

**Polycaténaires mésomorphes du ferrocène  
à liaisons hydrogènes ou covalentes :  
obtention de phases colonnaires ou cubiques par une approche  
supramoléculaire**

Thèse présentée à la faculté des sciences par

**Philippe Massiot**

Chimiste diplômé de l'université de Rennes I  
Pour l'obtention du titre de docteur ès sciences

Institut de chimie  
Université de Neuchâtel

Mai 2002

# IMPRIMATUR POUR LA THESE

**Polycaténaires mésomorphes du ferrocène à liaisons hydrogènes et covalentes: obtention de phases colonnaires ou cubiques par une approche supramoléculaire**

de M. Philippe Massiot

---

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

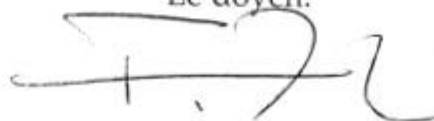
La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel sur le rapport des membres du jury,

Mme M. Veber (Paris)  
MM. R. Deschenaux (directeur de thèse)  
et T. Ward

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, 10 juin 2002

Le doyen:



F. Zwahlen

Ce travail a été effectué sous la direction du Prof. Robert Deschenaux entre octobre 1998 et mai 2002 à l'institut de chimie de Neuchâtel.

J'aimerais remercier le Prof. Robert Deschenaux, mon directeur de thèse, pour m'avoir offert l'opportunité de travailler dans son groupe. Je le remercie également pour sa disponibilité et sa confiance, ainsi que pour la grande liberté qu'il m'a laissé dans mon travail.

Je remercie le Dr. Michèle Veber et le Prof. Thomas Ward d'avoir accepté d'être membres du jury de thèse.

Je remercie le Dr. Michèle Veber de m'avoir accueilli si chaleureusement dans son groupe au Laboratoire de Physique des Solides à Orsay pour effectuer les mesures de diffraction de rayons X de mes produits. Je remercie également le Dr. Marianne Impéror-Clerc pour sa disponibilité, ses précieux conseils et tout le travail accompli sur les diffractogrammes délicats.

Je remercie le Dr. Daniel Guillon et le Dr. Bertrand Donnio du Groupe des Matériaux Organiques à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux à Strasbourg pour toutes les mesures de diffraction des rayons X effectuées sur mes produits.

Je remercie le Prof. Duncan Bruce pour les stilbazoles gracieusement offerts.

Mes remerciements s'adressent également au Dr. Saturnin Claude et M. Heinz Bursian pour les mesures de spectres RMN et au groupe du Prof. Raffaele Tabacchi pour les mesures de spectres de masse.

Enfin, je remercie l'ensemble de mes collègues du groupe qui ont permis que ce travail s'effectue dans une bonne ambiance.

## Abréviations

AcOEt	Acétate d'éthyle
Bn	Benzyle
C.C.	Chromatographie sur colonne
Col <sub>h</sub>	Phase colonnaire hexagonale
Col <sub>ob</sub>	Phase colonnaire oblique
Col <sub>r</sub>	Phase colonnaire rectangulaire
Cp	Cyclopentadiényle
Cr	Phase cristalline
Cub	Phase cubique
DCC	N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide
DMF	Diméthylformamide
DSC	Differential scanning calorimetry
DOS	Dodécyle sulfate
$\epsilon$	Coefficient d'extinction molaire
ESI	Electrospray ionization
EtOH	Ethanol
Fc	Ferrocène
I	Phase isotrope
$\lambda$	Longueur d'onde
MS	Mass Spectrometry
N	Phase nématique
NEt <sub>3</sub>	Triéthylamine
Ots	Tosylate
PTSA	Acide p-toluène sulfonique
4-ppy	4-Pyrrolidinopyridine
R <sub>f</sub>	Indice de rétention
<sup>1</sup> H-RMN	Résonance magnétique du proton
SAXS	Small angle X-ray scattering
S <sub>A</sub>	Phase smectique A
S <sub>C</sub>	Phase smectique C
S <sub>C</sub> *	Phase smectique C chirale

TA	Température ambiante
T <sub>F</sub>	Température de fusion
TFA	Acide trifluoroacétique
THF	Tétrahydrofurane
WAXS	Wide angle X-ray scattering

# TABLE DES MATIERES

Introduction.....	3
1 L'état cristal liquide .....	4
2 Cristaux liquides thermotropes .....	4
2.1 Définitions .....	4
2.2 Mésogènes .....	4
2.3 Mésophases .....	5
2.3.1 Phases calamitiques .....	5
2.3.2 Phases discotiques.....	6
3 Les métallomésogènes contenant du ferrocène .....	7
4 Les polycaténaires.....	15
5 Les cristaux liquides à liaisons hydrogènes .....	18
6 Phases cubiques dans les cristaux liquides thermotropes .....	27
7 Conclusion .....	31
But du travail.....	33
Chapitre I_Synthèse et mésomorphisme de bisferrocènes .....	36
1 Introduction.....	37
2 Tétracaténaires à partie médiane flexible .....	38
2.1 Espaceur court.....	38
2.1.1 Synthèse .....	38
2.1.2 Mésomorphisme.....	40
2.1.3 Etude des composés 2 et 4 par diffraction des rayons X .....	42
2.1.4 Oxydation .....	51
2.2 Tétracaténaires à espaceur long .....	55
2.2.1 Synthèse .....	55
2.2.2 Mésomorphisme.....	57
2.2.3 Oxydation .....	58
2.3 Bisferrocènes mixtes .....	59
2.3.1 Ferrocène trisubstitué/ferrocène trisubstitué .....	59
2.3.2 Ferrocène trisubstitué / ferrocène perméthylé .....	61
2.3.2.1 Synthèse .....	61
2.3.2.2 Mésomorphisme.....	65
2.3.2.3 Oxydation .....	66
2.4 Tétracaténaires à longue partie flexible centrale .....	67
2.4.1 Synthèse .....	67
2.4.2 Mésomorphisme.....	69
3 Tétracaténaires à cœur rigide.....	73
3.1 Synthèse.....	73
3.2 Mésomorphisme .....	74
3.3 Discussion .....	83
4 Conclusion .....	88

Chapitre II	Dérivés mésomorphes du ferrocène par liaisons hydrogènes.....	89
1	Introduction.....	90
2	Etudes de complexes à liaisons hydrogènes avec des acides ferrocéniques.....	90
2.1	Les acides mis en jeu.....	90
2.2	Complexation de 17 à la 4,4'-bipyridine.....	94
2.3	Complexation de 17 à différents stilbazoles.....	97
3	Analogues à liaisons hydrogènes de composés covalents.....	105
3.1	Synthèse.....	105
3.2	Mésomorphisme.....	110
4	Ferrocènes ferroélectriques.....	113
5	Conclusion.....	117
Chapitre III	Phases cubiques.....	119
1	Introduction.....	120
2	Synthèse.....	120
3	Mésomorphisme.....	125
4	Etude par diffraction des rayons X.....	127
5	Discussion.....	135
5.1	Phases cubiques.....	135
5.2	Phases lamellaires.....	138
6	Conclusion.....	143
Conclusion et perspectives	.....	144
Partie Expérimentale	.....	148
1	Réactifs, gaz et solvants.....	149
2	Techniques expérimentales.....	151
3	Synthèse.....	154
4	Procédure de synthèse pour les complexes à liaison hydrogène :.....	175
5	Procédures de synthèse des oxydations des bisferrocènes.....	176
Bibliographie	.....	177
Annexes	.....	185

## **Introduction**

## 1 L'état cristal liquide

La matière se présente principalement en trois états différents : solide, liquide et gazeux. Dans l'état solide cristallin, les atomes ou molécules sont contraints à conserver une position ainsi qu'une orientation particulière dans l'espace tridimensionnel. Hormis quelques mouvements de vibration (dus à l'agitation thermique), l'ordre est total : ordre de position et d'orientation. L'état solide amorphe (ou verre) est un cas particulier. Les molécules possèdent une position fixe mais pas d'orientation. On parle aussi de liquide figé dont la viscosité est très élevée. A l'état liquide, les molécules perdent leur position spécifique et leur orientation privilégiée. Les molécules restent cependant proches les unes des autres grâce à des forces attractives, mais celles-ci, du fait de l'agitation thermique, ne permettent pas un quelconque ordre d'orientation ou de position.

En 1888, F. Reinitzer, qui travaillait avec des esters de cholestérol, s'aperçut que le benzoate de cholestérol présentait deux points de fusion.<sup>1</sup> Un premier, à 145,5°C, donnant un fluide laiteux, puis, un deuxième, à 178,5°C, donnant un liquide parfaitement clair. Lehman, un cristallographe allemand, observe ce produit au microscope à lumière polarisée. Cet état, entre le solide et le liquide, possède la fluidité d'un liquide mais également les propriétés « optiques » des cristaux ; il propose alors la dénomination « cristal liquide ».<sup>2</sup> Friedel, en 1922, parle d'états (ou phases) mésomorphes,<sup>3</sup> du grec *mesos* (intermédiaire) et *morphé* (forme), afin de souligner le caractère ambivalent du solide et du liquide présenté par cet état particulier de la matière. Les termes mésomorphe, mésophase ou mésogène sont utilisés pour qualifier les cristaux liquides.

## 2 Cristaux liquides thermotropes

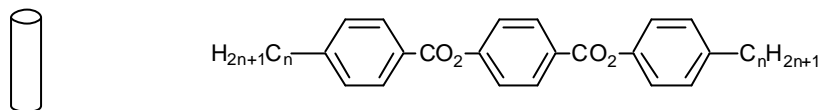
### 2.1 Définitions

Les cristaux liquides sont constitués de deux familles : les thermotropes et les lyotropes. Ces derniers présentent une phase liquide-cristalline par dissolution d'un composé dans un solvant. Le mésomorphisme dépend du solvant de la concentration et parfois de la température. Les phases thermotropes apparaissent par chauffage du composé pur. La transition solide-mésophase est appelée « point de fusion » et la transition mésophase-liquide isotrope est appelée « point de clarification » (ou isotropisation). Dans ce travail, nous ne présenterons pas de molécules potentiellement lyotropes, nous concentrerons notre attention sur les phases thermotropes.

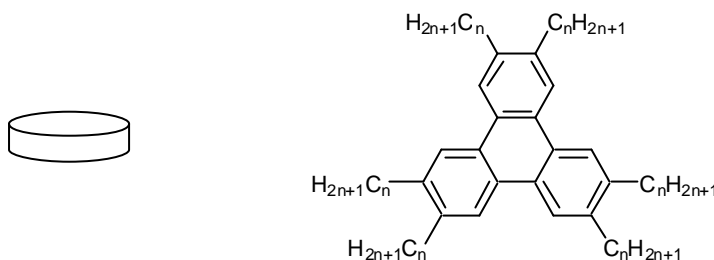
### 2.2 Mésogènes

D'un point de vue schématique, les mésogènes sont constitués d'un cœur rigide aromatique et d'une périphérie flexible (chaînes aliphatiques). Ils peuvent être de forme allongée (mésogènes calamitiques) (Figure 1), et donnent des phases nématiques ou lamellaires. Ils

peuvent également être de forme discotique (Figure 2) et donnent alors des phases colonnaires.<sup>4</sup>



**Figure 1 :** Représentation schématique et exemple de mésogène calamitique



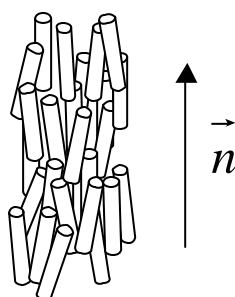
**Figure 2 :** Représentation schématique et exemple de molécule discotique

Il est à noter que pendant ces dernières années, sont apparues de nouvelles classes de composés à géométrie tout à fait originale (élastomères, dendrimères, ...) possédant un polymorphisme varié. Tenter alors d'associer la forme d'un groupe mésogène à une organisation supramoléculaire est devenu aléatoire.

## 2.3 Mésophases

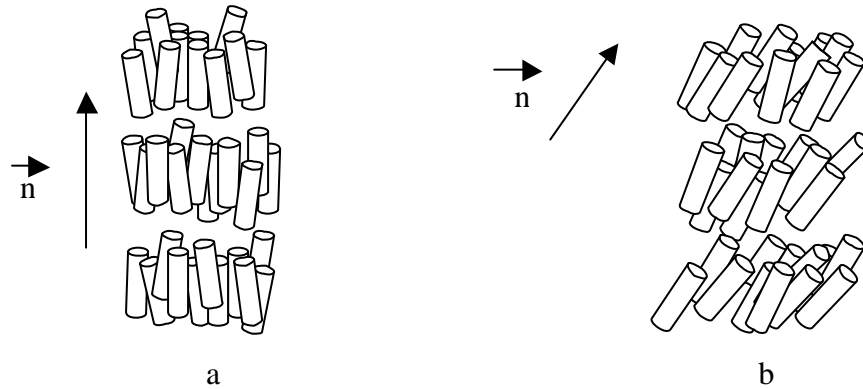
### 2.3.1 Phases calamitiques

La phase la plus désordonnée est la phase nématique (N) (Figure 3). Les molécules possèdent une orientation préférentielle selon un vecteur directeur  $\vec{n}$ , parallèle à leur axe longitudinal.



**Figure 3 :** Représentation schématique d'une phase nématique

Les phases smectiques sont plus ordonnées que la phase nématique. Les deux types de smectiques les plus fréquemment rencontrés sont (Figure 4): smectique A ( $S_A$ ), où l'axe longitudinal de la molécule est, en moyenne, perpendiculaire au plan des couches, et smectique C ( $S_C$ ), où les molécules sont inclinées à l'intérieur des couches. Ce sont des phases lamellaires désordonnées.

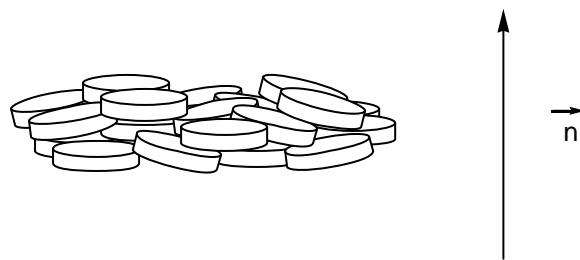


**Figure 4 :** Représentation schématique des phases  $S_A$  (a) et  $S_C$  (b)

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

### 2.3.2 Phases discotiques

La phase la plus désordonnée est la phase nématique discotique ( $N_D$ ) (Figure 5). De manière analogue à la phase nématique, les molécules possèdent seulement une orientation préférentielle selon un vecteur directeur  $\vec{n}$ , perpendiculaire au plan de la molécule.



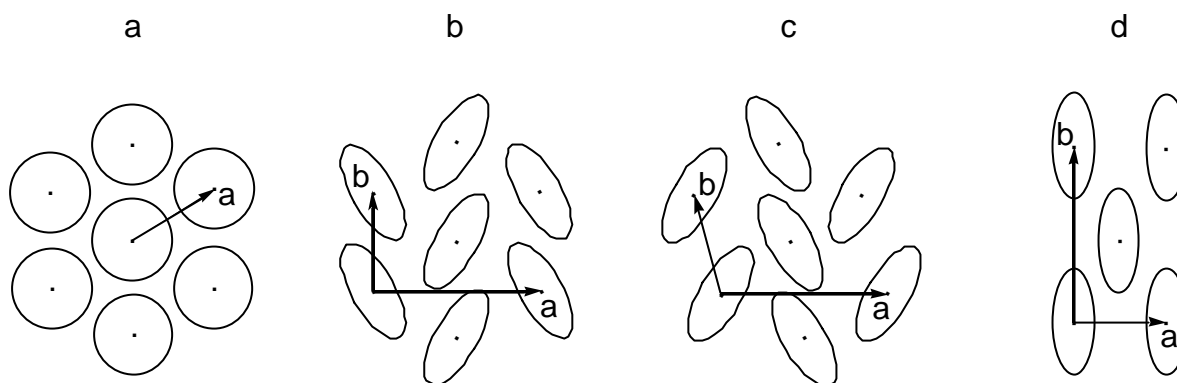
**Figure 5 :** Représentation schématique de la phase  $N_D$

Des colonnes peuvent se former par empilement de molécules discotiques (Figure 6). Si les molécules s'empilent les unes au-dessus des autres, la section de colonne est circulaire, par contre, si les molécules s'inclinent dans la colonne, la section de colonne devient elliptique.



**Figure 6 :** Vue de côté et de dessus des colonnes de sections circulaire et elliptique

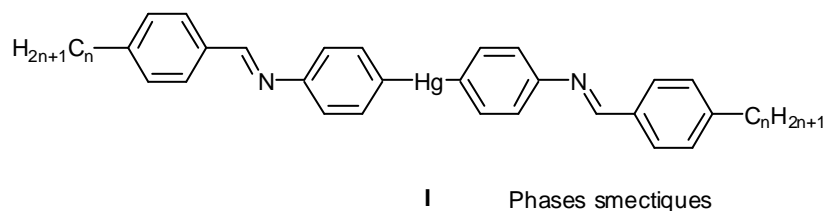
L'arrangement des colonnes permet de différencier les phases colonnaires. Il faut alors regarder le plan perpendiculaire à l'axe des colonnes : s'il n'y a pas d'ordre positionnel, on a une phase nématique colonnaire ( $N_D$ ), comme on a pu le voir précédemment. Les colonnes circulaires s'organisent en un réseau hexagonal dans la phase colonnaire hexagonale ( $Co_h$ ). Les colonnes elliptiques s'organisent en un réseau oblique dans la phase colonnaire oblique ( $Co_{ob}$ ) ou dans la phase colonnaire rectangulaire ( $Co_r$ ) (Figure 7).<sup>5</sup>



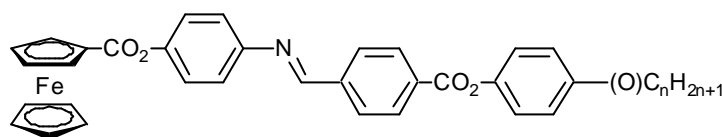
**Figure 7** : Disposition des sections des colonnes (cercles ou ellipses) dans les réseaux rencontrés : a) réseau hexagonal ( $P 6 2/m 2/m$ ) ; b) rectangle ( $P 2_1/a$ ) ; c) oblique ( $P 1$ ) ; d) rectangle centré ( $C 2/m$ )<sup>5</sup>

### 3 Les métallomésogènes contenant du ferrocène

L'origine des métallomésogènes remonte au début du XX<sup>ème</sup> siècle. En 1910, Vorländer publie les premiers cristaux liquides thermotropes contenant un métal [des carboxylates de métaux alcalins,  $R(CH_2)_nCOONa$ ].<sup>6</sup> Ils forment des phases lamellaires, tout comme les complexes de diarylmercure<sup>7</sup> **I**, également publiés par Vorländer en 1923 (Figure 8). Il faudra ensuite attendre 1976, pour voir apparaître dans la littérature, publié par Malthête et Billard,<sup>8</sup> le premier métallomésogène contenant un métal de transition (Figure 9), qui se trouve être également le premier dérivé mésomorphe du ferrocène **II**.



**Figure 8** : Complexes de diaryl mercure de Vorländer<sup>9</sup>



II Phases nématiques

Figure 9 : Premier ferrocène mésomorphe publié par Malthête<sup>8</sup>

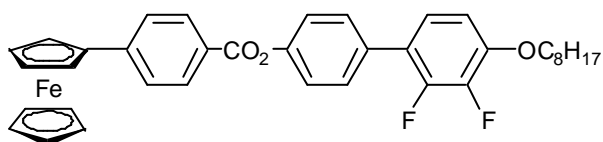
Compte tenu de l'intérêt d'incorporer un métal dans un matériau mésomorphe (utilisation de ses propriétés optiques, magnétiques, électriques), énormément de nouveaux composés ont été étudiés ces dernières années. Trois revues récentes présentent le développement des deux dernières décennies dans ce domaine.<sup>10-12</sup>

Le ferrocène a été découvert par Kelly et Pauson<sup>13</sup> en 1951 et sa structure sandwich, établie par Wilkinson et Fischer<sup>14;15</sup> en 1952, leur vaudra le prix Nobel en 1973. Depuis, il a été incorporé dans de nombreux matériaux ayant des applications en :

- catalyse<sup>16-19</sup>
- optique non-linéaire<sup>20;21</sup>
- biosenseur<sup>22;23</sup>
- semiconducteur<sup>24</sup>

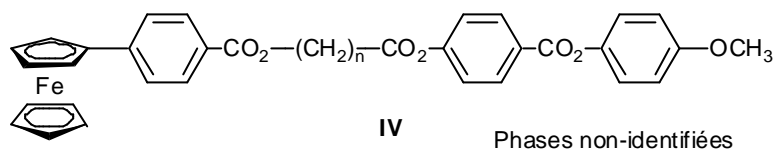
De part ses avantages intrinsèques (stabilité thermique, solubilité dans les solvants organiques usuels) et ses propriétés physiques intéressantes en vue d'éventuelles applications (système redox réversible, magnétisme, spectroscopie Mössbauer...), il a été incorporé dans de nombreux dérivés mésomorphes. De plus, sa structure tridimensionnelle permet une substitution très variée.

En général, les ferrocènes monosubstitués sont connus pour leur faible capacité à former des matériaux mésomorphes.<sup>25</sup> Ceci est dû à l'encombrement stérique de l'unité ferrocényle qui déstabilise la mésophase. Néanmoins, on peut noter quelques contre-exemples : le composé fluoré **III** (Figure 10), présentant une phase nématique énantiotrope à des températures « raisonnables »,<sup>26</sup> synthétisé par Imrie et al., ou encore la série **IV**, présentant des phases proches de la température ambiante<sup>27</sup> (Figure 11), synthétisée par Nakamura et al.



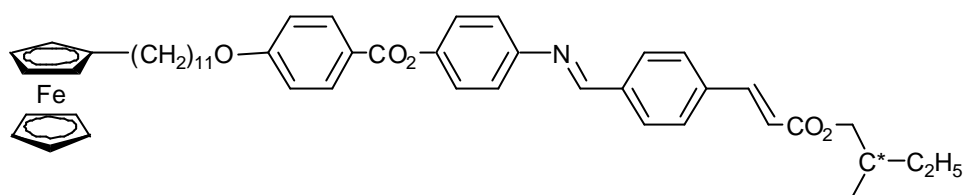
III : Cr 115 N 129 I

Figure 10 : Dérivé fluoré décrit par Imrie<sup>26</sup>



**Figure 11** : Ferrocénomésogène préparé par Nakamura et al.<sup>27</sup>

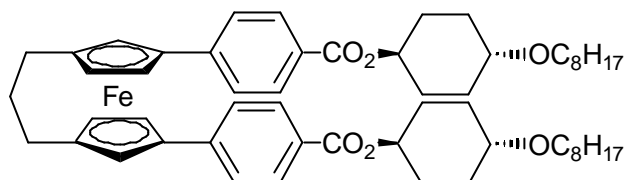
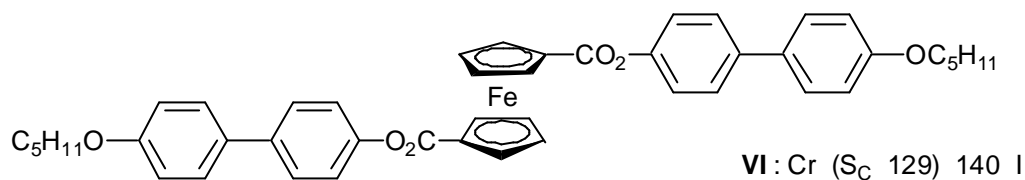
Un polymésomorphisme très riche est même observé par Seshadri et Haupt<sup>28</sup> en 1998 pour **V**. En plus de phases  $S_C$  chirale ( $S_C^*$ ),  $S_A$  et cholestérique, ils synthétisent le premier métallomésogène pour lequel est observé une TGBA (Twist Grain Boundary Phase) et une Blue Phase (Figure 12).



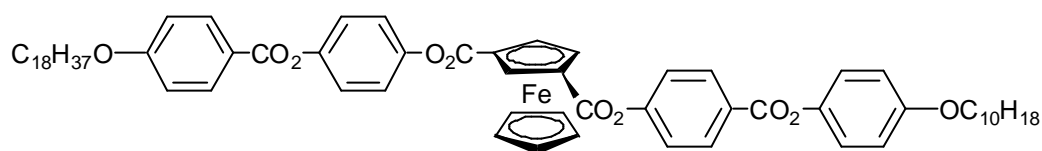
V : C 116  $S_C^*$  136  $S_A$  144 TGBA 145 N\* 158 BP 159 I

**Figure 12** : Dérivé chiral décrit par Seshadri<sup>28</sup>

Comme le montrent les points de fusion modérés, le ferrocène semble déstabiliser la phase cristalline. La manière la plus simple de stabiliser les phases mésomorphes est de substituer le ferrocène par plusieurs groupes mésogènes, comme par exemple **VI**.<sup>25;29</sup> Les études cristallographiques aux rayons X ont montré la géométrie étendue «S» de la molécule. Le comportement inverse a été observé pour un [3]ferrocénophane-3,3'-disubstitué<sup>30</sup> **VII**, où le complexe est bloqué en une conformation «U». Ce complexe est mésomorphe, et permet de penser que ce type de structure peut amener à des matériaux ferroélectriques. En effet, celui-ci a été obtenu sous forme de mélange d'isomères, certains optiquement actifs, grâce à la chiralité planaire (Figure 13). C'est ce qui a été publié récemment par Deschenaux et al.,<sup>31</sup> qui ont utilisé la chiralité planaire pour synthétiser un ferrocène-1,3-disubstitué optiquement pur (ee = 98%) **VIII** (par résolution racémique) ferroélectrique (Figure 14).

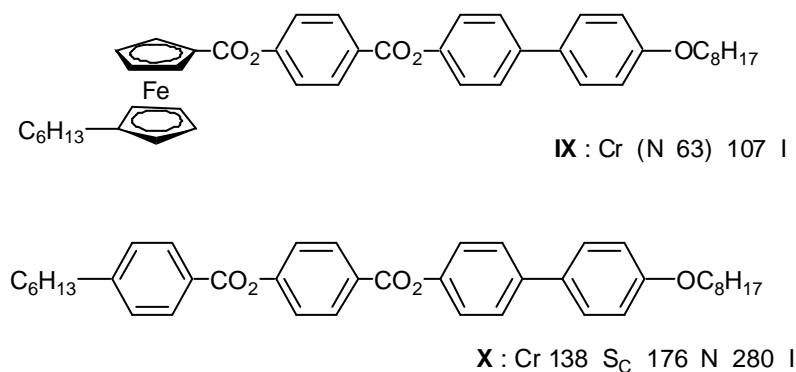


**Figure 13** : Conformation étendue "S" et bloquée "U" synthétisé respectivement par Bhatt et al.<sup>25;29</sup> Friedrichsen et al.<sup>30</sup>



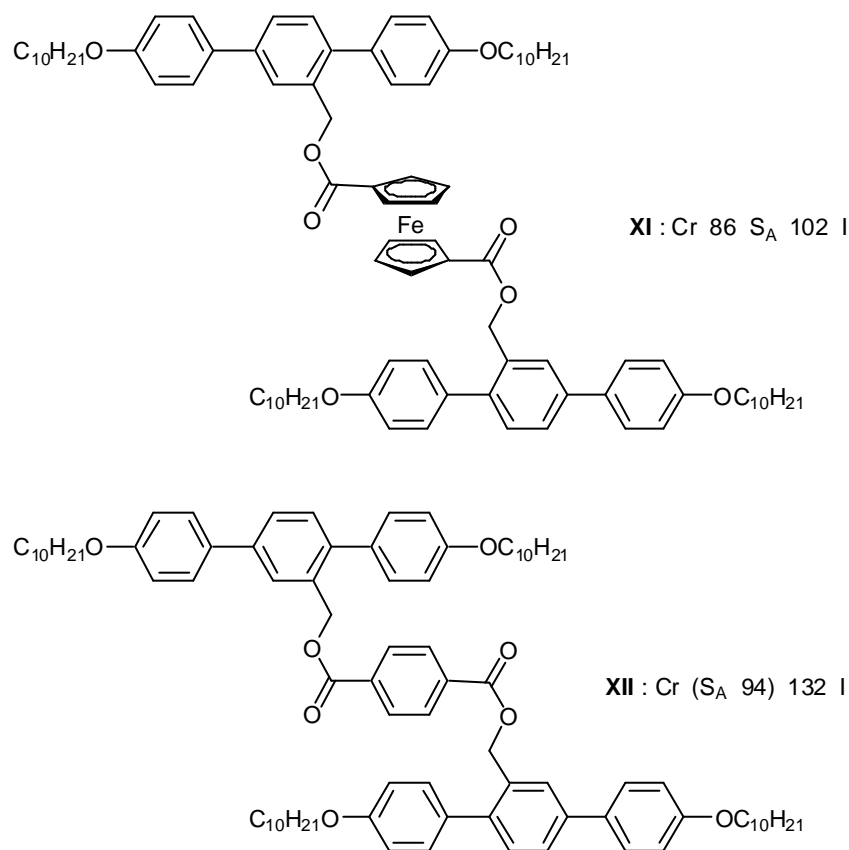
**Figure 14** : Ferrocène ferroélectrique décrit par Deschenaux et al.<sup>31</sup>

Goodby et al. ont mené une étude comparative concernant les effets causés par le remplacement de l'unité ferrocényle-1,1'-disubstitué **IX** par le benzène-1,4-disubstitué<sup>32</sup> **X** sur les propriétés mésomorphes. Le ferrocène se trouve être le moins bon groupe mésogène s'il est inclus dans un cristal liquide linéaire. Ceci semble être dû à deux facteurs : d'une part, à la structure en « escalier » qui implique que les chaînes alkyles ne peuvent plus être coplanaires avec le reste de la molécule et, d'autre part, à la rotation possible des cyclopentadiènes, qui diminue la rigidité de la molécule (Figure 15).



**Figure 15** : Composés synthétisés par Goodby et al.<sup>32</sup>

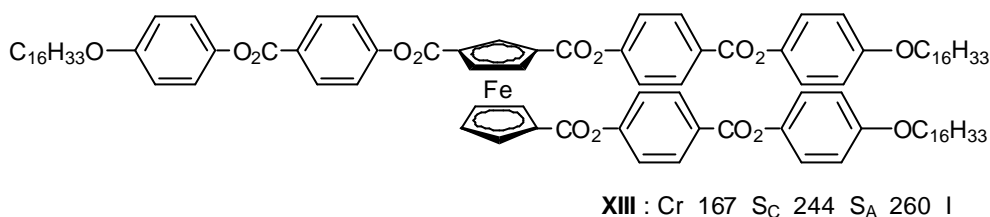
Le comportement inverse est montré par Tschierske<sup>33</sup> en 1996 (Figure 16). Le ferrocène-1,1'-disubstitué **XI**, utilisé comme espaceur, est connecté latéralement à deux parties rigides. La comparaison avec le téréphtalate **XII** montre bien le meilleur caractère mésomorphe du dérivé ferrocénique, qui provient probablement de la flexibilité plus importante du fait de la libre rotation des deux cycles Cp par rapport à la structure plus rigide imposée par le téréphtalate, ou encore, de l'encombrement du ferrocène, qui déstabilise l'organisation dans la phase cristalline, ce qui expliquerait la différence des points de fusion. Ceci est corroboré par le mésomorphisme du triphénylène non-substitué correspondant qui présente des phases smectiques entre 129 et 214°C.<sup>34</sup>



**Figure 16** : Composés synthétisés par Tschierske et al.<sup>33</sup>

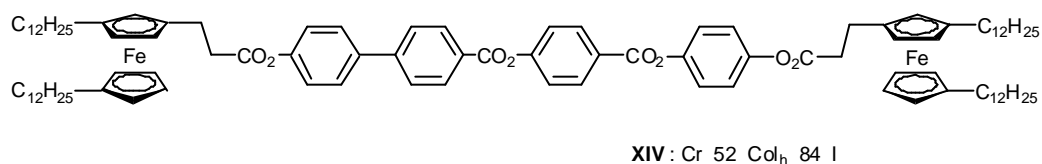
Pendant ces 10 dernières années, les travaux de Deschenaux et al.,<sup>35</sup> à l'aide d'une étude systématique, ont permis de comprendre comment des facteurs structuraux et électroniques peuvent être utilisés pour l'élaboration de matériaux mésomorphes dérivés du ferrocène, en particulier avec la synthèse du premier ferrocène-1,1',3-trisubstitué **XIII** mésomorphe<sup>36</sup> (Figure 17). La relation structure-propriétés suivante peut alors être établie : la stabilité des mésophases augmente avec l'augmentation du nombre de substituants :

1,1',3-trisubstitué > 1,3-disubstitué > 1,1'-disubstitué > monosubstitué

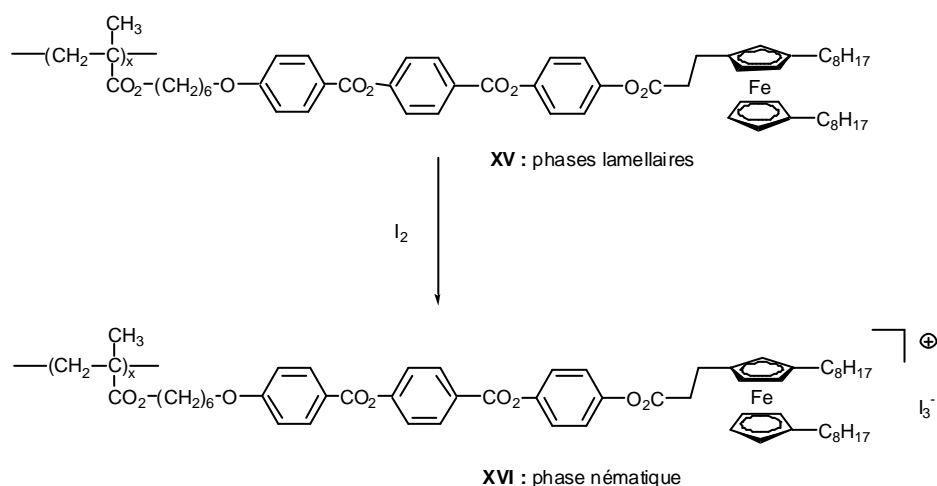


**Figure 17** : Premier ferrocène trisubstitué publié par Deschenaux et al.<sup>36</sup>

Ce travail sur les ferrocènes trisubstitués a été poursuivi pour aboutir, suivant deux concepts différents, à la synthèse d'un tétracaténaire **XIV** contenant deux ferrocènes trisubstitués,<sup>37</sup> présentant une phase C<sub>oh</sub> de 52 à 84°C (Figure 18), ainsi qu'à la synthèse de polyméthacrylates à chaînes latérales<sup>38</sup> **XV**, présentant une phase S<sub>C</sub> et une phase S<sub>A</sub>. Les quatre chaînes alkyles ont permis de baisser les transitions, alors que le ferrocène joue le rôle d'interface entre la partie mésogène et la partie flexible de la molécule. Il n'est plus un obstacle au développement de phases liquides-cristallines. La suite logique de ce travail est d'utiliser les propriétés physiques du ferrocène et en particulier ses propriétés électrochimiques (transfert monoélectronique réversible) (Figure 19). Ainsi, le polymère **XV** est oxydé chimiquement par l'iode pour donner le polymère oxydé **XVI**.<sup>39</sup> Avec l'oxydation, le mésomorphisme se transforme pour passer de phases lamellaires pour le polymère réduit à une phase nématique de 70 à 160°C pour le polymère oxydé.



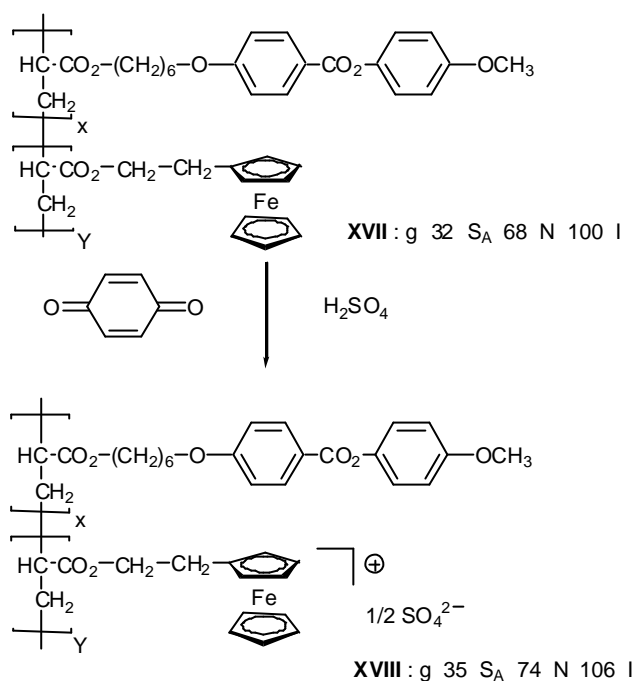
**Figure 18** : Tétracaténaire synthétisé par Deschenaux et al.<sup>37</sup>



**Figure 19** : Oxydation chimique d'un polymère mésomorphe contenant du ferrocène étudié par Deschenaux et al.<sup>39</sup>

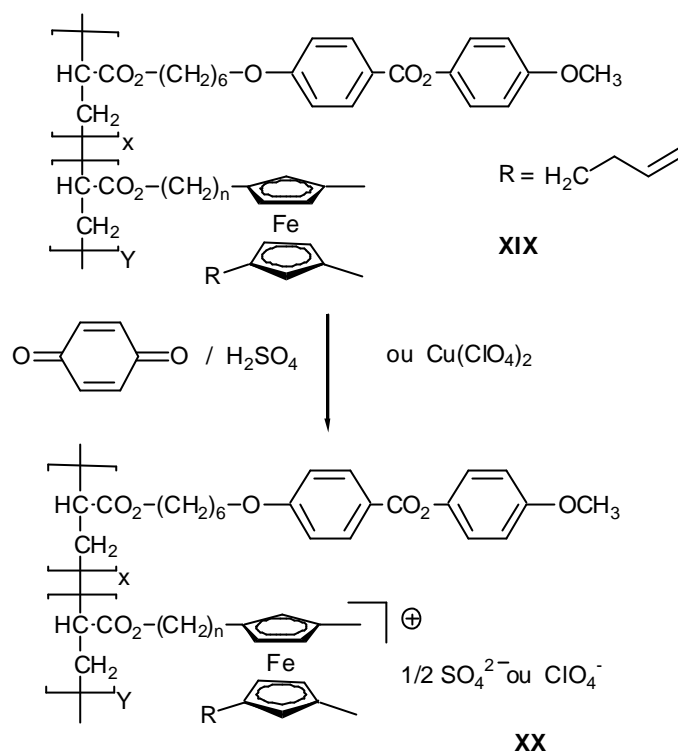
Ce n'est pas l'unique exemple de ferrocène mésomorphe oxydé. En 1993, Zentel et al. ont décrit la synthèse d'un copolymère à chaîne latérale.<sup>40</sup> Celui-ci est oxydé par la benzoquinone en présence d'acide sulfurique (Figure 20). Les propriétés mésomorphes sont très semblables

pour chacun de ces polymères. En effet, l'étendue de la plage mésomorphe varie de 88°C pour le polymère sans aucun ferrocène, à 68°C pour le copolymère réduit **XVII** et 71°C pour le copolymère oxydé **XVIII**. Ceci est expliqué par la quantité de ferrocène (environ 10%) intégré dans le copolymère. La méthode d'oxydation est très intéressante car elle permet une variation du contre-ion en fonction de l'acide utilisé.



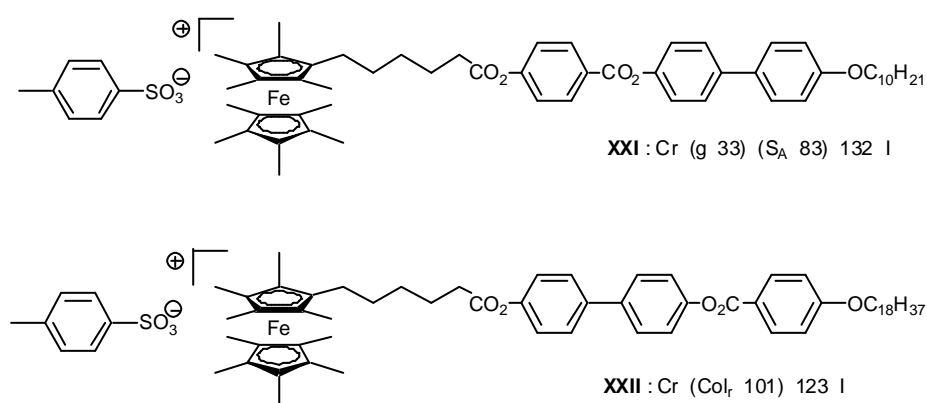
**Figure 20** : Polymères mésomorphes décrits par Zentel et al.<sup>40</sup>

En 1995, le même groupe présente un copolymère analogue où le ferrocène est tétrasubstitué<sup>41</sup> (Figure 21). Après oxydation chimique avec du  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  ou de la benzoquinone en présence d'acide sulfurique, les propriétés mésomorphes du copolymère oxydé **XX** sont sensiblement les mêmes que celles du copolymère réduit **XIX**. Il est à noter qu'avec le perchlorate comme contre-ion, le sel se décompose aux alentours de 100°C alors qu'il est stable avec le sulfate. Enfin, les auteurs concluent que dans leur cas, la présence du ferrocène sous forme réduite ou oxydée influence très peu les propriétés mésomorphes de leurs polymères.



**Figure 21** : Polymères mésomorphes décrits par Zentel et al.<sup>41</sup> en 1995

En 1996, Deschenaux et al. décrivent le premier exemple d'un cristal liquide thermotrope contenant un ferricenium<sup>42</sup> (Figure 22). Le ferrocène utilisé est perméthylé en vue d'abaisser le potentiel redox, et stabiliser ainsi la forme oxydée, du fait du caractère donneur des groupes méthyles. L'oxydant est le tosylate d'argent. Le produit oxydé **XXI** montre une phase  $S_A$  monotrope alors que le composé réduit est cristallin. De la même manière est obtenu le composé **XXII**, qui présente une phase  $Col_r$  monotrope,<sup>43</sup> le composé réduit étant également cristallin. Ceci permet de conclure que les interactions électrostatiques jouent un rôle important pour la génération du mésomorphisme.



**Figure 22** : Mésomorphisme induit par transfert d'électron, premiers dérivés de ferricenium mésomorphes thermotropes publiés par Deschenaux et al.<sup>42;43</sup>

Récemment, Choi et al.<sup>44</sup> ont publié une série de ferrocène-1,1'-disubstitué **XXIII** montrant des phases cubiques bicontinues  $Ia\bar{3}d$  et  $Col_h$  entre 100 et 170°C suivant la longueur des chaînes (Figure 23). L'inconvénient majeur d'un tel système est le nombre d'aromatiques

nécessaires pour obtenir des propriétés mésomorphes, ce qui donne des transitions assez élevées.

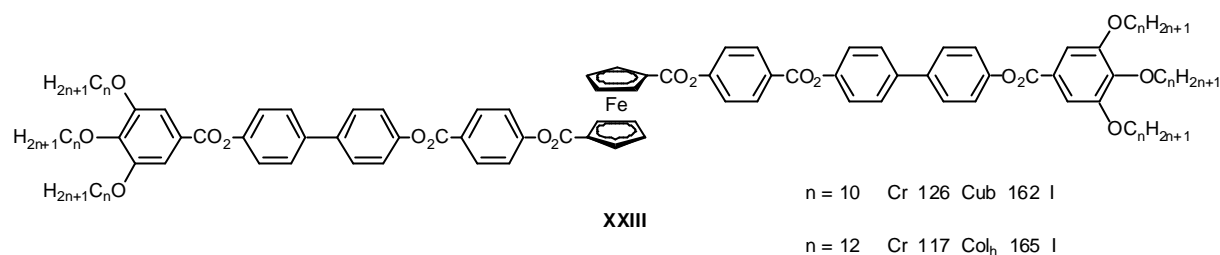


Figure 23 : Phases colonnaires et cubiques publiées par Choi et al.<sup>44</sup>

## 4 Les polycaténaires

La corrélation entre la forme des molécules et la symétrie des mésophases n'a pas été démentie jusqu'à la découverte de Malthête et al. en 1985 d'une nouvelle classe de mésogènes thermotropes, les phasmides<sup>45</sup> (nom donné à l'époque pour la ressemblance existant entre ces molécules et les phasmes, insectes sans ailes dont le corps allongé ressemble à des brindilles) qui correspondent à des mésogènes hybrides, entre discotiques et calamitiques (Figure 24). En effet, ces molécules comportent une partie allongée rigide et trois chaînes paraffiniques sur chaque cycle terminal.

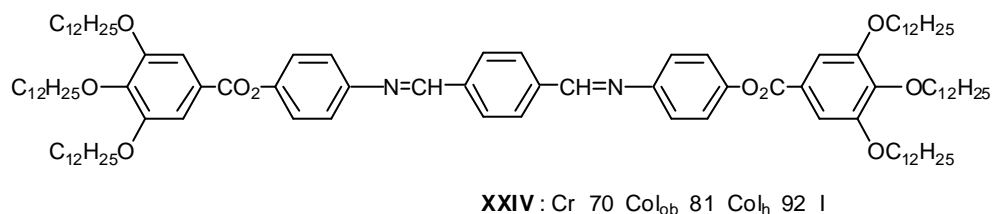


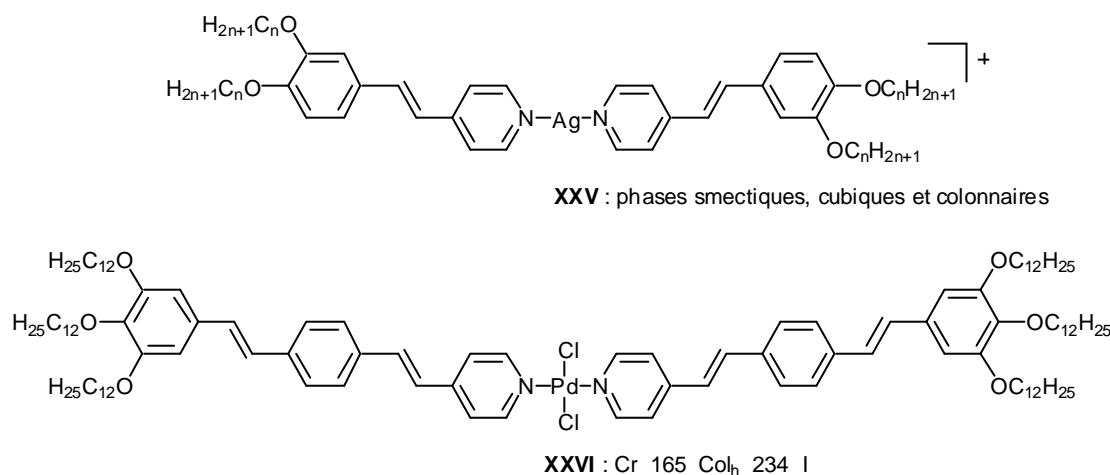
Figure 24 : Premier polycaténaire publié par Malthête et al.<sup>45</sup> en 1985

Depuis leur apparition, les phasmides ont généré, toujours sur le modèle des phasmes, une grande diversité de structure, les polycaténaires.<sup>46-48</sup> Suivant le nombre de chaînes greffées aux extrémités, ils s'appellent tri-, tétra-, penta- ou hexacaténaires et possèdent leur mésomorphisme propre. Les composés bifourchus (tétracaténaires) représentent la famille la plus intéressante du point de vue de la variété du mésomorphisme engendré. Ces molécules présentent des phases N, S<sub>C</sub>, Col ou encore Cub,<sup>49</sup> alors que les hexacaténaires présentent des phases Col, avec des températures d'isotropisation de l'ordre de 80 à 90°C, ce qui est assez surprenant pour des molécules avec une partie rigide aussi longue. Cette faible stabilité mésomorphe peut être attribuée aux six chaînes alkyles, dont quatre en position meta. Les tricaténaires donnent préférentiellement des phases lamellaires et cubiques. Malthête et al. ont comparé les propriétés mésomorphes en fonction du nombre et de la position des chaînes alkyles (Tableau 1) et ont ainsi permis de rationaliser les variations mésomorphiques des polycaténaires.

**Tableau 1** : Evolution du mésomorphisme des polycaténaires en fonction du nombre et de la position des chaînes

	Nombre de chaînes en position meta	Nombre de chaînes en position para	Phase lamellaire	Phase cubique	Phase colonnaire
Hexacaténaires	4	2	-	-	+
Pentacaténaires	4	1	-	-	+
	3	2	-	-	+
Tétracaténaires	4	0	-	-	+
	3	1	-	+	+
	2	2	+	+	+
Tricaténaires	2	1	-	+	-
	1	2	+	-	-

Cette tendance au mésomorphisme pour les composés organiques est également observée pour les complexes de dialcoxystilbazoles d'argent **XXV**, publiés par Bruce et al.<sup>50-53</sup> et les complexes de distyrylstilbazole de palladium **XXVI**, synthétisés par Nierengarten et al.<sup>54</sup> (Figure 25).

**Figure 25** : Complexes d'argent et de palladium synthétisés par Bruce et al.<sup>55</sup> et par Nierengarten et al.<sup>54</sup> respectivement

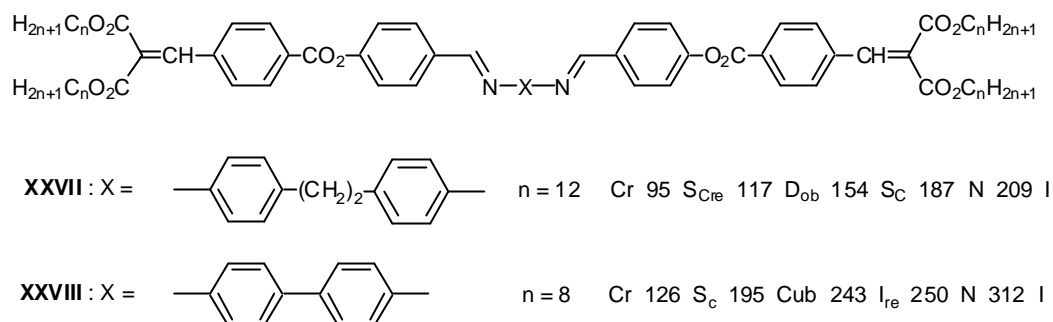
En fait, ces polycaténaires comblent le fossé existant entre les calamitiques et les discotiques. De plus, ils représentent une source de phases cubiques rarement rencontrée auparavant dans les cristaux liquides thermotropes et, par ce biais, forment un pont entre les matériaux thermotropes et lyotropes. Et c'est ce lien entre deux grandes catégories de cristaux liquides qui est à l'origine de la réflexion de Bruce et al.<sup>56</sup> et de Tschierske et al.<sup>57</sup> sur la compréhension des conditions de formation des phases cubiques, et en particulier comment elles peuvent être influencées voire contrôlées. L'organisation des polycaténaires en phases colonnaires est maintenant généralement établie<sup>58</sup> comme un empilement de « disques » formés d'environ 3 molécules pour les hexacténaires et de 4 à 5 molécules pour les tétracaténaires (Figure 26).



**Figure 26 :** Vue de côté (a) et de dessus (b) d'une colonne de phase  $Col_h$  formée par un polycaténaire<sup>58</sup>

On peut voir dans la littérature, en dehors des polycaténaires classiques, des « double swallow-tailed » ou « queue de pie » (Figure 27) qui diffèrent par le mode de greffage des chaînes aux extrémités de la molécule.<sup>59;60</sup> Au lieu d'être directement connecté sur la partie aromatique, un groupe fonctionnel ou un espaceur est inséré entre les chaînes et le corps rigide de la molécule, ce qui donne lieu à un mésomorphisme très varié et original pour certains, comme le composé **XXVII**, publié en 1995 par Pelzl et al., présentant une phase  $S_{Cre}$  surmontée d'une phase colonnaire, d'une  $S_C$  et d'une phase nématique,<sup>61;62</sup> ou encore comme le composé **XXVIII**, publié par le même groupe, pour lequel on peut observer une très rare transition d'une phase optiquement isotrope réentrante vers une phase N à 250°C.<sup>63</sup> Ce n'est pas le seul exemple où l'on peut rencontrer ce type de comportement mais c'est le premier où la phase réentrante est surmontée d'une phase nématique. Le premier exemple paru dans la littérature a été publié par Yu et Saupé<sup>64</sup> en 1980, pour un mélange lyotrope de dodécanoate de potassium, décan-1-ol et d'eau, mais le premier exemple pour un composé pur thermotrope a été décrit par Warmerdan en 1988. Il s'agit d'un dérivé du truxène, où la phase isotrope réentrante est surmontée d'une phase colonnaire.<sup>65;66</sup> Auparavant, Destrade et al. avaient

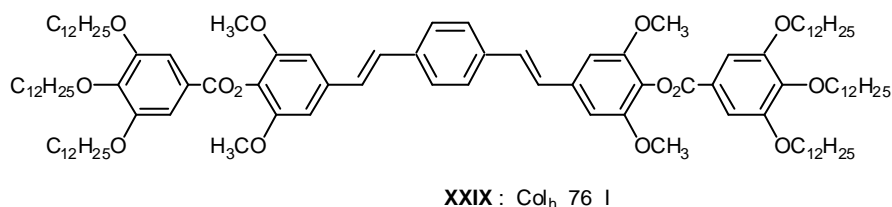
observé ce phénomène pour un mélange binaire de dérivés discotiques du truxène,<sup>67</sup> ou encore Percec et al. en 1992, dans un mélange d'oligomères.<sup>68</sup> Il est à noter que dans tous ces cas, la phase isotrope réentrante est surmontée de phases colonnaires.



**Figure 27** : Composés à "queue de pie" montrant une phase isotrope ré-entrante synthétisé par Weissflog et al.<sup>63</sup>

Les polycaténaires permettent d'accéder à des organisations supramoléculaires diversifiées, comme par exemple, la phase avec une « anisotropie optique très faible »,<sup>69</sup> publiée par Pelzl et al. en 1996, dont la structure sera déterminée en 2000.<sup>70</sup> Il s'agit d'une phase rhomboédrique. La géométrie de cette phase avait déjà été déterminée par rayons X pour des tétracaténaires par Levelut et al.<sup>71</sup> en 1990.

Des applications possibles des polycaténaires sont à l'étude, comme par exemple des cristaux liquides fluorescents,<sup>72</sup> mésomorphes à température ambiante (Figure 28, **XXIX**), dont les mesures de photoconduction anisotrope sont en cours, ou des mésogènes électroluminescents, décrit par Eastwood et al.,<sup>73</sup> qui émettent dans le bleu par l'intermédiaire d'un cœur anthracène, ou encore des matériaux photochromiques dérivés de thiophènes,<sup>74</sup> pouvant être intégrés à des systèmes de stockage d'informations optiques ou de multiplexage.



**Figure 28** : Cristal liquide phasmidique fluorescent décrit par Gin et al.<sup>72</sup>

## 5 Les cristaux liquides à liaisons hydrogènes

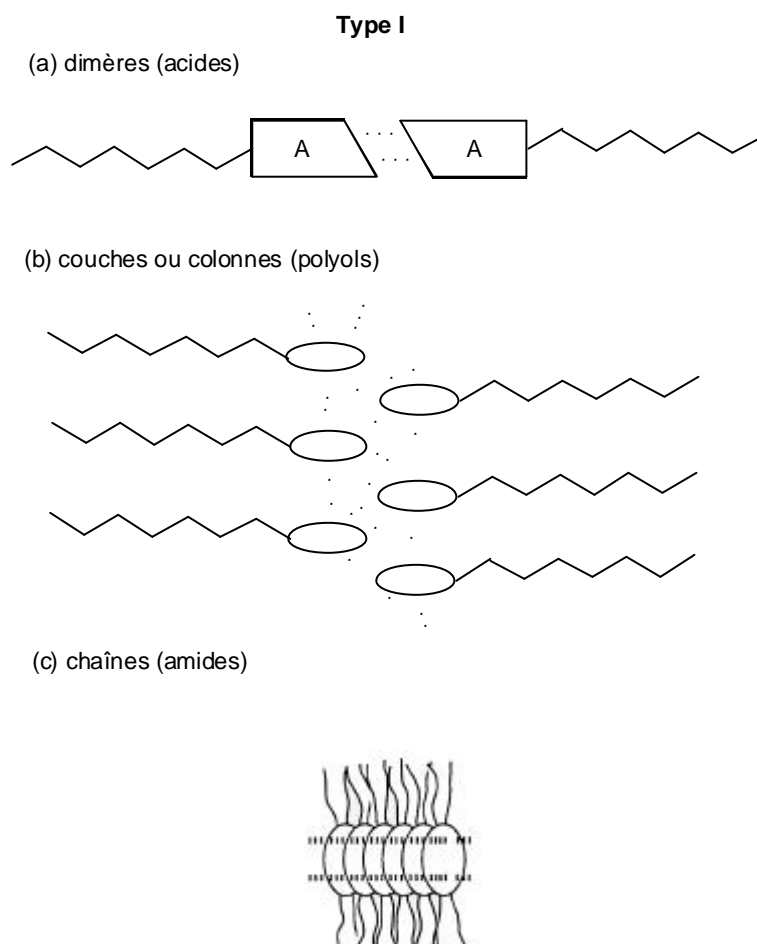
La préparation et la caractérisation de cristaux liquides supramoléculaires basés sur des liaisons hydrogènes ont été énormément développés ces 10 dernières années. Pour s'en rendre compte, il suffit de voir le nombre de revues parues dans divers journaux.<sup>75-81</sup> Pourtant, les premiers exemples datent du début du siècle passé avec des propriétés mésomorphes observées pour des dérivés d'acide cinnamiques,<sup>9;82</sup> d'acides benzoïques<sup>83;84</sup> ou encore des carbohydrates pour lesquels Fischer<sup>85</sup> observe un double point de fusion, qui sera interprété en tant que cristal liquide thermotrope 20 ans plus tard.<sup>86</sup>

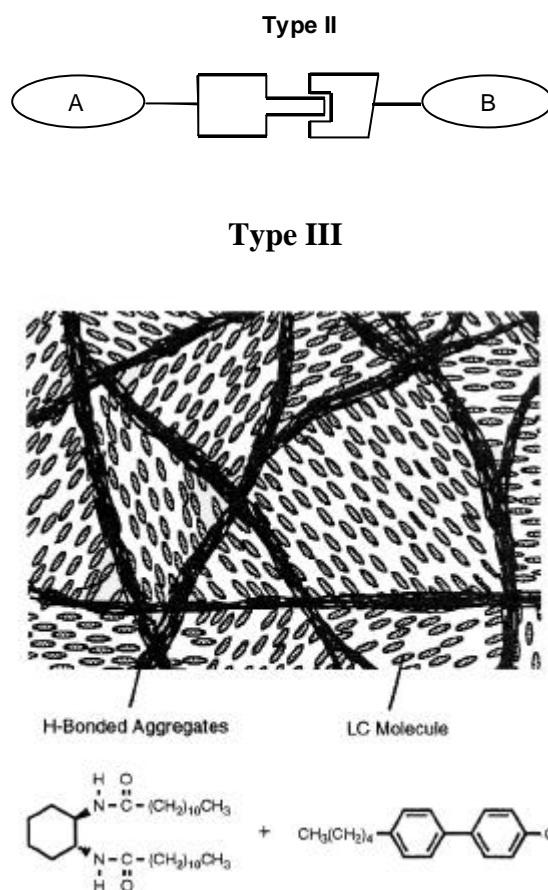
La liaison hydrogène est une interaction très importante dans le déroulement des processus chimiques et biologiques. Dans la nature, la liaison hydrogène joue un rôle important dans la

reconnaissance et l'assemblage moléculaire. Très simplement, elle peut être définie comme :  $-X \cdots H-Y-$  (avec  $X, Y = O, N$ ). Son énergie de liaison est comprise entre 10 et 50 kJ, alors qu'une liaison covalente est de l'ordre de 500 kJ et qu'une interaction de type van der Waals est de l'ordre de 0,1 à 1 kJ. Ceci explique sa double faculté de stabilité et de réversibilité. Dans les systèmes supramoléculaires étudiés ces dernières années, on peut recenser plusieurs types de liaison hydrogène (Figure 29). Tout d'abord, les cristaux liquides formés à partir de liaisons hydrogènes intermoléculaires entre des molécules identiques (type I). C'est le cas des dimères formés par les acides benzoïques étudiés dans les années 1900. Un autre exemple est celui d'amides qui peuvent former des chaînes monodimensionnelles,<sup>87;88</sup> ou enfin des polyols, tels que des sucres<sup>89-93</sup> ou des diols,<sup>94</sup> qui forment un véritable réseau de liaisons hydrogènes organisé en couches ou en colonnes et séparé de la partie hydrophobe de la molécule.

Un nouveau type de conception très différente des systèmes conventionnels est apparu en 1989,<sup>95;96;97</sup> avec la formation de matériaux mésomorphes dérivés d'un processus de reconnaissance moléculaire entre des espèces moléculaires différentes et indépendantes (type II). L'association d'acides carboxyliques avec des dérivés de pyridine en est un exemple.<sup>98</sup>

Ces deux types présentent des mésophases homogènes mais on a récemment vu apparaître une nouvelle classe de matériaux mésomorphes (type III), les gels liquides-cristallins.<sup>99-103</sup> D'un point de vue macroscopique, ces matériaux sont des solides mous. Ils forment des structures hétérogènes constituées de cristaux liquides et de solides fibreux assemblés par liaisons hydrogènes. Ces gels pourraient trouver des applications dans la fabrication de nouveaux matériaux fonctionnels dynamiques.

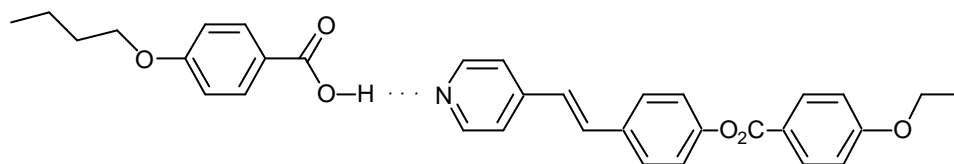




**Figure 29** : Schéma des différents types de liaisons hydrogènes rencontrés dans les cristaux liquides

Les exemples de type I sont très nombreux. Par exemple, le dérivé d'oligophénylènevinylène (OPV)<sup>104</sup> décrit par Nierengarten et al., qui, dimérisé par liaison hydrogène, donne une phase Col<sub>r</sub> proche de la température ambiante et stable sur près de 200°C, ce qui est remarquable pour un composé à 6 cycles aromatiques. Ces dérivés d'OPV semblent prometteurs pour des applications dans des dispositifs émetteurs de lumière ou encore pour leurs propriétés conductrices.

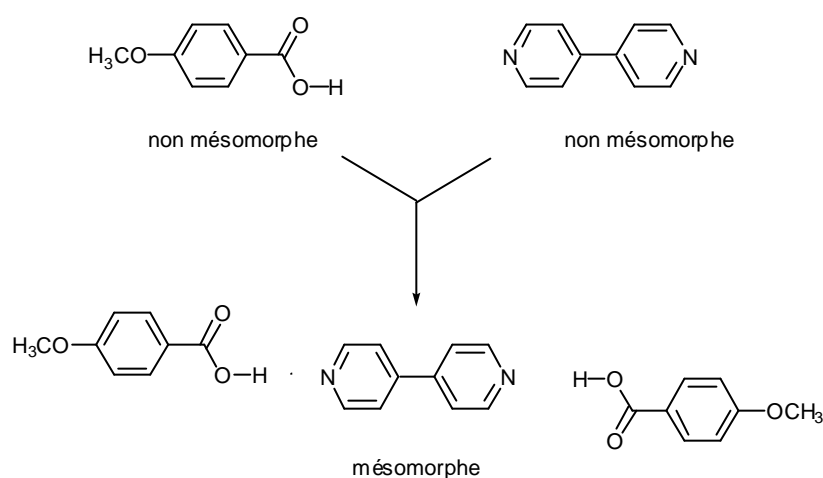
En ce qui concerne le type II, c'est à un véritable jeu de construction auquel se sont livrés Kato et Fréchet pour poser les bases de cette nouvelle classe de mésogènes au cours des années 90. Un des premiers exemples est l'association par mélange équimolaire d'acide 4-butoxybenzoïque et de trans-[4-éthoxy(benzoyl)oxy]-4'-stilbazole<sup>98</sup> (Figure 30, **XXX**). La stabilité thermique de la mésophase est augmentée par la formation de liaison hydrogène par rapport aux deux composants de départ isolés. En effet, l'acide benzoïque et le stilbazole présentent des phases nématiques jusqu'à 147 et 213°C respectivement, alors que pour le complexe 1:1, une phase S<sub>A</sub> apparaît en premier, suivie d'une phase nématique stable jusqu'à 238°C.



XXX : Cr 136 S<sub>A</sub> 160 N 238 I

Figure 30 : Formation de phases lamellaire et nématique par liaison hydrogène publiée par Kato et Fréchet.<sup>98</sup>

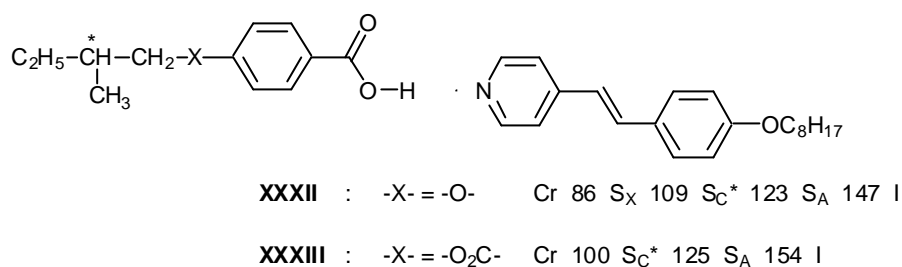
Un autre système représentatif est l'induction du mésomorphisme par auto-assemblage par liaison hydrogène d'unités non-mésomorphes (Figure 31). La complexation de l'acide 4-méthoxy benzoïque et de la 4,4'-bipyridine, par exemple, aboutit à la formation d'un nouveau mésogène **XXXI**, avec une phase nématique observée entre 153 et 163°C.<sup>105</sup>



XXXI : Cr 153 N 163 I

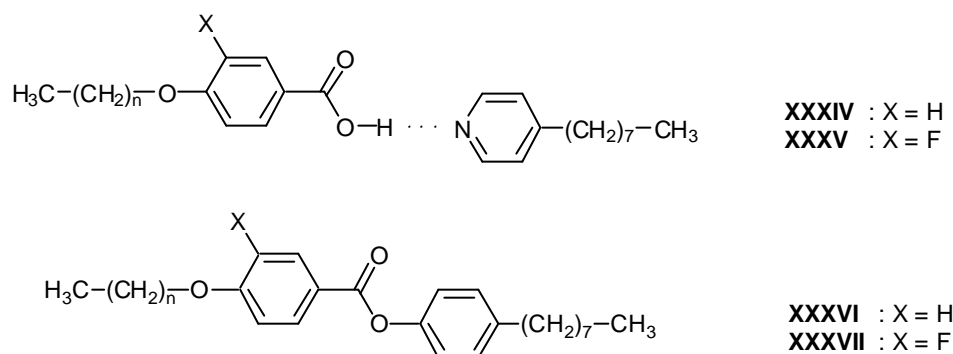
Figure 31 : Génération de mésomorphisme par liaison hydrogène publiée par Kato et al.<sup>105</sup>

L'utilisation d'unités chirales dans des associations par liaisons hydrogènes peut conduire à des phases chirales stables (Figure 32). Par exemple, une phase ferroélectrique S<sub>C</sub>\* peut être induite par auto-assemblage de molécules non-ferroélectriques.<sup>106-108</sup> Le complexe **XXXII** présente une phase S<sub>C</sub>\* de 109 à 123°C. Dans ce cas, le mésogène est constitué d'un acide benzoïque chiral cristallin et d'un stilbazole mésomorphe sur seulement quelques degrés (phases smectiques ordonnées S<sub>B</sub> et S<sub>E</sub>).<sup>109</sup> La polarisation spontanée de **XXXII** à 115°C est de 33,0 nC/cm<sup>2</sup>. Si l'oxygène du groupe alkoxy est remplacé par un groupe oxycarbonyl, la phase S<sub>C</sub>\*, pour le complexe **XXXIII**, apparaît entre 100 et 125°C. Les complexes composés d'un stilbazole chiral et d'un acide achiral peuvent également avoir un comportement ferroélectrique.<sup>107</sup>



**Figure 32** : Phases ferroélectriques obtenues par liaison hydrogène<sup>106;108</sup>

Des phases liquides-cristallines proches de la température ambiante ont été préparées pour des complexes contenant deux cycles aromatiques.<sup>110;111</sup> Les complexes **XXXIV** ( $n = 8, 12$ ), par exemple, forment une phase nématique en dessous de 50°C. Les propriétés mésomorphes des complexes à liaisons hydrogène ont été comparées à celles des composés covalents correspondants<sup>112</sup> (Figure 33, Tableau 2). La fusion et l'isotropisation sont plus basses dans le cas des complexes que dans celui des esters, ce qui conduit à des plages mésomorphes plus ou moins étendues.



**Figure 33** : Structure des complexes à liaison hydrogène et covalente

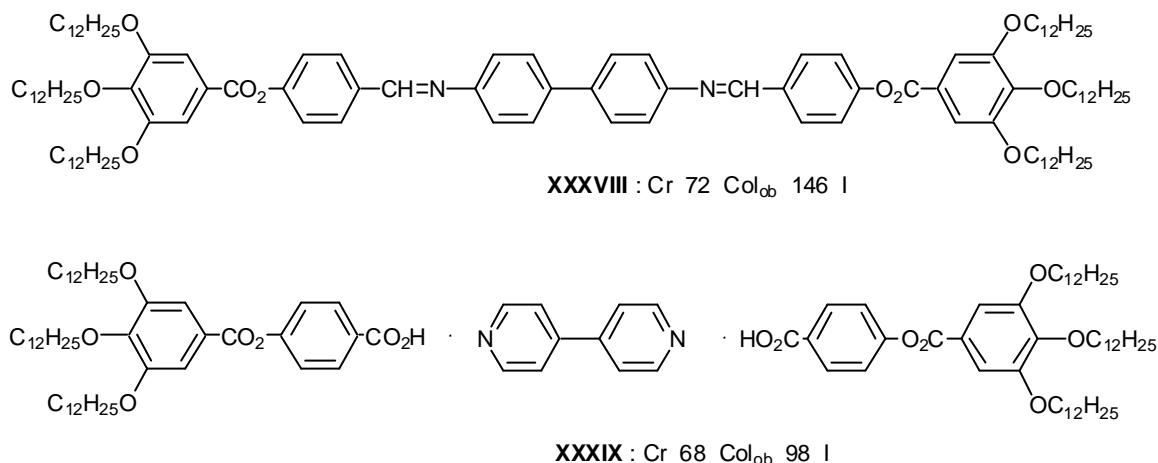
**Tableau 2** : Comparaison des transitions pour les complexes à liaison hydrogène et les composés covalents

complexe	n	Cr	S <sub>C</sub>	S <sub>A</sub>	N	I
<b>XXXIV</b>	5	-	38		-	48
<b>XXXV</b>	5	-	28	31	-	33
<b>XXXVI</b>	5	-	43		-	61
<b>XXXVII</b>	5	-	57		-	(45) <sup>a</sup>

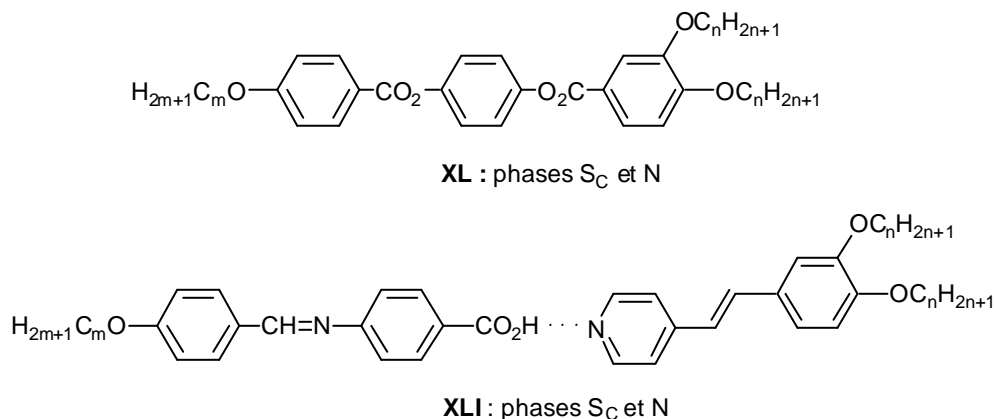
(a) phase monotrope

Des comparaisons ont été également effectuées avec des polycaténaires covalents ou construits par liaison hydrogène par Weissflog et al.,<sup>113</sup> pour des tétra- ou des hexacaténaires, ainsi que par Bruce et al.,<sup>114</sup> pour des tricaténaires. Ces deux groupes ont ainsi mis en évidence la même tendance du point de vue du mésomorphisme. Ils observent le même type de phases mais sur des plages moins étendues, avec des transitions plus basses pour les complexes à liaisons hydrogènes. Pour les tétracaténaires, la phase Co<sub>bb</sub> observée entre 111 et 206°C pour le composé covalent, se réduit à une plage comprise entre 104 et 122°C pour son

analogue à liaison hydrogène, suivi d'une phase  $S_C$  sur  $4^\circ\text{C}$ , ce qui est tout de même cohérent par rapport au changement de comportement habituel des « double swallow tailed », quand on leur impose une plus grande flexibilité,<sup>62</sup> alors que pour les hexacaténares (Figure 34), la plage mésomorphe  $Col_{ob}$  de **XXXIX** est réduite de moitié, avec une isotropisation à  $98^\circ\text{C}$  contre  $146^\circ\text{C}$  pour le composé covalent **XXXVIII**. En ce qui concerne les tricaténares, les comparaisons entre des molécules contenant 3 cycles aromatiques (Figure 35) ont montré l'échec de la liaison hydrogène (uniquement des composés cristallins) par rapport aux composés covalents **XL**, qui montrent des phases  $N$  et  $S_C$ . Toutefois, en allongeant la partie rigide de la molécule (en passant de 3 à 4 cycles aromatiques), on retrouve, pour les composés non-covalents **XLI**, des phases  $N$  et  $S_C$ .

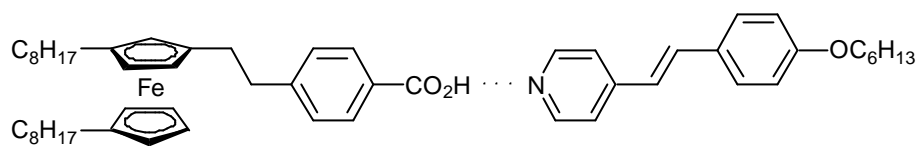


**Figure 34** : Comparaison des propriétés mésomorphes pour deux hexacaténares construits par liaisons hydrogènes et covalentes<sup>113</sup>



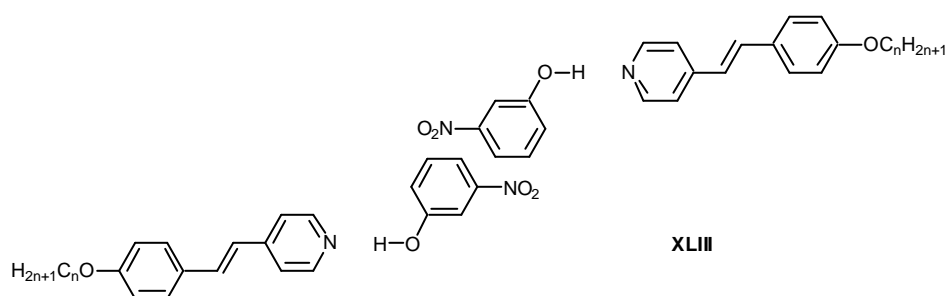
**Figure 35** : Comparaison des propriétés mésomorphes des tricaténars construit par liaisons hydrogènes et covalentes<sup>114</sup>

La liaison hydrogène entre des acides et des pyridines a largement été utilisée pour la formation de mésogènes. Un stilbazole calix[4]arène a été complexé à des acides benzoïques pour obtenir des phases colonnaires tubulaires.<sup>115</sup> La combinaison d'interactions ioniques et de liaisons hydrogènes ont été introduites dans des structures mésomorphes.<sup>116;117</sup> Un dérivé acide d'un ferrocène **XLII** a été complexé à un stilbazole pour obtenir des phases smectiques ( $S_C$  et  $S_A$ )<sup>37</sup> (Figure 36).

XLII : Cr 55 S<sub>C</sub> 84 S<sub>A</sub> 101 I**Figure 36** : Génération de mésomorphisme par liaison hydrogène pour un composé organométallique<sup>37</sup>

L'interaction d'un acide phtalique bifonctionnel avec un stilbazole devrait conduire à la formation d'un complexe 2:1, ce qui était effectivement reporté à l'origine par Kato, Fréchet et al.<sup>118</sup> en 1992. Toutefois, des résultats récents provenant du même laboratoire<sup>119</sup> ont conduit à la réinterprétation des résultats concernant le comportement mésomorphe de ces complexes. Selon ces résultats, un complexe 1:1 est formé, ce qui est établi par le diagramme de phases des composants. Le fait que le complexe 2:1 ne soit pas formé est attribué au pKa du second proton carboxylique qui change avec la formation de la liaison hydrogène avec la première fonction carboxylique (les valeurs des pKa<sub>1</sub> et pKa<sub>2</sub> de l'acide phtalique valent respectivement 2,89 et 5,51). La formation de la 2<sup>ème</sup> liaison hydrogène est ainsi défavorisée.

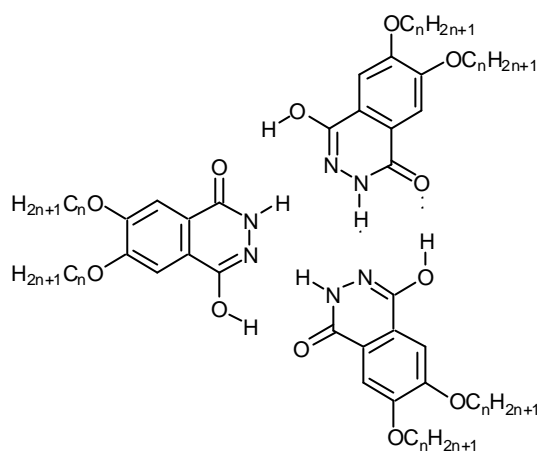
Mais les acides peuvent être remplacés par des phénols, qui ont toutefois une acidité plus faible. Ainsi, la 4,4'-bipyridine est mise en présence de dérivés phénoliques à longues chaînes, dans une stœchiométrie 2:1, pour former des phases smectiques.<sup>120</sup> Des complexes 1:1 entre un stilbazole et un dérivé phénolique ont été synthétisés par Bruce et al. Ils ont tout d'abord mis en interaction des alkoxytilbazoles avec des cyanophénols<sup>121;122</sup> pour obtenir des phases N (pour des longueurs de chaînes des stilbazoles comprises entre 4 et 12) et des phases S<sub>A</sub> (pour des chaînes de 13 et 14 carbones). Plus récemment, en remplaçant les cyanophénols par des nitrophénols **XLIII**, les complexes présentaient des phases N et S<sub>A</sub>.<sup>123</sup> Les études aux rayons X montrent une structure interpénétrée dans la phase S<sub>A</sub>, et un arrangement sous forme de dimère antiparallèle (Figure 37) dans la phase N. Les études de spectroscopie électronique du complexe 2,4-dinitrophénol / décylloxystilbazole<sup>124</sup> ont également montré un certain caractère ionique dans la liaison hydrogène, correspondant à un transfert de proton significatif, qui contribue à stabiliser la mésophase.

**Figure 37** : Organisation de la phase nématique entre un phénol et un stilbazole<sup>123</sup>

Il existe également des cristaux liquides formés par des composés complémentaires à l'aide de multiples interactions de type liaison hydrogène. Les premiers à s'intéresser à ce type de complexes sont Lehn et al. en 1989. Ils reportent leurs résultats concernant l'auto-assemblage par 3 liaisons hydrogène de dérivés de 2,6-diamino-pyridine et d'uracyle avec des chaînes alkyles.<sup>95</sup> Suivant les systèmes, des phases cristallines et/ou liquides-cristallines sont obtenues. Les hétérocycles et le réseau des liaisons hydrogènes forment la partie rigide, qui est ségréguée des chaînes lipophiliques. Tous les composés de départ sont cristallins, mais dans les mélanges 1:1, on peut observer un polymorphisme cristallin ou, pour les longues chaînes,

des phases métastables, identifiées comme des phases colonnaires par diffraction des rayons X. Les colonnes sont constituées de disques empilés les uns sur les autres, chaque disque contenant deux complexes de deux molécules complémentaires. Des mésophases sont aussi présentes lorsque deux composés uracyles sont dimérisés par un dérivé d'acide tartrique, et mis en présence de dérivés de 2,6-diamino-pyridine,<sup>125</sup> on peut alors reconnaître des phases  $Col_r$ .

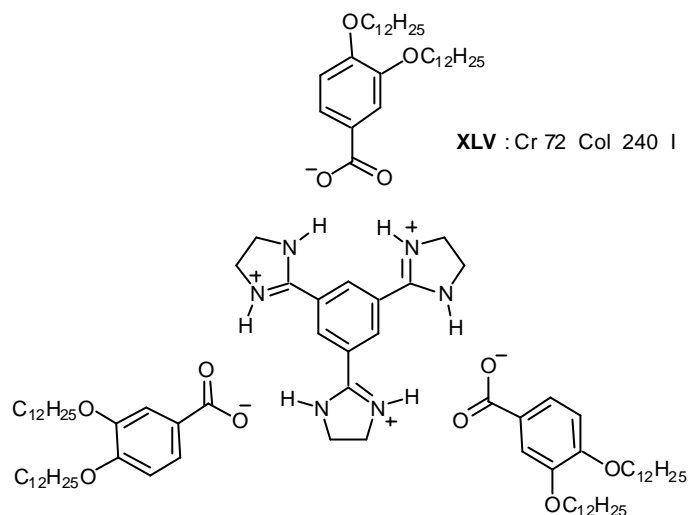
D'une manière analogue, des 6,7-bis-(alkyloxy)-2,3-dihydrophtalazide-1,4-diones à longues chaînes alkyles (Figure 38) peuvent s'auto-assembler pour former des structures trimériques cycliques.<sup>126</sup> L'observation au microscope de **XLIV** montre l'existence d'une phase de symétrie hexagonale, qui pour  $n = 14$ , surmonte une phase  $Col_r$ , le tout étant confirmé par rayons X. L'empilement des cœurs aromatiques entourés des chaînes aliphatiques forme les colonnes.



**XLIV** ( $n = 8$ ) : Cr 100  $Col_h$  271 I

**Figure 38** : Auto-assemblage de phtalhydrazide publié par Lehn et al.<sup>126</sup>

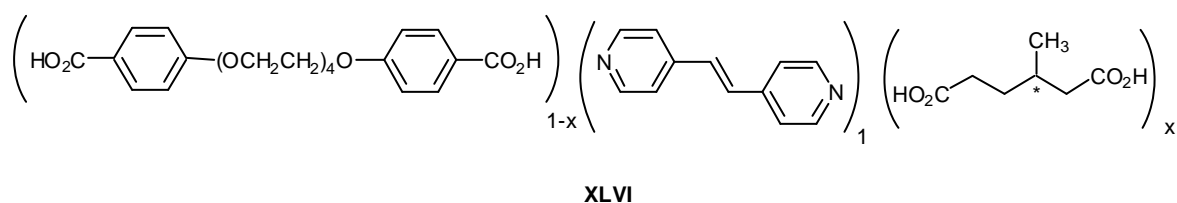
L'auto-assemblage de dérivés alkoxy d'acide benzoïque et de tris(imidazoline) par liaisons hydrogènes<sup>127</sup> conduit à la formation d'agrégats discotiques (Figure 39) dans une stœchiométrie 3:1. Bien que les composants de départ ne présentent pas de propriétés mésomorphes, le complexe montre des phases colonnaires entre 72 et 240°C. Les études de diffraction des rayons X permettent également de voir des interactions cœur-cœur à l'intérieur de colonnes.



**Figure 39** : Complexe présentant un organisation colonnaire à partir de composés non-mesomorphes<sup>127</sup>

Récemment, les cristaux liquides discotiques ont montré de grandes photoconductivités unidimensionnelles, ainsi que des capacités dans le transport d'ions.<sup>128-133</sup> Les matériaux supramoléculaires discotiques à liaison hydrogène pourraient être des matériaux très intéressants pour le transport de charges ou de masses, du fait de leur nature auto-assemblée.

Des matériaux macromoléculaires ont également été synthétisés à l'aide de la liaison hydrogène. Des polymères à chaînes principales et à chaînes latérales ont largement été développés ces dernières années. Par exemple, des propriétés ferroélectriques ont été incorporées à des polysiloxanes, avec des acides benzoïques comme fonction terminale des chaînes pendantes, par auto-assemblage par liaison hydrogène à des stilbazoles chiraux non-mésomorphes,<sup>134</sup> ou encore un poly(vinylpyridine) par interaction avec un dérivé phénol à longue chaîne donne des structures lamellaires,<sup>135-137</sup> enfin, des polyuréthanes, possédant une pyridine comme chaîne latérale, peuvent donner, par interaction avec un acide benzoïque à longue chaîne, une phase smectique et une nématique.<sup>138</sup> Des polymères à chaîne principale ont également été synthétisés (Figure 40). On peut noter, par exemple, l'association de bipyridine et de deux diacides, le tétraéthylénoxy bis-(4-benzoïque acide) et l'acide (+)-3-méthyle adipique **XLVI**. Il est à noter que l'interaction de bipyridine avec un des deux diacides ne donne pas (ou peu) de structure mésomorphe alors que le mélange des trois composants avec seulement quelques pour-cent d'acide (+)-3-méthyle adipique stabilise une phase nématique ainsi qu'une phase smectique monotrope.<sup>139</sup>



**Figure 40** : Polymère chiral à chaîne principale formé par liaisons hydrogènes synthétisé par Griffin et al.<sup>139</sup>

Un autre système très intéressant est constitué par un dérivé d'acide folique élaboré par Kato et al.<sup>140</sup> Ce dérivé a tout d'abord une organisation smectique puis, par ajout minimum de 0,5

équivalent de triflate de sodium, la phase smectique est transformée en phase colonnaire (Figure 41). Ceci semble s'expliquer par l'apparition d'interactions ioniques entre le métal et les atomes d'oxygène du cycle ptérine. Un contrôle de la réversibilité de cette transformation permettrait l'accès à des « interrupteurs moléculaires » chimiques.

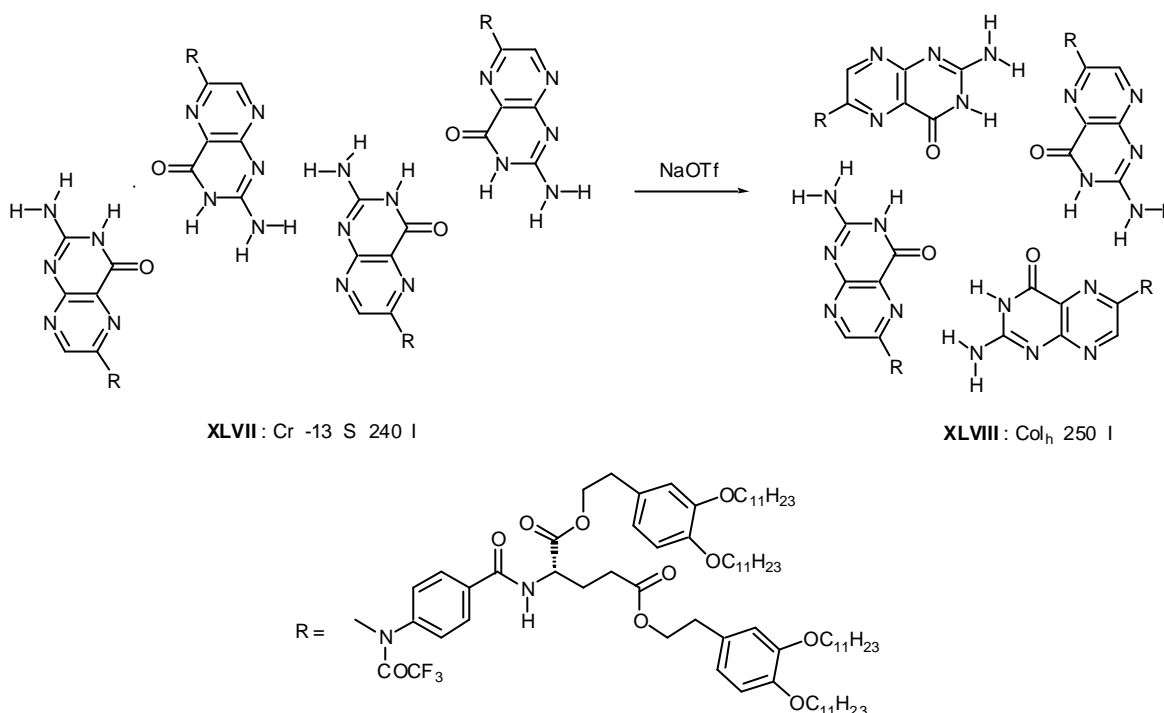
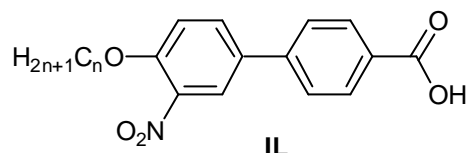


Figure 41 : Transition smectique - colonnaire par addition de NaOTf<sup>140</sup>

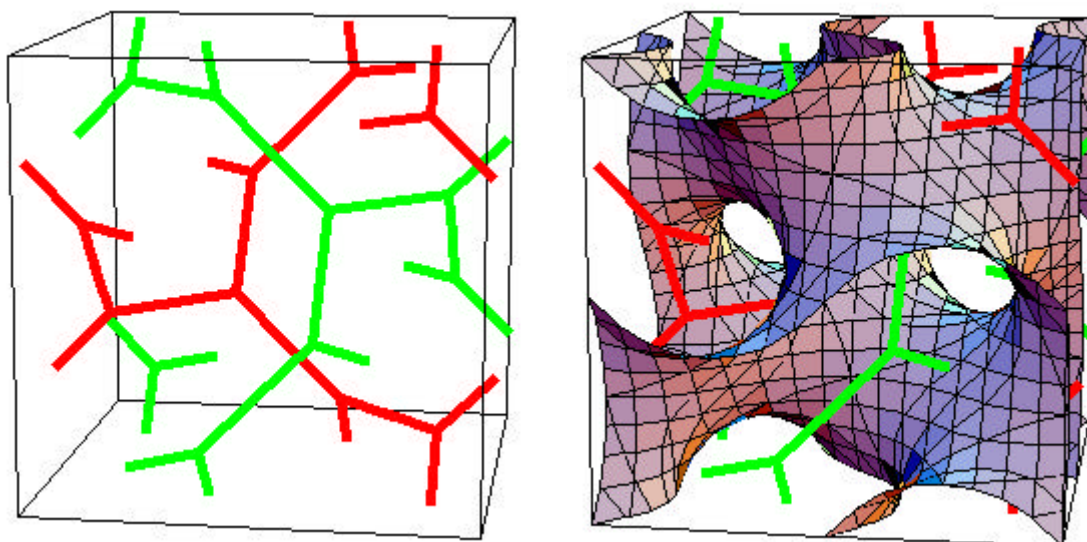
## 6 Phases cubiques dans les cristaux liquides thermotropes

L'origine des recherches sur les cristaux liquides thermotropes cubiques remonte à 1957 avec les travaux de Gray et al.<sup>141</sup> (Figure 42), qui publient les résultats de leurs investigations sur les acides 4'-*n*-alkoxy-3'-nitro-biphényl-4-carboxyliques. Pour les composés  $n = 16, 18$ , ils proposent la séquence « solide-smectique I-smectique II-smectique III-isotrope » en précisant que « smectique III a une nette tendance à l'homéotropie ». En effet, la caractéristique de la phase cubique observée au microscope est son isotropie optique. Le seul indice, a priori, est sa viscosité. Demus et al., en 1968, confirment ces premières observations et montrent l'évidence d'un nouveau type de phases liquides-cristallines par des études de miscibilité.<sup>142</sup> Cette phase est appelée smectique D, par analogie aux phases connues à l'époque ( $S_A$ ,  $S_B$  et  $S_C$ ). Les études par diffraction des rayons X par Diele et al.<sup>143</sup> en 1972, puis de Tardieu et Billard<sup>144</sup> en 1976 permettent de conclure à une phase cubique, correspondant au groupe de symétrie  $Ia\bar{3}d$ . Il faudra attendre 1986 et Etherington et al.<sup>145</sup> pour que le terme cubique soit utilisé.



**Figure 42** : Série étudiée par Gray et al.<sup>141</sup> présentant une phase cubique pour  $n = 16, 18$

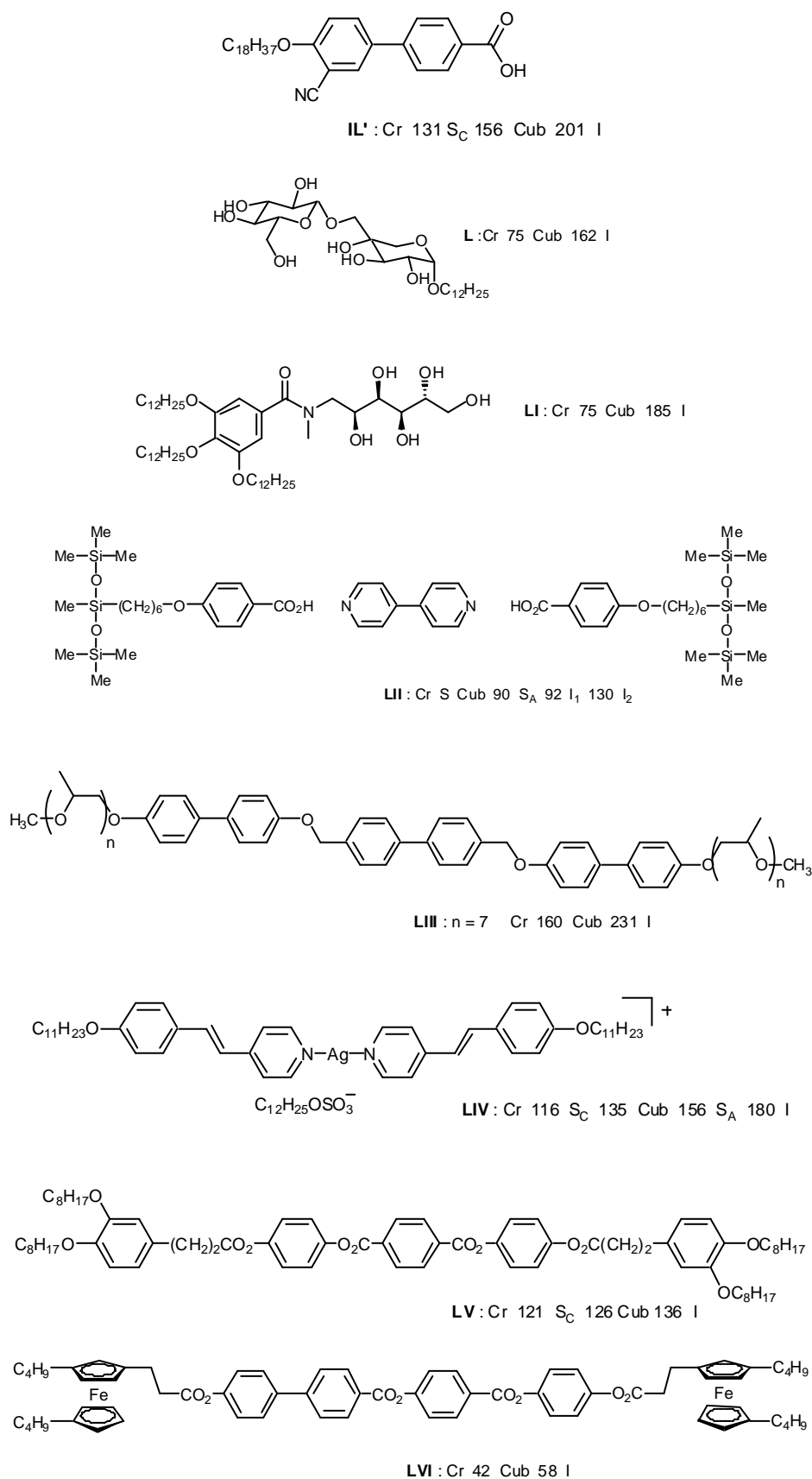
Mais les phases cubiques étaient déjà bien connues depuis les années 60 dans les lyotropes. Nous ne détaillerons pas ici ce sujet, nous concentrant uniquement sur les systèmes thermotropes. Certains composés amphotropes montrent des phases cubiques thermotropes, c'est le cas des alcanoates de strontium, publiés par Luzzati et Spegt<sup>146</sup> en 1967. Ils proposent alors un modèle d'organisation supramoléculaire (Figure 43) basé sur des expériences aux rayons X, correspondant au groupe  $Ia\bar{3}d$ . Ce groupe d'espace correspond à une structure bicontinue, constituée de deux sous espaces équivalents entrelacés et séparés par une surface périodique tridimensionnelle, la surface gyroïde (G) de Schoen.



**Figure 43** : Organisation supramoléculaire dans la phase cubique ( $Ia\bar{3}d$ )

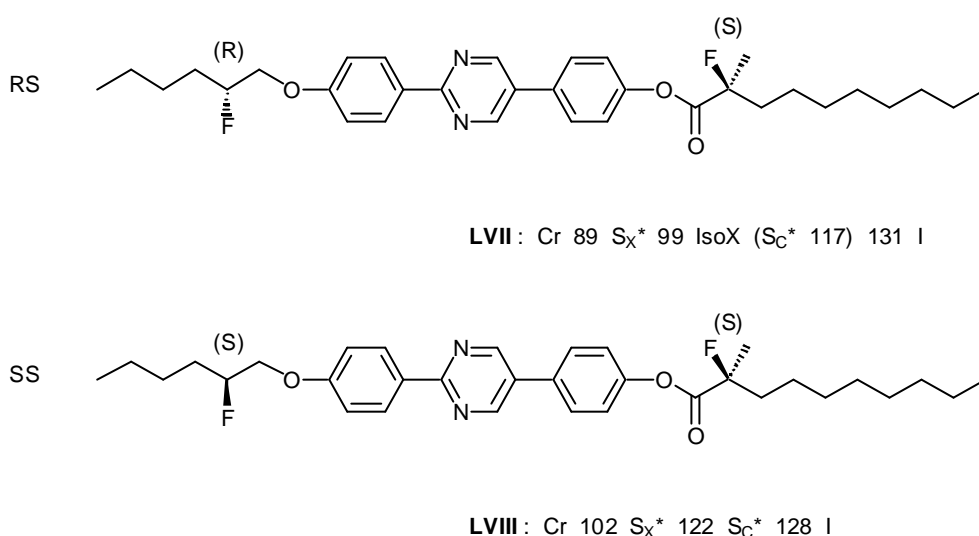
Guillon et Skoulios,<sup>147</sup> en 1987, ont étendu ce modèle aux composés de Gray, proposant une organisation où les acides carboxyliques ont dimérisé par liaisons hydrogènes, regroupés en « cluster » de 3 dimères parallèles formant un disque et chaque bâtonnet composé de 8 clusters (perpendiculaires à son axe directeur), twistés à la manière d'un cholestérique, les chaînes fondues remplissant l'espace autour des réseaux entrelacés.

Dans une revue récente,<sup>148</sup> Diele et Göring font un tri des différentes structures présentant des phases cubiques. En effet, une grande variété de molécules permet d'obtenir des phases cubiques (Figure 44). Hormis les acides alkoxy-nitro-biphényl carboxyliques,<sup>149-153</sup> des dérivés de sucres<sup>154</sup> ou de polyols<sup>155-157</sup> ou encore de siloxanes<sup>158-160</sup> montrent des phases cubiques par des liaisons hydrogènes. On trouve également dans la littérature des exemples de composés covalents tels des dendrimères,<sup>161;162</sup> des molécules « coil-rod-coil »<sup>163</sup> et des phasmides<sup>71;164</sup> présentant des phases cubiques.



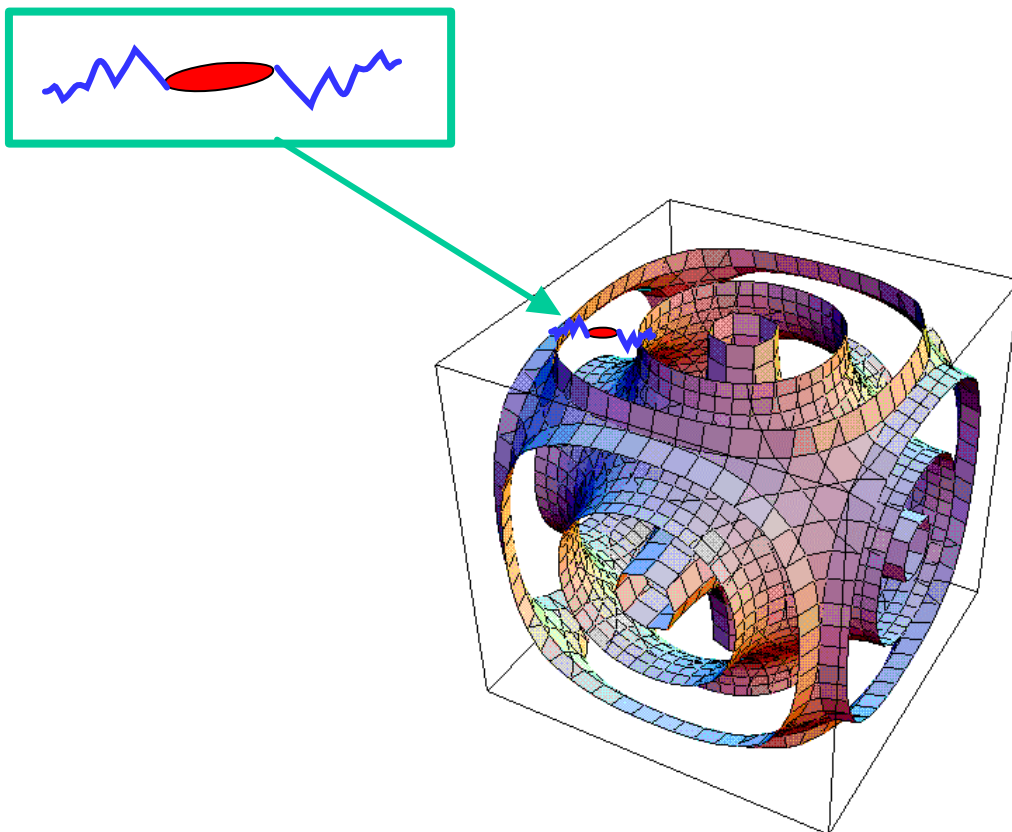
**Figure 44** : Exemples de molécules présentant des phases cubiques : acide cyanobiphényle carboxylique,<sup>145</sup> sucre,<sup>154</sup> polyol,<sup>157</sup> siloxane,<sup>160</sup> molécules coil-rod-coil,<sup>163</sup> distilbazole d'argent,<sup>165</sup> tétracaténaire,<sup>166</sup> bisferrocène<sup>167</sup>

Le cas des dendrimères polyéthers de Percec et al.<sup>161;168</sup> est particulier. En effet, ils s'organisent en micelles alors que c'est une structure fréquemment rencontrée dans les amphiphiles. Par contre, pour les autres exemples (figure 44), c'est l'équilibre entre la partie rigide centrale et les chaînes terminales flexibles, et donc la variation de la courbure induite, qui permet d'obtenir soit des phases lamellaires, colonnaires ou cubiques suivant la position et la longueur des chaînes mises en jeu. Mais en ce qui concerne les complexes d'argent de Bruce et al.,<sup>50;52</sup> deux conditions sont nécessaires pour justifier les phases cubiques : la combinaison des interactions électrostatiques et des longueurs de chaînes des ligands.<sup>169</sup> Ce même groupe avance l'idée de formation d'agrégats, facteur commun aux phases cubiques, ce qui pourrait expliquer également la formation d'une phase cubique dans le cas publié par Yoshizawa et al.<sup>170;171</sup> pour lequel les énantiomères (*R,S*) et (*S,R*) présentent une phase cubique contrairement aux énantiomères (*R,R*) et (*S,S*) (Figure 45). On peut noter également le caractère amphotrope de distilbazole d'argent à deux chaînes terminales, générant des phases cubiques, décrit récemment par Bruce et al.<sup>172</sup>



**Figure 45** : Formation d'une phase cubique (IsoX) pour un composé énantiomériquement pur<sup>170</sup>

En fonction de la longueur, de la position et du nombre de chaînes ou de la température, les composés peuvent présenter des phases cubiques bicontinues ou micellaires. Le groupe d'espace le plus fréquemment rencontré est  $Ia\bar{3}d$ . Il existe aussi dans les systèmes lyotropes. L'organisation moléculaire a été détaillée précédemment. Des dendrimères<sup>161;168</sup> et des composés amphiphiles<sup>157</sup> présentent les premiers exemples thermotropes des phases micellaires  $Pm\bar{3}n$ , qui est aussi observée dans les systèmes lyotropes. Un troisième groupe d'espace,  $Im\bar{3}m$ , est également rencontré pour les systèmes thermotropes.<sup>149-153;173</sup> Les détails obtenus par rayons X concernant la structure possible de cette organisation supramoléculaire ne correspondent pas aux systèmes lyotropes présentant le même groupe d'espace (phases micellaires cubiques centrées ou surface (P) primitive simple<sup>174</sup>). Un modèle structural quatre fois continu (Figure 46) a récemment été proposé.<sup>150</sup> Il consiste en une surface P entourée par deux surfaces parallèles, les extrémités des chaînes alkyles se situant sur ces surfaces, et les corps rigides, perpendiculaires à ces surfaces courbes (mais sa structure n'est pas encore tout à fait établie).



**Figure 46** : Modélisation de la phase cubique  $Im\bar{3}m$  thermotrope<sup>150</sup> (extrait de *Liquid crystals*, **1998**, p105, Taylor & Francis Ltd)

Récemment, Veber et al. ont réussi à faire croître des monocristaux de phases cubiques  $Ia\bar{3}d$  et  $Im\bar{3}m$  d'un mélange d'acide 3'-nitro-4'-n-octadécyloxybiphényl-4-carboxylique et d'acide 3,5-didodécyloxybenzoïque.<sup>149;151</sup> Une étude aux rayons X a ensuite été menée, pour avoir des informations plus précises sur l'organisation supramoléculaire à l'intérieur de la maille et sur les transitions de phases. Un des buts de cette recherche sur les phases cubiques est d'améliorer le modèle proposé pour l'organisation supramoléculaire en phase cubique  $Im\bar{3}m$ . En l'état actuel, le modèle propose une bonne indexation des raies de diffraction des rayons X, mais les intensités théoriques ne correspondent pas exactement aux intensités mesurées sur les diffractogrammes.

## 7 Conclusion

Nous avons tenté de montrer dans cette introduction différentes manières d'intégrer le ferrocène et le ferricénium dans des matériaux mésomorphes. La richesse du mésomorphisme des polycaténaires et des complexes à liaisons hydrogènes exposée ici, nous laissent à penser que l'incorporation du ferrocène dans de telles structures, qui comptent seulement deux

exemples connus,<sup>37</sup> permettrait d'accéder à de nouvelles organisations supramoléculaires commutables. Nous explorerons dans ce travail le mésomorphisme des polycaténaires et des complexes à liaisons hydrogènes contenant du ferrocène. Nous étudierons également la possibilité d'utiliser le ferrocène dans la formation de phases cubiques. En effet, du fait de densités électroniques supérieures aux composés organiques, les métallomésogènes, par le biais de la diffraction des rayons X, permettraient d'obtenir des informations plus précises sur l'organisation moléculaire dans les phases cubiques et en particulier la phase  $Im\bar{3}m$ .

**But du travail**

Le but de cette thèse est l'étude des relations structures-propriétés mésomorphes de métallomésogènes contenant un ou plusieurs ferrocènes. Nous avons également tenté de mettre à profit la présence du ferrocène en tant qu'entité électroactive dans le développement de matériaux commutables chimiquement et électrochimiquement.

La réalisation de ces objectifs a nécessité un travail de synthèse conséquent, ainsi que l'utilisation de méthodes d'analyses telles que la diffraction des rayons X, qui nous donne de précieux renseignements sur l'organisation supramoléculaire.

Le chapitre I présente la synthèse et l'étude du mésomorphisme de bisferrocènes tétracaténaires. Nous avons modifié la molécule **XIV** présentée dans l'introduction afin de la rendre symétrique tout en conservant la phase  $Col_h$ , puis nous avons varié la partie centrale de la molécule obtenue, devenant ainsi plus ou moins flexible et générant des phases colonnaires et lamellaires. Nous avons étudié en détail, par la diffraction des rayons X, l'organisation moléculaire dans les phases colonnaires. De plus, ce chapitre expose les tentatives de mise au point de systèmes électroactifs par l'intermédiaire de l'oxydation d'un ou des deux atomes de fer présents dans la molécule afin d'obtenir les composés  $Fe^{II}-Fe^{II}$ ,  $Fe^{III}-Fe^{III}$  et  $Fe^{II}-Fe^{III}$  et de pouvoir ainsi comparer l'évolution du mésomorphisme en fonction du degré d'oxydation du fer.

Le chapitre II présente l'étude de la génération de mésomorphisme par la liaison hydrogène. A notre connaissance, il n'existe que deux molécules organométalliques de ce type décrites dans la littérature.<sup>37</sup> Nous essaierons de généraliser ce concept afin de montrer que ces deux molécules ne sont pas des exemples isolés mais appartiennent à une nouvelle classe de matériaux. Pour ce faire, nous utiliserons des intermédiaires de synthèse contenant une fonction acide décrits au chapitre I et nous les complexerons à différentes bases telles que la 4,4'-bipyridine ou des stilbazoles substitués par une, deux ou trois chaînes alkoxy de longueur variable. Nous développerons également des méthodes de synthèse permettant l'accès à des dérivés du ferrocène contenant un noyau pyridinique afin de construire des bisferrocènes à liaison hydrogène (Figure 47), analogues de composés covalents décrits au chapitre I. Nous tenterons par ce biais de construire un complexe à valence mixte  $Fe^{II}-Fe^{III}$ . Nous appliquerons ce concept à la synthèse d'un composé ferroélectrique contenant du ferrocène.

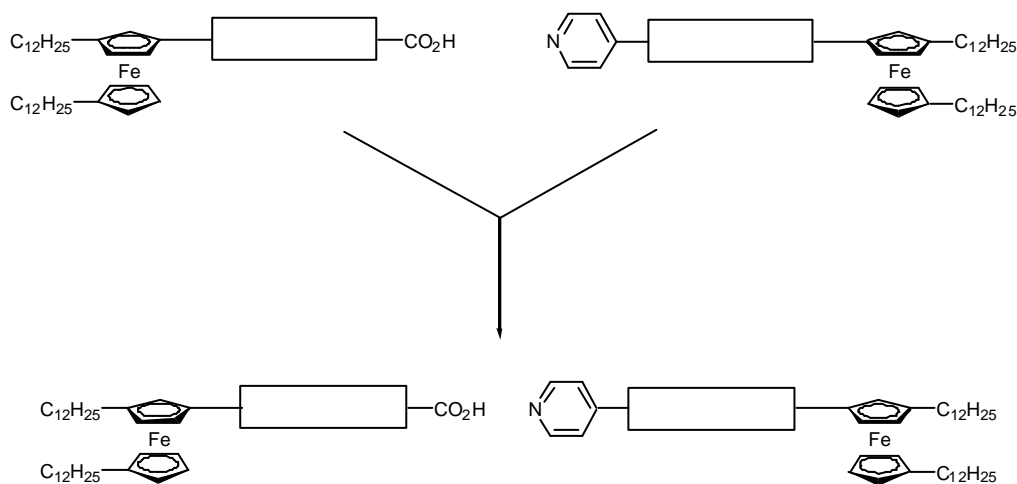


Figure 47

Le chapitre III présente la synthèse et l'étude du mésomorphisme d'une série de molécules conçue à partir d'un exemple publié dans la littérature.<sup>37</sup> Nous avons modifié les longueurs des chaînes aliphatiques du ferrocène contenant la fonction acide et du stilbazole afin de générer des phases cubiques. Ce chapitre expose une étude approfondie de l'organisation supramoléculaire par diffraction des rayons X dans les différentes phases obtenues.

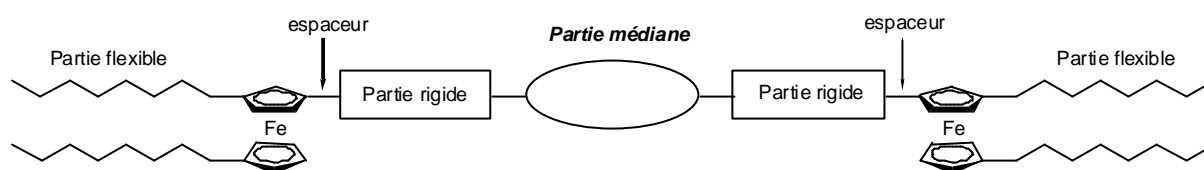
## **CHAPITRE I**

### **Synthèse et mésomorphisme de bisferrocènes**

## 1 Introduction

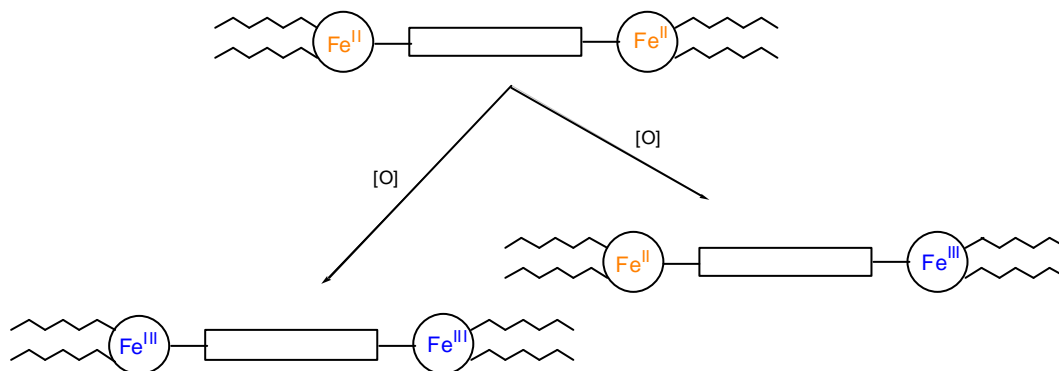
Le travail préliminaire effectué par Turpin,<sup>37;167</sup> sur des tétracaténares de bisferrocène-1,1',3-trisubstitués, a permis de mettre en évidence les possibilités pour de tels dérivés de développer un mésomorphisme varié ( $Col_h$ ,  $Col_r$ ,  $Cub$ ). Afin d'étudier plus en détails les relations structures-propriétés thermiques de ces métallomésogènes, nous avons choisi le composé **XIV** présenté dans l'introduction comme base de notre travail.

Nous avons tout d'abord choisi une chaîne en  $C_{12}$ , afin d'obtenir des phases colonnaires hexagonales. Nous avons ensuite modifié le corps rigide de **XIV** afin d'avoir un composé symétrique. Nous explorerons le mésomorphisme de ces composés en variant la partie placée au centre de la molécule ou l'espaceur entre le ferrocène et la partie rigide (Figure 48).



**Figure 48:** Modèle des composés étudiés dans ce chapitre

L'intérêt d'utiliser les propriétés redox du ferrocène dans la synthèse de matériaux mésomorphes a été démontré par Schweissguth,<sup>42;43;175</sup> Even<sup>176</sup> et Vilches.<sup>177</sup> Ces travaux ont permis d'évaluer l'importance de certains paramètres structuraux (nature de l'unité ferrocényle, du contre-ion, ...) et d'intégrer le ferrocène perméthylé dans des cristaux liquides. C'est cette volonté de modifier les propriétés mésomorphes par oxydation de l'entité ferrocényle dans nos tétracaténares qui nous a motivé dans cette deuxième partie. Avec des systèmes tels que les nôtres, l'oxydation d'un seul ou des deux ferrocènes est envisageable (Figure 49). On peut ainsi obtenir trois composés différents : un totalement réduit  $Fe^{II}-Fe^{II}$ , un partiellement oxydé  $Fe^{II}-Fe^{III}$  (valence mixte) et un totalement oxydé  $Fe^{III}-Fe^{III}$ .



**Figure 49 :** Composés réduits, à valence mixte, et oxydés

## 2 Tétracaténaïres à partie médiane flexible

### 2.1 Espaceur court

#### 2.1.1 Synthèse

Nous avons commencé ce travail en utilisant les résultats précédents sur les ferrocènes-1,1',3-trisubstitués, mais en symétrisant la molécule présentant des phases colonnaires.<sup>37</sup> Nous avons utilisé un précurseur phénolique contenant deux aromatiques, un ferrocène, deux chaînes en C<sub>12</sub> et un espaceur court (2 carbones) entre le ferrocène et la partie rigide. Nous avons alors dimérisé ce précurseur par une estérification avec une partie intermédiaire flexible contenant une fonction acide à chaque extrémité.

La synthèse du composé **2** est décrite dans le Schéma 1. Le précurseur **1**<sup>167</sup> est estérifié avec un demi-équivalent d'acide glutarique, en présence de DCC et de 4-ppy en quantité catalytique dans le dichlorométhane. **2** est alors purifié par colonne de chromatographie sur silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 40:1) puis par cristallisation dans l'hexane. La structure de **2** est confirmée par analyse élémentaire, <sup>1</sup>H-RMN, UV-Vis et spectrométrie de masse (MS).

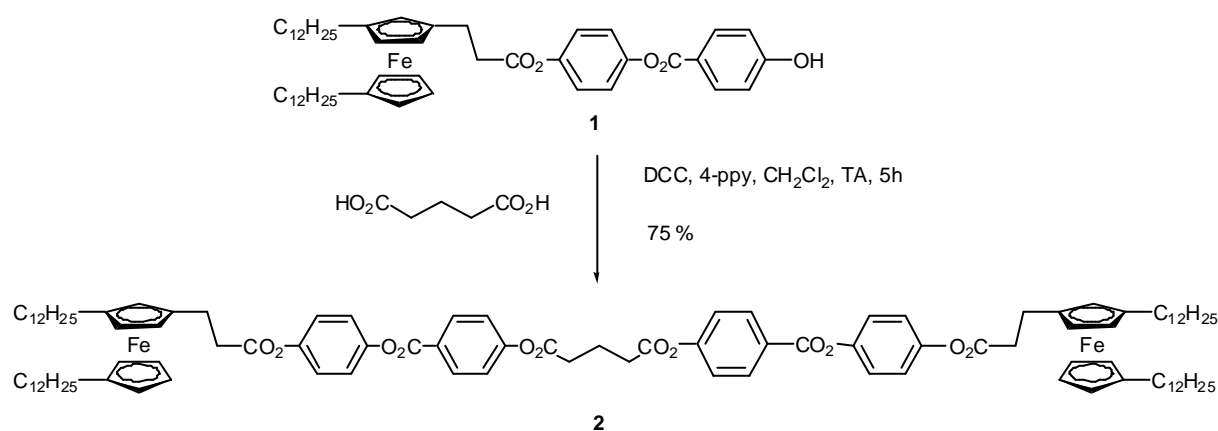
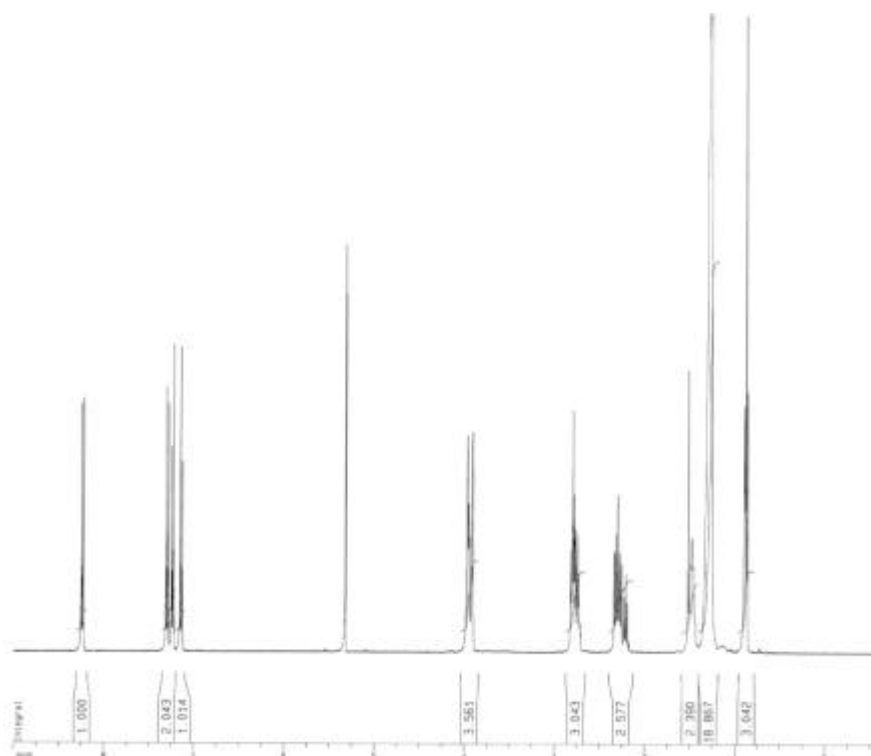


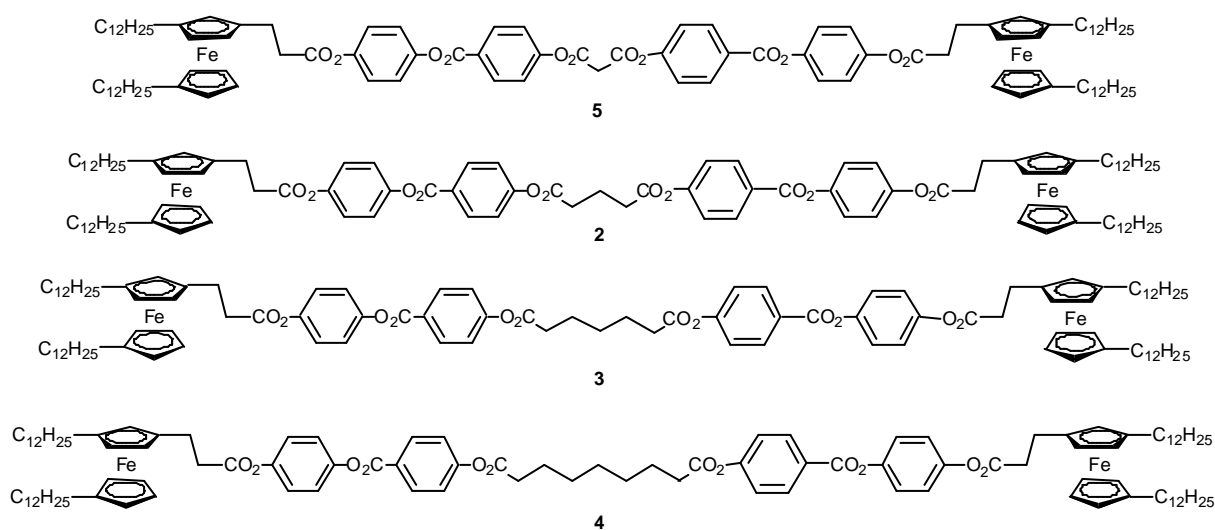
Schéma 1

Le spectre <sup>1</sup>H-RMN de **2** est présenté sur la Figure 50. Nous observons quatre doublets pour les protons aromatiques. Les protons ferrocéniques se présentent sous forme de multiplets entre 3,91 et 3,97 ppm. Les protons de l'espaceur (2 carbones) apparaissent avec les protons en α des esters du résidu glutarique sous forme de multiplet entre 2,71 et 2,82 ppm. Le reste des CH<sub>2</sub> aliphatiques se présente sous forme de plusieurs multiplets entre 1,27 et 2,37 ppm, alors que les méthyles terminaux présentent un triplet à 0,88 ppm.



**Figure 50 :** Spectre  $^1\text{H}$ -RMN du tétracaténaire **2**

Une méthode de synthèse similaire a été utilisée pour obtenir les molécules **3** et **4**, en utilisant respectivement l'acide pimélique et l'acide azélaïque à la place de l'acide glutarique. Par contre, la synthèse de **5** impose l'utilisation du chlorure de malonyle au lieu de l'acide malonique, afin d'éviter une décarboxylation de l'acide activé brs de l'estérification par la DCC. **1** est estérifié avec un demi-équivalent de chlorure de malonyle dans le dichlorométhane en présence de triéthylamine. **5** est alors purifié et analysé de la même manière que **2**. On peut noter les protons du malonate, en  $^1\text{H}$ -RMN, qui présentent un singulet à 3,97 ppm. La Figure 51 donne une vue d'ensemble des 4 tétracaténaires synthétisés.



**Figure 51 :** Tétracaténaires à partie médiane flexible

### 2.1.2 Mésomorphisme

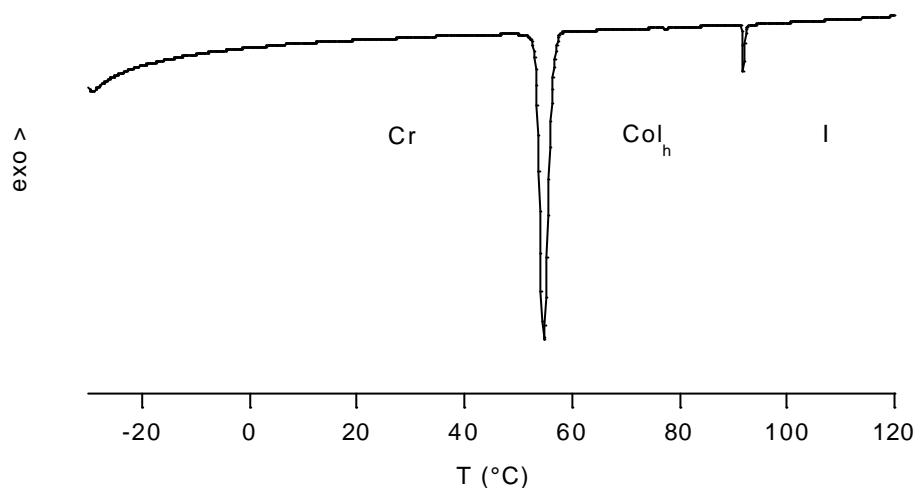
Les propriétés mésomorphes des composés **2-5** ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée et calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Les composés **2** et **4** ont également été caractérisés par diffraction des rayons X.

Les températures de transition des composés **2-5** sont présentées dans le Tableau 3.

**Tableau 3** : Températures de transitions de phases, enthalpies et entropie des composés **2-5**

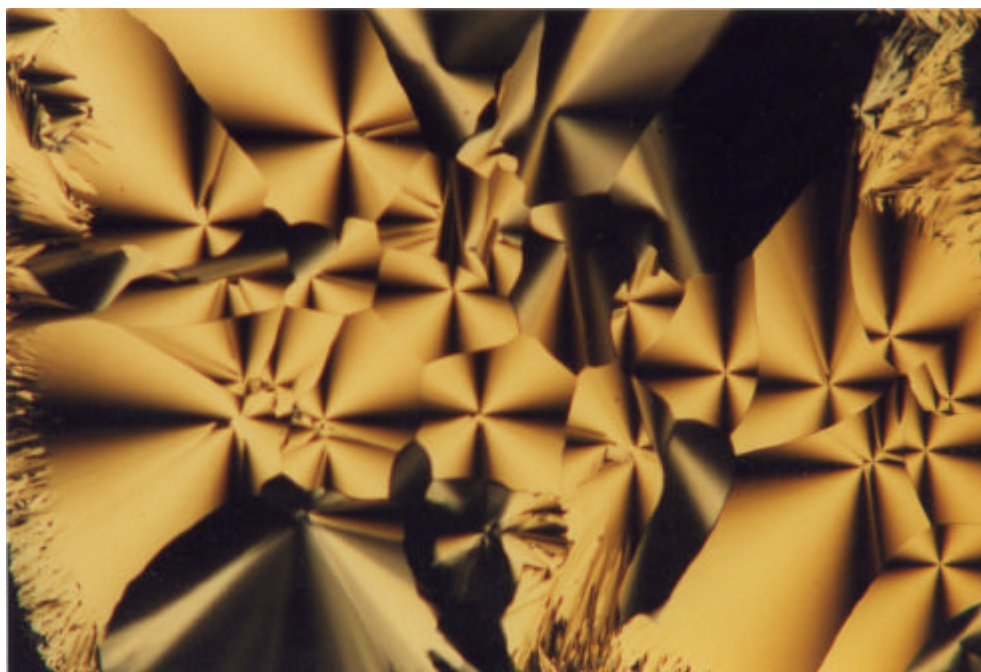
Composé	Transitions	T (°C)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (u.e.)	
<b>5</b>	1er chauffage	Cr - Col <sub>h</sub>	54	109,2	3,5
		Col <sub>h</sub> - I	73	1,2	
	2ème chauffage	Cr - X	-8	11,4	
		X - Cr'	12		
		Cr' - Col <sub>h</sub>	25		
Col <sub>h</sub> - I	70	1,4	4,1		
<b>2</b>	1er chauffage	Cr - Col <sub>h</sub>	53	79,6	8,8
		Col <sub>h</sub> - I	91	3,2	
	2ème chauffage	Cr - X	-7	13,8	
		X - Cr'	33	8,9	
		Cr' - Col <sub>h</sub>	51	8,0	
Col <sub>h</sub> - I	91	3,2	8,8		
<b>3</b>	1er chauffage	Cr - Col <sub>h</sub>	50	92,3	21,2
		Col <sub>h</sub> - I	81	7,5	
	2ème chauffage	Cr - Col <sub>h</sub>	-8	13,8	
		Col <sub>h</sub> - I	81	7,8	
<b>4</b>	1er chauffage	Cr - Col <sub>h</sub>	59	98,9	31,2
		Col <sub>h</sub> - I	76	10,9	
	2ème chauffage	Cr - X	-8	17,3	
		X - Cr'	19	67,9	
		Cr' - Col <sub>h</sub>	55	91,3	
Col <sub>h</sub> - I	76	10,4	29,8		

Les observations au microscope sont en accord avec les thermogrammes obtenus par DSC (Figure 52) et confirment le caractère mésomorphe des composés **2-5**. Toutefois, pour le composé **2**, on peut remarquer une endotherme très faible (0,2 kJ/mol) à 77°C. Les observations au microscope ainsi que les études de diffraction aux rayons X, présentées ci-dessous, n'ont révélé aucune transition de phase. Ce pic ne correspond apparemment à aucune transition appartenant au produit **2**.



**Figure 52** : Analyse thermique du composé **2** (1<sup>er</sup> chauffage, 10°C/min)

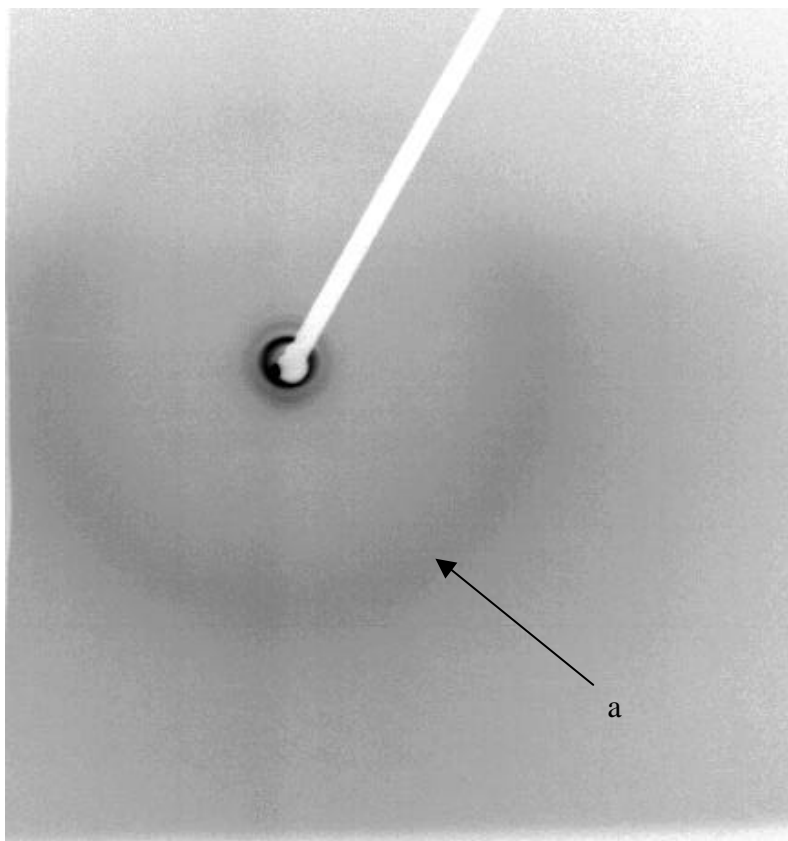
Au refroidissement depuis l'isotrope, pour les quatre composés, on observe au microscope à lumière polarisée une texture en pseudo-coniques focales en présence de domaines homéotropes et de défauts linéaires, texture caractéristique d'une phase lamellaire ou d'une phase  $Col_h$  (Figure 53). La présence de bipointes ferait plus penser à une phase  $Col_h$ .<sup>178</sup>



**Figure 53** : Texture de la phase  $Col_h$  présentée par **2** à 87°C (x100)

### 2.1.3 Etude des composés 2 et 4 par diffraction des rayons X

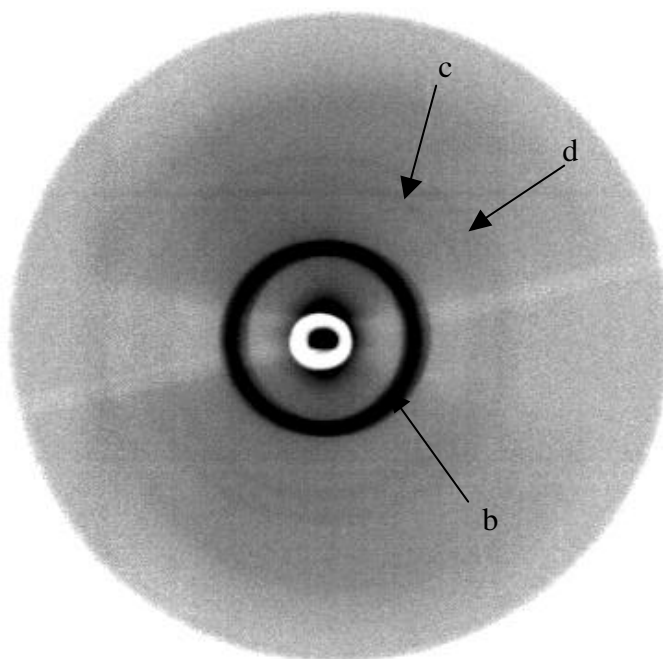
Les échantillons sont chauffés à l'isotrope puis refroidis lentement dans la mésophase. Les températures des diffractogrammes ne correspondent pas aux températures réelles obtenues par DSC et par microscopie. Ceci est dû à l'appareillage utilisé, décrit en annexe 1. La température indiquée est celle du four. Du fait des pertes de chaleur du montage, la température de l'échantillon est plus basse.



**Figure 54** : Cliché de WAXS à 110°C de **2**, avec une distance film-échantillon de 67 mm

L'anneau diffus aux grands angles (a) à 4,6 Å (Figure 54) correspond aux interactions entre les parties fondues des molécules (chaînes aliphatiques). Nous n'observons pas de raie de diffraction correspondant à des interactions cœur-cœur à l'intérieur des colonnes.

La zone aux petits angles a ensuite été étudiée à une distance film-échantillon plus grande (Figure 55) :



**Figure 55 :** Cliché de SAXS à 65 °C de **2** avec une distance film-échantillon de 260 mm

Trois raies sont observées aux petits angles. Leurs distances sont dans des rapports 1,  $1/\sqrt{3}$ ,  $1/2$  (b, c, d), caractéristiques d'un réseau hexagonal bidimensionnel. La relation entre le paramètre de maille  $a$  et les distances interréticulaires  $d_{hk}$  est la suivante :

$$d_{hk} = [\sqrt{3}/2] \times [a / (h^2 + k^2 + h \times k)^{1/2}]$$

Les résultats obtenus confirment les observations au microscope à lumière polarisée. La mésophase est bien une phase  $Co_h$  de paramètre  $a = 53,7 \text{ \AA}$ . L'indexation des raies est donnée ci-dessous (Tableau 4). Elles correspondent aux plans (100), (110) et (200).

**Tableau 4 :** Indexation des raies de diffraction de la phase  $Co_h$  de **2**

h	k	l	$d_{mes}$	$d_{calc}$
1	0	0	46,51	46,52
1	1	0	26,83	26,86
2	0	0	23,28	23,26

Ces données nous donnent accès au nombre de molécules par maille  $n$ , à l'aide de la formule suivante :

$$\rho = (n2M) / (N_A \sqrt{3} a^2 c)$$

avec  $\rho$  : densité  
 $M$  : masse molaire (1709,98 g.mol<sup>-1</sup>)  
 $N_A$  : nombre d'Avogadro  
 $a$  : paramètre du réseau hexagonal (cm)  
 $c$  : « distance entre molécules au sein de la colonne » (cm)

La mesure expérimentale de  $\rho$  exige de grandes quantités de produit, c'est pourquoi nous ne l'avons pas effectuée. Nous prendrons dans tout ce travail, arbitrairement, la densité égale à 1. Pour tous les calculs effectués avec  $\rho$ , nous n'obtiendrons pas de valeurs exactes, mais ceci permettra toutefois d'obtenir des valeurs qualitatives et de pouvoir ainsi comparer le nombre de molécules par maille  $n$ .

De l'équation précédente, on a :

$$n = 8,79.10^7 c$$

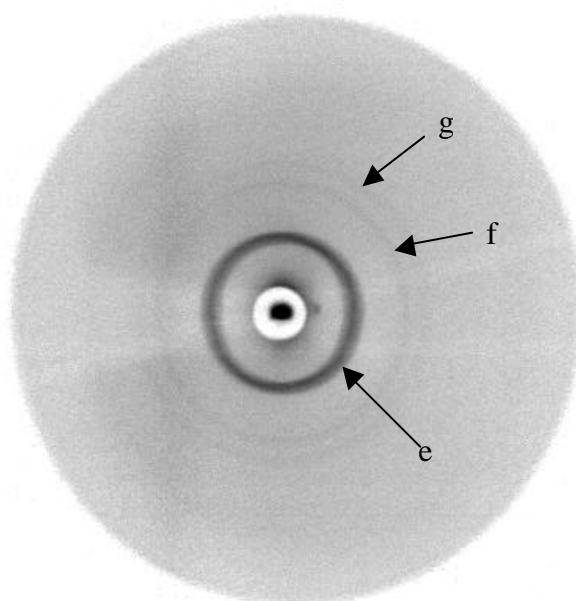
Le Tableau 5 présente le calcul de  $n$  en fonction de  $c$ , sachant que  $c$  n'a plus de signification en dessous de 3,5 Å, espace minimal entre deux couches de molécules.

**Tableau 5** Calcul du nombre moyen  $n$  de molécules par tranche de  $c$  Å pour **2**

$c$ (Å)	3,5	4	4,5	5	5,5
$n$	3,1	3,5	4,0	4,4	4,8

On peut donc définir un nombre moyen de 4 molécules par tranche dont l'épaisseur est de 4,5 Å dans la colonne. Cette valeur est comparable aux résultats trouvés pour des composés organiques.<sup>47</sup>

Le composé **4** a également été étudié par diffraction des rayons X aux petits angles (Figure 56). Trois raies sont observées, dans des rapports de distance 1,  $1/\sqrt{3}$ ,  $1/2$  (e, f, g), caractéristiques d'un réseau hexagonal bidimensionnel. Le paramètre de maille calculé est  $a = 57,2$  Å. Il est cohérent avec la valeur trouvée pour le composé **2** (4 groupes méthylènes en plus pour une augmentation du diamètre de colonne de 3,5 Å). L'indexation est donnée dans le Tableau 6.



**Figure 56** : Cliché de SAXS à 70°C de **4** avec un distance film-échantillon de 260 mm

**Tableau 6** : Indexation des raies de diffraction de la phase  $Col_h$  de **4**

h	k	l	$d_{mes}$	$d_{calc}$
1	0	0	49,54	49,50
1	1	0	28,51	28,58
2	0	0	24,80	24,75

D'une manière analogue à **2**, on peut calculer  $n$ , le nombre moyen de molécules par tranche de  $c$  Å dans la colonne. Les résultats sont présentés dans le Tableau 7.

On obtient alors :

$$n = 9,66 \cdot 10^7 c$$

avec  $M = 1766,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Tableau 7** : Calcul du nombre moyen  $n$  de molécules par tranche de  $c$  Å pour **4**

$c$ (Å)	3,5	4	4,5	5	5,5
$n$	3,4	3,9	4,3	4,8	5,3

On peut donc considérer une moyenne de 4 molécules par tranche dont l'épaisseur est de 4 Å dans les colonnes, valeur comparable à celle du composé **2**.

Des tests de miscibilité, par la méthode de contact,<sup>179</sup> ont été effectués avec les composés **2-5**. Les mésophases sont complètement miscibles. Ceci permet d'affirmer que les composés **3** et **5** présentent également une phase  $Co_h$ .

L'organisation supramoléculaire des polycaténaires en phase colonnaire hexagonale a été détaillée dans l'introduction. Récemment, Choi et al.<sup>44</sup> ont publié une série d'hexacaténaïres présentant des phases cubiques et  $Co_h$  (composé **XXIII** dans l'introduction). Leurs composés sont constitués d'un ferrocène, de huit cœurs aromatiques et de 6 chaînes aliphatiques de longueurs comprises entre 6 et 20 carbones, c'est donc, pour une longueur de chaîne équivalente, une molécule plus longue et plus volumineuse a priori que les nôtres. Pour le composé en  $C_{12}$ , ils obtiennent, par le biais de la diffraction des rayons X, une valeur du paramètre  $a$  égale à 64,3 Å. Ils proposent l'organisation supramoléculaire décrite dans l'introduction, c'est-à-dire la formation d'un disque de 4 à 5 molécules et l'empilement des disques formant des colonnes de section circulaire s'organisant en un réseau hexagonal bidimensionnel. La comparaison avec le composé **LIX**, publié par Levelut et al.,<sup>71</sup> est également très intéressante pour tenter de comprendre l'organisation des composés **2-5**. C'est un tétracaténaire composé de 6 noyaux aromatiques et de deux espaceurs à 2 carbones (Figure 57). On peut donc raisonnablement penser que **LIX** est moins long et moins volumineux que nos composés du fait de l'encombrement des deux ferrocènes et de la chaîne centrale. Levelut et al. obtiennent, par diffraction des rayons X, un paramètre  $a$  égal à 57,4 Å pour le composé  $C_{12}$  et 59,1 Å pour le composé  $C_{14}$ .

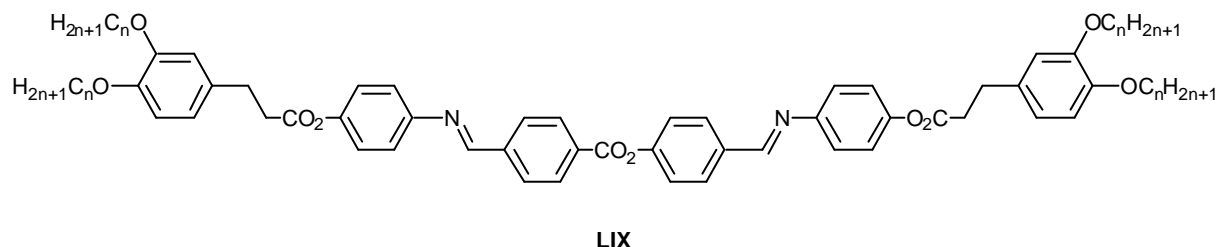
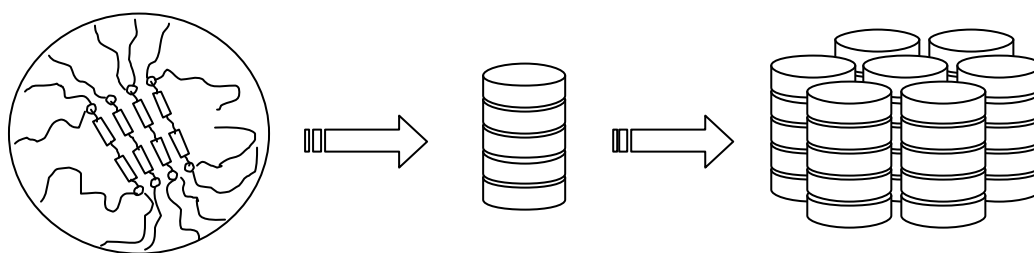


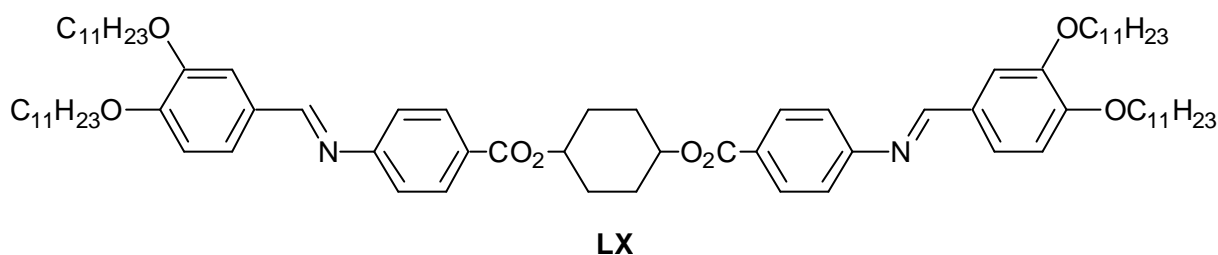
Figure 57 : Composés **LIX** publiés par Levelut et al.<sup>71</sup>

Nos composés devraient, s'ils respectent l'organisation proposée par Guillon et al.,<sup>58;180</sup> avoir un paramètre de maille hexagonale bidimensionnelle environ égal à 60 Å, au lieu de 53,7 Å pour le composé **2** et 57,2 Å pour le composé **4**. Le Schéma 2 montre un modèle d'organisation de nos bisferrocènes respectant le modèle décrit par Guillon et al.

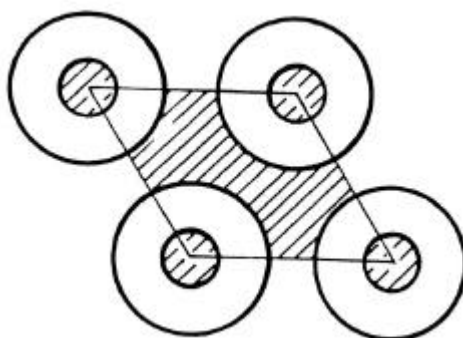


**Schéma 2** : Modèle classique d'organisation des polycaténaires dans la phase  $Col_h$

Mais ce n'est pas le seul modèle proposé pour l'organisation des polycaténaires en  $Col_h$ . Pour le composé **LX** (Figure 58), par exemple, compte tenu du grand paramètre de maille obtenu pour une phase  $Col_h$  ( $a = 135 \text{ \AA}$ ), les auteurs proposent une organisation particulière et complexe de la phase hexagonale<sup>71;164;181</sup> (Figure 59).



**Figure 58** : Composé **LX** publié par Levelut et al.

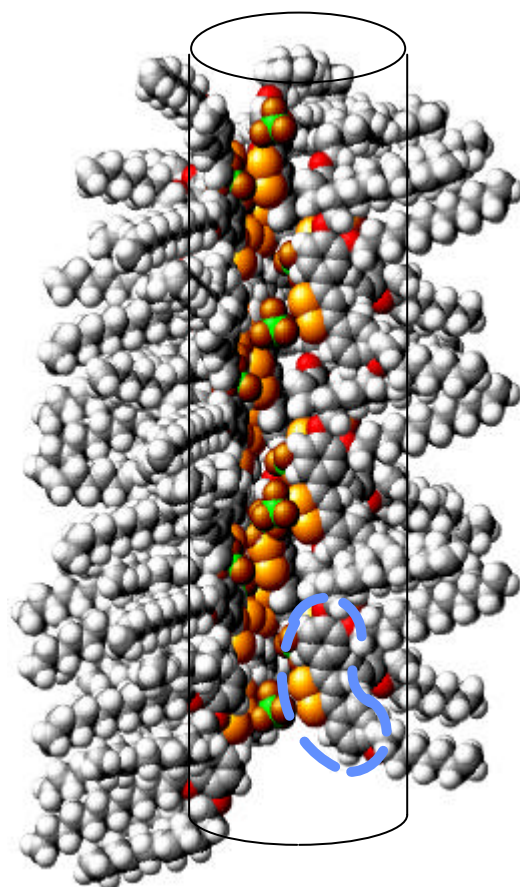


**Figure 59** : Modèle d'une phase  $Col_h$  formée par le tétracaténaire **LX**<sup>181</sup>

Les zones hachurées correspondent aux parties aromatiques. Il existe deux aires d'aromatiques non équivalentes avec une double couche de chaînes paraffiniques entre les aires.

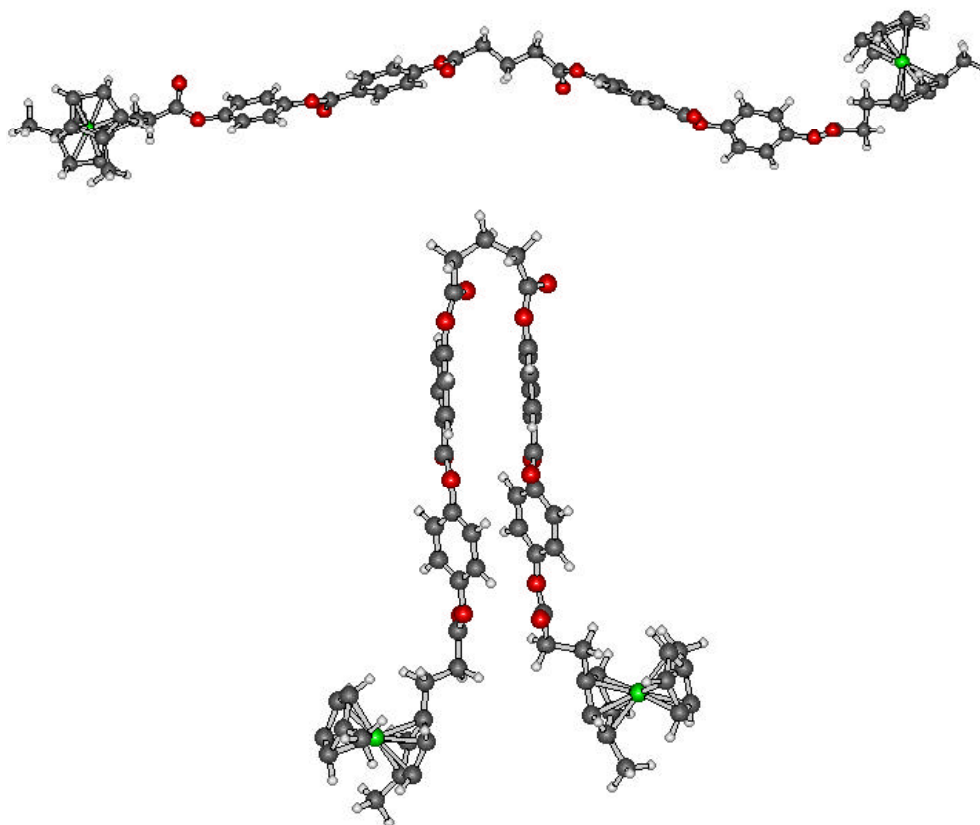
Un autre modèle d'organisation de polycaténaires en phase  $Col_h$  est proposé par Veber et al.<sup>182</sup> pour des sels de dithiolium où les molécules sont orientées verticalement dans la

colonne, c'est-à-dire avec leur grand axe parallèle à la colonne (Figure 60). Cette organisation originale est gouvernée par le caractère amphiphile du sel de dithiolium et non par sa forme.



**Figure 60:** Modélisation de l'organisation de la phase colonnaire formée par un sel de dithiolium (extrait de *Liquid Crystals*, 1997, Vol 23, No 1, p27, Taylor & Francis Ltd.)

Pour tenter de déterminer un modèle d'organisation pour nos composés, nous avons examiné les différentes conformations possibles par modélisation moléculaire (Figure 61) à l'aide du logiciel *HyperChem*. Goodby et al. ont déjà utilisé cette technique pour proposer un modèle d'organisation d'une phase  $Co_h$  dans le cas d'un tétracaténaire contenant un éther couronne.<sup>179</sup>



**Figure 61** : Modélisation de **2** en conformations linéaire et courbée

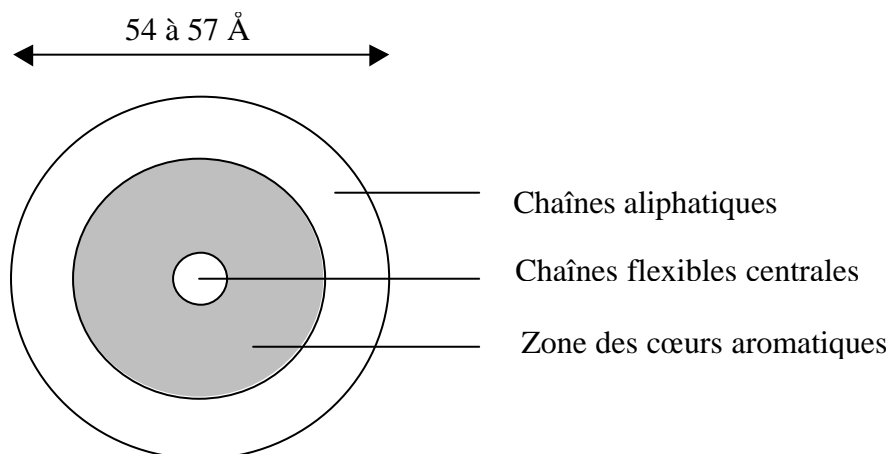
La modélisation moléculaire de **2** montre la possibilité pour la structure moléculaire de se courber autour de la partie flexible centrale. Ces deux conformations sont des exemples parmi la multitude de conformations possibles. Les valeurs énergétiques sont très similaires pour les deux conformations présentées ( $17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  en faveur de la conformation courbée pour une énergie totale de  $1420 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Mais ceci reste une analyse qualitative. Nous pouvons seulement admettre qu'un grand nombre de conformations ont toutes les chances d'exister dans la phase  $\text{Co}_h$ .

La longueur ferrocène-ferrocène obtenue pour la conformation étirée est de  $42,5 \text{ \AA}$ . A cela, il faut ajouter les chaînes à 12 carbones de part et d'autre de la molécule (en moyenne environ  $1,1 \text{ \AA}$  par groupe méthylène) ce qui nous donne une longueur de molécule estimée à  $68,9 \text{ \AA}$ . Ces résultats ne correspondent pas avec le diamètre de colonne de  $54 \text{ \AA}$ . On voit bien l'impossibilité pour **2** de respecter le modèle de Guillon.

En conclusion, tout ce que nous pouvons dire sur l'organisation de nos molécules dans la phase  $\text{Co}_h$  est :

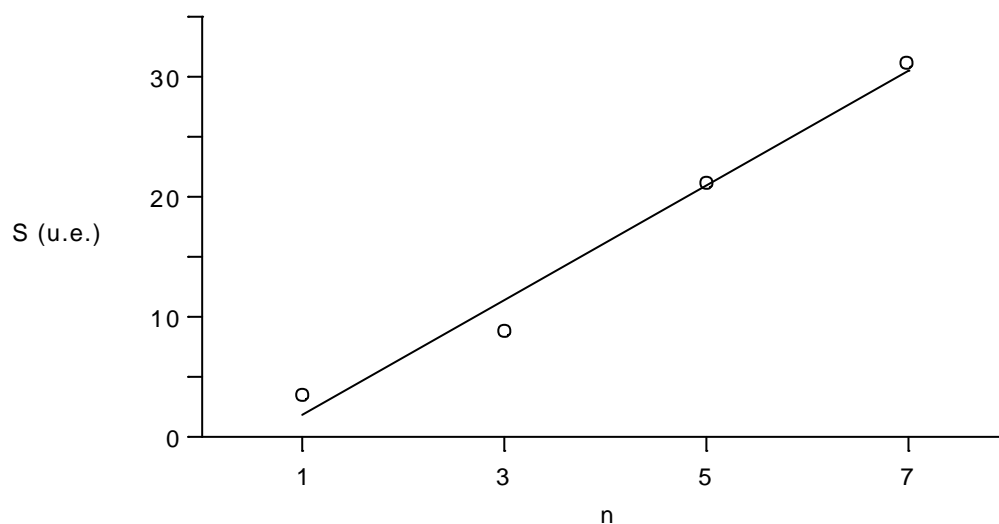
- nos molécules semblent trop longues pour s'organiser comme les polycaténaires classiques (4 à 5 molécules par disques s'empilant en colonnes)
- un grand nombre de conformations peuvent exister

Avec ces quelques données, nous pouvons tenter de construire un modèle de l'organisation de nos tétracaténares en phase  $Col_h$  (Figure 62). Les colonnes formées dans les mésophases sont constituées d'un cylindre contenant les parties rigides très désorganisées de nos molécules (partie hachurée) avec au centre une zone contenant les chaînes flexibles centrales, les chaînes aliphatiques formant une matrice liquide à l'extérieur. Nous sommes donc en présence a priori d'une phase colonnaire très désorganisée, ce qui est cohérent vu le grand nombre de conformations possibles et l'absence de toute interaction cœur-cœur sur les diffractogrammes.



**Figure 62** : Représentation de l'organisation en phase  $Col_h$  de nos tétracaténares

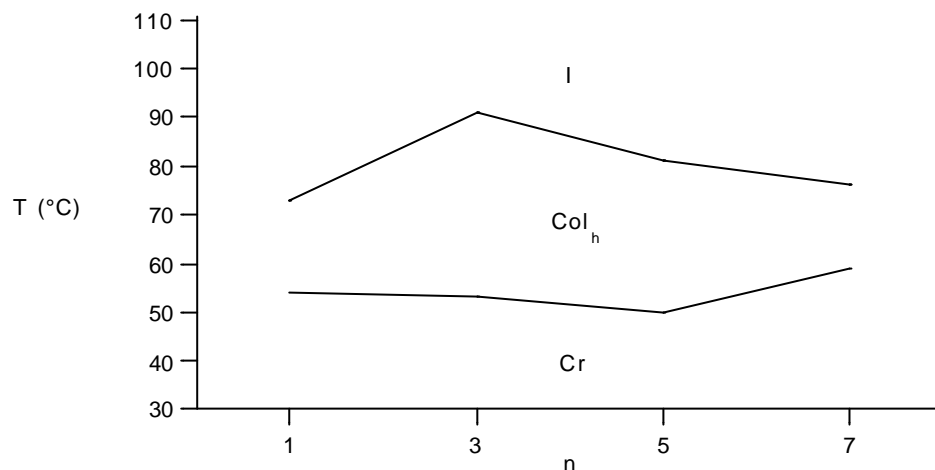
La variation d'entropie mesure la variation d'ordre dans le système étudié. La Figure 63 présente la variation d'entropie de la phase  $Col_h$  à l'isotrope en fonction de la longueur de la chaîne flexible centrale pour les composés 2-5.



**Figure 63** : Variation d'entropie de la phase  $Col_h$  à l'isotrope en fonction de la longueur de la chaîne centrale pour les composés 2-5

Pour la même transition ( $\text{CoI}_h - \text{I}$ ), la variation d'entropie évolue dans un rapport 1:10 suivant la longueur de la chaîne centrale (de 1 à 7 carbones). Ce qui signifie que le composé **4** ( $n = 7$ ) est plus organisé au sein de la colonne que le composé **5** ( $n = 1$ ) et cette organisation dans la colonne croît linéairement en fonction de  $n$ . Ce résultat n'est, à ce jour, pas expliqué.

On peut visualiser le comportement thermique au premier chauffage de ces composés sur un graphe (Figure 64). Les quatre composés ont tous été purifiés de manière identique par colonne puis par recristallisation dans de l'hexane. Ils fondent entre 50 et 59°C, mais leur isotropisation varie de 73 à 91°C en fonction de la longueur de la partie flexible médiane.



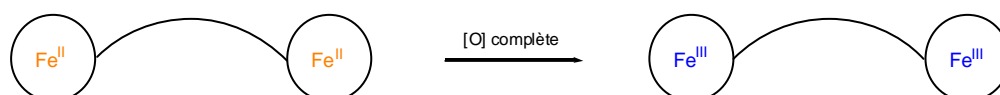
**Figure 64** : Evolution au 1<sup>er</sup> chauffage de la plage  $\text{CoI}_h$

Le composé **2** présente la mésophase la plus stable (isotropisation la plus élevée). Nous l'avons donc choisi pour les essais d'oxydation du ferrocène.

#### 2.1.4 Oxydation

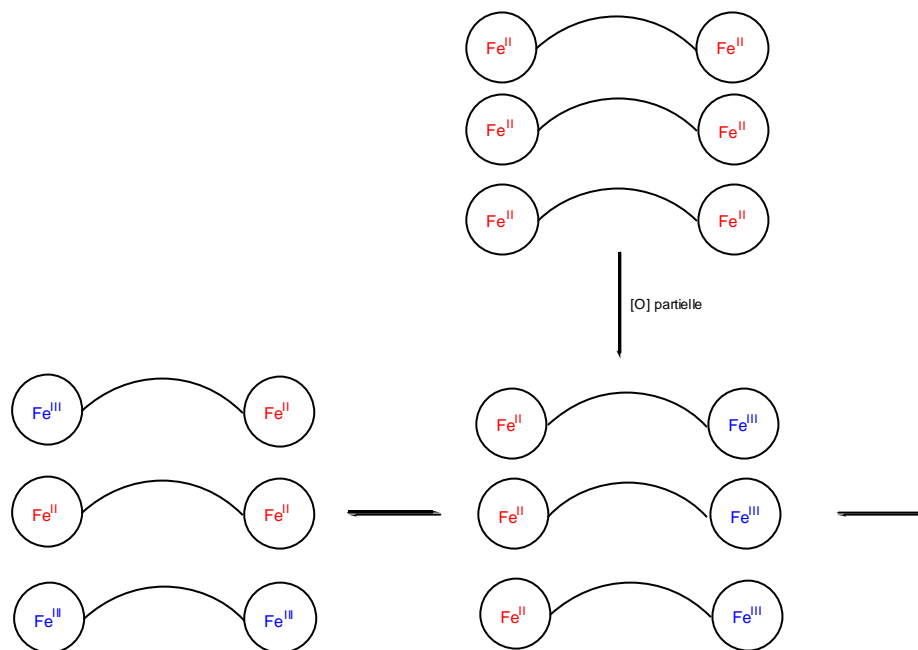
Le ferrocène est bien connu pour ses propriétés électrochimiques. Nous avons voulu utiliser cette propriété dans le but d'obtenir un composé mésomorphe commutable entre deux organisations supramoléculaires, en fonction du degré d'oxydation des ferrocènes dans la molécule.

Dans le cas des bisferrocènes, on peut oxyder soit partiellement soit totalement les deux atomes de fer. Dans ce dernier cas, on obtient un bisferricénium (Figure 65).



**Figure 65** : Schéma de l'oxydation des 2 atomes de fer d'un bisferrocène

Dans le cas d'une oxydation sélective d'un des deux ferrocènes, si les ferrocènes sont équivalents (ils ont un environnement équivalent donc ils ont le même potentiel redox), on obtient un équilibre entre des espèces différentes (bisferrocène, bisferricinium et composé à valence mixte Fe<sup>II</sup>-Fe<sup>III</sup>) avec une distribution statistique des Fe<sup>II</sup> et des Fe<sup>III</sup> sur l'ensemble des molécules (Figure 66).



**Figure 66** : Schéma d'oxydation sélective d'un seul atome de fer dans un bisferrocène

Dans le cas des essais d'oxydation de **2**, nous oxyderons les deux ferrocènes pour éviter de nous trouver dans la situation décrite sur la Figure 66.

Le potentiel de demi-vague ( $E_{1/2}$ ) de **2** est proche de la valeur  $E_{1/2}$  du ferrocène. On peut alors envisager toute une gamme d'oxydants tels que  $I_2$ ,  $Cu(ClO_4)_2$ ,  $NO^+$ ,  $Ag^+$ , quinone/ $H^+$ , ... L'oxydation par le perchlorate de  $Cu^{II}$  conduit à des composés instables thermiquement<sup>40</sup> (décomposition vers  $100^\circ C$ ) ; nous ne l'utiliserons donc pas.

L'iode possède un potentiel de demi-vague de  $0,53 V_{ECS}$ , proche de celui du ferrocène. L'oxydation de dérivés du ferrocène par de l'iode conduit donc à un équilibre entre la forme réduite et la forme oxydée du ferrocène. Cet équilibre est néanmoins déplacé vers la forme oxydée si le ferrocène est substitué par des chaînes alkyles (baisse du potentiel redox) ou dans l'autre sens s'il est substitué par des groupes attracteurs.<sup>183</sup> De plus, on peut observer la formation de contre-ions polyiodés<sup>184</sup> de type  $FcI_x$  ( $x = 3-7$ ), les produits formés ne sont alors pas séparables ; cette voie est donc abandonnée.

L'utilisation de  $NOBF_4$  a déjà abouti à la synthèse de dérivés mésomorphes du ferricinium.<sup>176</sup> Il présente plusieurs avantages :

- l'oxydation est totale (CCM, éluant :  $CH_2Cl_2$ )
- produit secondaire formé :  $NO$  (gaz)
- $NOBF_4$  est insoluble dans le  $CH_2Cl_2$ , il est éliminé par filtration

Par contre, le sel de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  obtenu est relativement peu stable en solution (quelques minutes dans l'éther et quelques heures dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  par exemple), ce qui complique considérablement sa purification par cristallisation. Les multiples essais dans divers solvants n'ont pas permis d'obtenir un échantillon analytiquement pur.

Nous avons étudié l'évolution du composé  $[\mathbf{2}^{2+}(\text{BF}_4^-)_2]$  en solution dans le dichlorométhane par spectrométrie UV-Vis. Le spectre initial de **2** (Figure 67) présente une bande d'absorption caractéristique à 436 nm ( $\epsilon = 257 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

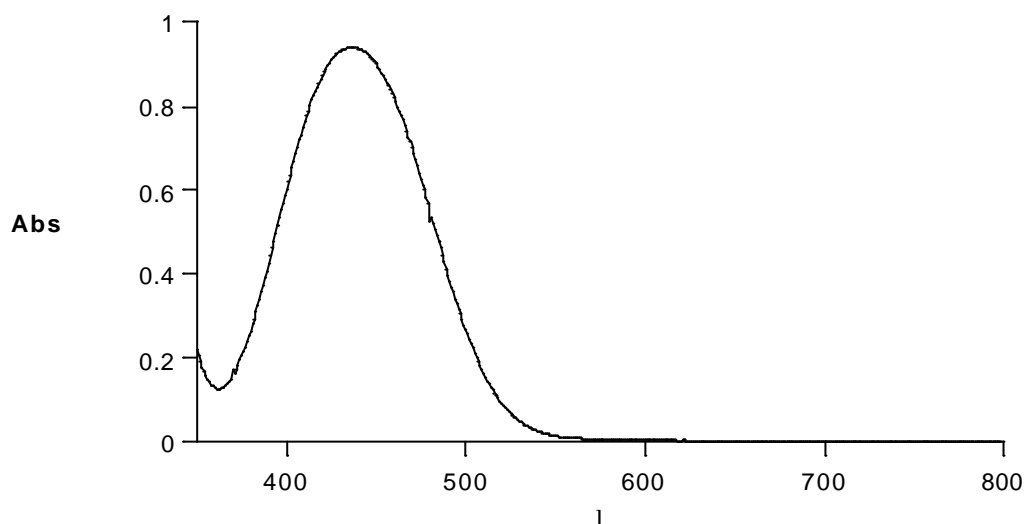
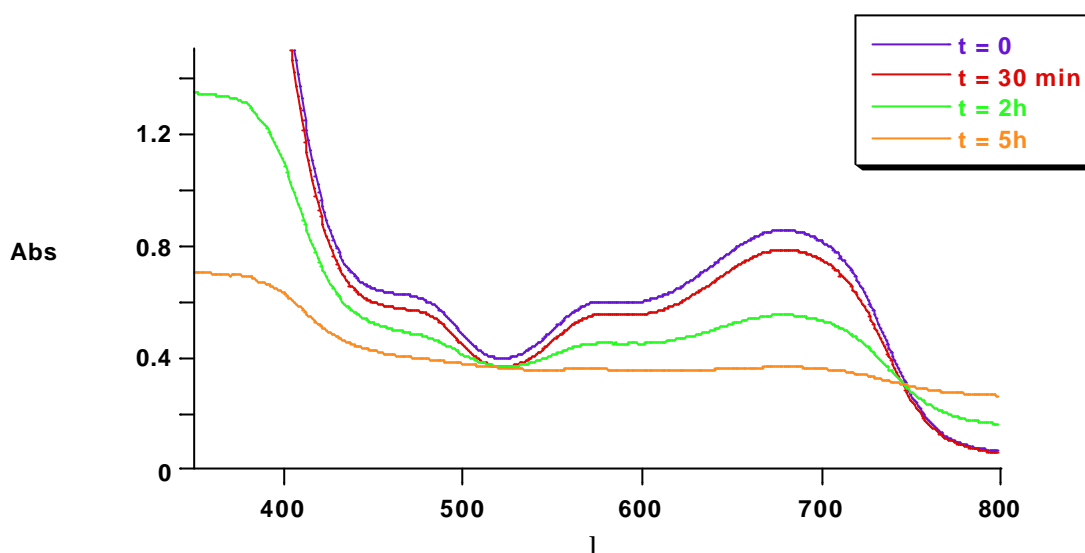


Figure 67 : Spectre UV-Vis de **2** ( $\lambda$  en nm)

**2** est mis en solution dans du THF anhydre sous atmosphère d'argon, puis oxydé par une solution contenant 2 eq de benzoquinone et 2 eq de  $\text{HBF}_4$ . La solution initialement jaune vire instantanément au bleu-vert, signifiant l'oxydation du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  en  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Après 30 min, sous agitation, le mélange est évaporé à sec. Le résidu est alors précipité dans un mélange éther / méthanol, ce qui permet d'éliminer l'hydroquinone formée. Ce résidu est étudié sur plusieurs heures en spectrométrie UV-Vis (Figure 68). Le produit n'est pas analytiquement pur, mais ceci nous permet d'avoir une analyse qualitative de la stabilité du sel  $[\mathbf{2}^{2+}(\text{BF}_4^-)_2]$ .



**Figure 68** : Spectre UV-Vis de  $[2^{2+}(\text{BF}_4^-)_2]$  en fonction du temps ( $\lambda$  en nm)

Nous pouvons visualiser la décomposition du sel de ferricénium par la disparition des trois bandes caractéristiques du ferricénium à 679 nm ( $\epsilon = 460$ ), 578 nm ( $\epsilon = 324$ ) et 469 nm ( $\epsilon = 336$ ) observées à  $t = 0$ . Il s'agit bien d'une décomposition et non d'une réduction car on verrait alors croître avec le temps la bande caractéristique du ferrocène **2** à 436 nm.

De multiples essais d'oxydation ont été menés au laboratoire (avec  $\text{HBF}_4$ , PTSA et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  comme acides) mais aucun n'a permis d'obtenir un échantillon de **2** oxydé analytiquement pur.

Les sels d'argent ont été utilisés au laboratoire dans la synthèse de ferricéniums perméthylés mésomorphes. Le tosylate d'argent ( $\text{AgOTs}$ ) et le dodécylsulphate d'argent ( $\text{AgDOS}$ ) permettent une oxydation rapide et une purification simple pour le système de solvants utilisé ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{Et}_2\text{O}$ ) car ces sels d'argent ne sont pas solubles. Les résultats des essais d'oxydation de **2** avec  $\text{AgOTs}$  sont présentés dans le Tableau 8. L'oxydation, quand elle a lieu, n'est pas totale et, de plus, le ferricénium formé n'est pas stable en solution.

**Tableau 8** : Stabilité des ferricéniums formés par oxydation de **2** avec  $\text{AgOTs}$

Solvant	MeCN	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	acétone	$\text{Et}_2\text{O}$	AcOEt	toluène
Oxydation	+ <sup>a</sup>	+ <sup>a</sup>	+ <sup>a</sup>	-	-	-

(a) oxydation partielle et décomposition du ferricénium en quelques minutes

Compte tenu de ces résultats peu encourageants, nous avons décidé de synthétiser un nouveau ferrocène trisubstitué possédant un potentiel redox moins élevé afin de stabiliser la forme oxydée. Nous avons donc remplacé l'espaceur à 2 carbones proche du ferrocène par un espaceur à 5 carbones.

## 2.2 Tétracaténaïres à espaceur long

### 2.2.1 Synthèse

La synthèse du composé **12** est présentée sur le Schéma 3. Le 1,1'-didodécylferrocène-3-carboxaldéhyde<sup>167</sup> **6**, par une réaction de Wittig avec le bromure de (4-carboxybutyl)triphenylphosphonium en présence de ter-butoxyde de potassium, donne l'acide **7**, obtenu sous forme d'un mélange de deux isomères cis/trans dans un rapport 7:3. L'estérification de **7** par l'hydroquinone monobenzyléther conduit au composé **8**. Celui-ci est déprotégé et réduit par hydrogénation catalytique pour donner le phénol **9**. L'estérification de **9** par l'acide *p*-benzyloxy benzoïque puis la réduction par hydrogénation catalytique sur Pd/C conduit au phénol **11**. L'estérification de **11** avec l'acide glutarique conduit au bisferrocène **12**.

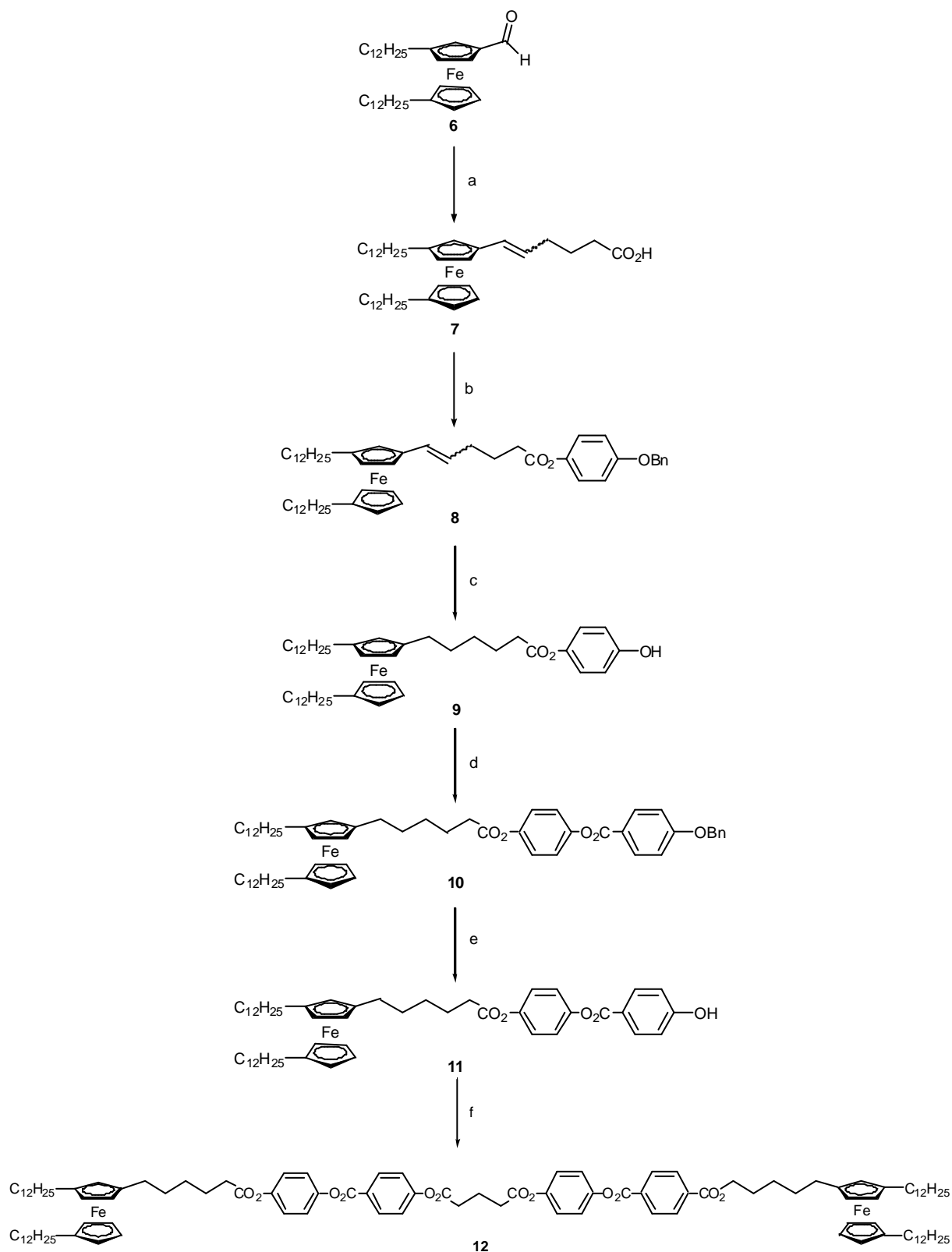


Schéma 3

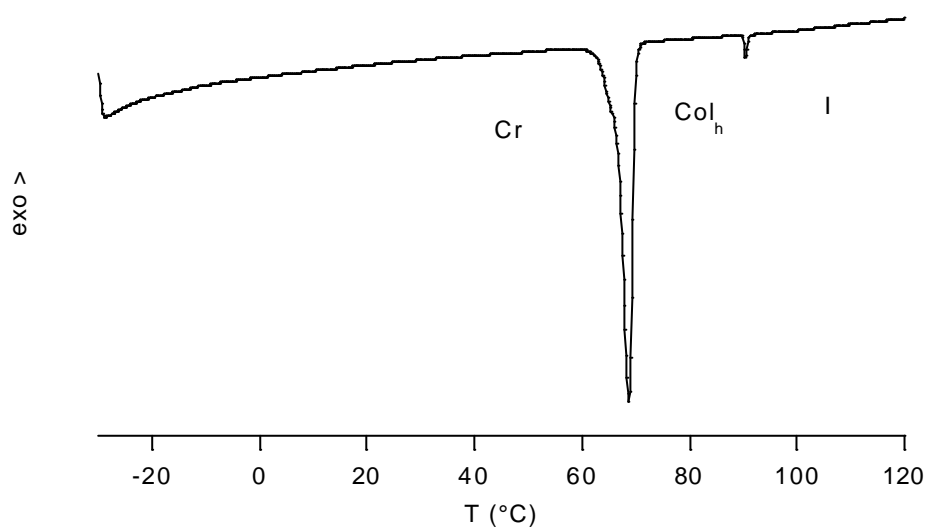
## 2.2.2 Mésomorphisme

Les propriétés mésomorphes de **12** ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée et par DSC. Le Tableau 9 présente les transitions de phase du composé **12**.

**Tableau 9** : Températures et enthalpies de transitions de phases au 2<sup>ème</sup> chauffage pour **12**

Composé	Transitions	T (°C)	$\Delta H$ (kJ/mol)
<b>12</b>	Cr – Col <sub>h</sub>	66	117,0
	Col <sub>h</sub> - I	90	2,1

Les observations au microscope et la DSC (Figure 69) permettent de confirmer le comportement mésomorphe de ce composé. Par refroidissement de l'isotrope, **12** développe le même type de texture (pseudo-coniques focales, zones homéotropes et défauts rectilignes) que les composés **2-5** (Figure 70). Un test de miscibilité par la méthode de contact permet d'affirmer que la mésophase du composé **12** a une symétrie identique à la phase des composés **2-5**. **12** présente donc une phase Col<sub>h</sub>.



**Figure 69** : Analyse thermique du composé **12** (2<sup>ème</sup> chauffage, 10°/min)

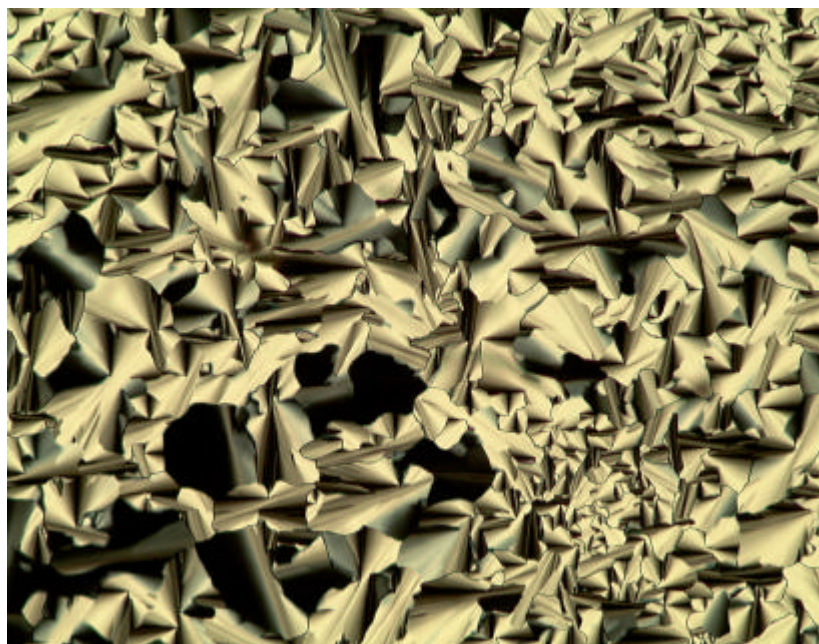


Figure 70 : Texture du composé **12** à 85°C (x100)

### 2.2.3 Oxydation

De multiples essais d'oxydation ont été menés sur le composé **12** avec les mêmes oxydants que pour **2** (cf. paragraphe 2.1.3).

L'oxydation avec  $\text{NOBF}_4$  reste toujours une réaction propre. L'oxydation est totale mais la solubilité et la stabilité du sel obtenu n'ont pas permis d'obtenir un échantillon analytiquement pur, tout comme les essais d'oxydation effectués avec le tosylate d'argent.

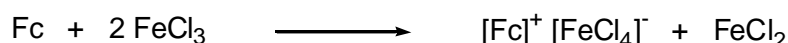
Le couple benzoquinone/acide a également été utilisé. L'oxydation a bien lieu (CCM, éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) mais la stabilité reste encore minime en solution. Les expériences ont été faites dans l'éther. Le ferricénium précipite au fond du ballon sous forme d'huile, qui est alors décantée. Le Tableau 10 présente les tests de stabilité effectués sur cette huile.

Tableau 10 : stabilité du ferricénium obtenu par oxydation de **12** par un mélange benzoquinone / PTSA

Solvants	AcOEt	MeOH	$i\text{PrOH}$	$\text{Et}_2\text{O}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Hexane
Stabilité	-	-	≈	≈	≈	+ <sup>a</sup>

- : très peu stable ; ≈ : moyennement stable (quelques heures) ; + : stable ; (a) insoluble

Le produit n'a pas pu être obtenu sous une forme analytiquement pure. Nous avons donc décidé d'utiliser le chlorure de fer<sup>III</sup> comme oxydant (Figure 71) :



**Figure 71** : Equation générique de l'oxydation d'un ferrocène par FeCl<sub>3</sub>

Les oxydations sont faites dans l'éther par simple mélange de **12** et de 4 équivalents de FeCl<sub>3</sub>. Le ferricénium précipite ; il est récupéré par filtration puis lavé avec de l'isopropanol afin d'éliminer le FeCl<sub>2</sub> formé, enfin, il est séché sous vide. Aucun échantillon analytiquement pur n'a pu être obtenu.

Les tests de stabilité (Tableau 11) montrent que plus le ferricénium est soluble, moins il est stable.

**Tableau 11** : tests de stabilité de [12<sup>2+</sup>(FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub>]

Solvants	AcOEt	Acétone	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Et <sub>2</sub> O	MeOH	<sup>i</sup> PrOH	Hexane
Solubilité	+	+	+	≈	≈	-	-
Stabilité	-	-	≈	≈	≈	≈	+

(-) : stable sur quelques minutes ; (≈) : stable quelques heures ; (+) stable quelques jours.

Suite à ces résultats décevants, nous avons décidé de synthétiser des molécules comportant deux ferrocènes différents, afin de pouvoir oxyder sélectivement un seul des deux ferrocènes.

## 2.3 Bisferrocènes mixtes

### 2.3.1 Ferrocène trisubstitué/ferrocène trisubstitué

Partant des deux phénols **1** et **11** à notre disposition, nous avons tenté de synthétiser un composé mixte comportant un ferrocène avec un espaceur court et un ferrocène avec un espaceur long.

La voie de synthèse est décrite sur le Schéma 4. L'intermédiaire **1** est estérifié avec de l'acide glutarique monobenzylester<sup>185</sup> dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence de DCC et de 4-ppy, puis hydrogéné sur Pd/C dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour donner l'acide **14**.

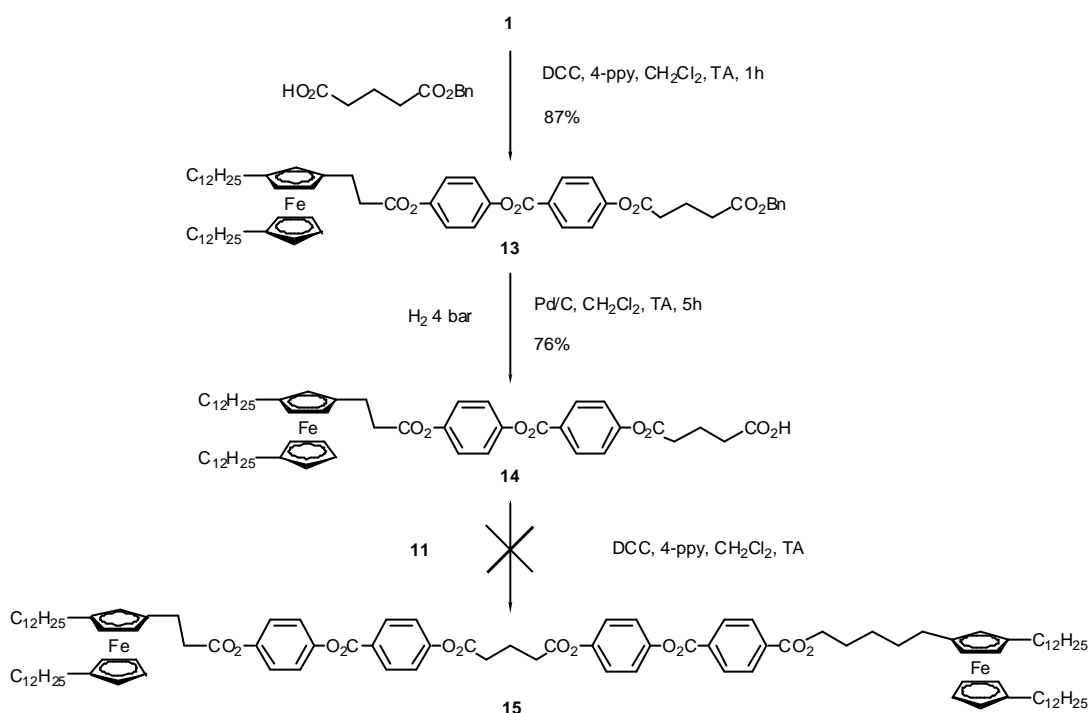


Schéma 4

Mais lors de la dernière étape d'estérification de **14** avec l'intermédiaire **11**, on peut remarquer, à l'aide de la spectrométrie de masse (ESI, Figure 72), une réaction secondaire de transestérification entre le produit **15** et le phénol **11**, pour donner un mélange des composés **15** et **12**, non séparables par chromatographie.

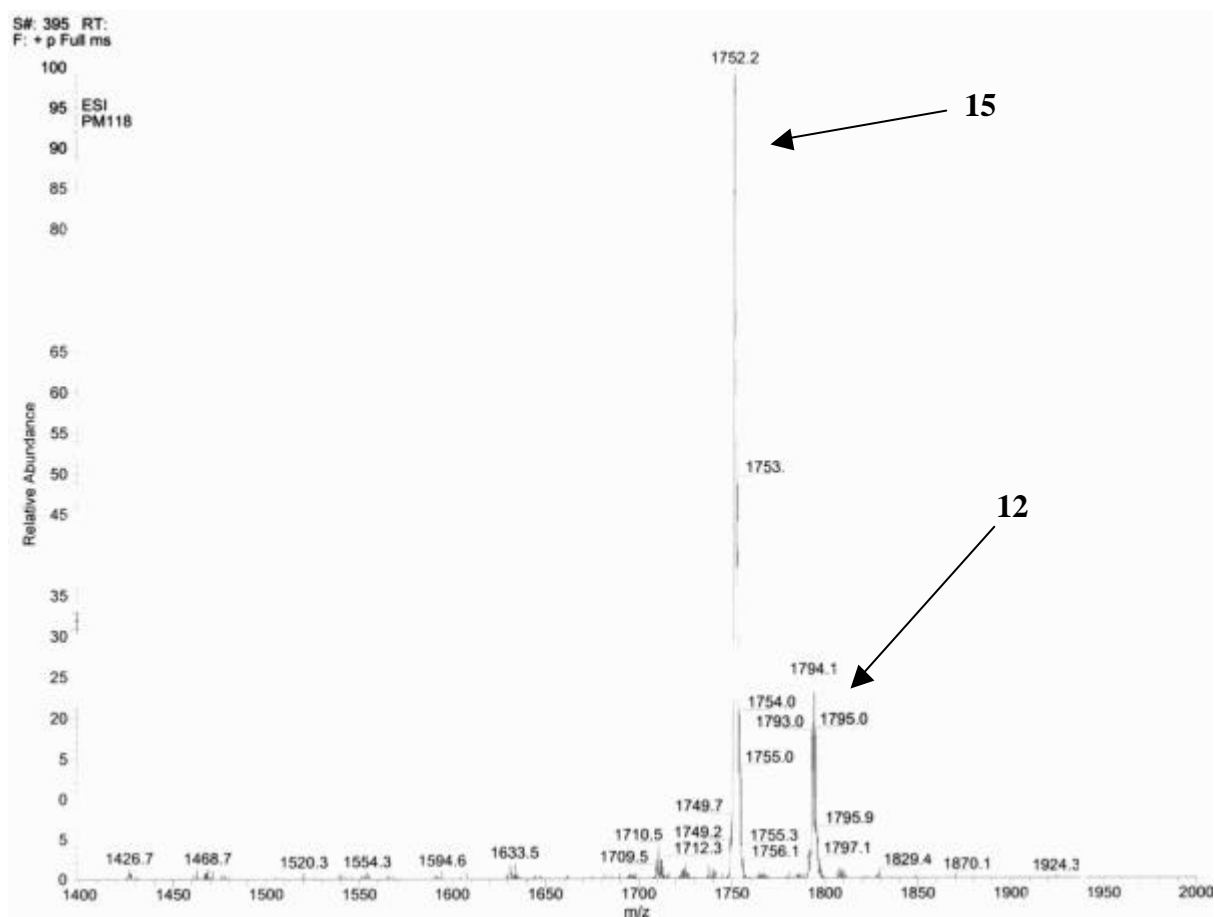


Figure 72 : Spectre de masse (ESI positif) de 15

Nous avons alors tenté de synthétiser des bisferrocènes non-symétriques contenant un ferrocène trisubstitué et un ferrocène perméthylé.<sup>177</sup>

## 2.3.2 Ferrocène trisubstitué / ferrocène per méthylé

### 2.3.2.1 Synthèse

La synthèse des bisferrocènes mixtes nécessite, au préalable, la synthèse des deux intermédiaires **17**, analogue de **14** avec un espaceur à 5 carbones, et **21**, analogue de **1** en remplaçant le ferrocène trisubstitué par un ferrocène perméthylé.

La synthèse de **17** est présentée sur le Schéma 5. Le phénol **11** est estérifié avec l'acide glutarique monobenzylester puis hydrogéné sur Pd/C.

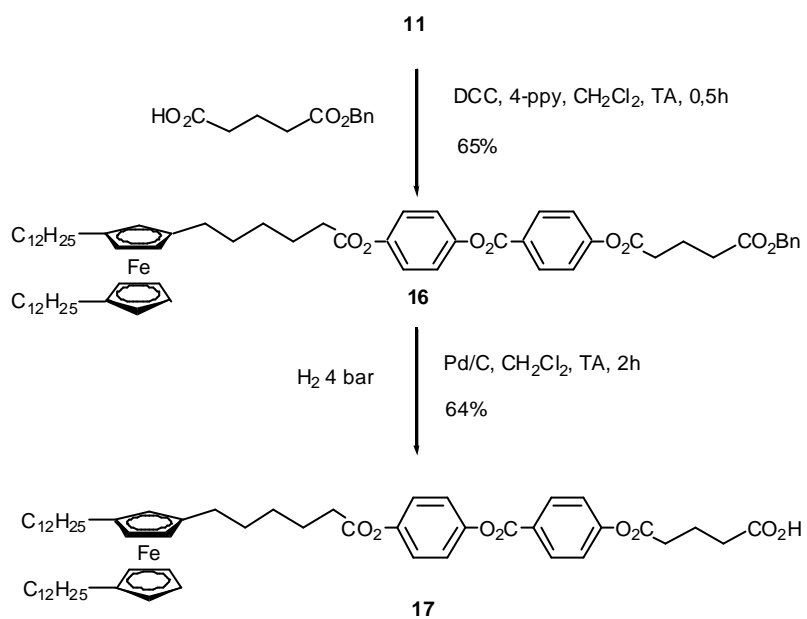


Schéma 5

La synthèse de **21** est décrite sur le Schéma 6. L'acide *p*-benzyloxy benzoïque est tout d'abord transformé en chlorure d'acide avec du chlorure de thionyle, puis engagé directement en présence d'un demi-équivalent d'hydroquinone dans un mélange pyridine/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, à température ambiante pendant 16h pour donner **18**. Le ferrocène **19**<sup>43</sup> est alors estérifié avec **18** dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en présence de DCC et de 4-ppy, puis hydrogéné et déprotégé sur Pd/C pour donner l'intermédiaire phénolique désiré **21**.

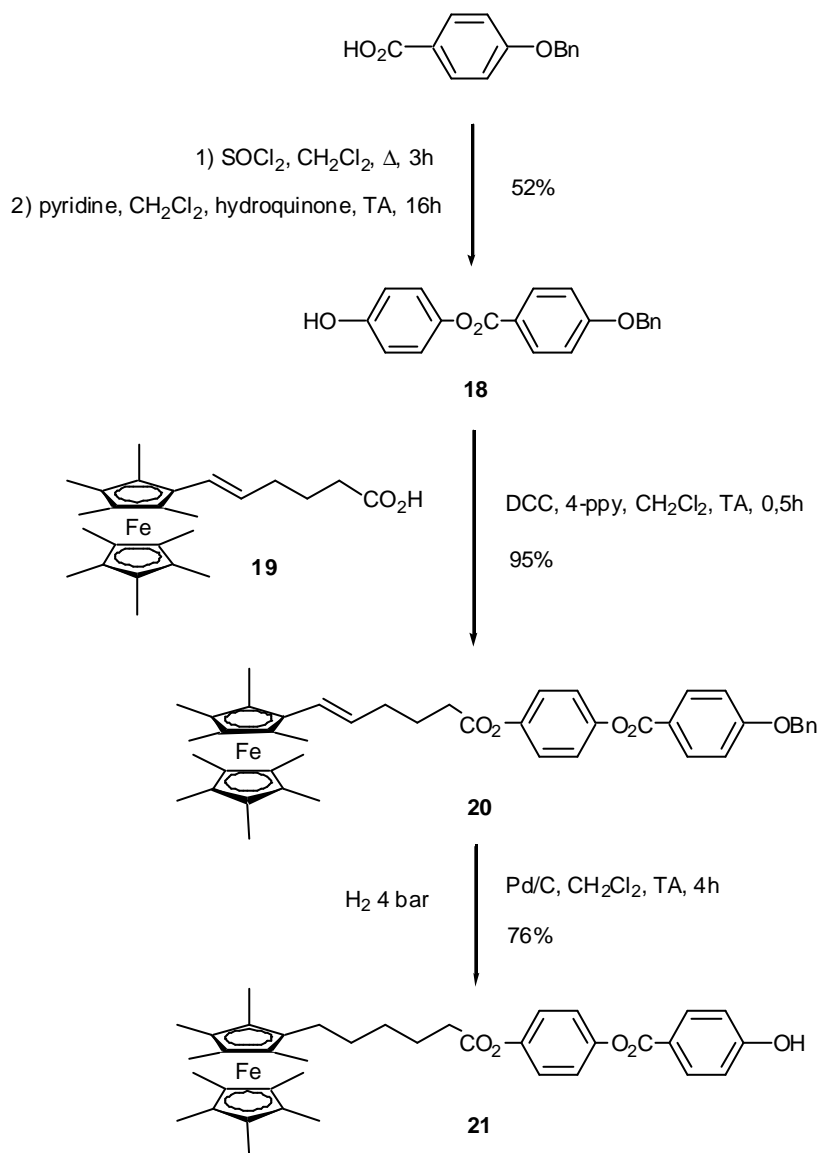


Schéma 6

Les deux bisferrocènes sont alors synthétisés par une estérification entre les intermédiaires **14** ou **17** et le phénol **21**, dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence DCC et de 4-ppy (Schéma 7). On observe toujours une réaction secondaire de transestérification, ce qui explique les rendements modestes, mais les produits sont séparables par chromatographie sur silice. Le spectre de masse (Figure 73) montre que le produit est pur.

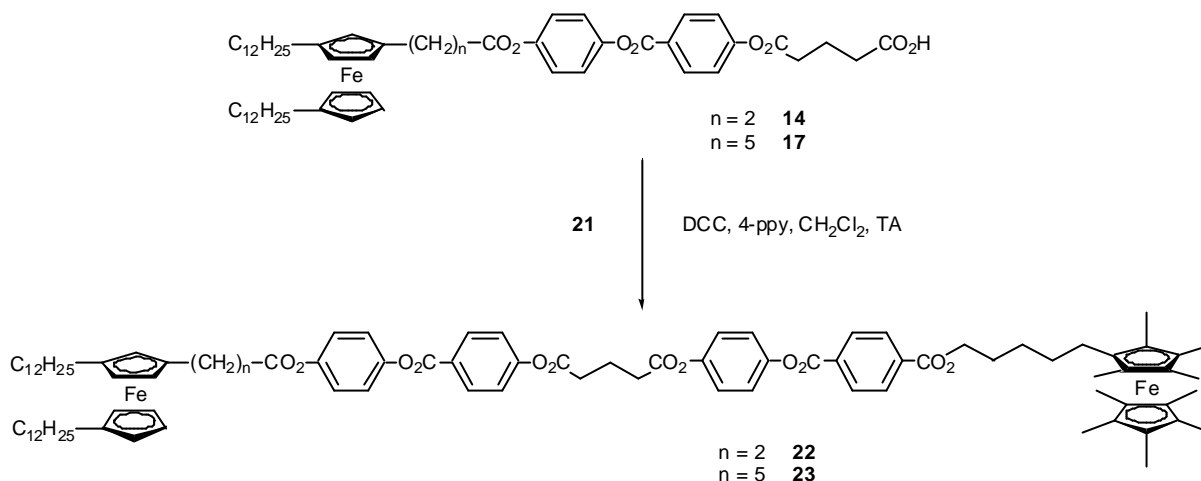
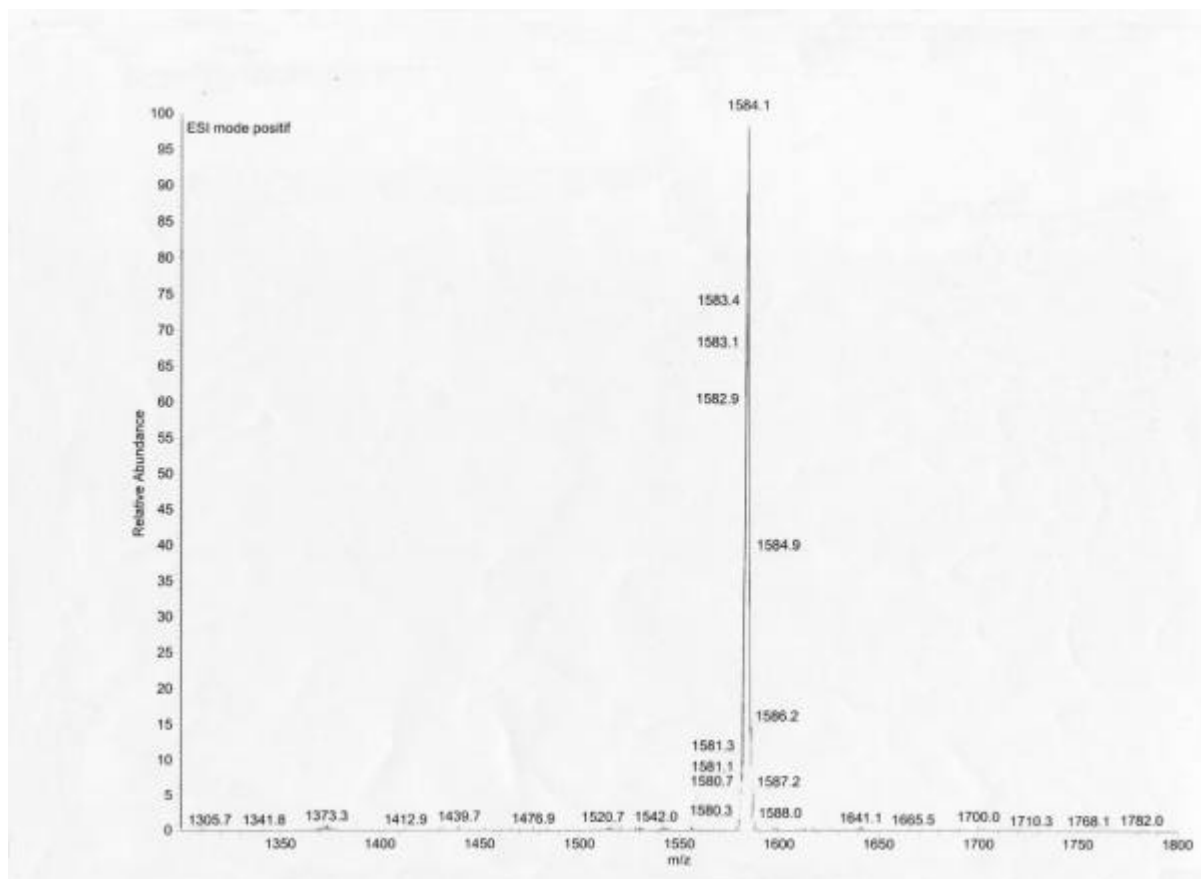


Schéma 7

Figure 73 : Spectre de masse (ESI positif) de **23**

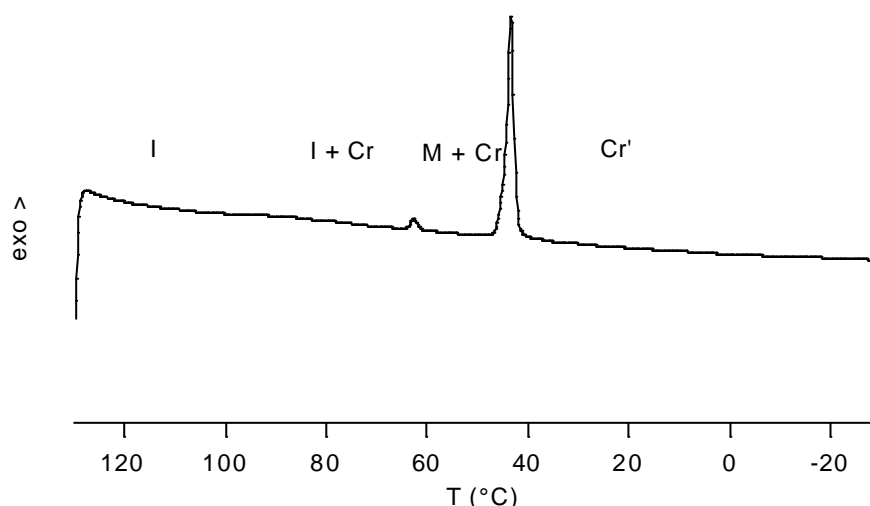
### 2.3.2.2 Mésomorphisme

Les composés **22** et **23** ont des comportements thermiques très semblables ; ils ont été étudiés par microscopie à lumière polarisée et par DSC. Le Tableau 12 présente les transitions de phases pour ces deux composés. Ils présentent chacun une phase monotrope qui se développe au cours de la lente cristallisation comme le montre la DSC pour le composé **23** (Figure 74). Le composé **22** commence à cristalliser sur le bord de la préparation à 93°C et la phase monotrope apparaît vers 68°C, alors que pour le composé **23**, les premiers cristaux apparaissent à 85°C et la phase monotrope apparaît à 64°C. N'ayant pas pu développer de textures caractéristiques, les mésophases n'ont pas pu être identifiées.

**Tableau 12** : Températures des transitions de phases au 2<sup>ème</sup> chauffage et enthalpies pour les composés **22** et **23**

Composé	Transitions	T (°C)	$\Delta H$ (kJ/mol)
<b>22</b>	Cr – I	91	40,6
	(I – M) <sup>a</sup>	68 <sup>b</sup>	1,4 <sup>b</sup>
<b>23</b>	Cr – Cr'	53	19,4
	Cr' – I	89	25,4
	(I – M) <sup>a</sup>	64 <sup>b</sup>	0,8 <sup>b</sup>

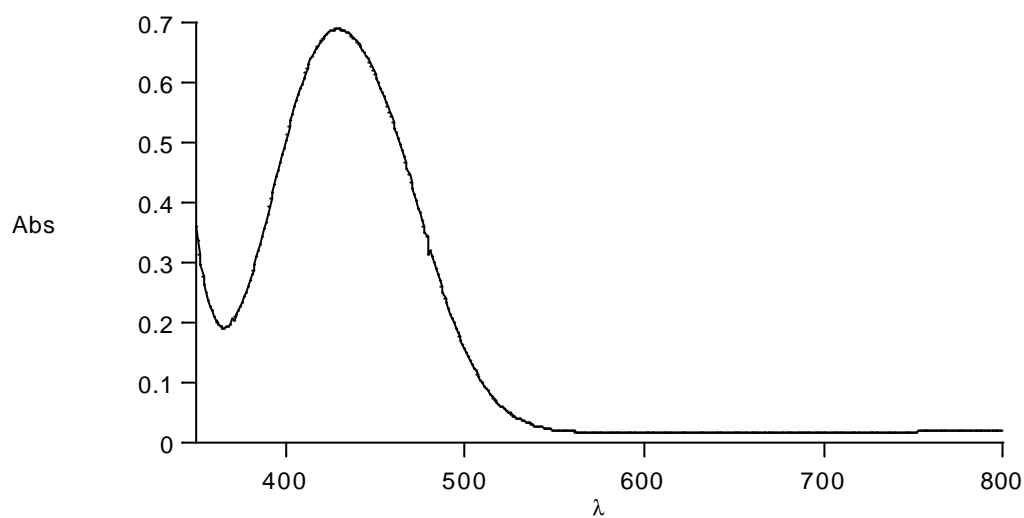
(a) transition monotrope (b) mesuré au 1<sup>er</sup> refroidissement



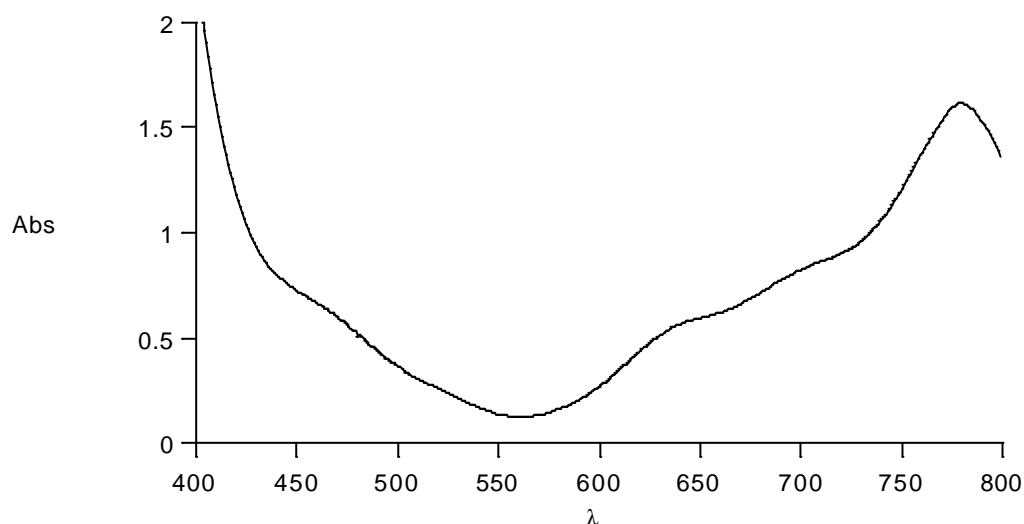
**Figure 74** : Analyse thermique du composé **23** (1<sup>er</sup> refroidissement, 10°/min)

### 2.3.2.3 Oxydation

Les essais d'oxydation ont été menés suivant une méthode classique d'oxydation des ferrocènes perméthylés. On ajoute un équivalent de tosylate d'argent à une solution de bisferrocène dans un mélange dichlorométhane / acétone 1:1. Comme le montrent les spectres UV/Vis avant (Figure 75) et après la réaction (Figure 76), l'oxydation a bien lieu. On voit apparaître les 3 bandes d'absorption caractéristiques du ferricénium à 779 nm ( $\epsilon = 629$ ), 709 nm ( $\epsilon = 335$ ) et 647 nm ( $\epsilon = 223$ ) par rapport à l'unique bande à 429 nm ( $\epsilon = 247$ ) du ferrocène. Les coefficients d'extinction molaires du produit oxydé correspondent à un seul ferricénium, le ferrocène apparaît seulement sous la forme d'un épaulement aux environs de 450 nm.



**Figure 75** : Spectre UV/Vis (solution dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) de **22**



**Figure 76** : Spectre UV/Vis (solution dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) de **23** oxydé par AgTOs

Les essais de cristallisation ou de précipitation n'ont pas abouti à l'obtention de composés analytiquement purs. Nous n'avons donc pas pu étudier le mésomorphisme de ces composés.

Nous nous proposons maintenant d'étudier l'évolution du mésomorphisme en fonction de la partie centrale des bisferrocènes symétriques. Nous introduirons, tout d'abord, une partie

flexible à l'aide de chaînes aliphatiques puis, dans un deuxième temps, une partie rigide par l'intermédiaire d'un aromatique.

## 2.4 Tétracaténaires à longue partie flexible centrale

Nous étudierons l'influence de deux parties flexibles. La première, comportant un malonate et deux chaînes à 6 carbones proches des parties rigides, et la deuxième comportant une chaîne aliphatique à 14 carbones entre les parties rigides.

### 2.4.1 Synthèse

La synthèse des malonates **26-29** est décrite sur le Schéma 8. Les phénols **1**, **9**, **11** et **24**<sup>167</sup> sont estérifiés avec le diacide **25**,<sup>176</sup> en présence de DCC et de 4-ppy dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, pour donner les malonates **26-29**.

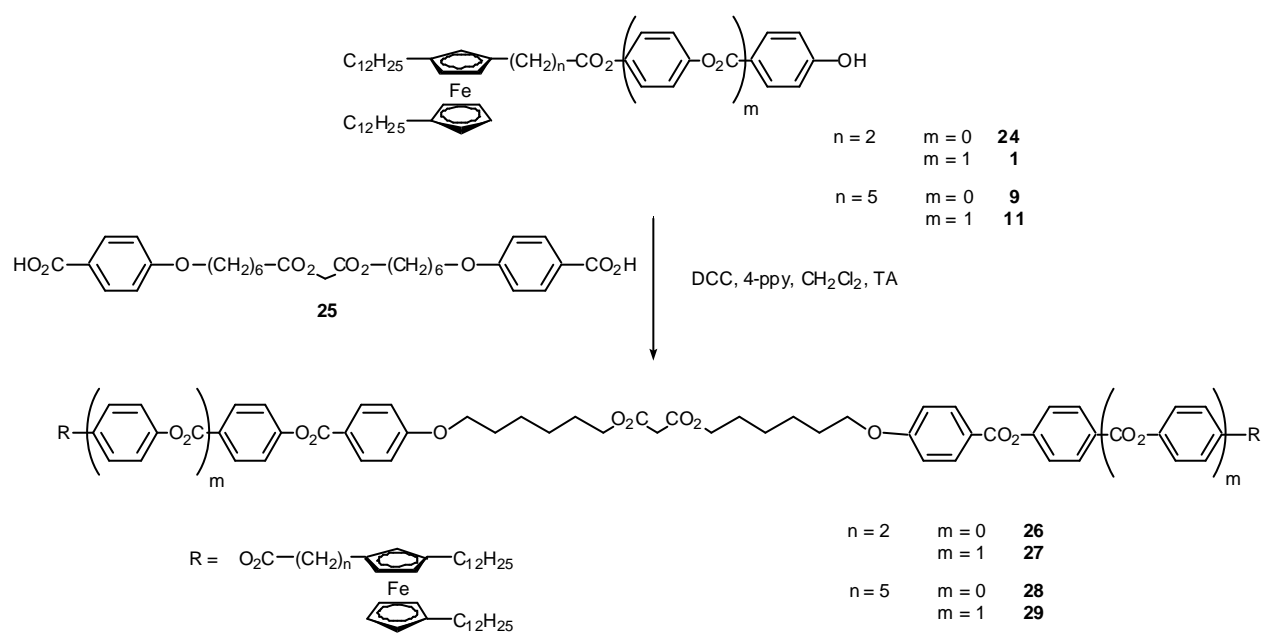


Schéma 8

L'obtention de **33** implique la synthèse préalable du phénol **31** (Schéma 9), par estérification de l'intermédiaire **1** avec l'acide *p*-benzyloxy benzoïque en présence de DCC et de 4-ppy dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , puis hydrogénation sur Pd/C dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

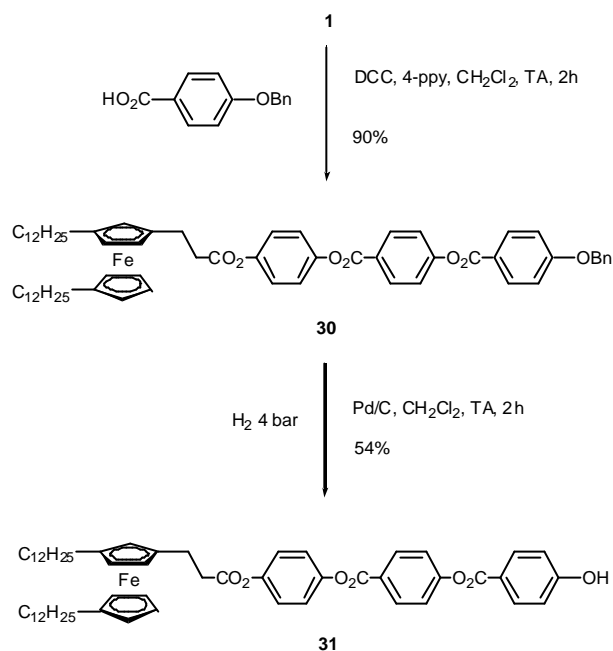


Schéma 9

Les phénols **1** et **31** sont alors estérifiés avec l'acide hexadécanedioïque en présence de DCC et de 4-ppy dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour donner les tétracaténaires **32** et **33** (Schéma 10).

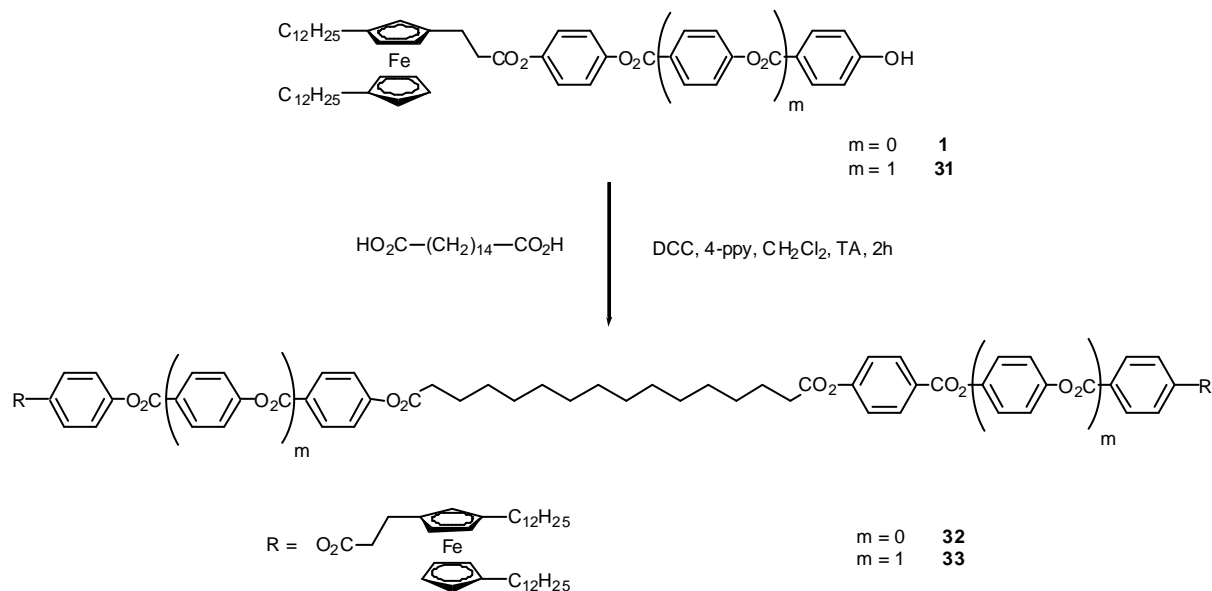
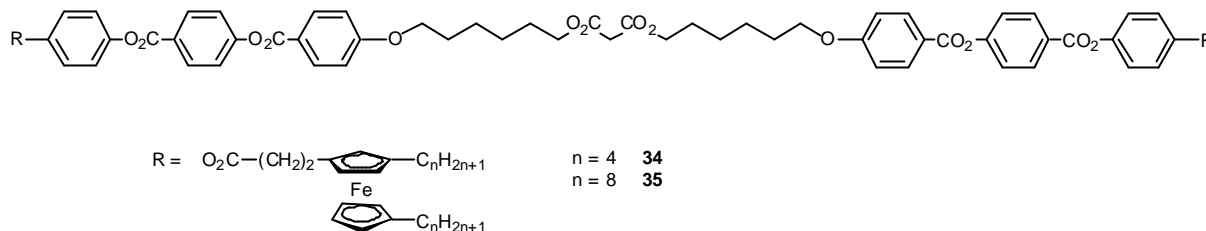


Schéma 10

Deux composés (Figure 77) décrits par Even,<sup>176</sup> complètent cette série de malonates destinée, à l'origine, à la synthèse de matériaux mésomorphes contenant le ferrocène et le fullerène dans le but d'étudier les transferts électroniques photoinduits entre le ferrocène et le fullerène. Mais le greffage du fullerène sur **27** conduit à un matériau non-mésomorphe. Cette voie d'étude a été abandonnée.



**Figure 77** : Malonates contenant deux ferrocènes décrits par Even<sup>176</sup>

## 2.4.2 Mésomorphisme

Les températures de transition des composés **26-29** et **32-35** sont présentées dans le Tableau 13. Les observations au microscope à lumière polarisée montrent le caractère mésomorphe des composés et les mésophases ont été identifiées par leurs textures caractéristiques :

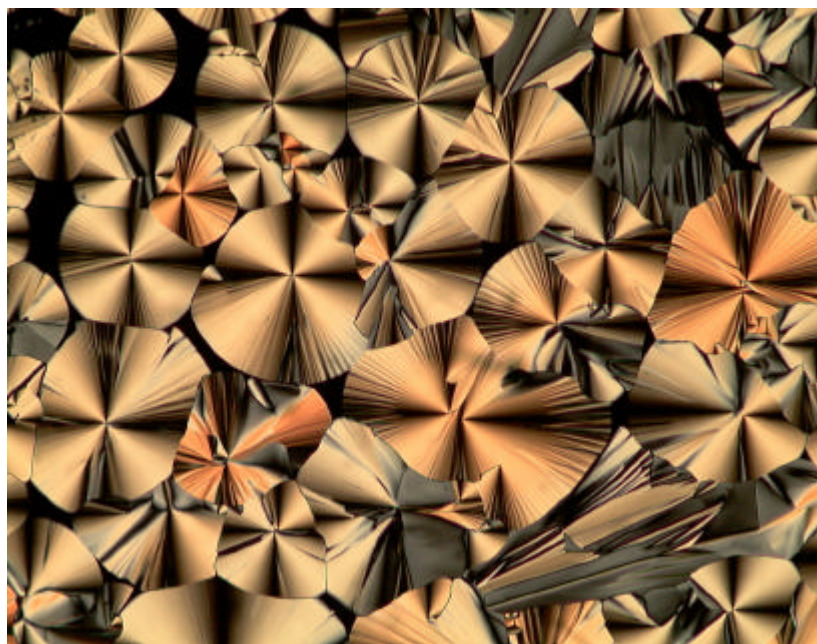
- Les phases  $S_A$  montrent une texture homéotrope avec, sur les bords, des bâtonnets de Grandjean.
- La phase  $S_C$  montre une texture schlieren.
- La phase  $Co_h$  montre une texture en pseudo-coniques focales, avec des zones homéotropes et des défauts linéaires.

La mésophase de **33** est miscible à la phase  $co_h$  du composé **2**, ce qui confirme, sans ambiguïté, la symétrie colonnaire hexagonale interprétée à partir de l'observation au microscope. La Figure 78 montre la texture de la phase  $co_h$  obtenue par refroidissement de l'isotrope à 133°C pour le composé **33**.

**Tableau 13** : Températures et enthalpies de transition de phases (2<sup>ème</sup> chauffage) des composés **26** – **29** et **32** – **35**

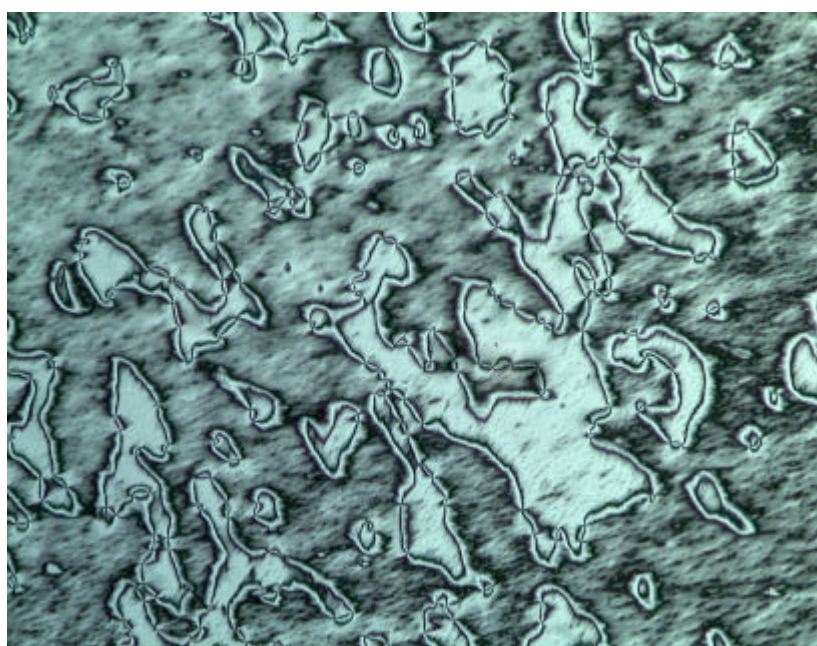
Composé	Transitions	T (°C)	$\Delta H$ (kJ/mol)
<b>26</b>	Cr - I	85	176,9
<b>34</b>	Cr - S <sub>A</sub>	83	57,1
	S <sub>A</sub> - I	135	11,4
<b>35</b>	Cr - S <sub>A</sub>	75	57,7
	(S <sub>A</sub> - S <sub>C</sub> ) <sup>a</sup>	74 <sup>b</sup>	-
	S <sub>A</sub> - I	143	11,2
<b>27</b>	Cr - S <sub>A</sub>	71	57,9
	S <sub>A</sub> - I	131	11,2
<b>28</b>	Cr - S <sub>A</sub>	38	76,1
	S <sub>A</sub> - I	55	7,9
<b>29</b>	Cr - S <sub>C</sub>	77	56,3
	S <sub>C</sub> - S <sub>A</sub>	100 <sup>b</sup>	-
	S <sub>A</sub> - I	147	9,2
<b>32</b>	Cr - I	68	38,4
<b>33</b>	Cr - X	-5	13,3
	X - Cr'	45	17,9
	Cr' - Col <sub>h</sub>	69	39,1
	Col <sub>h</sub> - I	140	27,6

(a) transition monotrope ; (b) déterminée par microscopie à lumière polarisée



**Figure 78** : Texture de la phase Col<sub>h</sub> présentée par **33** à 133°C (x100)

La Figure 79 montre la texture de la phase S<sub>C</sub> obtenue par refroidissement de la S<sub>A</sub> (texture homéotrope) à 80°C pour le composé **29**. La transition est du 2<sup>ème</sup> ordre, elle est seulement détectée visuellement par microscopie et n'apparaît pas sur l'analyse thermique (Figure 80).



**Figure 79** : Texture de la phase S<sub>C</sub> présentée par **29** à 80°C (x100)

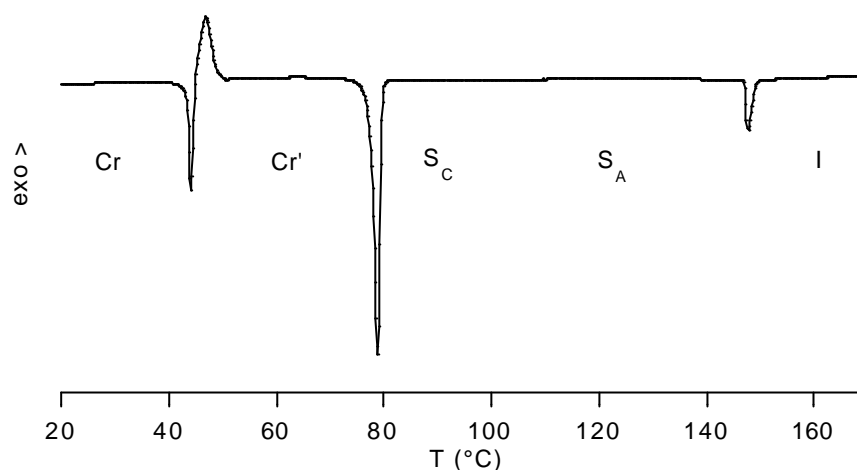


Figure 80 : Analyse thermique du composé **29** (2<sup>ème</sup> chauffage, 10°/min)

Les composés **32** et **33** s'inscrivent dans le prolongement de la série des composés **2-5** présentée au paragraphe **2.1**. Le composé **4**, comportant une partie flexible à 7 carbones, voit sa plage mésomorphe diminuer par rapport aux composés **2** et **3**. Ceci est confirmé pour le composé **32**. La partie rigide n'est plus assez grande pour permettre une organisation liquide-cristalline. Si on augmente la partie mésogène de 4 à 6 aromatiques, on retrouve l'organisation supramoléculaire en colonnes, caractéristique des tétracaténares à longues chaînes.

Si on introduit un malonate au milieu de la molécule, on perd alors l'organisation en colonnes au profit de couches. On a vu que les colonnes formées par les composés **2-5** étaient, à priori, désorganisées. L'introduction d'un malonate au centre induit un dipôle et des interactions dipôle-dipôle peuvent alors exister. Ceci peut créer une zone de malonates organisée, ce qui pourrait expliquer la formation de couches à la place des colonnes. Mais des études plus approfondies, en particulier la diffraction des rayons X, seraient nécessaires pour développer un modèle plus précis.

Le composé **26** est analogue au composé **32**. Il perd son caractère mésomorphe car la partie rigide est trop courte pour promouvoir des propriétés mésomorphes. Le ferrocène est ici un obstacle au mésomorphisme. Le cas du composé **28** est très intéressant. Avec seulement 4 aromatiques, il développe une phase  $S_A$ . L'espaceur entre le ferrocène et la partie rigide est plus long donc plus flexible. Il permet de désolidariser ce dernier des aromatiques et ainsi de l'intégrer dans les chaînes aliphatiques. Ce même espaceur est également à l'origine de la phase  $S_C$ .

### 3 Tétracaténares à cœur rigide

#### 3.1 Synthèse

Le but de cette partie est d'étudier le comportement mésomorphe des tétracaténares de bisferrocènes dont la partie centrale flexible, présente dans tous les cas étudiés jusqu'ici, a été remplacée par un aromatique à l'aide d'une estérification entre l'acide téréphtalique et un ferrocène comportant une fonction phénol.

Ainsi, le précurseur **24**,<sup>167</sup> par une estérification avec l'acide téréphtalique, dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence de DCC et de 4-ppy, donne le composé **36** (Schéma 11).

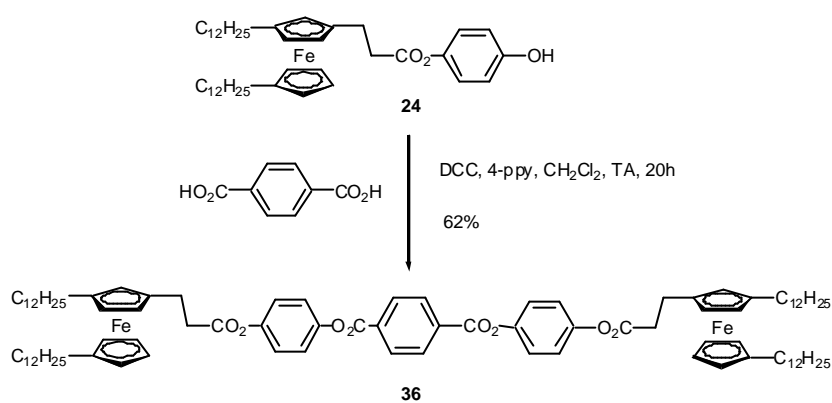


Schéma 11

D'une manière semblable, les phénols **1** et **11** sont estérifiés avec l'acide téréphtalique pour donner les tétracaténares **37** et **38** (Schéma 12).

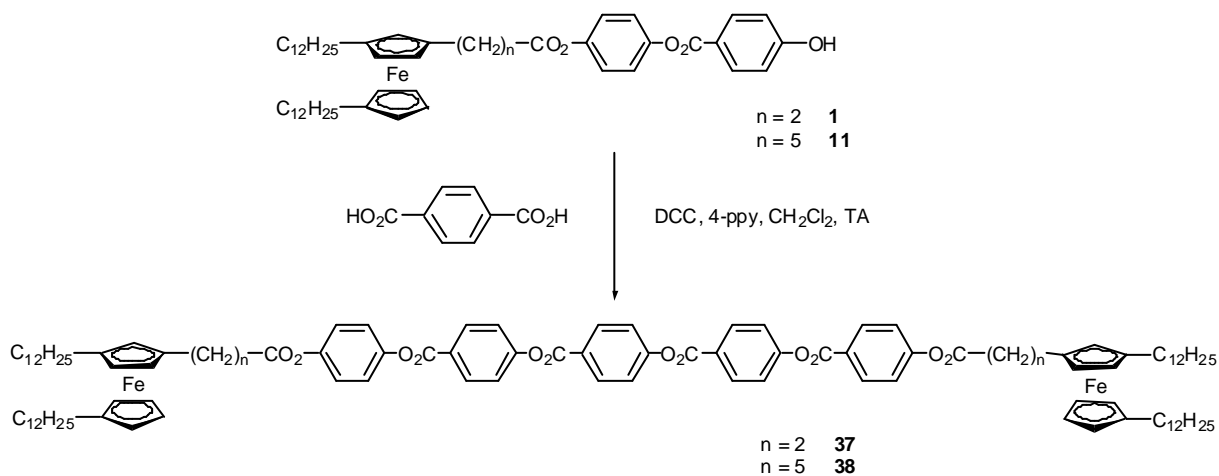


Schéma 12

### 3.2 Mésomorphisme

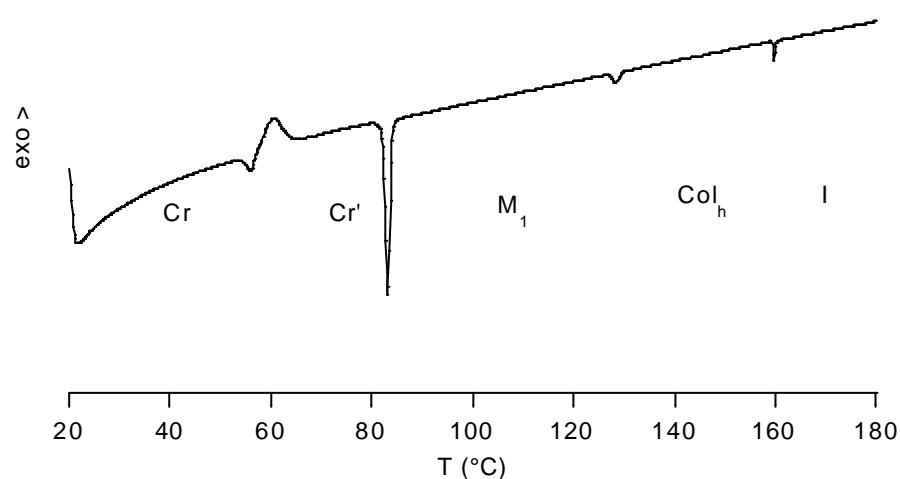
Les propriétés thermiques des composés **36** – **38** ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée, DSC et diffraction des rayons X.

Les observations au microscope confirment le comportement mésomorphe des composés **37** et **38**. La phase  $Col_h$  montre une texture en pseudo-coniques focales et défauts rectilignes caractéristiques (Figure 82). Les transitions de phases de ces trois composés sont détaillées dans le Tableau 14.

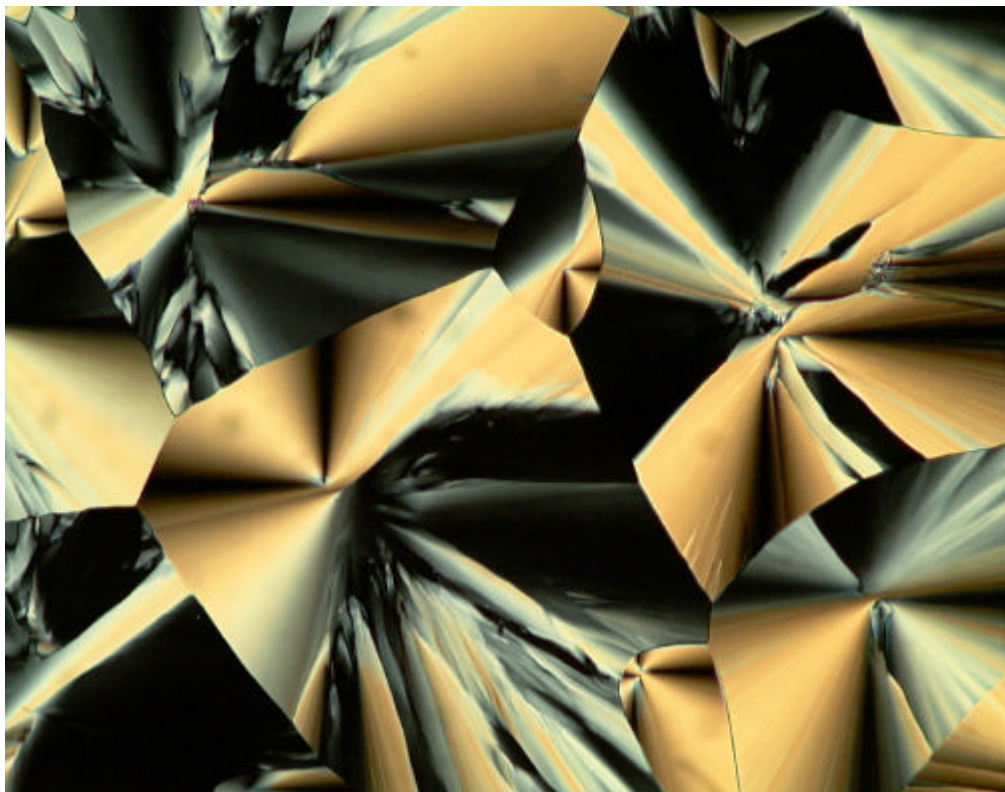
**Tableau 14** : Températures et enthalpies de transitions de phases (2<sup>ème</sup> chauffage) des composés **36** - **38**

Composé	Transitions	T (°C)	$\Delta H$ (kJ/mol)
<b>36</b>	Cr - I	51	30,4
<b>37</b>	Cr – M <sub>1</sub>	82	28,2
	M <sub>1</sub> – Col <sub>h</sub>	127	2,1
	Col <sub>h</sub> - I	159	1,5
<b>38</b>	Cr – Cr'	11	27,7
	Cr' – M <sub>2</sub>	96	21,6
	M <sub>2</sub> - I	161	3,7

La Figure 81 présente l'analyse thermique du composé **37** au 2<sup>ème</sup> chauffage à 10°C/min.

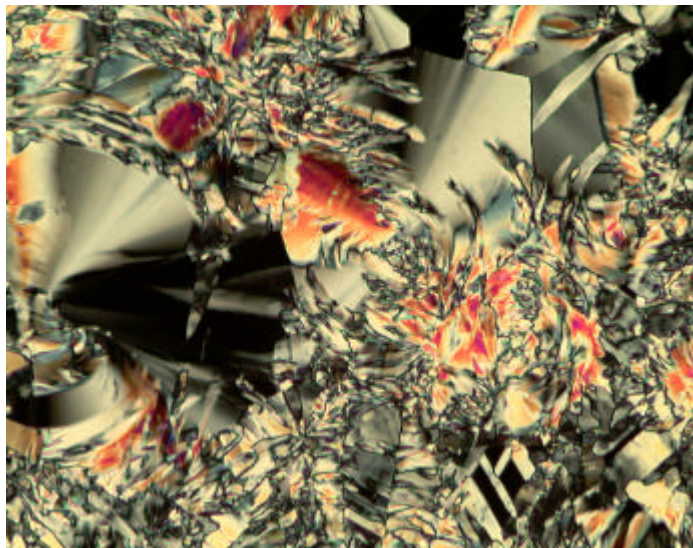


**Figure 81** : Analyse thermique de **37** (2<sup>ème</sup> chauffage, 10°C/min)

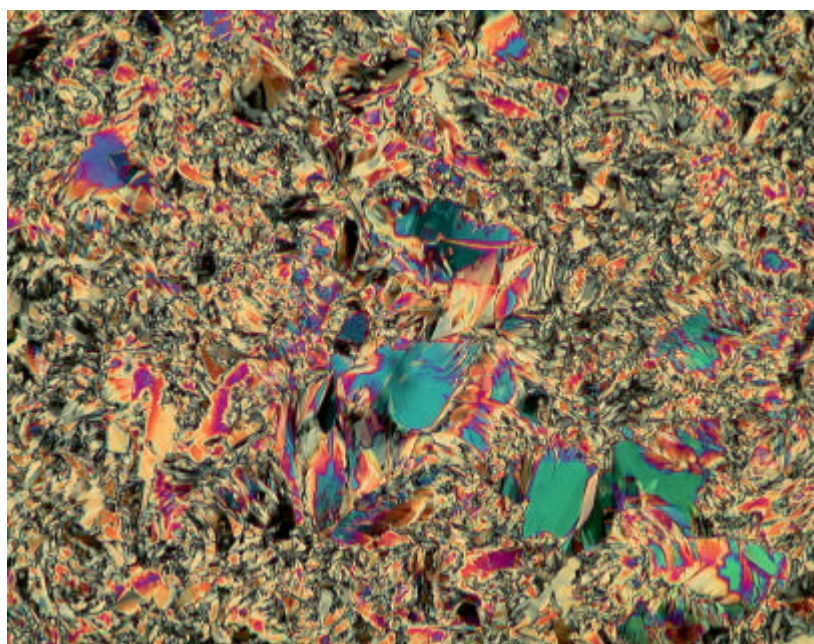


**Figure 82** : Texture de la phase Col<sub>h</sub> présentée par **37** à 150°C (x100)

La transition de la phase  $Col_h$  à la phase  $M_1$  (composé **37**) se traduit par l'apparition de stries concentriques à l'intérieur des domaines pseudo-coniques focales (Figure 83). Ensuite, on peut voir la transition évoluer vers une texture très biréfringente et non-typique d'une organisation particulière (Figure 84).



**Figure 83** : Texture de la transition  $Col_h$  -  $M_1$  présentée par **37** à  $109,6^\circ\text{C}$  (x200)



**Figure 84** : Texture de la phase  $M_1$  présentée par **37** à  $109,6^\circ\text{C}$  (x100)

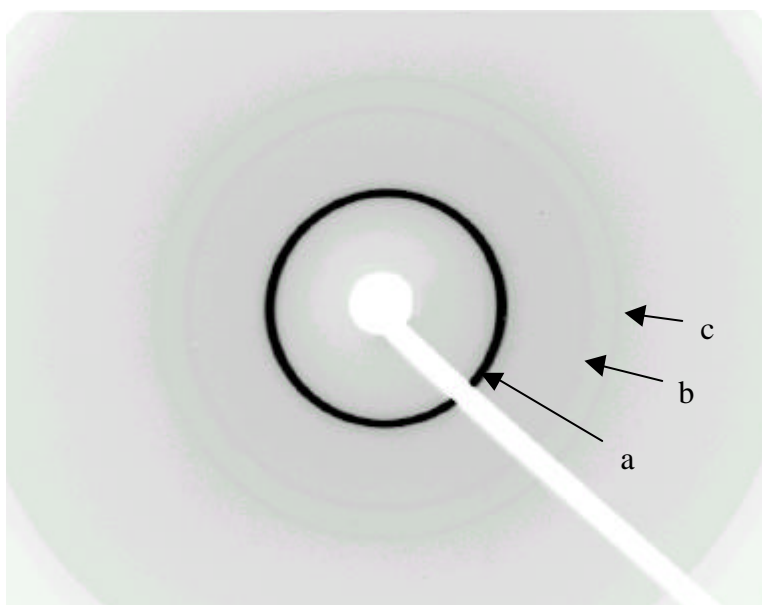
La phase  $M_2$ , au microscope à lumière polarisée, présente une texture tout à fait différente. En refroidissant lentement ( $1^\circ/\text{min}$ ) **38** depuis l'isotrope, on arrive à développer une texture en « mosaïque » très biréfringente (Figure 85), texture qui n'est pas caractéristique d'une phase précise.



**Figure 85** : Texture de la phase  $M_2$  présentée par **38** à 156,6°C (x100)

Les observations au microscope à lumière polarisée n'ayant pas pu déterminer les symétries des phases présentées par les composés **37** et **38**, nous avons dû les étudier par diffraction des rayons X.

La Figure 86 montre le diffractogramme obtenu pour **37** à  $T_{\text{four}} = 160^\circ\text{C}$  au chauffage.



**Figure 86** : Cliché de SAXS à  $T_{\text{four}} = 160^\circ\text{C}$  de **37**

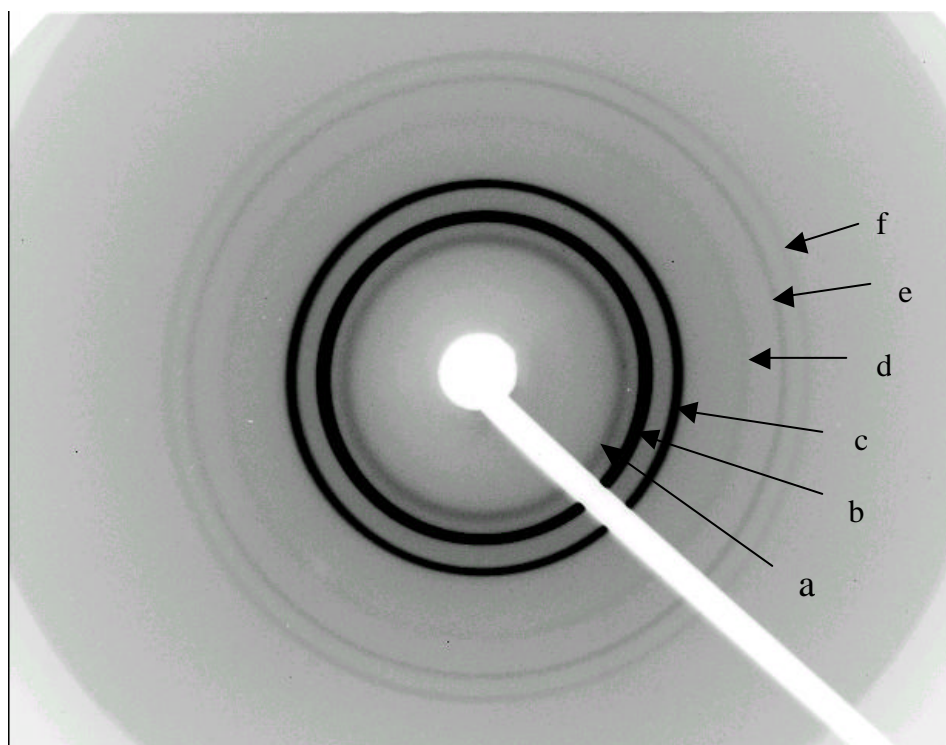
La symétrie  $Co_h$  suggérée par les observations au microscope à lumière polarisée de **37**, est confirmée par l'étude de diffraction des rayons X. Le diffractogramme fait apparaître trois

réflexions (a, b, c) dans des rapports 1,  $\sqrt{3}$ , 2 correspondant à une phase  $CoI_h$  indexée selon les indices hk : 10, 11 et 20 (Tableau 15).

**Tableau 15** : Indexation du diffractogramme de **37** à  $T_{\text{four}} = 160^\circ\text{C}$  au chauffage

h	k	l	$d_{\text{mes}}$ (Å)	a (Å)	$d_{\text{calc}}$ (Å)
1	0	0	48,4		48,4
1	1	0	27,9	$55,9 \pm 0,3$	27,95
2	0	0	24,2		24,2

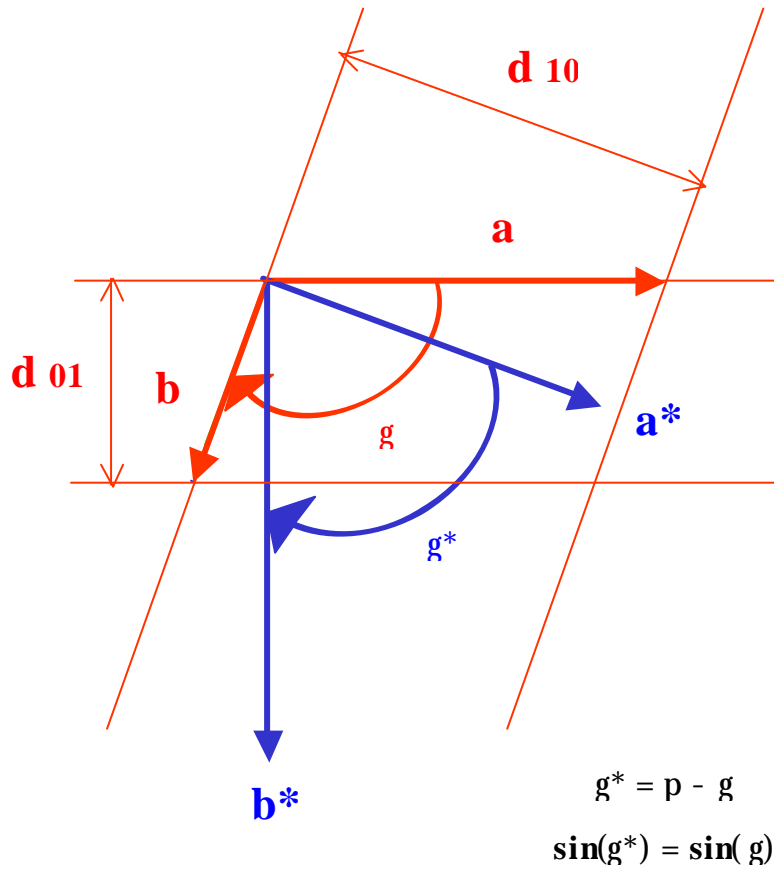
Le diffractogramme dans la phase  $M_1$  à  $T_{\text{four}} = 100^\circ\text{C}$  au refroidissement est présenté sur la Figure 87.



**Figure 87** : Cliché de SAXS de **37** à  $T_{\text{four}} = 100^\circ\text{C}$

Les raies de diffraction obtenues dans la phase  $M_1$  s'indexent dans un réseau oblique ( $a = 90,7$  Å,  $b = 49,1$  Å,  $\gamma = 111,1^\circ$ )

La Figure 88 montre un schéma du réseau direct et du réseau réciproque de la maille oblique, permettant de calculer les indexations des raies de diffraction.



**Figure 88** : Réseau direct (a, b, γ) et réciproque (a\*, b\*, γ\*) d'une maille  $Col_{ob}$

La formule permettant l'indexation de la maille est la suivante :

$$1/d_{hk}^2 = h^2/d_{10}^2 + k^2/d_{01}^2 + 2 h k \cos(\gamma^*)/(d_{10} d_{01})$$

avec  $d_{10} = a \sin(\gamma^*)$

$d_{01} = b \sin(\gamma^*)$

et  $a^* = 1/d_{10}$   
 $b^* = 1/d_{01}$

Le Tableau 16 présente l'indexation de la phase  $M_1$  dans un réseau oblique de paramètres :

- a = 90,7 Å
- b = 49,1 Å
- γ = 111,1°

**Tableau 16** : Indexation de la phase  $M_1$  à  $T_{\text{four}} = 100^\circ\text{C}$  au refroidissement dans un réseau oblique

h	k	$d_{\text{mes}} (\text{Å})$	intensité <sup>a</sup>	$d_{\text{calc}}$
1	-1	49,0	w	48,2
2	0	42,3	s	42,3
1	1	35,3	m	35,3
2	1	26,5	vw	26,7
0	2	22,9	w	22,9
4	0	21,3	w	21,2

(a) vw : very weak, w : weak, m : medium, s : strong

On peut remarquer l'erreur plus importante sur la raie  $(1\bar{1})$ . En effet, les mesures aux petits angles ont une marge d'erreur plus grande et, de plus, cette raie a une intensité faible ce qui peut expliquer la moins bonne adéquation de la raie calculée par rapport à la raie mesurée. De plus, l'ajustement des paramètres n'a pas été optimisé, ce qui devrait réduire considérablement l'erreur sur la première raie.

Cette indexation, dans un réseau oblique, est confirmée par le diffractogramme pris à la même température ( $T_{\text{four}} = 100^\circ\text{C}$ ) au chauffage. Celui-ci s'indexe dans un réseau oblique (Tableau 17) de paramètres très proches de ceux obtenus au refroidissement :

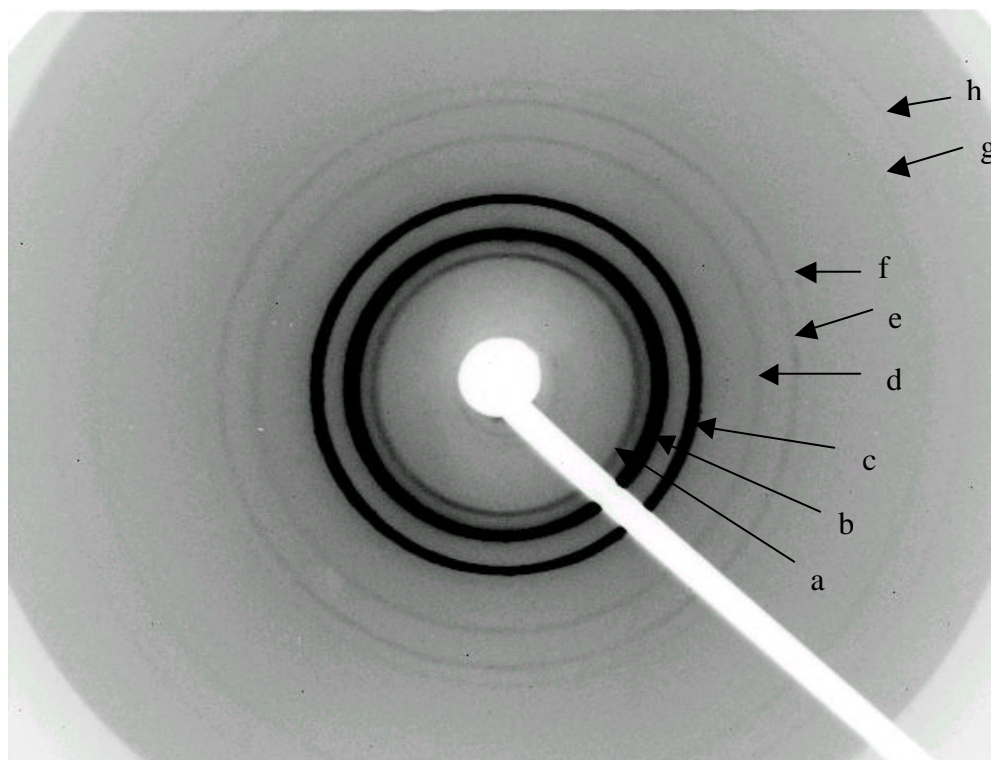
- $a = 90,5 \text{ Å}$
- $b = 49,3 \text{ Å}$
- $\gamma = 111,8^\circ$

**Tableau 17** : Indexation de la phase  $M_1$  à  $T_{\text{four}} = 100^\circ\text{C}$  au chauffage dans un réseau oblique

h	k	$d_{\text{mes}} (\text{Å})$	intensité <sup>a</sup>	$d_{\text{calc}}$
1	-1	49,5	w	48,5
2	0	42,0	s	42,0
1	1	35,1	m	35,1
2	1	26,5	vw	26,4
0	2	22,9	w	22,9
4	0	21,2	w	21,0

(a) vw : very weak, w : weak, m : middle, s : strong

Pour le composé **38**, dans la phase  $M_2$ , on observe deux raies supplémentaires (g, h) sur le diffractogramme à  $T_{\text{four}} = 140^\circ\text{C}$  au refroidissement (Figure 89).



**Figure 89** : Cliché de SAXS à  $T_{\text{four}} = 140^\circ\text{C}$  de **38**

Ces raies de diffraction s'indexent également dans un réseau oblique (Tableau 18).

**Tableau 18** : Indexation de la phase M<sub>2</sub> de **38** à T<sub>four</sub> = 140°C au chauffage et au refroidissement dans un réseau oblique

		Diffractogramme à T <sub>four</sub> = 140°C au chauffage			Diffractogramme à T <sub>four</sub> = 140°C au refroidissement		
		a = 101,6 Å, b = 54,3 Å, γ = 114,0°			a = 102,1 Å, b = 54,8 Å, γ = 114,6°		
h	k	d <sub>mes</sub> (Å)	intensité <sup>a</sup>	d <sub>calc</sub> (Å)	d <sub>mes</sub> (Å)	intensité <sup>a</sup>	d <sub>calc</sub> (Å)
1	-1	53,0	w	53,8	53,7	w	54,3
2	0	46,4	s	46,4	46,4	s	46,4
1	1	37,8	m	37,8	37,8	m	37,8
2	1	28,6	vw	28,6	28,4	vw	28,5
0	2	24,8	w	24,8	24,9	w	24,9
4	0	23,3	w	23,2	23,3	w	23,2
4	-3	17,2	w	17,2	17,1	w	17,3
1	3	15,8	w	15,2	15,7	w	15,3

(a) vw : very weak, w : weak, m : middle, s : strong

De nouveau, nous retrouvons une erreur plus grande sur la raie (1  $\bar{1}$ ) pour les mêmes raisons que pour **37**, mais nous obtenons également une erreur sur la raie (13). Ceci est dû à la faible intensité de cette raie sur le diffractogramme d'où une mesure moins précise et, comme dans le cas de **37**, les paramètres n'ont pas été ajustés de manière optimale.

Afin de comparer les phases M<sub>1</sub> et M<sub>2</sub> entre elles, nous pouvons calculer les rapports des distances inter-réticulaires mesurés d<sub>20</sub>/d<sub>hk</sub> sur les diffractogrammes au chauffage pour les composés **37** et **38** (Tableau 19).

**Tableau 19** : Rapports des distances inter-réticulaires des phases M<sub>1</sub> et M<sub>2</sub> au chauffage

d <sub>20</sub> /d <sub>hk</sub>	phase M <sub>1</sub> à T <sub>four</sub> = 100°C	phase M <sub>2</sub> à T <sub>four</sub> = 140°C
d <sub>20</sub> /d <sub>1,-1</sub>	0,87	0,89
d <sub>20</sub> /d <sub>20</sub>	1,00	1,00
d <sub>20</sub> /d <sub>11</sub>	1,21	1,23
d <sub>20</sub> /d <sub>21</sub>	1,59	1,62
d <sub>20</sub> /d <sub>02</sub>	1,85	1,86
d <sub>20</sub> /d <sub>40</sub>	2,00	1,99

Les phases  $M_1$  et  $M_2$  donne des réflexions d'intensités comparables dans des rapports de distances identiques, nous pouvons donc conclure que la symétrie de  $M_1$  et de  $M_2$  est identique, il s'agit du même type de phase liquide-cristalline  $Col_{bb}$ .

Compte-tenu de ces résultats expérimentaux, nous pouvons maintenant discuter d'un modèle d'organisation supramoléculaire de la phase  $Col_{bb}$ .

### 3.3 Discussion

Nous allons tout d'abord déterminer si la maille oblique mesurée est une maille centrée ou non. Un premier élément de réponse est donné par l'analyse des raies détectées par diffraction des rayons X. Dans une maille centrée, la relation entre les indices de Miller :

$$(h + k) \text{ pair}$$

doit être respectée. Or, nous avons indexé dans le réseau oblique les plans (21) ( $2 + 1 = 3$ , impair) et ( $4\bar{3}$ ) ( $4 + 3 = 7$ , impair) qui ne peuvent appartenir à une maille centrée.

D'autre part, nous pouvons calculer les surfaces des mailles hexagonales et obliques afin de les comparer :

- surface de la maille hexagonale  $S_h$  de **37** à  $T_{\text{four}} = 160^\circ\text{C}$  :

$$S_h = a^2 \sqrt{3} / 2$$

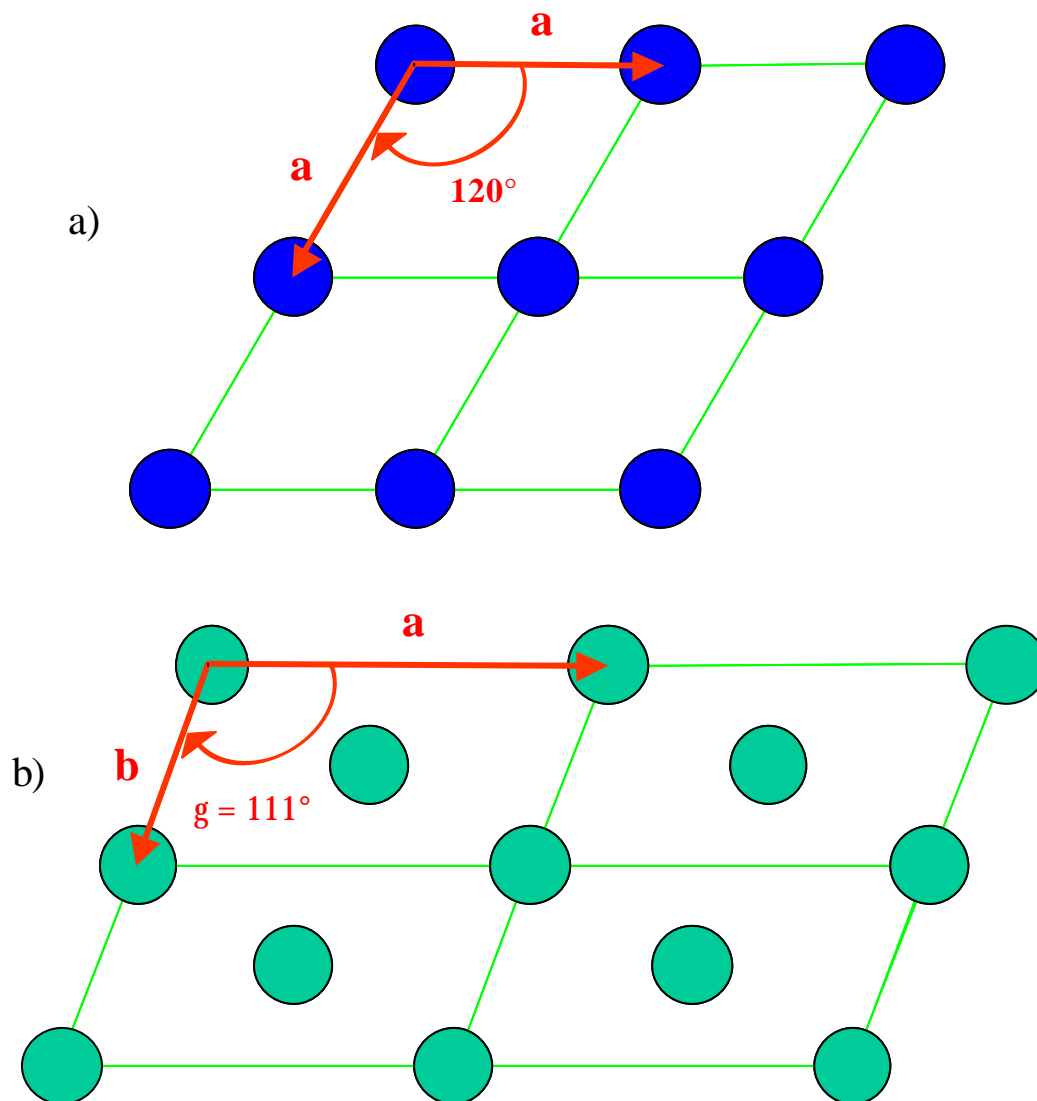
D'où  $S_h = 2706 \text{ \AA}^2$

- surface de la maille oblique  $S_{ob}$  de **37** à  $T_{\text{four}} = 100^\circ\text{C}$

$$S_{ob} = a b \cos(\gamma-90)$$

D'où  $S_{ob} = 4155 \text{ \AA}^2$

La Figure 90 nous permet de mieux visualiser ces deux mailles et de comparer ainsi les surfaces calculées.



**Figure 90** : Schéma d'une maille hexagonale (a) et d'une maille oblique centrée (b) pour le composé **37**

On peut voir que la valeur de  $S_{ob}$  est proche du double de  $S_h$  ce qui implique la présence d'une maille de structure à deux colonnes/maille. Toutefois,  $S_{ob} \neq 2 S_h$  donc on peut en conclure que la section de la colonne est modifiée. De plus, les colonnes ne sont pas toutes identiques car on aurait alors une maille centrée. Par contre, si les colonnes avaient une symétrie complètement différente, il ne pourrait pas y avoir de raies «éteintes», c'est-à-dire pas de règles d'extinction dans ce cas, alors qu'on n'observe pas les raies (10), (01) et (30). Donc, les

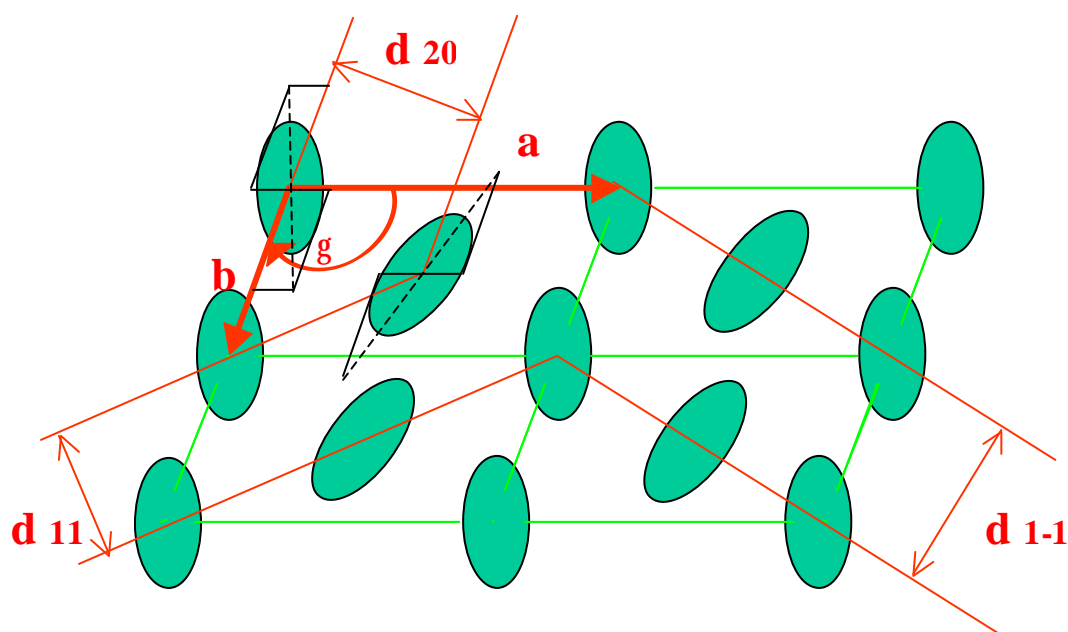
colonnes doivent être sensiblement équivalentes mais il existe un élément de symétrie transformant la position  $(000)$  en  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ .

Nous pouvons alors définir une maille chevron pour laquelle on a 4 sites équivalents dans la maille de coordonnées :  $(x,y)$ ,  $(-x,-y)$ ,  $(1/2 + x, 1/2 - y)$  et  $(1/2 - x, 1/2 + y)$ , les règles de sélection de Bragg suivantes doivent alors être respectées :

$(h0)$  avec  $h$  pair et  $(0k)$  avec  $k$  pair

Ces règles de sélection expliqueraient l'extinction des raies  $(10)$ ,  $(01)$  et  $(30)$  non mesurées pour les phases  $M_1$  et  $M_2$ .

Nous pouvons dès lors construire un modèle de maille oblique en chevron pour les phases non élucidées par observation au microscope à lumière polarisée (Figure 91). Ce modèle respecte les arguments développés ci-dessus. Toutefois, ceci n'est qu'un modèle représenté par un schéma et ne correspond pas forcément exactement à la réalité, mais il permet de visualiser la symétrie de cette phase oblique.



**Figure 91** : Modèle de la phase  $Col_{ob}$  présentée par 37 et 38

Il existe une épitaxie entre les deux phases présentes dans le cas de 37. Les plans  $d_{10}$  de la phase hexagonale correspondent aux plans  $d_{1,-1}$  de la phase  $Col_{ob}$ . Ceci se voit très bien en diffraction des rayons X. Lors de la transition entre les deux phases, la raie  $d_{1,-1}$  croît sur la raie  $d_{10}$  de l'hexagonale qui disparaît. Comme il existe trois familles de plans équivalents ( $d_{10}$ ,  $d_{01}$  et  $d_{1,-1}$ ) en phase hexagonale, on a alors trois orientations possibles pour une croissance en épitaxie (Figure 92). Nous proposons un modèle où les trois orientations sont tournées de  $60^\circ$  les unes par rapport aux autres. Pour une question de lisibilité, nous avons schématisé la phase oblique par des colonnes de section circulaire.

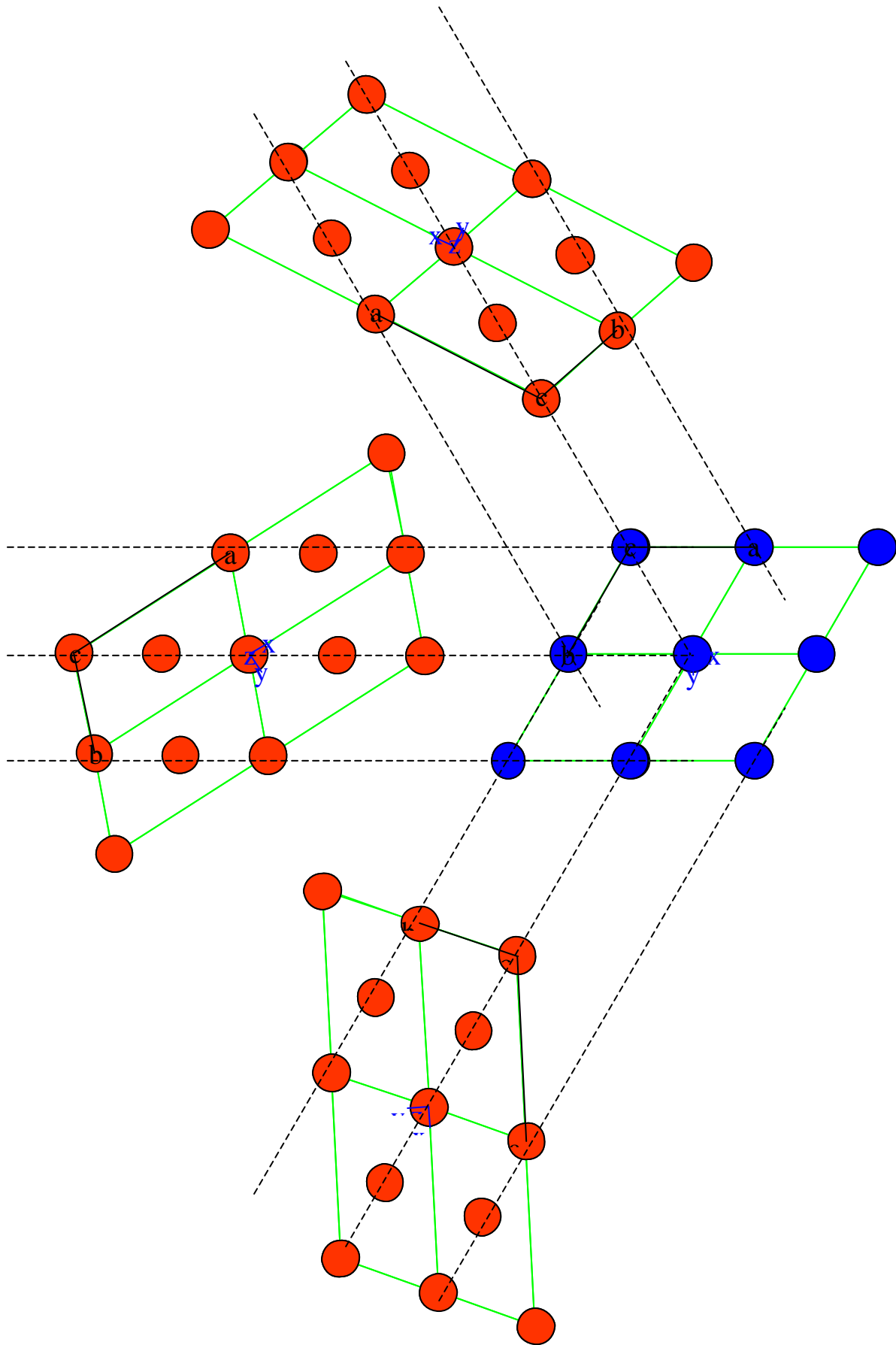
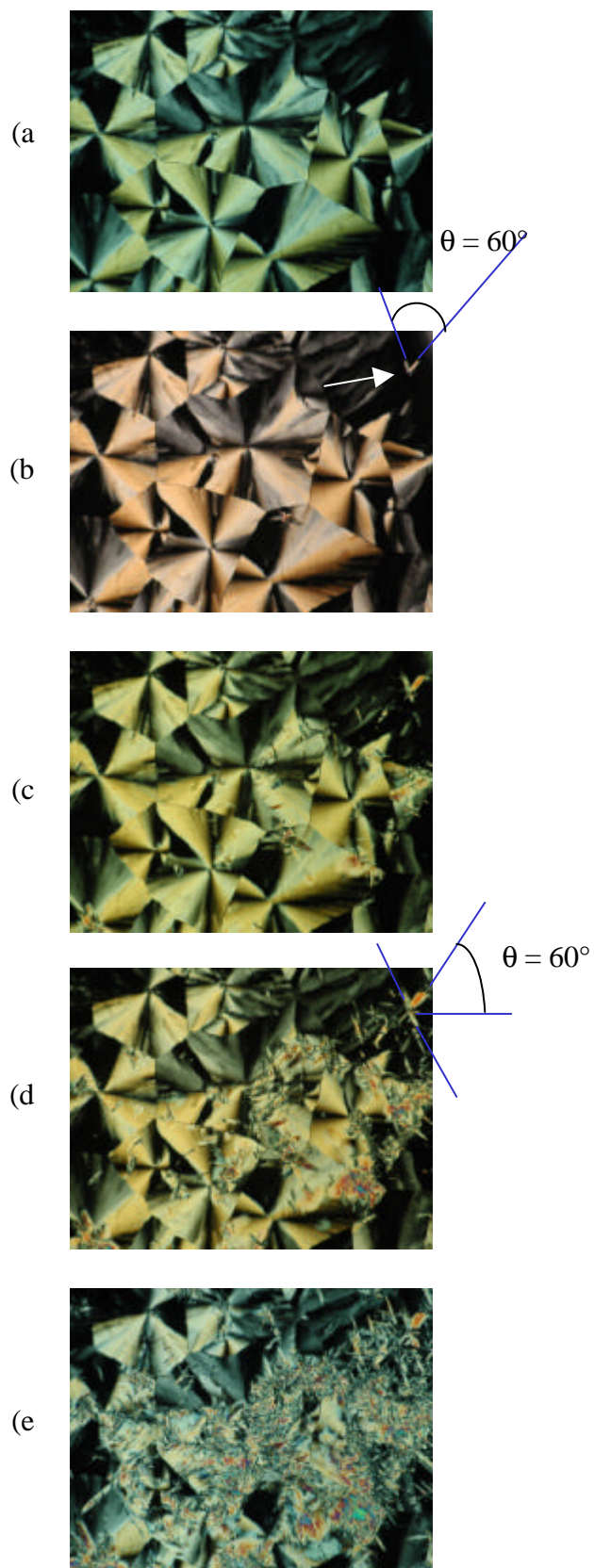


Figure 92 : Epitaxie entre les deux phases  $Col_b$  et  $Col_h$  présentées par 37

Cette épitaxie peut également être mise en évidence lors des observations microscopiques (Figure 93). La Figure 93b montre la croissance de la phase  $Co_{bb}$  par deux germes faisant un angle de  $60^\circ$  à partir de la phase  $Co_h$ .



**Figure 93** : Observation de la relation d'épitaxie à la transition entre les phases  $Co_h$  et  $Co_{bb}$  de 37

Cette phase  $Col_b$  a été difficile à indexer. Nous avons essayé avec des mailles rectangles, puis hexagonales déformées avant d'essayer avec une maille générale à deux dimensions où  $a$ ,  $b$  et  $\gamma$  sont variables. La maille présentée est la seule solution trouvée au problème. Néanmoins. Cette maille a déjà été observé pour une phase  $Col_b$ .<sup>186</sup>

## 4 Conclusion

Dans ce travail, nous avons développé une approche synthétique permettant l'obtention de dérivés contenant soit deux ferrocènes identiques soit deux ferrocènes possédant un potentiel redox différent. Ceci devait nous donner accès à la synthèse de composés  $Fe^{II}-Fe^{II}$ ,  $Fe^{III}-Fe^{III}$  et à valence mixte  $Fe^{II}-Fe^{III}$ . Nous avons montré les difficultés d'obtenir les composés purs, nous ne pouvons donc pas conclure quant à l'évolution du mésomorphisme avec le degré d'oxydation du fer.

Néanmoins, nous avons pu, en faisant varier la partie centrale et les espaceurs proches du ferrocène de ces bisferrocènes tétracaténares, obtenir un mésomorphisme très varié. La présence d'une chaîne flexible au centre permet d'obtenir des phase  $Col_h$ , qui ont été étudiées en détail par diffraction des rayons X. Nous proposons un modèle d'organisation de ces molécules en colonnes. L'introduction d'un groupe malonate casse la symétrie colonnaire pour donner des phases lamellaires, par la présence d'interactions dipôle-dipôle, qui génère une zone de malonate, ségréguée du reste de la molécule.

Enfin, la présence d'un cœur aromatique en lieu et place de la chaîne flexible centrale conduit à l'obtention de phases  $Col_b$ . La diffraction des rayons X nous a permis de détailler l'organisation de cette maille oblique ainsi que la transition entre la phase  $Col_h$  et la phase  $Col_b$  présentée par **37**.

## **CHAPITRE II**

### **Dérivés mésomorphes du ferrocène par liaisons hydrogènes**

## 1 Introduction

Nous avons montré, dans l'introduction, les multiples possibilités de la liaison hydrogène pour la conception de matériaux mésomorphes. Un des aspects intéressants de cette liaison est qu'elle ne nécessite aucune purification, ce qui accélère singulièrement la mise au point de molécules liquides-cristallines par rapport à une réaction « classique ». Suite au travail de Monnet<sup>37</sup> au laboratoire, qui a montré la possibilité d'incorporer le ferrocène dans des complexes à liaisons hydrogènes mésomorphes, nous avons décidé d'explorer plus en détails les différentes possibilités de construction de ces métallomésogènes.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'évolution du mésomorphisme d'intermédiaires possédant une fonction acide carboxylique décrits au chapitre I en fonction de différentes bases (stilbazoles et bipyridines) complexées à ces acides.

Dans un deuxième temps, nous avons synthétisé des analogues de composés covalents présentés au chapitre I. Nous avons pu ainsi comparer les propriétés mésomorphes induites par la liaison hydrogène. Nous avons, pour cela, synthétisé des « briques élémentaires » possédant soit une fonction acide carboxylique soit un noyau pyridinique à l'extrémité de la molécule.

Enfin, dans une troisième partie, nous avons étudié la possibilité d'inclure un ferrocène possédant un noyau pyridinique terminal dans un matériau ferroélectrique, par l'intermédiaire d'un acide chiral.

## 2 Etudes de complexes à liaisons hydrogènes avec des acides ferrocéniques

### 2.1 Les acides mis en jeu

Nous avons présenté, au chapitre I, deux acides intermédiaires de synthèse **14** et **17** (Figure 94).

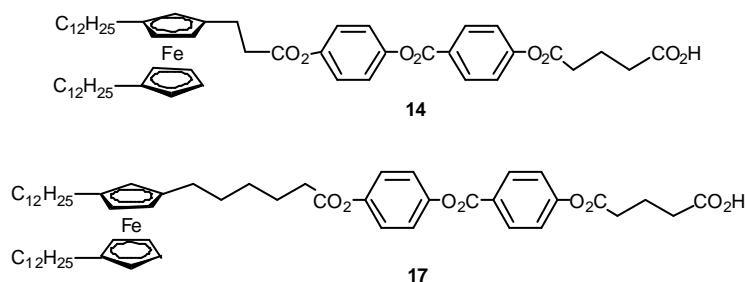


Figure 94

Ces deux acides ont été étudiés par microscopie à lumière polarisée et par DSC. **17** a également été étudié par diffraction des rayons X. Le Tableau 20 présente le comportement thermique des composés **14** et **17**.

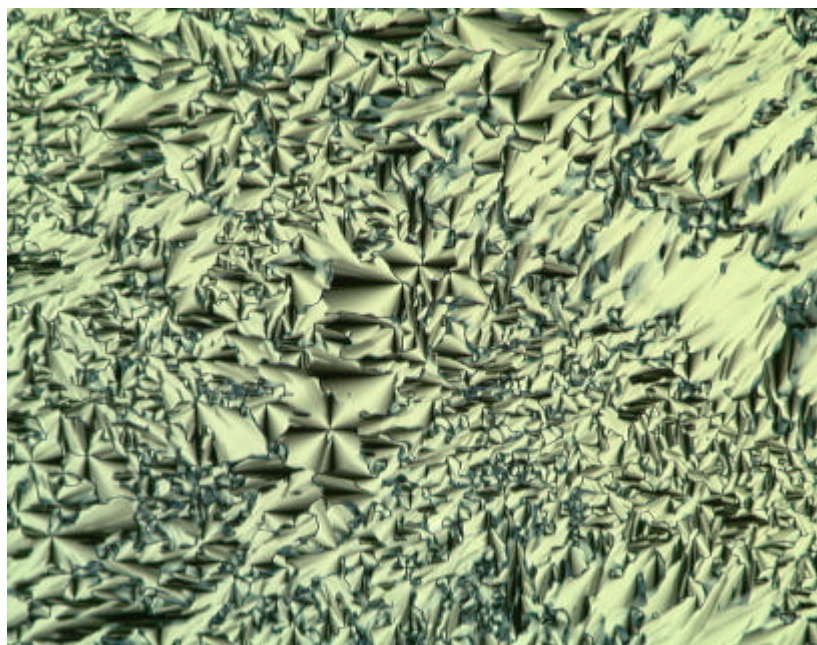
**Tableau 20** : Transitions au 2<sup>ème</sup> chauffage des composés **14** et **17**

Composé	Transitions	T (°C)	$\Delta H$ (kJ/mol)
<b>14</b>	Cr – I	73	84,2
	(I – Co <sub>h</sub> ) <sup>a</sup>	65 <sup>b</sup>	0,5 <sup>b</sup>
<b>17</b>	Cr – Co <sub>h</sub>	41	53,8
	Co <sub>h</sub> - I	66	0,4

(a) transition monotrope (b) mesuré au 1<sup>er</sup> refroidissement

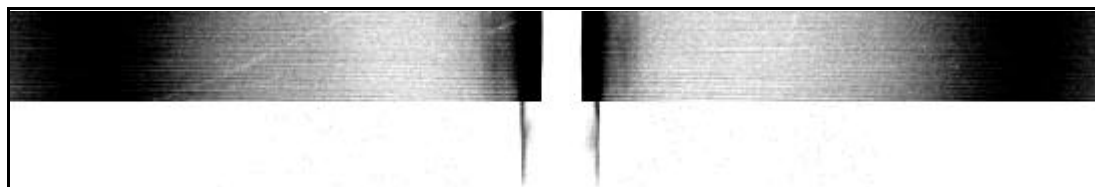
**14** présente une phase monotrope. Il fond à 73°C. Au refroidissement, au microscope à lumière polarisée, on voit apparaître à 65°C une texture en pseudo coniques focales et en sphérulites, textures caractéristiques d'une phase Co<sub>h</sub>. Si on laisse l'échantillon à cette température, la totalité de la préparation cristallise en quelques heures.

Les observations de **17** au microscope à lumière polarisée montrent une texture en pseudo coniques focales et défauts rectilignes (Figure 95) caractéristique d'une phase Co<sub>h</sub>.



**Figure 95** : Texture de la phase Co<sub>h</sub> présentée par **17** à 74°C (x100)

La symétrie de la mésophase de **17** est confirmée par les études de diffraction des rayons X (Figure 96). A 60°C, trois réflexions dans des rapports 1,  $\sqrt{3}$  et 2 correspondant aux plans (100), (110) et (200) ont pu être mesurées. Les diffractogrammes ont été obtenus sur un montage de Guinier. Le diffractogramme clair indique la fondamentale et le sombre montre les deux harmoniques à  $\sqrt{3}$  et 2.



**Figure 96** : Diffractogramme de SAXS à 60°C de **17**

Le paramètre de maille, calculé sur la moyenne des raies de diffraction mesurées, vaut  $a = 67,7 \text{ \AA}$ . L'indexation des raies est donnée dans le Tableau 21.

**Tableau 21** : Indexation de la phase  $\text{Col}_h$  de **17**

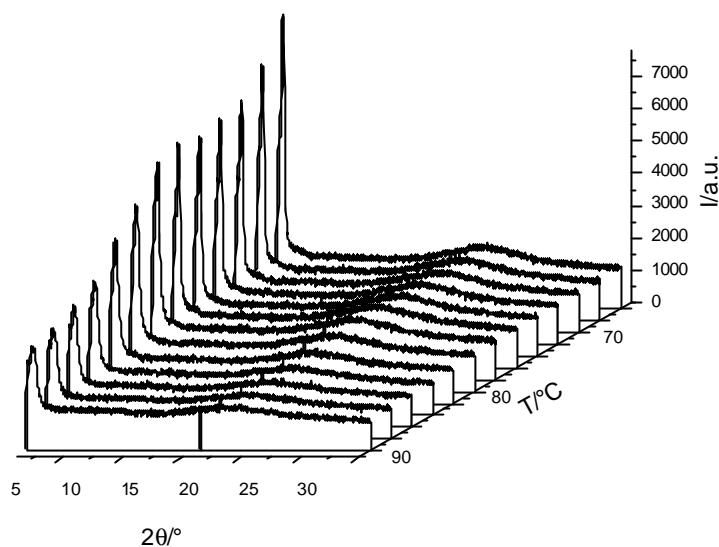
h	k	l	$d_{\text{mes}}$	$d_{\text{calc}}$
1	0	0	58,6	58,6
1	1	0	33,8	33,85
2	0	0	29,4	29,3

Des études supplémentaires de diffraction des rayons X ont permis de mettre en évidence une transition du 1<sup>er</sup> ordre  $\text{Col}_h - \text{Col}_h$  à 70°C, bien que cette transition ne soit pas observable par DSC. En faisant un diffractogramme tous les 2° à partir de l'isotrope, on observe une chute de la raie  $d_{10}$  de 2 Å à 70°C (Tableau 22). Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à basse température, les chaînes peuvent adopter moins de conformations donc elles occupent plus d'espace. En augmentant la température, les espaceurs se contractent jusqu'à leur limite, c'est-à-dire au delà de 70°C. Néanmoins des études de diffraction des rayons X complémentaires restent à effectuer afin de confirmer cette transition.

**Tableau 22** : Variation de la raie  $d_{10}$  en fonction de la température pour **17**

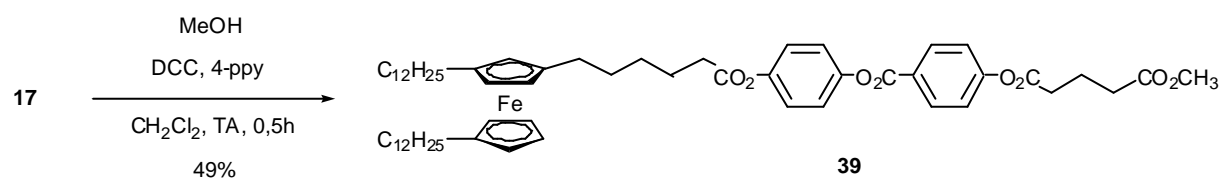
Températures (°C)	60	65	70	75
$d_{10}$ (mesurée)	58,6	57,48	55,4	55,4

La Figure 97 montre les profils des diffractogrammes entre 66 et 90°C.



**Figure 97** : Evolution des profils des diffractogrammes de 66 à 90°C de **17**

Pour vérifier que le mésomorphisme de **17** est dû à la dimérisation de l'acide par la formation de liaisons hydrogènes, nous avons synthétisé un composé analogue où la dimérisation est impossible, c'est-à-dire le méthyle ester correspondant **39**. La synthèse de **39** est présentée sur le Schéma 13.



**Schéma 13**

**39** n'est pas mésomorphe, il fond à 54°C, ce qui confirme le rôle de la liaison hydrogène, qui permet la formation du dimère de l'acide.

Pour développer ce concept de l'utilisation de la liaison hydrogène pour la synthèse de matériaux mésomorphes originaux, nous allons complexer l'acide **17**, présentant une phase  $Col_h$  énantiotrope, à différentes molécules comportant un noyau pyridinique à une ou à ses deux extrémités telle que de la 4,4'-bipyridine ou des stilbazoles possédant de une à trois chaînes alkyles de longueurs variables.

## 2.2 Complexation de **17** à la 4,4'-bipyridine

Le but de l'étude de ce premier complexe **40** (Figure 98) est de vérifier la formation et la stabilité d'une liaison hydrogène entre l'acide **17** et la 4,4'-bipyridine et également de vérifier si **40** conserve l'organisation colonnaire de l'acide **17**.

D'un point de vue pratique, la préparation des complexes à liaison hydrogène est la suivante (Figure 98) : on pèse précisément l'acide **17** et la bipyridine, on dissout le tout dans 2 ml de THF sec. Après 30 minutes d'agitation, on évapore lentement (sur 1h environ) à la pompe à vide puis on sèche 24h sous vide à température ambiante. Tous les complexes sont caractérisés par analyse élémentaire et par IR.

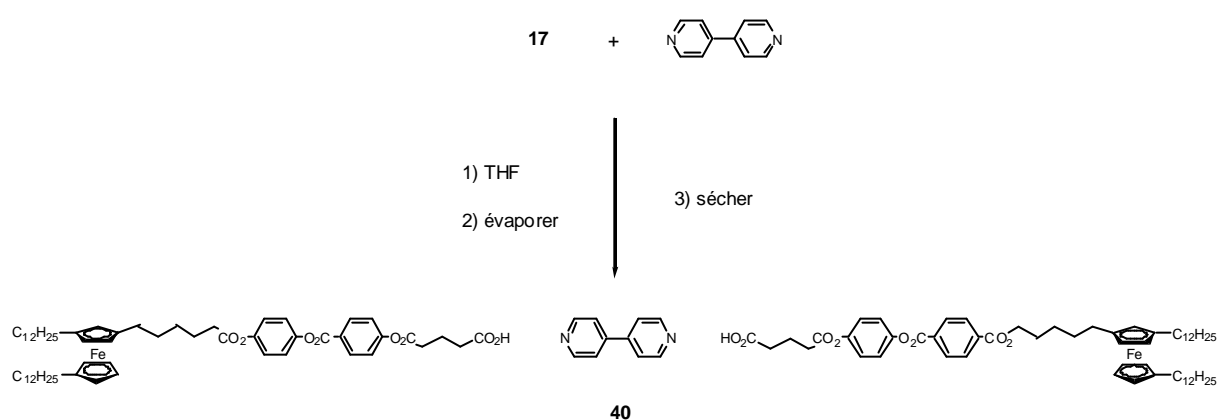


Figure 98 : Synthèse du complexe **40**

Les spectres IR de **17** et de **40** à température ambiante sont présentés sur la Figure 99. Les bandes O-H à 2510 et 1927  $\text{cm}^{-1}$  indiquant une forte liaison hydrogène entre l'acide carboxylique et le noyau pyridinique<sup>187-190</sup> sont observées sur la figure 6a. Sur la Figure 6b, on peut voir la large bande O-H centrée à environ 3000  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique du dimère formé par **17**.

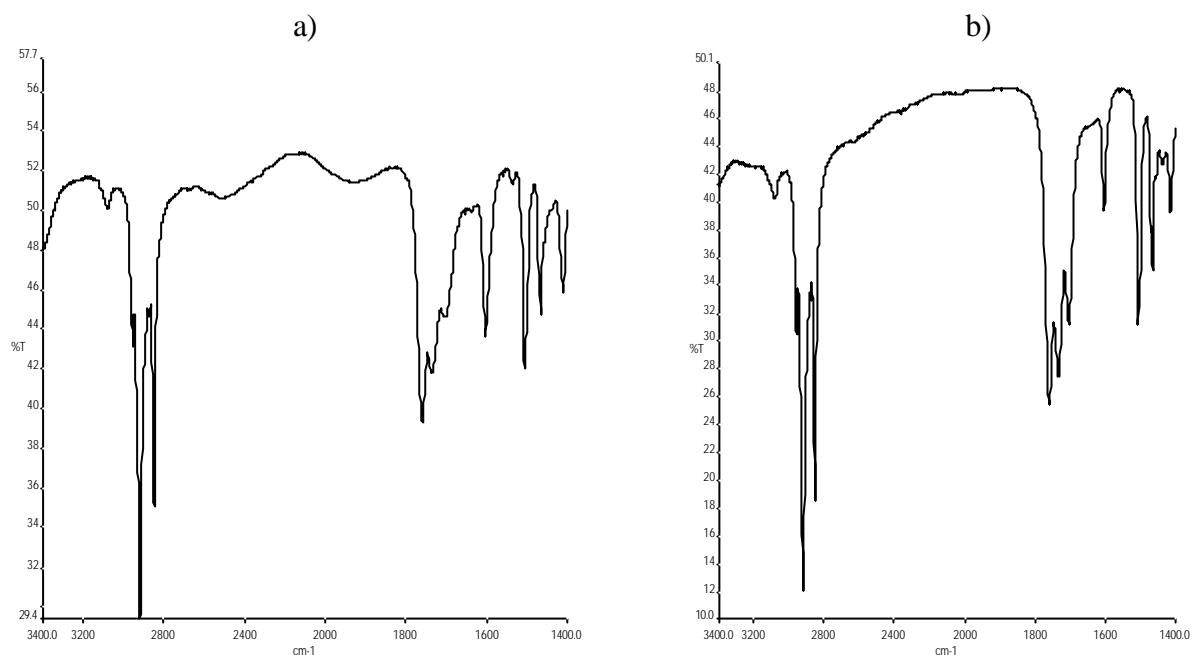


Figure 99 : Spectres IR à température ambiante de **40** et de **17**

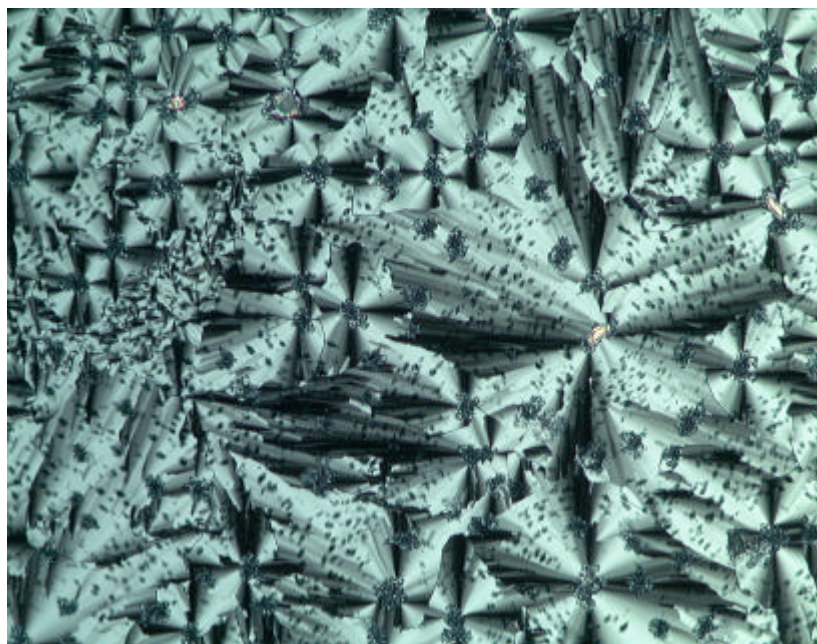
Le comportement thermique de **40** est plus complexe que celui de **17**. Il a été étudié par microscopie à lumière polarisée, par DSC et par diffraction des rayons X. Le Tableau 23 montre les transitions de phases.

Tableau 23 : Températures des transitions de phases (2<sup>ème</sup> chauffage) et enthalpies de **40**

Composé	Transitions	T (°C)	$\Delta H$ (kJ/mol)
<b>40</b>	Cr – Cr'	28	61,8
	Cr' – Col <sub>f</sub>	50	70,8
	Col <sub>f</sub> - Col <sub>h</sub>	61 <sup>a</sup>	-
	Col <sub>h</sub> - I	67	0,4

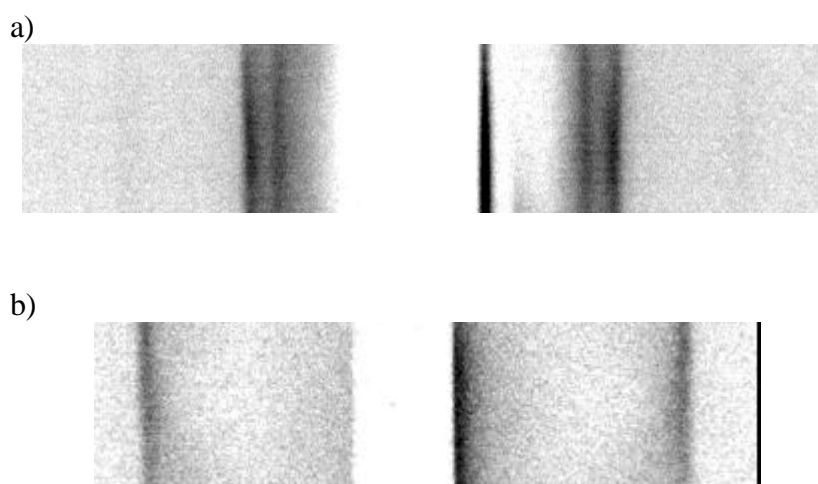
(a) non détecté par DSC, déterminé par microscopie à lumière polarisée.

Au microscope, à 72°C au refroidissement depuis l'isotrope, **40** montre une texture en pseudo-coniques focales caractéristique d'une phase Col<sub>h</sub>. En refroidissant lentement (1°/min) jusqu'à 61°C, on voit apparaître des défauts à l'intérieur des pseudo-coniques focales. On refroidit alors jusqu'à 59°C à 0,1°/min. Les défauts envahissent les domaines des pseudo-coniques focales par des cercles ponctués concentriques, caractéristiques d'une phase Col<sub>f</sub><sup>191</sup> (Figure 100).



**Figure 100** : Texture de la mésophase présentée par **40** à 57°C (x100)

Les études de diffraction des rayons X permettent de mettre en évidence, au 1<sup>er</sup> chauffage, une phase  $Co_h$  à 70°C de distance interlamellaire mesurée  $d_{10}$  égale à 57,9 Å ce qui donne un paramètre de maille  $a = 66,9$  Å. Mais au 2<sup>ème</sup> chauffage, en plus de la phase  $Co_h$ , on peut observer, à plus basse température, une phase  $Co_l$  car trois réflexions ont été mesurées à 60°C. La Figure 101 montre les diffractogrammes des phases  $Co_l$  et  $Co_h$  à, respectivement, 60 et 70°C.



**Figure 101** : Diffractogrammes de SAXS des phases  $Co_l$  à 60°C (a) et  $Co_h$  à 70°C (b) de **40**

Le Tableau 24 montre l'indexation en phase  $Co\bar{4}$  du diffractogramme à 60°C. Un schéma de la maille  $Co\bar{4}$  a été présenté dans l'introduction.

**Tableau 24 :** Indexation de la phase  $Co\bar{4}$  à 60°C de 40

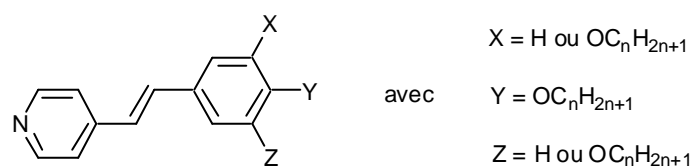
h	k	l	$d_{mes}$	Intensités <sup>a</sup>	$d_{calc}$	Paramètres (Å)
2	0	0	64,2	m	32,1	a = 128,4
1	1	0	54,0	s		b = 59,5
4	0	0	32	w		

(a) m : medium ; s : strong ; w : weak

### 2.3 Complexation de 17 à différents stilbazoles

7 stilbazoles différents ont été utilisés pour mener cette étude comparative du mésomorphisme des complexes 17-stilbazole.

Pour une lecture plus simple, nous utiliserons dorénavant l'abréviation  $St(n-x,y,z)$  où n représente le nombre d'atomes de carbones dans les chaînes alkoxy et x, y et z les positions de ces chaînes sur le cycle benzénique terminal (Figure 102) [par exemple  $St(8-3,4)$  représente le 3,4-dioctyloxystilbazole].



**Figure 102 :** Représentation des différents stilbazoles utilisés

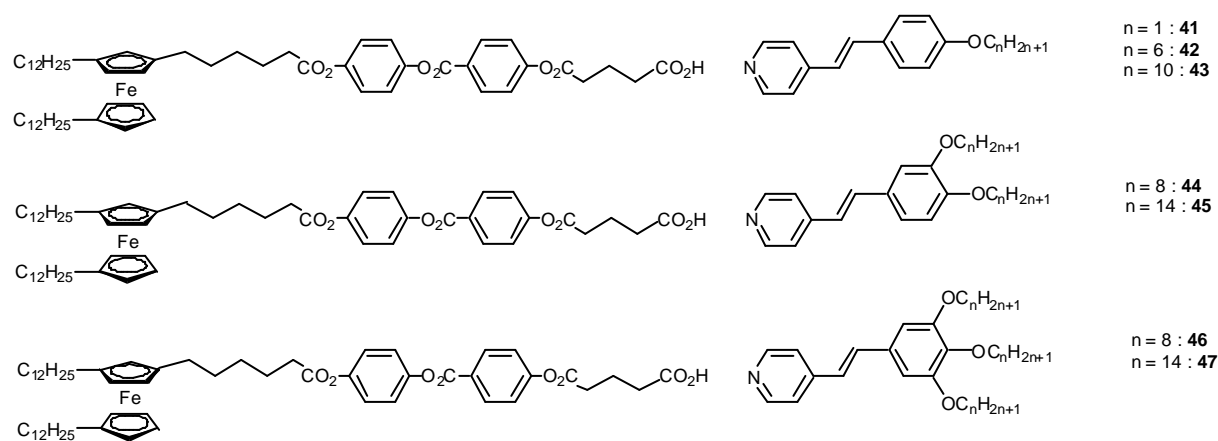
Les stilbazoles (Tableau 25) ont été synthétisés suivant les méthodes décrites dans la littérature, nous ne les détaillerons donc pas ici. Le Tableau 25 résume les propriétés thermiques des stilbazoles utilisés.

**Tableau 25** : Comportement thermique des stilbazoles complexés à 17

Stilbazoles	Transitions	Températures (°C)	Références
St(1-4)	Cr - I	136	192
St(6-4)	Cr - S <sub>E</sub>	73	109
	S <sub>E</sub> - S <sub>B</sub>	87	
	S <sub>B</sub> - I	88	
St(10-4)	Cr - S <sub>E</sub>	84	109
	S <sub>E</sub> - S <sub>B</sub>	86	
	S <sub>B</sub> - I	87	
St(8-3,4)	Cr - I	82	52
St(14-3,4)	Cr - I	78	193
St(8-3,4,5)	Cr - I	48	53
St(14-3,4,5)	Cr - I	57	53

Les stilbazoles comportant plusieurs chaînes ne sont pas mésomorphes. Pour les stilbazoles à trois chaînes, ceci peut s'expliquer par la réduction considérable de l'anisotropie moléculaire résultant du greffage de deux chaînes en position 3.<sup>53</sup>

Les complexes sont obtenus de la même manière que **40**, c'est-à-dire par dissolution dans du THF sec, évaporation à la pompe à vide, puis 24h de séchage à la pompe. Les complexes sont tous caractérisés par analyse élémentaire et par IR. Ils ont été étudiés par microscopie à lumière polarisée, par DSC et par diffraction des rayons X pour les composés **41** – **44**. La Figure 103 montre les 7 complexes synthétisés.

**Figure 103** : Représentation des 7 complexes synthétisés

Le Tableau 26 montre le comportement thermiques des complexes obtenus.

**Tableau 26 :** Températures de transitions de phases au 2<sup>ème</sup> chauffage et enthalpies des complexes **41-47**

Complexe	N° du produit	Transitions	Températures	$\Delta H$ (kJ/mol)
<b>17 / St(1-4)</b>	<b>41</b>	Cr – I (I – S <sub>A</sub> ) <sup>a</sup>	92 92 <sup>b</sup>	51,2 2,6 <sup>b</sup>
<b>17 / St(6-4)</b>	<b>42</b>	Cr – Cr' Cr' - S <sub>A</sub> S <sub>A</sub> - I	52 80 94	15,2 26,2 4,2
<b>17 / St(10-4)</b>	<b>43</b>	Cr – Cr' Cr' – Cr'' Cr'' – I (I - S <sub>A</sub> ) <sup>a</sup>	5 48 88 86 <sup>b</sup>	12,0 5,1 31,4 3,8 <sup>b</sup>
<b>17 / St(8-3,4)</b>	<b>44</b>	Cr – I (I - M) <sup>a</sup>	46 41 <sup>b</sup>	21,6 0,4 <sup>b</sup>
<b>17 / St(14-3,4)</b>	<b>45</b>	Cr - I	69	53,1
<b>17 / St(8-3,4,5)</b>	<b>46</b>	Cr - I	51	18,1
<b>17 / St(14-3,4,5)</b>	<b>47</b>	Cr - I	27	44,8

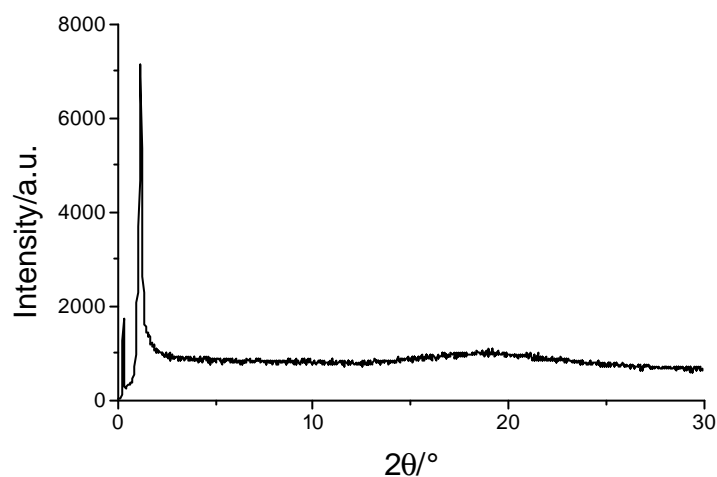
(a) transition monotrope (b) mesuré au 1<sup>er</sup> refroidissement

Les composés **45-47** ne présentent pas de propriétés mésomorphes et ils possèdent un point de fusion entre la température ambiante et 70°C. Le bon compromis entre la partie rigide et les chaînes aliphatiques est obtenu pour le composé **42**. C'est le seul à présenter une phase énantiotrope. Les observations au microscope à lumière polarisée montrent une texture homéotrope avec quelques petites coniques focales. Une texture similaire est obtenue pour les composés **41** et **43**, qui présentent une phase monotrope. Les observations par microscopie à lumière polarisée nous laissent à penser que les trois complexes **41-43** présentent chacun une phase S<sub>A</sub>. Le complexe **44** présente une texture en pseudo coniques focales mal développées, ce qui peut tout aussi bien correspondre à une phase S<sub>A</sub> que colonnaire. Du fait de la tendance pour ce composé à cristalliser, nous n'avons pas pu obtenir de texture caractéristique. Nous ne pouvons donc pas conclure quant à la nature de la phase monotrope présentée par ce composé.

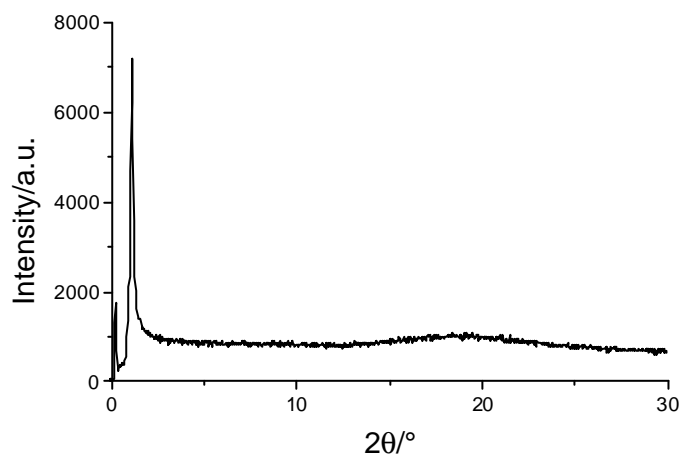
Les composés **41-44** ont été étudiés par diffraction des rayons X.

Deux diffractogrammes à 85 et 70°C ont été enregistrés pour le complexe **42** (Figure 104 et Figure 105). Ils présentent chacun un pic de diffraction de périodicité 61,6 Å pour le diffractogramme à 85°C et de 63,3 Å pour celui à 70°C, plus une bande diffuse aux grands angles à 4,5 Å correspondant aux interactions entre les chaînes paraffiniques fondues. Sur la base des études de diffraction des rayons X et des observations microscopiques (texture,

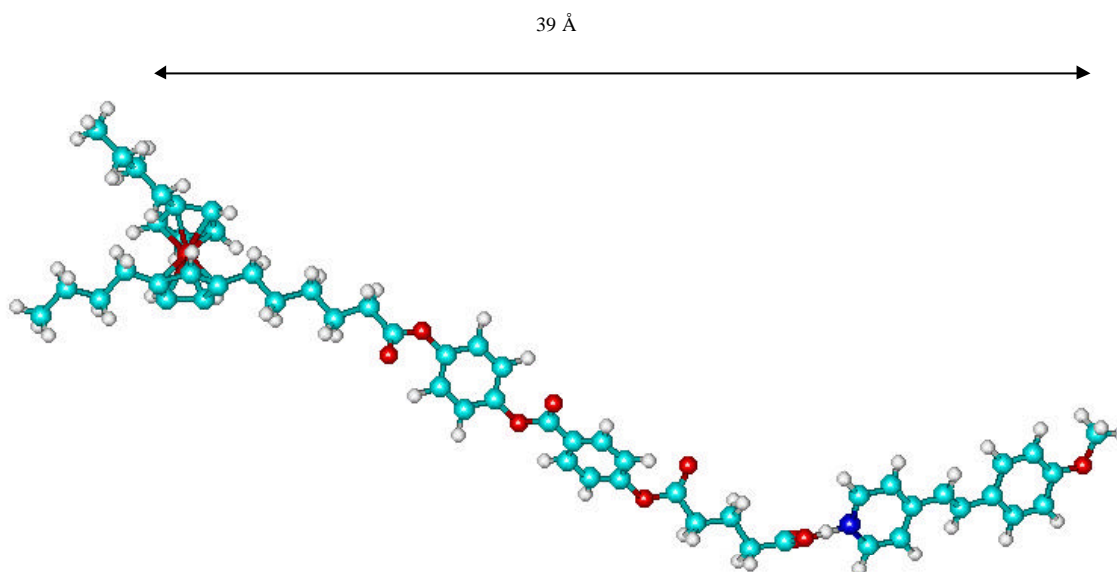
fluidité), la nature smectique de la phase est établie. Nous avons modélisé, sur le logiciel *HyperChem*, la partie rigide de **42** (Figure 106) ; nous obtenons, dans une conformation étirée de l'extrémité du ferrocène à l'oxygène du groupe alkoxy, une longueur de la partie rigide de 39 Å. En admettant que chaque groupe méthylène occupe 1,1 Å, nous obtenons une longueur moléculaire pour **42** d'environ 58,8 Å ( $39 + (12 + 6) \times 1,1 = 58,8$ ). D'après la périodicité, équivalent à l'épaisseur des couches, qui est de l'ordre de grandeur de la longueur de la molécule et sur la base de la texture optique, il s'agit sans aucun doute d'une phase  $S_A$ .



**Figure 104** : Profil du diffractogramme de **42** à 85°C au 2<sup>ème</sup> chauffage

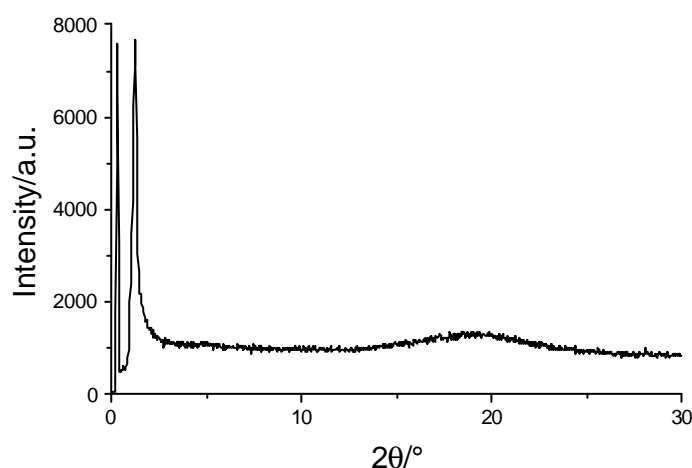


**Figure 105** : Profil du diffractogramme de **42** à 70°C au 1<sup>er</sup> refroidissement



**Figure 106 :** Modélisation de la partie rigide de **42** et **43** en conformation étirée

La phase  $S_A$  est également confirmée pour le complexe **43**. Le diffractogramme obtenu au refroidissement depuis l'isotrope à 70°C (Figure 107) montre un pic correspondant à une périodicité de 60,7 Å et une bande diffuse aux grands angles à 4,5 Å. La longueur moléculaire, calculée à partir de la modélisation sur *HyperChem* (Figure 106), vaut environ 63,2 Å ( $39 + (12 + 10) \times 1,1 = 63,2$ ). D'après la périodicité, qui est de l'ordre de grandeur de la longueur de la molécule et sur la base de la texture optique, la phase  $S_A$  est confirmée pour le complexe **43**. On peut noter que la périodicité de **42** est supérieure à celle de **43** alors que le stilbazole possède une chaîne à 6 carbones au lieu de 10.

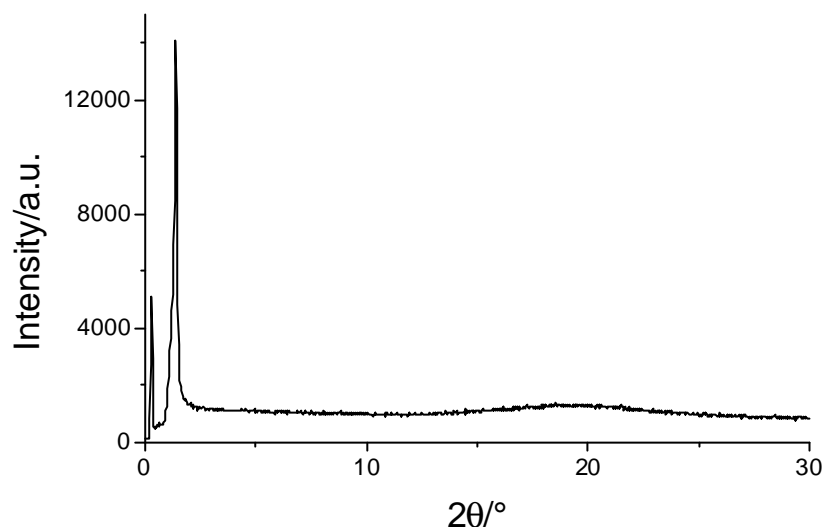


**Figure 107 :** Profil du diffractogramme de **43** à 70°C au refroidissement

Pour le composé **41**, nous n'avons pas pu obtenir de diffractogramme. Même dans le cas de temps d'exposition très courts nous observons la cristallisation du produit. L'échantillon étant

peu visqueux, la cinétique de recristallisation est assez rapide, ce qui nous pénalise pour caractériser la phase monotrope. D'après la texture présentée par ce complexe au microscope, similaire au complexes **42** et **43**, nous pouvons conclure à la présence d'une phase  $S_A$  pour **41**.

Les diffractogrammes ne permettent pas d'identifier la nature de la mésophase (smectique ou colonnaire) de **44**. Les temps d'exposition ont été augmentés afin d'obtenir des ordres de diffraction supérieurs mais nous observons alors la cristallisation du produit. La Figure 108 présente un diffractogramme pris à 30°C. On peut mesurer un seul pic de diffraction à 55,1 Å plus la bande diffuse à 4,5 Å.



**Figure 108** : Profil du diffractogramme de **44** à 30°C

On peut calculer le paramètre de maille  $a$ , correspondant à une maille colonnaire hexagonale, pour laquelle on aurait mesuré la distance  $d_{100}$ . Le Tableau 27 présente les valeurs de  $a$  pour des diffractogrammes pris à différentes températures.

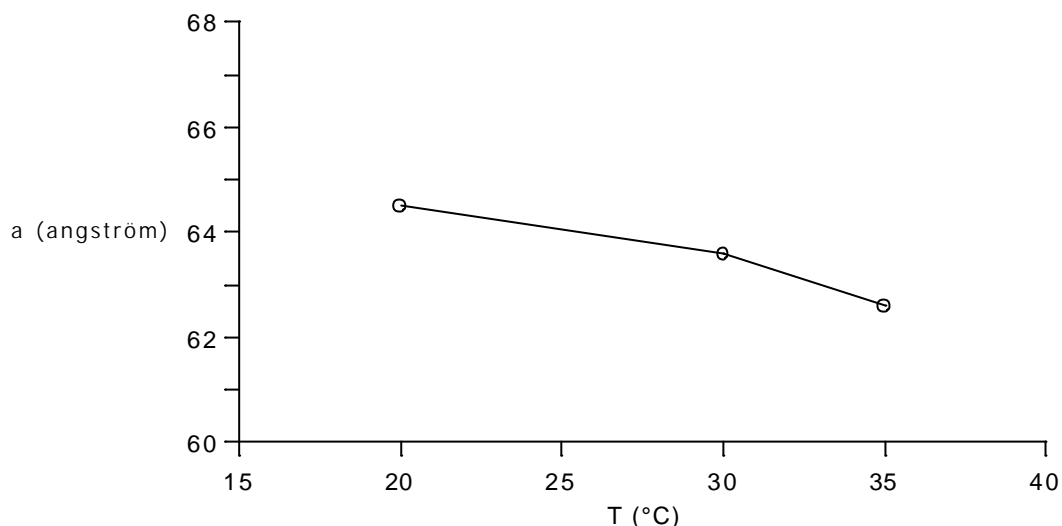
**Tableau 27** : Variation du paramètre  $a$  d'une maille  $Co_h$  correspondant à la raie  $d_{100}$  mesurée pour **44**

Températures (°C)	$d_{100}$ (Å)	$a$ (Å)
35	54,2	62,6
30	55,1	63,6
20	55,8	64,5

Si on admet que **44** présente une phase  $S_A$ , d'après la diffraction des rayons X, on obtient une épaisseur de couches de 55,1 Å à 30°C. Ce résultat est en contradiction avec la longueur moléculaire qui est de  $39 + (12 + 8) \times 1,1$  Å soit une longueur d'environ 61 Å. Par contre, si on admet une phase  $Co_h$  pour **44**, alors on obtient un paramètre de maille égal à 63,6 Å à

30°C, compatible avec la longueur moléculaire. Ceci confirme la nature  $Co_h$  de la phase monotrope présentée par **44**.

La Figure 109 montre la diminution du paramètre de la maille hexagonale avec l'augmentation de la températures. En effet, avec l'augmentation de la température, les chaînes ont plus de liberté de mouvement ; elles peuvent ainsi adopter des conformations permettant de diminuer l'espace dont elles ont besoin.



**Figure 109** : Variation du paramètre  $a$  en fonction de la température pour **44**

Nous pouvons tenter de proposer un modèle d'organisation supramoléculaire des composés **42** et **43** en phase  $S_A$ . Si la périodicité des couches lamellaires est de l'ordre de grandeur de la molécule, nous ne pouvons toutefois pas considérer une simple monocouche comme modèle d'organisation. En effet, Deschenaux et al.<sup>38</sup> ont montré, par des études de dilatométrie et de diffraction des rayons X sur des dérivés de ferrocène-1,1',3-trisubstitués présentant des phases  $S_A$ , que l'encombrement latéral du ferrocène est supérieur à celui des cœurs aromatiques. En conséquence, il faut alors considérer un arrangement en monocouche avec les molécules têtes-bêches, où l'interface des couches est gouvernée par les chaînes en  $C_{12}$  portées par le ferrocène. Nous pouvons calculer les rapports  $d/L$  pour les composés **42** et **43** (Tableau 28), avec  $L$  correspondant à la longueur de la partie rigide plus la longueur de deux chaînes à 12 carbones.

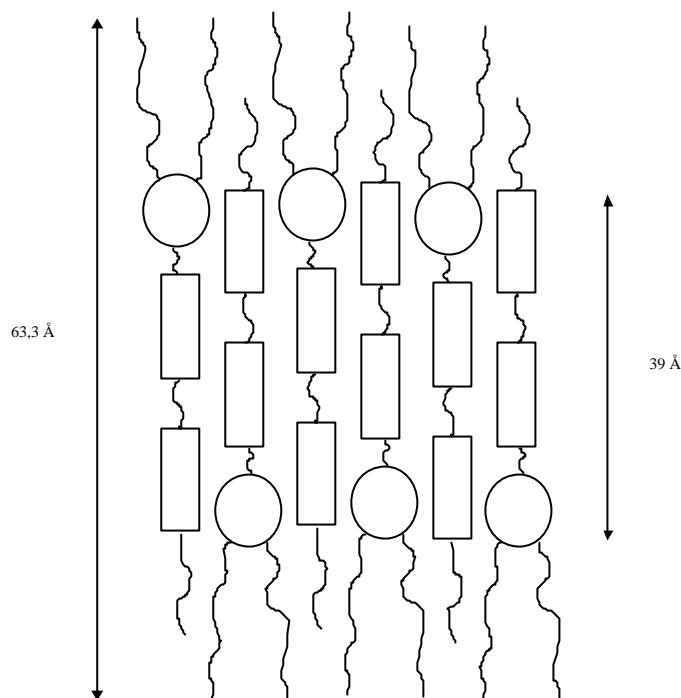
**Tableau 28** : Calcul des rapports  $d/L$  pour les composés **42** et **43** organisés suivant un arrangement tête-bêche

Composé	Nombre de $C^a$	T (°C)	$d$ (Å) <sup>b</sup>	$L$ (Å) <sup>c</sup>	$d/L$
<b>42</b>	12 + 12	70	63,3	65,4	0,97
<b>43</b>	12 + 12	70	60,7	65,4	0,93

(a) nombre de C pris en compte dans le calcul de  $L$ ; (b) distance inter-lamellaire mesurée sur les diffractogrammes; (c) longueur moléculaire calculée par *HyperChem*

Le rapport  $d/L$  de 0,97 pour **42** signifie qu'il y aurait un écart de 3% entre la longueur moléculaire calculée et la périodicité des couches dans la phase  $S_A$ . Nous pouvons dès lors

proposer un modèle d'organisation moléculaire où les molécules forment une monocouche avec un arrangement tête-bêche (Figure 110).



**Figure 110** : Schéma d'une organisation en phase  $S_A$  proposée pour **42**

Par contre dans le cas de **43**, comment concevoir un modèle où, avec 4 carbones de plus, la distance inter-lamellaire diminue de  $2,6 \text{ \AA}$  par rapport à **42**. Nous pourrions envisager le même modèle en monocouche avec un arrangement tête-bêche des molécules, mais il faudrait pour cela que les chaînes soient beaucoup plus repliée alors qu'on augmente leur taille et donc leur volume occupé. Une alternative à ce modèle serait d'incliner les parties rigides dans les couches, ce qui aurait pour effet de diminuer la distance inter-lamellaire. Il est important de préciser qu'un angle d'inclinaison à l'échelle locale est compatible avec une phase  $S_A$  si l'on considère une absence de corrélation de cet angle à longue distance.<sup>194-196</sup> Mais seules des études supplémentaires de dilatométrie nous permettrait d'espérer pouvoir trancher entre les deux alternatives.

Nous allons présenter, maintenant, la synthèse d'analogues à liaison hydrogène de composés covalents présentés au chapitre 1 ainsi que la synthèse d'un composé à valence mixte  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$  par liaison hydrogène.

### 3 Analogues à liaisons hydrogènes de composés covalents

#### 3.1 Synthèse

Nous devons tout d'abord synthétiser des « briques élémentaires » possédant une fonction acide ou un noyau pyridinique à une extrémité de la molécule.

La synthèse des ferrocènes comportant un noyau pyridinique met en jeu une estérification entre un phénol (**24** ou **11**) et l'acide isonicotinique dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence de DCC et de 4-ppy. La purification nécessite une colonne de chromatographie (silice,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éther 4:1) puis une précipitation dans du méthanol pour éliminer les résidus de DCC. Les rendements obtenus sont bons (entre 80 et 90%). La synthèse de **48** et **49** est présentée sur le Schéma 14.

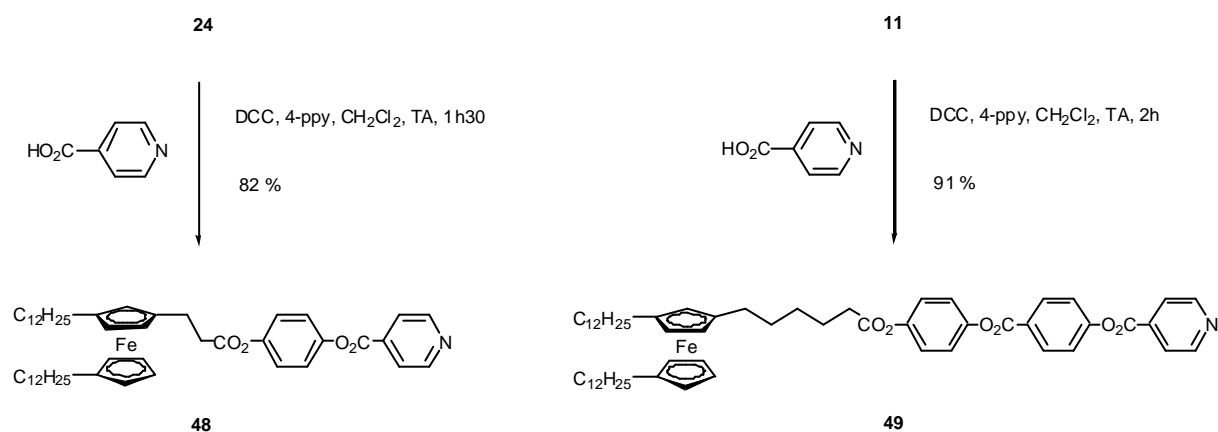


Schéma 14

La synthèse de **52**, analogue de **49**, mais comportant 4 aromatiques au lieu de 3, est présentée sur le Schéma 15. Elle nécessite la synthèse du phénol **51** par estérification du phénol **11** avec l'acide 4-benzyloxy benzoïque dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence de DCC et de 4-ppy suivie d'une hydrogénation sur Pd/C dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pendant une nuit. Le composé **51** est ensuite estérifié avec l'acide isonicotinique dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence de DCC et de 4-ppy pour donner **52**.

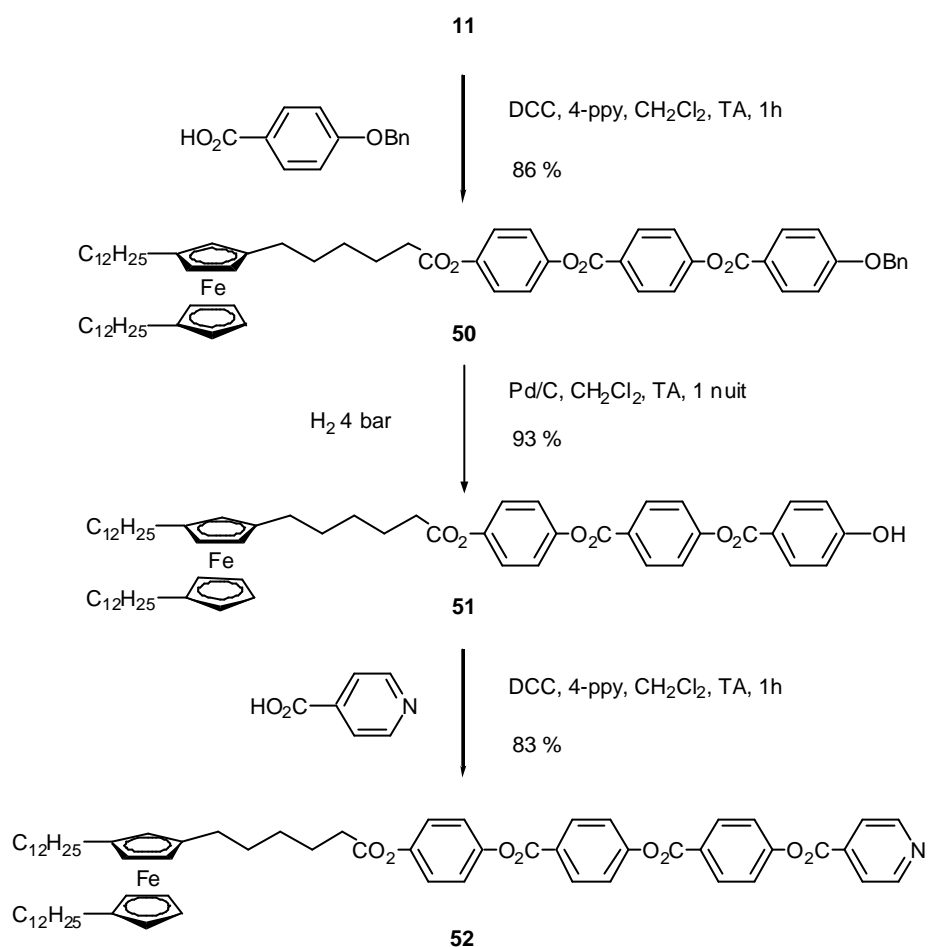


Schéma 15

La synthèse de l'acide **55** est présentée sur le Schéma 16. Elle commence par l'oxydation du *p*-benzyloxycarbonyl benzaldéhyde<sup>197</sup> par un mélange d'hypochlorite de sodium et de sulfonamide dans un mélange THF/eau pour obtenir l'acide téréphtalique monobenzylester **53**. Ce dernier est alors estérifié avec le phénol **9** dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en présence de DCC et de 4-ppy puis hydrogéné sur Pd/C dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pendant une nuit pour donner l'acide **55**.

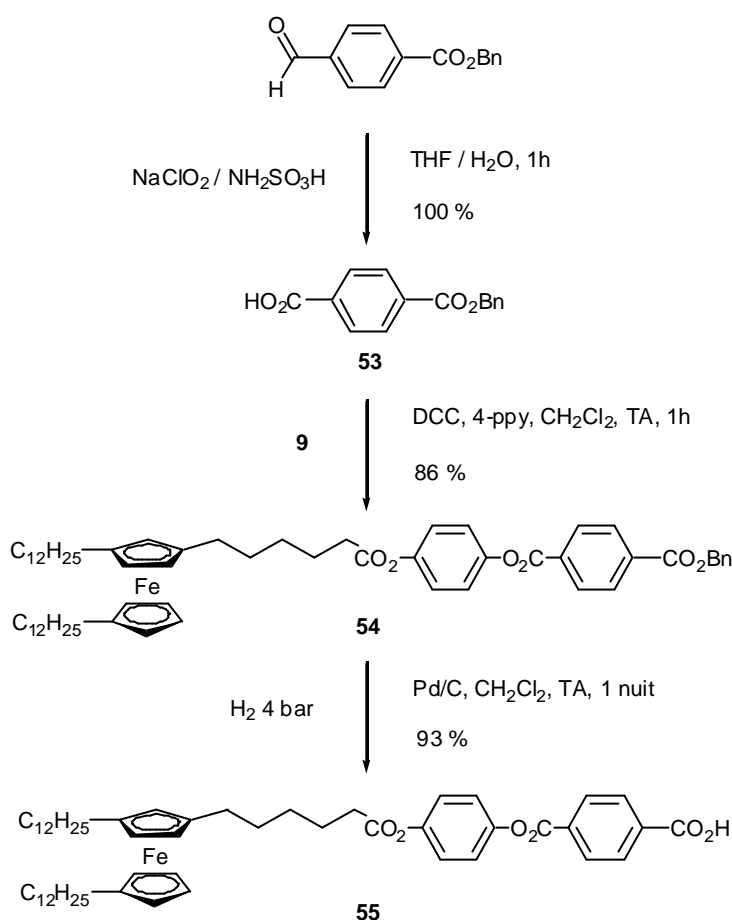


Schéma 16

Toutes les briques sont synthétisées, nous pouvons maintenant complexer les acides avec les pyridines à notre disposition. Tous les complexes à liaisons hydrogène sont caractérisés par analyse élémentaire et IR.

**56**, analogue du composé **2**, est synthétisé selon la méthode décrite auparavant, c'est-à-dire par un mélange de l'acide glutarique avec deux équivalents de **48** dans du THF sec puis évaporation du solvant à la pompe à vide (Schéma 17). Les observations au microscope mettent en évidence un système biphasique du composé obtenu, signifiant que la liaison hydrogène ne s'est pas convenablement formée. On a alors recours à une technique de recuit,<sup>114</sup> consistant à chauffer sous argon le mélange au-delà du plus haut point de clarification des deux composants pendant deux minutes (ici 120°C). On observe alors au microscope un composé homogène. La liaison hydrogène ne se forme pas aussi bien que dans le cas des stilbazoles ou de la 4,4'-bipyridine. Ceci peut être dû à la fonction ester en position 4 de la pyridine qui diminue la densité électronique sur l'atome d'azote qui peut alors moins participer à la création de la liaison hydrogène.

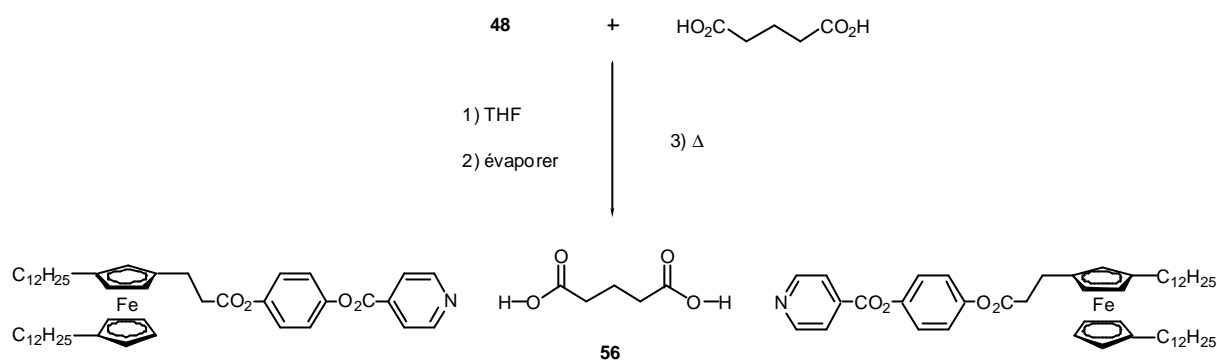


Schéma 17

Pour la synthèse de **57** (Schéma 18), analogue du composé **38**, nous devons effectuer un recuit à 135°C pendant deux minutes sous argon.

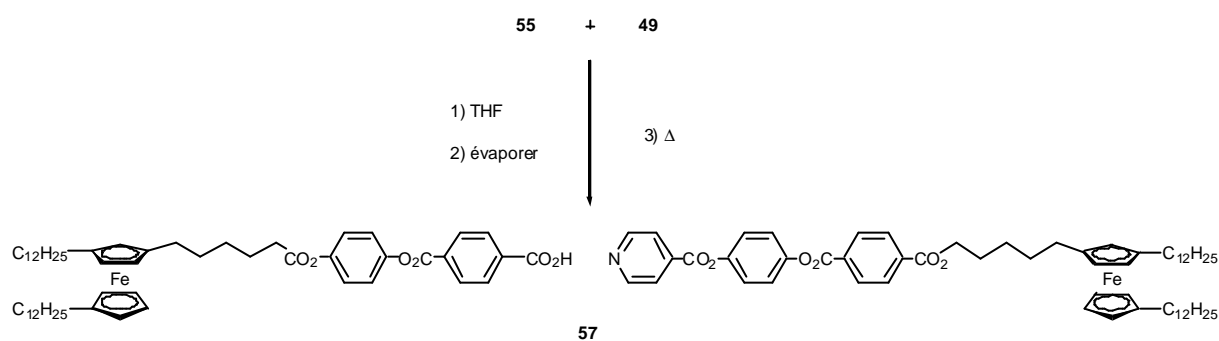


Schéma 18

Pour la synthèse d'un complexe à liaison hydrogène à valence mixte Fe<sup>II</sup>-Fe<sup>III</sup>, nous utiliserons l'acide nonaméthylferrocène hexanoïque.<sup>167</sup> Cet acide fond à 152°C, nous allons donc le mélanger à **52** car, des trois composés ferrocénylpyridine synthétisés, il possède le point de clarification le plus proche du point de fusion de l'acide nonaméthylferrocène hexanoïque. Nous limiterons ainsi la décomposition des produits. Le mélange ferrocène perméthylé/ferrocène trisubstitué **58** (Schéma 19) est recuit à 170°C pendant deux minutes sous argon.

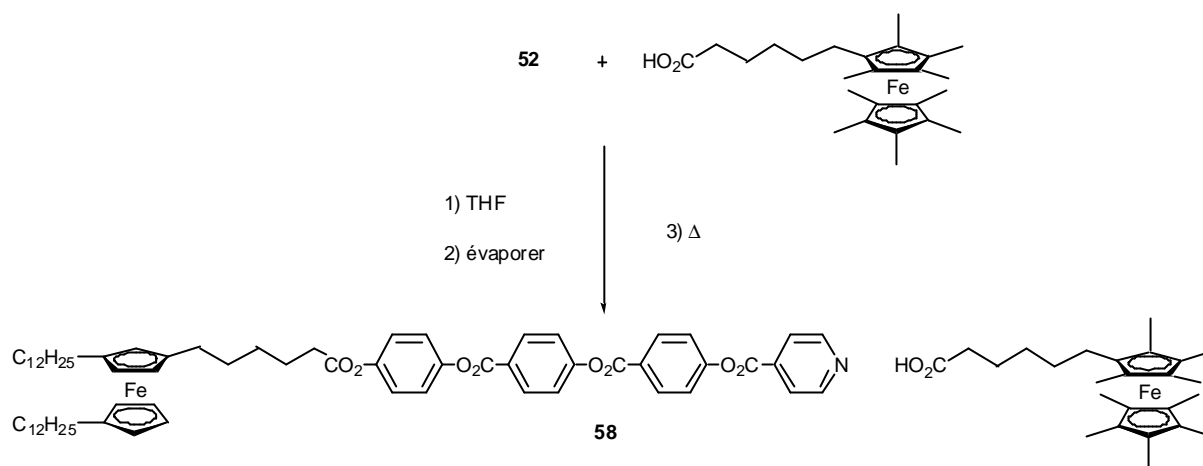


Schéma 19

L'acide nonaméthylferrocène hexanoïque est oxydé par du tosylate d'argent dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/acétone pour donner le ferricénium **59** (Schéma 20).

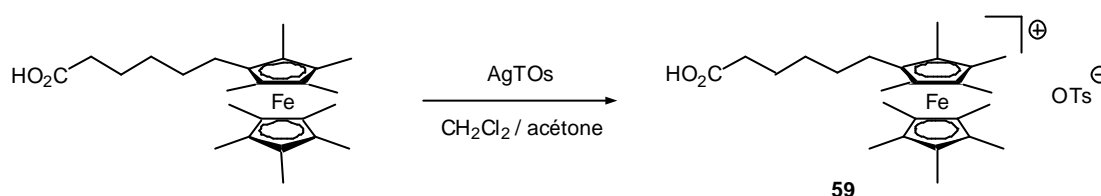


Schéma 20

**59** n'est pas soluble dans le THF, nous mélangeons alors **52** et **59** dans 2ml de THF sec avec quelques gouttes de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec afin de tout solubiliser (Schéma 21). Après 30 minutes, les solvants sont évaporés à la pompe, le tout est séché sous vide pendant 24h. Le mélange est ensuite recuit à 170°C pendant deux minutes sous argon. Le mélange apparaît sous le microscope à lumière polarisée comme un système biphasique où on peut voir une phase de couleur jaune, correspondant à **52**, qui n'est pas miscible à une phase de couleur verte, correspondant à **59**. Donc, il n'est apparemment pas possible d'obtenir un composé à valence mixte Fe<sup>II</sup>-Fe<sup>III</sup> par liaison hydrogène pour nos composés selon cette méthode. Ce résultat est assez surprenant et demeure inexpliqué car Kresse et al.<sup>117</sup> ont montré qu'il est possible de générer des cristaux liquides ioniques à liaison hydrogène notamment avec des dérivés de sels de bromure de (4-pyridyl)pyridinium et d'acides benzoïques.

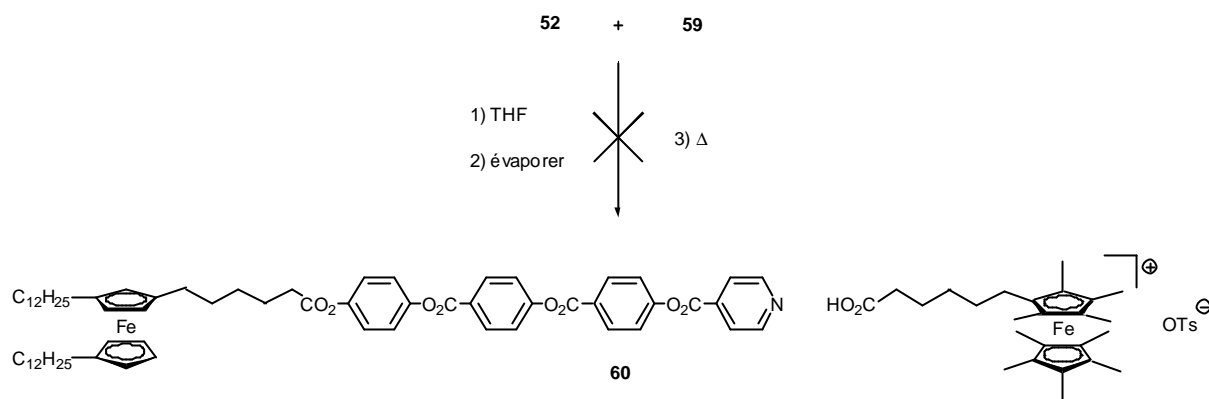


Schéma 21

### 3.2 Mésomorphisme

Les propriétés thermiques des composés présentés ci-dessus ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée et par DSC . Des mesures de diffraction des rayons X ont également été effectuées sur le composé **57**.

Les observations au microscope à lumière polarisée permettent de confirmer le comportement mésomorphe des composés et les mésophases ont été identifiées à partir de textures caractéristiques :

- les phases  $S_A$  montrent une phase homéotrope avec des petites coniques focales
- les phases  $S_C$  montrent une texture schlieren
- la phase  $Co_h$  montre une texture typique en pseudo-coniques focales et défauts rectilignes

Le Tableau 29 montre le comportement thermique des composés **48-52** et **54-59**.

**Tableau 29** : Températures de transitions de phases au 2ème chauffage et enthalpie des composés **48 - 52** et **54-59**

Composé	Transitions	T (°C)	$\Delta H$ (kJ/mol)
<b>48</b>	Cr - I	49	135,1
<b>49</b>	Cr - Cr'	28	14,0
	Cr' - I	64	54,3
	(I - S <sub>A</sub> ) <sup>a</sup>	67 <sup>b</sup>	2,8 <sup>b</sup>
<b>50</b>	Cr - S <sub>C</sub>	84	26,1
	S <sub>C</sub> - S <sub>A</sub>	119	0,1
	S <sub>A</sub> - I	132	3,5
<b>51</b>	Cr - Cr'	54	25,9
	Cr' - I	92	16,7
<b>52</b>	Cr - S <sub>C</sub>	90	28,2
	S <sub>C</sub> - S <sub>A</sub>	119 <sup>c</sup>	-
	S <sub>A</sub> - I	168	2,1
<b>54</b>	Cr - I	31	70,2
<b>55</b>	Cr - M	128	13,8
	M - I	132	1,4
<b>56</b>	Cr - I	49	135,1
<b>57</b>	Cr - M <sub>1</sub>	57	33,1
	M <sub>1</sub> - Col <sub>h</sub>	90	1,9
	Col <sub>h</sub> - I	106	1,4
<b>58</b>	Cr - I	103	35,3
<b>59</b>	Cr - I	130	30,0

(a) transition monotrope (b) mesuré au 1<sup>er</sup> refroidissement (c) déterminé par microscopie

Les dérivés contenant un noyau pyridinique (**48**, **49** et **52**) voient leurs propriétés thermiques évoluer avec le nombre de cycles aromatiques. **48** (2 cycles aromatiques) est cristallin alors que **49** (3 cycles aromatiques) présente une phase S<sub>A</sub> monotrope et **52** (4 cycles aromatiques) présente une phase S<sub>A</sub> surmontant une phase S<sub>C</sub>. L'inconvénient majeur de ce dernier composé est son point de clarification élevé (168°C). L'intermédiaire **50** possède également une phase S<sub>C</sub> et une phase S<sub>A</sub>. Ce mésomorphisme est probablement dû au nombre de cycles aromatiques (4) car son homologue phénol **51** n'est pas mésomorphe.

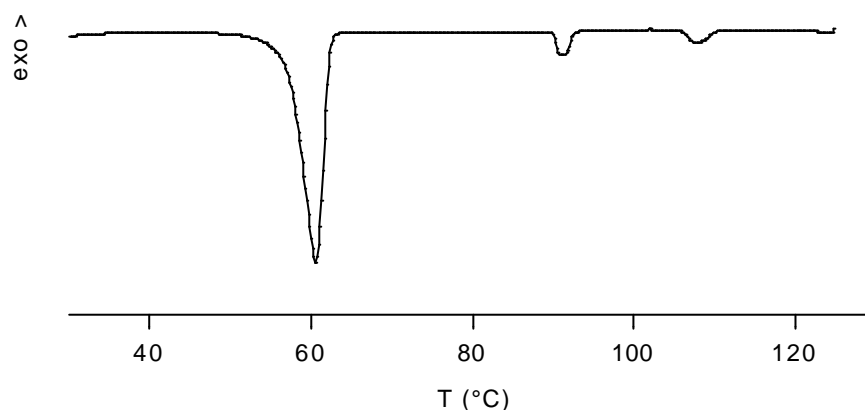
L'acide **55**, mésomorphe sur quelques degrés seulement, présente une texture en pseudo-coniques focales avec des défauts rectilignes, ce qui semble indiquer une phase Col<sub>h</sub> mais sa

mésophase n'est pas miscible aux phases  $Co_h$  présentées dans le Chapitre I. Nous ne pouvons donc pas conclure, en l'absence d'études supplémentaires, quant à la nature de cette phase.

Le composé **56**, analogue de **2**, a un comportement très différent de son homologue covalent. La phase  $Co_h$  a disparu pour donner un composé non-mésomorphe fondant à 49°C. Les points de fusion sont très semblables (49°C pour **56** et 53°C pour **2**).

Le composé **58**, résultant d'un mélange entre un ferrocène trisubstitué et un ferrocène perméthylé, n'est pas mésomorphe. La liaison hydrogène a ici baissé le point de fusion du mélange par rapport aux points de fusion des deux composants, comme nous l'avons vu dans le Chapitre Introduction.

Le composé **57** est l'analogue à liaison hydrogène de **38**. Son analyse thermique (Figure 111) montre la présence de plusieurs phases successives avec des transitions larges correspondant à une faible enthalpie, ce qui pourrait indiquer la présence de plusieurs mésophases dans une endotherme. Nous avons étudiés ce composé par DSC à des gradients de températures plus lents (2 et 1°/min), mais nous avons toujours observé ces transitions larges. A priori, **57** ne présente donc que deux mésophases. Ceci est confirmé par les observations au microscope à lumière polarisée où, au chauffage comme au refroidissement, la phase la plus élevée en température a été clairement identifiée comme une phase  $Co_h$ .



**Figure 111** : Analyse thermique de **57** (2<sup>ème</sup> chauffage, 10°/min)

Ce composé a été étudié par diffraction des rayons X. Aux grands angles, nous pouvons observer une bande diffuse correspondant aux interactions entre les chaînes paraffiniques fondues. Aux petits angles, le diffractogramme dans la phase  $Co_h$  ne fait apparaître qu'une seule raie alors que cette phase a été attribuée sans ambiguïté par microscopie. L'indexation de cette raie (mesurée à  $d = 50,6 \text{ \AA}$ ) comme la  $d_{100}$  d'une phase  $Co_h$  conduit à un paramètre de maille  $a = 58,4 \text{ \AA}$ , tout à fait comparable au paramètre de la phase hexagonale ( $a = 55,9 \text{ \AA}$ ) obtenu pour le composé **37**.

L'étude de diffraction des rayons X sur la 2<sup>ème</sup> mésophase conduit à un diffractogramme où on peut observer deux raies à  $d_1 = 47,65 \text{ \AA}$  et  $d_2 = 39,6 \text{ \AA}$ . Le rapport  $d_1/d_2 = 1,20$ , qui est exactement le rapport entre les deux raies les plus intenses observées pour la phase  $Co_{bb}$  des composés **37** et **38**, pourrait laisser penser que  $M_1$  est également une phase  $Co_{bb}$ . Mais ces

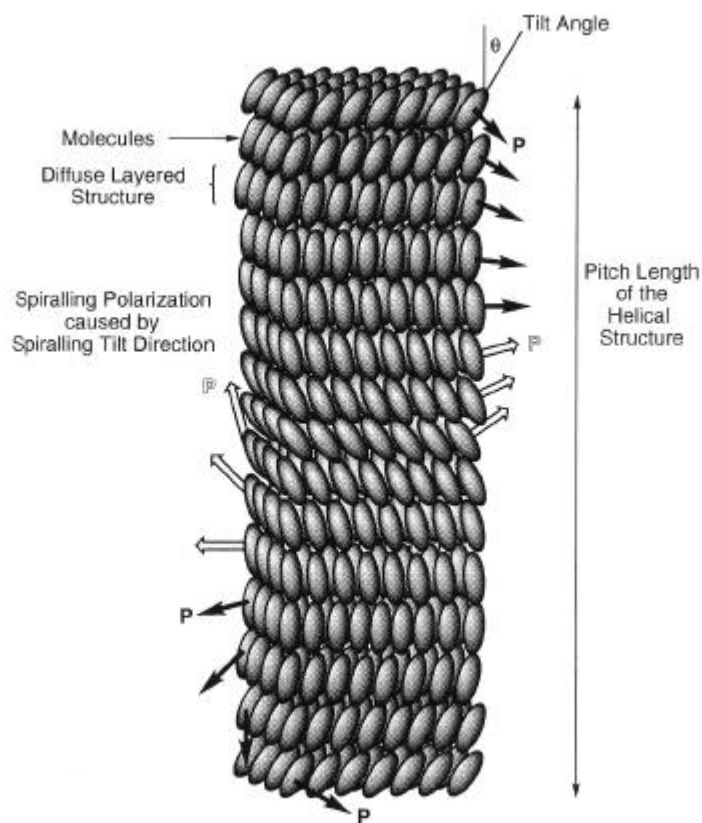
raies de diffraction peuvent être aussi bien indexée en une phase  $Col_r$ , de paramètre  $a = 95,3 \text{ \AA}$  et  $b = 43,5 \text{ \AA}$ . En ne mesurant que deux raies, nous ne pouvons pas trancher catégoriquement et conclure ici quant à la symétrie de la phase, même si par analogie aux composés **37** et **38**, il est probable que **57** présente une phase  $Col_{bb}$ . Un autre argument en faveur de cette phase  $Col_{bb}$  est l'observation au microscope à lumière polarisée à la transition entre les deux phases : nous n'observons pas de stries concentriques dans les bipointes, ce qui est une caractéristique de la transition  $Col_h - Col_r$ .

En conclusion, la présence d'une seule ou de seulement deux raies pour ce type de phases implique qu'elles soient désordonnées et qu'il y ait un ordre uniquement à longue distance. Par exemple, dans le cas de la phase  $Col_h$ , où seule la raie  $d_{00}$  est observée, cela laisse supposer énormément de fluctuations à l'intérieur du réseau hexagonal, ce qui explique l'extinction des raies d'ordres supérieurs.

## 4 Ferrocènes ferroélectriques

Les différents ferrocènes contenant un noyau pyridinique synthétisés nous permettent de les complexer à un acide chiral optiquement pur comme l'acide 4-[(S)-2-méthylbutoxy] benzoïque.<sup>198</sup> Puisque le dérivé du ferrocène est racémique (chiralité planaire), nous obtenons un mélange de diastéréoisomères. Si le complexe formé présente une phase  $S_C$  chirale ( $S_C^*$ ), nous aurons un matériau ferroélectrique.

La Figure 112 montre l'organisation supramoléculaire d'une phase  $S_C^*$ .



**Figure 112** : Représentation schématique de la phase  $S_C^*$  (extrait de Handbook of Liquid Crystals Vol 1, 1998 édité par D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Wiley-VCH)

La phase  $S_C^*$  possède, comme la phase cholestérique, une distribution hélicoïdale des molécules la constituant. Ces molécules sont arrangées en couches et inclinées d'un angle  $\theta$  variant avec la température. La macrostructure hélicoïdale est générée par la précession du tilt autour d'un axe normal aux couches (Figure 112). La direction de l'inclinaison des molécules dans une couche au-dessus ou au-dessous d'une couche de référence tourne autour d'un angle azimutal relié à la couche de référence. Cette rotation a toujours le même sens dans un même matériau, le tout formant une hélice. L'hélice peut être gauche ou droite suivant la chiralité des molécules. Le pas d'hélice, pour la plupart des  $S_C^*$ , est supérieur à 1 mm, un twist complet est donc constitué de plusieurs milliers de couches, donc l'angle azimutal est relativement petit, généralement de l'ordre du dixième, voire du centième de degré.

Nous avons complexé les trois ferrocènes contenant un noyau pyridinique à notre disposition au dérivé d'acide benzoïque optiquement pur précédemment nommé selon la technique décrite au paragraphe 3 du chapitre II (dissolution dans le THF suivi d'un recuit). Les complexes obtenus (Figure 113) sont caractérisés par analyse élémentaire et IR.

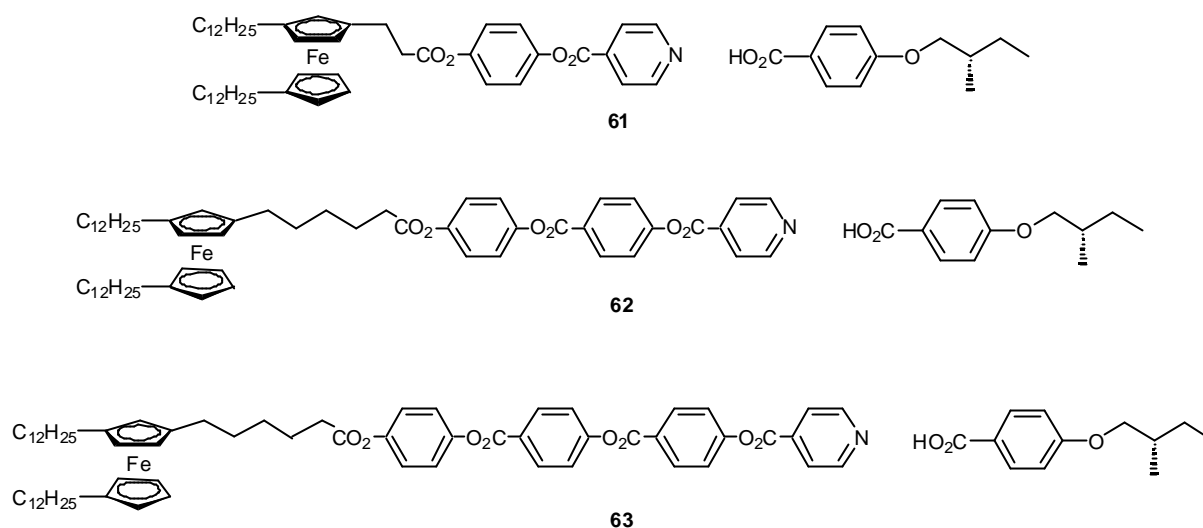


Figure 113

Les propriétés mésomorphes des produits **61** et **62** ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée et par DSC. L'étude de **63** a été abandonnée car le produit est en partie décomposé lors du recuit à 170°C (l'échantillon passe du jaune au marron). Le Tableau 30 présente le comportement thermique des complexes obtenus. Les phases ont été identifiées par leur textures caractéristiques :

- la phase  $S_A$  présente une texture homéotrope
- la phase  $S_C^*$  présente une texture schlieren

Tableau 30 : Transitions de phases et enthalpies au 2<sup>ème</sup> chauffage de **61** et **62**

Composé	Transitions	T (°C)	$\Delta H$ (kJ/mol)
<b>61</b>	Cr - I	59	71,9
<b>62</b>	Cr - $S_C^*$	66	27,4
	$S_C^*$ - $S_A$	82	0,2
	$S_A$ - I	100	2,3

Le composé **61** n'est pas mésomorphe mais **62** présente une phase  $S_C^*$  et une phase  $S_A$  énantiotropes. C'est le candidat choisi pour des études de ferroélectricité à venir.

Nous avons mesuré le pouvoir rotatoire spécifique  $[\alpha]_D^T$  de **62** pour vérifier que le complexe obtenu soit bien optiquement actif et donc potentiellement ferroélectrique.

Le pouvoir rotatoire spécifique est donné par la relation :

$$[\alpha]_D^T = \alpha / (l \times c)$$

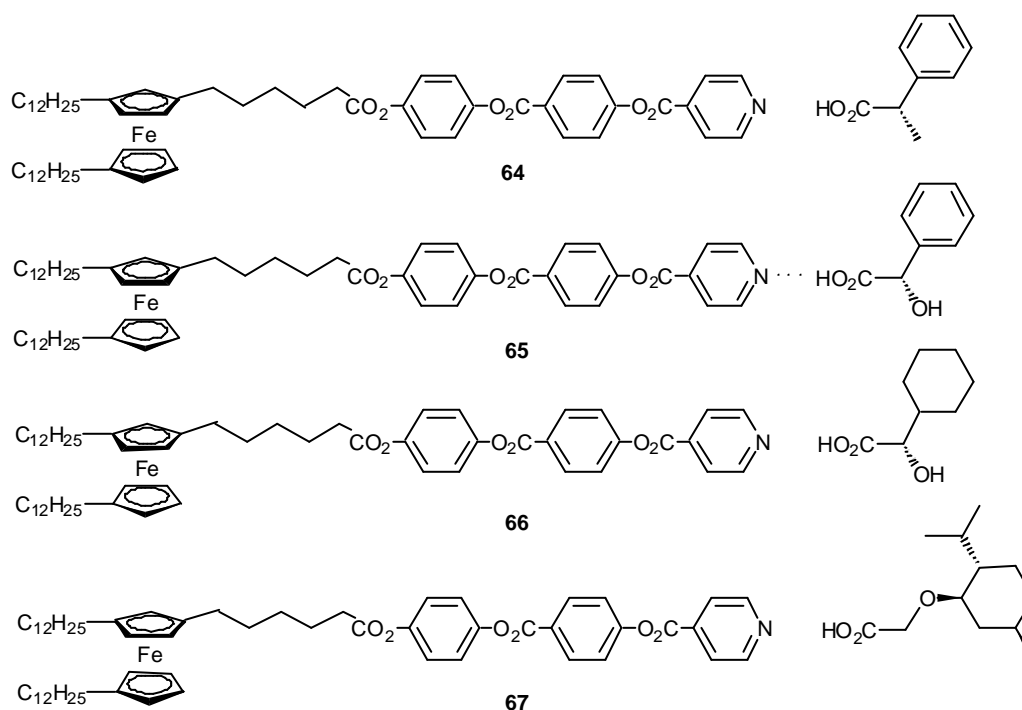
avec :  $\alpha$  rotation optique mesurée en degré  
 l longueur, en dm, de la cellule contenant l'échantillon ( ici 1 dm)  
 c concentration (en g/L)

Les mesures ont été effectuées dans le THF à une température constante de 20°C et à 365 nm. Le Tableau 31 présente le résultats des mesures du pouvoir rotatoire spécifique du dérivé d'acide benzoïque chiral optiquement pur et de **62**.

**Tableau 31** : Pouvoir rotatoire spécifique de **62** dans le THF

Produit	acide chiral	<b>62</b>
$[\alpha]_{365}^{20}$ (en °)	+ 44,3	+ 9,7

**62** est optiquement actif, il présente une phase  $S_C^*$ , nous avons donc synthétisé un nouveau matériau potentiellement ferroélectrique contenant du ferrocène. Nous avons alors complexé différents acides carboxyliques chiraux afin d'essayer de baisser les températures de transition pour se rapprocher de la température ambiante et d'élargir la plage  $S_C^*$  de 16°C obtenue pour **62**. Les produits synthétisés sont présentés sur la Figure 114.



**Figure 114**

Les propriétés thermiques des complexes **64-67** ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée et par DSC. Les phases ont été identifiées par leur textures caractéristiques :

- la phase  $S_A$  présente une texture homéotrope avec des petites coniques focales

Le **Tableau 32** présente le comportement thermique des complexes **64-67**.

**Tableau 32** : Transitions de phases et enthalpies au 2<sup>ème</sup> chauffage des composés **64-67**

Composé	Transitions	T (°C)	$\Delta H$ (kJ/mol)
<b>64</b>	Cr – Cr'	28	6,9
	Cr' – Cr''	44	43,9
	Cr'' – I	55	21,7
	(I – $S_A$ ) <sup>a</sup>	52 <sup>b</sup>	1,6 <sup>b</sup>
<b>65</b>	Cr – $S_A$	50	14,8
	$S_A$ - I	58	2,5
<b>66</b>	Cr – $S_A$	58	54,6
	$S_A$ - I	69	2,5
<b>67</b>	Cr - I	33	27,8

(a) transition monotrope (b) mesuré au 1<sup>er</sup> refroidissement

Les complexes obtenus possèdent tous des transitions comprises entre la température ambiante et 70°C, propriété intéressante dans le but de synthétiser des métallomésogènes ferroélectriques. Le complexe **64** présente une phase  $S_A$  monotrope alors que les complexes **65** et **66** présentent une phase  $S_A$  énantiotrope. Le complexe **67**, comportant un dérivé menthol, n'est pas mésomorphe.

Le composé **62** est l'unique exemple de cette série à présenter une phase  $S_C^*$ . C'est donc le candidat de choix pour de futures études de ferroélectricité.

## 5 Conclusion

Nous avons pu mettre en évidence la génération de mésomorphisme par la liaison hydrogène dans des métallomésogènes contenant un ferrocène. Nous avons ainsi pu valoriser des intermédiaires de synthèse du chapitre I, comme l'acide **17** présentant une phase  $Co_h$  mais, complexé à la 4,4'-bipyridine, il présente alors une phase  $Co_h$  et une phase  $Co_f$ . **17** peut également donner une phase lamellaire énantiotrope par complexation avec un stilbazole.

Nous avons développé des méthodes de synthèse simples et efficaces de dérivés du ferrocène trisubstitué comportant une fonction acide carboxylique ou un noyau pyridinique qui constituent les briques de bases de construction de molécules auto-assemblées par liaison hydrogène. En multipliant les synthèses d'acides et de dérivés de pyridine contenant un ferrocène, nous pouvons alors envisager la création d'une véritable librairie moléculaire.

Nous avons également montré la possibilité d'obtenir des molécules optiquement actives potentiellement ferroélectriques par liaison hydrogène à partir d'un ferrocène racémique et d'un dérivé d'acide benzoïque chiral aisément accessible.

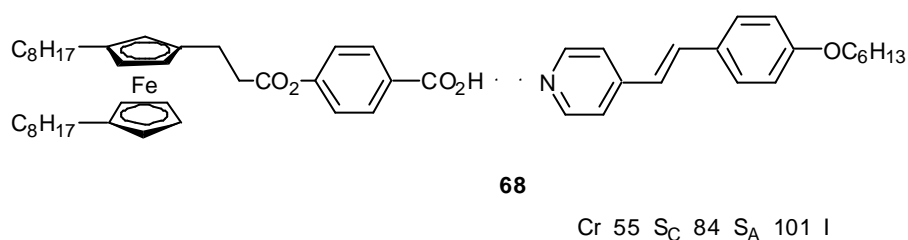
## **CHAPITRE III**

### **Phases cubiques**

## 1 Introduction

Les exemples de métallomésogènes présentant des phases cubiques thermotropes ne sont pas nombreux.<sup>146 199</sup> La génération de phases cubiques par des molécules contenant un ferrocène est donc un réel défi.<sup>50;56;200</sup>

Pour cela, nous nous sommes inspirés d'un complexe à liaison hydrogène présentant deux phases lamellaires ( $S_A$  et  $S_C$ ) obtenu entre un ferrocène contenant une fonction acide et un stilbazole publié par Deschenaux et al.<sup>37</sup> (Figure 115). Nous avons synthétisé différents acides en variant la longueur des chaînes alkyles ( $n = 8, 10, 12$ ) puis nous les avons complexés à deux stilbazoles contenant une chaîne alkoxy ( $m = 6, 10$ ). Une variation des longueurs de chaînes induit une modification de la courbure de l'interface des couches présentées par **68**. Nous espérons ainsi générer des phases cubiques, par analogie aux phases lyotropes qui présentent un mésomorphisme évoluant des phases lamellaires (courbure zéro) vers des phases cubiques bicontinues puis hexagonales et cubiques micellaires lorsque la courbure augmente.<sup>57</sup>



**Figure 115** : Complexe à liaison hydrogène présentant deux phases lamellaires publié par Deschenaux et al.<sup>37</sup>

Nous présenterons ici, successivement, la synthèse des ferrocènes contenant une fonction acide et des complexes à liaisons hydrogènes, le mésomorphisme de ces composés, puis nous discuterons les organisations supramoléculaires à partir des diffractogrammes obtenus.

## 2 Synthèse

La synthèse des ferrocènes **74** et **77** contenant une fonction acide est présentée sur les Schéma 22 et Schéma 23 respectivement.

L'étape déterminante est l'obtention du dérivé trisubstitué **71** (Schéma 22). Cet aldéhyde est obtenu en trois étapes à partir du ferrocène. L'acylation de ce dernier par un chlorure d'acide engendre le diacylé **69**, qui est réduit en dialcyle **70** par un mélange  $LiAlH_4 / AlCl_3$ . Celui-ci est engagé avec du DMF et du  $POCl_3$  pour donner l'aldéhyde **71**, lequel est oxydé en acide carboxylique **72** par réaction avec l'acide malonique. L'estérification de **72** avec l'acide *p*-hydroxybenzoïque benzylester conduit au composé **73** qui, déprotégé et réduit sur Pd/C, engendre l'acide **74**.

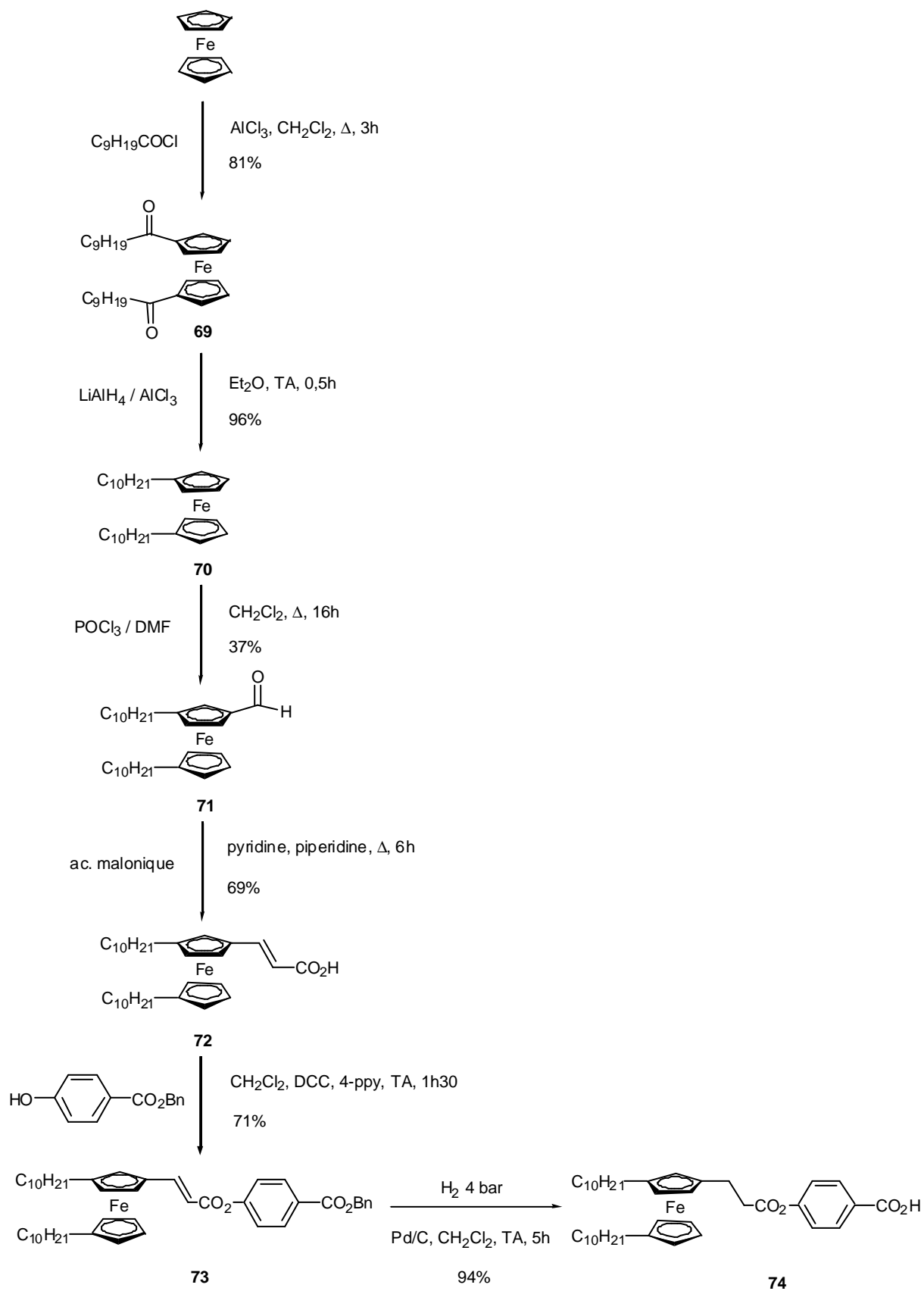


Schéma 22

La synthèse de l'acide **77** est similaire à celle de **74** (Schéma 23). On utilise l'intermédiaire **75** décrit par Turpin,<sup>167</sup> qui est estérifié avec l'acide *p*-hydroxybenzoïque benzyloxy, puis déprotégé et réduit sur Pd/C pour donner **77**.

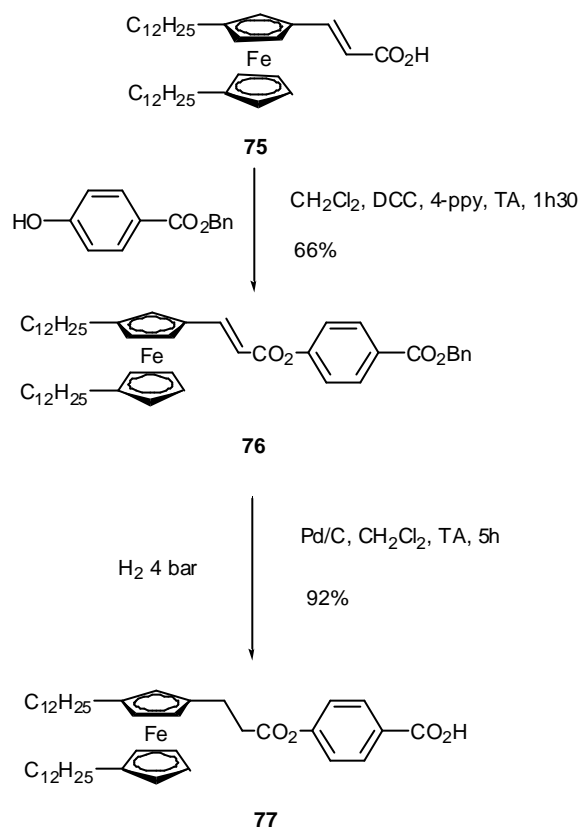
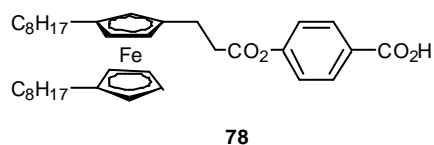
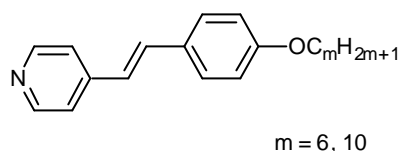


Schéma 23

L'acide **78**, possédant deux chaînes à 8 carbones (Figure 116), a déjà été décrit dans la littérature,<sup>37</sup> nous ne détaillerons donc pas sa synthèse ici.

Figure 116 : Acide préalablement décrit par Deschenaux et al.<sup>37</sup>

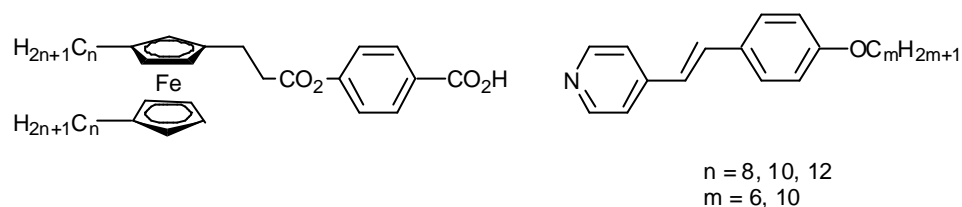
Les deux stilbazoles que nous utiliserons (Figure 117) ont été décrits au chapitre précédent. Nous conservons la même terminologie et les appellerons donc St(6-4) et St(10-4).



**Figure 117** : Stilbazoles utilisés pour l'obtention de phases cubiques

Les complexes à liaisons hydrogènes ont été préparés de manière similaire à la technique décrite au chapitre II, c'est-à-dire par dissolution de l'acide et du stilbazole dans du THF sec. Après 30 minutes sous agitation, le mélange est évaporé sous vide, puis séché 24h sous vide à température ambiante. Le complexe est alors caractérisé par analyse élémentaire et IR, où on peut observer les bandes O-H à environ 2500 et 1900  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques de la liaison hydrogène.

Le Tableau 33 et la Figure 118 présentent les 6 complexes préparés à partir des trois acides et des deux stilbazoles.



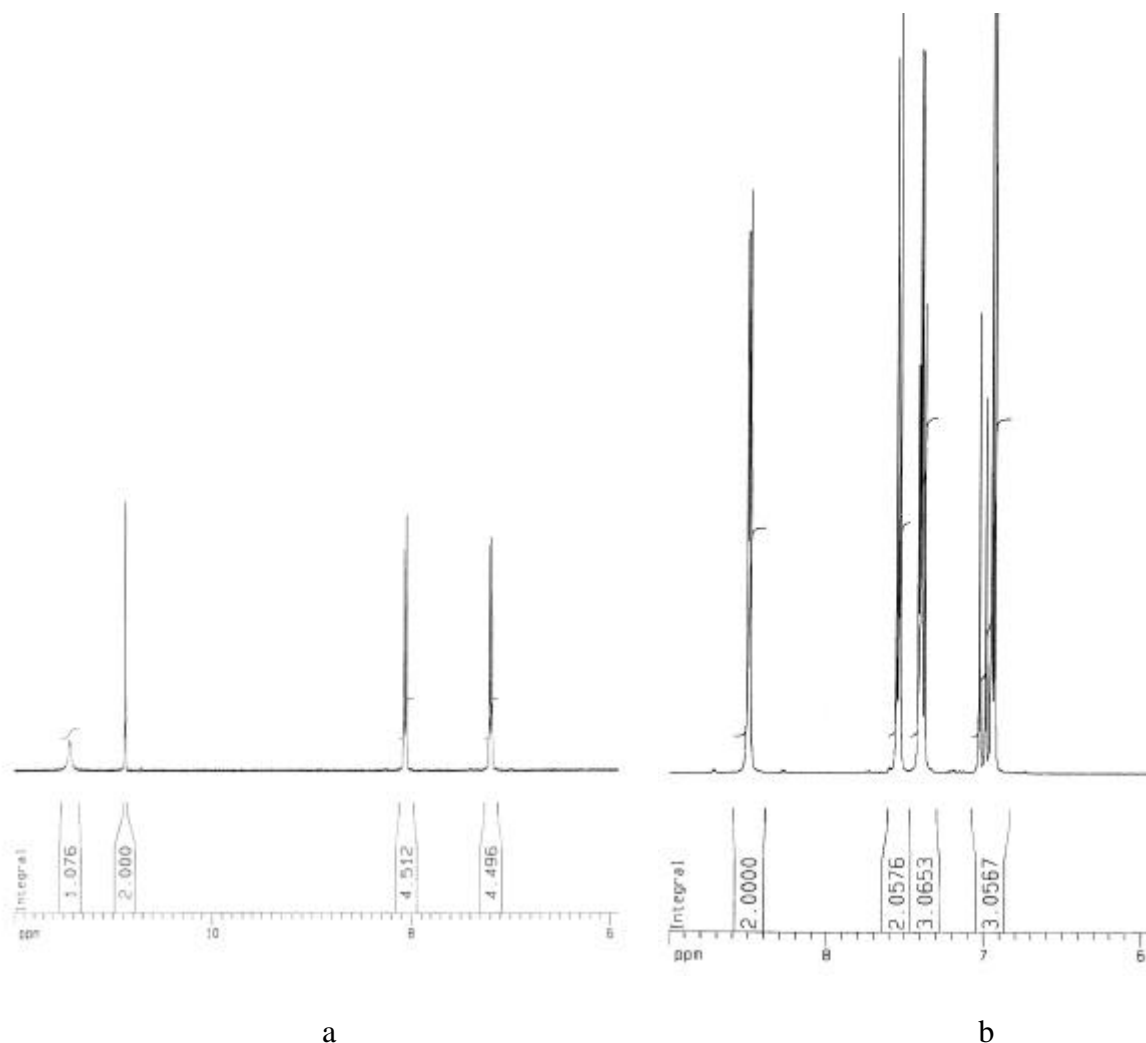
**Figure 118** : Représentation des complexes **79** – **84** synthétisés

**Tableau 33** : Complexes synthétisés à partir de trois acides et des deux stilbazoles

Acides	Stilbazoles	Complexes
<b>78</b> ( $n = 8$ )	St(6-4)	<b>79</b>
<b>74</b> ( $n = 10$ )		<b>80</b>
<b>77</b> ( $n = 12$ )		<b>81</b>
<b>78</b> ( $n = 8$ )	St(10-4)	<b>82</b>
<b>74</b> ( $n = 10$ )		<b>83</b>
<b>77</b> ( $n = 12$ )		<b>84</b>

Nous avons également étudié le comportement de **80** en  $^1\text{H}$ -RMN à température ambiante dans le THF- $d_8$ . La Figure 119 montre les spectres de **74** et de St(6-4) dans la région des protons aromatiques. Pour **74**, on peut observer deux signaux correspondant au proton acide qui peut être associé sous forme de dimère (signal large à 11,44 ppm) ou sous forme libre (signal fin à 10,88 ppm). Les protons en ortho de la fonction acide donnent un signal à 8,06

ppm. Dans le cas de St(6-4), on observe notamment un signal à 8,50 ppm correspondant aux protons en ortho de l'atome d'azote.



**Figure 119** : Spectres  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ) de **74** (a) et de St(6-4) (b)

La Figure 120 présente le spectre  $^1\text{H-RMN}$  dans la région des aromatiques pour le complexe **80**. Le seul changement intervenant dans ce spectre, par rapport aux deux composants isolés, est le proton de l'acide. On voit son signal fin quasiment disparaître sous la forme d'un signal large signifiant la mise en commun de ce proton dans la liaison hydrogène.

Les protons en ortho de la fonction acide et de l'atome d'azote conservent leurs signaux à respectivement 8,06 et 8,50 ppm. Ils ne sont donc pas affectés par la formation de la liaison hydrogène. Alors que dans le cas du sel St(6-4) – TFA (acide trifluoroacétique), le signal pour les protons en ortho de l'azote est déplacé de 0,29 ppm vers les champs faibles ou encore, dans le cas de la complexation d'un stilbazole à un atome d'argent, le signal des protons en ortho de l'azote est déblindé de 0,13 ppm.<sup>52</sup> Les autres signaux des protons aromatiques du complexe sont superposables à la somme des spectres de l'acide et du stilbazole.

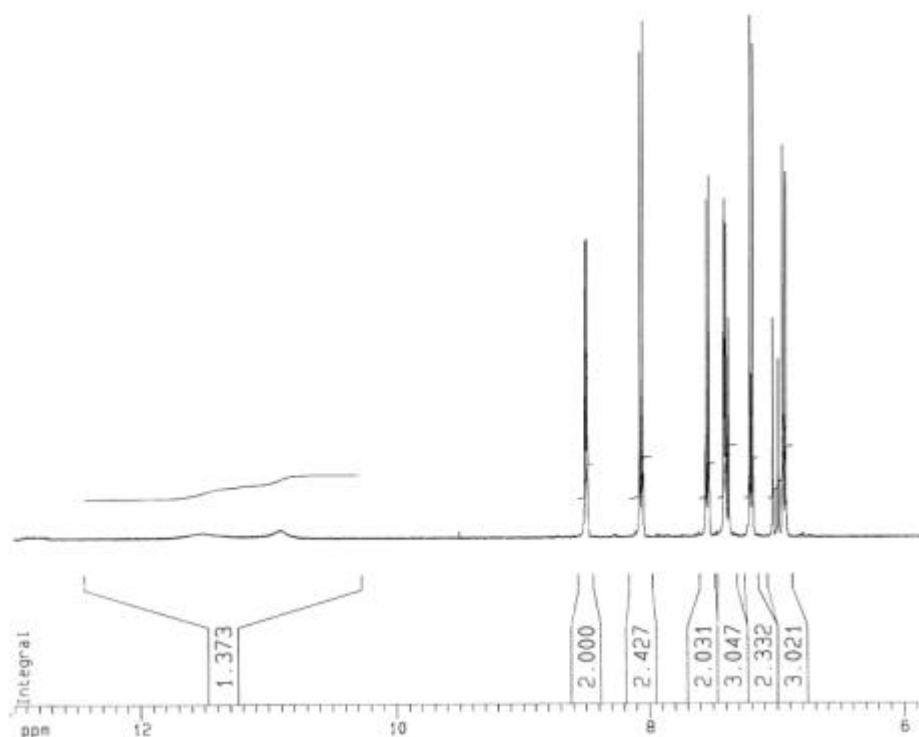


Figure 120 : Spectre  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz, THF- $d_8$ ) de **80**

### 3 Mésomorphisme

Les propriétés thermiques des acides ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée et par DSC. Les trois acides étudiés ne présentent pas de propriétés liquides-cristallines. Le Tableau 34 rassemble les données des acides et des deux stilbazoles.<sup>109</sup>

Tableau 34 : Températures de transitions de phases (2<sup>ème</sup> chauffage) et enthalpies des acides et des stilbazoles utilisés

Composés	Transitions	Températures (°C)	$\Delta H$ (kJ/mol)
<b>78</b>	Cr - I <sup>a</sup>	48	33,1
<b>74</b>	Cr - I <sup>a</sup>	64	58,7
<b>77</b>	Cr - I <sup>a</sup>	53	80,5
St(6-4)	Cr - S <sub>E</sub>	73	69,9
	S <sub>E</sub> - S <sub>B</sub>	87	} 40,1
	S <sub>B</sub> - I	88	
St(10-4)	Cr - S <sub>E</sub>	84	78,3
	S <sub>E</sub> - S <sub>B</sub>	86	} 40,4
	S <sub>B</sub> - I	87	

(a) 1<sup>er</sup> chauffage

Le comportement thermique des 6 complexes **79** - **84** a été étudié par microscopie à lumière polarisée, DSC et diffraction des rayons X.

Les observations au microscope permettent de confirmer le mésomorphisme des complexes et les mésophases ont été identifiées à partir de textures caractéristiques :

- les phases  $S_A$ , entre lame et lamelle, montrent une texture homéotrope avec des petites coniques focales
- les phases  $S_C$  montrent une texture schlieren
- les phases cubiques montrent une texture optiquement isotrope et très visqueuse

Les températures de transitions de phases des complexes **79** - **84** sont présentées dans le Tableau 35.

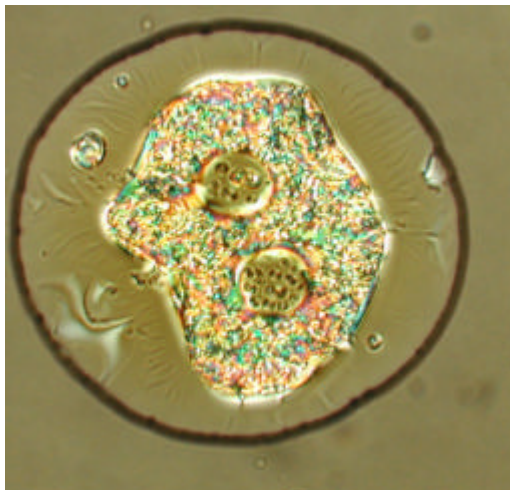
**Tableau 35** : Températures de transitions de phases (2<sup>ème</sup> chauffage) et enthalpies des complexes **79** - **84**

Complexes	Transitions	Températures (°C)	$\Delta H$ (kJ/mol)
<b>79</b>	Cr - $S_C$	13	4,2
	$S_C$ - $S_A$	73	0,5
	$S_A$ - I	100	3,3
<b>80<sup>d</sup></b>	Cr - Cub	20	5,6
	Cub - $S_A$	76	1,2
	$S_A$ - I	89	0,5
	$(S_A - S_C)^{a, b}$	72	0,1
<b>81<sup>d</sup></b>	Cr - Cr'	37	24,1
	Cr' - Cub	65	63,5
	Cub - $S_A$	78	1,3
	$S_A$ - I	90-95 <sup>c</sup>	-
	I - $S_A^b$	90	0,4
<b>82</b>	Cr - Cr'	2	17,7
	Cr' - Cub	61	50,9
	Cub - I	88	2,2
<b>83</b>	Cr - Cr'	-2	8,1
	Cr' - Cub	69	65,7
	Cub - I	87	1,9
<b>84</b>	Cr - Cr'	42	8,6
	Cr' - Cub	76	79,7
	Cub - I	88	2,7

(a) transition monotrope ; (b) mesuré au 1<sup>er</sup> refroidissement ; (c) transition large, n'apparaît pas sur la DSC, déterminée par microscopie ; (d) les diagrammes de phases détaillés sont présentés sur les Figure 128 (pour **80**) et Figure 130 (pour **81**).

On peut noter les faibles enthalpies de fusion des composés **79** et **80** par rapport aux autres complexes. Ceci signifie qu'ils ont un taux de cristallinité plus faible que les 4 autres composés.

La Figure 121 montre la texture de **80** obtenu sur goutte libre à 71°C par refroidissement à 2°C/min depuis l'isotrope. On peut reconnaître ici la coexistence de la phase  $S_A$  (coniques focales au centre de la goutte), de la phase cubique (zone isotrope sur les bords) et de la phase  $S_C$  monotrope (schlieren sur un bord).



**Figure 121** : Texture des phases  $S_A$ ,  $S_C$  et cubique présentées par **80** en goutte libre à 71°C (x100)

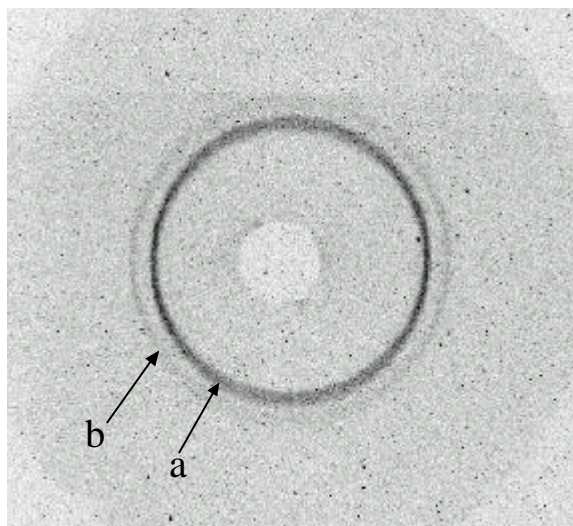
Nous allons maintenant détailler les résultats obtenus par diffraction des rayons X.

## 4 Etude par diffraction des rayons X

Les températures données pour les diffractogrammes sont uniquement qualitatives comme nous l'avons déjà précisé dans le chapitre I. Elles correspondent à la température du four de l'appareillage utilisé (Annexe 1) et ne reflètent donc pas les températures réelles de l'échantillon du fait des pertes de chaleur.

Tous les complexes montrent, aux grands angles, une bande diffuse à 4,5 Å correspondant aux interactions entre les chaînes paraffiniques fondues.

Nous étudierons tout d'abord les complexes **82** – **84** car ils ne présentent qu'une phase cubique. La Figure 122 montre un diffractogramme typique obtenu dans la phase cubique à  $T_{\text{four}} = 85^\circ\text{C}$  pour **82**. Le contraste entre le bruit de fond et les raies de diffraction n'est pas optimal car nous avons limité au maximum les temps d'exposition sous irradiation afin d'avoir le moins de décomposition possible de nos complexes.



**Figure 122** : Diffractogramme de la phase cubique de **82** à  $T_{\text{four}} = 85^{\circ}\text{C}$

Ce diffractogramme confirme les observations au microscope à lumière polarisée. On peut voir deux réflexions correspondant à des indices hkl 211 (a) et 220 (b) du groupe Ia  $\bar{3}d$ . Pour un réseau cubique, la relation entre le paramètre de maille  $a$  et les distances interréticulaires  $d_{hkl}$  est la suivante :

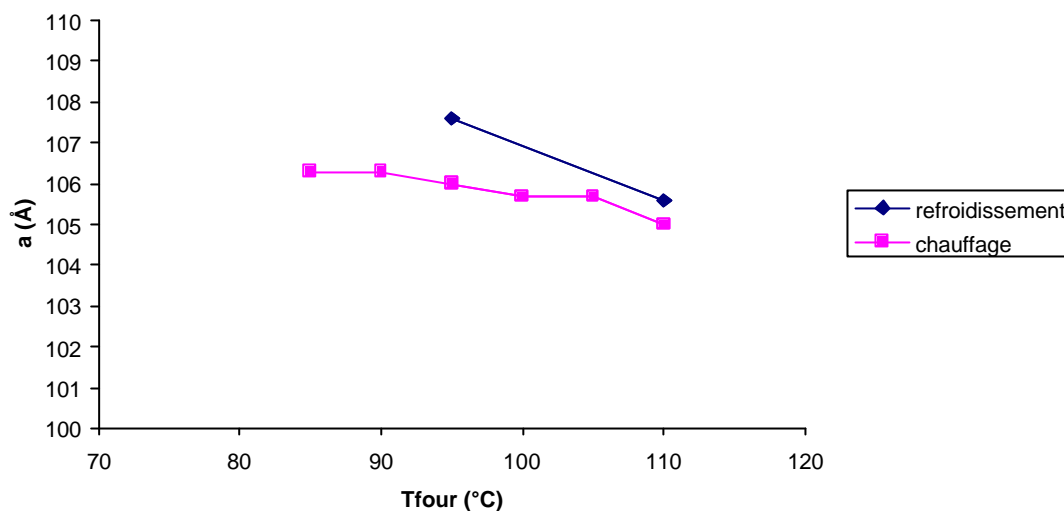
$$d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Le Tableau 36 présente l'indexation du diffractogramme de **82** à  $T_{\text{four}} = 85^{\circ}\text{C}$  (Figure 122).

**Tableau 36** : Indexation des raies du diffractogramme présenté Figure 122 en phase cubique Ia  $\bar{3}d$

h	k	l	$d_{\text{mes}}$ (Å)	$a$ (Å)	$d_{\text{calc}}$ (Å)
2	1	1	42,9	$105,7 \pm 1$	43,2
2	2	0	37,6		37,4

La Figure 123 montre l'évolution du paramètre de maille  $a$  de la phase cubique de **82** en fonction de la température.



**Figure 123 :** Evolution du paramètre de maille de la phase cubique présentée par **82**

Le paramètre  $a$  diminue quand la température augmente. En effet, l'agitation thermique qui en résulte permet aux chaînes d'adopter plus de conformations, ce qui se traduit par une diminution de l'épaisseur de la couche paraffinique.

On peut observer le même comportement pour les composés **83** et **84**. L'indexation du diffractogramme de **83** à  $T_{\text{four}} = 100^\circ\text{C}$  est présentée sur le Tableau 37. La Figure 124 montre l'évolution du paramètre de maille  $a$  en fonction de la température pour **83**.

**Tableau 37 :** Indexation de la phase cubique  $Ia\bar{3}d$  de **83** à  $T_{\text{four}} = 100^\circ\text{C}$  au chauffage

h	k	l	$d_{\text{mes}}$ (Å)	$a$ (Å)	$d_{\text{calc}}$ (Å)
2	1	1	46,75	114,1 ± 1	46,6
2	2	0	40,2		40,3

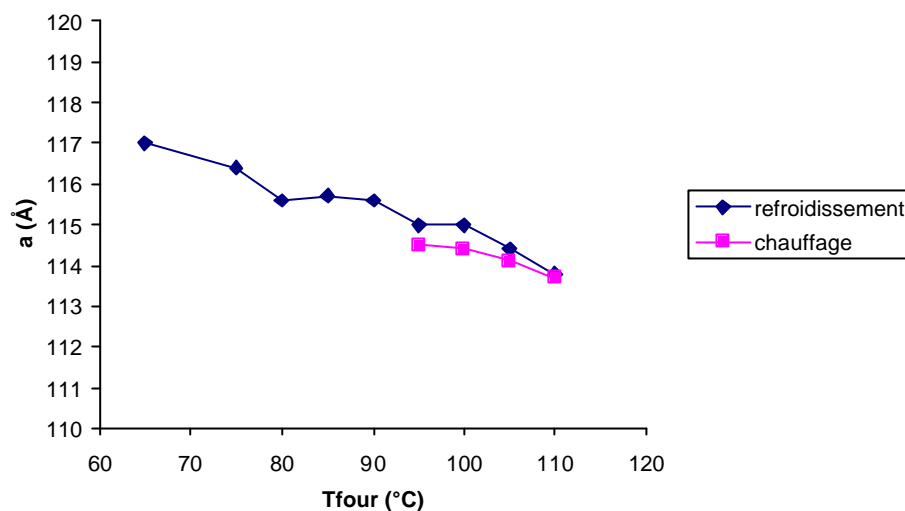


Figure 124 : Evolution du paramètre de maille de la phase cubique présentée par 83

L'indexation du diffractogramme de 84 à  $T_{\text{four}} = 90^{\circ}\text{C}$  est présentée sur le Tableau 38. La Figure 125 montre l'évolution du paramètre de maille  $a$  en fonction de la température pour 83.

Tableau 38 : Indexation de la phase cubique  $Ia\bar{3}d$  de 84 à  $T_{\text{four}} = 90^{\circ}\text{C}$  au chauffage

h	k	l	$d_{\text{mes}}$ (Å)	a (Å)	$d_{\text{calc}}$ (Å)
2	1	1	45,1	$110,7 \pm 1$	45,2
2	2	0	39,2		39,1

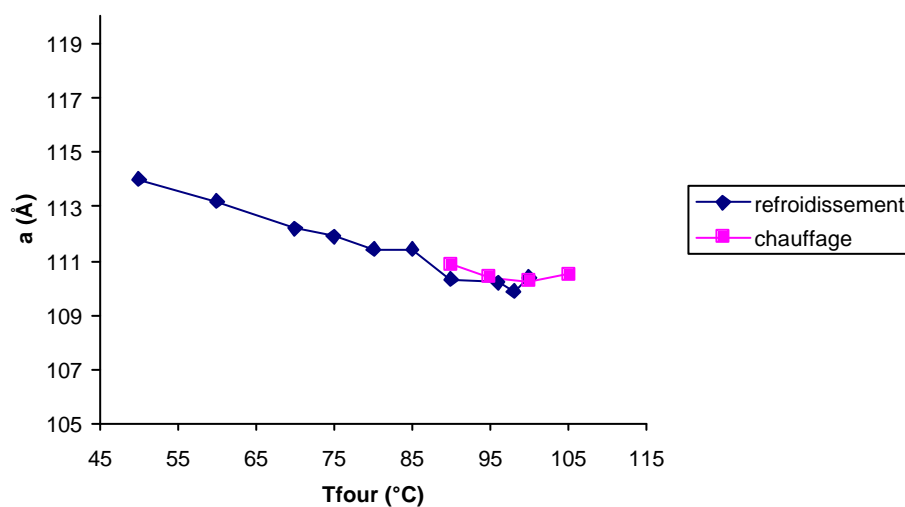
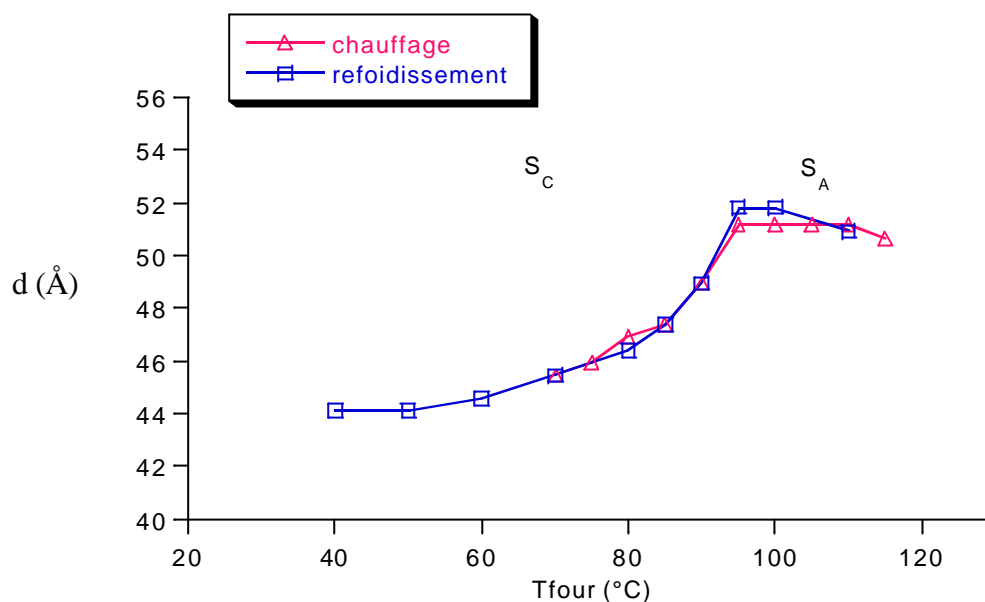


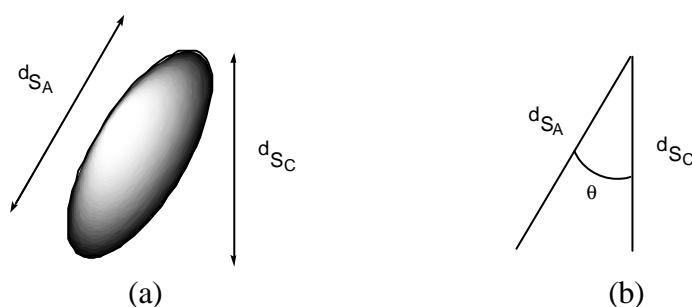
Figure 125 : Evolution du paramètre de maille de la phase cubique présentée par 84

Les études de diffraction des rayons X de **79** nous ont permis de confirmer le mésomorphisme déduit des observations au microscope à lumière polarisée, c'est-à-dire la présence de deux phases lamellaires  $S_C$  et  $S_A$  énantiotropes. La Figure 126 montre la variation de la distance inter-lamellaire  $d$  (Å) en fonction de la température.



**Figure 126 :** Variation de la distance inter-lamellaire  $d$  (Å) de **79**

La courbe montre une augmentation de  $d$  de  $T_{\text{four}} = 70$  à  $95^\circ\text{C}$  au chauffage, correspondant à la phase  $S_C$ . Ce comportement est typique pour ce type de phase ; il traduit la diminution de l'angle d'inclinaison des molécules à l'intérieur des couches. Le calcul de l'angle d'inclinaison  $\theta$  est présenté sur la Figure 127.



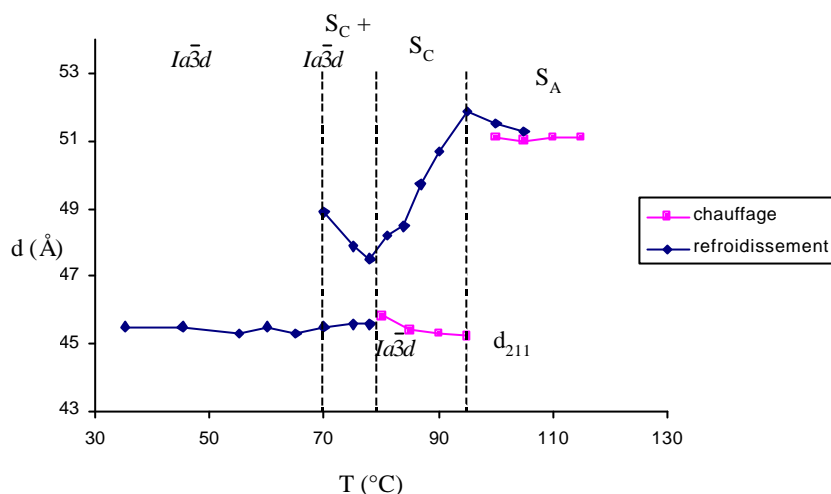
**Figure 127 :** Calcul de l'angle d'inclinaison dans la phase  $S_C$  pour **79**

La Figure 127a représente la molécule inclinée dans la phase  $S_C$  avec les distances interlamellaires  $d(S_A)$  et  $d(S_C)$  correspondant à la périodicité des couches dans les phases  $S_A$  et  $S_C$ .  $\theta$  est donc obtenu, comme le montre la Figure 127b, par la formule :

$$\theta = \cos^{-1} [d(S_C) / d(S_A)]$$

Ce qui nous donne une inclinaison des molécules de  $\theta = 27^\circ$  à  $T_{\text{four}} = 70^\circ\text{C}$  et de  $\theta = 17^\circ$  à  $T_{\text{four}} = 90^\circ\text{C}$  au chauffage. De  $T_{\text{four}} = 95$  à  $115^\circ\text{C}$ , la distance inter-lamellaire est constante avec  $d = 51,2 \text{ \AA}$ , ceci correspond alors à la phase  $S_A$ .

Le polymorphisme de **80** a été étudiée par la diffraction des rayons X qui confirme les observations au microscope à lumière polarisée (Figure 128).



**Figure 128** : Variation des paramètres  $d_{211}$  et  $d_{100}$  des phases cubiques et lamellaires de **80**

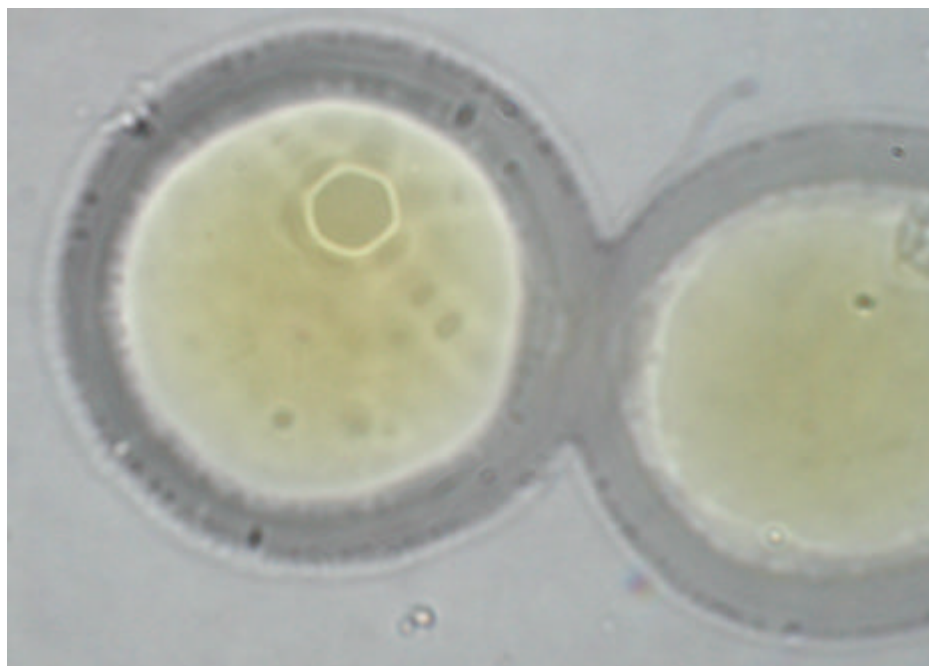
Au chauffage tout d'abord, nous voyons apparaître une phase cubique de symétrie  $Ia\bar{3}d$  identifiée par les deux raies de diffraction  $d_{211}$  et  $d_{220}$ . L'indexation du diffractogramme pris à  $T_{\text{four}} = 80^\circ\text{C}$  est présentée dans le Tableau 39.

**Tableau 39** : Indexation de la phase cubique  $Ia\bar{3}d$  de **80** à  $T_{\text{four}} = 80^\circ\text{C}$

h	k	l	$d_{\text{mes}}$ (Å)	a (Å)	$d_{\text{calc}}$ (Å)
2	1	1	45,7	$112,1 \pm 1$	45,8
2	2	0	39,7		39,6

La transition cubique –  $S_A$  a lieu entre  $95$  et  $100^\circ\text{C}$ , et la phase  $S_A$ , de distance inter-lamellaire constante  $d = 51,1 \text{ \AA}$ , persiste jusqu'à  $115^\circ\text{C}$ . Au refroidissement, la phase  $S_A$  apparaît à  $110^\circ\text{C}$ . La distance inter-lamellaire  $d$  augmente (de  $51,3$  à  $51,9 \text{ \AA}$ ) jusqu'à  $95^\circ\text{C}$  où on peut voir apparaître la phase  $S_C$ . On peut identifier la phase  $S_C$ , de manière similaire à **79**, par la diminution de la distance inter-lamellaire (de  $51,9 \text{ \AA}$  à  $95^\circ\text{C}$  à  $48,2 \text{ \AA}$  à  $81^\circ\text{C}$ ) correspondant à une inclinaison des molécules dans les couches de  $\theta = 14^\circ$  à  $T_{\text{four}} = 87^\circ\text{C}$  et de  $\theta = 20^\circ$  à  $T_{\text{four}} = 81^\circ\text{C}$ . Entre  $81$  et  $70^\circ\text{C}$  on peut observer la coexistence de la phase  $S_C$  avec la phase cubique au travers de la présence de trois raies ( $d_{100}$  de la  $S_C$  et  $d_{211}$  et  $d_{220}$  de la cubique) sur les différents diffractogrammes. En continuant à refroidir, nous observons la phase cubique de symétrie  $Ia\bar{3}d$  persister jusqu'à la température ambiante.

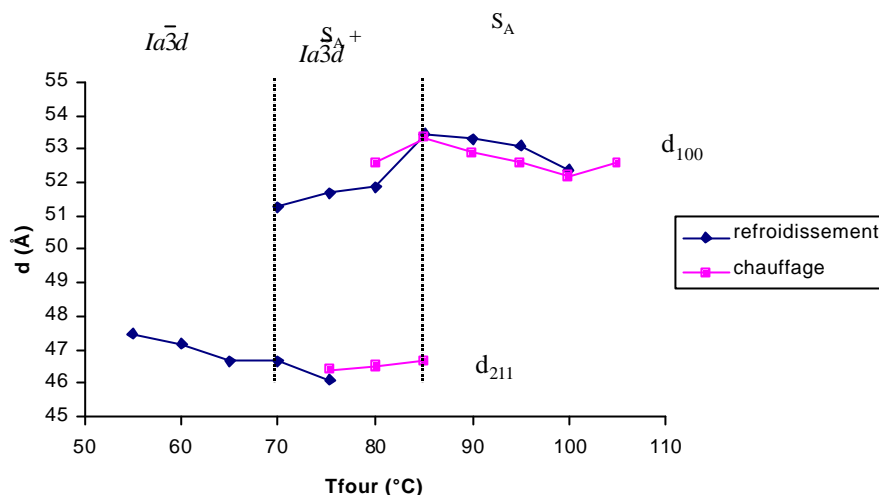
Des observations au microscope en lumière naturelle ont permis de mettre en évidence un facettage très particulier d'une goutte libre par refroidissement très lent ( $0,01^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) de  $76$  à  $45^{\circ}\text{C}$  puis en chauffant rapidement à  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $75^{\circ}\text{C}$  (Figure 129).



**Figure 129** : Facettage original d'une goutte libre de **80** à  $75^{\circ}\text{C}$

Ce type de facettes appelées « escaliers du diable » a déjà été observé dans le cas de lyotropes présentant une phase cubique<sup>201;202</sup> mais à notre connaissance, c'est le premier exemple décrit pour un composé thermotrope.

Dans le cas du complexe **81**, nous pouvons confirmer, d'après les diffractogrammes, la présence d'une phase cubique de symétrie  $Ia\bar{3}d$  (deux raies observées correspondant aux plans  $d_{211}$  et  $d_{220}$ ) et d'une phase  $S_A$ , ces deux phases étant énantiotropes (Figure 130).



**Figure 130 :** Variation des raies  $d_{211}$  et  $d_{100}$  des phases cubiques et lamellaires de **81**

La distance inter-lamellaire dans la phase  $S_A$  vaut environ 52,5 Å. L'indexation du diffractogramme en phase cubique  $Ia\bar{3}d$  à  $T_{four} = 80^\circ\text{C}$  au chauffage est présentée sur le Tableau 40.

**Tableau 40 :** Indexation de la phase cubique ( $Ia\bar{3}d$ ) de **81** à  $T_{four} = 80^\circ\text{C}$  au chauffage

h	k	l	$d_{obs}$ (Å)	a (Å)	$d_{calc}$ (Å)
2	1	1	46,7	$114,4 \pm 1$	46,7
2	2	0	40,5		40,4

Au cours des mesures de diffractions des rayons X, nous avons pu mesurer un monodomaine, formé pendant le refroidissement (Figure 131). L'indexation des différentes taches de diffraction montre qu'il existe plusieurs monocristaux dans le capillaire, mais nous avons pu indexer un domaine majoritaire dans le faisceau. L'indexation montre qu'il existe un axe d'ordre 2 parallèle au faisceau. Ce diffractogramme de monodomaine permet de mettre en évidence plus de raies qu'un diffractogramme de poudre. Ceci permet de confirmer la phase cubique  $Ia\bar{3}d$  présentée par **81**.

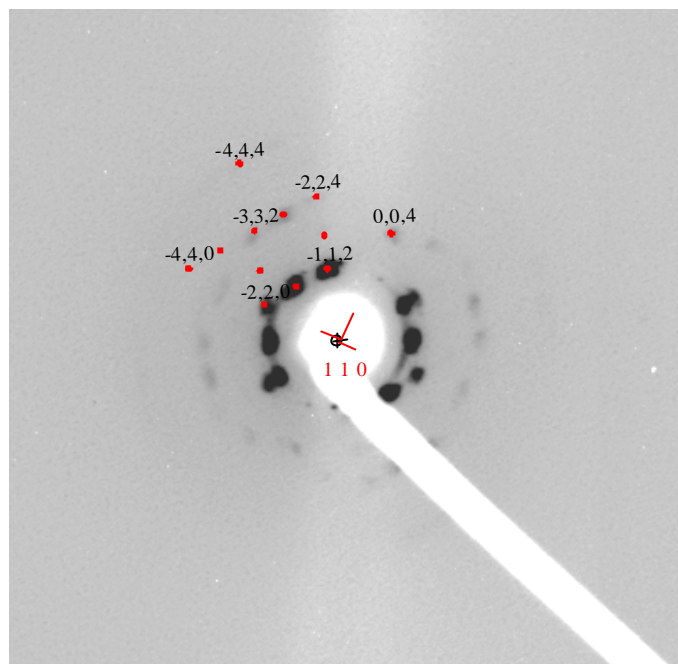


Figure 131 : Diffractogramme d'un monodomaine obtenu pour 81

## 5 Discussion

### 5.1 Phases cubiques

Afin de pouvoir comparer les différentes phases cubiques entre elles, nous pouvons calculer le nombre moyen  $n$  de molécules par maille, à l'aide de la formule suivante :

$$\rho = (nM) / (N_A a^3)$$

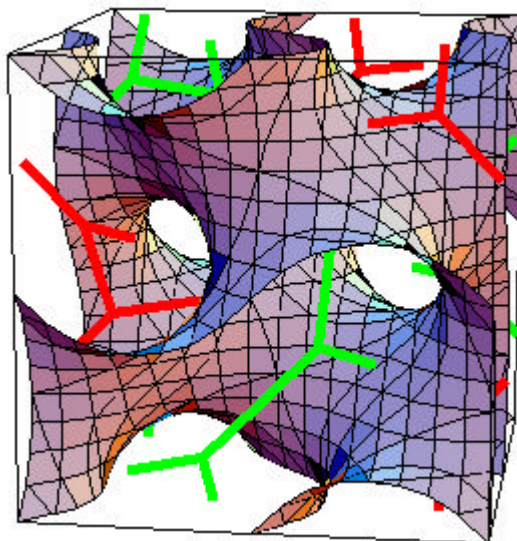
avec  $\rho$  : densité  
 $n$  : nombre de molécules/maille  
 $M$  : masse molaire  
 $N_A$  : nombre d'Avogadro  
 $a$  : paramètre du réseau cubique (cm)

En prenant arbitrairement la densité égale à un, nous avons accès à  $n$ . Le Tableau 41 présente le nombre de molécules/maille  $n$  pour les 5 complexes présentant une phase cubique.

**Tableau 41** : Calcul du nombre de molécules/maille  $n$  pour les composés **80** - **84**

Composé	T <sub>four</sub> (°C)	a (Å)	n
<b>80</b>	85	111,2 ± 1	880 ± 20
<b>81</b>	80	114,4 ± 1	905 ± 20
<b>82</b>	85	106,3 ± 1	769 ± 20
<b>83</b>	100	114,1 ± 1	898 ± 20
	65	117 ± 1	968 ± 20
<b>84</b>	90	110,7 ± 1	776 ± 20
	50	114 ± 1	848 ± 20

Ces résultats sont assez surprenants. En effet, ni le paramètre de maille  $a$ , ni le nombre de molécules/maille  $n$  n'augmentent linéairement en fonction des longueurs de chaînes aux extrémités des molécules comme c'est le cas pour les complexes de stylbazoles d'argent.<sup>52</sup> Par exemple, pour les complexes **82** – **84**, on attendrait un paramètre croissant alors qu'il est le plus grand pour **83**. Un autre critère de comparaison est l'aire par chaîne à la surface minimale périodique infinie (IPMS) définissant la phase cubique Ia $\bar{3}$ d bicontinue présentée par nos complexes (Figure 132).



**Figure 132** : Surface G, IPMS définissant la phase cubique  $Ia\bar{3}d$

Dans ce modèle, la surface minimale G divise l'espace en deux labyrinthes infinis, non-connectés mais interpénétrés. La structure des tiges (ici en rouge et en vert) représentent un réseau tridimensionnel où sont localisés les parties rigides des molécules, les extrémités des chaînes étant sur la surface G. L'aire par maille de l'IPMS (S) est proportionnelle au carré du paramètre de maille cubique  $a$ .<sup>203</sup>

$$S = 3,091 a^2$$

On peut donc en déduire une aire par chaîne  $s$  correspondant à l'aire occupée par une chaîne sur la surface G :

$$s = 2S / 3n$$

avec : S : aire/maille de l'IPMS de l'  $Ia\bar{3}d$

n : nombre de molécules / maille

2S : car les chaînes se répartissent des deux côtés de S

3n : car les molécules possèdent 3 chaînes chacune donc on a 3n chaînes dans la maille cubique

Le Tableau 42 représente l'aire / chaîne occupée sur la surface minimale G pour les composés **80 – 84**.

**Tableau 42** : Calcul de l'aire / chaîne occupée sur la surface minimale G

Composé	T <sub>four</sub> (°C)	S (Å <sup>2</sup> )	s (Å <sup>2</sup> )
<b>80</b>	85	38222	29
<b>81</b>	80	40453	30
<b>82</b>	85	34927	30
<b>83</b>	100	40241	30
	65	42313	29
<b>84</b>	90	37879	33
	50	40171	32

(S) : aire de la surface minimale G; (s) aire/chaîne occupée sur S

On peut s'apercevoir que s est quasiment constant (environ 30 Å<sup>2</sup>) quelle que soit les longueurs de chaînes mises en jeu. La valeur trouvée est celle attendue,<sup>150</sup> ce qui justifie le modèle de phase cubique utilisé.

## 5.2 Phases lamellaires

Nous avons modélisé, au moyen du logiciel *HyperChem*, la partie rigide des complexes **79 – 84** (Figure 133). Nous obtenons une longueur moléculaire de l'extrémité du ferrocène à l'oxygène du groupe alkoxy, dans une conformation étirée, d'environ 25 Å.

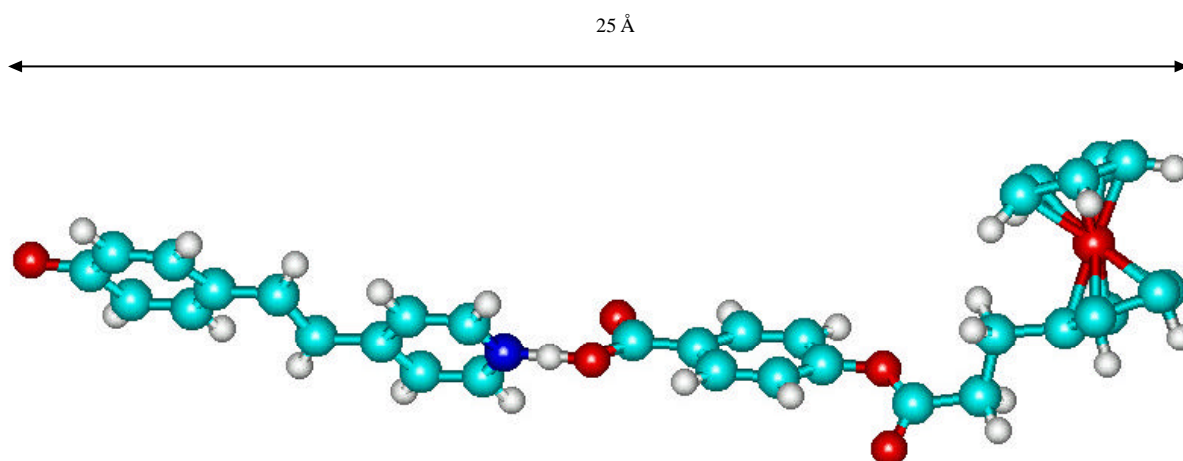


Figure 133 : Modélisation par *HyperChem* de la partie rigide des composés **79 - 84**

Nous pouvons calculer le rapport entre la distance inter-lamellaire mesurée sur les diffractogrammes à  $T_{\text{four}} = 95^{\circ}\text{C}$  pour les 3 composés et la longueur moléculaire calculée par *HyperChem* (Tableau 43). Les longueurs moléculaires sont obtenues par la somme de la longueur de la partie rigide 25 Å et de la longueur des chaînes portées par le ferrocène et le stilbazole en admettant une longueur de 1,1 Å occupée par groupe méthylène. Cette approximation de 1,1 Å, est valable dans le cas de chaînes paraffiniques fondues, c'est à dire en partie repliées. On peut admettre que dans le cas de chaînes relativement courtes en  $\text{C}_6$  ou  $\text{C}_8$ , les chaînes soient « totalement étirées », avec une valeur de 1,27 Å par groupe méthylène, proche de la valeur d'une paraffine cristallisée (valeur obtenue par projection d'une liaison C-C d'une paraffine sur un plan). Nous devons alors tenir compte de deux longueurs moléculaires possibles :  $L_r$ , pour une chaîne « repliée » (1,1 Å par groupe méthylène), et  $L_e$  pour une chaîne « étirée » (1,27 Å par groupe méthylène)

Tableau 43 : Rapport des distances inter-lamellaires sur les longueurs moléculaires pour les composés **79 - 81**

Composé	Nombre de C <sup>a</sup>	T (°C)	$d_{\text{ch}}$ (Å) <sup>b</sup>	$d_{\text{ref}}$ (Å) <sup>b</sup>	$L_r$ (Å) <sup>c</sup>	$d_{\text{ch}}/L_r$	$L_e$	$d_{\text{ch}}/L_e$
<b>79</b>	8 + 6	95	51,2	51,8	40,4	1,27	42,8	1,20
<b>80</b>	10 + 6	95	51,1	51,9	42,6	1,20	45,3	1,13
<b>81</b>	12 + 6	95	52,6	53,1	44,8	1,17	47,9	1,10

(a) nombre de C pris en compte dans le calcul de L ; (b) distance inter-lamellaire mesurée sur les diffractogrammes au chauffage ( $d_{\text{ch}}$ ) et au refroidissement ( $d_{\text{ref}}$ ) ; (c) longueur moléculaire calculée par *HyperChem* pour des conformations « repliées » ( $L_r$ ) et « totalement étirée » ( $L_e$ )

Ces chiffres nous indiquent que les composés **79 - 81**, dans leur conformation « repliée », sont de 17 à 27 % plus courts que les distances inter-lamellaires mesurées, et de 10 à 20 % plus courts dans une conformation « totalement étirée ». Nous ne pouvons donc pas proposer comme modèle d'organisation une simple monocouche de molécules. Nous devons également tenir compte de l'aire moléculaire occupée par le ferrocène, qui est supérieure aux aires moléculaires des cœurs aromatiques et des chaînes aliphatiques. Les évaluations de ces aires

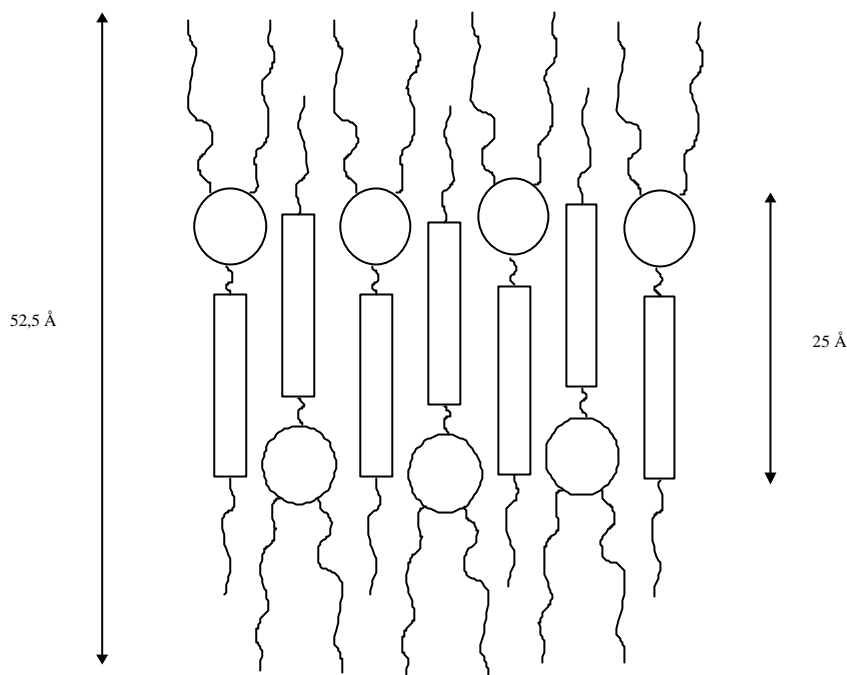
moléculaires ont été mesurées par dilatométrie pour des ferrocènes trisubstitués présentant des phases lamellaires et nématiques.<sup>38;167</sup> Nous n'avons pas pu faire ces mesures de dilatométrie dans le cas de nos molécules, cette technique exigeant une trop grande quantité de produit. Ce travail de dilatométrie, mené en parallèle à des études de diffraction des rayons X, aboutit à la conclusion que, dans les phases lamellaires, les molécules possèdent un arrangement tête-bêche, du fait de l'encombrement latéral du ferrocène. Ce résultat n'est pas surprenant ; en effet, si les molécules forment une monocouche « simple » avec tous les ferrocènes du même côté, cela induira indubitablement une courbure dans les lamelles, qui n'est pas compatible avec une phase lamellaire dont la courbure est nulle. Deschenaux et al. proposent un modèle d'organisation supramoléculaire allant dans ce sens.<sup>38</sup> Une organisation tête-bêche change profondément le rapport d/L calculé ci-dessus. En effet, dans le nombre de carbones mis en jeu dans ce calcul, la chaîne courte à 6 carbones du stilbazole n'intervient plus. On doit alors tenir compte de deux fois la longueur des chaînes portées par le ferrocène. Le Tableau 44 présente les calculs des rapports d/L des composés **79** – **81** organisés suivant un arrangement tête-bêche pour des conformations « repliées » (1,1 Å/CH<sub>2</sub>) et « totalement étirées » (1,27 Å/CH<sub>2</sub>).

**Tableau 44** : Calcul des rapports d/L pour les composés **79** - **81** organisés suivant un arrangement tête-bêche

Composé	Nombre de C <sup>a</sup>	T (°C)	d <sub>ch</sub> (Å) <sup>b</sup>	d <sub>ref</sub> (Å) <sup>b</sup>	L <sub>r</sub> (Å) <sup>c</sup>	d <sub>ch</sub> /L <sub>r</sub>	L <sub>e</sub>	d <sub>ch</sub> /L <sub>e</sub>
<b>79</b>	8 + 8	95	51,2	51,8	42,6	1,20	45,3	1,13
<b>80</b>	10 + 10	95	51,1	51,9	47,0	1,09	50,4	1,01
<b>81</b>	12 + 12	95	52,6	53,1	51,4	1,02	55,5	0,95

(a) nombre de C pris en compte dans le calcul de L ; (b) distance inter-lamellaire mesurée sur les diffractogrammes au chauffage (d<sub>ch</sub>) et au refroidissement (d<sub>ref</sub>) ; (c) longueur moléculaire calculée par *HyperChem* pour des conformations « repliées » (L<sub>r</sub>) et « totalement étirée » (L<sub>e</sub>)

De ces calculs, nous pouvons nous apercevoir que les longueurs moléculaires de **80** et **81**, dans des conformations « totalement étirées », sont de l'ordre de grandeur ou supérieures aux distances interlamellaires mesurées, avec des rapports d/L proches de 1,00. On peut alors admettre une organisation de nos molécules dans la phase S<sub>A</sub> similaire aux méthacrylates décrits par Turpin. Nous proposons donc un modèle de l'organisation supramoléculaire de **80** et **81** en couches suivant un arrangement tête-bêche dans la phase S<sub>A</sub> (Figure 134).



**Figure 134** : Modèle proposé pour l'organisation de **80** et **81** dans la phase  $S_A$

On peut calculer l'aire  $s$  occupée par chaque chaîne à 10 ou 12 carbones qui sont à l'interface entre les couches :

$$\rho = m / V$$

avec :  $m$  : masse de 2 molécules d'où  $m = 2 \times M / N_A$  ( $M$  : masse molaire,  $N_A$  : nombre d'Avogadro)

$V$  : volume d'un cylindre contenant 2 molécules de hauteur  $d = 51,1 \text{ \AA}$  pour **80** et  $d = 52,6 \text{ \AA}$  pour **81** et de surface  $2s$

D'où :

$$\rho = 2 \times M / N_A \times d \times 2s$$

En admettant l'hypothèse d'une densité égale à un, avec  $M = 940,14 \text{ g/mol}$  pour **80** et  $M = 996,25 \text{ g/mol}$  pour **81**, on obtient  $s = 31 \text{ \AA}^2$  pour les deux composés, ce qui est une valeur très proche de l'aire/chaîne calculée dans le cas des phases cubiques pour le même composé ( $s = 30 \text{ \AA}^2$ ). Ceci confirme la viabilité de ce modèle d'organisation en phase lamellaire.

Nous pouvons également calculer le volume  $V_{CH_2}$  occupé par groupe méthylène. Considérons un cylindre constitué de 2 molécules, de surface  $2s$  ( $s$  : aire/chaîne) et de hauteur  $d$  (distance interlamellaire). On a donc un volume de cylindre  $V_{cy}$  égal à  $2sd$ . De la même manière on peut définir le volume des parties rigides :  $V_{coeur} = 2s \times 25 \text{ \AA}$ . Le calcul de  $V_{CH_2}$  pour les composés **80** et **81** est présenté dans le Tableau 45.

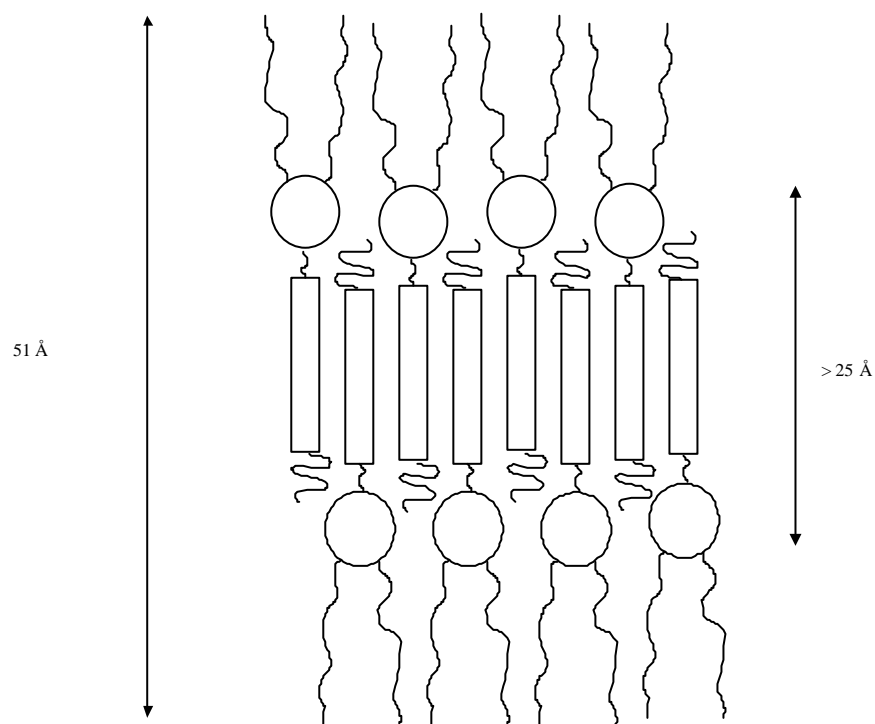
**Tableau 45** : Calcul de  $s$ , aire/chaîne et de  $V_{CH_2}$ , volume/groupe méthylène pour **80** et **81**

Composé	T (°C)	$d_{ch}$ (Å) <sup>b</sup>	$s$ (Å <sup>2</sup> )	$V_{cy}$ (Å <sup>3</sup> )	$V_{coeur}$ (Å <sup>3</sup> )	$V_{CH_2}$ (Å <sup>3</sup> )
<b>80</b>	95	51,1	31	3168	1550	31
<b>81</b>	95	52,6	31	3261	1550	29

$V_{cy}$  : volume d'un cylindre contenant deux molécules ;  $V_{coeur}$  : volume de la partie rigide de deux molécules.

On obtient des valeur de  $V_{CH_2}$  très similaires aux valeurs trouvées dans le cas de paraffines liquides.<sup>204</sup>

Le cas de **79** est différent. Sur le Tableau 44, on peut voir que même si l'interface des couches est gouvernée par les chaînes portées par le ferrocène dans une conformation totalement étirée, on n'a pas une bonne adéquation entre la longueur moléculaire et la distance interlamellaire. Nous devons alors modifier le modèle proposé pour **80** et **81**. Les molécules étant plus courtes que dans le cas de **80** ou de **81**, elles doivent former une bicouche partielle pour arriver à une longueur correspondant à la distance interlamellaire. Mais la petite chaîne portée par le stilbazole se trouve alors dans une zone de cœurs aromatiques. On perd alors la ségrégation existante entre les parties rigides et les parties flexibles, ce qui n'est pas souhaitable dans la conception de l'organisation supramoléculaire. Par contre, nous avons une petite zone flexible, entre le ferrocène et la partie rigide, constituée d'une fonction ester et d'un espaceur à deux carbones. Cette petite partie de la molécule crée une « zone de vide » dans un arrangement en couches, qui pourrait être comblée par la chaîne à 6 carbones repliée du stilbazole. Ce qui nous conduit à l'élaboration d'un modèle pour l'organisation de **79** en phase lamellaire présenté Figure 135.

**Figure 135** : Modèle proposé pour l'organisation de **79** en phase lamellaire

Nous pouvons également calculer l'aire  $s$  par chaîne portée par le ferrocène qui sont à l'interface entre les couches en utilisant la formule de la densité détaillée ci-dessus. Nous obtenons pour **79** ( $M = 884,03$  g/mol) une valeur de  $s$  égale à  $29 \text{ \AA}^2$ , valeur très proches de l'aire/chaîne calculée dans le cas des composés **80** et **81**. Par contre, en employant la même méthode que précédemment, on obtient une valeur de volume/groupe méthylène  $V_{\text{CH}_2}$  de  $35 \text{ \AA}^3$ , une valeur légèrement supérieure à celle attendue. Bien entendu, ce modèle ne prétend pas être l'unique modèle permettant de représenter l'organisation de **79** en phase lamellaire, mais il nous semble être un modèle envisageable pour les raisons que nous avons détaillées ci-dessus.

## 6 Conclusion

Ce travail a permis, à l'aide de modifications structurales d'une molécule existante présentant des phases lamellaires, de générer des phases cubiques pour des molécules contenant un ferrocène.

Nous avons étudié ces phases cubiques par diffraction des rayons X, ce qui nous a permis de caractériser l'organisation moléculaire de ces phases. Nous avons pu faire croître au microscope un facettage particulier en « escalier du diable » rarement observé pour des composés thermotropes ainsi que des monodomains que nous avons pu caractériser par rayons X.

Nous proposons également deux modèles suivant un arrangement tête-bêche schématisant l'organisation de ces systèmes en phases lamellaires.

## **Conclusion et perspectives**

## Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié le mésomorphisme généré par des dérivés de ferrocène-1,1',3-trisubstitué. Par l'observation de phases colonnaires, cubiques et lamellaires, nous avons pu étendre le concept de polycaténaire à des molécules comportant un atome de fer à chaque extrémité.

Dans le cas des bisferrocènes symétriques, nous avons pu rationaliser l'influence de la partie centrale. Si elle est rigide, nous observons des phase colonnaires ( $Col_h$  et  $Col_{ob}$ ), si elle est flexible, nous observons seulement des phase  $Col_h$ . Par contre, si on introduit un groupe malonate au centre d'une partie flexible, le composé ne présente plus que des phases lamellaires. La présence d'interactions dipôle-dipôle ségrège les parties aromatiques de la molécule, et ne permet plus d'organisation colonnaire. Les études de diffraction aux rayons X nous ont permis de proposer un modèle de l'organisation des bisferrocènes comportant une partie centrale flexible en phase  $Col_h$ . Nous avons pu également étudier et caractériser les phases  $Col_{ob}$  présentées par les composés **37** et **38** dans le chapitre I ainsi que la transition  $Col_h$ - $Col_{ob}$  dans le cas de **37**.

Les essais d'oxydation, dans le but d'obtenir les composés  $Fe^{II}$ - $Fe^{II}$ ,  $Fe^{III}$ - $Fe^{III}$  et  $Fe^{II}$ - $Fe^{III}$  et de pouvoir ainsi comparer leur mésomorphisme en fonction du degré d'oxydation du fer, n'ont pas permis d'obtenir des produits purs. Nous avons montré que ceci est dû, dans le cas de bisferrocènes trisubstitués, à l'instabilité du ferricénium formé. De même, les composés mixtes ferrocène trisubstitué – ferrocène perméthylé n'ont pas permis d'obtenir de composés à valence mixte  $Fe^{II}$ - $Fe^{III}$ , que ce soit pour les composés covalents ou à liaison hydrogène.

Nous avons étendu l'étude de la construction de métallomésogènes par liaison hydrogène à partir d'intermédiaires de synthèse possédant une fonction acide carboxylique. La complexation de cet acide avec des stilbazoles ou une bipyridine conduit à la formation de phases lamellaires et colonnaires alors que l'acide seul présente une phase  $Col_h$ . Nous avons également généré une phase  $S_C^*$  potentiellement ferroélectrique à partir d'un dérivé de ferrocène racémique et d'un acide optiquement pur.

Les complexes à liaison hydrogène nous ont permis d'obtenir des phases cubiques appartenant au groupe de symétrie  $Ia\bar{3}d$  et lamellaires. Ces phases ont été étudiées par la diffraction des rayons X. D'après ces résultats, nous avons pu détailler l'organisation moléculaire dans la phase cubique  $Ia\bar{3}d$  définie par la surface minimale G et proposer deux modèles pour les phases  $S_A$  obtenues pour les mêmes composés. Ces modèles sont similaires à celui proposé pour des dérivés (monomères et polymères)<sup>38;167</sup> du ferrocène trisubstitué en positions 1,1',3, créant un lien entre les différentes structures de ce type de ferrocène trisubstitué.

## Perspectives

Les perspectives résultant des projets de recherche développés dans ce travail sont multiples. En voici quelques exemples :

### - Ferrocènes trisubstitués chiraux

Deschenaux et al. ont montré la possibilité de générer des phases  $S_C^*$  ferroélectriques par des dérivés de ferrocène-1,3-disubstitués optiquement purs obtenus par dédoublement optique à l'aide d'une amine chirale. Ce concept pourrait être appliqué aux dérivés du ferrocène trisubstitué, dans le but de synthétiser des métallomésogènes ferroélectriques avec des transitions plus proches de la température ambiante.

Une alternative consisterait à synthétiser un composé analogue à **2** présenté au chapitre I, avec des ferrocènes trisubstitués optiquement purs en incluant une chaîne chirale en tant que partie flexible centrale (Figure 136). Nous pourrions ainsi vérifier si ce composé optiquement actif génère une chiralité au sein de la colonne dans la phase  $Co_h$ .

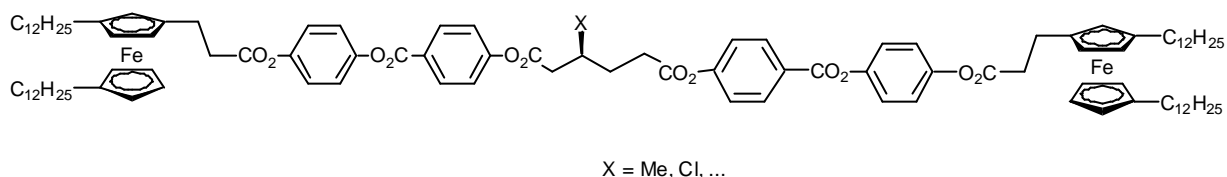


Figure 136

### - Composé mixte $Fe^{II}$ - $Fe^{III}$ :

Nous avons montré dans ce travail l'échec de l'oxydation d'un ferrocène perméthylé en présence d'un ferrocène trisubstitué, ainsi que l'échec de la construction de ce système par liaison hydrogène entre un ferrocène trisubstitué et un ferricénium perméthylé. Une alternative envisageable serait de synthétiser directement le composé mixte entre un ferrocène trisubstitué et un ferricénium perméthylé oxydé au moyen d'une liaison imine par exemple (Figure 137).

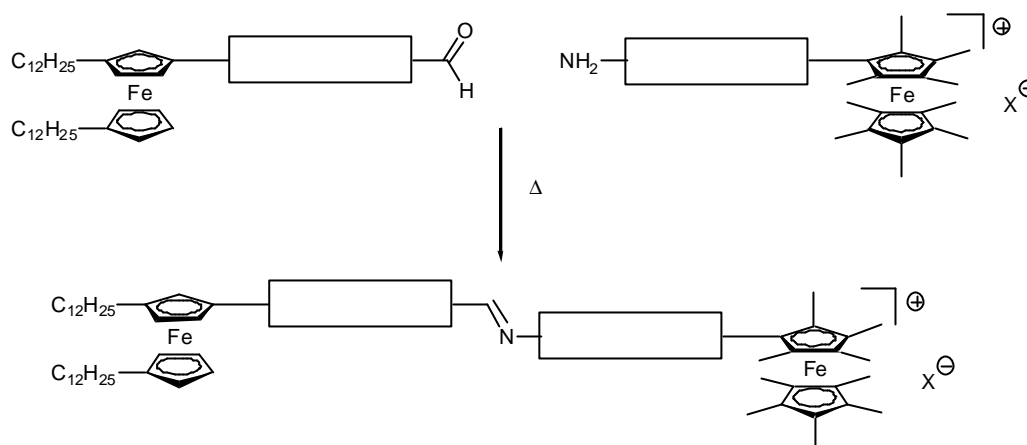


Figure 137

### - Systèmes hétérobimétalliques :

Les synthèses développées dans ce travail nous ont permis d'accéder, entre autre, à des dérivés du ferrocène contenant un noyau pyridinique. Une manière de valoriser encore ces produits serait de les intégrer dans des complexes de coordination du type  $\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{py})_2$  ou encore  $\text{MCl}(\text{CO})_2(\text{py})$  avec  $\text{M} = \text{Rh}(\text{I}), \text{Ir}(\text{I})$  et  $\text{py} =$  dérivé du ferrocène contenant un noyau pyridinique. Nous avons synthétisé un exemple de complexe de Pd (Figure 138) avec le composé **48** (chapitre II) pour montrer la faisabilité de ce type de composés hétérobimétalliques mésomorphes qui ne sont pas si courant dans la littérature. Le composé **85** semble montrer (par DSC et microscopie à lumière polarisée) un comportement mésomorphe, probablement colonnaire, entre 72 et 183°C.

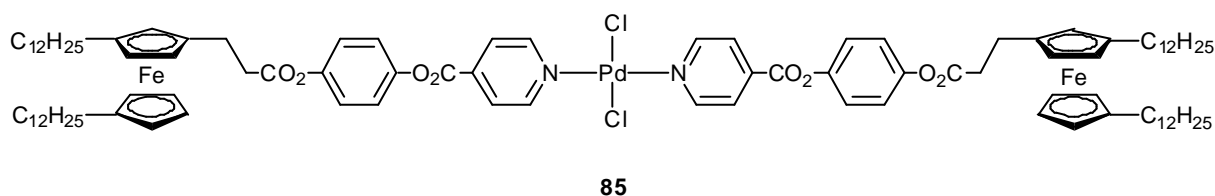


Figure 138

## **Partie Expérimentale**

# 1 Réactifs, gaz et solvants

## Réactifs

Substance	Abréviation	Provenance	Qualité	N° référence (fournisseur)
Acide azélaïque		Fluka	99%	11470
Acide benzoïque benzylester 4-hydroxy		Fluka	98%	54670
Acide butanoïque-4-bromure de triphényle phosphonium		Fluka	99%	21875
Acide glutarique		Fluka	98%	49660
Acide hexadécanedioïque		Fluka	98%	52230
Acide isonicotinique		Fluka	>99%	58930
Acide malonique		Fluka	99%	63290
Acide (L)-(+)-mandélique		Fluka	99%	63460
Acide (-)menthoxyacétique		Aldrich	98%	M300-0
Acide (S)-(+)-2- phénylpropionique		Aldrich	97%	27,990-0
Acide pimélique		Fluka	99%	80500
Acide téréphtalique		Fluka	99%	86420
Acide tétrafluoroborique (solution étherée)	HBF <sub>4</sub>	Fluka	Pract, 54%	15592
Acide toluène-4-sulphonique monohydrate	PTSA	Fluka	99%	89760
Alcool benzylique		Fluka	>99%	13160
Benzoquinone		Fluka	>98%	12310
4-Carboxybenzaldéhyde		Fluka	97%	21873
Chlorite de sodium	NaClO <sub>2</sub>	Fluka	80%	71390
Chlorure d'aluminium	AlCl <sub>3</sub>	Fluka	98%	06230
Chlorure de décanoyle		Fluka	98%	21460
Chlorure de fer <sup>III</sup> anhydre	FeCl <sub>3</sub>	Fluka	98%	12321
Chlorure de malonyle		Aldrich	97%	M160-1
Chlorure de thionyle	SOCl <sub>2</sub>	Fluka	98%	88950
Dichlorobis(benzonitrile) palladium <sup>II</sup>		Strem chemicals	Lot 27- A	46-0400
N,N'- dicyclohexylcarbodiimide	DCC	Fluka	99%	36650
Diméthylformamide	DMF	Fluka	99,5%	
Ferrocène		Veba Oel AG		
Acide (S)-(+)-		Fluka	98%	52545

hexahydromandélique				
Hydroquinone		Fluka	99%	53960
Hydroquinone monobenzyléther		Fluka	99%	54029
Hydruure de lithium et d'aluminium	LiAlH <sub>4</sub>	Fluka	97%	62420
Méthanol		Fluka	Puriss	65543
Palladium sur charbon actif	Pd/C	Fluka	Puriss.	75990
Piperidine		Fluka	99%	80640
POCl <sub>3</sub>		Fluka	98%	79580
Pyridine		Fluka	99,8%	82702
4-Pyrrolidino pyridine	4-ppy	Aldrich	98%	21,337-3
Acide sulfamique	NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	Fluka	99%	86042
<i>tert</i> -butoxyde de potassium	<sup>t</sup> BuOK	Fluka	97%	60100
Tétrafluoroborate de nitrosyle	NOBF <sub>4</sub>	Fluka	98%	74010
Tosylate d'argent	AgTOs	Fluka	purum	85320
Triéthylamine	NEt <sub>3</sub>	Fluka	99,5%	90330

#### Purification des réactifs

Le chlorure de malonyle est distillé sous pression réduite (10 mm Hg) et conservé sous argon à -20°C. Les autres réactifs sont utilisés sans purification.

#### Réactifs préparés selon la littérature

Substances	Préparés selon la littérature (référence)
<b>1, 6, 24, 75</b> , acide 6-nonaméthylferrocène hexanoïque	167
<b>19</b>	175
<b>25, 34, 35</b>	176
<b>78</b>	37
acide <i>p</i> -benzyloxy benzoïque	205
<i>p</i> -benzyloxycarbonyl benzaldéhyde	197
acide glutarique monobenzylester	185
acide 4-[( <i>S</i> )-2-méthylbutoxy]benzoïque	198
St(1-4)	192

St(6-4), St(10-4)	109
St(8-3,4)	52
St(14-3,4)	193
St(8-3,4,5), St(14-3,4,5)	53

### Gaz

L'argon et l'azote 95 proviennent de la société Carbagas.

### Solvants

Le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est préséché sur  $\text{MgSO}_4$  puis distillé sur  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Le THF est préséché sur KOH puis distillé sur K/benzophénone. L'éther est distillé sur NaH. Pour les réactions, les solvants sont utilisés directement après purification. Pour les extractions et les purifications (chromatographie sur colonne, cristallisation et précipitation), les solvants utilisés sont de qualité technique.

## 2 Techniques expérimentales

### Chromatographie sur couche mince

Les chromatographies sur couches minces sont effectuées sur des feuilles d'aluminium recouvertes de 0,2 mm de gel de silice 60F<sub>254</sub> de la société Merck.

### Chromatographie sur colonne (CC)

Les chromatographies sur colonne sont réalisées à l'aide de gel de silice SDS 0,060 à 0,200 mm de granulométrie 70-310 mesh. La masse de silice utilisée correspond à 30 – 100 fois la masse du mélange.

### Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres  $^1\text{H}$ -RMN sont enregistrés sur un spectromètre Bruker AMX-400 (400MHz) ou Varian GEMINI (200MHz). Le standard interne correspond aux solvants résiduels non deutérés :  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 7,264$  ppm),  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta = 5,32$  ppm), acétone- $\text{d}_6$  ( $\delta = 2,04$  ppm) et THF- $\text{d}_8$  ( $\delta = 3,62$  et  $1,76$  ppm). La multiplicité des signaux est exprimée par les abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplet) et m (multiplet).

### Analyse élémentaire

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

#### *Spectrométrie UV-Vis*

Les spectres UV-Vis sont enregistrés avec un appareil Hewlett Packard HC 8452 dans des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur. Les échantillons ont une concentration d'environ  $10^{-6}$  mol/l dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de qualité HPLC (Riedel de Haën).

#### *Spectrométrie IR*

Les spectres IR ont été enregistrés à partir de pastilles de KBr ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) avec un spectromètre de type Perkin-Elmer FTIR 1720 X.

#### *Polarimétrie*

Les mesures de pouvoir rotatoire spécifique ont été mesurées avec un polarimètre Perkin-Elmer 241.

#### *Microscopie 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.

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

Les mesures de DSC ont été effectuées dans une cellule de mesure METTLER DSC 822. Le système est étalonné avant chaque mesure avec un échantillon d'indium. Les échantillons (1-2 mg) sont placés dans un creuset en aluminium sous un courant d'azote et d'hélium comme gaz de balayage. Les températures de transition sont déterminées par la méthode des tangentes (onset) et les enthalpies de transition sont données par l'intégration des pics. Les points de fusion sont également mesurés par cette méthode.

#### *Analyse aux rayons X*

Les composés analysés par diffraction des rayons X dans les chapitres I et III et le composé **57** dans le chapitre II ont été étudiés au LPS (Université de Paris sud, Orsay) sur deux montages différents :

1) un faisceau, produit par un générateur composé d'une anticathode en cuivre, est réfléchi sur un monochromateur en graphite pyrolitique doublement courbé sélectionnant la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre (0,1542 nm). Un collimateur donne un faisceau parallèle de section 1 mm x 1 mm à la position de l'échantillon. Les diffractogrammes sont enregistrés par une caméra CCD. Les échantillons sont introduits dans un capillaire en verre de Lindeman (1 mm de diamètre)

scellés. Les capillaires sont placés dans un four, qui donne un gradient contrôlé de température le long de l'axe du capillaire.

2) ce montage utilise comme source de rayons X le rayonnement synchrotron du Laboratoire d'Utilisation des Rayonnements Electromagnétiques (LURE), installé sur la ligne D43. La longueur d'onde du faisceau (0,1448 nm) est sélectionnée par un monochromateur triangulaire en germanium (111). Le faisceau possède une forte brillance qui permet des temps de pause très courts. L'échantillon est placé dans un capillaire en verre de Lindeman (1 mm de diamètre). Les capillaires sont placés dans un four, qui donne un gradient contrôlé de température le long de l'axe du capillaire. Les diffractogrammes sont enregistrés par une caméra CCD.

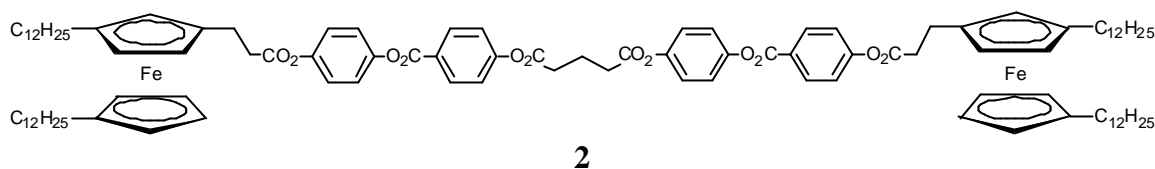
Les composés analysés par diffraction des rayons X dans le chapitre II ont été étudiés au GMO (Université de Strasbourg) sur deux montages différents :

1) la chambre utilisée pour explorer le domaine des grands angles de Bragg est traversée par un faisceau linéaire  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  issu d'un générateur à tube scellé (modèle XRG 2500 de INEL) et focalisé par un monochromateur à lame de quartz courbée (géométrie du type Guinier en transmission). L'enregistrement des diffractogrammes est réalisé avec un compteur courbe (modèle CPS 120 de INEL) dans la plage 25 – 300°C.

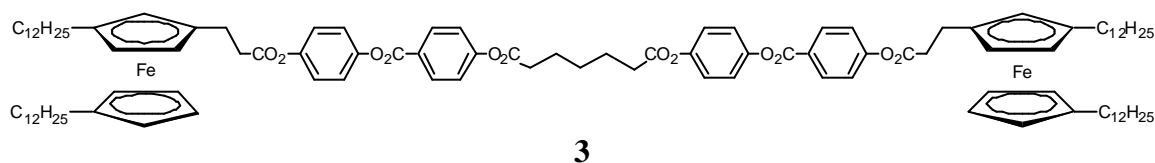
2) la chambre utilisée pour explorer le domaine des petits angles de Bragg est traversée par un faisceau linéaire  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  issu d'un générateur à tube scellé (modèle 1009 PHILIPS) et focalisé par un monochromateur à lame de quartz courbée (géométrie du type Guinier en transmission). Les diffractogrammes sont enregistrés sur films photographiques dans la fenêtre 80 – 2,0 Å.

Pour les deux méthodes de mesure, les échantillons sont placés dans des capillaires en verre de Lindemann et la température est réglée avec une précision de 0,3° dans la plage 25 – 300°C.

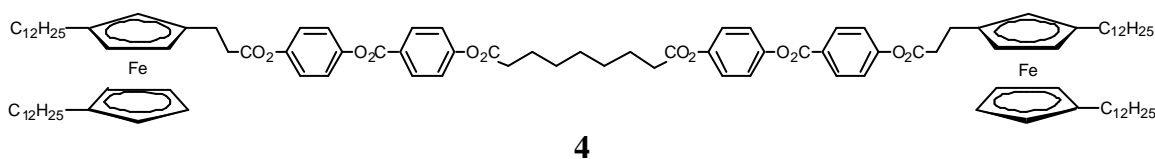
### 3 Synthèse



Une solution contenant 0,150 g (0,190 mmol) de **1**, 0,013 g (0,100 mmol) d'acide glutarique, 0,041 g (0,200 mmol) de DCC et 3 mg (0,020 mmol) de 4-ppy dans 4 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est agitée à température ambiante pendant 5 h. Après filtration sur coton, le solvant est évaporé et le résidu purifié par C.C. (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 40 : 1). Après cristallisation dans de l'hexane, on recueille 0,122 g (75%) de **2**.  $R_f = 0,85$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 40 : 1).  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta_{\text{H}}$ : 0,88 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 1,20-1,35 (m, 72H, 36 x  $\text{CH}_2$ ); 1,45-1,53 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$ ); 2,17-2,37 (m, 10H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$  /  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ); 2,71-2,82 (m, 12H,  $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$  /  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ); 3,91-3,97 (m, 14H,  $H\text{-Cp}$ ); 7,13 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ); 7,23 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ); 7,29 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ); 8,24 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ). MS (ESI) : 1709,9 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{105}\text{H}_{144}\text{O}_{12}\text{Fe}_2$  (1709,98) : C, 73,75; H, 8,49. Trouvé : C, 73,63; H, 8,47.

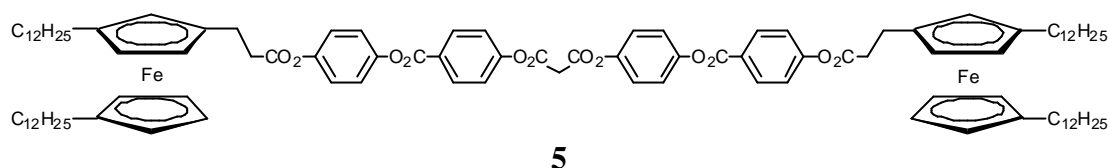


Une solution contenant 0,150 g (0,190 mmol) de **1**, 0,016 g (0,100 mmol) d'acide pimélique, 0,041 g (0,200 mmol) de DCC et 3 mg (0,020 mmol) de 4-ppy dans 4 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est agitée à température ambiante pendant 6 h. Après filtration sur coton, le solvant est évaporé et le résidu purifié par C.C. (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 20 : 1). Après cristallisation dans de l'hexane, on recueille 0,132 g (80%) de **3**.  $R_f = 0,85$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 40 : 1).  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta_{\text{H}}$ : 0,88 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 1,20-1,35 (m, 72H, 36 x  $\text{CH}_2$ ); 1,45-1,52 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$ ); 1,56-1,62 (m, 2H,  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1,81-1,88 (m, 4H,  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2$ ); 2,26-2,34 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ); 2,66 (t, 4H,  $\text{O}_2\text{CCH}_2$ ); 2,71-2,81 (m, 8H,  $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ); 3,90-3,97 (m, 14H,  $H\text{-Cp}$ ); 7,13 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ); 7,23 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ); 7,27 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ); 8,22 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ). MS (ESI) : 1736,1 ( $[\text{M}-\text{H}]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{107}\text{H}_{148}\text{O}_{12}\text{Fe}_2$  (1738,03) : C, 73,94; H, 8,58. Trouvé : C, 74,00; H, 8,61.

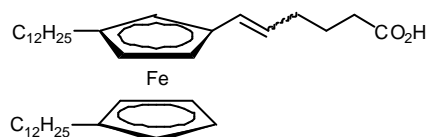


Une solution contenant 0,150 g (0,190 mmol) de **1**, 0,036 g (0,100 mmol) d'acide azélaïque, 0,039 g (0,190 mmol) de DCC et 3 mg (0,020 mmol) de 4-ppy dans 4 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est agitée

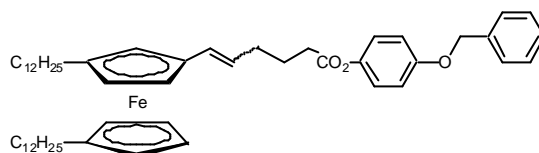
à température ambiante pendant 7 h. Après filtration sur coton, le solvant est évaporé et le résidu purifié par C.C. (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 20 : 1). Après cristallisation dans de l'hexane, on recueille 0,084 g (50%) de **4**.  $R_f = 0,85$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 40 : 1).  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta_{\text{H}}$  : 0,88 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,20-1,35 (m, 72H, 36 x  $\text{CH}_2$ ) ; 1,45-1,52 (m, 12H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$  /  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) ; 1,75-1,80 (m, 4H,  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2$ ) ; 2,26-2,33 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,62 (t, 4H,  $\text{O}_2\text{CCH}_2$ ) ; 2,71-2,81 (m, 8H,  $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 3,90-3,96 (m, 14H,  $H\text{-Cp}$ ) ; 7,13 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,23 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,26 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,22 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ). MS (ESI) : 1765,9 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{109}\text{H}_{152}\text{O}_{12}\text{Fe}_2$  (1766,09) : C, 74,13; H, 8,67. Trouvé : C, 74,12; H, 8,80.



A une solution de 0,215 g (0,310 mmol) de **1** dans 3 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  préalablement refroidie à  $0^\circ\text{C}$ , on ajoute successivement 52  $\mu\text{l}$  (0,375 mmol) de  $\text{NEt}_3$  et 15  $\mu\text{l}$  (0,150 mmol) de dichlorure de malonyle. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 4 h. Le solvant est évaporé et le résidu purifié par C.C. (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 40 : 1). Après cristallisation dans de l'hexane, on recueille 0,040 g (16%) de **5**.  $R_f = 0,85$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 40 : 1).  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta_{\text{H}}$  : 0,88 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,20-1,35 (m, 72H, 36 x  $\text{CH}_2$ ) ; 1,46-1,52 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,25-2,33 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,70-2,81 (m, 8H,  $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 3,92-3,98 (m, 14H,  $H\text{-Cp}$ ) ; 3,97 (s, 2H,  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$ ) ; 7,14 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,24 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,36 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,27 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ). MS (ESI) : 1735,8 ( $[\text{M}+\text{MeOH}+\text{Na}]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{103}\text{H}_{140}\text{O}_{12}\text{Fe}_2$  (1681,93) : C, 73,55 ; H, 8,39. Trouvé : C, 73,74 ; H, 8,48.

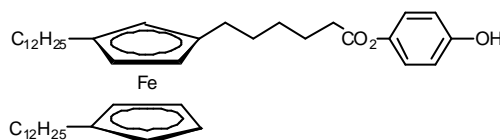


A une suspension de 1,56 g ( 3,52 mmol) de bromure de (4-carboxyphényl) triphénylphosphonium dans 15 ml de THF sec, on ajoute goutte à goutte une solution de 0,99 g (8,81 mmol) de  $^t\text{BuOK}$  dans 10 ml de THF sec. On laisse sous agitation à température ambiante pendant 20 min puis on ajoute goutte à goutte une solution de 0,97 g (1,76 mmol) de **6** dans 15 ml de THF sec. On laisse sous agitation à température ambiante pendant 1 h, puis on réduit à 10 ml de THF. On verse sur 200 ml d'un mélange eau/glace, on ajoute 100 ml d'éther puis on acidifie avec une solution d' $\text{HCl}$  10%. La phase étherée est lavée à l'eau, séchée sur  $\text{MgSO}_4$  puis évaporée à sec. Le résidu est purifié par C.C. (éluant : éther /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  2 : 1). On recueille 0,99 g (89%) de **7** (huile).  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz, acetone- $d_6$ )  $\delta_{\text{H}}$  : 0,90 (t, 6H,  $-\text{CH}_3$ ) ; 1,20-1,35 (m, 36 H, 18 x  $-\text{CH}_2-$ ) ; 1,45-1,59 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 1,72-1,81 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 2,29-2,42 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$  /  $\text{CH}_2\text{-Csp}_2$  /  $-\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 3,90-4,23 (m, 7H,  $H\text{-Cp}$ ) ; 5,45 (dt, 1H,  $\text{CH-sp}_2$  cis,  $^3J_{\text{cis}} = 11,4$  Hz) ; 5,78 (dt, 1H,  $\text{CH-sp}_2$  trans,  $^3J_{\text{trans}} = 15,5$  Hz) ; 6,03-6,11 (m, 1H,  $\text{CH-sp}_2$ ) ; 10,51 (s, 1H,  $\text{CO}_2\text{H}$ ). MS (ESI) : 634,5 ( $[\text{M}]^+$ ).



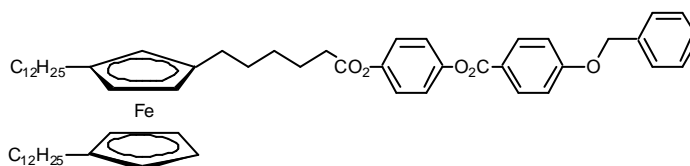
## 8

Une solution contenant 0,485 g (0,760 mmol) de **7**, 0,206 g (1,000 mmol) de DCC, 0,015 g (0,100 mmol) de 4-ppy, 0,200 g (1,000 mmol) d'hydroquinone monobenzyléther dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est agitée à température ambiante pendant 3 h. Après filtration sur coton, le solvant est évaporé et le résidu est purifié par C.C. (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 40 :1). On recueille 0,461 g (75%) de **8**.  $T_F = 50^\circ\text{C}$ .  $R_f = 0,85$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 40 : 1).  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_H$  : 0,92 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,20-1,35 (m, 36 H, 18 x  $\text{CH}_2$ ) ; 1,40-1,56 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 1,88-1,97 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 2,20-2,40 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$  /  $\text{CH}_2\text{-Csp}_2$ ) ; 2,59-2,65 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 3,89-4,17 (m, 7H,  $H\text{-Cp}$ ) ; 5,07 (s, 2H,  $\text{OCH}_2$ ) ; 5,46 (dt, 1H,  $\text{sp}_2\text{CH}$  cis,  $^3J_{\text{cis}} = 11,3$  Hz) ; 5,74 (dt, 1H,  $\text{sp}_2\text{CH}$  trans) ; 6,08 (m, 1H,  $\text{sp}_2\text{CH}$ ) ; 6,98 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,02 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,34-7,47 (m, 5H,  $H\text{-arom.}$ ). MS (ESI) : 816,7 ( $[\text{M}]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{53}\text{H}_{76}\text{O}_3\text{Fe}$  (817,03) : C, 77,91 ; H, 9,38. Trouvé : C, 77,87 ; H, 9,41.



## 9

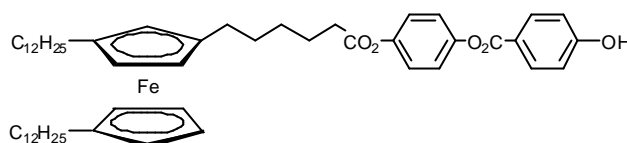
Une solution contenant 1,80 g (2,32 mmol) de **8** dans 30 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est placée dans un réacteur à hydrogénation et 0,22 g de Pd(10%)/C sont additionnés. Le réacteur est chargé avec 4 bar d' $\text{H}_2$  et agité pendant 3 h. Le mélange est filtré sur célite et après évaporation du solvant, le résidu est purifié par C.C. (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 30 :1 puis 15 : 1). On recueille 1,45 g (91%) de **9**.  $T_F = 41^\circ\text{C}$ .  $R_f = 0,60$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 40 : 1).  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz, acétone- $d_6$ )  $\delta_H$  : 0,90 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,20-1,35 (m, 36H, 18 x  $\text{CH}_2$ ) ; 1,45-1,55 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 1,70-1,75 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 2,30-2,40 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,55 (t, 2H,  $\text{-CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 3,90-3,95 (m, 7H,  $H\text{-Cp}$ ) ; 6,84 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 6,93 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,37 (s, 1H,  $\text{OH}$ ). MS (ESI) : 728,7 ( $[\text{M}]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{46}\text{H}_{72}\text{O}_3\text{Fe}$  (728,92) : C, 75,80 ; H, 9,96. Trouvé : C, 75,71 ; H, 9,94.



## 10

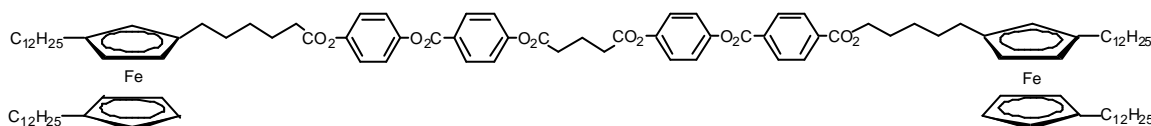
Une solution contenant 2,36g (3,25 mmol) de **9**, 1,11 g (4,86 mmol) d'acide *p*-benzyloxy benzoïque, 3,00 g (14,50 mmol) de DCC, 48 mg (0,32 mmol) de 4-ppy dans 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est agitée à température ambiante pendant 2 h. Après filtration sur coton, le solvant est

éaporé et le résidu est purifié par C.C. (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{AcOEt}$  40 : 1). On recueille 2,84 g (93%) de **10**.  $T_F = 70^\circ\text{C}$ .  $R_f = 0,85$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{AcOEt}$  40 : 1).  $^1\text{H-RMN}$  (200 MHz, acétone- $d_6$ )  $\delta_H$ : 0,90 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1,20-1,35 (m, 36H, 18 x  $\text{CH}_2$ ); 1,40-1,60 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$ ); 1,70-1,80 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ); 2,30-2,40 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ); 2,63 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ); 3,90-3,95 (m, 7H,  $H\text{-Cp}$ ); 5,31 (s, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 7,22 (d, 2H,  $H\text{-arom}$ ); 7,23 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ); 7,33 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ); 7,35-7,55 (m, 5H,  $H\text{-arom.}$ ); 8,16 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ). MS (ESI) : 938,9 ( $[\text{M}]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{60}\text{H}_{82}\text{O}_5\text{Fe}$  (939,15) : C, 76,74 ; H, 8,80. Trouvé : C, 76,59 ; H, 8,80.



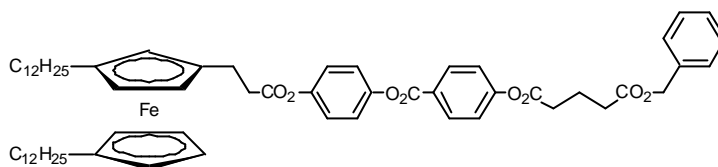
## 11

Une solution contenant 4,08 g (4,34 mmol) de **10** dans 100 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est placée dans un réacteur à hydrogénation et 0,50 g de  $\text{Pd}(10\%)/\text{C}$  sont additionnés. Le réacteur est chargé avec 4 bar d' $\text{H}_2$  et agité pendant 3 h. Le mélange est filtré sur célite, le solvant est évaporé et le résidu purifié par C.C. (éluant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{AcOEt}$  20 : 1 puis 10 : 1). On recueille 3,30 g (90%) de **11**.  $T_F = 47^\circ\text{C}$ .  $R_f = 0,60$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{AcOEt}$  40 : 1).  $^1\text{H-RMN}$  (200 MHz, acétone- $d_6$ )  $\delta_H$ : 0,90 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1,20-1,35 (m, 36H, 18 x  $\text{CH}_2$ ); 1,40-1,60 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$ ); 1,70-1,90 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ); 2,25-2,40 (6H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ); 2,63 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ); 3,90-4,00 (m, 7H,  $H\text{-Cp}$ ); 7,03 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ); 7,21 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ); 7,31 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ); 8,10 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ); 9,42 (s, 1H,  $\text{OH}$ ). MS (ESI) : 848,7 ( $[\text{M}]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{53}\text{H}_{76}\text{O}_5\text{Fe}$  (849,03) : C, 74,98 ; H, 9,02. Trouvé : C, 75,03 ; H, 9,12.



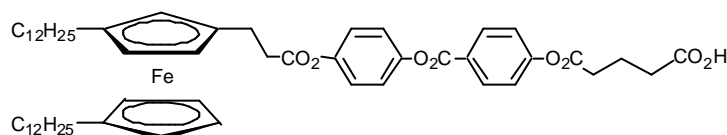
## 12

Une solution contenant 0,600 g (0,700 mmol) de **11**, 0,046 g (0,350 mmol) d'acide glutarique, 0,363 g (1,760 mmol) de DCC et 10 mg (0,03 mmol) de 4-ppy dans 5 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est agitée à température ambiante pendant 1 h. Après filtration sur coton, le solvant est évaporé et le résidu purifié par C.C. (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{AcOEt}$  40 : 1). Après précipitation dans du méthanol, on recueille 0,540 g (86%) de **12**.  $R_f = 0,85$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{AcOEt}$  40 : 1).  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta_H$ : 0,88 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 1,20-1,35 (m, 72H, 36 x  $\text{CH}_2$ ); 1,41-1,58 (m, 12H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$ ); 1,73-1,80 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ); 2,17-2,32 (m, 14H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$  /  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ); 2,58 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ); 2,80 (t, 4H,  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ); 3,85-3,91 (m, 14H,  $H\text{-Cp}$ ); 7,14 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ); 7,23 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ); 7,29 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ); 8,24 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ). MS (ESI) : 1794,0 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{111}\text{H}_{156}\text{O}_{12}\text{Fe}_2$  (1794,14) : C, 74,31 ; H, 8,76. Trouvé : C, 74,28 ; H, 8,71.



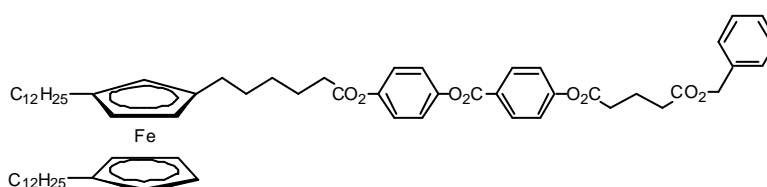
13

Une solution contenant 1,10 g (1,36 mmol) de **1**, 0,30 g (1,35 mmol) d'acide glutarique monobenzylester, 0,56 g (2,72 mmol) de DCC et 20 mg (0,10 mmol) de 4-ppy dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec est agitée à température ambiante pendant 1 h. Après filtration sur coton, le solvant est évaporé et le résidu purifié par C.C. (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 40 : 1). On recueille 1,19 g (87%) de **13**.  $T_F = 62^\circ\text{C}$ .  $R_f = 0,80$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 40 : 1).  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta_H$ : 0,88 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1,20-1,35 (m, 40H, 20 x  $\text{CH}_2$ ); 1,45-1,52 (m, 4H, - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$ ); 2,04-2,12 (m, 2H,  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ); 2,26-2,34 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ); 2,52 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Bn}$ ); 2,69 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ); 2,71-2,80 (m, 4H,  $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ); 3,91-3,97 (m, 7H,  $H\text{-Cp}$ ); 5,13 (s, 2H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{-arom.}$ ); 7,13 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ); 7,26 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ); 7,28-7,39 (m, 5H,  $H\text{-arom.}$ ); 8,22 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ). MS (ESI) : 1010,6 ( $[\text{M}]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{62}\text{H}_{82}\text{O}_8\text{Fe}$  (1011,17) : C, 73,65; H, 8,17. Trouvé : C, 73,53; H, 8,18.



14

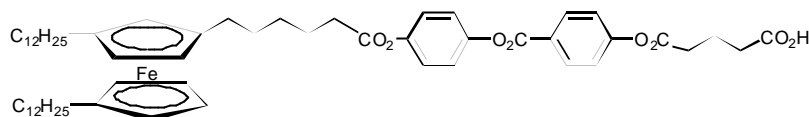
Une solution contenant 1,10 g (1,09 mmol) de **13** dans 100 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est placée dans un réacteur à hydrogénation et 0,12 g de Pd(10%)/C sont additionnés. Le réacteur est chargé avec 4 bar d' $\text{H}_2$  et agité pendant 5 h. Le mélange est filtré sur célite, le solvant est évaporé et le résidu purifié par C.C. (éluant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{Et}_2\text{O}$  6 : 1). On recueille 0,76 g (76%) de **14**.  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta_H$ : 0,88 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1,20-1,35 (m, 40H, 20 x  $\text{CH}_2$ ); 1,40-1,47 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$ ); 2,04-2,11 (m, 2H,  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ); 2,19-2,29 (m, 4H, - $\text{CH}_2\text{Cp}$ ); 2,54 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ); 2,60-2,69 (m, 2H,  $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ); 2,72 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ); 2,76-2,80 (m, 2H,  $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ); 3,99-4,03 (m, 7H,  $H\text{-Cp}$ ); 7,14 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ); 7,23 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ); 7,27 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ); 8,23 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{55}\text{H}_{76}\text{O}_8\text{Fe}$  (1223,38) : C, 71,72; H, 8,32. Trouvé : C, 71,79; H, 8,37.



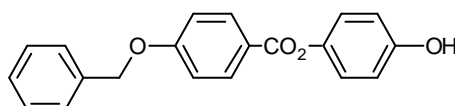
16

Une solution contenant 2,25 g (2,65 mmol) de **11**, 0,64 g (2,90 mmol) d'acide glutarique monobenzylester et 0,82 g (2,68 mmol) de DCC dans 60 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est agitée à  $0^\circ\text{C}$  pendant 30 min, puis 40 mg (0,03 mmol) de 4-ppy sont ajoutés, et le mélange est agité à température ambiante pendant 30 min. Après filtration sur coton, le solvant est évaporé et le résidu purifié par C.C. (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 40 : 1). Après précipitation dans du

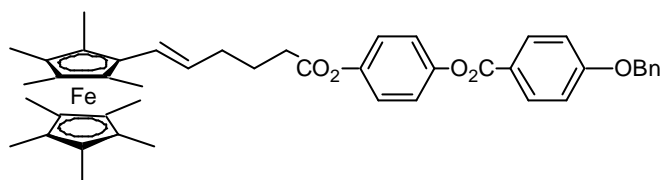
méthanol, on recueille 1,80 g (65%) de **16**.  $T_F = 50^\circ\text{C}$ .  $R_f = 0,85$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{AcOEt}$  40 : 1).  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta_H$  : 0,88 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,20-1,35 (m, 36H, 18 x  $\text{CH}_2$ ) ; 1,45-1,58 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ) ; 1,73-1,80 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 2,04-2,12 (m, 2H,  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 2,22-2,31 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,53 ; 2,58 ; 2,80 (3 x t, 6H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$  /  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 3,87-3,92 (m, 7H,  $H\text{-Cp}$ ) ; 5,13 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-arom.}$ ) ; 7,14 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,23 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,25 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,31-7,40 (m, 5H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,22 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ). MS (ESI) : 1052,5 ( $[\text{M}]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{65}\text{H}_{88}\text{O}_8\text{Fe}$  (1053,26) : C, 74,12 ; H, 8,42. Trouvé : C, 74,09 ; H, 8,44.

**17**

Une solution contenant 1,80 g (1,71 mmol) de **16** dans 100 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est placée dans un réacteur à hydrogénation et 0,20 g de Pd(10%)/C sont additionnés. Le réacteur est chargé avec 4 bar d' $\text{H}_2$  et agité pendant 2 h. Le mélange est filtré sur célite, le solvant est évaporé et le résidu purifié par C.C. (éluant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{Et}_2\text{O}$  15 : 1 puis 5 : 1). Après recristallisation dans de l'éthanol, on recueille 1,06 g (64%) de **17**.  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta_H$  : 0,88 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,20-1,35 (m, 36H, 18 x  $\text{CH}_2$ ) ; 1,41-1,58 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ) ; 1,73-1,80 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 2,04-2,12 (m, 2H,  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 2,22-2,30 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,53-2,60 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$  /  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ) ; 2,72 (t, 2H,  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ) ; 3,85-3,91 (m, 7H,  $H\text{-Cp}$ ) ; 7,14 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,23 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,27 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,23 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ). MS (ESI) : 962,5 ( $[\text{M}]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{58}\text{H}_{82}\text{O}_8\text{Fe}$  (963,13) : C, 72,33 ; H, 8,66. Trouvé : C, 72,28 ; H, 8,61.

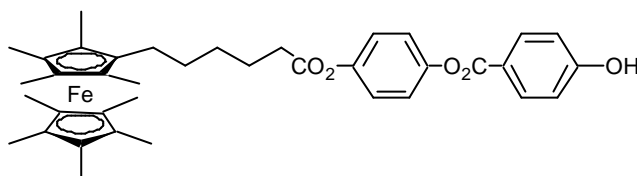
**18**

Une solution de 5,00 g (21,00 mmol) d'acide *p*-benzyloxybenzoïque et 30,00 g (254,00 mmol) de  $\text{SOCl}_2$  dans 300 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est portée à reflux pendant 3 h. Le solvant et l'excès de  $\text{SOCl}_2$  sont évaporés et le chlorure d'acide obtenu est séché sous pression réduite. Le chlorure d'acide est dissous dans 100 ml de pyridine et 12,00 g (110,00 mmol) d'hydroquinone sont ajoutés par portions, puis on laisse sous agitation à température ambiante pendant 16 h. Le diester formé est éliminé par filtration puis la solution est versée sur 400 ml d' $\text{HCl}$  2N. On ajoute une solution d' $\text{HCl}$  concentré jusqu'à pH acide, puis on filtre le produit, qui est ensuite recristallisé 2 fois dans de l'éthanol. On recueille 3,65 g (52%) de **18**.  $T_F = 208^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-RMN}$  (200 MHz, acétone- $d_6$ )  $\delta_H$  : 5,29 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ) ; 6,91 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,09 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,21 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,38-7,56 (m, 5H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,14 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,43 (s, 1H,  $\text{OH}$ ). MS (ESI) : 319,1 ( $[\text{M-H}]^-$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (320,34) : C, 74,99 ; H, 5,03. Trouvé : C, 74,90 ; H, 5,05.



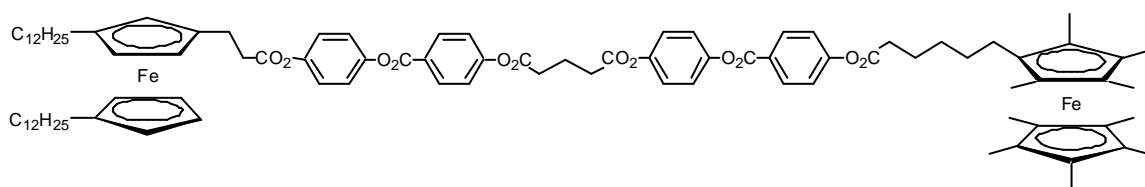
20

Une solution contenant 0,53 g (1,27 mmol) de **19**, 0,43 g (1,34 mmol) de **18**, 0,52 g (2,54 mmol) de DCC, 15 mg (0,13 mmol) de 4-ppy dans 10 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est agitée à température ambiante pendant 0,5 h. Après filtration sur coton, le solvant est évaporé et le résidu est purifié par C.C. (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt /  $\text{NEt}_3$  40 : 1 : 0,5). On recueille 0,87 g (95%) de **20**.  $R_f = 0,85$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 40 : 1).  $T_F = 134^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-RMN}$  (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta_H$  : 1,60-1,80 (série m, 27H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,91-1,98 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 2,27-2,33 (m, 2H,  $\text{CpCHCHCH}_2$ ) ; 2,68 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 5,21 (s, 2H,  $\text{OCH}_2$ ) ; 5,73 (dt, 1H,  $\text{sp}_2\text{CH trans}$ ,  $^3J_{\text{trans}} = 16,0$  Hz) ; 6,10 (d, 1H,  $\text{sp}_2\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{trans}} = 15,8$  Hz) ; 7,12 (d, 2H,  $H\text{-arom}$ ) ; 7,16 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,23 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,38-7,51 (m, 5H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,18 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ). MS (ESI) : 726,3 ( $[\text{M}]^+$ ).



21

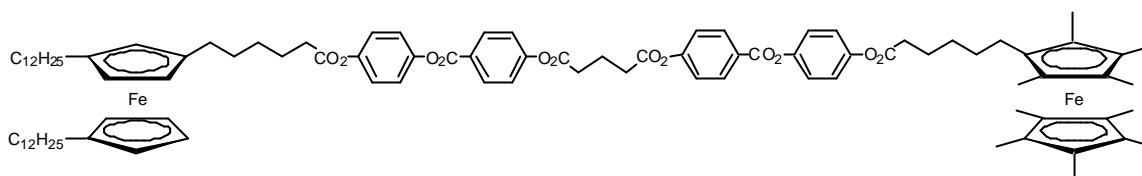
Une solution contenant 0,50 g (0,70 mmol) de **20** dans 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est placée dans un réacteur à hydrogénation et 0,05 g de Pd(10%)/C sont additionnés. Le réacteur est chargé avec 4 bar d' $\text{H}_2$  et agité pendant 4 h. Le mélange est filtré sur célite et après évaporation du solvant, le résidu est lavé avec du méthanol. On recueille 0,37 g (83%) de **21**.  $T_F = >200^\circ\text{C}$  (déc.).  $R_f = 0,30$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 40 : 1).  $^1\text{H-RMN}$  (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta_H$  : 1,20-1,80 (série m, 35H,  $\text{CH}_3\text{Cp}^* / \text{CH}_2$ ) ; 2,62 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 7,02 (d, 2H,  $H\text{-arom}$ ) ; 7,19 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,30 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,07 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 9,38 (s, 1H,  $\text{OH}$ ). MS (ESI) : 638,3 ( $[\text{M}]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{FeO}_5$  (638,63) : C, 71,47 ; H, 7,26. Trouvé : C, 71,07 ; H, 7,40.



22

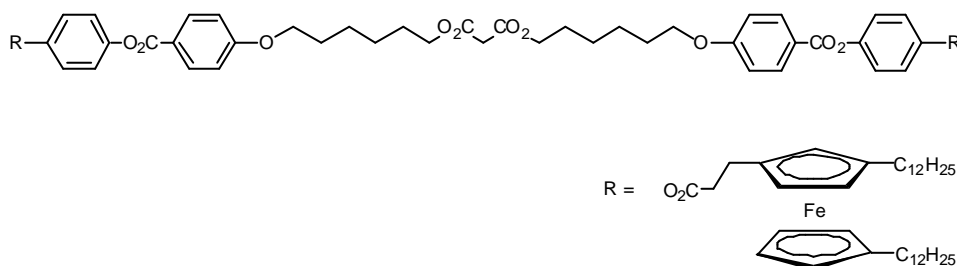
Une solution contenant 0,087 g (0,100 mmol) de **14**, 0,060 g (0,100 mmol) de **21**, 0,038 g (0,200 mmol) de DCC et 2 mg (0,020 mmol) de 4-ppy dans 12 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  préalablement filtré sur alumine basique est agitée à température ambiante pendant 15 min. Après filtration sur coton, le solvant est évaporé et le résidu purifié par 2 C.C. (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt /  $\text{NEt}_3$  40 : 1 : 1 puis heptane / acétone 6 : 1). Après précipitation dans du méthanol, on recueille 0,070 g (48%) de **22**.  $R_f = 0,85$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 40 : 1).  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta_H$  : 0,88 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,20-1,35 (série m,  $\text{CH}_2 / \text{CH}_3\text{Cp}^*$ ) ; 1,71-1,77 (m, 2H,

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 2,17-2,24 (m, 2H,  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 2,26-2,34 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,56 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 2,71-2,81 (m, 8H,  $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2 / \text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 3,90-3,96 (m, 7H,  $H\text{-Cp}$ ) ; 7,13 (2 x d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,23 (2 x d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,29 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,24 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ). MS (ESI) : 1541,7  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{93}\text{H}_{120}\text{O}_{12}\text{Fe}_2$  (1541,66) : C, 72,46; H, 7,85. Trouvé : C, 72,54; H, 7,83.



## 23

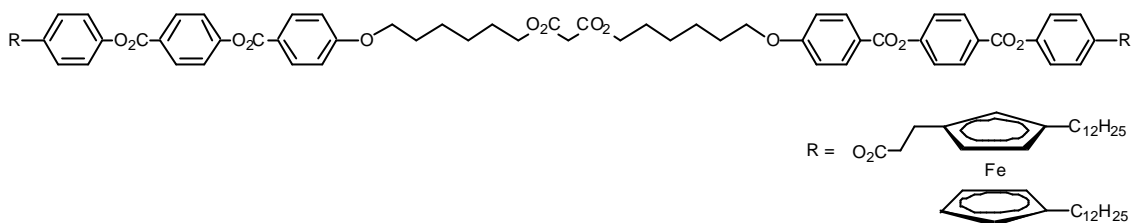
Une solution contenant 0,140 g (0,150 mmol) de **17**, 0,092 g (0,150 mmol) de **21**, 0,045 g (0,230 mmol) de DCC et 2 mg (0,020 mmol) de 4-ppy dans 40 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  préalablement filtré sur alumine basique est agitée à température ambiante pendant 20 min. Après filtration sur coton, le solvant est évaporé et le résidu purifié par 2 C.C. (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{AcOEt} / \text{NEt}_3$  40 : 1 : 1 puis heptane / acétone 7 : 1). Après précipitation dans du méthanol, on recueille 0,054 g (23%) de **23**.  $R_f = 0,85$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{AcOEt}$  40 : 1).  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta_{\text{H}}$  : 0,88 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,12-1,58 (m, 75H,  $\text{CH}_3\text{Cp}^* / \text{CH}_2$ ) ; 1,71-1,80 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 2,17-2,33 (m, 10H,  $\text{CH}_2\text{Cp} / \text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2 / \text{CH}_2\text{Cp}^*$ ) ; 2,55-2,60 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 2,79 (t, 4H,  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 3,84-3,90 (m, 7H,  $H\text{-Cp}$ ) ; 7,13 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,14 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,23 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,29 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,23 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ). MS (ESI) : 1584,1  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{96}\text{H}_{126}\text{O}_{12}\text{Fe}_2$  (1583,74) : C, 72,81 ; H, 8,02. Trouvé : C, 72,85; H, 8,03.



## 26

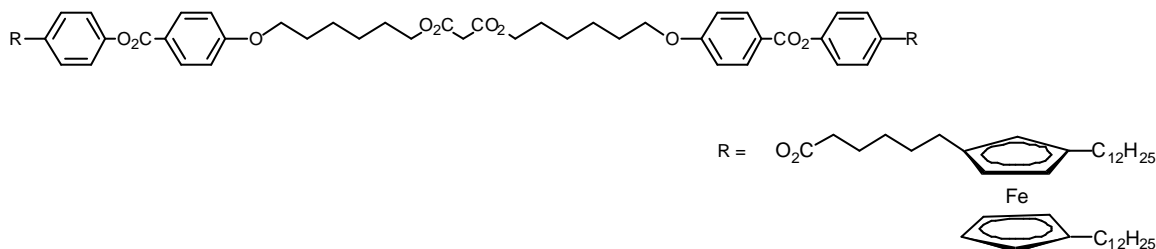
Une suspension contenant 0,040 g (0,070 mmol) de **25** et 0,030 g (0,150 mmol) de DCC dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est agitée à température ambiante pendant 1 h 30. 2 mg (0,015 mmol) de 4-ppy puis une solution de 0,100 g (0,150 mmol) de **24** dans 5 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sont ajoutés au milieu réactionnel qui est agité à température ambiante pendant 48 h. Après filtration sur coton, le solvant est évaporé et le résidu purifié par C.C. (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{AcOEt}$  40 : 1). Après cristallisation dans de l'hexane, on recueille 0,110 g (83%) de **26**.  $R_f = 0,80$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{AcOEt}$  40 : 1).  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta_{\text{H}}$  : 0,88 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,20-1,35 (m, 72H, 36 x  $\text{CH}_2$ ) ; 1,41-1,51 (m, 16H,  $\text{CH}_2$ ) ; 1,66-1,73 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,80-1,87 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$ ) ; 2,24-2,32 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,68-2,80 (m, 8H,  $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 3,36 (s, 2H,  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$ ) ; 3,93-3,98 (m, 14H,  $H\text{-Cp}$ ) ; 4,05 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O-}$ ) ; 4,15 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$ ) ; 6,99 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,11 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,20 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,12 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ). MS

(ESI) : 1881,0 ( $[M]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $C_{115}H_{164}O_{14}Fe_2$  (1882,25) : C, 73,88; H, 8,78. Trouvé : C, 73,52; H, 8,92.



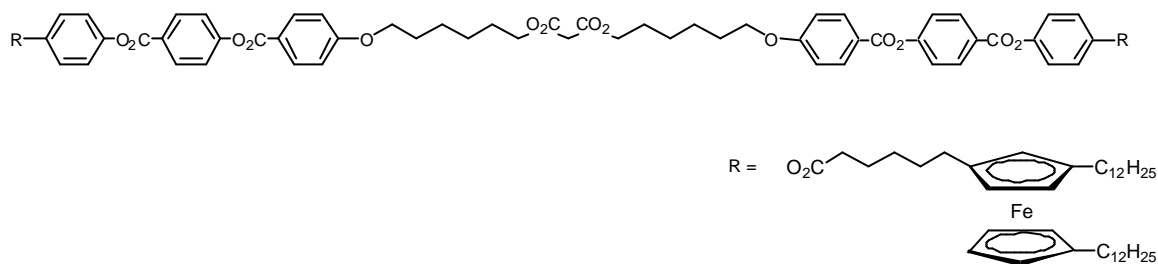
## 27

Une solution contenant 0,530 g (0,660 mmol) de **1**, 0,178 g (0,330 mmol) de **25**, 0,144 g (0,700 mmol) de DCC et 10 mg (0,070 mmol) de 4-ppy dans 15 ml de  $CH_2Cl_2$  est agitée à  $0^\circ C$  pendant 30 min puis à température ambiante pendant 4 h. Après filtration sur coton, le solvant est évaporé et le résidu purifié par C.C. (éluant :  $CH_2Cl_2$  / AcOEt 20 : 1). Après précipitation dans du méthanol, on recueille 0,480 g (69%) de **27**.  $R_f = 0,80$  ( $CH_2Cl_2$  / AcOEt 40 : 1).  $^1H$ -RMN (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta_H$  : 0,88 (t, 12H,  $CH_3$ ) ; 1,20-1,35 (m, 72H, 36 x  $CH_2$ ) ; 1,41-1,57 (m, 16H,  $CH_2$ ) ; 1,66-1,74 (m, 4H,  $CH_2CH_2O$ ) ; 1,80-1,87 (m, 4H,  $CH_2CH_2O_2C$ ) ; 2,26-2,34 (m, 8H,  $CH_2Cp$ ) ; 2,72-2,81 (m, 8H,  $CpCH_2CH_2CO_2$ ) ; 3,37 (s, 2H,  $O_2CCH_2CO_2$ ) ; 3,91-3,97 (m, 14H,  $H-Cp$ ) ; 4,07 (t, 4H,  $CH_2-O$ ) ; 4,15 (t, 4H,  $CH_2O_2C$ ) ; 7,00 (d, 4H,  $H$ -arom.) ; 7,14 (d, 4H,  $H$ -arom.) ; 7,24 (d, 4H,  $H$ -arom.) ; 7,38 (d, 4H,  $H$ -arom.) ; 8,14 (d, 4H,  $H$ -arom.) ; 8,26 (d, 2H,  $H$ -arom.). MS (ESI) : 2122,0 ( $[M+H]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $C_{129}H_{172}O_{18}Fe_2$  (2122,46) : C, 73,00; H, 8,17. Trouvé : C, 73,03; H, 8,19.



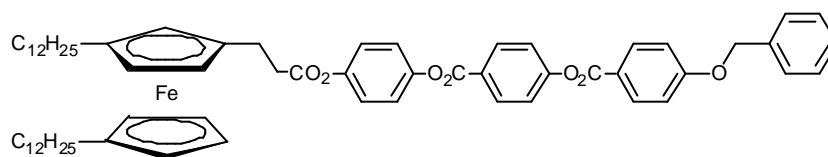
## 28

Une solution contenant 0,300 g (0,410 mmol) de **9**, 0,112 g (0,200 mmol) de **25**, 0,169 g (0,820 mmol) de DCC et 6 mg (0,004 mmol) de 4-ppy dans 5 ml de  $CH_2Cl_2$  est agitée à température ambiante pendant 1 h. Après filtration sur coton, le solvant est évaporé et le résidu purifié par C.C. (éluant :  $CH_2Cl_2$  / AcOEt 40 : 1). Après cristallisation dans de l'hexane, on recueille 0,188 g (48%) de **28**.  $R_f = 0,80$  ( $CH_2Cl_2$  / AcOEt 40 : 1).  $^1H$ -RMN (200 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta_H$  : 0,90 (t, 12H,  $CH_3$ ) ; 1,20-1,35 (m, 60H,  $CH_2$ ) ; 1,45-1,90 (série m larges, 36H,  $CH_2$ ) ; 2,29-2,41 (m, 12H,  $CH_2Cp$ ) ; 2,63 (t, 4H,  $CH_2CO_2$ ) ; 3,44 (s, 2H,  $O_2CCH_2CO_2$ ) ; 3,89-3,95 (m, 14H,  $H-Cp$ ) ; 4,16 (t, 4H,  $CH_2-O$ ) ; 4,17 (t, 4H,  $CH_2O_2C$ ) ; 7,12 (d, 4H,  $H$ -arom.) ; 7,20 (d, 4H,  $H$ -arom.) ; 7,31 (d, 4H,  $H$ -arom.) ; 8,13 (d, 4H,  $H$ -arom.). MS (ESI) : 1965,2 ( $[M]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $C_{121}H_{176}O_{14}Fe_2$  (1966,41) : C, 73,91 ; H, 9,02. Trouvé : C, 73,84 ; H, 9,06.



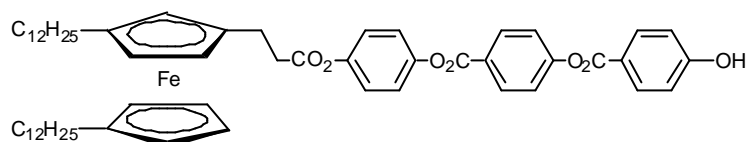
## 29

Une solution contenant 0,300 g (0,350 mmol) de **11**, 0,096 g (0,170 mmol) de **25**, 0,145 g (0,700 mmol) de DCC et 6 mg (0,004 mmol) de 4-ppy dans 5 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est agitée à température ambiante pendant 1 h. Après filtration sur coton, le solvant est évaporé et le résidu purifié par C.C. (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 40 : 1). Après précipitation dans du méthanol, on recueille 0,190 g (51%) de **29**.  $R_f = 0,80$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 40 : 1).  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta_{\text{H}}$  : 0,88 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,20-1,35 (m, 60H,  $\text{CH}_2$ ) ; 1,43-1,59 (m, 24H,  $\text{CH}_2$ ) ; 1,66-1,87 (série m, 12H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$  /  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$  /  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 2,23-2,32 (m, 12H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,58 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 3,37 (s, 2H,  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$ ) ; 3,85-3,91 (m, 14H,  $H\text{-Cp}$ ) ; 4,06 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ) ; 4,15 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$ ) ; 7,00 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,14 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,24 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,38 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,14 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,26 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ). MS (ESI) : 2205,9 ( $[\text{M}]^+$ ) ; 1103,6 ( $[\text{M}]^{2+}$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{135}\text{H}_{184}\text{O}_{18}\text{Fe}_2$  (2206,62) : C, 73,48 ; H, 8,40. Trouvé : C, 73,38 ; H, 8,46.



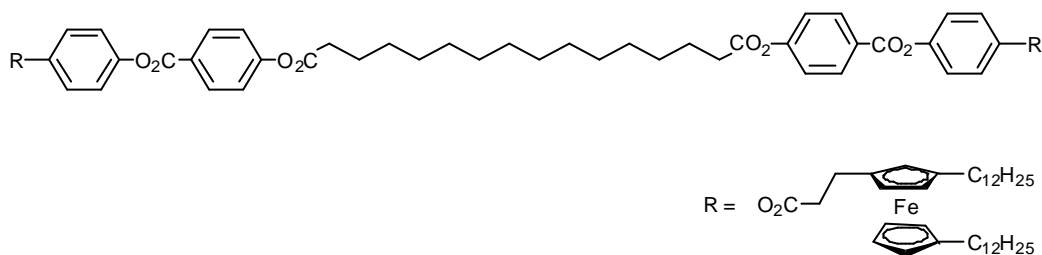
## 30

Une solution contenant 0,300 g (0,370 mmol) de **1**, 0,114 g (0,500 mmol) d'acide *p*-benzyloxy benzoïque, 0,100 g (0,500 mmol) de DCC, 7 mg (0,05 mmol) de 4-ppy dans 4 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est agitée à température ambiante pendant 2 h. Après filtration sur coton, le solvant est évaporé et le résidu est purifié par C.C. (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 40 : 1). On recueille 0,350 g (90%) de **30**.  $T_F = 99^\circ\text{C}$ .  $R_f = 0,85$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 40 : 1).  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta_{\text{H}}$  : 0,88 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,20-1,35 (m, 36H, 18 x  $\text{CH}_2$ ) ; 1,45-1,52 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,24-2,34 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,72-2,81 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 3,91-3,97 (m, 7H,  $H\text{-Cp}$ ) ; 5,18 (s, 2H,  $-\text{O-CH}_2$ ) ; 7,11 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,14 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,25 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,39 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,35-7,48 (m, 5H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,17 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,27 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ). MS (ESI) : 1017,4 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{64}\text{H}_{80}\text{FeO}_7$  (1017,18) : C, 75,57 ; H, 7,93. Trouvé : C, 75,59 ; H, 8,10.



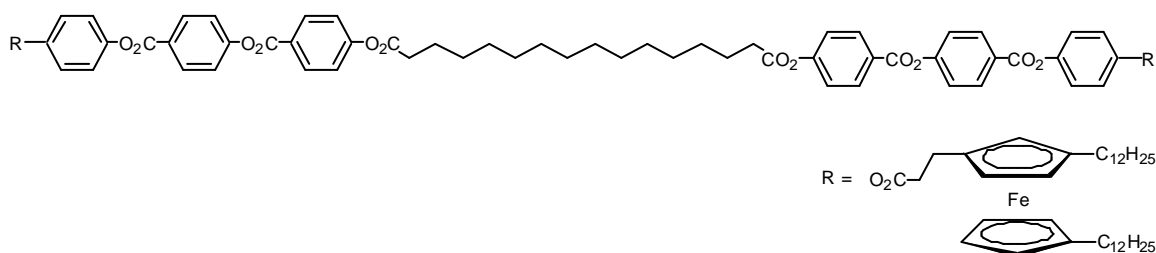
31

Une solution contenant 0,350 g (0,340 mmol) de **30** dans 30 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est placée dans un réacteur à hydrogénation et 0,040 g de Pd(10%)/C sont additionnés. Le réacteur est chargé avec 4 bar d' $\text{H}_2$  et agité pendant 2 h. Le mélange est filtré sur célite, le solvant est évaporé et le résidu purifié par C.C. (éluant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 20 : 1 puis 10 : 1). On recueille 0,170 g (54%) de **31**.  $T_F = 108^\circ\text{C}$ .  $R_f = 0,60$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 40 : 1).  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta_H$  : 0,88 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,20-1,35 (m, 36H, 18 x  $\text{CH}_2$ ) ; 1,45-1,51 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,25-2,33 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,71-2,82 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 3,93-3,98 (m, 7H,  $H\text{-Cp}$ ) ; 5,79 (s, 1H,  $\text{OH}$ ) ; 6,93 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,14 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,25 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,38 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,12 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,27 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ). MS (ESI) : 926,5 ( $[\text{M}]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{57}\text{H}_{74}\text{O}_7\text{Fe}$  (927,05) : C, 73,85 ; H, 8,05. Trouvé : C, 73,82 ; H, 8,08.



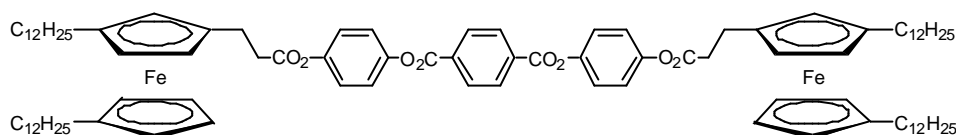
32

Une solution contenant 0,112 g (0,139 mmol) de **1**, 0,018 g (0,065 mmol) d'acide hexadécanedioïque, 0,031 g (0,190 mmol) de DCC et 2 mg (0,010 mmol) de 4-ppy dans 4 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est agitée à température ambiante pendant 1h30. Après filtration sur coton, le solvant est évaporé et le résidu purifié par C.C. (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 40 : 1). Après précipitation dans du méthanol, on recueille 0,085 g (73%) de **32**.  $T_F = 68^\circ\text{C}$   $R_f = 0,85$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 40 : 1).  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta_H$  : 0,88 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,15-1,50 (m, 100H,  $\text{CH}_2$ ) ; 1,72-1,79 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 2,25-2,33 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,60 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 2,72-2,81 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 3,92-3,97 (m, 14H,  $H\text{-Cp}$ ) ; 7,13 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,23 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,25 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,22 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ). MS (ESI) : 1864,3 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{116}\text{H}_{166}\text{O}_{12}\text{Fe}_2$  (1864,27) : C, 74,74 ; H, 9,87. Trouvé : C, 74,84 ; H, 8,84.



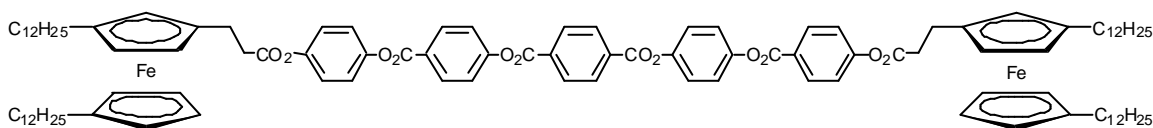
## 33

Une solution contenant 0,120 g (0,130 mmol) de **31**, 0,018 g (0,100 mmol) d'acide hexadécanedioïque, 0,031 g (0,190 mmol) de DCC et 2 mg (0,010 mmol) de 4-ppy dans 4 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est agitée à température ambiante pendant 2 h. Après filtration sur coton, le solvant est évaporé et le résidu purifié par C.C. (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 100 : 1 puis 50 : 1). Après cristallisation dans un mélange AcOEt/hexane, on recueille 0,093 g (68%) de **33**.  $R_f = 0,85$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 40 : 1).  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta_{\text{H}}$  : 0,88 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,14-1,52 (m, 100H,  $\text{CH}_2$ ) ; 1,72-1,80 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 2,26-2,34 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,60 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 2,71-2,81 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 3,91-3,97 (m, 14H,  $H\text{-Cp}$ ) ; 7,14 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,25 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,28 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,41 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,25 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,28 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ). MS (ESI) : 2104,6 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{130}\text{H}_{174}\text{O}_{16}\text{Fe}_2$  (2104,49) : C, 74,20 ; H, 8,33. Trouvé : C, 74,12 ; H, 8,32.



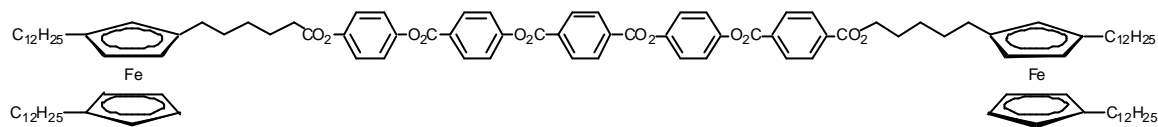
## 36

Une solution contenant 0,150 g (0,220 mmol) de **24**, 0,022 g (0,130 mmol) d'acide *p*-téréphtalique, 0,053 g (0,230 mmol) de DCC et 4 mg (0,03 mmol) de 4-ppy dans 5 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est agitée à  $0^\circ\text{C}$  pendant 1 h puis à température ambiante pendant 20 h. Après filtration sur coton, le solvant est évaporé et le résidu purifié par C.C. (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 20 : 1). Après recristallisation dans de l'hexane, on recueille 0,102 g (62%) de **36**.  $T_F = 51^\circ\text{C}$ .  $R_f = 0,85$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 40 : 1).  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta_{\text{H}}$  : 0,88 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,20-1,35 (m, 72H, 36 x  $\text{CH}_2$ ) ; 1,45-1,52 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,26-2,34 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,72-2,82 (m, 8H,  $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 3,91-3,97 (m, 14H,  $H\text{-Cp}$ ) ; 7,16 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,26 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,34 (s, 4H,  $H\text{-arom.}$ ), MS (ESI) : 1502,9 ( $[\text{M}]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{94}\text{H}_{134}\text{O}_8\text{Fe}_2$  (1503,78) : C, 75,08 ; H, 8,98. Trouvé : C, 74,96 ; H, 8,80.



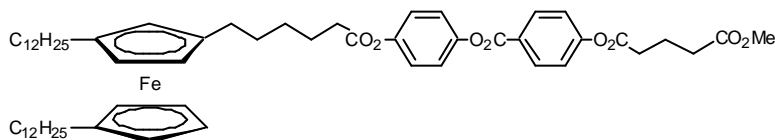
## 37

Une solution contenant 0,150 g (0,190 mmol) de **1**, 0,016 g (0,100 mmol) d'acide *p*-téréphtalique, 0,039 g (0,190 mmol) de DCC et 3 mg (0,02 mmol) de 4-ppy dans 4 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est agitée à  $0^\circ\text{C}$  pendant 1 h puis à température ambiante pendant 5 h. Après filtration sur coton, le solvant est évaporé et le résidu purifié par C.C. (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 40 : 1). Après recristallisation dans de l'hexane, on recueille 0,750 g (45%) de **37**.  $R_f = 0,85$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 40 : 1).  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta_{\text{H}}$  : 0,88 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,20-1,35 (m, 72H, 36 x  $\text{CH}_2$ ) ; 1,45-1,53 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,26-2,34 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,72-2,82 (m, 8H,  $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 3,91-3,97 (m, 14H,  $H\text{-Cp}$ ) ; 7,15 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,26 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,46 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,32 (d, 4H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,39 (s, 4H,  $H\text{-arom.}$ ). MS (ESI) : 1743,9 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{108}\text{H}_{142}\text{O}_{12}\text{Fe}_2$  (1744,00) : C, 74,38 ; H, 8,21. Trouvé : C, 74,23 ; H, 8,20.



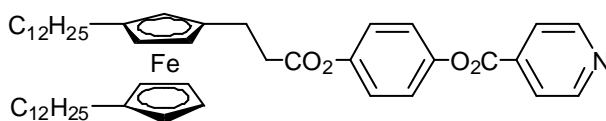
## 38

Une solution contenant 0,150 g (0,177 mmol) de **11**, 0,015 g (0,088 mmol) d'acide *p*-téréphtalique, 0,072 g (0,350 mmol) de DCC et 4 mg (0,009 mmol) de 4-ppy dans 5 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est agitée à température ambiante pendant 5 h. Après filtration sur coton, le solvant est évaporé et le résidu purifié par C.C. (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / AcOEt 40 : 1). Après précipitation dans du méthanol, on recueille 0,085 g (53%) de **38**. R<sub>f</sub> = 0,85 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / AcOEt 40 : 1). <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ<sub>H</sub> : 0,88 (t, 12H, CH<sub>3</sub>) ; 1,20-1,35 (m, 72H, 36 x CH<sub>2</sub>) ; 1,45-1,59 (m, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cp) ; 1,74-1,81 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>) ; 2,23-2,33 (m, 12H, CH<sub>2</sub>Cp) ; 2,58 (t, 4H, CH<sub>2</sub>Cp) ; 3,85-3,91 (m, 14H, H-Cp) ; 7,16 (d, 4H, H-arom.) ; 7,26 (d, 4H, H-arom.) ; 7,46 (d, 4H, H-arom.) ; 8,32 (d, 2H, H-arom.) ; 8,39 (s, 2H, H-arom.). MS (ESI) : 1828,1([M+H]<sup>+</sup>). Anal. Elem. Calc. pour C<sub>111</sub>H<sub>156</sub>O<sub>12</sub>Fe<sub>2</sub> (1828,16) : C, 74,90 ; H, 8,49. Trouvé : C, 74,81 ; H, 8,50



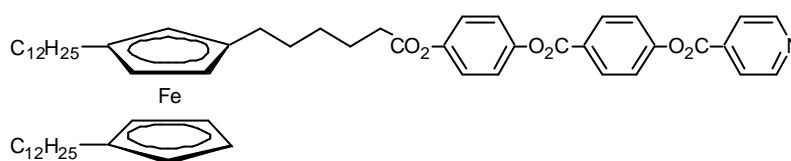
## 39

Une solution contenant 0,060 g (0,060 mmol) de **17**, 20 mg (0,625 mmol) de méthanol, 0,030 g (0,120) de DCC et 1 mg (0,006 mmol) de 4-ppy dans 5 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est agitée à température ambiante pendant 30 min. Après filtration sur coton, le solvant est évaporé et le résidu purifié par C.C. (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / AcOEt 40 : 1). Après précipitation dans du méthanol, on recueille 0,030 g (49%) de **39**. T<sub>F</sub> = 55°C. R<sub>f</sub> = 0,85 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / AcOEt 40 : 1). <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ<sub>H</sub> : 0,88 (t, 6H, CH<sub>3</sub>) ; 1,20-1,35 (m, 36H, 18 x CH<sub>2</sub>) ; 1,42-1,53 (m, 8H, CH<sub>2</sub>) ; 1,73-1,80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>) ; 2,02-2,09 (m, 2H, O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>) ; 2,20-2,29 (m, 6H, CH<sub>2</sub>Cp) ; 2,47 ; 2,58 ; 2,68 (3 x t, 6H, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> / O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>) ; 3,68 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ; 3,89-3,94 (m, 7H, H-Cp) ; 7,14 (d, 2H, H-arom.) ; 7,23 (d, 2H, H-arom.) ; 7,27 (d, 2H, H-arom.) ; 8,23 (d, 2H, H-arom.). MS (ESI) : 976,7 ([M]<sup>+</sup>). Anal. Elem. Calc. pour C<sub>59</sub>H<sub>84</sub>O<sub>8</sub>Fe (977,16) : C, 72,52 ; H, 8,66. Trouvé : C, 72,58 ; H, 8,66.



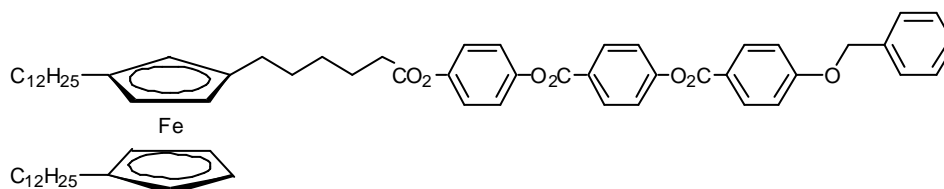
## 48

Une solution contenant 0,500 g (0,728 mmol) de **24**, 0,099 g (0,798 mmol) d'acide isonicotinique, 0,300 g (1,450 mmol) de DCC, 11 mg (0,070 mmol) de 4-ppy dans 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est agitée à température ambiante pendant 1 h. Après filtration sur coton, le solvant est évaporé et le résidu est purifié par C.C. (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{Et}_2\text{O}$  1 : 1). Après précipitation dans du méthanol, on recueille 0,470 g (82%) de **48**.  $T_F = 49^\circ\text{C}$ .  $R_f = 0,70$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{Et}_2\text{O}$  1 : 1).  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz, acetone- $d_6$ )  $\delta_H$  : 0,87 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,20-1,35 (m, 36H, 18 x  $\text{CH}_2$ ) ; 1,47-1,56 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,30-2,38 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,72-2,86 (m, 4H,  $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 3,93-4,04 (m, 7H,  $H\text{-Cp}$ ) ; 7,22 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,37 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,02 (d, 2H,  $H\text{-py}$ ,  $^3J = 6,0$  Hz) ; 8,88 (d, 2H,  $H\text{-py}$ ,  $^3J = 6,0$  Hz). MS (ESI) : 791,5 ( $[\text{M}]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{49}\text{H}_{69}\text{O}_4\text{NFe}$  (791,94) : C, 74,32 ; H, 8,78 ; N, 1,77. Trouvé : C, 74,19 ; H 8,80 ; N, 1,69.



## 49

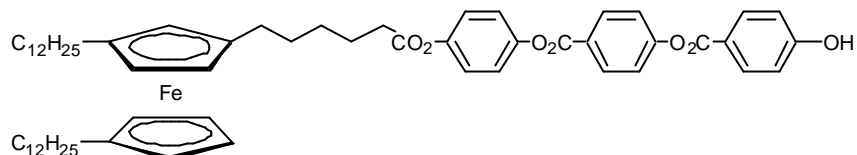
Une solution contenant 0,425 g (0,501 mmol) de **11**, 0,068 g (0,551 mmol) d'acide isonicotinique, 0,206 g (1,000 mmol) de DCC, 7 mg (0,040 mmol) de 4-ppy dans 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est agitée à température ambiante pendant 2 h. Après filtration sur coton, le solvant est évaporé et le résidu est purifié par 2 C.C. (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{Et}_2\text{O}$  1 : 1 puis 4 : 1). Après précipitation dans du méthanol, on recueille 0,435 g (91%) de **49**.  $R_f = 0,70$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{Et}_2\text{O}$  1 : 1).  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta_H$  : 0,88 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,20-1,35 (m, 36H, 18 x  $\text{CH}_2$ ) ; 1,45-1,58 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$  /  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 1,73-1,81 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 2,22-2,31 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,58 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 3,86-3,92 (m, 7H,  $H\text{-Cp}$ ) ; 7,15 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,25 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,43 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,01 (d, 2H,  $H\text{-py}$ ,  $^3J = 6,0$  Hz) ; 8,30 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,87 (d, 2H,  $H\text{-py}$ ,  $^3J = 6,0$  Hz). MS (ESI) : 9533,7 ( $[\text{M}]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{59}\text{H}_{79}\text{O}_6\text{Fe}$  (954,12) : C, 74,27 ; H, 8,35 ; N, 1,47. Trouvé : C, 74,27 ; H 8,31 ; N, 1,44.



## 50

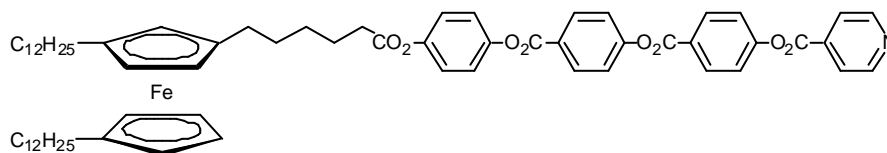
Une solution contenant 0,700 g (0,820 mmol) de **11**, 0,207 g (0,902 mmol) d'acide p-benzyloxy benzoïque, 0,340 g (1,640 mmol) de DCC, 12 mg (0,080 mmol) de 4-ppy dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est agitée à température ambiante pendant 1 h. Après filtration sur coton, le

solvant est évaporé et le résidu est purifié par C.C. (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{AcOEt}$  40 : 1). Après précipitation dans du méthanol, on recueille 0,743 g (86%) de **50**.  $R_f = 0,85$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{AcOEt}$  40 : 1).  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta_{\text{H}}$  : 0,88 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,20-1,35 (m, 36H, 18 x  $\text{CH}_2$ ) ; 1,45-1,59 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$  /  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 1,74-1,81 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 2,23-2,31 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,58 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 3,87-3,92 (m, 7H,  $H\text{-Cp}$ ) ; 5,18 (s, 2H,  $\text{OCH}_2$ ) ; 7,11 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,15 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,25 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,35-7,48 (m, 7H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,17 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,27 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ). MS (ESI) : 1058,5 ( $[\text{M}]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{67}\text{H}_{82}\text{O}_7\text{Fe}$  (1055,21) : C, 75,97 ; H, 8,18. Trouvé : C, 75,88 ; H 8,32.



## 51

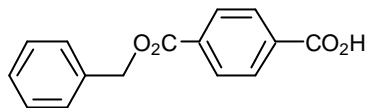
Une solution contenant 0,673 g (0,638 mmol) de **50** dans 60 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est placée dans un réacteur à hydrogénation et 0,060 g de  $\text{Pd}(10\%)/\text{C}$  sont additionnés, Le réacteur est chargé avec 4 bar d' $\text{H}_2$  et agité pendant une nuit. Le mélange est filtré sur célite, le solvant est évaporé et le résidu purifié par C.C. (éluant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{AcOEt}$  40 : 1). On recueille 0,578 g (93%) de **51**.  $T_F = 92^\circ\text{C}$ .  $R_f = 0,60$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{AcOEt}$  40 : 1).  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz, acetone- $d_6$ )  $\delta_{\text{H}}$  : 0,87 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,20-1,35 (m, 36H, 18 x  $\text{CH}_2$ ) ; 1,43-1,61 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$  /  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 1,72-1,80 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 2,26-2,35 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,60 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 3,88-3,93 (m, 7H,  $H\text{-Cp}$ ) ; 7,02 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,21 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,35 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,50 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,09 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,27 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,27 (s, 1H,  $\text{OH}$ ). MS (ESI) : 968,5 ( $[\text{M}]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{67}\text{H}_{82}\text{O}_7\text{Fe}$  (969,54) : C, 74,36 ; H, 8,32. Trouvé : C, 74,46 ; H 8,56.



## 52

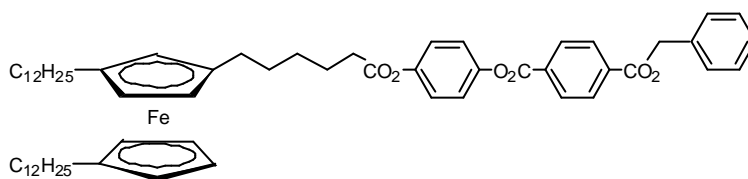
Une solution contenant 0,500 g (0,516 mmol) de **51**, 0,070 g (0,568 mmol) d'acide isonicotinique, 0,212 g (1,032 mmol) de DCC, 8 mg (0,050 mmol) de 4-ppy dans 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est agitée à température ambiante pendant 1 h. Après filtration sur coton, le solvant est évaporé et le résidu est purifié par 2 C.C. (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{Et}_2\text{O}$  1 : 1 puis 4 : 1). Après précipitation dans du méthanol, on recueille 0,460 g (83%) de **52**.  $R_f = 0,70$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{Et}_2\text{O}$  1 : 1).  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz, acetone- $d_6$ )  $\delta_{\text{H}}$  : 0,89 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,20-1,35 (m, 36H, 18 x  $\text{CH}_2$ ) ; 1,46-1,63 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$  /  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 1,74-1,82 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 2,22-2,34 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,63 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 3,93-3,98 (m, 7H,  $H\text{-Cp}$ ) ; 7,25 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,39 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,62 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,08 (d, 2H,  $H\text{-py}$ ,  $^3J = 6,0$  Hz) ; 8,34

(d, 2H, *H*-arom.) ; 8,93 (d, 2H, *H*-py,  $^3J = 6,0$  Hz). MS (ESI) : 1073,7 ( $[M]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $C_{66}H_{83}O_8Fe$  (1074,21) : C, 73,79 ; H, 7,79 ; N, 1,30. Trouvé : C, 73,70 ; H 7,78 ; N, 1,24.



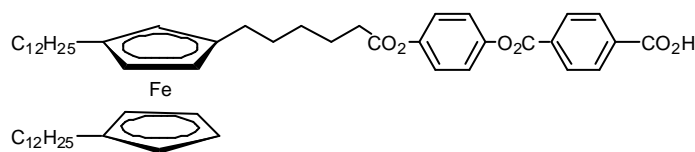
53

A une solution de 2,46 g (10,25 mmol) de *p*-benzyloxycarbonyl benzaldéhyde dans 110 ml de THF et 80 ml d'eau, on ajoute par portions 2,30 g (20,34 mmol) de chlorite de sodium puis 5,00 g (51,50 mmol) d'acide sulfamique. On laisse sous agitation pendant 1h, on évapore le THF, on reprend au  $CH_2Cl_2$  et on lave 2 fois à l'eau. Après séchage sur  $MgSO_4$  et évaporation du solvant, on obtient 2,63 g (100%) de **53**.  $T_F = 176^\circ C$ .  $^1H$ -RMN (200 MHz, acétone- $d_6$ )  $\delta_H$  : 5,29 (s, 2H,  $CH_2$ ) ; 6,91 (d, 2H, *H*-arom.) ; 7,09 (d, 2H, *H*-arom.) ; 7,21 (d, 2H, *H*-arom.) ; 7,38-7,56 (m, 5H, *H*-arom.) ; 8,14 (d, 2H, *H*-arom.) ; 8,43 (s, 1H, OH).



54

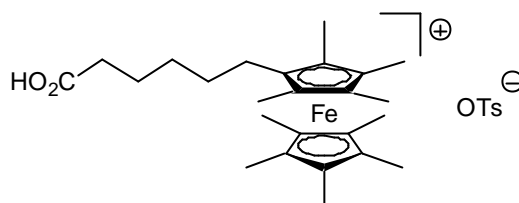
Une solution contenant 0,90 g (1,23 mmol) de **9**, 0,32 g (1,23 mmol) de **53**, 0,51 g (2,46 mmol) de DCC et 18 mg (0,12 mmol) de 4-ppy dans 150 ml de  $CH_2Cl_2$  est agitée à température ambiante pendant 1h30. Après filtration sur coton, le solvant est évaporé et le résidu purifié par C.C. (éluant :  $CH_2Cl_2$  / AcOEt 40 : 1). On recueille 0,86 g (73%) de **54** (huile qui durcit lentement).  $T_F = 31^\circ C$ .  $R_f = 0,85$  ( $CH_2Cl_2$  / AcOEt 40 : 1).  $^1H$ -RMN (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta_H$  : 0,88 (t, 6H,  $CH_3$ ) ; 1,20-1,35 (m, 36H, 18 x  $CH_2$ ) ; 1,41-1,58 (m, 8H,  $CH_2CH_2Cp$  /  $CH_2CH_2CH_2CO_2$ ) ; 1,73-1,80 (m, 2H,  $CH_2CH_2CO_2$ ) ; 2,22-2,31 (m, 6H,  $CH_2Cp$ ) ; 2,58 (t, 2H,  $CH_2CO_2$ ) ; 3,85-3,91 (m, 7H, *H*-Cp) ; 5,40 (s, 2H,  $CH_2$ -arom.) ; 7,15 (d, 2H, *H*-arom.) ; 7,25 (d, 2H, *H*-arom.) ; 7,35-7,50 (m, 5H, *H*-arom.) ; 8,20 (d, 2H, *H*-arom.) ; 8,26 (d, 2H, *H*-arom.). MS (ESI) : 967,5 ( $[M+H]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $C_{61}H_{82}O_6Fe$  (967,17) : C, 75,75 ; H, 8,55. Trouvé : C, 75,75 ; H, 8,57.



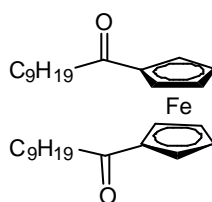
55

Une solution contenant 0,78 g (0,81 mmol) de **54** dans 100 ml de  $CH_2Cl_2$  est placée dans un réacteur à hydrogénation et 0,08 g de Pd(10%)/C sont additionnés. Le réacteur est chargé avec 4 bar d' $H_2$  et agité pendant 24 h. Le mélange est filtré sur célite, le solvant est évaporé et le

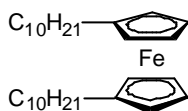
résidu purifié par C.C. (éluant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / MeOH 100 : 3). Après précipitation dans du méthanol, on recueille 0,61 g (87%) de **55**.  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz, acetone- $d_6$ )  $\delta_{\text{H}}$  : 0,89 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,20-1,35 (m, 36H, 18 x  $\text{CH}_2$ ) ; 1,47-1,62 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$  /  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 1,75-1,82 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 2,30-2,39 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,63 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2$ ) ; 3,90-3,94 (m, 7H,  $H\text{-Cp}$ ) ; 7,25 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 7,29 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,24 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ) ; 8,32 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ). MS (ESI) : 876,5 ( $[\text{M}]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{54}\text{H}_{76}\text{O}_6\text{Fe}$  (877,04) : C, 73,95 ; H, 8,73. Trouvé : C, 73,90 ; H, 8,71.

**59**

Une suspension de 0,050 g (0,117 mmol) d'acide 6-nonaméthylferrocène hexanoïque et de 0,036 g (0,129 mmol) de tosylate d'argent dans 10 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est placée dans un bain à ultrasons pendant 5 min puis laissée sous agitation pendant 30 min. Le mélange est filtré sur célite, le solvant est évaporé puis le résidu est séché sous pression réduite. Le produit est ensuite récupéré par précipitation d'une solution concentrée d'acétone dans un mélange AcOEt/hexane 1:1 préalablement refroidi à  $0^\circ\text{C}$ . On recueille 0,052 g (74%) de **59**.  $T_{\text{F}} = 130^\circ\text{C}$ . MS : (ESI positif) : 426,3 ( $[\text{M}]^+$ ) ; (ESI négatif) : 171,1 ( $[\text{Ots}]^-$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{32}\text{H}_{45}\text{O}_6\text{SFe}$  (597,61) : C, 64,31 ; H, 7,59. Trouvé : C, 63,74 ; H, 7,52.

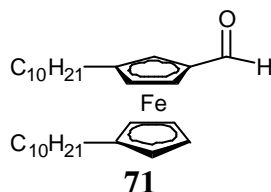
**69**

Une suspension contenant 15,1 g (113,4 mmol) de chlorure d'aluminium et 20,5 g (108,0 mmol) de chlorure de décanoyle dans 200 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec est ajoutée lentement, sous forte agitation, à une solution contenant 10,0 g (54,0 mmol) de ferrocène dans 150 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 3h00 puis versé sur de la glace. La phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur  $\text{MgSO}_4$ . Après évaporation du solvant, le résidu est recristallisé 2 fois dans l'hexane. On recueille 21,8 g (81%) de **69**.  $T_{\text{F}} = 69^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-RMN}$  (200 MHz, acétone- $d_6$ )  $\delta_{\text{H}}$  : 0,90 (t, 6H,  $-\text{CH}_3$ ) ; 1,25-1,45 (m, 20H, 10 x  $-\text{CH}_2-$ ) ; 1,60-1,75 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCp}$ ) ; 2,74 (t, 4H,  $-\text{CH}_2\text{COCp}$ ) ; 4,57-4,59 (m, 4H,  $H\text{-Cp}$ ) ; 4,82-4,84 (m, 4H,  $H\text{-Cp}$ ). MS (ESI) : 517,2 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{Fe}$  (494,53) : C, 72,86 ; H, 9,38. Trouvé : C, 72,79 ; H, 9,38.



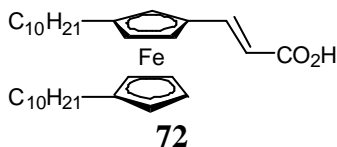
70

Une suspension de 3,63 g (0,097 mmol) de  $\text{LiAlH}_4$  dans 200 ml d'éther sec est maintenue sous atmosphère d'azote et refroidie à  $0^\circ\text{C}$  ; 12,78 g d' $\text{AlCl}_3$  sont ajoutés par portions. Sous forte agitation et à température ambiante, on ajoute goutte à goutte une solution contenant 21,53 g (0,044 mmol) de **69** dans 500 ml d'éther sec. Après adjonction, le mélange est laissé sous agitation pendant 15 min avant d'être prudemment versé sur de la glace. La phase organique est récupérée et la phase aqueuse extraite à l'éther. Les phases étherées sont lavées avec une solution de  $\text{NaHCO}_3$  sat. puis avec une solution de  $\text{NaCl}$  sat. et séchées sur  $\text{MgSO}_4$ . Après élimination du solvant, le résidu est purifié par C.C. ( éluant : éther). On recueille 19,66 g (96%) de **70** (huile).  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz, acétone- $d_6$ )  $\delta_{\text{H}}$  : 0,90 (t, 6H,  $-\text{CH}_3$ ) ; 1,20-1,35 (m, 28H, 14 x  $-\text{CH}_2-$ ) ; 1,48-1,54 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,35 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 3,98 (m, 8H,  $H-\text{Cp}$ ). MS (ESI) : 466,4 ( $[\text{M}]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{Fe}$  (466,57) : C, 77,23; H, 10,80. Trouvé : C, 77,13 ; H, 10,74.



71

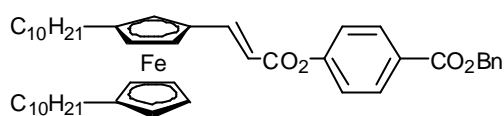
Une solution contenant 19,43 g (0,04 mmol) de **70** dans 200 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est portée à reflux. Dans une ampoule à brome, on place 14,11 g (0,09 mmol) de  $\text{POCl}_3$  et 12,23 g (0,17 mmol) de DMF dans 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . On ajoute goutte à goutte cette solution au mélange réactionnel et on laisse à reflux 16h00. En fin de réaction, on verse sur de la glace et 60 g de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  sont ajoutés par portions. On laisse sous agitation 1h00. La phase aqueuse est extraite au dichlorométhane, les phases organiques sont lavées et séchées sur  $\text{MgSO}_4$ . Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par C.C. ( éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). On recueille 7,73 g (37%) de **71** (huile).  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz, acétone- $d_6$ )  $\delta_{\text{H}}$  : 0,88 (t, 6H,  $-\text{CH}_3$ ) ; 1,20-1,35 (m, 28H, 14 x  $-\text{CH}_2-$ ) ; 1,45-1,57 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,28 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 2,40-2,45 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{Cp}$ ) ; 4,11 (m, 4H,  $H-\text{Cp}$ ) ; 4,51 (m, 1H,  $H-\text{Cp}$ ) ; 4,62-4,64 (m, 2H,  $H-\text{Cp}$ ) ; 9,86 (s, 1H,  $\text{CHO}$ ). MS (ESI) : 517,5 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ) ; 533,3 ( $[\text{M}+\text{K}]^+$ ).



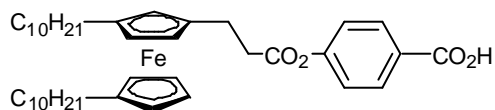
72

Une solution contenant 7,73 g (0,02 mmol) de **71**, 3,12 g (0,03 mmol) d'acide malonique et 20 gouttes de pipéridine dans 20 ml de pyridine est chauffée à  $55^\circ\text{C}$  pendant 4h puis à  $115^\circ\text{C}$  pendant 2h00, jusqu'à ce que le dégagement gazeux cesse. Le mélange réactionnel est versé sur de la glace, puis acidifié avec  $\text{HCl}$  2N. La phase organique est récupérée après ajout d'éther, lavée à l'eau et séchée sur  $\text{MgSO}_4$ . Après évaporation du solvant, le résidu est purifié

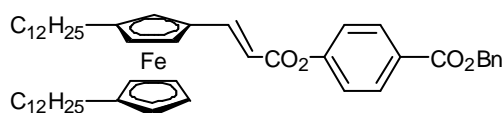
par C.C. (éluant : heptane / éther 2 : 1). On recueille 5,85 g (69%) de **72**.  $T_F = 45^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-RMN}$  (200 MHz, acétone- $d_6$ )  $\delta_H$ : 0,90 (t, 6H,  $-\text{CH}_3$ ); 1,20-1,35 (m, 28H, 14 x  $-\text{CH}_2-$ ); 1,43-1,62 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$ ); 2,26-2,33 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{Cp}$ ); 2,38-2,46 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{Cp}$ ); 3,98-4,07 (m, 4H,  $H\text{-Cp}$ ); 4,34-4,36 (m, 1H,  $H\text{-Cp}$ ); 4,47-4,50 (m, 2H,  $H\text{-Cp}$ ); 6,02 (d, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{trans}} = 15,7$  Hz); 7,50 (d, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{trans}} = 15,7$  Hz). MS (ESI) : 536,3 ( $[\text{M}]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{O}_2\text{Fe}$  (536,62) : C, 73,86 ; H, 9,77. Trouvé : C, 74,07 ; H, 9,79.

**73**

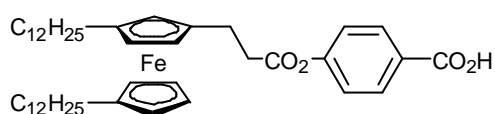
Une solution contenant 1,75 g (3,28 mmol) de **72**, 0,75 g (3,28 mmol) d'acide *p*-hydroxybenzoïque benzylester, 1,01 g (3,61 mmol) de DCC et 50 mg (0,30 mmol) de 4-ppy dans 40 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est agitée à température ambiante pendant 3h00. Après filtration sur coton, le solvant est évaporé et le résidu purifié par C.C. (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / AcOEt 40 : 1). On recueille 1,73 g (71%) de **73** (huile).  $^1\text{H-RMN}$  (200 MHz, acétone- $d_6$ )  $\delta_H$ : 0,85-0,91 (m, 6H,  $-\text{CH}_3$ ); 1,20-1,60 (m, 32H, 16 x  $-\text{CH}_2-$ ); 2,27-2,35 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{Cp}$ ); 2,41-2,49 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{Cp}$ ); 4,02-4,13 (m, 4H,  $H\text{-Cp}$ ); 4,44-4,46 (m, 1H,  $H\text{-Cp}$ ); 4,60-4,62 (m, 2H,  $H\text{-Cp}$ ); 5,42 (s, 2H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{-arom.}$ ); 6,25 (d, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{trans}} = 15,7$  Hz); 7,36 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ); 7,39-7,57 (m, 5H,  $H\text{-arom.}$ ); 7,76 (d, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{trans}} = 15,6$  Hz); 8,15 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ). MS (ESI) : 746,3 ( $[\text{M}]^+$ ).

**74**

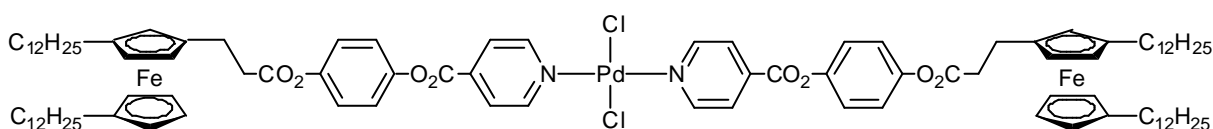
Une solution contenant 2,45 g (3,29 mmol) de **73** dans 100 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec est placée dans un réacteur à hydrogénation et 0,25 g de Pd(10%)/C sont additionnés. Le réacteur est chargé avec 4 bar d' $\text{H}_2$  et agité pendant 5 h. Le mélange est filtré sur célite, le solvant est évaporé et le résidu recristallisé dans du méthanol. On recueille 2,03 g (94%) de **74**.  $T_F = 64^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-RMN}$  (200 MHz, acétone- $d_6$ )  $\delta_H$ : 0,90 (t, 6H,  $-\text{CH}_3$ ); 1,20-1,35 (m, 28H, 14 x  $-\text{CH}_2-$ ); 1,45-1,62 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$ ); 2,31-2,43 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{Cp}$ ); 2,72-2,92 (m, 4H,  $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ ); 3,96-4,03 (m, 7H,  $H\text{-Cp}$ ); 7,27 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ); 8,11 (d, 2H,  $H\text{-arom.}$ ). MS (ESI) : 657,3 ( $[\text{M-H}]^+$ ). Anal. Elem. Calc. pour  $\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{O}_4\text{Fe}$  (658,73) : C, 72,93 ; H, 8,87. Trouvé : C, 72,94 ; H, 8,90.

**76**

Une solution contenant 0,72 g (1,21 mmol) de **75**, 0,28 g (1,21 mmol) d'acide *p*-hydroxybenzoïque benzylester, 0,38 g (1,80 mmol) de DCC et 18 mg (0,12 mmol) de 4-ppy dans 40 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est agitée à température ambiante pendant 1h30. Après filtration sur coton, le solvant est évaporé et le résidu purifié par C.C. (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / AcOEt 40 : 1). On recueille 0,64 g (66%) de **76** (huile). <sup>1</sup>H-RMN (200 MHz, acétone-d<sub>6</sub>) δ<sub>H</sub> : 0,87-0,92 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>) ; 1,26-1,45 (m, 36H, 18 x -CH<sub>2</sub>-) ; 1,45-1,65 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cp) ; 2,27-2,35 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>Cp) ; 2,41-2,48 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>Cp) ; 4,01-4,13 (m, 4H, *H*-Cp) ; 4,45-4,47 (m, 1H, *H*-Cp) ; 4,60-4,61 (m, 2H, *H*-Cp) ; 5,42 (s, 2H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-arom.) ; 6,25 (d, 1H, CH=CH, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 15,8 Hz) ; 7,36 (d, 2H, *H*-arom.) ; 7,40-7,57 (m, 5H, *H*-arom.) ; 7,76 (d, 1H, CH=CH, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 15,6 Hz) ; 8,15 (d, 2H, *H*-arom.). MS (ESI) : 802,9 ([M]<sup>+</sup>).

**77**

Une solution contenant 0,64 g (0,80 mmol) de **76** dans 100 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec est placée dans un réacteur à hydrogénation et 0,06 g de Pd(10%)/C sont additionnés. Le réacteur est chargé avec 4 bar d'H<sub>2</sub> et agité pendant 6h30. Le mélange est filtré sur célite, le solvant est évaporé et le résidu recristallisé dans du méthanol. On recueille 0,52 g (92%) de **77**. T<sub>F</sub> = 53°C. <sup>1</sup>H-RMN (200 MHz, acétone-d<sub>6</sub>) δ<sub>H</sub> : 0,90 (t, 6H, -CH<sub>3</sub>) ; 1,25-1,45 (m, 36H, 18 x -CH<sub>2</sub>-) ; 1,45-1,62 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cp) ; 2,31-2,43 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>Cp) ; 2,72-2,92 (m, 4H, CpCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>) ; 3,97-4,03 (m, 7H, *H*-Cp) ; 7,27 (d, 2H, *H*-arom.) ; 8,11 (d, 2H, *H*-arom.). MS (ESI) : 713,5 ([M-H]<sup>-</sup>). Anal. Elem. Calc. pour C<sub>44</sub>H<sub>66</sub>O<sub>4</sub>Fe (714,84) : C, 73,93 ; H, 9,31. Trouvé : C, 73,90 ; H, 9,30.

**85**

A une solution de 0,100 g (0,126 mmol) de **48** dans 6 ml d'acétone, on ajoute goutte à goutte une solution de 0,022 g (0,057 mmol) dichlorobis(benzonitrile) palladium dans 2 ml d'acétone. On observe un précipité après 30 min. Le mélange est agité à température ambiante pendant 3h. Après filtration, le produit est recristallisé dans l'acétone. On récupère 0,090 g (89%) de **85**. <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ<sub>H</sub> : 0,88 (t, 12H, CH<sub>3</sub>) ; 1,20-1,35 (m, 72H, 36 x CH<sub>2</sub>) ; 1,47-1,56 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cp) ; 2,25-2,33 (m, 8H, CH<sub>2</sub>Cp) ; 2,70-2,81 (m, 8H, CpCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>) ; 3,91-3,97 (m, 14H, *H*-Cp) ; 7,16 (d, 2H, *H*-arom.) ; 7,26 (d, 2H, *H*-arom.) ; 8,08 (d, 2H, *H*-py, <sup>3</sup>J = 6,8 Hz) ; 9,12 (d, 2H, *H*-py, <sup>3</sup>J = 6,8 Hz). MS (ESI) : 1783,4 ([M+H+Na]<sup>+</sup>) ; 1799,3 ([M+H+K]<sup>+</sup>). Anal. Elem. Calc. pour C<sub>98</sub>H<sub>138</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Fe<sub>2</sub>Pd (1761,20) : C, 66,83 ; H, 7,90 ; N, 1,59. Trouvé : C, 66,89 ; H, 7,78 ; N, 1,61.



#### 4 Procédure de synthèse pour les complexes à liaison hydrogène :

Une solution contenant 40,00 mg (0,042 mmol) de **17** et 3,24 mg (0,021 mmol) de 4,4'-bipyridine dans 4 ml de THF sec est agitée pendant 30 minutes puis évaporée à la pompe à vide sur 1h environ. Le résidu est ensuite séché sous pression réduite pendant une nuit. On obtient 43 mg de **40**. Anal. Elem. Calc. pour  $C_{126}H_{172}Fe_2N_2O_{16}$  (2082,44) : C, 72,67 ; H, 8,32 ; N, 1,35. Trouvé : C, 72,70 ; H, 8,26 ; N, 1,39. IR : bande OH (1927 et 2510  $cm^{-1}$ )

La synthèse des autres complexes à liaison hydrogène est effectuée selon la même procédure, avec un recuit de 2 min sous Ar 10°C au-delà du plus haut point de clarification des deux composants du mélange si nécessaire. Les analyses des différents complexes synthétisés sont résumées dans le tableau suivant :

Co mp.	acide	base	formule	M (g/mol)	%C <sub>c</sub>	%H <sub>c</sub>	%N <sub>c</sub>	%C <sub>mes</sub>	%H <sub>mes</sub>	%N <sub>mes</sub>
<b>40</b>	<b>17</b>	4,4'-bpy	$C_{126}H_{172}Fe_2N_2O_{16}$	2082,44	72,67	8,32	1,35	72,70	8,26	1,39
<b>41</b>	<b>17</b>	St(1-4)	$C_{72}H_{95}FeNO_9$	1174,39	73,64	8,15	1,19	73,68	7,96	1,22
<b>42</b>	<b>17</b>	St(6-4)	$C_{77}H_{105}FeNO_9$	1244,52	74,31	8,50	1,13	74,22	8,39	1,18
<b>43</b>	<b>17</b>	St(10-6)	$C_{81}H_{113}FeNO_9$	1300,63	74,80	8,76	1,08	74,85	8,69	1,12
<b>44</b>	<b>17</b>	St(8-3,4)	$C_{87}H_{125}FeNO_{10}$	1400,79	74,60	8,99	1,00	74,57	8,89	0,98
<b>45</b>	<b>17</b>	St(14-3,4)	$C_{99}H_{145}FeNO_{10}$	1565,08	75,98	9,34	0,89	75,91	9,24	0,79
<b>46</b>	<b>17</b>	St(8-3,4,5)	$C_{95}H_{135}FeNO_{10}$	1522,96	74,92	8,93	0,92	75,02	9,14	0,94
<b>47</b>	<b>17</b>	St(14-3,4,5)	$C_{87}H_{125}FeNO_{10}$	1777,46	76,36	9,81	0,79	76,28	9,69	0,74
<b>56</b>	Gluta-rique	<b>48</b>	$C_{103}H_{146}Fe_2N_2O_{12}$	1715,99	72,09	8,58	1,63	71,99	8,55	1,65
<b>57</b>	<b>49</b>	<b>55</b>	$C_{113}H_{155}Fe_2NO_{12}$	1831,16	74,12	8,53	0,76	73,95	8,50	0,79
<b>61</b>	cf page 115	<b>48</b>	$C_{61}H_{85}FeNO_7$	1000,20	73,25	8,57	1,40	72,97	8,39	1,44
<b>62</b>	cf page 115	<b>49</b>	$C_{68}H_{89}FeNO_8$	1104,30	73,96	8,12	1,27	73,93	7,97	1,37
<b>63</b>	cf page 115	<b>52</b>	$C_{78}H_{99}FeNO_{11}$	1282,49	73,05	7,78	1,09	72,46	7,46	1,13
<b>64</b>	cf page 116	<b>48</b>	$C_{68}H_{89}FeNO_8$	1104,30	73,96	8,12	1,27	73,93	7,97	1,37
<b>65</b>	cf page 116	<b>48</b>	$C_{67}H_{87}FeNO_9$	1106,27	72,74	7,93	1,27	72,54	7,97	1,32
<b>66</b>	cf page 116	<b>48</b>	$C_{67}H_{93}FeNO_9$	1112,32	72,35	8,43	1,26	72,50	8,34	1,32
<b>67</b>	cf page 116	<b>48</b>	$C_{71}H_{101}FeNO_9$	1168,43	72,99	8,71	1,20	73,02	8,61	1,27
<b>79</b>	<b>78</b>	St(6-4)	$C_{55}H_{73}FeNO_5$	884,03	74,73	8,32	1,58	74,75	8,44	1,63
<b>80</b>	<b>74</b>	St(6-4)	$C_{59}H_{81}FeNO_5$	940,14	75,38	8,68	1,49	75,16	8,72	1,46
<b>81</b>	<b>77</b>	St(6-4)	$C_{63}H_{89}FeNO_5$	996,25	75,95	9,00	1,41	76,10	8,89	1,49
<b>82</b>	<b>78</b>	St(10-4)	$C_{59}H_{81}FeNO_5$	940,14	75,38	8,68	1,49	75,31	8,77	1,56
<b>83</b>	<b>74</b>	St(10-4)	$C_{63}H_{89}FeNO_5$	996,25	75,95	9,00	1,41	75,80	8,83	1,46
<b>84</b>	<b>77</b>	St(10-4)	$C_{67}H_{97}FeNO_5$	1052,35	76,47	9,29	1,33	76,50	9,21	1,44

## 5 Procédures de synthèse des oxydations des bisferrocènes

Nous décrivons ici les procédures typiques employées dans les essais d'oxydation des bisferrocènes.

### 4.1 oxydation avec NOBF<sub>4</sub>

Une suspension contenant 0,030 mmol de bisferrocène et 0,090 mmol de NOBF<sub>4</sub> dans 1,5 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec est agitée sous argon à température ambiante pendant 1h (jusqu'à la fin du dégagement gazeux). Le mélange réactionnel est filtré sur célite puis le solvant est évaporé. Le résidu est ensuite séché sous pression réduite pendant une nuit.

### 4.2 Oxydation avec benzoquinone/acide

A une solution contenant 0,030 mmol de bisferrocène dans 3 ml de THF sec, on ajoute goutte à goutte une solution de 0,120 mmol de benzoquinone et 0,240 mmol d'acide dans 2 ml de THF sec. La solution est agitée sous argon à température ambiante pendant 5 min puis le solvant est évaporé. Le résidu est lavé deux fois brièvement avec de l'éther à 0°C puis le résidu est séché sous pression réduite pendant une nuit.

### 4.3 Oxydation avec FeCl<sub>3</sub>

A une solution de 0,030 mmol de bisferrocène dans 2 ml d'éther sec, on ajoute 0,125 mmol de FeCl<sub>3</sub>, puis on laisse sous agitation sous argon à température ambiante pendant 15 min. L'huile verte formée est décantée puis lavée deux fois avec 1 ml d'isopropanol. Le résidu est séché sous pression réduite pendant une nuit.

### 4.4 Oxydation avec les sels d'argent AgX (X = Ots, DOS)

Une suspension de 0,030 mmol de bisferrocène et de 0,060 mmol d'AgX est placée dans un bain à ultrasons pendant 5 min puis agitée sous argon à température ambiante pendant 30 min. Le mélange est filtré sur célite puis le solvant est évaporé. Le résidu est séché sous pression réduite pendant une nuit.

Nous avons ensuite tenté d'obtenir ces résidus sous une forme manipulable (poudre, cristaux ...) par précipitation d'une solution concentrée ajoutée goutte à goutte dans un solvant où le produit est insoluble (à TA et à 0°C) ou par cristallisation dans un mélange de solvant à -20°C. Aucun essai n'a permis d'obtenir de produit analytiquement pur.

## **Bibliographie**

## Reference List

- [1] Reinitzer F. *Monatsh. Chem.* **1888**, 9, 421.
- [2] Lehmann O. *Z. Phys. Chem.* **1889**, 4, 462.
- [3] Friedel G. *Ann. Phys.* **1922**, 18, 273.
- [4] Chandrasekhar, S. ; Sadashiva, B. K. ; Suresh, K. A. *Pramana* **1977**, 9, 471.
- [5] Levelut, A. M. *J. Chim. Phys.* **1983**, 80, 149.
- [6] Vorländer D. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, 43, 3120.
- [7] Vorländer D. *Z. Phys. Chem.* **1923**, 105, 211.
- [8] Malthête, J. ; Billard, J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1976**, 34, 117.
- [9] Vorländer D. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, 41, 2033.
- [10] Serrano, J. L. ; Sierra, T. ; Barbera, J. ; Oriol L. ; Marcos M. ; Alonso P. J. ; Ros B. *Metallomesogens. Synthesis, Properties and Applications*, 1996.
- [11] Donnio, B. ; Bruce, D. W. *Structure and Bonding* **1999**, 95, 193.
- [12] Giroud-Godquin A. M. Metal-containing Liquid Crystals; In *Handbook of Liquid Crystals*; Demus, D. , Goodby, J. W. , Gray, G. W. , Vill, V. , eds. 1998; p 901.
- [13] Kealy T. J. ; Pauson P. L. *Nature* **1951**, 168.
- [14] Wilkinson G. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 6148.
- [15] Fischer E. O. ; Pfab W. *Z. Naturforsch. B* **1952**, 7, 377.
- [16] Gan K. S. ; Hor T. S. A. ; Hayashi T. ; Butsugan Y. ; Araki S. ; Watanabe J. In *Ferrocenes, Chap. 1-3*; Togni A. , Hayashi T. , eds. 1995.
- [17] Kromm K. ; Zwick B. D. ; Meyer O. ; Hampel F. ; Gladysz J. A. *Chem. -Eur. J.* **2001**, 7, 2015.
- [18] Abraham L. ; Czerwonka R. ; Hiersemann M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4700.
- [19] Bolm C. ; Kesselgruber M. ; Hermanns N. ; Hildebrand J. P. ; Raabe G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1488.
- [20] Di Bella S. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 355.
- [21] Mata, J. A. ; Peris, E. ; Asselberghs I. ; Van Boxel R. ; Persoons A. *New J. Chem.* **2001**, 25, 1043.
- [22] Pandey P. C. ; Upadhyay S. ; Tiwari I. ; Singh G. ; Tripathi V. S. *Sens. Actuator B-Chem.* **2001**, 75, 48.
- [23] Pandey P. C. ; Upadhyay S. *Sens. Actuator B-Chem.* **2001**, 76, 193.
- [24] Bakueva L. ; Sargent E. H. ; Resendes R. ; Bartole A. ; Manners, I. *J. Mater. Sci. -Mater. Electron.* **2001**, 12, 21.
- [25] Bhatt, J. ; Fung, B. M. ; Nicholas, K. M. ; Poon, C. -D. *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1988**, 1439.
- [26] Loubser, C. ; Imrie, C. ; van Rooyen, P. H. *Adv. Mater.* **1993**, 5, 45.
- [27] Hanasaki, T. ; Ueda, M. ; Nakamura, N. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, 237, 329.
- [28] Seshadri, T. ; Haupt, H. J. *Chem. Commun.* **1998**, 735.
- [29] Khan M. A. ; Bhatt, J. ; Fung, B. M. ; Nicholas, K. M. ; Wachtel, E. J. *Liq. Cryst.* **1989**, 5, 285.
- [30] Werner, A. ; Friedrichsen, W. *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1994**, 365.
- [31] Chuard, T. ; Cowling, S. J. ; Fernandez-Ciurleo, M. ; Jauslin, I. ; Goodby, J. W. ; Deschenaux, R. *Chem. Commun.* **2000**, 2109.
- [32] Thompson, N. J. ; Goodby, J. W. ; Toyne, K. J. *Liq. Cryst.* **1993**, 13, 381.
- [33] Andersch, J. ; Diele, S. ; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1465.

- [34] Andersch, J. ; Tschierske, C. ; Diele, S. ; Lose, D. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1297.
- [35] Deschenaux, R. ; Goodby, J. W. Ferrocene-containing thermotropic liquid crystals; In *Ferrocenes*; Togni A. , Hayashi T. , eds. 1998; p 471.
- [36] Deschenaux, R. ; Kosztics, I. ; Nicolet, B. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 2291.
- [37] Deschenaux, R. ; Monnet, F. ; Serrano, E. ; Turpin, F. ; Levelut, A. M. *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 2072.
- [38] Deschenaux, R. ; Turpin, F. ; Guillon, D. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3759.
- [39] Turpin, F. ; Guillon, D. ; Deschenaux, R. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, *362*, 171.
- [40] Wiesemann A. ; Zentel, R. *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 1925.
- [41] Wiesemann A. ; Zentel, R. ; Lieser G. *Acta Polymer* **1995**, *46*, 25.
- [42] Deschenaux, R. ; Schweissguth, M. ; Levelut, A. M. *Chem. Commun.* **1996**, 1275.
- [43] Deschenaux, R. ; Schweissguth, M. ; Vilches, M. T. ; Levelut, A. M. ; Hautot, D. ; Long, G. J. ; Luneau, D. *Organometallics* **1999**, *18*, 5553.
- [44] Seo J. S. ; Yoo Y. S. ; Choi M. G. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1332.
- [45] Malthête, J. ; Levelut, A. M. ; Nguyen, H. T. *J. Phys. Lett.* **1985**, *46*, L-875.
- [46] Malthête, J. ; Nguyen, H. T. ; Destrade, C. *Liq. Cryst.* **1993**, *13*, 171.
- [47] Nguyen, H. T. ; Destrade, C. ; Malthête, J. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 375.
- [48] Malthête, J. ; Nguyen, H. T. ; Levelut, A. M. *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1986**, 1548.
- [49] Nguyen, H. T. ; Destrade, C. ; Malthête, J. *Liq. Cryst.* **1990**, *8*, 797.
- [50] Bruce, D. W. ; Donnio, B. ; Hudson, S. A. ; Levelut, A. M. ; Megtert, S. ; Petermann, D. ; Veber, M. *J. Phys. II* **1995**, *5*, 289.
- [51] Bruce, D. W. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 831.
- [52] Donnio, B. ; Heinrich, B. ; Gulik-Krzywicki, T. ; Delacroix, H. ; Guillon, D. ; Bruce, D. W. *Chem. Mat.* **1997**, *9*, 2951.
- [53] Donnio, B. ; Bruce, D. W. *New J. Chem.* **1999**, *23*, 275.
- [54] Eckert, J. F. ; Maciejczuk U. ; Guillon, D. ; Nierengarten, J. F. *Chem. Commun.* **2001**, 1278.
- [55] Bruce, D. W. ; Donnio, B. ; Guillon, D. ; Heinrich, B. ; Ibnelhaj, M. *Liq. Cryst.* **1995**, *19*, 537.
- [56] Fazio D. ; Mongin C. ; Donnio, B. ; Galerne Y. ; Guillon, D. ; Bruce, D. W. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2852.
- [57] Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2647.
- [58] Guillon, D. *Structure and Bonding* **1999**, *95*, 45.
- [59] Weissflog, W. ; Letko, I. ; Diele, S. ; Pelzl, G. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 76.
- [60] Weissflog, W. Laterally substituted and Swallow-Tailed Liquid Crystals; In *Handbook of liquid crystals*; 1998; p 835.
- [61] Weissflog, W. ; Rogunova, M. ; Letko, I. ; Diele, S. ; Pelzl, G. *Liq. Cryst.* **1995**, *19*, 541.
- [62] Weissflog, W. ; Rogunova, M. ; Letko, I. ; Diele, S. ; Pelzl, G. *Liq. Cryst.* **1996**, *21*, 13.
- [63] Weissflog, W. ; Letko, I. ; Pelzl, G. ; Diele, S. *Liq. Cryst.* **1995**, *18*, 867.
- [64] Yu, L. J. ; Saupé A. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 1000.
- [65] Warmerdam T. ; Frenkel D. ; Zijlstra R. J. J. *Liq. Cryst.* **1988**, *3*, 149.

- [66] Warmerdam T. ; Nolte, R. J. M. ; Drenth W. ; van Miltenburg J. C. ; Frenkel D. ; Zijlstra R. J. J. *Liq. Cryst.* **1988**, 3, 1087.
- [67] Destrade, C. ; Foucher, P. ; Malthête, J. ; Nguyen, H. T. *Phys. Lett.* **1982**, 88A, 187.
- [68] Percec, V. ; Lee, M. ; Heck J. ; Blackwell H. E. ; Ungar, G. ; Alvarez-Castillo A. *J. Mater. Chem.* **1992**, 2, 931.
- [69] Weissflog, W. ; Saupe, A. ; Letko, I. ; Diele, S. ; Pelzl, G. *Liq. Cryst.* **1996**, 20, 483.
- [70] Kain, J. ; Diele, S. ; Pelzl, G. ; Lischka, C. ; Weissflog, W. *Liq. Cryst.* **2000**, 27, 11.
- [71] Fang Y. ; Levelut, A. M. ; Destrade, C. *Liq. Cryst.* **1990**, 7, 265.
- [72] Hoag B. P. ; Gin D. L. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1546.
- [73] Eastwood A. J. ; Contoret A. E. A. ; Farrar S. R. ; Fowler S. ; Kelly S. M. ; Khan S. M. ; Nicholls J. E. ; O'Neill M. *Synthetic Metals* **2001**, 121, 1659.
- [74] Subramaniam G. ; Lehn, J. M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, 364, 243.
- [75] Treybig, A. ; Dorscheid, C. ; Weissflog, W. ; Kresse, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Techno. Sect. A* **1995**, 260, 369.
- [76] Paleos, C. M. ; Tsiourvas, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1696.
- [77] Kato, T. *Supramol. Sci.* **1996**, 3, 53.
- [78] Kato, T. Hydrogen-Bonded Systems; In *Handbook of Liquid Crystals*; Demus, D. , Goodby, J. W. , Gray, G. W. , Vill, V. , eds. 1998; p 969.
- [79] Kato, T. *Structure and Bonding* **2000**, 96, 95.
- [80] Paleos, C. M. ; Tsiourvas, D. *Liq. Cryst.* **2001**, 28, 1127.
- [81] Kato, T. ; Mizoshita, N. ; Kanie, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 797.
- [82] de Kock Z. *Phys. Chem.* **1904**, 48, 129.
- [83] Bradfield A. E. ; Jones, B. *J. Chem. Soc.* **1929**, 2660.
- [84] Bennett G. M. ; Jones, B. *J. Chem. Soc.* **1939**, 420.
- [85] Fischer E. ; Helferich B. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1911**, 383, 68.
- [86] Noller C. R. ; Rockwell W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 2076.
- [87] Malthête, J. ; Levelut, A. M. ; Liebert L. *Adv. Mater.* **1992**, 4, 37.
- [88] Lightfoot, M. P. ; Mair, F. S. ; Pritchard, R. G. ; Warren, J. E. *Chem. Commun.* **1999**, 1945.
- [89] Goodby, J. W. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, 110, 205.
- [90] Goodby, J. W. *Liq. Cryst.* **1998**, 24, 25.
- [91] Veber, M. ; Cheylan, E. ; Czernecki, S. ; Xie, J. *Liq. Cryst.* **1996**, 21, 197.
- [92] Jeffrey G. A. *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 168.
- [93] Donnio, B. ; Seddon, J. M. ; Deschenaux, R. *Organometallics* **2000**, 19, 3077.
- [94] Hildebrandt, F. ; Schroter, J. A. ; Tschierske, C. ; Festag, R. ; Wittenberg, M. ; Wendorff, J. H. *Adv. Mater.* **1997**, 9, 564.
- [95] Brienne M. J. ; Gabard J. ; Lehn, J. M. ; Stilbor I. *Chem. Commun.* **1989**, 1868.
- [96] Fouquey, C. ; Lehn, J. M. ; Levelut, A. M. *Adv. Mater.* **1990**, 5, 254.
- [97] Kato, T. ; Fréchet, J. M. J. *Macromolecules* **1989**, 22, 3818.
- [98] Kato, T. ; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8533.
- [99] Kato, T. ; Kutsuna T. ; Hanabusa, K. ; Ukon M. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 606.

- [100] Guan L. ; Zhao Y. *Chem. Mat.* **2000**, *12*, 3667.
- [101] Guan L. ; Zhao Y. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1339.
- [102] Yabuuchi, K. ; Rowan, A. E. ; Nolte, R. J. M. ; Kato, T. *Chem. Mat.* **2000**, *12*, 440.
- [103] Mizoshita, N. ; Kutsuna, T. ; Hanabusa, K. ; Kato, T. *Chem. Commun.* **1999**, 781.
- [104] Eckert, J. F. ; Nicoud, J. F. ; Guillon, D. ; Nierengarten, J. F. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6411.
- [105] Kato, T. ; Fréchet, J. M. J. ; Wilson, P. G. ; Saito, T. ; Uryu, T. ; Fujishima, A. ; Jin, C. ; Kaneuchi, F. *Chem. Mat.* **1993**, *5*, 1094.
- [106] Kato, T. ; Kihara, H. ; Uryu, T. ; Ujiie, S. ; Imura, K. ; Fréchet, J. M. J. ; Kumar, U. *Ferroelectrics* **1993**, *148*, 161.
- [107] Kihara, H. ; Kato, T. ; Uryu, T. ; Ujiie, S. ; Kumar, U. ; Fréchet, J. M. J. ; Bruce, D. W. ; Price, D. J. *Liq. Cryst.* **1996**, *21*, 25.
- [108] Yu, L. J. *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 1303.
- [109] Bruce, D. W. ; Dunmur, D. A. ; Lalinde, E. ; Maitlis, P. M. ; Styring, P. *Liq. Cryst.* **1988**, *3*, 385.
- [110] Fukumasa, M. ; Kato, T. ; Uryu, T. ; Fréchet, J. M. J. *Chem. Lett.* **1993**, 65.
- [111] Kato, T. ; Fukumasa, M. ; Fréchet, J. M. J. *Chem. Mat.* **1995**, *7*, 368.
- [112] Neubert M. E. ; Jirousek M. R. ; Hanlon C. A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, *133*, 223.
- [113] Bernhardt, H. ; Kresse, H. ; Weissflog, W. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Techno. Sect. A* **1997**, *301*, 25.
- [114] Friot, B. ; Boyd, D. ; Willis, K. ; Donnio, B. ; Ungar, G. ; Bruce, D. W. *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 605.
- [115] Koh, K. N. ; Araki, K. ; Komori, T. ; Shinkai, S. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5191.
- [116] Ujiie, S. ; Imura, K. *Chem. Lett.* **1994**, 17.
- [117] Bernhardt, H. ; Weissflog, W. ; Kresse, H. *Liq. Cryst.* **1998**, *24*, 895.
- [118] Kato, T. ; Adachi H. ; Fujishima, A. ; Fréchet, J. M. J. *Chem. Lett.* **1992**, 265.
- [119] Willis, K. ; Luckhurst, J. E. ; Price, D. J. ; Fréchet, J. M. J. ; Kihara, H. ; Kato, T. ; Ungar, G. ; Bruce, D. W. *Liq. Cryst.* **1996**, *21*, 585.
- [120] Koga T. ; Ohba H. ; Takase A. ; Sakagami S. *Chem. Lett.* **1994**, 2071.
- [121] Bruce, D. W. ; Price, D. J. *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1994**, *4*, 273.
- [122] Willis, K. ; Price, D. J. ; Adams, H. ; Ungar, G. ; Bruce, D. W. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 2195.
- [123] Price, D. J. ; Willis, K. ; Richardson, T. ; Ungar, G. ; Bruce, D. W. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 883.
- [124] Price, D. J. ; Richardson, T. ; Bruce, D. W. *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1995**, 1911.
- [125] Lehn, J. M. *Makromol. Chem. , Macromol. Symp.* **1993**, *69*, 1.
- [126] Suarez, M. ; Lehn, J. M. ; Zimmerman, S. C. ; Skoulios, A. ; Heinrich, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9526.
- [127] Kraft, A. ; Reichert, A. ; Kleppinger, R. *Chem. Commun.* **2000**, 1015.
- [128] Adam D. ; Schumacher P. ; Simmerer J. ; Haussling L. ; Siemensmeyer K. ; Etzbach K. H. ; Ringsdorf, H. ; Haarer D. *Nature* **1994**, *371*, 141.
- [129] van nostrum C. F. ; Picken S. J. ; Schouten A. J. ; Nolte, R. J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9957.
- [130] Boden, N. ; Movaghar B. Applicable Properties of Columnar Discotic Liquid Crystals; In *Handbook of Liquid Crystals*; Demus, D. , Goodby, J. W. , Gray, G. W. , Vill, V. , eds. 1998; p 781.
- [131] Boden, N. ; Bushby, R. J. ; Clements J. ; Movaghar B. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2081.
- [132] Funahashi M. ; Hanna J. I. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 3733.

- [133] Schmidt-Mende L. ; Fechtenkötter A. ; Mullen, K. ; Moons E. ; Friend R. H. ; MacKenzie J. D. *Science* **2001**, 293, 1119.
- [134] Kumar, U. ; Fréchet, J. M. J. ; Kato, T. ; Ujiie, S. ; Timura, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 1531.
- [135] Ruokolainen, J. ; Tanner J. ; Ikkala, O. ; Tenbrinke, G. ; Thomas E. L. *Macromolecules* **1998**, 31, 3532.
- [136] Luyten M. C. ; Alberda van Ekenstein G. O. R. ; Wildeman J. ; Ruokolainen, J. ; Tenbrinke, G. ; Ikkala, O. ; Torkkeli M. ; Serimaa, R. *Macromolecules* **1998**, 31, 9160.
- [137] Luyten M. C. ; Alberda van Ekenstein G. O. R. ; Tenbrinke, G. ; Ruokolainen, J. ; Ikkala, O. ; Torkkeli M. ; Serimaa, R. *Macromolecules* **1999**, 32, 4404.
- [138] Ambrozic, G. ; Zigon, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 53.
- [139] He, C. B. ; Lee, C. M. ; Griffin, A. C. ; Bouteiller, L. ; Lacoudre, N. ; Boneau, S. ; Fouquey, C. ; Lehn, J. M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Techno. Sect. A* **1999**, 332, 2761.
- [140] Kanie, K. ; Yasuda, T. ; Ujiie, S. ; Kato, T. *Chem. Commun.* **2000**, 1899.
- [141] Gray, G. W. ; Jones, B. ; Marson, F. *J. Chem. Soc.* **1957**, 393.
- [142] Demus, D. ; Kunicke, G. ; Neelsen, J. ; Sackmann, H. *Z. Naturforsch.* **1968**, 23A, 84.
- [143] Diele, S. ; Brand, P. ; Sackmann, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1972**, 17, 163.
- [144] Tardieu, A. ; Billard, J. *J. Phys.* **1976**, 37, C3-79.
- [145] Etherington, G. ; Leadbetter, A. J. ; Wang, X. J. ; Gray, G. W. ; Tajbakhsh, A. *Liq. Cryst.* **1986**, 1, 209.
- [146] Luzzati, V. ; Spegt, P. A. *Nature* **1967**, 215, 701.
- [147] Guillon, D. ; Skoulios, A. *Europhys. Lett.* **1987**, 3, 79.
- [148] Diele, S. ; Goring, P. Thermotropic cubic phase; In *Handbook of Liquid Crystals*; Demus, D. , Goodby, J. W. , Gray, G. W. , Spiess H. -W. , Vill, V. , eds. 1998; p 887.
- [149] Imperor-Clerc, M. ; Sotta, P. ; Veber, M. *Liq. Cryst.* **2000**, 27, 1001.
- [150] Levelut, A. M. ; Clerc, M. *Liq. Cryst.* **1998**, 24, 105.
- [151] Imperor-Clerc, M. ; Veber, M. ; Levelut, A. M. *Chemphyschem* **2001**, 8/9, 533.
- [152] Kutsumizu S. ; Ichikawa T. ; Nojima S. ; Yano S. *Chem. Commun.* **1999**, 1181.
- [153] Kutsumizu S. ; Kobayashi H. ; Nakamura, N. ; Ichikawa T. ; Yano S. ; Nojima S. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, 347, 239.
- [154] Fischer, S. ; Fischer, H. ; Diele, S. ; Pelzl, G. ; Jankowski, K. ; Schmidt, R. R. ; Vill, V. *Liq. Cryst.* **1994**, 17, 855.
- [155] Borisch, K. ; Diele, S. ; Goring, P. ; Kresse, H. ; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 529.
- [156] Lindner, N. ; Kolbel, M. ; Sauer, C. ; Diele, S. ; Jokiranta, J. ; Tschierske, C. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 5261.
- [157] Borisch, K. ; Tschierske, C. ; Goring, P. ; Diele, S. *Langmuir* **2000**, 16, 6701.
- [158] Nishikawa, E. ; Samulski, E. T. *Liq. Cryst.* **2000**, 27, 1457.
- [159] Nishikawa, E. ; Yamamoto, I. ; Yokoyama H. ; Samulski, E. T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, 364, 605.
- [160] Nishikawa, E. ; Samulski, E. T. *Liq. Cryst.* **2000**, 27, 1463.
- [161] Ungar, G. ; Percec, V. ; Holerca, M. N. ; Johansson, G. ; Heck, J. A. *Chem. -Eur. J.* **2000** , 6, 1258.
- [162] Yeadley, D. J. P. ; Ungar, G. ; Percec, V. ; Holerca, M. N. ; Johansson, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1684.
- [163] Lee, M. ; Cho, B. K. ; Jang, Y. G. ; Zin, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7449.

- [164] Levelut, A. M. ; Fang Y. *Colloq. Phys.* **1990**, *51*, C7-229.
- [165] Bruce, D. W. ; Davis S. C. ; Dunmur, D. A. ; Hudson, S. A. ; Maitlis, P. M. ; Styring, P. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, *215*, 1.
- [166] Nguyen, H. T. ; Destrade, C. ; Levelut, A. M. ; Malthête, J. *J. Phys.* **1986**, *47*, 553.
- [167] Turpin, F. Matériaux macromoléculaires de ferrocène. 1998. Université de Neuchatel. Ref Type: Thesis/Dissertation
- [168] Balagurusamy, V. S. K. ; Ungar, G. ; Percec, V. ; Johansson, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1539.
- [169] Donnio, B. ; Rowe, K. E. ; Roll, C. P. ; Bruce, D. W. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Techno. Sect. A* **1999**, *332*, 2893.
- [170] Takanishi Y. ; Takezoe H. ; Yoshizawa A. ; Kusumoto T. ; Hiyama T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, *347*, 257.
- [171] Ema K. ; Yao H. ; Takanishi Y. ; Takezoe H. ; Kusumoto T. ; Hiyama T. ; Yoshizawa A. *Liq. Cryst.* **2002**, *29*, 221.
- [172] Smirnova A. I. ; Bruce, D. W. *Chem. Commun.* **2002**, 176.
- [173] Goring, P. ; Diele, S. ; Wiegeleben A. ; Pelzl, G. ; Stegemeyer H. ; Thyen W. *Liq. Cryst.* **1998**, *25*, 467.
- [174] Barois P. ; Hyde S. ; Ninham B. ; Dowling T. *Langmuir* **1990**, *6*, 1136.
- [175] Schweissguth, M. Ferrocene- and ferrocenium-containing thermotropic liquid crystals. 1997. Université de Neuchâtel. Ref Type: Thesis/Dissertation
- [176] Even, M. Matériaux mésomorphes du fullérène et du ferrocène. 2000. Université de Neuchâtel. Ref Type: Thesis/Dissertation
- [177] Vilches, M. T. Dendrimères mésomorphes du ferrocène. 2001. Université de Neuchâtel. Ref Type: Thesis/Dissertation
- [178] Bouligand Y. *J. Phys.* **1980**, *41*, 1307.
- [179] Tuffin, R. P. ; Toyne, K. J. ; Goodby, J. W. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1271.
- [180] Guillon, D. ; Skoulios, A. ; Malthête, J. *Europhys. Lett.* **1987**, *3*, 67.
- [181] Levelut, A. M. ; Malthête, J. ; Destrade, C. ; Nguyen, H. T. *Liq. Cryst.* **1987**, *2*, 877.
- [182] Artzner, F. ; Veber, M. ; Clerc, M. ; Levelut, A. M. *Liq. Cryst.* **1997**, *23*, 27.
- [183] Deeming A. J. In *Comprehensive Organometallic chemistry, vol 4*, Wilkinson G. , Stone F. G. A. , Abel E. W. , eds. 1982; p 480.
- [184] Neuse E. W. ; Loonat M. S. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 329.
- [185] Li T. ; Hilton S. ; Janda K. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2123.
- [186] Mamlok L. ; Malthête, J. ; Nguyen, H. T. ; Destrade, C. ; Levelut, A. M. *J. Phys. Lett.* **1982**, *43*, L-641.
- [187] Johnson, S. L. ; Rumon, K. A. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 74.
- [188] Odinkov, S. E. ; Iogansen, A. V. *Spectrochim. Acta* **1972**, *28A*, 2343.
- [189] Odinkov, S. E. ; Mashkovski, A. A. ; Glazunov, V. P. *Spectrochim. Acta* **1976**, *32A*, 1355.
- [190] Kato, T. ; Uryu, T. ; Kaneuchi, F. ; Jin, C. ; Fréchet, J. M. J. *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 1311.
- [191] Destrade, C. ; Nguyen, H. T. ; Gasparoux, H. ; Malthête, J. ; Levelut, A. M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, *71*, 111.
- [192] Brasselet S. ; Cherioux F. ; Audebert P. ; Zyss J. *Chem. Mat.* **1999**, *11*, 1915.
- [193] Donnio, B. ; Bruce, D. W. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2745.

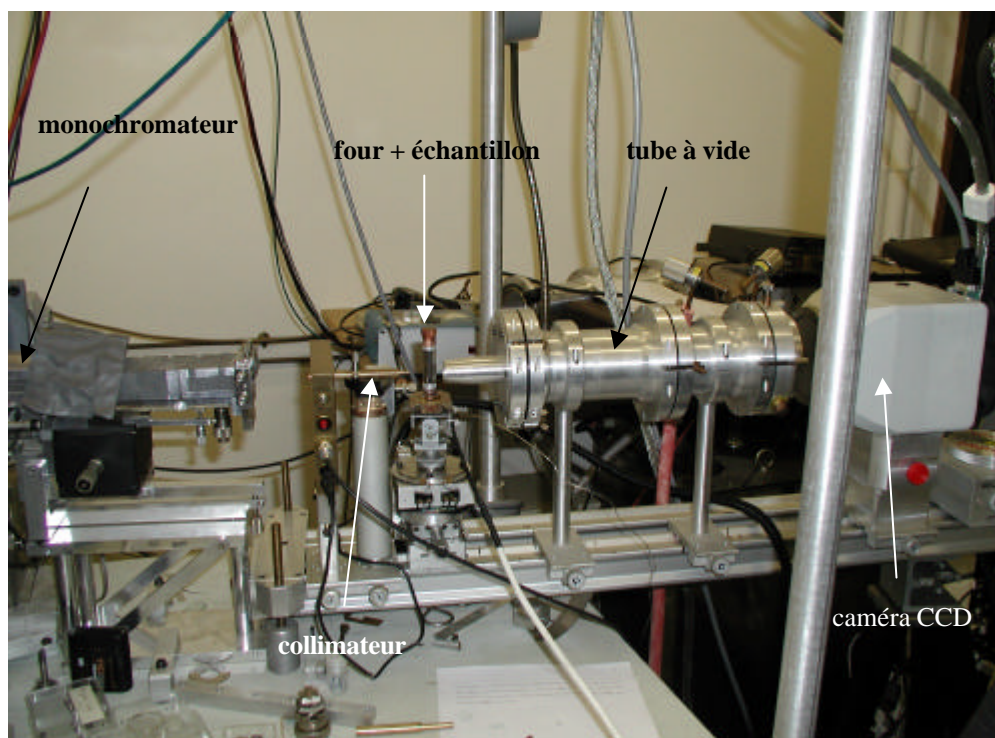
- [194] Zgonik M. ; Rey-Lafon M. ; Destrade, C. ; Leon C. ; Nguyen, H. T. *J. Phys.* **1990**, *51*, 2015.
- [195] Ostrovskii B. I. ; Tournilhac F. ; Blinov L. M. ; Haase W. *J. Phys. II* **1995**, *5*, 979.
- [196] Davidson P. *Prog. Polym. Sci.* **1996**, *21*, 893.
- [197] Gennari C. ; Ceccarelli S. ; Piarulli U. ; Aboutayab K. ; Donghi M. ; Paterson I. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 14999.
- [198] Takenaka S. ; Ikemoto T. ; Kusabayashi S. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1986**, *59*, 3965.
- [199] Soulié C. ; Bassoul P. ; Simon J. *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1993**, 114.
- [200] Tsiourvas, D. ; Kardassi, D. ; Paleos, C. M. ; Gehant, S. ; Skoulios, A. *Liq. Cryst.* **1997**, *23*, 269.
- [201] Pieranski P. ; Sotta, P. ; Rohe D. ; Imperor-Clerc, M. *Physical Review Letters* **2000**, *84*, 2409.
- [202] Pieranski P. ; Sittler L. ; Sotta, P. ; Imperor-Clerc, M. *Eur. Phys. J. E* **2001**, *5*, 317.
- [203] Clerc, M. ; Dubois -Violette E. *J. Phys. II* **1994**, *4*, 275.
- [204] Doolittle A. K. *Appl. Phys. Lett.* **1951**, *22*, 1471.
- [205] Jauslin, I. 1996. Université de Neuchâtel. Ref Type: Thesis/Dissertation

## **Annexes**

<b>Annexe 1</b>	
Description des montages utilisés pour la diffraction des rayons X à Orsay	187
<b>Annexe 2</b>	
Indexation des raies de diffraction et calcul du paramètre de maille $a$ pour une phase $Co_2$ à deux dimensions	188
<b>Annexe 3</b>	
Indexation des raies de diffraction de <b>40</b> en phase $Co_2$	189
<b>Annexe 4</b>	
Indexation des raies de diffraction en phase $Co_{2b}$	190
<b>Annexe 5</b>	
Distances interlamellaires en fonction de la température pour le composé <b>79</b>	191
<b>Annexe 6</b>	
Indexation des raies de diffraction de <b>80</b>	192
<b>Annexe 7</b>	
Indexation des raies de diffraction de <b>81</b>	195
<b>Annexe 8</b>	
Indexation des raies de diffraction de <b>82</b>	197
<b>Annexe 9</b>	
Indexation des raies de diffraction de <b>83</b>	198
<b>Annexe 10</b>	
Indexation des raies de diffraction de <b>84</b>	200
<b>Annexe 11</b>	
Produits présentés au chapitre I	202
<b>Annexe 12</b>	
Produits présentés au chapitre II	213
<b>Annexe 13</b>	
Produits présentés au chapitre III	222
<b>Annexe 14</b>	
Potentiels d'oxydo-réduction des composés <b>2</b> , <b>12</b> , <b>22</b> et <b>23</b>	226

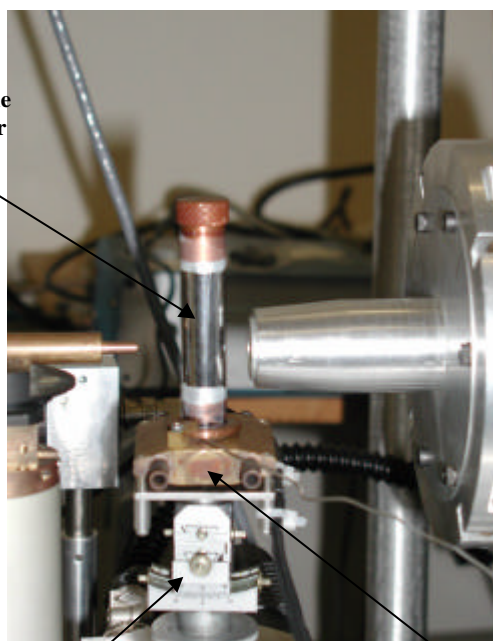
## Annexe 1

Illustration du montage utilisé pour la diffraction des rayons X à Orsay (montage N°1)



Gros plan du four

feuille de mylar  
aluminisé entourant le  
capillaire, pour éviter  
les pertes de chaleur



tête goniométrique pour  
positionner le capillaire

élément chauffant  
à thermocouple

## Annexe 2

Indexation des raies de diffraction et calcul du paramètre de maille  $a$  pour une phase  $\text{Co}_h$  à deux dimensions

Pour chaque raie de diffraction mesurée ( $d_{\text{mes}}$ ), on calcule un paramètre  $a_{\text{calc}}$  correspondant à l'aide de la formule suivante :

$$d_{hk} = [\sqrt{3}/2] \times [a / (h^2 + k^2 + hk)^{1/2}]$$

La moyenne des trois valeurs  $a_{\text{calc}}$  nous donne  $a_{\text{moy}}$ , c'est-à-dire le paramètre de maille de la phase  $\text{Co}_h$  étudiée.

Nous pouvons alors obtenir les valeurs de  $d_{\text{calc}}$  à l'aide de  $a_{\text{moy}}$  en utilisant la formule précédente.

Tous ces calculs sont reportés dans le tableau suivant :

Composé	h	k	l	$d_{\text{mes}}$ (Å)	$a_{\text{calc}}$ (Å)	$a_{\text{moy}}$ (Å)	$d_{\text{calc}}$ (Å)
<b>2</b>	1	0	0	46,5	53,7	53,7	46,5
	1	1	0	26,8	53,6		26,9
	2	0	0	23,3	53,8		23,3
<b>4</b>	1	0	0	49,5	57,2	57,2	49,5
	1	1	0	28,5	57,0		28,6
	2	0	0	24,8	57,3		24,75
<b>37</b>	1	0	0	48,4	55,9	55,9	48,4
	1	1	0	27,9	55,8		27,95
	2	0	0	24,2	55,9		24,2
<b>17</b>	1	0	0	58,6	67,7	67,7	58,6
	1	1	0	33,8	67,6		33,85
	2	0	0	29,4	67,9		29,3

### Annexe 3

#### Indexation des raies diffraction de **40** en phase Co<sub>2</sub>

Sur le cliché de diffraction des rayons X, nous obtenons trois raies correspondant aux indices (200), (110) et (400). La relation permettant de relier les valeurs des raies mesurées et les paramètres de maille Co<sub>2</sub>  $a$  et  $b$  est la suivante :

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}$$

La première raie (200) nous donne accès à  $a$ . Connaissant  $a$ , la deuxième raie nous donne  $b$  et nous pouvons obtenir la valeur de  $d_{400}$  calculée. Ces calculs sont résumés dans le tableau suivant :

h	k	l	$d_{\text{mes}}$ (Å)	Intensités <sup>a</sup>	$d_{\text{calc}}$ (Å)	Paramètres (Å)
2	0	0	64,2	m		a = 128,4 b = 59,5
1	1	0	54,0	s		
4	0	0	32	w	32,1	

(a) m : medium ; s : strong ; w : weak

## Annexe 4

### Indexation des raies de diffraction en phase $\text{Co}_b\text{b}$

Exemple pour la maille oblique de 37, diffractogramme pris à  $T_{\text{four}} = 100^\circ\text{C}$  au chauffage

Raie N°	d (Å)	intensité <sup>a</sup>	h	k
1	49,5	w	1	-1
2	42	st	2	0
3	35,1	m	1	1
4	26,5	vw	2	1
5	22,9	w	0	2
6	21,2	w	4	0

(a) w : weak ; st : strong ; m : medium ; vw : very weak.

La formule permettant de calculer les indexations des raies d'une maille quelconque de paramètres a, b et  $\gamma$  est :

$$1/d_{hk}^2 = h^2/d_{10}^2 + k^2/d_{01}^2 + [2 h k \cos(\gamma^*)]/(d_{10} d_{01})$$

$$\text{avec } d_{10} = a \sin(\gamma^*)$$

$$d_{01} = b \sin(\gamma^*)$$

Appliquons la formule à la raie N°2, on obtient  $d_{10} = 84 \text{ \AA}$ .

Appliquons maintenant la formule à la raie N°5, on obtient  $d_{01} = 45,8 \text{ \AA}$ .

La formule appliquée à la raie N°3, avec les valeurs  $d_{10}$  et  $d_{01}$  calculées précédemment, on obtient :  $\gamma^* = 68,2^\circ$  d'où  $\gamma = 111,8^\circ$ .

Reportons la valeur de  $\gamma$  dans la formule de  $d_{10}$ , nous obtenons alors  $a = 90,5 \text{ \AA}$ .

Reportons maintenant g dans la formule de  $d_{01}$ , nous obtenons  $b = 49,3 \text{ \AA}$ .

Les paramètres de maille sont déterminés, nous pouvons obtenir les valeurs de  $d_{\text{calc}}$ .

Raie N°	d <sub>mes</sub> (Å)	h	k	d <sub>calc</sub> (Å)
1	49,5	1	-1	48,5
2	42	2	0	42,0
3	35,1	1	1	35,1
4	26,5	2	1	26,4
5	22,9	0	2	22,9
6	21,2	4	0	21,0

On peut s'apercevoir que toutes les raies de diffraction sont indexées, la maille choisie est donc justifiée.

## Annexe 5

Distances interlamellaires en fonction de la température pour le composé **79**

	<b>Températures (°C)</b>	<b>Distance interéculaire <i>d</i> (Å)</b>
chauffage	70	45.46
	75	45.93
	80	46.89
	85	47.39
	90	48.95
	95	51.20
	100	51.20
	105	51.20
	110	51.20
	115	50.62
	refroidissement	110
100		51.80
95		51.80
90		48.95
85		47.39
80		46.41
70		45.46
60		44.55
50	44.11	
40	44.11	

## Annexe 6

### Indexation des raies de diffraction de **80**

Raies les plus intenses pour Ia3d :  $d_{211}$ ,  $d_{220}$

Raies les plus intenses pour Im3m :  $d_{321}$ ,  $d_{330}$

Pour un réseau cubique :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Température (°C)	Distance interréticulaire	Indexation mesurée	Indexation calculée	Paramètre smectique	Paramètre cubique
80	45,7 39,7	$d_{211}$ ; a = 111,9 $d_{220}$ ; a = 112,3	$d_{211} = 45,8$ $d_{220} = 39,6$		Ia $\bar{3}$ d a = 112,1
80	45,4 39,2	$d_{211}$ ; a = 111,2 $d_{220}$ ; a = 110,9	$d_{211} = 45,3$ $d_{220} = 39,2$		Ia $\bar{3}$ d a = 111,0
85	45,1 39,2	$d_{211}$ ; a = 110,5 $d_{220}$ ; a = 110,2	$d_{211} = 45,2$ $d_{220} = 39,1$		Ia $\bar{3}$ d a = 110,7
85	45,1 39,3	$d_{211}$ ; a = 111,2 $d_{220}$ ; a = 111,2	$d_{211} = 45,4$ $d_{220} = 39,3$		Ia $\bar{3}$ d a = 111,2
90	45,4 39,0	$d_{211}$ ; a = 111,2 $d_{220}$ ; a = 110,9	$d_{211} = 45,3$ $d_{220} = 39,2$		Ia $\bar{3}$ d a = 111,0
95	45,1 39,2	$d_{211}$ ; a = 110,5 $d_{220}$ ; a = 110,9	$d_{211} = 45,2$ $d_{220} = 39,1$		Ia $\bar{3}$ d a = 110,7
100	51,12	$d_{100}$		$S_A$ d = 51,1	
105	51,0	$d_{100}$		$S_A$ d = 51,0	
110	51,12	$d_{100}$		$S_A$ d = 51,12	
115	51,12	$d_{100}$		$S_A$ d = 51,12	

110	51,3	$d_{100}$		$S_A$ $d = 51,3$	
105	51,3	$d_{100}$		$S_A$ $d = 51,3$	
100	51,53	$d_{100}$		$S_A$ $d = 51,5$	
95	51,94	$d_{100}$		$S_A$ $d = 51,9$	
90	50,68	$d_{100}$		Transition $S_A-S_C$ $\theta = 9^\circ$ $d = 50,7$	
87	49,69	$d_{100}$		$S_C$ $\theta = 14^\circ$ $d = 49,7$	
84	48,52	$d_{100}$		$S_C$ $\theta = 19^\circ$ $d = 48,5$	
81	48,17	$d_{100}$		$S_C$ $\theta = 20^\circ$ $d = 48,2$	
78	47,47	$d_{100}$		$S_C$ $\theta = 22^\circ$ $d = 47,5$	
	39,45	$d_{220}$ ; $a = 111,6$	$d_{220} = 39,45$		Transition $S_C^-$ $Ia\bar{3}d$ $a = 111,6$
75	47,87	$d_{100}$		$S_C$ $\theta = 21^\circ$ $d = 47,9$	
	45,4 39,7	$d_{211}$ ; $a = 111,2$ $d_{220}$ ; $a = 112,3$	$d_{211} = 45,6$ $d_{220} = 39,5$		Transition $S_C^-$ $Ia\bar{3}d$ $a = 111,7$
70	48,94	$d_{100}$		$S_C$ $\theta = 18^\circ$ $d = 48,9$	
	45,4 39,45	$d_{211}$ ; $a = 111,2$ $d_{220}$ ; $a = 111,6$	$d_{211} = 45,5$ $d_{220} = 39,4$		Transition $S_C^-$ $Ia\bar{3}d$ $a = 111,4$
65	45,4 39,2	$d_{211}$ ; $a = 111,2$ $d_{220}$ ; $a = 110,9$	$d_{211} = 45,3$ $d_{220} = 39,3$		$Ia\bar{3}d$ $a = 111,0$

60	45,4 39,45	$d_{211} ; a = 111,2$ $d_{220} ; a = 111,6$	$d_{211} = 45,5$ $d_{220} = 39,4$		$Ia\bar{3}d$ $a = 111,4$
55	45,4 39,45	$d_{211} ; a = 111,2$ $d_{220} ; a = 110,9$	$d_{211} = 45,3$ $d_{220} = 39,3$		$Ia\bar{3}d$ $a = 111,0$
45	45,4 39,45	$d_{211} ; a = 111,2$ $d_{220} ; a = 111,6$	$d_{211} = 45,5$ $d_{220} = 39,4$		$Ia\bar{3}d$ $a = 111,4$
35	45,4 39,7	$d_{211} ; a = 111,2$ $d_{220} ; a = 111,6$	$d_{211} = 45,5$ $d_{220} = 39,4$		$Ia\bar{3}d$ $a = 111,4$

## Annexe 7

### Indexation des raies de diffraction de **81**

Raies les plus intenses pour Ia3d :  $d_{211}$ ,  $d_{220}$

Raies les plus intenses pour Im3m :  $d_{321}$ ,  $d_{330}$

Pour un réseau cubique :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Température (°C)	Distance interréticulaire	Indexation mesurée	Indexation calculée	Paramètre smectique	Paramètre cubique
80	46,4 40,7	$d_{211}$ ; a = 113,7 $d_{220}$ ; a = 115,7	$d_{211} = 46,8$ $d_{220} = 40,5$		Ia $\bar{3}$ d a = 114,7
80	46,7 40,5	$d_{211}$ ; a = 114,4 $d_{220}$ ; a = 114,5	$d_{211} = 46,7$ $d_{220} = 40,4$		Ia $\bar{3}$ d a = 114,4
85	46,7 40,2	$d_{211}$ ; a = 114,4 $d_{220}$ ; a = 113,7	$d_{211} = 46,5$ $d_{220} = 40,3$		Ia $\bar{3}$ d a = 114,0
85	46,7 40,2	$d_{211}$ ; a = 114,4 $d_{220}$ ; a = 113,7	$d_{211} = 46,5$ $d_{220} = 40,3$		Ia $\bar{3}$ d a = 114,0
90	53,15	$d_{100}$		$S_A$ d = 53,15	
90	52,8	$d_{100}$		$S_A$ d = 52,8	
95	52,6	$d_{100}$		$S_A$ d = 52,6	
100	52,2	$d_{100}$		$S_A$ d = 52,2	
105	52,35	$d_{100}$		$S_A$ d = 52,35	
100	52,4	$d_{100}$		$S_A$ d = 52,4	

95	53,1	$d_{100}$		$S_A$ $d = 53,1$	
90	53,3	$d_{100}$		$S_A$ $d = 53,3$	
85	53,5	$d_{100}$		$S_A$ $d = 53,5$	
80	51,9	$d_{100}$		$S_A$ $d = 51,9$	
75	51,7	$d_{100}$		$S_A$ $d = 51,7$	
	46,1 41,3	$d_{211} ; a = 112,9$ $d_{220} ; a = 116,8$	$d_{211} = 46,9$ $d_{220} = 40,6$		Transition $S_A-$ $Ia\bar{3}d$ $a = 114,8$
70	51,3	$d_{100}$		$S_A$ $d = 51,3$	
	46,7 40,7	$d_{211} ; a = 114,4$ $d_{220} ; a = 115,1$	$d_{211} = 46,8$ $d_{220} = 40,6$		Transition $S_A-$ $Ia\bar{3}d$ $a = 114,7$
65	46,7 41,3	$d_{211} ; a = 114,4$ $d_{220} ; a = 116,8$	$d_{211} = 47,2$ $d_{220} = 40,9$		$Ia\bar{3}d$ $a = 115,6$
60	46,8 41,3	$d_{211} ; a = 114,6$ $d_{220} ; a = 116,8$	$d_{211} = 47,2$ $d_{220} = 40,9$		$Ia\bar{3}d$ $a = 115,7$
55	47,5 40,7	$d_{211} ; a = 116,3$ $d_{220} ; a = 115,1$	$d_{211} = 47,2$ $d_{220} = 40,9$		$Ia\bar{3}d$ $a = 115,7$

## Annexe 8

### Indexation des raies de diffraction de **82**

Raies les plus intenses pour Ia3d :  $d_{211}$ ,  $d_{220}$

Raies les plus intenses pour Im3m :  $d_{321}$ ,  $d_{330}$

Pour un réseau cubique :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

	Température (°C)	Distance interréticulaire	Indexation mesurée	Indexation calculée	Paramètre cubique
chauffage	85	43,2 37,8	$d_{211}$ ; a = 105,8 $d_{220}$ ; a = 106,9	$d_{211} = 43,4$ $d_{220} = 37,6$	$Ia\bar{3}d$ a = 106,3
	90	43,2 37,8	$d_{211}$ ; a = 105,8 $d_{220}$ ; a = 106,9	$d_{211} = 43,4$ $d_{220} = 37,6$	$Ia\bar{3}d$ a = 106,3
	95	43,2 37,6	$d_{211}$ ; a = 105,8 $d_{220}$ ; a = 106,3	$d_{211} = 43,3$ $d_{220} = 37,5$	$Ia\bar{3}d$ a = 106,0
	100	42,9 37,6	$d_{211}$ ; a = 105,1 $d_{220}$ ; a = 106,3	$d_{211} = 43,2$ $d_{220} = 37,4$	$Ia\bar{3}d$ a = 105,7
	105	42,9 37,6	$d_{211}$ ; a = 105,1 $d_{220}$ ; a = 106,3	$d_{211} = 43,2$ $d_{220} = 37,4$	$Ia\bar{3}d$ a = 105,7
	110	42,9 37,1	$d_{211}$ ; a = 105,1 $d_{220}$ ; a = 104,9	$d_{211} = 42,9$ $d_{220} = 37,1$	$Ia\bar{3}d$ a = 105,0
	110	42,6 37,1	$d_{211}$ ; a = 104,3 $d_{220}$ ; a = 104,9	$d_{211} = 42,7$ $d_{220} = 37,0$	$Ia\bar{3}d$ a = 104,6
refroidissement	110	42,6 37,8	$d_{211}$ ; a = 104,3 $d_{220}$ ; a = 106,9	$d_{211} = 43,1$ $d_{220} = 37,3$	$Ia\bar{3}d$ a = 105,6
	95	44,1 43,8	$d_{211}$ ; a = 108,0 $d_{211}$ ; a = 107,3	$d_{211} = 43,9$ $d_{220} = 43,9$	$Ia\bar{3}d$ a = 107,6

## Annexe 9

### Indexation des raies de diffraction de **83**

Raies les plus intenses pour Ia3d :  $d_{211}$ ,  $d_{220}$

Raies les plus intenses pour Im3m :  $d_{321}$ ,  $d_{330}$

Pour un réseau cubique :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

	Température (°C)	Distance interréticulaire	Indexation mesurée	Indexation calculée	Paramètre cubique
chauffage	95	46,75	$d_{211}$ ; a = 114,5	$d_{211} = 46,75$	$Ia\bar{3}d$ a = 114,5
	100	46,75 40,2	$d_{211}$ ; a = 114,5 $d_{220}$ ; a = 113,7	$d_{211} = 46,6$ $d_{220} = 40,3$	$Ia\bar{3}d$ a = 114,1
	105	46,8 40,2	$d_{211}$ ; a = 114,5 $d_{220}$ ; a = 113,7	$d_{211} = 46,6$ $d_{220} = 40,4$	$Ia\bar{3}d$ a = 114,1
	110	46,4 40,2	$d_{211}$ ; a = 113,7 $d_{220}$ ; a = 113,7	$d_{211} = 46,4$ $d_{220} = 40,2$	$Ia\bar{3}d$ a = 113,7
Refroidis- sement	110	46,75 39,9	$d_{211}$ ; a = 114,5 $d_{220}$ ; a = 112,9	$d_{211} = 46,4$ $d_{220} = 40,2$	$Ia\bar{3}d$ a = 113,7
	105	46,1 40,5	$d_{211}$ ; a = 112,9 $d_{220}$ ; a = 114,5	$d_{211} = 46,1$ $d_{220} = 40,4$	$Ia\bar{3}d$ a = 114,2
	100	40,6 28,6	$d_{220}$ ; a = 114,8 $d_{400}$ ; a = 114,4	$d_{220} = 40,7$ $d_{400} = 28,75$	$Ia\bar{3}d$ a = 115,0
	95	40,6 28,6	$d_{220}$ ; a = 114,8 $d_{400}$ ; a = 114,4	$d_{220} = 40,7$ $d_{400} = 28,75$	$Ia\bar{3}d$ a = 115,0
	90	46,8 41,0 29,0	$d_{211}$ ; a = 114,6 $d_{220}$ ; a = 116,0 $d_{400}$ ; a = 116,0	$d_{211} = 47,2$ $d_{220} = 40,9$ $d_{400} = 28,9$	$Ia\bar{3}d$ a = 115,6
	85	47,1 41,0 28,8	$d_{211}$ ; a = 115,4 $d_{220}$ ; a = 116,0 $d_{400}$ ; a = 115,2	$d_{211} = 47,2$ $d_{220} = 40,9$ $d_{400} = 28,9$	$Ia\bar{3}d$ a = 115,7

	80	47,1 41,3 29,0	$d_{211} ; a = 115,4$ $d_{220} ; a = 116,8$ $d_{400} ; a = 116,0$	$d_{211} = 47,2$ $d_{220} = 40,9$ $d_{400} = 28,9$	$Ia\bar{3}d$ $a = 115,6$
	75	47,1 41,5 29,1	$d_{211} ; a = 115,4$ $d_{220} ; a = 117,4$ $d_{400} ; a = 116,4$	$d_{211} = 47,5$ $d_{220} = 41,2$ $d_{400} = 29,1$	$Ia\bar{3}d$ $a = 116,4$
	70	47,5 41,7 29,3	$d_{211} ; a = 116,3$ $d_{220} ; a = 117,1$ $d_{400} ; a = 117,9$	$d_{211} = 47,8$ $d_{220} = 41,4$ $d_{400} = 29,2$	$Ia\bar{3}d$ $a = 117,0$

## Annexe 10

### Indexation des raies de diffraction de **84**

Raies les plus intenses pour Ia3d :  $d_{211}$ ,  $d_{220}$

Raies les plus intenses pour Im3m :  $d_{321}$ ,  $d_{330}$

Pour un réseau cubique :

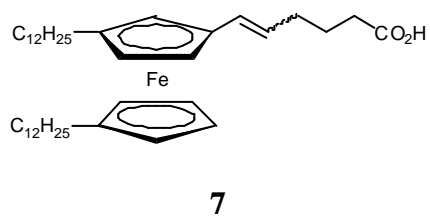
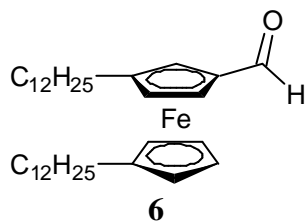
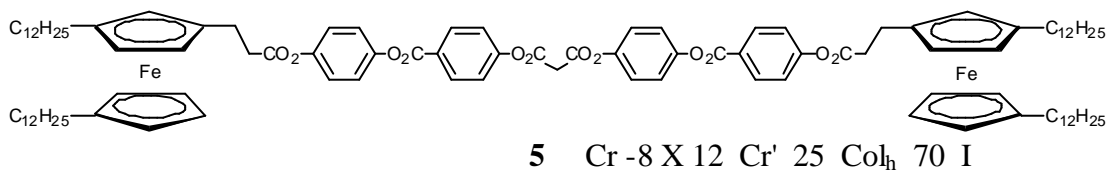
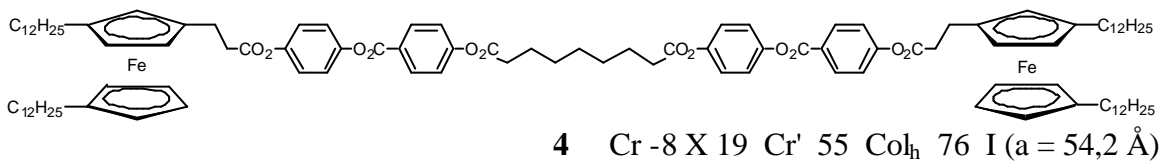
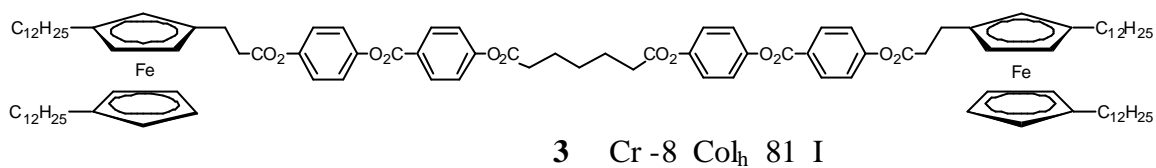
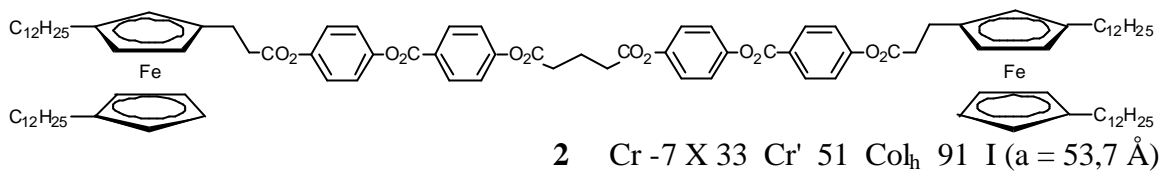
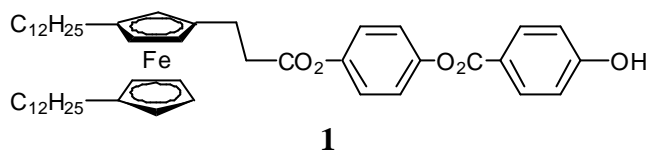
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

	Température (°C)	Distance interréticulaire	Indexation mesurée	Indexation calculée	Paramètre cubique
chauffage	90	45,1 39,2	$d_{211}$ ; a = 110,5 $d_{220}$ ; a = 110,9	$d_{211} = 45,2$ $d_{220} = 39,1$	$Ia\bar{3}d$ a = 110,7
	95	45,1 39,0	$d_{211}$ ; a = 110,5 $d_{220}$ ; a = 110,2	$d_{211} = 45,4$ $d_{220} = 39,0$	$Ia\bar{3}d$ a = 110,4
	100	45,1 38,9	$d_{211}$ ; a = 110,5 $d_{220}$ ; a = 110,0	$d_{211} = 45,0$ $d_{220} = 39,0$	$Ia\bar{3}d$ a = 110,25
	105	45,1	$d_{211}$ ; a = 110,5	$d_{211} = 45,1$	$Ia\bar{3}d$ a = 110,5
Refroidis- sement	100	45,1 39,2	$d_{211}$ ; a = 110,5 $d_{220}$ ; a = 110,9	$d_{211} = 45,2$ $d_{220} = 39,0$	$Ia\bar{3}d$ a = 110,7
	98	44,9 39,5	$d_{211}$ ; a = 110,0 $d_{220}$ ; a = 111,7	$d_{211} = 45,1$ $d_{220} = 39,0$	$Ia\bar{3}d$ a = 110,4
	96	44,7 39,2 24,5	$d_{211}$ ; a = 109,5 $d_{220}$ ; a = 110,9 $d_{420}$ ; a = 109,6	$d_{211} = 45,0$ $d_{220} = 39,0$ $d_{220} = 24,6$	$Ia\bar{3}d$ a = 110,2
	90	45,1 39,2 24,5	$d_{211}$ ; a = 110,5 $d_{220}$ ; a = 110,9 $d_{420}$ ; a = 109,6	$d_{211} = 45,0$ $d_{220} = 39,0$ $d_{220} = 24,6$	$Ia\bar{3}d$ a = 110,3
	85	45,4 39,9 24,8	$d_{211}$ ; a = 111,2 $d_{220}$ ; a = 112,8 $d_{420}$ ; a = 110,8	$d_{211} = 45,5$ $d_{220} = 39,4$ $d_{220} = 24,9$	$Ia\bar{3}d$ a = 111,4
	80	45,4 39,7 24,8	$d_{211}$ ; a = 111,2 $d_{220}$ ; a = 112,3 $d_{420}$ ; a = 110,8	$d_{211} = 45,5$ $d_{220} = 39,4$ $d_{220} = 24,9$	$Ia\bar{3}d$ a = 111,4

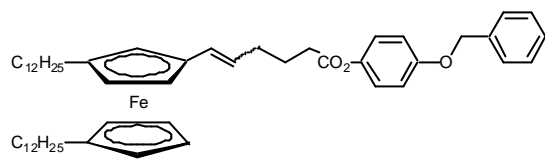
	75	45,7 39,9 24,9	$d_{211} ; a = 111,9$ $d_{220} ; a = 112,8$ $d_{420} ; a = 111,2$	$d_{211} = 45,7$ $d_{220} = 39,6$ $d_{220} = 25,0$	$Ia\bar{3}d$ $a = 111,9$
	70	45,6 39,9 25,2	$d_{211} ; a = 111,7$ $d_{220} ; a = 112,8$ $d_{420} ; a = 112,6$	$d_{211} = 45,8$ $d_{220} = 39,7$ $d_{220} = 25,1$	$Ia\bar{3}d$ $a = 112,2$
	60	45,9 40,7 25,2	$d_{211} ; a = 112,4$ $d_{220} ; a = 115,1$ $d_{420} ; a = 112,6$	$d_{211} = 46,2$ $d_{220} = 40,0$ $d_{220} = 25,3$	$Ia\bar{3}d$ $a = 113,2$
	50	46,4 41,0 25,4	$d_{211} ; a = 113,7$ $d_{220} ; a = 115,1$ $d_{420} ; a = 112,6$	$d_{211} = 46,5$ $d_{220} = 40,3$ $d_{220} = 25,5$	$Ia\bar{3}d$ $a = 114,0$

## **Annexe 11**

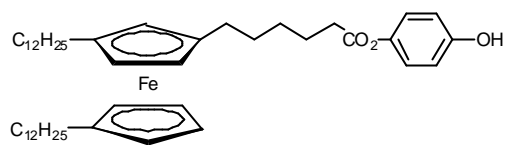
Produits présentés au chapitre I



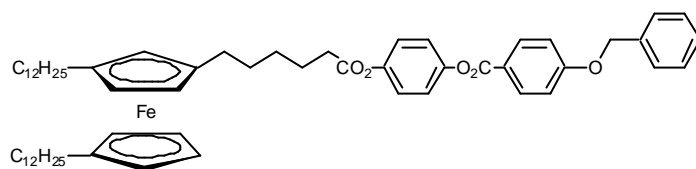
## **Annexe 11 (suite)**



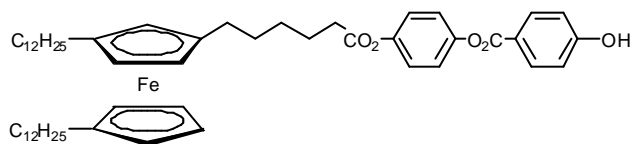
8



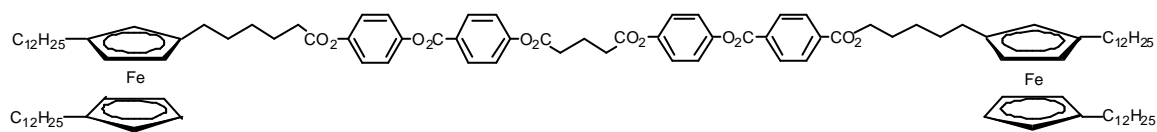
9



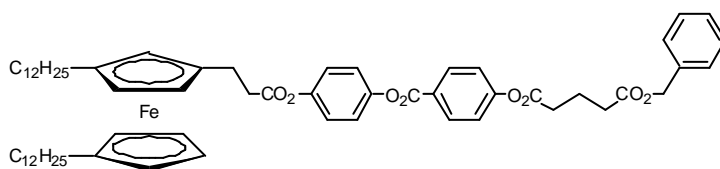
10



11

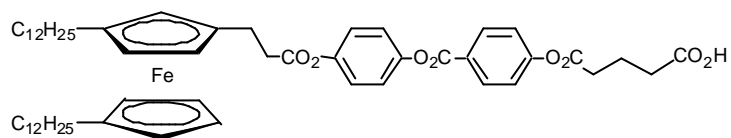


12 Cr 66 Col<sub>h</sub> 90 I

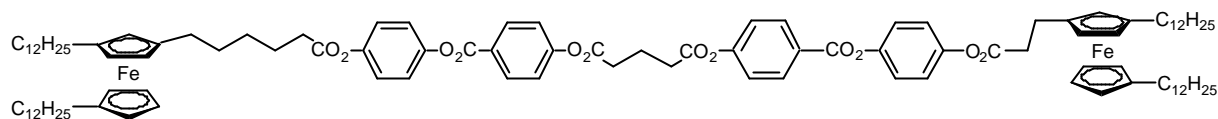


13

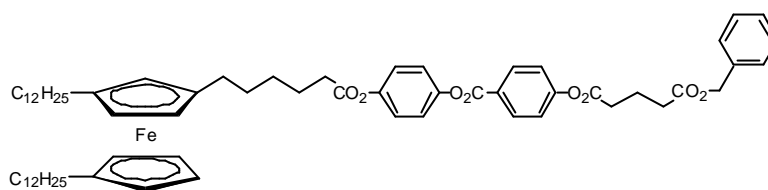
## **Annexe 11 (suite)**



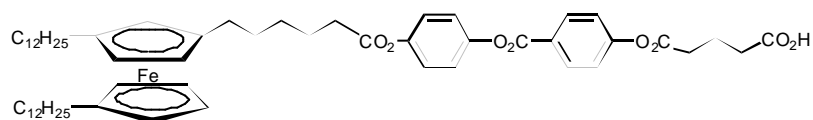
**14** Cr (Col<sub>h</sub> 65) 73 I



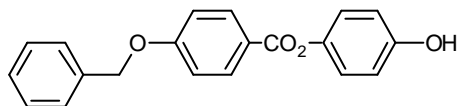
**15**



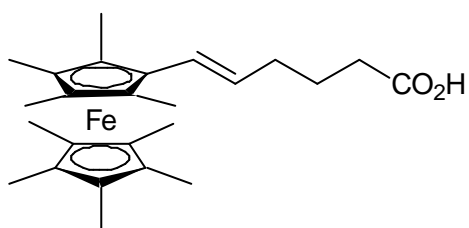
**16**



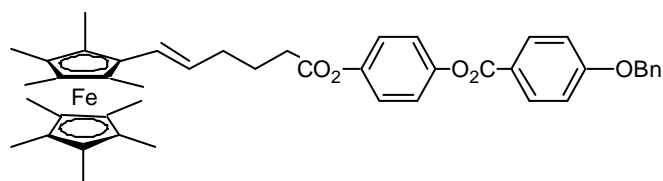
**17** Cr 41 Col<sub>h</sub> 66 I (a = 67,7 Å)



**18**

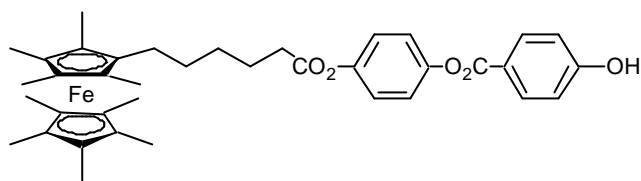


**19**

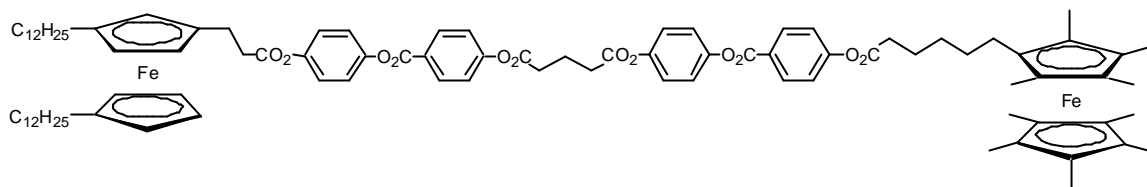


**20**

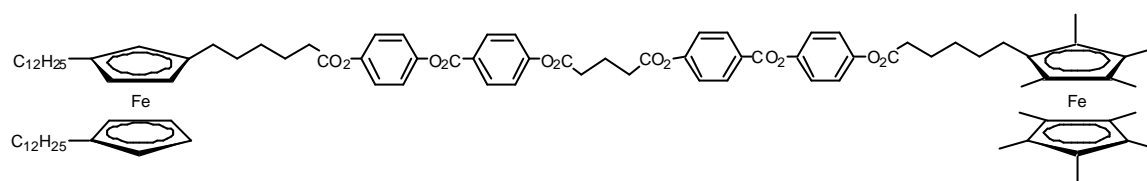
## **Annexe 11 (suite)**



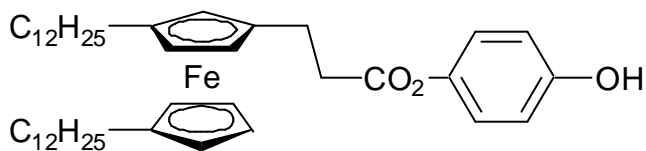
21



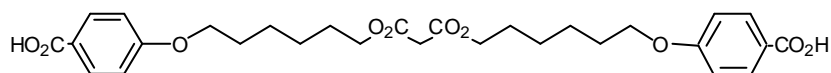
22 Cr (M 68) 92 I



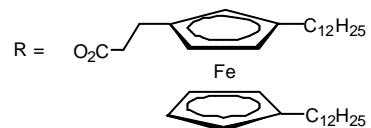
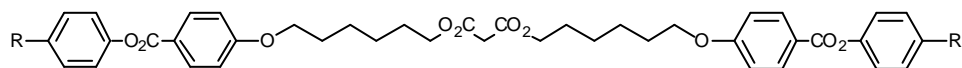
23 Cr 53 Cr' (M 64) 89 I



24

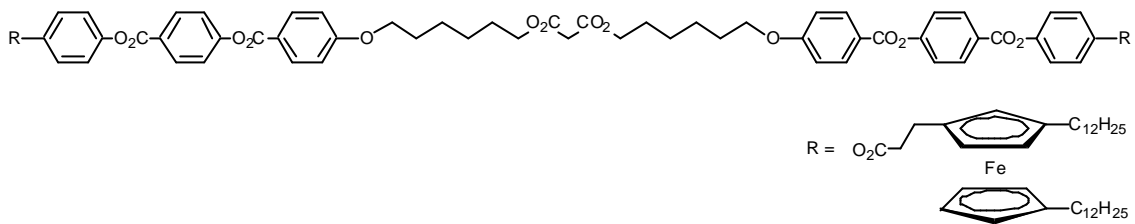


25

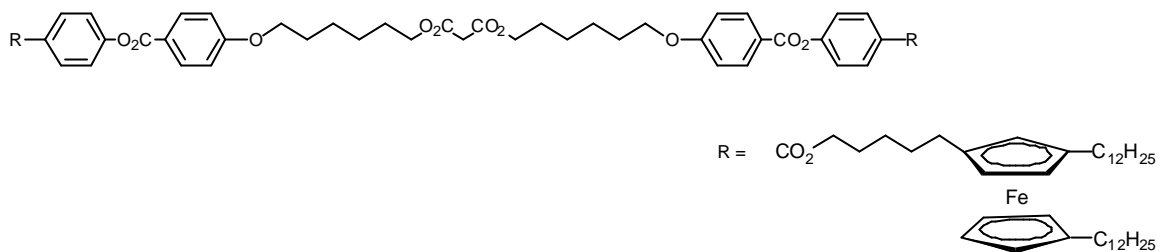


22 Cr 85 I

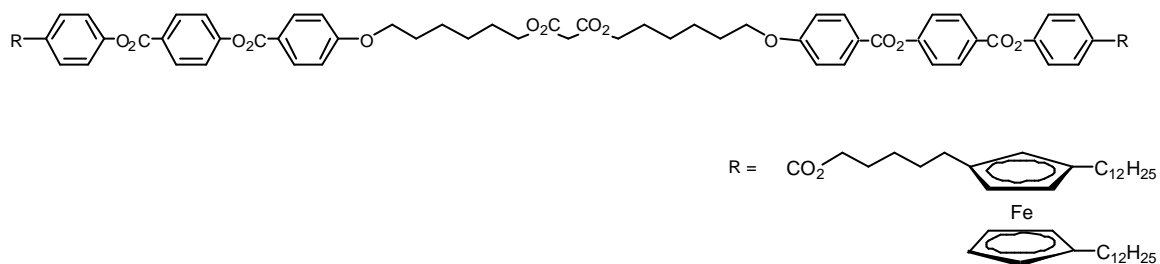
## **Annexe 11 (suite)**



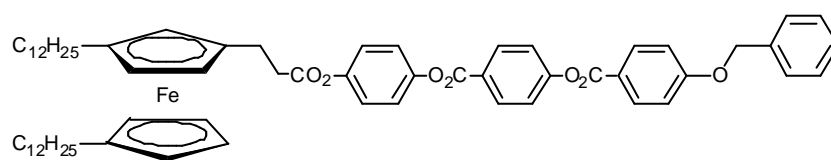
**27** Cr 71 S<sub>A</sub> 131 I



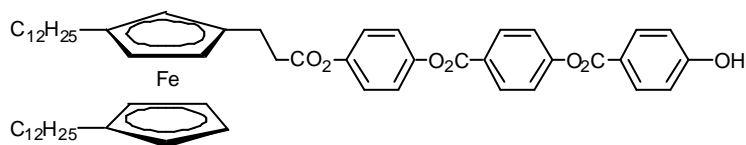
**28** Cr 38 S<sub>A</sub> 55 I



**29** Cr 77 S<sub>C</sub> 100 S<sub>A</sub> 147 I

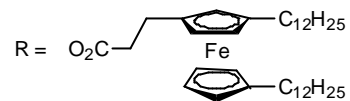
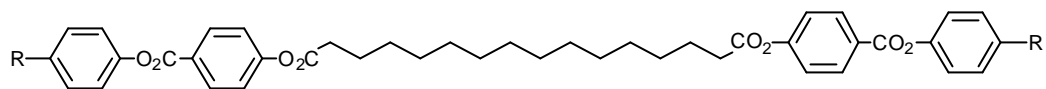


**30**

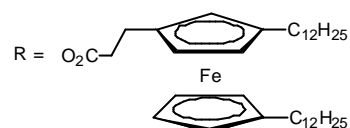
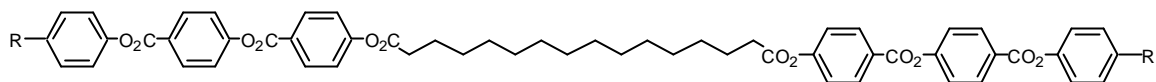


**31**

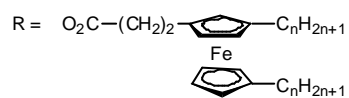
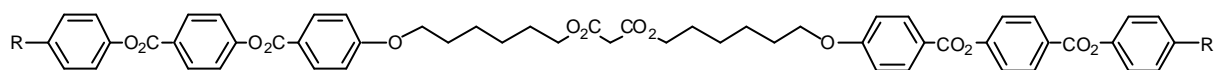
## **Annexe 11 (suite)**



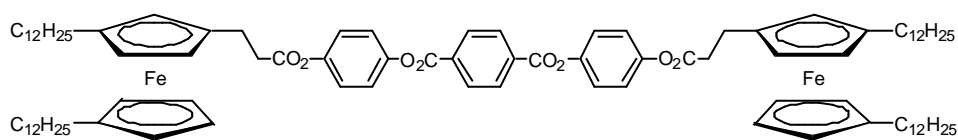
**32** Cr 68 I



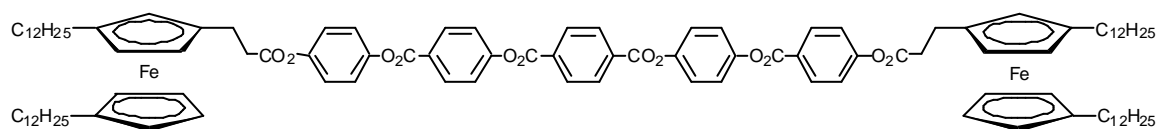
**33** Cr -5 X 45 Cr' 69 Col<sub>h</sub> 140 I



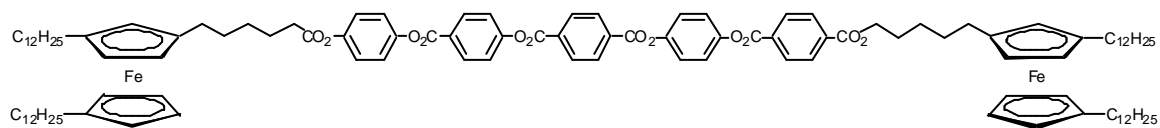
n = 4 **34**  
n = 8 **35**



**36** Cr 51 I



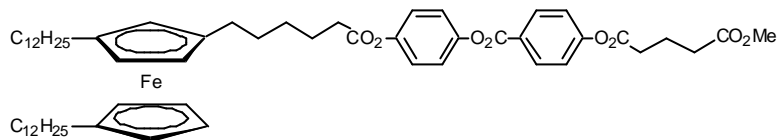
**37** Cr 82 Col<sub>ob</sub> 127 Col<sub>h</sub> 159 I



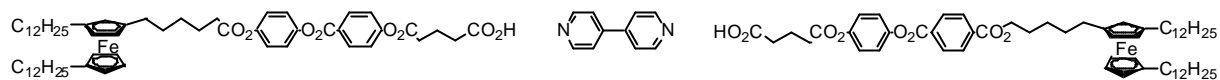
**38** Cr 11 Cr' 96 Col<sub>ob</sub> 161 I

## **Annexe 12**

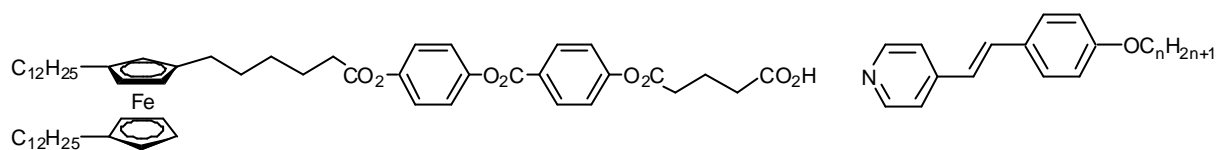
Produits présentés au chapitre II



**29** Cr 54 I



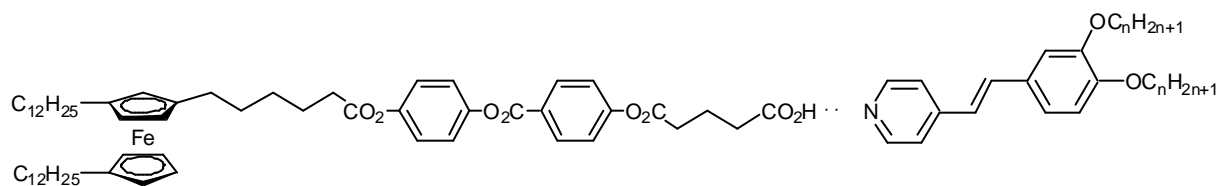
**29** Cr 28 Cr' 50 Col<sub>r</sub> 61 Col<sub>h</sub> 67 I



$n = 1$  **41** Cr (S<sub>A</sub> 92) 92 I

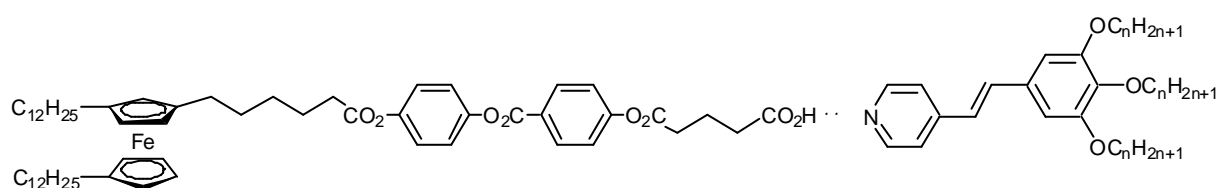
$n = 6$  **42** Cr 52 Cr' 80 S<sub>A</sub> 94 I

$n = 10$  **43** Cr 5 Cr' 48 Cr'' (S<sub>A</sub> 86) 88 I



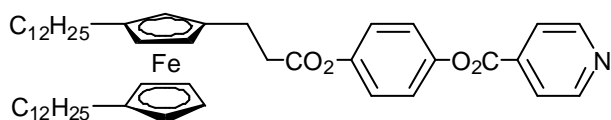
$n = 8$  **44** Cr (Col<sub>h</sub> 41) 46 I

$n = 14$  **45** Cr 69 I



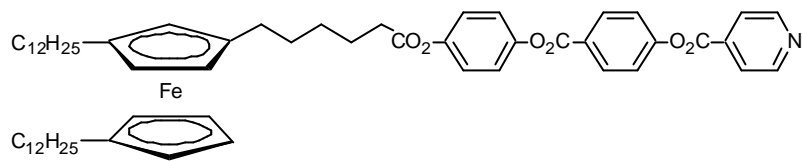
$n = 8$  **46** Cr 51 I

$n = 14$  **47** Cr 27 I

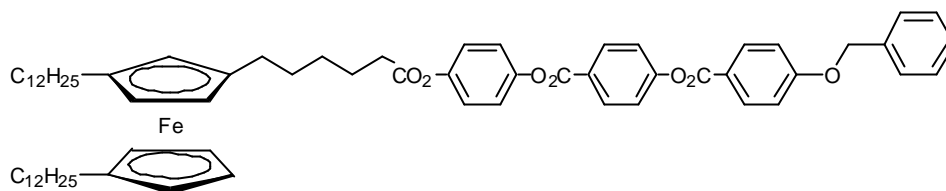


**48** Cr 49 I

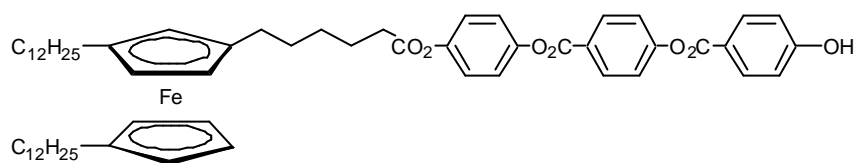
## **Annexe 12 (suite)**



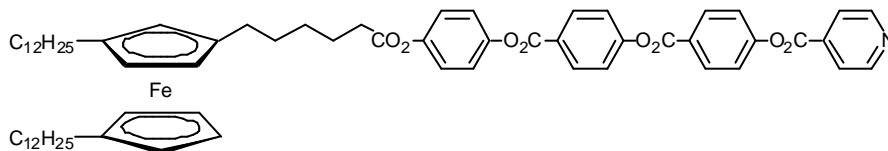
**49** Cr 28 Cr' (S<sub>A</sub> 67) 64 I



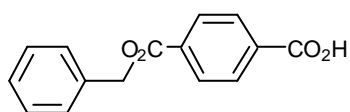
**50** Cr 84 S<sub>C</sub> 119 S<sub>A</sub> 132 I



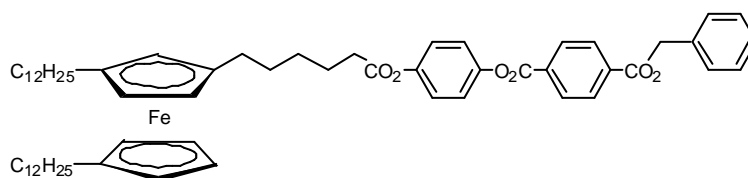
**51** Cr 44 Cr' 92 I



**50** Cr 90 S<sub>C</sub> 119 S<sub>A</sub> 168 I

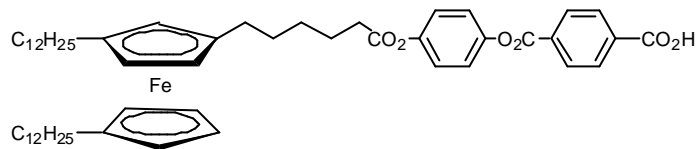


**53**

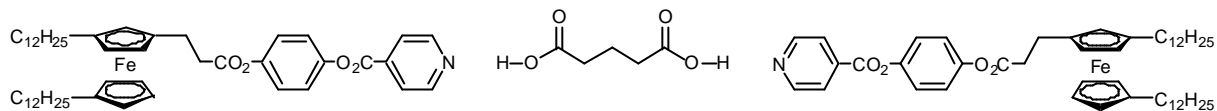


**54** Cr 31 I

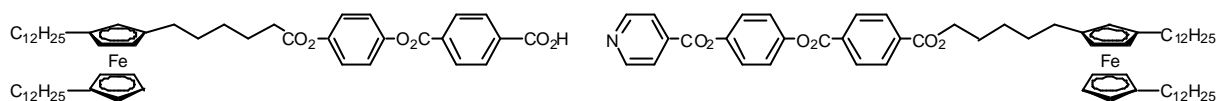
## **Annexe 12 (suite)**



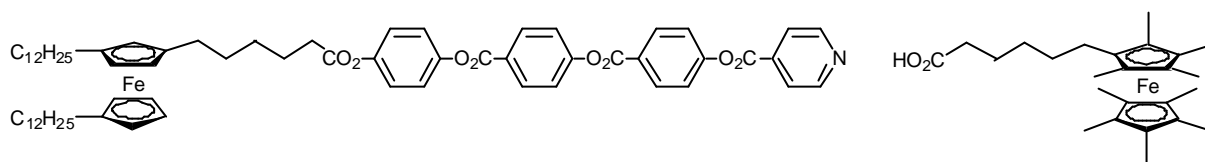
**55** Cr 128 M 132 I



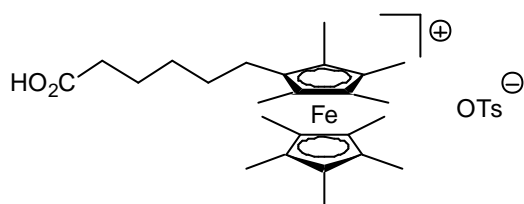
**56** Cr 49 I



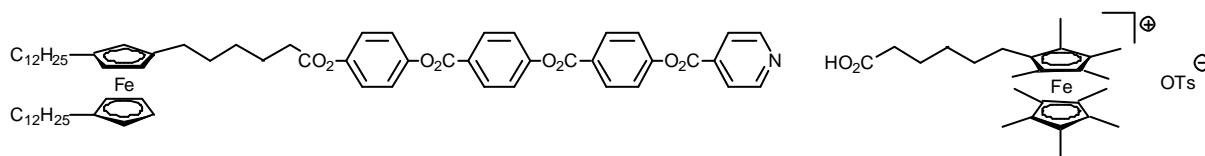
**57** Cr 57 Col<sub>ob</sub> 90 Col<sub>h</sub> 106 I



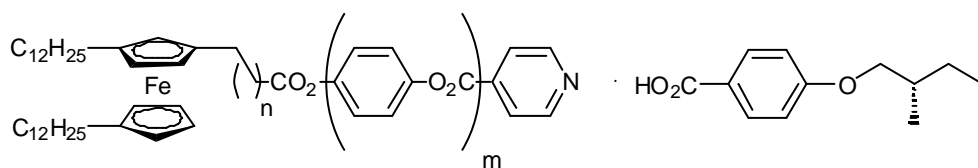
**58** Cr 103 I



**59** Cr 130 I



**60**

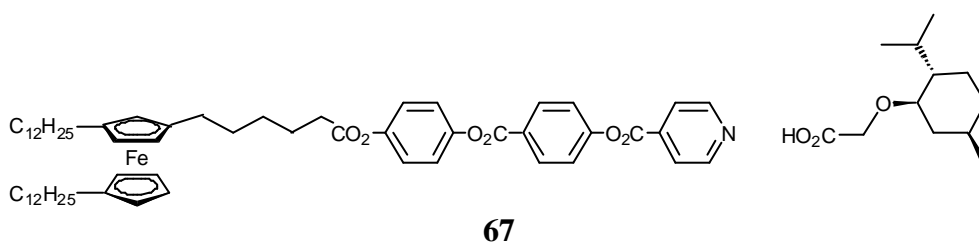
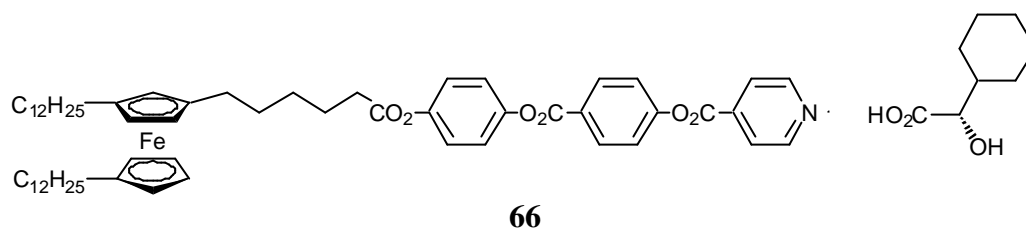
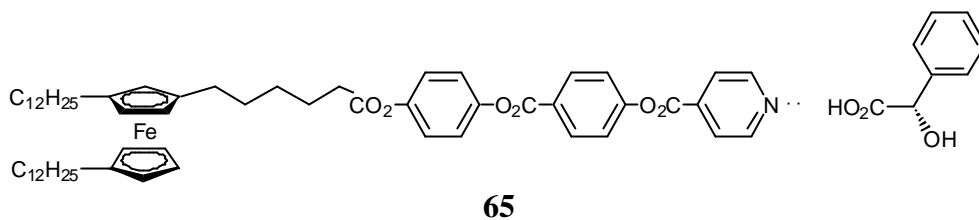
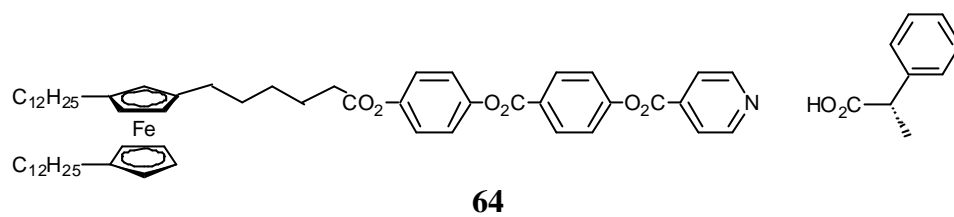


$n = 1, m = 1$  **61** Cr 69 I

$n = 4, m = 2$  **62** Cr 66 SC\* 82 SA 100 I

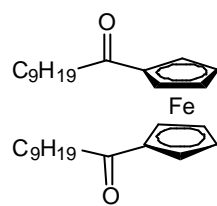
$n = 4, m = 3$  **63**

## **Annexe 12 (suite)**

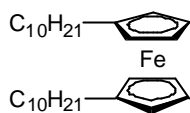


## **Annexe 13**

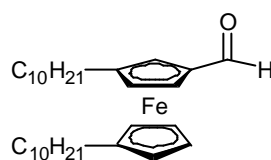
Produits présentés au chapitre III



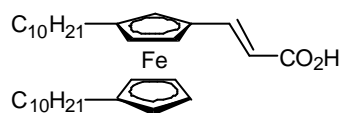
**69**



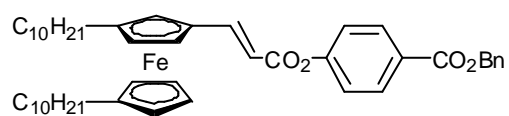
**70**



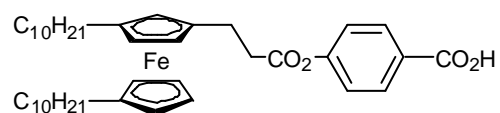
**71**



**72**

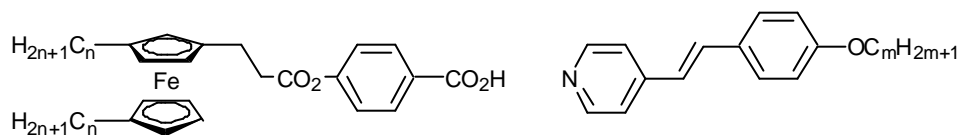
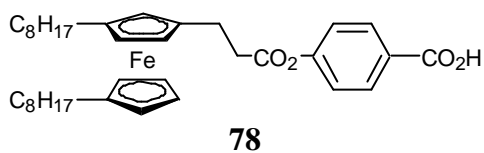
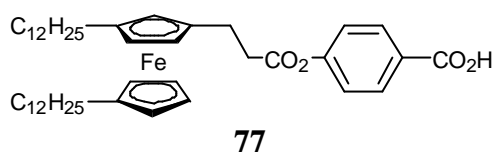
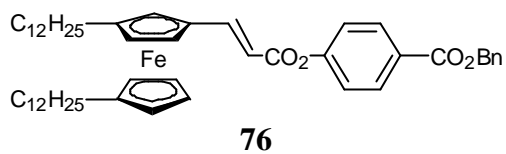
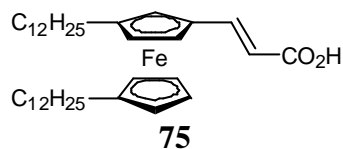


**73**



**74** Cr 64 I

## **Annexe 13 (suite)**



n	m	Composé	Transitions
8	6	<b>79</b>	Cr 13 S <sub>C</sub> 73 S <sub>A</sub> 100 I
10	6	<b>80</b>	Cr 20 Cub (S <sub>C</sub> 72) 76 S <sub>A</sub> 89 I
12	6	<b>81</b>	Cr 37 Cr' 65 Cub 78 S <sub>A</sub> 90-95 I
8	10	<b>82</b>	Cr 2 Cr' 61 Cub 88 I
10	10	<b>83</b>	Cr -2 Cr' 69 Cub 87 I
12	10	<b>84</b>	Cr 42 Cr' 76 Cub 88 I

## Annexe 14

Potentiels d'oxydo-réduction des composés **2**, **12**, **22** et **23** en solution<sup>a)</sup>

Composé	$E^{\circ}(\text{ox, soln})\text{V} ; \Delta E_p(\text{mV})^{\text{b)}}$
<b>2</b>	+ 0.33 (85), $\sim 2e^{-}$
<b>12</b>	+ 0.29 (80), $\sim 2e^{-}$
<b>22</b>	+ 0.34 (60), $1e^{-}$ ; - 0.09 (68), $1e^{-}$
<b>23</b>	+ 0.29 (70), $1e^{-}$ ; - 0.08 (60), $1e^{-}$
<b>Fc<sub>2</sub></b> <sup>c)</sup>	+ 0.48 (70)

<sup>a)</sup> Electrolyte : 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre, concentration en composé de 0.8 à 1.5 10<sup>-1</sup> mM, à TA. Tous les potentiels ( $\pm 10$  mV) sont donnés en volts vs. l'électrode de référence SSCE et en utilisant Fc<sup>+</sup>/Fc comme standard interne. Vitesse de balayage : 200 mV.sec<sup>-1</sup>.

<sup>b)</sup> Oxydation du ferrocène. Le nombre d'électrons impliqués a été déterminé par coulométrie dans des conditions standards et indiqués comme  $ne^{-}$ .

<sup>c)</sup> échantillon d'authentique ferrocène purifié.