

Université de Neuchâtel  
Faculté des sciences

**POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES A  
CHAINES LATERALES CONTENANT DU  
FERROCENE :  
SYNTHESE ET MESOMORPHISME**

Thèse présentée à la faculté des sciences par

**Isabelle Jauslin**

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

# IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Polymères cristaux liquides à chaînes latérales contenant  
du ferrocène : Synthèse et mésomorphisme.

de Mme Isabelle Jauslin

---

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL  
FACULTÉ DES SCIENCES

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

Messieurs R. Deschenaux, R. Tabacchi  
et D. Guillon (Strasbourg)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 11 novembre 1996

Le doyen:

R. Dändliker

*R. Dändliker*

**A mes parents**

**A Anne-Noëlle, Julien, Alexandre et Laure**

**A Pascal**

Le présent travail a été effectué dans les laboratoires de Monsieur R. Deschenaux, professeur de chimie organique à l'Université de Neuchâtel. Je tiens à le remercier pour son soutien constant, son enthousiasme et sa disponibilité.

Je remercie Monsieur D. Guillon de l'institut de Physique et Chimie des Matériaux de l'Université de Strasbourg et Monsieur R. Tabacchi de l'Université de Neuchâtel d'avoir accepté d'examiner ce travail en tant que membre du jury.

Je remercie chaleureusement Monsieur Daniel Guillon ainsi que Messieurs Mohammed Ibn-Elhaj, Benoît Heinrich et François Turpin pour les mesures aux rayons-X.

Je remercie très sincèrement Messieurs Ulrich Scholten et Blaise Nicolet d'avoir contribué à ce travail par leur travaux de diplômés respectifs.

Je remercie également tous mes amis et collègues de l'institut de chimie pour la bonne ambiance qui y règne et tous les bons moments passés ensemble durant ces années.

Je remercie toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail.

Je remercie le Fond des Bourses pour Doctorants des Industries Chimiques Bâloises de m'avoir accordé une bourse et l'Etat de Neuchâtel de m'avoir accordé un poste d'assistante.

# Table des matières

<b>1.</b>	<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
1.1.	Les cristaux liquides .....	1
1.2.	Les polymères cristaux liquides.....	4
1.2.1.	Généralités.....	4
1.2.2.	Les polymères métallomésogènes .....	5
1.2.3.	Polymères cristaux liquides du ferrocène .....	22
<b>2.</b>	<b>But du travail</b> .....	<b>27</b>
<b>3.</b>	<b>Synthèse des monomères</b> .....	<b>28</b>
3.1.	Synthèse des ferrocènes 1,1'-dicarboxylate de p-(p'-alkyloxy-phénoxy-carbonyl)phényle et de p-(p-alcénoxybenzoyloxy)phényle (33).....	29
3.2.	Synthèse du ferrocène 1,3- dicarboxylate de p-(p'-octadécyloxy-phénoxy-carbonyl)phényle et de p-(p-undéc-10-énoxy-benzoyloxy)-phényle (34) .....	33
<b>4.</b>	<b>Mésomorphisme des monomères</b> .....	<b>36</b>
4.1.	Mésomorphisme des monomères de la série 33.....	36
4.2.	Mésomorphisme du monomère 34.....	38
<b>5.</b>	<b>Synthèse et caractérisaiton des polysiloxanes</b> .....	<b>40</b>
5.1.	Synthèse des polysiloxanes .....	40
5.2.	Caractérisation des polysiloxanes.....	43
<b>6.</b>	<b>Propriétés mésomorphes des polysiloxanes</b> .....	<b>62</b>
6.1.	Polysiloxanes de la série 63.....	62
	Homopolymère 63b ( $x = 1$ ).....	62
	Copolymère 63 ( $x = 0.50-0.55$ ).....	71
	Copolymère 63 ( $x = 0.30-0.35$ ).....	73
	Copolymère 63 ( $x = 0.15-0.18$ ).....	76
6.2.	Composés de la série 64 .....	82
	Homopolymère 64 ( $x = 1$ ).....	82
	Copolymère 64 ( $x = 0.50-0.55$ ).....	85
	Copolymère 64 ( $x = 0.30-0.35$ ).....	87
	Copolymère 64 ( $x = 0.15-0.18$ ).....	88
6.3.	Etude de la variation de l'épaisseur des couches en fonction de la dilution.....	89
6.4.	Tableau récapitulatif.....	92

<b>7.</b>	<b>Synthèse et mésomorphisme de dérivés du ferrocène trisubstitué et disubstitué.....</b>	<b>93</b>
7.1.	Synthèse et mésomorphisme de dérivés du ferrocène trisubstitué en position 1,1',3.....	94
7.1.1.	Synthèse des ferrocènes-1,1',3-tricarboxylates de tris-[4-4-alkoxyphényles] (65) et de tris-[4-(4-alkoxyphénoxycarbonyl)phényles] (66).....	94
7.1.2.	Mésomorphisme des séries 65 et 66.....	96
7.2.	Synthèse et mésomorphisme de dérivés 1,3 du ferrocène.....	100
7.2.1.	Synthèse des ferrocènes-1,3-dicarboxylates de 4-(4-décyloxyphénoxy carbonyl) phényle et de (4-alkyloxyphényle) (67).....	100
7.2.2.	Comportement thermique des composés de la série 67.....	101
<b>8.</b>	<b>Discussion des résultats.....</b>	<b>103</b>
8.1.	Les monomères.....	103
8.1.1.	Monomères de la série 33.....	103
8.1.2.	Monomère 34.....	104
8.2.	Les polysiloxanes.....	106
8.3.	Composés trisubstitués et disubstitués des séries 65 à 67.....	110
<b>9.</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>113</b>
<b>10.</b>	<b>Partie expérimentale.....</b>	<b>114</b>
10.1.	Généralités.....	114
10.1.1.	Réactifs, gaz et solvants.....	115
10.1.2.	Techniques expérimentales.....	115
10.2.	Synthèse des composés organiques.....	117
10.2.1.	Synthèse des p-hydroxybenzoate de p'-alkyloxyphényle 39 (n).....	117
10.2.2.	Synthèse des p-hydroxyphényles-p-(alcényloxy)benzoate 43 (m).....	120
10.3.	Synthèses des monomères 33 et 34.....	122
10.3.1.	Synthèse des monomères de la série 33.....	122
10.3.2.	Synthèse du monomère 34.....	127
10.4.	Polysiloxanes.....	132
10.4.1.	Polysiloxanes de la série 63.....	132
10.4.2.	Polysiloxanes de la série 64.....	134
10.5.	Synthèse des composés 65 (n), 66 (n) et 67 (n).....	136
10.5.1.	Synthèse des composés de la série 65.....	136
10.5.2.	Synthèse du composé 66.....	140
10.5.3.	Synthèse des composés de la série 67.....	141
<b>11.</b>	<b>Bibliographie.....</b>	<b>144</b>

# 1. Introduction

## 1.1. 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. L'ordre et la mobilité sont donc combinés dans les cristaux liquides. La phase liquide cristalline ou mésophase existe si les molécules présentent des interactions intermoléculaires suffisamment élevées pour induire une orientation privilégiée (anisotropie) du système tout en gardant la mobilité de l'état liquide. Dans le cas de phases liquides cristallines très ordonnées, la mobilité est perdue.

La première observation d'un état liquide cristallin remonte à 1888 et revient à Reinitzer<sup>1</sup> qui observa la fusion du benzoate de cholestéryle. Il observa qu'à 145.5°C, le composé donne un liquide opaque et visqueux devenant limpide vers 178.5°C. Deux ans plus tard, Lehmann<sup>2</sup> observa l'anisotropie optique de la phase opaque ce qui l'amena à proposer l'existence d'une phase liquide cristalline, cristal pour sa biréfringence et liquide pour sa fluidité.

Il existe deux grandes catégories de cristaux liquides : les lyotropes et les thermotropes. Les cristaux liquides lyotropes sont des solutions où le soluté s'organise sous l'action de la concentration, de la température et de la pression. Les thermotropes présentent des propriétés liquides cristallines ou mésomorphes dans un intervalle de température compris entre le point de fusion et le point d'éclaircissement appelé également température d'isotropisation.<sup>3</sup> Les thermotropes peuvent être énantiotropes si la (les) mésophase(s) apparaît(ssent) tant au chauffage qu'au refroidissement ou monotropes si la (les) mésophase(s) apparaît(ssent) seulement au refroidissement (phases métastables). La géométrie des cristaux liquides thermotropes génère différentes mésophases répertoriées selon la structure moléculaire. Nous distinguons essentiellement deux formes moléculaires propices au mésomorphisme : a) des structures allongées avec un corps rigide central et des parties flexibles terminales, appelées calamitiques (en grec : bâtonnet) qui engendrent des mésophases nématiques (en grec : fil), cholestériques et smectiques (en grec : savon); b) des composés en forme de disques ou discoïdes. Ils engendrent des phases colonnaires et nématiques ou cholestériques colonnaires.

La phase nématique est la moins organisée des mésophases. Elle est caractérisée par une orientation privilégiée des molécules selon une direction appelée axe directeur (figure 1.1). La phase nématique peut être considérée comme un fluide ordonné de manière unidirectionnelle. Une mesure du degré d'orientation des molécules est donnée par le *paramètre d'ordre*  $S$  défini comme :  $S = 1/2(3\cos^2\theta-1)$ , où  $\theta$  est l'angle entre le grand axe des molécules et l'axe directeur (vecteur qui indique la direction moyenne des molécules). Les parenthèses indiquent une moyenne prise sur un grand nombre de molécules,  $S$  varie entre 0.4 et 0.7.<sup>4</sup>



Fig. 1.1. Organisation des molécules à l'intérieur d'une phase nématique.

Les phases smectiques présentent un arrangement moléculaire en couches en plus de l'ordre unidimensionnel. Les molécules sont arrangées parallèlement à un axe directeur qui est perpendiculaire au plan des couches ou présentent un angle d'inclinaison  $\theta$  par rapport à cet axe. Ces structures sont aussi appelées mésophases lamellaires par référence à leur arrangement stratifié. Un certain nombre de phases smectiques sont répertoriées selon la structure mésomorphe dans les plans. Elles sont différenciées par l'arrangement et l'inclinaison des molécules dans les couches. Actuellement, 11 structures sont connues et classées par ordre alphabétique de A à K. Les phases smectiques A et C sont les plus fréquemment rencontrées.

La phase smectique A est la phase smectique présentant le moins d'ordre. De n'importe quelle séquence de phase présentant une phase smectique A, cette dernière précède les autres phases smectiques en refroidissant de l'état liquide isotrope ou nématique. Les molécules sont arrangées avec leur axe moléculaire perpendiculaire aux plans des couches. La distribution latérale des molécules à l'intérieur d'une couche est arbitraire (figure 1.2.a) et les molécules sont capables de tourner librement autour de leur axe.

Dans la phase  $S_C$ , les molécules sont inclinées d'un angle  $\theta$  par rapport à l'axe perpendiculaire aux plans des couches (figure 1.2.b). Les molécules sont arrangées de façon désordonnée à l'intérieur d'une couche.

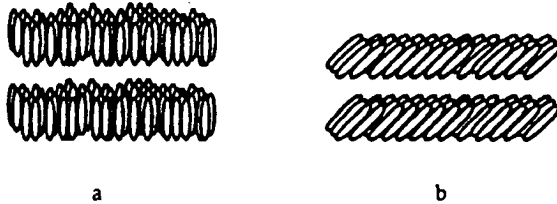


Fig. 1.2. Représentation schématique des phases smectique A (a) et smectique C (b).

Les molécules chirales peuvent former d'autres mésophases dont les deux plus courantes sont la phase nématique chirale ou cholestérique ( $N^*$ ) et la phase smectique C chirale. Une phase nématique chirale consiste en couches nématiques dont les directeurs décrivent une hélice (figure 1.3.a). Des couches équivalentes apparaissent après un angle de  $2\pi$  et la distance entre elles définit le pas de l'hélice. Dans le cas de la phase smectique C chirale, une précession du vecteur directeur des molécules autour de l'axe perpendiculaire aux couches lorsqu'on passe d'une couche à une autre entraîne la formation d'une hélice macroscopique (figure 1.3.b). Les phases nématiques chirales présentent une activité optique et une réflexion sélective de la lumière.

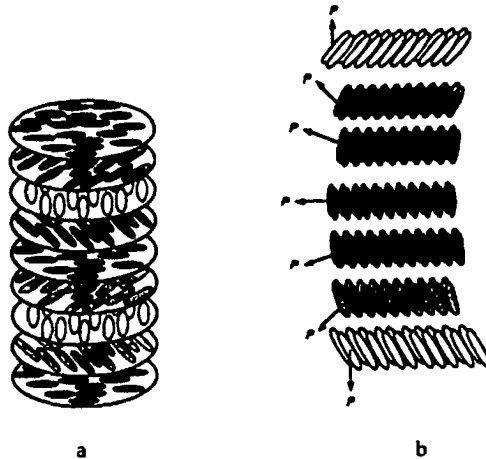


Fig. 1.3. Représentation schématique d'une phase cholestérique (a) et smectique C chirale (b).

## 1.2. Les polymères cristaux liquides

### 1.2.1. Généralités

Les cristaux liquides en général peuvent être divisés en deux catégories dépendant de leur masse moléculaire : poids moléculaire faible et poids moléculaire élevé ou polymère. Les polymères cristaux liquides ont l'avantage de combiner les propriétés physiques anisotropes des cristaux liquides avec les propriétés physiques des polymères telles que l'élasticité et la viscosité. Les polymères cristaux liquides peuvent être soit lyotropes soit thermotropes. Leurs propriétés mésomorphes et physiques dépendent des structures moléculaires choisies pour construire l'architecture macromoléculaire. Cette dernière est le résultat de la combinaison entre une chaîne polymérique et des groupes mésogènes. La structure macromoléculaire peut être linéaire, à chaînes latérales ou réticulées (figure 1.4). Le motif mésogène est de type calamitique ou discoïdal.











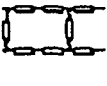
Polymères C.L.				
	Groupes mésogènes calamitiques		Groupes mésogènes discoïdaux	
Linéaire				
A chaînes latérales				
Réticulé				

Fig. 1.4. Exemple d'architectures de polymères cristaux liquides.

### 1.2.2. Les polymères métallomésogènes

Les polymères métallomésogènes combinent les propriétés des métallomésogènes avec les propriétés des polymères. Comme pour les polymères cristaux liquides sans métal, les groupes mésogènes peuvent être introduits soit dans la chaîne principale soit dans une chaîne latérale. Des polymères réticulés ont également été synthétisés. Dans tous les cas des cristaux liquides calamitiques et discoïdaux peuvent être utilisés comme unité mésogénique. Des polymères lyotropes et thermotropes ont été décrits. Généralement, le métal est inclus dans le groupe mésogène.

Pour introduire un métal dans les polymères, trois approches générales peuvent être utilisées. La première méthode consiste à faire réagir un monomère contenant deux fonctions chélatantes simultanément avec deux atomes métalliques. La seconde consiste à polymériser un monomère contenant un métal et une fonction polymérisable. La troisième consiste à synthétiser un polymère contenant des groupements chélatants et d'ajouter le métal. Les deux premières méthodes sont des méthodes de polymérisation alors que la troisième est une réaction effectuée à partir du polymère. La synthèse de polymères selon la deuxième méthode offre souvent un degré de polymérisation plus élevé que selon la première méthode. L'introduction d'un métal dans un polymère offre l'avantage que le polymère organique a déjà été

synthétisé et caractérisé. Le désavantage de cette méthode est que des polymères réticulés intraitables peuvent être obtenus.

### Polymères métallomésogènes lyotropes

#### Les polymères à chaînes principales

Les premiers polymères métallomésogènes à avoir été décrits sont des polymères à chaînes principales lyotropes. Ce sont des polyynes synthétisées par Takahashi et al. (figure 1.5).<sup>5,6</sup> Ces composés forment spontanément une mésophase identifiée comme nématique dans des solutions concentrées de trichloroéthylène.

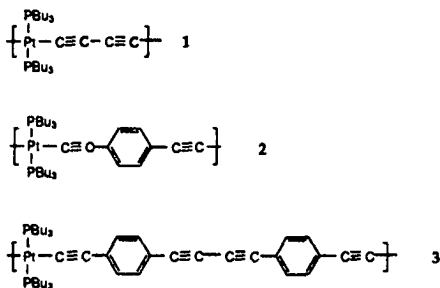


Fig. 1.5. Polyynes synthétisées par Takahashi et al.<sup>5,6</sup>

Depuis lors, le groupe japonais a synthétisé une grande variété de polyynes avec une architecture moléculaire se basant sur des unités éthyne et phényles et contenant différents métaux de transitions.<sup>7,8,9,10</sup> Ces polymères ont une structure calamitique due à la rigidité de la triple liaison, du cycle aromatique et de la configuration trans autour du métal. Configuration mise en évidence par <sup>31</sup>P-RMN (Résonance Magnétique Nucléaire du phosphore).<sup>8</sup> La structure calamitique et la bonne solubilité de ces systèmes favorisent l'apparition de propriétés mésomorphes en solutions concentrées. La plupart des polymères sont cristaux liquides. Les mésophases ont été caractérisées par microscopie à lumière polarisée et par viscosimétrie. En principe, la viscosité d'une solution de polymère augmente avec la concentration de ce dernier, or lors de l'apparition d'une phase anisotrope, un changement brusque de viscosité

survient. Pour certains composés, une étude de l'orientation des polymères dans un champ magnétique a été effectuée.<sup>9,10</sup> Les résultats montrent qu'il est possible d'obtenir des polymères orientés soit parallèlement soit perpendiculairement au champ magnétique en choisissant judicieusement le nombre d'éthyne, de phényle et les métaux.

Kotani et al.<sup>11</sup> ont synthétisé des polyynes contenant des disilanes, disiloxanes et des groupes phosphines en addition du métal (figure 1.6). Le platine, le palladium et le nickel sont les métaux sélectionnés. Les composés de la série 4 présentent tous des mésophases à l'exception d'un composé contenant un groupe phénylphosphine à la place du groupe disilane ou disiloxane.

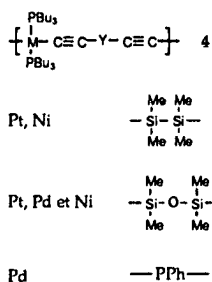


Fig. 1.6. Polyynes avec des disilanes, disiloxanes et phénylphosphine.<sup>11</sup>

#### Les polymères à chaînes latérales

Une série de composés du poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate) (figure 1.7) contenant une unité métallophthalocyanine a été synthétisée par un groupe japonais.<sup>12</sup> Pour éviter la formation de produits réticulés insolubles, la concentration de métallophthalocyanine est plus faible que 3 pourcent-mole. Pour des concentrations de 10-30 pourcent-poids des mésophases ont été observées dans le 1,4 dioxane.

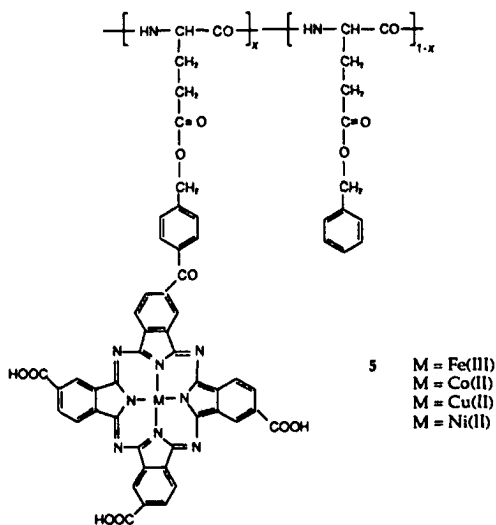


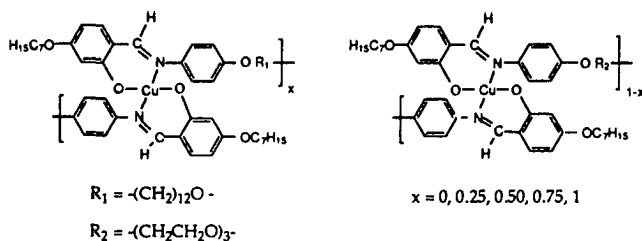
Fig. 1. 7. Poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate) avec un groupe métallophthalocyanine.<sup>12</sup>

### Polymères métallomésogènes thermotropes

#### Les polymères à chaînes principales avec groupes mésogènes calamitiques

La plupart du travail développé sur les polymères métallomésogènes thermotropes non-réticulés concerne des polymères à chaînes principales. Les complexes monomères symétriques sont aisés à synthétiser.

Carfagna et al.<sup>13</sup> ont synthétisé une série d' homo- et copolymères basés sur des salicylaldimines de cuivre (II) (figure 1.8) obtenus par complexation de monomères contenant deux groupes bidentés. Ces composés présentent une mésophase smectique A monotrope. Cependant, un des désavantages de la méthode de synthèse utilisée est le faible degré de polymérisation obtenu.



6

Fig. 1.8. Séries d' homo- et copolymères synthétisés par Sirigu et coll.<sup>13</sup>

Marcos et al.<sup>14,15</sup> et Caruso et al.<sup>16</sup> ont synthétisé différentes séries de polymères du même type par une méthode de polymérisation conventionnelle. Les résultats obtenus pour ces polymères ont montré que l'architecture moléculaire permettant d'obtenir le meilleur équilibre entre la stabilité thermique et le comportement mésomorphe implique 4 groupes aromatiques, des groupes latéraux pour diminuer les attractions intermoléculaires et des espaceurs flexibles qui diluent les unités rigides. Des caractérisations magnétiques, diélectriques, et mécaniques ont été effectuées. Les résultats ont montré que le polymère a un comportement paramagnétique avec une faible interaction antiferromagnétique entre les atomes de cuivre.

Moore et al. ont synthétisé des copolymères constitués d'un complexe de cuivre type base de Schiff.<sup>17</sup> Ces composés ont été obtenus par transestérification avec le complexe de cuivre (figure 1.9b) à l'intérieur d'un polymère constitué des unités structurales présentées à la figure 1.9a. La concentration d'unité organométallique pouvant être introduite dans le polymère sans perturber les propriétés mésomorphes du polymère organique est de l'ordre de 5-20 pourcent-mole. La mésophase observée est identifiée comme nématique par les auteurs.

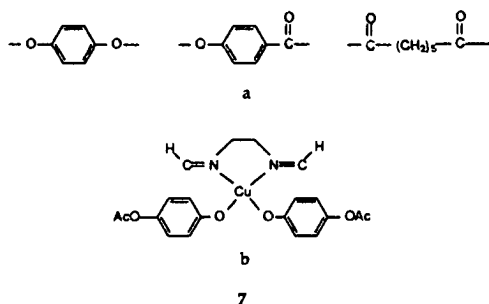
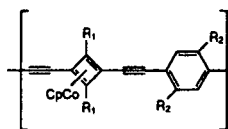


Fig. 1.9. Unités structurales constituant la série de polymères 7 de Stupp et coll.<sup>17</sup>

Bunz et coll.<sup>18</sup>, ont synthétisé une série de polymères organométalliques contenant du cobalt dont la structure est présentée à la figure 1.10. Une évaporation rapide de dichlorométhane donne des films jaunes clairs qui apparaissent isotropes au microscope à lumière polarisée. Si les films sont obtenus par évaporation lente du solvant une texture nématique est observée par microscopie à lumière polarisée. Pour 8c, seul des films isotropes se forment. Les composés 8a-b et 8d-e forment des mésophases lyotropes. La texture ne disparaît pas lors de l'évaporation du solvant. C'est une conséquence de la mobilité réduite des polymères après l'évaporation du solvant. Le polymère se solidifie avec la texture liquide cristalline. En chauffant un film isotrope de 8d obtenu par évaporation rapide d'une solution de dichlorométhane, à 160°C, une texture schlieren apparaît. Aucun changement n'est observé jusqu'à 250°C. L'état isotrope ne peut pas être atteint car l'échantillon commence à se décomposer. Des mesures aux rayons-X confirment la présence d'une phase nématique. Pour 8e aucune mésophase n'est observée à partir d'un film isotrope.

Introduction



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
8a	H	H <sub>13</sub> C <sub>6</sub>
8b	SiMe <sub>3</sub>	H
8c	H	H <sub>25</sub> C <sub>12</sub>
8d	SiMe <sub>3</sub>	H <sub>13</sub> C <sub>6</sub>
8e	SiMe <sub>3</sub>	H <sub>25</sub> C <sub>12</sub>

Fig. 1.10. Polymère organométallique synthétisé par Bunz et coll.<sup>18</sup>

Hanabusa et coll.<sup>19</sup> ont synthétisé une série de polymères incorporant un complexe de bis(β-diketonato)cuivre(II) comme unité mésogénique (figure 1.11).

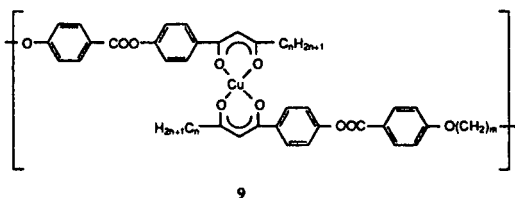


Fig. 1.11. Polymères synthétisé par Hanabusa et coll.<sup>19</sup>

Une mésophase stable est obtenue en sélectionnant un espaceur flexible de longueur adéquate et en incluant une chaîne latérale pour éviter la décomposition thermique. Afin d'obtenir des composés avec des températures de transition plus basses, les auteurs ont synthétisé la série de copolymères présentée à la figure 1.12. Les copolymères présentent tous un large domaine mésomorphe. Les mésophases n'ont

pas été complètement caractérisées mais l'existence de plusieurs mésophases a été reconnue.

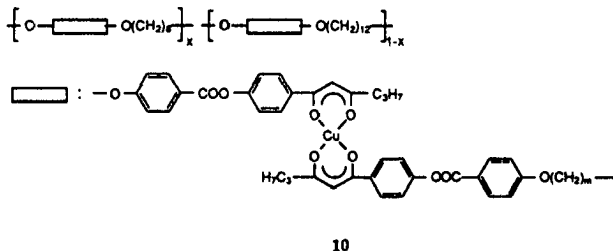


Fig. 1.12. Copolymères synthétisés par Hanabusa et coll.<sup>19</sup>

Une autre approche pour obtenir des polymères à chaîne principale organométallique est d'introduire le métal dans l'espaceur flexible et non dans la partie mésogénique. Lindau et al.<sup>20</sup> ont synthétisé une série de composés avec un atome d'étain à l'intérieur de l'espaceur flexible (figure 1.13).

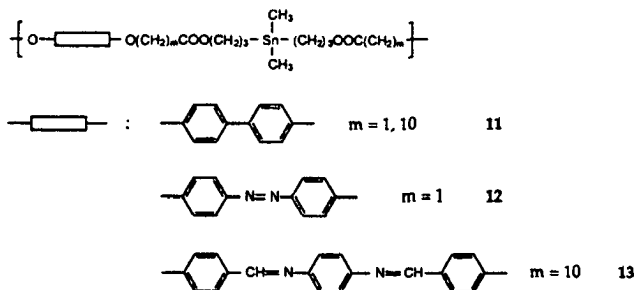


Fig. 1.13. Polymères à chaîne principale contenant un atome d'étain dans l'espaceur.<sup>20</sup>

Seul le polymère contenant trois cycles aromatiques a montré un comportement mésomorphe. La présence de l'atome d'étain entraîne une perte des propriétés mésomorphes si l'on compare avec les polymères sans métal déjà synthétisé.<sup>21,22</sup>

*Polymères à chaînes latérales avec groupes mésogènes calamitiques.*

Jusqu'à présent, peu de choses ont été publiées concernant les polymères à chaînes latérales avec un métal de transition. Dans ce sous-chapitre, deux exemples ont été retenus. Cependant, le métal ne se situe pas dans l'unité mésogène.

Lindau et al.<sup>20</sup> ont synthétisé des polymères à chaînes latérales contenant un atome d'étain dans la chaîne principale (figure 1.14). Le composé analogue sans atome d'étain a été synthétisé comme référence.<sup>20</sup> Le polymère 14 est amorphe et montre un comportement smectique similaire à son homologue sans atome d'étain mais pas de comportement nématique.

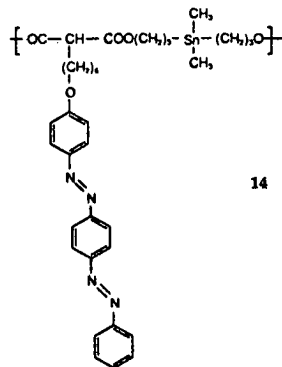


Fig. 1.14. Polymères à chaînes latérales synthétisés par Kuschel et coll.<sup>20</sup>

Des copolymères basés sur des groupes latéraux organiques mésogènes et des ferrocènes non mésogènes ont été décrits par Wiesmann et al. (figure 1.15).<sup>23</sup> Les ferrocènes sont chimiquement stables sous forme oxydée ou réduite. L'oxydation des

copolymères a été réalisée non seulement à l'aide de benzoquinone-1,4/ $H_2SO_4$  mais également à l'aide de perchlorate de cuivre. Les polymères oxydés présentent un comportement mésomorphe différent des polymères réduits. Pour le polymère 16, par exemple, la phase smectique A est supprimée et le polymère présente une faible stabilité thermique lorsqu'il est oxydé avec le perchlorate. Par contre le même polymère avec  $SO_4^{2-}$  comme contre-ion montre une bonne stabilité thermique et un comportement analogue au polymère non oxydé.

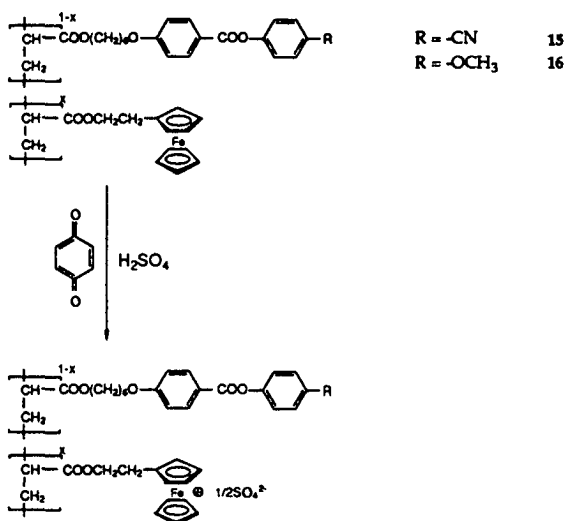


Fig. 1.15. Copolymères à chaînes latérales contenant du ferrocène.<sup>23</sup>

#### Polymères avec groupes mésogènes discotiques.

La plupart des cristaux liquides discotiques de bas poids moléculaires sont des dérivés de phthalocyanines ou porphyrines. Ces matériaux peuvent présenter des propriétés intéressantes dans le domaine de la catalyse, de l'électronique, de l'optoélectronique et de transports qui justifie l'intérêt de fixer un tel arrangement moléculaire par polymérisation. De telles propriétés dépendent du contrôle de l'organisation supramoléculaire des molécules discotiques. Les molécules doivent

s'arranger en pile pour former des mésophases colonnaires qui forment un couloir conducteur. Ainsi arrangés, les atomes métalliques et les systèmes électroniques- $\pi$  des macrocycles peuvent interagir pour donner un transport de charge unidimensionnelle.

L'architecture d'un polymère conducteur consiste en des phthalocyanines reliées de manière covalente. La figure 1.16 montre des exemples publiés.<sup>24</sup> La grande rigidité de la chaîne empêche l'apparition d'un comportement mésomorphe en dessous de la température de décomposition.

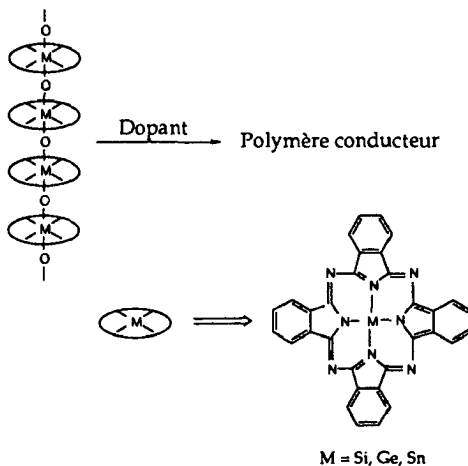


Fig. 1.16. Structure des polymères conducteurs constitués de métalophthalocyanine.<sup>24</sup>

Des polymères constitués de phthalocyanines octasubstituées par des groupes alkyles et présentant la même architecture moléculaire que celle présentée à la figure 1.16 ont également été synthétisés.<sup>25</sup>

Van der Pol et al.<sup>26</sup> ont synthétisé des polymères à partir de métalophthalocyanines contenant un groupe acrylate ou métacrylate (figure 1.17). Ce composé n'est pas un cristal liquide mais est un bon conducteur grâce à sa structure colonnaire.

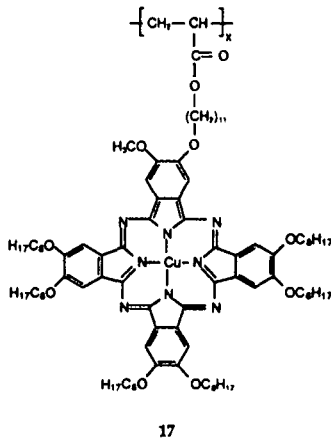


Fig. 1.17. Polyacrylate synthétisé par Van der Pol et al.<sup>26</sup>

### Polymères réticulés

Un intérêt pour les polymères à chaînes réticulées s'est développé ces dernières années. Des polymères ou élastomères légèrement réticulés ont des propriétés physiques très intéressantes qui permettent d'obtenir des monodomains mésomorphes parfaitement orientés sous la pression d'un champ mécanique. C'est-à-dire qu'une force mécanique peut être transformée en un signal optique ou en réponse électrique (effet piézoélectrique).

Les polymères réticulés peuvent être synthétisés de 2 manières :

- Les atomes métalliques peuvent agir comme agents de réticulation. Cette possibilité implique un polymère organique contenant des ligands réagissant avec le métal.
- Des complexes mésogènes contenant un groupe réactif permettant la réticulation.

Les polymères réticulés obtenus par complexation de métal peuvent être classés selon leur structure, à savoir polymères à chaîne principale ou à chaîne latérale.

## Polymères réticulés à chaînes principales.

Hanabusa et coll.<sup>27</sup> ont synthétisé une série d'homo- et copolymères contenant des unités bipyridinyles qui forment des complexes ioniques avec du Fe<sup>II</sup> et Cu<sup>II</sup> par réaction des sels métalliques avec le polymère parent (figure 1.18). Des mesures RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) ont montré qu'une géométrie de coordination octaédrique est la plus probable. Les polymères contenant peu de métal sont smectiques ou nématiques. Cependant, lorsque la quantité de métal augmente, les propriétés mésomorphes disparaissent car la réticulation diminue la mobilité des unités bipyridinyles mésogènes.

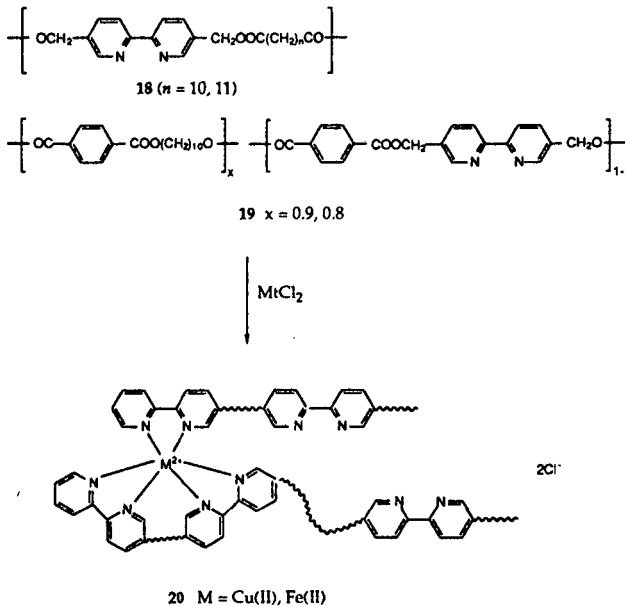
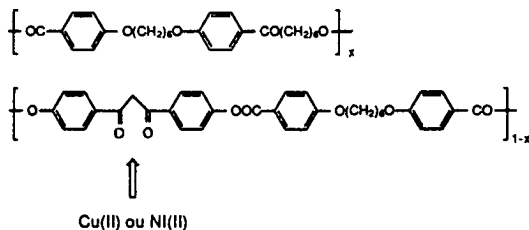


Fig. 1.18. Polymères synthétisés par Hanabusa et coll.<sup>27</sup>

Les mêmes auteurs ont tiré des conclusions similaires pour une série de polymères contenant des groupes  $\beta$ -dicétones comme ligand (figure 1.19).<sup>28</sup> Les métaux utilisés sont le cuivre et le nickel. Le métal a été introduit seulement pour les

polymères pour lesquels  $x = 0.8$  et  $0.5$  à cause de l'insolubilité du polymère avec  $x = 0$ . Les polymères contenant du cuivre présentent une coordination planaire mais aucun résultat n'est donné concernant le nickel. Ces polymères sont nématiques.



21

Fig. 1.19. Polyesters contenant des groupes  $\beta$ -dicétones comme ligand.<sup>28</sup>

Oriol et al.<sup>29</sup> ainsi que Alonso et al.<sup>30</sup> ont synthétisé des homo- et copolyazométhynes hydroxy fonctionnalisées (figure 1.20). L'introduction du métal peut produire deux effets différents. Premièrement, le métal peut être coordonné à deux unités identiques répétitives (figure 1.20.b). Dans ce cas, les unités répétitives jouent le rôle de ligands bidentés et une coordination entre chaînes s'établit donnant lieu à un polymère réticulé. Deuxièmement, la liaison entre les chaînes polymériques est possible par la complexation du métal avec une unité tétradentée répétitive (figure 1.20.c). Cette coordination à l'intérieur des chaînes n'a lieu que dans le cas où les unités répétitives sont des dérivés de l'éthylènediamine à cause de la rigidité des cycles aromatiques. Seuls les polymères contenant moins de 30% de métal (CuII) présentent une phase nématique.

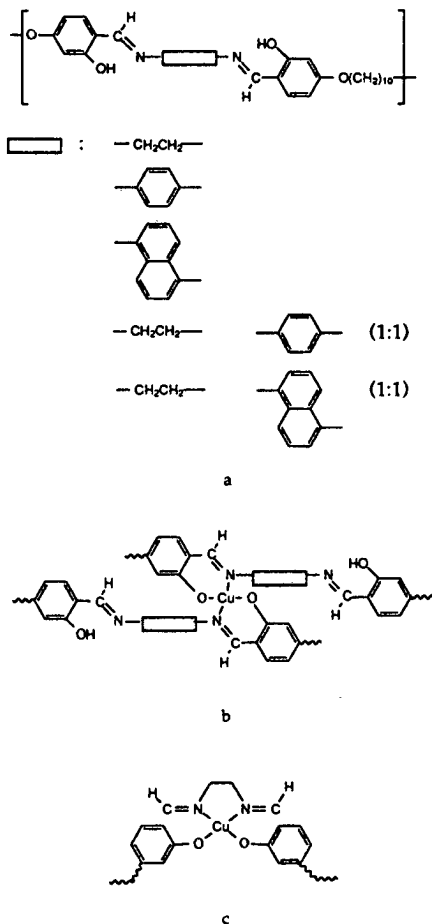


Fig. 1.20. (a) Représentation schématique des homo- et copolyazométhynes. (b) Coordination entre chaînes donnant lieu à une réticulation. (c) Coordination à l'intérieur d'une chaîne.

### Polymères réticulés à chaînes latérales

Le premier exemple de polymère réticulé à chaîne latérale a été publié par Hanabusa et coll.<sup>31,32</sup> Le composé est dérivé d'un polymère à chaîne latérale portant des unités para-cyanobiphényloxy mésogènes attachées par un espaceur flexible :

polysiloxane<sup>31</sup> ou polyacrylate.<sup>32</sup> Les polymères réticulés **22** et **23** sont formés par un complexe de Pt(II) (figure 1.21), synthétisé par une réaction d'échange de ligand. Les températures de transition et le comportement mésomorphe dépend de l'intensité de la réticulation. La mobilité des chaînes est réduite à l'emplacement de la réticulation aussi bien que la mobilité des groupes mésogènes des environs. Par conséquent, les polymères contenant plus de 20 % de complexe ne présentent pas de mésomorphisme.

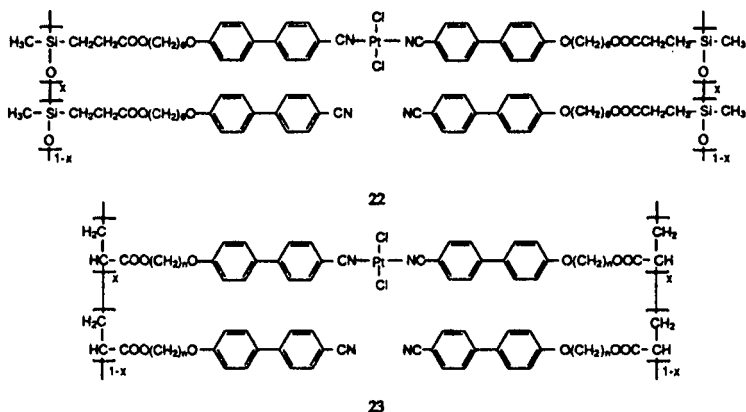
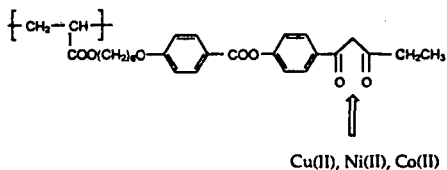


Fig. 1.21. Premier exemple de polymère réticulé à chaînes latérales.<sup>31,32</sup>

Les mêmes auteurs ont effectué une série de polyacrylates par complexation avec du Cu(II), Ni(II) et Co(II) (figure 1.22).<sup>33,34</sup> Avec le cobalt des études RPE ont montré qu'une oxydation du Co(II) en Co(III) se produit. La maintenance des propriétés mésomorphes par rapport au polymère organique dépend du métal introduit. Le cuivre stabilise la mésophase alors que le nickel et le cobalt ont un effet négatif sur le comportement mésomorphe bien que le complexe de nickel ait une structure planaire identique à celle du complexe de cuivre.



24

Fig. 1.22. Polyacrylates contenant des  $\beta$ -dicétones synthétisés par Hanabusa et coll.<sup>33,34</sup>

La même approche synthétique est utilisée par Wu et al.<sup>35,36</sup> ainsi que Zhou et al.<sup>37</sup> pour obtenir les polymères de la série 25 présentés à la figure 1.23. Les auteurs suggèrent que la complexation ait lieu entre deux ligands adjacents du polymère organique. Cette conclusion n'est basée que sur le fait que le polymère complexé par le métal est toujours soluble dans les solvants organiques courants. Cependant, une faible quantité de métal a été introduite et dans chaque cas une augmentation de la plage mésomorphe est enregistrée. De plus, la chélation avec du Pd a un effet plus positif sur le comportement mésomorphe que celle avec le cuivre. Une explication pour les résultats observés peut être donnée sur la base d'observations faites sur les élastomères cristaux liquides. En effet, pour les polymères réticulés par complexation, une stabilisation du comportement mésomorphe du polymère parent est observée.<sup>38</sup>

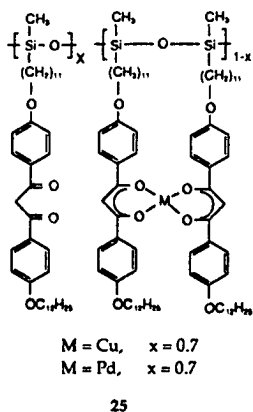


Fig. 1.23. Polysiloxanes contenant des  $\beta$ -dicétones comme ligands.<sup>35,36,37</sup> Structure proposée par les auteurs pour le polymère modifié.

### 1.2.3. Polymères cristaux liquides du ferrocène

Lorsque nous avons entrepris notre travail, un homopolymère liquide cristallin entièrement basé sur des métallomésogènes calamitiques n'avait jamais été publié. C'est pour cette raison que nous avons entrepris de synthétiser et étudier des polymères à chaînes latérales contenant du ferrocène.

Le ferrocène est une unité attrayante à introduire dans une chaîne polymérique pour obtenir un polymère organométallique liquide cristallin. En effet, de nombreux composés du ferrocène présentent des propriétés mésomorphes intéressantes et de plus les polymères contenant du ferrocène ont trouvé des applications comme catalyseurs de réactions de polymérisation et de déshydratation aussi bien en tant que thermo- ou photosenseur.<sup>39</sup> Les matériaux contenant du ferrocène sont connus pour être d'excellents absorbeurs de lumière UV et peuvent être appliqués comme stabilisateur contre ce rayonnement.<sup>40</sup> Ils sont également utilisés comme inhibiteur de flamme en pétrochimie.<sup>41</sup>

C'est en 1951 que deux chimistes anglais, Kealy et Pauson<sup>42</sup>, ont obtenu le ferrocène pour la première fois. C'est en essayant de préparer du fulvalène que ces deux chimistes eurent la surprise de découvrir au lieu du composé attendu un corps

cristallin de couleur jaune orangé dont l'analyse chimique correspondait à la formule  $C_{10}H_{10}Fe$ . Le nom de ferrocène attribué par Woodward et ses collaborateurs met l'accent sur ses propriétés aromatiques par la désinence -ène indiquant son analogie avec le benzène. En 1952, Wilkinson<sup>43</sup> proposa une structure pentagonale antiprismatique qu'il dénomma "Structure sandwich" (figure 1.24).

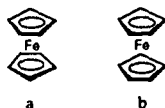


Fig. 1.24. Structure du ferrocène. Conformation décalée (a) et éclipsée (b) des cycles.

A température ambiante, les cycles adoptent la conformation décalée (figure 1.24a) et le ferrocène cristallise sous forme monoclinique. Il appartient au groupe de symétrie  $D_{5d}$ . En phase gazeuse, les cycles sont en conformation éclipsée (figure 1.24b). Cette structure représente seulement une configuration d'énergie potentielle minimum avec une barrière de rotation interne de 4 kJ/mol.<sup>44</sup> Cependant, les cycles passent d'un emplacement équivalent à un autre le long de l'axe  $C_5$ . A l'état cristallin, la présence de mouvements du même type a été identifiée. La conformation décalée est la plus faible en énergie potentielle avec une barrière de rotation interne estimée à 9.6 kJ/mol.<sup>44</sup> La distance entre les 2 cyclopentadiényles (Cp) est de 3.32Å.<sup>45</sup> La distance Fe-C est de 2.04Å et celle entre 2 atomes de carbone de 1.41Å.<sup>45</sup> Les constantes physiques du ferrocène<sup>46</sup> sont données dans le tableau 1.1 ci-dessous.

Tableau 1.1. Constantes physiques du ferrocène.<sup>46</sup>

Constantes	Valeurs <sup>46</sup>
Point de fusion	173-4°C
Point d'ébullition	249°C
Chaleur de formation	33.8 Kcal/mole
Chaleur de sublimation	16.8 Kcal/mole
Moment dipolaire	0.05 D

La figure 1.25 représente le diagramme des niveaux d'énergie pour le ferrocène. Les énergies des orbitales moléculaires sont calculées par la méthode du "champ auto-cohérent".

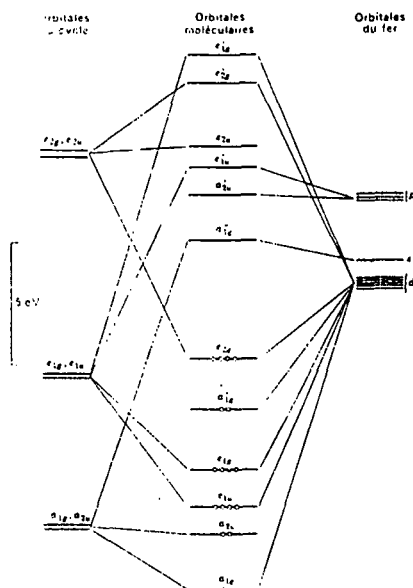


Fig. 1.25. Diagramme des niveaux d'énergie pour le ferrocène.

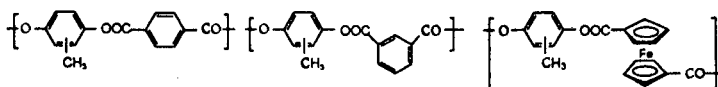
La configuration électronique pour les formes oxydées (ferricénium) et réduite est donnée dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2. Configuration électronique du ferrocène et du ferricénium.

	Configuration électronique $6,6,6',6',9,9',47,47$	Nombres d'électrons non-appariés
$Cp_2Fe$	$(e_{2g})^4(a'_{1g})^2$	0
$Cp_2Fe^+$	$(e_{2g})^3(a'_{1g})^2$	1

Les dérivés du ferrocène se classent en deux groupes : les dérivés monosubstitués et les dérivés di- et polysubstitués, soit, sur un seul cycle (substitution homoannulaire), soit sur les deux cycles (substitution hétéroannulaire).

Singh et coll.<sup>48</sup> ont synthétisé une série de copolymères contenant du ferrocène. Ces copolymères sont dérivés de la méthylhydroquinone et de trois chlorures d'acide différents (le dichlorure d'acide 1,1' du ferrocène, le chlorure de l'acide téréphthalique, et le chlorure de l'acide isophthalique) par polycondensation en solution (figure 1.26). Tous les composés sont nématiques excepté celui ne contenant que du ferrocène qui se décompose avant de fondre.

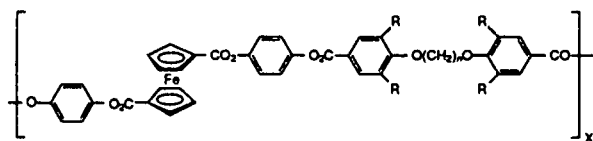


26

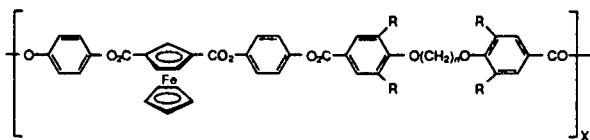
Fig. 1.26. Polyesters contenant du ferrocène synthétisé par Singh et autres.<sup>48</sup>

Deschenaux et coll.<sup>4</sup> ainsi que Marendaz<sup>47</sup> ont étudié les polyesters 27 à 30 présentés à la figure 1.27. Ces polymères sont préparés par réaction de condensation

entre les bis phénol du ferrocène 1,1' ou 1,3 et le bis (chlorure d'acide) correspondant. Tous ces polymères sont solubles dans les solvants chlorés et partiellement solubles dans le THF. Les composés 27 ( $n$ ) sont thermiquement stables jusqu'à 220°C alors que tous les autres composés le sont jusqu'à 200°C. Seuls les composés 29 ( $n = 11$  et 12) présentent une phase nématique entre 182 et 200°C.



- 27 R : H,  $n = 8-12$   
 28 R :  $\text{OC}_6\text{H}_{13}$ ,  $n = 12$



- 29 R : H,  $n = 8-12$   
 30 R :  $\text{OC}_6\text{H}_{13}$ ,  $n = 12$

Fig. 1. 27. Polyesters contenant du ferrocène disubstitué en position 1,1' et 1,3. 4,47

## 2. But du travail

Le but premier de ce travail est la synthèse et l'étude du comportement thermique de polymères cristaux liquides à chaînes latérales contenant des composés du ferrocène. Pour obtenir de tels polymères, nous avons greffé sur une chaîne polysiloxane des composés du ferrocène disubstitué en position 1,1' ou 1,3 par des dérivés phénoliques contenant une fonction vinylique. Nous avons caractérisé les polymères obtenus par résonance magnétique nucléaire du proton ( $^1\text{H}$  - RMN), infra-rouge (IR) et chromatographie par gel perméable (GPC). Nous avons étudié leur comportement thermique par calorimétrie à balayage différentiel (DSC), microscopie à lumière polarisée et rayons-X et leur stabilité thermique par thermogravimétrie (TG).

Dans un second temps, dans le cadre de l'étude sur les relations *structure-propriétés mésomorphes* pour les composés du ferrocène, nous avons voulu obtenir des renseignements sur l'importance du nombre de cycles aromatiques contenus dans la partie organique rigide et sur les effets de la substitution. Pour ceci, nous avons synthétisé deux séries de composés trisubstitués en position 1,1',3 et une série de composés disubstitués de manière non-symétrique en position 1,3. Nous avons choisi la trisubstitution en position 1,1',3 et non 1,1',2 car les résultats obtenus précédemment ont montré que la disubstitution 1,2 était défavorable pour obtenir des propriétés mésomorphes.<sup>4</sup>

### 3. Synthèse des monomères

Désirant synthétiser des polymères organométalliques liquides cristallins à chaînes latérales, notre choix s'est porté sur l'introduction de composés liquides cristallins du ferrocène sur une chaîne polysiloxane. Par la synthèse de composés tels que ceux des séries 31 et 32 (figure 3.1) Deschenaux et coll.<sup>49,51</sup> et Santiago<sup>50</sup> ont montré qu'il était possible d'obtenir des composés du ferrocène disubstitué de manière non-symétrique présentant des phases énantiotropes de type  $S_A$  et  $S_C$ .

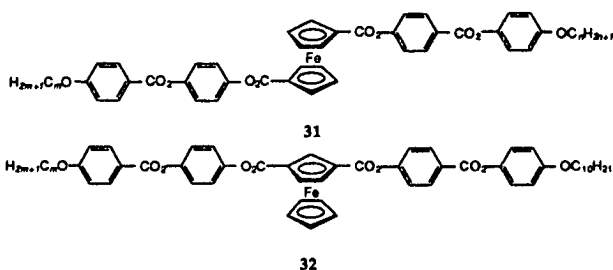


Fig. 3.1. Composés du ferrocène disubstitué de manière non-symétrique.

Désirant obtenir des monomères présentant un mésomorphisme similaire, nous avons choisi une structure semblable pour nos monomères. Les molécules cibles sont présentées à la figure 3.2.

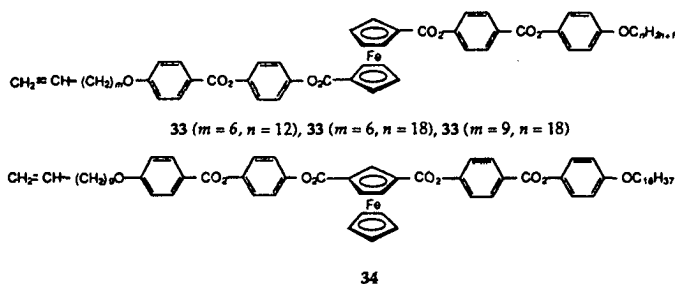


Fig. 3.2. Monomères vinyliques.

Nous avons synthétisé trois composés disubstitués en position 1,1' avec des longueurs de chaînes différentes afin de voir lesquelles stabilisent le mieux les mésophases. Pour l'isomère 1,3, nous avons choisi les longueurs de chaînes pour lesquelles les mésophases sont les plus stables.

Dans ce chapitre, la synthèse des monomères est présentée ainsi que leur caractérisation par  $^1\text{H-RMN}$  et IR. Une étude du comportement thermique des monomères 33 et 34 a également été effectuée. Les résultats de cette étude sont donnés dans le chapitre 4.

### 3.1. Synthèse des ferrocènes 1,1'-dicarboxylate de p-(p'-alkoxyphénoxy)phényle et de p-(p'-alcénoxybenzoyloxy)phényle (33)

La figure 3.3 présente la synthèse de la série de monomères 33. Les modes opératoires que nous avons suivis pour obtenir ces composés ont été mis au point par Santiago dans nos laboratoires.<sup>49,50</sup> Les composés désirés sont obtenus par une estérification du p-hydroxybenzoate de p'-alkoxyphényle (39 ( $n$ )) (figure 3.4) sur le chlorure d'acide du composé monoprotégé 38 et du p-hydroxyphényle-p-(alcényloxy)benzoate (43 ( $m$ )) (figure 3.5) avec le chlorure d'acide 42 ( $n$ ).



= 12, 18)) ainsi obtenu est déprotégé par hydrogénation pour donner le p-alkyloxyphénol 45 ( $n$ ). Parallèlement, l'acide p-benzyloxybenzoïque (47) est synthétisé par une alkylation du p-hydroxybenzoate de méthyle par le bromure de benzyle en présence de  $K_2CO_3$  dans le diméthylformamide, suivie d'une saponification de l'ester 46. L'acide ainsi obtenu est traité par le chlorure de thionyle dans le dichlorométhane pour obtenir le chlorure d'acide 48. La condensation entre 48 et 45 ( $n = 12, 18$ ) dans le dichlorométhane en présence de triéthylamine donne le composé 49 ( $n = 12, 18$ ) qui est ensuite déprotégé par hydrogénation pour donner 39 ( $n = 12, 18$ ).

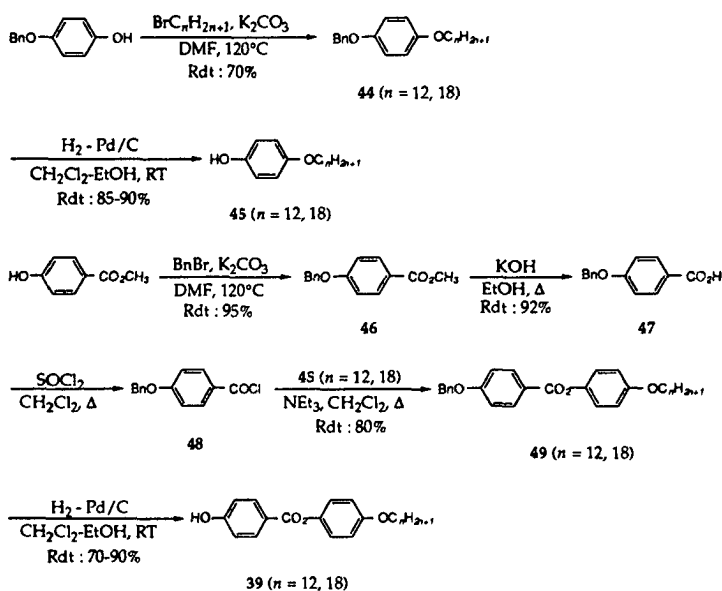


Fig. 3.4. Synthèse des p-hydroxybenzoate de p'-alkyloxyphényles 39 ( $n = 12, 18$ ).

La figure 3.5 présente la synthèse des p-hydroxyphényle-p-(alcényloxy)-benzoates 43 ( $m = 6, 9$ ). Ces composés, ainsi que leurs intermédiaires, sont décrits dans la littérature.<sup>55,56</sup> La première étape est une alkylation du p-hydroxybenzoate de méthyle avec un bromure ou un alcool vinylique pour obtenir l'ester 50 ( $m = 6, 9$ ). Une saponification permet d'obtenir l'acide 51 ( $m = 6, 9$ ) qui, après réaction avec le chlorure

d'oxalyle dans le toluène en présence de diméthylformamide comme catalyseur, donne le chlorure d'acide 52 ( $m = 6, 9$ ). La condensation entre 52 ( $m = 6, 9$ ) et l'hydroquinone dans la pyridine à température ambiante donne le composé 43 ( $m = 6, 9$ ) désiré.

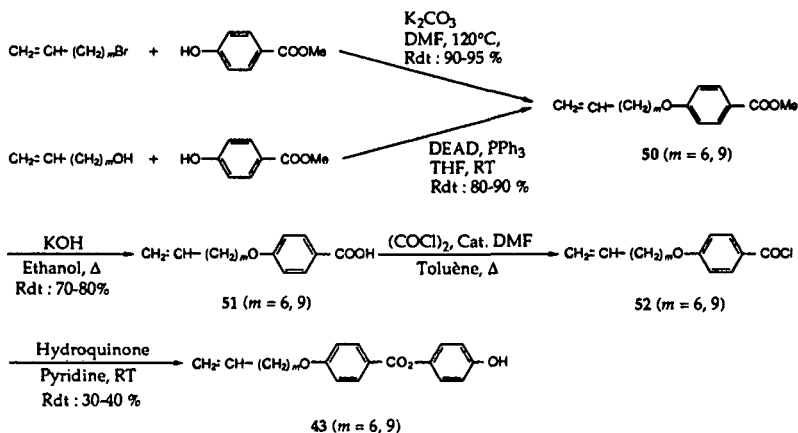


Fig. 3.5. Synthèse des p-hydroxyphényle-p-(alcényloxy)benzoates 43 ( $m = 6, 9$ ).

Nous avons caractérisé nos composés par IR et  $^1\text{H-RMN}$ . Sur le spectre IR de 33 ( $m = 9, n = 18$ ) (Annexe 1), nous reconnaissons les bandes  $-\text{CH}$  stretching (St.) aromatiques  $> 3000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $-\text{CH}$  St. aliphatiques entre  $2800$  et  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , une double bande  $\text{C}=\text{O}$  St. à  $1739$  et  $1722 \text{ cm}^{-1}$  et une bande  $\text{C}=\text{C}$  St. de faible intensité à  $1642 \text{ cm}^{-1}$ .

Sur le spectre  $^1\text{H-RMN}$  (Annexe 2), nous distinguons 3 régions. La région entre  $0.88$  ppm et  $4.04$  ppm qui représente les protons aliphatiques, la région entre  $4.63$  et  $5.87$  qui représente les protons des cyclopentadiènes et ceux de la double liaison, puis la région des aromatiques à partir de  $6.89$  ppm. Dans la deuxième région, nous avons deux triplets à  $4.63$  et  $4.65$  ppm attribués aux positions 3, 4 et 3', 4' des cyclopentadiènes et un triplet à  $5.08$  ppm attribué aux positions 2, 5 et 2', 5'. Le multiplet entre  $4.92$  et  $5.03$  ppm est dû au  $-\text{CH}_2=\text{CH}$  et celui entre  $5.77$ - $5.87$  ppm au  $-\text{CH}_2=\text{CH}$ .

### **3.2. Synthèse du ferrocène 1,3- dicarboxylate de p-(p'-octadécyloxy phénoxycarbonyl)phényle et de p-(p-undéc-10-énoxy-benzoyloxy)phényle (34)**

Ce composé est synthétisé selon le schéma réactionnel présenté à la figure 3.6. Nous avons procédé selon des modes opératoires mis au point par Marendaz<sup>47</sup> et Santiago<sup>50</sup> dans nos laboratoires. Une acétylation du ferrocène permet d'obtenir l'acétylferrocène(53)<sup>57</sup> qui est ensuite réduit pour donner l'éthylferrocène (54).<sup>58</sup> Les 3 isomères de l'acétyléthylferrocène (55-57)<sup>59,60,61</sup> sont obtenus par acétylation de 54 et séparés par chromatographie. 57 est oxydé en diacétylferrocène (58)<sup>59,62</sup> par MnO<sub>2</sub>. 58 est oxydé avec NaOBr en diacide 59<sup>63,64</sup> qui est ensuite transformé en 1,3-dichlorocarboxyferrocène (60)<sup>65,46</sup> par une réaction avec le chlorure d'oxalyle dans le dichlorométhane en présence de pyridine. 60 est alors estérifié par un équivalent de 39 ( $n = 18$ ) dans le benzène en présence de pyridine<sup>51,50</sup> pour donner le monoester 61 qui est ensuite transformé en chlorure d'acide 62 dans les mêmes conditions que pour le diacide 59. Une estérification de 62 avec 43 ( $m = 9$ ) dans le dichlorométhane en présence de triéthylamine<sup>51,50</sup> donne 34.

Synthèse des monomères

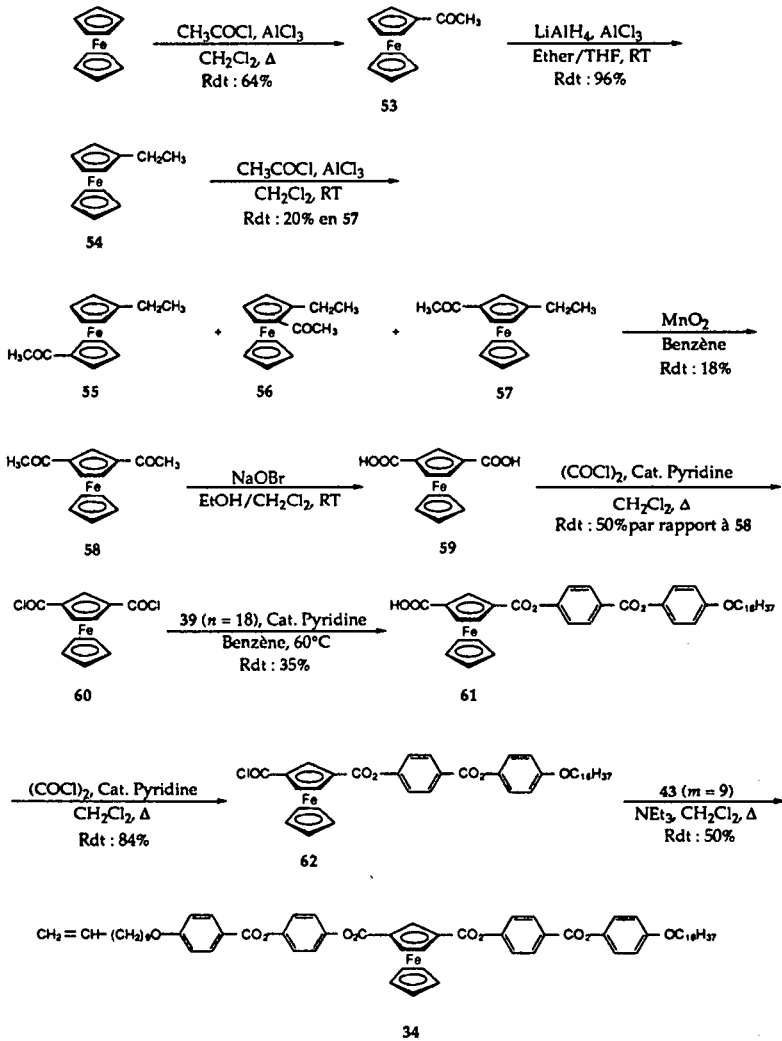


Fig. 3.6. Synthèse de 34.

Nous avons caractérisé le composé **34** par IR et  $^1\text{H}$ -RMN. Sur le spectre IR, (Annexe 3), nous reconnaissons les bandes -CH St. aromatiques  $> 3000\text{ cm}^{-1}$ , -CH St. aliphatique entre  $2800$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$ , une large bande C=O St. à  $1733\text{ cm}^{-1}$  et une bande C=C St. de faible intensité à  $1641\text{ cm}^{-1}$ . Grâce à quelques bandes entre  $1300$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$ , nous pouvons distinguer le mode de substitution du ferrocène.<sup>66,47</sup> **33** ( $m = 9$ ,  $n = 18$ ) présente une bande très intense à  $1272\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la bande (Cp)C-C(O) et une à  $1110\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux liaisons (Cp)C-C(O)-OR car elle n'apparaît pas pour le diacétyleferrocène.<sup>66,47</sup> Pour l'isomère 1,3, la bande à  $1272\text{ cm}^{-1}$  est remplacée par de multiples bandes d'intensité plus faible et celle à  $1110\text{ cm}^{-1}$  a disparu.

Sur le spectre  $^1\text{H}$ -RMN (Annexe 4), nous retrouvons les trois mêmes régions que **33**. Nous voyons la région des aliphatiques entre  $0.88$  et  $4.05\text{ ppm}$ , la région des cyclopentadiènes et de la double liaison entre  $4.47$  et  $5.83\text{ ppm}$  puis la région des aromatiques à partir de  $6.93\text{ ppm}$ . Dans la deuxième région, nous distinguons un singulet à  $4.47\text{ ppm}$  attribué aux protons du cyclopentadiène non substitué, un triplet à  $5.27\text{ ppm}$  et un triplet à  $5.79\text{ ppm}$ . Le signal à  $5.27\text{ ppm}$  est attribué aux positions 4 et 5 du cyclopentadiényle substitué et celui à  $5.79\text{ ppm}$  est attribué à la position 2, située entre les positions substituées. Les protons des cyclopentadiényles sortant sous la forme de 3 signaux à  $4.63$  (2H, triplet),  $4.65$  (2H, triplet) et  $5.08$  (4H, triplet) pour l'isomère 1,1' au lieu des 3 signaux indiqués ci-dessus pour l'isomère 1,3, nous pouvons sans problème distinguer l'isomère 1,1' de l'isomère 1,3.

La synthèse des monomères 1,1' est plus aisée que celle du monomère 1,3. Dans le cas des monomères 1,1', l'étape la plus délicate est la monoprotection pour obtenir le composé monoprotégé **37**, mais cette dernière s'est toujours déroulée sans problème particulier ni au niveau de la réaction ni au niveau de la purification. Les autres étapes se déroulent sans problème avec un rendement de  $70$  à  $90\%$ . Dans le cas de l'isomère 1,3, 4 étapes ne donnent pas de bons rendements : l'acétylation de l'éthylferrocène et les deux oxydations en diacétyle et diacide. Lors de l'acétylation de l'éthylferrocène, le produit majoritaire obtenu est le 1-acétyl-1'-éthylferrocène (**55**). Le 1-acétyl-3-éthylferrocène (**57**) n'est obtenu qu'avec  $20\%$  de rendement. L'oxydation du 1-acétyl-3-éthylferrocène ne donne que  $18\%$  de diacétyleferrocène et l'oxydation du diacétyle suivi de la formation du dichlorure d'acide **60** ne donne que  $50\%$  de produit désiré. L'estérification du dichlorure **60** en monoester-monoacide **61** donne  $35\%$  de composé désiré. Nous enregistrons donc une grande perte de produit lors de ces étapes. Une grande quantité de ferrocène est nécessaire pour obtenir le monomère **34**, rendant cette synthèse fastidieuse.

## 4. Mésomorphisme des monomères

Dans ce chapitre, l'étude du comportement mésomorphe des composés 33 et 34 est présentée. Les températures et enthalpies de transition ont été déterminées par DSC et l'identification des mésophases a été effectuée par microscopie à lumière polarisée. Les valeurs des températures et enthalpies de transitions données, sauf indication contraire, sont celles observées au deuxième chauffage et ont été déterminées par la méthode des tangentes. Dans les tableaux, les enthalpies sont données en italiques en dessous des températures de transitions correspondantes.

### 4.1. Mésomorphisme des monomères de la série 33

Tous les composés de la série 33 présentent un comportement mésomorphe (tableau 4.1). 33 ( $m = 9, n = 18$ ) est smectique A et smectique C énantiotrope alors que 33 ( $m = 6, n = 18$ ) est smectique A énantiotrope et smectique C monotrope. 33 ( $m = 6, n = 12$ ) présente une phase smectique A monotrope sur 3°C juste avant la cristallisation.

Tableau 4.1. Températures (°C) et enthalpies (kJ/mol) de transition<sup>a</sup> des composés 33.

Composé	$C_r/I$	$C_r/S_A$	$C_r/S_C$	$S_C/S_A$	$S_A/I$	Recrist.
33 ( $m = 6, n = 12$ )	144 57	-	-	-	(138) _b	134 _b
33 ( $m = 6, n = 18$ )	-	135 55	-	(116) <sup>c,d</sup> -	145 11	115 42
33 ( $m = 9, n = 18$ )	-	-	124 44	132 <sup>c</sup> -	149 12	118 41

<sup>a</sup>  $C_r$  : phase cristalline;  $S_C$  : phase smectique C;  $S_A$  : phase smectique A; I : liquide isotrope; Recrist. : recristallisation.

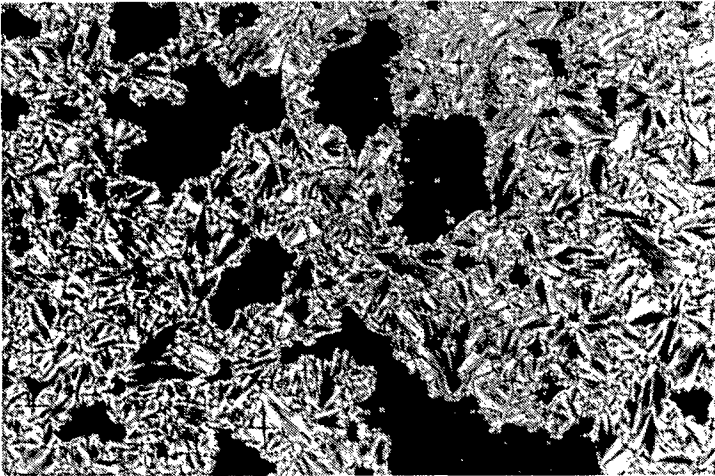
<sup>b</sup> Pic se chevauchant.

<sup>c</sup> Observée seulement par microscopie à lumière polarisée.

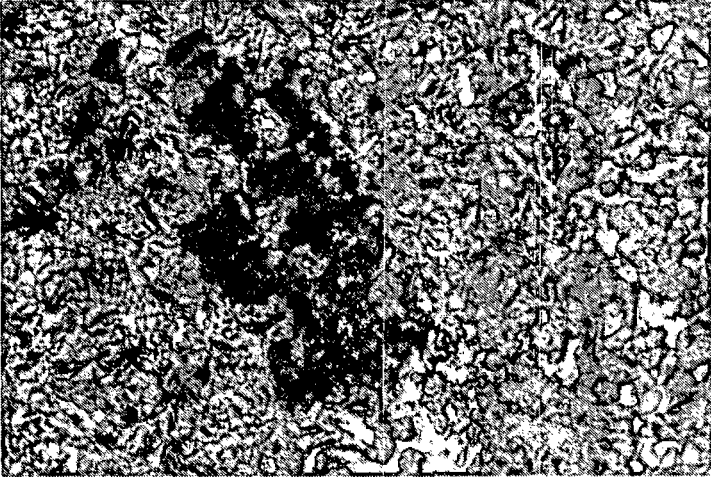
<sup>d</sup> Les parenthèses indiquent une transition monotrope.

Par microscopie, les différentes mésophases sont identifiées sans difficulté grâce aux textures caractéristiques qu'elles présentent. La phase  $S_C$  présente des zones comportant des focales coniques et du *schlieren* alors que la phase  $S_A$  montre des focales coniques et des zones homéotropes. La photographie (a) de la figure 4.1. montre la texture de la phase  $S_A$  du composé 33 ( $m = 9, n = 18$ ) lors du refroidissement et la photographie (b) présente la texture de la phase  $S_C$  du même composé également au refroidissement.

Fig. 4.1. (a) Texture de la phase  $S_A$  du composé 33 ( $m = 9, n = 18$ ) à 147°C lors du refroidissement, (b) texture de la phase  $S_C$  du même composé à 130°C lors du refroidissement.



a



b

#### 4.2. **Mésomorphisme du monomère 34**

34 présente une mésophase  $S_A$  énantiotrope et  $S_C$  monotrope (tableau 4.2). Par microscopie à lumière polarisée, les phases  $S_A$  et  $S_C$  ont été facilement identifiées grâce aux textures caractéristiques qu'elles présentent (focales coniques et zones homéotropes pour la phase  $S_A$ , focales coniques et schlieren pour la phase  $S_C$ ).

Tableau 4.2. Températures (°C) et enthalpies (kJ/mol) de transition<sup>a</sup> de 34.

Composé	C <sub>r</sub> /S <sub>A</sub>	S <sub>C</sub> /S <sub>A</sub>	S <sub>A</sub> /I	Recrist.
34	164 39	(161) <sup>b,c</sup>	198 11	144 34

<sup>a</sup> C<sub>r</sub> : phase cristalline; S<sub>C</sub> : phase smectique C; S<sub>A</sub> : phase smectique A; I : liquide isotrope; Recrist. : recristallisation.

<sup>b</sup> Observée seulement par microscopie à lumière polarisée.

<sup>c</sup> Les parenthèses indiquent une transition monotrope.

Nous constatons que les températures de transition sont plus élevées pour l'isomère 1,3 que pour l'isomère 1,1'. La plage mésomorphe de 34 est plus étendue que celle de son isomère 33 ( $m = 9$ ,  $n = 18$ ). La température plus élevée pour l'isomère 1,3 empêche la phase S<sub>C</sub> d'être énantiotrope. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment.<sup>4,67,51</sup>



L'évolution de la réaction est suivie par IR et par  $^1\text{H-RMN}$ . Par IR, nous suivons la disparition de la bande Si-H St. à  $2160\text{ cm}^{-1}$  environ. Un exemple est donné à la figure 5.2.

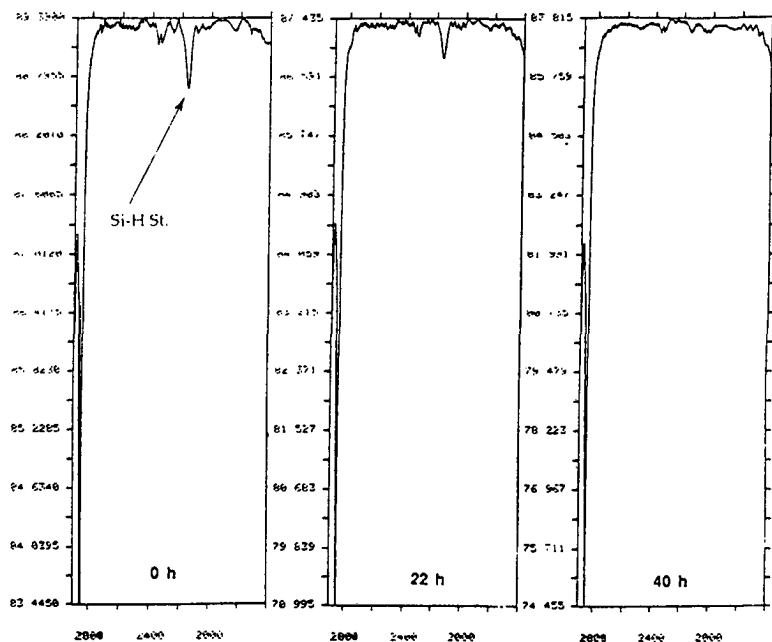


Fig. 5.2. Spectres IR effectués au cours de la réaction pour obtenir 64 ( $x = 0.15$ ).

Par  $^1\text{H-RMN}$ , la disparition du signal correspondant au proton Si-H à 4.7 ppm ainsi que l'apparition du signal Si- $\text{CH}_2$  à 0.5 ppm nous renseignent sur l'évolution de la réaction (figure 5.3).

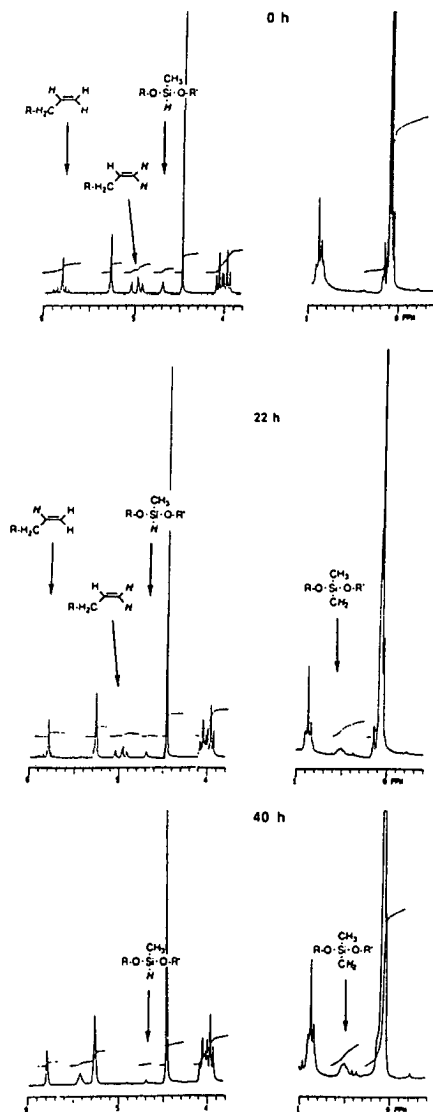


Fig. 5.3. Spectres  $^1\text{H}$ -RMN (200 MHz) effectués au cours de la réaction pour obtenir 64 ( $x = 0.15$ ).

Une fois la réaction terminée, les polymères sont purifiés par dissolution dans le dichlorométhane et précipitation avec du méthanol. Le précipité est récupéré après centrifugation. Ces opérations sont effectuées plusieurs fois jusqu'à la disparition totale du monomère. La pureté du polymère est contrôlée par GPC et par  $^1\text{H-RMN}$ .

## 5.2. Caractérisation des polysiloxanes

Nous avons caractérisé nos polymères par IR,  $^1\text{H-RMN}$ , GPC, thermogravimétrie (TG), DSC, microscopie à lumière polarisée et rayons-X. Dans ce chapitre, les résultats des analyses par IR,  $^1\text{H-RMN}$ , GPC et TG sont présentés. Les propriétés mésomorphes sont présentées dans le chapitre suivant. Nous avons fait deux fois la synthèse du polymère 63 ( $x = 1$ ). Selon les résultats des calculs des poids moléculaires (PM) basés sur des données  $^1\text{H-RMN}$ , le premier polymère obtenu (63a ( $x = 1$ )) présente un taux de greffage d'unités mésogènes plus faible que le second (63b ( $x = 1$ )). Dans ce chapitre, nous présenterons les calculs des poids moléculaires pour les deux composés.

### *Spectroscopie infra-rouge*

Sur les spectres IR des polymères (Annexes 5 à 12), nous reconnaissons les bandes -CH St. aromatiques  $> 3000\text{ cm}^{-1}$ , -CH St. aliphatiques entre  $2800$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$ , une large bande C=O St. à  $1735\text{ cm}^{-1}$ . La bande C=C St. de faible intensité à  $1642\text{ cm}^{-1}$  observée pour les monomères a disparu. La région entre  $1200$  et  $600\text{ cm}^{-1}$  est considérablement transformée par rapport au monomère, transformation que nous attribuons à l'absorption des liaisons Si-C et Si-O.<sup>72</sup> Comme dans le cas des monomères, nous pouvons différencier la substitution 1,1' de la substitution 1,3 grâce à quelques bandes entre  $1300$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Notamment, pour les polymères contenant le monomère 1,1' (Annexes 5 à 8), nous observons une bande à  $1271\text{ cm}^{-1}$  et une autre d'intensité semblable à  $1164\text{ cm}^{-1}$  alors que pour les polymères contenant le monomère 1,3 (Annexes 9 à 12), la bande à  $1271\text{ cm}^{-1}$  est remplacée par deux bandes dont l'une à  $1257$  et l'autre à  $1224\text{ cm}^{-1}$ , et la bande à  $1163\text{ cm}^{-1}$  est de plus forte intensité. Pour l'homopolymère 63b ( $x = 1$ ), nous voyons que la bande à  $1164\text{ cm}^{-1}$  est plus intense que celle à  $1075$  et  $1108\text{ cm}^{-1}$ . L'intensité de cette bande diminue peu à peu lorsque le nombre d'unité diméthylsiloxane augmente et devient moins intense que celles à  $1075$  et  $1108\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $1181\text{ cm}^{-1}$  diminue un peu d'intensité lorsque le nombre d'unité diméthylsiloxane augmente mais moins fortement que celle à  $1164\text{ cm}^{-1}$  ce qui fait que l'intensité de ces deux bandes se rapproche peu à peu lorsqu'on passe de 100 % à 15 % d'unité mésogène. Nous constatons également que plus le pourcentage

d'unités mésogènes diminue, plus la bande à  $800\text{ cm}^{-1}$  devient intense. Pour l'isomère 1,3, l'intensité de la bande à  $1257\text{ cm}^{-1}$  augmente peu à peu avec le nombre d'unités diméthylsiloxanes. Il en est de même pour les bandes à  $1104$ ,  $1016$  et  $800\text{ cm}^{-1}$ .

#### *Résonnance magnétique nucléaire du proton*

Sur le spectre  $^1\text{H-RMN}$  de 63a-b ( $\alpha = 1$ ) (figure 5.4a-b), nous distinguons un singulet large à  $4.63\text{ ppm}$  attribué aux positions 3,4 et 3',4' des cyclopentadiènes et un singulet à  $5.08\text{ ppm}$  attribué aux positions 2,5 et 2',5' des cyclopentadiènes. Nous voyons un singulet à  $4.02\text{ ppm}$  attribué aux  $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)$ . Le singulet à  $0.5\text{ ppm}$  correspond aux unités  $\text{Si-CH}_2$  et celui à  $0.1\text{ ppm}$  aux unités  $\text{Si-CH}_3$ . Lorsque le pourcentage de monomère greffé diminue, la résolution devient meilleure (Figure 5.4c-e). Par exemple, pour les monomères les protons  $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)$  apparaissent sous forme de triplet à  $3.96$  et  $4.04\text{ ppm}$  et les aromatiques sous la forme de doublet, alors que pour le polymère 63b ( $\alpha = 1$ ), à  $4.02\text{ ppm}$  nous voyons un singulet large avec un épaulement et les aromatiques apparaissent tous sous forme de singulet large. Pour 63 ( $\alpha = 0.50-0.55$ ), les protons à  $3.96$  et  $4.00\text{ ppm}$  apparaissent sous forme de deux singulets larges. Les aromatiques sont des doublets mal résolus. Dans le cas de 63 ( $\alpha = 0.30-0.35$ ), à  $3.9\text{ ppm}$  nous voyons un triplet très mal résolu. Les aromatiques apparaissent sous forme de doublet un peu mieux résolu que pour 63 ( $\alpha = 0.50-0.55$ ). Pour 63 ( $\alpha = 0.15-0.18$ ), les protons  $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)$  apparaissent sous forme d'un triplet à  $3.95\text{ ppm}$  et d'un singulet à  $4.02\text{ ppm}$ . Les aromatiques apparaissent sous forme de doublet. Cette perte de résolution peut s'expliquer par le fait que nous ayons affaire à des polymères statistiques. Pour l'isomère 1,3, (Figure 5.4f) nous avons un singulet large à  $4.45\text{ ppm}$  attribué aux protons du cyclopentadiène non substitué, un singulet large à  $5.24\text{ ppm}$  et un singulet large à  $5.77\text{ ppm}$ . Le signal à  $5.24\text{ ppm}$  est attribué aux positions 4 et 5 du cyclopentadiène substitué et le signal à  $5.77\text{ ppm}$  est attribué au proton de la position 2. Pour chacun des isomères, nous retrouvons les signaux des cyclopentadiényles aux mêmes déplacements chimiques que ceux des monomères. Comme dans le cas des monomères, nous pouvons donc, sans problème, distinguer chaque isomère. Les remarques sur la résolution faite pour l'isomère 1,1' s'appliquent aussi à l'isomère 1,3 (Figure 5.4g-i).











Fig. 5.4f. : Spectre  $^1\text{H-RMN}$  de 64 ( $x = 1$ ).

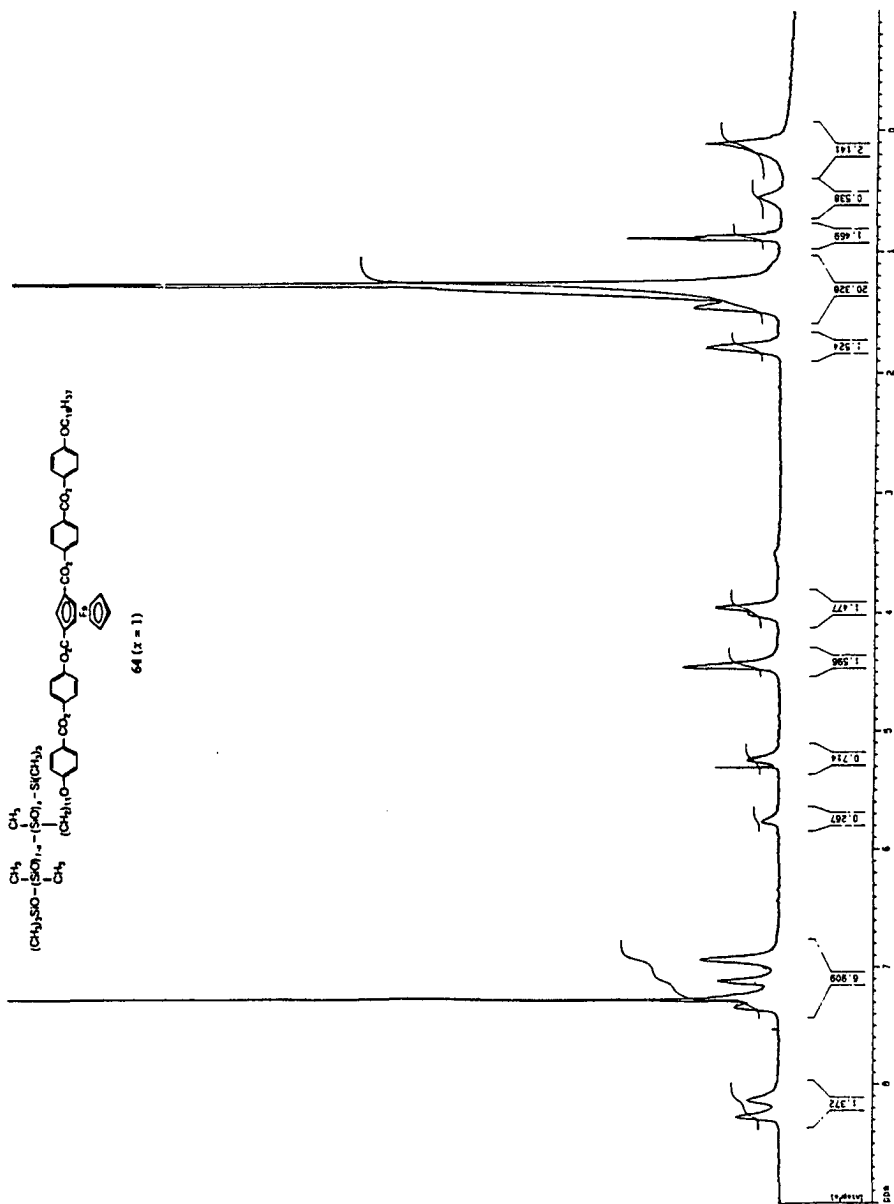


Fig. 5.4g. : Spectre  $^1\text{H}$ -RMN de 64 ( $x = 0.50-0.55$ ).

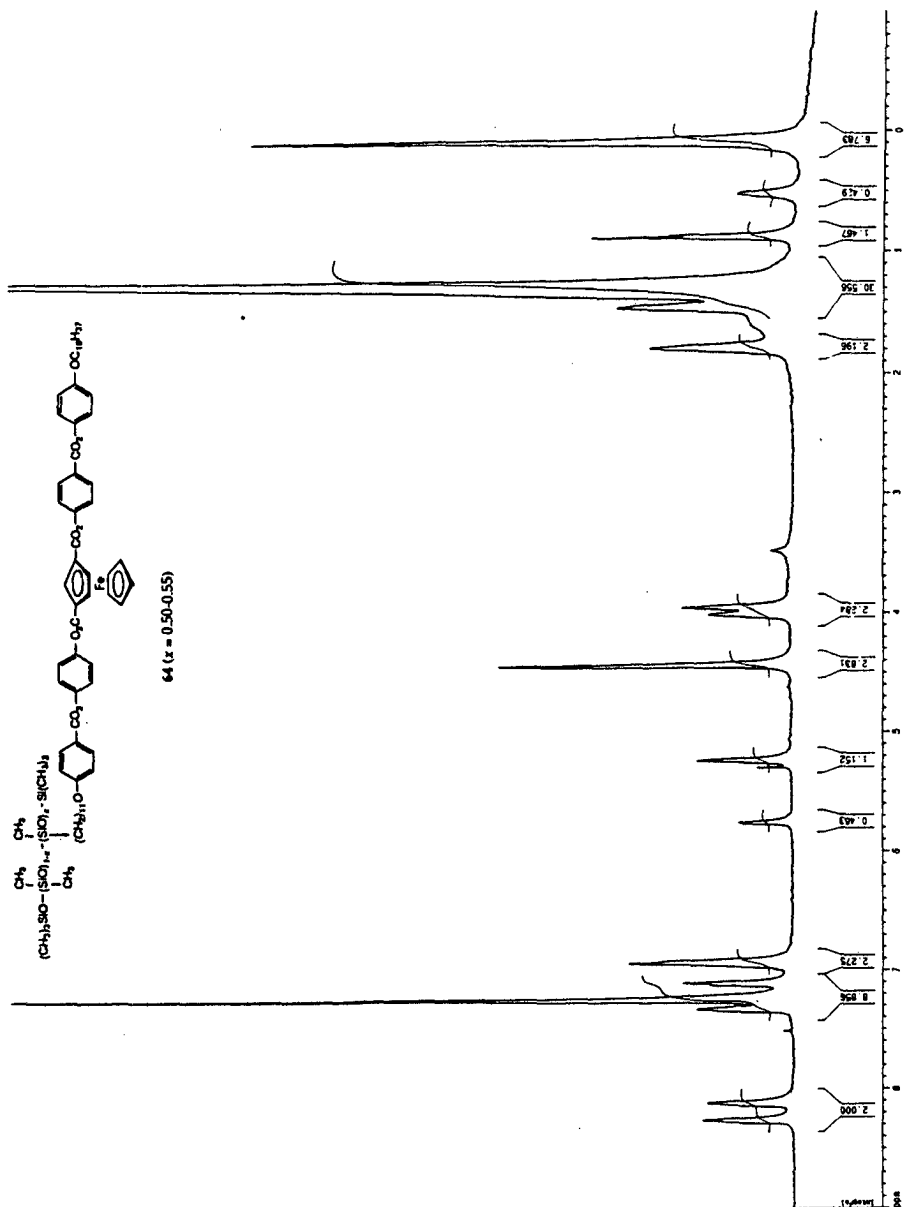
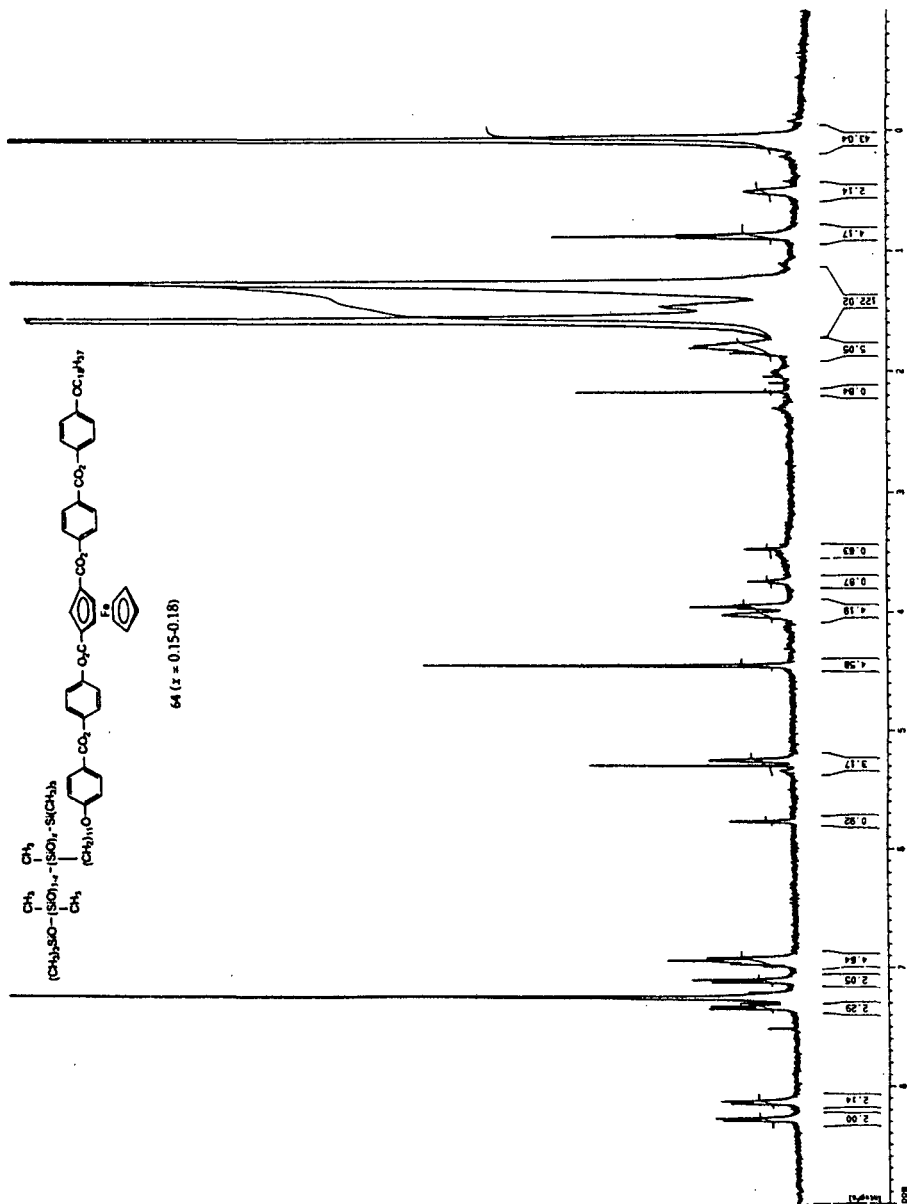




Fig. 5.4i. : Spectre  $^1\text{H-RMN}$  de 64 ( $x = 0.15-0.18$ ).



### Détermination des poids moléculaires

Dans un premier temps, nous avons calculé le poids moléculaire (PM) théorique maximum et minimum de chaque polymère.

Exemple de calcul théorique du PM pour 63 ( $x = 0.15$ ) :

Ce polymère est composé de :

- x unités méthylhydrosiloxane dont le PM est 60.13.
- y unités diméthylsiloxane dont le PM est 74.16
- deux groupes terminaux dont le PM est 162.38

Le PM du polymère de départ est 2000-2500 et nous avons 15-18% d'unités méthylhydrosiloxane.

Pour calculer le PM maximum que nous pouvons obtenir si toutes les unités méthylhydrosiloxane ont été substituées, nous considérons un PM de 2500 pour le polymère de départ avec 18% d'unités méthylhydrosiloxane.

Calcul du PM maximum :

$$2500 = 60.13x + 74.16y + 162.38$$

$$\frac{y}{x} = \frac{82}{18} \implies y = \frac{82x}{18}$$

$$2500 = 60.13x + \frac{6081.12x}{18} + 162.38$$

$$2500 = \left( \frac{1082.34 + 6081.12}{18} \right) x + 162.38$$

$$x = 5.87$$

Il y a donc au maximum 6 unités méthylhydrosiloxane qui peuvent être greffées et 27 unités diméthylsiloxane. Le PM maximum que l'on peut obtenir est donc :

$$\text{PM} = (6 \times \text{PM d'une unité contenant le ferrocène}) + (27 \times \text{PM d'une unité diméthylhydrosiloxane}) + 162.38$$

$$\text{PM} = (6 \times 1163.37) + (27 \times 74.16) + 162.38 = 9145$$

Pour calculer le PM minimum en considérant toutes les unités méthylhydrosiloxane greffées, nous prenons un PM du polymère de départ de 2000 avec 15% d'unités méthylhydrosiloxane :

**Calcul du PM minimum :**

$$2000 = 60.13x + 74.16y + 162.38.$$

$$\frac{y}{x} = \frac{85}{15} \implies y = \frac{85x}{15}$$

$$2000 = 60.13x + \frac{1260.72x}{3} + 162.38$$

$$2000 = \left( \frac{180.39 + 1260.72}{3} \right) x + 162.38$$

$$x = 3.82$$

Il y a donc au minimum 4 unités méthylhydrosiloxane qui peuvent être greffées et 22 unités diméthylsiloxane. Le PM minimum que l'on peut obtenir est donc :

$$PM = (6 \times PM \text{ d'une unité contenant le ferrocène}) + (27 \times PM \text{ d'une unité diméthylhydrosiloxane}) + 162.38.$$

$$PM = (4 \times 1163.37) + (22 \times 74.16) + 162.38 = 6447$$

Le polymère avec 15-18 % d'unités méthylhydrosiloxane peut avoir un PM compris entre 6447 et 9145, si toutes les unités méthylhydrosiloxanes sont greffées. Le tableau 5.1 présente les PM théoriques maximum et minimum calculés selon le même raisonnement pour chaque polymère.

Dans un deuxième temps, nous avons effectué des spectres  $^1\text{H-RMN}$  des polysiloxanes de départ (Annexes 13 à 16). Ceci nous a permis de vérifier si nos calculs sont en accord avec les résultats obtenus. Pour ceci, nous comparons l'intensité de l'intégrale due aux protons liés directement au silicium avec celle de l'intégrale due aux protons des méthyles liés au silicium.

**Exemple de calcul pour le polymère composé de 15% d'unité méthylhydrosiloxane :**

Nous avons vu au cours du calcul du PM théorique que nous avons au maximum 6 unités méthylhydrosiloxane et 27 unités diméthylsiloxane. Cela fait donc 6H provenant des méthylhydrosiloxanes (SiH) dont le signal est à 4.7 ppm et 180H provenant des méthyles des diméthylsiloxanes et méthylhydrosiloxanes ainsi que 18H provenant de groupes terminaux (SiCH<sub>3</sub>) apparaissant à 0.1 ppm. Nous avons regardé si nous avons un rapport 198/6 pour nos intégrales. Nous avons procédé de la même manière pour le nombre minimum d'unités méthylhydrosiloxane et le nombre correspondant d'unités diméthylhydrosiloxane. Nous avons effectué ceci pour chaque

polymère. Les rapports des intensités des intégrales sont en accord avec le nombre de protons calculés. Nous avons procédé ainsi pour chaque polymère de départ. Pour chacun d'eux le rapport des intégrales est en accord avec nos calculs.

Finalement, nous avons déterminé le pourcentage d'unités méthylhydrosiloxane substituées selon la  $^1\text{H-RMN}$ . Nous avons calculé le nombre de protons des unités  $\text{SiCH}_3$  et le nombre de protons  $-\text{CH}_3$  provenant du méthyl terminal de la chaîne alkyle du monomère si toutes les unités méthylhydrosiloxane sont substituées. Nous avons comparé l'intensité du signal de chacun de ces protons. Nous avons fait ceci pour le nombre maximum et minimum d'unité méthylhydrosiloxane. Le tableau 5.1 donne le pourcentage de greffage obtenu selon la  $^1\text{H-RMN}$ . Ensuite, nous avons calculé le PM des polymères obtenus en tenant compte du pourcentage de monomères greffés. Nous ne donnons qu'une valeur.

Nous avons également déterminé la masse moléculaire moyenne et la polydispersité de nos polymères par GPC. Les analyses sont réalisées dans le THF et les  $\overline{M}_w$  sont calculés par rapport au temps de rétention mesurés par GPC et comparés à une courbe d'étalonnage de standard polystyrènes.

La masse moléculaire moyenne ( $\overline{M}_w$ ) est définie de la manière suivante :

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i M_i^2 n_i}{\sum_i M_i n_i}$$

où  $n_i$  est le nombre de molécules de masse moléculaire  $M_i$  alors que la polydispersité correspond à :

$$\text{Polydispersité} : \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \geq 1$$

où  $\overline{M}_n$  (nombre moyen de masses moléculaires) est défini par :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i M_i n_i}{\sum_i n_i}$$

Si la polydispersité est égale à 1, cela signifie que toutes les macromolécules possèdent une masse moléculaire identique.

Sur le chromatogramme GPC du polymère 63 ( $x = 1$ ) (Annexe 17), nous voyons un petit pic étroit avant le pic correspondant au polymère et sur celui de 64 ( $x = 1$ ) (Annexe 18), nous voyons deux pics très larges en plus de celui correspondant au polymère. Les pics précédents celui du polymère correspondent à un  $\overline{M}_w$  compris entre 5'600'000 et 1'100'000. La forme et la position de ces pics varient selon les injections. Nous n'avons pas pu déterminer exactement à quoi correspondent ces pics, mais les  $\overline{M}_w$  élevés et la variation de la forme et de la position de ces pics nous laissent penser qu'il s'agit d'un problème lié à la solubilité de nos polymères.

Le tableau 5.1 présente les valeurs de  $\overline{M}_w$ ,  $\overline{M}_n$  et polydispersité obtenues pour chaque polymère.

Tableau 5.1. Poids moléculaires des différents polymères.

Polymère	P.M. départ <sup>e</sup>	Nb unités SiH <sub>3</sub> <sup>b</sup>	Nb unités Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>b</sup>	P.M. théo. <sup>b</sup> après greffage	% greffé selon RMN <sup>c</sup>	P.M. selon RMN <sup>d</sup>	$\bar{M}_w$ GPC <sup>e</sup>	$\bar{M}_n$ GPC <sup>e</sup>	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$ <sup>e</sup>
63a (x = 1)	2270	35	0	40'900	62	26520	29800	19600	1.5
63b (x = 1)	2270	35	0	40'900	90	37510	31300	23100	1.4
63 (x = 0.50-0.55)	900-1000	Max.: 7 Min.: 5	Max.: 6 Min.: 5	Max.: 8800 Min.: 6400	100	Max.: 8750 Min.: 6350	26100	18600	1.4
63 (x = 0.30-0.35)	2000-2100	Max.: 10 Min.: 8	Max.: 18 Min.: 18	Max.: 13100 Min.: 10800	100	Max.: 13130 Min.: 10800	29700	20400	1.5
63 (x = 0.15-0.18)	2000-2500	Max.: 6 Min.: 4	Max.: 27 Min.: 22	Max.: 9100 Min.: 6400	100	Max.: 9140 Min.: 6440	24800	17900	1.4
64 (x = 1)	2270	35	0	40'900	80	33200	33600	26800	1.3
64 (x = 0.50-0.55)	900-1000	Max.: 7 Min.: 5	Max.: 6 Min.: 5	Max.: 8800 Min.: 6400	80-90	Max.: 6500 Min.: 6500	32300	25900	1.2
64 (x = 0.30-0.35)	2000-2100	Max.: 10 Min.: 8	Max.: 18 Min.: 18	Max.: 13100 Min.: 10800	100	Max.: 13100 Min.: 10800	30800	23600	1.3
64 (x = 0.15-0.18)	2000-2500	Max.: 6 Min.: 4	Max.: 27 Min.: 22	Max.: 9100 Min.: 6400	100	Max.: 9100 Min.: 6400	33300	22900	1.6

<sup>a</sup> Valeurs données par le fournisseur.

<sup>b</sup> Calculé selon les explications des p. 54 et 55.

<sup>c</sup> Calculé par comparaison entre les unités Si-CH<sub>3</sub> et -O(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub> selon les explications des p. 55 à 56.

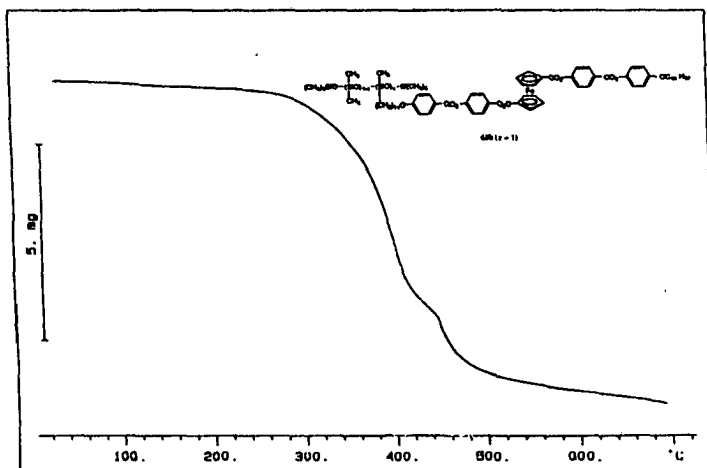
<sup>d</sup> Calculé selon les explications des p. 54 à 56.

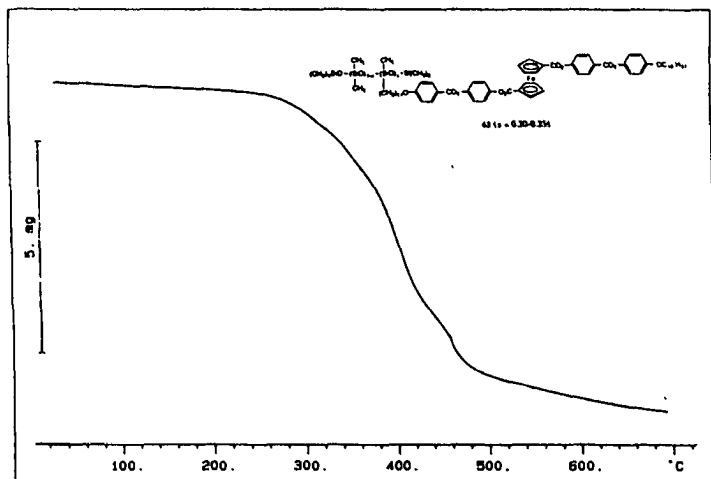
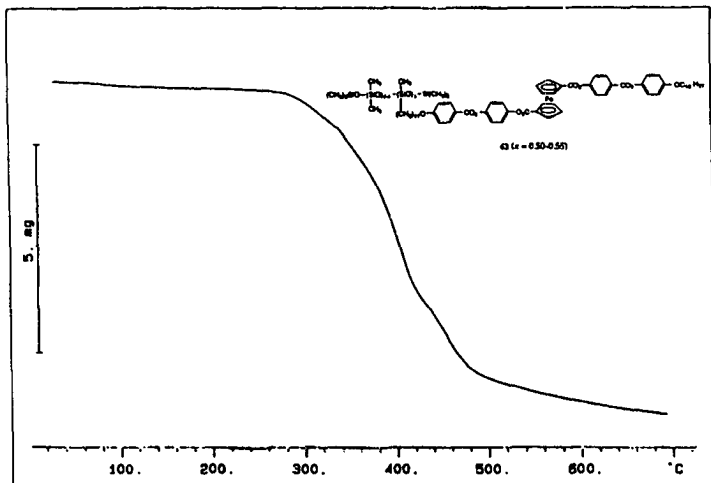
<sup>e</sup> Notions définies aux p. 56 et 57.

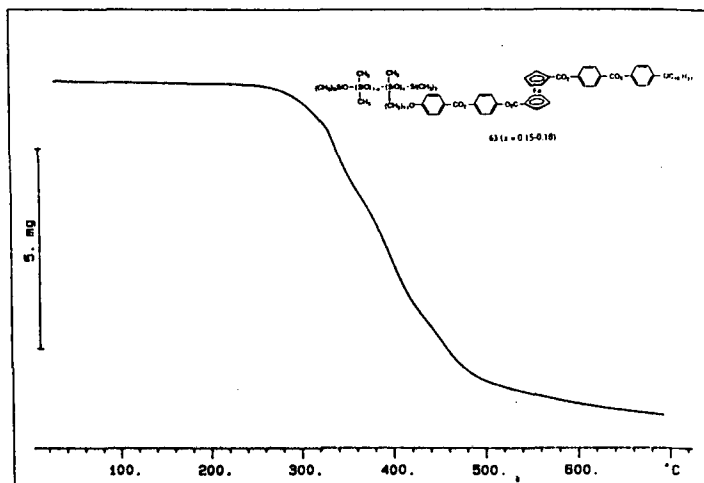
La colonne des PM de départ, nous montre que le PM du polysiloxane avec 50 % d'unité SiH est environ la moitié des autres. Le calcul des PM théoriques nous montre que les polysiloxanes finaux contenant 50 % et 15 % d'unité mésogène ont presque le même PM. Nous constatons que selon la  $^1\text{H-RMN}$ , la réaction a lieu quantitativement pour chaque copolymère à l'exception du composé 64 ( $x = 0.50-55$ ) pour lequel elle a lieu à 80-90 %. La substitution des homopolymères a lieu à 80-90 % également. Lorsqu'on regarde les résultats obtenue par GPC, nous voyons qu'il y a une faible différence entre les valeurs de  $\overline{M}_w$  obtenues pour chacun des polymères et de même pour les valeurs de  $\overline{M}_n$ . Ces résultats montrent les limites de la GPC, lorsque des polymères de structure différente de celle des standards sont injectés. Les valeurs comprises entre 1.3 et 1.6, obtenues pour la polydispersité, sont des valeurs attendues.

Pour les polymères 63, nous avons effectué des mesures thermogravimétriques (Figure 5.5). Nous constatons que les polymères sont stables jusqu'à 250°C. A partir de cette température, ils commencent à se décomposer. Entre 320 et 330°C, suivant le polymère, une perte de poids de 10 % est enregistrée. Entre 395 et 405°C, la moitié du poids est perdue.

Fig. 5.5. TG des polysiloxanes de la série 63.







## 6. Propriétés mésomorphes des polysiloxanes

### 6.1. Polysiloxanes de la série 63

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des analyses thermiques, à savoir DSC, microscopie à lumière polarisée et étude aux rayons-X, pour chacune des séries de polymères 63 et 64. 63a ( $x = 1$ ) présentant un taux de greffage moins important que 63b ( $x = 1$ ), nous présenterons les résultats obtenus pour ce dernier et mettrons ceux de 63a ( $x = 1$ ) en annexe (Annexe 19). Les valeurs des températures et enthalpies déterminées par DSC sont celles du deuxième chauffage et sont calculées selon la méthode d'intégration du pic.

#### *Homopolymère 63b ( $x = 1$ )*

La DSC du polymère 63b ( $x = 1$ ) est présentée à la figure 6.1. Nous observons trois transitions lors du chauffage et deux lors du refroidissement. Au premier chauffage, les transitions ont lieu à 125°C, 141°C et 181°C. Le deuxième chauffage est différent du premier. En effet, nous observons une transition à 107°C, une à 135°C et une à 183°C. Un troisième et un quatrième chauffage ont montré les mêmes transitions que le deuxième. Au refroidissement, nous avons une transition à 178°C et une à 108°C. Pour ce polymère aucune déviation correspondant à une transition vitreuse n'est observée.

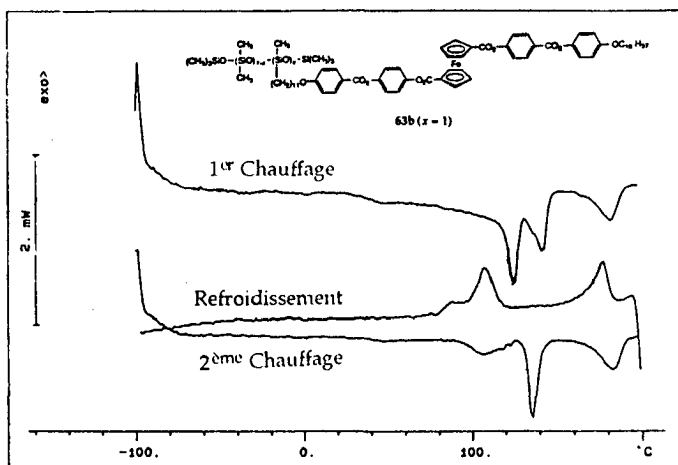
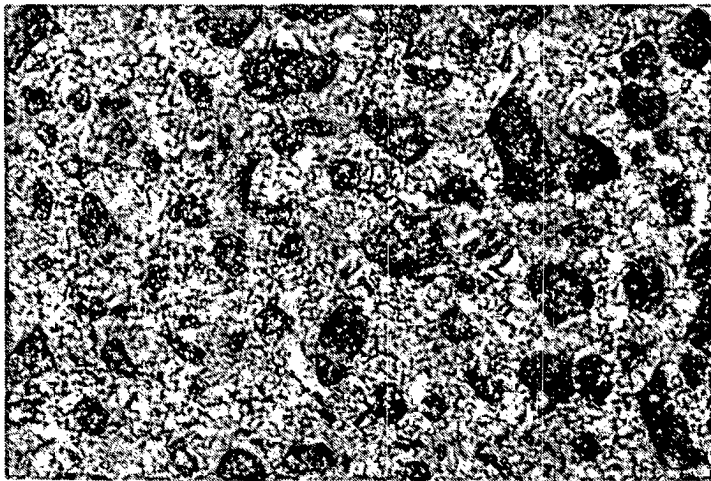


Fig. 6.1. Courbes DSC du polymère 63b ( $x = 1$ ).

Par microscopie à lumière polarisée, au premier chauffage, nous voyons un changement de la texture cristalline à 126°C. A 140°C le composé devient liquide cristallin. Au refroidissement, une texture se forme peu à peu à partir de 185°C. Un deuxième chauffage montre une texture similaire. Les photographies de la figure 6.2 montrent cette texture lors du refroidissement (a et b) et lors du deuxième chauffage (c). Nous voyons qu'il y a des changements qui se produisent peu à peu mais n'arrivons pas à déterminer s'il s'agit d'une transition de phases ou toujours de la même phase qui prend forme très lentement.

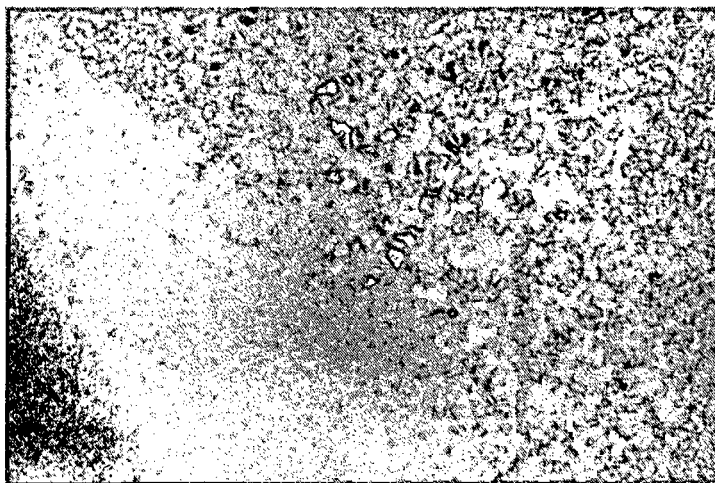
Fig. 6.2. Texture observée pour le polymère 63b ( $x = 1$ ), (a) lors du refroidissement à 179°C, (b) également lors du refroidissement à 173°C, (c) lors du chauffage à 157°C.



a



b



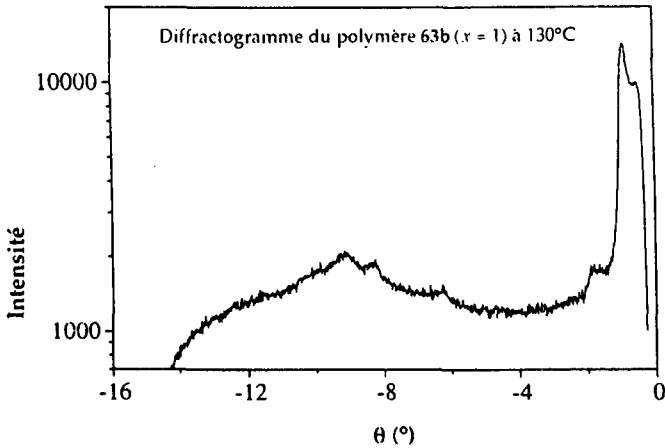
c

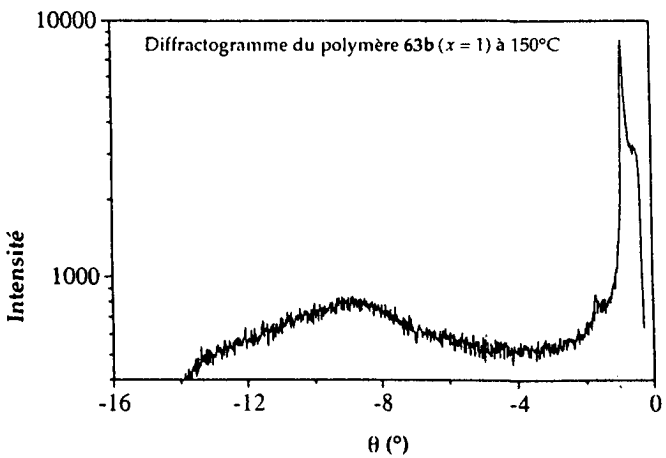
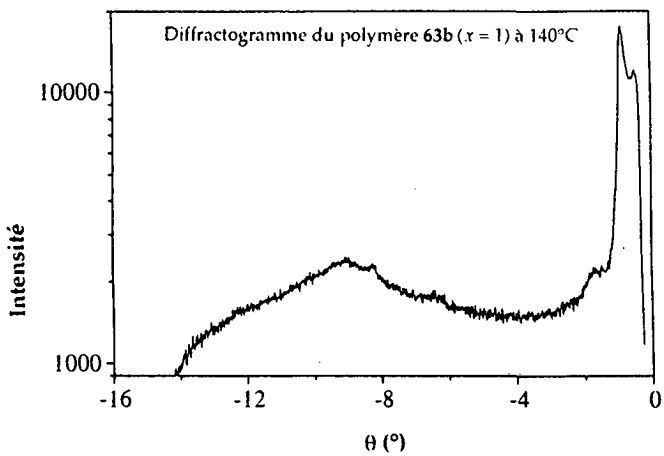
Les analyses effectuées par DSC et microscopie à lumière polarisée nous ont permis d'attribuer les transitions. Au premier chauffage, la transition à 125°C est attribuée à une transition solide-solide et celle à 141°C à la fusion. L'isotropisation correspond à la transition à 181°C. Au second chauffage, la transition observée à 107°C est attribuée à une transition solide-solide, celle à 135°C à la fusion et celle à 183°C à l'isotropisation. Au refroidissement, la déisotropisation a lieu à 178°C et la solidification à 108°C. Nous voyons que la fusion a lieu à une température légèrement plus basse au deuxième chauffage qu'au premier et l'isotropisation et la déisotropisation sont réversibles.

Pour nous aider à déterminer le type de mésophase auquel nous avons affaire, nous avons effectué des mesures aux rayons-X. A température ambiante, le diffractogramme obtenu montre deux réflexions dans la région des petits angles et une large bande comportant des pics dans la région des grands angles. Ce type de diffractogramme est caractéristique des solides cristallins. Notre polymère est donc cristallin à température ambiante. Nous observons le même type de diffractogramme jusqu'à 130°C. A partir de 140°C, les diffractogrammes montrent deux réflexions de rapport 1 : 2 dans la région des petits angles et seulement une bande diffuse dans la région des grands angles à 4.5 Å, ce qui indique clairement que la phase liquide

crystalline est de type smectique désordonné ( $S_A$  ou  $S_C$ ). La figure 6.3 présente les diffractogrammes du polymère 63b ( $x = 1$ ) à 130, 140 et 150°C. Nous voyons qu'à 140°C le polymère commence à devenir liquide cristallin et qu'à 150°C il l'est totalement. Aucun polymère n'a pu être orienté, ce qui fait que la variation de la distance en fonction de la température est la seule possibilité de différencier une phase  $S_A$  d'une phase  $S_C$ .

Fig. 6.3. Diffractogrammes du polymère 63b ( $x = 1$ ) à 130°C, 140°C et 150°C.





L'épaisseur des couches a été mesurée pour les deux monomères 33 ( $m = 9, n = 18$ ) et 34 puis comparée à celle des deux homopolymères 63b ( $x = 1$ ) et 64 ( $x = 1$ ) (tableau 6.1).

Tableau 6.1. Comparaison de l'épaisseur des couches et de la longueur des molécules pour les monomères 33 ( $m = 9, n = 18$ ) et 34 ainsi que les homopolymères 63b ( $x = 1$ ) et 64 ( $x = 1$ ).

Composé	T (°C)	$d$ (Å) <sup>a</sup>	$L$ (Å) <sup>b</sup>	$\frac{d}{L}$
33 ( $m = 9, n = 18$ )	135	59.8	70	0.85
34	175	57.1	68	0.84
63b( $x = 1$ )	130	99.4	71	1.40
64 ( $x = 1$ )	170	110.9	69	1.61

<sup>a</sup>  $d$  = épaisseur des couches mesurées; <sup>b</sup>  $L$  = longueur moléculaire calculée.

La distance entre les couches pour les monomères est considérablement plus courte que leur longueur moléculaire  $L$  calculée par le modèle CPK pour la conformation complètement étendue. La désorganisation des longues chaînes aliphatiques n'est pas la seule explication à ces écarts. Nous pouvons également considérer l'hypothèse de l'existence d'une interdigitation des couches voisines favorisées par la forme particulière de cette molécule.<sup>73,74</sup> Le fait que l'isomère 1,1' soit 2.7 Å plus long que l'isomère 1,3 semble en accord avec les valeurs de  $L$  mais la comparaison ne peut pas être effective car les mesures n'ont pas pu être effectuées à la même température à cause de la situation différente des domaines  $S_A$ .

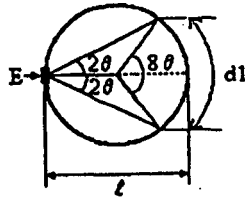
La distance entre les couches en fonction de la température a été mesurée lors du refroidissement pour 63b ( $x = 1$ ) (figure 6.4). Au-dessus de 140°C, l'épaisseur est plus petite que deux fois celle du monomère correspondant. La très lente diminution de l'épaisseur des couches lorsque la température augmente est caractéristique d'une phase  $S_A$  et s'explique par des fluctuations croissantes, par un paramètre d'ordre décroissant et des chaînes aliphatiques de plus en plus étalées. En dessous de 140°C, nous observons, une très forte diminution de l'épaisseur des couches, caractéristique d'une transition à une phase  $S_C$ . Le tableau 6.2 donne les valeurs des épaisseurs des

couches en fonction de la température. Les valeurs de  $d$  ont été calculées selon la méthode de Guinier présentée ci-dessous :

E : échantillon       $l$  = distance film-échantillon       $d_l$  = distance mesurée sur le film

rad : radian

$$8\theta = 2\pi \frac{d_l}{\pi l} \iff \theta \text{ rad} = \frac{d_l}{4l}$$



$$l = 124.25 \text{ mm}$$

$$\lambda = 1.5405 \text{ Ang}$$

$$\theta \text{ rad} = \frac{d_l}{4l}$$

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \text{ Ang}$$

$$\theta^\circ = \theta \text{ rad} \frac{180}{\pi}$$

Tableau 6.2. Epaisseur des couches en fonction de la température pour l'homopolymère 63b ( $x = 1$ )

63b ( $x = 1$ )	
T (°C)	d (Å)
110	96.5
120	96.9
130	99.4
140	104.9
150	104.6
160	104.2
165	104.2
170	103.5
175	103.5

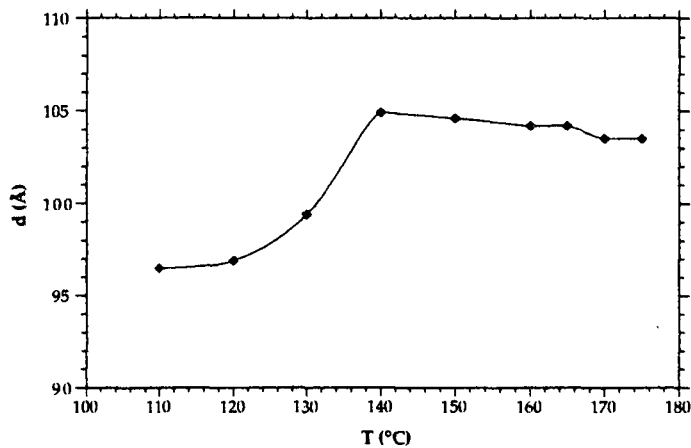


Fig. 6.4. Courbe  $d = f(T)$  pour les polymères 63b ( $x = 1$ ).

Copolymère 63 ( $x = 0.50-0.55$ )

La DSC de 63 ( $x = 0.50-0.55$ ) est présentée à la figure 6.5. Nous voyons quatre transitions lors du premier chauffage, trois lors du deuxième chauffage et deux au refroidissement. Le premier chauffage montre une transition à 124°C, 129°C, 141°C et une à 172°C. Au deuxième chauffage, nous avons une transition à 115°C, 127°C et 173°C. Au refroidissement, nous voyons un pic à 170°C et un double pic entre 100°C et 91°C. Une déviation de la ligne de base pouvant correspondre à une transition vitreuse est observée à -41°C lors du refroidissement.

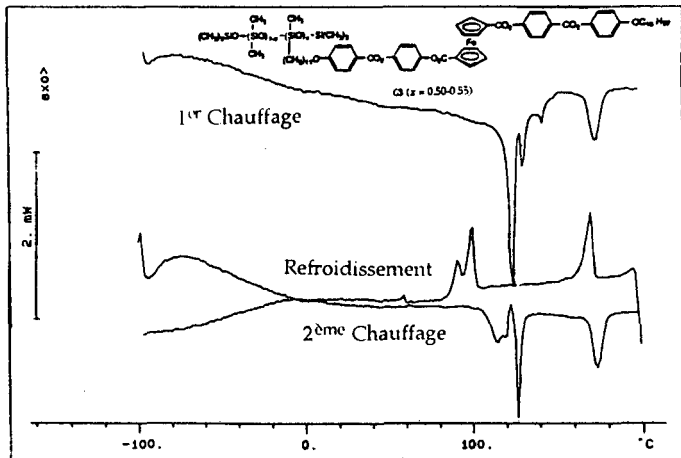


Fig. 6.5. Courbes DSC des polymères 63 ( $x = 0.50-0.55$ ).

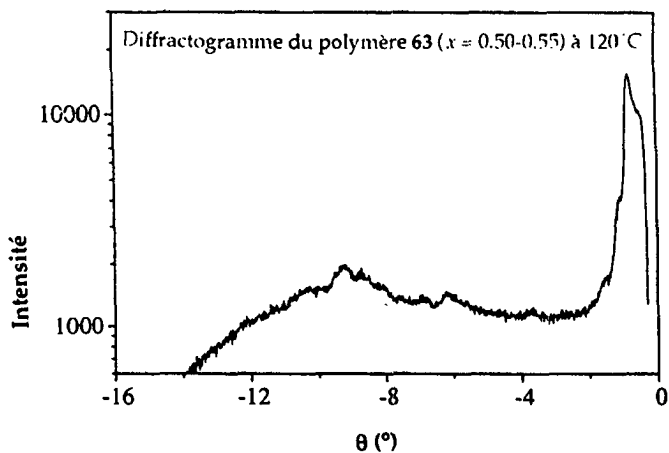
Par microscopie, nous observons le même type de texture que pour 63 ( $x = 1$ ). Lors du chauffage, la texture apparaît vers 130°C et l'isotropisation a lieu entre 172 et 174°C. Au refroidissement, la texture apparaît lentement à partir de 170°C.

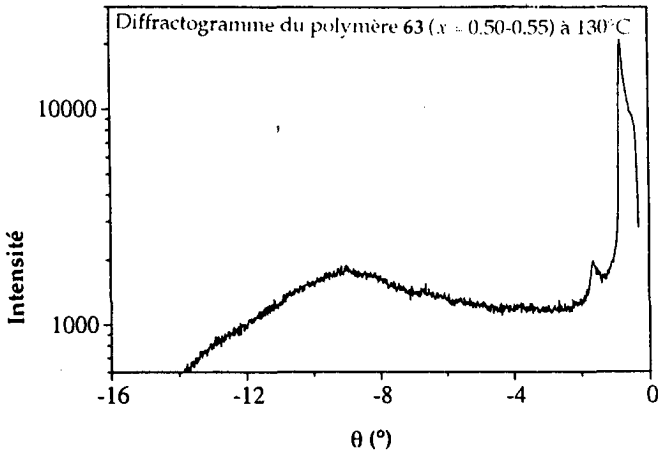
La combinaison des mesures DSC et des observations au microscope nous permet d'attribuer les différentes transitions observées. Au premier chauffage, nous attribuons les transitions à 124°C et 129°C à la fusion et celle à 172°C à l'isotropisation. La transition à 141°C n'ayant lieu qu'au premier chauffage et ne correspondant à aucun changement visible par microscopie, il est très difficile de l'attribuer. Au

deuxième chauffage, la transition à 115°C est attribuée à une transition solide-solide et celle à 127°C à la fusion. L'isotropisation a lieu à 173°C. Au refroidissement, la transition à 170°C est attribuée à la déisotropisation et le double pic entre 100 et 91 °C est attribué à la solidification. Nous voyons que d'un chauffage à l'autre la fusion et l'isotropisation sont reproductibles. La solidification a lieu avec une surfusion.

Les diffractogrammes obtenus sont identiques à ceux du composé 63b ( $x = 1$ ). Nous voyons qu'à 120°C, le composé est encore cristallin (figure 6.6) alors qu'à 130°C, il est liquide cristallin.

Fig. 6.6. Diffractogrammes du composé 63 ( $x = 0.50-0.55$ ) à 120°C et 130°C.





*Copolymère 63 (x = 0.30-0.35)*

La figure 6.7 présente la DSC du composé 63 ( $x = 0.30-0.35$ ). Au premier chauffage, nous observons deux transitions qui ont lieu à 123°C et 163°C. Au deuxième chauffage, la première transition a lieu entre 111 et 118°C (double pic). Au refroidissement, nous voyons une transition à 160°C et un double pic entre 98°C et 89°C. Une déviation de la ligne de base pouvant correspondre à une transition vitreuse est observée à -50°C lors du refroidissement.

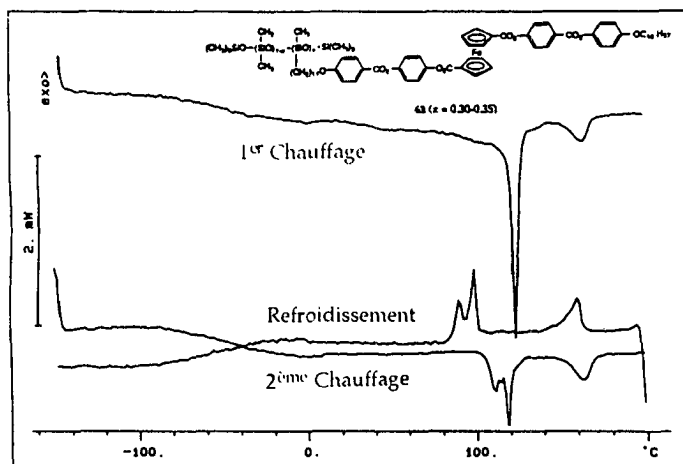


Fig. 6.7. Courbe DSC du composé 63 ( $x = 0.30-0.35$ ).

Par microscopie, nous voyons qu'à 126°C une texture similaire à celle des polymères précédents apparaît. A 164°C, nous observons l'isotropisation. Au refroidissement, la texture réapparaît à 164°C et ne change plus.

Les deux transitions observées lors du premier chauffage correspondent à la fusion et à l'isotropisation. Au deuxième chauffage, la fusion se traduit par le double pic observé entre 111°C et 118°C. Au refroidissement, la déisotropisation a lieu à 160°C et la solidification entre 98 et 89°C. Nous voyons que la fusion a lieu 5°C plus bas au deuxième chauffage qu'au premier. L'isotropisation et la déisotropisation sont réversibles.

Les diffractogrammes de ce composé (figure 6.8) sont similaires à ceux obtenus pour les deux polymères précédents. Nous voyons qu'à 120°C, le composé est encore cristallin alors qu'à 130°C, la phase liquide cristalline est atteinte.

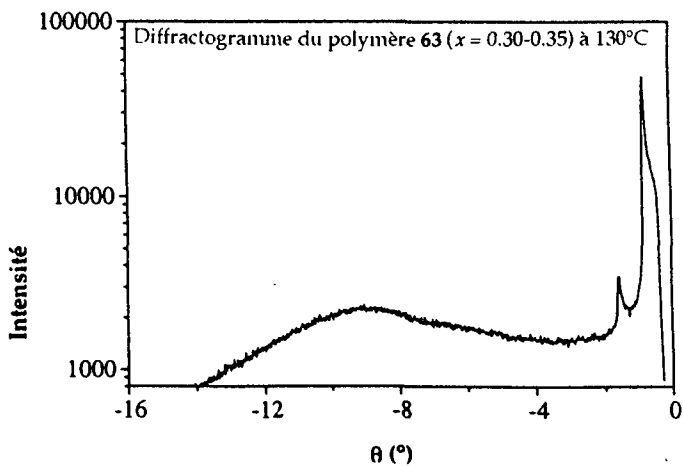
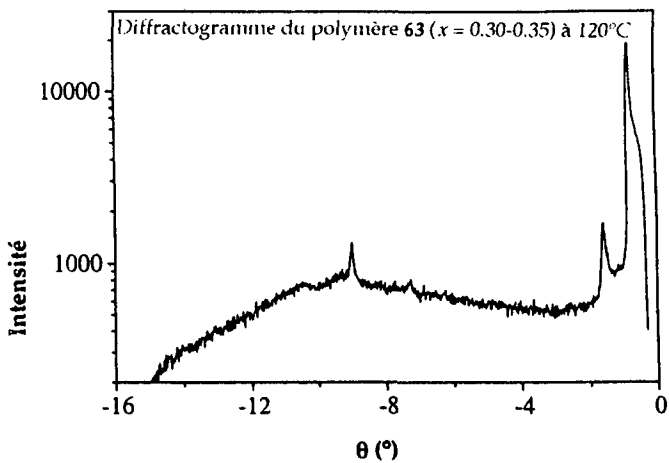


Fig. 6.8. Diffractogramme du composé 63 ( $x = 0.30-0.35$ ) à 120°C et 130°C.

Copolymère 63 ( $x = 0.15-0.18$ )

La DSC de 63 ( $x = 0.15-0.18$ ) est présentée à la figure 6.9. Nous observons trois transitions aussi bien au chauffage qu'au refroidissement. Les transitions ont lieu à 120°C, 151°C et 154°C lors du premier et deuxième chauffage. Au refroidissement, nous observons un pic à 157°C et un à 148°C ainsi qu'une transition à 106°C. Une déviation de la ligne de base pouvant correspondre à une transition vitreuse est observée à -73°C lors du chauffage.

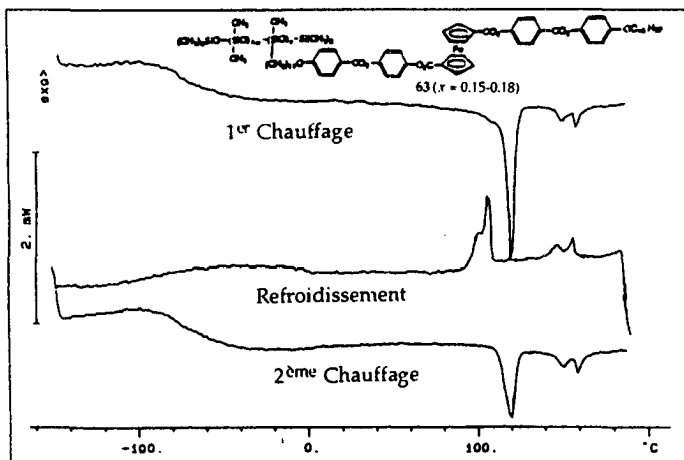


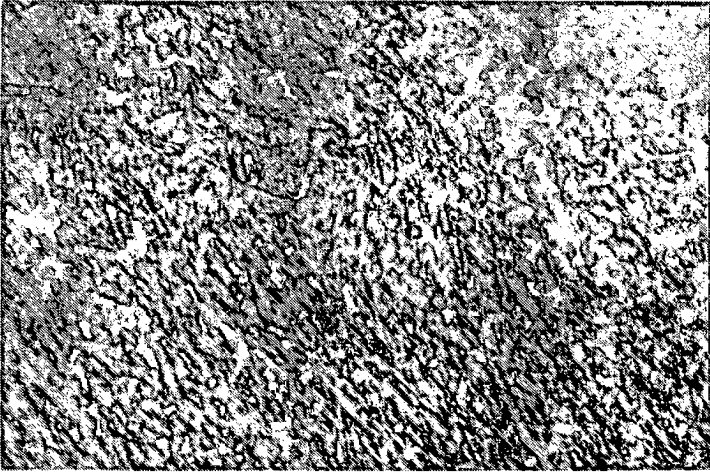
Fig. 6.9. Courbe DSC du composé 63 ( $x = 0.15-0.18$ ).

Par microscopie, nous observons des textures différentes de celles observées pour les autres polymères. Nous voyons un changement net de texture entre 148 et 152°C aussi bien au chauffage qu'au refroidissement. La figure 6.10 présente les textures observées à 152°C (photographie a), 150°C (photographie b) et 148°C (photographie c) lors du refroidissement.

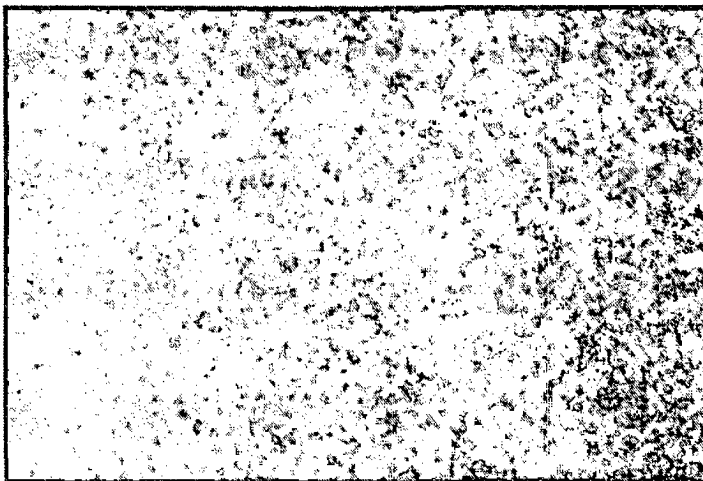
Fig. 6.10. Texture observée pour le polymère 63 ( $x = 0.15-0.18$ ), (a) à 152°C, (b) 150°C, et (c) à 148°C lors du refroidissement.



a



b

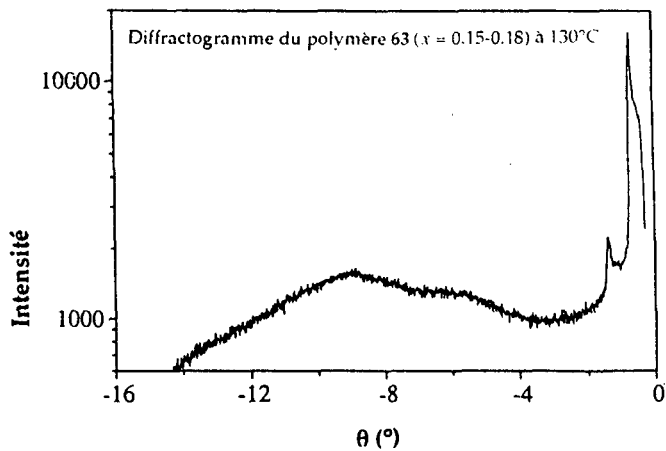
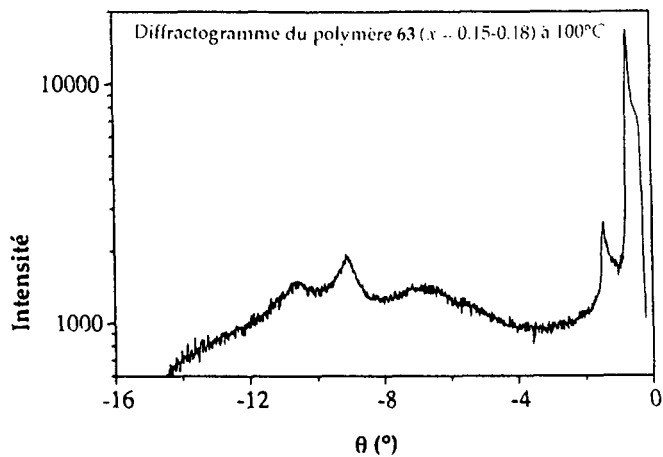


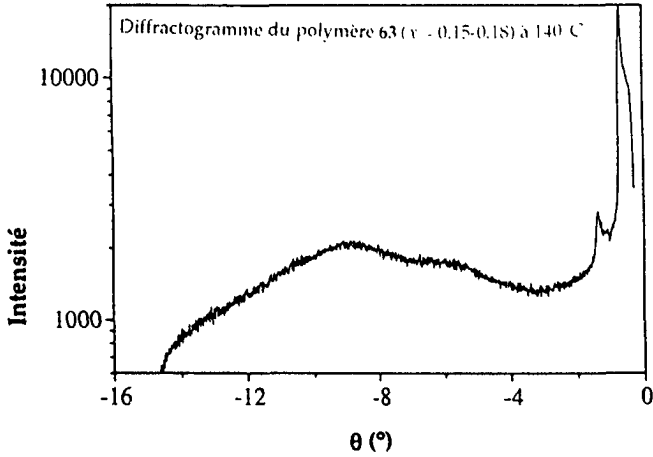
c

La combinaison des mesures DSC et observations au microscope, nous permet d'attribuer les transitions observées. Au chauffage, la transition à 120°C est attribuée à la fusion. La transition à 151°C correspond à une transition d'une phase liquide cristalline à une autre tandis que celle à 154°C correspond à l'isotropisation. Au refroidissement, la transition à 157°C est attribuée à la déisotropisation et celle à 148°C à une transition d'une phase liquide cristalline à une autre. A 106°C, nous avons la solidification qui a lieu avec une surfusion. L'isotropisation et la déisotropisation sont réversibles.

Les diffractogrammes obtenus (figure 6.11) sont identiques à ceux des polymères précédents. Nous voyons qu'à 100°C, le composé est encore cristallin alors qu'à 130°C, il est liquide cristallin. A 140°C, le diffractogramme est identique qu'à 130°C. Le cliché enregistré à 155°C est identique à ceux enregistrés à 140°C et 150°C, ce qui prouve bien que la transition observée à 154°C par DSC est une transition d'une phase smectique désordonnée à une autre.

Fig. 6.11. Diffractogrammes du composé 63 ( $x = 0.15-0.18$ ) à 100, 130 et 140°C.





Une mesure de l'épaisseur des couches en fonction de la température lors du refroidissement entre 160°C et 130°C montre une diminution de l'épaisseur des couches en dessous de 150°C, significative d'une phase  $S_C$ . Le tableau 6.3 donne les valeurs des épaisseurs de couche en fonction de la température et la figure 6.12 présente la courbe  $d = f(T)$ . Les distances ont été calculées selon la méthode de Guinier déjà présentée pour l'homopolymère.

Tableau 6.3. Epaisseur des couches en fonction de la température pour le composé 63 ( $x = 0.15-0.18$ ).

T (°C)	d (Å)
130	123.5
135	122.5
140	123.5
150	126.6
155	126.6
160	125.5

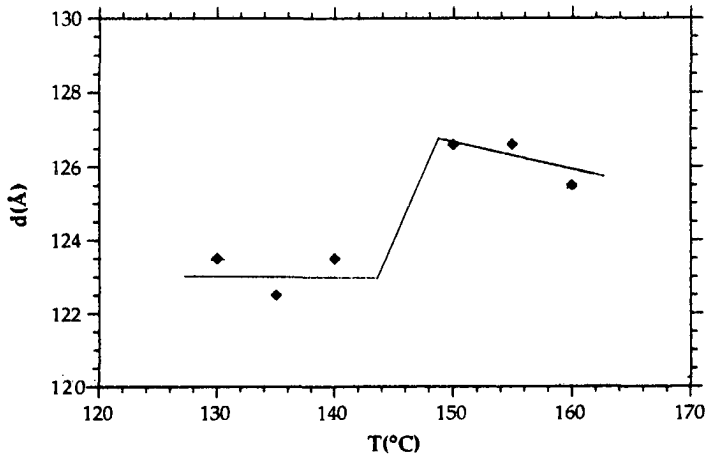


Fig. 6.12. Courbe  $d = f(T)$  pour le polymère 63 ( $x = 0.15-0.18$ ).

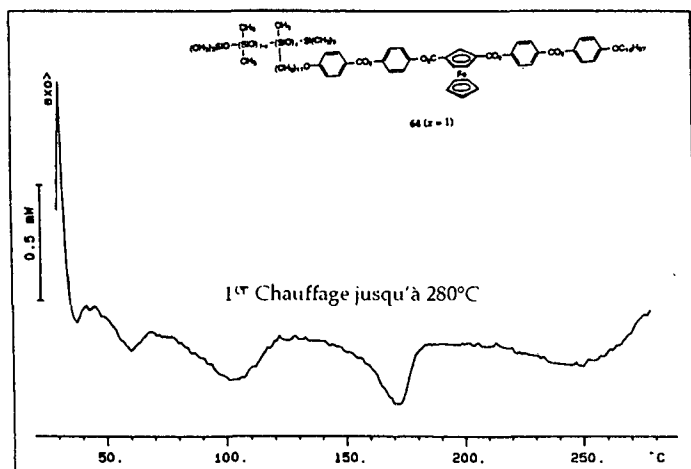
Ces mesures sont en accord avec les observations faites au microscope et les transitions observées par DSC.

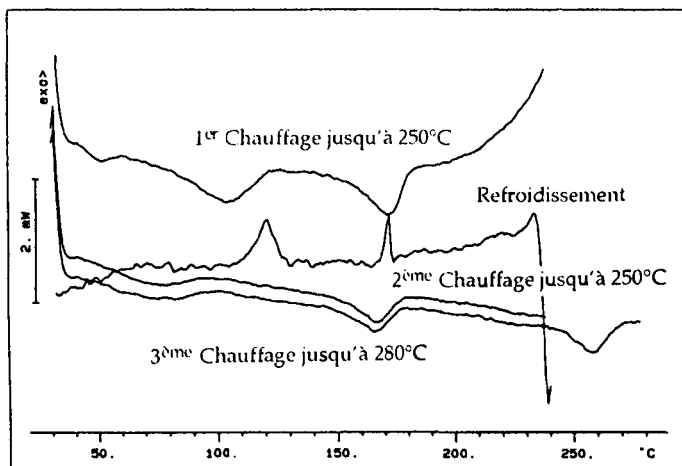
## 6.2. Composés de la série 64

### Homopolymère 64 (x = 1)

La figure 6.13 montre la DSC du composé 64 (x = 1). Nous avons effectué un premier chauffage jusqu'à 280°C, mais malheureusement le produit se décompose ce qui fait que nous ne voyons plus les transitions lors des cycles suivants. Afin d'éviter la décomposition au maximum, nous avons effectué les mesures jusqu'à 250°C pour les deux premiers cycles de chauffage-refroidissement puis jusqu'à 280°C pour le troisième cycle. La figure 6.13 présente les courbes des premiers chauffages (jusqu'à 280°C et 250°C, respectivement), du refroidissement, du deuxième et du troisième chauffage. Au premier chauffage, nous voyons des transitions à 102°C et 172°C puis une déviation de la ligne de base à partir de 200°C, signe probable de décomposition. Au refroidissement, nous voyons deux transitions, l'une à 173°C et l'autre à 121°C. Le deuxième chauffage présente une transition très large entre 50 et 100°C puis une à 167°C, donc quelques degrés plus bas qu'au premier chauffage. Lors du troisième chauffage que nous avons effectué jusqu'à 280°C, nous retrouvons la transition entre 50 et 100°C puis une transition à 165°C au lieu de 167°C et une à 259°C. Au refroidissement nous observons une transition à 172°C et l'autre à 121°C.

Fig. 6.13. DSC du composé 64 (x = 1).





Par microscopie, nous observons un changement dans la texture solide à 110°C. C'est à 160-166°C qu'une phase liquide cristalline apparaît. A 270°C, le produit se décompose avant d'atteindre l'isotropisation.

Les analyses par DSC et microscopie nous permettent d'attribuer les différentes transitions. La transition à 102°C obtenue lors du premier chauffage est attribuée à une transition solide-solide et celle à 172 °C à la fusion. L'isotropisation correspond à la transition observée lors du troisième chauffage à 259°C. Au refroidissement, la solidification est attribuée à la transition à 121°C.

L'épaisseur des couches a été mesurée pour le monomère et comparée à celle du polymère. Les résultats sont donnés dans le tableau 6.1. L'épaisseur des couches en fonction de la température a également été mesurée lors du refroidissement (tableau 6.4). En dessous de 140°C, le composé 64 ( $x = 1$ ) a un comportement différent du composé 63 ( $x = 1$ ). Le fait que la distance mesurée pour le polymère soit deux fois celle du monomère et l'augmentation lente de l'épaisseur des couches lorsque la température diminue, laisse supposer que le composé présente une phase  $S_A$  qu'il conserve jusqu'à la cristallisation. Le tableau 6.4 présente les valeurs pour l'épaisseur des couches et la figure 6.14 la courbe  $d = f(T)$ .

**Tableau 6.4.** Variation de l'épaisseur des couches en fonction de la température pour **64** ( $x = 1$ ) lors du refroidissement.

	<b>64</b> ( $x = 1$ )
<b>T (°C)</b>	<b>d (Å)</b>
110	114.2
120	113.6
130	113.5
140	113.1
150	112.7
160	111.4
165	-
170	110.9
175	-
180	109.7
190	109.2
200	107.9

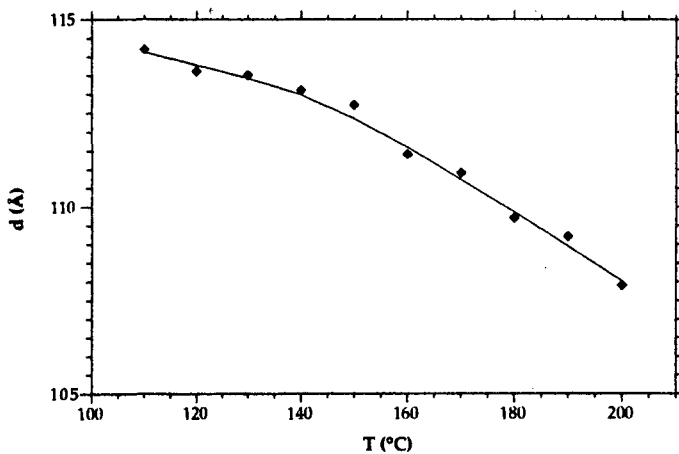


Fig. 6. 14. Courbe  $d = f(T)$  pour le polymère 64 ( $x = 1$ ).

*Copolymère 64 ( $x = 0.50-0.55$ )*

La DSC de 64 ( $x = 0.50-0.55$ ) est présentée à la figure 6.15. Nous observons trois transitions à 102°C, 161°C et 225°C lors du premier chauffage. Au second chauffage, nous n'observons plus que deux transitions à 151°C et 208°C. Au refroidissement, les transitions ont lieu à 205°C et 114°C.

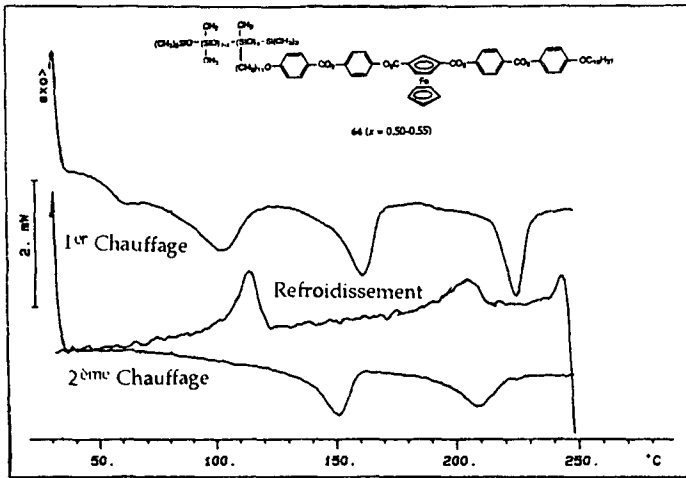


Fig. 6.15. DSC du composé 64 ( $x = 0.50-0.55$ ).

Par microscopie, nous observons une transition à l'état liquide cristallin à 165°C mais nous n'arrivons pas à identifier le type de phase. A 230°C, le composé devient isotrope. Au refroidissement une texture inconnue apparaît et ne change plus.

Après ces observations au microscope, nous pouvons attribuer les transitions observées. La transition à 102°C du premier chauffage est attribuée à une transition solide-solide. A 161°C nous avons la fusion et à 225°C l'isotropisation. Au second chauffage, nous ne voyons plus que deux transitions attribuées à la fusion et à l'isotropisation. Au refroidissement, nous avons deux transitions correspondant à la déisotropisation et à la solidification. L'isotropisation est réversible avec la déisotropisation à partir du deuxième chauffage. La solidification a lieu avec une surfusion.

Copolymère 64 ( $x = 0.30-0.35$ )

La DSC de 64 ( $x = 0.30-0.35$ ) est présentée à la figure 6.16. Le premier chauffage présente trois transitions à 103°C, 154°C et 215°C. Au deuxième chauffage, nous ne voyons plus que deux transitions à 150°C, et 214°C. Au refroidissement, les transitions ont lieu à 210°C et 118°C.

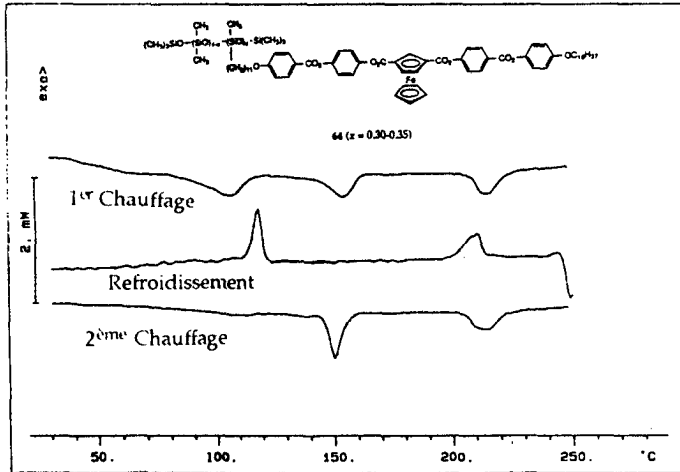


Fig. 6.16. DSC du composé 64 ( $x = 0.30-0.35$ ).

Par microscopie, à 145°C, nous observons que le composé devient liquide cristallin mais nous n'arrivons pas à déterminer le type de phase dont il s'agit. Vers 215°C, le composé devient isotrope. Au refroidissement, une texture apparaît à 214°C et ne change plus.

Après ces observations au microscope, nous pouvons attribuer les transitions. Au premier chauffage, nous attribuons la transition à 103°C à une transition solide-solide, celle à 154°C à la fusion et celle à 215°C à l'isotropisation. Les deux transitions du deuxième chauffage sont attribuées à la fusion et l'isotropisation. Au refroidissement, les deux transitions sont attribuées à la déisotropisation et la solidification. La fusion est bien reproductible au premier et deuxième chauffage.

L'isotropisation et la désisotropisation sont réversibles et la solidification a lieu avec une surfusion.

Copolymère 64 ( $x = 0.15-0.18$ )

La figure 6.17 présente la DSC de 64 ( $x = 0.15-0.18$ ). Cette dernière montre trois transitions à 100°C, 143°C et 204°C. Au deuxième chauffage, nous n'observons plus que deux transitions à 139°C et 200°C. Au refroidissement, nous voyons une transition à 198°C et une à 107°C.

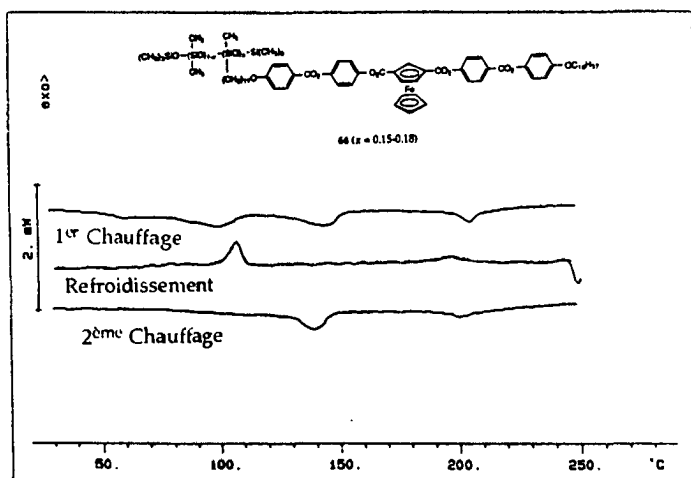


Fig. 6.17. DSC du composé 64 ( $x = 0.15-0.18$ ).

Par microscopie, nous voyons qu'à 148°C le composé devient liquide cristallin. A 205°C il devient isotrope. Au refroidissement, une phase liquide cristalline apparaît à 205°C.

Nous pouvons ainsi attribuer les transitions observées. La première transition du premier chauffage est attribuée à une transition solide-solide et les deux autres à la fusion et l'isotropisation. Au deuxième chauffage, nous voyons la fusion et

l'isotropisation. Au refroidissement, à 198°C, nous avons la déisotropisation et à 107°C la solidification. Nous remarquons que l'isotropisation et la déisotropisation sont réversibles et que la solidification a lieu avec une surfusion.

### 6.3. Etude de la variation de l'épaisseur des couches en fonction de la dilution

Les mesures de l'épaisseur des couches en fonction du nombre d'unités diméthylsiloxane a permis de montrer que l'épaisseur des couches augmente avec le nombre d'unités diméthylsiloxane.

L'épaisseur des couches augmente linéairement en fonction de  $n$  ( $n = X_{DMS}/X_{MésOMS}$ ,  $X_{DMS}$  étant la fraction molaire de diméthylsiloxane et  $X_{MésOMS}$  étant la fraction molaire d'unités contenant le groupe mésogène). Un tel résultat a déjà été obtenu dans la littérature. Par exemple, Poths et al.<sup>75</sup> ont obtenu un résultat similaire pour une série de polysiloxanes optiquement actif présentée à la figure 6.18.

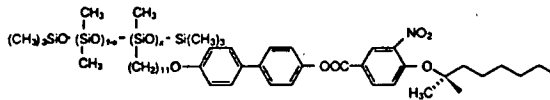


Fig. 6.18. Polysiloxane optiquement actif étudié par Poths et al.<sup>75</sup>

Ce résultat est expliqué par une microségrégation, qui suggère que les siloxanes sont séparés des mésogènes à cause de leur immiscibilité. Une sous-couche de siloxanes qui est séparée de la sous-couche de mésogènes smectiques se forment (figure 6.19).

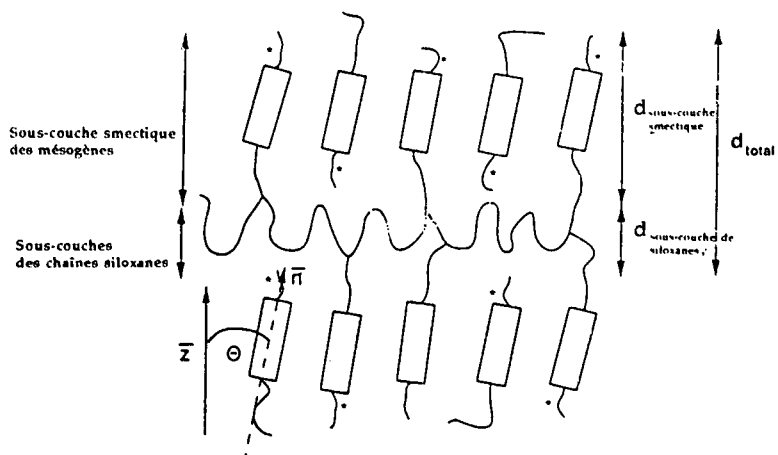


Fig. 6.19. Représentation schématique de l'arrangement pour le polysiloxane étudié par Poths et al.<sup>75</sup>

Pour ce modèle, la valeur de  $d$  mesurée est la somme des deux incréments siloxanes et mésogènes. Seule la sous-couche des siloxanes est agrandie par la dilution. La pente obtenue est égale à  $\sqrt{V^{DMS}/S}$ .  $V^{DMS}$  étant le volume d'une unité diméthylsiloxane ( $140 \text{ \AA}^3$  à  $170^\circ\text{C}$ <sup>76</sup>) et  $S$  l'aire moléculaire égale à l'aire moléculaire transversale  $\sigma$  ( $\sigma = 35 \text{ \AA}^2$ ). Lorsque  $n$  est compris entre 0 et 1, l'épaisseur des couches est plutôt constante pour les composés de la série 64 alors que pour la série 63, la déviation de la droite est plutôt faible. Le tableau 6.5 donne l'épaisseur des couches en fonction de  $n$  et la figure 6.20 présente la courbe de la distance en fonction de  $n$ . L'épaisseur des couches est calculée par la méthode de Guinier déjà décrite.

Tableau 6.5. Epaisseur des couches en fonction des fractions molaires d'unités diméthylsiloxane dans les copolymères.

$X_{DMS}^a$	n	63		64	
		T (°C)	d (Å)	T (°C)	d (Å)
0	0	150	104.6	170	110.9
50	1	150	107.8	-	-
52.5 <sup>b</sup>	1.11	-	-	170	111.7
67.5 <sup>b</sup>	2.08	-	-	170	115.5
70	2.33	150	112.6	-	-
83.5 <sup>b</sup>	5.06	-	-	170	130.8
85	5.67	150	126.6	-	-

<sup>a</sup> Valeurs données en pourcent-moles.

<sup>b</sup> Moyenne des valeurs données par le fournisseur.

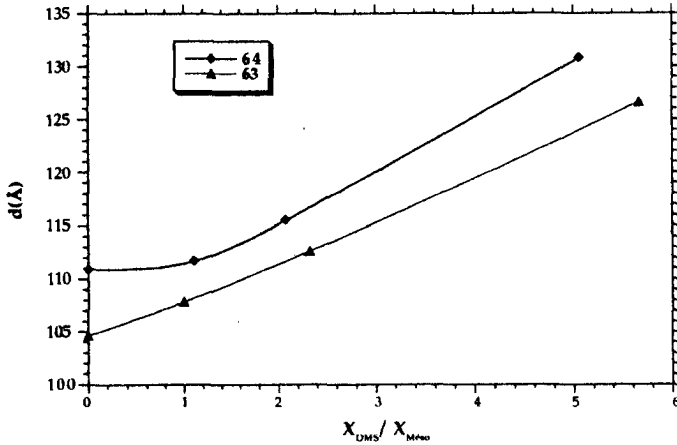


Fig. 6.20. Courbe  $d = f(n)$

## 6.4. Tableau récapitulatif

Tableau 6.6. Températures (°C) et enthalpies (J/g) de transitions<sup>u</sup> pour les polymères.

Polymère	C <sub>r</sub> /S <sub>A</sub>	C <sub>r</sub> /S <sub>C</sub>	T <sub>m</sub>	S <sub>C</sub> /S <sub>A</sub>	S <sub>A</sub> /I	T <sub>i</sub>	Remarques
63b (x = 1)	-	136 11	-	~140 <sup>a</sup>	183 9.7		<sup>a</sup> Observé par rayons-X seulement, lors du refroidissement
63 (x = 0.50-0.55)	-	-	127 9.4	-	-	173 8.4	Les études effectuées sur ces 2 composés nous ont permis d'établir que nous avons affaire à une phase smectique désordonnée, mais pas de déterminer s'il y avait une transition entre deux phases de ce type.
63 (x = 0.30-0.35)	-	-	118 11.8	-	-	163 7.4	
63 (x = 0.15-0.18)	-	120 14.4	-	150 <sup>c</sup> 1.4	154 1.4		<sup>c</sup> Observée par DSC, microscopie et Rayons-X
64 (x = 1)	172 <sup>d</sup> 8.7	-	-	-	<sup>e</sup>		<sup>d</sup> Valeurs observées au 1 <sup>er</sup> chauffage, <sup>e</sup> Décomposition à l'isotropisation
64 (x = 0.50-0.55)	-	-	151 6.9	-	-	208 5.2	
64 (x = 0.30-0.35)	-	-	150 7.5	-	-	214 5.3	
64 (x = 0.15-0.18)	-	-	139 6.9	-	-	200 1.2	

<sup>a</sup> C<sub>r</sub> : phase cristalline; T<sub>m</sub> : température de fusion; S<sub>C</sub> : phase smectique C; S<sub>A</sub> : phase smectique A; T<sub>i</sub> : température d'isotropisation; I : isotropisation.

## 7. Synthèse et mésomorphisme de dérivés du ferrocène trisubstitué et disubstitué

Dans le cadre de l'étude sur les relations *structures-propriétés mésomorphes* pour les cristaux liquides contenant du ferrocène,<sup>4,47,50</sup> nous avons voulu obtenir de plus amples renseignements sur l'influence de paramètres structuraux tels que le nombre, la position et la longueur des substituants sur le comportement mésomorphe. Nous avons choisi de synthétiser deux séries de composés trisubstitués en positions 1,1',3 et une série de dérivés disubstitués en positions 1,3. Ces trois séries, 65 à 67, sont présentées à la figure 7.1.

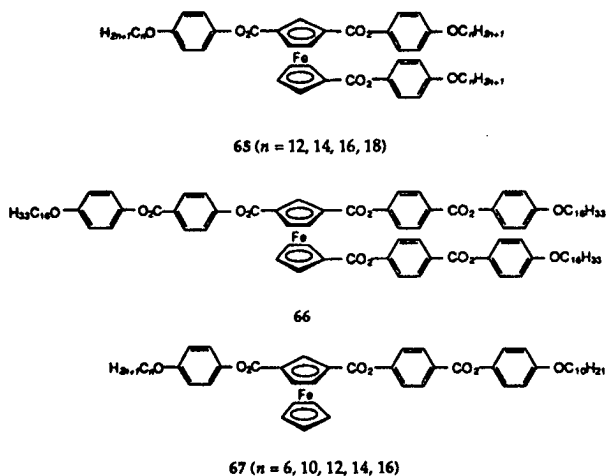


Fig. 7.1. Composés du ferrocène trisubstitué et disubstitué.

## **7.1. Synthèse et mésomorphisme de dérivés du ferrocène trisubstitué en position 1,1',3**

### **7.1.1. Synthèse des ferrocènes-1,1',3-tricarboxylates de tris-[4-4-alkoxyphényles] (65) et de tris-[4-(4-alkoxyphénoxycarbonyl)phényles] (66)**

Les composés 65 et 66 sont synthétisés selon le schéma réactionnel présenté à la figure 7.2. Le 1,1',3-triacétylferrocène (70) a été synthétisé soit en partant du 1-acétyl-3-éthylferrocène (57), soit du 1-acétyl-1'-éthylferrocène (55). L'acétylation de 57 avec du chlorure d'acétyle et du chlorure d'aluminium donne le 1,1'-diacétyl-3-éthylferrocène (68) avec un rendement quasi quantitatif. L'acétylation de 55 dans les mêmes conditions donne un mélange de 68 et de 1,1'-diacétyl-2-éthylferrocène (69). En raison de l'effet électro-attracteur du groupe  $\text{CH}_3\text{CO}$ , seul le cycle cyclopentadiényle substitué par le groupe éthyle de 55 peut être acétylé,<sup>77</sup> ce qui signifie bien que l'acétylation a lieu soit en position 2 soit en position 3 donnant soit l'isomère 1,1',2 soit l'isomère 1,1',3. C'est la comparaison des spectres  $^1\text{H}$ -RMN des 2 composés obtenus à partir de 55 avec celui du composé obtenu à partir de 57 qui nous a permis d'identifier avec sûreté l'isomère 1,1',3 qui nous intéresse. Sur le spectre  $^1\text{H}$ -RMN de 68 (Annexe 20), nous voyons un multiplet à 2.31 ppm représentant les deux protons du  $\text{CH}_2$  du groupe éthyle alors que ces deux protons apparaissent sous forme de deux sextuplets à 2.53 ppm et 2.57 ppm pour 69 (Annexe 21). Les sept protons ferrocéniques de 68 apparaissent sous la forme de quatre signaux à 4.38 ppm (1H, quadruplet), 4.40-4.42 ppm (2H, multiplet), 4.63 ppm (1H, triplet) et 4.65 ppm (3H, multiplet) alors que les sept protons de 69 apparaissent par l'entremise de cinq signaux à 4.33 ppm (1H, triplet), 4.41-4.44 ppm (3H, multiplet), 4.61 ppm (1H, quadruplet), 4.68 ppm (1H, quintuplet) et 4.73 ppm (1H, quintuplet). Le composé 68 est oxydé par  $\text{MnO}_2$  dans le benzène à 60°C en triacétylferrocène (70) qui lui-même est oxydé en triacide (71) par  $\text{NaOBr}$ . 71 est ensuite converti en trichlorure d'acide (72) par réaction avec le chlorure d'oxalyle en présence de triéthylamine dans le dichlorométhane. 72 est finalement estérifié avec le dérivé phénolique 45 ou 39 (figure 3.4, p. 31) pour obtenir 65 ou 66.

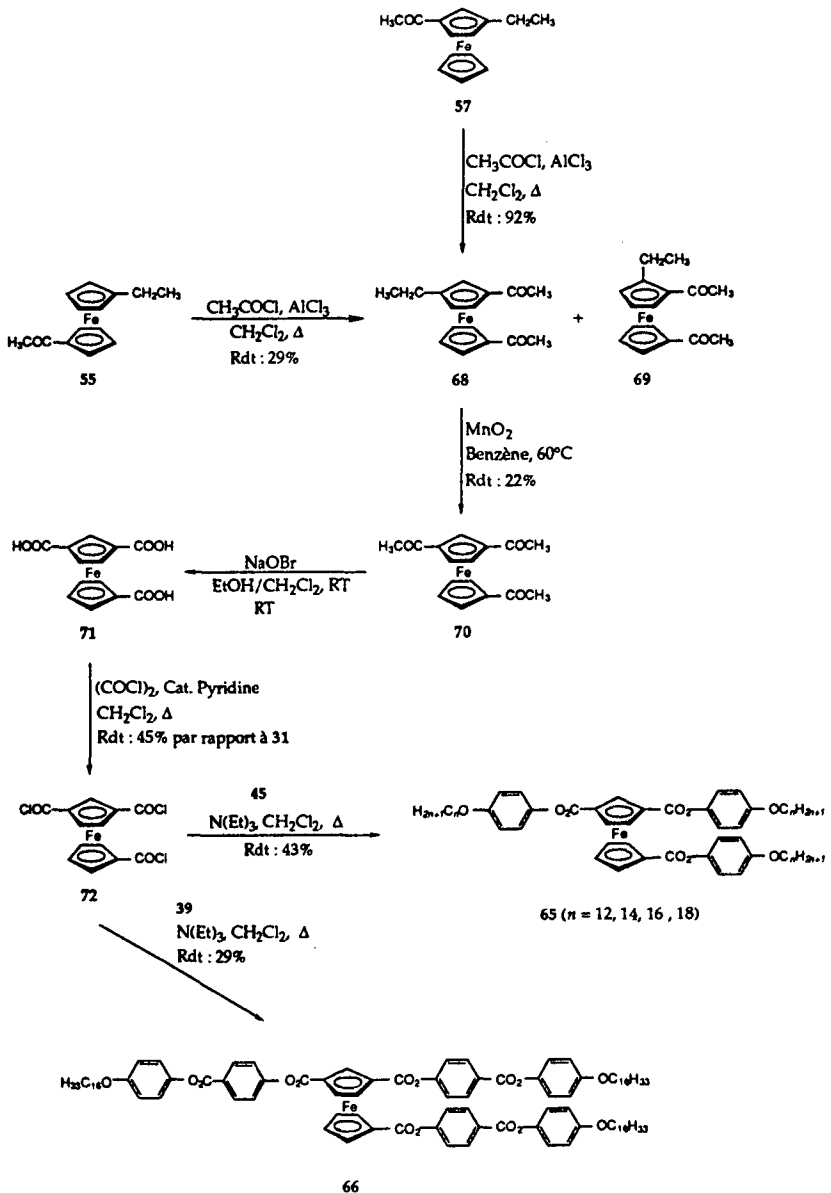
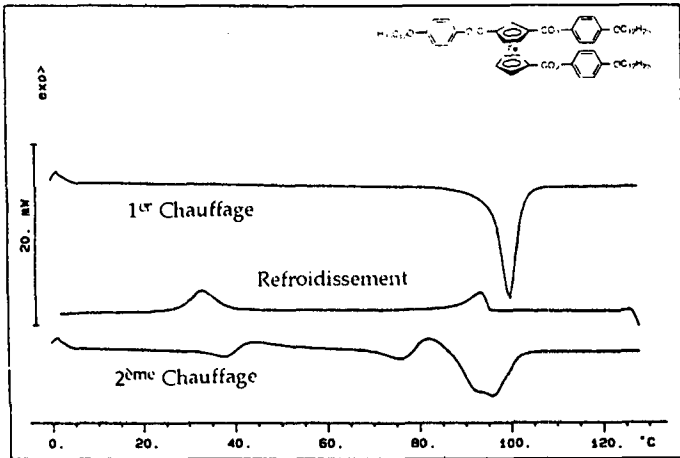


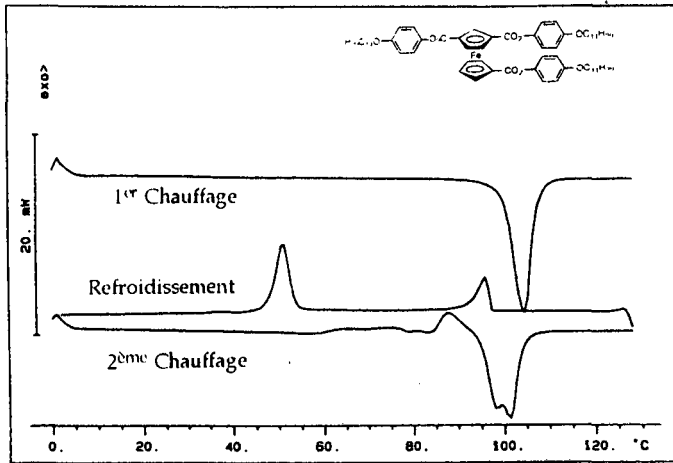
Fig. 7.2. Schéma réactionnel pour la synthèse des ferrocènes trisubstitués.

### 7.1.2. Méso-morphisme des séries 65 et 66

Pour 65 ( $n = 12$ ), la DSC (figure 7.3) montre une transition à 96°C au premier chauffage. Au refroidissement, nous observons une transition à 96°C et 34°C. Le deuxième chauffage présente deux transitions à 38 et 76°C suivie chacune d'une exotherme et un pic très large à 87°C. Lors du premier chauffage, 65 ( $n = 14$ ) (figure 7.3) présente une transition à 100°C. Le second chauffage montre un pic très large à 95°C précédé d'une exotherme. Au refroidissement, nous voyons la déisotropisation à 98°C et la cristallisation à 55°C.

Fig. 7.3. Courbes DSC des composés 65 ( $n = 12$ ) et 65 ( $n = 14$ ).

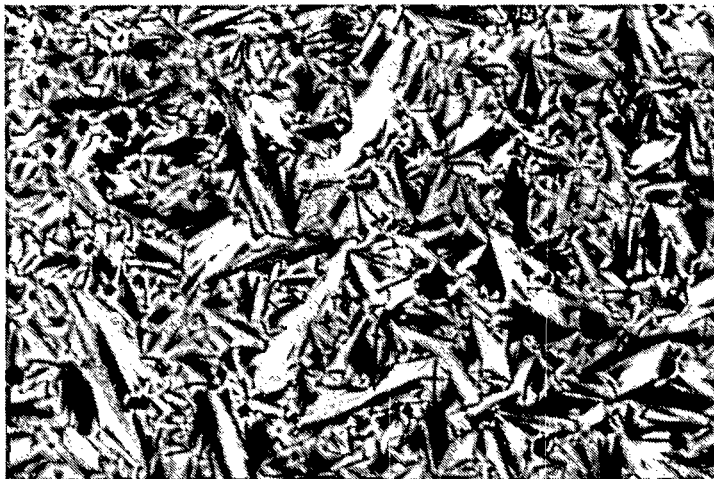




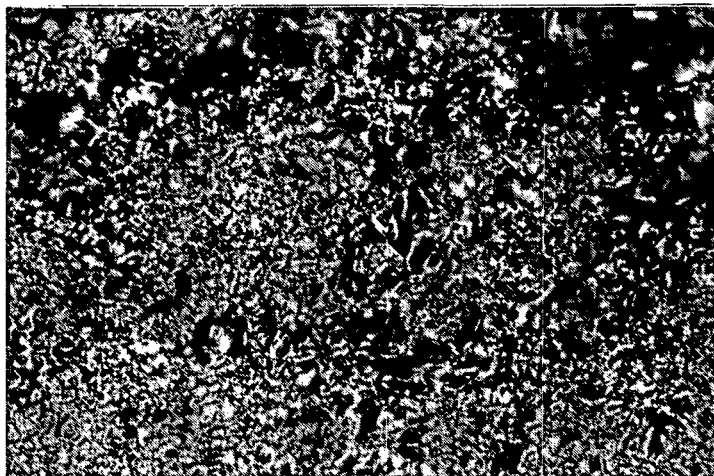
La largeur des pics obtenus au deuxième chauffage pour 65 ( $n = 12, 14$ ) est peut être la conséquence du chevauchement de pics dû à des modifications cristal-cristal. Pour permettre une meilleure comparaison de nos résultats, nous avons choisi de retenir les valeurs des transitions  $C_r/I$  sur les courbes du premier chauffage pour les composés 65 ( $n = 12$  à 18).

Les mésophases ont été aisément identifiées grâce aux textures typiques observées au microscope (focales coniques et zones homéotropes pour la phase  $S_A$ ; focales coniques fractionnées et *schlieren* pour la phase  $S_C$ ). Les photographies a et b de la figure 7.4 présentent ces textures. Tous les composés de la série 65 présentent une rétention de la texture cristal liquide lors de la solidification.

Fig. 7.4. Textures des phases  $S_A$  (à 96-97°C) (a) et  $S_C$  (à 80°C) (b) au cours du refroidissement pour le composé 65 ( $n = 14$ ).



a



b

Le tableau 7.1 donne les valeurs des températures et enthalpies de transition pour les composés de la série 65.

**Tableau 7.1.** Températures (°C) et enthalpies (kJ/mol) de transition<sup>a</sup> pour la série 65.

Composé	C <sub>T</sub> /I	C <sub>T</sub> /S <sub>A</sub>	S <sub>C</sub> /S <sub>A</sub>	S <sub>A</sub> /I	S <sub>C</sub> /I
65 (n = 12)	96	-	(91) <sup>b,c</sup>	(96) <sup>c</sup>	-
	81	-	-	14	-
65 (n = 14)	100	-	(96) <sup>b,c</sup>	(98) <sup>c</sup>	-
	109	-	-	18	-
65 (n = 16)	102	-	-	-	(93) <sup>c</sup>
	112	-	-	-	16
65 (n = 18)	103	-	-	-	(89) <sup>c</sup>
	120	-	-	-	e

<sup>a</sup> C<sub>T</sub> : phase cristalline; S<sub>C</sub> : phase smectique C; S<sub>A</sub> : phase smectique A; I : liquide isotrope.

<sup>b</sup> Observée seulement par microscopie à lumière polarisée.

<sup>c</sup> Les parenthèses indiquent une transition monotrope.

<sup>d</sup> Pics se chevauchent à cause de la solidification.

Pour les composés 65 (n = 12, 14, 16 et 18), on remarque une augmentation lente des températures de transition de 96 °C [65 (n = 12)] à 103 °C [65 (n = 18)]. Les enthalpies de fusion augmentent de 81 kJ/mol [65 (n = 12)] à 120 kJ/mol [65 (n = 18)].

Le dérivé 66 présente des propriétés mésomorphes sur de larges domaines de température, donnés dans le tableau 7.2. Le composé présente des mésophases smectiques A et C énantiotropes.

Les hautes températures de transition de ce dérivé conduisent malheureusement à sa décomposition partielle à partir 250-260 °C. Ce phénomène rend les observations relativement difficiles puisque nous ne pouvons observer valablement nos composés que sur un seul cycle, les observations au refroidissement sont d'ailleurs déjà passablement gênées par la décomposition. L'utilisation de lamelles silanisées<sup>78</sup> nous

permet d'identifier plus facilement les phases smectique A (larges zones homéotropes) et smectique C (*schlieren* dans les zones homéotropes).

Afin de tenter de réduire la décomposition, les courbes DSC sont enregistrées avec une vitesse de chauffage de 20 °C/min, seules les courbes relatant le premier chauffage sont utilisables.

Tableau 7.2. Températures (°C) et enthalpies (kJ/mol) de transition<sup>a</sup> pour 66.

Composé	C <sub>T</sub> /S <sub>C</sub> <sup>a</sup>	S <sub>C</sub> /S <sub>A</sub> <sup>a</sup>	S <sub>A</sub> /I <sup>a</sup>
66 (n = 16)	167 85	244 <sup>b</sup> <sub>c</sub>	260 <sub>d</sub>

<sup>a</sup> C<sub>T</sub> : phase cristalline; S<sub>C</sub> : phase smectique C; S<sub>A</sub> : phase smectique A; I : liquide isotrope.

<sup>b</sup> Observée seulement par microscopie à lumière polarisée.

<sup>c</sup> Modification de la ligne de base.

<sup>d</sup> Décomposition.

## 7.2. Synthèse et mésomorphisme de dérivés 1,3 du ferrocène

### 7.2.1. Synthèse des ferrocènes-1,3-dicarboxylates de 4-(4-décyloxyphénoxy carbonyl)phényle et de (4-alkyloxyphényle) (67)

Ces composés sont synthétisés selon le schéma de la figure 7.5. Le composé 61 est synthétisé selon le schéma de la figure 3.6, p. 34. Nous estérifions le chlorure d'acide 62 à l'aide des *p*-alkyloxyphénols 45 (n).

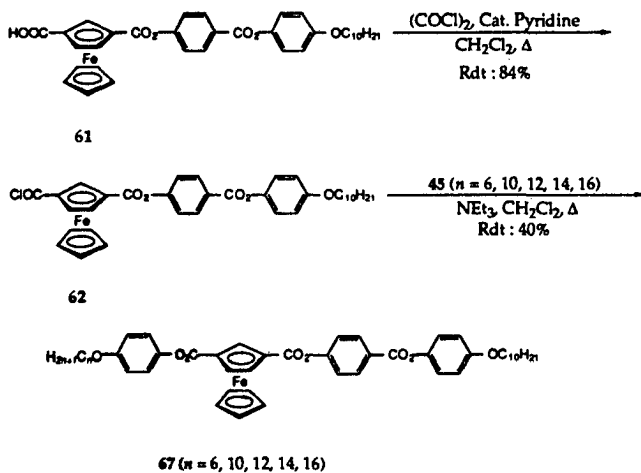


Fig. 7.5. Synthèse des composés de la série 67.

### 7.2.2. Comportement thermique des composés de la série 67

Aucun de ces composés ne présente de mésomorphisme au chauffage. Au refroidissement, les composés 67 ( $n = 6, 10$ ) cristallisent sans présenter de phase liquide cristalline, tandis que pour 67 ( $n = 12, 14$  et 16) une phase  $S_A$  apparaît au cours de la cristallisation. Le tableau 7.3 présente les températures et enthalpies de transition.

**Tableau 7.3.** Températures (°C) et enthalpies (kJ/mol.) de transition<sup>a</sup> pour les composés de la série 67.

Composé	C <sub>r</sub> /I	Recrist.
67 (n = 6)	161 <sup>b</sup> 46	
67 (n = 10)	161 53	
67 (n = 12)	160 54	148 <sup>c</sup>
67 (n = 14)	160 55	142 <sup>c</sup>
67 (n = 16)	157 56	141 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> C<sub>r</sub> : phase cristalline; I : liquide isotrope.

<sup>b</sup> Valeur calculée par intégration à cause de la forme du pic.

<sup>c</sup> S<sub>A</sub> pendant la recristallisation.

Nous constatons que la température de fusion des composés diminue très légèrement lorsque la longueur de la chaîne augmente.

## 8. Discussion des résultats

### 8.1. Les monomères

#### 8.1.1. Monomères de la série 33

Les résultats des études thermiques des composés de la série 33 ont montré que 33 ( $m = 9$ ,  $n = 18$ ) est smectique A et smectique C énantiotrope alors que 33 ( $m = 6$ ,  $n = 18$ ) est smectique A énantiotrope et smectique C monotrope. Pour 33 ( $m = 6$ ,  $n = 12$ ), une phase smectique A monotrope sur 3°C apparaît juste avant la cristallisation. Ces résultats sont ceux auxquels nous pouvions nous attendre si l'on regarde ceux obtenus pour les séries de composés similaires symétriques et non-symétriques.

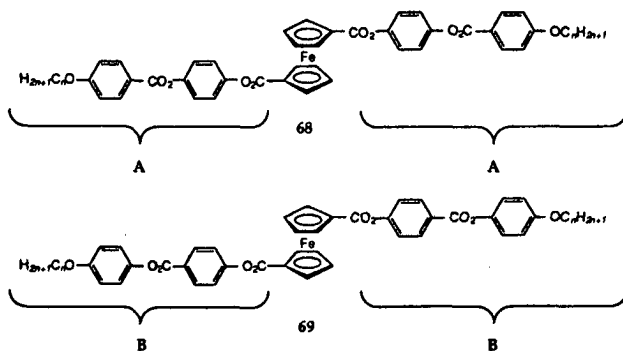


Fig. 8.1. Ferrocènes disubstitués en position 1,1' 68 et 69.<sup>54,47,50</sup>

Aucun composé symétrique de la série 68, constitué du fragment A, ne présente de phase smectique mais des phases nématiques monotropes. Si le point de fusion est suffisamment abaissé, des phases smectiques peuvent apparaître.<sup>50</sup> Les composés de la série 69, constitués du fragment B, présentent une phase smectique A énantiotrope si  $n \geq 9$ . Pour  $n \leq 9$ , nous voyons des phases nématiques ou smectiques A monotropes.

Les points de fusion des composés de la série non-symétrique 31, dont la structure est rappelée à la figure 8.2, sont plus bas que ceux des séries 68 et 69. La diminution du point de fusion était prévisible puisque la réduction de la symétrie produit une réduction de la stabilisation du réseau cristallin. Cet abaissement du point de fusion permet la stabilisation de phases  $S_A$  et  $S_C$  énantiotropes.

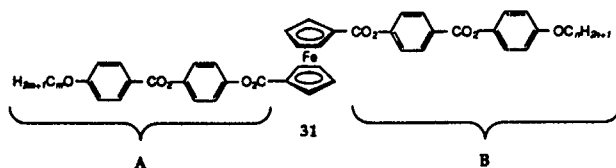


Fig. 8.2 Ferrocène disubstitué en position 1,1' de manière non-symétrique 31.

La synthèse de la série 31 ( $m = 4-13, 18; n = 10$ )<sup>49,50</sup> a montré que lorsque le fragment B contient 10 carbones alkyles, il en faut 11 sur le fragment A pour stabiliser une phase  $S_A$  et 13 pour stabiliser une phase  $S_C$ .<sup>49,50</sup> Pour les trois composés que nous avons synthétisés, nous avons augmenté la longueur de la chaîne alkyle à 12 et 18 carbones pour le fragment B. Nous nous attendons à avoir besoin de moins de 11 carbones dans le fragment A pour stabiliser une phase  $S_A$  énantiotrope. Pour douze carbones dans le fragment B, 8 carbones sur le fragment A ne suffisent pas à stabiliser une phase  $S_A$  énantiotrope. Dans le cas de 18 carbones, avec 8 carbones sur le fragment A, nous obtenons une phase  $S_A$  énantiotrope et une phase  $S_C$  monotrope. Pour obtenir une phase  $S_C$  énantiotrope 11 carbones sur le fragment B sont nécessaires.

### 8.1.2. Monomère 34

Le composé 34 présente une phase  $S_A$  énantiotrope et  $S_C$  monotrope. Comme dans le cas de la série 33, les résultats obtenus sont en accord avec ceux obtenus pour les séries similaires symétriques et non-symétriques.

Les résultats obtenus pour les composés symétriques 71 et 72, présentés à la figure 8.3, ont montré que si le fragment A comportait 13 carbones alkyles, une phase

$S_C$  énantiotrope est stabilisée. Dans le cas de la série 72, il faut 6 carbones alkyles sur le fragment B pour stabiliser la phase  $S_A$ .<sup>79,47,51,50</sup>

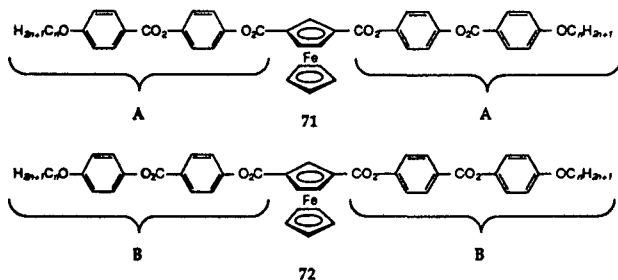


Fig. 8.3. Composés 71 et 72.<sup>79,47,51,50</sup>

La structure des composés non-symétriques de la série 32<sup>51,50</sup> est rappelée à la figure 8.4.

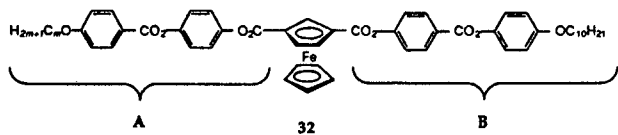


Fig. 8.4. Composés de la série 32.

La réduction de la symétrie entraîne une légère baisse des points de fusion, favorable à la stabilisation des phases smectiques. La série 32 montre que 10 carbones alkyles sur le fragment B demandent 10 carbones alkyles sur le fragment A pour stabiliser une phase  $S_A$  énantiotrope et une phase  $S_C$  monotrope.<sup>51,50</sup> La phase  $S_C$  devient énantiotrope lorsque le fragment A contient 11 carbones. En prenant 11 carbones pour le fragment A et 18 pour le fragment B, nous pensons avoir une phase

$S_A$  et  $S_C$  énantiotrope. Nous avons obtenu une phase  $S_A$  énantiotrope et  $S_C$  monotrope. Pour stabiliser une phase  $S_C$ , les points de fusion ne sont pas suffisamment abaissés pour qu'une chaîne alkyle du fragment A stabilisant le mieux la phase  $S_C$  puisse être plus courte que la chaîne alkyle du fragment B stabilisant mieux la phase  $S_A$ .

## 8.2. Les polysiloxanes

Une des caractéristiques des polymères cristaux liquides est la plus grande largeur du domaine cristal liquide par rapport aux monomères.<sup>68</sup> Nous avons effectivement constaté que le domaine liquide cristallin est plus large dans le cas des polymères que des monomères. La plage mésomorphe passe de 25°C pour le monomère 33 ( $m = 9, n = 18$ ) à 47°C pour le polymère 63 ( $x = 1$ ) et 39°C pour le polymère 63 ( $x = 15$ ) et de 34°C pour le monomère 34 à plus de 80°C pour le polymère 64 ( $x = 1$ ) et 61°C pour le polymère 64 ( $x = 0.15-0.18$ ). La température de transition vitreuse est plus basse pour les polysiloxanes que pour les polyacrylates ou polyméthacrylates à cause de leur plus grande flexibilité.<sup>68,69</sup> Ringsdorf et Schneller<sup>80</sup> ont montré qu'en diluant les groupes mésogènes le long de la chaîne principale en introduisant des unités diméthylsiloxanes, les  $T_g$  et les autres températures de transitions sont abaissées à cause de la plus grande flexibilité du corps du polymère. La structure des polymères étudiés par Ringsdorf et Schneller est présentée à la figure 8.5.

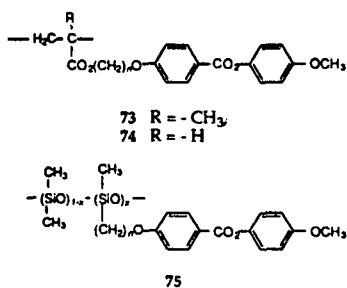


Fig. 8.5. Polyacrylates, polyméthacrylates et polysiloxanes étudiés par Ringsdorf et Schneller.<sup>80</sup>

Les températures de transition vitreuse sont  $\sim 40^\circ\text{C}$  plus basses pour les polyacrylates que pour les polyméthacrylates. Le polyméthacrylate 73 a une  $T_g$  à  $101^\circ\text{C}$  lorsque  $n = 2$  et  $95^\circ\text{C}$  lorsque  $n = 6$  alors que pour les polyacrylates 74 correspondant, les  $T_g$  sont à  $62$  et  $35^\circ\text{C}$  respectivement. Pour le polysiloxane 75 la  $T_g$  est à  $15^\circ\text{C}$  lorsque  $n = 3$  et  $5^\circ\text{C}$  lorsque  $n = 6$ . Pour  $n = 3$ , ces températures descendent à  $-45^\circ\text{C}$  lorsque 30% d'unités diméthylsiloxane sont introduites,  $-53^\circ\text{C}$  pour 80% d'unités diméthylsiloxane et  $-112^\circ\text{C}$  lorsque 90% d'unité diméthylsiloxane sont introduites. Pour l'homopolymère 75, lorsque  $n = 11$ , aucune  $T_g$  n'est observée.

Pour les composés 76 à 78 présentés à la figure 8.6,<sup>68</sup> les résultats montrent également que les polysiloxanes présentent des  $T_g$  plus basses. La mésophase la plus stable est obtenue pour le composé le plus flexible.<sup>68</sup>

En effet, le composé 76 a une température de transition vitreuse à  $60^\circ\text{C}$ , 77 à  $40^\circ\text{C}$  et 78 à  $14^\circ\text{C}$ . Après la  $T_g$ , le composé 76 devient smectique jusqu'à  $121^\circ\text{C}$  où il isotropise alors que 77 devient nématique jusqu'à  $120^\circ\text{C}$  et 78 smectique jusqu'à  $166^\circ\text{C}$ .

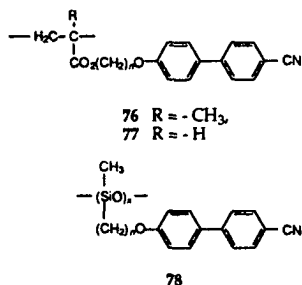


Fig. 8.6. Polymères 76 à 78.<sup>68</sup>

Les basses températures de transition vitreuse obtenues pour nos composés ne sont donc pas surprenantes.

En ce qui concerne le type de mésophase, les études par diffraction aux rayons-X ont montré qu'il s'agit de phase smectique désordonnée,  $S_C$  ou  $S_A$  pour les polymères de la série 63 et  $S_A$  pour les polymères de la série 64.

En dessus de 140°C, l'épaisseur des couches est environ deux fois celles du monomère suggérant un arrangement de type  $S_A$ . La très lente diminution de l'épaisseur des couches au-dessus de 140°C, est due à des fluctuations croissantes, au paramètre d'ordre décroissant et aux chaînes aliphatiques d'avantage étalées, confirmant la présence d'un arrangement de type  $S_A$ .

En dessous de 140°C, le polymère 64 ( $x = 1$ ) se comporte différemment que le polymère 63b ( $x = 1$ ). Le polymère contenant des ferrocènes disubstitués en position 1,3 garde la phase  $S_A$ , alors que pour celui contenant des ferrocènes 1,1' l'épaisseur des couches montre la diminution caractéristique pour une transition  $S_A/S_C$ . Pour les polymères 63a ( $x = 1$ ) et 63b ( $x = 1$ ), différentes épaisseurs de couches ont été trouvées (jusqu'à 7 Å de différence) ainsi qu'un comportement thermique différent. Ces différences peuvent s'expliquer par un taux de greffage différent. En effet, nous avons vu que l'épaisseur des couches augmente linéairement en fonction de  $n$  (cf. chap. 6, p. 89-91).

L'arrangement des mésogènes est forcément en double couche de type "arrête de poisson" car la distance entre les deux sites de greffage est de 2.5 Å alors que pour une phase smectique, la distance moyenne entre les chaînes aliphatiques étendues est de 5.2 Å à 150°C<sup>81</sup> et la distance entre les corps rigides est de 5.5 Å.<sup>82</sup> Cette distance est environ deux fois celle entre chaque site de greffage. La figure 8.7 présente l'arrangement dans une phase smectique pour un polymère cristal liquide à chaîne latérale où le corps du polymère a un arrangement bidimensionnel plus ou moins statistique.<sup>83</sup>

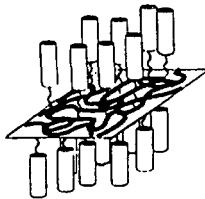


Fig. 8.7. Représentation schématique pour un polymère à chaîne latérale smectique.<sup>83</sup>

Dans notre cas, nous pouvons proposer deux types d'arrangement. L'un, où les mésogènes sont arrangés en alternance perpendiculairement à la chaîne principale (figure 8.8).

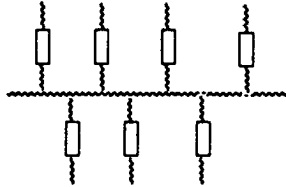


Fig. 8.8. Représentation d'un arrangement possible pour nos polymères dans la phase smectique.

L'autre, où les groupes mésogènes sont alternés d'un côté ou de l'autre de la chaîne principale avec un décalage dû à l'encombrement du ferrocène (figure 8.9).

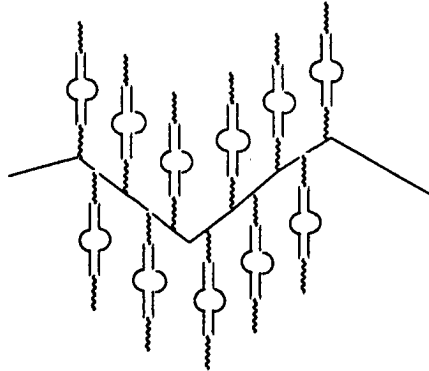


Fig. 8.9. Autre possibilité d'arrangement pour nos polymères : les mésogènes sont alternés d'un côté ou l'autre de la chaîne principale avec un décalage.

Dans le premier arrangement proposé, l'aire moléculaire importante du ferrocène n'est pas prise en considération alors que dans le second arrangement proposé, il est tenu compte du fait que le ferrocène a une aire moléculaire importante qui pourrait obliger les groupes mésogènes à se décaler.

### 8.3. Composés trisubstitués et disubstitués des séries 65 à 67

Les résultats concernant les composés trisubstitués en positions 1,1',3 de la série 65 ( $n = 12, 14, 16, 18$ ) aident à la compréhension de l'influence de la substitution sur les propriétés mésomorphes.

Aucun des systèmes disubstitués en positions 1,1' ou 1,3<sup>84,79</sup> avec des dérivés phénoliques de type p-alkyloxyphénol (45) ne présentent des propriétés mésomorphes, à l'exception du dérivé disubstitué en positions 1,1' ( $n = 10$ ).<sup>84</sup> Il est à noter que, selon Marendaz<sup>47</sup>, ce composé n'est pas un cristal liquide. Cette absence de mésomorphisme a été expliquée par la gêne stérique induite par le ferrocène qui tend à diminuer les interactions intermoléculaires.<sup>4</sup> La taille du corps mésogène (deux cycles aromatiques des phénols et le cyclopentadiène) n'est pas suffisante pour compenser les effets stériques induits par le motif ferrocénique.

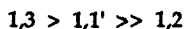
Dans le cas des dérivés trisubstitués 65, l'introduction d'un nouveau substituant tend à diminuer ces effets stériques, avec pour conséquence l'apparition de mésophases monotropes. Ces résultats indiquent que les interactions répulsives induites par le corps ferrocénique sont en partie compensées par l'introduction d'un troisième substituant. Le corps ferrocénique (3.3 Å d'épaisseur<sup>45</sup>) est ainsi, d'une certaine manière, masqué par les substituants accrochés aux deux cycles cyclopentadiényles. Le troisième substituant permet aux deux cycles cyclopentadiényles d'interagir favorablement avec pour conséquence une promotion du mésomorphisme.

Nous pouvons conclure que les dérivés trisubstitués en positions 1,1',3 sont de meilleurs promoteurs de mésomorphisme que les dérivés disubstitués en positions 1,1' ou 1,3. Ils sont, par conséquent, également plus favorables que les dérivés monosubstitués.

Ainsi, la faculté à induire du mésomorphisme dans les systèmes ferrocéniques varie en accord avec la série suivante :

**trisubstitution en positions 1,1',3 > disubstitution > monosubstitution.**

Nous rappelons que pour les ferrocènes disubstitués, nous avons la tendance suivante :



Nous avons une évolution logique des propriétés mésomorphes en fonction de l'augmentation du nombre de carbones de la chaîne alkyle. Nous avons ainsi une diminution progressive du domaine de la phase  $S_A$  couplée à l'élargissement de la plage  $S_C$ . Les deux derniers représentants de la série 65 ( $n = 16, 18$ ) ne présentent par ailleurs plus de phase  $S_A$ . L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle favorise ainsi les mésophases les plus ordonnées. Ces résultats sont en accord avec les observations réalisées pour d'autres séries de composés disubstitués.<sup>85,49,79</sup>

Si les considérations précédentes sont correctes et en prenant en compte les résultats concernant les dérivés disubstitués en positions 1,1' et 1,3 avec le motif phénolique de type p-hydroxybenzoate de p'-alkyloxyphényle (39)<sup>54,67,49,51</sup> nous devrions obtenir des dérivés trisubstitués en positions 1,1',3 possédant un très large caractère mésomorphe.

Le dérivé trisubstitué 66 présente en effet de larges plages  $S_A$  et  $S_C$  énantiotropes sur un domaine de 93 °C. A noter que le dérivé disubstitué en position 1,3 correspondant donne une phase  $S_A$  énantiotrope sur un domaine de 42 °C.<sup>67</sup>

Ces résultats confirment les conclusions obtenues pour les dérivés de la série 65 indiquant que la trisubstitution en positions 1,1',3 induit des propriétés mésomorphes plus étendues que les dérivés disubstitués et monosubstitués.

Le défaut du composé 66 est sa température de transition trop élevée qui mène à sa décomposition. En passant de 65 à 66, nous avons élargi la taille du domaine mésomorphe mais nous avons également augmenté les températures de transition pour finalement atteindre un seuil où les composés commencent à se décomposer. Le dérivé de la série 66 nous sert à confirmer les remarques formulées pour les composés de la série 65 et pour montrer que des motifs phénoliques à deux cycles aromatiques (39) présentent des propriétés mésomorphes plus larges que des dérivés phénoliques à un cycle aromatique (45).

Les composés **67** ( $n = 12, 14, 16$ ) montrent que trois cycles aromatiques disubstitués en position 1,3 pourraient permettre de vaincre l'encombrement du ferrocène. En abaissant le point de fusion de ces composés, un comportement mésomorphe accru peut être attendu.

## 9. Conclusion

Nous avons tout d'abord synthétisé des composés du ferrocène disubstitué en position 1,1' et 1,3 que nous avons ensuite greffés sur des chaînes polysiloxanes. Ceci nous a permis d'obtenir des polymères organométalliques à chaînes latérales cristaux liquides. Ces polymères ont un caractère liquide cristallin prononcé, sont solubles dans les solvants organiques courants et présentent une bonne stabilité thermique. A notre connaissance, ces polymères sont les premiers polymères organométalliques à chaînes latérales à présenter de telles propriétés. Nous avons vu, qu'une fois de plus, le ferrocène nous permet de varier finement ses propriétés mésomorphes par la modification de ses paramètres moléculaires.

La disubstitution non-symétrique de l'isomère 1,3 rend les polymères 64 chiraux. Une séparation des énantiomères du composé 34 avant le greffage permettrait d'obtenir des polymères optiquement purs.

Nous espérons que ce travail va contribuer à ouvrir la voie à la synthèse de nouvelles architectures moléculaires basées sur des géométries possibles en chimie organométalliques aussi bien qu'à des applications potentielles (exploitation des propriétés redox et magnétiques)

Nous avons également synthétisé des composés trisubstitués du ferrocène qui nous ont permis d'établir que la trisubstitution conduit à des propriétés mésomorphes plus étendues que la di- ou monosubstitution en raison de l'aptitude du troisième substituant à diminuer la gêne stérique induite par le ferrocène et par là-même à favoriser les interactions intermoléculaires. Logiquement, l'étape suivante de cette recherche sur la polysubstitution consistera certainement en l'obtention de dérivés tétrasubstitués en position 1,1',3,3'. Ces composés devraient présenter des propriétés mésomorphes encore plus prononcées que leurs homologues tri-, di- et monosubstitués.

## 10. Partie expérimentale

### 10.1. Généralités

#### 10.1.1. Réactifs, gaz et solvants

Les réactifs commerciaux proviennent de la maison Fluka AG. Le ferrocène et l'acide ferrocène dicarboxylique 1,1' ont été fournis généreusement par Veba Oel AG. Le méthylhydropolysiloxane (PS 120), le (50-55%) méthylhydro-(45-50%) diméthylpolysiloxane copolymère (PS 122.5), le (30-35%) méthylhydro-(65-70%) diméthyl-polysiloxane copolymère (PS 123) et le (15-18%) méthylhydro-(82-85%) diméthylpolysiloxane copolymère (PS 123.5) proviennent de la maison ABCR/Hüls Petrarch. Le catalyseur de platine, dichlorocycloocta-1,5-diénylplatine provient de la maison Strem.

La majorité des réactions sont effectuées sous atmosphère d'azote. L'azote provient de la maison Carbagas et a été utilisé sans purification.

Le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est distillé sur  $\text{CaCl}_2$  puis  $\text{P}_2\text{O}_5$  et conservé sous atmosphère d'azote avant d'être utilisé comme solvant de synthèse. Le benzène vient de la maison Fluka AG (puriss., p.a. ACS). Les autres solvants utilisés sont séchés selon les prescriptions de la littérature.<sup>86</sup> Des solvants de qualité technique sont utilisés pour les chromatographies et les extractions.

#### 10.1.2. Techniques expérimentales

##### *Point de fusion*

Les points de fusion (non corrigé) sont mesurés sur un appareil de type Büchi 530.

##### *Chromatographie sur couche mince*

Les chromatographies sur couche mince sont effectuées sur des feuilles d'aluminium recouvertes de 0.2 mm de gel de silice 60 F<sub>254</sub> de la maison Merck.

### *Chromatographie sur colonne*

Les chromatographies sur colonne sont réalisées à l'aide de gel de silice SDS 0.060 à 0.200 mm de granulométrie 70 - 230 mesh. La masse de silice utilisée est fonction de la quantité de mélange à séparer. La quantité de silicagel correspond généralement à 30 - 100 fois la masse de mélange.

### *Résonance magnétique nucléaire*

Les spectres  $^1\text{H}$ -RMN sont réalisés sur un spectromètre de type BRUCKER AMX-400 (400 MHz) ou VARIAN GEMINI (200 MHz). Le solvant utilisé est le  $\text{CDCl}_3$  pour tous les échantillons, le standard interne est le TMS. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm. La multiplicité des signaux est désignée par les abréviations suivantes : s : singulet, d : doublet, t : triplet, m : multiplet.

### *Spectroscopie infra-rouge*

Les spectres infra-rouge sont enregistrés sur un appareil de type PERKIN ELMER FT-IR 1720X. Ils sont réalisés à partir de pastilles de KBr dans un domaine de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### *Analyse élémentaire*

Les analyses élémentaires sont effectuées par le laboratoire de microanalyse élémentaire de l'École Polytechnique Fédérale de Zürich (Microelementar-analytisches Laboratorium, ETH Zurich) ou par Ciba SA (Marly).

### *Chromatographie par gel perméable (GPC)*

Les chromatographies sont effectuées par une pompe HPLC Waters 510 équipée d'un four thermostatisable et d'un détecteur à réfractométrie différentielle Waters 410. Nous utilisons deux colonnes dont l'une contient une phase stationnaire Ultrastaygel  $10^3$  Å et l'autre  $10^4$  Å. Cette phase est un copolymère styrène divinylbenzène. La combinaison des deux colonnes de porosité différente nous permet d'avoir un champ d'application pour des masses moléculaires de 200 à 600000. Le solvant d'éluion est le THF maintenu à 35°C. Chaque injection est effectuée avec un débit de 1 ml/min pour des échantillons de 20  $\mu\text{l}$  d'une concentration de 0.2 % de polymère dans le THF. Les chromatogrammes sont enregistrés par le logiciel Baseline 810 (Waters). Les  $\overline{M}_w$  sont déterminés par rapport aux temps de rétention de standard de polystyrènes Shoedex (Showa Denko K.K) de masse moléculaire connue.

### *Calorimétrie à balayage différentiel*

Les mesures par la technique de calorimétrie à balayage différentiel sont réalisées à l'aide d'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 (3 - 5 mg) sont placés dans des petites capsules d'aluminium. Les mesures sont effectuées sous un courant d'azote comme gaz de balayage. Sauf indication contraire, les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de 10 °C/min. Les températures de transition sont déterminées par la technique dite des tangentes (Onset Method) pour les monomères et par la technique d'intégration du pic pour les polymères.

### *Microscope à lumière polarisée*

Les observations par microscopie à lumière polarisée sont réalisées sur un microscope Axioscope ZEISS équipé d'une platine chauffante LINKAM THMS 600 reliée à un processeur LINKAM TMS 91. Toutes les observations sont réalisées sous courant d'azote. Les échantillons sont placés entre deux lames de verre, les lames hydrophobisées sont silanisées selon la procédure de la littérature.<sup>78</sup>

### *Thermogravimétrie (TG)*

Les TG sont effectuées dans le four d'une microbalance Mettler M3 commandé par le système Mettler TA 4000. Le traitement des données est effectué au moyen du logiciel METTLER TA72.2/.5. Chaque échantillon (10-12 mg) est chauffé de 20 à 400°C dans un creuset en aluminium avec de l'azote comme gaz de balayage. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de 10°C/min.

### *Analyse aux rayons-X*

Les mesures de diffraction ont été effectuées par 3 techniques expérimentales différentes. Dans tous les cas l'échantillon consiste en un verre de Lindenmann, rempli avec la poudre à étudier.

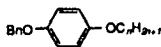
- La chambre utilisée pour explorer le domaine des grands angles de Bragg est traversée par un faisceau linéaire monochromatique Cu  $K_{\alpha 1}$  issu d'un générateur à tube scellé (modèle XRG2500 de INEL) et focalisé avec un monochromateur à lame de quartz courbée (géométrie du type Guinier en transmission). L'enregistrement des clichés est réalisé avec compteur courbe (modèle CPS120 de Inel), dans la fenêtre 60 Å à 3.0 Å. La température est régulée à  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ , dans la plage de 25°C à 200°C.

- L'épaisseur des couches smectiques a été mesurée à partir de clichés obtenus avec un montage similaire (faisceau linéaire Cu  $K_{\alpha 1}$  issu d'un générateur à tube scellé modèle 1009 de PHILIPS et géométrie de type Guinier en transmission). Les clichés sont enregistrés sur films photographiques, dans la fenêtre 80 Å à 2.0 Å. La température est régulée avec une précision de  $\pm 0.3^\circ\text{C}$ , dans la plage 25°C à 300°C.

- Pour vérifier l'absence de réflexions supplémentaires, en dehors de la fenêtre accessible par les montages précédant, il a été fait usage d'une chambre aux très petits angles, que traverse un faisceau linéaire Cu  $K_{\alpha}$  issu d'une anode tournante MARCONI-AVIONICS (modèle GX20). Le faisceau est filtré avec un filtre de Nickel et réfléchi sur un miroir d'or courbé. Les clichés sont enregistrés sur films photographiques dans la fenêtre 1000 Å à 20 Å. La température est régulée avec une précision de  $\pm 0.3^\circ\text{C}$ , dans la plage de 25°C à 280°C.

## 10.2. Synthèse des composés organiques

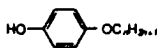
### 10.2.1. Synthèse des p-hydroxybenzoate de p'-alkyloxyphényle 39 (n)



44 (n = 6, 10, 12, 14, 16, 18)

1-Octadécyloxy-4-benzyloxyphényle, (44 (n = 18)).<sup>52</sup> Une solution de 10.0 g (50 mmol) d'hydroquinone monobenzyle éther dans 60 ml de diméthylformamide puriss. ainsi que 20 g (60 mmol) de bromure d'octadécyle et 20.7 g (150 mmol) de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  est chauffée 2h à 120°C. Nous filtrons le mélange réactionnel. Le filtrat est concentré sous pression réduite et redissous dans le dichlorométhane. Nous lavons avec NaOH 5N. Nous éliminons le solvant et recristallisons dans l'éthanol. Nous récoltons 14.5 g (64 %) de 44 (n = 18).  $R_f$ : 0.59 (hexane/ AcOEt 4:1); F: 88°C (88-92°C<sup>52</sup>);  $^1\text{H-RMN}$  (200 MHz): 0.89 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>); 1.17-1.35 (m, 30H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>); 1.75 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.90 (q, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 5.01 (s, 2H, PhCH<sub>2</sub>O-); 6.82 (d, 2H, arom.); 6.91 (d, 2H, arom.) 7.34-7.41 (m, 5H, arom.(Bn)).

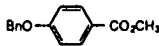
Les composés 44 (n = 6, 10, 12, 14, 16) ont été synthétisés selon le même mode opératoire. Ces composés sont décrits dans la littérature.<sup>52</sup>



45 ( $n = 6, 10, 12, 14, 16, 18$ )

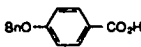
*p*-Octadécyloxyphénol, (45 ( $n = 18$ )).<sup>52</sup> Une solution de 9.0 g (40 mmol) de 44 ( $n = 18$ ) et 0.9 g de Pd/C (10% en Pd) dans 500 ml de THF est agitée dans un réacteur dans lequel une pression de 4 bar est exercée durant 24 h. Nous filtrons et concentrons le filtrat. Nous recrystallisons dans l'hexane et récoltons 5.7 g (80%) de 45 ( $n = 18$ ).  $R_f$  : 0.26 (hexane/AcOEt 4:1); F : 91-92°C (89-92°C<sup>52</sup>); <sup>1</sup>H-RMN (200 MHz) : 0.88 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>); 1.17-1.43 (m, 30H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>); 1.73 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.89 (q, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 6.75 (d, 2H, arom.); 6.77 (d, 2H, arom.).

Les composés 45 ( $n = 6, 10, 12, 14, 16$ ) ont été synthétisés selon le même mode opératoire. Ces composés sont décrits dans la littérature.<sup>52,87</sup>



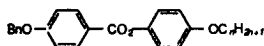
46

*p*-Benzoyloxybenzoate de méthyle, (46).<sup>53,50</sup> 54.5 g (400 mmol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sont ajoutés à une solution contenant 50 g (0.33 mmol) de *p*-hydroxybenzoate de méthyle dans 250 ml de diméthylformamide puriss. et la suspension est chauffée à 80°C pendant 15 min. 67.5 g (0.40 mmol) de chlorure de benzyle sont ajoutés goutte-à-goutte à cette solution qui est ensuite chauffée une nuit à 120°C. Après refroidissement, de l'eau et du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sont ajoutés et la phase organique est lavée avec une solution de NaOH 5N. Après évaporation du solvant, le résidu est recrystallisé dans un mélange EtOH/THF. Nous récoltons 66.7 g (83.4 %) de 46. F : 97°C (98°C<sup>50</sup>); <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz) : 3.89 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 5.12 (s, 2H, PhCH<sub>2</sub>O-); 7.00 (d, 2H arom.); 7.26-7.43 (m, 5H, arom.(Bn)); 8.00 (d, 2H, arom.).



47

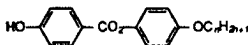
Acide *p*-benzyloxybenzoïque, (47).<sup>53,50</sup> Une suspension contenant 61 g (250 mmol) et 84.15 g (1500 mmol) de KOH dans 500 ml d'éthanol est chauffée une nuit à reflux. Après refroidissement, la suspension est acidifiée prudemment avec HCl 5N. Le solide est filtré et recristallisé dans un mélange EtOH-hexane. Nous récoltons 31.1 g (54%) de 47. F : 191°C (193-195°C<sup>53</sup>, 193°C<sup>50</sup>); <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz) : 5.12 (s, 2H, -OCH<sub>2</sub>Ph); (7.00 (d, 2H arom.); 7.26-7.43 (m, 5H, arom.(Bn)); 8.00 (d, 2H, arom.).



49 (*n* = 10, 12, 18)

*p*-Benzyloxybenzoate de *p*'-octadécyloxyphényle, (49 (*n* = 18)).<sup>54,50</sup> Une solution contenant 3.62 g (15.9 mmol) d'acide 47, 1.89 g (15.9 mmol) de chlorure de thionyle et 2 gouttes de diméthylformamide dans 15 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec est chauffée à reflux durant 2h. Après évaporation du chlorure de thionyle et du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, nous récoltons 4.17 g de chlorure d'acide 48. Une solution de 48 dans 15 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec est ajoutée goutte-à-goutte à une solution de 5.75 g (15.9 mmol.) de 45 (*n* = 18) et 1.6 g (15.9 mmol.) de NEt<sub>3</sub> dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. La solution ainsi obtenue est chauffée 3h à reflux. Après évaporation du solvant, le résidu est recristallisé dans l'éthanol et nous récoltons 6 g (66%) de 49 (*n* = 18). R<sub>f</sub> : 0.51 (hexane/ AcOEt 4 : 1); F : 116 (118°C<sup>54,50</sup>); <sup>1</sup>H-RMN (200 MHz) : 0.88 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>); 1.28 (m, 28H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>); 1.42 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.79 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.96 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>); 5.16 (s, 2H, PhCH<sub>2</sub>O-); 6.91 (d, 2H, arom.) 7.07 (d, 2H, arom.), 7.12 (d, 2H, arom.); 7.37-7.45 (m, 2H, arom.(Bn)); 8.14 (d, 2H, arom.).

Les composés 49 (*n* = 10, 12) ont été synthétisés selon le même mode opératoire. Ils sont décrits dans la littérature.<sup>54,50</sup>



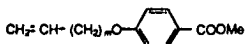
39 (*n* = 10, 12, 18)

*p*-Hydroxybenzoate de *p*'-octadécyloxyphényle (39 (*n* = 18)).<sup>54,50</sup> : Une solution de 6.0 g (10.5 mmol) de 49 (*n* = 18) et 0.6 g de Pd/C (10% en Pd) dans 250 ml d'un mélange

EtOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1 : 4 est agitée dans un réacteur chargée d'une pression de 4 bar pendant 24 h. Nous filtrons et concentrons le filtrat. Nous recristallisons dans l'hexane et récoltons 4.45 g (88%) de 39 (n = 18). R<sub>f</sub> = 0.47 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10 : 1); F = 133-134 °C (134°C<sup>54,50</sup>); <sup>1</sup>H-RMN (200 MHz) : 0.88 (3H, t, -CH<sub>3</sub>); 1.28 (m, 28H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>); 1.40 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.78 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.96 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>); 5.36 (s, 1H, OH); 6.89 (d, 2H, arom.); 6.92 (d, 2H, arom.), 7.10 (d, 2H, arom.); 8.11 (d, 2H, arom.).

Les composés 39 (n = 10, 12) ont été synthétisés selon le même mode opératoire. Ils sont décrits dans la littérature.<sup>54,50</sup>

### 10.2.2. Synthèse des p-hydroxyphényles-p-(alcényloxy)benzoate 43 (m)

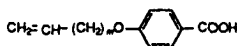


50 (m = 6, 9)

*p*-10-Undécényloxybenzoate de méthyle, (50 (m = 9)).<sup>88,55,56</sup> Une solution contenant 35 ml (76 mmol) de solution de DEAD et 26.8 g (176 mmol.) de *p*-hydroxybenzoate de méthyle dans 56 ml de THF est ajoutée goutte-à-goutte à une solution de 10 g (59 mmol) d'undécène-10 ol-2 et 10.01 g (76 mmol) de triphénylphosphine (PPh<sub>3</sub>) dans 56 ml de THF. La solution ainsi obtenue est agitée 4 jours à température ambiante. Après évaporation à sec et purification par colonne chromatographique (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), nous récoltons 13.69 g (77 %) de 50. R<sub>f</sub> : 0.58 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); F : 39-41 °C (35-36 °C<sup>55</sup>); <sup>1</sup>H-RMN (200 MHz) : 1.31-1.49 (m, 12H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>); 1.87 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.05 (m, 2H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH<sub>2</sub>CH:CH<sub>2</sub>); 3.88 (s, 3H, Ar-COOCH<sub>3</sub>); 4.01 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>); 4.90-5.04 (m, 2H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH:CH<sub>2</sub>); 5.75-5.89 (m, 1H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH:CH<sub>2</sub>); 6.90 (d, 2H, arom.); 8.00 (d, 2H, arom.).

*p*-6-Octadécényloxybenzoate de méthyle, (50 (m = 6) : Une solution contenant 4.00 g (26.3 mmol) de *p*-hydroxybenzoate de méthyle, 5.00 g (26.3 mmol.) de bromo-8 octène-1 et 10.88 g (78.8 mmol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans 30 ml de diméthylformamide est chauffée 1 nuit à 120 °C. Après refroidissement, le mélange réactionnel est filtré et le solvant évaporé à sec. Le résidu est repris dans l'éther et la phase organique lavée avec NaOH 2N. Après séchage sur MgSO<sub>4</sub>, filtration et évaporation, le résidu est purifié par colonne chromatographique (SiO<sub>2</sub>, Hexane/AcOEt 4 : 1). Nous récoltons 6.64 g (96%)

de 50 ( $m = 6$ ).  $R_f$  : 0.53 (Hexane/AcOEt 2 : 1);  $^1\text{H-RMN}$  (200 MHz) : 1.27-1.46 (m, 6H,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ ); 1.73-1.90 (m, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 2.05 (m, 2H,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$ ); 3.88 (s, 3H, Ar-COOCH<sub>3</sub>); 4.00 (t, 2H,  $-\text{OCH}_2$ ); 4.91-5.04 (m, 2H,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CH}:\text{CH}_2$ ); 5.75-5.90 (m, 1H,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CH}:\text{CH}_2$ ); 6.89 (d, 2H, arom.); 7.98 (d, 2H, arom.).

51 ( $m = 6, 9$ )

Acide *p*-10-undécényloxybenzoïque, (51 ( $m = 9$ ))<sup>55,56</sup> : Une solution contenant 3.00 g (9.85 mmol) de 50 ( $m = 9$ ), 10.79 g de KOH et 72 ml d'éthanol est chauffée 2 h à reflux. Après refroidissement, nous acidifions prudemment avec HCl 2N jusqu'à pH 2 environ. Le solide formé est filtré et recristallisé dans l'éthanol. Nous récoltons 2.36 g (82 %) de 51 ( $m = 9$ ).  $^1\text{H-RMN}$  (200 MHz) : 1.25-1.51 (m, 12H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2$ ); 1.74-1.85 (m, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 2.05 (m, 2H,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$ ); 4.03 (t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 4.91-5.05 (m, 2H,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}:\text{CH}_2$ ); 5.76-5.89 (m, 1H,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}:\text{CH}_2$ ); 6.93 (d, 2H, arom.); 8.03 (d, 2H, arom.).

Le composé 51 ( $m = 6$ ) est synthétisé selon le même mode opératoire. Ce composé est décrit dans la littérature.<sup>55,56</sup>

43 ( $m = 6, 9$ )

*p*-Hydroxphényl *p*-(10-undécényloxy)benzoate, (43 ( $m = 9$ )).<sup>56</sup> Une solution contenant 1.3. g (4.48 mmol) d'acide 51 ( $m = 9$ ), 0.85 g (6.71 mmol) de chlorure d'oxalyle dans 10 ml de toluène sec et 2 gouttes de diméthylformamide est agitée 1h à température ambiante et chauffée 2h 30 à reflux. Après évaporation du solvant et du reste de chlorure d'oxalyle, nous obtenons 1.4 g de chlorure d'acide 52 ( $m = 9$ ). Une solution de 2.46 g (22.4 mmol) d'hydroquinone dans 48 ml de pyridine puriss. p.a. est ajoutée aux 1.4 g (4.48 mmol) de 52 ( $m = 9$ ) et la solution ainsi obtenue est agitée 24 h à

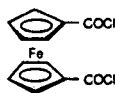
température ambiante. Le mélange réactionnel est versé dans 160 ml de HCl 2N, le précipité obtenu filtré, repris dans une solution de NaHCO<sub>3</sub> saturée et filtré à nouveau. Le précipité ainsi obtenu est purifié par colonne chromatographique (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10 : 1) et recristallisation dans hexane/AcOEt. Nous récoltons 0.62 g (36 %) de 43 (*m* = 9). *R*<sub>f</sub> : 0.49 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10 : 1); F : 98-99°C (96-98°C<sup>56</sup>); <sup>1</sup>H-RMN (200 MHz) : 1.20-1.56 (m, 12H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>); 1.75-1.99 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.05 (m, 2H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH<sub>2</sub>CH:CH<sub>2</sub>); 4.04 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>); 4.82-5.05 (m, 2H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH:CH<sub>2</sub>); 5.76-5.89 (m, 1H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH:CH<sub>2</sub>); 6.84 (d, 2H, arom.); 6.96 (d, 2H, arom.); 7.06 (d, 2H, arom.), 8.13 (d, 2H, arom.).

Le composé 43 (*m* = 6) a été synthétisé selon le même mode opératoire. Ce composé n'est, à notre connaissance, pas décrit dans la littérature :

*R*<sub>f</sub> : 0.42 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10 : 1); F : 97-99°C; <sup>1</sup>H-RMN (200 MHz) : 1.37-1.53 (m, 6H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 1.79-1.85 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.05 (m, 2H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH:CH<sub>2</sub>); 4.04 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>); 4.85-5.05 (m, 2H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH:CH<sub>2</sub>); 5.81 (m, 1H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH:CH<sub>2</sub>); 6.83 (d, 2H, arom.); 6.96 (d, 2H, arom.); 7.06 (d, 2H, arom.), 8.12 (d, 2H, arom.). Analyse élémentaire de C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> (340.42); Calc. : C 74.09, H 7.11 %; mesuré : C 74.03, H 7.16 %.

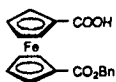
### 10.3. Synthèses des monomères 33 et 34

#### 10.3.1. Synthèse des monomères de la série 33



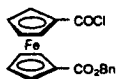
36

Dichlorocarboxyferrocène, (36).<sup>65,46</sup> Une solution contenant 11 g (40 mmol) de dicarboxyferrocène 1,1', 36.7 ml (430 mmol) de chlorure d'oxalyle et 2 ml de pyridine sèche dans 120 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec est chauffée 7h à reflux. Après évaporation de l'excès de chlorure d'oxalyle et du solvant, le résidu est extrait à la ligroïne à chaud. Nous récoltons 10.6 g (85 %) de 36. F : 96°C, (98-100°C<sup>65</sup>, 95°C<sup>46</sup>); <sup>1</sup>H-RMN : (200MHz) : 4.77 (t, 4H, Cp); 5.06 (t, 4H, Cp).



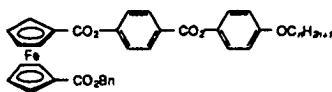
37

*Acide 1'-(benzyloxycarbonyl)ferrocène-1-carboxylique, (37).*<sup>49,50</sup> Une solution de 3.71 g (34.30 mmol) d'alcool benzylique dans 29 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec est additionnée goutte-à-goutte sous forte agitation à une solution contenant 10.6 g (34.08 mmol) de 36 et 6.89 g (68.09 mmol) de triéthylamine dissous dans 1430 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. Nous faisons cette adjonction au rythme de 50% puis 25% un quart d'heure plus tard et 25% encore un quart d'heure plus tard. Nous agitions 4 heures à température ambiante. Nous évaporons à sec et purifions par colonne chromatographique ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  8 : 2 puis  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}/\text{AcOH}$  8 : 2 : 0.1 une fois que le composé diprotégé est sorti). Nous récupérons 5.26 g (41 %) de 37.  $R_f$  : 0.07 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  8 : 2); F : 154°C, (146-148°C<sup>49,50</sup>);  $^1\text{H-RMN}$  (200 MHz) : 4.35 (t, 2H, Cp); 4.46 (t, 2H, Cp); 4.83 (t, 2H, Cp); 4.91 (t, 2H, Cp); 5.29 (s, 2H,  $\text{PhCH}_2$ ); 7.33-50 (m, 5H, arom.(Bn)).



38

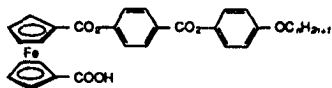
*1-Chlorocarbonyl-1'-(benzyloxycarbonyl)ferrocène, (38).*<sup>49,50</sup> Une solution de 2.00 g (5.5 mmol) de 37, 2.36 g (27.5 mmol) de chlorure d'oxalyle et 20 gouttes de pyridine sèche dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec est chauffée à reflux durant 7h. Après évaporation de l'excès de chlorure d'oxalyle et du solvant, le résidu est extrait à la ligroïne à chaud. Nous récoltons 2.17 g (100 %) de 38. F : 70°C, (68-69°C<sup>49,50</sup>);  $^1\text{H-RMN}$  (200 MHz) : 4.48 (s, 2H, Cp); 4.54 (t, 2H, Cp); 4.87 (t, 2H, Cp); 4.96 (t, 2H, Cp); 5.29 (s, 2H,  $\text{PhCH}_2$ ); 7.38-7.50 (m, 5H, arom.(Bn)).

40 ( $n = 12, 18$ )

*Ferrocène-1,1'-dicarboxylate de benzyle et de p-(p'-(octadécyloxyphényloxy)carbonyl)-phényle, (40 ( $n = 18$ )),<sup>49</sup>* Une solution contenant 2.1 g (5.5 mmol) de 38, 2.65 g de 39 ( $n = 18$ ) (5.5 mmol) et 0.53 g (5.2 mmol) de  $\text{NEt}_3$  dans 40 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec est chauffée une nuit à reflux. Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par colonne chromatographique ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  50 : 1) puis recristallisation dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ . Nous récoltons 4 g (90 %) de 40 ( $n = 18$ ).  $R_f$  : 0.78 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  10 : 1); F : 91-92°C;  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz) : 0.88 (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ); 1.26 (m, 28H,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_{14}$ ); 1.46 (m, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1.79 (m, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 3.97 (t, 2H,  $-\text{OCH}_2$ ); 4.44 (t, 2H, Cp); 4.52 (t, 2H, Cp); 4.91 (t, 2H, Cp); 4.95 (t, 2H, Cp); 5.25 (s, 2H,  $\text{PhCH}_2$ ); 6.94 (d, 2H, arom.); 7.13 (d, 2H, arom.); 7.34-7.37 (m, 5H, arom.(Bn)); 7.43 (d, 2H, arom.); 8.23 (d, 2H, arom.); Analyse élémentaire de  $\text{C}_{50}\text{H}_{60}\text{FeO}_7$  (828.88); Calc. : C 72.45, H 7.30 %; mesuré : C 72.48, H 7.35 %.

Le composé 40 ( $n = 12$ ) a été synthétisé selon le même mode opératoire que ci-dessus. Ce composé n'est pas décrit dans la littérature :

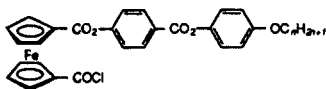
$R_f$  : 0.43 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  50 : 1); F : 102-104°C;  $^1\text{H-RMN}$  (200 MHz) : 0.87 (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ); 1.28 (m, 16H,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_8$ ); 1.46 (m, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1.79 (m, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 3.98 (t, 2H,  $-\text{OCH}_2$ ); 4.45 (t, 2H, Cp); 4.52 (t, 2H, Cp); 4.92 (t, 2H, Cp); 4.96 (t, 2H, Cp); 5.25 (s, 2H,  $\text{PhCH}_2$ ); 6.94 (d, 2H, arom.); 7.13 (d, 2H, arom.); 7.34-7.37 (m, 5H, arom.(Bn)); 7.42 (d, 2H, arom.); 8.24 (d, 2H, arom.); Analyse élémentaire de  $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{FeO}_7$  (744.72); Calc. : C 70.97, H 6.50 %; mesuré : C 70.92, H 6.57 %.

41 ( $n = 12, 18$ )

Acide 1'-[p-(p'-octadécyloxyphényloxy)carbonyl]phénylferrocène-1-carboxylique, (41 ( $n = 18$ )).<sup>49</sup> Une solution contenant 6.04 g (7.3 mmol) de 40 ( $n = 18$ ) et 0.6 g de Pd/C (10%) dans 500 ml d'un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  2 : 3 est placée dans un réacteur qui est chargé avec 4 bar de  $\text{H}_2$  et laissée sous agitation pendant une nuit. Le mélange réactionnel est filtré (après dissolution du produit final qui a précipité à l'aide d'un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}/\text{AcOH}$  10 : 1 + 1%), le filtrat concentré et recristallisé dans l'éthanol. Nous récoltons 4.71 g (88 %) d'acide 41 ( $n = 18$ ). F : 176-178°C (177<sup>50</sup>); <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz) : 0.88 (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ); 1.26 (m, 28H,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_{14}$ ); 1.47 (m, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1.78 (m, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 3.96 (t, 2H,  $-\text{OCH}_2$ ); 4.57 (t, 4H, Cp); 4.95 (d, 2H, Cp); 5.01 (d, 2H, Cp); 6.93 (d, 2H, arom.); 7.12 (d, 2H, arom.); 7.39 (d, 2H, arom.); 8.27 (d, 2H, arom.); Analyse élémentaire de  $\text{C}_{43}\text{H}_{54}\text{FeO}_7$  (738.75); Calc. : C 69.91, H 7.37 %; mesuré : C 69.89, H 7.32 %.

Le composé 41 ( $n = 12$ ) a été synthétisé selon le même mode opératoire que ci-dessus. Il n'est pas décrit dans la littérature :

F : 177-78°C; <sup>1</sup>H-RMN (200 MHz) : 0.87 (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ); 1.28 (m, 16H,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_8$ ); 1.46 (m, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1.79 (m, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 3.98 (t, 2H,  $-\text{OCH}_2$ ); 4.57 (d, 2H, Cp); 4.59 (d, 2H, Cp); 4.96 (t, 2H, Cp); 5.02 (t, 2H, Cp); 6.94 (d, 2H, arom.); 7.13 (d, 2H, arom.); 7.39 (d, 2H, arom.); 8.27 (d, 2H, arom.); Analyse élémentaire de  $\text{C}_{37}\text{H}_{42}\text{FeO}_7$  (654.09); Calc. : C 67.89, H 6.47 %; mesuré : C 67.91, H 6.51 %.



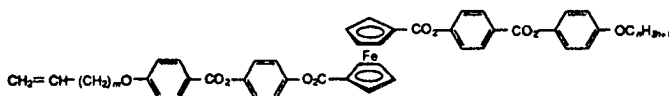
42 ( $n = 12, 18$ )

1-Chlorocarbonylferrocène-1'-carboxylate de p-(p'-octadécyloxyphényloxy)carbonylphényle, (42 ( $n = 18$ )).<sup>49</sup> Une solution contenant 0.15 g (0.2 mmol) de 41 ( $n = 18$ ), 0.13 g (1.02 mmol) de chlorure d'oxalyle et 5 gouttes de pyridine dans 10 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec est chauffée 7 h à reflux. Après évaporation de l'excès de chlorure d'oxalyle et du solvant, le résidu est extrait à la ligroïne à chaud, nous récoltons 0.17 g (100 %) de 42 ( $n = 18$ ). F : 103-105°C; <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz) : 0.88 (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ); 1.26 (m, 28H,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_{14}$ ); 1.47 (m, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1.79 (m, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 3.96 (t, 2H,

-OCH<sub>2</sub>); 4.68 (t, 2H, Cp); 4.74 (t, 2H, Cp); 5.03 (t, 2H, Cp); 5.10 (t, 2H, Cp); 6.93 (d, 2H, arom.) 7.12 (d, 2H, arom.); 7.38 (d, 2H, arom.); 8.27 (d, 2H, arom.).

Le composé 42 ( $n = 12$ ) est synthétisé selon le même mode opératoire.

F : 115°C; <sup>1</sup>H-RMN (200 MHz) : 0.89 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>); 1.26 (m, 16H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>); 1.47 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.78 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.97 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>); 4.68 (t, 2H, Cp); 4.75 (t, 2H, Cp); 5.04 (t, 2H, Cp); 5.11 (t, 2H, Cp); 6.94 (d, 2H, arom.) 7.11 (d, 2H, arom.); 7.39 (d, 2H, arom.); 8.27 (d, 2H, arom.).



33 ( $m = 9, n = 18$ ); 33 ( $m = 6, n = 18$ ); 33 ( $m = 6, n = 12$ )

**Ferrocène 1,1'-dicarboxylate de p-(p'-octadécyloxyphénoxy-carbonyl)phényle et de p-undéc-10-énoxybenzoyloxy)phényle**, (33 ( $m = 9, n = 18$ )). Une solution de 1.02 g (1.35 mmol) de 42 ( $n = 18$ ), 0.57 g (1.49 mmol) de 43 ( $m = 9$ ) et 0.14 g (1.38 mmol) de NEt<sub>3</sub> dans 35 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec est chauffée une nuit à reflux. Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par colonne chromatographique (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 100 : 1) et recristallisation dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH. Nous récoltons 1.04 g (70 %) de 33 ( $m = 9, n = 18$ ). R<sub>f</sub> : 0.41 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 100 : 1); IR (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  : 3126, 3077, 2920, 2850, 1739, 1722, 1642, 1606; 1510, 1471, 1454; <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz) : 0.88 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>); 1.26-1.37 (m, 38H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 1.46 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.79 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.06 (t, 2H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH<sub>2</sub>CH:CH<sub>2</sub>); 3.95 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>); 4.04 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>) 4.64 (m, 4H, Cp); 4.95-5.02 (m, 2H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH:CH<sub>2</sub>); 5.09 (m, 4H, Cp); 5.82 (m, 1H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH:CH<sub>2</sub>); 6.91 (d, 2H, arom.); 6.95 (d, 2H, arom.); 7.11 (d, 2H, arom.); 7.21 (d, 4H, arom.); 7.33 (d, 2H, arom.); 8.12 (d, 2H, arom.); 8.22 (d, 2H, arom.); Analyse élémentaire de C<sub>67</sub>H<sub>82</sub>FeO<sub>10</sub> (1103.24); Calc. : C 72.94, H 7.49 %; mesuré : C 72.96, H 7.55 %.

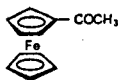
Les composés 33 ( $m = 6, n = 18$ ) et 33 ( $m = 6, n = 12$ ) ont été synthétisés selon le même mode opératoire.

(33 ( $m = 6, n = 18$ )) : R<sub>f</sub> : 0.76 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10 : 1); IR (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  : 3127, 3077, 2919, 2850, 1740, 1720, 1641, 1606; 1510, 1472, 1455; <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz) : 0.88 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>); 1.26-1.39 (m, 32H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 1.42 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.79 (m, 4H,

-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.06 (t, 2H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH:CH<sub>2</sub>); 3.95 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>); 4.04 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>) 4.64 (m, 4H, Cp); 4.94-5.03 (m, 2H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH:CH<sub>2</sub>); 5.09 (m 4H, Cp); 5.82 (m, 1H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH:CH<sub>2</sub>); 6.91 (d, 2H, arom.); 6.95 (d, 2H, arom.); 7.11 (d, 2H, arom.); 7.21 (d, 4H, arom.); 7.33 (d, 2H, arom.); 8.12 (d, 2H, arom.); 8.22 (d, 2H, arom.); Analyse élémentaire de C<sub>64</sub>H<sub>75</sub>FeO<sub>10</sub> (1060.15); Calc. : C 72.51, H 7.13 %; mesuré : C 72.35, H 7.29 %.

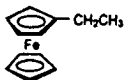
(33 (*m* = 6, *n* = 12)) : R<sub>f</sub> : 0.62 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10 : 1); F : 147-148°C; <sup>1</sup>H-RMN (200 MHz) : 0.86 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>); 1.26-1.39 (m, 20H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 1.45 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.79 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.06 (t, 2H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH:CH<sub>2</sub>); 3.95 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>); 4.04 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>) 4.64 (t, 4H, Cp); 4.94-5.04 (m, 2H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH:CH<sub>2</sub>); 5.11 (t, 4H, Cp); 5.82 (m, 1H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH:CH<sub>2</sub>); 6.91 (d, 2H, arom.); 6.95 (d, 2H, arom.); 7.11 (d, 2H, arom.); 7.22 (dd, 4H, arom.); 7.33 (d, 2H, arom.); 8.12 (d, 2H, arom.); 8.22 (d, 2H, arom.); Analyse élémentaire de C<sub>58</sub>H<sub>64</sub>FeO<sub>10</sub> (976.998); Calc. : C 71.30, H 6.60 %; mesuré : C 71.47, H 7.04 %.

### 10.3.2. Synthèse du monomère 34



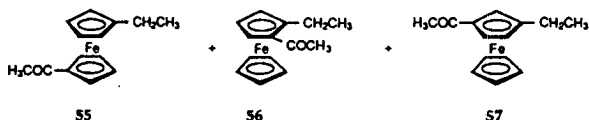
53

*Acétylferrocène*, (53).<sup>57</sup> Sous atmosphère inerte d'azote, une suspension de 5.06 g (64.5 mmol) de chlorure d'acétyle et de 9.47 g (71.0 mmol) de AlCl<sub>3</sub> dans 250 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec est ajoutée goutte-à-goutte, sous forte agitation à une solution de 12 g (64.5 mmol) de ferrocène dans 250 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. La solution est chauffée à reflux pendant 3 h; puis versée dans l'eau froide. La phase organique est récupérée et la phase aqueuse extraite avec du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Les phases organiques réunies sont séchées sur MgSO<sub>4</sub>, puis concentrées. Le résidu solide est purifié par colonne chromatographique (SiO<sub>2</sub>, hexane/AcOEt 2 : 1). Nous récoltons 10.40 g (71 %) de 53. R<sub>f</sub> : 0.36 (hexane/AcOEt 2 : 1); F : 86°C (83-85°C<sup>57</sup>); <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz) : 2.39 (s, 3H, -COCH<sub>3</sub>); 4.20 (s, 5H, Cp); 4.50 (t, 2H, Cp); 4.77 (t, 2H, Cp).



54

*Ethylferrocène*, (54).<sup>58</sup> Sous atmosphère inerte d'azote et à 0°C, 7.33 g (55 mmol) de  $\text{AlCl}_3$  sont ajoutés par portions et sous forte agitation à une suspension de 2.09 g (55 mmol) de  $\text{LiAlH}_4$  dans 130 ml d'éther sec. Une solution de 11.40 g (50 mmol) de 53 dans 150 ml de THF sec est additionnée, sous forte agitation, goutte à goutte pendant 10 min. Après 20 min., le mélange est versé prudemment dans la glace. La phase aqueuse est extraite à l'éther et les phases organiques réunies lavées avec des solutions saturées de  $\text{NaHCO}_3$  d'abord, puis de  $\text{NaCl}$ . Après séchage sur  $\text{MgSO}_4$ , le solvant est éliminé. Nous obtenons 10.63 g (99 %) de 54.  $R_f$  : 0.66 (hexane/ $\text{AcOEt}$  4 : 1);  $^1\text{H-RMN}$  (200 MHz) : 1.18 (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ); 2.35 (q, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 4.06 (t, 2H, Cp); 4.08 (t, 2H, Cp); 4.11 (s, 5H, Cp).

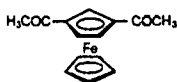


*Acétyléthylferrocène*, (55-57).<sup>59,60,61</sup> Sous atmosphère inerte d'azote, une suspension de 17.91 g (228 mmol) de chlorure d'acétyle et de 30.42 g (228 mmol) de  $\text{AlCl}_3$  dans 500 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec est ajoutée goutte-à-goutte et sous forte agitation à une solution de 44.40 g (207 mmol) de 54 dans 300 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution vire de l'orange au violet. Elle est agitée à température ambiante pendant 2 heures, puis versée dans l'eau froide. La phase organique est récupérée et la phase aqueuse extraite avec du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Les phases organiques réunies sont lavées avec une solution de  $\text{NaCl}$  saturée et séchées sur  $\text{MgSO}_4$ . Après élimination du solvant, le mélange est purifié par colonne chromatographique ( $\text{SiO}_2$ , hexane/ $\text{AcOEt}$  8 : 1). Nous récoltons 17.00 g (32 %) de 55, 5.12 g (10 %) de 56, 6.83 g (13 %) de 57, 0.49 g (1 %) de 55 enrichi en 57, et 11.41 g (21 %) de 57 enrichi en 55.

1-Acétylel-1'-éthylferrocène, (55) :  $R_f$  : 0.36 (toluène/Et<sub>2</sub>O 6 : 1); <sup>1</sup>H-RMN (200 MHz) : 1.12 (t, 3H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.27 (q, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.39 (s, 3H, -COCH<sub>3</sub>); 4.08 (s, 5H, Cp); 4.44 (t, 2H, Cp); 4.69 (t, 2H, Cp).

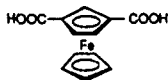
1-Acétylel-2-éthylferrocène, (56) :  $R_f$  : 0.46 (toluène/Et<sub>2</sub>O 6 : 1); <sup>1</sup>H-RMN (200 MHz) : 1.17 (t, 3H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.41 (s, 3H, -COCH<sub>3</sub>); 2.66 (m, 1H, -CH(H)CH<sub>3</sub>); 2.82 (m, 1H, -CH(H)CH<sub>3</sub>); 4.13 (s, 5H, Cp); 4.33 (t, 1H, Cp); 4.45 (t, 1H, Cp); 4.60 (q, 1H, Cp).

1-Acétylel-3-éthylferrocène, (57) :  $R_f$  : 0.31 (toluène/Et<sub>2</sub>O 6 : 1); <sup>1</sup>H-RMN (200 MHz) : 1.20 (t, 3H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.37 (s, 3H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.39 (q, 2H, -COCH<sub>3</sub>); 4.15 (s, 5H, Cp); 4.44 (t, 1H, Cp); 4.68-4.71 (m, 2H, Cp).



58

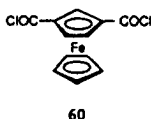
Diacetylferrocène, (58).<sup>59,62,89</sup> Sous atmosphère inerte d'azote, 27.5 g (316 mmol, 15.8 éq.) de MnO<sub>2</sub> activé (sous vide à 120°C durant 24 h) sont ajoutés à une solution de 5.12 g (20 mmol) de 57 dans 280 ml de benzène puriss. p.a. Le mélange est agité à 60°C pendant 6 jours 1/2. Une portion de 13.5 g de MnO<sub>2</sub> activé est rajoutée après 2 jours de réaction. Le mélange réactionnel additionné de 460 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est filtré et évaporé à sec. Le résidu est purifié par colonne chromatographique (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 50 : 1). Nous récoltons 0.97 g (18 %) de 58.  $R_f$  : 0.18 (toluène/Et<sub>2</sub>O 3 : 1); F : 181°C (180-181°C<sup>62,89</sup>); <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz) : 2.44 (s, 6H, -COCH<sub>3</sub>), 4.25 (s, 5H, Cp), 5.04 (d, 2H, Cp), 5.35 (t, 1H, Cp).



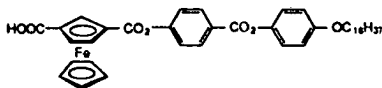
59

Acide ferrocène-1,3-dicarboxylique, (59).<sup>63,64</sup> 2 g (13 mmol) de Br<sub>2</sub> sont ajoutés, sous vive agitation, à une solution de 1.85 g (46 mmol) de NaOH dans 13 ml d'eau maintenue à 0°C. Cette solution est agitée pendant 10 min. à 0°C et ajoutée à une

solution de 0.5 g (1.9 mmol) de 58 dans 30 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  1 : 2. Le mélange est agité à  $0^\circ\text{C}$  pendant 1 h, puis à température ambiante pendant 3 h en rajoutant chaque heure, par trois fois, une solution de  $\text{NaOBr}$  préparée comme précédemment. Le mélange réactionnel est lavé avec du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et la phase aqueuse acidifiée avec de l'acide acétique glacial. Elle est extraite avec un mélange  $\text{AcOEt}/\text{AcOH}$  10 : 1 et les phases organiques réunies sont séchées sur  $\text{MgSO}_4$ , puis évaporées à sec. Nous récoltons 0.6 g (118 %) de 59 impur. Le produit est engagé dans la synthèse suivante sans purification. F :  $250^\circ\text{C}$  (déc.) (  $228^\circ\text{C}$  déc.<sup>63</sup>).

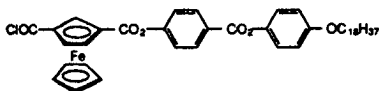


1,3-Dichlorocarboxyferrocène, (60).<sup>46,65</sup> Une solution de 0.51 g (1.9 mmol) de 59, 2.35 g (19 mmol) de chlorure d'oxalyle et 5 gouttes de pyridine puriss. p.a. dans 15 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec est chauffée à reflux durant 7 h. Après extraction à la ligroïne à chaud, nous récupérons 300 mg (52 % par rapport à 58) de 60. F :  $99-100^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz) : 4.51 (s, 5H, Cp); 5.26 (d, 2H, Cp); 5.67 (d, 1H, Cp).



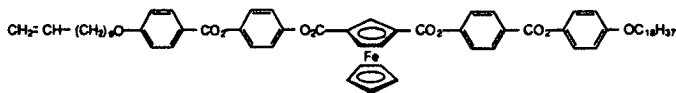
Acide 3-[p-(p'-octadécyloxyphényloxy)carbonyl]phényl]ferrocène-1-carboxylique, (61 ( $n = 18$ )).<sup>50,51</sup> Sous atmosphère inerte d'azote, une solution contenant 0.31 g (1.01 mmol) de 60, 0.16 g (0.34 mmol) de 39 ( $n = 18$ ) et 7 gouttes de pyridine dans 70 ml de benzène puriss. p.a. est chauffée 1 jour 1/2 à reflux. Après 1 h 1/4 et 2h 30 de réaction, 0.16 g (0.34 mmol) de 39 ( $n = 18$ ) sont rajoutés au mélange réactionnel. Après évaporation du solvant, le produit brut est purifié par colonne chromatographique ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , puis  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  10 : 1 et  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}/\text{AcOH}$  10 : 1 : 0.1) et recristallisation dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$ . Nous récoltons 0.19 g (25 %) de 61 ( $n = 18$ ).  $R_f$  : 0.29 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}/\text{AcOH}$  40 : 2 : 1); F :  $180^\circ\text{C}$  ( $186^{50,51}$ );  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz) :

0.88 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>); 1.20-1.40 (m, 28H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>); 1.46 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.79 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.97 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>); 4.49 (s, 5H, Cp); 5.20 (s, 1H, Cp); 5.34 (s, 1H, Cp); 5.73 (s, 1H, Cp); 6.94 (d, 2H, arom.); 7.12 (d, 2H, arom.); 7.33 (d, 2H, arom.); 8.29 (d, 2H, arom.); Analyse élémentaire de C<sub>43</sub>H<sub>54</sub>FeO<sub>7</sub> (738.74); Calc. : C : 69.91, H : 7.37 %; mesuré : C : 70.05, H : 7.22 %.



62

1-Chlorocarbonylferrocène-3-carboxylate de *p*-(*p*'-octadécyloxyphényloxycarbonyl)-phényle, (62 (*n* = 18)).<sup>50,51</sup> Une solution contenant 0.45 g (0.59 mmol) de 61 (*n* = 18), 0.38 g (2.97 mmol) de chlorure d'oxalyle et 5 gouttes de pyridine sèche dans 15 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec est agitée à reflux durant 7 h. Après évaporation de l'excès de chlorure d'oxalyle et du solvant, le résidu est extrait à la ligroïne à chaud. Nous récoltons 0.12 g (84 %) de 62 (*n* = 18). F : 120-125°C; <sup>1</sup>H-RMN (200 MHz) : 0.88 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>); 1.21-1.50 (m, 30H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>); 1.79 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.97 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>); 4.50 (s, 5H, Cp); 5.20 (t, 1H, Cp); 5.35 (t, 1H, Cp); 5.74 (t, 1H, Cp); 6.94 (d, 2H, arom.); 7.13 (d, 2H, arom.); 7.33 (d, 2H, arom.); 8.29 (d, 2H, arom.).



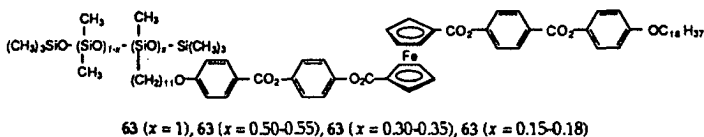
34

Ferrocène-1,3-dicarboxylate de *p*-(*p*'-octadécyloxyphényloxycarbonyl)phényle et de *p*-(*p*'-undéc-10-énoxybenzoyloxy)phényle, (34). Une solution contenant 0.12 g (0.16 mmol) de 62 (*n* = 18), 0.080 g (0.21 mmol) de 43 (*m* = 9) et 16 mg (0.16 mmol) de NEt<sub>3</sub> dans 15 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec est chauffée une nuit à reflux. Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par colonne chromatographique (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 100 : 1) et recristallisation dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH. Nous obtenons 0.5 g (28 %) de 34. R<sub>f</sub> : 0.33 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 100 : 1); IR (KBr) ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup> : 3131, 3079, 2920, 2851, 1733, 1641, 1606;

1510, 1466;  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz) : 0.88 (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ); 1.26-1.39 (m, 38H,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)$ ); 1.46 (m, 4H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1.81 (m, 4H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 2.05 (quin., 2H,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$ ); 3.97 (t, 2H,  $-\text{OCH}_2$ ); 4.05 (t, 2H,  $-\text{OCH}_2$ ); 4.47 (s, 5H, Cp); 4.92-5.02 (m, 2H,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}:\text{CH}_2$ ); 5.25-5.28 (t, 2H, Cp); 5.78-5.83 (m, 1H,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}:\text{CH}_2$ ); 5.79 (t, 1H, Cp); 6.94 (d, 2H, arom.); 6.98 (d, 2H, arom.); 7.13 (d, 2H, arom.); 7.24 (d, 2H, arom.); 7.27 (d, 2H, arom.); 7.35 (d, 2H, arom.); 8.15 (d, 2H, arom.); 8.29 (d, 2H, arom.); Analyse élémentaire de  $\text{C}_{67}\text{H}_{82}\text{FeO}_{10}$  (1103.23); calculé : C : 72.94, H : 7.49 %, mesuré : C : 72.98, H : 7.20 %.

## 10.4. Polysiloxanes

### 10.4.1. Polysiloxanes de la série 63



Ferrocène 1,1'-dicarboxylate de *p*-(*p'*-octadécyloxyphénoxy)phényle et de *p*-(*p'*-undéc-10-énoxybenzoyloxy)phényléméthylepolysiloxane, (63 (x = 1)).<sup>71</sup> 5 ml d'une solution contenant 0.024 g (0.41 mmol SiH) de polyméthylhydrosiloxane est ajoutée à une solution de 0.5 g (0.45 mmol) de 33 (m = 9, n = 18) dans 13 ml de toluène sec. Le mélange réactionnel est chauffé à 70°C et 0.9 mg de catalyseur ( $\text{PtCl}_2(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})$ ) sont ajoutés. La solution est agitée 24 h à 70°C. Après 24 h à 70°C, la disparition de la bande Si-H à 2160  $\text{cm}^{-1}$  en IR et du pic à 4.7 ppm en  $^1\text{H-RMN}$ , nous indique que la réaction est terminée. Le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le résidu est purifié par dissolution dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis précipitation avec du méthanol et centrifugation. Nous récoltons 0.15 g (31 %) de polymère 63 (x = 1). IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  : 3126, 3078, 2921, 2851, 1738, 1606; 1580, 1510, 1456;  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz) : 0.08 (m (large), 123H,  $-\text{SiCH}_3$ ); 0.52 (s (large), 2H,  $-\text{SiCH}_2$ ); 0.86 (d (large), 3H,  $-\text{CH}_3$ ); 1.25 (m (large) 38H,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ ); 1.45 (s (large), 4H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1.78 (s (large), 4H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 3.94 (s (large), 2H,  $-\text{OCH}_2$ ); 4.00 (s (large), 2H,  $-\text{OCH}_2$ ); 4.63 (s (large), 4H, Cp); 5.08 (s (large), 4H, Cp); 6.90 (d (large), 4H, arom.); 7.09 (s (large), 2H, arom.);

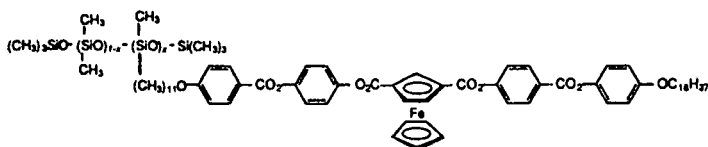
7.21 (s (large), 4H, arom.); 7.31 (d (large), 2H, arom.); 8.10 (s (large), 2H, arom.); 8.21 (s (large), 2H, arom.).

(50-55 %) Ferrocène 1,1'-dicarboxylate de *p*-(*p*'-octadécyloxyphénoxycarbonyl)phényle et de *p*-(*p*-undéc-10-énoxybenzoyloxy)phényléméthyle-(45-50 %) diméthylepolysiloxane, (63 ( $x = 0.50-0.55$ )).<sup>71</sup> 5 ml d'une solution contenant 0.059 g (0.41 mmol SiH) de (50-55 %) méthylhydro-(45-50 %) diméthylpolysiloxane est ajoutée à une solution de 0.5 g (0.45 mmol) de 33 ( $m = 9, n = 18$ ) dans 13 ml de toluène sec. Le mélange réactionnel est chauffé à 70°C et 0.9 mg de catalyseur (PtCl<sub>2</sub>(1,5-C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)) sont ajoutés. La solution est agitée 24 h à 70°C. Après 24 h à 70°C, la disparition de la bande Si-H à 2160 cm<sup>-1</sup> en IR et du pic à 4.7 ppm en <sup>1</sup>H-RMN, nous indique que la réaction est terminée. Le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le résidu est purifié par dissolution dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis précipitation avec du méthanol et centrifugation. Nous récoltons 0.128 g (25 %) de polymère 63 ( $x = 0.50-0.55$ ). IR (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  : 3126, 3077, 2921, 2851, 1739, 1606; 1581, 1510, 1471, 1456; <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz) : 0.06 (m, 75H, -SiCH<sub>3</sub>); 0.51 (s (large), 2H, -SiCH<sub>2</sub>); 0.87 (d, 3H, -CH<sub>3</sub>); 1.25 (m, 38H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 1.45 (s (large), 4H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.78 (s (large), 4H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.94 (s (large), 2H, -OCH<sub>2</sub>); 4.00 (s (large), 2H, -OCH<sub>2</sub>); 4.62 (s (large), 4H, Cp); 5.07 (s (large), 4H, Cp); 6.90 (d, 4H, arom.); 7.09 (d, 2H, arom.); 7.21 (d, 4H, arom.); 7.31 (d, 2H, arom.); 8.10 (d, 2H, arom.); 8.21 (d, 2H, arom.).

(30-35 %) Ferrocène 1,1'-dicarboxylate de *p*-(*p*'-octadécyloxyphénoxycarbonyl)phényle et de *p*-(*p*-undéc-10-énoxybenzoyloxy)phényléméthyle-(65-70 %) diméthylepolysiloxane, (63 ( $x = 0.30-0.35$ )).<sup>71</sup> 5 ml d'une solution contenant 0.08 g (0.41 mmol SiH) de (30-35 %) méthylhydro-(65-70 %) diméthylpolysiloxane est ajoutée à une solution de 0.5 g (0.45 mmol) de 33 ( $m = 9, n = 18$ ) dans 13 ml de toluène sec. Le mélange réactionnel est chauffé à 70°C et 0.9 mg de catalyseur (PtCl<sub>2</sub>(1,5-C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)) sont ajoutés. La solution est agitée 24 h à 70°C. Après 24 h à 70°C, la disparition de la bande Si-H à 2160 cm<sup>-1</sup> en IR et du pic à 4.7 ppm en <sup>1</sup>H-RMN, nous indique que la réaction est terminée. Le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le résidu est purifié par dissolution dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis précipitation avec du méthanol et centrifugation. Nous récoltons 0.112 g (21 %) de polymère 63 ( $x = 0.30-0.35$ ). IR (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  : 3125, 3080, 2921, 2851, 1739, 1606; 1580, 1510, 1472, 1456; <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz) : 0.07 (m, 156H, -SiCH<sub>3</sub>); 0.53 (s (large), 2H, -SiCH<sub>2</sub>); 0.87 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>); 1.25 (m, 38H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 1.43 (s (large), 4H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.78 (s (large), 4H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.95 (s (large), 2H, -OCH<sub>2</sub>); 4.00 (s (large), 2H, -OCH<sub>2</sub>); 4.62 (s (large), 4H, Cp); 5.07 (s (large), 4H, Cp); 6.90 (d (large), 4H, arom.); 7.10 (d, 2H, arom.); 7.21 (d, 4H, arom.); 7.31 (d, 2H, arom.); 8.10 (d, 2H, arom.); 8.21 (d, 2H, arom.).

(15-18 %) Ferrocène 1,1'-dicarboxylate de *p*-(*p*'-octadécyloxyphénoxy)carbonyl)phényle et de *p*-(*p*-undéc-10-énoxybenzoyle)phényléméthyle-(82-85 %) diméthylepolysiloxane, (63 ( $x = 0.15-0.18$ )).<sup>71</sup> 5 ml d'une solution contenant 0.148 g (0.41 mmol SiH) de (15-18 %) méthylhydro-(82-85 %) diméthylpolysiloxane est ajoutée à une solution de 0.5 g (0.45 mmol) de 33 ( $m = 9, n = 18$ ) dans 13 ml de toluène sec. Le mélange réactionnel est chauffé à 70°C et 0.9 mg de catalyseur (PtCl<sub>2</sub>(1,5-C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)) sont ajoutés. La solution est agitée 24 h à 70°C. Après 24 h à 70°C, la disparition de la bande Si-H à 2160 cm<sup>-1</sup> en IR et du pic à 4.7 ppm en <sup>1</sup>H-RMN, nous indique que la réaction est terminée. Le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le résidu est purifié par dissolution dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis précipitation avec du méthanol et centrifugation. Nous récoltons 0.100 g (17 %) de polymère 63 ( $x = 0.15-0.18$ ). IR (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  : 3125, 3081, 2961, 2921, 2851, 1740, 1606; 1580, 1510, 1472, 1456; <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz) : 0.07 (m, 198H, -SiCH<sub>3</sub>); 0.50 (t (large), 2H, -SiCH<sub>2</sub>); 0.87 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>); 1.25 (m, 38H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 1.45 (s, (large) 4H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.78 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.95 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>); 4.02 (s (large), 2H, -OCH<sub>2</sub>); 4.63 (d, 4H, Cp); 5.08 (s, 4H, Cp); 6.90-6.95 (m, 4H, arom.); 7.10 (d, 2H, arom.); 7.21 (d, 4H, arom.); 7.33 (d, 2H, arom.); 8.11 (d, 2H, arom.); 8.22 (d, 2H, arom.).

#### 10.4.2. Polysiloxanes de la série 64



64 ( $x = 1$ ), 64 ( $x = 0.50-0.55$ ), 64 ( $x = 0.30-0.35$ ), 64 ( $x = 0.15-0.18$ )

Ferrocène 1,3-dicarboxylate de *p*-(*p*'-octadécyloxyphénoxy)carbonyl)phényle et de *p*-(*p*-undéc-10-énoxybenzoyle)phényléméthylepolysiloxane, (64 ( $x = 1$ )).<sup>71</sup> 4.7 ml d'une solution contenant 0.015 g (0.24 mmol SiH) de polyméthylhydrosiloxane est ajoutée à une solution de 0.3 g (0.27 mmol) de 34 dans 6.3 ml de toluène sec. Le mélange réactionnel est chauffé à 70°C et 0.7 mg de catalyseur (PtCl<sub>2</sub>(1,5-C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)) sont ajoutés. La solution est agitée 24 h à 70°C. Après 24 h à 70°C, la disparition de la bande Si-H à 2160 cm<sup>-1</sup> en IR et du pic à 4.7 ppm en <sup>1</sup>H-RMN, nous indique que la réaction est terminée. Le

solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le résidu est purifié par dissolution dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis précipitation avec du méthanol et centrifugation. Nous récoltons 0.09 g (32 %) de polymère 64 ( $x = 1$ ). IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  : 3130, 3079, 2922, 2851, 1736, 1607; 1510, 1467, 1415;  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz) : 0.1 (m, 123H,  $\text{SiCH}_3$ ); 0.54 (s (large), 2H,  $\text{SiCH}_2$ ); 0.86 (t (large), 3H,  $-\text{CH}_3$ ); 1.26 (m, 42H,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ ); 1.45 (s (large), 4H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1.79 (s (large), 4H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 3.95 (m (large), 4H,  $-\text{OCH}_2$ ); 4.45 (s (large), 5H, Cp); 5.24 (s (large), 2H, Cp); 5.77 (s (large), 1H, Cp); 6.92-7.00 (m, 4H, arom.); 7.10 (s (large), 2H, arom.); 7.20-7.30 (m, 4H, arom.); 7.33 (s (large), 2H, arom.), 8.12 (s (large), 2H, arom.); 8.26 (s (large), 2H arom.).

(50-55 %) Ferrocène 1,3-dicarboxylate de *p*-(*p*'-octadécyloxyphénoxycarbonyle)phényle et de *p*-(*p*-undéc-10-énoxybenzoyloxy)phényléméthyle-(45-50 %) diméthylepolysiloxane, (64 ( $x = 0.50$ -0.55)).<sup>71</sup> 5 ml d'une solution contenant 0.037 g (0.25 mmol SiH) de (50-55 %) méthylhydro-(45-50 %) diméthylpolysiloxane est ajoutée à une solution de 0.3 g (0.27 mmol) de 34 dans 6 ml de toluène sec. Le mélange réactionnel est chauffé à 70°C et 0.7 mg de catalyseur ( $\text{PtCl}_2(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})$ ) sont ajoutés. La solution est agitée 24 h à 70°C. Après 24 h à 70°C, la disparition de la bande Si-H à 2160  $\text{cm}^{-1}$  en IR et du pic à 4.7 ppm en  $^1\text{H-RMN}$ , nous indique que la réaction est terminée. Le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le résidu est purifié par dissolution dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis précipitation avec du méthanol et centrifugation. Nous récoltons 0.100 g (32 %) de polymère 64 ( $x = 0.50$ -0.55). IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  : 3129, 3079, 2922, 2851, 1736, 1607; 1510, 1467, 1415;  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz) : 0.09 (m, 75H,  $\text{SiCH}_3$ ); 0.52 (s (large), 2H,  $\text{SiCH}_2$ ); 0.87 (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ); 1.26 (m, 42H,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ ); 1.46 (m, 4H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1.79 (m, 4H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 3.96 (s (large), 2H,  $-\text{OCH}_2$ ); 4.01 (s (large), 2H,  $-\text{OCH}_2$ ); 4.45 (s (large), 5H, Cp); 5.24 (s (large), 2H, Cp); 5.76 (s (large), 1H, Cp); 6.94 (s (large), 4H, arom.); 7.11 (d (large), 2H, arom.); 7.21-7.30 (m, 4H, arom.); 7.33 (s (large), 2H, arom.), 8.12 (s (large), 2H, arom.); 8.26 (s (large), 2H arom.).

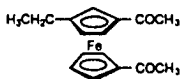
(30-35 %) Ferrocène 1,3-dicarboxylate de *p*-(*p*'-octadécyloxyphénoxycarbonyle)phényle et de *p*-(*p*-undéc-10-énoxybenzoyloxy)phényléméthyle-(65-70 %) diméthylepolysiloxane, (64 ( $x = 0.30$ -0.35)). 5 ml d'une solution contenant 0.044 g (0.26 mmol SiH) de (30-35 %) méthylhydro-(65-70 %) diméthylpolysiloxane est ajoutée à une solution de 0.3 g (0.27 mmol) de 34 dans 6 ml de toluène sec. Le mélange réactionnel est chauffé à 70°C et 0.7 mg de catalyseur ( $\text{PtCl}_2(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})$ ) sont ajoutés. La solution est agitée 24 h à 70°C. Après 24 h à 70°C, la disparition de la bande Si-H à 2160  $\text{cm}^{-1}$  en IR et du pic à 4.7 ppm en  $^1\text{H-RMN}$ , nous indique que la réaction est terminée. Le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le résidu est purifié par dissolution dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis précipitation avec du méthanol et centrifugation. Nous récoltons 0.127 g (38 %) de

polymère 64 ( $x = 0.30-0.35$ ). IR (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  : 2921, 2851, 1736, 1607; 1510, 1467, 1414;  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz) : 0.08 (m, 156H,  $\text{SiCH}_3$ ); 0.51 (s (large), 2H,  $\text{SiCH}_2$ ); 0.88 (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ); 1.26 (m, 42H,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)$ ); 1.46 (s (large), 4H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1.79 (s (large) 4H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 3.96 (s (large), 2H,  $-\text{OCH}_2$ ); 4.02 (s (large), 2H,  $-\text{OCH}_2$ ); 4.45 (s, 5H, Cp); 5.25 (s (large), 2H, Cp); 5.77 (s (large), 1H, Cp); 6.93 (m (large), 4H, arom.); 7.11 (d (large), 2H, arom.); 7.21-7.30 (m, 4H, arom.); 7.34 (d (large), 2H, arom.), 8.13 (d (large), 2H, arom.); 8.27 (d (large), 2H arom.).

(15-18 %) Ferrocène 1,3-dicarboxylate de *p*-(*p*'-octadécyloxyphénoxycarbonyl)phényle et de *p*-(*p*-undéc-10-énoxybenzoyloxy)phényléméthyle-(82-85 %) diméthylepolysiloxane, (64 ( $x = 0.15-0.18$ )). 5 ml d'une solution contenant 0.0759 g (0.23 mmol SiH) de (15-18 %) méthylhydro-(82-85 %) diméthylpolysiloxane est ajoutée à une solution de 0.275 g (0.25 mmol) de 34 dans 6 ml de toluène sec. Le mélange réactionnel est chauffé à 70°C et 0.7 mg de catalyseur ( $\text{PtCl}_2(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})$ ) sont ajoutés. La solution est agitée 24 h à 70°C. Après 24 h à 70°C, la disparition de la bande Si-H à 2160  $\text{cm}^{-1}$  en IR et du pic à 4.7 ppm en  $^1\text{H-RMN}$ , nous indique que la réaction est terminée. Le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le résidu est purifié par dissolution dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis précipitation avec du méthanol et centrifugation. Nous récoltons 0.09 g (27 %) de polymère 64 ( $x = 0.15-0.18$ ). IR (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  : 2922, 2852, 1736, 1608; 1510, 1467, 1415;  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz) : 0.07 (s (large), 198H,  $\text{SiCH}_3$ ); 0.51 (s (large), 2H,  $\text{SiCH}_2$ ); 0.88 (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ); 1.25 (m, 42H,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)$ ); 1.46 (m, 4H,  $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$ ); 1.79 (m, 4H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 3.96 (t, 2H,  $-\text{OCH}_2$ ); 4.03 (s (large), 2H,  $-\text{OCH}_2$ ); 4.46 (s, 5H, Cp); 5.25 (s (large), 2H, Cp); 5.77 (s, 1H, Cp); 6.90-6.98 (m, 4H, arom.); 7.11 (d, 2H, arom.); 7.21-7.30 (s, 4H, arom.); 7.34 (d, 2H, arom.); 8.13 (d, 2H, arom.), 8.28 (d, 2H arom.).

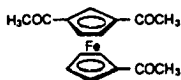
## 10.5. Synthèse des composés 65 (n), 66 (n) et 67 (n)

### 10.5.1. Synthèse des composés de la série 65



*1,1'-diacétyl-3-éthylferrocène*, (68).<sup>59,60,61,90</sup> Une solution contenant 6.45 g (82.2 mmol) de chlorure d'acétyle et 11.5 g (86.2 mmol) d'AlCl<sub>3</sub> dans 500 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est ajoutée lentement à une solution de 7.17 g (28.0 mmol) de 1,3-acétyléthylferrocène (57) dans 200 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Le mélange est chauffé à reflux pendant 5 h puis versé sur de la glace. La phase organique est séparée, séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis évaporée à sec. Après purification du résidu par colonne chromatographique (éther/toluène 2 : 1), nous obtenons 7.68 g (92 %) de 68. R<sub>f</sub> : 0.49 (éther/toluène 2 : 1). <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz) : 1.19 (t, 3H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.29 (s, 3H, -COCH<sub>3</sub>); 2.31 (5H, s, CH<sub>3</sub>CO et m, CH<sub>2</sub>); 44.39 (m, 1H, Cp); 0-4.43 (m, 2H, Cp); 4.63 (t, 1H, Cp); 4.65 (m, 3H, Cp). Analyse élémentaire de C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>FeO<sub>2</sub> (298.16); Calculé : C 64.45 %, H 6.08 %, mesuré C 64.17 %, H 6.33 %.

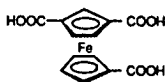
*Acétylation du 1,1'-acétyléthylferrocène*. Une solution contenant 2.7 g (34.4 mmol) de chlorure d'acétyle et 4.8 g (36.0 mmol) d'AlCl<sub>3</sub> dans 240 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est ajoutée lentement à une solution de 3.0 g (11.7 mmol) de 55 dans 90 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Le mélange est chauffé, sous agitation, à reflux pendant 5 h puis versé sur de la glace. La phase organique est séparée, séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis évaporée à sec. Après purification du résidu par colonne chromatographique (SiO<sub>2</sub>, éther/toluène 2 : 1), nous obtenons 0.39 g, (11 %) de 1,1'-diacétyl-2-éthylferrocène (69) et 1.0 g (29 %) de 68. Pour 68 : <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz) : 1.19 (t, 3H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.28 (s, 3H, -COCH<sub>3</sub>); 2.31 (5H, s, CH<sub>3</sub>CO et m, CH<sub>2</sub>); 4.39 (m, 1H, Cp); 4.40-4.47 (m, 2H, Cp); 4.63 (t, 1H, Cp); 4.67 (m, 3H, Cp). Pour 69 : R<sub>f</sub> : 0.55 (éther/toluène 2 : 1); <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz) : 1.12 (t, 3H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.32 (s, 3H, -COCH<sub>3</sub>); 2.36 (s, 3H, -COCH<sub>3</sub>); 2.53 (m, 1H, CHH); 2.77 (m, 1H, CHH); 4.33 (t, 1H, Cp); 4.41-4.44 (m, 1H, Cp); 4.61 (m, 1H, Cp); 4.68 (m, 1H, Cp); 4.73 (m, 1H, Cp). Analyse élémentaire de C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>FeO<sub>2</sub> (298.16); calculé : C 64.45, H 6.08 %, mesuré : C 64.25, H 6.08 %.



70

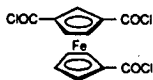
*1,1',3-triacétylferrocène*, (70).<sup>59,62,89,90</sup> Une suspension de 43.5 g de MnO<sub>2</sub> activé [chauffé préalablement sous vide, à 120 °C, pendant 24 h] et de 7.5 g (25.2 mmol) de 68 dans 450 ml de benzène est agitée vigoureusement, à 60 °C, pendant 5 jours. Après 2 jours, nous ajoutons 20 g de MnO<sub>2</sub> activé. Le mélange réactionnel est ensuite refroidi à température ambiante puis dilué dans 300 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et filtré. Le solide est encore

trituré plusieurs fois à l'aide de portions de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Les phases organiques sont rassemblées avant d'être évaporées à sec. Après purification du résidu par colonne chromatographique ( $\text{SiO}_2$ , éther/toluène 2 : 1), nous récoltons 1.7 g (22 %) de **70**.  $R_f$  : 0.30 (éther/toluène 2 : 1); F : 151-152 °C; IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  : 3126, 3093, 1677, 1664, 1657, 1464, 1367, 1277, 1237;  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz) : 2.31 (s, 3H,  $-\text{COCH}_3$ ); 2.40 (s, 6H, 2 x  $-\text{COCH}_3$ ); 4.51 (t, 2H, Cp); 4.75 (t, 2H, Cp); 5.01 (d, 2H, Cp); 5.29 (t, 1H, Cp); Analyse élémentaire de  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{FeO}_3$  (312.15); calculé : C 61.57, H 5.17 %, mesuré : C 61.62, H 5.44 %.



71

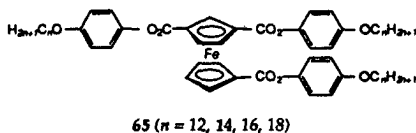
*Acide ferrocène 1,1',3-tricarboxylique, (71).*<sup>63,64,90</sup> Une solution de 0.25 g (0.80 mmol) de **70** dans 15 ml de mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  1 : 2 est ajoutée à une solution de NaOBr [préparée en mélangeant, sous agitation, 1 g de  $\text{Br}_2$  et 0.93 g de NaOH dans 10 ml d'eau à 0 °C pendant 15 minutes]. Le mélange est agité à 0 °C pendant une heure puis encore 3 h à température ambiante. Une solution de 10 ml de NaOBr [préparée comme décrit ci-dessus] est ajoutée chaque heure au mélange réactionnel. Nous ajoutons ensuite du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et de l'eau afin d'obtenir deux phases bien distinctes. Les phases sont séparées, la phase aqueuse est lavée une fois avec du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  avant d'être acidifiée avec de l'acide acétique glacial puis extraite à l'aide d'un mélange  $\text{AcOEt}/\text{AcOH}$  10 : 1. Après séchage et évaporation, nous obtenons **71** impur que nous engageons sans autre purification dans la réaction suivante



72

*Trichlorure d'acide ferrocène 1,1',3-tricarboxylique, (72).*<sup>65,46,90</sup> Une solution de 0.41 g (impur) de **71**, 0.60 g (4.73 mmol) de chlorure d'oxalyle, 15 gouttes de pyridine dans 25 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est chauffée à reflux pendant 6 h. Après évaporation de l'excès

de chlorure d'oxalyle et du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et extraction du résidu à la ligroïne à chaud, nous obtenons 0.13 g (45 % par rapport à 70) de 72.  $^1\text{H-RMN}$  (200 MHz) : 4.86 (t, 2H, Cp); 5.13 (t, 2H, Cp) 5.34 (d, 2H, Cp); 5.70 (t, 1H, Cp).



*Ferrocène-1,1',3'-tricarboxylate de tris-[p-tétradécyloxyphényle]*, (65 ( $n = 14$ )). Une solution contenant 0.17 g (0.46 mmol) de 72, 0.56 g (1.83 mmol) de p-tétradécyloxyphénol (45 ( $n = 14$ )), 0.2 g (2 mmol) de triéthylamine dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est chauffée à reflux pendant une nuit. Après évaporation et purification du résidu par colonne chromatographique ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  50 : 1) et recristallisation dans un mélange de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ , nous récoltons 0.23 g (43 %) de 65 ( $n = 14$ ).  $R_f$  : 0.78 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  50 : 1); IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  : 3118, 2956, 2918, 2851, 1737, 1510, 1468, 1278, 1236, 1199, 1114, 1047, 846, 804;  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz) : 0.88 (t, 9H, 3 x  $\text{CH}_3$ ); 1.22-1.44 (m, 60H, 3 x  $-\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_{10}$ ); 1.45 (m, 6H, 3 x  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1.77 (m, 6H, 3 x  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 3.93 (m, 6H, 3 x  $-\text{OCH}_2$ ); 4.68 (t, 2H Cp); 5.12 (t, 2H, Cp); 5.28 (d, 2H, Cp); 5.79 (t, 1H, Cp); 6.80-6.84 (m, 2H, 2H-Arom.); 6.86-6.90 (m, 4H, 2 x 2H-Arom.); 7.08-7.12 (m, 6H, 3 x 2H-Arom.); Analyse élémentaire de  $\text{C}_{73}\text{H}_{106}\text{FeO}_9$  (1183.48); calculé : C 74.09, H 9.03 %, mesuré : C 73.98, H 8.86 %.

Les autres dérivés du ferrocène de la série 65 ( $n = 12, 16, 18$ ) ont été synthétisés selon le même mode opératoire, à partir de 72 et du phénol (45) approprié.

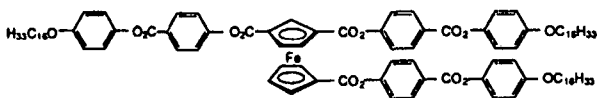
(65 ( $n = 12$ )) :  $R_f$  : 0.63 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  50 : 1);  $^1\text{H-RMN}$  (200 MHz) : 0.89 (t, 9H, 3 x  $\text{CH}_3$ ); 1.12-1.50 (m, 54H, 3 x  $\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9$ ); 1.70-1.85 (m, 6H, 3 x  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 3.94 (m, 6H, 3 x  $-\text{OCH}_2$ ); 4.69 (t, 2H, Cp); 5.13 (t, 2H, Cp); 5.29 (d, 2H, Cp); 5.79 (t, 1H, Cp); 6.80-6.96 (m, 6H, 3 x 2H-Arom.); 7.08-7.17 (m, 6H, 3 x 2H-Arom.); Analyse élémentaire de  $\text{C}_{67}\text{H}_{94}\text{FeO}_9$  (1099.33); calculé : C 73.20, H 8.62 %, mesuré : C 73.07, H 8.36 %.

(65 ( $n = 16$ )) :  $R_f$  : 0.81 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  50 : 1);  $^1\text{H-RMN}$  (200 MHz) : 0.90 (t, 9H, 3 x  $\text{CH}_3$ ); 1.16-1.54 (m, 78H, 3 x  $\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{13}$ ); 1.71-1.85 (m, 6H, 3 x  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 3.95 (m, 6H, 3 x  $-\text{OCH}_2$ ); 4.70 (t, 2H, Cp); 5.14 (t, 2H, Cp); 5.30 (d, 2H, Cp); 5.81 (t, 1H, Cp); 6.82-6.96 (m, 6H, 3 x 2H-Arom.); 7.07-7.18 (m, 6H, 3 x 2H-Arom.); Analyse

élémentaire de  $C_{79}H_{118}FeO_9$  (1267.54); calculé : C 74.85, H 9.38 %, mesuré : C 74.93, H 8.88 %.

(65 ( $n = 18$ )) :  $R_f$ : 0.53 ( $CH_2Cl_2$ /AcOEt 50 : 1);  $^1H$ -RMN (200 MHz) : 0.89 (t, 9H, 3 x  $CH_3$ ); 1.14-1.50 (m, 90H, 3 x  $-OCH_2CH_2(CH_2)_{15}$ ); 1.70-1.85 (m, 6H, 3 x  $-OCH_2CH_2$ ); 3.93 (m, 6H, 3 x  $-OCH_2$ ); 4.68 (2t, 2H, Cp); 5.13 (t, 2H, Cp); 5.28 (d, 2H, Cp); 5.79 (t, 1H, Cp); 6.80-6.95 (m, 6H, 3 x 2H-Arom.); 7.08-7.15 (m, 6H, 3 x 2H-Arom.); Analyse élémentaire de  $C_{85}H_{130}FeO_9$  (1351.80); calculé : C 75.52, H 9.69 %, mesuré : C 75.44, H 9.78 %.

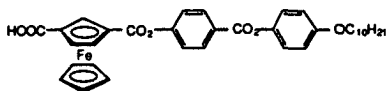
### 10.5.2. Synthèse du composé 66



66

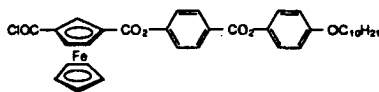
*Ferrocène-1,1',3-tricarboxylate de tris-[4-(4-hexadécyloxyphénoxyphényl)-phényle]*, (66). Une solution contenant 0.08 g (0.21 mmol) de 72, 0.51 g (1.12 mmol) de 39 ( $n = 16$ ), 0.2 g (2 mmol) de triéthylamine dans 25 ml de  $CH_2Cl_2$  est chauffée à reflux pendant une nuit. Après évaporation et purification du résidu par colonne chromatographique ( $SiO_2$ ,  $CH_2Cl_2$ /AcOEt 50 : 1) et recristallisation dans un mélange de  $CH_2Cl_2$ /EtOH, nous récoltons 0.100 g (29 %) de 66 ( $n = 16$ ).  $R_f = 0.53$  ( $CH_2Cl_2$ /AcOEt 50:1); IR (KBr)  $\nu_{max}/cm^{-1}$  : 3112, 2955, 2918, 2850, 1734, 1606, 1511, 1277, 1249, 1196, 1163, 1078;  $^1H$ -RMN (200 MHz) : 0.88 (t, 9H, 3 x  $CH_3$ ); 1.20-1.40 (m, 78H, 3 x  $-OCH_2CH_2(CH_2)_{13}$ ); 1.77 (m, 6H, 3 x  $-OCH_2CH_2$ ); 3.92-3.96 (m, 6H, 3 x  $-OCH_2$ ); 4.78 (t, 2H, Cp); 5.23 (t, 2H, Cp); 5.39 (d, 2H, Cp); 5.89 (t, 1H, Cp); 6.87-6.94 (m, 6H, 3 x 2H-Arom.); 7.06-7.13 (m, 6H, 3 x 2H-Arom.); 7.31-7.37 (m, 6H, 3 x 2H-Arom.); 8.14-8.19 (m, 2H, 2H-Arom.); 8.22-8.27 (m, 4H, 2 x 2H-Arom.). Analyse élémentaire de  $C_{100}H_{130}FeO_{15}$  (1627.97); calculé : C 73.78, H 8.05 %, mesuré : C 73.89, H 8.23 %.

## 10.5.3. Synthèse des composés de la série 67



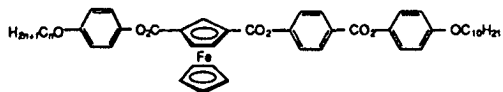
61

Acide 3-[p-(p'-décyloxyphényloxy)carbonyl]phényl]ferrocène-1-carboxylique, (61 ( $n = 10$ )).<sup>50,51</sup> Une solution contenant 4.7 g (15 mmol) de 60, 5.61 g (12 mmol) de 39 ( $n = 10$ ) (rajoutés en 3 portions) et 1 ml de pyridine dans 110 ml de benzène puriss. p.a. est chauffée 1 jour 1/2 à reflux. Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par colonne chromatographique ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  10 : 1 et  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}/\text{AcOH}$  10 : 1 : 0.1) et recristallisation dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexane. Nous récoltons 4 g (42 %) de 61 ( $n = 10$ ). F : 180°C (186°C<sup>50,51</sup>);  $^1\text{H-RMN}$  (200 MHz) : 0.88 (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ); 1.20-1.40 (m, 28H,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ ); 1.46 (m, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1.79 (quin., 2H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 3.97 (t, 2H,  $-\text{OCH}_2$ ); 4.49 (s, 5H, Cp); 5.20 (s, 1H, Cp); 5.34 (s, 1H, Cp); 5.73 (s, 1H, Cp); 6.94 (d, 2H, arom.); 7.12 (d, 2H, arom.); 7.33 (d, 2H, arom.); 8.29 (d, 2H, arom.).



62

1-Chlorocarbonylferrocène-3-carboxylate de p-(p'-décyloxyphényloxy)carbonyl]phényle, (62 ( $n = 10$ )). Une solution de 0.3 g (0.48 mmol) de 61 ( $n = 10$ ), 0.3 g (2.39 mmol) de chlorure d'oxalyle et 5 gouttes de pyridine dans 25 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec est chauffée 7h à reflux. Après évaporation de l'excès de chlorure d'oxalyle et du solvant, le résidu est extrait à la ligroïne à chaud. Nous récoltons 0.30 g (97 %) de 62 ( $n = 10$ ). F : 118-120°C;  $^1\text{H-RMN}$  (200 MHz) : 0.88 (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ); 1.21-1.50 (m, 30H,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ); 1.79 (quin., 2H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 3.97 (t, 2H,  $-\text{OCH}_2$ ); 4.50 (s, 5H, Cp); 5.20 (t, 1H, Cp); 5.35 (t, 1H, Cp); 5.74 (t, 1H, Cp); 6.94 (d, 2H, arom.); 7.13 (d, 2H, arom.); 7.33 (d, 2H, arom.); 8.29 (d, 2H, arom.).



67 ( $n = 6, 10, 12, 14, 16$ )

*Ferrocène-1,3-dicarboxylate de p-(p'-décyloxyphényloxy-carbonyl)phényle et de (p-hexyloxyphényle)*, (67 ( $n = 6$ )).<sup>50,51</sup> Une solution contenant 0.26 g (0.40 mmol) de 62 ( $n = 10$ ), 0.085 g (0.44 mmol) de 45 ( $n = 6$ ) et 0.04 g (0.40 mmol) de triéthylamine dans 15 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec est chauffée une nuit à reflux. Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par colonne chromatographique ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  200 : 1) et recristallisation dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ . Nous récoltons 0.138 g (43 %) de 67 ( $n = 6$ ).  $R_f$  : 0.29 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  100 : 1); F : 156-8°C; IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  : 3131, 3099, 2924, 2854, 1731, 1509, 1466, 1268, 1234, 1192, 1105, 1074, 1045, 870, 843, 833;  $^1\text{H-RMN}$  (200 MHz) : 0.90 (m, 6H,  $-\text{CH}_3$ ); 1.25-1.37 (m; 16H,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ ); 1.47 (quin., 4H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1.80 (quin., 4H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 3.97 (t, 4H,  $-\text{OCH}_2$ ); 4.45 (s, 5H, Cp); 5.25 (d, 2H, Cp); 5.77 (s, 1H, Cp); 6.94 (dt, 4H, arom.); 7.07-7.14 (m, 4H arom.); 7.34 (dd, 2H, arom.); 8.28 (dd, 2H, arom.); Analyse élémentaire de  $\text{C}_{47}\text{H}_{54}\text{FeO}_8$  (802.79); Calc. : C 70.32, H 6.78 %; mesuré : C 70.04, H 6.94 %.

Les autres composés de la série 67 ont été synthétisés selon le même mode opératoire.

(67 ( $n = 10$ )) :  $R_f$  : 0.30 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  100 : 1); F : 158-9°C;  $^1\text{H-RMN}$  (200 MHz) : 0.87 (m, 6H,  $-\text{CH}_3$ ); 1.26-1.33 (m; 24H,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ ); 1.46 (quin., 4H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1.79 (quin., 4H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 3.97 (t, 4H,  $-\text{OCH}_2$ ); 4.45 (s, 5H, Cp); 5.25 (d, 2H, Cp); 5.78 (s, 1H, Cp); 6.94 (d, 4H, arom.); 7.09 (d, 2H arom.); 7.12 (d, 2H, arom.); 7.34 (d, 2H, arom.); 8.28 (d, 2H, arom.); Analyse élémentaire de  $\text{C}_{51}\text{H}_{62}\text{FeO}_8$  (858.90); Calc. : C 71.32, H 7.28 %; mesuré : C 71.35, H 7.32 %.

(67 ( $n = 12$ )) :  $R_f$  : 0.32 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  100 : 1); F : 157-8°C;  $^1\text{H-RMN}$  (200 MHz) : 0.89 (m, 6H,  $-\text{CH}_3$ ); 1.26-1.35 (m; 28H,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ ); 1.47 (quin., 4H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1.79 (quin., 4H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 3.97 (t, 4H,  $-\text{OCH}_2$ ); 4.45 (s, 5H, Cp); 5.25 (d, 2H, Cp); 5.78 (t, 1H, Cp); 6.94 (dt, 4H, arom.); 7.07-7.14 (m, 4H arom.); 7.35 (dt, 2H, arom.); 8.28 (dt, 2H, arom.); Analyse élémentaire de  $\text{C}_{53}\text{H}_{66}\text{FeO}_8$  (886.95); Calc. : C 71.77, H 7.50 %; mesuré : C 71.50, H 7.26 %.

(67 ( $n = 14$ )) :  $R_f$  : 0.32 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  100 : 1); F : 157-8°C;  $^1\text{H-RMN}$  (200 MHz) : 0.88 (m, 6H,  $-\text{CH}_3$ ); 1.27 (m; 32H,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ ); 1.46 (quin., 4H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1.79

(quin., 4H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 3.97 (t, 4H,  $-\text{OCH}_2$ ); 4.45 (s, 5H, Cp); 5.25 (d, 2H, Cp); 5.77 (s, 1H, Cp); 6.95 (dd, 4H, arom.); 7.09 (d, 2H arom.); 7.13 (d, 2H, arom.); 7.33 (dd, 2H, arom.); 8.28 (d, 2H, arom.); Analyse élémentaire de  $\text{C}_{55}\text{H}_{70}\text{FeO}_8$  (915.01); Calc. : C 72.20, H : 7.71 %; mesuré : C : 71.91, H : 7.66 %.

(67 (n = 16)) : R<sub>f</sub> : 0.32 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  100 : 1); F : 155-6°C;  $^1\text{H-RMN}$  (200 MHz) : 0.89 (m, 6H,  $-\text{CH}_3$ ); 1.26-1.37 (m, 36H,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ ); 1.46 (quin., 4H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1.77 (quin., 4H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 3.97 (t, 4H,  $-\text{OCH}_2$ ); 4.45 (s, 5H, Cp); 5.25 (d, 2H, Cp); 5.77 (s, 1H, Cp); 6.94 (m, 4H, arom.); 7.07-7.14 (m, 4H arom.); 7.35 (dd, 2H, arom.); 8.28 (dd, 2H, arom.); Analyse élémentaire de  $\text{C}_{57}\text{H}_{74}\text{FeO}_8$  (943.07); Calc. : C 72.60, H 7.91 %; mesuré : C 72.48, H 7.85 %.

## 11. Bibliographie

- 1] Reinitzer F., *Monatsh. Chem.* 1888, 9, 421.
- 2] Lehmann O., *Z. Phys. Chem.* 1890, 5, 427.
- 3] Ringsdorf H., Schlarb B., Venzmer J., *Angewandte Chemie Int. ed. in English* 1988, 27, 113.
- 4] Deschenaux R., Goodby J. W., dans 'Ferrocenes', ed. Togni A. and Hayashi T., VCH, Weinheim, 1995, pp. 471-495.
- 5] Takahashi S., Kariya M., Yatake T., Sonogashira K., Hagihara N., *Macromolecules* 1978, 11, 1063.
- 6] Takahashi S., Murata E., Kariya M., Hagihara N., *Macromolecules* 1979, 12, 1016.
- 7] Takahashi S., Morimoto H., Takai Y., Sonogashira K., Hagihara N., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1981, 72, 101.
- 8] Hagihara N., Sonogashira K., Takahashi S., *Adv. Polym. Sci.* 1981, 41, 149.
- 9] Takahashi S., Takai Y., Morimoto H., Sonogashira K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984, 3.
- 10] Takahashi S., Takai Y., Morimoto H., Sonogashira K., Hagihara N., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1982, 82, 139.
- 11] Kotani S., Shiina K., Sonogashira K., *Applied Organometallic Chemistry* 1991, 5, 417.
- 12] Hanabusa K., Kobayashi C., Koyama T., Masuda E., Shirai H., Kondo Y., Takemoto K., Iizuka E., Hojo N., *Makromol. Chem.* 1986, 187, 753.
- 13] Carfagna C., Caruso U., Roviello A., Sirigu A., *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1987, 8, 345.

- 14] Marcos M., Oriol L., Serrano J.-L., Alonso P. J., Puértolas J. A., *Macromolecules* 1990, 23, 5187.
- 15] Marcos M., Oriol L., Serrano J.-L., *Macromolecules* 1992, 25, 5362.
- 16] Caruso U., Roviello A., Sirigu A., *Macromolecules* 1991, 24, 2606.
- 17] Moore J. S., Stupp S. I., *Polymer Bulletin* 1988, 19, 251.
- 18] Bunz U. H. F., Altmann M., *Angewandte Chemie Int. ed. in English* 1995, 34, 569.
- 19] Hanabusa K., Isogai T., Koyama T., Shirai H., *Makromol. Chem.* 1993, 194, 197.
- 20] Lindau J., Fischer H., Rötze U., Jurkschat K., Kuschel F., *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1991, 12, 477.
- 21] Asrar J., Toriumi H., Watanabe J., Preston J., Krigbaum W. R., Ciferri A., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1983, 21, 1119.
- 22] Limura K., Koide N., Ohta R., *Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn.* 1981, 24, 231.
- 23] Wiesmann A., Zentel R., *Liq. Cryst.* 1993, 14, 1925.
- 24] Marks T. J., *Science* 1985, 227, 881.
- 25] Sirlin C., Bosio L., Simon J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1987, 379.
- 26] Van der Pol J. F., Neeleman E., Nolte R. J. M., Zwikker J. W., Drenth W., *Makromol. Chem.* 1989, 190, 2727.
- 27] Hanabusa K., Higashi J., Koyama T., Shirai H., Hojo N., Kurose A., *Makromol. Chem.* 1989, 190, 1.
- 28] Hanabusa K., Y. Tanimura Y., T. Suzuki T., T. Koyama T., H. Shirai H., *Makromol. Chem.* 1991, 192, 233.
- 29] Oriol L., Alonso P. J., Martínez J. I., Pinol M., Serrano J.-L., *Macromolecules* 1994, 27, 1869.
- 30] Alonso P. J., Martínez J. I., Oriol L., Pinol M., Serrano J.-L., *Adv. Mater.* 1994, 6, 663.

*Bibliographie*

- 31] Hanabusa K., Suzuki T., Koyama T., Shirai H., *J. Macromol. Sci. Chem.* **1990**, A27(9-11), 1379.
- 32] Hanabusa K., Suzuki T., Koyama T., Shirai H., Hojo N., Kurose A., *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 489.
- 33] Hanabusa K., Suzuki T., Koyama T., Shirai H., Kurose A., *Polymer Journal* **1990**, 22, 183.
- 34] Hanabusa K., Suzuki T., Koyama T., Shirai H., *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 2149.
- 35] Wu F., Zhang R., Jiang Y., *Chinese Journal of Polymer Science* **1990**, 8, 133.
- 36] Wu F., Zhang R., Jiang Y., *Chinese Journal of Polymer Science* **1991**, 9, 71.
- 37] Zhou Z., Dai D., R. Zhang, *Chinese Journal of Polymer Science* **1992**, 10, 70.
- 38] Davis F. J., *J. Mater. Chem.* **1993**, 3, 551.
- 39] Simlonescu C., Lixandru T., Taratu L., Mazilu I., Vata M., Scutaru D., dans 'Metal containing Polymeric Systems', Plenum Press, New-York, 1985.
- 40] Johnson J. C., dans 'Metallocene Technology', Noyes Data Corp., New Jersey, 1973.
- 41] Neuse E. W., Woodhouse J. R., Montaudo G., Puglis C., *Applied Organometallic Chemistry* **1988**, 2, 53.
- 42] Kealy T. J., Pauson P. L., *Nature* **1951**, 168, 1039.
- 43] Wilkinson G., *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 6148.
- 44] Maslowsky Jr E, *J. Chem. Ed.* **1978**, 55, 276.
- 45] Elschenbroich C., Salzer A., dans 'Organometallics', Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1989. p. 317.
- 46] Petrovitch P., *Double Liaison* **1966**, 133, 1093.
- 47] Marendaz J.-L., dans 'Cristaux liquides thermotropes du ferrocène : étude systématique de l'influence de paramètres structuraux sur les propriétés

- mésomorphes et extension aux composés polymériques', Thèse de Doctorat, Neuchâtel, 1992.
- 48] Singh P., Rausch M. D., Lenz R. W., *Polymer Bulletin* 1989, 22, 247.
- 49] Deschenaux R., Rama M., Santiago J., *Tetrahedron Letters* 1993, 34, 3293.
- 50] Santiago J., dans 'Ferrocène et ruthénocène cristaux liquides : structure symétrique et non-symétrique', Thèse de Doctorat, Neuchâtel, 1994.
- 51] Deschenaux R., Santiago J., *Tetrahedron Letters* 1994, 35, 2169.
- 52] Neubert M. E., Laskos J R S. J., Maurer L. J., Carlino L. T., Ferrato J. P., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1978, 44, 197.
- 53] McElvain C., *J. Am. Chem. Soc.* 1946, 68, 2592.
- 54] Deschenaux R., Marendaz J.-L., Santiago J., *Helv. Chim. Acta* 1993, 76, 865.
- 55] Kelly S. M., Buchecker R., *Helv. Chim. Acta* 1988, 71, 461.
- 56] Dumon M., Nguyen H. T., Mauzac M., Destrade C., Gasparoux H., *Liq. Cryst.* 1991, 10, 475.
- 57] Rosenblum M., Woodward R. B., *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 5443.
- 58] Schloegl K., Mohar A., Peterlik M., *Monatsh.* 1961, 92, 921.
- 59] Nesmeyanov A. N., Leonova E. V., Kochetkova N. S., Malkova A. I., Makarovskaja A. G., *J. Organomet. Chem.* 1975, 96, 275.
- 60] Tainturier G., Tirouflet J., *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1966, 595.
- 61] Nagai Y., Hooz J., Benkeser R. A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1964, 37, 53.
- 62] Carty P., Dove M.F.A., *J. Organomet. Chem.* 1971, 28, 125.
- 63] Kasahara A., Izumi T., Yoshida Y., Shimizu I., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1982, 55, 1901.
- 64] Sonoda A., Moritani I., *J. Organomet. Chem.* 1971, 26, 133.
- 65] Knobloch F. W., Rauscher W. H., *J. Polym. Sci.* 1961, 54, 651.

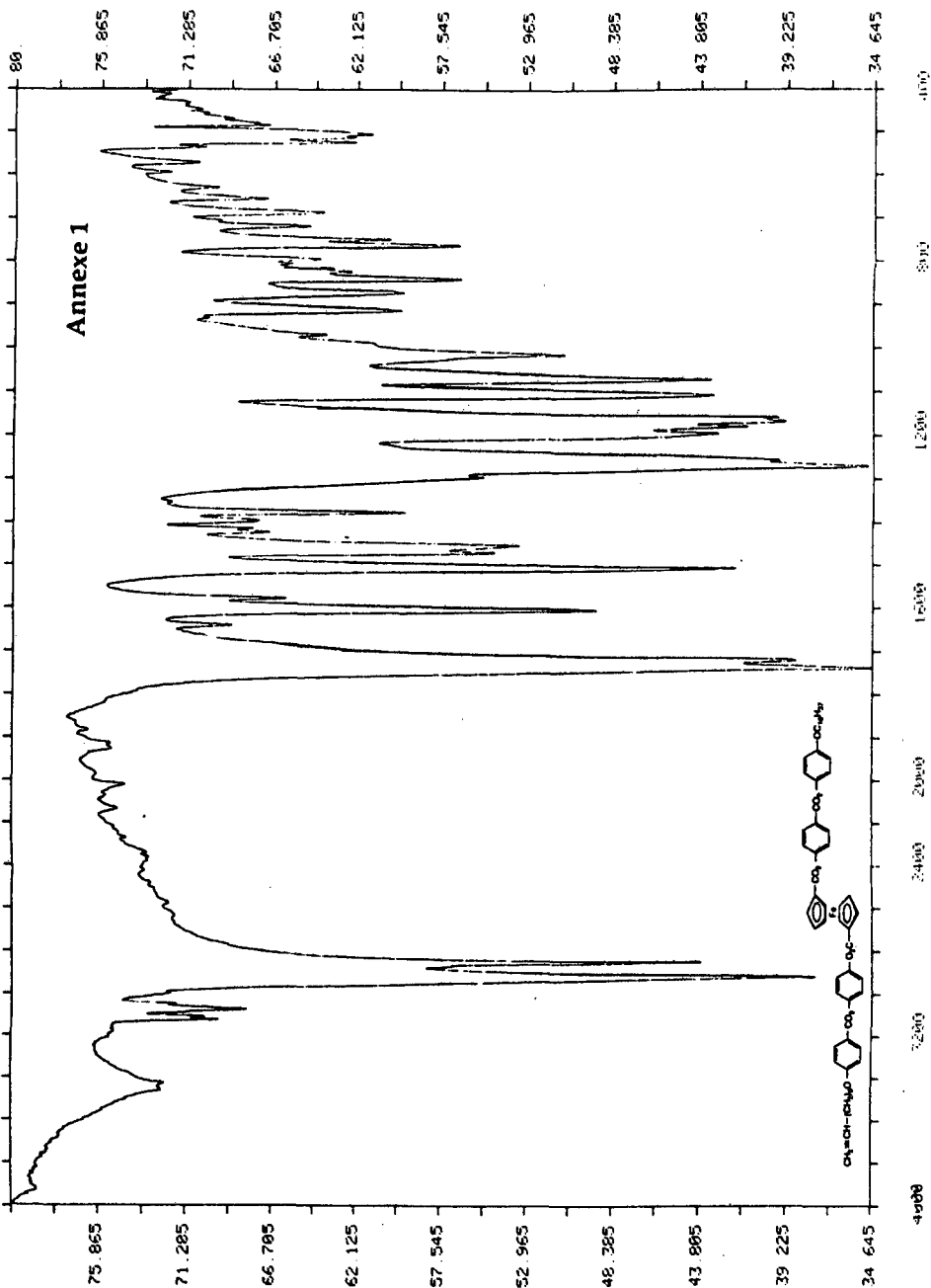
*Bibliographie*

- 66] Rinehart K. L. Jr, Motz K. L., Moon S., *J. Am. Chem. Soc.* 1957, 79, 2749.
- 67] Deschenaux R., Santiago J., Guillon D., Heinrich B., *J. Mater. Chem.* 1994, 4, 679.
- 68] White M.S., dans 'Siloxane polymers', ed. Clarsen S. J. and Semlyen J. A., Ellis Horwood-Prentice Hall, Polymers and Sciences Technology Series, New Jersey, 1993, pp. 245-308.
- 69] Gray G. W., dans 'Side Chain Liquid Crystal Polymers', ed. McArdle C.B., Blackie, Glasgow and London, 1989, p. 106.
- 70] Davies A. G., dans 'Comprehensive Organometallic Chemistry II', Pergamon, Great Britain, 1995, p. 114.
- 71] Gray G. W., Lacey D., Nestor G., White M. S., *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1986, 7, 71.
- 72] Pretsch E., Clerc T., Seibl J., Simon W., dans 'Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds', 2<sup>ème</sup> édition, Springer-Verlag, 1989.
- 73] Ghedini M., Pucci D., Cesarotti E., Antogniazza P., Francescangeli O., Bartolino R., *Chem. Mater.* 1993, 5, 883.
- 74] Campillos E., Marcos M., Serrano J.-L., Barbera J., Alonso P. J., Martínez J. L., *Chem. Mater.* 1993, 5, 1518.
- 75] Poths H., Zentel R., *Liq. Cryst.* 1994, 16, 749.
- 76] Morimoto S., *J. Polym. Sci.* 1968, 6, 1547.
- 77] Bublitz D.E., *J. Organomet. Chem.* 1969, 16, 149.
- 78] Soldera A., Nicoud J.-F., Skoulios A., Galerne Y., Guillon D., *Chem. Mater.* 1994, 6, 625.
- 79] Deschenaux R., Kosztics I., Marendaz J.-L., H. Stoeckli-Evans, *Chimia* 1993, 47, 206.
- 80] Ringsdorf H., Schneller A., *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1982, 3, 557.
- 81] Doolittle A. K., *J. Appl. Phys.* 1951, 22, 1471.

- 82] Cruz C., Figueirinhas J. L., Sebastico P. J., Ribeiro A. C., Noack F., Nguyen H. T., Heinrich B., Guillon D., *z. Naturforsch.* 1996, 51a, 155.
- 83] Finkelmann H., dans 'Liquid crystallinity in polymers, Principles and fundamental properties', ed. Ciferri A., VCH, New York, 1991.
- 84] Singh P., Rausch M. D., Lenz R. W., *Liq. Cryst.* 1991, 9, 19.
- 85] Deschenaux R., Marendaz J.-L., *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* 1991, 909.
- 86] Keese R., Müller R. K., Toubé T. P., dans 'Fundamentals of Preparative Organic Chemistry', Ellis Horwood Publishers, Chichester, 1982.
- 87] Klarmann E., Gatyas L. W., Shternov V. A., *J. Am. Chem. Soc.* 1932, 54, 298.
- 88] Czernecki S., Ezzitouni A., Krausz P., *Synthesis* 1990, 651.
- 89] Hisatome M., Tachikawa O., Sasho M., Yamakawa K., *J. Organomet. Chem.* 1981, 217, C17.
- 90] Deschenaux R., Kosztics I., Nicolet B., *J. Mater. Chem.* 1995, 5, 2291.

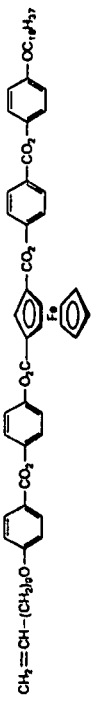
## *Annexes*

# Annexe 1

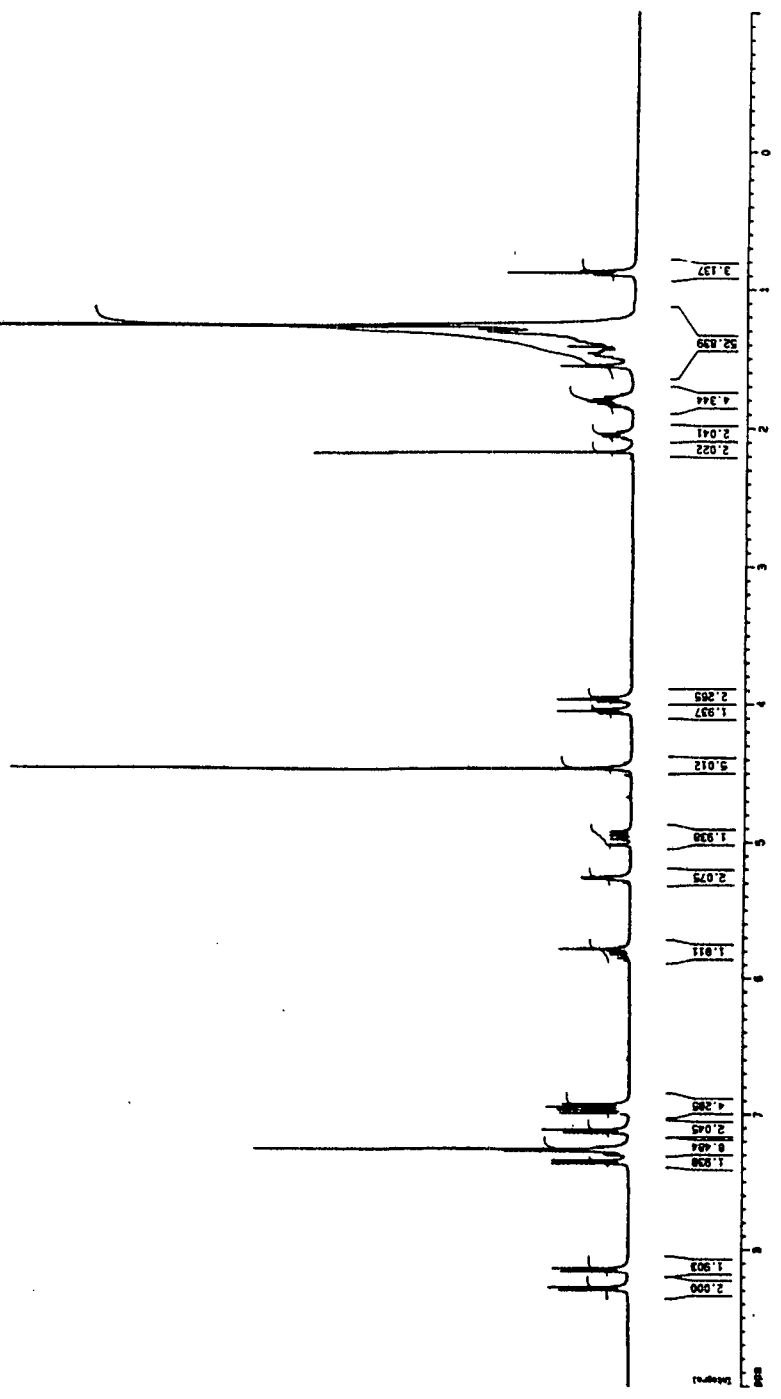




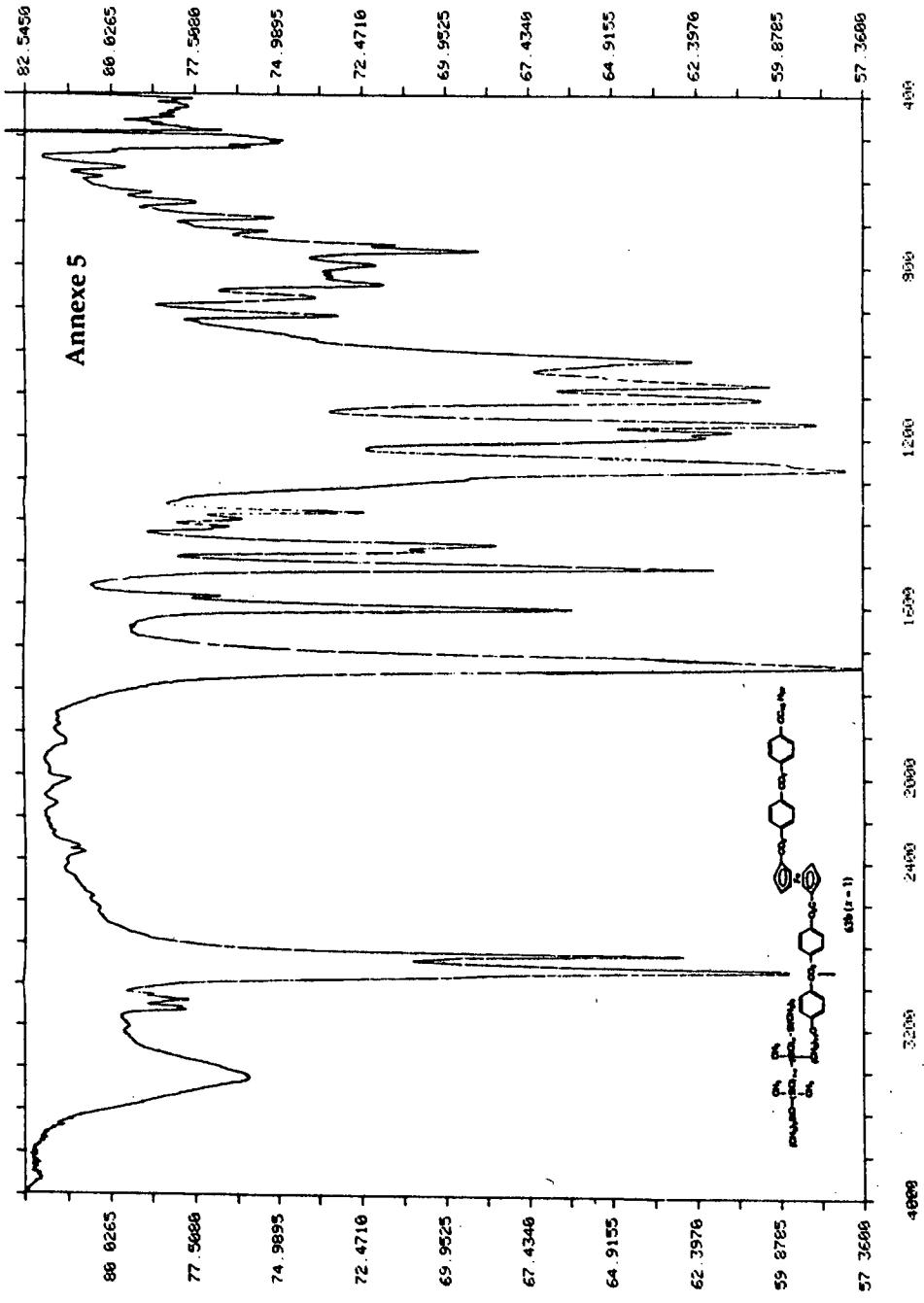




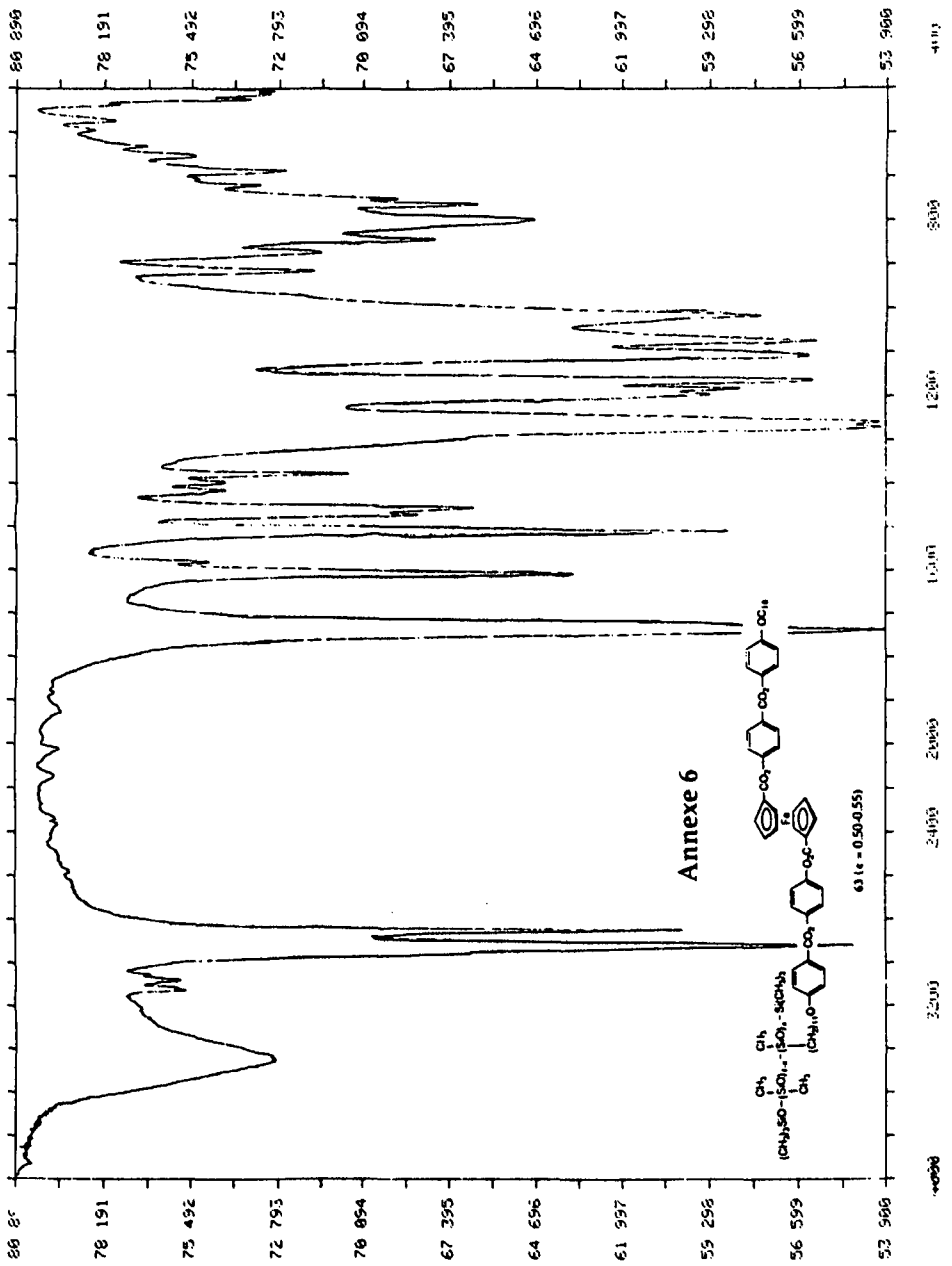
Annexe 4



Annexe 5



4000 3200 2400 2000 1600 1200 900 400



80 800

78 191

75 492

72 793

70 094

67 395

64 696

61 997

59 298

56 599

53 900

80 80

78 191

75 492

72 793

70 094

67 395

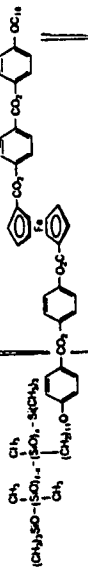
64 696

61 997

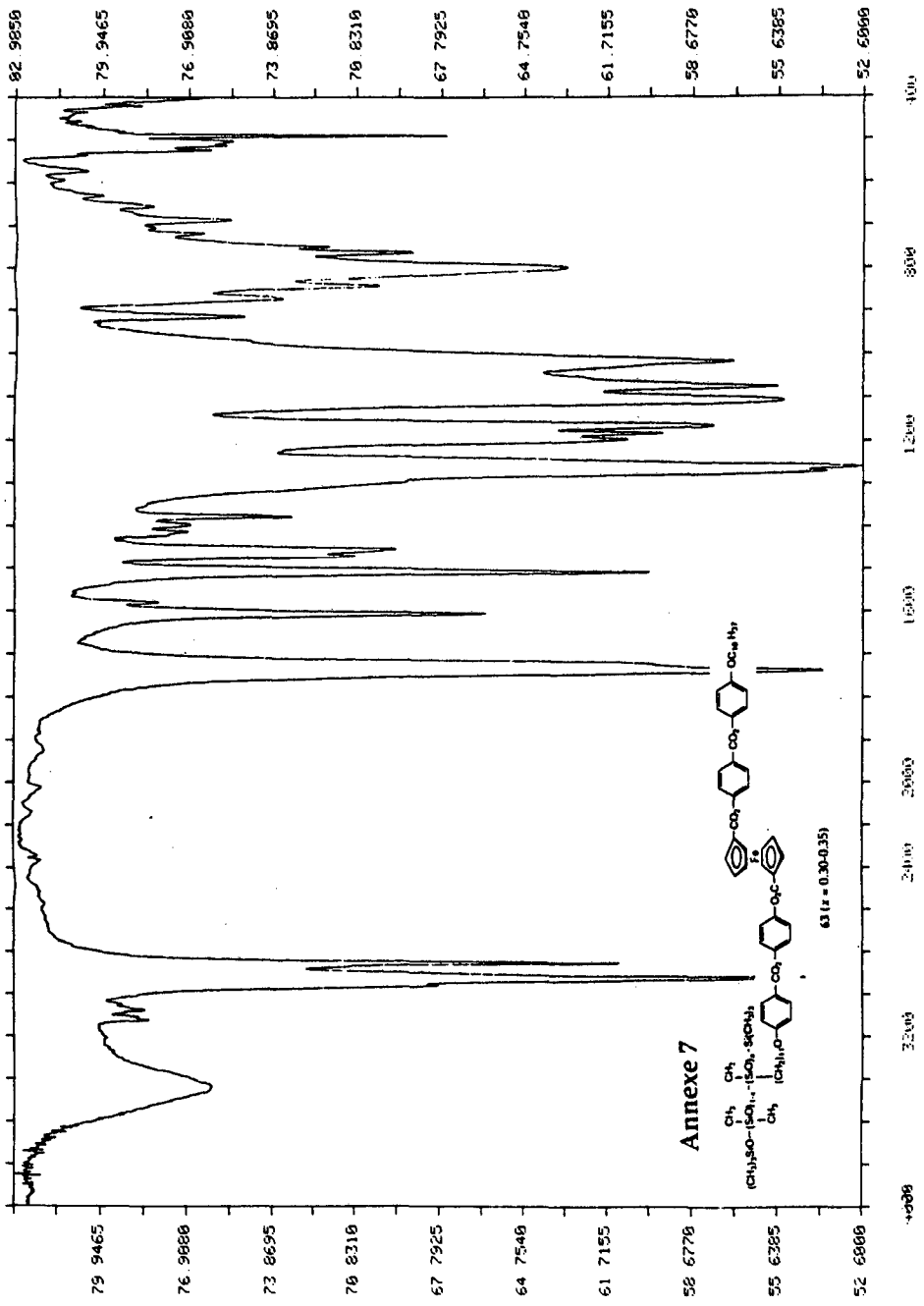
59 298

56 599

53 900

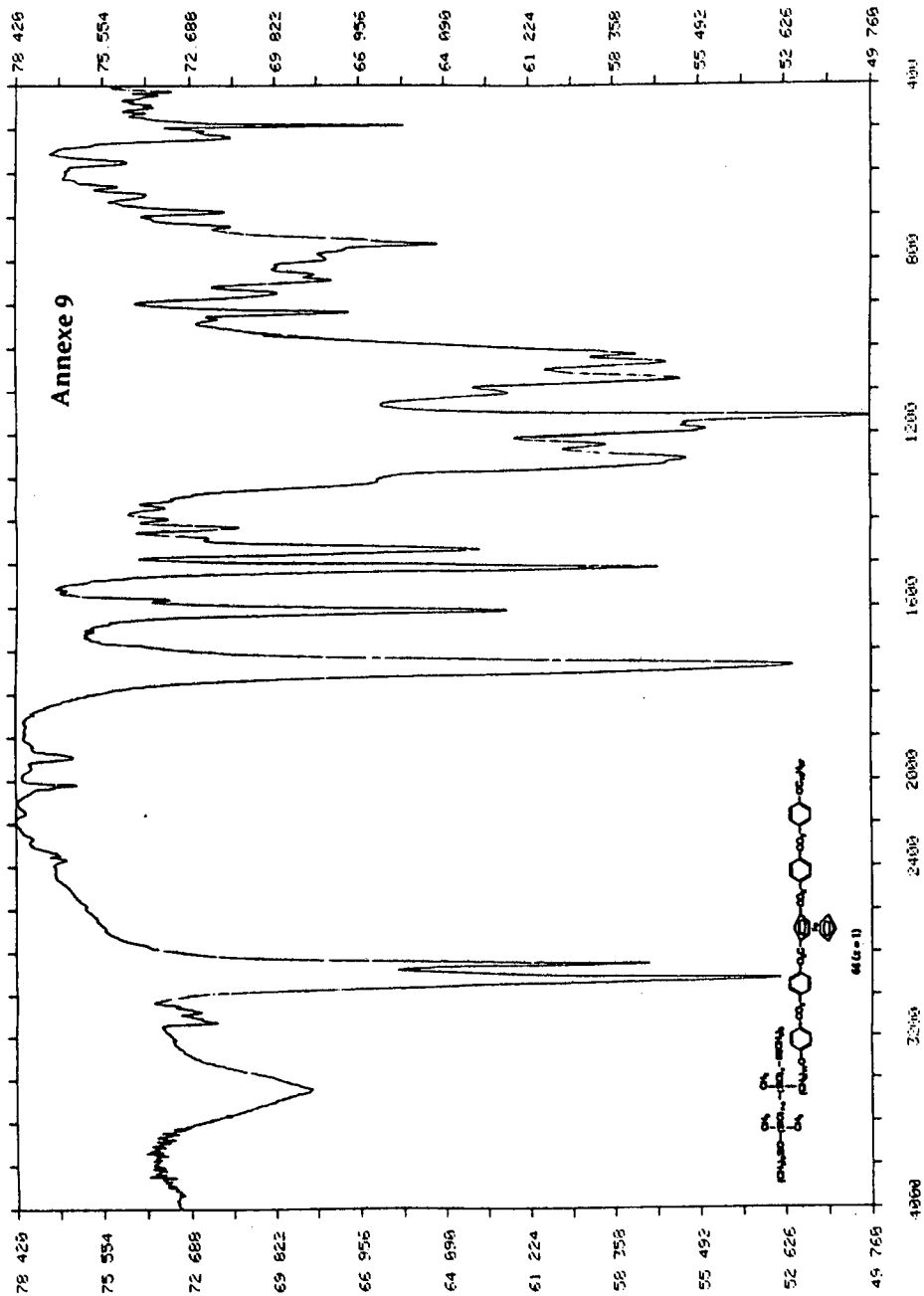


61 ( $\epsilon = 0.50-0.55$ )



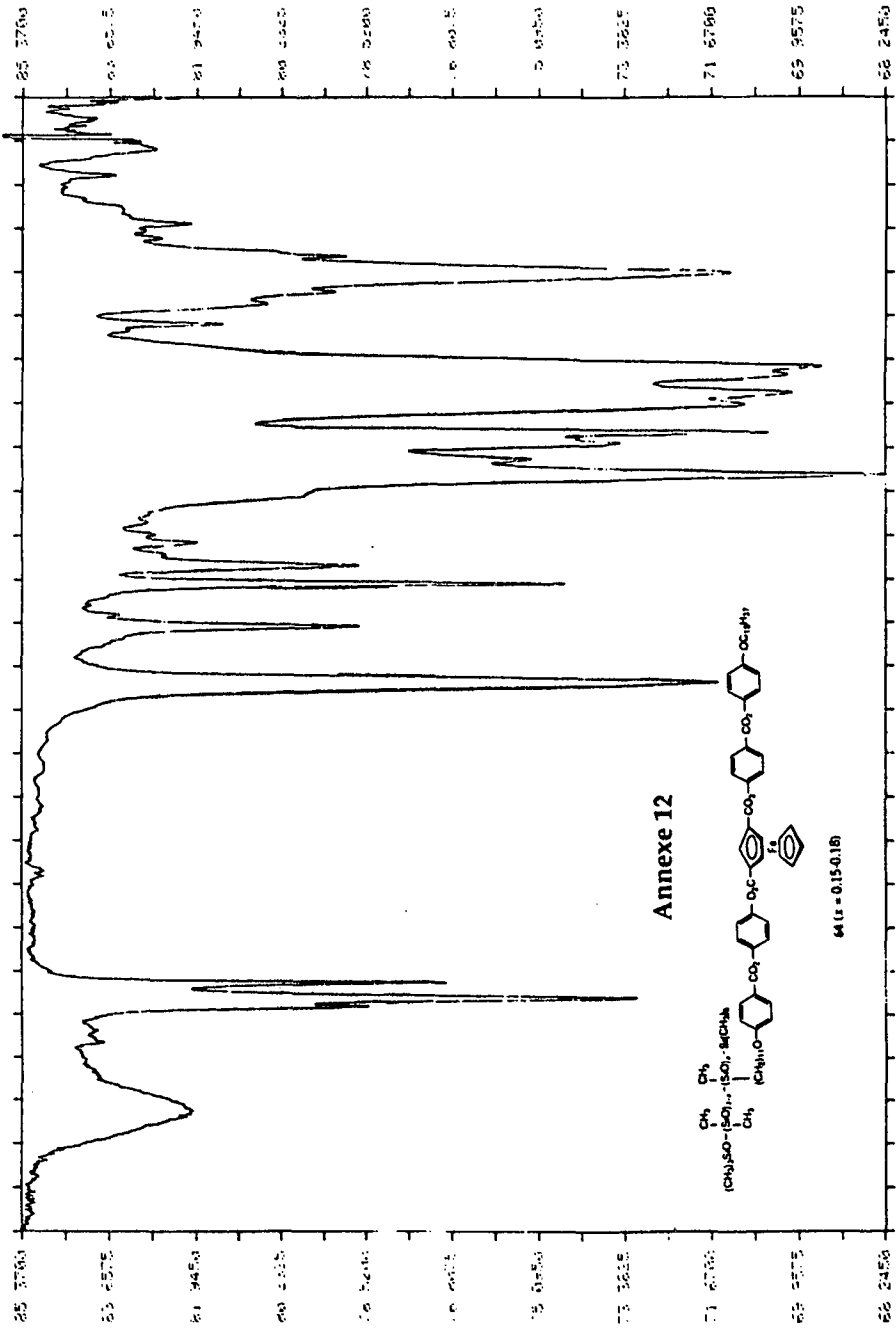


Annexe 9

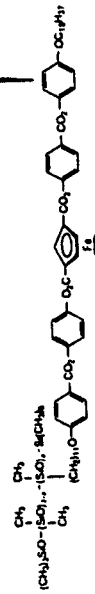




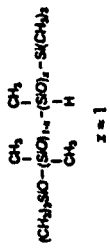




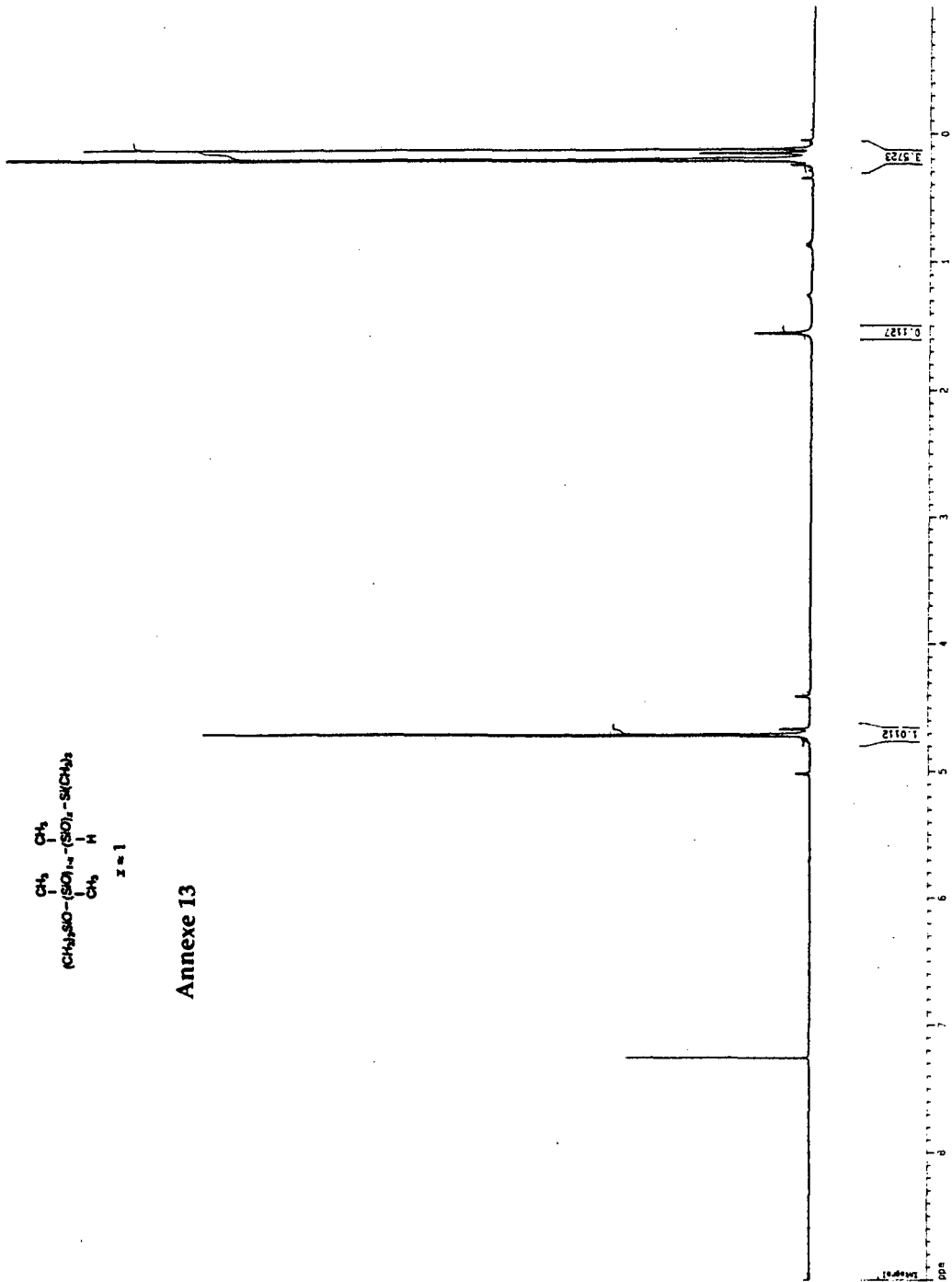
**Annexe 12**

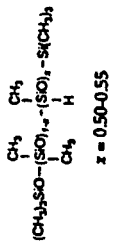


44 (tr = 0.15-0.18)

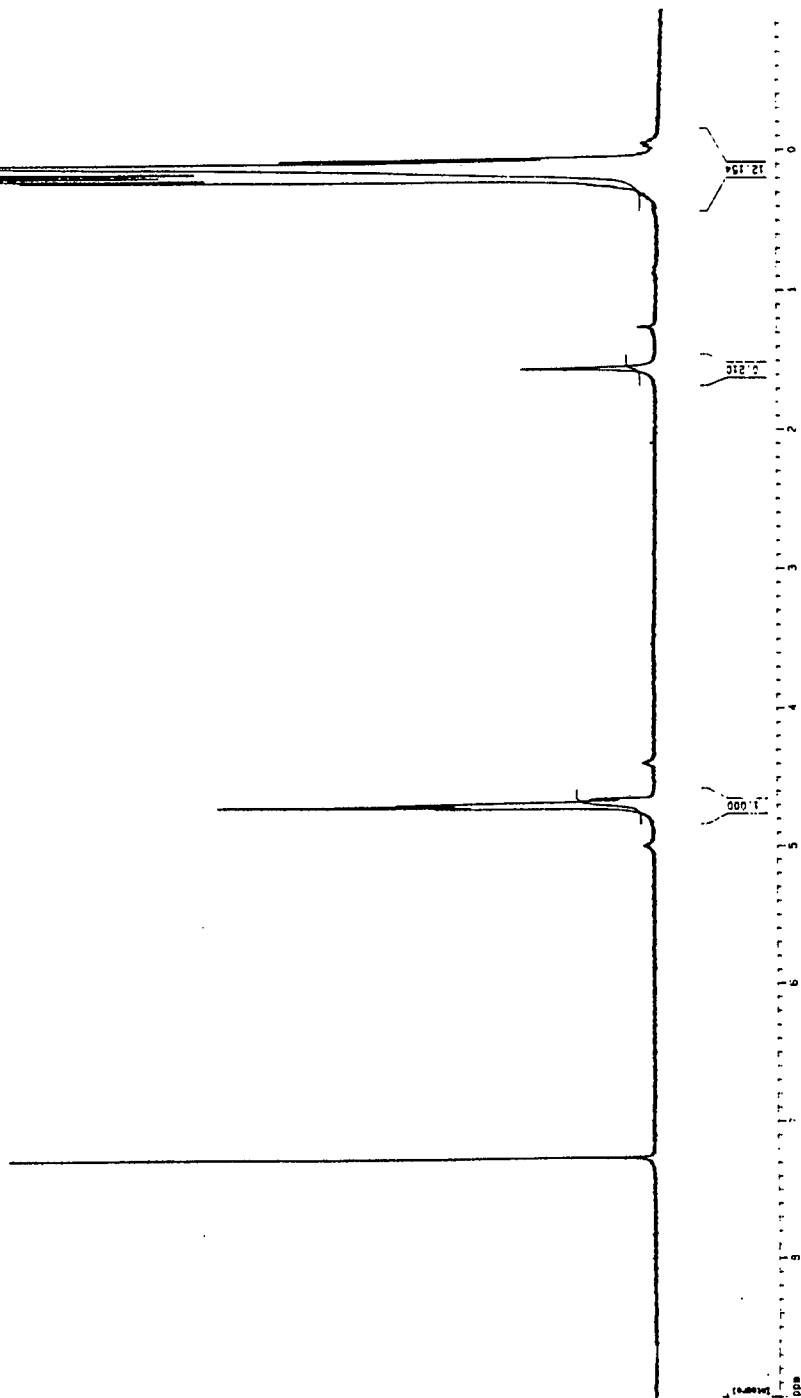


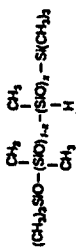
Annexe 13





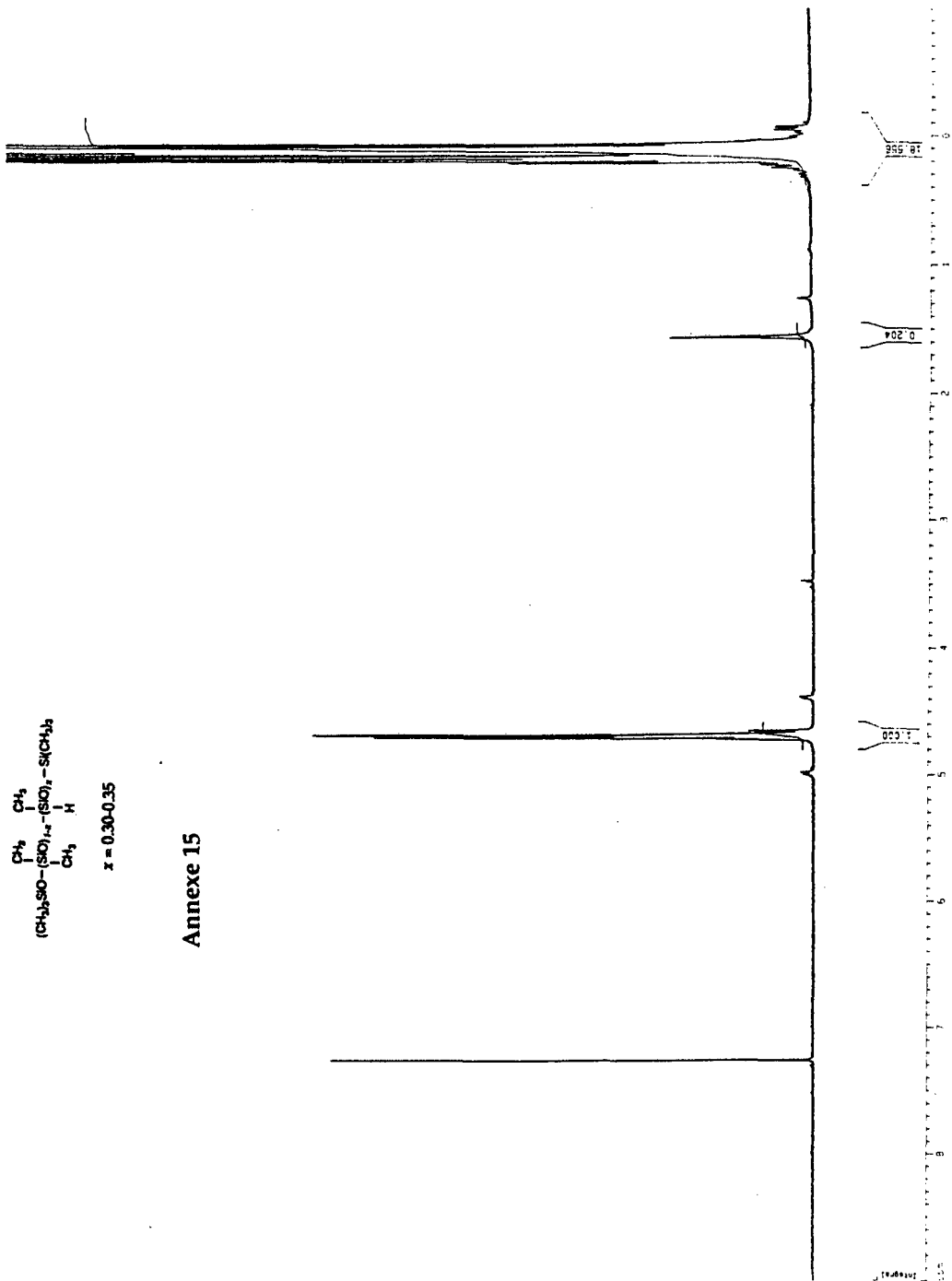
Annexe 14

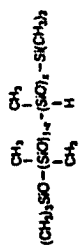




$x = 0.30-0.35$

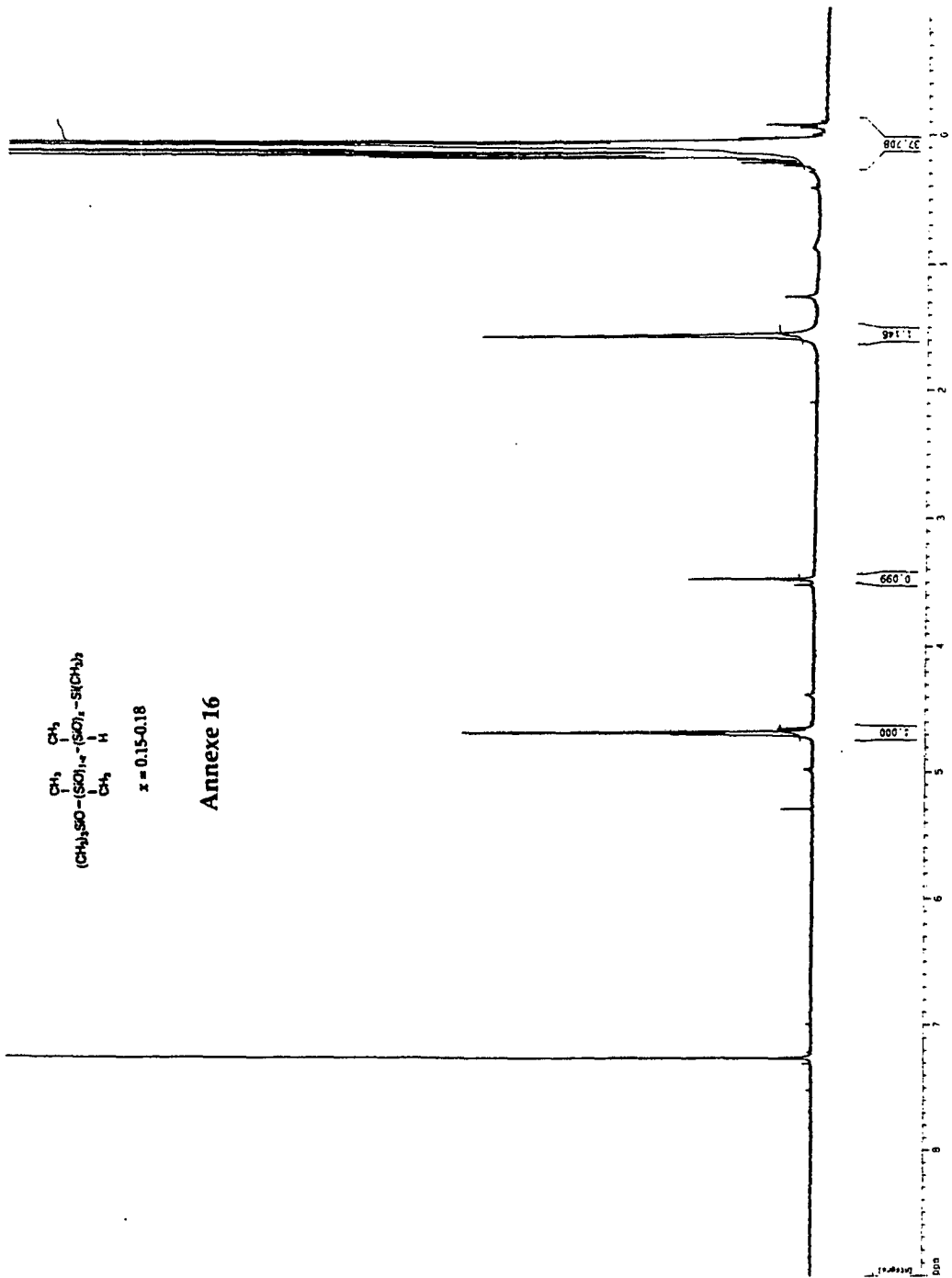
### Annexe 15





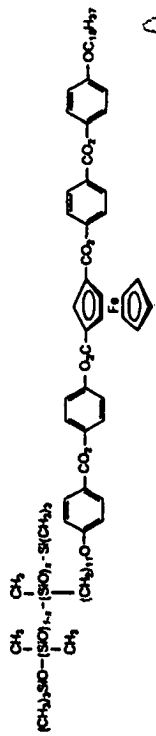
$x = 0.15-0.18$

Annexe 16

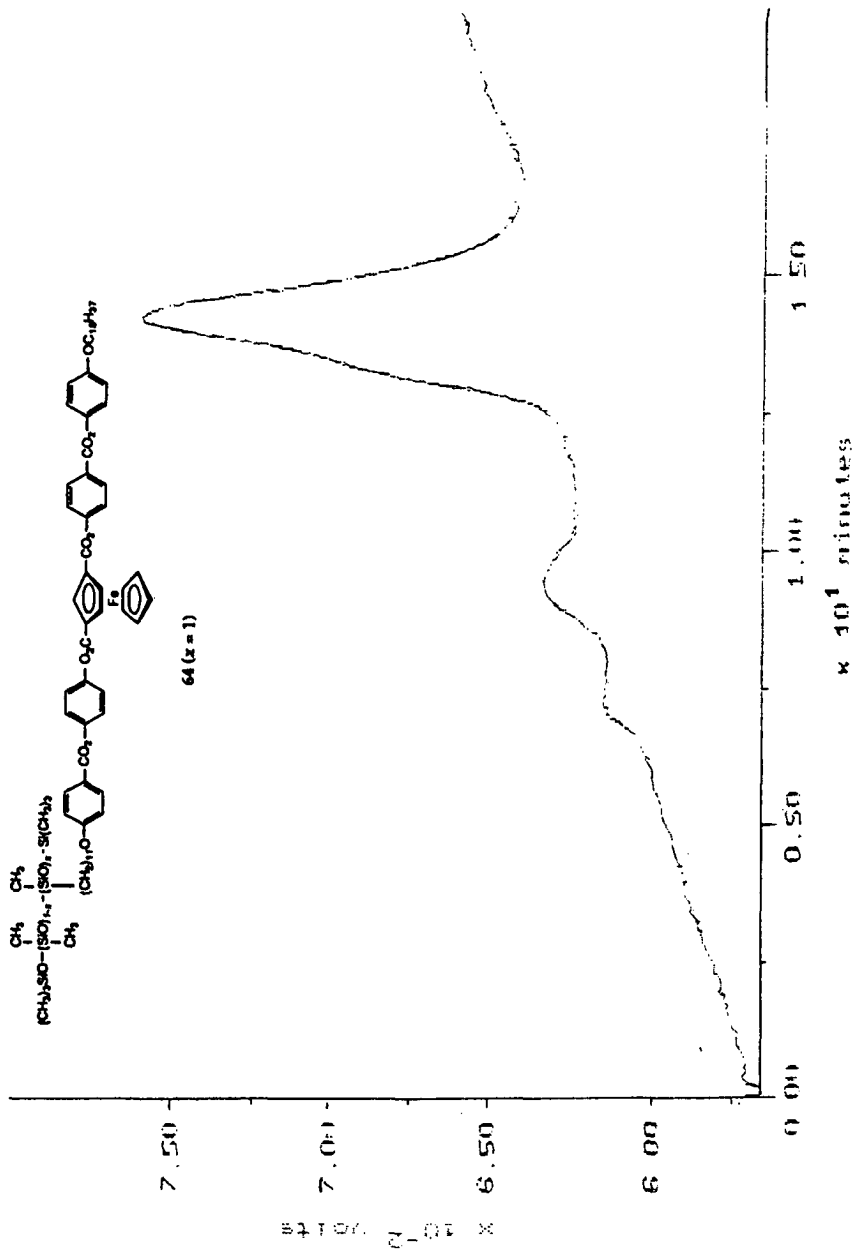




Annexe 18



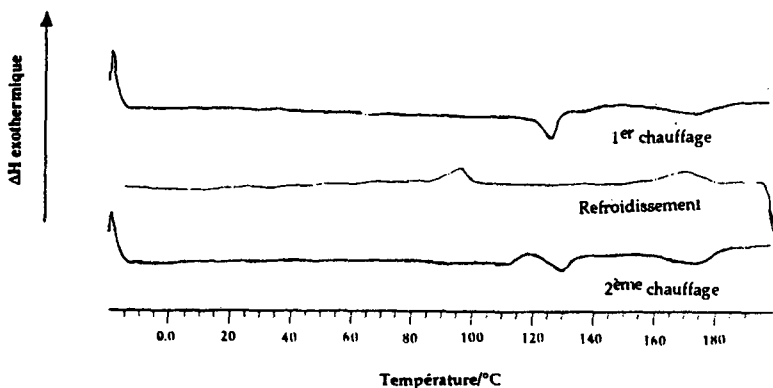
64 (x=1)



## Annexe 19

## Résultats pour le polymère 63a ( $x = 1$ )

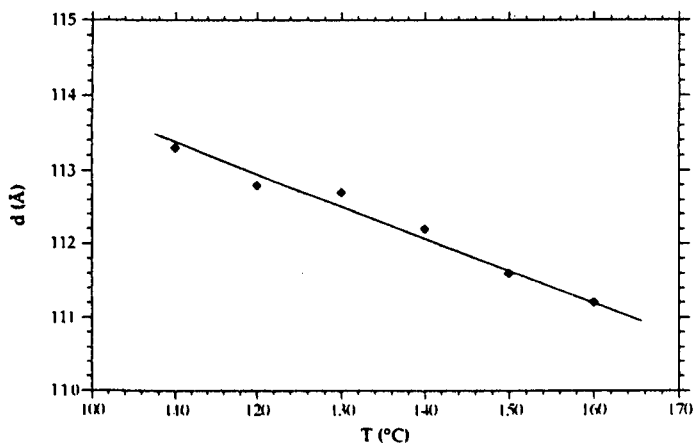
Sur la DSC du polymère 63a ( $x = 1$ ) (Ci-dessous), lors du premier chauffage, nous observons deux transitions. L'une à 125°C et l'autre à 174°C. Au second chauffage, la première transition a lieu à 130°C au lieu de 125°C. Au refroidissement, les transitions ont lieu à 172°C et à 95°C.



Par microscopie, nous faisons le même type d'observation que pour le polymère 63b ( $x = 1$ ).

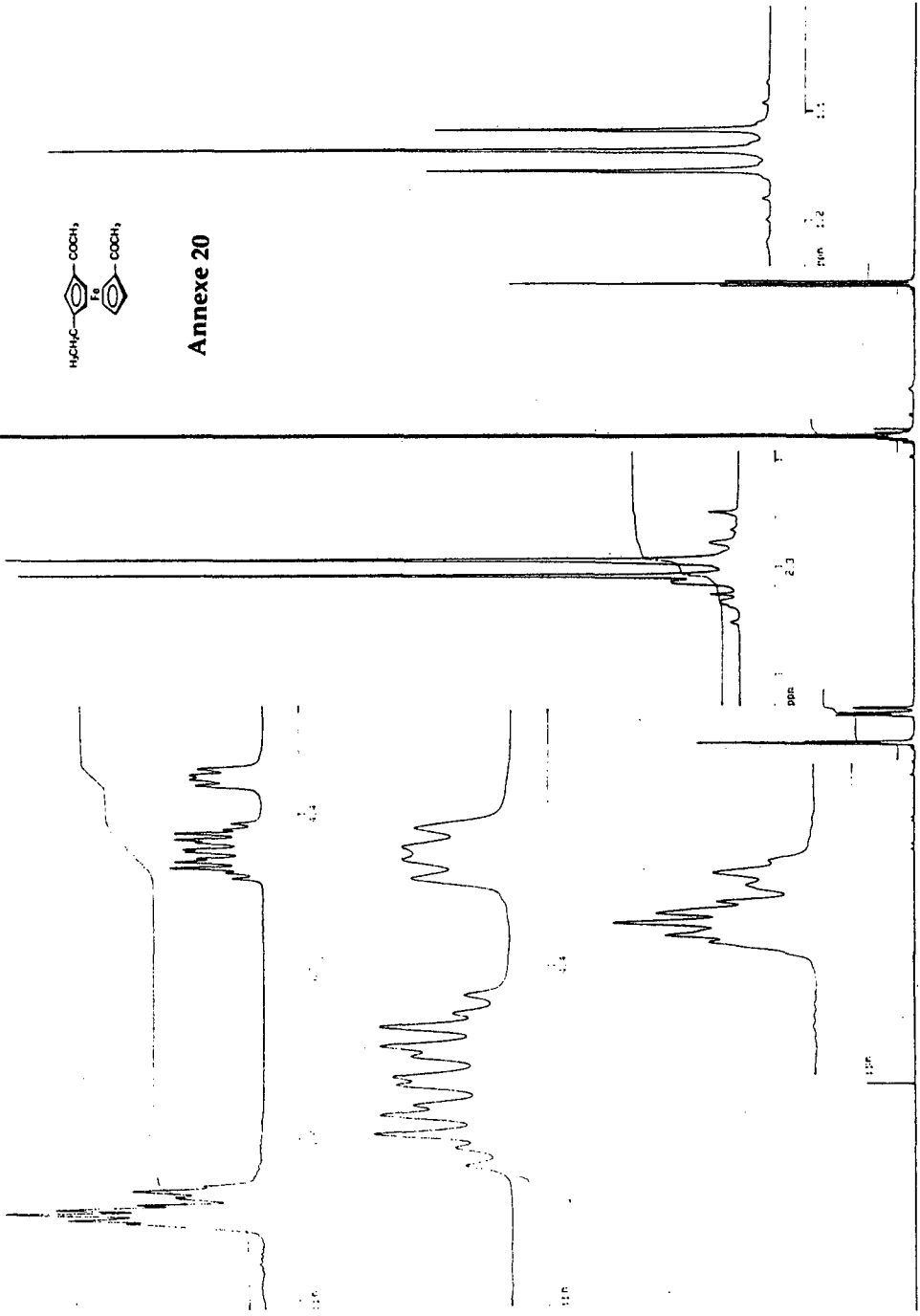
Par rayons-X, l'épaisseur des couches en fonction de la température a été mesurée. Le tableau ci dessous donne les résultats et le graphe représente la courbe  $d(\text{Å}) = f(T)$ .

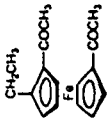
	63a ( $x = 1$ )
T (°C)	$d$ (Å)
110	113.3
120	112.8
130	112.7
140	112.2
150	111.6
160	111.2





**Annexe 20**





Annexe 21

