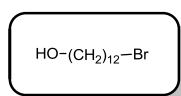
Pf (DSC) : 63 °C.



14

Un mélange de 1-bromobutane (1,63 g ; 11,90 mmol), de 2,4-dihydroxybenzoate de méthyle (2,00 g ; 11,90 mmol), de K_2CO_3 (16,40 g ; 119,00 mmol) et une pointe de spatule de 18C6 dans 150 ml d'acétone est agité à reflux pendant une nuit. L'acétone est évaporée et 100 ml d'une solution aqueuse saturée en NaCl sont ajoutés. Le mélange est extrait avec 3 fois 40 ml de diéthyle éther, la phase organique est lavée avec 50 ml d'eau puis séchée avec $MgSO_4$. Le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 / heptane (10 : 2)) pour donner **14** (2,33 g) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 87 %.

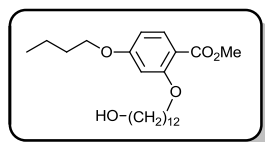
1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$) : δ = 10,96 (s, 1H, OH); 7,72 (d, 1H, $H_{arom.}$); 6,44-6,41 (m, 2H, $H_{arom.}$); 3,98 (t, 2H, CH_2O); 3,91 (s, 3H, CO_2CH_3); 1,77 (quint, 2H, CH_2CH_2O); 1,49 (m, 2H, CH_3CH_2); 0,98 (t, 3H, CH_3).



15

Du 1,12-dodécane-1,12-diol (50 g ; 247 mmol) dans 250 ml d'acide bromhydrique à 48 % sont placés dans un extracteur liquide-liquide. De la ligroïne 80-110 °C est ajoutée dans l'extracteur en quantité suffisante pour atteindre le niveau du robinet et 600 ml de ligroïne sont placés dans un ballon d'un litre. La ligroïne du ballon est portée à reflux et la solution de HBr de l'extracteur est chauffée à 50 °C. La solution est extraite pendant 3 jours. Le ballon est laissé à refroidir à température ambiante pendant 5 heures. Le 1,12-dodécane-1,12-diol entraîné cristallise. La solution est alors filtrée et la ligroïne évaporée sous pression réduite. Le 12-bromododécane-1-ol **15** (39 g ; 147 mmol) est obtenu sous forme d'une huile brunâtre avec un rendement de 60 %.

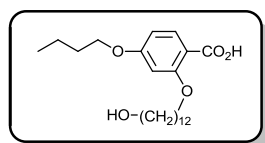
1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$) : δ = 3,63 (t, 2H, CH_2OH); 3,40 (t, 2H, CH_2Br) ; 1,90-1,20 (m, 20H, $H_{aliph.}$).



16

Un mélange de **14** (4,60 g ; 20,51 mmol), **15** (5,44 g ; 20,51 mmol) et de K_2CO_3 sec dans 160 ml de DMF est agité à 120 °C pendant 24 heures. Le mélange est versé dans un mélange eau/glace (300 ml) et le produit est extrait avec 3 fois 50 ml de CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée avec 100 ml d'eau puis séchée avec $MgSO_4$. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 / Et_2O (10 : 0,25 à 10 : 1)). Nous obtenons **16** (6,03 g) sous forme d'un solide blanc-jaune avec un rendement de 72 %.

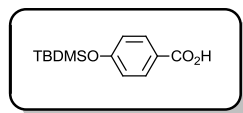
1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7,83 (d, 1H, $H_{arom.}$); 6,48-6,46 (m, 2H, $H_{arom.}$); 4,00 (t, 2H, CH_2O); 3,99 (t, 2H, CH_2O); 3,85 (s, 3H, CO_2CH_3); 3,64 (t, 2H, CH_2OH); 1,84 (quint, 2H, CH_2CH_2O); 1,78 (quint, 2H, CH_2CH_2O); 1,59-1,29 (m, 20H, $H_{aliph.}$); 0,98 (t, 3H, CH_3).



17

Une solution de NaOH (2,67 g ; 66,67 mmol) dans 8 ml d'eau est ajouté à une solution de **16** (2,72 g ; 6,67 mmol) dans 46 ml de MeOH. Le tout est mis à reflux pendant 2 heures. Le mélange est versé sur 300 ml d'un mélange eau/glace puis acidifié par ajout de HCl 2N. Le précipité est filtré, puis séché sous vide. Nous obtenons **17** (2,60 g) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 99 %

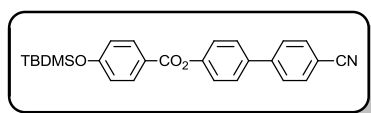
1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$) : δ = 8,12 (d, 1H, $H_{arom.}$); 6,62 (dd, 1H, $H_{arom.}$); 6,51 (d, 1H, $H_{arom.}$); 4,20 (t, 2H, CH_2O); 4,02 (t, 2H, CH_2O); 3,65 (t, 2H, CH_2OH); 1,89 (quint, 2H, CH_2CH_2O); 1,79 (quint, 2H, CH_2CH_2O); 1,60-1,29 (m, 20H, $H_{aliph.}$); 0,99 (t, 3H, CH_3).



18

A une solution d'acide 4-hydroxybenzoïque (2,00 g ; 14,48 mmol) et de triéthylamine (6,05 ml ; 43,44 mmol) dans 100 ml de CH₂Cl₂ sec est ajoutée goutte à goutte une solution de TBDMSCI (5,46 g, 36,20 mmol) dans 50 ml de CH₂Cl₂ sec. Le mélange est agité à température ambiante pendant 20 heures. La solution est lavée avec 2 fois 75 ml de solution de NaCl saturée. La phase organique est séchée avec MgSO₄. Le solvant est évaporé et la fonction acide du produit est directement déprotégé par action de 10 ml de THF, 10 ml d'eau et 30 ml d'acide acétique. Cette solution est agitée à température ambiante pendant 2 heures. Puis, 500 ml d'eau sont ajoutés, le précipité est filtré et séché sous vide à 50 °C. Nous obtenons **18** (3,59 g) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 98 %.

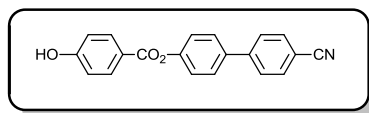
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ = 8,01 (d, 2H, H_{arom.}); 6,89 (d, 2H, H_{arom.}); 1,00 (s, 9H, SiC(CH₃)₃); 0,25 (s, 6H, Si(CH₃)₂).



19

Un mélange de **18** (10,63 g ; 42,12 mmol) et de 4'-hydroxy-4-cyanobiphényle (8,22 g ; 42,12 mmol) sont dissous dans 100 ml de CH₂Cl₂ sec. De la DCC (17,38 g ; 84,24 mmol) ainsi que du DPTS (12,39 g ; 42,12 mmol) sont ajoutés au mélange réactionnel. La solution est agitée à température ambiante pendant une nuit. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (CH₂Cl₂ / Heptane (8 : 2)). Nous obtenons **19** (18,07 g) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 99 %.

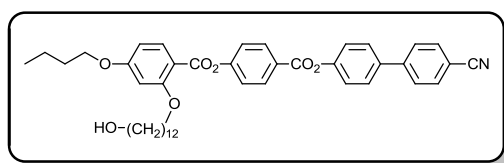
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ = 8,12 (d, 2H, H_{arom.}); 7,74 (d, 2H, H_{arom.}); 7,69 (d, 2H, H_{arom.}); 7,64 (d, 2H, H_{arom.}); 7,33 (d, 2H, H_{arom.}); 6,95 (d, 2H, H_{arom.}); 1,01 (s, 9H, SiC(CH₃)₃); 0,27 (s, 6H, Si(CH₃)₂).



20

A une solution de **19** (5,08 g ; 11,83 mmol) dans 150 ml de THF, est ajouté une solution de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6-7 \text{H}_2\text{O}$ dans 20 ml d'eau. Le mélange est agité à 50 °C pendant 24 heures. Le THF est évaporé, 400 ml d'eau sont ajoutés, puis le précipité est filtré sur Büchner et lavé abondamment à l'eau et enfin séché sous vide à 50 °C. Nous obtenons **20** (3,75 g) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de quantitatif.

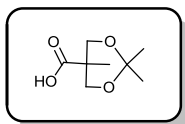
$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, DMSO-d_6) : $\delta = 7,99$ (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,93 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,91 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,83 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,38 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6,92 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$).



21

Un mélange de **17** (1,36 g ; 3,45 mmol) et **20** (1,09 g ; 3,45 mmol) sont dissous dans 100 ml de CH_2Cl_2 sec. De la DCC (2,13 g ; 10,34 mmol) ainsi que du DPTS (1,02 g ; 3,45 mmol) sont ajoutés au mélange réactionnel. La solution est agitée à température ambiante pendant 24 heures. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (CH_2Cl_2 / éther (10 : 0,4)). Nous obtenons **21** (2,31 g) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 97 %.

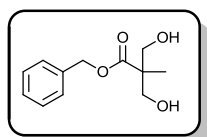
$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) : $\delta = 8,28$ (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 8,05 (d, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,75 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,70 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,66 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,38 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,35 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6,55 (dd, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6,52 (d, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 4,06 (t, 2H, CH_2O); 4,05 (t, 2H, CH_2O); 3,62 (q, 2H, CH_2OH); 1,89-1,78 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1,58-1,21 (m, 20H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$); 1,01 (t, 3H, CH_3).



22

Un mélange d'acide 2,2'-bis-(hydroxyméthyl)propionique (30,00 g ; 223,66 mmol), de 2,2'-diméthoxypropane (41,40 ml ; 339,49 mmol) et d'acide toluène-4-sulfonique monohydrate (2,13 g ; 11,00 mmol) est dissous dans 125 ml d'acétone. Le mélange réactionnel est agité 2 heures à température ambiante, neutralisé avec un mélange NH_3/EtOH (1 : 1) (3 ml) puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est dissous dans 375 ml de CH_2Cl_2 et est extrait avec de l'eau. La phase organique est séchée sur MgSO_4 puis évaporé. Nous obtenons **22** (28,53 g) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 73 %.

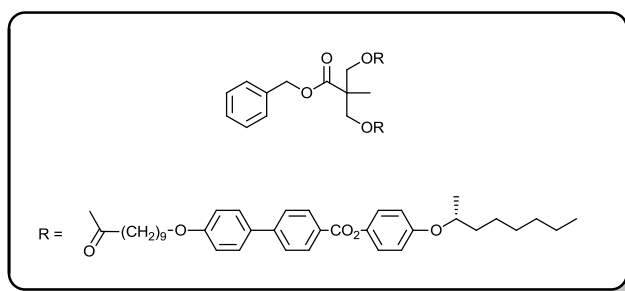
$^1\text{H-RMN}$ (200 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 4,19 (d, 2H, CH_2O); 3,68 (d, 2H, CH_2O); 1,45 (s, 3H, CH_3); 1,42 (s, 3H, CH_3); 1,21 (s, 3H, CH_3).



23

Un mélange d'acide 2,2'-bis-(hydroxyméthyl)propionique (13,50 g ; 100,64 mmol) et de KOH (5,76 g ; 102,66 mmol) est dissous dans 90 ml de DMF et est agité 1 heure à 100 °C. Après addition de bromure de benzyle (14,35 ml ; 120,78 mmol), la solution est agitée une nuit à 100 °C. Le DMF est par la suite évaporé et le solide obtenu est dissous dans 300 ml de CH_2Cl_2 puis extrait avec 75 ml d'eau. La phase organique récupérée est séchée sur MgSO_4 , filtrée puis évaporée à sec. Nous obtenons **23** (12,13 g) sous forme de cristaux blancs après la recristallisation dans un mélange heptane/ CH_2Cl_2 (1 : 1) avec un rendement de 53 %.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 7,38-7,32 (m, 5H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 5,20 (s, 2H, PhCH_2); 3,92 (d, CH_2OH); 3,73 (d, 2H, CH_2OH); 2,95 (s, 2H, OH); 1,09 (s, 3H, CH_3).



24

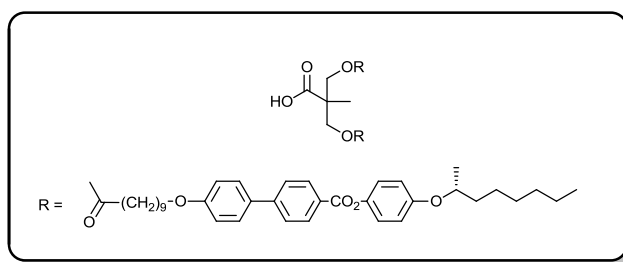
Un mélange de **23** (0,30 g ; 1,36 mmol), de DMAP (0,50 g ; 4,08) et de NEt_3 (3,64 ml ; 12,23 mmol) est dissous dans 50 ml de THF sec. La solution est refroidie à 0 °C puis **8** (2,06 g ; 3,40 mmol) préalablement dissous dans 30 ml de THF sec est ajouté au goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant une heure à 0 °C puis une nuit à température ambiante sous atmosphère d'azote. Après l'élimination du solvant, le solide obtenu est purifié par CC (éluant: CH_2Cl_2 avec 3 % AcOEt). Nous obtenons **24** (1,74 g) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 94 %.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 8,22 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,68 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,59 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,35-7,32 (m, 5H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,12 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,00 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6,92 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 5,17 (s, 2H, CH_2Ph); 4,33 (m, 2H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$); 4,25 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$); 4,01 (t, 4H, CH_2O); 2,30 (t, 4H, CH_2CO_2); 1,85-1,27 (m, 57H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$); 0,90 (t, 6H, CH_3).

Anal. calc. pour $\text{C}_{86}\text{H}_{108}\text{O}_{14}$ (1365,79 g/mol) : C 75,63 H 7,97 O 16,40; trouvé : C 75,60 H 7,89 O 16,51.

Ms (ESI(+)) : m/z intensité relative 1387,78 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$).

Pf (DSC) : 99 °C.



25

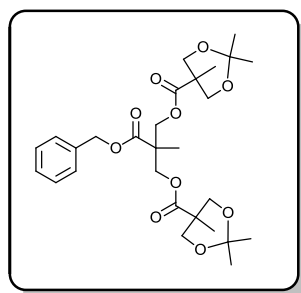
Dans un réacteur pour hydrogénation, **24** (1,71 g ; 1,25 mmol) et du Pd/C (0,34 g ; 20 % masse de **24**) sont ajoutés à 200 ml de CH₂Cl₂ et 50 ml EtOH. Le mélange est agité pendant une nuit sous 4 bars d'hydrogène à température ambiante. Après filtration sur bouchon de celite, le solvant est évaporé. Nous obtenons **25** (1,59 g) sous forme d'un solide blanc avec un rendement quantitatif.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,22 (d, 4H, H_{arom.}); 7,68 (d, 4H, H_{arom.}); 7,59 (d, 4H, H_{arom.}); 7,12 (d, 4H, H_{arom.}); 7,00 (d, 4H, H_{arom.}); 6,92 (d, 4H, H_{arom.}); 4,34 (m, 2H, OCH(CH₃)CH₂); 4,25 (s, 4H, CH₂O₂C); 4,01 (t, 4H, CH₂O); 2,32 (t, 4H, CH₂CO₂); 1,87-1,30 (m, 57H, H_{aliph.}); 0,89 (t, 6H, CH₃).

Anal. calc. pour C₈₆H₁₀₈O₁₄ (1275,67 g/mol) : C 74,38 H 8,06 O 17,56; trouvé : C 74,36 H 8,35 O 17,29.

Ms (ESI(+)) : m/z intensité relative 1297,72 (100, [M+Na]⁺).

Pf (DSC) : 123 °C.

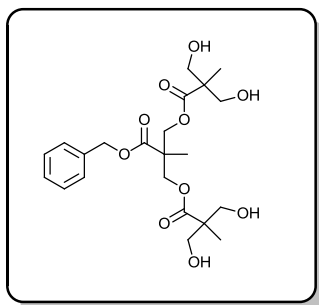


26

Un mélange de **23** (8,00 g ; 35,67 mmol), de DCC (22,08 g ; 107,02 mmol), de DPTS (4,20 g ; 14,27 mmol) et de **22** (15,54 g ; 89,19 mmol) est dissous dans 150 ml de CH₂Cl₂ sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante

sous argon. Le solvant est ensuite évaporé à sec. La purification du résidu par CC (éluant: CH₂Cl₂ / AcOEt (8 : 2)) donne **26** (13,44 g) sous forme d'une huile incolore avec un rendement de 70 %.

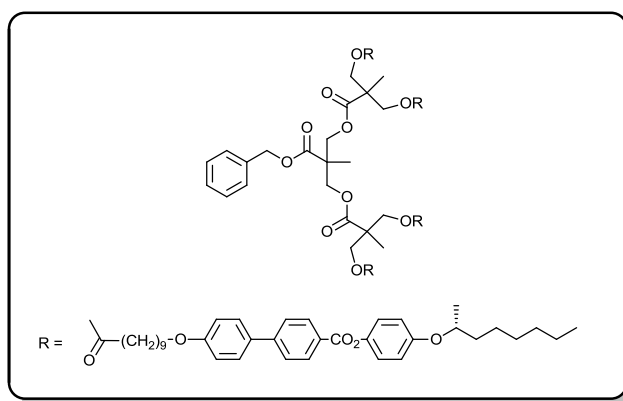
¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,34 (s, 5H, H_{arom.}); 5,16 (s, 2H, CH₂Ph); 4,34 (s, 4H, CH₂O₂C); 4,11 (d, 4H, CH₂OC); 3,58 (d, 4H, CH₂OC); 1,41 (s, 6H, CH₃); 1,34 (s, 6H, CH₃); 1,31 (s, 3H, CH₃); 1,09 (s, 6H, CH₃).



27

Un mélange de **26** (21,00 g ; 39,13 mmol) et de 5 cuillères à café de résine Dowex-H⁺ est agité 3 heures dans 200 ml de méthanol à température ambiante. Le mélange est filtré sur verre frité et le précipité est évaporé. Nous obtenons **27** (17,37 g) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 97 %.

¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,27 (s, 5H, H_{arom.}); 5,18 (s, 2H, CH₂Ph); 4,45 (d, 2H, CH₂O₂C); 4,28 (d, 2H, CH₂O₂C); 3,81-3,61 (m, 8H, CH₂OH); 3,21 (s, 4H, OH); 1,32 (s, 3H, CH₃); 0,98 (s, 6H, CH₃).



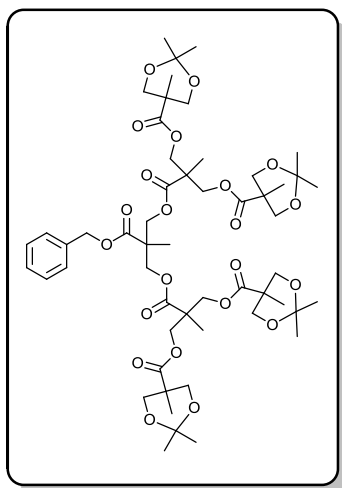
Un mélange de **27** (0,37 g ; 0,81 mmol), de DCC (2,00 g ; 9,71 mmol), de DPTS (0,95 g ; 3,24 mmol) et de **8** (2,00 g ; 3,40 mmol) est dissous dans 120 ml de CH₂Cl₂ sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous argon. Le solvant est ensuite évaporé à sec. La purification du résidu par CC (éluant: CH₂Cl₂ avec 2 % AcOEt) donne **28** (2,16 mg) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 97 %.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,22 (d, 8H, H_{arom.}); 7,67 (d, 8H, H_{arom.}); 7,58 (d, 8H, H_{arom.}); 7,37-7,34 (m, 5H, H_{arom.}); 7,12 (d, 8H, H_{arom.}); 6,99 (d, 8H, H_{arom.}); 6,92 (d, 8H, H_{arom.}); 4,36-4,25 (m, 8H, OCH(CH₃)CH₂ et CH₂O₂C); 4,20-4,13 (m, 8H, CH₂O₂C); 4,00 (t, 8H, CH₂O); 2,29 (t, 8H, CH₂CO₂); 1,84-1,27 (m, 117H, H_{aliph.} et CH₃); 0,89 (t, 12H, CH₃).

Anal. calc. pour C₁₇₀H₂₁₆O₃₀ (2739,56 g/mol) : C 74,53 H 7,95 O 17,52; trouvé : C 74,50 H 8,21 O 17,29.

Ms (ESI(+)) : m/z intensité relative 1392,26 (100, [M+2Na]²⁺); m/z intensité relative 2761,53 (100, [M+Na]⁺)

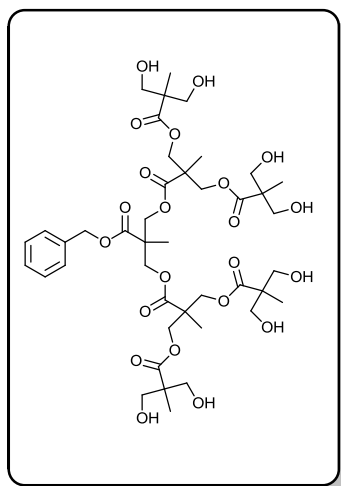
Pf (DSC) : 122 °C.



30

Un mélange de **27** (4,00 g ; 8,76 mmol), de DCC (21,97 g ; 105,15 mmol), de DPTS (10,31 g ; 35,05 mmol) et de **22** (6,87 g ; 39,43 mmol) est dissous dans 100 ml de CH₂Cl₂ sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous argon. Le solvant est ensuite évaporé à sec. La purification du résidu par CC (éluant: CH₂Cl₂ / AcOEt (8 : 2)) donne **30** (7,68 mg) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 81 %.

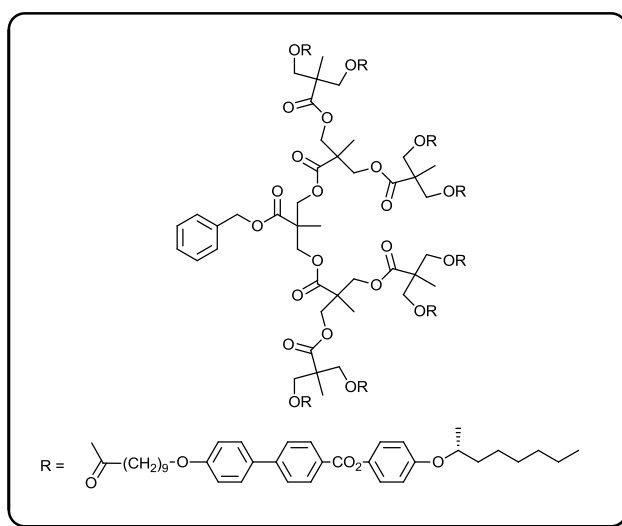
¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,35 (s, 5H, H_{arom.}); 5,16 (s, 2H, CH₂Ph); 4,26-4,25 (m, 12H, CH₂O₂C); 4,14 (d, 8H, CH₂OC); 3,61 (d, 8H, CH₂OC); 1,41 (s, 12H, CH₃); 1,35 (s, 12H, CH₃); 1,25 (s, 3H, CH₃); 1,20 (s, 6H, CH₃); 1,14 (s, 12H, CH₃).



31

Un mélange de **30** (7,53 g ; 6,97 mmol) et de 10 cuillères à café de résine Dowex-H⁺ est agité 3 heures dans 120 ml de méthanol à température ambiante. Le mélange est filtré sur verre frité et le précipité est évaporé. Nous obtenons **31** (5,987 g) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 93 %.

¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃ et quelques gouttes de DMSO) : δ (ppm) = 7,08 (s, 5H, H_{arom.}); 4,88 (s, 2H, CH₂Ph); 4,02-3,77 (m, 20H, CH₂O₂C et OH); 3,37 (d, 16H, CH₂OH); 1,00 (s, 3H, CH₃); 0,91 (s, 6H, CH₃); 0,82 (s, 12H, CH₃).



32

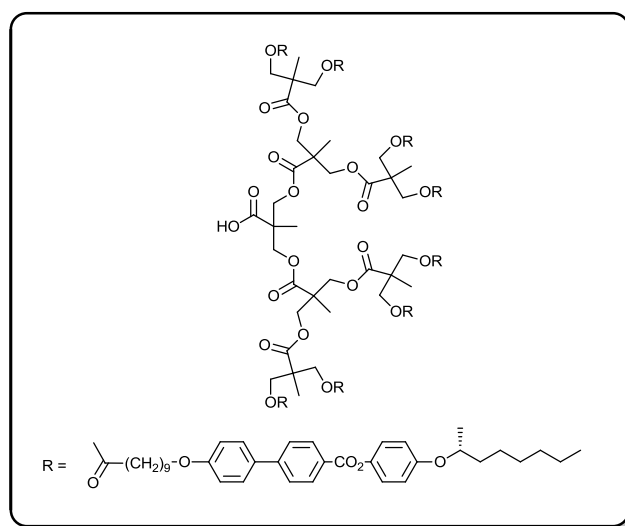
Un mélange de **31** (0,22 g ; 0,24 mmol), de DCC (1,20 g ; 5,82 mmol), de DPTS (0,571 g ; 1,94 mmol) et de **8** (1,20 g, 2,04 mmol) est dissous dans 100 ml de

CH₂Cl₂ sec. La solution est agitée 48 heures à température ambiante sous argon. Le solvant est ensuite évaporé à sec. La purification du résidu par CC (éluant: CH₂Cl₂ avec 1 % AcOEt puis CH₂Cl₂ avec 3 % AcOEt) donne **32** (0,72 g) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 54 %.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,23 (d, 16H, H_{arom.}); 7,68 (d, 16H, H_{arom.}); 7,59 (d, 16H, H_{arom.}); 7,39-7,35 (m, 5H, H_{arom.}); 7,13 (d, 16H, H_{arom.}); 7,00 (d, 16H, H_{arom.}); 6,93 (d, 16H, H_{arom.}); 5,19 (s, 2H, CH₂Ph); 4,33 (m, 8H, OCH(CH₃)CH₂); 4,25-4,16 (m, 28H, CH₂O₂C); 4,00 (t, 16H, CH₂O); 2,32 (t, 16H, CH₂CO₂); 1,85-1,19 (m, 237H, H_{aliph.} et CH₃); 0,91 (t, 24H, CH₃).

Anal. calc. pour C₃₃₈H₄₃₂O₆₂ (5487,09 g/mol) : C 73,99 H 7,94 O 18,07; trouvé : C 73,74 H 7,84 O 18,42.

Pf (DSC) : 139 °C.



33

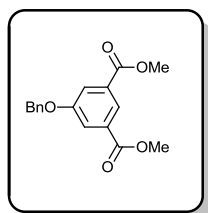
Dans un réacteur pour hydrogénation, **32** (1,47 g ; 0,27 mmol) et du Pd/C (0,28 g ; 20 % masse de **32**) sont ajoutés à 100 ml de CH₂Cl₂ et 20 ml EtOH. Le mélange est agité pendant une nuit sous 4 bars d'hydrogène à température ambiante. Après filtration sur bouchon de celite, le solvant est évaporé. Le résidu est purifié par CC (CH₂Cl₂ avec 5 % AcOEt). Nous obtenons **33** (0,84 g) sous forme d'un solide blanc après précipitation dans le MeOH avec un rendement de 57 %.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,21 (d, 16H, H_{arom.}); 7,66 (d, 16H, H_{arom.}); 7,57 (d, 16H, H_{arom.}); 7,11 (d, 16H, H_{arom.}); 6,98 (d, 16H, H_{arom.}); 6,91 (d, 16H,

H_{arom.}); 4,38-4,17 (m, 36H, OCH(CH₃)CH₂ et CH₂O₂C); 3,98 (t, 16H, CH₂O); 2,31 (t, 16H, CH₂CO₂); 1,83-1,24 (m, 237H, H_{aliph.} et CH₃); 0,89 (t, 24H, CH₃).

Anal. calc. pour C₃₃₁H₄₂₆O₆₂ (5396,97 g/mol) : C 73,66 H 7,96 O 18,38; trouvé : C 73,54 H 7,88 O 18,58.

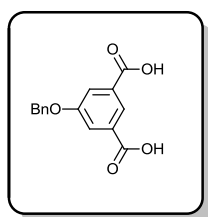
Pf (DSC) : 139 °C.



34

Un mélange de 5-hydroxyisophthalate de diméthyle (5,00 g ; 24 mmol), de bromure de benzyle (2,83 ml ; 24 mmol) et de K₂CO₃ sec (6,60 g ; 48 mmol) dans de l'acétone sec (100 ml) est agité à reflux pendant une nuit. La solution est versée sur de la glace puis acidifiée jusqu'à pH 2. Le précipité ainsi obtenu est filtré et purifié par CC (Heptane / AcOEt (2 : 1)) pour donner **34** (7,05 g) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 99 %.

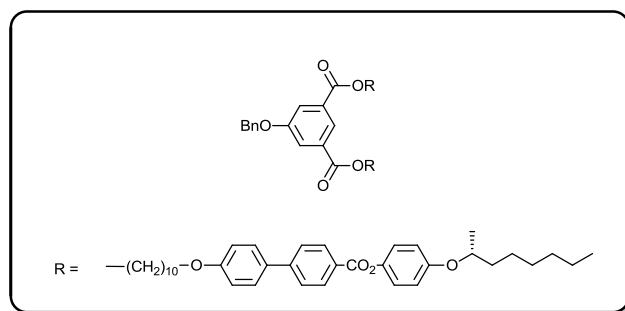
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,30 (t, 1H, H_{arom.}); 7,84 (d, 2H, H_{arom.}); 7,47-7,35 (m, 5H, H_{arom.}); 5,15 (s, 2H, CH₂); 3,94 (s, 6H, CH₃).



35

Un mélange de **34** (7,05 g ; 23 mmol) et de KOH (26,30 g ; 460 mmol) est solubilisé dans 500 ml d'éthanol. Cette solution est chauffée à reflux pendant 18 heures. Le précipité obtenu est filtré, mis en suspension dans de l'eau, acidifié jusqu'à pH 2 avec HCl 2N et filtré à nouveau pour donner **35** (5,90 g) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 92 %.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, 2 gouttes de DMSO-d₆) : δ (ppm) = 8,27 (t, 1H, H_{arom.}); 7,77 (d, 2H, H_{arom.}); 7,38-7,27 (m, 5H, H_{arom.}); 5,06 (s, 2H, CH₂).



Un mélange de **7** (5,68 g ; 9,88 mmol) et **35** (1,28 g ; 4,70 mmol) est dissous dans 200 ml de CH₂Cl₂ sec. Du DPTS (2,77 g ; 9,40 mmol) et de la DCC (5,82 g ; 28,21 mmol) sont alors ajoutés. Le mélange réactionnel est agité une nuit à température ambiante. Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂ avec 3 % AcOEt). Puis le produit est précipité dans du MeOH pour donner **36** (6,47 g) sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 99 %.

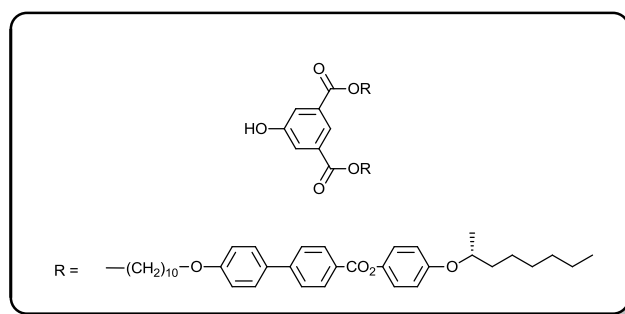
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,30 (t, 1H, H_{arom.}); 8,22 (d, 4H, H_{arom.}); 7,83 (d, 2H, H_{arom.}); 7,67 (d, 4H, H_{arom.}); 7,58 (d, 4H, H_{arom.}); 7,45 (d, 2H, H_{arom.}); 7,40 (t, 2H, H_{arom.}); 7,35 (d, 1H, H_{arom.}); 7,12 (d, 4H, H_{arom.}); 6,99 (d, 4H, H_{arom.}); 6,92 (d, 4H, H_{arom.}); 5,15 (s, 2H, PhCH₂); 4,37-4,29 (m, 6H, CH₂CO₂ et OCH(CH₃)CH₂); 4,00 (t, 4H, CH₂O); 1,83-1,21 (m, 58H, H_{aliph.}); 0,89 (t, 6H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 165,90; 165,66; 159,71; 158,89; 156,13; 146,00; 144,42; 136,25; 132,35; 132,19; 130,82; 128,86; 128,53; 128,46; 127,81; 126,70; 123,34; 122,58; 120,18; 116,73; 115,13; 74,72; 70,68; 68,28; 65,72; 36,67; 31,97; 29,65; 29,60; 29,52; 29,45; 29,41; 28,83; 26,20; 26,15; 25,71; 22,77; 19,91; 14,24.

Anal. calc. pour C₈₉H₁₀₈O₁₃ (1385,8 g/mol) : C 77,14 H 7,85 O 15,01; trouvé : C 76,97 H 7,89 O 15,14.

Ms (ESI(+)) : m/z intensité relative 1407,73 (100, [M+Na]⁺).

Pf (DSC) : 116 °C.



37

Dans un réacteur pour hydrogénation, **36** (3,00 g ; 2,16 mmol) et du Pd/C (0,60 g ; 20 % masse de **36**) sont ajoutés à 270 ml de CH₂Cl₂ et 40 ml EtOH. Le mélange est agité pendant une nuit sous 4 bars d'hydrogène à température ambiante. Après filtration sur bouchon de celite, le solvant est évaporé. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂ avec 3 % AcOEt). Puis le produit est précipité dans le MeOH pour donner **37** (2,63 g) sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 94 %.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,26 (t, 1H, H_{arom.}); 8,22 (d, 4H, H_{arom.}); 7,72 (d, 2H, H_{arom.}); 7,67 (d, 4H, H_{arom.}); 7,58 (d, 4H, H_{arom.}); 7,12 (d, 4H, H_{arom.}); 6,99 (d, 4H, H_{arom.}); 6,92 (d, 4H, H_{arom.}); 5,60 (s, 1H, OH); 4,37-4,29 (m, 6H, CH₂CO₂ et OCH(CH₃)CH₂); 4,01 (t, 4H, CH₂O); 1,85-1,27 (m, 58H, H_{aliph.}); 0,89 (t, 6H, CH₃).

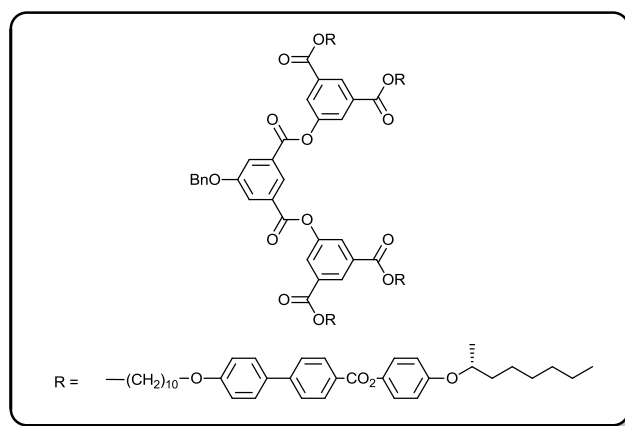
¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 165,95; 165,73; 159,69; 156,16; 156,13; 146,01; 144,40; 132,43; 132,19; 130,80; 128,53; 127,79; 126,70; 123,07; 122,58; 120,85; 116,75; 115,15; 74,74; 68,30; 65,79; 36,66; 31,97; 29,61; 29,58; 29,49; 29,45; 29,38; 28,80; 26,18; 26,13; 25,70; 22,77; 19,91; 14,24.

Anal. calc. pour C₈₂H₁₀₂O₁₃ (1385,8 g/mol) : C 76,01 H 7,93 O 16,05; trouvé: C 75,86 H 7,98 O 16,16.

Ms (ESI(-)) : m/z intensité relative 1293,73 (100, [M-H]⁻).

Pf (DSC) : 136 °C.

HPLC : Pureté >99 % (CH₂Cl₂ 95 / 5 AcOEt).



38

Un mélange de **37** (7,38 g ; 5,69 mmol) et **35** (0,78 g ; 2,85 mmol) est dissous dans 200 ml de CH_2Cl_2 sec. Du DPTS (1,68 g ; 5,69 mmol) et de la DCC (3,53 g ; 17,08 mmol) sont alors ajoutés. Le mélange réactionnel est agité une nuit à température ambiante. Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 avec 3 % AcOEt). Puis le produit est précipité dans du MeOH pour donner **38** (7,78 g) forme d'une poudre blanche avec un rendement de 97 %.

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 8,64 (t, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 8,63 (t, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 8,21 (d, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 8,10 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 8,08 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,67 (d, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,57 (d, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,48 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,42 (t, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,37 (d, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,11 (d, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6,98 (d, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6,91 (d, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 5,22 (s, 2H, PhCH_2); 4,38-4,29 (m, 12H, CH_2CO_2 et $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$); 4,00 (t, 8H, CH_2O); 1,83-1,30 (m, 116H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$); 0,89 (t, 12H, CH_3).

^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 165,53; 164,96; 163,69; 159,56; 159,24; 155,99; 150,67; 145,85; 144,26; 135,66; 132,60; 132,02; 130,96; 130,69; 130,08; 128,84; 128,54; 128,39; 127,69; 127,67; 127,08; 126,56; 126,42; 124,32; 122,47; 121,73; 116,59; 114,98; 74,57; 70,82; 68,14; 65,90; 36,54; 31,85; 29,52; 29,47; 29,40; 29,33; 29,27; 28,68; 26,07; 25,98; 25,59; 22,65; 19,79; 14,13.

Anal. calc. pour $\text{C}_{179}\text{H}_{212}\text{O}_{29}$ (2827,63 g/mol) : C 76,03 H 7,56 O 16,41; trouvé: C 75,82 H 7,60 O 16,58.

Ms (MALDI) : m/z intensité relative 2849,51 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$).

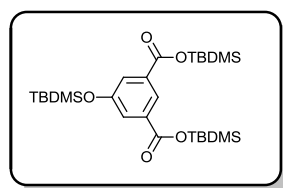
Pf (DSC): 136 °C.

Anal. calc. pour C₃₅₂H₄₁₄O₆₁ (5621,11 g/mol) : C 75,21 H 7,42; trouvé : C 74,98 H 7,32.

Ms (MALDI) : m/z intensité relative 5642,91 (100, [M+Na]⁺).

Pf (DSC) : 157 °C.

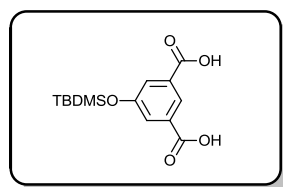
HPLC : Pureté >91,10 % (CH₂Cl₂ AcOEt (97 : 3)).



42

A une solution d'acide 5-hydroxyisophthalique (4,08 g ; 22,40 mmol), de DMAP (pointe de spatule, catalytique) et de Et₃N (9,37 ml ; 67,20 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (250 ml), une solution de TBDMSCl (11,14 g ; 73,93 mmol) dans 125 ml de CH₂Cl₂ sec est ajoutée goutte à goutte. Le mélange est agité à température ambiante pendant 24 heures. La solution est lavée avec une solution de NaCl saturée. La phase aqueuse est extraite à l'heptane. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO₄ anhydre et évaporées. Nous obtenons **42** sous forme d'un solide blanc et est utilisé dans l'étape suivante sans autre purification comme si le rendement était quantitatif.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,27 (t, 1H, H_{arom.}); 7,70 (d, 2H, H_{arom.}); 1,03 (s, 18H, SiC(CH₃)₃); 0,99 (s, 9H, SiC(CH₃)₃); 0,38 (s, 12H, SiC(CH₃)₂); 0,23 (s, 6H, SiC(CH₃)₂).

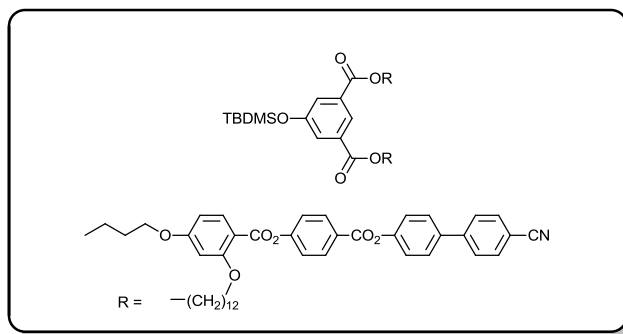


43

Un mélange de **42** (produit de l'étape précédente), d'acide acétique glacial (135 ml), d'eau déminéralisée (46 ml) et de THF (46 ml) est agité à

température ambiante pendant 3 heures. Le milieu est dilué avec de l'eau (1,5 litre), puis refroidi vers 5 °C. Le précipité est filtré sur Büchner, puis séché sous vide. Nous obtenons **43** (5,18 g) sous forme d'une poudre blanche avec un rendement sur deux étapes de 78 %.

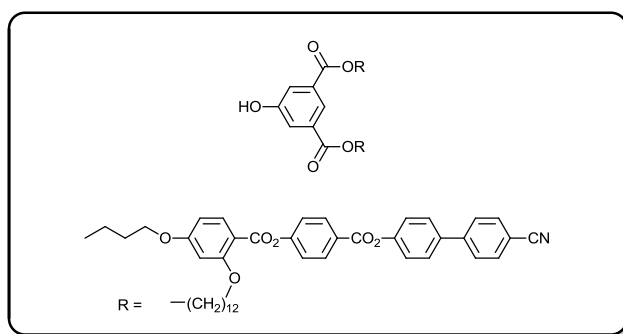
¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃ avec 2 gouttes de DMSO-d₆) : δ (ppm) = 8,14 (t, 1H, H_{arom.}); 7,50 (d, 2H, H_{arom.}); 0,82 (s, 9H, SiC(CH₃)₃); 0,05 (s, 6H, SiC(CH₃)₂).



44

Un mélange de **43** (0,29 g ; 0,97 mmol) et **21** (1,48 g ; 2,14 mmol) est dissous dans 100 ml de CH₂Cl₂ sec. Du DPTS (0,57 g ; 1,94 mmol) et de la DCC (0,80 g ; 3,89 mmol) sont alors ajoutés. Le mélange réactionnel est agité une nuit à température ambiante. Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂ avec 3 % AcOEt). Nous obtenons **44** (1,32 g) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 83 %.

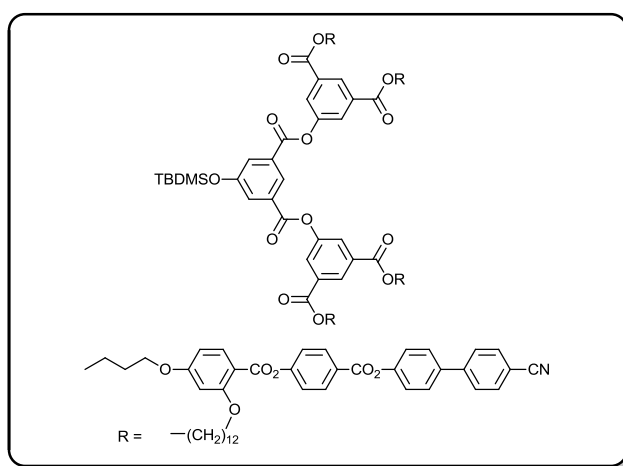
¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) : δ (ppm) = 8,26 (d, 4H, H_{arom.}); 8,21 (t, 1H, H_{arom.}); 8,00 (d, 2H, H_{arom.}); 7,76 (d, 4H, H_{arom.}); 7,72 (d, 4H, H_{arom.}); 7,69 (d, 4H, H_{arom.}); 7,64 (d, 2H, H_{arom.}); 7,37 (d, 4H, H_{arom.}); 7,35 (d, 4H, H_{arom.}); 6,56 (dd, 2H, H_{arom.}); 6,53 (d, 2H, H_{arom.}); 4,27 (t, 4H, CO₂CH₂); 4,05 (t, 8H, CH₂O); 1,86-1,70 (m, 12H, CO₂CH₂CH₂ et CH₂CH₂O); 1,55-1,26 (m, 36H, H_{aliph.}); 0,99 (t, 6H, CH₃); 0,98 (s, 9H, SiC(CH₃)₃); 0,22 (s, 6H, Si(CH₃)₂).



45

A une solution de **44** (1,86 g ; 1,13 mmol) dans du THF (75 ml) est ajoutée une solution de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6-7 \text{H}_2\text{O}$ (2,70 g ; 11,30 mmol) dans 7,5 ml d'eau. Le mélange est agité à 50 °C pendant 72 heures. Le THF est évaporé, 100 ml de CH_2Cl_2 sont ajoutés, puis la solution est lavée avec 2 fois 50 ml d'eau. La phase organique est séchée avec MgSO_4 , puis le solvant est évaporé. Le brut est purifié par CC ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{Et}_2\text{O}$ (10 : 0,25 à 10 : 0,5)). Nous obtenons **45** (1,63 g) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 93 %

^1H -RMN (400 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 8,25 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 8,14 (t, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 8,02 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,75 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,71 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,67 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,58 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,37 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,34 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6,56 (dd, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6,53 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6,29 (s, 1H, OH); 4,27 (t, 4H, CO_2CH_2); 4,05 (t, 8H, CH_2O); 1,84-1,68 (m, 12H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1,55-1,23 (m, 36H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$); 0,98 (t, 6H, CH_3).

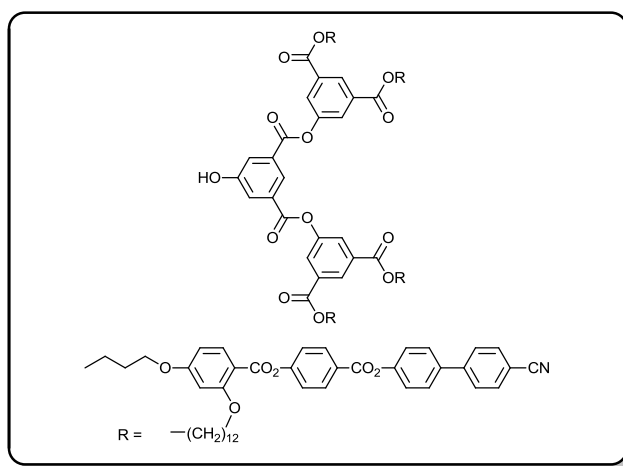


46

Un mélange de **43** (0,10 g ; 0,32 mmol) et **45** (1,40 g ; 0,68 mmol) est dissous dans 100 ml de CH_2Cl_2 sec. Du DPTS (0,19 g ; 0,65 mmol) et de la DCC (0,27 g ;

1,30 mmol) sont alors ajoutés. Le mélange réactionnel est agité une nuit à température ambiante. Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂ avec 3 % AcOEt). Nous obtenons **46** (0,95 g) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 88 %.

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) : δ (ppm) = 8,59 (t, 1H, H_{arom.}); 8,54 (t, 2H, H_{arom.}); 8,25 (d, 8H, H_{arom.}); 8,06 (d, 4H, H_{arom.}); 7,99 (d, 4H, H_{arom.}); 7,91 (d, 2H, H_{arom.}); 7,74 (d, 8H, H_{arom.}); 7,71 (d, 8H, H_{arom.}); 7,67 (d, 8H, H_{arom.}); 7,36 (d, 8H, H_{arom.}); 7,34 (d, 8H, H_{arom.}); 6,55 (dd, 4H, H_{arom.}); 6,52 (d, 4H, H_{arom.}); 4,30 (t, 8H, CO₂CH₂); 4,03 (t, 16H, CH₂O); 1,84-1,70 (m, 24H, CO₂CH₂CH₂ et CH₂CH₂O); 1,54-1,24 (m, 72H, H_{aliph.}); 1,02 (s, 9H, SiC(CH₃)₃); 0,98 (t, 12H, CH₃); 0,28 (s, 6H, Si(CH₃)₂).

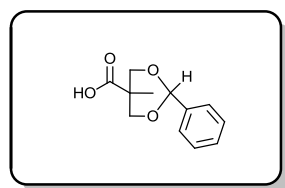


47

De l'acide acétique glacial (0,13 ml) est ajouté à une solution de **46** (0,40 g ; 0,12 mmol) dans du THF (10 ml). La solution est refroidie à 0 °C avec un bain de glace, puis du TBAF (0,13 ml ; 0,13 mmol) est ajouté. La solution est encore agitée 5 min à 0 °C, puis une heure à température ambiante. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu est dissous dans du CH₂Cl₂, puis lavé successivement avec des solutions saturées en NaCl et NH₄Cl. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO₄, puis évaporées. Le brut est purifié par CC (CH₂Cl₂ avec 5 % AcOEt). Nous obtenons **47** (0,37 g) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 96 %.

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) : δ (ppm) = 8,53 (t, 2H, H_{arom.}); 8,49 (t, 1H, H_{arom.}); 8,24 (d, 8H, H_{arom.}); 8,03 (d, 4H, H_{arom.}); 8,00 (d, 4H, H_{arom.}); 7,82 (d, 2H, H_{arom.}); 7,73 (d, 8H, H_{arom.}); 7,69 (d, 8H, H_{arom.}); 7,65 (d, 8H, H_{arom.}); 7,35 (d, 8H, H_{arom.}); 7,33 (d, 8H, H_{arom.}); 7,26 (s, 1H, OH); 6,55 (dd, 4H, H_{arom.}); 6,52 (d, 4H, H_{arom.}); 4,29

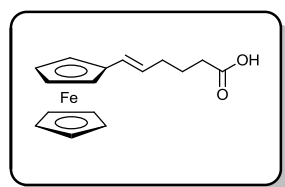
(t, 8H, CO₂CH₂); 4,03 (t, 16H, CH₂O); 1,83-1,70 (m, 24H, CO₂CH₂CH₂ et CH₂CH₂O); 1,54-1,22 (m, 72H, H_{aliph.}); 0,98 (t, 12H, CH₃).



48

Un mélange de 2,2-bis(hydroxyméthyle)propionique acide (20 g ; 149 mmol), de benzaldéhyde diméthyle acétal (33,75 ml ; 222 mmol) et d'acide toluène-4-sulfonique monohydrate (1,42 g ; 7,4 mmol) est dissous dans 150 ml d'acétone. Le mélange réactionnel est agité 4 heures à température ambiante. Après une nuit passé un congélateur, le solide est filtré et lavé avec de l'acétone froide. Nous obtenons **48** (27,06 g ; 122 mmol) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 82 %.

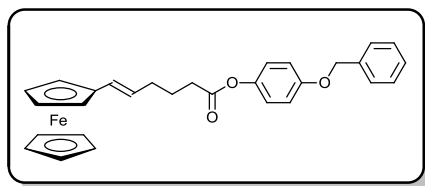
¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7,50-7,45 (m, 2H, H_{arom.}); 7,38-7,33 (m, 3H, H_{arom.}); 4,49 (s, 1H, OOCH); 4,64 (d, 2H, CH₂O); 3,70 (d, 2H, CH₂O); 1,11 (s, 3H, CH₃).



49

Dans 20 ml de THF sec, sous atmosphère d'argon, du bromure de (4-carboxybutyl)triphénylphosphonium (8,28 g ; 18,7 mmol) est dissous. Une solution de *t*-BuOK (4,19 g ; 37,4 mmol) dans 20 ml de THF est ajoutée. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante durant 30 minutes. Ensuite une solution de ferrocène carboxaldéhyde (2 g ; 9,3 mmol) dans 20 ml de THF est ajoutée goutte à goutte au milieu réactionnel. Après 1 heure d'agitation à température ambiante le solvant est évaporé à sec puis 150 ml d'eau ainsi que 150 ml Et₂O sont ajoutés. La phase aqueuse est séparée et la phase organique lavée deux fois avec 100 ml d'eau. Les phases aqueuses rassemblées sont extrait par trois fois 100 ml d'AcOEt. Les phases organiques réunies sont lavées avec 100 ml d'eau puis séchées sur MgSO₄. Après

évaporation du solvant, nous obtenons **49** (solide orange foncé) qui est utilisé sans purification dans la réaction suivante (2,43 g ; quantitatif).

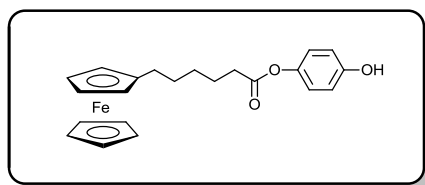


50

Un mélange de **49** (2,78 g ; 9,3 mmol), d'hydroquinone monobenzyle éther (2,43 g ; 12,1 mmol), de DCC (5,77 g ; 28,0 mmol) et de DPTS (2,74 g ; 9,3 mmol) est dissous dans 50 ml de CH₂Cl₂ sec. Le mélange est agité à température ambiante pendant 4 heures puis le solvant est évaporé. La purification du résidu par CC (éluant : CH₂Cl₂) donne **50** (3,29 g) sous forme d'un solide orange avec un rendement de 74 %.

¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,45-7,34 (m, 4H, H_{arom.}); 7,00-6,97 (m, 5H, H_{arom.}); 6,15 (d, 1H, CH=CH); 5,80 (dt, 1H, CH=CH_{cis}CH₂); 5,46 (dt, 1H, CH=C_{trans}CH₂); 5,05 (s, 2H, OCH₂Ph); 4,33 (m, 2H, Cp-H); 4,20 (m, 2H, Cp-H); 4,11 (s, 5H, Cp-H); 2,61 (td, 2H, CH₂CO₂); 2,38 (qd, 2H, CH₂CH₂CH₂CO₂); 1,90 (quint, 2H, CH₂CH₂CO₂).

Pf (DSC) : 72 °C.



51

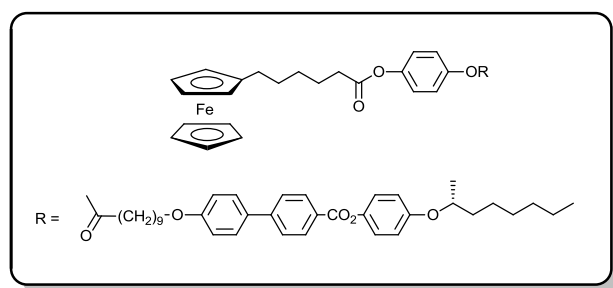
Dans un réacteur pour hydrogénation, **50** (2,74 g ; 5,70 mmol) et du Pd/C (0,28 g ; 10 % masse de **50**) sont ajoutés à 150 ml de CH₂Cl₂ et 30 ml EtOH. Le mélange est agité pendant une nuit sous 4 bars d'hydrogène à température ambiante. Après filtration sur bouchon de celite, le solvant est évaporé. Le résidu est purifié par CC (éluant : Heptane/AcOEt (3 : 1)). Une recristallisation

dans l'éthanol permet d'obtenir **51** (2,03 g) sous forme d'un solide orange avec un rendement de 91 %.

¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 6,95-6,78 (m, 4H, H_{arom.}); 4,87 (s, 1H, OH); 4,10 (s, 7H, Cp-H); 4,05 (t, 2H, Cp-H); 2,53 (t, 2H, CH₂CO₂); 2,36 (t, 2H, Cp-CH₂); 1,76 (quint, 2H, CH₂CH₂CO₂); 1,60-1,39 (m, 4H, H_{aliph.}).

Anal. calc. pour C₂₂H₂₄O₃Fe (392,363 g/mol) : C 67,35 H 6,16; trouvé : C 67,22 H 6,24.

Pf (DSC) : 128 °C.



52

Un mélange de **51** (200 mg ; 0,51 mmol), de DCC (316 mg ; 1,53 mmol), de DPTS (150 mg ; 0,51 mmol) et de **8** (300 mg ; 0,51 mmol) est dissous dans 30 ml de CH₂Cl₂. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous argon. Le solvant est ensuite évaporé à sec. La purification du résidu par CC (éluant : CH₂Cl₂) donne **52** (367 mg) sous forme d'un solide orange après précipitation dans du méthanol avec un rendement de 75 %.

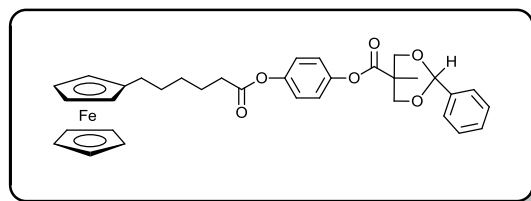
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,23 (d, 2H, H_{arom.}); 7,69 (d, 2H, H_{arom.}); 7,60 (d, 2H, H_{arom.}); 7,13 (d, 2H, H_{arom.}); 7,09 (s, 4H, H_{arom.}); 7,01 (d, 2H, H_{arom.}); 6,93 (d, 2H, H_{arom.}); 4,33 (m, 1H, OCH(CH₃)CH₂); 4,10 (s, 5H, Cp-H); 4,06 (d, 2H, Cp-H); 4,05 (d, 2H, Cp-H); 4,02 (t, 2H, CH₂O); 2,56 (t, 2H, CH₂CO₂); 2,55 (t, 2H, CH₂CO₂); 2,36 (t, 2H, Cp-CH₂); 1,86-1,71 (m, 6H, CH₂CH₂O et CH₂CH₂CO₂); 1,62-1,31 (m, 27H, H_{aliph.} et CH₃CH) ; 0,90 (t, 3H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 172,60; 172,53; 165,94; 159,95; 156,37; 148,47; 148,44; 146,27; 144,65; 132,43; 131,08; 128,80; 128,05; 126,97; 122,86; 122,80; 116,97; 115,38; 89,47; 74,95; 68,90; 68,51; 67,51; 36,92; 34,74; 34,69; 32,23; 31,22; 29,83; 29,78; 29,72; 29,65; 29,59; 29,48; 29,37; 26,44; 25,97; 25,30; 25,19; 23,03; 20,18; 14,52.

Anal. calc. pour C₅₉H₇₀O₈Fe (963,03 g/mol) : C 73,58 H 7,33; trouvé : C 73,56 H 7,34.

Ms (ESI(+)) : m/z intensité relative 685,44 (100, [M+Na]⁺).

Pf (DSC) : 106 °C.



53

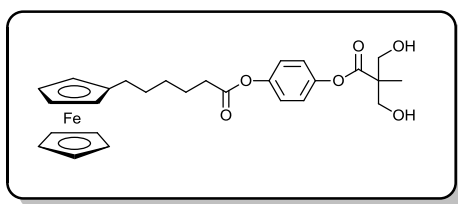
Un mélange de **51** (0,80 g ; 2,04 mmol), de DCC (1,26 g ; 6,12 mmol), de DPTS (0,60 g ; 2,04 mmol) et de **48** (0,45 g ; 2,04 mmol) est dissous dans 200 ml de CH₂Cl₂ sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par CC (éluant: CH₂Cl₂ avec 3 % AcOEt) pour donner **53** (1,21 g) sous forme d'une huile orange avec un rendement quantitatif.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,49-7,47 (m, 2H, H_{arom.}); 7,40-7,35 (m, 3H, H_{arom.}); 7,16-7,08 (m, 4H, H_{arom.}); 5,53 (s, 1H, OCH); 4,78 (d, 2H, CH₂O); 4,10 (s, 5H, Cp-H); 4,06 (d, 4H, Cp-H); 3,76 (d, 2H, CH₂O); 2,56 (t, 2H, CH₂CO₂); 2,36 (t, 2H, CH₂-Cp); 1,77 (quint, 2H, CH₂CH₂CO₂); 1,60-1,53 (m, 2H, H_{aliph.}); 1,48-1,40 (m, 2H, H_{aliph.}); 1,22 (s, 3H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 172,60; 172,07; 148,20; 148,17; 137,78; 129,11; 128,30; 126,24; 122,43; 122,36; 102,04; 89,10; 73,57; 68,51; 68,12; 67,12; 42,93; 34,28; 30,80; 29,42; 28,95; 24,78; 17,71.

Anal. calc. pour C₃₄H₃₆O₆Fe (596,50 g/mol) : C 68,46 H 6,08 O 16,06 Fe 9,36; trouvé : C 68,46 H 6,20 O 16,03 Fe 9,31.

Ms (ESI(+)) : m/z intensité relative 619,10 (100, [M+Na]⁺).



54

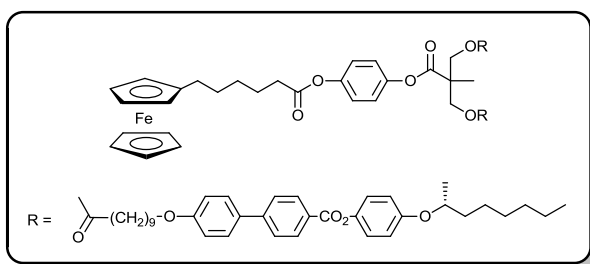
Dans un réacteur pour hydrogénation, **53** (2,16 g ; 3,62 mmol) et du Pd/C (0,43 g ; 20 % masse de **53**) sont ajoutés à 150 ml de CH₂Cl₂ et 30 ml EtOH. Le mélange est agité pendant une nuit sous 4 bars d'hydrogène à température ambiante. Après filtration sur bouchon de celite, le solvant est évaporé. Nous obtenons **54** (1,94 g) sous forme d'un solide orange avec un rendement quantitatif.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,11 (d, 4H, H_{arom.}); 4,12 (s, 5H, Cp-H); 4,09-4,04 (m, 6H, Cp-H et CH₂OH); 3,85-3,82 (m, 2H, CH₂OH); 2,88 (s, 2H, OH); 2,56 (t, 2H, CH₂CO₂); 2,35 (t, 2H, Cp-CH₂); 1,77 (quint, 2H, CH₂CH₂CO₂); 1,56 (quint, 2H, Cp-CH₂CH₂), 1,46 (quint, 2H, CH₂CH₂CH₂CO₂); 1,22 (s, 3H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 175,05; 172,50; 148,78; 148,22; 122,97; 122,80; 89,64; 69,08; 69,04; 68,62; 67,63; 49,97; 34,69; 31,20; 29,81; 29,35; 25,18; 17,44.

Anal. calc. pour C₂₇H₃₂O₆Fe (508,38 g/mol) : C 63,79 H 6,34; trouvé : C 62,30 H 6,23.

Ms (ESI(+)) : m/z intensité relative 531,14 (100, [M+Na]⁺).



55

Un mélange de **54** (139 mg ; 0,273 mmol), de DCC (169 mg ; 0,820 mmol), de DPTS (80 mg ; 0,273 mmol) et de **8** (338 mg ; 0,574 mmol) est dissous dans 30 ml de CH₂Cl₂ sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par

CC (éluant : CH₂Cl₂ avec 3 % AcOEt) pour donner **55** (349 mg) sous forme d'un solide jaune-orange après précipitation dans le MeOH avec un rendement de 77 %.

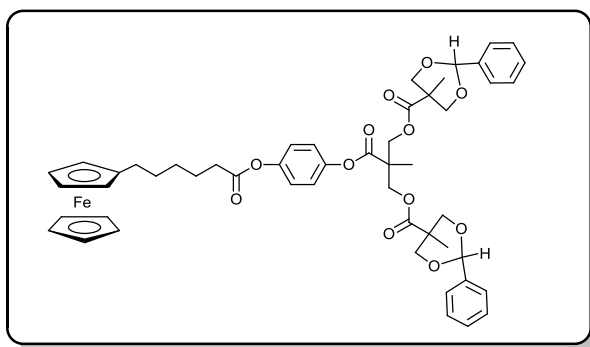
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,22 (d, 4H, H_{arom.}); 7,68 (d, 4H, H_{arom.}); 7,59 (d, 4H, H_{arom.}); 7,12 (d, 4H, H_{arom.}); 7,10-7,05 (m, 4H, H_{arom.}); 6,99 (d, 4H, H_{arom.}); 6,92 (d, 4H, H_{arom.}); 4,39-4,29 (m, 6H, CH₂O₂C et OCH(CH₃)CH₂); 4,09 (s, 5H, Cp-H); 4,04 (d, 4H, Cp-H); 4,01 (t, 4H, CH₂O); 2,54 (t, 2H, CH₂CO₂); 2,35 (t, 6H, 2x CH₂CO₂ et Cp-CH₂); 1,84-1,26 (m, 63H, H_{aliph.} et CH₃); 0,89 (t, 6H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 173,26; 172,05; 171,32; 165,54; 159,57; 155,99; 148,37; 147,74; 145,87; 144,28; 132,05; 130,69; 128,40; 127,68; 126,58; 122,46; 122,14; 116,60; 115,00; 89,04; 74,58; 68,49; 68,15; 68,10; 67,11; 65,31; 46,84; 36,54; 34,28; 34,16; 31,84; 30,82; 29,44; 29,38; 29,35; 29,32; 29,27; 29,21; 29,13; 28,97; 26,05; 25,58; 24,92; 24,78; 22,64; 19,78.

Anal. calc. pour C₁₀₁H₁₂₄O₁₆Fe (1649,9 g/mol) : C 73,52 H 7,58; trouvé : C 73,54 H 7,58.

Ms (ESI(+)) : m/z intensité relative 1672,81 (100, [M+Na]⁺); **(MALDI(+))** : m/z intensité relative 1649,85 (100, [M]⁺).

Pf (DSC) : 72 °C.



56

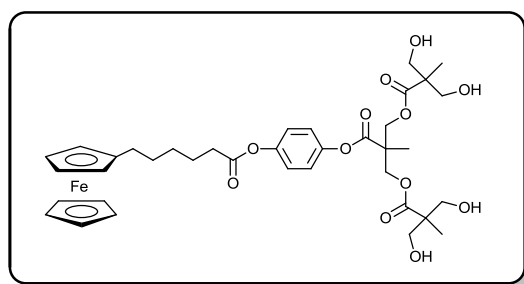
Un mélange de **54** (1,84 g ; 3,619 mmol), de DCC (4,48 g ; 21,716 mmol), de DPTS (2,130 g ; 7,239 mmol) et de **48** (2,01 g ; 9,048 mmol) est dissous dans 400 ml de CH₂Cl₂ sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂ avec 3 % AcOEt) pour donner **56** (2,78 g) sous forme d'un solide-gras orange avec un rendement de 84 %.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,44-7,40 (m, 4H, H_{arom.}); 7,33-7,29 (m, 5H, H_{arom.}); 7,02 (d, 2H, H_{arom.}); 6,89 (d, 2H, H_{arom.}); 5,45 (s, 2H, OOCCH), 4,64 (d, 4H, CH₂OCH); 4,53 (s, 4H, CH₂O₂C); 4,10 (s, 5H, Cp-H); 4,06 (d, 4H, Cp-H); 3,64 (d, 4H, CH₂OCH); 2,54 (t, 2H, CH₂CO₂); 2,36 (t, 2H, Cp-CH₂); 1,76 (quint, 2H, CH₂CH₂CO₂); 1,57 (quint, 2H, Cp-CH₂CH₂); 1,48-1,40 (m, 5H, H_{aliph.} et CH₃); 0,99 (s, 6H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 173,32; 171,93; 171,26; 148,26; 147,58; 137,73; 128,88; 128,15; 126,19; 122,37; 122,30; 101,85; 89,06; 73,56; 73,50; 68,49; 68,09; 67,10; 65,60; 47,18; 42,69; 34,27; 30,80; 29,42; 28,94; 24,79; 17,81; 17,71.

Anal. calc. pour C₅₁H₅₆O₁₂Fe (916,84 g/mol) : C 66,81 H 6,16 O 20,94 Fe 6,09; trouvé : C 66,52 H 6,33 O 21,17 Fe 5,98.

Ms (ESI(+)) : m/z intensité relative 939,30 (100, [M+Na]⁺); **(MALDI(+))** : m/z intensité relative 916,32 (100, [M]⁺).



57

Dans un réacteur pour hydrogénation, **56** (543 mg ; 0,592 mmol) et du Pd/C (100 mg ; 20% masse de **56**) sont ajoutés à 100 ml de CH₂Cl₂ et 20 ml EtOH. Le mélange est agité pendant une nuit sous 4 bars d'hydrogène à température ambiante. Après filtration sur bouchon de celite, le solvant est évaporé. Nous obtenons **57** (437 mg ; 0,592 mmol) sous forme d'un solide-gras orange avec un rendement quantitatif.

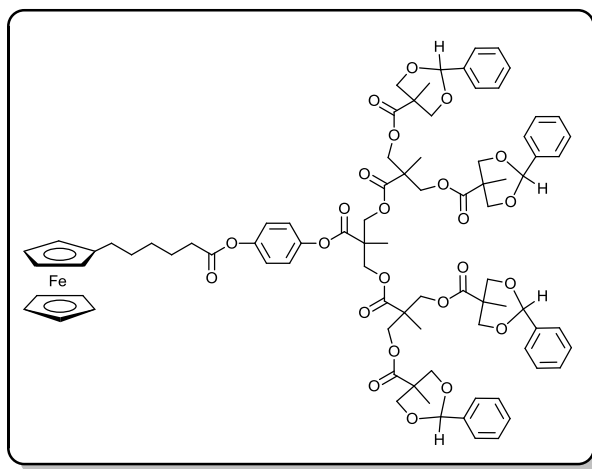
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,12-7,07 (m, 4H, H_{arom.}); 4,59 (d, 2H, CH₂O₂C); 4,39 (d, 2H, CH₂O₂C); 4,20-4,10 (m, 9H, Cp-H); 3,86 (t, 2H, CH₂OH); 3,71 (t, 2H, CH₂OH); 3,20 (s, 4H, OH); 2,55 (t, 2H, CH₂CO₂); 2,29 (t, 2H, Cp-CH₂); 1,76 (quint, 2H, CH₂CH₂CO₂); 1,58-1,40 (m, 7H, H_{aliph.} et CH₃); 1,07 (s, 3H, CH₃).

34,40; 32,24; 29,80; 29,72; 29,66; 29,51; 26,46; 25,98; 25,24; 23,04; 20,17; 18,30; 14,53.

Anal. calc. pour $C_{185}H_{232}O_{32}Fe$ (3023,65 g/mol) : C 73,49 H 7,73; trouvé : C 73,50 H 7,73.

Ms (ESI(+)) : m/z intensité relative 3046,66 (20, $[M+Na]^+$); m/z intensité relative 1534,78 (100, $[M+2Na]^{2+}$); **(MALDI(+)) :** m/z intensité relative 3023,59 (100, $[M]^+$).

Pf (DSC) : 99 °C.



59

Un mélange de **57** (1,40 g ; 1,89 mmol), de DCC (4,68 g ; 22,68 mmol), de DPTS (2,22 g ; 7,56 mmol) et de **48** (2,10 g ; 9,45 mmol) est dissous dans 300 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 avec 5 % AcOEt) pour donner **59** (2,47 g) sous forme d'un solide-gras orange avec un rendement de 84 %.

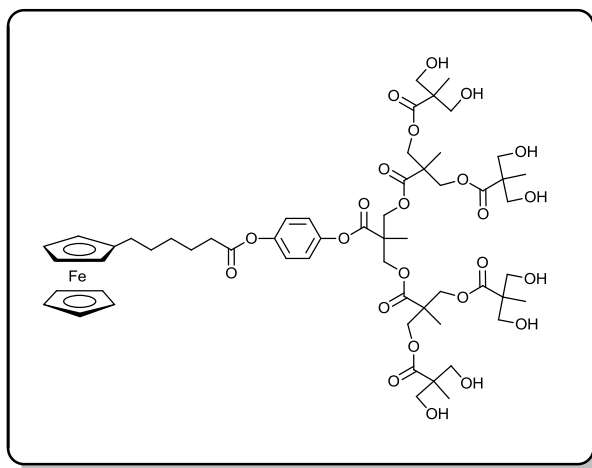
1H -RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) : δ (ppm) = 7,39-7,34 (m, 8H, $H_{arom.}$); 7,30-7,27 (m, 12H, $H_{arom.}$); 7,02 (s, 4H, $H_{arom.}$); 5,38 (s, 4H, OCH); 4,51 (d, 8H, CH_2OCH); 4,34 (s, 8H, CH_2O_2C); 4,21 (d, 2H, CH_2O_2C); 4,13 (d, 2H, CH_2O_2C); 4,06 (s, 5H, Cp-H); 4,05 (t, 2H, Cp-H); 4,01 (t, 2H, Cp-H); 3,56 (d, 8H, CH_2OCH); 2,54 (t, 2H, CH_2CO_2); 2,34 (t, 2H, Cp- CH_2); 1,73 (quint, 2H, $CH_2CH_2CO_2$); 1,58-1,38 (m, 4H, $H_{aliph.}$ et CH_3); 1,23 (s, 6H, CH_3); 1,18 (s, 3H, CH_3); 0,89 (s, 12H, CH_3).

^{13}C -RMN (100 MHz, CD_2Cl_2) : δ (ppm) = 173,26; 171,95; 170,94; 148,48; 147,67; 138,16; 132,84; 128,74; 128,04; 126,12; 122,67; 122,29; 101,53; 73,40; 73,34; 68,44;

68,07; 67,06; 65,90; 65,25; 46,93; 46,90; 42,54; 34,15; 30,77; 29,31; 28,97; 17,53; 17,47; 17,17.

Anal. calc. pour C₈₅H₉₆O₂₄Fe (1557,5 g/mol) : C 65,55 H 6,21; trouvé : C 65,44 H 6,29.

Ms (ESI(+)) : m/z intensité relative 1579,30 (20, [M+Na]⁺).



60

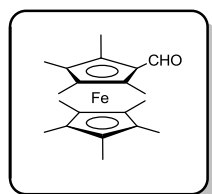
Dans un réacteur pour hydrogénation, **59** (328 mg ; 0,211 mmol) et du Pd/C (66 mg ; 20 % masse de **59**) sont ajoutés à 50 ml de CH₂Cl₂ et 10 ml EtOH. Le mélange est agité pendant une nuit sous 4 bars d'hydrogène à température ambiante. Après filtration sur bouchon de celite, le solvant est évaporé. Nous obtenons **60** (254 mg ; 0,211 mmol) sous forme d'un solide-gras orange avec un rendement quantitatif.

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) : δ (ppm) = 7,10 (s, 4H, H_{arom.}); 4,41 (s, 4H, CH₂O₂C); 4,37-4,27 (m, 8H, CH₂O₂C); 4,07 (s, 5H, Cp-H); 4,05 (t, 2H, Cp-H); 4,01 (t, 2H, Cp-H); 3,75-3,73 (m, 8H, CH₂OH); 3,66-3,63 (m, 8H, CH₂OH); 3,09 (s, 4H, OH); 3,04 (s, 4H, OH); 2,55 (t, 2H, CH₂CO₂); 2,34 (t, 2H, Cp-CH₂); 1,74 (quint, 2H, CH₂CH₂CO₂); 1,58-1,38 (m, 7H, H_{aliph.} et CH₃); 1,30 (s, 6H, CH₃); 1,01 (s, 12H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) : δ (ppm) = 175,42; 172,90; 172,66; 171,41; 148,97; 147,95; 123,19; 122,58; 89,56; 68,80; 68,44; 67,94; 67,82; 67,80; 67,40; 66,42; 65,17; 50,14; 47,34; 47,01; 34,53; 31,14; 29,69; 29,34; 25,09; 18,27; 17,88; 17,25.

Anal. calc. pour C₅₇H₈₀O₂₄Fe (1205,09 g/mol) : C 56,81 H 6,69 O 31,86 Fe 4,64;
trouvé : C 56,86 H 6,72 O 32,10 Fe 4,32.

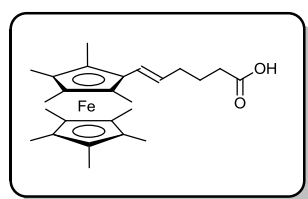
Ms (ESI(+)) : m/z intensité relative 1227,30 (100, [M+Na]⁺); m/z intensité relative 625,30 (90, [M+2Na]²⁺)



61

Un mélange de ferrocène perméthylé (4,74 g ; 14,52 mmol) et du manganate de baryum (18,44 g ; 71,94 mmol) sont dissous dans 35 ml de benzène anhydre. La solution est agitée aux ultrasons pendant une heure, filtrée sur celite, rincée avec de l'acétate éthylique puis concentrée pour donner un résidu solide rouge. Le produit est purifié par CC traitée préalablement avec 1 % Et₃N (éluant : AcOEt/Heptane (1 : 3)). Nous obtenons **61** (1,50 g) sous forme d'un solide orange avec un rendement de 30 %.

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) : δ (ppm) = 9,94 (s, 1H, CHO); 1,96 (s, 6H, Cp-CH₃); 1,77 (s, 6H, Cp-CH₃); 1,64 (s, 15H, Cp-CH₃).

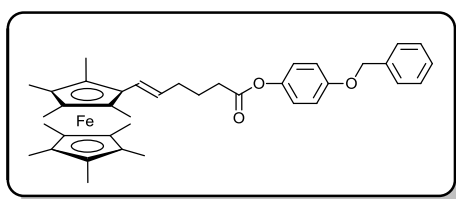


62

Du bromure de (4-carboxybutyl)triphénylphosphonium (0,99 g, 2,23 mmol) est dissous dans 10 ml de THF sec. Du *t*-BuOK (0,50 g ; 4,46 mmol) dissous dans 10 ml de THF sec est ensuite ajouté. La solution devient rouge. Elle est agitée pendant une heure à température ambiante. **61** (0,38 g, 1,12 mmol) est dissous dans 10 ml de THF sec et est ajouté au goutte à goutte. La solution est alors agitée à température ambiante pendant 30 min puis est évaporée. Le résidu repris dans l'éther est lavé avec de la soude 4N. La phase organique est acidifiée jusqu'à pH égal à 2 avec HCl 2N et est extraite avec de AcOEt.

La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et concentrée pour donner **62** (0,47 g) sous forme d'un solide orange avec un rendement quantitatif. Il est utilisé sans autre purification dans la réaction suivante.

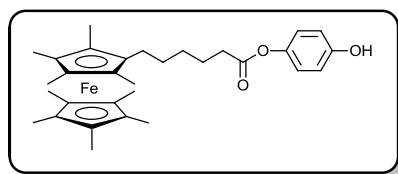
$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, acétone- d_6) : δ (ppm) = 6,05 (d, 1H, Cp-CH=); 5,80-5,60 (m, 1H, CH=CH); 2,38 (t, 2H, CH_2CO_2); 2,20-2,18 (m, 2H, CH=CH CH_2); 1,80-1,78 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$); 1,74 (s, 6H, Cp- CH_3); 1,65 (s, 6H, Cp- CH_3); 1,59 (s, 15H, Cp- CH_3).



63

Un mélange de **62** (1,87 g ; 4,41 mmol), d'hydroquinone monobenzyle éther (1,06 g ; 5,29 mmol), de DCC (1,09 g ; 5,29 mmol) et de DPTS (1,56 g ; 5,29 mmol) est dissous dans 80 ml de CH_2Cl_2 sec préalablement passé sur alumine basique. Le mélange est agité à température ambiante pendant 2 heures, puis le solvant est évaporé. La purification du résidu par CC traitée préalablement avec 1 % Et_3N (éluant : Heptane/ AcOEt (3 : 1)) donne **63** (1,38 g) sous forme d'un solide orange avec un rendement de 52 %.

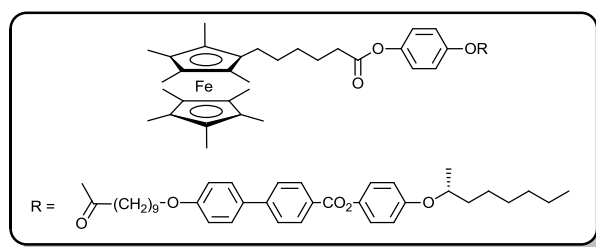
$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, acétone- D_6) : δ (ppm) = 7,49-7,31 (m, 5H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,04-6,86 (m, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6,17-6,13 (m, 1H, Cp-CH=); 5,75-5,65 (m, 1H, CH=CH); 5,12 (s, 2H, OCH_2) 2,63 (t, 2H, CH_2CO_2); 2,28 (q, 2H, CH CH_2); 1,89-1,87 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$); 1,81-1,66 (m, 27H, CH_3).



64

Dans un réacteur pour hydrogénation, **63** (0,68 g ; 1,12 mmol) et du Pd/C (0,07 g ; 10 % masse de **63**) sont ajoutés à 30 ml de CH₂Cl₂ préalablement passé sur alumine basique et 6 ml EtOH. Le mélange est agité pendant une nuit sous 4 bars d'hydrogène à température ambiante. Après filtration sur bouchon de celite, le solvant est évaporé. Le résidu est purifié par CC traitée préalablement avec 1 % Et₃N (éluant : Heptane/AcOEt (3 : 1)) et donne **64** (0,47 g) sous forme d'un solide orange avec un rendement de 81 %.

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) : δ (ppm) = 6,94 (d, 2H, H_{arom.}); 6,83 (d, 2H, H_{arom.}); 5,00 (s, 1H, OH); 2,53 (t, 2H, CH₂CO₂); 1,87-1,30 (m, 35H, H_{aliph} et CH₃).



65

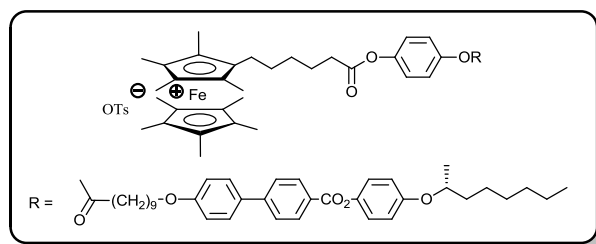
Un mélange de **64** (470 mg ; 0,91 mmol), de DCC (243 mg ; 1,18 mmol), de DPTS (294 mg ; 0,99 mmol) et de **8** (587 mg ; 0,99 mmol) est dissous dans 40 ml de CH₂Cl₂ préalablement passé sur alumine basique. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous argon. Le solvant est ensuite évaporé à sec. La purification du résidu par CC préalablement traitée avec 1 % Et₃N (éluant : heptane/AcOEt (1 : 1)) donne **65** (807 mg) sous forme d'un solide orange après précipitation dans du méthanol avec un rendement de 82 %.

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) : δ (ppm) = 8,20 (d, 2H, H_{arom.}); 7,72 (d, 2H, H_{arom.}); 7,62 (d, 2H, H_{arom.}); 7,11 (d, 2H, H_{arom.}); 7,09-7,04 (m, 4H, H_{arom.}); 7,01 (d, 2H, H_{arom.}); 6,93 (d, 2H, H_{arom.}); 4,34 (m, 1H, OCH(CH₃)CH₂); 4,02 (t, 2H, CH₂O); 2,56 (t, 2H, CH₂CO₂); 2,53 (t, 2H, CH₂CO₂); 2,14 (t, 2H, Cp-CH₂); 1,85-1,26 (m, 60H, H_{aliph.} et CH₃CH) ; 0,90 (t, 3H, CH₃).

Anal. calc. pour C₆₈H₈₈O₈Fe (1089,29 g/mol) : C 74,98 H 8,14 O 11,75; trouvé : C 75,91 H 8,17 O 11,94.

Ms (ESI(+)) : m/z intensité relative 1089,73 (100, [M+H]⁺).

Pf (DSC) : 112 °C.



66

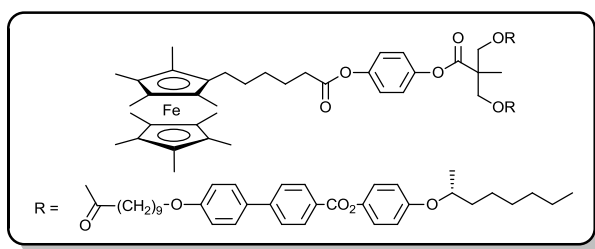
Une solution de tosylate d'argent (78 mg ; 0,276 mmol) dans 10 ml d'acétone est ajouté goutte à goutte à température ambiante à une solution de **65** (100 mg ; 0,092 mmol) dans 10 ml d'un mélange CH₂Cl₂/Acétone (1 : 1). Le mélange réactionnel change rapidement de couleur et passe de jaune à vert indiquant l'oxydation du corps ferrocène. Après 45 minutes, la réaction est complète et la solution est filtrée sur celite et le solvant est évaporé. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂ avec 2 % MeOH puis gradient jusqu'à 10 % MeOH). Le solvant est évaporé et le résidu est recristallisé dans l'AcOEt. Nous obtenons **66** (85 mg) sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 74 %.

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) : δ (ppm) = 18,04-17,90 (m, 2H, CH₂CO₂Ph); 8,23 (d, 2H, H_{arom.}); 7,98 (d, 2H, H_{arom.}); 7,75 (d, 2H, H_{arom.}); 7,64 (d, 2H, H_{arom.}); 7,46 (d, 2H, H_{arom.}); 7,36 (d, 2H, H_{arom.}); 7,14-7,11 (m, 4H, H_{arom.}); 7,01 (d, 2H, H_{arom.}); 6,93 (d, 2H, H_{arom.}); 5,10-5,02 (m, 2H, Cp-CH₂); 4,78-4,65 (m, 2H, Cp-CH₂CH₂); 4,34 (m, 1H, OCH(CH₃)CH₂); 4,01 (t, 2H, CH₂O); 2,57 (t, 2H, CH₂CO₂); 2,35 (s, 3H, CH₃Ph); 1,83-1,29 (m, 31H, H_{aliph.} et CH₃CH); 0,90 (t, 3H, CH₃); -34,00-(-39,00) (m, 27H, CH₃Cp).

Anal. calc. pour C₇₅H₉₅O₁₁SFe (1260,48 g/mol) : C 71,47 H 7,60; trouvé : C 71,21 H 7,58.

Ms (ESI(+)) : m/z intensité relative 1088,60 (100, [M]⁺), **Ms (ESI(-))**: m/z intensité relative 170,93 (100, [M]⁻).

Pf (DSC) : 77 °C.



67

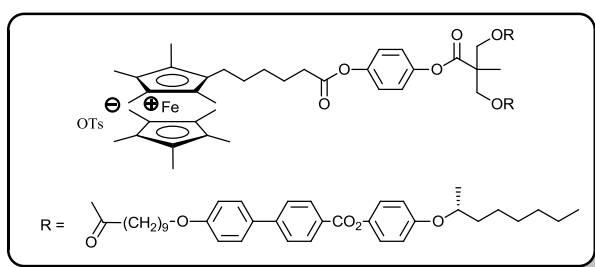
Un mélange de **64** (80 mg ; 0,154 mmol), de DCC (48 mg ; 0,231 mmol), de DPTS (45 mg ; 0,154 mmol) et **25** (216 mg ; 0,169 mmol) est dissous dans 20 ml de CH_2Cl_2 préalablement passé sur alumine basique. La solution est agitée 3 heures à température ambiante sous argon. Le solvant est ensuite évaporé à sec. La purification du résidu par CC préalablement traitée avec 1 % Et_3N (éluant : heptane/ AcOEt (3 : 1)) donne **67** (230 mg) sous forme d'un solide orange après précipitation dans du méthanol avec un rendement de 84 %.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) : δ (ppm) = 8,20 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,71 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,62 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,11 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,09-7,04 (m, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,00 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6,92 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 4,39-4,31 (m, 6H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ et $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$); 4,02 (t, 4H, CH_2O); 2,53 (t, 2H, CH_2CO_2); 2,34 (t, 4H, CH_2CO_2); 2,12-2,02 (m, 2H, Cp- CH_2); 1,83-1,29 (m, 90H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$ et CH_3CH); 0,89 (t, 6H, CH_3).

Anal. calc. pour $\text{C}_{110}\text{H}_{142}\text{O}_{16}\text{Fe}$ (1776,17 g/mol) : C 74,39 H 8,06; trouvé : C 74,13 H 7,97.

Ms (ESI(+)) : m/z intensité relative 1775,93 (100, $[\text{M}+\text{H}]^+$).

Pf (DSC) : 65 °C.



68

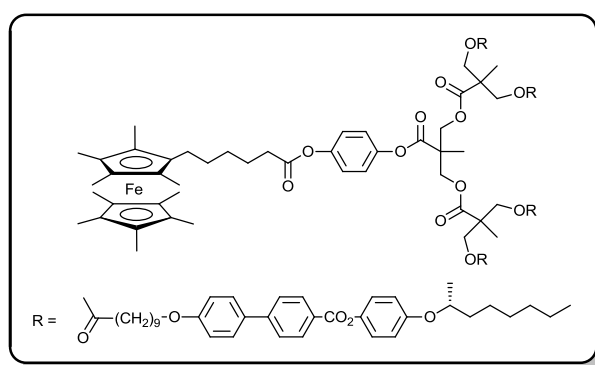
Une solution de tosylate d'argent (108 mg ; 0,388 mmol) dans 20 ml d'acétone est ajoutée goutte à goutte à température ambiante à une solution de **67** (230 mg ; 0,129 mmol) dans 20 ml d'un mélange CH₂Cl₂/Acétone (1 : 1). Le mélange réactionnel change rapidement de couleur et passe de jaune à vert indiquant l'oxydation du corps ferrocène. Après 45 minutes, la réaction est complète et la solution est filtrée sur celite et le solvant est évaporé. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂ avec 2 % MeOH puis gradient jusqu'à 10 % MeOH). Le solvant est évaporé et le résidu est recristallisé dans l'AcOEt. Nous obtenons **68** (100 mg ; 0,051 mmol) sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 40 %.

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) : δ (ppm) = 18,04-17,90 (m, 2H, CH₂CO₂Ph); 8,21 (d, 4H, H_{arom.}); 7,92 (d, 2H, H_{arom.}); 7,76 (d, 4H, H_{arom.}); 7,68 (d, 4H, H_{arom.}); 7,44 (d, 2H, H_{arom.}); 7,33 (d, 2H, H_{arom.}); 7,14-7,11 (m, 10H, H_{arom.}); 6,91 (d, 4H, H_{arom.}); 5,06-5,00 (m, 2H, Cp-CH₂); 4,73-4,64 (m, 2H, Cp-CH₂CH₂); 4,39-4,31 (m, 6H, OCH(CH₃)CH₂ et CH₂O₂C); 4,05 (t, 4H, CH₂O); 2,37-2,32 (m, 7H, CH₃Ph et CH₂CO₂); 1,83-1,29 (m, 61H, H_{aliph.} et CH₃CH); 0,89 (t, 6H, CH₃); -34,00-(-39,00) (m, 27H, CH₃Cp).

Anal. calc. pour C₁₁₇H₁₄₉O₁₉SFe (1947,37 g/mol) : C 72,16 H 7,71; trouvé : C 71,89 H 7,74.

Ms (ESI(+)) : m/z intensité relative 1775,00 (100, [M]⁺), **Ms (ESI(-))** : m/z intensité relative 171,13 (100, [M]⁻).

Pf (DSC) : 89 °C.



69

Un mélange de **64** (141 mg ; 0,272 mmol), de DCC (84 mg ; 0,408 mmol), de DPTS (80 mg ; 0,272 mmol) et **29** (793 mg ; 0,299 mmol) est dissous dans 30 ml de CH₂Cl₂ préalablement passé sur alumine basique. La solution est agitée 3

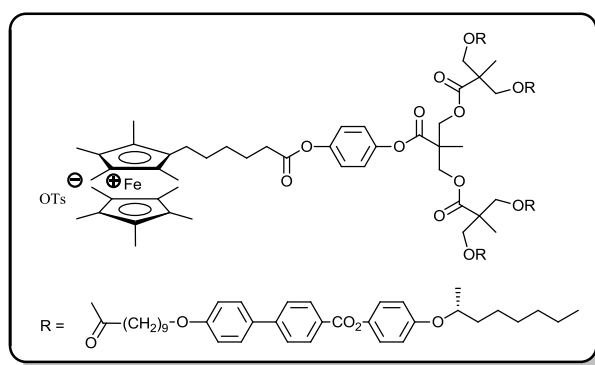
heures à température ambiante sous argon. Le solvant est ensuite évaporé à sec. La purification du résidu par CC préalablement traitée avec 1 % Et₃N (éluant : heptane/AcOEt (3 : 1)) puis par une colonne de gel bio-rad S-X3 donne **69** (278 mg) sous forme d'un solide orange après précipitation dans du méthanol avec un rendement de 32 %.

¹H-RMN (400 MHz, Acétone-d₆) : δ (ppm) = 8,17 (d, 8H, H_{arom.}); 7,79 (d, 8H, H_{arom.}); 7,68 (d, 8H, H_{arom.}); 7,22-7,14 (m, 12H, H_{arom.}); 7,03 (d, 8H, H_{arom.}); 6,97 (d, 8H, H_{arom.}); 4,50-4,36 (m, 8H, OCH(CH₃)CH₂ et CH₂O₂C); 4,25-4,21 (m, 8H, CH₂O₂C); 4,05-4,01 (m, 8H, CH₂O); 2,34-2,27 (m, 10H, CH₂CO₂); 1,81-1,25 (m, 158H, H_{aliph.} et CH₃CH) ; 0,90 (t, 6H, CH₃).

Anal. calc. pour C₁₉₄H₂₅₀O₃₂Fe (3149,94 g/mol) : C 73,97 H 8,00; trouvé : C 73,84 H 8,06.

Ms (MALDI(+)) : m/z intensité relative 3149,71 (100, [M]⁺).

Pf (DSC) : 85 °C.



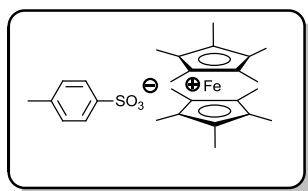
Une solution de tosylate d'argent (27 mg ; 0,095 mmol) dans 10 ml d'acétone est ajoutée goutte à goutte à température ambiante à une solution de **69** (100 mg ; 0,032 mmol) dans 10 ml d'un mélange (1 : 1) CH₂Cl₂/Acétone. Le mélange réactionnel change rapidement de couleur et passe de jaune à vert indiquant l'oxydation du corps ferrocène. Après 45 minutes, la réaction est complète et la solution est filtrée sur celite et le solvant est évaporé. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂ avec 2 % MeOH puis gradient jusqu'à 10 % MeOH). Le solvant est évaporé et le résidu est recristallisé dans l'AcOEt. Nous obtenons **70** (43 mg) sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 41 %.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) : δ (ppm) = 18,56-17,55 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Ph}$); 8,20 (d, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,85 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,73 (d, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,64 (d, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,46 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,34 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,12-7,07 (m, 10H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,02 (d, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6,91 (d, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 5,01-4,94 (m, 2H, Cp- CH_2); 4,70-4,61 (m, 2H, Cp- CH_2CH_2); 4,43-4,41 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$); 4,34 (m, 4H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$); 4,24-4,17 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$); 4,04 (t, 4H, CH_2O); 2,33 (s, 3H, CH_3Ph); 2,28 (t, 8H, CH_2CO_2); 1,87-1,25 (m, 127H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$ et CH_3CH); 0,89 (t, 12H, CH_3); -34,37-(-39,66) (m, 27H, CH_3Cp).

Anal. calc. pour $\text{C}_{201}\text{H}_{257}\text{O}_{35}\text{SFe}$ (3321,13 g/mol) : C 72,69 H 7,80; trouvé : C 72,14 H 7,63.

Ms (MALDI(+)) : m/z intensité relative 3149,77 (100, $[\text{M}]^+$).

Pf (DSC) : 118 °C.

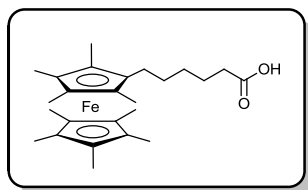


71

Une solution de tosylate d'argent (769 mg ; 2,758 mmol) dans 100 ml d'acétone est ajoutée goutte à goutte à température ambiante à une solution de ferrocène peralkylé (300 mg ; 0,919 mmol) dans 30 ml d'un mélange CH_2Cl_2 / Acétone (1 : 1). Le mélange réactionnel change rapidement de couleur et passe de jaune à vert indiquant l'oxydation du corps ferrocène. Après 45 minutes, la réaction est complète et la solution est filtrée sur celite et le solvant est évaporé. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 avec 2 % MeOH puis gradient jusqu'à 10 % MeOH). Le solvant est évaporé et le résidu est recristallisé dans l'AcOEt. Nous obtenons **71** (202 mg) sous forme d'une poudre verte avec un rendement de 44 %.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) : δ (ppm) = 7,72 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,37 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 2,50 (s, 3H, CH_3Ph); -34,37-(-39,66) (m, 27H, CH_3Cp).

Ms (ESI(+)) : m/z intensité relative 326,33 (100, $[\text{M}]^+$).



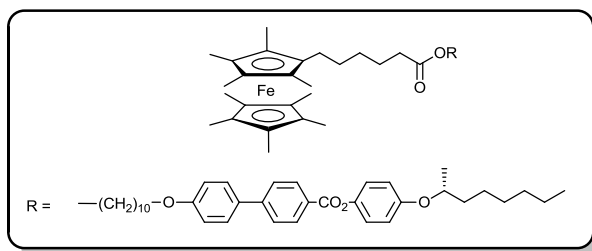
72

Dans un réacteur pour hydrogénation, **62** (0,61 g ; 1,44 mmol) et du Pd/C (0,12 g ; 20 % masse de **62**) sont ajoutés à 50 ml de CH₂Cl₂ préalablement passé sur alumine basique et 10 ml EtOH. Le mélange est agité pendant une nuit sous 4 bars d'hydrogène à température ambiante. Après filtration sur bouchon de celite, le solvant est évaporé. Le résidu est purifié par CC (éluant : éther) et donne **72** (0,25 g) sous forme d'un solide jaune avec un rendement de 40 %.

¹H-RMN (400 MHz, acétone-d₆) : δ (ppm) = 2,30 (t, 2H, CH₂CO₂H.); 2,09 (t, 2H, CH₂Cp.); 1,62 (m, 2H, CH₂CH₂CO₂H); 1,47 (s, 6H, CH₃); 1,42 (s, 6H, CH₃); 1,32 (s, 15H, CH₃); 1,32-1,10 (m, 4H, H_{aliph.}).

¹³C-RMN (100 MHz, acétone-d₆) : δ (ppm) = 174,23; 80,86; 65,62; 54,47; 33,77; 30,21; 29,93; 29,73; 29,54; 29,35; 29,16; 28,96; 28,77; 25,24; 8,89.

Anal. calc. pour C₂₅H₃₈O₂Fe (426,42 g/mol) : C 70,42 H 8,98 O 20,69; trouvé : C 70,51 H 9,07 O 20,42.



73

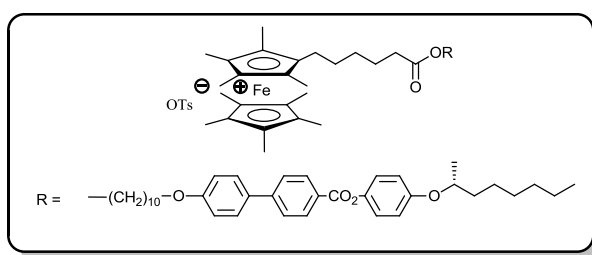
Un mélange de **72** (223 mg ; 0,523 mmol), de DCC (162 mg ; 0,784 mmol), de DPTS (154 mg ; 0,523 mmol) et **7** (300 mg, 0,523 mmol) est dissous dans 50 ml de CH₂Cl₂ préalablement passé sur alumine basique. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous argon. Le solvant est ensuite évaporé à sec. La purification du résidu par CC (éluant : heptane/AcOEt (3 : 1)) donne **73** (360 mg) sous forme d'un solide jaune après précipitation dans du méthanol avec un rendement de 70 %.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, Acétone- d_6) : δ (ppm) = 8,20 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,83 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,72 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,19 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,08 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,00 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 4,47 (m, 1H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$); 4,08 (t, 2H, CH_2O); 4,03 (t, 2H, CH_2O); 2,26 (t, 2H, CH_2CO_2); 2,19 (t, 2H, Cp-CH_2); 1,82-1,26 (m, 62H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$ et CH_3CH) ; 0,90 (t, 3H, CH_3).

Anal. calc. pour $\text{C}_{62}\text{H}_{86}\text{O}_6\text{Fe}$ (983,20 g/mol) : C 75,74 H 8,82; trouvé: C 75,58 H 8,68.

Ms (ESI(+)) : m/z intensité relative 983,73 (100, $[\text{M}+\text{H}]^+$).

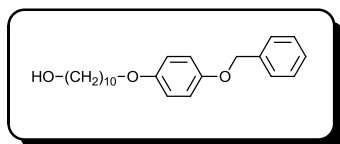
Pf (DSC): 54 °C.



Une solution de tosylate d'argent (136 mg ; 0,488 mmol) dans 20 ml d'acétone est ajoutée goutte à goutte à température ambiante à une solution de **73** (160 mg ; 0,163 mmol) dans 20 ml d'un mélange CH_2Cl_2 / Acétone (1 : 1). Le mélange réactionnel change rapidement de couleur et passe de jaune à vert indiquant l'oxydation du corps ferrocène. Après 30 minutes, la réaction est complète et la solution est filtrée sur celite et le solvant est évaporé. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 avec 2 % MeOH puis gradient jusqu'à 10 % MeOH). Nous obtenons **74** (184 mg) sous forme d'un gel vert avec un rendement de 98 %.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) : δ (ppm) = 18,04-17,90 (m, 2H, CH_2Ph); 8,20 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,73 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,64 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,47 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,14 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,10 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,03 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6,92 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 4,78-4,67 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$ et CH_2CO_2); 4,50-4,41 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$); 4,35 (m, 1H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$); 4,04 (t, 2H, CH_2O); 2,36 (s, 3H, CH_3Ph); 2,21-2,15 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$); 1,83-1,29 (m, 29H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$ et CH_3CH) ; 0,90 (t, 3H, CH_3); -34,00-(-39,00) (m, 27H, CH_3Cp).

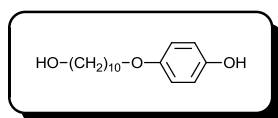
Anal. calc. pour $\text{C}_{69}\text{H}_{93}\text{O}_9\text{SFe}$ (1154,40 g/mol) : C 71,79 H 8,12; trouvé : C 70,60 H 8,15.



79

Un mélange d'hydroquinone monobenzyle éther (4,00 g ; 19,98 mmol), de carbonate de potassium (5,52 g ; 39,95 mmol) et une pointe de spatule d'éther couronne 18-crown-6 (catalytique) est dissous dans 70 ml d'acétone sec et est agité à température ambiante pendant 30 minutes sous atmosphère d'azote. Après l'addition de **1** (7,11 g ; 29,97 mmol), le mélange réactionnel est porté à reflux pendant une nuit. La solution est refroidie, filtrée (élimination de K_2CO_3) et le solvant est évaporé. Le résidu est dissous dans 50 ml d'éther et est lavé avec 50 ml d'eau. La phase aqueuse est extraite une seconde fois avec de l'éther. Les phases organiques sont rassemblées, lavées à l'eau, séchées sur $MgSO_4$ puis évaporées. Finalement, Nous obtenons **79** (5,07 g) sous forme de petits cristaux blancs après une recristallisation dans l'isopropanol (70 ml) avec un rendement de 72 %.

1H -RMN (200 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 7,45-7,33 (m, 5H, $H_{arom.}$); 6,93-6,80 (m, 4H, $H_{arom.}$); 5,02 (s, 2H, CH_2Ph); 3,90 (t, 2H, CH_2O); 3,64 (t, 2H, CH_2OH) ; 1,76 (quint, 2H, CH_2CH_2O); 1,59-1,31 (m, 14H, $H_{diph.}$).



80

Dans un réacteur pour hydrogénation, **79** (5,09 g ; 14,28 mmol) et du Pd/C (0,51 g ; 10 % masse de **79**) sont ajoutés à 200 ml de CH_2Cl_2 et 40 ml EtOH. Le mélange est agité pendant une nuit sous 4 bars d'hydrogène à température ambiante. Après filtration sur bouchon de celite, le solvant est évaporé. Une recristallisation dans le dichlorométhane permet d'obtenir **80** (3,37 g ; 12,63 mmol) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 89 %.

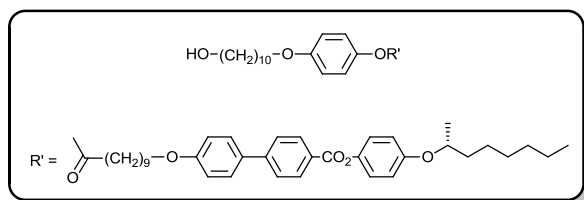
$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 6,77 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 4,62 (s, 1H, OH); 3,90 (t, 2H, CH_2O), 3,65 (t, 2H, CH_2OH), 1,75 (quint, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1,57 (quint, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 1,45-1,31 (m, 14H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 153,70; 149,76; 116,39; 116,01; 69,08; 63,53; 33,18; 29,88; 29,80; 29,75; 26,41; 26,13.

Anal. calc. pour $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (266,38 g/mol) : C 72,14 H 9,84 O 18,02; trouvé: C 72,11 H 9,72 O 18,17.

Ms (ESI(+)) : m/z intensité relative 289,17 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$).

Pf (DSC) : 90 °C.



81

Un mélange de **8** (331 mg ; 0,56 mmol), de DCC (349 mg ; 1,69 mmol), de DPTS (166 mg ; 0,56 mmol) et **80** (150 mg ; 0,56 mmol) est dissous dans 100 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous argon. Le solvant est ensuite évaporé à sec. La purification du résidu par CC (éluant: CH_2Cl_2 avec 3 % AcOEt) donne **81** (381 mg) sous forme d'un solide blanc après précipitation dans du méthanol avec un rendement de 81 %.

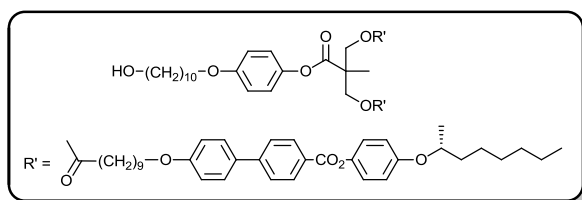
$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 8,23 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,69 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,60 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,13 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,02-6,96 (m, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6,92 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6,87 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 4,33 (m, 1H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$); 4,02 (t, 2H, CH_2O); 3,93 (t, 2H, CH_2O); 3,64 (q, 2H, CH_2OH); 2,54 (t, 2H, CH_2CO_2); 1,86-1,71 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1,62-1,30 (m, 38H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$); 0,90 (t, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 172,72; 165,52; 159,55; 156,77; 155,98; 145,87; 144,27; 144,09; 132,05; 130,67; 128,39; 127,67; 126,57; 122,44; 122,24; 116,58; 115,02; 114,99; 74,57; 68,37; 68,13; 63,10; 36,52; 34,35; 32,81; 31,82; 29,50; 29,47; 29,39; 29,36; 29,30; 29,24; 29,18; 29,09; 26,03; 26,00; 25,75; 25,56; 25,15; 24,97; 22,62; 19,76.

Anal. calc. pour C₅₃H₇₂O₈ (837,13 g/mol) : C 76,04 H 8,67 O 15,29; trouvé : C 76,04 H 8,64 O 15,32.

Ms (ESI(+)) : m/z intensité relative 859,50 (100, [M+Na]⁺).

Pf (DSC) : 124 °C.



82

Un mélange de **25** (1,59 g ; 1,25 mmol), de DCC (0,77 g ; 3,74 mmol), de DPTS (0,37 g ; 1,25 mmol) et **80** (0,40 g ; 1,50 mmol) est dissous dans 100 ml de CH₂Cl₂ sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous argon. Le solvant est ensuite évaporé à sec. La purification du résidu par CC (éluant : CH₂Cl₂/heptane/AcOEt (10 : 2 : 0,5)) donne **82** (1,31 mg) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 69 %.

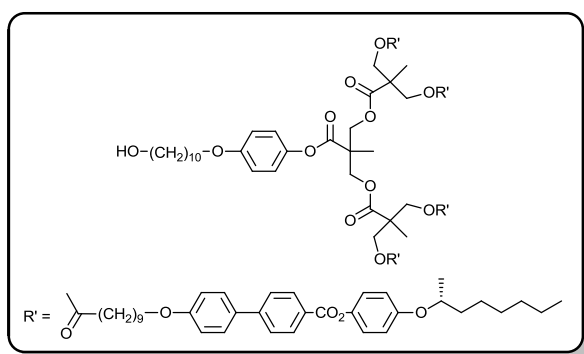
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,22 (d, 4H, H_{arom.}); 7,68 (d, 4H, H_{arom.}); 7,59 (d, 4H, H_{arom.}); 7,12 (d, 4H, H_{arom.}); 7,00 (d, 4H, H_{arom.}); 6,97-6,85 (m, 8H, H_{arom.}); 4,39-4,29 (m, 6H, OCH(CH₃)CH₂ et CH₂O₂C); 4,00 (t, 4H, CH₂O); 3,92 (t, 2H, CH₂O); 3,63 (q, 2H, CH₂OH); 2,35 (t, 4H, CH₂CO₂); 1,84-1,71 (m, 8H, CH₂CH₂O); 1,65-1,30 (m, 65H, H_{aliph.} et CH₃); 0,90 (t, 6H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 173,68; 172,20; 165,93; 159,95; 157,43; 156,37; 146,25; 144; 144,12; 132; 131,08; 128,78; 128,05; 126,96; 122,84; 122,38; 116,97; 115,46; 115,38; 74,95; 68,80; 68,52; 65,74; 62,48; 47,08; 36,92; 34,56; 33,20; 32,23; 29,93; 29,88; 29,75; 29,70; 29,65; 29,61; 29,51; 26,43; 26,13; 25,97; 25,32; 23,03; 20,17; 18,26; 14,51.

Anal. calc. pour C₉₅H₁₂₆O₁₆ (1524,01 g/mol) : C 74,87 H 8,33 O 16,80; trouvé : C 74,79 H 8,32 O 16,89.

Ms (ESI(+)) : m/z intensité relative 1546,90 (100, [M+Na]⁺).

Pf (DSC) : 91 °C.



83

Un mélange de **29** (1,75 g ; 0,66 mmol), de DCC (0,41 g ; 1,98 mmol), de DPTS (0,58 g ; 1,98 mmol) et **80** (0,21 g ; 0,79 mmol) est dissous dans 100 ml de CH₂Cl₂ sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous argon. Le solvant est ensuite évaporé à sec. La purification du résidu par CC (éluant : CH₂Cl₂ avec 4 % AcOEt) donne **83** (1,39 mg) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 73 %.

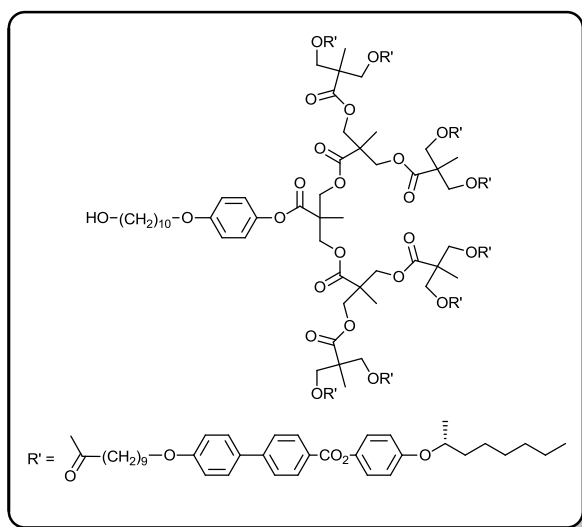
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,22 (d, 8H, H_{arom.}); 7,68 (d, 8H, H_{arom.}); 7,58 (d, 8H, H_{arom.}); 7,12 (d, 8H, H_{arom.}); 6,99 (d, 8H, H_{arom.}); 6,96-6,87 (m, 12H, H_{arom.}); 4,41 (s, 4H, CH₂O₂C); 4,33 (m, 4H, OCH(CH₃)CH₂); 4,27-4,20 (m, 8H, CH₂O₂C); 3,99 (t, 8H, CH₂O); 3,91 (t, 2H, CH₂O); 3,62 (t, 2H, CH₂OH); 2,28 (t, 8H, CH₂CO₂); 1,84-1,71 (m, 12H, CH₂CH₂O); 1,62-1,26 (m, 121H, H_{aliph.} et CH₃); 0,89 (t, 12H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 173,63; 172,59; 165,93; 159,94; 157,53; 156,37; 146,22; 144,63; 132,40; 131,08; 128,78; 128,04; 126,95; 122,86; 122,35; 116,95; 115,50; 115,36; 74,93; 68,51; 65,46; 63,46; 47,38; 46,87; 36,92; 34,40; 33,20; 32,24; 29,94; 29,81; 29,72; 29,66; 29,51; 26,46; 26,15; 25,97; 25,24; 23,03; 20,17; 18,30; 14,52.

Anal. calc. pour C₁₇₉H₂₃₄O₃₂ (2897,75 g/mol) : C 74,19 H 8,14 O 17,67; trouvé : C 74,14 H 8,15 O 17,71.

Ms (ESI(+)) : m/z intensité relative 1471,31 (100, [M+2Na]²⁺); m/z intensité relative 2920,77 (15, [M+Na]⁺); **Ms (MALDI(+))** : m/z intensité relative 2920,66 (100, [M+Na]⁺).

Pf (DSC) : 110 °C.



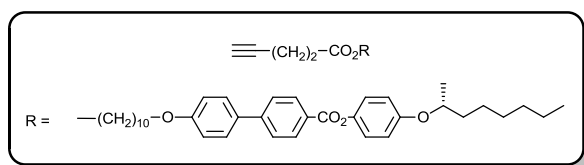
Un mélange de **33** (0,80 g ; 0,15 mmol), de DCC (0,09 g ; 0,46 mmol), de DPTS (0,13 g ; 0,46 mmol) et **80** (0,05 g ; 0,18 mmol) est dissous dans 50 ml de CH₂Cl₂ sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous argon. Le solvant est ensuite évaporé à sec. La purification du résidu par CC (éluant : CH₂Cl₂ avec 3 % Acétone) donne **84** (0,45 mg) sous forme d'un solide blanc après précipitation dans du MeOH avec un rendement de 55 %.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,21 (d, 16H, H_{arom.}); 7,66 (d, 16H, H_{arom.}); 7,57 (d, 16H, H_{arom.}); 7,11 (d, 16H, H_{arom.}); 6,98 (d, 18H, H_{arom.}); 6,91 (d, 18H, H_{arom.}); 4,45-4,15 (m, 36H, OCH(CH₃)CH₂ et CH₂O₂C); 3,98 (t, 16H, CH₂O); 3,91 (t, 2H, CH₂O); 3,61 (q, 2H, CH₂OH); 2,29 (t, 16H, CH₂CO₂); 1,83-1,21 (m, 253H, H_{aliph.} et CH₃); 0,89 (t, 24H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 173,28; 172,20; 171,67; 165,63; 159,67; 156,10; 145,93; 144,37; 132,15; 130,80; 128,50; 127,80; 126,67; 122,57; 122,04; 116,70; 115,27; 115,09; 96,27; 74,68; 68,24; 65,37; 65,02; 63,16; 47,11; 46,90; 46,52; 36,66; 34,14; 32,93; 31,96; 29,67; 29,63; 29,57; 29,56; 29,44; 29,28; 26,21; 25,88; 25,70; 24,99; 22,76.

Anal. calc. pour C₃₄₇H₄₅₀O₆₄ (5645,25 g/mol) : C 73,83 H 8,03 O 18,14; trouvé : C 73,54 H 8,13 O 18,33.

Pf (DSC) : 121 °C.



85

Un mélange d'acide 4-pentynoïque (0,17 g ; 1,74 mmol), de **7** (1,00 g ; 1,74 mmol), de DPTS (0,51 g ; 1,74 mmol) et d'EDC (0,32 g ; 2,09 mmol) est dissous dans 50 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'argon. La solution est lavée 3 fois à l'eau et la phase organique est évaporée à sec. Le brut est alors purifié par CC (CH_2Cl_2 avec 3 % AcOEt). Nous obtenons **85** (1,04 g) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 91 %.

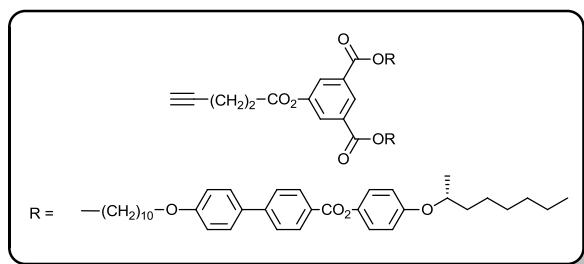
$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 8,23 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,69 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,59 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,12 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,01 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6,93 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 4,33 (m, 1H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$); 4,11 (t, 2H, CO_2CH_2); 4,00 (t, 2H, CH_2O); 2,58-2,49 (m, 4H, $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2$ et CH_2CO_2); 1,98 (t, 1H, $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2$); 1,85-1,25 (m, 29H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$ et CH_3); 0,90 (t, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 171,87; 165,53; 159,58; 156,00; 145,88; 144,29; 132,08; 130,69; 128,41; 127,70; 126,58; 122,46; 116,60; 115,01; 82,58; 74,59; 68,98; 68,16; 64,91; 36,54; 33,44; 31,84; 29,49; 29,46; 29,38; 29,32; 29,27; 29,23; 28,62; 26,06; 25,90; 25,58; 22,63; 19,78; 14,43; 14,11.

Anal. calc. pour $\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{O}_6$ (654,89 g/mol) : C 77,03 H 8,31 O 14,66; trouvé : C 77,01 H 8,25 O 14,74.

Ms (ESI(+)) : m/z intensité relative 677,38 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$); **Ms (MALDI(+))** : m/z intensité relative 677,38 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$).

Pf (DSC) : 105 °C.



86

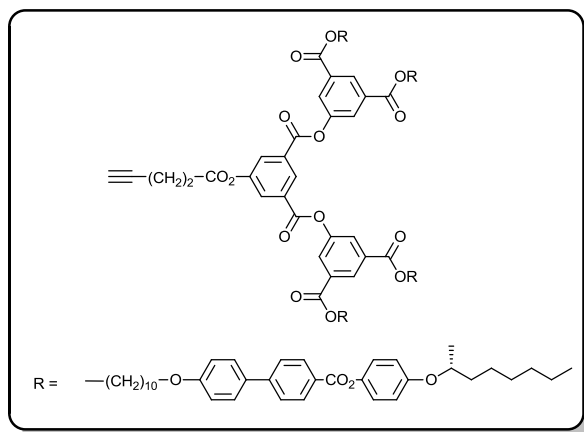
Un mélange d'acide 4-pentynoïque (0,38 g ; 0,39 mmol), **37** (0,50 g ; 0,39 mmol), de DPTS (0,11 g ; 0,39 mmol) et d'EDC (0,07 g ; 0,46 mmol) est dissous dans 30 ml de CH₂Cl₂ sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'argon. La solution est lavée 3 fois à l'eau et la phase organique est évaporée à sec. Le brut est alors purifié par CC (CH₂Cl₂ avec 3 % AcOEt). Nous obtenons, après précipitation dans le MeOH, **86** (0,50 g) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 94 %.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,57 (t, 1H, H_{arom.}); 8,22 (d, 4H, H_{arom.}); 7,95 (d, 2H, H_{arom.}); 7,68 (d, 4H, H_{arom.}); 7,59 (d, 4H, H_{arom.}); 7,12 (d, 4H, H_{arom.}); 7,00 (d, 4H, H_{arom.}); 6,92 (d, 4H, H_{arom.}); 4,36-4,31 (m, 6H, OCH(CH₃)CH₂ et CO₂CH₂); 4,01 (t, 4H, CH₂O); 2,86 (t, 2H, CH₂CO₂); 2,65 (td, 2H, HC≡CCH₂); 2,06 (t, 1H, HC≡CCH₂); 1,85-1,25 (m, 58H, H_{aliph.} et CH₃); 0,89 (t, 6H, CH₃).

Anal. calc. pour C₈₇H₁₀₆O₁₄ (1375,79 g/mol) : C 75,95 H 7,77 O 16,28; trouvé : C 75,92 H 7,80 O 16,28.

Ms (MALDI(+)) : m/z intensité relative 1397,75 (100, [M+Na]⁺).

Pf (DSC) : 121 °C.



87

Un mélange d'acide 4-pentynoïque (18 mg ; 0,18 mmol), **39** (500 mg ; 0,18 mmol), de DPTS (54 mg ; 0,18 mmol) et d'EDC (34 mg ; 0,22 mmol) est dissous dans 30 ml de CH₂Cl₂ sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'argon. La solution est lavée 3 fois à l'eau et la phase organique est évaporée à sec. Le brut est alors purifié par CC (CH₂Cl₂

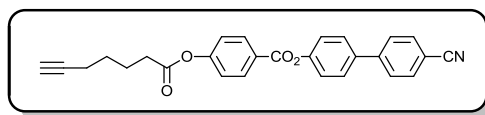
avec 3 % AcOEt). Nous obtenons, après précipitation dans le MeOH, **87** (475 mg) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 92 %.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8,91 (t, 1H, H_{arom.}); 8,64 (t, 2H, H_{arom.}); 8,24 (d, 2H, H_{arom.}); 8,22 (d, 8H, H_{arom.}); 8,10 (d, 4H, H_{arom.}); 7,67 (d, 8H, H_{arom.}); 7,58 (d, 8H, H_{arom.}); 7,12 (d, 8H, H_{arom.}); 6,99 (d, 8H, H_{arom.}); 6,92 (d, 8H, H_{arom.}); 4,38-4,30 (m, 12H, OCH(CH₃)CH₂ et CO₂CH₂); 4,00 (t, 8H, CH₂O); 2,90 (t, 2H, CH₂CO₂); 2,67 (td, 2H, HC≡CCH₂); 2,08 (t, 1H, HC≡CCH₂); 1,85-1,25 (m, 116H, H_{aliph.} et CH₃); 0,89 (t, 12H, CH₃).

Anal. calc. pour C₁₇₇H₂₁₀O₃₀ (2817,59 g/mol) : C 75,45 H 7,51 O 17,04; trouvé : C 75,41 H 7,61 O 16,98.

Ms (MALDI(+)) : m/z intensité relative 2840,46 (100, [M+Na]⁺).

Pf (DSC) : 141 °C.



88

Un mélange d'acide 6-heptynoïque (144 mg ; 1,14 mmol), **20** (300 mg ; 0,95 mmol), de DPTS (280 mg ; 0,95 mmol) et d'EDC (148 mg ; 0,95 mmol) est dissous dans 50 ml de CH₂Cl₂ sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'argon. La solution est lavée 3 fois à l'eau et la phase organique est évaporée à sec. Le brut est alors purifié par CC (CH₂Cl₂). Nous obtenons, après recristallisation dans l'isopropanol, **88** (308 mg) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 77 %.

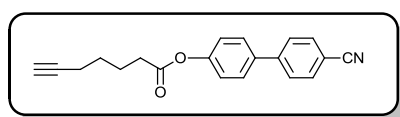
¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) : δ (ppm) = 8,24 (d, 2H, H_{arom.}); 7,77 (d, 2H, H_{arom.}); 7,73 (d, 2H, H_{arom.}); 7,69 (d, 2H, H_{arom.}); 7,35 (d, 2H, H_{arom.}); 7,28 (d, 2H, H_{arom.}); 2,65 (t, 2H, CH₂CO₂); 2,28 (td, 2H, HC≡CCH₂); 2,03 (t, 1H, HC≡CCH₂); 1,92-1,85 (quint, 2H, CH₂CH₂CO₂); 1,71-1,63 (quint, 2H, CH₂CH₂CH₂CO₂).

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) : δ (ppm) = 171,37; 164,34; 155,23; 151,51; 144,69; 137,08; 132,76, 131,76; 128,47; 127,77; 126,90; 122,53; 122,11; 118,87; 111,18; 83,91; 68,58; 33,83; 27,87; 23,90; 18,14.

Anal. calc. pour C₂₇H₂₁NO₄ (423,47 g/mol) : C 76,58 H 5,00 N 3,31 O 15,11; trouvé : C 76,56 H 5,15 N 3,31 O 14,98.

Ms (ESI(+)) : m/z intensité relative 446,14 (100, [M+Na]⁺).

Pf (DSC) : 265 °C.



89

Un mélange d'acide 6-heptynoïque (232 mg ; 1,84 mmol), de 4'-hydroxy-4-cyanobiphényle (300 mg ; 1,54 mmol), de DPTS (452 mg ; 1,54 mmol) et d'EDC (238 mg ; 1,54 mmol) est dissous dans 50 ml de CH₂Cl₂ sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'argon. La solution est lavée 3 fois à l'eau et la phase organique est évaporée à sec. Le brut est alors purifié par CC (CH₂Cl₂). Nous obtenons, après recristallisation dans l'isopropanol, **89** (240 mg) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 51 %.

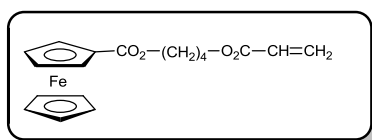
¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) : δ (ppm) = 7,74 (d, 2H, H_{arom.}); 7,72 (d, 2H, H_{arom.}); 7,63 (d, 2H, H_{arom.}); 7,21 (d, 2H, H_{arom.}); 2,62 (t, 2H, CH₂CO₂); 2,28 (td, 2H, HC≡CCH₂); 2,02 (t, 1H, HC≡CCH₂); 1,92-1,85 (quint, 2H, CH₂CH₂CO₂); 1,71-1,63 (quint, 2H, CH₂CH₂CH₂CO₂).

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) : δ (ppm) = 171,85; 151,36; 144,70; 136,88; 132,74; 128,37; 127,73; 122,43; 118,87; 111,14; 83,96; 68,54; 33,81; 27,91; 23,98; 18,15.

Anal. calc. pour C₂₀H₁₇NO₂ (303,36 g/mol) : C 79,19 H 5,65 N 4,62 O 10,55; trouvé : C 79,14 H 5,77 N 4,62 O 10,47.

Ms (EI) : m/z intensité relative 303,40 (100, [M]).

Pf (DSC) : 107 °C.



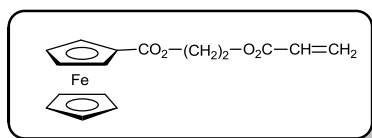
90

Un mélange de ferrocène mono-carboxylique (0,60 g ; 2,61 mmol), de DCC (0,65 g ; 3,13 mmol), de DPTS (0,77 g ; 2,61 mmol) et de 4-hydroxybutyl acrylate (0,38 ml ; 2,74 mmol) est dissous dans 30 ml de CH₂Cl₂ sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous argon. Le solvant est ensuite évaporé à sec. La purification du résidu par CC (éluant : CH₂Cl₂ avec 3 % AcOEt) donne **90** (0,22 mg) sous forme d'une huile jaune avec un rendement de 23 %.

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) : δ (ppm) = 6,38 (dd, 1H, J= 17,4, 1,5 Hz, CHH=CHCO₂); 6,13 (dd, 1H, J= 17,4, 10,4 Hz, CHH=CHCO₂); 5,82 (dd, 1H, J= 10,4, 1,5, CHH=CHCO₂); 4,78 (t, 2H, HCp-αCO₂); 4,40 (t, 2H, HCp-βCO₂); 4,24-4,20 (m, 9H, CH₂O₂C et Cp).

Ms (ESI(+)) : m/z intensité relative 379,00 (100, [M+Na]⁺).

HPLC : 99,73 % pur.



91

Un mélange de ferrocène mono-carboxylique (1,00 g ; 4,35 mmol), de 2-hydroxyéthyl acrylate (0,46 ml ; 4,35 mmol), de DPTS (1,28 g ; 4,35 mmol) et d'EDC (0,68 g ; 4,35 mmol) est dissous dans 100 ml de CH₂Cl₂ sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'argon. La solution est lavée 3 fois à l'eau et la phase organique est évaporée à sec. Le brut est alors purifié par CC (CH₂Cl₂ avec 3 % AcOEt). Nous obtenons **91** (0,84 g) sous forme d'un solide jaune avec un rendement de 59 %.

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) : δ (ppm) = 6,44 (dd, 1H, J= 17,4, 1,5 Hz, CHH=CHCO₂); 6,19 (dd, 1H, J= 17,4, 10,4 Hz, CHH=CHCO₂); 5,87 (dd, 1H, J= 10,4, 1,5, CHH=CHCO₂); 4,79 (t, 2H, HCp-αCO₂); 4,47-4,42 (m, 4H, CH₂O₂C); 4,41 (t, 2H, HCp-βCO₂); 4,20 (m, 5H, Cp).

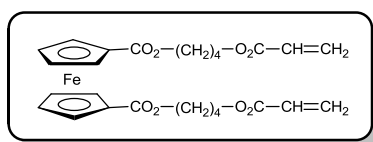
^{13}C -RMN (100 MHz, CD_2Cl_2) : δ (ppm) = 171,26; 165,87; 131,12; 128,22; 71,56; 70,21; 69,90; 62,58; 61,95.

Anal. calc. pour $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Fe}$ (328,15 g/mol) : C 58,56 H 4,91; trouvé : C 58,53 H 5,16.

Ms (ESI(+)) : m/z intensité relative 351,10 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$).

Pf (DSC) : 58 °C.

HPLC : 99,95 % pur.



92

Un mélange de ferrocène di-carboxylique (0,50 g ; 1,82 mmol), de 4-hydroxybutyle acrylate (0,53 ml ; 3,83 mmol), de DPTS (1,07 g ; 3,65 mmol) et d'EDC (0,57 g ; 3,65 mmol) est dissous dans 100 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'argon. La solution est lavée 3 fois à l'eau et la phase organique est évaporée à sec. Le brut est alors purifié par CC (CH_2Cl_2 avec 5 % AcOEt). Nous obtenons **92** (0,31 g) sous forme d'une huile jaune avec un rendement de 33 %.

^1H -RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) : δ (ppm) = 6,38 (dd, 2H, $J= 17,4, 1,5$ Hz, $\text{CHH}=\text{CHCO}_2$); 6,13 (dd, 2H, $J= 17,4, 10,4$ Hz, $\text{CHH}=\text{CHCO}_2$); 5,82 (dd, 2H, $J= 10,4, 1,5$, $\text{CHH}=\text{CHCO}_2$); 4,80 (t, 4H, $\text{HCp-}\alpha\text{CO}_2$); 4,42 (t, 4H, $\text{HCp-}\beta\text{CO}_2$); 4,25-4,21 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$); 1,87-1,78 (m, 8H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$).

8. BIBLIOGRAPHIE

- [1] T. J. Sluckin, *Bunsen Magazin* **2005**, 7, 122.
- [2] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **1889**, 4, 462.
- [3] F. Reinitzer, *Monatsch. Chem.* **1888**, 9, 421.
- [4] R. Virchow, *Virchows Archiv.* **1854**, 6, 571.
- [5] G. Friedel, *Ann. Physique* **1922**, 18, 273.
- [6] L. Gattermann, A. Ritschke, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1890**, 22, 1738.
- [7] D. A. Tomalia, J. M. J. Fréchet, *J. Polym. Sci. A: Polym Chem.* **2002**, 40, 2719.
- [8] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638.
- [9] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vogtle, *Synthesis-Stuttgart* **1978**, 2, 155.
- [10] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polymer. J.* **1985**, 17, 117.
- [11] P. G. De Gennes, *J. Physique-Lett.* **1983**, 44, 351.
- [12] D. Astruc, F. Chardac, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2991.
- [13] J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Pure Appl. Chem.* **1994**, A31, 1627.
- [14] J. M. J. Fréchet, *Science* **1994**, 263, 1710.
- [15] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039.
- [16] E. O. Fischer, W. Z. Pfab, *Naturforsch* **1952**, 7, 377.
- [17] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125.
- [18] J. Malthête, J. Bilard, *J. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1976**, 34, 117.
- [19] S. Coriani, A. Haaland, T. Helgaker, P. Jørgensen, *Chem. Phys. Chem* **2006**, 7, 245.
- [20] J. J. Bishop, A. Davison, M. L. Katcher, *J. Organomet. Chem* **1971**, 27, 241.
- [21] B. McCulloch, D. L. Ward, J. D. Woollins, C. H. Brubaker, Jr., *Organometallics* **1985**, 4, 1425.
- [22] F. Rebiere, O. Samuel, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 3121.
- [23] D. Guillaneux, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2502.
- [24] R. W. Fish, M. Rosenblum, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 1253.
- [25] M. D. Rausch, L. P. Klemann, A. Siegel, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1973**, 3, 193.
- [26] M. Sato, I. Motoyama, K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 812.
- [27] M. D. Rausch, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 1802.
- [28] M. Sato, I. Motoyama, K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, 43, 1860.
- [29] M. Sato, T. Ito, I. Motoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, 42, 1976.
- [30] M. A. Carroll, A. J. P. White, D. A. Widdowson, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 1551.
- [31] R. Dechenaux, M. Schweissguth, M.-T. Vilches, A.-M. Levelut, D. Hautot, G. J. Long, D. Luneau, *Organometallics* **1999**, 18, 5553.
- [32] P. Busson, H. Ihre, A. Hult, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9070.
- [33] B. Dardel, D. Guillon, B. Heinrich, R. Dechenaux, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2814.

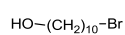
- [34] S. Campidelli, J. Lenoble, J. Barberá, F. Paolucci, M. Marcaccio, D. Paolucci, R. Dechenaux, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7915.
- [35] D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *165*, 45.
- [36] D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *5*, 75.
- [37] G. W. Gray, A. Mosley, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1976**, *110*, 213.
- [38] J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 307.
- [39] J. Brettar, T. Bürgi, B. Donnio, D. Guillon, R. Klappert, T. Scharf, R. Dechenaux, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 260.
- [40] R. Deschenaux, J. Santiago, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2169.
- [41] T. Chuard, S. J. Cowling, M. Fernandez-Ciurleo, I. Jauslin, J. W. Goodby, R. Dechenaux, *Chem. Commun.* **2000**, 2109.
- [42] L. Ziminsky, J. Malthête, *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1990**, 1495.
- [43] T. Inukai, S. Saitoh, H. Inoue, K. Miyazawa, K. Terashima, K. Furukawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, *141*, 251.
- [44] K. Takatoh, M. Sakamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, *182B*, 339.
- [45] A. Yoshizawa, I. Nishiyama, M. Fukumasa, T. Harai, M. Yamane, *Jpn J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, 1269.
- [46] P. Busson, J. Oertegren, H. Ihre, U. W. Gedde, A. Hult, G. Andersson, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1221.
- [47] P. Busson, J. Oertegren, H. Ihre, U. W. Gedde, A. Hult, G. Andersson, A. Eriksson, M. Lindgren, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1663.
- [48] O. Mitsunobu, M. Wada, T. Sano, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 679.
- [49] O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1.
- [50] R. A. Lewthwaite, J. W. Goodby, K. J. Toyne, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 241.
- [51] F. Y. Fan, S. W. Culligan, J. C. Mastrangelo, D. Katsis, S. H. Chen, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4584.
- [52] T. Mihara, K. Nomura, K. Funaki, N. Koide, *Polymer Journal* **1997**, *29*, 309.
- [53] J. M. J. Fréchet, D. A. Tomalia, *Dendrimers and other Dendritic Polymers. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK* **2001**.
- [54] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons: Concepts, Syntheses, Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany* **2001**.
- [55] A. W. Freeman, L. A. J. Christiffels, M. J. Fréchet, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7612.
- [56] M. Marcos, R. Giménez, J. L. Serrano, B. Donnio, B. Heinrich, D. Guillon, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1006.
- [57] B. Donnio, J. Barberá, R. Giménez, D. Guillon, M. Marcos, J. L. Serrano, *Macromolecules* **2002**, *35*, 370.
- [58] J.-M. Rueff, J. Barberá, B. Donnio, D. Guillon, M. Marcos, J. L. Serrano, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8368.
- [59] F. S. Precup-Blaga, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Macromolecules* **2003**, *36*, 565.
- [60] J.-M. Rueff, J. Barberá, M. Marcos, A. Omenat, R. Martín-Rapún, B. Donnio, D. Guillon, J. L. Serrano, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 249.
- [61] M. Marcos, R. Alcalá, J. Barberá, P. Romero, C. Sánchez, J. L. Serrano, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5209.

- [62] G. H. Mehl, R. Elsasser, J. W. Goodby, M. Veith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, 364, 219.
- [63] K. L. Genson, J. Holzmüller, I. Leshchiner, E. Agina, N. Boiko, V. P. Shibaev, V. V. Tsukruk, *Macromolecules* **2005**, 38, 8028.
- [64] V. S. K. Balagurusamy, G. Ungar, V. Percec, G. Jahansson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1539.
- [65] S.-H. Yim, J. Huh, C.-H. Ahn, T. G. Park, *Macromolecules* **2007**, 40, 205.
- [66] V. Percec, W.-D. Cho, G. Ungar, D. J. P. Yearley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1302.
- [67] V. Percec, P. Chu, G. Ungar, J. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11441.
- [68] N. Boiko, X. Zhu, R. Vinokur, E. Rebrov, A. Muzafarov, V. Shibaev, *Ferroelectrics* **2000**, 243, 59.
- [69] X.-M. Zhu, R. A. Vinokur, S. A. Ponomarenko, E. A. Rebrov, A. M. Muzafarov, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, *Polymer Science, Ser. A* **2000**, 42, 1263.
- [70] G. Dantlgraber, U. Baumeister, S. Diele, H. Kresse, B. Lhmann, H. Lang, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14852.
- [71] B. Romagnoli, W. Hayes, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 767.
- [72] X.-M. Zhu, N. I. Boiko, E. A. Rebrov, A. M. Muzafarov, M. V. Kozlovsky, R. M. Richardson, V. P. Shibaev, *Liq. Cryst.* **2001**, 28, 1259.
- [73] J. L. serrano, M. Marcos, R. Martín, M. González, J. Barberá, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3866.
- [74] J. C. Medina, I. Gay, Z. Chen, L. Echegoyen, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 365.
- [75] P. D. Beer, E. L. Tite, A. Ibbotson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1991**, 1691.
- [76] A. Wiesemann, R. Zentel, G. Lieser, *Acta Polym.* **1995**, 46, 25.
- [77] K. Hoshino, N. Yazawa, Y. Tanaka, T. Chiba, T. Izumizawa, M. Kubo, *Applied Materials & interfaces* **2010**, 2, 413.
- [78] A. Togni, *Ferrocene-Containing Charge-Transfer Complexes. Conducting and Magnetic Materials in Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science.* **1995**, A Togni and T. Hayashi (Eds), VCH, Weinheim, Germany, pp. 443-469.
- [79] J. Shi, C. J. W. Jim, F. Mahtab, J. Liu, J. W. Y. Lam, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, Y. Dong, B. Z. Tang, *Macromolecules* **2010**, 43, 680.
- [80] Y.-Y. Luk, N. L. Abbott, *Science* **2003**, 301, 623.
- [81] D. W. Bruce, R. Deschenaux, B. Donnio, D. Guillon, *Comprehensive Organometallic Chemistry III* **2007**, Elsevier, 12.05 Metallomesogens.
- [82] R. Deschenaux, *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules* **2008**, Wiley, Editor Petr Štěpnička, Chapitre 11: Ferrocene-Containing Thermotropic Liquid Crystals.
- [83] C. Imrie, P. Engelbrecht, C. Loubser, C. W. McClelland, *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, 15, 1.
- [84] C. Imrie, C. Loubser, P. Engelbrecht, C. W. McClelland, Y. Zheng, *J. Organomet. Chem* **2003**, 665, 48.
- [85] C. Imrie, C. Loubser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1994**, 2159.
- [86] T. Seshadri, H.-J. Haupt, *Chem. Commun.* **1998**, 735.

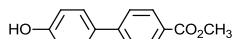
- [87] R. Deschenaux, M. Schweissguth, A.-M. Levelut, *Chem. Commun.* **1996**, 1275.
- [88] N. Kihara, M. Hashimoto, T. Takata, *Organic Letters* **2004**, 6, 1693.
- [89] F. Turpin, D. Guillon, R. Deschenaux, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, 362, 171.
- [90] S. Campidelli, E. Vázquez, D. Milic, M. Prato, J. Barberá, D. M. Guldi, M. Marcaccio, D. Paolucci, F. Paolucci, R. Dechenaux, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1266.
- [91] S. Campidelli, L. Pérez, J. Rodríguez-López, J. Barberá, F. Langa, R. Dechenaux, *Tetrahedron* **2006**, 62, 2115.
- [92] M. Schweissguth, Thèse de doctorat Neuchâtel 1997.
- [93] publication en cours de rédaction dans le groupe du Prof. R. Deschenaux.
- [94] G. Wilbert, A. Wiesemann, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 3771.
- [95] G. Wilbert, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 3259.
- [96] G. Wilbert, S. Traud, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 3769.
- [97] R. Deschenaux, I. Kosztics, B. Nicolet, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 2291.
- [98] D. Astruc, C. Ornelas, J. Ruiz, *Accounts of Chemical Research* **2008**, 41, 841.
- [99] C. Ornelas, J. Ruiz, D. Astruc, *Organometallics* **2009**, 28, 4431.
- [100] C. Ornelas, J. Ruiz, C. Belin, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 590.
- [101] W. Wang, H. Sun, A. E. Kaifer, *Organic Letters* **2007**, 9, 2657.
- [102] R. Deschenaux, E. Serrano, A.-M. Levelut, *Chem. Commun.* **1997**, 1577.
- [103] T. Chuard, M.-T. Béguin, R. Deschenaux, *C. R. Chimie* **2003**, 6, 959.
- [104] B. Dardel, R. Deschenaux, M. Even, E. Serrano, *Macromolecules* **1999**, 32, 5193.
- [105] S. Campidelli, M. Séverac, D. Scanu, R. Dechenaux, E. Vázquez, D. Milic, M. Prato, M. Carano, M. Marcaccio, F. Paolucci, G. M. A. Rahman, D. M. Guldi, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1504.
- [106] M. Suzuki, R. Nakajima, M. Tsuruta, M. Higuchi, Y. Einaga, K. Yamamoto, *Macromolecules* **2006**, 39, 64.
- [107] T. Chuard, R. Deschenaux, *Chimia* **2001**, 55, 139.
- [108] R. Deschenaux, M. Even, D. Guillon, *Chem. Commun.* **1998**, 537.
- [109] M. Even, B. Heinrich, D. Guillon, D. M. Guldi, M. Prato, R. Dechenaux, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2595.
- [110] H. Ihre, O. L. Padilla De Jesús, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5908.
- [111] E. Stankovic, S. Toma, R. Van Boxel, I. Asselberghs, A. Persoons, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, 426.
- [112] A. Z. Kreindlin, S. S. Fadeeva, M. I. Rybinskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1984**, 403.
- [113] T. Chuard, R. Deschenaux, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 736.
- [114] E. Allard, F. Oswald, B. Donnio, D. Guillon, J. L. Delgado, F. Langa, R. Deschenaux, *Org. Lett.* **2005**, 7, 383.
- [115] S. Campidelli, L. Pérez, J. Rodríguez-López, J. Barberá, F. Langa, R. Deschenaux, *Tetrahedron* **2006**, 2115.

- [116] D. Felder-Flesch, L. Rupnicki, C. Bourgogne, B. Donnio, D. Guillon, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 304.
- [117] T. Chuard, R. Deschenaux, A. Hirsch, H. Schönberger, *Chem. Commun.* **1999**, 2103.
- [118] S. Gottis, C. Kopp, E. Allard, R. Deschenaux, *Helvetica Chimica Acta* **2007**, *90*, 957.
- [119] J. Iehl, R. Pereira de Freitas, B. Delavaux-Nicot, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **2008**, 2450.
- [120] S. D. Peroukidis, A. G. Vanakaras, D. J. Photinos, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 164904.
- [121] J. Lenoble, S. Campidelli, N. Maringa, B. Donnio, D. Guillon, N. Yevlampieva, R. Dechenaux, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9941.
- [122] H. Gallardo, A. J. Bortoluzzi, D. M. P. D. O. Santos, *Liquid Crystals* **2008**, *35*, 719.
- [123] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.
- [124] W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 15.
- [125] W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 952.
- [126] V. Percec, C.-H. Ahn, W.-D. Cho, A. M. Jamieson, J. Kim, T. Leman, M. Schmidt, M. Gerle, M. Möller, S. A. Prokhorova, S. S. Sheiko, S. Z. D. Cheng, A. Zhang, G. Ungar, D. J. P. Yearley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8619.
- [127] A. K. Chatterjee, J. P. Morgan, M. Scholl, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3783.
- [128] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543.
- [129] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.
- [130] G. Trimmel, S. Riegler, G. Fuchs, C. Slugovc, F. Stelzer, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *176*, 43.
- [131] J. B. Matson, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5626.
- [132] A. Knyazev, Thèse de doctorat Neuchâtel 2007.

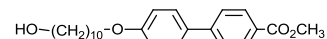
9. ANNEXES



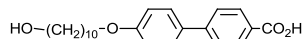
1



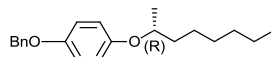
2



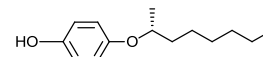
3



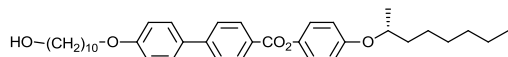
4



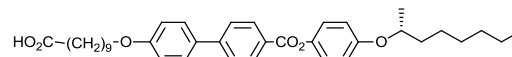
5



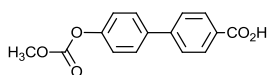
6



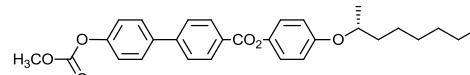
7



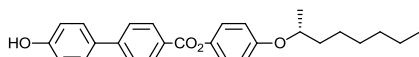
8



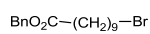
9



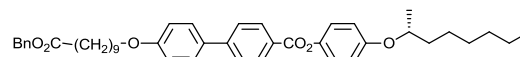
10



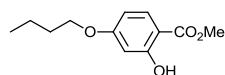
11



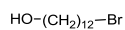
12



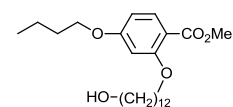
13



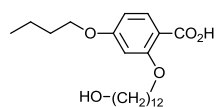
14



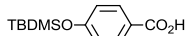
15



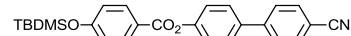
16



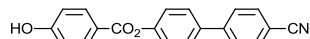
17



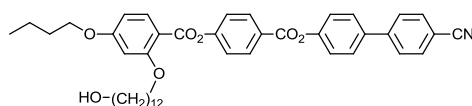
18



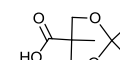
19



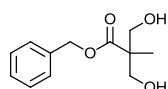
20



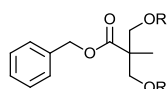
21



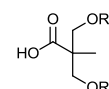
22



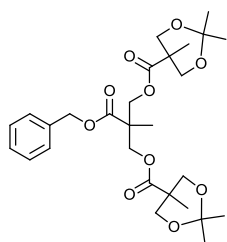
23



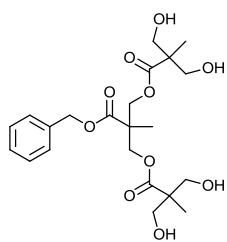
24



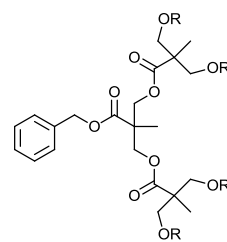
25



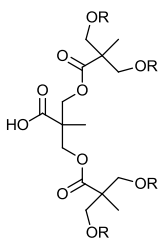
26



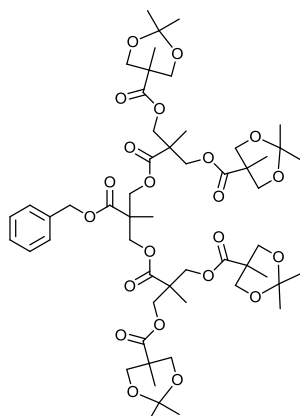
27



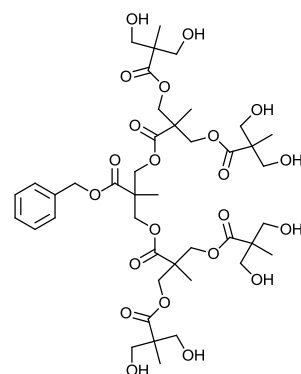
28



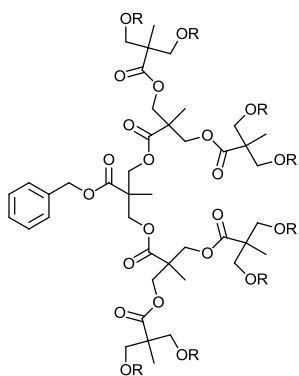
29



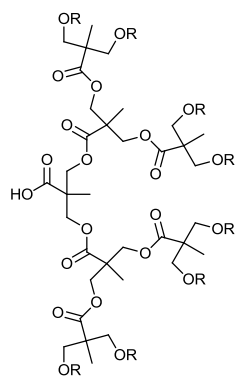
30



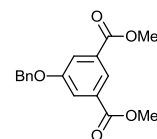
31



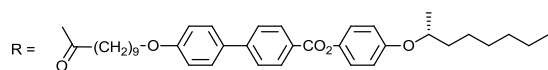
32

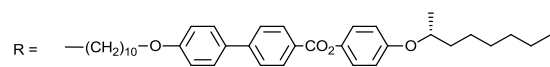
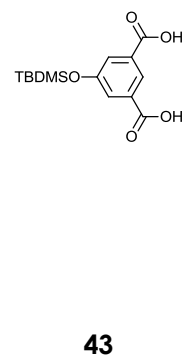
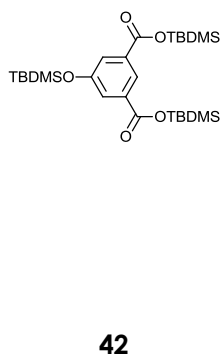
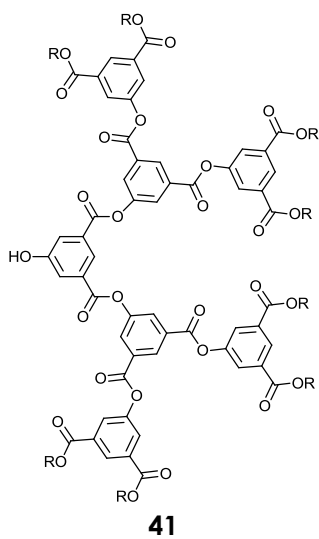
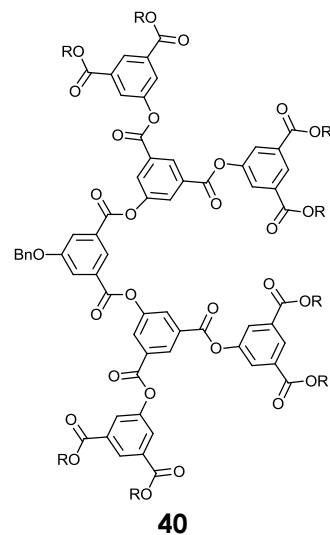
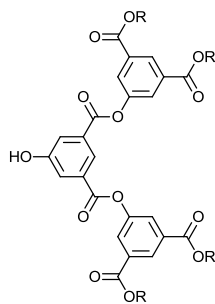
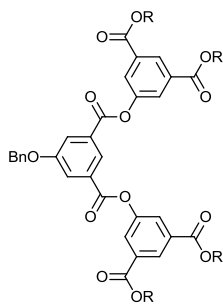
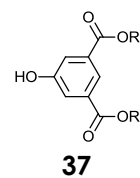
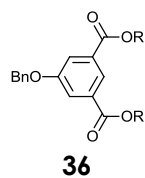
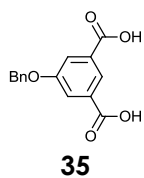


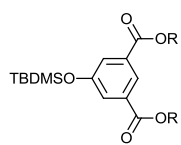
33



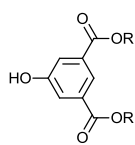
34



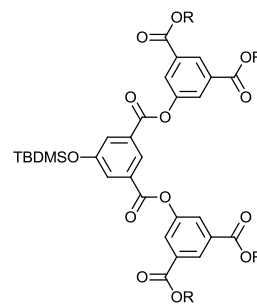




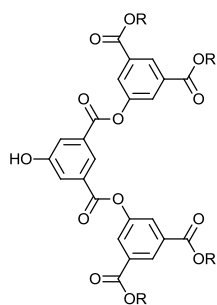
44



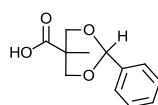
45



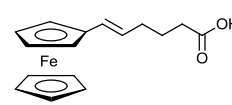
46



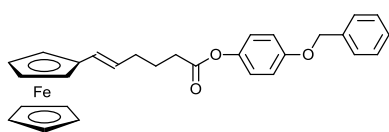
47



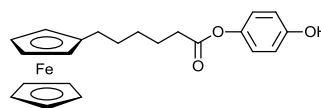
48



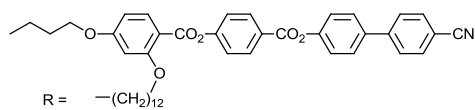
49

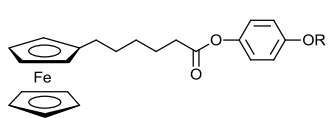


50

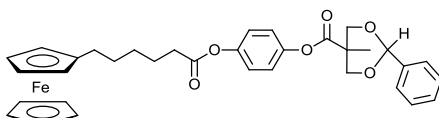


51

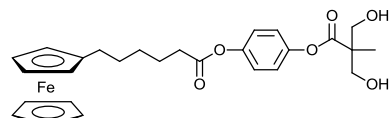




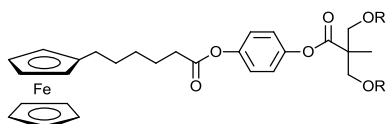
52 *



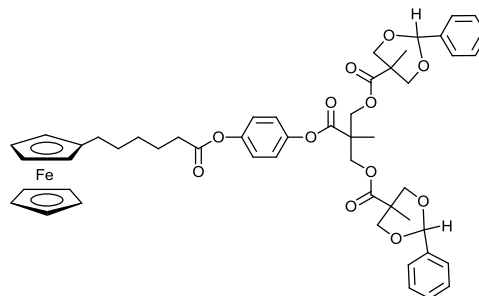
53 *



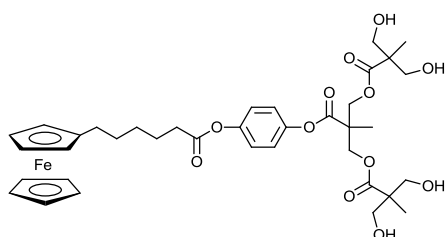
54 *



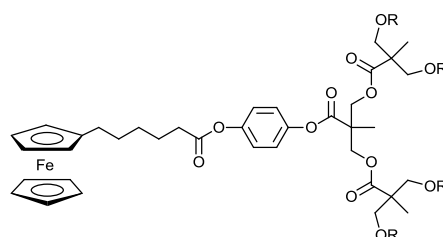
55 *



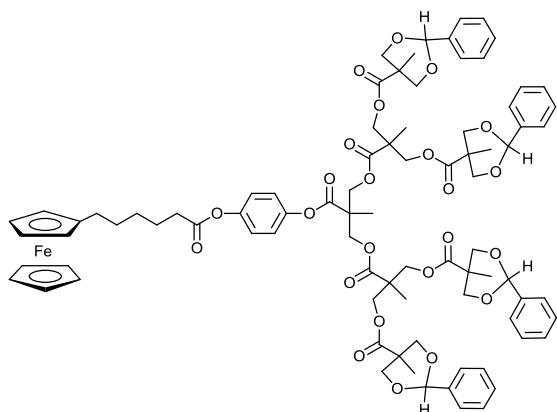
56 *



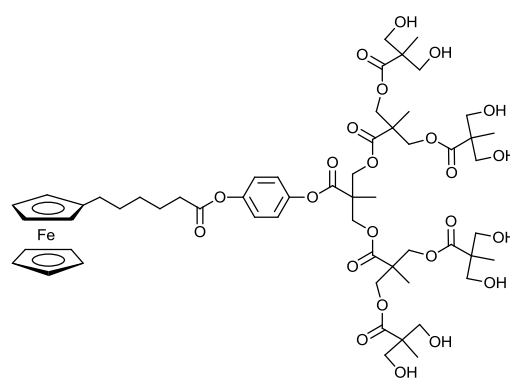
57 *



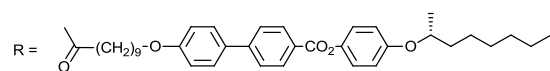
58 *



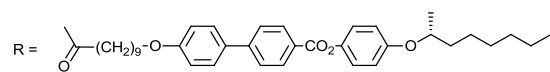
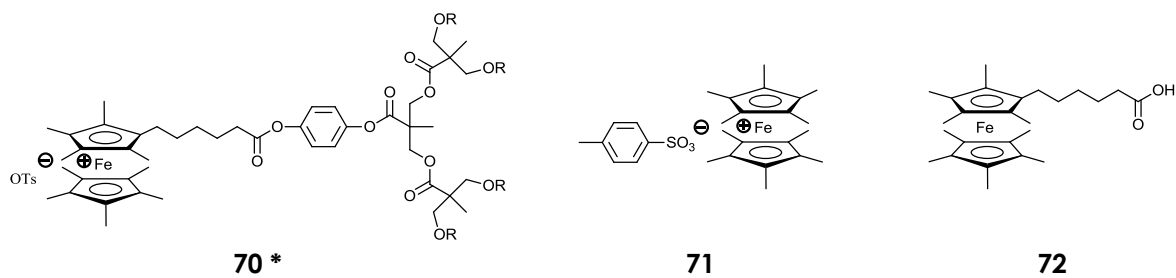
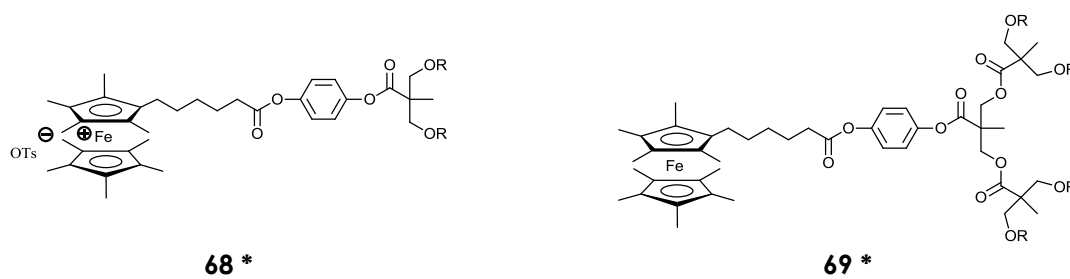
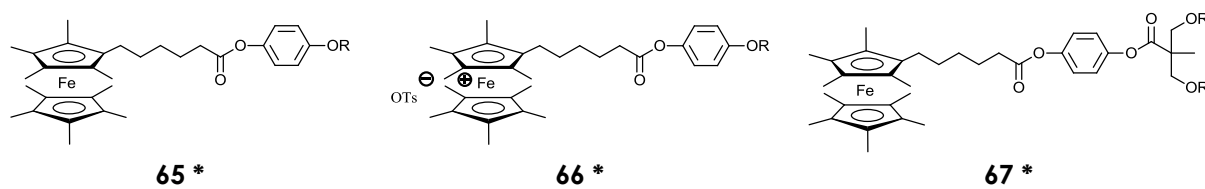
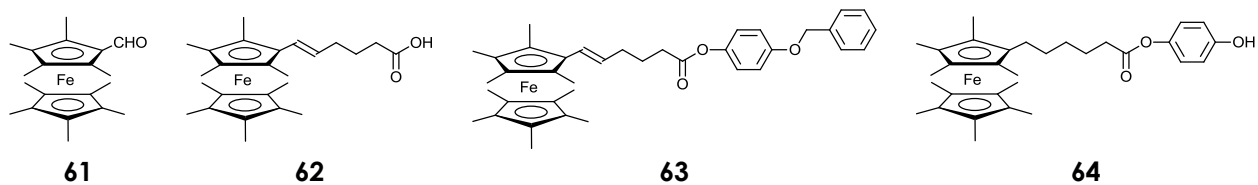
59 *



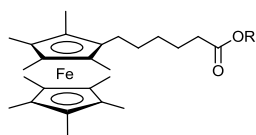
60 *



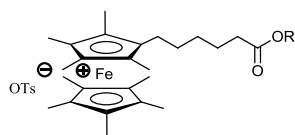
* = Nouveau composé



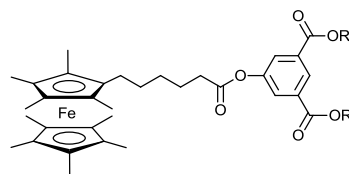
* = Nouveau composé



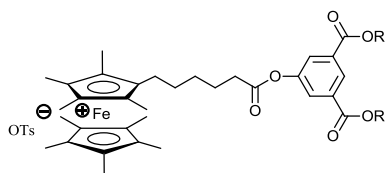
73 *



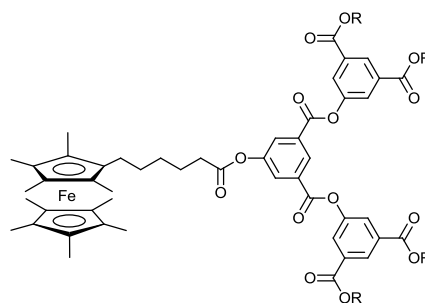
74 *



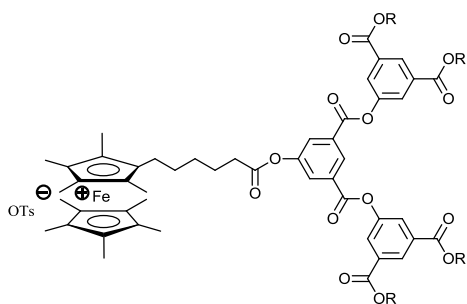
75 *



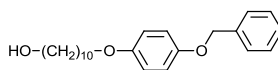
76 *



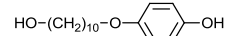
77 *



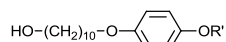
78 *



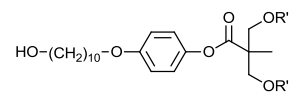
79



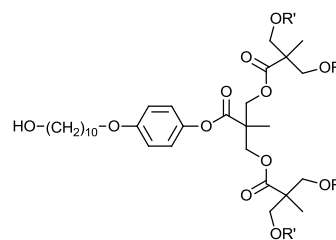
80



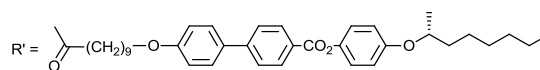
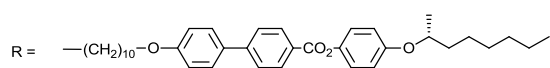
81 *



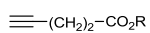
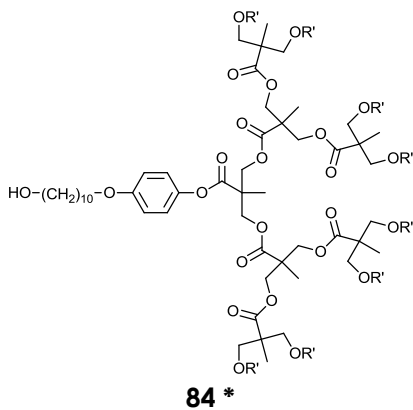
82 *



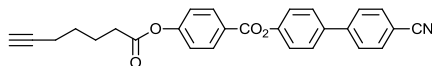
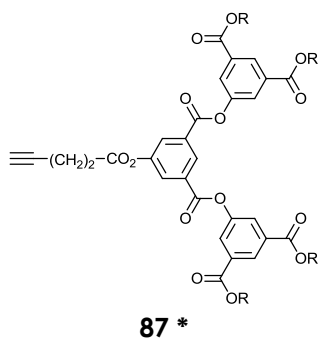
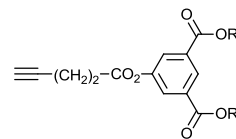
83 *



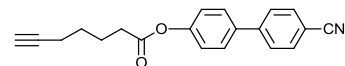
* = Nouveau composé



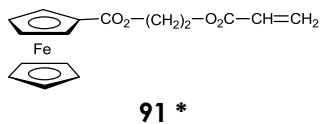
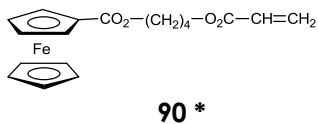
85 *



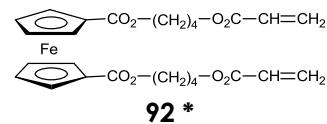
88 *



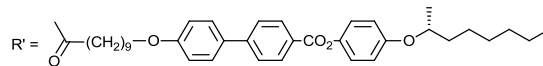
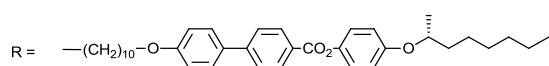
89 *



91 *



92 *



* = Nouveau composé

Grâce au programme HyperChem, nous avons modélisé les deux dendrimères chiraux dans le but de déterminer leur longueur. Cette détermination permet d'avoir une meilleure idée de la taille des molécules avec lesquelles nous avons travaillé (**Figure 112-120**).

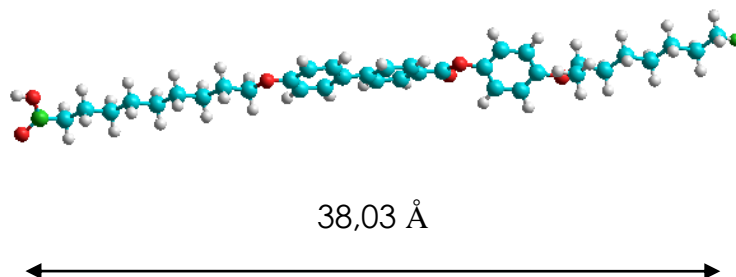


Figure 112 : modélisation du mésogène acide **8**

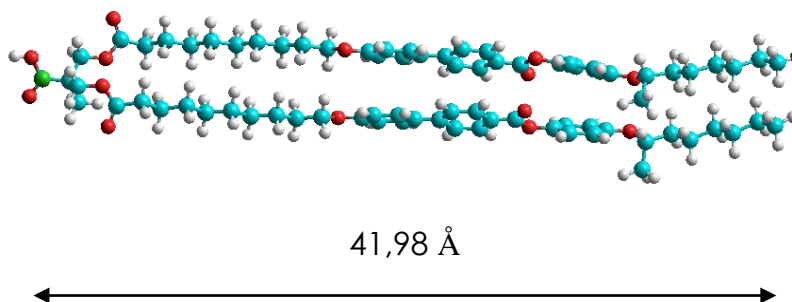


Figure 113 : modélisation du dendrimère G1 souple acide **25**

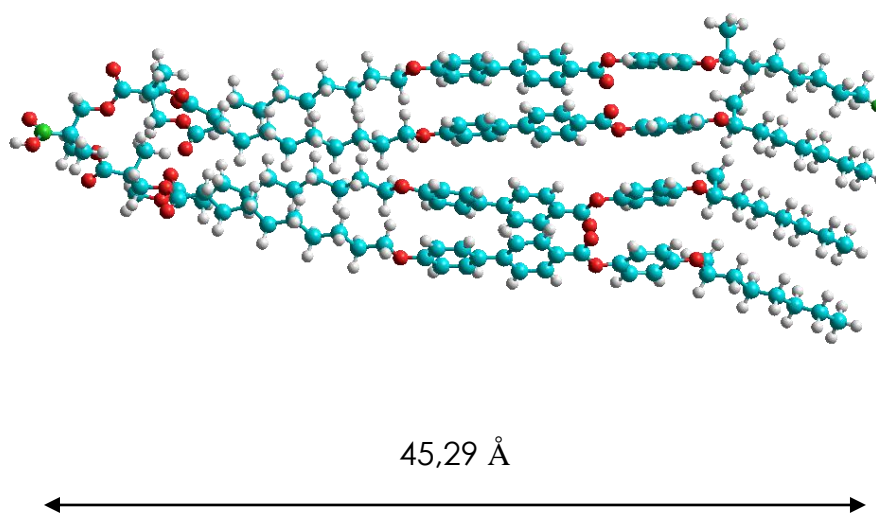


Figure 114 : modélisation du dendrimère G2 souple acide **29**

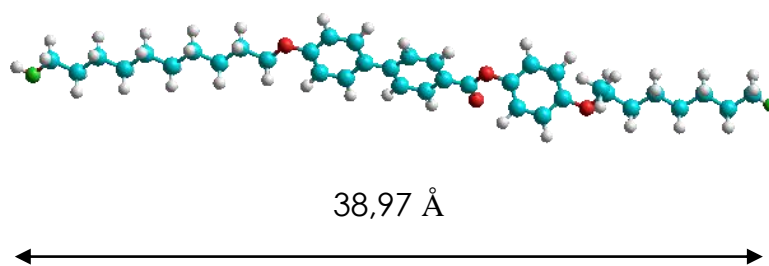


Figure 115 : modélisation du mésogène alcool **7**

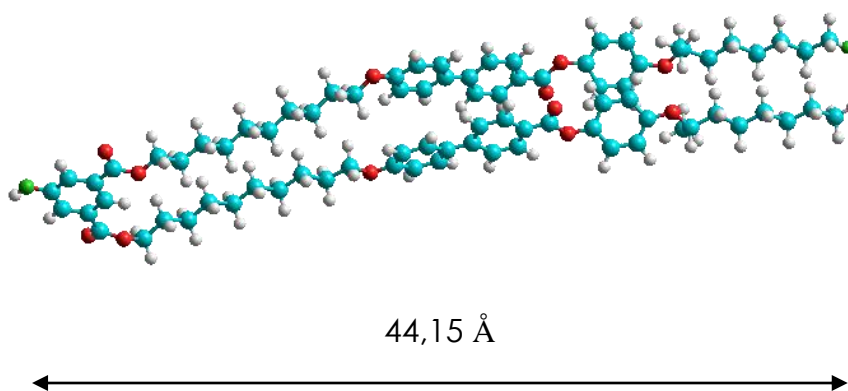


Figure 116 : modélisation du dendrimère G1 rigide alcool **37**

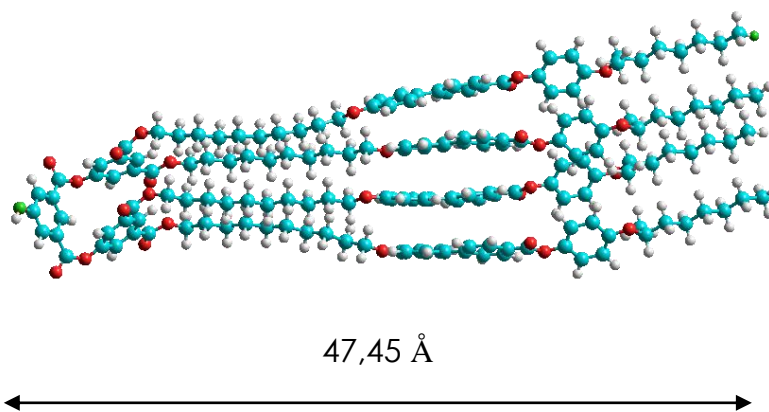


Figure 117 : modélisation du dendrimère G2 rigide alcool **39**

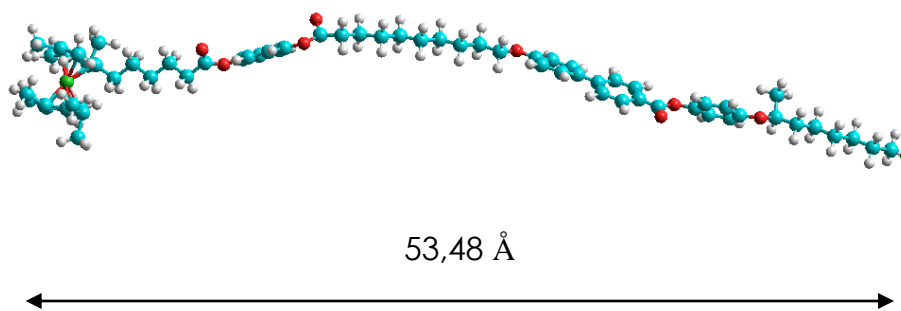


Figure 118 : modélisation du dérivé ferrocène G0 flexible **65**

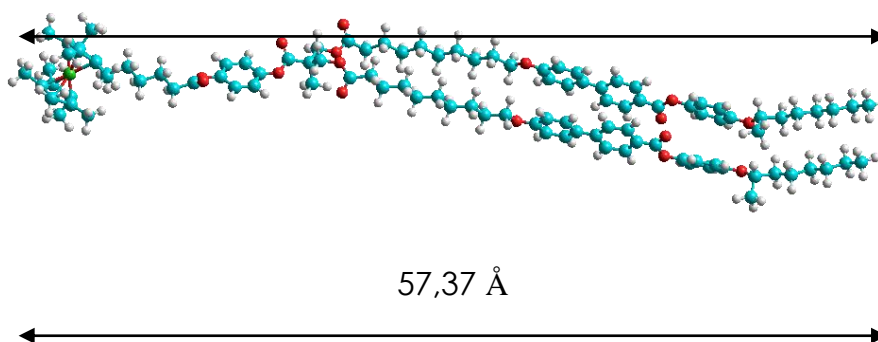


Figure 119 : modélisation du dérivé ferrocène G1 flexible **67**

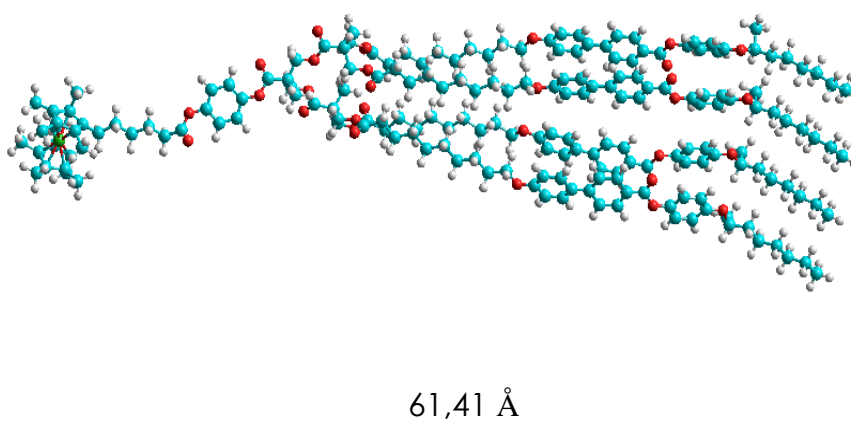


Figure 120 : modélisation du dérivé ferrocène G2 flexible **69** modélisation du dérivé ferrocène G1 flexible **67**

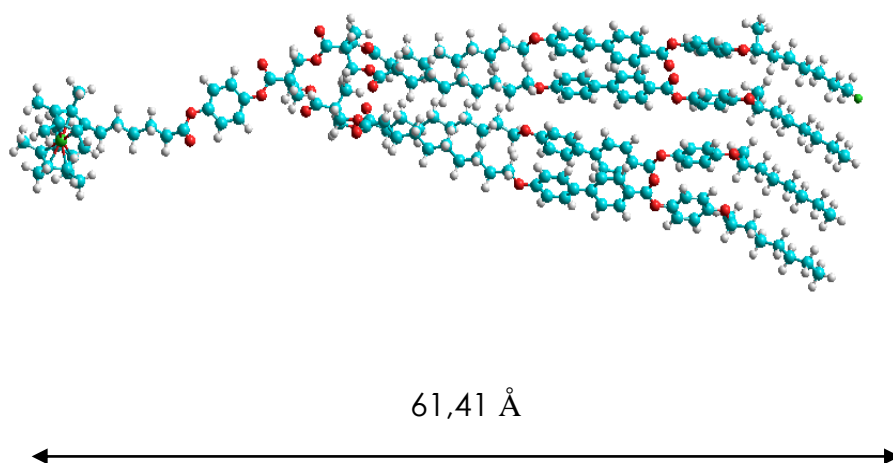


Figure 121 : modélisation du dérivé ferrocène G2 flexible **69**

