

Université de Neuchâtel

Faculté des sciences

**NOUVEAUX MATERIAUX
ORGANOMETALLIQUES :
DENDRIMERES MESOMORPHES
DU FERROCENE**

Thèse présentée à la faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel
pour l'obtention du titre de docteur ès sciences

par

Elisabeth Serrano

Chimiste diplômée de l'Université d'Orsay, Paris XI

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

**Nouveaux matériaux organométalliques :
dendrimères mésomorphes du ferrocène**

de Mme Elisabeth Serrano

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

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

M. R. Deschenaux (directeur de thèse), M. G. Süss-Fink et
J. Malthête (Institut Curie, Paris)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 19 mai 1998

Le doyen:



F. Stoeckli

Le présent travail a été réalisé dans les laboratoires de Monsieur le Professeur R. Deschenaux, à l'Institut de chimie de Neuchâtel. Je tiens à le remercier tout particulièrement pour son accueil, sa disponibilité et sa confiance. Il m'a donné la possibilité de mieux connaître et aimer le monde de la recherche, durant les trois années passées au sein de son groupe.

Je remercie Monsieur le Professeur G. Süss-Fink (Université de Neuchâtel) et Monsieur le Docteur J. Malthête (Institut Curie, Paris), pour avoir accepté de corriger et juger ce travail.

Je remercie Madame le Docteur A.-M. Levelut (Université d'Orsay, Paris XI) pour son accueil et sa gentillesse.

Je remercie Monsieur le Docteur R. Ziessel et Mademoiselle M. Hirt (Université de Strasbourg), pour leur enseignement et leurs conseils en électrochimie.

Je remercie le Professeur E.W. Meijer et son équipe, pour sa collaboration aux dendrimères poly(propylèneimine)s.

Je remercie Monsieur H. Bursian pour le temps consacré à la RMN 400 MHz et Monsieur F. Betinelli pour tous les services qu'il a pu me rendre.

Deux personnes ont contribué à ce travail et je les remercie tout particulièrement. Monsieur C. Barzaghi, qui a réalisé beaucoup de synthèses durant sa dernière année d'apprentissage, je le remercie pour son aide et sa patience. Mademoiselle P. Tran, qui a travaillé sur les dendrimères poly(propylèneimine)s dans le cadre de son travail de diplôme, je la remercie pour sa joyeuse collaboration.

Je remercie les étudiants chimistes de 2^{ème} année (96-97 et 97-98), ils m'ont offert une bulle d'oxygène et de bonne humeur.

Ces trois années de thèse au sein du groupe du Professeur Deschenaux m'ont permis de faire la connaissance de nombreux amis, je les remercie pour leur gentillesse et leur bonne humeur : T. Chuard, B. Donnio, M. Even, M. Fernandez-Ciurleo, V. Izvolensky, I. Jauslin, S. Megert, S. Meyer, F. Monnet, M. Schweissguth, F. Turpin, S. Vaucher et M.-T. Vilches.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et mes proches pour leur soutien et leur amour durant ces trois années passées loin d'eux.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
A- Le ferrocène	1
I- Historique.....	1
II- Généralités.....	1
III- Quelques propriétés et constantes physiques.....	2
IV- Réactivité du ferrocène.....	3
B- Les cristaux liquides	4
I- Historique.....	4
II- Généralités.....	4
III- Propriétés.....	5
IV- Différents types de phases.....	6
V- Applications.....	9
C- Les dendrimères	10
I- Historique.....	10
II- Généralités.....	11
III- Synthèse.....	12
IV- Propriétés	13
V- Applications.....	13
VI- Dendrimères contenant des atomes métalliques.....	14
VII- Dendrimères contenant des ferrocènes.....	14
VIII- Dendrimères liquides cristallins.....	16
BUT	18
DESIGNATION DES CHAINES ORGANIQUES ET DES UNITES FERROCENYLES	20
SYNTHESES ET CARACTERISATION DES CHAINES ORGANIQUES 22	
A- Synthèse et caractérisation de la chaîne Chol 5	22
I- Synthèse.....	22
II- Analyse par ¹ H RMN.....	23
III- Propriétés mésomorphes.....	24
B- Synthèse et caractérisation de la chaîne en C18 12	26
I- Synthèse.....	26
II- Analyse par ¹ H RMN.....	27
III- Propriétés mésomorphes.....	28
C- Synthèse et caractérisation de la chaîne en C12	29
I- Synthèse.....	29
II- Analyse par ¹ H RMN.....	30
III- Propriétés mésomorphes.....	30

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES UNITES FERROCENYLES..31	
A- Synthèse et caractérisation des ferrocènes avec la chaîne Chol.....31	
I- Synthèse du monoester-monoacide Fc-Chol-COOH 22.....31	
II- Synthèse de Fc-C12OH-Chol 27.....33	
III- Analyse par ¹ H RMN des ferrocènes avec la chaîne Chol.....34	
IV- Propriétés mésomorphes des ferrocènes avec la chaîne Chol..36	
B- Synthèse et caractérisation des ferrocènes avec la chaîne en C18..37	
I- Synthèse du monoester-monoacide Fc-C18-COOH 29.....37	
II- Synthèse de Fc-C12OH-C18 34.....38	
III- Analyse par ¹ H RMN des ferrocènes avec la chaîne en C18....39	
IV- Propriétés mésomorphes des ferrocènes avec la chaîne en C1840	
DENDRIMERES A COEUR ARYLESTER.....41	
A- Généralités.....41	
B- Synthèse et caractérisation de la série Fc-Phe-Chol.....43	
I- Synthèse.....43	
II- Analyse par ¹ H RMN.....46	
III- Spectrométrie UV-visible.....49	
IV- Chromatographie par perméation de gel (GPC).....51	
V- Voltamétrie cyclique.....53	
VI- Thermogravimétrie du composé G1-(Fc-Phe-Chol) ₆ 43.....54	
VII- Propriétés mésomorphes.....55	
VIII- Analyse aux rayons X.....58	
IX- Résumé.....62	
C- Synthèse et caractérisation de la série Fc-C12-Chol.....64	
I- Synthèse.....64	
II- Analyse par ¹ H RMN.....67	
III- Spectrométrie UV-visible.....69	
IV- Chromatographie par perméation de gel (GPC)70	
V- Voltamétrie cyclique.....71	
VI- Thermogravimétrie du composé G1-(Fc-C12-Chol) ₆ 50.....72	
VII- Propriétés mésomorphes.....73	
VIII- Analyse aux rayons X.....75	
IX- Résumé.....77	
D- Synthèse et caractérisation de la série Fc-C12-C18.....79	
I- Synthèse.....79	
II- Analyse par ¹ H RMN.....82	
III- Spectrométrie UV-visible.....84	
IV- Chromatographie par perméation de gel (GPC).....85	
V- Voltamétrie cyclique.....86	
VI- Propriétés mésomorphes.....87	
VII- Analyse aux rayons X.....90	
VIII- Résumé.....91	

E- Synthèse et caractérisation du dendrimère 61	92
I- Synthèse.....	92
II- Caractérisation.....	92
III- Comparaison entre les trois générations 0 à coeur arylester avec un groupe cholestérol.....	93
F- Conclusion pour les dendrimères à coeur arylester	94
DENDRIMERES A COEUR POLY(PROPYLENEIMINE)	95
A- Généralités	95
B- Synthèse et caractérisation de la série Fc-Chol	98
I- Synthèse et caractérisation du composé modèle 62.....	98
II- Synthèse.....	99
III- Analyse par ¹ H RMN.....	101
IV- Spectrométrie UV-visible.....	102
V- Chromatographie par perméation de gel (GPC).....	104
VI- Voltamétrie cyclique.....	104
VII- Propriétés mésomorphes.....	106
VIII- Analyse aux rayons X.....	107
IX- Résumé.....	108
C- Synthèse et caractérisation de la série Fc-C18	110
I- Synthèse.....	110
II- Analyse par ¹ H RMN.....	111
III- Spectrométrie UV-visible.....	112
IV- Chromatographie par perméation de gel (GPC)	112
V- Voltamétrie cyclique.....	113
VI- Propriétés mésomorphes.....	113
VII- Analyse aux rayons X.....	114
VIII- Résumé.....	114
D- Conclusion pour les dendrimères à coeur poly(propylèneimine)	115
DENDRIMERES A COEUR FERROCENYLE	116
A- Ferrocènes trisubstitués en 1,1',3	116
I- Synthèse du trichlorure de ferrocène 1,1',3-tricarboxylique 69.....	116
II- Synthèse des dendrimères 71 et 72.....	117
III- Caractérisation des dendrimères 71 et 72.....	118
B- Ferrocènes disubstitués en 1,1'	120
I- Synthèse des composés 73 et 74.....	120
II- Caractérisation des composés 73 et 74.....	120
C- Conclusion sur les dendrimères à coeur ferrocényle	122
CONCLUSION GENERALE	123
PARTIE EXPERIMENTALE	124
A- Généralités	124

I- Techniques expérimentales.....	124
II- Interprétation RMN.....	126
III- Qualités des solvants, gaz et réactifs.....	127
B- Modes opératoires.....	129
I- Synthèse de la chaîne Chol.....	129
II- Synthèse de la chaîne en C18.....	131
III- Synthèse de la chaîne en C12.....	133
IV- Synthèse des unités ferrocényles.....	135
V- Synthèse des dendrimères à coeur arylester.....	144
VI- Synthèse des dendrimères à coeur poly(propylèneimine).....	161
VII- Synthèse des dendrimères à coeur ferrocényle.....	164
BIBLIOGRAPHIE.....	169
ABREVIATIONS.....	174
FIGURES.....	175
TABLEAUX.....	178
SCHEMAS.....	180
GRAPHIQUES.....	181
DESSIN DES MOLECULES	

INTRODUCTION

A- Le ferrocène

I- Historique

C'est en 1951 que les anglais Pauson et Kealy¹ ont la surprise d'obtenir le premier ferrocène en essayant de synthétiser du fulvalène.

Pendant la même période l'américain Miller observe aussi un ferrocène, composé orange, dont l'analyse chimique correspond à la formule $C_{10}H_{10}Fe$.

Une année plus tard les travaux de Wilkinson² met en évidence la structure "sandwich" du ferrocène. Sur la base de mesures en spectrométrie infra-rouge, d'études diamagnétiques et la détermination du moment dipolaire (~ 0), il propose la structure d'un atome de fer entre deux cycles pentadiényles. Ceci procure à la molécule de ferrocène des propriétés aromatiques similaires à celles du benzène, d'où le nom de ferrocène, puis plus tard la désignation de la famille des métallocènes pour les composés de formule $M(\eta^5-C_5H_2)_n$.³

II- Généralités

La configuration électronique externe du ferrocène est $(e_2)^4 (a_1)^2 (e_1)^0$.

Cette séquence est due à la symétrie axiale de la molécule et des métallocènes en général. La présence d'un champ cristallin généré par les deux cycles chargés négativement éclate le niveau d'énergie des orbitales d du métal (Figure 1).

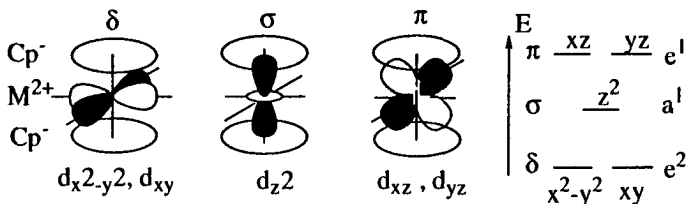


Figure 1 : Eclatement des orbitales d du fer.³

Le ferrocène appartient au groupe de symétrie D_{5d} dans sa forme décalée et D_{5h} dans sa forme éclipsée.

Les énergies des orbitales sont calculées par la méthode du "champ auto-cohérent", les orbitales σ intra-ligand ne sont pas incluses (Figures 2 et 3)

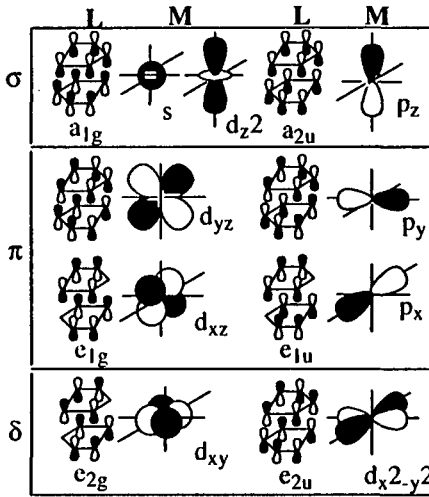


Figure 2 : Interactions orbitales métal-cycles du ferrocène.³

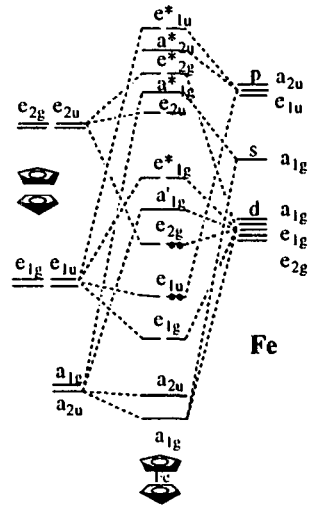


Figure 3 : Diagramme des niveaux d'énergie du ferrocène.³

Le ferrocène, à température ambiante, cristallise selon le groupe de symétrie monoclinique, triclinique pour une $T < 164^{\circ}\text{K}$ et orthorhombique pour une $T < 110^{\circ}\text{K}$. Sous la forme monoclinique, le ferrocène adopte une conformation décalée, et éclipsée avec $\delta = 9^{\circ}\text{C}$ pour la forme triclinique ou totalement décalée pour la forme orthorhombique. A l'état gazeux, le ferrocène adopte une configuration éclipsée avec une barrière de rotation égale seulement à 4 kJ/mol (Figure 4).

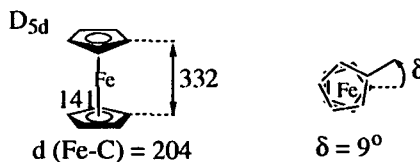


Figure 4 : Distances intra-atomiques du ferrocène en pm.³

III- Quelques propriétés et constantes physiques⁴

- Les énergies de dissociation⁵ entre le fer et les cycles en phase gazeuse, ont été déterminées par une méthode de pyrolyse à très basse pression. Elles sont de 380 kJ/mol pour la première et 210 kJ/mol pour la seconde.

- L'énergie d'ionisation est de 655 kJ/mol.
- L'affinité protonique en phase gazeuse est de 865 kJ/mol.
- Le moment dipolaire est de 0.05 D.
- La chaleur de formation est égale à 33.8 kJ/mol.
- La chaleur de sublimation est de 16.8 kJ/mol.
- Point de fusion : 173-174°C.
- Point d'ébullition : 249°C.
- Stable à l'air et sous atmosphère d'azote jusqu'à 470°C.

IV- Réactivité du ferrocène

- Le groupe ferrocényle est un bon donneur d'électrons, d'où la possibilité pour des substitutions électrophiles. La réactivité du ferrocène est 3.10^6 plus grande que celle du benzène, du point de vue de la vitesse de réaction.
- Le ferrocène peut donner des composés monosubstitués et ou polysubstitués sur un cycle (substitution homoannulaire) ou sur les deux cycles (substitution hétéroannulaire).
- Le ferrocène est oxydable en solution, donnant l'entité $(C_5H_5)_2Fe^+$ de couleur bleu-verte.
- Il y a possibilité de protonation du fer.
- Les réactions principalement utilisées sur le ferrocène sont des acylations de Friedel-Crafts, des aminométhylations de Mannich ou des métallations.

B- Les cristaux liquides

I- Historique

La découverte du premier cristal liquide est attribuée au botaniste autrichien Reinitzer⁶ qui en 1888 observe le benzoate de cholestéryle et remarque deux points de fusion, le premier à 145.5°C donnant un liquide trouble et le second à 178.5°C donnant un liquide clair. Il observe aussi une couleur bleue pâle quand le liquide clair devient trouble et une seconde couleur bleu-violet lorsque le liquide trouble cristallise. Il envoie des échantillons à Lehmann⁷ en Allemagne, qui construit un microscope à lumière polarisée, équipé d'un système de contrôle de la température. En 1922, Friedel donne la première classification des cristaux liquides composée de trois types de phases, les nématiques, les smectiques et les cholestériques.

Entre 1930 et 1940, différentes équipes de chercheurs s'intéressent aux propriétés physiques des cristaux liquides, comme l'élasticité ou l'effet des champs électriques ou magnétiques.

En 1966, Sackmann et Demus⁸ instaurent le code des lettres pour les différentes phases smectiques.

Depuis les années 70, de nombreuses découvertes ont été faites aussi bien au niveau de la synthèse que de la relation structure-propriétés, menant aux premières montres à affichage cristal liquide, aux calculatrices de poche, aux ordinateurs, aux téléviseurs et toute l'instrumentation portable.

II- Généralités

L'état liquide cristallin ou mésomorphe est un état intermédiaire entre l'état solide où les molécules sont figées dans une position donnée et l'état liquide ou isotrope où les molécules sont totalement mobiles et désordonnées (Figure 5). Dans cet état intermédiaire, les molécules ont un certain arrangement ou orientation à l'échelle moléculaire mais aussi à l'échelle macroscopique, les molécules gardent une certaine mobilité.

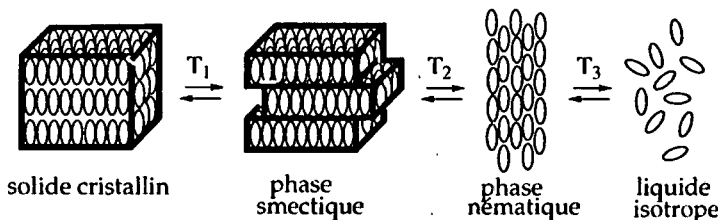


Figure 5 : Différents états d'un cristal liquide sous l'effet du changement de la température.

Il existe deux classes de cristaux liquides, les cristaux liquides lyotropes et les cristaux liquides thermotropes.

- Les cristaux liquides lyotropes s'organisent lorsque l'on varie la concentration du milieu (Figure 6). Les molécules lyotropes sont amphiphiles, c'est à dire qu'elles possèdent une extrémité hydrophile et une extrémité hydrophobe. Ces molécules s'organisent en structures micellaires, cylindriques ou en bicouches. Elles sont utilisées principalement comme détergents ou émulsifiants.

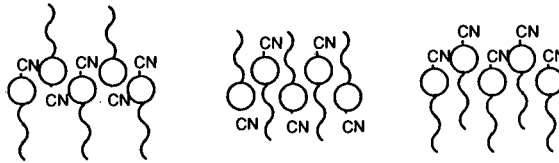


Figure 6 : Exemple de structure d'une phase smectique A.⁹

- Les cristaux liquides thermotropes s'organisent lorsque l'on varie la température. On distingue les composés énantiotropes (s'organisent au chauffage et au refroidissement) et les monotropes (ne s'organisent qu'au refroidissement). Ces molécules possèdent deux sortes de géométrie. Une géométrie calamitique, c'est à dire une partie rigide en forme de bâtonnet avec une partie flexible en extrémité ce qui facilite l'alignement des molécules, ou une géométrie discotique, en forme de disque, permettant des empilements. Les molécules calamitiques engendrent des phases smectiques et/ou nématiques, alors que les molécules discotiques donnent des phases colonnaires et/ou nématiques.

III- Propriétés

Les cristaux liquides présentent des propriétés élastiques, électriques ou magnétiques, en voici quelques définitions.¹⁰

- La polarisation résulte de l'alignement des dipôles moléculaires dans la direction du champ appliqué.
- Un cristal liquide est diélectrique lorsqu'à l'application d'un champ il y a polarisation des molécules. Si ce champ s'inverse, la polarisation s'inverse, ou disparaît quand on cesse d'appliquer ce champ. La polarisation augmente de façon linéaire par rapport au champ appliqué.
- Un cristal liquide est ferroélectrique lorsque son axe de polarisation s'inverse quand on inverse le sens du champ électrique appliqué, il possède deux états stables de polarisation.

- Un cristal liquide antiferroélectrique est un cristal liquide ferroélectrique possédant des dipôles internes de charges opposées et s'orientant de façon alternative.
- Un cristal liquide est piézoélectrique quand il développe une polarisation par simple pression ou application d'un champ électrique. Cette propriété ne peut exister pour une molécule qui possède un centre de symétrie.
- Un cristal liquide est pyroélectrique quand il y a polarisation en absence de pression ou d'un champ électrique externe.
- Un composé ferroélectrique peut être à la fois pyroélectrique et piézoélectrique.
- Un composé pyroélectrique est toujours piézoélectrique mais pas forcément ferroélectrique, et l'inverse n'est pas possible.
- Un composé antiferroélectrique n'est jamais pyroélectrique ou piézoélectrique.
- Pour des composés à structure hélicoïdale, il existe les mêmes phénomènes de ferroélectricité, la chiroélectricité et d'antiferroélectricité, la ferroélectricité hélicoïdale.

IV- Différents types de phases ^{9,10,11}

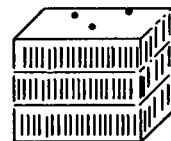
Les phases smectiques

Il existe de nombreuses phases smectiques. Elles ont un arrangement en couches.

- Phase smectique A (S_A) :

C'est Grandjean¹² en 1917 qui observa la première phase S_A . Cinq ans plus tard, elle fut étudiée en détail par Friedel¹³.

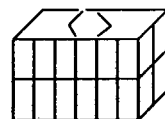
Les molécules sont parallèles entre elles dans les couches.



- Phase smectique B (S_B) :

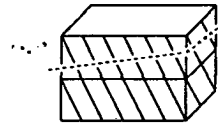
Elle fut découverte en 1939. Les études de diffraction aux rayons X de Doucet et Levelut,¹⁴ de De Jeu et Poorter¹⁵ en 1977 ainsi que les mesures de miscibilités de Goodby et Gray¹⁶ ont mis en évidence les différentes catégories de S_B .

Dans la S_B hexagonale, les molécules sont perpendiculaires au plan des couches et



s'orientent selon la symétrie hexagonale face centrée à l'intérieure des couches.

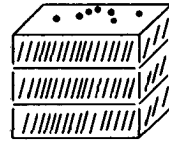
Dans la S_B monoclinique, les molécules sont inclinées par rapport au plan des couches et forme un hexagone à l'intérieure des couches. Cette structure est appelée pseudo-hexagonale. Il existe aussi des S_B monocliniques chirales.



---plan perpendiculaire
aux axes des molécules

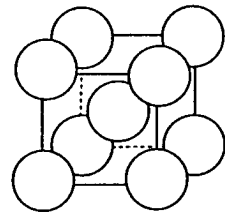
- Phase smectique C (S_C) :

La première S_C fut observée par Bennet et Jones¹⁷ en 1939, à partir d'acide 4-n-alkoxybenzoïque. Meyer et al.¹⁸ démontrèrent la polarisation spontanée parallèle aux couches des S_C chirales (S_C^*). Dans la S_C les molécules adoptent le même arrangement que dans la S_A mais sont inclinées par rapport au plan des couches.



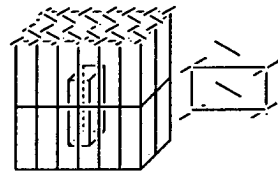
- Phase smectique D (S_D) :

La phase S_D est représentée par une structure en mosaïque correspondant à un arrangement en couches planes ou cylindriques avec des unités de symétrie cubique faces centrées.



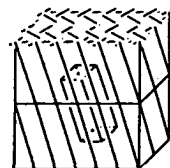
- Phase smectique E (S_E) :

Dans la phase S_E , les molécules sont parallèles au plan des couches et s'organisent selon une symétrie orthorhombique dans les couches. Les molécules possèdent aussi un arrangement bidimensionnel au sein de ces mêmes couches.



- Phase smectique G (S_G) :

Il en existe deux sortes : avec un arrangement des unités selon une symétrie monoclinique ou orthorhombique.



La phase nématique

Dans ce type de phase, les molécules sont arrangées selon une direction appelée axe directeur. Il en existe deux catégories, les nématiques (N) et les nématiques chirales (N* ou Chol) (Figure 7).

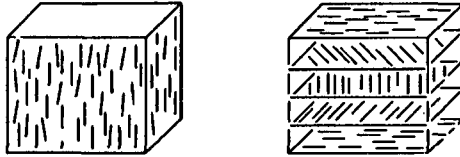


Figure 7: Structures nématique et nématique chirale.¹¹

La phase bleue (BP)

Elle est observée (dans certains cas) pour des substances optiquement actives avant l'isotropisation. Cette phase possède une structure à double torsion ou réseau hélicoïdale tridimensionnel.

La phase "twist grain boundary" (TGB_A)

C'est Goodby et al.¹⁹ qui l'observent en premier à partir d'esters phénylpropiolate. Cette phase est basée sur une phase S_A mais de grande chiralité, induite par la formation d'une hélice. On l'observe sur quelques degrés (<5°C) lors d'une transition entre une phase S_A et une phase N*.

Les phases discotiques

Les molécules discoïdes peuvent former des phases colonnaires nématiques ou s'arranger en colonne dans un réseau bidimensionnel avec différentes symétries, hexagonale, rectangulaire ou carré (Figure 8).

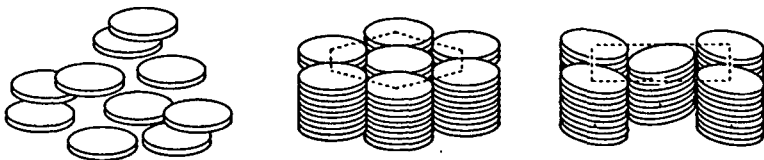


Figure 8 : Structures nématique, colonnaire hexagonale et rectangulaire.

V- Applications ^{19,20}

Les cristaux liquides sont de bons détecteurs optiques de très faible perturbation (température, champ électrique ou magnétique, pression, agent chimique...). Il y a de nombreuses applications dans les dispositifs d'affichage et de visualisation. Contrairement à d'autres types d'afficheurs, les cristaux liquides sont des éléments passifs qui ne peuvent fonctionner qu'en présence d'une source extérieure de lumière, soit la lumière ambiante, ils sont alors en mode réflexion, soit avec une source de lumière auxiliaire, ils sont alors en mode transmission, ceci augmente fortement le contraste et ils offrent un bon angle de lecture. Un autre avantage est qu'ils consomment très peu d'énergie (ils demandent une tension de commande de seulement quelques volts).

Les cristaux liquides peuvent aussi être utilisés comme matrice orientée. Ils sont le plus généralement d'excellents solvants de molécules organiques, ainsi on introduit une grande quantité de molécules non mésomorphes. Il y a une forte interaction soluté-solvant conduisant à des déplacements anisotropes des molécules. Ainsi, on peut différencier par exemple deux isomères géométriques d'une molécule donnée. Cette propriété trouve des applications intéressantes en chromatographie, ou des cristaux liquides sont utilisés avec succès comme phase stationnaire.

Les polymères liquides cristallins ont de nombreuses applications en industrie. Dans ce type de molécules, l'orientation spontanée le long de la chaîne principale se fige lors de la fabrication, donnant des fibres plus résistantes que celles obtenues à partir de polymères non orientés. L'exemple le plus connu est le Kevlar.

Il y a aussi des applications en cosmétique. On retrouve des cristaux liquides dans certains gels douche ou crèmes, où ils apportent un aspect crémeux et soyeux aux produits.

C- Les dendrimères^{21,22}

I- Historique

Depuis quelques dizaines d'années, une nouvelle chimie suscite beaucoup d'intérêts, elle allie les polymères et la synthèse organique traditionnelle, il s'agit de la chimie des polymères dendritiques.

Durant les années 1941-1942, Flory²³ publie une série d'articles sur les phénomènes de gélification lors de la formation des polymères. Il met en évidence la formation de branches et donne la première représentation schématique d'un polymère ramifié à trois dimensions. Par ses travaux statistiques, il pose les bases théoriques de la formation des dendrimères.

En 1943, Stockmayer²⁴ étend les travaux de Flory. Il propose une formule permettant de prédire la taille du polymère en fonction des unités composant les branches.

En 1952, Flory²⁵ démontre qu'il est possible d'obtenir des polymères hautement ramifiés à partir de trois monomères. Il ouvre la porte à de nombreuses synthèses de dendrimères de type AB_2 (Figure 9).

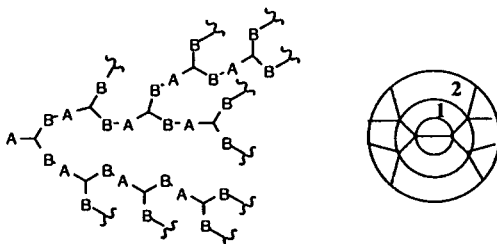


Figure 9 : Illustration d'un dendrimère AB_2 ²¹ par Flory.

En 1978, 37 ans après la théorie de gélification de Flory, Vögtle et al.²⁶ publient les premières molécules isolées et caractérisées. Ces polymères "cascades", comme ils les nomment, synthétisés à partir d'addition de Michaël d'acrylonitrile sur des amines ont des structures en forme de branches.

En 1979, Denkewalter²⁷ dépose un brevet pour la préparation de macromolécules à hauts poids moléculaires en utilisant l'acide N,N' -bis(ter-butoxycarbonyl)-L-lysine protégé comme monomère.

Depuis, les synthèses n'ont eu de cesse de se développer dans de nombreux groupes, Tomalia et al.²⁸, Newkome et al.²⁹ pionniers pour les synthèses divergentes en 1985, Frechet et Hawker³⁰ qui publient les premières synthèses convergentes en 1990, et bien d'autres, aboutissant à une palette aussi grande que diverse de dendrimères aux applications multiples.

II- Généralités

De nombreux termes ont été utilisés pour désigner ces polymères hautement ramifiés : polymères en cascade pour Vögtle, arborols (du latin : arbre) pour Newkome, starbust pour Tomalia, le terme générique de toutes ces macromolécules étant dendrimères ou polymères dendritiques (du grec dendro : arbre).

On peut distinguer deux sortes de dendrimères, ceux construits à base de monomères formant des branches plus ou moins symétriques, et ceux construits avec une stratégie itérative où l'architecture est contrôlée et maintenue à chaque étape (Figure 10).

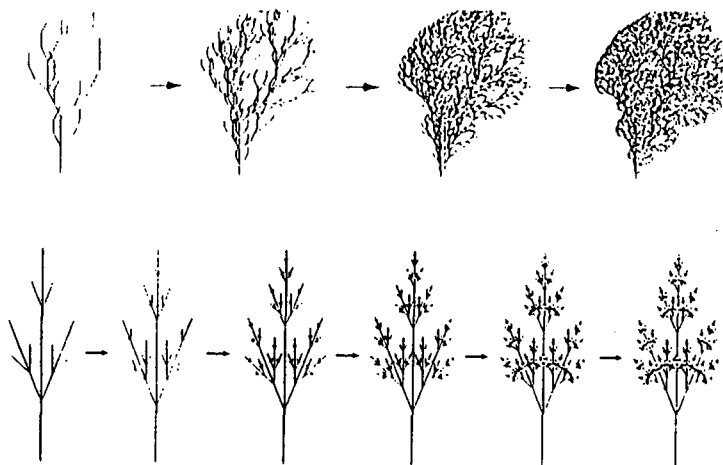


Figure 10 : Construction de branches par algorithme. ²²

Pour cette dernière catégorie, on peut diviser le dendrimère en trois parties, la partie centrale appelée coeur, la partie intermédiaire composée d'unités répétitives et la partie terminale ou périphérique qui détermine la surface de la molécule. Ces dendrimères sont construits en couches concentriques successives ou générations (Figure 11). Le nombre d'unités périphériques dépend du degré de substitution du coeur de départ. Dans le cas de nos dendrimères celui-ci est multiplié par deux à chaque fois que l'on passe à la génération supérieure.

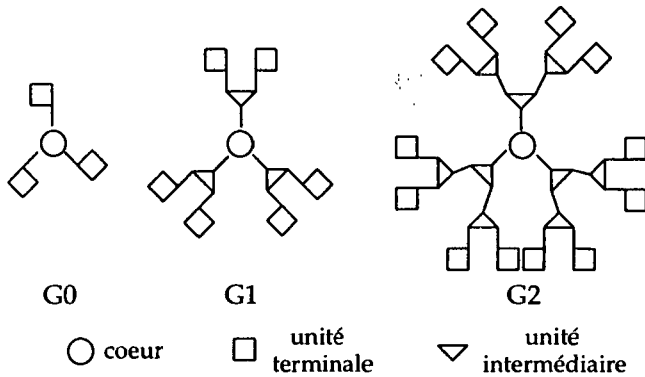


Figure 11 : Construction des générations.

A partir de ces subdivisions Newkome et al.³¹ ont proposé une formule pour nommer les dendrimères.

Z-cascade : coeur [Nc] : (unité A)^lA : (unité B)^lB : unité terminale

avec : Z = le nombre d'unités terminales

Nc = le nombre de substituants

l = le nombre de fois que l'unité intermédiaire A ou B est répétée.

Si l'on prend comme exemple la G2 schématisée dans la figure 11, avec comme nomenclature IUPAC pour le coeur : rond, pour l'unité intermédiaire : triangle et l'unité terminale : rectangle, le dendrimère se nommerait :

12-cascade : rond [3] : (triangle)² : rectangle

III- Synthèse

Il existe trois types de synthèse, la synthèse convergente, la synthèse divergente et la synthèse en une étape.

- Synthèse convergente : les branches construites séparément par étapes successives, réagissent en dernier lieu sur le coeur.
- Synthèse divergente : le dendrimère est construit à partir du coeur et à chaque étape on augmente la génération.

Ces deux synthèses sont complémentaires, le choix du coeur et des unités intermédiaires détermine le nombre de groupes en surface, l'architecture, la porosité, la densité et bien d'autres propriétés.

- Synthèse en une étape : il s'agit d'une synthèse directe de polymères ramifiés en une seule étape de polycondensation, à partir d'un monomère AB_x avec x ≥ 2. Cette méthode, plus économique que les deux précédentes, permet d'obtenir un haut

degré de ramification (55-70% indépendamment du poids moléculaire), mais la croissance de la molécule n'est pas contrôlée.

IV- Propriétés

Comparé à un polymère linéaire de même poids moléculaire, un dendrimère a une viscosité plus faible et une plus grande solubilité.

Les dendrimères ont une densité de surface très élevée tout en possédant des espaces vides à l'intérieur.

V- Applications

De nombreuses applications se sont développées ces dernières années (Figure 12) :³²

- en médecine comme cellules artificielles pour transporter des médicaments, en thérapie génique en synthétisant des dendrimères capables de se lier au ADN et de pénétrer des cellules ou en imagerie.
- en catalyse en formant des catalyseurs recyclables.
- dans la chimie des matériaux comme conducteurs électriques, ou la production de nouveaux films métalliques.
- en électrochimie pour la synthèse d'électrodes modifiées ou ampérométriques...

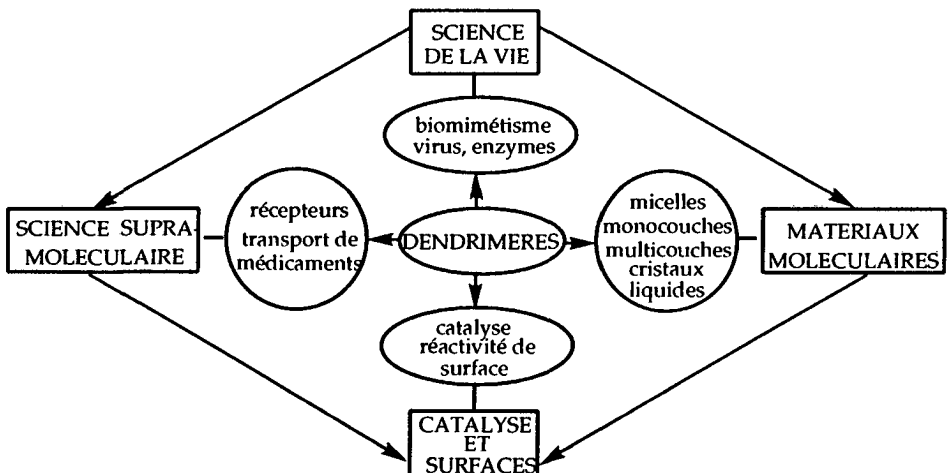


Figure 12 : Applications des dendrimères.³³

VI- Dendrimères contenant des atomes métalliques

L'introduction de métaux à l'intérieur ou en périphérie de dendrimères est récente. Ces métaux peuvent servir de connecteurs, d'unités terminales mais peuvent aussi être localisés de façon spécifique ou aléatoire dans les anfractuosités du dendrimère. Il y a de nombreux exemples de dendrimères possédant des atomes de Ru, de Zn par l'intermédiaire de porphyrines, de complexes de Pd, Ni, Co, des atomes de Fe sous forme de ferrocène, etc.

En 1993, Liao et Moss³⁴ synthétisent le premier dendrimère organométallique : il possède 22 liaisons Ru-C en périphérie. Trois ans plus tard, ils synthétisent la quatrième génération de forme globulaire qui possède 48 Ru.

La même année, Newkome et al.³⁵ publient la synthèse de micelles contenant des centres métalliques octaédriques ou pseudo octaédriques du Ru ; deux ans auparavant, ils avaient donné le premier exemple de liaison métal-précurseur unimoléculaire micellaire avec des clusters de Co.³⁶

En 1997, Constable³⁷ décrit la synthèse de dendrimères possédant comme unités intermédiaires et terminales des complexes de Ru hexacoordinés par deux groupements 2,2':6',2''-terpyridine et de multiples coeurs, par différentes méthodologies. La synthèse divergente permet d'avoir des centres métalliques chiraux, alors que la synthèse convergente aboutit à des mélanges racémiques.

Inoue et al.³⁸ sont les premiers à décrire en 1993 un dendrimère possédant une porphyrine en son coeur.

En 1994, Diederich et al.³⁹ étudient l'influence de groupes périphériques sur le potentiel redox de porphyrines de Zn au coeur des dendrimères. Par synthèse divergente, ils synthétisent la troisième génération avec un poids moléculaire supérieure à 19 000 g/mol.

DuBois et al.⁴⁰ publient la réduction électrochimique du CO₂ catalysée par des dendrimères à base de Pd complexé par des phosphines.

D'autres dendrimères possédant des propriétés catalytiques ont été synthétisés par van Koten et Grove.⁴¹ Ces dendrimères possèdent des complexes de Ni en périphérie.

VII- Dendrimères contenant des ferrocènes

En 1988, Beer et Tite⁴² synthétisent un dendrimère possédant 10 ferrocènes liés à un coeur calixarène.

Astruc et al.^{43,44} synthétisent une série de dendrimères possédant des ferrocènes en périphérie. Ces systèmes rédox réversibles multiélectroniques, sont de véritables réservoirs à électrons.⁴⁵

Cuadrado and al.⁴⁶ ont réalisé de nombreuses synthèses et études électrochimiques sur des dendrimères à base de silanes et avec des ferrocènes en périphérie (Figure 13). A partir des dendrimères possédant 4 et 8 ferrocènes, ils ont réussi à modifier la surface d'électrodes par électrodéposition de ces dendrimères dans leur forme oxydée⁴⁷ de même pour des dendrimères possédant des coeurs de type poly(propylèneimine) jusqu'à la cinquième génération (64 ferrocènes).⁴⁸ Ainsi, à partir d'une électrode modifiée, ils ont réalisé des bio-senseurs ampérométriques, c'est à dire que les ferrocènes périphériques se connectent électriquement à une enzyme, facilitant le flux d'électrons de l'enzyme à l'électrode.⁴⁹ Ils synthétisent des dendrimères possédant cette fois-ci deux ferrocènes sur chaque Si terminal, ainsi ils prouvent clairement l'interaction électronique entre ces ferrocènes.⁵⁰

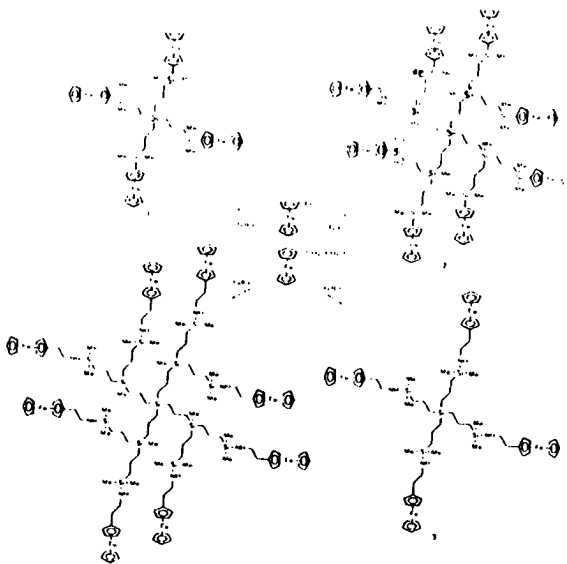


Figure 13 : Organosilanes de Cuadrado et al.⁴⁶

En 1996, Jutzi et al.⁵¹ synthétisent un décaferrocényle ferrocène caractérisé par RMN, FAB-MS et électrochimie.

En 1997, Kaifer et al.⁵² publient le premier exemple de complexation d'inclusion avec un dendrimère. Les 8 ferrocènes périphériques d'un dendrimère poly(propylèneimine) sont inclus dans des β -cyclodextrines, donnant un large assemblage supramoléculaire.

La même année, Shu et Shen⁵³ synthétisent une série de dendrimères poly(aryléther) avec 3, 6, 12 et 24 ferrocènes périphériques.

VIII- Dendrimères liquides cristallins

Moins de 10 ans après la première publication d'un dendrimère liquide cristallin par Friberg,⁵⁴ la chimie des dendrimères liquides cristallins s'est rapidement développée.

Percec est sans nul doute un pionnier en la matière, mais bien d'autres groupes ont suivi ses pas pour créer de nombreuses molécules originales. Percec et al. ont suivi deux lignes de recherche (Figure 14).⁵⁵ La première est la synthèse de polymères ramifiés et de dendrimères à partir de monodendrons flexibles de type AB₂. Ils obtiennent des macromolécules liquides cristallines donnant des mésophases thermotropes calamitiques nématiques et smectiques.⁵⁶⁻⁵⁹ La seconde est l'obtention de molécules discoïdes par "self-assembly" de monodendrons à partir desquelles ils observent des mésophases thermotropes colonnaires hexagonales ou cubiques.⁶⁰⁻⁶² Ainsi, Percec et al.⁵⁵ synthétisent en 1992 le premier cristal liquide thermotrope (polyether de type AB₂ nématique), puis avec d'autres collaborateurs le premier dendrimère non sphérique montrant des phases nématique et smectiques,⁵⁸ et cinq ans plus tard, les premiers dendrimères sphériques organisés en phase cubique, où chaque dendrimère ressemble à une micelle sphérique.⁶²

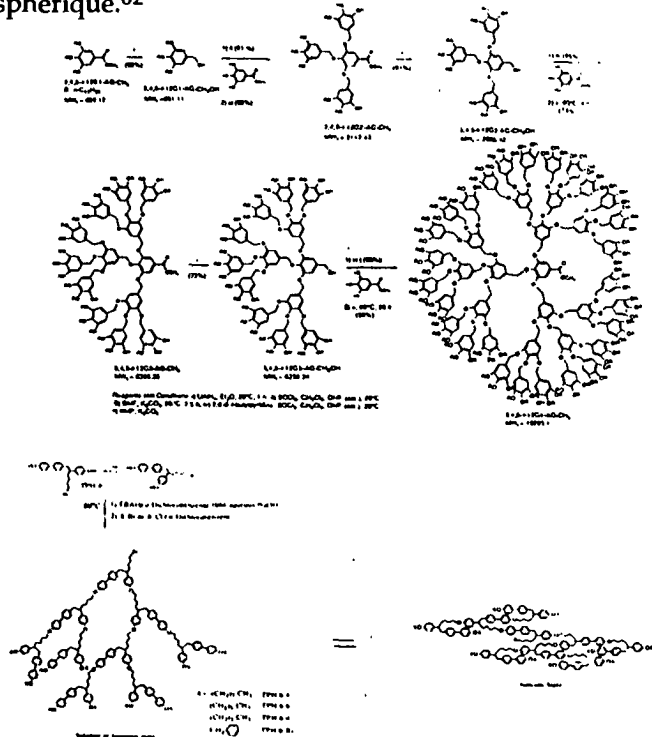


Figure 14 : Dendrimères synthétisés par Percec et al.^{56,62}

A partir de 1995, Lattermann et al. s'intéressent aux dendrimères et synthétisent des dérivés de la diéthylènetriamine obtenant des phases smectiques⁶³ et colonnaires hexagonales,⁶⁴ puis des dérivés poly(propylèneimine)s donnant des phases colonnaires hexagonales monotropes et énantiotropes selon les générations (la cinquième génération n'étant plus liquide cristalline).⁶⁵ Toutes ces molécules possèdent des groupements terminaux 4-alkoxybenzoyle ou 3,4-alkoxybenzoyle.

Ringsdorf et al.⁶⁶ obtiennent des dendrimères chiraux exhibant une phase cholestérique à partir de monomères AB₂. Ils réalisent aussi des études comparatives en utilisant différents coeurs : des N-acétylazacouronnes, des N-acétyl-éthylamines et des poly(éthylèneimine)s et ils obtiennent des phases colonnaires hexagonales.⁶⁷ Ils prouvent encore une fois que le mésomorphisme est indépendant du coeur.

Frey et al. obtiennent des phases nématiques à partir de dendrimères possédant un coeur biphényle et des fonctions bisméthacrylate en périphérie.⁶⁸ A partir de dendrimères de type carbosilane, ils obtiennent des monocouches sur mica avec des groupes cholestéryles en surface⁶⁹ et des phases smectiques avec 36 groupes cyanobiphényles en périphérie.⁷⁰

Shibaev and al.⁷¹ travaillent eux aussi avec des dendrimères de type carbosilane mais plus flexibles que ceux de Frey. Leurs études ont porté sur trois groupes mésogènes différents, des groupes cholestéryles donnant une phase smectique A, des groupes cyanobiphényles donnant des phases smectiques C et A et des groupes méthoxyphényles donnant une phase smectique C.

En 1992, Kim⁷² synthétise les premiers dendrimères lyotropes composés de polyamides aromatiques.

BUT

Le but de ce travail de thèse est la synthèse de dendrimères mésomorphes du ferrocène, leur caractérisation par RMN, analyse élémentaire, UV, électrochimie, ainsi que la détermination des phases liquides cristallines obtenues par microscopie et rayons X.

Deux groupes ferrocényles ont été utilisés afin d'induire différentes propriétés mésomorphes.

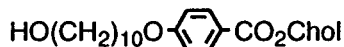
Nous avons travaillé sur des ferrocènes disubstitués en 1,1' comme unités périphériques de nos dendrimères. Ces ferrocènes ont l'avantage, par rapport à ceux substitués en 1,3 d'avoir des températures de transition plus basses⁷³ (à substituants égaux), et d'être beaucoup plus simples à synthétiser,⁷⁴ le ferrocène diacide de départ nous étant offert par la maison Vega Oel AG.

Quels paramètres structuraux faut-il aux chaînes latérales du ferrocène pour induire le mésomorphisme ?

- une partie mésogène rigide
- une longue chaîne entre les parties mésogènes (espaceur) favorisant la formation de phases smectiques
- une longue chaîne alkyle terminale diminuant les températures de transition
- une unité hautement mésogénique comme le cholestérol

Suivant ces règles de base, depuis 7 ans maintenant, de nombreux dérivés ferrocényle mésomorphes ont été synthétisés et caractérisés au sein du groupe de recherche de Deschenaux, et tout naturellement, le choix des chaînes organiques à greffer sur nos ferrocènes s'est fait dans cette grande palette de molécules. Celles-ci nous offrent de bonnes propriétés mésomorphes dans des domaines de températures relativement bas et étendus.

Notre choix s'est porté sur deux catégories de molécules. Tout d'abord, une chaîne possédant un groupe cholestéryle.

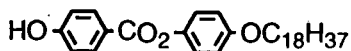


K(SC* 93) 125 SA 148 TGBA 151 N* 206 BP 207 I

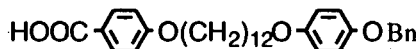
La synthèse de cette chaîne a été mise au point dans notre groupe grâce aux travaux de Masoni⁷⁵ et Chuard.⁷⁶

Puis, sur une chaîne mésogène composée de deux groupes phénylester terminée par un groupement alkoxy comprenant 18 atomes de carbone.

La synthèse de celle-ci a été réalisée par Marendaz et Santiago.⁷⁷



Pour obtenir un ferrocène mésomorphe substitué avec cette chaîne il nous faut substituer celui-ci par une deuxième chaîne mésogène composée de 2 unités phényle espacées par 12 atomes de carbone. Cette chaîne sera aussi combinée avec la chaîne comprenant le groupe cholestéryle pour voir l'évolution des propriétés mésomorphes.



Afin de construire nos dendrimères, ces différentes unités ferrocényles ont été greffées sur trois types de coeur :

- un coeur rigide de type arylester, synthétisé selon une synthèse divergente décrite dans les travaux de Miller.⁷⁸
- un coeur flexible de type poly(propylèneimine) dont la synthèse a été mise au point par le groupe de Meijer.⁷⁹⁻⁸⁷
- un coeur ferrocène trisubstitué en 1,1',3.

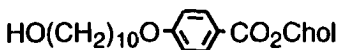
Ce travail de synthèse nous a permis d'étudier l'influence de la partie mésogène en périphérie et du coeur sur les propriétés mésomorphes. Nous avons aussi étudié l'évolution de ces mêmes propriétés en augmentant les générations.

DESIGNATION DES CHAINES ORGANIQUES ET DES UNITES FERROCENYLE

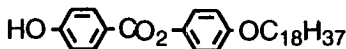
Voici quelques abréviations utilisées pour les différentes unités organique et ferrocényle.

Il y a trois types de chaînes:

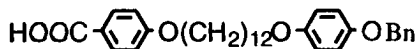
- la chaîne cholestéryle (Chol)



- la chaîne en C18

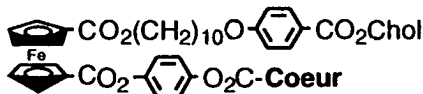


- la chaîne en C12



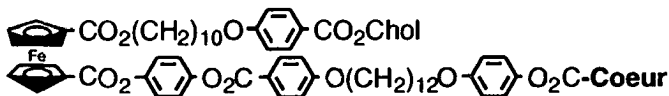
Pour la série des dendrimères à coeur rigide, trois composés ferrocéniques ont été synthétisés :

- le coeur est espacé du ferrocène par un groupe arylester et la chaîne cholestéryle est en périphérie



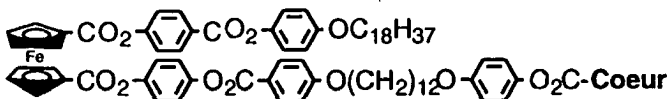
Série Fc-Phe-Chol

- le coeur est espacé du ferrocène par la chaîne en C12 et la chaîne cholestéryle est en périphérie



Série Fc-C12-Chol

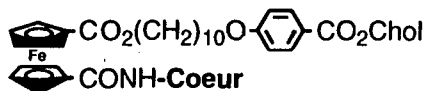
- le coeur est espacé du ferrocène par la chaîne en C12 et la chaîne en C18 est en périphérie



Série Fc-C12-C18

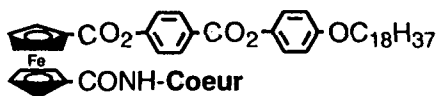
Pour la série des dendrimères à coeurs flexibles, deux composés ferrocéniques ont été synthétisés, le coeur étant relié directement au ferrocène à chaque fois par liaisons amide :

- la chaîne cholestéryle est en périphérie



Série Fc-Chol

- la chaîne en C18 est en périphérie



Série Fc-C18

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES CHAINES ORGANIQUES

A- Synthèse et caractérisation de la chaîne Chol 5

I- Synthèse

Le composé 1 est obtenu par protection de l'hydroxyle du 4-hydroxybenzoate de méthyle par un groupement méthoxyméthyle. La transestérification de 1 en présence de BuLi et de cholestérol donne le composé 2 qui, déprotégé en milieu acide, donne le composé 3.⁷⁵ La réaction d'alkylation entre 3 et 4 (synthétisé par extraction en continue par de la ligroïne, de 1,10-décane diol en solution dans de l'acide bromhydrique)⁸⁸ conduit à la chaîne Chol 5 (Schéma 1).⁷⁶

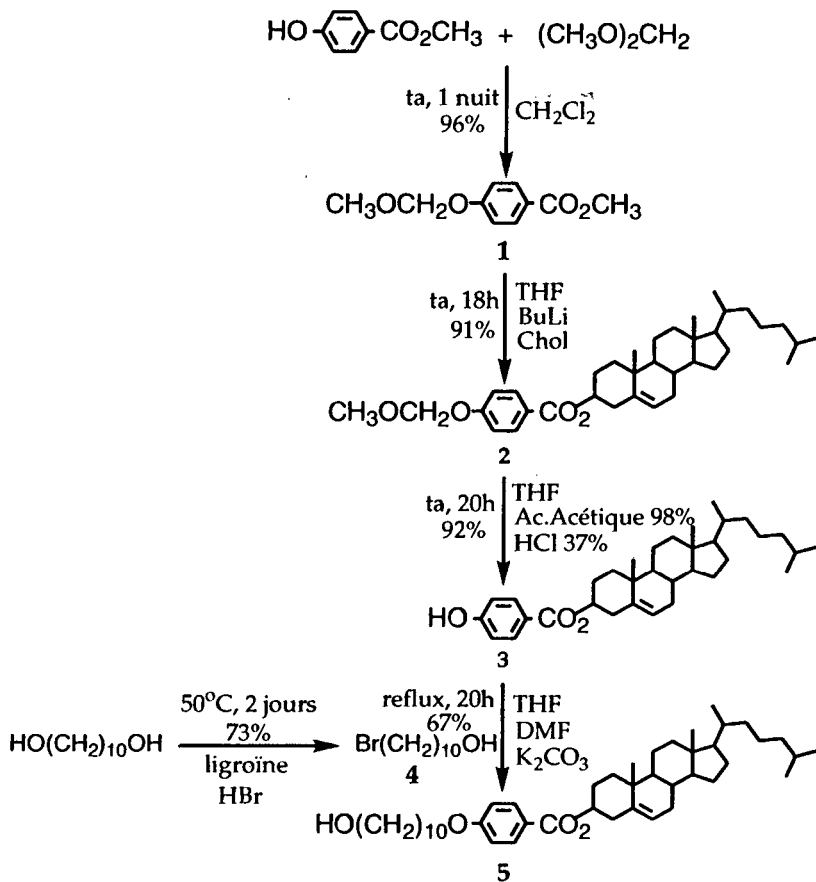


Schéma 1

II- Analyse par ^1H RMN

Les signaux des différents protons du cholestérol sont bien résolus et facilement interprétables (Figure 15).

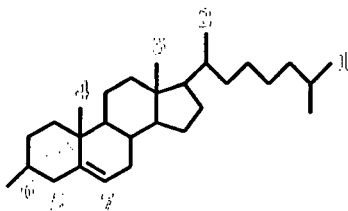
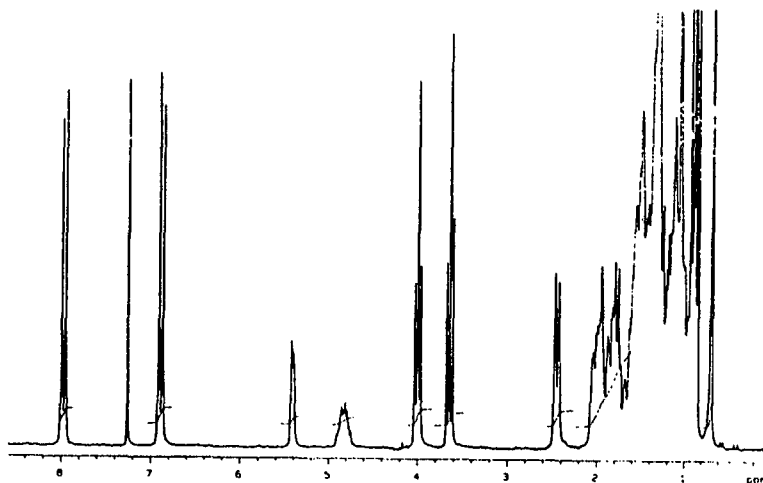


Tableau 1 : Interprétation ^1H RMN des protons du cholestérol.

δ en ppm	nombre de H	multiplicité	désignation
5.42	1	d large	H7
5.00-4.70	1	épaulement	H6
2.45	2	d	H5
2.04-1.13	26	m	cycle + chaîne
1.07	3	s	H4
0.93	3	d	H2
0.88	6	d	H1
0.69	3	s	H3

Figure 15 : ^1H RMN (CDCl_3 , 200 MHz) de la chaîne Chol 5.

III- Propriétés mésomorphes

Le composé 3 présente deux phases monotropes : une phase bleue et une phase cholestérique. La chaîne Chol 5 présente des propriétés très intéressantes. Par microscopie, on observe une phase S_A (caractérisée par de belles coniques focales), suivie par une TGB_A (Figure 16) (caractérisée par des filaments mouvants et croissants), suivie par une phase cholestérique et d'une phase bleue (Figure 17). Elle possède aussi une phase smectique C chirale monotrope.

composé 3 : K 250 (172 N* 208 BP 209) I

composé 5 : K 125 (S_C^+ 93) S_A 148 TGB_A 151 N* 206 BP 207 I



Figure 16 : Texture caractéristique d'une phase TGB_A, chaîne Chol 5 à 148°C, observée au refroidissement.



Figure 17 : Texture caractéristique d'une N*, chaîne Chol 5 à 206°C, observée au refroidissement.

B- Synthèse et caractérisation de la chaîne en C18 12

I- Synthèse

Le composé $6^{77,89}$ est obtenu par protection du groupement hydroxyle du 4-hydroxybenzoate de méthyle par du benzyle. La saponification de **6** donne le composé $7^{77,89}$ qui, après réaction avec le chlorure de thionyle, donne le composé **8**. Parallèlement, la réaction d'alkylation entre le bromooctadécane et l'hydroquinone monobenzyléther donne le composé 9^{90} qui, après déprotection sous 4 bars d' H_2 et en présence de Pd/C, donne le composé **10**.⁹⁰ La réaction de condensation entre **8** et **10** donne le composé protégé $11^{74,77}$ qui, après hydrogénation, conduit à la chaîne en C18 $12^{74,77}$ (Schéma 2).

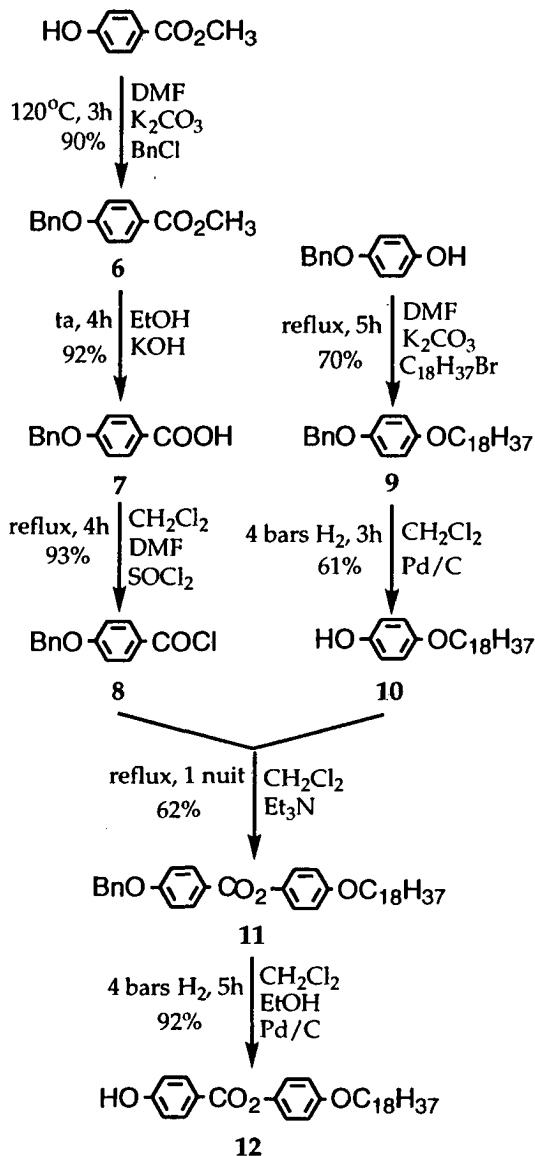


Schéma 2

II- Analyse par ^1H RMN

Nous observons trois doublets dans la zone aromatique, le proton hydroxyle sort à 5.29 ppm, le CH_2 en α de la fonction phénoxy sous

forme de triplet à 3.96 ppm et tous les autres protons aliphatiques entre 1.9-0.8 ppm (Figure 18).

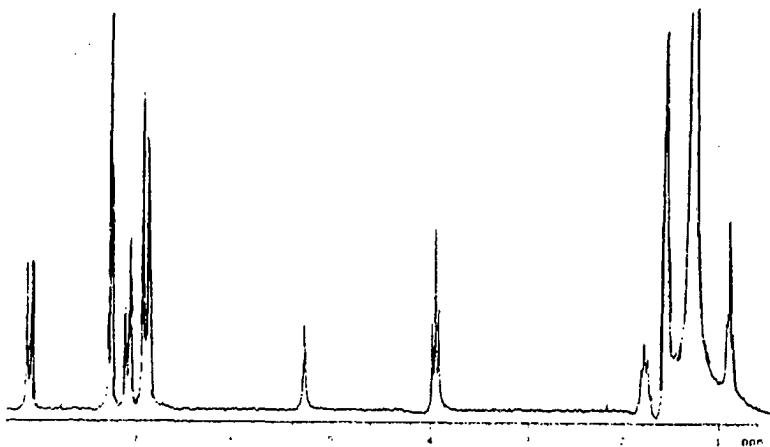


Figure 18 : Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200 MHz) de la chaîne en C18 12.

III- Propriétés mésomorphes

La chaîne en C18 12 et les produits intermédiaires ne possèdent pas de propriétés mésomorphes. La chaîne en C18 12 fond à 133°C .

C- Synthèse et caractérisation de la chaîne en C12 16

I- Synthèse

La réaction d'alkylation entre le composé **13**, obtenu par extraction en continue dans les mêmes conditions que **4**, avec de l'hydroquinone monobenzyléther donne le composé **14**. Par réaction de Mukaiyama⁹¹ en présence de triphénylphosphine et de DEAD, la condensation du composé **14** avec du 4-hydroxybenzoate de méthyle donne le composé **15** qui, après saponification conduit à la chaîne en C12 **16** (Schéma 3). L'action du chlorure de thionyle sur **16** donne le chlorure d'acide de la chaîne en C12 **17**.

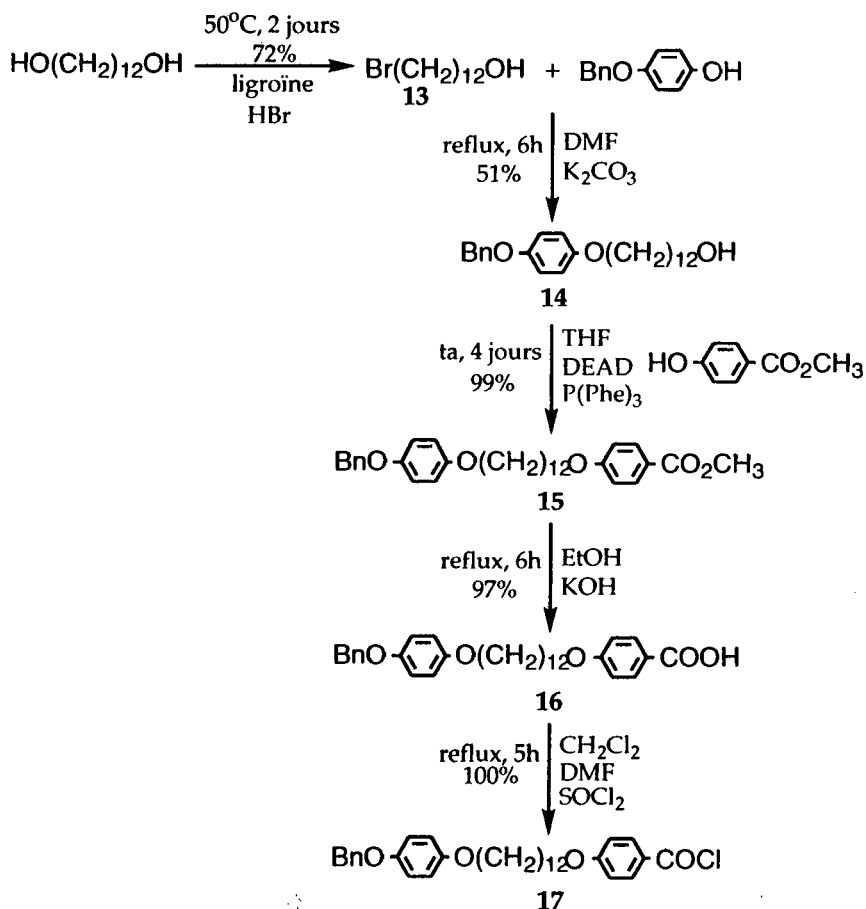


Schéma 3

II- Analyse par ^1H RMN

Le groupe benzyle est caractérisé par un multiplet dans la zone aromatique et par un singulet à 5.05 ppm. Les deux phényles sortent sous la forme d'un quadruplet à 6.89 ppm. Les CH_2 en α des groupes phénoxy sortent sous la forme de 2 triplets à 3.92 ppm et 3.52 ppm, les autres protons aliphatiques sortent entre 1.7 et 1.2 ppm (Figure 19).

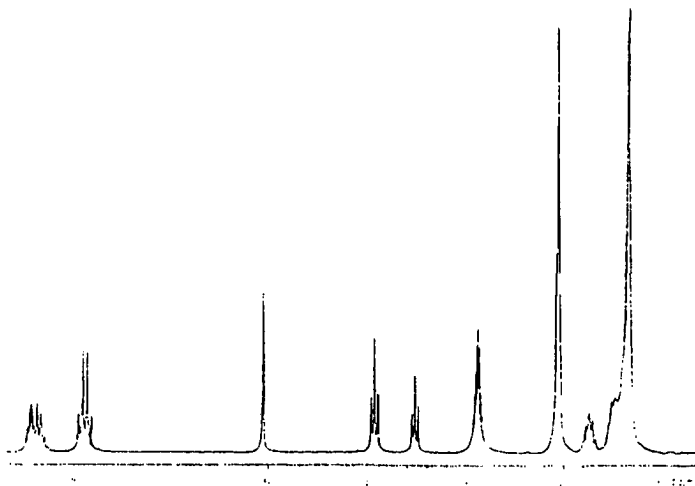


Figure 19 : Spectre ^1H RMN (acétone- D_6 , 200 MHz)
de la chaîne en C12 16.

III- Propriétés mésomorphes

La chaîne en C12 16 et les produits intermédiaires ne possèdent pas de propriétés mésomorphes. La chaîne en C12 16 fond à une température supérieure à 250°C .

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES UNITES FERROCENYLE

A- Synthèse et caractérisation des ferrocènes avec la chaîne Chol

I- Synthèse du monoester-monoacide Fc-Chol-COOH 22

Nous avons utilisé deux voies de synthèse pour obtenir le monoester-monoacide avec la chaîne Chol 22, qui sera l'unité périphérique de la série de dendrimères Fc-Chol (Schéma 4).

La première voie, par réaction du chlorure d'oxalyle sur le diacide 1,1'-ferrocène donne le dichlorure d'acide 18⁹² qui, par condensation avec un demi équivalent de la chaîne Chol 5, aboutit au monoester-monoacide 22. Cette réaction est assez longue car il faut verser goutte à goutte le composé 18 en solution dans du CH₂Cl₂ sec avec de la Et₃N sur le composé 5, lui-même en solution, à température ambiante. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante 12 h avant d'être porté à reflux durant 24h, ceci afin de favoriser la monosubstitution. Malgré ces précautions, il se forme du composé disubstitué et surtout une quantité très importante d'anhydride. Il est nécessaire d'effectuer de nombreuses colonnes chromatographiques sur silice (il est préférable d'utiliser une colonne très courte mais avec un très grand diamètre) pour hydrolyser l'anhydride petit à petit et récupérer un maximum du composé 22, le rendement restant tout de même faible 52%. Nous avons remarqué que si le mélange réactionnel est déposé sur la silice toute une nuit, l'anhydride s'hydrolyse plus rapidement, d'où un nombre de colonnes plus petit, le rendement ne s'en trouve pas pour autant amélioré car du produit final se décompose dans la colonne.

La deuxième voie passe par le monoacide protégé 19 : la protection d'une fonction acide de 18 par du benzyle donne le composé 19. L'action du chlorure d'oxalyle sur le composé 19 donne le chlorure d'acide 20 qui, condensé avec un équivalent de chaîne Chol 5 donne le composé 21 qui conduit à 22 après hydrogénation avec un rendement global de 72% par rapport à la chaîne Chol. Cette voie possède deux étapes de plus mais demande pourtant moins de temps pour aboutir à 22 : les purifications ne posent aucun problème.

Pour la synthèse du composé protégé 19, nous avons remarqué qu'il n'y avait quasiment pas de formation d'anhydride.

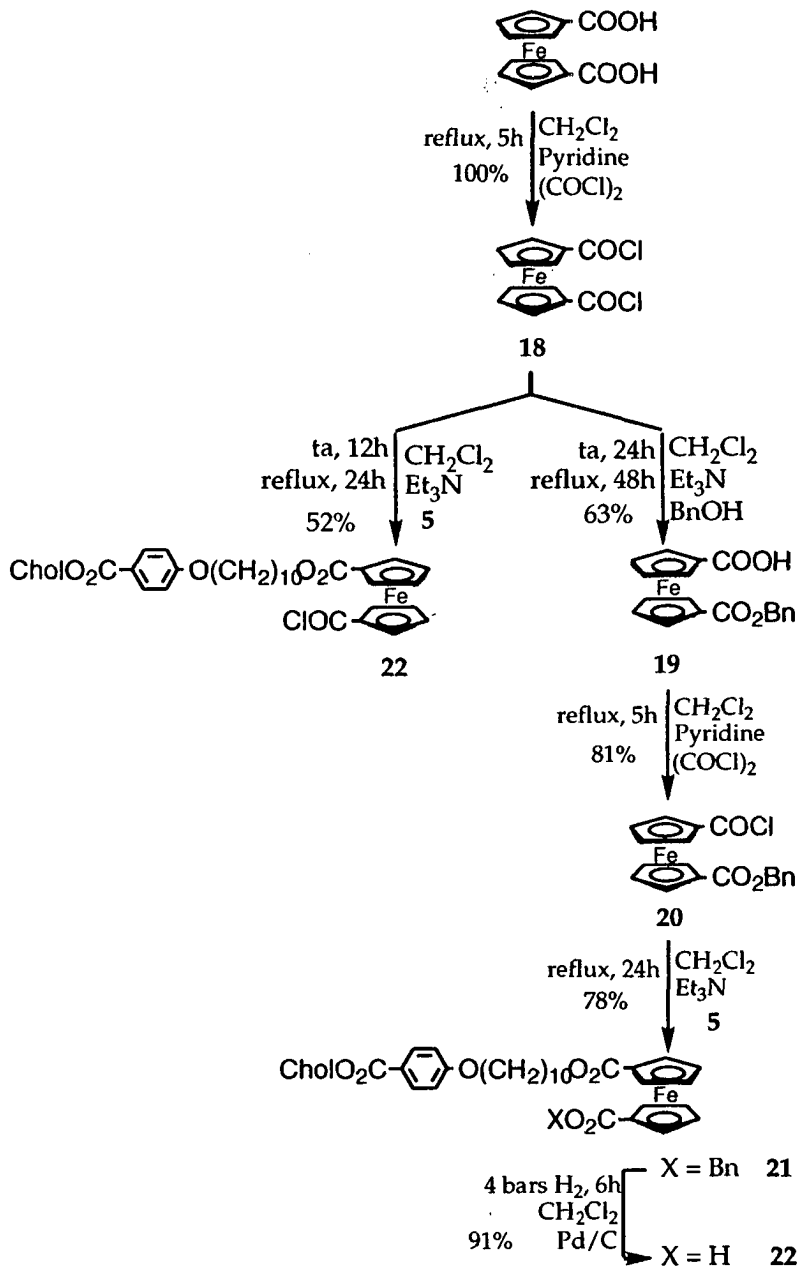


Schéma 4

II- Synthèse de Fc-C12OH-Chol 27

La réaction du chlorure d'oxalyle sur le monoester-monoacide **22** donne le chlorure d'acide **23** qui, par condensation avec de l'hydroquinone monobenzyléther, donne le composé protégé **24** qui, après hydrogénation, conduit au composé **25**, unité terminale pour les dendrimères de la série Fc-Phe-Chol. La condensation du composé **17** avec le composé **25** conduit à l'unité terminale de la série Fc-C12-Chol **27**, après hydrogénation du composé protégé **26** (Schéma 5).

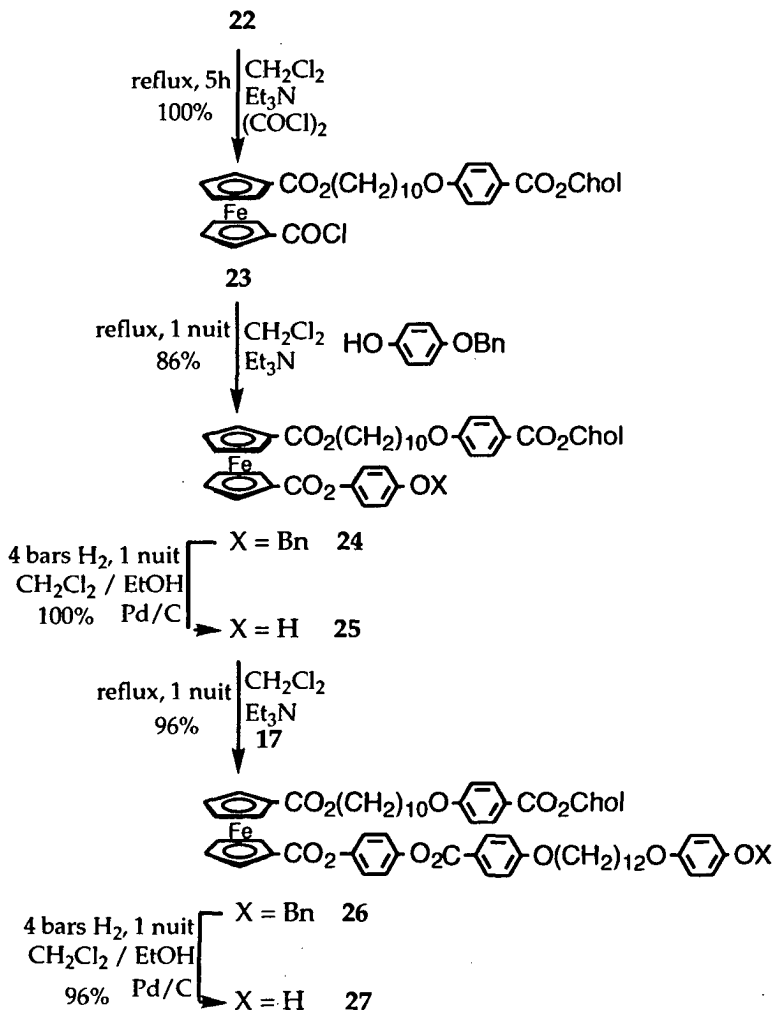


Schéma 5

III- Analyse par ^1H RMN des ferrocènes avec la chaîne Chol

Dans les spectres des composés 22 (Figure 20), 25 (Figure 21) et 27 (Figure 22), unités périphériques de nos futurs dendrimères possédant du cholestérol, on retrouve les déplacements chimiques des protons de la chaîne Chol 5 et de la chaîne en C12 16, avec de légères modifications dans la zone des protons aromatiques. Les protons ferrocéniques sortent entre 4 et 5 ppm.

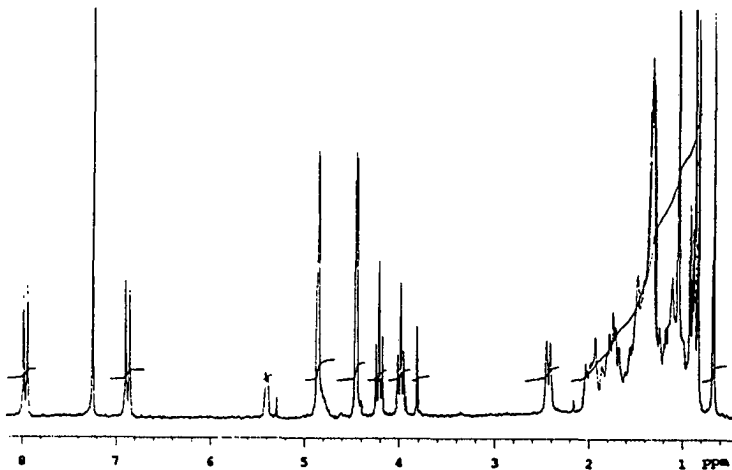


Figure 20 : Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200 MHz), de l'unité périphérique de la série Fc-Chol 22.

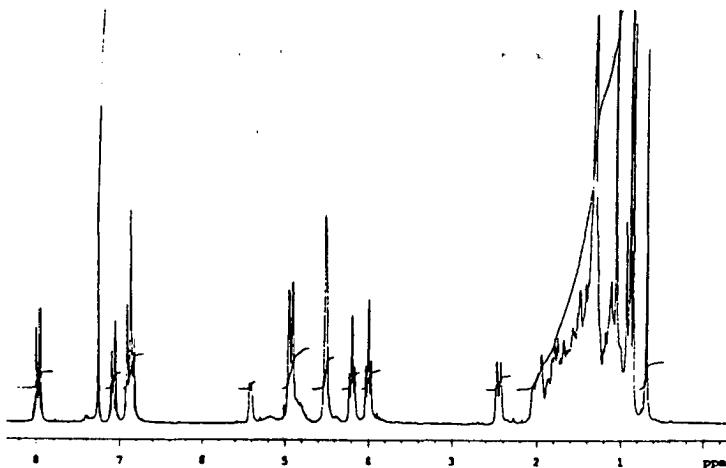


Figure 21 : Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200 MHz),
de l'unité périphérique de la série Fc-Phe-Chol 25.

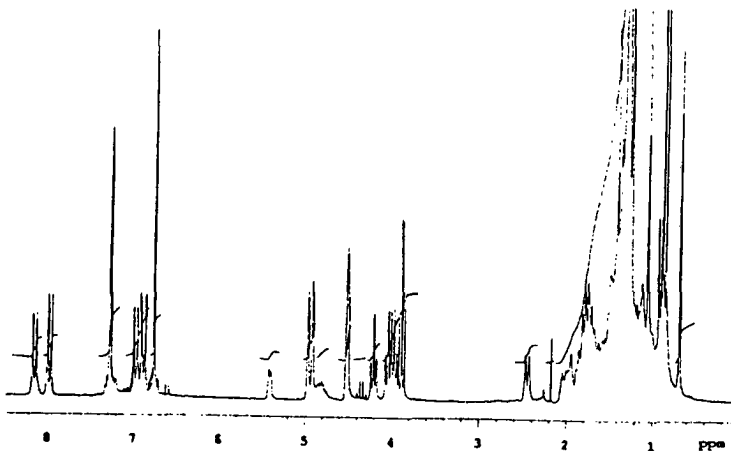


Figure 22 : Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200 MHz),
de l'unité périphérique de la série Fc-C12-Chol 27.

IV- Propriétés mésomorphes des ferrocènes avec la chaîne Chol

Tous les composés possèdent une phase smectique A. Une phase cholestérique est observée pour les composés 21, 22 et 27. Pour le composé 21, on observe aussi une phase TGB_A caractérisée au microscope par des filaments mouvants. L'ajout de la chaîne en C12 16 fait diminuer les températures de clarification des composés ferrocéniques.

Tableau 2 : Températures (°C) et enthalpies de transition (J/g, entre parenthèses) au 1^{er} chauffage des ferrocènes avec la chaîne Chol.

- : pas de transition ; ● : transition

	T _g	K	K'	S _A	TGB _A	N*	I
21	-	●	-	56.1 (13.5)	● 128.2 a,b	● 130.8 (1.0) ^c	● 139.1 (2.0)
22	-	●	-	134.3 (39.0)	●	- 165,6 (0,5)	● 168.9 (1.0)
24	-	●	63.8 (12.5)	● 106.5 (6.5)	●	-	- 140.4 ^d (17.0)
25	-	●	63.5 (1.0)	● 98.2 (40.5)	●	-	- 139.9 (3.0)
26	-	●	-	-	-	-	- 122.0 ^e (67.0) ^f
27	31.0 ^g	●	-	57.6 (3.7)	●	- 88.1 ^a	● 103.4 (15.0) ^c

a : pas de valeur d'enthalpie car ce pic chevauche le suivant

b : température du pic car trois pics s'enchaînent

c : somme des enthalpies

d : phénomène de surfusion, au refroidissement la phase S_A apparaît à 113.3°C

e : température observée au microscope car le pic est large ; composé monotrope, K 122.0 (S_A 120.0) I

f : enthalpie de fusion très grande, valeur inexplicable

g : T_g observée dès le 1^{er} chauffage, le produit a mal recristallisé

B- Synthèse et caractérisation des ferrocènes avec la chaîne en C18

I- Synthèse du monoester-monoacide Fc-C18-COOH 29

De la même façon que pour le monoester-monoacide avec la chaîne Chol, les deux voies de synthèse ont été utilisées pour synthétiser le composé 29,⁹³ unité périphérique des dendrimères de la série Fc-C18 (Schéma 6). La première voie, par réaction du chlorure d'oxalyle sur le diacide 1,1'-ferrocène donne le dichlorure d'acide 18⁹² qui, par condensation avec un demi équivalent de la chaîne en C18 12 conduit au monoester-monoacide 29. La deuxième voie passe par le chlorure d'acide 20 qui, condensé avec un équivalent de chaîne en C18 12 donne le composé 28 qui conduit au monoester-monoacide 29 après déprotection. Là encore, il y a un grand gain de temps si l'on passe par la protection de la fonction acide. Le rendement lui n'a pas été amélioré bien au contraire (rendement global inférieur de 13%), c'est l'étape de déprotection de 28 qui est difficile (36%), mais nous n'avons réalisé cette réaction qu'une seule fois il donc difficile de conclure. Ce mauvais rendement est lié à la mauvaise solubilité du composé 28 dans le mélange CH₂Cl₂/EtOH.

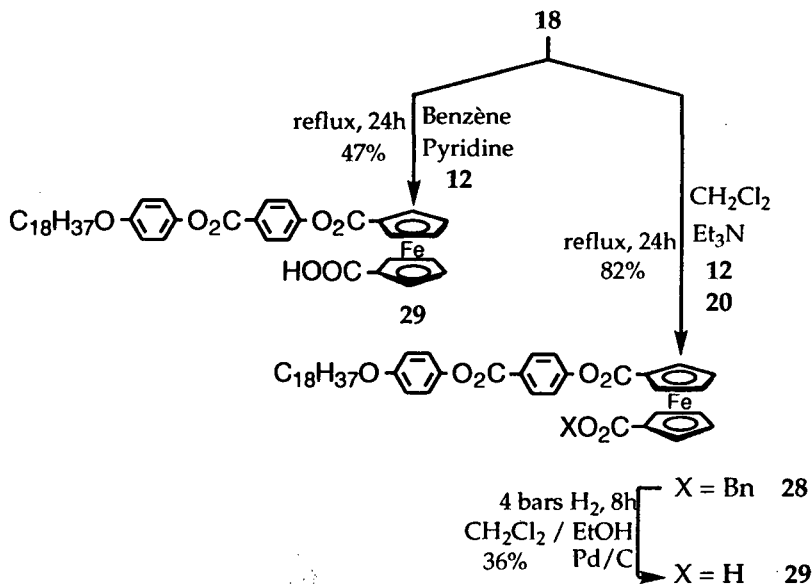


Schéma 6

II- Synthèse de Fc-C12OH-C18 34

Nous avons suivi le même schéma réactionnel que pour les ferrocènes avec la chaîne Chol pour obtenir l'unité ferrocényle périphérique 34 des dendrimères de la série Fc-C12-C18. La réaction du chlorure d'oxalyle sur le monoester-monoacide 29 donne le chlorure d'acide 30 qui, par condensation avec de l'hydroquinone monobenzyléther, donne le composé protégé 31 qui, après hydrogénation conduit au composé 32. La condensation du chlorure d'acide 17 avec le composé 32 conduit à l'unité terminale de la série Fc-C12-C18 34, après hydrogénation du composé protégé 33 (Schéma 7). Seul le solvant pour les hydrogénations a été modifié par rapport à la synthèse des ferrocènes cholestéryle, nous n'avons utilisé que du CH_2Cl_2 afin d'améliorer la solubilité des produits 31 et 33.

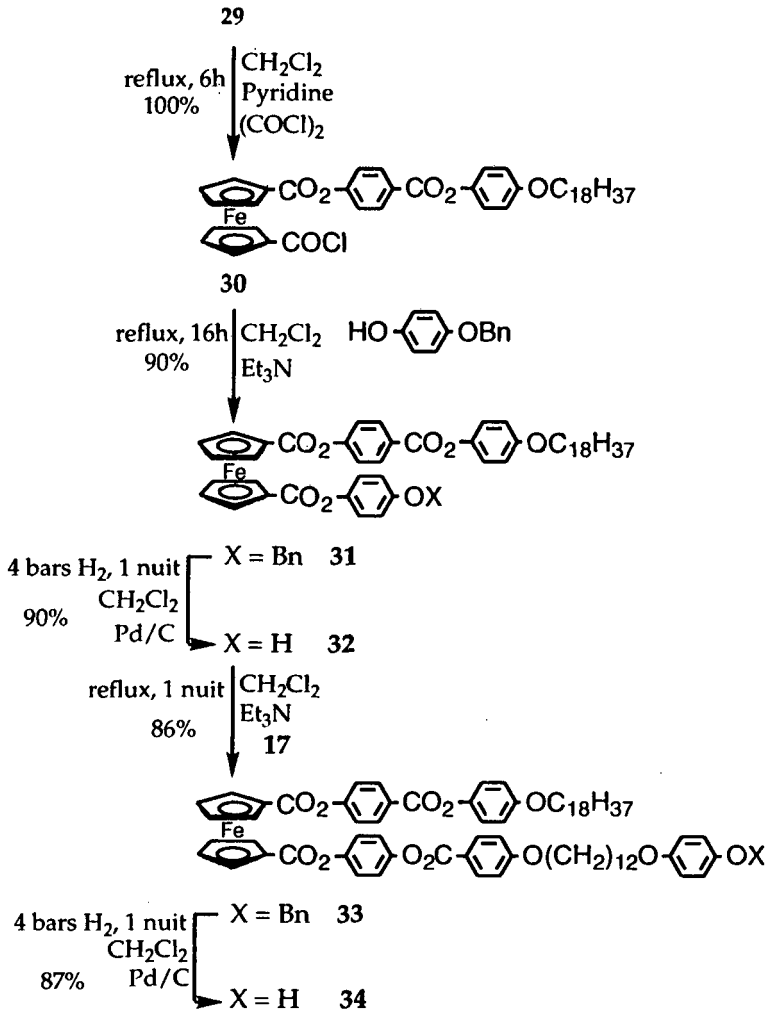


Schéma 7

III- Analyse par ¹H RMN des ferrocènes avec la chaîne en C18

Comme pour les ferrocènes avec la chaîne Chol, nous retrouvons les déplacements chimiques des protons de la chaîne en C18 avec quelques modifications et les pics dus aux protons du ferrocène (Figures 23 et 24).

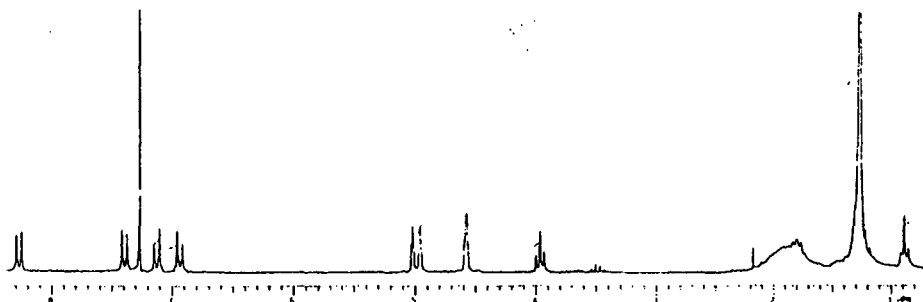


Figure 23 : Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200 MHz),
de l'unité périphérique de la série Fc-C18 29.

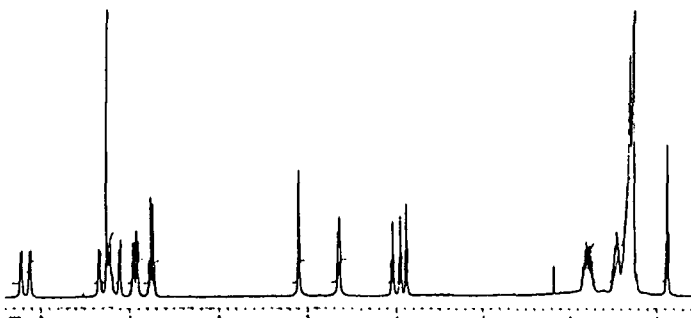


Figure 24 : Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz),
de l'unité périphérique de la série Fc-C12-C18 34.

IV- Propriétés mésomorphes des ferrocènes avec la chaîne en C18

Seul le composé 34 possède des propriétés mésomorphes:

K 121.8 (23.0) S_A 130.2 (20.0) I

Les températures ($^{\circ}\text{C}$) et les enthalpies de transition (J/g) entre parenthèses sont celles du premier chauffage.

DENDRIMÈRES A COEUR ARYLESTER

A- Généralités

On trouve plusieurs exemples de polymères hyper-ramifiés et de dendrimères dans la littérature possédant des coeurs arylester.

La première catégorie utilise des procédures en une étape à partir de monomères AB₂. Fréchet et al.⁹⁴ synthétisent de tels polyesters jusqu'à des poids moléculaire de 184 000 amu (unité de masse atomique), avec un degré de ramification de 55 à 60% à partir de chlorure de 3,5-bis(triméthylsiloxy)benzoyle par réaction d'auto-polymérisation. Ils remarquent qu'il est possible d'augmenter ces poids moléculaires en augmentant les températures, le temps de réaction et la quantité de catalyseur (DMF ou Me₃NHCl) (Figure 25).

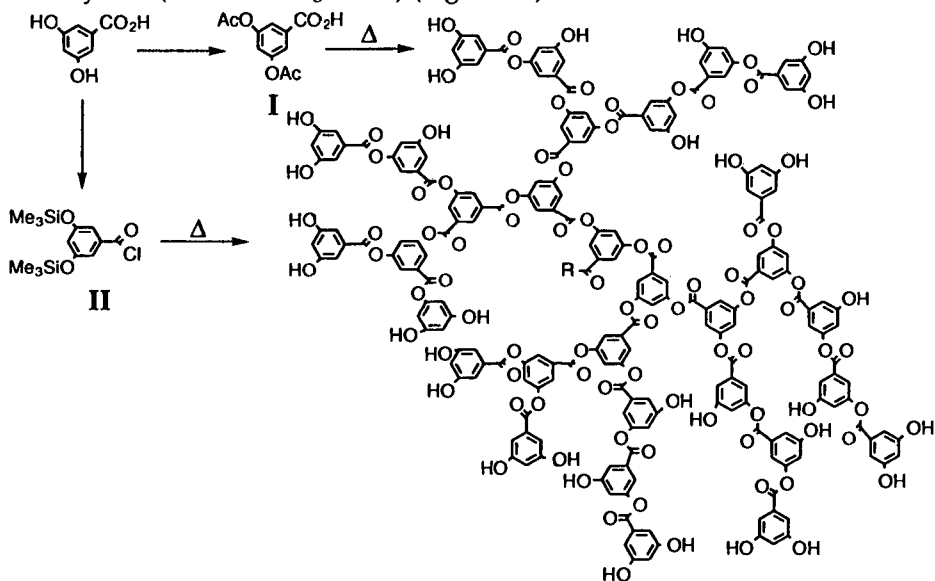


Figure 25 : Condensation de monomères AB₂, I monomère de Turner,⁹⁵
II monomère de Fréchet.⁹⁴

Turner et al.⁹⁵ obtiennent le même type de molécule jusqu'à 1000 000 amu, mais à partir d'un monomère diacétate (préparé avec de l'acide 3,5-dihydroxybenzoïque et de l'anhydride acétique) via une polymérisation thermique. Ils travaillent aussi avec deux autres monomères, l'acide 3-acétoxy et 5-(2-hydroxyéthoxy)-isophtalique, pour obtenir des polymères de 20 000 à 50 000 amu.⁹⁶ Les dendrimères sont synthétisés par synthèse convergente.

C'est Miller, Neenan et al.⁷⁸ qui ont mis au point la synthèse de ces dendrimères construits à partir d'acide 1,3,5-benzenetricarboxylique. Les branches sont synthétisées par étapes successives de protection d'une fonction phénol par un groupement tert-butyldiméthylsilyle à partir du chlorure correspondant et d'imidazole dans du DMF, suivie d'une déprotection en milieu acide (Figure 26).

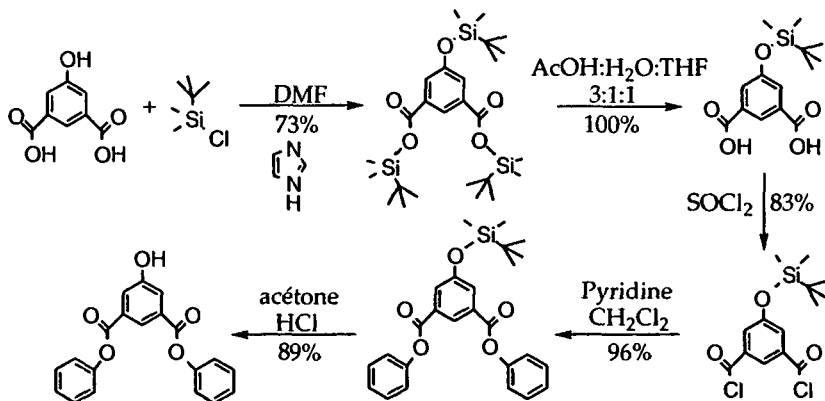


Figure 26 : Arylester de Miller, synthèse des branches.⁷⁸

Tableau 3 : Caractéristiques physiques des dendrimères arylester de Miller.

génération	nombre de phényles	PM	diamètre (Å)	rendement (%)	Tg(°C)	PF(°C)
G0	4	438	19	98	Cristal	173-178
G1	10	1159	30	83	110	
G2	22	2600	37	63	133	
G3	46	5483	45	41	141	192-203

Ces dendrimères offrent de nombreux avantages :

- bonne stabilité thermique (pour G3 95% du poids conservé à 500°C).
- bonne solubilité dans les solvants organiques classiques, THF, CH₂Cl₂, CHCl₃, acétate d'éthyle, toluène.
- températures de fusion et vitreuse relativement basses (Tg pour les équivalents hydrocarbures 126-190-220°C).
- liaisons esters faciles à former.

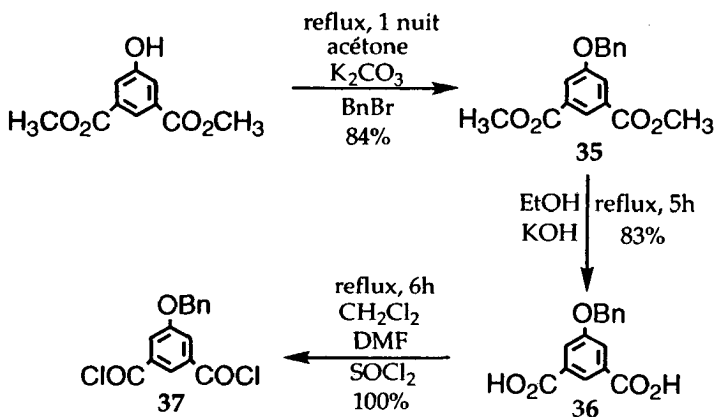
A partir de ces composés, et en incorporant des unités rédox tétrathiafulvalène, Bryce et al.⁹⁷ ont synthétisé des dendrimères capables de transferts multiélectroniques (pour G3, 2x5 électrons transférés), prouvant qu'il n'y pas d'interaction entre le coeur et les unités périphériques.

B-Synthèse et caractérisation de la série Fc-Phe-Chol

I- Synthèse

Nos dendrimères sont synthétisés selon le modèle de Miller,⁷⁸ suivant une synthèse convergente. Pour l'étape de protection nous utilisons le groupement benzyle facilement éliminé par hydrogénation.

La protection du 5-hydroxybenzène-1,3-dicarboxylate de méthyle par du benzyle en présence de bromure de benzyle et de carbonate de potassium donne le composé 35. La saponification du composé 35 donne le diacide 36 qui, par action du chlorure de thionyle conduit au dichlorure d'acide 37, unité de base pour la construction de toutes nos branches à coeur phénylester (Schéma 8).



La condensation du composé 37 avec 2 équivalents du composé ferrocényle 25 donne la branche protégée 38 qui, après hydrogénation, conduit à la branche déprotégée 39. La condensation du composé 37 avec 2 équivalents de la branche 39 donne la branche protégée 40 qui, après hydrogénation, conduit à la branche déprotégée 41 (Schéma 9).

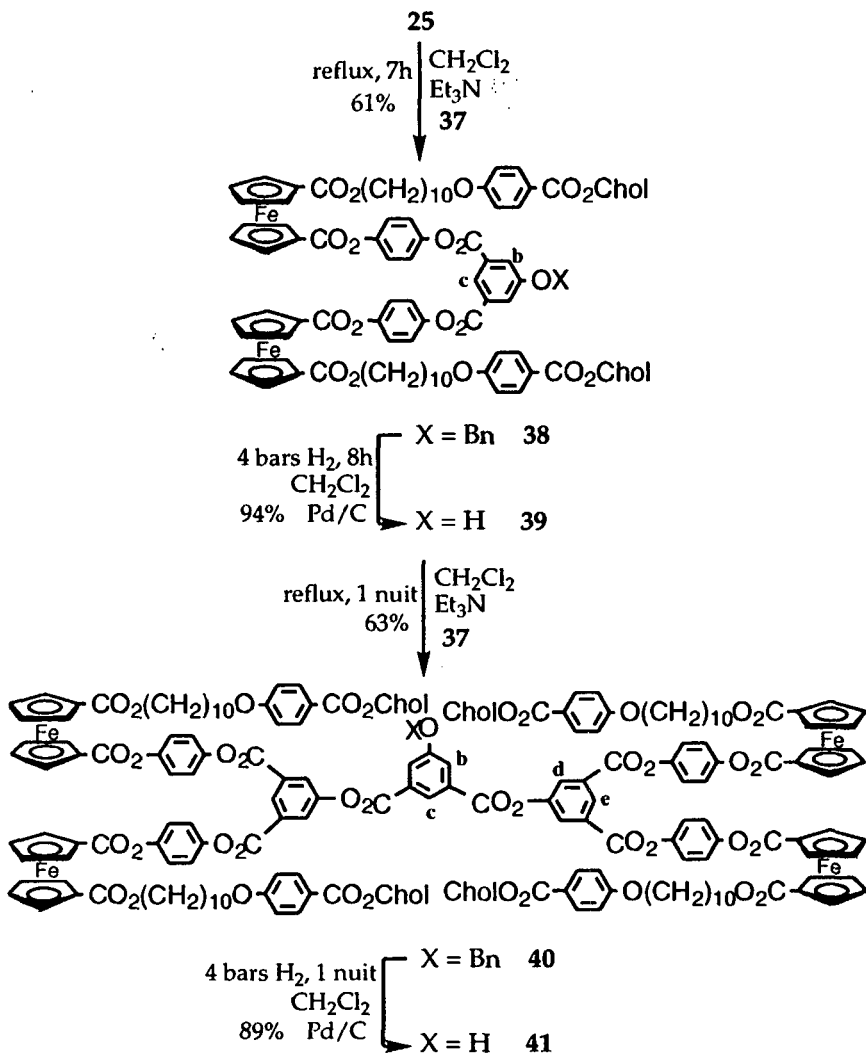
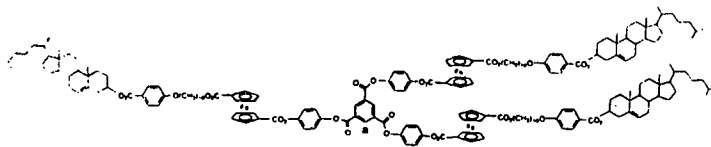
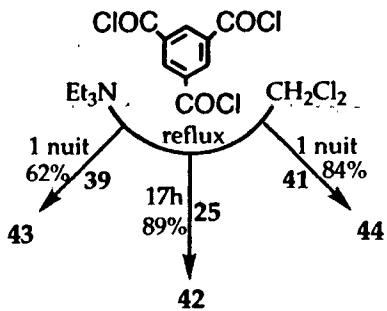
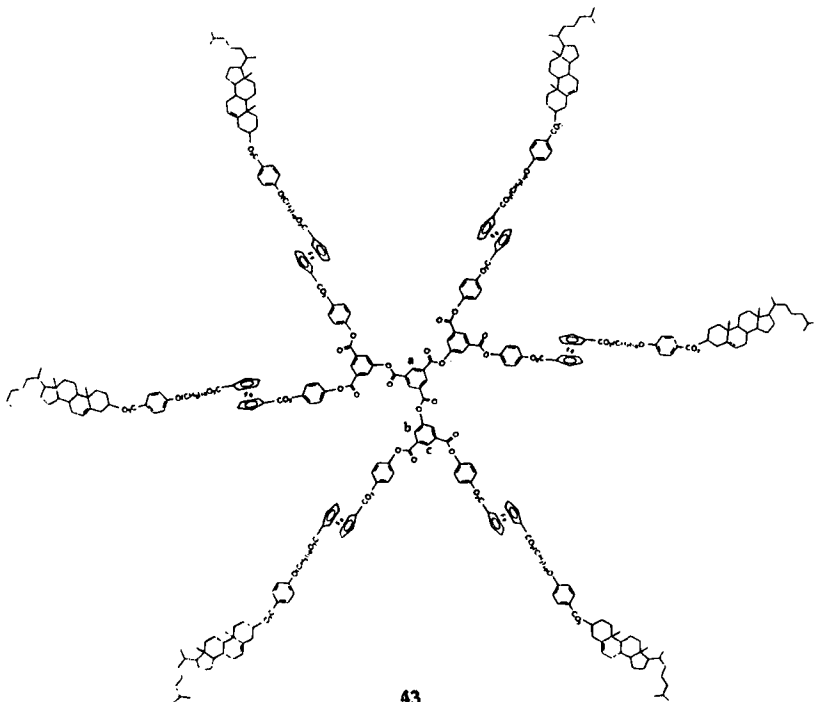


Schéma 9

La condensation du chlorure d'acide trimésique avec 3.1 équivalents de l'unité ferrocényle 25, 3.3 équivalents de la branche 39 et 3.3 équivalents de la branche 41, donne respectivement les dendrimères G0-Fc-Phe-Chol 42, G1-Fc-Phe-Chol 43 et G2-Fc-Phe-Chol 44 (Schéma 10).



42



43

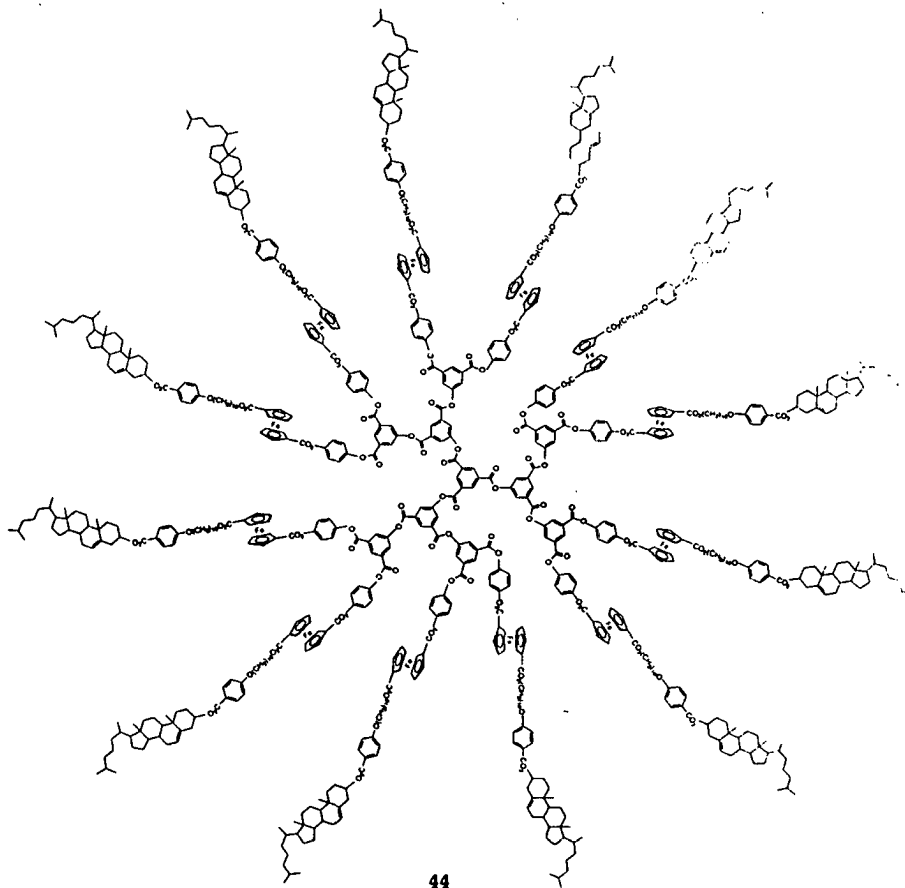


Schéma 10

II- Analyse par ^1H RMN

Les différents composés de la série Fc-Phe-Chol sont facilement caractérisés par RMN du proton, par les protons du coeur et par les protons du groupe benzyle pour les branches. Chaque proton du coeur a un déplacement chimique bien distinct suivant les générations, comme le décrit Miller⁷⁸ (Figure 27).

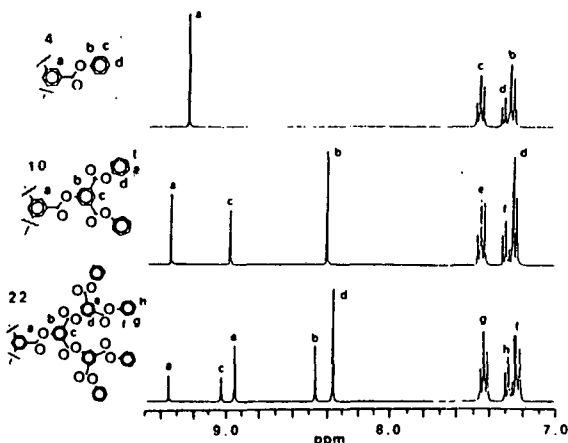


Figure 27 : Spectres ^1H RMN (CDCl_3 , 360 MHz) des protons phényliques des coeurs arylesters.⁷⁸

Pour nos dendrimères, les déplacements chimiques sont similaires à ceux observés par Miller (Figures 28-30).

Tableau 4 : Déplacements chimiques (ppm) et multiplicité (entre parenthèses), des protons phényliques de coeur des composés de la série Fc-Phe-Chol.

protons (cf. schémas 9 et 10)					
	a	b	c	d	e
G1-OBn 38		8.07 (d)	8.64 (s*)		
G1-OH 39		7.97 (s)	8.59 (s*)		
G2-OBn 40		8.13 (s*)	8.71 (s)	8.38 (s)	8.97 (s)
G2-OH 41		8.05 (s*)	8.63 (s*)	8.34 (d)	8.96 (s*)
G0 42	9.26 (s)				
G1 43	9.37 (d*)	8.43 (s*)	9.01 (s*)		
G2 44	9.40 (s)	8.51 (s)	9.08 (s)	8.40 (s)	8.98 (s)

s* : singulet large

d* : doublet non symétrique

On ne voit pas tous les couplages méta dans les branches (les triplets sortent sous forme de singulets larges) et aucun couplage pour les dendrimères. Pour la G1, nous observons une impureté, que nous n'avons pas réussi à éliminer lors des chromatographies sur silice. Celle-ci n'a pas influencé les différentes analyses.

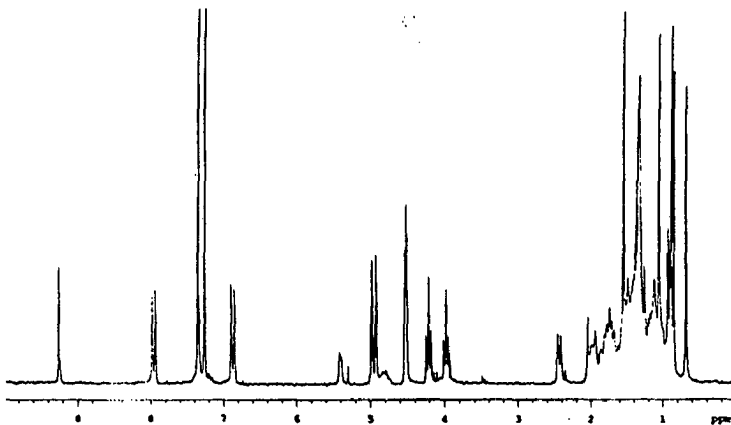


Figure 28 : Spectre ¹H RMN (CDCl₃, 200MHz) de la G0-(Fc-Phe-Chol)₃ 42.

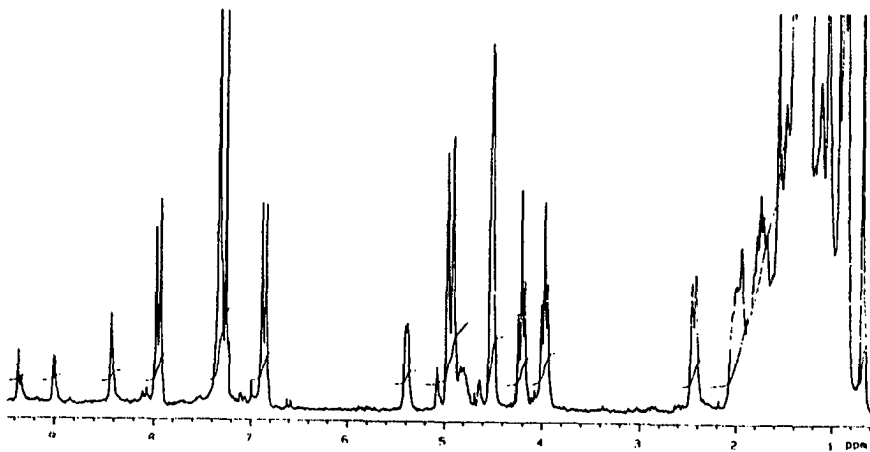


Figure 29 : Spectre ¹H RMN (CDCl₃, 200MHz) de la G1-(Fc-Phe-Chol)₆ 43.

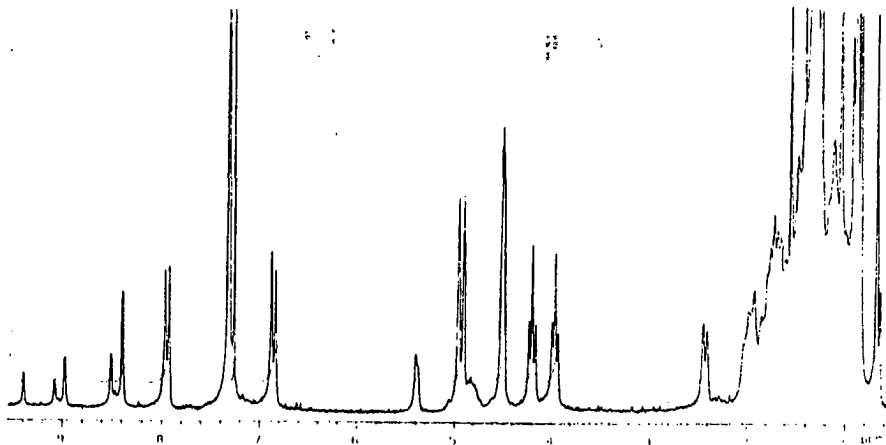


Figure 30 : Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200MHz) de la $\text{G}_2\text{-(Fc-Phe-Chol)}_{12}$ 44.

III- Spectrométrie UV-visible

Les spectres UV-visibles sont enregistrés sur les dendrimères d'une même série avec la même concentration. Ainsi, nous pouvons vérifier si la concentration en ferrocène augmente d'un facteur 2 d'une génération à l'autre.

Définition :

$$\epsilon = \frac{A}{C}$$

ϵ : coefficient d'extinction molaire en mol/l/cm

A : absorbance sans unité

C : concentration molaire en mol/l
pour une cellule de 1 cm

Le ferrocène exhibe 3 bandes d'absorptions (Figure 31) :

- 256 nm : bande fine et intense, transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$
- 322 nm : bande fine et faible, transition $\sigma \rightarrow \pi^*$
- 458 nm : bande large et faible, longueur d'onde d'absorption pour les molécules de couleur orange

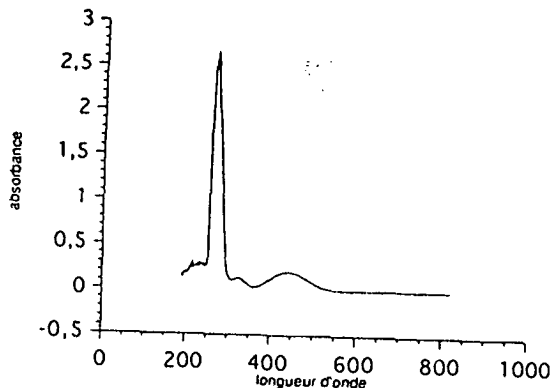


Figure 31 : Spectre UV-visible du ferrocène.

Nous travaillons avec des concentrations de l'ordre de $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l et l'on observe deux bandes d'absorption autour de 230 et 258 nm. Il y a un dédoublement des bandes de transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ lorsque le ferrocène est substitué. Cette concentration est trop faible pour observer la bande à ~ 450 nm, la couleur de la solution n'est pas assez intense pour observer des bandes de transition électronique dans le visible. Nous avons réalisé une mesure avec le composé $G_0-(Fc-Phe-Chol)_3$ 42, avec une concentration de $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l, afin de confirmer sa présence (Figure 32). Nous observons deux bandes à 254 nm et 454 nm, la bande autour de 320 nm apparaît sous la forme d'un épaulement. A cette concentration, on ne voit pas le dédoublement du pic dans la zone de transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$.

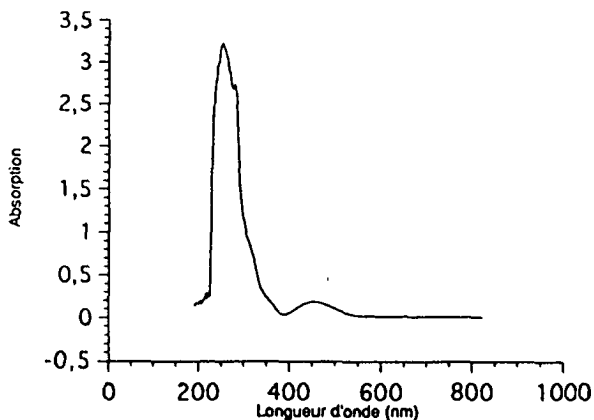


Figure 32 : Spectre UV-visible de $G_0-(Fc-Phe-Chol)_3$ 42.

L'intensité des deux bandes d'absorption (230-256 nm) observées pour la série Fc-Phe-Chol confirme bien le facteur deux, entre les différentes concentrations en ferrocène dans les générations (Figure 33).

Tableau 5 : Bandes d'absorption UV-visible, longueur d'onde λ max (nm), absorbance A et coefficient d'extinction molaire ϵ (mol/l/cm), des dendrimères de la série Fc-Phe-Chol.

génération	λ max	A	ϵ
G0-(Fc-Phe-Chol) ₃ 42	230	0.59	117 700
G1-(Fc-Phe-Chol) ₆ 43	256	1.14	231 160
G2-(Fc-Phe-Chol) ₁₂ 44	338	2.12	402 100
	254	2.13	404 260

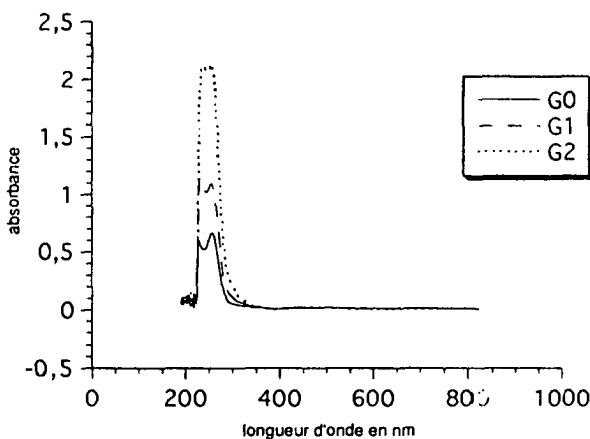


Figure 33 : Spectres UV-visibles des dendrimères de la série Fc-Phe-Chol.

IV- Chromatographie par perméation de gel (GPC)

La chromatographie par perméation de gel, nous permet de déterminer la masse moléculaire moyenne \bar{M}_w et la polydispersité qui nous informe sur la pureté de nos dendrimères (produit pur, polydispersité =1). Les composés sont dissous dans du THF avant d'être injectés. Les \bar{M}_w sont calculés par rapport aux temps de rétention mesurés, comparés à la courbe d'étalonnage de standards de polystyrène.

Définitions :

- masse moléculaire moyenne :

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

avec n_i le nombre de molécules de masse moléculaire M_i

- nombre moyen de masses moléculaires :

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

- l'indice de polydispersité = $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \geq 1$

Cette technique ne s'est pas révélée des plus efficaces, nous avons souvent obtenu plus d'un pic même avec des produits purs par analyse élémentaire. Les masses moléculaires moyennes trouvées sont loin des masses moléculaires exactes des dendrimères étudiés. Le standard n'est pas adapté à ce type de molécules et les masses moléculaires de nos dendrimères sont trop petites (pour les G2 avec un PM >10 000, les masses moléculaires moyennes sont plus cohérentes).

Ainsi pour la série Fc-Phe-Chol, nous observons deux pics pour la G0 et la G1 et un pic pour la G2 (Figure 34). L'impureté observée par ^1H RMN pour la G1 n'est pas visible.

Tableau 6 : Caractéristiques GPC des dendrimères de la série Fc-Phe-Chol.

génération	PM	\overline{M}_n	\overline{M}_w	polydispersité
G0-(Fc-Phe-Chol) ₃ 42	3189.61	5382	5443	1.01
G1-(Fc-Phe-Chol) ₆ 43	6661.44	7368	8322	1.13
G2-(Fc-Phe-Chol) ₁₂ 44	13605.08	11327	12469	1.10

Malgré des résultats peu concluants, tous nos produits seront analysés par GPC.

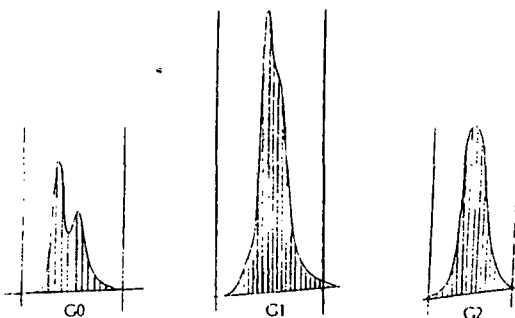


Figure 34 : Allure des chromatogrammes GPC des dendrimères de la série Fc-Phe-Chol.

V- Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique nous permet de déterminer le potentiel d'oxydoréduction de demi-réaction ($E_{1/2}^0$) du fer et de connaître le nombre d'électrons transférés. Les mesures sont réalisées dans du CH_2Cl_2 , l'électrode de mesure est une électrode à disque de platine, l'électrode de référence est un fil d'argent et l'électrode auxiliaire est un fil de platine. L'électrolyte interne est de l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (TBAP). Les mesures ne sont pas réalisées avec une électrode au calomel car nos produits précipitent et endommagent celle-ci. Toute fois, après chaque série de mesures, on détermine le potentiel d'oxydoréduction du ferrocène dans les mêmes conditions opératoires, puis avec une électrode au calomel (ferrocène : $E_{1/2}^0 = 0.46\text{V}$), afin de confirmer la véracité de nos résultats.

Au sein de notre groupe, Schweissguth⁹⁸ a réalisé de nombreuses études électrochimiques sur des produits ferrocényles. Il a prouvé que la substitution directe du ferrocène par un groupe carboxyphényle augmente considérablement la valeur du $E_{1/2}^0$ ($\sim 0.4\text{V}$), cette augmentation diminue lorsqu'on éloigne le groupe carboxyphényle du ferrocène.

Nos résultats sont en concordances avec ses observations (Figure 35). Pour la série Fc-Phe-Chol, nous obtenons un $E_{1/2}^0 = 0.94\text{V}$ (valeur moyenne des 3 générations). Nous observons pour chaque génération une demi-vague d'oxydation réversible, avec 3, 6 et 12 électrons transférés respectivement pour la G0, G1 et G2. L'unité ferrocényle périphérique a un $E_{1/2}^0 = 0.95\text{V}$. Tous les ferrocènes sont équivalents à l'intérieur du

dendrimère et quelque soit la génération. Les potentiels de demi-réaction des unités périphériques et des dendrimères sont similaires.

Tableau 7 : Potentiels d'oxydation de demi-réaction $E_{1/2}^0$ (V) du fer, des dendrimères de la série Fc-Phe-Chol.

génération	G0-(Fc-Phe-Chol) ₃ 42	G1-(Fc-Phe-Chol) ₆ 43	G2-(Fc-Phe-Chol) ₁₂ 44
$E_{1/2}^0$	0.95	0.94	0.93

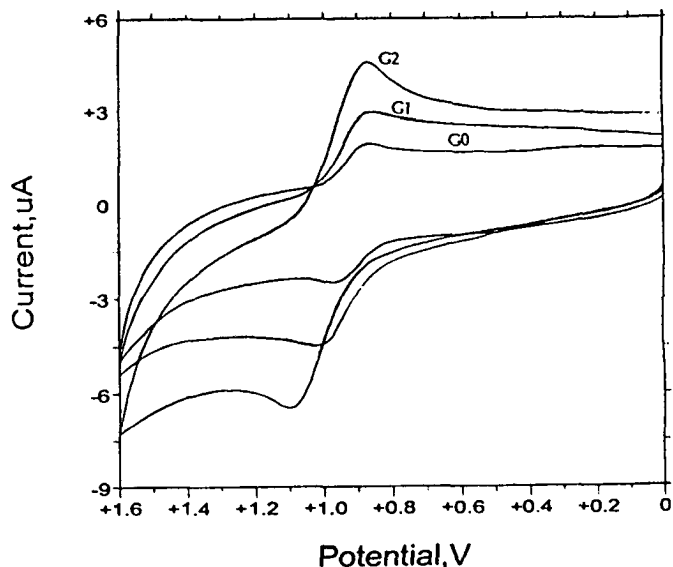


Figure 35 : Voltammogrammes des dendrimères de la série Fc-Phe-Chol.

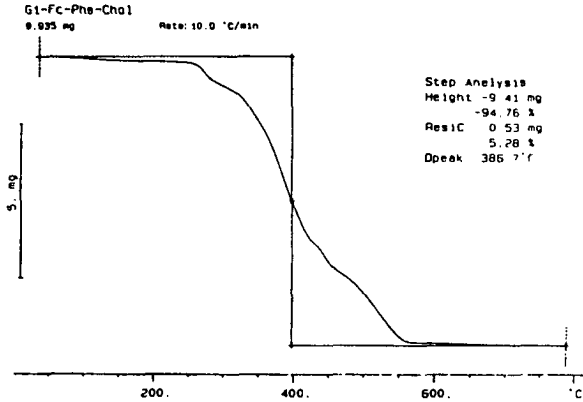
VI- Thermogravimétrie du composé G1-(Fc-Phe-Chol)₆ 43

Les mesures de thermogravimétrie permettent de déterminer la stabilité thermique d'un composé en mesurant la perte en poids lorsqu'on augmente la température (entre 0°C et 800°C). Nous avons effectué la mesure sur une seule génération, car ces mesures nécessitent beaucoup de produit (~ 10 mg). Nous supposons que cette mesure reflète la stabilité des trois dendrimères de la série.

Le composé G1-(Fc-Phe-Chol)₆ 43 (Figure 36) révèle une bonne stabilité thermique comme le prouve les valeurs relevées dans le tableau 8.

Tableau 8 : Pourcentage en masse perdue du composé G1-(Fc-Phe-Chol)₆ 43, en fonction de la température T (°C).

%	25	50	75	100
T	355.7	396.7	467.3	780.0

Figure 36 : Courbe thermogravimétrique du composé G1-(Fc-Phe-Chol)₆ 43.

VII- Propriétés mésomorphes

L'observation au microscope et les mesures de DSC nous permettent de déterminer précisément les températures de transition et la nature des phases. Généralement, les pics de DSC qui correspondent à des transitions cristal/mésophase possèdent des enthalpies plus élevées que les transitions mésophase/isotrope, ce ne sera pas toujours vérifié avec nos produits.

Pour tous les composés de la série Fc-Phe-Chol, on observe une transition vitreuse et une phase smectique A (Figure 37), caractérisée par des coniques focales au microscope.

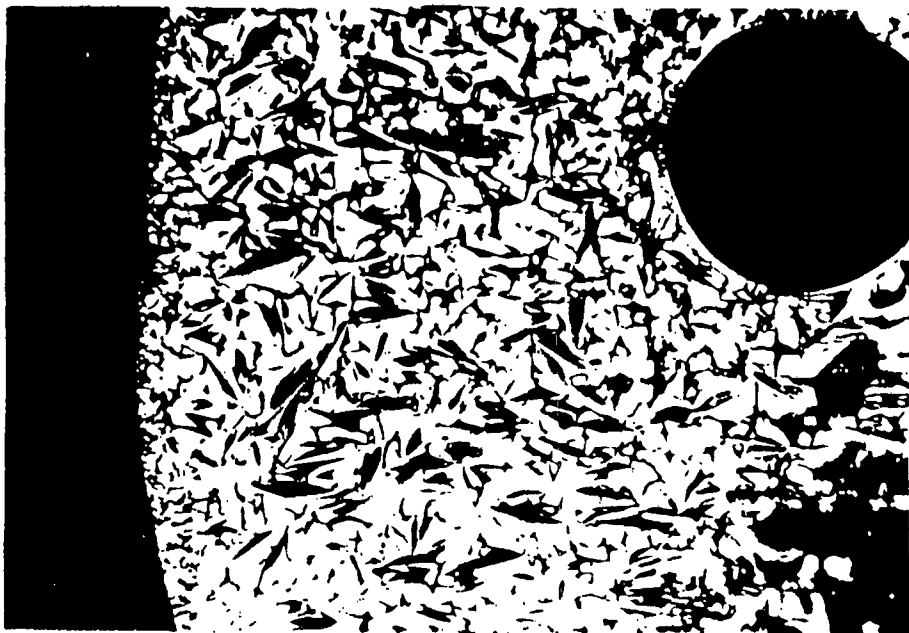


Figure 37: Coniques focales observées pour la branche déprotégée 41 à 120°C, au refroidissement.

Les branches protégées ont des températures de clarification plus élevées que leur analogue déprotégé. Les domaines de mésophase pour les branches de la G1 sont plus grandes que celles de la G0.

Seul G1 possède une transition cristal/cristal. Les températures de clarification des différentes générations sont assez similaires mais il n'y a pas de progression logique avec la génération. G0 et G1 possèdent une plage de températures pour la mésophase identique ($\sim 90^\circ\text{C}$), pour G2 celle-ci est plus grande (132°C), la mésophase apparaît à une température beaucoup plus basse au premier chauffage ; au deuxième chauffage cet écart s'atténue car les T_g sont assez similaires (Figure 38).

Par rapport aux unités ferrocényles périphériques 25, les températures d'apparition de la phase S_A sont plus basses et les températures de clarification plus élevées, le coeur stabilise la mésophase.

La G1 possède une valeur d'enthalpie de clarification 6 fois supérieure à celle d'apparition de la phase S_A . Cette valeur correspond à la fusion des 6 chaînes mésomorphes. La G1 ne possède plus un caractère cristallin. Pour la G2, on observe aussi une valeur d'enthalpie de clarification supérieure à celle d'apparition de la

phase S_A mais très inférieure à la fusion de 12 chaînes mésomorphes (même si l'incertitude de mesure est grande). La G2 possède comme les autres générations une phase S_A mais elle doit avoir un arrangement très particulier, pouvant expliquer cette différence d'enthalpie.

Tableau 9 : Températures ($^{\circ}\text{C}$) et enthalpies de transition (J/g, entre parenthèses) mesurées par DSC au 1^{er} chauffage, pour les composés de la série Fc-Phe-Chol.

– : pas de transition ; ● : transition

Composés	Tg	K	K'	S_A	I
38 G0-OBn	52.6 ^a	● 53.6 (4.5)	–	● 120.7 (2.5)	●
39 G0-OH	54.2 ^a	● 59.8 (3.0)	–	● 156.5 (2.0)	●
40 G1-OBn	13.2 ^b	–	–	● 144 ^c (14.5) ^d	●
41 G1-OH	26.2 ^b	–	–	● 149 ^c (2.0)	●
42 G0	68.0 ^a	● 66.4 (5.0)	–	● 115.9 (11.5)	●
43 G1	59.0 ^a	● 46.6 (2.0)	● 84.7 (1.0)	● 172.6 (5.5) ^e	●
44 G2	52.1 ^a	● 37.2 (2.0)	–	● 168.7 (3.5)	●

a : Tg observée dès le premier refroidissement

b : Tg observée au 1^{er} chauffage car le composé n'a pas été recristallisé

c : température observée au microscope car le pic est large

d : enthalpie de clarification élevée, valeur inexplicable

e : enthalpie de clarification supérieure à l'enthalpie de transition, elle correspond à la fusion des 6 chaînes mésomorphes.

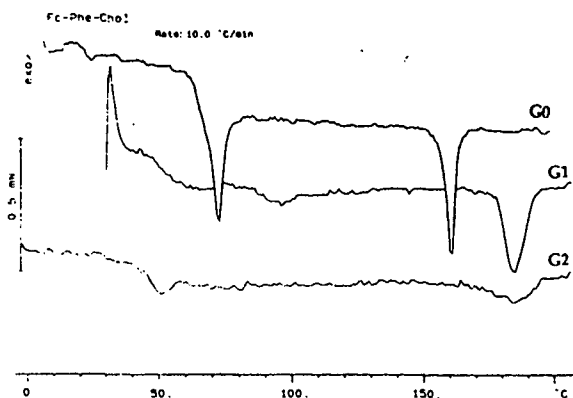


Figure 38 : Courbes DSC au 1^{er} chauffage des dendrimères de la série Fc-Phe-Chol.

VIII- Analyse aux rayons X

Les méthodes d'analyses aux rayons X permettent l'identification et la caractérisation univoque des mésophases.⁹⁹ Deux types de montage ont été utilisés :

- Le montage de la chambre de Guignier utilisé sur des poudres donne une bonne résolution aux petits angles et nous permet de déterminer l'épaisseur des couches dans nos mésophases.
- Le montage de Laue monochromatique utilisé sur des échantillons alignés nous renseigne sur la nature des mésophases. Il n'a été utilisé que pour deux échantillons, le composé G1-(Fc-C12-Chol)₆ 50 et G1-(Fc-Chol)₄ 64, afin de confirmer la phase smectique A observée au microscope pour tous nos dendrimères mésomorphes (cf. chapitre rayons X de la série Fc-C12-Chol).

La chambre de Guignier est une chambre circulaire à focalisation caractérisée par une constante C (calculée pour le quartz α) (Figure 39). Le rayonnement est un faisceau linéaire de 1 cm de haut produit par un générateur composé d'une anticathode en cuivre (Cu $K_{\alpha 1}$ =1.5405Å). Le produit analysé est contenu dans un capillaire de Lindemann et porté à isotropisation pour qu'il soit bien homogène, puis on le laisse revenir à température ambiante. Ce capillaire est soudé, puis monté sur un porte échantillon en rotation (l'axe de rotation est en coïncidence avec la sortie du faisceau). Le film photographie sur lequel est recueilli le spectre de poudre est placé à l'intérieur de la chambre. C'est à partir

de celui-ci que les distances interréticulaires sont mesurées à l'aide d'un vernier (mm), puis converties en Å, grâce à la formule suivante :

$$d = \frac{\lambda_{CuK\alpha 1}}{2 \sin\left(C \frac{1}{2}\right)}$$

avec : $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1.5405 \text{ \AA}$

l : distance mesurée séparant la raie du faisceau direct en mm

C : constante de la chambre, C = 0.4905

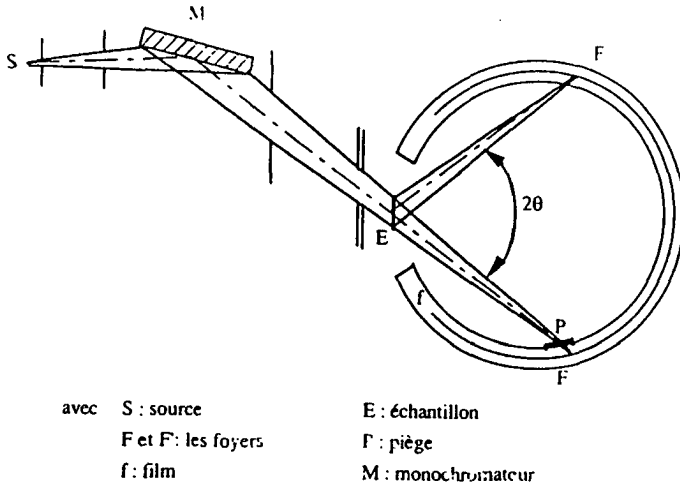


Figure 39 : Représentation schématique du montage de la chambre de Guignier.

Tableau 10 : Distances interlamellaires mesurées (Å) pour les dendrimères de la série Fc-Phe-Chol.

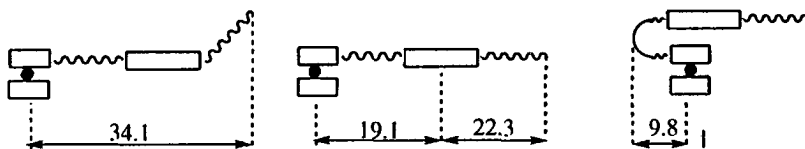
	G0-(Fc-Phe-Chol) ₃ 42	G1-(Fc-Phe-Chol) ₆ 43	G2-(Fc-Phe-Chol) ₁₂ 44
t° ambiante	54.5	57.1	41.5
105°C	53.7 ; 42.9 ; 41.9 ; 27.0	59.0	44.1

L'épaisseur des couches est assez stable quand on augmente la température à l'intérieur de la mésophase (augmentation de environ 1 à 2.5Å pour 85°C de plus). Les distances lamellaires augmentent de G0 à G1 (quelques Å), mais pour G2 celle-ci est beaucoup plus faible. Ceci va à l'encontre de l'augmentation de taille des dendrimères avec les générations.

Pour la G0 nous observons 4 raies à 105°C (27.0Å raie du second ordre).

Afin de mieux comprendre ces distances et l'organisation de nos molécules, nous avons construit des modèles et mesuré la taille de nos molécules en Å :

La chaîne Chol liée au ferrocène possède trois structures possibles :



avec : le ferrocène, la chaîne aliphatique, le cholestérol.



La longueur des coeurs phényliques suivant la génération est de 8.2Å pour G0, 20.1Å pour G1 et 30.6Å pour G2.

Grâce à ces mesures, nous avons imaginé une structure pour nos dendrimères, en concordance avec les distances mesurées aux rayons X, à 105°C.

Pour G0-(Fc-Phe-Chol)₃ 42, on peut considérer deux hypothèses. La première, les chaînes Chol sont perpendiculaires au coeur (structure I, Figure 40). La deuxième, les trois chaînes Chol prolongent le coeur. Ainsi deux chaînes de deux molécules se chevauchent d'un côté du coeur et de l'autre se sont quatre chaînes qui se chevauchent (structure II, Figure 40), ceci pouvant expliquer les différentes valeurs obtenues.

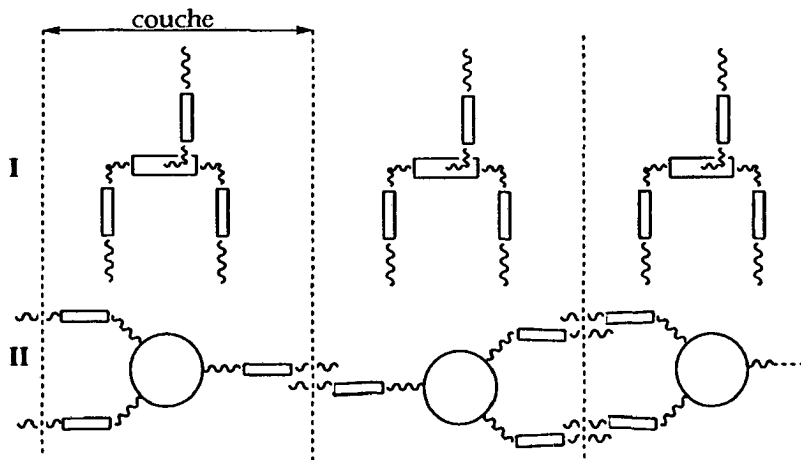


Figure 40 : Représentation schématique latérale et planaire de G0-(Fc-Phe-Chol)₃ 42.

Nous avons imaginé le même type de structure pour $G_1\text{-(Fc-Phe-Chol)}_6$ **43**, mais cette fois-ci, il y a six chaînes Chol perpendiculaires au coeur (structure I, Figure 41) ou quatre chaînes Chol dans le prolongement du coeur (structure II, Figure 41); les deux chaînes Chol restantes sont parallèles au coeur.

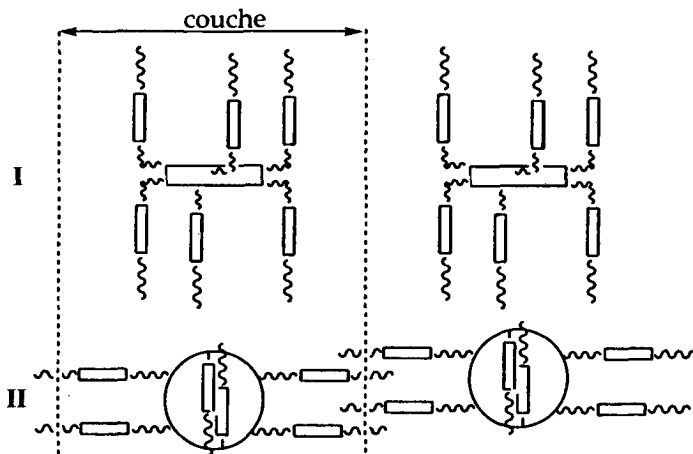


Figure 41 : Représentation schématique de $G_1\text{-(Fc-Phe-Chol)}_6$ **43**.

Pour $G_2\text{-(Fc-Phe-Chol)}_{12}$ **44**, la longueur du coeur avec les 2 unités phénoliques plus les 2 ferrocènes est supérieur à la distance mesurée il est donc impossible d'imaginer un arrangement avec les chaînes Chol perpendiculaires au coeur. Avec la structure où les chaînes Chol se chevauchent dans le prolongement du coeur, le chevauchement correspond à quelques Å de plus d'une chaîne Chol, les structures sont très compactes (Figure 42). Nous avons imaginé plusieurs organisations des chaînes Chol autour du coeur, afin de limiter l'encombrement, tout en gardant à la molécule une forme allongée qui favorise la formation de la phase smectique A.

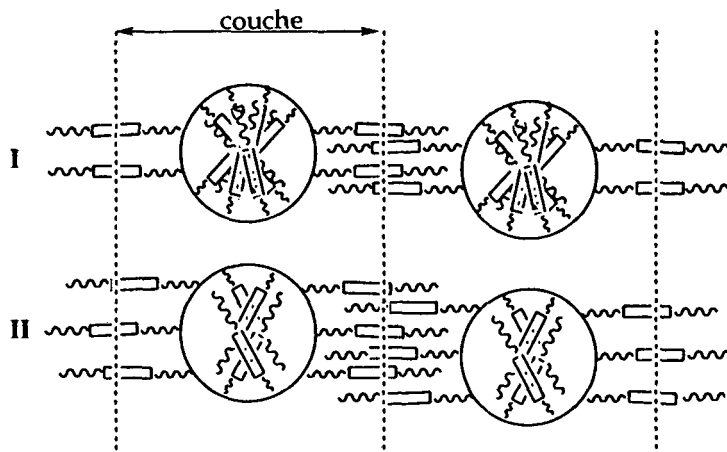
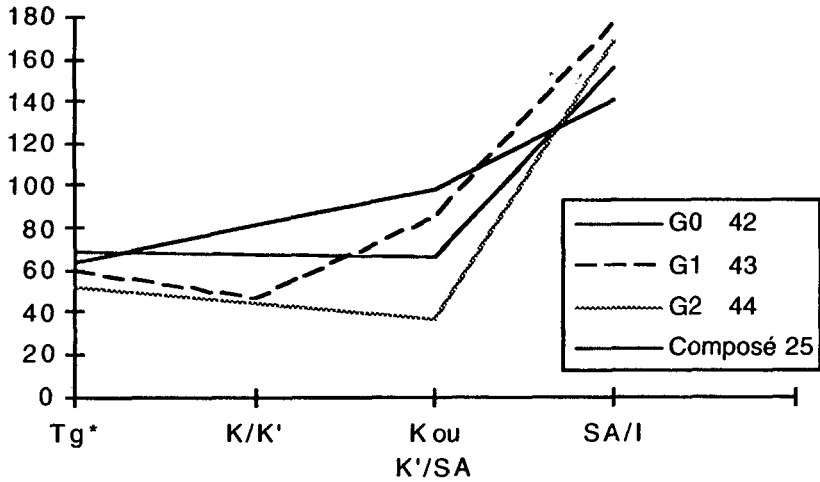


Figure 42 : Représentation schématique de $G_2-(Fc-Phe-Chol)_{12}$ 44.

IX- Résumé

Si l'on compare les trois générations de la série, $G_0-(Fc-Phe-Chol)_3$ 42, $G_1-(Fc-Phe-Chol)_6$ 43, $G_2-(Fc-Phe-Chol)_{12}$ 44 et l'unité ferrocényle périphérique 25, on obtient les règles suivantes :

- Les trois générations sont stables thermiquement.
- Tous les ferrocènes sont équivalents avec un $E_{1/2}^0 = 0.94V$.
- Les molécules sont très compactes.
- Le coeur stabilise la mésophase (Graphique 1).
- Les trois générations possèdent une phase S_A énantiotrope et une T_g .
- Quand la génération augmente, la T_g diminue.
- Quand la génération augmente, la plage de température de la phase S_A augmente (G_0 , $90^\circ C < G_1$, $93^\circ C < G_2$, $132^\circ C$).
- Seul G_1 possède une transition K/K' .
- Pas de relation entre les températures d'apparition de la phase S_A et de clarification et la croissance des générations.



Graphique 1 : Type de phase en fonction de la température de transition (°C) au 1^{er} chauffage, des dendrimères de la série Fc-Phe-Chol et de l'unité ferrocényle périphérique 25.

T_g^* : T_g observée dès le 1^{er} refroidissement

C- Synthèse et caractérisation de la série Fc-C12-Chol

I- Synthèse

La condensation du dichlorure d'acide 37 avec 3 équivalents du composé ferrocényle 27 donne la branche protégée 45 qui, après hydrogénation, conduit à la branche déprotégée 46. La condensation du composé 37 avec 2.2 équivalents de la branche 46 donne la branche protégée 47 qui, après hydrogénation conduit à la branche déprotégée 48 (Schéma 11).

La branche protégée 47 est assez encombrée et nous sommes obligés d'augmenter la quantité de catalyseur de Pd/C pour que l'hydrogénation ait lieu, tout en utilisant un minimum de mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ 10:1 pour dissoudre les branches. Normalement, 10% en masse de catalyseur sont suffisants, ici nous avons utilisé jusqu'à 37% de Pd/C. Nous ferons de même pour les branches de la série Fc-C12-C18.

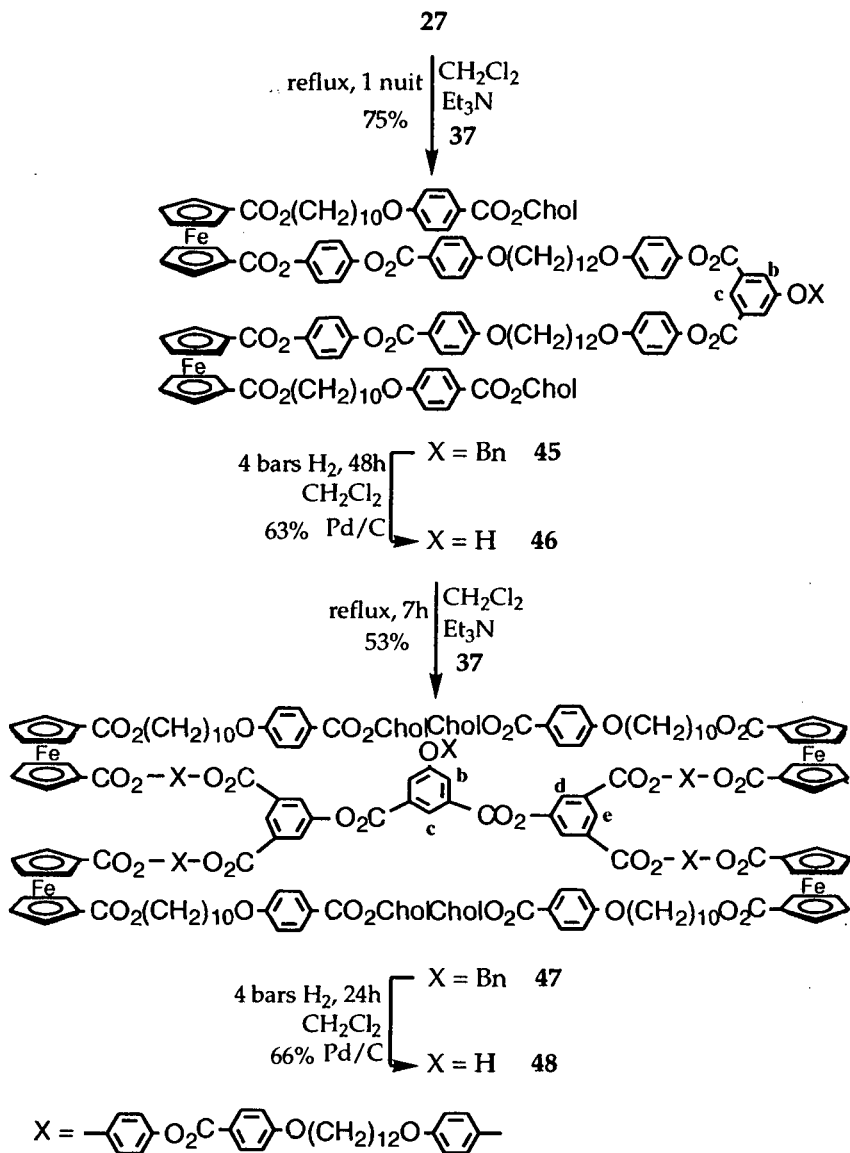
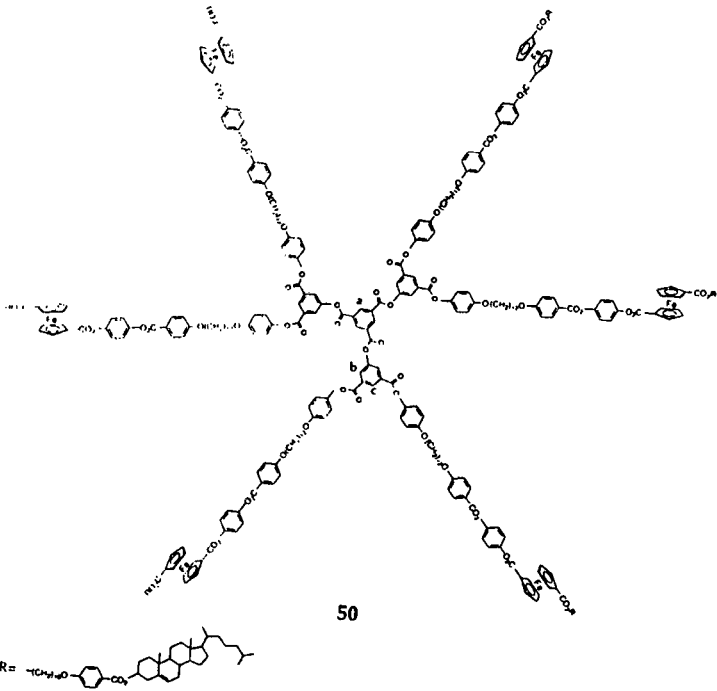
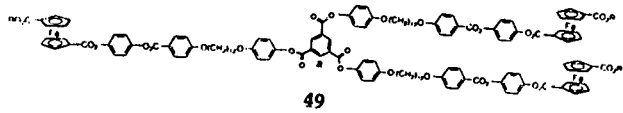
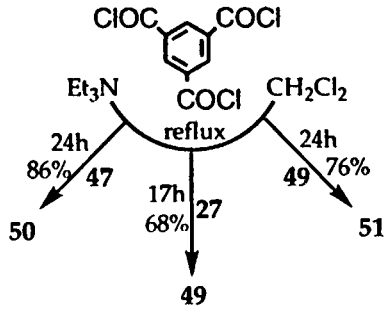


Schéma 11

La condensation du chlorure d'acide trimésique avec 3 équivalents du composé ferrocényle 27, 3.3 équivalents de la branche 46 et 3.7 équivalents de la branche 48 donne, respectivement, les dendrimères G0-(Fc-C12-Chol)₃ 49, G1-(Fc-C12-Chol)₆ 50¹⁰⁰ et G2-(Fc-C12-Chol)₁₂ 51 (Schéma 12).



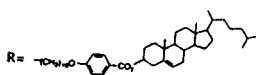
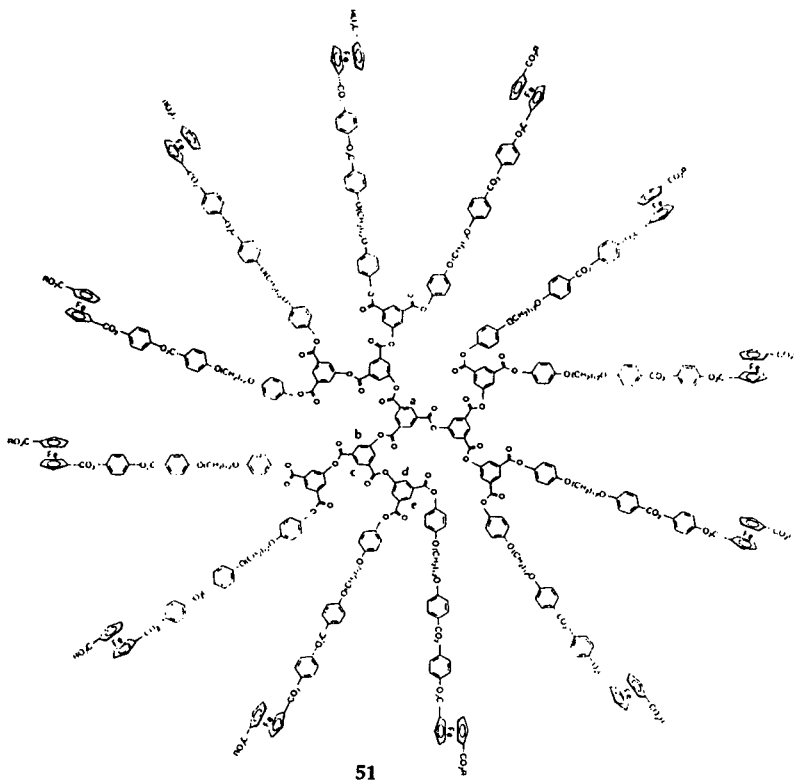


Schéma 12

II- Analyse par ^1H RMN

De la même façon que pour la série Fc-Phe-Chol, les protons phényles des coeurs sont caractéristiques (Figures 43-45). On observe une différence des déplacements chimiques de quelques dixièmes de ppm par rapport à la série Fc-Phe-Chol. La présence de la chaîne en C12 blinde légèrement les différents protons.

Tableau 11: Déplacements chimiques (ppm) et multiplicité (entre parenthèses), des protons aromatiques du coeur des composés de la série Fc-C12-Chol.

protons (cf. schémas 11 et 12)					
composés	a	b	c	d	e
G1-OBn 45		8.03 (d)	8.60 (s*)		
G1-OH 46		7.90 (d)	8.55 (s*)		
G2-OBn 47		8.12 (d)	8.67 (t)	8.32 (d)	8.93 (t)
G2-OH 48		8.12 (s*)	8.62 (s*)	8.32 (d)	8.92 (s*)
G0 49	9.21 (s)				
G1 50	9.30 (s)	8.37 (d)	8.96 (s)		
G2 51	9.31 (m*)	8.48 (m*)	9.05 (m*)	8.36 (m*)	8.95 (m*)

s* : singulet large

m* : multiplet dû à la mauvaise résolution du spectre

Là encore, on ne voit pas clairement tous les couplages méta dans les branches et les dendrimères. Pour la G2, le spectre est assez mal résolu, les pics sortent sous forme de multiplet. On observe aussi une impureté que confirme l'analyse élémentaire, les multiples chromatographies n'ont pas suffi à l'éliminer.

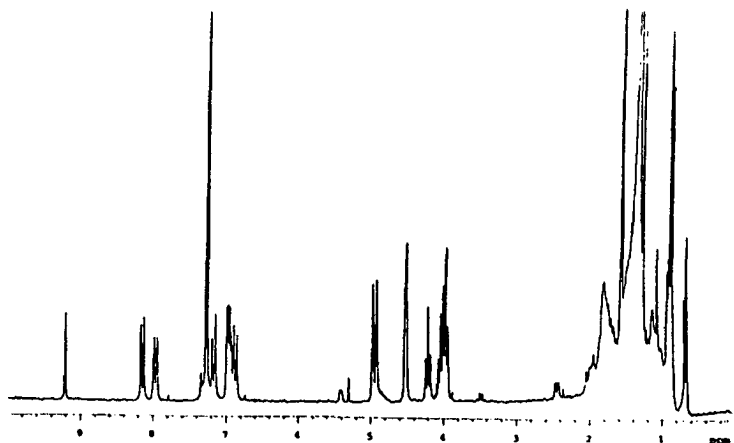


Figure 43 : Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200MHz) de la G0-(Fc-C12-Chol)₃ 49.

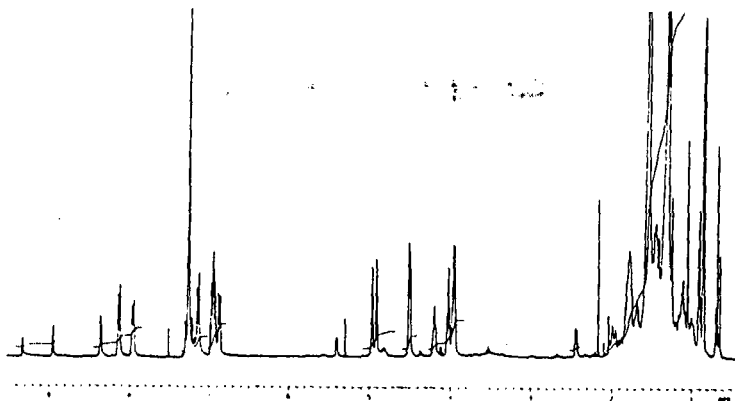


Figure 44 : Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 400MHz) de la $\text{G1-(Fc-C12-Chol)}_6$ 50.

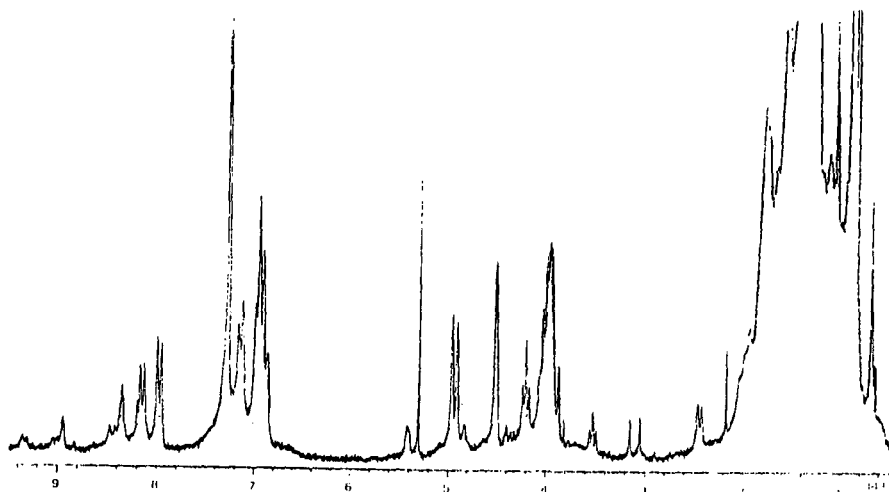


Figure 45 : Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200MHz) de la $\text{G2-(Fc-C12-Chol)}_{12}$ 51.

III- Spectrométrie UV-visible

Les mesures ont été réalisées pour une concentration de $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l. Comme pour la série Fc-Phe-Chol, on n'observe pas de bande autour de 430 nm et deux bandes à 230 et 260 nm, excepté pour G2 où il n'y a qu'une seule bande. Il y a une bonne progression de l'absorbance suivant les générations si ce n'est une valeur un petit peu élevée pour G1 (Figure 46).

Tableau 12 : Bandes d'absorption UV-visible, longueur d'onde λ max (nm), absorbance A et coefficient d'extinction molaire ϵ (mol/l/cm), des dendrimères de la série Fc-C12-Chol.

génération	λ max	A	ϵ
G0-(Fc-C12-Chol) ₃ 49	230	0.55	108 990
	260	0.75	147 820
G1-(Fc-C12-Chol) ₆ 50	232	1.39	272 310
	260	1.75	344 170
G2-(Fc-C12-Chol) ₁₂ 51	254	3.03	600 000

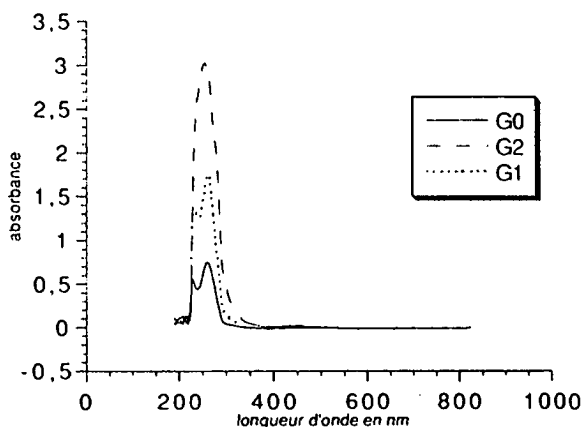


Figure 46 : Spectres UV-visibles des dendrimères de la série Fc-C12-Chol.

IV- Chromatographie par perméation de gel (GPC)

On observe plusieurs pics pour G0 et G2, pour G1 il n'y a qu'un seul pic. Les augmentent avec la génération, mais les valeurs observées sont loin du poids moléculaire réel des dendrimères injectés. Comme pour la série Fc-Phe-Chol, cette technique se révèle inadaptée.

Tableau 13 : Caractéristiques GPC des dendrimères de la série Fc-C12-Chol.

génération	PM	\bar{M}_n	\bar{M}_w	polydispersité
G0-(Fc-C12-Chol) ₃ 49	4379.19	8831	9079	1.03
		5651	5787	1.02
G1-(Fc-C12-Chol) ₆ 50	9040.59	10548	12453	1.18
G2-(Fc-C12-Chol) ₁₂ 51	18363.38	13145 a	14550 a	1.11 a

a : deux petits pics non intégrés.

V- Voltamétrie cyclique

Nous observons pour chaque génération une demi-vague d'oxydation réversible, avec 3, 6 et 12 électrons transférés respectivement pour la G0, G1 et G2, avec un $E_{1/2}^0 = 0.96V$ (Figure 47). Le potentiel de demi-réaction de l'unité ferrocényle périphérique 27 est lui aussi de 0.96V. Pour la G2, on remarque un décalage de la ligne de base vers les intensités négatives, les 2 demi-vagues ne sont pas symétriques.

Tableau 14 : potentiels d'oxydation de demi-réaction $E_{1/2}^0$ (V) du fer, des dendrimères de la série Fc-Phe-Chol.

génération	G0-(Fc-C12-Chol) ₃ 49	G1-(Fc-C12-Chol) ₆ 50	G2-(Fc-C12-Chol) ₁₂ 51
$E_{1/2}^0$	0.96	0.97	0.96

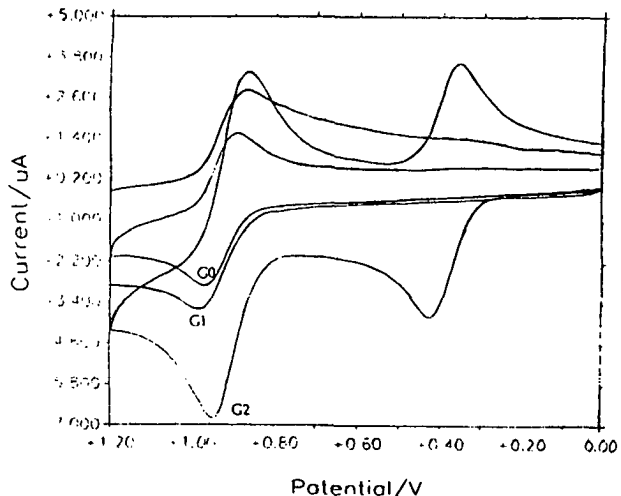


Figure 47 : Voltammogrammes des dendrimères de la série Fc-C12-Chol et du ferrocène.

VI- Thermogravimétrie du composé G1-(Fc-C12-Chol)₆ 50

Les mesures de thermogravimétrie sur le composé G1-(Fc-C12-Chol)₆ 50 révèle une bonne stabilité thermique (Figure 48).

Tableau 15 : Pourcentage en masse perdue du composé G1-(Fc-C12-Chol)₆ 50, en fonction de la température T (°C).

%	25	50	75	100
T	372.6	399.2	430.2	791.8

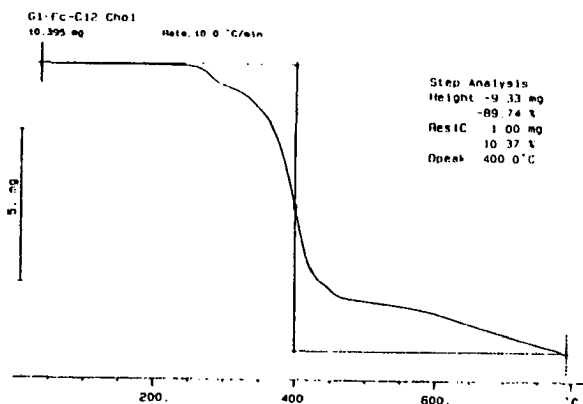


Figure 48 : Courbe thermogravimétrique du composé G1-(Fc-C12-Chol)₆ 50.

VII- Propriétés mésomorphes

Nous observons pour la G0 49 et les branches 45 et 46 une phase smectique A, suivie d'une phase cholestérique dans des domaines de températures équivalents. Tous les autres composés de la série ne possèdent qu'une phase smectique A (Figure 49). Ils sont trop encombrés pour former une phase cholestérique. On remarque que G2 51 et les branches 47 et 48 possèdent des températures de clarification particulièrement basses (Figure 51). Les températures de transition de G2 sont similaires à celles de l'unité ferrocényle périphérique 27. La G1 possède une enthalpie d'isotropisation élevée qui correspond à la fusion des 6 chaînes mésomorphes. La G2 possède une valeur d'enthalpie d'isotropisation faible. Comme pour la série Fc-Phe-Chol, la G2 doit avoir une organisation particulière dans la phase S_A.

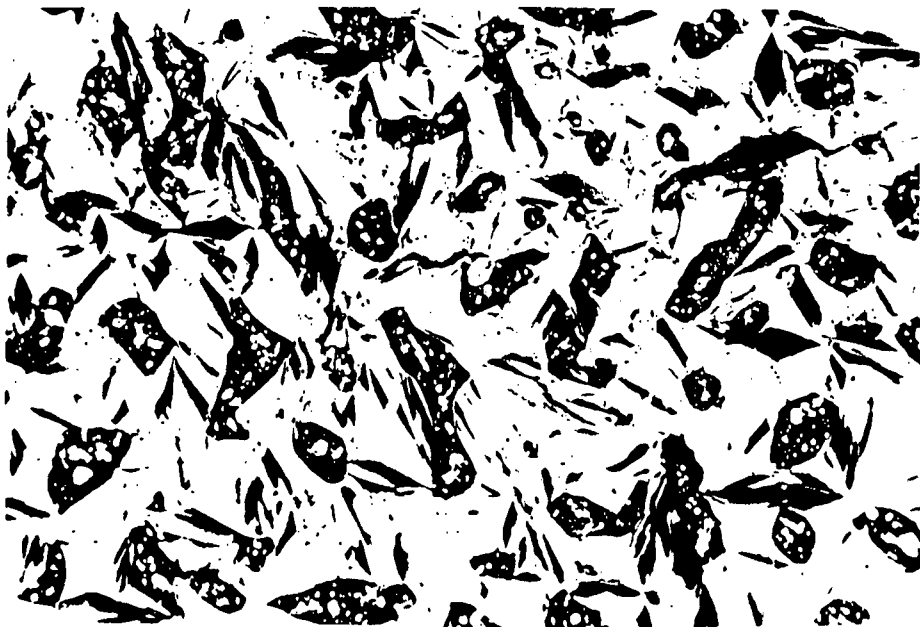


Figure 49 : Coniques focales observées au refroidissement, pour le composé G1-(Fc-C12-Chol)₆ 50 à 135°C.

Tableau 16 : Températures (°C) et enthalpies de transition (J/g, entre parenthèses) mesurées par DSC au 1^{er} chauffage, pour les composés de la série Fc-C12-Chol.

- : pas de transition ; ● : transition

Composé	T _g	K	K'	S _A	N*	I
45 G0-OBn	-	● 104.7 (12.5)	-	● 119.3 (2.5)	● 137.0 (0.5)	●
46 G0-OH	48.9 ^a	● 52.8 (13.5)	● 81.0 (13.5)	● 133.2 (2.5)	● 145.0 (2.0)	●
47 G1-OBn	-	●	- 34.4 ^b (4.0)	●	- 88.2 ^b (7.0) ^c	●
48 G1-OH	-	● -11.7 (6.0)	● 39.8 (4.0)	●	- 118.9 ^d (3.0)	●
49 G0	57.1 ^a	● 60.4 (5.5)	-	● 136.0 (3.5)	● 140.0 (0.5)	●
50 G1	47.4 ^a	● 60.2 (1.0)	-	●	- 158.2 ^b (11.0) ^e	●
51 G2	37.6 ^a	● 37.7 (4.0)	-	●	- 110.1 ^b (3.0)	●

a : T_g observée dès le 1^{er} refroidissement

b : température observée au microscope car le pic est large

c : enthalpie de clarification élevée, comme pour la série Fc-Phe-Chol

d : température observée au microscope car le pic est large et non symétrique

e : enthalpie de clarification très grande, elle correspond à la fusion des 6 chaînes mésomorphes

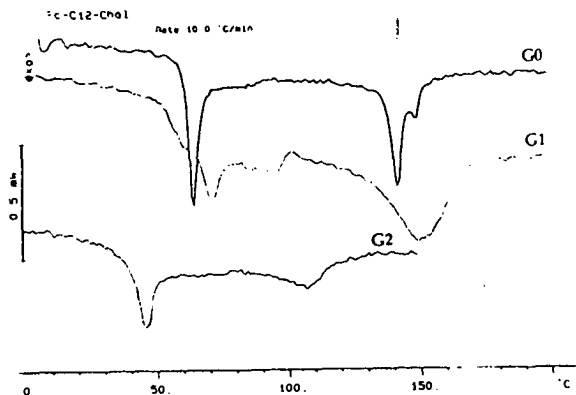


Figure 50 : Courbes DSC (1^{er} chauffage) des dendrimères de la série Fc-C12-Chol.

VIII- Analyse aux rayons X

Le composé G1-(Fc-C12-Chol)₆ 50 a été étudié sur un montage de Laue monochromatique. Ce montage est composé d'un faisceau ponctuel (CuK α 1) produit par un générateur composé d'une anticathode en cuivre qui tombe sur l'échantillon fixe (Figure 51). Le composé 50 est aligné par cisaillement à l'aide d'une spatule sur une feuille de mica, à une température proche de l'isotropisation. Nous avons effectué la mesure sous vide (évite la diffusion de l'air), à température ambiante. La distance film-échantillon est trop petite pour avoir une bonne résolution aux petits angles.

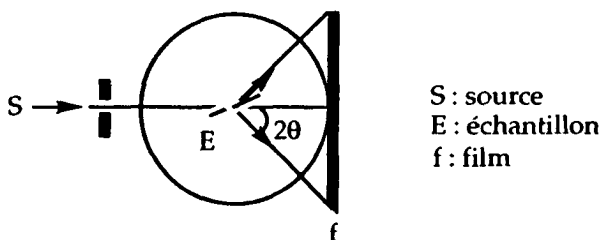


Figure 51 : Représentation schématique du montage de Laue monochromatique.

Nous avons obtenu un cliché typique d'une phase smectique A, caractérisé par un alignement de points intenses équidistants du faisceau principal selon la direction M aux petits angles, et deux arcs

diffus aux grands angles selon la direction E. Les directions M et E sont équatoriales (Figure 52). La direction M est parallèle à la direction d'alignement de l'échantillon. Les deux flèches désignent des réflexions de Bragg dues au mica.

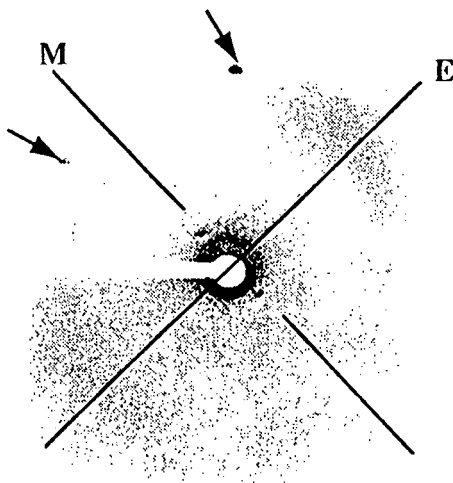


Figure 52 : Cliché de diffraction aux rayons X obtenu sur le montage de Laue monochromatique pour le composé G1-(Fc-C12-Chol)₆ 50.

L'épaisseur des couches des trois générations de la série ont été déterminée sur le montage de la chambre de Guignier à différentes températures.

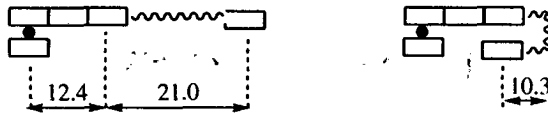
Tableau 17 : Distances interlamellaires mesurées (Å) pour les dendrimères de la série Fc-C12-Chol.

	G0-(Fc-C12-Chol) ₃ 49	G1-(Fc-C12-Chol) ₆ 50	G2-(Fc-C12-Chol) ₁₂ 51
t° ambiante	38.6	40.7	44.2
90°C	42.6 ^a ; 41.4 ^a	41.3	43.5

a : mesuré à 86°C

Il y a très peu d'augmentation de la distance lamellaire lorsqu'on augmente la génération. G1 possède l'épaisseur de couche la plus faible. L'épaisseur de couche est relativement stable quand on augmente la température ; G0 possède la plus grande différence avec 4Å et nous observons 2 raies à 86°C. La liberté de mouvement qu'apporte la chaîne en C12 permet un arrangement plus compacte des molécules à l'intérieur des couches. On peut imaginer le même type d'arrangement que la série Fc-Phe-Chol avec les chaînes Chol perpendiculaires au coeur ou dans le prolongement suivant les générations.

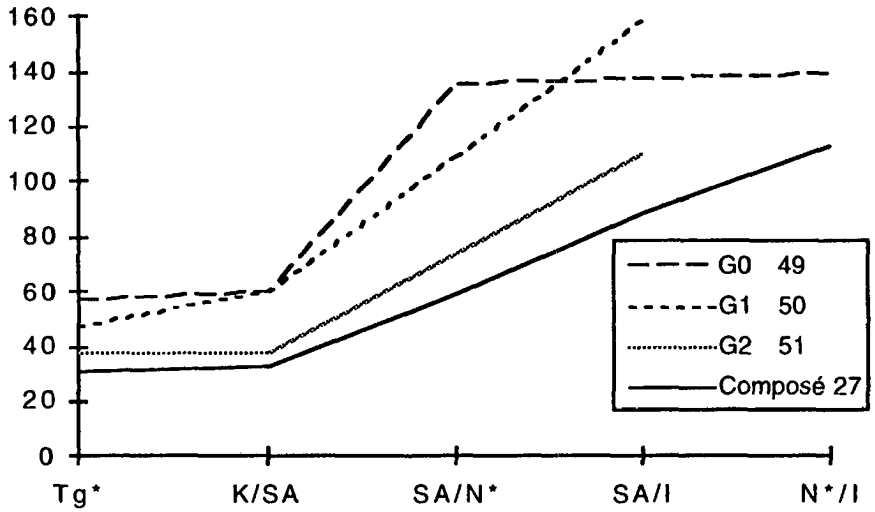
- Dimensions et structures possibles pour la chaîne en C12 liée au ferrocène :



IX- Résumé

Si l'on compare les trois générations de la série, G₀-(Fc-C12-Chol)₃ **49**, G₁-(Fc-C12-Chol)₆ **50**, G₂-(Fc-C12-Chol)₁₂ **51** et l'unité ferrocényle périphérique **27**, on obtient les règles suivantes :

- Les trois générations sont stables thermiquement.
- Tous les ferrocènes sont équivalents avec $E_{1/2}^0 = 0.96V$.
- Les molécules sont très compactes.
- Le coeur stabilise la mésophase pour G₀ et G₁ (Graphique 2).
- La G₀ possède une phase nématique.
- Quand on augmente la génération, la T_g diminue.
- G₀ et G₁ ont la même température d'apparition de la phase S_A, elle même supérieure à celle de G₂.
- Les températures de clarification sont indépendantes de la croissance des générations.
- G₂ a des températures de transition similaires à celles de l'unité ferrocényle périphérique **27**.



Graphique 2 : Type de phase en fonction de la température de transition (°C) au 1^{er} chauffage, des dendrimères de la série Fc-C12-Chol et de l'unité ferrocényle périphérique 27.

Tg* : Tg observée dès le 1^{er} refroidissement

D-Synthèse et caractérisation de la série Fc-C12-C18

I- Synthèse

La condensation du composé **37** avec 2 équivalents du composé ferrocényle **34** donne la branche protégée **52** qui, après déprotection avec 20% de Pd/C, conduit à la branche déprotégée **53**. La condensation du composé **37** avec 2 équivalents de la branche **53** donne la branche protégée **54** qui, après déprotection avec 30% de Pd/C, conduit à la branche déprotégée **55** (Schéma 13).

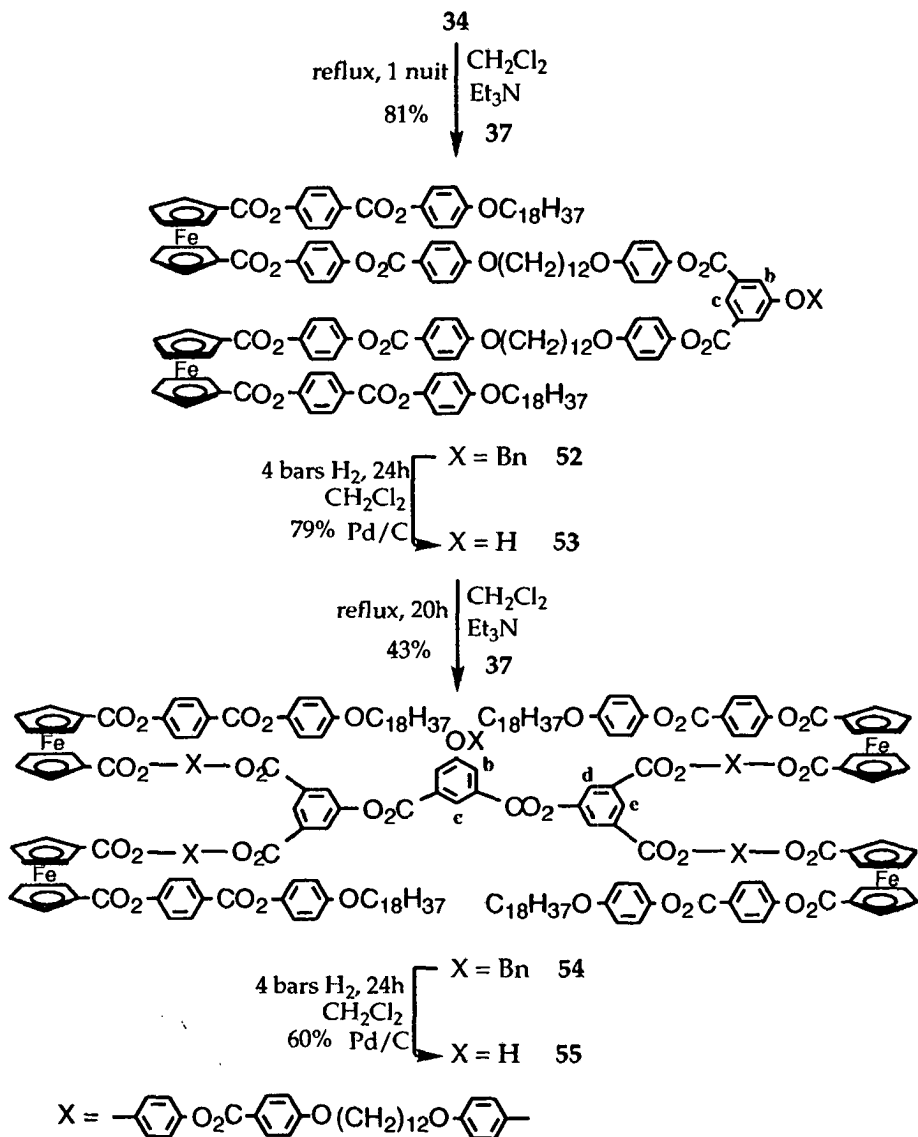
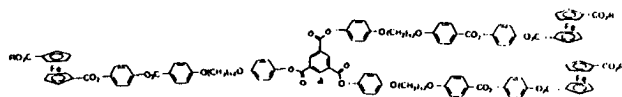
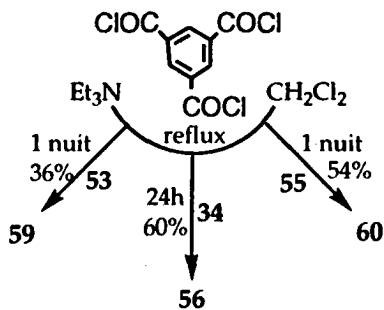


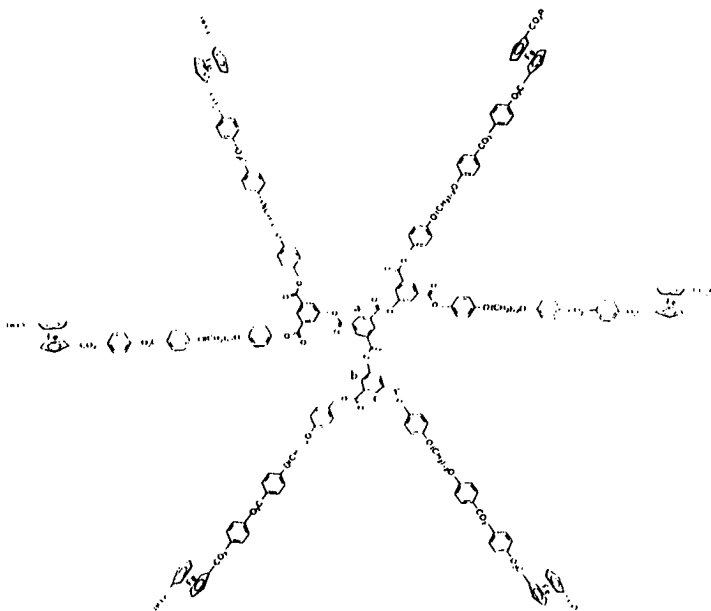
Schéma 13

La condensation de 3.3 équivalents du composé 34 avec du chlorure d'acide trimésique donne le dendrimère G0-(Fc-C12-C18)₃ 56. Un autre essai a été réalisé mais avec une erreur au niveau des équivalents (2.7 équivalents en branche) donnant les dendrimères disubstitués 57 avec 50% de rendement et monosubstitué 58 avec un rendement de 48%. La

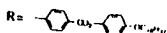
condensation de 3.2 équivalents de la branche 53 et 3.0 équivalents de la branche 55 avec du chlorure d'acide trimésique, donne respectivement les dendrimères G1-(Fc-C12-C18)₆ 59 et G2-(Fc-C12-C18)₁₂ 60 (Schéma 14).

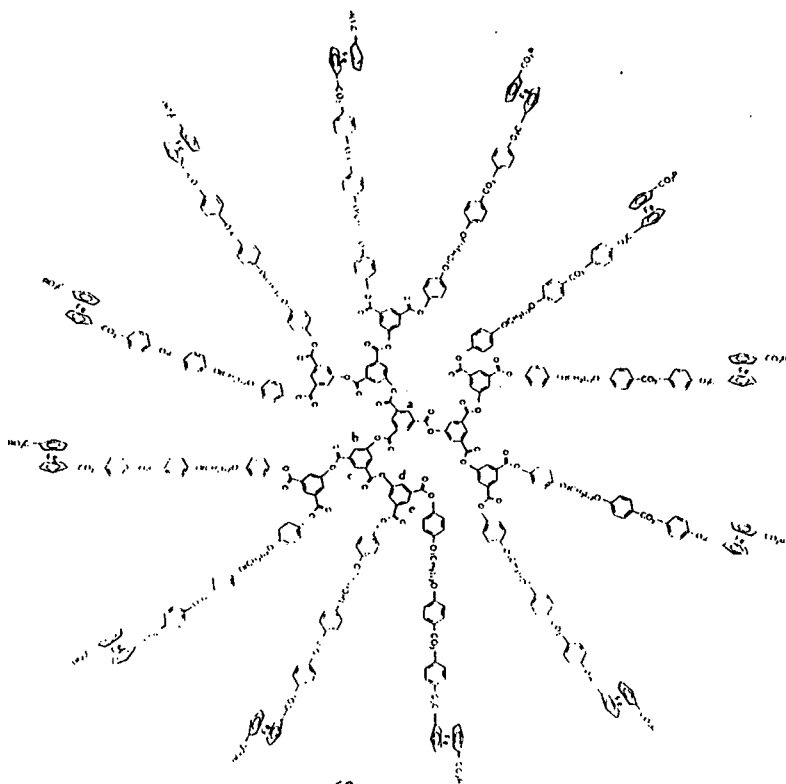


56



59





60

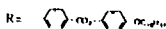


Schéma 14

II- Analyse par ^1H RMN

Les différents déplacements chimiques des protons phéniliques du coeur de la série Fc-C12-C18 sont comparables à ceux de la série Fc-C12-Chol (Figures 53-55). De la même façon, on ne voit pas tous les couplages méta dans les branches et aucun pour les dendrimères. Comme pour la série Fc-C12-Chol, les pics de la G2 sortent sous la forme de multiplets, car le spectre est mal résolu et contient une impureté.

Les composés partiellement substitués 57 et 58 ont le même spectre, les 3 protons du phényle central sont équivalents et l'on observe un singlet à 9.20 ppm.

Tableau 18 : Déplacements chimiques (ppm) et multiplicité (entre parenthèses), des protons phéniliques du coeur des composés de la série Fc-C12-C18.

composés	protons (cf. schémas 13 et 14)				
	a	b	c	d	e
G1-OBn 52		8.04 (d)	8.62 (s*)		
G1-OH 53		7.87 (s*)	8.55 (s*)		
G2-OBn 54		8.11 (s)	8.66 (d)	8.33 (d)	8.93 (d)
G2-OH 55		8.11 (d)	8.61 (m*)	8.32 (s)	8.93 (s*)
G0 56	9.20 (s)				
G1 59	9.25 (s*)	8.36 (s*)	8.98 (s*)		
G2 60	9.36 (m*)	8.34 (s*)	9.03 (m*)	8.47 (m*)	8.94 (s*)

s* : singlet large

m* : multiplet car pic mal résolu

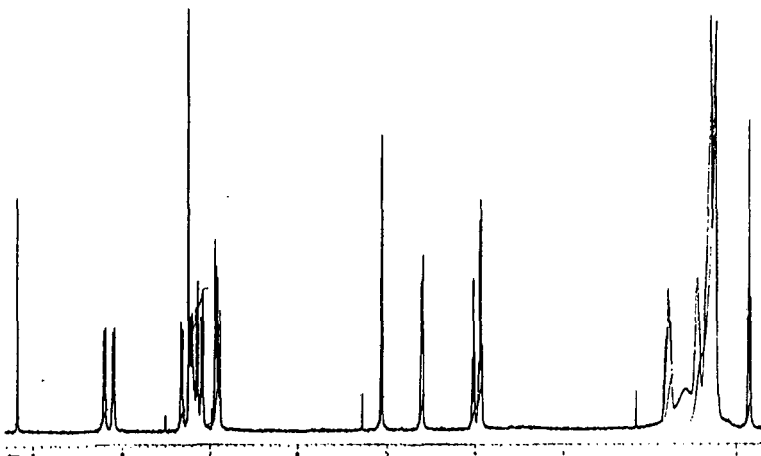


Figure 53 : Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 400MHz) de la G0-(Fc-C12-C18)₃ 56.

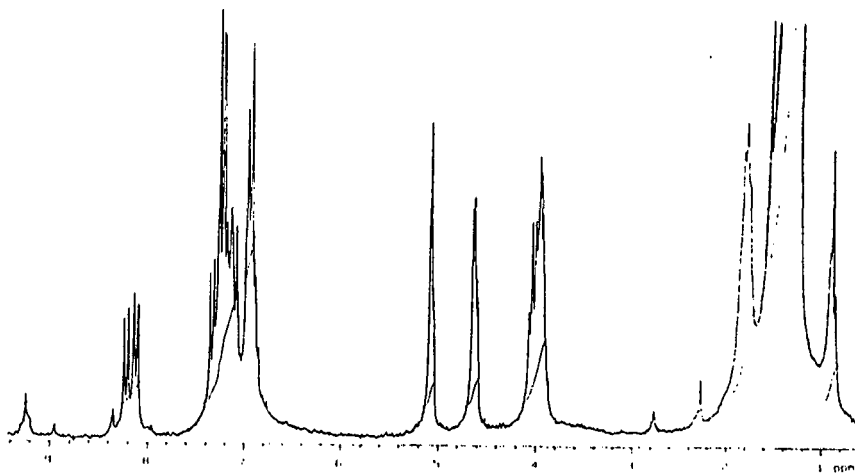


Figure 54 : Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200MHz) de la G1-(Fc-C12-C18)_6 59.

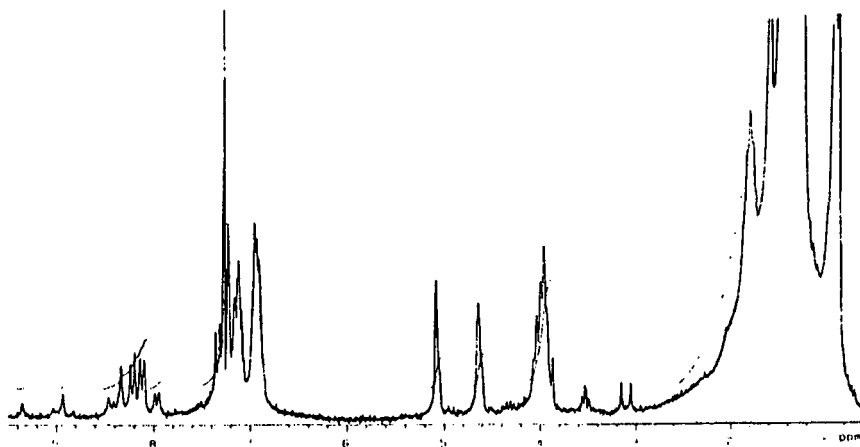


Figure 55 : Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200MHz) de la $\text{G2-(Fc-C12-C18)}_{12}$ 60.

III- Spectrométrie UV-visible

Les spectres ont été enregistrés avec une concentration de $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l en dendrimères (Figure 56). On observe deux bandes entre 230 et 262 ppm, la bande à 430 nm est trop faible pour être visible. Entre la G0

et la G1 l'absorbance confirme l'augmentation de concentration en ferrocène du simple au double, pour la G2 il y a un léger déficit. Si l'on considère la bande à 230 nm de G0, on a un $\epsilon=48\ 400\ \text{mol/l/cm}$ par ferrocène, soit environ un ferrocène de moins pour la G2. Ce résultat est étonnant compte tenu de la pureté du produit. L'aspect du spectre est aussi différent : c'est la deuxième bande qui est la plus intense, à l'inverse des deux premières générations. Il y a une différence de quelques nm pour chaque bande.

Tableau 19 : Bandes d'absorption UV-visible, longueur d'onde λ_{max} (nm), absorbance A et coefficient d'extinction molaire ϵ (mol/l/cm), des dendrimères de la série Fc-C12-C18.

génération	λ_{max}	A	ϵ
G0-(Fc-C12-C18) ₃ 56	230	0.74	145 190
	262	0.68	132 860
G1-(Fc-C12-C18) ₆ 59	232	1.50	292 170
	262	1.34	260 470
G2-(Fc-C12-C18) ₁₂ 60	238	2.61	518 920
	260	2.70	535 390

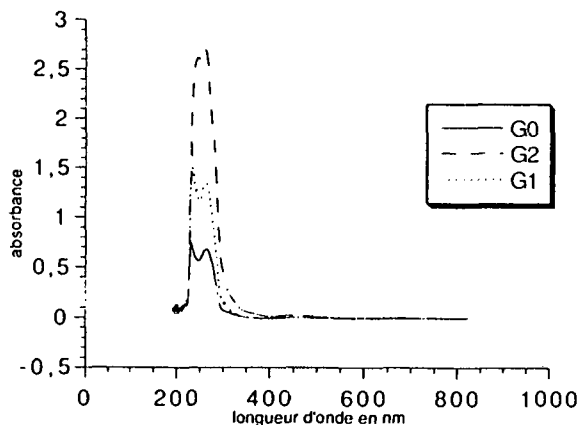


Figure 56 : Spectres UV-visibles des dendrimères de la série Fc-C12-C18

IV- Chromatographie par perméation de gel (GPC)

Pour toutes les générations, nous observons plusieurs pics. Il n'y a pas une évolution normale de la masse moléculaire moyenne en fonction

des générations. Là encore, nous voyons que le standard interne n'est pas adapté.

Tableau 20 : Caractéristiques GPC des dendrimères de la série Fc-C12-C18.

génération	PM	\overline{M}_n	\overline{M}_w	polydispersité
G0-(Fc-C12-C18) ₃ 56	3918.07	8352	8447	1.01
		5350	5518	1.03
G1-(Fc-C12-C18) ₆ 59	7976.24	5030	6650	1.32
		a	a	a
G2-(Fc-C12-C18) ₁₂ 60	16091.87	13377	14265	1.07
		b	b	b

a : deux pics confondus

b : deux petits pics non intégrés

V- Voltamétrie cyclique

Seul G0 et G1 ont été analysés. Nous observons une demi-vague d'oxydation réversible, avec 3 et 6 électrons transférés respectivement pour G0 et G1, avec un $E_{1/2}^0 = 1.02\text{V}$ (potentiel identique à l'unité ferrocényle périphérique) (Figure 57). Pour G1, on remarque qu'il y a un décalage de la ligne de base vers les intensités négatives.

Tableau 21 : Potentiels d'oxydation de demi-réaction $E_{1/2}^0$ (V) du fer, des dendrimères de la série Fc-C12-C18.

génération	G0-(Fc-C12-C18) ₃ 56	G1-(Fc-C12-C18) ₆ 59
$E_{1/2}^0$	1.01	1.02

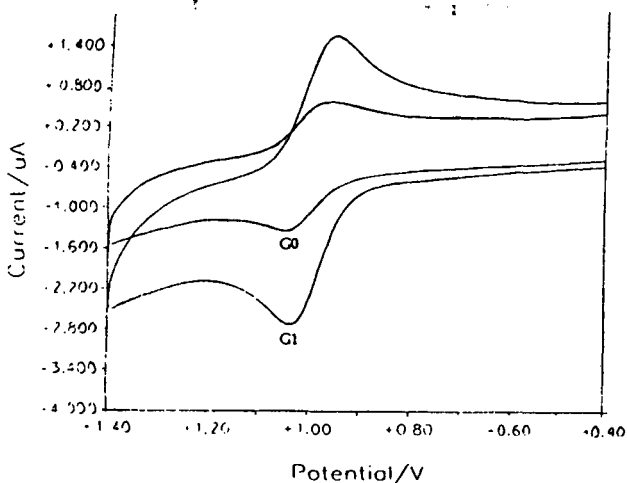


Figure 57 : Voltammogrammes des dendrimères G0 et G1 de la série Fc-C12-C18.

VI- Propriétés mésomorphes

Seul la G0 56 et les composés partiellement substitués 57 et 58 présentent des propriétés mésomorphes. Par microscopie, on observe des coniques focales, il s'agit d'une phase smectique A ou C. (Figure 58).

composé 56: K 92.7 K' 127.4 S_A ou S_C 136.2 I

composé 57: K 116.4 K' 126.8 S_A ou S_C 134.4 I

composé 58: K 93.3 K' 113.6 K'' 143.6 S_A ou S_C 165.4 I

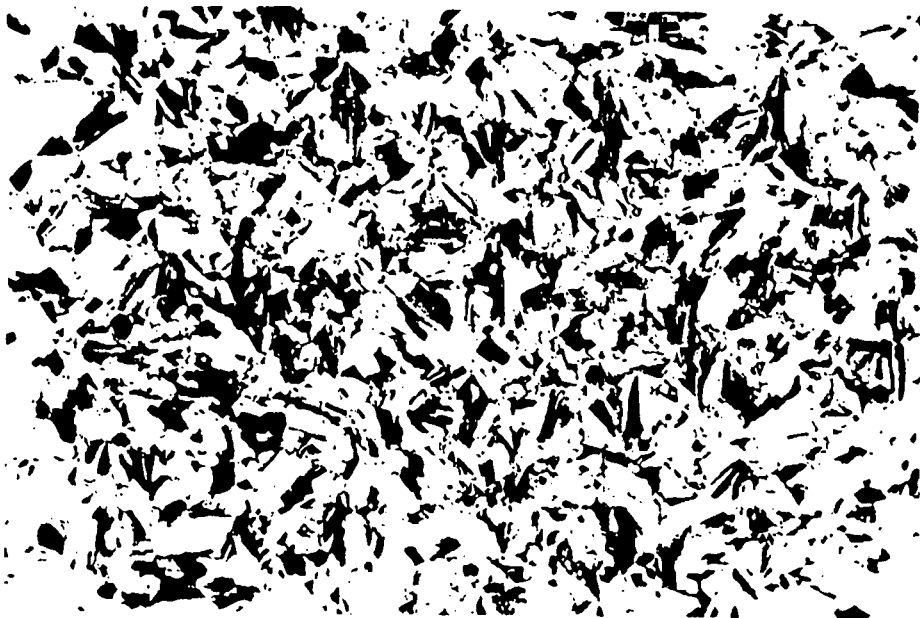


Figure 58 : Coniques focales observées au refroidissement pour le composé G0-(Fc-C12-C18)₃ 56 à 133°C.

Par DSC, on observe des transitions cristal-cristal pour tous les composés (Figure 59), excepté pour les branches protégées.

Les températures de transition de G0-(Fc-C12-C18)₃ 56 sont comparables à celles de l'unité ferrocényle 34 greffée. Les composés 56 et 57 ont des propriétés mésomorphes similaires. Le composé 58 possède des températures de transition plus élevées, du fait de la présence des deux fonctions acide.

Tableau 22 : Températures (°C) et enthalpies de transition (J/g, entre parenthèses), mesurées par DSC au 1^{er} chauffage, des composés de la série Fc-C12-C18.

- : pas de transition ; ● : transition

Composés	K	K'	K''	SA ou SC	I				
52 G0-OBn	●	-	-	-	105.3 (21.5) ●				
53 G0-OH	●	35.8 (10.5)	●	95.2 (6.5)	●	-	130 ^a	●	
54 G1-OBn	●	-	-	-	96.6 (21.0) ^b	●			
55 G1-OH	●	36.9 (11.5)	●	-	-	99.2 (5.0)	●		
56 G0	●	92.7 (17.0)	●	120.2 (1.5)	●	127.4 (20.0)	●	136.2 (10.5)	●
57 G0-(COOH)	●	116.4 (4.0)	●	-	-	126.8 (17.0)	●	134.4 (9.0)	●
58 G0-(COOH) ₂	●	93.3 (10.5)	●	113.6 (2.5)	●	143.6 (3.0)	●	165.4 (11.5)	●
59 G1	●	43.6 (4.0)	●	-	-	-	-	113 ^a	●
60 G2	●	9.8 (35.0)	●	82.0 (2.0)	●	-	-	100.1 (7.0)	●

a : température observée au microscope car le pic est large

b : quelque soit la série, pour la branche protégée G1-OBn, on observe une enthalpie de clarification élevée

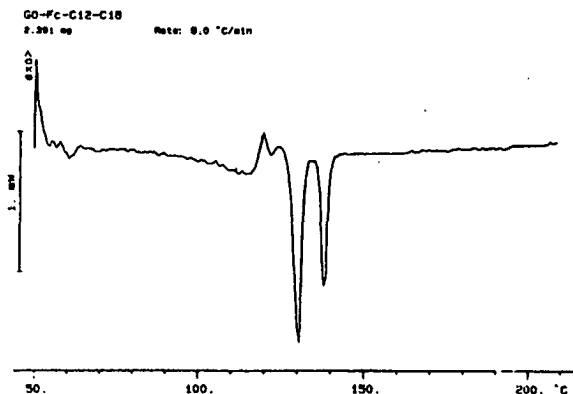


Figure 59 : DSC au 1^{er} chauffage du composé G0-(Fc-C12-C18)₃ 56.

VII- Analyse aux rayons X

Le composé G0-(Fc-C12-C18)₃ 56 a été analysé sur le montage de la chambre de Guignier. Le spectre de poudre, à température ambiante, révèle un réseau cristallin. A 135°C, on observe deux raies très rapprochées, la plus intense à 43.3Å et la moins intense à 41.8Å. Cette épaisseur est comparable à celle trouvée pour le composé G0-(Fc-C12-Chol)₃ (42.6Å). Ceci prouve que les groupes périphériques n'ont pas d'influence sur les distances interlamellaires.

Si l'on construit un modèle, de la même façon que les séries cholestériques, on peut imaginer le chevauchement des chaînes en C18 dans le prolongement du coeur (Figure 60). La distance ferrocène + chaîne en C18 est de 38Å.

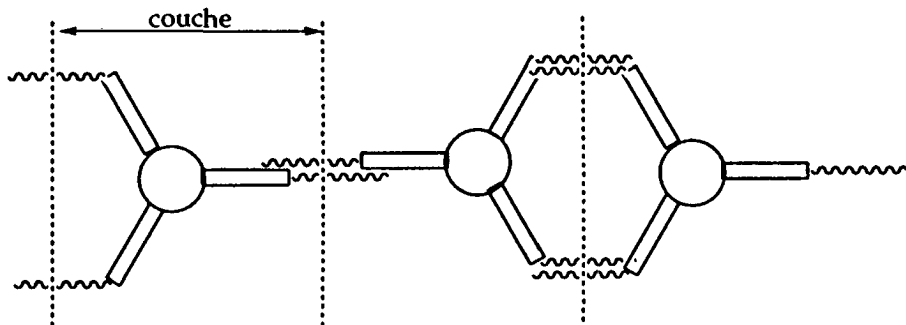


Figure 60 : Représentation schématique de G0-(Fc-C12-C18)₃ 56.

VIII- Résumé

- La chaîne en C18 est peu favorable au mésomorphisme seul G0 possède une phase smectique A ou C sur une courte plage de températures.
- Tous les ferrocènes sont équivalents avec $E_{1/2}^0 = 1.02\text{V}$.

E- Synthèse et caractérisation du composé 61

En partant d'un coeur phénoxy comme décrit par Haddleton et al.,¹⁰¹ nous avons synthétisé la G0. Il est intéressant de comparer le composé 61 et les deux dendrimères 42 et 49, qui diffèrent par la direction des groupes carboxy du coeur.

I- Synthèse

La condensation de 3.2 équivalents du chlorure d'acide 23 avec du phloroglucinol conduit au dendrimère 61 (Schéma 15).

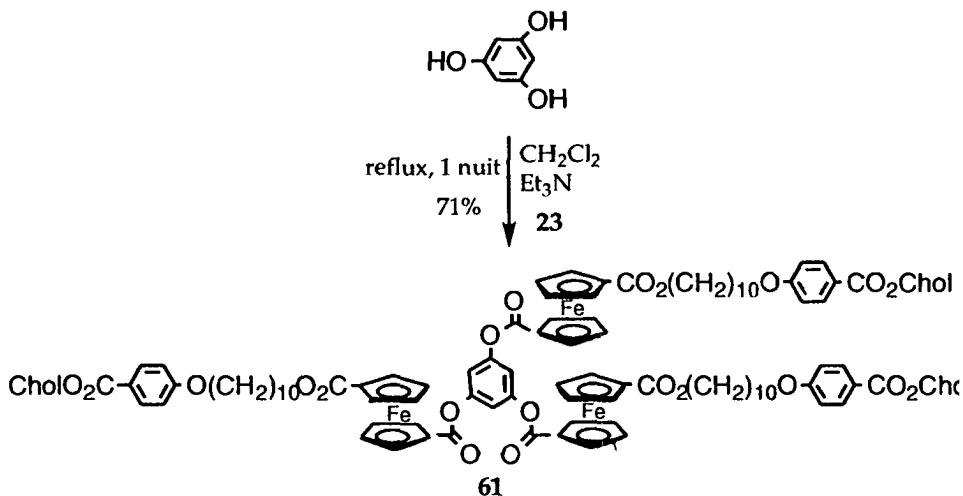


Schéma 15

II- Caractérisation du composé 61

Par RMN du proton, les trois protons équivalents du coeur sortent sous la forme d'un singulet à 7.17 ppm.

Par microscopie, on observe une phase smectique A, caractérisée par des coniques focales. Voici les températures d'onset (°C) mesurées par DSC au 1^{er} chauffage et les enthalpies de transition (J/g, entre parenthèses).

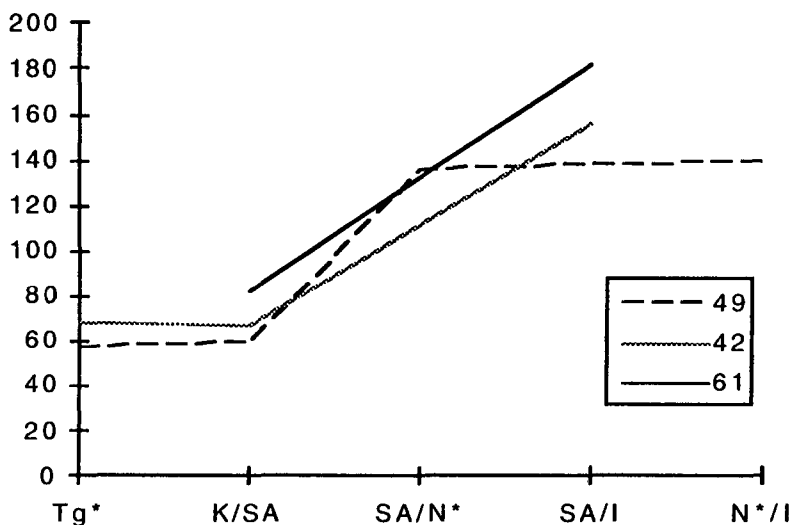
K 82.5 (9.5) S_A 182.1 (4.0) I

La plage de températures de la phase smectique A est plus grande que celle de l'unité ferrocényle périphérique 22 (32°C). Le coeur stabilise la phase S_A, mais entraîne la perte de la phase N*.

III- Comparaison des trois générations 0 à coeur arylester avec un groupe cholestérol

Si l'on compare le type de phases et les températures de transition de G0-(Fc-Phe-Chol)₃ **42**, G0-(Fc-C12-Chol)₃ **49** et G0-(O₂C-Fc-Chol)₃ **61**, on obtient les règles suivantes (Graphique 3) :

- La chaîne en C12 engendre une phase cholestérique.
- La direction du groupe carbonyle influence l'apparition de la T_g (groupe carboxy lié au phényle central favorise la T_g).
- Plus le ferrocène est proche du coeur, plus les températures de transition augmentent.



Graphique 3 : Type de phase en fonction de la température de transition (°C) au 1^{er} chauffage, pour les dendrimères G0 à coeur arylester **42**, **49** et **61**.

T_g* : T_g observée dès le 1^{er} refroidissement

F- Conclusion pour les dendrimères à coeur arylester

Les dendrimères à coeur arylester sont des composés très stables thermiquement. Le coeur stabilise le mésomorphisme (excepté G2-(Fc-C12-Chol)₁₂ 51, par rapport à l'unité ferrocényle périphérique substituée qui, elle même détermine les propriétés mésomorphes et le potentiel de demi-réaction du fer, des dendrimères. Ces propriétés sont peu voire pas influencées lorsque qu'on augmente les générations.

La chaîne Chol favorise le mésomorphisme : toutes les générations présentent une phase smectique A énantiotrope sur de grands domaines de températures. La G0-(Fc-C12-Chol)₃ 49 possède aussi une phase N*.

Quand on espace le coeur de l'unité ferrocényle, par la chaîne en C12, on observe une diminution des températures de transition, les domaines de températures de la mésophase restent tout de même identiques, ceci pour les G0 et les G1. Pour les G2, les températures d'apparition de la phase smectique sont identiques. Il faut remarquer que G2-(Fc-C12-Chol)₁₂ 51 possède une température de clarification assez basse, certainement à cause de son encombrement élevé.

La chaîne en C18 défavorise le mésomorphisme, seul G0-(Fc-C12-C18)₃ 56 possède une phase smectique A ou C (sur une vingtaine de degrés).

Toutes ces molécules sont très compactes. Les distances interlamellaires sont petites compte tenu de la taille de ces dendrimères. La chaîne en C12 augmente un peu plus cette compacité et diminue les distances interlamellaires de quelques Å. Il y a peu d'évolution lorsque l'on augmente la génération. Dans la phase smectique A, il semble y avoir superposition des groupes Chol ou C18 terminaux des molécules appartenant à deux couches voisines. Les G2 semblent posséder un arrangement dans la phase smectique A différent de celui des générations inférieures.

Tous les ferrocènes sont identiques dans un même dendrimère et indépendamment de la génération. La chaîne en C12 a peu d'influence sur le potentiel de demi-réaction du fer et la chaîne en C18 augmente celui-ci.

DENDRIMÈRES A COEUR POLY(PROPYLENEIMINE)

A- Généralités

C'est en 1978 que Vögtle et al.²⁶ publient les premières polyamines dendritiques. Ils les construisent par étapes successives d'additions entre une amine primaire et un acrylonitrile et de réductions des fonctions nitriles en amines grâce du borohydrate catalysé par du Co II (Figure 61).

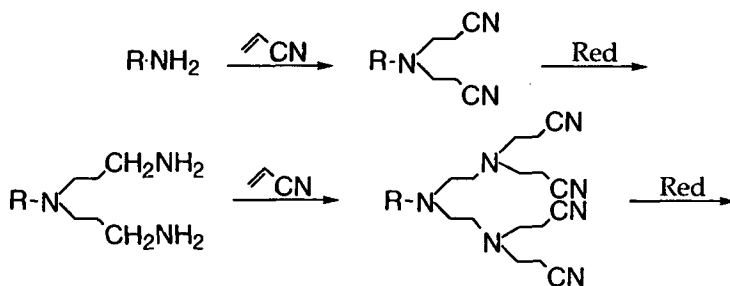


Figure 61 : Synthèse des poly(propylèneimine)s de Vögtle et al.²⁶

Quinze ans plus tard Wörner et Mülhaupt¹⁰² améliorent la procédure en utilisant du Ni de Raney pour la réduction ; ainsi, ils obtiennent la cinquième génération.

A partir de 1988, Tomalia et al.¹⁰³ utilisent un schéma alternatif pour construire des poly(éthylèneimine)s (SPEI), par addition nucléophile d'amine sur des N-mésylaziridines activées (Figure 62).

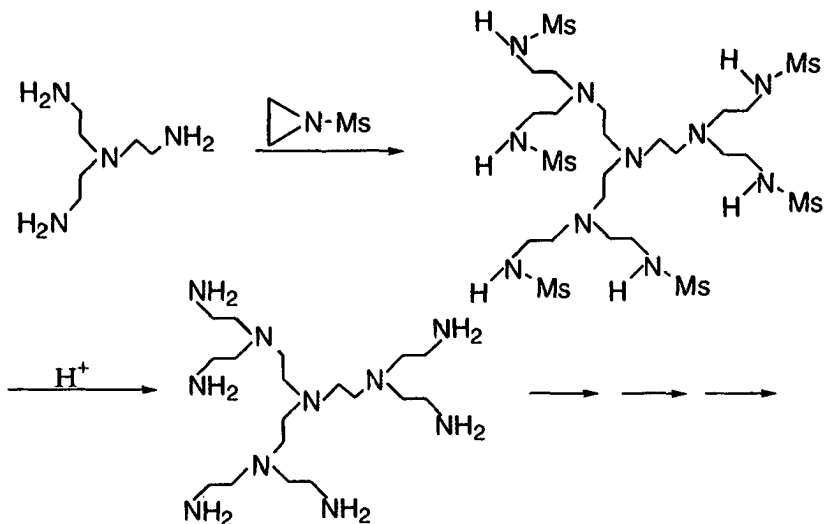


Figure 62 : Synthèse des SPEIs de Tomalia et al.¹⁰³

En 1993, Meijer et al.⁷⁹ développent la synthèse de poly(propylèneimine)s par séquences répétitives d'additions d'amine primaire avec 2 équivalents d'acrylonitrile, puis hydrogénation des fonctions nitrile par l'intermédiaire de Co de Raney, sous atmosphère d'azote, aboutissant à la cinquième génération"(possibilité de synthèse semi-industrielle, obtention de la G5 par kilogrammes) (Figure 63).⁸⁰

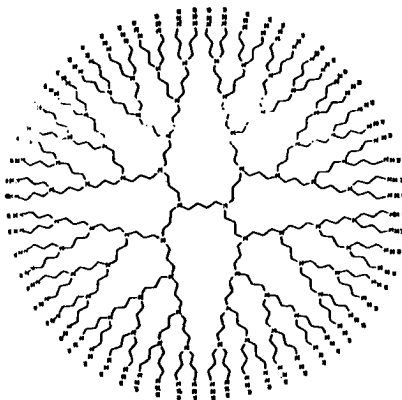
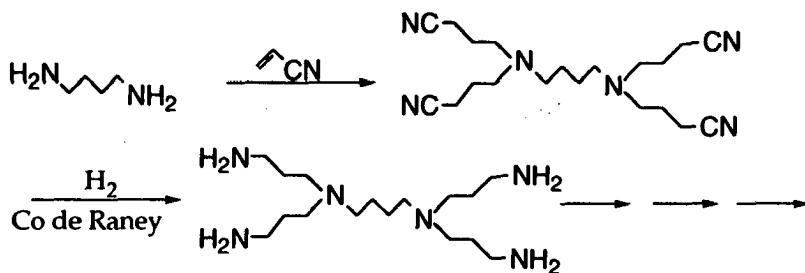


Figure 63 : Synthèse des poly(propylèneimine)s de Meijer et al.⁷⁹

Depuis, ils ont développé de nombreuses applications, en modifiant la surface de leurs dendrimères. Ils synthétisent des récepteurs avec des acides aminés,⁸¹ des esters chiraux activés comme l'ester N-hydroxysuccinimide ou le ter-butoxycarbonate (tBOC),^{82,83} en surface. Avec ce dernier, ils réalisent des études de RMN du ¹⁵N et de titrations pour obtenir la description détaillée de l'intérieur des dendrimères.⁸⁴ Ils réalisent aussi des essais de catalyses,⁸⁵ de transferts d'électrons induit photochimiquement avec le fullerène.⁸⁶ En construisant le polystyrène-poly(propylèneimine), ils observent la formation d'agrégats dépendante du pH, similaires à des micelles.⁸⁷

De telles structures ont suscité l'intérêt de nombreux groupes, entre autres, ceux de Cuadrado⁴⁸⁻⁵⁰, Kaifer⁵², Lattermann⁶⁵ cités dans l'introduction, mais aussi Koper¹⁰⁴ qui étudie les mécanismes de protonation.

B- Synthèse et caractérisation de la série Fc-Chol

I- Synthèse et caractérisation du composé modèle

Ce composé modèle synthétisé à partir d'une amine simple va nous servir à mettre au point les conditions opératoires et nous aider à interpréter les spectres RMN de nos futurs dendrimères.

La condensation de butylamine avec 1.5 équivalent du chlorure de ferrocène cholestéryle **23** donne le composé modèle **62**, purifié par colonne chromatographique sur silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 10:0.1) (Schéma 16).

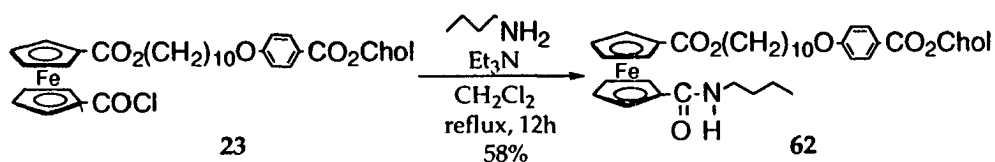


Schéma 16

Le composé **62** a été caractérisé par RMN du carbone et du proton (Figure 64). On observe les déplacements chimiques du proton caractéristiques de la fonction amide :

- 6.23, s large, 1H, NH
- 3.38, s large (à la place d'un triplet), 2H, NHCH_2

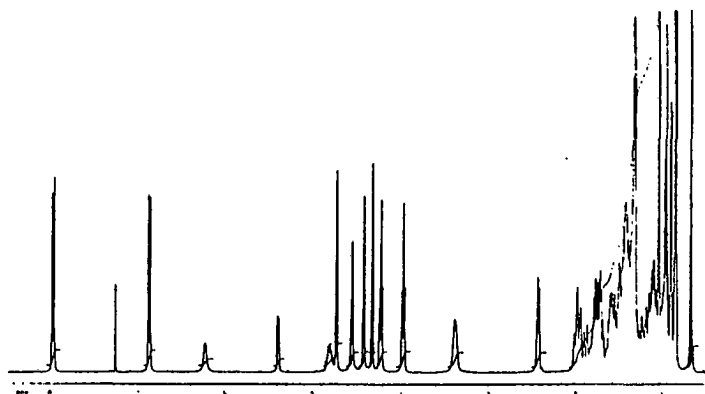


Figure 64 : Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz) du composé modèle **62**.

Ce composé présente une phase S_A sur une grande plage de température, caractérisée par des coniques focales. Les valeurs des températures ($^{\circ}C$) et des enthalpies de transition (J/g, entre parenthèses) sont les suivantes :

$$K \ 68.6 \ (9.5) \ S_A \ 145.7 \ (5.5) \ I$$

Par GPC, nous observons qu'un seul pic avec $\overline{M}_n=1589$, $\overline{M}_w=1634$ très supérieur au $PM=974.20$ (le composé a une masse moléculaire trop petite) et une polydispersité de 1.03 confirmant la pureté du produit.

Par voltamétrie cyclique, nous observons une demi-vague d'oxydation réversible avec $E_{1/2}^{\circ} = 0.83V$.

II- Synthèse

La condensation du DAB-dend-(NH_2)₄ (diaminobutyl-dendrimère) avec 4 équivalents du composé 23 donne le dendrimère G1-(Fc-Chol)₄ 63. La condensation du DAB-dend-(NH_2)₈ avec 8 équivalents du composé 23 donne le dendrimère G2-(Fc-Chol)₈ 64 (Schéma 17).

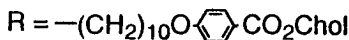
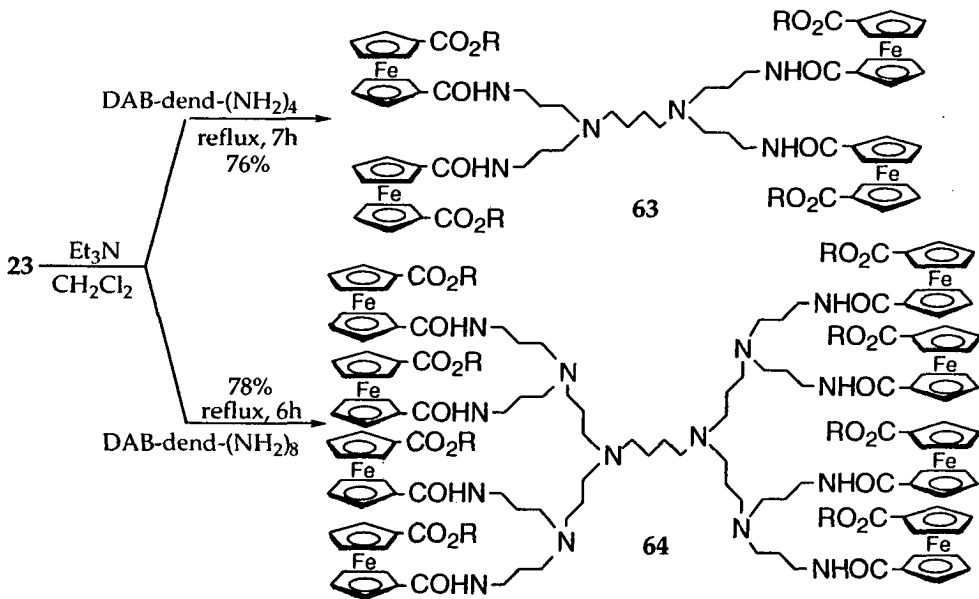


Schéma 17

Ces deux composés ont été purifiés par précipitations successives dans un mélange CH_2Cl_2 /hexane 2:1. Il nous a été impossible de trouver un éluant pour effectuer une chromatographie sur silice, nos composés sont retenus sur la silice, ou dégradés si l'on utilise des mélanges de CH_2Cl_2 avec de l'acide acétique ou du MeOH (>10%).

Nous n'avons pas réussi à avoir des produits avec de bonnes analyses élémentaires, le composé ferrocényle 23 de départ et nos dendrimères ont les mêmes propriétés et il est difficile d'éliminer le produit de départ, même après de nombreuses précipitations. Afin de limiter ce problème, nous n'avons donc pas utilisé d'excès lors de la réaction. Il n'y a pas d'amélioration non plus en augmentant les temps de réaction.

Dans la partie expérimentale sont données les meilleures analyses élémentaires obtenues (elles correspondent à des précipitations intermédiaires), les différentes caractérisations ont été réalisées avec les produits résultant de la dernière précipitation :

63 :	Calculée	C 73.57 ; H 8.78 ; N 2.14
	Trouvée	C 71.38 ; H 8.66 ; N 1.96 analyse du produit caractérisé
		C 71.89 ; H 8.85 ; N 2.06 meilleure analyse
64 :	Calculée	C 73.48 ; H 8.82 ; N 2.46
	Trouvée	C 71.97 ; H 8.66 ; N 2.37 analyse du produit caractérisé
		C 72.86 ; H 9.06 ; N 2.39 meilleure analyse

Les mêmes composés ont été synthétisés par l'équipe du Professeur Meijer jusqu'à la cinquième génération, mais en passant par l'intermédiaire activé avec le N-hydroxy-succinimide.⁸² Les produits purifiés là encore par de multiples précipitations présentent les mêmes problèmes de pureté. Pour la G4 et la G5 ceci est facilement explicable par la géométrie des dendrimères, ils ont tendance à retenir des molécules de solvant en leur sein.

Tableau 23 : Analyses élémentaires des composés de la série Fc-Chol synthétisés par Meijer.

produit	PM	Calculé			Trouvé		
		C	H	N	C	H	N
G1	3918.07	73.57	8.78	2.14	71.89	8.64	2.42
G2	7976.24	73.48	8.82	2.46	66.88	8.36	3.78
G3	16091.87	73.45	8.92	2.61	68.46	8.34	3.17
G4	32347.99	73.37	8.92	2.68	68.70	8.40	3.17
G5	64796.62	73.34	8.94	2.72	71.25	8.83	3.47

Les G1 et G2 caractérisées dans la suite de ce chapitre ont été synthétisées par nos soins et les G3, G4 et G5 par le groupe de Meijer.

III- Analyse par ^1H RMN

On distingue bien les différents protons des coeurs poly(propylèneimine)s (Figures 65, 66).

Tableau 24: Déplacements chimiques (ppm) et multiplicité (entre parenthèses), des protons de coeur des dendrimères 63 et 64, de la série Fc-Chol .

composés	NHCO	CH_2NH	CH_2N	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ + $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$
63	7.21 (ep)	3.44 (m)	2.53 (s large)	2.13-1.60 (m)
64	7.44 (s large)	3.43 (s large)	2.60-2.46 (ep)	2.17-1.60 (m)

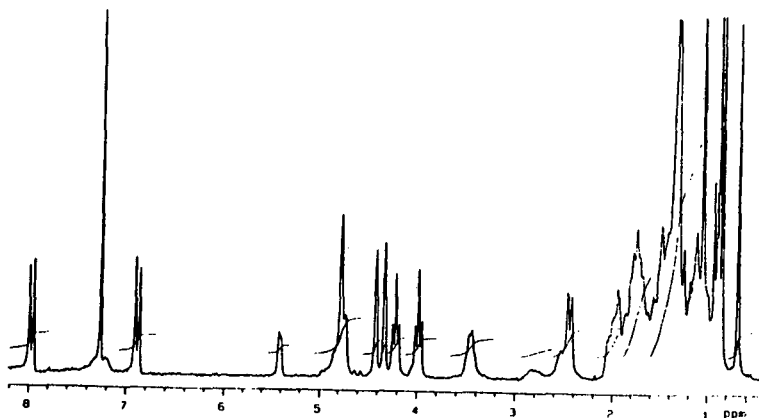


Figure 65 : Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200 MHz) du composé G1-(Fc-Chol)_4 63.

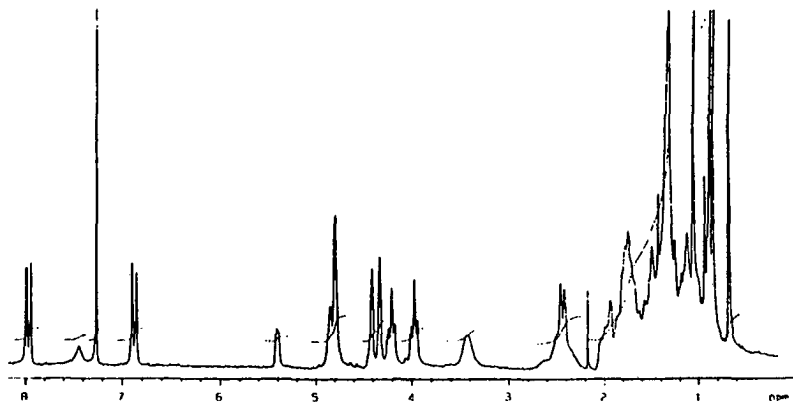


Figure 66 : Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200 MHz) du composé G2-(Fc-Chol)_8 64.

Les différents pics sortent sous la forme d'épaulement ou de singulet large d'autant plus que les générations augmentent. En passant de la G1 à la G2, les déplacements chimiques des protons amidiques et en α des azotes quaternaires sont légèrement blindés. Les protons en β des azotes sont confondus avec les protons des chaînes aliphatiques. De la G3 à la G4 les spectres sont similaires à celui de la G2, mais moins bien résolus.

IV- Spectrométrie UV-visible

Les spectres ont été effectués avec la même concentration (10^{-6} mol/l) en dendrimère pour chaque génération, afin d'observer l'augmentation d'intensité des bandes d'absorption correspondant aux ferrocènes (multiplié par deux d'une génération à l'autre) (Figure 67). De la G1 à la G3 nous observons deux bandes d'absorption à 230 et 258 nm et deux autres bandes pour la G4 et la G5 à 256 et 430 nm. La bande à 430 nm n'est pas visible pour les trois premières générations car la concentration en ferrocène est trop faible.

Compte-tenu de la pureté de nos dendrimères, l'évolution de l'absorbance en fonction des générations est plus ou moins correcte de la G1 à la G3, après le manque de ferrocène est clairement visible.

Tableau 25: Bandes d'absorption UV-visible, longueur d'onde λ max (nm), absorbance A et coefficient d'extinction molaire ϵ (mol/l/cm), des dendrimères de la série Fc-Chol.

génération	λ max	A	ϵ
G1-(Fc-Chol) ₄ 63	230	0.31	61 370
	258	0.47	94 950
G2-(Fc-Chol) ₈ 64	230	0.74	149 560
	258	1.15	228 860
G3-(Fc-Chol) ₁₆	232	1.33	2633 710
	258	2.10	417 220
G4-(Fc-Chol) ₃₂	256	3.05	611 120
	430	0.07	15 010
G5-(Fc-Chol) ₆₄	256	3.35	649 440
	422	0.21	41 650

Si on effectue une moyenne pondérée des ϵ sur les trois premières générations, on obtient un $\epsilon=26\,470$ mol/l/cm par ferrocène, soit un % en fer de 72% pour la G4 (correspondant à 23 ferrocènes) et 38% pour la G5 (correspondant à 24 ferrocènes). Le bas taux de substitution de la G4 et surtout de la G5 est dû à l'encombrement du ferrocène.

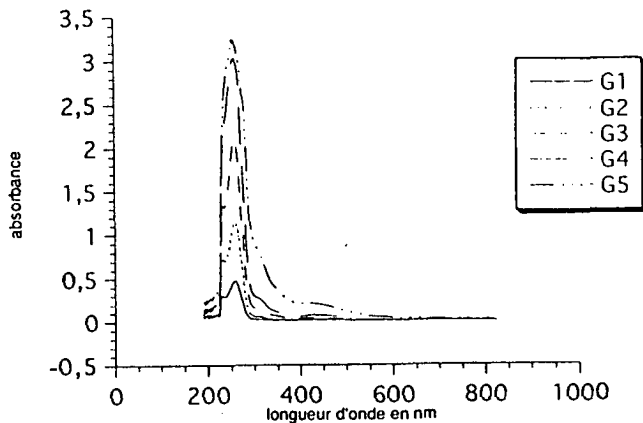


Figure 67 : Spectres UV-visibles des dendrimères de la série Fc-Chol.

V- Chromatographie par perméation de gel (GPC)

Tous les composés de la série sortent sous la forme de deux ou trois pics, ce qui confirme bien leur impureté. Là encore, la masse moléculaire moyenne est loin des poids moléculaires de nos dendrimères et il n'y a pas une progression logique, $\overline{M}_w(G1) < \overline{M}_w(G2) < \overline{M}_w(G3)$ » $\overline{M}_w(G4) > \overline{M}_w(G5)$. Le standard interne n'est pas adapté pour ces molécules.

Tableau 26 : Caractéristiques GPC des dendrimères de la série Fc-Chol

génération	PM	\overline{M}_n	\overline{M}_w	polydispersité
G1-(Fc-Chol) ₄ 63	3918.07	3126	3348	1.07
		1135	1319	1.17
G2-(Fc-Chol) ₈ 64	7976.24	1753	1772	1.01
		1159	1191	1.03
G3-(Fc-Chol) ₁₆	16091.87	a	a	a
		1418	1516	1.07
G4-(Fc-Chol) ₃₂	32347.99	3550	3674	1.03
		1422	1510	1.06
G5-(Fc-Chol) ₆₄	64796.62	5873	7066	1.20
		1469 ^b	1489 ^b	1.01 ^b

a : petit pic non mesuré.

b : moyenne des deux derniers pics.

VI- Voltamétrie cyclique

Nous n'avons pas pu analyser tous les composés à la même concentration. G1 et G2 analysées pour une concentration de 1.10^{-4} mol/l présentent une demi-vague d'oxydation réversible avec $E_{1/2}^0 = 0.86V$, l'intensité des demi-vagues de G2 n'est pas le double de G1 (Figure 68). Les autres générations ont été analysées pour une concentration de 3.10^{-5} mol/l. Pour G3 et G4, nous observons une demi-vague d'oxydation réversible avec $E_{1/2}^0 = 0.88V$. Les intensités respectives de ces deux composés ne correspondent pas à 16 et 32 électrons transférés, ce qui confirme là encore leur impureté (Figure 69). Pour G5 nous n'avons pas réussi à avoir un voltamogramme avec des demi-vagues bien définies. Dans tous les cas, on observe un décalage de la ligne de base vers les intensités négatives. On peut considérer que tous les ferrocènes sont identiques, avec un $E_{1/2}^0$ moyen de 0.87V.

Le ferrocène monoacide-monocholestéryle **22**, unité terminale de nos dendrimères a un potentiel de demi-réaction plus élevé, $E_{1/2}^0 = 0.93$ V. Le coeur amidique diminue le potentiel.

Tableau 27 : Potentiels de demi-réaction $E_{1/2}^0$ (V) du fer, des dendrimères de la série Fc-Chol.

génération	G1-(Fc-Chol) ₄ 63	G2-(Fc-Chol) ₈ 64	G3-(Fc-Chol) ₁₆	G4-(Fc-Chol) ₃₂
$E_{1/2}^0$	0.86	0.86	0.88	0.88

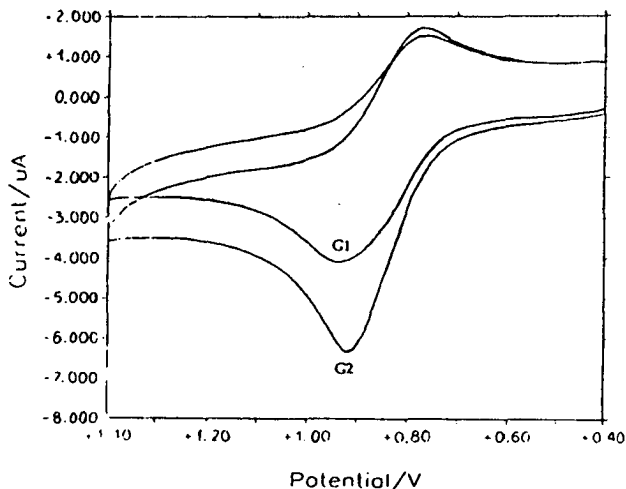


Figure 68 : Voltamogrammes des dendrimères G1 et G2 de la série Fc-Chol.

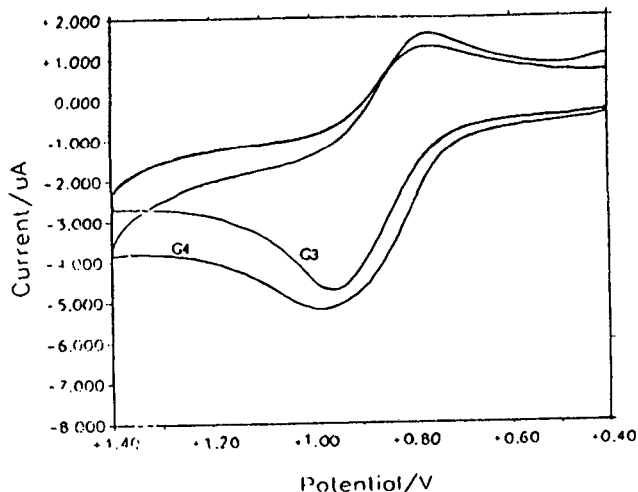


Figure 69 : Voltammogrammes des dendrimères G3 et G4 de la série Fc-Chol.

VII- Propriétés mésomorphes

Par microscopie, nous observons pour toutes les générations, une phase S_A et la dégradation des dendrimères pour des températures supérieures à 220°C . Les températures de transition cristal/cristal et les T_g augmentent avec les générations. Les températures d'apparition de la phase smectique A et les températures d'isotropisation sont plus élevées que celles de l'unité ferrocényle périphérique **22**. Le coeur stabilise la mésophase, mais entraîne la perte de la phase N^* .

Tableau 28 : Températures (°C) et enthalpies de transition (J/g, entre parenthèses) mesurées par DSC au 1^{er} chauffage.

– pas de transition ; ● transition

génération	T _g	K	K'	i [*] S _A	I
G1 63	58.6 ^a	● 42.7 (3.0)	● 65.8 (3.0)	● 219.6 (5.0)	●
G2 64	61.8 ^a	● 47.8 (5.5)	● 76.0 (1.5)	● 228.0 (3.5)	●
G3	63.0 ^a	● 41.1 (10.0)	● 102.1 (12.0) ^b	● c	●
G4	64.8 ^a	● 35.8	● 125 ^d	● c	●
G5	72.4 ^a	● 50.1 (3.0) ^b	● 130 ^e	● c	●

a : T_g observée dès le 1^{er} refroidissement

b : enthalpie de transition élevée

c : DSCs mesurées jusqu'à 220°C, au-delà le composé se dégrade

d : valeur observée par microscopie, par DSC on observe deux pics à 126.8 et 142.3°C

e : valeur observée par microscopie, par DSC on observe un pic très large et peu intense

VIII- Analyse aux rayons X

Seules les G1, G2 et G5 ont été analysées aux rayons X.

Les mesures réalisées sur le montage de Laue monochromatique sur G1 ont révélé un cliché typique d'une phase smectique A, avec deux arcs diffus aux grands angles perpendiculaires à deux points nets aux petits angles. Pour les spectres de poudre, effectués sur le montage de la chambre de Guignier, nous observons à chaque fois deux bandes très proches, l'une étant plus intense que l'autre.

Il n'y a pas d'évolution suivant les générations malgré la grande différence de taille entre les dendrimères. Lorsqu'on augmente la température, l'épaisseur des couches reste constante, si ce n'est pour G1 qui perd 6 Å, si l'on considère les raies les plus intenses. Les distances mesurées correspondent comme pour la série des dendrimères à coeur arylester, à la taille d'une chaîne Chol, à quelques Å près.

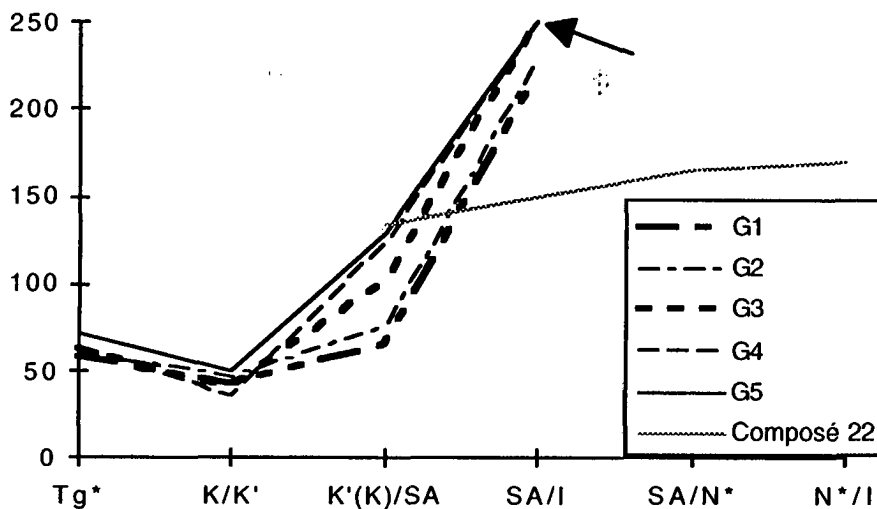
Tableau 29 : Distances interlamellaires mesurées (Å, raie la moins intense entre parenthèses), des dendrimères de la série Fc-Chol.

	G1 63	G2 64	G5
t° ambiante	44.3 (43.1)	44.5 (43.5)	43.7 (43.2)
135°C	38.1 (43.7)	44.7 (43.8)	43.7 (42.3)

IX- Résumé

Si l'on compare tous les dendrimères de la série Fc-Chol et l'unité ferrocényle périphérique **22**, on obtient les règles suivantes :

- Tous les ferrocènes sont équivalents, avec $E_{1/2}^0 = 0.87V$.
- Il y a de gros problèmes d'encombrements dus à la taille de l'unité ferrocényle **22**, ce qui nous amène à des substitutions partielles de nos coeurs.
- Il n'y a pas d'évolution de l'épaisseur des couches avec la température ou la génération. La flexibilité du coeur doit permettre une grande compacité des molécules même à haute génération.
- Le coeur stabilise la mésophase, mais entraîne la perte de la phase N* (Graphique 4).
- Tous les dendrimères ont les mêmes types de phase, une Tg, une transition K/K' et une phase S_A.
- Ils ont tous la même Tg, sauf pour G5, celle-ci est légèrement supérieure.
- Les températures de transition K/K' sont assez proches (intervalle de 9°C).
- Quand la génération augmente, la température d'apparition de la phase S_A et de clarification augmentent.



Graphique 4 : Type de phases en fonction de la température de transition (°C) au 1^{er} chauffage, pour les dendrimères de la série Fc-Chol et l'unité ferrocényle périphérique 22.

Tg* : Tg observée dès le 1^{er} refroidissement

Pour G3 à G4, les composés se dégradent au dessus de 220°C, la flèche désigne une température fictive.

C- Synthèse et caractérisation de la série Fc-C18

I- Synthèse

La condensation du DAB-dend-(NH₂)₄ avec 4 équivalents du composé 30 donne le dendrimère G1-(Fc-Chol)₄ 65. La condensation du DAB-dend-(NH₂)₈ avec 8 équivalents du composé 30 donne le dendrimère G2-(Fc-Chol)₈ 66 (Schéma 18).

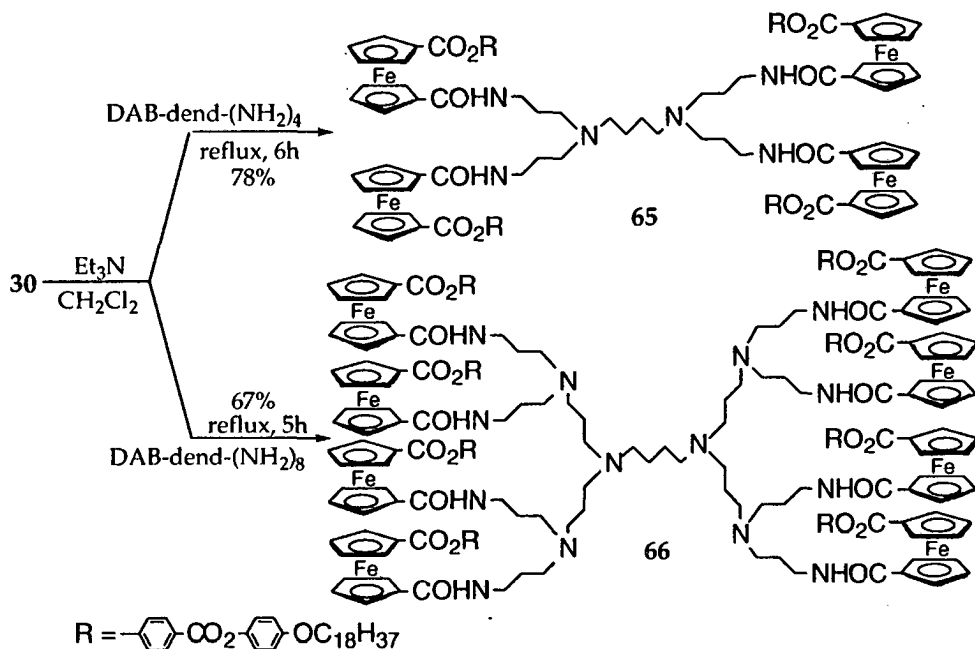


Schéma 18

De la même façon, nous avons eu des difficultés pour purifier nos produits. Les caractérisations ont pas été effectuées sur les composés issus de la dernière précipitation.

65: Calculée C 70.74 ; H 7.81 ; N 2.63
 Trouvée C 68.92 ; H 7.63 ; N 2.50 analyse du produit caractérisé
 C 69.92 ; H 7.63 ; N 2.50 meilleure analyse

66: Calculée C 70.57 ; H 7.83 ; N 3.00
 Trouvée C 68.36 ; H 7.69 ; N 2.82

La dernière précipitation correspond à la meilleure analyse élémentaire.

II- Analyse par ^1H RMN

Mêmes observations que pour la série Fc-Chol, si ce n'est un léger blindage des protons en α des amines tertiaires, due à l'influence du phénylester à travers le ferrocène et la liaison amide. Nous observons ce même phénomène aussi pour tous les protons de la G1 (de 0.09 à 0.06 ppm). Avec la G2, on observe deux pics larges pour les 36 protons en α des amines quaternaires, ils ne sont pas tous équivalents (Figures 70, 71).

Tableau 30 : Déplacements chimiques (ppm) et multiplicité (entre parenthèses), des protons de coeur des dendrimères de la série Fc-C18.

génération	NHCO	CH_2NH	CH_2N	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ + $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$
G1-(FcC18) ₄ 65	7.13 (ep)	3.38 (s large)	2.44 (m)	1.94-1.50 (m)
G2-(FcC18) ₈ 66	7.41 (ep)	3.34 (s large)	2.70-2.20 (m)	2.00-1.60 (m)

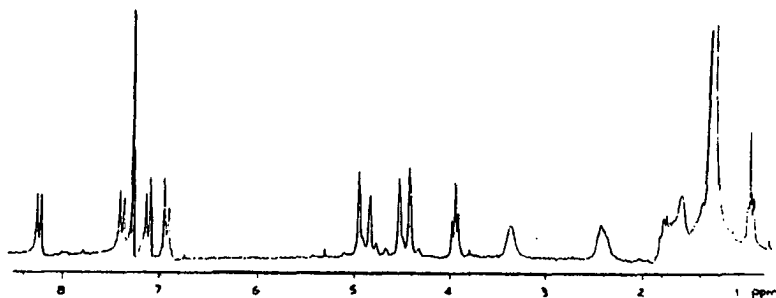


Figure 70 : Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200 MHz) de G1-(Fc-C18)₄ 65.

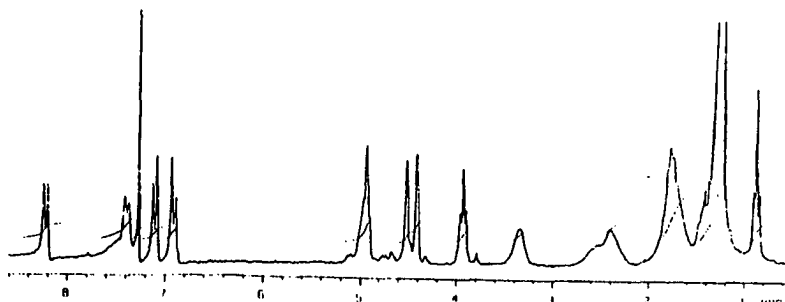


Figure 71 : Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200 MHz) de G2-(Fc-C18)₈ 66.

III- Spectrométrie UV-visible

L'évolution de l'absorbance montre bien la multiplication par 2 du nombre de ferrocènes de la G1 à la G2. Là aussi nous n'observons pas de bande à 430 nm car les concentrations sont trop faibles (Figure 72).

Tableau 31 : Bandes d'absorption UV-visible, longueur d'onde λ max (nm), absorbance A et coefficient d'extinction molaire ϵ (mol/l/cm), des dendrimères de la série Fc-C18.

génération	λ max	A	ϵ
G1-(Fc-C18) ₄ 65	220	0.54	103 910
G2-(Fc-C18) ₈ 66	232	1.07	212 730

La longueur d'onde d'absorption maximale est plus faible que pour la série Fc-Chol (258 nm) et différente de la G1 à la G2. Entre 200 et 300 nm nous n'observons qu'une seule bande au lieu de deux pour la série Fc-Chol à génération identique.

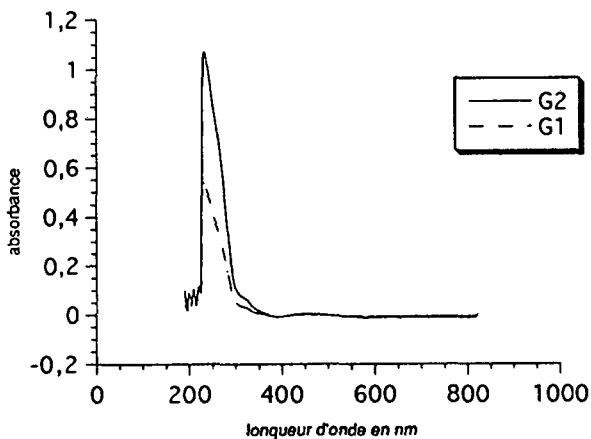


Figure 72 : Spectres UV-visibles des dendrimères de la série Fc-C18.

IV- Chromatographie par perméation de gel (GPC)

Les masses moléculaires moyennes sont beaucoup plus faibles que les poids moléculaires des dendrimères analysés. Pour la G1 nous observons un pic large et deux pics pour la G2.

Tableau 32 : Caractéristiques GPC des dendrimères de la série Fc-C18.

génération	PM	\bar{M}_n	\bar{M}_w	polydispersité
G1-(Fc-C18) ₄ 65	3199.44	1234	1412	1.14
G2-(Fc-C18) ₈ 66	6535.09	2128	2344	1.11
		1338	1428	1.07

V- Voltamétrie cyclique

Les composés de la série Fc-C18 n'ont pas donné de voltamogramme avec des demi-vagues bien définies. Pour G1, nous observons une demi-vague d'oxydation réversible non symétrique avec $E_{1/2}^0 = 1.09V$, correspondant à 3 électrons transférés (l'incertitude de mesure est assez grande). L'unité ferrocényle périphérique en C18 29 possède un $E_{1/2}^0 = 0.99V$.

A l'inverse de la série Fc-Chol avec la chaîne en C18, le coeur amidique augmente le potentiel.

VI- Propriétés mésomorphes

Par microscopie, nous observons une phase S_A caractérisée par des coniques focales, dans des domaines de températures identiques pour la G1 et la G2. Pour la G2, nous observons une enthalpie de transition entre K' et S_A très élevée en DSC. Les températures d'apparition de la phase S_A sont inférieures à celle de l'unité ferrocényle périphérique 34 et les températures de clarification supérieures : le coeur stabilise la mésophase.

Tableau 33 : Températures ($^{\circ}C$) et enthalpie de transition (J/g, entre parenthèses) des dendrimères de la série Fc-C18, au 1^{er} chauffage.

– pas de transition ; ● transition

génération	K	K'	S_A	I
G1 65	● 9.8 (8.0)	● 76.7 (7.5)	● 153.9 (1.0)	●
G2 66	● 27.3	● 73.3 (23.5)	● 154.0 (1.0)	●

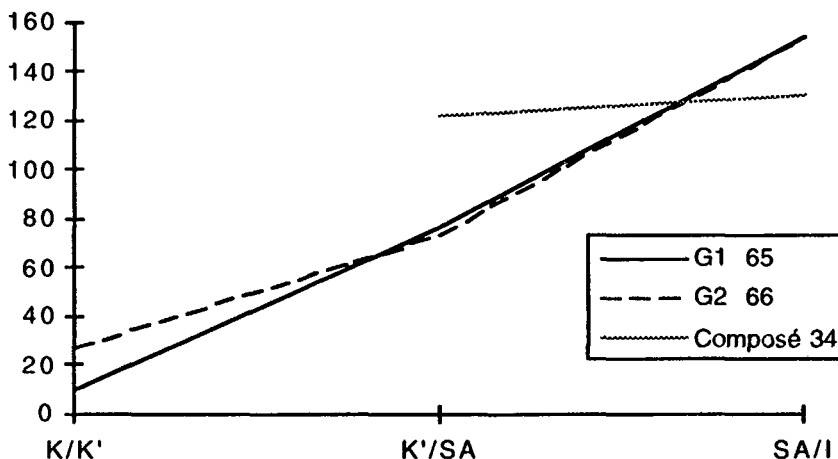
VII- Analyse aux rayons X

Ces composés n'ont pas été analysés aux rayons X.

VIII- Résumé

Quand on compare les deux dendrimères de la série Fc-C18 65, 66 et l'unité ferrocényle périphérique 34, on obtient les règles suivantes :

- Le potentiel de demi-réaction est de 1.09V.
- L'encombrement de la chaîne en C18 a conduit des substitutions partielles.
- Le coeur stabilise la mésophase (Graphique 5).
- Ils possèdent tous les deux une transition K/K' et une phase S_A.
- Quand on augmente la génération, la température de transition K/K' augmente.
- Les domaines de mésophase de G1 et G2 sont similaires.



Graphique 5 : Type de phases en fonction de la température de transition (°C) au 1^{er} chauffage, pour les dendrimères de la série Fc-C18 et l'unité ferrocényle périphérique 34.

D- Conclusion pour les dendrimères à coeur poly(propylèneimine)

L'encombrement des unités ferrocényle périphériques ne permet pas d'obtenir des dendrimères totalement substitués avec ce type de coeur.

Comme pour les dendrimères à coeur arylester, le coeur stabilise le mésomorphisme, par rapport à l'unité ferrocényle périphérique substituée. Le mésomorphisme ainsi que le potentiel de demi-réaction des ferrocènes (tous équivalents) dépendent de cette unité terminale. Toute fois, ce coeur est moins favorable, les dendrimères obtenus sont plus instables, pour une température supérieure à 220°C ils se dégradent.

Là encore les molécules sont très compactes, et les distances interlamellaires sont similaires quelque soit la génération et correspondent à la superposition des groupes Chol.

Le coeur poly(propylèneimine) augmente la différence de potentiel de demi-réaction des ferrocènes entre les dendrimères à chaîne Chol et C18, en comparaison au coeur arylester.

DENDRIMERES A COEUR FERROCENYLE

A- Ferrocènes trisubstitués en 1,1',3

I- Synthèse du trichlorure de ferrocène 1,1',3-tricarboxylique 70

Le mode opératoire a été mis au point par Jauslin¹⁰⁵ et le ferrocène 1-acétyl-3-éthyle que nous avons utilisé est le fruit de son travail.

Une réaction de Friedel-Crafts sur le ferrocène suivie d'une réduction et d'une deuxième réaction de Friedel-Crafts aboutit à un mélange de ferrocènes disubstitués en 1-1', 1-2 et 1-3 par un groupement éthyle et acétyle.^{92,106-111} Ces isomères sont séparés par colonne chromatographique sur silice avec comme éluant le mélange hexane/AcOEt 8:1 (Schéma 19).

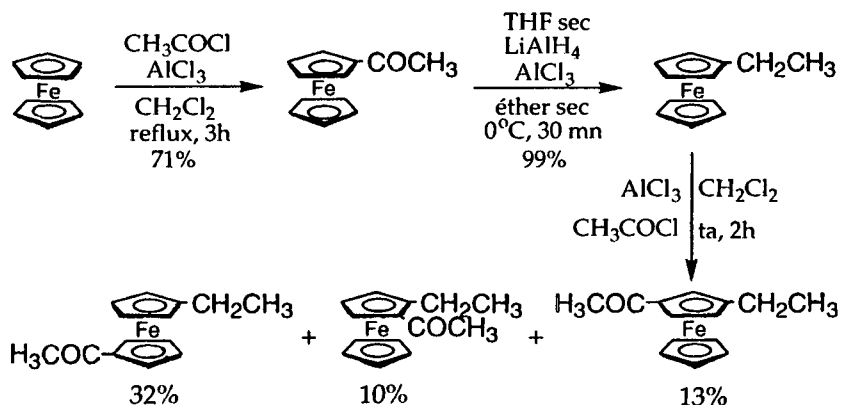


Schéma 19

L'acétylation du 1-éthyl-3-acétylferrocène donne le composé trisubstitué minoritaire 67,^{107-109,111} séparé par colonne chromatographique sur silice (éther/toluène 2:1) de l'isomère substitué en 1,1',2. L'oxydation du composé ferrocényle 67 par du MnO_2 activé donne le composé triacétyle 68,^{107,110-112} lui même oxydé par un mélange de hypobromique conduit à l'acide 1,1',3-ferrocène tricarboxylique 69,^{113,114} mélange marron-noir utilisé sans purification. L'action de chlorure d'oxalyle sur ce dernier donne le trichlorure d'acide 70 (Schéma 20).^{92,111,115}

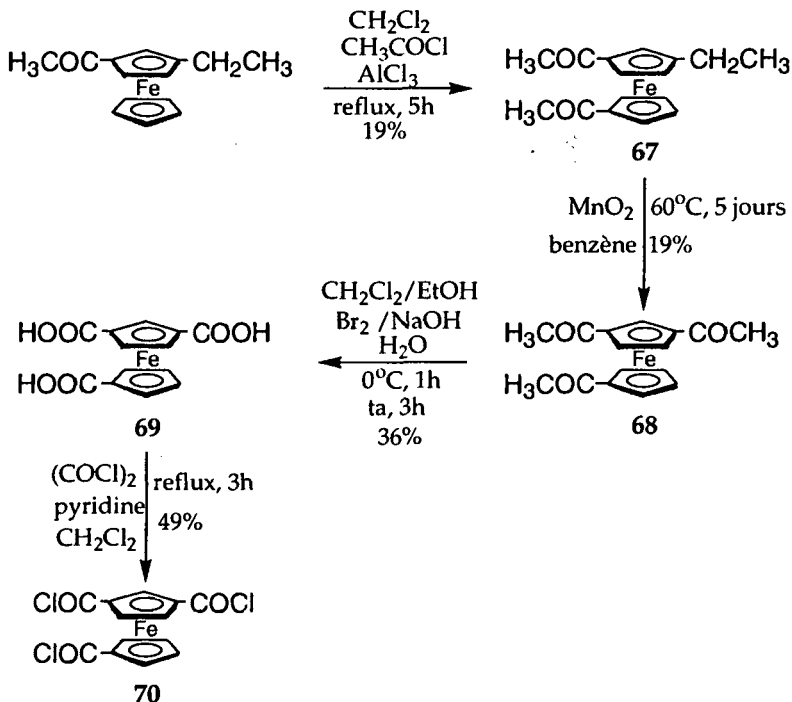


Schéma 20

Cette synthèse a de nombreux désavantages, l'utilisation de benzène pour l'oxydation du composé 67 et un très mauvais rendement pour la dernière étape. Le triacide très instable n'est pas purifié et le rendement est très mauvais voir nul si on dépasse les 1.5 g de ferrocène 68 engagé. Après de nombreux essais avec des rendements de l'ordre de 5%, nous avons abandonné l'idée d'utiliser un ferrocène trisubstitué au coeur de nos dendrimères.

Les générations 0 avec la chaîne en C18 et la chaîne Chol ont été tout de même synthétisées. L'essai avec la chaîne Chol ne nous a pas donné assez de produit pour réaliser toutes les caractérisations (pas d'analyse élémentaire et de DSC).

II- Synthèse des dendrimères 71 et 72

La condensation du trichlorure d'acide 70 avec 10 équivalents du composé ferrocényle 27 donne le dendrimère G0-Fc-(Fc-C12-Chol)₃ 71. De la même façon, la condensation du trichlorure d'acide 70 avec 3.2 équivalents du composé ferrocényle 34 donne le dendrimère G0-Fc-(Fc-C12-C18)₃ 72. (Schéma 21).

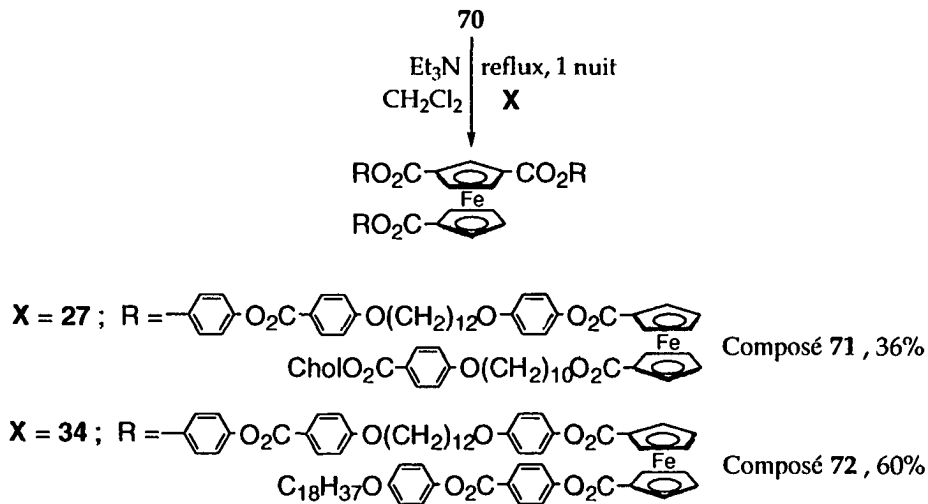


Schéma 21

III- Caractérisation des dendrimères 71 et 72

Par RMN du proton, on distingue bien les signaux du ferrocène central et des ferrocènes périphériques, le spectre de G0-Fc-(Fc-C12-Chol)₃ 71 est mieux résolu (Figure 73).

Tableau 34 : Déplacements chimiques (ppm) et multiplicité (entre parenthèses), des protons ferrocényle des dendrimères à coeur ferrocényle.

	Fc périphériques			Fc central			
	4.98 6H t	4.93 6H t	4.53 12H qt	5.80 2H t	5.28 2H t	5.12 2H d	4.69 1H t
G0-Fc-(Fc-C12-Chol) ₃ 71							
G0-Fc-(Fc-C12-C18) ₃ 72		5.10 12H m	4.65 12H m	5.80 2H s	5.30 2H s	5.25 2H s	4.90 1H s



Figure 73 : Spectre ^1H RMN(CDCl_3 , 200 MHz) de $\text{G0-Fc-(Fc-C12-Chol)}_3$ **71** dans la zone des protons ferrocényle.

Le mésomorphisme a été étudié par microscopie pour les deux dendrimères et par DSC pour le composé $\text{G0-Fc-(Fc-C12-C18)}_3$ **72** (pics larges). On observe pour les deux composés une phase smectique A sur des plages de températures assez étroites. Seul le composé **72** possède des transitions cristal/cristal. Leur température de clarification sont identiques.

Tableau 35 : Températures ($^{\circ}\text{C}$) et enthalpies de transition (J/g, entre parenthèses) mesurées par DSC, pour les dendrimères à coeur ferrocényle **71** et **72**, au 1^{er} chauffage.

- pas de transition ; ● transition

composés	K	K'	S_A	I
71	●	-	144 ^a	● 155 ^a
72	● 110 (8.0)	● 120 (17.0)	● 150 (15.0)	●

a : température observée au microscope

B- Ferrocènes disubstitués en 1,1'

I- Synthèse des composés 73 et 74

La condensation du dichlorure d'acide 18 avec 2 équivalents du composé ferrocényle 34 donne un mélange de composé G0-Fc-(Fc-C12-C18)₂ 73 et G0-Fc-(Fc-C12-C18)-(COOH) 74, séparés par colonne chromatographique sur silice (CH₂Cl₂/AcOEt 25:1) (Schéma 22).

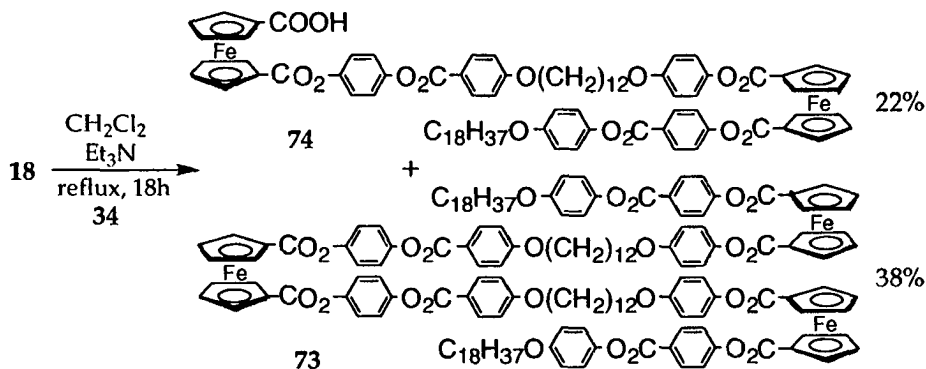


Schéma 22

II- Caractérisation des composés 73 et 74

Là encore, on distingue bien par RMN du proton les différents protons ferrocényle (Figure 74).

Tableau 36 : Déplacements chimiques (ppm) et multiplicité, des protons ferrocényle des composés 73 et 74.

composé	Fc central			Fc périphériques		
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
G0-Fc-(Fc-C12-C18) ₂ 73	5.04 4H s	4.60 4H s		5.09 8H d	4.65 4H s	4.63 4H s
G0-Fc-(Fc-C12-C18)- (COOH) 74	4.99 2H s	4.93 2H s	4.54 4H s	5.09 4H s	4.65 2H s	4.63 2H s

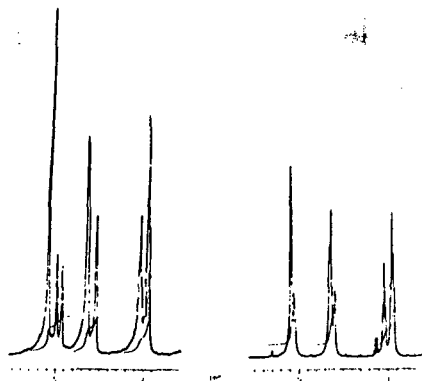


Figure 74 : Spectres ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz) des composés 73 et 74 dans la zone des protons ferrocényle.

Ces deux composés ne sont pas mésomorphes ; le composé 73 fond à 194°C et le composé 74 à 162°C.

C- Conclusion pour les dendrimères à coeur ferrocényle

Le ferrocène central doit être trisubstitué pour obtenir des composés mésomorphes et les domaines de températures des mésophases obtenues sont assez étroits : **72** phase S_A sur 11°C , **73** phase S_A sur 30°C . Les deux dendrimères **72** et **73** ont à peu près les mêmes températures de clarification. Le ferrocène central détermine les températures de transition et les types de phases dépendent de la chaîne périphérique.

En conclusion, le ferrocène n'est pas un bon coeur pour induire de bonnes propriétés mésomorphes, les domaines de mésomorphisme sont petits et entraîne la perte de la phase N^* , en comparaison aux coeurs arylester à génération égale.

CONCLUSION GENERALE

Par synthèse convergente, nous avons obtenu les premiers dendrimères mésomorphes du ferrocène, jusqu'à la seconde génération.

L'étude des différents coeurs nous permet de conclure qu'un coeur ferrocényle défavorise le mésomorphisme, à l'inverse d'un coeur poly(propylèneimine) ou arylester.

Les dendrimères à coeur arylester possèdent les propriétés les plus intéressantes, car les composés sont très stables thermiquement et possèdent un grand domaine de mésomorphisme.

Les libertés de mouvement que procurent les coeurs poly(propylèneimine)s n'ont pas amélioré les propriétés mésomorphes comme nous l'espérions, elles déstabilisent nos dendrimères à hautes températures.

Comme bien d'autres groupes avant nous, l'étude systématique de différentes unités ferrocényle périphériques pour un même coeur, nous permet de confirmer que le mésomorphisme et le potentiel de demi-réaction des ferrocènes dépendent de ces unités périphériques.

La synthèse de plusieurs générations par série montre que les plages de températures du mésomorphisme augmentent avec les générations (excepté pour le dendrimère le plus encombré G2-(Fc-C12-Chol)₁₂ 51 qui possède les mêmes propriétés mésomorphes que l'unité terminale substituée). L'augmentation des générations a par contre peu ou pas d'influence sur les autres propriétés, ceci malgré une multiplication de l'encombrement. Les mesures d'enthalpie révèlent tout de même des caractères et des arrangements différents dans la phase smectique A suivant la génération.

La synthèse de nouveau dendrimères à coeur arylester avec cette fois-ci des unités contenant des ferrocènes oxydés nous permettra d'enrichir cette étude et d'observer peut être d'autres phases liquides cristallines.

PARTIE EXPERIMENTALE

A- Généralités

I- Techniques expérimentales

Analyse aux rayons X :

- Montage de la chambre de Guignier :

Les spectres de poudres sont effectués grâce à un appareil de type Enraf Nonius Diffractis 583, possédant un générateur composé d'une anticathode de cuivre ($I = 16 \text{ mA}$, $U = 40 \text{ kV}$). Les diagrammes sont enregistrés sur un film photographique 35 mm (Kodak). Les échantillons sont préparés dans un capillaire de 1mm soudé et monté sur un porte-capillaire en rotation.

Le système est chauffé par courant d'air chaud.

- Montage de Laue monochromatique :

Un faisceau ponctuel $\text{CuK}_{\alpha 1}$ produit par un générateur ($I = 30 \text{ mA}$, $U = 40 \text{ kV}$) composé d'une anticathode en cuivre tombe sur un échantillon fixe. L'échantillon est aligné grâce à une spatule sur une feuille de mica à une température proche de celle de l'isotropisation. L'échantillon est placé sous vide et chauffé par un courant d'huile. Les spectres sont enregistrés sur des plaques phosphorescentes scannées et traitées ultérieurement sur ordinateur.

Analyse élémentaire :

Les analyses élémentaires sont effectuées par les laboratoires de microanalyse élémentaire de l'Ecole polytechnique fédérale de Zürich ou de Ciba à Marly.

Calorimétrie à balayage différentiel :

Les mesures de DSC sont réalisées à l'aide d'une cellule de mesure Mettler DSC 30 reliée à un processeur Mettler TA 4000 et le traitement des données utilise le programme graphique Mettler TA72.2/5. Le système est étalonné avant chaque série de mesures avec de l'indium (onset $156.6 \pm 0.3^\circ\text{C}$, $\Delta H = 28.45 \text{ J/g}$). Les mesures sont effectuées sous courant d'azote. Les échantillon (1-4 mg) sont placés dans des capsules en aluminium scellées.

Les températures de transition sont déterminées par la technique des tangentes (Onset Method).

Chromatographie sur colonne :

Les chromatographies sur colonne sont effectuées sur gel de silice sds 0.060-0.200 mm de granulosité 70-230 mesh. Pour les séparations des

composés dendritiques il est préférable d'utiliser une colonne de faible diamètre mais assez longue.

Chromatographie sur couche mince :

Les chromatographies sur couche mince sont effectuées sur des feuilles d'aluminium recouvertes de 0.2 mm de gel de silice 60 F₂₅₄ (Merck).

Chromatographie par perméation de gel (GPC) :

Les chromatographies sont réalisées par une pompe HPLC Waters 510 équipée d'un four thermostaté et d'un détecteur à refractométrie différentielle Waters 410. Deux colonnes montées en série contenant une phase stationnaire Ultrastaygel de 10⁴ et 10⁵ Å, de 7 µm et de dimension 7.8x300 mm sont utilisées. Il s'agit d'un polystyrène-divinylbenzène. Les échantillons sont préparés dans du THF de qualité HPLC (Riedel de Haën), 20 µl sont injectés à un débit de 1 ml/mn. Les chromatogrammes sont enregistrés par le logiciel Baseline 810 de Waters. Les poids moyens sont déterminés par rapport aux temps de rétention de standard de polystyrènes Shoedex (Showa Denko K.K) de masse moléculaire connue.

Microscopie à lumière polarisée :

Les observations microscopiques sont réalisées sur un microscope Axioscope Zeiss équipé d'une platine chauffante Linkam THMS 600 reliée à un processeur Linkam TMS 91. Les échantillons sont placés entre deux lames de verre, sous courant d'azote.

Point de fusion :

Pour les produits non liquides cristallins, les points de fusion sont mesurés sur un appareil de type Büchi 530. Les points de fusion des composés mésomorphes sont déterminés par DSC ou microscopie.

Résonance magnétique nucléaire :

Les spectres du proton sont réalisés sur un spectromètre de type Varian Gemini (200MHz) et ceux du carbone sur un appareil Bruker AMX-400 (400MHz). Les solvants utilisés sont le CDCl₃ et l'acétone-D₆. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm.

Spectrométrie infra-rouge :

Les spectres infra-rouge sont enregistrés sur un appareil de type Perkin Elmer FT-IR 1720X. Ils sont réalisés à partir de pastilles de KBr ou du produit sous forme liquide.

Spectrométrie UV-visible :

Les spectres UV-visibles sont réalisés grâce à un appareil Hewlet Packard HC 8452. Les échantillons ont une concentration de $\approx 10^{-6}$ mol/l

dans du CH_2Cl_2 de qualité HPLC (Riedel de Haën).

Thermogravimétrie :

Les mesures de TG sont effectuées dans le four d'une microbalance Mettler M3 commandé par le système Mettler TA 4000. Le traitement des données est effectué au moyen du logiciel Mettler TA72.2/5. Chaque échantillon (10-12 mg) est pesé dans un creuset en alumine sous atmosphère d'azote.

Voltamétrie cyclique:

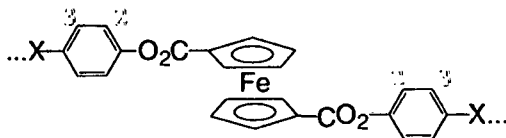
L'appareillage est composé d'un potentiostat CV.50W de la maison Bioanalytical Systems Inc., commandé par ordinateur. L'électrode auxiliaire est un fil de platine, l'électrode de mesure est une électrode à disque de platine de 5 mm et l'électrode de référence est un fil d'argent. Les échantillons ont une concentration entre 10^{-4} et 10^{-5} mol/l, dans du CH_2Cl_2 de qualité HPLC (Riedel et Haen) distillé sur P_2O_5 et avec une concentration de 0.1 mol/l en électrolyte support, le TBAP. La référence interne est du ferrocène recristallisé dans l'éthanol. Les mesures sont effectuées sous atmosphère d'argon.

II- Interprétation RMN

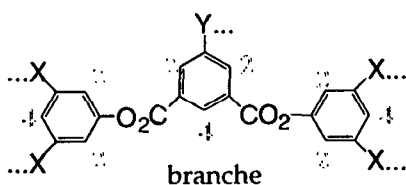
Abréviations utilisées :

- s : singulet
- d : doublet
- t : triplet
- q : quadruplet
- qt : quintuplet

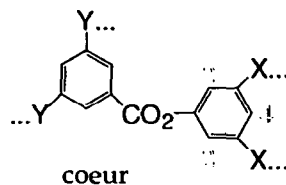
Désignation des protons :



groupe ferrocényle

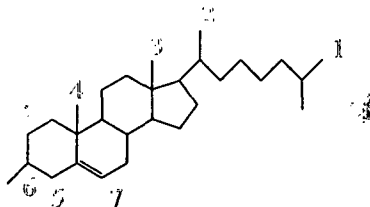


branche

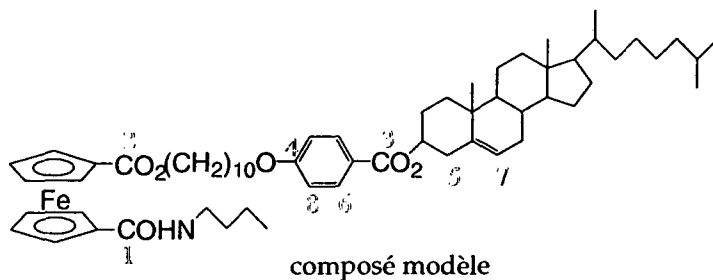


coeur

Désignation des protons du groupement cholestéryle :

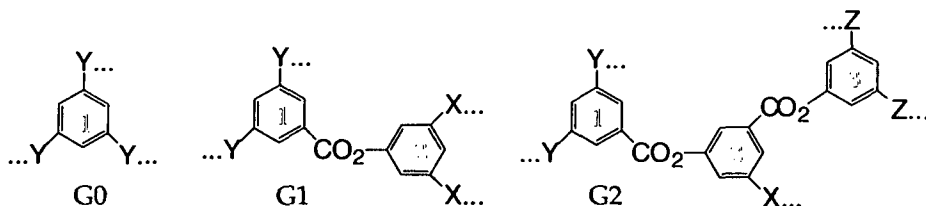


Désignation des carbones :



Désignation des groupes phényles :

n° du phényle	G0	G1	G2
1	central	central	central
2		périphérique	intermédiaire
3			périphérique



III- Qualités des solvants, gaz et réactifs

Solvants :

Les solvants utilisés pour les extractions, les chromatographies et les recristallisations sont de qualité technique et fournis par la maison Reactolab. Le CH_2Cl_2 sec est distillé sur P_2O_5 sous atmosphère d'azote et conservé sous atmosphère d'azote. Le THF sec est presséché sur KOH, puis distillé sur Na sous atmosphère d'azote. Le benzène provient de la maison Fluka, il est de qualité puriss.

Gaz :

L'azote provient de la maison Carbagaz et est utilisé sans autre purification.

Liste des réactifs :

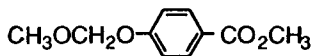
acide hydrobromique	Fluka, purum 48% dans l'eau
acide trimésique	Fluka, purum > 97%
alcool benzylique	Fluka, puriss > 99%
brome	Fluka, puriss > 99.5%
bromure de benzyle	Fluka, purum > 98%
butyllithium	Fluka, pract. 1.6M dans l'hexane
chlorure d'acétyle	Fluka, purum > 98%
chlorure d'acide trimésique	Fluka, purum 98%
chlorure d'aluminium	Fluka, purum > 99%
chlorure de benzyle	Fluka, purum > 99%
chlorure de thionyle	Fluka, purum > 99%
chlorure d'oxalyle	Fluka, purum ~ 98%
cholestérol de lanoline	Fluka, purum ~ 97%
DAB-dend-(NH ₂) ₄	Aldrich Chem. Co.
DAB-dend-(NH ₂) ₈	Aldrich Chem.Co.
1,10-décane diol	Fluka, pract ~ 95%
1,12-dodécane diol	Fluka, purum
diéthylazodicarboxylate DEAD	Fluka, purum ~ 40% dans le toluène
3,5-dihydroxybenzoate de méthyle	Aldrich, 97%
diméthylacétal formaldéhyde	Fluka, pract. ~ 90%
diméthyl-5-hydroxyisophtalate	Aldrich, 98%
diméthylformamide	sds, purex 99.8%
3,5-diméthylphénol	Fluka, purum > 98%
hydriquinone monobenzyléther	Fluka, purum > 99%
méthyl-4-hydroxybenzoate	Fluka, puriss
oxyde de manganèse IV activé	Fluka, pract > 90%
palladium sur charbon actif	Fluka, puriss 10%
pentoxyde de phosphore	Fluka, purum
phloroglucinol	Fluka, puriss ~ 98%
pyridine	Fluka, puriss > 99.8%
hexafluorophosphate de tétrabutylammonium	Aldrich, 98%
triéthylamine	Fluka, puriss > 99.5%
triphénylphosphine	Fluka, puriss ~ 99%

Le ferrocène et le diacide de ferrocène sont offerts par la maison Vega Oel AG.

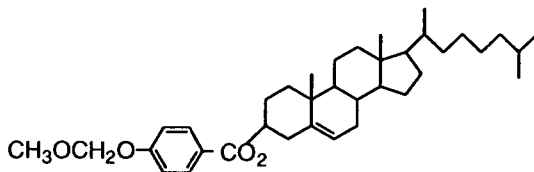
Les sels organiques sont de qualité technique.

B- Modes opératoires

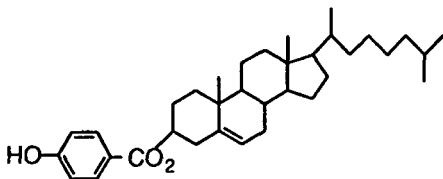
I- Synthèse de la chaîne en Chol



4-méthoxyméthyl-benzoate de méthyle (1). Mettez en suspension le para-hydroxybenzoate de méthyle (20.07 g, 0.13 mol), dans une solution de diméthylacétal formaldéhyde (100.39 g, 1.19 mol) dans du CH_2Cl_2 sec (400 ml). Portez le mélange réactionnel à 0°C et ajoutez par petites portions le pentoxyde de phosphore (40.00 g, 0.28 mol). Agitez à température ambiante toute une nuit. Ajoutez une solution saturée de Na_2CO_3 (300ml). Séparez les phases, extrayez la phase aqueuse par de l'éther. Séchez sur MgSO_4 , filtrez et évaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH_2Cl_2 , $R_f=0.28$) et recristallisation dans l'acétone. Liquide incolore (24.85 g, 96%). ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) : 7.95 (d, 2H, H2 Ø) ; 7.05 (d, 2H, H3 Ø) ; 5.25 (s, 2H, OCH_2O) ; 3.85 (s, 3H, CO_2CH_3) ; 3.45 (s, 3H, CH_3O). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (196.20) : C 61.22, H 6.16 ; trouvée : C 61.04, H 6.21.



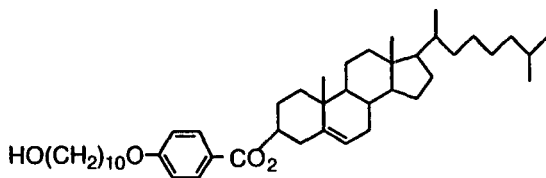
4-méthoxyméthyl-benzoate de cholestéryle (2). Sous Atmosphère d'azote, ajoutez goutte à goutte du butyllithium (1.6 M dans hexane, 100 ml, 0.16 mol), à une solution de cholestérol (68.00 g, 0.17 mol) dans du THF sec (150 ml) à 0°C . Puis ajoutez goutte à goutte le composé 1 (5.89 g, 0.03 mol) et laissez revenir à température ambiante. Après 18 heures, ajoutez de l'eau (300 ml). Séparez les phases, extrayez la phase aqueuse par de l'éther. Séchez sur MgSO_4 , évaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH_2Cl_2 , $R_f=0.57$) et recristallisation dans l'acétone. Solide blanc (15.05 g, 91%), $F=212^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D = -5.1$ ($c = 1.0$, CHCl_3). ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) : 7.99 (d, 2H, H2 Ø) ; 7.05 (d, 2H, H3 Ø) ; 5.42 (d large, 1H, H7 Chol) ; 5.23 (s, 2H, OCH_2O) ; 4.90-4.80 (épaulement, 1H, H6 Chol) ; 3.48 (s, 3H, CH_3O) ; 2.45 (d, 2H, H5 Chol) ; 2.10-1.13 (m, 26H, Chol) ; 1.07 (s, 3H, H4 Chol) ; 0.93 (d, 3H, H2 Chol) ; 0.88 (d, 6H, H1 Chol) ; 0.70 (s, 3H, H3 Chol). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{O}_4$ (550.82) : C 78.50, H 9.88 ; trouvée : C 78.53, H 9.58.



*4-hydroxy-benzoate de cholestéryle (3).*⁷⁵ Solubilisez le composé 2 (10.70 g, 0.02 mol) dans du THF (225 ml). Ajoutez de l'acide acétique 98% (300 ml) et de l'acide chlorhydrique 37% (30 ml). Agitez à température ambiante pendant 20 heures. Filtrerez la suspension, lavez avec du THF puis de l'eau et séchez. Purifiez le produit par recristallisation dans le toluène. Solide blanc sous forme d'aiguilles (9.10 g, 92%), $[\alpha]_D = -5.0$ (C = 0.4, CHCl_3), K (172 N* 208 BP 209) 250 I. $^1\text{H RMN}$ (200 MHz, CDCl_3) : 7.96 (d, 2H, H2 Ø) ; 6.85 (d, 2H, H3 Ø) ; 5.42 (d large, 1H, H7 Chol) ; 5.16 (s, 1H, OH) ; 4.90-4.80 (épaulement, 1H, H6 Chol) ; 2.45 (d, 2H, H5 Chol) ; 2.10-1.13 (m, 26H, Chol) ; 1.07 (s, 3H, H4 Chol) ; 0.93 (d, 3H, H2 Chol) ; 0.88 (d, 6H, H1 Chol) ; 0.70 (s, 3H, H3 Chol). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_3$ (506.77) : C 80.58, H 9.94 ; trouvée : C 80.67, H 9.96.

$\text{HO}(\text{CH}_2)_{10}\text{Br}$

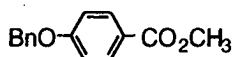
*10-Bromodécanol (4).*⁸⁸ Extrayez en continue par de ligroïne (60-80°C, 1500 ml), une solution de décanediol (30.00 g, 0.17 mol) dans de l'acide hydrobromique (300 ml, 2.67 mol). Une fois que la circulation de ligroïne est bien établie, chauffez à 50°C la solution d'acide hydrobromique et poursuivez l'extraction pendant 2 jours. Evaporez à sec et distillez sous vide. Liquide jaune clair (29.63 g, 73%). $^1\text{H RMN}$ (200 MHz, CDCl_3) : 3.65 (t, 2H, CH_2OH) ; 3.41 (t, 2H, CH_2Br) ; 2.00-1.70 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) ; 1.55 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) ; 1.50-1.30 (m, 8H, CH_2). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OBr}$ (237.18) : C 50.64, H 8.92 ; trouvée : C 50.64, H 9.13.



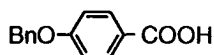
*4-(10'-hydroxydécyl)benzoate de cholestéryle (5).*⁷⁶ Solubilisez le composé 3 (11.95 g, 0.02 mol) dans un mélange de THF sec (60 ml) et de DMF (180 ml). Ajoutez du K_2CO_3 (9.90 g, 0.07 mol), le composé 4 (7.20 g, 0.03 mol) et portez à reflux pendant 20 heures.

Filtrez, lavez avec du THF et évaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH_2Cl_2 , $R_f=0.08$) et recristallisation dans EtOH. Solide blanc (10.48 g, 67%). ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) : 7.98 (d, 2H, H2 Ø) ; 6.90 (d, 2H, H3 Ø) ; 5.42 (d large, 1H, H7 Chol) ; 5.00-4.70 (épaulement, 1H, H6 Chol) ; 4.00 (t, 2H, CH_2O) ; 3.65 (t, 2H, CH_2OH) ; 2.45 (d, 2H, H5 Chol) ; 2.04-1.13 (m, 42H, 16H aliphatiques + 26H Chol) ; 1.07 (s, 3H, H4 Chol) ; 0.93 (d, 3H, H2 Chol) ; 0.88 (d, 6H, H1 Chol) ; 0.69 (s, 3H, H3 Chol). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{44}\text{H}_{70}\text{O}_4$ (663.03) : C 79.71, H 10.64 ; trouvée : C 79.87, H 10.78.

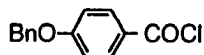
II- Synthèse de la chaîne en C18



4-benzyloxy-benzoate de méthyle (6).^{77,89} Solubilisez du 4-hydroxybenzoate de méthyle (54.00 g, 0.35 mol) dans du DMF (250 ml) et ajoutez du K_2CO_3 (50.00 g, 0.36 mol). Portez à 80°C pendant 15 minutes. Ajoutez lentement du chlorure de benzyle (50.00 g, 0.40 mol) et chauffez à 120°C pendant 3 heures. Refroidissez le milieu réactionnel et ajoutez du CH_2Cl_2 et de l'eau. Séparez les phases et lavez la phase organique par une solution saturée de NaOH, puis une solution de NaOH 2N. Séchez sur MgSO_4 et évaporez à sec. Purifiez le produit par recristallisation dans l'EtOH. Solide blanc (77.41 g, 90%), $F=97^\circ\text{C}$. ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) : 8.00 (d, 2H, H2 Ø) ; 7.43-7.26 (m, 5H, Bn) ; 7.00 (d, 2H, H3 Ø) ; 5.12 (s, 2H, CH_2 Bn) ; 3.89 (s, 3H, CH_3).

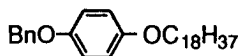


Acide 4-benzyloxybenzoïque (7).^{77,89} Agitez le composé 6 (89.00 g, 0.37 mol), du KOH (110.00 g, 1.96 mol) dans de l'EtOH (300 ml) à température ambiante pendant 4 heures. Acidifiez le milieu en ajoutant de l'acide chlorhydrique 37%, jusqu'à obtention d'un pH = 5. Filtrez, lavez à l'eau et séchez. Solide blanc (77.14 g, 92%), $F>250^\circ\text{C}$. ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) : 8.00 (d, 2H, H2 Ø) ; 7.43-7.26 (m, 5H, Bn) ; 7.00 (d, 2H, H3 Ø) ; 5.12 (s, 2H, CH_2 Bn). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (228.25) : C 73.67, H 5.30 ; trouvée : C 73.28, H 5.35.

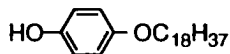


Chlorure de 4-benzyloxybenzoïque (8). Portez à reflux pendant 4 heures le composé 7 (7.00 g, 0.03 mol), du chlorure de thionyle (41.00 g, 0.35 mol) et du DMF (4 gouttes), dans du CH_2Cl_2 sec (300 ml). Evaporez

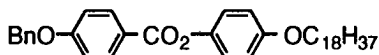
à sec. Solide blanc (7.04 g, 93%), F=195°C. $^1\text{H RMN}$ (200 MHz, CDCl_3) : 8.05 (d, 2H, H2 Ø) ; 7.43-7.26 (m, 5H, Bn) ; 7.07 (d, 2H, H3 Ø) ; 5.12 (s, 2H, CH_2 Bn).



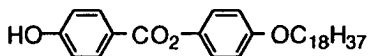
1-(4-benzyloxyphénoxy)-octadécane (9).⁹⁰ Portez à reflux de l'hydroquinone monobenzyléther (30.57 g, 0.15 mol), du bromooctadécane (49.64 g, 0.15 mol) et du K_2CO_3 (59.80 g, 0.43 mol), en solution dans du DMF (400 ml), pendant 5 heures. Refroidissez le milieu réactionnel et ajoutez du CH_2Cl_2 et de l'eau. Séparez les phases et extrayez la phase aqueuse avec du CH_2Cl_2 . Séchez sur MgSO_4 et évaporez à sec. Purifiez le produit par recristallisation dans l'EtOH. Solide beige argenté (47.00 g, 70%), F=88°C, ccm : hexane/AcOEt 4:1, $R_f=0.59$. $^1\text{H RMN}$ (200 MHz, CDCl_3) : 7.41-7.34 (m, 5H, Bn) ; 6.87 (q, 4H, H2-H3 Ø) ; 5.01 (s, 2H, CH_2 -Bn) ; 3.90 (t, 2H, OCH_2) ; 1.75 (qt, 2H, OCH_2CH_2) ; 1.17-1.35 (m, 30H, CH_2) ; 0.89 (t, 3H, CH_3).



1-(4-hydroxyphénoxy)-octadécane (10).⁹⁰ Laissez pendant 3 heures sous une pression de 4 bars d' H_2 , une solution du composé 9 (4.68 g, 0.01 mol) dans du CH_2Cl_2 (200 ml) avec du Pd/C (0.50 g). Filtrerez et évaporez à sec. Purifiez le produit par recristallisation dans l'hexane. Solide blanc (2.29 g, 61%), F=91°C, ccm : hexane/AcOEt 4:1, $R_f=0.26$. $^1\text{H RMN}$ (200 MHz, CDCl_3) : 6.77 (s, 4H, H2-H3 Ø) ; 4.42 (épaulement, 1H, OH) ; 3.89 (t, 2H, OCH_2) ; 1.73 (qt, 2H, OCH_2CH_2) ; 1.43-1.17 (m, 30H, CH_2) ; 0.88 (t, 3H, CH_3).



4-benzyloxy-benzoate de 4'-octadécyloxyphényle (11).^{74,77} Portez à reflux une nuit, le composé 10 (11.63 g, 0.03 mol), le composé 8 (9.31 g, 0.04 mol) et de la triéthylamine (3.20 g, 0.03 mol), en solution dans du CH_2Cl_2 sec (200 ml). Evaporez à sec. Purifiez le produit par recristallisation dans EtOH avec un peu de THF. Solide argenté (11.15 g, 62%), F=116°C, ccm : hexane/AcOEt 4:1, $R_f=0.51$. $^1\text{H RMN}$ (200 MHz, CDCl_3) : 8.14 (d, 2H, H3 $\text{BnO}\text{ØCO}_2$) ; 7.45-7.37 (m, 5H, Bn) ; 7.08 (t, 4H, H2 $\text{BnO}\text{ØCO}_2$ + H2 $\text{CO}_2\text{ØOC}_{18}\text{H}_{37}$) ; 6.92 (d, 2H, H3 $\text{CO}_2\text{ØOC}_{18}\text{H}_{37}$) ; 5.16 (s, 2H, CH_2 Bn) ; 3.96 (t, 2H, OCH_2) ; 1.79 (qt, 2H, OCH_2CH_2) ; 1.42 (qt, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ; 1.28 (m, 28H, CH_2) ; 0.88 (t, 3H, CH_3).

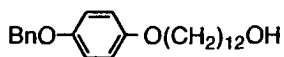


4-hydroxy-benzoate, de 4'-octadécyloxyphényle₃ (11).^{74,77} Laissez 5 heures sous une pression de 4 bars d'H₂, le composé 11 (8.24 g, 0.01 mol) en solution dans un mélange de CH₂Cl₂ (100 ml) et d'EtOH (10 ml) avec du Pd/C (0.80 g). Filtrez et évaparez à sec. Purifiez le produit par recristallisation dans l'hexane. Solide blanc (6.52 g, 92%), F=133°C, ccm : CH₂Cl₂/AcOEt 4:1, R_f=0.47. ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 8.11 (d, 2H, H3 HOØCO₂) ; 7.10 (d, 2H, H2 CO₂ØOC₁₈H₃₇) ; 6.92 (d, 4H, H2 HOØCO₂ + H3 CO₂ØC₁₈H₃₇) ; 5.29 (s, 1H, OH) ; 3.96 (t, 2H, OCH₂) ; 1.78 (qt, 2H, CH₂CH₂) ; 1.40 (qt, 2H, OCH₂CH₂CH₂) ; 1.28 (m, 28H, CH₂) ; 0.88 (t, 3H, CH₃). Analyse élémentaire calculée pour C₃₁H₄₆O₄ (482.70) : C 77.14, H 9.60 ; trouvée : C 76.95, H 9.85.

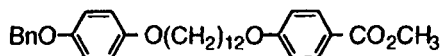
III- Synthèse de la chaîne en C12



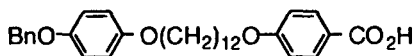
12-bromododécanol (13).⁸⁸ Extrayez en continue par de ligroïne (60-80°C, 1500 ml), une solution de dodécane-1,12-diol (30.00 g, 0.15 mol) dans de l'acide hydrobromique (300 ml, 2.67 mol). Une fois que la circulation de ligroïne est bien établie, chauffez à 50°C la solution d'acide hydrobromique et poursuivez l'extraction pendant 2 jours. Concentrez la solution de ligroïne, le produit cristallise. Solide blanc (28.31 g, 72%), F=34°C. ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 3.65 (t, 2H, CH₂OH) ; 3.41 (t, 2H, CH₂Br) ; 2.00-1.70 (m, 4H, CH₂CH₂OH + CH₂CH₂Br) ; 1.55 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂OH + CH₂CH₂CH₂Br) ; 1.50-1.30 (m, 12H, CH₂).



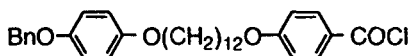
1-(4-benzyloxyphénoxy)-dodécane-12-ol (14). Mélangez dans du DMF (250 ml), le composé 13 (5.10 g, 19.23 mmol), de l'hydroquinone monobenzylether (4.60 g, 22.97 mmol) et du K₂CO₃ (7.90 g, 57.30 mmol). Portez à reflux pendant 6 heures. Extrayez le mélange réactionnel par du CH₂Cl₂, lavez à l'eau, séchez sur MgSO₄ et évaparez à sec. Purifiez le produit par recristallisation dans EtOH. Solide brun doré (3.84 g, 51%), F=102°C. ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 7.47-7.34 (m, 5H, Bn) ; 6.93-6.80 (m, 4H, H2-H3 CH₂OØOBn) ; 5.02 (s, 2H, CH₂ Bn) ; 3.91 (t, 2H, CH₂OØ) ; 3.65 (t, 2H, CH₂OH) ; 1.76 (q, 2H, CH₂CH₂OØ) ; 1.58 (q, 2H, CH₂CH₂OH) ; 1.50-1.20 (m, 16H, CH₂). Analyse élémentaire calculée pour C₂₅H₃₆O₃ (384.56) : C 78.08, H 9.44 ; trouvée : C 77.57, H 9.06.



*4-(4'-benzyloxyphénoxy)-dodécyloxybenzoate de méthyle (15).*⁹¹ Préparez une solution du composé **14** (1.90 g, 4.94 mmol) et de triphénylphosphine (1.80 g, 6.90 mmol), en solution dans du THF sec (70ml). Ajoutez goutte à goutte une solution de DEAD (dans du toluène, 6.50 g, 3.70 mmol) et de 4-hydroxybenzoate de méthyle (2.10 g, 13.80 mmol) dans du THF sec (40 ml). Agitez à température ambiante pendant 4 jours. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH_2Cl_2 , $R_f = 0.38$), et recristallisation dans l'EtOH. Solide blanc (2.54 g, 99%), $F=128^\circ\text{C}$. ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) : 7.99 (d, 2H, H2 $\text{CH}_2\text{O}\text{C}\text{O}_2\text{CH}_3$) ; 7.40-7.30 (m, 5H, Bn) ; 6.95-6.78 (m, 6H, H2-H3 $\text{CH}_2\text{O}\text{O}\text{Bn}$ + H3 $\text{CH}_2\text{O}\text{C}\text{O}_2\text{CH}_3$) ; 5.02 (s, 2H, CH_2 Bn) ; 4.01 (t, 2H, CH_2O) ; 3.90 (t, 2H, CH_2O) ; 3.89 (s, 3H, CH_3) ; 1.70 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1.60-1.10 (m, 16H, CH_2). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{O}_5$ (518.69) : C 76.42, H 8.16 ; trouvée : C 76.31, H 8.38.

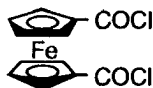


Acide 4-(4'-benzyloxyphénoxy)-dodécyloxybenzoïque (16). Mettez en suspension le composé **15** (0.70 g, 1.35 mmol) avec du KOH (0.80 g, 14.60 mmol) dans de l'EtOH (50 ml). Portez à reflux pendant 6 heures. Refroidissez le mélange réactionnel à 0°C et acidifiez avec une solution de HCl à 37%. Filtrez sous vide, lavez à l'eau et séchez. Solide blanc (0.66 g, 97%), $F>250^\circ\text{C}$. ^1H RMN (200 MHz, acétone- D_6) : 7.48-7.35 (m, 5H, Bn) ; 6.89 (q, 8H, H2-H3 $2\times\text{O}$) ; 5.05 (s, 2H, CH_2 Bn) ; 3.92 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{O}\text{O}\text{Bn}$) ; 3.52 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{O}\text{C}\text{O}\text{O}\text{H}$) ; 1.70 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1.60-1.20 (m, 16H, CH_2). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{O}_5$ (504.67) : C 76.16, H 7.99 ; trouvée : C 75.68, H 8.26.

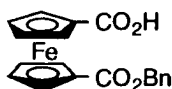


Chlorure de 4-(4'-benzyloxyphénolate)dodécyloxycarboxylique (17). Portez à reflux pendant 5 heures le composé **16** (0.13 g, 0.26 mmol), du chlorure de thionyle (0.03 g, 0.26 mmol) et du DMF (3 gouttes), en solution dans du CH_2Cl_2 sec (30ml). Evaporez à sec. Solide jaune pâle (0.13 g, 100%). ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) : 8.07 (d, 2H, H2 $\text{CH}_2\text{O}\text{C}\text{O}\text{Cl}$) ; 7.44-7.34 (m, 5H, Bn) ; 6.97-6.80 (m, 6H, H2-H3 $\text{CH}_2\text{O}\text{O}\text{Bn}$ + H3 $\text{CH}_2\text{O}\text{C}\text{O}\text{Cl}$) ; 5.01 (s, 2H, CH_2 Bn) ; 4.04 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{O}\text{C}\text{O}\text{Cl}$) ; 3.90 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{O}\text{O}\text{Bn}$) ; 1.73 (qt, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1.60-1.10 (m, 16H, CH_2).

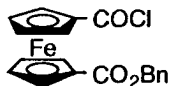
IV - Synthèse des unités ferrocényle



*Chlorure de ferrocène-1,1'-dicarboxylique (18).*⁹² Portez à reflux pendant 5 heures, de l'acide de ferrocène-1,1'-dicarboxylique (15.02 g, 0.05 mol), du chlorure d'oxalyle (69.50 g, 0.55 mol) et de la pyridine (3 ml), en solution dans du CH₂Cl₂ sec (200 ml). Evaporez à sec et extrayez à reflux par de la ligroïne. Evaporez à sec. Solide rouge (17.04 g, 100%), F=96°C . ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 5.06 (t, 4H, Cp) ; 4.77 (t, 4H, Cp).

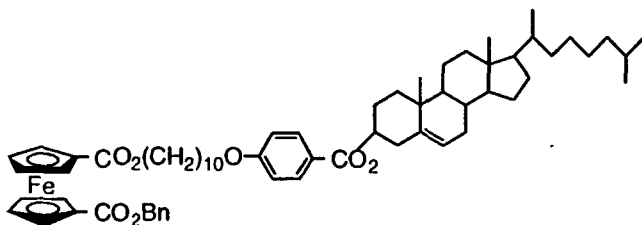


Acide de ferrocène-1-carboxybenzyl-1'-carboxylique (19). Dissolvez dans du CH₂Cl₂ sec (300 ml), le composé 18 (18.80 g, 0.06 mol). Ajoutez goutte à goutte une solution de benzylalcool (2.96 g, 0.03 mol) et de triéthylamine (2.77 g, 0.03 mol), dans du CH₂Cl₂ sec (50 ml). Laissez à température ambiante 24 heures, puis portez à reflux 48 heures. Evaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH₂Cl₂, R_f=0 ; puis CH₂Cl₂/AcOEt/MeOH 25:2:1, R_f=0.31), et par recristallisation dans un mélange CH₂Cl₂/ligroïne. Solide orange-brun (6.27 g, 63%), F=154°C . ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 7.50-7.37 (m, 5H, Bn) ; 5.29 (s, 2H, CH₂ Bn) ; 4.91 (t, 2H, Cp) ; 4.82 (t, 2H, Cp) ; 4.47 (t, 2H Cp) ; 4.35 (t, 2H, Cp). Analyse élémentaire calculée pour C₁₉H₁₆O₄ (364.18) : C 62.66, H 4.43 ; trouvée : C 62.50, H 4.84.

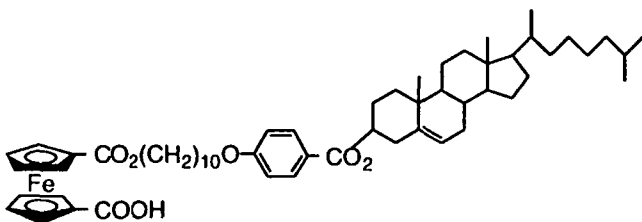


Chlorure de ferrocène-1-carboxybenzyl-1'-carboxylique (20). Portez à reflux 5 heures, le composé 19 (9.42 g, 0.03 mol), du chlorure d'oxalyle (16.37 g, 0.13 mol) et de la pyridine (2.25 g, 0.03 mol), en solution dans du CH₂Cl₂ sec (150 ml). Evaporez à sec et extrayez par de la ligroïne à reflux. Evaporez à sec. Solide marron-rouge (8.02 g, 81%), F=70°C . ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 7.50-7.37 (m, 5H, Bn) ; 5.29 (s, 2H, CH₂ Bn) ; 4.96 (t, 2H, Cp) ; 4.87 (t, 2H Cp) ; 4.54 (t, 2H Cp) ; 4.48 (t, 2H, Cp).

- avec la chaîne cholestéryle



Ferrocène-1-carboxy-((décadécyloxyphényl)-4-carboxycholestérol)-1'-carboxybenzyle (21). Portez à reflux pendant 24 heures le composé **20** (8.31 g, 0.02 mol), le composé **5** (13.82 g, 0.02 mol) et de la triéthylamine (2.62 g, 0.03 mol), en solution dans du CH_2Cl_2 sec (200 ml). Evaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 25:1, $R_f=0.90$) et recristallisation dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$. Solide orange (16.40 g, 78%). ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) : 7.98 (d, 2H, H3 O O CO $_2$) ; 7.46-7.38 (m, 5H, Bn) ; 6.90 (d, 2H, H2 O O CO $_2$) ; 5.43 (d large, 1H, R 2 C=CH Chol) ; 5.28 (s, 2H, CH $_2$ Bn) ; 4.86 (d, 2H, Cp) ; 4.80 (épaulement, 1H, CO $_2$ CH Chol) ; 4.78 (d, 2H, Cp) ; 4.40 (d, 2H, Cp) ; 4.27 (d, 2H, Cp) ; 4.15 (t, 2H, CH $_2$ CO $_2$) ; 3.99 (t, 2H, CH $_2$ O) ; 2.45 (d, 2H, CH $_2$ CH=CR 2 Chol) ; 2.05-0.86 (m, 54H, 16H Aliphatiques + 38H Chol) ; 0.70 (s, 3H, CH $_3$ Chol). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{63}\text{H}_{84}\text{O}_7\text{Fe}$ (1009.20) : C 74.98, H 8.39 ; trouvée : C 74.99, H 8.69.



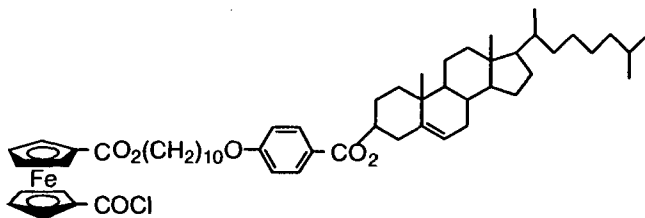
Voie indirecte, passage par le ferrocène protégé :

Acide de ferrocène-1-carboxy-((décadécyloxyphényl)-4-carboxycholestérol)-1'-carboxylique (22). Laissez sous une pression de 4 bars d' H_2 pendant 6 heures, le composé **21** (15.87 g, 0.02 mol) et du Pd/C (1.60 g), en solution dans un mélange de CH_2Cl_2 (150 ml) et d' EtOH (2 ml). Filtrez et évaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 25:1, $R_f=0.10$) et recristallisation dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{ligroïne}$. Solide orange (13.15 g, 91%). ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) : 7.98 (d, 2H, H3 O O CO $_2$) ; 6.90 (d, 2H, H2 O O CO $_2$) ; 5.43 (d large, 1H, R 2 C=CH Chol) ; 4.88 (m, 4H, Cp) ; 4.80-4.70 (épaulement, 1H, CO $_2$ CH Chol) ; 4.47 (m, 4H, Cp) ; 4.23 (t, 2H, CH $_2$ CO $_2$) ; 4.00 (t

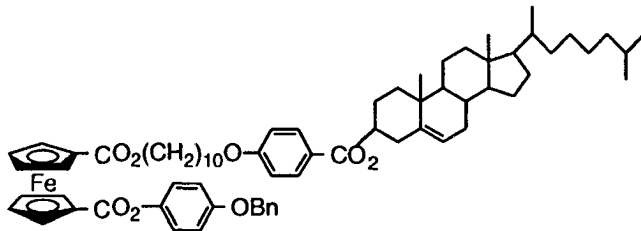
, 2H, CH₂O) ; 2.45 (d, 2H, CH₂CH=CR₂ Chol) ; 2.00-0.80 (m, 54H, 16H Aliphatiques + 38H Chol) ; 0.70 (s, 3H, CH₃ Chol). Analyse élémentaire calculée pour C₅₆H₇₈O₇Fe (919.08) : C 73.18, H 8.55 ; trouvée : C 73.14, H 8.44.

Voie directe :

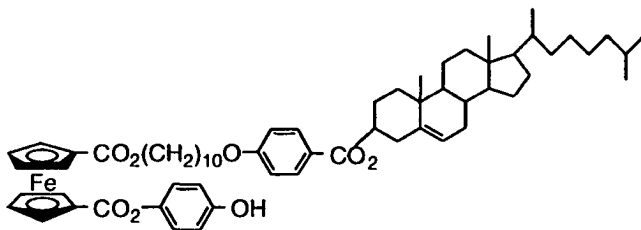
Acide de ferrocène-1-carboxyl-((décadécyloxyphényl)-4-carboxycholestérol)-1'-carboxylique (22). Mettez en solution le composé 18 (2.19 g, 6.01 mmol) et de la triéthylamine (0.74 g, 7.31 mmol), dans du CH₂Cl₂ sec (100 ml). Ajoutez goutte à goutte une solution du composé 5 (1.90 g, 2.87 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (150 ml). Laissez à température ambiante pendant 12 heures, puis portez à reflux pendant 24 heures. Evaporez à sec. Purifiez le produit par multiples chromatographies sur silice (CH₂Cl₂, R_f=0, puis CH₂Cl₂/AcOEt/MeOH 25:1:0.2, R_f=0.10) et recristallisation dans un mélange CH₂Cl₂/ligroïne. Solide orange (1.37 g, 52%). ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 7.98 (d, 2H, H₃ OØCO₂) ; 6.90 (d, 2H, H₂ OØCO₂) ; 5.43 (d large, 1H, R₂C=CH Chol) ; 4.88 (m, 4H, Cp) ; 4.80-4.70 (épaulement, 1H, CO₂CH Chol) ; 4.47 (m, 4H, Cp) ; 4.23 (t, 2H, CH₂CO₂) ; 4.00 (t, 2H, CH₂O) ; 2.45 (d, 2H, CH₂CH=CR₂ Chol) ; 2.00-0.80 (m, 54H, 16H Aliphatiques + 38H Chol) ; 0.70 (s, 3H, CH₃ Chol).



Chlorure de ferrocène-1-carboxy-((décadécyloxyphényl)-4-carboxycholestérol)-1'-carboxylique (23). Portez à reflux pendant 5 heures le composé 22 (0.33 g, 0.36 mmol), du chlorure d'oxalyle (0.22 g, 1.73 mmol) et de la triéthylamine (15 gouttes), en solution dans du CH₂Cl₂ sec (30 ml). Evaporez à sec. Extrayez à reflux par de la ligroïne. Solide rouge (0.34 g, 100%). ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 7.98 (d, 2H, H₃ OØCO₂) ; 6.90 (d, 2H, H₂ OØCO₂) ; 5.42 (d large, 1H, R₂C=CH Chol) ; 4.95 (s, 4H, Cp) ; 4.90-4.80 (épaulement, 1H, CO₂CH Chol) ; 4.63 (t, 2H, Cp) ; 4.54 (t, 2H, Cp) ; 4.23 (t, 2H, CH₂CO₂) ; 4.00 (t, 2H, CH₂O) ; 2.45 (d, 2H, CH₂CH=CR₂ Chol) ; 2.10-0.80 (m, 54H, 16H Aliphatiques + 38H Chol) ; 0.70 (s, 3H, CH₃ Chol).

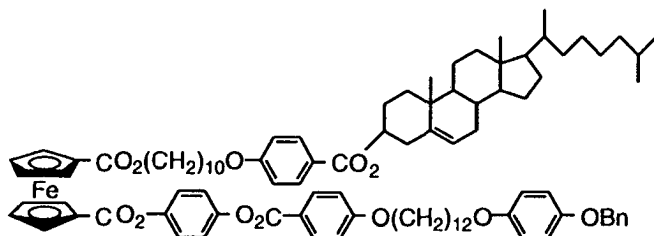


Ferrocène-1-carboxy-((décadécyloxyphényl)-4-carboxycholestérol)-1'-carboxy-(4-benzyloxyphényl) (24). Portez à reflux pendant une nuit, le composé 23 (0.33 g, 0.35 mmol), de l'hydroquinone monobenzylether (0.17 g, 0.85 mmol) et de la triéthylamine (0.29 g, 2.87 mmol), dans du CH_2Cl_2 sec (30 ml). Evaparez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 25:1, $R_f=0.64$) et recristallisation dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$. Solide orange (0.33 g, 86%). ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) : 7.98 (d, 2H, H3 O \emptyset CO $_2$) ; 7.40-7.30 (m, 5H, Bn) ; 7.15 (d, 2H, H2 CO $_2$ \emptyset OBn) ; 7.01 (d, 2H, H3 CO $_2$ \emptyset OBn) ; 6.89 (d, 2H, H2 O \emptyset CO $_2$) ; 5.42 (d large, 1H, R $_2$ C=CH Chol) ; 5.08 (s, 2H, CH $_2$ Bn) ; 4.96 (t, 2H, Cp) ; 4.91 (t, 2H, Cp) ; 4.90-4.70 (épaulement, 1H, CO $_2$ CH Chol) ; 4.51 (q, 4H, Cp) ; 4.20 (t, 2H, CO $_2$ CH $_2$) ; 3.99 (t, 2H, CH $_2$ O) ; 2.45 (d, 2H, CH $_2$ CH=CR $_2$ Chol) ; 2.00-0.88 (m, 54H, 16H Aliphatiques + 38H Chol) ; 0.70 (s, 3H, CH $_3$ Chol). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{69}\text{H}_{88}\text{O}_8\text{Fe}$ (1101.30) : C 75.25, H 8.05 ; trouvée : C 75.01, H 8.09.

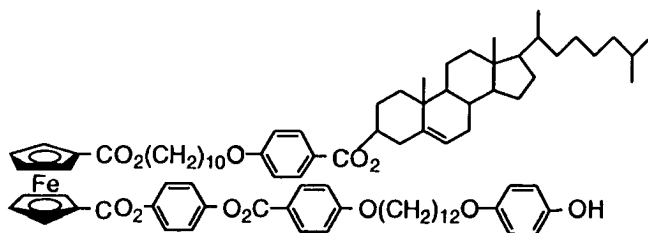


Ferrocène-1-carboxy-((décadécyloxyphényl)-4-carboxycholestérol)-1'-carboxy-(4-hydroxyphényl) (25). Laissez sous une pression de 4 bars d' H_2 toute une nuit, le composé 24 (0.28 g, 0.25 mmol) en solution dans un mélange de CH_2Cl_2 (30 ml) et d' EtOH (2 ml) avec du Pd/C (0.03 g). Filtrez et évaparez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 25:1, $R_f=0.11$) et recristallisation dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$. Solide orange (0.26 g, 100%). ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) : 7.98 (d, 2H, H3 O \emptyset CO $_2$) ; 7.09 (d, 2H, H2 CO $_2$ \emptyset OH) ; 6.89 (d, 2H, H2 O \emptyset CO $_2$) ; 6.84 (d, 2H, H3 CO $_2$ \emptyset OH) ; 5.42 (d large, 1H, R $_2$ C=CH Chol) ; 4.95 (t, 2H, Cp) ; 4.90 (t, 2H, Cp) ; 4.90-4.70 (épaulement, 1H, CO $_2$ CH Chol) ; 4.51 (q, 4H, Cp) ; 4.17 (t, 2H,

CO₂CH₂) ; 4.00 (t, 2H, CH₂O) ; 2.45 (d, 2H, CH₂CH=CR₂ Chol) ; 2.00-0.90 (m, 54H, 16H Aliphatiques + 38H Chol) ; 0.70 (s, 3H, CH₃ Chol). Analyse élémentaire calculée pour C₆₂H₈₂O₈Fe. (1011.17) : C 73.65, H 8.17 ; trouvée : C 73.63, H 8.20.



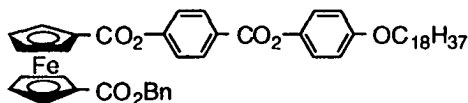
Ferrocène-1-carboxy-((décadécyloxyphényl)-4-carboxycholestérol)-1'-carboxy-(((4-phényl)-4'-carboxylatephénoxydodécyloxy)-4''-phénoxybenzyle) (26). Portez à reflux pendant une nuit le composé 25 (0.21 g, 0.21 mmol), le composé 17 (0.14 g, 0.27 mmol) et de la triéthylamine (0.28 g, 0.28 mmol), en solution dans du CH₂Cl₂ sec (40 ml). Evaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/AcOEt 25:1, R_f=0.70) et recristallisation dans de l'AcOEt. Solide orange clair (0.30 g, 96%). ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 8.15 (d, 2H, H₂ O₂CØOC₁₂H₂₄) ; 7.98 (d, 2H, H₃ C₁₀H₂₀OØCO₂) ; 7.78-7.35 (m, 5H, Ø Bn) ; 7.27 (s, 4H, H₂-H₃ CO₂ØO₂C) ; 6.99 (d, 2H, H₂ C₁₀H₂₀OØCO₂) ; 6.90-6.83 (m, 6H, H₂-H₃ OØOH + H₃ O₂CØOC₁₂H₂₄) ; 5.42 (d large, 1H, R₂C=CH Chol) ; 5.02 (s, 2H, CH₂ Bn) ; 4.91 (t, 2H, Cp) ; 4.90 (t, 2H, Cp) ; 4.90-4.70 (épaulement, 1H, CO₂CH Chol) ; 4.51 (q, 4H, Cp) ; 4.12 (t, 2H, CO₂CH₂) ; 3.99 (t, 2H, CH₂O C₁₀) ; 3.88 (t, 4H, 2x OCH₂ C₁₂) ; 2.45 (d, 2H, CH₂CH=CR₂ Chol) ; 2.00-0.90 (m, 74H, 36H Aliphatiques + 38H Chol) ; 0.70 (s, 3H, CH₃ Chol). Analyse élémentaire calculée pour C₉₄H₁₂₀O₁₂Fe (1497.82) : C 75.38, H 8.07 ; trouvée : C 75.29, H 8.14.



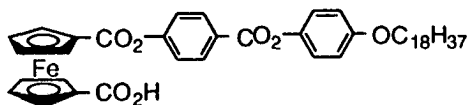
Ferrocène-1-carboxy-((décadécyloxyphényl)-4-carboxycholestérol)-1'-carboxy-(((4-phényl)-4'-carboxylatephénoxydodécyloxy)-4''-hydroxyphényl) (27). Laissez sous une pression de 4 bars d'H₂ toute une nuit, le composé 26 (0.30 g, 0.20 mmol) en solution dans un mélange de

CH_2Cl_2 (40 ml) et d'EtOH (2 ml) avec du Pd/C (0.03 g). Filtrez et évaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 25:1, $R_f=0.30$) et par recristallisation dans de l'AcOEt. Solide orange clair (0.27 g, 96%). $^1\text{H RMN}$ (200 MHz, CDCl_3) : 8.15 (d, 2H, H2 $\text{O}_2\text{C}\text{OOC}_{12}\text{H}_{24}$) ; 7.99 (d, 2H, H3 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}\text{O}\text{CO}_2$) ; 7.28 (s, 4H, H2-H3 $\text{CO}_2\text{OOC}_2\text{C}$) ; 6.98 (d, 2H, H2 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}\text{O}\text{CO}_2$) ; 6.88 (d, 2H, H3 $\text{O}_2\text{C}\text{OOC}_{12}\text{H}_{24}$) ; 6.77 (s, 4H, H2-H3 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}\text{O}\text{OH}$) ; 5.42 (d large, 1H, $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}$ Chol) ; 4.97 (t, 2H, Cp) ; 4.92 (t, 2H, Cp) ; 4.90-4.70 (épaulement, 1H, CO_2CH Chol) ; 4.52 (q, 4H, Cp) ; 4.21 (t, 2H, CH_2O C10) ; 4.05-3.89 (m, 6H, $1 \times \text{CO}_2\text{CH}_2 + 2 \times \text{OCH}_2$ C12) ; 2.45 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CR}_2$ Chol) ; 2.00-0.90 (m, 74H, 36H Aliphatiques + 38H Chol) ; 0.70 (s, 3H, CH_3 Chol). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{87}\text{H}_{114}\text{O}_{12}\text{Fe}$ (1407.70) : C 74.23, H 8.16 ; trouvée : C 74.58, H 8.39.

- avec la chaîne en C18



Ferrocène-1-carboxy-((4-phénylcarboxy)-4'-phénoxyoctadécane)-1'-carboxybenzyle (28). Portez à reflux pendant 24 heures, le composé 20 (2.12 g, 5.54 mmol), le composé 12 (2.67 g, 5.54 mmol) et de la triéthylamine (0.56 g, 5.53 mmol), en solution dans du CH_2Cl_2 sec (100 ml). Evaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 25:1, $R_f=0.93$) et recristallisation dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$. Solide orange (3.76 g, 82%), $F=91-92^\circ\text{C}$. $^1\text{H RMN}$ (200 MHz, CDCl_3) : 8.20 (d, 2H, H3 $\text{CO}_2\text{OOC}_2\text{C}$) ; 7.50-7.33 (m, 7H, Bn + H2 $\text{CO}_2\text{OOC}_2\text{C}$) ; 7.13 (d, 2H, H2 $\text{CO}_2\text{OOC}_{18}\text{H}_{37}$) ; 6.95 (d, 2H, H3 $\text{CO}_2\text{OOC}_{18}\text{H}_{37}$) ; 5.25 (s, 2H, CH_2 Bn) ; 4.94 (t, 2H, Cp) ; 4.92 (t, 2H, Cp) ; 4.52 (t, 2H, Cp) ; 4.45 (t, 2H, Cp) ; 3.96 (t, 2H, CH_2O) ; 1.90-1.65 (qt, 2H, OCH_2CH_2) ; 1.65-1.16 (m, 30H, CH_2) ; 0.88 (s, 3H, CH_3). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{50}\text{H}_{60}\text{O}_7\text{Fe}$ (828.87) : C 72.45, H 7.30 ; trouvée : C 72.12, H 7.53.



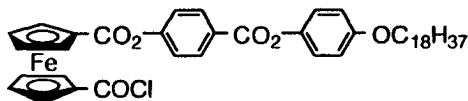
Voie indirecte, passage par le ferrocène protégé :

Acide de ferrocène-1-carboxy-((4-phénylcarboxy)-4'-phénoxyoctadécane)-1'-carboxylique (29).⁹³ Laissez 8 heures sous une pression de 4 bars d' H_2 , le composé 28 (3.67 g, 4.43 mmol) en solution dans un mélange

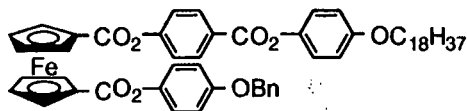
de CH_2Cl_2 (150 ml) et d'EtOH (2 ml) avec du Pd/C (0.38 g). Filtrez et évaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 25:1, $R_f=0.10$) et recristallisation dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$. Solide marron-rouge (1.18 g, 36%), $F=176-178^\circ\text{C}$. ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) : 8.27 (d, 2H, H3 CO_2OCO_2) ; 7.39 (d, 2H, H2 CO_2OCO_2) ; 7.13 (d, 2H, H2 $\text{CO}_2\text{OCOC}_{18}\text{H}_{37}$) ; 6.94 (d, 2H, H3 $\text{CO}_2\text{OCOC}_{18}\text{H}_{37}$) ; 5.02 (t, 2H, Cp) ; 4.96 (t, 2H, Cp) ; 4.58 (qt, 4H, Cp) ; 3.96 (t, 2H, CH_2O) ; 1.78 (qt, 2H, OCH_2CH_2) ; 1.60-1.10 (m, 30H, CH_2) ; 0.88 (s, 3H, CH_3). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{43}\text{H}_{54}\text{O}_7\text{Fe}$ (738.74) : C 69.91, H 7.37 ; trouvée : C 69.77, H 7.39.

Voie directe :

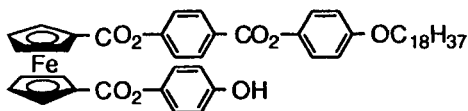
Acide de ferrocène-1-carboxy-((4-phénylcarboxy)-4'-phénoxyoctadécane)-1'-carboxylique (29).⁹³ Versez goutte à goutte une solution du composé 12 (1.47 g, 3.05 mmol), dans du benzène (200 ml) sur une solution du composé 18 (0.95 g, 3.05 mmol) et de pyridine (130 gouttes), dans du benzène (50 ml). Portez à reflux pendant 24 heures. Evaporez à sec. Purifiez le produit par multiples chromatographies sur silice (CH_2Cl_2 , $R_f=0$, puis $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}/\text{MeOH}$ 25:1:0.2, $R_f=0.10$) et recristallisation dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$. Solide marron-rouge (1.06 g, 47%), $F=176-178^\circ\text{C}$. ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) : 8.27 (d, 2H, H3 CO_2OCO_2) ; 7.39 (d, 2H, H2 CO_2OCO_2) ; 7.13 (d, 2H, H2 $\text{CO}_2\text{OCOC}_{18}\text{H}_{37}$) ; 6.94 (d, 2H, H3 $\text{CO}_2\text{OCOC}_{18}\text{H}_{37}$) ; 5.02 (t, 2H, Cp) ; 4.96 (t, 2H, Cp) ; 4.58 (qt, 4H, Cp) ; 3.96 (t, 2H, CH_2O) ; 1.78 (qt, 2H, OCH_2CH_2) ; 1.60-1.10 (m, 30H, CH_2) ; 0.88 (s, 3H, CH_3).



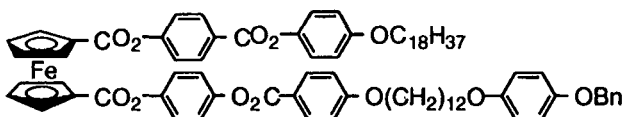
Chlorure de ferrocène-1-carboxy-((4-phénylcarboxy)-4'-phénoxyoctadécane)-1'-carboxylique (30).⁹³ Portez à reflux pendant 6 heures, le composé 29 (2.03 g, 2.75 mmol), du chlorure d'oxalyle (1.50 g, 11.82 mmol) et de la pyridine (92 gouttes), en solution dans du CH_2Cl_2 sec (150 ml). Evaporez à sec. Solide rouge (2.08 g, 100%), $F=103-105^\circ\text{C}$. ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) : 8.28 (d, 2H, H3 CO_2OCO_2) ; 7.38 (d, 2H, H2 CO_2OCO_2) ; 7.12 (d, 2H, H2 $\text{CO}_2\text{OCOC}_{18}\text{H}_{37}$) ; 6.92 (d, 2H, H3 $\text{CO}_2\text{OCOC}_{18}\text{H}_{37}$) ; 5.09 (s, 2H, Cp) ; 5.03 (s, 2H, Cp) ; 4.75 (s, 2H, Cp) ; 5.67 (s, 2H, Cp) ; 3.95 (t, 2H, CH_2O) ; 1.78 (qt, 2H, OCH_2CH_2) ; 1.50-1.22 (m, 30H, CH_2) ; 0.88 (s, 3H, CH_3).



Ferrocène-1-carboxy-((4-phénylcarboxy)-4'-phénoxyoctadécane)-1'-carboxy-(4-benzyloxyphényle) (31). Préparez une solution du composé 30 (2.08 g, 2.75 mmol), d'hydroquinone monobenzylether (0.96 g, 4.79 mmol) et de triéthylamine (1.61 g, 15.91 mmol), dans du CH₂Cl₂ sec (180 ml). Portez à reflux pendant 16 heures. Evapore à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/AcOEt 25:1, R_f =0.87) et recristallisation dans l'EtOH. Solide orange clair (2.28 g, 90%), F=118-119°C. ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 8.20 (d, 2H, H₃ CO₂∅CO₂) ; 7.44-7.33 (m, 7H, Bn + H₂ CO₂∅CO₂) ; 7.10 (d, 4H, H₂ CO₂∅OC₁₈H₃₇ + H₂ CO₂∅OBn) ; 6.93 (m, 4H, H₃ CO₂∅OC₁₈H₃₇ + H₃ CO₂∅OBn) ; 5.08 (s, 4H, Cp) ; 5.05 (s, 2H, CH₂ Bn) ; 4.64 (s, 2H, Cp) ; 4.62 (s, 2H, Cp) ; 3.96 (t, 2H, CH₂O) ; 1.78 (qt, 2H, OCH₂CH₂) ; 1.60-1.10 (m, 30H, CH₂) ; 0.88 (s, 3H, CH₃). Analyse élémentaire calculée pour C₅₆H₆₄O₈Fe (920.96) : C 73.03, H 7.00 ; trouvée : C 72.85, H 7.02.

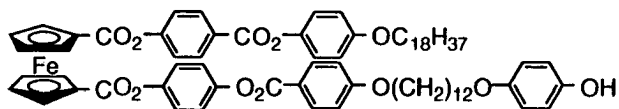


Ferrocène-1-carboxy-((4-phénylcarboxy)-4'-phénoxyoctadécane)-1'-carboxy-(4-hydroxyphényle) (32). Laissez une nuit sous une pression de 4 bars d'H₂, une solution du composé 31 (1.36 g, 1.48 mmol) dans du CH₂Cl₂ (150 ml) avec du Pd/C (0.14 g). Filtrez et évaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/AcOEt 25:1, R_f=0.25) et recristallisation dans un mélange CH₂Cl₂/hexane. Solide orange clair (1.10 g, 90%), F=122°C ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 8.20 (d, 2H, H₃ CO₂∅CO₂) ; 7.31 (d, 2H, H₂ CO₂∅CO₂) ; 7.11 (d, 2H, H₂ CO₂∅OC₁₈H₃₇) ; 7.07 (d, 2H, H₂ CO₂∅OH) ; 6.99 (d, 2H, H₃ CO₂∅OC₁₈H₃₇) ; 6.79 (d, 2H, H₃ CO₂∅OH) ; 5.07 (s, 4H, Cp) ; 4.64 (s, 2H, Cp) ; 4.62 (s, 2H, Cp) ; 3.96 (t, 2H, CH₂O) ; 1.49 (qt, 2H, OCH₂CH₂) ; 1.60-1.10 (m, 30H, CH₂) ; 0.88 (s, 3H, CH₃). Analyse élémentaire calculée pour C₄₉H₅₈O₈Fe (830.84) : C 70.84, H 7.04 ; trouvée : C 70.69, H 7.08.



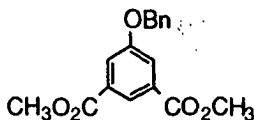
Ferrocène-1-carboxy-((4-phénylcarboxy)-4'-phénoxyoctadécane)-1'-carboxy-(4-(12-phénoxy)phényle)

1'-carboxy-((4-phényl)-4'-carboxylatephénoxydodécyloxy)-4''-benzyloxyphényle (33). Mélangez à reflux pendant 1 nuit, le composé 32 (0.74 g, 0.89 mmol), le composé 17 (0.41 g, 0.85 mmol) et de la triéthylamine (0.69g, 6.82 mmol), en solution dans du CH₂Cl₂ sec (100 ml). Evaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/AcOEt 25:1, R_f=0.76) et recristallisation dans du CH₂Cl₂. Solide rouge (0.96 g, 86%), F=121°C. ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 8.19 (d, 2H, H3 CO₂ØCO₂) ; 8.12 (d, 2H, H2 O₂CØOC₁₂H₂₄) ; 7.43-7.29 (m, 7H, H2 CO₂ØCO₂ + Bn) , 7.21 (d, 4H, H2-H3 CO₂ØO₂C) ; 7.10 (d, 2H, H2 CO₂ØOC₁₈H₃₇) ; 6.93 (d, 2H, H3 CO₂ØOC₁₈H₃₇) ; 6.90 (m, 4H, H2-H3 C₁₂H₂₄OØOBn) ; 6.83 (d, 2H, H3 O₂CØOC₁₂H₂₄) ; 5.11 (s, 4H, Cp) ; 5.01 (s, 2H, CH₂ Bn) ; 4.66 (s, 4H, Cp) ; 4.04 (t, 2H, OCH₂ C12) ; 3.96, t, 2H, OCH₂ C18) ; 3.90 (t, 2H, OCH₂ C12) ; 1.90-1.70 (m, 6H, OCH₂CH₂ 1x C18 + 2x C12) ; 1.60-1.30 (m, 46H, CH₂) ; 0.90 (s, 3H, CH₃). Analyse élémentaire calculée pour C₈₁H₉₆O₁₂Fe (1317.49) : C 73.84, H 7.34 ; trouvée : C 73.76, H 7.31.

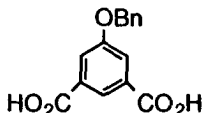


Ferrocène-1-carboxy-((4-phénylcarboxy)-4'-phénoxyoctadécane)-1'-carboxy-((4-phényl)-4'-carboxylatephénoxydodécyloxy)-4''-hydroxyphényle (34). Laissez sous une pression de 4 bars d'H₂ pendant 1 nuit, une solution du composé 33 (1.86 g, 1.41 mmol) dans du CH₂Cl₂ (200 ml) avec du Pd/C (0.19 g). Filtrerez et évaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/AcOEt 25:1, R_f=0.49). Solide orange clair (1.51 g, 87%). ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 8.22 (d, 2H, H3 CO₂ØCO₂) ; 8.12 (d, 2H, H2 O₂CØOC₁₂H₂₄) ; 7.34 (d, 2H, H2 CO₂ØCO₂) ; 7.22 (d, 4H, H2-H3 CO₂ØO₂C) ; 7.11 (d, 2H, H2 CO₂ØOC₁₈H₃₇) ; 6.95 (d, 2H, H3 CO₂ØOC₁₈H₃₇) ; 6.91 (d, 2H, H3 O₂CØOC₁₂H₂₄) ; 6.75 (q, 4H, H2-H3 C₁₂H₂₄OØOH) ; 5.10 (s, 4H, Cp) ; 4.66 (s, 2H, Cp) ; 4.65 (s, 2H, Cp) ; 4.04 (t, 2H, OCH₂ C12) ; 3.96 (t, 2H, OCH₂ C18) ; 3.88 (t, 2H, OCH₂ C12) ; 1.90-1.70 (m, 6H, OCH₂CH₂ 1x C18 + 2x C12) ; 1.60-1.30 (m, 46H, CH₂) ; 0.88 (s, 3H, CH₃). Analyse élémentaire calculée pour C₇₄H₉₀O₁₂Fe (1227.36) : C 72.42, H 7.39 ; trouvée : C 72.31, H 7.45.

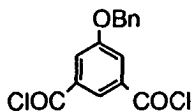
V- Synthèse des dendrimères à coeur arylester



5-benzyl-1,3-benzoate de diméthyle (35).⁷⁸ Portez à reflux pendant une nuit, un mélange de diméthyle-5-hydrophthalate (3.00 g, 14.27 mmol), de bromure de benzyle (2.68 g, 15.67 mmol) et de K_2CO_3 (5.92 g, 42.57 mmol), en solution dans de l'acétone (150 ml). Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH_2Cl_2 , $R_f=0.85$). Solide blanc (3.60 g, 84%), $F=70^\circ C$. 1H RMN (200 MHz, $CDCl_3$) : 8.30 (t, 1H, H4 \emptyset) ; 7.84 (d, 2H, H2 \emptyset) ; 7.45-7.27 (m, 5H, Bn) ; 5.15 (s, 2H, CH_2 Bn) ; 3.94 (s, 6H, 2x CO_2CH_3). Analyse élémentaire calculée pour $C_{17}H_{16}O_5$ (300.31) : C 67.99, H 5.37 ; trouvée : C 67.95, H 5.44.

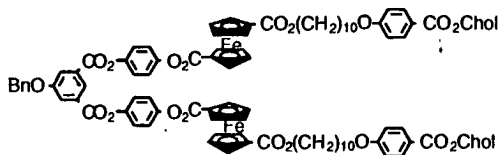


Acide-5-benzyl-1,3-benzènedioïque (36).⁷⁸ Mélangez le composé 35 (0.20 g, 0.67 mmol) et du KOH (0.40 g, 7.10 mmol), dans de l'EtOH (50 ml). Portez à reflux pendant 5 heures. Neutralisez à froid avec de l'HCl à 37%. Filtrez, lavez à l'eau et séchez. Solide blanc (0.15 g, 83%), $F>250^\circ C$. Analyse élémentaire calculée pour $C_{15}H_{12}O_5$ (272.26) : C 66.17, H 4.44 ; trouvée : C 66.14, H 4.67.

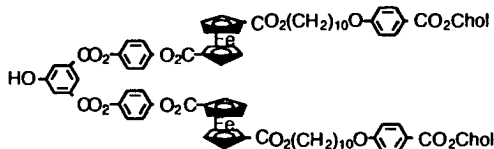


Chlorure de 5-benzyl-1,3-benzènedioïque (37). Portez à reflux pendant 6 heures, le composé 36 (0.05 g, 0.18 mmol), du chlorure de thionyle (0.30 g, 2.52 mmol) et du DMF (6 gouttes), en solution dans du CH_2Cl_2 sec (40 ml). Evaporez à sec. Solide beige (0.06 g, 100%).

- série Fc-Phe-Chol

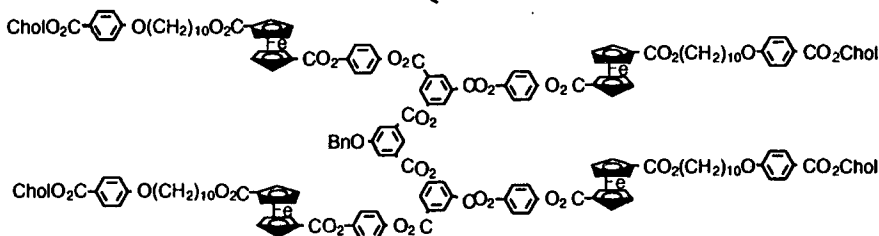


Phényl-1,3-carboxyphényl-4-[ferrocène-1-carboxy-((décadécyloxy phényl)-4-carboxycholestérol)-1'-carboxy]-5-benzyle (38). Portez à reflux pendant 7 heures, le composé 37 (0.0284 mg, 0.092 mmol), le composé 25 (0.1875 g, 0.185 mmol) et de la triéthylamine (0.02 g, 0.198 mmol), en solution dans du CH_2Cl_2 sec (30 ml). Evaporez à sec. Purifiez par chromatographie sur silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 25:1, $R_f=0.94$). Solide orange (0.1268 g, 61%). ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) : 8.64 (s large, 1H, H4 Ø central) ; 8.07 (d, 2H, H2 Ø central) ; 7.97 (d, 4H, H3 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}\text{Ø}\text{CO}_2$) ; 7.46-7.39 (m, 5H, Bn) ; 7.32 (s, 8H, H2-H3 $\text{CO}_2\text{Ø}\text{O}_2\text{C}$) ; 6.88 (d, 4H, H2 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}\text{Ø}\text{CO}_2$) ; 5.42 (d large, 2H, $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}$ Chol) ; 5.23 (s, 2H, CH_2 Bn) ; 4.97 (t, 4H, Cp) ; 4.92 (qt, 4H, Cp) ; 4.90-4.70 (épaulement, 2H, CO_2CH Chol) ; 4.52 (m, 8H, Cp) ; 4.14 (t, 4H, CH_2O) ; 3.96 (t, 4H, CO_2CH_2) ; 2.42 (d, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CR}_2$ Chol) ; 2.09-0.90 (m, 108H, 32H Aliphatiques + 76H Chol) ; 0.70 (s, 6H, CH_3 Chol). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{139}\text{H}_{172}\text{O}_{19}\text{Fe}_2$ (2258.57) : C 73.92, H 7.68 ; trouvée : C 73.76, H 7.60.

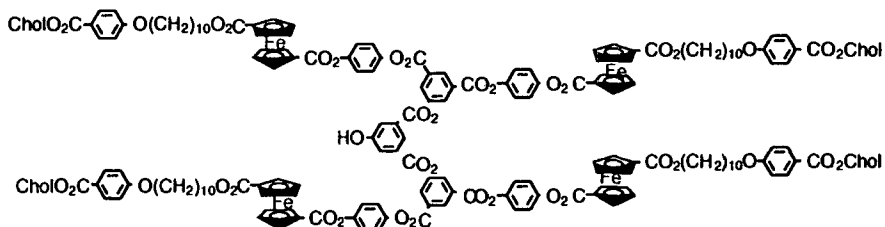


Phényl-1,3-carboxyphényl-4-[ferrocène-1-carboxy-((décadécyloxy phényl)-4-carboxycholestérol)-1'-carboxy]-5-hydroxyle (39). Laissez sous une pression de 4 bars d' H_2 , pendant 8 heures, le composé 38 (1.0119 g, 0.448 mmol) et du Pd/C (0.20 g), en solution dans du CH_2Cl_2 (50 ml). Filtrez et évaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 25:1, $R_f=0.63$) et recristallisation dans l' AcOEt . Solide orange (0.9132 g, 94%). ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) : 8.59 (s large, 1H, H4 Ø central) ; 7.99 (d, 4H, H3 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}\text{Ø}\text{CO}_2$) ; 7.97 (s, 2H, H2 Ø central) ; 7.31 (s, 8H, H2-H3 $\text{CO}_2\text{Ø}\text{O}_2\text{C}$) ; 6.88 (d, 4H, H2 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}\text{Ø}\text{CO}_2$) ; 5.43 (d large, 2H, $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}$ Chol) ; 4.93 (t, 4H, Cp) ; 4.83 (t, 4H, Cp) ; 4.80-4.70 (épaulement, 2H, CO_2CH Chol) ; 4.53 (t, 8H, Cp) ; 4.15 (t, 4H, CH_2O) ; 3.98 (t, 4H, CO_2CH_2) ; 2.45 (d, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CR}_2$ Chol) ; 2.06-0.86 (m, 108H, 32H Aliphatiques + 76H Chol) ; 0.70 (s, 6H, CH_3 Chol). Analyse élémentaire calculée pour

$C_{132}H_{166}O_{19}Fe_2$ (2168.45) : C 73.11, H 7.72 ; trouvée : C 73.12, H 7.76.

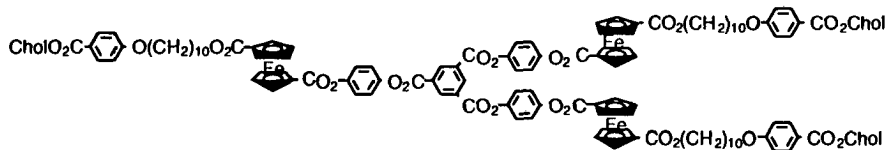


Phényl-1,3-carboxyphényl-[3,5-carboxyphényl-4-[ferrocène-1-carboxy-((décadécyloxyphényl)-4-carboxycholestérol)-1'-carboxy]]-5-benzyle (40). Portez à reflux une nuit, le composé 39 (0.1498 g, 0.069 mmol), le composé 37 (0.0076 g, 0.025 mmol) et de la triéthylamine (3 gouttes), en solution dans du CH_2Cl_2 sec (30ml). Evaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH_2Cl_2 /heptane/acétone 10:2:0.5, $R_f=0.83$). Solide orange (0.0708 g, 63%). 1H RMN (200 MHz, $CDCl_3$) : 8.97 (s, 2H, H4 Ø périphériques) ; 8.71 (s, 1H, H4 Ø central) ; 8.38 (s, 4H, H2 Ø périphériques) ; 8.13 (s large, 2H, H2 Ø central) ; 7.96 (d, 8H, H3 $C_{10}H_{20}O\emptyset CO_2$) ; 7.49-7.40 (m, 5H, Bn) ; 7.27 (s, 16H, H2-H3 $CO_2\emptyset O_2C$) ; 6.87 (d, 8H, H2 $C_{10}H_{20}O\emptyset CO_2$) ; 5.41 (d large, 4H, $R_2C=CH$ Chol) ; 5.26 (s, 2H, CH_2 Bn) ; 4.97 (m, 8H, Cp) ; 4.92 (m, 8H, Cp) ; 4.90-4.70 (épaulement, 4H, CO_2CH Chol) ; 4.52 (m, 16H, Cp) ; 4.21 (t, 8H, CH_2O) ; 3.96 (t, 8H, CO_2CH_2) ; 2.42 (d, 8H, $CH_2CH=CR_2$ Chol) ; 2.10-0.85 (m, 216H, 64H Aliphatiques + 152H Chol) ; 0.68 (s, 12H, CH_3 Chol). Analyse élémentaire calculée pour $C_{279}H_{340}O_{41}Fe_4$ (4573.12) : C 73.28, H 7.49 ; trouvée : C 73.33, H 7.69.



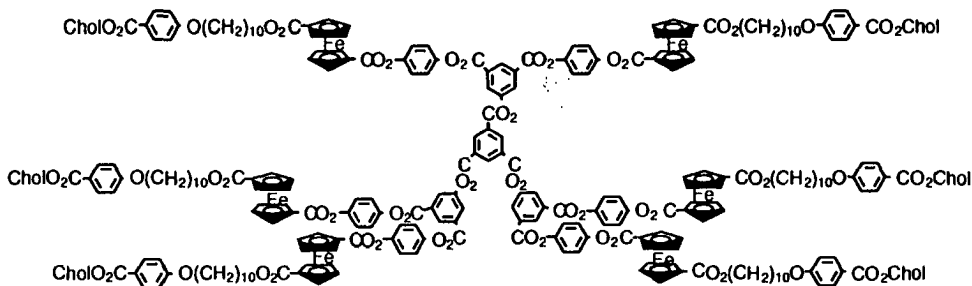
Phényl-1,3-carboxyphényl-[3,5-carboxyphényl-4-[ferrocène-1-carboxy-((décadécyloxyphényl)-4-carboxycholestérol)-1'-carboxy]]-5-hydroxyle (41). Laissez sous une pression de 4 bars d' H_2 pendant une nuit, le composé 40 (0.5689 g, 0.124 mmol) en solution dans du CH_2Cl_2 (30 ml) avec du Pd/C (0.12 g). Filtrez et évaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH_2Cl_2 /heptane/acétone 10:2:0.5, $R_f=0.68$). Solide orange (0.4937 g, 89%). 1H RMN (200 MHz, $CDCl_3$) :

8.96 (s, 2H, H4 Ø périphériques) ; 8.63 (s large, 1H, H4 Ø central) ; 8.34 (d, 4H, H2 Ø périphériques) ; 8.05 (s large, 2H, H2 Ø central) ; 7.98 (d, 8H, H3 C₁₀H₂₀OØCO₂) ; 7.26 (s, 16H, H2-H3 CO₂ØO₂C) ; 6.87 (d, 8H, H2 C₁₀H₂₀OØCO₂) ; 5.42 (d large, 4H, R₂C=CH Chol) ; 4.97 (t, 8H, Cp) ; 4.92 (t, 8H, Cp) ; 4.90-4.70 (épaulement, 4H, CO₂CH Chol) ; 4.51 (m, 16H, Cp) ; 4.15 (t, 8H, CH₂O) ; 3.96 (t, 8H, CO₂CH₂) ; 2.45 (d, 8H, CH₂CH=CR₂ Chol) ; 2.05-0.78 (m, 216H, 64H Aliphatiques + 152H Chol) ; 0.69 (s, 12H, CH₃ Chol). Analyse élémentaire calculée pour C₂₇₂H₃₃₄O₄₁Fe₄ (4482.99) : C 72.88, H 7.51 ; trouvée : C 72.87, H 7.63.



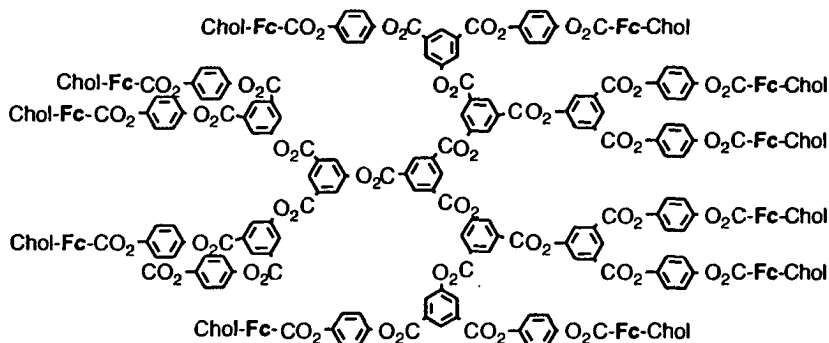
G0-(Fc-Phe-Chol)₃

Phényl-1,3,5-carboxyphényl-4-[ferrocène-1-carboxy-((décadécylphényl)-4-carboxycholestérol)-1'-carboxy] (42). Portez à reflux pendant 17 heures le composé **25** (0.3080 g, 0.305 mmol), du chlorure d'acide trimésique (0.0270 g, 0.102 mmol) et de la triéthylamine (10 gouttes), en solution dans du CH₂Cl₂ sec (30 ml). Evaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/AcOEt 25:1, R_f=0.80) et recristallisation dans l'AcOEt. Solide orange (0.2880 g, 89%). ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 9.26 (s, 3H, Ø central) ; 7.97 (d, 6H, H3 C₁₀H₂₀OØCO₂) ; 7.36 (s, 12H, H2-H3 CO₂ØO₂C) ; 6.88 (d, 6H, H2 C₁₀H₂₀OØCO₂) ; 5.42 (d large, 3H, R₂C=CH Chol) ; 4.98 (t, 6H, Cp) ; 4.93 (t, 6H, Cp) ; 4.90-4.70 (épaulement, 3H, CO₂CH Chol) ; 4.53 (qt, 12H, Cp) ; 4.22 (t, 6H, CH₂O) ; 3.98 (t, 6H, CO₂CH₂) ; 2.44 (d, 6H, CH₂CH=CR₂ Chol) ; 2.05-0.94 (m, 162H, 48H Aliphatiques + 114H Chol) ; 0.70 (s, 9H, CH₃ Chol). Analyse élémentaire calculée pour C₁₉₅H₂₄₆O₂₇Fe₃ (3189.61) : C 73.43, H 7.77 ; trouvée : C 73.47, H 7.80.



G1-(Fc-Phe-Chol)₆

Phényl-1,3,5-carboxyphényl-[3,5-carboxyphényl-4-[ferrocène-1-carboxy-((décadécyloxyphényl)-4-carboxycholestérol)-1'-carboxy]] (43). Portez à reflux une nuit, le composé 39 (0.0716 g, 0.033 mmol), du chlorure d'acide trimésique (0.0027 g, 0.010 mmol) et de la triéthylamine (6 gouttes), en solution dans du CH₂Cl₂ sec (30ml). Evaparez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/heptane/acétone 10:2:0.5, R_f=0.82) et recristallisation dans l'heptane. Solide orange (0.0418 g, 62%). ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 9.37 (d, 3H, Ø central) ; 9.01 (s large, 3H, H4 Ø périphériques) ; 8.43 (s large, 6H, H2 Ø périphériques) ; 7.96 (d, 12H, H3 C₁₀H₂₀OØCO₂) ; 7.34 (s, 24H, H2-H3 CO₂ØO₂C) ; 6.87 (d, 12H, H2 C₁₀H₂₀OØCO₂) ; 5.41 (d large, 6H, R2C=CH Chol) ; 4.98 (m, 12H, Cp) ; 4.92 (m, 12H, Cp) ; 4.80-4.70 (épaulement, 6H, CO₂CH Chol) ; 4.52 (m, 24H, Cp) ; 4.21 (t, 12H, CH₂O) ; 3.97 (t, 12H, CO₂CH₂) ; 2.42 (d, 12H, CH₂CH=CR2 Chol) ; 1.99-0.86 (m, 324H, 96H Aliphatiques + 228H Chol) ; 0.70 (s, 18H, CH₃ Chol). Analyse élémentaire calculée pour C₄₀₅H₄₉₈O₆₀Fe₆ (6661.44) : C 73.02, H 7.53 ; trouvée : C 72.98, H 7.44.

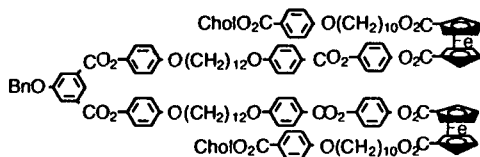


G2-(Fc-Phe-Chol)₁₂

Phényl-1,3,5-carboxyphényl-[3,5-carboxyphényl-[3,5-carboxyphényl-4-[ferrocène-1-carboxy-((décadécyloxyphénoxy)-4-carboxycholestérol)-1'-carboxy]]] (44). Portez à reflux pendant une nuit, le composé

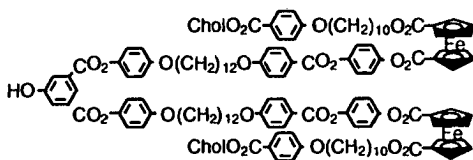
41 (0.1323 g, 0.030 mmol), du chlorure d'acide trimésique (0.0024 g, 0.009 mmol) et de la triéthylamine (3 gouttes), en solution dans du CH_2Cl_2 sec (20 ml). Evaparez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH_2Cl_2 /heptane/acétone 10:2:0.5, $R_f=0.81$) et recristallisation dans un mélange CH_2Cl_2 /heptane. Solide orange clair (0.1033 g, 84%). ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) : 9.40 (s, 3H, \emptyset central) ; 9.08 (s, 3H, H4 \emptyset intermédiaires) ; 8.98 (s, 6H, H4 \emptyset périphériques) ; 8.51 (s, 6H, H2 \emptyset intermédiaires) ; 8.40 (s, 12H, H2 \emptyset périphériques) ; 7.95 (d, 24H, H3 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}\emptyset\text{CO}_2$) ; 7.26 (s, 48H, H2-H3 $\text{CO}_2\emptyset\text{O}_2\text{C}$) ; 6.87 (d, 24H, H2 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}\emptyset\text{CO}_2$) ; 5.40 (d large, 12H, $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}$ Chol) ; 4.96 (m, 24H, Cp) ; 4.90 (m, 24H, Cp) ; 4.90-4.70 (épaulement, 12H, CO_2CH Chol) ; 4.50 (m, 48H, Cp) ; 4.19 (t, 24H, CH_2O) ; 3.96 (t, 24H, CO_2CH_2) ; 2.43 (d, 24H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CR}_2$ Chol) ; 1.99-0.86 (m, 648H, 192H Aliphatiques + 456H Chol) ; 0.70 (s, 36H, CH_3 Chol). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{825}\text{H}_{1002}\text{O}_{126}\text{Fe}_{12}$ (13605.08) : C 72.83, H 7.42 ; trouvée : C 72.94, H 7.32.

- série Fc-C12-Chol

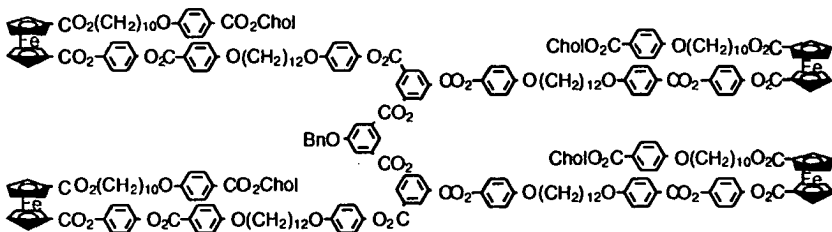


Phényl-1,3-carboxyphényl-4-[ferrocène-1-carboxy-((décadécyloxy phényl)-4-carboxycholestérol)-1'-carboxy-((4-phénylcarboxylate)-4'-phénoxydodécyloxy)]-5-benzyle (45). Portez à reflux pendant une nuit le composé 27 (0.5080 g, 0.36 mmol), le composé 37 (0.0556, 0.18 mmol) et de la triéthylamine (0.33 g, 3.26 mmol), en solution dans du CH_2Cl_2 sec (40 ml). Evaparez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH_2Cl_2 /AcOEt 25:1, $R_f=0.95$) et recristallisation dans l'AcOEt. Solide orange (0.4116 g, 75%). ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) : 8.60 (s large, 1H, H4 \emptyset central) ; 8.15 (d, 4H, H2 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}\emptyset\text{CO}_2$) ; 8.03 (d, 2H, H2 \emptyset central) ; 7.98 (d, 4H, H3 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}\emptyset\text{CO}_2$) ; 7.40-7.38 (m, 5H, Bn) ; 7.28 (s, 8H, H2-H3 $\text{CO}_2\emptyset\text{O}_2\text{C}$) ; 7.13 (d, 4H, H2 $\text{CO}_2\emptyset\text{OC}_{12}\text{H}_{24}$) ; 7.00-6.86 (m, 12H, H2 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}\emptyset\text{CO}_2$ + H3 $\text{CO}_2\emptyset\text{OC}_{12}\text{H}_{24}$ + H3 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}\emptyset\text{CO}_2$) ; 5.41 (d large, 2H, $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}$ Chol) ; 5.21 (s, 2H, CH_2 -Bn) ; 4.96 (t, 4H, Cp) ; 4.92 (t, 4H, Cp) ; 4.90-4.70 (épaulement, 2H, CO_2CH Chol) ; 4.51 (m, 8H, Cp) ; 4.21 (t, 4H, CO_2CH_2) ; 4.08-3.95 (m, 12H, CH_2O 1x C10 + 2x C12) ; 2.45 (d, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CR}_2$ Chol) ; 2.00-1.90 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 1x C10 + 2x C12) ; 1.90-1.60 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 1x C10 + 2x C12) ; 1.60-0.90 (m, 124H, 48H Aliphatiques

+ 76H Chol) ; 0.70 (s, 6H, CH₃ Chol). Analyse élémentaire calculée pour C₁₈₉H₂₃₆O₂₇Fe₂ (3051.62) : C 74.39, H 7.79 ; trouvée : C 74.32, H 7.81.

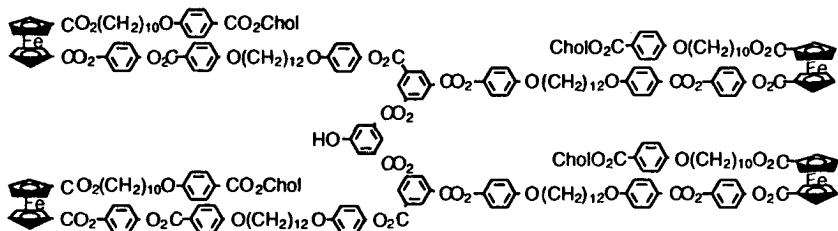


Phényl-1,3-carboxyphényl-4-[ferrocène-1-carboxy-((décadécyloxyphénoxy)-4-carboxycholestérol)-1'-carboxy-((4-phénylcarboxylate)-4'-phénoxydodécyloxy)]-5-hydroxyle (46). Laissez sous une pression de 2 bars d'H₂ pendant 2 jours, le composé 45 (0.4840 g, 0.16 mmol) en solution dans un mélange de CH₂Cl₂ (20 ml) et d'EtOH (2ml) avec du Pd/C (0.05 g). Filtrez et évaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/AcOEt 25:1, R_f=0.90) et recristallisation dans l'AcOEt. Solide orange (0.2960, 63%). ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 8.55 (s large, 1H, H4 Ø central) ; 8.15 (d, 4H, H2 C₁₂H₂₄OØCO₂) ; 7.93 (d, 4H, H3 C₁₀H₂₀OØCO₂) ; 7.90 (d, 2H, H2 Ø central) ; 7.28 (s, 8H, H2-H3 CO₂ØO₂C) ; 7.12 (d, 4H, H3 CO₂ØOC₁₂H₂₄) ; 7.00-6.86 (q, 12H, H2 C₁₀H₂₀OØCO₂ + H3 C₁₂H₂₄OØCO₂ + H3 CO₂ØOC₁₂H₂₄) ; 5.41 (d large, 2H, R2C=CH Chol) ; 4.95 (s, 4H, Cp) ; 4.90 (s, 4H, Cp) ; 4.90-4.70 (épaulement, 2H, CO₂CH Chol) ; 4.51 (m, 8H, Cp) ; 4.21 (t, 4H, CO₂CH₂) ; 4.08-3.93 (m, 12H, CH₂O 1x C10 + 2x C12) ; 2.45 (d, 4H, CH₂CH=CR2 Chol) ; 2.10-1.90 (m, 12H, CH₂CH₂O 1x C10 + 2x C12) ; 1.90-1.60 (m, 12H, CH₂CH₂CH₂O 1x C10 + 2x C12) ; 1.60-0.90 (m, 124H, 48H Aliphatiques + 76H Chol) ; 0.70 (s, 6H, CH₃ Chol). Analyse élémentaire calculée pour C₁₈₂H₂₂₉O₂₇Fe₂ (2960.49) : C 73.84, H 7.80 ; trouvée : C 73.65, H 7.74.



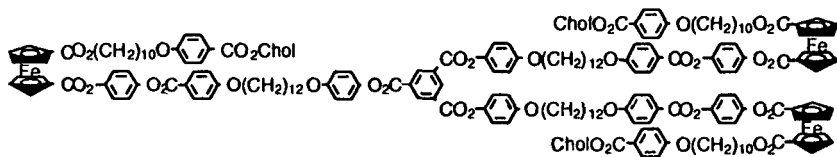
Phényl-1,3-carboxyphényl-[1,3-carboxyphényl-4-[ferrocène-1-carboxy-((décadécyloxyphénoxy)-4-carboxycholestérol)-1'-carboxy-((4-phénylcarboxylate)-4'-phénoxydodécyloxy)]-5-benzyle (47). Portez à reflux pendant 7 heures, le composé 46 (0.1277 g, 0.0043 mmol), le composé 37 (0.0058 g, 0.0019 mmol) et de la triéthylamine (3 gouttes), en

solution dans CH_2Cl_2 sec (30 ml). Evaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH_2Cl_2 /heptane/acétone 10:2:0.5, $R_f=0.71$). Solide orange (0.0612 g, 53%). ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) : 8.93 (t, 2H, H4 Ø périphériques) ; 8.67 (t, 1H, H4 Ø central) ; 8.32 (d, 4H, H2 Ø périphériques) ; 8.15 (d, 8H, H2 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}\text{Ø}\text{CO}_2$) ; 8.12 (d, 2H, H2 Ø central) ; 7.98 (d, 8H, H3 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}\text{Ø}\text{CO}_2$) ; 7.47-7.39 (m, 5H, Bn) ; 7.26 (s, 16H, H2-H3 $\text{CO}_2\text{Ø}\text{O}_2\text{C}$) ; 7.15 (d, 8H, H2 $\text{CO}_2\text{Ø}\text{OC}_{12}\text{H}_{24}$) ; 6.99-6.86 (m, 24H, H2 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}\text{Ø}\text{CO}_2$ + H3 $\text{CO}_2\text{Ø}\text{OC}_{12}\text{H}_{24}$ + H3 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}\text{Ø}\text{CO}_2$) ; 5.42 (d large, 4H, $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}$ Chol) ; 5.25 (s, 2H, CH_2 -Bn) ; 4.97 (m, 8H, Cp) ; 4.91 (m, 8H, Cp) ; 4.90-4.70 (épaulement, 4H, CO_2CH Chol) ; 4.51 (m, 16H, Cp) ; 4.20 (t, 8H, CO_2CH_2) ; 4.17-3.87 (m, 16H, CH_2O C12) ; 3.53 (t, 8H, CH_2O C10) ; 2.44 (d, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CR}_2$ Chol) ; 2.17-0.85 (m, 296H, 144H Aliphatiques + 152H Chol) ; 0.69 (s, 12H, CH_3 Chol). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{379}\text{H}_{464}\text{O}_{57}\text{Fe}_4$ (6155.19) : C 73.96, H 7.60 ; trouvée : C 73.87, H 7.64.



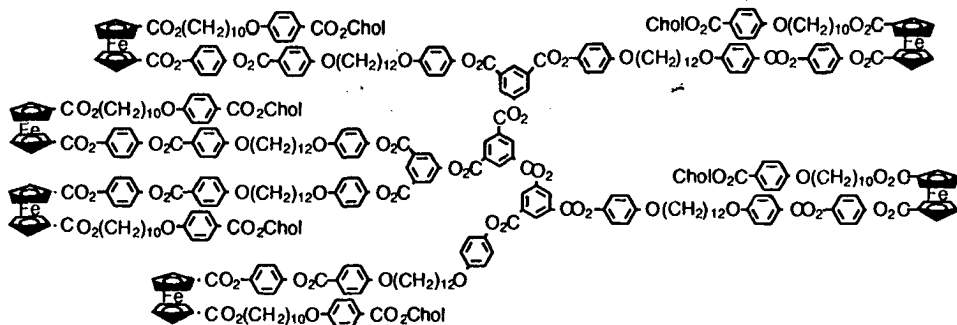
Phényl-1,3-carboxyphényl-[1,3-carboxyphényl-4-[ferrocène-1-carboxy-((décadécyloxyphénoxy)-4-carboxycholestérol)-1'-carboxy-((4-phénylcarboxylate)-4'-phénoxydodécyloxy)]-5-hydroxyle (48). Laissez sous une pression de 4 bars d' H_2 pendant 24 heures, le composé 47 (0.4879 g, 0.0079 mmol) en solution dans un mélange de CH_2Cl_2 (30 ml) et d' EtOH (3ml) avec du Pd/C (0.18 g). Filtrerez et évaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH_2Cl_2 /heptane/acétone 10:2:0.5, $R_f=0.69$). Solide orange (0.3152 g, 66%). ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) : 8.92 (s large, 2H, H4 Ø périphériques) ; 8.62 (s large, 1H, H4 Ø central) ; 8.32 (d, 4H, H2 Ø périphériques) ; 8.14 (d, 8H, H2 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}\text{Ø}\text{CO}_2$) ; 8.12 (s large, 2H, H2 Ø central) ; 7.95 (d, 8H, H3 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}\text{Ø}\text{CO}_2$) ; 7.27 (s, 16H, H2-H3 $\text{CO}_2\text{Ø}\text{O}_2\text{C}$) ; 7.15 (d, 8H, H2 $\text{CO}_2\text{Ø}\text{OC}_{12}\text{H}_{24}$) ; 6.96-6.91 (m, 24H, H2 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}\text{Ø}\text{CO}_2$ + H3 $\text{CO}_2\text{Ø}\text{OC}_{12}\text{H}_{24}$ + H3 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}\text{Ø}\text{CO}_2$) ; 5.42 (d large, 4H, $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}$ Chol) ; 4.97 (t, 8H, Cp) ; 4.91 (t, 8H, Cp) ; 4.90-4.70 (épaulement, 4H, CO_2CH Chol) ; 4.52 (t, 16H, Cp) ; 4.21 (t, 8H, CO_2CH_2) ; 4.18-3.88 (m, 16H, CH_2O C12) ; 3.56 (t, 8H, CH_2O C10) ; 2.43 (d, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CR}_2$ Chol) ; 2.20-0.86 (m, 296H, 144H Aliphatiques + 152H Chol) ; 0.69 (s, 12H, CH_3 Chol). Analyse élémentaire calculée

pour $C_{372}H_{458}O_{57}Fe_4$ (6065.06) : C 73.67, H 7.61 ; trouvée : C 73.59, H 7.56.



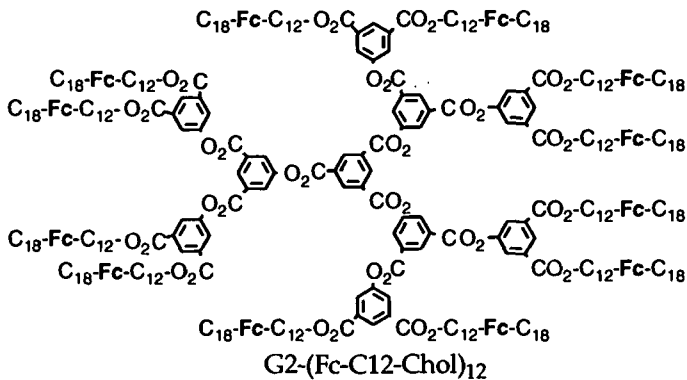
G0-(Fc-C12-Chol)₃

Phényl-1,3,5-carboxyphényl-4-[ferrocène-1-carboxy-((décadécyloxyphénoxy)-4-carboxycholestérol)-1'-carboxy-((4-phénylcarboxylate)-4'-phénoxydodécyloxy)] (49). Portez à reflux pendant 17 heures le composé 27 (0.2980 g, 0.0212 mmol), du chlorure d'acide trimésique (0.0190 g, 0.0072 mmol) et de la triéthylamine (10 gouttes), en solution dans du CH_2Cl_2 sec (40 ml). Evaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH_2Cl_2 /AcOEt 25:1, $R_f=0.79$) et recristallisation dans l'AcOEt. Solide orange (0.2131 g, 68%). 1H RMN (200 MHz, $CDCl_3$) : 9.21 (s, 3H, \emptyset central) ; 8.19 (d, 6H, H2 $C_{12}H_{24}O\emptyset CO_2$) ; 7.97 (d, 6H, H3 $C_{10}H_{20}O\emptyset CO_2$) ; 7.28 (s, 12H, H2-H3 $CO_2\emptyset O_2C$) ; 7.17 (d, 6H, H3 $CO_2\emptyset OC_{12}H_{24}$) ; 7.00-6.93 (m, 12H, H2 $C_{10}H_{30}O\emptyset CO_2 + H_3 CO_2\emptyset OC_{12}H_{24}$) ; 6.88 (d, 6H, H3 $C_{12}H_{24}O\emptyset CO_2$) ; 5.42 (d large, 3H, $R_2C=CH$ Chol) ; 4.97 (s, 6H, Cp) ; 4.92 (s, 6H, Cp) ; 4.90-4.70 (épaulement, 3H, CO_2CH Chol) ; 4.54 (s, 12H, Cp) ; 4.21 (t, 6H, CO_2CH_2) ; 3.98 (m, 18H, CH_2O 3x C10 + 6x C12) ; 2.45 (d, 6H, $CH_2CH=CR_2$ Chol) ; 2.05-1.95 (m, 18H, CH_2CH_2O 3x C10 + 6x C12) ; 1.95-1.60 (m, 18H, $CH_2CH_2CH_2O$ 3x C10 + 6x C12) ; 1.60-0.90 (m, 186H, 72H Aliphatiques + 114H Chol) ; 0.70 (s, 9H, CH_3 Chol). Analyse élémentaire calculée pour $C_{270}H_{342}O_{39}Fe_3$ (4379.19) : C 74.05, H 7.87 ; trouvée : C 74.12, H 8.07.



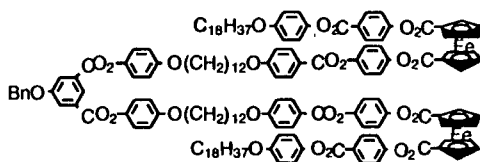
G1-(Fc-C12-Chol)₆

Phényl-1,3,5-carboxyphényl-[3,5-carboxyphényl-4-[ferrocène-1-carboxy-((décadécyloxyphénoxy)-4-carboxycholestérol)-1'-carboxy-((4-phénylcarboxylate)-4'-phénoxydodécyloxy)]] (50).¹⁰⁰ Portez à reflux pendant 24 heures, le composé 46 (0.1470 g, 0.0497 mmol), du chlorure d'acide trimésique (0.0040 g, 0.0160 mmol) et de la triéthylamine (6 gouttes), en solution dans du CH₂Cl₂ sec (20 ml). Evaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/heptane/acétone 10:2:0.5, R_f=0.70) et recristallisation dans un mélange CH₂Cl₂/heptane. Solide orange très clair (0.1171 g, 86%).
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) : 9.30 (s, 3H, Ø central) ; 8.96 (s, 3H, H4 Ø périphériques) ; 8.37 (d, 6H, H2 Ø périphériques) ; 8.14 (d, 12H, H2 C₁₂H₂₄OØCO₂) ; 7.97 (d, 12H, H3 C₁₀H₂₀OØCO₂) ; 7.28 (s, 24H, H2-H3 CO₂ØO₂C) ; 7.15 (d, 12H, H2 CO₂ØOC₁₂H₂₄) ; 7.96-6.90 (m, 24H, H2 C₁₀H₂₀OØCO₂ + H3 CO₂ØOC₁₂H₂₄) ; 6.88 (d, 12H, H3 C₁₂H₂₄OØCO₂) ; 5.42 (d large, 6H, R₂C=CH Chol) ; 4.97 (t, 12H, Cp) ; 4.91 (t, 12H, Cp) ; 4.90-4.70 (épaulement, 6H, CO₂CH Chol) ; 4.51 (m, 24H, Cp) ; 4.20 (t, 12H, CO₂CH₂) ; 4.05-3.94 (m, 36H, CH₂O 6x C₁₀ + 12x C₁₂) ; 2.45 (d, 12H, CH₂CH=CR₂ Chol) ; 2.10-1.95 (m, 36H, CH₂CH₂O 6x C₁₀ + 12x C₁₂) ; 1.90-1.60 (m, 36H, CH₂CH₂CH₂O 6x C₁₀ + 12x C₁₂) ; 1.60-0.80 (m, 372H, 144H Aliphatiques + 228H Chol) ; 0.70 (s, 18H, CH₃ Chol).
 Analyse élémentaire calculée pour C₅₅₅H₆₉₀O₈₄Fe₆ (9040.59) : C 73.74, H 7.69 ; trouvée : C 73.48, H 7.69.



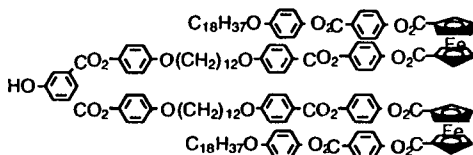
Phényl-1,3,5-carboxyphényl-[3,5-carboxyphényl-[3,5-carboxyphényl-4-[ferrocène-1-carboxy-((déca-décyloxyphénoxy)-4-carboxycholestérol)-1'-carboxy-((4-phénylcarboxylate)-4'-phénoxydodécyloxy)]]
(51). Portez à reflux pendant 24 heures, le composé 48 (0.0651 g, 0.0011 mmol), du chlorure d'acide trimésique (0.0850 g, 0.0003 mmol) et de la triéthylamine (3 gouttes), en solution dans du CH_2Cl_2 sec (20ml). Evaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH_2Cl_2 /heptane/acétone 10:2:0.5, $R_f=0.82$), et recristallisation dans l'heptane. Solide orange (0.0447 g, 76%). 1H RMN (200 MHz, $CDCl_3$) : 9.31 (m, 3H, Ø central) ; 9.05 (m, 3H, H4 Ø intermédiaires) ; 8.95 (m, 6H, H4 Ø périphériques) ; 8.48 (m, 6H, H2 Ø intermédiaires) ; 8.36 (m, 12H, H2 Ø périphériques) ; 8.20 (d, 24H, H2 $C_{12}H_{24}O\emptyset CO_2$) ; 7.95 (d, 24H, H3 $C_{10}H_{20}O\emptyset CO_2$) ; 7.28 (s, 48H, H2-H3 $CO_2\emptyset O_2C$) ; 7.17-7.06 (m, 24H, H2 $CO_2\emptyset OC_{12}H_{24}$ + H3 $C_{12}H_{24}O\emptyset CO_2$) ; 5.43 (d large, 12H, R2C=CH Chol) ; 4.98 (s, 24H, Cp) ; 4.92 (s, 24H, Cp) ; 4.90-4.70 (épaulement, 12H, CO_2CH Chol) ; 4.52 (s, 48H, Cp) ; 4.21 (t, 24H, CO_2CH_2) ; 4.10-3.83 (m, 72H, CH_2O 12x C_{10} + 24x C_{12}) ; 2.44 (d, 24H, $CH_2CH=CR_2$ Chol) ; 2.10-0.80 (m, 888H, 432H Aliphatiques + 456H Chol) ; 0.70 (s, 36H, CH_3 Chol). Analyse élémentaire calculée pour $C_{1125}H_{1386}O_{174}Fe_{12}$ (18363.38) : C 73.58, H 7.61 ; trouvée : C 72.58, H 7.71.

- série Fc-C12-C18

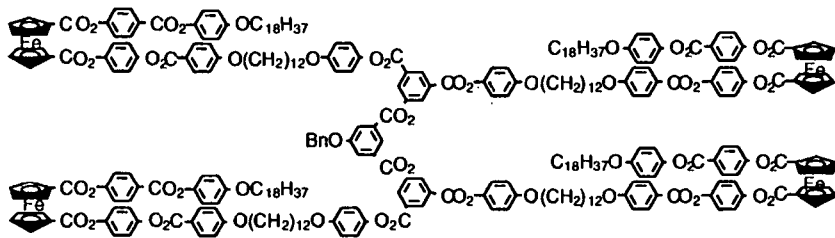


Phényl-1,3-carboxyphényl-4-[ferrocène-1-carboxy-((4-phénylcarboxy)-4'-phénoxyoctadécane)-1'-carboxy-((4-phénylcarboxylate)-4'-

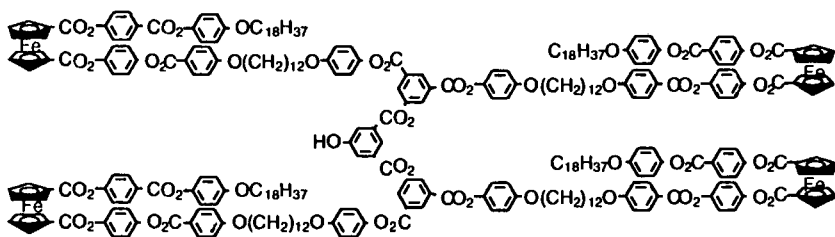
phénoxydodécyloxy]-5-benzyle (52). Portez à reflux pendant une nuit le composé 34 (0.2288 g, 0.186 mmol), le composé 37 (0.0315 g, 0.1019 mmol) et de la triéthylamine (0.02 g, 0.198 mmol), en solution dans du CH₂Cl₂ sec (50ml). Evaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/AcOEt 25:1, R_f=0.93 puis CH₂Cl₂/heptane/AcOEt 25:1:1, R_f=0.88) et recristallisation dans un mélange CH₂Cl₂/heptane à froid. Solide orange (0.2231 g, 81%), F=105°C. ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 8.62 (s large, 1H, H4 Ø central) ; 8.24 (d, 4H, H3 CO₂ØCO₂) ; 8.12 (d, 4H, H2 C₁₂H₂₄OØCO₂) ; 8.04 (d, 2H, H2 Ø central) ; 7.47-7.30 (m, 9H, Bn + H2 CO₂ØCO₂) ; 7.22 (d, 8H, H2-H3 CO₂ØO₂C) ; 7.18-7.02 (m, 8H, H2 CO₂ØOC₁₂H₂₄ + H2 CO₂ØOC₁₈H₃₇) ; 6.98-6.87 (m, 12H, H3 CO₂ØOC₁₂H₂₄ + H3 CO₂ØOC₁₈H₃₇ + H3 C₁₂H₂₄OØCO₂) ; 5.21 (s, 2H, CH₂-Bn) ; 5.09 (s, 8H, Cp) ; 4.62 (s, 8H, Cp) ; 4.08-3.91 (m, 12H, OCH₂ 2x C18 + 4x C12) ; 1.79-0.86 (m, 104H, CH₂) ; 0.88 (t, 6H, CH₃). Analyse élémentaire calculée pour C₁₆₄H₁₈₈O₂₇Fe₂ (2702.97) : C 72.88, H 7.01 ; trouvée : C 72.67, H 7.67.



Phényl-1,3-carboxyphényl-4-[ferrocène-1-carboxy-((4-phénylcarboxy)-4'-phénoxyoctadécane)-1'-carboxy-((4-phénylcarboxylate)-4'-phénoxydodécyloxy)]-5-hydroxyle (53). Laissez sous une pression de 4 bars d'H₂ pendant 24 heures, une solution du composé 52 (0.1160 g, 0.0430 mmol) dans du CH₂Cl₂ (30 ml) avec du Pd/C (0.02 g). Filtrez et évaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/AcOEt 25:1, R_f=0.33 puis CH₂Cl₂/éther 50:1, R_f=0.65). Solide orange (0.0878 g, 79%), F=130°C. ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 8.55 (s large, 1H, H4 Ø central) ; 8.23 (d, 4H, H3 CO₂ØCO₂) ; 8.13 (d, 4H, H2 C₁₂H₂₄OØCO₂) ; 7.87 (s large, 2H, H2 Ø central) ; 7.35 (d, 4H, H2 CO₂ØCO₂) ; 7.22 (d, 8H, H2-H3 CO₂ØO₂C) ; 7.18-7.08 (m, 8H, H2 CO₂ØOC₁₂H₂₄ + H2 CO₂ØOC₁₈H₃₇) ; 6.98-6.81 (m, 12H, H3 CO₂ØOC₁₂H₂₄ + H3 CO₂ØOC₁₈H₃₇ + H3 C₁₂H₂₄OØCO₂) ; 5.09 (m, 8H, Cp) ; 4.62 (m, 8H, Cp) ; 4.15-3.86 (m, 12H, OCH₂ 2x C18 + 4x C12) ; 1.86-1.02 (m, 104H, CH₂) ; 0.88 (t, 6H, CH₃). Analyse élémentaire calculée pour C₁₅₆H₁₈₂O₂₇Fe₂ (2600.83) : C 72.04, H 7.05 ; trouvée : C 71.95, H 7.25.

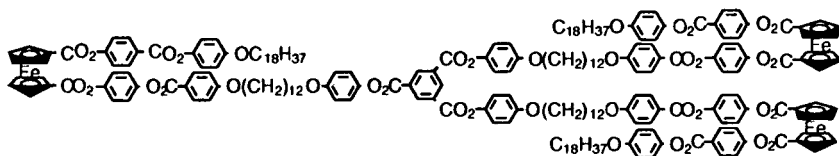


Phényl-1,3-carboxyphényl-[3,5-carboxyphényl-4-[ferrocène-1-carboxy-((4-phénylcarboxy)-4'-phénoxyoctadécane)-1'-carboxy-((4-phénylcarboxylate)-4'-phénoxydodécyloxy)]-5-benzyle (54). Portez à reflux 20 heures le composé 53 (0.2014 g, 0.077 mmol), le composé 37 (0.0109 g, 0.035 mmol) et de la triéthylamine (6 gouttes), en solution dans du CH₂Cl₂ sec (30ml). Evaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/heptane/acétone 10:2:0.5, R_f=0.85). Solide orange (0.0820 g, 43%), F=97°C. ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 8.93 (d, 2H, H4 Ø périphériques) ; 8.66 (d, 1H, H4 Ø central) ; 8.33 (d, 4H, H2 Ø périphériques) ; 8.23 (d, 8H, H3 CO₂ØCO₂) ; 8.13 (d, 8H, H2 C₁₂H₂₄OØCO₂) ; 8.11 (s, 2H, H2-H6 Ø central) ; 7.47-7.35 (m, 5H, Bn) ; 7.35 (d, 8H, H2 CO₂ØCO₂) ; 7.26-7.06 (m, 32H, H2-H3 CO₂ØO₂C + H2 CO₂ØOC₁₂H₂₄ + H2 CO₂ØOC₁₈H₃₇) ; 7.05-6.82 (m, 24H, H3 CO₂ØOC₁₂H₂₄ + H3 CO₂ØOC₁₈H₃₇ + H3 C₁₂H₂₄OØCO₂) ; 5.25 (s, 2H, CH₂-Bn) ; 5.09 (m, 16H, Cp) ; 4.64 (m, 16H, Cp) ; 4.08-3.88 (m, 24H, OCH₂ 4x C18 + 8x C12) ; 1.83-0.92 (m, 208H, CH₂) ; 0.88 (t, 12H, CH₃). Analyse élémentaire calculée pour C₃₂₇H₃₇₂O₅₇Fe₄ (5437.89) : C 72.23, H 6.89 ; trouvée : C 72.30, H 7.12.



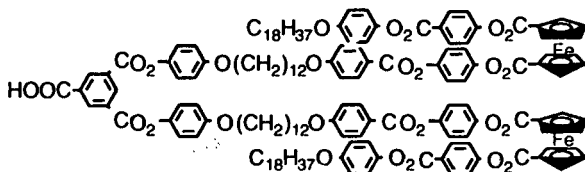
Phényl-1,3-carboxyphényl-[3,5-carboxyphényl-4-[ferrocène-1-carboxy-((4-phénylcarboxy)-4'-phénoxyoctadécane)-1'-carboxy-((4-phénylcarboxylate)-4'-phénoxydodécyloxy)]-5-hydroxyle (55). Laissez sous une pression de 4 bars d'H₂ pendant 24 heures, une solution du composé 54 (0.4919 g, 0.090 mmol) dans du CH₂Cl₂ (30 ml) avec du Pd/C (0.15 g). Filtrez et évaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/heptane/acétone 10:2:0.5, R_f=0.81). Solide orange (0.2879 g, 60%), F=99°C. ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 8.93 (s large, 2H, H4 Ø périphériques) ; 8.61 (m, 1H, H4 Ø

central) ; 8.32 (s, 4H, H2 Ø périphériques) ; 8.22 (d, 8H, H3 CO₂ØCO₂) ; 8.13 (d, 8H, H2 C₁₂H₂₄OØCO₂) ; 8.11 (d, 2H, H2 Ø central) ; 7.34 (d, 8H, H2 CO₂ØCO₂) ; 7.26-7.09 (m, 32H, H2-H3 CO₂ØO₂C + H2 CO₂ØOC₁₂H₂₄ + H2 CO₂ØOC₁₈H₃₇) ; 6.96-6.89 (m, 24H, H3 CO₂ØOC₁₂H₃₇ + H3 CO₂ØOC₁₈H₃₇ + H3 C₁₂H₂₄OØCO₂) ; 5.09 (m, 16H, Cp) ; 4.65 (m, 16H, Cp) ; 4.04-3.89 (m, 24H, OCH₂ 4x C18 + 8x C12) ; 1.79-1.00 (m, 208H, CH₂) ; 0.88 (t, 12H, CH₃). Analyse élémentaire calculée pour C₃₂₀H₃₆₆O₅₇Fe₄ (5347.77) : C 71.87, H 6.90 ; trouvée : C 71.65, H 6.85.



G0-(Fc-C12-C18)₃

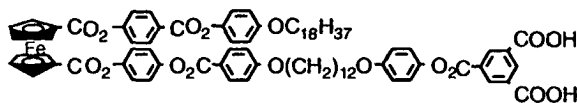
Phényl-1,3,5-carboxyphényl-4-[ferrocène-1-carboxy-((4-phénylcarboxy)-4'-phénoxyoctadécane)-1'-carboxy-((4-phénylcarboxylate)-4'-phénoxydodécyloxy)] (56). Portez à reflux 24 heures le composé 34 (0.1514 g, 0.1234 mmol), du chlorure d'acide trimésique (0.0098 g, 0.037 mmol) et de la triéthylamine (10 gouttes), en solution dans du CH₂Cl₂ sec (30ml). Evaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/AcOEt 25:1, R_f=0.92) et recristallisation dans l'AcOEt. Solide orange (0.0852 g, 60%). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) : 9.20 (s, 3H, Ø central) ; 8.22 (d, 6H, H3 CO₂ØCO₂) ; 8.12 (d, 6H, H2 C₁₂H₂₄OØCO₂) ; 7.33 (d, 6H, H2 CO₂ØCO₂) ; 7.22 (d, 12H, H2-H3 CO₂ØO₂C) ; 7.16 (d, 6H, H2 CO₂ØOC₁₂H₂₄) ; 7.10 (d, 6H, H2 CO₂ØOC₁₈H₃₇) ; 7.00-6.90 (m, 18H, H3 CO₂ØOC₁₂H₂₄ + H3 CO₂ØOC₁₈H₃₇ + H3 C₁₂H₂₄OØCO₂) ; 5.09 (s, 12H, Cp) ; 4.65 (d, 6H, Cp) ; 4.63 (d, 6H, Cp) ; 4.04 (t, 6H, OCH₂ C12) ; 3.96 (q, 12H, OCH₂ 3x C12 + 3x C18) ; 1.84 (m, 18H, CH₂CH₂O 3x C18 + 6x C12) ; 1.77 (m, 18H, CH₂CH₂CH₂O 3x C18 + 6x C12) ; 1.70-0.90 (m, 120H, CH₂) ; 0.88 (t, 9H, CH₃). Analyse élémentaire calculée pour C₂₃₁H₂₇₀O₃₉Fe₃ (3838.19) : C 72.29, H 7.09 ; trouvée : C 72.13, H 7.08.



G0-(Fc-C12-C18)₂-(COOH)

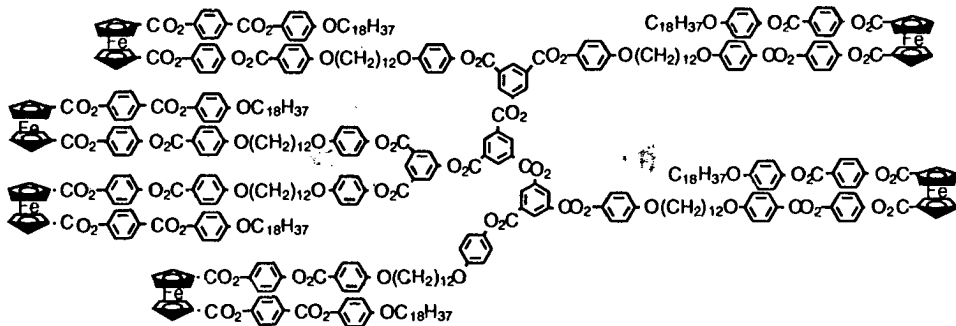
Acide de phényl-3,5-carboxyphényl-4-[ferrocène-1-carboxy-((4-

phénylcarboxy)-4'-*phénoxyoctadécane*)-1'-*carboxy*-((4-*phénylcarboxy late*)-4'-*phénoxydodécyloxy*)]-1-*carboxylique* (57). Portez à reflux 24 heures le composé 34 (0.1009 g, 0.0822 mmol), du chlorure d'acide trimésique (0.0084 g, 0.0317 mmol) et de la triéthylamine (8 gouttes), en solution dans du CH₂Cl₂ sec (25ml). Evaparez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/AcOEt 25:1, R_f=0.66) et recristallisation dans un mélange CH₂Cl₂/AcOEt. Solide orange (0.0416 g, 19%). ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 9.20 (s, 3H, Ø central) ; 8.23 (d, 4H, H3 CO₂ØCO₂) ; 8.13 (d, 4H, H2 C₁₂H₂₄OØCO₂) ; 7.32 (d, 4H, H2 CO₂ØCO₂) ; 7.22 (d, 8H, H2-H3 CO₂ØO₂C) ; 7.16 (d, 4H, H2 CO₂ØOC₁₂H₂₄) ; 7.11 (d, 4H, H2 CO₂ØOC₁₈H₃₇) ; 7.00-6.90 (m, 12H, H3 CO₂ØOC₁₂H₂₄ + H3 CO₂ØOC₁₈H₃₇ + H3 C₁₂H₂₄OØCO₂) ; 5.10 (s, 8H, Cp) ; 4.64 (s, 8H, Cp) ; 4.04 (t, 4H, OCH₂ C12) ; 3.97 (t, 8H, OCH₂ 2x C12 + 2x C18) ; 1.90-1.70 (m, 12H, CH₂CH₂O 2x C18 + 4x C12) ; 1.50-1.20 (m, 92H, CH₂) ; 0.88 (t, 6H, CH₃). Analyse élémentaire calculée pour C₁₅₇H₁₈₂O₂₈Fe₂ (2628.84) : C 71.73, H 6.98 ; trouvée : C 71.78, H 7.06.



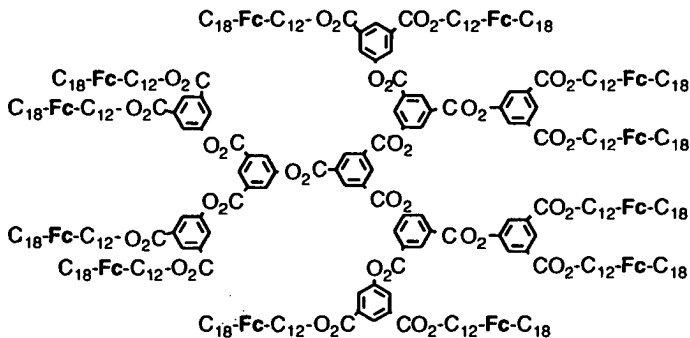
G0-(Fc-C12-C18)-(COOH)₂

Diacide de phényl-5-carboxyphényl-4-[ferrocène-1-carboxy-((4-phénylcarboxy late)-4'-phénoxyoctadécane)-1'-carboxy-((4-phénylcarboxy late)-4'-phénoxydodécyloxy)]-1,3-carboxylique (58). Portez à reflux 24 heures le composé 34 (0.1009 g, 0.0822 mmol), du chlorure d'acide trimésique (0.0084 g, 0.0317 mmol) et de la triéthylamine (8 gouttes), en solution dans du CH₂Cl₂ sec (25ml). Evaparez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/AcOEt 25:1, R_f=0.12) et recristallisation dans un mélange CH₂Cl₂/AcOEt. Solide orange (0.0216 g, 18%). ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 9.20 (s, 3H, Ø central) ; 8.24 (s large, 2H, H3 CO₂ØCO₂) ; 8.13 (s large, 2H, H2 C₁₂H₂₄OØCO₂) ; 7.33 (d, 2H, H2 CO₂ØCO₂) ; 7.21 (s, 4H, H2-H3 CO₂ØO₂C) ; 7.15 (d, 2H, H2 CO₂ØOC₁₂H₂₄) ; 7.11 (d, 2H, H2 CO₂ØOC₁₈H₃₇) ; 7.00-6.90 (m, 9H, H3 CO₂ØOC₁₂H₂₄ + H3 CO₂ØOC₁₈H₃₇ + H3 C₁₂H₂₄OØCO₂) ; 5.15 (s, 4H, Cp) ; 4.70 (s, 4H, Cp) ; 4.04 (t, 2H, OCH₂ C12) ; 3.95 (t, 4H, OCH₂ 1x C12 + 1x C18) ; 1.90-1.70 (m, 6H, CH₂CH₂O 1x C18 + 2x C12) ; 1.50-1.20 (m, 46H, CH₂) ; 0.88 (t, 3H, CH₃). Analyse élémentaire calculée pour C₈₃H₉₄O₁₇Fe (1419.49) : C 70.23, H 6.67 ; trouvée : C 70.39, H 6.87.



G1-(Fc-C12-C18)₆

Phényl-1,3,5-carboxyphényl-[3,5-carboxyphényl-4-[ferrocène-1-carboxy-((4-phénylcarboxy)-4'-phénoxyoctadécane)-1'-carboxy-((4-phénylcarboxylate)-4'-phénoxydodécyloxy)]] (59). Portez à reflux une nuit le composé 53 (0.1906 g, 0.073 mmol), du chlorure d'acide trimésique (0.0062 g, 0.023 mmol) et de la triéthylamine (5 gouttes), en solution dans du CH₂Cl₂ sec (20ml). Evaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/AcOEt 25:1, R_f=0.92) et recrystallisation dans l'AcOEt. Solide orange (0.0676 g, 36%), F=113°C. ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 9.25 (s large, 3H, Ø central) ; 8.98 (s large, 3H, H4 Ø périphériques) ; 8.36 (s large, 6H, H2 Ø périphériques) ; 8.22 (d, 12H, H3 CO₂ØCO₂) ; 8.13 (d, 12H, H2 C₁₂H₂₄OØCO₂) ; 7.35 (d, 12H, H2 CO₂ØCO₂) ; 7.23-7.07 (m, 48H, H2-H3 CO₂ØO₂C + H2 CO₂ØOC₁₂H₂₄ + H2 CO₂ØOC₁₈H₃₇) ; 6.98-6.86 (m, 36H, H3 CO₂ØOC₁₂H₂₄ + H3 CO₂ØOC₁₈H₃₇ + H3 C₁₂H₂₄OØCO₂) ; 5.08 (m, 24H, Cp) ; 4.62 (m, 24H, Cp) ; 4.08-3.94 (m, 36H, OCH₂ 6x C18 + 12x C12) ; 1.83-1.00 (m, 312H, CH₂) ; 0.86 (t, 18H, CH₃). Analyse élémentaire calculée pour C₄₈₀H₅₄₆O₈₄Fe₆ (7994.63) : C 72.11, H 6.88 ; trouvée : C 72.05, H 7.09.

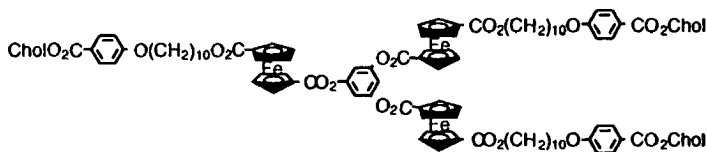


G2-(Fc-C12-C18)₁₂

Phényl-1,3,5-carboxyphényl-[3,5-carboxyphényl-[3,5-carboxyphé

nyl-4-[ferrocène-1-carboxy-((4-phénylcarboxy)-4'-phénoxyoctadéca ne)-1'-carboxy-((4-phénylcarboxylate)-4'-phénoxydodécyloxy)]] (60). Portez à reflux une nuit le composé 55 (0.0826 g, 0.015 mmol), du chlorure d'acide trimésique (1.243 mg, 0.005 mmol) et de la triéthylamine (3 gouttes), en solution dans du CH₂Cl₂ sec (20ml). Evaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/AcOEt 25:1, R_f=0.77). Solide orange (0.0411 g, 54%), F=100°C. ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 9.36 (m, 3H, Ø central) ; 9.03 (m, 3H, H4 Ø intermédiaires) ; 8.94 (s large, 6H, H4 Ø périphériques) ; 8.47 (m, 6H, H2 Ø intermédiaires) ; 8.34 (s large, 12H, H2-H6 Ø périphériques) ; 8.22 (d, 24H, H3 CO₂ØCO₂) ; 8.12 (d, 24H, H2 C₁₂H₂₄OØCO₂) ; 7.34 (d, 24H, H2 CO₂ØCO₂) ; 7.26-7.09 (m, 96H, H2-H3 CO₂ØO₂C + H2 CO₂ØOC₁₂H₂₄ + H2 CO₂ØOC₁₈H₃₇) ; 6.95-6.21 (m, 72H, H3 CO₂ØOC₁₂H₂₄ + H3 CO₂ØOC₁₈H₃₇ + H3 C₁₂H₂₄OØCO₂) ; 5.09 (m, 48H, Cp) ; 4.64 (m, 48H, Cp) ; 4.04-3.87 (m, 72H, OCH₂ 12x C18 + 24x C12) ; 2.05-1.00 (m, 624H, CH₂) ; 0.88 (t, 36H, CH₃). Analyse élémentaire calculée pour C₉₆₉H₁₀₉₈O₁₇₄Fe₁₂ (16199.39) : C 71.85, H 6.83 ; trouvée : C 71.95, H 6.87.

- composé 61

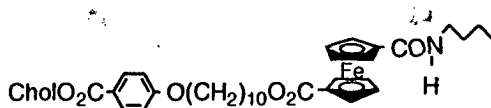


G0-(O₂C-Fc-Phe-Chol)₃

Phényl-1,3,5-[ferrocène-1-carboxy-(décadécyloxyphényl)-4-carboxycholestérol]-1'-carboxy (61). Portez à reflux une nuit le composé 23 (0.2090 g, 0.223 mmol), du phloroglucinol(0.0090 g, 0.071 mmol) et de la triéthylamine (0.17 g, 1.680 mmol), en solution dans du CH₂Cl₂ sec (20 ml). Evaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/AcOEt 25:1, R_f=0.83) et recristallisation dans l'AcOEt. Solide orange (0.1437 g, 71%). ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 7.97 (d, 6H, H3 C₁₀H₂₀OØCO₂) ; 7.17 (s, 3H, Ø central) ; 6.88 (d, 6H, H2 C₁₀H₂₀OØCO₂) ; 5.42 (d large, 3H, R₂C=CH Chol) ; 4.97 (t, 6H, Cp) ; 4.92 (t, 6H, Cp) ; 4.90-4.70 (épaulement, 3H, CO₂CH Chol) ; 4.52 (m, 12H, Cp) ; 4.21 (t, 12H, CH₂O) ; 3.98 (t, 6H, CO₂CH₂) ; 2.45 (d, 6H, CH₂CH=CR₂ Chol) ; 2.05-1.08 (m, 12H, OCH₂CH₂) ; 1.80-1.60 (m, 12H, CH₂CH₂CH₂O) ; 1.60-0.80 (m, 138H, 24H Aliphatiques + 114H Chol) ; 0.70 (s, 9H, CH₃ Chol). Analyse élémentaire calculée pour C₁₇₄H₂₄₀O₂₁Fe₃ (2835.34) : C 73.71, H 8.53 ; trouvée : C 73.32, H 8.15.

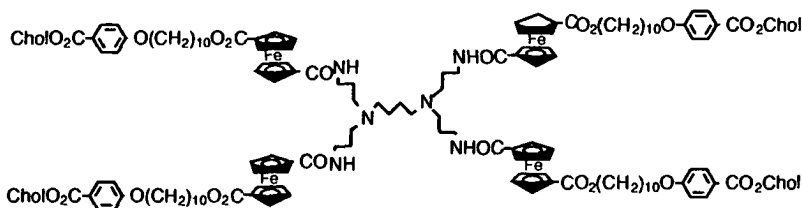
VI- Synthèse des dendrimères à coeur poly(propylèneimine)

- composé modèle



Ferrocène-1-carboxy-((décadécyloxyphényl)-4-carboxycholestérol)-1'-carboxybutylamide (62). Portez à reflux pendant 12 heures, le composé 23 (0.5105 g, 0.544 mmol), de la butylamine (0.0273 g, 0.373 mmol) et de la triéthylamine (0.0645 g, 0.637 mmol), en solution dans du CH_2Cl_2 sec (50 ml). Laissez refroidir la solution et lavez le milieu réactionnel par de l'HCl 1N (50 ml) puis une solution de NaHCO_3 saturée (50 ml). Séchez sur MgSO_4 et évaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur colonne ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 10:0.1, $R_f = 0.76$). Solide orange (0.2121 g, 58%). ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) : 7.97 (d, 2H, $\text{H}_3 \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}\text{O}\text{CO}_2$) ; 6.89 (d, 2H, $\text{H}_2 \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}\text{O}\text{CO}_2$) ; 6.23 (s large, 1H, NH) ; 5.40 (d large, 1H, $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}$ Chol) ; 4.85-4.78 (épaulement, 1H, CO_2CH Chol) ; 4.74 (t, 2H, Cp) ; 4.56 (t, 2H, Cp) ; 4.43 (t, 2H, Cp) ; 4.33 (t, 2H Cp) ; 4.23 (t, 2H, CH_2CO_2) ; 3.98 (t, 2H, CH_2O) ; 3.38 (s large, 2H, CH_2NH) ; 2.43 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CR}_2$ Chol) ; 2.03-1.85 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$) ; 1.84-1.65 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$) + 1.63-0.80 (m, 49H, 11H Aliphatiques + 38H Chol) ; 0.69 (s, 3H, CH_3 Chol). ^{13}C (400 MHz, CDCl_3) : 171.58 (C1) ; 169.06 (C2) ; 165.73 (C3) ; 162.74 (C4) ; 139.70 (C5) ; 131.44 (C6) ; 122.59 (C7) ; 113.90 (C8) ; 70.06-64.71 (Cp). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{60}\text{H}_{87}\text{O}_6\text{NFe}$ (974.20) : C 73.97, H 9.00, N 1.44 ; trouvée : C 73.86, H 8.96, N 1.22.

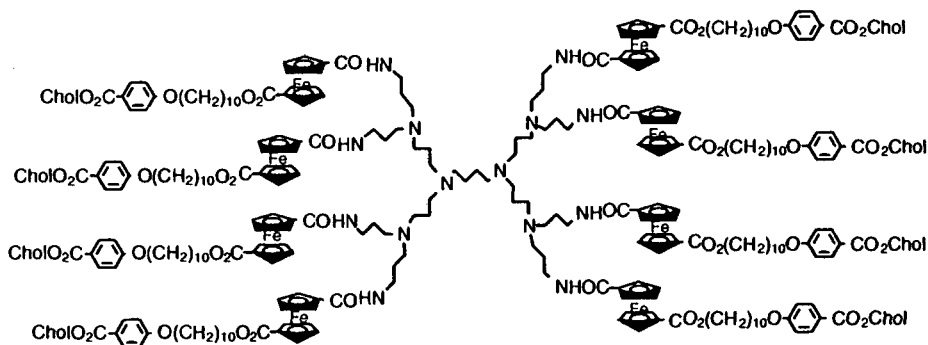
- série Fc-Chol



G1-(Fc-Chol)₄

DAB-dend-(ferrocène-1-carboxy-((décadécyloxyphényl)-4-carboxycholestérol)-1'-carboxy)₄-G1 (63). Portez à reflux pendant 7 heures, le composé 23 (0.5034 g, 0.537 mmol), de DAB-dend-(NH_2)₄ (0.0425 g, 0.134 mmol) et de la triéthylamine (0.0676 g, 0.668 mmol), en solution

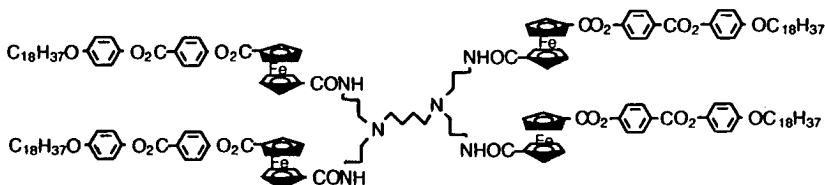
dans du CH_2Cl_2 sec (50 ml). Laissez refroidir la solution et lavez le milieu réactionnel par de l' HCl 1N (50 ml) puis 2 fois par une solution de NaHCO_3 saturée (50 ml). Séchez sur MgSO_4 et évaporez à sec. Purifiez le produit par précipitations successives dans un mélange CH_2Cl_2 /hexane (proportion en hexane environ 20 fois supérieure au CH_2Cl_2) et centrifugation. Solide orange (0.3976 g, 76%). ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) : 7.98 (d, 8H, $\text{H}_3 \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}\text{ØCO}_2$) ; 7.21 (épaulement, 4H, NHCO) ; 6.89 (d, 8H, $\text{H}_2 \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}\text{ØCO}_2$) ; 5.41 (d large, 4H, $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}$ Chol) ; 4.93-4.84 (épaulement, 4H, CO_2CH Chol) ; 4.78 (s, 12H, Cp) ; 4.73 (s, 4H, Cp) ; 4.42 (t, 8H, Cp) ; 4.33 (s, 8H, Cp) ; 4.21 (t, 8H, CH_2CO_2) ; 3.99 (t, 8H, CH_2O) ; 3.44 (m, 8H, CH_2NH) ; 2.53 (s large, 12H NCH_2) ; 2.44 (d, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CR}_2$ Chol) ; 2.13-1.60 (m, 28H, 4x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ + 4x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ + 4x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ + 2x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$) ; 1.60-0.80 (m, 200H, 48H Aliphatiques + 152H Chol) ; 0.69 (s, 12H, CH_3 Chol). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{240}\text{H}_{344}\text{O}_{24}\text{N}_6\text{Fe}_4$ (3918.07) : C 73.57, H 8.78, N 2.14 ; trouvée : C 71.89, H 8.85, N 2.06.

G2-(Fc-Chol)₈

*DAB-dend-(ferrocène-1-carboxy-((décadécyloxyphényl)-4-carboxycholestérol)-1'-carboxy)*₈-G2 (64). Portez à reflux pendant 6 heures, le composé 23 (0.7500 g, 0.800 mmol), de DAB-dend-(NH_2)₈ (0.0776 g, 0.100 mmol) et de la triéthylamine (0.0997 g, 0.985 mmol), en solution dans du CH_2Cl_2 sec (50 ml). Laissez refroidir la solution et lavez le milieu réactionnel par de l' HCl 1N (50 ml) puis 2 fois par une solution de NaHCO_3 saturée (50 ml). Séchez sur MgSO_4 et évaporez à sec. Purifiez le produit par précipitations successives dans un mélange CH_2Cl_2 /hexane (proportion en hexane environ 20 fois supérieure au CH_2Cl_2) et centrifugation. Solide orange (0.6381 g, 78%). ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) : 7.97 (d, 16H, $\text{H}_3 \text{O}\text{ØCO}_2$) ; 7.44 (s large, 8H, NHCO) ; 6.88 (d, 16H, $\text{H}_2 \text{O}\text{ØCO}_2$) ; 5.41 (d large, 8H, $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}$ Chol) ; 4.93-4.85 (s large, 16H, 8H CO_2CH Chol + 8H Cp) ; 4.80 (s, 24H, Cp) ; 4.41 (s, 16H, Cp) ; 4.33 (s, 16H, Cp) ; 4.21 (t, 16H, CH_2CO_2) ; 3.98 (t, 16H,

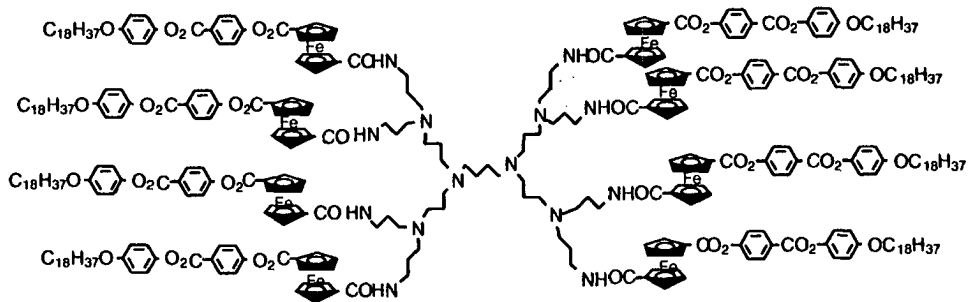
CH₂O) ; 3.43 (épaulement, 16H, CH₂NH) ; 2.60-2.46 (épaulement, 36H, NCH₂) ; 2.44 (d, 8H, CH₂CH=CR₂ Chol) ; 2.17-1.60 (m, 60H, 8x CH₂CH₂CO₂ + 8x CH₂CH₂O + 8x CH₂CH₂NH + 6x CH₂CH₂N) ; 1.60-0.80 (m, 400H, 94H Aliphatiques + 304H Chol) ; 0.69 (s, 24H, CH₃ Chol). Analyse élémentaire calculée pour C₄₈₈H₇₀₄O₄₈N₁₆Fe₈ (7976.24) : C 73.48, H 8.82, N 2.46 ; trouvée : C 72.86, H 9.06, N 2.39.

- série Fc-C18



G1-(Fc-C18)₄

DAB-dend-(ferrocène-1-carboxy-((4-phénylcarboxy)-4'-phénoxyoc tadécane)-1'-carboxy)₄-G1 (65). Portez à reflux pendant 6 heures, le composé **30** (0.4664 g, 0.616 mmol), de DAB-dend-(NH₂)₄ (0.0487 g, 0.154 mmol) et de la triéthylamine (0.0798 g, 0.789 mmol), en solution dans du CH₂Cl₂ sec (50 ml). Laissez refroidir la solution et lavez le milieu réactionnel par de l'HCl 1N (50 ml) puis 2 fois par une solution de NaHCO₃ saturée (50 ml). Séchez sur MgSO₄ et évaporez à sec. Purifiez le produit par précipitations successives dans un mélange CH₂Cl₂/hexane (proportion en hexane environ 20 fois supérieure au CH₂Cl₂) et centrifugation. Solide orange (0.3851 g, 78%). ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 8.24 (d, 8H, H3 CO₂ØO₂C) ; 7.38 (d, 8H, H2 CO₂ØO₂C) ; 7.13 (épaulement, 4H, NHCO) ; 7.11 (d, 8H, H2 CO₂ØOC₁₈H₃₇) ; 6.92 (d, 8H, H3 CO₂ØOC₁₈H₃₇) ; 4.70 (s, 8H, Cp) ; 4.67 (s, 8H, Cp) ; 4.52 (s, 8H, Cp) ; 4.42 (s, 8H, Cp) ; 3.95 (t, 8H, CH₂O) ; 3.38 (s large, 8H, CH₂NH) ; 2.44 (s large, 12H, CH₂N) ; 1.94-1.50 (m, 20H, 4x CH₂CH₂O + 4x CH₂CH₂NH + 2x CH₂CH₂N) ; 1.50-1.26 (m, 120H, CH₂) ; 0.88 (s, 12H, CH₃). Analyse élémentaire calculée pour C₁₈₈H₂₄₈O₂₄N₆Fe₄ (3199.44) : C 70.57, H 7.81, N 2.63 ; trouvée : C 69.92, H 7.63, N 2.50.



G2-(Fc-C18)₈

DAB-dend-(ferrocène-1-carboxy-((4-phénylcarboxy)-4'-phénoxyoc tadécane)-1'-carboxy)₈-G2 (66). Portez à reflux pendant 5 heures, le composé **30** (0.6000 g, 0.792 mmol), de DAB-dend-(NH₂)₈ (0.0772 g, 0.100 mmol) et de la triéthylamine (0.0927 g, 0.916 mmol), en solution dans du CH₂Cl₂ sec (50 ml). Laissez refroidir la solution et lavez le milieu réactionnel par de l'HCl 1N (50 ml) puis par une solution de NaHCO₃ saturée (50 ml). Séchez sur MgSO₄ et évaporez à sec. Purifiez le produit par précipitations successives dans un mélange CH₂Cl₂/hexane (proportion en hexane environ 20 fois supérieure au CH₂Cl₂) et centrifugation. Solide orange (0.5140 g, 67%). ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 8.22 (d, 16H, H3 CO₂ØO₂C) ; 7.50-7.41 (épaulement, 8H, NHCO) ; 7.39 (d, 16H, H2 CO₂ØO₂C) ; 7.10 (d, 16H, H2 CO₂ØOC₁₈H₃₇) ; 6.91 (d, 16H, H3 CO₂ØOC₁₈H₃₇) ; 4.95 (s large, 32H, Cp) ; 4.52 (s, 16H, Cp) ; 4.42 (s, 16H, Cp) ; 3.94 (t, 16H, CH₂O) ; 3.34 (s large, 16H, CH₂NH) ; 2.70-2.20 (s large, 36H, CH₂N) ; 2.00-1.60 (m, 44H, 8x CH₂CH₂O + 8x CH₂CH₂NH + 6x CH₂CH₂N) ; 1.60-1.10 (m, 196H, CH₂) ; 0.88 (s, 24H, CH₃). Analyse élémentaire calculée pour C₃₈₄H₅₁₂O₄₈N₁₄Fe₈ (6535.09) : C 70.57, H 7.83, N 3.00 ; trouvée : C 68.36, H 7.69, N 2.82.

VII- Synthèse des dendrimères à coeur ferrocényle



Ferrocène-1,1'-acétyl-3-éthyle (67).^{107-109,111} Préparez une solution de chlorure d'acétyle (28.60 g, 0.364 mol) et de chlorure d'aluminium anhydre (50.11 g, 0.376 mol), dans du CH₂Cl₂ sec (500ml). Ajoutez cette solution goutte à goutte au ferrocène-1-acétyl-1'-éthyle (31.13 g, 0.122 mol) en solution dans du CH₂Cl₂ sec (200ml). Portez à reflux pendant 5 heures. Versez le milieu réactionnel sur de la glace (500ml). Séparez les phases, séchez la phase organique sur du MgSO₄ et évaporez à sec.

Purifiez le produit par multiples chromatographies sur silice (éther/toluène 2:1, $R_f=0.43$). Liquide visqueux brun-rouge (6.87 g, 19%). Le produit majoritaire est le ferrocène-1,1'-diacétyl-2-éthyle (éther/toluène 2:1, $R_f=0.52$), liquide brun-rouge visqueux (9.40 g, 26%). $^1\text{H RMN}$ (200 MHz, CDCl_3) : 4.65 (m, 3H, Cp) ; 4.63 (t, 1H, Cp) ; 4.43 (m, 2H, Cp) ; 4.39 (m, 1H, Cp) ; 2.31 (m, 5H, $\text{COCH}_3 + \text{CH}_2$) ; 2.29 (s, 3H, COCH_3) ; 1.19 (t, 3H, CH_2CH_3). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Fe}$ (298.16) : C 64.45, H 6.08 ; trouvée : C 64.17, H 6.33.



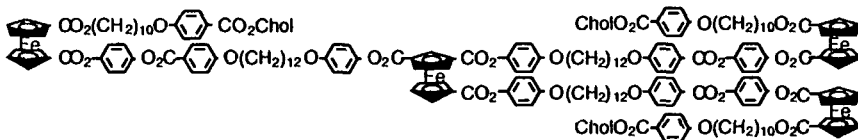
Ferrocène-1,1'-3-acétyl (68).^{107, 110-112} Activez du MnO_2 (65.20 g, 0.750 mol) pendant 48 heures à 45°C. Mettez en solution le composé 67 (11.20 g, 0.038 mol) dans du benzène (600ml), avec le MnO_2 . Portez le mélange à 60°C pendant 5 jours, puis laissez revenir à température ambiante. Filtrez et lavez le MnO_2 par du CH_2Cl_2 . Evaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (éther/toluène 2:1, $R_f=0.13$). Solide brun-rouge (2.25 g, 19%), $F=151-152^\circ\text{C}$. IR (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3126, 3093, 1677, 1664, 1657, 1464, 1327, 1277, 1237. $^1\text{H RMN}$ (200 MHz, CDCl_3) : 5.29 (t, 1H, Cp) ; 5.01 (d, 2H, Cp) ; 4.75 (t, 2H, Cp) ; 4.51 (t, 2H, Cp) ; 2.40 (s, 6H, COCH_3) ; 2.31 (s, 3H, COCH_3). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Fe}$ (312.15) : C 61.57, H 5.17 ; trouvée : C 61.62, H 5.44.



Acide ferrocène-1,1',3-tricarboxylique (69).^{113,114} Préparez une solution du composé 68 (0.30 g, 0.096 mol) dans un mélange de CH_2Cl_2 (8ml) et de l'EtOH (4ml). Ajoutez à 0°C, une solution fraîchement préparée à 0°C, de brome (1.20 g, 7.501 mmol) et de NaOH (1.12 g, 0.028 mol) dans de l'eau (9ml) sous agitation durant 15 minutes. Laissez sous agitation et à 0°C une heure puis laissez revenir à température ambiante. Ajoutez une nouvelle solution de brome préparée comme ci-dessus et laissez à température ambiante sous agitation 1 heure. Répétez cette dernière opération encore deux fois. Après 4 heures de réaction au totale, ajoutez de l'eau et du CH_2Cl_2 . Séparez les phases et extrayez la phase aqueuse par du CH_2Cl_2 . Acifiez la phase aqueuse avec de l'acide acétique glacial. Extrayez la phase aqueuse par un mélange d'acide acétique et d'AcOEt, dans des proportions 1:10. Séchez sur MgSO_4 et évaporez à sec. Solide marron-noir (0.11 g, 36%).

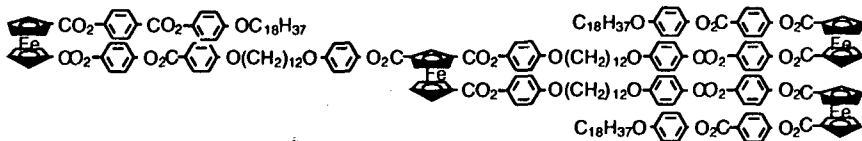


Chlorure d'acide de ferrocène-1,1',3-tricarboxylique (70).^{92,111,115}
 Portez à reflux pendant 3 heures le composé 69 (0.0107 g, 0.034 mmol), du chlorure d'oxalyle (6 gouttes) et de la pyridine anhydre (5 gouttes), en solution dans du CH₂Cl₂ sec (15ml). Evaporez à sec puis extrayez à chaud par de la ligroïne. Evaporez à sec. Solide rouge (0.0061 g, 49%).
¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 5.70 (t, 1H, Cp) ; 5.34 (d, 2H, Cp) ; 5.13 (t, 2H, Cp) ; 4.86 (t, 2H, Cp).



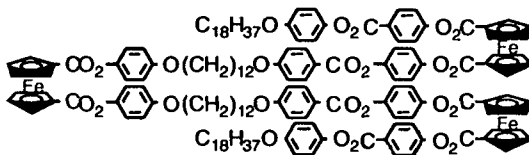
G0-Fc-(Fc-C12-Chol)₃

Ferrocène-1,1',3-carboxyphényl-4-[ferrocène-1-carboxy-((décadécyl oxyphényl)-4-carboxycholestérol)-1'-carboxy-((4-phénylcarboxylate)-4'-phénoxy dodécyl oxy)] (71). Portez à reflux une nuit, le composé 27 (0.23 g, 0.163 mmol), le composé 70 (0.02 g, 0.016 mmol) et de la triéthylamine (15 gouttes), en solution dans du CH₂Cl₂ sec (40ml). Evaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/AcOEt 25:1, R_f=0.63) et recristallisation dans l'AcOEt. Solide marron-orange (0.0266 g, 36%).
¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 8.14 (d, 6H, H2 C₁₂H₂₄OØCO₂) ; 7.98 (d, 6H, H3 C₁₀H₂₀OØCO₂) ; 7.27 (s, 12H, H2-H3 CO₂ØO₂C) ; 7.11 (d, 6H, H2 CO₂ØOC₁₂H₂₄) ; 6.93 (d, 6H, H2 C₁₀H₂₀OØCO₂) ; 6.88 (d, 12H, H3 C₁₂H₂₄OØCO₂ + H3 CO₂ØOC₁₂H₂₄) ; 5.80 (t, 1H, Cp central) ; 5.42 (d large, 3H, R₂C=CH Chol) ; 5.28 (t, 2H, Cp central) ; 5.12 (t, 2H, Cp central) ; 4.98 (t, 6H, Cp) ; 4.93 (t, 6H, Cp) ; 4.90-4.70 (épaulement, 3H, CO₂CH Chol) ; 4.69 (t, 2H, Cp central) ; 4.53 (qt, 12H, Cp) ; 4.22 (t, 6H, CO₂CH₂) ; 4.02 (t, 6H, CH₂O 3x C12) ; 3.99 (t, 6H, CH₂O 3x C10) ; 3.93 (t, 6H, CH₂O 3x C12) ; 2.45 (d, 6H, CH₂CH=CR₂ Chol) ; 0.88-2.00 (m, 222H, 108H Aliphatiques + 114H Chol) ; 0.70 (s, 9H, CH₃ Chol).



G0-Fc-(Fc-C12-C18)₃

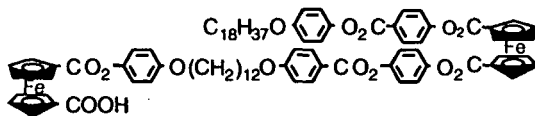
Ferrocène-1,1',3-carboxyphényl-4-[ferrocène-1-carboxy-((4-phényl carboxy)-4'-phénoxyoctadécane)-1'-carboxy-((4-phénylcarboxylate)-4'-phénoxydodécyloxy)] (72). Portez à reflux une nuit, le composé 34 (0.0627 g, 0.051 mmol), le composé 70 (0.0061 g, 0.016 mmol) et de la triéthylamine (6 gouttes), en solution dans du CH₂Cl₂ sec (15ml). Evaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/AcOEt 25:1, R_f=0.67) et recristallisation dans l'AcOEt. Solide marron-orange (0.0387 g, 60%). ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 8.22 (d, 6H, H3 CO₂∅CO₂) ; 8.12 (d, 6H, H2 C₁₂H₂₄O∅CO₂) ; 7.34 (d, 6H, H2 CO₂∅CO₂) ; 7.22 (d, 12H, H2-H3 CO₂∅O₂C) ; 7.11 (d, 12H, H2 CO₂∅OC₁₂H₂₄ + H2 CO₂∅OC₁₈H₃₇) ; 6.80-6.70 (m, 18H, H3 CO₂∅OC₁₂H₃₇ + H3 CO₂∅OC₁₈H₃₇ + H3 C₁₂H₂₄O∅CO₂) ; 5.80 (s, 1H, Cp central) ; 5.29 (s, 2H, Cp central) ; 5.25 (s, 2H, Cp central) ; 5.10 (s, 12H, Cp) ; 4.90 (s, 2H, Cp central) ; 4.65 (m, 12H, Cp) ; 4.04 (t, 6H, OCH₂ C12) ; 3.95 (t, 12H, CH₂O 3x C12 + 3x C18) ; 1.90-1.70 (m, 18H, OCH₂CH₂ 6x C12 + 3x C18) ; 1.60-1.20 (m, 138H, CH₂) ; 0.88 (t, 9H, CH₃). Analyse élémentaire calculée pour C₂₃₅H₂₇₄O₃₉Fe₄ (3946.11) : C 71.53, H 7.00 ; trouvée : C 71.46, H 7.17.



G0-Fc-(Fc-C12-C18)₂

Ferrocène-1,1'-carboxyphényl-4-[ferrocène-1-carboxy-((4-phényl carboxy)-4'-phénoxyoctadécane)-1'-carboxy-((4-phénylcarboxylate)-4'-carboxyphénoxydodécyloxy)] (73). Portez à reflux pendant 18 heures, le composé 34 (0.1000 g, 0.081 mmol), le composé 18 (0.0128 g, 0.041 mmol) et de la triéthylamine (8 gouttes), en solution dans du CH₂Cl₂ sec (25ml). Evaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/AcOEt 25:1, R_f=0.60) et recristallisation dans un mélange CH₂Cl₂/AcOEt. Solide orange (0.0417 g, 38%), F=194°C. ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) : 8.22 (d, 4H, H3 CO₂∅CO₂) ; 8.12 (d, 4H, H2 C₁₂H₂₄O∅CO₂) ; 7.34 (d, 4H, H2 CO₂∅CO₂) ; 7.22 (d, 8H, H2-H3 CO₂∅O₂C) ; 7.10 (m, 8H, H2 CO₂∅OC₁₂H₃₇ + H2 CO₂∅OC₁₈H₃₇) ; 6.98-6.89 (m, 12H, H3

$\text{CO}_2\text{OC}_{18}\text{H}_{37} + \text{H}_3 \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}\text{CO}_2 + \text{H}_3 \text{CO}_2\text{OC}_{12}\text{H}_{24}$); 5.09 (d, 8H, Cp) ; 5.04 (s, 4H, Cp central) ; 4.65 (s, 2H, Cp) ; 4.63 (s, 4H, Cp) ; 4.60 (s, 4H, Cp central) ; 4.04 (t, 4H, $\text{OCH}_2 \text{C}_{12}$) ; 3.95 (t, 8H, $\text{CH}_2\text{O} \ 2x \ \text{C}_{12} + 2x \ \text{C}_{18}$) ; 1.85-1.70 (m, 12H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2 \ 2x \ \text{C}_{18} + 4x \ \text{C}_{12}$) ; 1.60-1.20 (m, 92H, CH_2) ; 0.88 (t, 6H, CH_3). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{160}\text{H}_{186}\text{O}_{26}\text{Fe}_3$ (2692.75) : C 71.37, H 6.96 ; trouvée : C 70.78, H 7.07.



G0-Fc-(Fc-C12-C18)-(COOH)

Acide de ferrocène-1-carboxyphényl-4-[ferrocène-1-carboxy-((4-phénylcarboxy)-4'-phénoxyoctadécane)-1'-carboxy-((4-phénylcarboxylate)-4'-carboxyphénoxydodécyloxy)]-1'-carboxylique (74). Portez à reflux pendant 18 heures, le composé 34 (0.1000 g, 0.081 mmol), le composé 18 (0.0128 g, 0.041 mmol) et de la triéthylamine (8 gouttes), en solution dans du CH_2Cl_2 sec (25ml). Evaporez à sec. Purifiez le produit par chromatographie sur silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 25:1, $R_f=0.60$) et recristallisation dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$. Solide orange (0.0417 g, 22%), $F=162^\circ\text{C}$. ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) : 8.22 (d, 2H, $\text{H}_3 \text{CO}_2\text{OCO}_2$) ; 8.12 (d, 2H, $\text{H}_2 \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}\text{CO}_2$) ; 7.34 (d, 2H, $\text{H}_2 \text{CO}_2\text{OCO}_2$) ; 7.22 (d, 4H, $\text{H}_2\text{-H}_3 \text{CO}_2\text{OO}_2\text{C}$) ; 7.10 (d, 4H, $\text{H}_2 \text{CO}_2\text{OC}_{12}\text{H}_{37} + \text{H}_2 \text{CO}_2\text{OC}_{18}\text{H}_{37}$) ; 6.93 (q, 6H, $\text{H}_3 \text{CO}_2\text{OC}_{18}\text{H}_{37} + \text{H}_3 \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}\text{CO}_2 + \text{H}_3 \text{CO}_2\text{OC}_{12}\text{H}_{24}$) ; 5.09 (s, 4H, Cp) ; 4.99 (s, 2H, Cp central) ; 4.93 (s, 2H, Cp central) ; 4.65 (s, 4H, Cp) ; 4.63 (s, 2H, Cp) ; 4.54 (s, 4H, Cp central) ; 4.04 (t, 2H, $\text{OCH}_2 \text{C}_{12}$) ; 3.95 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{O} \ 1x \ \text{C}_{12} + 1x \ \text{C}_{18}$) ; 2.10-1.70 (m, 6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2 \ 1x \ \text{C}_{18} + 2x \ \text{C}_{12}$) ; 1.70-1.20 (m, 46H, CH_2) ; 0.88 (t, 3H, CH_3). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{86}\text{H}_{97}\text{O}_{26}\text{Fe}_2$ (2692.75) : C 71.37, H 6.96 ; trouvée : C 70.78, H 7.07.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Kealy T.J., Pauson P.L., *Nature*, 1951, 168, 1039.
- 2 Wilkinson G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, 6148.
- 3 Salzer A., Elschenbroich Ch., *Organometallics*, VCH, Weinheim, 1992, 318.
- 4 Benjamin W.A., *Handbook of Organometallic Compounds*, INC, London, 1968.
- 5 Abel E.W., *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Pergamon, Exeter, 1995, 7, 186.
- 6 Reinitzer F., *Monatsh. Chem.*, 1888, 9, 421.
- 7 Lehmann O.Z., *Phys. Chem.*, 1890, 5, 427.
- 8 Sackmann H., Demus D., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1966, 2, 81.
- 9 Gray G.W., Goodby J.W.G., *Smectic Liquid Crystals, Textures and Structures*, Leonard Hill, London, 1984.
- 10 Lagerwall S.T., Stebler B., *Liq. Cryst. Mat. and Appl.*, 1994, 2372, 59.
- 11 Dietrich D., Lothar R., *Textures of liquid crystals*, Verlag Chemie, Berlin, 1978.
- 12 Grandjean D., *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)*, 1917, 166, 165.
- 13 Friedel G., *Ann. Phys.*, 1922, 18, 273.
- 14 Doucet D., Levelut A-M., *J. Phys. (Paris)*, 1977, 38, 1163.
- 15 De Jeu W.H., de Poorter J.A., *Phys. Lett.*, 1977, 61A, 114.
- 16 Goodby J.W., Gray G.W., *J. Phys. (Paris)*, 1979, 40, 363.
- 17 Bennet G.M., Jones B., *J. Chem. Soc.*, 1939, 420.
- 18 Meyer R.B., Liébert L., Strzelecki L., Keller P., *J. Phys. (Paris)*, 1975, 36, L69.
- 19 Collings P.J., Hird M., *Introduction to Liquid Crystals (Chemistry and Physics)*, Taylor & Francis, 1997.
- 20 Meier G., Sackmann E., Grabmaier J.G., *Applications of Liquid Crystals*, Springer Verlag, London, 1975.
- 21 Newkome G.R., *Advances in dendritic macromolecules*, vol.1 et 2, J AI Press INC, London, 1994.
- 22 Newkome G.R., Moorefield C.N., Vögtle F., *Dendritic Molecules : Concepts . Syntheses . Perspectives .*, VCH, Weinheim, 1996.
- 23 Flory P.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, 63, 3083 ; *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, 63, 3091 ; *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, 63, 3096 ; *J. Phys. Chem.*, 1942, 46, 132.
- 24 Stockmayer W.H., *J. Chem. Phys.*, 1943, 11, 45.
- 25 Flory P.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, 2718.
- 26 Buhleir E., Wehner W., Vogtle F., *Synthesis*, 1978, 155.
- 27 Denkewalter R.G., Kolc J.F., Lukasavage W.J., US Patent 4 410688, 1979.

- 28 Tomalia D.A., Baker H., Dewald R.D., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck R., Ryder J., Smith P., *Polym. J.*, 1985, **17**, 117.
- 29 Newkome G.R., Yoa Z.Q., Baker G.R., Gupta V.K., *J. Org. Chem.*, 1985, **50**, 2003.
- 30 Hawker C.J., Fréchet J.M.J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1010 ; *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 7638.
- 31 Newkome G.R., Baker G.R., Young J.K., Traynham J.G., *J. Polym. Science Part A : Polym. Chemistry*, 1993, **31**, 641.
- 32 Service R.F., *Science*, 1995, **267**, 458.
- 33 Ardoin N., Astruc D., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1995, **132**, 875.
- 34 Liao Y.H., Moss J.R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 1774.
- 35 Newkome G.R., Cardullo F., Constable E.C., Moorefield C.N., Cargill Thompson A.M.W., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 925.
- 36 Newkome G.R., Moorefield C.N., Baker G.R., Johnson A.L., Behera R.K., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1991, **30**, 1176.
- 37 Constable E.C., *Chem. Commun.*, 1997, 1073.
- 38 Jin R.H., Aida T., Inoue S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 1260.
- 39 Dandliker P.J., Diederich F., Gross M., Knobler C.B., Louati A., Sandford E.M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 1739.
- 40 Miedaner A., Curtis C.J., Barkley R.M., DuBois D.L., *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 5482.
- 41 Van Koten G., Grove D.M., *Polym. Mol. Sci. Engl.*, 1995, **73**, 228.
- 42 Beer P.D., Tite E.L., *Tetrahedron Letters*, 1988, **29**, 2349.
- 43 Moulines F., Djakovitch L., Boese R., Gloaguen B., Thiel W., Fillaut J.-L., Delville M.-H., Astruc D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993, **32**, 1075.
- 44 Fillaut J.-L., Linares J., Astruc D., *Angew. Chem. Int. ed. Engl.*, 1994, **33**, 2460.
- 45 Valério C., Fillaut J.-L., Ruiz J., Guittard J., Blais J.-C., Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 2588.
- 46 Alonso B., Cuadrado I., Morán M., Losada J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 2575.
- 47 Alonso B., Morán M., Casado C.M., Lobete F., Losada J., Cuadrado I., *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 1440.
- 48 Cuadrado I., Morán M., Casado C.M., Alonso B., Lobete F., Garcia B., Ibisate M., Losada J., *Organometallics*, 1996, **15**, 5278.
- 49 Losada J., Cuadrado I., Morán M., Casado C.M., Alonso B., Barranco M., *Analytica Chimica Acta.*, 1997, **338**, 191.
- 50 Cuadrado I., Casado C.M., Alonso B., Morán M., Losada J., Belsky V., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 7613.
- 51 Jutzi P., Batz C., Neumann B., Stammer H.-G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 2118.

- 52 Castro R., Cuadrado I., Alonso B., Casado C.M., Morán M., Kaifer A.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 5760.
- 53 Shu C.-F., Shen H.-M., *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 47.
- 54 Friberg E.S., Podzimek M., Tomalia D.A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, **164**, 157.
- 55 Percec V., Kawasumi M., *Polym. Preprints Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, 1992, **33**, 221 ; *Macromolecules*, 1992, **25**, 3843.
- 56 Percec V., Chu P., Kawasumi M., *Macromolecules*, 1994, **27**, 4441.
- 57 Percec V., Chu P., Ungar G., Zhou J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 1141.
- 58 Percec V., *Pure and Appl. Chem.*, 1995, **67**, 2031.
- 59 Percec V., Chu P., *Polym. Mol. Sci. Engl.*, 1995, **73**, 125.
- 60 Percec V., Schlueter D., Ronda J.C., Johansson G., Ungar G., Zhou J., *Macromolecules*, 1996, **29**, 1464.
- 61 Percec V., Johansson G., Ungar G., Zhou J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 9855.
- 62 Balagurusamy V.S.K., Ungar G., Percec V., Johansson G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 1539.
- 63 Stebani U., Lattermann G., *Adv. Mat.*, 1995, **7**, 578.
- 64 Stebani U., Lattermann G., Wittenberg M., Wendorff J.H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 1858.
- 65 Cameron J.H., Facher A., Lattermann G., Diele S., *Adv. Mat.*, 1997, **9**, 398.
- 66 Bauer S., Fischer H., Ringsdorf H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993, **32**, 1589.
- 67 Seiz M., Plesniviy T., Schimossek K., Edelmann M., Ringsdorf H., Fischer H., Uyama H., Kobayashi S., *Macromolecules*, 1996, **29**, 6560.
- 68 Hölter D., Frey H., Mülhaupt R., Klee J.E., *Macromolecules*, 1996, **29**, 7003.
- 69 Collaud Coen M., Lorenz K., Kressler J., Frey H., Mülhaupt R., *Macromolecules*, 1996, **29**, 8069.
- 70 Lorenz K., Hölter D., Stühn B., Mülhaupt R., Frey H., *Adv. Mat.*, 1996, **8**, 414.
- 71 Ponomarenko S.A., Rebrov E.A., Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Muzafarov A.M., Shibaev V.P., *Liquid Crystals*, 1996, **21**, 1.
- 72 Kim Y.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 4947.
- 73 Deschenaux R., Rama M., Santiago J., *Tetrahedron Letters*, 1993, **34**, 3293 ; Deschenaux R., Santiago J, Guillon D., Heinrich B., *J. Mater. Chem.*, 1994, **4**, 679.
- 74 Marendaz J.L., Cristaux liquides thermotropes du ferrocène : étude systématique de l'influence de paramètres structuraux sur les propriétés mésomorphes et extension aux composés polymériques, Thèse de Doctorat, Neuchatel, 1992 ; Santiago J., Ferrocène et

- ruthénocène cristaux liquides : structure symétrique et non symétrique, Thèse de Doctorat, Neuchatel, 1994.
- 75 Deschenaux R., Masoni C., Stoeckli-Evans H., Vaucher S., Ketterer J., Steiger R., Weisenhorn A.L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1994, 1051.
- 76 Chuard T., Deschenaux R., *Helv. Chim. Acta.* 1996, 79, 736.
- 77 Deschenaux R., Marendaz J.L., Santiago J., *Helv. Chim. Acta.*, 1993, 76, 865.
- 78 Kwock E.W., Neenan T.X., Miller T.M., *Chem. Mater.*, 1991, 3, 775 ; Miller T.M., Kwock C.K., Neenan E.W., *Macromolecules*, 1992, 25, 3143.
- 79 de Brabander-van den Berg E.M.M., Meijer E.W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993, 32, 1308.
- 80 de Brabander-van den Berg E.M.M., Nijenhuis A., Mure M., Keulen J., Reintjens R., Vandenbooren F., Bosman B., de Raat R., Frijns T., van der Wal S., Castelijns M., Put J., Meijer E.W., *Macromol. Symp.*, 1994, 77, 51.
- 81 Jansen J.F.G.A., Meijer E.W., de Brabander-van den Berg E.M.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 4417.
- 82 Jansen J.F.G.A., de Brabander-van den Berg E.M.M., Meijer E.W., *Science*, 1994, 266, 1226.
- 83 Jansen J.F.G.A. de Brabander-van den Berg E.M.M., Meijer E.W., *Polym. Mat. Sci. Engl.*, 1995, 73, 123.
- 84 van Genderen M.H.P., Baars M.W.P.L., Elissen-Román C., de Brabander-van den Berg E.M.M., Meijer E.W., *Polym. Mat. Sci. Eng.*, 1995, 73, 336.
- 85 Sanders-Hovens M.S.T.H., Jansen J.F.G.A., Vekemans J.A.J.M., Meijer E.W., *Polym. Mat. Sci. Engl.*, 1995, 73, 338.
- 86 Janssen R.A.J., Jansen J.F.G.A., van Haare J.A.E.H., Meijer E.W., *Adv. Mat.*, 1996, 8, 494.
- 87 van Hest J.C.M., Baars M.W.P.L., Elissen-Román C., van Genderen M.H.P., Meijer E.W., *Macromolecules*, 1995, 28, 6689.
- 88 Pattison F.L., Howell W.L., Mac Namara A.J., Scheinder J.C., Walker J.F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 21, 735.
- 89 Elvain Mc., *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, 68, 2592.
- 90 Van Meter J.P., Klanderman B.H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1973, 22, 285 ; Neubert M.E., Laskos S.J., Maurer L.R., Maurer J.R., Carlino L.T., Ferrato J.P., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1978, 44, 197.
- 91 Mukaiyama, *Synthesis*, 1981, 1.
- 92 Roseblum M., Woodward R.B., *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 80, 54433 ; Knoblock F.W., Rauscher W.H., *J. Polym. Sci.*, 1961, 54, 651.
- 93 Deschenaux R., Izvolenski V., Turpin F., Guillon D., Heinrich B., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1996, 439.
- 94 Hawker C.J., Lee R., Fréchet J.M.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 4583

- ; Wooley K.L., Hawker C.J., Lee R., Fréchet J.M.J., *Polym. J.*, 1994, 26, 187.
- 95 Voit B.I., Turner S.R., *Polym Preprints*, 1992, 33, 184 ; Turner S.R., Voit B.I., Mourey T.H., *Macromolecules*, 1993, 26, 4617.
- 96 Walter F., Turner S.R., Voit B.I., *Polym. Preprints*, 1993, 34, 79 ; Turner S.R., Walter F., Voit B.I., Mourey T.H., *Macromolecules*, 1994, 27, 1611.
- 97 Bryce M.R., Devonport W., Moore A.J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, 33, 1761.
- 98 Schweissguth M., Ferrocene-and ferrocenium-containing thermotropic liquid crystals : design, synthesis and characterisation of redox-active anisotropic materials, Thèse de doctorat, Neuchatel, 1997.
- 99 Guignier A., *Les rayons X*, collection Que sais-je, Presse universitaire de France, 1984.
- 100 Deschenaux R., Serrano E., Levelut A-M., *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, 1997, 1577.
- 101 Haddleton D.M., Sahota H.S., Taylor P.C., Yeates S.G., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1996, 649.
- 102 Wörner C., Mülhaupt R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993, 32, 1306.
- 103 Tomalia D.A., Naylor A.M., Goddard III W.A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1990, 29, 138.
- 104 Koper G.J.M., van Genderen M.H.P., Elissen-Román C., Baars M.W.P.L., Meijer E.W., Borkovec M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 6512.
- 105 Jauslin I., Polymères cristaux liquides à chaînes latérales contenant du ferrocène : synthèse et mésomorphisme, Thèse de Doctorat, Neuchatel, 1996.
- 106 Schloegel K., Mohar A., Peterlik M., *Monatsh.*, 1961, 92, 921.
- 107 Nesmeyanov A., Leonova E.V., Kochetkova N.S., Malkova A.I., Makarovskaja A.G., *J. Organomet. Chem.*, 1975, 96, 275.
- 108 Tainturier G., Tirouflet J., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1966, 595.
- 109 Nagai Y., Hooz J. Benkeser R.A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1964, 37, 53.
- 110 Carty P., Dove M.F.A., *J. Organomet. Chem.*, 1971, 28, 125.
- 111 Deschenaux R., Kosztics I., Nicolet B., *J. Mater. Chem.*, 1995, 5, 2291.
- 112 Hisatome M., Tachikawa O., Saho M., Yamakawa K., *J. Organomet. Chem.*, 1981, 217, C17.
- 113 Kasahara A., Izumi T., Yoshida Y., Shimizu I., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1982, 55, 1901 ; Sonoda A., Moritani I., *J. Organomet. Chem.*, 1971, 26, 133.
- 114 Sonoda A., Moritani I., *J. Organomet. Chem.*, 1971, 26, 133.
- 115 Petrovitch P., *Double Liaison*, 1966, 133, 1093.

ABREVIATIONS

- \overline{M}_w : masse moyenne moléculaire
 \overline{M}_n : nombre moyen de masse moléculaire
A : absorbance
amu : unité moléculaire atomique
Bn : benzyle
BP : blue phase
BuLi : butyllithium
C : concentration
Chol : cholestérol
Cp : cyclopentadiène
d : doublet
DAB-dend : diaminebutyl-dendrimère
DEAD : diéthylazodicarboxylate
 ϵ : coefficient d'extinction molaire
 $E_{1/2}^0$: potentiel redox de demi-réaction
ep : épaulement
eq : équivalent
Gx : génération, $x = 0, 1, 2$
I : isotrope
K : cristal
 λ_{\max} : longueur d'onde maximale
m : multiplet
N : nématique
N* : nématique chiral ou cholestérique
P(Phe)₃ : triphénylphosphine
PM : poids moléculaire
q : quadruplet
qt : quintuplet
s : singulet
S_x : smectique, $x = A, B, C, D, E, G$
S_C* : smectique C chirale
SPEI : poly(éthylèneimine)s
T : température
t : triplet
TBAP : hexafluorophosphate de tétrabutylammonium
T_g : transition vitreuse
TGB_A : Twist grain boundary

FIGURES

1- Eclatement des orbitales d du fer. ³	1
2- Interactions orbitales métal-cycles du ferrocène. ³	2
3- Diagramme des niveaux d'énergie du ferrocène. ³	2
4- Distances intra-atomiques du ferrocène, en pm. ³	2
5- Différents états d'un cristal liquide sous l'effet du changement de la température.....	4
6- Exemples de structures d'une phase smectique A. ⁹	5
7- Structures nématique et nématique chirale.....	8
8- Structures nématique, colonnaire hexagonale et rectangulaire.....	8
9- Illustration d'un dendrimère AB ₂ ²¹ par Flory.....	10
10- Construction de branches par algorithme ²²	11
11- Construction des générations.....	12
12- Application des dendrimères. ³³	13
13- Organosilanes de Cuadrado et al. ⁴⁶	15
14- Dendrimères synthétisés par Percec et al. ^{56,62}	16
15- Spectre ¹ H RMN (CDCl ₃ , 200MHz) de la chaîne Chol 5.....	24
16- Texture caractéristique d'une phase TGB _A , de la chaîne Chol 5 à 206°C, observée au refroidissement.....	25
17- Texture caractéristique d'une N*, de la chaîne Chol 5 à 148°C, observée au refroidissement.....	25
18- Spectre ¹ H RMN (CDCl ₃ , 200 MHz), de la chaîne en C18 12.....	28
19- Spectre ¹ H RMN (acétone-D ₆ , 20 MHz), de la chaîne en C12 16.....	30
20- Spectre ¹ H RMN (CDCl ₃ , 200 MHz), de l'unité ferrocényle périphérique de la série Fc-Chol 22.....	34
21- Spectre ¹ H RMN (CDCl ₃ , 200 MHz), de l'unité ferrocényle périphérique de la série Fc-Phe-Chol 25.....	35
22- Spectre ¹ H RMN (CDCl ₃ , 200 MHz), de l'unité ferrocényle périphérique de la série Fc-C12-Chol 27.....	35
23- Spectre ¹ H RMN (CDCl ₃ , 200 MHz), de l'unité ferrocényle périphérique de la série Fc-C18 29.....	40
24- Spectre ¹ H RMN (CDCl ₃ , 400 MHz), de l'unité ferrocényle périphérique de la série Fc-C12-C18 34.....	40
25- Condensation de monomères AB ₂ , I monomères de Turner, ⁹⁵ II monomère de Fréchet. ⁹⁴	41
26- Arylesters de Miller, synthèse des branches. ⁷⁸	42
27- Spectre ¹ H RMN (CDCl ₃ , 360 MHz), des protons phényliques des coeurs arylester. ⁷⁸	47
28- Spectre ¹ H RMN (CDCl ₃ , 200 MHz), de la G0-(Fc-Phe-Chol) ₃ 42.48	
29- Spectre ¹ H RMN (CDCl ₃ , 200 MHz), de la G1-(Fc-Phe-Chol) ₆ 43.48	
30- Spectre ¹ H RMN (CDCl ₃ , 400 MHz), de la G2-(Fc-Phe-Chol) ₁₂ 44.....	49

31- Spectre UV-visible du ferrocène.....	50
32- Spectre UV-visible de la G0-(Fc-Phe-Chol) ₃ 42.....	50
33- Spectres UV-visibles des dendrimères de la série Fc-Phe-Chol....	51
34- Allure des chromatogrammes des dendrimères de la série Fc-Phe-Chol.....	53
35- Voltamogrammes des dendrimères de la série Fc-Phe-Chol.....	54
36- Courbe thermogravimétrique du composé G1-(Fc-Phe-Chol) ₆ 43....	55
37- Coniques focales de la branche déprotégée 41 à 120°C, observées au refroidissement.....	56
38- Courbes DSC au 1 ^{er} chauffage, des dendrimères de la série Fc-Phe-Chol.....	5
39- Représentation schématique du montage de la chambre de Guignier.....	59
40- Représentation schématique de G0-(Fc-Phe-Chol) ₃ 42.....	60
41- Représentation schématique de G1-(Fc-Phe-Chol) ₆ 43.....	61
42- Représentation schématique de G2-(Fc-Phe-Chol) ₁₂ 44.....	62
43- Spectre ¹ H RMN (CDCl ₃ , 200 MHz), de la G0-(Fc-C12-Chol) ₃ 49..	68
44- Spectre ¹ H RMN (CDCl ₃ , 400 MHz), de la G1-(Fc-C12-Chol) ₆ 50..	69
45- Spectre ¹ H RMN (CDCl ₃ , 200 MHz), de la G2-(Fc-C12-Chol) ₁₂ 51	69
46- Spectres UV-visibles des dendrimères de la série Fc-C12-Chol.....	70
47- Voltamogrammes des dendrimères de la série Fc-C12-Chol.....	72
48- Courbe thermogravimétrique du composé G1-(Fc-C12-Chol) ₆ 50....	72
49- Coniques focales observées au refroidissement, pour le composé G1-(Fc-C12-Chol) ₆ 50 à 135°C.....	73
50- Courbes DSC au 1 ^{er} chauffage, des dendrimères de la série Fc-C12-Chol.....	75
51- Représentation schématique du montage de Laue monochromatique.....	75
52- Cliché de diffraction aux rayons X, obtenu sur le montage de Laue monochromatique, pour le composé G1-(Fc-C12-Chol) ₆ 50.....	76
53- Spectre ¹ H RMN (CDCl ₃ , 400 MHz), de la G0-(Fc-C12-C18) ₃ 56....	83
54- Spectre ¹ H RMN (CDCl ₃ , 200 MHz), de la G1-(Fc-C12-C18) ₆ 59....	84
55- Spectre ¹ H RMN (CDCl ₃ , 200 MHz), de la G2-(Fc-C12-C18) ₁₂ 60..	84
56- Spectres UV-visibles des dendrimères de la série Fc-C12-C18.....	85
57- Voltamogrammes des dendrimères de la série Fc-C12-C18.....	87
58- Coniques focales observées au refroidissement, pour le composé G1-(Fc-C12-C18) ₆ 56 à 133°C.....	88
59- Courbes DSC au 1 ^{er} chauffage, du composé G0-(Fc-C12-C18) ₃ 56....	90
60- Représentation schématique de G0-(Fc-C12-C18) ₃ 56.....	90
61- Synthèse des poly(propylèneimine)s de Vögtle et al. ²⁶	95
62- Synthèse des SPEIs de Tomalia et al. ¹⁰³	96
63- Synthèse des poly(propylèneimine)s de Meijer et al. ⁷⁹	97
64- Spectre ¹ H RMN (CDCl ₃ , 400 MHz), du composé 62.....	98

65- Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200 MHz), du composé G1-(Fc-Chol)_4 63	101
66- Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200 MHz), du composé G2-(Fc-Chol)_8 64	102
67- Spectres UV-visibles des dendrimères de la série Fc-Chol.....	103
68- Voltamogrammes des dendrimères G1 et G2 de la série Fc-Chol..	105
69- Voltamogrammes des dendrimères G3 et G4 de la série Fc-Chol..	106
70- Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200 MHz), de la G1-(Fc-C18)_4 65.....	111
71- Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200 MHz), de la G2-(Fc-C18)_8 66.....	111
72- Spectres UV-visibles des dendrimères de la série Fc-C18.....	112
73- Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200 MHz), de $\text{G0-Fc(Fc-C12-Chol)}_3$ 71, dans la zone des protons ferrocényle.....	119
74- Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz), des composés 73 et 74, dans la zone des protons ferrocényle.....	121

TABLEAUX

1- Interprétation ^1H RMN des protons cholestéryle.....	24
2- Températures ($^{\circ}\text{C}$) et enthalpies de transition (J/g, entre parenthèses) au 1 ^{er} chauffage, des ferrocènes avec la chaîne Chol..	36
3- Caractéristiques physiques des dendrimères arylester de Miller....	42
4- Déplacements chimiques (ppm) et multiplicité (entre parenthèses) des protons phényliques de coeur, des composés de la série Fc-Phe-Chol.....	47
5- Bandes d'absorption UV, longueur d'onde λ_{max} (nm), absorbance A et coefficient d'extinction molaire \mathcal{E} (mol/l/mol), des dendrimères de la série Fc-Phe-Chol.....	51
6- Caractéristiques GPC des dendrimères de la série Fc-Phe-Chol.....	52
7- Potentiels de demi-réaction de $\text{E}_{1/2}^{\circ}$ (V) du fer, des dendrimères de la série Fc-Phe-Chol.....	53
8- Pourcentage en masse perdue du composé G1-(Fc-Phe-Chol) ₆ 43, en fonction de la température T ($^{\circ}\text{C}$).....	54
9- Températures ($^{\circ}\text{C}$) et enthalpies de transition (J/g, entre parenthèses) au 1 ^{er} chauffage, des dendrimères de la série Fc-Phe-Chol.....	57
10- Distances interlamellaires mesurées (Å) pour les dendrimères de la série Fc-Phe-Chol.....	59
11- Déplacements chimiques (ppm) et multiplicité (entre parenthèses) des protons phényliques de coeur, des composés de la série Fc-C12-Chol.....	68
12- Bandes d'absorption UV, longueur d'onde λ_{max} (nm), absorbance A et coefficient d'extinction molaire \mathcal{E} (mol/l/mol), des dendrimères de la série Fc-C12-Chol.....	70
13- Caractéristiques GPC des dendrimères de la série Fc-C12-Chol....	71
14- Potentiels de demi-réaction $\text{E}_{1/2}^{\circ}$ (V) du fer, des dendrimères de la série Fc-C12-Chol.....	71
15- Pourcentage en masse perdue du composé G1-(Fc-C12-Chol) ₆ 50, en fonction de la température T ($^{\circ}\text{C}$).....	72
16- Températures ($^{\circ}\text{C}$) et enthalpies de transition (J/g, entre parenthèses) au 1 ^{er} chauffage, des dendrimères de la série Fc-C12-Chol	74
17- Distances interlamellaires mesurées (Å) pour les dendrimères de la série Fc-C12-Chol.....	76
18- Déplacements chimiques (ppm) et multiplicité (entre parenthèses) des protons phényliques de coeur, des composés de la série Fc-C12-C18.....	83
19- Bandes d'absorption UV, longueur d'onde λ_{max} (nm), absorbance A	

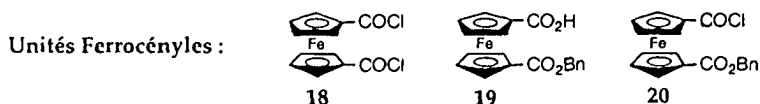
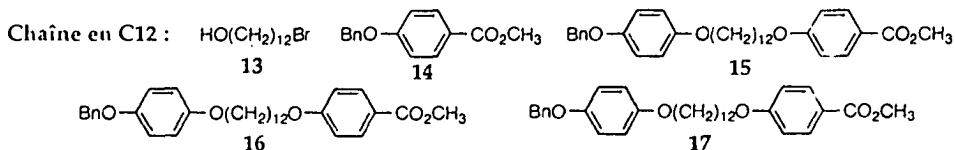
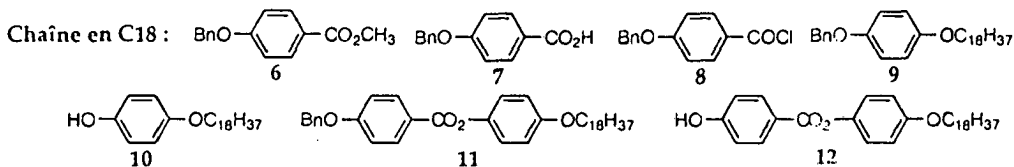
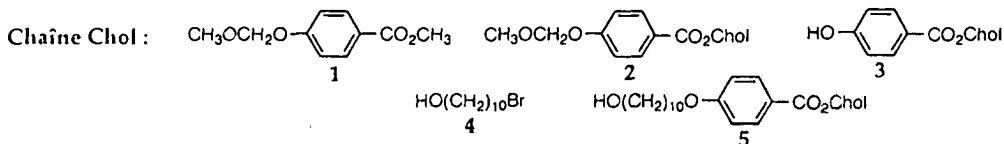
et coefficient d'extinction molaire ϵ (mol/l/mol), des dendrimères de la série Fc-C12-C18.....	85
20- Caractéristiques GPC des dendrimères de la série Fc-C12-C18.....	86
21- Potentiels de demi-réaction $E_{1/2}^0$ (V) du fer, des dendrimères de la série Fc-C12-C18.....	86
22- Températures (°C) et enthalpies de transition (J/g, entre parenthèses) au 1 ^{er} chauffage, des dendrimères de la série Fc-C12-C18.....	89
23- Analyses élémentaires des composés de la série Fc-Chol synthétisés par Meijer.....	100
24- Déplacements chimiques (ppm) et multiplicité (entre parenthèses) des protons de cœur, des dendrimères 63 et 64.....	101
25- Bandes d'absorption UV, longueur d'onde λ_{max} (nm), absorbance A et coefficient d'extinction molaire ϵ (mol/l/mol), des dendrimères de la série Fc-Chol.....	103
26- Caractéristiques GPC des dendrimères de la série Fc-Chol.....	104
27- Potentiels de demi-réaction $E_{1/2}^0$ (V) du fer, des dendrimères de la série Fc-Chol.....	105
28- Températures (°C) et enthalpies de transition (J/g, entre parenthèses) au 1 ^{er} chauffage, des dendrimères de la série Fc-Chol.....	107
29- Distances interlamellaires mesurées (Å, raie la moins intense entre parenthèses), pour les dendrimères de la série Fc-Chol.....	108
30- Déplacements chimiques (ppm) et multiplicité (entre parenthèses) des protons de cœur, des dendrimères de la série Fc-C18.....	111
31- Bandes d'absorption UV, longueur d'onde λ_{max} (nm), absorbance A et coefficient d'extinction molaire ϵ (mol/l/mol), des dendrimères de la série Fc-C18.....	112
32- Caractéristiques GPC des dendrimères de la série Fc-C18.....	113
33- Températures (°C) et enthalpies de transition (J/g, entre parenthèses) au 1 ^{er} chauffage, des dendrimères de la série Fc-C18.....	113
34- Déplacements chimiques (ppm) et multiplicité (entre parenthèses) des protons ferrocényle, des dendrimères à cœur ferrocényle 71 et 72.....	118
35- Températures (°C) et enthalpies de transition (J/g, entre parenthèses) au 1 ^{er} chauffage, des dendrimères à cœur ferrocényle 71 et 72.....	119
36- Déplacements chimiques (ppm) et multiplicité (entre parenthèses) des protons ferrocényle, des composés 73 et 74.....	120

SCHEMAS

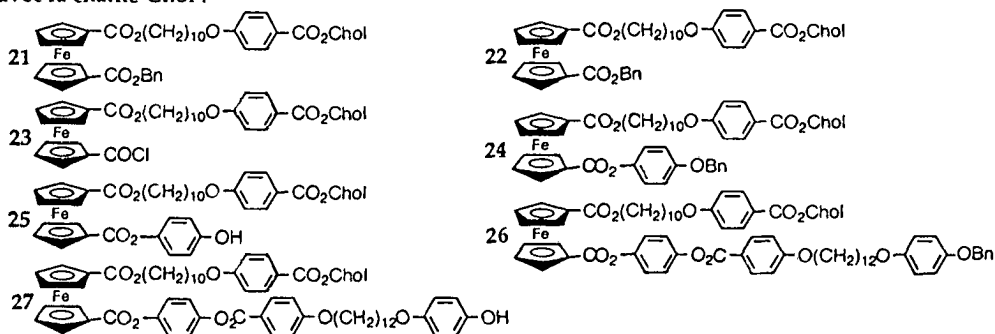
1- Synthèse de la chaîne Chol 5.....	23
2- Synthèse de la chaîne en C18 12.....	27
3- Synthèse de la chaîne C12 16.....	29
4- Synthèse du monoester-monoacide Fc-Chol-COOH 22.....	32
5- Synthèse de Fc-C12OH-Chol 27.....	33
6- Synthèse du monoester-monoacide Fc-C18-COOH 29.....	37
7- Synthèse de Fc-C12OH-C18 34.....	39
8- Synthèse des unités phényliques des branches.....	43
9- Synthèse des branches de la série Fc-Phe-Chol.....	44
10- Synthèse des dendrimères de la série Fc-Phe-Chol.....	46
11- Synthèse des branches de la série Fc-C12-Chol.....	65
12- Synthèse des dendrimères de la série Fc-C12-Chol.....	67
13- Synthèse des branches de la série Fc-C12-C18.....	80
14- Synthèse des dendrimères de la série Fc-C12-C18.....	82
15- Synthèse du composé G0-(O ₂ C-Fc-Chol) ₃ 61.....	92
16- Synthèse du composé modèle 62.....	98
17- Synthèse des dendrimères de la série Fc-Chol.....	99
18- Synthèse des dendrimères de la série Fc-C18.....	110
19- Synthèse de l'acétyl-éthyl-ferrocène.....	116
20- Synthèse du triacide 1,1',3-ferrocène 69.....	117
21- Synthèse des dendrimères à coeur ferrocényle 71 et 72.....	118
22- Synthèse des ferrocènes disubstitués 73 et 74.....	120

GRAPHIQUES

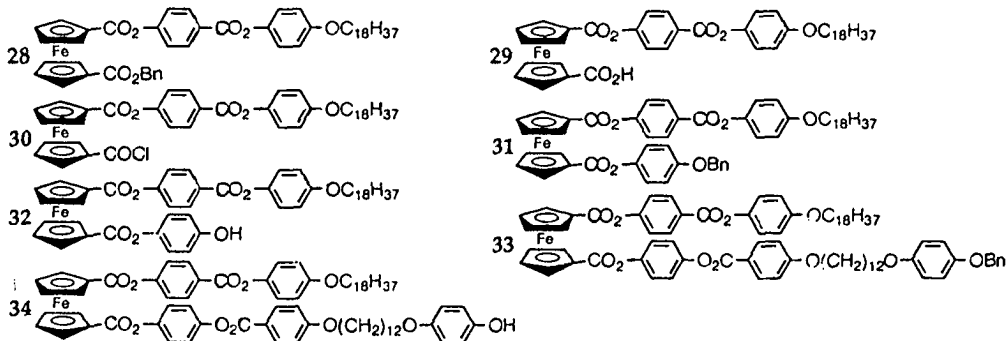
- 1- Type de phases en fonction de la température de transition ($^{\circ}\text{C}$) au 1^{er} chauffage, des dendrimères de la série Fc-Phe-Chol et de l'unité ferrocényle périphérique 5.....63
- 2- Type de phases en fonction de la température de transition ($^{\circ}\text{C}$) au 1^{er} chauffage, des dendrimères de la série Fc-C12-Chol et de l'unité ferrocényle périphérique 27.....78
- 3- Type de phases en fonction de la température de transition ($^{\circ}\text{C}$) au 1^{er} chauffage, des dendrimères G0 à coeur arylester 42, 49 et 61.93
- 4- Type de phases en fonction de la température de transition ($^{\circ}\text{C}$) au 1^{er} chauffage, des dendrimères de la série Fc-Chol et de l'unité ferrocényle périphérique 22.....109
- 5- Type de phases en fonction de la température de transition ($^{\circ}\text{C}$) au 1^{er} chauffage, des dendrimères de la série Fc-C18 et de l'unité ferrocényle périphérique 34.....114



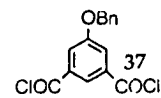
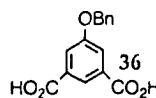
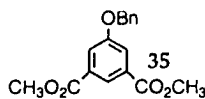
avec la chaîne Chol :



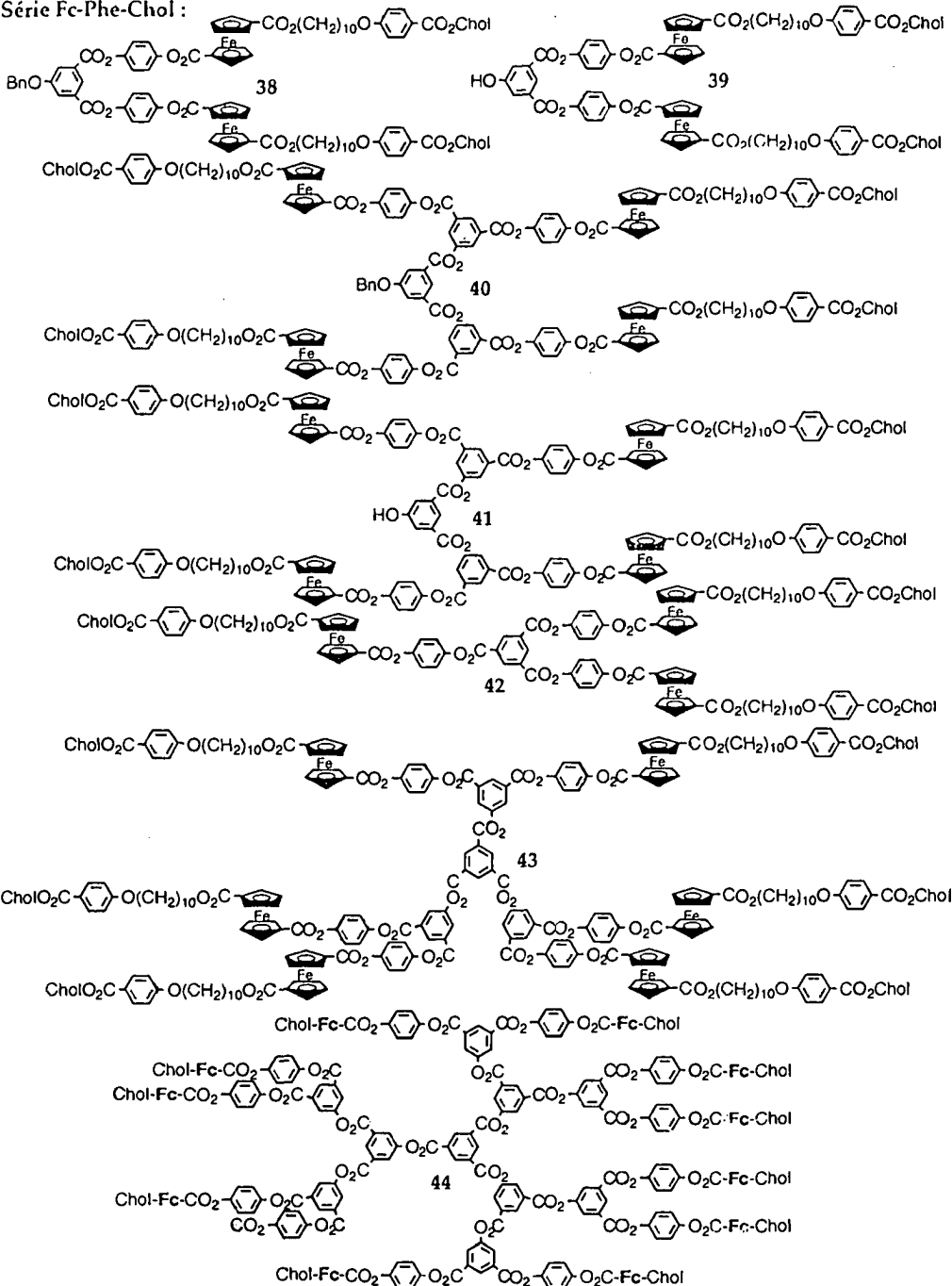
avec la chaîne en C18 :



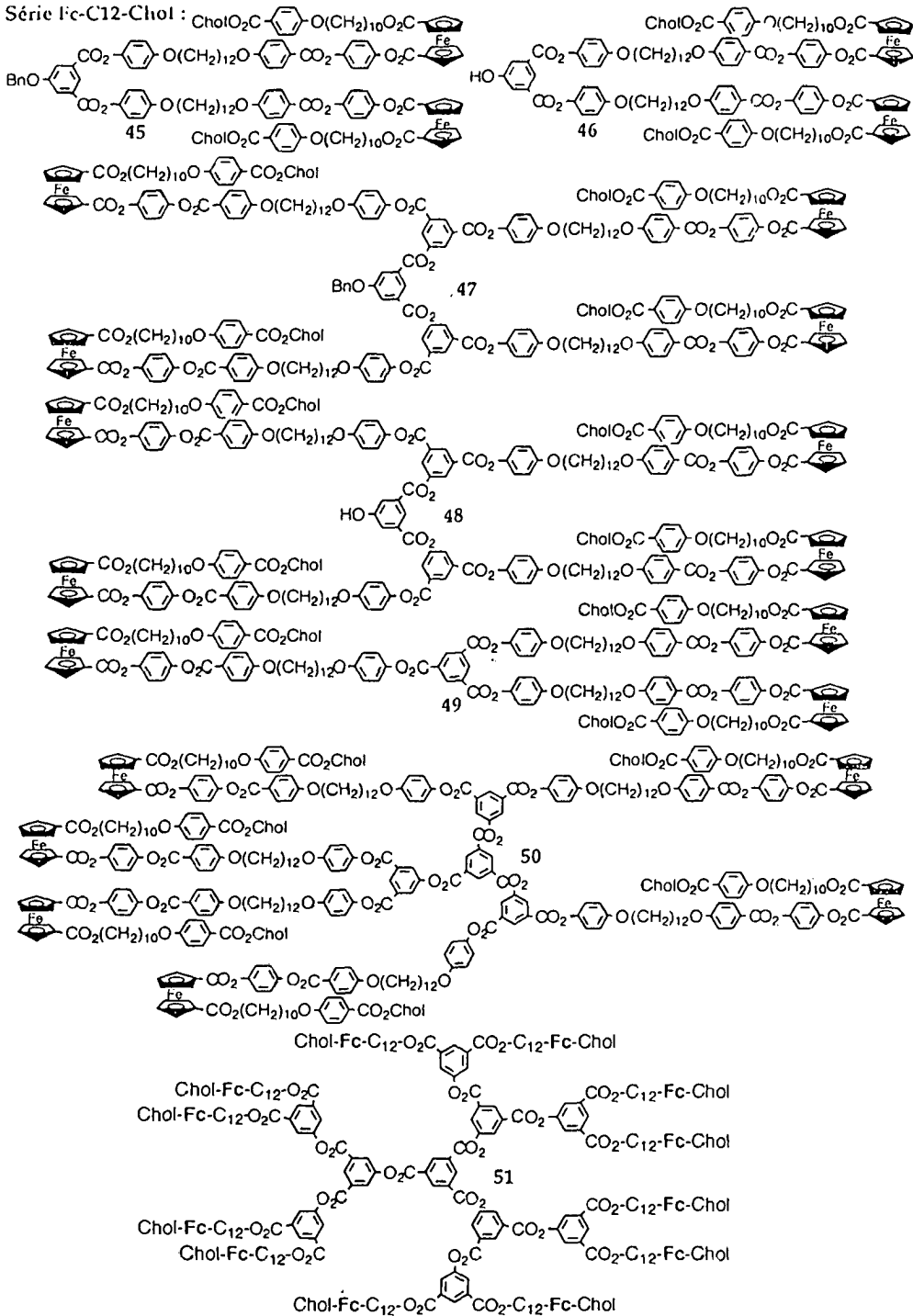
Coeur arylerster :



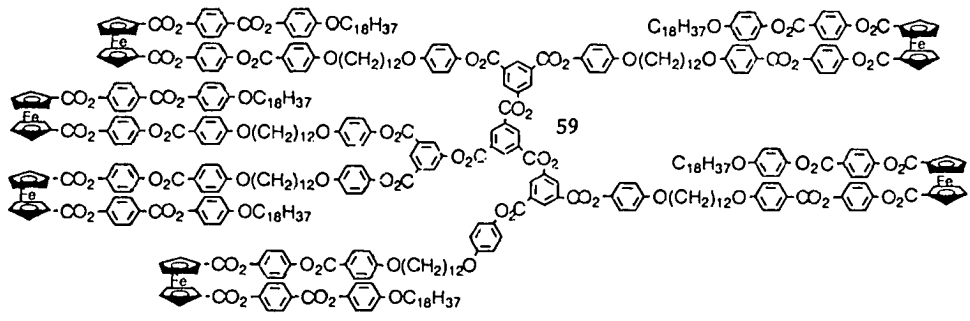
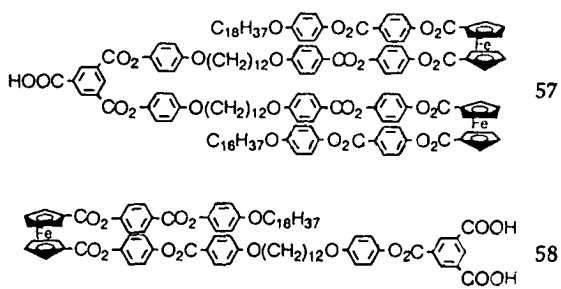
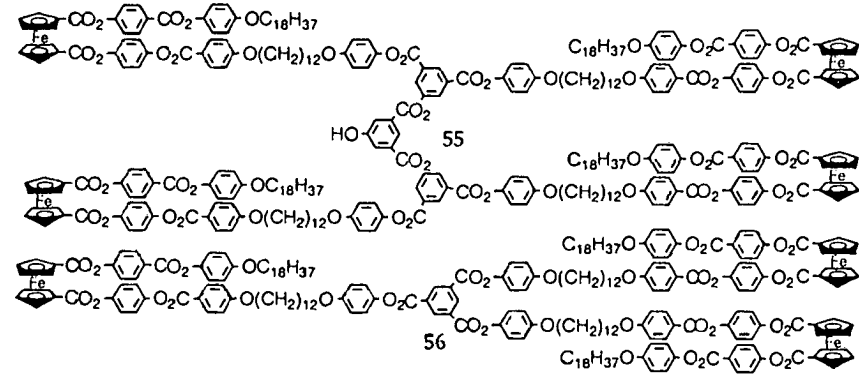
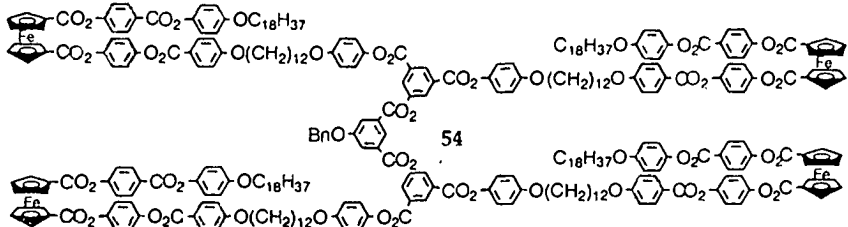
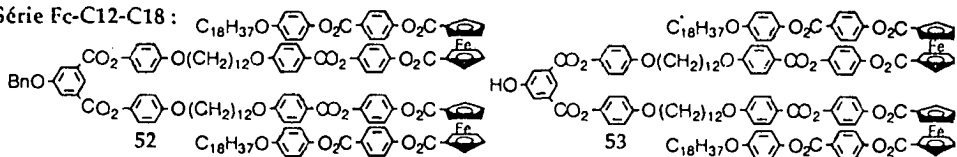
Série Fc-Phe-Chol :



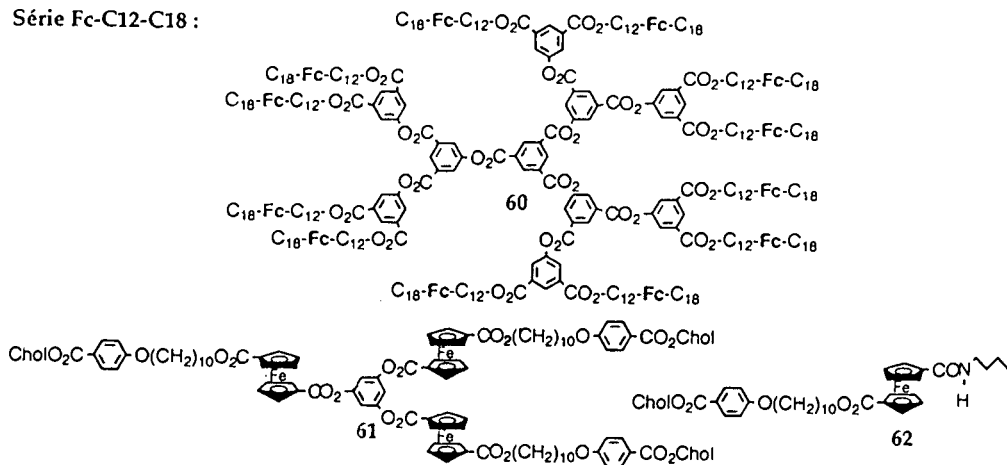
Série Fc-C12-Chol :



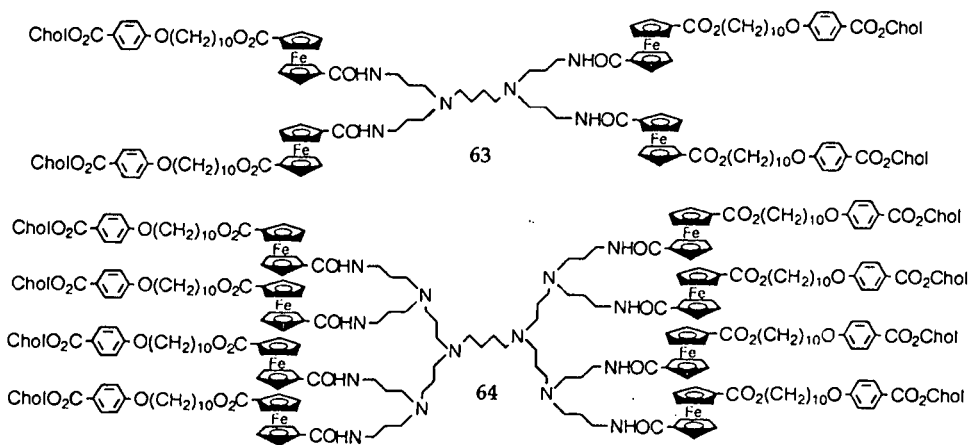
Série Fc-C12-C18 :



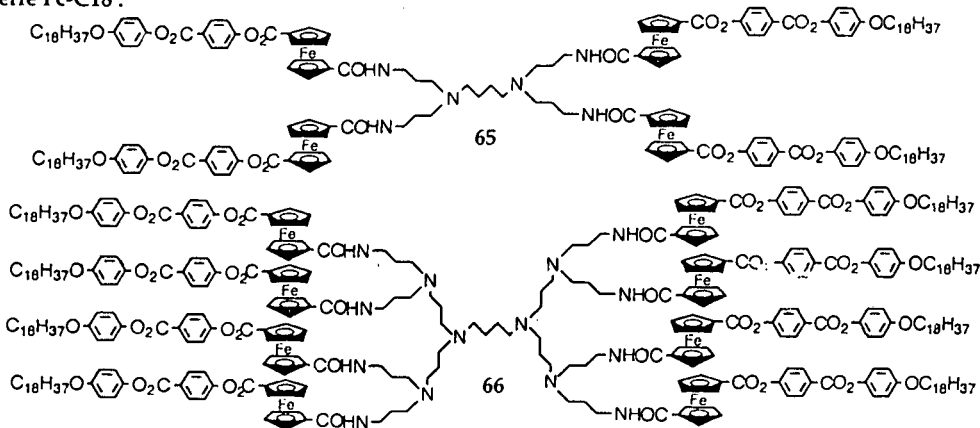
Série Fc-C12-C18 :



Série Fc-Chol :



Série Fc-C18 :



Coeur ferrocényle :

