

**La chiralité planaire du ferrocène :
un nouveau concept pour l'élaboration de matériaux
mésomorphes optiquement actifs**

Thèse présentée à la faculté des sciences par

Julie Brettar

Chimiste diplômée de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg
pour l'obtention du titre de Docteur ès sciences

Institut de chimie
Université de Neuchâtel

Juin 2004

IMPRIMATUR POUR LA THESE

**La chiralité planaire du ferrocène : un
nouveau concept pour l'élaboration de
matériaux mésomorphes optiquement
actifs**

Mme Julie BRETTAR

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

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

MM. R. Deschenaux (directeur de thèse), G. Süss-Fink et
D. Guillon (Strasbourg F)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 4 juin 2004

La doyenne:



Martine Rahier

Remerciements

Ce travail a été effectué sous la direction du Prof. Robert Deschenaux à l'institut de chimie de Neuchâtel de décembre 2000 à juin 2004.

Je tiens à exprimer ma gratitude au Prof. Robert Deschenaux pour m'avoir accueillie dans son groupe et permis de faire cette thèse. Je le remercie également pour sa disponibilité, sa confiance et ses encouragements.

Je tiens à remercier le Dr. Daniel Guillon et le Prof. Georg Süss-Fink pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie le Dr. Bertrand Donnio et Dr. Daniel Guillon pour les mesures de diffraction des rayons X, ainsi que le Dr. Rolf Kappert, le Dr. Toralf Scharf, le Prof. Thomas Bürgi et le Prof. John W. Goodby pour les différentes mesures qu'ils ont effectuées.

Je remercie Ludwig Muster qui a participé à cette thèse pendant son diplôme.

Je remercie également Inan Paycu et Marie Schulé pour leur participation à ce travail dans le cadre de leur apprentissage.

Je remercie le Dr. Thierry Chuard pour la synthèse du composé **M2**.

Je remercie l'ensemble des collègues du groupe (Julie, Frédéric, Stéphane, Natacha, David, Blaise, Emmanuel, Marjorie, Anton, Boris et Philippe) qui ont permis que ce travail s'effectue dans une bonne ambiance, ainsi que tous les autres collègues de l'institut pour les bons moments que j'ai passés avec eux.

Je remercie Bernard Jean-Denis et Nicolas Mottier du service de spectrométrie de masse et Hans Bursian et le Dr. Saturnin Claude du service de RMN.

Je remercie Nicolas et Manuel pour leurs précieux conseils en HPLC.

Je tiens tout particulièrement à remercier mes amis, de Neuchâtel et d'ailleurs, pour leur soutien et pour les moments inoubliables passés avec eux.

Un grand merci à mes parents pour leur soutien tout au long de mes études.

Abréviations

AcOEt	Acétate d'éthyle
AIBN	α,α' -Azoisobutyronitrile
Anal. Elem.	Analyse élémentaire
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionisation
Ar	Aromatique
Bn	Benzyle
18C6	18-crown-6
Calc.	calculé
CC	Chromatographie sur colonne
CD	Dichroïsme circulaire
DCC	N,N'-dicyclohexylcarbodiimide
DMAP	4-(diméthylamino)pyridine
DME	1,2-diméthoxyéthane
DMF	N,N-diméthylformamide
DMSO-d ₈	Diméthylsulfoxyde-d ₈
DSC	Calorimétrie à balayage différentiel
ϵ	Coefficient d'extinction molaire
ee	Excès énantiomérique
ESI	Electro-Spray Ionisation
F	Point de fusion
GPC	Chromatographie par perméation de gel
HPLC	Chromatographie liquide à haute pression
I _R	Indice de réfraction
λ	Longueur d'onde
Me	Méthyle
M _n	Nombre moyen de masse moléculaire
M _w	Masse moléculaire moyenne
R-(+)-PEA	R-(+)-phényléthylamine
4-PPy	4-Pyrrolidinopyridine
Py	Pyridine
RMN	Résonance magnétique nucléaire
t.a.	Température ambiante
THF	Tétrahydrofurane
UV-Vis	UV-Visible

1	Introduction	3
1.1	Les cristaux liquides	4
1.1.1	Les phases calamitiques	4
1.1.2	Les phases discotiques	7
1.2	Les polymères mésomorphes	7
1.2.1	Généralités	7
1.2.2	Les polymères mésomorphes à chaînes latérales	8
1.2.3	Polymères métallomésogènes à chaînes latérales	9
1.2.4	Les polymères métallomésogènes à chaînes latérales contenant du ferrocène	10
1.3	Les dendrimères	12
1.3.1	Généralités	12
1.3.2	Approche synthétique	13
1.3.3	Les applications des dendrimères	13
1.3.4	Les dendrimères mésomorphes	14
1.3.5	Les dendrimères mésomorphes contenant du ferrocène	15
1.4	La chiralité planaire	17
1.4.1	Généralités	17
1.4.2	La chiralité planaire dans les cristaux liquides	17
1.4.3	La chiralité planaire dans les dendrimères	18
1.5	Conclusion	19
2	But du travail	20
3	Polymères mésomorphes chiraux	22
3.1	Introduction	23
3.2	Polymères et monomères racémiques	23
3.2.1	Synthèse	23
3.2.2	Caractérisation	28
3.2.3	Propriétés mésomorphes	30
3.3	Polymère et monomère optiquement actifs	35
3.3.1	Activité optique	35
3.3.2	Détermination de l'excès énantiomérique	36
3.3.3	Synthèse du monomère et du polymère optiquement actifs	38
3.3.4	Caractérisation des composés optiquement actifs	39
3.3.5	Propriétés chiroptiques	41
3.3.6	Propriétés mésomorphes	41
3.4	Conclusion	44
4	Les dendrimères mésomorphes chiraux	45
4.1	Introduction	46
4.2	Les dendrimères racémiques	47
4.2.1	Premières structures	47
4.2.2	Deuxièmes structures	53
4.3	Composés optiquement actifs	63
4.3.1	Synthèse	63
4.3.2	Caractérisation	64
4.3.3	Propriétés chiroptiques	66
4.3.4	Propriétés mésomorphes	67
4.4	Conclusion	70
5	Polymère mésomorphe optiquement actif	71
5.1	Introduction	72
5.2	Synthèse	72
5.2.1	Synthèse du composé vinylique	72

5.2.2	Synthèse du monomère optiquement actif	73
5.2.3	Synthèse du polymère optiquement actif	73
5.3	Caractérisation.....	74
5.4	Propriétés chiroptiques	77
5.5	Propriétés mésomorphes	78
5.6	Conclusion.....	80
6	Conclusion et perspectives	81
6.1	Conclusion.....	82
6.2	Perspectives.....	82
7	Partie expérimentale.....	84
7.1	Réactifs et solvants.....	85
7.2	Techniques expérimentales	86
7.3	Synthèses.....	88
8	Bibliographie.....	116
9	Annexes.....	120
9.1	Chapitre 3	121
9.1.1	Composé (±)-M1	121
9.1.2	Composé (±)-P1	121
9.1.3	Composé (+)-M1	122
9.1.4	Composé (+)-P1	122
9.2	Chapitre 4	123
9.2.1	Composé (±)-28.....	123
9.2.2	Composé (±)-29.....	124
9.2.3	Composé (±)-32.....	124
9.2.4	Composé (±)-33.....	124
9.2.5	Composé (±)-34.....	125
9.2.6	Composé (±)-40.....	125
9.2.7	Composé (±)-41.....	125
9.2.8	Composé (±)-42.....	126
9.2.9	Composé (±)-43.....	126
9.2.10	Composé (±)-44.....	126
9.2.11	Composé (±)-45.....	127
9.2.12	Composé (±)-46.....	127
9.2.13	Composé (±)-47.....	128
9.2.14	Composé (+)-40.....	128
9.2.15	Composé (+)-42.....	129
9.2.16	Composé (+)-43.....	129
9.2.17	Composé (+)-44.....	130
9.3	Chapitre 5	130
9.3.1	Composé (+)-M3	130
9.3.2	Composé (+)-P3	131
9.4	Composés synthétisés.....	132

1 Introduction

1.1 Les cristaux liquides

La découverte des cristaux liquides remonte à 1888 quand le botaniste Friedrich Reinitzer¹ observa une double fusion pour le benzoate de cholestéryle. A la première fusion (145,5°C), il observa la formation d'un liquide visqueux et opaque. A la deuxième fusion (178,5°C), il observa la formation d'un liquide fluide. C'est le physicien Otto Lehmann² qui le premier parla de cristal liquide après avoir observé ce composé à l'aide d'un microscope à lumière polarisée. En observant le liquide visqueux, il constata qu'il avait à la fois la biréfringence des solides et la fluidité des liquides.

L'état liquide-cristallin est un état intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide. Les molécules sont orientées mais toujours en mouvement dynamique. Il existe deux types de phases liquides-cristallines ou mésophases : les phases lyotropes, qui se forment par dissolution dans des solvants, et les phases thermotropes, qui se forment par chauffage. Il existe essentiellement deux types de phases thermotropes : les phases calamitiques, formées par des molécules en bâtonnet, et les phases discotiques, formées par des molécules en disque. Les phases thermotropes peuvent être énantiotropes, c'est-à-dire qu'elles se forment lors du chauffage et du refroidissement, ou monotropes, c'est-à-dire qu'elles ne se forment que lors du refroidissement.

1.1.1 Les phases calamitiques

Il existe deux types de phases calamitiques : les phases nématiques et les phases lamellaires ou smectiques. La phase nématique (Figure 1) est la phase la moins organisée. Dans cette phase, les molécules sont orientées suivant un axe directeur. Elle est notée N.

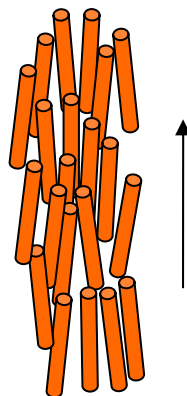


Figure 1 : schéma de la phase nématique

Il existe également une phase nématique chirale ou cholestérique notée N*. Ce type de phase est obtenu pour des molécules optiquement actives (Figure 2). Les molécules forment des couches de nématique qui sont décalées d'un angle α les unes par rapport aux autres et forment ainsi une hélice.

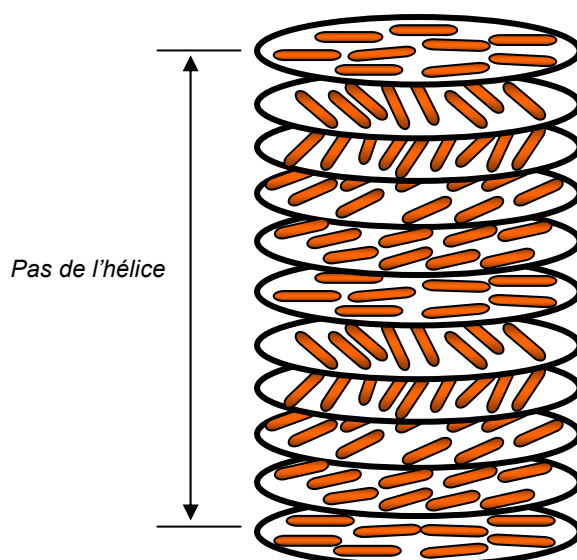


Figure 2 : schéma de la phase nématique chirale

Les phases smectiques sont organisées en couches. Dans la phase smectique A, les molécules sont orientées suivant un axe directionnel ; les couches sont perpendiculaires à cet axe et les molécules sont orientées parallèlement à l'axe directeur. Elle est notée S_A . Dans la phase smectique C, notée S_C , les molécules forment également des couches mais les molécules ne sont plus parallèles à l'axe directeur, elles forment un angle avec ce dernier (Figure 3).

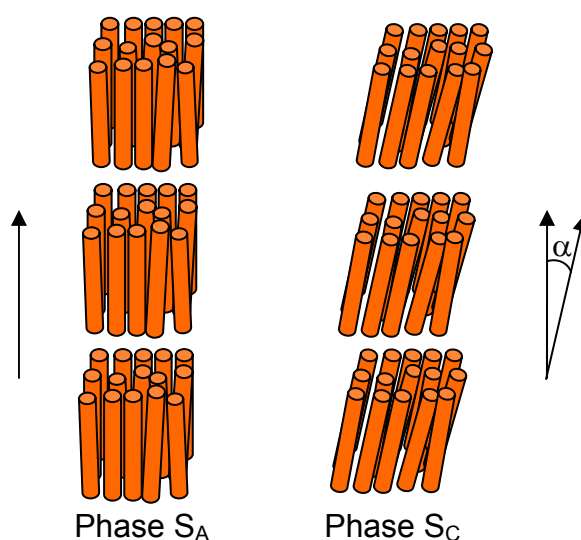


Figure 3 : schéma des phases smectique A et smectique C

La phase smectique C, comme la phase nématique, existe sous forme chirale. Dans la phase smectique C chirale (S_C^*), les molécules forment des couches mais l'orientation des molécules présente un angle lorsqu'on passe d'une couche à l'autre pour former une hélice (Figure 4).

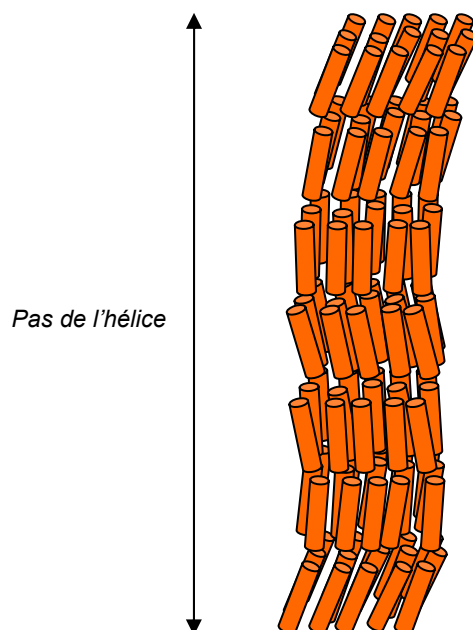


Figure 4 : schéma de la phase smectique C chirale

Les phases smectiques C chirales ont la particularité de présenter des propriétés ferroélectriques.^{3,4} Lorsqu'on applique un champ électrique, il se produit une polarisation spontanée (P_S) des molécules de la phase (Figure 5). Quand la polarité du champ appliqué est inversée, les molécules sont réorientées. Le vecteur est alors orienté dans la direction opposée.

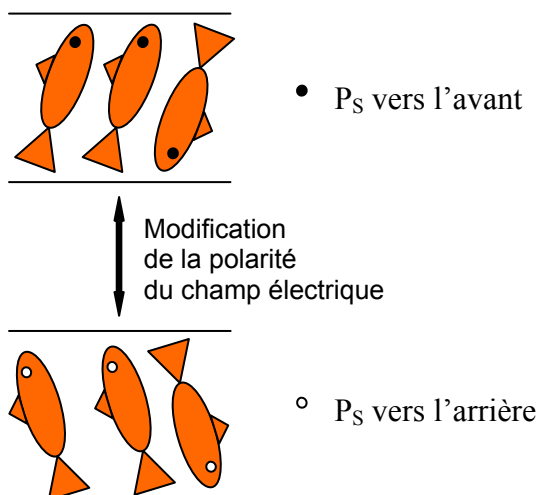


Figure 5 : la ferroélectricité dans la phase smectique C chirale

1.1.2 Les phases discotiques

Dans les phases discotiques, les molécules sont ou forment des disques. Il existe deux types de phases discotiques : la phase nématique discotique, notée N_D , et les phases colonnaires, notées Col, caractérisées par des molécules organisées en colonnes. Les colonnes sont ensuite assemblées entre elles pour former des réseaux bidimensionnels. Il existe plusieurs types de réseaux bidimensionnels : colonnaire rectangulaire (Col_r), colonnaire hexagonale (Col_h) et colonnaire oblique (Col_{ob}) (Figure 6).

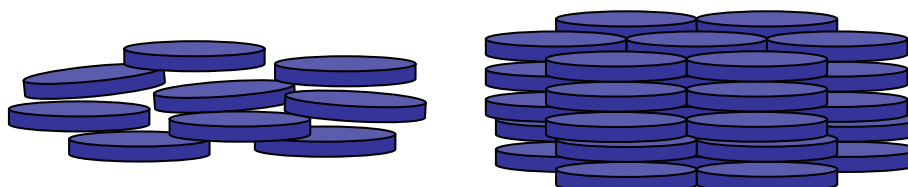


Figure 6 : schéma de la phase nématique discotique (à gauche) et de la phase colonnaire hexagonale Col_h (à droite)

1.2 Les polymères mésomorphes

1.2.1 Généralités

Sur un polymère mésomorphe, les groupements mésogènes peuvent être présents de différentes manières ce qui permet de distinguer³ (Figure 7) :

- les polymères à chaîne principale où les mésogènes font partie du squelette du polymère
- les polymères à chaînes latérales où les mésogènes sont attachés latéralement à la chaîne principale
- les polymères mixtes où les mésogènes sont sur la chaîne principale et sur les chaînes latérales

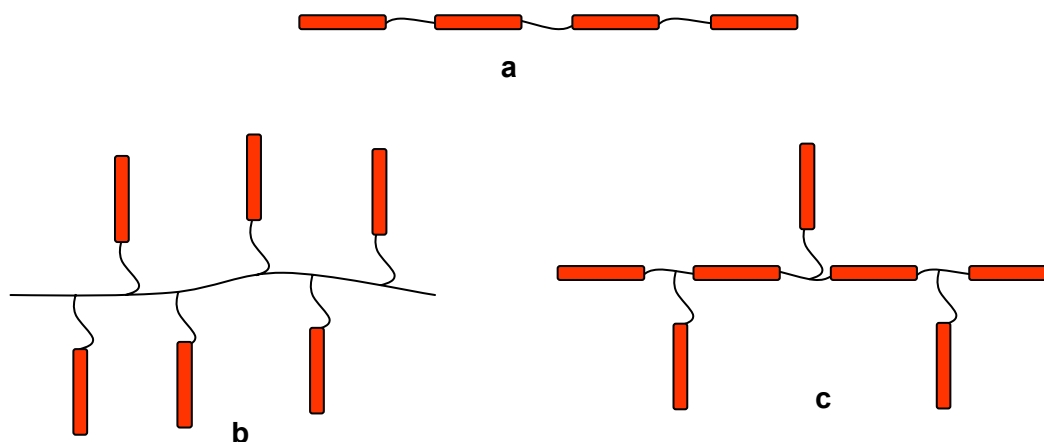


Figure 7 : différents types de polymères mésomorphes a) polymère à chaîne principale ; b) polymère à chaînes latérales ; c) polymère mixte

1.2.2 Les polymères mésomorphes à chaînes latérales

Dans la littérature, on trouve une grande variété de polymères à chaînes latérales avec des chaînes principales très différentes (polyacrylate, polyméthacrylate, polysiloxane, polyuréthane, polycétone, etc.).

Dans les polymères à chaînes latérales, les mésogènes peuvent être attachés de manière terminale ou latérale,^{6,7} ce qui permet de moduler les propriétés liquides-cristallines (Figure 8).

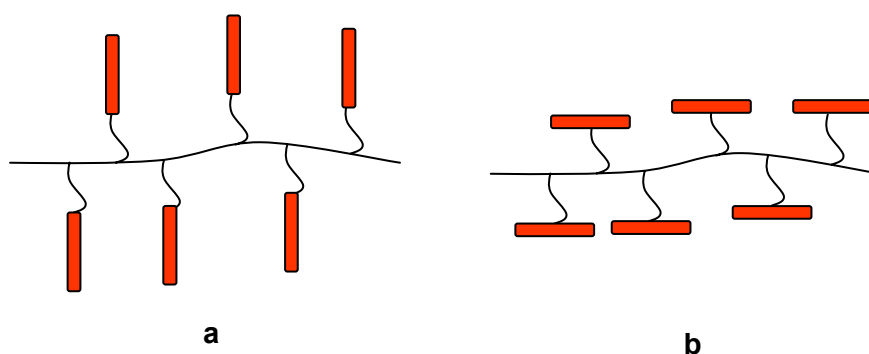


Figure 8 : polymères mésomorphes à chaînes latérales a) mésogènes attachés de manière terminale ; b) mésogènes attachés de manière latérale

Les polymères mésomorphes chiraux ont été étudiés dans la littérature notamment ceux présentant des propriétés ferroélectriques ou antiferroélectriques. La ferroélectricité est présente dans des polymères chiraux présentant des phases smectiques C chirales. La ferroélectricité a tendance à être plus élevée dans les polymères mésomorphes que dans les composés mésomorphes à faible poids moléculaire.⁸ Zentel et al. ont synthétisé une série de polysiloxanes ayant des valeurs de polarisation spontanée très élevées (Figure 9).⁹

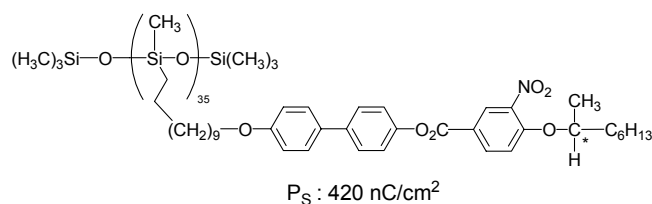


Figure 9 : exemple de polymère mésomorphe à polarisation spontanée élevée

1.2.3 Polymères métallomésogènes à chaînes latérales

Il existe beaucoup d'exemples de polymères mésomorphes contenant des métaux : les polymères métallomésogènes. Les métaux offrent la possibilité d'introduire des propriétés magnétiques et optiques dans les polymères mésomorphes.^{10,11}

Kuschel et al. ont introduit de l'étain dans des polyesters mésomorphes.¹² La Figure 10 montre un exemple. L'étain est dans la chaîne principale et les mésogènes dans les chaînes latérales. Ce polymère présente des phases smectiques.

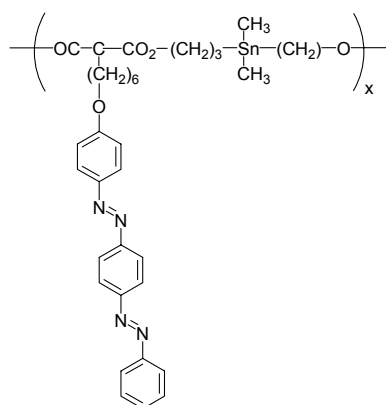


Figure 10 : polymère métallomésogène contenant de l'étain dans la chaîne principale

Le métal peut être introduit dans un polymère mésomorphe par complexation. La Figure 11 présente un exemple décrit par Hanabusa et al.^{13,14} Ils ont obtenu des polyacrylates métallomésogènes par complexation avec du cuivre, du nickel et du cobalt. Ces complexes présentent des phases smectiques A.

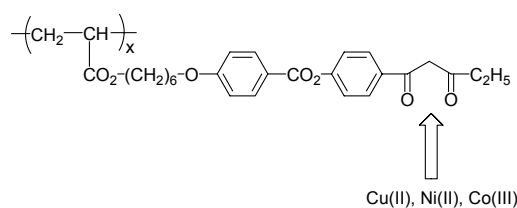


Figure 11 : polymères métallomésogènes

Par la suite, nous allons nous intéresser aux polymères métallomésogènes à chaînes latérales contenant du ferrocène.

1.2.4 Les polymères métallomésogènes à chaînes latérales contenant du ferrocène

Zentel et al. furent les premiers à incorporer du ferrocène dans un copolymère mésogène à chaînes latérales (Figure 12). Ce copolymère est composé d'unités mésogènes et d'unités non mésogènes contenant du ferrocène.^{15,16} Ils ont observé des phases smectique A et nématique. En oxydant ce copolymère à l'aide d'acide sulfurique et de benzoquinone, ils ont observé une légère modification des températures de transition entre les phases mais la nature des phases liquides-cristallines n'a pas changé. Le composé oxydé est stable.

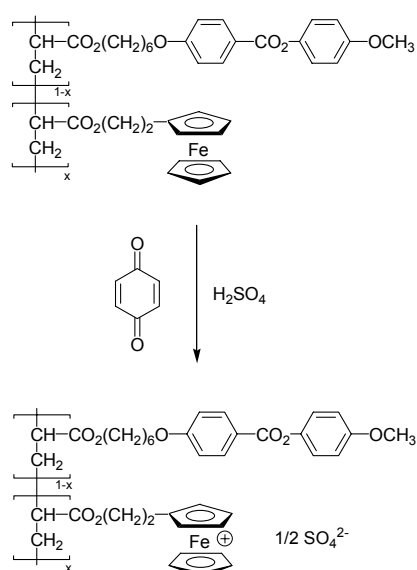


Figure 12 : copolymères mésomorphes contenant du ferrocène

Zentel et al. ont également synthétisé un copolymère analogue à celui décrit à la Figure 12 mais avec un ferrocène tétrasubstitué qu'ils ont oxydé.¹⁶ Comme précédemment, ils n'ont pas observé une modification significative des phases liquides-cristallines lors de l'oxydation du ferrocène ce qui peut être expliqué par le fait qu'il n'y a que 10% d'unités ferrocène dans ces copolymères.

Deschenaux et al ont synthétisé des polymères mésomorphes à chaînes latérales contenant du ferrocène.¹⁷ Ce dernier est incorporé dans le mésogène. Ils ont synthétisé deux polysiloxanes qui ont été obtenus par greffage d'unités monomériques vinyliques contenant du ferrocène sur un polysiloxane commercial (Figure 13). Les phases de ces deux polymères ont été identifiées par diffraction des rayons X. Le polymère **a**, caractérisé par un ferrocène substitué en positions 1,3, présente une phase smectique A ou smectique C. Le polymère **b**, caractérisé par un ferrocène substitué en positions 1,1', présente une phase smectique A. Par la suite, Deschenaux et al. ont décrit d'autres polymères mésomorphes contenant du ferrocène.¹⁸

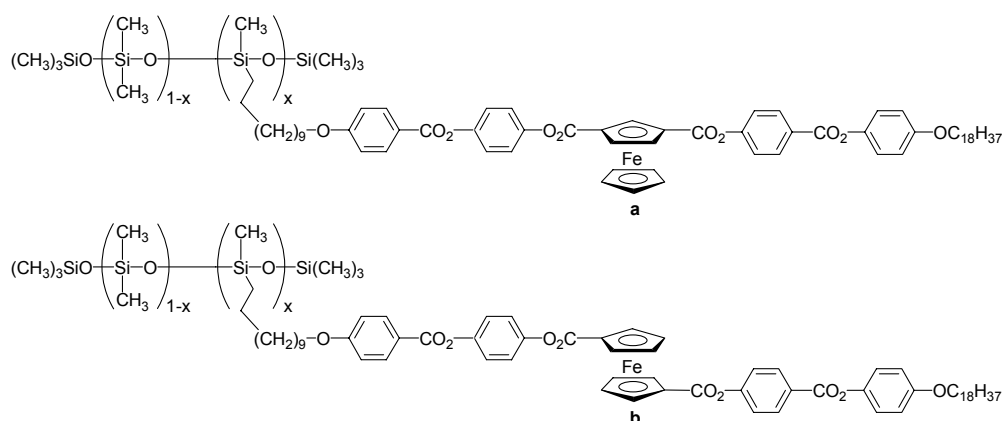


Figure 13 : polysiloxanes mésomorphes contenant du ferrocène

Tanaka et al. ont synthétisé des polyacrylates mésomorphes^{19,20} (Figure 14). Par microscopie optique à lumière polarisée, ils pensent avoir observé une phase smectique C pour le composé **b**. Par contre, le composé **a** n'est pas mésomorphe. Ils ont ainsi montré l'utilité de l'incorporation d'une chaîne aliphatique entre le biphenyle et le ferrocène.

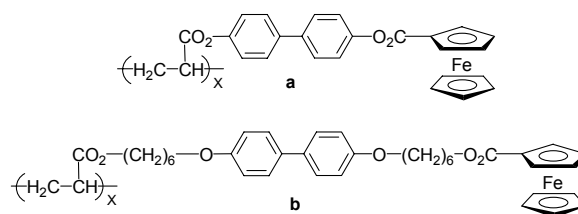


Figure 14 : polyacrylates contenant du ferrocène

Deschenaux et al. ont également synthétisé une série de polyméthacrylates (Figure 15). Ils ont décrit la synthèse d'un homopolymère et de copolymères.²¹ Ils ont été obtenus par polymérisation radicalaire, avec comme initiateur radicalaire, l' α, α' -azoisobutyronitrile (AIBN).

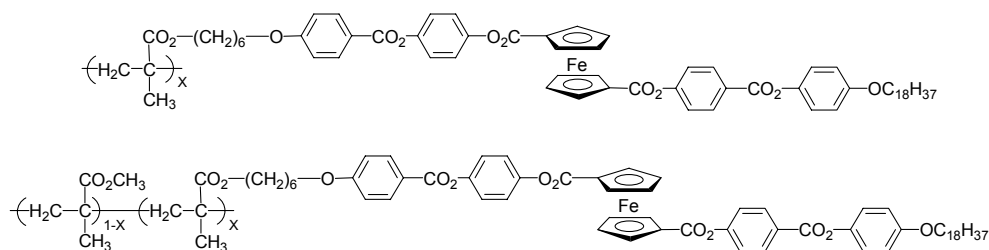


Figure 15 : polyméthacrylates mésomorphes contenant du ferrocène

Ils ont également synthétisé un autre type de polyméthacrylate avec un ferrocène trisubstitué (Figure 16).^{22,23} Ils ont obtenu des phases smectique A et smectique C.

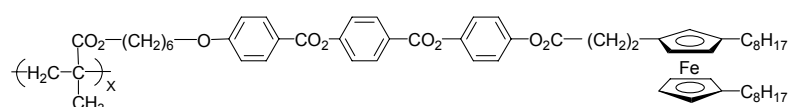


Figure 16 : polyméthacrylate mésomorphe contenant du ferrocène trisubstitué

Manners, Bruce et al. ont synthétisé des polymères mésomorphes à chaînes latérales caractérisés par un ferrocène compris dans la chaîne principale du polymère.^{24,25} Ces deux polymères présentent des phases nématiques (Figure 17).

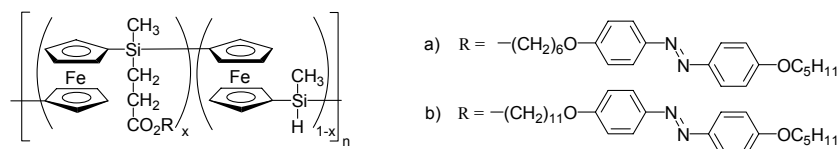


Figure 17 : polysiloxanes avec le ferrocène dans la chaîne principale et les mésogènes dans les chaînes latérales

1.3 Les dendrimères

1.3.1 Généralités

C'est Flory, en 1952, qui le premier parla de l'intérêt des molécules dendritiques.²⁶ Mais c'est seulement en 1978 que la synthèse des dendrimères se développa quand Vögtle²⁷ mit au point une synthèse itérative en cascade d'amines ramifiées. En 1985, Tomalia²⁸ décrit les premiers dendrimères. Ce sont des polyamidoamines (PAMAM) qui ont été synthétisées jusqu'à la septième génération. Newkome²⁹ décrit, peu de temps après, une série de dendrimères qu'il nomma « arborol ».

1.3.2 Approche synthétique

Il existe deux approches synthétiques : la première approche est la synthèse divergente (Figure 18). Elle s'effectue à partir du cœur vers la périphérie du dendrimère. Cette méthode permet la synthèse de dendrimères de générations élevées. Mais cette méthode présente des inconvénients car, lorsque la génération augmente, le nombre des sites réactionnels augmente aussi. Il y a donc beaucoup de sites qui doivent réagir en même temps, ce qui génère des défauts dans les structures dendritiques.

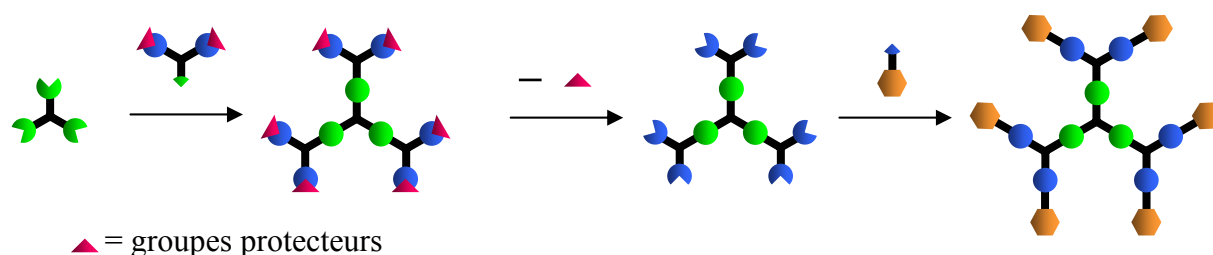


Figure 18 : schéma de la synthèse divergente d'un dendrimère de première génération

La deuxième approche est la synthèse convergente (Figure 19) mise au point en 1990 par Fréchet et Hawker.³⁰ Cette synthèse est plus efficace que la synthèse divergente car elle permet de mieux contrôler la pureté du dendrimère, mais elle ne permet pas la synthèse de dendrimères de très hautes générations. Elle consiste à synthétiser, dans un premier temps, des dendrons ou des branches dendritiques et, dans un deuxième temps, de les faire réagir sur un cœur.

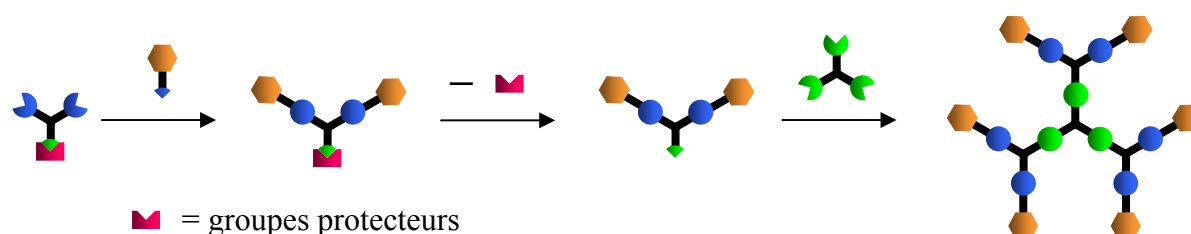


Figure 19 : schéma de la synthèse convergente d'un dendrimère de première génération

1.3.3 Les applications des dendrimères

Au début, le travail sur les dendrimères consistait essentiellement à synthétiser de nouvelles molécules, mais très vite des applications virent le jour dans des domaines très variés.³¹⁻³³ Les dendrimères ont notamment été étudiés en photochimie.³⁴ Dans ce domaine, les dendrimères jouent le rôle d'antenne collectrice d'énergie lumineuse. Les groupements en périphérie captent l'énergie et la canalisent vers le centre. Ils sont également utilisés en catalyse. Il trouve aussi des applications dans les matériaux, notamment dans les affichages à cristaux liquides³⁵ et aussi dans le domaine médical, en imagerie, pour accentuer le contraste.³¹

1.3.4 Les dendrimères mésomorphes

Les premiers dendrimères mésomorphes ou dendromésogènes ont été synthétisés par Percec et al.^{36,37} Ces dendrimères sont composés de mésogènes inclus dans les branches des dendrimères (Figure 20). Frey et al. furent les premiers à attacher les groupements mésogènes en périphérie du dendrimère.³⁸ Ils ont utilisé des mésogènes cyanobiphényle ou cholestéryle sur un dendrimère carbosilane. Ensuite, ils ont synthétisé des dendrimères carbosilanes avec des groupes terminaux perfluoroalkyle.³⁹ Par la suite, de nombreux groupes se sont lancés dans la recherche de dendromésogènes.⁴⁰⁻⁴³

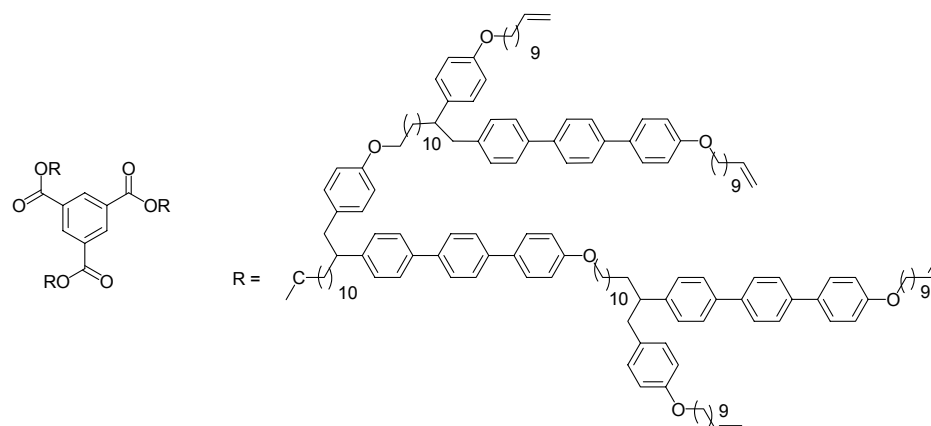


Figure 20 : dendrimère mésomorphe de Percec et al.

Pour obtenir des phases nématiques avec des dendrimères, Goodby et al. ont attaché les mésogènes de manière latérale sur un dendrimère de type carbasilazane (Figure 21). Ils ont obtenu des phases nématiques pour toute la série de dendrimères.⁴⁴ Ils ont ensuite synthétisé un dendrimère chiral avec un cœur octasilsesquioxane.^{45,46} Ce composé présente des phases nématiques et colonnaires. Barberá et al. ont également introduit latéralement des mésogènes sur des dendrimères de type PAMAM.^{47,48} Ils ont obtenu des phases nématiques et smectiques C.

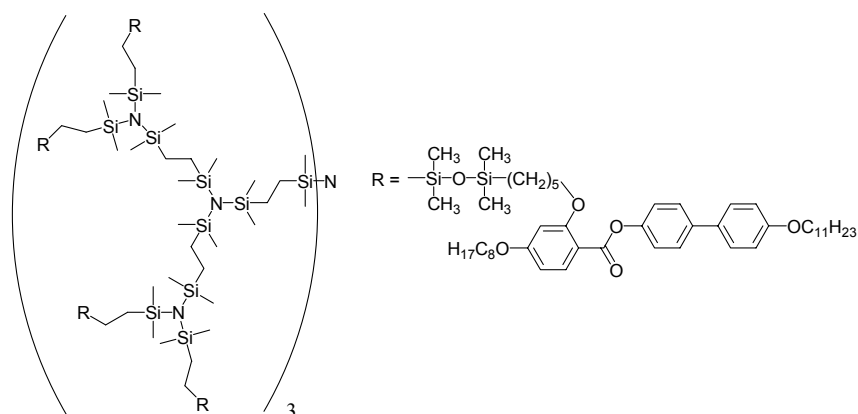


Figure 21 : dendrimère nématique de Goodby et al.

Goodby et al.⁴⁴ ont proposé une organisation supramoléculaire pour un dendrimère nématique (Figure 22). Ils suggèrent que le cœur du dendrimère (en bleu sur la figure) soit au centre de l'organisation et que les mésogènes l'englobent.

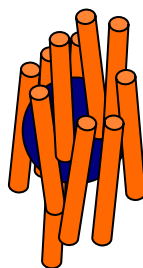


Figure 22 : représentation de la phase nématique d'un dendrimère

1.3.5 Les dendrimères mésomorphes contenant du ferrocène

Deschenaux et al.^{49,50} (Figure 23) sont les premiers à s'être intéressés à l'introduction du ferrocène dans des dendrimères mésomorphes. Ils ont synthétisé un dendrimère de deuxième génération. Le ferrocène et les groupes mésogènes de type cholestéryle se trouvent en périphérie du dendrimère. Ils ont observé une phase smectique A.

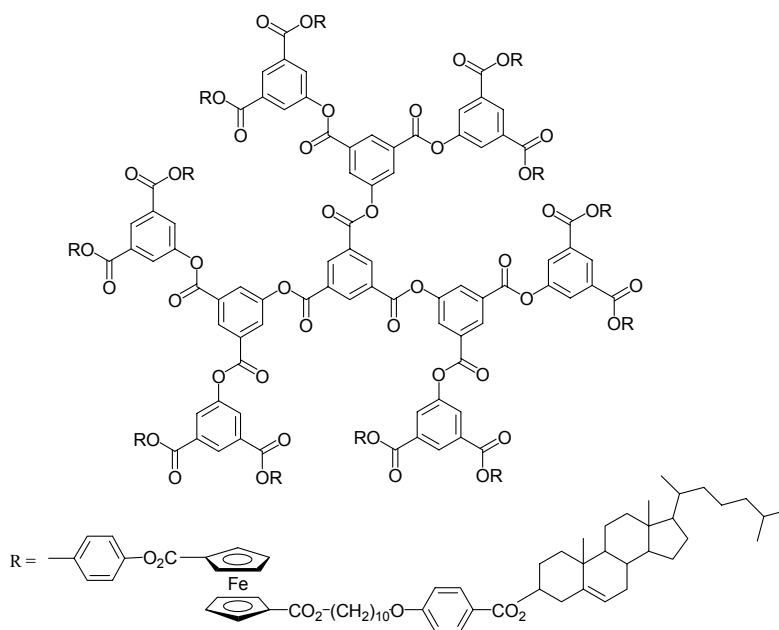


Figure 23 : dendrimère mésomorphe contenant du ferrocène et du cholestérol

Deschenaux et al. ont également synthétisé les premiers dendrimères liquides-cristallins contenant le ferrocène perméthylé (Figure 24). Ce dernier présente l'avantage d'être facilement oxydable. Ils ont synthétisé ce dendrimère jusqu'à la deuxième génération. Ils ont obtenu des phases nématiques pour ces dendrimères ainsi qu'une augmentation du domaine liquide-cristallin avec la génération. Ils ont ensuite oxydé le dendrimère de première génération, observant ainsi une modification des propriétés liquides-cristallines. En l'oxydant

avec du tétrafluoroborate, ils ont obtenu une phase smectique A. Ils ont montré que les propriétés mésomorphes des dendrimères peuvent être modifiées par oxydation du ferrocène perméthylé.⁵¹

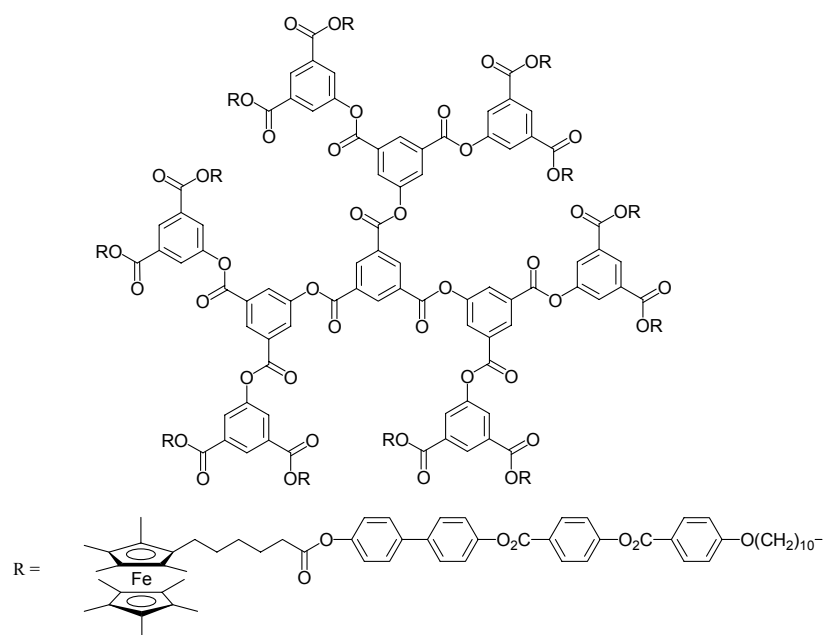


Figure 24 : dendrimère mésomorphe contenant du ferrocène perméthylé

Deschenaux et al. ont synthétisé un dendrimère mésomorphe contenant du ferrocène et du fullerène (Figure 25). Ils ont utilisé des groupes cholestéryles comme mésogènes. Une phase smectique A a été observée pour ce composé ainsi que pour le dendrimère correspondant sans le fullerène.⁵²

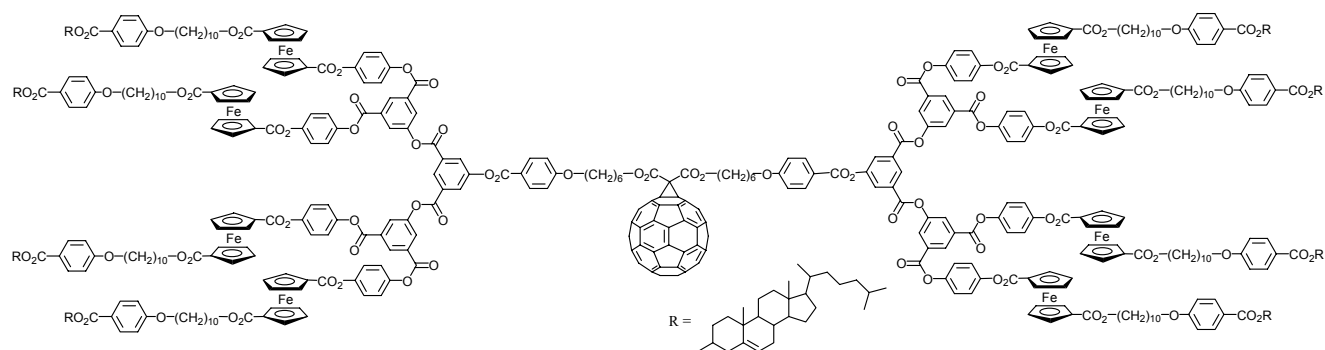


Figure 25 : dendrimère mésomorphe contenant du fullerène

1.4 La chiralité planaire

1.4.1 Généralités

La chiralité planaire est engendrée par la présence de plans chiraux dans les molécules. Les plans chiraux doivent contenir le maximum d'atomes possibles de la molécule, mais il doit y avoir au moins un coordinaat hors de ce plan. Les composés présentant une chiralité planaire sont essentiellement des paracyclophanes, des metallocènes et des anulènes pontés (Figure 26).^{53,54}

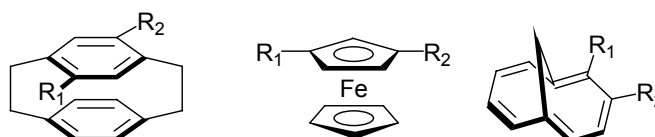


Figure 26 : exemples de composés présentant une chiralité planaire

Le ferrocène, lorsqu'il est substitué en positions 1,2 ou 1,3 par deux substituants différents, présente une chiralité planaire (Figure 27).

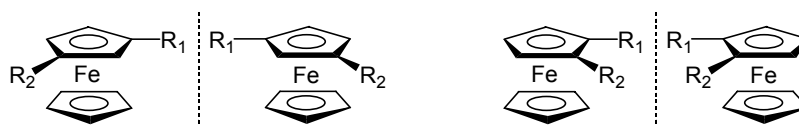


Figure 27 : chiralité planaire du ferrocène

1.4.2 La chiralité planaire dans les cristaux liquides

En 1996, Malthête et al. ont synthétisé le premier composé liquide-cristallin optiquement actif présentant une chiralité planaire. Ils ont synthétisé une famille de complexes de fer butadiène–tricarbyonyle. La Figure 28 montre un exemple. Ce composé présente des phases N^* et S_C^* . La ferroélectricité a été mesurée et une valeur de 32nC/cm^2 à 90°C a été observée.⁵⁵

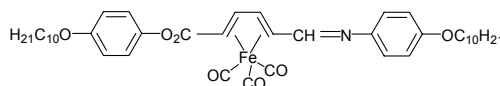


Figure 28 : premier métallomésogène à chiralité planaire

En 2000, Deschenaux et al. ont publié un ferrocène 1,3-disubstitué optiquement actif. Ils l'ont obtenu avec un excès énantiomérique de 98% (Figure 29). Ce composé présente des phases S_A^* et S_C^* . La ferroélectricité a été mesurée et une valeur de 3nC/cm^2 à 168°C a été obtenue. Cette valeur faible s'explique par le fait que le ferrocène soit substitué par deux groupements peu différents (faible degré de chiralité). Les seules différences entre ces deux substituants sont : la longueur des chaînes aliphatiques et l'orientation d'une fonction ester.⁵⁶

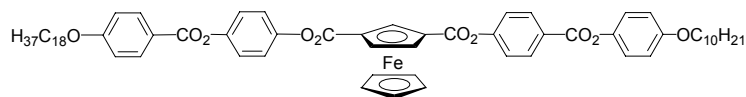


Figure 29 : composé mésomorphe contenant un ferrocène optiquement actif

En 2002, Hopf et al. ont synthétisé une série de cristaux liquides présentant une chiralité planaire. Cette dernière a été introduite grâce à une unité paracyclophane disubstituée (Figure 30).^{57,58}

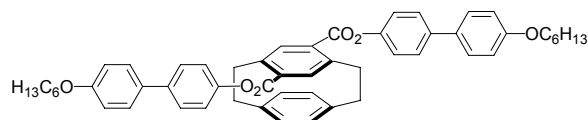


Figure 30 : paracyclophane mésomorphe chiral présentant une phase nématique chirale

1.4.3 La chiralité planaire dans les dendrimères

Beaucoup de dendimères chiraux⁵⁹ ont été étudiés jusqu'à présent mais très peu contenant des unités présentant une chiralité planaire. En 1996, Vögtle et al. ont synthétisé le premier dendrimère à chiralité planaire. C'est un dendrimère de type polyamine avec des paracyclophanes optiquement actifs en périphérie (Figure 31).⁶⁰ Comme Newkome⁶¹ et Chow⁶² pour les dendrimères avec des centres chiraux, ils ont observé une augmentation de l'activité optique lorsque le nombre de centre chiraux (la génération) augmente.

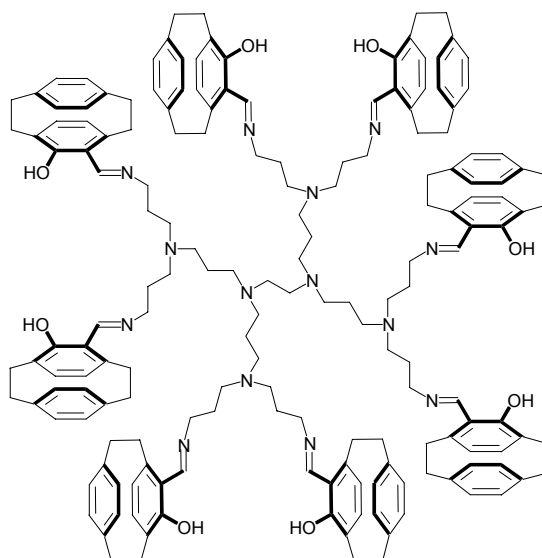


Figure 31 : dendrimère chiral contenant des paracyclophanes en positions périphériques

Vögtle et al. sont également à l'origine d'un dendrimère avec chiralité planaire mais n'ayant qu'une unité paracyclophane (Figure 32). Ils observent également une augmentation de l'activité optique avec l'augmentation de la génération du dendrimère bien que le nombre de centres chiraux n'augmente pas. Les auteurs suggèrent que l'unité chirale induit un ordre conformationnel dans la molécule.⁶³

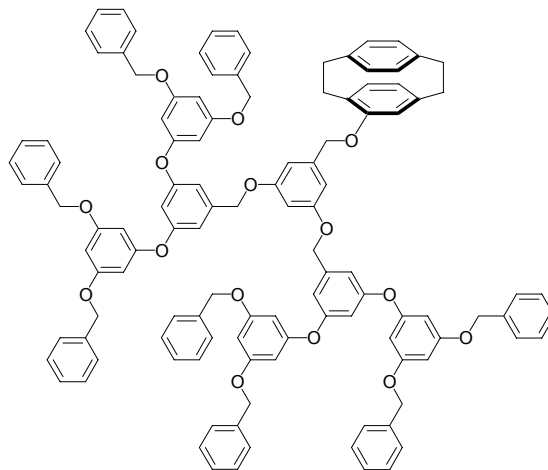


Figure 32 : dendrimère contenant une unité paracyclophane optiquement active

1.5 Conclusion

Ces dernières années, le ferrocène a été utilisé dans la synthèse de cristaux liquides ayant des structures et des propriétés différentes. Le ferrocène a été incorporé dans des polymères et des dendrimères mésomorphes.

La chiralité planaire du ferrocène a également été utilisée dans un cristal liquide pour générer une phase smectique C chirale et de la ferroélectricité.

2 But du travail

Dans ce travail, nous allons utiliser la chiralité planaire d'un ferrocène substitué dans les positions 1 et 3 avec deux substituants différents pour induire des phases liquides-cristallines chirales dans des polymères et des dendrimères.

Deschenaux et al. ont mesuré la polarisation spontanée d'un cristal liquide présentant une activité optique due à la chiralité planaire sus-mentionnée. Ils ont obtenu une valeur faible (3 nC/cm^2 à 168°C) car les groupements utilisés pour fonctionnaliser le ferrocène étaient de nature très proche.⁵⁶ Nous avons voulu généraliser cette approche. Dans un premier temps, le but de ce travail sera de synthétiser des polymères chiraux à chaînes latérales du type polysiloxane obtenu par greffage d'un monomère du ferrocène sur un polysiloxane commercial, et du type polyméthacrylate obtenu par polymérisation radicalaire d'un monomère du ferrocène. Les mésogènes présents sur ces polymères seront linéaires pour favoriser l'obtention de phases smectiques C. L'observation d'une phase smectique C chirale dans un polymère et dans le monomère correspondant permettra de mesurer la polarisation spontanée. L'objectif sera d'observer une valeur de polarisation spontanée plus élevée pour le polymère par rapport à celle du monomère.

Dans un deuxième temps, en utilisant la chiralité planaire du ferrocène sus-mentionnée, le but sera de synthétiser des dendromésogènes optiquement actifs dont les mésogènes seront attachés de manière latérale pour favoriser la formation de phases nématiques chirales. Pour favoriser ce type de phase, nous modifierons également la structure du mésogène présent sur le dendrimère. Ces modifications seront effectuées sur la position d'attachement du mésogène au dendrimère ainsi que sur la longueur d'une chaîne aliphatique.

Dans un troisième temps, le but sera de synthétiser un polysiloxane chirale à chaînes latérales contenant le ferrocène. Les mésogènes seront attachés latéralement, par greffage sur un polysiloxane commercial afin d'obtenir des phases nématiques chirales. Le mésogène utilisé aura une structure semblable à celui présent en périphérie des dendrimères présentés ci-dessus.

3 Polymères mésomorphes chiraux

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons décrire la synthèse et l'étude de polymères mésomorphes chiraux à chaînes latérales. La structure de l'unité mésogène, contenant le ferrocène chiral, utilisée dans la synthèse des monomères et des polymères est présentée sur la Figure 33.

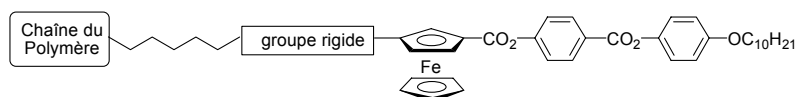


Figure 33 : représentation schématique des polymères cibles

Dans un premier temps, des polymères mésomorphes racémiques du type polysiloxane et polyméthacrylate seront synthétisés. Après l'étude de ces derniers, le monomère et le polymère les plus intéressants, c'est-à-dire les composés présentant des phases smectiques C, seront synthétisés sous leur forme optiquement active et leurs propriétés optiques et mésomorphes seront étudiées.

3.2 Polymères et monomères racémiques

3.2.1 Synthèse

3.2.1.1 Synthèse du 1,3-dichlorocarboxyferrocène

Le point de départ de cette synthèse est le ferrocène. La synthèse⁶⁴ est représentée sur le Schéma 1. La première étape est une réaction de Friedel et Crafts⁶⁵ dans le CH_2Cl_2 à reflux, en présence de chlorure d'acétyle et de AlCl_3 qui conduit à l'acéthylferrocène **1**. Ce dernier est réduit à l'aide de LiAlH_4 et de AlCl_3 dans un mélange de THF et d'éther pour donner l'éthylferrocène **2**. Une deuxième réaction de Friedel et Crafts permet la formation du ferrocène 1,3-disubstitué **3**. Il se forme trois isomères lors de cette réaction qu'il faut séparer par plusieurs colonnes de chromatographie de gel de silice. Le composé **3** est oxydé,⁶⁶ à l'aide de MnO_2 , dans le CH_2Cl_2 à reflux, pour donner le diacéthylferrocène **4**. Ce dernier est oxydé⁶⁷ en diacideferrocène **5** à l'aide de NaOBr . Une réaction de chloration, à l'aide du chlorure d'oxalyle, en présence de Et_3N , dans le CH_2Cl_2 à reflux, conduit au dichlorocarboxyferrocène **6**.

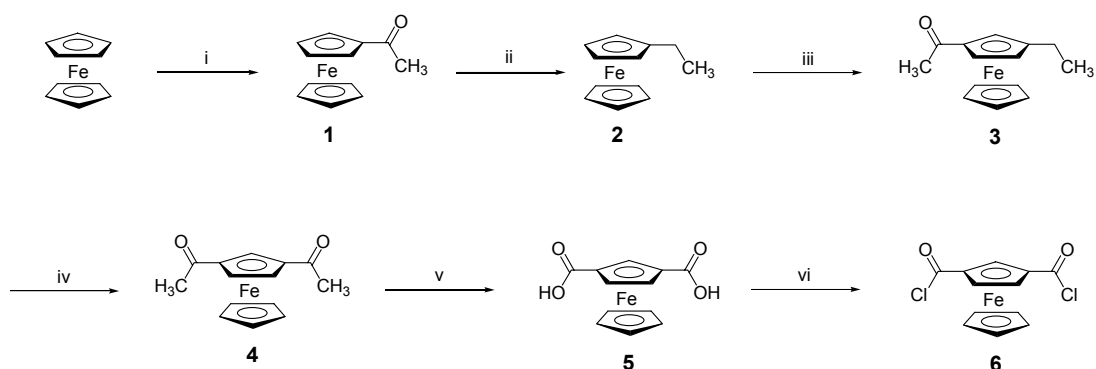


Schéma 1 : i) AcCl, AlCl₃, CH₂Cl₂, reflux, 3 h, 91% ; ii) LiAlH₄, AlCl₃, CH₂Cl₂, t.a. 20 min, 96% ; iii) AcCl, AlCl₃, CH₂Cl₂, t.a. 1 h, 48% ; iv) MnO₂, CH₂Cl₂, reflux, 6 jours, 22% ; v) Br₂, NaOH, dioxane/eau, 0°C, 1 h, 77% ; vi) ClCOCOCl, Et₃N, CH₂Cl₂, reflux, 6 h, 82%.

3.2.1.2 Synthèse de la première partie organique

Les parties organiques ont été choisies pour favoriser la formation de phases smectiques C.

Le phénol **7** (Schéma 2) est le premier substituant qui sera ultérieurement greffé sur le ferrocène. Il a été choisi car, lorsqu'il est greffé sur le ferrocène, le composé obtenu peut être dédoublé par cristallisation.⁶⁴

Le chemin de synthèse est représenté sur le Schéma 2. Le composé **8** est obtenu par étherification de Williamson entre le 1-bromodécane et le 4-benzyloxyphénol, en présence de K₂CO₃ et de 18C6 dans de l'acétone. Le composé **9** est obtenu par hydrogénation du composé **8**, sous 4 bars d'hydrogène, en présence de Pd/C, dans un mélange de CH₂Cl₂ et d'éthanol. Le composé **10** est obtenu par étherification de Williamson entre le 4-hydroxybenzoate de méthyle et le bromure de benzyle, en présence K₂CO₃, dans de l'acétone. La fonction ester du composé **10** est ensuite saponifiée à l'aide de NaOH, dans l'éthanol, pour former l'acide **11**. Le composé **12** est obtenu par estérification de l'acide **11** avec le phénol **9** en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy dans le CH₂Cl₂. L'hydrogénation de **12**, sous 4 bars d'hydrogène, en présence de Pd/C, dans le CH₂Cl₂ et l'éthanol conduit à **7**.

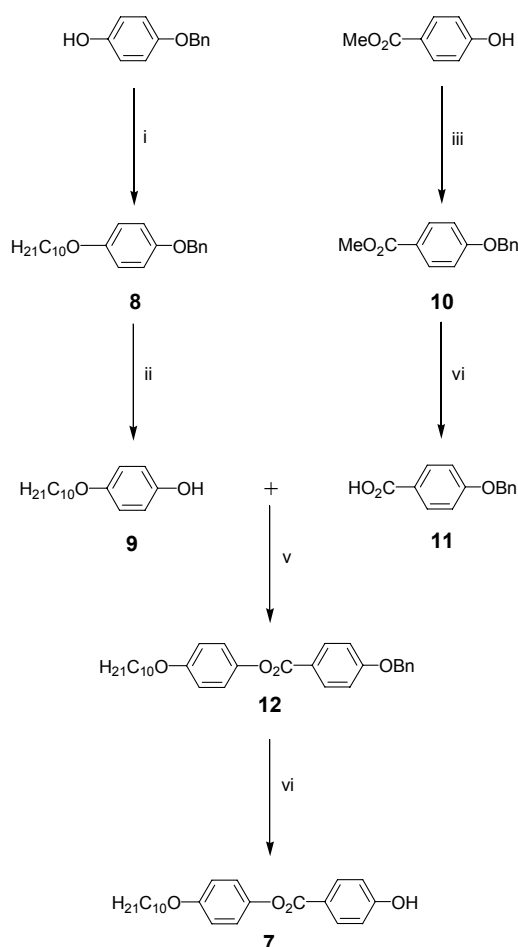


Schéma 2 : i) 1-bromodécane, K_2CO_3 , 18C6, acétone, reflux, 18h, 96% ; ii) H_2 4 bars, Pd/C, EtOH, CH_2Cl_2 , 98% ; iii) BrBn, K_2CO_3 , acétone, reflux, 18h, 95% ; iv) NaOH, EtOH, H_2O , reflux, 2h, 70% ; v) DCC, DPTS, 4-PPy, CH_2Cl_2 , t.a. 18h, 73% ; vi) H_2 4 bars, Pd/C, EtOH, CH_2Cl_2 , 98%.

3.2.1.3 Synthèse de l'intermédiaire vinylique 14

La synthèse de ce composé est décrite sur le Schéma 3. L'acide 4-hydroxybenzoïque et le 11-bromo-1-undécène conduisent, par une réaction d'éthérisation de Williamson, en présence de NaOH, dans de l'éthanol à l'acide **13**. Ce dernier est ensuite estérifié, avec du 4,4'-dihydroxybiphényle, à l'aide de chlorure de méthanesulfonyle, de triéthylamine et de 4-DMAP dans le DME pour former le composé **14**.

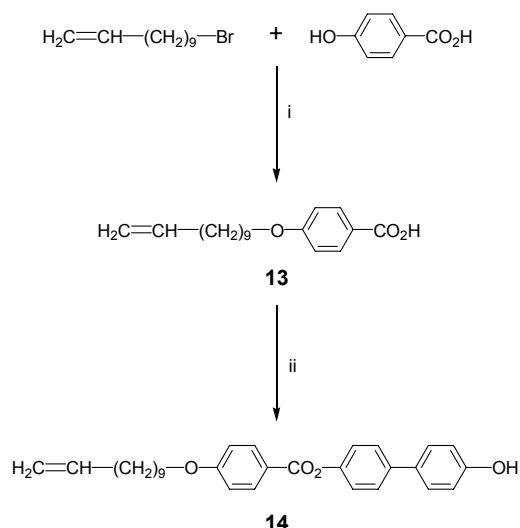


Schéma 3 : i) NaOH, EtOH, H₂O, reflux, 18h, 51% ; ii) 4,4'-dihydroxybiphényle, chlorure de méthanesulfonyle, Et₃N, 4-DMAP, DME, t.a. 72h, 31%.

3.2.1.4 Synthèse du composé méthacrylique 16

Le dérivé méthacrylique **16** (Schéma 4) est obtenu par une réaction d'estérification à partir de l'acide **15** et du 4,4'-dihydroxybiphényle, en présence de chlorure de méthanesulfonyle, de Et₃N et de 4-DMAP dans le DME. Le composé **15** est synthétisé selon la méthode décrite dans la littérature.^{68,69}

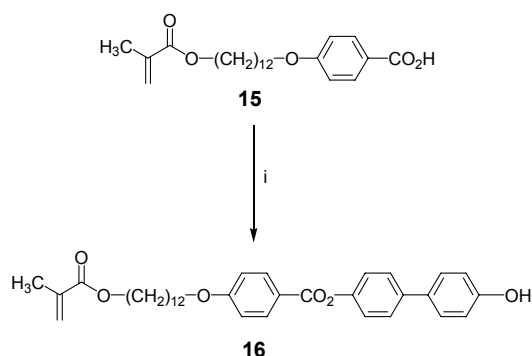


Schéma 4 : i) chlorure de méthanesulfonyle, Et₃N, 4-DMAP, DME, t.a. 72h, 83%.

3.2.1.5 Synthèse du monomère vinylique et du polysiloxane correspondant

La synthèse du monomère vinylique (±)-**M1** et celle du polysiloxane (±)-**P1** sont décrites sur le Schéma 5. Le dichlorocarboxyferrocène **6** est estérifié avec le phénol **7**, en présence de pyridine, dans le CH₂Cl₂, pour former le composé (±)-**17**. Ce dernier subit une réaction de chloration, à l'aide de chlorure d'oxalyle et de Et₃N, dans le CH₂Cl₂ à reflux, pour

former (\pm)-**18** qui est ensuite estérifié avec **14**, en présence de Et₃N, dans le CH₂Cl₂, pour former le monomère (\pm)-**M1**. Le polymère (\pm)-**P1** est obtenu par greffage du monomère sur un polysiloxane commercial, par réaction d'hydrosilylation,^{70,71} en présence du catalyseur de Karstedt (Pt[Si(CH₃)₂HC=CH₂]₂O),⁷² dans le toluène à reflux. Le polymère (\pm)-**P1** est purifié par colonne de chromatographie d'exclusion de taille dans le CH₂Cl₂. Le taux de greffage du polysiloxane commercial a une valeur comprise entre 15 et 18%. Cette valeur, qui est un faible taux de greffage, a été choisie car le polymère, ainsi formé, est plus facile à purifier et à caractériser et présente une viscosité plus faible que lorsque le taux de greffage est plus élevé.

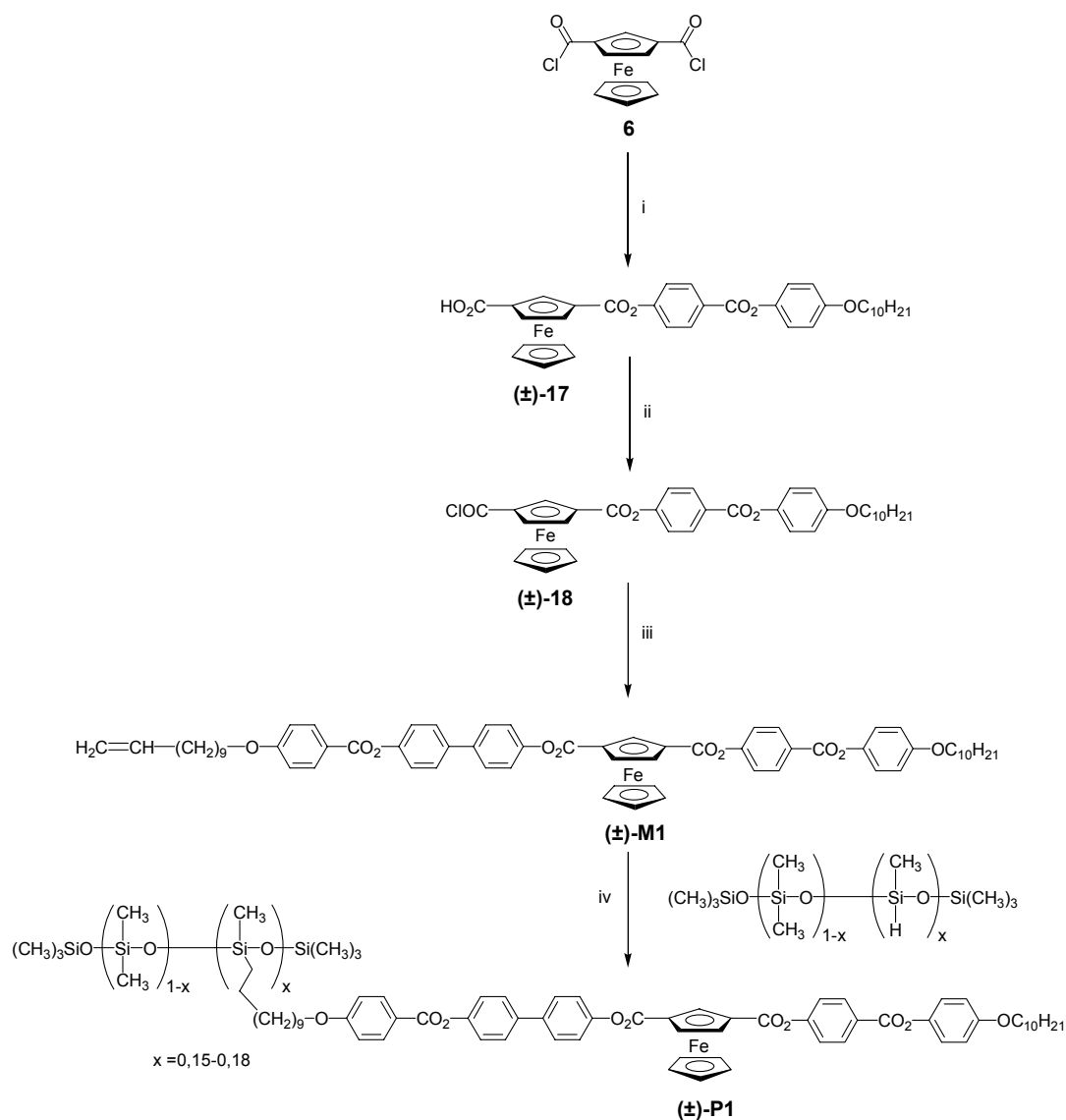


Schéma 5 : i) **7**, pyridine, CH₂Cl₂, 18h. 26 % ; ii) ClCOCOCI, Et₃N, CH₂Cl₂, reflux, 7h ; iii) **14**, Et₃N, CH₂Cl₂, 18h. 78% ; iv) catalyseur de Karstedt, toluène, 62 h, 49%.

3.2.1.6 Synthèse du monomère méthacrylique et du polyméthacrylate correspondant

La synthèse du monomère (\pm)-**M2** et celle du polyméthacrylate (\pm)-**P2** sont décrites sur le Schéma 6. Le monomère (\pm)-**M2** est obtenu, par réaction d'estérification, à partir du chlorure d'acide (\pm)-**18** et du phénol **16**, en présence de Et_3N , dans le CH_2Cl_2 . Le polyméthacrylate (\pm)-**P2** est obtenu par polymérisation radicalaire (AIBN) dans le THF.⁶⁹ Le polymère est purifié par colonne de chromatographie d'exclusion de taille dans le CH_2Cl_2 .

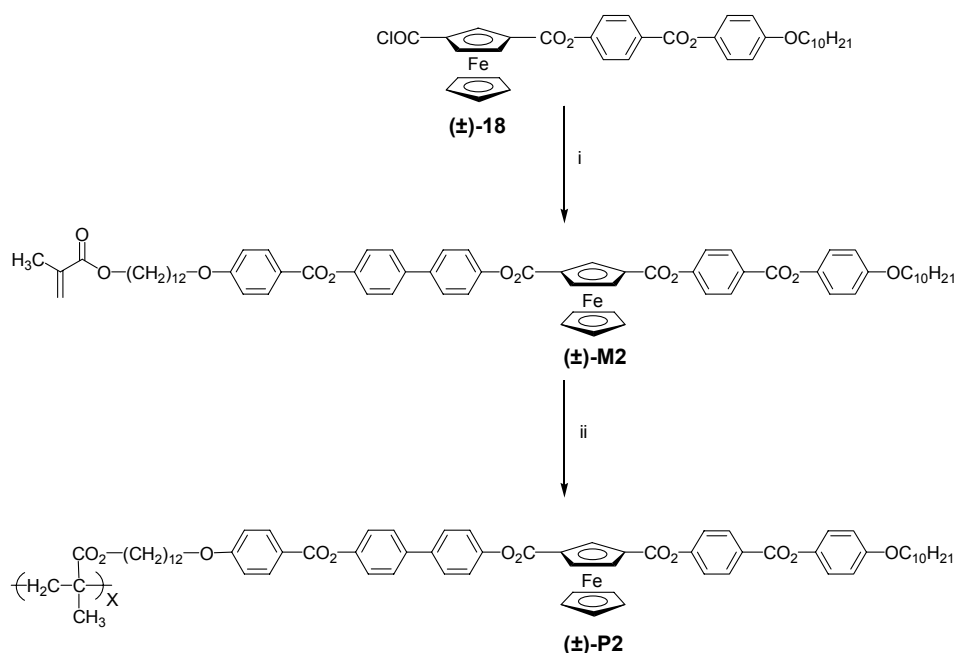


Schéma 6 : i) **16** ; Et_3N , CH_2Cl_2 , 18h, 68% ; ii) AIBN, THF, 62h, 37%.

3.2.2 Caractérisation

Les composés obtenus ont été caractérisés par RMN du proton, analyse élémentaire, GPC et spectroscopie UV-Visible. Les composés déjà décrits dans la littérature ont été analysés uniquement par RMN du proton.

Les mesures de GPC ont été effectuées dans le THF à 35°C . Le système est composé de deux colonnes de type Styragel HR2 et HR4. Les composés sont détectés par un diffractomètre à indice de réfraction et par un détecteur UV. La calibration de la GPC est effectuée à l'aide de standards polystyrènes. Les données sont regroupées dans le Tableau 1. Les composés (\pm)-**P1** et (\pm)-**P2** ont des valeurs de polydispersité supérieures à 1,3 ce qui est attendu pour ce type de polymères.

Tableau 1 : données GPC ; 1^{ère} ligne : détecteur UV ; 2^{ème} ligne détecteur I_R

Composé	M _n	M _w	Polydispersité
(±)-M1	1780	1852	1,04
	1777	1837	1,03
(±)-M2	2109	2194	1,04
	2135	2210	1,04
(±)-P1	23550	39052	1,66
	23902	36980	1,55
(±)-P2	15744	21387	1,36
	15359	20465	1,33

Les valeurs des masses moléculaires obtenues par GPC (Tableau 1) ne correspondent pas à celle des masses moléculaires calculées pour le polysiloxane (±)-P1 car les standards polystyrènes utilisés pour la calibration sont de nature très différente des polymères synthétisés.

D'après les calculs effectués à partir de la masse moléculaire du polysiloxane commercial de départ et du taux de greffage de ces polymères, les masses moléculaires de (±)-P1 calculées sont regroupées dans le Tableau 2.⁷³ La masse moléculaire de (±)-P1 est comprise entre : 6268,48 g·mol⁻¹ et 8902,72 g·mol⁻¹. Par la suite, ces valeurs de masses moléculaires seront utilisées dans les différents calculs pour (±)-P1 : 6268,48 g·mol⁻¹ ≤ M ≤ 8902,72 g·mol⁻¹.

Tableau 2 : masses moléculaires théoriques calculées (en g·mol⁻¹) à partir de la masse moléculaire et du taux de greffage du polymère commercial de départ utilisé

Masse moléculaire du polymère commercial de départ	Nombres d'unités SiH sur le polymère commercial de départ	Masse moléculaire du polymère de (±)-P1 obtenu avec un taux de greffage de 15%	Masse moléculaire du polymère de (±)-P1 obtenu avec un taux de greffage de 18%
2000 ≤ M ≤ 2500	Maximum : 6 Minimum : 4	6268,48 ≤ M ≤ 6768,48	8402,72 ≤ M ≤ 8902,72

La Figure 34 présente les spectres UV-Visibles des composés (±)-M1 et (±)-P1. A 360 et 460 nm, nous pouvons observer les bandes caractéristiques du ferrocène. Les valeurs des coefficients d'extinction molaires et les valeurs des longueurs d'onde maximales sont regroupées dans le Tableau 3. Les valeurs des coefficients d'extinction molaire sont de quatre à six fois plus élevées pour (±)-P1 que pour (±)-M1. Cette valeur, plus élevée pour le polymère, est due à l'augmentation du nombre d'unités ferrocényles dans le polymère par rapport au monomère et est en accord avec le nombre d'unités SiH (Tableau 2).

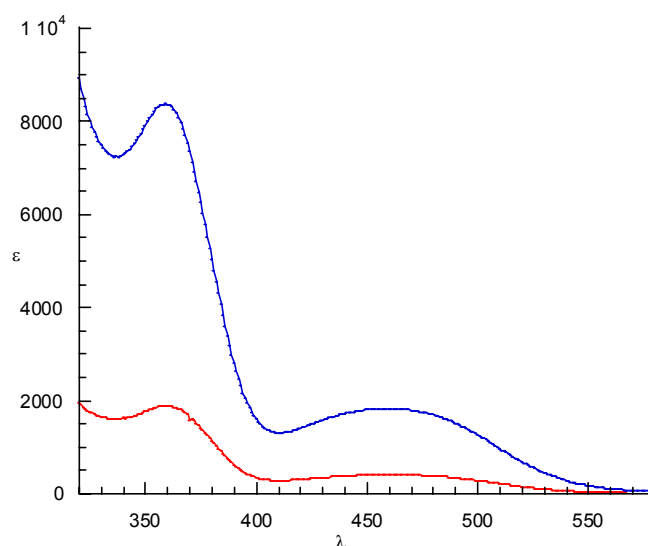


Figure 34 : spectres UV-Visibles de (±)-M1 (en rouge) et de (±)-P1 (en bleu) obtenus dans le CH₂Cl₂

Tableau 3 : données UV-Visibles dans le CH₂Cl₂ des composés (±)-M1 et (±)-P1

Composé	λ_{\max} [nm] (ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])	λ_{\max} [nm] (ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])
(±)-M1	360 (1890)	460 (410)
(±)-P1	359 ($7140 \leq \epsilon \leq 10140$) ^a	460 ($1560 \leq \epsilon \leq 2210$) ^a

a)valeurs calculées pour (±)-P1 : $6268,48 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \leq M \leq 8902,72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

3.2.3 Propriétés mésomorphes

Les composés ont été analysés par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et par microscopie à lumière polarisée (POM). Les thermogrammes ont été enregistrés à une vitesse de 20°C/min pour éviter toute dégradation lors du chauffage à des températures élevées. Les monomères (±)-M1 et (±)-M2 et les polymères (±)-P1 et (±)-P2 ont également été étudiés par diffraction des rayons X. Les propriétés mésomorphes des différents composés sont résumées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : propriétés mésomorphes des composés intermédiaires 14 et 16, des monomères (±)-M1 et (±)-M2 et des polymères (±)-P1 et (±)-P2

Composé	Transition	Température [°C]	Enthalpie ΔH
14	Cr \rightarrow N	170	30,0 kJ·mol ⁻¹
	N \rightarrow I	203	3,3 kJ·mol ⁻¹
16	Cr \rightarrow S _C	140	16,5 kJ·mol ⁻¹
	S _C \rightarrow N	153	2,3 kJ·mol ⁻¹
	N \rightarrow I	158	0,4 kJ·mol ⁻¹
(±)-M1	Cr \rightarrow S _C ^a	169	55,0 kJ·mol ⁻¹
	S _C \rightarrow S _A ^{a,b}	171	
	S _A \rightarrow N ^a	274	2,0 kJ·mol ⁻¹
	N \rightarrow I ^a	278	2,0 kJ·mol ⁻¹
(±)-M2	Cr \rightarrow S _C	148	28,6 kJ·mol ⁻¹
	S _C \rightarrow S _A ^b	200	
	S _A \rightarrow I	248	4,9 kJ·mol ⁻¹
(±)-P1	Cr \rightarrow S _X ^a	150 ^a	6,99 J·g ⁻¹
	S _X \rightarrow I ^a	290 ^a	2,93 J·g ⁻¹
(±)-P2	Cr \rightarrow S _X ^a	164	8,64 J·g ⁻¹
	S _X \rightarrow I ^a	296	7,53 J·g ⁻¹

a : transition déterminée au premier chauffage ; b : transition déterminée par microscopie ; Cr : cristal ; I : liquide isotrope ; N : phase nématique ; S_A : phase smectique A ; S_C : phase smectique C ; S_X : phase smectique non identifiée.

Le monomère **(±)-M1** présente une phase smectique C qui a été identifiée par microscopie à lumière polarisée. La texture Schlieren de cette phase est présentée sur la Figure 35.



Figure 35 : texture Schlieren de la phase smectique C du monomère (±)-M1 à 165°C

Pour les polymères, les domaines liquides-cristallins sont plus étendus que pour les monomères. Ceci a déjà été observé par Deschenaux et al. dans un travail précédent.⁷³

Les monomères (±)-M1 et (±)-M2 ont été étudiés par diffraction des rayons X. Les mesures ont été effectuées en collaboration avec le Groupe des Matériaux Organiques à Strasbourg par le Dr. Daniel Guillon et par le Dr. Bertrand Donnio.

La Figure 36 présente la variation de l'espaceur interlamellaire en fonction de la température pour (±)-M1. Le domaine de la phase smectique C est très petit ; il n'a pas pu être capté. Mais une légère augmentation de la distance interlamellaire est observée ce qui pourrait être en accord avec une transition de la phase smectique C vers la phase smectique A qui a été observée par microscopie à lumière polarisée.

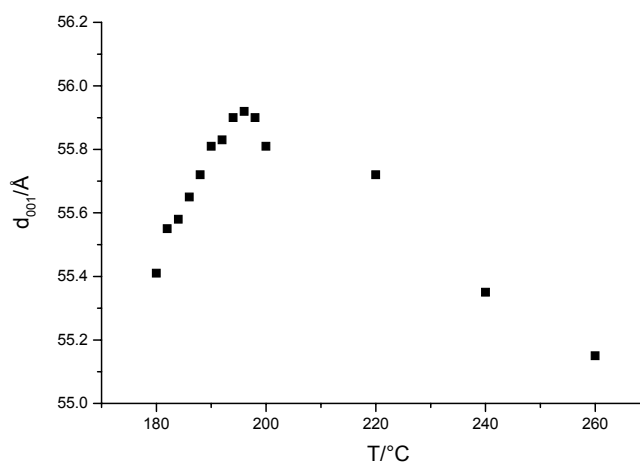


Figure 36 : variation de l'espaceur interlamellaire (d) en fonction de la température pour (±)-M1

La Figure 37 présente la variation de l'espaceur lamellaire en fonction de la température pour (±)-M2. L'espaceur lamellaire augmente avec la température, ce qui

permet de conclure sur une transition de la phase smectique C vers la phase smectique A. Ceci est en accord avec les observations effectuées par microscopie à lumière polarisée.

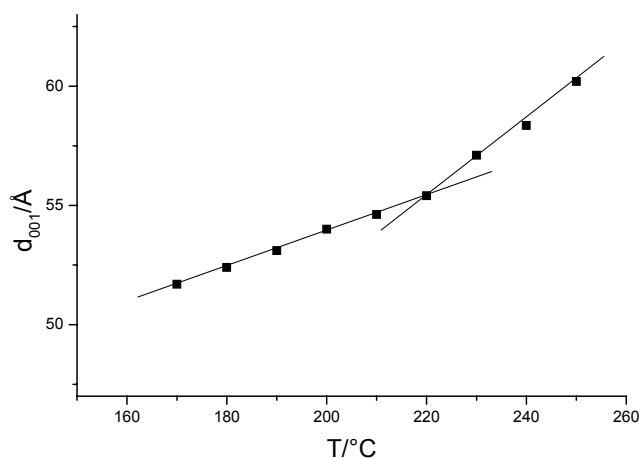


Figure 37 : variation de l'espacement lamellaire (d) en fonction de la température pour (±)-M2

Les distances lamellaires déterminées sont représentées dans le Tableau 5, ainsi qu'une estimation des longueurs moléculaires effectuées à l'aide du logiciel de modélisation HyperChem avec la méthode de calcul MM⁺ (Figure 38). Le rapport d/l est inférieur à 1 ce qui suggère une organisation en monocouches des monomères dans la phase smectique.

Tableau 5 : distances interlamellaires (d) et longueurs moléculaires (l) approximatives pour (±)-M1 et (±)-M2

Composé	Température (°C)	d(Å)	l(Å)	d/l
(±)-M1	200	56	60	0,93
(±)-M2	230	57	66	0,86

d : distance interlamellaire ; l : longueur moléculaire

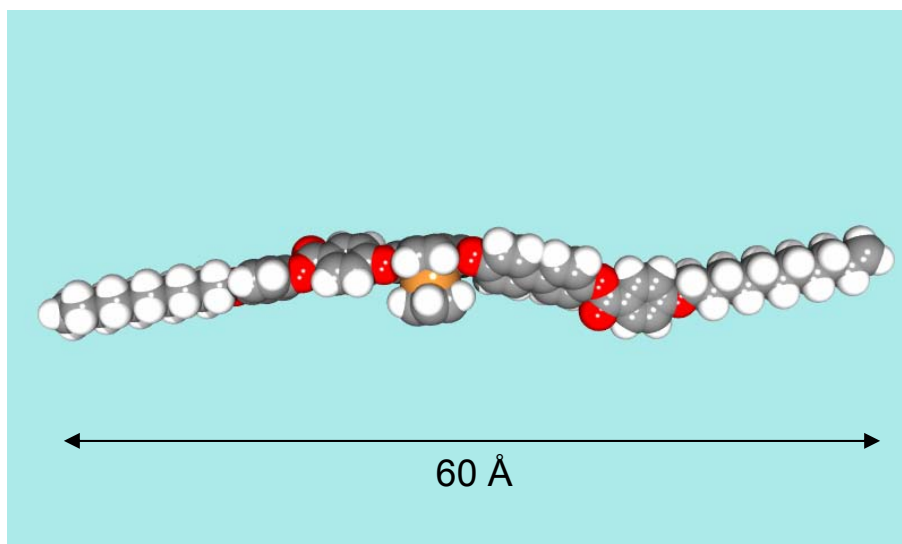


Figure 38 : modélisation du monomère (±)-M1 à l'aide du logiciel hyperChem

La viscosité des polymères (±)-P1 et (±)-P2 ne permet pas de développer des textures caractéristiques par microscopie à lumière polarisée. Ils ont été étudiés par diffraction des rayons X.

Les courbes obtenues de la variation de l'espace lamellaire (d) en fonction de la température sont présentées pour (±)-P1 sur la Figure 39 et pour (±)-P2 sur la Figure 40. L'augmentation de l'espace lamellaire permet d'envisager la présence d'une transition de la phase smectique C vers la phase smectique A. Mais ces polymères ont tendance à se décomposer lorsqu'ils sont maintenus longtemps à des températures élevées ce qui ne permet pas de conclure sur la nature exacte des phases. Les polymères (±)-P1 et (±)-P2 présentent des phases du type smectique.

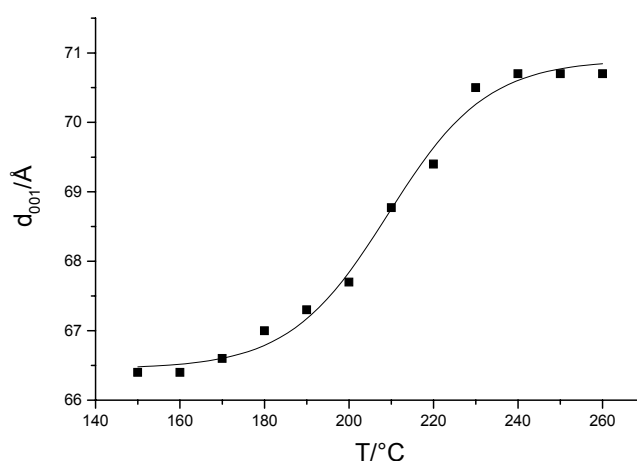


Figure 39 : variation de l'espace lamellaire (d) en fonction de la température pour (±)-P1

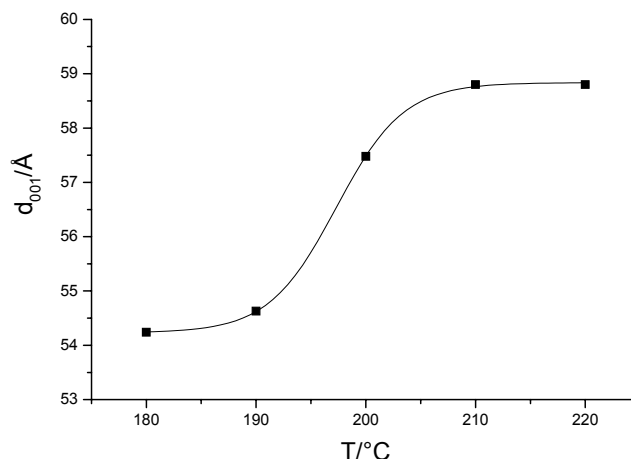


Figure 40 : variation de l'espace lamellaire (d) en fonction de la température pour (\pm) -P2

3.3 Polymère et monomère optiquement actifs

Le monomère (\pm) -M1 et le polymère (\pm) -P1 racémiques ont été choisis pour être dédoublés car la synthèse du polysiloxane (\pm) -P1 est plus facile et a un meilleur rendement que celle du polyméthacrylate (\pm) -P2.

3.3.1 Activité optique

L'activité optique est introduite à partir du composé (\pm) -17. Le dédoublement de (\pm) -17 est représenté sur le Schéma 7. Le sel **19** est obtenu par cristallisation de (\pm) -17 et de la (*R*)-(α)-phényléthylamine dans un mélange de CH_2Cl_2 et d'acétone. L'acide (+)-17 est régénéré à l'aide d'acide chlorhydrique. L'acide (+)-17, optiquement enrichi, est ensuite recristallisé dans un mélange d'hexane et de CH_2Cl_2 . Le composé, ainsi formé, a un excès énantiomérique supérieur à 96%.

Les molécules ont été dessinées arbitrairement car la configuration absolue n'est pas encore connue. Des calculs sont en cours pour la déterminer. Le signe des molécules optiquement actives a été déterminé par dichroïsme circulaire à 360 nm (3.3.5 Propriétés chiroptiques).

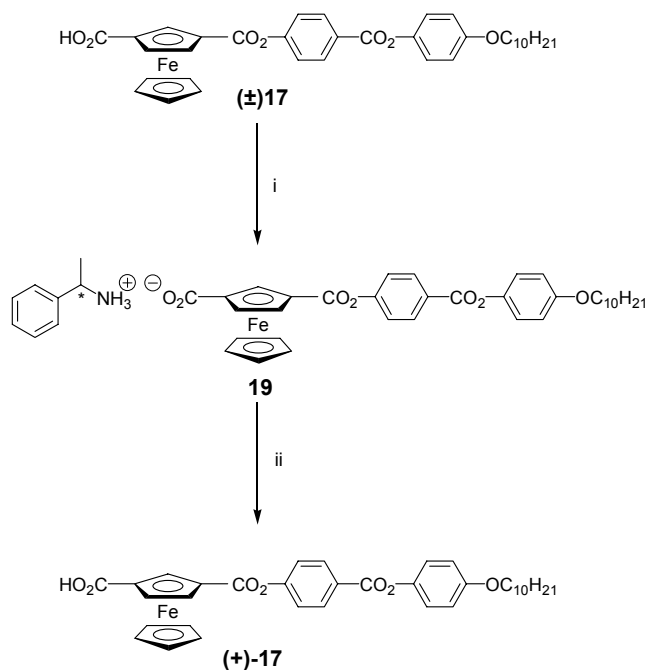


Schéma 7 : i) *(R)*-(α)-phényléthylamine, CH_2Cl_2 et acétone, 18h, 36% ; ii) HCl, CH_2Cl_2 , 57%.

3.3.2 Détermination de l'excès énantiomérique

L'excès énantiomérique est déterminé par RMN du proton et par HPLC sur le dérivé **20a** obtenu à partir de **(+)-17**. La synthèse est représentée sur le Schéma 8. Le composé **(+)-17** est tout d'abord transformé en chlorure d'acide, à l'aide de chlorure d'oxalyle, en présence de Et_3N , dans le CH_2Cl_2 à reflux. Le chlorure d'acide formé est ensuite transformé en amide **20a**, à l'aide de la *(R)*-(α)-phényléthylamine, dans le CH_2Cl_2 à reflux.

Le dérivé amide a également été synthétisé à partir de **(±)-17** pour servir de référence en HPLC et en RMN du proton. L'amide obtenu à partir du mélange racémique **(±)-17** est noté **20b**.

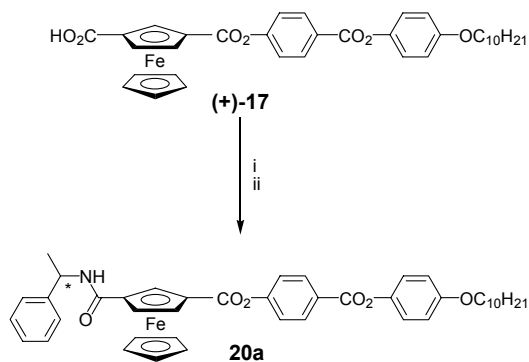


Schéma 8 : i) ClCOCOCl , Et_3N , CH_2Cl_2 , reflux, 2h ; ii) *(R)*-(α)-phényléthylamine, CH_2Cl_2 , reflux, 2h.

L'excès énantiomérique est déterminé à l'aide du dérivé **20a**. En RMN du proton, le signal des cinq protons du cyclopentadiène non substitué du ferrocène est un singulet. Lorsque nous sommes en présence des deux diastéréoisomères, il y a une différence de déplacement chimique entre les singulets des deux diastéréoisomères. Ce qui permet un dosage par RMN du proton (Figure 41).

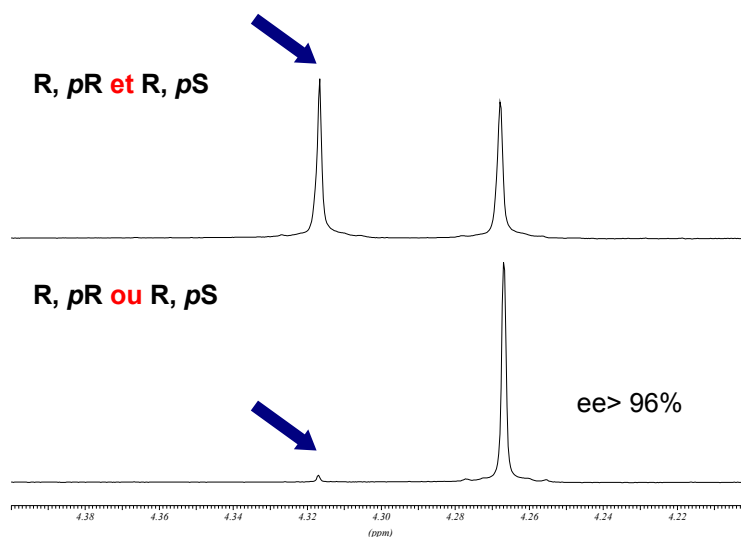


Figure 41 : spectres RMN ¹H (400 MHz, acétone-d₆) de **20b** (en haut) provenant du mélange racémique et de **20a** (en bas) provenant du composé optiquement enrichi

Les valeurs de l'excès énantiomérique, déterminées par RMN, sont confirmées par HPLC à l'aide d'une colonne de type Nucleosil 100-5. En effet, les deux diastéréoisomères ont des rétentions frontales différentes, ce qui permet de déterminer le rapport de chaque diastéréoisomère par intégration des pics obtenus. La Figure 42 présente les chromatogrammes obtenus par HPLC pour le mélange racémique **20b** et pour le composé optiquement **20a**. L'excès énantiomérique obtenu pour **20a** est également supérieur à 96% ce qui confirme le résultat obtenu par dosage par RMN du proton.

3.3.4 Caractérisation des composés optiquement actifs

La Figure 43 présente le spectre RMN du proton du monomère (+)-**M1** dans le CD_2Cl_2 . Entre 8,28 ppm et 6,95 ppm apparaissent les protons aromatiques. Les protons vinyliques résonnent vers 5,83 et 4,97 ppm. Les protons du cyclopentadiène non substitué apparaissent sous forme de singulet à 4,51 ppm et les protons du cyclopentadiène disubstitué apparaissent à 5,79 ppm sous forme de triplet et vers 5,29 ppm sous forme de multiplet. Les protons en α des éthers apparaissent sous forme de triplets à 4,06 ppm et à 3,98 ppm. Les protons aliphatiques apparaissent entre 2,08 ppm et 0,89 ppm.

Les données GPC sont regroupées dans le Tableau 6. Comme pour les composés racémiques les masses moléculaires obtenues par GPC ne correspondent pas à celles calculées. Les masses moléculaires calculées pour (+)-**P1** sont les même que pour (\pm)-**P1** : $6268,48 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \leq M \leq 8902,72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les masses moléculaires obtenues pour (+)-**P1** ainsi que la polydispersité sont légèrement inférieures à celles obtenues pour (\pm)-**P1**. Ceci est probablement dû à la quantité d'unités SiH dans le polymère de départ qui varie légèrement.

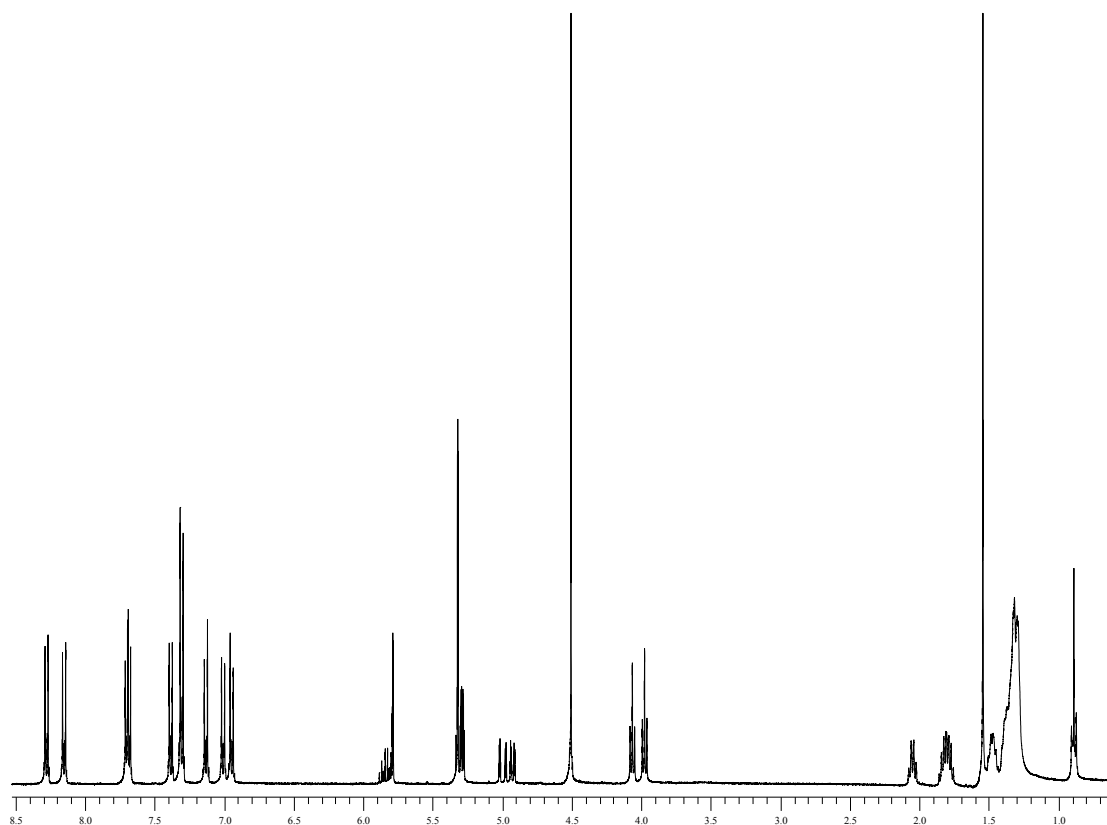
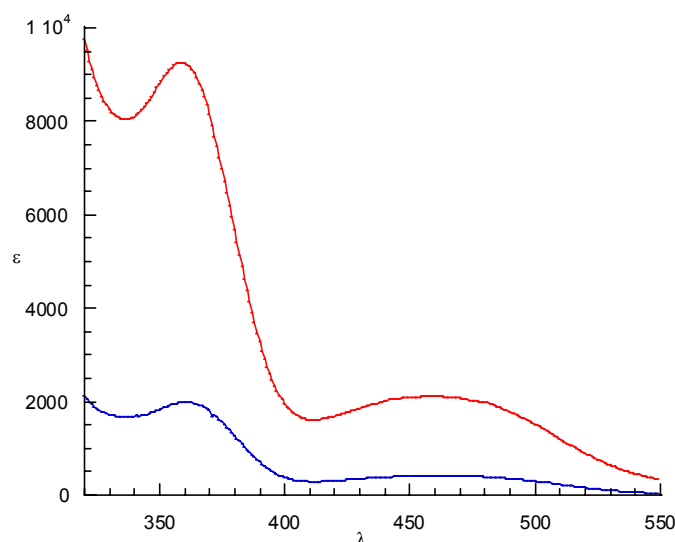


Figure 43 : spectre RMN ^1H (400 MHz) du monomère (+)-**M1** dans le CD_2Cl_2

Tableau 6 : données GPC des composés (+)-M1 et (+)-P1 (1^{ère} ligne : détecteur UV ; 2^{ème} ligne détecteur IR)

Composé	M _n	M _w	Polydispersité
(+)-M1	1495	1517	1,01
	1494	1511	1,01
(+)-P1	20300	27726	1,37
	20558	27878	1,36

La Figure 44 présente les spectres UV-visibles du monomère (+)-M1 et du polymère (+)-P1, les bandes caractéristiques du ferrocène sont à 360 nm et 460 nm. Comme pour (±)-M1 et (±)-P1, les valeurs de ϵ sont proportionnelles au nombre de ferrocènes présents dans les molécules (+)-M1 et (+)-P1 : Elles sont en accord avec le nombre d'unités SiH (Tableau 2). Les valeurs de ϵ et de λ_{\max} sont regroupées dans le Tableau 7.

Figure 44 : spectres UV-visibles de (+)-M1(en bleu) et de (+)-P1(en rouge) dans le CH₂Cl₂Tableau 7 : données UV-Visibles des composés (+)-M1 et (+)-P1 obtenus dans le CH₂Cl₂

Composé	λ_{\max} [nm] (ϵ [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$])	λ_{\max} [nm] (ϵ [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$])
(+)-M1	360 (1990)	460 (420)
(+)-P1	359 (7880 $\leq \epsilon \leq$ 11250) ^a	460 (1800 $\leq \epsilon \leq$ 2570) ^a

a) valeurs calculées pour (+)-P1 : 6268,48 g·mol⁻¹ \leq M \leq 8902,72 g·mol⁻¹

3.3.5 Propriétés chiroptiques

Les composés optiquement actifs, (+)-**M1** et (+)-**P1**, ont été étudiés par dichroïsme circulaire (CD). On peut observer une augmentation de $\Delta\epsilon$ du polymère (+)-**P1** par rapport au monomère (+)-**M1** (Figure 45 et Tableau 8). Cette amplification de $\Delta\epsilon$ est due à l'accroissement du nombre d'unités ferrocènes optiquement actives dans le polymère. La valeur de $\Delta\epsilon$ est proportionnelle au nombre d'unités chirales présentes dans les molécules. Elle est en accord avec le nombre d'unités SiH (Tableau 2). Ceci a été observé également pour des polymères ayant des centres asymétriques.⁷⁴

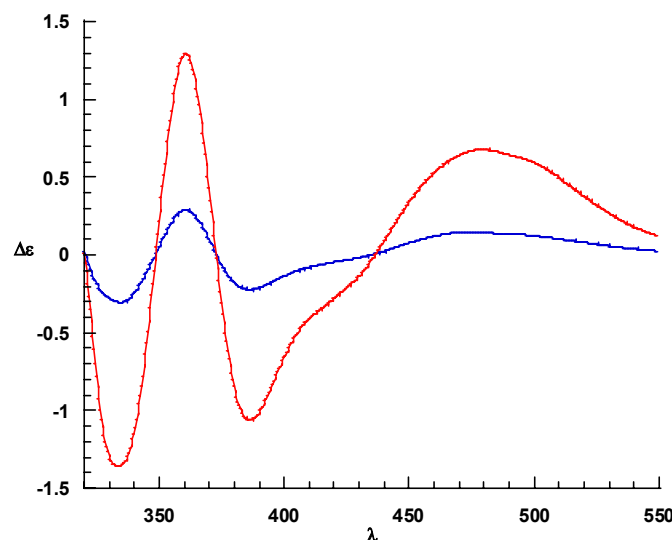


Figure 45 : spectres de dichroïsme circulaire dans le CH_2Cl_2 : en bleu le monomère (+)-**M1** et en rouge le polymère (+)-**P1**

Tableau 8 : valeurs de $\Delta\epsilon$ pour les composés (+)-**M1** et (+)-**P1**

Composé	λ_{max} [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$])
(+)- M1	360 (+0,27)
(+)- P1	360,5 (+1,07 $\leq \Delta\epsilon \leq$ +1,52) ^a

a) valeurs calculées pour (+)-**P1** : $6268,48 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \leq M \leq 8902,72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Les pouvoirs rotatoires ($[\alpha]_D$) des composés (+)-**M1** et (+)-**P1** n'ont pas été déterminés car les valeurs obtenues pour ce type de composés sont trop faibles.⁶⁴

3.3.6 Propriétés mésomorphes

Les températures de transition ont été déterminées au premier chauffage car les composés (+)-**M1** et (+)-**P1** ne sont pas très stables thermiquement. Ils se décomposent à l'isotropisation. De plus, les thermogrammes ont été enregistrés à une vitesse de $20^\circ\text{C}/\text{min}$

pour éviter la dégradation lors du chauffage. Les propriétés mésomorphes sont très proches de celles des composés racémiques (\pm)-**M1** et (\pm)-**P1**.

Tableau 9 : propriétés mésomorphes du monomère (+)-M1** et du polymère (+)-**P1****

Composé	Transition	Température [°C]	Enthalpie ΔH
(+)-M1	$Cr \rightarrow S_{A^*}^a$	175	29,2 kJ·mol ⁻¹
	$(S_{C^*} \rightarrow S_{A^*})^{abc}$	171	
	$S_{A^*} \rightarrow N^{*a}$	274	2,1 kJ·mol ⁻¹
	$N^* \rightarrow I^a$	278	2,3 kJ·mol ⁻¹
(+)-P1	$Cr \rightarrow S_{X^*}^a$	171	9,8 J·g ⁻¹
	$S_{X^*} \rightarrow I^a$	302	6,7 J·g ⁻¹

a : transition déterminée au premier chauffage ; b : transition déterminée par microscopie ; c : transition monotrope ; Cr : cristal ; I : liquide isotrope ; N^{*} : phase nématique chirale ; S_{A*} : phase smectique A chirale ; S_{C*} : phase smectique C chirale ; S_{X*} : phase smectique chirale non identifiée.

Le thermogramme du monomère **(+)-M1** (Figure 46) a été enregistré au premier chauffage car ce composé n'est pas très stable à température élevée. Sur ce thermogramme, nous pouvons voir trois transitions : la fusion, la transition entre la phase smectique A chirale et la phase nématique chirale et l'isotropisation. Ces transitions ont été identifiées par microscopie à lumière polarisée.

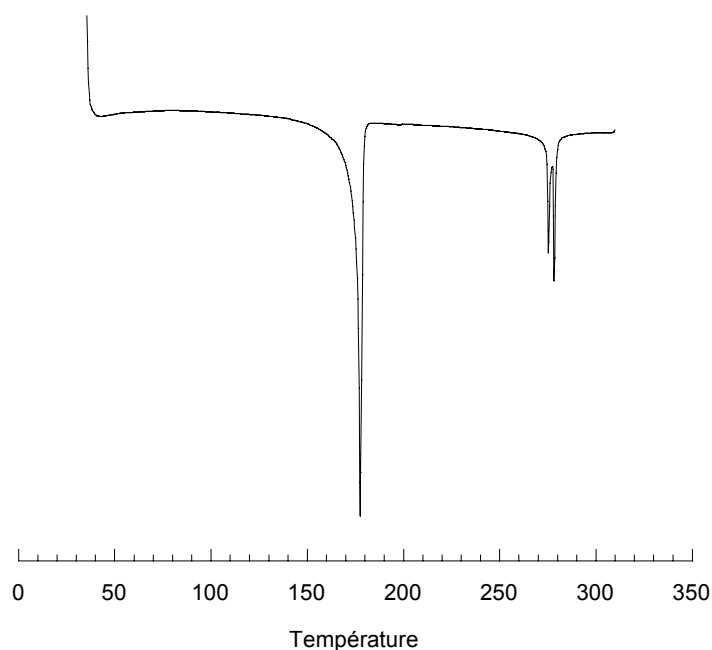


Figure 46 : thermogramme du composé (+)-M1** (1er chauffage)**

La phase smectique C chirale de (+)-**M1** a été identifiée par microscopie à lumière polarisée. La Figure 47 présente la texture Schlieren de cette phase.

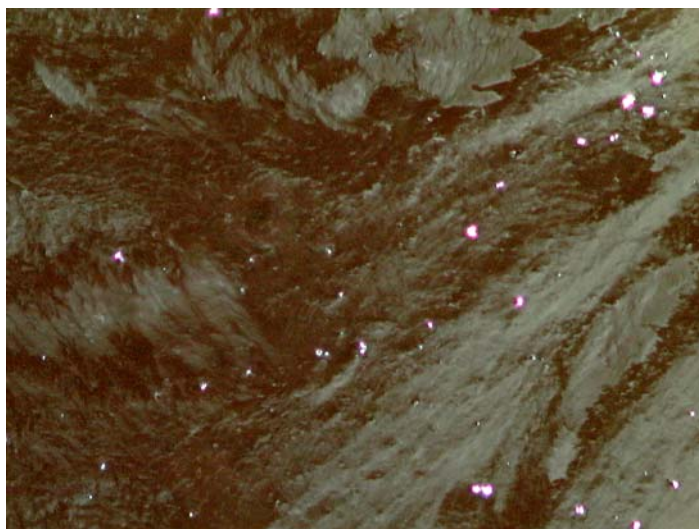


Figure 47 : phase smectique C chirale de (+)-**M1** à 171°C

Sur le thermogramme (Figure 48) du polymère (+)-**P1** nous observons deux transitions : la fusion à 171 °C ainsi que l'isotropisation à 302°C. La nature des transitions a été identifiée par microscopie à lumière polarisée.

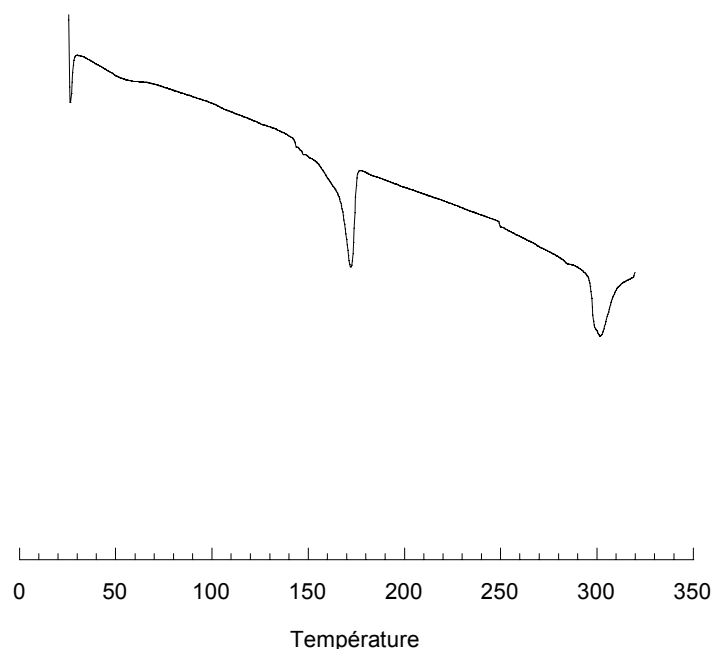


Figure 48 : thermogramme du composé (+)-**P1** (1^{er} chauffage)

Les mesures de diffractions des rayons X n'ont pas été effectuées pour les composés optiquement actifs (+)-**M1** et (+)-**P1** car les quantités de produits synthétisés sont très petites.

De plus, les résultats ainsi obtenus devraient être semblables à ceux obtenus pour (\pm) -**M1** et (\pm) -**P1**.

3.4 Conclusion

Nous avons utilisé le ferrocène comme source de chiralité pour synthétiser de nouveaux composés liquides-cristallins (monomères et polymères) et générer des phases chirales. Nous avons obtenu des phases smectique A, smectique C et nématique chirales.

Les propriétés mésomorphes des composés étudiés sont proches de celle obtenues par Deschenaux et al.⁷³ précédemment pour des polysiloxanes. Mais, dans notre cas, le domaine liquide-cristallin, pour ces composés, est plus étendu ; ils est de plus de 100°C pour les monomères et de plus de 130°C pour les polymères.

Nous avons observé une augmentation de $\Delta\varepsilon$ pour le polymère $(+)$ -**P1** par rapport au monomère $(+)$ -**M1**. Comme pour les composés présentant des centres chiraux, l'activité optique introduite par une chiralité planaire est liée au nombre d'unités chirales présentes dans le polymère.

L'observation de la phase smectique C chirale dans le monomère $(+)$ -**M1** permet d'envisager la présence de propriétés ferroélectriques dans le polymère $(+)$ -**P1**. Les études de ferroélectricité sont en cours pour la détermination de la polarisation spontanée. Ces mesures permettront de confirmer la présence d'une phase smectique C chirale dans le polymère.

4 Les dendrimères mésomorphes chiraux

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons décrire la synthèse convergente de dendrimères chiraux avec des mésogènes attachés latéralement (Figure 49). Deux types de structures seront étudiés : Elles seront différenciées par la position des points d'attache des mésogènes sur le dendrimère.

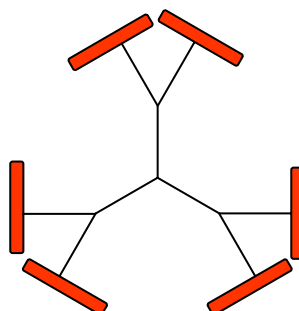


Figure 49 : dendrimère de première génération à mésogènes attachés latéralement

La structure générale représentant les molécules cibles est représentée sur la Figure 50. Les groupements mésogènes en périphérie introduiront la chiralité dans les molécules grâce à un ferrocène chiral. Les propriétés mésomorphes des dendrimères racémiques seront tout d'abord étudiées et les composés présentant des phases nématiques seront synthétisés sous leur forme optiquement active. La chiralité sera introduite par le même composé optiquement actif (+)-17 que nous avons utilisé au chapitre précédent.

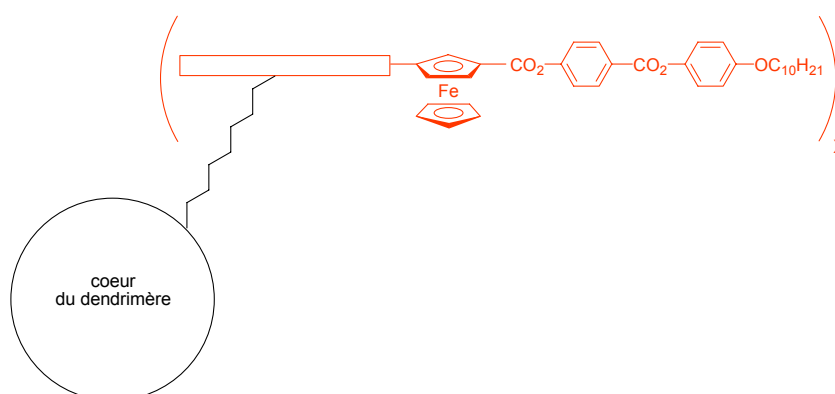


Figure 50 : dendrimères cibles

4.2 Les dendrimères racémiques

4.2.1 Premières structures

4.2.1.1 Synthèse

La synthèse du premier mésogène est représentée sur le Schéma 10.⁷ La synthèse débute par une étherification de Williamson entre le 2,4-dihydroxybenzoate de méthyle et le bromure de benzyle, en présence de K_2CO_3 et de 18C6 dans l'acétone à reflux, pour donner **21**. Ce dernier est étherifié avec du 6-bromo-1-hexanol en présence de K_2CO_3 et de KI, dans le DMF, à 120°C, pour donner **22**. La fonction ester de **22** est saponifiée, à l'aide NaOH, dans le méthanol à reflux, pour donner l'acide **23**. Le composé **24** est obtenu à partir de l'hydroquinone monobenzyléther, du bromododécane, en présence de K_2CO_2 et de 18C6, dans l'acétone à reflux. Le composé **24** est transformé en **25** par une réaction d'hydrogénation, sous 4 bars d'hydrogène, en présence de Pd/C dans un mélange de CH_2Cl_2 et d'éthanol. Une réaction d'estérification de **23** par **25** en présence de DCC et de 4-PPy dans le CH_2Cl_2 conduit au composé **26**. Le phénol **27** est obtenu par une hydrogénation de **26**, sous 4 bars d'hydrogène, en présence de Pd/C, dans un mélange de CH_2Cl_2 et d'éthanol. Le composé (\pm)-**28** est obtenu par estérification du ferrocène (\pm)-**17** avec le phénol **27** à l'aide de DCC, de DPTS et de 4-PPy dans le CH_2Cl_2 .

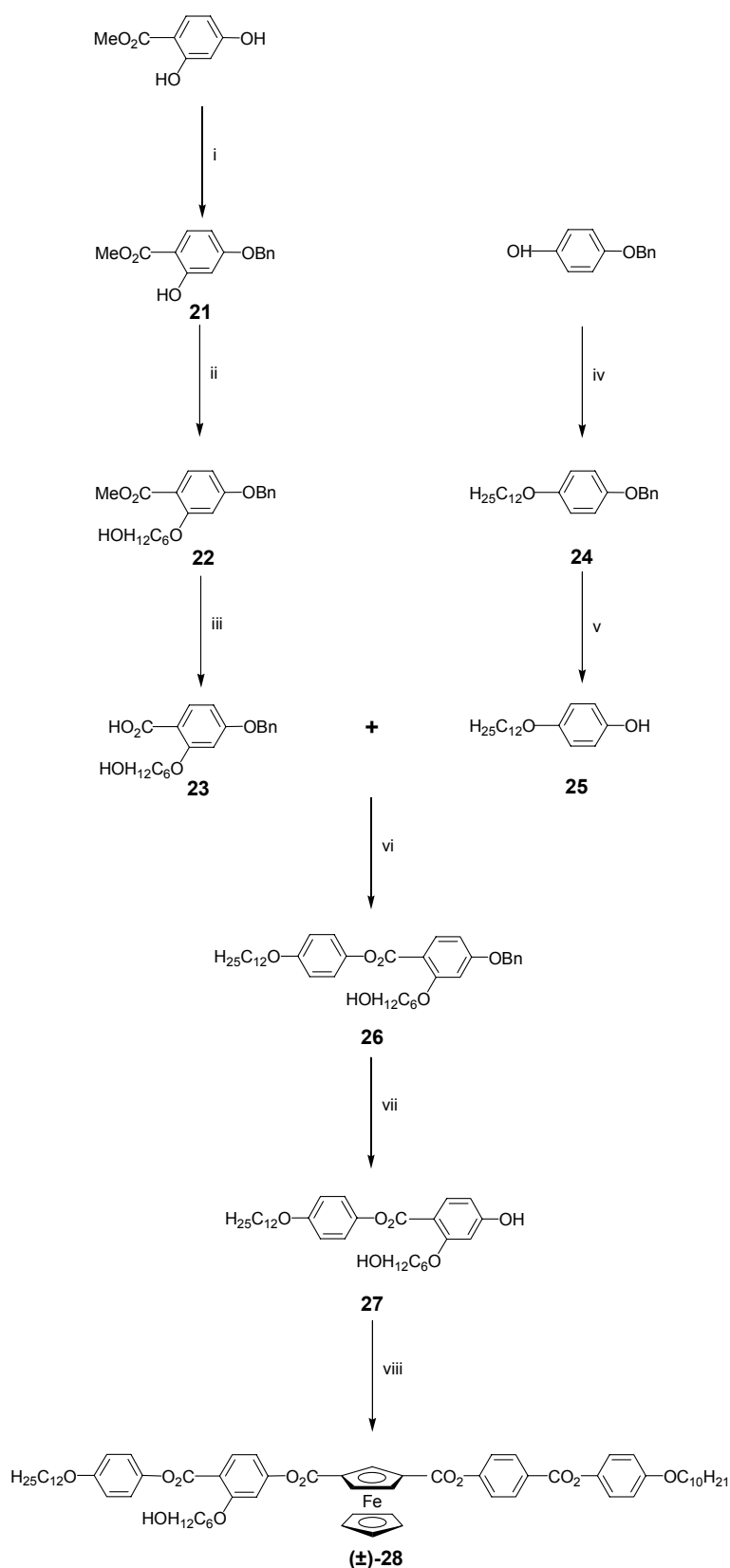


Schéma 10 : i) BrBn, K_2CO_3 , 18C6, acétone, reflux, 18h, 73% ; ii) 6-bromo-1-hexanol, K_2CO_3 , KI, DMF, $120^\circ C$, 18h, 76% ; iii) NaOH, H_2O , MeOH, reflux, 3h, 90% ; iv) bromododécane, K_2CO_3 , 18C6, reflux, 18 h, 89% ; v) H_2 4 bars, Pd/C, CH_2Cl_2 , EtOH, t.a. 15h, 73% ; vi) DCC, DPTS, 4-PPy, CH_2Cl_2 , t.a. 62h, 77% ; vii) H_2 4 bars Pd/C, CH_2Cl_2 , EtOH, t.a. 15h, 92% ; viii) (±)-17, DCC, DPTS, 4-PPy, CH_2Cl_2 , t.a. 62h, 73%.

La synthèse des dendrimères s'effectue par la voie convergente.^{49,75-77} Le Schéma 11 présente la synthèse du composé de génération « zéro » (\pm)-**29**. Il est obtenu par une réaction d'estérification de l'acide trimésique par (\pm)-**28**, en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy dans le CH_2Cl_2 .

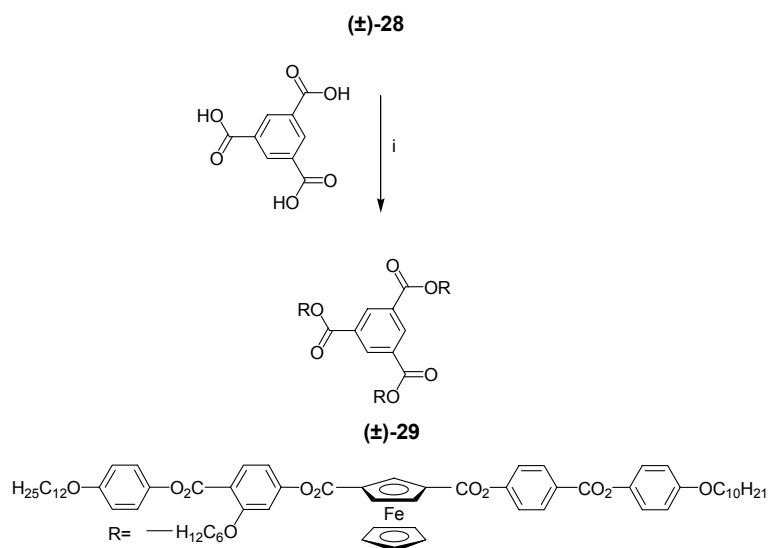


Schéma 11 : DCC, DPTS, 4-PPy, CH_2Cl_2 , t.a. 48h, 44%.

La synthèse de la branche dendritique permettant de construire la première génération est représentée sur le Schéma 12. Le composé **30** est obtenu à partir du diméthyl-5-hydroxyisophtalate et du bromure de benzyle, en présence de K_2CO_2 et de 18C_6 , dans l'acétone à reflux. Le composé **30** est saponifié, à l'aide de KOH, dans l'éthanol à reflux, pour donner l'acide **31**. Ce dernier est estérifié avec le composé (\pm)-**28** en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy dans le CH_2Cl_2 pour donner (\pm)-**32**. Le phénol (\pm)-**33** est obtenu par hydrogénation de (\pm)-**32**.

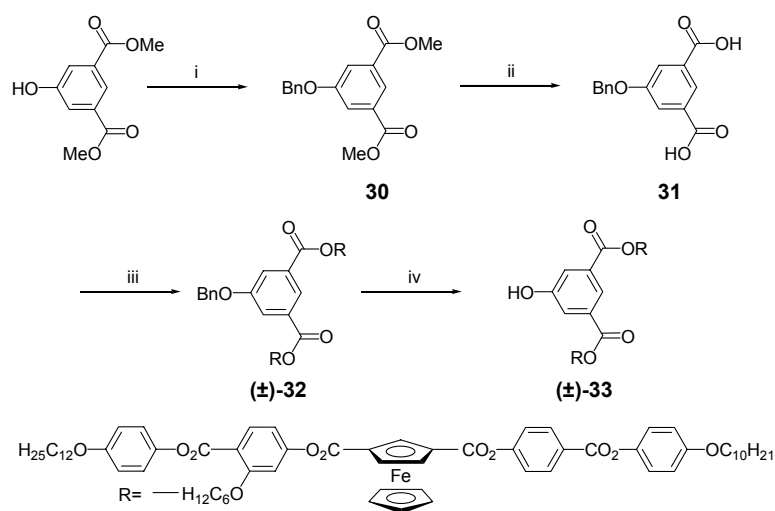


Schéma 12 : i) bromure de benzyle, K_2CO_2 , 18C_6 , acétone, reflux, 18h, 80% ; ii) KOH, EtOH, reflux, 18h, 76% ; iii) (\pm)-**28**, DCC, DPTS, 4-PPy, CH_2Cl_2 , t.a. 60h, 66% ; iv) H_2 4 bars, Pd/C, CH_2Cl_2 , EtOH, t.a. 15h, 99%.

La synthèse du dendrimère de première génération (\pm)-**34** est présentée sur le Schéma 13. Le composé (\pm)-**34** est obtenu par estérification du trichlorure d'acide trimésique avec la branche (\pm)-**33**, en présence de Et_3N , dans le CH_2Cl_2 à reflux.

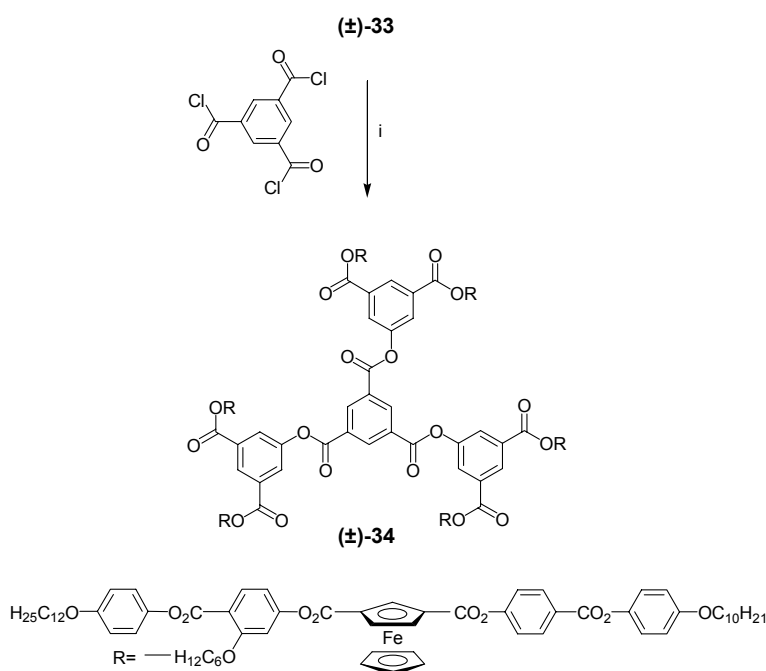


Schéma 13 : i) Et_3N , CH_2Cl_2 , reflux, 16h, 41%.

4.2.1.2 Caractérisation

Les composés sont caractérisés par RMN du proton, analyse élémentaire, spectroscopie UV-Visible et GPC. Les données GPC sont regroupées dans le Tableau 10. Les mesures de GPC ont été effectuées dans le THF à 35°C . Le système est composé de deux colonnes de type Styragel HR2 et HR4. Les composés sont détectés par un diffractomètre à indice de réfraction et par un détecteur UV. La calibration de la GPC est effectuée à l'aide de standards polystyrènes. Ces données nous permettent de déterminer la pureté des dendrimères.

Tableau 10 : données GPC : 1^{ère} ligne : détecteur UV ; 2^{ème} ligne détecteur I_R

Composé	M _n	M _w	Polydispersité
(±)-28	1870	1941	1,04
	1871	1937	1,04
(±)-29	4370	4495	1,03
	4342	4440	1,02
(±)-32	4121	4270	1,04
	4159	4313	1,04
(±)-33	4109	4262	1,04
	4127	4282	1,04
(±)-34	10322	10807	1,05
	10315	10812	1,05

Les résultats obtenus en spectroscopie UV-Visible sont regroupés dans le Tableau 11. Les bandes caractéristiques du ferrocène sont à 361 et 461nm. Les valeurs de ϵ augmentent linéairement avec le nombre de ferrocènes présents dans les molécules.

Tableau 11 : données UV-Visibles obtenues dans le CH₂Cl₂ (**(±)-28** des dendimères (**(±)-29** et (**(±)-34** et des branches (**(±)-32** et (**(±)-33**

Composé	λ_{\max} [nm] (ϵ [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$])	λ_{\max} [nm] (ϵ [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$])
(±)-28	361 (1970)	461 (470)
(±)-29	361 (4880)	461 (1410)
(±)-32	361 (3950)	461 (980)
(±)-33	361 (3910)	461 (970)
(±)-34	361 (11130)	459 (2670)

4.2.1.3 Propriétés mésomorphes

Les composés ont été étudiés par microscopie à lumière polarisée et par calorimétrie à balayage différentiel. Les propriétés mésomorphes sont présentées dans le Tableau 12. Les thermogrammes ont été mesurés à une vitesse de 10°C/min. Les transitions ont été déterminées par calorimétrie à balayage différentiel et les textures ont été identifiées par microscopie à lumière polarisée. Cette série de composés présente des phases smectiques A.

Les transitions vitreuses n'ont pas été détectées. Les valeurs de l'enthalpie par ferrocène ont tendance à décroître lorsque la génération augmente.

Tableau 12 : propriétés mésomorphes de (±)-28 des dendimères (±)-29 et (±)-34 et des branches (±)-32 et (±)-33

Composé	Transition	Température [°C]	Enthalpie ΔH (kJ·mol ⁻¹)	Enthalpie ΔH /nombre de ferrocènes (kJ·mol ⁻¹)
(±)-28	S _A → I	133	7,3	7,3
(±)-29	S _A → I	123	16,1	5,35
(±)-32	S _A → I	119	16,0	8,0
(±)-33	S _A → I	119	8,3	4,15
(±)-34	S _A → I	110	20,5	3,4

Cr : cristal ; I : liquide isotrope ; S_A : phase smectique A

La texture de la phase smectique A du dendrimère de première génération (±)-34 est représentée sur la Figure 51. Elle est caractérisée par des coniques focales et des zones homéotropes.

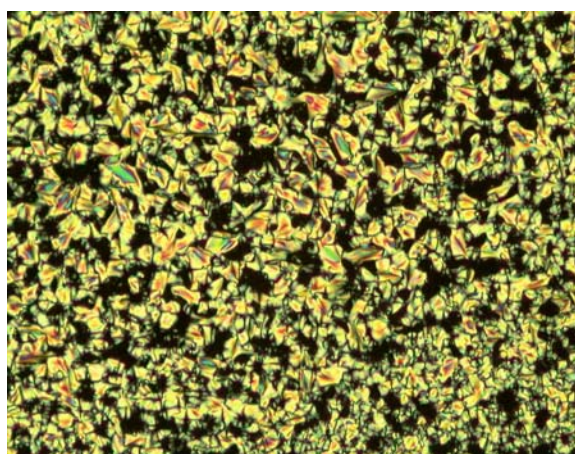


Figure 51 : texture smectique A du composé (±)-34 à 108°C

4.2.2 Deuxièmes structures

4.2.2.1 Synthèse

Pour essayer de favoriser la formation de phases nématiques, nous avons modifié la structure du mésogène. Nous avons déplacé le point d'attachement de la chaîne latérale et remplacé la chaîne aliphatique à douze carbones par une chaîne aliphatique à six carbones.

La synthèse du deuxième groupe mésogène est décrite sur le Schéma 14. Le composé **35** est obtenu par une étherification de Williamson à partir du 2,4-dihydroxybenzoate de méthyle et du 1-bromohexane, en présence K_2CO_3 et de 18C6, dans l'acétone à reflux. Une deuxième étherification avec de 6-bromo-1-hexanol, en présence de K_2CO_3 et de KI, dans le DMF à $120^\circ C$, conduit à **36**. La fonction ester de **36** est saponifiée à l'aide NaOH, dans le méthanol à reflux, pour donner l'acide **37**. Cet acide est estérifié avec le 4-benzyloxyphénol, en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy dans le CH_2Cl_2 pour former **38**. L'hydrogénation de **38**, sous 4 bars d'hydrogène, en présence de Pd/C, dans le CH_2Cl_2 et l'éthanol conduit au phénol **39**. Le composé (\pm)-**40** est obtenu par estérification de (\pm)-**17** avec **39**, à l'aide de DCC, de DPTS et de 4-PPy dans le CH_2Cl_2 .

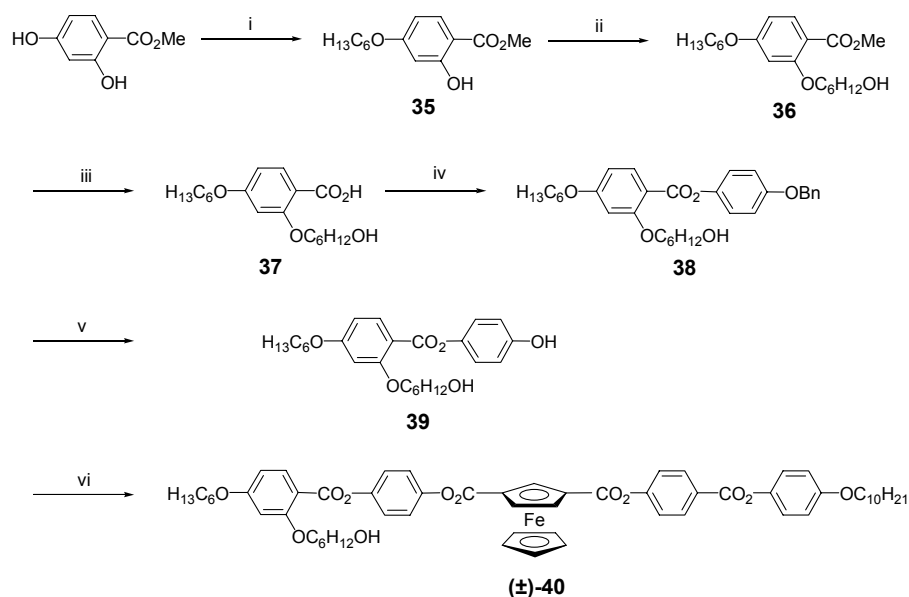


Schéma 14 : i) 1-bromohexane, K_2CO_3 , 18C6, acétone, reflux, 18h, 73% ; ii) 6-bromo-1-hexanol, K_2CO_3 , KI, DMF, $120^\circ C$, 18h, 40% ; iii) NaOH, H_2O , MeOH, reflux, 3h, 75% ; iv) 4-benzyloxyphénol, DCC, DPTS, 4-PPy, CH_2Cl_2 , t.a. 15h, 81% ; v) H_2 , 4 bars Pd/C, CH_2Cl_2 , EtOH, t.a. 15h, 92% ; vi) (\pm)-**17**, DCC, DPTS, 4-PPy, CH_2Cl_2 , t.a. 24h, 67%.

La synthèse de la génération « zéro » de la série de dendrimères comprenant le groupement mésogène (\pm)-**40** est décrite sur le Schéma 15. Le composé (\pm)-**41** est synthétisé par une réaction d'estérification de l'acide trimésique par (\pm)-**40**, en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy dans le CH_2Cl_2 .

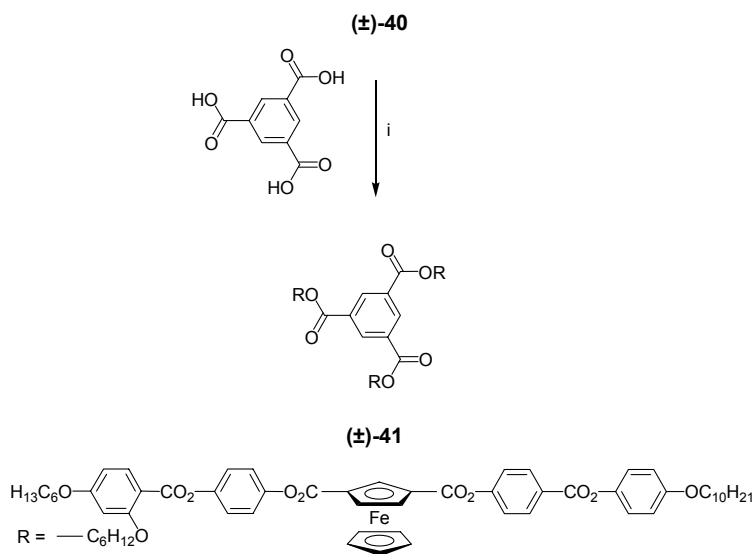


Schéma 15 : i) DCC, DPTS, 4-PPy, CH_2Cl_2 , t.a. 24h, 26%.

La synthèse du dendron à deux mésogènes est décrite sur le Schéma 16. Le composé **31** est estérifié à l'aide de **(±)-40**, en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy, dans le CH_2Cl_2 , pour former le composé **(±)-42**. Le composé **(±)-43** est synthétisé par hydrogénation de **(±)-42**, en présence de Pd/C, dans un mélange de CH_2Cl_2 et d'éthanol.

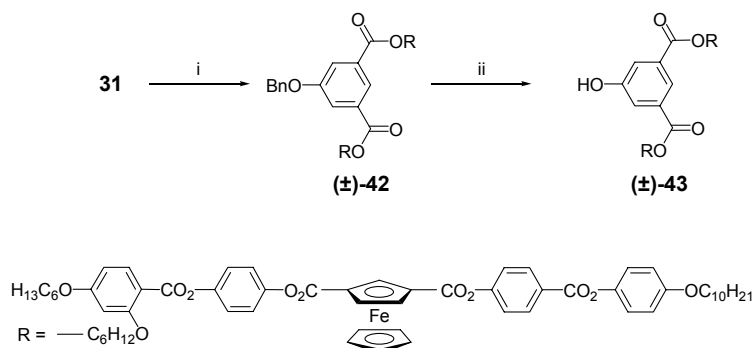


Schéma 16 : i) **(±)-40**, DCC, DPTS, 4-PPy, CH_2Cl_2 , t.a. 48h, 80% ; ii) H_2 4 bars, Pd/C, CH_2Cl_2 , EtOH, t.a. 15h, 98%.

La synthèse du dendrimère de première génération **(±)-44** (Schéma 17) s'effectue par une réaction d'estérification entre le trichlorure de l'acide trimésique et le dendron **(±)-43**, en présence de Et_3N , dans le CH_2Cl_2 à reflux.

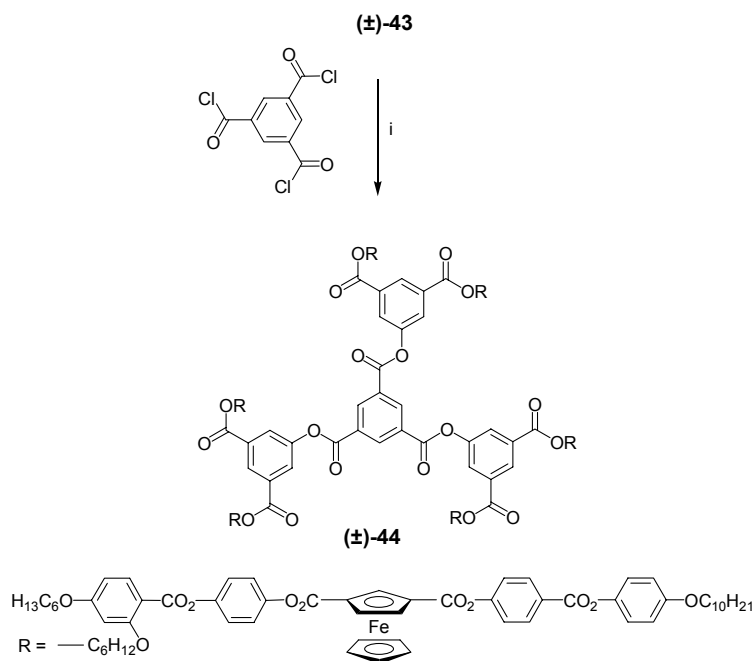


Schéma 17 : i) Et_3N , CH_2Cl_2 , reflux, 18h, 49%.

Le Schéma 18 présente la synthèse du dendron à quatre branches permettant la synthèse de la deuxième génération de dendrimères. Le composé **(±)-43** est transformé en dendron **(±)-45** par réaction d'estérification avec **31**, en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy, dans le CH_2Cl_2 . Le composé **(±)-46** est obtenu par hydrogénation de **(±)-45**.

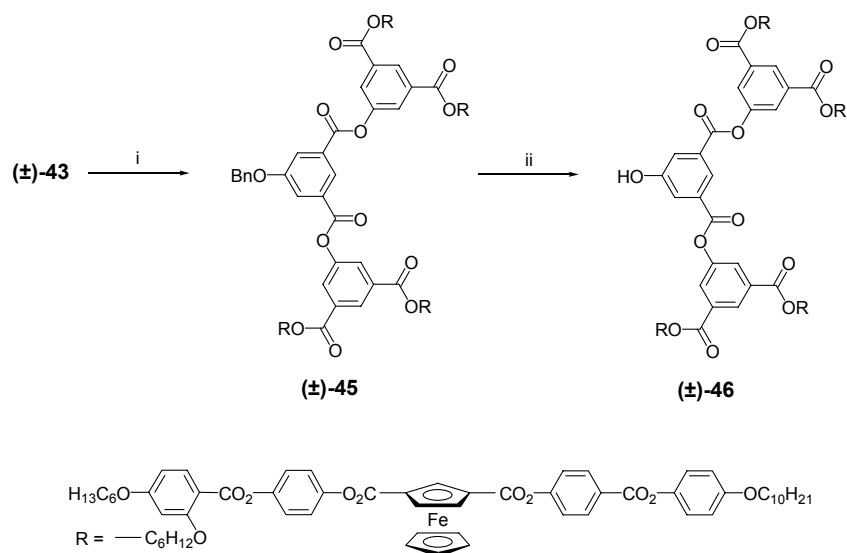


Schéma 18 : i) **31**, DCC, DPTS, 4-PPy, CH_2Cl_2 , t.a. 48h, 56% ; ii) H_2 4 bars, Pd/C, CH_2Cl_2 , EtOH, t.a. 15h, 89%.

Le Schéma 19 présente la synthèse du dendrimère de deuxième génération (\pm)-47. Ce dernier est obtenu par une réaction d'estérification entre dichlorure de téréphtaloyle et le dendron (\pm)-46, en présence de Et_3N , dans le CH_2Cl_2 à reflux.

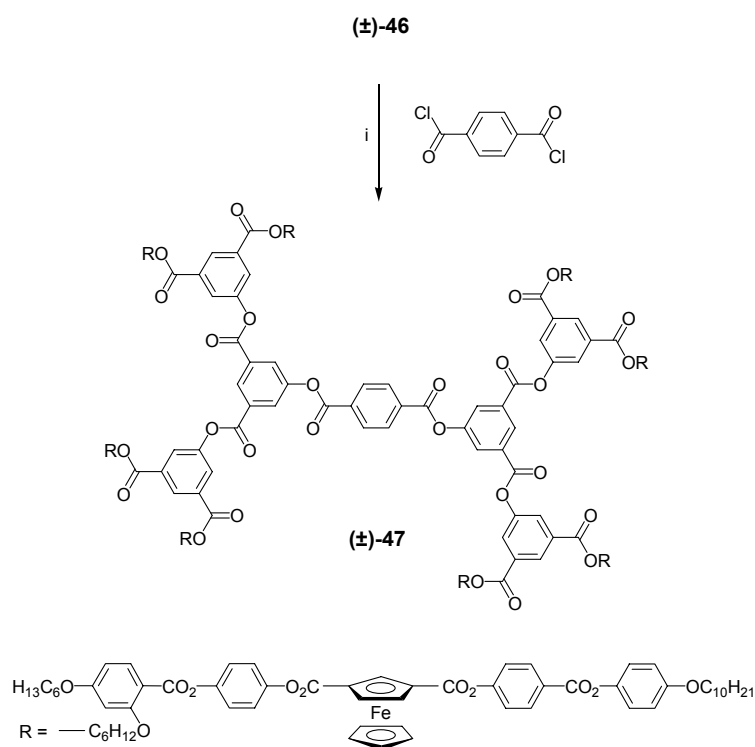


Schéma 19 : i) Et_3N , CH_2Cl_2 , t.a. 18 h, 39%.

Une tentative de synthèse du dendrimère de deuxième génération a été effectuée avec le trichlorure d'acide trimésique, à la place du dichlorure de téréphtaloyle, comme pour la première génération (\pm)-44, mais cette réaction a échoué (Schéma 20). Ceci peut être expliqué par l'encombrement stérique provenant des dendrons ayant des mésogènes volumineux. Nous avons donc synthétisé la deuxième génération avec huit mésogènes et non la deuxième génération avec douze mésogènes.

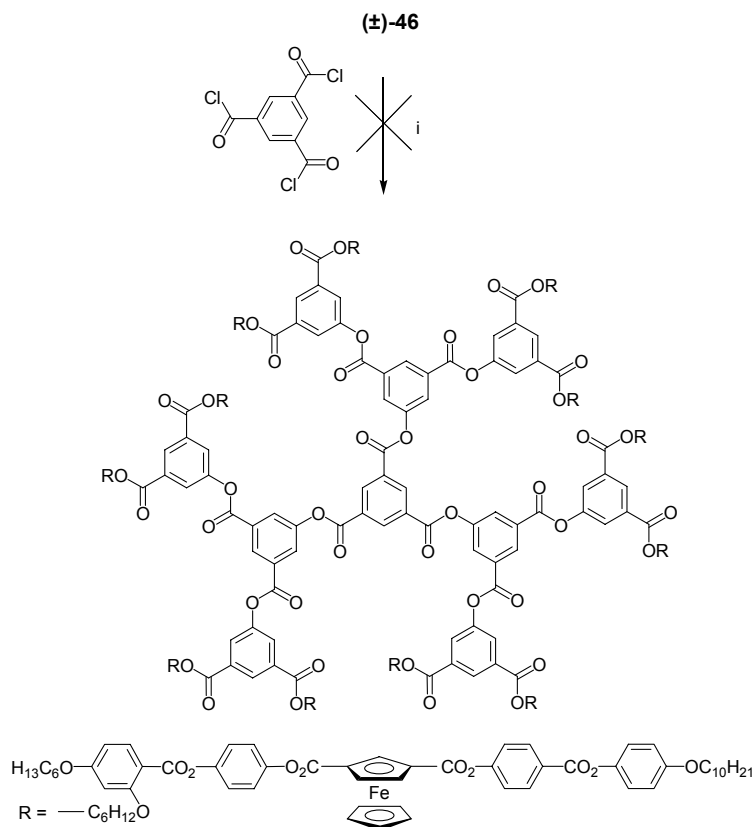


Schéma 20 : i) Et_3N , CH_2Cl_2 , t.a. 18h

4.2.2.2 Caractérisation

La Figure 52 présente le spectre RMN du proton du dendrimer de deuxième génération (±)-47. Les protons aromatiques apparaissent entre 8,92 et 6,50 ppm. Les quatre protons aromatiques du cœur du dendrimer résonnent à 8,37 ppm. Les protons du cyclopentadiène substitué en positions 1,3 résonnent vers 5,72 ppm sous la forme d'un triplet et vers 5,21 ppm sous la forme d'un multiplet. Les protons du cyclopentadiène non substitué apparaissent à 4,45 ppm. Les protons en α des éthers résonnent à 4,31, à 4,04 et à 4,00 ppm sous la forme de triplets. Les protons aliphatiques apparaissent entre 1,97 et 0,89 ppm.

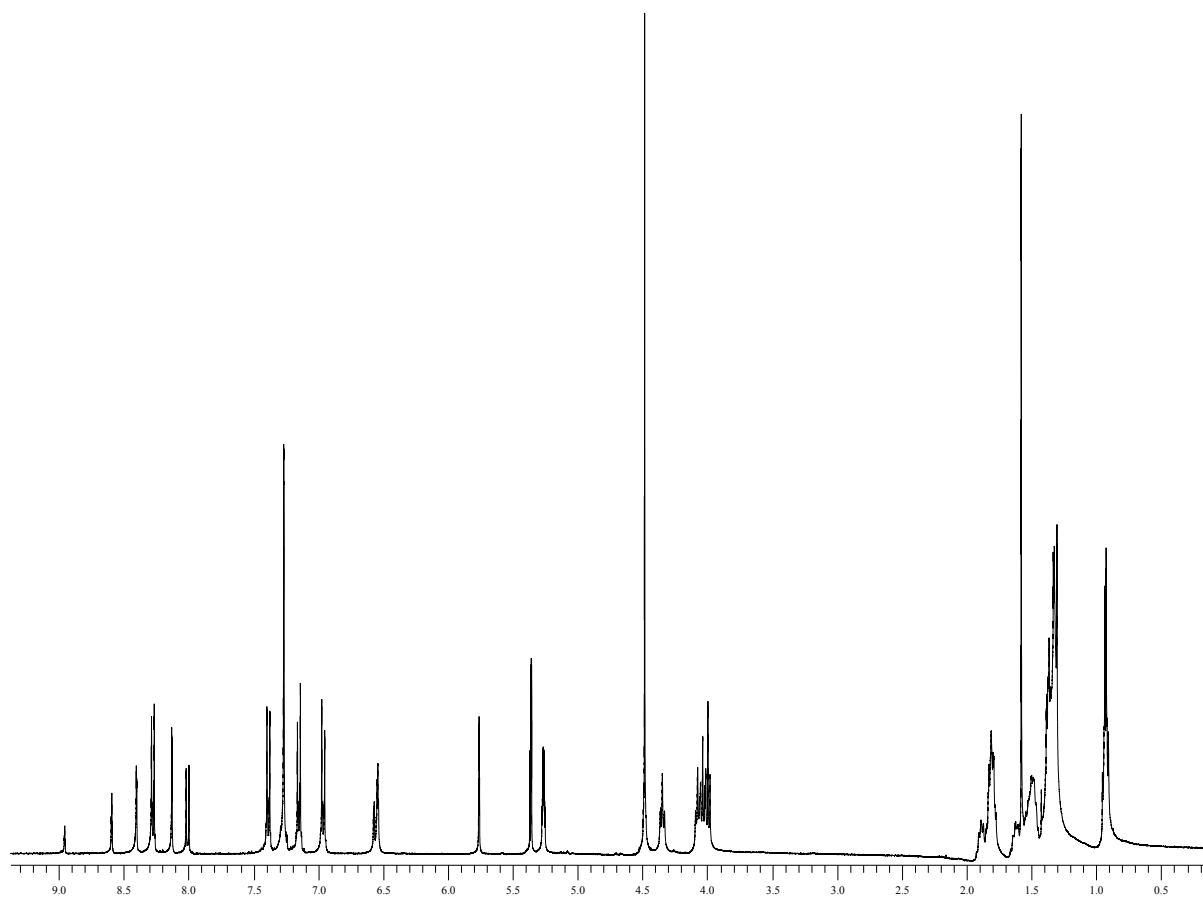


Figure 52 : spectre RMN du proton de (\pm)-47 (400 MHz, CD_2Cl_2)

Le Tableau 13 présente les résultats obtenus par GPC pour les composés synthétisés. La polydispersité est très proche de un, ce qui permet de conclure que nous sommes en présence de molécules pures et monodisperses.

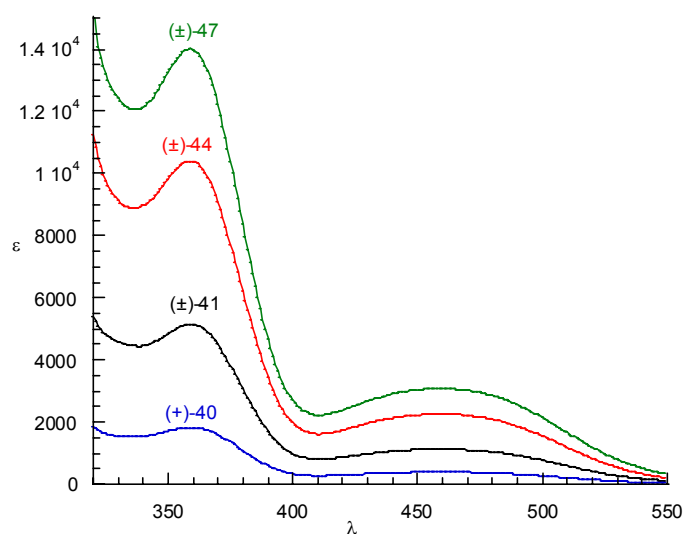
Tableau 13 : données GPC : 1^{ère} ligne : détecteur UV ; 2^{ème} ligne détecteur I_R

Composé	M _n	M _w	Polydispersité
(±)-40	1614	1671	1,04
	1616	1674	1,04
(±)-41	3782	3840	1,02
	3717	3781	1,02
(±)-42	3693	3826	1,04
	3714	3843	1,03
(±)-43	3637	3778	1,04
	3659	3804	1,04
(±)-44	9362	9711	1,04
	9372	9706	1,04
(±)-45	6991	7270	1,04
	7017	7289	1,04
(±)-46	6497	6672	1,03
	6532	6689	1,02
(±)-47	10510	10892	1,04
	10576	10931	1,03

Les données UV-Visibles sont regroupées dans le Tableau 14. Les valeurs de ϵ augmentent linéairement avec la génération des dendrimères et donc avec le nombre de ferrocènes présents. La Figure 53 présente les spectres de **(±)-40** et des dendrimères **(±)-41**, **(±)-44** et **(±)-47**.

Tableau 14 : données UV-Visibles obtenues dans le CH₂Cl₂

Composé	λ_{\max} [nm] (ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])	λ_{\max} [nm] (ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])
(±)-40	359 (1820)	460 (400)
(±)-41	359 (5150)	460 (1130)
(±)-42	359 (3670)	460 (800)
(±)-43	359 (3600)	460 (790)
(±)-44	359 (10400)	460 (2260)
(±)-45	(359) 7320	460 (1590)
(±)-46	359 (6600)	460 (1440)
(±)-47	359 (14000)	460 (3080)

Figure 53 : spectres UV-Visible de (+)-40 et des dendrimères (±)-41, (±)-44 et (±)-47 dans le CH₂Cl₂

4.2.2.3 Propriétés mésomorphes

Les propriétés mésomorphes des composés sont présentées dans le Tableau 15. Les transitions ont été déterminées par calorimétrie à balayage différentiel et les textures ont été identifiées par microscopie à lumière polarisée. Les thermogrammes ont été enregistrés à une vitesse de 10°C/min. Les transitions vitreuses (T_g) ont été mesurées au premier refroidissement. Les valeurs de l'enthalpie par ferrocènes présents ont tendance à diminuer lorsque la génération du dendrimère augmente.

Tableau 15 : propriétés mésomorphes de (±)-40 des branches dendritiques (±)-42, (±)-43, (±)-45 et (±)-46 et des dendrimères (±)-41, (±)-44 et (±)-47

Composé	Transition	Température [°C]	Enthalpie ΔH (kJ·mol ⁻¹)	Enthalpie ΔH /nombre de ferrocènes (kJ·mol ⁻¹)
(±)-40	Cr → I	134	48,5	48,5
	(N → I) ^a	123	1,2	1,2
(±)-41	Tg	40		
	N → I	125	4,6	1,2
(±)-42	Tg	34		
	N → I	104	2,3	1,15
(±)-43	Tg	41		
	N → I	108	2,0	1,0
(±)-44	N → I	101	3,0	0,5
	Tg	45		
(±)-45	N → I	96	3,8	0,95
	Tg	52		
(±)-46	N → I	105	3,8	0,95
	Tg	56		
(±)-47	N → I	89	3,8	0,48

a : transitions monotropes déterminées au premier refroidissement ; Cr : cristal ; T_g : transition vitreuse ; I : liquide isotrope ; N : phase nématique

Le composé (\pm)-40 présente une phase nématique monotrope. Elle ne se forme qu'au refroidissement. Elle est caractérisée par une texture Schlieren qui est présentée sur la Figure 54.

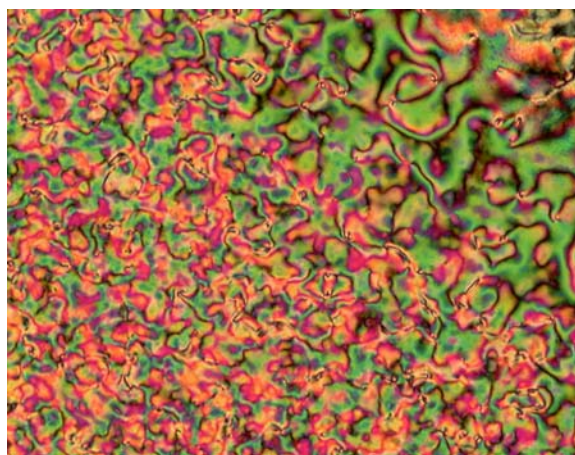


Figure 54 : texture Schlieren de la phase nématique de (\pm)-40 à 114°C

Les dendrimères (\pm)-41, (\pm)-44 et (\pm)-47 ainsi que les branches dendritiques (\pm)-42, (\pm)-43, (\pm)-45 et (\pm)-46 présentent des phases nématiques énantiotropes. La Figure 55 présente la phase nématique du dendrimère de génération « zéro » (\pm)-41 et la Figure 56 présente la phase nématique du dendrimère de deuxième génération (\pm)-47. Les textures de ces composés ne se développent pas très facilement. Les composés ont dû être maintenus plusieurs heures à une température proche de l'isotropisation pour développer des textures caractéristiques. Plus la génération est élevée plus la texture est difficile à développer, ceci est dû à la viscosité des composés.

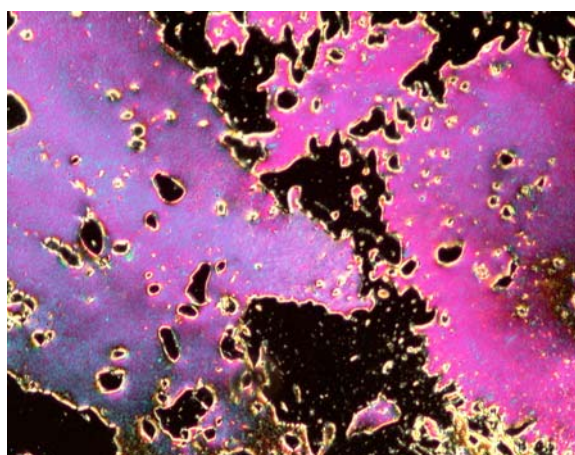


Figure 55 : texture de la phase nématique de (\pm)-41 à 99°C

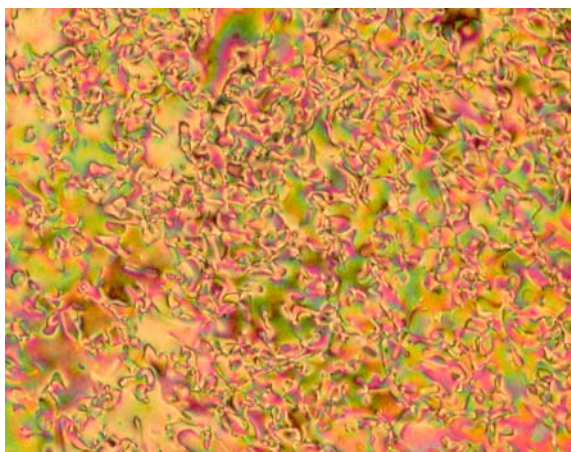


Figure 56 : texture de la phase nématique de (±)-47 à 85°C

4.3 Composés optiquement actifs

L'activité optique est introduite dans les composés présentant des phases nématiques. Pour des raisons synthétiques, notamment la difficulté d'obtenir de grandes quantités du produit optiquement actif de départ, nous nous sommes limités à la première génération de dendrimères. Le signe des composés optiquement actifs a été déterminé par dichroïsme circulaire (4.3.3 Propriétés chiroptiques).

4.3.1 Synthèse

La synthèse de (+)-40 est décrite sur le Schéma 21. Il est obtenu par une réaction d'estérification de l'acide (+)-17 (chapitre 3, ee = 98%) avec le phénol 39, en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy, dans le CH₂Cl₂.

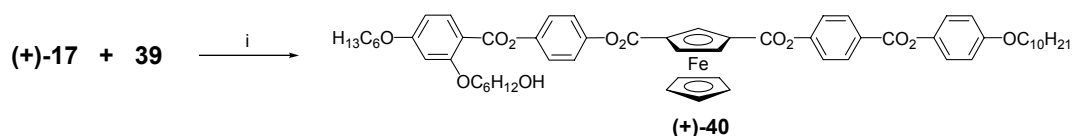


Schéma 21 : i) DCC, DPTS, 4-PPy, CH₂Cl₂, t.a. 21h, 83%.

La synthèse de la branche à deux ferrocènes est décrite sur le Schéma 22. La branche (+)-42 est obtenue à partir du composé 31 et du composé optiquement actif (+)-40, en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy, dans le CH₂Cl₂. Le composé (+)-43 est obtenu par hydrogénation de (+)-42, en présence de Pd/C, dans un mélange de CH₂Cl₂ et d'éthanol.

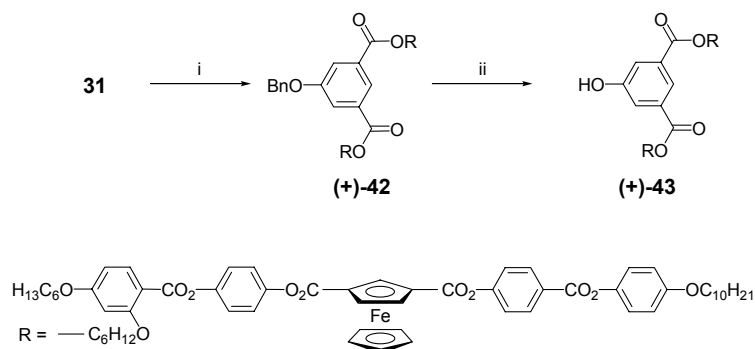


Schéma 22 : i) (+)-40, DCC, DPTS, 4-PPy, CH_2Cl_2 , t.a. 40h, 85% ; ii) H_2 4 bars, Pd/C, CH_2Cl_2 , EtOH, t.a. 15h, 61%.

Le Schéma 23 présente la synthèse du dendrimère optiquement actif de première génération (+)-44. Il est obtenu par estérification du trichlorure d'acide trimésique avec le phénol (+)-43, en présence de Et_3N , dans le CH_2Cl_2 à reflux.

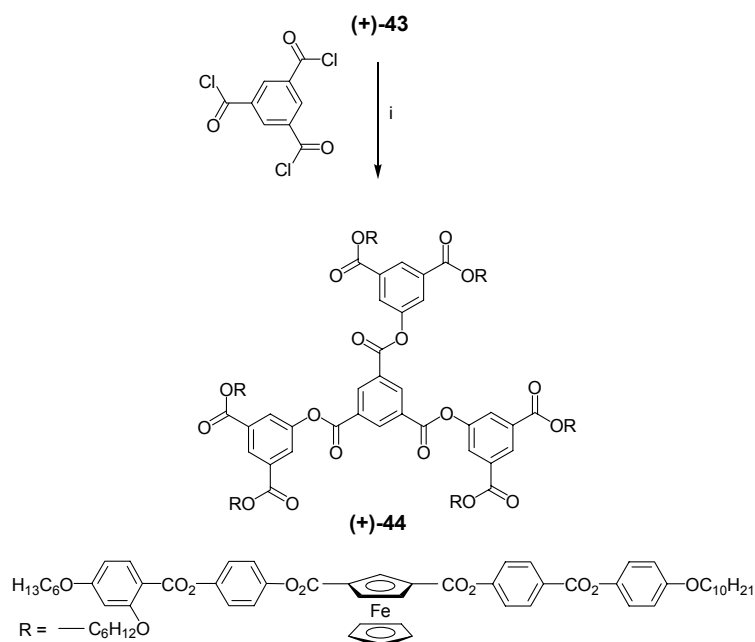


Schéma 23 : i) Et_3N , CH_2Cl_2 , reflux, 16h, 36%.

4.3.2 Caractérisation

Le Tableau 16 présente les résultats obtenus par GPC. Les composés obtenus peuvent être considérés comme purs, en GPC car la polydispersité est très proche de un.

Tableau 16 : données GPC pour les composés optiquement actifs

Composé	M_n	M_w	Polydispersité
(+)-40	1423	1462	1,03
	1414	1448	1,02
(+)-42	3437	3520	1,02
	3444	3521	1,02
(+)-43	3434	3512	1,02
	3422	3497	1,02
(+)-44	8425	8729	1,04
	8382	8655	1,03

Les spectres UV-Visibles sont représentés sur la Figure 57. Les valeurs des coefficients d'extinction molaire et les longueurs d'onde maximales sont regroupées dans le Tableau 17. Les bandes caractéristiques du ferrocène sont à 360 et 460 nm et les valeurs des coefficients d'extinction molaire sont proportionnelles au nombre de ferrocènes présents dans les molécules.

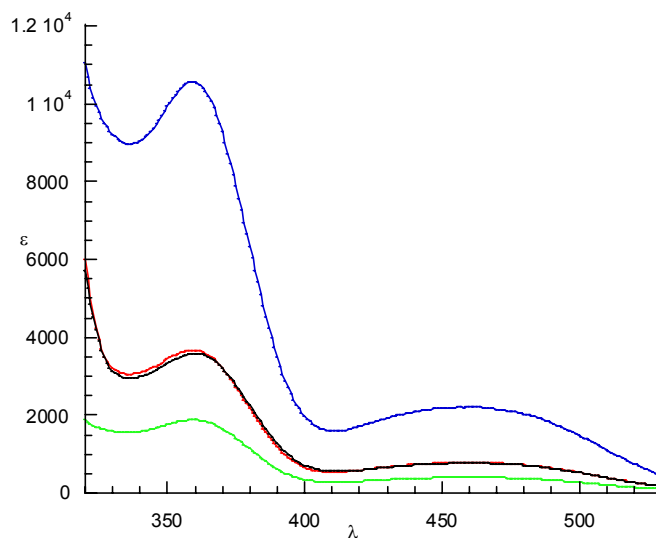


Figure 57 : spectres UV-visibles de (+)-40 (en vert), de (+)-42 (en rouge), de (+)-43 (en noir) et de (+)-44 (en bleu) dans le CH_2Cl_2

Tableau 17 : données UV-Visibles pour les composés optiquement actifs dans le CH₂Cl₂

Composé	λ_{\max} [nm] (ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])	λ_{\max} [nm] (ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])
(+)-40	359 (1880)	458 (400)
(+)-42	359 (3670)	460 (780)
(+)-43	360 (3590)	461 (770)
(+)-44	3591 (10590)	461 (2210)

4.3.3 Propriétés chiroptiques

Les composés ont été analysés par dichroïsme circulaire (CD). Les spectres sont représentés sur la Figure 58 et les valeurs de $\Delta\epsilon$ sont présentées dans le Tableau 18. L'activité optique augmente avec le nombre d'unités chirales (ferrocènes) présentes dans la molécule. Ce résultat est en accord avec celui observé par Vögtle et al.⁶⁰ avec des dendrimères contenant des paracyclophanes.

A l'exception de (+)-43, l'activité optique est proportionnelle au nombre de ferrocènes présents dans la molécule. L'activité optique de (+)-43 est inférieure à la valeur attendue. Ce résultat n'est pas expliqué pour le moment. Il est peut être lié à une dégradation du produit pendant la mesure.

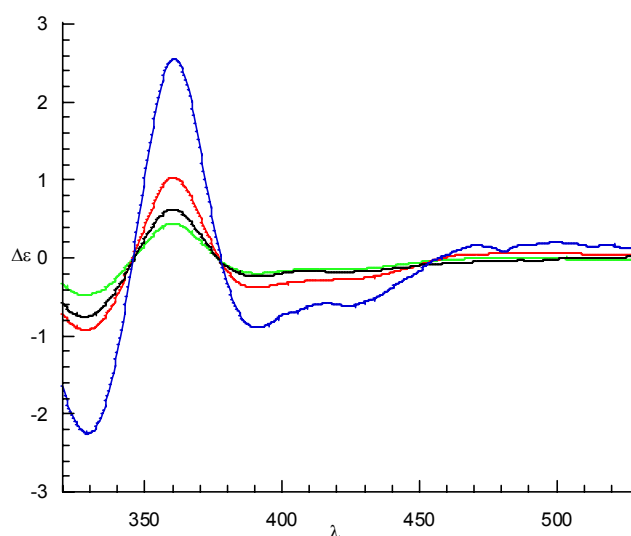


Figure 58 : spectres de dichroïsme circulaire (CD) dans le CH₂Cl₂ de (+)-40 (en vert), de (+)-42 (en rouge), de (+)-43 (en noir) et de (+)-44 (en bleu)

Tableau 18 : valeurs de $\Delta\varepsilon$ pour les composés (+)-40, (+)-42, (+)-43 et (+)-44

Composé	λ_{\max} [nm] ($\Delta\varepsilon$ [$\text{cm}^2\cdot\text{mmol}^{-1}$])
(+)-40	360,5 (+0,44)
(+)-42	360,5 (+1,03)
(+)-43	360 (+0,62)
(+)-44	360,5 (+2,56)

4.3.4 Propriétés mésomorphes

Les propriétés mésomorphes ont été déterminées par microscopie à lumière polarisée et par calorimétrie à balayage différentiel. Les propriétés mésomorphes pour les composés optiquement actifs sont décrites dans le Tableau 19. Les thermogrammes ont été mesurés à une vitesse de 10°C/min. Les transitions vitreuses (T_g) ont été enregistrées au premier refroidissement. Les valeurs de l'enthalpie par ferrocènes diminuent lorsque la génération augmente.

Tableau 19 : propriétés mésomorphes des composés (+)-40, (+)-42 et (+)-43 et du dendrimère (+)-44

Composé	Transition	Température [°C]	Enthalpie ΔH (kJ·mol ⁻¹)	Enthalpie ΔH /nombre de ferrocènes (kJ·mol ⁻¹)
(+)-40	Cr → I	126	50,5	50,5
	(N* → I) ^a	125	1,49	1,49
	(Cr → N*) ^a	106	10,23	10,23
(+)-42	T _g	26		
	N* → I	94	2,0	1,0
(+)-43	T _g	39		
	N* → I	108	1,8	0,9
(+)-44	T _g	50		
	N* → I	95	2,8	0,45

a : transitions monotropes déterminées au premier refroidissement ; Cr : cristal ; T_g : transition vitreuse ; I : liquide isotrope ; N* : phase nématique chirale

La Figure 59 présente le thermogramme obtenu au premier refroidissement pour le dendrimère de première génération **(+)-44**. La transition de l'isotrope vers la phase nématique est observée à 95°C et le point d'inflexion de la courbe à 50°C correspond à la transition vitreuse (T_g).

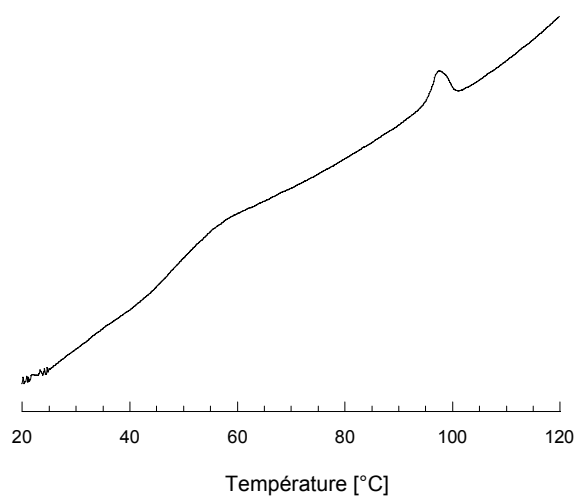


Figure 59 : thermogramme du dendrimère (+)-44 obtenu au premier refroidissement

Le composé (+)-**40** présente une phase nématique chirale monotrope identifiée par microscopie à lumière polarisée (Figure 60). Elle est caractérisée par une texture en pseudo conique focale avec des zones en « fingerprint ».

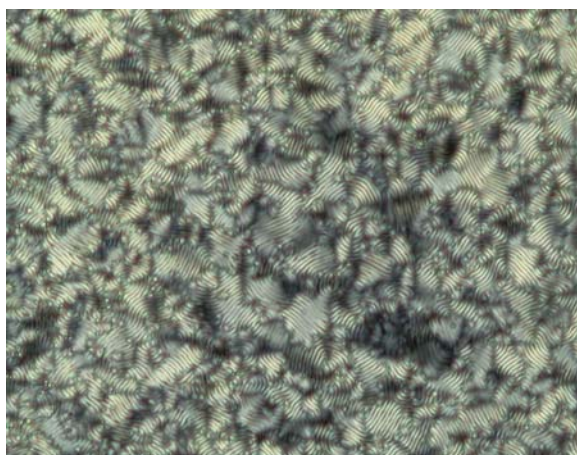
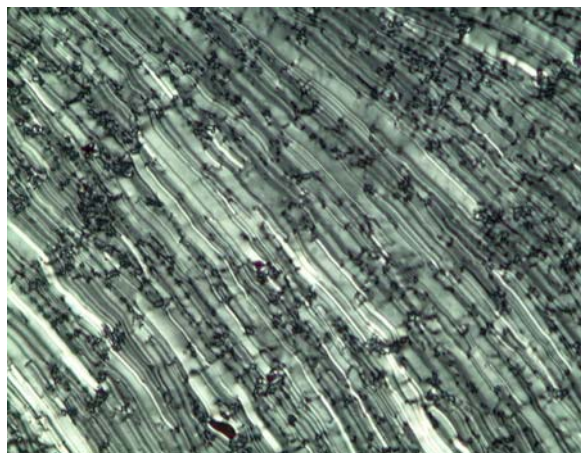


Figure 60 : texture en « fingerprint » de la phase nématique chirale de (+)-**40** à 123°C (320X)

Les dendrons (+)-**42** et (+)-**43** présentent des phases nématiques chirales énantiotropes. Elles sont caractérisées par microscopie à lumière polarisée. Les textures observées sont des textures planes de Grandjean avec des lignes de chiralisation (Figure 61).

a)



b)

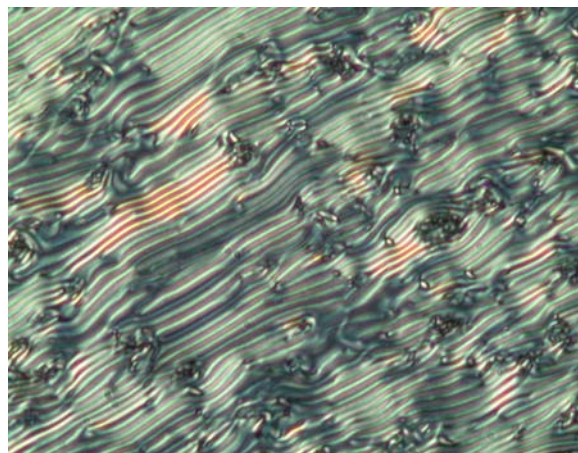


Figure 61 : a) texture nématique chirale de (+)-**42** à 90°C (200X) (à gauche) ; b) texture nématique de (+)-**43** à 101°C (320X) (à droite)

Le dendrimère de première génération (+)-**44** présente une phase nématique chirale énantiotrope, également caractérisée par microscopie à lumière polarisée. La texture est une texture plane de Grandjean présentant des lignes de chiralisation (Figure 62).

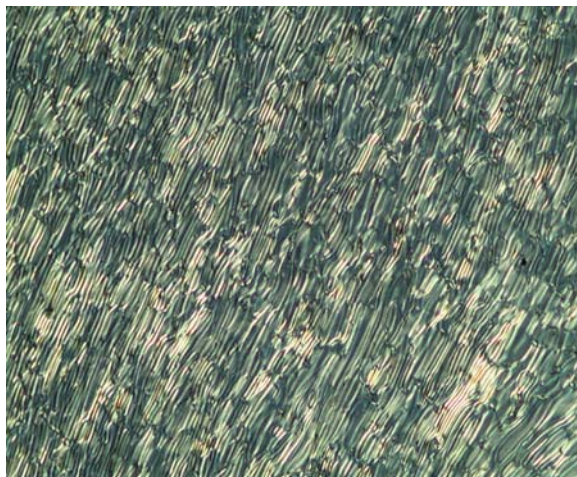


Figure 62 : texture de la phase nématique chirale du dendrimère (+)-44 à 92°C (200X)

4.4 Conclusion

En attachant le mésogène de manière latérale, nous avons réussi à synthétiser des dendrimères nématiques contenant le ferrocène en périphérie.

Nous avons ensuite synthétisé un dendrimère mésomorphe de première génération optiquement actif en utilisant la chiralité planaire du ferrocène pour induire une phase nématique chirale. Les études optiques nous ont permis de voir que lorsque le nombre de ferrocènes optiquement actifs présents dans la molécule augmente, la valeur de $\Delta\varepsilon$ augmente également.

Sur les composés optiquement actifs, les mesures de pas d'hélice des phases nématiques chirales sont en cours ce qui apportera des renseignements sur l'organisation supramoléculaire.

5 Polymère mésomorphe optiquement actif

5.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons décrire la synthèse d'un polysiloxane à chaînes latérales ayant des mésogènes attachés de manière latérale (Figure 63). Ce polymère présentera une activité optique introduite, à l'aide du composé (+)-**17**, dont la synthèse et la caractérisation sont présentées dans le chapitre 3.

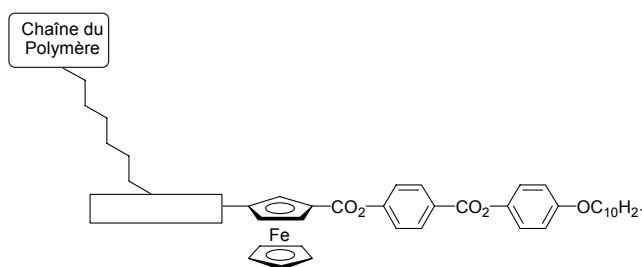


Figure 63 : polymère cible

Le mésogène, contenant le ferrocène, a été choisi dans l'optique d'obtenir des phases nématiques chirales. Nous avons donc utilisé une structure la plus proche possible du mésogène (+)-**40** (chapitre 4), utilisé pour la synthèse de dendrimères présentant des phases nématiques chirales. Ce mésogène sera ensuite greffé sur un polysiloxane commercial.

5.2 Synthèse

5.2.1 Synthèse du composé vinylique

La synthèse du composé vinylique est décrite sur le Schéma 24.⁷ Le composé **48** est obtenu par une réaction de Williamson entre **35** et le 6-bromo-1-hexène en présence de K_2CO_3 et de 18C6 dans le DMF à $120^\circ C$. La fonction ester de **48** est saponifiée à l'aide de NaOH, dans de l'éthanol, à reflux, pour former l'acide **49**. Le composé **50** est obtenu par estérification de **49** à l'aide d'hydroquinone en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy dans le CH_2Cl_2 .

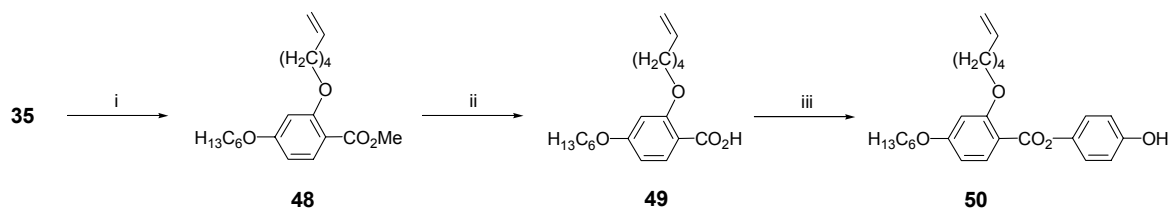


Schéma 24 : i) 6-bromohexène, 18C6, DMF, $120^\circ C$, 18h, 78% ; ii) NaOH, EtOH, reflux, 2h, 85% ; iii) hydroquinone, DCC, DPTS, 4-PPy, CH_2Cl_2 , 18h, 31%.

5.2.2 Synthèse du monomère optiquement actif

Le Schéma 25 présente la synthèse du monomère (+)-**M3**. Le signe de (+)-**M3** a été déterminé par dichroïsme circulaire (5.4 Propriétés chiroptiques). Il est obtenu par une réaction d'estérification de (+)-**17** (chapitre 3, ee = 97%) avec le phénol **50** en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy dans le CH₂Cl₂.

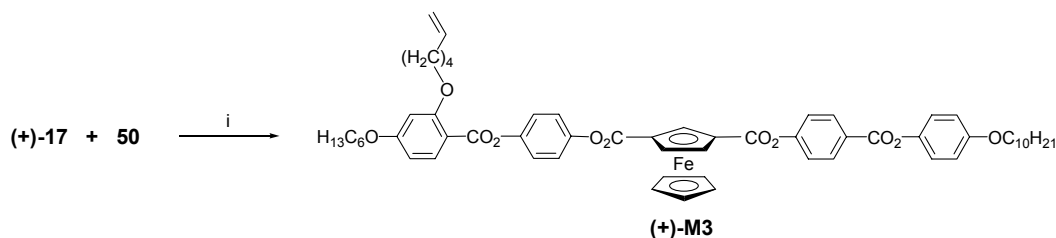


Schéma 25 : i) DCC, DPTS, 4-PPy, CH₂Cl₂, reflux, 18h, 89%.

5.2.3 Synthèse du polymère optiquement actif

La réaction de greffage est présentée sur le Schéma 26. Le greffage du monomère (+)-**M3** sur un polysiloxane commercial, par une réaction d'hydrosilylation, en présence du catalyseur de Karstedt conduit au polysiloxane (+)-**P3**. Le polymère (+)-**P3** est purifié par colonne de chromatographie d'exclusion de taille dans le CH₂Cl₂. Le signe de (+)-**P3** a été déterminé par dichroïsme circulaire (5.4 Propriétés chiroptiques).

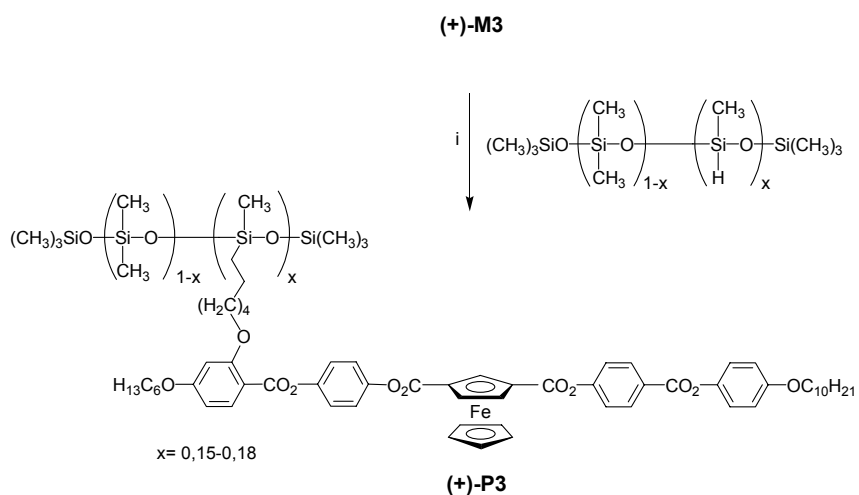


Schéma 26 : catalyseur de Karstedt, toluène, 48 h, 58%.

5.3 Caractérisation

Les composés ont été caractérisés par RMN du proton, analyse élémentaire, GPC et spectroscopie UV-Visible. Les données GPC sont regroupées dans le Tableau 20.

Tableau 20 : données GPC des composés (+)-M3 et (+)-P3 (1^{ère} ligne : détecteur UV ; 2^{ème} ligne détecteur I_R)

Composé	M _n	M _w	Polydispersité
(+)-M3	1243	1256	1,01
	1239	1248	1,01
(+)-P3	12192	19123	1,57
	12144	18935	1,56

Les masses moléculaires déterminées par le calcul⁷³ à partir du taux de greffage du polymère de départ sont regroupées dans le Tableau 20. La masse moléculaire de **(+)-P3** est comprise entre 6084,16 g·mol⁻¹ et 8626,24 g·mol⁻¹. Par la suite, ces valeurs de masses moléculaires seront utilisées dans les différents calculs pour **(+)-P3** : 6084,16 g·mol⁻¹ ≤ M ≤ 8626,24 g·mol⁻¹.

Les masses moléculaires déterminées par GPC ne correspondent pas aux valeurs calculées car les standards polystyrènes utilisés pour la calibration en GPC sont de natures différentes de **(+)-P3**.

Tableau 21 : masses moléculaires théoriques calculées (en g·mol⁻¹) à partir de la masse moléculaire et du taux de greffage du polymère commercial de départ utilisé

Masse moléculaire du polymère commercial de départ	Nombres d'unités SiH sur le polymère commercial de départ	Masse moléculaire du polymère de (+)-P3 obtenu avec un taux de greffage de 15%	Masse moléculaire du polymère de (+)-P3 obtenu avec un taux de greffage de 18%
2000 ≤ M ≤ 2500	Maximum : 6 Minimum : 4	6084,16 ≤ M ≤ 6584,16	8126,24 ≤ M ≤ 8626,24

La Figure 64 présente le spectre de RMN du proton de **(+)-M3** et la Figure 65 présente le spectre de RMN du proton de **(+)-P3**.

Sur le spectre de **(+)-M3**, les protons aromatiques apparaissent entre 8,27 ppm et 6,53 ppm. Les protons vinyliques résonnent à 5,82 et 4,99 ppm sous la forme de multiplets. Les protons correspondant au cyclopentadiène du ferrocène apparaissent à 5,78, 5,28 et 4,49 ppm. Les protons en α des éthers résonnent à 4,07, à 4,04 et à 3,98 ppm sous la forme de triplets. Les protons aliphatiques apparaissent entre 2,14 et 0,89 ppm.

Lorsque nous comparons les spectres de **(+)-M3** et **(+)-P3**, nous pouvons voir, sur le spectre de **(+)-P3**, la disparition des proton vinylique à 5,82 ppm et à 4,99 ppm et la disparition des protons aliphatiques en α de la double liaison vinylique à 2,12 ppm

correspondant à (+)-**M3**. Nous pouvons également voir l'apparition des protons SiCH₂ à 0,49 ppm et des protons SiCH₃ à 0,06 ppm sur le spectre de (+)-**P3**.

Sur le spectre de RMN du proton de (+)-**P3**, nous pouvons voir la présence d'un petit pic à 4,67 ppm correspondant aux protons SiH. Ceci montre que le polymère obtenu présente des fonctions SiH qui n'ont pas réagi. D'après la valeur des intégrales, le taux de SiH encore présents dans le polymère (+)-**P3** est de quelques pourcents.

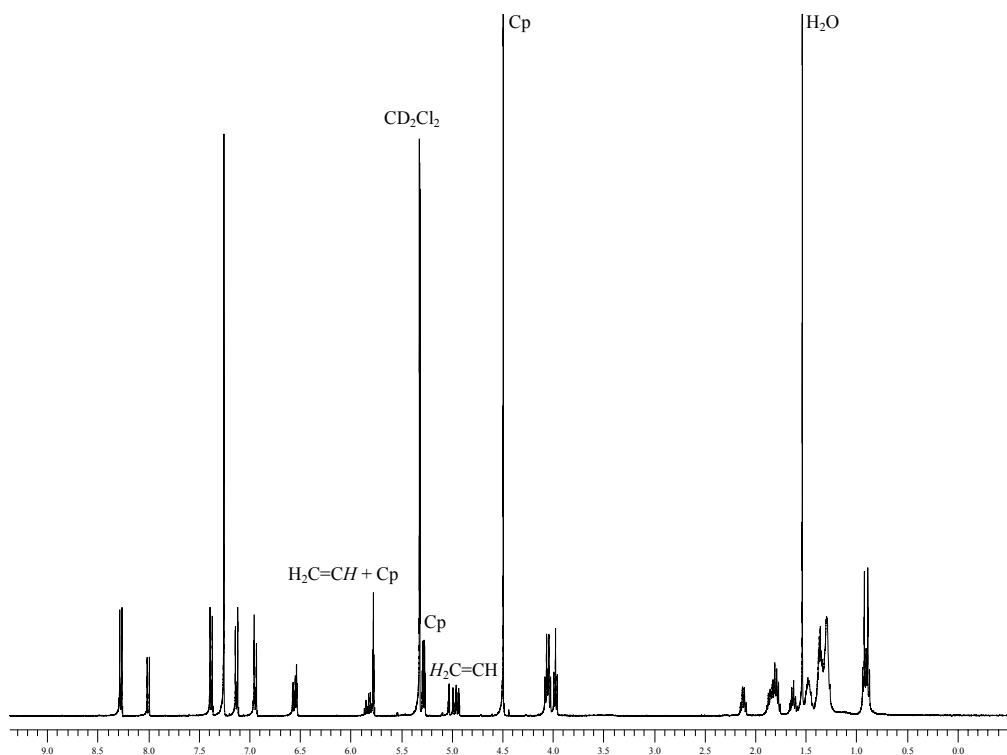


Figure 64 : spectre RMN du proton de (+)-**M3** dans le CD₂Cl₂ (400 MHz)

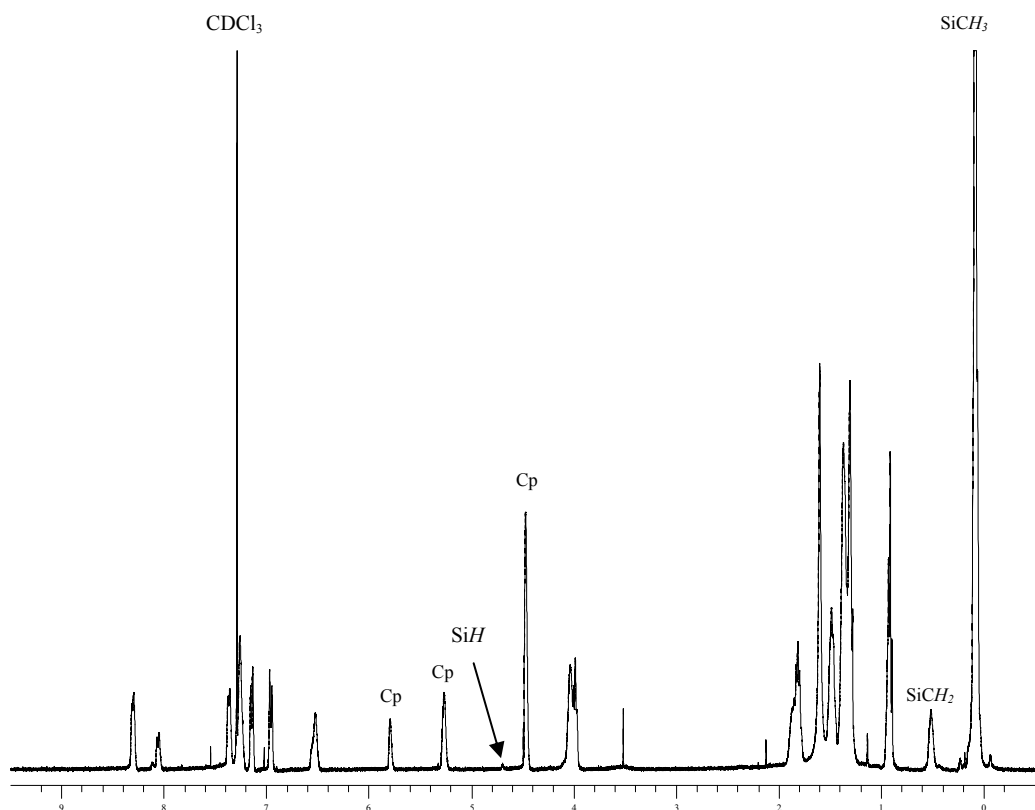


Figure 65 : spectre RMN du proton de (+)-P3 dans le CDCl_3 (400 MHz)

La Figure 66 présente les spectres UV-Visibles du monomère (+)-M3 et du polymère (+)-P3. Les valeurs des coefficients d'extinction molaire de (+)-M3 et de (+)-P3 sont regroupés dans le Tableau 22. Nous pouvons voir une augmentation des valeurs du coefficient d'extinction molaire en fonction du nombre de ferrocène. Cette augmentation est en accord avec le nombre d'unités ferrocène (environ 5) dans le polymère.

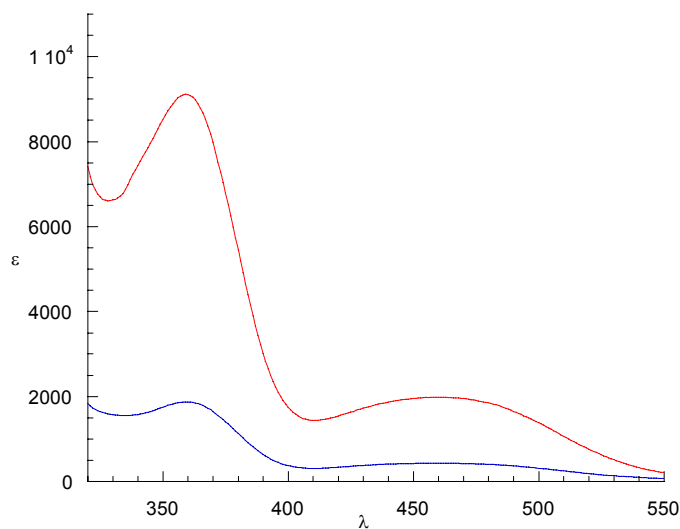


Figure 66 : spectres UV-Visibles de (+)-M3 (en bleu) et de (+)-P3 (en rouge) obtenus dans le CH_2Cl_2

Tableau 22: données UV-Visibles des composés (+)-M3 et (+)-P3 obtenus dans le CH₂Cl₂

Composé	λ_{\max} [nm] (ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])	λ_{\max} [nm] (ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])
(+)-M3	360 (1880)	461 (440)
(+)-P3	359 ($8140 \leq \epsilon \leq 10030$) ^a	460 ($1780 \leq \epsilon \leq 2190$) ^a

a) valeurs calculées pour (+)-P3 : $6084,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \leq M \leq 8626,24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

5.4 Propriétés chiroptiques

Les composés (+)-M3 et (+)-P3 ont été analysés par dichroïsme circulaire. Les spectres sont présentés dans la Figure 67 et les valeurs de $\Delta\epsilon$ sont regroupées dans le Tableau 23. La valeur de $\Delta\epsilon$ est d'environ cinq fois supérieure pour le polymère (+)-P3 par rapport à celle du monomère (+)-M3. Ceci correspond au nombre d'unités chirales (ferrocènes) présentes dans le polymère. Cette valeur est en accord avec les spectres UV-Visible et confirme les observations effectuées sur les composés (+)-M1 et (+)-P1 dans le chapitre 3.

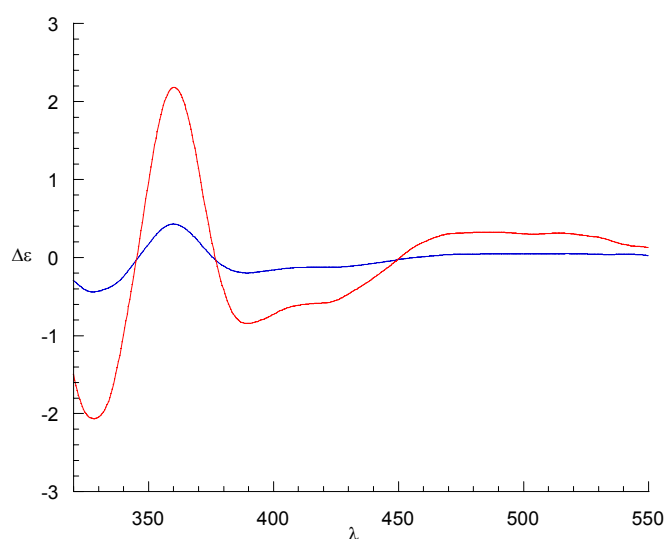


Figure 67 : spectres de dichroïsme circulaire dans le CH₂Cl₂ : en bleu le monomère (+)-M3 et en rouge le polymère (+)-P3

Tableau 23 : valeurs de $\Delta\epsilon$ pour les composés (+)-M3 et (+)-P3

Composé	λ_{\max} [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{cm}^2\cdot\text{mmol}^{-1}$])
(+)-M3	360 (+0,43)
(+)-P3	360,5 ($+1,95 \leq \Delta\epsilon \leq +2,41$) ^a

a) valeurs calculées pour (+)-P3 : $6084,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \leq M \leq 8626,24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

5.5 Propriétés mésomorphes

Les composés ont été étudiés par DSC et par microscopie à lumière polarisée. Les propriétés mésomorphes du monomère (+)-**M3** et du polymère (+)-**P3** sont regroupées dans le Tableau 24.

Tableau 24 : propriétés mésomorphes du monomère (+)-M3** et du polymère (+)-**P3****

Composé	Transition	Température [°C]	Enthalpie ΔH
(+)-M3	Cr \rightarrow Cr	97	25,5 kJ·mol ⁻¹
	Cr \rightarrow N*	115	3,01 kJ·mol ⁻¹
	N* \rightarrow I	120	0,7 kJ·mol ⁻¹
	(N* \rightarrow Cr) ^{a,b}	75	32,1 kJ·mol ⁻¹
(+)-P3	Cr \rightarrow I	95	23,73 J·g ⁻¹
	I \rightarrow I'	106	6,31 J·g ⁻¹
	I' \rightarrow I''	119	0,46 J·g ⁻¹
	(M* \rightarrow I) ^a	94	0,22 J·g ⁻¹
	(Cr \rightarrow M*) ^a	82	11,60 J·g ⁻¹

a : transition monotrope ; b : transition déterminée au premier refroidissement ; Cr : cristal ; I : liquide isotrope ; N* : phase nématique chirale ; M* phase chirale non identifiée.

Le monomère (+)-**M3** présente une phase nématique chirale. Ceci est en accord avec les résultats⁷ obtenus par Goodby et al. avec des composés mésomorphes chiraux ayant une chaîne latérale pour lesquels ils avaient obtenu des phases nématiques chirales. La Figure 68 présente les textures de la phase nématique chirale obtenues par microscopie à lumière polarisée, à 118°C. Elle est caractérisée par une texture plane présentant des lignes de chiralisation et par des zones présentant des pseudo coniques focales ayant des zones en « fingerprint ».

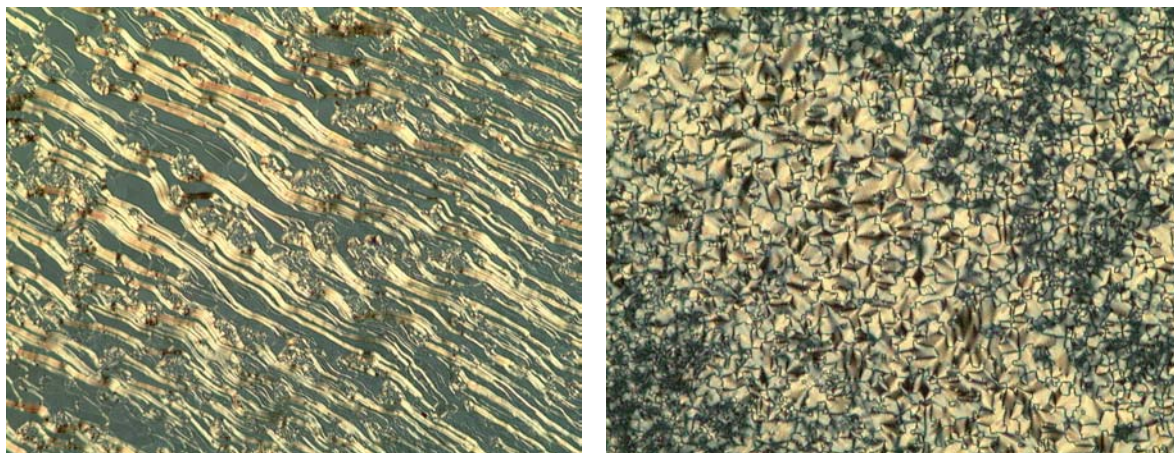


Figure 68 : texture de la phase de (+)-M3 présentant des lignes de chiralisation à 118 °C (à gauche) et texture de la phase de (+)-M3 présentant des pseudo coniques focales avec des zones en « fingerprint » à 118 °C (à droite)

A 98°C la texture s'est modifiée. Les lignes de chiralisation ont disparu ainsi que les pseudo coniques focales pour donner une texture plane caractéristique de la phase nématique chirale (Figure 69).

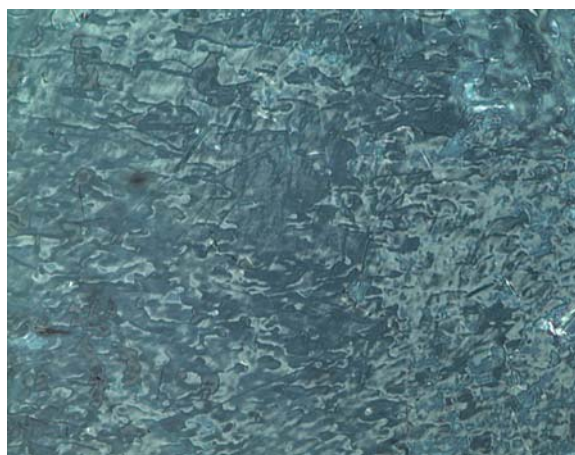


Figure 69 : texture plane de la phase de (+)-M3 à 94 °C

Les thermogrammes obtenus au premier refroidissement et au deuxième chauffage du polymère (+)-P3 sont présentés sur la Figure 70. Ils ont été obtenus à une vitesse de 10 deg/min. Le polymère (+)-P3 présente une mésophase monotrope. La transition à 95°C obtenu lors du chauffage correspond à l'isotropisation. La mésophase apparaît au refroidissement. Le pic obtenu lors du refroidissement à 94°C correspond à l'isotropisation et le pic obtenu à 82°C correspondant à la cristallisation ou, plus précisément, à une cristallisation partielle. .

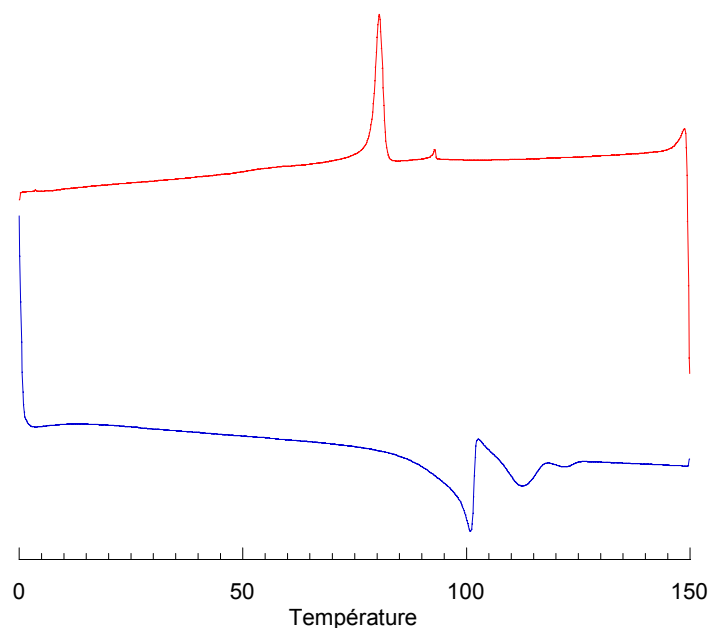


Figure 70 : thermogrammes du composé (+)-P3 : premier refroidissement (en rouge) et deuxième chauffage (en bleu)

La phase du polymère (+)-P3 n'a pas pu être identifiée par microscopie à lumière polarisée car la viscosité de ce polymère est trop élevée. Etant donné que le monomère (+)-M3 présente une phase nématique chirale, il y a une forte probabilité que ce soit également le cas pour le polymère puisque c'est un polymère de type altère.⁷

5.6 Conclusion

Nous avons synthétisé un monomère (+)-M3 présentant une phase nématique chirale ainsi que le polysiloxane correspondant présentant probablement une phase nématique chirale.

En comparant les valeurs de $\Delta\epsilon$ du monomère et du polymère, nous avons observé une amplification de la chiralité dans le polymère (+)-P3 par rapport au monomère (+)-M3.

Sur les monomères (+)-M3 et sur le polymère (+)-P3, des mesures du pouvoir d'hélicité (HTP) sont en cours.

6 Conclusion et perspectives

6.1 Conclusion

Dans ce travail, nous avons utilisé la chiralité planaire d'un ferrocène substitué dans les positions 1 et 3 avec deux substituants non identiques pour synthétiser de nouveaux matériaux. Nous avons atteint trois objectifs :

- la synthèse d'un polymère présentant une phase smectique C chirale pour déterminer la ferroélectricité
- la synthèse d'un polymère présentant une phase nématique chirale
- et la synthèse d'un dendrimère présentant une phase nématique chirale.

Les polymères (**P1**, **P2** et **P3**) présentent une bonne stabilité thermique et une bonne solubilité dans les solvants organiques classiques.

En modifiant la manière dont les mésogènes sont attachés sur la chaîne principale du polymère, nous avons pu contrôler les propriétés liquides-cristallines. Nous avons obtenu des phases smectiques lorsque les polymères présentent des mésogènes ayant une structure linéaire (**P1** et **P2**) et une phase nématique lorsque le mésogène a une structure branchée (**P3**).

Les dendrimères ont été synthétisés par une synthèse convergente. Nous avons attaché des mésogènes contenant le ferrocène substitué dans les positions 1 et 3 avec deux substituants non identiques de manière latérale sur la périphérie du dendrimère. En modifiant la structure du mésogène présent, nous avons réussi à générer des phases nématiques chirales.

Nous avons montré, dans le cas des polymères et des dendrimères, que le coefficient d'extinction molaire (ϵ) et l'activité optique ($\Delta\epsilon$) augmentent linéairement avec le nombre d'unités optiquement actives (ferrocènes). L'augmentation de l'activité optique dans les dendrimères confirme ce qui a été observé par Vögtle et al. sur des dendrimères présentant une chiralité planaire.⁶⁰

6.2 Perspectives

Pour diversifier les composés synthétisables, il serait envisageable de mettre au point une méthode de dédoublement pour un composé ferrocényle pouvant ensuite être fonctionnalisé à deux emplacements (Figure 71).

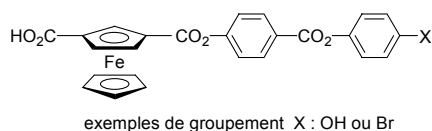


Figure 71 : exemple de composé ferrocényle

Nous n'avons pas réussi synthétiser la deuxième génération du dendrimère avec l'acide trimésique au cœur (chapitre 4). Ce qui était probablement dû à l'encombrement stérique des mésogènes attachés latéralement en périphérie du dendrimère. Pour essayer de résoudre ce problème, l'introduction d'une chaîne aliphatique (Figure 72) entre le cœur du

dendrimère et les mésogènes pourrait limiter l'encombrement stérique et permettre d'augmenter la génération du dendrimère.

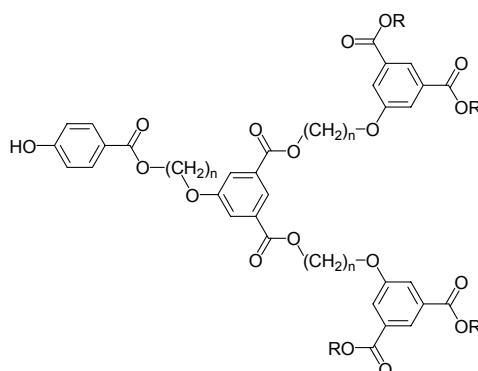


Figure 72 : exemple de dendron

Il serait intéressant de modifier la structure du groupe mésogène à greffer en périphérie du dendrimère pour obtenir des dendrimères présentant de phases smectiques C chirales ou de placer le ferrocène optiquement actif au cœur de dendrimères de plusieurs générations et d'étudier l'influence de la chiralité planaire sur la molécule.

Le polymère (+)-**P3** présente une phase nématique chirale monotrope sur un domaine de 12°C. Dans le but d'obtenir de nouveaux matériaux présentant ce type de phase, il serait intéressant de synthétiser des dendropolymères. Le caractère mésomorphe de ce type de polymères devrait être augmenté par rapport à (+)-**P3** car les dendrons présentent des phases liquides-cristallines énantiotropes alors que (+)-**M3**, que nous avons greffé sur le polymère, présente une phase monotrope (chapitre 5).

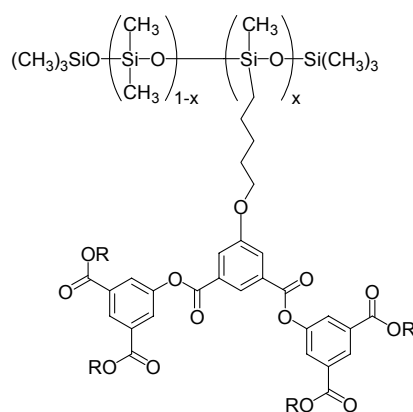


Figure 73 : exemple de « dendropolymère »

Il serait également intéressant d'associer un groupement électro-accepteur tel que le fullerène avec le ferrocène chirale et de former des composés mésomorphes du fullerène dont la chiralité est induite par la chiralité planaire du ferrocène et d'en étudier les propriétés électrochimiques et photophysiques.

7 Partie expérimentale

7.1 Réactifs et solvants

Substance	Abréviation	Provenance	Qualité	N° référence (fournisseur)
Acide 4-hydroxybenzoïque		Fluka	99%	54630
Acide trimésique		Fluka	>97%	92130
α,α' -Azoisobutyronitrile	AIBN	Fluka	>98%	11630
Brome		Fluka	99,5%	16040
Bromure de benzyle		Fluka	>98%	13205
Bromodécane		Fluka	>97%	16850
Bromohexane		Fluka	>98%	17320
6-bromo-1-hexanol		Fluka	>97%	17330
6-bromo-1-hexène		Fluka	>90%	17341
11-bromo-1-undécène		Aldrich	95%	46,764-2
Carbonate de potassium			Technique	
Chlorure d'aluminium		Fluka	>99%	06220
Chlorure d'acétylène		Fluka	>98%	01000
Chlorure de méthanesulfonyle		Fluka	>99,5%	64260
Chlorure d'oxalyle		Fluka	98%	75760
Complexe 1,3-divinyl-1,1,3,3-tetraméthylsiloxane de platine		Aldrich	En solution	479519-5G
Copolymère (15-18%)méthylhydro- (82-85%)diméthylsiloxane		Hüls Petrach ABCR		PS123.5
18-crown-6	18C6	Fluka	>99%	28125
N,N'-dicyclohexylcarbodiimide	DCC	Fluka	99%	36650
4,4'-dihydroxybiphényle		Fluka	98%	37625
2,4-dihydroxybenzoate de méthyle		Aldrich	97%	M4,250-5
1,2-diméthoxyéthane	DME	Fluka	99%	38570
4-(diméthylamino)pyridine	DMAP	Fluka	>99%	29224
Ferrocène		Pluto		
Hydrogène		Carbagaz		
Hydroquinone		Fluka	>99%	53960
Hydroquinone monobenzyléther		Fluka	99%	54029
4-hydroxybenzoate de méthyle		Fluka	>99%	54750
Hydroxyde de potassium			Technique	
Hydroxyde de sodium			Technique	
5-hydroxy-isophtalate de diméthyle		Fluka	>97%	55440

Hydruure d'aluminium et de lithium		Fluka	>97%	62420
Iodure de potassium		Fluka	Purum	60405
Oxyde de manganèse		Fluka	Technique	63548
Palladium sur charbon actif		Fluka	Puriss. 10% Pd	75990
Pyridine	Py	Fluka	>99.8%	82702
4-Pyrrolidinopyridine	4-PPy	Aldrich	98%	21,337-3
R-(+)-phényléthylamine	R-(+)-PEA	Fluka	R : S 99,5 : 0,5	77879
Trichlorure d'acide trimésique		Fluka	96%	92132
Triéthylamine		Fluka	99,5%	90330

Le CH₂Cl₂ est séché sur MgSO₄ puis distillé sur P₂O₅.

Le THF est séché sur KOH puis distillé sur K en présence de benzophénone.

L'éther est distillé sur NaH.

Le toluène est distillé sur NaH.

L'EtOH, le MeOH, l'acétone et le DMF sont utilisés de qualité puriss.

Pour les extractions et les chromatographies sur colonne les solvants utilisés sont de qualité technique.

7.2 Techniques expérimentales

Chromatographie sur couche mince

Les chromatographies sur couches minces ont été effectuées sur des feuilles d'aluminium recouvertes de 0,2 mm de gel de silice 60F₂₅₄ de la société SDS.

Chromatographie sur colonne (CC)

Les chromatographies sur colonne ont été réalisées à l'aide de gel de silice Brunswick 0,06 mm de granulosité 63-200 mesh.

Chromatographie sur colonne d'exclusion de taille

Les chromatographies sur colonne d'exclusion de taille ont été réalisées à l'aide de gel Bio Rad du type Bio-Beads S-X1.

Chromatographie par perméation de gel (GPC)

Les chromatographies ont été 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. Deux colonnes sont connectées en série, dont l'une contient une phase stationnaire Styragel HR 2 et l'autre une phase stationnaire Styragel HR 4. L'éluant utilisé est le THF de qualité HPLC. Chaque injection est effectuée avec un

débit de 1 ml/min pour des échantillons de 20 μ l. Les chromatogrammes sont enregistrés par le logiciel Empower (Waters).

Chromatographie liquide à haute pression (HPLC)

Les chromatographies ont été effectuées avec une pompe Merck-Hitachi L-6200 équipée d'un détecteur UV Perkin-Elmer Tridet. La colonne utilisée est une Macherey-nagel EC 250/4 Nucleosil 100-5. L'éluant utilisé est hexane/CH₂Cl₂/AcOEt (25/67/8). Les solvants sont de qualité HPLC et préalablement filtrés sur Millipores. Les mesures sont réalisées avec un débit de 0,8 ml/min pour des échantillons de 20 μ l. Les chromatogrammes sont enregistrés par un intégrateur Merck-Hitachi D-2500.

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres ¹H-RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance-400 (400MHz) ou Varian GEMINI 2000 (200MHz). Le standard interne correspond aux solvants résiduels non-deutérés : CDCl₃ (δ = 7,264 ppm), CD₂Cl₂ (δ = 5,32 ppm) acétone-d₆ (δ = 2,04 ppm). La multiplicité des signaux est exprimée par les abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), quint (quintuplet), m (multiplet) et l (large).

Analyse élémentaire

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

Spectroscopie UV-Visible

Les spectres UV-Visibles ont été enregistrés avec un appareil Hewlett Packard HC 8452A dans des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur. Les échantillons sont préparés dans le CH₂Cl₂ de qualité purex de SDS.

Dichroïsme circulaire (CD)

Les spectres sont enregistrés par un appareil JASCO J-700 dans une cuve en quartz de 1 cm ou de 5 cm d'épaisseur sous flux d'azote. Les échantillons sont préparés dans le CH₂Cl₂ de qualité purex de SDS.

Microscopie à lumière polarisée (POM)

Les observations par microscopie à lumière polarisée ont été effectuées sur un microscope Axioscope ZEISS équipé d'une platine chauffante LINKAM THMS 600.

Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

Les mesures de DSC ont été effectuées dans une cellule de mesure METTLER DSC 822. Le système est étalonné avec un échantillon d'indium. Les échantillons (1-3 mg) sont placés dans un creuset en aluminium sous un courant d'azote et d'hélium comme gaz de balayage. Les températures de transition ont été déterminées par la méthode des tangentes (onset) et les enthalpies de transition sont déterminées par l'intégration des pics. Les points de fusion ont également été déterminés par cette méthode.

Spectrométrie de masse (MS)

Les mesures de spectrométrie de masse ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre finnigan LCQ (San Jose, Californie) pour l'ionisation ESI (Electro-Spray Ionisation) et pour l'ionisation APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionisation).

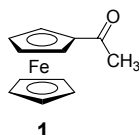
Diffraction des rayons X (RX)

Les composés analysés par diffraction des rayons X ont été étudiés au GMO (Université Louis Pasteur de Strasbourg) sur deux montages différents :

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

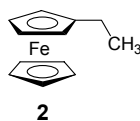
2) la chambre utilisée pour explorer le domaine des petits angles de Bragg est traversée par un faisceau linéaire $\text{CuK}_{\alpha 1}$ issu d'un générateur à tube scellé (modèle 1009 PHILIPS) et focalisé par un monochromateur à lame de quartz courbée (géométrie du type Guinier en transmission). Les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

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

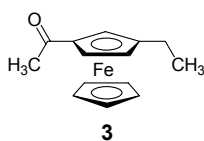
7.3 Synthèses

Sous atmosphère d'azote, une suspension de 25,30 g (0,32 mol) de chlorure d'acétyle et de 51,60 g (0,39 mol) de AlCl_3 dans 500 ml de CH_2Cl_2 sec est ajoutée, goutte à goutte, à une solution de 60,00 g (0,32 mol) de ferrocène dans 500 ml de CH_2Cl_2 sec. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant 3 h, puis est versé sur de la glace. La phase aqueuse est extraite avec du CH_2Cl_2 . Les phases organiques réunies sont séchées sur MgSO_4 , puis évaporées à sec. Le résidu est purifié par CC de silice (éluant : heptane/AcOEt 8 : 2 ; 7 : 3) pour donner le

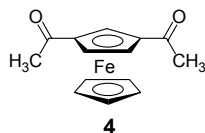
solide **1**. **Rendement** : 66,70 g (91%). (Selon la littérature⁶⁵). ¹H-RMN (200 MHz, acétone-d₆) δ_{H} : 5,51 (t, 2H, Cp) ; 4,76 (t, 2H, Cp) ; 4,21 (s, 5H Cp) ; 2,34 (s, 3H, COCH₃).



Sous atmosphère d'azote, 40,93 g (0,31 mol) de AlCl₃ sont ajoutés par portions à une suspension de 11,66 g (0,31 mol) de LiAlH₄ dans 300 ml d'éther sec. Une solution de 66,76 g (0,29 mol) de **1** dans 500 ml d'un mélange sec Et₂O/THF (1 : 1) est ajoutée goutte à goutte. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 20 minutes, puis est prudemment versé sur de la glace. La phase aqueuse est extraite à l'éther. Les phases organiques réunies sont lavées avec une solution saturée de NaHCO₃, puis avec une solution saturée de NaCl et sont séchées sur MgSO₄. Le solvant est éliminé pour donner l'huile **2**. **Rendement** : 60,50 g (96%). (Selon la littérature⁷⁸). ¹H-RMN (200 MHz, acétone-d₆) δ_{H} : 4,08 (s, 5H, Cp) ; 4,08-4,05 (m, 2H, Cp) ; 4,02-4,00 (m, 2H Cp) ; 2,33 (q, 2H, CH₂CH₃) ; 1,14 (t, 3H, CH₂CH₃).

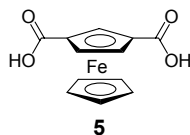


Sous atmosphère d'azote, une suspension de 24,39 g (0,31 mol) de chlorure d'acétyle et de 41,47 g (0,31 mol) de AlCl₃ est ajoutée, goutte à goutte, sous agitation, à une solution de 60,50 g (0,28 mol) de **2** dans 400 ml de CH₂Cl₂. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 50 minutes, puis versé sur de la glace. La phase aqueuse est extraite avec du CH₂Cl₂. Les phases organiques réunies sont lavées avec une solution saturée de NaCl, avec de l'eau et sont séchées sur MgSO₄. Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par trois CC (éluant : heptane/AcOEt 9 : 1) pour donner l'huile **3**. Le produit est encore contaminé par l'isomère 1-acétyl-1'-éthylferrocène qui est éliminé lors de la purification de la synthèse de **4**. **Rendement** : 35,11 g (48%). (Selon la littérature⁶⁶). ¹H-RMN (200 MHz, acétone-d₆) δ_{H} : 4,73-4,70 (m, 2H, Cp) ; 4,50-4,48 (m, 2H, Cp) ; 4,19 (s, 5H, Cp) ; 2,43 (q, 2H, CH₂CH₃) ; 2,34 (s, 3H, COCH₃) ; 1,21 (t, 3H, CH₂CH₃).

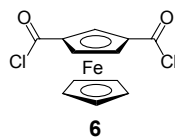


Sous atmosphère d'azote, 178,75 g (2,06 mol) de MnO₂ activé sont ajoutés par portions à une solution de 35,11 g (0,14 mol) de **3** dans 1,2 l de CH₂Cl₂ sec. Le milieu réactionnel est chauffé à 55°C sous agitation pendant 6 jours. Les 2^{ème}, 3^{ème}, 4^{ème} et 5^{ème} jours, 23,82 g (0,27 mol) de MnO₂ activé sont ajoutés. Le mélange est filtré sur Millipore et abondamment lavé

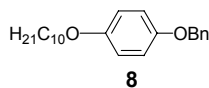
avec du CH_2Cl_2 . Le solvant est évaporé. Le résidu est purifié par deux CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10 : 1) pour donner le solide **4**. **Rendement** : 8,02 g (22%). (Selon la littérature⁶⁶). $^1\text{H-RMN}$ (200 MHz, acétone- d_6) δ_{H} : 5,36 (t, 1H, Cp) ; 5,05 (d, 2H, Cp) ; 4,29 (s, 5H, Cp) ; 2,41 (s, 6H, COCH_3).



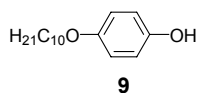
Sous agitation mécanique et à 0°C , 27,65 g (0,17 mol) de Br_2 sont ajoutés à une solution de 25,31 g (0,63 mol) de NaOH dans 120 ml d'eau. Après 10 minutes, 80 ml de dioxane sont additionnés. Par portions, 7,77 g (0,03 mol) de **4** sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité pendant 1 h à 0°C , puis 150 ml de CH_2Cl_2 sont ajoutés. La phase aqueuse est extraite avec du CH_2Cl_2 et est acidifiée avec une solution 5 N de HCl . Le solide qui précipite est récupéré par des extractions avec de l'AcOEt. La phase organique est séchée sur MgSO_4 et évaporée à sec pour donner le solide **5**. **Rendement** : 6,09 g (77%). (Selon la littérature⁷⁹). $^1\text{H-RMN}$ (200 MHz, acétone- d_6) δ_{H} : 5,30 (t, 1H, Cp) ; 4,96 (d, 2H, Cp) ; 4,28 (s, 5H, Cp).



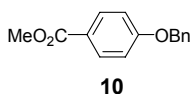
Sous atmosphère d'azote, 27,79 g (0,22 mol) de chlorure d'oxalyle et 3 ml (2,18 g, 0,02 mol) de Et_3N sont ajoutés à une solution de 3,00 g (0,01 mol) de **5** dans 200 ml de CH_2Cl_2 sec. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous agitation pendant 6 h. Le solvant est éliminé et le résidu noir est extrait à chaud avec de la ligroïne. L'évaporation à sec de la solution donne le solide **6**. **Rendement** : 2,79 g (82%). (Selon la littérature^{73,80}). $^1\text{H-RMN}$ (200 MHz, acétone- d_6) δ_{H} : 5,63 (t, 1H, Cp) ; 5,41 (d, 2H, Cp) ; 4,61 (s, 5H, Cp).



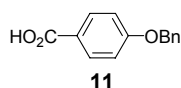
A une solution de 30,00 g (0,15 mol) de 4-benzyloxyphénol et de 33,14 g (0,15 mol) de 1-bromodécane dans 300 ml d'acétone, 103,53 g (0,75 mol) de K_2CO_3 et 0,40 g (1,50 mmol) de 18C6 sont ajoutés. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous agitation pendant 18 h. Le mélange est filtré à chaud sur Büchner et abondamment lavé avec du CH_2Cl_2 . Le solvant est évaporé à sec. Le résidu est recristallisé dans de l'EtOH pour donner le solide **8**. (Selon la littérature⁸¹). **Rendement** : 29,07 g (57%). $^1\text{H-RMN}$ (200 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 7,33-7,29 (m, 5H, Ar) ; 6,81-6,68 (m, 4H, Ar) ; 4,90 (s, 2H, $\text{OCH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$) ; 3,78 (t, 2H, OCH_2) ; 1,69-1,57 (m, 2H, OCH_2CH_2) ; 1,31-1,16 (m, 14H, CH_2) ; 0,77 (t, 3H, CH_3).



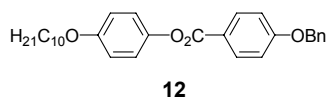
Un mélange de 10,00 g (0,03 mol) de **8** et de 1,00 g de Pd/C dans 200 ml de CH₂Cl₂ et 100 ml d'EtOH est placé sous 4 bars d'hydrogène. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 16 h. Le catalyseur est éliminé par filtration sur celite. Le filtrat est évaporé pour donner le solide **9**. **Rendement** : 7,21 g (98%). (Selon la littérature⁸¹). **¹H-RMN** (200 MHz, CDCl₃) δ_H : 6,77-6,72 (m, 4H, Ar) ; 4,39 (s, 1H, OH) ; 3,89 (t, 2H, OCH₂) ; 1,79-1,68 (m, 2H, OCH₂CH₂) ; 1,57-1,27 (m, 14H, CH₂) ; 0,88 (t, 3H, CH₃).



A une solution de 30,00 g (0,20 mol) de 4-hydroxybenzoate de méthyle et de 33,72 g (0,20 mol) de bromure de benzyle dans 400 ml d'acétone, 136,27 g (0,99 mol) de K₂CO₃ sont ajoutés. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux, sous agitation, pendant 18 h. Le mélange est filtré à chaud sur Büchner et abondamment lavé avec du CH₂Cl₂. Le résidu est purifié par recristallisation dans 400 ml d'EtOH pour donner un solide **10**. **Rendement** : 45,89 g (95%). (Selon la littérature⁷³). **¹H-RMN** (200 MHz, CDCl₃) δ_H : 8,00 (d, 2H, Ar) ; 7,44-7,37 (m, 5H, Ar) ; 7,00 (d, 2H, Ar) ; 5,13 (s, 2H, OCH₂(C₆H₅)) ; 3,89 (s, 3H, CH₃).

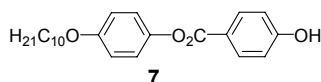


A une solution de 3,33 g (0,014 mol) de **10** dans 30 ml de EtOH, une solution de 3,86 g (0,069 mol) de NaOH dans 6 ml d'eau est ajoutée. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous agitation pendant 2 h. Le mélange est additionné de 100 ml d'eau. Une fois la solution refroidie, elle est acidifiée avec HCl (5N) jusqu'à pH = 1. Le précipité est filtré sur Büchner et le solide obtenu est recristallisé dans de l'heptane pour donner le solide **11**. **Rendement** : 2,18 g (70%). (Selon la littérature⁸²). **¹H-RMN** (200 MHz, CDCl₃) δ_H : 8,66 (l, 1H, OH) ; 7,88 (d, 2H, Ar) ; 7,32-7,17 (m, 5H, Ar) ; 6,86 (d, 2H, Ar) ; 4,99 (s, 2H, OCH₂(C₆H₅)).

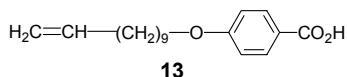


A une solution de 12,16 g (0,05 mol) de **11** et de 21,99 g (0,11 mol) de DCC dans 1 l de CH₂Cl₂ sec, 13,35 g (0,05 mol) de **9**, 15,70 g (0,05 mol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-PPy sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 18 h. Le solvant est éliminé et le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂) pour donner le solide **12**. **Rendement** : 18,00 g (73%). (Selon la littérature⁸³). **¹H-RMN** (200 MHz, CDCl₃+ DMSO-d₈) δ_H : 8,15 (d, 2H, Ar) ; 7,44-7,35 (m, 5H, Ar) ; 7,07 (2d, 4H, Ar) ; 6,92 (d, 2H, Ar) ; 5,16

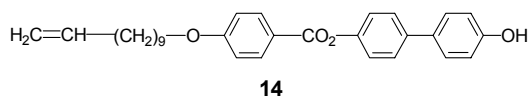
(s, 2H, $\text{OCH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$) ; 3,95 (t, 2H, OCH_2CH_2) ; 1,82-1,72 (m, 2H, OCH_2CH_2) ; 1,45-1,28 (m, CH_2) ; 0,89 (t, CH_3).



Un mélange de 10,00 g (0,02 mol) de **12** et de 1,00 g de Pd/C dans 200 ml de CH_2Cl_2 et 100 ml d'EtOH est placé sous 4 bars d'hydrogène. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 16 h. Le catalyseur est éliminé par filtration sur celite. Le filtrat est évaporé à sec et le résidu est recristallisé dans un mélange hexane/ CH_2Cl_2 pour donner le solide **7**. **Rendement** : 7,88 g (98%). (Selon la littérature⁸³). **$^1\text{H-RMN}$** (200 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 8,12 (d, 2H, Ar) ; 7,10 (d, 2H, Ar) ; 6,92 (d, 4H, Ar) ; 3,96 (t, 2H, OCH_2) ; 1,82-1,75 (m, 2H, OCH_2CH_2) ; 1,58-1,28 (m, 14H, CH_2) ; 0,88 (t, 3H, CH_3).

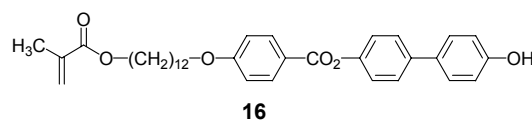


A une solution de 2,13 g (0,015 mol) d'acide 4-hydroxybenzoïque dans 40 ml d'EtOH et 5 ml d'eau, 1,23 g (0,031 mol) de NaOH et 3,00 g (0,015 mol) de 11-bromo-1-undécène sont ajoutés. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous agitation pendant 18h. Le mélange est additionné de 100 ml d'eau. Une fois la solution refroidie, elle est additionnée de HCl (5N) jusqu'à pH = 1. Le produit est extrait avec du CH_2Cl_2 et la solution est séchée sur MgSO_4 . Le solvant est évaporé et le résidu est recristallisé dans de l'EtOH pour donner le solide **13**. **Rendement** : 1,91 g (51%). (Selon la littérature⁸⁴). **$^1\text{H-RMN}$** (200 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 8,05 (d, 2H, Ar) ; 7,93 (d, 2H, Ar) ; 5,89-5,72 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 5,05-4,90 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 4,03 (t, 2H, CH_2O) ; 2,06-2,00 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 1,85-1,74 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,64-1,22 (m, 12H, CH_2).

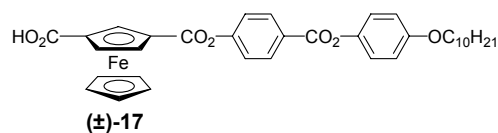


A une solution de 1,34 g (4,60 mmol) de **13** dans 40 ml de DME, refroidis à -20°C , 0,61g (5,29 mmol) de chlorure de méthanesulfonyle et 1,16g (11,50 mmol) de Et_3N sont ajoutés. Le milieu est agité à -20°C pendant 45 min. Ensuite 4,53 g (24,38 mmol) de 4,4'-dihydroxybiphényle dans 50 ml de DME et 0,36 g (4,60 mmol) de 4-DMAP sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 4 jours. 150 ml d'eau sont ajoutés et le milieu est acidifié jusqu'à pH = 1 à l'aide de HCl (5N). Le produit est extrait avec du CH_2Cl_2 et la phase organique est séchée sur MgSO_4 . Le résidu est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 ; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 95 : 5) pour donner le solide **14**. **Rendement** : 0,65g (31%). **$^1\text{H-RMN}$** (200 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 8,16 (d, 2H, Ar) ; 7,57 (d, 2H, Ar) ; 7,46 (d, 2H, Ar) ; 7,24 (d, 2H, Ar) ; 6,98 (d, 2H, Ar) ; 6,89 (d, 2H, Ar) ; 5,89-5,72 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 5,05-4,85 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 4,05 (t, 2H, CH_2O) ; 2,07-2,00 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 1,86-1,79 (m,

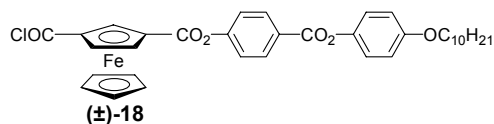
2H,CH₂CH₂O) ; 1,76-1,33 (m, 12H, CH₂). **MS** (EI): m/z : 457 [M-1]. **Anal. Elem.** Calc. pour C₃₀H₃₄O₄ (458,60) : C 78,57 ; H 7,47. Trouvé : C 78,58 ; H 7,50.



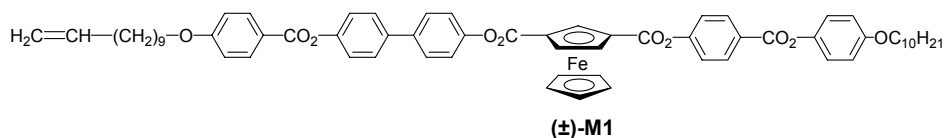
A une solution de 1,80 g (4,61 mmol) de **15** dans 80 ml de DME, refroidis à -25°C, 0,62 g (5,41 mmol) de chlorure de méthanesulfonyle et 1,10 g (10,87 mmol) de Et₃N sont ajoutés. Le milieu est agité à -25°C pendant 60 min. Ensuite, 7,00 g (37,51 mmol) de 4,4'-dihydroxybiphényle dans 80 ml de DME et 0,60 g (4,91 mmol) de 4-DMAP sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 72h. Le milieu est additionné de 150 ml d'eau et acidifié à l'aide de HCl (5N). Le produit est extrait avec du CH₂Cl₂. La phase organique est séchée sur MgSO₄. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂ ; CH₂Cl₂/AcOEt 96 : 4) pour donner le solide **16**. **Rendement** : 2,15 g (83%). Le composé **15** : l'acide 4-[[6-[(2-méthyl-1-oxo-2-propényl)oxy]hexyl]oxy]benzoïque est synthétisé selon la littérature.⁶⁹ **¹H-RMN** (200 MHz, CDCl₃) δ_H : 8,17 (d, 2H, Ar) ; 7,55 (d, 2H, Ar) ; 7,43 (d, 2H, Ar) ; 7,24 (d, 2H, Ar) ; 6,98 (d, 2H, Ar) ; 6,86 (d, 2H, Ar) ; 6,11 (m, 1H, C=CH₂) ; 5,56-5,55 (m, 1H, C=CH₂) ; 5,30 (l, 1H, OH) ; 4,15 (t, 2H, CH₂O) ; 4,05 (t, 2H, CH₂O) ; 1,95 (s, 3H, CH₃) ; 1,87-1,62 (m, 4H, CH₂CH₂O) ; 1,30-1,26 (m, 16H, CH₂). **MS** (EI): m/z : 557 [M-1]. **Anal. Elem.** Calc. pour C₃₅H₄₂O₆ (558,71) : C 75,24 ; H 7,58. Trouvé : C 75,21 ; H 7,58.



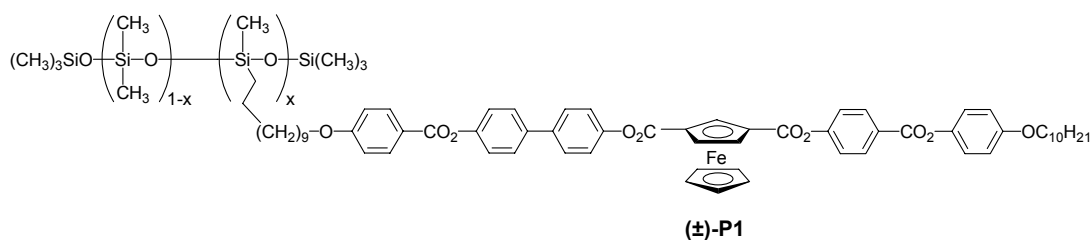
Sous atmosphère d'azote, une solution de 4,40 g (11,87 mmol) de **7** dans 100 ml de CH₂Cl₂ sec est ajoutée goutte à goutte à une solution de 3,69 g (11,87 mmol) de **6** et de 3,2 ml (2,41 g, 23,80 mmol) de Et₃N dans 100 ml de CH₂Cl₂ sec. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux, sous agitation, pendant 18 h. Le solvant est éliminé et le résidu purifié par quatre CC (éluant : CH₂Cl₂ ; CH₂Cl₂/AcOEt 95 : 5 ; 70 : 30) pour donner le solide **(±)-17**. **Rendement** : 3,15 g (26%). (Selon la littérature¹⁸). **¹H-RMN** (200 MHz, acétone-d₆) δ_H : 8,26 (d, 2H, Ar) ; 7,51 (d, 2H, Ar) ; 7,21 (d, 2H, Ar) ; 7,00 (d, 2H, Ar) ; 5,50 (t, 1H, Cp) ; 5,19 (dd, 1H, Cp) ; 5,12 (dd, 1H, Cp) ; 4,43 (s, 5H, Cp) ; 4,02 (t, 2H, OCH₂CH₂) ; 1,82-1,72 (m, 2H, OCH₂CH₂) ; 1,52-1,28 (m, 14H, 7 x CH₂) ; 0,87 (t, 3H, CH₂CH₃).



Sous atmosphère d'azote, 85 mg (0,67 mmol) de chlorure d'oxalyle et 1 goutte de pyridine dans du CH_2Cl_2 sec sont ajoutés à une solution de 21 mg (0,03 mmol) de **(±)-17** dans 3 ml de CH_2Cl_2 sec. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous agitation pendant 3 h. Le solvant est éliminé et le résidu noir est extrait à chaud avec de la ligroïne. L'évaporation à sec de la solution donne le solide **(±)-18**. **Rendement** : 25 mg (97%). Le produit est utilisé sans aucune autre purification. (Selon la littérature¹⁸).

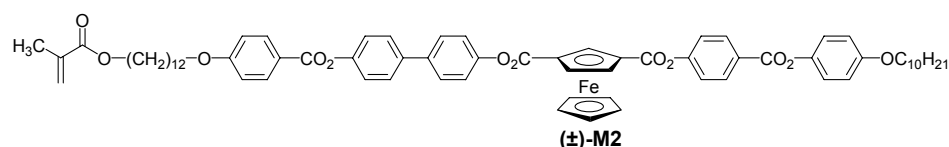


Sous atmosphère d'azote, 566 mg (0,88 mmol) de **(±)-18** sont dissous 150 ml de CH_2Cl_2 sec et 483 mg (1,05 mmol) de **14**, 89 mg (0,88 mmol) de Et_3N et 107mg (0,88mmol) de 4-DMAP sont ajoutés. Le milieu est chauffé sous reflux pendant une nuit. Après refroidissement, la solution est lavée avec une solution de HCl (0,5 N) et à l'eau et est séchée sur MgSO_4 . Le solvant est éliminé et le résidu est purifié par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 98 : 2) pour donner le solide **(±)-M1**. **Rendement** : 736 mg (78%). ¹H-RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 8,28 (d, 2H, Ar) ; 8,15 (d, 2H, Ar) ; 7,70 (d, 2H, Ar) ; 7,68 (d, 2H, Ar) ; 7,38 (d, 2H, Ar) ; 7,31 (d, 4H, Ar) ; 7,13 (d, 2H, Ar) ; 7,01 (d, 2H, Ar) ; 6,95 (d, 2H, Ar) ; 5,87-5,78 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 5,79 (t, 1H, Cp) ; 5,30-5,27 (m, 2H, Cp) ; 5,03-4,91 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 4,51 (s, 5H, Cp) ; 4,07 (t, 2H, CH_2O) ; 3,98 (t, 2H, CH_2O) ; 2,08-2,02 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 1,86-1,76 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,39-1,26 (m, 32H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$) ; 0,89 (t, 3H, CH_3). UV-Vis (λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])) : 360 (1890) ; 460 (410). MS (ESI): m/z : 1090 [$\text{M}+\text{Na}$]⁺. **Anal. Elem.** Calc. pour $\text{C}_{65}\text{H}_{70}\text{O}_{10}\text{Fe}$ (1067,12) : C 73,09 ; H 6,70. Trouvé : C 73,21 ; H 6,72.

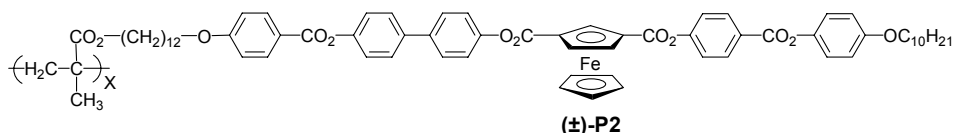


Sous atmosphère d'azote 150 mg (0,15 mmol) de **(±)-M1** et 47 mg (0,02 mmol) de polyméthylhydrosiloxane ($x = 0,15-0,18$) sont chauffés à 70°C dans 10 ml de toluène sec. Ensuite, 3 μl (3 mg, 0,001 mmol) du catalyseur de Karstedt en solution dans le xylène (complexe 1,3-divinyl-1,1,3,3-tetraméthyldisiloxaneplatine(0)) sont ajoutés. La solution est agitée à 70°C pendant 3 jours. Le produit est purifié par colonne de chromatographie d'exclusion de taille (éluant : CH_2Cl_2) pour donner le solide **(±)-P1**. **Rendement** : 81 mg

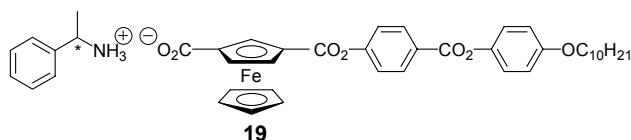
(45%). $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 8,29 (d, 2H, Ar) ; 8,16 (d, 2H, Ar) ; 7,64 (l, 4H, Ar) ; 7,35 (d, 2H, Ar) ; 7,26 (l, 4H, Ar) ; 7,13 (d, 2H, Ar) ; 7,00-6,93 (l, 4H, Ar) ; 5,80 (l, 1H, Cp) ; 5,29-5,26 (l, 2H, Cp) ; 4,48 (s, 5H, Cp) ; 4,03 (l, 2H, OCH_2) ; 3,97 (t, 2H, OCH_2) ; 1,81-1,76 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,46-1,26 (m, 4H, CH_2) ; 0,89 (t, 3H, CH_3) ; 0,51 (l, 2H, SiCH_2) ; 0,08 (s, SiCH_3). **UV-Vis** (λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])) : 359 ($7140 \leq \epsilon \leq 10140$) ; 460 ($1560 \leq \epsilon \leq 2210$).



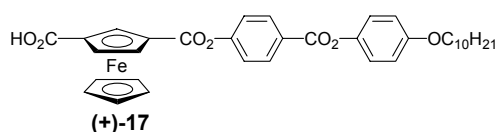
Sous atmosphère d'azote, 320 mg (0,49 mmol) de (\pm) -**18** sont dissous dans 30 ml de CH_2Cl_2 sec et 339 mg (0,61) de **16**, 54 mg (0,53 mmol) de Et_3N et 62 mg (0,51mmol) de 4-DMAP sont ajoutés. Le milieu est chauffé sous reflux pendant 18h. Après refroidissement, la solution est lavée avec une solution de HCl (0,5 N) et à l'eau et est séchée sur MgSO_4 . Le solvant est éliminé et le résidu est purifié par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 98 : 2) pour donner le solide (\pm) -**M2**. **Rendement** : 391 mg (68%). $^1\text{H-RMN}$ (200 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 8,28 (d, 2H, Ar) ; 8,17 (d, 2H, Ar) ; 7,67 (d, 2H, Ar) ; 7,63 (d, 2H, Ar) ; 7,38-7,28 (m, 6H, Ar) ; 7,13 (d, 2H, Ar) ; 6,99 (d, 2H, Ar) ; 6,79 (d, 2H, Ar) ; 6,10 (m, 1H, $\text{C}=\text{CH}_2$) ; 5,81 (t, 1H, Cp) ; 5,56-5,54 (m, 1H, $\text{C}=\text{CH}_2$) ; 5,31-5,26 (m, 2H, Cp) ; 4,49 (s, 5H, Cp) ; 4,14 (t, 2H, CH_2O) ; 4,06 (t, 2H, CH_2O) ; 3,97 (t, 2H, CH_2O) ; 1,94 (s, 3H, CH_3) ; 1,83-1,64 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,30-1,26 (m, 30H, CH_2) ; 0,89 (t, 3H, CH_3). **MS** (ESI): m/z : 1190 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$. **Anal. Elem.** Calc. pour $\text{C}_{70}\text{H}_{78}\text{O}_{12}\text{Fe}$ (1167,24) : C 72,03 ; H 6,74. Trouvé : C 72,08 ; H 6,87.



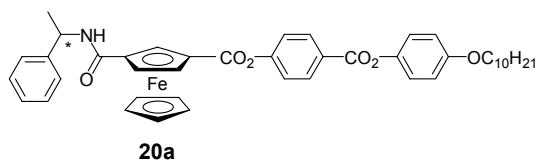
Dans un tube de Schlenk sous argon, on place 2,5 ml ($0,31\text{mg}$; $1,61\cdot 10^{-3}$ mmol) d'une solution à $6,44\cdot 10^{-4}$ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ d'AIBN dans du THF sec. Cette solution est dégazée : le tube de Schlenk est plongé dans un bain d'azote liquide, est placé sous vide et ensuite la température est remontée jusqu'à température ambiante. Le dégazage est effectué trois fois. Ensuite, 100 mg (0,09 mmol) de (\pm) -**M2** préalablement placés sous argon sont ajoutés. Le milieu est dégazé une fois et le tube de Schlenk est ensuite placé dans un bain thermostaté à 50°C pendant 36 h. Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par plusieurs colonnes de chromatographie d'exclusion de taille (éluant : CH_2Cl_2) pour donner le solide (\pm) -**P2**. **Rendement** : 37 mg (37%). $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 8,27 (l, Ar) ; 8,14 (l, Ar) ; 7,60 (l, Ar) ; 7,27 (l, Ar) ; 7,11 (l, Ar) ; 6,93 (l, Ar) ; 5,78 (l, Cp) ; 5,25 (l, Cp) ; 4,45 (l, Cp) ; 3,95 (l, OCH_2) ; 1,94-1,79 (l, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,57-1,25 (l, CH_2) ; 0,88 (l, CH_3).



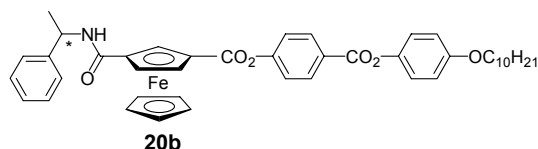
A une solution de 1,58 g (2,52 mmol) de (\pm)-**17** dans 141 ml de CH_2Cl_2 p.a., une solution de 0,15 g (1,26 mmol) de (*R*)-(+)-PEA dans 16 ml de CH_2Cl_2 p.a. est ajoutée. Le mélange est laissé à température ambiante pendant 18 h. Le précipité est filtré sur Millipore (0,54 g, 0,72 mmol) et recristallisé une première fois dans 54 ml d'un mélange CH_2Cl_2 /acétone (1 : 1) (0,41 g, 0,54 mmol), puis une seconde fois dans 40 ml d'un mélange identique, pour donner le sel (+)-**17**. **Rendement** : 0,34 g (36%). (Selon la littérature⁵⁶).



Une fine suspension de 0,34 g (0,46 mmol) de **19** dans 80 ml de CH_2Cl_2 p.a. est lavée avec 80 ml d'une solution d'HCl (0,5 N). Les phases aqueuses sont lavées avec du CH_2Cl_2 . Les phases organiques réunies sont séchées sur MgSO_4 et évaporées à sec (0,29 g, 0,46 mmol). Le résidu est recristallisé trois fois dans un mélange CH_2Cl_2 /hexane pour donner l'acide enrichi (\pm)-**17** (ee \geq 96%). **Rendement** : 0,16 g (57%). (Selon la littérature⁵⁶).



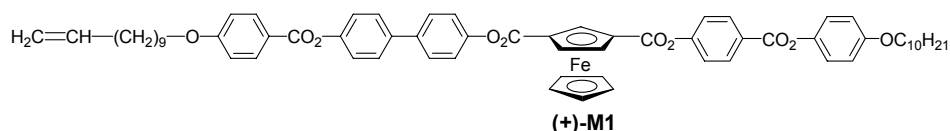
Sous atmosphère d'azote, 24 mg (0,19 mmol) de chlorure d'oxalyle et 2 mg (0,02 mmol) de Et_3N distillée dans du CH_2Cl_2 sec sont ajoutés à une solution de 6 mg (0,01 mmol) de (+)-**17** dans 3 ml de CH_2Cl_2 sec. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous agitation pendant 3 h. Le solvant est éliminé et le résidu noir est extrait à chaud avec de la ligroïne. L'évaporation à sec conduit au chlorure d'acide. Ce dernier est placé sous atmosphère d'azote dans 3 ml de CH_2Cl_2 sec et 2 mg (0,02 mmol) de (*R*)-(+)-PEA sont ajoutés. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous agitation pendant 3 h. Le solvant est éliminé et le résidu est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 /AcOEt 98 : 2) pour donner le solide **20a**. (Selon la littérature⁵⁶). $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, acétone- d_6) δ_{H} : 8,25 (d, 2H, Ar) ; 7,72 (l, 1H, NH) ; 7,51-7,22 (m, 5H, Ar) ; 7,47 (d, 2H, Ar) ; 7,20 (d, 2H, Ar) ; 7,00 (d, 2H, Ar) ; 5,69 (t, 1H, Cp) ; 5,26 (quint. 1H, CHCH_3) ; 5,17 (dd, 1H, Cp) ; 5,08 (dd, 1H, Cp) ; 4,27 (s, 5H, Cp) ; 4,02 (t, 2H, OCH_2) ; 1,80-1,75 (m, 2H, OCH_2CH_2) ; 1,55 (d, 3H, CHCH_3) ; 1,51-1,45 (m, 2H, OCH_2CH_2) ; 1,38-1,28 (m, 14H, CH_2) ; 0,87 (t, 3H, CH_3).



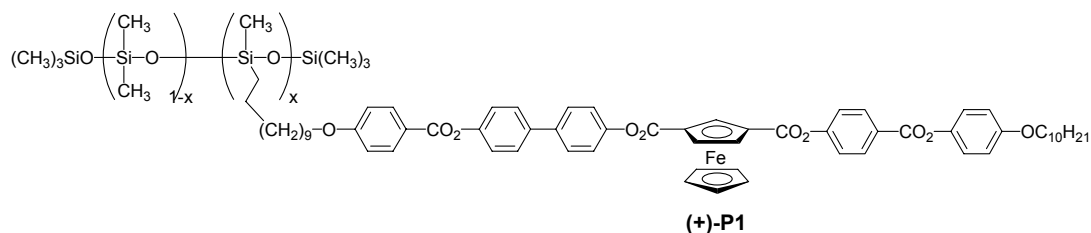
Sous atmosphère d'azote, 61 mg (0,48 mmol) de chlorure d'oxalyle et 5 mg (0,05 mmol) de Et₃N distillée dans du CH₂Cl₂ sec sont ajoutés à une solution de 15 mg (0,02 mmol) de (±)-**17** dans 3 ml de CH₂Cl₂ sec. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous agitation pendant 3 h. Le solvant est éliminé et le résidu noir est extrait à chaud avec de la ligroïne. L'évaporation à sec de la solution donne le chlorure d'acide. 19 mg (0,03 mmol) de ce dernier sont mis en solution dans 3 ml de CH₂Cl₂ sec sous atmosphère d'azote. 7 mg (0,06 mmol) de (*R*)-(+)-PEA dans du CH₂Cl₂ sec sont ajoutés à la solution. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous agitation pendant 3 h. Le solvant est éliminé et le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 98 : 2) pour donner le solide **20b**. **Rendement** : 14 mg (80%). (Selon la littérature⁵⁶). ¹H-RMN (400 MHz, acétone-d₆) δ_H : 8,25 (d, 4H, Ar)^b ; 7,72 (l, 1H, NH)^a ; 7,70 (l, 1H, NH)^a ; 7,52-7,23 (m, 10H, Ar)^b ; 7,47 (d, 4H, Ar)^b ; 7,20 (d, 4H, Ar)^b ; 7,00 (d, 4H, Ar)^b ; 5,69 (t, 1H, Cp)^a ; 5,63 (t, 1H, Cp)^a ; 5,28 (quint. 2H, CHCH₃)^b ; 5,23 (dd, 1H, Cp)^a ; 5,18 (dd, 1H, Cp)^a ; 5,09 (dd, 1H, Cp)^a ; 5,08 (dd, 1H, Cp)^a ; 4,32 (s, 5H, Cp)^a ; 4,27 (s, 5H, Cp)^a ; 4,02 (t, 4H, OCH₂)^b ; 1,80-1,74 (m, 4H, OCH₂CH₂)^b ; 1,56 (d, 3H, CHCH₃)^a ; 1,54 (d, 3H, CHCH₃)^a ; 1,51-1,46 (m, 4H, OCH₂CH₂)^b ; 1,38-1,19 (m, 28H, CH₂)^b ; 0,87 (t, 6H, CH₃)^b.

a) Signaux dédoublés.

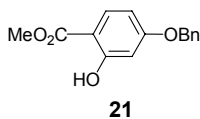
b) Signaux non-dédoublés, valeur des intégrales correspondant au nombre total de protons des deux diastéréoisomères.



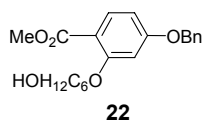
Sous atmosphère d'azote, 1430 mg (11,0 mmol) de chlorure d'oxalyle et 111 mg (1,4 mmol) de pyridine sont ajoutés à une solution de 442 mg (0,7 mmol) de (+)**17** dans 70 ml de CH₂Cl₂ sec. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous agitation pendant 7 h. Le solvant est éliminé et le résidu noir est extrait à chaud avec de la ligroïne. L'évaporation à sec conduit au chlorure d'acide. Ce dernier (540 mg, 0,7 mmol) est placé dans un ballon sous azote, dans 100 ml de CH₂Cl₂ sec. 356 mg (0,8 mmol) **14** et 98 μl (0,7 mmol) de Et₃N sont ajoutés. Le milieu est chauffé sous reflux pendant une nuit. Après refroidissement, le solvant est évaporé. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂ ; CH₂Cl₂ :AcOEt 95 : 5) pour donner le solide (+)**M1**. **Rendement** : 380 mg (46%). ¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) δ_H : 8,28 (d, 2H, Ar) ; 8,15 (d, 2H, Ar) ; 7,70 (d, 2H, Ar) ; 7,68 (d, 2H, Ar) ; 7,38 (d, 2H, Ar) ; 7,31 (d, 4H, Ar) ; 7,13 (d, 2H, Ar) ; 7,01 (d, 2H, Ar) ; 6,95 (d, 2H, Ar) ; 5,88-5,78 (m, 1H, CH=CH₂) ; 5,79 (t, 1H, Cp) ; 5,30-5,27 (m, 2H, Cp) ; 5,03-4,91 (m, 2H, CH=CH₂) ; 4,51 (s, 5H, Cp) ; 4,06 (t, 2H, CH₂O) ; 3,98 (t, 2H, CH₂O) ; 2,08-2,02 (m, 2H, CH₂CH=CH₂) ; 1,86-1,76 (m, 4H, CH₂CH₂O) ; 1,48-1,30 (m, 32H, CH₂) ; 0,89 (t, 3H, CH₃). **UV-Vis** (λ_{max} [nm] (ε [l·mol⁻¹·cm⁻¹])) : 360 (1990) ; 461 (420). **CD** (λ_{max} [nm] (Δε [cm²·mmol⁻¹])) : 360 (+ 0,28). **Anal. Elem.** Calc. pour C₆₅H₇₀O₁₀Fe (1067,12) : C 73,09 ; H 6,70. Trouvé : C 73,27 ; H 6,82.



Sous atmosphère d'azote 204 mg (0,191 mmol) de **(+)-M1** et 57 mg (0,025 mmol) de polyméthylhydrosiloxane ($x = 0,15-0,18$) sont chauffés à 70°C dans 20 ml de toluène sec. Ensuite, 4 μ l (4 mg, 0,001 mmol) du catalyseur de Karstedt (complexe 1,3-divinyl-1,1,3,3-tetraméthylidisiloxaneplatine(0)) en solution dans le xylène sont ajoutés. La solution est agitée à 70°C pendant 3 jours. Le produit est purifié par plusieurs colonnes de chromatographie d'exclusion de taille dans le CH_2Cl_2 pour donner le solide **(+)-P1**. **Rendement** : 92 mg (48%). **$^1\text{H-RMN}$** (400 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 8,29 (d, 2H, Ar) ; 8,16 (d, 2H, Ar) ; 7,63 (l, 4H, Ar) ; 7,35 (d, 2H, Ar) ; 7,26 (l, 4H, Ar) ; 7,13 (d, 2H, Ar) ; 7,00-6,93 (l, 4H, Ar) ; 5,81 (l, 1H, Cp) ; 5,30-5,27 (l, 2H, Cp) ; 4,50 (s, 5H, Cp) ; 4,04 (l, 2H, CH_2O) ; 3,98 (t, 2H, CH_2O) ; 1,81 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,47-1,29 (m, 4H, CH_2) ; 0,89 (t, 3H, CH_3) ; 0,52 (l, 2H, SiCH_2) ; 0,08 (s, SiCH_3). **UV-Vis** (λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])) : 359 ($7880 \leq \epsilon \leq 11250$) ; 460 ($1800 \leq \epsilon \leq 2570$). **CD** (λ_{max} [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{cm}^2\cdot\text{mmol}^{-1}$])) : 360,5 ($+1,07 \leq \Delta\epsilon \leq +1,52$).

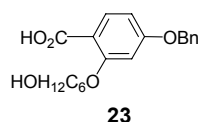


A une solution de 5,00 g (0,03 mol) de 2,4-dihydroxybenzoate de méthyle et de 5,99 g (0,04 mol) de bromure de benzyle dans 100 ml d'acétone, 20,70 g (0,15 mol) de K_2CO_3 et 0,40 g (1,50 mmol) de 18C6 sont ajoutés. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous agitation pendant 18 h. Le mélange est filtré à chaud sur Büchner et abondamment lavé avec du CH_2Cl_2 . Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2) pour donner le solide **21**. **Rendement** : 5,64 g (73%). **F** : 102°C. **$^1\text{H-RMN}$** (200 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 10,98 (s, 1H, OH) ; 7,75 (d, 1H, Ar) ; 7,43-7,34 (m, 5H, Ar) ; 6,54-6,49 (m, 2H, Ar) ; 5,09 (s, 2H, OCH_2) ; 3,92 (s, 3H, OCH_3). **MS** (APCI): m/z : 259 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$. **Anal. Elem.** Calc. pour $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (258,27) : C 69,76 ; H 5,46. Trouvé : C 69,94 ; H 5,53.

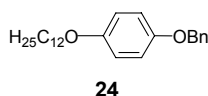


A une solution de 3,00 g (0,012 mol) de **21** et de 2,35 g (0,013 mol) de 6-bromo-1-hexanol dans 150 ml de DMF, 8,29 g (0,060 mol) de K_2CO_3 et une pointe de spatule de KI sont ajoutés. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux, sous agitation, pendant 18 h. Le mélange est filtré à chaud sur Büchner et le précipité est lavé avec du CH_2Cl_2 . Puis la phase organique est lavée avec une solution saturée de NaCl. Le résidu est purifié par CC (éluant :

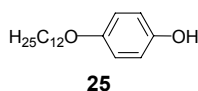
CH_2Cl_2 ; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 50 :50) pour donner le solide **22**. **Rendement** : 3,25 g (76%). **F** : 59°C. **$^1\text{H-RMN}$** (200 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 7,84 (d, 1H, Ar) ; 7,45-7,33 (m, 5H, Ar) ; 6,58-6,54 (m, 2H, Ar) ; 5,09 (s, 2H, $\text{OCH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$) ; 3,99 (t, 2H, OCH_2) ; 3,85 (s, 3H, OCH_3) ; 3,67 (t, 2H, OCH_2) ; 1,88-1,81 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,62-1,50 (m, 6H, CH_2). **MS** (APCI) : m/z : 358,9 $[\text{M}]^+$. **Anal. Elem.** Calc. pour $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_5$ (358,43) : C 70,37 ; H 7,31. Trouvé : C 70,01 ; H 7,38.



A une solution de 2,50 g (0,007 mol) de **22** dans 80 ml de MeOH, une solution de 3,32 g (0,083 mol) de NaOH dans 8 ml d'eau est ajoutée. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous agitation pendant 3 h. Le mélange est additionné de 300 ml d'eau. Une fois la solution refroidie, elle est additionnée de HCl 32% jusqu'à pH = 1. Le précipité est filtré sur Büchner et le solide obtenu est recristallisé dans de l'heptane pour donner le solide **23**. **Rendement** : 2,15 g (90%). **F** : 101°C. **$^1\text{H-RMN}$** (200 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 8,12 (d, 1H, Ar) ; 7,44-7,38 (m, 5H, Ar) ; 6,71 (dd, 1H, Ar) ; 6,60 (d, 1H, Ar) ; 5,12 (s, 2H, OCH_2) ; 4,19 (t, 2H, OCH_2) ; 3,67 (t, 2H, OCH_2) ; 1,94-1,85 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,64-1,49 (m, 6H, CH_2). **MS** (APCI): m/z : 345 $[\text{M}+\text{H}]^+$. **Anal. Elem.** Calc. pour $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_5$ (344,41) : C 69,75 ; H 7,02. Trouvé : C 69,38 ; H 7,08.

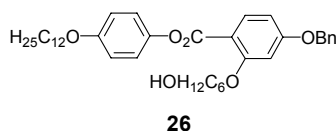


A une solution de 5,00 g (0,03 mol) d'hydroquinone monobenzyléther et de 9,22 g (0,04 mol) de bromododécane dans 200 ml d'acétone, 17,38 g (0,13 mol) de K_2CO_3 et 0,33 g (1,25 mmol) de 18C6 sont ajoutés. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous agitation pendant 18 h. Le mélange est filtré à chaud sur Büchner et le précipité est lavé avec du CH_2Cl_2 . Le solvant est évaporé et le résidu est recristallisé dans de l'EtOH pour donner le solide **24**. **Rendement** : 8,20 g (89%). (Selon la littérature⁸¹). **$^1\text{H-RMN}$** (200 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 7,45-7,35 (m, 5H, Ar) ; 6,91 (d, 2H, Ar) ; 6,83 (d, 2H, Ar) ; 5,02 (s, 2H, $\text{OCH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$) ; 3,90 (s, 3H, OCH_3) ; 1,79-1,72 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,43-1,27 (m, 18H, CH_2) ; 0,89 (t, 3H, CH_3).

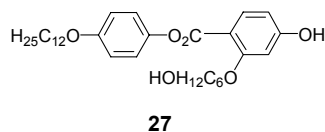


Un mélange de 8,10 g (0,022 mmol) de **24** et de 0,81 g de Pd/C dans 200 ml de CH_2Cl_2 et 100 ml d'EtOH est placé sous 4 bars d'hydrogène. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 15 h. Le catalyseur est éliminé par filtration sur celite. Le filtrat

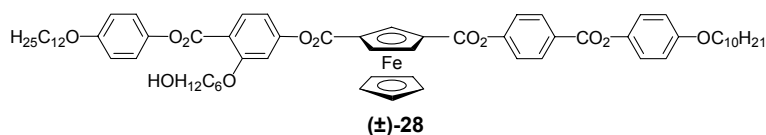
est évaporé à sec et le résidu est recristallisé dans de l'heptane pour donner le solide **25**. **Rendement** : 4,50 g (73%). (Selon la littérature⁸¹). **¹H-RMN** (200 MHz, CD₂Cl₂) δ_H : 6,77 (d, 2H, Ar) ; 6,72 (d, 2H, Ar) ; 4,60 (s, 1H, OH) ; 3,87 (t, 2H, OCH₂) ; 1,76-1,27 (m, 20H, CH₂) ; 0,88 (t, 3H, CH₃).



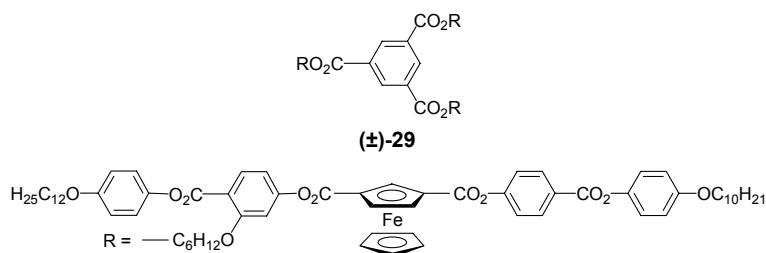
A une solution de 2,00 g (5,81 mmol) de **23**, de 2,41 g (11,62 mmol) de DCC et une pointe de spatule de 4-PPy dans 150 ml de CH₂Cl₂ sec, 1,63 g (5,86 mmol) de **25** sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 62 h. Le solvant est éliminé et le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 80 :20) pour donner le solide **26**. **Rendement** : 2,72 g (77%). **F** : 72°C. **¹H-RMN** (200 MHz, CDCl₃) δ_H : 8,02 (d, 1H, Ar) ; 7,47-7,38 (m, 5H, Ar) ; 7,08 (d, 2H, Ar) ; 6,91 (d, 2H, Ar) ; 6,64-6,59 (m, 2H, Ar) ; 5,13 (s, 2H, OCH₂(C₆H₅)) ; 4,02 (t, 2H, OCH₂) ; 3,98 (t, 2H, OCH₂) ; 3,60 (t, 2H, OCH₂) ; 1,88-1,75 (m, 4H, CH₂CH₂O) ; 1,57-1,28 (m, 24H, CH₂) ; 0,89 (t, 3H, CH₃). **MS** (APCI): m/z : 605 [M]⁺. **Anal. Elem.** Calc. pour C₃₈H₅₂O₆ (604,82) : C 75,46 ; H 8,67. Trouvé : C 75,48 ; H 8,69.



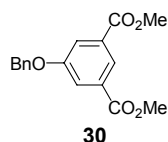
Un mélange de 2,47 g (4,08 mmol) de **26** et de 0,25 g de Pd/C dans 60 ml de CH₂Cl₂ et 30 ml d'EtOH est placé sous 4 bars d'hydrogène. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 15 h. Le catalyseur est éliminé par filtration sur celite. Le filtrat est évaporé à sec et le résidu est recristallisé dans un mélange d'heptane/toluène (2 :1) pour donner le solide **27**. **Rendement** : 1,94 g (92%). **F** : 123°C. **¹H-RMN** (200 MHz, CDCl₃) δ_H : 7,96 (d, 1H, Ar) ; 7,06 (d, 2H, Ar) ; 6,90 (d, 2H, Ar) ; 6,46-6,41 (m, 2H, Ar) ; 4,00 (t, 2H, OCH₂) ; 3,94 (t, 2H, OCH₂) ; 3,63 (t, 2H, OCH₂) ; 1,86-1,74 (m, 4H, CH₂CH₂O) ; 1,59-1,27 (m, 24H, CH₂) ; 0,89 (t, 3H, CH₃). **MS** (APCI): m/z : 514 [M-H]. **Anal. Elem.** Calc. pour C₃₁H₄₆O₆ (514,70) : C 72,34 ; H 9,01. Trouvé : C 72,21 ; H 9,00.



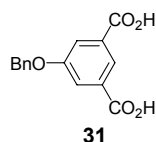
A une solution de 203 mg (0,32 mmol) de (±)-17, de 134 mg (0,65 mmol) de DCC, de 95 mg (0,32 mmol) de DPTS et d'une pointe de spatule de 4-PPy dans 100 ml de CH₂Cl₂ sec, 183 mg (0,32 mmol) de **27** dans 40 ml de CH₂Cl₂ sec sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 48 h. Le filtrat évaporé à sec. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂ ; CH₂Cl₂/AcOEt 90 : 10) pour donner le solide (±)-**28**. **Rendement** : 265 mg (73%). **¹H-RMN** (200 MHz, CDCl₃) δ_H : 8,30 (d, 2H, Ar) ; 8,10 (d, 1H, Ar) ; 7,35 (d, 2H, Ar) ; 7,13 (d, 2H, Ar) ; 7,12 (d, 2H, Ar) ; 6,97-6,88 (m, 6H, Ar) ; 5,79 (t, 1H, Cp) ; 5,29-5,28 (m, 2H, Cp) ; 4,48 (s, 5H, Cp) ; 4,10 (t, 2H, OCH₂) ; 3,97 (t, 2H, OCH₂) ; 3,96 (t, 2H, OCH₂) ; 3,61 (t, 2H, OCH₂) ; 1,83-1,76 (m, 8H, CH₂CH₂O) ; 1,58-1,28 (m, 36H, CH₂) ; 0,89 (t, 6H, CH₃). **MS** (ESI): m/z : 1147 [M+Na]⁺. **UV-Vis** (λ_{max} [nm] (ε [l·mol⁻¹·cm⁻¹])) : 361 (1970) ; 461 (470). **Anal. Elem.** Calc. pour C₆₆H₈₂O₁₂Fe (1123,21) : C 70,58 ; H 7,36. Trouvé : C 70,28 ; H 7,38.



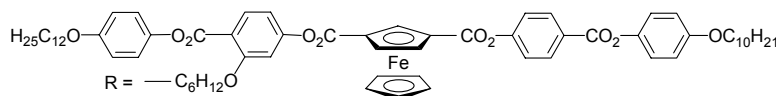
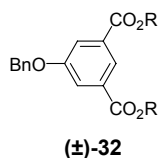
A une solution de 13 mg (0,06 mmol) d'acide trimésique et de 210 mg (0,19 mmol) de (±)-**28** dans 40 ml de CH₂Cl₂ sec, 154 mg (0,77 mmol) de DCC, 55 mg (0,19 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-PPy sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 48 h. Le filtrat évaporé à sec. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂ ; CH₂Cl₂/AcOEt 95 : 5) pour donner le solide (±)-**29**. **Rendement** : 96 mg (44%). **¹H-RMN** (400 MHz, CDCl₃) δ_H : 8,80 (s, 3H, Ar) ; 8,27 (d, 6H, Ar) ; 8,08 (d, 3H, Ar) ; 7,35 (d, 6H, Ar) ; 7,12 (d, 6H, Ar) ; 7,10 (d, 6H, Ar) ; 6,95-6,87 (m, 18H, Ar) ; 5,77 (t, 1H, Cp) ; 5,27-5,25 (m, 6H, Cp) ; 4,47 (s, 15H, Cp) ; 4,32 (t, 6H, CH₂OCO) ; 4,08 (t, 6H, OCH₂) ; 3,97 (t, 6H, OCH₂) ; 3,92 (t, 2H, OCH₂) ; 1,92-1,72 (m, 24H, CH₂CH₂O) ; 1,60-1,26 (m, 108H, CH₂) ; 0,89 (t, 6H, CH₃) ; 0,88 (t, 6H, CH₃). **UV-Vis** (λ_{max} [nm] (ε [l·mol⁻¹·cm⁻¹])) : 361 (4800) ; 461 (1410). **Anal. Elem.** Calc. pour C₂₀₇H₂₄₆O₃₉Fe₃ (3525,72) : C 70,52 ; H 7,03. Trouvé : C 70,43 ; H 7,22.



A une solution de 5,00 g (0,024 mol) de diméthyl-5-hydroxyisophtalate et de 4,07 g (0,024 mol) de bromure de benzyle dans 200 ml d'acétone, 16,56 g (0,120 mol) de K_2CO_3 et une pointe de spatule de 18C6 sont ajoutés. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous agitation pendant 18 h. Le solvant est évaporé et le résidu est recristallisé dans de l'heptane pour donner le solide **30**. **Rendement** : 5,75 g (80%). (Selon la littérature⁵¹). **1H -RMN** (200 MHz, $CDCl_3$) δ_H : 8,30 (d, 1H, Ar) ; 7,84 (d, 1H, Ar) ; 7,47-7,34 (m, 5H, Ar) ; 5,15 (s, 2H, $OCH_2(C_6H_5)$) ; 3,94 (s, 3H, OCH_3).

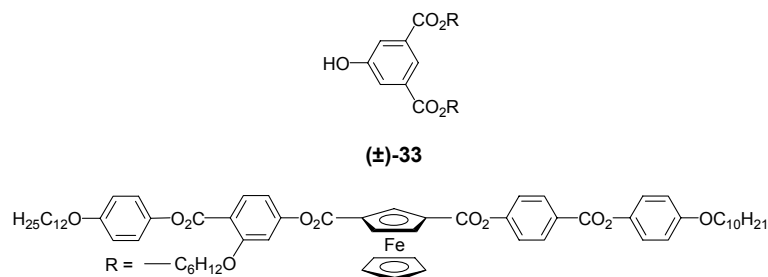


Une solution de 1,64 g (5 mmol) de **30** et de 6,13 g (109 mmol) de KOH dans 100 ml d'EtOH est chauffée sous reflux pendant 18 h. Après refroidissement, le solide est filtré et dissous dans de l'eau. Le milieu est acidifié à l'aide de HCl (5N) jusqu'à précipitation. Après filtration, le solide **31** est obtenu. **Rendement** : 1,13 g (76%). (Selon la littérature⁵¹). **1H -RMN** (200 MHz, $CDCl_3$) δ_H : 8,61 (l, 2H, OH) ; 8,25 (t, 1H, Ar) ; 7,76 (d, 1H, Ar) ; 7,35-7,24 (m, 5H, Ar) ; 5,05 (s, 2H, $OCH_2(C_6H_5)$).

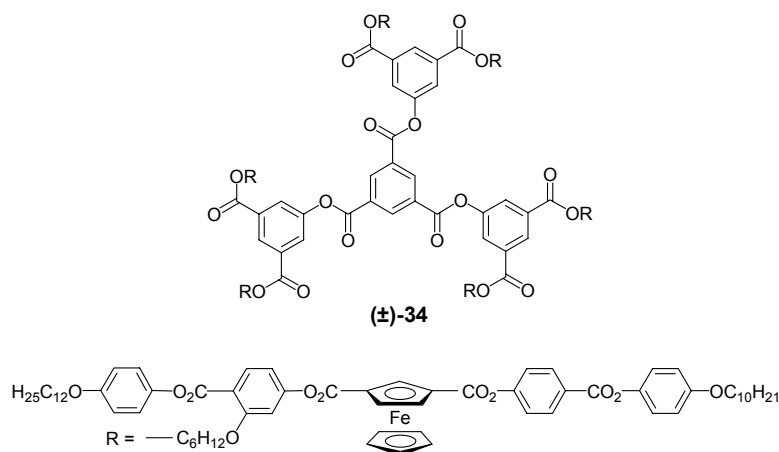


A une solution de 31 mg (0,12 mmol) de **31**, 95 mg (0,46 mmol) de DCC, 67 mg (0,23 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-PPy dans 100 ml de CH_2Cl_2 sec, 258 mg (0,23 mmol) de **(±)-28** sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 60 h. Le filtrat est évaporé à sec. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 ; CH_2Cl_2 /AcOEt 98 : 2) pour donner le solide **(±)-32**. **Rendement** : 188 mg (66%). **1H -RMN** (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H : 8,29 (d, 4H, Ar) ; 8,26 (t, 1H, Ar) ; 8,09 (d, 2H, Ar) ; 7,80 (d, 2H, Ar) ; 7,45-7,31 (m, 5H, Ar) ; 7,35 (d, 4H, Ar) ; 7,13 (d, 4H, Ar) ; 7,10 (d, 4H, Ar) ; 6,95-6,88 (m, 12H, Ar) ; 5,78 (t, 2H, Cp) ; 5,28-5,26 (m, 4H, Cp) ; 5,13 (s, 2H, $OCH_2(C_6H_5)$) ; 4,46 (s, 10H, Cp) ; 4,29 (t, 4H, CH_2OCO) ; 4,09 (t, 4H, OCH_2) ; 3,97 (t, 4H, OCH_2) ; 3,92 (t, 4H, OCH_2) ; 1,93-1,73 (m, 16H, CH_2CH_2O) ; 1,59-1,27 (m, 72H, CH_2) ; 0,89 (t, 6H, CH_3) ; 0,88 (t,

6H, CH₃). **UV-Vis** (λ_{\max} [nm] (ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])) : 361 (3950) ; 461 (980). **Anal. Elem.** Calc. pour C₄₃₆H₅₀₄O₈₄Fe₆ (2482,64) : C 71,12 ; H 6,98. Trouvé : C 71,08 ; H 7,09.

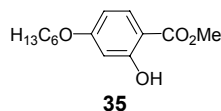


Un mélange de 140 mg (0,056 mmol) de (±)-32 et de 30 mg de Pd/C dans 40 ml de CH₂Cl₂ et 20 ml d'EtOH est placé sous 4 bars d'hydrogène. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 15 h. Le catalyseur est éliminé par filtration sur celite. Le filtrat est évaporé à sec pour donner le solide (±)-33. **Rendement** : 135 mg (100%). **¹H-RMN** (400 MHz, CDCl₃) δ_{H} : 8,29 (d, 4H, Ar) ; 8,21 (t, 1H, Ar) ; 8,07 (d, 2H, Ar) ; 7,59 (d, 2H, Ar) ; 7,35 (d, 4H, Ar) ; 7,13 (d, 4H, Ar) ; 7,11 (d, 4H, Ar) ; 6,95-6,88 (m, 12H, Ar) ; 6,56 (l, 1H, OH) ; 5,79 (t, 2H, Cp) ; 5,29-5,27 (m, 4H, Cp) ; 4,47 (s, 10H, Cp) ; 4,29 (t, 4H, CH₂OCO) ; 4,10 (t, 4H, OCH₂) ; 3,97 (t, 4H, OCH₂) ; 3,93 (t, 4H, OCH₂) ; 1,93-1,72 (m, 16H, CH₂CH₂O) ; 1,58-1,27 (m, 72H, CH₂) ; 0,89 (t, 6H, CH₃) ; 0,88 (t, 6H, CH₃). **UV-Vis** (λ_{\max} [nm] (ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])) : 361 (3910) ; 461 (970). **Anal. Elem.** Calc. pour C₁₄₀H₁₆₆O₂₇Fe₂ (2392,54) : C 70,28 ; H 6,99. Trouvé : C 70,14 ; H 7,02.

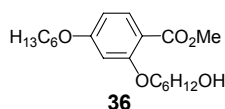


Sous atmosphère d'azote, 6 mg (0,06 mmol) de Et₃N et de 5 mg (0,02 mmol) de trichlorure d'acide trimésique sont ajoutés à une solution de 140 mg (0,06 mmol) de (±)-33 dans 15 ml de CH₂Cl₂ sec. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous agitation pendant 16 h. Le solvant est éliminé et le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 98 : 2) et par une colonne de chromatographie d'exclusion de taille (éluant : CH₂Cl₂) pour donner le solide (±)-34. **Rendement** : 59 mg (41%). **¹H-RMN** (400 MHz, CDCl₃) δ_{H} : 9,24 (s, 3H, Ar) ; 8,59 (t, 3H, Ar) ; 8,27 (d, 12H, Ar) ; 8,11 (d, 6H, Ar) ; 8,07 (d, 6H, Ar) ; 7,33 (d, 12H, Ar) ; 7,12 (d, 12H, Ar) ; 7,09 (d, 12H, Ar) ; 6,94-6,86 (m, 36H, Ar) ; 5,75 (m, 6H, Cp) ; 5,30-5,23 (m, 12H, Cp) ; 4,45 (s, 30H, Cp) ; 4,31 (t, 12H, CH₂OCO) ; 4,07 (t, 12H, OCH₂) ; 3,96 (t, 12H,

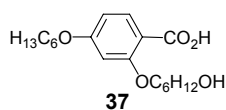
OCH₂) ; 3,90 (t, 12H, OCH₂) ; 1,89-1,68 (m, 36H, CH₂CH₂O) ; 1,57-1,25(m, 228H, CH₂) ; 0,89 (t, 18H, CH₃) ; 0,87 (t, 18H, CH₃). **UV-Vis** (λ_{\max} [nm] (ϵ [l·mol⁻¹·cm⁻¹]) : 361 (11130) ; 459 (2670). **Anal. Elem.** Calc. pour C₄₂₉H₄₉₈O₈₄Fe₆ (7333,73) : C 70,26 ; H 6,84. Trouvé : C 70,46 ; H 7,06.



A une solution de 7,50 g (0,04 mol) de 2,4-dihydroxybenzoate de méthyle et de 7,36 g (0,04 mol) de 1-bromohexane dans 120 ml d'acétone, 30,82 g (0,22 mol) de K₂CO₃ et 0,12 g (0,45 mmol) de 18C6 sont ajoutés. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous agitation pendant 22 h. Le mélange est filtré à chaud sur Büchner et le précipité est lavé avec du CH₂Cl₂. Le solvant est évaporé à sec et le résidu est purifié par CC (éluant : heptane/CH₂Cl₂ 3 : 7) pour donner le solide **35**. **Rendement** : 8,20 g (73%). **F** : 56°C. **¹H-RMN** (200 MHz, CDCl₃) δ_{H} : 7,72 (d, 1H, Ar) ; 6,46-6,40 (m, 2H, Ar) ; 3,97 (t, 2H, OCH₂) ; 3,91 (s, 3H, OCH₃) ; 1,85-1,71 (m, 2H, OCH₂CH₂) ; 1,52-1,29 (m, 6H, CH₂) ; 0,91 (t, 3H, CH₃). **MS** (ED): m/z : 252 [M]⁺. **Anal. Elem.** Calc. pour C₁₄H₂₀O₄ (252,31) : C 66,65 ; H 7,99. Trouvé : C 66,64 ; H 7,98.

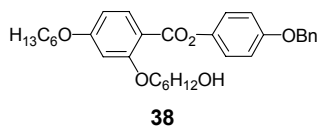


A une solution de 8,10 g (0,03 mol) de **31** et de 5,82 g (0,03 mol) de 6-bromo-1-hexanol dans 240 ml de DMF, 22,18 g (0,16 mol) de K₂CO₃ et une pointe de spatule de KI sont ajoutés. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous agitation pendant 16 h. Le mélange est filtré à chaud sur Büchner et le précipité est lavé avec du CH₂Cl₂. Ensuite la phase organique est lavée avec une solution saturée de NaCl. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et le solvant est évaporé à sec. Le résidu est purifié par CC de silice (éluant : CH₂Cl₂ ; CH₂Cl₂/AcOEt 95 : 5 ; 70 : 30) pour donner le solide **36**. **Rendement** : 4,49 g (40%). **F** : 54°C. **¹H-RMN** (200 MHz, CDCl₃) δ_{H} : 7,83 (d, 1H, Ar) ; 6,49-6,45 (m, 2H, Ar) ; 4,01 (t, 2H, OCH₂) ; 3,98 (t, 2H, OCH₂) ; 3,84 (s, 3H, OCH₃) ; 3,67 (t, 2H, CH₂OH) ; 1,90-1,72 (m, 4H, OCH₂CH₂) ; 1,69-1,25 (m, 12H, CH₂) ; 0,91 (t, 3H, CH₃). **MS** (ESI): m/z : 375 [M+Na]⁺. **Anal. Elem.** Calc. pour C₂₀H₃₂O₅ (352,47) : C 68,15 ; H 9,15. Trouvé : C 67,97 ; H 9,15.

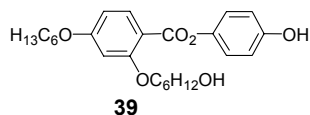


A une solution de 4,49 g (0,01 mol) de **36** dans 120 ml de MeOH, une solution de 6,11 g (0,15 mol) de NaOH dans 25 ml d'eau sont ajoutés. Le milieu réactionnel est chauffé à

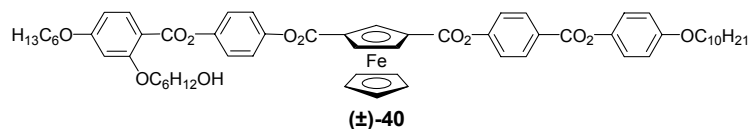
reflux sous agitation pendant 2 h. Le mélange est additionné de 250 ml d'eau. Une fois la solution refroidie, elle est additionnée de HCl 32% jusqu'à pH = 1. Le précipité est filtré sur Büchner pour donner le solide **37**. **Rendement** : 3,20 g (75%). **F** : 99°C. **¹H-RMN** (200 MHz, CDCl₃) δ_H : 8,12 (d, 1H, Ar) ; 6,63 (dd, 1H, Ar) ; 6,51 (d, 1H, Ar) ; 4,21 (t, 2H, OCH₂) ; 4,02 (t, 2H, OCH₂) ; 3,67 (t, 2H, CH₂OH) ; 1,97-1,73 (m, 4H, OCH₂CH₂) ; 1,65-1,26 (m, 12H, CH₂) ; 0,91 (t, 3H, CH₃). **MS** (ESI): m/z : 337 [M-H]⁻. **Anal. Elem.** Calc. pour C₁₉H₃₀O₅ (338,44) : C 67,43 ; H 8,93. Trouvé : C 67,02 ; H 8,90.



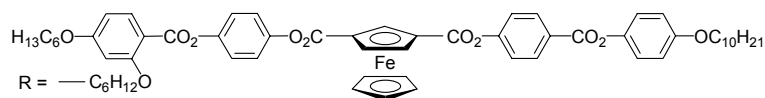
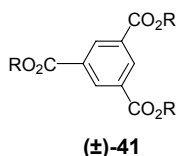
A une solution de 3,18 g (9,40 mmol) de **37** et de 3,88 g (18,79 mmol) de DCC dans 200 ml de CH₂Cl₂ sec, 1,88 g (9,40 mmol) de 4-benzyloxyphénol, 2,77 g (9,40 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-PPy sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 15 h. Le solvant est éliminé et le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 95 :5) pour donner le solide **38**. **Rendement** : 3,97 g (81%). **F** : 90°C. **¹H-RMN** (200 MHz, CDCl₃) δ_H : 8,05 (d, 1H, Ar) ; 7,99-7,35 (m, 5H, Ar) ; 7,09 (d, 2H, Ar) ; 7,01 (d, 2H, Ar) ; 6,55-6,50 (m, 2H, Ar) ; 5,07 (s, 2H, OCH₂(C₆H₅)) ; 4,04 (t, 2H, OCH₂) ; 4,02 (t, 2H, OCH₂) ; 3,60 (t, 2H, CH₂OH) ; 1,85-1,74 (m, 4H, OCH₂CH₂) ; 1,58-1,35 (m, 12H, CH₂) ; 0,92 (t, 3H, CH₃). **MS** (ESI): m/z : 521 [M+H]⁺. **Anal. Elem.** Calc. pour C₃₂H₄₀O₆ (520,66) : C 73,82 ; H 7,74. Trouvé : C 73,57 ; H 7,88.



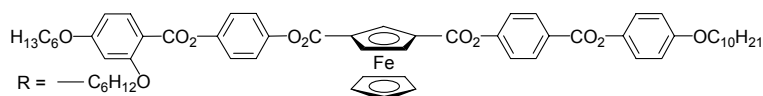
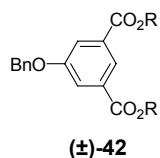
Un mélange de 3,74 g (7,18 mmol) de **38** et de 0,37 g de Pd/C dans 100 ml de CH₂Cl₂ et 50 ml d'EtOH est placé sous 4 bars d'hydrogène. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 8 h. Le catalyseur est éliminé par filtration sur celite. Le filtrat est évaporé à sec et le résidu est recristallisé dans un mélange hexane/CH₂Cl₂ pour donner le solide **39**. **Rendement** : 2,85 g (92%). **F** : 120°C. **¹H-RMN** (200 MHz, CDCl₃) δ_H : 7,92 (d, 1H, Ar) ; 6,92 (d, 2H, Ar) ; 6,79 (d, 2H, Ar) ; 6,48-6,43 (m, 2H, Ar) ; 3,97 (t, 2H, OCH₂) ; 3,95 (t, 2H, OCH₂) ; 3,50 (t, 2H, CH₂OH) ; 1,81-1,67 (m, 4H, OCH₂CH₂) ; 1,54-1,24 (m, 12H, CH₂) ; 0,85 (t, 3H, CH₃). **MS** (ESI) : m/z : 453 [M+Na]⁺. **Anal. Elem.** Calc. pour C₂₅H₃₄O₆ (430,54) : C 69,74 ; H 7,96. Trouvé : C 69,69 ; H 8,05.



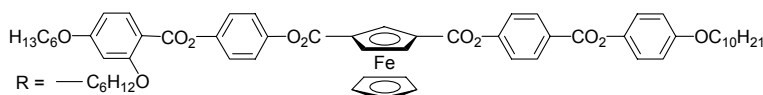
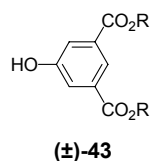
A une solution de 510 mg (0,81 mmol) de **(±)-17** et de 385 mg (0,90 mmol) de **39** dans 100 ml de CH_2Cl_2 sec, 336 mg (1,63 mmol) de DCC, 240 mg (0,82 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-PPy sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 h. Le filtrat est évaporé à sec. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 ; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 97 : 3) pour donner le solide **(±)-40**. **Rendement** : 567 mg (67%). **$^1\text{H-RMN}$** (200 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 8,29 (d, 2H, Ar) ; 8,03 (d, 1H, Ar) ; 7,35 (d, 2H, Ar) ; 7,29-7,21 (m, 4H, Ar) ; 7,13 (d, 2H, Ar) ; 6,94 (d, 2H, Ar) ; 6,57-6,51 (m, 2H, Ar) ; 5,78 (t, 1H, Cp) ; 5,29-5,25 (m, 2H, Cp) ; 4,47 (s, 5H, Cp) ; 4,06 (t, 2H, OCH_2) ; 4,03 (t, 2H, OCH_2) ; 3,96 (t, 2H, OCH_2) ; 3,56 (t, 2H, CH_2OH) ; 1,89-1,76 (m, 6H, OCH_2CH_2) ; 1,59-1,26 (m, 26H, CH_2) ; 0,92 (t, 3H, CH_3) ; 0,89 (t, 3H, CH_3). **UV-Vis** (λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])) : 359 (1820) ; 460 (400). **MS** (ESI): m/z : 1062 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$. **Anal. Elem.** Calc. pour $\text{C}_{60}\text{H}_{70}\text{O}_{12}\text{Fe}$ (1039,05) : C 69,36 ; H 6,79. Trouvé : C 69,57 ; H 6,96.



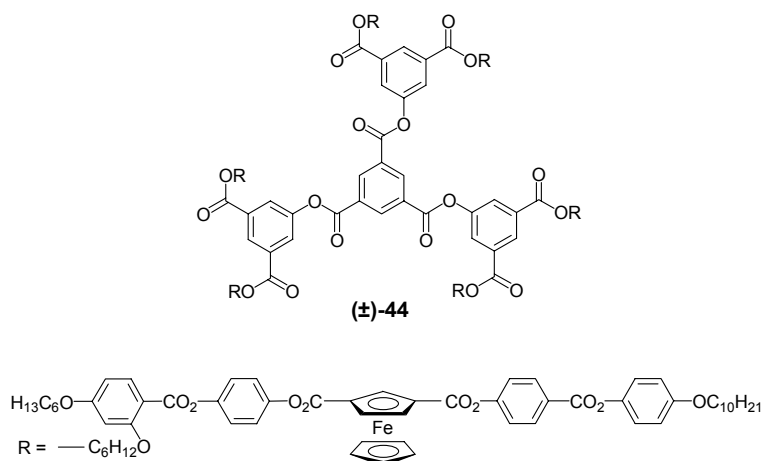
A une solution de 13 mg (0,06 mmol) d'acide trimésique et de 200 mg (0,19 mmol) de **(±)-40** dans 50 ml de CH_2Cl_2 sec, 79 mg (0,38 mmol) de DCC, 56 mg (0,19 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-PPy sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 h. Le filtrat est évaporé à sec. Le résidu est purifié par deux CC (éluant : CH_2Cl_2 ; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 95 : 5) pour donner le solide **(±)-41**. **Rendement** : 55 mg (26%). **$^1\text{H-RMN}$** (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 8,75 (s, 3H, Ar) ; 8,26 (d, 6H, Ar) ; 7,98 (d, 3H, Ar) ; 7,36 (d, 6H, Ar) ; 7,26-7,21 (m, 12H, Ar) ; 7,12 (d, 6H, Ar) ; 6,94 (d, 6H, Ar) ; 6,55-6,50 (m, 6H, Ar) ; 5,73 (t, 3H, Cp) ; 5,25-5,23 (m, 6H, Cp) ; 4,46 (s, 15H, Cp) ; 4,31 (t, 6H, CH_2OCO) ; 4,04 (t, 6H, OCH_2) ; 4,01 (t, 6H, OCH_2) ; 3,97 (t, 6H, OCH_2) ; 1,89-1,75 (m, 24H, OCH_2CH_2) ; 1,63-1,43 (m, 12H, CH_2) ; 1,37-1,26 (m, 60H, CH_2) ; 0,91 (t, 9H, CH_3) ; 0,89 (t, 9H, CH_3). **UV-Vis** (λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])) : 359 (5150) ; 460 (1130). **Anal. Elem.** Calc. pour $\text{C}_{189}\text{H}_{210}\text{O}_{39}\text{Fe}_3$ (3273,26) : C 69,35 ; H 6,47. Trouvé : C 69,48 ; H 6,37.



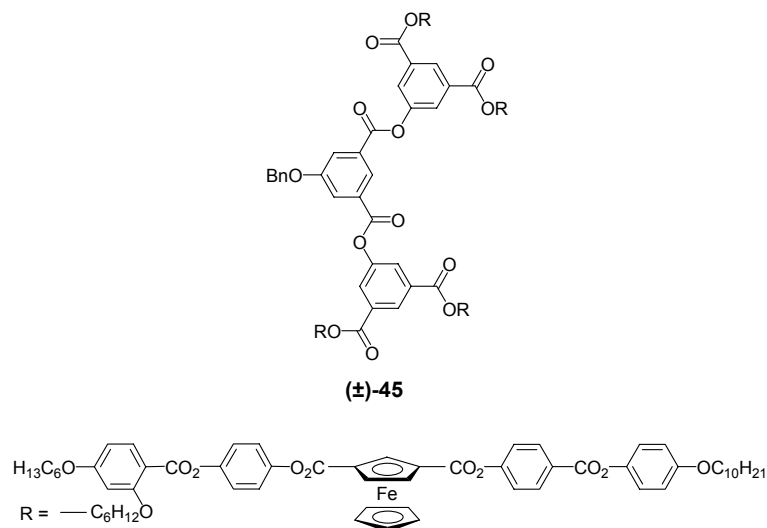
A une solution de 0,31 g (1,14 mmol) de **31**, de 0,94 g (4,54 mmol) de DCC, 0,33 g (1,14 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-PPy dans 250 ml de CH₂Cl₂ sec, 2,36 g (2,27 mmol) de **(±)-40** sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 48 h. Le solvant est évaporé à sec et le résidu est purifié par deux CC (éluant : CH₂Cl₂ ; CH₂Cl₂/AcOEt 98 : 2) pour donner le solide **(±)-42**. **Rendement** : 2,12 g (80%). **¹H-RMN** (400 MHz, CDCl₃) δ_H : 8,28 (d, 4H, Ar) ; 8,26 (t, 1H, Ar) ; 8,03 (d, 2H, Ar) ; 7,80 (d, 2H, Ar) ; 7,44-7,33 (m, 5H, Ar) ; 7,35 (d, 4H, Ar) ; 7,28-7,21 (m, 8H, Ar) ; 7,13 (d, 4H, Ar) ; 6,94 (d, 4H, Ar) ; 6,54-6,50 (m, 4H, Ar) ; 5,76 (t, 2H, Cp) ; 5,25-5,23 (m, 4H, Cp) ; 5,12 (s, 2H, OCH₂(C₆H₅)) ; 4,44 (s, 10H, Cp) ; 4,30 (t, 4H, CH₂OCO) ; 4,05 (t, 4H, OCH₂) ; 4,02 (t, 4H, OCH₂) ; 3,97 (t, 4H, OCH₂) ; 1,92-1,73 (m, 16H, OCH₂CH₂) ; 1,63-1,26 (m, 48H, CH₂) ; 0,92 (t, 6H, CH₃) ; 0,89 (t, 6H, CH₃). **UV-Vis** (λ_{max} [nm] (ε [l·mol⁻¹·cm⁻¹])) : 359 (3670) ; 460 (800). **Anal. Elem.** Calc. pour C₁₃₈H₁₄₈O₂₇Fe₂ (2314,35) : C 70,06 ; H 6,45. Trouvé : C 70,01 ; H 6,40.



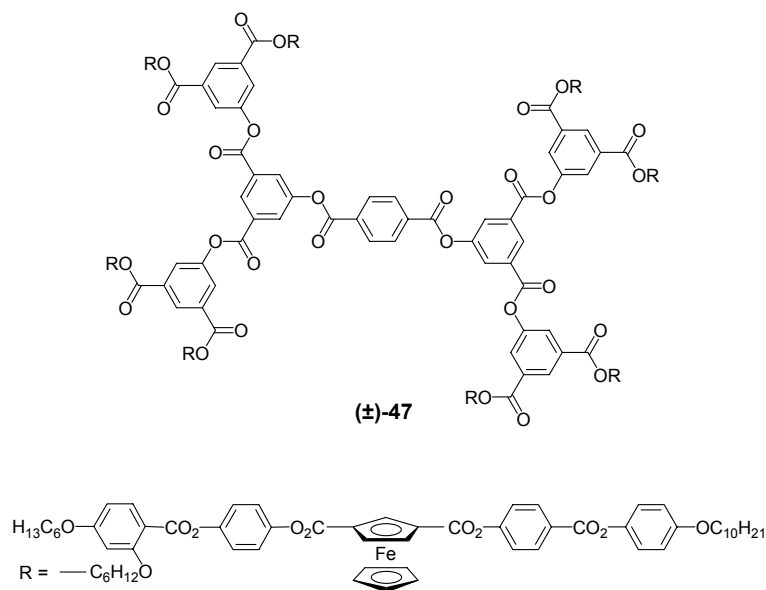
Une solution de 3,10 g (1,34 mmol) de **(±)-42** et de 0,35 g de Pd/C dans 100 ml de CH₂Cl₂ et 50 ml d'EtOH est placée sous 4 bars d'hydrogène. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 7 h. Le catalyseur est éliminé par filtration sur celite. Le filtrat est évaporé à sec et le solide **(±)-43** est obtenu. **Rendement** : 2,91 g (98%). **¹H-RMN** (400 MHz, CDCl₃) δ_H : 8,28 (d, 4H, Ar) ; 8,20 (t, 1H, Ar) ; 8,02 (d, 2H, Ar) ; 7,65 (d, 2H, Ar) ; 7,35 (d, 4H, Ar) ; 7,28-7,22 (m, 8H, Ar) ; 7,13 (d, 4H, Ar) ; 6,94 (d, 4H, Ar) ; 6,55-6,50 (m, 4H, Ar) ; 5,77 (t, 2H, Cp) ; 5,27-5,24 (m, 4H, Cp) ; 4,44 (s, 10H, Cp) ; 4,29 (t, 4H, CH₂OCO) ; 4,06 (t, 4H, OCH₂) ; 4,02 (t, 4H, OCH₂) ; 3,97 (t, 4H, OCH₂) ; 1,91-1,68 (m, 16H, OCH₂CH₂) ; 1,64-1,26 (m, 48H, CH₂) ; 0,92 (t, 6H, CH₃) ; 0,89 (t, 6H, CH₃). **UV-Vis** (λ_{max} [nm] (ε [l·mol⁻¹·cm⁻¹])) : 359 (3600) ; 460 (790). **Anal. Elem.** Calc. pour C₁₂₈H₁₄₂O₂₇Fe₂ (2224,22) : C 69,12 ; H 6,43. Trouvé : C 68,96 ; H 6,51.



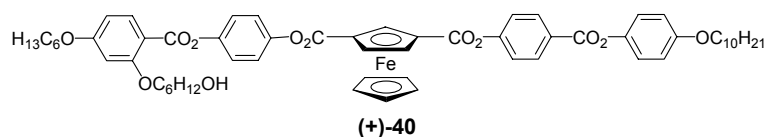
Sous atmosphère d'azote, 10 μl (0,073 mmol) de Et_3N et 6,4 mg (0,024 mmol) de trichlorure d'acide trimésique sont ajoutés à une solution de 162 mg (0,073 mmol) de **(±)-43** dans 25 ml de CH_2Cl_2 sec. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous agitation pendant 18 h. Le solvant est éliminé et le résidu est purifié par deux CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 95 : 5 ; 91 : 9) pour donner le solide **(±)-44**. **Rendement** : 81 mg (49%). **$^1\text{H-RMN}$** (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 9,20 (s, 3H, Ar) ; 8,56 (t, 3H, Ar) ; 8,24 (d, 12H, Ar) ; 8,10 (d, 6H, Ar) ; 7,97 (d, 6H, Ar) ; 7,35 (d, 12H, Ar) ; 7,24-7,20 (m, 24H, Ar) ; 7,11 (d, 12H, Ar) ; 6,93 (d, 12H, Ar) ; 6,53-6,49 (m, 12H, Ar) ; 5,72 (t, 6H, Cp) ; 5,23-5,21 (m, 12H, Cp) ; 4,44 (s, 30H, Cp) ; 4,31 (t, 12H, CH_2OCO) ; 4,03 (t, 12H, OCH_2) ; 3,99 (t, 12H, OCH_2) ; 3,96 (t, 12H, OCH_2) ; 1,87-1,74 (m, 48H, OCH_2CH_2) ; 1,58-1,27 (m, 144H, CH_2) ; 0,90 (t, 18H, CH_3) ; 0,89 (t, 18H, CH_3). **UV-Vis** (λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])) : 359 (10400) ; 460 (2260). **Anal. Elem.** Calc. pour $\text{C}_{393}\text{H}_{426}\text{O}_{84}\text{Fe}_6$ (6828,76) : C 69,12 ; H 6,29. Trouvé : C 69,22 ; H 6,40.



A une solution de 0,14 g (0,52 mmol) de **31**, de 0,43 g (2,10 mmol) de DCC, 0,16 g (0,52 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-PPy dans 150 ml de CH_2Cl_2 sec, 2,34 g (1,05 mmol) de **(±)-44** sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 48 h. Le solvant est évaporé à sec et le résidu est purifié par deux CC (éluant : CH_2Cl_2 ; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 98 : 2) pour donner le solide **(±)-45**. **Rendement** : 1,37 g (56 %). **$^1\text{H-RMN}$** (400 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 8,60 (t, 3H, Ar) ; 8,58 (t, 3H, Ar) ; 8,27 (d, 8H, Ar) ; 8,07

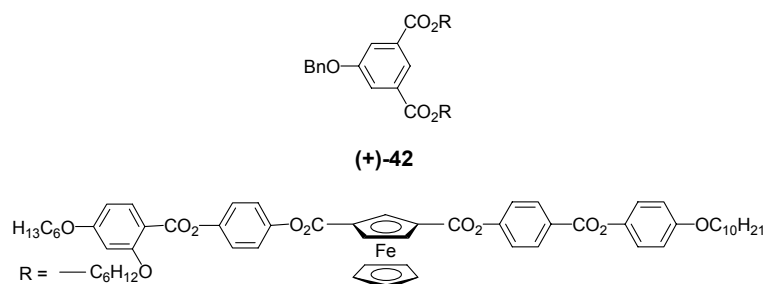


Sous atmosphère d'azote, 1,7 μl (0,02 mmol) de Et_3N distillée et 2,2 mg (0,01 mmol) de dichlorure de téréphtaloyle dans du CH_2Cl_2 sec sont ajoutés à une solution de 101,0 mg (0,02 mmol) de (±)-46 dans 30 ml de CH_2Cl_2 sec. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous agitation pendant 18 h. Le solvant est éliminé et le résidu est purifié par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 98 : 2) et par une colonne de chromatographie d'exclusion de taille (éluant : CH_2Cl_2) pour donner le solide (±)-47. **Rendement** : 40 mg (39%). **$^1\text{H-RMN}$** (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 8,92 (t, 2H, Ar) ; 8,56 (t, 4H, Ar) ; 8,37-8,36 (m, 8H, Ar) ; 8,24 (d, 16H, Ar) ; 8,09 (d, 8H, Ar) ; 7,97 (d, 8H, Ar) ; 7,35 (d, 16H, Ar) ; 7,25-7,21 (m, 32H, Ar) ; 7,11 (d, 16H, Ar) ; 6,92 (d, 16H, Ar) ; 6,54-6,50 (m, 16H, Ar) ; 5,72 (t, 8H, Cp) ; 5,24-5,21 (m, 16H, Cp) ; 4,45 (s, 40H, Cp) ; 4,31 (t, 16H, CH_2OCO) ; 4,04 (t, 16H, OCH_2) ; 4,00 (t, 16H, OCH_2) ; 3,96 (t, 16H, OCH_2) ; 1,87-1,74 (m, 64H, OCH_2CH_2) ; 1,59-1,27 (m, 192H, CH_2) ; 0,90 (t, 24H, CH_3) ; 0,89 (t, 24H, CH_3). **UV-Vis** (λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])) : 359 (14000) ; 460 (3080). **Anal. Elem.** Calc. pour $\text{C}_{536}\text{H}_{574}\text{O}_{116}\text{Fe}_8$ (9319,14) : C 69,08 ; H 6,21. Trouvé : C 68,90 ; H 6,38.

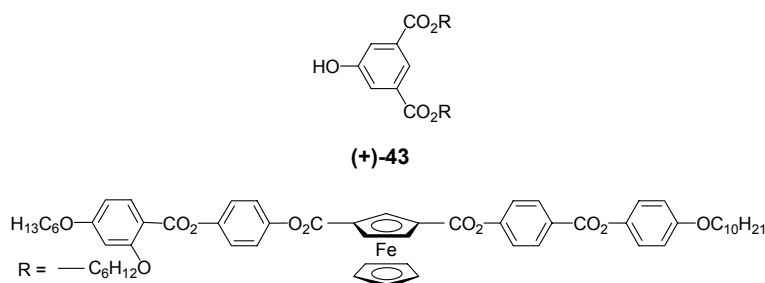


A une solution, refroidie à 0°C , de 490 mg (0,78 mmol) de (+)-17 et de 337 mg (0,78 mmol) de 39 dans 100 ml de CH_2Cl_2 sec, 323 mg (1,56 mmol) de DCC, 230 mg (0,78 mmol) de DPTS et 5 mg (0,04 mmol) de 4-PPy sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité à 0°C pendant 1 h, puis à température ambiante pendant 21 h. La DCU est éliminée par filtration sur Büchner et le filtrat est évaporé à sec. Le résidu est purifié par deux CC de silice (éluant : CH_2Cl_2 ; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 97 : 3) pour donner le solide (+)-40. **Rendement** : 676 mg (83%). **$^1\text{H-RMN}$** (400 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 8,29 (d, 2H, Ar) ; 8,02 (d, 1H, Ar) ; 7,36 (d, 2H, Ar) ; 7,29-7,23 (m, 4H, Ar) ; 7,13 (d, 2H, Ar) ; 6,94 (d, 2H, Ar) ; 6,56-6,51 (m, 2H, Ar) ; 5,79 (l, 1H,

Cp) ; 5,30-5,26 (m, 2H, Cp) ; 4,47 (s, 5H, Cp) ; 4,06 (t, 2H, OCH₂) ; 4,04 (t, 2H, OCH₂) ; 3,97 (t, 2H, OCH₂) ; 3,65 (l, 2H, CH₂OH) ; 1,88-1,76 (m, 6H, OCH₂CH₂) ; 1,57-1,29 (m, 26H, CH₂) ; 0,93 (t, 3H, CH₃) ; 0,90 (t, 3H, CH₃). **UV-Vis** (λ_{\max} [nm] (ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])) : 359 (1880) ; 458 (400). **CD** (λ_{\max} [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{cm}^2\cdot\text{mmol}^{-1}$])) : 360,5 (+ 0,44). **Anal. Elem. Calc.** pour C₆₀H₇₀O₁₂Fe (1039,05) : C 69,38 ; H 6,79. Trouvé : C 69,44 ; H 6,89.

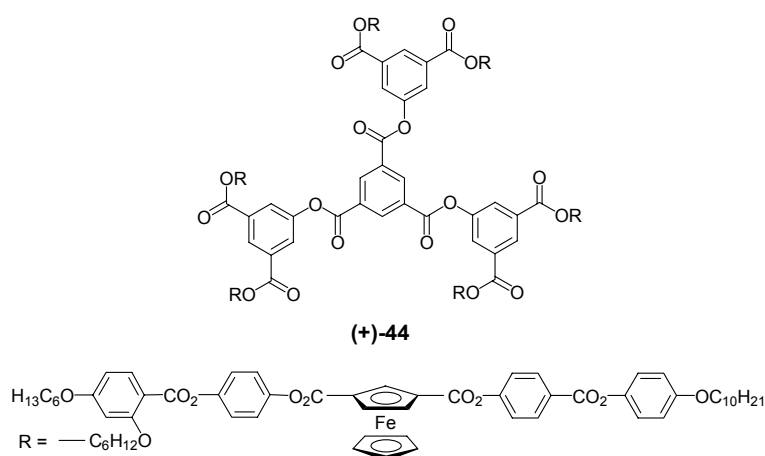


A une solution, refroidie à 0°C, de 76 mg (0,28 mmol) de **31** et de 577 mg (0,56 mmol) de **(+)-40** dans 100 ml de CH₂Cl₂ sec, 229 mg (1,11 mmol) de DCC, 163 mg (0,56 mmol) de DPTS et 5 mg (0,04 mmol) de 4-PPy sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité à 0°C pendant 1 h, puis à température ambiante pendant 40 h. La DCU est éliminée par filtration sur Büchner et le filtrat est évaporé à sec. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂ ; CH₂Cl₂/AcOEt 98 : 2) pour donner le solide **(+)-42**. **Rendement** : 551 mg (85%). **¹H-RMN** (400 MHz, CDCl₃) δ_{H} : 8,29 (d, 4H, Ar) ; 8,26 (t, 1H, Ar) ; 8,03 (d, 2H, Ar) ; 7,80 (d, 2H, Ar) ; 7,44-7,31 (m, 5H, Ar) ; 7,35 (d, 4H, Ar) ; 7,28-7,21 (m, 8H, Ar) ; 7,13 (d, 4H, Ar) ; 6,94 (d, 4H, Ar) ; 6,54-6,49 (m, 4H, Ar) ; 5,76 (t, 2H, Cp) ; 5,25-5,23 (m, 4H, Cp) ; 5,12 (s, 2H, OCH₂(C₆H₅)) ; 4,45 (s, 10H, Cp) ; 4,30 (t, 4H, CH₂OCO) ; 4,05 (t, 4H, OCH₂) ; 4,02 (t, 4H, OCH₂) ; 3,97 (t, 4H, OCH₂) ; 1,90-1,75 (m, 12H, OCH₂CH₂) ; 1,61-1,26 (m, 48H, CH₂) ; 0,92 (t, 6H, CH₃) ; 0,89 (t, 6H, CH₃). **UV-Vis** (λ_{\max} [nm] (ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])) : 359 (3670) ; 460 (780). **CD** (λ_{\max} [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{cm}^2\cdot\text{mmol}^{-1}$])) : 360,5 (+ 1,03). **Anal. Elem. Calc.** pour C₁₃₈H₁₄₈O₂₇Fe₂ (2314,35) : C 70,06 ; H 6,45. Trouvé : C 70,37 ; H 6,64.

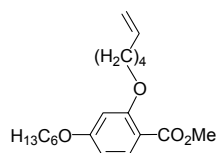


Une solution de 419 mg (0,18 mmol) de **(+)-42** et de 42 mg de Pd/C dans 40 ml de CH₂Cl₂ et 20 ml d'EtOH est placée sous 4 bars d'hydrogène. Le milieu réactionnel est agité à

température ambiante pendant 24 h. Le catalyseur est éliminé par filtration sur celite. Le filtrat est évaporé à sec et le résidu est purifié par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 97 : 3) pour donner le solide **(+)-43**. **Rendement** : 244 mg (61%). **$^1\text{H-RMN}$** (400 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 8,29 (d, 4H, Ar) ; 8,21 (t, 1H, Ar) ; 8,01 (d, 2H, Ar) ; 7,65 (d, 2H, Ar) ; 7,35 (d, 4H, Ar) ; 7,29-7,23 (m, 8H, Ar) ; 7,13 (d, 4H, Ar) ; 6,94 (d, 4H, Ar) ; 6,88 (br, 1H, OH) ; 6,55-6,50 (m, 4H, Ar) ; 5,78 (t, 2H, Cp) ; 5,27-5,24 (m, 4H, Cp) ; 4,44 (s, 10H, Cp) ; 4,29 (t, 4H, CH_2OCO) ; 4,06 (t, 4H, OCH_2) ; 4,02 (t, 4H, OCH_2) ; 3,97 (t, 4H, OCH_2) ; 1,89-1,73 (m, 16H, OCH_2) ; 1,61-1,26 (m, 48H, CH_2) ; 0,92 (t, 6H, CH_3) ; 0,89 (t, 6H, CH_3). **UV-Vis** (λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])) : 360 (3590) ; 461 (770). **CD** (λ_{max} [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{cm}^2\cdot\text{mmol}^{-1}$])) : 360 (+ 0,62). **Anal. Elem.** Calc. pour $\text{C}_{128}\text{H}_{142}\text{O}_{27}\text{Fe}_2$ (2224,22) : C 69,12 ; H 6,43. Trouvé : C 69,36 ; H 6,62.

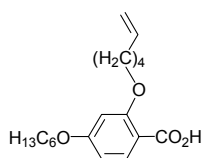


Sous atmosphère d'azote, 8,7 mg (0,09 mmol) de Et_3N distillée et 8,6 mg (0,03 mmol) de trichlorure d'acide trimésique sont ajoutés à une solution de 119 mg (0,09 mmol) de **(+)-43** dans 3 ml de CH_2Cl_2 sec. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous agitation pendant 16 h. Le solvant est éliminé et le résidu est purifié par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 95 : 5 ; 91 : 9) pour donner le solide **(+)-44**. **Rendement** : 71 mg (36%). **$^1\text{H-RMN}$** (400 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 9,23 (s, 3H, Ar) ; 8,59 (t, 3H, Ar) ; 8,26 (d, 12H, Ar) ; 8,11 (d, 6H, Ar) ; 8,01 (d, 6H, Ar) ; 7,33 (d, 12H, Ar) ; 7,26-7,20 (m, 24H, Ar) ; 7,13 (d, 12H, Ar) ; 6,93 (d, 12H, Ar) ; 6,53-6,48 (m, 12H, Ar) ; 5,74 (t, 6H, Cp) ; 5,23-5,21 (m, 12H, Cp) ; 4,43 (s, 30H, Cp) ; 4,32 (t, 12H, CH_2OCO) ; 4,03 (t, 12H, OCH_2) ; 4,00 (t, 12H, OCH_2) ; 3,96 (t, 12H, OCH_2) ; 1,88-1,77 (m, 48H, OCH_2CH_2) ; 1,56-1,26 (m, 144H, CH_2) ; 0,90 (t, 18H, CH_3) ; 0,89 (t, 18H, CH_3). **UV-Vis** (λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])) : 359 (10590) ; 461 (2210). **CD** (λ_{max} [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{cm}^2\cdot\text{mmol}^{-1}$])) : 360,5 (+ 2,56). **Anal. Elem.** Calc. pour $\text{C}_{393}\text{H}_{426}\text{O}_{84}\text{Fe}_6$ (6828,76) : C 69,12 ; H 6,29. Trouvé : C 69,14 ; H 6,38.



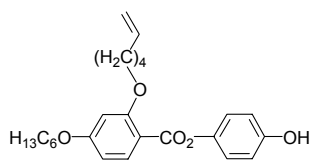
48

A une solution de 1,89 g (7,5 mmol) de **35** et de 1,22 g (7,5 mmol) de 6-bromo-1-hexène dans 100 ml de DMF, 5,17 g (37,4 mmol) de K_2CO_3 et 0,20 g (0,7 mmol) de 18C6 sont ajoutés. Le milieu réactionnel est chauffé à $120^\circ C$ sous agitation pendant 18 h. Le mélange est filtré et le solvant est évaporé à sec. Le résidu est purifié par CC (éluant : heptane/EtO₂ 90 :10) pour donner l'huile **48**. **Rendement** : 1,94 g (78%). **¹H-RMN** (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H : 7,83 (dd, 1H, Ar) ; 6,48-6,45 (m, 2H, Ar) ; 5,89-5,79 (m, 1H, $CH=CH_2$) ; 5,07-4,95 (m, 1H, $CH=CH_2$) ; 4,01 (t, 2H, OCH_2) ; 3,98 (s, 3H, OCH_3) ; 3,84 (s, 3H, OCH_3) ; 2,18-2,11 (m, 2H, $CH_2CH=CH_2$) ; 1,90-1,83 (m, 2H, CH_2CH_2O) ; 1,82-1,75 (m, 2H, CH_2CH_2O) ; 1,66-1,32 (m, 8H, CH_2) ; 0,91 (t, 3H, CH_3). **MS** (ESI): m/z : 357 $[M+Na]^+$. **Anal. Elem.** Calc. pour $C_{20}H_{30}O_4$ (334,46) : C 71,82 ; H 9,04. Trouvé : C 71,69 ; H 9,03.



49

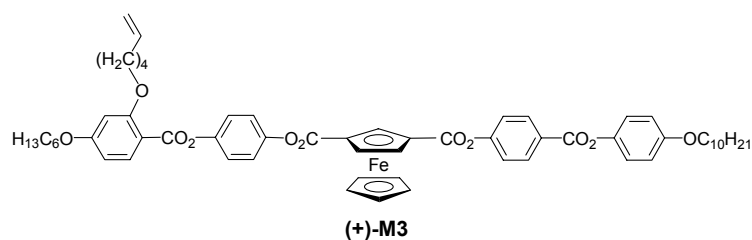
A une solution de 1,50 g (0,005 mol) de **48** dans 70 ml d'EtOH, une solution de 2,70 g (0,068 mol) de NaOH dans 10 ml d'eau est ajoutée. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous agitation pendant 2 h. Le mélange est additionné de 250 ml d'eau. Une fois la solution refroidie, elle est additionnée de HCl 32% jusqu'à pH = 1. Le produit est extrait à l'aide de CH_2Cl_2 . La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ et le solvant est évaporé pour donner le solide **49**. **Rendement** : 1,23 g (85%). **F** : $62^\circ C$. **¹H-RMN** (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H : 10,70 (l, 1H, OH) ; 8,12 (d, 1H, Ar) ; 6,64-6,50 (m, 2H, Ar) ; 5,85-5,75 (m, 1H, $CH=CH_2$) ; 5,08-4,99 (m, 2H, $CH=CH_2$) ; 4,21 (t, 2H, OCH_2) ; 4,01 (t, 2H, OCH_2) ; 2,18-2,12 (m, 2H, $CH_2CH=CH_2$) ; 1,96-1,89 (m, 2H, CH_2CH_2O) ; 1,83-1,76 (m, 2H, CH_2CH_2O) ; 1,63-1,33 (m, 8H, CH_2) ; 0,91 (t, 3H, CH_3). **MS** (ESI): m/z : 319 $[M-H]^-$. **Anal. Elem.** Calc. pour $C_{19}H_{28}O_4$ (320,43) : C 71,22 ; H 8,81. Trouvé : C 71,16 ; H 8,87.



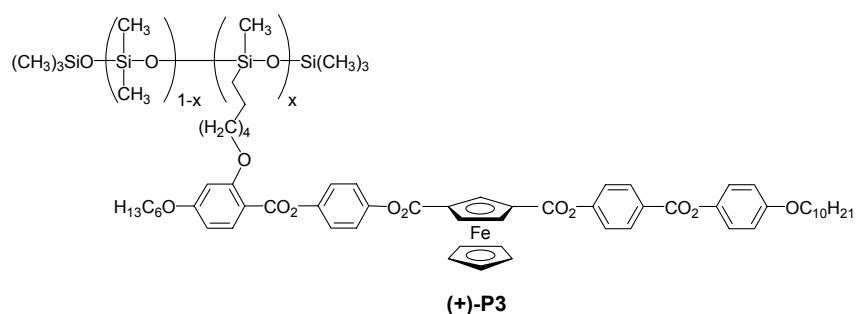
50

A une solution de 1,12 g (3,5 mmol) de **49**, de 1,44 g (7,0 mmol) de DCC, de 1,03 g (3,5 mmol) de DPTS et d'une pointe de spatule de 4-PPy dans 100 ml de CH_2Cl_2 sec, 0,39 g (3,5 mmol) d'hydroquinone sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité à température

ambiante pendant 18 h. Le solvant est éliminé et le résidu est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2) pour donner le solide **50**. **Rendement** : 0,44 g (31%). **F** : 91°C. **$^1\text{H-RMN}$** (400 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 8,01 (d, 1H, Ar) ; 7,03 (d, 2H, Ar) ; 6,81 (d, 2H, Ar) ; 6,53-6,49 (m, 2H, Ar) ; 5,83-5,72 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 5,02-4,91 (m + l, 2H + 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$ et OH) ; 4,04 (t, 2H, OCH_2) ; 4,02 (t, 2H, OCH_2) ; 2,18-2,07 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 1,89-1,77 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,65-1,33 (m, 8H, CH_2) ; 0,92 (t, 3H, CH_3). **MS** (ESI): m/z : 411 $[\text{M-H}]^-$. **Anal. Elem.** Calc. pour $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_5$ (412,53) : C 72,79 ; H 7,82. Trouvé : C 72,62 ; H 7,89.



A une solution de 372 mg (0,59 mmol) de **(+)-17**, de 243 mg (1,18 mmol) de DCC, de 243 mg (0,59 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-PPy dans 100 ml de CH_2Cl_2 sec, 294 mg (0,71 mmol) de **50** sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 18 h. Le solvant est éliminé et le résidu est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 /heptane 90 : 10 ; 95 : 5) pour donner le solide **(+)-M3**. **Rendement** : 535 mg (89%). **$^1\text{H-RMN}$** (400 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} : 8,27 (d, 2H, Ar) ; 8,00 (d, 1H, Ar) ; 7,38 (d, 2H, Ar) ; 7,25 (s, 4H, Ar) ; 7,13 (d, 2H, Ar) ; 6,95 (d, 2H, Ar) ; 6,58-6,53 (m, 2H, Ar) ; 5,87-5,77 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 5,78 (t, 1H, Cp) ; 5,29-4,26 (m, 2H, Cp) ; 5,04-4,93 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 4,49 (s, 5H, Cp) ; 4,07 (t, 2H, OCH_2) ; 4,04 (t, 2H, OCH_2) ; 3,98 (t, 2H, OCH_2) ; 2,14-2,09 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 1,89-1,76 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,66-1,30 (m, 22H, CH_2) ; 0,92 (t, 3H, CH_3) ; 0,89 (t, 3H, CH_3). **UV-Vis** (λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])) : 360 (1880) ; 461 (440). **CD** (λ_{max} [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{cm}^2\cdot\text{mmol}^{-1}$])) : 360 (+ 0,43). **Anal. Elem.** Calc. pour $\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{FeO}_{11}$ (1021,04) : C 70,58 ; H 6,71. Trouvé : C 70,35 ; H 6,85.



Sous atmosphère d'azote, 200 mg (0,202 mmol) de **(+)-M3** et 61 mg (0,031 mmol) de polyméthylhydrosiloxane ($x = 0,15-0,18$) sont chauffés à 70°C dans 20 ml de toluène sec. Ensuite, 4,5 μl (3,9 mg, 0,001 mmol) du catalyseur de Karstedt (complexe 1,3-divinyl-1,1,3,3-tetraméthylhydrosiloxaneplatine(0)) en solution dans le xylène sont ajoutés. La solution est agitée à 70°C pendant 48 h. Le solvant est évaporé à sec et le produit est purifié par colonne de chromatographie d'exclusion de taille dans le CH_2Cl_2 pour donner le solide **(+)-P3**. **Rendement** : 131 mg (58%). **$^1\text{H-RMN}$** (400 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 8,28 (d, 2H, Ar) ; 8,03 (d,

^1H , Ar) ; 7,34 (d, 2H, Ar) ; 7,24 (s, 4H, Ar) ; 7,12 (d, 2H, Ar) ; 6,93 (d, 2H, Ar) ; 6,50 (l, 2H, Ar) ; 5,77 (l, 1H, Cp) ; 5,24 (l, 2H, Cp) ; 4,45 (s, 5H, Cp) ; 4,01 (l, 4H, OCH_2) ; 3,96 (t, 2H, OCH_2) ; 1,81-1,77 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,58-1,26 (m, 22H, CH_2) ; 0,89 (t, 6H, CH_3) ; 0,49 (l, 2H SiH_2) ; 0,06 (s, SiCH_3). **UV-Vis** (λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]) : 359 ($8140 \leq \epsilon \leq 10000$) ; 460 ($1780 \leq \epsilon \leq 2190$). **CD** (λ_{max} [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{cm}^2\cdot\text{mmol}^{-1}$]) : 360,5 ($+1,95 \leq \Delta\epsilon \leq +2,41$).

8 Bibliographie

- 1 Reinitzer F. *Monatsh. Chem.* **1889**, *9*, 421.
- 2 Lehmann O. *Z. Phys. Chem.* **1889**, *4*, 462.
- 3 Goodby J. W. *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 307.
- 4 Lemieux R. P. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 845.
- 5 Shibaev V.; Bobrovski A.; Boiko N. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 729.
- 6 Pugh C.; Schrock R. R. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6593.
- 7 Lewthwaite R. A.; Goodby J. W.; Toyne K. J. *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 241.
- 8 Kühnpast K.; Springer J.; Scherowski G.; Giesselmann F.; Zugenmaier P. *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 861.
- 9 Poths H.; Schönfeld A.; Zentel R.; Kremer F.; Siemensmeyer K. *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 351.
- 10 Oriol L.; Piñol M.; Serrano J. L. *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 873.
- 11 Oriol L.; Serrano J. L. *Adv. Mater* **1995**, *7*, 348.
- 12 Lindau J.; Fischer H.; Rötze U.; Jurkschat K.; Kuschel F. *Makromol. Rapid Commun.* **1991**, *12*, 477.
- 13 Hanabusa K.; Suzuki T.; Koyama T.; Shirai H.; Kurose A. *Polymer J.* **1990**, *22*, 183.
- 14 Hanabusa K.; Suzuki T.; Koyama T.; Shirai H. *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 2149.
- 15 Wiesemann A.; Zentel R. *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 1925.
- 16 Wiesemann A.; Zentel R.; Lieser G. *Acta polymer* **1995**, *46*, 25.
- 17 Deschenaux R.; Kosztics I.; Scholten U.; Guillon D.; Ibn-Elhaj M. *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 1351.
- 18 Deschenaux R.; Jauslin I.; Scholten U.; Turpin F.; Guillon D.; Heinrich B. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5647.
- 19 Tanaka H.; Hongo T.; Hall H. K. Jr. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 91.
- 20 Tanaka H.; Mizota K. *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 1.
- 21 Deschenaux R.; Izvolenski V.; Turpin F.; Guillon D.; Heinrich B. *Chem. Commun.* **1996**, 439.
- 22 Deschenaux R.; Turpin F.; Guillon D. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3759.
- 23 Turpin F.; Guillon D.; Deschenaux R. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, *362*, 171.
- 24 Liu X.-H.; Bruce D. W.; Manners I. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *548*, 49.
- 25 Liu X.-H.; Bruce D. W.; Manners I. *Chem. Commun.* **1997**, 289.
- 26 Flory P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2718.
- 27 Buhleier E.; Wehner W.; Vögtle F. *Synthesis* **1978**, 155.
- 28 Tomalia D. A.; Baker H.; Dewald J.; Hall M.; Kallos G.; Martin S.; Roeck J.; Ryder J.; Smith P. *Polymer J.* **1985**, *17*, 117.
- 29 Newkome G. R.; Yao Z.-Q.; Baker G. R.; Gupta V. K. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2003.
- 30 Hawker C. J.; Fréchet J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638.
- 31 Fischer M.; Vögtle F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 884.
- 32 Grayson S. M.; Fréchet J. M. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3819.
- 33 Fréchet J. M. J. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 3713.
- 34 Adronov A.; Fréchet J. M. J. *Chem. Commun.* **2000**, 1701.
- 35 Baars M. W. P. L.; Van Boxtel M. C. W.; Bastiaansen C. W. M.; Broer D. J.; Söntjens S. H. M.; Meijer E. W. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 715.
- 36 Percec V.; Chu P.; Ungar G.; Zhou J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11441.
- 37 Li J.-F.; Crandall K. A.; Chu P.; Percec V.; Petschek R. G.; Rosenblatt C. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7813.
- 38 Lorenz K.; Hölter D.; Stühn B.; Mülhaupt R.; Frey H. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 414.
- 39 Lorenz K.; Frey H.; Stühn B.; Mülhaupt R. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6860.
- 40 Guillon D.; Deschenaux R. *Curr. Opin. Solid State and Mater. Sci.* **2002**, *6*, 515.

- 41 Ponomarenko S. A.; Rebrov E. A.; Bobrowski A. Y.; Boiko N. I.; Muzafarov A. M.; Shibaev V. P. *Liq. Cryst.* **1996**, *21*, 1.
- 42 Baars M. W. P. L.; Söntjens S. H. M.; Fischer H. M.; Peerlings H. W. I.; Meijer E. W. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2456.
- 43 Cameron J. H.; Facher A.; Lattermann G.; Diele S. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 398.
- 44 Elsässer R.; Mehl G. H.; Goodby J. W.; Veith M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2688.
- 45 Saez I. M.; Goodby J. W. et Richardson R. M. *Chem. Eur. J.* **2001**, *13*, 2758.
- 46 Saez I. M.; Goodby J. W. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2845.
- 47 Barberá J.; Donnio B.; Giménez R.; Guillon D.; Marcos M.; Omenat A.; Serrano J. L. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2808.
- 48 Barberá J.; Giménez R.; Marcos M.; Serrano J. L. *Liq. Cryst.* **2002**, *29*, 309.
- 49 Deschenaux R.; Serrano E.; Levelut A.-M. *Chem. Commun.* **1997**, 1577.
- 50 Chuard T.; Béguin M. T.; Deschenaux R. *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 959.
- 51 Vilches M. T.; Thèse de doctorat; Neuchâtel **2001**.
- 52 Dardel B.; Deschenaux R.; Even M.; Serrano E. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5193.
- 53 Stereochemistry in Organic Compounds; Elliel E. L.; Wilen S. H.; eds. Wiley, 1994.
- 54 Schlögl K. *Top. Curr. Chem.* **1984**, *125*, 27.
- 55 Jacq P.; Maltête J. *Liq. Cryst.* **1996**, *21*, 291.
- 56 Chuard T.; Cowling S. J.; Fernandez-Ciurleo M.; Jauslin I.; Goodby J. W.; Deschenaux R. *Chem. Commun.* **2000**, 2109.
- 57 Popova E. L.; Rozenberg V. I.; Starikova Z. A.; Keuker-Baumann S.; Kitzerow H. S.; Hopf H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 3411.
- 58 Rozenberg V. I.; Popova E. L.; Hopf H. *Helv. Chem. Acta* **2002**, *85*, 431.
- 59 Romagnoli B.; Hayes W. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 767.
- 60 Issberner J.; Böhme M.; Grimme S.; Nieger M.; Paulus W.; Vögtle F. *Tetrahedron: Asymetry* **1996**, *7*, 2223.
- 61 Newkome G. R.; Lin X.; Weis C. D. *Tetrahedron : Asymmetry* **1991**, *2*, 957.
- 62 Chow H.-F.; Mak C. C. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5935.
- 63 Reuter C.; Pawlitzki G.; Wörsdörfer U.; Plevoets M.; Mohry A.; Kubota T.; Okamoto Y.; Vögtle F. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3059.
- 64 Fernandez-Ciurlo M.; Thèse de doctorat; Neuchâtel **1998**.
- 65 Rosenblum M.; Woodward R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5443.
- 66 Nesmeyanov A. N.; Leonova E. V.; Kochetkova N. S.; Malkova A. I.; Makarovskaya A. G. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *96*, 275.
- 67 Sandborn L.T.; Bousquet E. W. *Org. Synth.* **1932**, *1*, 512.
- 68 Turpin F.; Thèse de doctorat; Neuchâtel **1998**.
- 69 Sastri S. B.; Stupp S. I. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5657.
- 70 Marciniak B.; Guliński J. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *446*, 15.
- 71 Lewis L. N.; Uriarte R. J.; Lewis N. *J. Catal.* **1991**, *127*, 67.
- 72 Lewis L. N.; Lewis N. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7228.
- 73 Jauslin I.; Thèse de doctorat; Neuchâtel **1996**.
- 74 Angiolini L.; Caretti D.; Giorgini L.; Salatelli E. *Polymer* **2001**, *42*, 4005.
- 75 Serrano E.; Thèse de doctorat; Neuchâtel **1998**.
- 76 Kwock E. W.; Neenan T. X.; Miller T. M. *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 775.
- 77 Miller T. M.; Kwock E. W.; Neenan T. X. *Macromolecules* **1992**, *25*, 3143.
- 78 Schlögl K.; Mohar A.; Peterlik M. *Monatsch. Chem.* **1961**, *92*, 921.
- 79 Kasahara A.; Izumi T.; Yoshida Y.; Shimizu I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 1901.
- 80 Knobloch F. W.; Rauscher W. H. *J. Polym. Sci.* **1961**, *54*, 651.

- 81 Neubert M. E. ; Laskos Jr. S. J. ; Maurer L. J. ; Carlito L. T. et Ferrato J. P. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1978**, *44*, 197.
- 82 McElvain S. M. ; Carney T. P. *J. Am. Chem. Soc* **1946**, *68*, 2592.
- 83 Deschenaux R.; Marendaz J.-L.; Santiago J. *Helv. Chem. Acta* **1993**, *76*, 865.
- 84 Kelly S. M.; Buchecker R. *Helv. Chem. Acta* **1988**, *71*, 461.

9 Annexes

9.1 Chapitre 3

9.1.1 Composé (±)-M1

Spectroscopie UV-Visible :

La solution est préparée avec 2,380 mg ($2,23 \cdot 10^{-6}$ mol) de (±)-**M1** ($1067,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans 5 ml de CH_2Cl_2 :

$$c = 4,46 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

L'équation de Beer Lambert est : $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$

Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

λ_{max} [nm]	A	ε [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
360	0,84241	1890
460	0,18270	410

9.1.2 Composé (±)-P1

Spectroscopie UV-Visible :

La solution est préparée avec 3,013 mg de (±)-**P1** dans 5 ml de CH_2Cl_2 :

Calcul pour la masse molaire maximale de (±)-**P1** ($8902,72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$$c = 6,77 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

L'équation de Beer Lambert est : $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$

Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

λ_{max} [nm]	A	ε [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
359	0,68634	10140
460	0,14971	1560

Calcul pour la masse molaire minimale de (±)-**P1** ($6268,48 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

$$c = 9,61 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

λ_{max} [nm]	A	ε [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
359	0,68634	7140
460	0,14971	2210

9.1.3 Composé (+)-M1

Spectroscopie UV-Visible :

La solution est préparée avec 2,389 mg ($2,24 \cdot 10^{-6}$ mol) de (+)-**M1** ($1067,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) dans 5 ml de CH_2Cl_2 :

$$c = 4,48 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

L'équation de Beer Lambert est : $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$

Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

λ_{max} [nm]	A	ε [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
360	0,89245	1990
461	0,18735	420

Dichroïsme circulaire :

La solution est préparée avec 2,389 mg ($2,24 \cdot 10^{-4}$ mol) de (+)-**M1** ($1067,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) dans 5 ml de CH_2Cl_2 . Cette solution est diluée (3 ml de cette solution dans 5 ml de CH_2Cl_2 au total).

$$c = 2,69 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

L'équation permettant le calcul de $\Delta\varepsilon$ est : $\Delta\varepsilon = \theta / (33000 \cdot c \cdot l)$

Longueur de la cuve : $l = 5 \text{ cm}$

λ_{max} [nm]	θ [$^{\circ}$]	$\Delta\varepsilon$ [$\text{m}^{\circ}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
360	12,502	+0,28

9.1.4 Composé (+)-P1

Spectroscopie UV-Visible

La solution est préparée avec 3,246 mg de (+)-**P1** dans 5 ml de CH_2Cl_2 :

Calcul pour la masse molaire maximale de (+)-**P1** ($8902,72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$$c = 7,29 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

L'équation de Beer Lambert : $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$

Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

λ_{max} [nm]	A	ε [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
359	0,81983	11250
460	0,18702	2570

Calcul pour la masse molaire minimale de **(+)-P1** (6268,48 g·mol⁻¹)

$$c = 1,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

λ_{max} [nm]	A	ε [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
359	0,81983	7880
460	0,18702	1800

Dichroïsme circulaire :

La solution est préparée avec 3,246 mg de **(+)-P1** dans 5 ml de CH₂Cl₂. Cette solution est diluée (2,5 ml de cette solution dans 5 ml de CH₂Cl₂ au total).

L'équation permettant le calcul de $\Delta\varepsilon$ est : $\Delta\varepsilon = \theta / (33000 \cdot c \cdot l)$

Calcul pour la masse molaire maximale de **(+)-P1** (8902,72 g·mol⁻¹)

$$c = 3,65 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Longueur de la cuve : l = 5 cm

λ_{max} [nm]	θ [m°]	$\Delta\varepsilon$ [m°·l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
360,5	9,1322	+1,52

Calcul pour la masse molaire minimale de **(+)-P1** (6268,48 g·mol⁻¹)

$$c = 5,18 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Longueur de la cuve : l = 5 cm

λ_{max} [nm]	θ [m°]	$\Delta\varepsilon$ [m°·l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
360,5	9,1322	+1,07

9.2 Chapitre 4

9.2.1 Composé (±)-28

Spectroscopie UV-Visible :

La solution est préparée avec 2,266 mg (2,02·10⁻⁶ mol) de **(±)-40** (1123,21 g·mol⁻¹) dans 5 ml de CH₂Cl₂ :

$$c = 4,03 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

L'équation de Beer Lambert est : $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$

Longueur de la cuve : l = 1 cm

λ_{\max} [nm]	A	ε [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
361	0,79542	1970
461	0,19066	470

9.2.2 Composé (\pm)-29

Spectroscopie UV-Visible :

La solution est préparée avec 1,032 mg ($2,93\cdot 10^{-7}$ mol) de (\pm)-29 ($3525,72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) dans 5 ml de CH_2Cl_2 :

$$c = 5,85\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

L'équation de Beer Lambert est : $A = \varepsilon\cdot l\cdot c$

Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

λ_{\max} [nm]	A	ε [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
361	0,28054	4800
461	0,08230	1410

9.2.3 Composé (\pm)-32

Spectroscopie UV-Visible :

La solution est préparée avec 1,997 mg ($8,04\cdot 10^{-7}$ mol) de (\pm)-32 ($2482,64 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) dans 5 ml de CH_2Cl_2 :

$$c = 1,61\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

L'équation de Beer Lambert est : $A = \varepsilon\cdot l\cdot c$

Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

λ_{\max} [nm]	A	ε [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
361	0,63662	3950
461	0,15746	980

9.2.4 Composé (\pm)-33

Spectroscopie UV-Visible :

La solution est préparée avec 1,877 mg ($7,85\cdot 10^{-7}$ mol) de (\pm)-33 ($2392,54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) dans 5 ml de CH_2Cl_2 :

$$c = 1,57\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

L'équation de Beer Lambert est : $A = \varepsilon\cdot l\cdot c$

Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

λ_{\max} [nm]	A	ε [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
361	0,61323	3910
461	0,15243	970

9.2.5 Composé (\pm)-34

Spectroscopie UV-Visible :

La solution est préparée avec 2,472 mg ($3,37\cdot 10^{-7}$ mol) de (\pm)-**34** ($7333,73 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) dans 5 ml de CH_2Cl_2 :

$$c = 6,74\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

L'équation de Beer Lambert est : $A = \varepsilon\cdot l\cdot c$

Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

λ_{\max} [nm]	A	ε [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
361	0,75023	11130
459	0,17996	2670

9.2.6 Composé (\pm)-40

Spectroscopie UV-Visible :

La solution est préparée avec 2,312 mg ($2,23\cdot 10^{-6}$ mol) de (\pm)-**40** ($1039,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) dans 5 ml de CH_2Cl_2 :

$$c = 4,45\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

L'équation de Beer Lambert est : $A = \varepsilon\cdot l\cdot c$

Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

λ_{\max} [nm]	A	ε [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
359	0,81106	1820
460	0,17672	400

9.2.7 Composé (\pm)-41

Spectroscopie UV-Visible :

La solution est préparée avec 2,034 mg ($6,21\cdot 10^{-7}$ mol) de (\pm)-**41** ($3273,26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) dans 5 ml de CH_2Cl_2 :

$$c = 1,24\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

L'équation de Beer Lambert est : $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$

Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

λ_{max} [nm]	A	ε [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
359	0,63819	5150
460	0,14009	1130

9.2.8 Composé (\pm)-42

Spectroscopie UV-Visible :

La solution est préparée avec 2,619 mg ($1,13 \cdot 10^{-6}$ mol) de (\pm)-42 ($2314,35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans 5 ml de CH_2Cl_2 :

$$c = 2,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

L'équation de Beer Lambert est : $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$

Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

λ_{max} [nm]	A	ε [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
359	0,82911	3670
460	0,18138	800

9.2.9 Composé (\pm)-43

Spectroscopie UV-Visible :

La solution est préparée avec 2,325 mg ($1,05 \cdot 10^{-6}$ mol) de (\pm)-43 ($2224,22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans 5 ml de CH_2Cl_2 :

$$c = 2,09 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

L'équation de Beer Lambert est : $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$

Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

λ_{max} [nm]	A	ε [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
359	0,75231	3600
460	0,16584	790

9.2.10 Composé (\pm)-44

Spectroscopie UV-Visible :

La solution est préparée avec 2,076 mg ($3,04 \cdot 10^{-7}$ mol) de (\pm)-44 ($6828,76 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans 5 ml de CH_2Cl_2 :

$$c = 6,08 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

L'équation de Beer Lambert est : $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$

Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

λ_{max} [nm]	A	ε [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
359	0,63234	10400
460	0,13720	2260

9.2.11 Composé (\pm)-45

Spectroscopie UV-Visible :

La solution est préparée avec 2,377 mg ($5,07 \cdot 10^{-7}$ mol) de (\pm)-45 ($4684,67 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans 5 ml de CH_2Cl_2 :

$$c = 1,01 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

L'équation de Beer Lambert est : $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$

Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

λ_{max} [nm]	A	ε [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
359	0,73894	7320
460	0,16068	1590

9.2.12 Composé (\pm)-46

Spectroscopie UV-Visible :

La solution est préparée avec 1,898 mg ($4,13 \cdot 10^{-7}$ mol) de (\pm)-46 ($4594,54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans 5 ml de CH_2Cl_2 :

$$c = 8,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

L'équation de Beer Lambert est : $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$

Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

λ_{max} [nm]	A	ε [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
359	0,54518	6600
460	0,11890	1440

9.2.13 Composé (±)-47

Spectroscopie UV-Visible :

La solution est préparée avec 2,256 mg ($2,42 \cdot 10^{-7}$ mol) de (±)-**46** ($9319,14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans 5 ml de CH_2Cl_2 :

$$c = 4,84 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

L'équation de Beer Lambert est : $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$

Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

λ_{max} [nm]	A	ε [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
359	0,67777	14000
460	0,14913	3080

9.2.14 Composé (+)-40

Spectroscopie UV-Visible :

La solution est préparée avec 2,335 mg ($2,25 \cdot 10^{-6}$ mol) de (+)-**40** ($1039,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans 5 ml de CH_2Cl_2 :

$$c = 4,49 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

L'équation de Beer Lambert est : $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$

Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

λ_{max} [nm]	A	ε [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
359	0,84526	1880
458	0,18137	400

Dichroïsme circulaire :

La solution est préparée avec 2,335 mg ($2,25 \cdot 10^{-6}$ mol) de (+)-**40** ($1039,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans 5 ml de CH_2Cl_2 :

$$c = 4,49 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

L'équation permettant le calcul de $\Delta\varepsilon$ est : $\Delta\varepsilon = \theta / (33000 \cdot c \cdot l)$

Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

λ_{max} [nm]	θ [$^{\circ}$]	$\Delta\varepsilon$ [$\text{m}^{\circ} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
360,5	6,4941	+0,44

9.2.15 Composé (+)-42

La solution est préparée avec 2,550 mg ($1,10 \cdot 10^{-6}$ mol) de (+)-42 ($2314,35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans 5 ml de CH_2Cl_2 :

$$c = 2,20 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

L'équation de Beer Lambert est : $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$

Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

λ_{max} [nm]	A	ε [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
359	0,80801	3670
458	0,17218	780

Dichroïsme circulaire :

La solution est préparée avec 2,550 mg ($1,10 \cdot 10^{-6}$ mol) de (+)-42 ($2314,35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans 5 ml de CH_2Cl_2 :

$$c = 2,20 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

L'équation permettant le calcul de $\Delta\varepsilon$ est : $\Delta\varepsilon = \theta / (33000 \cdot c \cdot l)$

Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

λ_{max} [nm]	θ [m°]	$\Delta\varepsilon$ [$\text{m}^\circ \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
360,5	7,4945	+1,03

9.2.16 Composé (+)-43

La solution est préparée avec 2,462 mg ($1,11 \cdot 10^{-6}$ mol) de (+)-43 ($2224,22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans 5 ml de CH_2Cl_2 :

$$c = 2,21 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

L'équation de Beer Lambert est : $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$

Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

λ_{max} [nm]	A	ε [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
360	0,79301	3590
461	0,16958	770

Dichroïsme circulaire :

La solution est préparée avec 2,462 mg ($1,11 \cdot 10^{-6}$ mol) de (+)-43 ($2224,22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans 5 ml de CH_2Cl_2 :

$$c = 2,21 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

L'équation permettant le calcul de $\Delta\varepsilon$ est : $\Delta\varepsilon = \theta / (33000 \cdot c \cdot l)$

Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

λ_{max} [nm]	ϕ [m°]	$\Delta\varepsilon$ [m°·l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
360	4,5393	+0,62

9.2.17 Composé (+)-44

La solution est préparée avec 1,822 mg ($2,67 \cdot 10^{-7}$ mol) de (+)-**43** ($6828,76 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans 5 ml de CH_2Cl_2 :

$$c = 5,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

L'équation de Beer Lambert est : $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$

Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

λ_{max} [nm]	A	ε [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
359	0,56448	10590
461	0,11780	2210

Dichroïsme circulaire :

La solution est préparée avec 1,822 mg ($2,67 \cdot 10^{-7}$ mol) de (+)-**43** ($6828,76 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans 5 ml de CH_2Cl_2 :

$$c = 5,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

L'équation permettant le calcul de $\Delta\varepsilon$ est : $\Delta\varepsilon = \theta / (33000 \cdot c \cdot l)$

Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

λ_{max} [nm]	θ [m°]	$\Delta\varepsilon$ [m°·l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
360,5	4,5092	+2,56

9.3 Chapitre 5

9.3.1 Composé (+)-M3

Spectroscopie UV-Visible :

La solution est préparée avec 2,348 mg ($2,30 \cdot 10^{-6}$ mol) de (+)-**M3** ($1021,04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans 5 ml de CH_2Cl_2 :

$$c = 4,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

L'équation de Beer Lambert est : $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$

Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

λ_{\max} [nm]	A	ε [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
360	0,86254	1880
461	0,20086	440

Dichroïsme circulaire :

La solution est préparée avec 2,348 mg ($2,30\cdot 10^{-6}$ mol) de (+)-**M3** ($1021,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) dans 5 ml de CH_2Cl_2 :

$$c = 4,60\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

L'équation permettant le calcul de $\Delta\varepsilon$ est : $\Delta\varepsilon = \theta / (33000\cdot c\cdot l)$

Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

λ_{\max} [nm]	ϕ [$^{\circ}$]	$\Delta\varepsilon$ [$\text{m}^{\circ}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
360	6,5207	+0,43

9.3.2 Composé (+)-P3

Spectroscopie UV-Visible

La solution est préparée avec 2,179 mg de (+)-**P3** dans 5 ml de CH_2Cl_2 :

Calcul pour la masse molaire maximale de (+)-**P3** ($8126,24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$$c = 5,36\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

L'équation de Beer Lambert : $A = \varepsilon\cdot l\cdot c$

Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

λ_{\max} [nm]	A	ε [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
359	0,53775	10000
460	0,11734	2190

Calcul pour la masse molaire minimale de (+)-**P3** ($6584,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$$c = 6,61\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

λ_{\max} [nm]	A	ε [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
359	0,53775	8140
460	0,11734	1780

Dichroïsme circulaire :

La solution est préparée avec 2,179 mg de (+)-**P3** dans 5 ml de CH₂Cl₂ :

L'équation permettant le calcul de $\Delta\varepsilon$ est : $\Delta\varepsilon = \theta / (33000 \cdot c \cdot l)$

Calcul pour la masse molaire maximale de (+)-**P3** (8126,24 g·mol⁻¹)

$$c = 5,36 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

λ_{max} [nm]	θ [m°]	$\Delta\varepsilon$ [m°·l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
360,5	4,2579	+2,41

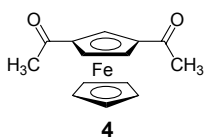
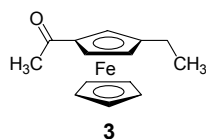
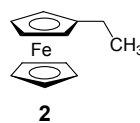
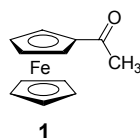
Calcul pour la masse molaire minimale de (+)-**P3** (6584,16 g·mol⁻¹)

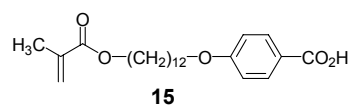
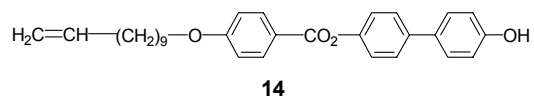
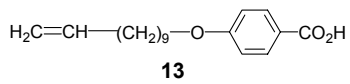
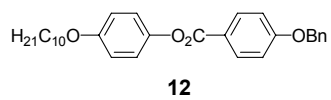
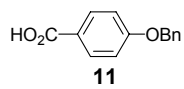
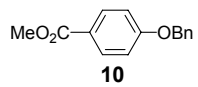
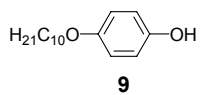
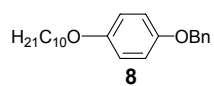
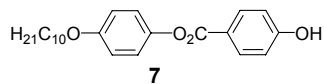
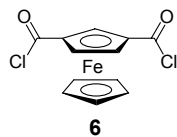
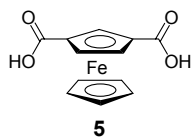
$$c = 6,61 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

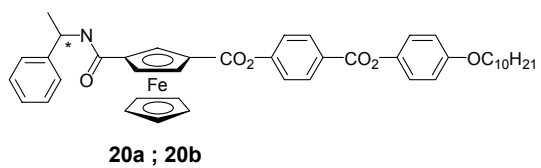
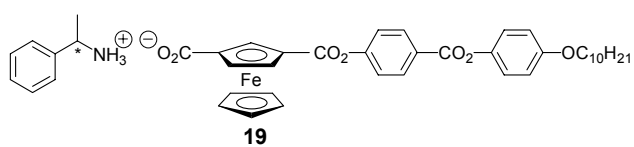
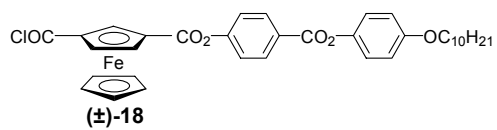
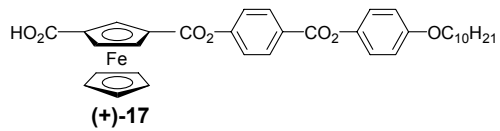
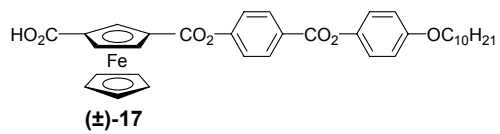
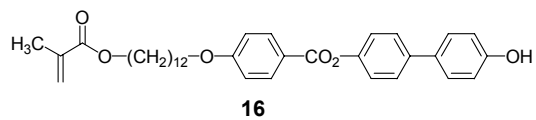
Longueur de la cuve : $l = 1 \text{ cm}$

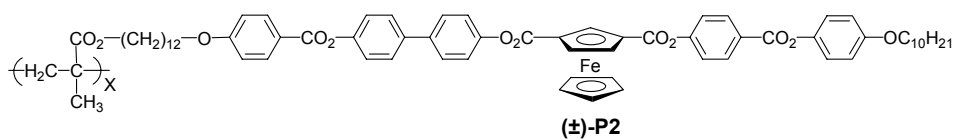
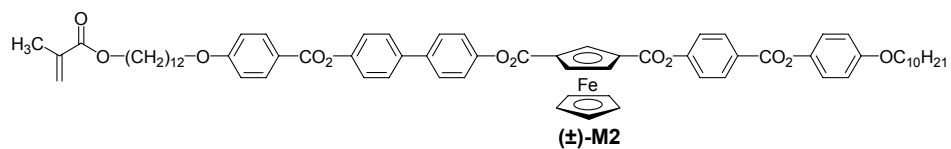
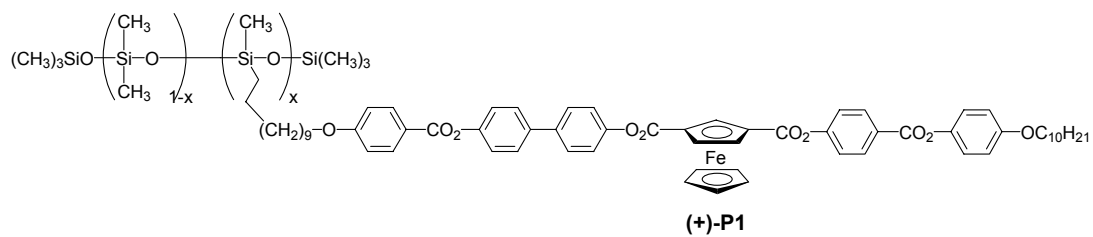
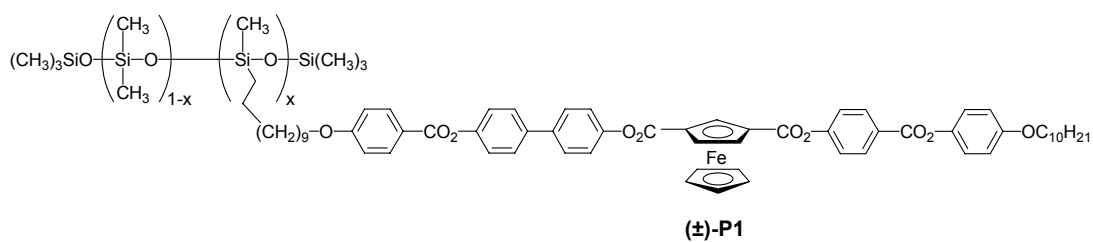
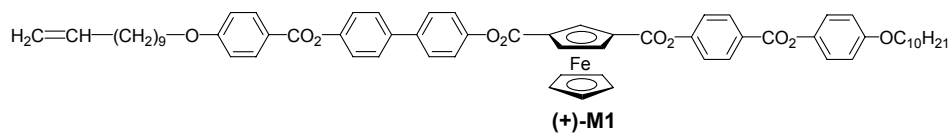
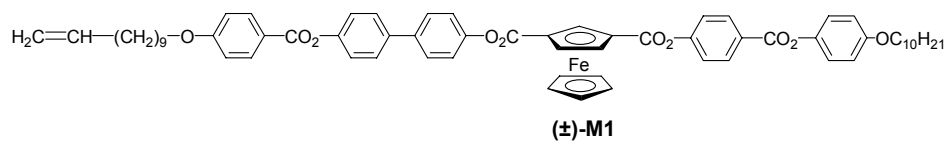
λ_{max} [nm]	θ [m°]	$\Delta\varepsilon$ [m°·l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
360,5	4,2579	+1,95

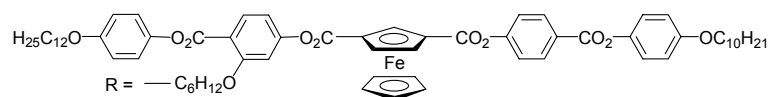
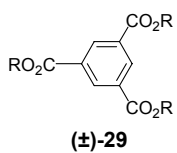
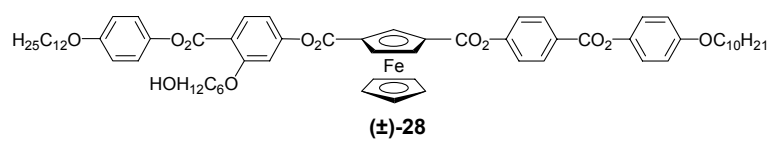
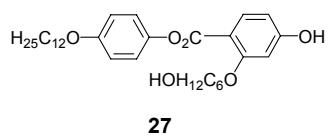
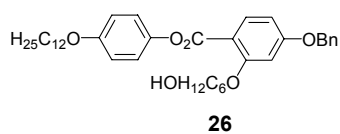
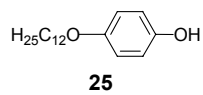
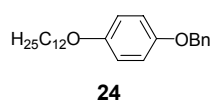
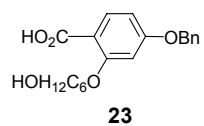
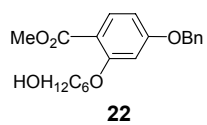
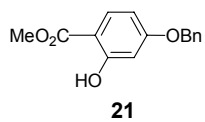
9.4 Composés synthétisés

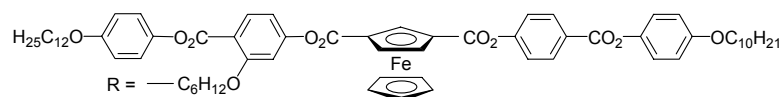
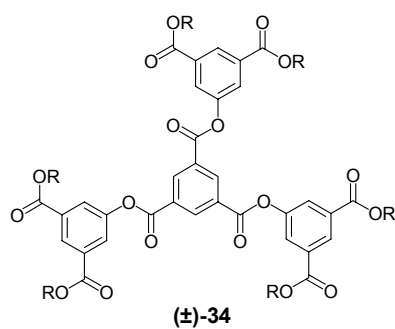
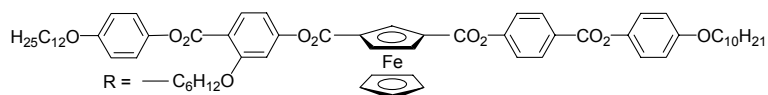
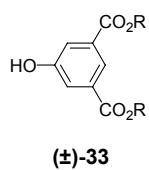
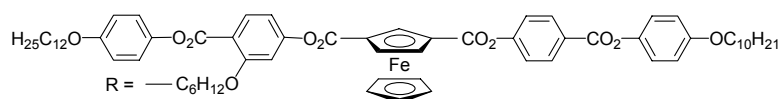
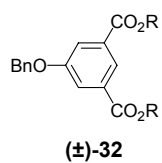
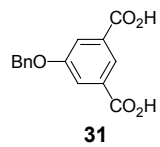
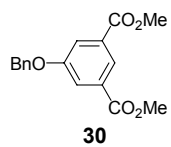


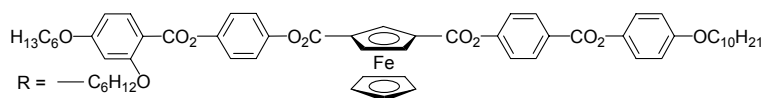
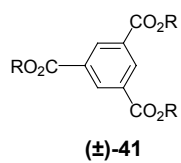
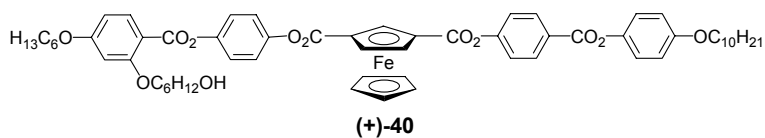
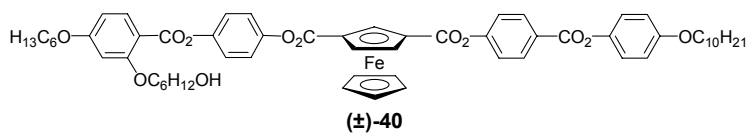
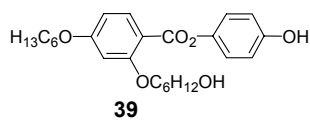
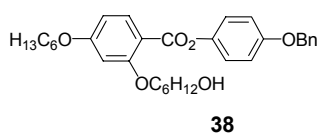
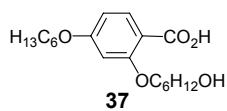
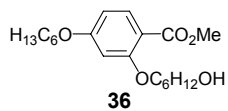
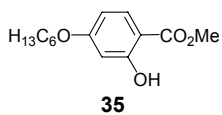


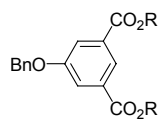
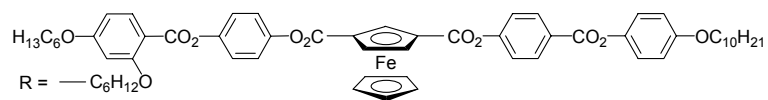
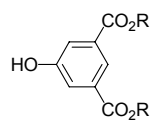
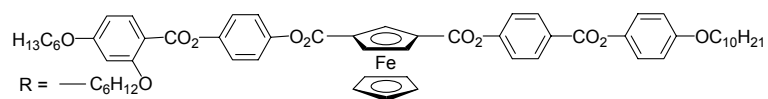
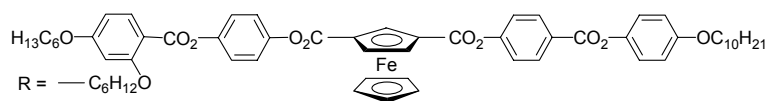
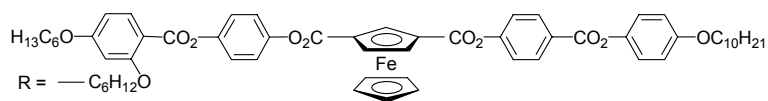


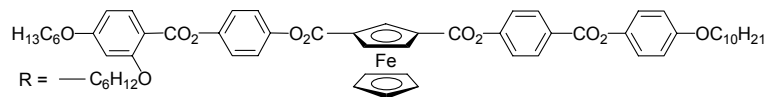
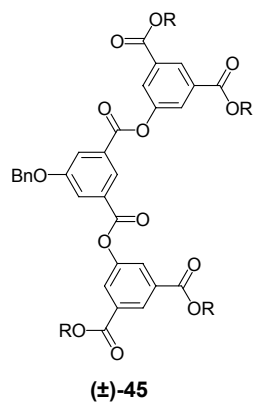
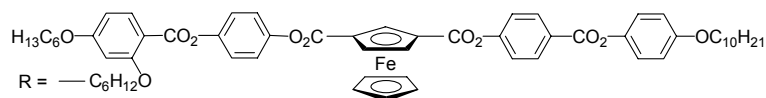
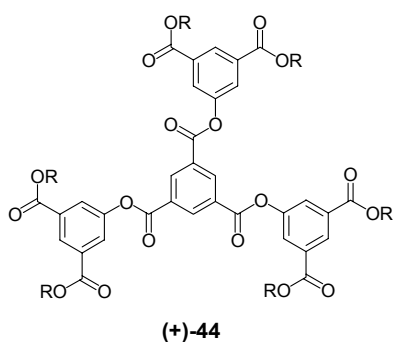
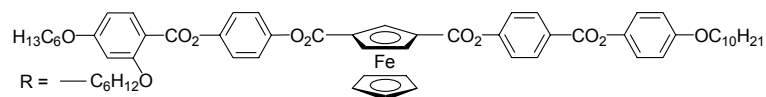
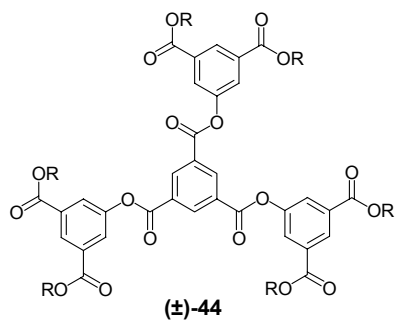


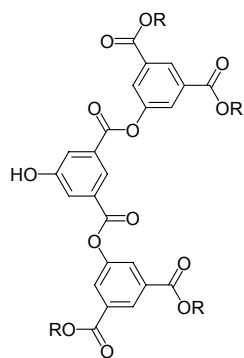
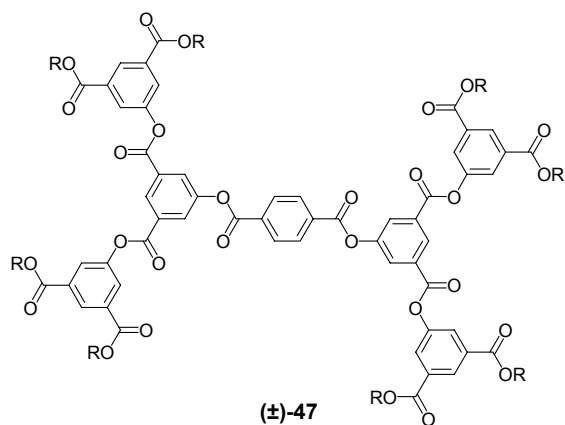
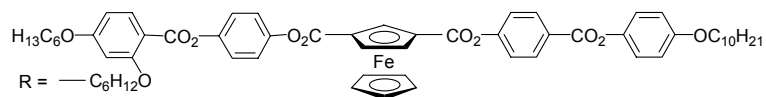
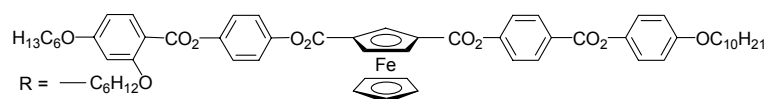


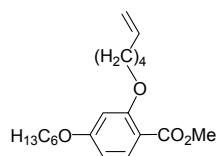




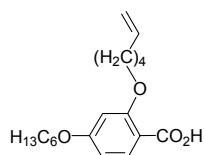
**(±)-42****(+)-42****(±)-43****(+)-43**



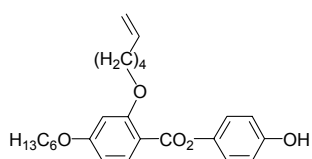
**(±)-46****(±)-47**



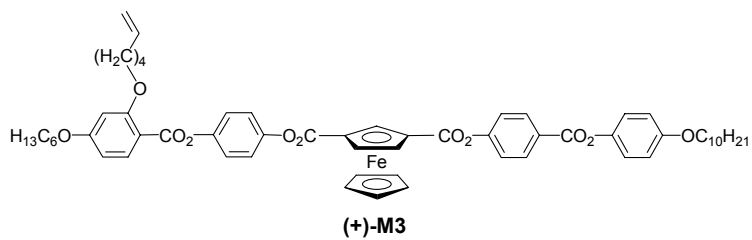
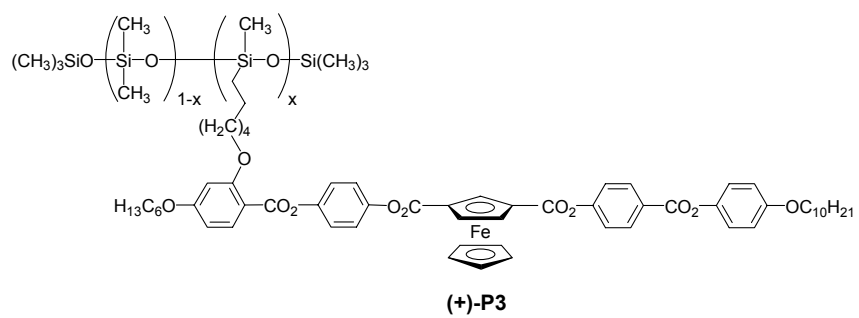
48



49



50

**(+)-M3****(+)-P3**