

UNIVERSITE DE NEUCHÂTEL
FACULTE DE SCIENCES

**DENDRIMÈRES MÉSOMORPHES
DU FERROCÈNE**

Thèse présentée à la faculté de sciences par

María Teresa Vilches

Chimiste diplômée de l'Université de Neuchâtel
pour l'obtention du titre de Docteur ès sciences

Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel

Septembre 2001

IMPRIMATUR POUR LA THESE

Dendrimères mésomorphes du ferrocène

de Maria Teresa Vilches

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),
R. Tabacchi et J. Barbera (Saragosse E)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 10 octobre 2001

Le doyen:



J.-P. Derendinger

À mes parents

À Alain

Ce travail a été effectué à l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel, sous la direction du Prof. Robert Deschenaux entre octobre 1996 et novembre 2000.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur Deschenaux pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ces années, pour m'avoir laissé une grande liberté pour réaliser ce travail, pour sa disponibilité et son soutien constant sur le plan académique et personnel.

Je remercie M. Joaquín Barberá de l'Université de Saragosse et M. Raffaele Tabacchi de l'Université de Neuchâtel d'avoir accepté d'examiner ce travail en tant que membres du jury.

Je remercie chaleureusement M. Joaquín Barberá d'avoir pris de son temps pour réaliser les mesures aux rayons-X.

Je remercie M. Dominique Luneau du Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée du CEA à Grenoble, pour les mesures magnétiques.

Je remercie également M. Didier Astruc du Groupe de Chimie Supramoléculaire des Métaux de Transition, de l'Université de Bordeaux, pour avoir réalisé les mesures de voltamétrie cyclique.

J'aimerais exprimer ma gratitude aux laborantins Joël Grosvernier, Michaël Gressly et Nicolas Droux qui ont contribué à ce travail dans le cadre de leur apprentissage.

Je remercie l'ensemble de mes collègues, à ceux qui sont partis avant moi, comme à ceux qui restent aujourd'hui, je garde un beau souvenir de vous tous.

Je remercie mon mari Alain pour son soutien constant et sa précieuse aide dans la correction de ce manuscrit.

Finalement, je remercie l'Etat de Neuchâtel de m'avoir accordé un poste d'assistante.

Table des matières

1.	Introduction	1
1.1.	Généralités sur les cristaux liquides.....	2
1.2.	Les métallomésogènes.....	6
1.3.	Cristaux liquides du ferrocène (Fc).....	6
1.3.1.	Dérivés monosubstitués du ferrocène.....	7
1.3.2.	Dérivés disubstitués en positions -1,1' du ferrocène.....	8
1.4.	Cristaux liquides du ferrocène perméthylé (Fc*).....	11
1.5.	Cristaux liquides contenant du ferrocénium.....	11
1.6.	Les dendrimères.....	15
1.6.1.	Introduction.....	15
1.6.2.	Généralités.....	15
1.6.3.	Aperçu historique de l'évolution des dendrimères.....	18
1.6.4.	Applications.....	19
1.6.5.	Les métallodendrimères.....	19
1.6.5.1.	Le ferrocène à la périphérie d'une structure dendritique.....	20
1.6.5.2.	Le ferrocène au cœur d'une structure dendritique.....	23
1.6.6.	Les dendromésogènes.....	25
1.6.7.	Métallodendrimères mésomorphes dérivés du ferrocène.....	26
1.6.8.	Conclusion.....	27
2.	But du travail	28
3.	Dendrimères mésomorphes du ferrocène perméthylé	29
3.1.	Introduction.....	29
3.2.	Synthèses.....	30
3.2.1.	Synthèse du monomère 12	30
3.2.2.	Synthèse des dendrimères G-0 , G-1 et G-2	33
3.2.1.1.	Synthèse du dendrimère 13 (G-0)	34
3.2.1.2.	Synthèse du dendrimère 19 (G-1)	35
3.2.1.3.	Synthèse du dendrimère 22 (G-2)	38
3.3.	Propriétés mésomorphes.....	41
3.4.	Analyses aux rayons-X.....	43
3.5.	Spectrophotométrie UV-visible.....	43
3.6.	Voltammétrie cyclique.....	45
3.7.	Synthèse des dérivés oxydés.....	46
3.7.1.	Synthèse des monomères oxydés.....	46
3.7.2.	Synthèse des dendrimères oxydés.....	48
3.7.3.	Propriétés mésomorphes.....	50
3.7.4.	Analyses aux rayons-X.....	52
3.7.5.	Propriétés magnétiques.....	56
3.8.	Conclusion.....	57

4.	Dendrimères mésomorphes du ferrocène mono-substitué	58
4.1.	Introduction.....	58
4.2.	Synthèses.....	59
4.2.1.	Synthèse du monomère 33	59
4.2.2.	Synthèse des dendrimères G-0, G-1, G-2 et G-3	61
4.2.2.1.	Synthèse du dendrimère 34 (G-0)	61
4.2.2.2.	Synthèse du dendrimère 37 (G-1)	63
4.2.2.3.	Synthèse du dendrimère 40 (G-2)	65
4.2.2.4.	Synthèse du dendrimère 43 (G-3)	67
4.3.	Propriétés mésomorphes.....	70
4.4.	Analyses aux rayons-X.....	73
4.5.	Spectrophotométrie UV-visible.....	77
4.6.	Voltammétrie cyclique.....	79
4.7.	Synthèse des dérivés oxydés.....	79
4.8.	Conclusion.....	81
5.	Dérivés mésomorphes du ferrocène octaméthylé disubstitué en positions -1,1'	82
5.1.	Introduction.....	82
5.2.	Synthèses.....	82
5.2.1.	Synthèse du composé 51	82
5.2.2.	Synthèse du composé 52	85
5.2.3.	Synthèse du composé 55	85
5.2.4.	Synthèse du composé 60-BFI-C12	89
5.2.5.	Synthèse du composé 67-BPE-C12	92
5.2.6.	Synthèse du composé 72-BPI-C18	94
5.2.7.	Synthèse du composé 76-BPE-C18	96
5.2.8.	Synthèse du composé 83	98
5.2.9.	Analyse des spectres ¹ H-RMN.....	100
5.3.	Propriétés mésomorphes.....	101
5.4.	Discussion.....	102
5.5.	Conclusion.....	102
6.	Conclusions et perspectives	104
7.	Partie expérimentale	106
7.1.	Généralités.....	106
7.2.	Synthèses.....	109
	<i>Composés contenant du ferrocène perméthylé</i>	109
	<i>Dérivés oxydés contenant du ferrocène perméthylé</i>	122
	<i>Composés contenant du ferrocène monosubstitué</i>	125
	<i>Dérivés oxydés contenant du ferrocène monosubstitué</i>	135
	<i>Dérivés du ferrocène perméthylé disubstitué en positions -1,1'</i>	136
8.	Bibliographie	152
	Annexes	160

Liste des abréviations

AcOEt	Acétate d'éthyle
Bn	Benzyle
BuLi	Butyllithium
Cp	Cyclopentadiényle
Cr	Phase cristalline
<i>d</i>	Epaisseur de couche
DBU	1,8-diazobicyclo[5.4.0]undec-7-ène
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimide
DMF	Diméthylformamide
DPTS	4-(diméthylamino)pyridinium <i>p</i> -toluènesulfonate
DSC	Calorimétrie à balayage différentiel
EtOH	Ethanol
F	Point de fusion
Fc	Ferrocène
Fc*	Ferrocène perméthylé
G0	Dendrimère de génération 0
G1	Dendrimère de génération 1
G2	Dendrimère de génération 2
G3	Dendrimère de génération 3
I	Liquide isotrope
LDA	Lithiumdiisopropylamide
M	Mésophase
MS	Spectrométrie de masse
MALDI-TOF	Matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight
mon	Monomère
N	Phase nématique
NEt ₃	Triéthylamine
ox	Composé oxydé
Ph	Phényle
PPy	4-pyrrolidinopyridine
R _f	Indice de rétention
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SmA	Phase smectique A
SmC	Phase smectique C
SmX	Phase smectique X (phase smectique non-identifiée)
TBDMSCl	Chlorure de <i>tert</i> -butyldiméthylsilyle
TFA	Acide trifluoroacétique
THF	Tétrahydrofurane
χ	Susceptibilité magnétique molaire

1. Introduction

Depuis la découverte du premier *crystal liquide* par le botaniste autrichien Friedrich Reinitzer en 1888 [1], un grand nombre de travaux a été publié sur ce "nouvel état de la matière". En 1968, près de 2000 publications avaient déjà paru et, en 1995, celles-ci avoisinaient les 6500 [2]. Ces différentes études ont permis de classer les cristaux liquides dans plusieurs groupes en fonction de leurs relations structures/propriétés. Nous ne présentons pas ici une introduction détaillée; cependant, toute la terminologie et les événements les plus remarquables en rapport avec le sujet de cette thèse seront décrits.

D'un point de vue historique, c'est en 1888 que Reinitzer publie ses observations sur le comportement thermique du benzoate de cholestéryle. Celui-ci présente une "double fusion", c'est-à-dire la formation d'un liquide visqueux et opaque à 145.5 °C, puis, vers 178.5 °C, l'apparition d'une phase limpide et fluide. Une année plus tard, le physicien allemand Otto Lehmann, par ses observations sur ce composé au moyen d'un microscope à lumière polarisée, démontre que la phase opaque présente une texture uniforme et propose pour la première fois le terme *crystal liquide*, puisque ce composé présente à la fois la biréfringence des cristaux et la fluidité des liquides [3]. Aujourd'hui, nous savons que la phase observée par Reinitzer correspond à une phase cholestérique, connue aussi sous le nom de phase nématique chirale (N*) [2].

L'étude des cristaux liquides s'est étendue à différents domaines. L'introduction d'un métal sur la structure organique des molécules mésomorphes a donné naissance à un groupe de molécules appelées *métallomésogènes*, dont Vorländer fut le pionnier en 1910 [4]. La synthèse du ferrocène, en 1951, a permis de disposer d'un nouveau candidat organométallique stable pour la formation de métallomésogènes, mais c'est seulement en 1976 que le premier cristal liquide du ferrocène a été décrit par Malthête et al. [24].

Dans le domaine des dendrimères, après une publication présentée par Friberg en 1988 où celui-ci montre le comportement lyotrope d'un dendrimère [5], c'est Percec qui a été le pionnier dans la synthèse des dendrimères liquides cristallins ou *dendromésogènes* [6a-c].

L'introduction d'atomes métalliques dans la structure dendritique a donné naissance à un autre groupe de molécules nommées *métallogendrimères*. La recherche dans ce domaine est vaste; de nombreux exemples étoffent l'information dont nous disposons actuellement [7, 8]. Nous donnerons plus d'attention aux dérivés dendritiques du ferrocène. Plusieurs auteurs, parmi lesquels Astruc [9a-d], Cuadrado [10a-g] et Shu [11], ont synthétisé une série d'exemples de métallogendrimères contenant du ferrocène, mais c'est Deschenaux et al. qui ont synthétisé le premier exemple d'un dendrimère mésomorphe du ferrocène [12]. Dans la continuité de ce travail, cette thèse représente une contribution au domaine constamment en expansion des métallogendrimères mésomorphes dérivés du ferrocène.

1.1. Généralités sur les cristaux liquides

L'état liquide cristallin est un état intermédiaire entre l'état solide, où les molécules n'ont aucune mobilité, et l'état liquide, dans lequel les molécules sont très mobiles. Les cristaux liquides ou *mésogènes* sont des matériaux qui combinent certaines propriétés des solides (anisotropie optique et électrique) et des liquides (mobilité moléculaire et fluidité).

Il existe deux chemins différents permettant à un composé de développer une mésophase:

- a) par chauffage de l'état cristallin ou refroidissement du liquide isotrope. Dans ce cas, les cristaux liquides sont appelés *thermotropes*. Quand les mésophases thermotropes apparaissent à la fois pendant le processus de chauffage et pendant le refroidissement, le mésogène est dénommé *énantiotrope*. Les mésophases thermodynamiquement instables sont évidentes seulement pendant le processus de refroidissement, et les composés qui montrent ce comportement sont appelés *monotropes*. La transition de l'état solide à la mésophase se réfère au point de fusion, tandis que la transition de la mésophase à l'état liquide se réfère au point d'isotropisation [13].
- b) par dissolution d'un composé dans un solvant adéquat, dans des conditions de concentration et température données. Dans ce cas, les cristaux liquides sont appelés *lyotropes* [14].

Beaucoup de composés ont été décrits comme cristaux liquides thermotropes ou lyotropes, et quelques uns présentent les deux types de comportements (cristaux liquides *amphotropes*). Tandis que les cristaux liquides lyotropes sont fondamentaux dans les sciences de la vie, les thermotropes ont pris une place prépondérante dans le domaine de la science des matériaux [15].

Les forces intermoléculaires responsables de l'arrangement moléculaire dans les matériaux mésogéniques sont essentiellement les mêmes que celles qui opèrent dans les solides moléculaires. Cependant, seules certaines molécules montrent un comportement de cristal liquide. Les molécules mésogènes ont besoin de réunir une série d'exigences structurales et électroniques afin qu'un arrangement moléculaire soit réalisé, avec des interactions appropriées avec les molécules voisines. Soit l'existence de moments de dipôle permanents et leurs magnitudes, soit l'anisotropie de la polarisabilité moléculaire sont déterminantes pour ces interactions [14].

Les cristaux liquides thermotropes génèrent, selon la géométrie des molécules, deux types de mésophases [13]:

- a) phases *calamitiques* (molécules en forme de bâtonnets)
- b) phases *discotiques* (molécules en forme de disques)

Un exemple représentatif de chaque type se trouve à la figure 1.

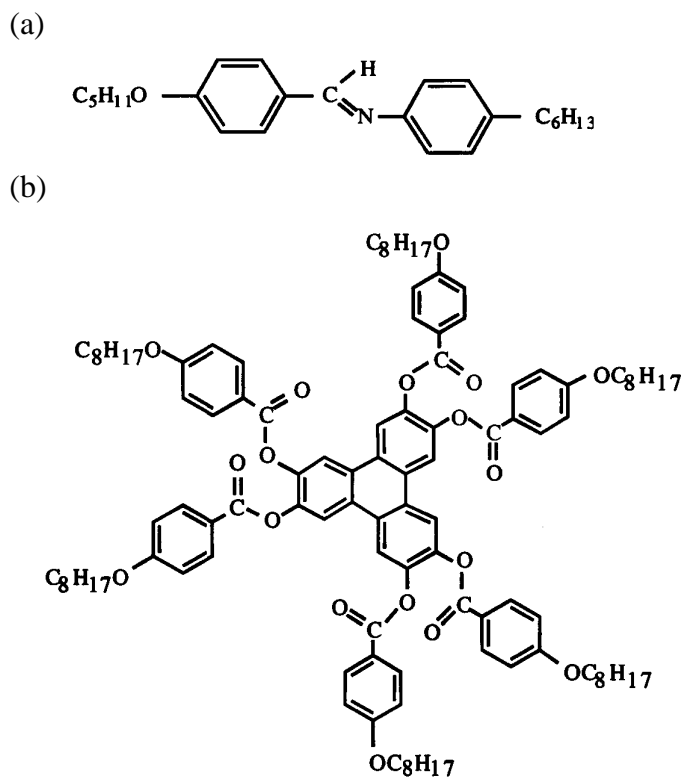


Figure 1. Exemples de cristaux liquides: (a) calamitique, (b) discotique [16]

Les cristaux liquides lyotropes peuvent être décrits par un modèle simple. Les molécules possèdent un caractère amphiphile, typique des composés avec des propriétés tensioactives, une tête polaire et une ou plusieurs chaînes aliphatiques. La tête polaire est formée par un groupe ionique (cationique ou anionique), ou par un ou plusieurs groupes qui montrent de forts moments de dipôle au contact avec les solvants polaires. Deux exemples représentatifs se trouvent à la figure 2.

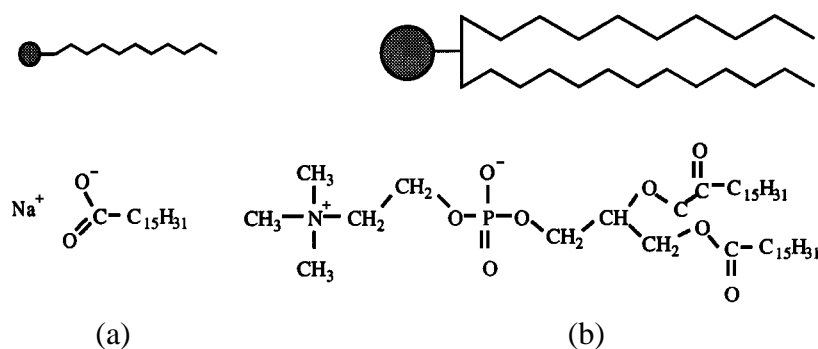


Figure 2. Deux cristaux liquides lyotropes: (a) un savon, (b) un phospholipide [16]

Les phases calamitiques sont subdivisées en phases *nématique* et *smectiques*.

Dans l'état nématique (N), l'axe principal des molécules suit une direction préférentielle qui est appelée directeur n . Les molécules présentent un ordre unidirectionnel et, de ce fait, cette phase est la plus fluide de toutes. Les phases smectiques (Sm) montrent un arrangement en couches. Dans la phase smectique A (SmA), les molécules sont arrangées perpendiculairement au plan des couches, tandis que dans la phase SmC les molécules présentent une inclinaison par rapport à l'axe perpendiculaire aux couches. La structure des phases SmB et SmG est similaire à celle des phases SmA et SmC respectivement, mais avec une disposition hexagonale des molécules à l'intérieur des couches (figure 3) [14].

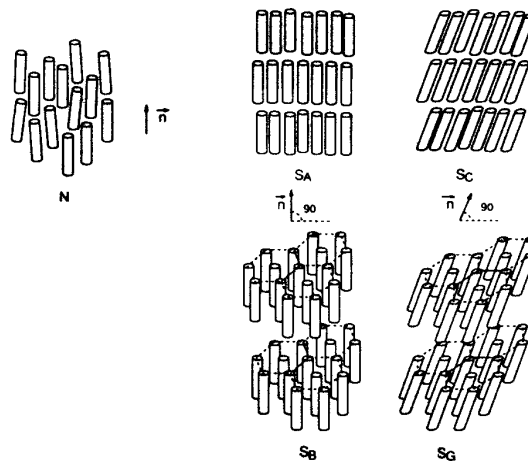


Figure 3. Représentation schématique des différentes phases calamitiques [14]

Les phases discotiques sont subdivisées en phases *nématique* et *colonnaires*.

Dans l'état nématique (N_D), l'arrangement des molécules discoïdes est similaire à la phase nématique typique des molécules calamitiques. Cependant, un ordre colonnaire reste dans la mésophase. Dans les phases colonnaires, les molécules sont disposées en colonnes parallèles formant une série périodique bidimensionnelle. Plusieurs types d'arrangements sont possibles. Trois exemples significatifs sont représentés à la figure 4 [14].

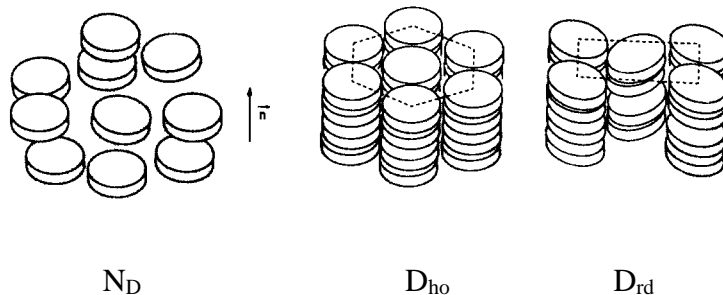


Figure 4. Représentation schématique de trois phases discotiques: N_D , nématique discotique; D_{ho} , hexagonale colonnaire ordonnée; D_{rd} , rectangulaire colonnaire désordonnée [14]

Un cas particulier des phases N et SmC apparaît lorsque la molécule est optiquement active ou chirale. La chiralité cause une torsion dans l'arrangement nématique, en donnant origine à une phase nématique chirale (N^*). Cette structure est formée de couches nématiques dont les axes directeurs individuels successifs décrivent une structure hélicoïdale (figure 5). Dans la phase SmC, les molécules sont inclinées d'un angle θ par rapport à la normale des couches dans lesquelles elles se trouvent. Si la molécule est chirale, il y a précession du vecteur directeur des molécules autour de l'axe perpendiculaire aux couches lorsqu'on passe d'une couche à l'autre, ce qui entraîne la formation d'une hélice macroscopique (figure 5) [14]. Les phases nématique et smectiques chirales montrent une activité optique et une réflexion sélective.

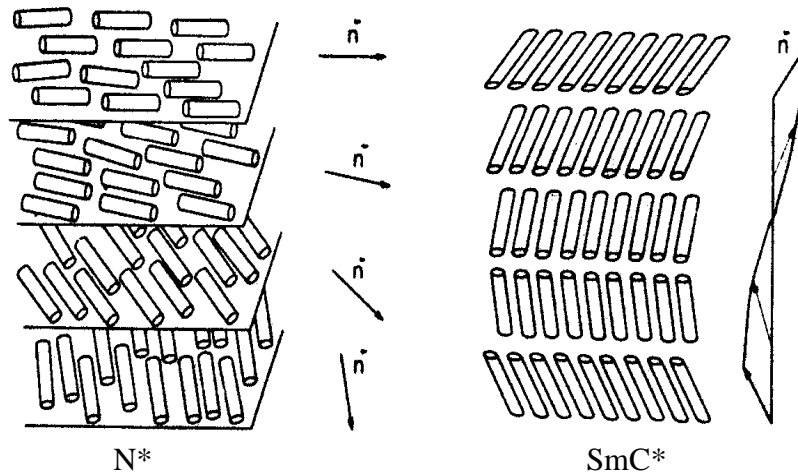


Figure 5. Représentation schématique de deux phases chirales [14]

La phase SmC^* présente en outre des propriétés ferroélectriques. La ferroélectricité provient du fait que lorsqu'on place un composé SmC^* dans un champ électrique, les moments dipolaires des molécules sont alignés selon la direction de ce champ électrique et la structure hélicoïdale de cette phase est cassée. Ceci a comme conséquence que le vecteur de polarisation n'est plus nul.

Une phase appelée *phase bleue* (Blue Phase, BP) se situe entre la phase nématique chirale et l'état isotrope. Cette phase possède une structure à double torsion ou réseau hélicoïdal tridimensionnel. Des phases bleues de type BPI, BPII et BPIII, selon l'arrangement tridimensionnel, sont connues [16].

La phase appelée *twist grain boundary* (TGBA) présente l'arrangement hélicoïdal de l'état nématique chirale, tout en formant des couches comme une phase SmA.

D'autres mésophases chirales comme les *ferriélectriques* et les *antiferroélectriques* sont décrites dans la littérature [16]. Les effets, propriétés et structures relatifs à la chiralité semblent être en rapport avec la nature et l'environnement des atomes asymétriques du système. Nishiyama et Goodby ont démontré que la taille d'un substituant dans le centre chiral a un grand effet sur la stabilité de la structure antiferroélectrique: quand la taille du substituant augmente, la phase ferroélectrique est éclipsée par la phase antiferroélectrique, effet observé dans plusieurs systèmes mésogènes [17].

1.2. Les métallomésogènes

Les cristaux liquides qui contiennent un métal sont appelés *métallomésogènes*. Dans ces composés organométalliques ou complexes de coordination, les propriétés physiques du métal sont combinées à celles des molécules organiques. Ces composés ont permis des études fondamentales dans la chimie, la physique, l'électronique moléculaire et la science des matériaux.

Les premiers cristaux liquides thermotropes contenant un métal ont été décrits par Vorländer en 1910, avec des sels d'acides carboxyliques aliphatiques et des métaux alcalins qui formaient des phases lamellaires [4]. C'est à partir de 1977, avec les travaux de Giroud et Mueller-Westerhoff sur le comportement mésogène de dithiolènes de Ni et Pt (figure 6), que l'élan dans ce domaine a pris de l'ampleur [18].

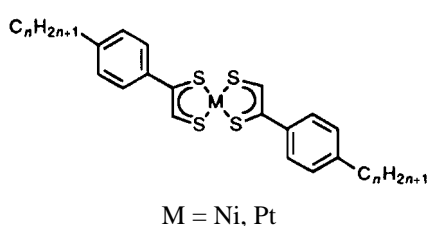


Figure 6. Structure des complexes du dithiolène de Giroud et Mueller-Westerhoff [18]

Une grande variété de métallomésogènes a été décrite dans la littérature. La plupart d'entre eux sont des complexes de coordination formés d'un ou deux centres métalliques liés à des ligands monodentés ou chélates. Des complexes de coordination mononucléaires de Ni, Pd, Cu, Ag, Au, V, Zn, Rh, Ir et de terres rares ont été décrits [14, 19, 20a], ainsi que des complexes dinucléaires de Rh, Mo, Ru, Ni, Cu et Pd [18, 20b-c, 21, 22].

La formation des mésophases dépend des forces intermoléculaires. Etant donné que l'espace autour du métal est occupé par le(s) ligand(s), les propriétés des métallomésogènes sont, en première approximation, dirigées par le(s) ligand(s) et son (leur) arrangement tridimensionnel. Par exemple, des ligands monodentés allongés donneront préférentiellement des phases calamitiques, tandis que des ligands polydentés (macrocycles) donneront plutôt des phases discotiques. Néanmoins, le développement de nouveaux ligands suggère que les mésophases ne seraient pas restreintes à des phases calamitiques ou discotiques, autrement dit que des situations intermédiaires seraient aussi possibles [19].

1.3. Cristaux liquides du ferrocène (Fc)

La découverte du ferrocène en 1951 par Kealy et Pauson [23], puis de ses dérivés, a conduit à des applications importantes tels que des systèmes rédox réversibles, des antioxydants, des absorbants de rayons ultraviolets, des matériaux magnétiques et des applications médicales.

Les cristaux liquides contenant du Fc sont intéressants pour trois raisons: a) ils présentent une grande stabilité thermique, b) ils sont solubles dans des solvants organiques usuels, ce qui permet une caractérisation détaillée, c) la structure tridimensionnelle du Fc offre de multiples possibilités pour la synthèse de dérivés [13].

La possibilité d'obtenir des composés mésomorphes du Fc dépend de la substitution sur l'unité ferrocényle. Plusieurs possibilités permettent la formation de phases calamitiques ou discotiques, dont quatre d'entre elles peuvent être citées: la monosubstitution et les disubstitutions-1,2, -1,3 et -1,1' [13].

Dans le cadre de notre thèse, nous nous sommes intéressés aux dérivés monosubstitués du ferrocène et du ferrocène perméthylé (Fc*), ainsi qu'aux dérivés disubstitués-1,1' du Fc*. C'est sur ces deux types de substitution que nous allons présenter quelques exemples tirés de la littérature.

1.3.1. Dérivés monosubstitués du ferrocène

C'est en 1976 que Malthête et Billard ont décrit les premiers cristaux liquides du ferrocène [24]. Il s'agit d'une base de Schiff présentant une phase nématique monotrope, à l'exception des imines de la série **Ib** qui sont nématiques énantiotropes (figure 7).

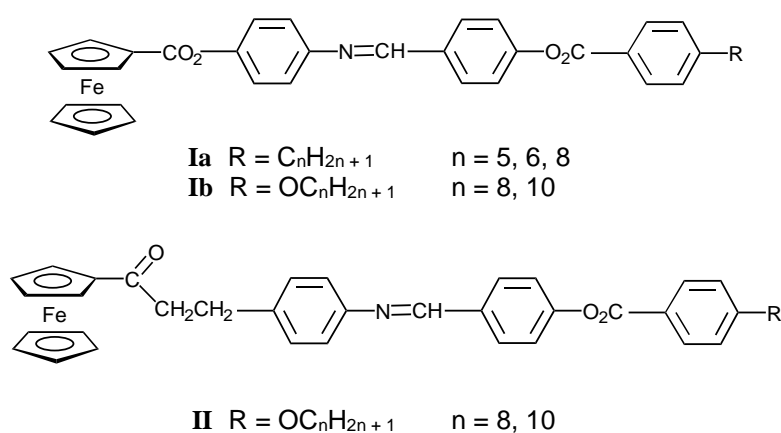


Figure 7. Dérivés monosubstitués du ferrocène synthétisés par Malthête et al. [24]

En général, les ferrocènes monosubstitués sont des matériaux peu mésomorphes. La structure tridimensionnelle de l'unité ferrocényle diminue les interactions intermoléculaires et déstabilise la géométrie linéaire des molécules, en réduisant ainsi la stabilité des phases mésomorphes. Cependant, cet inconvénient n'a pas découragé un certain nombre de chercheurs qui ont poursuivi leurs investigations dans ce domaine.

Imrie et Loubser ont décrit le composé **III** (figure 8) qui présente une phase nématique énantiotrope (Cr • 115 • N • 129 • I) [25]. La structure aux rayons X montre que les deux cyclopentadiényles du Fc se trouvent dans une conformation éclipsée.

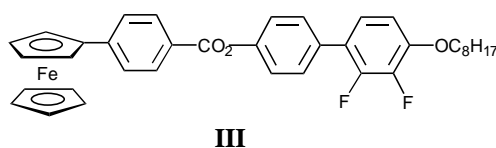
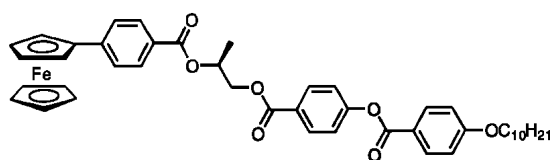


Figure 8. Dérivé monosubstitué synthétisé par Imrie et al. [25]

Nakamura et al. ont synthétisé une série de dérivés du Fc monosubstitué en variant le groupe mésogène et la longueur de l'espaceur entre le Fc et le groupe mésogène [26a,b]. Ces composés présentent des propriétés mésomorphes, mais les types de mésophases n'ont pas été déterminés. Cependant, leurs conclusions sur ce comportement mésomorphe se basent davantage sur la forme de la molécule que sur les caractéristiques du groupe mésogène.

En 1994 Imrie et Loubser décrivent le composé **IV** (figure 9), qui présente une phase smectique chirale énantiotrope ($Cr \bullet 83 \bullet S_{C^*} \bullet 99 \bullet I$) [27].

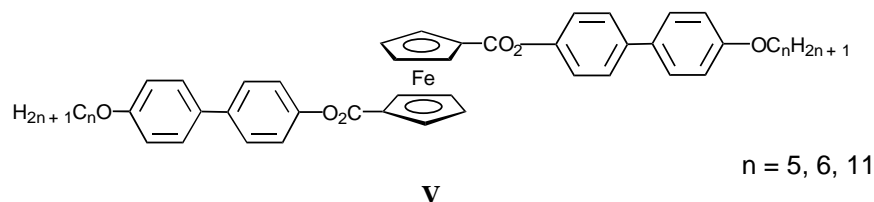


IV

Figure 9. Ferrocène chirale décrit par Imrie et Loubser [27]

1.3.2. Dérivés disubstitués en positions -1,1' du ferrocène

Les premiers dérivés disubstitués du Fc ont été publiés par Bhatt et al. en 1988 [28a]. Le corps ferrocényle est lié à deux fonctions 4-alkoxy-4'-biphényles via des fonctions esters (figure 10). Les trois composés de cette famille présentent des mésophases monotropes. Les dérivés avec $n = 5$ et 6 sont SmC , tandis que celui avec $n = 11$ est SmA . Une étude aux rayons X du dérivé $n = 5$ montre que la molécule adopte une conformation *trans* ou "S", tant à l'état cristallin qu'à l'état cristal liquide [28b].



V

Figure 10. Première famille de composés disubstitués du Fc [28a]

A partir de 1991, une série de composés disubstitués symétriques a été publiée par plusieurs auteurs. Parmi ceux-ci nous pouvons citer Singh [29], Brown [30], Ovchinnikov [31], Bhatt [28c] et Deschenaux et al. [32a]. Ce sont ces derniers qui, en 1993, décrivent la série complète des deux familles de composés présentés à la figure 11 [32b]. Pour la famille **VIa**, seuls les dérivés à courte chaîne ($n = 1-6$) présentent des propriétés mésomorphes de type nématique monotrope. Les composés de la famille **VIb** diffèrent de ceux de la famille **VIa** uniquement par l'orientation de la deuxième fonction ester de chaque chaîne. Cette modification conduit à une importante amélioration des propriétés mésomorphes. Les composés à courte chaîne ($n = 2-4$) sont nématiques monotropes, mais avec une température d'isotropisation plus basse que les isomères correspondants de la famille **VIa**. Les dérivés avec $n = 6-8$ présentent des phases monotropes de type nématique et/ou smectique, tandis que pour des longueurs de chaîne plus longues ($n \geq 9$), les dérivés présentent des phases SmA énantiotropes.

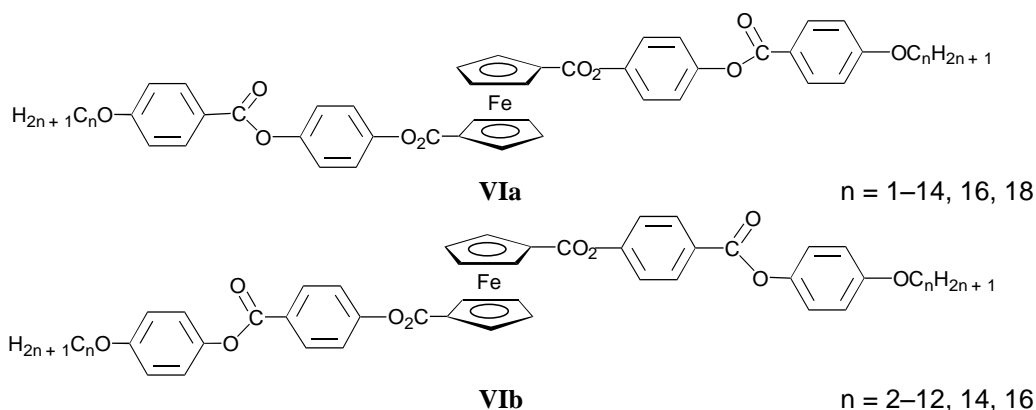


Figure 11. Dérivés symétriques du Fc synthétisés par Deschenaux et al. [32a, b]

Toyne et al. ont étudié les propriétés thermiques d'une grande variété de composés disubstitués–1,1' non-symétriques [33]. Seuls trois de ces composés présentent des propriétés mésomorphes (figure 12), tandis que le remplacement de l'unité ferrocényle par un noyau benzénique ou un cyclohexyle conduit toujours à des cristaux liquides. Les auteurs concluent que l'incorporation du Fc disubstitué dans un système mésomorphe produit une sévère réduction des propriétés mésomorphes. Ceci est dû à la perte de colinéarité (la molécule adopte la forme S ou U) et de rigidité de la molécule.

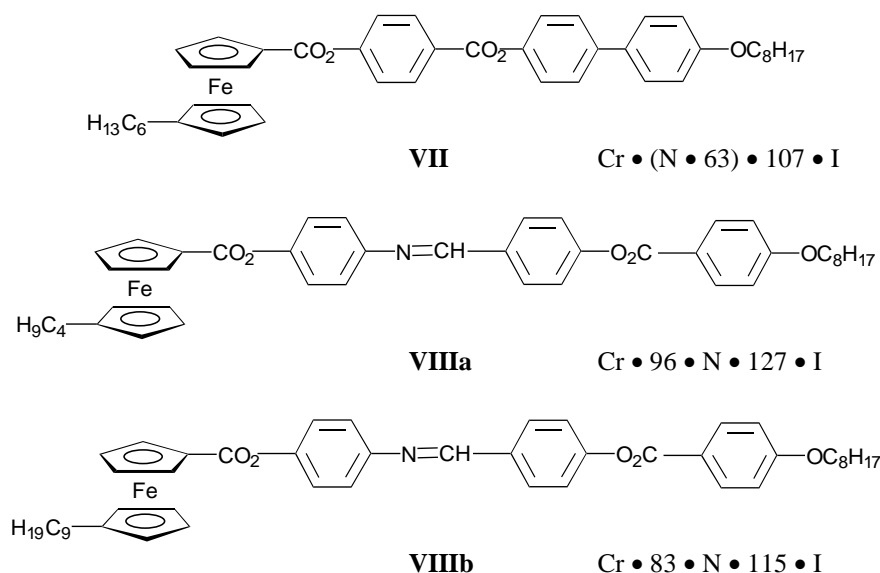
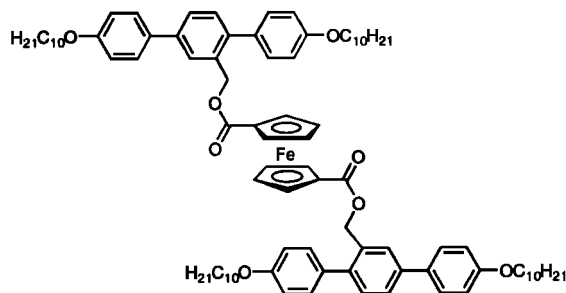
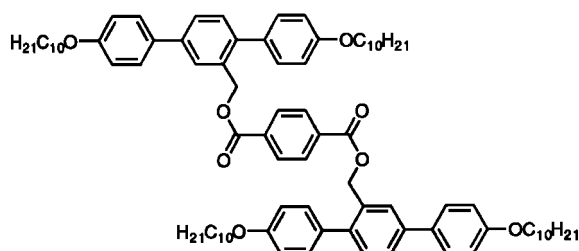


Figure 12. Dérivés mésomorphes non-symétriques disubstitués–1,1' synthétisés par Toyne et al. [33]

En 1996, Tschierske et al., en appliquant la même méthode de comparaison utilisée par Toyne et al., synthétisent les composés **IX** et **X** (figure 13) [34]. Le remplacement de l'unité ferrocényle par un phényle disubstitué-1,4 produit un comportement opposé à celui observé par Toyne et al. Les propriétés mésomorphes des dérivés disubstitués-1,1' se stabilisent. Ceci nous permet de conclure que, même si le Fc n'est pas un élément idéal pour induire du mésomorphisme, la structure de la molécule toute entière joue un rôle très important pour permettre l'obtention de cristaux liquides.



IX Cr • 86 • SmA • 102 • I



X Cr • (SmA • 94) 132 • I

Figure 13. Composés synthétisés par Tschierske et al. [34]

Deschenaux et al. ont également étudié une série de composés non-symétriques (figure 14) [32c]. Ces composés présentent un changement d'orientation de l'une des fonctions esters, et la longueur de l'une des chaînes y est différente. Tous les composés de cette série présentent des phases smectiques. Le dérivé avec $n = 11$ génère seulement une phase SmA énantiotrope, tandis que le dérivé avec $n = 12$ induit une phase SmA énantiotrope ainsi qu'une phase SmC monotrope. L'augmentation du nombre de carbones de la chaîne alkyle ($n = 13-16$) conduit à des phases SmA et SmC énantiotropes sur de larges domaines anisotropes.

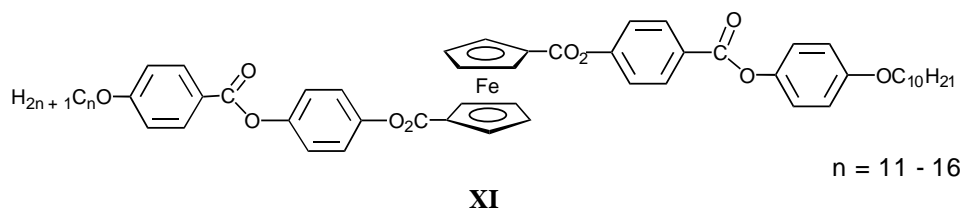


Figure 14. Dérivés non-symétriques de Fc disubstitué-1,1' synthétisés par Deschenaux et al. [32c]

1.4. Cristaux liquides du ferrocène perméthylé (Fc*)

Le décaméthylferrocène a été synthétisé pour la première fois par King et Bisnette en 1967 à partir du 2-bromo-2-butène, pour obtenir l'intermédiaire pentaméthylcyclopentadiène [35]. Dix ans plus tard Threlkel et Bercaw obtiennent cette molécule avec un rendement beaucoup plus intéressant [36a, b]. Cette synthèse ouvre alors la voie à plusieurs études approfondies du décaméthylferrocène [37].

Le décaméthylferrocène est une molécule plus riche en électrons que son analogue non-méthylé. Comme donneur d'électrons, il a l'avantage d'être résistant vis-à-vis des réactions de substitution et d'hydrolyse. C'est le dérivé alkylé qui a été le plus utilisé pour la préparation de complexes de transfert de charge, en particulier par Miller, Epstein et al., et dont les propriétés magnétiques ont été amplement étudiées [38a–e].

On trouve peu d'exemples, dans la littérature, de composés mésomorphes dérivés du ferrocène perméthylé. En 1995, Zentel et al. publient un exemple de polymère mésomorphe à chaîne principale dérivé du ferrocène 2,2',3,3',4,4',5,5'-octaméthyl-1,1'-dibutanol (figure 15) [39]. Ce polymère présente des phases énantiotropes SmB et SmA. Les auteurs démontrent que l'unité ferrocényle perméthylé est compatible avec les mésophases. Cependant, la quantité de ferrocène incorporée dans le polymère représente seulement 9%.

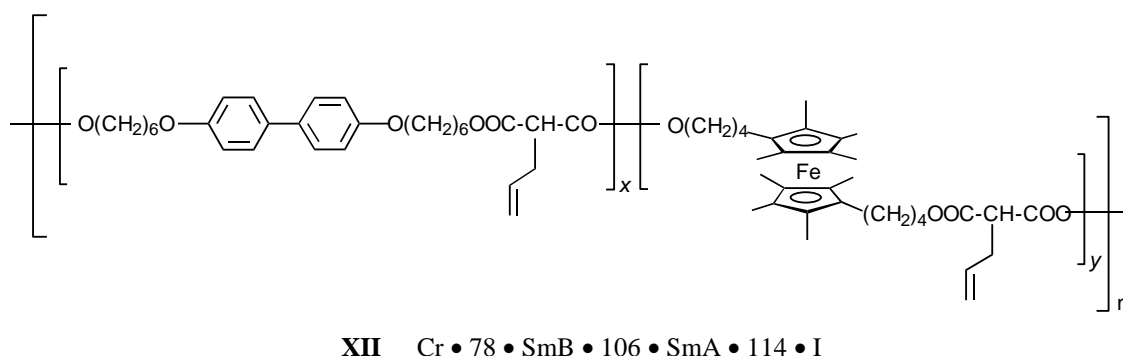


Figure 15. Polymère mésomorphe dérivé du Fc* synthétisé par Zentel et al. [39]

Schweissguth, dans le cadre de sa thèse, a synthétisé une série de composés mésomorphes dérivés de ferrocène perméthylé monosubstitué [40]. En variant la structure du substituant par la longueur de l'espaceur entre l'unité ferrocényle et le groupe mésogène, ainsi que la dimension du groupe mésogène et la longueur de la chaîne terminale, il a pu obtenir des composés mésomorphes très intéressants, surtout en ce qui concerne les dérivés oxydés du ferrocène (voir figures 18 et 19).

1.5. Cristaux liquides contenant du ferrocénium

Le ferrocène subit l'oxydation réversible d'un électron pour donner un ion ferrocénium (Fc⁺) stable. Ce processus entraîne un changement de couleur d'orange à bleu et a lieu à un potentiel de +0,44 V [41]. Le ferrocène est fréquemment incorporé dans des systèmes de nature

supramoléculaire [42]. L'oxydation du Fc par l'iode élémentaire représente l'un des procédés les plus appropriés pour la préparation de sels de ferrocénium [43]. D'autres oxydants comme AgPF_6 , H_2SO_4 ou NOBF_4 sont utilisés, mais ils ont l'inconvénient de former des sels instables à la chaleur.

Les dérivés perméthylés du Fc sont des composés plus facilement oxydables, ceci dû à l'effet inducteur des groupes méthyles. Par exemple, le potentiel rédox du Fc est diminué à $+0,12$ V pour le dérivé pentaméthylé et à $-0,12$ V pour le dérivé décamméthylé [41]. Cette propriété permet d'obtenir des espèces stables en utilisant des oxydants relativement faibles comme les sels d'argent [40].

Dans le domaine des cristaux liquides, nous trouvons peu d'exemples de dérivés de ferrocène oxydé. Pour oxyder le Fc, il faut des agents oxydants forts qui conduisent généralement à l'obtention des composés thermiquement instables à hautes températures. En 1993, Zentel et Weisemann ont décrit la synthèse d'un polymère à chaîne latérale (figure 16) [44]. Le copolymère **XIII** est oxydé par la benzoquinone en présence de H_2SO_4 pour obtenir le copolymère **XIV**, qui est stable thermiquement jusqu'à 250 °C. Ces deux dérivés présentent des propriétés mésomorphes. Les températures de transition des phases SmA et N augmentent faiblement pour le composé oxydé.

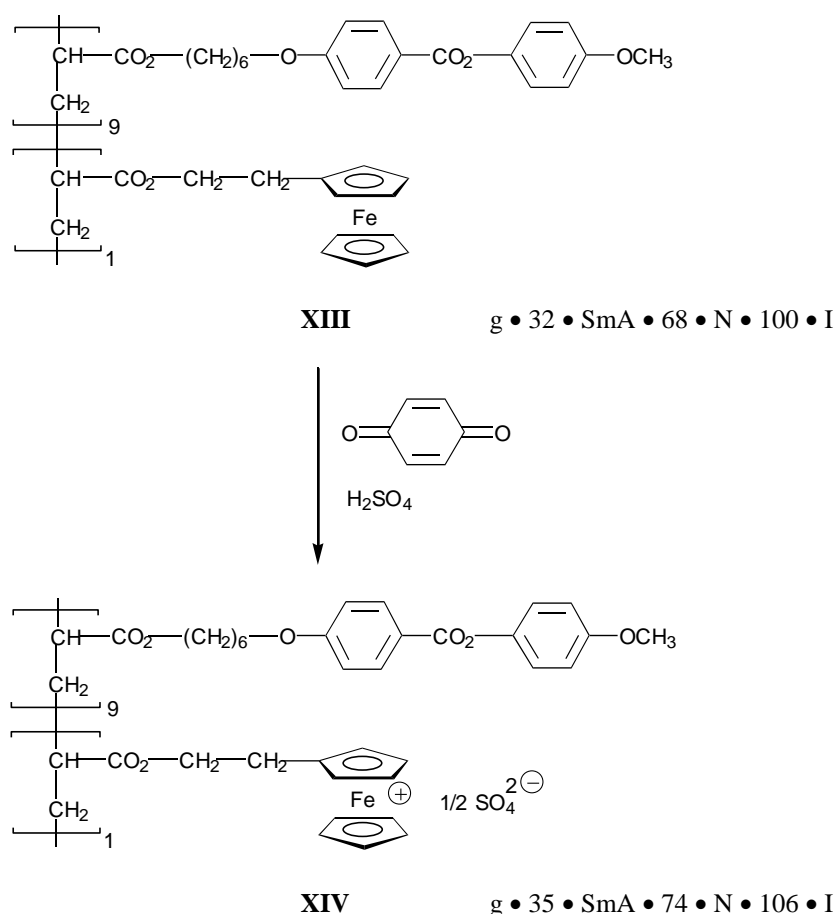


Figure 16. Polymères mésomorphes synthétisés par Zentel et Weisemann [44]

En 1995, Zentel et al. ont présenté l'étude d'une série de polymères dérivés de ferrocène mono- et tétrasubstitué [45]. En oxydant ces espèces avec la benzoquinone en présence de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ ou de H_2SO_4 , ils ont obtenu des polymères mésomorphes avec des propriétés similaires aux formes réduites (figure 17). En ce qui concerne les dérivés de perchlorate, ceux-ci sont tous instables lors de l'isotropisation. Les auteurs concluent que la stabilité thermique des polymères contenant du ferrocène dépend fortement de la nature du contre-anion. L'anion perchlorate provoque la décomposition du composé, tandis que le sulfate reste stable dans la structure. Ce travail a démontré que les dérivés monosubstitués du ferrocénium sont moins stables thermiquement que les dérivés tétrasubstitués. Finalement, Zentel et al. ont observé que la présence de ferrocène dans son état réduit ou oxydé a une très faible influence sur les propriétés mésomorphes des polymères [45].

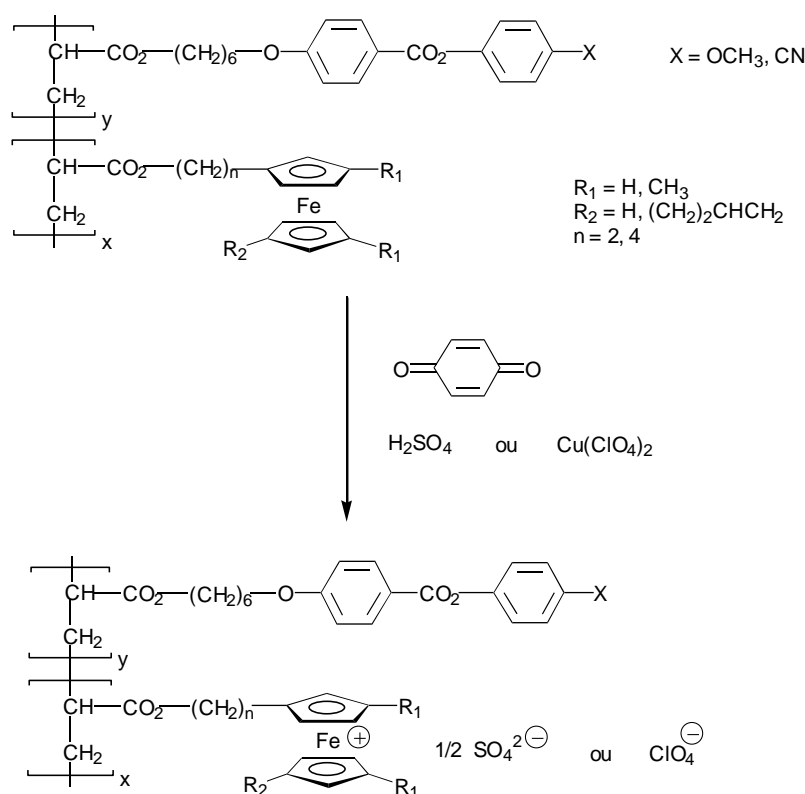


Figure 17. Polymères mésomorphes du ferrocène mono- et tétrasubstitué synthétisés par Zentel et al. [45]

En 1996, Deschenaux et al. ont décrit le premier exemple d'un cristal liquide thermotrope contenant une unité ferrocénium [46]. Le composé **XV** (figure 18) est oxydé chimiquement avec du tosylate d'argent pour donner **XVI**. Les résultats sont très intéressants, car si l'espèce réduite **XV** ne présente pas de propriétés mésomorphes, le composé oxydé **XVI**, en revanche, montre une phase SmA monotrope. Ceci permet de conclure que les interactions électrostatiques jouent un rôle important sur la génération du mésomorphisme.

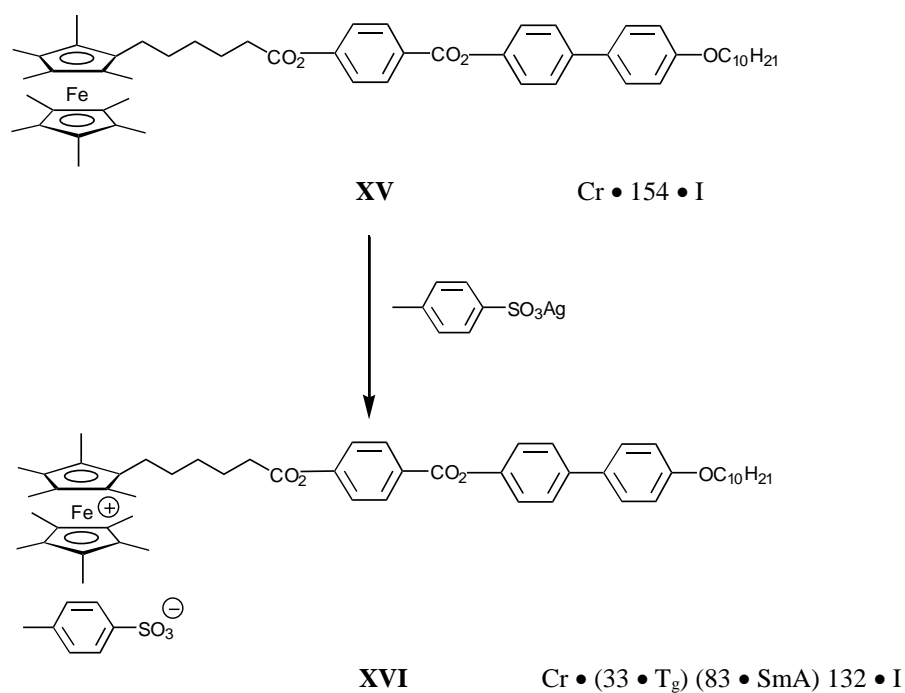


Figure 18. Dérivé mésomorphe du ferrocénium synthétisé par Deschenaux et al. [46]

Trois ans plus tard, les même auteurs décrivent une molécule analogue à **XV**, avec quelques changements structuraux, tels que la longueur de la chaîne et la position du groupe biphenyle (**XVII**, figure 19) [47]. Ceci a permis d'obtenir le composé **XVIII**, qui présente une phase colonnaire rectangulaire monotrope (figure 19).

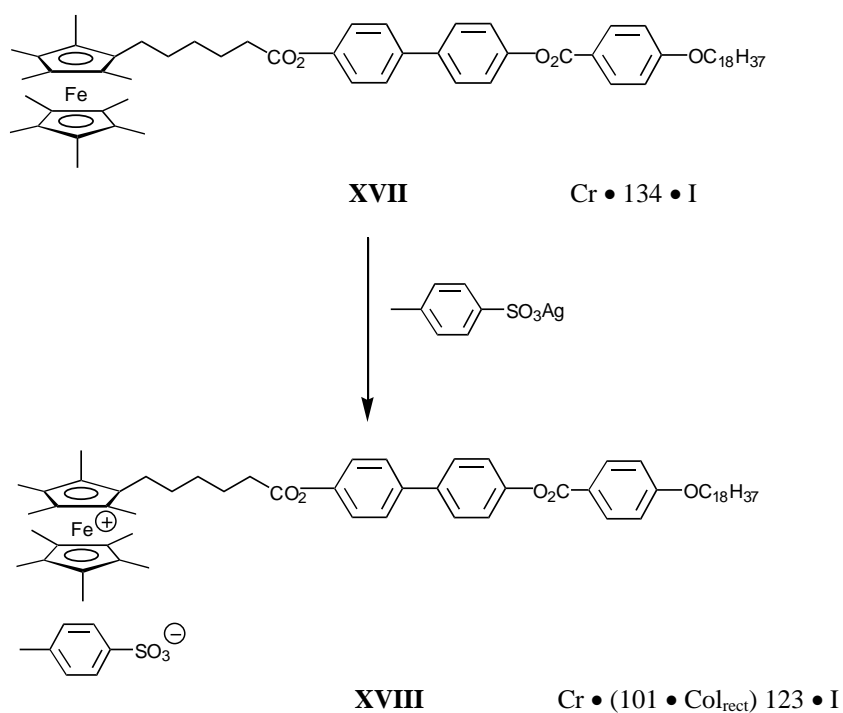


Figure 19. Dérivé mésomorphe du ferrocénium synthétisé par Deschenaux et al. [47]

1.6. Les dendrimères

1.6.1. Introduction

Depuis une vingtaine d'années, de nombreux groupes de recherche ont orienté leurs activités sur l'étude des dendrimères. La préparation de ces architectures macromoléculaires arborescentes suscite un vif intérêt car elles se situent à la frontière entre les chimies organique, inorganique, supramoléculaire et la chimie des polymères. Les premiers travaux réalisés dans ce domaine ont consisté à mettre au point diverses méthodes de synthèse, convergentes ou divergentes, dans le but d'obtenir les arbres moléculaires les plus grands possibles. Dans un deuxième temps, l'étude de leur réactivité et de leurs propriétés physiques a été largement développée.

La chimie des dendrimères a suffisamment évolué ces dernières années pour proposer une large gamme de composés avec des fonctionnalités très variées. Les nouvelles architectures hyperramifiées peuvent être classifiées selon le type de fonctionnalité: fonctions hydrophiles (dendrimères amphiphiles), dérivés de sucre (glycodendrimères), sites de complexation ou de greffage, catalyseurs dendritiques, dendrimères chiraux, centres métalliques (métalloglycodendrimères), groupes mésogènes (dendromésogènes), etc. C'est sur ces deux derniers groupes que nous allons nous pencher de façon plus approfondie, en considérant que notre thèse apporte une contribution au domaine des métalloglycodendrimères cristaux liquides.

1.6.2. Généralités

Les dendrimères sont des polymères hautement ramifiés, constitués de monomères associés autour d'un cœur plurifonctionnel selon un processus itératif. Ces arbres moléculaires sont caractérisés par une structure ramifiée partant du cœur central vers la périphérie, cette dernière possédant un grand nombre de groupements terminaux tous identiques (figure 20). La croissance dendritique s'effectuant simultanément dans les trois directions de l'espace, ces macromolécules prennent progressivement une forme globulaire au cours de leur construction, en générant un grand nombre de cavités internes.

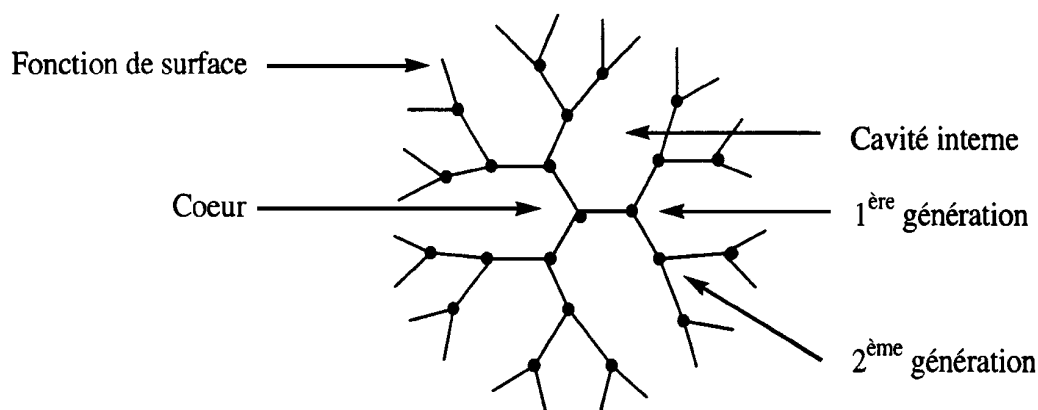


Figure 20. Représentation schématique d'un dendrimère [7]

Le terme *dendrimère* a été utilisé pour la première fois par Tomalia et al. Ce mot, dérivé du grec *dendro* (arbre), a été choisi pour désigner la molécule "comme un arbre" [48]. Des termes synonymes ont été utilisés par d'autres chercheurs, tels que *polymères en cascade* par Vögtle [49], *arborols* (du latin: arbre) par Newkome [50], ou *Starburst* par Tomalia, terme breveté [48].

Deux méthodes de synthèse différentes ont été mises au point pour préparer les dendrimères: la *méthode divergente* et la *méthode convergente*, ou la combinaison des deux.

La *méthode divergente* a tout d'abord été développée. Elle consiste à faire croître le dendrimère étape par étape en partant du cœur et en allant vers la périphérie; ceci permet d'augmenter progressivement le nombre de fonctions réactives en bout de chaîne (figure 21). Cette méthode a été développée indépendamment par Tomalia et Newkome: en 1985, Tomalia et al. décrivent la préparation divergente du Starburst polyamidoamine (PAMAM) jusqu'à la onzième génération [48], tandis que Newkome et al., entre 1985 et 1986, décrivent la synthèse divergente des arborols via l'addition séquentielle des monomères polyols sur un cœur pentaérythritol et triméthylbenzène, respectivement [50, 51].

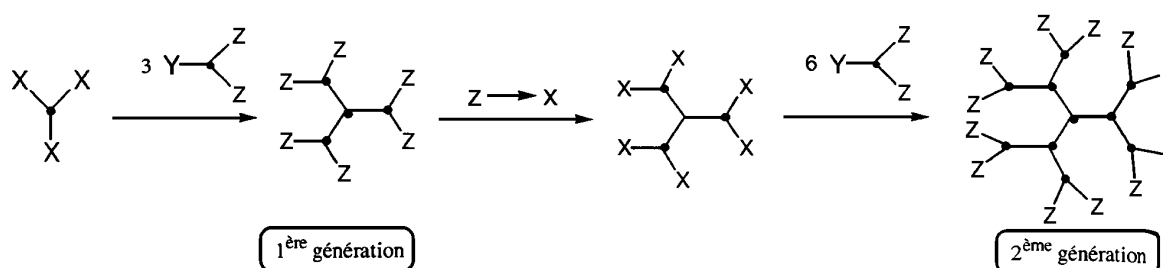


Figure 21. Représentation schématique de la méthode divergente [48]

La méthode divergente implique la nécessité de réaliser un certain nombre de réactions à la surface du dendrimère dont la croissance est exponentielle, ce qui peut entraîner la formation de défauts statistiques dans les branches [53]. Mais cet inconvénient est nuancé par les facilités de purification liées à la différence de solubilité entre le support dendritique et les réactifs.

La *méthode convergente* a été développée en 1990 par Fréchet et Hawker [52a–c]: elle progresse en sens inverse de la précédente, c'est-à-dire de la périphérie vers le cœur. On part donc de ce qui deviendra finalement la surface du dendrimère, et on procède par additions successives de fragments dendritiques appelés dendrons, sur un monomère. Ceci permet d'obtenir le dendron de génération $n + 1$ (figure 22) [52a].

1.6.3. Aperçu historique de l'évolution des dendrimères

Année	Événement	Référence
1941 – 1942	Flory met en évidence la formation de macromolécules ramifiées en trois dimensions lors des phénomènes de polymérisation ou "gélification", et propose une représentation schématique.	55
1943	Stockmayer propose une équation permettant de déterminer un degré limite de polymérisation à partir duquel il se forme un "gel" ou réseau tridimensionnel.	56
1952	Flory décrit la synthèse d'un polymère hautement ramifié en utilisant un monomère de type AB ₂ , dont il donne une représentation schématique.	57
1978	Vögtle propose la première synthèse divergente contrôlée ou "en cascade", en mettant en jeu la répétition de deux étapes-clés: l'addition de Michael des nitriles α -insaturés sur des amines primaires et la réduction des fonctions nitriles.	49
1981	Denkewalter et al. déposent un brevet sur la synthèse divergente de dendrimères à motif polylysine, dont il est montré par la suite que les hautes générations quasi monodisperses se comportent comme des pièges à solvant.	58
1985	Tomalia et al. et Newkome et al. proposent de façon parallèle la synthèse de dendrimères par une approche divergente. Tomalia introduit le terme <i>dendrimère</i> dans le vocabulaire scientifique.	48, 50
1989	Rebrov et al. synthétisent les premiers dendrimères contenant un hétéroatome (Si) jusqu'à la quatrième génération.	59
1990	La méthode convergente est décrite indépendamment par Fréchet et Miller.	52, 60
1991	Les groupes de Balzani et Newkome décrivent la synthèse de métallodendrimères, en incorporant des centres métalliques par complexation dans les cavités ou en utilisant ces centres comme points de divergence.	61, 62
1992	Les premiers exemples de dendrimères mésomorphes sont décrits par Percec et Kim.	6, 63
1993	Astruc et al. développent une stratégie pour la construction de métallodendrimères possédant du ferrocène en périphérie.	9a, b
1994	Cuadrado et al. présentent les premiers dendrimères dérivés du ferrocène où cette molécule est greffée à la surface de petits dendrimères silylés.	10a
1997	Deschenaux et al. publient le premier exemple d'un dendrimère mésomorphe du ferrocène.	12

1.6.4. Applications

Depuis les premiers travaux des pionniers dans ce domaine, la chimie des dendrimères n'a jamais cessé de s'élargir dans différentes directions, selon les propriétés présentées par ces macromolécules. De nombreuses applications se sont développées, telles que l'élaboration des systèmes catalytiques biomimétiques [64], la catalyse supportée [65], l'imagerie médicale [66], la vectorisation des biomolécules [67] ou les matériaux optiques [68]. Le grand potentiel offert par les dendrimères est résumé par Astruc à la figure 23 [69].

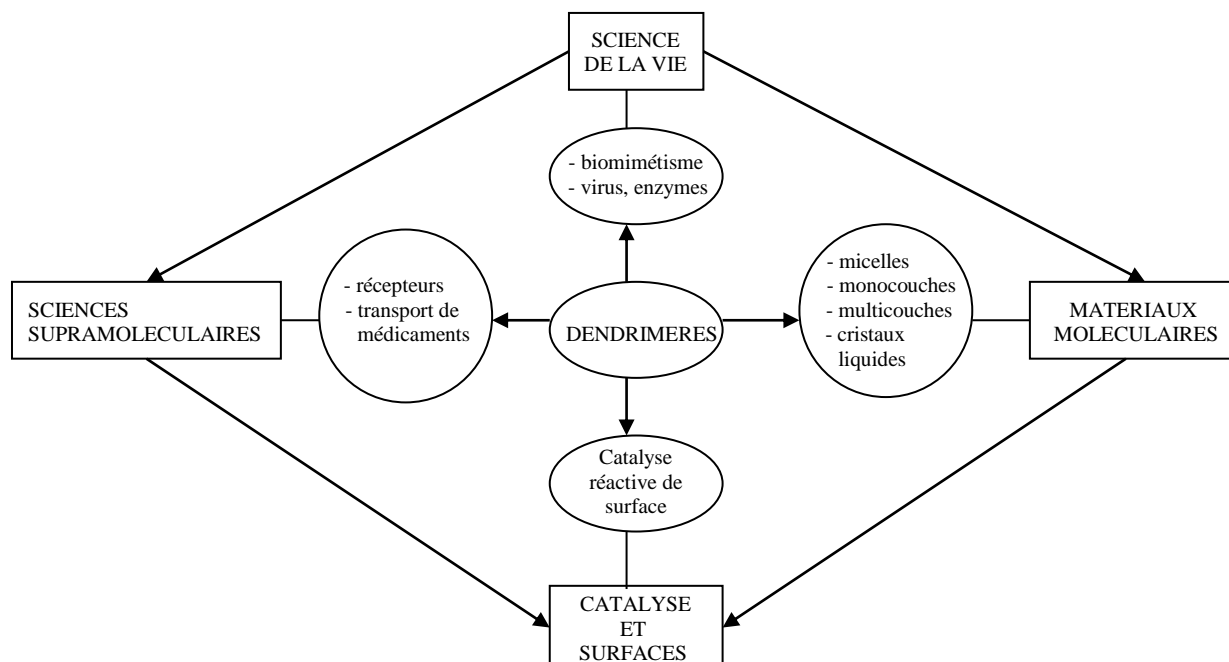


Figure 23. Quelques applications potentielles des dendrimères [69]

1.6.5. Les métallodendrimères

Les dendrimères contenant des métaux sont appelés *métallodendrimères*. Aujourd'hui, la gamme des métallodendrimères s'est considérablement élargie. Les connaissances synthétiques acquises ont permis la synthèse de systèmes multidendritiques, ouvrant la voie à la chimie "suprasupermoléculaire" [8]. Les métallodendrimères sont donc des espèces suprasupermoléculaires possédant des propriétés physiques, optiques, électrochimiques, photochimiques, biologiques ou catalytiques [8].

L'incorporation de métaux dans des réseaux dendritiques a été initiée par les groupes de Balzani [61] et Newkome [62], en 1991.

La littérature nous offre de nombreux exemples de dendrimères contenant des atomes métalliques comme cœur, tels que Ru [70, 71], Os [72], Ge [73], Pt [74], Zn [75, 76], Mn [77], des lanthanides [78], Fe [79] et Cu [80]. Des dendrimères contenant des métaux à la périphérie, tels que Ni [81], Pd [82], Ru [83], Co [84, 85], Pt, Rh, Pd [86], Au [87], etc., ont aussi été synthétisés.

Nous allons nous intéresser plus particulièrement à un exemple de métallodendrimères qui fait le sujet central de ce travail: les métallodendrimères contenant du ferrocène.

1.6.5.1. Le ferrocène à la périphérie d'une structure dendritique

En 1993, Astruc et al. proposent une stratégie de synthèse divergente des métallodendrimères contenant du Fc [9a, 9b]. En 1997, un dendrimère avec 18 ferrocènes en périphérie est décrit (**XIX**, figure 24) [9d]. Plus récemment, Astruc et al. décrivent la synthèse convergente d'un dendrimère avec 54 ferrocènes en surface, (**XX**, figure 25) [88]. Ces systèmes rédox, riches en électrons, pourraient être utilisés à l'avenir comme batteries moléculaires et senseurs.

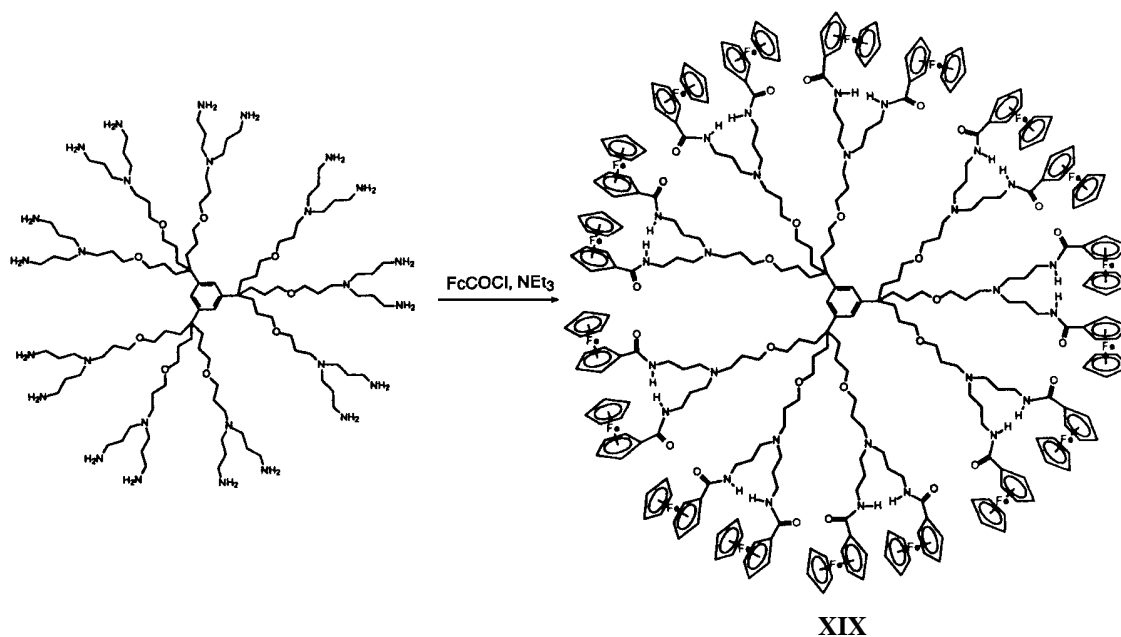
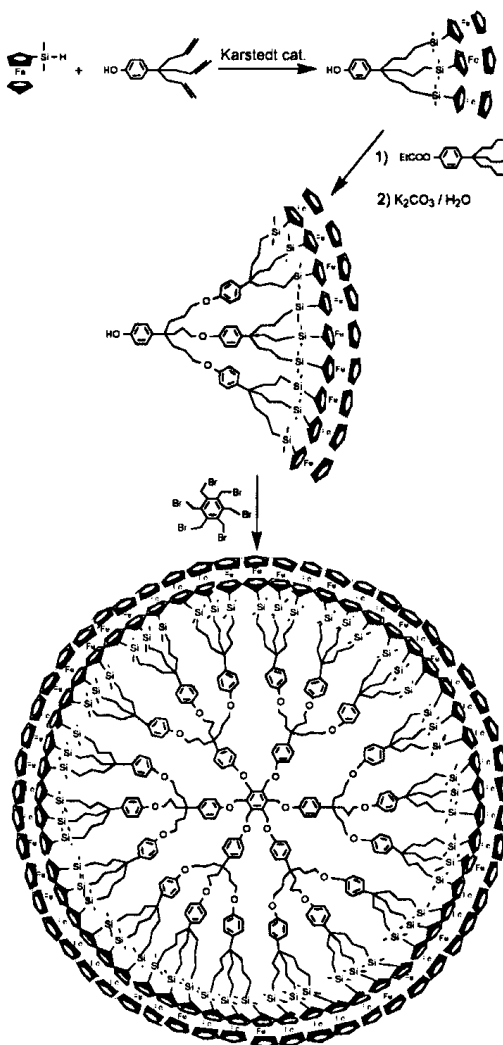


Figure 24. Dendrimère contenant 18 ferrocènes synthétisé par Astruc et al. [9d]

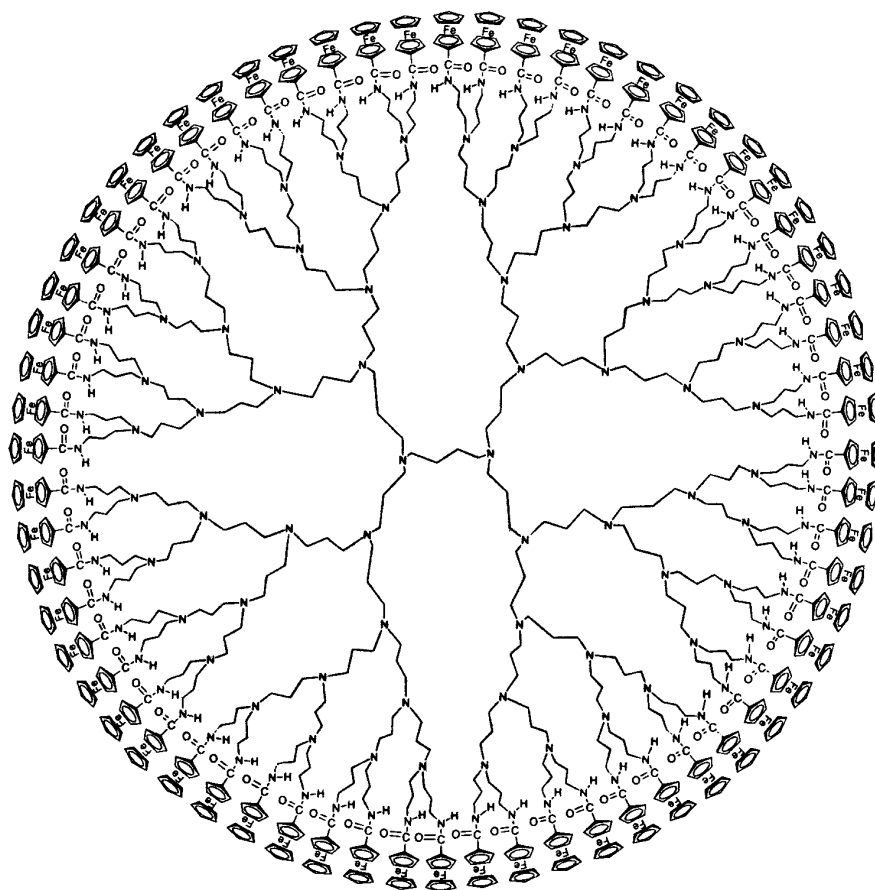
En 1994, Cuadrado et al. commencent leurs études sur des dendrimères de Fc périphériques greffés sur de petits dendrimères silylés [10a]. Les études électrochimiques par voltammétrie cyclique montrent une seule vague réversible, ce qui prouve que les ferrocènes sont électroniquement indépendants. L'oxydation exhaustive par coulométrie entraîne la précipitation des dendrimères polyferrocénium à la surface de l'électrode de travail, sous la forme d'un film conducteur [10b]. Le même comportement est observé pour les dendrimères à cœur poly(propylèneimine), contenant 4, 8, 16, 32 ou 64 ferrocènes, (**XXI**, figure 26) [10c].

Une nouvelle application de ces métallodendrimères est décrite par Cuadrado et al. comme biosenseurs ampérométriques [10d]. Les ferrocènes périphériques se connectent électroniquement à une enzyme, facilitant le flux d'électrons de l'enzyme à l'électrode. La synthèse convergente d'un dendrimère possédant deux ferrocènes liés à chaque atome de Si terminal a été décrite [10e]. La présence de deux vagues réversibles d'oxydation d'égale intensité a permis de prouver l'existence d'une "communication électronique" entre les centres ferrocényles, à travers les ponts de Si. Des métallodendrimères poly(propylèneimine) jusqu'à la troisième génération ont été utilisés pour former des complexes d'inclusion avec la cyclodextrine. Les ferrocènes sont inclus dans les β -cyclodextrines pour former un large polycomplexe supramoléculaire (**XXII**, figure 27) [10f].



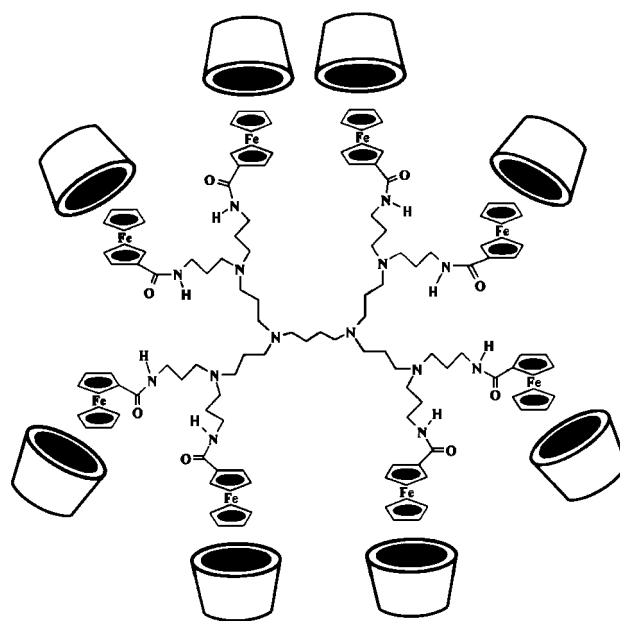
XX

Figure 25. Dendrimère contenant 54 ferrocènes synthétisé par Astruc et al. [88]



XXI

Figure 26. Dendrimère contenant 64 ferrocènes synthétisé par Cuadrado et al. [10c]



XXII

Figure 27. Complexe d'inclusion dendritique synthétisé par Cuadrado et al. [10f]

En 1997, Shu et Shen décrivent la synthèse des métallodendrimères du Fc jusqu'à la troisième génération, par une approche convergente (figure 28) [11]. Les centres métalliques périphériques montrent un comportement électronique équivalent, ce qui est en accord avec d'autres exemples de ce type de métallodendrimères.

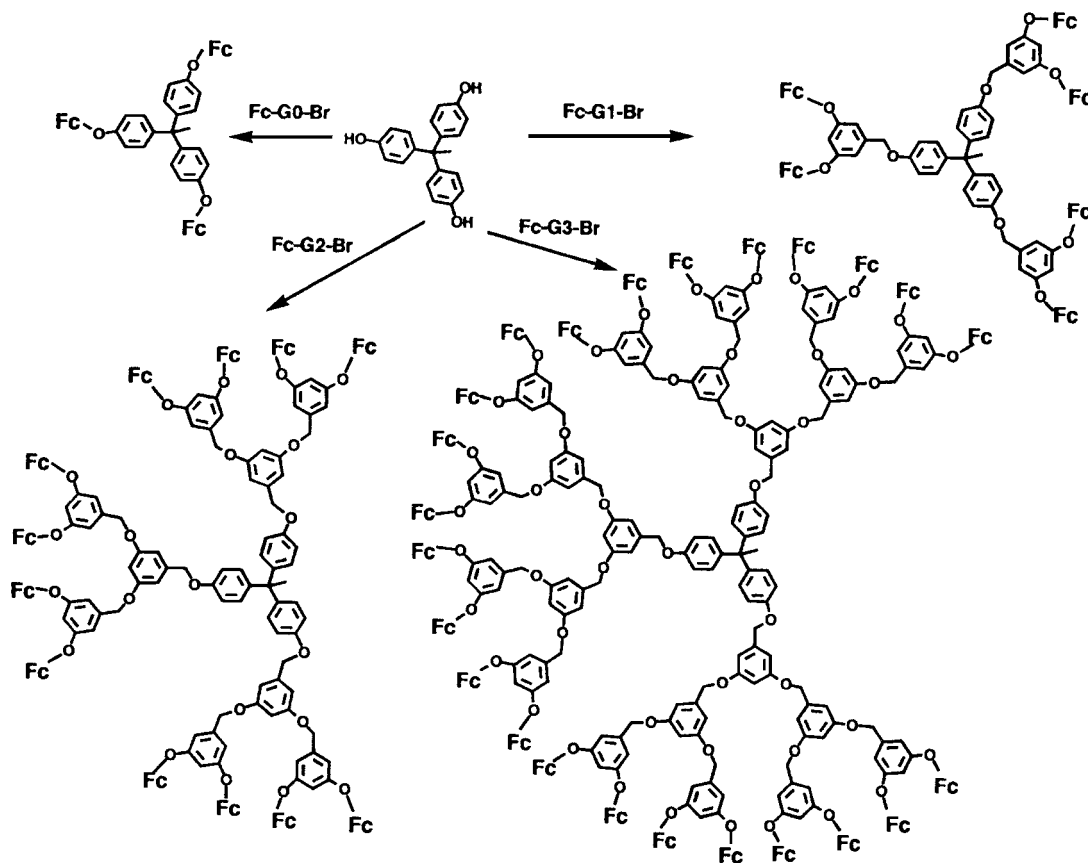


Figure 28. Dendrimères du Fc synthétisés par Shu et Shen [11]

1.6.5.2. Le ferrocène au cœur d'une structure dendritique

En 1998, Cardona et Kaifer publient les premiers exemples de dendrimères à cœur ferrocényle, symétriques et asymétriques (figure 29) [89]. Les études électrochimiques de ces molécules montrent que les potentiels de demi-vague et la cinétique de transfert électronique sont diminués lorsque l'encombrement stérique du centre métallique augmente.

Une année plus tard, Smith publie une étude sur deux générations dendritiques contenant du ferrocène (figure 30) [90]. Ses observations permettent de nuancer les conclusions de Cardona et Kaifer quant à la structure dendritique et son effet sur le cœur rédox. Pour le dendrimère de plus haute génération G-2, la cinétique de transfert électronique est ralentie par rapport à G-1, mais les potentiels de demi-vague sont identiques. Ces systèmes disubstitués étant de taille comparable aux systèmes monosubstitués décrits précédemment, l'auteur explique cette différence de comportement par une meilleure flexibilité des branches polyamides des dendrimères étudiés par Cardona et Kaifer, molécules qui pourraient ainsi mieux encapsuler et isoler le centre rédox.

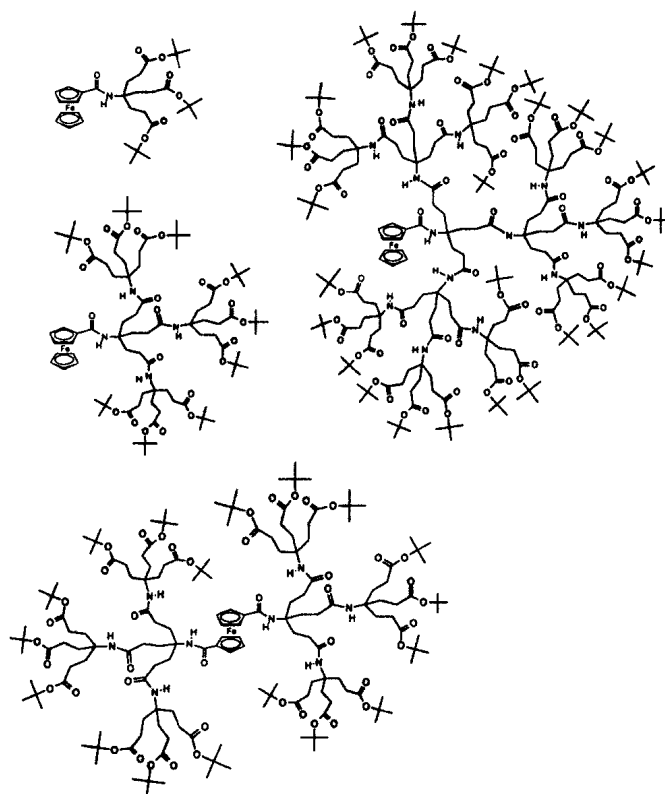


Figure 29. Dendrimères à cœur ferrocényle synthétisés par Cardona et Kaifer [89]

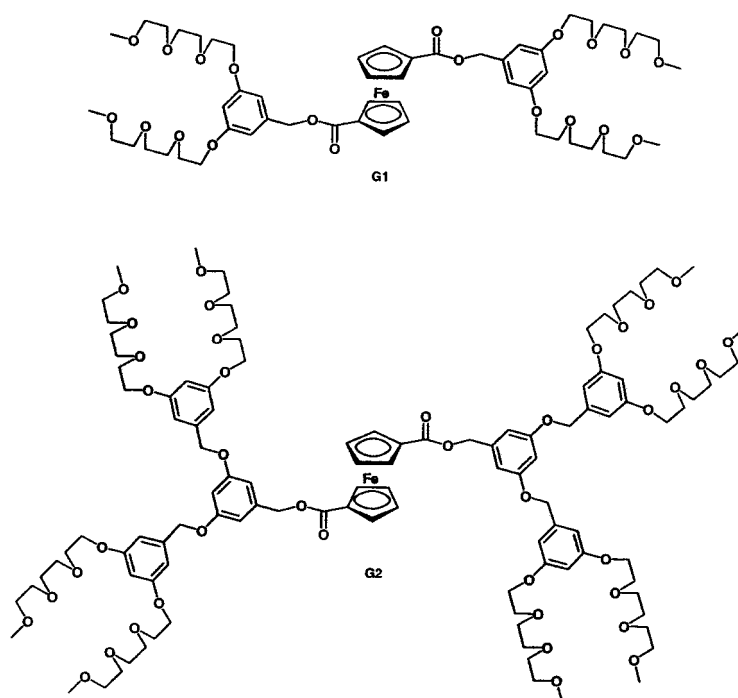


Figure 30. Dendrimères à cœur ferrocényle synthétisés par Smith [90]

Van Leeuwen décrit la synthèse de dendrimères à squelette carbosilane de première, deuxième et troisième génération (figure 31) [91], l'objectif étant l'élaboration de systèmes catalytiques dans lesquels le site catalytique est proche du cœur dendritique. Les dendrimères possèdent deux phosphines directement liées aux cyclopentadiényles du Fc susceptibles de complexer deux atomes de palladium. L'activité catalytique de ces systèmes a fait l'objet de tests sur une réaction d'alkylation allylique catalysée par le palladium. Les résultats montrent que tous ces dendrimères sont catalytiques. Les rendements sont considérablement élevés dans les systèmes contenant ces dendrimères, si on les compare avec les systèmes contenant seulement le complexe de palladium; pourtant, les vitesses de réaction diminuent avec les dendrimères de haute génération, à cause de l'effet stérique de ces molécules.

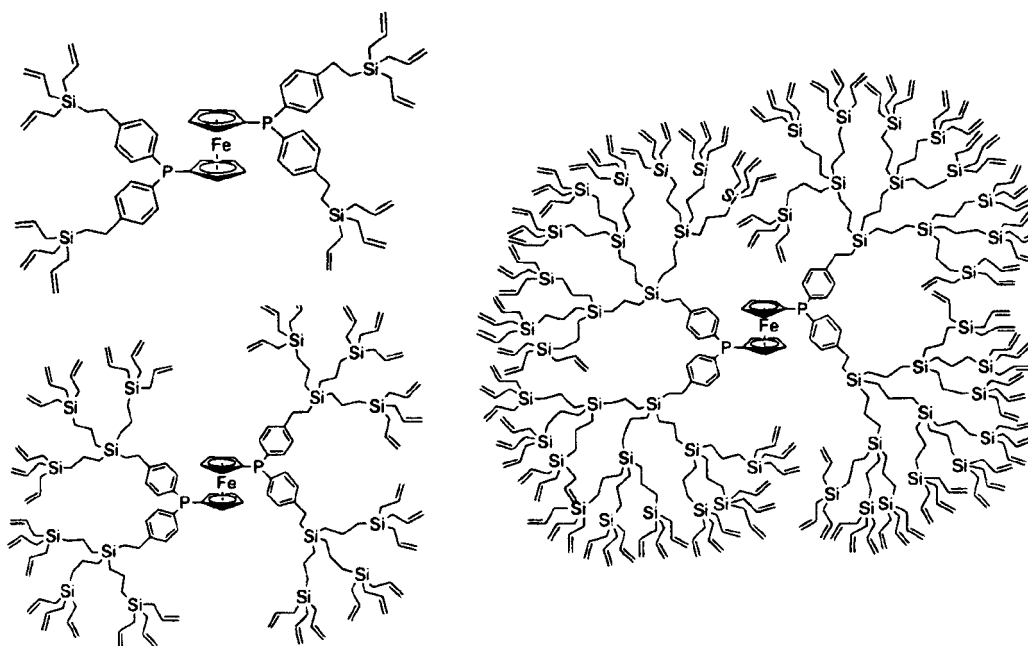


Figure 31. Dendrimères catalytiques à cœur ferrocényle synthétisés par van Leeuwen et al. [91]

1.6.6. Les dendromésogènes

Les dendrimères présentant des propriétés mésomorphes sont appelés *dendromésogènes*. Le premier dendrimère cristallin liquide thermotrope a été synthétisé par Percec et Kawasumi en 1992 [6a, b]. Il s'agit d'un polyéther de type AB₂ présentant une phase nématique.

Percec et al. utilisent deux approches synthétiques pour l'obtention de dendromésogènes [92]. La première se base sur la synthèse de polymères ramifiés et de dendrimères à partir de monodendrons flexibles de type AB₂. Ceci permet d'obtenir des phases thermotropes calamitiques nématiques et smectiques [93a–d]. La deuxième approche se base sur la synthèse de monodendrons avec la propriété de "self-assembly", pour obtenir des molécules discoïdes capables de former des mésophases thermotropes colonnaires hexagonales ou cubiques [94a–c].

En 1993, Ringsdorf et al. décrivent la synthèse de dendrimères chiraux exhibant une phase cholestérique à partir de monomères de type AB₂ [95]. Trois ans plus tard, ils publient une

étude comparative des dendrimères avec des cœurs différents. Tous les dendrimères présentent des phases colonnaires hexagonales, ce qui prouve que le mésomorphisme est indépendant de la structure du cœur [96].

Lattermann et al., en modifiant la structure dendritique des dendrimères poly(propylèneimine)s avec des groupes mésogènes terminaux, ont obtenu des dérivés dendritiques produisant des phases colonnaires hexagonales monotropes ou énantiotropes, selon la génération [97]. La cinquième génération ne présente pas de propriétés mésomorphes; ceci est attribué au manque de flexibilité de la structure dendritique [98].

Frey et al. [99] et Shibaev et al. [100] se sont aussi intéressés à la synthèse de dendrimères mésomorphes, en incorporant des groupes mésogènes dans la structure dendritique ou sur sa périphérie. Ainsi, l'architecture dendritique est utilisée comme un support des unités mésogènes qui déterminent le mésomorphisme de la molécule entière [97].

1.6.7. Métalodendrimères mésomorphes dérivés du ferrocène

Le premier dendrimère mésomorphe du ferrocène a été synthétisé par Deschenaux et al. en 1997 [12]. Il s'agit de la première génération d'un dendrimère à cœur arylester, présentant une phase smectique A énantiotrope ($g \bullet 47 \bullet SmA \bullet 150 \bullet I$).

Une deuxième génération dendritique est présentée par Deschenaux et Serrano en 1998 [101, 102]. Cette macromolécule développe une phase SmA énantiotrope (**XXIII**, figure 32).

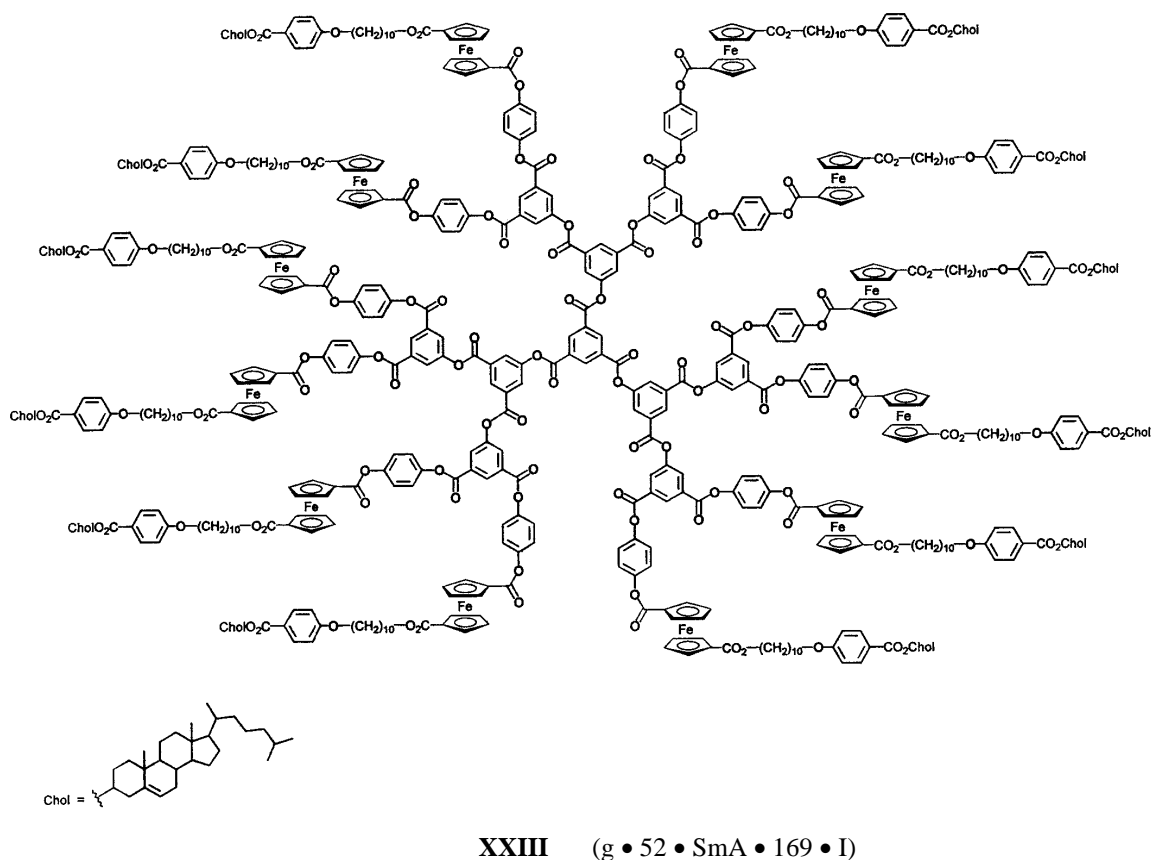


Figure 32. Dendrimère mésomorphe du Fc synthétisé par Deschenaux et al. [103]

En 1999, Deschenaux et al. décrivent la synthèse par approche convergente d'un dendrimère mésomorphe du ferrocène et du fullerène (**XXIV**, figure 33) [104]. La présence du ferrocène et du fullerène dans ces structures ouvre la porte vers d'autres études, comme le transfert photo-induit d'électrons.

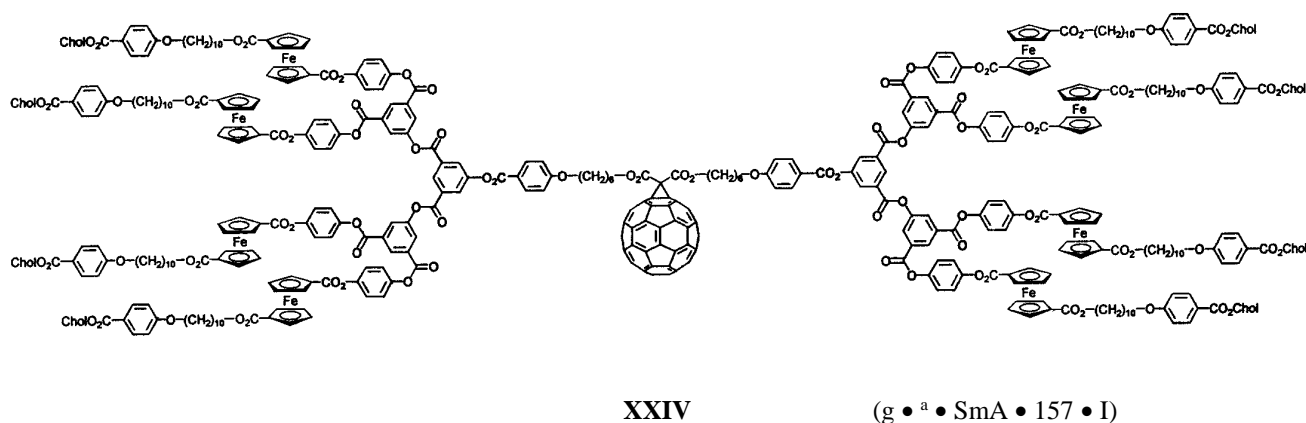


Figure 33. Dendrimère mésomorphe du Fc et du fullerène synthétisé par Deschenaux et al. [103] (transition ^a = non-détectée)

1.6.8. Conclusion

L'évolution des architectures dendritiques a permis de conférer à la chimie des dendrimères une place prépondérante dans la science des polymères. L'extraordinaire variété des fonctions incorporées dans les structures dendritiques autorise leur classification en familles, telles que les métallodendrimères, les dendromésogènes, etc.

La synthèse contrôlée de ces macromolécules donne la possibilité de "jouer" avec l'architecture pour obtenir des molécules avec des propriétés et des applications très intéressantes. Cette particularité a permis de placer le ferrocène dans la famille des métallodendrimères. En combinant ses propriétés intrinsèques (structure tridimensionnelle avec différentes possibilités de substitution, bonne solubilité dans les solvants organiques, grande stabilité thermique et propriétés électrochimiques intéressantes) avec celles des dendrimères (structure macromoléculaire bien définie, monodispersité et basse viscosité), de nombreux matériaux ont été synthétisés.

La présence du ferrocène dans des structures macromoléculaires est d'intérêt pour la génération de matériaux commutables. Les propriétés de cette unité peuvent induire du mésomorphisme, comme cela a été prouvé pour des composés de faible masse moléculaire [46, 47], et des propriétés magnétiques. Les dendrimères contenant du ferrocène offrent un large éventail de possibilités d'organisation moléculaire pour générer du mésomorphisme.

2. But du travail

Le but de notre recherche est la synthèse et l'étude des relations *structure/propriétés mésomorphes* de dendrimères cristaux liquides du ferrocène. Ce travail est divisé en trois parties:

La première partie présente la synthèse de dendrimères mésomorphes du ferrocène perméthylé. L'objectif a été de préparer des matériaux dendritiques en se basant sur les travaux de Serrano [12, 101], qui a obtenu les premiers dendrimères mésomorphes du ferrocène disubstitué-1,1', et sur les travaux de Schweissguth [40], qui a mis en évidence l'influence des propriétés d'oxydo-réduction du ferrocène sur les propriétés mésomorphes. En combinant ces deux concepts, nous avons synthétisé des dendrimères mésomorphes du ferrocène perméthylé monosubstitué comme unité périphérique. La méthode de synthèse choisie a été la méthode convergente, en utilisant comme unité de greffage un cœur de type arylester trisubstitué, synthétisé par analogie à la méthode décrite par Miller et al. [60]. La préparation du monomère et des dendrimères jusqu'à la deuxième génération, réduits et oxydés, nous a permis d'étudier les relations *structure/propriétés mésomorphes* en fonction du degré de ramification.

La deuxième partie présente la synthèse de dendrimères mésomorphes du ferrocène monosubstitué non-méthylé. L'objectif a été de préparer les mêmes molécules dendritiques que celles décrites ci-dessus, en remplaçant l'unité ferrocényle perméthylée par l'unité non-méthylée, et de comparer leurs propriétés par rapport à la première famille de composés. Cette voie de synthèse nous a permis de parvenir à la troisième génération dendritique. L'utilisation de différentes méthodes analytiques, telles que la microscopie à lumière polarisée, la calorimétrie à balayage différentiel, les analyses aux rayons X, l'électrochimie, la spectrophotométrie UV-visible et les mesures magnétiques, nous a permis d'obtenir une information très riche sur les différentes macromolécules synthétisées.

La troisième partie est présentée comme un chapitre de perspective de travail. L'objectif a été de trouver une voie de synthèse pour l'obtention de dendrimères mésomorphes contenant du ferrocène perméthylé disubstitué-1,1' comme unité centrale de greffage. Nous n'avons pas atteint notre but principal, mais une série de composés symétriques du ferrocène octaméthylé disubstitué-1,1' a été synthétisée. En variant la structure du groupe mésogène, nous avons pu étudier l'influence de ces changements sur les propriétés mésomorphes des différents composés. Notre travail est proposé comme point de départ pour la synthèse d'autres molécules, comme par exemple des dérivés disubstitués asymétriques et des polymères à chaînes latérales, comme cela a déjà été étudié pour le ferrocène disubstitué-1,1' dans notre groupe de recherche [105a-c]. Les propriétés d'oxydo-réduction du ferrocène perméthylé permettront aussi d'élargir l'étude des cristaux liquides commutables.

3. Dendrimères mésomorphes du ferrocène perméthylé

3.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est la synthèse de dendrimères mésomorphes du ferrocène perméthylé. Les propriétés d'oxydo-réduction du ferrocène, la structure du groupe mésogène et l'ensemble de l'architecture dendritique nous ont permis d'étudier leur influence sur les propriétés mésomorphes. Par une méthode convergente et en utilisant un cœur arylester comme unité centrale de greffage, nous avons synthétisé des dendrimères jusqu'à la deuxième génération.

La première partie a été l'élaboration d'un monomère mésomorphe à partir du décaméthylferrocène (composé **12**). Ensuite, par une série de réactions de protection, déprotection et estérification, nous avons obtenu les dendrimères **13**, **19** et **22** (figure 34).

La deuxième partie a été la préparation de dendrimères oxydés. Les propriétés d'oxydo-réduction du ferrocène ont permis d'étudier l'influence de l'oxydation sur les propriétés mésomorphes des dendrimères.

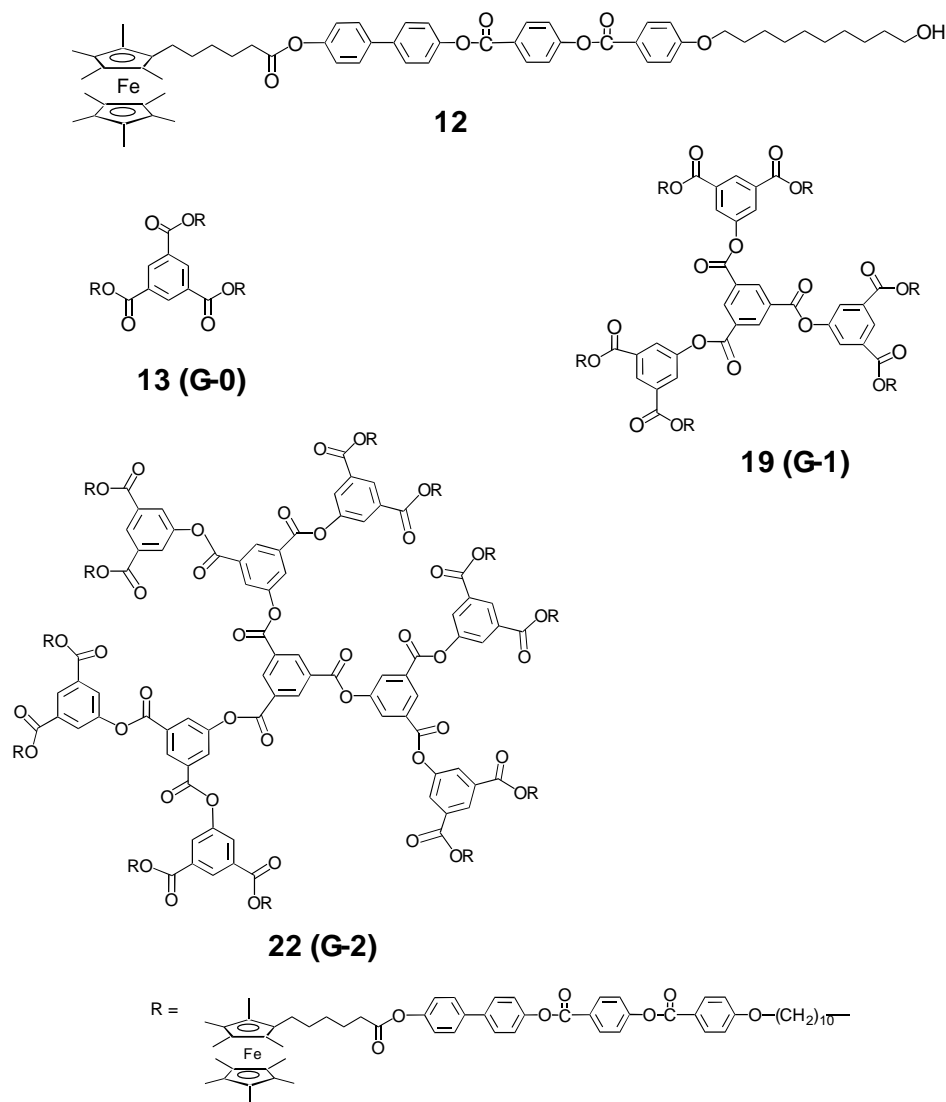


Figure 34. Composés dérivés du ferrocène perméthylé

3.2. Synthèses

3.2.1. Synthèse du monomère 12

Le chemin de synthèse conduisant au composé **12** est présenté dans les schémas 1 et 2. Le choix de ce monomère a été fait d'après des études antérieures, consistant à obtenir un dérivé du ferrocène perméthylé monosubstitué avec des caractéristiques mésomorphes. En considérant les études faites par Schweissguth [40], qui a démontré qu'un long espaceur entre le ferrocène perméthylé et la partie mésogène favorise la formation de phases calamitiques, nous avons pris l'acide **4** (schéma 1) comme molécule de base et nous sommes plus particulièrement intéressés à la structure du groupe mésogène. Comme le dérivé, dont la partie mésogène formée de trois cycles aromatiques (figure 35) n'est pas mésomorphe, nous avons ajouté un cycle à cette partie, ce qui a produit un matériel mésomorphe.

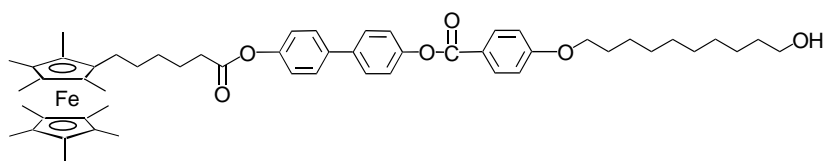


Figure 35. Dérivé non-mésomorphe du ferrocène (F = 156 °C)

La synthèse de **1** est décrite selon la méthode utilisée par Threlkel et al. [36b]. Le 2-bromo-2-butène est traité avec du lithium métallique et de l'acétate d'éthyle pour former l'intermédiaire 3,4,5-triméthyl-2,5-heptadiène-4-ol. L'ajout du monohydrate de l'acide *p*-toluènesulfonique permet la cyclisation de l'intermédiaire et conduit à **1**. La déprotonation de **1** avec du butyllitium dans le THF à -78 °C, suivie de l'addition de FeCl₂, donne **2** [35]. Celui-ci est oxydé avec du manganate de baryum pour donner le monoaldéhyde **3** [106]. Cette réaction forme, à part du monoaldéhyde, un mélange des isomères 1,2- et 1,1'-dialdéhydes [107]. Ces produits sont séparés facilement par colonne chromatographique. L'action du *tert*-butoxyde de potassium sur le bromure de (4-carboxybutyl)triphenylphosphonium permet la préparation de l'ylure de phosphonium correspondant qui, par une réaction de Wittig avec l'aldéhyde **3**, permet l'obtention de l'acide **4** [108]. Cette réaction stéréosélective permet d'obtenir exclusivement l'isomère *trans*; ces résultats sont corroborés par les analyses ¹H-RMN.

Le composé **8** est obtenu par extraction en continu dans de la ligroïne du produit résultant d'un mélange de 1,10-décane diol et d'acide bromhydrique (48%), à une température de 55 °C [109]. La réaction d'éthérisation de **8** avec de l'acide *p*-hydroxybenzoïque donne **9** [110], qui, estérifié avec du 4-hydroxybenzoate de benzyle en présence de N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et de 4-pyrrolidinopyridine (PPy) comme catalyseurs, engendre le composé **10**. Celui-ci est déprotégé par hydrogénation catalytique sous 4 bars de pression pour donner l'acide **11**.

L'estérification entre **4** et **5** (obtenu par une réaction de monoprotection du 4,4'-dihydroxybiphényle avec du bromure de benzyle [111]) via DCC/PPy conduit au composé **6**. La déprotection et la réduction par hydrogénation catalytique de **6** conduisent au composé **7**. Finalement, l'estérification entre les composés **7** et **11**, en présence de DCC et de PPy à température ambiante, donne le monomère **12**.

Les composés dérivés du ferrocène perméthylé sont facilement oxydables en milieu acide, ce qui nous oblige à travailler dans des conditions rigoureusement alcalines. Tous les solvants

acides, comme le dichlorométhane ou le chloroforme, sont filtrés sur de l'alumine basique avant d'être utilisés, et de la triéthylamine est ajoutée, dans le cas d'une purification par chromatographie sur colonne de silice.

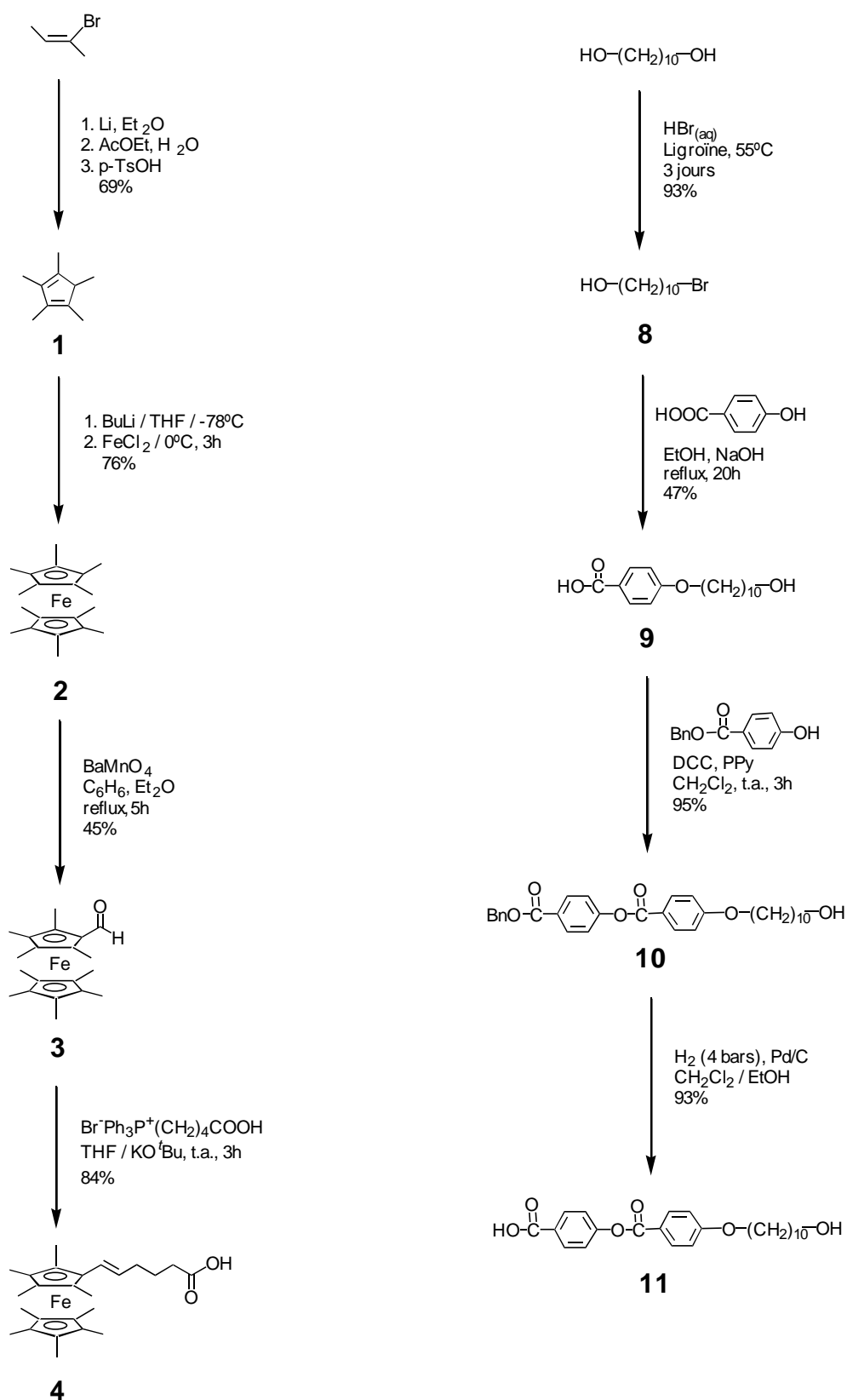


Schéma 1

Le spectre ^1H -RMN du monomère **12** est présenté à la figure 36. Ce spectre représente l'empreinte de base de toutes les générations dendritiques. En fait, les 16 protons aromatiques apparaissent sous forme de huit multiplets entre 8.17 et 7.00 ppm, correspondant à quatre systèmes AA'BB'. Un triplet à 4.06 ppm correspond au signal du CH_2 en α de la fonction phénoxy. Un quadruplet, observé à 3.65 ppm, correspond au CH_2 en α de la fonction OH. Ce comportement, observé plusieurs fois pour la même synthèse, nous fait conclure que le CH_2 serait couplé avec les protons du méthylène voisin et avec le proton de la fonction hydroxy. Le triplet à 2.60 ppm est dû au CH_2 en α de la fonction ester. Les autres protons aliphatiques et les protons des méthyles ferrocéniques apparaissent entre 1.87 et 1.26 ppm. Le grand singulet à 1.58 et le petit à 2.18 ppm indiquent la présence d'eau et d'acétone dans l'échantillon, respectivement.

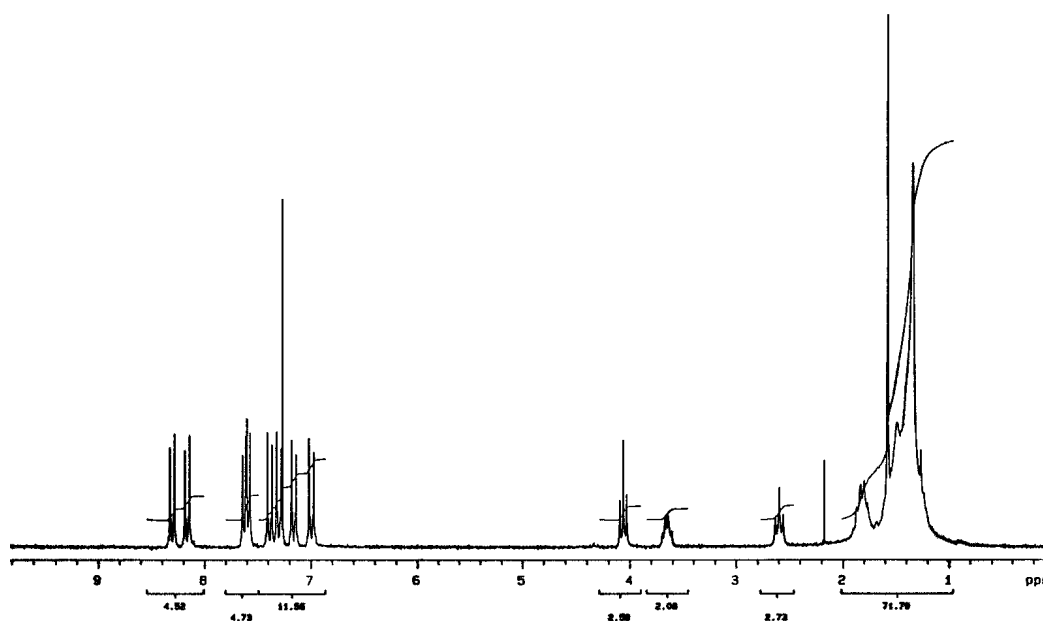


Figure 36. Spectre ^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz) du monomère **12**

3.2.2. Synthèse des dendrimères G-0, G-1 et G-2

Dans le domaine des dendrimères et des polymères hyperramifiés, nous trouvons plusieurs exemples possédant des cœurs arylester. Les méthodes utilisées par Miller [112a,b] et Fréchet [113] ont servi de modèle à notre travail.

Miller, Neenan et al. [112a,b] ont mis au point la synthèse convergente des dendrimères polyarylester en utilisant comme cœur central le chlorure de l'acide 1,3,5-benzène-tricarboxylique (chlorure d'acide trimésique). Les branches sont synthétisées par étapes selon la génération de dendrimère désirée. La séquence des réactions suivantes permet d'aboutir à un dendrimère polyarylester de première génération:

- (1) protection des trois fonctions actives d'une molécule d'acide 3-hydroxyisophtalique avec des groupements *tert*-butyldiméthylsilyle, à partir du chlorure correspondant.
- (2) déprotection des fonctions esters et formation du dichlorure d'acide correspondant.
- (3) estérification de celui-ci avec des groupes périphériques et déprotection du phénol.
- (4) estérification de la molécule obtenue avec le cœur central.

En utilisant cette méthode, Miller et al. ont obtenu des dendrimères purs jusqu'à la troisième génération.

Fréchet et al. ont eux aussi proposé une méthode de synthèse convergente des dendrimères polyarylester, en utilisant comme cœur central une molécule de 1,1,1-tris(4'-hydroxyphényl)-éthane [113]. Les fragments arylester sont préparés à partir de l'estérification des fonctions hydroxy d'une molécule de 2,2,2-trichloroéthyl-3,5-dihydroxybenzoate (TCEHB) avec l'acide benzoïque. La déprotection du groupe trichloroéthyle, suivie d'une estérification avec une molécule de TCEHB, permet la formation d'une branche de 1^{ère} génération. Des réactions successives, en utilisant la même stratégie, permettent d'obtenir des dendrimères jusqu'à la quatrième génération. Cette stratégie de croissance convergente par protection et déprotection des branches a permis de synthétiser de nombreux exemples de molécules globulaires, contenant à la surface des fonctions actives "transformables". Un exemple de transformation possible de ces fonctions est la modification de dendrimères avec des fonctions hydrophobes en dendrimères hydrophiles. Un autre exemple est donné par Bryce et al., qui proposent l'incorporation d'unités rédox (tétrathiafulvalène, TTF) à la surface du dendrimère [114]. Ces matériaux fournissent de nombreuses possibilités pour l'étude des dendrimères impliquant des réactions de transfert en électrons.

3.2.2.1. Synthèse du dendrimère 13 (G-0)

La condensation directe entre un équivalent du chlorure d'acide trimésique et trois équivalents du monomère **12** donne le dendrimère **13** (schéma 3). La synthèse est aisée, mais les rendements sont variables, ceci dû principalement à la formation des dérivés mono- et disubstitués.

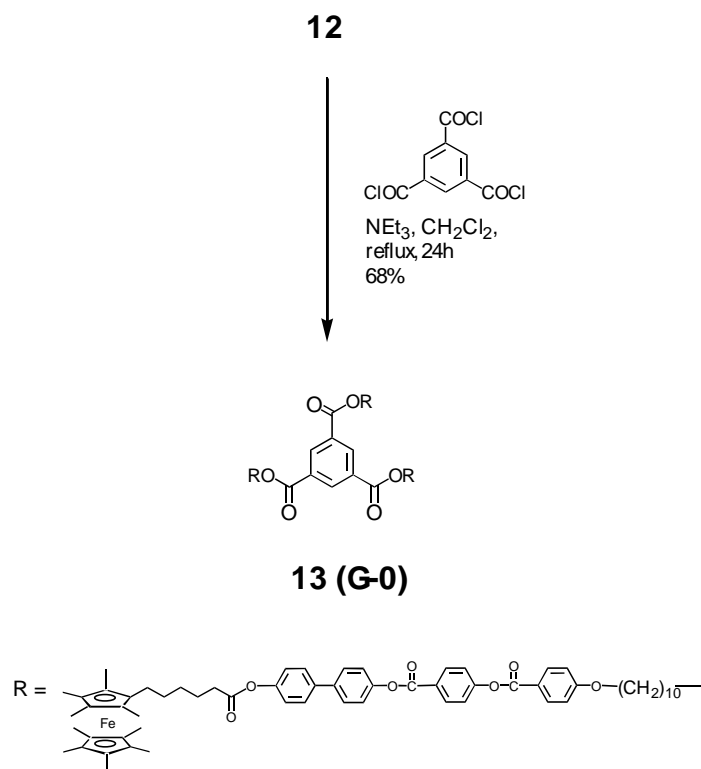


Schéma 3

Le spectre ^1H -RMN du dendrimère **13** est présenté à la figure 37. L'allure générale correspond, à quelques légères différences près, à celle du monomère **12**. Le singulet à 8.86 ppm est dû aux trois protons aromatiques chimiquement équivalents du cœur central. Les 48 protons aromatiques des branches apparaissent sous forme de huit multiplets entre 8.30 et 7.00 ppm. Le triplet, observé à 4.38 ppm, correspond aux trois CH_2 en α des fonctions arylester du cœur central. Tandis que les trois groupes CH_2 en α de la fonction phénoxy apparaissent sous la forme d'un triplet à 4.05 ppm, le triplet à 2.58 ppm est dû aux trois groupes CH_2 en α de la fonction ester de la branche. Les autres protons aliphatiques et les protons des méthyles ferrocéniques apparaissent entre 2.11 et 1.24 ppm.

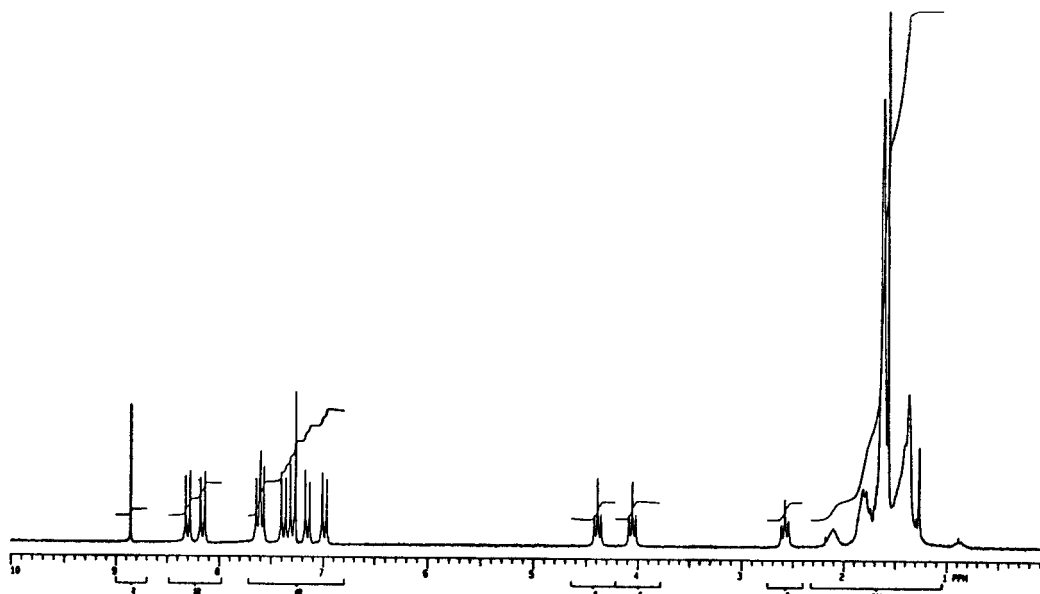


Figure 37. Spectre ^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz) du dendrimère **13** (G-0)

3.2.2.2. Synthèse du dendrimère 19 (G-1)

La synthèse a été réalisée par analogie à la méthode de Miller et al., décrite plus haut [112a,b]. Le produit de départ, le diméthyl 5-hydroxyisophthalate, est protégé par un groupe benzyle, en présence de bromure de benzyle et de carbonate de potassium, pour former le composé **14** (schéma 4). La saponification de **14** par le KOH donne le diacide **15**. Ce composé peut suivre deux chemins pour arriver à **17**: soit (1) la formation du dichlorure d'acide **16** par action du chlorure de thionyle, suivie d'une condensation avec le monomère **12** en présence de triéthylamine, soit (2) l'estérification directe avec le monomère **12** en présence de DCC, de PPy et de 4-(diméthylamino)pyridinium *p*-toluènesulfonate (DPTS), ce qui s'est avéré être le meilleur chemin de synthèse, donnant le rendement le plus élevé. Dans les réactions d'estérification, l'utilisation de DPTS [115] comme catalyseur associé à la DCC augmente considérablement les rendements, comparativement aux réactions effectuées en présence uniquement de DCC et de PPy. Le composé **17** est déprotégé par hydrogénation catalytique sous 4 bars de pression pour donner **18**. Cette dernière molécule correspond à la branche déprotégée G-1.

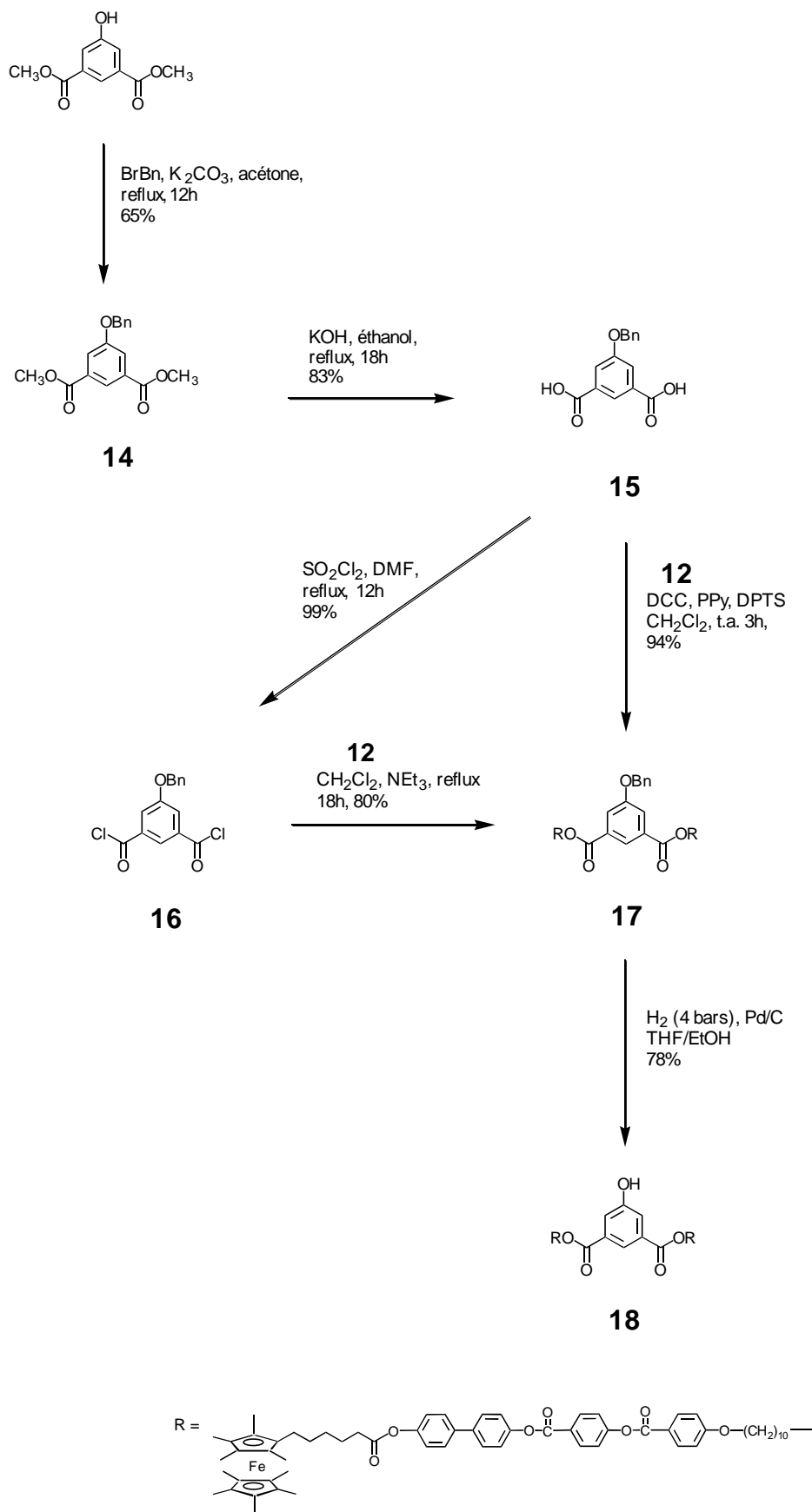


Schéma 4

La condensation de trois équivalents de **18** avec un équivalent de chlorure d'acide trimésique donne le dendrimère **19 (G-1)** (schéma 5).

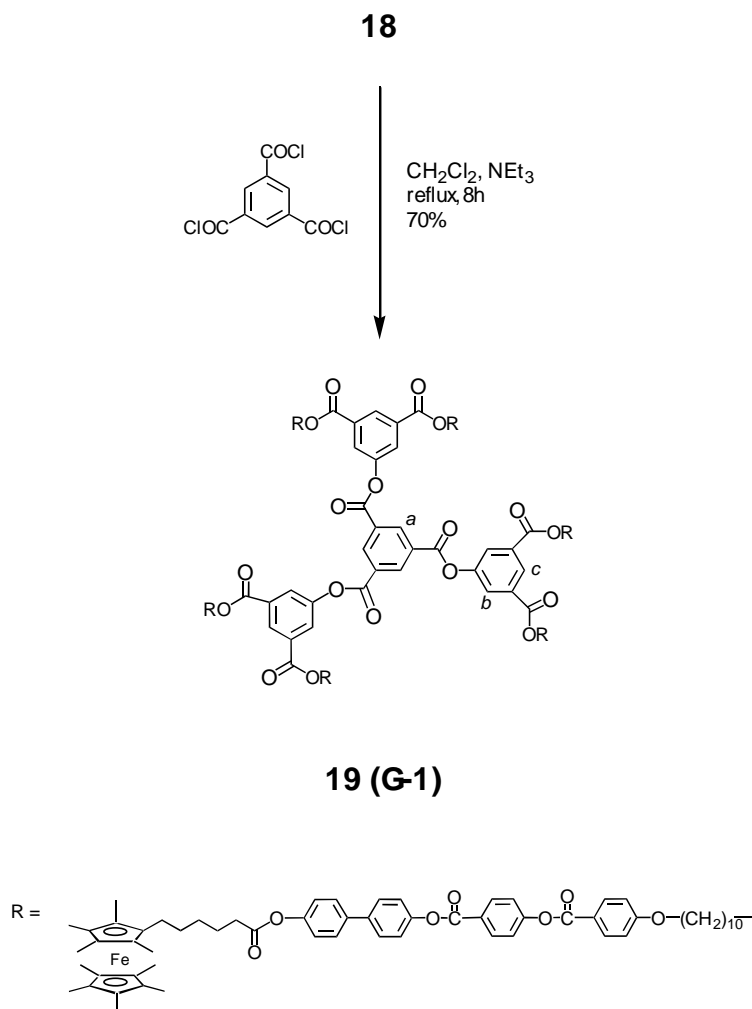


Schéma 5

Le spectre $^1\text{H-RMN}$ du dendrimère **19** est présenté à la figure 38. Deux nouveaux signaux s'ajoutent au spectre de référence du composé **13**. Le singulet, correspondant aux trois protons aromatiques chimiquement équivalents du cœur central (*a*), est déplacé à 9.29 ppm. Un triplet à 8.66 ppm est dû aux trois protons aromatiques (*c*) des phényles périphériques. Les 96 protons aromatiques des 6 branches apparaissent sous forme de huit multiplets entre 8.29 et 6.97 ppm. Un doublet fin à 8.15 ppm correspond aux 6 protons aromatiques (*b*) des phényles périphériques. Le triplet observé à 4.37 ppm correspond aux six CH_2 en α des fonctions arylester périphériques. Tandis que les six groupes CH_2 en α de la fonction phénoxy apparaissent sous la forme d'un triplet à 4.03 ppm, le triplet à 2.57 ppm est dû aux six groupes CH_2 en α de la fonction ester de la branche. Les autres protons aliphatiques et les protons des méthyles ferrocéniques apparaissent entre 1.80 et 1.26 ppm.

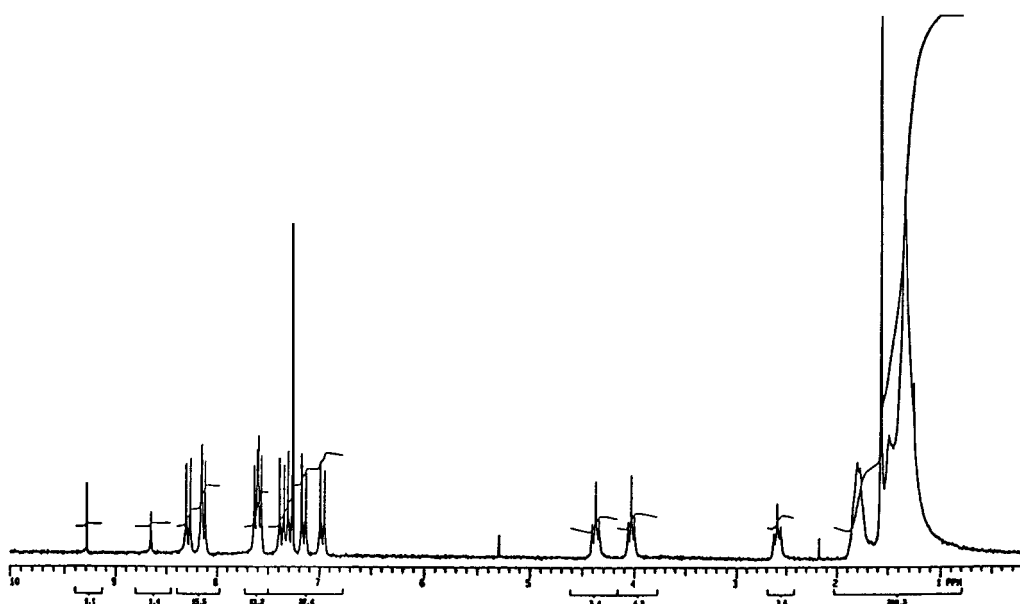
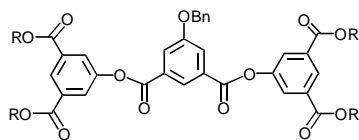
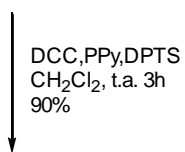
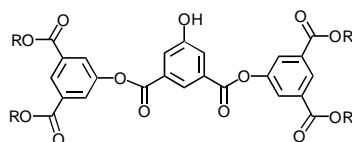
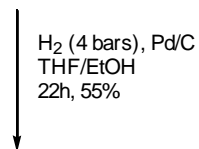
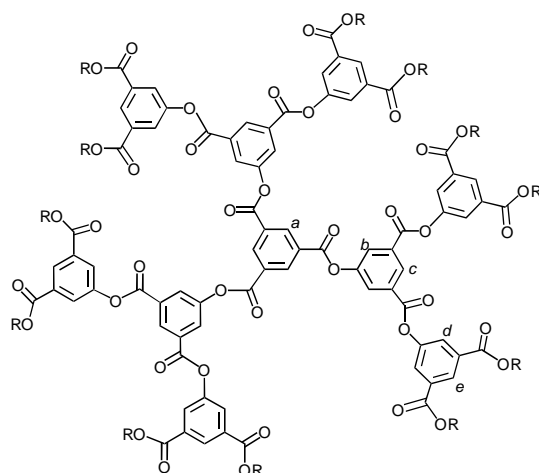
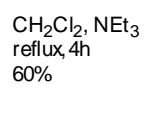
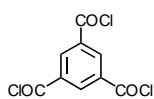
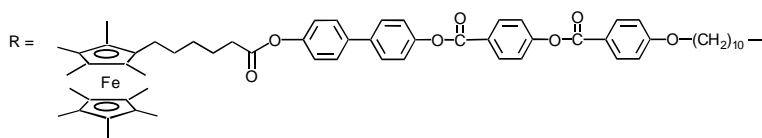


Figure 38. Spectre ^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz) du dendrimère **19 (G-1)**.

3.2.2.3. Synthèse du dendrimère **22 (G-2)**

L'estérification entre **18** et **15**, en présence de DCC et catalysée par PPy et DPTS, conduit à la formation du composé **20**. Celui-ci est déprotégé par hydrogénation catalytique sous 4 bars de pression pour donner **21**, correspondant à la branche déprotégée **G-2**. La condensation de trois équivalents de **21** avec un équivalent de chlorure de l'acide trimésique donne le dendrimère **22 (G-2)** (schéma 6).

18 + 15**20****21****22 (G-2)****Schéma 6**

Le spectre ^1H -RMN du dendrimère **22** est présenté à la figure 39. Quatre signaux s'ajoutent au spectre de référence du composé **13**. Le singulet correspondant aux trois protons aromatiques chimiquement équivalents du cœur central (*a*) est déplacé à 9.36 ppm. Le triplet à 9.01 ppm est dû aux trois protons aromatiques (*c*) des phényles intermédiaires, tandis que les six protons aromatiques (*e*) des phényles périphériques résonnent sous la forme d'un triplet à 8.63 ppm. A 8.44 ppm, le doublet correspond aux six protons aromatiques (*b*) des phényles intermédiaires, et le doublet fin à 8.12 ppm correspond aux 12 protons aromatiques (*d*) des phényles périphériques. Les 192 protons aromatiques des 12 branches apparaissent sous forme de huit multiplets entre 8.28 et 6.96 ppm. Le triplet à 4.36 ppm correspond aux douze CH_2 en α des fonctions arylester périphériques. Le triplet à 4.02 ppm est dû aux douze CH_2 en α de la fonction phénoxy. Le triplet à 2.57 ppm provient des douze CH_2 en α de la fonction ester de la branche. Les autres protons aliphatiques et les protons des méthyles ferrocéniques apparaissent entre 1.95 et 1.26 ppm.

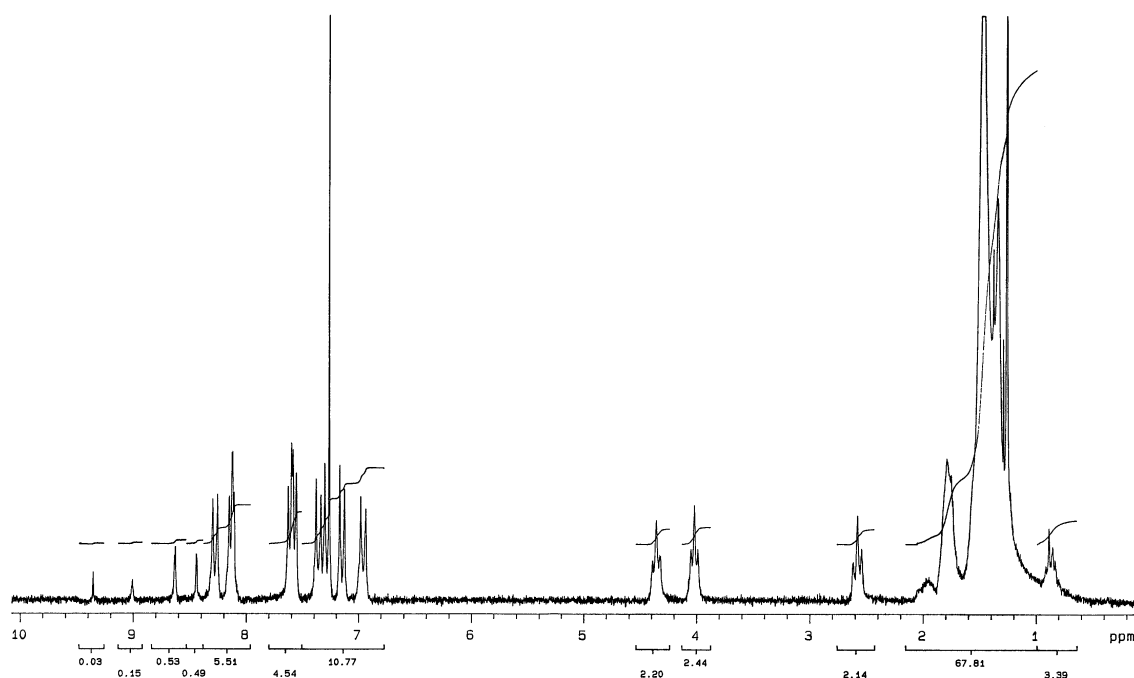


Figure 39. Spectre ^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz) du dendrimère **22** (G-2)

Tous les protons aromatiques du cœur arylester ont un déplacement chimique et une multiplicité bien déterminés selon les générations dendritiques. Ces résultats sont en accord avec ceux de Miller et al. [112a,b].

3.3. Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des dendrimères et des produits intermédiaires ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Les propriétés mésomorphes des trois générations dendritiques ont été étudiées plus en profondeur par des analyses aux rayons-X. Les températures de transition sont décrites dans le tableau 1.

Monomère 12

Ce composé présente un comportement nématique monotrope, visible par la formation d'une texture schlieren. A 183 °C, la mésophase devient homéotrope jusqu'à la cristallisation. Le chauffage jusqu'à l'isotropisation produit une décomposition thermique du composé, à cause de la présence des groupes OH.

Composés 17 et 18

Le composé **17** présente un comportement énantiotrope, avec la formation d'une phase smectique A, visible par la coexistence de zones homéotropes et de coniques focales, et d'une phase nématique, visible par une texture marbrée et schlieren. La transition de la phase smectique à la phase nématique n'est visible que par microscopie optique; par DSC elle se confond avec l'enthalpie de transition cristal/smectique A. Le composé **18** présente un comportement énantiotrope avec la formation de phases smectique A et nématique. Au refroidissement, la transition N/SmA n'est pas visible par DSC, l'enthalpie se confondant avec le bruit de fond du thermogramme. Seule une observation au microscope permet de déterminer cette transition.

Composés 20 et 21

L'intermédiaire protégé **20** (branche **G-2**) présente un comportement thermique énantiotrope, avec formation d'une phase nématique présentant une texture schlieren et des zones homéotropes. La branche déprotégée **21** présente un comportement très sensible à l'oxygène et à la chaleur; ce composé s'oxyde très facilement et rend par là son analyse thermique très difficile. C'est pour cette raison que les résultats obtenus n'ont pas été suffisamment concluants pour être mentionnés dans ce chapitre.

Dendrimères G-0, G-1 et G-2

Le composé **13** (**G-0**) présente une phase nématique énantiotrope confirmée par une texture homéotrope au microscope à lumière polarisée. Le composé **19** (**G-1**) présente une mésophase difficilement identifiable au microscope. Les analyses aux rayons X montrent qu'il est cristallin à température ambiante et nématique à 174 °C. Le composé **22** (**G-2**) présente un comportement cristal liquide au microscope. Les observations faites montrent une texture très visqueuse, ce qui empêche l'identification optique de la mésophase. Les analyses aux rayons-X, effectuées à 160 °C, indiquent une phase nématique. Ce composé est le seul de la

série qui ne cristallise pas au refroidissement; ceci est dû sans doute à sa viscosité. Une transition vitreuse est observée à 102 °C.

Tableau 1. Températures et enthalpies de transition des composés dérivés du ferrocène perméthylé

Composé	Transition	T (°C)	ΔH (kJ/mol)	ΔH par unité mésogène (kJ/mol)
12	Cr → I	194 ^a	51,3	51,3
	I → N ^e	192 ^b	0,8	0,8
17	Cr → SmA	170 ^c	23,1	11,6
	SmA → N	175 ^d	-	-
	N → I	192 ^c	37,0	18,5
18	Cr → SmA	153 ^c	10,4	5,2
	SmA → N	165 ^c	13,6	6,8
	N → I	189 ^c	1,3	0,7
20	Cr → N	154 ^c	-	-
	N → I	170 ^c	67,0	16,8
13 (G-0)	Cr → N	165 ^a	63,0	21,0
	N → I	196 ^a	2,5	0,8
19 (G-1)	Cr → N ^f	159 ^c	28,1	4,7
	N → I	194 ^c	5,9	1,0
22 (G-2)	Cr → N ^f	138 ^a	10,7	0,9
	N → I	189 ^a	58,8	4,9

^aDéterminée par DSC au premier chauffage. ^bDéterminée par DSC au premier refroidissement. ^cDéterminée par DSC au deuxième chauffage. ^dDéterminée par microscopie. ^eTransition monotrope. ^fMésophase déterminée aux rayons-X.

Les résultats résumés au tableau 1, concernant les générations dendritiques, montrent un comportement thermique relativement similaire des différentes espèces: les températures d'isotropisation diminuent faiblement dans la mesure où la génération augmente et les trois dendrimères présentent le même type de mésophase. En ce qui concerne le domaine de mésomorphisme, celui-ci augmente avec la génération, surtout pour la deuxième génération. Les enthalpies de transition cristal/mésophase sont plus élevées que les enthalpies de transition mésophase/isotrope. Pour la deuxième génération, ce comportement n'est pas suivi; ceci devrait s'expliquer par la viscosité du composé.

3.4. Analyses aux rayons-X

L'objectif de cette étude est, d'une part, de déterminer ou de confirmer le type de mésophase observé au microscope à lumière polarisée, et, d'autre part, de préciser les paramètres structuraux, comme par exemple les épaisseurs des couches dans les phases smectiques et les distances intermoléculaires.

Les analyses aux rayons-X faites à 180 °C confirment la phase nématique observée au microscope pour le composé **13 (G-0)**. Les mésophases des composés **19 (G-1)** et **22 (G-2)** n'ont pas été identifiées sans ambiguïté par microscopie à lumière polarisée. La diffraction aux rayons-X, à 174 °C et 160 °C pour **19** et **22** respectivement, indique la formation d'une phase nématique pour les deux composés. Une représentation schématique de la phase nématique pour le composé **19 (G-1)** est présentée à la figure 40. Le modèle d'organisation moléculaire proposé montre un ensemble de molécules alignées dans la direction d'un axe directeur, dont les branches des dendrimères peuvent être placées de façon perpendiculaire au cœur ou dans le prolongement de celui-ci, avec alternance symétrique et non-symétrique des branches.

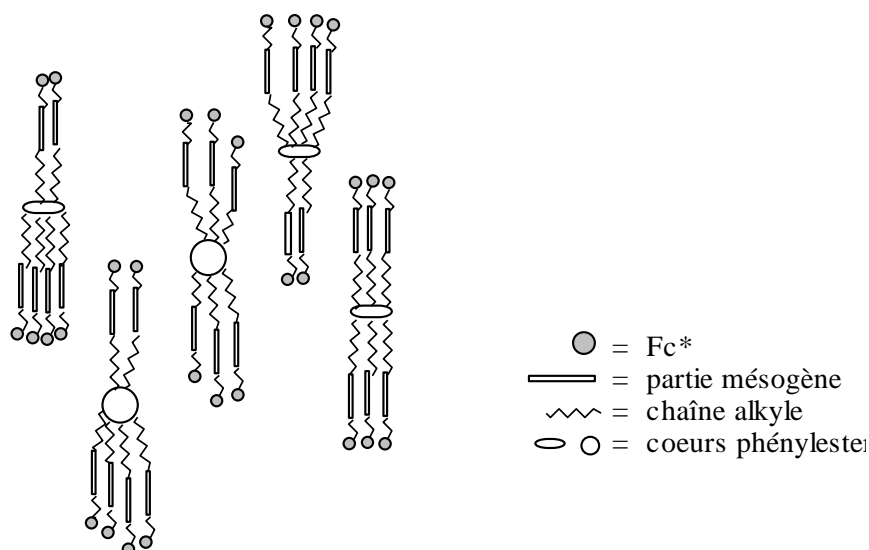


Figure 40. Représentation schématique de la phase nématique montrée par le composé **19 (G-1)**

3.5. Spectrophotométrie UV-visible

Les spectres UV-visibles sont enregistrés pour les trois générations de dendrimères, avec l'objectif de vérifier l'augmentation de la concentration du ferrocène d'un facteur 2 entre les générations.

La définition de l'absorption des solutions en fonction de la longueur d'onde est donnée par la loi de Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot d$$

où A = absorbance (sans unités)

ϵ = coefficient d'extinction molaire en $l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

C = concentration molaire en $\text{mol} \cdot l^{-1}$

d = largeur de la cellule (1 cm)

Le décaméthylferrocène présente 2 bandes d'absorption (figure 41):

- 230 – 300 nm: bande large et intense, transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ et $\sigma \rightarrow \pi^*$
- 425 nm : bande large et faible, longueur d'onde d'absorption de la couleur jaune

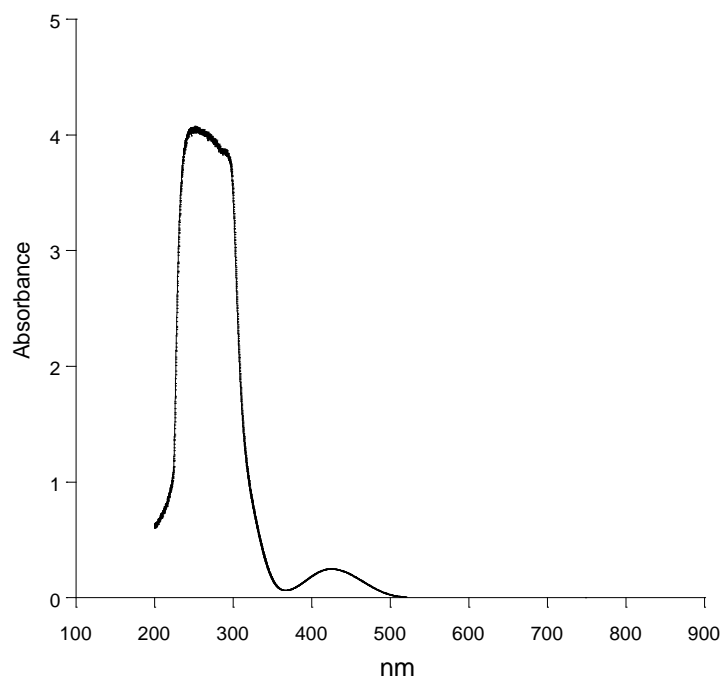


Figure 41. Spectre UV-visible du décaméthylferrocène

Les valeurs mesurées et calculées pour les longueurs d'onde maximales des différents dendrimères sont résumées dans le tableau 2.

Tableau 2. Longueurs d'onde d'absorption UV-visible maximale, absorbance et coefficients d'extinction molaire des trois générations dendritiques du Fc^*

Dendrimère	$C / \text{mol} \cdot l^{-1}$	λ / nm	A	$\epsilon / l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
13 (G-0)	$2,024 \times 10^{-4}$	247	4,03	19920
		425	0,11	520
19 (G-1)	$1,017 \times 10^{-4}$	251	4,06	39870
		420	0,08	770
22 (G-2)	$5,205 \times 10^{-5}$	248	3,99	76780
		418	0,08	1500

Pour vérifier plus clairement les absorptions maximales des dendrimères en fonction du nombre de ferrocènes présents dans la molécule, nous avons calculé les coefficients d'extinction molaire en fonction de la concentration de chaque dendrimère mesuré. Les bandes d'absorption obtenues sont représentées à la figure 42.

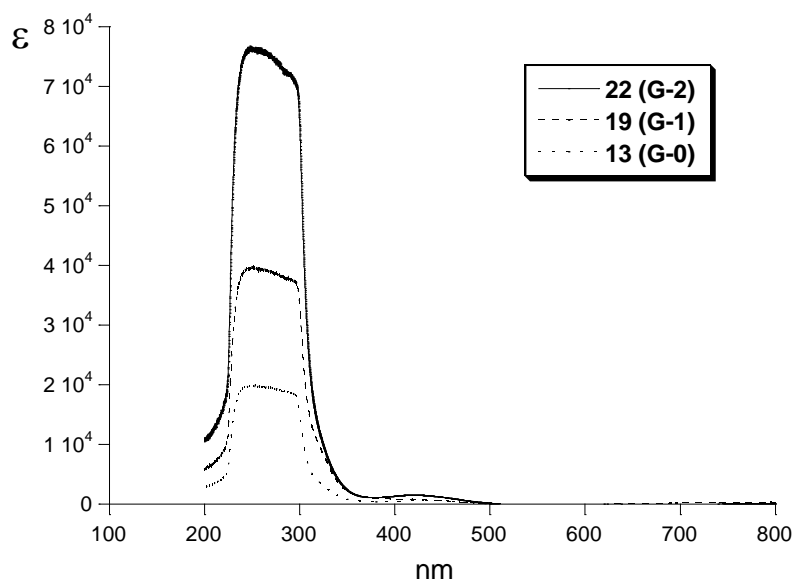


Figure 42. Spectres UV-visibles des trois générations dérivées du ferrocène perméthylé

L'intensité des trois bandes d'absorption entre 230 et 300 nm et les valeurs d'extinction molaire indiquent un facteur de croissance de 2 entre chaque génération, ce qui confirme le nombre de 3, 6 et 12 ferrocènes pour les trois dendrimères, respectivement. Les concentrations utilisées sont faibles pour observer l'absorption entre 400 et 450 nm. Pour la deuxième génération seulement nous pouvons apercevoir une petite bande; ceci est dû au plus grand nombre de ferrocènes dans la molécule.

3.6. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique permet de déterminer le potentiel d'oxydo-réduction de demi-réaction du fer ($E^{\circ}_{1/2}$) et de connaître le nombre d'électrons transférés. Nous avons étudié le comportement électrochimique de la deuxième génération dendritique (composé **22 (G-2)**). Les mesures sont réalisées dans le CH_2Cl_2 et le ferrocène est utilisé comme référence interne. Une vague chimiquement et électrochimiquement réversible, correspondant à l'oxydation de 12 ferrocènes, est observée, pour laquelle $E^{\circ}_{1/2} = -0,09$ V. La vague ne présente aucune absorption, comme l'indique un ΔE_p de 60 mV. Le nombre d'électrons transférés est déterminé en utilisant la formule de Bard-Anson [116]; il correspond à $(10,5 \pm 1)$ électrons, avec 10% d'incertitude. Cette incertitude est en accord avec les résultats obtenus par Astruc et al. pour des dendrimères ferrocéniques purs [9b, 88].

3.7. Synthèse des dérivés oxydés

Le monomère **12** et les dendrimères **13 (G-0)** et **19 (G-1)** ont été oxydés. Ces composés présentent des propriétés mésomorphes à l'état réduit et l'objectif a été d'observer quels changements l'oxydation provoque sur les propriétés mésomorphes. Les propriétés mésomorphes des dérivés oxydés ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée, par DSC et par diffraction aux rayons-X. Les propriétés magnétiques des six composés synthétisés ont été également étudiées.

3.7.1. Synthèse des monomères oxydés

Le chemin de synthèse suivi pour l'oxydation du monomère **12** en trois monomères oxydés différents est présenté dans le schéma 7. Nous avons choisi trois oxydants différents: le tosylate d'argent, le tétrafluoroborate de nitrosyle (NOBF₄) et le dodécylsulfate d'argent, pour obtenir les composés **23**, **24** et **25**, respectivement. Le bas potentiel d'oxydo-réduction du Fc* (-0,12V) permet une oxydation aisée dans un minimum de temps et avec des rendements très satisfaisants. Les oxydants utilisés présentent plusieurs avantages. Dans le cas des sels d'argent, l'oxydation est totale et l'argent précipité comme produit secondaire est éliminé par filtration [40]. Le NOBF₄ est un très bon oxydant et le produit secondaire formé lors de la réaction est un gaz (NO) qui est facilement éliminé. De plus, cet oxydant est insoluble dans le CH₂Cl₂, ce qui permet de filtrer l'excès pendant la purification [117a, b].

Même si les conditions d'oxydation permettent d'obtenir facilement des composés oxydés, c'est au niveau de la purification de ces composés que les difficultés surgissent. Etant donné les caractéristiques de ces molécules, la purification par colonne est exclue, à la différence des composés oxydés synthétisés par Schweissguth, qui sont facilement purifiés par chromatographie sur colonne de silice [40]. Un grand nombre d'essais d'oxydation des différents composés a été réalisé. Nous présentons seulement les composés oxydés obtenus analytiquement purs.

Les composés synthétisés présentés dans ce chapitre sont stables en solution, ce qui permet de les obtenir purs par précipitation. Seul le composé **23** a pu être recristallisé, ce qui nous a permis d'obtenir sa structure cristalline.

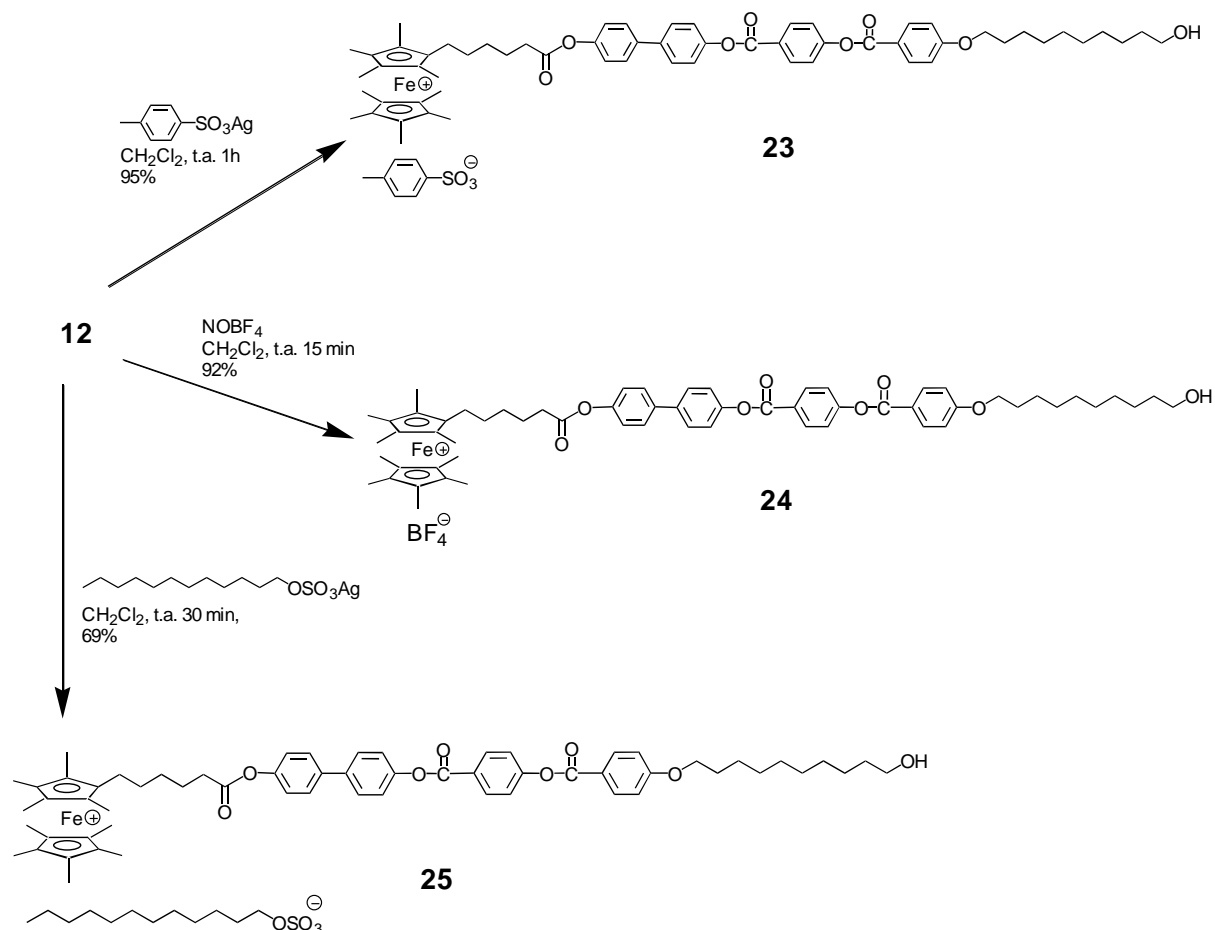
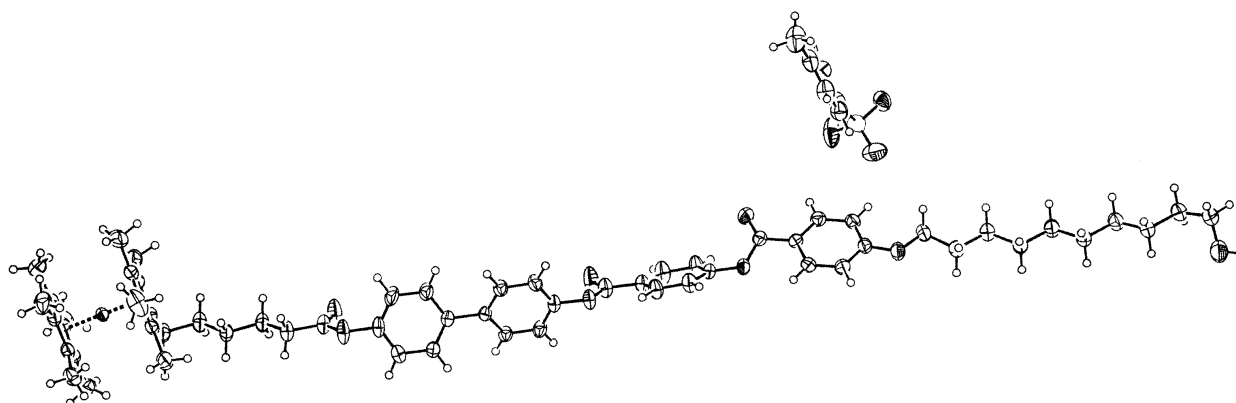


Schéma 7

Structure moléculaire du monomère 23

De très beaux cristaux verts du composé **23**, convenables pour une analyse structurale, ont été obtenus après 24 heures dans un mélange de CH_2Cl_2 et d'acétone à température ambiante. Une analyse cristallographique aux rayons-X a été effectuée. Elle révèle un système cristallin monoclinique. La structure moléculaire est représentée à la figure 43 (c.f. annexes 17–20).

Figure 43. Structure moléculaire du composé **23** (mon/ox)

3.7.2. Synthèse des dendrimères oxydés

Composé 26 (G-0/ox)

L'oxydation du dendrimère **13 (G-0)** avec le tétrafluoroborate d'argent est présentée dans le schéma 8. Les sels AgBF_4 et NOBF_4 sont d'excellents oxydants. Nous avons utilisé AgBF_4 , qui est un sel plus facile à manipuler (NOBF_4 est hygroscopique).

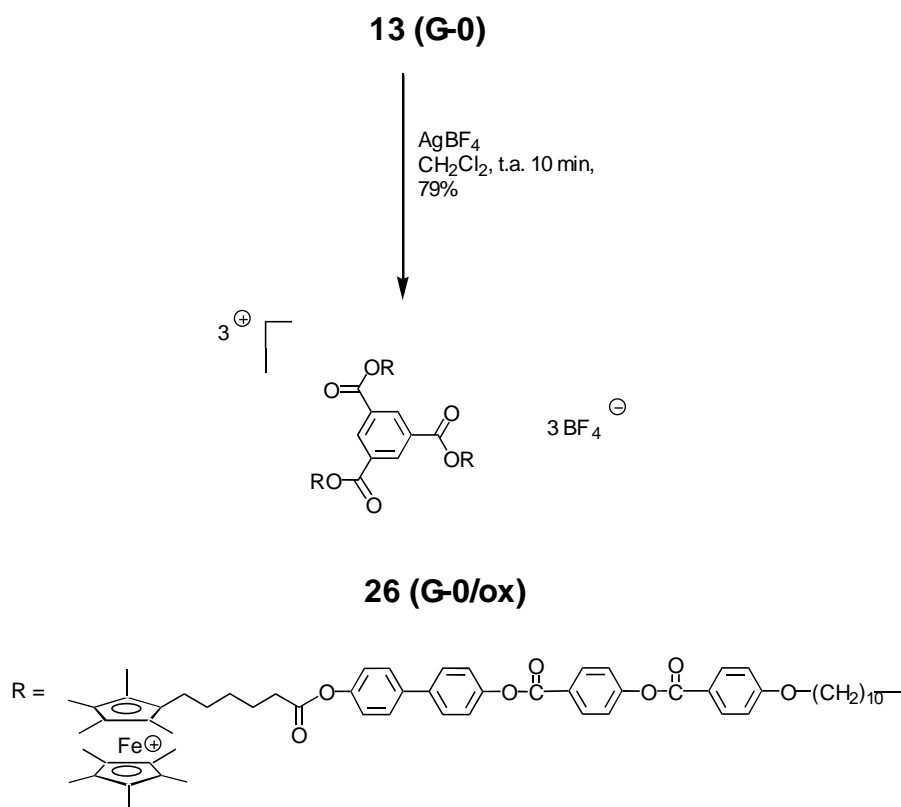


Schéma 8

Composés 27 (G-1/ox), 28 (G-1/ox) et 29 (G-1/ox)

L'oxydation du dendrimère **19 (G-1)** par AgBF_4 , le tosylate d'argent et le dodécylsulfate d'argent a permis d'obtenir les composés **27**, **28** et **29** respectivement, comme le montre le schéma 9.

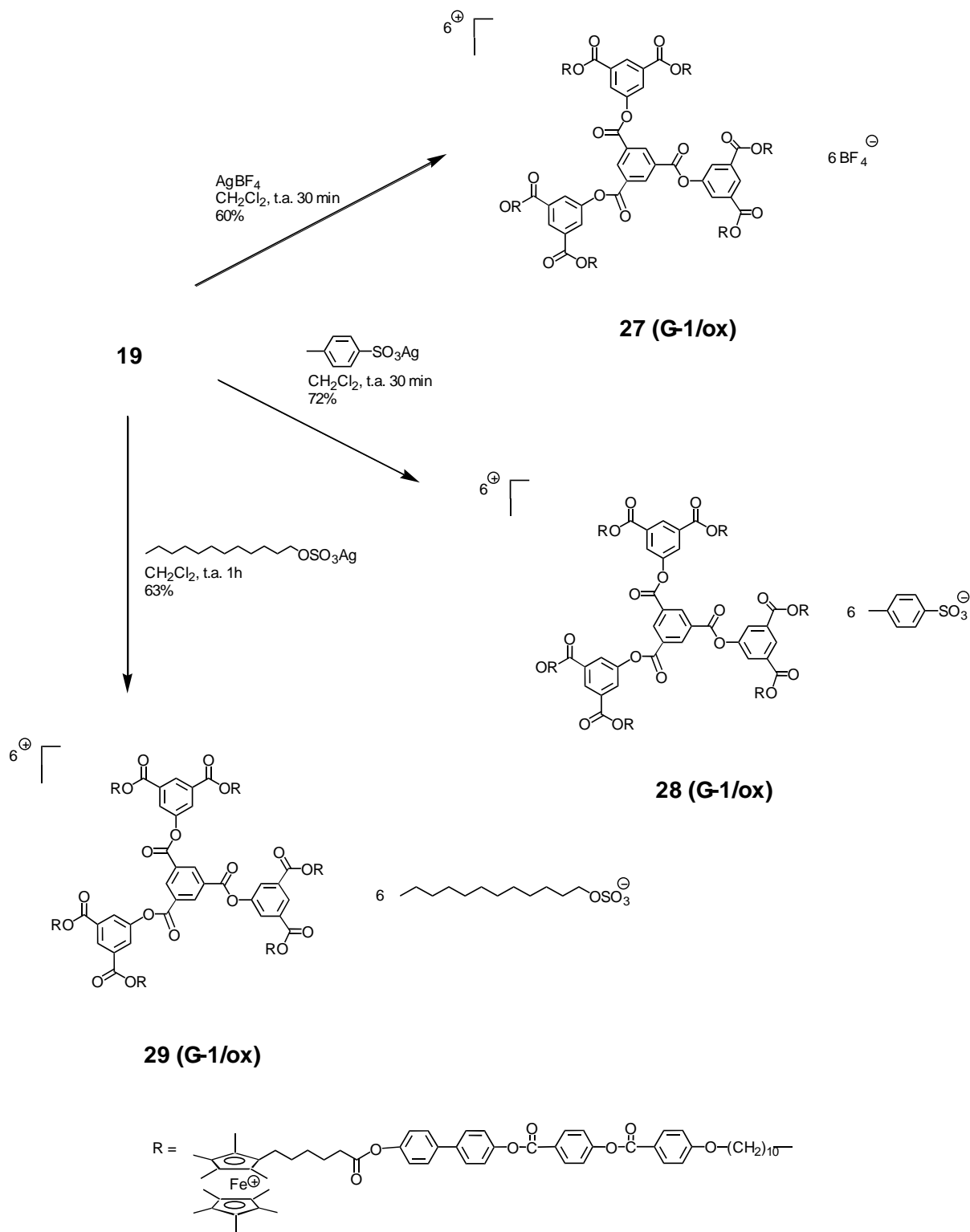


Schéma 9

3.7.3. Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des monomères et des dendrimères oxydés ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée, par calorimétrie à balayage différentiel et par diffraction aux rayons-X. Les températures de transition sont décrites dans le tableau 3.

Composé 23 (mon/ox)

Ce composé présente une phase smectique A monotrope, visible par la formation de coniques focales. Le chauffage jusqu'à l'isotropisation produit une décomposition thermique du composé. Au refroidissement, la mésophase formée reste figée sans cristallisation, ce qui a permis de confirmer la mésophase par rayons-X.

Composé 24 (mon/ox)

L'observation de ce composé par microscopie à lumière polarisée montre la formation d'une phase smectique A énantiotrope. Cependant, ces observations ne sont pas concluantes. Les analyses aux rayons-X montrent l'absence de réflexions de Bragg, ce qui confirmerait une phase nématique, mais l'instabilité thermique de **24** ne permet pas de conclure au sujet de la nature véritable de la mésophase.

Composé 25 (mon/ox)

Ce composé présente un comportement thermique énantiotrope, avec formation d'une phase smectique A, visible par la formation de zones homéotropes.

Composé 26 (G-0/ox)

Ce composé présente une phase smectique A énantiotrope confirmée par une texture homéotrope au microscope à lumière polarisée, au premier chauffage. Le composé est instable thermiquement après le deuxième chauffage.

Composé 27 (G-1/ox)

Le comportement thermique énantiotrope de **27 (G-1/ox)** est difficilement identifiable au microscope. Une mésophase de texture biréfringente apparaît vers 170 °C; seules les analyses aux rayons-X permettent de déterminer la formation d'une phase smectique A.

Composé 28 (G-1/ox)

Ce composé présente un comportement thermique énantiotrope, mais la mésophase n'est pas identifiable. Les analyses aux rayons-X indiqueraient la formation d'une phase nématique, entre autres.

Composé 29 (G-1/ox)

Ce composé présente un comportement thermique énantiotrope, mais la mésophase n'a pas été identifiée par microscopie. Les rayons-X indiquent la formation d'une phase smectique.

Tableau 3. Températures et enthalpies de transition des composés dérivés du ferrocène perméthylé oxydé

Composé	Transition	T (°C)	ΔH (kJ/mol)	ΔH par unité mésogène (kJ/mol)
23	Cr → I	179 ^a	53,5	53,1
	I → SmA ^d	141 ^b	-	-
24	Cr → M	173 ^b	-	-
	M → I	195 ^b	-	-
25	Cr → SmA	34 ^c	2,4	2,4
	SmA → I	102 ^c	1,3	1,3
26 (G-0/ox)	Cr → SmA	165 ^a	24,0	8,0
	SmA → I	198 ^a	22,0	7,3
27 (G-1/ox)	Cr → SmA	163 ^a	42,4	7,1
	SmA → I	208 ^a	30,4	5,1
28 (G-1/ox)	Cr → M	113 ^b	-	-
	M → I	196 ^b	-	-
29 (G-1/ox)	Cr → SmX	54 ^a	19,5	3,3
	Sm X → I	145 ^a	21,1	3,5

^aDéterminée par DSC au premier chauffage. ^bDéterminée par microscopie au premier chauffage. ^cDéterminée par DSC au deuxième chauffage. ^dTransition monotrope. M = mésophase

Les résultats résumés au tableau 3 nous montrent un comportement thermique relativement différent des différentes espèces et il dépend de l'anion présent dans la structure. Dans les cas du monomère **23**, le tosylate permet la diminution de la température d'isotropisation par rapport à son précurseur réduit, ce qui est en accord avec des résultats obtenus précédemment [40]. La mésophase est toujours monotrope, mais nous observons un changement dans l'organisation moléculaire, relié à la charge: la phase nématique est transformée en phase smectique A. Le tétrafluoroborate permet la formation de phases énantiotropes, mais les températures d'isotropisation sont élevées, ce qui provoque l'instabilité thermique des composés **24**, **26** et **27**. La mésophase montrée par ces trois composés est smectique A,

à la différence des dérivés réduits qui présentent une phase nématique. Pour le monomère **24**, la mésophase n'a pas été déterminée clairement. Le dodécylsulfate permet d'obtenir des composés stables thermiquement (**25** et **29**), avec un comportement énantiotrope. Les températures d'isotropisation diminuent par rapport aux composés réduits. L'organisation moléculaire est plus ordonnée (smectique) et la plage liquide-cristalline est plus large. Ces résultats confirment que l'oxydation chimique permet de moduler l'organisation moléculaire des monomères et des dendrimères dérivés du ferrocène.

3.7.4. Analyses aux rayons-X

Les observations par microscopie sont confirmées ou affinées par les analyses aux rayons-X. Les sept dérivés oxydés ont été analysés et des modèles d'organisation moléculaire sont proposés. Les valeurs obtenues pour les différents composés, après diffraction, sont résumées dans le tableau 4.

Composé **23** (mon/ox)

Ce composé présente une phase smectique A monotrope. Ce comportement pose des difficultés pour l'étude par diffraction, car le caractère métastable des mésophases monotropes fait qu'en général elles ont tendance à cristalliser au cours de l'expérience. Cependant, la mésophase de ce composé reste gelée au refroidissement, ce qui facilite les analyses. Le diffractogramme obtenu à température ambiante montre une raie de diffraction aux petits angles, caractéristique de l'ordre lamellaire. Dans la région des grands angles, l'absence de réflexions de Bragg et la présence d'un anneau diffus à une distance moyenne de 4,4 Å confirme l'identification de la phase smectique A monotrope. L'épaisseur des couches, mesurée à température ambiante, est de 63 Å. En considérant que la distance du monomère étendu est de 50 Å environ, un épaisseur de couche plus large nous montre que la présence des anions tosylates a une influence dans l'arrangement des molécules. La représentation schématique de la structure smectique A est proposée à la figure 44.

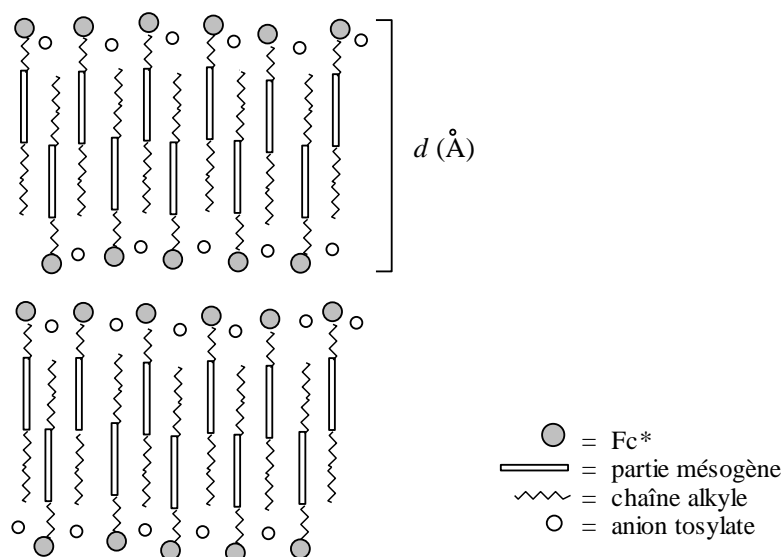


Figure 44. Représentation schématique de la structure smectique A du composé **23** (mon/ox)

Composé 24 (mon/ox)

L'absence de réflexions de Bragg entre 170 et 180 °C indiquerait la formation d'une phase nématique. Cependant, l'instabilité thermique du composé et sa cristallisation au refroidissement empêchent de tirer des conclusions sans ambiguïté sur la vraie nature de la mésophase.

Composé 25 (mon/ox)

Ce monomère présente une phase smectique A à des températures modérées. Le diffractogramme enregistré à 70 °C contient un anneau fin et intense aux petits angles, caractéristique d'un ordre lamellaire de périodicité 68 Å, et un anneau diffus aux grands angles, qui correspond à une distance moyenne de 4,4 Å.

Composé 26 (G-0/ox)

Ce dendrimère présente une phase smectique A. Les températures d'existence de la mésophase sont trop hautes, ce qui entraîne une décomposition; cependant, le fait que la mésophase se gélifie au refroidissement, permet sa détermination. La région des petits angles contient deux ordres de réflexion, ce qui confirme le caractère lamellaire avec une épaisseur de couche d'environ 100 Å. Sur le diffractogramme enregistré à 185 °C, un anneau faible d'environ 58 Å est observé, qui pourrait bien correspondre au deuxième ordre de réflexion de la structure smectique, dont l'épaisseur de couche serait $58 \times 2 = 116$ Å à cette température (figure 45).

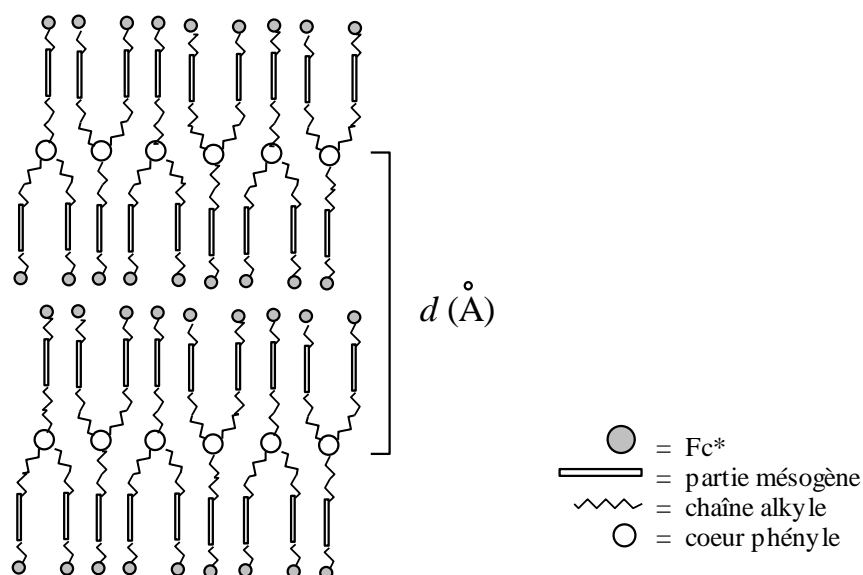


Figure 45. Représentation schématique de la structure smectique A du composé **26 (G-0/ox)**

Composé 27 (G-1/ox)

Ce dendrimère présente une phase smectique A. Le diffractogramme enregistré sur la mésophase trempée montre deux ordres de réflexion, caractéristiques d'une structure lamellaire de périodicité de 104 Å environ. Sur un diffractogramme enregistré à 175 °C,

un anneau très faible correspondant à une distance d'environ 54 Å est observé. Bien qu'il soit difficile de tirer une conclusion sur ce maximum, il pourrait correspondre au deuxième ordre de réflexion, comme celui décrit pour le composé précédent, où l'épaisseur de couche à cette température serait de 108 Å (54 x 2). Deux modèles d'organisation moléculaire sont proposés (figure 46): pour le premier, les six branches sont disposées dans le prolongement du cœur, situées de façon symétrique (3 et 3) ou non-symétrique (2 et 4), et alternées le long de la couche. Le deuxième modèle consiste à disposer les branches perpendiculairement au cœur, de façon symétrique ou non-symétrique.

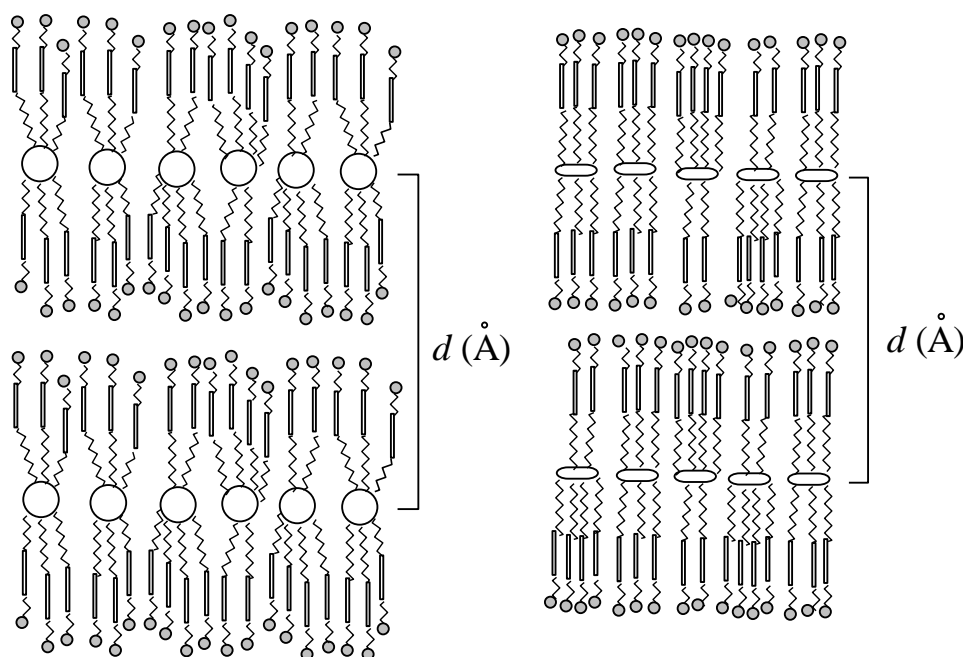


Figure 46. Représentations schématiques de la structure smectique A du composé **27 (G-1/ox)**

Composé 28 (G-1/ox)

Ce dendrimère est amorphe avant tout traitement thermique, ce qui provoque une absence de réflexions sur les diffractogrammes à température ambiante. L'étude par calorimétrie donne plusieurs transitions qui ne sont pas observées au microscope. A haute température, les réflexions sont aussi absentes, ce qui indique qu'il s'agirait d'une phase nématique. Cependant, lorsqu'on irradie l'échantillon refroidi, depuis la phase à haute température jusqu'à température ambiante, le diffractogramme n'est plus caractéristique d'un solide amorphe, mais il présente deux anneaux fins aux petits angles et un anneau diffus aux grands angles. Ce diffractogramme est typique d'une phase smectique désordonnée (smectique A ou C); ceci permet de déduire qu'en-dessous d'une probable phase nématique à haute température, une phase smectique est formée, qui reste gelée à température ambiante. L'anneau diffus correspond à une distance moyenne d'environ 4,4 Å et les anneaux fins sont les deux premiers ordres de réflexion d'une structure lamellaire de périodicité de 96 Å.

Composé 29 (G-1/ox)

Ce dendrimère est assez amorphe avant tout traitement thermique et à des températures inférieures à 80 °C. Cependant, des diffractogrammes caractéristiques d'une phase smectique sont obtenus au-dessus de cette température. Les diffractogrammes contiennent, outre le maximum diffus typique à 4,4 Å, trois ordres de réflexion aux petits angles, dont les distances correspondantes se situent dans le rapport 1 : 2 : 3. L'épaisseur de la couche mesurée à partir de ces réflexions est de 110 Å et cette valeur ne change pas en fonction de la température.

Tableau 4. Résumé des mesures obtenues par diffraction aux rayons-X

Composé	Température (°C)	Mésophase	d (Å)*
23 (mon/ox)	140	SmA	63
25 (mon/ox)	70	SmA	68
26 (G-0/ox)	185	SmA	116
27 (G-1/ox)	175	SmA	108
28 (G-1/ox)	150	SmX	96
29 (G-1/ox)	80	SmX	110

*Épaisseur de couche

Ces résultats confirment que l'oxydation du ferrocène favorise un arrangement moléculaire de type smectique. Les dendrimères présentent des épaisseurs de couches relativement larges, ce qui nous incite à conclure que l'interdigitation des branches est exclue, à cause de la présence des anions dans la structure.

3.7.5. Propriétés magnétiques

Pour six composés oxydés, le produit de la susceptibilité magnétique molaire avec la température, χT , en fonction de la température, est donné à la figure 47. Les valeurs de susceptibilité magnétique mesurées à 300 K sont reportées dans le tableau 5. La variation de χT est quasiment indépendante de la température entre 300 et 70 K, puis elle décroît légèrement au-dessus de 10 K. La position relative des courbes sur le diagramme dépend du nombre d'unités de ferrocénium dans chaque composé, donc, pour nos dérivés, nous avons le rapport 1 (**23**, **24**, **25**) : 3 (**26 (G-0/ox)**) : 6 (**27 (G-1/ox)**, **28 (G-1/ox)**). La position des courbes est influencée aussi, mais dans une moindre mesure, par le type d'anion (tosylate, tétrafluoroborate ou dodécylsulfate). Si ces anions sont diamagnétiques, c'est au niveau de la symétrie qu'ils agissent, puisqu'ils affectent directement la distorsion de la symétrie D_5 des unités ferrocénium [118, 119a,b]. Le tétrafluoroborate a une plus forte influence, si nous comparons les dendrimères de première génération **27** et **28** et le monomère **24**, avec les autres.

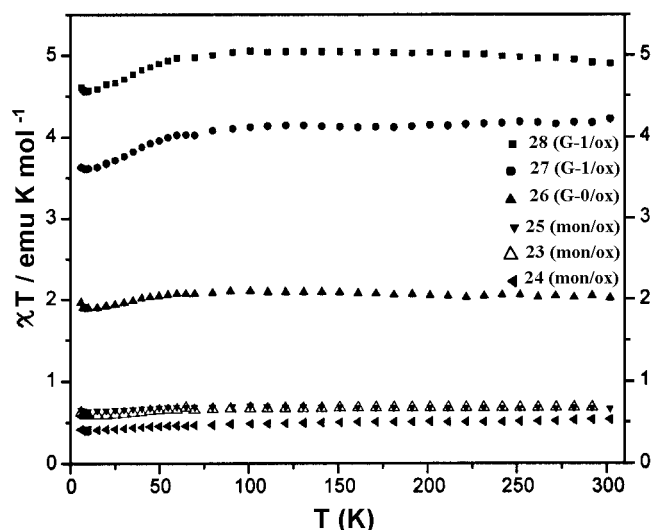


Figure 47. Variation du produit de la susceptibilité magnétique molaire avec la température, χT , en fonction de la température

Les variations de χT sont en accord avec les données décrites pour différents sels du ferrocénium ($\chi T = 0,45 - 0,90 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ par unité de ferrocénium à température ambiante) [47, 119a,b, 120]. La grande déviation par rapport à la valeur du spin seul ($\chi T = 0,375 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour un électron non-apparié) est bien établie et est attribuée à la combinaison du couplage spin-orbite avec une faible distorsion de la symétrie du champ cristallin sur l'état fondamental de l'ion ferrocénium: ${}^2E_{2g}(a_{1g})^2(e_{2g})^3$ [119a-c]. Par conséquent, la valeur de χT pour le dendrimère **26 (G-0/ox)** et les dendrimères **27 (G-1/ox)** et **28 (G-1/ox)** représente trois et six fois celle des monomères **23** à **25**, respectivement.

Tableau 5. Valeurs de χT pour chaque composé mesuré

Composé	$\chi T / \text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1a}$
28 (G-1/ox)	4,89
27 (G-1/ox)	4,21
26 (G-0/ox)	2,01
23 (mon/ox)	0,66
25 (mon/ox)	0,66
24 (mon/ox)	0,52

^aValeurs obtenues à 300 K

3.8. Conclusion

Nous avons synthétisé les premiers dendrimères mésomorphes dérivés du ferrocène perméthylé jusqu'à la deuxième génération. Les composés présentent une bonne stabilité thermique, avec un comportement énantiotrope nématique. Le domaine liquide cristallin augmente avec la génération dendritique.

Le potentiel d'oxydo-réduction du ferrocène perméthylé permet d'obtenir facilement des dérivés oxydés stables thermiquement. Le ferrocène oxydé influence l'organisation moléculaire. Pour nos dendrimères, nous observons un changement de mésophase de nématique à smectique entre les dérivés réduits et oxydés, respectivement. L'influence du contre-anion s'observe au niveau des températures d'isotropisation où celles-ci sont plus élevées pour le tétrafluoroborate et le tosylate. Le dodécylsulfate, par contre, montre des températures plus basses, comme nous pouvons l'observer dans le cas du monomère **25** et du dendrimère **29 (G-1/ox)**.

Les plages liquides cristallines s'élargissent selon l'oxydant utilisé. Le tétrafluoroborate restreint le domaine liquide cristallin et augmente les tendances à la décomposition thermique. Le tosylate permet d'obtenir des composés plus stables avec un domaine liquide cristallin plus élargi. Le dodécylsulfate nous permet d'accéder à des composés montrant des plages liquides cristallines plus larges, dans des domaines de températures proches de l'ambiante. Comme pour les dendrimères réduits, nous observons une augmentation du domaine liquide cristallin avec la génération oxydée.

4. Dendrimères mésomorphes du ferrocène mono-substitué

4.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est la synthèse de dendrimères mésomorphes du ferrocène mono-substitué. Par une méthode convergente et en utilisant un cœur arylester comme unité centrale de greffage, nous avons synthétisé des dendrimères jusqu'à la troisième génération.

La première partie a été l'élaboration du monomère mésomorphe **33** qui est l'analogue du composé **12**. Ensuite, par une série de réactions de protection, déprotection et estérification, nous avons obtenu les dendrimères **34**, **37**, **40** et **43** (figure 48).

La deuxième partie a été la préparation de quelques dérivés dendritiques oxydés.

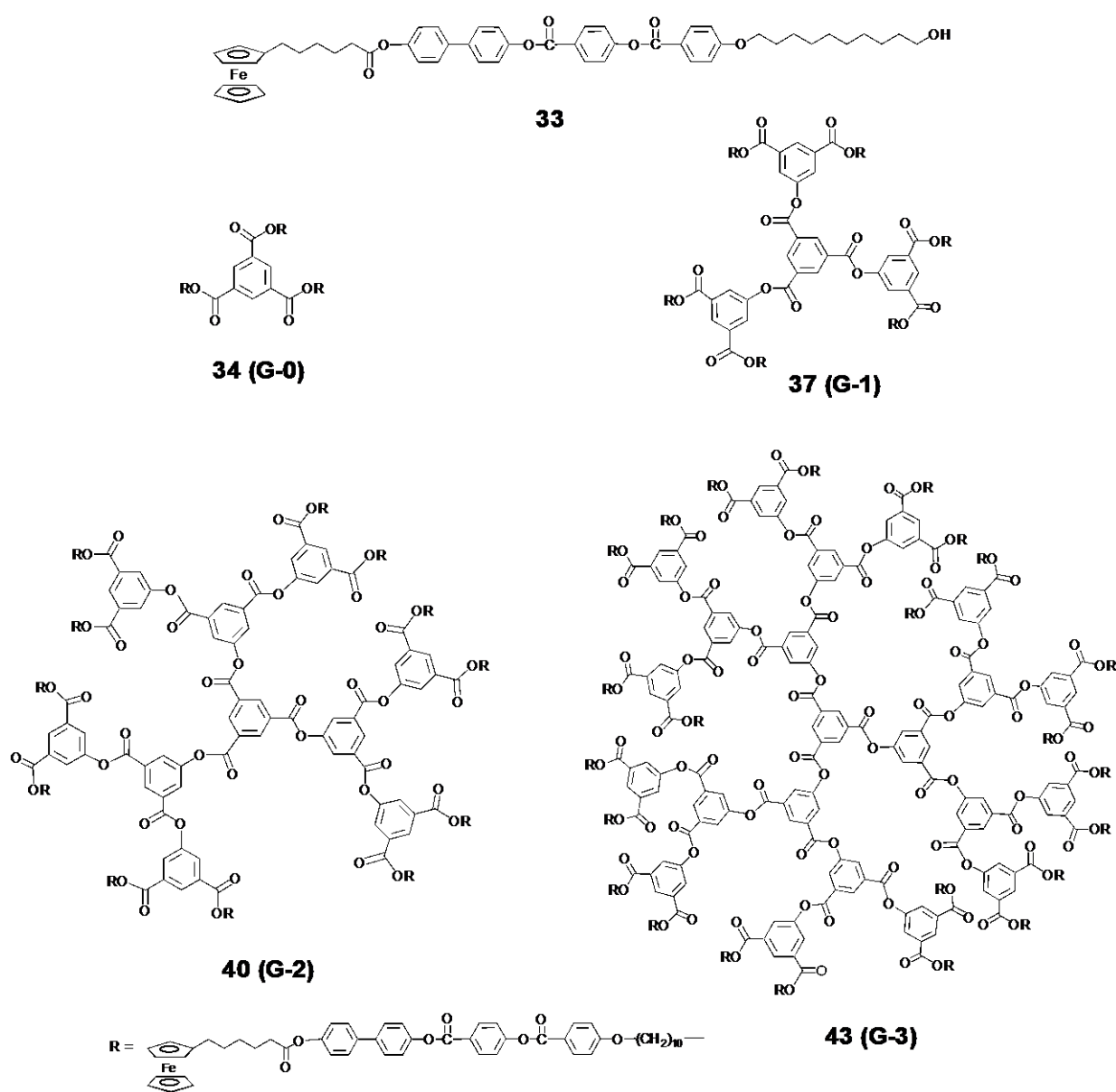


Figure 48. Dendrimères dérivés du ferrocène mono-substitué

4.2. Synthèses

4.2.1. Synthèse du monomère **33**

Le chemin de synthèse conduisant au composé **33** est présenté sur le schéma 10.

La synthèse de **30** est réalisée selon la méthode utilisée par Maryanoff et Duhl-Emswiler [108]. L'action du *tert*-butoxyde de potassium sur le bromure de (4-carboxybutyl)triphenylphosphonium permet la préparation de l'ylure de phosphonium correspondant qui, par une réaction de Wittig avec le ferrocènealdéhyde, permet l'obtention de l'acide **30**. Cette réaction n'est pas stéréosélective et par conséquent les isomères *cis* et *trans* sont obtenus.

L'estérification entre **30** et **5**, en présence de DCC et de PPy, engendre le composé **31**. La déprotection et la réduction par hydrogénation catalytique de **31** conduisent au composé **32**. Finalement, l'estérification de **32** et **11**, via DCC/PPy à température ambiante, donne le monomère **33**.

Les composés dérivés du ferrocène non-méthylé sont facilement manipulables, à la différence de ses analogues perméthylés. Ces composés résistent à l'oxydation en milieu acide, ce qui permet de travailler sans difficulté avec des solvants techniques sans traitement préalable, en particulier lors des purifications par chromatographie sur colonne de silice ou des analyses en solution (¹H-RMN).

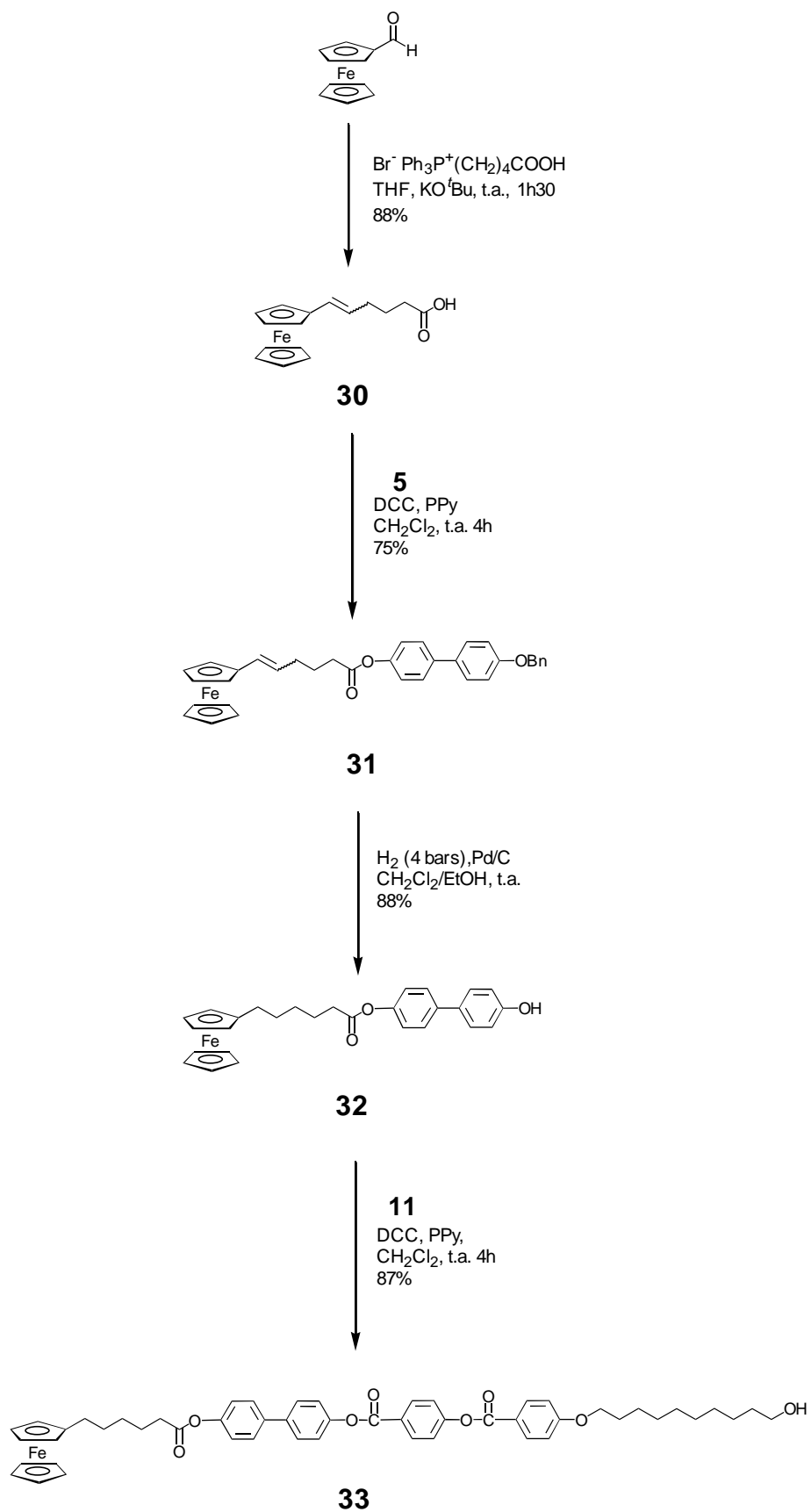


Schéma 10

Le spectre ^1H -RMN du monomère **33** est présenté à la figure 49. Ce spectre représente l'empreinte de base de toutes les générations dendritiques. Les 16 protons aromatiques apparaissent sous la forme de huit multiplets entre 8.32 et 6.97 ppm. Un grand multiplet entre 4.11 et 4.02 ppm correspond aux signaux des 9 protons ferrocéniques et au signal du CH_2 en α de la fonction phénoxy. Le quadruplet, observé à 3.65 ppm, correspond au CH_2 voisin de la fonction OH. Ce comportement est le même que celui qui a été observé pour le monomère perméthylé **12**, c'est-à-dire que le CH_2 serait couplé avec les protons du méthylène en α et avec le proton de la fonction hydroxy. Le triplet à 2.59 ppm est dû au CH_2 en α de la fonction ester. Le triplet à 2.37 ppm correspond au CH_2 en α du ferrocène. Entre 1.90 et 1.73 ppm, nous observons un multiplet correspondant au signal du CH_2 en β de la fonction phénoxy et au CH_2 en β de la fonction hydroxy. Les autres protons aliphatiques de la molécule apparaissent entre 1.65 et 1.24 ppm. Le singulet à 5.30 ppm indique la présence de CH_2Cl_2 dans l'échantillon.

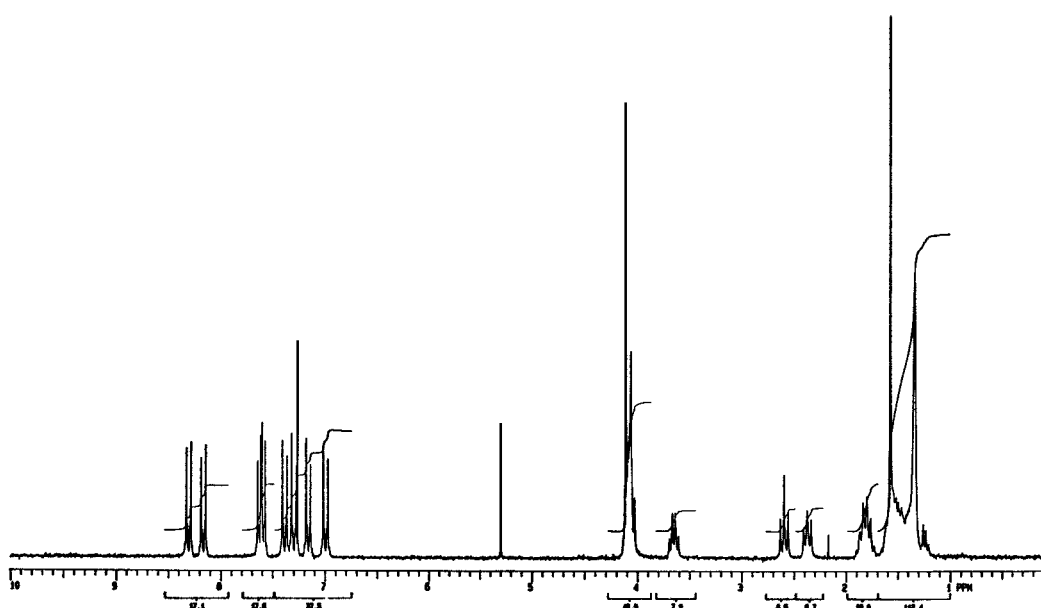


Figure 49. Spectre ^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz) du monomère **33**

4.2.2. Synthèse des dendrimères G-0, G-1, G-2 et G-3

Pour la synthèse de nos dendrimères, nous utilisons, par analogie, les méthodes de Miller [112a,b] et Fréchet [113], décrites dans le chapitre III.

4.2.2.1. Synthèse du dendrimère **34** (G-0)

La condensation directe entre 1 équivalent du chlorure d'acide trimésique et 3 équivalents du monomère **33** donne le dendrimère **34** (schéma 11). La synthèse est aisée, mais les rendements sont variables, ceci dû principalement à la formation des dérivés mono- et disubstitués.

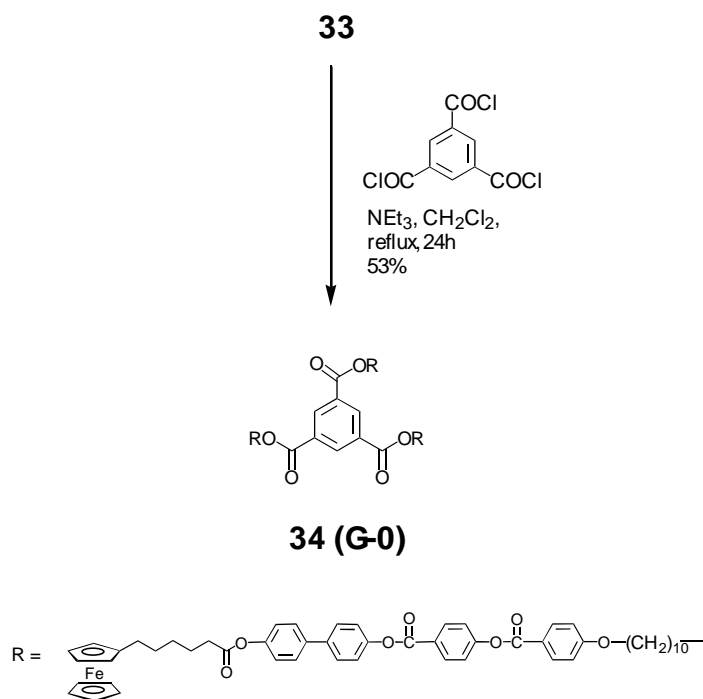


Schéma 11

Le spectre $^1\text{H-RMN}$ du dendrimère **34** est présenté à la figure 50. L'allure générale correspond, à quelques légères différences près, à celle du monomère **33**. Le singulet à 8.86 ppm correspond aux trois protons aromatiques chimiquement équivalents du cœur central. Les 48 protons aromatiques des branches apparaissent sous forme de huit multiplets entre 8.30 et 6.99 ppm. Les trois CH_2 en α des fonctions arylester du cœur central résonnent à 4.38 ppm sous la forme d'un triplet. Le grand multiplet entre 4.12 et 4.07 ppm correspond aux 27 protons ferrocéniques. Les trois groupes CH_2 en α de la fonction phénoxy apparaissent sous la forme d'un triplet à 4.05 ppm; le triplet à 2.60 ppm est dû aux trois groupes CH_2 en α de la fonction ester de la branche. Le triplet à 2.37 ppm correspond au CH_2 en α du ferrocène. Le multiplet entre 1.84 et 1.73 ppm correspond au CH_2 en β de la fonction phénoxy et au CH_2 en β de la fonction arylester. Les autres protons aliphatiques apparaissent entre 1.59 et 1.30 ppm.

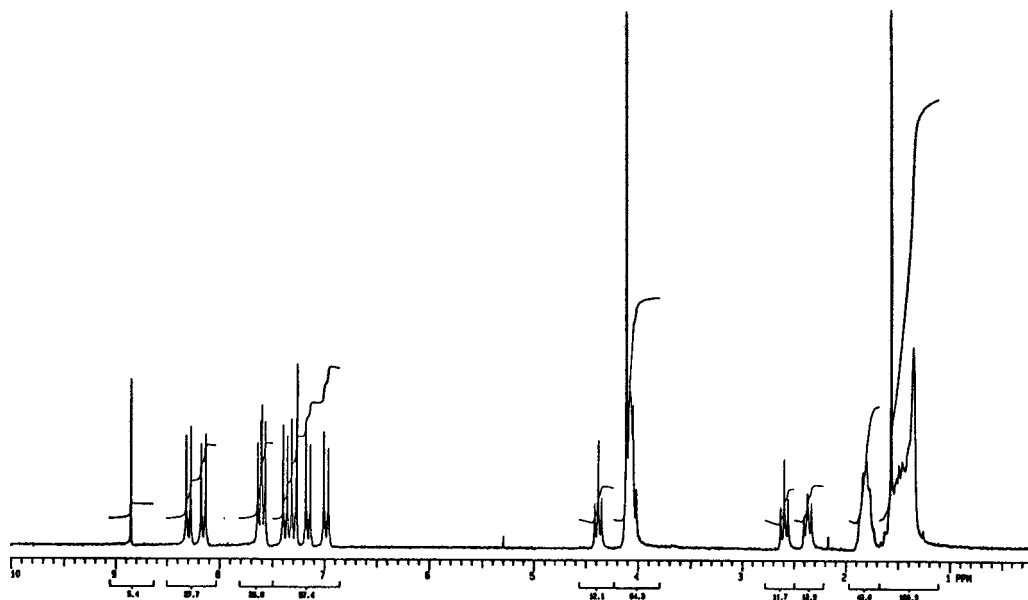


Figure 50. Spectre ^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz) du dendrimère **34 (G-0)**

4.2.2.2. Synthèse du dendrimère **37 (G-1)**

Cette synthèse a été réalisée par analogie à la méthode utilisée pour l'obtention de **19 (G-1)**. Le composé **35** est obtenu par deux voies de synthèse : estérification du monomère **33** par le diacide **15** via DCC, PPy et DPTS, ou estérification de **33** par le chlorure d'acide **16** en présence de triéthylamine. La première voie utilisée donne de meilleurs rendements. Le composé **35** est déprotégé par hydrogénation catalytique sous 4 bars de pression pour donner **36**. Cette dernière molécule correspond à la branche déprotégée **G-1**. L'estérification de trois équivalents de **36** avec un équivalent de chlorure de l'acide trimésique donne le dendrimère **37 (G-1)** (schéma 12).

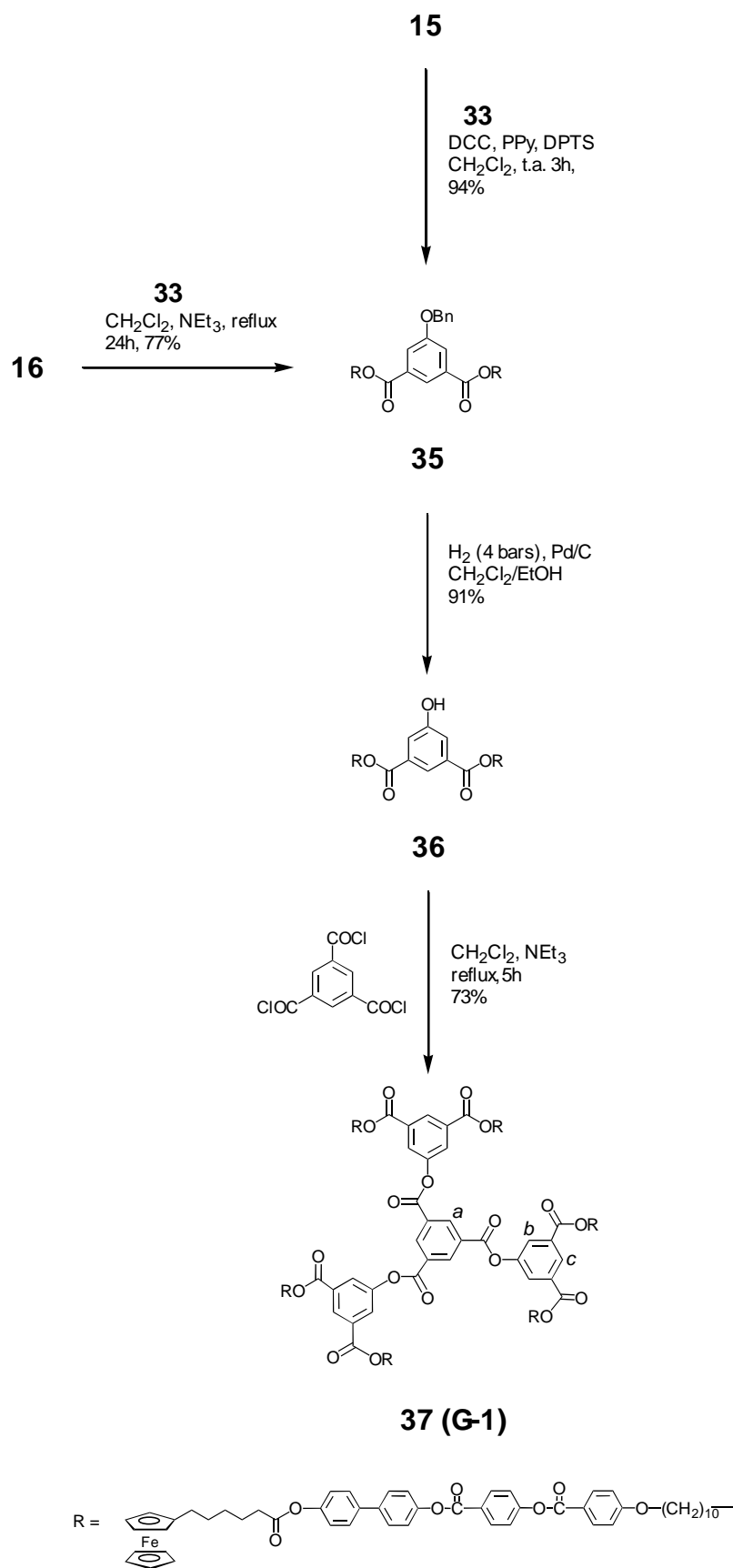


Schéma 12

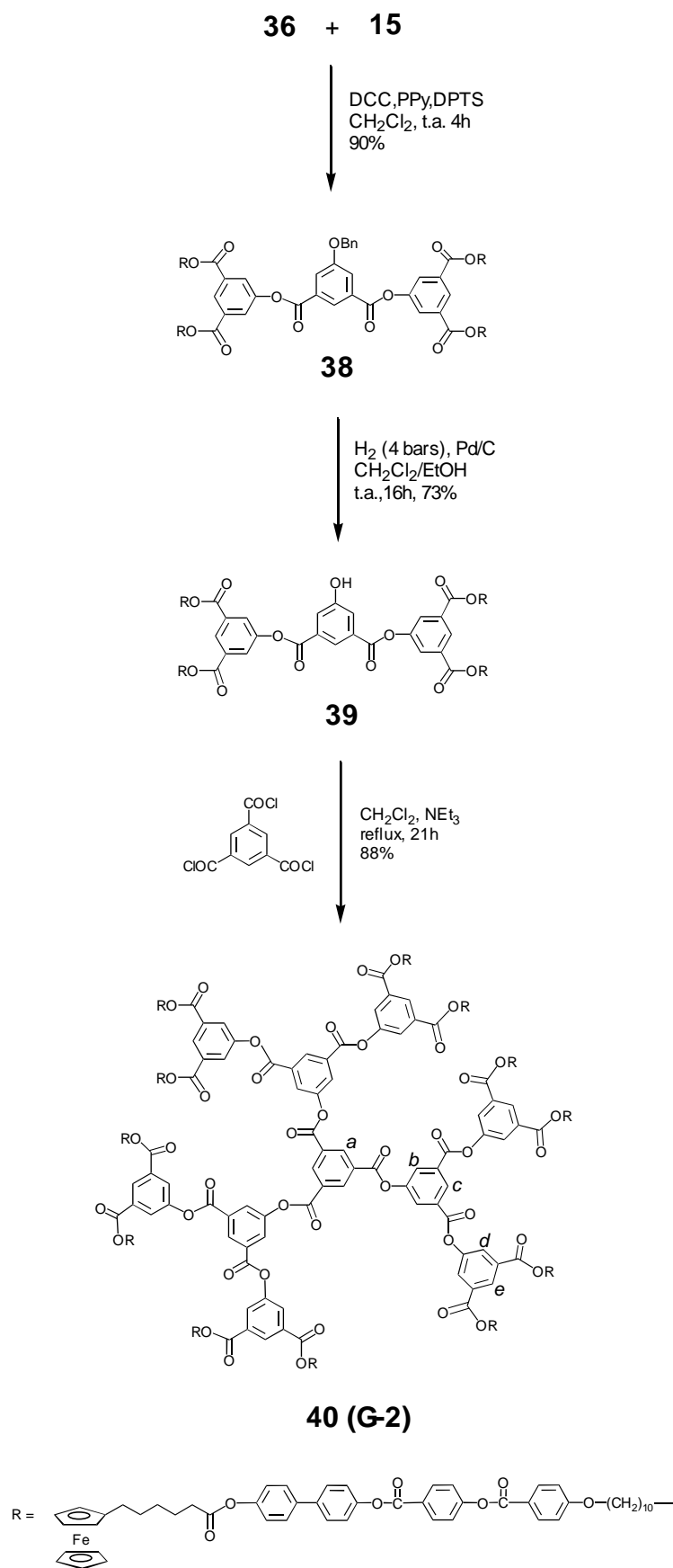


Schéma 13

Le spectre ^1H -RMN du dendrimère **40** est présenté à la figure 52. Quatre signaux s'ajoutent au spectre de référence du composé **34**. Le singulet correspondant aux trois protons aromatiques chimiquement équivalents du cœur central (*a*) est déplacé à 9.35 ppm. Le triplet à 9.00 ppm est dû aux trois protons aromatiques (*c*) des phényles intermédiaires, tandis que les six protons aromatiques (*e*) des phényles périphériques résonnent sous la forme d'un triplet à 8.63 ppm. A 8.44 ppm, le doublet correspond aux six protons aromatiques (*b*) des phényles intermédiaires, et le doublet fin à 8.12 ppm correspond aux 12 protons aromatiques (*d*) des phényles périphériques. Les 192 protons aromatiques des 12 branches apparaissent sous la forme de 8 multiplets entre 8.27 et 6.96 ppm. Le triplet à 4.36 ppm correspond aux 12 CH_2 en α des fonctions arylester périphériques. Le grand multiplet entre 4.10 et 4.06 ppm correspond aux signaux de 108 protons ferrocéniques. Le triplet à 4.02 ppm est dû aux 12 CH_2 en α de la fonction phénoxy. Le triplet à 2.59 ppm provient des douze CH_2 en α de la fonction ester de la branche. Le triplet à 2.38 ppm correspond au CH_2 en α du ferrocène. Le multiplet entre 1.87 et 1.73 ppm correspond au CH_2 en β de la fonction phénoxy et au CH_2 en β de la fonction arylester. Les autres protons aliphatiques apparaissent entre 1.63 et 1.26 ppm.

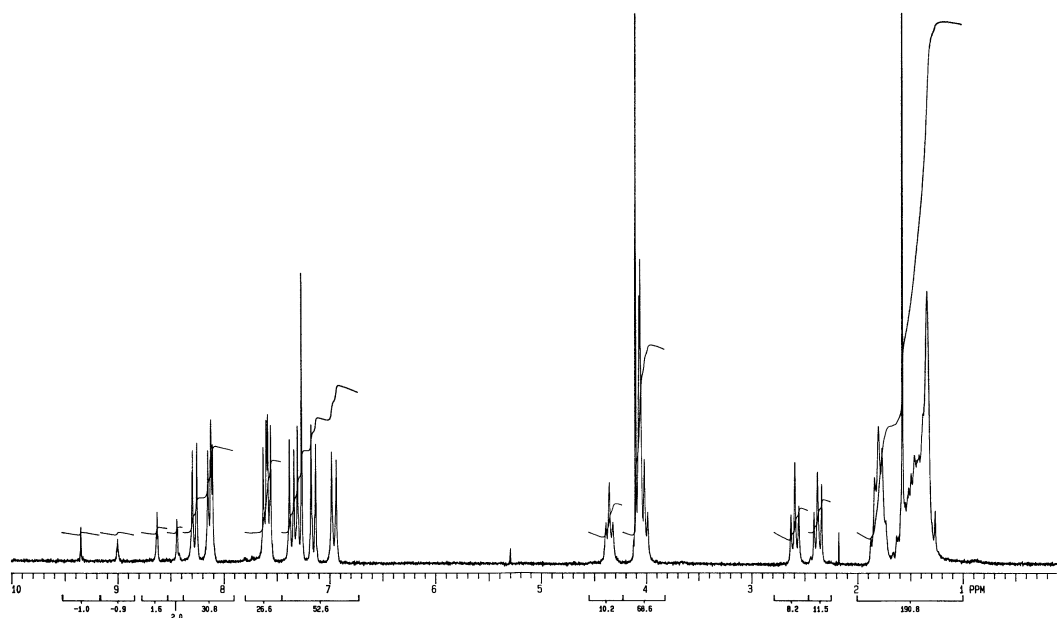


Figure 52. Spectre ^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz) du dendrimère **40** (G-2)

4.2.2.4. Synthèse du dendrimère **43** (G-3)

L'estérification entre **39** et **15**, en présence de DCC et catalysée par PPy et DPTS, conduit à la formation de **41**. Celui-ci est déprotégé par hydrogénation catalytique sous 4 bars de pression pour donner le composé **42**, qui correspond à la branche déprotégée G-3. La condensation de trois équivalents de **42** avec un équivalent de chlorure de l'acide trimésique donne le dendrimère **43** (G-3) (schéma 14).

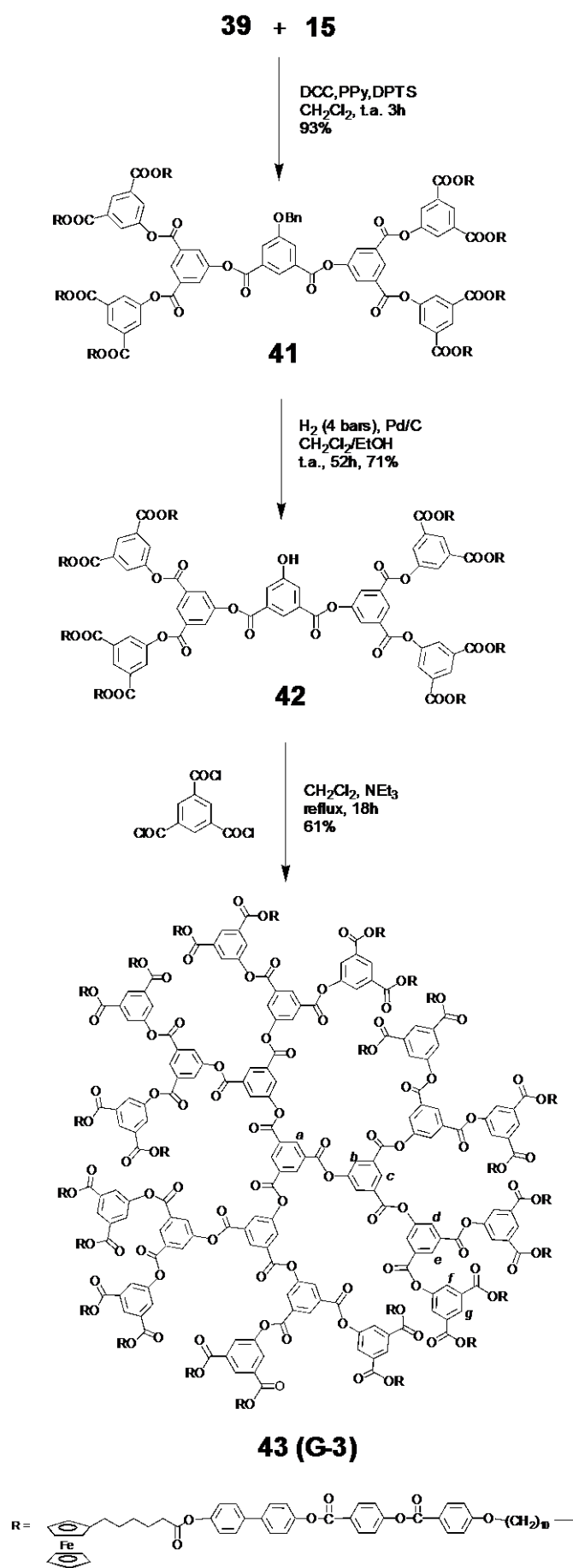


Schéma 14

Le spectre ^1H -RMN du dendrimère **43** est représenté à la figure 53. Six signaux s'ajoutent au spectre de référence du composé **34**. Le singulet, correspondant aux trois protons aromatiques chimiquement équivalents du cœur central (*a*), se trouve à 9.35 ppm. Le triplet à 9.04 ppm est dû aux trois protons aromatiques (*c*) des phényles intermédiaires internes, tandis que les 6 protons aromatiques (*e*) des phényles intermédiaires externes résonnent sous la forme d'un triplet à 8.97 ppm. Le triplet, correspondant aux 12 protons aromatiques des phényles périphériques (*g*), sort à 8.60 ppm. A 8.47 ppm, le doublet correspond aux 6 protons aromatiques (*b*) des phényles intermédiaires internes, et le doublet fin à 8.39 ppm correspond aux 12 protons aromatiques (*d*) des phényles intermédiaires externes. Le doublet à 8.10 ppm est dû aux 24 protons aromatiques des phényles périphériques (*f*). Les 384 protons aromatiques des 24 branches apparaissent sous forme de huit multiplets entre 8.25 et 6.94 ppm. Le triplet à 4.33 ppm correspond aux 24 CH_2 en α des fonctions arylester périphériques. Le grand multiplet entre 4.10 et 4.06 ppm correspond aux signaux des 216 protons ferrocéniques. Le triplet à 4.02 ppm est dû aux 24 CH_2 en α de la fonction phénoxy. Le triplet à 2.58 ppm provient des 24 CH_2 en α de la fonction ester de la branche. Le triplet à 2.37 ppm correspond au CH_2 en α du ferrocène. Le multiplet entre 1.90 et 1.70 ppm correspond au CH_2 en β de la fonction phénoxy et au CH_2 en β de la fonction arylester. Les autres protons aliphatiques apparaissent entre 1.63 et 1.26 ppm.

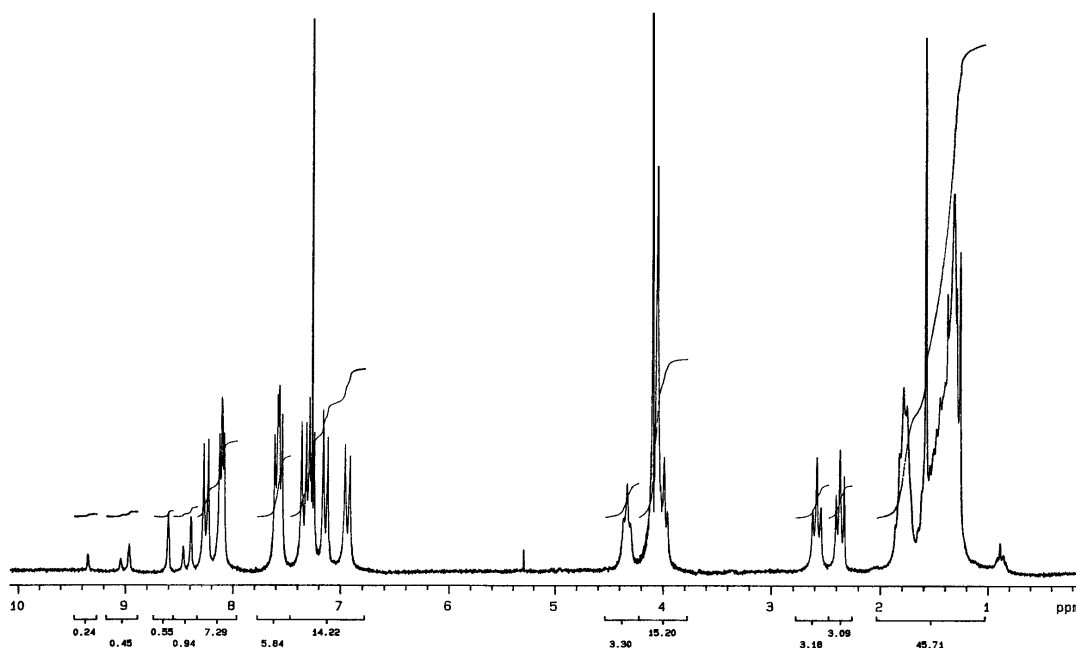


Figure 53. Spectre ^1H -RMN (CDCl₃, 200 MHz) du dendrimère **43** (G-3)

4.3. Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des dendrimères et des produits intermédiaires ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Les propriétés mésomorphes du monomère **33** et des quatre générations dendritiques ont été étudiées par des analyses aux rayons-X. Les températures de transition sont données aux tableaux 6 et 7.

Monomère **33**

Ce composé présente deux mésophases énantiotropes: la première phase présente une texture striée grise que nous supposons être de nature smectique C; les analyses aux rayons-X l'ont confirmé. Une deuxième phase de type nématique se forme à plus haute température et a été identifiée par sa texture homéotrope et schlieren. La fonction OH terminale rend le composé thermiquement instable.

Composés **35** et **36**

Les branches intermédiaires protégée **35** et déprotégée **36** présentent des comportements thermiques énantiotropes avec formation de phases smectique C et nématique. La phase smectique C est visible par une texture striée et la phase nématique par la formation d'une texture schlieren.

Composés **38** et **39**

L'intermédiaire protégé **38** présente un comportement thermique énantiotrope avec plusieurs transitions. Après la fusion, une phase de nature smectique (SmX) est observée. Le type de phase n'a pas pu être déterminé. Ensuite, une phase smectique C se forme, d'après notre observation au microscope; une investigation plus poussée du comportement thermique de ce composé serait souhaitable pour confirmer cette phase. A plus haute température, une phase smectique A est formée, visible par la formation de coniques focales. Avant l'isotropisation, une phase nématique est formée, identifiée par une texture schlieren et des zones homéotropes. La branche déprotégée **39** (branche G-2) présente un comportement similaire. Seule la phase smectique A n'est pas formée; les autres phases sont visibles dans l'ordre suivant: smectique X, smectique C et nématique.

Composés **41** et **42**

Ces composés forment des phases de nature smectique. Leur texture visqueuse n'a pas permis de les identifier.

Tableau 6. Températures et enthalpies de transition du monomère et des intermédiaires dérivés du ferrocène mono-substitué

Composé	Transition	T (°C)	ΔH (kJ/mol)	ΔH par unité mésogène (kJ/mol)
33	Cr \rightarrow SmC	129 ^a	16,5	16,5
	SmC \rightarrow N	171 ^a	0,7	0,7
	N \rightarrow I	209 ^a	1,4	1,4
35	Cr \rightarrow SmC	125 ^b	14,3	7,2
	SmC \rightarrow N	187 ^b	3,9	2,0
	N \rightarrow I	220 ^b	3,9	2,0
36	Cr \rightarrow SmC	148 ^b	19,3	9,7
	SmC \rightarrow N	195 ^b	2,0	1,0
	N \rightarrow I	242 ^b	1,6	0,8
38	Cr \rightarrow SmX	120 ^b	8,8	2,2
	SmX \rightarrow SmC	126 ^b	5,6	1,4
	SmC \rightarrow SmA	185 ^b	0,8	0,2
	SmA \rightarrow N	220 ^b	10,0	2,5
	N \rightarrow I	229 ^b	4,0	1,0
39	Cr \rightarrow SmX	133 ^a	39,0	9,8
	SmX \rightarrow SmC	170 ^a	78,0	19,5
	SmC \rightarrow N	207 ^a	4,0	1,0
	N \rightarrow I	228 ^a	3,9	1,0
41	Cr \rightarrow SmX	117 ^a	28,1	3,5
	SmX \rightarrow I	236 ^a	61,8	7,7
42	Cr \rightarrow SmX	108 ^a	23,8	3,0
	SmX \rightarrow I	239 ^a	59,6	7,5

^aDéterminée par DSC au premier chauffage. ^bDéterminée par DSC au deuxième chauffage.

Les résultats résumés au tableau 1, concernant le monomère et les branches dendritiques des différentes générations, montrent un comportement thermique relativement différent par rapport aux analogues du ferrocène perméthylé (c.f. tableau 1, chapitre III). Le monomère **33** présente un comportement énantiotrope avec formation de deux phases liquides cristallines, à la différence du composé **12**, qui est monotrope et nématique. Nous observons clairement l'influence de l'encombrement stérique du ferrocène perméthylé sur l'organisation moléculaire en fonction de la température. Le volume du ferrocène dans cette série de composés est moins influent sur la partie mésogène des molécules, permettant à celles-ci de s'organiser plus librement en générant différents types de phases. Nous observons aussi que les températures

d'isotropisation augmentent par rapport aux analogues perméthylés. Dans le cas des branches protégée et déprotégée G-3, la taille des molécules rend l'arrangement plus limité et nous observons seulement un type de mésophase. De plus, à haute température, la texture de ces composés est très visqueuse, ce qui restreint l'organisation des molécules.

Dendrimères G-0, G-1, G-2 et G-3

Le comportement thermique du composé **34 (G-0)** au premier chauffage montre une fusion, suivie d'une cristallisation froide, puis suivie elle-même d'une fusion. Deux transitions sont observées; la première n'a pas été identifiée avec certitude, mais les rayons-X ont démontré une phase smectique C. La deuxième phase formée est de nature nématique, et a été identifiée clairement par la coexistence des textures schlieren et homéotrope. Le composé **37 (G-1)** présente un comportement énantiotrope qui donne trois phases liquides cristallines. La première phase, après la fusion, n'a pas été déterminée avec certitude; cependant, les analyses aux rayons-X montrent qu'il s'agit d'une phase smectique C. A plus haute température, une phase smectique A est formée et a été déterminée par rayons-X; cette phase n'a pas été déterminée correctement au microscope, car nous pensions à une phase de type SmC. Une petite plage de 3 °C de phase nématique est formée avant l'isotropisation; elle a été identifiée par la formation d'une texture schlieren colorée et d'une texture homéotrope. Cette phase n'a pas été confirmée par les rayons-X. Le composé **40 (G-2)** présente un comportement cristal liquide au microscope, mais sa phase n'a pas pu être identifiée. La DSC ne donne des transitions que pour le premier chauffage. Seules les analyses effectuées aux rayons-X ont permis de déterminer la phase comme smectique, sans préciser s'il s'agit d'une phase de type A ou C. Le composé **43 (G-3)** est liquide cristallin énantiotrope, mais la mésophase n'a pas été déterminée avec certitude par microscopie. La DSC ne donne aucune information et la texture visqueuse du composé rend l'identification difficile; au refroidissement, seule la formation de petites coniques focales permet de proposer une phase de nature smectique, que les rayons-X ont confirmée par la suite.

Tableau 7. Températures et enthalpies de transition des dendrimères du ferrocène

Composé	Transition	T (°C)	ΔH (kJ/mol)	ΔH par unité mésogène (kJ/mol)
34 (G-0)	Cr \rightarrow SmC	117 ^a	14,3	4,8
	SmC \rightarrow N	212 ^a	3,9	1,0
	N \rightarrow I	254 ^a	3,9	1,0
37 (G-1)	Cr \rightarrow SmC	130 ^b	17,4	2,9
	SmC \rightarrow SmA	210 ^b	2,3	0,4
	SmA \rightarrow N ^d	249 ^b	31,6	5,3
	N \rightarrow I ^d	252 ^b	15,8	2,6
40 (G-2)	Cr \rightarrow SmX	119 ^b	27,3	2,3
	SmX \rightarrow I	256 ^b	102,0	8,5
43 (G-3)	Cr \rightarrow SmX	125 ^c	-	-
	SmX \rightarrow I	265 ^c	-	-

^aDéterminée par DSC au deuxième chauffage. ^bDéterminée par DSC au premier chauffage. ^cTempérature déterminée par microscopie. ^dTransition visible seulement par microscopie et non confirmée par rayons-X.

Les résultats résumés au tableau 7 concernent les générations dendritiques, et peuvent aussi être comparés aux analogues perméthylés (c.f. tableau 1, chapitre III). Nous observons un comportement thermique plus riche pour les dérivés du ferrocène mono-substitués. Les analogues perméthylés présentent tous une phase nématique; par contre, les dendrimères dérivés du ferrocène mono-substitué ont des transitions plus variées, en ce qui concerne les générations plus petites (**G-0** et **G-1**), avec un comportement similaire à celui du monomère. Pour les générations supérieures (**G-2** et **G-3**), nous observons exclusivement la formation de phases smectiques.

4.4. Analyse aux rayons-X

Monomère 33

Le diagramme de diffraction enregistré à 136 °C présente la formation d'une phase smectique, avec une épaisseur de couche de 38 Å. La présence d'une bande unique diffuse aux grands angles indique l'absence d'ordre positionnel à l'intérieur des couches, ce qui est cohérent avec une phase smectique de type A ou C. La longueur de la molécule **33**, dans sa conformation la plus étendue, a été mesurée avec des stéréomodèles Dreiding et est de 50 Å environ. La différence observée, lorsqu'on compare cette valeur avec l'épaisseur de couche déterminée expérimentalement (38 Å), indique que la mésophase est probablement inclinée (smectique C). En principe, il existerait aussi la possibilité que cette mésophase soit orthogonale

(smectique A), avec interdigitation entre les molécules des couches voisines. Cependant, ce phénomène, très commun parmi les molécules mésogènes contenant des groupes terminaux polaires, conduirait à des structures partiellement en bicouche et, par conséquent, à des épaisseurs de couches intermédiaires entre la longueur d'une molécule et le double de cette valeur [121a, b].

La phase mesurée à haute température (174 °C) est nématique, comme l'indique la disparition de la réflexion aux petits angles et la présence d'une bande diffuse. Dans les deux mésophases formées, la bande diffuse aux grands angles est large et correspond à un intervalle de distances entre 4 et 5 Å environ. Le modèle d'organisation proposé pour la phase smectique C du monomère est présenté à la figure 54.

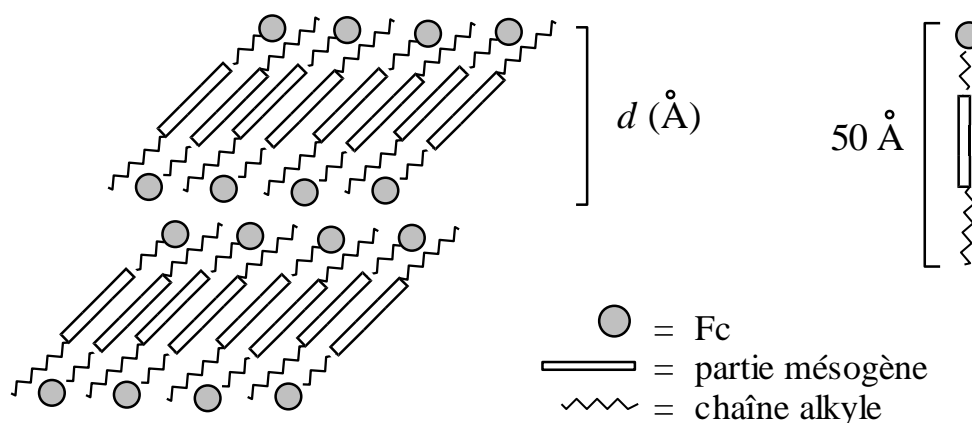


Figure 54. Représentation schématique de la structure smectique C du monomère **33**.

Composé **34** (G-0)

Le diagramme de diffraction enregistré à 150 °C est similaire à celui du composé précédent à 136 °C. Il contient seulement un anneau fin aux petits angles et une bande diffuse aux grands angles, ce qui est en accord avec une phase smectique, sans ordre à l'intérieur des couches. La distance interlamellaire est de 36,5 Å, valeur relativement petite, cohérente avec une phase smectique C. Deux modèles sont en principe possibles, en ce qui concerne la conformation des molécules dans la mésophase (figure 55):

- les trois branches mésogènes de **34** s'orientent parallèlement dans le même sens. Dans ce cas, la longueur moléculaire doit être similaire à celle du monomère **33**.
- une branche s'oriente dans le sens contraire aux deux autres (une espèce de chandelier à deux branches). Ceci permet l'interdigitation pratiquement totale entre les couches voisines, et chaque lamelle est formée par des paires de branches mésogènes de la même molécule (les deux branches du chandelier) et des branches individuelles d'autres molécules (le pied du chandelier).

Sur la base des résultats de l'analyse aux rayons-X, nous ne pouvons pas décider du modèle correct. Il serait possible aussi d'envisager un modèle mixte avec un mélange des deux conformations proposées. Dans les deux cas, le diffractogramme serait le même.

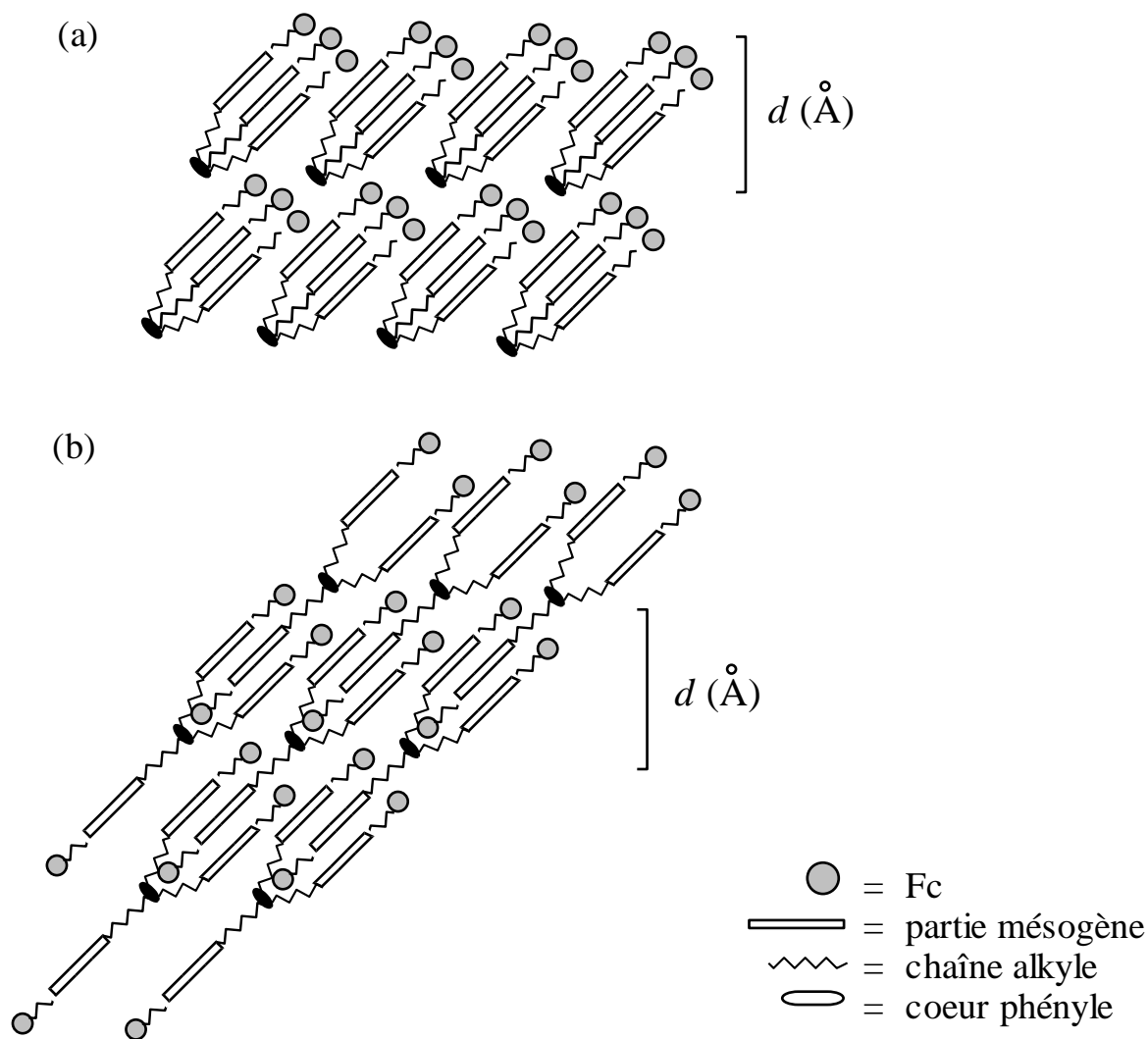


Figure 55. Modèles proposés pour la structure smectique C du composé **34 (G-0)**

Composé 37 (G-1)

Les diffractogrammes enregistrés pour ce composé à 150 et 215 °C sont caractéristiques des phases smectique C ou smectique A, avec des épaisseurs de couches de 41 et 43,5 Å, respectivement. La présence d'anneaux fins et intenses aux petits angles écarterait la possibilité d'une phase nématique à hautes températures, contrairement à notre première assignation sur la base de la microscopie optique. La nature lamellaire de ces deux mésophases est confirmée par la présence aux petits angles de deux ordres de réflexion, c'est-à-dire deux anneaux correspondant à des angles de diffraction dans le rapport d'environ 1:2. Les deux réflexions ont une intensité similaire et la première correspond à la périodicité interlamellaire, tandis que la deuxième correspond à la moitié de cette valeur. Le deuxième ordre est fréquemment observé dans les phases smectiques des métallomésogènes et d'autres cristaux liquides qui contiennent des atomes lourds [122]. Les modèles d'organisation moléculaire pour les phases smectique C et smectique A sont proposés à la figure 56.

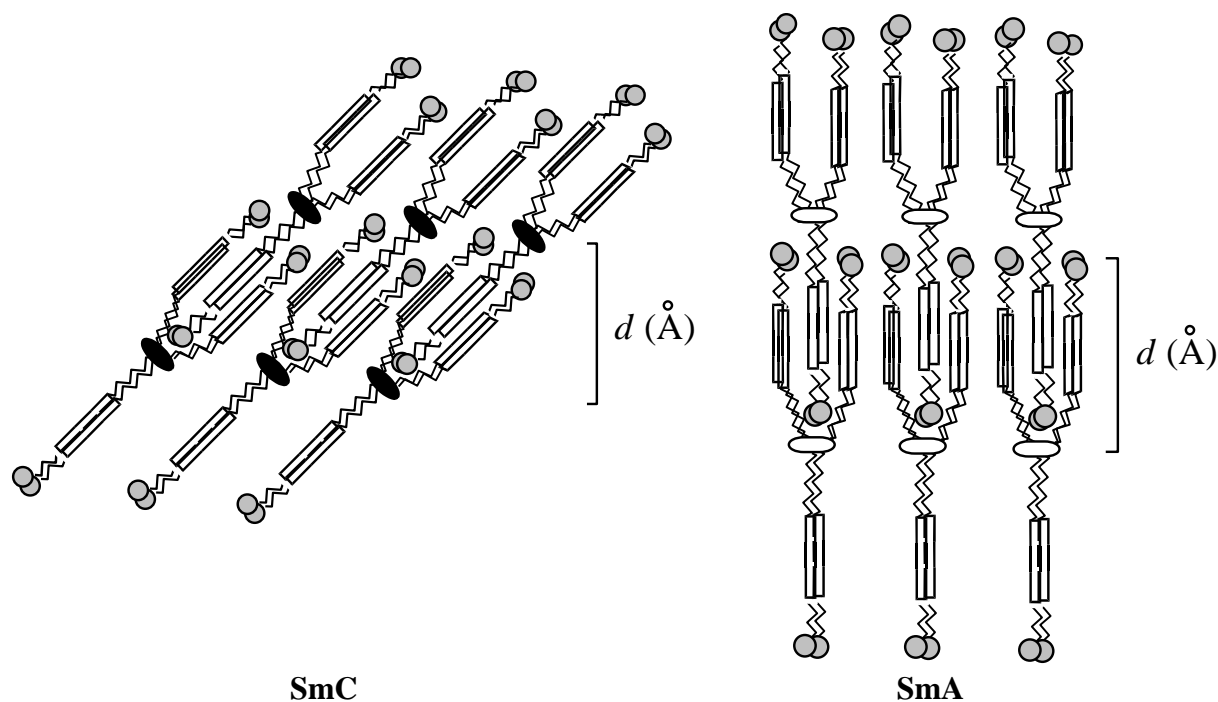


Figure 56. Représentation schématique des mésophases du composé **37 (G-1)**

Composé 40 (G-2)

Le diagramme enregistré à 140 °C est caractéristique d'une structure smectique et contient une réflexion aux petits angles et un anneau diffus aux grands angles. La réflexion aux petits angles donne une distance de 23,5 Å, valeur trop petite qui doit probablement correspondre au deuxième ordre de réflexion. Une explication de l'absence de premier ordre peut être la structure particulière de ces molécules, qui contiennent du fer au bout des branches mésogènes. Cela donne lieu à un maximum de densité électronique dans la région frontière entre les lamelles et non seulement au milieu de celles-ci. Par conséquent, le profil de la densité électronique, le long de la direction perpendiculaire aux couches, est dominé par la contribution de la deuxième harmonique de périodicité $d/2$ (d est l'épaisseur de la couche). Cet effet est plus évident sur ce composé qui contient 12 atomes de fer par molécule que dans les composés précédents. L'épaisseur des couches doit donc être de 47 Å ($2 \times 23,5$ Å). Le modèle de la structure de la mésophase se rapproche de plus en plus du modèle (b) décrit pour **34**. L'augmentation du nombre de branches mésogènes provoque des difficultés stériques pour que toutes les branches puissent s'arranger dans le même sens, et il est plus probable qu'elles s'orientent statistiquement des deux côtés de la partie centrale le long du directeur.

Composé 43 (G-3)

La diffraction aux rayons-X enregistrée à 140 °C montre la présence d'une phase smectique. Ce résultat est similaire à celui obtenu pour le composé précédent. Nous observons une réflexion fine aux petits angles et un anneau diffus aux grands angles. Une distance de 27 Å, correspondant à une réflexion de deuxième ordre, est observée. Ceci conduit donc à une épaisseur de couche de 54 Å (2×27 Å).

Les valeurs obtenues pour les différents composés sont résumées dans le tableau 8. Nous observons une augmentation de l'épaisseur des couches avec la génération dendritique, augmentation due principalement à la contribution de la partie centrale aromatique qui devient de plus en plus importante.

Tableau 8. Résumé des mesures obtenues par diffraction aux rayons-X

Composé	Température (°C)	Mésophase	d (Å)*
33	136	SmC	38,0
	174	N	-
34 (G-0)	150	SmC	36,5
37 (G-1)	150	SmC	41,0
	215	SmA	43,5
40 (G-2)	140	SmX	47,0
43 (G-3)	140	SmX	54,0

*Épaisseur de couche

4.5. Spectrophotométrie UV-visible

Les spectres UV-visibles sont enregistrés sur les quatre générations de dendrimères, avec l'objectif de vérifier l'augmentation d'un facteur 2 de la concentration du ferrocène entre les générations.

Le ferrocène présente 3 bandes d'absorption (figure 57):

- 245 nm : bande large et intense, transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$
- 327 nm : bande fine et faible, transition $\sigma \rightarrow \pi^*$
- 443 nm : bande large et faible, longueur d'onde d'absorption de la couleur orange.

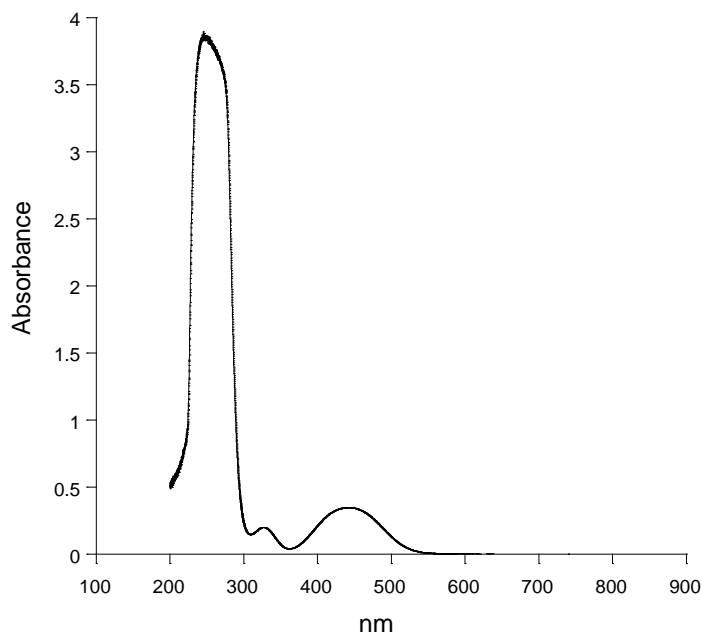


Figure 57. Spectre UV-visible du ferrocène

Les valeurs mesurées et calculées pour les longueurs d'onde maximales des différents dendrimères sont résumées dans le tableau 9. Afin de déterminer plus clairement le rapport entre les absorptions maximales des dendrimères et le nombre de ferrocènes présents dans la molécule, nous avons calculé les coefficients d'extinction molaires en fonction de la concentration de chaque dendrimère. Les bandes d'absorption obtenues sont représentées à la figure 58. Nous travaillons avec des concentrations de l'ordre de 10^{-4} mol/l et nous pouvons observer deux bandes d'absorption maximales autour de 250 et 450 nm; la bande d'absorption autour de 320 nm n'est pas visible.

Tableau 9. Longueurs d'onde d'absorption UV-visible maximale, absorbance et coefficients d'extinction molaire des trois générations dendritiques du Fc mono-substitué

Dendrimère	C [mol · l ⁻¹]	λ [nm]	A	ε [l · mol ⁻¹ · cm ⁻¹]
34 (G-0)	1,960 x 10 ⁻³	261	4,18	2140
		440	0,60	310
37 (G-1)	7,607 x 10 ⁻⁴	268	3,37	3550
		440	0,65	680
40 (G-2)	4,557 x 10 ⁻⁴	275	3,26	6770
		439	0,65	1350
43 (G-3)	3,002 x 10 ⁻⁴	279	3,40	12180
		440	0,75	2700

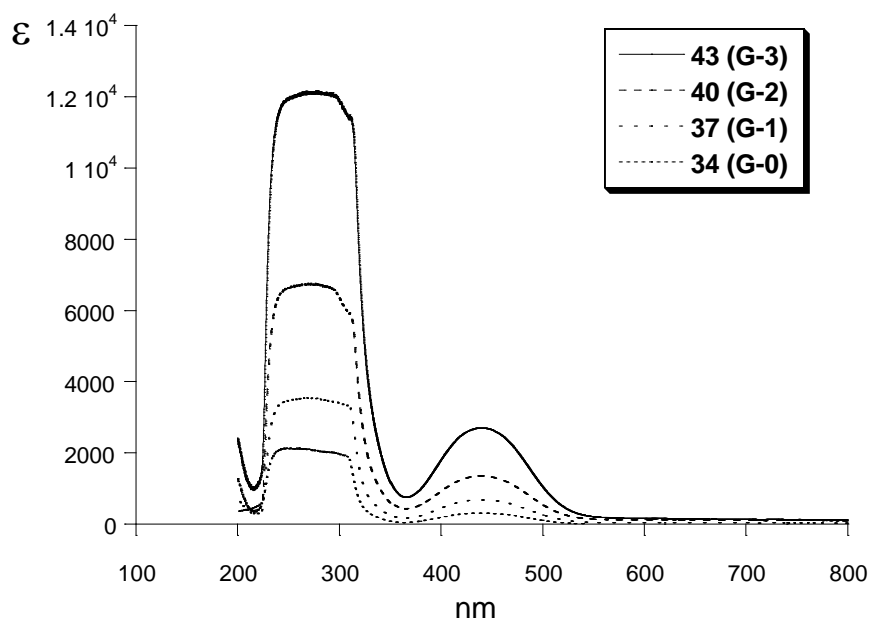


Figure 58. Spectres UV-visibles des quatre générations dérivées du ferrocène mono-substitué

L'intensité des quatre bandes d'absorption entre 230 et 330 nm et entre 400 et 500 nm et les valeurs d'extinction molaire indiquent un facteur de croissance de 2 entre chaque génération, ce qui confirme le nombre de 3, 6, 12 et 24 ferrocènes pour les quatre dendrimères, respectivement.

4.6. Voltammétrie cyclique

Nous avons étudié le comportement électrochimique de la troisième génération dendritique (composé **43 (G-3)**). Les mesures sont réalisées dans du CH_2Cl_2 et le ferrocène est utilisé comme référence interne. Une vague chimiquement et électrochimiquement réversible, correspondant à l'oxydation des 24 ferrocènes, est observée, pour laquelle $E^{\circ}_{1/2} = +0,39 \text{ V}$. La vague présente une légère absorption, comme l'indique un ΔE_p de 50 mV. Le nombre d'électrons transférés est déterminé en utilisant la formule de Bard-Anson [116]; il correspond à $(22,5 \pm 2)$ électrons, avec 10% d'incertitude. Cette incertitude est en accord avec les résultats obtenus par Astruc et al. pour des dendrimères ferrocéniques purs [9b, 88].

4.7. Synthèse des dérivés oxydés

Le monomère **33** et le dendrimère **37 (G-1)** ont été oxydés (schéma 15). L'objectif a été d'observer quels changements l'oxydation provoque sur les propriétés mésomorphes.

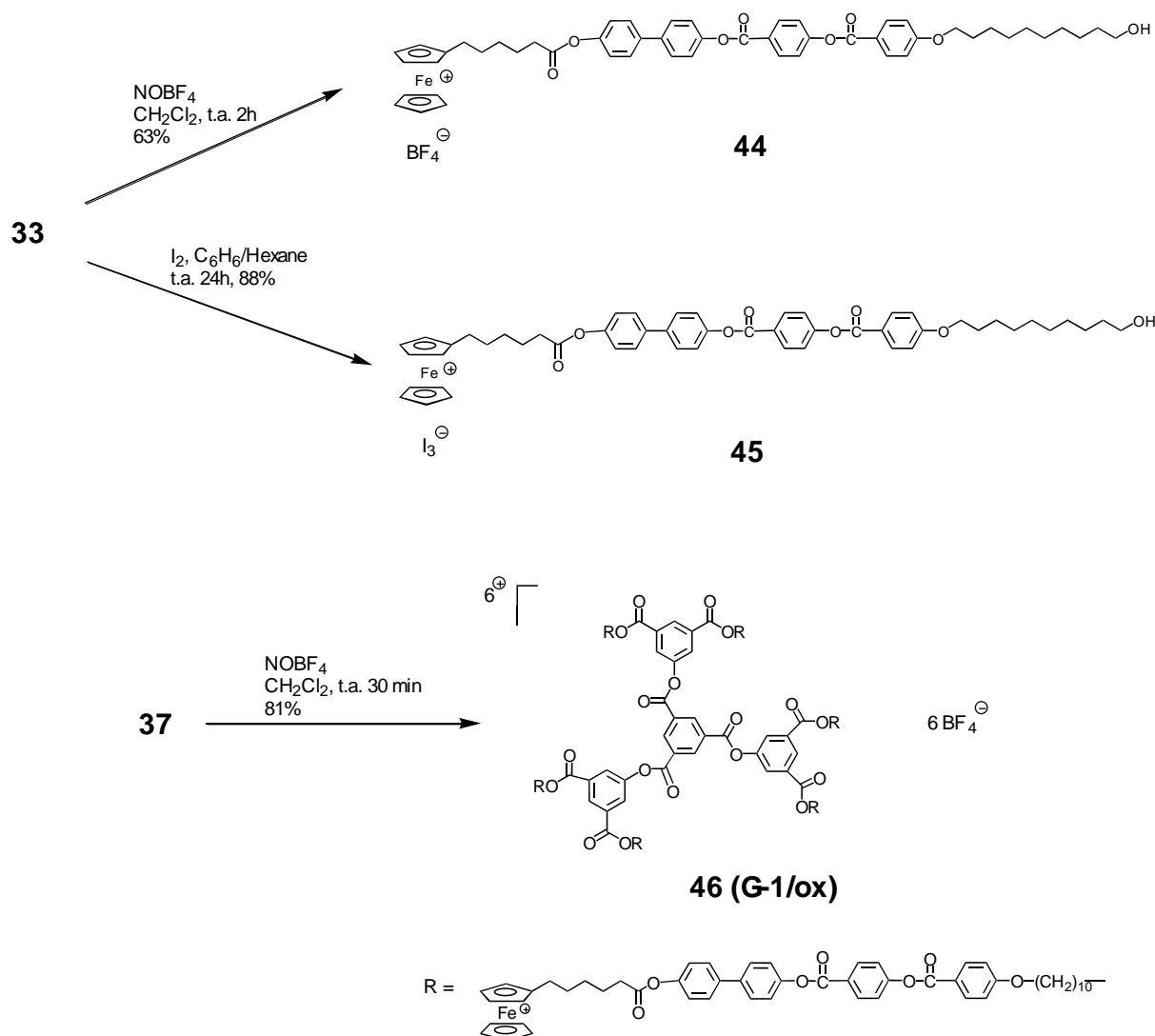


Schéma 15

L'utilisation des oxydants comme l'iode et le tétrafluoroborate de nitrosyle a été amplement utilisée pour l'oxydation de dérivés du ferrocène dans la littérature [43, 117a, b]. Ceci nous a permis d'obtenir les composés **44**, **45** et **46 (G-1/ox)** de manière aisée. Tous ces composés sont instables thermiquement, ce qui a limité notre étude sur les changements provoqués par l'oxydation chimique sur les propriétés mésomorphes, et d'obtenir des résultats concluants. Cependant, du point de vue synthétique, nous avons obtenu des solides purs et stables à température ambiante capables d'être soumis à d'autres analyses comme l'électrochimie. Nous avons constaté que le NOBF_4 est un excellent oxydant pour le ferrocène; son haut potentiel d'oxydo-réduction (1,28 V [123]) permet d'oxyder tous les ferrocènes du dendrimère **46 (G-1/ox)** sans difficulté. Généralement, les dérivés du tétrafluoroborate sont instables en solution, la méthode de synthèse utilisée permet de séparer facilement les traces de décomposition et d'obtenir des composés purs. La méthode d'oxydation par l'iode, en utilisant un rapport 1.5 par molécule de ferrocène, évite la formation d'un mélange de produits (FcI_3 , FcI_5 , FcI_7 , etc.) et seulement le composé FcI_3 est obtenu. Ce comportement est en accord avec la littérature [43].

4.8. Conclusion

Nous avons synthétisé des dendrimères mésomorphes du ferrocène monosubstitué jusqu'à la troisième génération. Tous ces composés présentent un comportement mésomorphe énantiotrope.

Les températures d'isotropisation sont plus hautes comparées aux homologues dérivés du ferrocène perméthylé et elles augmentent légèrement avec la génération. Les plages liquides cristallines sont plus larges et la formation de mésophases plus variée. La taille du ferrocène par rapport au groupe mésogène n'est pas très importante, ce qui donne plus de liberté aux branches pour s'organiser et former différentes phases. Les dendrimères de basse génération (**G-0** et **G-1**) présentent un comportement mésomorphe avec la formation de deux à trois phases liquides cristallines différentes (SmC, SmA, N). Les rayons-X montrent que dans l'état mésomorphe les molécules s'organisent avec interdigitation des branches. Les épaisseurs des couches augmentent avec la génération dendritique et leurs valeurs sont en accord avec le modèle proposé. Les dendrimères de haute génération (**G-2** et **G-3**), pour des raisons stériques ne présentent qu'un type de mésophase.

Les branches dendritiques contenant jusqu'à quatre ferrocènes dans leur structure présentent un comportement similaire aux dendrimères **G-0** (3 Fc) et **G-1** (6 Fc) avec la formation de phases différentes en fonction de la température. Dès que le nombre de ferrocènes augmente à huit (branches **41** et **42**), l'encombrement stérique est plus important et le comportement mésomorphe est similaire aux dendrimères **G-2** (12 Fc) et **G-3** (24 Fc).

5. Dérivés mésomorphes du ferrocène octaméthylé disubstitué en positions -1,1'

5.1. Introduction

L'objectif de ce travail est la synthèse de dérivés mésomorphes du ferrocène perméthylé disubstitué en positions -1,1'. Notre idée de départ était la synthèse de dendrimères mésomorphes à cœur ferrocényle perméthylé comme unité de greffage, mais ce but n'a pas été atteint. Cependant, une nouvelle série de composés symétriques dérivés du ferrocène perméthylé a été synthétisée. Ces composés ont montré des caractéristiques mésomorphes intéressantes qui méritent notre attention, et leurs caractéristiques structurales serviront de point de départ pour d'autres études.

La synthèse de ces dérivés nous a permis d'effectuer de nombreuses réactions qui seront décrites par la suite. Nous proposons une nouvelle voie de synthèse pour l'obtention de dérivés du ferrocène octaméthylé disubstitué en positions -1,1'.

Les composés ont été caractérisés par ^1H -RMN et leur pureté a été contrôlée par analyse élémentaire. Les propriétés mésomorphes ont été analysées par microscopie à lumière polarisée et par DSC.

5.2. Synthèses

5.2.1. Synthèse du composé 51

Notre molécule de départ, pour la synthèse de **49**, est l'octaméthylferrocène 1,1'-dicarbaldéhyde, composé synthétisé et fourni par Togni et al. de l'EPF de Zurich [124] (schéma 16). L'action du *tert*-butoxyde de potassium sur le bromure de (4-carboxybutyl)-triphénylphosphonium permet la préparation de l'ylure de phosphonium correspondant qui, par une réaction de Wittig avec le dialdéhyde, permet l'obtention du diacide **47** [108]. Cette réaction donne exclusivement l'isomère *trans*, comme pour le composé **4**. L'estérification entre **47** et **5** via DCC/PPy conduit au composé **48**. La déprotection et la réduction par hydrogénation catalytique de **48** n'ont pas permis d'obtenir **49**. Ce composé est très facilement oxydable; les rendements sont négligeables, ce qui nous a fait changer de voie de synthèse: **47** est tout d'abord réduit par hydrogénation catalytique pour obtenir **50**, lequel est estérifié avec le 4'-octadécyloxybenzoyl-4-hydroxybiphényle, en présence de DCC et de PPy, pour donner le composé **51** (schéma 17). Le spectre ^1H -RMN du composé **51** est présenté à la figure 59. Cette méthode nous a permis d'obtenir le premier exemple d'un dérivé de ferrocène perméthylé disubstitué en positions -1,1' avec deux groupements mésogènes. Les rendements sont faibles, mais le fait d'ajouter le ferrocène à la dernière étape de la réaction nous a permis de constater une diminution de l'oxydation au cours de la réaction et de la purification.

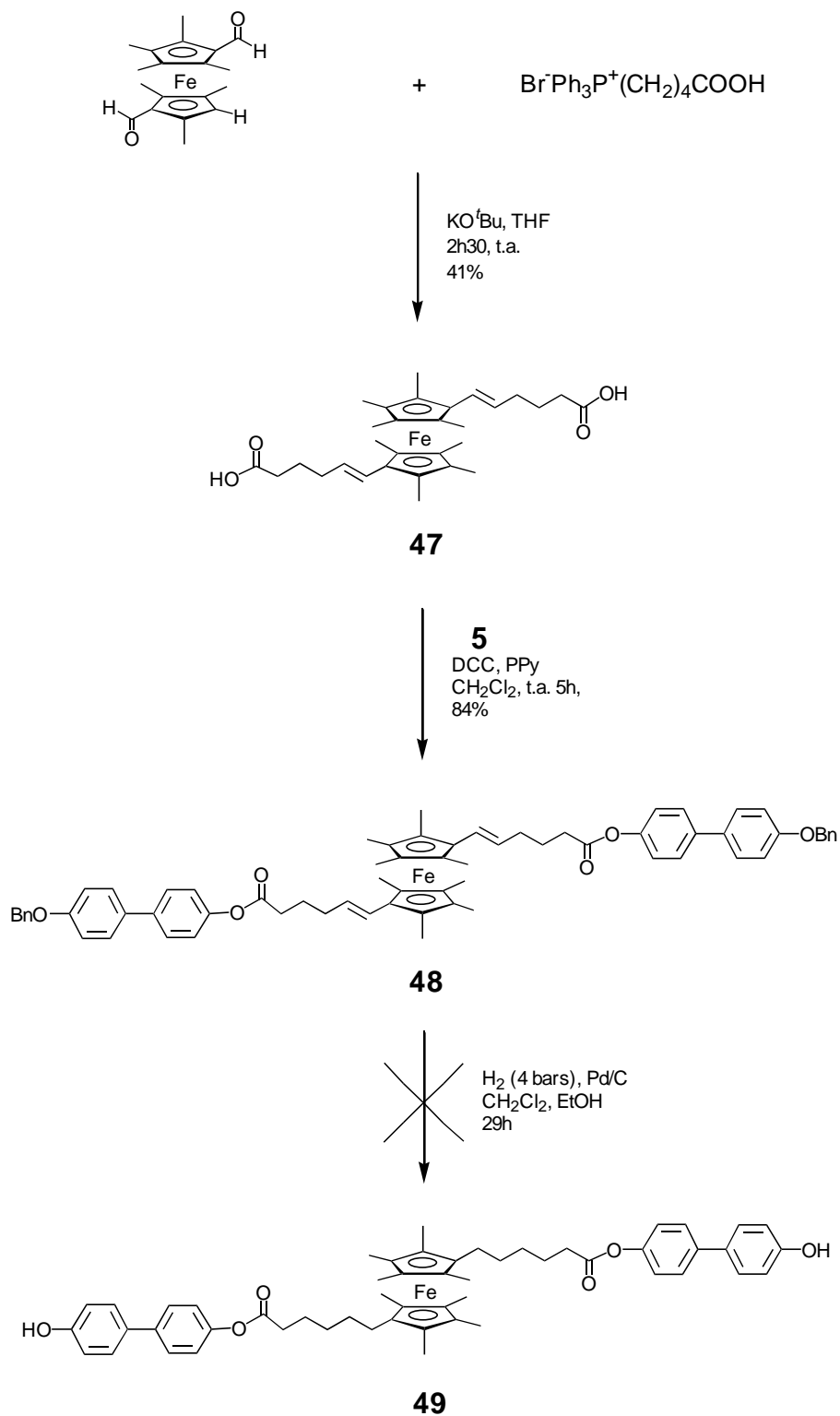


Schéma 16

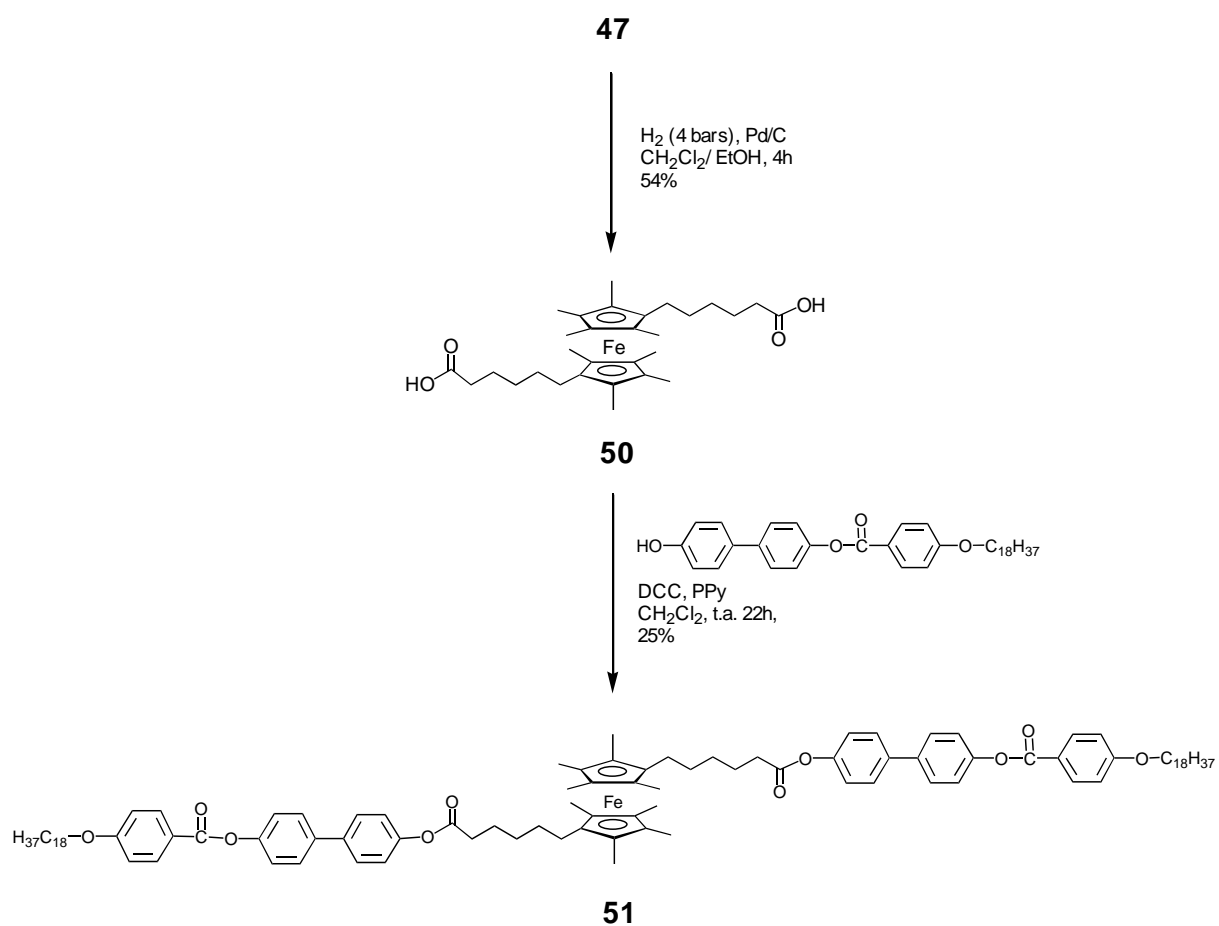


Schéma 17

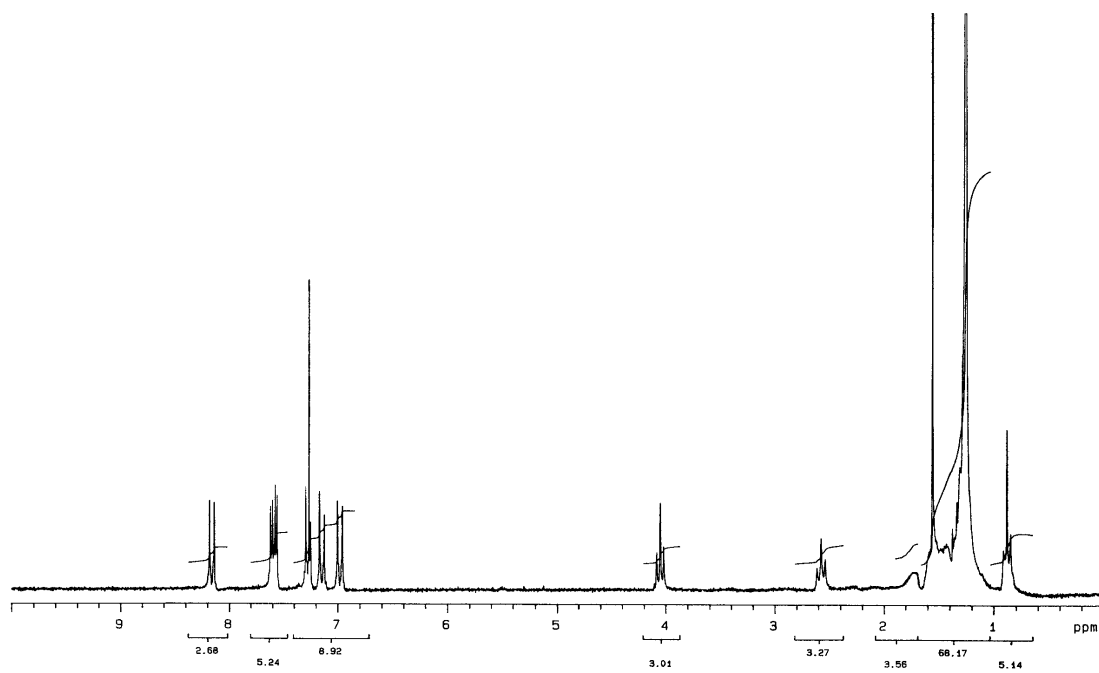


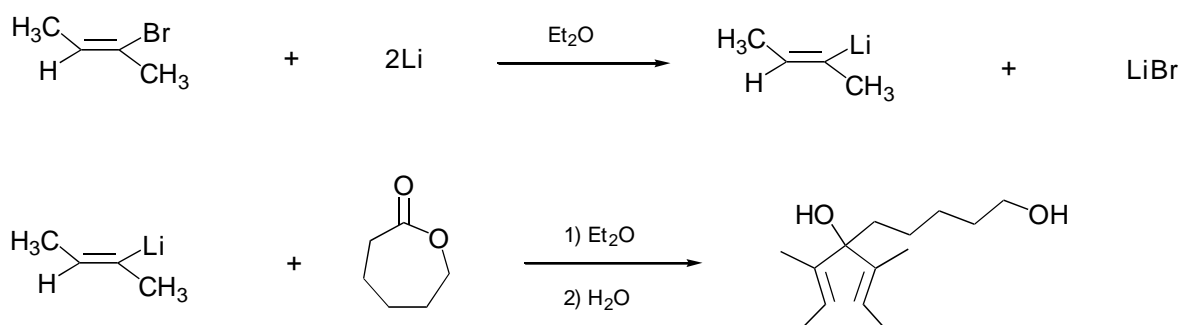
Figure 59. Spectre ¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz) du composé **51**

5.2.2. Synthèse du composé **52**

Nous avons choisi une nouvelle méthode de synthèse pour l'obtention d'un ferrocène octaméthylé disubstitué. A cause des difficultés rencontrées pour obtenir le dialdéhyde proposé par Togni et al. [124], nous nous sommes orientés vers la synthèse de l'intermédiaire **52** à partir de 2-bromo-2-butène, en utilisant la méthode de synthèse proposée par Threlkel et al. [36], qui conduit au composé **1**.

Le 2-bromo-2-butène est traité avec du lithium métallique et de la 6-caprolactone pour former l'intermédiaire 6-[2-méthylpropenyl]-6-hydroxy-7-méthyl-non-7-énol (A, schéma 18). L'ajout du monohydrate de l'acide *p*-toluènesulfonique permet la cyclisation de l'intermédiaire et conduit à **52** (B, schéma 18).

A.



B.

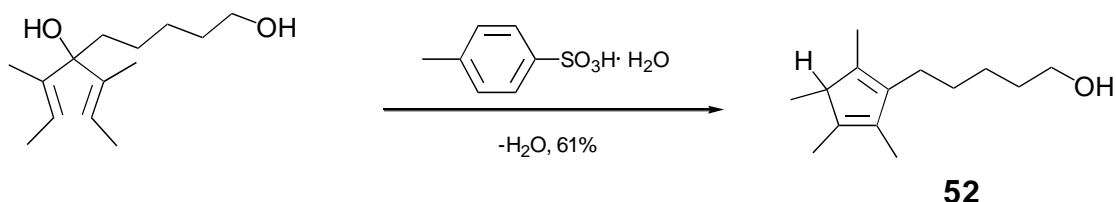


Schéma 18

5.2.3. Synthèse du composé **55**

La déprotonation de **52** avec du butyllitium dans le THF à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, suivie de l'addition de FeCl_2 , ne permet pas d'obtenir **55** directement (schéma 19), à la différence de la synthèse du décaméthylferrocène (**2**) [35]. Le composé **52** présente plusieurs protons labiles, parmi lesquels le proton de la fonction OH, ce qui produit différents produits secondaires en empêchant la formation du composé "sandwich".

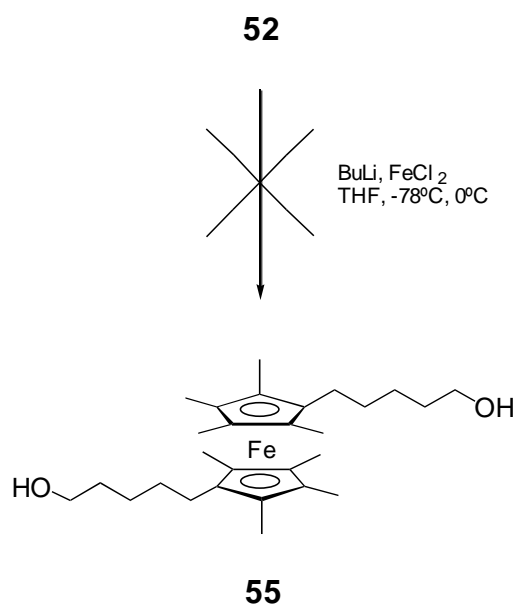


Schéma 19

Nous avons décidé de protéger la fonction hydroxy de la molécule **52**, afin de diminuer les effets secondaires en présence des bases fortes. La déprotonation des deux fonctions hydroxy par l'hydrure de sodium [125] et la protection des alcoolates avec le bromure de benzyle conduisent au composé **53**. La déprotonation de **53** avec du LDA dans le THF à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, suivie de l'addition de FeCl_2 , permet d'obtenir **54** (schéma 20) avec un rendement modéré [126]. Les groupes benzyles de **54** sont éliminés par hydrogénation catalytique sous 4 bars de pression pour donner le ferrocène diol **55**.

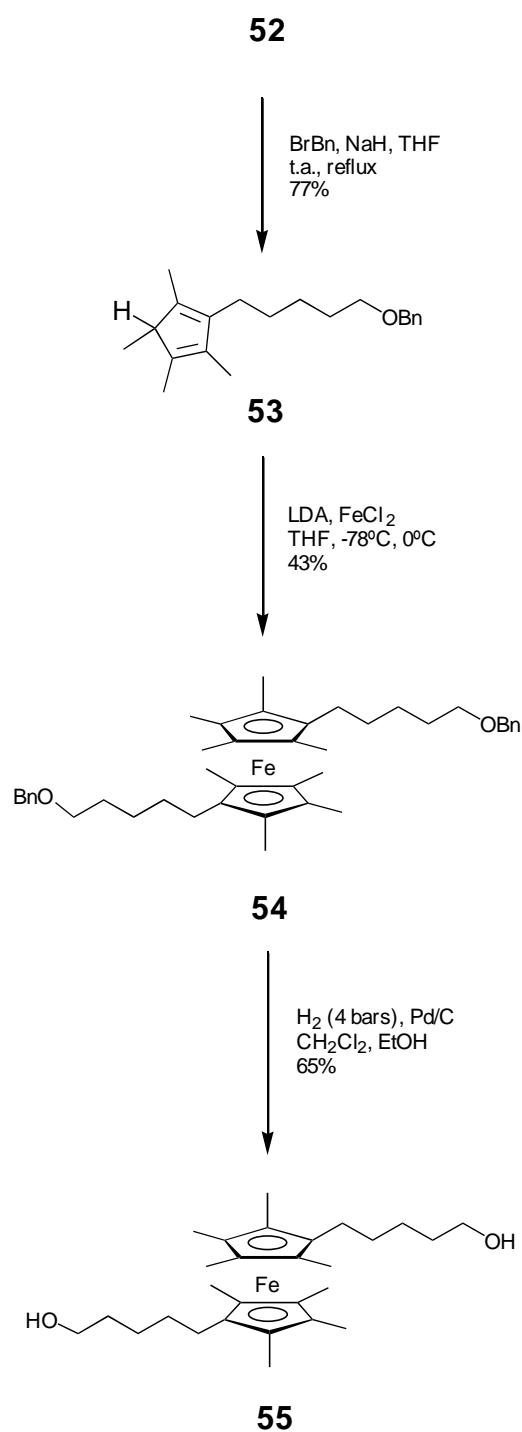


Schéma 20

Notre méthode de synthèse peut être comparée à celle proposée par Zentel et al. (figure 60) [39]. A partir d'une molécule de *sec*-butyltiglate, la 2,3,4,5-tétraméthylcyclopent-2-ènone est formée par l'action de l'acide phosphorique. Une réaction de Grignard, suivie de la déprotonation du tétraméthylcyclopentadiène et de l'addition du chlorure de fer (II), conduit à la formation du ferrocène disubstitué possédant deux groupes butyles insaturés au bout de

chaîne. L'oxydation produite par le borane, sur les doubles liaisons terminales, conduit à l'octaméthylferrocène-1,1'-dibutanol. Notre méthode permet d'obtenir de meilleurs rendements avec des réactions plus simples. De plus, la longueur de l'espaceur entre le ferrocène perméthylé et le groupe mésogène peut être contrôlée en variant la lactone de départ.

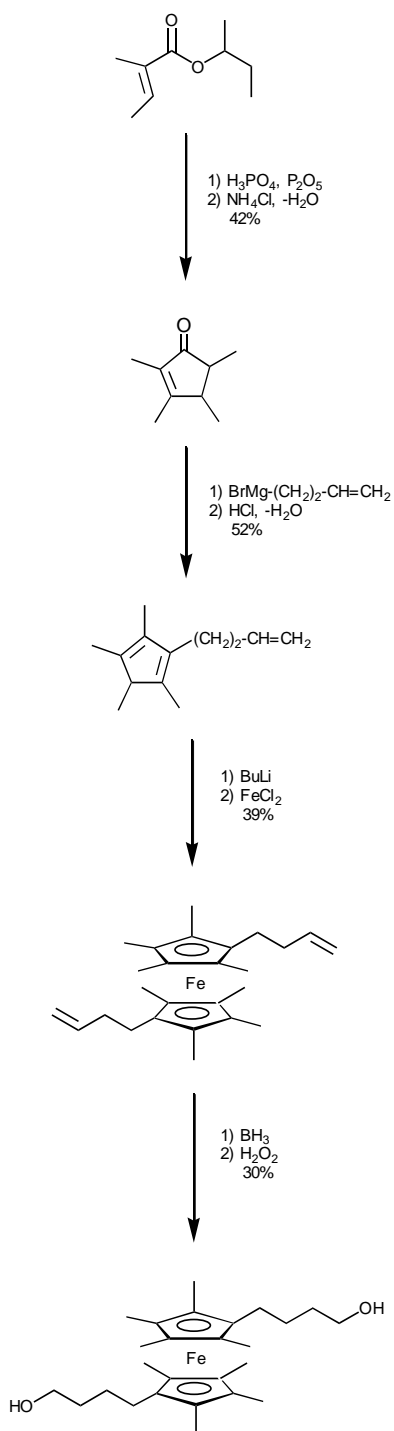


Figure 60. Synthèse d'octaméthylferrocène disubstitué proposée par Zentel et al. [39]

Dans la littérature, nous trouvons plusieurs exemples de ferrocènes octaméthylés disubstitués en positions -1,1' [127–131]. Il s'agit généralement de molécules de petite masse moléculaire. Le produit de départ est souvent la 2,3,4,5-tétraméthylcyclopent-2-ènone qui, par une réaction de Grignard, conduit à une série d'isomères dérivés du tétraméthylcyclopentadiène monosubstitué. L'action d'une base forte comme le butyllithium sur cette molécule, suivie de l'addition de FeCl₂, permet la formation du ferrocène disubstitué correspondant. Les rendements de réaction sont pour la plupart faibles, ceci dû principalement au bas potentiel d'oxydo-réduction de ces molécules. Par exemple, le E_{1/2} de l'octaméthylferrocène est de +0,01 V vs SCE dans CH₃CN / 0,1 M [*n*-Bu₄N]PF₆ [127]. Ceci explique la grande difficulté que l'on trouve pendant la synthèse où une grande partie du ferrocène formé est perdue par oxydation. C'est pour cette raison que nous avons débuté par la synthèse des substituants mésogènes de manière indépendante, lesquels ont été finalement greffés sur le composé **55** afin de diminuer le plus possible la manipulation du ferrocène au cours de la réaction et d'éviter au maximum les pertes par oxydation.

La structure du composé **55**, à la différence du composé **50**, nous a contraint à changer de stratégie de synthèse pour l'obtention de substituants latéraux. Les fonctions acides du composé **50** sont remplacées par des fonctions hydroxy dans le composé **55**. Ceci exige des composés comportant des fonctions acides terminales pour l'estérification finale. Une grande quantité de réactions a été réalisée pour l'obtention des substituants mésogènes, dont la longueur des chaînes et la variation de la position du groupe biphényle ont été les facteurs principaux d'étude de leur influence sur les propriétés mésomorphes.

Nous avons divisé les molécules en trois groupes:

- a) le premier est formé de dérivés du ferrocène perméthylé avec une chaîne terminale alkyle de 12 atomes de carbone et un groupe biphényle situé soit à l'intérieur, soit à l'extérieur de la partie mésogène de la structure. Nous appellerons ces composés **60-BPI-C12** (BPI = biphényle interne) et **67-BPE-C12** (BPE = biphényle externe).
- b) le deuxième groupe comporte des molécules dérivées du ferrocène perméthylé avec une chaîne terminale alkyle de 18 atomes de carbone et un groupe biphényle qui est placé soit à l'intérieur, soit à l'extérieur de la partie mésogène de la structure. Nous appellerons ces composés **72-BPI-C18** et **76-BPE-C18**.
- c) le troisième groupe correspond au composé **83**, qui est un isomère du composé **51**, où seule l'orientation de la fonction ester proche du ferrocène central a changé.

5.2.4. Synthèse du composé **60-BPI-C12**

L'éthérification entre **5** et le bromoacétate de *tert*-butyle, en présence de K₂CO₃ et de l'éther couronne 18-crown-6, conduit au composé **56** (schéma 21) [132]. La déprotection du phénol par hydrogénation catalytique donne **57**, lequel est estérifié avec l'acide *p*-dodécyloxybenzoïque, via DCC/PPy/DPTS, pour obtenir le composé **58**. L'action de l'acide trifluoroacétique sur **58** permet d'enlever le groupe *tert*-butyle de la fonction ester, pour donner **59**. L'estérification de **59** et **55**, en présence de DCC, PPy et DPTS, permet d'obtenir le ferrocène **60** (schéma 22). Le spectre ¹H-RMN du composé **60** est présenté à la figure 61.

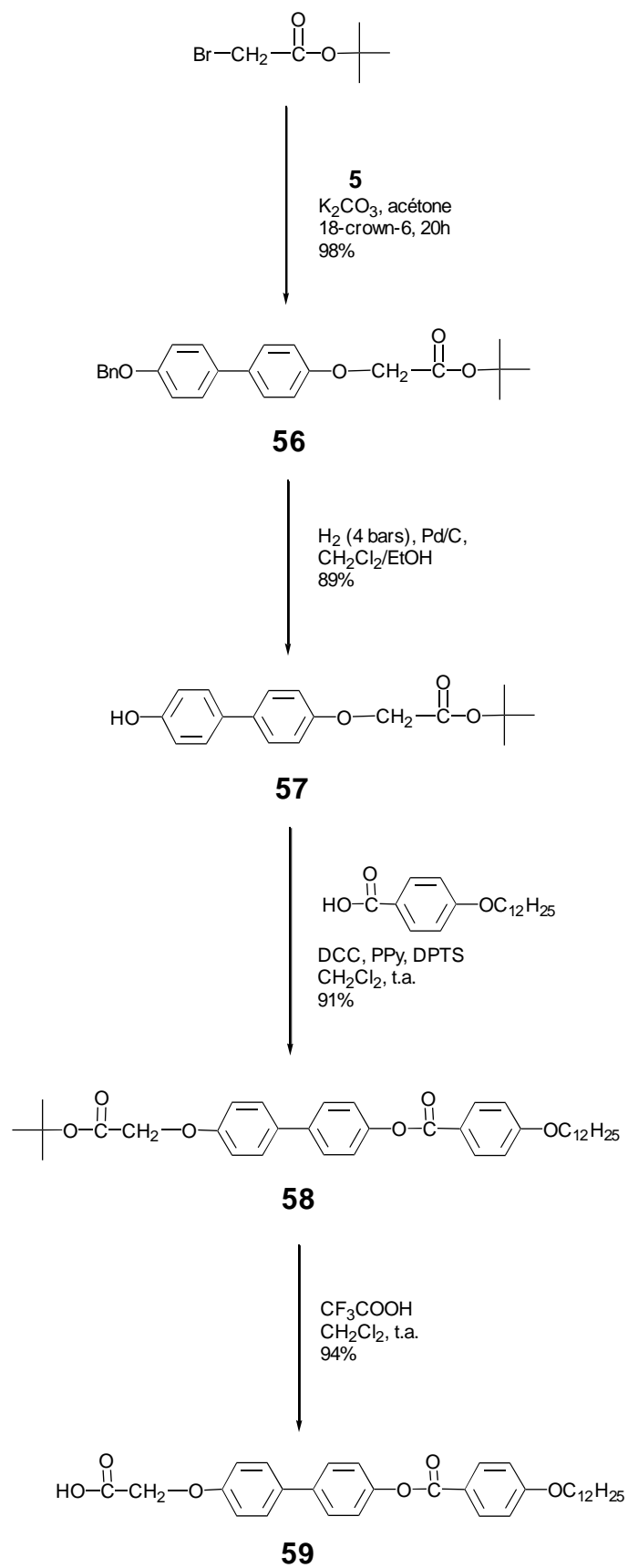


Schéma 21

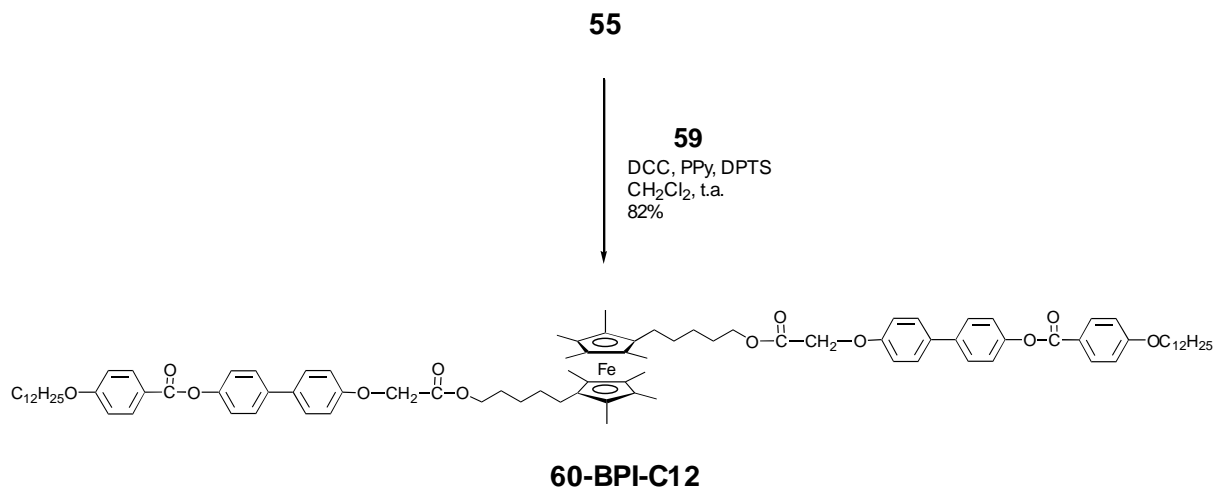
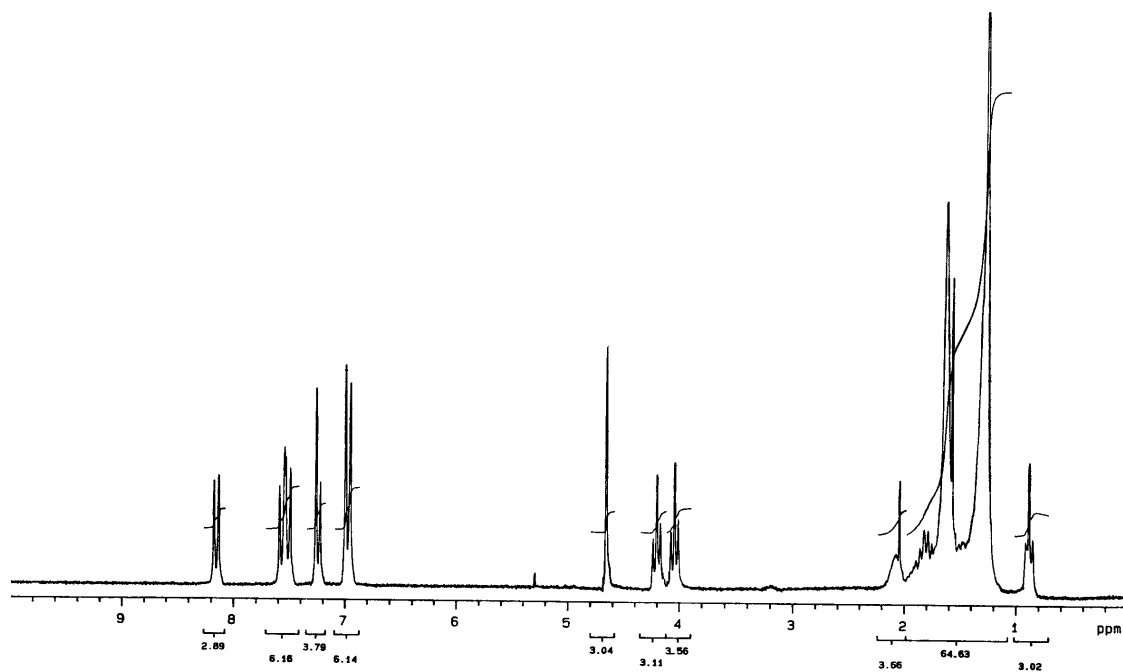


Schéma 22

Figure 61. Spectre ¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz) du composé **60-BPI-C12**

5.2.5. Synthèse du composé 67-BPE-C12

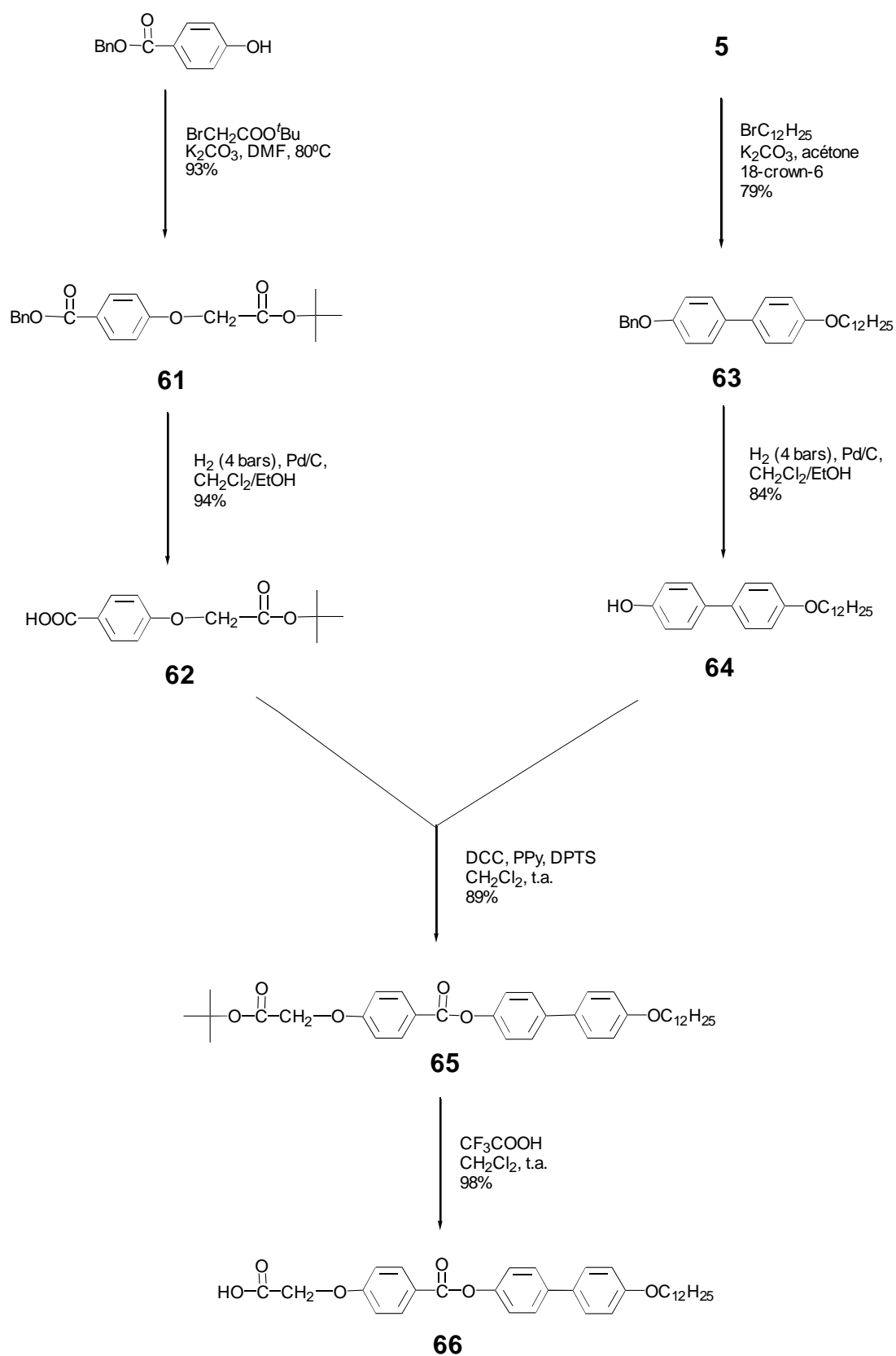


Schéma 23

L'éthérisation entre le 4-hydroxybenzoate de benzyle et le bromoacétate de *tert*-butyle, en présence de K_2CO_3 dans le diméthylformamide, conduit au composé **61** (schéma 23) [132]. La déprotection de la fonction ester par hydrogénation catalytique permet l'obtention de **62**. Parallèlement, le composé **63** est synthétisé par une réaction d'éthérisation entre le composé **5** et le bromododécane, en présence de K_2CO_3 et de l'éther couronne 18-crown-6. **63** est ensuite déprotégé sous 4 bars de pression d'hydrogène pour donner **64**, lequel est estérifié avec **62** via DCC/ PPy/ DPTS pour engendrer **65**. L'action de l'acide trifluoroacétique sur **65** permet de déprotéger la fonction ester et de donner **66**. L'estérification de **66** et **55**, en présence de DCC, PPy et DPTS, permet d'obtenir le ferrocène **67** (schéma 24). Le spectre 1H -RMN du composé **67** est présenté à la figure 62.

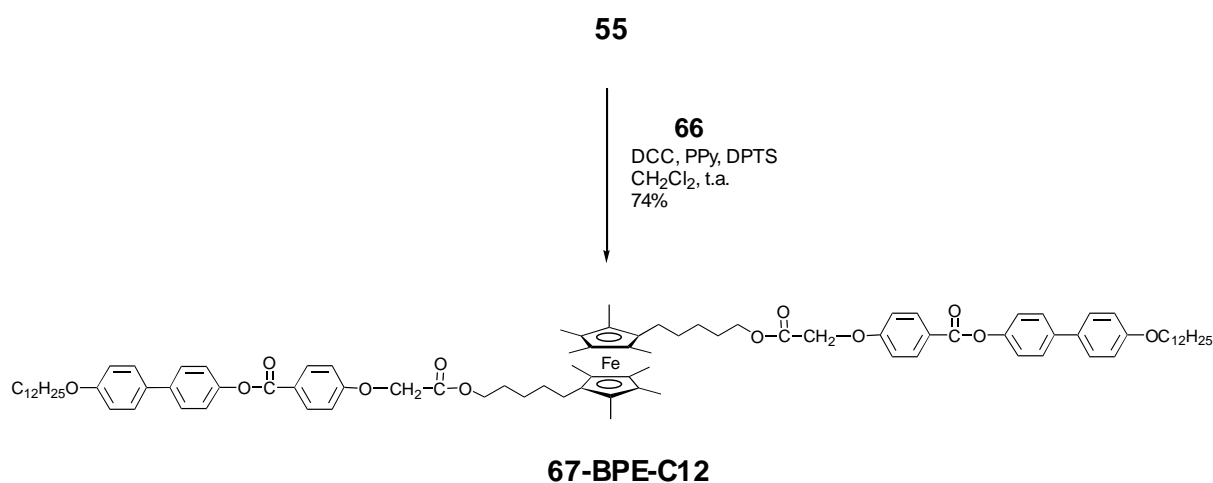
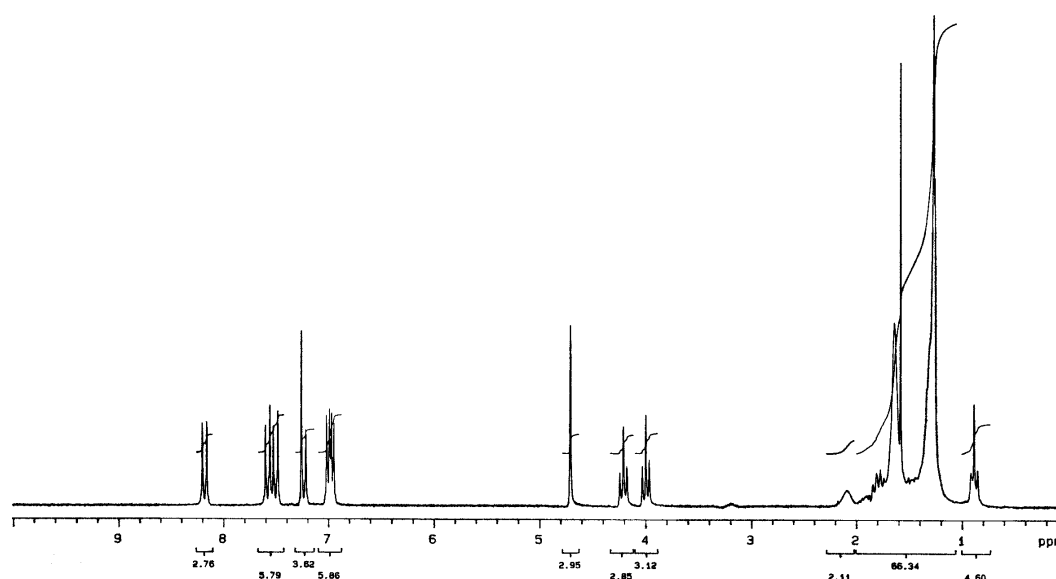


Schéma 24

Figure 62. Spectre 1H -RMN ($CDCl_3$, 200 MHz) du composé **67-BPE-C12**

5.2.6. Synthèse du composé 72-BPI-C18

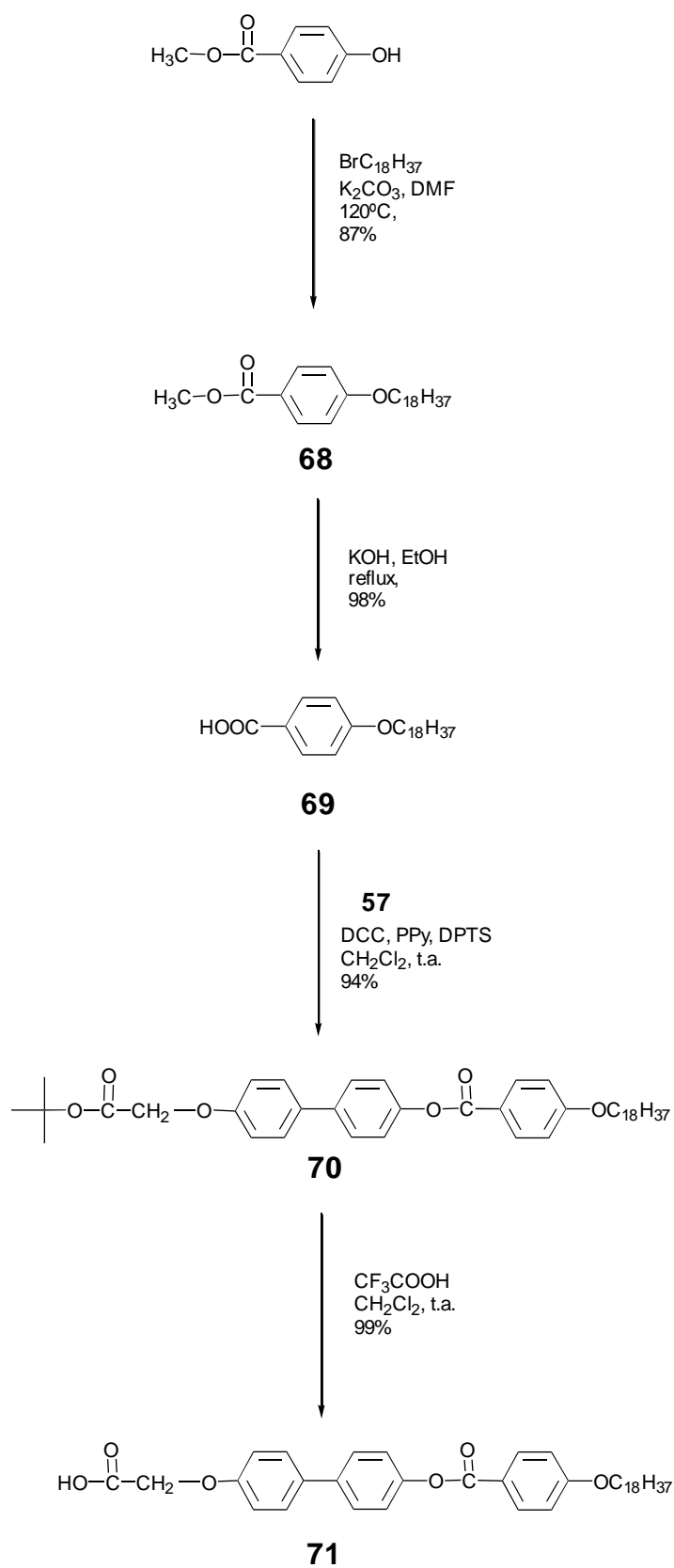


Schéma 25

L'éthérisation entre le *p*-hydroxybenzoate de méthyle et le bromooctadécane, en présence de K_2CO_3 dans le diméthylformamide, conduit au composé **68** (schéma 25). La saponification de **68** par le KOH permet l'obtention de **69**. L'estérification entre **69** et **57** via DCC/PPy/DPTS conduit au composé **70**. L'action de l'acide trifluoroacétique sur **70** permet la formation de **71**, lequel est estérifié avec **55** en présence de DCC, PPy et DPTS, pour former le ferrocène **72** (schéma 26). Le spectre 1H -RMN du composé **72** est présenté à la figure 63.

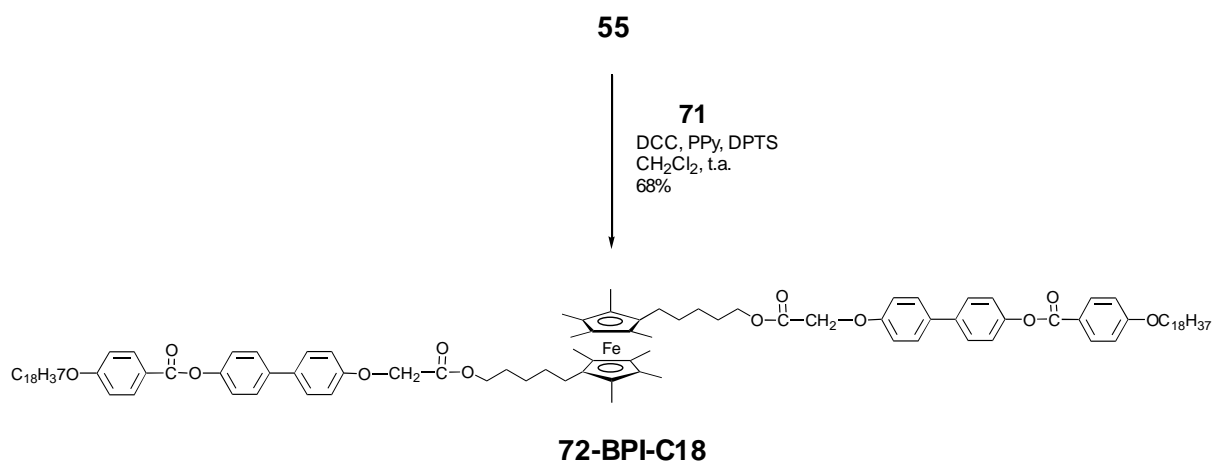
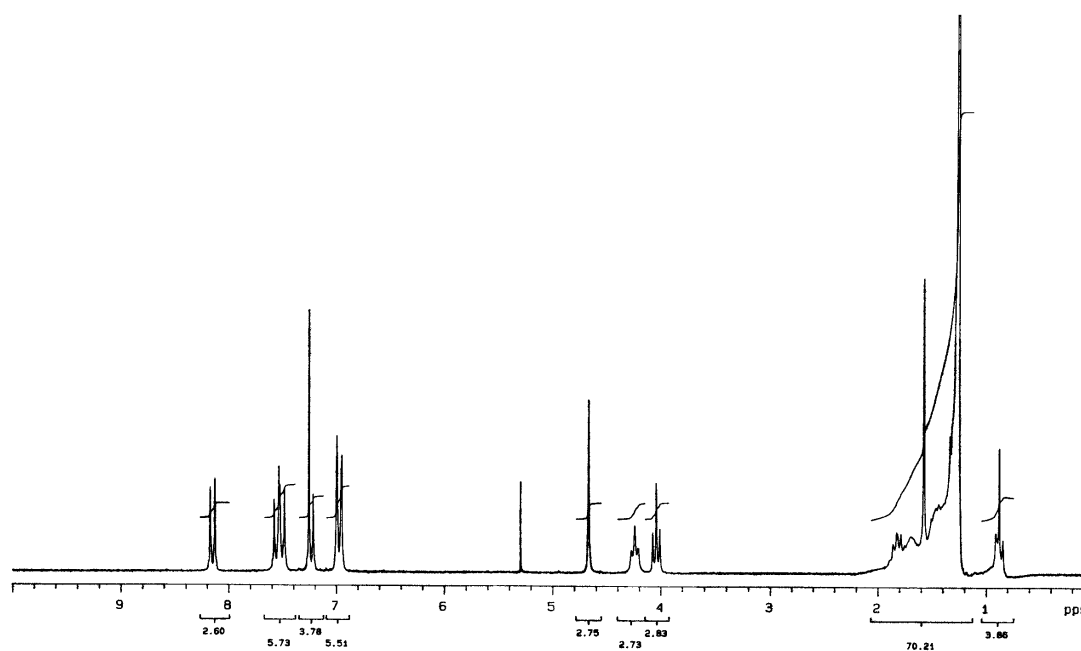


Schéma 26

Figure 63. Spectre 1H -RMN ($CDCl_3$, 200 MHz) du composé **72-BPI-C18**

5.2.7. Synthèse du composé 76-BPE-C18

Le 4,4'-dihydroxybiphényle est étherifié avec un équivalent de bromooctadécane, en présence de K_2CO_3 dans le diméthylformamide, pour donner le composé **73** (schéma 27). L'estérification entre **73** et **62** via DCC/PPy/DPTS conduit au composé **74**. L'action de l'acide trifluoroacétique sur **74** conduit à **75**, lequel est estérifié avec **55** en présence de DCC, PPy et DPTS pour obtenir le ferrocène **76** (schéma 28). Le spectre 1H -RMN du composé **76** est présenté à la figure 64.

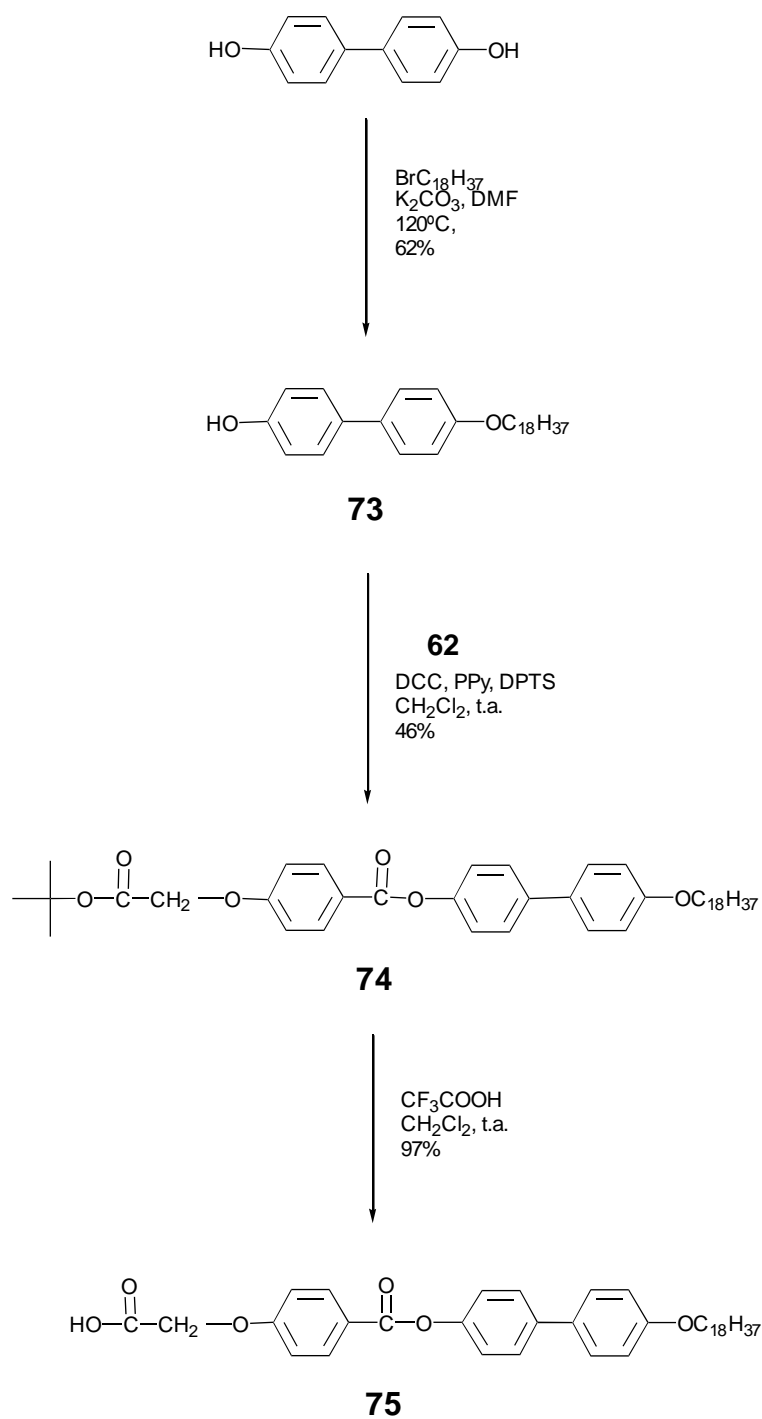


Schéma 27

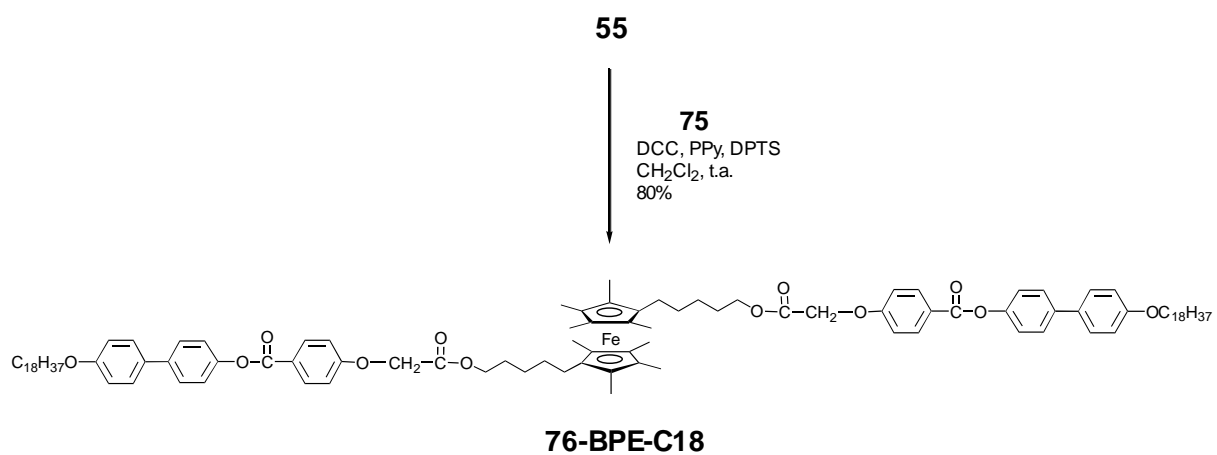
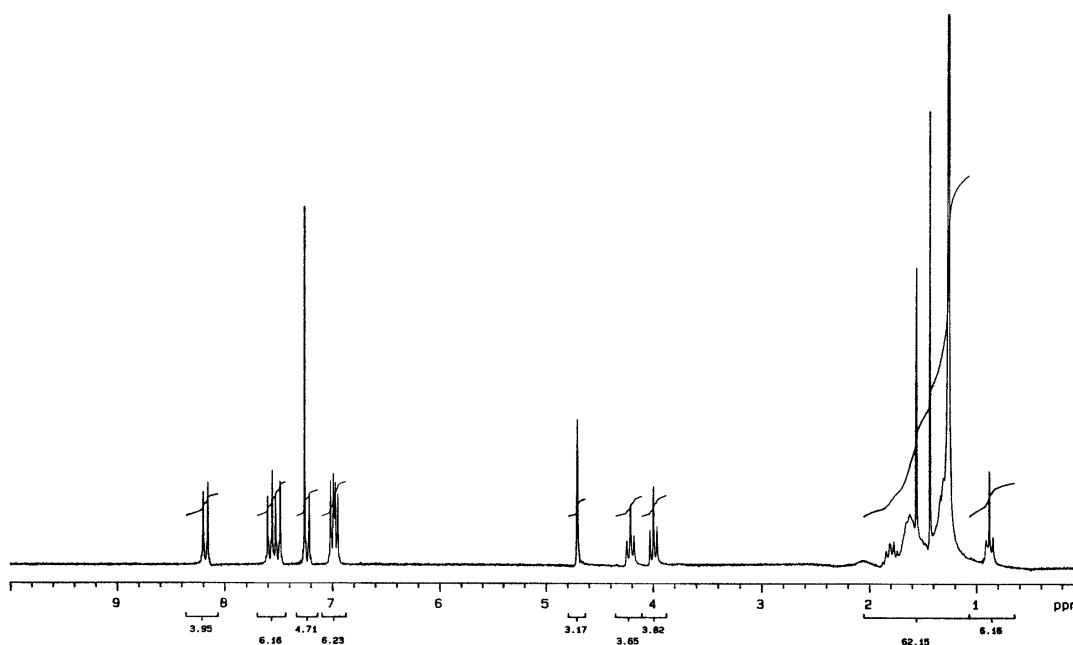


Schéma 28

Figure 64. Spectre ¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz) du composé **76-BPE-C18**

L'acide 4'-hydroxy-4-biphénylecarboxylique est traité avec le chlorure de *tert*-butyldiméthylsilyle (TBDMSCl), afin de protéger ses deux fonctions actives (composé **77**, schéma 29). L'action de l'acide acétique aqueux permet la déprotection de la fonction ester de **77** et conduit à **78** [112b]. La fonction acide de **78** est protégée par le bromure de benzyle en présence de DBU dans l'acétonitrile pour donner **79** [133]. Le groupement TBDMS de la fonction éther est éliminé par action du $Zn(BF_4)_2$ en milieu aqueux, ce qui permet l'obtention du composé **80** [134]. L'estérification entre **80** et **73** via DCC/PPy/DPTS conduit au composé **81**. La déprotection de la fonction ester de **81**, par hydrogénation catalytique, conduit au composé **82**. L'estérification entre **82** et **55**, en présence de DCC, PPy et DPTS, conduit au ferrocène **83** (schéma 30). Le spectre 1H -RMN du composé **83** est présenté à la figure 65.

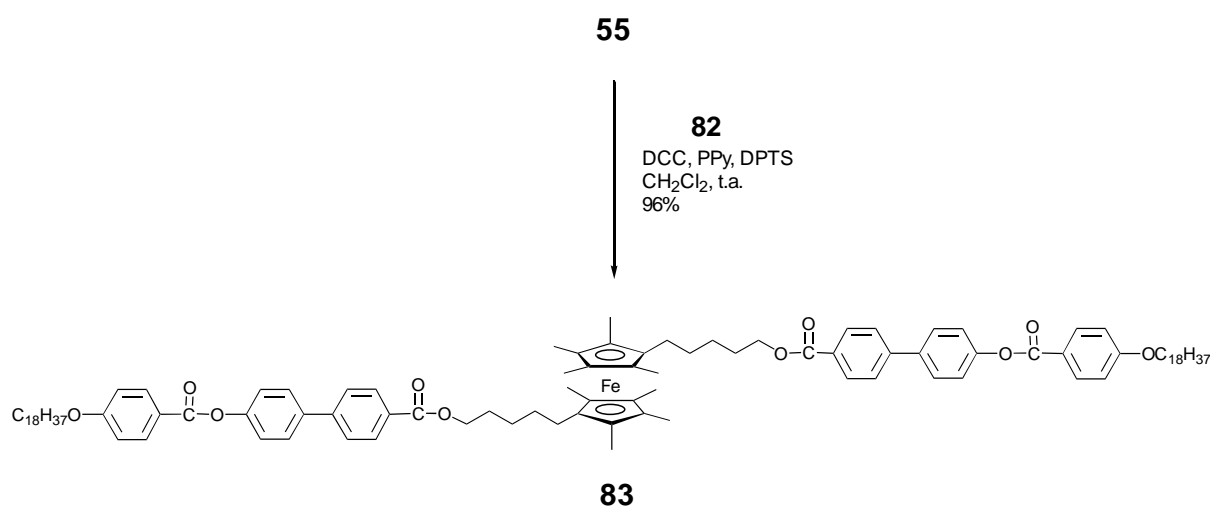
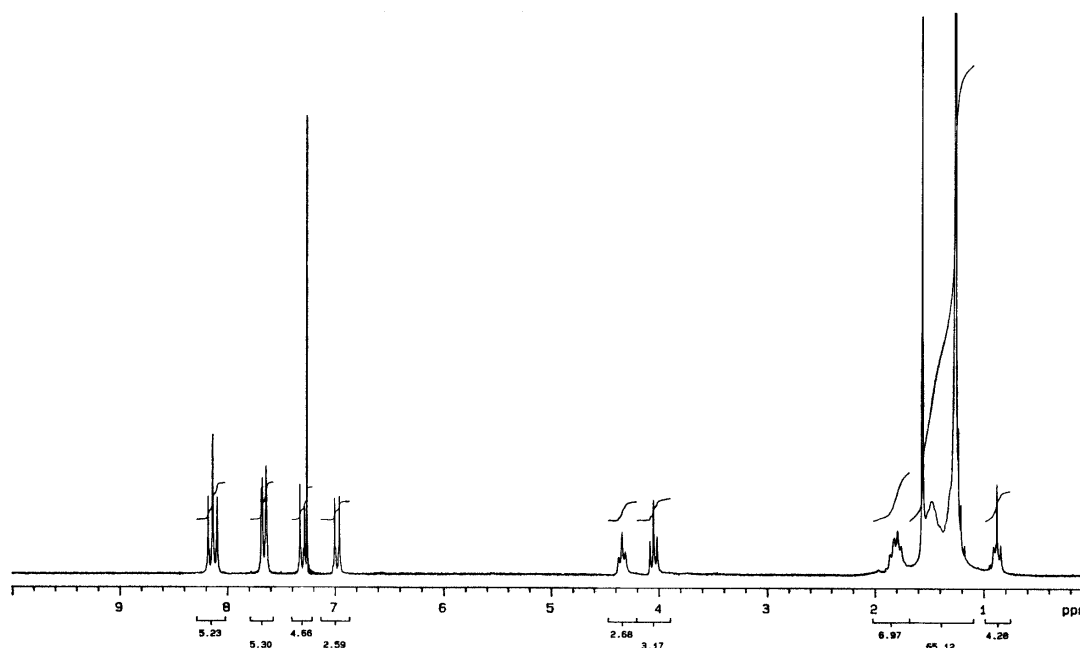


Schéma 30

Figure 65. Spectre 1H -RMN ($CDCl_3$, 200 MHz) du composé **83**

5.2.9. Analyse des spectres ^1H -RMN

Les spectres ^1H -RMN des six dérivés synthétisés sont résumés dans le tableau 10. Les déplacements chimiques de la plupart des protons avec leur multiplicité (entre parenthèses) sont attribués. Chaque signal correspond au double du nombre des protons, à cause de la symétrie de nos composés.

Tableau 10. Déplacements chimiques (ppm) des dérivés du ferrocène octaméthylé disubstitué en positions -1,1'

Composé	Protons aromatiques (m)	COCH ₂ O (s)	CH ₂ CO ₂ (t)	CH ₂ O ₂ C (t)	OCH ₂ CH ₂ (t)	8 CH ₃ Cp + n CH ₂ (m)	CH ₃ (t)
51	8,18 – 6,96	-	2,58	-	4,05	1,75 – 1,26	0,88
60-BPI-C12	8,17 – 6,96	4,66	-	4,21	4,04	1,79 – 1,22	0,88
67-BPE-C12	8,20 – 6,95	4,71	-	4,21	4,00	1,90 – 1,26	0,89
72-BPI-C18	8,18 – 6,96	4,67	-	4,24	4,05	1,86 – 1,26	0,88
76-BPE-C18	8,20 – 6,95	4,71	-	4,21	4,00	1,90 – 1,26	0,88
83	8,18 – 6,96	-	-	4,34	4,05	1,90 – 1,18	0,88

m : multiplet; s : singulet; t : triplet; Cp : cyclopentyle; n : nombre de CH₂ variant entre 28 et 40, selon le composé.

Les spectres de **60** et **72**, ainsi que ceux de **67** et **76**, sont similaires, vu que nous varions seulement la longueur de la chaîne alkyle. Entre les composés **51** et **83**, la seule différence s'observe au niveau du déplacement des protons α de la fonction ester du premier et de la fonction oxycarbonyle du deuxième. Il est intéressant de remarquer le signal à 4,34 ppm de **83**. Comparé au même signal chez les autres composés, celui-ci se trouve plus déblindé, ce qui montre l'influence du groupe biphenyle par rapport au fonction méthoxy sur les protons en α de la fonction oxycarbonyle.

5.3. Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des dérivés du ferrocène perméthylé disubstitué en positions -1,1' ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Les températures de transition sont décrites dans le tableau 11.

Composé 51

Ce composé présente un comportement liquide cristallin énantiotrope. La mésophase n'a pas pu être identifiée.

Composé 60-BPI-C12

Ce composé présente un comportement thermique énantiotrope, avec la formation d'une phase smectique A, visible par la formation des coniques focales et des zones homéotropes.

Composé 67-BPE-C12

Ce composé présente un comportement nématique monotrope dans une petite plage de 2 °C. Au refroidissement, nous observons la formation simultanée de cristaux et d'une phase nématique.

Composé 72-BPI-C18

Ce composé ne présente aucun comportement mésomorphe.

Composé 76-BPE-C18

Ce composé présente un comportement thermique énantiotrope avec la formation d'une phase smectique A visible par la formation des coniques focales et des zones homéotropes. Par DSC, nous observons une transition cristal-cristal puis une transition cristal-smectique A.

Composé 83

Ce composé ne présente pas de propriétés mésomorphes.

Tableau 11. Températures et enthalpies de transition des composés dérivés du ferrocène octaméthylé disubstitué en positions –1,1'

Composé	Transition	T (°C)	ΔH (kJ/mol)
51	Cr \rightarrow M	108 ^a	28,0
	M \rightarrow I	149 ^a	48,6
60-BPI-C12	Cr \rightarrow SmA	116 ^a	71,4
	SmA \rightarrow I	131 ^a	2,7
67-BPE-C12	Cr \rightarrow I	126 ^a	63,2
	I \rightarrow N ^c	108 ^b	4,2
72-BPI-C18	Cr \rightarrow I	118 ^a	92,2
76-BPE-C18	Cr \rightarrow Cr'	80 ^a	14,4
	Cr' \rightarrow SmA	84 ^a	6,9
	SmA \rightarrow I	100 ^a	16,6
83	Cr \rightarrow I	153 ^a	59,3

M = mésophase. ^aDéterminée par DSC au deuxième chauffage. ^bDéterminée par DSC au deuxième refroidissement. ^cTransition monotrope.

5.4. Discussion

Les changements structuraux sur les différentes molécules montrent leur influence sur les propriétés mésomorphes. Des considérations stéréo-électroniques, structurales ou conformationnelles peuvent être données pour expliquer la formation de mésophases. Cependant, d'autres analyses plus approfondies telles que les analyses aux rayons-X seront nécessaires pour aider à mieux comprendre ces comportements.

Nous considérons nos résultats comme point de départ pour d'autres études. En effet, à ce stade nous ne disposons pas de tous les éléments nécessaires pour expliquer de cas en cas l'absence, respectivement la présence de mésomorphisme de façon univoque.

5.5. Conclusion

Dans ce travail, nous avons développé une approche synthétique des dérivés symétriques du ferrocène octaméthylé disubstitué en positions –1,1'. La variation de la structure des substituants, tout comme la position du groupe biphényle, la longueur des chaînes alkyles et l'orientation des groupes esters, ont une grande influence sur les propriétés mésomorphes des

dérivés. Les températures d'isotropisation des composés non mésomorphes sont plus élevées que pour les composés présentant du mésomorphisme. La disubstitution du ferrocène perméthylé permet d'obtenir des dérivés thermiquement plus stables, puisque les températures d'isotropisation sont moins élevées, si on les compare aux dérivés monosubstitués. Ceci permet d'envisager des réactions d'oxydo-réduction du ferrocène, ce qui ferait diminuer encore les températures de transition, comme cela a déjà été démontré [40], et d'obtenir des cristaux liquides thermotropes proches de la température ambiante. La disubstitution augmente les possibilités d'engendrer du mésomorphisme. Si nous comparons **51** avec son analogue monosubstitué, synthétisé par Schweissguth [40], ce dernier n'est pas mésomorphe ($F = 133\text{ °C}$) [40]; par contre, notre composé présente un comportement liquide cristallin énantiotrope, avec une plage liquide cristalline de 41 °C . Nous aurions souhaité présenter une étude plus approfondie des résultats de ce chapitre, mais le temps nous a manqué. Cependant, nous espérons que ce travail servira à ouvrir une voie de synthèse à de nouvelles architectures moléculaires, comme, par exemple, les dendrimères à cœur ferrocényle ou les polymères à chaînes latérales.

6. Conclusions

Ce travail nous a permis d'obtenir, par une méthode de synthèse convergente, une nouvelle série de dendrimères mésomorphes dérivés du ferrocène perméthylé, jusqu'à la deuxième génération. Ainsi que des dendrimères mésomorphes dérivés du ferrocène monosubstitué, jusqu'à la troisième génération.

Les propriétés d'oxydo-réduction du ferrocène perméthylé ont permis l'obtention des premiers dendrimères mésomorphes dérivés du ferrocénium. Différents oxydants ont été utilisés, ce qui a permis de constater que, selon le contre-anion utilisé, les températures de transition sont influencées. Pour le cas des dérivés du ferrocène perméthylé, le dodécylsulfate produit une nette diminution des températures de transition, ce qui permet de parvenir à des composés mésomorphes proches de la température ambiante.

Les études réalisées par rayons-X ont permis de déterminer et de confirmer les mésophases observées par microscopie, et de proposer des modèles d'organisation supramoléculaire.

Perspectives

Dans ce travail nous avons mis au point une méthode de synthèse pour l'obtention de dérivés du ferrocène perméthylé disubstitué en positions $-1,1'$. Les propriétés mésomorphes de ces composés sont très intéressantes, ce qui nous incite à proposer comme perspectives de ce travail différentes voies de synthèse pour obtention de dendrimères à cœur ferrocényle. Deux exemples de dendrimères de première génération sont présentés à la figure 66. La variation des différents paramètres dans la structure de la molécule, comme les longueurs des chaînes terminales, la position du groupe biphényle et le changement d'orientation des groupes ester, donneront un éventail de synthèses intéressantes et permettront d'étudier leur influence sur les propriétés mésomorphes. L'oxydation du ferrocène est aussi un facteur important à étudier, puisque nous avons prouvé que les dérivés du ferrocène perméthylé oxydés sont plus stables que les dérivés non-méthylés.

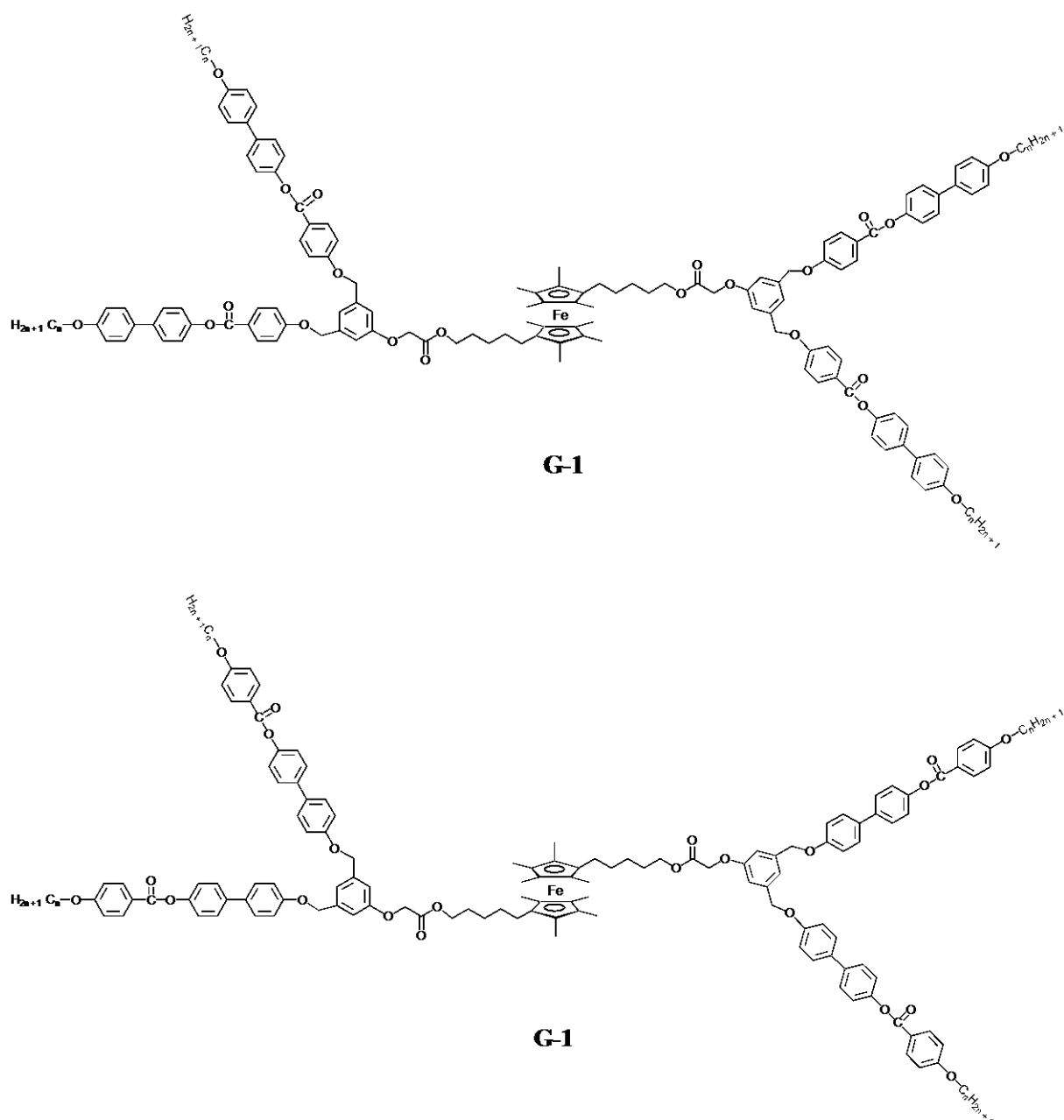


Figure 66. Dendrimères à cœur ferrocényle

7. Partie Expérimentale

7.1. Généralités

Méthodes analytiques et équipement

Chromatographie sur couche mince

Les chromatographies sur couche mince (ccm) ont été effectuées sur des feuilles d'aluminium recouvertes d'une couche de 0.2 mm de gel de silice (*Merck*, 60 F₂₅₄).

Chromatographie sur colonne

Les chromatographies sur colonne ont été réalisées sur un support de gel de silice *sds* 60 de granulométrie 70-230 mesh. La quantité de gel de silice utilisée correspond généralement à 50 à 100 fois la masse de produit à purifier. Pour certains produits la méthode de purification a été la chromatographie par gel perméable avec une phase stationnaire Bio-Beads S-X1, de 200-400 mesh; cette phase permet la séparation de masses moléculaires entre 600 à 14000.

Points de fusion

Les points de fusion (F) ont été mesurés sur un appareil Büchi 530 (valeurs non corrigées).

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres ¹H-RMN et ¹³C-RMN ont été réalisés sur un appareil BRUKER AMX-400 (400 MHz) ou VARIAN GEMINI (200 MHz). Les déplacements chimiques sont indiqués en ppm et les constantes de couplage sont indiquées en Hertz. Les solvants utilisés ont été choisis en fonction de la solubilité des produits analysés et leurs références internes sont: CDCl₃ (δ 7.264 [¹H] ppm ou 77.0 [¹³C] ppm), acétone-*d*₆ (δ 2.04 [¹H] ppm ou 206.0 [¹³C] ppm), DMSO-*d*₆ (δ 2.49 [¹H] ppm). La multiplicité des signaux est exprimée par les abréviations suivantes: s = singulet, d = doublet, t = triplet, m = multiplet et br = large.

Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires ont été effectuées par les laboratoires de micro-analyse de l'École Polytechnique Fédérale de Zurich (Mikroelementar-analytisches Laboratorium, ETH Zurich), de Ciba SA (Marly) et le laboratoire de chimie pharmaceutique (service de microchimie) de l'Université de Genève.

Microscopie à lumière polarisée

Les observations par microscopie ont été réalisées sur un microscope Axioscope Zeiss équipé d'une platine chauffante Linkam THMS 600 raccordée au processeur Linkam TMS 91. Toutes les observations sont réalisées sous azote.

Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

Les mesures de DSC ont été effectuées dans une cellule de mesure METTLER DSC 30 reliée au processeur METTLER TA 4000. Le traitement des données utilise le programme graphique METTLER TA72 2/5. Le système est étalonné avant chaque mesure avec un échantillon d'indium. Les échantillons (2–4 mg) sont placés dans un creuset en aluminium sous un courant d'azote comme gaz de balayage. Les températures de transition sont déterminées par la méthode des tangentes (Onset) et les enthalpies de transition sont données par l'intégration des pics.

Analyses aux Rayons-X

Pour ces analyses une chambre "pinhole" à focalisation ponctuelle, qui permet de maintenir les échantillons à haute température, a été employée. Un tube à anticathode de cuivre est alimenté par un générateur Siemens Kristalloflex 710 sous 40 KV et 30 mA. Le faisceau est filtré par une lame en nickel qui sélectionne la raie $K\alpha$ (1.5405 Å) du cuivre et qui focalise ponctuellement le faisceau sur le film. La taille du faisceau est limitée par un collimateur ("pinhole") très fin (quelques dixièmes de mm). L'échantillon est placé dans un tube capillaire en verre Lindemann de 1 mm de diamètre et chauffé, si nécessaire, par l'intermédiaire d'un support métallique régulé électroniquement, permettant d'atteindre des températures comprises entre la température ambiante et 250 °C. Les diffractogrammes sont enregistrés sur du film photographique plat (Kodak DEF 5), et la distance entre le film et l'échantillon peut être variée en fonction de la région de l'espace réciproque à explorer.

Spectroscopie UV/visible

Les spectres UV/visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Hewlett Packard 8452A, muni d'un logiciel Hewlett Packard Vectra QS/165.

Mesures magnétiques

La variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température a été mesurée au moyen d'un magnétomètre SHE SQUID superconducteur, dans un champ de 0.5 T. Le domaine des températures a été compris entre 2 à 300 K. Les données ont été corrigées selon le diamagnétisme des atomes constituant les molécules, en utilisant les constantes de Pascal.

Qualité des solvants et des gaz

Les solvants de qualité technique utilisés proviennent de REACTOLAB SA et Ammann technique. Les gaz utilisés, N₂ (azote), Ar (argon) et H₂ (hydrogène), proviennent de la maison Carbagas, sans purification préalable.

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

Dichlorométhane (CH₂Cl₂): séché et distillé sur P₂O₅.

Tétrahydrofurane (THF): séché sur KOH et distillé sur Na.

Ether: séché sur P₂O₅ et distillé sur NaH.

Les autres solvants utilisés sont de différentes provenances:

Acétone: Fluka, puriss. p.a. > 99.5%.

Benzène: Fluka, puriss. p.a.

Ethanol: Fluka, puriss. p.a.

Diméthylformamide: sds, 99.8% ou Romil LTD.

Acétonitrile: Riedel-de Haën.

Chloroforme-d (CDCl₃): CIL (Cambridge Isotope Laboratoires), D, 99.8%.

Acétone-d₆: CIL (Cambridge Isotope Laboratoires), D, 99.8%.

Diméthyl-d₆ sulfoxyde (DMSO-d₆): CIL (Cambridge Isotope Laboratoires), D, 99.9%.

Qualité des produits chimiques

Les différents produits commerciaux utilisés sont:

Substance	Abréviation	Qualité
2-bromo-2-butène (mélange cis et trans)	–	Aldrich, 98%
Lithium	Li	Aldrich, 98%
Acétate d'éthyle	AcOEt	Fluka, abs.
Acide p-toluène sulfonique monohydrate	–	Fluka, puriss. p.a.
n-butyllithium (1,6 M dans l'hexane)	n-BuLi	Fluka, puriss. p.a.
Chlorure de fer (II) anhydre	FeCl ₂	Riedel-de-Haën
Manganate de barium	BaMnO ₄	Fluka, pract., ≥90%
Bromure de		
4-(carboxybutyl)triphénylphosphonium	–	Fluka, purum >99%
Tert-butoxyde de potassium	KO ^t Bu	Fluka, purum ~99%
N,N-dicyclohexylcarbodiimide	DCC	Fluka, puriss. ~99%
4-pyrrolidinopyridine	4-Ppy	Aldrich, 98%
Triéthylamine	NEt ₃	Fluka, puriss. p.a.
4,4'-dihydroxybiphényle	–	Fluka, 98%
Bromure de benzyle	BrBn	Fluka, purum >98%
1,10-décane-1,10-diol	–	Fluka, pract. ~95%

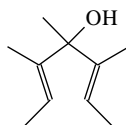
Substance	Abréviation	Qualité
Acide bromhydrique	HBr _{aq}	Fluka, purum ≥48%
Acide <i>p</i> -hydroxybenzoïque	–	Fluka, puriss. ~99%
<i>p</i> -hydroxybenzoate de benzyle	–	Fluka, purum ≥98%
Palladium sur charbon actif (10% Pd)	Pd/C	Fluka, puriss.
Ferrocèncarbaldéhyde	–	Fluka, purum. ≥98%
Chlorure de thionyle	SOCl ₂	Fluka, puriss. ≥99%
Trichloroacide de l'acide trimésique	–	Fluka, purum ~98%
Toluène-4-sulfonate d'argent	AgTos	Fluka, purum >96%
Dodécylsulfate d'argent	AgDos	Produit de synthèse
Tétrafluoroborate de nitrosyle	NOBF ₄	Merck, ~95%
Tétrafluoroborate d'argent anhydre	AgBF ₄	Fluka, purum ≥98%
6-caprolactone monomère	–	Fluka, purum ≥99%
Bromoacétate de <i>tert</i> -butyle	–	Fluka, purum ≥97%
Diméthyl-5-hydroxyisophthalate	–	Fluka, purum ≥97%
Acide trifluoroacétique	TFA	Fluka, puriss. p.a.
Bicarbonate de sodium	NaHCO ₃	Technique
Sulfate de magnésium	MgSO ₄	Technique
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	Technique
Carbonate de potassium	K ₂ CO ₃	Technique

7.2. Synthèses

Composés contenant du ferrocène perméthylé:

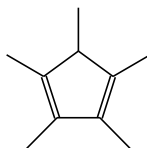
7.2.1. Synthèse du 1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiène (1) [36]

a) 3,4,5-triméthyl-2,5-heptadiène-4-ol



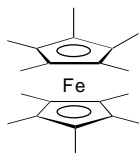
Un mélange de 8 g (1.16 mol) de lithium et 38 ml d'éther sec est placé sous atmosphère d'argon dans un tricol de 1 litre équipé d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome. 75,27 g (0.55 mol) de 2-bromo-2-butène, purifié préalablement et rapidement sur une colonne d'alumine basique (2x10 cm), sont ajoutés goutte à goutte jusqu'à ce que la réaction commence (visible par la formation de bulles sur la surface du lithium). Ensuite, 400 ml d'éther sec sont ajoutés à une vitesse suffisante pour maintenir un léger reflux. Le mélange est laissé sous agitation pendant une heure, puis un mélange d'AcOEt (25 g, 0.28 mol) avec un volume égal d'éther sec est ajouté goutte à goutte. Le mélange passe de jaune-orange à jaune-laiteux. Le mélange réactionnel est versé dans 1 litre d'une solution saturée de NH₄Cl. La phase organique est séparée et la phase aqueuse traitée avec HCl pour arriver à un pH = 9. La phase aqueuse est extraite trois fois avec de l'éther. Les phases organiques sont réunies et séchées sur MgSO₄, filtrées et concentrées par évaporation jusqu'à 50-100 ml.

b) 1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiène



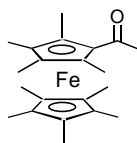
Un mélange de 5 g (26 mmol) d'acide *p*-toluènesulfonique monohydrate et 120 ml d'éther est agité sous argon dans un ballon tricol, à température ambiante. Le mélange préparé en (a) est additionné est ajouté à une vitesse suffisante pour maintenir un léger reflux. Le mélange est encore agité pendant 1 heure ou jusqu'à la fin du reflux. Ensuite, le mélange est lavé avec une solution saturée de NaHCO₃. La phase organique est séparée. La phase aqueuse est lavée trois fois avec de l'éther. Les phases organiques sont réunies et séchées sur MgSO₄. L'éther est éliminé par évaporation et le produit brut, qui se présente sous la forme d'un liquide de couleur jaune avec une forte odeur caractéristique, est distillé sous pression réduite (bp 55-60 °C, 13 mmHg). **Rendement** : 29.26 g (69%). $n_D^{22} = 1.47$. **¹H-RMN** (CDCl₃, 200 MHz) : δ 1.05 (d, 3H, CH₃-CH, J= 7.7 Hz) ; 1.82 (s, 6H, CH₃-Cp) ; 1.86 (s, 6H, CH₃-Cp) ; 2.51 (m, 1H, CH-CH₃).

7.2.2. Décaméthylferrocène (2) [35]



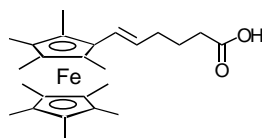
Dans un ballon tricol sont introduits 175 ml de THF sec et 19.07 g (140 mmol) de 1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiène sous atmosphère d'argon. Le mélange est refroidi à -78 °C et à cette température sont ajoutés 100 ml (160 mmol) de *n*-butyllithium. La température est remontée à 0°C et 11.03 g (87 mmol) de FeCl₂ sont additionnés. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 3 heures. Un changement de couleur de jaune clair à noir se produit au moment de l'ajout du FeCl₂. 200 ml d'eau et 200 ml d'éther sont ajoutés sur le mélange réactionnel qui est filtré sur SiO₂. Les phases formées sont séparées et la phase aqueuse est éliminée. La phase organique est lavée deux fois avec de l'eau et séchée sur Na₂SO₄. La solution est filtrée, concentrée jusqu'à 100 ml et mise au congélateur avec quelques millilitres de MeOH. **Rendement** : 17.42 g (76%) d'un solide jaune. **F** : 290 °C déc. **R_f**(CH₂Cl₂) = 0.81. **¹H-RMN** (acétone-d₆, 200 MHz) : δ 1.64 (s, 30H, 10 x CH₃-Cp). **Analyse élémentaire** pour C₂₀H₃₀Fe (326.30) : C : 73.61%, H : 9.26%. Trouvé : C : 73.60%, H : 9.29%.

7.2.3. 1-formylnonaméthylferrocène (3) [106]



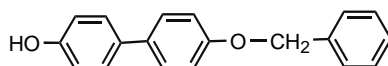
Dans un ballon d'un litre équipé d'un agitateur et d'un réfrigérant sont introduits 12 g (36 mmol) de décaméthylferrocène et 450 ml d'un mélange benzène/éther sec (2 :1). Ensuite, 47.12 g (0.184 mol) de BaMnO₄ sont ajoutés. Le mélange est mis à reflux pendant 5 heures, puis est filtré sur SiO₂. Le filtrat est évaporé et le résidu séparé par colonne de gel de silice en utilisant comme éluant CH₂Cl₂/NEt₃ 98:2. Un produit solide de couleur bordeaux est obtenu, lequel est recristallisé dans l'hexane. **Rendement** : 4.66 g (45%). **F** : 330 °C. **R_f**(CH₂Cl₂) = 0.25. **¹H-RMN** (acétone-d₆, 200 MHz) : δ 1.66 (s, 15H, 5 x CH₃-Cp) ; 1.79 (s, 6H, 2 x CH₃-Cp) ; 1.99 (s, 6H, 2 x CH₃-Cp) ; 9.97 (s, 1H, CHO). **¹³C-RMN** (acétone-d₆, 50 MHz) : δ 9.26, 9.71, 81.11, 83.26, 86.40, 195.42. **Analyse élémentaire** pour C₂₀H₂₈FeO (340.29) : C : 70.59%, H : 8.29%. Trouvé : C : 70.56, H : 8.41%.

7.2.4. Acide nonaméthylferrocène-1-[5-hexénoïque] (4) [108]



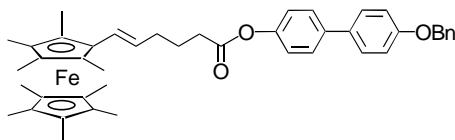
Dans un ballon sont ajoutés 50 ml de THF sec et 13.03 g (29 mmol) de bromure de (4-carboxybutyl)triphenylphosphonium sous argon. Ensuite 8.24 g (73 mmol) de KO^tBu dissous dans 40 ml de THF sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 30 minutes. Après ce temps, 5 g (14 mmol) de **3** dissous dans 50 ml de THF sec sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 3 heures. Ensuite, le mélange est évaporé pour éliminer le THF. Nous ajoutons 200 ml d'éther et 150 ml de NaOH 5N. L'aldéhyde qui n'a pas réagi passe dans la phase organique et le sel de l'acide reste dans la phase aqueuse. La phase aqueuse basique est traitée avec du HCl 2N jusqu'à obtenir un pH égal à 2 et extraite trois fois avec de l'AcOEt. La phase organique est séparée, séchée sur MgSO₄ et évaporée à sec. Le résidu solide est traité par colonne sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange hexane/acétone 2:1. **Rendement** : 3.57 g (84%) d'un solide jaune brunâtre. **F** : 120 °C. **R_f**(hexane/acétone 2:1) = 0.59. **¹H-RMN** (acétone-d₆, 200 MHz) : δ 1.59 (s, 15H, 5 x CH₃-Cp) ; 1.65 (s, 6H, 2 x CH₃-Cp) ; 1.74 (s, 6H, 2 x CH₃-Cp) ; 1.79 (m, 2H, CH₂CH₂CO₂) ; 2.19 (m, 2H, CH=CHCH₂) ; 2.38 (t, 2H, CH₂CO₂) ; 5.6-5.8 (m, 1H, CH=CH) ; 6.05 (d, 1H, CH=CH). **Analyse élémentaire** pour C₂₅H₃₆FeO₂ (424.41) : C : 70.75%, H : 8.55%. Trouvé : C : 70.53, H : 8.54%.

7.2.5. 4-benzyloxy-4'-hydroxybiphényle (5) [111]



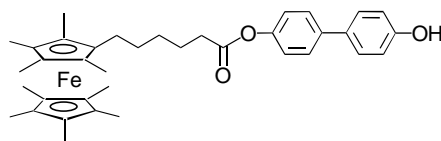
Dans un ballon est préparée une solution de 1.36 g (59 mmol) de sodium dans 50 ml d'éthanol puriss. 10 g (53 mmol) de 4,4'-dihydroxybiphényle, dissous dans 300 ml d'éthanol puriss., sont ajoutés. Ensuite, 9.18 g (53 mmol) de bromure de benzyle sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange réactionnel est laissé à reflux pendant 1h30. L'éthanol est évaporé et 250 ml de NaOH 10% sont ajoutés sur le résidu solide. Le produit de départ qui n'a pas réagi est solubilisé et le résidu insoluble qui reste en suspension contient le sel de Na du monobenzyléther. Le solide est filtré, repris dans 100 ml de NaOH 10% et ensuite acidifié avec HCl concentré. Le résidu solide est lavé dans l'acétone chaud et filtré à chaud pour éliminer le composé dibenzylé (insoluble dans l'acétone). Le filtrat est évaporé à sec et recristallisé dans l'éthanol. Le produit est filtré et séché sous vide. **Rendement** : 6.91 g (47%) d'un solide blanc. **F** : 212 °C. **R_f**(CH₂Cl₂) = 0.33. **¹H-RMN** (acétone-d₆, 200 MHz) : δ 5.16 (s, 2H, CH₂O-Ph); 6.90 (d, 2H, H-arom.); 7.06 (d, 2H, H-arom.); 7.33-7.53 (m, 9H, H-arom.); 8.38 (s, 1H, Ph-OH). **Analyse élémentaire** pour C₁₉H₁₆O₂ (276.33) : C : 82.58%, H : 5.83%. Trouvé : C : 82.60, H : 5.72%.

7.2.6. Nonaméthylferrocène-1-[4-benzyloxy-4'-(5-èn-hexanoylbiphényle)] (6)



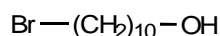
Dans un ballon sont ajoutés 3.57 g (8.41 mmol) de **4**, 2.79 g (10.10 mmol) de **5** et 2.08 g (10.08 mmol) de DCC. Le tout est dissous dans 140 ml de CH₂Cl₂ sec. Ensuite, 0.26 g (1.75 mmol) de PPy sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 3 heures. Le mélange est filtré et le solvant évaporé. Le résidu solide est traité par colonne de silice en utilisant comme éluant CH₂Cl₂/NEt₃ 100:2. Le composé est recristallisé dans l'acétate d'éthyle. **Rendement** : 4.42 g (77%) d'un solide jaune-orange. **F** : 132 °C. **R_f**(CH₂Cl₂) = 0.84. **¹H-RMN** (acétone-d₆, 200 MHz) : δ 1.60 (s, 15H, 5 x CH₃-Cp); 1.66 (s, 6H, 2 x CH₃-Cp); 1.76 (s, 6H, 2 x CH₃-Cp); 1.90 (m, 2H, CH₂CH₂CO₂); 2.29 (m, 2H, CH=CHCH₂); 2.69 (t, 2H, CH₂CO₂); 5.19 (s, 2H, OCH₂Ph); 5.7-5.8 (m, 1H, CH=CH); 6.11 (d, 1H, CH=CH); 7.11 (d, 2H, H-arom.); 7.17 (d, 2H, H-arom.); 7.33-7.65 (m, 9H, H-arom.). **Analyse élémentaire** pour C₄₄H₅₀FeO₃ (682.73): C : 77.41%, H : 7.38%. Trouvé : C : 77.44, H : 7.36%.

7.2.7. Nonaméthylferrocène-1-[4-hydroxy-4'-hexanoylbiphényle] (7)

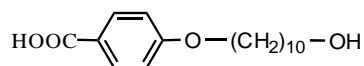


2.26 g (3.31 mmol) de **6** sont dissous dans 80 ml de CH_2Cl_2 sec et quelques ml d'éthanol. 226 mg de Pd/C sont ajoutés. Le mélange est placé dans un réacteur d'hydrogénation et chargé avec 4 bars d'hydrogène. Après 18 heures d'agitation à température ambiante, la réaction est arrêtée. Le mélange est filtré sur Célite et le solvant évaporé à sec. Le résidu solide est séparé par colonne chromatographique en utilisant comme éluant, tout d'abord, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NEt}_3$ (100:1). Ceci permet séparer le produit de départ qui n'a pas réagi. De l'acétone est utilisé ensuite comme éluant. Le composé est recristallisé dans l'éthanol. **Rendement** : 1.53 g (78%) d'un solide jaune. **F** : 181 °C. **R_f**(hexane/AcOEt 2:1) = 0.51. **¹H-RMN** (acétone- d_6 , 200 MHz) : δ 1.28-1.50 (m, 6H, CH_2) ; 1.6-1.8 [3 s, (27H, 9 x CH_3 -Cp) et 1 m ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$)] ; 2.21 (t, 2H, Cp- CH_2) ; 2.58 (t, 2H, CH_2CO_2) ; 6.93 (d, 2H, H-arom.) ; 7.12 (d, 2H, H-arom.) ; 7.50 (d, 2H, H-arom.) ; 7.60 (d, 2H, H-arom.) ; 8.43 (s, 1H, Ph-OH). **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{FeO}_3$ (594.62) : C : 77.74%, H : 7.80%. Trouvé : C : 77.33, H : 7.88%.

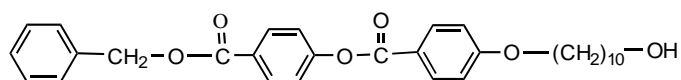
7.2.8. 10-bromo-1-décanol (8) [109]



30 g (0.172 mol) de 1,10-décanediol sont dissous dans 250 ml d'une solution aqueuse à 48% de HBr et placés dans un extracteur en continu. Pour compléter à niveau, de la ligroïne (90–120 °C) est introduite dans l'extracteur en continu et 600 ml de cette même ligroïne sont versés dans un ballon rodé de 1000 ml. La ligroïne dans le ballon est chauffée à reflux et, lorsque le reflux est bien régulier, la solution aqueuse dans l'extracteur est chauffée à 50°C à l'aide d'un bain d'huile. L'extraction en continu à la ligroïne est maintenue durant 3 jours. Après refroidissement, la phase organique dans le ballon est filtrée, séchée sur MgSO_4 , puis filtrée à nouveau et évaporée pour donner le 10-bromo-1-décanol. **Rendement** : 37.92 g (93%) d'une huile jaune clair à température ambiante. **¹H-RMN** (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 1.30-1.59 (m, 14H, 7 x CH_2) ; 1.85 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$) ; 3.40 (t, 2H, 2 x $\text{CH}_2\text{-Br}$) ; 3.63 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$). **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OBr}$ (237.21) : C : 50.63%, H : 8.94%. Trouvé : C : 50.64, H : 9.13%.

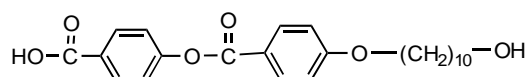
7.2.9. Acide 4-(10-hydroxydécyl)benzoïque (9) [110]

25 ml d'une solution aqueuse de NaOH 4N (100 mmol) sont ajoutés à une solution de 4.25 g (31 mmol) d'acide p-hydroxybenzoïque dans 60 ml d'éthanol. Le mélange est chauffé à reflux et 4.75 g (20 mmol) de **8** sont ajoutés goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à brome. Le mélange est maintenu à reflux durant 20 heures et, après refroidissement, la solution est acidifiée avec HCl 5N. L'acide 4-(10-hydroxydécyl)-benzoïque est précipité en versant le mélange réactionnel dans 500 ml d'un mélange eau/glace. Le solide blanc est filtré sur büchner et lavé avec de l'eau. Après séchage à l'étuve (60 °C/20 mmHg), le solide est recristallisé dans l'EtOH chaud. **Rendement** : 3.36 g (47%) d'un solide blanc. **F** : 120 °C. **R_f**(hexane/acétone 2:1) = 0.14. **¹H-RMN** (acétone-d₆, 200 MHz) : δ 1.34-1.55 (m, 14H, 7 x CH₂) ; 1.81 (m, 2H, OCH₂CH₃) ; 3.53 (t, 2H, CH₂OH) ; 4.10 (t, 2H, OCH₂CH₂) ; 7.02 (d, 2H, H-arom.) ; 7.98 (d, 2H, H-arom.).

7.2.10. 10-benzyloxycarbonylphényloxyphényloxydécylol (10)

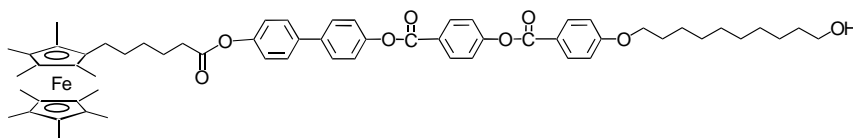
Dans un ballon sont mélangés 2.031 g (9 mmol) de benzyl 4-hydroxybenzoate, 3.144 g (10 mmol) de **9** et 2.203 g (0.010 mol) de DCC. Le tout est dissous dans 100 ml de CH₂Cl₂ sec. Ensuite, 197 mg (1 mmol) de PPy sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 3 heures. Le mélange est filtré sur papier et évaporé à sec. Le résidu est séparé par colonne chromatographique sur silice en utilisant comme éluant un mélange CH₂Cl₂/MeOH 95:5. Le solide séparé est recristallisé dans l'éthanol. **Rendement** : 4.299 g (95%) d'un solide blanc. **F** : 82 °C. **R_f**(CH₂Cl₂/CH₃OH 95:5) = 0.57. **¹H-RMN** (CDCl₃, 200 MHz) : δ 1.33-1.61 (m, 14H, 7 x CH₂) ; 1.83 (m, 2H, OCH₂CH₂) ; 3.65 (t, 2H, CH₂OH) ; 4.05 (t, 2H, OCH₂) ; 5.38 (s, 2H, OCH₂Ph) ; 6.98 (d, 2H, H-arom.) ; 7.30 (d, 2H, H-arom.) ; 7.33-7.49 (m, 5H, H-arom.) ; 8.12-8.18 (m, 4H, H-arom.). **Analyse élémentaire** pour C₃₁H₃₆O₆ (504.62) : C : 73.78%, H : 7.19%. Trouvé : C : 73.52, H : 7.05%.

7.2.11. Acide p-[4-(10-hydroxydécyloxy)benzoyloxy]benzoïque (11)



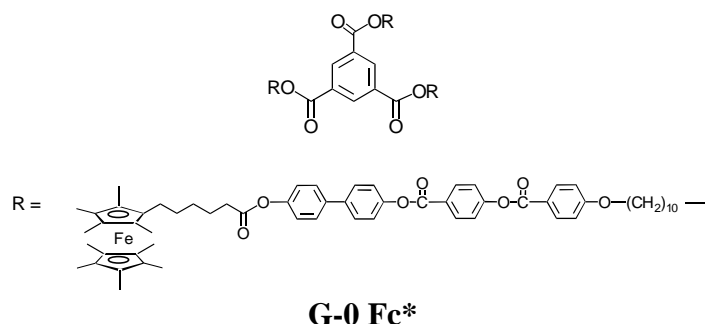
6.703 g (13 mmol) de **10** sont dissous dans 150 ml de CH_2Cl_2 et quelques millilitres d'éthanol sont ajoutés. Les 20% en masse de Pd/C (1.34 g) sont additionnés à la solution. Le mélange est placé dans un réacteur d'hydrogénation et chargé avec 4 bars d'hydrogène, puis laissé sous agitation à température ambiante pendant une nuit. Ensuite, le mélange est filtré sur Célite et lavé avec du THF (le produit n'est pas soluble dans du CH_2Cl_2). Le filtrat est évaporé à sec et le résidu est recristallisé dans l'éthanol. **Rendement** : 5.123 g (93%) d'un solide blanc. **F** : 152 °C. **R_f**($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 95:5) = 0.17. **¹H-RMN** (DMSO-*d*₆, 200 MHz) : δ 1.28-1.42 (m, 14H, 7 x CH_2) ; 1.76 (m, 2H, OCH_2CH_2) ; 3.39 (t, 2H, CH_2OH) ; 4.10 (t, 2H, OCH_2) ; 7.13 (d, 2H, H-arom.) ; 7.41 (d, 2H, H-arom.) ; 8.03-8.12 (m, 4H, H-arom.).

7.2.12. Composé 12



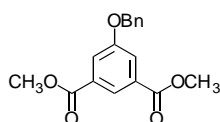
200 mg (0.336 mmol) de **7** et 167 mg (0.403 mmol) de l'acide **11** sont dissous dans 30 ml de CH_2Cl_2 sec. Ensuite, 83 mg (0.403 mmol) de DCC et 7.5 mg (0.050 mmol) de PPy sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 3 heures. Le mélange est filtré et le solvant évaporé. Le résidu solide est traité une première fois par colonne sur gel de silice, en utilisant comme éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 95:5. Une deuxième colonne est préparée en utilisant comme éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}/\text{NEt}_3$ 15:1:0.3. **Rendement** : 285 mg (85%) d'un solide jaune. **R_f**($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 15:1) = 0.17. **¹H-RMN** (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 1.26-1.87 (m, 50H, 12 x CH_2 + 9 x $\text{CH}_3\text{-Cp}$) ; 2.60 (t, 2H, CH_2CO_2) ; 3.65 (t, 2H, CH_2OH) ; 4.06 (t, 2H, OCH_2) ; 7.00 (d, 2H, H-arom.) ; 7.16 (d, 2H, H-arom.) ; 7.30 (d, 2H, H-arom.) ; 7.39 (d, 2H, H-arom.) ; 7.57-7.65 (m, 4H, H-arom.) ; 8.17 (d, 2H, H-arom.) ; 8.31 (d, 2H, H-arom.). **¹³C-RMN** (CDCl_3 , 50 MHz) : δ 9.38, 9.52, 25.05, 25.18, 25.80, 26.03, 29.14, 29.34, 29.39, 29.47, 29.53, 29.58, 30.72, 32.84, 34.40, 63.10, 68.43, 78.22, 78.74, 78.91, 82.81, 91.50, 114.48, 121.00, 122.00, 122.10, 122.20, 126.87, 128.20, 128.28, 131.90, 132.49, 138.09, 138.33, 150.30, 150.41, 155.48, 163.89, 164.40, 164.59, 172.41. **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{61}\text{H}_{74}\text{FeO}_8$ (991.10) : C : 73.93%, H : 7.53%. Trouvé : C : 73.88, H : 7.33%.

7.1.13. Composé 13

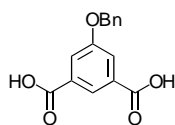


Sous atmosphère d'azote, 151 mg (0.152 mmol) de **12** sont dissous dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec. 13 mg (0.051 mmol) de chlorure d'acide trimésique sont ajoutés avec 15 mg (0.152 mmol) de triéthylamine et le tout est laissé à reflux pendant 24 heures. Après refroidissement, le mélange est évaporé à sec et le résidu purifié par chromatographie sur silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}/\text{NEt}_3$ 30:1:0.5). **Rendement** : 109 mg (68%) d'un solide jaune. **R_f** ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}/\text{NEt}_3$ 30:1:0.5) = 0.61. **¹H-RMN** (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 1.24-2.11 (m, 153H, 36 x CH_2 + 27 x CH_3 -Cp) ; 2.58 (t, 6H, CH_2CO_2) ; 4.05 (t, 6H, OCH_2) ; 4.38 (t, 6H, PhCO_2CH_2) ; 6.99 (d, 6H, H-arom.) ; 7.15 (d, 6H, H-arom.) ; 7.29 (d, 6H, H-arom.) ; 7.38 (d, 6H, H-arom.) ; 7.57-7.64 (m, 12H, H-arom.) ; 8.16 (d, 6H, H-arom.) ; 8.30 (d, 6H, H-arom.) ; 8.86 (s, 3H, H-arom. Ph central). **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{192}\text{H}_{222}\text{Fe}_3\text{O}_{27}$ (3129.42) : C : 73.69%, H : 7.15%. Trouvé : C : 73.79%, H : 7.28%.

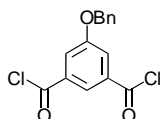
7.2.14. Diméthyl 5-benzyloxyisophthalate (14)



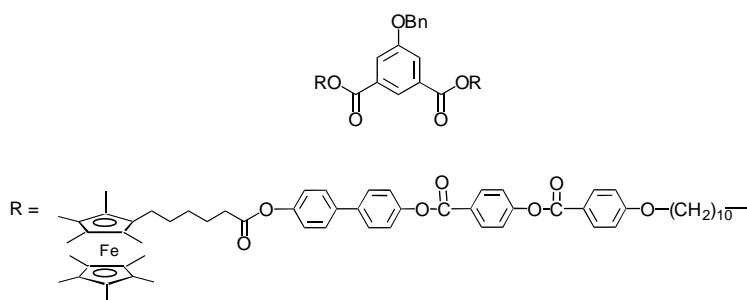
Un mélange de 2.00 g (9.51 mmol) de diméthyl 5-hydroxyisophthalate et 1.63 g (19 mmol) de K_2CO_3 sont mis à reflux dans 60 ml d'acétone. Ensuite, 1.63 g (9.51 mmol) de bromure de benzyle sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange est laissé à reflux pendant 12 heures. Le mélange réactionnel est versé sur de la glace et acidifié avec HCl 2N jusqu'à pH 2. Le solide obtenu est filtré et purifié par chromatographie sur silice en utilisant comme éluant un mélange hexane/ AcOEt 2:1. Le composé est recristallisé dans l'hexane. **Rendement** : 1.87 g (65%) d'un solide blanc. **F** : 95 °C. **R_f** (hexane/ AcOEt 2:1) = 0.58. **¹H-RMN** (acétone- d_6 , 200 MHz) : δ 3.92 (s, 6H, 2 x CO_2CH_3) ; 5.27 (s, 2H, OCH_2Ph) ; 7.35-7.56 (m, 5H, H-arom) ; 7.83 (d, H-arom.) ; 8.19 (t, 1H, H-arom.). **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (300.31) : C : 67.99%, H : 5.37%. Trouvé : C : 67.87%, H : 5.39%.

7.2.15. Acide 5-(benzyloxy)isophthalique (**15**)

Un mélange de 1.63 g (5.40 mmol) de **14** et 6.09 g (108 mmol) de KOH sont mis à reflux dans 100 ml d'éthanol pendant 18 heures. Le solide obtenu est filtré et mis en suspension dans l'eau, puis acidifié avec HCl 2N jusqu'à pH 2. Le solide est filtré, lavé à l'eau et séché sous vide. **Rendement** : 1.23 g (83%) d'un solide blanc. **F** : 271 °C. **¹H-RMN** (acétone-*d*₆, 200 MHz) : δ 5.30 (s, 2H, OCH₂Ph) ; 7.35-7.58 (m, 5H, H-arom) ; 7.87 (d, H-arom.) ; 8.31 (t, 1H, H-arom.). **Analyse élémentaire** pour C₁₅H₁₂O₅ (272.25) : C : 66.17%, H : 4.44%. Trouvé : C : 66.24, H : 4.42%.

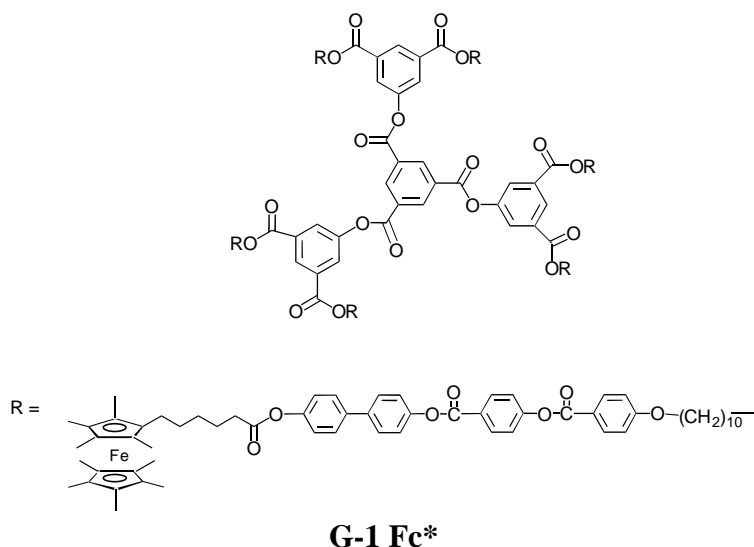
7.2.16. Dichlorure de 5-(benzyloxy)isophthaloyle (**16**)

Un mélange de 1.14 g (4.20 mmol) de **15**, 5 g (42 mmol) de chlorure de thionyle et quelques gouttes de DMF dans 100 ml de CH₂Cl₂ est agité à reflux pendant 12 heures et refroidi à température ambiante. Le solvant est évaporé à sec et le solide obtenu séché sous vide. **Rendement** : 1.28 g (99%) d'un solide beige. **F** : 62 °C. **¹H-RMN** (CDCl₃, 200 MHz) : δ 5.20 (s, 2H, OCH₂Ph) ; 7.35-7.48 (m, 5H, H-arom) ; 7.98 (d, H-arom.) ; 8.46 (t, 1H, H-arom.). **Analyse élémentaire** pour C₁₅H₁₀O₃Cl₂ (309.14) : C : 58.28%, H : 3.26%. Trouvé : C : 58.27, H : 3.14%.

7.2.17. Composé **17**

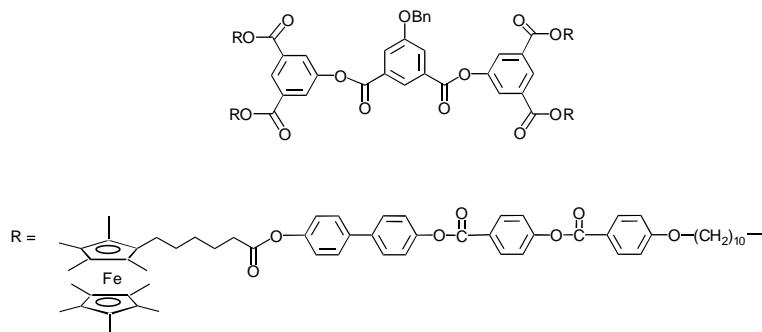
Première méthode: 244 mg de **12** (0.246 mmol) sont dissous dans 30 ml de CH₂Cl₂ sec, sous atmosphère d'azote. 35 mg (0.112 mmol) de **16** sont ajoutés avec 23 mg (0.224 mmol) de triéthylamine et le tout est laissé à reflux pendant 18 heures. Après refroidissement, le mélange est évaporé à sec, et le résidu purifié par chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/hexane/acétone 10:2:0.5). **Rendement** : 199 mg (80%) d'un solide jaune. **R_f** = 0.62.

7.2.19. Composé 19



Sous atmosphère d'azote, 178 mg (0.084 mmol) de **18** sont dissous dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec. 7.4 mg (0.028 mmol) de chlorure d'acide trimésique sont ajoutés avec 8.5 mg (0.084 mmol) de triéthylamine et le tout est laissé à reflux pendant 8 heures. Après refroidissement, le mélange est évaporé à sec et le résidu purifié par chromatographie sur silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}/\text{NEt}_3$ 30:1:0.6). **Rendement** : 128 mg (70%) d'un solide jaune. **R_f** ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}/\text{NEt}_3$ 30:1:0.6) = 0.76. **¹H-RMN** (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 1.26-2.13 (m, 306H, 72 x CH_2 + 54 x CH_3 -Cp) ; 2.57 (t, 12H, CH_2CO_2) ; 4.03 (t, 12H, OCH_2) ; 4.37 (t, 12H, PhCO_2CH_2) ; 6.97 (d, 12H, H-arom.) ; 7.15 (d, 12H, H-arom.) ; 7.29 (d, 12H, H-arom.) ; 7.37 (d, 12H, H-arom.) ; 7.56-7.63 (m, 24H, H-arom.) ; 8.14 (d, 12H, H-arom.) ; 8.15 (d, 6H, H-arom., Ph périphériques) ; 8.29 (d, 12H, H-arom.) ; 8.86 (t, 3H, H-arom., Ph périphériques) ; 9.29 (s, 3H, H-arom., Ph central). **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{399}\text{H}_{450}\text{Fe}_6\text{O}_{60}$ (6541.05) : C : 73.26%, H : 6.93%. Trouvé : C : 73.19, H : 6.70%.

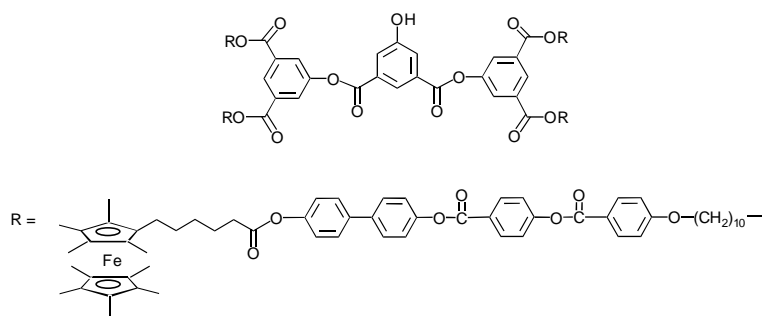
7.2.20. Composé 20



Dans un ballon sont ajoutés 205 mg (0.096 mmol) du composé **18**, 13 mg (0.048 mmol) du composé **15** et 24 mg (0.115 mmol) de DCC. Le tout est dissous dans 40 ml de CH_2Cl_2 sec. Ensuite, 2 mg (0.014 mmol) de PPy et 14 mg (0.048 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange

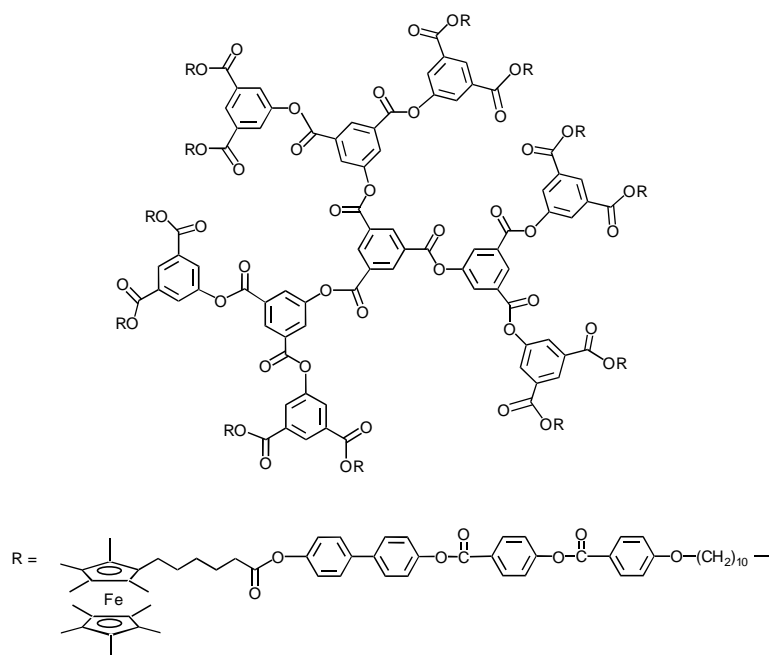
est laissé sous agitation à température ambiante pendant 3 heures. Le mélange est filtré et le solvant est évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par colonne sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}/\text{NEt}_3$ 30:1:0.6. Le composé est recristallisé dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$. **Rendement** : 195 mg (90%) d'un solide jaune. $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}/\text{NEt}_3$ 30:1:0.6) = 0.84. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 1.26-1.85 (m, 196H, 44 x CH_2 + 36 x $\text{CH}_3\text{-Cp}$) ; 2.59 (t, 8H, CH_2CO_2) ; 4.04 (t, 8H, OCH_2) ; 4.37 (t, 8H, PhCO_2CH_2) ; 5.24 (s, 2H, OCH_2Ph) ; 6.98 (d, 8H, H-arom.) ; 7.16 (d, 8H, H-arom.) ; 7.29 (d, 8H, H-arom.) ; 7.27-7.47 (m, 5H, H-arom.) ; 7.37 (d, 8H, H-arom.) ; 7.57-7.64 (m, 16H, H-arom.) ; 8.09 (d, 2H, H-arom., Ph central) ; 8.11 (d, 4H, H-arom., Ph périphériques) ; 8.15 (d, 8H, H-arom) ; 8.29 (d, 8H, H-arom.) ; 8.64 (t, t, 3H, H-arom., Ph central + Ph périphériques). **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{275}\text{H}_{308}\text{Fe}_4\text{O}_{41}$ (4492.86) : C : 73.51%, H : 6.90%. Trouvé : C : 73.50, H : 7.09%.

7.2.21. Composé 21



441 mg (0.253 mmol) de **20** sont dissous dans 20 ml de THF et quelques millilitres d'éthanol sont ajoutés. Les 20% en masse de Pd/C (88 mg) sont ajoutés à la solution. Le mélange est placé dans un réacteur d'hydrogénation et chargé avec 4 bars d'hydrogène, puis laissé sous agitation à température ambiante pendant 22 heures. Ensuite, le mélange est filtré sur Célite, évaporé à sec et le résidu traité par colonne sur gel de silice, en utilisant comme premier éluant un mélange de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}/\text{NEt}_3$ 30:1:0.6 et ensuite un mélange de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}/\text{NEt}_3$ 10:1:0.6. **Rendement** : 240 mg (55%) d'un solide jaune. $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}/\text{NEt}_3$ 30:1:0.6) = 0.72. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 1.26-1.85 (m, 196H, 44 x CH_2 + 36 x $\text{CH}_3\text{-Cp}$) ; 2.62 (t, 8H, CH_2CO_2) ; 4.04 (t, 8H, OCH_2) ; 4.36 (t, 8H, PhCO_2CH_2) ; 6.98 (d, 8H, H-arom.) ; 7.17 (d, 8H, H-arom.) ; 7.29 (d, 8H, H-arom.) ; 7.37 (d, 8H, H-arom.) ; 7.57-7.64 (m, 16H, H-arom.) ; 8.09 (d, d, 6H, H-arom., Ph central + H-arom., Ph périphériques) ; 8.15 (d, 8H, H-arom) ; 8.29 (d, 8H, H-arom.) ; 8.57 (t, 1H, H-arom., Ph central) ; 8.63 (t, 2H, H-arom., Ph périphériques).

7.2.22. Composé 22

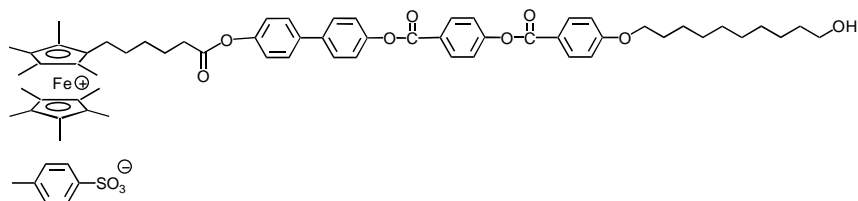


G-2 Fe*

Sous atmosphère d'azote, 150 mg (0.034 mmol) de **21** sont dissous dans 20 ml de CH₂Cl₂ sec. 3 mg (0.011 mmol) de chlorure d'acide trimésique sont ajoutés avec 3.4 mg (0.034 mmol) de triéthylamine (5 μL) et le tout est laissé à reflux pendant 4 heures. Après refroidissement, le mélange est évaporé à sec, et le résidu purifié par chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/AcOEt/NEt₃ 20:1:0.6). **Rendement** : 91 mg (60%) d'un solide jaune. **R_f** (CH₂Cl₂/AcOEt/NEt₃ 30:1:0.6) = 0.67. **¹H-RMN** (CDCl₃, 200 MHz) : δ 1.26-1.95 (m, 396H, 144 x CH₂ + 108 x CH₃-Cp) ; 2.58 (t, 24H, CH₂CO₂) ; 4.02 (t, 24H, OCH₂) ; 4.36 (t, 24H, PhCO₂CH₂) ; 6.96 (d, 24H, H-arom.) ; 7.15 (d, 24H, H-arom.) ; 7.28 (d, 24H, H-arom.) ; 7.36 (d, 24H, H-arom.) ; 7.56-7.63 (m, 48H, H-arom.) ; 8.12 (d, 12H, H-arom., Ph périphériques) ; 8.13 (d, 24H, H-arom.) ; 8.28 (d, 24H, H-arom.) ; 8.44 (d, 6H, H-arom., Ph intermédiaires) ; 8.63 (t, 6H, H-arom., Ph périphériques) ; 9.01 (t, 3H, H-arom., Ph intermédiaires) ; 9.36 (s, 3H, H-arom., Ph central). **Analyse élémentaire** pour C₈₁₃H₉₀₆Fe₁₂O₁₂₆ (13364.31) : C : 73.07%, H : 6.83%. Trouvé : C : 72.85, H : 6.69%.

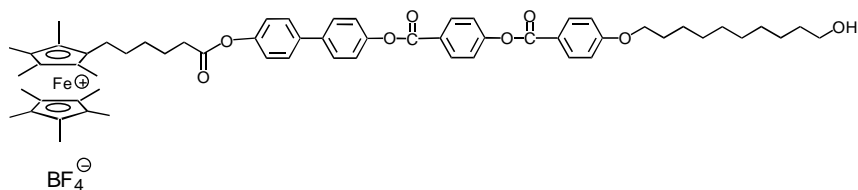
Dérivés oxydés contenant du ferrocène perméthylé:

7.2.23. Composé 23



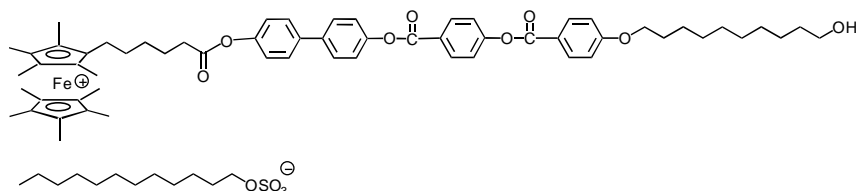
A une solution de 130 mg (0.131 mmol) de **12** dans 10 ml de CH_2Cl_2 sec, sont ajoutés 40 mg (0.144 mmol) de tosylate d'argent. Le mélange est soumis aux ultrasons pendant une minute et ensuite sous agitation à température ambiante pendant 1 heure. Le mélange réactionnel est filtré sur Célite et évaporé à sec. Le résidu solide est recristallisé dans un mélange CH_2Cl_2 /acétone. **Rendement** : 145 mg (95%) de cristaux verts. **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{68}\text{H}_{81}\text{O}_{11}\text{FeS}$ (1162.30) : C : 70.27%, H : 7.02%. Trouvé : C : 69.69, H : 7.01%.

7.2.24. Composé 24 [par analogie à 117a, b]



105 mg (0.106 mmol) de **12** sont dissous dans 10 ml CH_2Cl_2 sec et 18 mg (0.159 mmol) de tétrafluoroborate de nitrosyle sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 15 minutes. Ensuite le mélange est filtré sur Célite et évaporé à sec. Le résidu solide est redissous dans 5 ml de CH_2Cl_2 et précipité avec de l'éther. **Rendement** : 105 mg (95%) d'un solide vert. **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{61}\text{H}_{74}\text{O}_8\text{BF}_4\text{Fe}$ (1077.90) : C : 67.97%, H : 6.92%. Trouvé : C : 67.75, H : 7.03%.

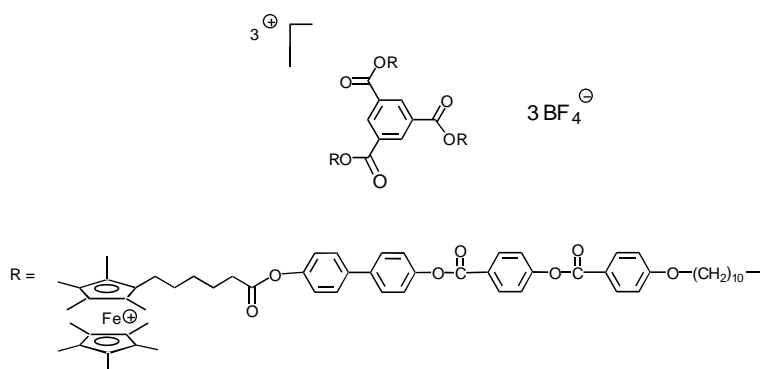
7.2.25. Composé 25



100 mg (0.101mmol) de **12** sont dissous dans 10 ml CH₂Cl₂ sec et 56 mg (0.151 mmol) de dodécylsulfate d'argent* sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 30 minutes. Ensuite le mélange est filtré deux fois sur Célite et évaporé à sec. Le résidu solide est redissous dans 5 ml d'acétone et précipité avec de l'éther. **Rendement** : 87 mg (69%) d'un solide vert. **Analyse élémentaire** pour C₇₃H₉₉O₁₂FeS (1256.49) : C : 69.78%, H : 7.94%, S : 2.55%. Trouvé : C : 69.63, H : 8.15%, S : 2.72%.

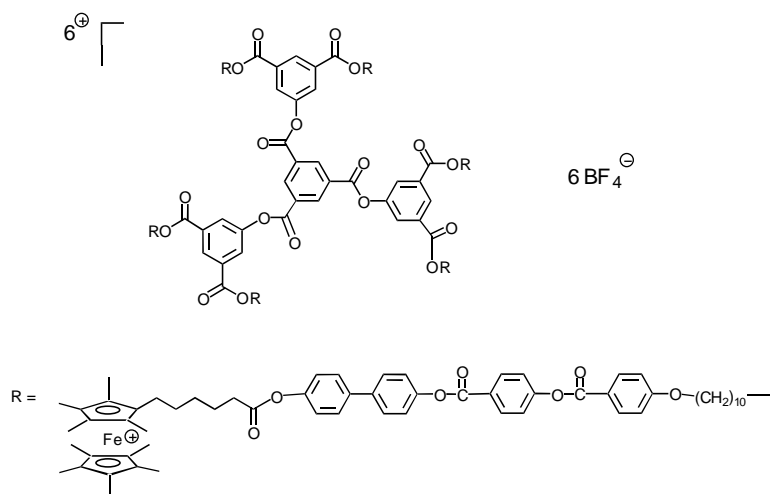
*Le dodécylsulfate d'argent est préparé de la manière suivante: 2.5 g (8.67 mmol) de dodécylsulfate de sodium sont dissous dans 10 ml d'eau tiède. Ensuite, une solution de 1.47 g (8.67 mmol) de AgNO₃ dans un minimum d'eau est ajoutée goutte à goutte, en protégeant le ballon de la lumière. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 2 heures. Le précipité formé est filtré, lavé deux fois avec de l'eau et deux fois avec de l'éther. Cette manipulation doit être rapide à cause de la légère solubilité du produit dans l'eau. La nature savonneuse du produit rend la filtration difficile à cause de la mousse qui se forme. Le solide filtré, encore humide, est séché à l'étuve sous vide pour quelques jours, protégé toujours de la lumière. Les rendements varient entre 20 et 50%.

7.2.26. Composé 26



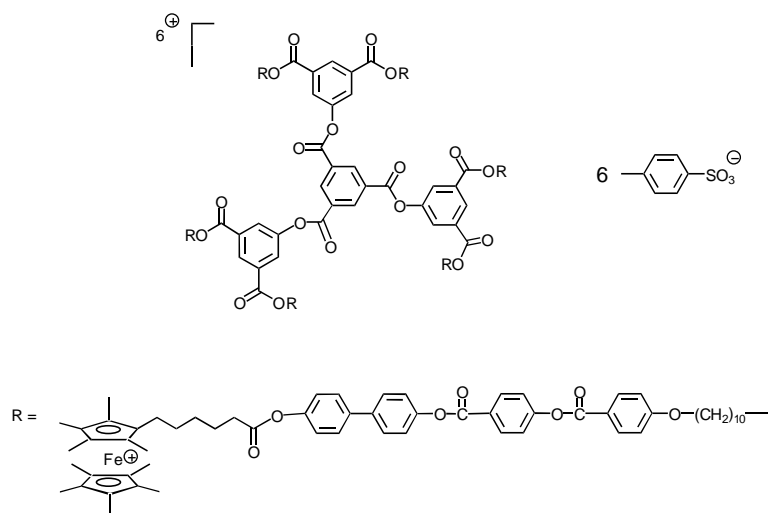
76 mg (0.024mol) de **13** sont dissous dans 10 ml CH₂Cl₂ sec et 21 mg (0.109 mmol) de tétrafluoroborate d'argent sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 10 minutes. Ensuite le mélange est filtré deux fois sur Célite et évaporé à sec. Le résidu solide est redissous dans 5 ml d'acétone et précipité avec de l'éther. **Rendement** : 65 mg (79%) d'un solide vert. **Analyse élémentaire** pour C₁₉₂H₂₂₂O₂₇B₃F₁₂Fe₃ (3389.80) : C : 68.03%, H : 6.60%. Trouvé : C : 68.11, H : 6.54%.

7.2.27. Composé 27



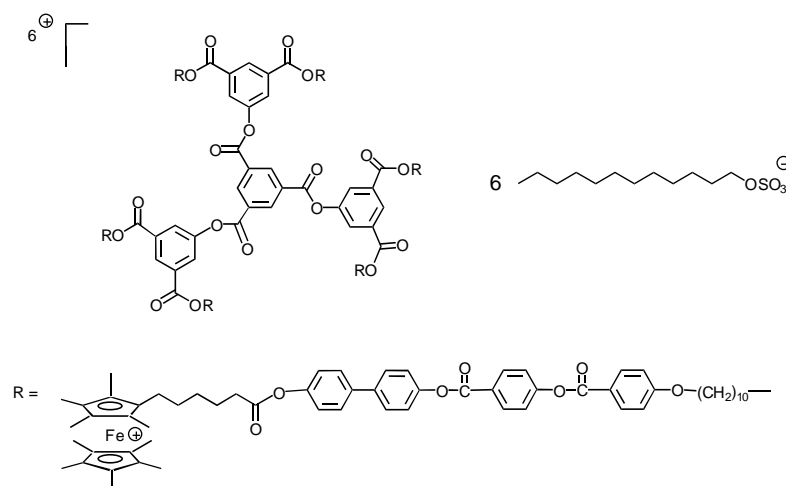
76 mg (0.012 mol) de **19** sont dissous dans 10 ml CH₂Cl₂ sec et 20 mg (0.104 mmol) de tétrafluoroborate d'argent sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 30 minutes. Ensuite le mélange est filtré sur Célite et évaporé à sec. Le résidu solide est redissous dans 5 ml de MeOH et précipité avec de l'éther. **Rendement** : 50 mg (60%) d'un solide vert. **Analyse élémentaire** pour C₃₉₉H₄₅₀O₆₀B₆F₂₄Fe₆ (7061.82) : C : 67.86%, H : 6.42%. Trouvé : C : 67.74, H : 6.59%.

7.2.28. Composé 28



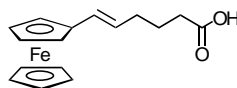
A une solution de 137 mg (0.021 mmol) de **19** dans 10 ml de CH₂Cl₂ sec, sont ajoutés 38 mg (0.138 mmol) de tosylate d'argent. Le mélange est soumis aux ultrasons pendant 30 secondes et laissé sous agitation à température ambiante pendant 30 minutes. Le mélange réactionnel est filtré sur Célite et évaporé à sec. Le résidu solide est redissous dans 5 ml de MeOH et précipité avec de l'éther. Après filtration, le solide est séché sous vide à 60°C pour plusieurs jours, dû à l'hygroscopicité du composé. **Rendement** : 115 mg (72%) d'un solide vert. **Analyse élémentaire** pour C₄₄₁H₄₉₂O₇₈Fe₆S₆ (7568.17) : C : 69.99%, H : 6.55%. Trouvé : C : 68.79, H : 6.64%.

7.2.29. Composé 29

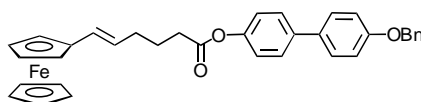


60 mg (0.009mmol) de **19** sont dissous dans 10 ml CH_2Cl_2 sec et 31 mg (0.082 mmol) de dodécylsulfate d'argent sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 1 heure. Ensuite le mélange est filtré deux fois sur Célite et évaporé à sec. Le résidu solide est redissous dans 5 ml d'acétone et précipité avec de l'hexane. **Rendement** : 47 mg (63%) d'un solide vert. **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{471}\text{H}_{600}\text{O}_{84}\text{Fe}_6\text{S}_6$ (8133.42) : C : 70.00%, H : 7.43%. Trouvé : C : 68.88, H : 7.42%.

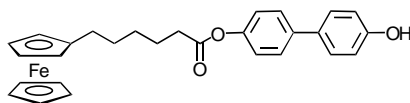
Composés contenant du ferrocène monosubstitué:

7.2.30. Acide 6-ferrocényl-5-hexénoïque (E/Z) (**30**) [par analogie à 108]

Dans un ballon sont ajoutés 20 ml de THF sec et 9.79 g (22 mmol) de bromure de (4-carboxybutyl)triphénylphosphonium sous argon. Ensuite, 4.96 g (44 mmol) de KO^tBu dissous dans 20 ml de THF sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 30 minutes. Après ce temps, 2.36 g (11 mmol) de ferrocénecarbaldéhyde dissous dans 20 ml de THF sec sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 1 heure, puis évaporé à sec pour éliminer le THF. Nous ajoutons 150 ml d'eau et 150 ml d'éther; la phase aqueuse est séparée et la phase organique est lavée deux fois avec de l'eau. Le combiné aqueux est acidifié avec HCl 2N jusqu'à formation d'un précipité. De l'AcOEt est ajouté pour extraire le précipité et la phase aqueuse est lavée deux fois avec de l'AcOEt. Les phases organiques sont réunies, lavées avec de l'eau et séchées sur MgSO_4 . Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (hexane/acétone 2 : 1). **Rendement** : 2.90 g (88%) d'un solide orange foncé. **F** : 78 °C. **R_f**(hexane/acétone 20 : 1) = 0.31. **¹H-RMN** (acétone- d_6 , 200 MHz) : δ 1.71-1.82 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$, *cis* et *trans*) ; 2.05-2.13 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$, *cis*) ; 2.25-2.42 (m, 4H, CH_2CO_2 , *cis* et *trans* + $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$, *cis*) ; 4.07 (s, 5H, Cp-H, *cis*) ; 4.08 (s, 5H, Cp-H, *trans*) ; 4.14 (t, 2H, Cp-H, *cis*) ; 4.19 (t, 2H, Cp-H, *trans*) ; 4.33 (t, 2H, Cp-H, *cis*) ; 4.36 (t, 2H, Cp-H, *trans*) 5.37-5.47 (dt, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$, *trans*) ; 5.76-5.89 (dt, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$, *cis*) ; 6.08-6.18 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$, *cis* et *trans*).

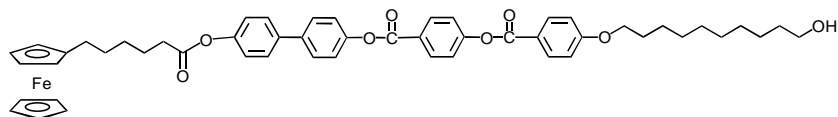
7.2.31. Ferrocène-1-[4-benzyloxy-4'-(5-èn-hexanoyl)biphényle] (E/Z) (**31**)

Dans un ballon sont ajoutés 2.88 g (9.65 mmol) de **30**, 3.20 g (11.59 mmol) de **5** et 2.39 g (11.59 mmol) de DCC. Le tout est dissous dans 50 ml de CH₂Cl₂ sec. Ensuite, 214 mg (1.45 mmol) de PPy sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 4 heures. Le mélange est filtré et le solvant est évaporé. Le résidu solide est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice en utilisant comme éluant du CH₂Cl₂. Le produit est recristallisé dans l'acétone. **Rendement** : 4.05 g (75%) d'un solide orange. **F** : 136 °C. **R_f**(CH₂Cl₂) = 0.86. **¹H-RMN** (CDCl₃, 200 MHz) : δ 1.87-2.01 (m, 2H, CH₂CH₂CO₂, *cis* et *trans*) ; 2.35-2.47 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂CO₂, *cis* et *trans*) ; 2.60-2.69 (m, 2H, CH₂CO₂, *cis* et *trans*) ; 4.11 (s, 5H, Cp-H, *cis*) ; 4.12 (s, 5H, Cp-H, *trans*) ; 4.18 (t, 2H, Cp-H, *cis*) ; 4.21 (t, 2H, Cp-H, *trans*) ; 4.31 (t, 2H, Cp-H, *cis*) ; 4.34 (t, 2H, Cp-H, *trans*) ; 5.12 (s, 2H, OCH₂Ph) ; 5.41-5.55 (dt, 1H, CH=CH, *trans*) ; 5.73-5.87 (dt, 1H, CH=CH, *cis*) ; 6.16 (dd, 1H, CH=CH, *cis* et *trans*) ; 7.05 (d, 2H, H-arom.) ; 7.19 (d, 2H, H-arom.) ; 7.33-7.57 (m, 9H, H-arom.).

7.2.32. 4'-ferrocénylhexanoyl-4-hydroxybiphényle (**32**)

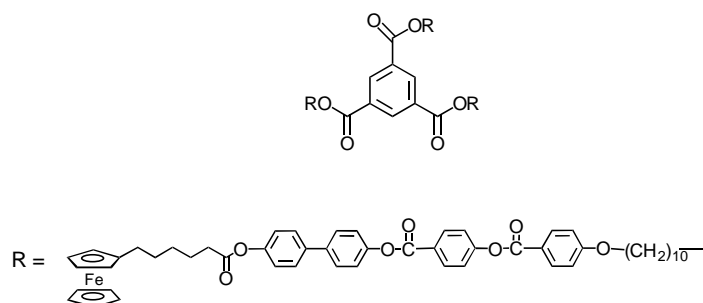
A 4.05 g (7.28 mmol) du composé **31**, dissous dans 100 ml de CH₂Cl₂, sont ajoutés quelques millilitres d'éthanol et le 10% en poids de Pd/C (405 mg). Le mélange est placé dans un réacteur d'hydrogénation, chargé avec 4 bars d'hydrogène et laissé sous agitation à température ambiante pendant une nuit. Le mélange est filtré sur papier et le solvant est évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par colonne chromatographique sur silice en utilisant comme éluant CH₂Cl₂/acétone 20:1. Le composé est recristallisé dans l'éthanol. **Rendement** : 3.00 g (88%) d'un solide orange. **F** : 163 °C. **R_f**(CH₂Cl₂/acétone 21:1) = 0.71. **¹H-RMN** (acétone-*d*₆, 200 MHz) : δ 1.46-1.80 (m, 6H, 3 x CH₂) ; 2.40 (t, 2H, CpCH₂CH₂) ; 2.61 (t, 2H, CH₂CO₂) ; 4.03 (t, 2H, 2 x Cp-H) ; 4.08-4.11 (s, t, 7H, 5 x Cp-H + 2 x Cp-H) ; 6.93 (d, 2H, H-arom.) ; 7.15 (d, 2H, H-arom.) ; 7.50 (d, 2H, H-arom.) ; 7.60 (d, 2H, H-arom.) ; 8.47 (s, 1H, Ph-OH). **Analyse élémentaire** pour C₂₈H₂₈FeO₃ (468.38) : C : 71.80%, H : 6.02%. Trouvé : C : 71.45%, H : 5.83%.

7.2.33. Composé 33



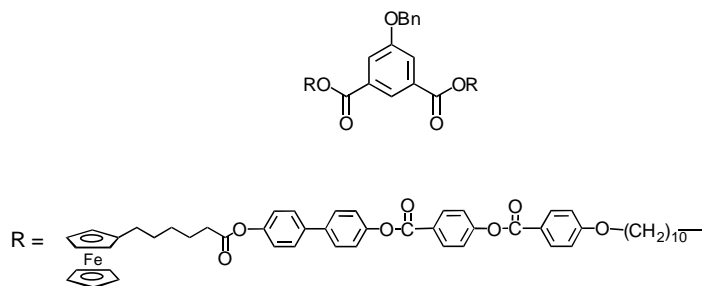
Dans un ballon sont ajoutés 2.22 g (4.74 mmol) du composé **32**, 2.36 g (5.69 mmol) du composé **11** et 1.17 g (5.69 mmol) de DCC. Le tout est dissous dans 60 ml de CH_2Cl_2 sec. Ensuite, 105 mg (0.72 mmol) de PPy sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 4 heures. Le mélange est filtré et le solvant est évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant comme éluant un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 30:1. Le composé est recristallisé dans l'acétone. **Rendement** : 3.57 g (87%) d'un solide jaune. **R_f** ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 30:1) = 0.35. **¹H-RMN** (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 1.24-1.65 (m, 18H, 9 x CH_2) ; 1.73-1.90 (m, 4H, OCH_2CH_2 + $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) ; 2.37 (t, 2H, Cp- CH_2) ; 2.59 (t, 2H, CH_2CO_2) ; 3.65 (t, 2H, CH_2OH) ; 4.02-4.11 (m, 11H, OCH_2CH_2 + 9 x Cp-H) ; 6.99 (d, 2H, H-arom.) ; 7.16 (d, 2H, H-arom.) ; 7.30 (d, 2H, H-arom.) ; 7.39 (d, 2H, H-arom.) ; 7.57-7.64 (m, 4H, H-arom.) ; 8.16 (d, 2H, H-arom.) ; 8.30 (d, 2H, H-arom.). **¹³C-RMN** (CDCl_3 , 50 MHz) : δ 24.92, 25.81, 26.06, 29.07, 29.16, 29.42, 29.59, 30.89, 32.87, 32.45, 63.16, 67.19, 68.19, 68.46, 68.58, 114.51, 122.13, 126.92, 128.24, 131.94, 138.15, 150.32, 155.52, 163.91, 164.44, 164.58, 172.40. **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{FeO}_8$ (864.85) : C : 72.21%, H : 6.52%. Trouvé : C : 71.97, H : 6.44%.

7.2.34. Composé 34



Sous atmosphère d'azote, 200 mg (0.231 mmol) de **33** sont dissous dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec. 20.5 mg (0.077 mmol) de chlorure d'acide trimésique sont ajoutés avec 23 mg (0.231 mmol) de triéthylamine et le tout est laissé à reflux pendant 24 heures. Après refroidissement, le mélange est évaporé à sec et le résidu purifié par chromatographie sur gel de silice, en utilisant comme éluant un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 30:1. Le composé est recristallisé dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$. **Rendement** : 113 mg (53%) d'un solide jaune. **R_f** ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 30:1) = 0.81. **¹H-RMN** (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 1.30-1.59 (m, 54H, 27 x CH_2) ; 1.73-1.84 (m, 12H, OCH_2CH_2 + $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$) ; 2.37 (t, 6H, Cp- CH_2) ; 2.60 (t, 6H, CH_2CO_2) ; 4.05 (t, 6H, OCH_2) ; 4.07-4.10 (dt, 12H, Cp-H) ; 4.12 (s, 15H, Cp-H) ; 4.38 (t, 6H, PhCO_2CH_2) ; 6.99 (d, 6H, H-arom.) ; 7.16 (d, 6H, H-arom.) ; 7.29 (d, 6H, H-arom.) ; 7.38 (d, 6H, H-arom.) ; 7.57-7.64 (m, 12H, H-arom.) ; 8.16 (d, 6H, H-arom.) ; 8.30 (d, 6H, H-arom.) ; 8.86 (s, 3H, H-arom., Ph central). **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{165}\text{H}_{168}\text{Fe}_3\text{O}_{27}$ (2750.69) : C : 72.04%, H : 6.15%. Trouvé : C : 72.00, H : 6.35%.

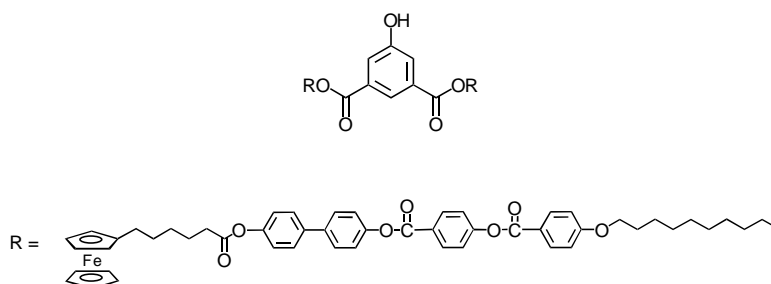
7.2.35. Composé 35



Première méthode: sous atmosphère d'azote, 150 mg de **33** (0.173 mmol) sont dissous dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec. 27 mg (0.086 mmol) de **16** sont ajoutés à la solution avec 17 mg (0.173 mmol) de triéthylamine et le tout est laissé à reflux pendant 24 heures. Après refroidissement, le mélange est évaporé à sec, et le résidu purifié par chromatographie sur silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 20:1). **Rendement** : 131 mg (77%) d'un solide jaune. **R_f** ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 20:1) = 0.64.

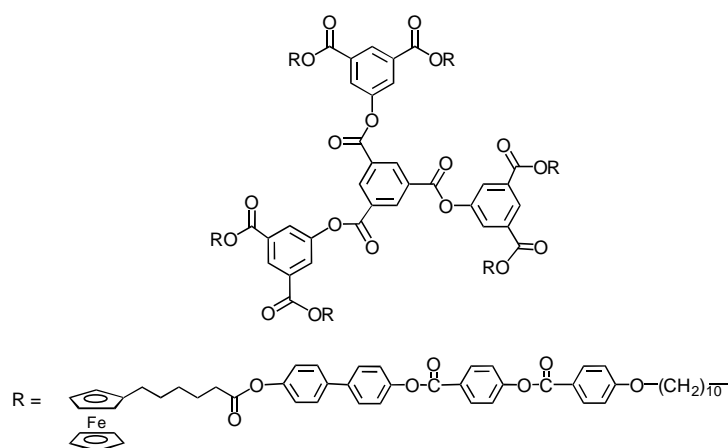
Deuxième méthode: dans un ballon sont ajoutés 250 mg (0.289 mmol) du composé **33**, 39 mg (0.144 mmol) du composé **15** et 72 mg (0.347 mmol) de DCC. Le tout est dissous dans 40 ml de CH_2Cl_2 sec. Ensuite, 6.4 mg (0.043 mmol) de PPy et 43 mg (0.147 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 3 heures. Le mélange est filtré et le solvant est évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 30:1. **Rendement** : 269 mg (94%) d'un solide jaune. **R_f**($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 30:1) = 0.79. **¹H-RMN** (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 1.26-1.73 (m, 36H, 18 x CH_2) ; 1.77-1.88 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2 + \text{COOCH}_2\text{CH}_2$) ; 2.38 (t, 4H, Cp- CH_2) ; 2.60 (t, 4H, CH_2CO_2) ; 4.05 (t, 4H, OCH_2) ; 4.06-4.07 (dt, 8H, Cp-H) ; 4.11 (s, 10H, Cp-H) ; 4.34 (t, 4H, PhCO_2CH_2) ; 5.15 (s, 2H, OCH_2Ph) ; 6.99 (d, 4H, H-arom.) ; 7.16 (d, 4H, H-arom.) ; 7.30 (d, 4H, H-arom.) ; 7.28-7.46 (m, 5H, H-arom.) ; 7.38 (d, 4H, H-arom.) ; 7.57-7.64 (m, 8H, H-arom.) ; 7.84 (d, 2H, H-arom., Ph central) ; 8.16 (d, 4H, H-arom.) ; 8.30 (d, 4H, H-arom.) ; 8.30 (t, 1H, H-arom., Ph central). **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{119}\text{H}_{120}\text{Fe}_2\text{O}_{19}$ (1965.96) : C : 72.70%, H : 6.15%. Trouvé : C : 72.52, H : 6.15%.

7.2.36. Composé 36



533 mg (0.271 mmol) de **35** sont dissous dans 20 ml de CH_2Cl_2 et quelques millilitres d'éthanol sont ajoutés. Les 20% en masse de Pd/C (106 mg) sont additionnés à la solution. Le mélange est placé dans un réacteur d'hydrogénation, chargé avec 4 bars d'hydrogène et laissé sous agitation à température ambiante pendant 7 heures. Ensuite, le mélange est filtré sur Célite, évaporé à sec et le résidu traité par chromatographie sur colonne de silice, en utilisant comme éluant un mélange de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 20:1. Le composé est recristallisé dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acétone}$. **Rendement**: 464 mg (91%) d'un solide jaune. **R_f**($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 30:1) = 0.21. **¹H-RMN** (CDCl_3 , 200 MHz): δ 1.24-1.60 (m, 36H, 18 x CH_2); 1.74-1.87 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2 + \text{COOCH}_2\text{CH}_2$); 2.37 (t, 4H, Cp- CH_2); 2.60 (t, 4H, CH_2CO_2); 4.06 (t, 4H, OCH_2); 4.07-4.10 (dt, 8H, Cp-H); 4.11 (s, 10H, Cp-H); 4.34 (t, 4H, PhCO_2CH_2); 6.99 (d, 4H, H-arom.); 7.16 (d, 4H, H-arom.); 7.30 (d, 4H, H-arom.); 7.38 (d, 4H, H-arom.); 7.57-7.64 (m, 8H, H-arom.); 7.70 (d, 2H, H-arom., Ph central); 8.16 (d, 4H, H-arom.); 8.26 (t, 1H, H-arom., Ph central); 8.30 (d, 4H, H-arom.). **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{112}\text{H}_{114}\text{Fe}_2\text{O}_{19}$ (1875.83): C : 71.71%, H : 6.12%. Trouvé: C : 71.56, H : 6.03%.

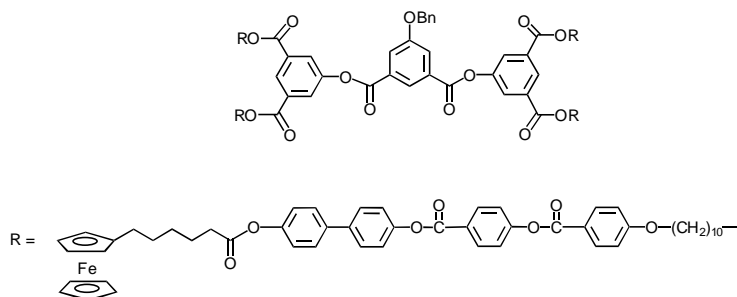
7.2.37. Composé 37

**G-1 Fc**

Sous atmosphère d'azote, 150 mg (0.080 mmol) de **36** sont dissous dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec. 7 mg (0.026 mmol) de chlorure d'acide trimésique sont ajoutés avec 8 mg (0.080 mmol) de triéthylamine et le tout est laissé à reflux pendant 5 heures. Après refroidissement, le mélange est évaporé à sec, et le résidu purifié par chromatographie sur gel de silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 30:1). Le composé est recristallisé dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acétone}$. **Rendement**: 113 mg

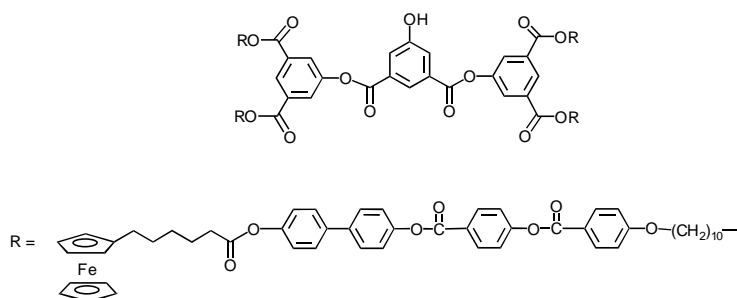
(73%) d'un solide jaune. R_f ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 30:1) = 0.57. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 1.26-1.59 (m, 108H, 54 x CH_2) ; 1.73-1.84 (m, 24H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2 + \text{COOCH}_2\text{CH}_2$) ; 2.37 (t, 12H, Cp- CH_2) ; 2.59 (t, 12H, CH_2CO_2) ; 4.03 (t, 12H, OCH_2) ; 4.06-4.09 (dt, 24H, Cp-H) ; 4.11 (s, 30H, Cp-H) ; 4.38 (t, 12H, PhCO_2CH_2) ; 6.99 (d, 12H, H-arom.) ; 7.16 (d, 12H, H-arom.) ; 7.29 (d, 12H, H-arom.) ; 7.38 (d, 12H, H-arom.) ; 7.56-7.64 (m, 24H, H-arom.) ; 8.14 (d, 12H, H-arom.) ; 8.15 (d, 6H, H-arom., Ph périphériques) ; 8.29 (d, 12H, H-arom.) ; 8.65 (t, 3H, H-arom., Ph périphériques) ; 9.29 (s, 3H, H-arom. Ph central). **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{345}\text{H}_{342}\text{Fe}_6\text{O}_{60}$ (5783.59) : C : 71.64%, H : 5.96%. Trouvé : C : 71.54, H : 5.97%.

7.2.38. Composé 38



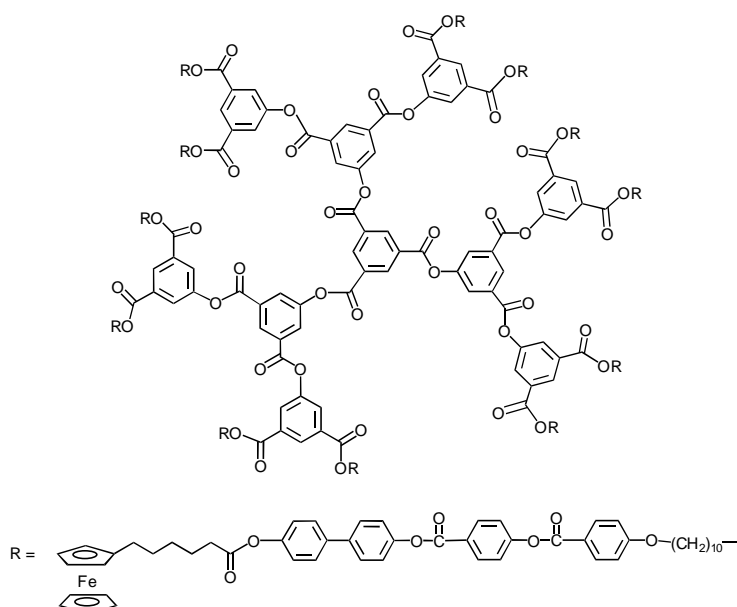
Dans un ballon sont introduits 343 mg (0.183 mmol) du composé **36**, 25 mg (0.091 mmol) du composé **15** et 45 mg (0.219 mmol) de DCC. Le tout est dissous dans 50 ml de CH_2Cl_2 sec. Ensuite, 4 mg (0.027 mmol) de PPy et 27 mg (0.091 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 4 heures. Il est ensuite filtré et le solvant est évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 20:1. Le composé est recristallisé dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$. **Rendement** : 331 mg (90%) d'un solide jaune. R_f ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 30:1) = 0.69. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 1.26-1.63 (m, 72H, 36 x CH_2) ; 1.73-1.88 (m, 16H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2 + \text{COOCH}_2\text{CH}_2$) ; 2.38 (t, 8H, Cp- CH_2) ; 2.60 (t, 8H, CH_2CO_2) ; 4.04 (t, 8H, OCH_2) ; 4.06-4.09 (dt, 16H, Cp-H) ; 4.11 (s, 20H, Cp-H) ; 4.37 (t, 8H, PhCO_2CH_2) ; 5.23 (s, 2H, OCH_2Ph) ; 6.98 (d, 8H, H-arom.) ; 7.16 (d, 8H, H-arom.) ; 7.30 (d, 8H, H-arom.) ; 7.34-7.49 (m, 5H, H-arom.) ; 7.38 (d, 8H, H-arom.) ; 7.57-7.64 (m, 16H, H-arom.) ; 8.09 (d, 2H, H-arom., Ph central) ; 8.11 (d, 4H, H-arom., Ph périphériques) ; 8.15 (d, 8H, H-arom.) ; 8.29 (d, 8H, H-arom.) ; 8.63 (t, t, 3H, H-arom., Ph central + Ph périphériques). **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{239}\text{H}_{236}\text{Fe}_4\text{O}_{41}$ (3987.84) : C : 71.98%, H : 5.96%. Trouvé : C : 72.08, H : 6.12%.

7.2.39. Composé 39



312 mg (0.253 mmol) de **38** sont dissous dans 20 ml de CH_2Cl_2 et quelques millilitres d'éthanol sont ajoutés. Les 20% en masse de Pd/C (62 mg) sont additionnés à la solution. Le mélange est placé dans un réacteur d'hydrogénation, chargé avec 4 bars d'hydrogène et laissé sous agitation à température ambiante pendant 16 heures. Ensuite, le mélange est filtré sur Célite, évaporé à sec et le résidu est traité par colonne chromatographique sur gel de silice en utilisant comme premier éluant un mélange de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 30:1, pour séparer le produit de départ qui n'a pas réagi, et ensuite un mélange de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 20:1. **Rendement** : 223 mg (73%) d'un solide jaune. **R_f** ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 30:1) = 0.52. **¹H-RMN** (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 1.26-1.66 (m, 72H, 36 x CH_2) ; 1.73-1.88 (m, 16H, OCH_2CH_2 + $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$) ; 2.38 (t, 8H, Cp- CH_2) ; 2.60 (t, 8H, CH_2CO_2) ; 4.04 (t, 8H, OCH_2) ; 4.06-4.09 (dt, 16H, Cp-H) ; 4.10 (s, 20H, Cp-H) ; 4.36 (t, 8H, PhCOOCH_2) ; 6.98 (d, 8H, H-arom.) ; 7.16 (d, 8H, H-arom.) ; 7.29 (d, 8H, H-arom.) ; 7.37 (d, 8H, H-arom.) ; 7.57-7.64 (m, 16H, H-arom.) ; 7.94 (d, 2H, H-arom.-*ortho*, Ph central) ; 8.09 (d, 2H, H-arom.-*ortho*, Ph périphériques) ; 8.15 (d, 8H, H-arom.) ; 8.30 (d, 8H, H-arom.) ; 8.58 (t, 1H, H-arom.-*para*, Ph central) ; 8.63 (t, 2H, H-arom.-*para*, Ph périphériques). **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{232}\text{H}_{230}\text{Fe}_4\text{O}_{41}$ (3897.76) : C : 71.49%, H : 5.94%. Trouvé : C : 71.58, H : 6.11%.

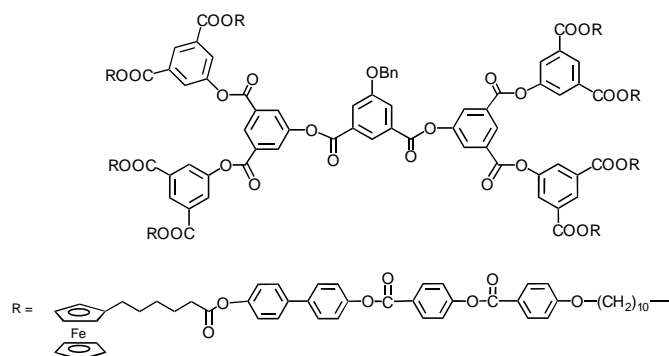
7.2.40. Composé 40



G-2 Fc

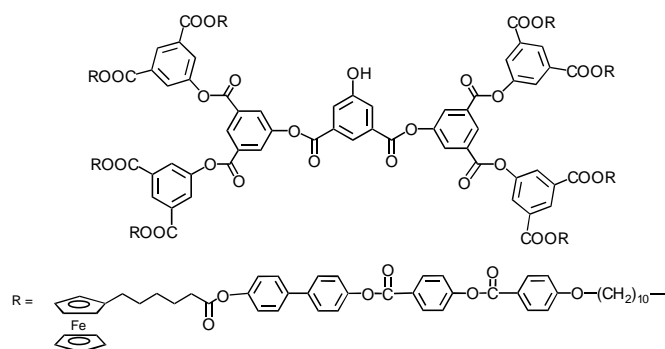
Sous atmosphère d'azote, 120 mg (0.030 mmol) de **39** sont dissous dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec. 2.7 mg (0.010 mmol) de chlorure d'acide trimésique sont ajoutés avec 3.1 mg (0.030 mmol, 4 μL) de triéthylamine et le tout est laissé à reflux pendant 21 heures. Après refroidissement, le mélange est évaporé à sec et le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acétone}$ 40:1). **Rendement** : 104 mg (88%) d'un solide jaune. **R_f** ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acétone}$ 40:1) = 0.39. **¹H-RMN** (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 1.26-1.63 (m, 216H, 108 x CH_2) ; 1.73-1.87 (m, 48H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2 + \text{COOCH}_2\text{CH}_2$) ; 2.38 (t, 24, Cp- CH_2) ; 2.59 (t, 24H, CH_2CO_2) ; 4.02 (t, 24, OCH_2) ; 4.06-4.09 (dt, 48H, Cp-H) ; 4.10 (s, 60H, Cp-H) ; 4.36 (t, 24, PhCO_2CH_2) ; 6.96 (d, 24H, H-arom.) ; 7.15 (d, 24H, H-arom.) ; 7.28 (d, 24H, H-arom.) ; 7.36 (d, 24H, H-arom.) ; 7.56-7.63 (m, 48H, H-arom.) ; 8.12 (d, 12H, H-arom., Ph périphériques) ; 8.13 (d, 24H, H-arom.) ; 8.27 (d, 24H, H-arom.) ; 8.44 (d, 6H, H-arom., Ph intermédiaires) ; 8.63 (t, 6H, H-arom., Ph périphériques) ; 9.00 (t, 3H, H-arom., Ph intermédiaires) ; 9.35 (s, 3H, H-arom., Ph central). **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{705}\text{H}_{690}\text{Fe}_{12}\text{O}_{126}$ (11849.39) : C : 71.46%, H : 5.87%. Trouvé : C : 71.27, H : 5.85%.

7.2.41. Composé 41



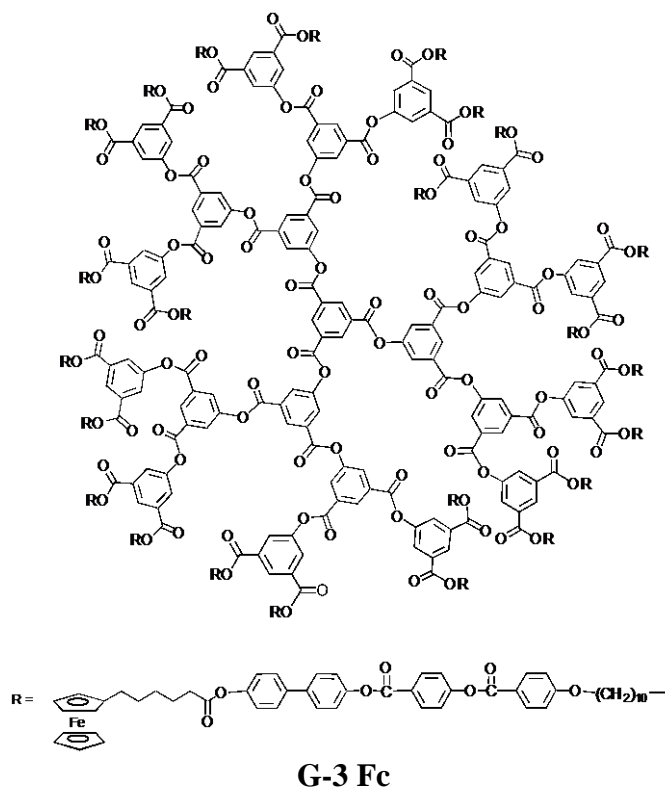
Dans un ballon sont ajoutés 300 mg (0.077 mmol) du composé **39**, 10.5 mg (0.038 mmol) du composé **15** et 19 mg (0.092 mmol) de DCC. Le tout est dissous dans 30 ml de CH_2Cl_2 sec. Ensuite, 1.7 mg (0.011 mmol) de PPy et 11 mg (0.038 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 3 heures. Le mélange est filtré et le solvant est évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par colonne sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 20:1. **Rendement** : 290 mg (93%) d'un solide jaune. **R_f** ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 30:1) = 0.63. **¹H-RMN** (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 1.26-1.63 (m, 192H, 96 x CH_2) ; 1.70-1.90 (m, 32H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2 + \text{COOCH}_2\text{CH}_2$) ; 2.38 (t, 16H, Cp- CH_2) ; 2.59 (t, 16H, CH_2CO_2) ; 4.03 (t, 16H, OCH_2) ; 4.06-4.09 (dt, 32H, Cp-H) ; 4.10 (s, 40H, Cp-H) ; 4.36 (t, 16H, PhCO_2CH_2) ; 5.24 (s, 2H, OCH_2Ph) ; 6.97 (d, 16H, H-arom.) ; 7.16 (d, 16H, H-arom.) ; 7.28 (d, 16H, H-arom.) ; 7.34-7.49 (m, 5H, H-arom.) ; 7.36 (d, 16H, H-arom.) ; 7.56-7.63 (m, 32H, H-arom.) ; 8.12 (d, 8H, H-arom., Ph périphériques) ; 8.14 (d, 16H, H-arom.) ; 8.28 (d, 16H, H-arom.) ; 8.40 (d, 4H, H-arom., Ph intermédiaires) ; 8.64 (t, 4H, H-arom., Ph périphériques) ; 8.69 (t, 1H, H-arom., Ph central) ; 8.98 (t, 2H, H-arom., Ph intermédiaires). **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{479}\text{H}_{468}\text{Fe}_8\text{O}_{85}$ (8031.76) : C : 71.63%, H : 5.87%. Trouvé : C : 71.58, H : 5.96%.

7.2.42. Composé 42



387 mg (0.048 mmol) de **41** sont dissous dans 20 ml de CH_2Cl_2 et quelques millilitres d'éthanol sont ajoutés. Les 20% en masse de Pd/C (77 mg) sont additionnés à la solution. Le mélange est placé dans un réacteur d'hydrogénation, chargé avec 4 bars d'hydrogène et laissé sous agitation à température ambiante pendant 52 heures. Ensuite, le mélange est filtré sur Célite, évaporé à sec et le résidu traité par colonne chromatographique sur gel de silice, en utilisant comme premier éluant un mélange de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 20:1, pour séparer le produit de départ qui n'a pas réagi, puis un mélange de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10:1. **Rendement** : 273 mg (71%) d'un solide jaune. R_f ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 30:1) = 0.50. **$^1\text{H-RMN}$** (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 1.26-1.63 (m, 192H, 96 x CH_2) ; 1.70-1.90 (m, 32H, OCH_2CH_2 + $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$) ; 2.38 (t, 16H, Cp- CH_2) ; 2.59 (t, 16H, CH_2CO_2) ; 4.03 (t, 16H, OCH_2) ; 4.06-4.09 (dt, 32H, Cp-H) ; 4.10 (s, 40H, Cp-H) ; 4.36 (t, 16H, PhCO_2CH_2) ; 6.97 (d, 16H, H-arom.) ; 7.16 (d, 16H, H-arom.) ; 7.29 (d, 16H, H-arom.) ; 7.36 (d, 16H, H-arom.) ; 7.56-7.63 (m, 32H, H-arom.) ; 7.96 (d, 2H, H-arom., Ph central) ; 8.12 (d, 8H, H-arom., Ph périphériques) ; 8.14 (d, 16H, H-arom) ; 8.28 (d, 16H, H-arom.) ; 8.37 (d, 4H, H-arom., Ph intermédiaires) ; 8.61 (t, 1H, H-arom., Ph central) ; 8.64 (t, 4H, H-arom., Ph périphériques) ; 8.97 (t, 2H, H-arom., Ph intermédiaires). **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{472}\text{H}_{462}\text{Fe}_8\text{O}_{85}$ (7941.63) : C : 71.38%, H : 5.86%. Trouvé : C : 71.24, H : 5.91%.

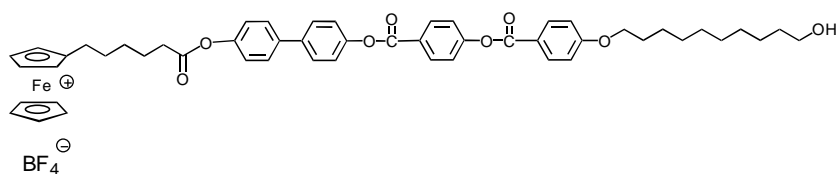
7.2.43. Composé 43



Sous atmosphère d'azote, 103 mg (0.013 mmol) de **42** sont dissous dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec. 1.15 mg (0.004 mmol) de chlorure d'acide trimésique sont ajoutés avec 1.3 mg (0.013 mmol, 2 μl) de triéthylamine et le tout est laissé à reflux pendant 18 heures. Après refroidissement, le mélange est évaporé à sec, et le résidu purifié par colonne sur gel de silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 20:1). **Rendement** : 63 mg (61%) d'un solide jaune. **R_f** ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 30:1) = 0.57. **¹H-RMN** (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 1.26-1.63 (m, 528H, 264 x CH_2) ; 1.70-1.90 (m, 96H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2 + \text{COOCH}_2\text{CH}_2$) ; 2.37 (t, 48, Cp- CH_2) ; 2.58 (t, 48H, CH_2CO_2) ; 4.02 (t, 48, OCH_2) ; 4.06-4.09 (dt, 96H, Cp-H) ; 4.10 (s, 120H, Cp-H) ; 4.33 (t, 48H, PhCO_2CH_2) ; 6.94 (d, 48H, H-arom.) ; 7.14 (d, 48H, H-arom.) ; 7.26 (d, 48H, H-arom.) ; 7.34 (d, 48H, H-arom.) ; 7.54-7.61 (m, 96H, H-arom.) ; 8.10 (d, 24H, H-arom., Ph périphériques) ; 8.11 (d, 48H, H-arom.) ; 8.25 (d, 48H, H-arom.) ; 8.39 (d, 12H, H-arom., Ph intermédiaires externes) ; 8.47 (d, 6H, H-arom., Ph intermédiaires internes) ; 8.60 (t, 12H, H-arom., Ph périphériques) ; 8.97 (t, 6H, H-arom., Ph intermédiaires externes) ; 9.04 (t, 3H, H-arom., Ph intermédiaires internes) ; 9.35 (s, 3H, H-arom., Ph central). **MALDI-TOF MS**: 24006.6 ($\text{M} + \text{K}^+$), calculé: 24005.07. **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{1425}\text{H}_{1386}\text{Fe}_{24}\text{O}_{258}$ (23981.00) : C : 71.37%, H : 5.83%. Trouvé : C : 71.21, H : 6.01%.

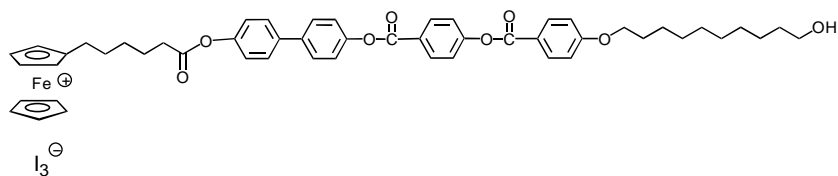
Dérivés oxydés contenant du ferrocène mono-substitué:

7.2.44. Composé 44 [par analogie à 117a, b]



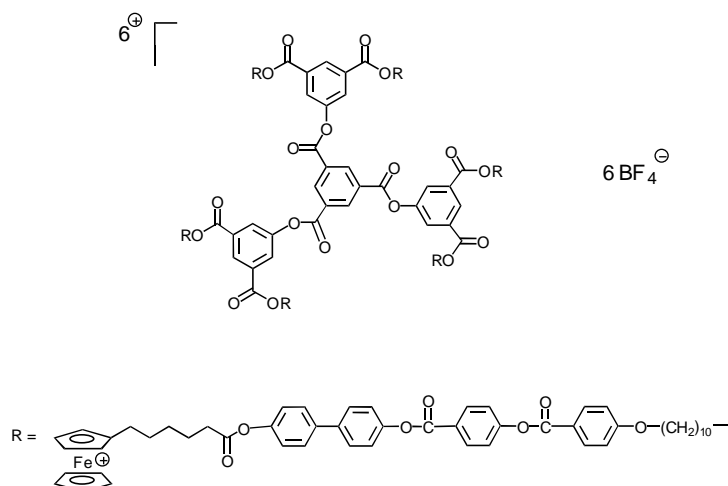
308 mg (0.356 mmol) de **33** sont dissous dans 15 ml CH₂Cl₂ sec et 62 mg (0.564 mmol) de tétrafluoroborate de nitrosyle sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 2 heures. Ensuite, le mélange est filtré sur Célite et évaporé à sec. Le résidu solide est redissous dans 8 ml de CH₂Cl₂ et précipité dans l'éther (le composé est instable en solution: une fois dissous, il faut filtrer et le filtrat est précipité goutte à goutte dans l'éther). **Rendement** : 214 mg (63%) d'un solide bleu.

7.2.45. Composé 45 [par analogie à 43]



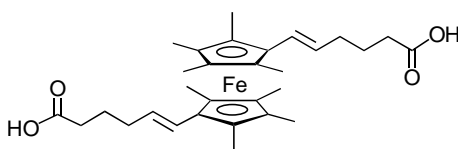
Une solution de 68 mg (0.269 mmol) d'iode dans 10 ml d'hexane est additionnée lentement sur une solution de 155 mg (0.179 mmol) de **33** dissous dans 5 ml de benzène agitée vigoureusement à température ambiante. Le mélange est ensuite chauffé à 50°C pour 30 minutes et laissé à température ambiante dans l'obscurité pendant 24 heures. Le solide formé est filtré, lavé avec de l'hexane et séché sous vide. **Rendement** : 197 mg (88%) d'un solide vert. **Analyse élémentaire** pour C₅₂H₅₆O₈FeI₃ (1245.55) : C : 50.14%, H : 4.53%. Trouvé : C : 50.22, H : 4.64%.

7.2.46. Composé 46



A une solution de 107 mg (0.018 mmol) de **37** dissous dans 10 ml CH_2Cl_2 sec sont ajoutés 19 mg (0.166 mmol) de tétrafluoroborate de nitrosyle dissous dans 5 ml d'acétonitrile. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 30 minutes, puis il est filtré sur Célite et le filtrat est précipité dans le THF. **Rendement** : 94 mg (81%) d'un solide bleu. **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{345}\text{H}_{342}\text{O}_{60}\text{B}_6\text{F}_{24}\text{Fe}_6$ (6304.42) : C : 65.73%, H : 5.47%. Trouvé : C : 65.83, H : 5.47%.

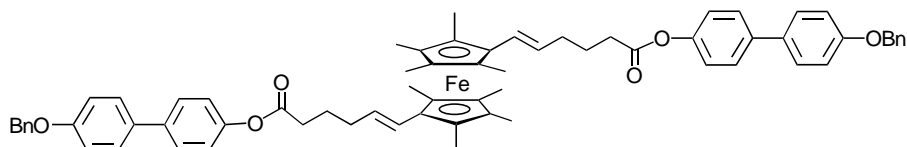
Dérivés du ferrocène perméthylé disubstitué en positions -1,1'

7.2.47. Acide octaméthylferrocène-1,1'-[dihex-5-énoïque] (**47**) [par analogie à 108]

Dans un ballon sont introduits 5 ml de THF sec et 1.00 g (2.26 mmol) de bromure de (4-carboxybutyl)triphenylphosphonium sous argon. Ensuite, 633 mg (5.64 mmol) de KO^tBu dissous dans 5 ml de THF sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 30 minutes. Après ce temps, 200 mg (0.56 mmol) d'octaméthylferrocène-1,1'-dicarbaldéhyde [124] dans 10 ml de THF sec sont ajoutés au mélange. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 2 heures, puis le mélange est évaporé à sec pour éliminer le THF. 100 ml d'éther et 50 ml de NaOH 5N sont ajoutés au résidu. Le dialdéhyde qui n'a pas réagi passe dans la phase organique. La phase aqueuse est traitée avec du HCl 2N jusqu'à $\text{pH} = 2$ et de l'AcOEt est ajouté pour extraire le produit. La phase organique est séparée, séchée sur MgSO_4 et évaporée à sec. Le résidu solide est traité par colonne chromatographique sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange hexane/acétone 1:1. Le composé est recristallisé dans un mélange éther/hexane. **Rendement** : 122 mg (41%) d'un solide jaune. **F** : 137 °C. **R_f** (hexane/acétone 1:1) = 0.52. **¹H-RMN** (CDCl_3 , 400 MHz) : δ 1.67 (s, 12H, 4 x CH_3 -Cp) ; 1.79 (s, 12H, 4 x CH_3 -Cp) ; 1.84 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$) ; 2.18 (m, 4H, $\text{CH}=\text{CHCH}_2$) ; 2.39 (t, 4H, CH_2CO_2) ; 5.68-5.76 (m, 2H,

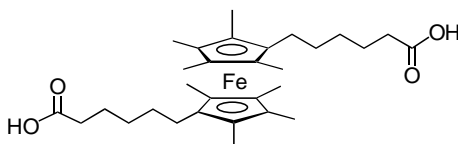
CH=CH) ; 6.16 (d, 2H, CH=CH). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 100 MHz) : δ 9.43, 10.64, 25.48, 33.46, 33.81, 78.84, 80.73, 106.17, 127.39, 128.38, 175.47. **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{FeO}_4$ (522.51) : C : 68.96%, H : 8.10%. Trouvé : C : 68.71, H : 8.17%.

7.2.48. Composé 48



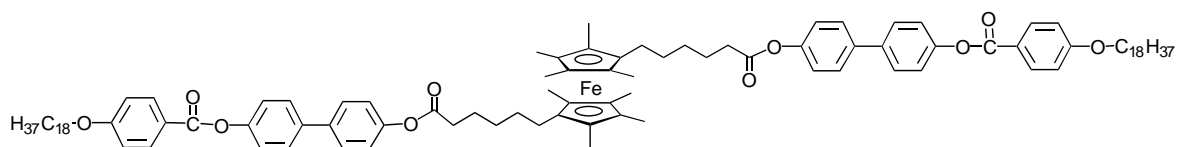
Dans un ballon sont introduits 50 mg (0.095 mmol) de **47**, 63 mg (0.229 mmol) de **5** et 47 mg (0.229 mmol) de DCC. Le tout est dissous dans 5 ml de CH_2Cl_2 sec; 4 mg (0.028 mmol) de PPy sont ajoutés à la solution. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 5 heures, puis il est filtré et le solvant évaporé à sec. Le résidu solide est traité par colonne chromatographique sur gel de silice en utilisant comme éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NEt}_3$ 100:2. Le composé est recristallisé dans l'acétone. **Rendement** : 83 mg (84%) d'un solide orange. **F** : 190 °C. **R_f** (CH_2Cl_2) = 0.94. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 1.26 (s, 12H, 4 x $\text{CH}_3\text{-Cp}$) ; 1.58 (s, 12H, 4 x $\text{CH}_3\text{-Cp}$) ; 1.91 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$) ; 2.25 (m, 4H, $\text{CH}=\text{CHCH}_2$) ; 2.63 (t, 4H, CH_2CO_2) ; 5.11 (s, 4H, OCH_2Ph) ; 5.60-5.80 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$) ; 6.00 (d, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$) ; 7.04 (d, 4H, H-arom.) ; 7.12 (d, 4H, H-arom.) ; 7.30-7.55 (m, 18H, H-arom.).

7.2.49. Acide octaméthylferrocène-1,1'-[dihexanoïque] (**50**)



153 mg (0.293 mmol) de **47** sont dissous dans 10 ml de CH_2Cl_2 et 1 ml d'éthanol est ajouté. Les 20% en masse de Pd/C (30 mg) sont additionnés à la solution. Le mélange est placé dans un réacteur d'hydrogénation, chargé avec 4 bars d'hydrogène et laissé sous agitation à température ambiante pendant 4 heures. Ensuite, le mélange est filtré sur Célite, évaporé à sec et le résidu est traité par colonne chromatographique sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange hexane/acétone 1:1. **Rendement** : 83 mg (54%) d'un solide orange. **F** : 176 °C. **R_f** (hexane/acétone 1:1) = 0.53. $^1\text{H-RMN}$ (acétone- d_6 , 200 MHz) : δ 1.20-1.45 (m, 8H, 4 x CH_2) ; 1.50-1.70 (m br, 28H, 8 x $\text{CH}_3\text{-Cp}$ + 2 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$) ; 2.14 (m, 4H, Cp-CH_2) ; 2.27 (t, 4H, CH_2CO_2).

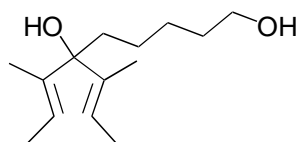
7.2.50. Composé 51



Dans un ballon sont introduits 45 mg (0.085 mmol) de **50**, 95 mg (0.170 mmol) de 4-octadécyloxybenzoyl-4'-hydroxybiphényle et 42 mg (0.205 mmol) de DCC. Le tout est dissous dans 5 ml de CH₂Cl₂ sec, puis 4 mg (0.025 mmol) de PPy sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 22 heures. Le mélange est filtré et le solvant évaporé à sec. Le résidu solide est traité par colonne chromatographique sur gel de silice en utilisant comme éluant CH₂Cl₂/NEt₃ 100:2. Le composé est recristallisé dans l'acétone. **Rendement** : 34 mg (25%) d'un solide jaune. **R_f** (CH₂Cl₂) = 0.89. **¹H-RMN** (CDCl₃, 200 MHz) : δ 0.88 (t, 6H, 2 x CH₃) ; 1.26-1.75 (m, 96H, 8 x Cp-CH₃ + 40 x CH₂) ; 1.70-1.80 (m, 4H, 2 x OCH₂CH₂) ; 2.58 (t, 4H, CH₂CO₂) ; 4.05 (t, 4H, OCH₂CH₂) ; 6.98 (d, 4H, H-arom.) ; 7.15 (d, 4H, H-arom.) ; 7.27 (d, 4H, H-arom.) ; 7.56-7.62 (m, 8H, H-arom.) ; 8.16 (d, 4H, H-arom.). **Analyse élémentaire** pour C₁₀₄H₁₄₂FeO₁₀ (1608.11) : C : 77.68%, H : 8.90%. Trouvé : C : 77.66, H : 9.17%.

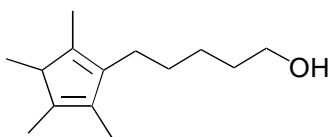
7.2.51. 2-[5-hydroxypentyl]-1,3,4,5-tétraméthyl-1,3-cyclopentadiène (**52**)
[par analogie à 36]

a) 6-[2-méthylpropenyl]-6-hydroxy-7-méthyl-non-7-énol



Un mélange de 2.57 g (0.370 mol) de lithium et 15 ml d'éther sec est placé sous atmosphère d'argon dans un tricol de 500 ml équipé d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome. 25 g (0.185 mol) de 2-bromo-2-butène sont purifiés préalablement et rapidement sur une colonne d'alumine basique (2 x 10 cm). Quelques millilitres sont ajoutés goutte à goutte jusqu'à ce que la réaction commence (visible par la formation de bulles à la surface du lithium). Ensuite, 150 ml d'éther sec sont additionnés et le reste de 2-bromo-2-butène est ajouté à une vitesse suffisante pour maintenir un léger reflux. Le mélange est laissé sous agitation pendant une heure, puis un mélange de 6-caprolactone monomère (10.57 g, 0.092 mol) avec un volume égal d'éther sec est ajouté goutte à goutte. Le mélange réactionnel est versé dans 0.5 litre d'une solution saturée de NH₄Cl. La phase organique est séparée et la phase aqueuse traitée avec HCl jusqu'à pH = 9. La phase aqueuse est extraite trois fois avec de l'éther. Les phases organiques sont réunies et séchées sur MgSO₄, puis filtrées et concentrées par évaporation.

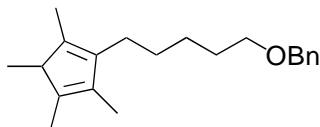
b) 2-[5-hydroxypentyl]-1,3,4,5-tetraméthyl-1,3-cyclopentadiène



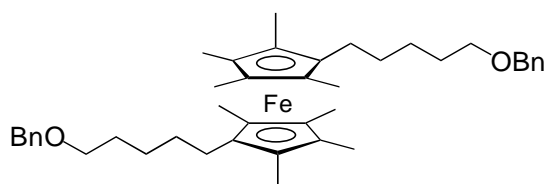
Un mélange de 1.62 g (8.5 mmol) d'acide p-toluènesulfonique monohydrate et 50 ml d'éther est agité sous argon dans un ballon tricol. L'intermédiaire obtenu en (a) est additionné lentement de manière à maintenir un léger reflux. Le mélange est agité pendant 1 heure ou jusqu'à la fin du reflux. Ensuite, 100 ml d'une solution saturée de NaHCO₃ est ajoutée. La phase organique est séparée. La phase aqueuse est lavée trois fois avec de l'éther. Les phases organiques sont réunies, séchées sur MgSO₄ et évaporées à sec. Le produit brut, qui se présente sous la forme d'un liquide de couleur jaune d'odeur caractéristique, est purifié par colonne sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange de hexane/AcOEt 2:1. **Rendement** : 26.43 g (61%) d'un liquide visqueux jaune. **R_f**(CH₂Cl₂) = 0.30. **nd**²¹ = 1.495. **¹H-RMN** (CDCl₃, 200 MHz) : δ 0.97-1.04 (dd, 3H, CH₃-CH, isomères *cis* et *trans*) ; 1.23-1.73 (m, 6H, 3 x CH₂) ; 1.77 (s, 6H, 2 x CH₃-Cp) ; 1.81 (s, 6H, 2 x CH₃-Cp) ; 2.11-2.63 (m, 2H, Cp-CH₂, isomères *cis* et *trans*) ; 3.64 (t, 2H, CH₂OH).

7.2.52. 2-(5-benzyloxy-pentyl)-1,3,4,5-tetraméthyl-1,3-cyclopentadiène (53)

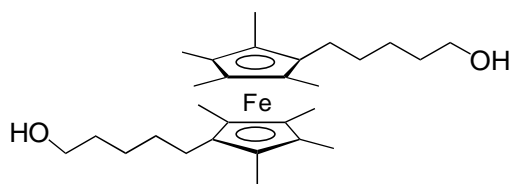
[par analogie à 125]



A une suspension de 0.85 g (35 mmol) de NaH (1.55 g sous la forme d'une suspension dans l'huile à 55 %) dans 10 ml de THF sec sont additionnés goutte à goutte 6.18 g (29 mmol) de **52** dilués dans 10 ml de THF. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante jusqu'à la fin du dégagement d'hydrogène. Ensuite, 6.09 g (35 mmol) de bromure de benzyle sont ajoutés goutte à goutte et le mélange est laissé à reflux pendant 6 heures. Après refroidissement, 50 ml d'eau et 50 ml d'éther sont ajoutés. Les phases sont séparées. La phase aqueuse est lavée 3 fois à l'éther et les phases organiques réunies sont lavées à l'eau et séchées sur MgSO₄. Après filtration et évaporation du solvant, le résidu est traité par colonne sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange d'hexane/CH₂Cl₂ 2:1. **Rendement** : 6.88 g (77%) d'un liquide jaune clair. **R_f**(hexane/CH₂Cl₂) = 0.64. **¹H-RMN** (CDCl₃, 200 MHz) : δ 0.97-1.03 (dd, 3H, CH₃-CH, isomères *cis* et *trans*) ; 1.26-1.71 (m, 6H, 3 x CH₂) ; 1.77 (s, 6H, 2 x CH₃-Cp) ; 1.81 (s, 6H, 2 x CH₃-Cp) ; 2.16-2.64 (m, 2H, Cp-CH₂, isomères *cis* et *trans*) ; 3.46 (t, 2H, CH₂O) ; 4.50 (s, 2H, OCH₂Ph) ; 7.27-7.36 (m, 5H, H-arom.).

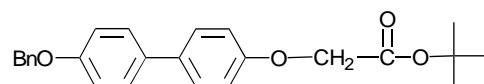
7.2.53. Octaméthylferrocène-1,1'-[5-benzyloxyptentyl] (**54**) [par analogie à 35]

Dans un ballon tricol sont introduits 40 ml de THF sec et 4.40 g (14.7 mmol) de **53** sous atmosphère d'argon. Le mélange est refroidi à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ et 11 ml (22 mmol) de LDA 2M sont ajoutés goutte à goutte. La température est remontée à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ et 1.09 g (8.6 mmol) de FeCl_2 sont additionnés. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 4 heures. De l'eau (50 ml) et de l'éther (50 ml) sont ajoutés au mélange réactionnel, lequel est filtré sur SiO_2 . Les phases formées sont séparées et la phase aqueuse est éliminée. La phase organique est lavée deux fois avec de l'eau et séchée sur Na_2SO_4 . La solution est filtrée et évaporée à sec. Le résidu est traité par chromatographie sur colonne par gel perméable (Bio-Beads S-X3, de BioRad) en utilisant comme éluant du THF. Ce gel permet de séparer des masses moléculaires jusqu'à un poids de 2000, tout en évitant l'oxydation du ferrocène. Les fractions sont contrôlées par ccm en utilisant comme éluant un mélange hexane/acétone 20:1. Les fractions contenant le produit sont évaporées à sec et le résidu final est recristallisé dans le méthanol. **Rendement** : 2.06 g (43%) d'un solide jaune. **R_f** (hexane/acétone 20:1) = 0.54. **F**: $53\text{ }^{\circ}\text{C}$. **¹H-RMN** (CDCl_3 , 400 MHz) : δ 1.34-1.79 (m, 40H, 8 x CH_2 + 8 x Cp- CH_3) ; 3.49 (t, 4H, 2 x CH_2O) ; 4.53 (s, 2H, OCH_2Ph) ; 7.28-7.37 (m, 10H, H-arom.). **¹³C-RMN** (CDCl_3 , 100 MHz) : δ 9.19, 24.89, 26.40, 29.79, 70.42, 72.90, 79.75, 80.47, 84.51, 127.44, 127.60, 128.31, 138.63. **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{42}\text{H}_{58}\text{FeO}_2$ (650.77) : C : 77.52%, H : 8.98%. Trouvé : C : 77.56, H : 8.88%.

7.2.54. Octaméthylferrocène-1,1'-[5-hydroxyptentyl] (**55**)

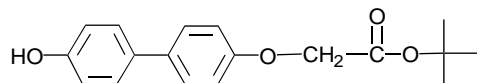
2.06 g (3.16 mmol) de **54** sont dissous dans 30 ml de CH_2Cl_2 (traités préalablement sur alumine basique) et quelques millilitres d'éthanol sont ajoutés à la solution. Ensuite 412 mg de Pd/C sont additionnés. Le mélange est placé dans un réacteur d'hydrogénation, chargé avec 4 bars de pression d'hydrogène et laissé sous agitation à température ambiante pendant 4 heures. Ensuite, le mélange est filtré sur Célite et le solvant est évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par colonne sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange hexane/acétone 2:1. **Rendement** : 1.06 g (65%) d'un solide jaune. **R_f** (hexane/acétone 2:1) = 0.58. **F**: $105\text{ }^{\circ}\text{C}$. **¹H-RMN** (CDCl_3 , 400 MHz) : δ 1.37-1.43 (m, 12H, 6 x CH_2) ; 1.48-1.68 (m, 24H, 8 x Cp- CH_3) ; 1.92 (m, 4H, Cp CH_2) ; 3.62 (t, 4H, 2 x CH_2OH). **¹³C-RMN** (CDCl_3 , 100 MHz) : δ 9.27, 9.30, 25.20, 25.91, 26.05, 30.20, 32.68, 62.85, 78.99, 79.64, 83.64. **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{FeO}_2$ (470.52) : C : 71.47%, H : 9.85%. Trouvé : C : 71.32, H : 9.80%.

7.2.55. 4'-benzyloxybiphényloxyacétate de *tert*-butyle (**56**) [par analogie à 132]



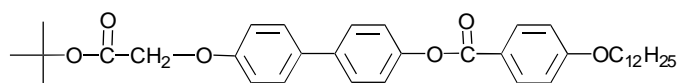
Un mélange de 1 g (3.62 mmol) de **5**, 741 mg (3.80 mmol) de bromoacétate de *tert*-butyle, 287 mg (1 mmol) de 18-crown-6 et 1 g (7.23 mmol) de K_2CO_3 est chauffé à reflux dans de l'acétone (100 ml) pendant 20 heures. Après filtration sur Célite et évaporation du solvant, le résidu obtenu est repris dans le CH_2Cl_2 , lavé deux fois avec un mélange $H_2O/H_2O_{sat NaCl}$ (1:1), séché sur $MgSO_4$, filtré et évaporé à sec. Le résidu est purifié par colonne sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange de CH_2Cl_2 /hexane 2:1. **Rendement** : 1.39 g (98%) d'un solide blanc. **R_f** (CH_2Cl_2 /hexane 2:1) = 0.53. **F**: 126 °C. **¹H-RMN** ($CDCl_3$, 200 MHz) : δ 1.51 (s, 9H, $C(CH_3)_3$) ; 4.56 (s, 2H, OCH_2CO_2) ; 5.11 (s, 2H, OCH_2Ph) ; 6.96 (d, 2H, H-arom.) ; 7.04 (d, 2H, H-arom.) ; 7.36-7.50 (m, 5H, H-arom.) ; 7.48 (d, 4H, H-arom.).

7.2.56. 4'-hydroxybiphényloxyacétate de *tert*-butyle (**57**)



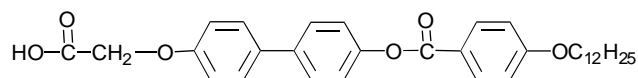
1.35 g (3.46 mmol) de **56** est dissous dans 50 ml de CH_2Cl_2 et 8 ml d'éthanol, puis 270 mg de Pd/C sont ajoutés à la solution. Après 15 heures d'agitation à température ambiante sous 4 bars de pression d'hydrogène, la réaction est arrêtée. Le mélange est filtré sur Célite et le filtrat est évaporé à sec. Le résidu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice en utilisant comme éluant, tout d'abord, du CH_2Cl_2 , pour éliminer les traces de produit non-déprotégé. Ensuite, la polarité est augmentée avec de l'acétate d'éthyle (CH_2Cl_2 /AcOEt 4:1). **Rendement** : 0.93 g (89%) d'un solide blanc. **R_f** (CH_2Cl_2) = 0.17. **F**: 119 °C. **¹H-RMN** ($CDCl_3$, 200 MHz) : δ 1.51 (s, 9H, $C(CH_3)_3$) ; 4.56 (s, 2H, OCH_2CO_2) ; 6.86 (d, 2H, H-arom.) ; 6.93 (d, 2H, H-arom.) ; 7.38 (d, 2H, H-arom.) ; 7.44 (d, 2H, H-arom.).

7.2.57. Composé **58**



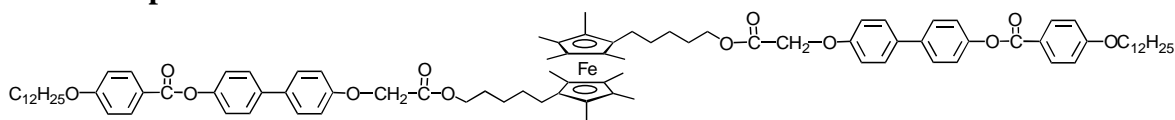
Dans un ballon sont introduits 680 mg (2.26 mmol) du composé **57**, 832 mg (2.72 mmol) de l'acide *p*-dodécyloxybenzoïque et 560 mg (2.72 mmol) de DCC. Le tout est dissous dans 30 ml de CH_2Cl_2 sec, puis 50 mg (0.34 mmol) de PPy et 330 mg (1.13 mmol) de DPTS y sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 5 heures, puis il est filtré et le solvant est évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice en utilisant comme éluant du CH_2Cl_2 . **Rendement** : 1.218 g (91%) d'un solide blanc. **R_f** (CH_2Cl_2) = 0.75. **F**: 95 °C. **¹H-RMN** ($CDCl_3$, 200 MHz) : δ 0.89 (t, 3H, CH_3) ; 1.26-1.48 (m, 18H, 9 x CH_2) ; 1.51 (s, 9H, $C(CH_3)_3$) ; 1.83 (m, 2H, OCH_2CH_2) ; 4.05 (t, 2H, OCH_2) ; 4.56 (s, 2H, OCH_2CO_2) ; 6.95-7.00 (m, 4H, H-arom.) ; 7.25 (d, 2H, H-arom.) ; 7.52 (d, 2H, H-arom.) ; 7.58 (d, 2H, H-arom.) ; 8.16 (d, 2H, H-arom.). **Analyse élémentaire** pour $C_{37}H_{48}O_6$ (588.79) : C : 75.48%, H : 8.22%. Trouvé : C : 75.48, H : 8.27%.

7.2.58. Composé 59



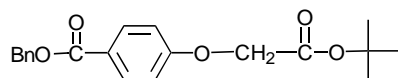
Dans un ballon sont introduits 740 mg (1.26 mmol) de **58** dissous dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec. 4.8 ml (7.16 g, 62.84 mmol) d'acide trifluoroacétique (TFA) y sont ajoutés et le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 20 heures. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé à sec pour éliminer le solvant et l'excès de TFA. **Rendement** : 620 mg (94%) d'un solide blanc. **$^1\text{H-RMN}$** (acétone- d_6 /DMSO, 200 MHz) : δ 0.86 (t, 3H, CH_3) ; 1.26-1.46 (m, 18H, 9 x CH_2) ; 1.80 (m, 2H, OCH_2CH_2) ; 4.12 (t, 2H, OCH_2) ; 4.71 (s, 2H, OCH_2CO_2) ; 7.03 (d, 2H, H-arom.) ; 7.11 (d, 2H, H-arom.) ; 7.31 (d, 2H, H-arom.) ; 7.63 (d, 2H, H-arom.) ; 7.69 (d, 2H, H-arom.) ; 8.12 (d, 2H, H-arom.). **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{O}_6$ (532.68) : C : 74.41%, H : 7.57%. Trouvé : C : 73.99, H : 7.57%.

7.2.59. Composé 60



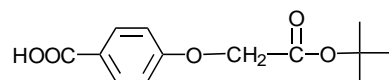
Dans un ballon sont introduits 66 mg (0.14 mmol) de **55**, 150 mg (0.28 mmol) de **59** et 69 mg (0.34 mmol) de DCC. Le tout est dissous dans 10 ml de CH_2Cl_2 sec. Ensuite, 6 mg (0.04 mmol) de PPy et 95 mg (0.14 mmol) de DPTS son ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 3 heures, puis filtré et le solvant est évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par colonne sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange de CH_2Cl_2 /AcOEt/ NEt_3 30:1:0.2 (le CH_2Cl_2 utilisé est traité préalablement sur alumine basique, pour diminuer son acidité). **Rendement** : 174 mg (82%) d'un solide jaune. **R_f** (CH_2Cl_2 /AcOEt 30:1) = 0.80. **$^1\text{H-RMN}$** (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 0.88 (t, 6H, CH_3) ; 1.22-1.89 (m, 80H, 8 x Cp- CH_3 + 28 x CH_2) ; 4.04 (t, 4H, OCH_2) ; 4.20 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 4.66 (s, 4H, OCH_2CO_2) ; 6.96-7.00 (m, 8H, H-arom.) ; 7.24 (d, 4H, H-arom.) ; 7.50-7.59 (m, 8H, H-arom.) ; 8.16 (d, 4H, H-arom.). **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{94}\text{H}_{122}\text{FeO}_{12}$ (1499.85) : C : 75.28%, H : 8.20%. Trouvé : C : 75.36, H : 8.36%.

7.2.60. Composé 61



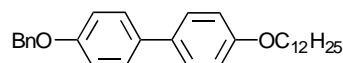
Une solution de 5 g (21.9 mmol) de 4-hydroxybenzoate de benzyle, 4.48 g (23 mmol) de bromoacétate de *tert*-butyle et 6.05 g (43.8 mmol) de K_2CO_3 dans 150 ml de DMF est chauffée à 80°C pendant 20 heures. Après filtration sur Célite et évaporation du solvant, le résidu obtenu est repris dans l'éther, lavé trois fois avec un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_{\text{sat}} \text{NaCl}$ (1:1), séché sur MgSO_4 , puis filtré et évaporé à sec. Le résidu est purifié par chromatographie sur silice en utilisant comme éluant du CH_2Cl_2 . **Rendement** : 7.03 g (93%) d'une huile incolore. **R_f** (CH_2Cl_2) = 0.73. **$^1\text{H-RMN}$** (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 1.48 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ; 4.57 (s, 2H, OCH_2CO_2) ; 5.34 (s, 2H, OCH_2Ph) ; 6.91 (d, 2H, H-arom.) ; 7.35-7.46 (m, 5H, H-arom.) ; 8.04 (d, 2H, H-arom.).

7.2.61. Composé 62



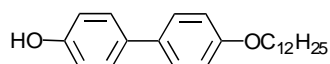
6.25 g (18.2 mmol) de **61** sont dissous dans 100 ml de CH_2Cl_2 sec et 10 ml d'éthanol sont ajoutés. 1.25 g de Pd/C sont additionnés. Après 15 heures d'agitation à température ambiante sous 4 bars de pression d'hydrogène, la réaction est arrêtée. Le mélange est filtré sur Célite et le filtrat est évaporé à sec. **Rendement** : 4.35 g (94%) d'un solide blanc. **F**: 128 °C. **¹H-RMN** (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 1.48 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ; 4.58 (s, 2H, OCH_2CO_2) ; 6.93 (d, 2H, H-arom.) ; 8.06 (d, 2H, H-arom.).

7.2.62. 4'-benzyloxy-4-dodécyloxybiphényle (63)



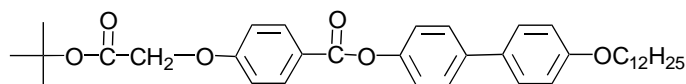
Un mélange de 800 mg (2.89 mmol) de **5**, 793 mg (3.18 mmol) de bromododécane, 229 mg (0.86 mmol) de 18-crown-6 et 800 mg (5.79 mmol) de K_2CO_3 est chauffé à reflux dans de l'acétone (100 ml) pendant 18 heures. A la fin de la réaction, un solide insoluble est formé, lequel est filtré sur Célite et extrait par la méthode du Soxhlet en utilisant du CH_2Cl_2 comme solvant, pendant 18 heures de reflux. Après refroidissement et évaporation du solvant, le composé **63** est obtenu pur. **Rendement** : 1.02 g (79%) d'un solide blanc. **R_f** (CH_2Cl_2) = 0.88. **F**: 151 °C. **¹H-RMN** (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 0.89 (s, 3H, CH_3) ; 1.26-1.50 (m, 18H, 9 x CH_2) ; 1.81 (m, 2H, OCH_2CH_2) ; 3.99 (t, 2H, OCH_2) ; 5.11 (s, 2H, OCH_2Ph) ; 6.95 (d, 2H, H-arom.) ; 7.03 (d, 2H, H-arom.) ; 7.33-7.50 (m, 9H, H-arom.).

7.2.63. 4'-hydroxy-4-dodécyloxybiphényle (64)



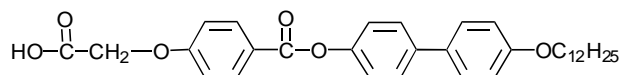
880 mg (1.98 mmol) de **63** sont dissous dans 50 ml de CH_2Cl_2 et 5 ml d'éthanol sont ajoutés à la solution. 176 mg de Pd/C sont additionnés. Après 7 heures d'agitation à température ambiante sous 4 bars de pression d'hydrogène, la réaction est arrêtée. Le mélange est filtré sur Célite et le filtrat est évaporé à sec. **Rendement** : 590 mg (84%) d'un solide blanc. **R_f** (CH_2Cl_2 /hexane 2:1) = 0.15. **F**: 146 °C. **¹H-RMN** (CDCl_3 /DMSO, 200 MHz) : δ 0.81 (t, 3H, CH_3) ; 1.20-1.41 (m, 18H, 9 x CH_2) ; 1.72 (m, 2H, OCH_2CH_2) ; 3.90 (t, 2H, OCH_2) ; 6.80-6.88 (m, 4H, H-arom.) ; 7.31 (d, 2H, H-arom.) ; 7.37 (d, 2H, H-arom.).

7.2.64. Composé 65



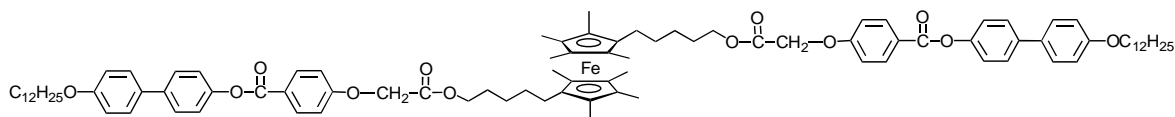
Dans un ballon sont introduits 300 mg (0.84 mmol) de **64**, 256 mg (1.01 mmol) de **62** et 209 mg (1.01 mmol) de DCC. Le tout est dissous dans 50 ml de CH_2Cl_2 sec. Ensuite, 19 mg (0.12 mmol) de PPy et 124 mg (0.42 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 3 heures. Le mélange est filtré et le solvant est évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par colonne sur gel de silice en utilisant comme éluant du CH_2Cl_2 . **Rendement** : 445 g (89%) d'un solide blanc. R_f (CH_2Cl_2) = 0.72. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 0.89 (t, 3H, CH_3) ; 1.26-1.48 (m, 18H, 9 x CH_2) ; 1.51 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ; 1.81 (m, 2H, OCH_2CH_2) ; 4.00 (t, 2H, OCH_2) ; 4.62 (s, 2H, OCH_2CO_2) ; 6.95-7.01 (m, 4H, H-arom.) ; 7.24 (d, 2, H-arom.) ; 7.51 (d, 2H, H-arom.) ; 7.58 (d, 2H, H-arom.) ; 8.18 (d, 2H, H-arom.). **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{37}\text{H}_{48}\text{O}_6$ (588.79) : C : 75.48%, H : 8.22%. Trouvé : C : 75.50, H : 8.36%.

7.2.65. Composé 66



Dans un ballon sont introduits 371 mg (0.63 mmol) de **65** dissous dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec. 2.4 ml (3.59 g, 31.50 mmol) d'acide trifluoroacétique y sont ajoutés et le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 24 heures. Ensuite, le mélange réactionnel est évaporé à sec pour éliminer le solvant et l'excès de TFA. **Rendement** : 330 mg (98%) d'un solide blanc. $^1\text{H-RMN}$ ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO}$, 200 MHz) : δ 0.68 (t, 3H, CH_3) ; 1.07-1.35 (m, 18H, 9 x CH_2) ; 1.61 (m, 2H, OCH_2CH_2) ; 3.80 (t, 2H, OCH_2) ; 4.51 (s, 2H, OCH_2CO_2) ; 6.77 (d, 2H, H-arom.) ; 6.83 (d, 2H, H-arom.) ; 7.04 (d, 2H, H-arom.) ; 7.31 (d, 2H, H-arom.) ; 7.39 (d, 2H, H-arom.) ; 7.97 (d, 2H, H-arom.). **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{37}\text{H}_{48}\text{O}_6$ (588.79) : C : 74.41%, H : 7.57%. Trouvé : C : 74.38, H : 7.75%.

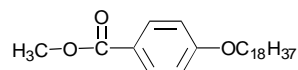
7.2.66. Composé 67



Dans un ballon sont introduits 88 mg (0.19 mmol) de **55**, 200 mg (0.37 mmol) de **66** et 93 mg (0.45 mmol) de DCC. Le tout est dissous dans 15 ml de CH_2Cl_2 sec, puis 8 mg (0.05 mmol) de PPy et 55 mg (0.19 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 3 heures, est filtré et le solvant est évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NEt}_3$ 100:2 (le CH_2Cl_2 utilisé est traité préalablement sur alumine basique, pour diminuer son acidité). **Rendement** : 210 mg (74%) d'un solide jaune.

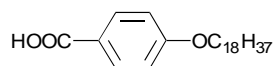
R_f (CH₂Cl₂) = 0.71. ¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz) : δ 0.89 (t, 6H, CH₃) ; 1.26-1.90 (m, 80H, 8 x Cp-CH₃ + 28 x CH₂) ; 4.00 (t, 4H, OCH₂) ; 4.21 (t, 4H, CH₂O₂C) ; 4.71 (s, 4H, OCH₂CO₂) ; 6.95-7.02 (m, 8H, H-arom.) ; 7.24 (d, 4H, H-arom.) ; 7.51 (d, 4H, H-arom.) ; 7.59 (d, 4H, H-arom.) ; 8.16 (d, 4H, H-arom.). **Analyse élémentaire** pour C₉₄H₁₂₂FeO₁₂ (1499.85) : C : 75.28%, H : 8.20%. Trouvé : C : 75.15, H : 8.23%.

7.2.67. *p*-octadécyloxybenzoate de méthyle (68)



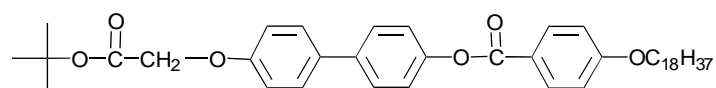
Une solution contenant 5 g (32.8 mmol) de *p*-hydroxybenzoate de méthyle, 13.14 g (39.4 mmol) de bromooctadécane et 13.62 g (98.6 mmol) de K₂CO₃ dans 50 ml de DMF est chauffée à 120°C pendant une nuit. Ensuite, le mélange réactionnel est filtré à chaud et le filtrat est évaporé à sec. Le résidu est repris dans l'éther et la phase organique est lavée avec du NaOH 2N. Après séchage sur MgSO₄, filtration et évaporation, le résidu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice en utilisant du CH₂Cl₂ comme éluant. Le composé est finalement recristallisé dans l'éthanol. **Rendement** : 11.67 g (87%) d'un solide blanc. R_f (CH₂Cl₂) = 0.82. **F** : 69°C. ¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz) : δ 0.88 (s, 3H, CH₃) ; 1.26-1.50 (m, 30H, 15 x CH₂) ; 1.80 (m, 2H, OCH₂CH₂) ; 3.88 (s, 3H, CO₂CH₃) ; 4.00 (t, 2H, OCH₂) ; 6.90 (d, 2H, H-arom.) ; 7.98 (d, 2H, H-arom.).

7.2.68. Acide *p*-octadécyloxybenzoïque (69) [32b]



8 g (19.7 mmol) de **68** et 22.18 g (395 mmol) de KOH sont mélangés dans 150 ml d'éthanol. Le mélange est chauffé à reflux pendant 2 heures. Après refroidissement, celui-ci est acidifié prudemment avec HCl 2N jusqu'à pH = 2 environ. Le solide formé est filtré et recristallisé dans l'éthanol. **Rendement** : 7.63 g (98%) d'un solide blanc. **F** : 131 °C. ¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz) : δ 0.88 (s, 3H, CH₃) ; 1.26-1.50 (m, 30H, 15 x CH₂) ; 1.81 (m, 2H, OCH₂CH₂) ; 4.03 (t, 2H, OCH₂) ; 6.93 (d, 2H, H-arom.) ; 8.04 (d, 2H, H-arom.).

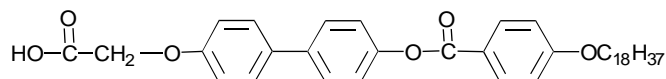
7.2.69. Composé 70



Dans un ballon sont ajoutés 500 mg (1.66 mmol) de **57**, 780 mg (2.00 mmol) de **69** et 412 mg (2.00 mmol) de DCC. Le tout est dissous dans 30 ml de CH₂Cl₂ sec. Ensuite, 37 mg (0.25 mmol) de PPy et 245 mg (0.83 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 5 heures. Le mélange est filtré et le solvant est évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par colonne sur gel de silice en utilisant comme

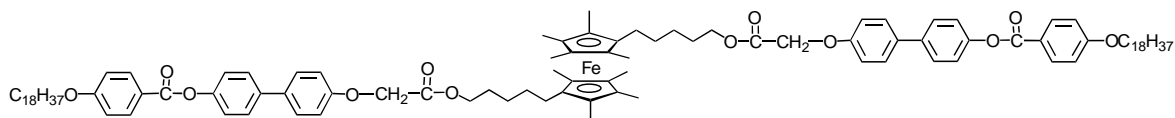
éluant un mélange de CH_2Cl_2 /hexane 2:1. **Rendement** : 1.06 g (94%) d'un solide blanc. **R_f** (CH_2Cl_2 /hexane 2:1) = 0.41. **F**: 95 °C. **¹H-RMN** (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 0.89 (t, 3H, CH_3) ; 1.26-1.45 (m, 30H, 15 x CH_2) ; 1.51 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ; 1.83 (m, 2H, OCH_2CH_2) ; 4.05 (t, 2H, OCH_2) ; 4.56 (s, 2H, OCH_2CO_2) ; 6.95-7.00 (m, 4H, H-arom.) ; 7.25 (d, 2H, H-arom.) ; 7.54 (d, 2H, H-arom.) ; 7.58 (d, 2H, H-arom.) ; 8.16 (d, 2H, H-arom.). **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{43}\text{H}_{60}\text{O}_6$ (672.95) : C : 76.75%, H : 8.99%. Trouvé : C : 76.76, H : 9.02%.

7.2.70. Composé 71

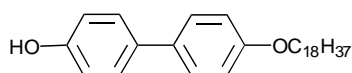


Dans un ballon sont introduits 940 mg (1.39 mmol) de **70** dissous dans 30 ml de CH_2Cl_2 sec. Ensuite, 5.3 ml (7.96 g, 69.84 mmol) d'acide trifluoroacétique sont ajoutés et le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 24 heures. Après ce temps, le mélange réactionnel est évaporé à sec pour éliminer le solvant et l'excès de TFA. **Rendement** : 860 mg (99%) d'un solide blanc. **¹H-RMN** (CDCl_3 /DMSO, 200 MHz) : δ 0.89 (t, 3H, CH_3) ; 1.26-1.44 (m, 30H, 15 x CH_2) ; 1.85 (m, 2H, OCH_2CH_2) ; 4.05 (t, 2H, OCH_2) ; 4.60 (s, 2H, OCH_2CO_2) ; 6.96-6.99 (m, 4H, H-arom.) ; 7.25 (d, 2H, H-arom.) ; 7.54 (d, 2H, H-arom.) ; 7.58 (d, 2H, H-arom.) ; 8.14 (d, 2H, H-arom.). **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{39}\text{H}_{52}\text{O}_6$ (616.84) : C : 75.94%, H : 8.50%. Trouvé : C : 75.75, H : 8.56%.

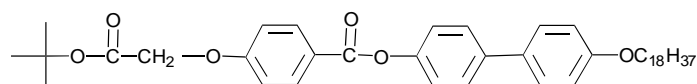
7.2.71. Composé 72



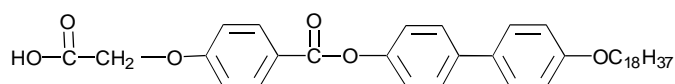
Dans un ballon sont introduits 76 mg (0.16 mmol) de **55**, 200 mg (0.32 mmol) de **71** et 80 mg (0.39 mmol) de DCC. Le tout est dissous dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec. Ensuite, 7 mg (0.05 mmol) de PPy et 48 mg (0.16 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 3 heures, puis il est filtré et le solvant est évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange de CH_2Cl_2 / NEt_3 100:2 (le CH_2Cl_2 utilisé est traité préalablement sur alumine basique, pour diminuer son acidité). **Rendement** : 185 mg (68%) d'un solide jaune. **R_f** (CH_2Cl_2) = 0.85. **¹H-RMN** (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 0.88 (t, 6H, CH_3) ; 1.26-1.86 (m, 104H, 8 x Cp- CH_3 + 40 x CH_2) ; 4.05 (t, 4H, OCH_2) ; 4.24 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 4.67 (s, 4H, OCH_2CO_2) ; 6.96-7.00 (m, 8H, H-arom.) ; 7.24 (d, 4H, H-arom.) ; 7.51 (d, 4H, H-arom.) ; 7.56 (d, 4H, H-arom.) ; 8.16 (d, 4H, H-arom.). **Analyse élémentaire** pour $\text{C}_{106}\text{H}_{146}\text{FeO}_{12}$ (1668.17) : C : 76.32%, H : 8.82%. Trouvé : C : 76.28, H : 8.86%.

7.2.72. 4'-octadécyloxy-4-hydroxybiphényle (**73**)

Dans un ballon sont introduits un mélange de 5 g (26.85 mmol) de 4,4'-dihydroxybiphényle, 8.95 g (26.85 mmol) de bromooctadécane et 11.13 g (80.55 mmol) de K_2CO_3 dans 50 ml de DMF. Le mélange est chauffé à $120^\circ C$ pendant 3 heures. Ensuite, le mélange est filtré à chaud et le filtrat est évaporé à sec. Le résidu est lavé avec de l'hexane à chaud, solvant qui permet de solubiliser les traces de bromooctadécane présentes. Finalement le résidu insoluble est filtré et recristallisé dans le THF. **Rendement** : 7.34 g (62%) d'un solide blanc. **R_f** ($CH_2Cl_2/AcOEt$ 7:1) = 0.84. **F**: $116^\circ C$. **¹H-RMN** ($CDCl_3$, 200 MHz) : δ 0.88 (s, 3H, CH_3); 1.26-1.50 (m, 30H, 15 x CH_2) ; 1.80 (m, 2H, OCH_2CH_2) ; 3.99 (t, 2H, OCH_2) ; 6.87-6.96 (m, 4H, H-arom.) ; 7.40-7.48 (m, 4H, H-arom.).

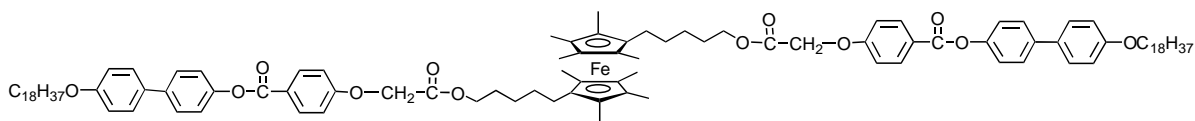
7.2.73. Composé **74**

Dans un ballon sont introduits 500 mg (1.14 mmol) de **73**, 345 mg (1.37 mmol) de **62** et 282 mg (1.37 mmol) de DCC. Le tout est dissous dans 100 ml de CH_2Cl_2 sec, puis 25 mg (0.17 mmol) de PPy y sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 23 heures, puis il est filtré et le solvant est évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par colonne sur gel de silice en utilisant comme éluant du CH_2Cl_2 . **Rendement** : 358 g (46%) d'un solide blanc. **R_f** (CH_2Cl_2) = 0.80. **F**: $105^\circ C$. **¹H-RMN** ($CDCl_3$, 200 MHz) : δ 0.88 (t, 3H, CH_3) ; 1.26-1.45 (m, 30H, 15 x CH_2) ; 1.51 (s, 9H, $C(CH_3)_3$) ; 1.81 (m, 2H, OCH_2CH_2) ; 4.00 (t, 2H, OCH_2) ; 4.62 (s, 2H, OCH_2CO_2) ; 6.95-7.01 (m, 4H, H-arom.) ; 7.24 (d, 2H, H-arom.) ; 7.51 (d, 2H, H-arom.) ; 7.59 (d, 2H, H-arom.) ; 8.18 (d, 2H, H-arom.). **Analyse élémentaire** pour $C_{43}H_{60}O_6$ (672.95) : C : 76.75%, H : 8.99%. Trouvé : C : 76.64, H : 8.99%.

7.2.74. Composé **75**

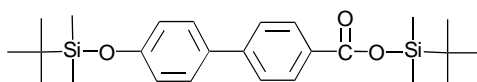
Dans un ballon sont introduits 300 mg (0.44 mmol) de **74** dissous dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec. Ensuite, 1 ml (1.52 g, 13.37 mmol) d'acide trifluoroacétique est ajouté et le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 8 heures. Après ce temps, le mélange réactionnel est évaporé à sec pour éliminer le solvant et l'excès de TFA. **Rendement** : 267 mg (97%) d'un solide blanc. **¹H-RMN** (composé très insoluble, impossible d'obtenir son spectre). **Analyse élémentaire** pour $C_{39}H_{52}O_6$ (616.84) : C : 75.94%, H : 8.50%. Trouvé : C : 75.56, H : 8.49%.

7.2.75. Composé 76

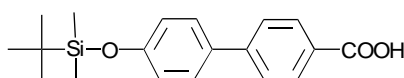


Dans un ballon sont introduits 57 mg (0.12 mmol) de **55**, 150 mg (0.24 mmol) de **75** et 60 mg (0.29 mmol) de DCC. Le tout est dissous dans 15 ml de CH₂Cl₂ sec. Ensuite, 5.4 mg (0.04 mmol) de PPy et 82 mg (0.12 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 3 heures. Puis il est filtré et le solvant est évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par colonne sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange de CH₂Cl₂/NEt₃ 100:2 (le CH₂Cl₂ utilisé est traité préalablement sur alumine basique, pour diminuer son acidité). **Rendement** : 163 mg (80%) d'un solide jaune. **R_f** (CH₂Cl₂) = 0.76. **¹H-RMN** (CDCl₃, 200 MHz) : δ 0.88 (t, 6H, CH₃) ; 1.26-1.85 (m, 104H, 8 x Cp-CH₃ + 40 x CH₂) ; 4.00 (t, 4H, OCH₂) ; 4.21 (t, 4H, CH₂O₂C) ; 4.71 (s, 4H, OCH₂CO₂) ; 6.95-7.02 (m, 8H, H-arom.) ; 7.24 (d, 4H, H-arom.) ; 7.51 (d, 4H, H-arom.) ; 7.59 (d, 4H, H-arom.) ; 8.18 (d, 4H, H-arom.). **Analyse élémentaire** pour C₁₀₆H₁₄₆FeO₁₂ (1668.17) : C : 76.32%, H : 8.82%. Trouvé : C : 76.27, H : 8.89%.

7.2.76. Composé 77 [par analogie à 112b]



Dans un ballon sont introduits sous argon 2.37 g (11.05 mmol) d'acide 4'-hydroxy-4-biphénylcarboxylique, 5 g (33.10 mmol) de TBDMSCl et 4.6 ml (3.35 g, 33.10 mmol) de triéthylamine dans un volume de 100 ml de CH₂Cl₂ sec. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à reflux pendant 22 heures. Après refroidissement, le mélange est dilué avec 100 ml d'eau, les phases sont séparées et la phase aqueuse est lavée deux fois avec du CH₂Cl₂. Les phases organiques sont réunies, lavées avec une solution saturée de NaCl et séchées sur MgSO₄. Après évaporation, le résidu est traité sur colonne de silice en utilisant comme éluant un mélange de CH₂Cl₂/hexane 1:1. **Rendement** : 2.22 g (45%) d'un solide blanc. **R_f** (CH₂Cl₂/hexane 1:1) = 0.54. **F**: 100 °C. **¹H-RMN** (CDCl₃, 200 MHz) : δ 0.25 (s, 6H, OSi(CH₃)₂) ; 0.40 (s, 6H, CO₂Si(CH₃)₂) ; 1.01 (s, 9H, OSiC(CH₃)₃) ; 1.05 (s, 9H, CO₂SiC(CH₃)₃) ; 6.93 (d, 2H, H-arom.) ; 7.51 (d, 2H, H-arom.) ; 7.62 (d, 2H, H-arom.) ; 8.08 (d, 2H, H-arom.).

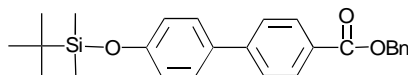
7.2.77. Acide 4'-tert-butyldiméthylsilyloxybiphénylcarboxylique (**78**) [par analogie à 112b]

Dans un ballon sont introduits 2.14 g (4.83 mmol) de **77**. 10 ml de THF, 30 ml d'acide acétique et 10 ml d'eau distillée sont additionnés séquentiellement et le mélange réactionnel

est agité pendant 3 heures à température ambiante. Celui-ci est ensuite dilué avec 50 ml d'eau froide et refroidi à 0°C dans un bain de glace. Le précipité blanc formé est filtré, lavé à l'eau froide et séché à l'étuve sous vide. **Rendement** : 1.44 g (100%) d'un solide blanc. **F**: 259 °C. **¹H-RMN** (CDCl₃, 200 MHz) : δ 0.25 (s, 6H, OSi(CH₃)₂) ; 1.01 (s, 9H, OSiC(CH₃)₃) ; 6.94 (d, 2H, H-arom.) ; 7.55 (d, 2H, H-arom.) ; 7.67 (d, 2H, H-arom.) ; 8.17 (d, 2H, H-arom.).

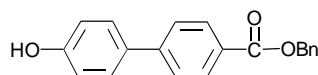
7.2.78. 4'-*tert*-butyldiméthylsilyloxybiphénylcarboxylate de benzyle (**79**)

[par analogie à 133]



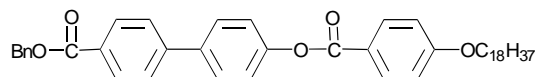
A une suspension de 500 mg (1.52 mmol) de **78** dans 20 ml d'acétonitrile, sont additionnés successivement 231 mg (1.52 mmol) de DBU et 260 mg (1.52 mmol) de bromure de benzyle. Le mélange est laissé sous agitation à 70°C pendant 4 heures, puis il est refroidi jusqu'à température ambiante, dilué avec 20 ml d'eau et extrait trois fois avec du CH₂Cl₂. La phase organique est lavée avec une solution saturée de Na₂CO₃ et séchée sur MgSO₄. Après évaporation à sec, le résidu liquide est traité par colonne en utilisant comme éluant un mélange de CH₂Cl₂/hexane 1:1. **Rendement** : 402 g (63%) d'un liquide incolore. **R_f** (CH₂Cl₂/hexane 1:1) = 0.52. **¹H-RMN** (CDCl₃, 200 MHz) : δ 0.24 (s, 6H, OSi(CH₃)₂) ; 1.01 (s, 9H, OSiC(CH₃)₃) ; 5.39 (s, 2H, OCH₂Ph) ; 6.93 (d, 2H, H-arom.) ; 7.36-7.53 (m, 5H, H-arom.) ; 7.51 (d, 2H, H-arom.) ; 7.87 (d, 2H, H-arom.) ; 8.12 (d, 2H, H-arom.).

7.2.79. 4'-hydroxy-4-benzyloxycarbonylbiphényle (**80**) [par analogie à 134]



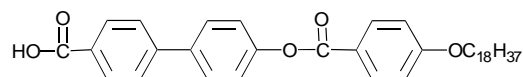
402 mg (0.96 mmol) de **79** sont dissous dans 20 ml de THF et 1.15 g (4.80 mmol) de Zn(BF₄)₂ sont ajoutés. De l'eau est ajoutée jusqu'avant la précipitation et le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 48 heures. Ensuite, le mélange est traité avec 50 ml d'éther et la phase aqueuse est lavée trois fois avec de l'éther. Les phases organiques sont réunies et séchées sur MgSO₄. Après filtration et évaporation à sec, le résidu solide obtenu est traité par colonne sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange de CH₂Cl₂/AcOEt 30:1. **Rendement**: 265 mg (90%) d'un solide blanc. **R_f** (CH₂Cl₂/AcOEt 30:1) = 0.56. **F**: 137 °C. **¹H-RMN** (CDCl₃, 200 MHz) : δ 5.39 (s, 2H, OCH₂Ph) ; 6.94 (d, 2H, H-arom.) ; 7.37-7.53 (m, 5H, H-arom.) ; 7.52 (d, 2H, H-arom.) ; 7.61 (d, 2H, H-arom.) ; 8.12 (d, 2H, H-arom.).

7.2.80. Composé 81



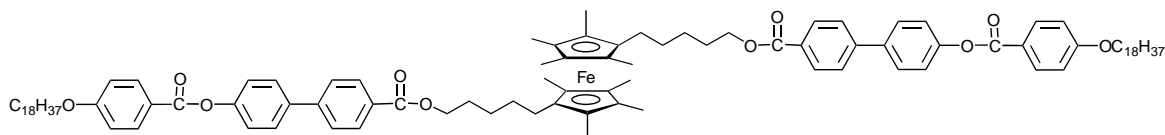
Dans un ballon sont ajoutés 200 mg (0.83 mmol) de **80**, 392 mg (1.00 mmol) de **73** et 207 mg (1.00 mmol) de DCC. Le tout est dissous dans 30 ml de CH₂Cl₂ sec. Ensuite, 18 mg (0.12 mmol) de PPy et 123 mg (0.42 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 16 heures, puis il est filtré et le solvant est évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange de CH₂Cl₂/hexane 2:1. **Rendement** : 403 g (71%) d'un solide blanc. **R_f** (CH₂Cl₂/hexane 2:1) = 0.40. **¹H-RMN** (CDCl₃, 200 MHz) : δ 0.88 (t, 3H, CH₃) ; 1.21-1.55 (m, 30H, 15 x CH₂) ; 1.83 (m, 2H, OCH₂CH₂) ; 4.06 (t, 2H, OCH₂) ; 5.40 (s, 2H, OCH₂Ph) ; 6.97 (d, 2H, H-arom.) ; 7.27-7.50 (m, 5H, H-arom.) ; 7.64-7.69 (m, 4H, H-arom.) ; 8.13-8.19 (m, 4H, H-arom.). **Analyse élémentaire** pour C₄₅H₅₆O₅ (676.94) : C : 79.84%, H : 8.34%. Trouvé : C : 79.74, H : 8.39%.

7.2.81. Composé 82



340 mg (0.50 mmol) de **81** sont dissous dans 20 ml de CH₂Cl₂ et 2 ml d'éthanol sont ajoutés. 68 mg de Pd/C sont additionnés. Après 6 heures d'agitation à température ambiante sous 4 bars de pression d'hydrogène, la réaction est arrêtée. Le mélange est filtré sur Célite en lavant avec du THF chaud, afin de récupérer le plus possible du produit. Le filtrat est évaporé à sec et le résidu est recristallisé dans l'éthanol. **Rendement** : 216 mg (73%) d'un solide blanc. **¹H-RMN** (composé très insoluble, impossible d'obtenir son spectre). **Analyse élémentaire** pour C₃₈H₅₀O₅ (586.81) : C : 77.78%, H : 8.59%. Trouvé : C : 77.36, H : 8.62%.

7.2.82. Composé 83



Dans un ballon sont introduits 60 mg (0.13 mmol) de **55**, 150 mg (0.26 mmol) de **82** et 63 mg (0.30 mmol) de DCC. Le tout est dissous dans 20 ml de CH₂Cl₂ sec. 6 mg (0.03 mmol) de PPy et 86 mg (0.13 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 3 heures, puis il est filtré et le solvant est évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par colonne sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange de CH₂Cl₂/NEt₃ 100:2 (le CH₂Cl₂ utilisé est traité préalablement sur alumine basique, pour diminuer son acidité). **Rendement** : 198 mg (96%) d'un solide jaune. **R_f** (CH₂Cl₂) = 0.83. **¹H-RMN** (CDCl₃, 200 MHz) : δ 0.88 (t, 6H, CH₃) ; 1.18-1.57 (m, 100H, 8 x Cp-CH₃ + 38 x

CH₂); 1.79 (m, 4H, OCH₂CH₂) ; 4.05 (t, 4H, OCH₂) ; 4.34 (t, 4H, CH₂O₂C) ; 6.98 (d, 4H, H-arom.) ; 7.31 (d, 4H, H-arom.) ; 7.64-7.69 (m, 8H, H-arom.) ; 8.12 (d, 4H, H-arom.) ; 8.16 (d, 4H, H-arom.). **Analyse élémentaire** pour C₁₀₄H₁₄₂FeO₁₀ (1608.12) : C : 77.68%, H : 8.90%. Trouvé : C : 77.53, H : 8.92%.

8. Bibliographie

- [1] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, **1889**, 9, 421.
- [2] G. W. Gray, J. W. Goodby, dans *Physical Properties of Liquids Crystals*, Ed. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Speiss, V. Vill, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [3] O. Lehmann, *Phys. Chem.*, **1889**, 4, 462.
- [4] D. Vorländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1910**, 43, 3120.
- [5] E. S. Friberg, M. Podzimek, D. A. Tomalia, D. M. Hedstrand, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1988**, 164, 157.
- [6] a) V. Percec, M. Kawasumi, *Polym. Preprints Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **1992**, 33, 221; b) V. Percec, M. Kawasumi, *Macromolecules*, **1992**, 25, 3843. c) V. Percec, C. G. Cho, C. Pugh, D. Tomazos, *Macromolecules*, **1992**, 25, 1164.
- [7] J.-P. Majoral, A.-M. Caminade, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 845.
- [8] G. R. Newkome, E. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1689.
- [9] a) J.-L. Fillaut, D. Astruc, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1320. b) F. Moulines, L. Djakovitch, R. Boese, B. Gloaguen, W. Thiel, J.-L. Fillaut, M.-H. Delville, D. Astruc, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1075. c) J.-L. Fillaut, J. Linares, D. Astruc, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2460. d) C. Valério, J.-L. Fillaut, J. Ruiz, J. Guittard, J.-C. Blais, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 2588.
- [10] a) B. Alonso, I. Cuadrado, M. Morán, J. Losada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2575. b) B. Alonso, M. Morán, C. M. Casado, F. Lobete, J. Losada, I. Cuadrado, *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 1440. c) I. Cuadrado, M. Morán, C. M. Casado, B. Alonso, F. Lobete, B. García, M. Ibisate, J. Losada, *Organometallics*, **1996**, 15, 5278. d) J. Losada, I. Cuadrado, M. Morán, C. M. Casado, B. Alonso, M. Barranco, *Anal. Chim. Acta*, **1997**, 338, 191. e) I. Cuadrado, C. M. Casado, B. Alonso, M. Morán, J. Losada, V. Belsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 7613. f) R. Castro, I. Cuadrado, B. Alonso, C. M. Casado, M. Morán, A. F. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 5760. g) K. Takada, D. J. Díaz, H. D. Abruña, I. Cuadrado, C. Casado, B. Alonso, M. Morán, J. Losada, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 10763.
- [11] C.-F. Shu, H.-M. Shen, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 47.
- [12] R. Deschenaux, E. Serrano, A.-M. Levelut, *Chem. Commun.*, **1997**, 1577.
- [13] R. Deschenaux, J. W. Goodby, dans *Ferrocenes, Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, Ed. A Togni & T. Hayashi, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1995**, 471.
- [14] P. Espinet, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, J. L. Serrano, E. Sola, *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, 117, 215.

- [15] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 117.
- [16] P. J. Collings, M. Hird, dans *Introduction to Liquids Crystals, Chemistry and Physics*, Ed. G. W. Gray, J. W. Goodby & A. Fukuda, U. K., **1997**.
- [17] I. Nishiyama, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.*, **1993**, 3, 149.
- [18] A.-M. Giroud, U. T. Mueller-Westerhoff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1977**, 41, 11.
- [19] S. A. Hudson, P. M. Maitlis, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 861.
- [20] a) A.-M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 375.
b) O. Poizyt, D. P. Strommen, P. Maldivi, A.-M. Giroud-Godquin, J.-C. Marchon, *Inor. Chem.*, **1990**, 29, 4851. c) F. D. Cukiernik, P. Maldivi, A.-M. Giroud-Godquin, J.-C. Marchon, M. Ibn-Elhaj, D. Guillon, A. Skoulios, *Liq. Cryst.*, **1991**, 9, 903.
- [21] R. H. Cayton, M. H. Chisholm, F. D. Darrington, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 1481.
- [22] D. Lelièvre, L. Bosio, J. Simon, J.-J. André, F. Bensebaa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 4475.
- [23] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, **1951**, 168, 1039.
- [24] J. Malthête, J. Billard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1976**, 34, 117.
- [25] C. Loubser, C. Imrie, P. H. Van Rooyen, *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 45.
- [26] a) N. Nakamura, T. Hanasaki, H. Onoi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1993**, 225, 269.
b) T. Hanasaki, M. Ueda, N. Nakamura, *Condensed Matter News*, **1993**, 2, 9.
- [27] C. Imrie, C. Loubser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2159.
- [28] a) J. Bhatt, B. M. Fung, K. M. Nicholas, C.-D. Poon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1988**, 1434. b) M. A. Khan, J. Bhatt, B. M. Fung, K. M. Nicholas, *Liq. Cryst.*, **1989**, 5, 285. c) J. Bhatt, B. M. Fung, K. M. Nicholas, *Liq. Cryst.*, **1992**, 12, 263.
- [29] P. Singh, M. D. Rausch, R. W. Lenz, *Liq. Cryst.*, **1991**, 9, 19.
- [30] K. P. Reddy, T. L. Brown, *Liq. Cryst.*, **1992**, 12, 369.
- [31] A. P. Polishchuk, T. V. Timofeeva, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, Yu. G. Galyametdinov, I. V. Ovchinnikov, *Kristallografiya*, **1992**, 37, 705.
- [32] a) R. Deschenaux, J.-L. Marendaz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 909.
b) R. Deschenaux, J.-L. Marendaz, J. Santiago, *Helv. Chim. Acta*, **1993**, 76, 865.
c) R. Deschenaux, M. Rama, J. Santiago, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 3293.
d) R. Deschenaux, J.-L. Marendaz, J. Santiago, *Helv. Chim. Acta*, **1995**, 78, 1215.
- [33] N. J. Thompson, J. W. Goodby, K. J. Toyne, *Liq. Cryst.*, **1993**, 13, 381.

- [34] J. Andersch, S. Diele, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 1465.
- [35] R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.*, **1967**, 8, 287.
- [36] a) R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 136, 1. b) R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, P. F. Siedler, R. G. Stryker, R. G. Bergman, *Org. Syn.*, **1987**, 65, 42.
- [37] L. Phillips, A. R. Lacey, M. K. Cooper, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1988**, 1383.
- [38] a) J. S. Miller, J. C. Calabrese, A. J. Epstein, R. W. Bigelow, J. H. Zhang, W. M. Reiff, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1026. b) J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelmann, S. R. Chittipeddi, J. H. Zhang, W. M. Reiff, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 769. c) J. S. Miller, J. H. Zhang, W. M. Reiff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 4584. d) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 201. e) J. S. Miller, J. C. Calabrese, R. L. Harlow, D. A. Dixon, J. H. Zhang, W. M. Reiff, S. Chittipeddi, M. A. Selover, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5496.
- [39] G. Wilbert, A. Weisemann, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, 196, 3771.
- [40] M. Schweissguth, Thèse de doctorat, Neuchâtel, **1997**.
- [41] A. Togni, dans *Ferrocenes, Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, Ed. A Togni & T. Hayashi, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1995**, 433.
- [42] G. De Santis, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, P. Pallavicini, *Inorganica Chimica Acta*, **1994**, 225, 239.
- [43] E. W. Neuse, M. S. Loonat, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 286, 329.
- [44] A. Weisemann, R. Zentel, *Liq. Cryst.*, **1993**, 14, 1925.
- [45] A. Weisemann, R. Zentel, G. Lieser, *Acta Polymer.*, **1995**, 46, 25.
- [46] R. Deschenaux, M. Schweissguth, A.-M. Levelut, *Chem. Commun.*, **1996**, 1275.
- [47] R. Deschenaux, M. Schweissguth, M.-T. Vilches, A.-M. Levelut, D. Hautot, G. J. Long, D. Luneau, *Organometallics*, **1999**, 18, 5553.
- [48] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polymer J.*, **1985**, 17, 117.
- [49] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis*, **1978**, 155.
- [50] G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 2004.
- [51] G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, P. S. Russo, M. J. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 849.

- [52] a) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 7638. b) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1010. c) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **1990**, 23, 4726.
- [53] G. R. Newkome, C. D. Weis, C. N. Moorefield, I. Wies, *Macromolecules*, **1997**, 30, 2300.
- [54] V. Maraval, R. Laurent, B. Donnadieu, M. Mauzac, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2499.
- [55] a) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 3083. b) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 3091. c) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 3096. d) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1942**, 64, 132.
- [56] W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **1943**, 11,45.
- [57] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 2718.
- [58] R. G. Denkwalter, J. Kolc, W. J. Lukasavage, U.S. Pat. 4,289,872, **1981**.
- [59] E. A. Rebrov, A. M. Muzafarov, V. S. Papkov, A. A. Zhdanov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **1989**, 309, 376.
- [60] T. M. Miller, T. X. Neenan, *Chem. Mater.*, **1990**, 2, 346.
- [61] G. Denti, S. Serroni, S. Campagna, V. Ricevuto, V. Balzani, *Inorg. Chem. Acta*, **1991**, 182, 127.
- [62] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, M. J. Saunders, S. H. Grossmann, *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 1178.
- [63] Y. H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 4947.
- [64] D. L. Jiang, T. Aida, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **1997**, 214, 153.
- [65] C. Valerio, S. Rigaut, J. Ruiz, J. L. Fillaut, M. H. Delville, D. Astruc, *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.*, **1998**, 46, 309.
- [66] E. Toth, D. Pubanz, S. Vauthey, L. Helm, A. E. Merbach, *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 1607.
- [67] C. Loup, M. A. Zanta, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, B. Meunier, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 3644.
- [68] D. K. Smith, *Chem. Commun.*, **1999**, 7, 1685.
- [69] N. Ardoin, D. Astruc, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1995**, 132, 875.
- [70] C. Moucheron, A. Kirsch-De Mesmaeker, A. Dupont-Gervais, E. Leize, A. van Dorsselaer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 12834.

- [71] G. R. Newkome, E. He, *J. Chem. Mater.*, **1997**, 7, 1237.
- [72] J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, J. C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 993.
- [73] V. Huc, P. Boussaguet, P. Mazerolles, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 521, 253.
- [74] S. Achar, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1895.
- [75] R.-H. Jin, T. Aida, S. Inoue, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1260.
- [76] K. W. Pollak, J. W. Leon, J. M. J. Fréchet, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **1995**, 73, 333.
- [77] P. Bhyrappa, J. K. Young, J. S. Moore, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 5708.
- [78] M. Kawa, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 286.
- [79] H.-F. Chow, I. Y.-K. Chan, D. T. W. Chan, R. W. M. Kwok, *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 1085.
- [80] D. Tzalis, Y. Tor, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 8293.
- [81] G. van Koten, D. M. Grove, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **1995**, 73, 228.
- [82] J. L. Hoare, K. Lorenz, N. J. Hovestad, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, A. J. Canty, H. Frey, G. van Koten, *Organometallics*, **1997**, 16, 4167.
- [83] Y.-H. Liao, J. R. Moss, *Organometallics*, **1996**, 15, 4307.
- [84] R. Moors, F. Vögtle, *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 2133.
- [85] D. Seyferth, T. Kugita, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *Organometallics*, **1995**, 14, 5362.
- [86] M. Bardaji, M. Kustos, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, B. Chaudret, *Organometallics*, **1997**, 16, 403.
- [87] P. Lange, A. Schier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 637.
- [88] S. Nlate, J. Ruiz, J.-C. Blais, D. Astruc, *Chem. Commun.*, **2000**, 417.
- [89] C. M. Cardona, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4023.
- [90] D. K. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**, 1563.
- [91] G. E. Oosterom, R. J. van Haaren, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Commun.*, **1999**, 1119.
- [92] V. Percec, P. Chu, G. Johansson, D. Schlueter, J. C. Ronda, G. Ungar, *Polym. Preprints Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **1996**, 37, 68.

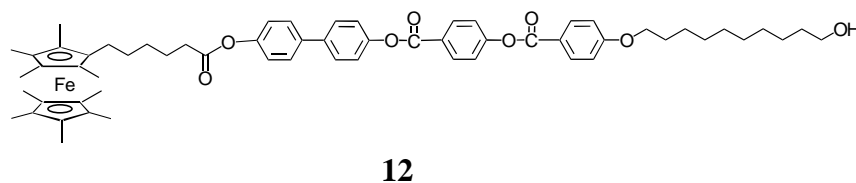
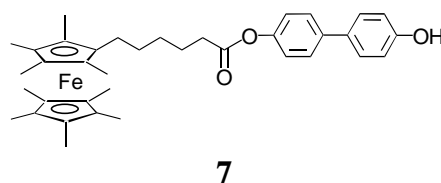
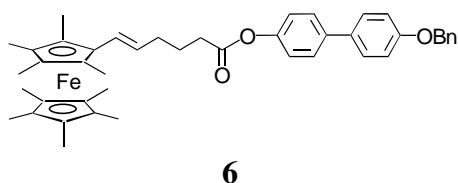
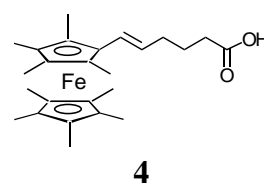
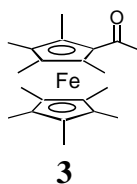
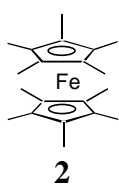
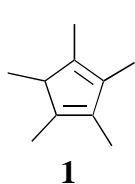
- [93] a) V. Percec, P. Chu, M. Kawasumi, *Macromolecules*, **1994**, 27, 4441. b) V. Percec, P. Chu, G. Ungar, J. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 11441. c) V. Percec, *Pure & Appl. Chem.*, **1995**, 67, 2031. d) V. Percec, P. Chu, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **1995**, 73, 125.
- [94] a) V. Percec, D. Schlueter, J. C. Ronda, G. Johansson, G. Ungar, J. P. Zhou, *Macromolecules*, **1996**, 29, 1464. b) V. Percec, G. Johansson, G. Ungar, J. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 9855. c) V. S. K. Balagurusamy, G. Ungar, V. Percec, G. Johansson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1539.
- [95] S. Bauer, H. Fischer, H. Ringsdorf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1589.
- [96] M. Seitz, T. Plesnivý, K. Schimossek, M. Edlmann, H. Ringsdorf, H. Fischer, H. Uyama, S. Kobayashi, *Macromolecules*, **1996**, 29, 6560.
- [97] J. Cameron, A. Facher, G. Lattermann, S. Diele, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 398.
- [98] A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1665.
- [99] K. Lorenz, D. Hölter, B. Stühn, R. Müllhaupt, H. Frey, *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 414.
- [100] S. A. Ponomarenko, E. A. Rebrov, A. Yu Bobrovsky, N. I. Boibo, A. M. Muzafarov, V. P. Shibaev, *Liq. Cryst.*, **1996**, 21, 1.
- [101] E. Serrano, Thèse de doctorat, Neuchâtel, **1998**.
- [102] R. Deschenaux, E. Serrano, résultats non publiés.
- [103] T. Chuard, R. Deschenaux, *Chimia*, **2001**, 55, 139.
- [104] B. Dardel, R. Deschenaux, M. Even, E. Serrano, *Macromolecules*, **1999**, 32, 5193.
- [105] a) R. Deschenaux, I. Kosztics, U. Scholten, D. Guillon, M. Ibn-Elhaj, *J. Mater. Chem.*, **1994**, 4, 1351. b) R. Deschenaux, V. Izvolenski, F. Turpin, D. Guillon, B. Heinrich, *Chem. Commun.*, **1996**, 439. c) R. Deschenaux, F. Turpin, D. Guillon, *Macromolecules*, **1997**, 30, 3759. d) R. Deschenaux, I. Jauslin, U. Scholten, F. Turpin, D. Guillon, B. Heinrich, *Macromolecules*, **1998**, 31, 5647.
- [106] A. Z. Kreindlin, S. S. Fadeeva, M. I. Rybinskaya, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, **1984**, 403.
- [107] M. I. Rybinskaya, A. Z. Kreindlin, P. V. Petrovskii, R. M. Minyaev, R. Hoffmann, *Organometallics*, **1994**, 13, 3903.
- [108] B. E. Maryanoff, B. A. Duhl-Emswiler, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 4185.
- [109] S.-K. Kang, W.-S. Kim, B.-H. Monn, *Synthesis*, **1985**, 12, 1161.
- [110] N. Lacoudre, A. Le Borgne, N. Spassky, J.-P. Vairon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1988**, 155, 113.

- [111] a) I. G. Shedouda, Y. Shi, M. E. Neubert, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 257, 209.
 b) J. M. Bruce, A. Chaudhry, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1*, **1974**, 295.
- [112] a) E. W. Kwock, T. X. Neenan, T. M. Miller, *Chem. Mater.*, **1991**, 3, 775.
 b) T. M. Miller, E. W. Kwock, T. X. Neenan, *Macromolecules*, **1992**, 25, 3143.
- [113] a) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 8405. b) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1992**, 2459.
- [114] M. R. Bryce, W. Devenport, A. J. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 1761.
- [115] J. S. Moore, S. I. Stupp, *Macromolecules*, **1990**, 23, 65.
- [116] J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 4248.
- [117] a) H. Schumann, A. Lentz, R. Weimann, J. Pickardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 1731. b) P. Zanello, A. Cinquantini, S. Mangani, G. Opromolla, L. Pardi, C. Janiak, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 471, 171.
- [118] D. O. Cowan, G. A. Candela, F. Kaufmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 3889.
- [119] a) Y. S. Sohn, D. N. Hendrickson, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 3233.
 b) D. N. Hendrickson, Y. S. Sohn, H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 1559.
 c) W. H. Morrison, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1975**, 12, 2331.
- [120] S. E. Anderson, R. Rai, *Chem. Phys.*, **1973**, 2, 216.
- [121] a) G. W. Gray, J. W. Goodby, dans *Smetic Liquid Crystals*, Ed. L. Hill, Glasgow, **1984**, 6. b) J. M. Seddon, *Handbook of Liquid Crystals*, Ed. D. Demus, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Wiley-VHC, Weinheim, **1998**, 653.
- [122] J. Barberá, *Metallomesogens. Synthesis, Properties and Applications*, Ed. J.-L. Serrano, Wiley-VHC, Weinheim, **1996**, chap. 8.
- [123] K. Y. Lee, D. J. Kuchynka, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4196.
- [124] M. Hobi, O. Ruppert, V. Gramlich, A. Togni, *Organometallics*, **1997**, 16, 1384.
- [125] E. Alonso, D. J. Ramón, M. Yus, *Tetrahedron*, **1997**, 53, 14355.
- [126] S. Zürcher, V. Gramlich, D. von Arx, A. Togni, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4015.
- [127] C. Zou, M. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 7578.
- [128] J. Okuda, K. H. Zimmermann, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 344, C1-C4.
- [129] D. M. Bensley, Jr., E. A. Mintz, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 353, 93.
- [130] J. K. Pudelski, M. R. Callstrom, *Organometallics*, **1994**, 13, 3095.

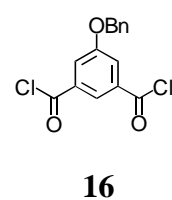
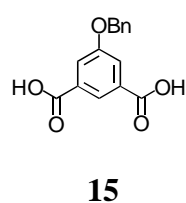
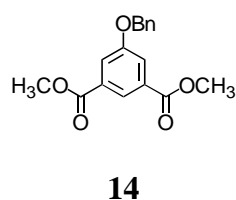
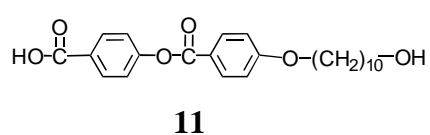
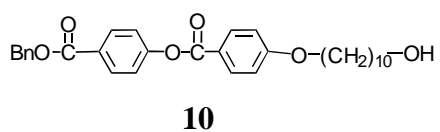
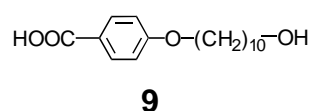
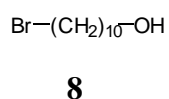
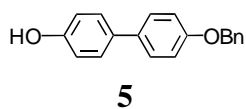
- [131] U. Siemeling, U. Vorfeld, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Chem. Ber.*, **1995**, 128, 481.
- [132] J.-F. Nierengarten, D. Felder, J.-F. Nicoud, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 269.
- [133] J. Canceill, L. Jullien, L. Lacombe, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, **1992**, 75, 791.
- [134] B. C. Ranu, U. Jana, A. Majee, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 1985.

Annexes

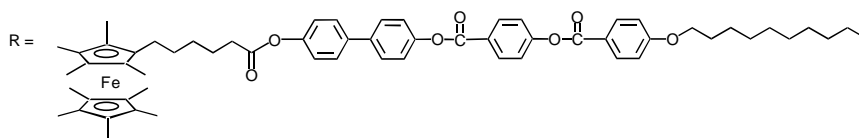
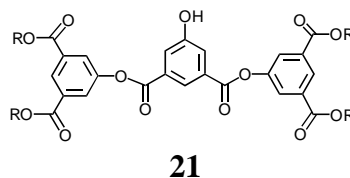
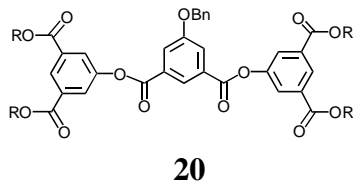
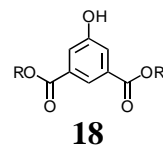
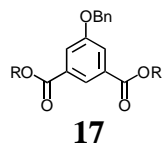
Annexe 1: Structures des dérivés précurseurs du monomère 12



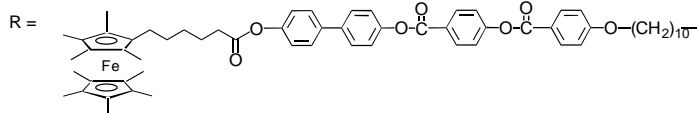
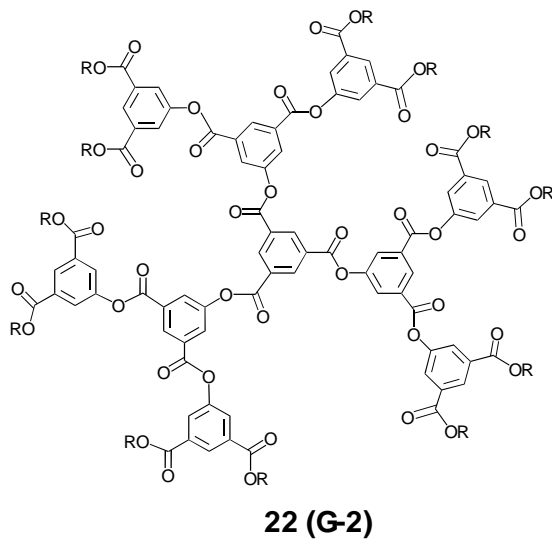
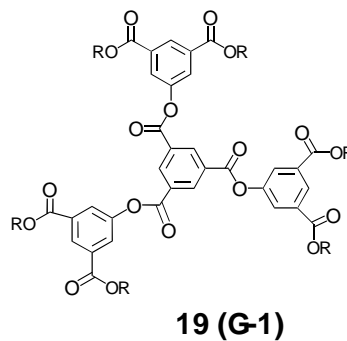
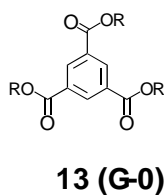
Annexe 2: Structures des composés organiques

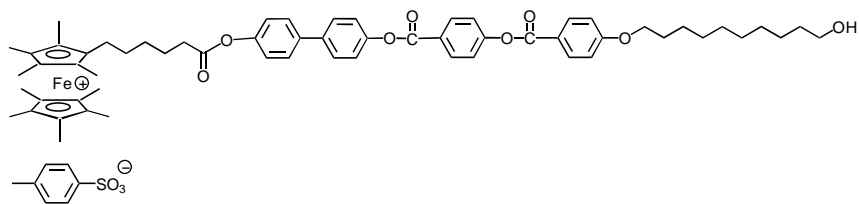
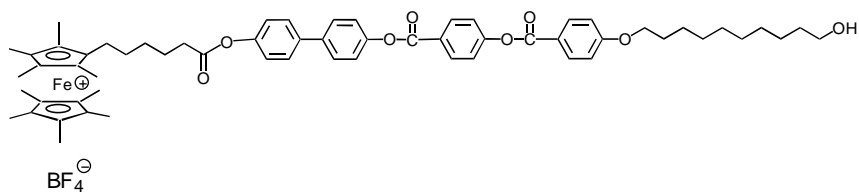
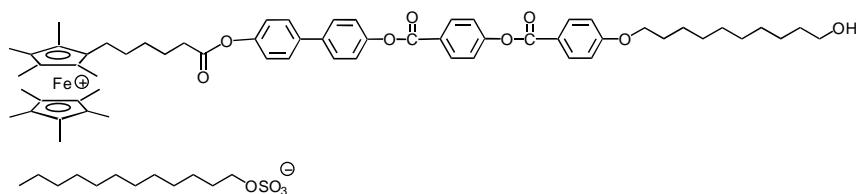


Annexe 3: Structures des branches dendritiques dérivées du ferrocène perméthylé

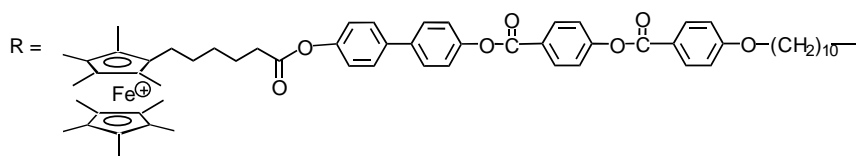
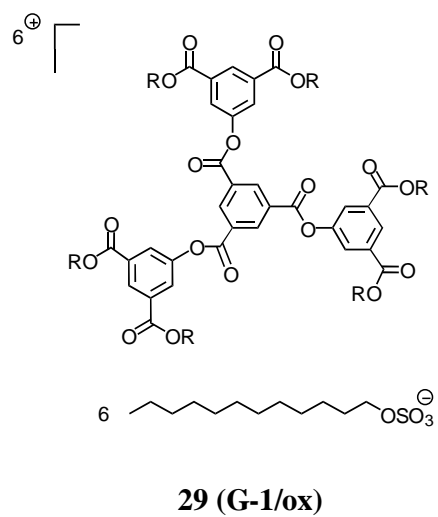
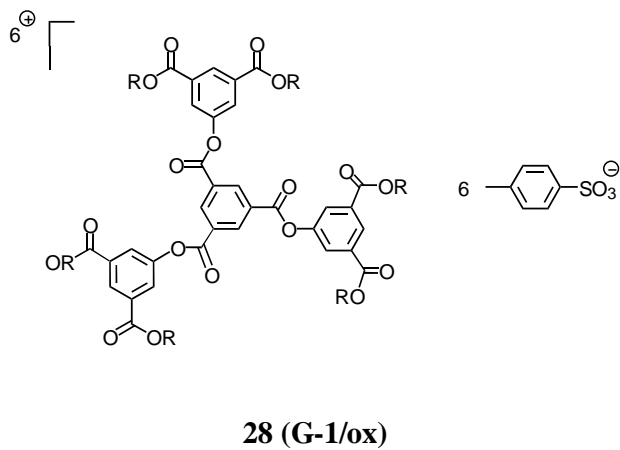
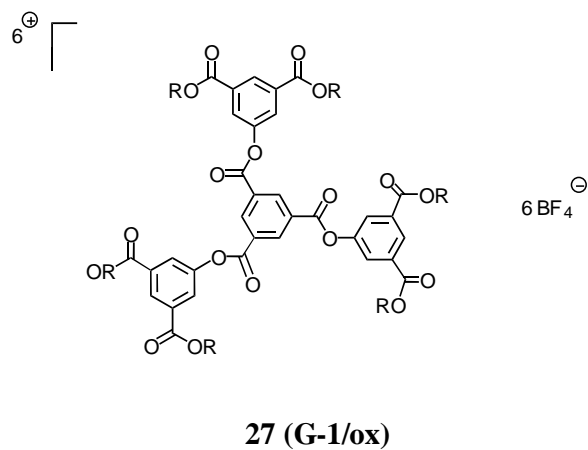
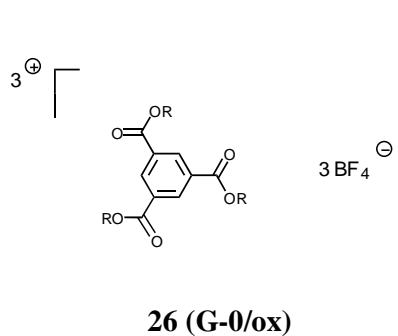


Annexe 4: Dendrimères dérivés du ferrocène perméthylé

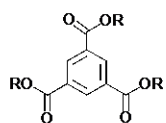
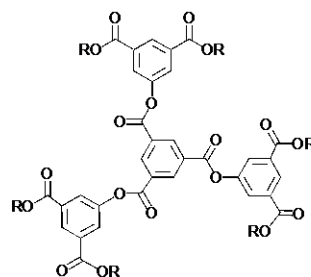
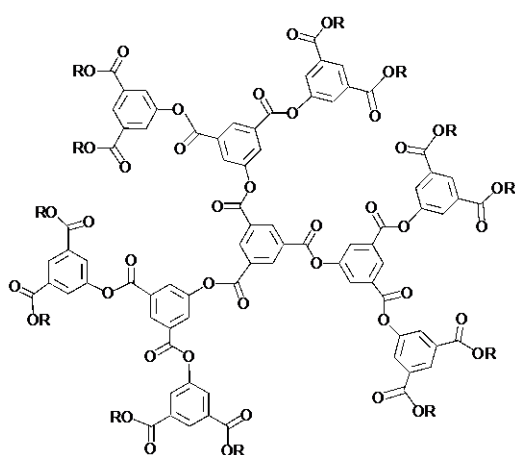
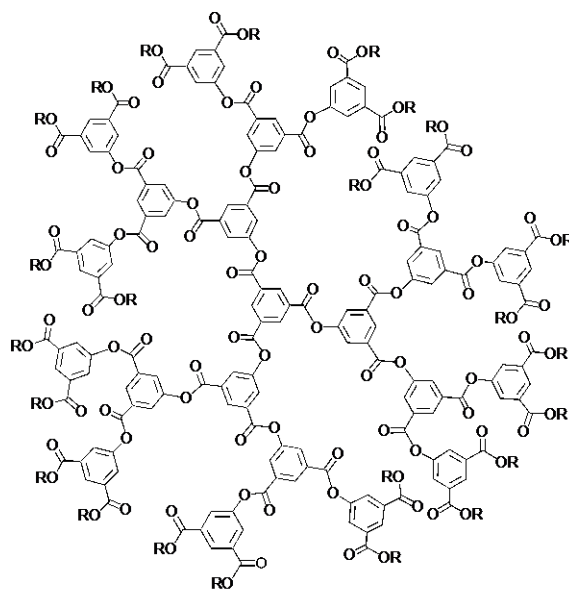
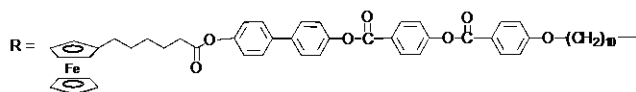


Annexe 5: Monomères oxydés contenant du ferrocène perméthylé**23****24****25**

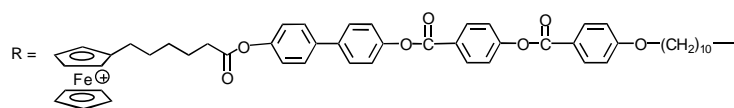
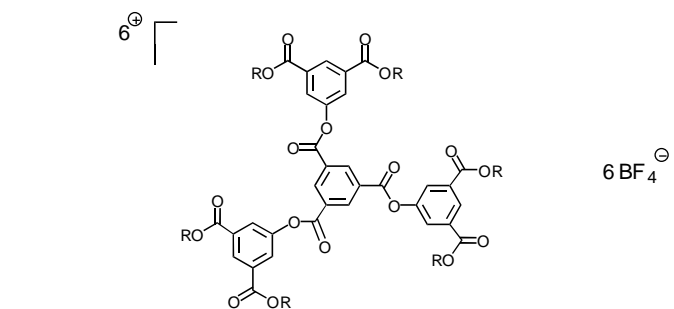
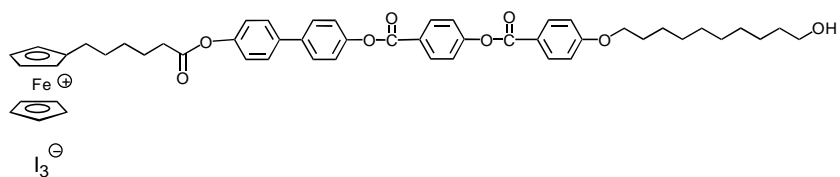
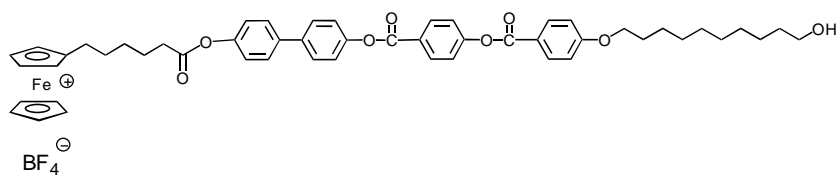
Annexe 6: Dendrimères oxydés contenant du ferrocène perméthylé

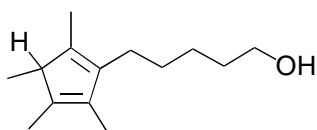
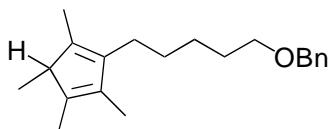
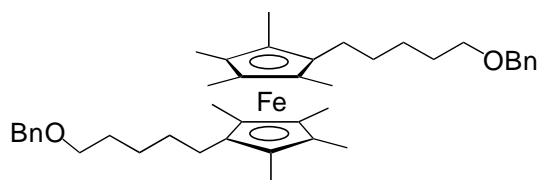
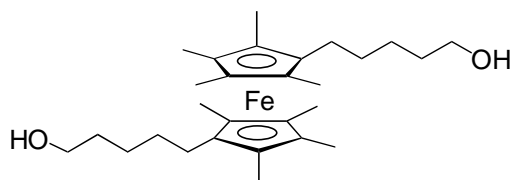
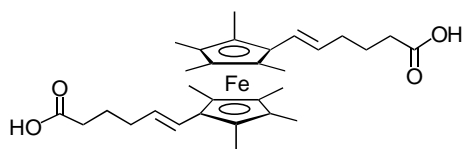
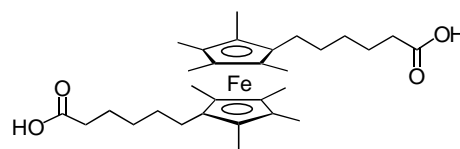


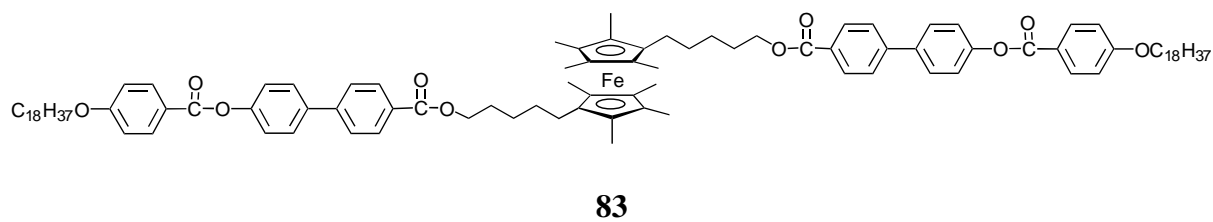
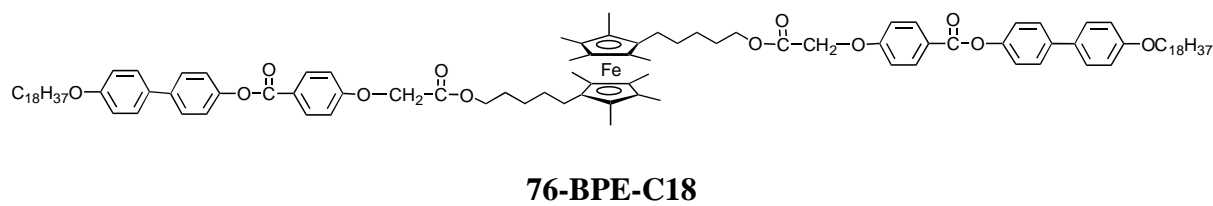
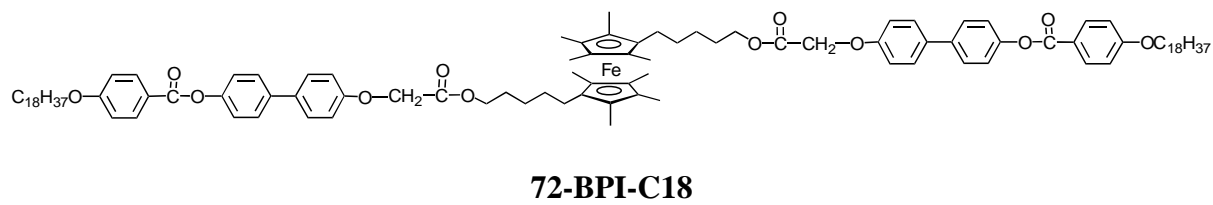
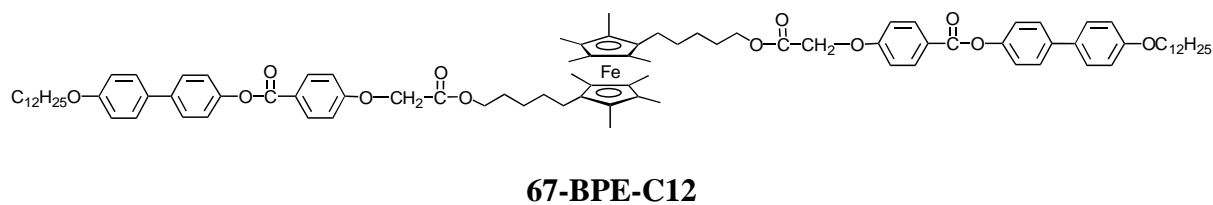
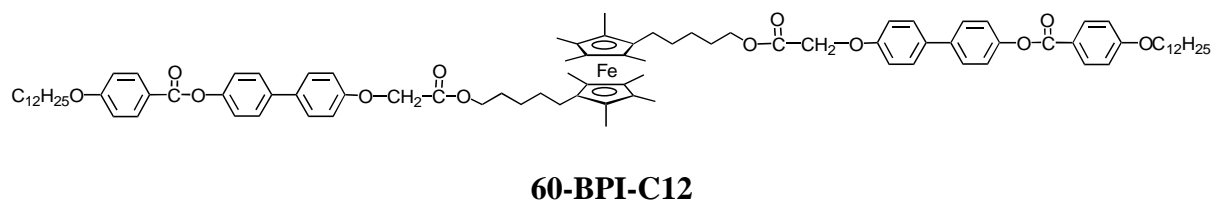
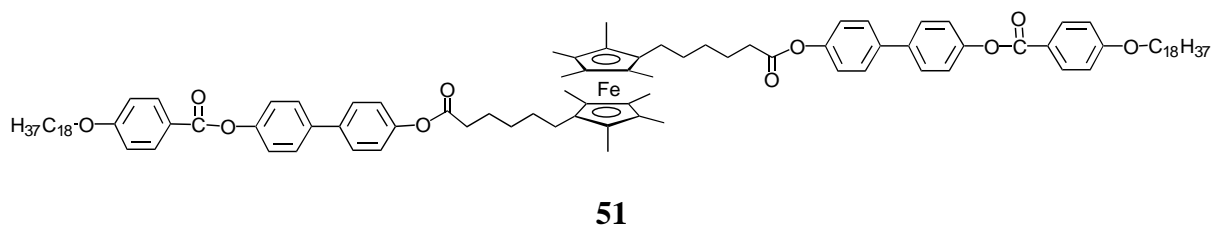
Annexe 9: Dendrimères dérivés du ferrocène monosubstitué

**34 (G-0)****37 (G-1)****40 (G-2)****43 (G-3)**

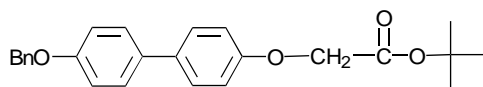
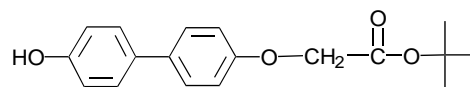
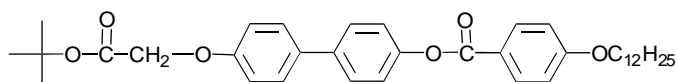
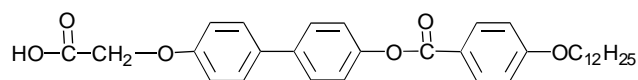
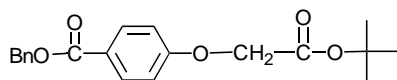
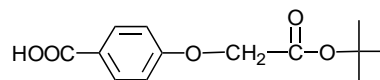
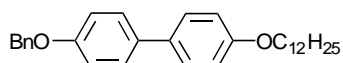
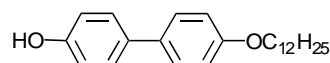
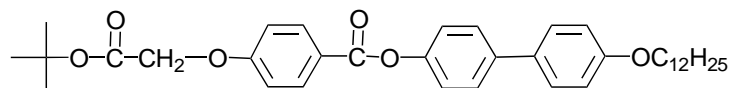
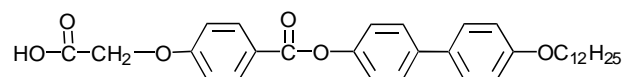
Annexe 10: Dérivés oxydés contenant du ferrocène monosubstitué

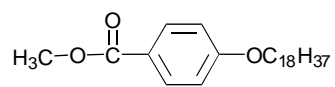
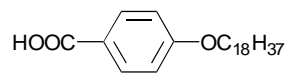
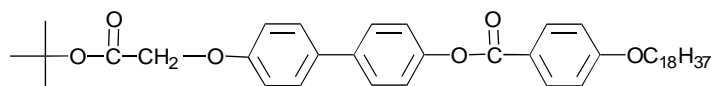
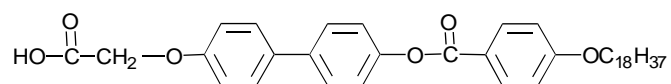
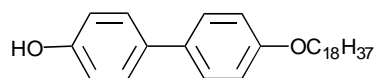
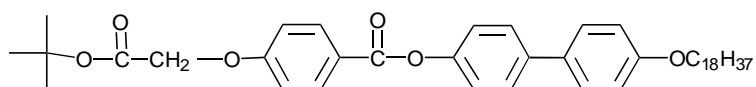
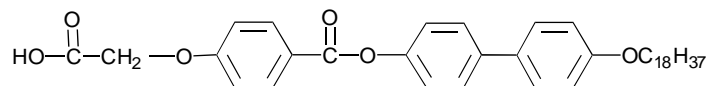


Annexe 11: Dérivés précurseurs du ferrocène perméthylé disubstitué -1,1'**52****53****54****55****Annexe 12: Dérivés précurseurs du composé 51****47****50**

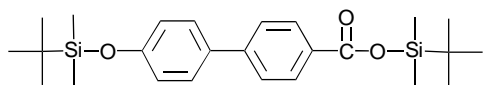
Annexe 13: Dérivés du ferrocène octaméthylé disubstitué en positions -1,1'

Annexe 14: Structures des dérivés organiques précurseurs des composés 60 et 67

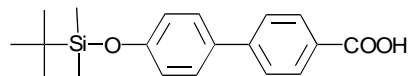
**56****57****58****59****61****62****63****64****65****66**

Annexe 15: Structures des dérivés organiques précurseurs des composés 72 et 76**68****69****70****71****73****74****75**

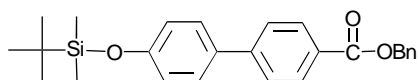
Annexe 16: Structures des dérivés organiques précurseurs du composé 83



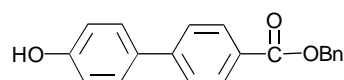
77



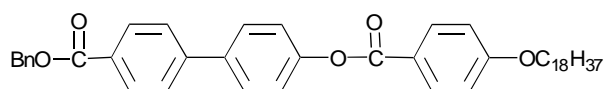
78



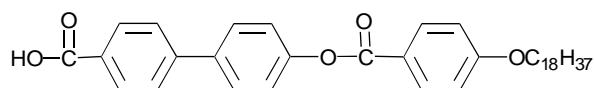
79



80



81

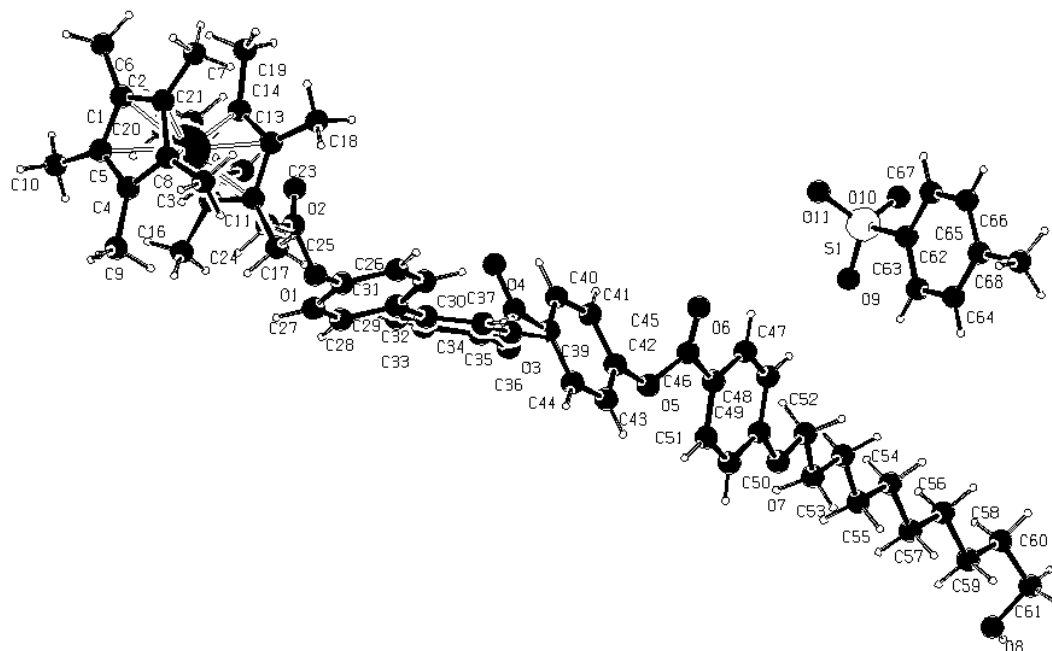


82

Annexe 17. Données et paramètres cristallographiques du composé 23

Diffractomètre	Stoe IPDS
Formule brute	$C_{61}H_{74}FeO_8 \times C_7H_7SO_3$
Masse molaire [$g \cdot mol^{-1}$]	1162.24
Forme du cristal	bloc rectangulaire
Couleur du cristal	vert
Dimension du cristal [mm]	0.70 x 0.50 x 0.45
Système cristallin	monoclinique
Groupe spatial	P 21/n
Dimensions de la cellule:	
a [Å]	14.0150(8)
b [Å]	29.1317(16)
c [Å]	15.0495(10)
α [°]	90
β [°]	99.659(7)
γ [°]	90
V [Å ³]	6057.3(6)
Z	4
Domaine d'angle	$1.65 < \sigma < 26.05$
ρ (calculée) [$g \cdot m^{-3}$]	1.274
Réflexions	5000
Longueur d'onde	0.7107
Coefficient d'absorption linéaire [mm^{-1}]	0.344
T [K]	203(2)
Nombre de réflexions mesurées	45161
Nombre de réflexions indépendantes	11675
Nombre de réflexions observées	8194

Annexe 18. Représentation SCHAKAL de la structure cristalline du composé 23



Annexe 19. Distances [Å] de liaisons du composé 23

Fe(1)-C(3)	2.093(2)	C(30)-C(31)	1.384(3)
Fe(1)-C(2)	2.095(2)	C(29)-C(32)	1.493(3)
Fe(1)-C(12)	2.096(2)	C(30)-C(31)	1.384(3)
Fe(1)-C(5)	2.096(2)	C(32)-C(37)	1.383(3)
Fe(1)-C(4)	2.098(2)	C(32)-C(33)	1.395(3)
Fe(1)-C(11)	2.098(2)	C(33)-C(34)	1.382(3)
Fe(1)-C(15)	2.100(2)	C(34)-C(35)	1.372(3)
Fe(1)-C(14)	2.101(2)	C(35)-C(36)	1.368(3)
Fe(1)-C(13)	2.102(2)	C(35)-O(3)	1.414(3)
Fe(1)-C(1)	2.103(2)	C(36)-C(37)	1.391(3)
S(1)-O(11)	1.415(2)	C(38)-O(4)	1.192(3)
S(1)-O(10)	1.443(7)	C(38)-O(3)	1.351(3)
S(1)-O(9)	1.458(2)	C(38)-C(39)	1.483(3)
S(1)-C(62)	1.791(3)	C(39)-C(44)	1.384(4)
C(1)-C(2)	1.424(4)	C(39)-C(40)	1.386(3)
C(1)-C(5)	1.425(3)	C(40)-C(41)	1.383(4)
C(1)-C(6)	1.494(4)	C(41)-C(42)	1.364(4)
C(2)-C(3)	1.425(4)	C(42)-C(43)	1.376(3)
C(2)-C(7)	1.505(4)	C(42)-O(5)	1.398(3)
C(3)-C(4)	1.429(3)	C(43)-C(44)	1.377(3)
C(3)-C(8)	1.502(4)	C(45)-O(6)	1.193(3)
C(4)-C(5)	1.419(3)	C(45)-O(5)	1.372(3)
C(4)-C(9)	1.496(3)	C(45)-C(46)	1.473(3)
C(5)-C(10)	1.497(3)	C(46)-C(47)	1.387(3)
C(11)-C(12)	1.418(4)	C(46)-C(51)	1.395(3)
C(11)-C(15)	1.425(3)	C(47)-C(48)	1.388(3)
C(11)-C(16)	1.495(3)	C(48)-C(49)	1.376(3)
C(12)-C(13)	1.425(4)	C(49)-O(7)	1.360(3)
C(12)-C(17)	1.501(4)	C(49)-C(50)	1.396(3)
C(13)-C(14)	1.421(4)	C(50)-C(51)	1.372(3)
C(13)-C(18)	1.509(4)	C(52)-O(7)	1.434(3)
C(14)-C(15)	1.430(3)	C(52)-C(53)	1.508(3)
C(14)-C(19)	1.493(3)	C(53)-C(54)	1.518(3)
C(15)-C(20)	1.499(3)	C(54)-C(55)	1.525(3)
C(20)-C(21)	1.541(3)	C(55)-C(56)	1.519(3)
C(21)-C(22)	1.521(4)	C(56)-C(57)	1.521(3)
C(22)-C(23)	1.527(3)	C(57)-C(58)	1.524(3)
C(23)-C(24)	1.512(4)	C(58)-C(59)	1.517(4)
C(24)-C(25)	1.500(3)	C(59)-C(60)	1.523(3)
C(25)-O(2)	1.182(3)	C(60)-C(61)	1.516(4)
C(25)-O(1)	1.344(3)	C(61)-O(8)	1.430(4)
C(26)-C(27)	1.363(4)	C(62)-C(63)	1.372(4)
C(26)-C(31)	1.365(4)	C(62)-C(67)	1.379(4)
C(26)-O(1)	1.419(3)	C(63)-C(64)	1.383(4)
C(27)-C(28)	1.388(3)	C(64)-C(65)	1.390(5)
C(28)-C(29)	1.382(3)	C(65)-C(66)	1.386(4)
C(29)-C(30)	1.394(3)	C(65)-C(68)	1.505(4)
C(29)-C(32)	1.493(3)	C(66)-C(67)	1.386(4)

Annexe 20. Angles de liaisons [°] importants du composé 23

C(3)-Fe(1)-C(2)	39.77(10)	C(14)-Fe(1)-C(13)	39.53(10)
C(3)-Fe(1)-C(12)	112.45(10)	C(3)-Fe(1)-C(1)	66.84(10)
C(2)-Fe(1)-C(12)	137.95(11)	C(2)-Fe(1)-C(1)	39.65(10)
C(3)-Fe(1)-C(5)	66.73(9)	C(12)-Fe(1)-C(1)	176.93(10)
C(2)-Fe(1)-C(5)	66.48(9)	C(5)-Fe(1)-C(1)	39.66(9)
C(12)-Fe(1)-C(5)	143.17(10)	C(4)-Fe(1)-C(1)	66.60(9)
C(3)-Fe(1)-C(4)	39.87(9)	C(11)-Fe(1)-C(1)	143.00(10)
C(2)-Fe(1)-C(4)	66.60(9)	C(15)-Fe(1)-C(1)	114.29(9)
C(12)-Fe(1)-C(4)	114.94(10)	C(14)-Fe(1)-C(1)	112.08(9)
C(5)-Fe(1)-C(4)	39.54(9)	C(13)-Fe(1)-C(1)	137.57(10)
C(3)-Fe(1)-C(11)	137.17(10)	O(11)-S(1)-O(10)	113.07(16)
C(2)-Fe(1)-C(11)	176.65(11)	O(11)-S(1)-O(9)	115.82(18)
C(12)-Fe(1)-C(11)	39.50(10)	O(10)-S(1)-O(9)	109.32(13)
C(5)-Fe(1)-C(11)	114.40(9)	O(11)-S(1)-C(62)	107.05(12)
C(4)-Fe(1)-C(11)	111.84(9)	O(10)-S(1)-C(62)	104.80(11)
C(3)-Fe(1)-C(15)	175.96(9)	O(9)-S(1)-C(62)	105.91(13)
C(2)-Fe(1)-C(15)	143.45(10)	C(2)-C(1)-C(5)	107.5(2)
C(12)-Fe(1)-C(15)	66.65(10)	C(2)-C(1)-C(6)	126.7(2)
C(5)-Fe(1)-C(15)	111.43(9)	C(5)-C(1)-C(6)	125.8(2)
C(4)-Fe(1)-C(15)	136.48(9)	C(2)-C(1)-Fe(1)	69.90(13)
C(11)-Fe(1)-C(15)	39.69(9)	C(5)-C(1)-Fe(1)	69.93(13)
C(3)-Fe(1)-C(14)	143.96(9)	C(6)-C(1)-Fe(1)	127.38(15)
C(2)-Fe(1)-C(14)	115.24(9)	C(1)-C(2)-C(3)	108.4(2)
C(12)-Fe(1)-C(14)	66.59(10)	C(1)-C(2)-C(7)	125.6(3)
C(5)-Fe(1)-C(14)	136.91(10)	C(3)-C(2)-C(7)	125.9(3)
C(4)-Fe(1)-C(14)	175.71(10)	C(1)-C(2)-Fe(1)	70.45(13)
C(11)-Fe(1)-C(14)	66.54(9)	C(3)-C(2)-Fe(1)	70.03(13)
C(15)-Fe(1)-C(14)	39.79(9)	C(7)-C(2)-Fe(1)	127.82(18)
C(3)-Fe(1)-C(13)	115.48(10)	C(2)-C(3)-C(4)	107.6(2)
C(2)-Fe(1)-C(13)	112.98(10)	C(2)-C(3)-C(8)	127.6(2)
C(12)-Fe(1)-C(13)	39.68(10)	C(4)-C(3)-C(8)	124.8(2)
C(5)-Fe(1)-C(13)	176.19(10)	C(2)-C(3)-Fe(1)	70.20(13)
C(4)-Fe(1)-C(13)	144.11(10)	C(4)-C(3)-Fe(1)	70.24(12)
C(11)-Fe(1)-C(13)	66.37(9)	C(8)-C(3)-Fe(1)	127.62(19)
C(15)-Fe(1)-C(13)	66.57(9)	C(5)-C(4)-C(3)	108.0(2)