

Conception de matériaux mésomorphes du ferrocène pour l'obtention de phases colonnaires

Thèse présentée à la Faculté des Sciences
Institut de Chimie
Université de Neuchâtel
pour l'obtention du grade de docteur ès sciences

Par

Anton Knyazev

Chimiste diplômé de l'Académie de Technologie Chimique Fine de Lomonosov
de Moscou

Acceptée sur proposition du jury :

Prof. Robert Deschenaux, Université de Neuchâtel, directeur de thèse

Dr. Michèle Veber, Université Paris-Sud (Orsay), rapporteur

Prof. Georg Süss-Fink, Université de Neuchâtel, rapporteur

Prof. Thomas Bürgi, IMT (Neuchâtel), rapporteur

Soutenue le 17 Novembre 2006

Université de Neuchâtel
2007

IMPRIMATUR POUR LA THESE

Conception de matériaux mésomorphes du ferrocène pour l'obtention de phases colonnaires

Anton KNYAZEV

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

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

Mme M. Veber (Paris)
MM. R. Deschenaux (directeur de thèse),
G. Süss-Fink et T. Bürgi

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 11 décembre 2008

Le doyen :
J.-P. Derendinger

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

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier le Professeur Robert Deschenaux, mon directeur de thèse. Il m'a offert non seulement, généreusement, l'opportunité de travailler dans son groupe de recherche, mais aussi son soutien constant et sa disponibilité chaque jour, tous les jours. Grâce à lui, j'ai pu réussir ma thèse, continuer ma formation professionnelle et passer quatre ans inoubliables dans cette magnifique ville qu'est Neuchâtel.

J'aimerais également exprimer ma gratitude aux membres de mon jury de thèse. Le Docteur Michèle Veber m'a chaleureusement accueilli à Orsay, donné de précieuses explications sur les diffractogrammes de mes produits, sans compter les passionnantes conversations littéraires que nous avons partagées. Les Professeurs George Süss-Fink et Thomas Bürgi ont corrigé mon manuscrit et m'ont fait part de leurs pertinentes remarques lors de l'examen de thèse; ils m'ont permis de bien mieux comprendre mon travail.

Je suis très reconnaissant au Dr. Marianne Impéror-Clerc de l'aide qu'elle m'a donnée dans la postulation d'organisations supramoléculaires ainsi pour les éclaircissements fort utiles qu'elle m'a fournis sur la théorie des rayons X de poudre.

Ma gratitude va aussi au Professeur Helen-Margaret Stöckli-Evans pour des mesures de rayons X des ferrocènes, leur interprétation et le temps qu'elle a consacré à m'enseigner les rudiments de la cristallographie.

Mes remerciements s'adressent encore au Dr. Saturnin Claude et à M. Heinz Bursian pour les mesures de spectres RMN.

Je ne saurais oublier l'ensemble de mes collègues du groupe (Marjorie, Natacha, Julie L., Julie B., Boris, Emmanuel, Stéphane C., Sébastien, Philippe, Frédéric, Stéphane F.). Sans eux, la vie durant ces années de doctorat n'aurait pas été aussi intéressante.

Ma thèse doit énormément à mes amis: François Loiseau et David Scanu m'ont apporté leurs conseils, ont soigneusement relu mon manuscrit et m'ont assuré leur présence indéfectible dans les moments difficiles; William Fata et Matthias Studer partagent toujours ma vie ici, à Neuchâtel; Gregor Sprenger m'a fait découvrir son pays, la Suisse.

Un très très vif merci à ma grande mère, Rosa Gromova. Elle m'a beaucoup appris dans l'art de vivre. Elle est constamment restée proche de moi, malgré les kilomètres qui nous séparaient, durant ces années.

Liste des abréviations

λ	Longueur d'onde
μ	Coefficient d'absorption linéaire
AcOEt	Acétate d'éthyle
ADN	Acide désoxyribonucléique
Bn	Benzyle
18C6	18-couronne-6
CC	Chromatographie sur colonne
CCM	Chromatographie sur couche mince
Col	Phase colonnaire
Col _h	Phase colonnaire hexagonale
Cub	Phase cubique
d	Distance interréticulaire
DAB	Diaminobutane (abréviation pour le dendrimère polypropylèneimine)
DCC	N,N'-dicyclohexylcarbodiimide
DMF	N,N-diméthylformamide
DPTS	<i>p</i> -toluènesulfonate de diméthylaminopyridinium
DSC	Calorimétrie à balayage différentiel
DTBP	2,6-di- <i>tert</i> -butylpyridine
ΔG	Différence d'enthalpie libre
G	Solide semi-cristallin
G1	Première génération
G2	Deuxième génération
G3	Troisième génération
GPC	Chromatographie par perméation de gel
ΔH	Différence d'enthalpie
I	Liquide isotrope
L	Longueur moléculaire
LDA	Lithiumdiisopropylamine
LiNSi ₂ /LiHMDS	<i>bis</i> (triméthylsilyl)amidure de lithium
LCD	Liquid Crystal Display
Me	Méthyle
M _n	Nombre moyen de masse moléculaire
M _w	Masse moléculaire moyenne
N	Phase nématique
N _{Col}	Phase nématique colonnaire
N _D	Phase nématique discotique
PAMAM	Polyamidoamine (abréviation pour le dendrimère polypropylèneimine)
POM	Microscopie à lumière polarisée
4-ppy	4-pyrrolidinopyridine
R	Indice résiduel
S _A	Phase smectique A
S _C	Phase smectique C
SEC	Chromatographie par exclusion stérique
TBDMS	Chlorure de <i>tert</i> -butyldiméthylsilyle
T _g	Température de transition vitreuse
V	Verre anisotrope
X	Mésophase non identifiée

Mots clés :

Dendrimère ; ferrocénomésogène ; phase colonnaire ; phase colonnaire hexagonale ; transfert d'électron ; organisation supramoléculaire.

Résumé

Le but de ce travail a été la conception de matériaux liquide-cristallins développant du ferrocène qui présentent une phase du type colonnaire. Une famille de poly(benzyléthers) a été choisie pour promouvoir les propriétés mésomorphes et le ferrocène comme unité électroactive.

Trois générations de dendrimères poly(benzyléthers) ont été synthétisées. Dès la deuxième génération, les molécules présentent un mésomorphisme sur une large plage de température à proximité de la température ambiante. Trois différents types de ferrocènes ont été obtenus en variant la position de l'unité ferrocényle au sein de la structure dendritique. Les produits contenant l'entité ferrocényle peralkylée ont été oxydés par la suite afin de mettre en évidence l'influence de l'état d'oxydation de l'atome de fer sur les propriétés liquide-cristallines.

Une nouvelle famille de ferrocénomésogènes mésomorphes a été synthétisée. A notre connaissance, c'est la première fois que de tels produits ont développé des phases colonnaires. L'introduction de l'unité ferrocényle dans des matrices macromoléculaires a conduit à une diminution de la stabilité thermodynamique et thermique des produits par rapport aux dendrimères de départ, ce qui est en accord avec les résultats obtenus auparavant. Une fois oxydés, tous les produits perdent leurs propriétés liquide-cristallines. Ceci est probablement dû aux interactions électrostatiques entre les unités ferrocérium. Toutes les molécules cibles ont été caractérisées par un ensemble d'analyses physiques et par diffraction aux rayons X. Des organisations supramoléculaires ont été postulées.

Il a été démontré qu'il est possible d'introduire une entité ferrocényle au sein d'une phase colonnaire sans perte d'organisation de cette dernière. Ce type de propriétés laisse entrevoir des applications possibles pour les cristaux liquides du ferrocène, comme par exemple dans les commutateurs électroactifs.

Keywords :

Dendrimer ; ferrocenomesogene ; columnar phase ; hexagonal columnar phase ; electron transfert ; supramolecular organisation.

Abstract

We describe the synthesis of a new family of ferrocene-containing liquid-crystalline dendrimers. All ferrocene-based dendrimers gave rise to enantiotropic hexagonal columnar phases. The liquid-crystalline phases were characterized by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, and polarized optical microscopy. Oxidation of the peralkylated ferrocene unit led to a loss of the liquid-crystalline properties. It was shown that the liquid-crystalline behavior depends on the oxidation state of the iron.

This new type of liquid-crystalline ferroceno-dendrimers could be used for the development of molecular switches based on the ferrocene-ferrocenium redox system.

1. INTRODUCTION	1
1.1 Introduction historique	2
1.2 Les cristaux liquides	2
1.3 Les cristaux liquides lyotropes	3
1.4 Les cristaux liquides thermotropes	3
1.5 Les phases liquides-cristallines calamitiques	4
1.5.1 La phase nématique (N)	4
1.5.2 Les phases smectiques fluides (SmA, SmC)	5
1.6 Les cristaux liquides discotiques	6
1.6.1 La phase colonnaire nématique (N_D)	6
1.6.2 Les phases colonnaires	6
1.7 Les cristaux liquides dendritiques	7
1.7.1 Les différents types de dendrimères mésomorphes	9
1.7.1.1 Les poly(amidoamines) (PAMAM) et les poly(propylènes imines) (DAB)	9
1.7.1.2 Les poly(benzyléthers)	11
1.7.1.3 Les travaux de Percec	12
1.8 Les cristaux liquides contenant du ferrocène	16
1.8.1 Historique	16
1.8.2 Les exigences structurales	16
1.8.3 Les ferrocénomésogènes thermotropes monosubstitués	17
1.8.4 Les ferrocénomésogènes thermotropes dendritiques	19
1.8.5 Les cristaux liquides du ferrocène peralkylé	22
1.9 Applications des cristaux liquides	24
1.10 Conclusion	24
2. BUT DU TRAVAIL	26
3. DENDRIMERES POLY(BENZYLETHERS) CONTENANT DU FERROCENE MONOALKYLE	28
3.1 Introduction	29
3.2 Synthèses et caractérisations	32
3.2.1 Synthèse du cœur ferrocényle à une branche	32
3.2.2 Synthèse du cœur ferrocényle peralkylé à une branche	33
3.2.3 Synthèse de la partie dendritique	34
3.2.4 Synthèse des produits cibles	36
3.3 Analyses	40
3.3.1 Spectroscopie RMN	40
3.3.2. Chromatographie par exclusion stérique (SEC)	45
3.3.3. Analyse élémentaire	46
3.4 Propriétés mésomorphes	47
3.4.1. Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)	47

3.4.2. Microscopie à lumière polarisée (POM)	49
3.5 Structure par Rayons X des cœurs ferrocényles	51
3.5.1 Caractérisation du cœur ferrocényle 4	51
3.5.2 Caractérisation du cœur ferrocényle 8	53
3.6. Etudes des ferrocénomésogènes par diffraction des Rayons X	56
3.6.1. Introduction	56
3.6.2. Ferrocénomésogènes contenant du ferrocène monoalkylé à une branche	57
3.6.2.1. Phase hexagonale	57
3.6.3. Conclusion	67
4. DENDRIMERES POLY(BENZYLETHERS) CONTENANT DU FERROCENE A DEUX BRANCHES	69
4.1 Introduction	70
4.2 Synthèses et caractérisations	71
4.2.1 Synthèse du cœur 1,1' ferrocényle à deux branches	71
4.2.2 Synthèse des produits cibles	71
4.2.3 Synthèse du cœur 1,1'-ferrocényle perméthylé à deux branches	72
4.3 Conclusion	77
5. CONCLUSION ET PERSPECTIVES	79
6. PARTIE EXPERIMENTALE	81
6.1 Généralités	82
6.1.1 Solvants et gaz	82
6.1.2 Qualité des produits chimiques	82
6.1.3 Méthodes analytiques et équipements	83
Synthèse	85
7. BIBLIOGRAPHIE	105
8. ANNEXE	109

1. Introduction

1.1 Introduction historique

Les cristaux liquides sont des substances anisotropes partiellement ordonnées, situées, du point de vue thermodynamique, entre l'état solide ordonné et l'état liquide isotrope. Leur découverte est attribuée au botaniste autrichien Reinitzer¹, qui avait observé, en 1888, deux composés (l'acétate de cholestérol et le benzoate de cholestérol). Pendant presque un siècle, des chercheurs travaillèrent avec les cristaux liquides sans leurs trouver d'application(s). Il a fallu attendre 1968 pour que Heilmeyer, un chercheur de la RCA (Radio Corporation of America), mette au point le premier dispositif à affichage à cristaux liquides, et encore 5 ans pour que la mise au point d'une technologie stable (*Twisted Nematic*), utilisant le cyanobiphényle comme dérivé mésomorphe, permette la mise en vente du premier dispositif grand public (une montre par Seiko).

1.2 Les cristaux liquides

La matière est considérée comme solide quand la structure a, sur une longue distance, un ordre de positionnement moléculaire en trois dimensions. Un cristal a aussi un ordre d'orientation entre les molécules qui le constituent. Si on chauffe un cristal, le mouvement thermique des molécules à l'intérieur du réseau croît et leurs vibrations deviennent tellement fortes que l'organisation est perturbée. Il en résulte une perte d'ordre de position et d'orientation sur une longue distance. On observe la fusion du cristal qui donne un liquide isotrope (Figure 1).

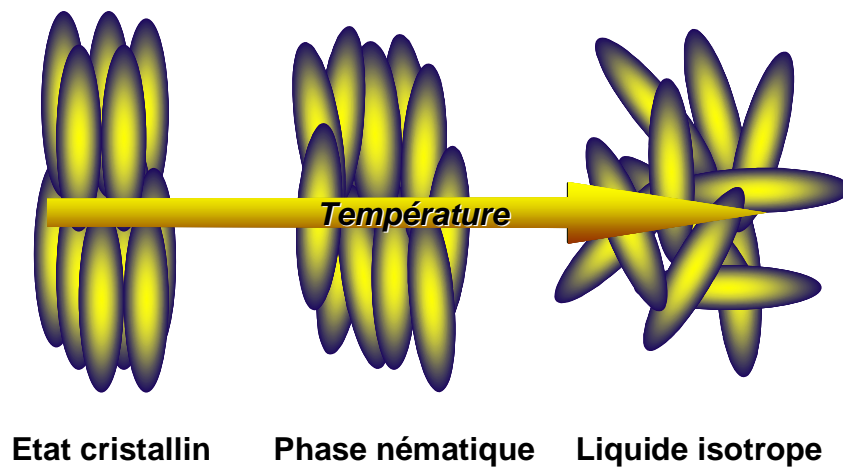


Figure 1 : Représentation schématique des trois états de matière.

La température à laquelle une substance solide passe à l'état liquide s'appelle le point de fusion. La transformation entre deux états est caractérisée par une augmentation considérable de l'entropie. Elle n'est pas observée pour tous les composés. Pour beaucoup de substances, cette transformation passe par un ou plusieurs états intermédiaires lors de l'augmentation de la température. L'un de ces états est l'état liquide-cristallin. Cet état intermédiaire de la matière, grâce à l'ordre partiel entre les molécules, a certaines propriétés physiques comme la permittivité, l'indice de réfraction, l'élasticité et la viscosité qui sont anisotropes.

Les cristaux liquides sont formés d'une grande variété de molécules ayant toutes en commun l'anisotropie. Leurs propriétés sont déterminées aussi par le fait qu'un axe de la molécule est beaucoup plus court que les deux autres ou, dans certains cas, que la molécule possède deux extrémités avec une solubilité très différente. Dans tous les cas, les interactions entre les molécules anisotropes mènent à une organisation spatiale.

On peut distinguer deux types de cristaux liquides : les cristaux liquides thermotropes et les cristaux liquides lyotropes. Les phases thermotropes sont observées lorsque la température

change, tandis que les phases lyotropes sont observées au changement de la concentration du produit dissous dans un solvant approprié^{2,3}.

1.3 Les cristaux liquides lyotropes

Les molécules formant des phases liquides-cristallines en solution ont reçu le nom de cristaux liquides lyotropes. Pour ces composés, la concentration joue un rôle prépondérant pour la formation d'une mésophase. Une possibilité pour obtenir des cristaux liquides lyotropes serait la combinaison des deux pôles de la molécule, c'est-à-dire des groupements hydrophobes d'une part, et d'autre part, des groupements hydrophiles. De telles molécules amphiphiles forment des structures ordonnées aussi bien dans les solvants polaires que dans les solvants apolaires. Les savons et les phospholipides en sont de bons exemples.

Une fois dissous dans un solvant polaire comme l'eau, les queues hydrophobes se rassemblent en mettant leur tête polaire à l'extérieur de la structure obtenue. De tels assemblages s'appellent *des micelles* pour les savons et *des vésicules* pour les phospholipides (**Figure 2**). Ces molécules peuvent aussi former des bicouches avec les chaînes d'hydrocarbures, lesquelles, protégées par les têtes polaires, n'entrent pas en contact avec l'environnement. Ces phases lamellaires ont une extrême importance dans le cas des phospholipides, car la bicouche lipidique forme la plupart des membranes biologiques.

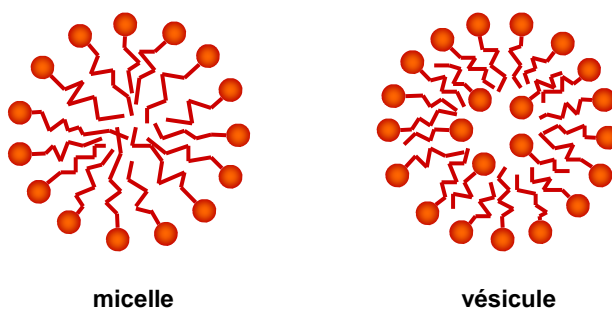


Figure 2 : Organisations de molécules amphiphiles.

En mélangeant ces molécules amphiphiles avec un solvant apolaire comme l'hexane, des structures similaires se forment. Dans ces cas-là, les têtes polaires se rassemblent entre elles en orientant les queues à la surface. Ce type d'agréations est dénommé phase inversée.

1.4 Les cristaux liquides thermotropes

Les cristaux liquides thermotropes^{4,5} peuvent être classés en fonction de la forme des molécules qui les constituent. Les molécules calamitiques, discotiques et sanidiques. La **Figure 3** montre quelques exemples de mésogènes calamitiques⁶.

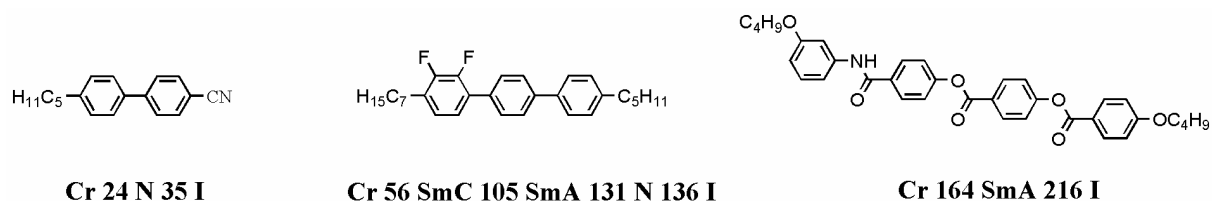


Figure 3 : Cristaux liquides calamitiques.

L'autre type de molécules mésomorphes sont les molécules en forme de disque. De tels composés portent le nom de cristaux liquides discotiques. Un moyen d'obtenir de tels composés est d'avoir deux ou plusieurs structures annulaires liées entre elles et possédant des chaînes d'hydrocarbures à leurs extrémités. Le corps d'une molécule de type discotique typique est souvent constitué d'un benzène, d'un triphenylène ou d'un truxène avec six ou huit chaînes latérales. Sur la **Figure 4**, on peut voir un exemple d'une molécule discotique⁷.

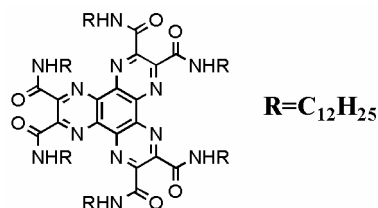


Figure 4 : Molécule discotique.

Il y a encore des cas particuliers comme les molécules en forme de banane⁸ (Figure 5(a)) ou les dendrimères.

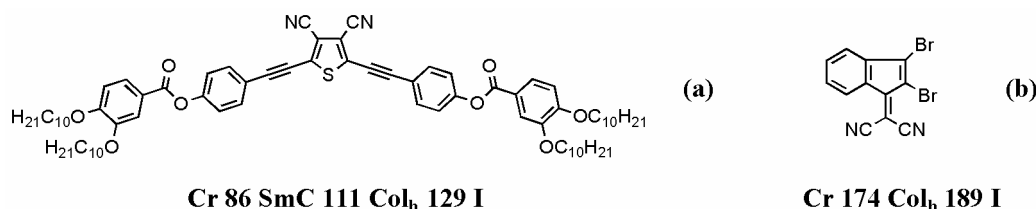


Figure 5 : Molécule en forme de banane (a), molécule mésomorphe sans branches mésogènes (b).

Néanmoins, des assemblages entre molécules non mésogènes sont capables de remplir les conditions nécessaires pour la formation d'une phase liquide-cristalline. Des assemblages macromoléculaires utilisant des interactions non covalentes ont aussi été utilisés. Les liaisons hydrogènes ont servi au renforcement de l'ordre entre les colonnes d'une phase colonnaire⁹, l'auto-assemblage ionique a servi à introduire des propriétés mésomorphes dans les chaînes latérales des molécules discotiques¹⁰. On peut citer encore de très rares exemples de cristaux liquides discotiques thermotropes ou lyotropes non substitués¹¹ (absence de partie flexible) (Figure 5 (b)).

1.5 Les phases liquides-cristallines calamitiques

1.5.1 La phase nématique (N)

Les phases liquides-cristallines peuvent être caractérisées grâce à leur texture biréfringente qu'on observe au microscope à lumière polarisée. De telles études ont été effectuées par Friedel en 1922 pour déterminer la structure de la phase nématique (*fil* en grec). Elle a reçu son nom grâce à sa texture optique qui se présente comme une série de fils opaques (les défauts) sur fond coloré (biréfringent). Les phases liquides-cristallines nématiques peuvent être générées par des molécules calamitiques ainsi que par des molécules discotiques.

Ci-dessous (Figure 6), on peut voir l'organisation d'une phase nématique (N). Dans une phase nématique, les molécules sont alignées dans une direction préférentielle connue comme le directeur \vec{n} , parallèle à l'axe longitudinal. Cette organisation fait de la phase nématique la phase la moins ordonnée de toutes les phases liquides-cristallines.

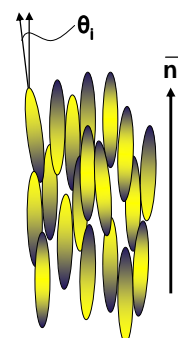


Figure 6 : Structure de la phase nématique (N).

1.5.2 Les phases smectiques fluides (SmA, SmC)

Le nom de phase smectique est dérivé du mot grec caractérisant les savons. Des molécules longues, étroites et relativement rigides sont capables de former un tel type de phase. Il y a plusieurs types de phases smectiques : les phases smectiques véritables et celles qui sont plus organisées. La phase smectique A (SmA) est caractérisée par le directeur \vec{n} qui est parallèle à la normale \mathbf{k} du plan des couches (Figure 7).

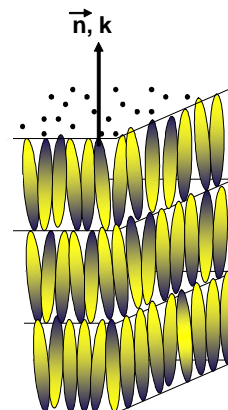


Figure 7 : Structure de la phase smectique A (SmA).

Bien que les molécules soient alignées le long du directeur \vec{n} , l'ordre d'orientation n'est pas parfait. Deux arrangements dans les couches sont possibles : la monocouche simple quand la distance interlamellaire d est approximativement égale à la longueur de molécule L , et la bicouche quand $d \approx 2L$.

Une autre phase smectique avec un ordre monodimensionnel est la smectique C (SmC) (Figure 8), qui ressemble à la phase SmA, sauf que dans ce cas le directeur \vec{n} est incliné par rapport à la normale \mathbf{k} des plans.

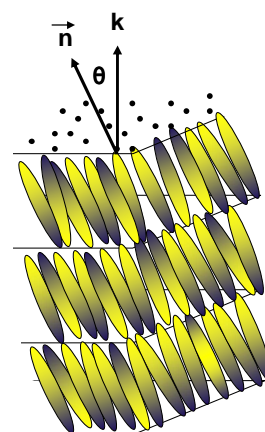


Figure 8 : Structure de la phase smectique C (SmC).

Les phases smectiques possédant un deuxième ordre d'organisation, c'est-à-dire une organisation à l'intérieur des couches, sont les phases du type SmB, SmI et SmF. Les molécules sont assemblées en réseau hexagonal à l'intérieur des couches smectiques. On distingue une phase SmB, dont le directeur est parallèle à la normale des couches smectiques (Figure 9 (a)) et deux phases, dont les molécules sont inclinées à l'intérieur des couches : SmI (Figure 9 (b)) et SmF (Figure 9 (c)).

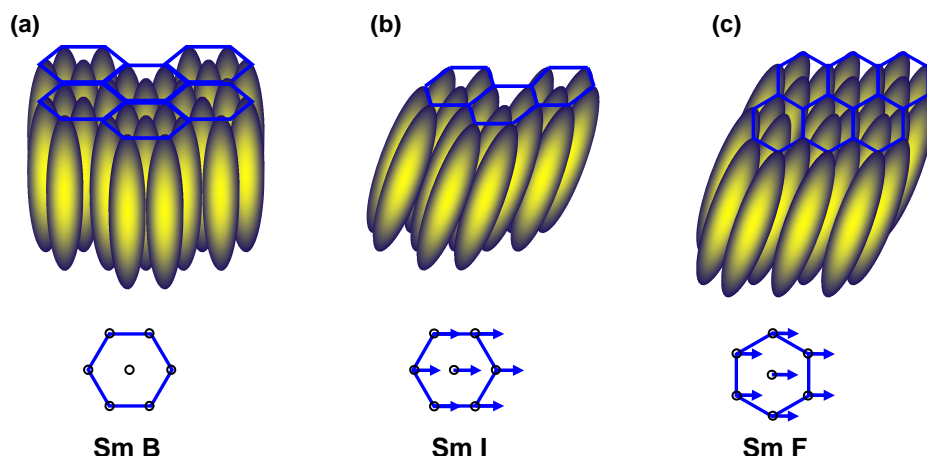


Figure 9 : Représentations schématiques des phases smectiques ordonnées.

1.6 Les cristaux liquides discotiques

1.6.1 La phase colonnaire nématique (N_D)

Il existe plusieurs types de phases colonnaires développées par des matériaux discotiques. Ces disques peuvent aussi générer la phase nématique (N_D) (Figure 10).

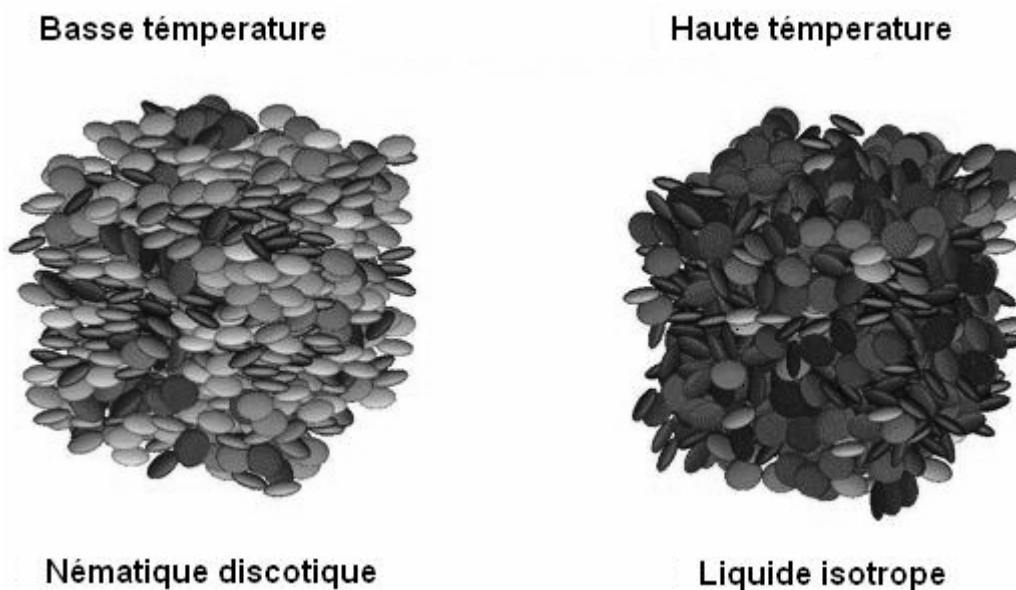


Figure 10 : Organisations d'une phase nématique discotique et d'un liquide isotrope.

Les disques étant répartis dans l'espace d'une manière aléatoire sont capables de s'orienter le long d'un axe qui leur est perpendiculaire, restant parallèles à une direction préférentielle. Il existe encore des matériaux discotiques générant la phase nématique colonnaire (N_C) constituée de courtes colonnes de plusieurs molécules qui adoptent l'arrangement discotique nématique.

1.6.2 Les phases colonnaires

Plusieurs types de phases colonnaires sont connus. Leur réseau peut être ordonné ou désordonné à l'intérieur des colonnes par rapport au rangement des disques. Ci-dessous, on peut voir des exemples des différents types d'arrangement des phases colonnaires, (c) et (a), étant respectivement la phase colonnaire hexagonale ordonnée et désordonnée (Figure 11).

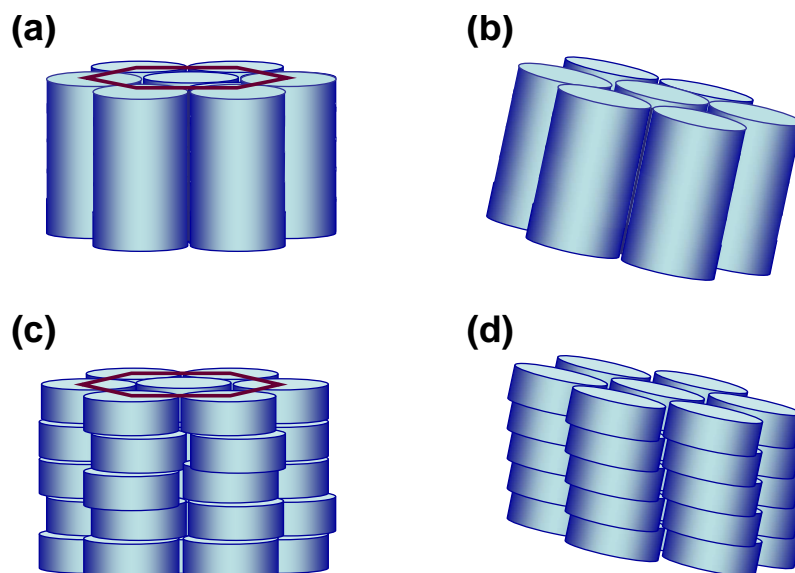


Figure 11 : Phase colonnaire désordonnée (a) ; phase colonnaire désordonnée inclinée (b) ; phase colonnaire ordonnée (c) ; phase colonnaire ordonnée inclinée (d).

La vue schématique des différentes structures des phases colonnaires discotiques est présentée ci-dessous (Figure 12). Les colonnes constituées de disques inclinés sont représentées par des ellipses.

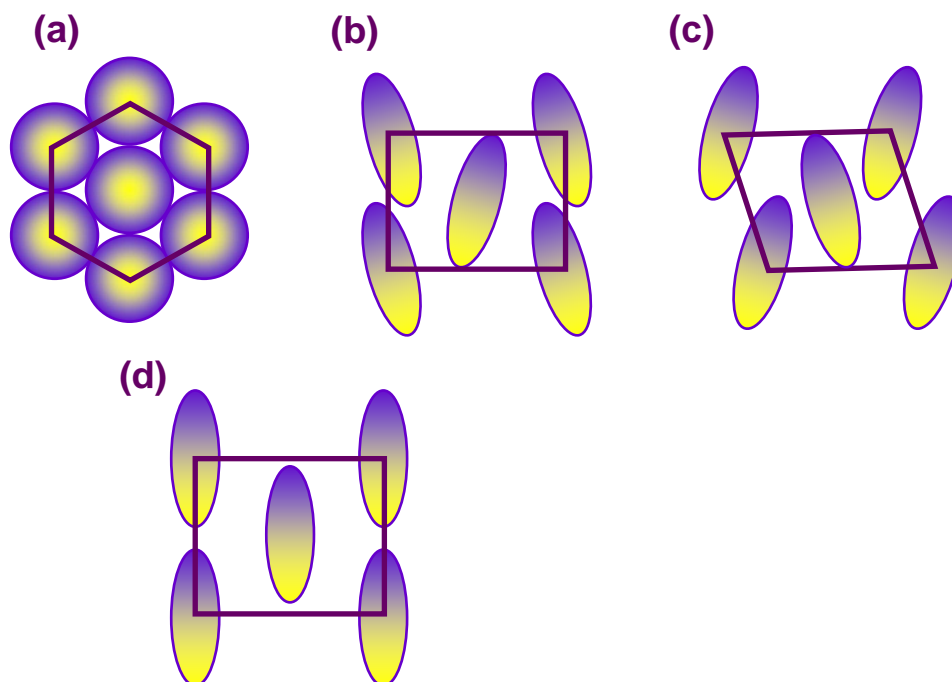


Figure 12 : Phase hexagonale (a) ; phase rectangulaire (b) ; phase oblique (c) ; phase rectangulaire centrée (d).

1.7 Les cristaux liquides dendritiques

Les dendrimères¹² représentent une classe de produits riche en dérivés mésomorphes. Les dendrimères (du grec $\delta\epsilon\nu\delta\rho\nu$ qui veut dire l'arbre) sont des molécules avec une architecture régulière faisant penser à un arbre avec un grand nombre de branches. La structure schématique d'une telle architecture est représentée ci-dessous (Figure 13).

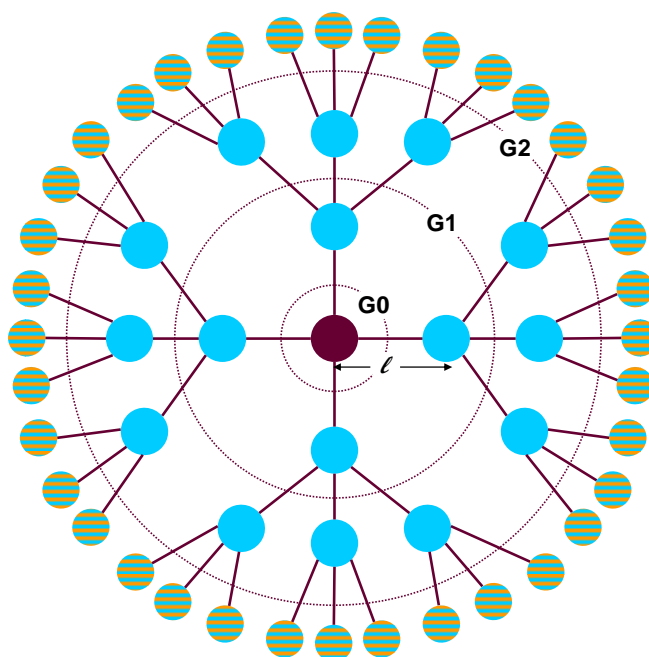


Figure 13 ● = Corps initial I d'où sortent les quatre branches principales ($N_I=4$) ; ● = point B d'où sortent les trois nouvelles branches ($N_B=3$) ; ● = groupes terminaux ; l = longueur d'une branche ; G_n = nombre de génération.

Le poids moléculaire d'un dendrimère peut aller jusqu'à 700 000 Dalton avec un rayon variant de 10 à 500 Å. Contrairement aux polymères, les molécules dendritiques ont une structure bien déterminée avec des valeurs discrètes de la monodispersité¹³.

Sur la **Figure 13**, on peut voir les quatre branches qui sortent du centre, appelé aussi cœur du dendrimère ($N_I=4$). Au bout de ces branches se trouvent des points de branchement. Par exemple, sur la **Figure 13**, chaque branche possède trois de ces points ($N_B=3$). Chaque nouvelle couche construite à la périphérie des branches s'appelle la génération G_n , la numérotation des couches se faisant à partir du centre (G_0). La succession des étapes de croissance des branches va aboutir à une structure avec une quantité de groupements périphériques considérable. Comme mentionné sur la **Figure 13**, les groupes terminaux deviennent de plus en plus nombreux avec chaque nouvelle génération si bien que la forme du dendrimère se rapproche de plus en plus de celle d'une sphère ayant ses groupes terminaux placés à sa périphérie. Il existe une limite théorique de la croissance dendritique due à la différence de croissance du nombre de groupements périphériques (exponentiel) et de la surface du dendrimère (proportionnelle au cube).

Pour la synthèse des dendrimères, deux approches sont utilisées. La méthode *divergente* commence avec un initiateur (cœur) auquel plusieurs branches s'attachent (dans notre cas, il y en a quatre). L'étape suivante correspond à la fonctionnalisation des extrémités des branches donnant ainsi de nouveaux sites actifs qui peuvent servir, à leur tour, de point de départ pour faire pousser de nouvelles branches (dans notre cas trois). L'étape suivante consiste dans le greffage des nouvelles branches qui peuvent être activées à leurs extrémités, et ainsi de suite. On peut voir que dans l'approche divergente le dendrimère croît couche après couche. L'éventuel problème de cette méthode est la présence de produits dont les branches n'ont pas toutes été fonctionnalisées. Cela conduit soit à l'imperfection de la génération supérieure, soit à l'obligation d'utiliser un excès de réactifs.

On peut dire que l'approche *convergente* est l'inverse de l'approche divergente. Cette fois-ci, les dendrimères poussent de l'extérieur vers l'intérieur^{14,15}. Il est évident que pour les deux approches la sélectivité et le rendement élevés durant toutes les étapes de transformation sont extrêmement importants.

1.7.1 Les différents types de dendrimères mésomorphes

1.7.1.1 Les poly(amidoamines) (PAMAM) et les poly(propylènes imines) (DAB)

Les molécules dendritiques sont bien connues depuis les années quatre-vingt-dix. Les exemples de dendrimères qui possèdent des masses molaires très élevées sont nombreux. On peut citer, par exemple, les poly(amidoamines) (PAMAM)¹⁶ (Figure 14), les poly(propylénimines) (DAB)¹⁷ (Figure 15) ou encore les dendrimères dérivés des carbosilanes¹⁸ et des silanes¹⁹ (Figure 16).

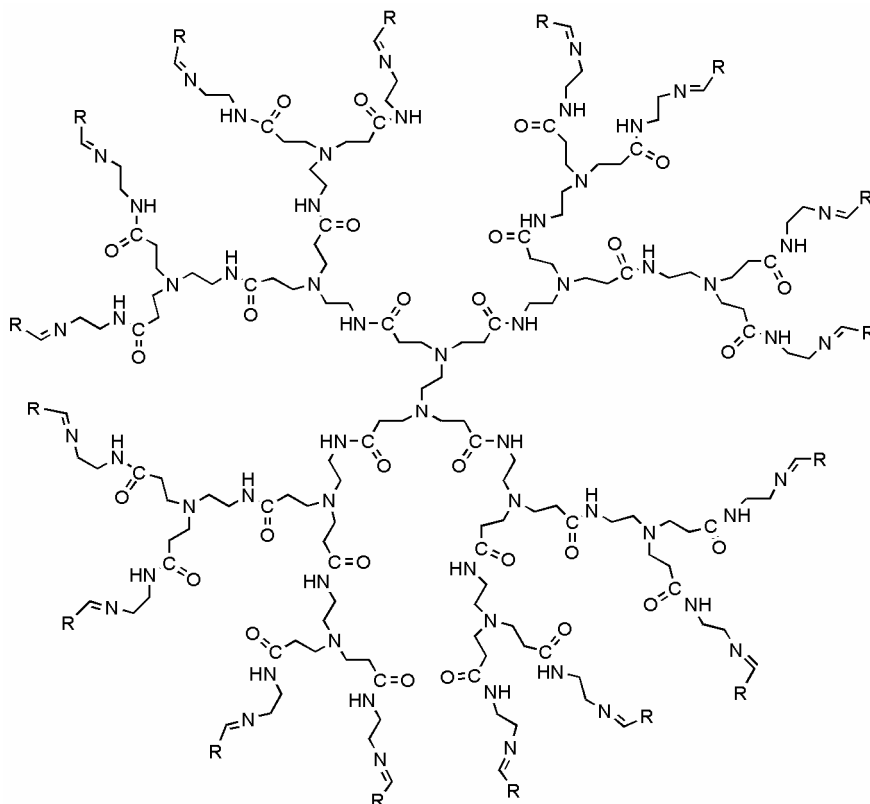


Figure 14 : Structure d'une poly(amidoamine) (PAMAM) modifiée par des unités mésogènes; R = mésogène calamitique

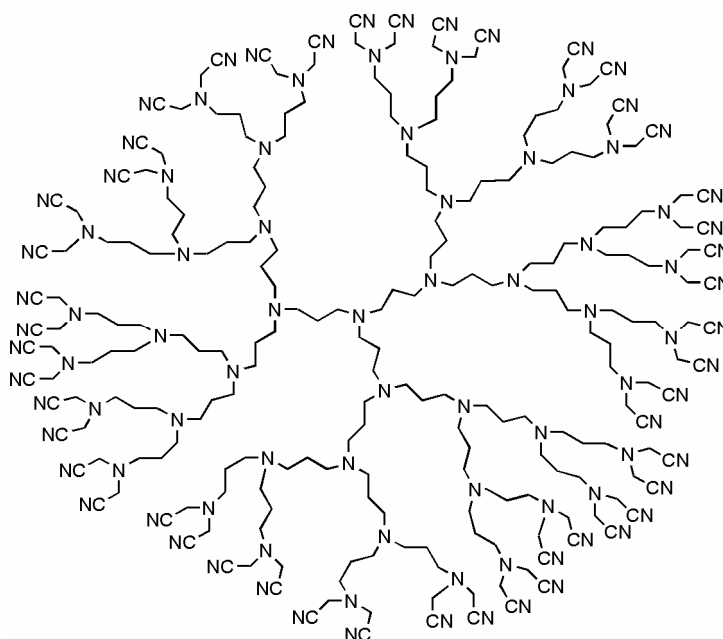


Figure 15 : Quatrième génération de poly(triméthylène imine) synthétisée par le groupe de Mülhaupt.

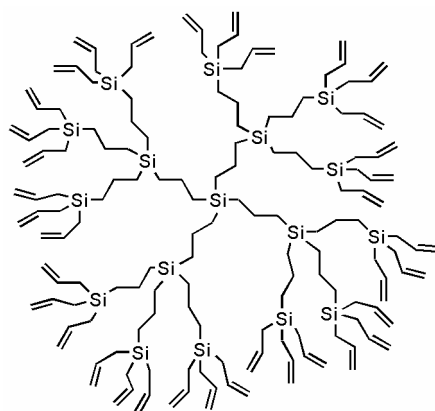


Figure 16 : Deuxième génération des cinq synthétisées par le groupe de Van der Made.

Les dendrimères peuvent être considérés comme le troisième groupe de composés macromoléculaires mésomorphes après les polymères à chaînes principales et les polymères à chaînes latérales. En général, on peut obtenir des dendrimères mésomorphes avec un corps discotique rigide, en accrochant des unités mésogènes sur la périphérie des dendrimères ou en utilisant des mésogènes flexibles pour relier les branches²⁰.

En 1999, le groupe de Serrano a décrit la synthèse et l'analyse de cinq générations de dérivés du PAMAM. La fonctionnalisation a été faite avec des unités calamitiques promésogènes avec une seule chaîne²¹ (Figure 17).

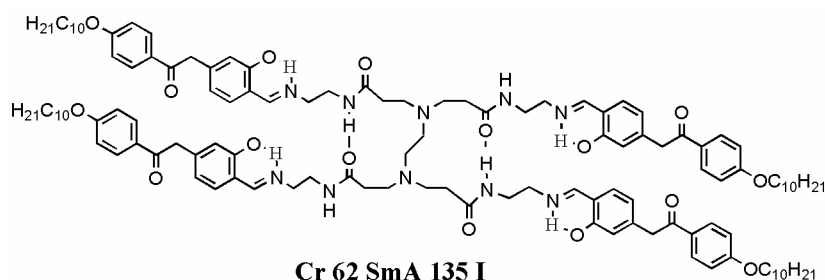


Figure 17 Exemple d'une molécule dendritique à base de PAMAM.

Les dendrimères typiques de PAMAM ont tendance à développer une structure globulaire (surtout en solution) en présence d'un grand nombre de groupes terminaux (la formation des liaisons d'hydrogènes intermoléculaires peut y contribuer considérablement). Les premiers essais ont pourtant montré que toutes les molécules synthétisées présentaient des phases SmA (Figure 17). Il s'agit de deux caractéristiques qui s'opposent : l'unité centrale, le polymère PAMAM, conduit à un arrangement sphérique désordonné (contribution entropique), tandis que les groupements terminaux mésogènes interagissent entre eux formant des couches et aboutissant à un état liquide-cristallin (contribution enthalpique). Par conséquent, de tels cristaux liquides peuvent être considérés comme des molécules composées d'au moins deux parties de nature différente: le corps dendritique et les groupes mésogènes. Cela va provoquer une ségrégation. Les propriétés mésomorphes dépendront donc de l'équilibre entropie - enthalpie, du degré d'incompatibilité chimique, ainsi que de la structure des unités mésomorphes.

S'étant basé sur les résultats expérimentaux, Serrano et al. ont pu proposer un modèle d'organisation pour les mésophases obtenues.

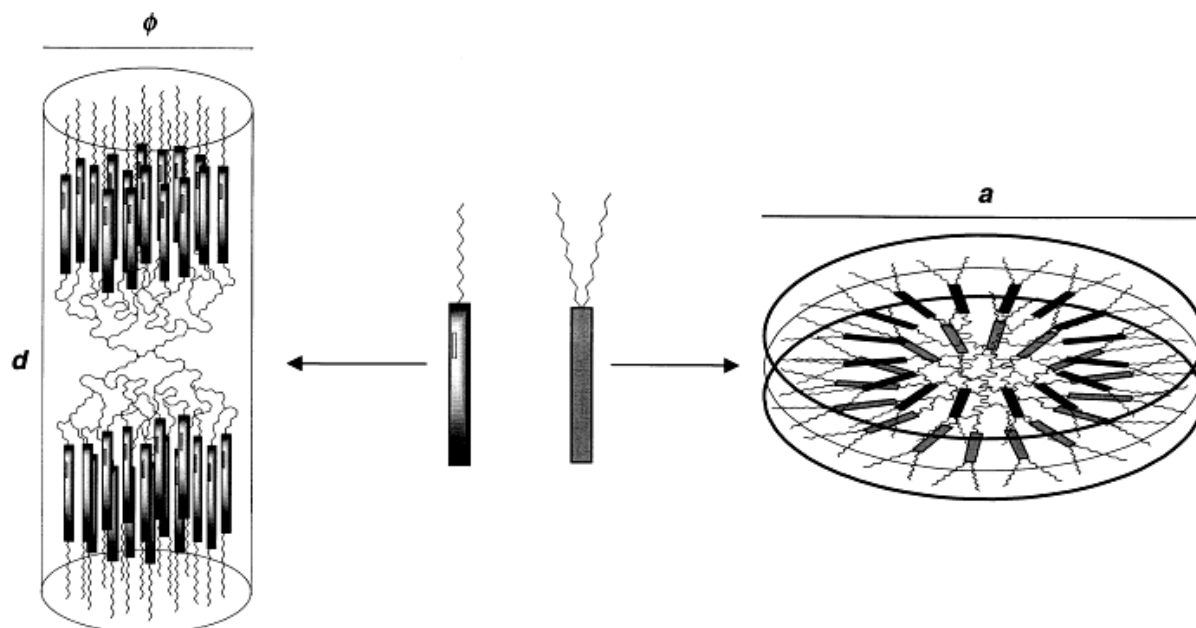


Figure 18 : Représentation schématique de l'organisation moléculaire de dendrimères de PAMAM dans l'état mésomorphe.

En 2001, le même groupe, en collaboration avec Guillon et Donnio, a analysé des structures similaires aux précédentes, excepté que le corps PAMAM était doté de groupements calamitiques à deux chaînes. Ce changement structural a modifié la relation entre la partie rigide et la partie flexible. La chaîne terminale supplémentaire a modifié la forme de la structure lamellaire en provoquant la formation d'une phase colonnaire hexagonale²² (Figure 18).

1.7.1.2 Les poly(benzyléthers)

En 1990, Fréchet et coll. ont publié les résultats d'une synthèse convergente de poly(benzyléthers). Etant basées sur l'alcool 3,5-dihydroxybenzylique, les six générations successives ont été synthétisées²³ (Figure 19).

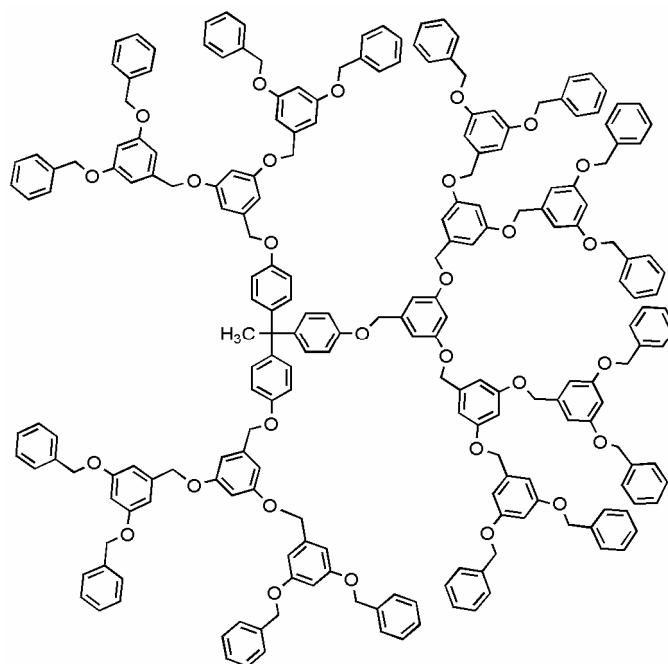


Figure 19 : Troisième génération d'un poly(benzyléther) de Fréchet.

Toutes les molécules ont été caractérisées par chromatographie par exclusion stérique (SEC). Le polystyrène a été utilisé comme référence. On a constaté que le temps de rétention du standard était le même que celui du dendrimère de cinquième génération, bien que ce dernier ait une masse moléculaire environ deux fois plus grande que le standard. Cela a démontré que les dendrimères de hautes générations possèdent une structure très dense et compacte qui peut varier, en plus, en fonction des solvants utilisés²⁴. Cette idée a été développée dans les travaux de Percec.

1.7.1.3 Les travaux de Percec

En 1992, Percec et Kawasumi ont présenté le premier dendrimère mésomorphe thermotrope qui développe une phase nématique²⁵ (**Figure 20**).

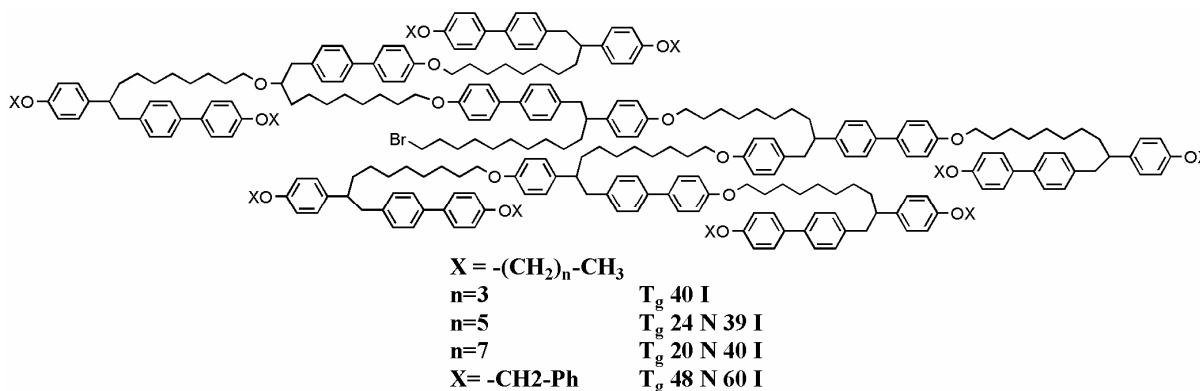


Figure 20 : Premier dendrimère mésomorphe thermotrope décrit par Percec et Kawasumi.

Tout d'abord, on n'attribuait pas de propriétés mésomorphes aux dendrimères : *Dendrimers display a treelike architecture and are not expected to display liquid crystallinity* (V. Percec). Deux ans plus tard, en 1994, une nouvelle série de « willowlike » dendrimères thermotropes a été présentée²⁶. Etant intéressé par les polymères lyotropes, Percec a mis au point une nouvelle stratégie pour développer des dendrimères mésomorphes²⁰. La plupart des polymères hyperbranchés synthétisés possédaient des propriétés mésomorphes et développaient des phases nématiques^{27,28}. L'idée était donc d'utiliser des unités structurales de polymères obtenues auparavant pour synthétiser des dendrimères mésomorphes. Pour atteindre cet objectif, un concept a alors été élaboré par modélisation moléculaire. Cette approche mettait en jeu la relation entre points de branchements et flexibilité conformationnelle. Cette flexibilité est à l'origine du mésomorphisme thermotrope permettant l'adoption de conformations favorables. Comme un saule, les branches d'un dendrimère vont essayer de changer de conformation pour s'aligner le plus parallèlement possible, afin de diminuer le volume libre occupé par la molécule, d'où le nom de *willowlike thermotropic dendrimers*.

Ces travaux furent menés dans le but d'avoir accès à des produits avec de larges plages nématiques pour pouvoir envisager une application physique. Percec a montré que l'élargissement des plages mésomorphes (et le passage d'une phase monotrope à une phase énantiotrope) est assujéti à deux conditions : l'augmentation de la rigidité des molécules (une augmentation de l'énergie libre de la phase isotrope induit une augmentation de la température d'isotropisation), et l'augmentation du désordre moléculaire (une augmentation de l'entropie entraîne une diminution du point de fusion)²⁹. Il a été également démontré que les valeurs de la température de transition vitreuse (T_g), du point de fusion (T_m) et du point d'isotropisation (T_i) dépendent du nombre de groupes de méthylène (X) (**Figure 20**) dans les chaînes d'hydrocarbures. Grâce à cet effet²⁵ (*odd-even effect*), les valeurs de T_i pour les dendrimères, dont X est impair, sont inférieures à celles observées pour les dendrimères possédant un nombre pair (X) de carbones. Ainsi, les valeurs de T_i des premiers se retrouveront à proximité de la T_g ou au-dessous. Il a été constaté qu'en plus de la dépendance

paire - impair de la T_i , on pouvait observer une diminution continue des températures d'isotropisation pour les X pairs et une croissance pour les X impairs²⁷. Cette tendance réciproque provoquerait la disparition de la dépendance paire - impair pour les longues chaînes.

Les deux conformères les plus stables (*anti* et *gauche*) ont été largement utilisés dans la modélisation de phases nématiques (Figure 21).

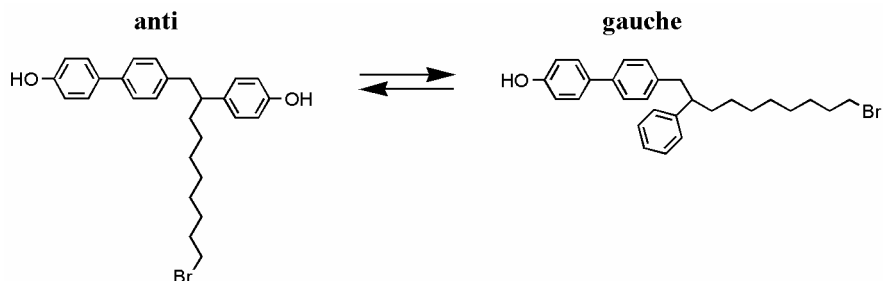


Figure 21 : Conformations utilisées pour la modélisation de mésophases.

La conformation *gauche* favorise la synthèse d'architectures dendritiques, tandis que le conformère *anti* mène à la formation d'une phase nématique. On peut voir la transformation entre les phases nématique et isotrope ci-dessous (Figure 22).

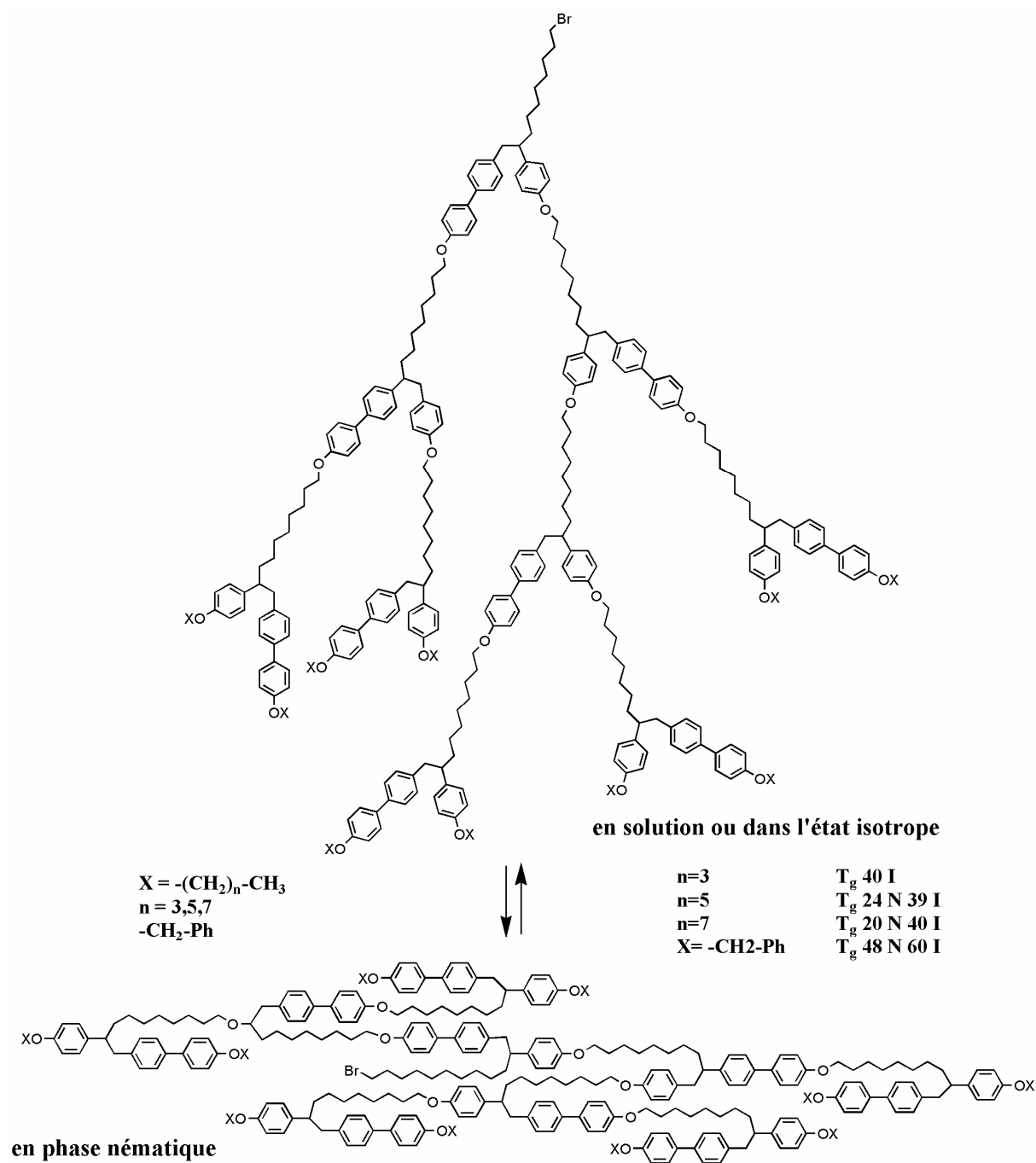


Figure 22 : Deux conformations de dendrimères de Percec.

La programmation des propriétés mésomorphes désirées des dendrimères a été l'idée générale de résultats obtenus par Percec et al. en 1997 (Figure 23)³⁰. Une nouvelle série de molécules avec une architecture prédéterminée fut publiée. En modifiant le nombre d'unités dendritiques, il a été possible de prédire le type de la mésophase. Les dendrons en forme de gâteau (*wedge-shape*) ou de cône (*conical shape*) ont été utilisés dans cette approche.

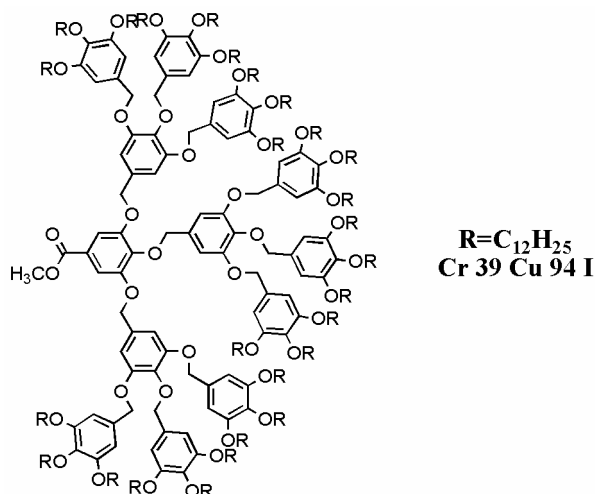


Figure 23 : Deuxième génération d'un dendrimère de Percec.

D'une part, la monosubstitution en *para* des benzyles latéraux permet la rotation libre des groupements benzyléthers. Cette situation favorise l'arrangement des molécules en forme de couches, en formant des tranches constituées d'un certain nombre de « parts de gâteau » en fonction de la taille du dendron (Figure 24).



Figure 24 : Représentation schématique de l'organisation en « parts de gâteau » des dendrimères à une seule chaîne latérale.

D'autre part, la substitution du même benzyléther en positions 3, 4 et 5 ne permet que la rotation conjuguée des benzyles externes, obligeant les deux benzyles périphériques à se trouver en permanence dans un plan orthogonal par rapport au benzyle central. Cette rotation conjuguée va provoquer l'organisation en forme de cône (Figure 25).

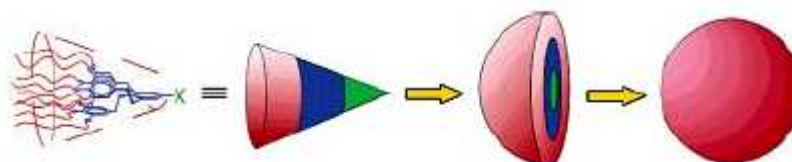


Figure 25 : Représentation schématique de l'organisation en cône de dendrimères à trois chaînes latérales.

Finalement, cette différence structurale va mener à la différenciation de forme de la paroi externe des dendrons correspondants. Cette forme joue un rôle important dans la formation des phases liquides-cristallines³¹⁻³³.

Récemment, une nouvelle famille de dendrimères poly(benzyléthers) a été présentée par Percec et al.³⁴ La question posée était la suivante : aurait-il été possible d'utiliser autre chose que des unités benzyléther répétitives avec des conformations *gauche* et *anti* pour pouvoir générer des architectures supramoléculaires tridimensionnelles ? Pour répondre à cette question, le nombre de carbones constituant les jonctions entre les parties aromatiques de la molécule a été augmenté de un à trois pour le benzyléther. La synthèse des trois séries de dendrimères homologues du 3-phénylpropyle du type AB_n (n=1, 2, 3) a été effectuée. La sélection a été basée sur l'hypothèse que les phénylpropyléthers (Figure 26) peuvent adopter des conformations similaires à celles du *trans* benzyléther.

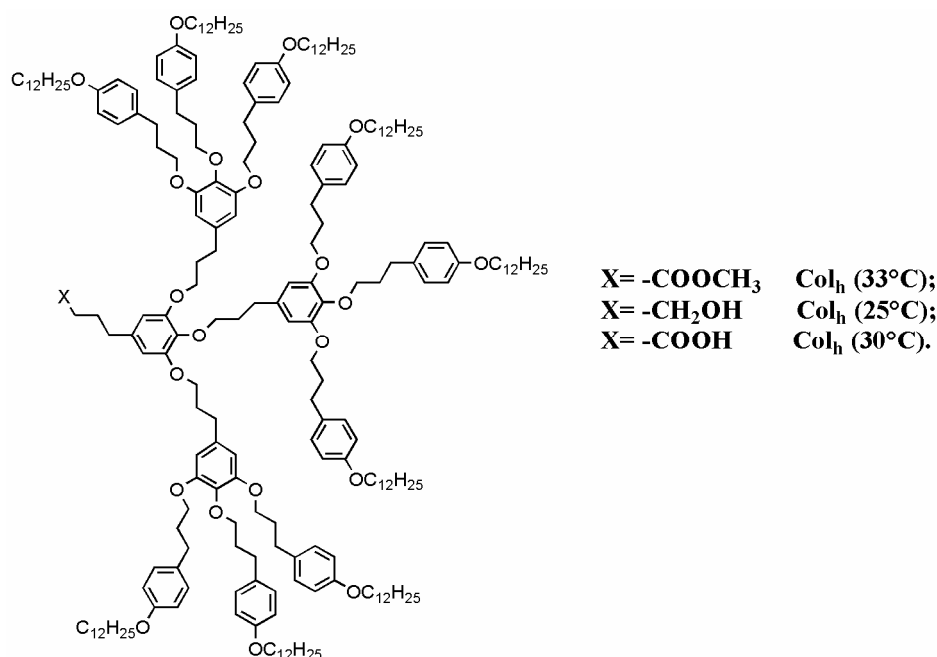


Figure 26 : Deuxième génération d'un phénylpropyléther de Percec³⁴.

Il a été démontré que grâce à la flexibilité des dendrons du phénylpropyle, l'autoassemblage est simplifié et plus rapide que dans le cas des benzyléthers. Les structures mésomorphes obtenues étaient plus ordonnées et les températures de transition plus basses. Les angles observés pour les dérivés du phénylpropyle s'avéraient être inférieurs à ceux des benzyléthers. Cette étude a mis en évidence l'obtention aisée des phases colonnaires hexagonales pour les générations supérieures par rapport à celles des benzyléthers.

1.8 Les cristaux liquides contenant du ferrocène

1.8.1 Historique

La découverte du ferrocène³⁵ en 1951 a donné naissance à un nouveau domaine de la chimie organométallique. La chimie du ferrocène s'est rapidement développée et des applications potentielles ont été envisagées. Il fallut attendre 1976 pour que le premier exemple de ferrocénomésogène³⁶ soit publié. C'est vers la fin des années quatre-vingt qu'on observa un intérêt croissant pour les métallocènes. L'incorporation des métaux dans les composés mésomorphes combine les propriétés des cristaux liquides avec celles des métaux (couleur, densité électronique, magnétisme et polarisation), en espérant que la symbiose des deux puisse donner des propriétés nouvelles aux matériaux liquides-cristallins.

1.8.2 Les exigences structurales

Comme il a déjà été mentionné, les molécules possédant des propriétés mésomorphes thermotropes se représentent (souvent) en forme de bâtonnets (calamitiques) ou en forme de disques (discotiques). Leur forme particulière permet des interactions intermoléculaires en favorisant l'alignement et en jouant par conséquent un rôle important dans la création des propriétés mésomorphes. Ci-dessous, on peut voir les types de structures les plus répandues parmi les ferrocénomésogènes (Figure 27).

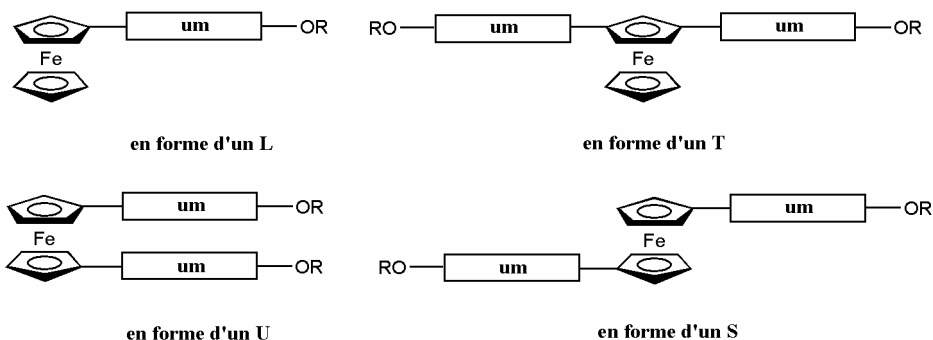


Figure 27 : Géométries les plus répandues des ferrocénomésogènes (um : unité mésogène).

Dans le cas du ferrocène monosubstitué, le groupement ferrocényle se trouve à l'extrémité de la molécule, tandis que pour les ferrocènes bi-substitués et la plupart d'autres métallomésogènes le métal se situe au centre de la molécule. Dans le cas d'arrangement spatial en forme de L, les unités ferrocényles se repoussent et rendent difficiles les interactions intermoléculaires. Une possibilité pour pouvoir diminuer cet effet stérique défavorable serait d'augmenter la longueur des unités mésogènes de manière à améliorer le rapport longueur - largeur de la molécule.

1.8.3 Les ferrocénomésogènes thermotropes monosubstitués

Le premier exemple d'un cristal liquide thermotrope contenant du ferrocène³⁶ fut publié par Malthête et Billard. Les composés synthétisés avaient trois variations structurales avec le groupe ferrocényle en position terminale.

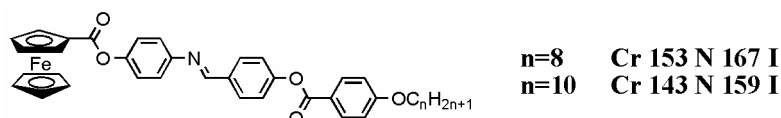


Figure 28 : Premiers ferrocènes liquides-cristallins publiés par Malthête et Billard.

Les composés présentés sur la Figure 28 développaient une phase nématique énantiotrope dans un domaine relativement étroit de températures. Ces résultats furent assez surprenants, car à l'époque, on qualifiait les ferrocènes monosubstitués de composés difficiles à incorporer au sein d'une phase liquide-cristalline.

Ce ne fut qu'en 1993 que Loubser et al. ont pu expliquer ce résultat³⁷. La possibilité d'accepter un groupement ferrocényle dans un cristal liquide a été mise en évidence grâce à la structure obtenue par radiocristallographie du ferrocénomésogène monosubstitué présenté sur la Figure 29.

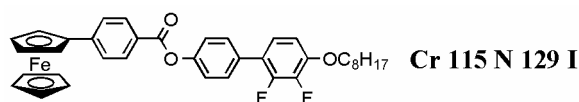


Figure 29 : Ferrocénomésogène monosubstitué de Loubser.

L'analyse de la structure par radiocristallographie a démontré qu'il s'agissait d'une association entre deux molécules de couches voisines. Il en résulte une organisation en forme de S. Une des structures déterminées par Imrie et al. (Figure 30) a contribué à la mise en évidence de l'influence des liaisons hydrogènes sur la formation de structures moléculaires étendues.

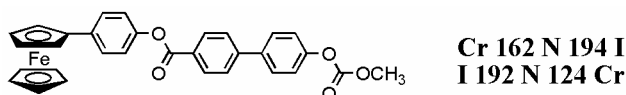


Figure 30 : Ferrocénomésogène monosubstitué décrit par Imrie.

Galyametdinov et coll. ont utilisé la coordination entre un métal et la partie organique de la molécule pour obtenir une organisation supramoléculaire. Le premier exemple des ferrocénomésogènes rapporté par ce groupe³⁸⁻⁴⁰ a été basé sur la structure présentée ci-dessous sans le groupement hydroxyle (**Figure 31**).

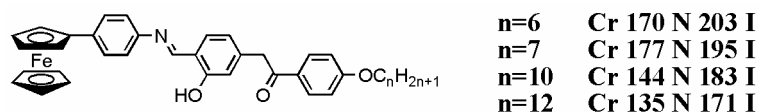


Figure 31 : Ferrocénomésogènes monosubstitués décrits par Galyametdinov et coll⁴.

C'était la première fois que la relation entre la structure des ferrocénomésogènes monosubstitués et leurs propriétés mésomorphes a été examinée. Les produits présentaient une phase nématique à partir de n=4 et révélaient l'effet classique pair/impair avec la corrélation entre la T_i (isotropisation) et le nombre de carbones n. Des cristaux liquides contenant plus d'un ion métallique ont également été synthétisés. Galyametdinov et al. ont pu obtenir pour la première fois des composés hétérométalliques (**Figure 31**).

Le groupe de Nakamura a essayé d'expliquer les mécanismes qui permettent l'obtention de mésophases pour deux séries de ferrocénomésogènes (**Figure 32**)⁴¹⁻⁴⁴.

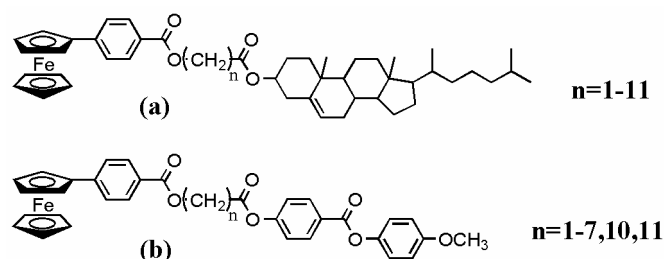


Figure 32 : Les ferrocénomésogènes de Nakamura et al.

Le point pertinent de cette recherche était le fait que les trois produits de la série (b) (n=6, 10, 11) sont liquides-cristallins aux alentours de la température ambiante. Un tel résultat était significatif aussi en comparaison avec ceux obtenus auparavant avec les phases liquides-cristallines qui se situaient en général entre 100 et 250°C.

Loubser et Imrie ont synthétisé des séries de composés basés sur la structure générale présentée ci-dessous (**Figure 33**)⁴⁵.

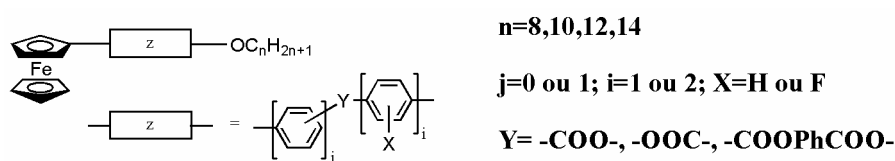


Figure 33 : Structure générale représentant les composés synthétisés par Loubser et Imrie.

Il a aussi été démontré que l'introduction d'atomes de fluor est un moyen efficace pour changer les propriétés des matériaux (polarisation, moment dipolaire) sans modifier la nature de la mésophase (**Figure 34**).

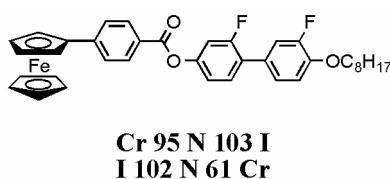


Figure 34 : Ferrocénomésogène fluoré décrit par Laubser et Imrie.

Andersch et Tschierske ont publié des résultats intéressants pour la compréhension de l'influence d'un groupement ferrocényle en position latérale par rapport à la chaîne

aliphatique sur les propriétés mésomorphes (Figure 35)⁴⁶. La molécule obtenue a été comparée avec son analogue benzoate.

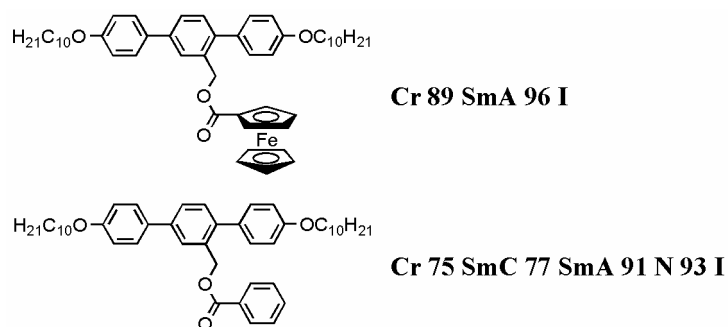


Figure 35 : Ferrocénomésogène et son analogue benzoïque décrits par Andersch et Tschierske.

Une meilleure polarisabilité du groupement ferrocényle pourrait expliquer l'existence de forces attractives supplémentaires qui compensent l'effet de la répulsion stérique causé par la présence du ferrocène.

En 1995, le premier exemple d'un ferrocénomésogène substitué par un disque a été décrit par Cook et al.⁴⁷ Le produit développait une phase colonnaire hexagonale désordonnée (Figure 36). La phtalocyanine dotée des chaînes aliphatiques a été choisie comme groupe mésogène.

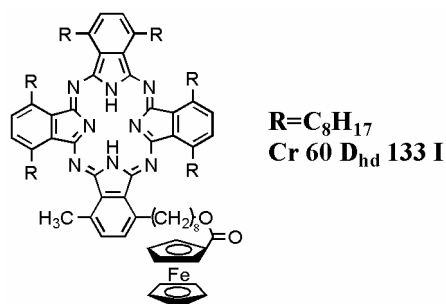
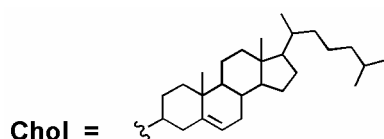
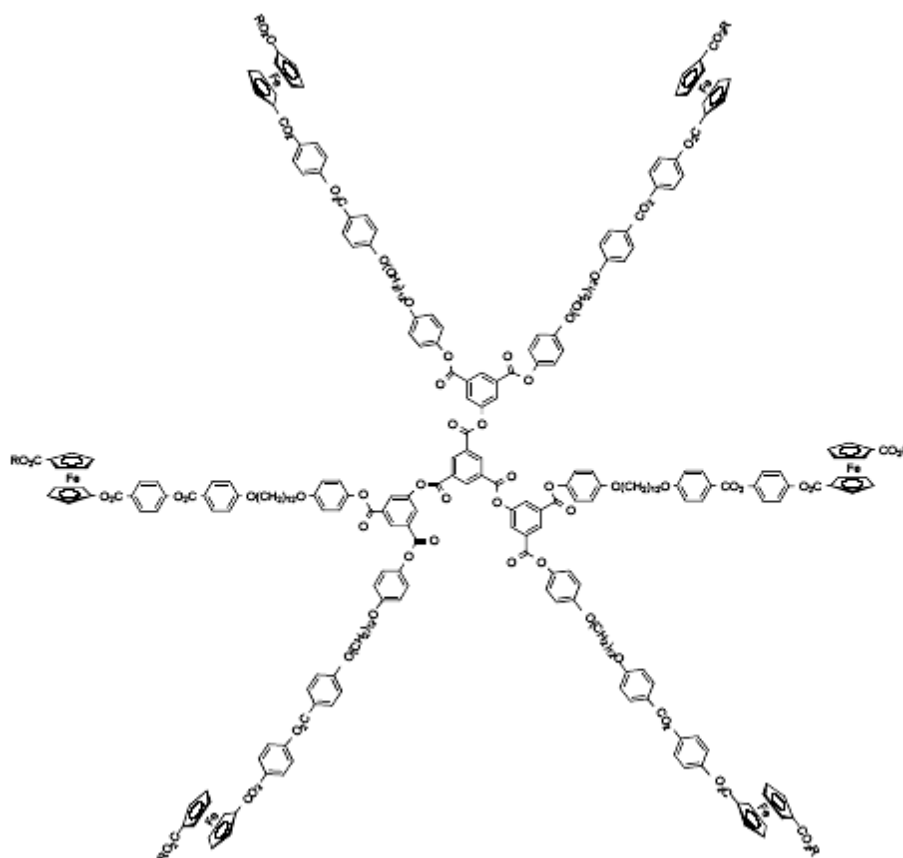


Figure 36 : Ferrocénomésogène monosubstitué en forme de disque.

1.8.4 Les ferrocénomésogènes thermotropes dendritiques

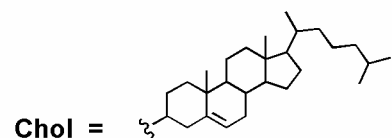
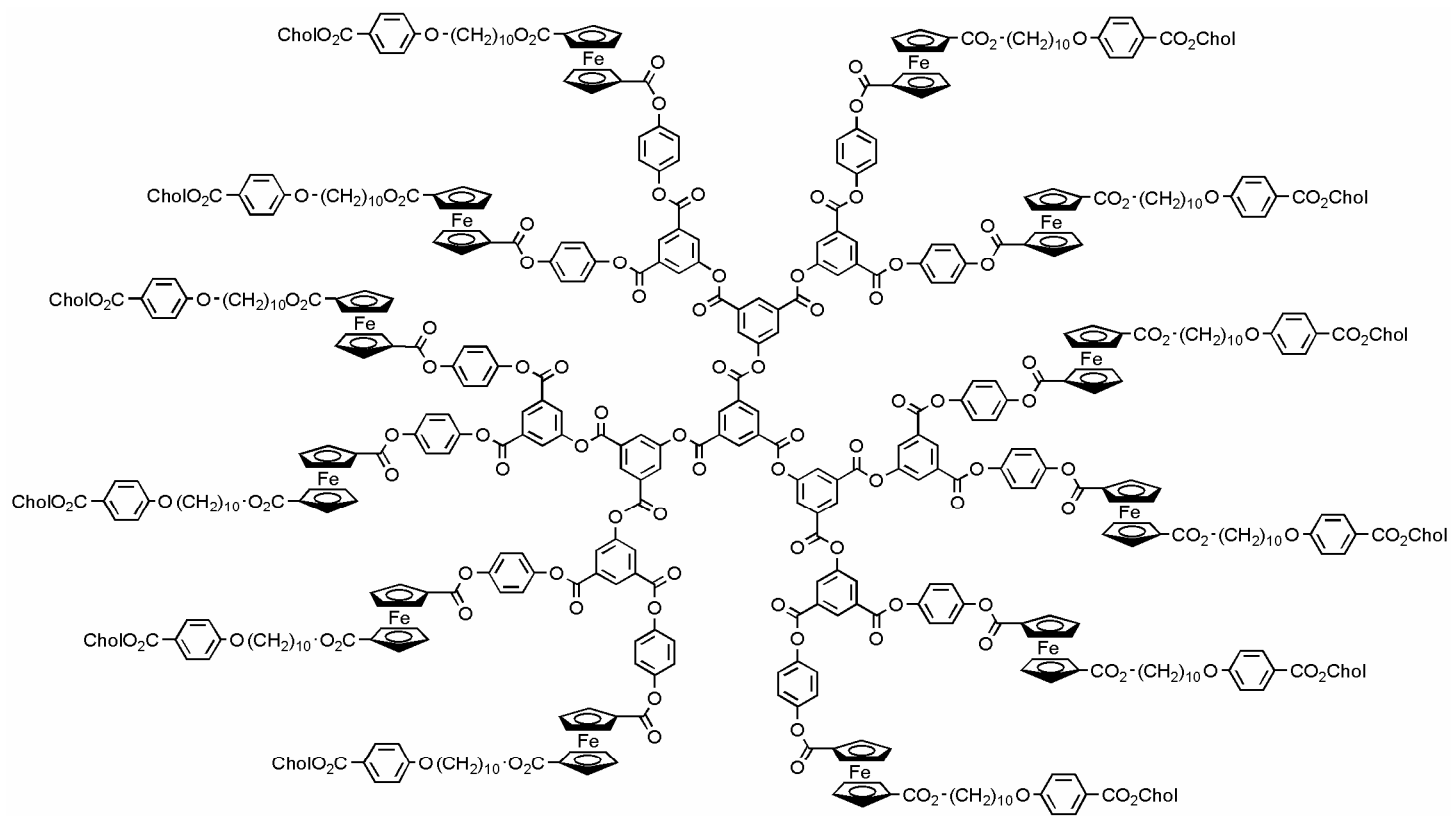
Le premier dendrimère mésomorphe contenant une unité ferrocényle a été décrit par le groupe de Neuchâtel en 1997. Etant intéressés initialement par la fonctionnalisation des polymères par des mésogènes ferrocényles⁴⁸, les auteurs se sont penchés sur la synthèse des ferrocénomésogènes. La construction contenant des unités ferrocényles et du cholestérol a été choisie pour promouvoir le caractère mésomorphe⁴⁹ (Figure 37).



T_g 47 SmA 150 I

Figure 37 : Premier dendrimère mésomorphe contenant des unités ferrocényles.

Le composé présente une phase smectique A et possède une bonne stabilité thermique. Quatre ans plus tard, en 2001, un dendrimère deuxième génération contenant du ferrocène a été obtenu⁵⁰. Cette fois-ci, douze unités ferrocényles ont été greffées (Figure 37). Le produit présente également une phase smectique A.



T_g 52 SmA 169 I

Figure 38 : Dendrimère de deuxième génération.

Dans l'exemple suivant, en 2003, Deschenaux et al. ont présenté un composé dendritique dont les unités ferrocényles se trouvent en périphérie. La structure contient toujours un cœur poly(arylester), mais avec d'autres groupements mésogènes. Cette molécule est présentée ci-dessous (**Figure 39**). Le type de phase n'a pas été déterminé.

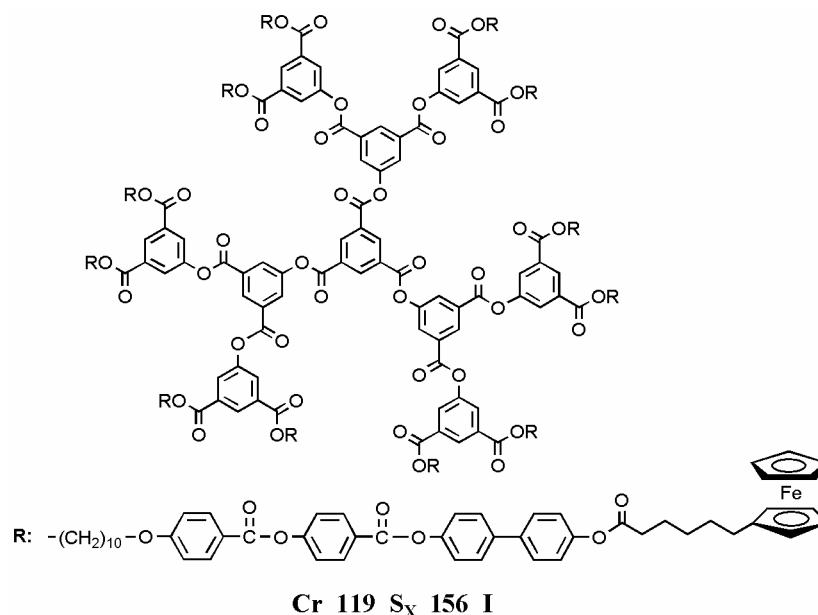


Figure 39 : Dendrimère poly(arylester) de deuxième génération décrit par le groupe de Neuchâtel.

1.8.5 Les cristaux liquides du ferrocène peralkylé

L'introduction de groupes donneurs ou accepteurs d'électrons sur le ferrocène conduit à un changement du potentiel d'oxydoréduction. Les effets stéréoelectroniques des différents substituants et leur influence sur la reconnaissance des anions inorganiques ont été étudiés par le groupe d'Astruc⁵¹. Aussi, une comparaison entre l'introduction d'un groupement ferrocényle et ferrocényle pentaméthylé dans une structure dendritique et son impact sur les propriétés obtenues a été effectuée^{51,52}.

Le potentiel d'oxydoréduction (E°) étant égal à +0,44 V pour le ferrocène diminue à +0,13 V pour le ferrocène pentaméthylé pour devenir -0,12 V, pour son analogue decaméthylé⁵³. Etant une molécule attractive dans les réactions d'oxydoréduction, le ferrocène perméthylé est une unité intéressante du point de vue des applications. Par exemple, il peut servir de donneur d'électron dans les réactions de transfert d'électrons.

Le premier exemple de cristal liquide thermotrope contenant du ferrocénium⁵⁴ a été publié par Deschenaux et al. en 1996. Un couple ferrocène – ferrocénium perméthylé a été synthétisé en démontrant la possibilité de contrôler l'organisation supramoléculaire grâce au transfert d'électrons. Il a été constaté que les interactions électrostatiques entre les unités ferrocénium jouent un rôle important et décisif, dans ce cas bien précis, en conduisant à la formation d'une phase liquide-cristalline (**Figure 40**).

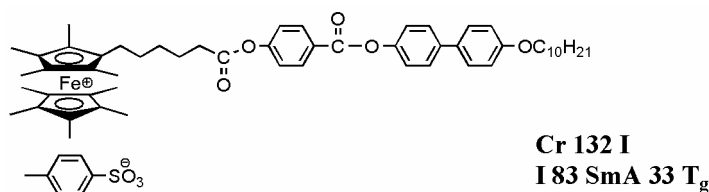


Figure 40 : Premier cristal liquide contenant du ferrocénium obtenu par Deschenaux et al⁵⁴.

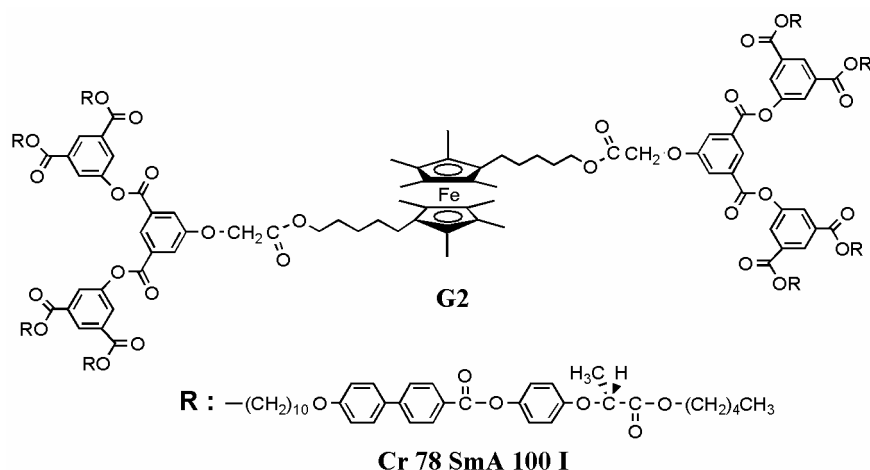


Figure 43 : Dendrimère de deuxième génération contenant du ferrocène perméthylé au cœur de la molécule par Séverac⁵⁷.

Les produits de première et deuxième générations développent une phase smectique A énantiotrope. Une fois oxydé (par du tosylate d'argent), les composés ne changent pas de type de mésophase. Pour la deuxième génération, on peut néanmoins observer une diminution de la température d'isotropisation pour le produit oxydé ainsi qu'un rétrécissement de la plage mésomorphe.

1.9 Applications des cristaux liquides

Il a été estimé que 5% de tous les composés organiques sont des composés mésomorphes thermotropes⁵⁸. Les produits liquides-cristallins trouvent de nombreuses applications, en voici quelques exemples.

L'utilisation des ingrédients mésomorphes dans le domaine pharmaceutique ouvre de nouvelles possibilités pour véhiculer les principes actifs. On peut citer quelques médicaments commerciaux possédant des propriétés mésomorphes : les folates de métaux alcalins sont lyotropes en solution aqueuse (Col_h)^{58,59}, l'antibiotique sulfate de tobramycine est nématique (N)⁶⁰.

Les cristaux liquides font partie des technologies récentes (LCD), citons les écrans transflectifs, qui utilisent un polariseur composé d'une matrice contenant des cristaux liquides capables de transmettre la lumière de l'arrière-plan tout en réfléchissant une partie de la lumière ambiante⁶¹⁻⁶³.

Des auto-assemblages à base de dendrimères mésomorphes qui forment des systèmes poreux avec des propriétés fonctionnelles prometteuses⁶⁴. L'organisation supramoléculaire de dendrimères liquides-cristallins donne accès à une nouvelle classe de produits électroniques et optoélectroniques⁶⁵. Des cristaux liquides discotiques ont déjà été utilisés pour la construction de cellules photovoltaïques⁶⁶. Des cristaux liquides nématiques chiraux (N^*) sont également utilisés comme solvants de synthèse⁶⁷.

Des matériaux liquides-cristallins contenant des métaux possèdent de nouvelles propriétés physiques par rapport aux molécules organiques classiques, comme la couleur, le magnétisme et la polarisabilité⁶⁸.

1.10 Conclusion

Des matériaux liquides-cristallins contenant des métaux possèdent un potentiel d'applications physiques intéressant car ils combinent les propriétés des métaux avec celles des cristaux liquides. Dans cette perspective, le ferrocène est un exemple particulièrement attractif.

Suite au premier exemple du ferrocène mésomorphe publié à la fin des années septante, de nombreuses recherches ont été menées. Il a été démontré que l'unité ferrocényle présente un potentiel intéressant en tant que groupement électrodonneur dans les matériaux électroactifs.

Au milieu des années nonante, il a été constaté que le changement du degré d'oxydation du fer peut générer soit un changement du type de mésophases, soit induire des propriétés liquides-cristallines. Il est important de noter que la fonctionnalisation du ferrocène, par un groupement mésogène, permet la conservation des propriétés magnétiques du ferrocène.

2. But du travail

Le but de notre thèse est l'obtention de nouveaux produits mésomorphes contenant du ferrocène développant des phases colonnaires. L'étude des propriétés liquides-cristallines ainsi que l'analyse des relations « structure/propriétés mésomorphes » des molécules obtenues représentent une partie importante de notre travail.

Les dendrimères poly(benzyléthers) ont été choisis comme unités mésomorphes pour accéder à de nouveaux types de mésophases pour les ferrocénomésogènes. Percec et al. ont démontré que ces dendrimères développent des phases colonnaires et/ou cubiques^{33,34}. Le but de notre recherche est d'étendre le champ du mésomorphisme obtenu pour des molécules à base de ferrocène. Plusieurs séries de molécules ont été synthétisées dans notre groupe^{49,50,54,56,57,69}. Notre travail est une suite logique des recherches entreprises dans ce domaine.

Premièrement, nous avons synthétisé une série de dendrimères du ferrocène monosubstitué en greffant des poly(benzyléthers) mésomorphes sur le cœur ferrocényle par la réaction d'estérification de Williamson.

Deuxièmement, nous avons synthétisé des ferrocénomésogènes avec un cœur ferrocényle peralkylé avec les mêmes mésogènes que ceux utilisés dans la série précédente. L'oxydation des dérivés du ferrocène peralkylé et l'analyse de leurs propriétés mésomorphes permettront de mettre en évidence l'influence de l'état d'oxydation du cœur ferrocényle sur les propriétés liquides-cristallines d'un ensemble.

Troisièmement, nous avons essayé de synthétiser des ferrocénomésogènes possédant un cœur ferrocényle dialkylé. Le but est de comparer les propriétés mésomorphes de cette série à celle contenant du ferrocène monoalkylé et à des dérivés du fullerène mésomorphes synthétisés dans le groupe.

Enfin, dans la dernière partie, nous avons essayé d'obtenir des composés à cœur ferrocényle peralkylé substitués en positions 1,1'. Ce chapitre est une suite logique de l'analyse de la relation « structure/propriétés mésomorphes » pour les différents états d'oxydation de l'unité ferrocényle.

3. Dendrimères poly(benzyléthers) contenant du ferrocène monoalkylé

3.1 Introduction

En nous basant sur les résultats de Séverac⁵⁷, qui a décrit la synthèse et les propriétés d'une série de ferrocénomésogènes possédant un cœur ferrocényle peralkylé, nous avons synthétisé une famille de dendrimères mésogènes à cœur ferrocényle monosubstitué. Les dendrimères de Percec³³ jusqu'à la troisième génération ont été greffés sur l'unité ferrocényle⁷⁰. A notre connaissance, il n'existe qu'un seul exemple d'un ferrocénomésogène contenant du ferrocène à une branche développant une phase colonnaire hexagonale dans la littérature⁴⁷. Notre idée était d'obtenir de nouveaux composés présentant des phases colonnaires.

Le cœur ferrocényle **4** a tout d'abord été synthétisé à partir du ferrocène (Figure 44).

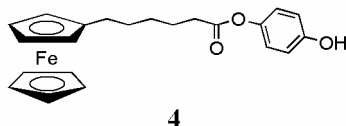


Figure 44: Cœur ferrocényle à une branche.

La méthode convergente a été choisie pour la synthèse de dendrimères poly(benzyléthers). Les acides de deuxième et troisième générations **21** et **26** ont ainsi été obtenus (Figure 45).

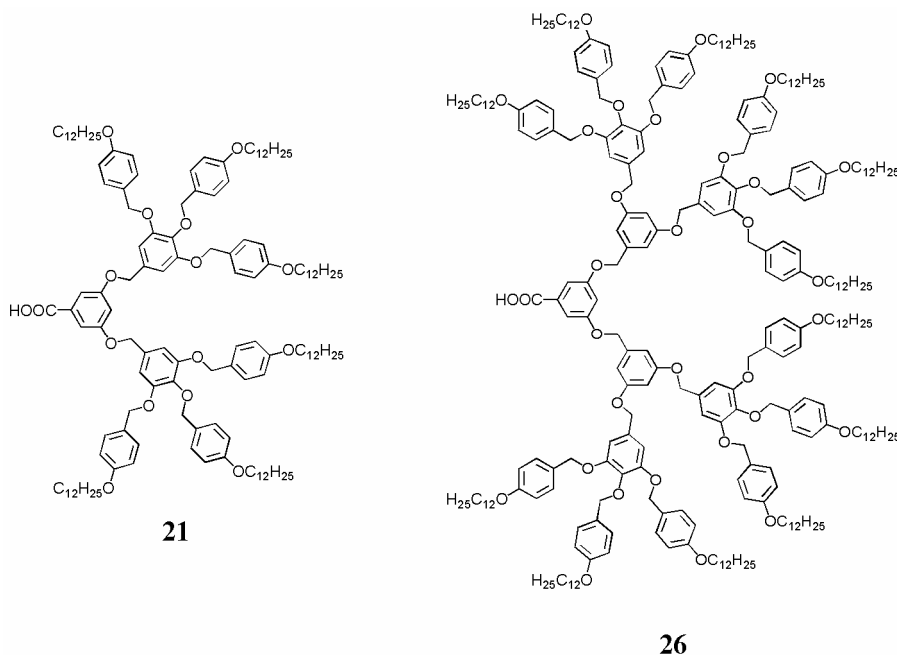


Figure 45: Acides de deuxième et troisième générations.

Les produits cibles **27** et **28** (Figure 46) ont ensuite été synthétisés par une réaction d'estérification entre **4** et **21** et **26** (Figure 45), respectivement.

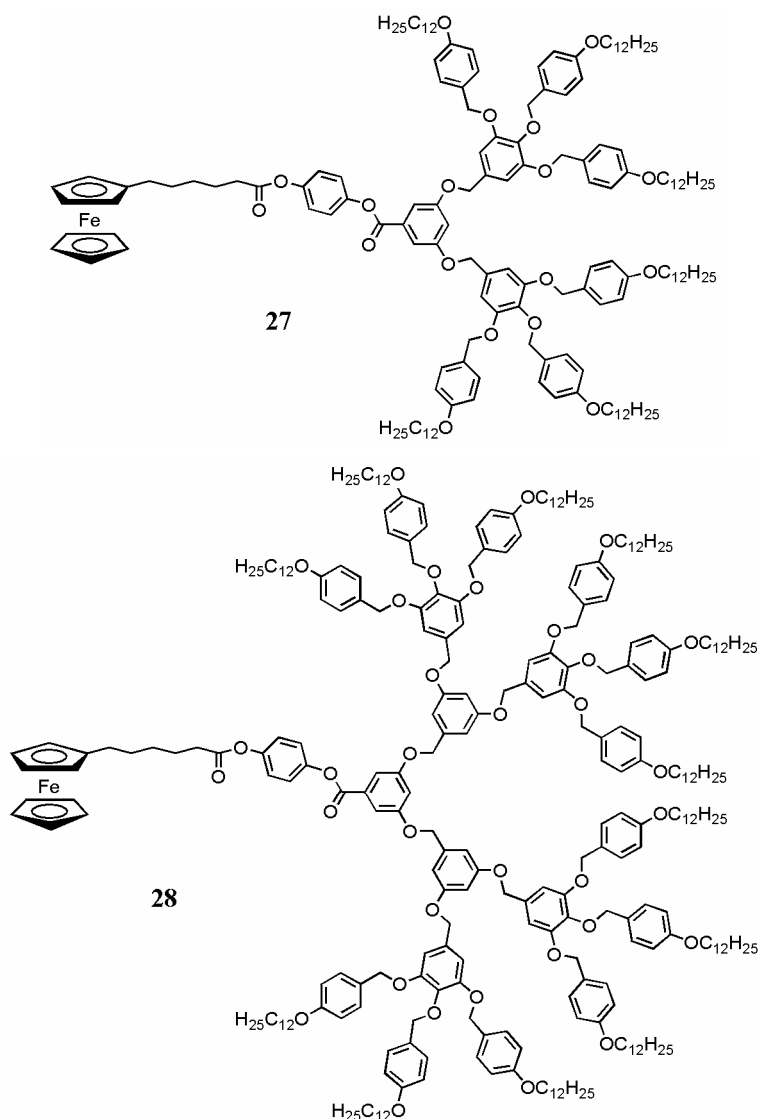


Figure 46 : Produits cibles de deuxième et troisième générations à cœur ferrocényle monoalkylé.

L'obtention de matériaux commutables était parmi les buts de ce travail. Ainsi, le ferrocène d'écaméthylé a été choisi pour la synthèse d'une autre série des produits qui sera oxydée par la suite. Les premiers dendrimères mésomorphes contenant du ferrocène de ce type ont été synthétisés dans le groupe. Vilches a pu obtenir, durant son travail de thèse, des molécules possédant des unités ferrocényles peralkylées à leur périphérie⁵⁶. Le changement du degré d'oxydation du ferrocène perméthylé a été utilisé par Schweissguth pour induire des propriétés liquides-cristallines dans des molécules non mésomorphes^{54,55}.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé le ferrocène peralkylé à une branche **8** (Figure 47).

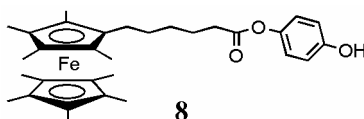


Figure 47 : Ferrocène perméthylé à une branche.

Dans un deuxième temps, les deux acides de deuxième et de troisième générations **21** et **26** (Figure 45) ont été greffés sur **8** pour conduire à **31** et **32**, respectivement (Figure 48). Les molécules obtenues sont, à notre connaissance, les premiers exemples de poly(benzyléthers) mésomorphes contenant du ferrocène peralkylé.

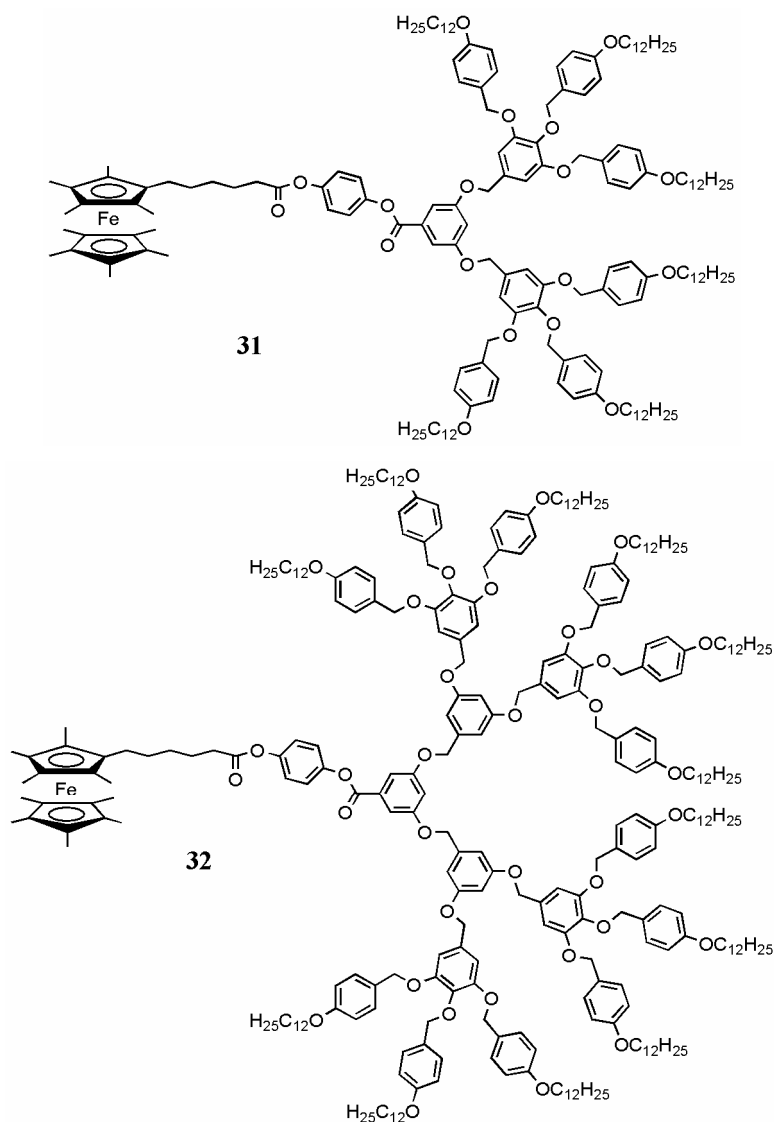
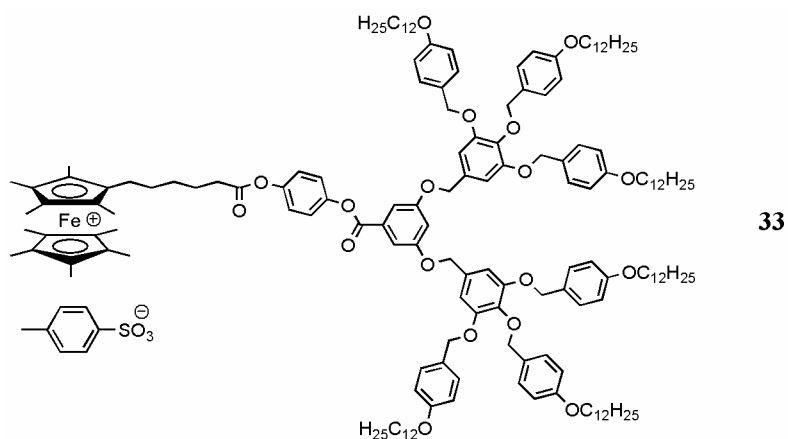


Figure 48 : Produits finaux de deuxième et de troisième générations à cœur ferrocényle peralkylé.

Dans un troisième temps, **31** et **32** ont été oxydés avec le tosylate d'argent pour donner **33** et **34**, respectivement (Figure 49). Cette étude nous permettra de mieux comprendre les effets électroniques de l'unité ferrocényle sur les propriétés liquides-cristallines.



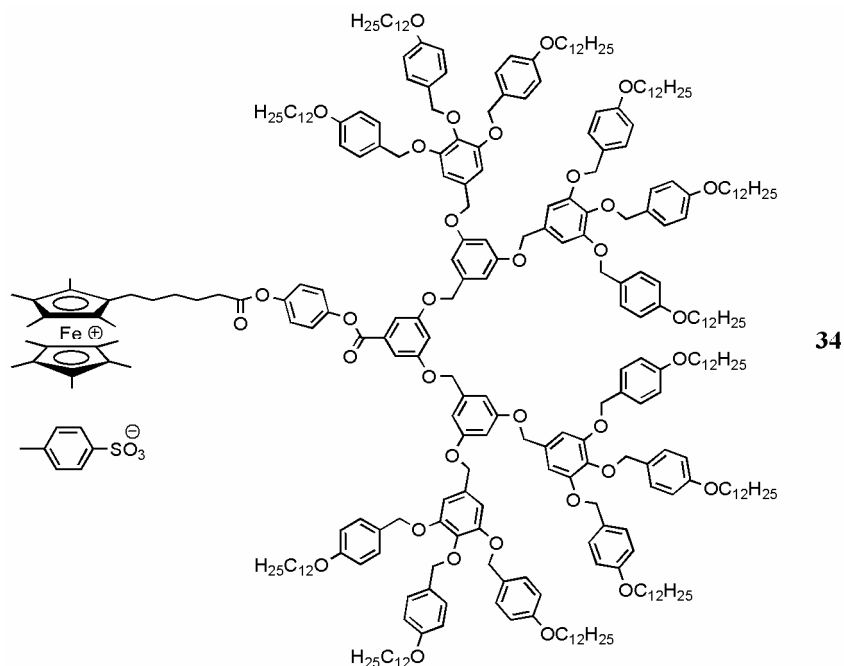


Figure 49 : Produits finaux à cœur ferrocényle peralkylé oxydés.

3.2 Synthèses et caractérisations

3.2.1 Synthèse du cœur ferrocényle à une branche

Pour accéder au ferrocène **4**, nous avons suivi le schéma de synthèse qui est présenté sur la **Figure 50**. D'abord, nous avons fait réagir le ferrocène avec du DMF en présence de chlorure de phosphoryle (réaction de Vilsmeier) à température ambiante pour obtenir **1**. La réaction de Wittig a été réalisée par la suite entre **1** et du bromure de (4-carboxybutyle) triphénylphosphonium pour donner **2**. L'estérification entre **2** et du monobenzyléther d'hydroquinone en présence de DPTS et de DCC a donné **3**. Enfin, **3** a été déprotégé et réduit par hydrogénation catalytique sous 4 bars d'hydrogène pour conduire à **4**.

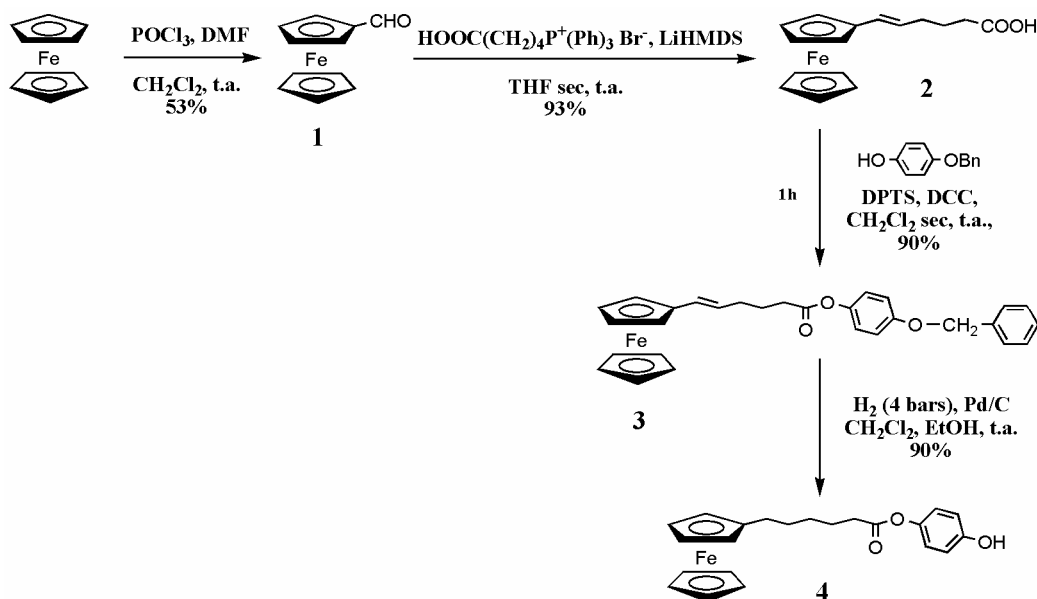


Figure 50: Synthèse du ferrocène à une branche.

3.2.2 Synthèse du cœur ferrocényle peralkylé à une branche

Le ferrocène décamméthylé a été oxydé avec du manganate de baryum dans le benzène pour donner **5**. Les trois ferrocènes différemment substitués obtenus ont été séparés par une colonne de gel de silice. La réaction de Wittig sur le groupement aldéhyde avec du bromure de (4-carboxyphényl) triphénylphosphonium et du bis(triméthylsilyle) amide de lithium comme base dans le THF sec a mené à **6**. La réaction d'estérification de **6** avec de la benzoquinone monobenzyléther en présence de DCC et de DPTS a donné **7**. L'hydrogénation de **7** (4 bars) avec du Pd/C comme catalyseur dans le CH₂Cl₂ sec a conduit à **8** (Figure 51).

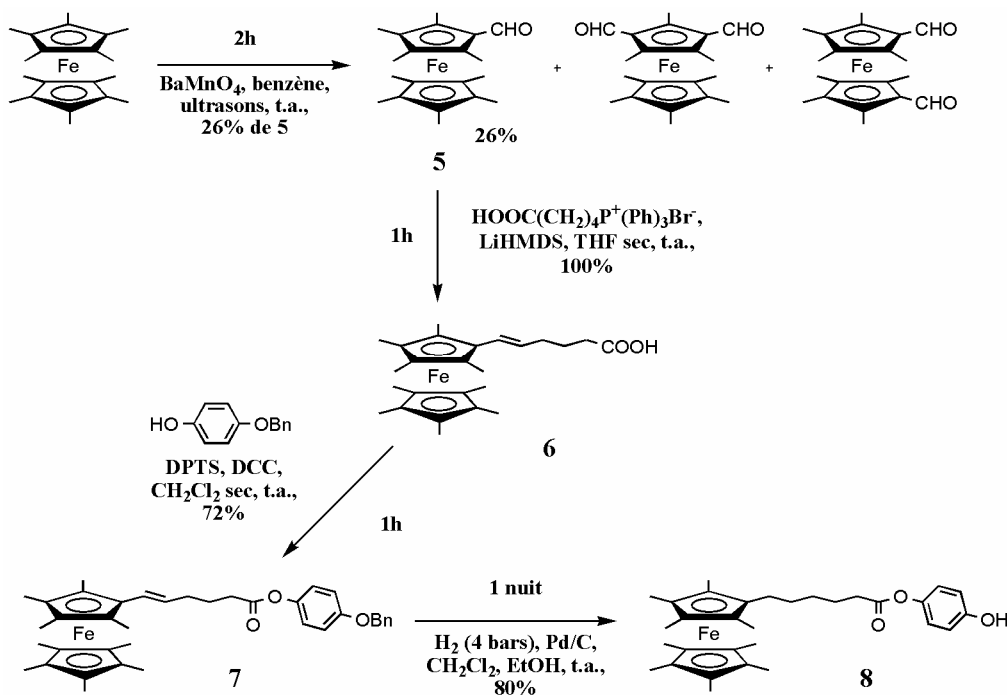


Figure 51 : Synthèse du cœur ferrocényle peralkylé à une branche.

3.2.3 Synthèse de la partie dendritique

Les dendrimères poly(benzyléthers) ont été synthétisés en utilisant une approche convergente. La synthèse de la première génération est présentée sur la Figure 52.

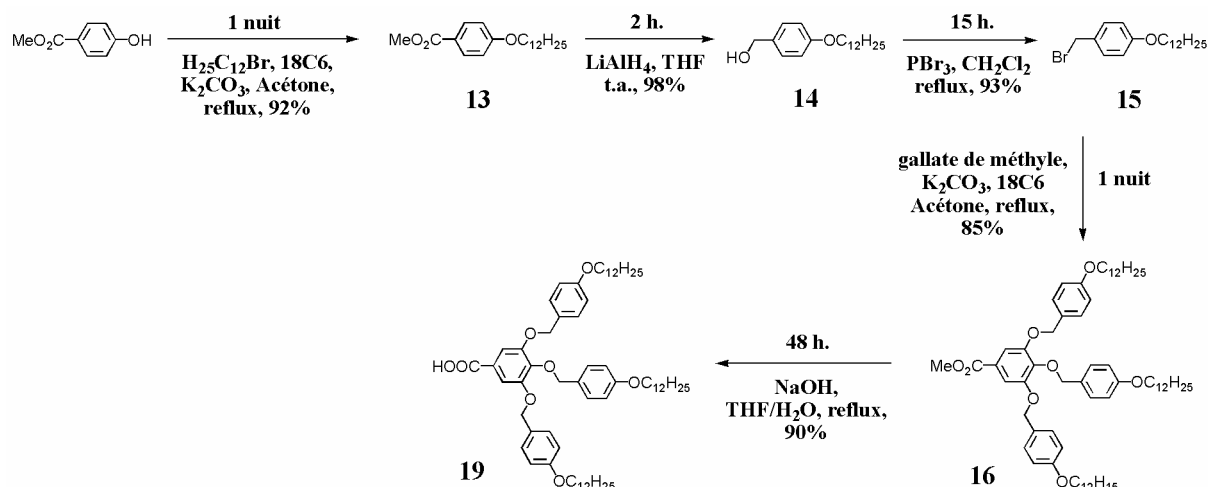


Figure 52: Synthèse de l'acide G1.

Le composé **13** est obtenu par étherification de Williamson entre le 4-hydroxybenzoate de méthyle et le 1-bromododécane en présence de K_2CO_3 dans l'acétone à reflux. La réduction de l'ester par $LiAlH_4$ dans le THF mène à l'alcool **14**, qui est transformé en bromure **15** par l'action de PBr_3 dans le CH_2Cl_2 à reflux. Enfin, la réaction du gallate de méthyle avec **15** en présence de K_2CO_3 dans l'acétone à reflux conduit à **16**. La saponification de l'ester en présence de soude à reflux donne l'acide **19** (Figure 52).

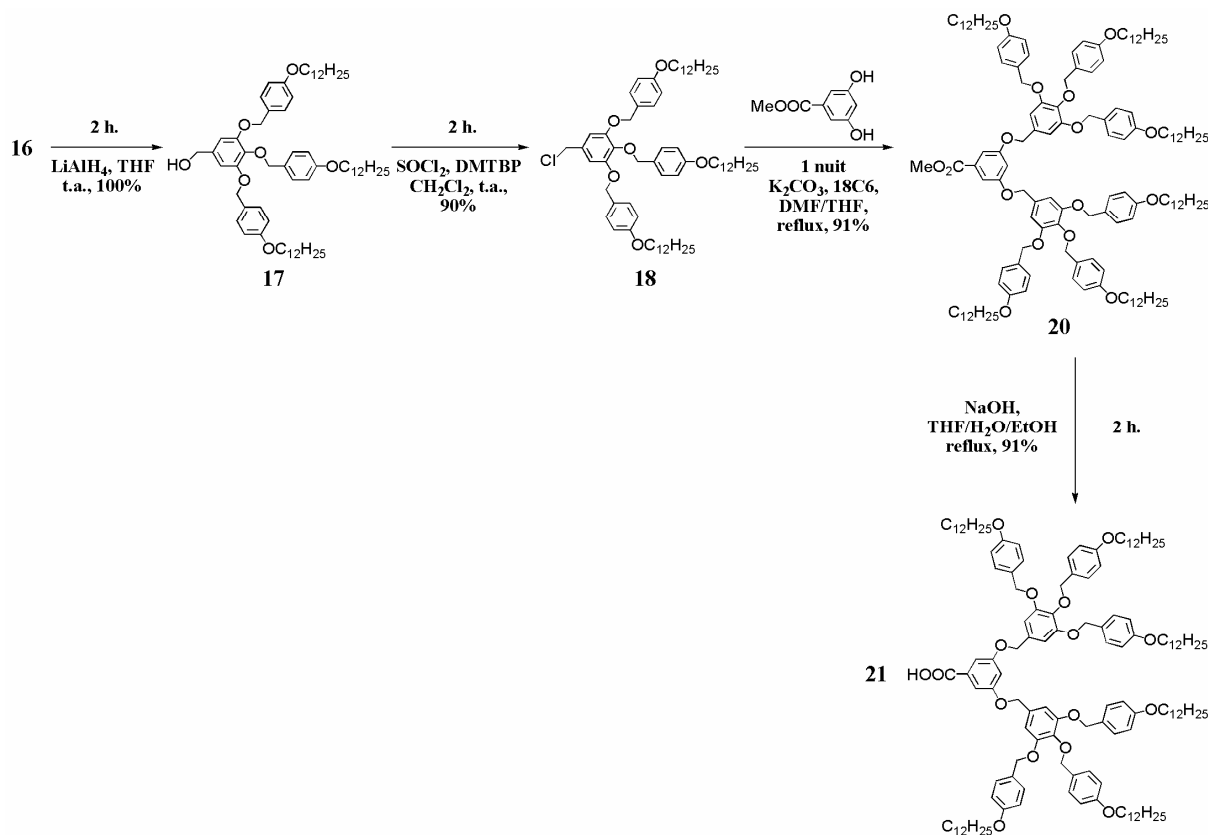


Figure 53: Synthèse de l'ester G2.

La réduction de **16** par LiAlH_4 dans du THF mène au composé **17**. La chloration de **17** par SOCl_2 en présence de 2,6-di-*tert*-butylpyridine (DTBP) dans le CH_2Cl_2 à température ambiante conduit à **18**. Le composé **20** est obtenu par étherification de type Williamson entre le 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle et **18** en présence de K_2CO_3 dans un mélange DMF/THF à 80°C (Figure 53). L'ester **20** sera utilisé pour la synthèse du dendron de troisième génération. La saponification de **20** en présence de soude dans un mélange THF/ H_2O /EtOH à reflux donne **21** (Figure 54).

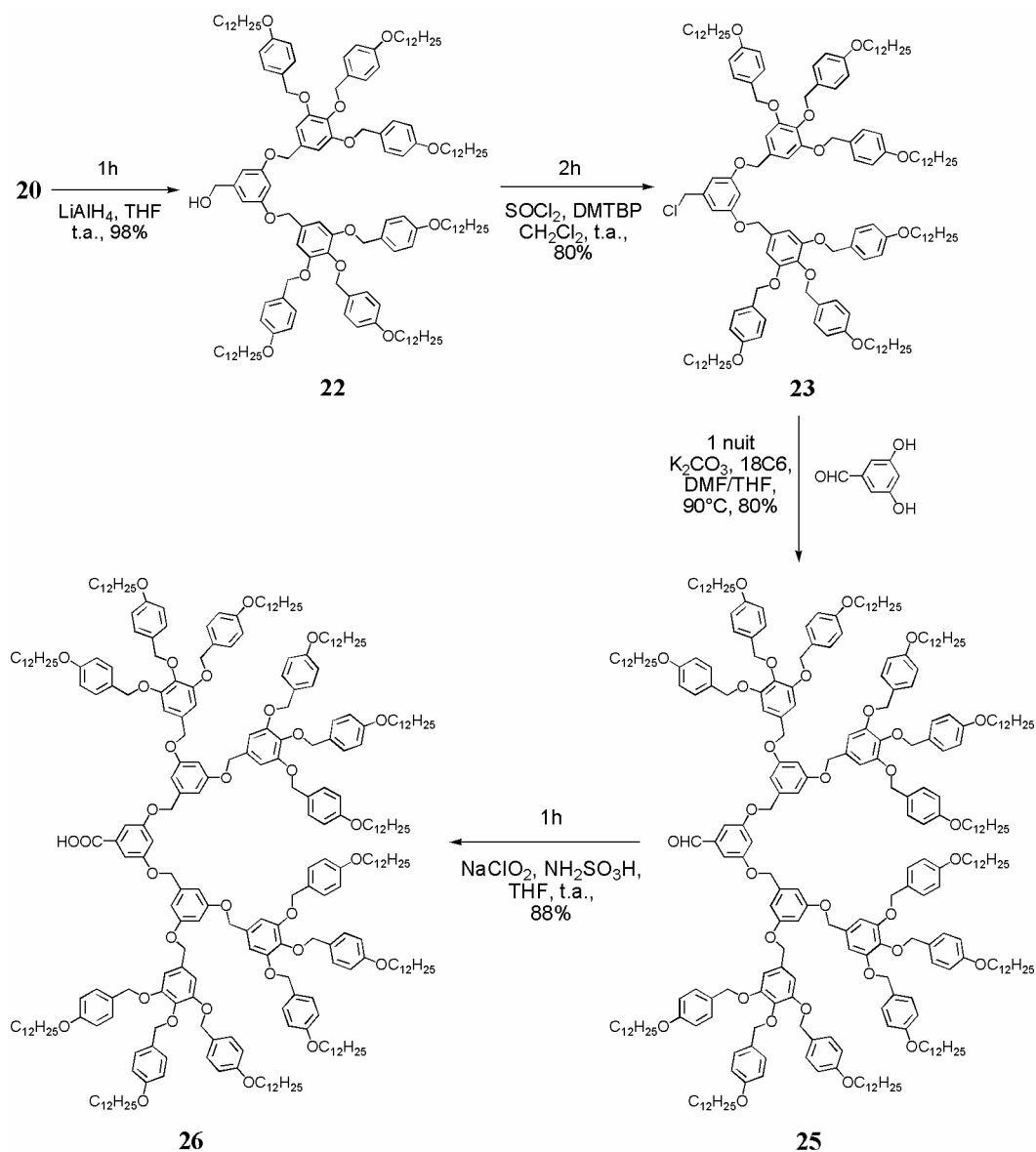


Figure 54: Synthèse de l'acide G3.

La réduction de **20** par LiAlH_4 dans du THF sec conduit à **22**. Celui-ci est transformé en chlorure **23** par l'action du SOCl_2 en présence de DTBP dans le CH_2Cl_2 à température ambiante. Enfin, la réaction du 3,5-dihydroxybenzaldéhyde avec **24** en présence de K_2CO_3 dans un mélange DMF/THF à 80°C conduit au composé **25**, qui est oxydé en présence de chlorite de sodium et d'acide sulfamique dans le THF sec pour mener à **26** (Figure 54).

3.2.4 Synthèse des produits cibles

L'estérification de 4 avec 21 en présence de DCC et de DPTS dans le CH₂Cl₂ sec à température ambiante donne 27 (Figure 55).

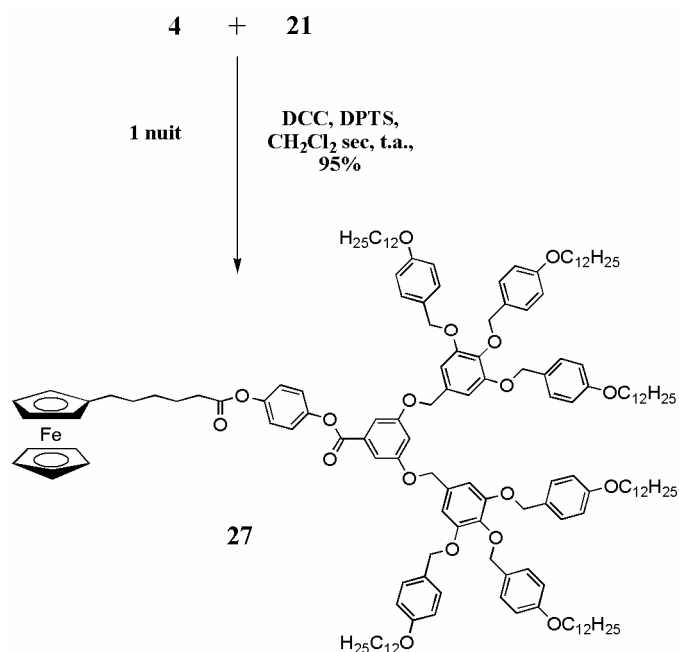


Figure 55 : Synthèse de 27.

La réaction d'estérification entre 4 et 26 en présence de DCC et de DPTS dans le CH₂Cl₂ sec à température ambiante conduit à 28 (Figure 56).

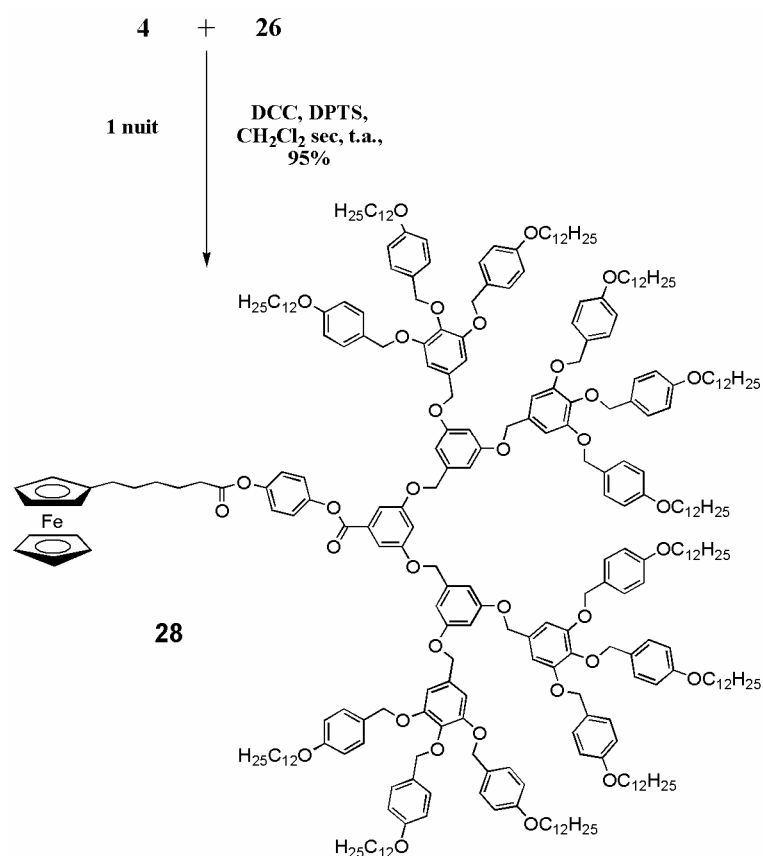


Figure 56 : Synthèse de 28.

La réaction d'estérification entre 8 et 21 en présence de DCC et de DPTS dans le CH₂Cl₂ sec à température ambiante mène à 31 (Figure 57).

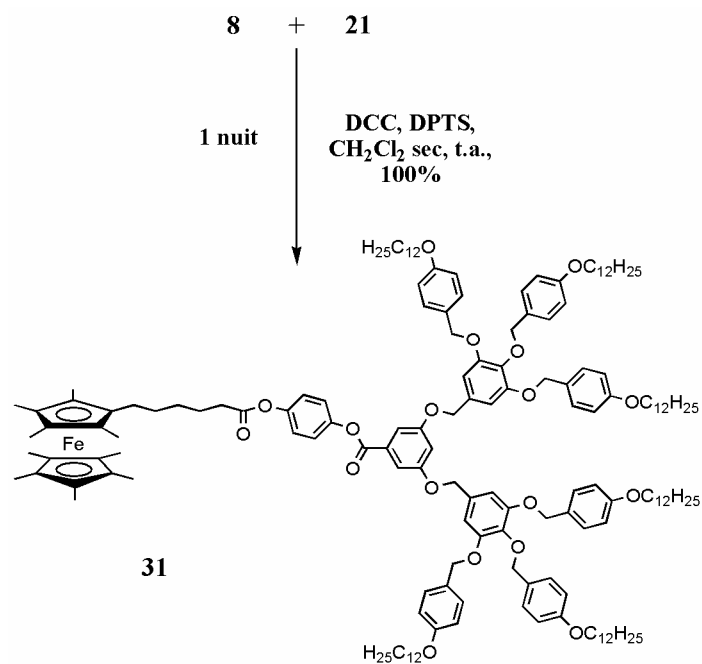


Figure 57 : Synthèse de 31.

L'oxydation de 31 avec le tosylate d'argent dans le CH₂Cl₂ sec à température ambiante donne 33 (Figure 58).

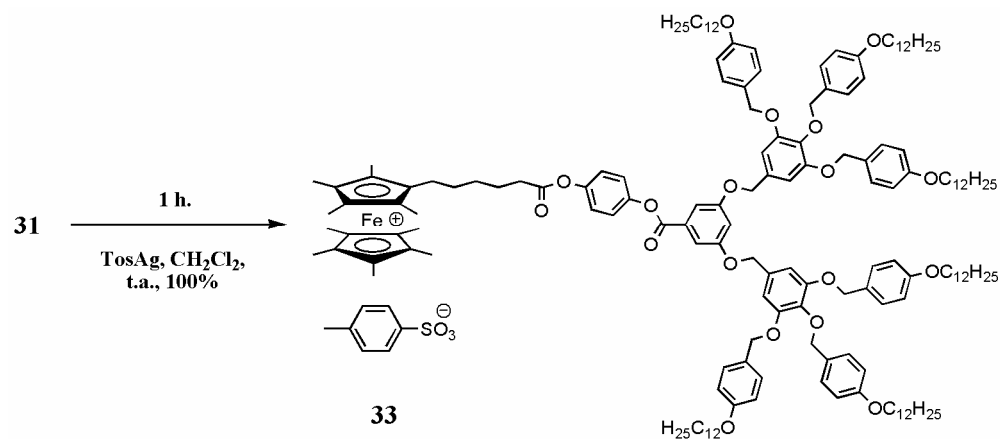


Figure 58 : Oxydation de 31.

La réaction d'estérification entre 8 et 26 en présence de DCC et de DPTS dans le CH_2Cl_2 sec mène à 32 (Figure 59).

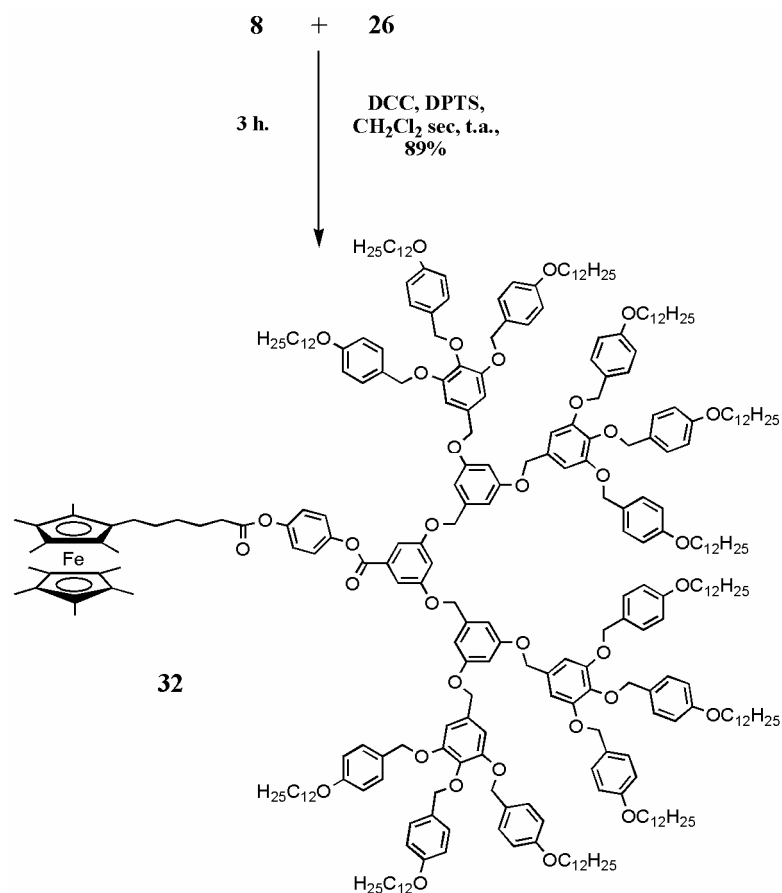


Figure 59 : Synthèse de 32.

L'oxydation de 32 avec le tosylate d'argent dans le CH_2Cl_2 sec à température ambiante donne 34 (Figure 60).

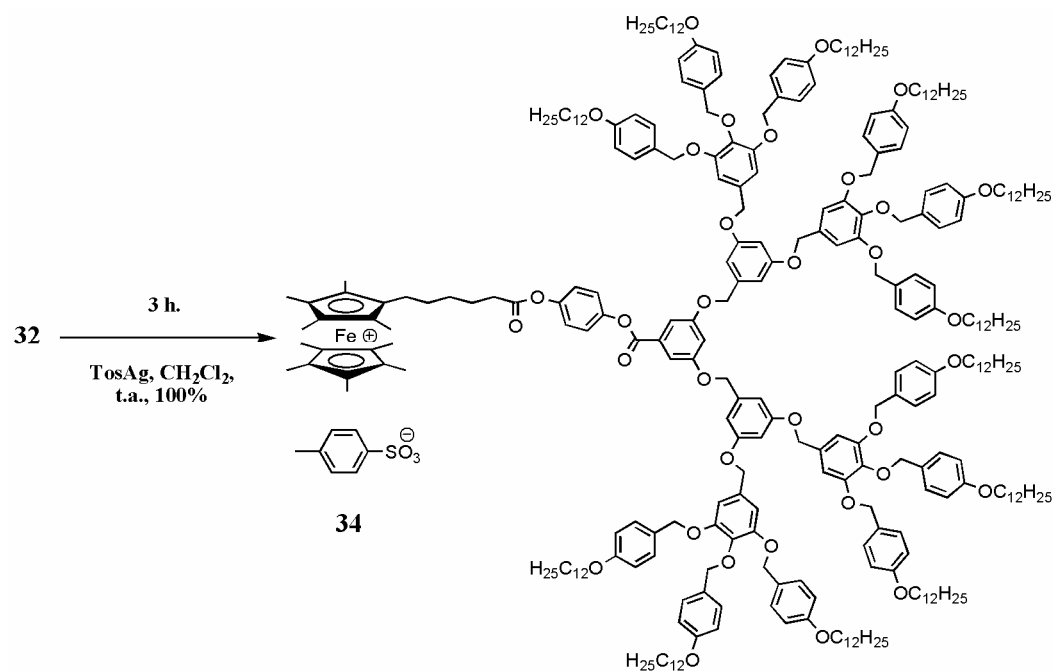


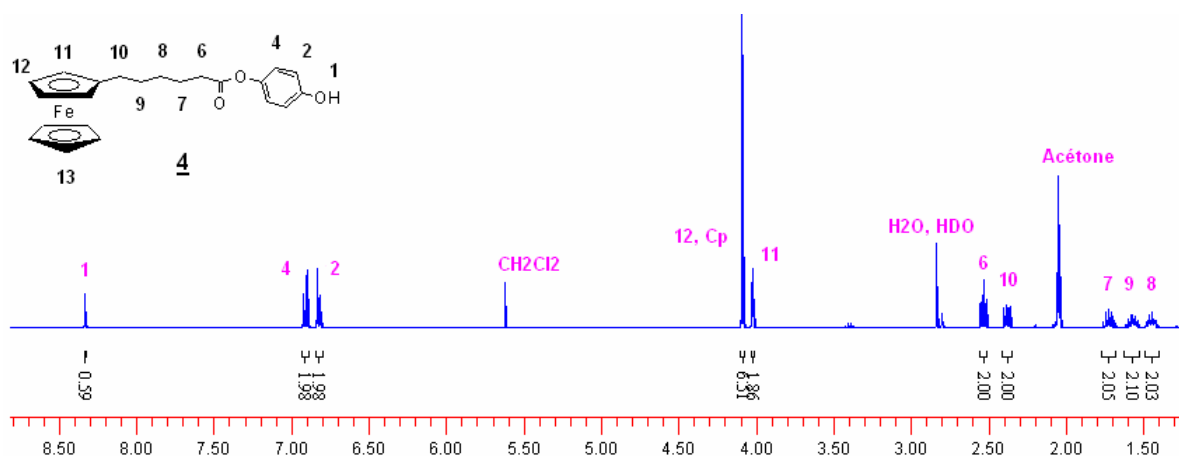
Figure 60 : Oxydation de 32.

3.3 Analyses

La structure et la pureté des produits déjà connus sont vérifiées par RMN ^1H et GPC. Les nouveaux produits ont été caractérisés par RMN ^1H , analyse élémentaire, GPC, DSC diffraction aux rayons X.

3.3.1 Spectroscopie RMN

Le ferrocène **4** a été caractérisé par RMN ^1H (400 MHz). Son spectre est présenté à la Figure 61. Le proton *1* apparaît sous forme d'un singulet à 8,34 ppm, les protons *4* et *2* donnent deux doublets partiellement résolus (AA'BB') entre 6,95 et 6,79 ppm. Les protons *12* et *13* apparaissent sous la forme d'un multiplet entre 4,12 et 4,06 ppm, tandis que les protons *11* résonnent à 4,02 ppm sous la forme d'un triplet. Les protons *6* apparaissent sous la forme d'un triplet à 2,54 ppm et *10* sous la forme d'un triplet à 2,39 ppm. Les protons *7*, *9* et *8* se présentent sous la forme de trois multiplets à 1,74, 1,60 et 1,46 ppm, respectivement. L'attribution incontestée des trois derniers signaux correspondant aux protons *7*, *9* et *8*, respectivement, est devenue possible grâce à une corrélation ^1H - ^{13}C qui a été faite pour **4** (voir annexe).

Figure 61 : RMN ^1H 400 MHz (d^6 -acétone) de **4**.

Le ferrocène **8** est caractérisé par RMN ^1H (400MHz) (Figure 62). Les protons *4* et *2* résonnent à 6,96 et 6,82 ppm sous la forme de deux doublets partiellement résolus (AA'BB'). Le proton *1* apparaît à 4,85 ppm sous la forme d'un singulet. Le triplet à 2,53 ppm représente les protons *6*. Le multiplet entre 1,75 et 1,70 ppm correspond aux protons *10*. Les protons *7*-*9* ainsi que CH_3Cp résonnent entre 1,52 et 1,22 ppm sous la forme d'un multiplet.

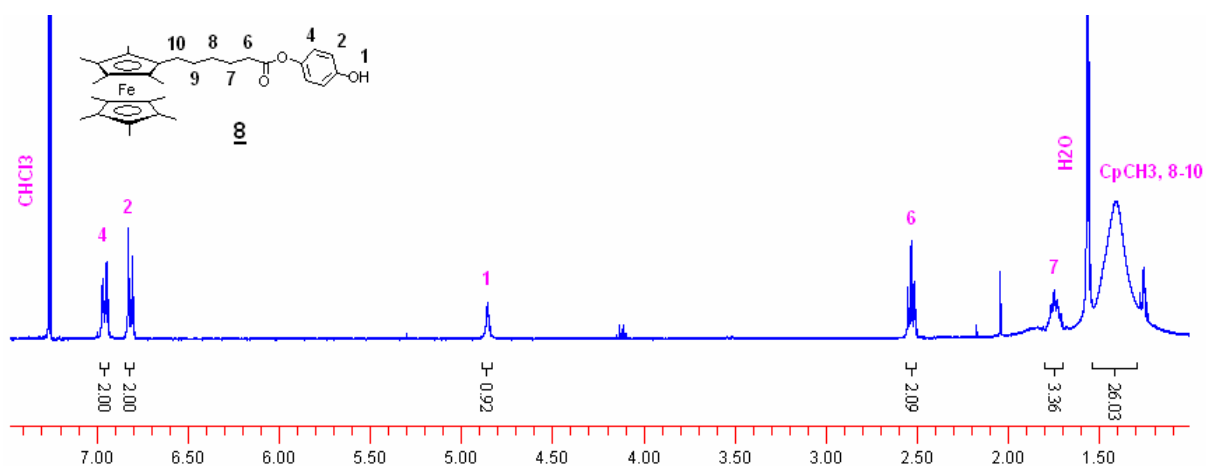


Figure 62 : RMN ^1H 400 MHz (CDCl_3) de **8**.

L'alcool **22** est caractérisé par RMN ^1H (400 MHz) (Figure 63). Une partie de ce spectre est présentée sur la Figure 64. Nous pouvons attribuer les signaux de tous les protons aromatiques. Les protons $15'$ et 15 résonnent à 7,37 et 7,29 ppm sous la forme de deux doublets. Les deux doublets à 6,93 et 6,80 ppm sont attribués aux protons $13'$ et 13 , respectivement. Les protons 18 apparaissent sous la forme d'un singulet à 6,79 ppm. Enfin, les protons 22 apparaissent sous la forme d'un doublet à 6,65 ppm et le proton 21 à 6,56 ppm sous la forme d'un triplet.

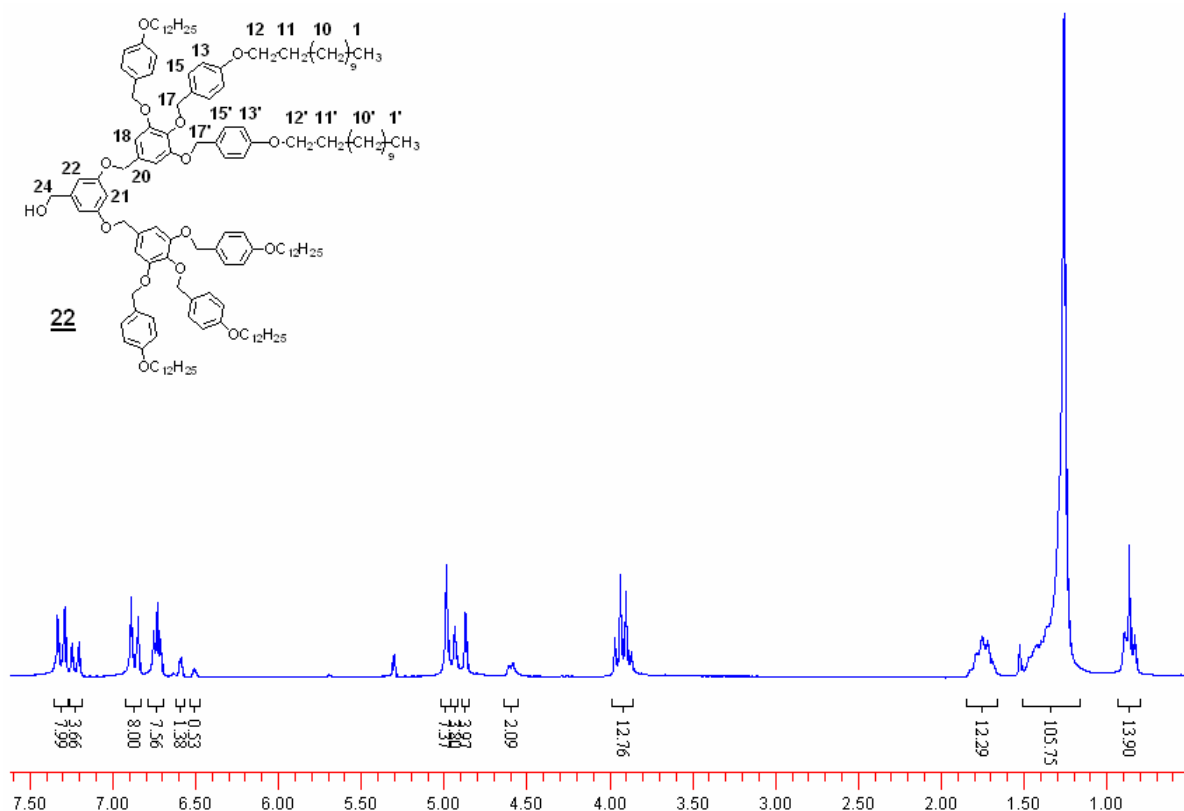


Figure 63 : RMN ^1H 400 MHz (CD_2Cl_2) de **22**.

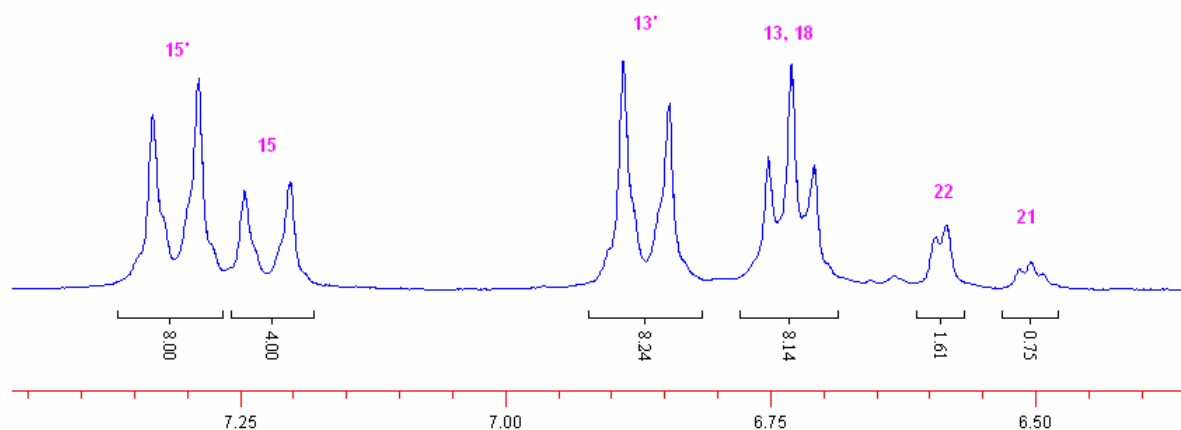


Figure 64 : Agrandissement du spectre RMN ^1H (CD_2Cl_2) de **22**.

Les protons $17'$, 20 et 17 résonnent à 5,04, 4,99 et 4,92 ppm, respectivement, sous la forme de trois singulets (Figure 65). Le doublet à 4,64 ppm correspond aux protons 24 (ils sont probablement couplés avec le proton du groupe hydroxy). Les protons 12 et $12'$ résonnent à 3,95 et 3,92 ppm, respectivement, sous la forme de deux triplets. Les autres protons, n'étant pas caractéristiques, ne seront pas détaillés ici.

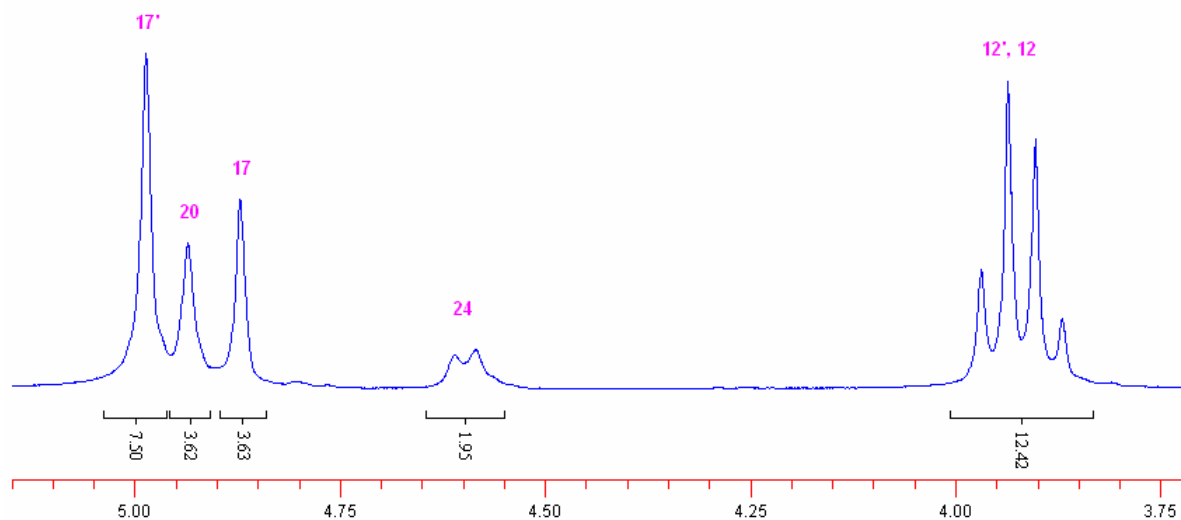


Figure 65 : Agrandissement du spectre RMN ^1H (CD_2Cl_2) de **22**.

L'agrandissement de la zone aromatique du spectre RMN ^1H (400 MHz) de **23** est présenté sur la Figure 66. Par rapport à l'alcool **22**, on constate un léger déplacement des signaux correspondant aux protons aromatiques vers les champs magnétiques plus faibles.

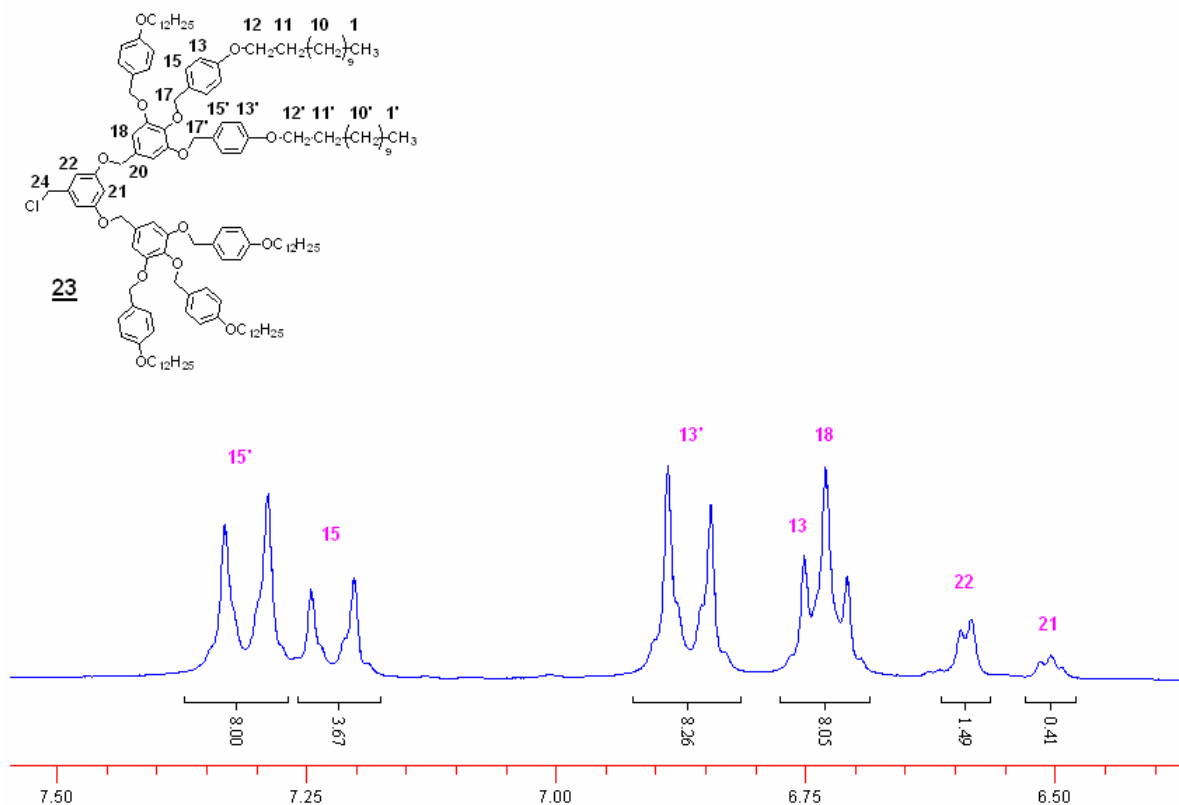


Figure 66 : Agrandissement du spectre RMN-¹H (CD₂Cl₂) de **23**.

La zone entre 5,25 et 3,75 ppm n'a pas subi de changement par rapport à l'alcool **22** (Figure 67).

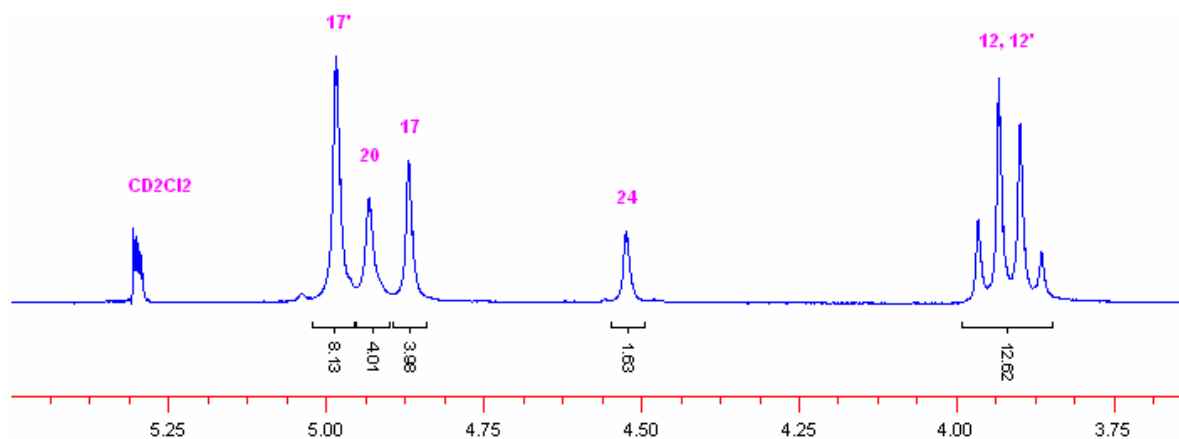


Figure 67 : Agrandissement du spectre RMN ¹H (CD₂Cl₂) de **23**.

Un agrandissement de la zone aromatique de **21** est présenté sur la **Figure 68**. Nous observons les protons aromatiques **15'**, **15**, **13'** et **13** qui résonnent sous la forme de quatre doublets à 7,31, 7,22, 6,87 et 6,73 ppm, respectivement. Nous remarquons le déplacement vers les champs faibles des protons aromatiques proches du groupement axial de l'acide par rapport à l'alcool **22** et au chlorure **23**; notamment, les protons **22** apparaissent sous la forme d'un doublet à 7,34 ppm, le proton **21** sous la forme d'un triplet à 6,84 ppm et les protons **18** sous la forme d'un singulet à 6,75 ppm.

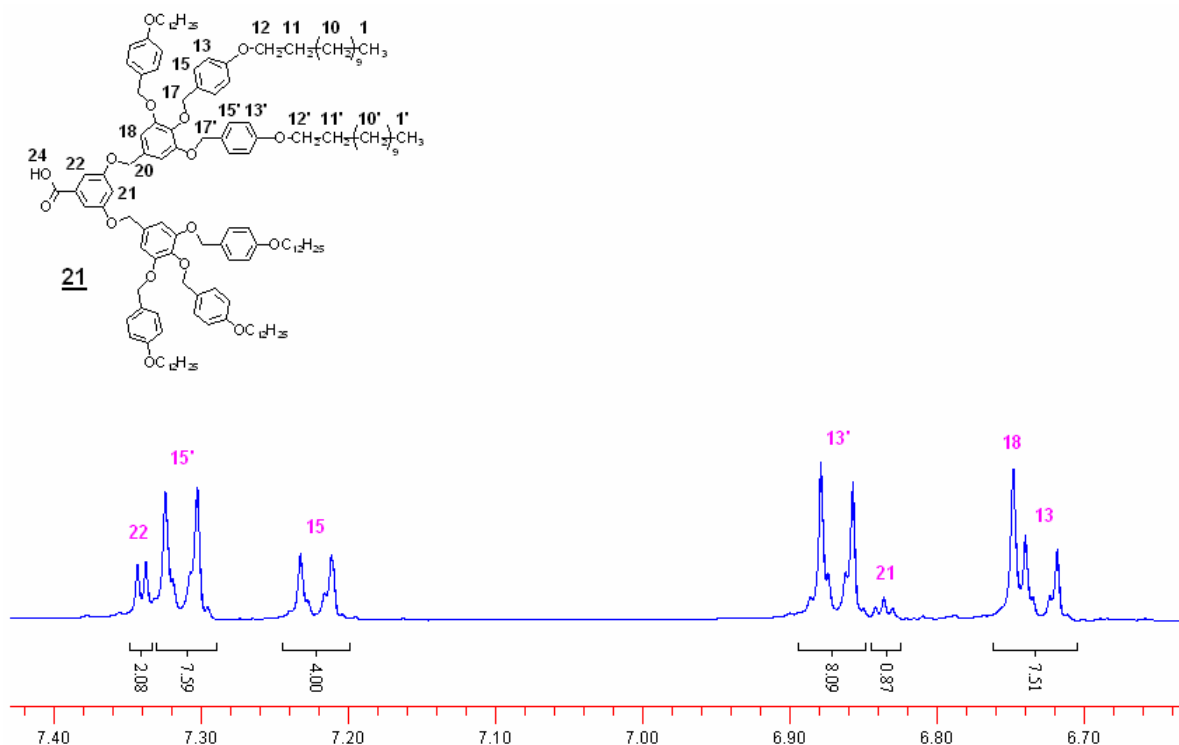


Figure 68 : Agrandissement du spectre RMN ^1H (CD_2Cl_2) de **21**.

Nous observons un singulet à 4,99 ppm (Figure 69) dont l'intégration nous indique qu'il correspond aux protons 17' et 20. Les protons 17 résonnent à 4,87 ppm sous la forme d'un singulet. Les triplets à 3,93 et 3,90 ppm correspondent aux protons 12' et 12, respectivement.

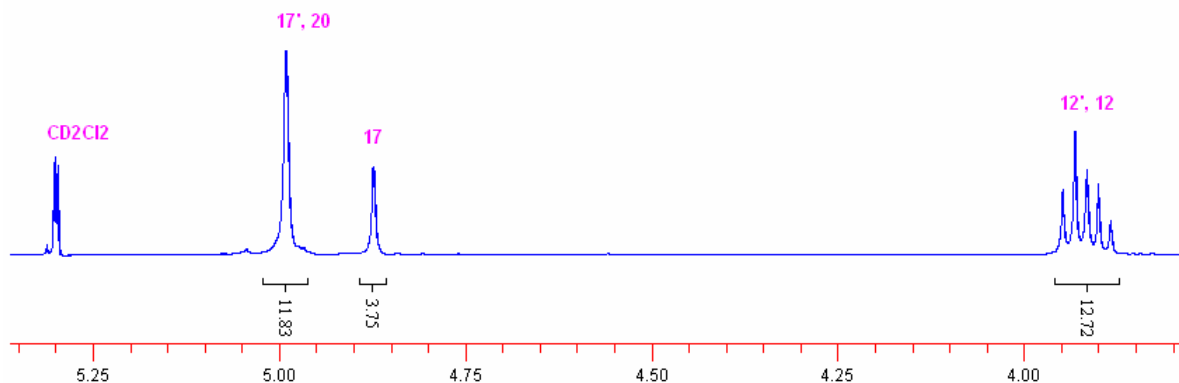


Figure 69 : Agrandissement du spectre RMN ^1H (CD_2Cl_2) de **21**.

Une partie du spectre RMN ^1H (400 MHz) de **31** est présentée sur la Figure 70. Lors de l'estérification de **8** avec **21**, le doublet représentant les protons 24 du système AA'BB' passe de 6,96 à 7,43 ppm et est observé avec les protons 15 (d'après le calcul des intégrales) et le doublet représentant les protons 26 du même système de 6,82 à 7,11 ppm, respectivement (Figure 70). De plus, le doublet représentant les protons 15' passe de 7,38 à 7,31 ppm et le doublet 22 apparaît à 7,43 ppm (Figure 70). De même, le triplet correspondant au proton 21 disparaît et l'intégration du signal à 6,87 ppm nous indique qu'il s'agit des protons 21 et 13' (Figure 70). Le singulet représentant les protons 18 passe de 6,81 à 6,75 ppm et le doublet représentant les protons 13 de 6,80 à 6,73 ppm (Figure 70). Les signaux des protons 17', 20 et 17 passent de deux singulets à 5,05 et 4,93 ppm à trois singulets à 5,01, 4,99 et 4,86 ppm (Figure 71). Les deux triplets représentant les protons 12 et 12' passent de 3,99 et 3,96 ppm à 3,93 et 3,89 ppm, respectivement (Figure 71).

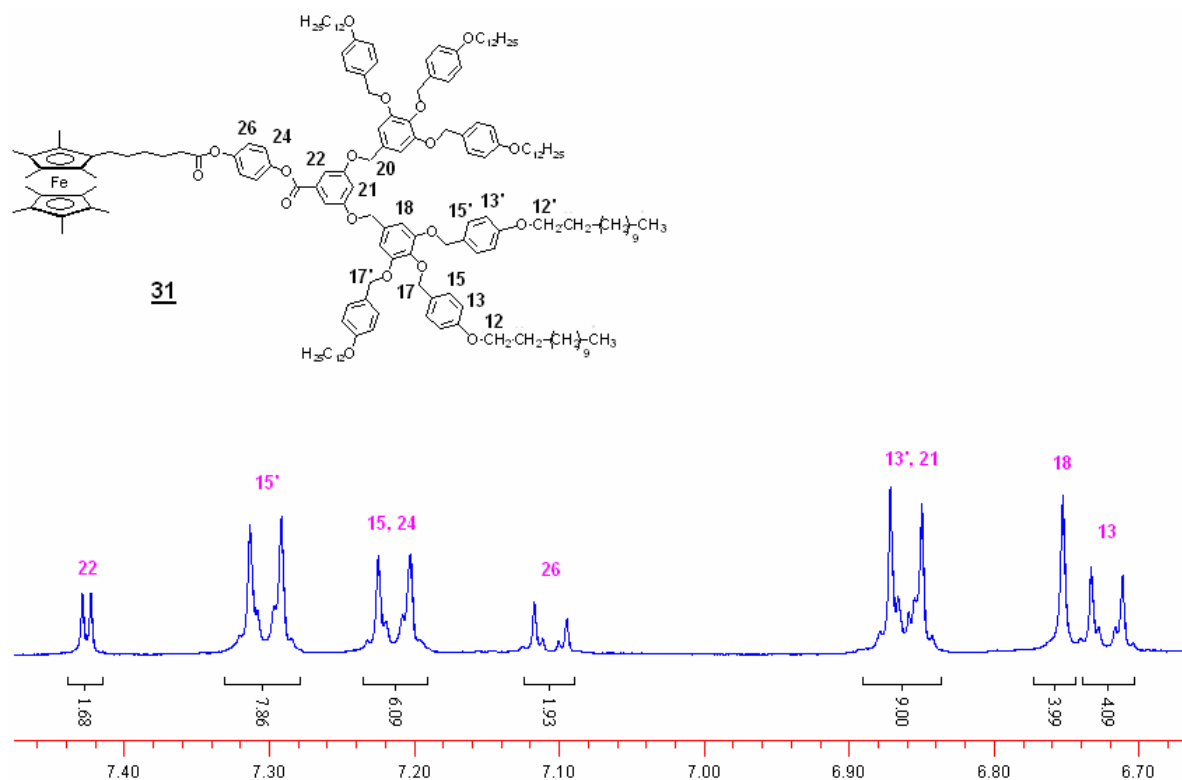


Figure 70 : Agrandissement du spectre RMN ^1H (CD_2Cl_2) de 31.

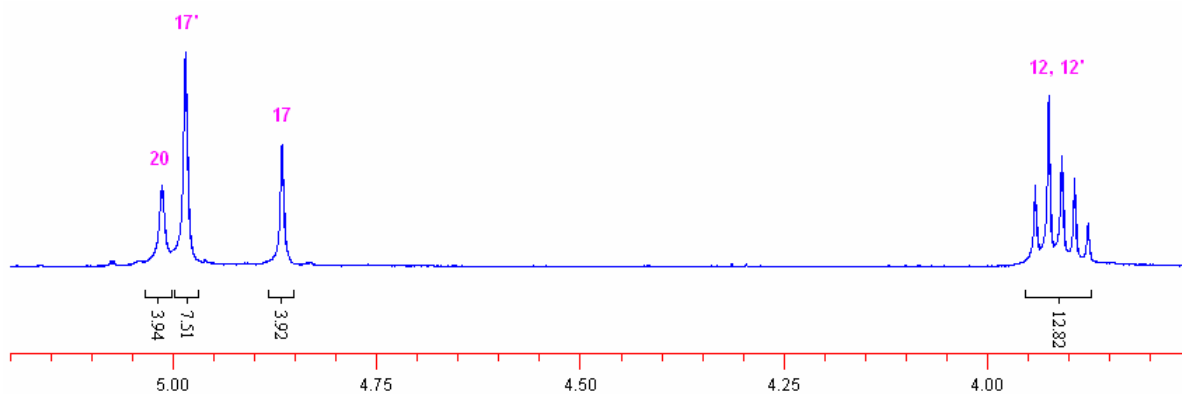


Figure 71 : Agrandissement du spectre RMN ^1H (CD_2Cl_2) de 31.

3.3.2. Chromatographie par exclusion stérique (SEC)

Les masses moléculaires moyennes en poids (M_w) et les indices de polydispersité des dendrimères ont été déterminés par chromatographie par exclusion stérique (SEC) dans le THF à 35°C avec deux colonnes Ultrastyrigel 500 et 104 Å. La détection des composés est effectuée au moyen d'un réfractomètre à réfractométrie différentielle et d'un détecteur UV.

La masse moléculaire moyenne en poids (M_w) se calcule selon l'équation suivant :

$$M_w = \frac{\sum_i M_i^2 n_i}{\sum_i M_i n_i}$$

où n_i est le nombre moyen de molécules de masse moléculaire M_i . La polydispersité est le rapport de M_w/M_n :

$$\text{polydispersité} = \frac{M_w}{M_n} \geq 1$$

où M_n est la masse moléculaire moyenne en nombre (nombre moyen de masses moléculaires) et est définie par l'équation :

$$M_n = \frac{\sum_i M_i n_i}{\sum_i n_i}$$

M_n est la masse totale de toutes les molécules dans un échantillon divisée par le nombre total de molécules de l'échantillon. Les analyses par SEC pour les produits finaux sont reportées dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : Résultats de SEC des produits 27, 28, 31 et 32.

Composés	M_w	M_n	Polydispersité	
27	2768	2730	1,01	UV
	2770	2735	1,01	IR
28	5092	4876	1,04	UV
	5098	4885	1,04	IR
31	3687	3550	1,04	UV
	3688	3560	1,04	IR
32	5198	5009	1,04	UV
	5225	5044	1,04	IR

3.3.3. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires des produits 27, 28 et 31 - 34 sont présentées dans le **Tableau 2**.

Tableau 2: Résultats des analyses élémentaires de 27 - 28 et de 31 - 34.

Composés	Valeurs calculées		Valeurs trouvées	
	%C	%H	%C	%H
27	76,93	9,05	76,84	8,93
28	77,76	9,25	77,50	9,09
31	77,35	9,31	77,42	9,23
32	77,97	9,39	77,74	9,37
33	75,59	8,98	75,58	9,13
34	76,96	9,21	77,00	9,22

3.4 Propriétés mésomorphes

3.4.1. Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

Dans notre travail, nous avons utilisé les dendrimères poly(benzyléthers) pour la fonctionnalisation des cœurs ferrocényles. Percec et al. ont étudié les propriétés mésomorphes de certains d'entre eux. Notamment, le groupe de Percec a étudié les caractéristiques de l'alcool **22**, de l'ester **20** et de l'acide **21** de deuxième génération ainsi que de l'ester **24** et de l'acide **26** de troisième génération³³. Les températures de transition de phase ainsi que les valeurs d'enthalpies sont reportées dans le **Tableau 3**.

Tableau 3 : Températures de transition des phases^a et changements d'enthalpie des poly(benzyléthers).

Composés	T _g (°C)	Transitions ^b	T (°C)	ΔH (kJ/mol)
20 (ester G2)	-	Cr → Col _h	-19	33,26
		Col _h → I	71	8,91
21 (acide G2)	-	Cr → Cr	-19	87,95
		Cr → Cub ¹	75	14,00
		Cub ¹ → Cub ¹	165	3,60
		Cub ¹ → I	195	2,09
22 (alcool G2)	28	Cr → Cr	-18	17,32
		Cr → Col _h	-	-
		Col _h → Cub ²	87	2,47
		Cub ² → I	101	0,75
23 (chlorure G2)	25	S → X	-	-
		X → I	65,6	3,60
24 (ester G3)	-	Cr → Col _h	-17	184,72
		Col _h → I	108	14,10
26 (acide G3)	-	Cr → Col _h	-21	97,70
		Col _h → Cub ²	151	8,49
		Cub ² → I	164	12,76
27 (FcG2)	28	V → Col _h	-	-
		Col _h → I	84	6,10
28 (FcG3)	59 ^c	V → Col _h	-	-
		Col _h → I	114	13,77
31 (Fc*G2)	35	V → Col _h	-	-
		Col _h → I	84	7,24
32 (Fc*G3)	58	V → Col	-	-
		Col → I	110	11,20
33 (Fc*G2 Tos)	44 ^c	S → V	-	-
		V → I	n.d.	-
34 (F*G3 Tos)	46 ^c	S → V	-	-
		V → I	n.d.	-

^a Les températures sont données comme l'onset du pic du deuxième chauffage. Les T_g sont déterminées durant le deuxième chauffage. ^b Cr = cristal ; S = solide semi-cristallin ; I = liquide isotrope ; Col_h = phase colonnaire hexagonale (*p6mm*) ; Col = phase colonnaire ; Cub¹ = phase cubique (*Im* $\bar{3}m$) ; Cub² = phase cubique (*Pm* $\bar{3}n$) ; X = phase non identifiée, V = verre anisotrope. ^c Déterminée lors du premier chauffage. n.d. = non déterminé.

Lors du premier chauffage, nous observons souvent des transitions bien définies qui correspondent au passage entre l'état cristallin (Cr) et l'état mésomorphe. Cependant, durant le deuxième chauffage, nous observons une transition vitreuse (T_g). Cette tendance est caractéristique pour certains dendrimères poly(benzyléthers), notamment pour **22**³³. Ce comportement a été rencontré pour d'autres composés comme pour **27**. Nous voyons bien deux transitions sur la courbe de la DSC lors du premier chauffage, transitions qui correspondent à la transition Cr \rightarrow Col_h et à la température d'isotropisation, respectivement (Figure 72).

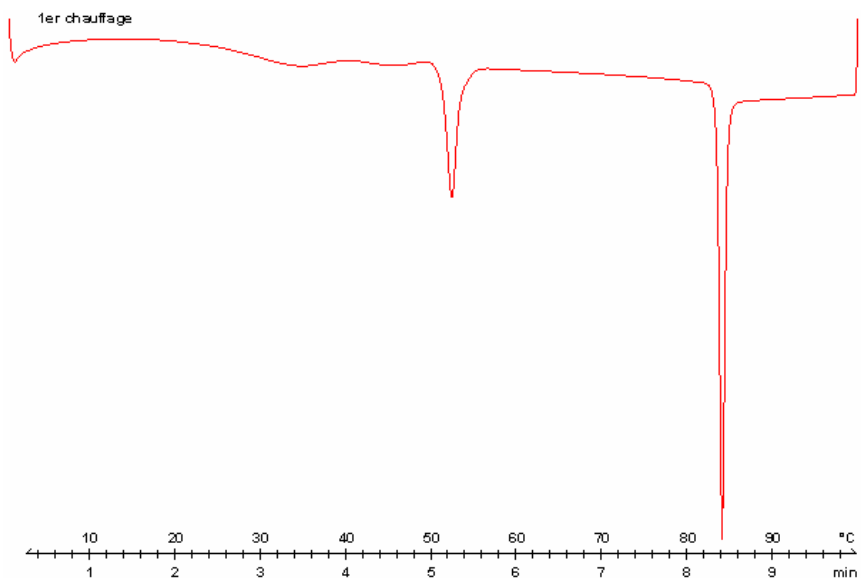


Figure 72 : Thermogramme obtenu par DSC pour **27**.

En comparant les courbes obtenues au chauffage pour **27** entre elles, nous constatons la disparition de la transition Cr \rightarrow Col_h, et l'apparition de la transition vitreuse (Figure 73).

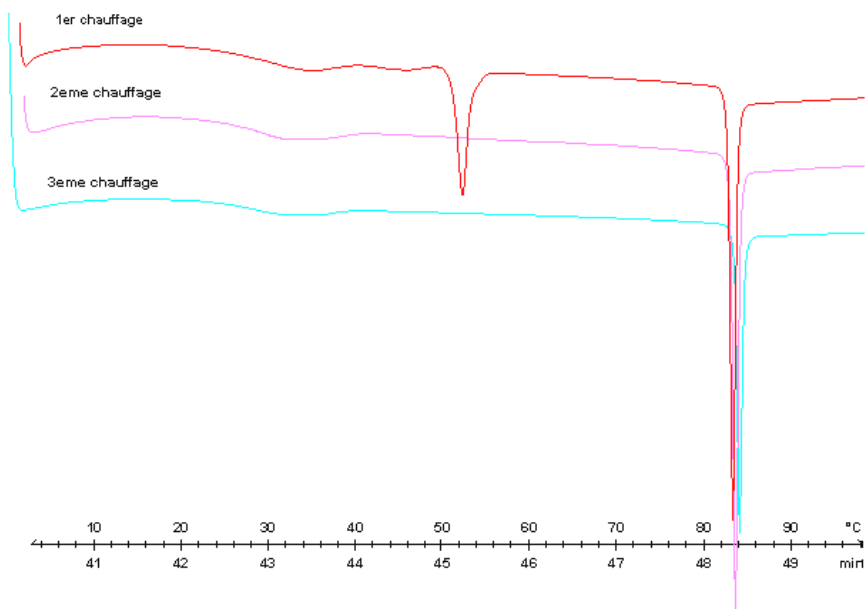
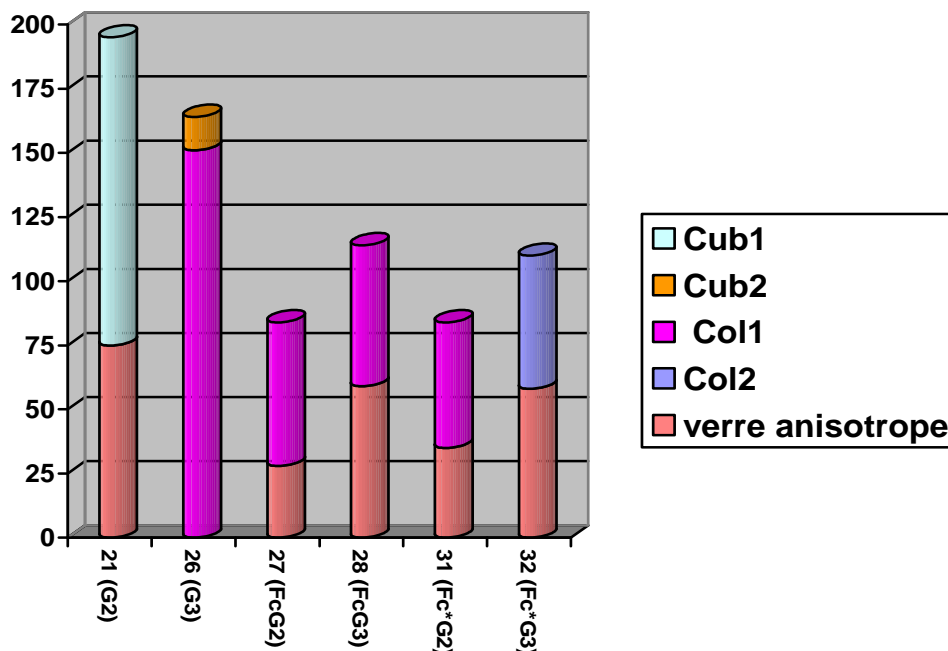


Figure 73 : Thermogramme de trois chauffages consécutifs obtenu par DSC de **27**.

Sur le **Diagramme 1**, nous voyons que l'introduction du groupement ferrocényle au sein de la structure dendritique diminue la stabilité thermique de la phase mésomorphe. Nous observons un changement de phase liquide-cristalline dans le cas des composés **27** et **31** par rapport à l'acide de départ **21**. La biréfringence des produits finaux **27**, **28**, **31** et **32** au-

dessous de la température de fusion nous indique la présence d'une organisation partielle de l'échantillon une fois refroidi. On appelle cet état un verre anisotrope⁶⁵. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature⁴.

Diagramme 1 : Propriétés mésomorphes des produits finaux et des dendrimères les constituant.

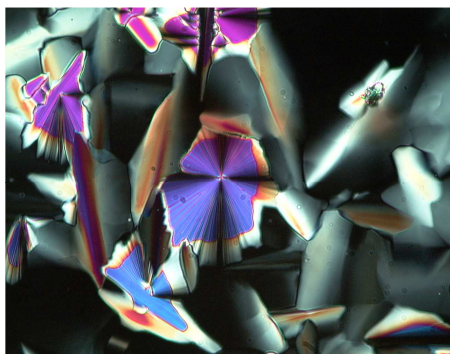


Cub1 : phase cubique de type $Im\bar{3}m$. **Cub2** : phase cubique de type $Pm\bar{3}n$. **Col1** : phase colonnaire hexagonale de type $p6mm$. **Col2** : phase colonnaire de type indéterminé.

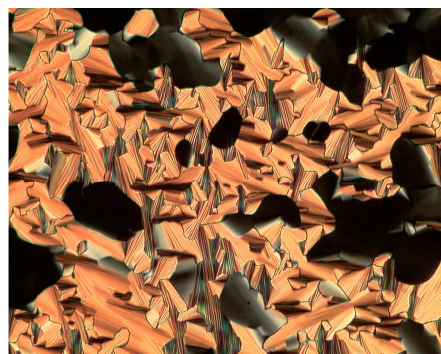
En ce qui concerne l'influence de la génération du dendrimère, on constate que la stabilité thermique de la phase liquide-cristalline augmente avec la génération du dendrimère. On pourrait expliquer ce résultat par la croissance du volume de la partie dendritique qui entoure le groupement ferrocényle.

3.4.2. Microscopie à lumière polarisée (POM)

Tous les produits finaux ainsi que des produits intermédiaires ont été observés au microscope à lumière polarisée. Des structures caractéristiques obtenues ont permis de mettre en évidence le caractère mésomorphe de certains d'entre eux. L'alcool de deuxième génération **22** développe une phase colonnaire hexagonale de type $p6mm$ (**Photographies 1**) et une phase cubique de type $Pm\bar{3}n$. L'acide **21** développe une phase cubique de type $Im\bar{3}m$. Le produit final **27** est mésomorphe en-dessous de 82°C (**Photographie 1**), nous observons des pseudo-coniques focales avec des zones homéotropes qui sont caractéristiques d'une phase colonnaire hexagonale.



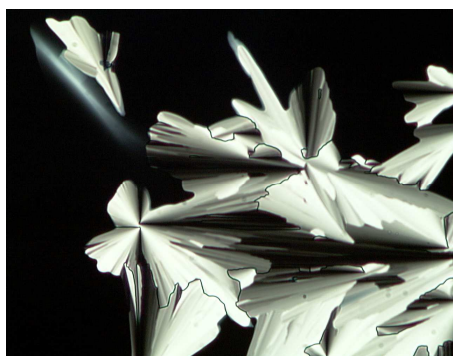
22



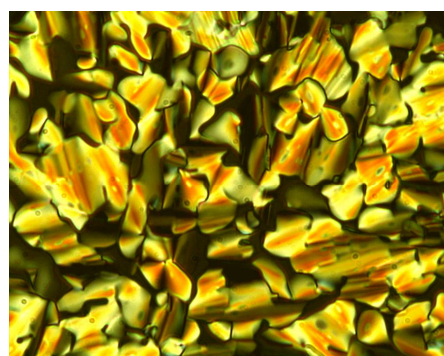
27

Photographies 1 : Textures développées par 22 à 84°C (x200) et par 27 à 81°C (x200).

L'aldéhyde de troisième génération **25** développe une phase colonnaire énantiotrope (Photographies 2). L'acide correspondant **26** est colonnaire hexagonale ($p6mm$) et cubique ($Pm\bar{3}n$)³³. Le produit final **28** est colonnaire énantiotrope en-dessous de 114°C (Photographies 2).



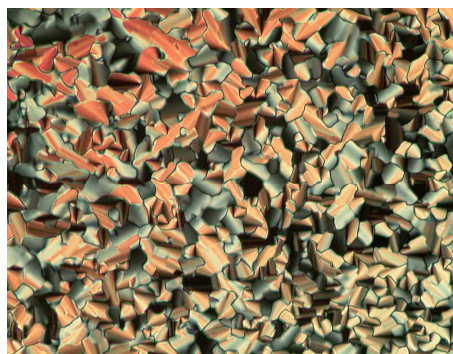
25



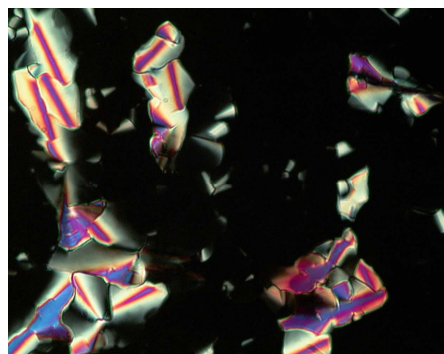
28

Photographies 2 : Textures développées par 25 et par 28 à 112°C (x200).

Les produits à cœur ferrocényle peralkylé présentent également des phases colonnaires énantiotropes. **31** développe une phase colonnaire en-dessous de 84°C et **32** entre 58 et 110°C (Photographie 3). Il nous a été difficile d'obtenir une texture caractéristique pour le composé **32**. Nous avons dû chauffer l'échantillon jusqu'à l'isotropisation et de l'ensuite refroidir lentement (0,01 °C) durant 24 h.



31



32

Photographies 3 : Textures développés par 31 à 65°C (x200) et par 32 à 50 °C (x200).

Grace à une autre technique^{71,72}, nous avons pu compléter les observations effectuées par microscopie à lumière polarisée pour **27** et **31**. La symétrie de la mésophase a été mise en

évidence par l'expérience de croissance dendritique de motifs précis de la mésophase. Nous avons observé la croissance d'une gouttelette d'un cristal liquide dans la phase isotrope à lumière ambiante. Un échantillon a été placé entre les deux lames de verre et chauffé à l'état isotrope. Puis, il a été refroidi lentement (0,01°C/min) et laissé à température constante plusieurs jours si c'était nécessaire. On peut constater que l'échantillon s'oriente spontanément avec les axes des colonnes perpendiculaires au plan de deux lames. Ainsi, la phase colonnaire hexagonale croît dans le plan latéral. Des germes circulaires se forment au début, deviennent instables au-dessus d'un certain rayon, et développent une symétrie hexagonale (Figure 74). Ce comportement prouve de façon explicite le type de symétrie (hexagonale) de la mésophase observée.



Figure 74 : Croissance du germe de la phase Col_h dans son isotrope de 27.

On peut observer une situation similaire pour le produit 31. Les germes obtenus montrent bien une symétrie hexagonale de phase mésomorphe (Figure 75).



Figure 75 : Représentation de la croissance du germe de la phase Col_h dans son isotrope de 31.

Les deux produits oxydés, 33 et 34, n'ont pas démontré de propriétés liquides-cristallines.

3.5 Structure par Rayons X des cœurs ferrocényles

Les mesures par diffraction des Rayons X ont été réalisées dans le laboratoire de Cristallographie Chimique à l'Université de Neuchâtel par le Professeur Stoeckli-Evans.

3.5.1 Caractérisation du cœur ferrocényle 4

Nous avons pu cristalliser 4. Des cristaux de couleur jaune-pâle en forme de bâtonnets ont été obtenus par évaporation d'une solution éthanoïque à température ambiante. Un cristal de dimensions 0.11 x 0.19 x 0.35 mm a été analysé, à 173K (-100°C), avec un diffractomètre Stoe Mark II-Image Plate Diffraction System par radiation de MoK α (0,71073Å). Les paramètres de la maille élémentaire et du groupe spatial, ainsi que les intensités des rayons diffractés, ont été déterminés dans un domaine de $1,70^\circ \leq 2\theta \leq 51,55^\circ$ à qui correspondent des $d_{\min} - d_{\max} = 23,995 - 0,817\text{Å}$, avec le pas de $\Delta\omega = 1.0^\circ$ et le temps d'exposition de 5 min par image (Tableau 4).

La structure a été résolue par la méthode directe en utilisant le logiciel SHELXS⁷³. L'affinement et des calculs supplémentaires ont été effectués avec SHELXL-97⁷⁴. Les atomes d'hydrogènes sont inclus dans les positions calculées. Les atomes autres que l'hydrogène sont affinés anisotropiquement par la méthode matricielle des moindres carrés.

Tableau 4 : Données cristallographiques du composé 4.

Formule brute	C ₂₂ H ₂₄ FeO ₃	Masse moléculaire	392,26
Système cristallin	Monoclinique	Groupe spacial	P2 ₁ /c
Dimension de la maille élémentaire :		Z	4
a = 6,0227 (5) Å		D (calc.), g/cm ³	1,417
b = 8,7549 (10) Å		μ ^a (MoKα), mm ⁻¹	0,839
c = 34,884 (3) Å			
		Réflexions :	
α = 90°		Nombre de réflexions mes.	15669
β = 91,736° (8)		Nombre de réflexions ind.	3283
γ = 90°		Nombre de réflexions obs. [I > 2δ(I)]	2326
V = 1838,5 (3) Å ³		R ^b (observé)	0,0570

^a Coefficient d'absorption linéaire. ^b Indice résiduel.

L'indice résiduel (*R*) est une valeur permettant d'établir la cohérence entre le modèle et la structure réelle. Il se calcule à partir de l'équation suivante :

$$R = \frac{\sum \omega |F_{hkl}^{cal}| - |F_{hkl}^{obs}|}{\sum \omega |F_{hkl}^{obs}|},$$

où F_{hkl}^{cal} et F_{hkl}^{obs} sont des facteurs de forme calculés et observés, respectivement.

La structure moléculaire de **4** est présentée sur la Figure 76 par une vue latérale. La molécule adopte une conformation étendue et possède une forme fortement anisotrope.

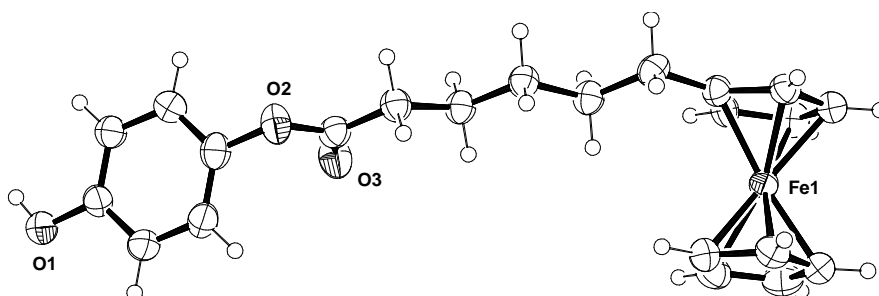


Figure 76 : Représentation de la structure cristalline de 4.

L'organisation des molécules dans la maille élémentaire est présentée par une vue en projection selon [100] (Figure 77). Les molécules sont situées sur un axe hélicoïdal parallèle à l'axe *b*. Chaque molécule suivante est tournée de 180° et déplacée de ½ *b*, la distance d'une liaison hydrogène.

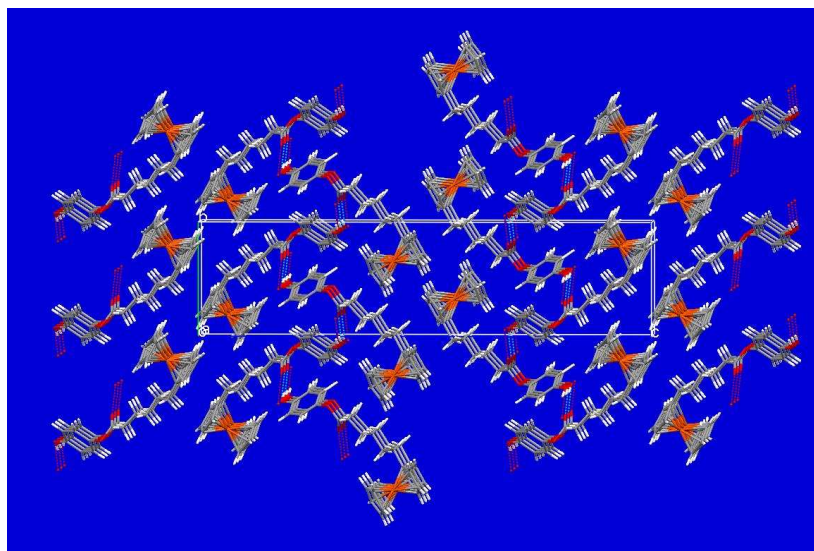


Figure 77 : Représentation du réseau cristallin de 4.

3.5.2 Caractérisation du cœur ferrocényle 8

Le composé **8** a été cristallisé dans le mélange acétone/heptane 1:1. Des cristaux jaunes en palettes ont été obtenus par évaporation à température ambiante. Un cristal de dimensions 0.45 x 0.40 x 0.20 mm a été analysé, à 173K (-100°C), par un diffractomètre Stoe Mark II-Image Plate Diffraction System par radiation de MoK α (0,71073Å). Les paramètres de la maille élémentaire et du groupe spatial, ainsi que les intensités des rayons diffractés, ont été déterminés dans un domaine de $2,29^\circ \leq 2\theta \leq 59,53^\circ$ à qui correspondent des $d_{\min} - d_{\max} = 17,779 - 0,716\text{Å}$, avec le pas de $\Delta\omega = 1.0^\circ$ et le temps d'exposition de 3 min par image (Tableau 5).

Tableau 5 : Données cristallographiques du composé 8.

Formule brute	C ₃₁ H ₄₂ FeO ₃	Masse moléculaire	518,50
Système cristallin	Monoclinique	Groupe spacial	P2 ₁ /c
Dimension de la maille élémentaire :		Z	4
a = 21,8384 (13) Å		D (calc.), g/cm ³	1,244
b = 8,6588 (3) Å		μ^a (MoK α), mm ⁻¹	0,574
c = 14,7800 (8) Å			
		Réflexions :	
$\alpha = 90^\circ$		Nombre de réflexions mes.	38914
$\beta = 97,954^\circ$ (4)		Nombre de réflexions ind.	7473
$\gamma = 90^\circ$		Nombre de réflexions obs. [$I > 2\delta(I)$]	5428
V = 2767,9 (2) Å ³		R ^b (observé)	0,0631

^a Coefficient d'absorption linéaire. ^b Indice résiduel.

La structure moléculaire de **8** est présentée sur la Figure 78 par une vue latérale. On constate que la branche est perpendiculaire au plan des anneaux Cp*. Il a été constaté également que l'anneau pentaméthylé adopte deux conformations différentes par rapport à l'anneau doté d'une branche, *i.e.* éclipsée et légèrement décalée.

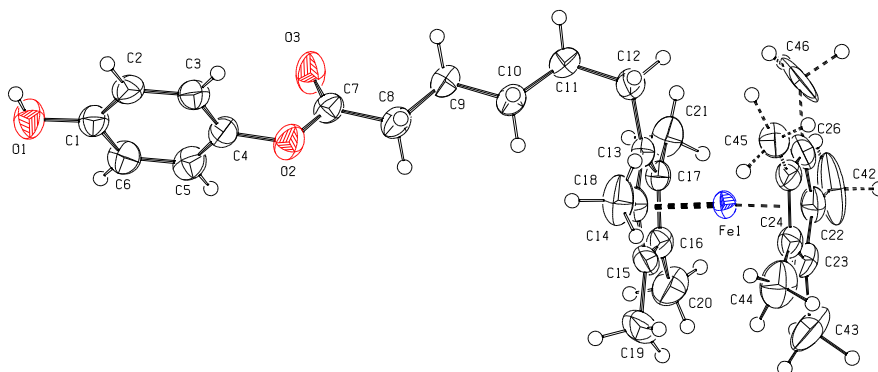


Figure 78 : Représentation de la structure cristalline de 8 (qu'une seule conformation de Cp* est présentée pour la clarté).

Comme dans le cas de **12**, nous observons la formation de liaisons hydrogènes qui gouvernent l'organisation intermoléculaire dans le cristal. Sur la **Figure 79**, nous voyons la représentation de l'organisation cristalline par projection selon [010]. Les molécules sont rangées sur des plans parallèles et alignées « tête-bêche » suivie par une translation $\frac{1}{2} b$ pour former un axe hélicoïdale parallèle à l'axe b .

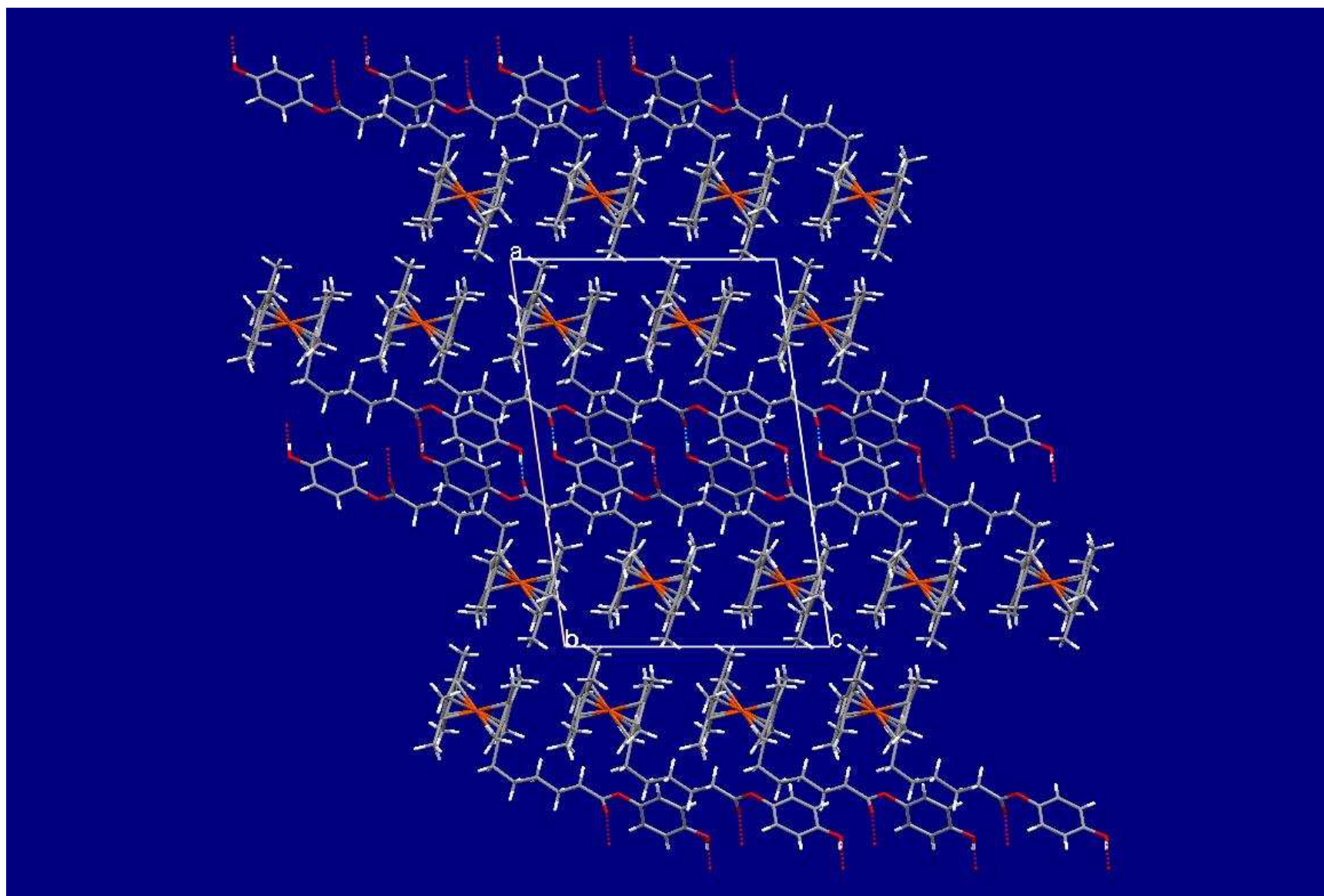


Figure 79 : Représentation du réseau cristallin de 8.

3.6. Etudes des ferrocénomésogènes par diffraction des Rayons X

Les mesures par diffraction des Rayons X ont été réalisées dans le laboratoire de Physique des Solides à l'Université Paris Sud d'Orsay à l'aide du Docteur Veber et du Docteur Impérator-Clerc.

3.6.1. Introduction

Les dendrimères poly(benzyléthers) utilisés dans ce travail possèdent des propriétés mésomorphes remarquables. Par exemple, le produit **22** change de forme en fonction de la température (Figure 80). Ceci entraîne une modification du type de phase liquide-cristalline.

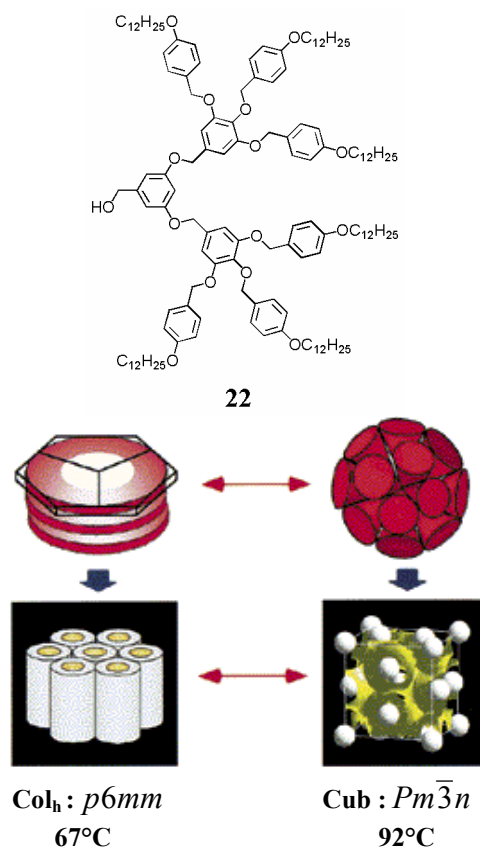


Figure 80 : Changement de forme réversible induit par la température dans le cas de **22**.

Le changement du groupe situé en position axiale peut aussi conduire à une modification du type de mésophase. Par exemple, l'acide **21** présente une phase Col_h ($p6mm$) et son homologue ester **20** développe une phase cubique ($Im\bar{3}m$) (Figure 81).

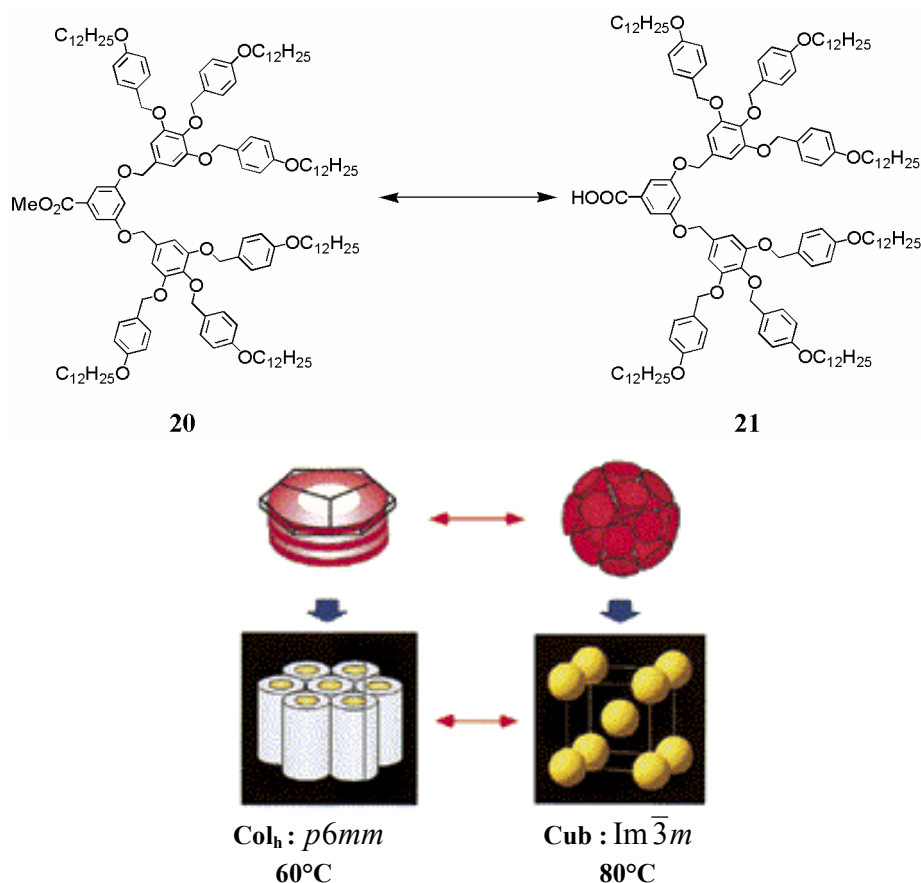


Figure 81 : Changement de forme réversible de dendrimère supramoléculaire *via* modification chimique et reconnaissance moléculaire.

3.6.2. Ferrocénomésogènes contenant du ferrocène monoalkylé à une branche

Les températures reportées pour les diffractogrammes correspondent à la température du four utilisé. Elles ne reflètent donc pas les températures réelles de l'échantillon.

Les produits **27-28** ont été analysés par rayons X. Ils ont été chauffés au-dessus de l'isotropisation pour confirmer la fusion de l'échantillon et ensuite refroidis de manière à se retrouver dans la mésophase. Les diffractogrammes obtenus ont confirmé les observations faites par microscopie à lumière polarisée et ambiante: ces produits développent une phase colonnaire hexagonale.

3.6.2.1. Phase hexagonale

Une phase hexagonale 2D résulte de l'assemblage d'objets longs. Les objets assemblés sont le plus souvent considérés comme infinis suivant la direction d'assemblage et la diffraction est restreinte au plan perpendiculaire à cette direction.

On établit tout d'abord la diffraction pour un réseau 2D de ces objets. On donne la formule de l'intensité diffractée ensuite dans le cas d'une poudre.

Pour accéder aux valeurs de distance entre les colonnes **a**, on utilise l'espace réciproque. En effet, les vecteurs du réseau réciproque sont tournés de 90° par rapport au réseau réel. Par convention, en symétrie hexagonale, il y a un angle de 120° entre les vecteurs du réseau réel, et un angle de 60° entre ceux du réseau réciproque (Figure 82).

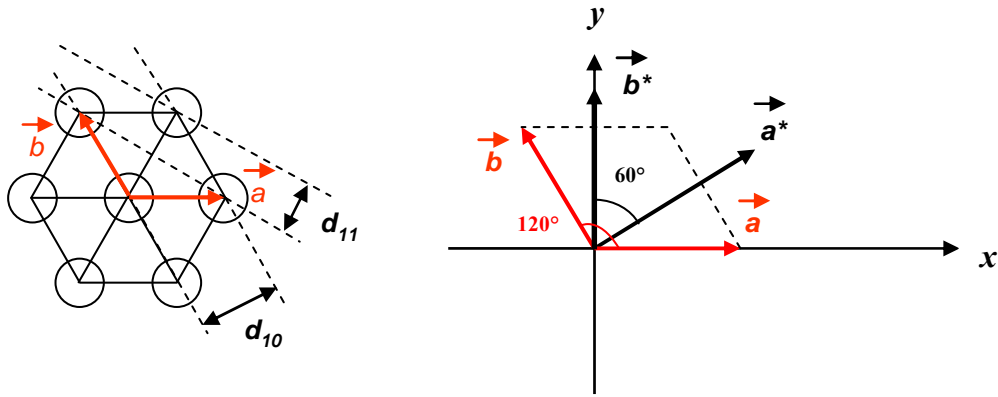


Figure 82 : Réseau réciproque d'une phase hexagonale 2D.

La loi de Bragg est utilisée pour les calculs de la valeur d qui nous donne accès au paramètre de maille a ensuite :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Loi de Bragg})$$

$$d = \lambda / (2 \sin (0,5 \text{ Arctg} (l/D))),$$

D : distance entre l'échantillon et l'image HPLET

λ : longueur d'onde du faisceau

θ : angle de diffraction

l : distance mesurée sur la plaque HPLET

Pour analyser l'organisation de la phase Col_h , il nous faut tout d'abord établir des paramètres essentiels pour pouvoir proposer un modèle.

Le volume moléculaire V_{mol} , valeur dépendante de la température, est défini par l'équation :

$$V_{mol}^{T_0} = \frac{M}{N_A \rho}$$

où N_A est le nombre d'Avogadro, M la masse molaire et ρ la densité prise égale à 1 ($T = 25^\circ\text{C}$).

Pour trouver le volume moléculaire à une température T , (V_{mol}^T), il est nécessaire d'introduire un facteur de correction qui tient compte de la dilatation volumique des chaînes aliphatiques en fonction de la température :

$$V_{mol}^T = V_{mol}^{T_0} \left(\frac{V_{CH_2}^T}{V_{CH_2}^{T_0}} \right)$$

où $V_{CH_2}^{T_0}$ est le volume d'un groupe méthylène à $T_0 = 25^\circ\text{C}$, V_{mol}^T le volume moléculaire à la température d'étude et $V_{mol}^{T_0}$ le volume moléculaire à $T_0 = 25^\circ\text{C}$.

La variation du volume moléculaire des chaînes aliphatiques en fonction de la température a été étudiée par dilatométrie et la variation linéaire du volume d'un groupe méthylène à la température T en a été déduite :

$$V_{CH_2}^T = 26,56\text{\AA}^3 + T \times 0,0202\text{\AA}^3$$

A partir de la première réflexion de Bragg $\langle d_{10} \rangle$, qui définit la distance entre les plans réticulaires voisins, il est possible de calculer un certain nombre de paramètres permettant de proposer un modèle d'organisation à l'intérieur d'une colonne. La valeur $\langle d_{10} \rangle$ se calcule à partir de la somme des réflexions détectées sur le cliché de diffraction suivant l'équation :

$$\langle d_{10} \rangle = \frac{\sum d_{hk} \sqrt{h^2 + k^2 + hk}}{N_{hk}}$$

où N_{hk} est le nombre de réflexions hk .

Par exemple, pour le produit **28**, nous avons obtenu trois bandes de réflexion qui permettent le calcul de $\langle d_{10} \rangle$:

$$\langle d_{10} \rangle = \frac{d_{10} + \sqrt{3}d_{11} + \sqrt{4}d_{20}}{3}$$

Le premier paramètre à être calculé est la distance intercolonnaire a . Cette distance se calcule à partir de l'équation suivante :

$$a = \frac{2\langle d_{10} \rangle}{\sqrt{3}}$$

Le deuxième paramètre à être calculé est la surface de la maille hexagonale, S . Ce paramètre est calculé grâce à l'équation suivante :

$$S = a \times \langle d_{10} \rangle$$

Il est ensuite trivial de déterminer le volume d'une cellule hexagonale, V_{cell} , comme le produit de la surface S par la hauteur h de la cellule qui est une distance moyenne entre les mésogènes; elle est choisie habituellement égale à 4,5 Å.

$$V_{cell} = S \times h$$

A partir de ces deux paramètres, nous obtenons le nombre moyen, N , de molécules par tranche de hauteur h .

$$N = \frac{V_{cell}}{V_{mol}^T}$$

La seule réflexion obtenue de **27** nous a donné des informations sur le diamètre des colonnes (**Tableau 6**).

Tableau 6 : Indexation du diffractogramme de 27 au refroidissement^a.

h	k	d _{mes} (Å)	a (Å)	Paramètres de la mésophase, T _f = 90°C	N
1	0	35,5	41,0	$V_{mol}^{T_0} = 4069,9 \text{ \AA}^3$ $V_{mol}^T = 4348,8 \text{ \AA}^3$ $V_{cell} = 6549,8 \text{ \AA}^3$	1,51

^a M = 2451,3 g/mol, h = 4,5 Å. d_{mes} : distance mesurée des pics de diffraction ; h, k : indexations de la maille *colonnaire hexagonale* ; a : paramètre de maille hexagonale ; T_f : température du four ; V_{cell} : volume d'une cellule ; V_{mol} : volume d'une molécule ; N : nombre de molécules par maille.

Le nombre de molécules par maille, N, est égal à environ 1,5. A partir de la valeur obtenue, nous avons décidé d'augmenter la valeur de la hauteur d'une tranche de colonne, h, de manière à retrouver un nombre entier de molécules. Pour N = 2, on trouve h = 6 Å, le nombre N paire est indispensable car le moment dipolaire du ferrocène substitué est non nul. Sur la **Figure 83**, nous voyons une simulation de la conformation étendue de **27** réalisée avec le logiciel HyperChem.

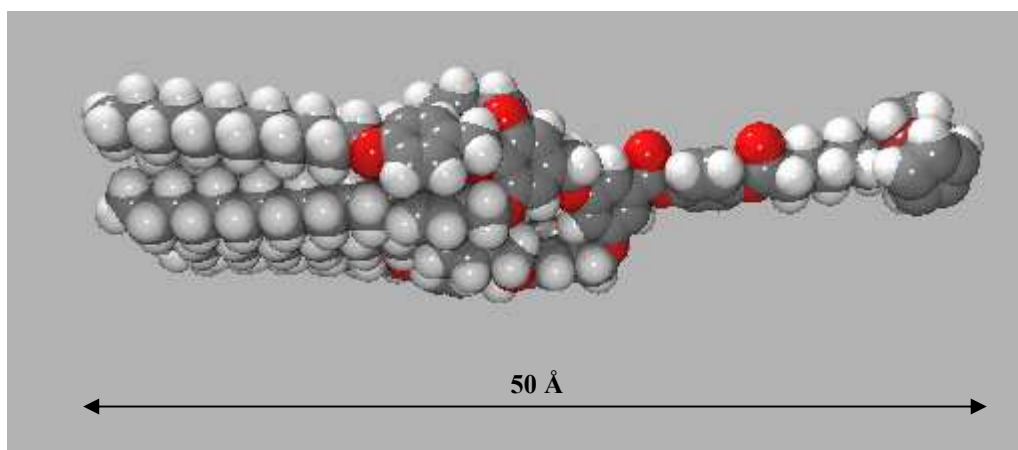


Figure 83 : Conformation étendue de 27 simulée avec le logiciel HyperChem.

Nous constatons que la longueur de la molécule dans cette conformation est supérieure à la distance entre les colonnes a (41 Å). Nous en déduisons que la molécule adopte une conformation repliée au sein de la colonne (**Figure 84**).

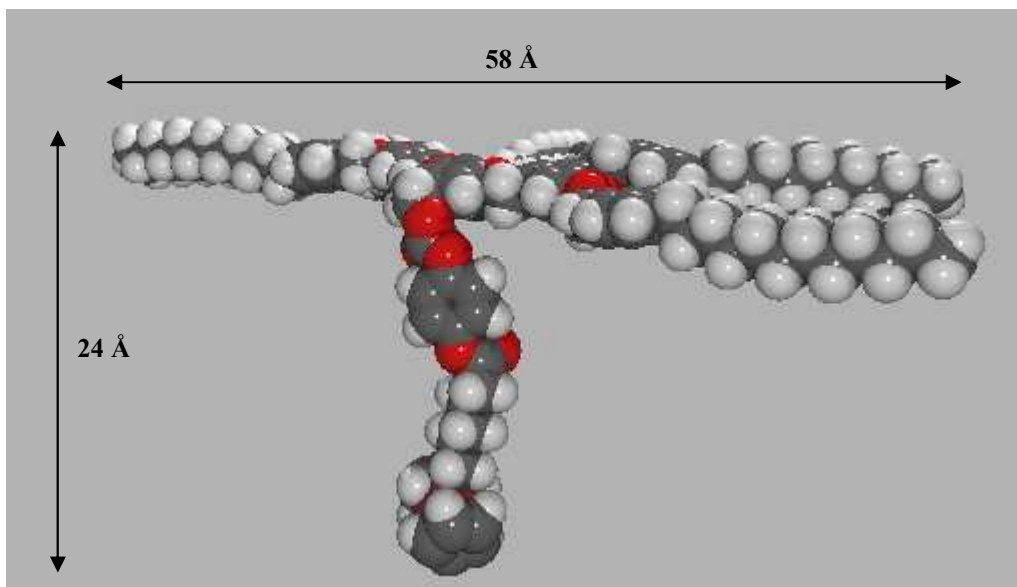


Figure 84 : Conformation repliée de 27 simulée par le logiciel HyperChem.

Comme la longueur de la partie ferrocényle et de la branche est égale à 24 Å, nous allons utiliser cette valeur comme hauteur h de la cellule, tandis que la partie rigide va être placée dans le plan de la colonne comme dans le cas des dendrimères de départ. D'après nos calculs, on doit placer 8 molécules dans une tranche de 24 Å de hauteur. Compte tenu des résultats obtenus pour l'organisation intermoléculaire pour le cœur ferrocényle **4**, on doit organiser nos molécules dans la mésophase deux par deux et « tête-bêche » (**Figure 85**).

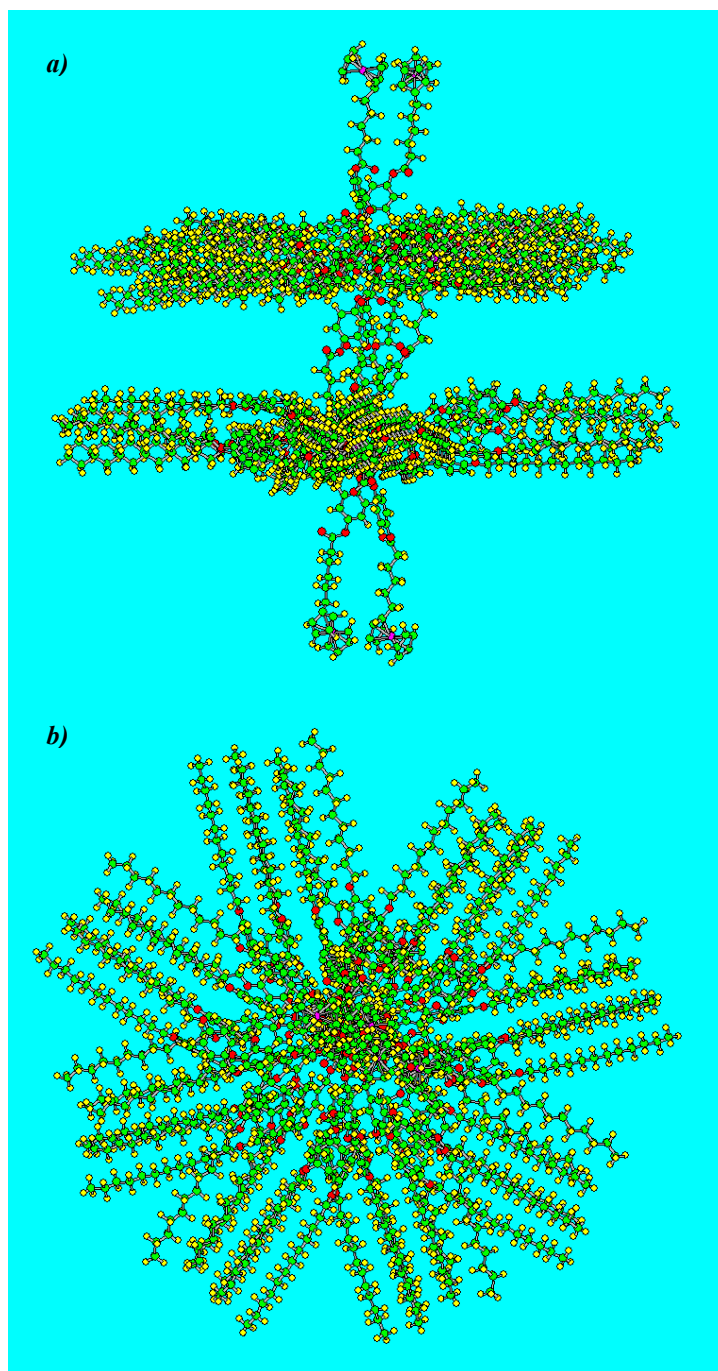


Figure 85 : Organisation intermoléculaire de 27 au sein d'une maille : *a)* vue latérale ; *b)* vue en plan.

Nous voyons ainsi qu'un tel emplacement de molécules laisse un vide à l'intérieur de la maille. Cette organisation n'est donc pas réaliste. Essayons maintenant de trouver d'autres possibilités d'organisation qui nous permettraient de remplir tout l'espace disponible d'une manière homogène. Nous proposons de décaler deux ferrocènes de chaque côté de la maille de 6 Å ; ceci nous permettra de garder un rapport de 2 molécules par 6 Å en utilisant tout l'espace disponible (Figure 86).

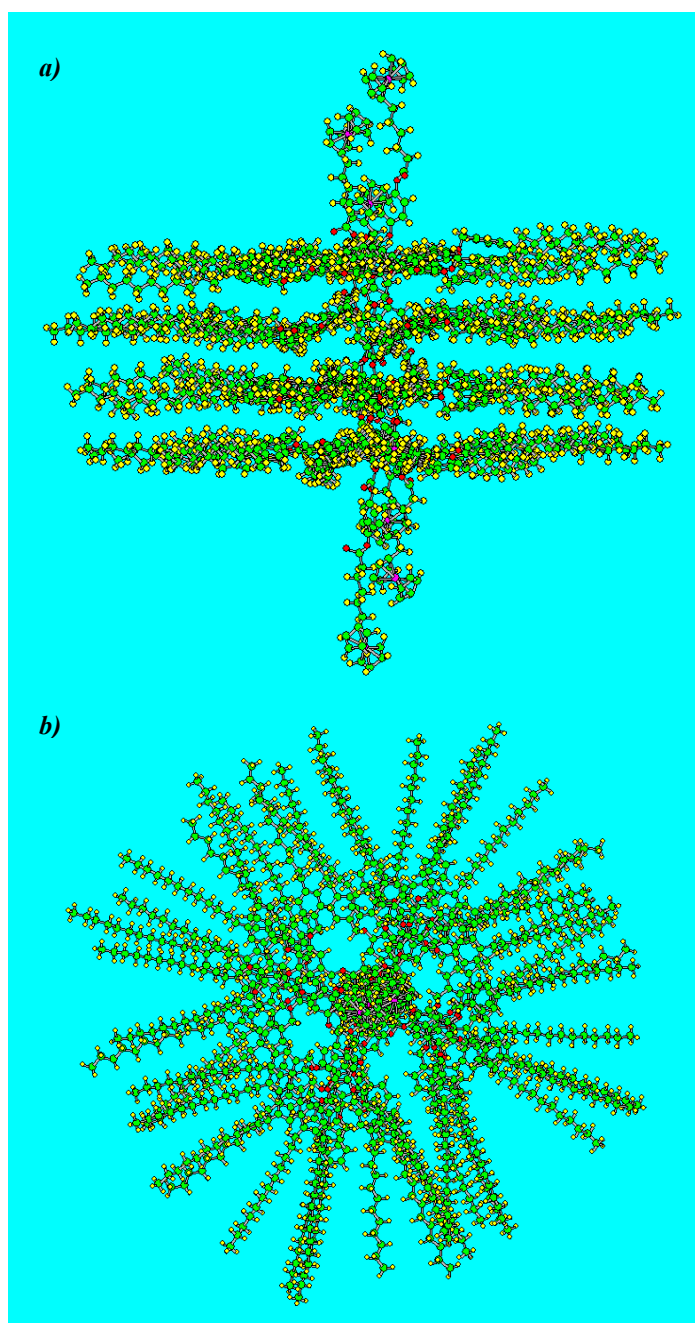


Figure 86 : Organisation intermoléculaire de 27 au sein d'une maille : a) vue latérale ; b) vue en plan.

En plaçant deux « parts de gâteau » par motif dans le plan de la colonne, on est obligé d'étaler la partie dendritique sur toute la surface en attribuant un angle planaire de 180° à chaque dendrimère par analogie avec les travaux de Percec³⁴. Nous raisonnons sur un quart de tranche de colonne; nous avons donc deux molécules à prendre en considération. Nous les plaçons en sens inverse, puis nous les décalons de $\frac{1}{2}$ de leur longueur le long de la colonne. Les parties dendritiques sont tournées de 90° tout les 6 Å de manière à faire le tour complet sur 24 Å. A l'intérieur d'une tranche de 24 Å, nous trouvons 2 molécules entières plus six partagées avec les tranches voisines, en haut et en bas, ce qui nous donne 8 molécules. Ce nombre est en accord avec la valeur calculée. Le motif élémentaire et une colonne sont représentés sur la **Figure 87**.

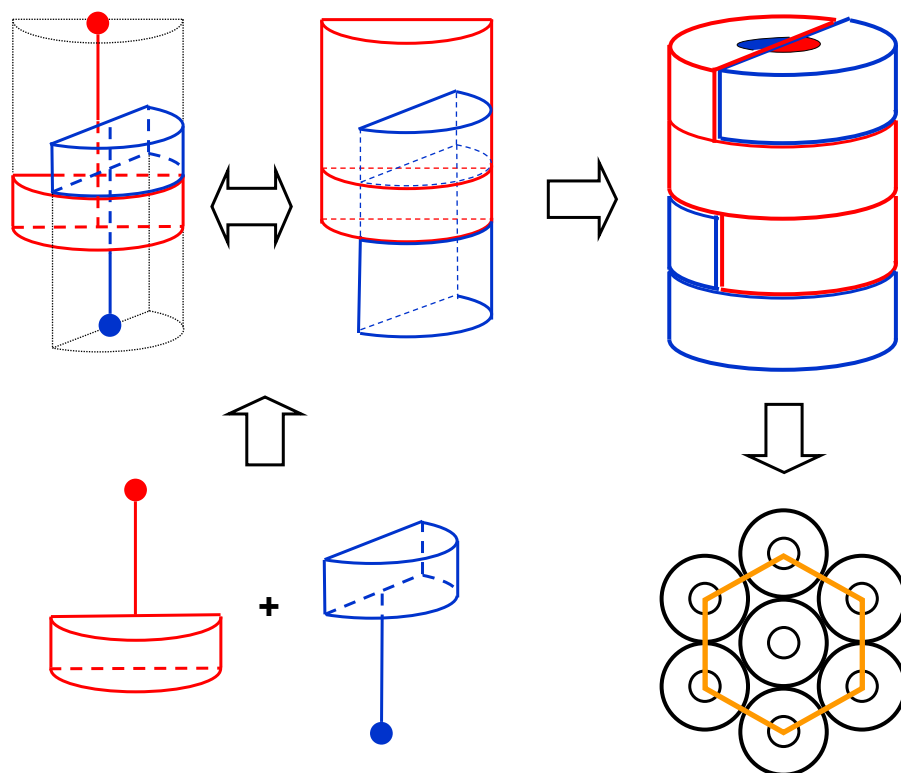


Figure 87 : Représentation schématique de l'organisation supramoléculaire au sein d'une colonne pour **27**.

En considérant l'organisation supramoléculaire de **27**, nous constatons la similitude de celle-ci avec l'organisation en double hélice de l'ADN. En effet, on peut remarquer que la partie « bleue » tourne au tour de l'axe de la colonne, et il en va de même pour la partie « rouge ».

Le cliché de diffraction obtenu pour **28** a montré trois raies aux petits angles (Figure 88).

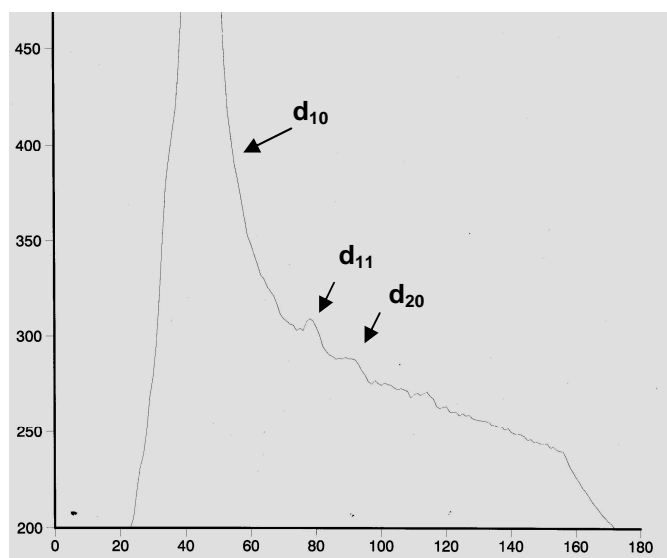


Figure 88 : Diffractogramme de Rayons X de **28** à 125°C. Intensité, I , en fonction de la distance, d .

La première réflexion, d'une grande intensité, et les deux autres d'ordre supérieurs d'une intensité faible ont été observées. Leur rapport de 1 , $\sqrt{3}$ et $\sqrt{4}$ est caractéristique d'un réseau hexagonal (Tableau 7). On calcule une molécule par maille d'une épaisseur h égale à $4,5 \text{ \AA}$.

Tableau 7 : Indexation du diffractogramme de 28 au refroidissement^a.

h	k	d _{mes} (Å)	d _{calc} (Å)	a (Å)	Paramètres de la mésophase, T _f = 125°C	N
1	0	39,4 ± 0,8	39,5		V _{mol} ^{T₀} = 7668,0 Å ³	
1	1	22,8 ± 0,3	22,8	45,5	V _{mol} ^T = 8398,5 Å ³	0,97
2	0	19,8 ± 0,3	19,8		V _{cell} = 8107,2 Å ³	

^a M = 4618,5 g/mol, h = 4,5 Å. d_{mes} : distance mesurée des pics de diffraction ; d_{calc} : distance calculée des pics de diffraction ; h, k : indexations de la maille *colonnaire hexagonale* ; a : paramètre de maille hexagonale ; T_f : température du four ; V_{cell} : volume d'une cellule ; V_{mol} : volume d'une molécule ; N : nombre de molécules par maille.

Pour le produit **27** on obtient une molécule par maille élémentaire d'une hauteur h égale à 4,5 Å. La conformation de **28** qu'il adopterait au sein de la colonne simulée avec le logiciel HyperChem est représentée sur la **Figure 89**.

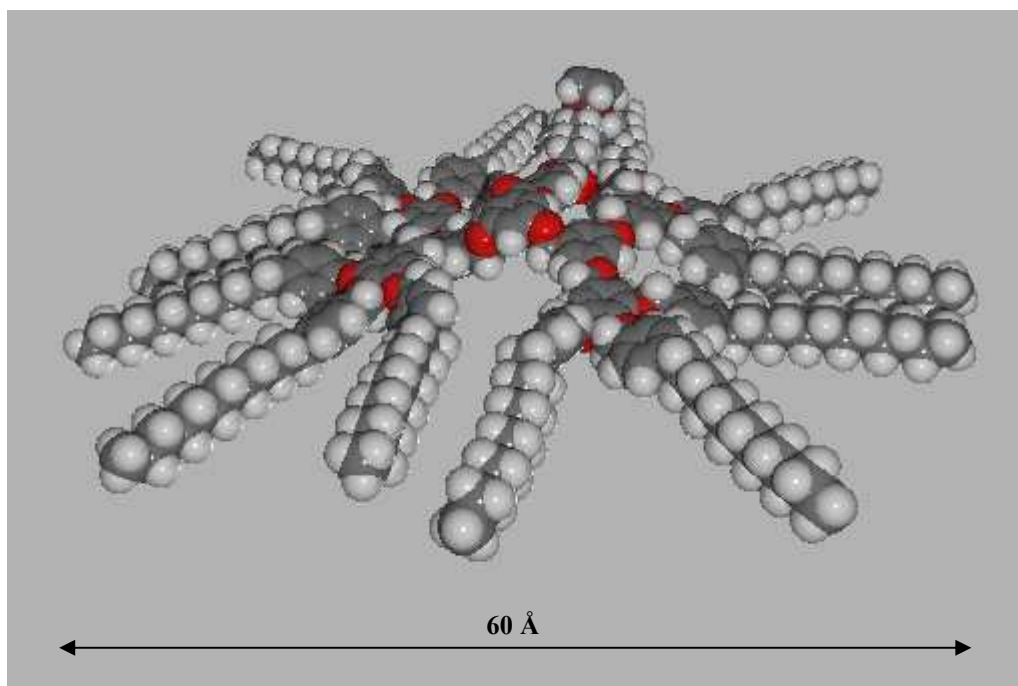


Figure 89 : Conformation repliée de 28 simulée par le logiciel HyperChem.

L'unité ferrocényle est plongée au sein de la structure dendritique et les chaînes aliphatiques sont réparties d'une manière à former un angle de 360° (dans un plan). Des molécules ensuite s'empileraient à l'intérieur d'une colonne, le moment dipolaire totale serait neutre car une colonne est supposée d'être infinie. L'organisation de **28** dans la mésophase est représentée sur les **Figure 90** et **Figure 91**.

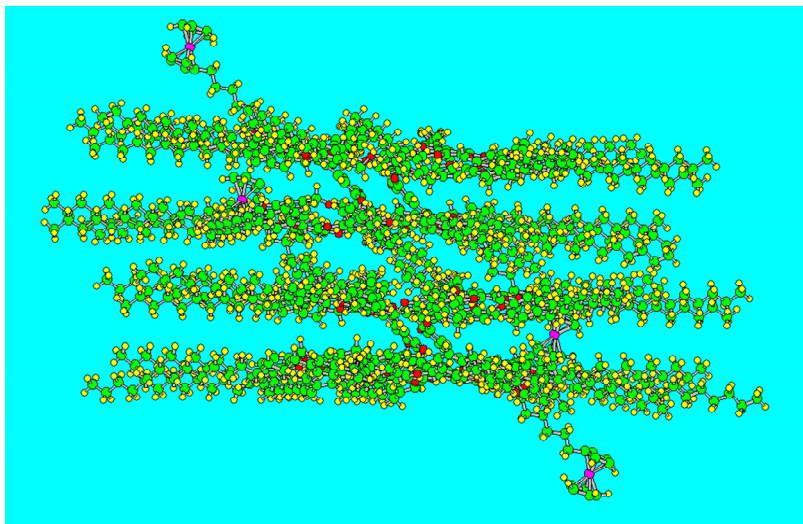


Figure 90 : Organisation intermoléculaire de 28 au sein d'une maille, vue latérale.

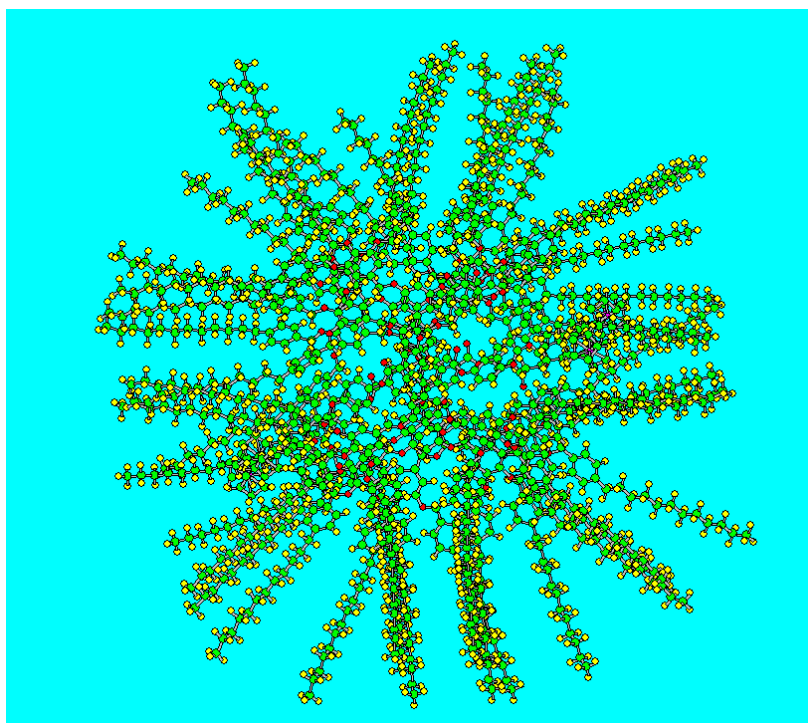


Figure 91 : Organisation intermoléculaire de 28 au sein d'une maille, vue en plan.

Des colonnes formées ainsi s'organisent ensuite dans un réseau hexagonal. Le modèle schématique est représenté sur la **Figure 92**.

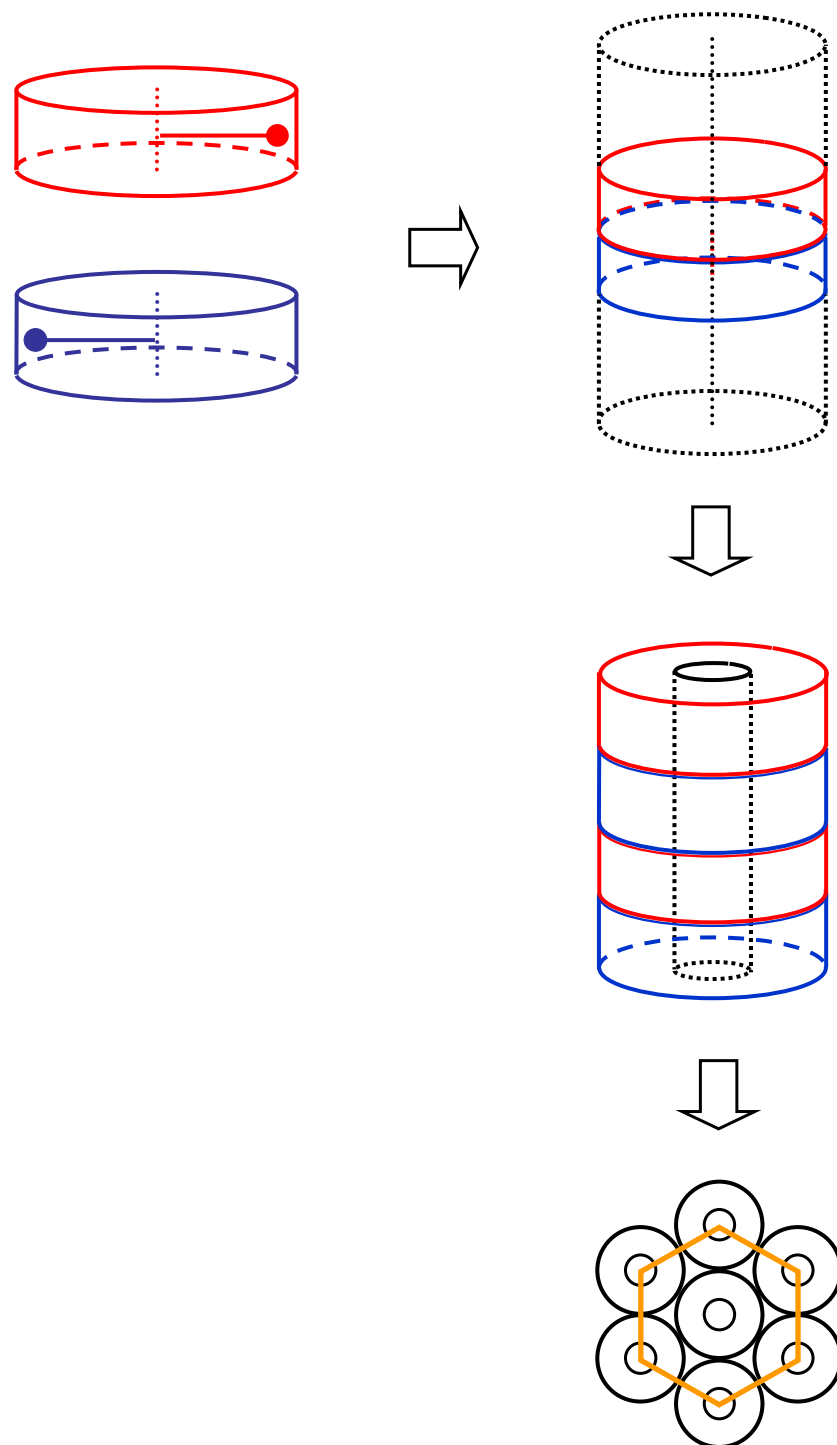


Figure 92 : Représentation schématique de l'organisation supramoléculaire au sein d'une colonne pour **28**.

3.6.3. Conclusion

En accord avec des recherches précédentes, nous avons montré que l'introduction d'une entité ferrocényle au sein d'une structure dendritique peut provoquer un changement du type de mésophases, comme observé pour **27** et **31**. Par contre, ce comportement n'a pas été observé pour **28** et **32**. L'explication suivante peut être proposée: à partir de la troisième génération, les interactions dendritiques deviennent prépondérantes par rapport aux interactions électrostatiques. L'augmentation de la taille (génération) du dendrimère stabilise la phase liquide-cristalline et l'organisation moléculaire.

Le modèle d'organisation supramoléculaire, proposé pour **27**, a une ressemblance avec celui de l'ADN. Ce dernier est connu pour promouvoir la migration de charges grâce au *stacking* π - π et au faible potentiel d'oxydo-réduction de la guanine⁷⁵⁻⁷⁷. L'organisation colonnaire de **27**, avec les groupements ferrocényles au cœur des colonnes entourées par une partie aromatique rigide et des chaînes aliphatiques à l'extérieur, nous inspire de continuer le développement de l'idée initiale en espérance de pouvoir synthétiser de nouveaux matériaux fonctionnalisés contenant du ferrocène.

4. Dendrimères poly(benzyléthers) contenant du ferrocène à deux branches

4.1 Introduction

Des exemples de dérivés 1,1' du ferrocène mésomorphes sont connus dans le groupe^{57,78}. Marendaz a synthétisé des produits de ce type développant des phases N, S_A et S_C. Vilches et Séverac ont synthétisé des produits mésomorphes avec un cœur ferrocène perméthylé doublement fonctionnalisé. Nous avons continué l'étude des propriétés liquides-cristallines de ferrocénomésogènes contenant un cœur ferrocène substitué en positions 1,1' (Figure 93).

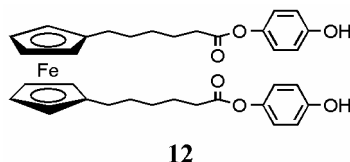


Figure 93 : Cœur ferrocényle à deux branches.

Marendaz a démontré⁷⁸ que les dérivés 1,3 du ferrocène possèdent un mésomorphisme plus prononcé que leurs homologues 1,1'. Des produits mésomorphes contenant du ferrocène substitué en positions 1,1' étaient connus surtout pour la formation de phases smectiques C ou B⁵³. On a choisi la substitution 1,1' pour essayer d'élargir la palette de phases mésomorphes observées pour ce type de composés. Les acides de Percec de première et deuxième générations, **21** et **26** (Figure 45), ont donc été greffés sur **12** (Figure 93) pour conduire à **29** et **30** (Figure 94 et Figure 95), respectivement.

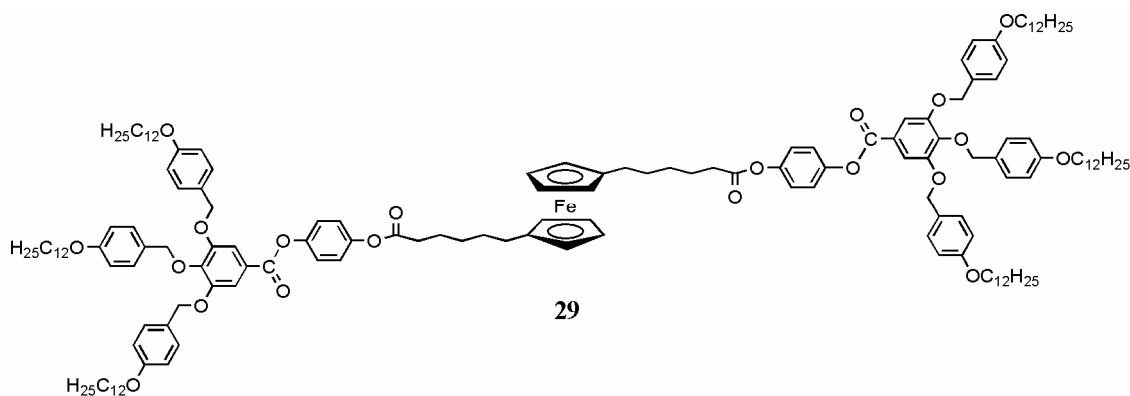


Figure 94 : Produit final de première génération à cœur ferrocényle dialkylé.

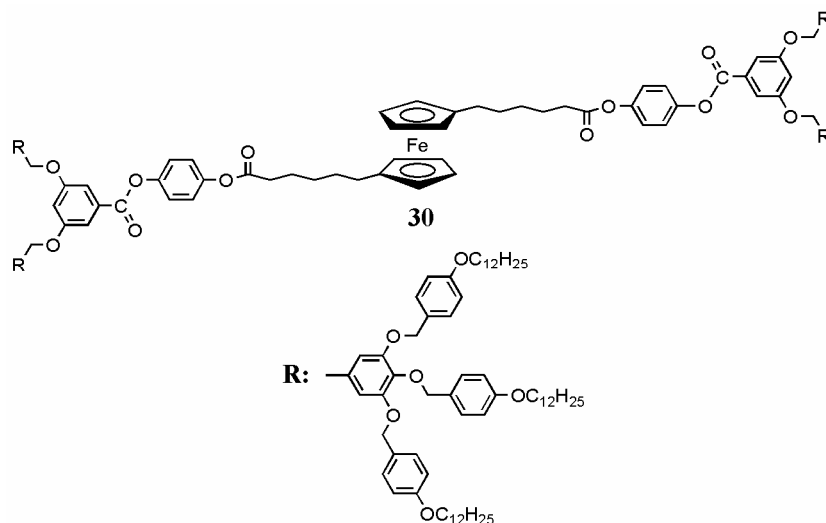


Figure 95 : Produit final de deuxième génération à cœur ferrocényle dialkylé.

Les produits **29** et **30** n'ont donné aucune propriété mésomorphe. Le composé **30** forme un verre isotrope à température ambiante; un halo diffus a été observé aux grands angles sur le diffractogramme.

Nous avons poursuivi notre étude en essayant d'obtenir un cœur ferrocényle peralkylé à deux branches, en positions 1,1' (**Figure 96**), afin de pouvoir étudier l'influence de l'oxydation du ferrocène sur le mésomorphisme.

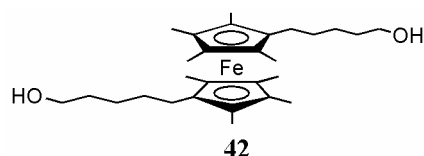


Figure 96 : Ferrocène octaméthylé à deux branches.

4.2 Synthèses et caractérisations

4.2.1 Synthèse du cœur 1,1' ferrocényle à deux branches

Pour synthétiser le dérivé **12**, nous avons suivi le schéma de synthèse qui est présenté sur la **Figure 97**. Le 1,1'-dihydroxyméthylényle ferrocène a été oxydé avec l'oxyde de manganèse pour conduire à **9**. La réaction de Wittig entre du bromure de (4-carboxybutyle) triphenylphosphonium et **9**, en présence de bis(triméthylsilyle) amide de lithium, a ensuite été réalisée pour donner **10**. L'estérification entre le monobenzyléther de benzoquinone et **10** en présence de DPTS et de DCC a donné **11**, qui a ensuite été simultanément réduit et déprotégé par hydrogénation catalytique sous 4 bars d'hydrogène pour donner **12**.

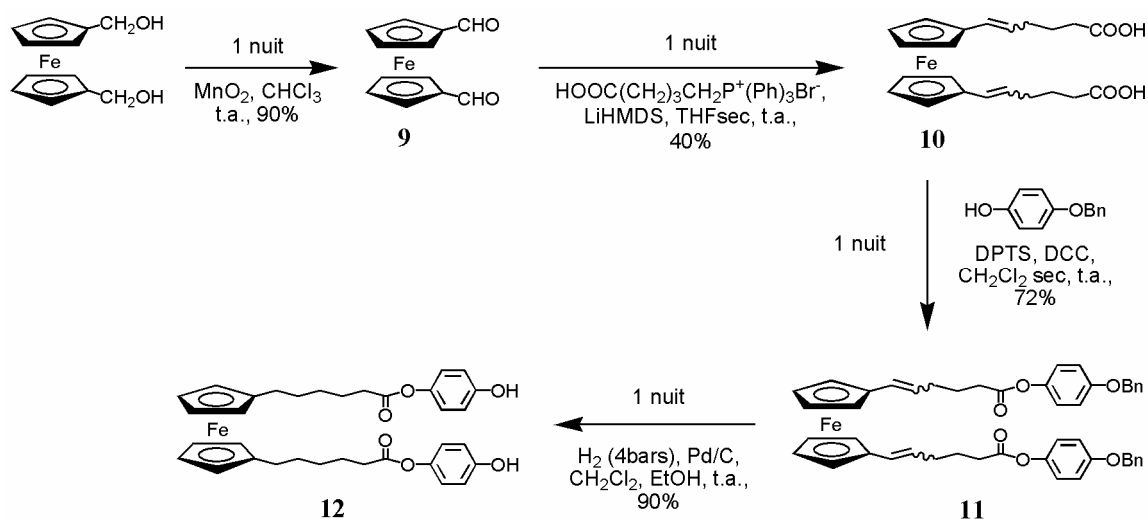


Figure 97 : Schéma de synthèse du ferrocène dialkylé **12**.

4.2.2 Synthèse des produits cibles

L'estérification de **12** avec **19** en présence de DCC et de DPTS dans le CH_2Cl_2 sec à température ambiante donne **29** (**Figure 98**).

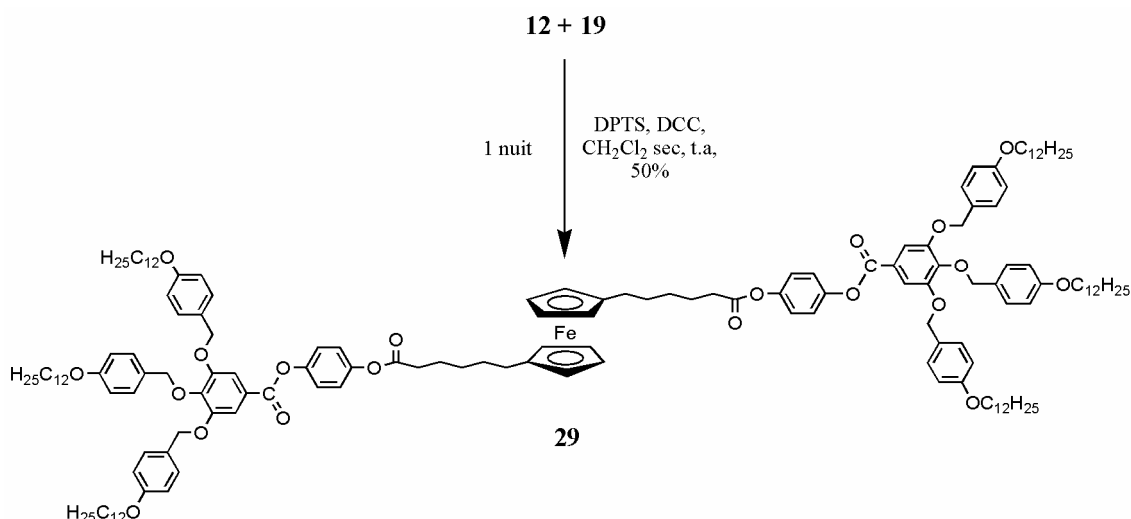


Figure 98 : Synthèse de 29 par estérification de l'acide 19 et de l'unité ferrocényle 12.

L'estérification de 12 avec 21 en présence de DCC et de DPTS dans le CH₂Cl₂ sec à température ambiante donne 30 (Figure 99).

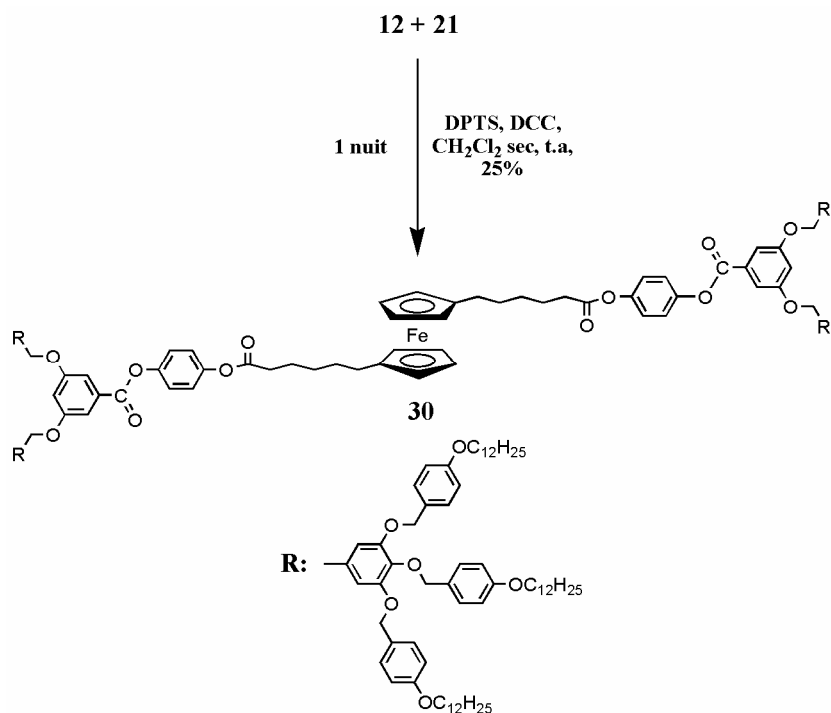


Figure 99 : Synthèse de 30 par estérification de l'acide 21 et de l'unité ferrocényle 12.

4.2.3 Synthèse du cœur 1,1'-ferrocényle perméthylé à deux branches

Pour obtenir 42, nous avons choisi la voie de synthèse décrite par Jutzi⁷⁹ qui est présentée sur la Figure 100. Nous avons fait réagir un mélange *cis*- et *trans*-2-bromo-2-butène avec du lithium métallique dans l'éther. Ensuite, nous avons effectué une addition du 6-caprolactone avec du buténylidène obtenu *in situ* pour obtenir 35. La déshydratation catalytique avec de l'acide *p*-toluènesulfonique suivie de la cyclisation intramoléculaire ont été effectuées pour mener à un mélange statistique de trois régio-isomères de 36. La protection de 36 avec du bromure de benzyle en présence d'hydrure de sodium dans le THF sec au reflux donne 37.

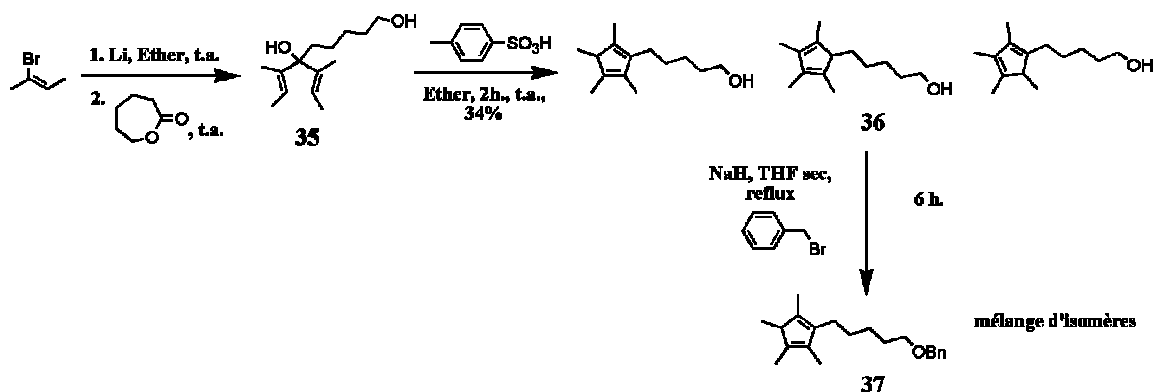


Figure 100 : Schéma de synthèse du précurseur 37.

Ensuite, une tentative pour obtenir **41** a été entreprise selon la voie classique décrite dans la littérature. Malheureusement, tous les essais ont échoués. Le schéma de synthèse est présenté sur la **Figure 101**.

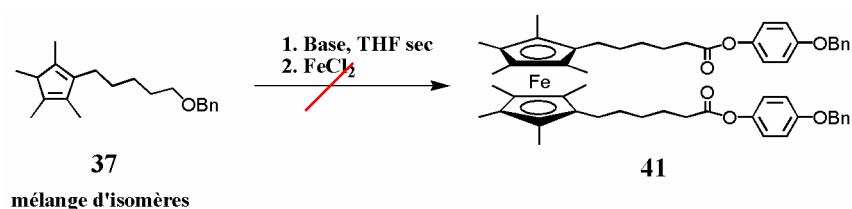


Figure 101 : Schéma de synthèse proposé pour obtenir 41.

Nous avons varié systématiquement les conditions de la réaction, notamment la température et le nombre d'équivalents de base (Tableau 8).

Tableau 8 : Variation systématique des conditions de la réaction en vue d'obtenir 41.

base	T ^a , °C		base, eq	Rendement
	deprotonation	FeCl ₂		
LDA, 2 M	-90	-78	1,5	-
LDA, 2 M	-78	-78	1,5	-
LDA, 2 M	-78	-60	1,5	-
LDA, 2 M	-78	-50	3,0	-
LDA, 2 M	-78	-10	3,0	-
LDA, 2 M	-78	0	3,0	-
LDA, 2 M	-78	t.a.	3,0	-
LDA in situ ⁸²	-78	-70	1,5	-
NaH, 55 %	-78	-65	1,5	-

^a Température d'addition de la base et de réactifs.

Ensuite, nous avons essayé une approche bien connue depuis la découverte du ferrocène,⁸⁰ la synthèse *in situ* du chlorure de Fe(II). La réaction entre du chlorure de Fe(III) et du fer métallique dans le THF sec au reflux nous permet d'obtenir du chlorure de Fe(II) qui est ensuite ajouté à l'anion de **37** à -60°C sous atmosphère inerte (**Figure 102**). Cette tentative n'a pas eu de succès.

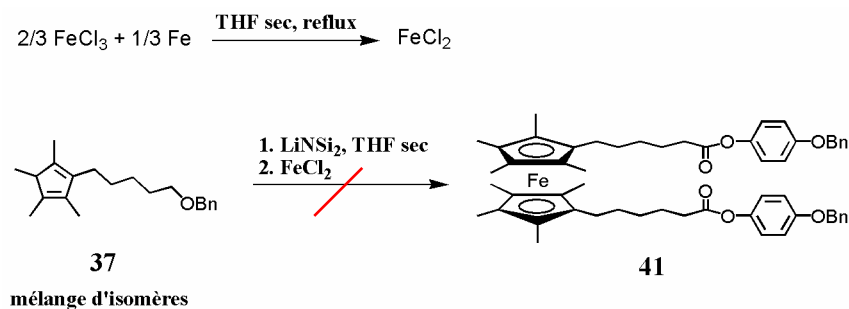


Figure 102 : Schéma de synthèse proposé pour obtenir 41.

Ayant compris que notre approche n'apporte pas le résultat désiré, nous avons changé la voie de synthèse. Toutefois, l'idée initiale nous a paru être correcte et nous avons décidé de modifier le mode de synthèse du précurseur **37**. Etant basé sur la réaction connue pour la synthèse du tétraméthyle cyclopentadiène substitué⁸¹, nous avons voulu diminuer le nombre d'étapes de synthèse. Pour ceci, nous avons essayé de remplacer le 6-caprolactone lors de la première étape par le 6-benzyloxyhexanoate d'éthyle **43** synthétisé par protection de l'alcool correspondant qui est commercial. La benzylation classique avec déprotonation par l'hydrure de sodium suivie par l'addition du bromure de benzyle (Figure 103 (a)) ou d'iodure de benzyle (Figure 103 (b)) a été essayée, mais sans résultat positif. Ensuite, des réactifs plus sophistiqués ont été utilisés. Tout d'abord, nous avons suivi une méthode permettant de générer l'iodure de benzyle *in situ* avec l'iodure de tétrabutyle ammonium (Figure 103 (c))⁸². Mais le produit benzylé n'a pas été obtenu. Puis, nous avons tenté une réaction utilisant le trichloroacetimidate de benzyle en présence de l'acide triflique⁸¹ (Figure 103 (d)). De nouveau, aucun résultat positif n'a été obtenu. La réaction de Mitsunobu a également été tentée mais sans succès (Figure 103 (e))⁸³.

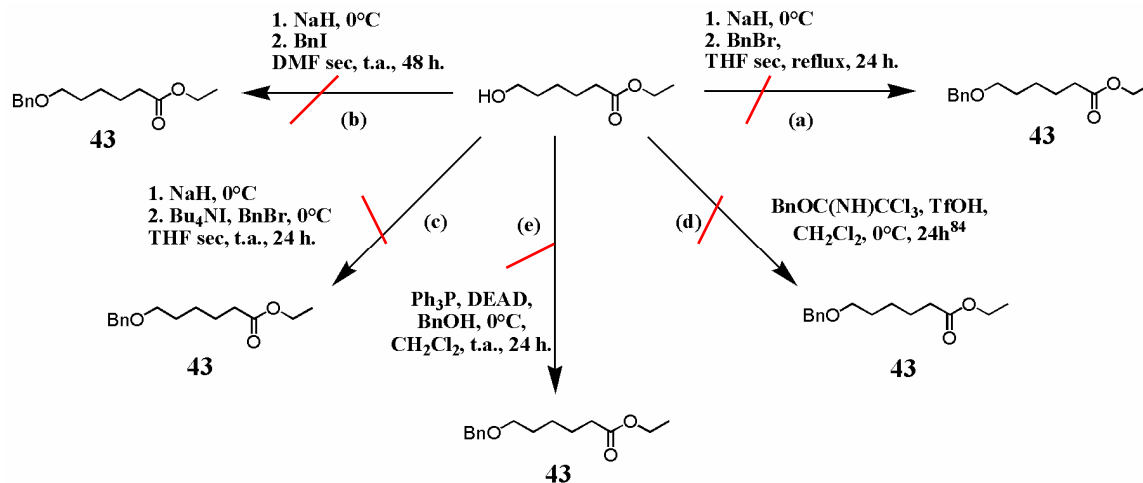


Figure 103 : Essais de synthèse pour obtenir 43.

Pour vérifier que la déprotonation de l'alcool de départ a lieu, nous avons utilisé une base plus forte (LDA) et nous avons également essayé de traiter la réaction avec l'iodure de méthyle (Figure 104). Nous avons constaté que l'alcool de départ est resté intacte.

Conclusion et perspectives

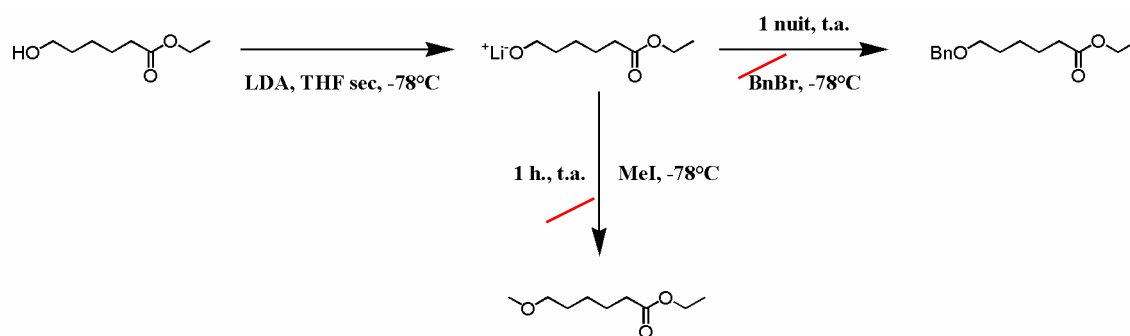


Figure 104 : Vérification de la déprotonation de l'alcool de départ.

Les variations des conditions pour la synthèse du 6-benzyloxyhexanoate d'éthyle sont décrites dans le **Tableau 9**.

Tableau 9 : Conditions de la synthèse de 43.

base	T ^a , °C		t, h. / T, °C / solvant ^b	Type de réactif	Rendement
	deprotonation	réactifs			
NaH, 55%	0	0	24 / t.a. / THF	BnBr	-
NaH, 55%	0	0	12 / t.a. / THF	Bu ₄ NI, BnBr	-
NaH, 55%	0	0	60 / t.a. / DMF	BnI	-
-	-	-10	24 / -10 / CH ₂ Cl ₂	BnOC(NH)CCl ₃ TfOH (cat.)	-
-	-	0	12 / 0 / CH ₂ Cl ₂	BnOC(NH)CCl ₃ TfOH (cat.)	-
-	-	0	12 / t.a. / CH ₂ Cl ₂	DEAD, Ph ₃ P, BnOH	-
LDA, in situ ⁸²	-78	-78	12 / t.a. / THF	BnBr	-

^a Température d'addition de la base et des réactifs. ^b Durée, température et solvant de réaction.

La série d'expériences négatives décrite ci-dessus nous a incité à changer le groupe protecteur. Nous nous sommes orientés vers le *t*-butyle diméthylesilyle selon un procédé connu⁷⁰. L'alcool de départ a été protégé par l'action du chlorure de *t*-butyle diméthylesilyle en présence de DMAP et de triéthyle amine dans le CH₂Cl₂ (Figure 105).

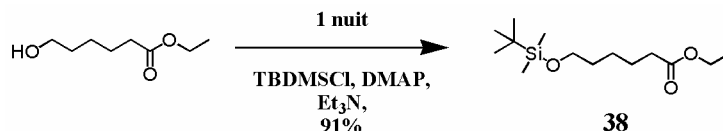


Figure 105 : Protection de l'alcool du départ.

Puis, nous avons fait réagir **38** avec un mélange de *cis*- et de *trans*-2-bromo-2-butène selon le schéma représenté sur la Figure 106. Après une addition de deux molécules de buténylidène à **38** et sa déshydratation suivie d'une cyclisation intramoléculaire nous obtenons **40**.

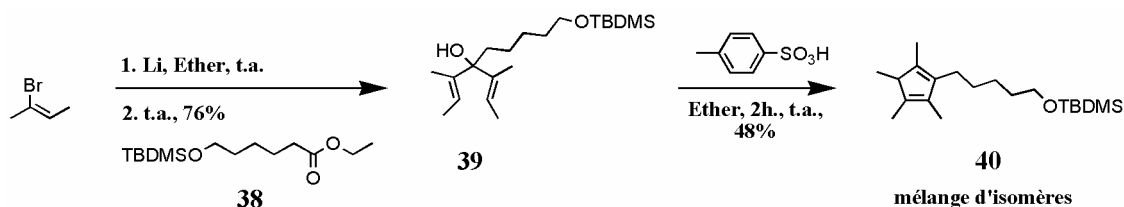


Figure 106 : Schéma de la synthèse de 40.

Les changements apportés pour la synthèse de **44** à partir de **40** n'ont pas donné de résultat positif (Figure 107).

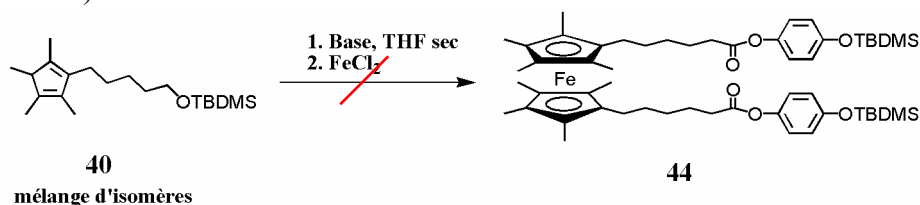


Figure 107 : Synthèse de 44.

La liste des procédures utilisées est donnée dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Conditions pour la synthèse de 44.

base	T ^a , °C		base, eq	Rendement
	deprotonation	FeCl ₂		
LDA <i>in situ</i> ⁸²	-78	-70	1,5	-
BuLi, 1,6 M	-78	-70	1,8	-
LiHMDS	-78	-70	1,5	-
<i>t</i> -BuOK	-78	-70	1,5	-

^aTempérature d'addition de la base et des réactifs.

Pour vérifier que la deprotonation du dérivé cyclopentadiényle a lieu, nous avons fait réagir le mélange réactionnel de **40** avec une base dans de l'eau deutérée. L'intégration du multiplet correspondant aux protons 5 et 6 (Figure 108) n'a pas subi de changement après le traitement avec D₂O.

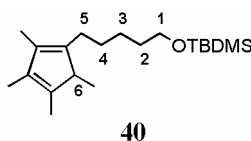


Figure 108 : Enumération des protons de 40.

La réaction de **40** avec du chlorure de Fe(II) généré *in situ* a été tentée en présence de *t*-BuOK dans le THF sec. Cette réaction n'a pas conduit à **44** (Figure 109).

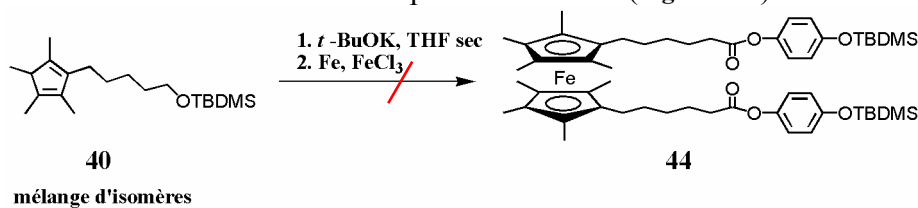


Figure 109 : Synthèse de 44.

4.3 Conclusion

La première partie de ce chapitre nous a permis de développer des nouvelles structures pour envisager l'élaboration de matériaux mésomorphes du ferrocène. Les raisons pour lesquelles **29** et **30** ne sont pas mésomorphes restent inconnues. On pourrait toutefois envisager l'explication suivante : de nombreux exemples dans la littérature ont démontré que des ferrocènes di- et tri-substitués au sein d'une structure mésomorphe développent principalement des phases lamellaires (SmA, SmC) et/ou nématiques. Ceci est probablement dû aux interactions entre les entités ferrocényles volumineuses qui empêchent l'organisation des molécules dans des phases plus ordrées. En même temps, dans notre thèse (Chapitre 3), nous avons postulé une organisation supramoléculaire pour **27** et **28** dans une phase colonnaire hexagonale où les molécules s'organiseraient de manière « tête-bêche » au sein des colonnes neutralisant ainsi le moment dipolaire créé par la substitution du ferrocène. Bien entendu, les dendrimères poly(benzyléthers) restent les principaux acteurs pour générer les propriétés liquides-cristallines.

Dans le cas des composés **29** et **30**, le ferrocène se situe entre deux dendrimères poly(benzyléthers); de ce fait, on ne peut plus concevoir une organisation « tête-bêche » des molécules. Les deux groupements dendritiques adoptent probablement une conformation *trans* (au niveau du ferrocène). Il est alors difficilement envisageable d'avoir une superposition des ferrocènes (micro ségrégation au centre d'une colonne) d'où l'absence de mésomorphisme.

On pourrait également avancer que pour obtenir une organisation en colonnes, il nous faudrait orienter les molécules de telle manière à ce qu'elles remplissent tout l'espace

disponible au sein de la colonne. Ceci nous paraît difficilement imaginable car une substitution du type 1,1' du cœur ferrocényle ne nous permettrait qu'une interdigitation partielle des chaînes aliphatiques entre les molécules voisines des couches successives. Cette situation gênerait les interactions intermoléculaires nécessaires pour l'obtention du mésomorphisme.

La deuxième partie de ce chapitre nous a révélé des problèmes de synthèse du ferrocène peralkylé qui restent non résolus malgré des précédents.

5. Conclusion et perspectives

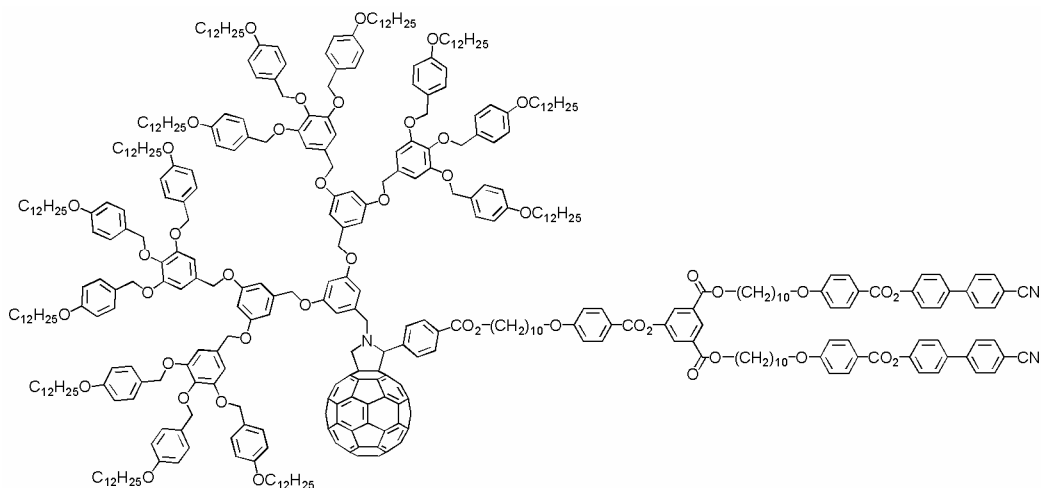
Nous avons synthétisé des composés du ferrocène monoalkylé, dialkylé et peralkylé (Chapitres 2 et 3). Ces derniers ont été oxydés par la suite afin de mettre en évidence l'influence de l'état d'oxydation du ferrocène sur les propriétés mésomorphes.

Dans le cadre de ce travail, nous avons réussi la synthèse de trois ferrocènes différemment substitués, les composés **4**, **8** et **12**, qui ont été estérifiés avec des dendrimères poly(benzyléthers). L'organisation dans le cristal a été mise en évidence pour **4** et **8** grâce à une analyse radiocristallographique. Ces résultats ont permis de proposer des modèles d'organisation supramoléculaire pour les ferrocénomésogènes **27** et **28** (Chapitre 3). Les propriétés mésomorphes de **27** et **28** et de **31-34** ont été étudiées par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et microscopie à lumière polarisée (POM). De plus, les produits **27**, **28** et **30** ont été caractérisés par diffraction des rayons X (analyse de poudre). Les produits oxydés **33** et **34** n'ont pas démontré de propriétés liquides-cristallines (Chapitre 3).

Nous avons également synthétisé deux dérivés du ferrocène dialkylé en positions 1,1', **30** et **31**. Malheureusement, ces composés n'ont pas présenté de propriétés mésomorphes.

Le but principal de ce travail a été atteint et des nouveaux ferrocénomésogènes développant une phase colonnaire hexagonale ont été synthétisés. A notre connaissance, les ferrocénomésogènes obtenus sont les premiers dendrimères contenant du ferrocène à présenter ce type de phase mésomorphe. Nous espérons que ce travail contribuera à ouvrir la voie à la conception de nouvelles architectures moléculaires basées sur le ferrocène ainsi qu'à des applications potentielles, car tous nos produits liquides-cristallins sont mésomorphes en-dessous de 100°C.

Il pourrait être envisagé de mélanger nos composés colonnaires contenant le groupement donneur ferrocényle avec d'autres composés colonnaires mais contenant un groupement accepteur, comme le fullerène (**structure ci-dessous**). Les matériaux mésomorphes résultants devraient présenter un transfert d'électrons photoinduits.



Une autre perspective serait la préparation d'un mélange de produits obtenus durant notre travail de thèse avec un accepteur d'électrons cristallin, comme par exemple un pérylène diimide. Le mélange devrait remplir les deux conditions indispensables au photovoltaïsme : la génération photoinduite de charges et le transfert des charges ainsi créés⁶⁶.

6. Partie expérimentale

6.1 Généralités

6.1.1 Solvants et gaz

Solvants

Les solvants utilisés pour les synthèses ont été séchés et distillés préalablement selon les méthodes suivantes : le CH₂Cl₂ est préséché sur MgSO₄ puis distillé sur P₂O₅, le THF est préséché sur KOH puis distillé sur K/benzophénone, l'éther est distillé sur NaH, l'acétone est préséchée et distillée sur K₂CO₃. Les solvants pour les réactions ont été utilisés directement après purification. Pour les extractions et purifications (colonne sur gel, précipitation et cristallisation) les solvants de qualité technique de la provenance de REACTOLAB SA sont utilisés, sauf pour les dernières étapes.

Pour les purifications des produits finaux et des acides de deuxième et troisième générations, les solvants des qualités suivantes sont utilisés : acétone, Acros, p.a., éthanol, Merck, p.a., DMF, Fluka, puriss, et méthanol, Acros, p.a.

Gaz

L'argon (Ar type 46), l'azote (N₂ type 45) et l'hydrogène (H₂) proviennent de la société Carbagas.

6.1.2 Qualité des produits chimiques

Substances	Abréviations	Qualité
Acide <i>p</i> -toluènesulfonique monohydraté	PTSA	Acros, 99%
Acide sulfamique		Aldrich, 99,99%
2-Bromo-2-butène (cis et trans)		Aldrich, 98%
1-Bromododécane		Acros, 98%
Bromure de benzyle		Fluka, purum >98%
Bromure de phosphore		Fluka, 98%
(4-carboxybutyle) triphénylphosphonium		Fluka, ≥99%
6-Caprolactone monomère		Fluka, purum ≥99%
Carbonate de potassium		Technique
Chlorite de sodium		Aldrich
Chloroforme		Acros, 99,8%
Chlorure d'ammonium		Technique
Chlorure de fer(II) anhydre		Riedel-de-Haën
Chlorure de <i>tert</i> -butyldiméthylsilyle	TBDMS	Fluka, purum ≥95%
Chlorure de thionyle		Fluka, ≥99%
1,1'-diméthanol de ferrocène		Aldrich, 98%
2,6-di- <i>tert</i> -butylpyridine	DTBP	Acros, 97%
Diméthylformamide	DMF	Fluka, puriss ~99%
N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide	DCC	Fluka, puriss ~99%
N,N'-diméthylaminopyridine	DMAP	Fluka, puriss ~99%
N,N'-diméthylaminopyridinium d'acide	DPTS	Produit de synthèse
Ether-couronne (18-crown-6)	18C6	Fluka, purum ~99%
Ferrocène décaméthylé		Acros
Gallate de méthyle		Aldrich, 97%

Substances	Abréviations	Qualité
6-hydroxy-hexanoate d'éthyle		Aldrich, 97%
Hydrogénocarbonate de sodium		Technique
Hydroquinone monobenzylé		Fluka, purum ~99%
4-Hydroxybenzoate de méthyle		Fluka, puriss 99%
Hydroxyde de sodium		Carlo Erba, >97%
Hydruure de lithium d'aluminium		Fluka, ≥97%
Hydruure de sodium		Fluka, purum
Lithium		Aldrich, 98%
Lithium diisopropylamide	LDA	Fluka, ~2M dans THF,
Manganate de barium		Fluka, 90%
Oxyde de manganèse (IV)		Fluka, ≥90%
Palladium sur charbon actif	Pd/C	Fluka, puriss
Phosphoroxychloride		Fluka, 99%
4-Pyrrolidinopyridine	4-Ppy	Fluka, ≥98%
Sulfate de magnésium		SDS, Technique
Bis(triméthylsilyl)amidure de lithium	LiHMDS	Aldrich, 1M dans THF
Tosylate d'argent anhydre	TosOAg	Fluka, purum >96%
Triéthylamine		Fluka, puriss.p.a.

6.1.3 Méthodes analytiques et équipements

Chromatographie sur couche mince (CCM)

Les CCM sont effectuées sur des feuilles d'aluminium recouvertes de 0,2 mm de gel de silice 60F₂₅₄ de Merck.

Chromatographie sur colonne (CC)

Les chromatographies sur colonne sont effectuées à l'aide de gel de silice Brunschwig 60 Å de granulométrie 63-200 mesh (0,063-0,200 mm). Les éluants et les proportions respectives pour chaque produit sont décrits dans la partie expérimentale. Pour certains produits sensibles à l'oxydation, la chromatographie par perméation de gel avec une phase stationnaire Bio-Beads S-X3 ou S-X1 préparée dans du THF puriss a été utilisée.

Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les chromatographies sont effectuées avec une pompe HPLC Waters 510 équipée d'un four thermostatisable maintenu à 35°C, d'un détecteur à réfractométrie différentielle Waters 410 et d'un détecteur UV Waters 2487 Dual λ Absorbance Detection. Deux colonnes sont connectées en série, l'une contient une phase stationnaire Styragel HR 2 (500 Å) et l'autre une phase Styragel HR 4 (10⁴ Å). Le solvant d'éluion est le THF de qualité HPLC. Chaque injection est effectuée avec un débit de 1 ml/min pour des échantillons de 20 µl. Les chromatogrammes sont enregistrés par le logiciel Empower (Waters). Les poids moléculaires et les indices de polydispersité sont déterminés par rapport aux temps de rétention de standards polystyrènes Shodex (Showa Denko K.K.) de masses moléculaires connues.

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les mesures RMN ^1H à 200 MHz sont effectuées avec un spectromètre Gemini XL-200 de Varian et les spectres RMN ^1H à 400 MHz sont effectués avec un spectromètre Bruker Avance-400 à 298K. La fréquence de mesure et le solvant sont précisés entre parenthèses dans chaque cas. Les solvants deutérés proviennent de Cambridge Isotope Laboratories. Le standard interne pour les spectres du proton [^1H] : TMS ($\delta = 0,00$ ppm), CDCl_3 ($\delta = 7,26$ ppm), d_6 -acétone ($\delta 2,04$ ppm) et CD_2Cl_2 ($\delta 5,03$ ppm). Les déplacements chimiques sont donnés en ppm dans l'ordre décroissant. La multiplicité des signaux est donnée avec les abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), quint (quintuplet) et m (multiplet), et pr (partiellement résolu).

Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires sont effectuées par le laboratoire de chimie pharmaceutique de l'université de Genève (service de microchimie) ou/et par les laboratoires de microanalyses de l'école Polytechnique Fédérale de Zurich (Microelementarisches Laboratorium, ETH Zürich).

Microscopie à lumière polarisée (POM)

Les observations par microscopie à lumière polarisée sont réalisées avec un microscope Axioskop Zeiss équipé d'une platine chauffante Linkam THMS 600 raccordée au processeur Linkam TMS 93. Les photographies sont prises à l'aide d'une caméra Fujix Digital Camera HC-300Z.

Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

Les mesures de DSC ont été effectuées dans une cellule de mesure METTLER DSC 822. Avant chaque mesure, l'étalonnage du système est vérifié avec un échantillon d'indium. Les échantillons (2-4 mg) sont placés dans un creuset en aluminium sous un courant d'azote et d'hélium comme gaz de balayage. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les températures de transition sont déterminées par la méthode des tangentes (onset) et les enthalpies de transition sont données par l'intégration des pics.

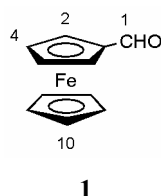
Diffraction des rayons X

Les composés analysés par diffraction des rayons X ont été étudiés au LPS (Université de Paris sud, Orsay). Le montage suivant a été utilisé : un faisceau produit par un générateur composé d'une anticathode en cuivre est réfléchi sur un monochromateur en graphite pyrolitique doublement courbé sélectionnant la raie $\text{K}\alpha_1$ du cuivre ($1,542 \text{ \AA}$). Un collimateur donne un faisceau parallèle de section $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ à la position de l'échantillon. Les diffractogrammes sont enregistrés sur des plaques couvertes d'une couche photosensible HPLET. Les échantillons sont introduits dans un capillaire en verre de Lindeman ($0,5$ ou 1 mm de diamètre) scellé. Les capillaires sont placés dans un four qui donne un gradient contrôlé de température le long de l'axe du capillaire.

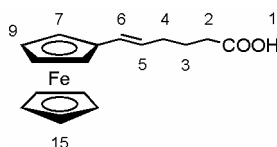
Synthèse

Réactifs préparés selon la littérature

Substances	Références
1	84
5	85
9	86
35,36	79
38	70

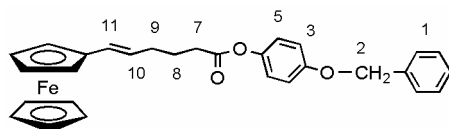


A une solution de 3,00 g (0,016 mol) de ferrocène dans 50 ml de CH₂Cl₂ sec, un mélange de 5,80 ml (5,48 g, 0,075 mol) de DMF et de 3,58 ml (6,00 g, 0,039 mol) de POCl₃ est ajouté goutte à goutte. La réaction est laissée sous agitation pendant une nuit à reflux. Le solvant est éliminé, et le résidu solide purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂). **1** est obtenu avec un rendement de 53% (1,05 g). 1,27 g de ferrocène sont récupérés. R_f=0,33 (CH₂Cl₂). **RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃):** 9,97 (s, 1H, H1) ; 4,80 (s, 2H, H2) ; 4,61 (s, 2H, H4) ; 4,28 (s, 5H, H10).



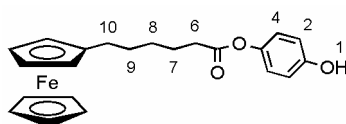
A une suspension de 4,43 g (0,010 mol) de bromure de (4-carboxybutyle) triphénylphosphonium dans 30 ml de THF sec, 25 ml (0,025 mol) d'une solution 1M dans le THF de bis(triméthylsilyle)amide de lithium sont ajoutés goutte à goutte sous atmosphère d'argon (changement de couleur : rouge). Le mélange est agité 20 min et une solution de 1,04 g (0,005 mol) de **1** dans 20 ml de THF sec est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation une heure à température ambiante. Puis, le solvant est évaporé à sec. Ensuite, 30 ml de NaOH 5M, 50 ml d'eau et 100 ml d'éther sont ajoutés et la phase organique est séparée. La phase aqueuse est acidifiée avec une solution d'HCl 10% jusqu'à pH=7 et extraite avec de l'AcOEt (150 ml). La phase aqueuse est acidifiée de nouveau jusqu'à un pH=2 et extraite encore une fois au même solvant (100 ml). Les phases organiques réunies sont lavées à l'eau, séchées sur MgSO₄ et évaporées à sec. Le résidu est purifié par CC conditionnée avec 1% de Et₃N (éluant : hexane/AcOEt 3 :1). **2** est obtenu avec un rendement de 93% en huile jaune foncée (1,35 g). R_f=0,38 (Hexane/AcOEt/Et₃N 2 :1 :0,5%vol.). **RMN**

^1H (200 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) : 8,34 (s, 1H, H1) ; 6,11-6,03 (m, 1H, H6) ; 5,78 (dt, 1H, *trans*-H5) ; 5,45 (dt, 1H, *cis*-H5) ; 4,10-4,07 (m, 7H, $1',\alpha\text{-HCp}$) ; 4,02 (t, 2H, $\beta\text{-HCp}$) ; 2,42-2,29 (m, 4H, H2,4) ; 1,81-1,72 (m, 2H, H3).



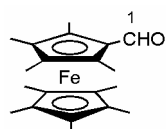
3

1,35 g (0,0045 mol) de **2** avec 1,32 g (0,0045 mol) de DPTS et 1,11 g (0,0054 mol) de DCC sont dissous dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec (passé préalablement à travers une colonne d'alumine basique). La solution jaune clair est agitée 15 min. Ensuite, 1,08 g (0,0054 mol) de benzoquinone monobenzyléther sont ajoutés. La réaction est laissée sous agitation une heure à température ambiante. Le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC conditionnée avec 1% de Et_3N (éluant : hexane/AcOEt 2 :1, $R_f=0,8$). **3** est obtenu avec un rendement de 90% (1,45 g). $\text{RMN } ^1\text{H}$ (200 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) : 7,51-7,31 (m, 5H, H1) ; 7,05-7,02 (m, 4H, AA'BB' pr, H3,5) ; 6,20-6,11 (m, 1H, H11) ; 5,87 (dt, 1H, *trans*-H10) ; 5,83 (dt, 1H, *cis*-H10) ; 5,11 (s, 2H, H2) ; 4,10-4,07 (m, 7H, $1',\alpha\text{-HCp}$) ; 4,02 (t, 2H, $\beta\text{-HCp}$) ; 2,65-2,59 (t, 2H, H7) ; 2,26-2,19 (dt, 2H, H9) ; 1,91-1,81 (m, 2H, H8).



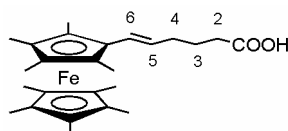
4

0,22 g (10% en masse de produit) de Pd/C sont ajoutés à une solution de 2,17 g (0,045 mol) de **3** dans 25 ml de CH_2Cl_2 sec (passé préalablement à travers une colonne d'alumine basique) et quelques ml d'éthanol. Le mélange est placé dans un réacteur d'hydrogénation, chargé à 4 bars d'hydrogène, et laissé sous agitation à température ambiante pendant une nuit. Ensuite, le mélange est filtré sur célite et le solvant est éliminé. Le résidu solide est purifié par CC conditionnée avec 1% de Et_3N (éluant : hexane/AcOEt 2 :1, $R_f=0,39$). **4** est obtenu comme solide jaune clair avec un rendement de 90% (1,59 g). Cristallisé dans l'éthanol. P.F. : 106-107°C. $\text{RMN } ^1\text{H}$ (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) : 8,35 (s, 1H, H1) ; 6,93 (m, 2H, AA'BB' pr, H4) ; 6,84 (m, 2H, AA'BB' pr, H2) ; 4,11 (m, 7H, $1',\beta\text{-HCp}$) ; 4,04 (t, 2H, $\alpha\text{-HCp}$, $J=1,80\text{Hz}$) ; 2,55 (t, 2H, H6, $J^3=7,38\text{Hz}$) ; 2,40 (t, 2H, H10, $J^3=7,66\text{Hz}$) ; 7,64 (quint, 2H, H7, $J^3=7,51\text{Hz}$) ; 1,63-1,42 (m, 4H, H8,9).



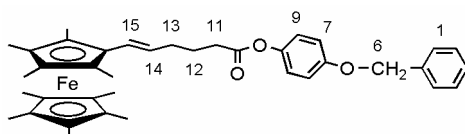
5

A une solution de 2,00 g (0,006 mol) de ferrocène decaméthylé dans 50 ml de benzène sec, 7,69 g (0,030 mol) de manganate de baryum sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité aux ultrasons pendant deux heures à température ambiante. La masse réactionnelle est filtrée à travers célite ; la célite est lavée avec du toluène et de l'AcOEt. Le solvant est évaporé et le résidu solide rouge foncé est purifié par CC (éluant : AcOEt/Hexane 1 :3, $R_f=0,56$). **5** est obtenu avec un rendement de 26% (0,53 g). $\text{RMN } ^1\text{H}$ (200 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) : 10,01 (s, 1H, H1) ; 1,98 (s, 6H, $\alpha\text{-CH}_3$) ; 1,78 (s, 6H, $\beta\text{-CH}_3$) ; 1,65 (s, 15H, $1'\text{-CH}_3$).



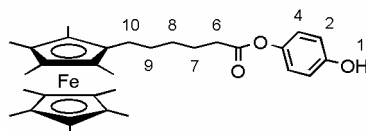
6

A une suspension de 1,58 g (0,0035 mol) de bromure de (4-carboxybutyle) triphénylphosphonium dans 20 ml de THF sec, 7,4 ml (0,0074 mol) d'une solution 1M dans le THF de bis (triméthylsilyle) amide de lithium sont ajoutés goutte à goutte sous atmosphère d'argon (changement de couleur : rouge). Le mélange est agité 20 min. Ensuite, une solution de 0,53 g (0,0016 mol) de **5** dans 10 ml de THF sec est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante une heure et évaporé à sec. Puis, 10 ml de NaOH 5M, 20 ml d'eau et 50 ml d'éther sont ajoutés et la phase organique est séparée. La phase aqueuse est acidifiée avec une solution d'HCl 10% jusqu'à pH=7 et extraite avec de l'AcOEt (75 ml). La phase aqueuse est de nouveau acidifiée jusqu'à un pH=2 et extraite encore une fois avec le même solvant (50 ml). Les phases organiques réunies sont lavées à l'eau, séchées sur MgSO₄ et évaporées à sec. Le résidu est purifié par CC conditionnée avec 1% de Et₃N (éluant : hexane/AcOEt 3 :1, R_f=0,48). **6** est obtenu avec le rendement quantitatif en cristaux orange (0,66 g). **RMN ¹H (200 MHz, CD₂Cl₂)** : 6,10 (d, 1H, H6) ; 5,73 (dt, 1H, H5) ; 2,68 (t, 2H, H2) ; 2,33-2,27 (m, 2H, H4) ; 1,98-1,91 (m, 2H, H3) ; 1,80-1,60 (m, 27H, CH₃Cp).



7

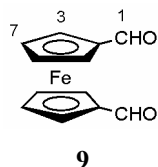
0,66 g (0,0016 mol) de **6**, 0,47 g (0,0016 mol) de DPTS et 0,39 g (0,0019 mol) de DCC sont dissous dans 10 ml de CH₂Cl₂ sec (passé préalablement à travers une colonne d'alumine basique). La solution jaune clair est agitée 15 min. Ensuite, 0,38 g (0,0019 mol) de benzoquinone monobenzyléther sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité une heure à température ambiante. Puis, le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC conditionnée avec 1% de Et₃N (éluant : hexane/AcOEt 2 :1, R_f=0,8). **7** est obtenu avec un rendement de 72% (0,68 g). **RMN ¹H (200 MHz, CD₂Cl₂)** : 7,51-7,38 (m, 5H, H1) ; 7,16 (d, 2H, H9) ; 7,12 (d, 2H, H7) ; 6,10 (d, 1H, H15) ; 5,73 (dt, 1H, H14) ; 5,21 (s, 2H, H6) ; 2,68 (t, 2H, H11) ; 2,33-2,27 (m, 2H, H13) ; 1,98-1,91 (m, 2H, H12) ; 1,80-1,60 (m, 27H, α,β,1'-CH₃).



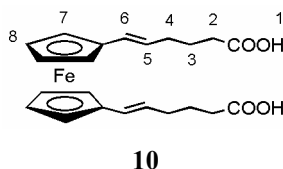
8

0,09 g (10% en masse de produit) de Pd/C sont ajoutés à une solution de 0,91 g (0,0015 mol) de **7** dans 15 ml de CH₂Cl₂ sec (passé préalablement à travers une colonne d'alumine basique) et quelques ml d'éthanol. Le mélange est placé dans un réacteur d'hydrogénation, chargé à 4 bars d'hydrogène, et laissé sous agitation une nuit à température ambiante. Ensuite, le mélange est filtré sur célite et le solvant est évaporé. Le résidu solide est purifié par CC conditionnée avec 1% de Et₃N (éluant : hexane/AcOEt 3 :1, R_f=0,43). **12** est obtenu avec un

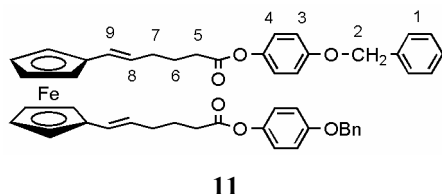
rendement de 80% en solide jaune (0,62 g). Cristallisé dans un mélange acétone/heptane 1 :1. P.F. : 134-136°C. **RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃)** : 6,96 (d, 2H, H4) ; 6,82 (d, 2H, H2) ; 4,85 (s, 1H, H1) ; 2,53 (t, 2H, H6) ; 1,75-1,70 (m, 2H, H10) ; 1,52-1,22 (m, 33H, CpCH₃,H7) ; (m, 4H, H8,9). **Anal. élém.** : calc. pour C₃₁H₄₂O₃Fe (518,51) : C, 71,81 ; H, 8,16 % ; trouvé : C, 71,65 ; H, 8,21%.



A une solution de 0,50 g (0,002 mol) de 1,1'- diméthanol ferrocène dans 50 ml de CHCl₃ sec, 2,21 g (0,025 mol) d'oxyde de manganèse (IV) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité une nuit à température ambiante. La réaction est filtrée à travers célite ; la célite est lavée avec de l'éther et le solvant est évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par CC (éluant : Heptane/AcOEt 1 :1, R_f=0,69). **9** est obtenu avec un rendement de 90% (0,44 g). **RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃)**: 9,95 (s, 2H, H1) ; 4,88 (s, 2H, α-HCp) ; 4,67 (s, 2H, β-HCp).

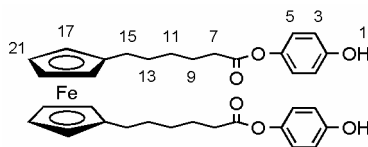


A une suspension de 1,98 g (0,0045 mol) de bromure de (4-carboxybutyle) triphénylphosphonium dans 15 ml de THF sec, 9 ml (0,0090 mol) d'une solution 1M dans le THF de bis (triméthylsilyle)amide de lithium sont ajoutés goutte à goutte sous atmosphère d'argon à température ambiante (changement de couleur : rouge). Le mélange est agité 20 min. Ensuite, une solution de 0,44 g (0,0018 mol) de **9** dans 10 ml de THF sec est ajoutée goutte à goutte (changement de couleur : jaune). Le milieu réactionnel est laissé sous agitation une nuit à température ambiante. Puis, 70 ml d'éther et 70 ml d'eau sont ajoutés et la phase organique est séparée. La phase aqueuse est extraite avec de l'AcOEt (150 ml), acidifiée avec une solution d'HCl 10% jusqu'à pH=6 et extraite de nouveau avec de l'AcOEt (100 ml). Les phases organiques réunies sont lavées à l'eau, séchées sur MgSO₄ et évaporées à sec. Le résidu solide est purifié par CC conditionnée avec 1% de Et₃N (éluant : AcOEt puis AcOEt/Ether 1 :1). **10** est obtenu avec un rendement de 40% (0,30 g). R_f = 0,40 (AcOEt/Ether 1 :1). **RMN ¹H (200 MHz, (CD₃)₂CO)** : 8,34 (s, 2H, H1) ; 6,19 (d, 2H, H6) ; 5,87 (dt, 2H, *trans*- H5) ; 5,83 (dt, 2H, *cis*-H5) ; 4,28-4,25 (m, 4H, α-HCp) ; 4,16-4,12 (m, 4H, β-HCp) ; 2,63 (t, 4H, H2) ; 2,26-2,19 (dt, 4H, H4) ; 1,90-1,82 (m, 4H, H3).

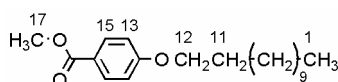


0,30 g (0,0007 mol) de **10** avec 0,43 g (0,0015 mol) de DPTS et 0,36 g (0,0018 mol) de DCC sont dissous dans 10 ml de CH₂Cl₂ sec (passé préalablement à travers une colonne d'alumine basique). La solution jaune est agitée 15 min. Puis, 0,35 g (0,0018 mol) de benzoquinone monobenzyléther sont ajoutés. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation une nuit à

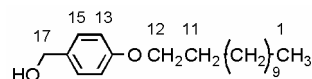
température ambiante. Ensuite, le solvant est éliminé et le produit est purifié par CC conditionnée avec 1% de Et₃N (éluant : CH₂Cl₂ puis AcOEt/Ether 1 : 1). **11** est obtenu avec un rendement de 72% (0,41 g). **RMN ¹H (200 MHz, (CD₃)₂CO)** : 7,51-7,31 (m, 10H, H1) ; 7,05-7,03 (m, 8H, AA'BB' pr, H3,4) ; 6,20-6,13 (m, 2H, H9) ; 5,87 (dt, 2H, *trans*- H8) ; 5,83 (dt, 2H, *cis*-H8) ; 5,12 (s, 4H, H2) ; 4,28-4,25 (m, 4H, α-HCp) ; 4,16-4,12 (m, 4H, β-HCp) ; 2,63 (t, 4H, H5) ; 2,26-2,19 (dt, 4H, H7) ; 1,90-1,82 (m, 4H, H6).

**12**

0,03 g (10% en masse de produit) de Pd/C sont ajoutés à une solution de 0,33 g (0,43 mol) de **11** dans 20 ml de CH₂Cl₂ sec (passé préalablement à travers une colonne d'alumine basique) et quelques ml d'éthanol. Le mélange est placé dans un réacteur d'hydrogénation, chargé à 4 bars d'hydrogène, et laissé sous agitation une nuit à température ambiante. Ensuite, la masse réactionnelle est filtrée sur célite et le solvant est éliminé. **12** est obtenu comme solide jaune avec un rendement de 90% (0,23 g). R_f=0,63 (heptane/AcOEt 1 : 1). **RMN ¹H (200 MHz, (CD₃)₂CO)** : 8,35 (s, 2H, H1) ; 6,93 (d, AA' p.r., 2H, H5) ; 6,84 (d, AA' p.r., 2H, H3) ; 4,03 (t, 4H, β-HCp, J³=1,76Hz) ; 4,00 (t, 4H, α-HCp, J³=1,76Hz) ; 2,55 (t, 4H, H7, J³=7,38Hz) ; 2,40 (t, 4H, H15, J³=7,61Hz) ; 1,75 (quant, 4H, H9, J³=7,48Hz) ; 1,62-1,42 (m, 8H, H11,13).

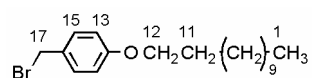
**13 (ester G0)**

50,00 g (0,329 mol) de 4-hydroxybenzoate de méthyle, 138,00 g (1,000 mol) de K₂CO₃ broyé et une pointe de spatule de 18C6 (0,25% mol) sont dissous dans 500 ml d'acétone sec. Le mélange est agité 30 min. sous atmosphère d'argon. Ensuite, 153 ml (159,80 g, 0,641 mol) de 1-bromododécane sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange réactionnel est porté à reflux une nuit. Puis, la masse réactionnelle est filtrée (afin d'éliminer le K₂CO₃) et le sel est lavé à l'éther. Le solvant est évaporé, 500 ml d'eau déminéralisée sont ajoutés et le produit est extrait à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le produit est recristallisé dans 800 ml d'hexane. **13** est obtenu avec un rendement de 92% (97,27 g). **RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃)** : 7,98 (d, 2H, H15) ; 6,90 (d, 2H, H13) ; 4,00 (t, 2H, H12) ; 3,88 (s, 3H, H17) ; 1,80-1,76 (m, 2H, H11) ; 1,49-1,27 (m, 18H, H aliphatiques) ; 0,88 (t, 3H, H1).

**14 (alcool G0)**

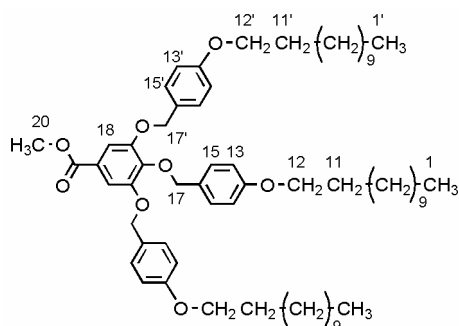
4,70 g (0,124 mol) de LiAlH₄ sont dissous dans 100 ml de THF sec sous atmosphère d'argon. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace. Une solution de 25,72 g (0,080 mol) de **13** dans 120 ml de THF sec est ajoutée goutte à goutte. A la fin de l'addition, la solution est agitée 2 h. à température ambiante. L'excès d'hydrure est détruit par addition d'eau jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'hydrogène. La solution est diluée avec 200 ml d'eau déminéralisée et acidifiée avec du HCl 2N. Le produit est extrait à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le produit est recristallisé

dans l'hexane. **14** est obtenu avec un rendement de 98% (22,95 g). **RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃)** : 7,28 (d, 2H, H15) ; 6,93 (d, 2H, H13) ; 4,64 (s, 2H, H17) ; 3,97 (t, 2H, H12) ; 1,86-1,72 (m, 2H, H11) ; 1,40-1,28 (m, 18H, H aliphatiques) ; 0,90 (t, 3H, H1).



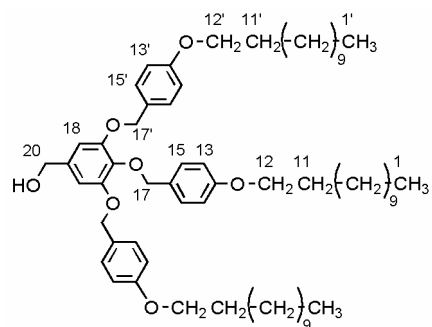
15 (bromure G0)

Une solution de 22,95 g (0,079 mol) de **14** et de 11,40 ml (32,87 g, 0,121 mol) de PBr₃ dans 300 ml de CH₂Cl₂ sec est portée 15 h. à reflux. Puis, le PBr₃ en excès est détruit avec 100 ml d'eau et 200 ml d'une solution saturée de NaCl. Le produit est extrait avec du CH₂Cl₂ et la phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et le solvant est évaporé. **15** est obtenu avec un rendement de 98% (27,26 g). **RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃)** : 7,35 (d, 2H, H15) ; 6,90 (d, 2H, H13) ; 4,53 (s, 2H, H17) ; 3,97 (t, 2H, H12) ; 1,85-1,70 (m, 2H, H11) ; 1,49-1,27 (m, 18H, H aliphatiques) ; 0,91 (t, 3H, H1).

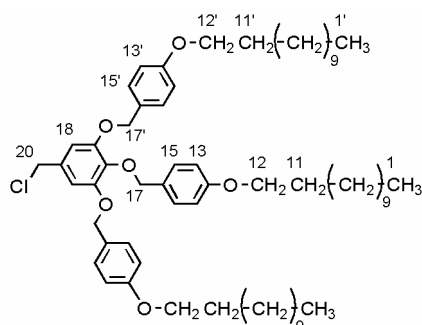


16 (ester G1)

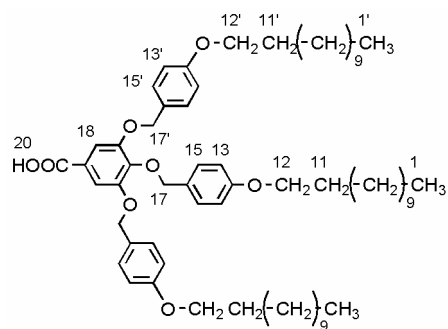
1,38 g (7,5 mmol) de gallate de méthyle, 10,35 g de K₂CO₃ broyé (0,075 mol) et une pointe de spatule de 18C6 (25% mol) sont dissous dans 100 ml d'acétone sec. La solution est agitée 30 min. sous atmosphère d'argon. Une solution de 10,77 g (0,030 mol) de **15** dans 100 ml d'acétone sec est ajoutée goutte à goutte (changement de couleur : rose vif). Le mélange réactionnel est alors chauffé une nuit à reflux. Ensuite, la solution est filtrée (afin d'éliminer le K₂CO₃) et le précipité est lavé avec du CH₂Cl₂. Le solvant est évaporé et 150ml d'eau déminéralisée sont ajoutés et le produit est extrait avec du CH₂Cl₂. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le produit est recristallisé dans 250 ml d'heptane. **16** est obtenu avec un rendement de 85% (6,38 g). **RMN ¹H (200 MHz, CD₂Cl₂)** : 7,34 (d, 4H, H15') ; 7,33 (s, 2H, H18) ; 7,21 (d, 2H, H15) ; 6,90 (d, 4H, H13') ; 6,73 (d, 2H, H13) ; 5,01 (s, 4H, H17') ; 4,94 (s, 2H, H17) ; 3,94 (t, 4H, H12') ; 3,89 (t, 2H, H12) ; 3,84 (s, 3H, H20) ; 1,84-1,64 (m, 6H, H11, 11') ; 1,50-1,19 (m, 54H, H aliphatiques) ; 0,85 (t, 9H, H1, 1').

**17 (alcool G1)**

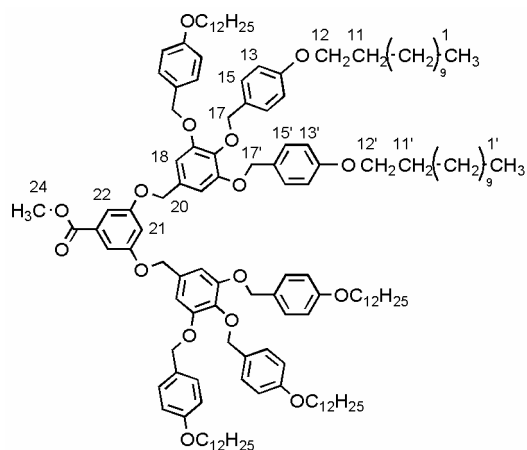
900 mg (0,024 mol) de LiAlH_4 sont dissous dans 100 ml de THF sec sous atmosphère d'argon. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace. Une solution de 15,90 g (0,016 mol) de **16** dans 100 ml de THF sec est ajoutée goutte à goutte. A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est agité 2 h. à température ambiante. L'excès d'hydruure est détruit par addition d'eau déminéralisée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'hydrogène. La solution est diluée avec 50 ml d'eau et acidifiée avec une solution d'HCl 2N jusqu'à pH=5. Le produit est extrait à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et le solvant est évaporée. Le produit est recristallisé dans 200 ml d'un mélange acétone/ CH_2Cl_2 9 : 1. **17** est obtenu avec un rendement quantitatif (15,42 g). **RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2)** : 7,37 (d, 4H, H15') ; 7,27 (d, 2H, H15) ; 6,93 (d, 4H, H13') ; 6,78 (d, 2H, H13) ; 6,68 (s, 2H, H18) ; 5,02 (s, 4H, H17') ; 4,89 (s, 2H, H17) ; 4,59 (s (le pique est fourchu), 2H, H20) ; 3,97 (t, 4H, H12') ; 3,93 (t, 2H, H12) ; 1,87-1,68 (m, 6H, H11, 11') ; 1,50-1,25 (m, 54H, H aliphatiques) ; 0,89 (t, 9H, H1, 1').

**18 (chlorure G1)**

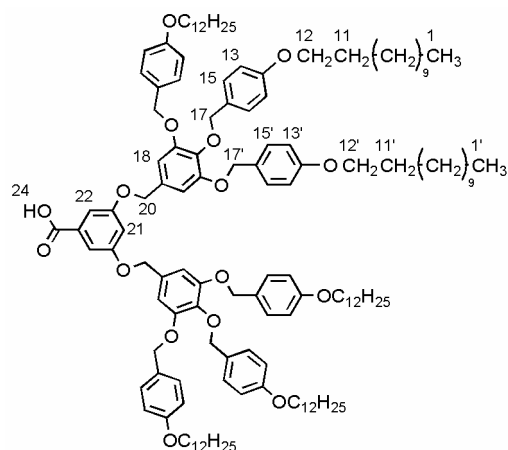
16,30 g (0,017 mol) de **17** et 7,63 ml (6,50 g, 0,033 mol) de DTBP sont dissous dans 200 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est agitée 15 min. Puis, une solution de 1,24 ml (2,02 g, 0,017 mol) de SOCl_2 dans 50 ml de CH_2Cl_2 sec est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité 2 h à température ambiante, lavée avec du HCl 0,5 N et à l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le produit est recristallisé dans l'acétone. **18** est obtenu avec un rendement de 90% (14,92 g). **RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2)** : 7,39 (d, 4H, H15') ; 7,28 (d, 2H, H15) ; 6,95 (d, 4H, H13') ; 6,79 (d, 2H, H13) ; 6,41 (s, 2H, H18) ; 5,04 (s, 4H, H17') ; 4,92 (s, 2H, H17) ; 4,57 (s, 2H, H20) ; 4,01 (t, 4H, H12') ; 3,96 (t, 2H, H12) ; 1,85-1,76 (m, 6H, H11, 11') ; 1,46-1,31 (m, 54H, H aliphatiques) ; 0,92 (t, 9H, H1, 1').

**19 (acide G1)**

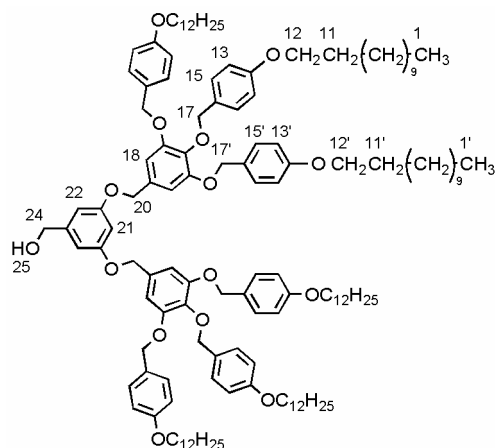
0,24 g (6 mmol) de NaOH sont dissous dans un mélange de 20 ml de THF et 8 ml d'eau. La solution est portée à reflux et 0,62 g (0,6 mmol) de **16** dans 10 ml de THF sont ajoutés ensuite. Le mélange réactionnel est agité 48 h à reflux. Puis, le solvant est évaporé à sec. Le résidu solide blanc est solubilisé dans 30 ml de CH_2Cl_2 et lavé avec une solution d'HCl 10%. La phase aqueuse est extraite avec de CH_2Cl_2 . Les phases organiques réunies sont lavées à l'eau, séchées sur MgSO_4 et les solvants sont évaporés. Le produit est précipité dans 100 ml de MeOH. **19** est obtenu avec un rendement de 90% (0,55 g). $R_f=0,12$ (hexane/AcOEt 2 : 1). **RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2)** : 7,44 (s, 2H, H18) ; 7,38 (d, 4H, H15') ; 7,30 (d, 2H, H15) ; 7,25 (d, 4H, H13') ; 6,94 (d, 2H, H13) ; 5,07 (s, 4H, H17') ; 5,05 (s, 2H, H17) ; 3,99 (t, 4H, H12', ^3J 12,8Hz) ; 3,98 (t, 2H, H12, ^3J 13,2Hz) ; 1,84-1,64 (m, 6H, H11, 11') ; 1,50-1,19 (m, 54H, H aliphatiques) ; 0,90 (t, 9H, H1, 1').

**20 (ester G2)**

1,00 g (0,006 mol) de 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle et 8,28 g (0,060 mol) de K_2CO_3 ainsi que 4 mg (0,25% mol) de 18C6 sont dissous dans 20 ml de DMF sous atmosphère d'argon. La solution est portée à reflux et agitée 15 min. (changement de couleur : marron foncé). Ensuite, une solution de 14,92 g (0,015 mol) de **18** dans 50 ml de THF sec est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation une nuit. Puis, 150 ml d'eau sont ajoutés et le précipité blanc obtenu est filtré et solubilisé dans le CH_2Cl_2 . La fraction organique est lavée avec 150 ml de HCl 0,5N et avec 150 ml d'eau, puis séchée sur MgSO_4 et ensuite les solvants sont évaporés. Le produit est purifié par CC (éluant : hexane/ CH_2Cl_2 1 : 2 puis CH_2Cl_2). **20** est obtenu avec un rendement de 91% (11,76 g). $R_f=0,57$ (CH_2Cl_2). **RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2)** : 7,38 (d, 8H, H15') ; 7,33 (d, 2H, H22) ; 7,29 (d, 4H, H15) ; 6,93 (d, 8H, H13') ; 6,84 (t, 1H, H21) ; 6,94 (s, 4H, H18) ; 6,93 (d, 4H, H13) ; 5,04 (s, 8H, H17') ; 5,03 (s, 4H, H17) ; 4,93 (s, 4H, H20) ; 3,99-3,92 (m, 15H, H12, 12' et 24) ; 1,84-1,76 (m, 12H, H11, 11') ; 1,45-1,31 (m, 108H, H aliphatiques) ; 0,92 (t, 18H, H1, 1').

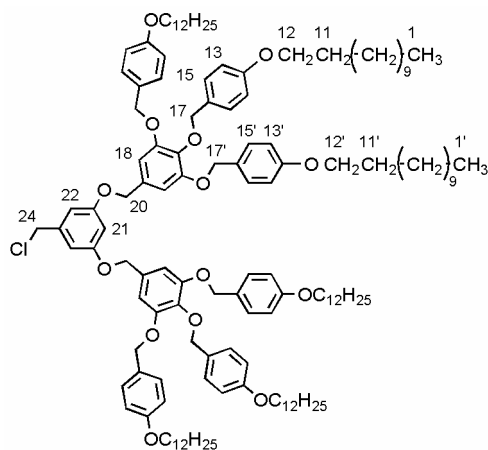
**21 (acide G2)**

0,40 g (0,010 mol) de NaOH sont dissous dans un mélange de 10 ml d'EtOH et de 5 ml d'eau. La solution est portée à 50°C. Puis, une solution de 1,90 g (0,001 mol) de **20** dans 30 ml de THF sont ajoutés. La réaction est laissée sous agitation 2 h à reflux. Ensuite, les solvants sont évaporés à sec. Le résidu solide blanc obtenu est solubilisé dans 50 ml de CH₂Cl₂ et lavé avec une solution d'HCl 10%. La phase aqueuse est extraite avec du CH₂Cl₂. Les phases organiques réunies sont lavées à l'eau, séchées sur MgSO₄ et les solvant sont évaporés. Le produit est précipité dans 100 ml de MeOH. **21** est obtenu avec un rendement de 91% (1,71 g). R_f=0,23 (hexane/AcOEt 2 :1). RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,40 (d, 2H, H22, J⁴=2,33Hz) ; 7,37 (m, 8H, AA'BB' pr, H15') ; 7,28 (m, 4H, AA'BB' pr, H15) ; 6,93 (m, 8H, AA'BB'pr, H13') ; 6,90 (t, 1H, H21, J⁴=2,32Hz) ; 6,81 (s, 4H, H18) ; 6,79 (m, 4H, AA'BB' pr, H13) ; 5,05 (m, 12H, H17',20) ; 4,93 (s, 4H, H17) ; 3,99 (t, 8H, H12', J³=6,60Hz) ; 3,96 (t, 4H, H12, J³=6,60Hz) ; 1,85-1,77 (m, 12H, H11, 11') ; 1,51-1,31 (m, 108H, H10, 10') ; 0,91 (t, 18H, H1, 1', J³=6,76Hz).

**22 (alcool G2)**

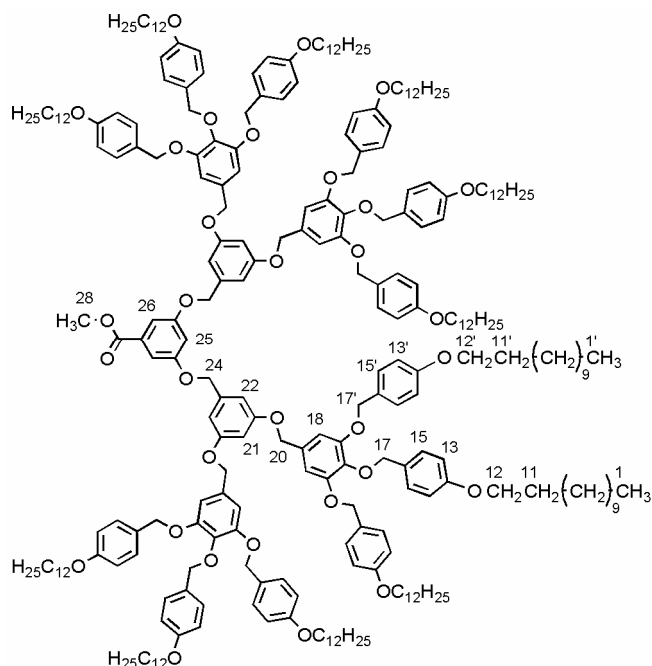
0,11 g (2,8 mmol) de LiAlH₄ sont dissous dans 30 ml de THF sec sous atmosphère d'argon. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace. Ensuite, une solution de 3,00 g (1,4 mmol) de **20** dans 50 ml de THF sec est ajoutée goutte à goutte (dégagement gazeux). A la fin de l'addition, la solution est agitée 1 h. à température ambiante. L'excès d'hydruure est détruit par addition d'eau jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'hydrogène. La solution est diluée avec 200 ml d'eau et 250 ml d'une solution de NaCl saturée, acidifiée avec une solution de HCl 2N jusqu'à pH=2. Le produit est extrait à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par

recristallisation dans un mélange CH_2Cl_2 /acétone 2 : 1. **22** est obtenu avec un rendement de 98% (2,93 g). **RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2)** : 7,37 (d, 8H, H15') ; 7,29 (d, 4H, H15) ; 6,93 (d, 8H, H13') ; 6,80 (d, 4H, H13) ; 6,79 (s, 4H, H18) ; 6,65 (d, 2H, H22) ; 6,56 (t, 1H, H21) ; 5,04 (s, 8H, H17') ; 4,99 (s, 4H, H20) ; 4,92 (s, 4H, H17) ; 4,64 (s, 2H, H24) ; 3,95 (t, 8H, H12') ; 3,92 (t, 4H, H12) ; 1,82-1,72 (m, 12H, H11, 11') ; 1,47-1,27 (m, 108H, H aliphatiques) ; 0,88 (t, 18H, H1, 1').

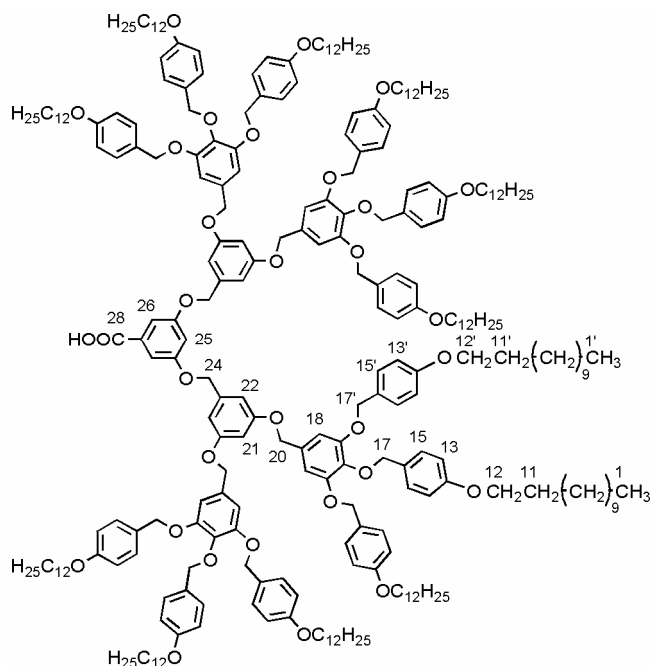


23 (chlorure G2)

2,93 g (1,4 mmol) de **22** et 0,63 ml (0,54 g, 2,8 mmol) de DTBP sont dissous dans 40 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est agitée 15 min. Ensuite, une solution de 0,10 ml (0,16 g, 1,4 mmol) de SOCl_2 dans 10 ml de CH_2Cl_2 sec est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité 2 h à température ambiante, puis lavé avec une solution de HCl 0,5 N et à l'eau, séché sur MgSO_4 et les solvant sont évaporés. Le produit est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 , $R_f=0,79$). **23** est obtenu avec un rendement de 80% (2,35 g). **RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2)** : 7,31 (d, 8H, H15') ; 7,28 (d, 4H, H15) ; 6,88 (d, 8H, H13') ; 6,76 (d, 4H, H13) ; 6,72 (s, 4H, H18) ; 6,63 (d, 2H, H22) ; 6,55 (t, 1H, H21) ; 5,02 (s, 8H, H17') ; 4,93 (s, 4H, H20) ; 4,92 (s, 4H, H17) ; 4,51 (s, 2H, H24) ; 3,95 (t, 8H, H12') ; 3,92 (t, 4H, H12) ; 1,82-1,73 (m, 12H, H11, 11') ; 1,45-1,27 (m, 108H, H aliphatiques) ; 0,88 (t, 18H, H1, 1').

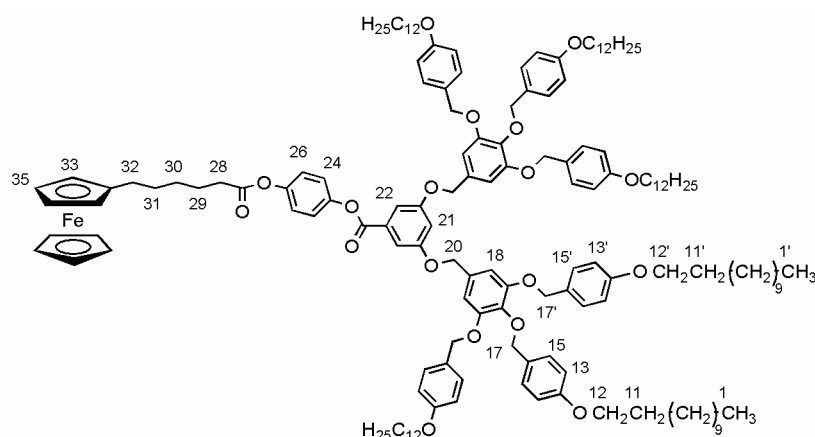
**24 (ester G3)**

0,070 g (0,4 mmol) de 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle et 0,55 g (4,0 mmol) de K_2CO_3 broyé ainsi qu'une pointe de spatule de 18C6 (0,25% mol) sont dissous dans 10 ml de DMF sous atmosphère d'argon. La solution est portée à reflux et agitée 15 min (changement de couleur : marron foncé). Puis, une solution de 2,35 g (1,1 mmol) de **23** dans 20 ml de THF sec est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation une nuit à reflux. Ensuite, 50 ml d'eau sont ajoutés et le précipité blanc obtenu est filtré et dissous dans 150 ml de CH_2Cl_2 . La solution est lavée avec une solution de HCl 0,5N et à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ et les solvants sont évaporés. Le produit est purifié par CC (éluant : heptane/ CH_2Cl_2 1 :2 puis CH_2Cl_2 /Ether 10 :1) et précipité dans le méthanol. **24** est obtenu avec un rendement de 77% (1,37 g). $R_f=0,39$ (CH_2Cl_2). **RMN 1H (400 MHz, CD_2Cl_2)** : 7,37 (m, 18H, H15',26) ; 7,28 (d, 8H, H15) ; 6,92 (d, 16H, H13') ; 6,81-6,74 (m, 21H, H13,18,22,25) ; 6,60 (t, 2H, H21) ; 5,05 (s, 4H, H24) ; 5,02 (s, 16H, H17') ; 4,98 (s, 8H, H20) ; 4,91 (s, 8H, H17) ; 4,01-3,90 (m, 27H, H12,12',28) ; 1,85-1,74 (m, 24H, H11, 11') ; 1,52-1,23 (m, 216H, H aliphatiques) ; 0,92 (t, 36H, H1, 1').



26 (acide G3)

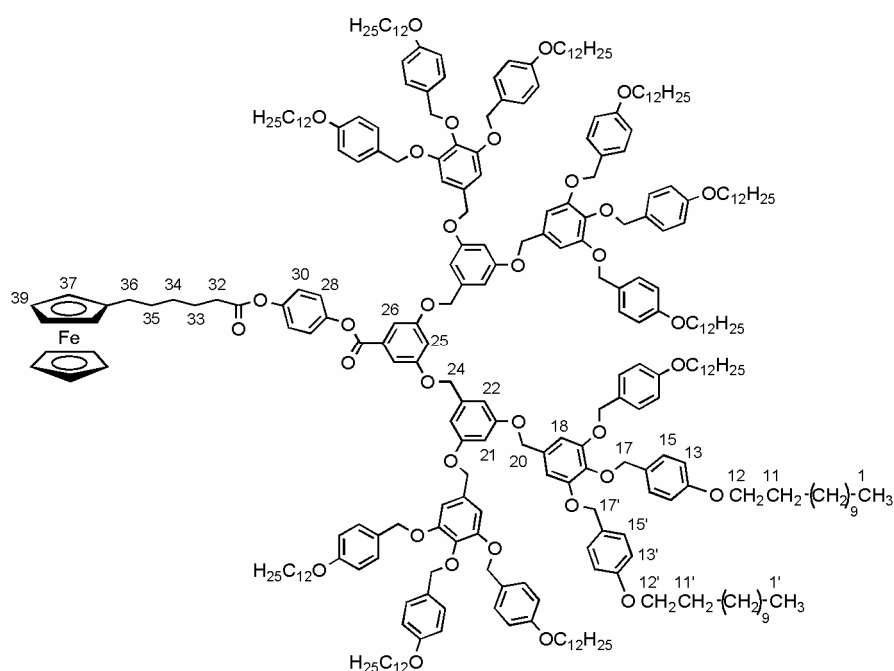
A une solution de 0,80 g (0,2 mmol) de **25** dans 20 ml de THF sec, 34 mg (0,4 mmol) de chlorite de sodium et 37 mg (0,4 mmol) d'acide sulfamique sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité une heure à température ambiante. Puis, 50 ml d'eau sont ajoutés et un précipité blanc se forme. Les solvants sont évaporés. Le résidu solide obtenu est dissous dans 50 ml de CH_2Cl_2 . La solution est lavée avec du HCl 0,5N et avec de l'eau, séchée sur MgSO_4 et le solvant est évaporé. Le produit est précipité dans 100 ml de MeOH. **26** est obtenu avec un rendement de 88% (0,71 g). $R_f=0,38$ (CH_2Cl_2). **RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2)** : 7,39-7,32 (m, 18H, H15',26) ; 7,27 (d, 8H, H15) ; 6,91 (m, 17H, H13',25) ; 6,88 (d, 4H, H22) ; 6,78-6,75 (m, 16H, H13,18) ; 6,72 (t, 2H, H21) ; 5,03 (s, 4H, H24) ; 5,01 (s, 16H, H17') ; 4,91 (s, 16H, H17,20) ; 3,97 (t, 16H, H12') ; 3,94 (t, 8H, H12) ; 1,81-1,75 (m, 24H, H11,11') ; 1,47-1,30 (m, 216H, H aliphatiques) ; 0,91 (t, 36H, H1,1').



27 (ester FcmbG2)

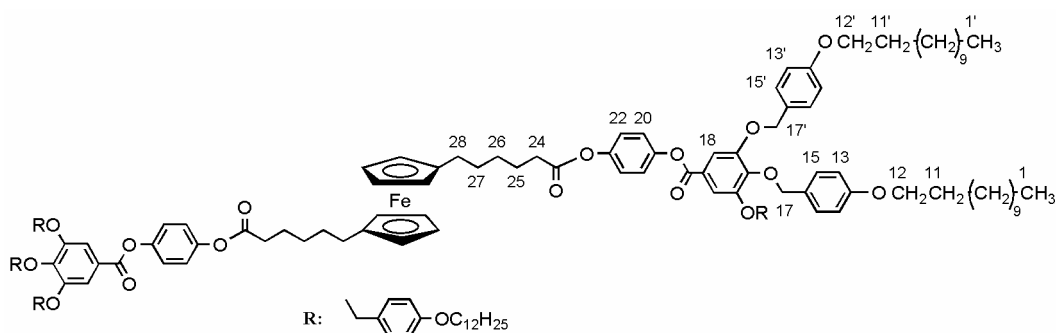
58 mg (0,027 mmol) de **21**, 8 mg (0,027 mmol) de DPTS ainsi que 7 mg (0,034 mmol) de DCC sont dissous dans 10 ml de CH_2Cl_2 sec (passé préalablement à travers une colonne d'alumine basique) sous une atmosphère (Ar). La réaction est laissée sous agitation 15 min. Puis, 10 mg (0,026 mmol) de **4** sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité une nuit à

température ambiante. Ensuite, le solvant est éliminé par évaporation et le résidu solide jaune est purifié par CC conditionnée avec 1% de Et₃N (éluant : CH₂Cl₂, passé préalablement à travers une colonne d'alumine basique, R_f=0,76) et précipité dans 50 ml de MeOH. **27** est obtenu sous la forme d'un solide jaune clair avec un rendement de 95% (60 mg). **PF** : 81°C. **RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂)** : 7,48 (d, 2H, H24) ; 7,37 (d, 8H, H15') ; 7,28 (m, 6H, H15,22) ; 7,18 (m, AA', 2H, H26) ; 6,93 (m, 9H, H13',21) ; 6,81 (s, 4H, H18) ; 6,79 (d, 4H, H13) ; 5,07 (s, 4H, H20) ; 5,04 (s, 8H, H17') ; 4,92 (s, 4H, H17) ; 4,12 (s, 5H, Cp) ; 4,11 (t, 2H, H33) ; 3,98 (t, 2H, H35) ; 3,95 (t, 8H, H12') ; 3,95 (t, 4H, H12) ; 2,61 (t, 2H, H28) ; 2,40 (t, 2H, H32) ; 1,84-1,75 (m, 14H, H11,11',29) ; 1,61 (quant, 2H, H30) ; 1,44-1,30 (m, 110H, H aliphatiques, 31) ; 0,91 (t, 18H, H1,1'). **Anal. élém.** : calc. pour C₁₅₇H₂₂₀O₁₈Fe (2451,41) : C, 76,93 ; H, 9,05 % ; trouvé : C, 76,84 ; H, 8,93%.

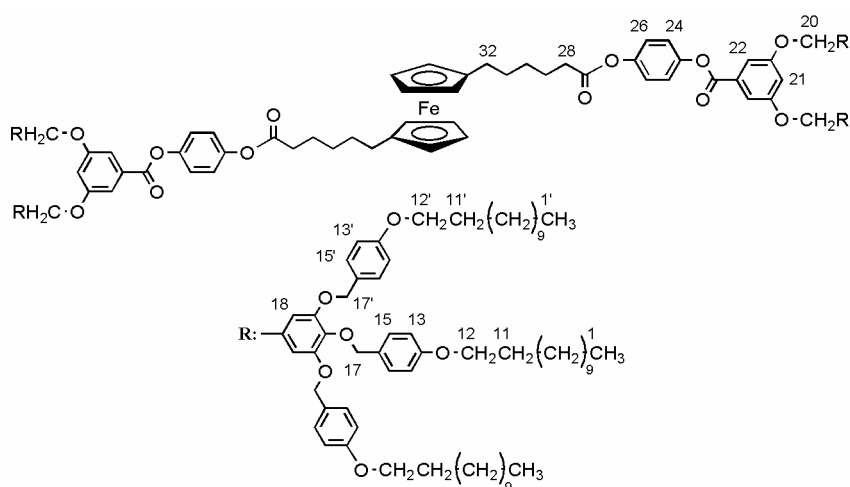


28 (ester FcmbG3)

72 mg (0,017 mmol) de **26**, 4 mg (0,015 mmol) de DPTS ainsi que 4 mg (0,020 mmol) de DCC sont dissous dans 10 ml de CH₂Cl₂ sec (passé préalablement à travers une colonne d'alumine basique) sous un atmosphère (Ar). La réaction est laissée sous agitation 15 min et 6 mg (0,015 mmol) de **4** sont ajoutés ensuite. Le mélange réactionnel est agité une nuit à température ambiante. Puis, le solvant est éliminé par évaporation et le résidu solide jaune est purifié par CC conditionnée avec 1% de Et₃N (éluant : hexane/CH₂Cl₂/AcOEt 15 :10 :1, R_f=0,39) et précipité dans 50 ml de MeOH. **28** est obtenu sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 82% (58 mg). **PF** : 115°C. **RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂)** : 7,44 (d, 2H, H28) ; 7,30 (d, 16H, H15') ; 7,23-7,16 (m, 10H, H15,26) ; 7,10 (d, 2H, H30) ; 6,86 (m, 17H, H13,25) ; 6,77 (m, 4H, H22) ; 6,88-6,75 (m, 16H, H13,18) ; 6,55 (t, 2H, H21) ; 5,00-4,86 (m, 28H, H17',20,24) ; 4,85 (s, 8H, H17) ; 4,06 (s, 5H, Cp) ; 4,05 (t, 2H, H37) ; 4,01 (t, 2H, H39) ; 3,95-3,84 (m, 24H, H12,12') ; 2,54 (t, 2H, H32) ; 2,35 (t, 2H, H36) ; 1,80-1,68 (m, 26H, H11,11',33) ; 1,52 (pique d'H₂O, 2H, H34 au dessous) ; 1,25 (m, 218H, H aliphatiques, 35) ; 0,86 (t, 36H, H1,1'). **Anal. élém.** : calc. pour C₂₉₉H₄₂₄O₃₄Fe (4619,08) : C, 77,74 ; H, 9,27 % ; trouvé : C, 76,89 ; H, 9,17%.

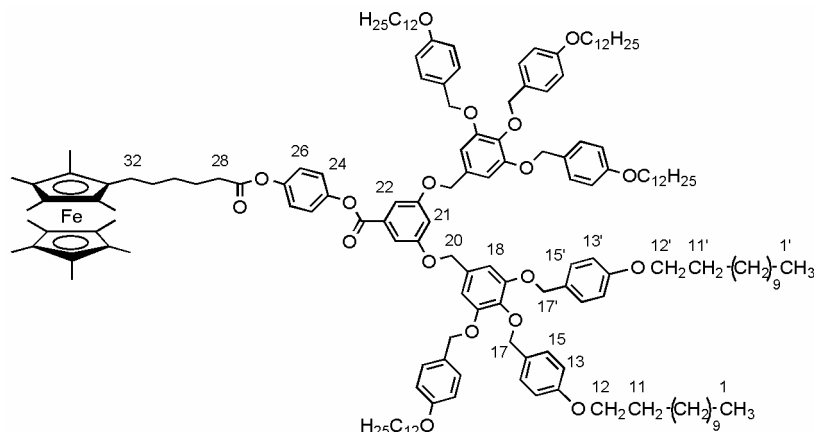
**29 (ester FcdbG1)**

36 mg (0,036 mmol) de **19**, 10 mg (0,034 mmol) de DPTS ainsi que 9 mg (0,044 mmol) de DCC sont dissous dans 10 ml de CH_2Cl_2 sec (passé préalablement à travers une colonne d'alumine basique) sous un atmosphère (Ar). La réaction est laissée sous agitation 15 min. Ensuite, 10 mg (0,017 mmol) de **12** sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité une nuit à température ambiante. Puis, le solvant est éliminé par évaporation et le résidu solide jaune est purifié par CC conditionnée avec 1% de Et_3N (éluant : CH_2Cl_2 , passé préalablement à travers une colonne d'alumine basique). **29** est obtenu sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 50% (20 mg). **RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2)** : 7,55 (s, 4H, H18) ; 7,41 (d, $^3\text{J}=8,7\text{Hz}$, 8H, H15') ; 7,28 (d, $^3\text{J}=8,8\text{Hz}$, 4H, H15) ; 7,26 (d p.r., AA', $^3\text{J}=9,2\text{Hz}$, 4H, H20) ; 7,18 (d p.r., AA', $^3\text{J}=9,1\text{Hz}$, 4H, H22) ; 6,96 (d, $^3\text{J}=8,7\text{Hz}$, 8H, H13') ; 6,80 (d, $^3\text{J}=8,7\text{Hz}$, 4H, H13) ; 5,11 (s, 8H, H17') ; 5,05 (s, 4H, H17) ; 4,03 (m, 8H, Cp) ; 4,00 (t, $^3\text{J}=6,6\text{Hz}$, 8H, H12') ; 3,96 (t, $^3\text{J}=6,6\text{Hz}$, 4H, H12) ; 2,62 (t, $^3\text{J}=7,5\text{Hz}$, 4H, H24) ; 2,41 (t, 4H, H28) ; 1,85-1,74 (m, 16H, H11,11',25) ; 1,31 (m, 116H, H10,10',26,27) ; 0,92 (t, 18H, H1,1').

**30 (ester FcdbG2)**

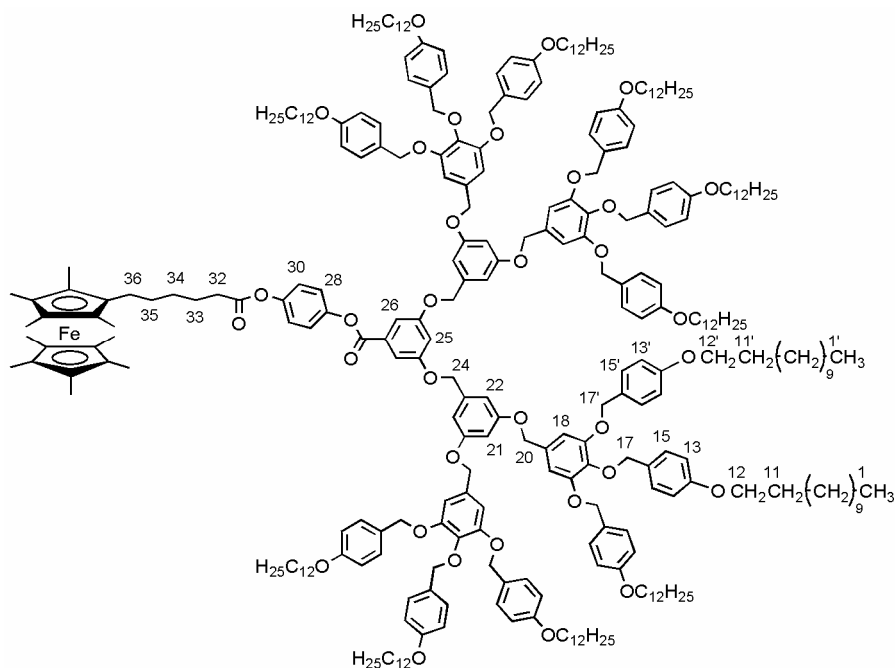
58 mg (0,027 mmol) de **21**, 8 mg (0,027 mmol) de DPTS ainsi que 7 mg (0,034 mmol) de DCC sont dissous dans 10 ml de CH_2Cl_2 sec (passé préalablement à travers une colonne d'alumine basique) sous un atmosphère (Ar). La réaction est laissée sous agitation 15 min. Puis, 10 mg (0,026 mmol) de **12** sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité une nuit à température ambiante. Ensuite, le solvant est éliminé par évaporation et le résidu solide jaune est purifié par CC conditionnée avec 1% de Et_3N (éluant : CH_2Cl_2 , passé préalablement à travers une colonne d'alumine basique, $R_f=0,79$) et précipité dans l'acétone. **30** est obtenu sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 25% (20 mg). **RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2)** : 7,43 (d, $^3\text{J}=2,3\text{Hz}$, 4H, H22) ; 7,31 (d, $^3\text{J}=8,7\text{Hz}$, 16H, H15') ; 7,22 (m, 12H, H15,24) ; 7,12 (d, $^3\text{J}=9,0\text{Hz}$, 4H, H26) ; 6,87 (m, 18H, H13',21) ; 6,75 (s, 8H, H13) ; 6,73 (d,

$^3J=8,7\text{Hz}$, 8H, H13) ; 5,00 (s, 8H, H20) ; 4,98 (s, 16H, H17') ; 4,86 (s, 8H, H17) ; 3,99-3,94 (m, 8H, Cp) ; 3,92 (t, $^3J=6,6\text{Hz}$, 16H, H12') ; 3,89 (t, $^3J=6,7\text{Hz}$, 8H, H12) ; 2,55 (t, $^3J=7,8\text{Hz}$, 4H, H28) ; 2,35 (t, 4H, H32) ; 1,79-1,69 (m, 28H, H11,11',29) ; 1,25 (m, 224H, H10,10,30,31) ; 0,85 (t, $^3J=6,8\text{Hz}$, 36H, H1,1'). **Anal. élém.** : calc. pour $\text{C}_{304}\text{H}_{430}\text{O}_{36}\text{Fe}$ (4717,19) : C, 77,40 ; H, 9,21 % ; trouvé : C, 77,01 ; H, 8,94%.

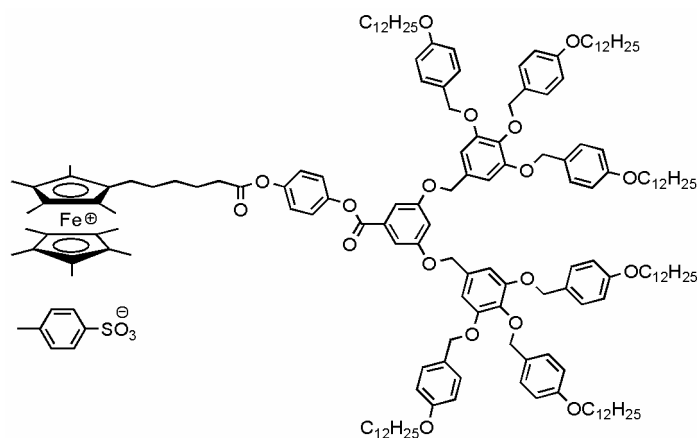


31 (ester FcmbmG2)

78 mg (0,037 mmol) de **21**, 10 mg (0,034 mmol) de DPTS ainsi que 9 mg (0,044 mmol) de DCC sont dissous dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec (passé préalablement à travers une colonne d'alumine basique) sous une atmosphère inerte (Ar). La réaction est laissée sous agitation 15 min. Puis, 10 mg (0,017 mmol) de **8** sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité une nuit à température ambiante. Ensuite, le solvant est éliminé par évaporation et le résidu solide jaune est purifié par une colonne flash d'alumine basique (éluant : CH_2Cl_2) et précipité aussitôt dans 50 ml de MeOH. **31** est obtenu sous la forme d'un solide jaune avec un rendement quantitatif (50 mg). $R_f=0,64$ (éluant : hexane/ CH_2Cl_2 /AcOEt 15 :10 :1). **PF** : 90°C. **RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2)** : 7,43 (d, 2H, H22) ; 7,31 (d, 8H, H15') ; 7,23 (m, 6H, H15,24) ; 7,11 (d, AA'BB', 2H, H26) ; 6,87 (m, 9H, H13',21) ; 6,75 (s, 4H, 18) ; 6,73 (d, 4H, H13) ; 5,01 (s, 4H, H20) ; 4,99 (s, 8H, H17') ; 4,86 (s, 4H, H17) ; 3,93 (t, 8H, H12') ; 3,89 (t, 4H, H12) ; 2,55 (t, 2H, H28) ; 1,78-1,69 (m, 18H, 11,11',29-31) ; 1,25 (m, 135H, H10,10',CH₃Cp) ; 0,86 (t, 18H, H1,1'). **Anal. élém.** : calc. pour $\text{C}_{166}\text{H}_{238}\text{O}_{18}\text{Fe}$ (2575,61) : C, 77,35 ; H, 9,31 % ; trouvé : C, 77,42 ; H, 9,23%.

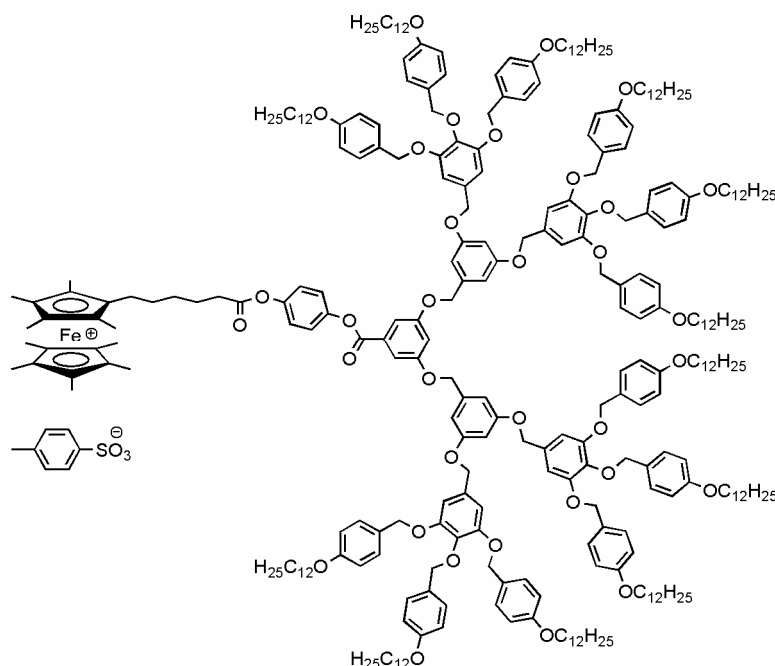
**32 (ester FcmbmG3)**

182 mg (0,043 mmol) de **26**, 12 mg (0,039 mmol) de DPTS ainsi que 10 mg (0,051 mmol) de DCC sont dissous dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec (passé préalablement à travers une colonne d'alumine basique) sous un atmosphère inerte (Ar). La réaction est laissée sous agitation 15 min. Puis, 20 mg (0,039 mmol) de **8** sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité 3 h. à température ambiante. Ensuite, le solvant est éliminé par évaporation et le résidu solide jaune est purifié par une colonne flash d'alumine basique (CH_2Cl_2) et précipité aussitôt dans le MeOH. **32** est obtenu sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 89% (160 mg). **PF** : 111°C. **RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2)** : 7,44 (d, 2H, H28) ; 7,30 (d, 16H, H15') ; 7,24-7,15 (m, 10H, H15,26) ; 7,09 (d, 2H, H30) ; 6,86 (m, 17H, H13',25) ; 6,76 (m, 4H, H22) ; 6,75-6,65 (m, 16H, H13,18) ; 6,55 (t, 2H, H21) ; 5,01-4,88 (m, 28H, H17',20,24) ; 4,85 (s, 8H, H17) ; 3,95-3,84 (m, 24H, H12,12') ; 2,52 (t, 2H, H32) ; 1,79-1,66 (m, 26H, H11,11',33) ; 1,25 (m, 249H, H10,10',34-36, CH_3Cp) ; 0,86 (t, 36H, H1,1'). **Anal. élém.** : calc. pour $\text{C}_{308}\text{H}_{442}\text{O}_{34}\text{Fe}$ (4745,35) : C, 77,95 ; H, 9,40 % ; trouvé : C, 77,74 ; H, 9,37%.

**33 (ester FcmbmG2 oxydé)**

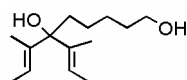
A une solution de 50 mg (0,02 mmol) de **31** dans 10 ml de CH_2Cl_2 sec (passé préalablement à travers une colonne d'alumine basique), 36 mg (0,13 mmol) de tosylate d'argent sont ajoutés.

Le mélange réactionnel est passé aux ultrasons 30 sec. et laissé sous agitation 1 h. à température ambiante. La masse réactionnelle est purifiée par une colonne flash de célite (éluant CH_2Cl_2). **33** est obtenu avec un rendement quantitatif (53 mg). **Anal. élém.** : calc. pour $\text{C}_{173}\text{H}_{245}\text{O}_{21}\text{FeS}$ (2746,81) : C, 75,64 ; H, 9,01 % ; trouvé : C, 75,58 ; H, 9,12%.



34 (ester FcmbmG3 oxydé)

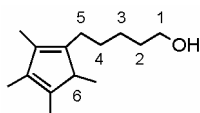
A une solution de 50 mg (0,01 mmol) de **31** dans 10 ml de CH_2Cl_2 sec (passé préalablement à travers une colonne d'alumine basique), 20 mg (0,07 mmol) de tosylate d'argent sont ajoutés. Le mélange réactionnel est passé aux ultrasons 30 sec. et laissé sous agitation 3 h. à température ambiante. La masse réactionnelle est purifiée par une colonne flash de célite (éluant : CH_2Cl_2). **34** est obtenu avec un rendement quantitatif (51 mg). **Anal. élém.** : calc. pour $\text{C}_{315}\text{H}_{449}\text{O}_{37}\text{FeS}$ (4916,55) : C, 76,95 ; H, 9,22 % ; trouvé : C, 77,00 ; H, 9,22%.



35

a)

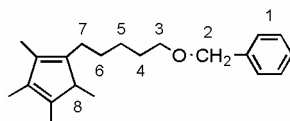
A un mélange de lithium (3,60 g, 0,52 mol) dans 20 ml d'éther sec, du 2-bromo-2-butène (35,00 g, 0,26 mol), purifié préalablement sur une colonne d'alumine basique, est ajouté goutte à goutte. Lors de la formation à la surface du lithium de petites bulles, 210 ml d'éther sec sont additionnés et le reste de 2-bromo-2-butène est ajouté à une vitesse suffisante pour maintenir un léger reflux. Le mélange est laissé sous agitation pendant une heure à température ambiante, puis une solution de 6-caprolactone (14,80 g, 0,13 mol) dans 15 ml d'éther sec est ajoutée goutte à goutte en maintenant une forte agitation (afin d'éviter la formation d'un polymère). A la fin du léger reflux, le mélange réactionnel est versé sur une solution glaciale saturée de NH_4Cl (500 ml). La phase organique est séparée et la phase aqueuse traitée avec de l'acide chlorhydrique 2N pour obtenir un pH=9. La phase aqueuse est extraite trois fois avec de l'éther (300 ml); les phases organiques réunies sont séchées sur MgSO_4 , filtrées et concentrées à sec par évaporation du solvant. **35** est obtenu avec un rendement de 96% (28,21 g).



36

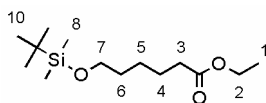
b)

35 est additionné goutte à goutte à un mélange de monohydrate d'acide *p*-toluènesulfonique (2,28 g, 0,01 mol) dans 60 ml d'éther sec sous atmosphère d'argon (de manière de maintenir un léger reflux). Après une heure d'agitation, le mélange est lavé avec 150 ml d'une solution saturée de NaHCO₃. La phase organique est séparée, et la phase aqueuse extraite trois fois à l'éther (150 ml). Les phases organiques réunies sont séchées sur MgSO₄, filtrées et le solvant est éliminé par évaporation. La purification du produit brut par colonne de gel de silice (éluant : hexane/AcOEt 2 :1) donne **36** sous la forme d'une huile jaune claire avec un rendement de 54% (14,10 g). **RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃)** : δ 3,64 (t, 2H, ³J=6,6 Hz, H1); 2,80-2,00 (m, 3H, H5,6); 1,83 (s, 3H, CH₃-Cp); 1,79 (s, 6H, CH₃-Cp); 1,50 (quint, 2H, ³J=6,7 Hz, H2); 1,30 (m, 4H, H3,4); 0,99 (m, 3H, régio-isomères, CH₃-CH).



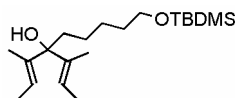
37

Une solution de **36** (14,10 g, 0,07 mol) dans du THF sec (10 ml) est additionnée goutte à goutte à une suspension de NaH (2,94 g, 0,07 mol, 55%) dans du THF sec (10 ml) sous atmosphère inerte. Une fois le dégagement d'hydrogène terminé, une solution de bromure de benzyle (13,80 g, 0,07 mol) dans 5 ml de THF sec, est ajoutée goutte à goutte et le mélange est laissé à reflux pendant 6 heures. Après refroidissement, de l'eau et de l'éther sont ajoutés et la phase aqueuse est extraite trois fois à l'éther. Les phases organiques réunies sont lavées avec de l'eau, séchées sur MgSO₄, filtrées et évaporées à sec. Le résidu est traité sur colonne de gel de silice (hexane/CH₂Cl₂ 2 :1) pour donner **37** sous la forme d'une huile jaune avec un rendement de 64% (12,74 g). **RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃)** : δ 7,36 (m, 5H, H1); 4,53 (s, 2H, H2); 3,50 (t, 2H, ³J=6,6 Hz, H3); 2,80-2,00 (m, 3H, H7,8); 1,90-1,80 (m, 9H, CH₃-Cp); 1,69 (quint, 2H, ³J=6,7 Hz, H4); 1,44 (m, 4H, H5,6); 1,00 (m, 3H, régio-isomère, CH₃-CH).



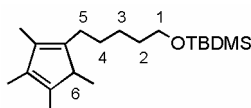
38

A une solution de 3,52 ml (3,47 g, 0,022 mol) de 6-hydroxy-hexanoate d'éthyle et de 4,54 ml (3,30 g, 0,033 mol) de triéthyle amine dans 30 ml de CH₂Cl₂ sec, 0,26 g (0,002 mol) de DMAP et 3,63 g (0,024 mol) de TBDMS sont ajoutés. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation une nuit à température ambiante. Ensuite, 100 ml de CH₂Cl₂ sont ajoutés et la masse réactionnelle est lavée avec une solution d'HCl 2N, une solution de NaHCO₃ saturée et une solution de NaCl saturée. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et le solvant est éliminé par évaporation. Le résidu solide est purifié par CC (éluant : hexane/AcOEt 8 :2, R_f=0,83). **38** est obtenu avec un rendement de 91% (5,41 g). **RMN ¹H (200 MHz, CD₂Cl₂)** : 4,02 (q, ³J=7,1Hz, 2H, H2) ; 3,58 (t, ³J=6,3Hz, 2H, H3) ; 2,25 (t, ³J=7,6Hz, 2H, H7) ; 1,71-1,25 (m, 6H, H4-6) ; 1,21 (t, ³J=7,1Hz, 3H, H1) ; 0,86 (m, 9H, H10) ; 0,02 (m, 6H, H8).



39

A un mélange de 0,11 g (0,0150 mol) de lithium et de 10 ml d'éther sec, 1,01 g (0,0075 mol) de 2-bromo-2-butène, purifié préalablement sur une colonne d'alumine basique, sont ajoutés goutte à goutte sous atmosphère d'argon. Dès de la formation à la surface du lithium de petites bulles, 30 ml d'éther sec sont additionnés et le reste de 2-bromo-2-butène est ajouté à une vitesse suffisante pour maintenir un léger reflux. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation une heure à température ambiante, puis une solution de 0,47 g (0,0075 mol) de **38** dans 15 ml d'éther sec est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation trois heures et versé sur une solution glaciale saturée de NH_4Cl (100 ml). La phase organique est séparée et la phase aqueuse est traitée avec de l'acide chlorhydrique 2N pour obtenir un $\text{pH}=9$. La phase aqueuse est extraite trois fois avec de l'éther (100 ml) ; les phases organiques sont réunies, séchées sur MgSO_4 , filtrées et concentrées à sec par évaporation du solvant. Le résidu solide est purifié par CC (éluant : hexane/AcOEt 10 :1). **39** est obtenu avec un rendement de 76% (0,65 g).



40

Une solution de 3,28 g (0,010 mol) de **39** dans 30 ml d'éther sec est additionnée goutte à goutte à un mélange de 0,19 g (0,001 mol) de monohydrate d'acide *p*-toluènesulfonique et 20 ml d'éther sec sous atmosphère d'argon. Après trois heures d'agitation, le mélange est versé sur une solution glaciale saturée de NaHCO_3 . La phase organique est séparée, et la phase aqueuse est extraite trois fois au CH_2Cl_2 (150 ml). Les phases organiques réunies sont séchées sur MgSO_4 , filtrées et le solvant est éliminé par évaporation. Le résidu brut est purifié par CC (éluant : hexane/AcOEt 8 :2). **40** est obtenu avec un rendement de 48% (1,49 g). **RMN ^1H (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$)** : 3,57 (t, 2H, H1) ; 2,60-1,95 (m, 3H, H5,6) ; 1,83-1,74 (m, 9H, CH_3Cp) ; 0,95 (m, 3H, CH_3CH) ; 0,92-0,89 (m, 9H, -Si *t*-Bu) ; 0,06 (m, 6H, -Si CH_3).

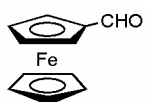
7. Bibliographie

1. Reinitzer, F. *Monatsh. Chem.*, **1889**, 9, 421.
2. Dierking, I., *Textures of Liquid Crystals*, WILEY-VCH, Druckhaus Darmstadt GmbH, Darmstadt, **2003**.
3. Collings, P. J.; Hird, M., *Introduction to liquid crystals chemistry and physics*, Taylor & Francis, London etc., **1997**.
4. Tschierske, C. *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 1485.
5. Tschierske, C. *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 2647.
6. Kajitani, T.; Kohmoto, S.; Yamamoto, M.; Kishikawa, K. *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 2329.
7. Basurto, S.; Garcia, S.; Neo, A. G.; Torroba, T.; Marcos, C. F.; Miguel, D.; Barbera, J.; Ros, M. B.; de la Fuente, M. R. *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 5362.
8. Eichhorn, S. H.; Paraskos, A. J.; Kishikawa, K.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12742.
9. Gearba, R. I.; Lehmann, M.; Levin, J.; Ivanov, D. A.; Koch, M. H. J.; Barbera, J.; Debije, M. G.; Piris, J.; Geerts, Y. H. *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 1614.
10. Kadam, J.; Faul, C. F. J.; Scherf, U. *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 3867.
11. Barbera, J.; Rakitin, O. A.; Ros, M. B.; Torroba, T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 296.
12. Issberner, J.; Moors, R.; Vogtle, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2413.
13. Vandermade, A. W.; Vanleeuwen, P.; Dewilde, J. C.; Brandes, R. A. C. *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 466.
14. Wooley, K. L.; Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 4252.
15. Hawker, C.; Frechet, J. M. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1010.
16. J. Barbera, B. D., R. Giménez, D. Guillon, M. Marcos, A. Omenat and J. L. Serrano *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 2808.
17. Worner, C.; Mulhaupt, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1306.
18. Ponomarenko, S. A.; Boiko, N. I.; Shibaev, V. P.; Richardson, R. M.; Whitehouse, I. J.; Rebrov, E. A.; Muzafarov, A. M. *Macromolecules*, **2000**, 33, 5549.
19. Vandermade, A. W.; Vanleeuwen, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 1400.
20. Percec, V.; Chu, P. W.; Ungar, G.; Zhou, J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 11441.
21. Barbera, J.; Marcos, M.; Serrano, J. L. *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 1834.
22. Marcos, M.; Gimenez, R.; Serrano, J. L.; Donnio, B.; Heinrich, B.; Guillon, D. *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 1006.
23. Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 7638.
24. Gitsov, I.; Wooley, K. L.; Frechet, J. M. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 1200.
25. Percec, V.; Kawasumi, M. *Macromolecules*, **1992**, 25, 3843.
26. Percec, V.; Chu, P. W.; Kawasumi, M. *Macromolecules*, **1994**, 27, 4441.
27. Percec, V.; Kawasumi, M. *Macromolecules*, **1991**, 24, 6318.
28. Percec, V.; Kawasumi, M.; Rinaldi, P. L.; Litman, V. E. *Macromolecules*, **1992**, 25, 3851.
29. Percec, V.; Keller, A. *Macromolecules*, **1990**, 23, 4347.
30. Balagurusamy, V. S. K.; Ungar, G.; Percec, V.; Johansson, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1539.
31. Percec, V.; Cho, W. D.; Mosier, P. E.; Ungar, G.; Yeardley, D. J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11061.
32. Percec, V.; Schlueter, D.; Ungar, G.; Cheng, S. Z. D.; Zhang, A. *Macromolecules*, **1998**, 31, 1745.
33. Percec, V.; Cho, W. D.; Ungar, G.; Yeardley, D. J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 1302.

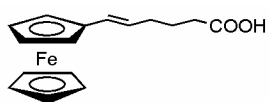
34. Percec, V.; Peterca, M.; Sienkowska, M. J.; Ilies, M. A.; Aqad, E.; Smidrkal, J.; Heiney, P. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 3324.
35. Kealy, T. J.; Pauson, P. L. *Nature*, **1951**, *168*, 1039.
36. Malthete, J.; Billard, J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1976**, *34*, 117.
37. Loubser, C.; Imrie, C.; Vanrooyen, P. H. *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 45.
38. Galyametdinov, Y. G.; Kadkin, O. N.; Ovchinnikov, I. V. *Bulletin of the Academy of Sciences of the Ussr Division of Chemical Science*, **1990**, *39*, 2235.
39. Galyametdinov, Y. G.; Kadkin, O. N.; Ovchinnikov, I. V. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences-Division of Chemical Science*, **1992**, *41*, 316.
40. Galyametdinov, Y. G.; Kadkin, O. N.; Prosvirin, A. V. *Russian Chemical Bulletin*, **1994**, *43*, 887.
41. Nakamura, N.; Hanasaki, T.; Onoi, H.; Oida, T. *Chem. Express*, **1993**, *8*, 467
42. Hanasaki, T.; Ueda, M.; Nakamura, N. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1993**, *237*, 329.
43. Nakamura, N.; Hanasaki, T.; Onoi, H.; Oida, T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1994**, *257*, 43.
44. Nakamura, N.; Oida, T.; Shonago, M.; Onoi, H.; Hanasaki, T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1995**, *265*, 1.
45. Loubser, C.; Imrie, C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1997**, 399.
46. Andersch, J.; Diele, S.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.*, **1996**, *6*, 1465.
47. Cook, M. J.; Cooke, G.; Jafarifini, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1715.
48. Deschenaux, R.; Izvolenski, V.; Turpin, F.; Guillon, D.; Heinrich, B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 439.
49. Deschenaux, R.; Serrano, E.; Levelut, A. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, 1577.
50. Chuard, T.; Deschenaux, R. *Chimia*, **2001**, *55*, 139.
51. Labande, A.; Ruiz, J.; Astruc, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 1782.
52. Valerio, C.; Fillaut, J. L.; Ruiz, J.; Guittard, J.; Blais, J. C.; Astruc, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 2588.
53. Togni, A.; Hayashi, T., *Ferrocenes homogeneous catalysis, organic synthesis, materials science*, VCH, Basel etc., **1995**.
54. Deschenaux, R.; Schweissguth, M.; Levelut, A. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 1275.
55. Deschenaux, R.; Schweissguth, M.; Vilches, M. T.; Levelut, A. M.; Hautot, D.; Long, G. J.; Luneau, D. *Organometallics*, **1999**, *18*, 5553.
56. Vilches, M.-T. Thèse de doctorat, *Neuchâtel*, **1999**.
57. Séverac, M. Thèse de doctorat, *Neuchâtel*, **2004**.
58. Kanie, K.; Nishii, M.; Yasuda, T.; Taki, T.; Ujiiie, S.; Kato, T. *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 2875.
59. Ciuchi, F.; Dinicola, G.; Franz, H.; Gottarelli, G.; Mariani, P.; Bossi, M. G. P.; Spada, G. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 7064.
60. Stevenson, C. L.; Bennett, D. B.; Lechuga-Ballesteros, D. *J. Farm. Sci.*, **2005**, *94*, 1861.
61. van der Zande, B. M. I.; Roosendaal, S. J.; Doornkamp, C.; Steenbakkens, J.; Lub, J. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*, 791.
62. Boamfa, M. I.; Lazarenko, S. V.; Vermolen, E. C. M.; Kirilyuk, A.; Rasing, T. *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 610.
63. Xinyu Zhu, Z. G., Thomas X. Wu, and Shin-Tson Wu *J. Display Technology*, **2005**, *1*, 15.
64. Percec, V.; Dulcey, A. E.; Balagurusamy, V. S. K.; Miura, Y.; Smidrkal, J.; Peterca, M.; Nummelin, S.; Edlund, U.; Hudson, S. D.; Heiney, P. A.; Hu, D. A.; Magonov, S. N.; Vinogradov, S. A. *Nature*, **2004**, *430*, 764.

65. Percec, V.; Glodde, M.; Bera, T. K.; Miura, Y.; Shiyanovskaya, I.; Singer, K. D.; Balagurusamy, V. S. K.; Heiney, P. A.; Schnell, I.; Rapp, A.; Spiess, H. W.; Hudson, S. D.; Duan, H. *Nature*, **2002**, *419*, 384.
66. Schmidt-Mende, L.; Fechtenkotter, A.; Mullen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D. *Science*, **2001**, *293*, 1119.
67. Goto, H.; Akagi, K. *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 255.
68. Bruce, D. W. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, **1993**, 2983.
69. Deschenaux, R.; Jauslin, I.; Scholten, U.; Turpin, F.; Guillon, D.; Heinrich, B. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5647.
70. Bergmeier, S. C.; Seth, P. P. *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 3237.
71. Oswald, P. *J. Phys. France*, **1988**, *49*, 2119.
72. Oswald, P. *J. Phys. France*, **1988**, *49*, 1083.
73. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.*, **1990**, *46*, 467.
74. Sheldrick, G. M., "SHELXL-97", Universität Göttingen, Göttingen, Germany, **1999**.
75. Lewis, F. D.; Wu, T. F.; Zhang, Y. F.; Letsinger, R. L.; Greenfield, S. R.; Wasielewski, M. R. *Science*, **1997**, *277*, 673.
76. Meggers, E.; Michel-Beyerle, M. E.; Giese, B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 12950.
77. Ratner, M. *Nature*, **1999**, *397*, 480.
78. Marendaz, J.-L. Thèse de doctorat, Neuchâtel, **1992**.
79. Jutzi, P.; Dahlhaus, J. *Synthesis-Stuttgart*, **1993**, 684.
80. King, R. B.; Bisnette, M. B. *J. Organomet. Chem.*, **1967**, *8*, 287.
81. Halcomb, R. L.; Huang, H. M.; Wong, C. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 11315.
82. George, T. G.; Szolcsanyi, P.; Koenig, S. G.; Paterson, D. E.; Isshiki, Y.; Vasella, A. *Helv. Chim. Acta*, **2004**, *87*, 1287.
83. Lu, X. Q.; Cseh, S.; Byun, H. S.; Tigyi, G.; Bittman, R. *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 7046.
84. Delacroix, O.; Andriamihaja, B.; Picart-Goetgheluck, S.; Brocard, J. *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 1549.
85. Stankovic, E.; Toma, S.; Van Boxel, R.; Asselberghs, I.; Persoons, A. *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *637*, 426.
86. Lindsay, J. K.; Hauser, C. R. *J. Org. Chem.*, **1957**, *22*, 355.

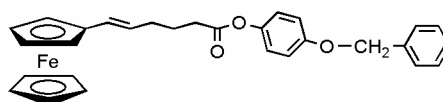
8. Annexe



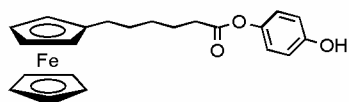
1



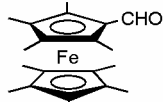
2



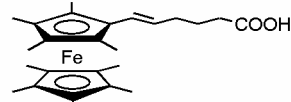
3



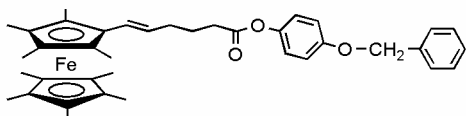
4



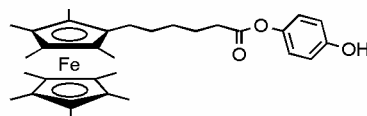
5



6



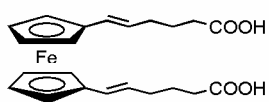
7



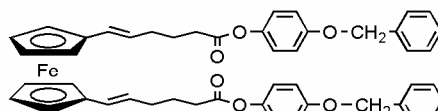
8



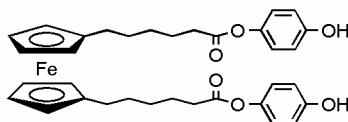
9



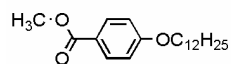
10



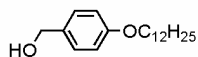
11



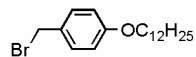
12



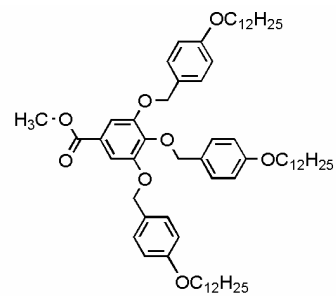
13



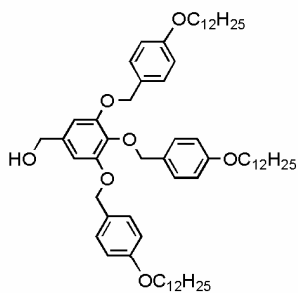
14



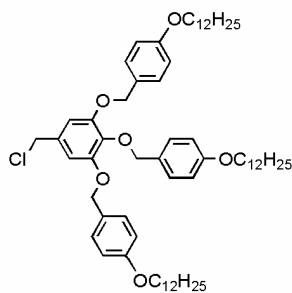
15



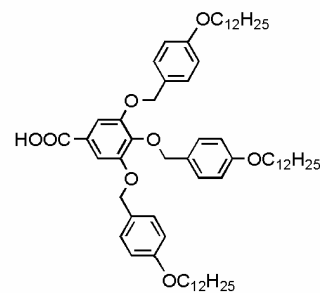
16



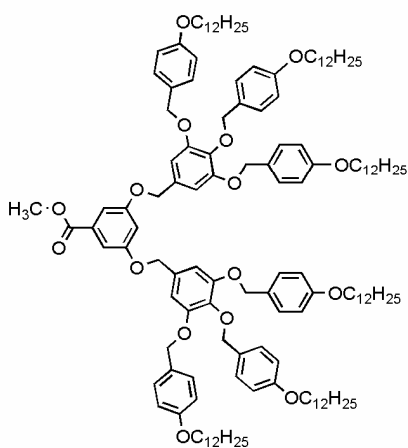
17



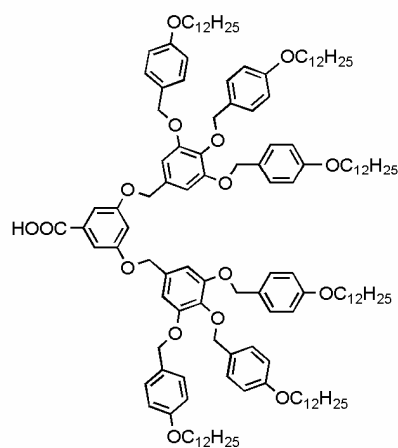
18



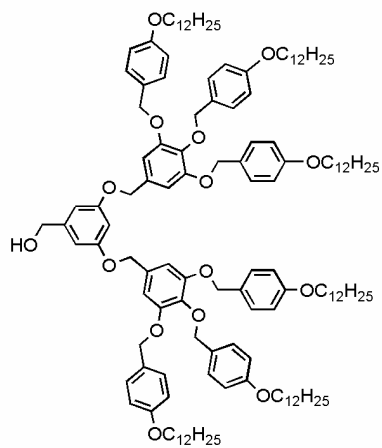
19



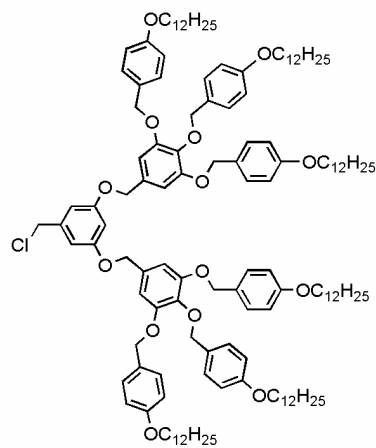
20



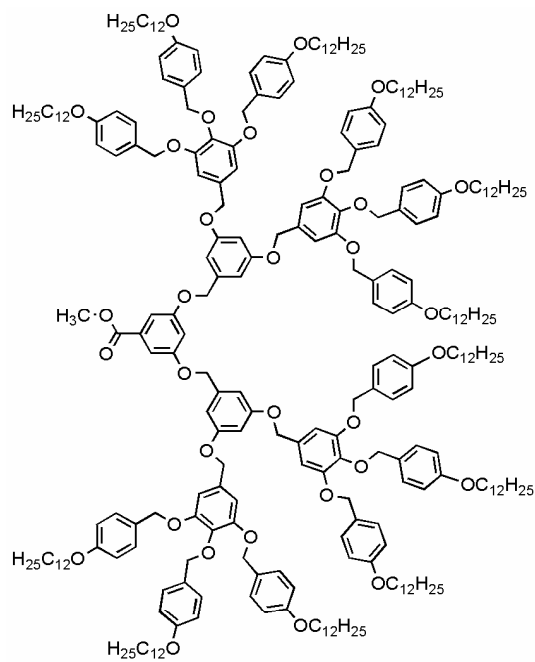
21



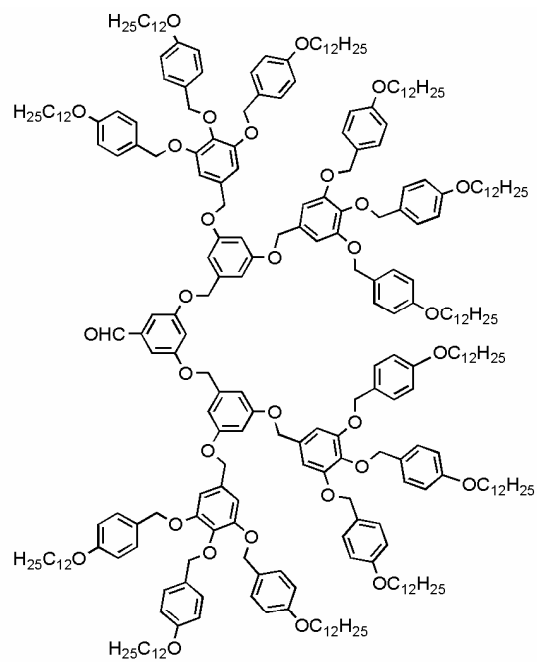
22



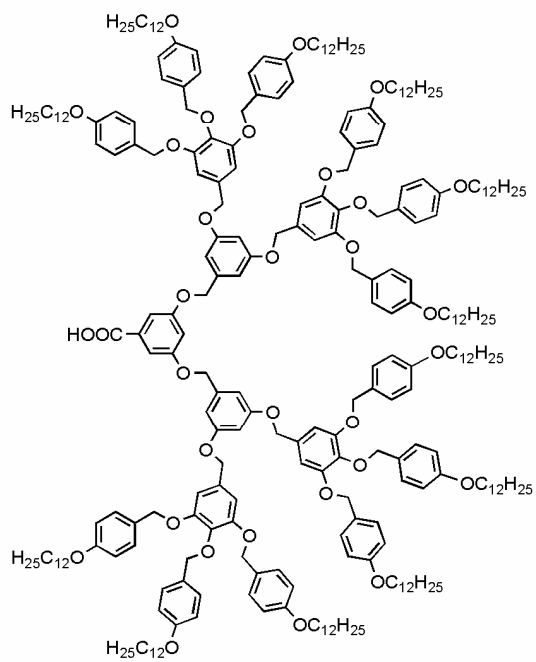
23



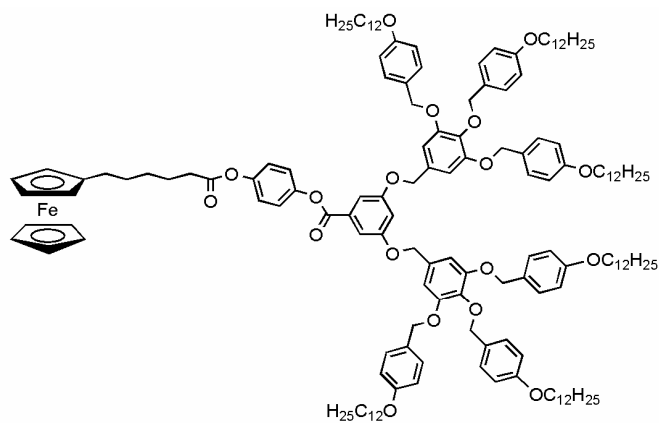
24



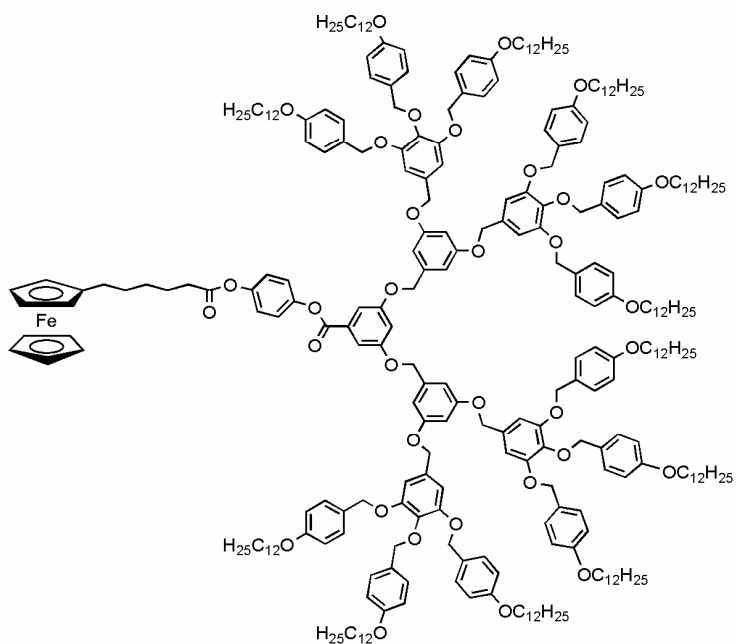
25



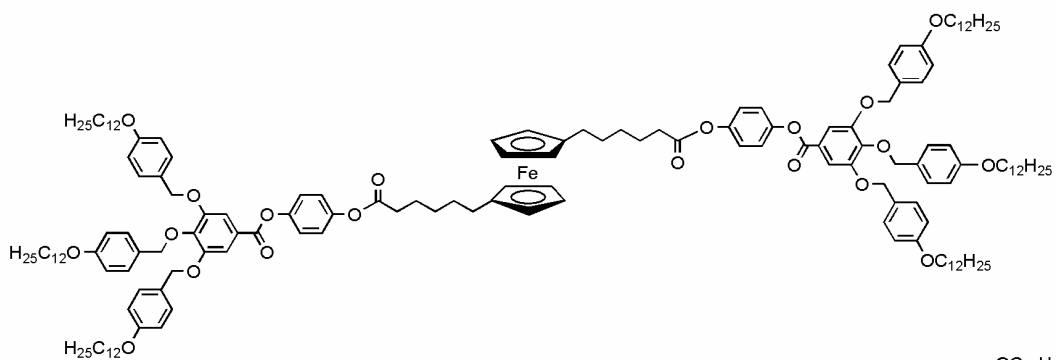
26



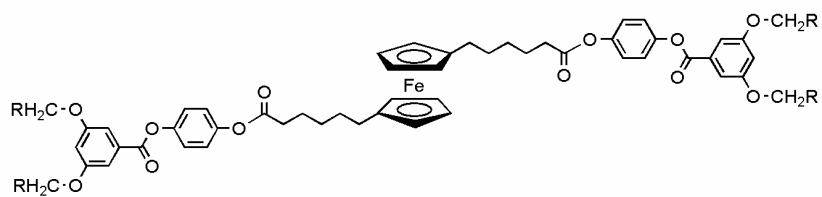
27



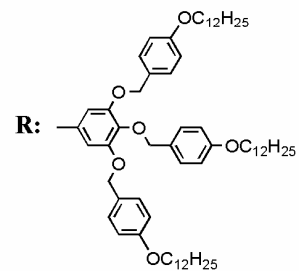
28

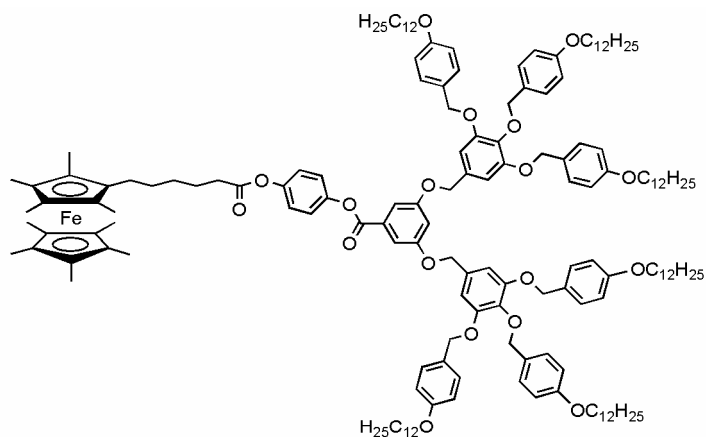


29

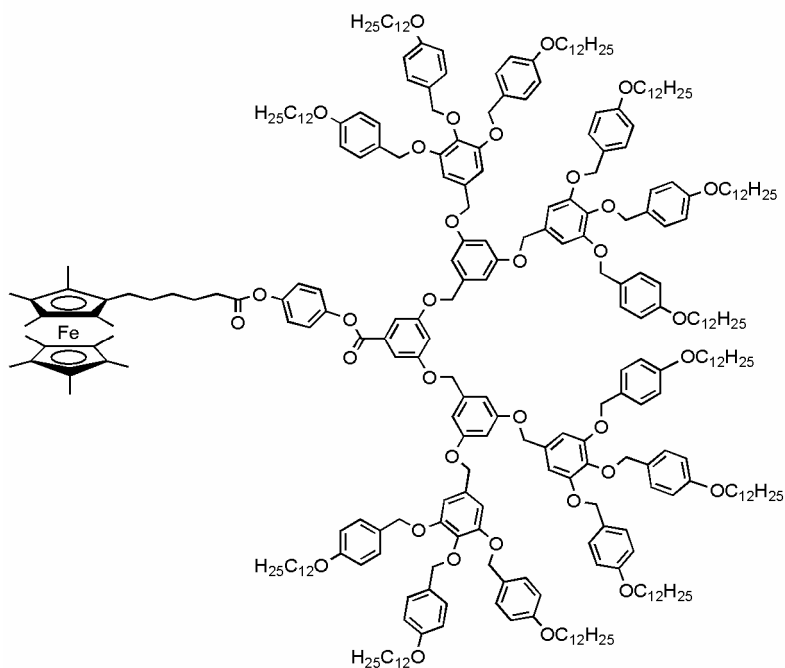


30

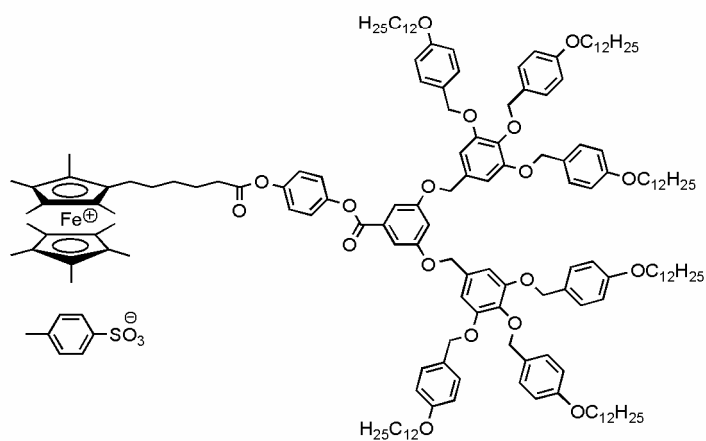




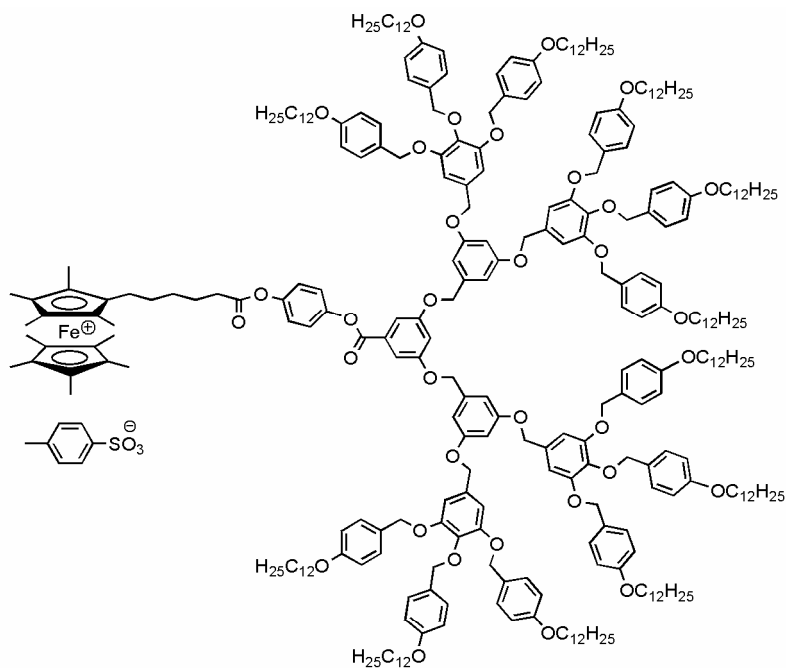
31



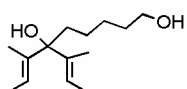
32



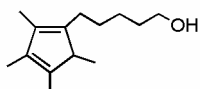
33



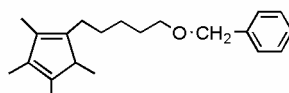
34



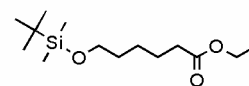
35



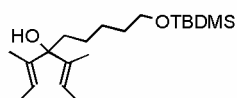
36



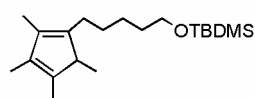
37



38



39



40