

UNIVERSITE DE NEUCHÂTEL
FACULTE DES SCIENCES

MATÉRIAUX MÉSOMORPHES
DU FULLERÈNE ET DU FERROCÈNE :

Synthèse, propriétés et organisation supramoléculaire

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

par

Michaël EVEN

Chimiste diplômé de l'Université de Rennes I

Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel

Mai 2000

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Matériaux mésomorphes du fullerène et du ferrocène: synthèse, propriétés et organisation supramoléculaire

de M. Michaël Even

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ 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 5 juin 2000

Le doyen:



J.-P. Derendinger

A mes parents,
Aux Marcel,
A Tugdual et Marie,
Aux miens.

Ce travail a été effectué sous la direction du Prof. Robert Deschenaux entre septembre 1996 et mai 2000 à l'Institut de Chimie de Neuchâtel.

J'aimerais remercier le

Prof. Robert Deschenaux

mon directeur de thèse, pour sa confiance, sa disponibilité, pour m'avoir laissé une grande liberté dans mon travail et pour m'avoir offert l'opportunité de travailler dans son groupe.

Je remercie également le Dr. Daniel Guillon et le Prof. Georg Süss-Fink d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

Je remercie le Dr. Daniel Guillon de m'avoir accueilli dans son groupe G.M.O. Institut de Physique et Chimie des Matériaux à Strasbourg pour effectuer les mesures de diffraction des rayons X de mes produits. Je remercie également le Dr. Benoît Heinrich pour sa disponibilité et ses précieux conseils.

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

Je remercie Blaise Dardel qui a participé à cette thèse pendant son travail de diplôme.

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

Ac	Acétyl
AcOEt	Acétate d'éthyle
Bn	Benzyl
BuLi	Butyllithium
C ₆₀	Fullerène[60]
CC	Chromatographie sur colonne
Chol	Cholestérol
ϵ	Coefficient d'extinction molaire
Cp	Cyclopentadiényle
Cr	Phase cristalline
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimide
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DSC	Calorimétrie à balayage différentiel
EtOH	Ethanol
F	Point de fusion
Fc	Ferrocène et unité ferrocényle
g	Etat vitreux
GPC	Chromatographie d'exclusion stérique
I	Phase isotrope
λ	Longueur d'onde
N	Phase nématique
N*	Phase nématique chirale
NEt ₃	Triéthylamine
Ph	Phényl
4-PPY	4-pyrrolidino pyridine
R _f	Indice de rétention
RMN	Résonance magnétique nucléaire
S _A	Phase smectique A
S _C	Phase smectique C
THF	Tétrahydrofurane

MATÉRIAUX MÉSOMORPHES DU FULLÈRENE ET DU FERROCÈNE :

Synthèse, propriétés et organisation supramoléculaire

Chapitre I Introduction

1.	Généralités sur les cristaux liquides	2
1.1.	Notion d'ordre	2
1.2.	Cristaux liquides thermotropes	2
1.2.1.	Classification	2
1.2.2.	Structure des mésogènes	2
1.3.	Mésophases thermotropes	4
1.3.1.	Phase nématique	4
1.3.2.	Phases smectiques	5
1.3.3.	Phases colonnaires	6
2.	Le ferrocène dans les métallomésogènes	6
2.1.	Composés de faibles masses moléculaires	7
2.2.	Composés macromoléculaires	13
2.2.1.	Polymères à chaînes latérales	14
2.2.2.	Polymères à chaînes principales	20
2.2.3.	Dendrimères	22
3.	Fullerènes	23
3.1.	Généralités sur le fullerène	23
3.2.	La chimie du fullerène dans la conception de nouveaux matériaux	24
3.3.	Composés contenant le fullerène et le ferrocène	28
3.4.	Composés mésomorphes contenant le fullerène	30
4.	Conclusion	34

Chapitre II But du travail 35

Chapitre III Polymères mésomorphes électroactifs: polysiloxanes à chaînes principales contenant le ferrocène.

1.	Introduction	36
2.	Synthèse	38
2.1.	Monomères	38
2.1.1.	Monomères M1 et M2	38
2.1.2.	Monomère M3	40
2.2.	Composés modèles	42
2.3.	Polymères	43

3.	Propriétés mésomorphes	48
3.1.	Monomère	48
3.1.1.	Etude des propriétés thermiques et comportement mésomorphe	48
3.1.2.	Organisation moléculaire	51
3.1.2.1.	Etude du profil des diffractogrammes obtenus par rayons X	51
3.1.2.2.	Etude de la variation des distances interlamellaires en fonction de la température	52
3.1.2.3.	Calcul des volumes et des aires moléculaires en fonction de la température	52
3.2.	Composés modèles	57
3.2.1.	Etude des propriétés thermiques et comportement mésomorphe	57
3.2.2.	Organisation moléculaire	59
3.2.2.1.	Etude du profil des diffractogrammes obtenus par rayons X	59
3.2.2.2.	Etude de la variation des distances interlamellaires en fonction de la température	59
3.2.2.3.	Calcul des volumes et des aires moléculaires en fonction de la température	61
3.3.	Polymères	65
3.3.1.	Etude des propriétés thermiques et comportement mésomorphe	65
3.3.2.	Organisation moléculaire	67
3.3.2.1.	Etude du profil des diffractogrammes obtenus par rayons X	67
3.3.2.2.	Etude de la variation des distances interlamellaires en fonction de la température	68
3.3.2.3.	Calcul des volumes et des aires moléculaires en fonction de la température	70
4.	Composés oxydés	73
4.1.	Synthèse	73
4.2.	Propriétés mésomorphes	74
5.	Conclusion	77

Chapitre IV Matériaux cristaux liquides thermotropes contenant le C₆₀ et le ferrocène.

1.	Introduction	78
2.	Synthèse	80
2.1.	Composés organiques contenant un cholestérol	80
2.1.1.	Dérivé 8	80
2.1.2.	Dérivés 15 (n = 8, 12, 14)	83
2.2.	Composés contenant un ferrocène	83
2.3.	Composés contenant deux ferrocènes	86
2.3.1.	Malonates	86
2.3.2.	Dérivés du fullerène	87
2.4.	Composés dendritiques	88
2.4.1.	Coeur organique	88
2.4.2.	Branches	89
2.4.3.	Composés de la première génération	91
2.4.4.	Composés de la seconde génération	92
2.5.	Composés contenant deux unités ferrocényles trisubstitués	96
2.5.1.	Dérivés malonates Mal ₆ (n = 4, 8, 12)	96
2.5.2.	Dérivé du fullerène Full ₆	98

3.	Propriétés mésomorphes	100
3.1.	Propriétés thermiques et comportement mésomorphe	100
3.1.1.	Composés organiques contenant un cholestérol	100
3.1.2.	Composés contenant une unité ferrocényles	101
3.1.3.	Composés contenant deux unités ferrocényles	102
3.1.3.1.	Dérivés malonates	102
3.1.3.2.	Dérivés du fullerène	103
3.1.4.	Dendrimères	105
3.1.4.1.	Branches dendritiques	105
3.1.4.2.	Comparaison des trois générations de malonates	105
3.1.4.3.	Comparaison des trois générations des dérivés du fullerène	107
3.1.5.	Composés contenant deux unités ferrocényles trisubstituées	109
3.2.	Etude de l'organisation moléculaire	110
3.2.1.	Composé organique contenant un cholestérol	110
3.2.1.1.	Etude du profil des diffractogrammes obtenus par rayons X	110
3.2.1.2.	Etude de la variation des distances interlamellaires en fonction de la température et de la longueur de la chaîne aliphatique	110
3.2.1.3.	Mesures dilatométriques et calculs des aires moléculaires	112
3.2.2.	Composés 16 , 21 et Mu₁	115
3.2.2.1.	Etude du profil des diffractogrammes obtenus par rayons X	115
3.2.2.2.	Etude de la variation des distances interlamellaires en fonction de la température	116
3.2.2.3.	Hypothèse sur l'arrangement des molécules en fonction de la température	117
3.2.2.4.	Calculs des volumes et des aires moléculaires	118
3.2.3.	Dérivés du fullerène	124
3.2.3.1.	Etude du profil des diffractogrammes obtenus par rayons X	124
3.2.3.2.	Etude de la variation des distances interlamellaires en fonction de la température	124
4.	Conclusion	129
Chapitre V	Conclusion et perspectives	130
Chapitre VI	Partie expérimentale	132
Chapitre VII	Bibliographie	175
Annexes		181

Chapitre I

Introduction

La découverte du premier composé cristal liquide est attribuée au botaniste autrichien Reinitzer [1]. En 1888, en observant un dérivé du cholestérol, il s'aperçoit que celui-ci présente deux points de fusion. Dans un premier temps, le solide fond à 145.5 °C pour donner un liquide opaque puis, à 178.5°C, apparaît un liquide transparent. Il envoie alors ses échantillons au physicien allemand Lehmann. Ce dernier les observe au moyen d'un microscope à lumière polarisée, et s'assure que le produit opaque présente bien une phase uniforme. Remarquant que le composé possède à la fois la fluidité des liquides et la biréfringence des solides, il propose de le nommer cristal liquide [2].

A la fin des années 50, la recherche sur les cristaux liquides a connu un essor impressionnant, et est devenue un secteur pluridisciplinaire qui intéresse chimistes, physiciens, biologistes et mathématiciens. Ces trente dernières années, les cristaux liquides ont trouvé leur place dans de nombreuses applications. Ils sont utilisés dans notre vie quotidienne, notamment dans l'affichage (montres, jeux vidéo, écrans TV, téléphones portables).

Récemment, Goodby [3] affirmait, lors d'une célébration en l'honneur de Gray, l'un des précurseurs dans la technologie des cristaux liquides, que le premier afficheur inventé dans les années 60 était le point de départ d'une activité industrielle représentant plusieurs milliards de dollars dans les années 90.

1. Généralités sur les cristaux liquides

1.1. Notion d'ordre

Les solides et les liquides sont deux états de la matière qui se différencient par l'organisation des molécules.

L'état cristallin est l'état le plus organisé; il est caractérisé par un ordre tridimensionnel de position et d'orientation. Les molécules occupent une position précise, et sont orientées suivant une direction bien spécifique. L'état liquide est moins organisé, les molécules ont perdu l'ordre de position et l'ordre d'orientation. Elles peuvent bouger dans toutes les directions de l'espace. L'état liquide est appelé état isotrope.

Les cristaux liquides (mésogènes) sont des composés qui présentent des phases intermédiaires (mésophases) entre l'état solide et l'état liquide. Ils sont également appelés "solides désordonnés" ou "liquides ordonnés".

1.2. Cristaux liquides thermotropes

1.2.1 Classification

Les cristaux liquides sont généralement regroupés en deux familles: les thermotropes et les lyotropes. Les moyens utilisés pour détruire l'ordre associé à l'état solide diffèrent dans les deux cas. Pour les cristaux liquides thermotropes, c'est la chaleur qui occasionne les transitions d'un état à l'autre. Alors que pour les cristaux liquides lyotropes, la génération des mésophases dépend du solvant et de la concentration.

1.2.2. Structure des mésogènes

La symétrie des mésophases thermotropes a longtemps été associée à la structure des molécules. Pendant de nombreuses années, la structure ellipsoïdale était la seule prise en compte. Les mésogènes sont formés d'une partie aromatique rigide sur laquelle sont connectées des chaînes aliphatiques flexibles à chaque extrémité, ou une chaîne aliphatique sur l'une des extrémités et un groupement polaire sur l'autre (Figure 1.). Ces molécules sont

appelées mésogènes calamitiques et les mésophases générées sont du type nématique ou lamellaire.

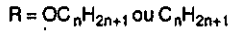
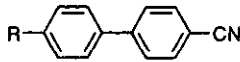
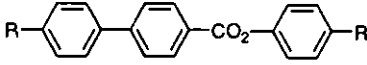


Figure 1. Exemples de mésogènes calamitiques.

Ces dernières années, la recherche de nouvelles structures de molécules a permis de découvrir les phases colonnaires. Ce nouveau type de phase a été observé pour la première fois avec des molécules ayant une forme de disque [4]: un corps aromatique est substitué de plusieurs chaînes aliphatiques (Figure 2.).

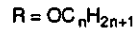
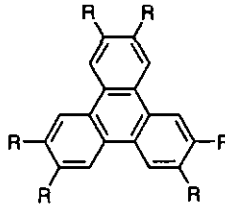
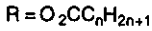
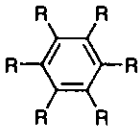


Figure 2. Exemples de mésogènes discotiques.

Avec les études de macromolécules, d'autres types de structures sont apparus. Ces études sur les polymères [5] et les dendrimères [6] mésomorphes ont montré qu'il est possible d'obtenir les mêmes types de phases avec des matériaux macromoléculaires qu'avec des molécules de faibles masses.

La structure des molécules a donc une importance primordiale sur le type de mésophases. Il faut tout de même souligner que des phases similaires peuvent être générées par des composés très différents, et qu'un composé peut présenter plusieurs phases; on parle alors de polymorphisme.

1.3. Mésophases thermotropes

Sous l'action de la chaleur, un composé mésomorphe thermotrope présente une ou plusieurs phases. En ce qui concerne la stabilité thermodynamique des mésophases, elles peuvent être énantiotropes (elles apparaissent au chauffage et au refroidissement) ou monotropes (elles apparaissent uniquement au refroidissement).

1.3.1. Phase nématique (N)

La phase nématique est la phase la plus désordonnée de toutes les mésophases. Les molécules sont alignées selon une direction privilégiée, le directeur (n). Dans le cas des molécules calamitiques, le directeur est parallèle à l'axe longitudinal de la molécule. Alors que dans le cas des molécules discotiques, c'est l'axe transversal de la molécule qui est parallèle au directeur (Figure 3.)

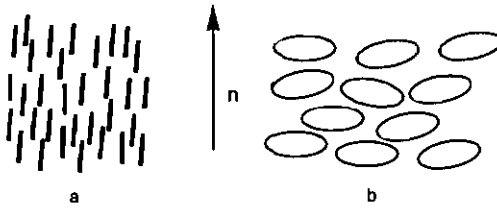


Figure 3. Représentation schématique des phases nématiques
a) molécules calamitiques, b) molécules discotiques.

1.3.2. Phases smectiques

Au chauffage, les phases smectiques apparaissent avant la phase nématique. Les molécules adoptent un arrangement lamellaire. Dans le cas d'une phase smectique A (S_A), l'orientation moyenne des axes moléculaires longitudinaux est perpendiculaire au plan des couches. Dans la phase smectique C (S_C), les molécules sont inclinées par rapport à la normale aux couches. Ces deux phases sont appelées phases lamellaires désordonnées (Figure 4.). Il existe également des phases lamellaires ordonnées (par exemple S_B , S_E , S_F); elles se différencient principalement par le degré d'ordre à l'intérieur des couches.

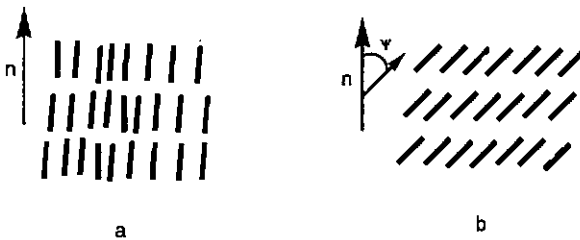


Figure 4. Représentation schématique des phases lamellaires désordonnées
a) smectique A (S_A), b) smectique C (S_C).

1.3.3. Phases colonnaires

Les molécules qui sont ou qui forment des disques sont organisées d'une manière bidimensionnelle. Elles s'organisent en colonnes, et celles-ci s'arrangent dans différentes symétries (hexagonale, rectangulaire ou oblique) (Figure 5.).

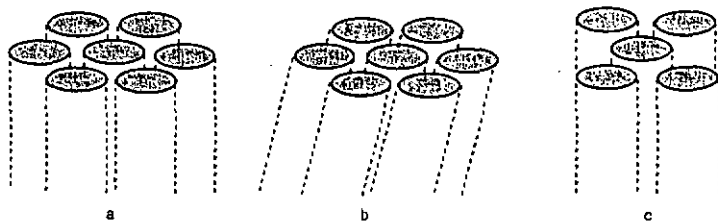


Figure 5. Représentation schématique des phases colonnaires
a) hexagonale (Col_h); b) oblique (Col_{obl}); c) rectangulaire (Col_r).

2. Le ferrocène dans les métallomésogènes

Les métallomésogènes sont des composés organométalliques ou des complexes de coordination qui présentent des propriétés mésomorphes. Depuis une vingtaine d'années, une multitude de métallomésogènes ont été proposés et étudiés [7, 8]. Aujourd'hui, l'enjeu de nombreux secteurs de recherche consiste à introduire des propriétés spécifiques dans un même matériau. La grande variété de géométrie que peuvent induire les métaux et les propriétés offertes par ceux-ci (magnétisme, conductivité, par exemple) sont intéressantes pour la préparation de nouveaux composés mésomorphes.

L'unité ferrocényle a été découverte en 1951 par Pauson et Kealy [9]. Elle est très attrayante pour ses propriétés (système rédox réversible, absorbeur de lumière UV, stabilité thermique) qui ont trouvé des applications en catalyse [10], en optique non linéaire [11] et dans l'élaboration de bio-senseurs [12].

Les cristaux liquides du ferrocène sont nombreux dans la littérature [7d]. Un des premiers métallomésogènes qui a été décrit en 1976 par Malthête et Billard [13] est une base de Schiff ferrocényle **I** (Figure 6.). Depuis, de nombreuses études ont été réalisées sur des composés de faibles masses moléculaires ainsi que sur des polymères et des dendrimères. Ci-dessous, nous présentons les composés qui nous semblent les plus intéressants.

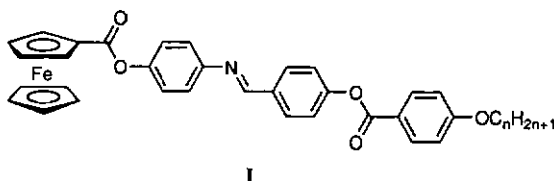
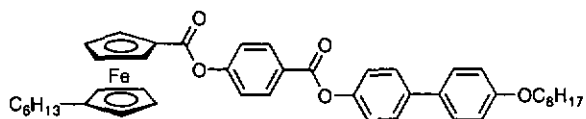


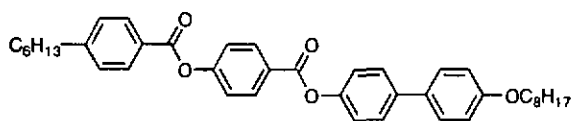
Figure 6. Base de Schiff ferrocényle étudiée par Malthête et Billard [13].

2.1. Composés de faibles masses moléculaires

Il a été démontré que les ferrocènes monosubstitués sont des matériaux peu mésomorphes [14-16] car la structure tridimensionnelle de l'entité ferrocényle déstabilise la géométrie linéaire des molécules. En 1993, Goodby et al. [17] ont comparé le mésomorphisme du composé ferrocényle **II** avec son analogue organique **III** (Figure 7.). Le ferrocène disubstitué en positions 1,1' est remplacé par le benzène disubstitué en positions 1,4. Les propriétés mésomorphes sont considérablement réduites dans le cas du composé **II**. Les deux substituants ne sont plus coplanaires à cause du caractère tridimensionnel du ferrocène, et la rotation des deux cycles cyclopentadiényles réduit la rigidité de la molécule.



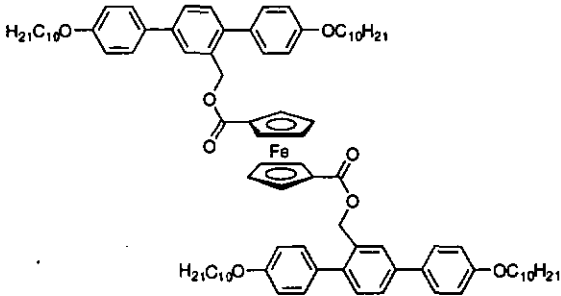
II: Cr • (N • 63) 107 • I



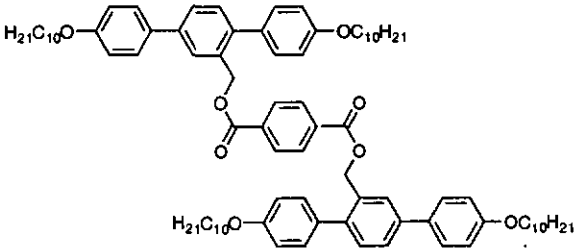
III: Cr • 138 • S_C • 176 • N • 280 • I

Figure 7. Composés étudiés par Goodby et al. [17].

Plus récemment, Tschierske et al. [18] ont constaté un comportement opposé pour des structures où le ferrocène est connecté latéralement au mésogène (Figure 8). Le ferrocène est utilisé comme espaceur entre deux parties rigides. Le composé ferrocénylé **IV** est comparé à son analogue organique **V**: une stabilisation des propriétés mésomorphes est observée pour **IV**. La baisse du point de fusion est expliquée par l'encombrement du ferrocène qui perturbe l'organisation moléculaire dans l'état cristallin.



IV: Cr • 86 • S_A • 102 • I

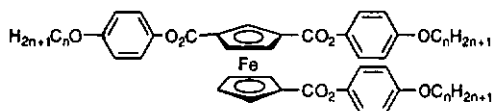


V: Cr • (S_A • 94) 132 • I

Figure 8. Composés étudiés par Tschierske et al. [18].

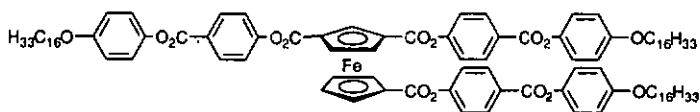
Suivant la manière dont le ferrocène est fonctionnalisé, les propriétés mésomorphes sont plus ou moins prononcées. Les travaux de Deschenaux et al. ont permis de mettre en évidence certaines tendances au niveau des relations entre la structure de l'unité ferrocényle et les propriétés mésomorphes. La synthèse des premiers composés trisubstitués en positions 1,1',3 (VI, VII et VIII) [19] a notamment permis de constater une augmentation du mésomorphisme par rapport aux ferrocènes disubstitués et monosubstitués (Figure 9). La tendance générale est l'augmentation des propriétés mésomorphes avec le nombre de substituants:

trisubstitution 1, 1', 3 > disubstitution 1, 3 > disubstitution 1, 1' > monosubstitution.



VI: (n = 14) Cr • (91 • S_C) (96 • S_A) 96 • 1

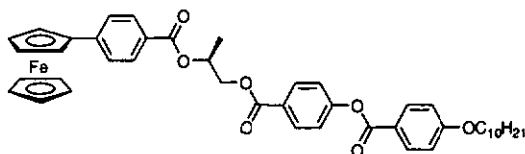
VII: (n = 16) Cr • (96 • S_C) 100 • 1



VIII: Cr • 167 • S_C • 244 • S_A • 260 • 1

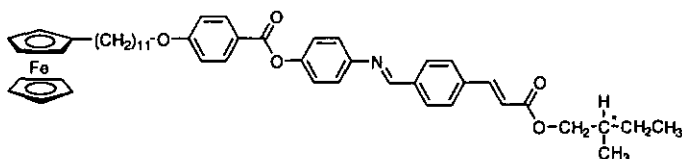
Figure 9. Ferrocènes trisubstitués étudiés par Deschenaux et al. [19].

Des ferrocènes monosubstitués ont été utilisés pour la synthèse de composés chiraux optiquement actifs. Imrie et Loubser [20] ont décrit le composé IX qui montre une phase smectique C chirale énantiotrope (Figure 10.). Plus récemment, Seshadri et Haupt. [21] ont synthétisé le composé X qui présente un mésomorphisme varié (Figure 11.), avec, pour la première fois dans le cas des métallomésogènes, la présence d'une "phase bleue" (blue phase) et d'une "phase smectique à torsion par joints de grains" (TGBA).



IX: Cr • 83 • S_C • 99 • I

Figure 10. Dérivé optiquement actif décrit par Imrie et Loubser [20].



X: Cr • 116 • S_C • 136 • S_A • 144 • TGBA • 145 • N^{*} • 158 • BP • 159 • I

Figure 11. Dérivé optiquement actif décrit par Seshadri et Haupt. [21].

Une structure originale a été décrite par Friedrichsen et Wender [22], à savoir un [3]ferrocénophane disubstitué en positions 3,3' XI (Figure 12.). Il est obtenu sous forme d'un mélange racémique (chiralité planaire); il présente une phase smectique C énantiotrope.

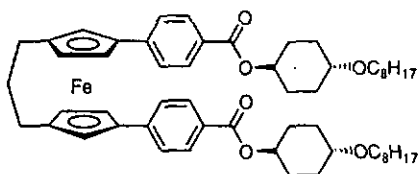


Figure 12. Dérivé ferrocénophane décrit par Friedrichsen et Wender [22].

Les premiers composés mésomorphes contenant une unité ferricinium ont récemment été obtenus. L'approche proposée par Deschenaux et al. a permis de mettre à contribution les propriétés d'oxydoréduction du ferrocène. En utilisant un ferrocène peralkylé, Schweissguth [23] a réussi à induire des propriétés mésomorphes par oxydation de l'entité ferrocényle (Figure 13). Le composé XI qui est non mésomorphe est oxydé chimiquement par le tosylate d'argent. Le composé ferricinium XII présente une phase smectique A monotrope. Un composé ferricinium analogue avec une chaîne plus longue (18 carbones) présente une phase colonnaire monotrope [24].

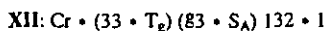
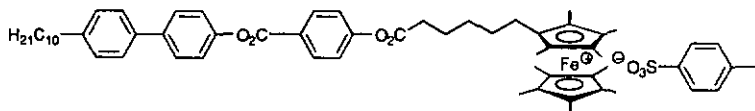
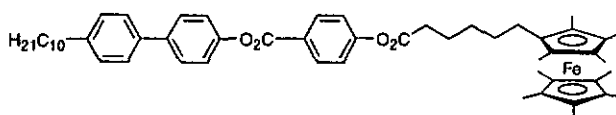


Schéma 13. Ferricinium mésomorphe décrit par Deschenaux et al. [23].

En 1998, des dérivés tétracaténaires du ferrocène ont été décrits par Deschenaux et al. [25]. Ces composés **XIII** et **XIV**, présentant des phases colonnaires hexagonales, ont été obtenus par deux approches différentes: le composé **XIII** présente une structure analogue aux composés organiques décrits par Malhête et Nguyen [26]; alors que pour le composé **XIV**, la partie rigide du mésogène résulte de la formation de liaisons hydrogènes (Figure 14).

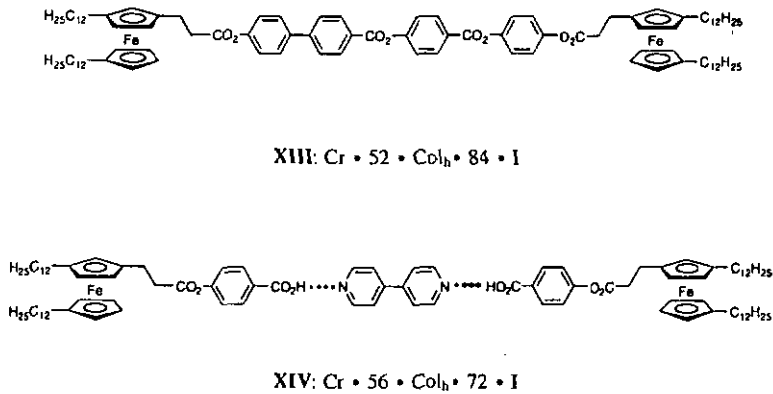


Figure 14. Composés tétracaténaires décrits par Deschenaux et al. [25].

2.2. Composés macromoléculaires

Depuis peu, le ferrocène est également intégré dans des macromolécules mésomorphes. Deux approches ont été développées pour la conception de structures polymériques. Le ferrocène a été incorporé dans des polymères à chaînes latérales ou à chaînes principales.

2.2.1. Polymères à chaînes latérales

Les premiers polymères à chaînes latérales ont été décrits en 1993 par Zentel et al [27]. Le copolymère XV contient 10% d'unité ferrocényle. Lorsque le ferrocène est oxydé par la benzoquinone en présence de H_2SO_4 , le copolymère XVI est obtenu. Il présente un comportement mésomorphe similaire au copolymère réduit (Figure 15.).

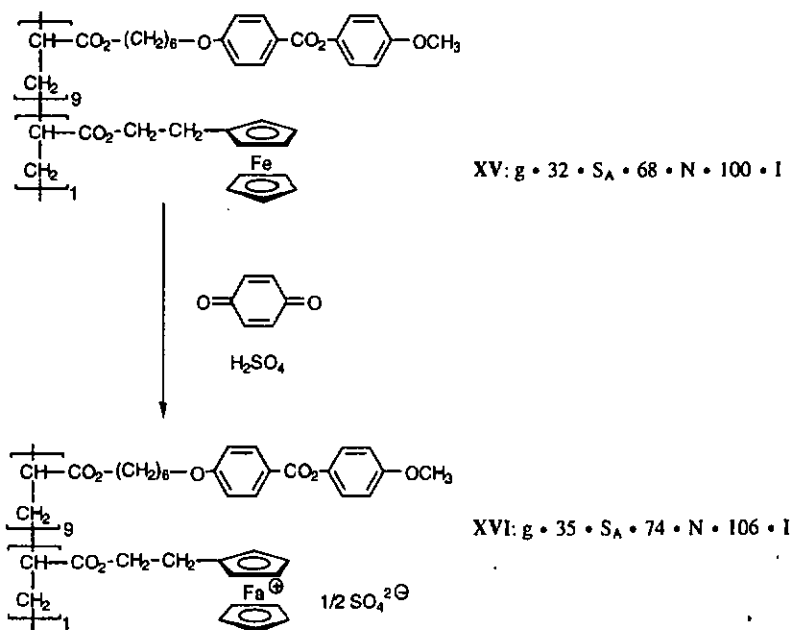
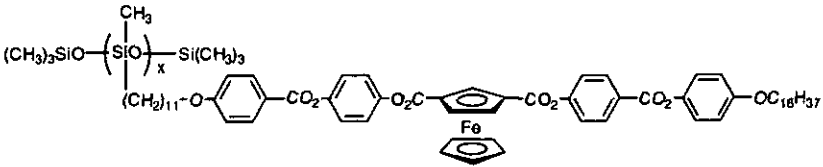
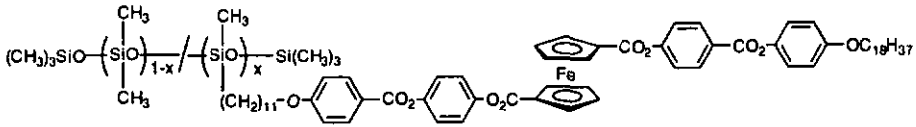


Figure 15. Polymères décrits par Zentel et al. [27].

En 1994, Deschenaux et al. [28] ont décrit la synthèse de polysiloxanes (Figure 16.). Les polymères XVII et XVIII sont obtenus par greffage d'un mésogène vinylique du ferrocène sur un squelette polyhydrosiloxane. Les composés présentent des phases lamellaires désordonnées (S_A et/ou S_C) et sont thermiquement stables. Ils présentent une bonne solubilité dans les solvants organiques usuels.



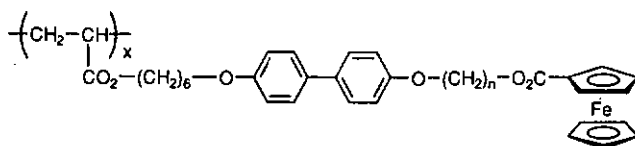
XVII: Cr • 130 • S_C • 148 • S_A • 171 • I



XVIII: Cr • 146 • S_A • 202 • I

Figure 16. Polysiloxanes décrits par Deschenaux et al. [28].

Tanaka et al. [29] ont présenté, en 1996, la synthèse de polyacrylates obtenus par polymérisation radicalaire d'un monomère contenant du ferrocène (Figure 17.). Ils ont mis en évidence la nécessité d'introduire un espaceur flexible suffisamment long entre le ferrocène et la partie rigide du mésogène. Le polymère XIX, contenant un espaceur court (6 carbones), n'est pas mésomorphe, alors que le composé XX, contenant un espaceur plus long (11 carbones), présente une phase S_C .

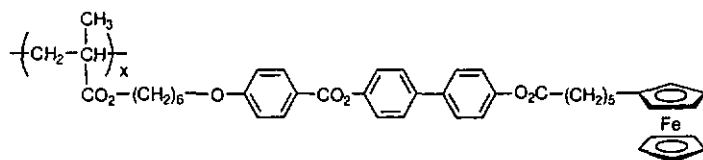


XIX: ($n = 6$) non mésomorphe

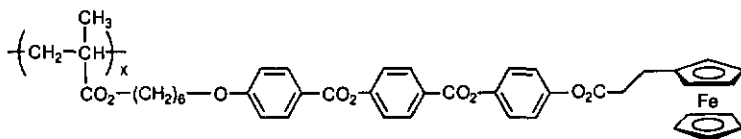
XX: ($n = 11$) g • 55 • S_C • 103 • I

Figure 17. Polyacrylates décrits par Tanaka et al. [29].

Deux composés ayant une structure similaire à celle de Tanaka ont été synthétisés par Turpin [30]. Une étude du mésomorphisme des polyméthacrylates **XXI** et **XXII** a permis de constater qu'un espaceur flexible court suffit lorsqu'un cycle aromatique supplémentaire (par rapport **XIX**) est ajouté à la partie rigide du mésogène (Figure 18.).



XXI: g • 80 • N • 201 • I



XXII: g • 50 • S_C • 175 • N • 190 • I

Figure 18. Polyméthacrylates décrits par Deschenaux et Turpin [30].

Dans son travail de thèse, Turpin [30, 31] a également décrit des polyméthacrylates contenant des unités ferrocényles disubstituées **XXIII** et **XXIV** et trisubstituées **XXV** (Figure 19.). Ces composés présentent un mésomorphisme de type lamellaire (smectique A et/ou C). L'espaceur entre le ferrocène et la partie rigide du mésogène est court (3 carbones), le ferrocène fait partie intégrante du mésogène.

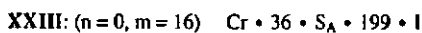
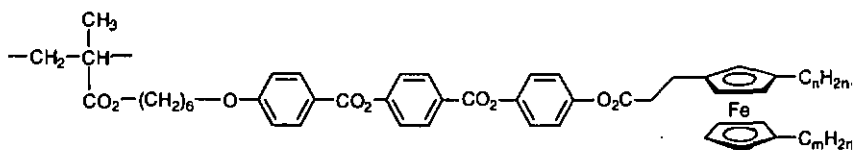
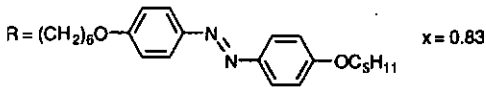
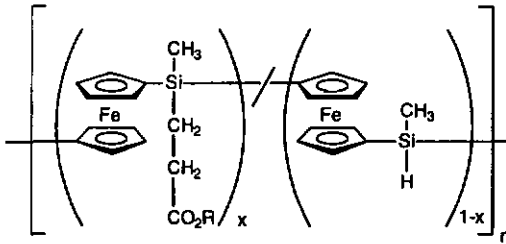
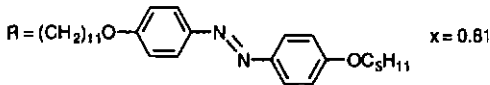


Figure 19. Polyméthacrylates décrits par Deschenaux et Turpin [30, 31].

Récemment, Manners et al. [32] ont proposé une nouvelle approche: le ferrocène est incorporé dans le squelette du polymère et les mésogènes pendants sont greffés par hydrosilylation (XXVI et XXVII) (Figure 20.).



XXVI: Cr • 36 • N • 201 • décomposition

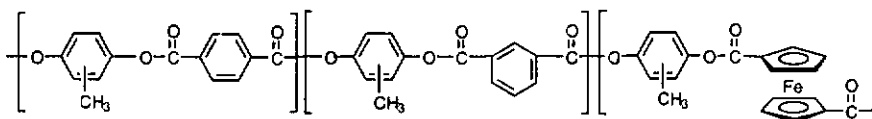


XXVII: Cr • 53 • N • 250 • décomposition

Figure 20. Polymères décrits par Manners et al. [32]

2.2.2. Polymères à chaînes principales

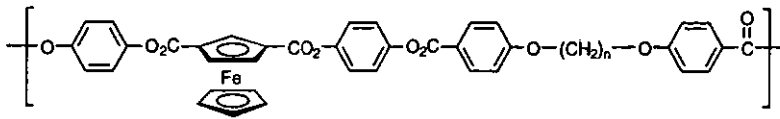
Les exemples de polymères à chaînes principales contenant du ferrocène sont nombreux dans la littérature [33], mais peu d'entre eux présentent des propriétés mésomorphes. Les premiers exemples ont été décrits par Lenz et al. [34]. Ces derniers ont synthétisé une série de copolymères **XXVIII** en variant le pourcentage du monomère ferrocényle (Figure.21). Les composés présentent des phases nématiques et se décomposent avant l'isotropisation.



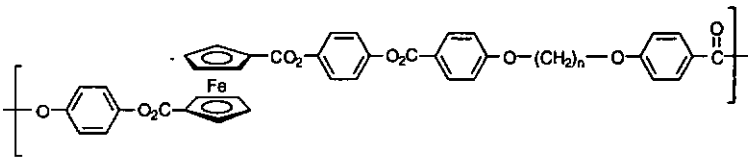
XXVIII

Figure 21. Polymères décrits par Lenz et al. [34].

D'autres polyesters ont été synthétisés par Marendaz [7d]. Malgré l'incorporation d'un espaceur flexible entre les parties rigides du mésogène, les composés sont faiblement mésomorphes. Le polyester **XXIX**, avec le ferrocène disubstitué en positions 1,3, présente une phase nématique sur une plage de 20°C; le composé **XXX** disubstitué en positions 1-1' est non-mésomorphe (Figure 22). Ces résultats sont en accord avec le mésomorphisme observé pour les composés modèles. Ils confirment le fait que les ferrocènes disubstitués en positions 1,3 sont plus favorables au développement de propriétés mésomorphes que les ferrocènes 1,1'.



XXIX: Cr • 180 • N • 200 • décomposition

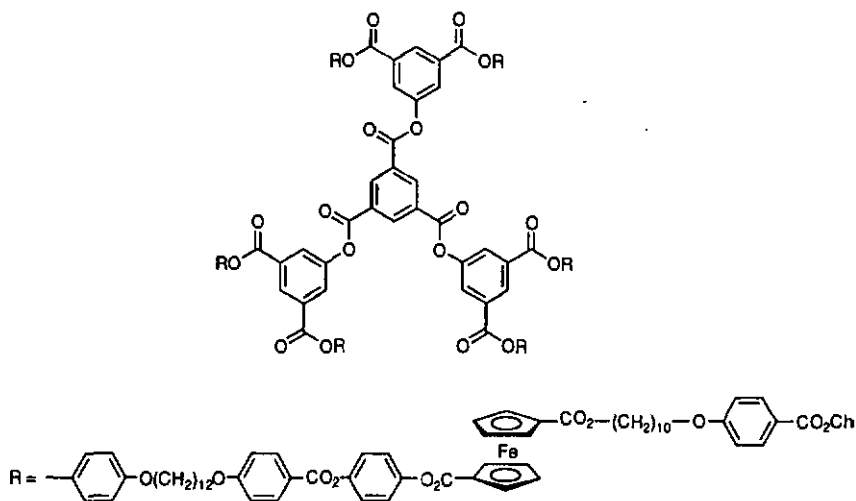


XXX: Cr • 200 • décomposition

Figure 22. Polymères décrits par Deschenaux et al. [7d].

2.2.3. Dendrimères

Les premiers dendrimères mésomorphes du ferrocène ont été synthétisés par Serrano [35, 36]. Le composé XXXI est thermiquement stable et présente une phase smectique A énantiotrope (Figure 23).



XXXI: $g \cdot 47 \cdot S_A \cdot 150 \cdot I$

Figure 23. Dendrimères décrits par Deschenaux et al. [35, 36].

3. Le fullerène

3.1. Généralités sur le fullerène

Le "buckminsterfullerène", C_{60} (Figure 24.), a été découvert par Kroto, Smalley et Curl [37] en 1985, ce qui leur a valu le prix Nobel de chimie en 1996. Cette découverte, réalisée par hasard, a généré un grand enthousiasme dans la communauté scientifique, notamment en 1990 lorsque Krätschmer et Huffman [38] ont développé une méthode pour produire le fullerène à l'échelle du milligramme. Aujourd'hui, plus de 2000 articles concernant le fullerène sont publiés chaque année.



Figure 24. [60]fullerène.

Le C_{60} est une molécule organique composée de 60 atomes de carbones arrangés en 12 pentagones et 20 hexagones. Des études cristallographiques réalisées sur le C_{60} [39] ont prouvé l'existence de deux types de liaisons: celles formant les jonctions 6,6 entre deux hexagones adjacents (1.38 Å) et les liaisons formant les jonctions 5,6 entre un pentagone et un hexagone (1.45 Å). Le C_{60} a d'abord été imaginé comme une molécule 'super aromatique', mais en fait, il possède une structure polyénique avec les doubles liaisons à l'intérieur des hexagones. La réactivité chimique du C_{60} est comparable à celle des polyoléfines pauvres en électrons.

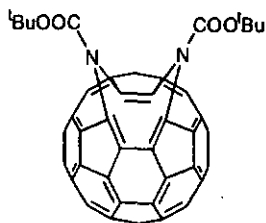
L'incorporation du C_{60} dans des assemblages moléculaires organisés présente un intérêt particulier. Ses propriétés physiques et chimiques sont exceptionnelles pour une

molécule organique [40a]. En effet, le C_{60} possède des bandes d'absorption électroniques qui s'étendent sur tout le spectre UV-visible. C'est un accepteur d'électrons (six vagues réversibles à un électron ont été obtenues par voltamétrie cyclique) [41]. Les sels formés avec les métaux alcalins (M_3C_{60}) possèdent des propriétés superconductrices. C'est également un candidat intéressant pour ses propriétés en optique non linéaire.

3.2. La chimie du fullerène dans la conception de nouveaux matériaux

Aux Etats Unis, au début des années 90, des chimistes tels que Wudl (University of California, Santa Barbara) et Diederich (University of California, Los Angeles) ont débuté des recherches sur le C_{60} . Depuis, de nombreux groupes les ont suivi. Notre objectif n'est pas d'exposer une revue sur tous les travaux réalisés sur le fullerène. Nous allons tenter de répertorier certains axes de recherche développés par les chimistes et par les biochimistes pour la conception de matériaux contenant du fullerène [40].

En 1995, Wudl, Prato et Hummelen [42] ont publié une communication qui avait pour titre: "There is a hole in my bucky" ("il ya un trou dans mon fullerène"). Derrière ce titre amusant, se cache un concept important: utiliser le C_{60} comme une grande cage de carbone que l'on pourrait ouvrir et fermer. Elle aurait alors le rôle de site d'accueil pour une autre espèce. Le premier exemple d'ouverture et de fermeture du C_{60} par voie chimique a été décrit par Hirsch et al [43b] pour le dérivé XXXII (Figure 25). Depuis la publication de ce travail, les résultats obtenus dans l'ouverture du C_{60} sont encourageants [43]. Mais pour le moment, l'encapsulation d'une espèce et la fermeture du site ne sont pas résolues.

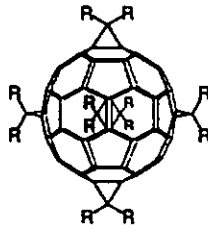


XXXII

Figure 25. Dérivé bisimino du fullerène décrit par Hirsch et al [43b].

Les premiers exemples de complexes endohédraux du fullerène ont été décrits en 1993 par Saunders et al [44]. Ce travail a démontré que pour de très hautes températures (650 °C) et à des pressions élevées (3000 atm), il est possible d'encapsuler des gaz rares (Ne, Ar, Kr, Xe) à l'intérieur de la cage.

La découverte du C₆₀ présente également un intérêt pour la chimie et la biochimie médicale [45]. Certains dérivés ont été utilisés comme inhibiteurs de protéase HIV-1 [46] ou en thérapie photodynamique [47]. Récemment, des hexa-adduits du C₆₀ XXXIII et XXXIV ont été introduits dans des membranes lipidiques [48] (Figure 26). Selon l'auteur, l'incorporation de ces dérivés dans les bicouches lipidiques pourrait apporter des propriétés intéressantes notamment pour la biocompatibilité de surface ou le transport et la libération de médicaments dans le corps humain.



XXXIII: $R = \text{CO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$

XXXIV: $R = \text{CO}_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}$

Figure 26. Dérivés du C_{60} incorporés dans des membranes lipidiques par Hirsch et al.[48].

Dans le domaine des couches minces, l'activité scientifique est également très importante. Par un traitement de surface, il serait possible de transférer les propriétés du C_{60} à des matériaux. Ce traitement de surface pourrait être utilisé pour le dépôt de couches actives sur des microsenseurs et sur des matériaux électroniques [49]. L'auto-assemblage de monocouche (SAM) et les films de Langmuir-Blodgett (LB) sont utilisés afin d'obtenir des structures où l'organisation est contrôlée [40e, 50].

L'auto-assemblage de monocouches est obtenu par adsorption de molécules sur une surface. Les molécules sont adsorbées chimiquement et elles s'organisent d'elles mêmes pour former une monocouche. Mirkin et al. [51] ont décrit un exemple où les molécules sont adsorbées sur une surface Au/mica et s'auto-assemblent en monocouche (Figure 27). L'auteur affirme que le C_{60} domine la structure de la molécule et dirige l'auto-assemblage.

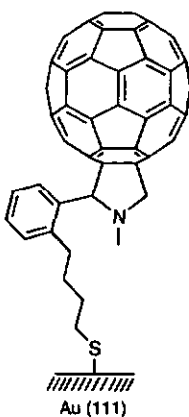
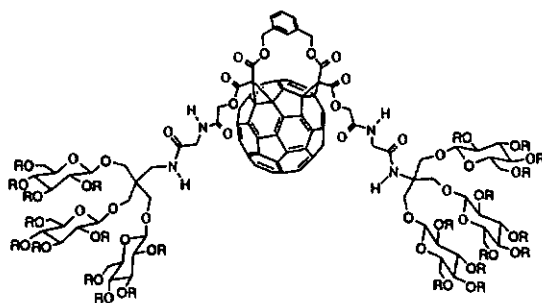


Figure 27. Exemple de SAM décrit par Mirkin et al. [51].

Dans le cas des monocouches de Langmuir, il est important de pouvoir accéder à des couches uniformes. Le C₆₀ pur a tendance à former des agrégats à l'interface eau-air, il est donc impossible de préparer des couches monomoléculaires à partir du C₆₀ et les films formés sont irréguliers. Pour résoudre ce problème, des dérivés amphiphiles du fullerène ont été préparés en additionnant des groupements hydrophiles sur le fullerène. Le composé XXXV décrit par Diederich et al [50b] a été préparé par addition d'un glycodendron sur le C₆₀ (Figure 28.). Les couches formées à l'interface eau-air sont monomoléculaires et stables.



R = Ac

XXXV

Figure 28. Dérivé amphipile du fullerène utilisé par Diederich et al. [50b] dans la préparation de monocouches de Langmuir.

3.3. Composés contenant le fullerène et le ferrocène

La combinaison du C_{60} avec d'autres espèces électroactives est un secteur très exploré [52]. L'enjeu en est la conception de composants électroniques moléculaires, tout particulièrement pour des applications dans la photosynthèse artificielle.

En 1997, Prato et al. [53] ont réalisé une étude sur des composés fulléropyrrolidines contenant le ferrocène. Après photoinduction, un transfert électronique a été observé entre le ferrocène et le C_{60} pour les composés XXXVI-XXXIX (Figure 29.). La photoexcitation du C_{60} réalisée à 532 nm donne l'état excité singulet du C_{60} . Ce dernier est réduit par le ferrocène via un transfert d'électron intramoléculaire. Ce transfert électronique a lieu à travers les liaisons pour les composés XXXVI et XXXVII; pour XXXVIII et XXXIX, c'est la formation d'un 'exiplexe' éphémère intramoléculaire qui permet le transfert électronique (Figure 30.). Pour les composés XXXVI et XXXVII, une recombinaison rapide de charge ne permet

pas la détection d'un état de charges séparées. Par contre, les composés **XXXVIII** et **XXXIX** contenant un pont hydrocarbure saturé ont des états de charges séparées avec une durée de vie suffisamment longue pour être détectés dans des solvants polaires.

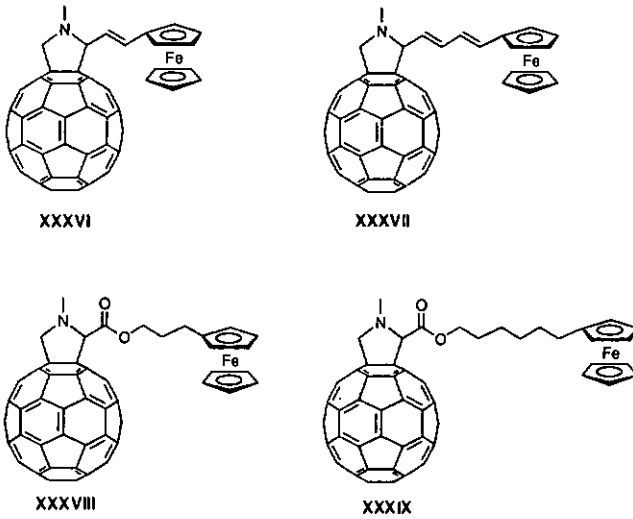


Figure 29. Dérivés contenant le C₆₀ et le ferrocène décrits par Prato et al. [53].

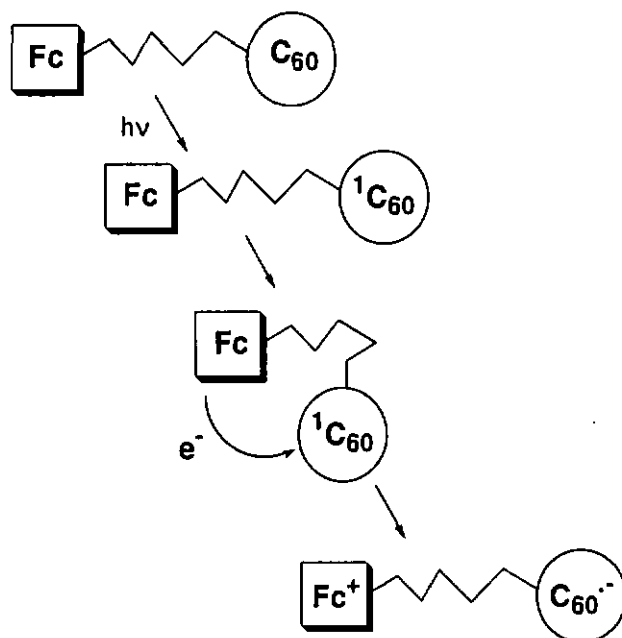


Figure 30. Représentation schématique du transfert électronique intramoléculaire pour les composés XXXVIII et XXXIX.

3.4. Composés mésomorphes contenant le fullerène

Le premier composé mésomorphe contenant du C_{60} a été décrit en 1996 par Deschenaux et Chuard [54]. Le concept développé pour l'obtention du composé XXXXII est d'incorporer le C_{60} à un dérivé malonate mésomorphe. La structure tridimensionnelle et volumineuse du C_{60} n'est pas favorable au développement de mésophases. Le malonate XXXX a donc été préparé en utilisant le cholestérol qui est un fort promoteur de propriétés mésomorphes. Une chaîne flexible a été utilisée pour

éloigner le cholestérol du C_{60} . Les interactions entre mésogènes voisins sont ainsi favorisés.

Selon une procédure décrite dans la littérature [55], le bromo-malonate **XXXX** est additionné sur le C_{60} pour obtenir le dérivé méthano-fullerène **XXXXII** (Schéma 1.). Ce dernier est purifié par colonne chromatographique (gel de silice, éluant: toluène). Il possède une bonne stabilité thermique (aucune décomposition n'est observée avant 280°C) et présente une phase monotrope smectique A de 190°C à 140°C .

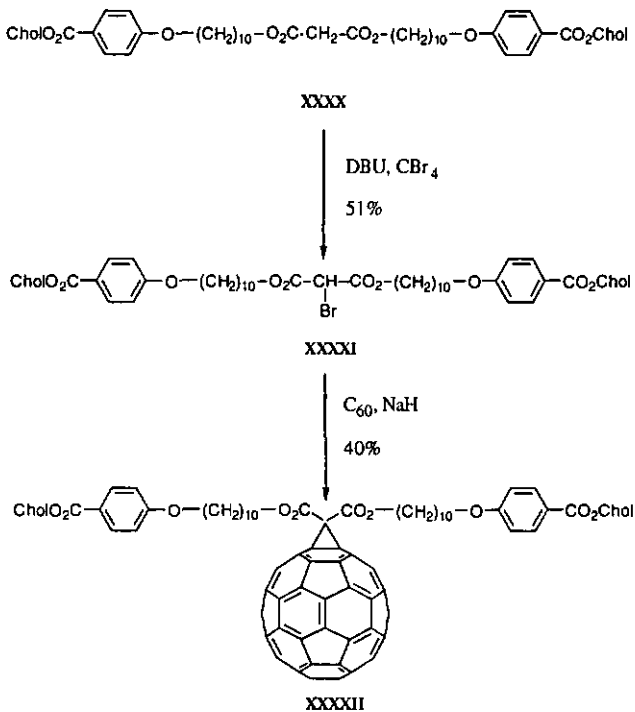


Schéma 1. Synthèse du premier composé mésomorphe contenant le C_{60} décrite par Deschenaux et Chuard [54].

En 1997, un dérivé du C_{60} contenant un groupement mésogène a été décrit par Delhaes et al. [56]. Le composé **XXXXIII** contient une partie rigide (quatre cycles aromatiques) et une partie flexible (trois chaînes aliphatiques) (Figure 31.).

Ce dernier a été observé au microscope à lumière polarisée. Un liquide très visqueux apparaît à 105 °C et l'isotropisation serait détectée à 240 °C. Les auteurs affirment qu'aucune texture biréfringente ne permet de conclure à l'existence d'une mésophase. Ils envisagent de réaliser une étude de ce composé par diffraction des rayons X.

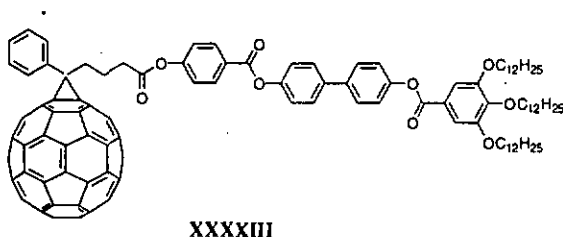


Figure 31. Dérivé du fullerène décrit par Delhaes et al. [56].

En 1999, un dérivé hexa-adduits du C_{60} a été décrit par Deschenaux, Hirsch et al. [57]. Le C_{60} est additionné sur le dérivé malonate **XXXXIV** pour obtenir le composé **XXXXV** (Schéma 2.). Le dérivé malonate présente une phase monotrope nématique de 87 °C à 57 °C. Le dérivé mono-adduit n'est pas mésomorphe. Par contre, le dérivé hexa-adduit **XXXXV** présente une phase énantiotrope smectique A entre 80 °C et 133 °C.

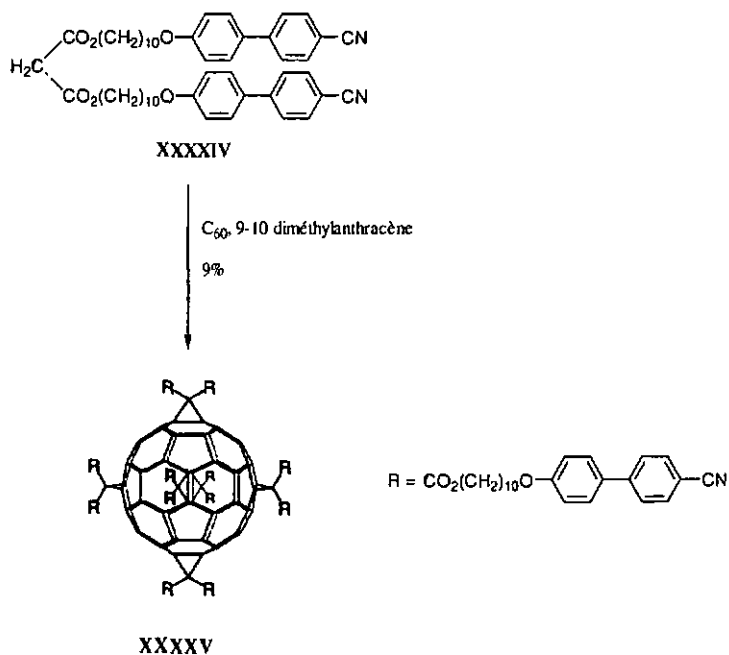
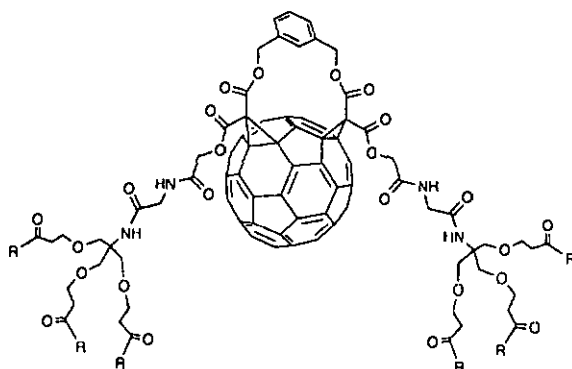


Schéma 2. Synthèse d'un dérivé mésomorphe hexa-adduit du C_{60} décrite par Deschenaux, Hirsch et al. [57].

En 2000, un composé mésomorphe dendritique a été décrit par Diederich et al. [58]. Comme le composé XXXXV, le dérivé dendritique XXXXVI contient des mésogènes cyanobiphényles (Figure 32.). Ce dernier présente une phase énantiotrope entre 33 et 70 °C. Les textures biréfringentes observées au microscope à lumière polarisée n'ont pas permis d'identifier la mésophase.



XXXXVI

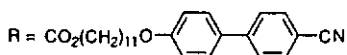


Figure 32. Dérivé dendritique mésomorphe décrit par Diederich et al. [58].

4. Conclusion

Ces dernières années, un intérêt particulier a été porté aux composés mésomorphes du ferrocène. De nombreuses structures ont été développées afin de comprendre le rôle du ferrocène dans l'organisation moléculaire. Les propriétés intrinsèques du ferrocène ont été exploitées pour les composés mésomorphes. Par exemple, nous avons vu qu'il est possible d'induire des propriétés magnétiques et mésomorphes en oxydant l'unité ferrocényle [23, 24]. Ces composés sont des commutateurs électroactifs.

La préparation de composés mésomorphes contenant le C_{60} et le ferrocène présente un intérêt pour la conception de nouveaux matériaux. Le transfert électronique photoinduit qui a été observé pour les dérivés décrits par Prato et al. [53] est intéressant. Il pourrait être exploité pour moduler les propriétés mésomorphes par irradiation du C_{60} et pour l'élaboration de commutateurs optiques.

Chapitre II

But du travail

Le but de cette thèse est l'étude de matériaux mésomorphes du fullerène[60] (C_{60}) et du ferrocène. Deux axes sont développés dans ce travail:

Le premier axe développé porte sur l'étude de polysiloxanes mésomorphes à chaînes principales contenant le ferrocène.

Dans un premier temps, notre objectif a été de préparer des polymères présentant une bonne stabilité thermique ce qui n'est pas le cas des polyesters (seuls polymères mésomorphes à chaînes principales du ferrocène connus au début de ce travail) décrits dans la littérature [7d, 31]. La méthode choisie est la polyaddition de monomères bifonctionnels faisant intervenir une réaction d'hydrosilylation entre une fonction vinylique (présente sur le ferrocène) et une fonction silane. La préparation de monomères, composés modèles et polymères a pour but d'étudier les relations *structure/propriétés mésomorphes* de tels matériaux.

Dans un second temps, notre objectif a été d'utiliser les propriétés d'oxydoréduction du ferrocène pour induire ou moduler les propriétés mésomorphes de ces nouveaux polymères. Nous avons oxydé chimiquement le polymère mésomorphe présentant les températures de transition de phases les plus basses pour éviter les problèmes de décomposition thermique.

Le second axe développé porte sur l'étude de composés contenant le C_{60} et le ferrocène.

Cette étude s'inscrit dans la continuité du concept développé au laboratoire par Chuard [54]. Le premier composé mésomorphe du C_{60} a été préparé en additionnant le C_{60} à un malonate contenant deux cholestérols qui sont de forts promoteurs de propriétés mésomorphes.

Dans un premier temps, notre objectif a été d'étendre ce concept à des composés contenant le C_{60} et le ferrocène. De tels composés laissent entrevoir des propriétés intéressantes: le transfert d'électron photoinduit décrit par Prato [53] pourrait être exploité pour moduler les propriétés mésomorphes.

Dans un second temps, notre objectif a été d'étendre le concept à des structures dendritiques afin d'étudier les relations *structure/propriétés mésomorphes* en fonction du degré de ramification.

Chapitre III

Polymères mésomorphes électroactifs: polysiloxanes à chaînes principales contenant le ferrocène.

1. Introduction

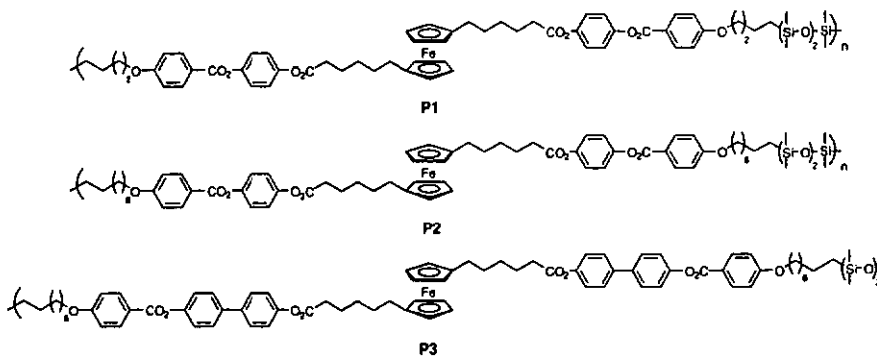
Le concept développé dans ce chapitre est l'incorporation du ferrocène dans l'architecture de polymères à chaînes principales et d'utiliser les propriétés d'oxydoréduction de l'unité ferrocényle pour induire et/ou moduler les propriétés mésomorphes des polymères.

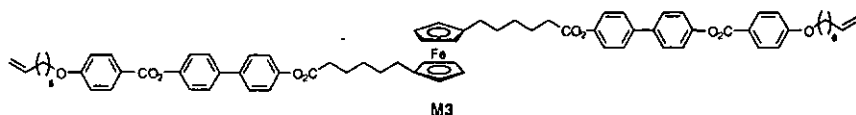
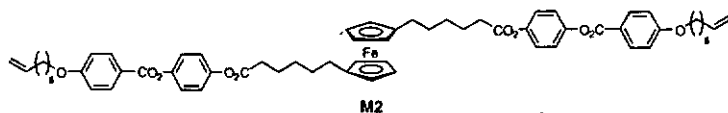
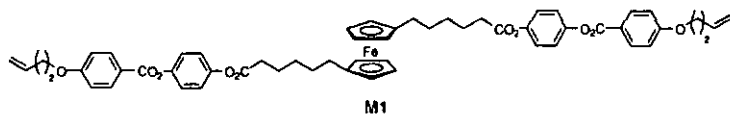
L'intérêt d'utiliser les propriétés d'oxydoréduction du ferrocène dans les composés mésomorphes a été mis en évidence par Schweissguth [23, 24, 59] pour des composés de faibles masses moléculaires. Ces travaux ont montré l'importance de certains paramètres structuraux pour l'élaboration de composés mésomorphes: la nature de l'unité ferrocényle, le contre-anion et le nombre de cycles aromatiques de la partie rigide sont des facteurs importants pour l'obtention de composés mésomorphes thermiquement stables.

La première partie de notre travail a été l'élaboration de polymères mésomorphes à chaînes principales. Notre objectif a été d'accéder à des composés ayant une bonne stabilité thermique et possédant des températures de transitions de phases proches de la température ambiante, ce qui n'est pas le cas pour les polyesters décrits en introduction [7d, 34].

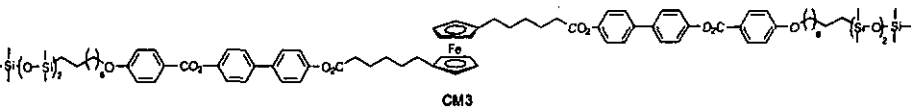
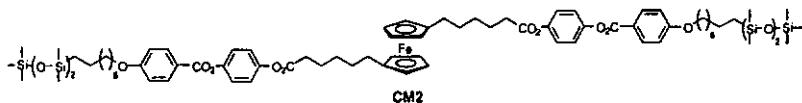
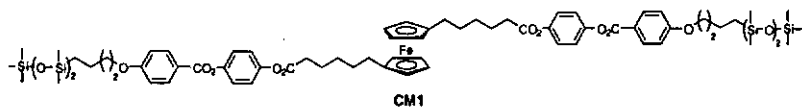
Le choix d'incorporer des groupements siloxanes dans le squelette du polymère a été motivé par des études antérieures réalisées sur des polysiloxanes à chaînes principales mésomorphes [60]. Ces travaux ont montré que l'utilisation d'espaces siloxanes permet d'abaisser considérablement les températures de transitions.

Nous avons préparé une série de trois polymères, en modifiant le nombre de cycles aromatiques de la partie rigide du mésogène et la longueur de l'espaceur flexible entre le groupement siloxane et la partie rigide. L'objectif de ces modifications est d'accéder à des composés mésomorphes en cherchant le bon compromis entre la rigidité et la flexibilité de la molécule. Nous avons choisi de synthétiser et d'étudier les polysiloxanes **P1**, **P2** et **P3**. Ceux-ci ont été préparés à partir des monomères **M1**, **M2** et **M3** et du 1,1,3,3,5,5-hexaméthyltrisiloxane.

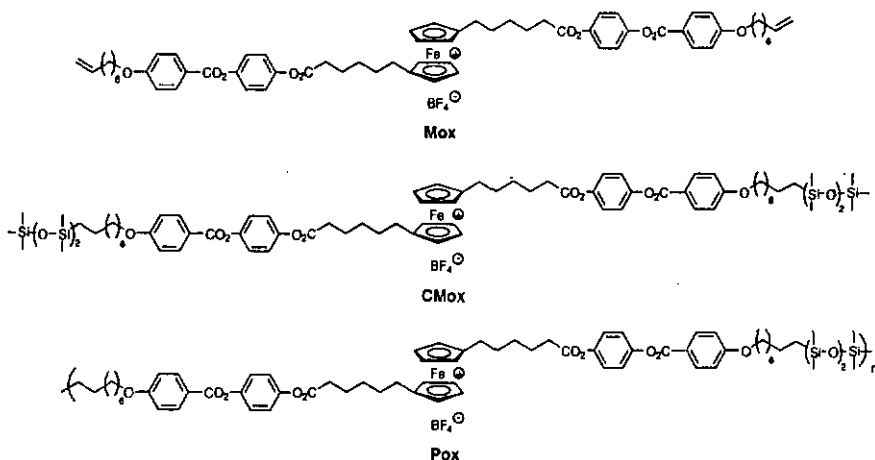




Les composés modèles **CM1**, **CM2** et **CM3** ont été synthétisés à partir des monomères **M1**, **M2** et **M3** et du 1,1,1,3,3,5,5-heptaméthyltrisiloxane. La mise au point de la synthèse et de la purification de ces produits a été utile pour l'obtention des polymères. Ils permettent également de mieux comprendre l'organisation moléculaire des mésophases des monomères et des polymères



La seconde partie de ce travail a été d'oxyder un des trois polymères et d'étudier l'évolution des propriétés mésomorphes. Le polymère P2 a été choisi car en plus d'une bonne stabilité thermique, il présente des températures de transitions plus basses que les polymères P1 et P3. Les composés Mox, CMox et Pox ont été synthétisés à partir des composés M2, CM2 et P2.



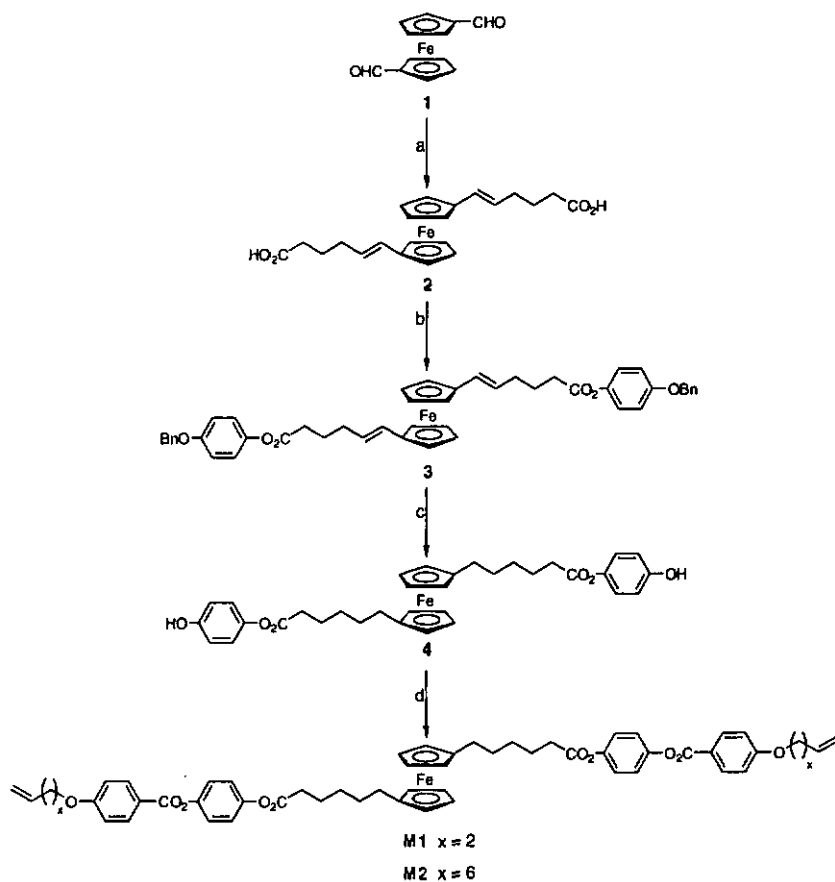
2. Synthèse

2.1. Monomères

2.1.1. Monomères M1 et M2

L'approche synthétique choisie pour l'obtention des monomères M1 et M2 est présentée sur le Schéma 1.

L'action du *tert*-butoxyde de potassium sur le bromure de (4-carboxylbutyl)triphenyl-phosphonium permet la préparation de l'ylure de phosphonium correspondant qui, lorsqu'il est engagé dans une réaction de Wittig avec le dialdéhyde 1 [61] donne le diacide 2. Ce dernier est obtenu sous forme d'un mélange de deux isomères *cis/trans* (66/34). L'estérification de 2 par l'hydroquinone monobenzyléther conduit au mélange *cis/trans* (66/34) 3. Celui-ci est déprotégé et réduit par une hydrogénation catalytique pour donner le composé phénolique 4. L'estérification de 4 avec l'acide 4-(*n*-but-3'-ényloxy)benzoïque [62] ou l'acide 4-(*n*-oct-7'-ényloxy)benzoïque [63] engendre les monomères M1 et M2, respectivement.



(a) bromure de (4-carboxybutyl) triphénylphosphonium, *tert*-butoxyde de potassium, THF, température ambiante, puis **1** [61], température ambiante, 85%. (b) *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC), 4-pyrrolidinopyridine, CH_2Cl_2 , 0°C puis température ambiante, 84%. (c) H_2 , Pd/C, CH_2Cl_2 , 4 bars, température ambiante, 81%. (d) acide 4-(*w*-alkényloxy)benzoïque [62, 63], *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC), 4-pyrrolidinopyridine, CH_2Cl_2 , 0°C puis température ambiante, 88% **M1** et 87% **M2**.

Schéma 1.

Le spectre ^1H RMN du monomère M2 est présenté sur la Figure 1. Nous observons quatre doublets dans la zone aromatique. Les protons vinyliques sortent sous forme de deux multiplets entre 5.85 et 4.92 ppm. Les CH_2 en α de la fonction phénoxy et les protons ferrocéniques sortent sous forme d'un multiplet entre 4.07 et 3.99 ppm. Les triplets à 2.56 ppm et 2.36 ppm sont attribués respectivement aux CH_2 en α de la fonction ester et en α des cyclopentadiènes. Les autres protons aliphatiques sortent entre 2.09 et 1.43 ppm.

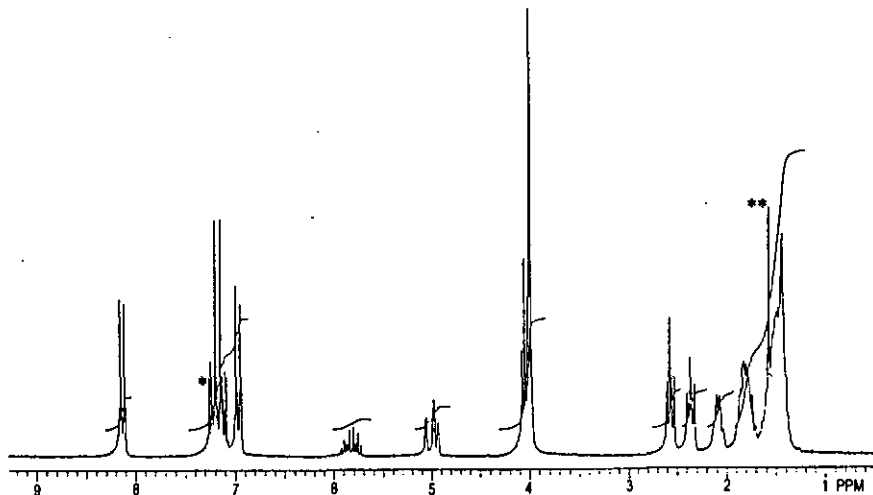
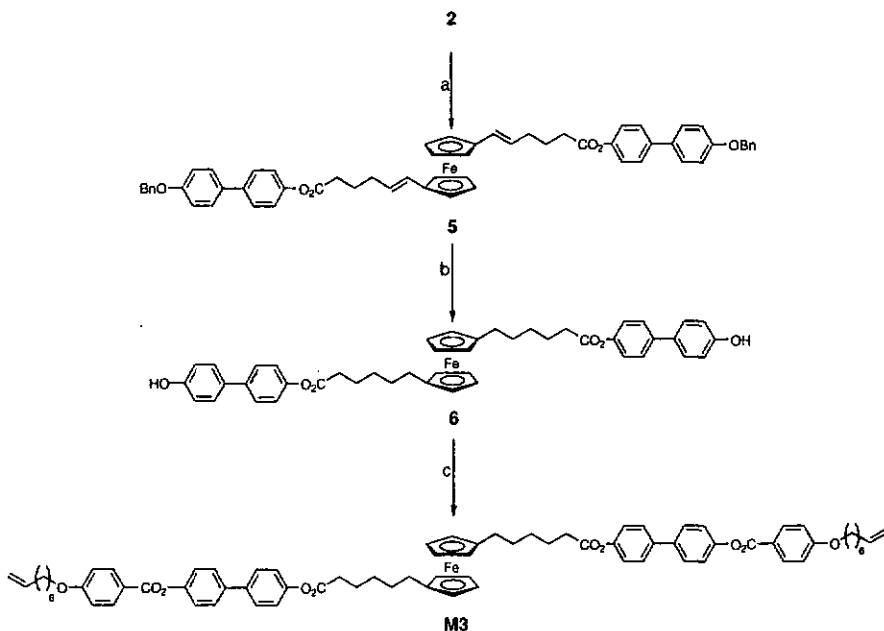


Figure 1. Spectre ^1H RMN (200MHz, CDCl_3) du monomère M2 (* chloroforme, ** eau).

2.1.2. Monomères M3

L'approche synthétique choisie pour l'obtention du monomère M3 est présentée sur le Schéma 2.

L'estérification de 2 par le 4'-benzyloxy-4-hydroxybiphényle [64] conduit au mélange d'isomères *cis/trans* (66/34) 5. Celui-ci est déprotégé et réduit par une hydrogénation catalytique pour donner le composé phénolique 6. L'estérification de 6 avec l'acide 4-(n-oct-7'-enyloxy)benzoïque [63] engendre le monomère M3.

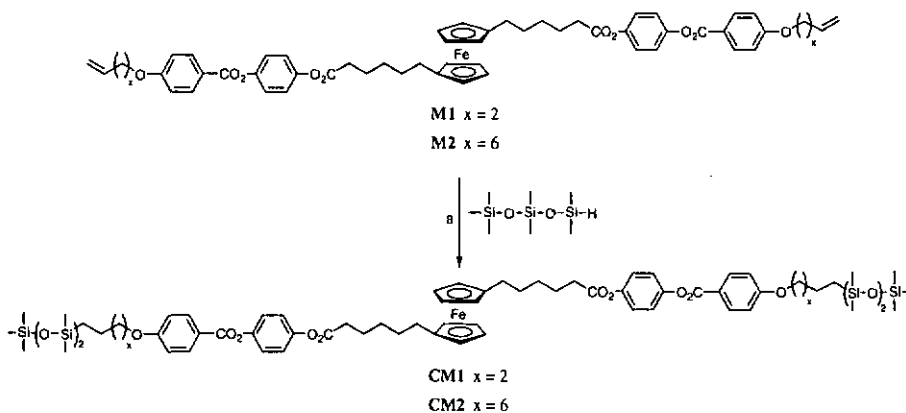


(a) 4'-benzyloxy-4-hydroxybiphényle [64], *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC), 4-pyrrolidinopyridine, CH_2Cl_2 , 0°C puis température ambiante, 54%. (b) H_2 , Pd/C, CH_2Cl_2 , 4 bars, température ambiante, 96%. (c) acide 4-(n-oct-7'-ényloxy)benzoïque [63], *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC), 4-pyrrolidinopyridine, CH_2Cl_2 , 0°C puis température ambiante, 40%.

Schéma 2.

2.2. Composés modèles

La synthèse des composés modèles **CM1** et **CM2** est décrite sur le Schéma 3. La réaction d'hydrosilylation entre le monomère **M1** et deux équivalents de 1,1,1,3,3,5,5-heptaméthyltrisiloxane en présence de dichloro (1,5-cyclooctadiène) platine (II) engendre le composé modèle **CM1**. Les composés modèles **CM2** et **CM3** sont obtenus d'une manière similaire à partir des monomères **M2** et **M3**.



(a) dichloro (1,5-cyclooctadiène) platine (II), THF, 50°C, sous argon, 73% **CM1** et 75% **CM2**.

Schéma 3.

Le spectre ^1H RMN du composé modèle **CM2** est présenté sur la Figure 2. Nous observons quatre doublets dans la zone aromatique. Les CH_2 en α de la fonction phénoxy sortent sous forme d'un triplet à 4.10 ppm. Les protons ferrocéniques sortent sous forme d'un multiplet entre 3.97 et 3.96 ppm. Les triplets à 2.57 et 2.37 ppm sont attribués respectivement aux CH_2 en α de la fonction ester et en α des cyclopentadiènes. Les CH_2 en α du silicium sortent sous forme d'un multiplet à 0.55 ppm et les CH_3 sous forme d'un multiplet entre 0.11 et 0.005 ppm. Les autres protons aliphatiques sortent entre 1.80 et 1.35 ppm.

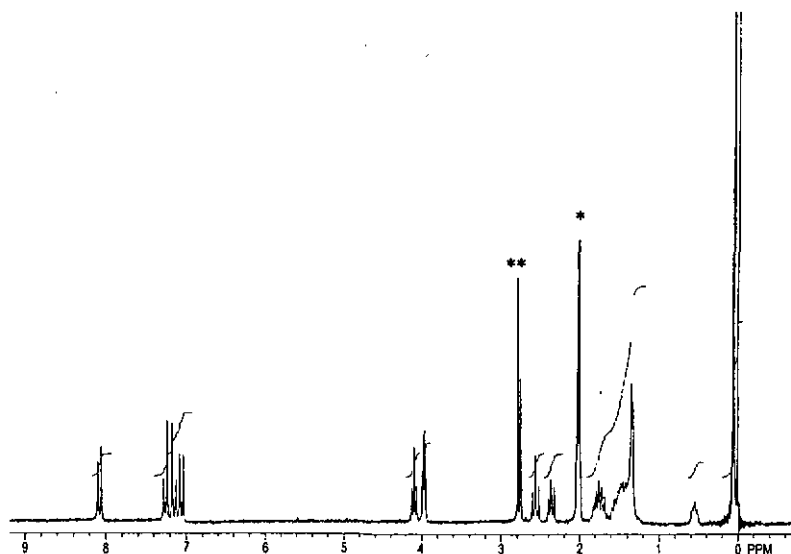
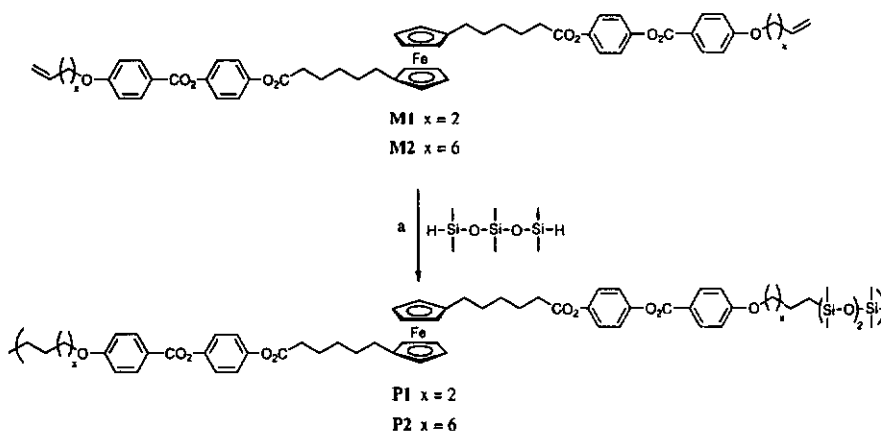


Figure 2. Spectre ^1H RMN (200MHz, acétone- d_6) du composé modèle CM2
(* acétone, ** eau).

2.3. Polymères

La synthèse des polymères **P1** et **P2** est décrite sur le Schéma 4. La réaction d'hydrosilylation entre le monomère **M1** et un équivalent de 1,1,3,3,5,5-hexaméthyltrisiloxane en présence de dichloro (1,5-cyclooctadiène) platine (II) engendre le polymère **P1**. Les polymères **P2** et **P3** sont obtenus d'une manière similaire à partir des monomères **M2** et **M3**. Les polymères sont purifiés par chromatographie sur colonne (gel de silice, éluant: CH_2Cl_2 :AcOEt 40:1, 20:1 puis 10:1). Les oligomères de faibles masses sont élués en premier et les polymères sont récupérés en augmentant la polarité de l'éluant.



(a) dichloro (1,5-cyclooctadiène) platine (II), THF, 50°C, sous argon, 39% **P1** et 49% **P2**.

Schéma 4.

Le spectre ^1H RMN du polymère **P1** est présenté sur la Figure 3. Nous observons quatre doublets dans la zone aromatique. Les CH_2 en α de la fonction phénoxy et les protons ferrocéniques sortent sous forme d'un multiplet entre 4.03 et 3.94 ppm. Les triplets à 2.52 ppm et 2.31 ppm sont attribués respectivement aux CH_2 en α de la fonction ester et en α des cyclopentadiènes. Les CH_2 en α du silicium sortent sous forme d'un multiplet entre 0.61 et 0.53 ppm et les CH_3 sous forme d'un multiplet entre 0.09 et 0.02 ppm. Les autres protons aliphatiques sortent entre 1.84 et 1.39 ppm

Les masses moléculaires et les indices de polydispersité ont été mesurés par chromatographie d'exclusion stérique (GPC) (sur un appareil équipé d'un réfractomètre) et sont reportés dans le Tableau 1. La Figure 4 montre le chromatogramme obtenu pour le polymère **P2**.

Les masses moléculaires sont relativement faibles ($M_w < 20000$) et les indices de polydispersité sont inférieurs à deux ($1.5 < M_w/M_n < 1.8$). Les résultats sont similaires pour les trois composés. Les masses moléculaires mesurées sont semblables à celles obtenues pour des analogues organiques [60]. Le degré de polymérisation est fortement dépendant de la concentration du milieu réactionnel [65]. La faible solubilité de nos monomères ne permet pas de réaliser les réactions en milieu concentré ce qui peut expliquer les faibles masses obtenues.

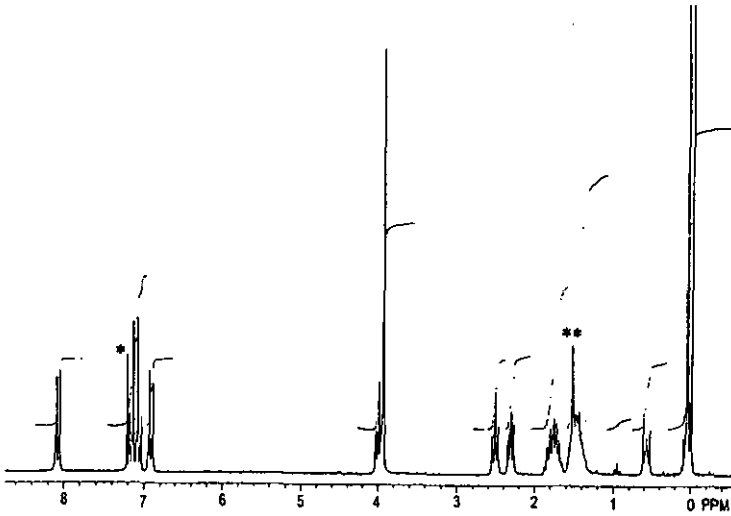


Figure 3. Spectre ^1H RMN (200MHz, CDCl_3) du polymère P1 (* chloroforme, ** eau).

Tableau 1. Masses moléculaires et indices de polydispersité des polymères P1, P2 et P3 déterminés par chromatographie d'exclusion stérique (GPC)^a par réfractométrie.

Polymère	M_n	M_w	M_w/M_n
P1	15200	22900	1.51
P2	13400	22700	1.69
P3	9200	16100	1.75

^a THF, Ultrastyrigel 10^3 - 10^4 Å, standards polystyrène.

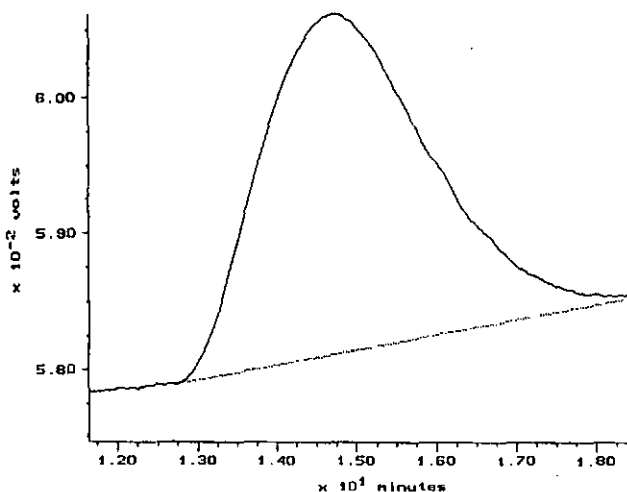


Figure 4. Chromatogramme GPC obtenu par réfractométrie pour le polymère P2.

Le phénomène d'exclusion stérique est conditionné par le volume hydrodynamique des chaînes en solution. La nature chimique des polymères P1, P2 et P3 est différente de celle des standards polystyrènes utilisés pour calibrer la GPC. Dans ce cas de figure, les estimations des masses moléculaires sont souvent éloignées de la réalité.

Pour avoir une valeur exacte des masses moléculaires¹⁾, une mesure de GPC a été réalisée sur un appareil équipé d'un détecteur à diffusion de lumière et d'un réfractomètre en série (Tableau 2.). Une mesure a été réalisée pour le polymère P2 (Figure 5.). Les résultats permettent de constater une polydispersité similaire, par contre, les masses réelles sont plus faibles. Le degré de polymérisation ($DP \approx 9$) indique que les composés synthétisés sont des polymères de faibles masses ou des oligomères.

¹⁾ Les mesures de GPC réalisées par réfractométrie et diffusion de la lumière permettent d'accéder aux masses moléculaires réelles des polymères.

Le signal mesuré par réfractométrie (I_{RD}) suit l'équation suivante:

$$I_{RD} = K_{RD} C_i (dn/dC)$$

K_{RD} est une constante associée aux mesures de réfractométrie.

C_i est la concentration au moment de la mesure i .

dn/dC représente la dérivée de l'indice de réfraction de la solution en fonction de la concentration.

Les mesures par réfractométrie permettent d'accéder à la valeur de dn/dC .

Le signal mesuré par diffusion de la lumière (I_{DDL}) suit l'équation suivante:

$$I_{DDL} = K_{DDL} C_i (dn/dc)^2 M_i$$

M_i est la masse moléculaire réelle des polymères i .

K_{DDL} est une constante associée aux mesures par diffusion de la lumière.

Ces mesures permettent d'accéder aux valeurs de M_i et de calculer les masses moléculaires moyennes

M_n et M_w :

$$M_n = (\sum_i M_i C_i) / (\sum_i C_i)$$

$$M_w = (\sum_i M_i^2 C_i) / (\sum_i M_i C_i)$$

Tableau 2 Masses moléculaires et indice de polydispersité du polymère P2 déterminés par chromatographie d'exclusion stérique (GPC)^a équipée d'un réfractomètre couplé avec un détecteur à diffusion de lumière.

Polymère	M_n	M_w	M_w / M_n
P2	6140	10660	1.73

^a THF, 5 colonnes PL gel en série: 10^3 , 10^5 Å et 3 mixtes B, standards polystyrène.

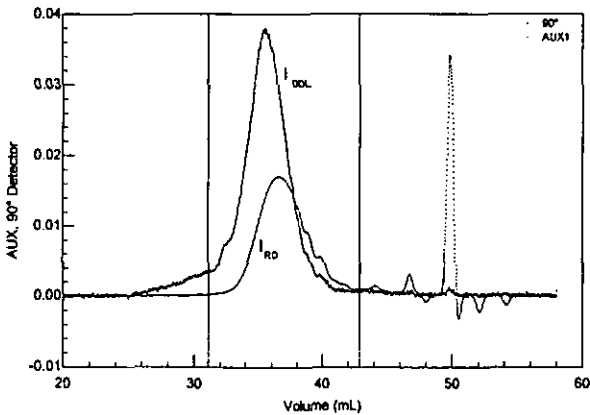


Figure 5. Chromatogrammes GPC obtenus par réfractométrie (I_{RD}) et par diffusion de la lumière (I_{DDL}) pour le polymère P2.

3. Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des monomères **M1**, **M2**, **M3**, des composés modèles **CM1**, **CM2**, **CM3** et des polymères **P1**, **P2**, **P3** ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée, calorimétrie à balayage différentiel (DSC), thermogravimétrie et diffraction des rayons X.

3.1. Monomères

3.1.1. Etude des propriétés thermiques et du comportement mésomorphe

Les températures de transitions des monomères **M1**, **M2** et **M3** sont présentées dans le Tableau 3.

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

- Les phases nématiques montrent une texture marbrée et une texture schlieren.
- Les phases smectiques C font apparaître des textures schlieren et des coniques focales.

Les monomères **M1** et **M2** présentent une phase nématique monotrope. La microscopie et la DSC indiquent que le monomère **M3** présente deux formes cristallines, une phase smectique C et une phase nématique. La transformation S_C/N est une transition de phase du premier ordre (Figure 6.).

La Figure 7 montre une texture de la phase nématique obtenue à 193 °C pour le monomère **M3**, en refroidissant depuis la température d'isotropisation (200 °C). La Figure 8 montre une texture présentant des coniques focales obtenues dans la phase smectique C à 120°C.

Les monomères **M1** et **M2** présentent une phase nématique monotrope alors que le monomère **M3** présente deux phases énantiotropes sur une large plage (93 °C). Dans le cas des monomères, la partie rigide la plus longue favorise l'obtention de propriétés mésomorphe.

Tableau 3. Températures de transition de phases et enthalpies des monomères M1, M2 et M3.

Monomère	Transitions	T(°C)	$\Delta H(\text{kJ/mol})$
M1	Cr - I (I - N) ^c	75 ^a	52.0 ^a
		74 ^b	2.1 ^b
M2	Cr - Cr' Cr' - I (I - N) ^c	78 ^a	15.0 ^a
		104 ^a	40.8 ^a
		87 ^b	3.1 ^b
M3	Cr - Cr' Cr' - Sc Sc - N N - I	88 ^a	18.0 ^a
		107 ^a	5.9 ^a
		164 ^a	4.1 ^a
		200 ^a	3.7 ^a

^a Déterminée par DSC au second chauffage. ^b Déterminée par DSC au second refroidissement. ^c Transition monotrope

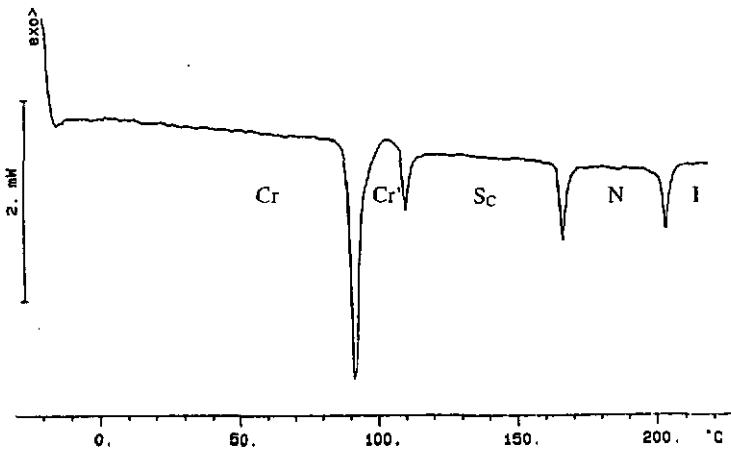
Figure 6. Thermogramme DSC obtenu pour le monomère M3 (2^{ème} chauffage; 10 °C / min).



Figure 7. Texture de la phase nématique du monomère M3 à 193 °C.

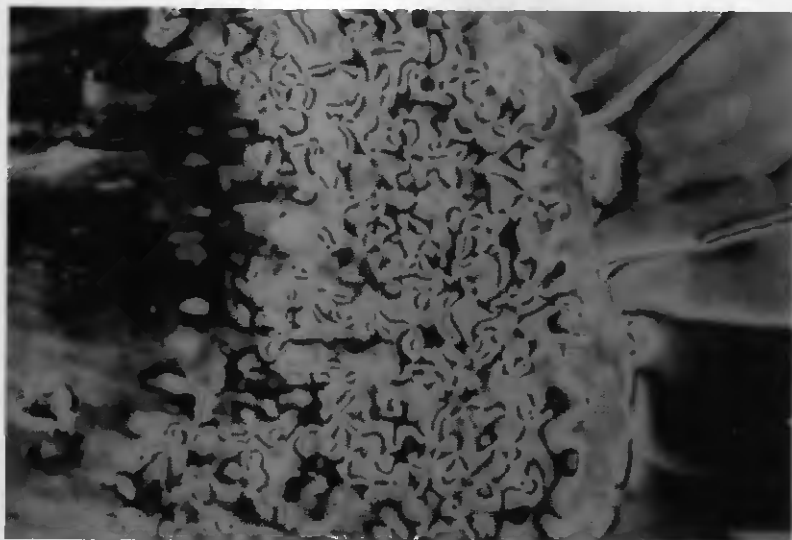


Figure 8. Texture de la phase smectique C du monomère M3 à 120 °C.

3.1.2. Organisation moléculaire

3.1.2.1. Etude du profil des diffractogrammes obtenus par rayons X

Les diffractogrammes obtenus par rayons X confirment le polymorphisme observé pour le monomère M3 et indiquent la présence d'une mésophase de type smectique désordonné (Figure 9.). Les monomères M1 et M2 non pas été étudiés par rayons X car ils présentent des phases monotropes. Le profil des diffractogrammes montrent deux réflexions étroites dans la région des petits angles, accompagnées d'une bande de réflexion diffuse dans la région des grands angles (centrée à $\approx 4.5 \text{ \AA}$). Cette dernière correspond à la distance intermoléculaire à l'intérieur des couches. Les deux réflexions fines dans la région des petits angles sont associées aux raies de diffraction du premier ordre et du second ordre et correspondent à l'épaisseur moyenne des couches d . Nous notons la faible intensité de la raie du premier ordre.

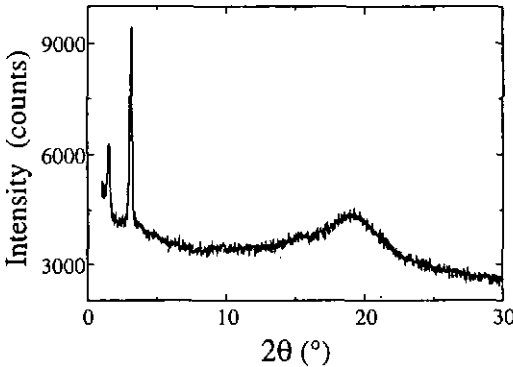


Figure 9. Diffractogramme obtenu par rayons X pour le monomère M3 (140°C).

3.1.2.2. Etude de la variation de la distance interlamellaire en fonction de la température

La variation de la distance interlamellaire en fonction de la température est présentée sur la Figure 10.

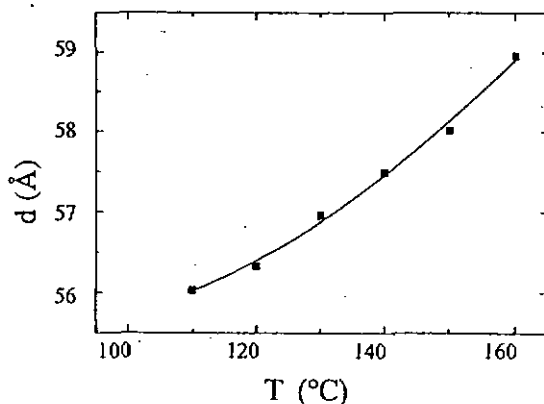


Figure 10. Variation de la distance interlamellaire d en fonction de la température pour le monomère M3.

La courbe montre une augmentation de l'espacement lamellaire dans la phase smectique C en fonction de la température. Ce comportement est normal pour ce type de phase; il correspond à une diminution de l'angle d'inclinaison des molécules Ψ à l'intérieur des couches.

3.1.2.3. Calcul des volumes et des aires moléculaires en fonction de la température

Le volume moléculaire V^m en fonction de la température peut être obtenu soit directement par une mesure dilatométrique [66], soit estimé en additionnant les volumes moléculaires partiels de chaque partie de la molécule. Cette dernière méthode a été utilisée pour l'évaluation des volumes moléculaires du monomère M3, des composés modèles CM2 et CM3 et des polymères P2 et P3.

En combinant ces résultats avec les données obtenues par diffraction des rayons X, il est possible de déterminer l'aire moléculaire S dans le plan des couches. L'aire moléculaire S correspond au rapport entre le volume moléculaire V^m et l'espacement interlamellaire d :

$$S = V^m / d$$

Dans une phase smectique A, l'aire moléculaire S est équivalente à σ (aire moléculaire transversale dans le plan perpendiculaire au directeur). Dans une phase smectique C, l'aire moléculaire S et l'aire moléculaire transversale σ sont reliées par le cosinus de l'angle d'inclinaison (Figure 11.):

$$\sigma = S \cos \Psi$$

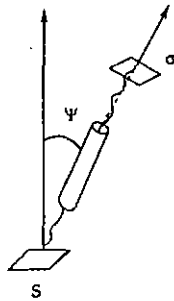


Figure 11. Représentation de l'aire moléculaire S et de l'aire moléculaire transversale σ dans une phase smectique C.

Le volume moléculaire du monomère M3 ($V^m[\text{M3}]$) a été estimé à partir de résultats d'études antérieures sur des systèmes sinilaires, moyennant l'hypothèse de l'additivité des volumes moléculaires partiels:

$$V^m[\text{M3}] = V^{\text{fer}} + V^{\text{ch}} + V^{\text{c}}$$

V^{fer} , le volume moléculaire partiel du ferrocène a été calculé à partir d'une mesure dilatométrique effectuée sur le 1,1'-dioctylferrocène [30]:

$$V^{\text{fer}}(T) = 187.12 + 0.0650 T \text{ \AA}^3$$

V^{c} , le volume moléculaire partiel de la partie rigide a été calculé à partir de la longueur des deux parties rigides (cycles aromatiques) de la molécule (2 L^c) et de son aire moléculaire transversale (σ^{c}):

$$\begin{aligned} V^{\text{c}}(T) &= \sigma^{\text{c}} \times 2 L^{\text{c}} = (22.43 + 0.0157 T) \times (2 \times 17.0) \\ &= 762.6 + 0.5338 T \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

V^{ch} , le volume moléculaire partiel des chaînes aliphatiques a été calculé à partir de mesures dilatométriques effectuées par Doolittle [67] sur des paraffines linéaires à l'état liquide. V^{ch} est égal à la somme des volumes moléculaires partiels des groupements CH₂ et de la moitié des volumes moléculaires partiels des bouts de chaînes:

$$\begin{aligned} V^{\text{ch}}(n,T) &= V[(\text{CH}_2)] + 0.5 \times 2 \times \Delta V[(\text{CH}_3)] \text{ \AA}^3 \\ &= n \times (26.5616 + 0.02023 T) \\ &\quad + 0.5 \times 2 (27.14 + 0.0171 T + 4.181 \cdot 10^{-4} T^2) \text{ \AA}^3 \\ (n &= \text{nombre d'unité CH}_2) \\ V^{\text{ch}}(26,T) &= 717.7416 + 0.543 T + 4.181 \cdot 10^{-4} T^2 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

On obtient le volume moléculaire du monomère **M3** en fonction de la température:

$$V^{\text{m}}[\text{M3}](T) = 1667.4 + 1.1418 T + 4.181 \cdot 10^{-4} T^2 \text{ \AA}^3$$

L'aire moléculaire *S* a été évaluée à partir du rapport entre le volume moléculaire V^{m} et les distances interlamellaires *d* mesurées par rayons X. La variation de *S* en fonction de la température pour le monomère **M3** est présentée sur la Figure 12.

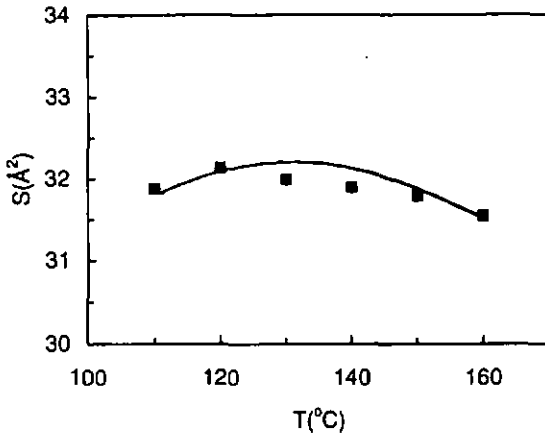


Figure 12. Variation de l'aire moléculaire S en fonction de la température pour le monomère M3.

La Figure 12 montre que l'aire moléculaire décroît légèrement en fonction de la température; elle diminue de 32.1 \AA^2 à 110 °C jusqu'à 31.5 \AA^2 à 160 °C . Nous avons une aire moléculaire proche de 30 \AA^2 dans les couches smectiques. Pour avoir une densité uniforme dans l'échantillon, cette valeur de S est *obligatoirement* identique dans chaque sous-couche de l'arrangement moléculaire. Nous devons donc trouver un modèle d'organisation qui prenne en compte cette condition. La quasi-extinction de la raie de diffraction du premier ordre indique que les contrastes de densité électronique sont très marqués. La densité électronique des parties rigides est le double de celles des chaînes aliphatiques, alors que celle des groupes ferrocènes est peu supérieure à celle des parties rigides. Les sous-couches de ferrocène ne sont donc pas interpénétrées par des chaînes aliphatiques. S est plus petite que l'encombrement latéral du groupement ferrocène ($\sigma^{\text{fer}} \approx 45 \text{ \AA}^2$ à 100 °C [30]). Ces derniers forment des bicouches partielles (l'arrangement est intermédiaire entre la monocouche et la double-couche). Nous en déduisons le modèle d'empaquement décrit sur la Figure 13 qui consiste en une alternance de couches de ferrocène et de couches de parties rigides, séparés par des couches aliphatiques.

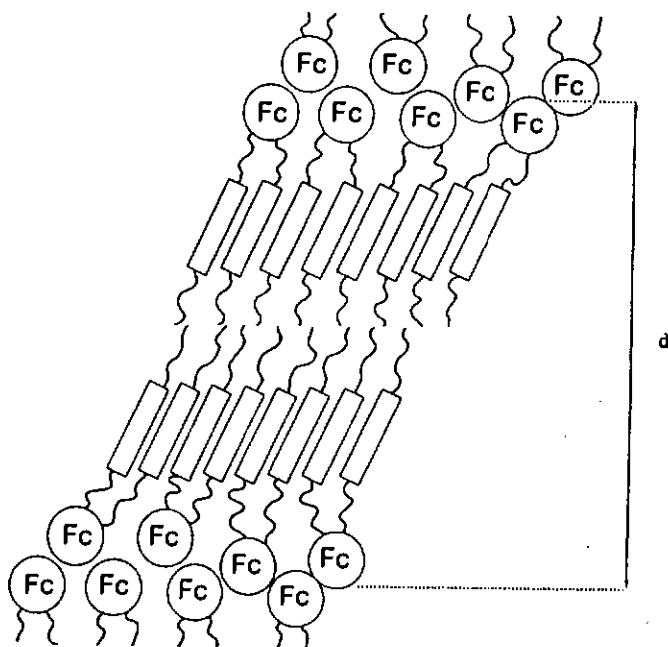


Figure 13. Représentation de l'arrangement moléculaire pour le monomère M3.

Dans le plan des parties rigides aromatiques, l'aire moléculaire calculée est supérieure à l'encombrement latéral d'une partie rigide ($S > \sigma^r$, $\sigma^r = 22$ à 25 \AA^2). Les parties rigides sont donc inclinées de 30 à 40° au sein de la sous-couche ($\sigma^r = S \cos\psi$).

Dans le plan des chaînes aliphatiques, l'aire moléculaire calculée est supérieure à l'encombrement latéral d'une chaîne ($S > \sigma^{ch}$, $\sigma^{ch} \approx 22.5 \text{ \AA}^2$ à 100°C). Les chaînes sont donc repliées à l'intérieur de la sous-couche aliphatique.

Dans cet arrangement moléculaire, les unités ferrocényles sont substituées par les deux groupements en conformation *cis*. Dans le cas des ferrocénophanes mésomorphes [22], c'est la structure de la molécule qui fixe la conformation *cis*. Dans le cas du monomère M3, les ferrocènes adoptent une conformation *cis* dans l'organisation moléculaire de la mésophase, vraisemblablement pour des raisons de minimisation de l'aire moléculaire, et donc pour améliorer la ségrégation des chaînes avec les mésogènes et les ferrocènes.

3.2. Composés modèles

3.2.1. Etude des propriétés thermiques et du comportement mésomorphe

Les températures de transitions des composés modèles **CM1**, **CM2** et **CM3** sont présentées dans le Tableau 4.

Les observations au microscope à lumière polarisée et les DSC permettent de confirmer le comportement mésomorphe de **CM2** et **CM3**. Les textures développées ne permettent pas d'identifier clairement les phases. Mais, les bâtonnets de Grandjean et les petites coniques focales observées indiquent que les composés présentent des phases du type smectique désordonné. Une analyse par rayons X et une étude volumétrique (que nous détaillerons plus loin) ont permis de conclure que ces phases sont du type smectique C. Nous constatons une très nette influence des groupements siloxanes sur les températures de transition. Les températures d'isotropisation des composés modèles sont inférieures à celles des monomères: les transitions sont abaissées de 30 à 40 °C.

Tableau 4. Températures de transition de phases et enthalpies des composés modèles.

Composé modèle	Transitions	T(°C)	$\Delta H(\text{kJ/mol})$
CM1	Cr - Cr'	24 ^a	-
	Cr' - I	44 ^{a, b}	-
CM2	Cr ₁ - S _{C1}	48 ^a	11.6 ^a
	S _{C1} - I	61 ^a	17.3 ^a
	I - S _{C1}	61 ^c	17.1 ^c
	S _{C1} - S _{C2}	47 ^c	0.12 ^c
	S _{C2} - Cr ₂	32 ^c	10.1 ^c
	Cr ₂ - X	35 ^d	8.9 ^d
	X - S _{C1}	47 ^d	1.0 ^d
S _{C1} - I	61 ^d	17.3 ^d	
CM3	Cr - S _C	117 ^d	23.8 ^d
	S _C - I	159 ^d	21.0 ^d

^a Déterminée par DSC au premier chauffage, ^b Mesure de la température au sommet du pic, ^c Déterminée par DSC au premier refroidissement, ^d Déterminée par DSC au second chauffage

Le thermogramme DSC obtenu au second chauffage pour le composé modèle CM3 est présenté sur la Figure 14. La première endotherme à 117 °C correspond à la transition cristal/smectique C et la seconde à 159 °C à la transition smectique C/ isotrope.

Pour le composé modèle CM2, une analyse par DSC a permis de déterminer les séquences polymorphiques suivantes:

Au premier chauffage

$Cr_1 \rightarrow 48\text{ °C} \rightarrow S_{C1} \rightarrow 61\text{ °C} \rightarrow I$

Au premier refroidissement

$I \rightarrow 61\text{ °C} \rightarrow S_{C1} \rightarrow 47\text{ °C} \rightarrow S_{C2} \rightarrow 32\text{ °C} \rightarrow Cr_2$

Au second chauffage

$Cr_2 \rightarrow 35\text{ °C} \rightarrow X \rightarrow 47\text{ °C} \rightarrow S_{C1} \rightarrow 61\text{ °C} \rightarrow I$

Au premier refroidissement, nous constatons la présence d'une phase monotrope S_{C2} qui apparaît à 47 °C. Le composé cristallise à 32 °C dans une forme cristalline Cr_2 différente de celle du premier chauffage. Au second chauffage, la fusion de Cr_2 fait apparaître une phase métastable X à 35 °C et la phase smectique C1 réapparaît à 47 °C. Lorsque l'on refroidit à nouveau, la séquence polymorphique du premier refroidissement se reproduit et la phase X n'apparaît pas au refroidissement. Cette phase liquide cristalline métastable n'a pas été identifiée.

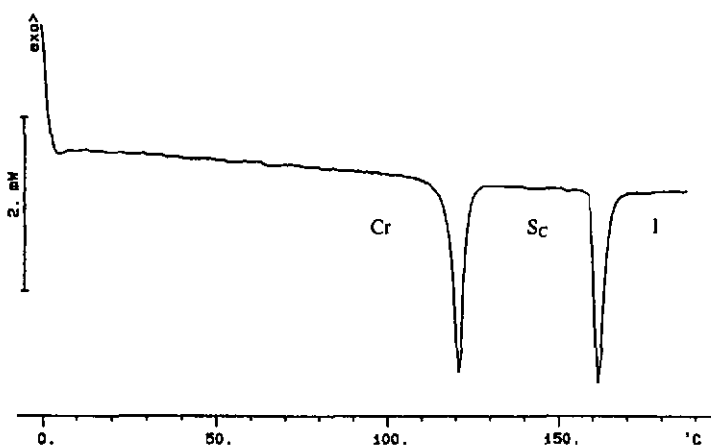


Figure 14. Thermogramme DSC obtenu pour le composé modèle CM3 (2^{ème} chauffage; 10 °C / min).

3.2.2. Etude de l'organisation moléculaire

3.2.2.1. Etude du profil des diffractogrammes obtenus par rayons X

Les diffractogrammes obtenus par rayons X confirment la présence de mésophases de type smectique désordonné pour les composés modèles CM2 et CM3 (Figure 15.). Le profil des diffractogrammes montre deux réflexions fines dans la région des petits angles, accompagnées d'une bande de réflexion diffuse dans la région des grands angles (centrée à $\approx 5 \text{ \AA}$). Les deux réflexions fines dans la région des petits angles apparaissent dans un rapport de un pour deux, elles sont associées aux raies de diffraction du premier ordre et du second ordre et correspondent à l'épaisseur moyenne des couches.

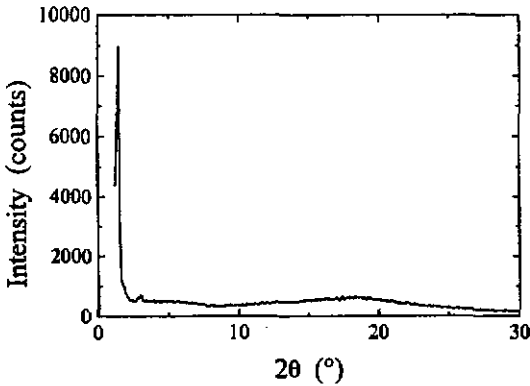


Figure 15. Diffractogramme obtenu par rayons X pour le composé modèle CM3 (140°C).

3.2.2.2. Etude de la variation de la distance interlamellaire en fonction de la température

La variation de la distance interlamellaire en fonction de la température pour les composés modèles CM2 et CM3 est présentée sur les Figures 16 et 17.

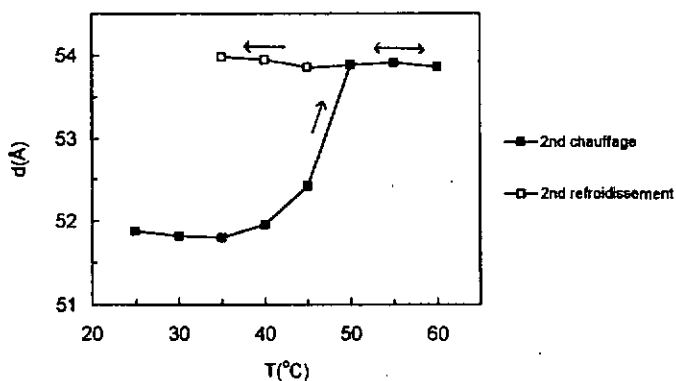


Figure 16. Variation de la distance interlamellaire d en fonction de la température pour le composé modèle CM2.

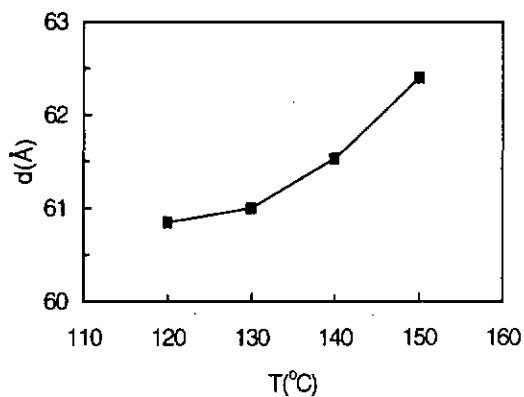


Figure 17. Variation de la distance interlamellaire d en fonction de la température pour le composé modèle CM3.

Les courbes montrent une augmentation de l'espacement lamellaire en fonction de la température. Pour le composé modèle **CM3**, d augmente de 60.8 à 62.4 Å entre 120 et 150 °C. Pour le composé modèle **CM2**, au second chauffage d augmente de 51.8 à 54.0 Å entre 30 et 60 °C. Une telle dépendance de d en fonction de la température est typique d'une phase smectique C et elle correspond à une diminution de l'angle d'inclinaison des molécules Ψ à l'intérieur des couches.

Au second chauffage, les thermogrammes de DSC de **CM2** révèlent une transition du premier ordre autour de 47 °C (transition phase métastable / phase smectique C1) qui, aux rayons X, correspond à une augmentation de l'épaisseur des couches d'environ 5% entre 40 et 50°C. Au refroidissement, la transition entre les phases smectiques C1 et C2 est du premier ordre, et aux rayons X, nous observons que la valeur de d reste constante entre 50 et 35°C (54 Å). Il est rare que deux phases smectiques désordonnées soient séparées par une transition du premier ordre. Un tel comportement a été observé pour un composé contenant du ferrocène [30] lors d'une transition S_C/S_A .

3.2.2.3. Calcul des volumes et des aires moléculaires en fonction de la température

Les volumes moléculaires des composés modèles **CM2** et **CM3** ont été évalués moyennant l'hypothèse de l'additivité des volumes partiels de chaque partie de la molécule:

$$V^m[\text{CM2}] = V^{\text{fer}} + V^{\text{ch}} + V^{\text{c}^2} + V^{\text{Si}}$$

$$V^m[\text{CM3}] = V^{\text{fer}} + V^{\text{ch}} + V^{\text{c}^3} + V^{\text{Si}}$$

V^{fer} , le volume moléculaire partiel du ferrocène [30]:

$$V^{\text{fer}}(T) = 187.12 + 0.0650 T \text{ (Å}^3\text{)}$$

V^{c^2} et V^{c^3} , les volumes moléculaires partiels des parties rigides de **CM2** et **CM3** ont été calculés:

$$V^{\text{c}^2}(T) = 572.4 + 0.4006 T \text{ Å}^3 \text{ (L}^{\text{c}^2} = 12.76 \text{ Å)}$$

$$V^{\text{c}^3}(T) = 762.6 + 0.5338 T \text{ Å}^3 \text{ (L}^{\text{c}^3} = 17.0 \text{ Å)}$$

V^{ch} , le volume moléculaire partiel des chaînes aliphatiques [67]:

$$V^{\text{ch}}(n,T) = V[(\text{CH}_2)] = n \times (26.5616 + 0.02023 T) \text{ Å}^3$$

$$(n = \text{nombre d'unité CH}_2)$$

$$V^{\text{ch}}(26,T) = 690.6016 + 0.5260 T \text{ Å}^3$$

V^{Si} , le volume moléculaire partiel des groupements siloxanes a été calculé à partir des mesures dilatométriques effectuées antérieurement [68]:

$$V^{Si}(T) = 4 \times V[(Si(CH_3)_2O)] + 2 \times V[(Si(CH_3)_3)]$$

$$V^{Si}(T) = 4 (122.913 + 0.10341 T + 1.2180 \cdot 10^{-4} T^3)$$

$$+ 2 (156.956 + 0.13205 T + 1.5554 \cdot 10^{-4} T^3)$$

Nous obtenons les volumes moléculaires des composés modèles CM2 et CM3 en fonction de la température:

$$V^m[CM2](T) = 2255.7 + 1.6693 T + 7.98 \cdot 10^{-4} T^3 \text{ \AA}^3$$

$$V^m[CM3](T) = 2445.9 + 1.8025 T + 7.98 \cdot 10^{-4} T^3 \text{ \AA}^3$$

L'aire moléculaire S a été estimée à partir du rapport entre le volume moléculaire V^m et les distances interlamellaires d mesurées par rayons X. La variation de S en fonction de la température pour CM2 et CM3 est présentée sur les Figures 18 et 19, respectivement.

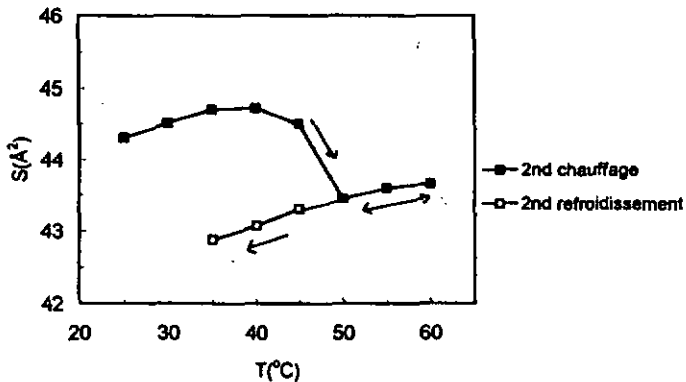


Figure 18. Variation de l'aire moléculaire S en fonction de la température pour le composé modèle CM2.

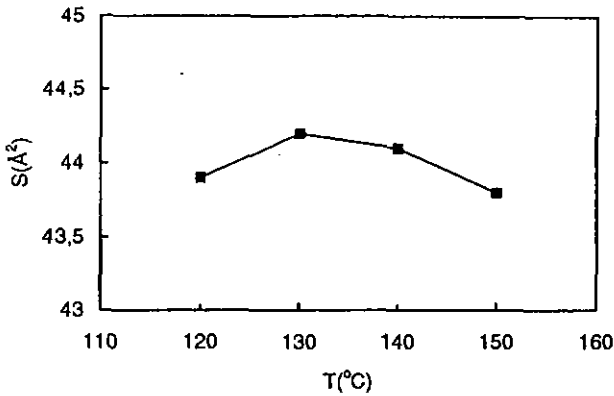


Figure 19. Variation de l'aire moléculaire S en fonction de la température pour le composé modèle CM3.

La valeur de l'aire moléculaire est comprise entre 42 et 45 Å² pour les deux composés modèles. Cette valeur est voisine de l'encombrement latéral des groupements siloxane ($\sigma^{\text{si}} \approx 43$ Å² à 100 °C) et ferrocène ($\sigma^{\text{fer}} \approx 45$ Å² à 100 °C). Ils sont organisés dans des couches homogènes sans interpénétration des chaînes. Les premiers sont arrangés en bicouche et les seconds en monocouche. Ces sous-couches sont séparées par des sous-couches de parties rigides et paraffiniques (Figure 20.). La valeur de l'aire moléculaire est très supérieure à l'encombrement latéral d'une chaîne ($\sigma^{\text{ch}} \approx 22,5$ Å² à 100 °C) et à l'encombrement latéral d'une partie rigide ($\sigma^{\text{r}} = 22$ à 25 Å²). Les chaînes sont donc encore plus repliées que dans le cas du monomère M3, et l'inclinaison des parties rigides atteint 50 à 60°. Dans le cas des composés modèles, le caractère volumineux des groupements siloxanes favorisent la forme allongée de la molécule. Les phases développées sont donc du type smectique C pour les composés modèles CM2 et CM3.

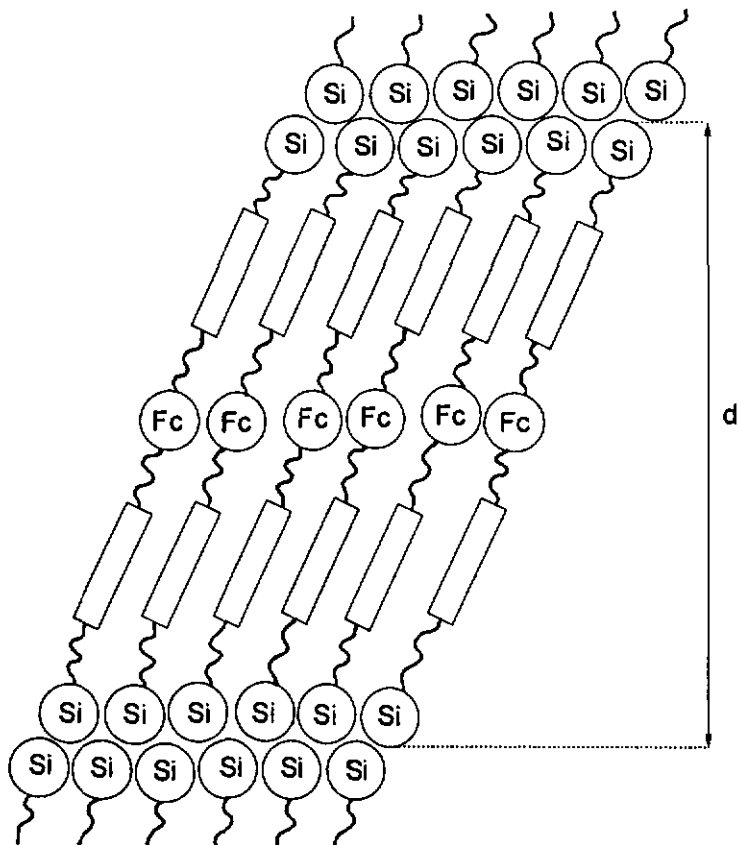


Figure 20. Représentation de l'arrangement moléculaire pour les composés modèles CM2 et CM3.

3.3. Polymères

3.3.1. Etude des propriétés thermiques et du comportement mésomorphe

Les températures de transitions des polymères **P1**, **P2** et **P3** sont présentées dans le Tableau 5.

Les observations au microscope à lumière polarisée et les analyses par DSC confirment le comportement mésomorphe de **P2** et **P3**. Les textures biréfringentes ne permettent pas d'identifier les phases liquides cristallines. La Figure 21 montre une texture de la mésophase obtenue à 78 °C pour **P2**, en refroidissant depuis la température d'isotropisation (90 °C). Une analyse par rayons X et une étude volumétrique (que nous détaillerons plus loin) ont permis de conclure que ces mésophases sont du type smectique C.

Le polymère **P1** n'est pas mésomorphe. Les thermogrammes obtenus par DSC montre une transition cristal/liquide isotrope à 60 °C. Le thermogramme obtenu au second chauffage pour le polymère **P3** est présenté sur la Figure 22. La première endotherme, à 112°C, correspond à une transition cristal/smectique C, et la seconde, à 185°C, à une transition smectique C/fluide isotrope.

Les thermogrammes montrent pour chaque polymère une endotherme correspondant à la fusion; les enthalpies mesurées sont faibles ce qui indique que les composés sont partiellement cristallins. Les températures de transitions de phases sont intermédiaires entre celles des monomères et des composés modèles. En effet, les parties siloxanes sont deux fois moins importantes dans les polymères que dans les composés modèles. La tendance des groupements siloxanes à diminuer les températures de transitions est donc confirmée.

Les analyses de thermogravimétrie ont été effectuées sous atmosphère d'azote sur les polymères **P1**, **P2** et **P3**. Elles ne montrent aucune décomposition avant 300°C. Les trois composés présentent un comportement similaire, les températures correspondant à des pertes de masse de 1, 5 et 10% sont détectées respectivement à 330, 365 et 376°C pour **P2**, et à 340, 365 et 376°C pour **P1** et **P3**.

Tableau 5. Températures de transition de phases et enthalpies des polymères P1, P2 et P3.

Polymère	Transitions	T(°C)	$\Delta H(J/g)$
P1	Cr - I	60 ^a	20.8
P2	Cr - S _C	63 ^a	4.5 ^a
	S _C - I	90 ^{a, b}	13.1 ^a
P3	Cr - S _C	112 ^a	2.0 ^a
	S _C - I	185 ^a	16.0 ^a

^a Déterminée par DSC au second chauffage. ^b Mesure de la température au sommet du pic.

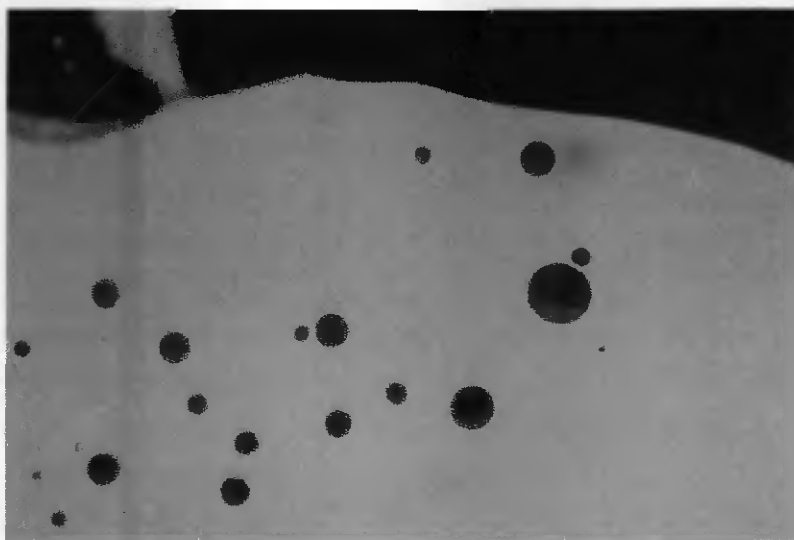


Figure 21. Texture de la nématophase du polymère P2 à 78 °C.

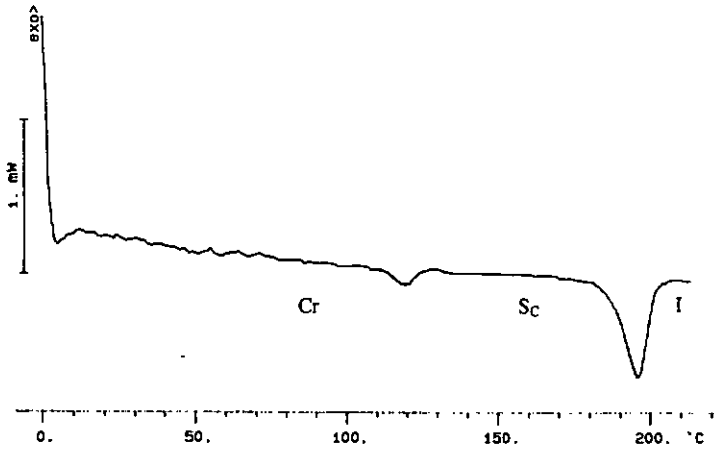


Figure 22. Thermogramme DSC obtenu pour le composé modèle P3 (2^{ème} chauffage: 10 °C / min).

3.3.2. Etude de l'organisation moléculaire

3.3.2.1. Etude du profil des diffractogrammes obtenus par rayons X

Les diffractogrammes obtenus par rayons X confirment la présence de mésophases de type smectique désordonné pour les polymères P2 et P3 (Figure 23.). Le profil des diffractogrammes montrent deux réflexions fines dans la région des petits angles, accompagnées d'une bande de réflexion diffuse dans la région des grands angles (centrée à $\approx 5 \text{ \AA}$). Les deux réflexions fines dans la région des petits angles apparaissent dans un rapport de un pour deux, elles sont associées aux raies de diffraction du premier ordre et du second ordre, et correspondent à l'épaisseur moyenne des couches.

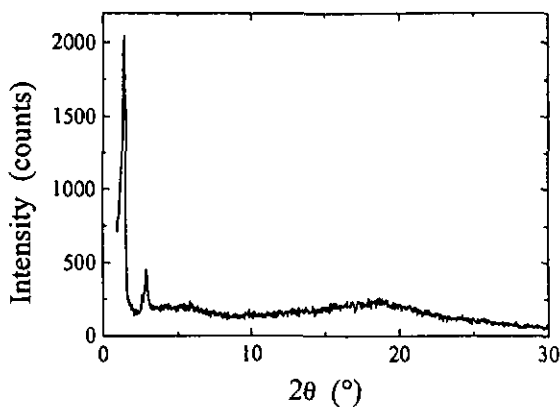


Figure 23. Diffractogramme obtenu par rayon X pour le polymère P3 (140°C).

3.3.2.2. Etude de la variation des distances interlamellaires en fonction de la température

La variation des distances interlamellaires en fonction de la température est présentée sur la Figure 24.

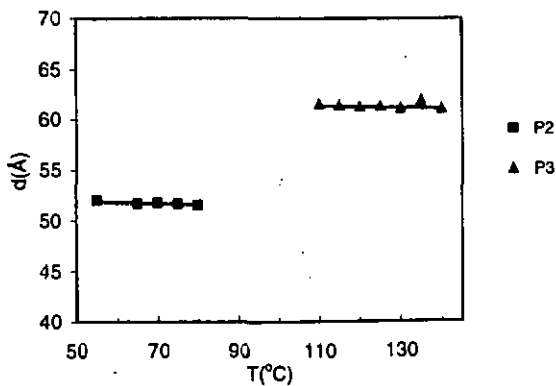


Figure 24. Variation de la distance interlamellaire d en fonction de la température pour les polymères P2 et P3.

Les courbes $d = f(T)$ montrent une légère diminution de l'espacement lamellaire dans la phase smectique en fonction de la température. Ce comportement est généralement observé pour une phase smectique A, mais il peut être observé pour une phase smectique C dans le cas d'une structure polymérique bloquée.

Les distances interlamellaires d ont été comparées aux longueurs des molécules L dans leur conformation étirée dans le cas du monomère et des composés modèles et à la longueur du motif polymérique dans le cas des polymères (Tableau 6.). Nous constatons que l'épaisseur des couches est très inférieure à la longueur des molécules pour l'ensemble des composés. Cette différence peut être expliquée par le repliement important des chaînes et l'inclinaison des parties aromatiques rigides.

Tableau 6. Comparaison des distances interlamellaires et des longueurs moléculaires dans une conformation étirée.

Composé	T (°C) ^a	d (Å) ^b	L (Å)	d/L
M3	160	58.9	76 ^c	0.77
CM2	50	51.9	82 ^c	0.63
CM3	150	62.4	91 ^c	0.69
P2	60	51.9	74 ^d	0.70
P3	120	61.2	83 ^d	0.74

^a température de mesure, ^b distance interlamellaire mesurée par diffraction des rayons X, ^c longueur moléculaire calculée pour une conformation étirée. ^d longueur du motif polymérique calculée pour une conformation étirée.

3.3.2.3. Calcul des volumes et des aires moléculaires en fonction de la température

Les volumes moléculaires des polymères **P2** et **P3** ont été évalués moyennant l'hypothèse de l'additivité des volumes partiels de chaque partie de la molécule:

$$V^m[\mathbf{P2}] = V^{\text{fer}} + V^{\text{ch}} + V^{\text{c}^2} + V^{\text{Si}}$$

$$V^m[\mathbf{P3}] = V^{\text{fer}} + V^{\text{ch}} + V^{\text{c}^3} + V^{\text{Si}}$$

V^{fer} , le volume moléculaire partiel du ferrocène [30]:

$$V^{\text{fer}}(T) = 187.12 + 0.0650 T \text{ (}\text{\AA}^3\text{)}$$

V^{c^2} et V^{c^3} , les volumes moléculaires partiels des parties rigides des polymères **P2** et **P3** ont été calculés:

$$V^{\text{c}^2}(T) = 572.4 + 0.4006 T \text{ \AA}^3 \text{ (L}^{\text{c}^2} = 12.76 \text{ \AA)}$$

$$V^{\text{c}^3}(T) = 762.6 + 0.5338 T \text{ \AA}^3 \text{ (L}^{\text{c}^3} = 17.0 \text{ \AA)}$$

V^{ch} , le volume moléculaire partiel des chaînes aliphatiques [67]:

$$V^{\text{ch}}(n, T) = V[(\text{CH}_2)] = n \times (26.5616 + 0.02023 T) \text{ \AA}^3$$

$$(n = \text{nombre d'unité CH}_2)$$

$$V^{\text{ch}}(26, T) = 690.6016 + 0.5260 T \text{ \AA}^3$$

V^{Si} , le volume moléculaire partiel des groupements siloxanes [68]:

$$V^{\text{Si}}(T) = 2 \times V[(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})] + V[(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)]$$

$$V^{\text{Si}}(T) = 2 (122.913 + 0.10341 T + 1.2180 \cdot 10^{-4} T^2) \\ + (88.597 + 0.07454 T + 0.8780 \cdot 10^{-4} T^2)$$

Nous obtenons les volumes moléculaires des polymères **P2** et **P3** en fonction de la température:

$$V^m[\mathbf{P2}](T) = 1784.6 + 1.2729 T + 3.31 \cdot 10^{-4} T^2 \text{ \AA}^3$$

$$V^m[\mathbf{P3}](T) = 1974.8 + 1.4061 T + 3.31 \cdot 10^{-4} T^2 \text{ \AA}^3$$

L'aire moléculaire S a été évaluée à partir du rapport entre le volume moléculaire V^m et les distances interlamellaires d mesurées par rayons X. La variation de S en fonction de la température pour les polymères **P2** et **P3** est présentée sur la Figure 25.

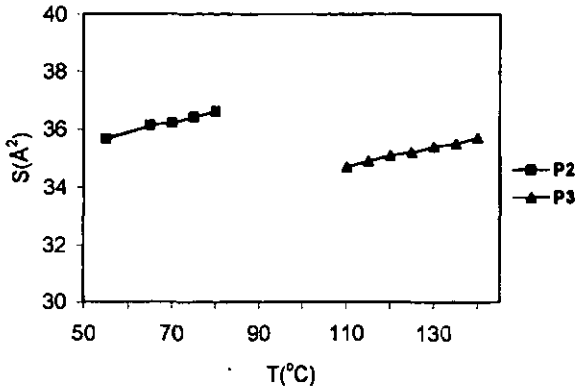


Figure 25. Variation de l'aire moléculaire S en fonction de la température pour les polymères **P2** et **P3**.

La valeur de l'aire moléculaire est comprise entre 34 et 37 Å² pour les deux polymères. Elle est inférieure à l'encombrement latéral d'un groupement siloxane ($\sigma^{Si} \approx 43$ Å² à 100 °C) et ferrocène ($\sigma^{Fe} \approx 45$ Å² à 100 °C). Dans le cas des composés modèles, nous avons vu que S est proche de 45 Å² et que dans ce cas de figure, les couches de siloxane ou de ferrocène sont homogènes. Pour les polymères, la valeur de S implique une interpénétration partielle des monocouches de siloxane et de ferrocène avec les sous-couches aliphatiques. Le repliement des chaînes et l'inclinaison des parties rigides (40 à 50 °C) sont intermédiaires par rapport aux valeurs déterminées pour le monomère **M3** et les composés modèles **CM2** et **CM3**.

Il en résulte que le modèle d'empaquetage proposé est proche de celui décrit pour les composés modèles (Figure 26.). La bicouche de groupements siloxane des composés modèles est substituée par une monocouche formée par les squelettes polymériques.

Etant donné la forte inclinaison des parties rigides, les phases développées sont donc de type smectique **C** pour les polymères **P2** et **P3**.

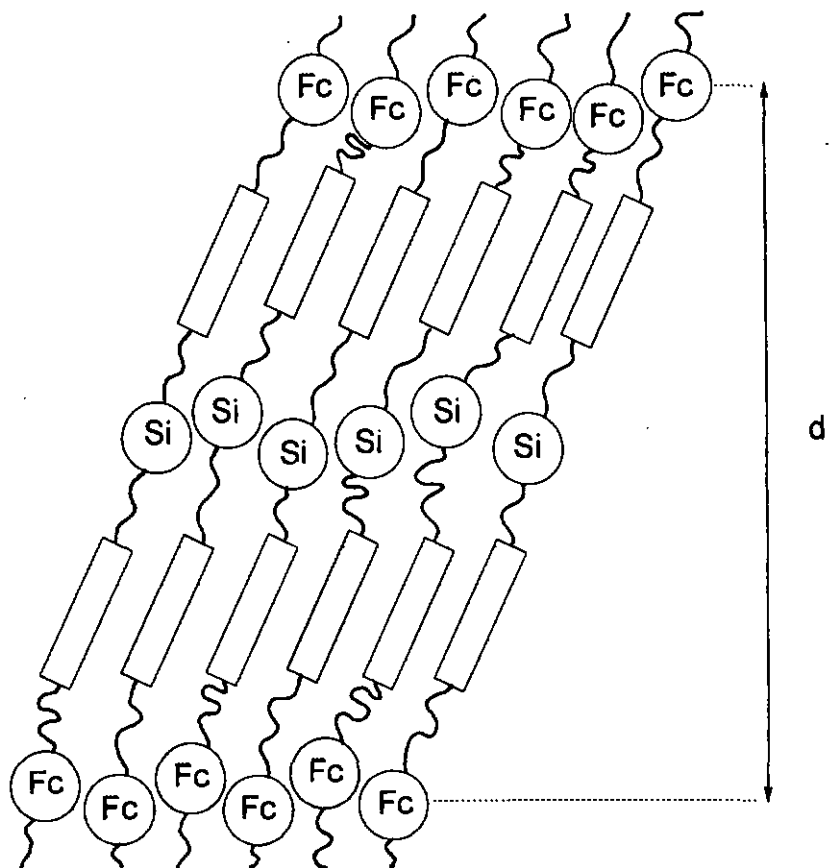


Figure 26. Représentation de l'arrangement moléculaire pour les polymères P2 et P3.

4. Composés oxydés

L'étude effectuée sur les trois polymères **P1**, **P2** et **P3** nous permet de choisir le composé ayant le mésomorphisme le plus intéressant avant l'oxydation chimique. Le polymère **P1** n'est pas mésomorphe à l'état réduit. Les polymères **P2** et **P3** présentent une phase smectique C; **P2** possède des transitions de phases à des températures plus faibles. La plage mésomorphe de **P3** se situe entre 112 et 185°C. Les études sur des composés oxydés mésomorphes [59] ont montré que les températures de transitions de phases étaient du même ordre de grandeur pour les composés réduits et oxydés. Ces différentes études ont également montré que la limite de la stabilité thermique des produits oxydés se situe autour de 140-150°C. Le choix du polymère **P2** semble donc le plus approprié pour la synthèse d'un composé oxydé.

Nous avons utilisé les propriétés d'oxydoréduction du ferrocène pour l'élaboration de systèmes où le mésomorphisme est modulé par une oxydation chimique. Nous avons donc cherché une méthode simple et efficace pour oxyder le monomère **M2**, le composé modèle **CM2** et le polymère **P2**.

L'unité ferrocényle présente dans ces trois composés est un ferrocène disubstitué par deux groupements alkyles. Son potentiel d'oxydoréduction est donc légèrement inférieur à celui du ferrocène (0.44 V). Pour l'oxydation du ferrocène, de nombreux agents oxydants inorganiques tels que Ag^+ , I_2 , FeCl_3 ou NO^+ sont utilisés [69].

Notre objectif n'a pas été de faire une étude systématique en utilisant une large gamme d'oxydants et de contre-anions. Les premiers essais effectués avec le tosylate d'argent n'ont pas été concluants car l'oxydation n'est pas totale. L'oxydation du ferrocène par l'iode donne un mélange de produits (FeI_3 , FeI_5 , FeI_7) qu'il n'est pas possible de séparer [70]. Nous avons choisi d'utiliser le NOBF_4 qui présente des avantages (voir ci-dessous) lors de la purification. Les composés oxydés **Mox**, **CMox** et **Pox** ont ainsi été préparés à partir des composés **M2**, **CM2** et **P2**.

4.1. Synthèse

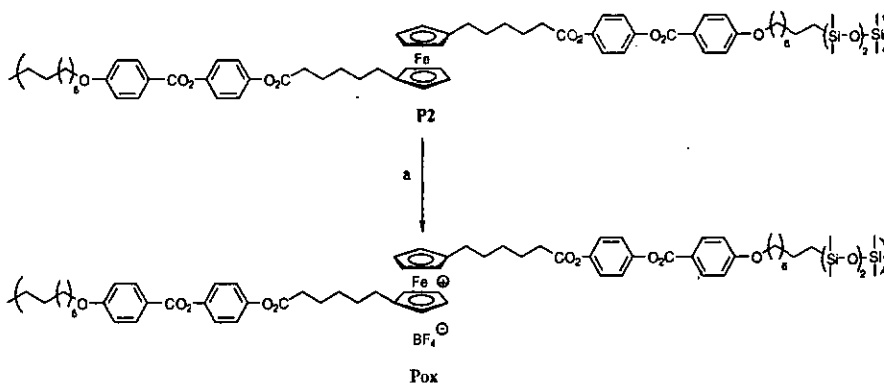
La synthèse du polymère oxydé **Pox** est décrite sur le Schéma 5. **P2** est mis en solution dans le CH_2Cl_2 anhydre, puis il est oxydé par 1.5 équivalents de NOBF_4 sous atmosphère inerte (argon). **Pox** est purifié par précipitation.

L'utilisation de NOBF_4 présente plusieurs avantages: 1) l'oxydation est totale; 2) le produit secondaire formé lors de la réaction est un gaz (NO), donc très facile à éliminer; 3) NOBF_4 est insoluble dans le CH_2Cl_2 , il est donc filtré lors de la purification.

Etant donné l'instabilité du produit oxydé en solution, une purification par colonne chromatographique ou par cristallisation est à exclure. En fait, lorsque la réaction est arrêtée, le milieu réactionnel est alors filtré, et le produit oxydé est immédiatement récupéré par précipitation.

De la même manière, l'oxydation du composé modèle CM2 et du monomère M2 aboutit aux composés oxydés CMox et Mox.

Les polymères Pox et P2 ont le même degré de polymérisation étant donné que l'oxydation n'altère pas la longueur du squelette polymérique.



(a) tétrafluoroborate de nitrosyle, CH_2Cl_2 , température ambiante, sous argon, 37%

Schéma 5.

4.2. Propriétés mésomorphes

Les températures de transitions des composés Mox, CMox et Pox sont présentées dans le Tableau 7.

Les observations au microscope à lumière polarisée et les DSC permettent de confirmer le comportement mésomorphe des trois composés. Les observations au microscope montrent des textures biréfringentes de couleur verte. Les phases n'ont pas pu être identifiées.

Tableau 7. Températures de transition de phases et enthalpies des composés oxydés.

Composé	Transitions	T(°C)	$\Delta H(J/g)$
Mox	Cr - I (I - LC) ^c	108 ^a	20.3 ^a
		101 ^a	-
CMox	Cr - Cr' Cr' - LC LC - Dec	57 ^a	4.8 ^a
		83 ^a	13.8 ^a
		140 ^b	-
Pox	g - LC1 LC1 - LC2 LC2 - Dec	13 ^a	-
		102 ^a	1.0 ^a
		140 ^b	-

^a Déterminée par DSC au second chauffage. ^b Déterminée par microscopie à lumière polarisée. ^c Transition monotrope

Le monomère **Mox** présente une phase monotrope qui apparaît sur 1 à 2 degrés avant la cristallisation. Les thermogrammes de DSC montrent une température d'isotropisation reproductible et une bonne stabilité thermique du composé. Une analyse par thermogravimétrie a été effectuée sous atmosphère d'azote, elle ne montre aucune décomposition avant 200°C. Les températures correspondant à des pertes de masse de 1, 5 et 10% sont détectées à 225, 265 et 305°C, respectivement.

Le composé modèle **CMox** présente une plage mésomorphe plus large et des températures de transitions plus élevées que pour le composé modèle **CM2**. Les observations au microscope font apparaître une texture biréfringente. La Figure 27 montre une texture de la mésophase obtenue à 110 °C pour **CMox** au premier chauffage. Au microscope, le début de la décomposition est détecté vers 140°C par l'apparition de bulles d'air. Cette décomposition est également détectée par DSC par l'apparition d'une exotherme vers 140 °C (Figure 28.). Une analyse par thermogravimétrie a été effectuée sous atmosphère d'azote. Les températures correspondant à des pertes de masse de 1, 5 et 10% sont détectées à 174, 204 et 222°C, respectivement.

Le polymère **Pox** présente une stabilité thermique comparable à celle de **CMox**; la décomposition apparaît également vers 140°C. Pour **Pox**, deux phases différentes ont été détectées par microscopie et DSC. Ce dernier présente une température de transition vitreuse à 13°C et, contrairement à **P2**, son précurseur, il ne possède pas de caractère cristallin. La plage mésomorphe et le nombre de phases sont donc différents pour **P2** et **Pox**.

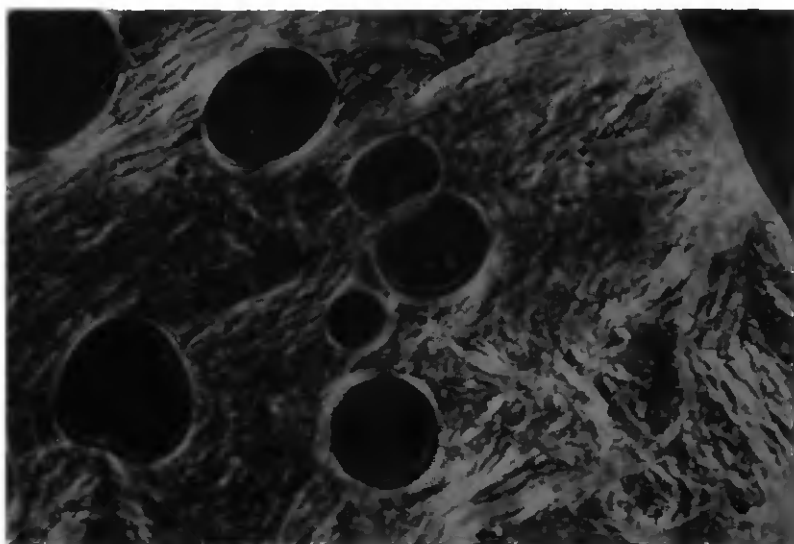


Figure 27. Texture de la mésophase du composé modèle oxydé CMox à 110 °C.

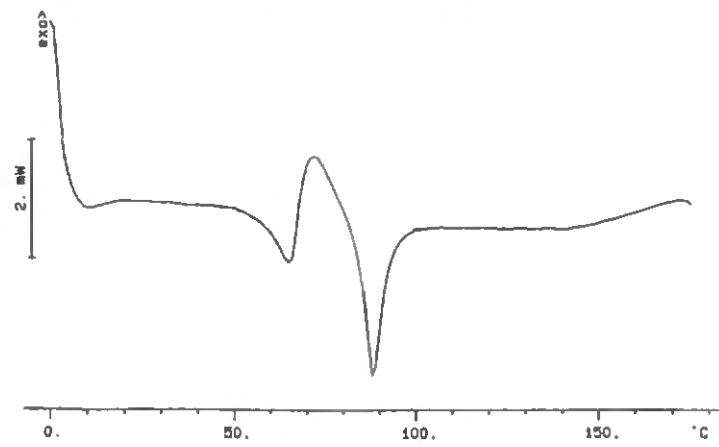


Figure 28. DSC obtenue pour le composé modèle oxydé CMox (10 °C / min).

Une étude de CMox et Pox par diffraction des rayons X est en cours. Les premiers résultats indiquent que les phases sont du type lamellaire désordonné.

5. Conclusion

Dans ce travail, nous avons développé une approche synthétique qui nous a permis d'accéder à des monomères, des composés modèles et des polysiloxanes à chaînes principales. Les propriétés mésomorphes de ces composés ont été clairement mises en évidence.

Les composés présentent une bonne solubilité dans les solvants organiques classiques et une bonne stabilité thermique. Les polymères ont une polydispersité inférieure à deux, ce qui est convenable pour des polymères préparés par polyaddition.

Le composé modèle CM1 et le polymère P1 ne présentent pas de propriétés mésomorphes alors que CM2, CM3, P2 et P3 présentent une phase smectique C. L'espaceur avec la chaîne la plus longue (8 carbones) favorise donc le développement du mésomorphisme.

L'analyse par diffractions des rayons X et l'étude volumétrique ont permis de proposer un modèle d'organisation de la phase smectique C pour les composés modèles CM2 et CM3 et pour les polymères P2 et P3. L'organisation de la phase smectique C du monomère M3 a permis de montrer un arrangement où les ferrocènes adoptent une conformation *cis*.

L'oxydation chimique du polymère P2 a permis d'accéder au composé oxydé Pox qui possède une plage mésomorphe différente de son précurseur réduit. Ce résultat confirme la possibilité de moduler l'organisation moléculaire des polymères par une oxydation chimique de l'entité ferrocénylé.

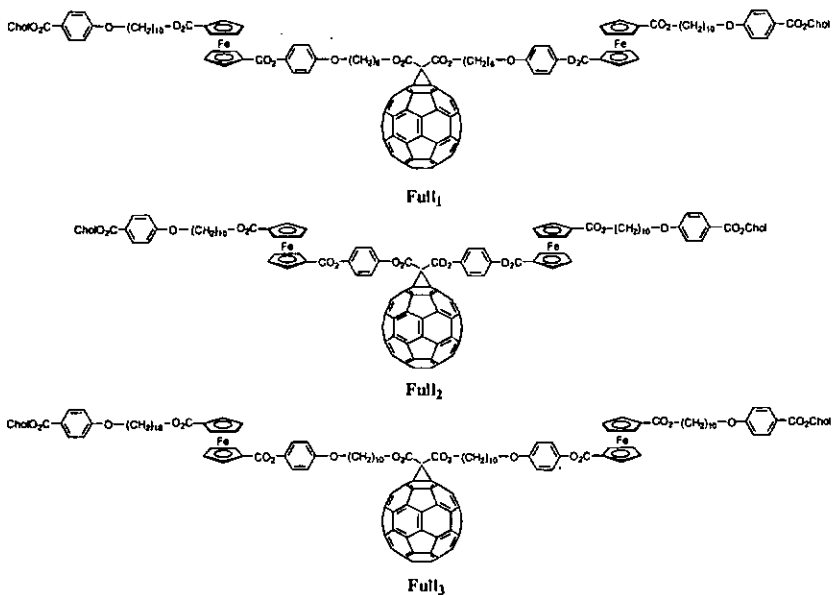
Chapitre IV

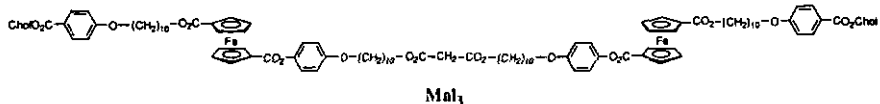
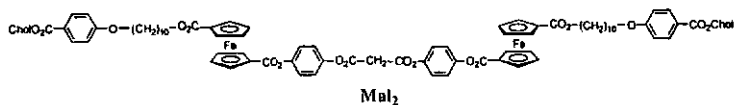
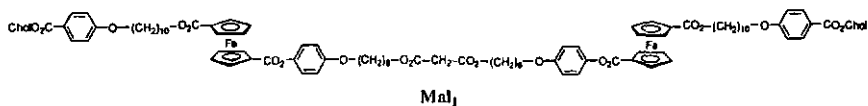
**Matériaux cristaux liquides thermotropes contenant
le fullerène[60] et le ferrocène.**

1. Introduction

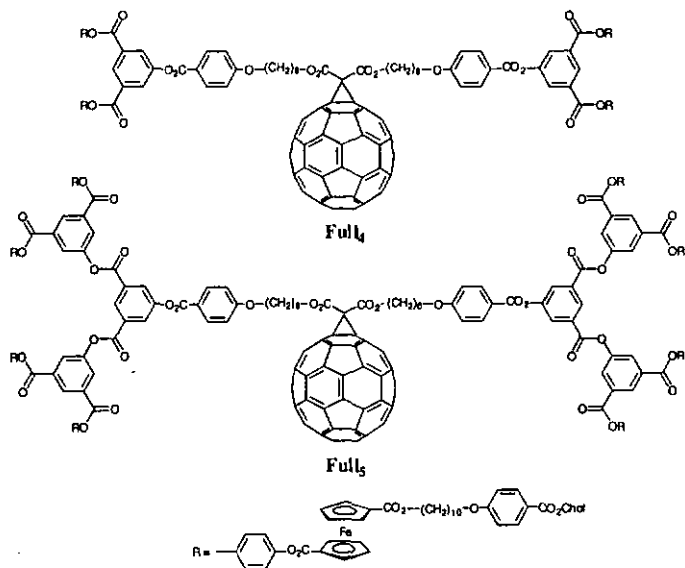
Le travail de Chuard [54], décrit en introduction, a démontré la possibilité de synthétiser des composés mésomorphes du C_{60} . Le concept qu'il a développé consiste à incorporer le C_{60} à un dérivé malonate contenant deux unités cholestéryles qui sont de forts promoteurs mésomorphes. Dans la continuité de cette étude, nous avons envisagé d'étudier des composés similaires dans lesquels le ferrocène serait incorporé.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé et étudié les dérivés $Full_1$, $Full_2$ et $Full_3$ préparés à partir des dérivés malonates Mal_1 , Mal_2 et Mal_3 . Les structures de ces composés comprennent deux cholestérols et une chaîne flexible entre l'unité ferrocényle et l'unité cholestéryle. Ils se différencient par la longueur de l'espaceur flexible entre le C_{60} et le ferrocène.

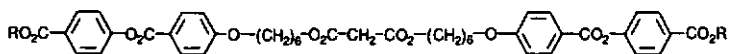




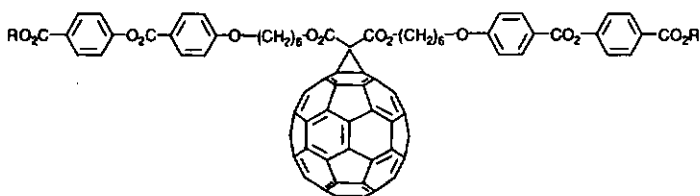
La seconde partie de ce travail est la synthèse et l'étude de composés dendritiques. Les composés **Full₄** et **Full₅**, dendrimères de première et de seconde génération, permettent de comparer l'évolution des propriétés mésomorphes en fonction du degré de ramification.



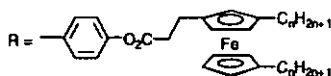
La dernière partie de cette étude est la synthèse d'un dérivé du C_{60} en utilisant un mésogène différent. Dans son travail de thèse, Turpin a synthétisé des composés mésomorphes contenant des unités ferrocényles trisubstituées [25, 30, 31]. Nous avons utilisé ces dernières pour la synthèse des dérivés malonates Mal_n ($n = 4, 8, 12$) et du dérivé du fullerène $Full_n$ ($n = 8$).



Mal_n ($n = 4, 8, 12$)



$Full_n$ ($n = 8$)

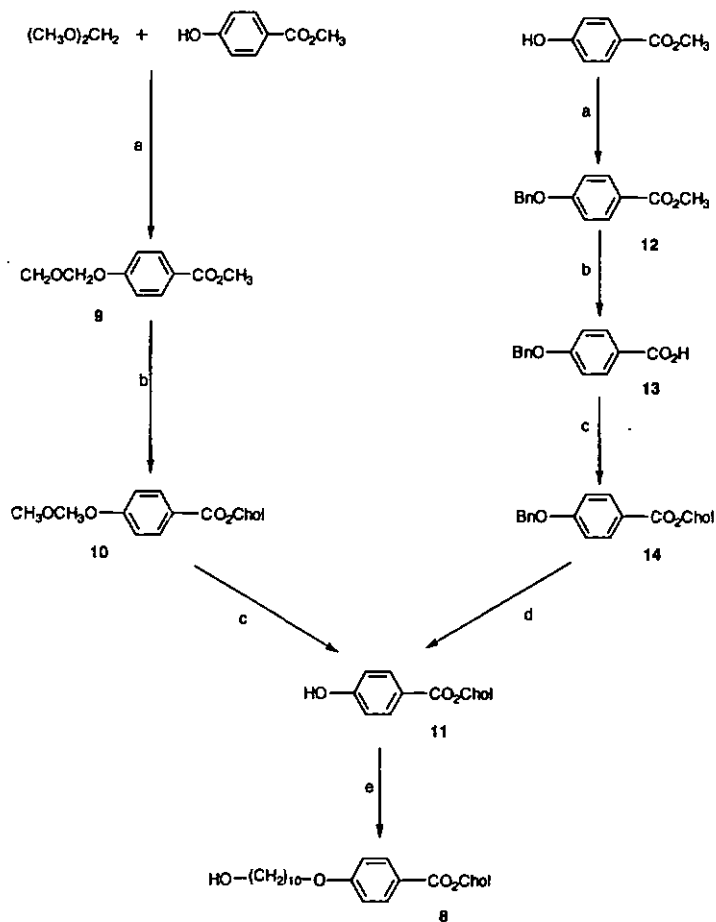


2. Synthèse

2.1. Composés organiques contenant un cholestérol

2.1.1. Dérivé 8

Deux approches synthétiques ont été utilisées pour la synthèse du composé **8** (Schéma 1.). La voie de synthèse 1 a été décrite par Deschenaux et al. [36, 54]. Le composé **9** est obtenu par protection du 4-hydroxybenzoate de méthyle par l'acétal diméthylque de formaldéhyde. La transestérification de **9** en présence de BuLi et de cholestérol donne le composé **10** qui, déprotégé en milieu acide, donne le composé **11**. La réaction d'alkylation entre le 10-bromodécane-1-ol [36, 71] et **11** conduit au composé **8**.

Voie de synthèse IVoie de synthèse II

Voie de synthèse I: (a) CH_2Cl_2 , P_2O_5 , température ambiante, 96%. (b) cholestérol, BuLi, THF, température ambiante, 91%. (c) AcOH 98%, HCl 37%, THF, température ambiante, 92%.

Voie de synthèse II: (a) bromure de benzyle, K_2CO_3 , DMF, 120°C , 95%. (b) KOH, EtOH, reflux, HCl, 92%. (c) cholestérol, *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC), 4-pyrrolidino pyridine, CH_2Cl_2 , température ambiante, 61%. (d) H_2 , Pd/C, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$, 4 bars, température ambiante, 98%. (e) 10-bromodécane-1-ol [36, 71], K_2CO_3 , DMF/THF, 120°C , 87%.

Schéma 1.

Une seconde approche a été envisagée (voie de synthèse II). Le composé **12** est obtenu par protection du p-hydroxybenzoate de méthyle par le groupement benzyle. La saponification de **12** donne l'acide **13** [72]. Le composé **14**, issu de l'estérification de **13** et du cholestérol est déprotégé par une hydrogénation catalytique pour donner l'intermédiaire **11**. L'utilisation de cette voie de synthèse n'a pas été concluante. Nous avons remarqué que la déprotection de la fonction phénolique de **14** par hydrogénation catalytique est parfois accompagnée par une hydrogénation partielle de la double liaison du cholestérol. Cette hydrogénation est repérée par ^{13}C RMN [73].

Le spectre ^1H RMN de **8** est présenté sur la Figure 1. Nous observons deux doublets dans la zone aromatique. Le proton vinylique du cholestérol sort sous forme d'un doublet large à 5.43 ppm. Le multiplet entre 4.86 et 4.80 ppm est attribué au proton du cholestérol en α de la fonction ester. Le CH_2 en α de la fonction phénoxy sort sous forme d'un triplet à 4.01 ppm. Le CH_2 du cholestérol compris entre la fonction vinylique et la fonction ester sort sous forme d'un doublet à 2.44 ppm. Les autres protons du cholestérol et les protons aliphatiques sortent entre 2.06 et 0.69 ppm.

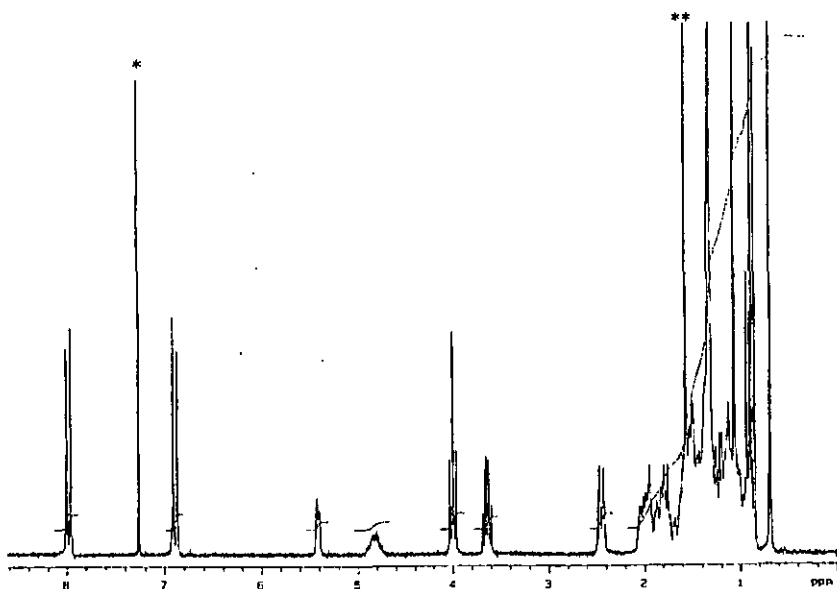
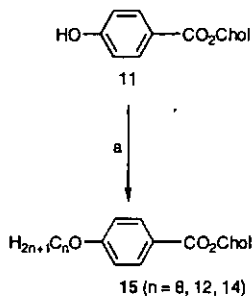


Figure 1. Spectre ^1H RMN (200MHz, CDCl_3) du composé **8** (* chloroforme, ** eau)

2.1.2. Dérivés 15

Les composés **15** ($n = 8, 12, 14$) ont été obtenus par une réaction d'alkylation entre **11** et un n -bromoalcane (Schéma 2).



(a) n -bromoalcane, K_2CO_3 , DMF/THF, 120°C , 78 % pour **15** ($n = 8$), 79 % pour **15** ($n = 12$) et 87 % pour **15** ($n = 14$).

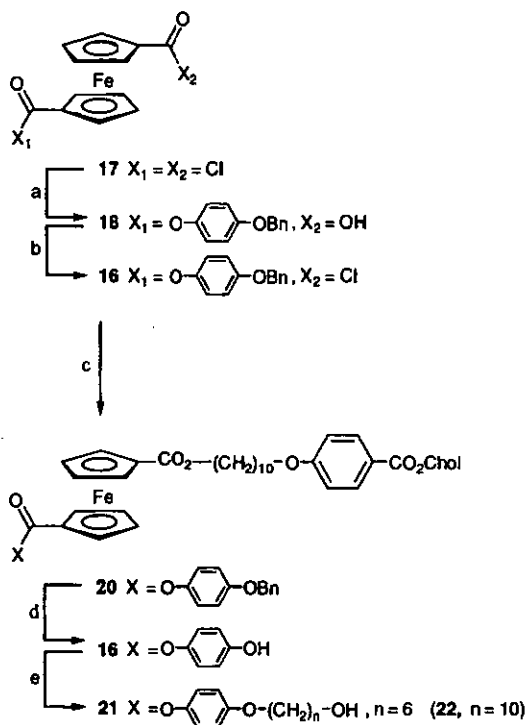
Schéma 2.

2.2. Composés contenant un ferrocène

L'approche synthétique choisie pour l'obtention du composé **16** est présentée sur le Schéma 3.

La réaction du chlorure d'oxalyle sur le diacide 1,1'-ferrocène donne le dichlorure d'acide **17** [74] qui, par condensation avec un demi équivalent d'hydroquinone monobenzyléther, aboutit au monoacide **18**. L'action du chlorure d'oxalyle sur **18** donne le chlorure d'acide **19** qui, par condensation avec **8**, donne le composé **20**.

Le composé **20** est déprotégé par une hydrogénation catalytique pour donner **16**. Ce dernier est engagé dans une réaction d'alkylation avec le 6-bromohexan-1-ol ou le 10-bromodécane-1-ol pour donner les composés **21** et **22**, respectivement.



(a) hydroquinone monobenzyléther, triéthylamine, CH_2Cl_2 , reflux, 67%. (b) chlorure d'oxalyte, pyridine, CH_2Cl_2 , reflux, 81%. (c) 8, triéthylamine, CH_2Cl_2 , reflux, 90%. (d) H_2 , Pd/C, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$, 4 bars, température ambiante, 87%. (e) n-bromoalcanol, K_2CO_3 , acétone, 60°C , 36% pour 21 et 60% pour 22.

Schéma 3.

Le spectre ^1H RMN de 16 est présenté sur la Figure 2. Nous observons quatre doublets dans la zone aromatique. Le proton de la fonction hydroxy sort sous forme d'un singulet à 5.67 ppm. Les protons ferrocényles sortent sous forme de deux triplets à 4.92 et 4.88 ppm et d'un multiplet entre 4.50-4.47 ppm. Les triplets à 4.18 et 3.97 ppm sont attribués respectivement aux CH_2 en α de la fonction ester et en α de la fonction phénoxy. Les protons du cholestérol ont les mêmes déplacements chimiques que ceux observés pour le composé 8. Les autres protons aliphatiques sortent entre 2.05 et 0.69 ppm.

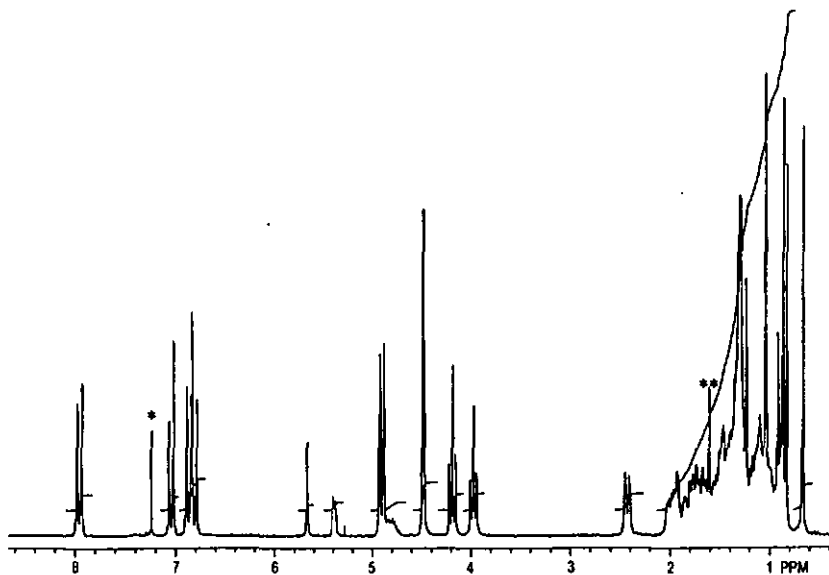


Figure 2. Spectre ^1H RMN (200MHz, CDCl_3) du composé 16, (* chloroforme, ** eau).

2.3. Composés contenant deux ferrocènes

2.3.1. Malonates

La condensation de **21** avec un demi équivalent de chlorure de malonyle permet l'obtention du malonate **Mal₁** (Schéma 4.). Les malonates **Mal₂** et **Mal₃** sont obtenus d'une manière similaire à partir des composés **16** et **22**.

Le spectre ¹H RMN du malonate **Mal₁** est présenté sur la Figure 3. Nous observons quatre doublets dans la zone aromatique. Les protons ferrocényles sortent sous forme de deux triplets à 4.95 et 4.90 ppm et d'un multiplet entre 4.51 et 4.48 ppm. Les deux triplets (chevauchement de deux triplets) à 4.20 et 4.17 ppm sont attribués aux CH₂ en α des fonctions esters. Les deux triplets (chevauchement de deux triplets) à 3.99 et 3.96 ppm sont attribués aux CH₂ en α des fonctions phénoxy. Les protons de la fonction malonate sortent sous forme d'un singulet à 3.39 ppm. Les protons du cholestérol ont les mêmes déplacements chimiques que dans le composé **8**. Les autres protons aliphatiques sortent entre 2.05 et 0.69 ppm.

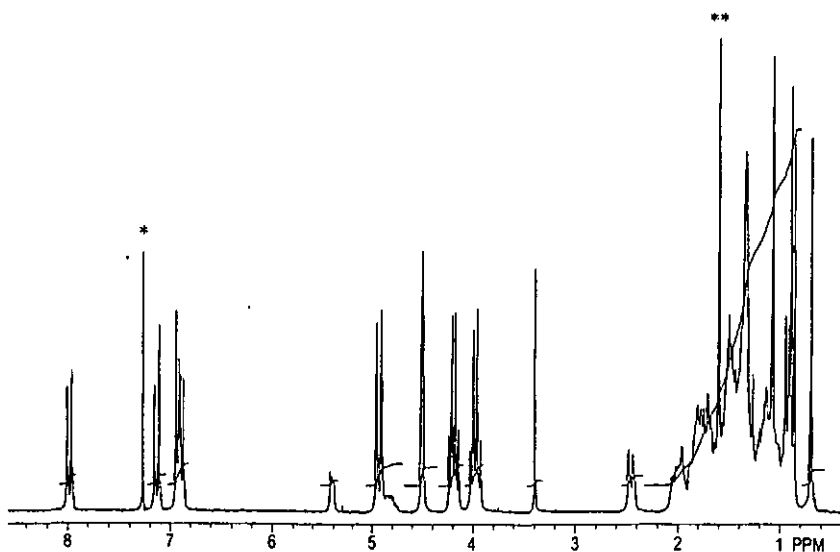
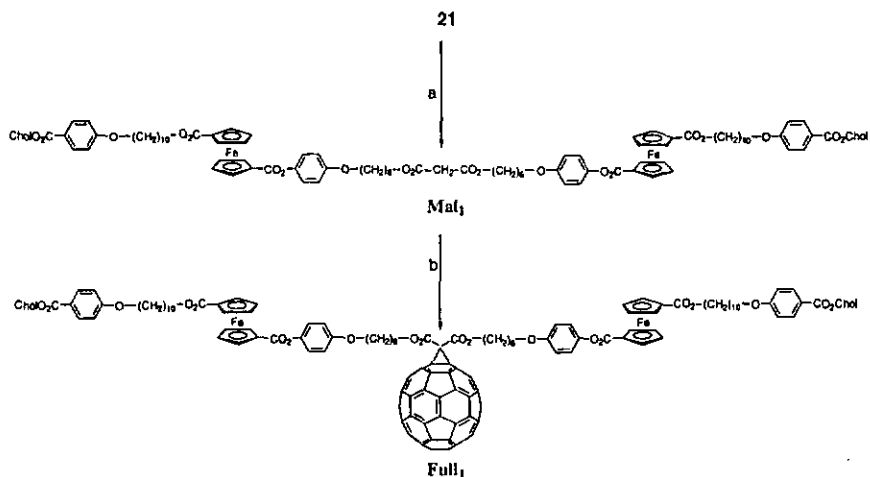


Figure 3. Spectre ¹H RMN (200MHz, CDCl₃) du malonate **Mal₁**, (* chloroforme, ** cau).



(a) chlorure de malonyle, triéthylamine, CH_2Cl_2 , température ambiante, 76%. (b) C_{60} , 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU), I_2 , toluène, température ambiante, 35%.

Schéma 4.

2.3.2. Dérivés du fullerène

Le dérivé du fullerène Full_1 est obtenu par addition du C_{60} sur le malonate Mal_1 en présence de deux équivalents de DBU et d'un équivalent d'iode (Schéma 4). Full_1 est purifié par chromatographie sur colonne et par précipitation. Les dérivés Full_2 et Full_3 sont obtenus d'une manière similaire à partir des malonates Mal_2 et Mal_3 . L'utilisation de l'iode pour la synthèse des méthanofullerènes a été proposée par Diederich et al. [75]. Cette méthode permet d'éviter de passer par l'intermédiaire bromomalonate [55].

Le spectre ^1H RMN du dérivé du fullerène Full_1 est présenté sur la Figure 4. Le spectre de Full_1 est peu différent de celui de Mal_1 . Les protons du CH_2 du malonate ont disparu. Les CH_2 en α de la fonction ester proche du C_{60} sont déblindés par le C_{60} et sortent sous la forme d'un triplet à 4.52 ppm avec les protons du ferrocène. Nous constatons également la présence de traces de toluène sur le spectre.

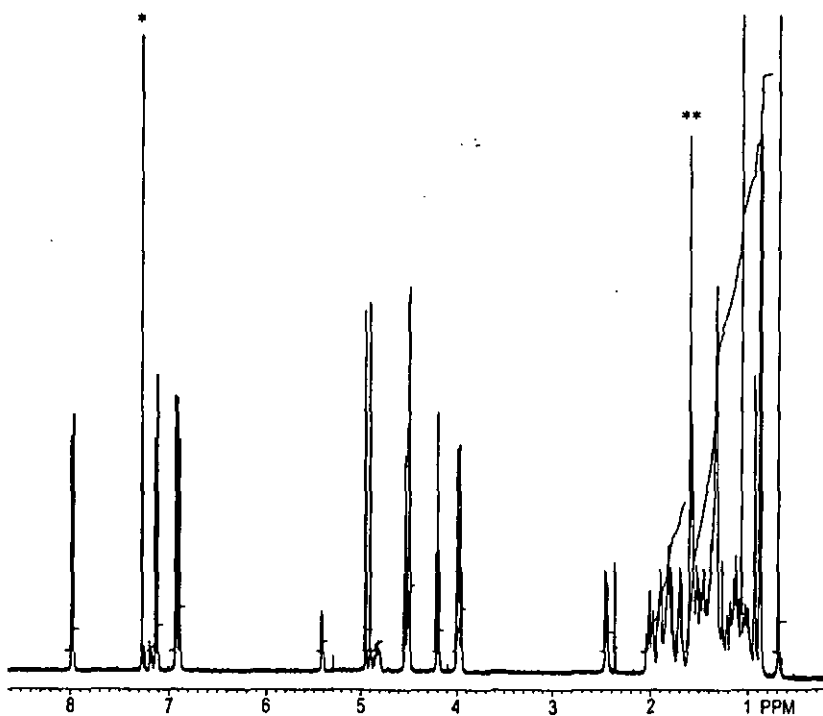


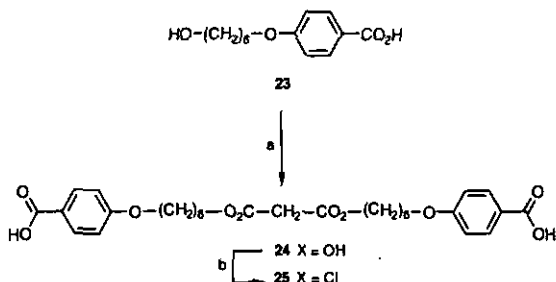
Figure 4. Spectre ^1H RMN (400MHz, CDCl_3) du dérivé du fullerène Full₁,
(* chloroforme, ** eau).

2.4. Composés dendritiques

Les composés dendritiques ont été synthétisés selon une méthode convergente. Les branches sont construites séparément par étapes successives. Lors de la dernière étape, ces dernières réagissent sur le coeur pour former le dendrimère.

2.4.1. Coeur organique

La synthèse du coeur organique est décrite sur le Schéma 5. La condensation de l'acide 4-(6-hydroxy-hexyloxy)benzoïque **23** [76] avec un demi équivalent de chlorure de malonyle permet d'obtenir le diacide **24**. La réaction du chlorure de thionyle sur **24** donne le dichlorure d'acide **25**.



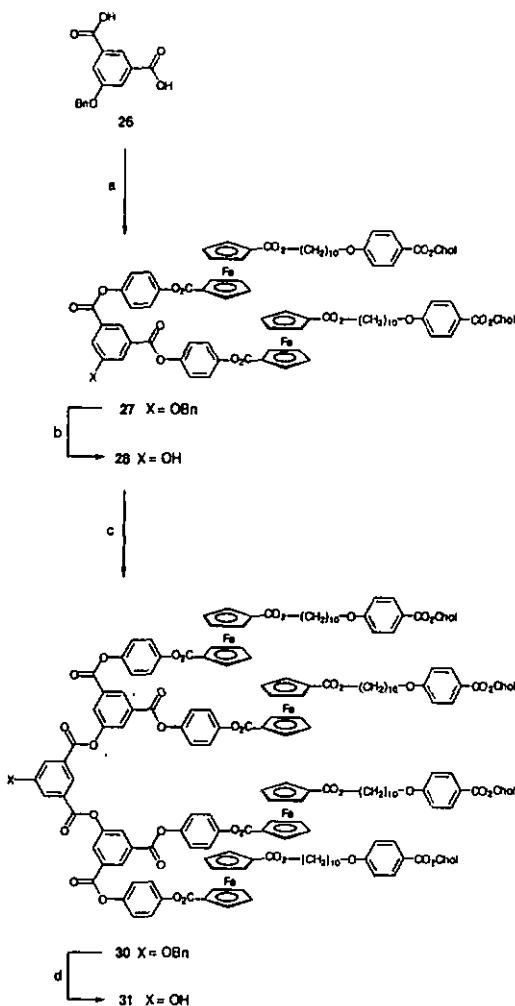
(a) chlorure de malonyle, triéthylamine, THF, reflux, 50%. (b) chlorure de thionyle, DMF, CH_2Cl_2 , reflux, 98%.

Schéma 5.

2.4.2. Branches

Les composés **27**, **28**, **30** et **31** ont été synthétisés par Serrano dans le cadre de sa thèse de doctorat [36]. Leurs préparations sont discutées ci-dessous à titre illustratif.

La synthèse des branches est décrite sur le Schéma 6. L'estérification du diacide **26** [77] avec **16** conduit au composé bis-ferrocène **27** qui, déprotégé par une hydrogénation catalytique, engendre le dérivé phénolique **28**. Le composé **30** issu de la condensation entre le dichlorure de 5-(benzyloxy)isophthanoyle (**29**) et le phénol **28**, est déprotégé par une hydrogénation catalytique pour donner le dérivé phénolique **31**.

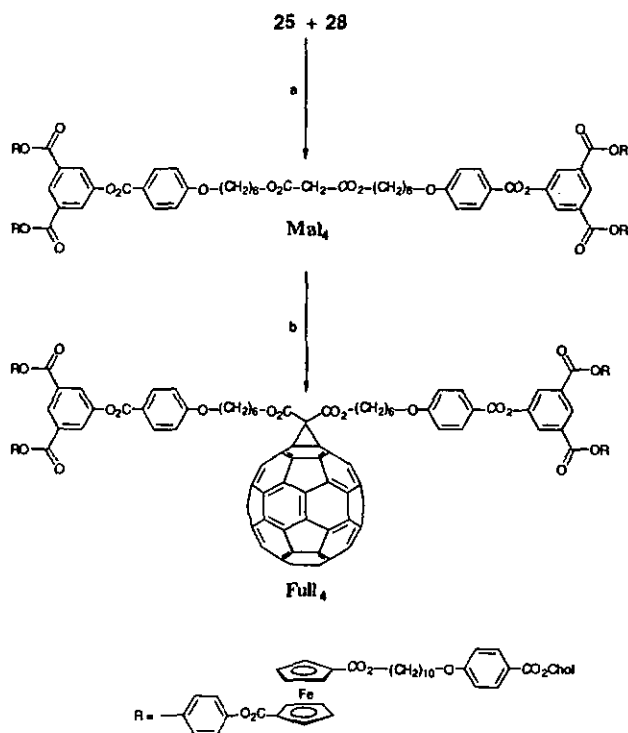


(a) 16, *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC), 4-pyrrolidinopyridine, THF/CH₂Cl₂, 0°C puis température ambiante, 66%. (b) H₂, Pd/C, CH₂Cl₂/EtOH, 4 bars, température ambiante, 77%. (c) dichlorure de 5-(benzyloxy) isophthaloyle (29), triéthylamine, CH₂Cl₂, reflux, 87%. (d) H₂, Pd/C, CH₂Cl₂/EtOH, 4 bars, température ambiante, 78%.

Schéma 6.

2.4.3. Composés de la première génération

Les synthèses du malonate Mal_4 et du dérivé du fullerène Full_4 sont décrites sur le Schéma 7. La condensation du phénol **28** avec le dichlorure d'acide **25** donne le malonate Mal_4 . Le dérivé du fullerène Full_4 est obtenu par addition du C_{60} sur le malonate Mal_4 en présence de deux équivalents de DBU et d'un équivalent d'iode. Full_4 est purifié par colonne chromatographique et par précipitation.

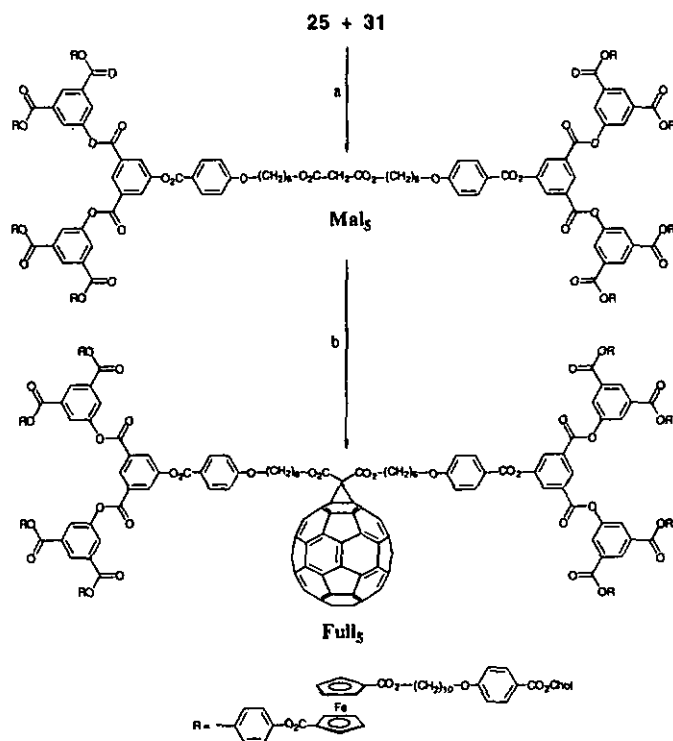


(a) triéthylamine, température ambiante, CH_2Cl_2 , 30%. (b) C_{60} , 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU), I_2 , température ambiante, toluène, 22%.

Schéma 7.

2.4.4. Composés de la seconde génération

Les synthèses du malonate Mal_5 et du dérivé du fullerène Full_5 sont décrites sur le Schéma 8. La condensation du phénol **31** avec le dichlorure d'acide **25** donne le malonate Mal_5 . Le dérivé du fullerène Full_5 est obtenu par l'addition du C_{60} sur le malonate Mal_5 en présence de deux équivalents de DBU et d'un équivalent d'iode. Full_5 est purifié par plusieurs colonnes chromatographiques et par précipitation. Le faible rendement (12 %) obtenu est probablement dû : 1) à la difficulté du C_{60} de réagir sur le malonate (contraintes stériques), 2) à la méthode de purification (plusieurs colonnes chromatographiques).



(a) triéthylamine, température ambiante, CH_2Cl_2 , 55%. (b) C_{60} , 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU), I_2 , température ambiante, toluène, 12%.

Schéma 8.

Le spectre ^1H RMN du malonate Mal_3 est présenté sur la Figure 5. Tous les signaux attribués pour le composé $\mathbf{16}$ sont présents aux mêmes déplacements chimiques. Dans la zone aromatique, nous dénombrons deux multiplets et deux doublets supplémentaires attribués respectivement aux protons isophthaliques et aux protons de la partie aromatique du coeur du dendrimère. Les autres protons du coeur du dendrimère sont attribués de la manière suivante:

- le triplet à 4.21 ppm correspond aux CH_2 en α des fonctions esters
- le triplet à 4.06 ppm correspond aux CH_2 en α des fonctions phénoxy
- le singulet à 3.39 ppm correspond aux protons de la fonction malonate
- les autres protons aliphatiques sortent entre 2.05 et 0.69 ppm.

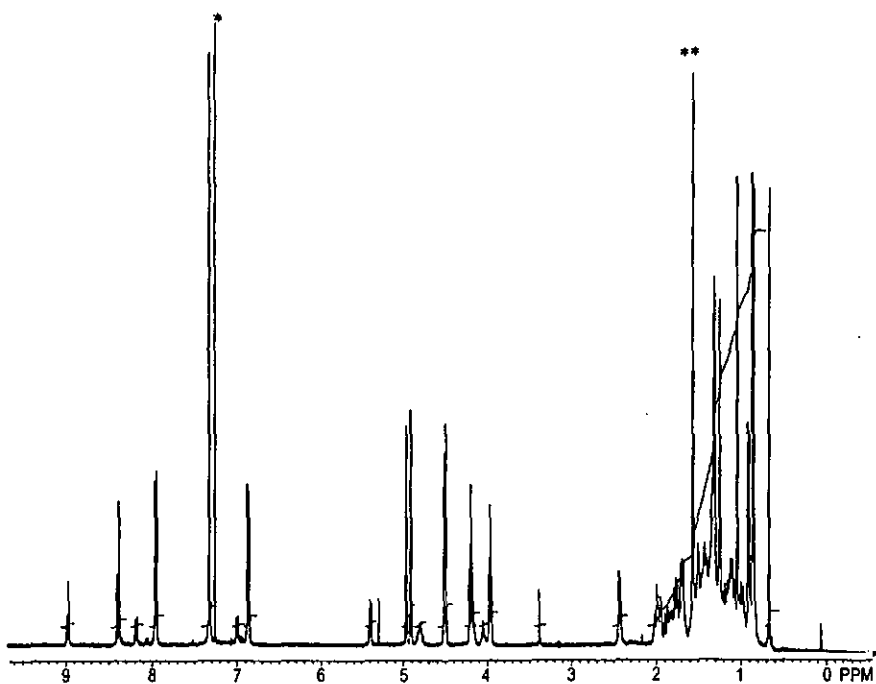


Figure 5. Spectre ^1H RMN (400MHz, CDCl_3) du dérivé malonate Mal_3 , (* chloroforme, ** eau).

Le spectre ^1H RMN du dérivé du fullerène Full_5 est présenté sur la Figure 6. Les protons du CH_2 du malonate ont disparu, la caractérisation des autres signaux est similaire à celle de Mal_5 .

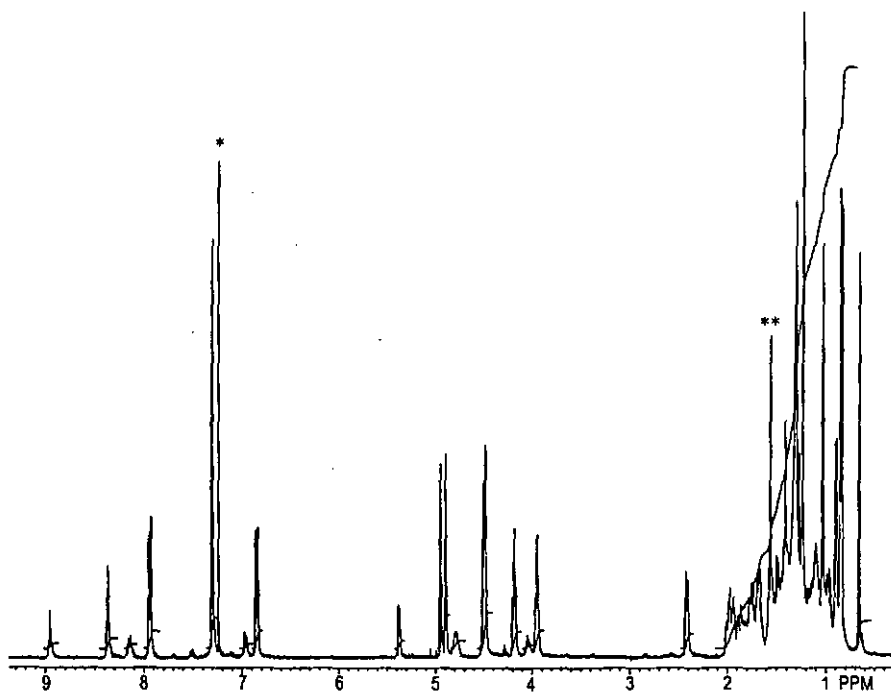


Figure 6. Spectre ^1H RMN (400MHz, CDCl_3) du dérivé du fullerène Full_5 , (* chloroforme, ** eau).

Les dérivés du fullerène ont été caractérisés par spectroscopie UV-visible (Tableau I.). Le spectre d'absorption dans le Visible de Full₁ est présenté sur la Figure 7. Les spectres sont en accord avec une structure méthano fullerène [6-6] fermée [78] avec deux bandes d'absorption vers 700 et 426 nm. La bande d'absorption vers 450 nm est attribuée au ferrocène.

Tableau I. Bandes d'absorption dans le visible pour les dérivés du fullerène.

Composé	λ (nm) (ϵ (l mol ⁻¹ cm ⁻¹))		
	Full ₁	426(3080)	476(1990)
Full ₂	426(2700)	476(2000)	686(190)
Full ₃	426(2800)	480(1800)	688(187)
Full ₄	426(3720)	464(2850)	684(237)
Full ₅	426(4270)	458(4140)	686(212)

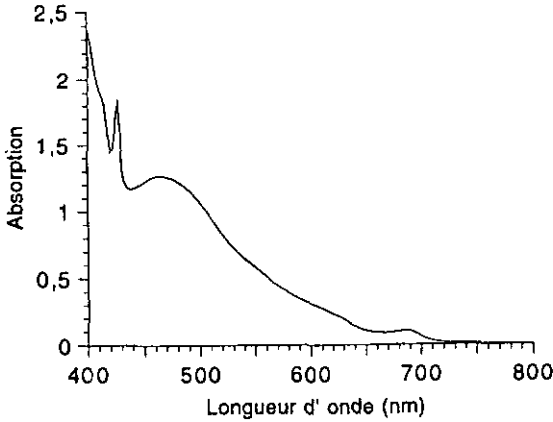
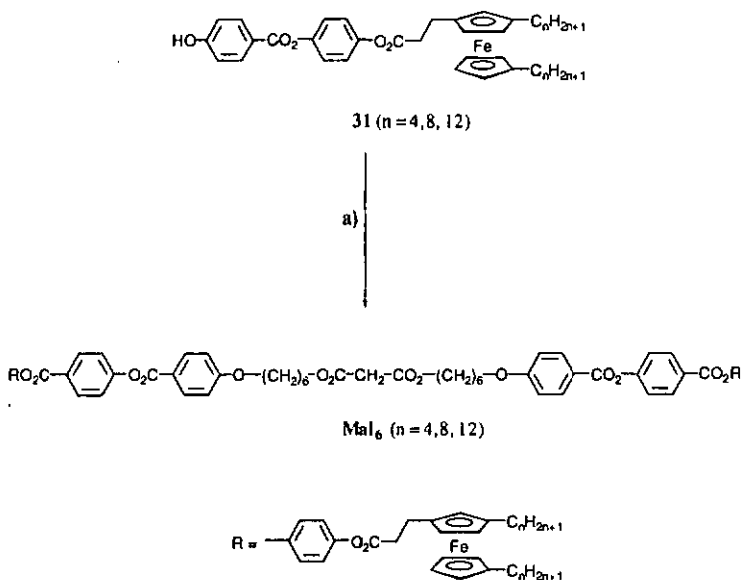


Figure 7. Spectre d'absorption dans le Visible enregistré dans le CH₂Cl₂ pour Full₁

2.5. Composés contenant deux unités ferrocènes trisubstitués

2.5.1. Dérivés malonates Mal_6 .

Le malonate Mal_6 ($n = 8$) a été obtenu par condensation du diacide **24** avec le 1,1'-dioctylferrocène-3-propanoate de 4-[[4-(hydroxy)benzoyl]oxy]phényle **31** ($n = 8$) [30, 31] (Schéma 9). Les deux composés analogues Mal_6 ($n = 4, 12$) ont été obtenus d'une manière similaire à partir du 1,1'-dibutylferrocène-3-propanoate de 4-[[4-(hydroxy)benzoyl]oxy]phényle **31** ($n = 4$) et du 1,1'-didodécylferrocène-3-propanoate de 4-[[4-(hydroxy)benzoyl]oxy]phényle **31** ($n = 12$) [30].



(a) **24**, *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC), 4-pyrrolidinopyridine, CH_2Cl_2 , 0°C puis température ambiante, 52% pour Mal_6 ($n = 4$), 64% pour Mal_6 ($n = 8$) et 43% pour Mal_6 ($n = 12$).

Schéma 9.

Le spectre ^1H RMN du malonate Mal_6 ($n=8$) est présenté sur la Figure 8. Nous observons six doublets dans la zone aromatique. Les triplets à 4.23 et 4.14 ppm sont attribués respectivement aux CH_2 en α des fonctions esters du malonate et en α des fonctions phénoxy. Les protons ferrocényles sortent sous forme d'un multiplet entre 3.98 et 3.92 ppm. Les protons de la fonction malonate sortent sous forme d'un singulet à 3.39 ppm. Le multiplet entre 2.78 et 2.76 ppm est attribué aux CH_2 entre le ferrocène et la partie aromatique. Les CH_2 aliphatiques en α du ferrocène sortent sous forme d'un multiplet entre 2.28 et 2.26 ppm. Les CH_2 en β des fonctions esters du malonate et en β des fonctions phénoxy sortent sous la forme de deux quintuplets respectivement à 1.84 et 1.71 ppm. Les autres protons aliphatiques sortent entre 1.57 et 0.86 ppm.

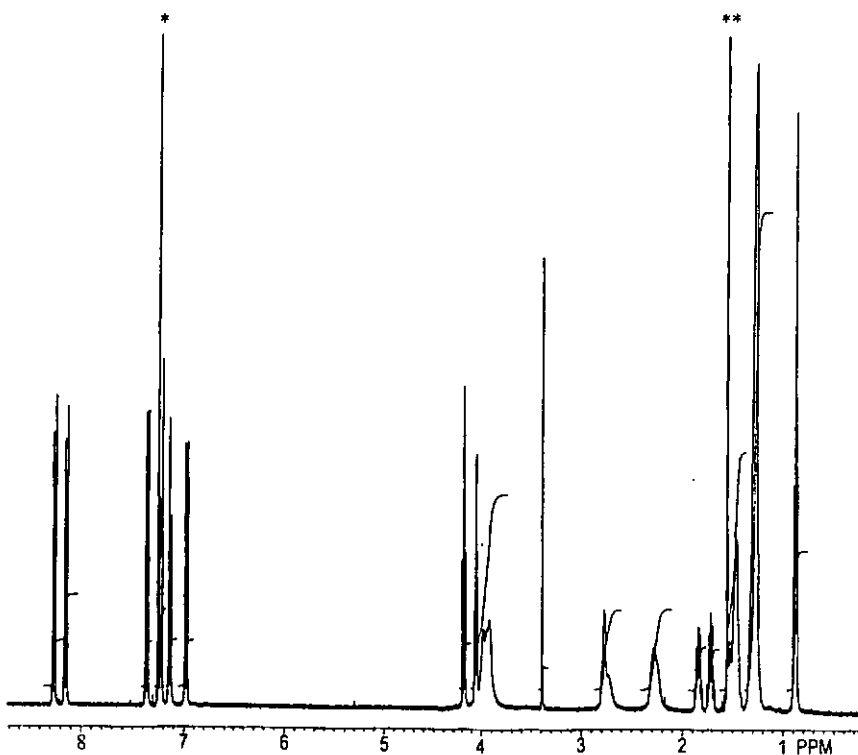
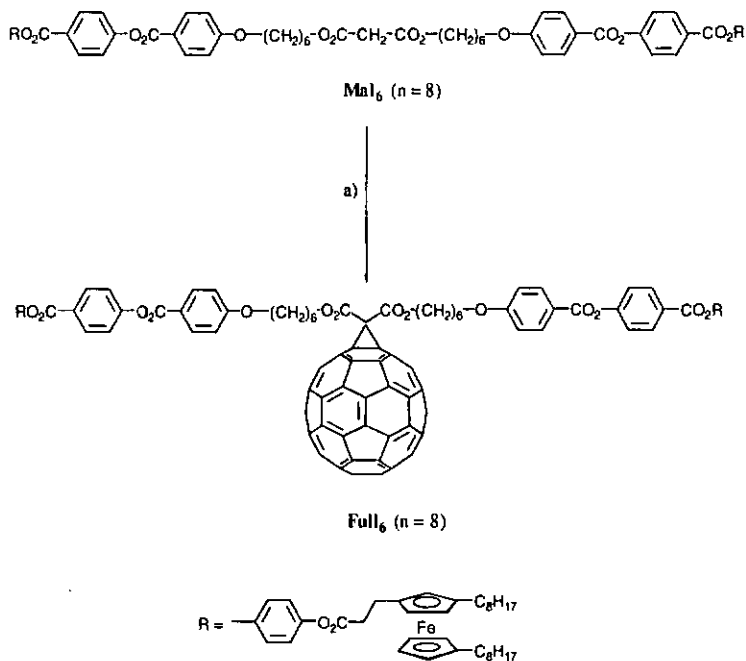


Figure 8. Spectre ^1H RMN (400MHz, CDCl_3) du malonate Mal_6 ($n=8$),
(* chloroforme, ** eau).

2.5.2. Dérivé du fullerène Full₆

Le dérivé du fullerène Full₆ (n = 8) est obtenu par l'addition du C₆₀ sur le malonate Mal₆ (n = 8) en présence de DBU et de CBr₄ (Schéma 10.). Full₆ (n = 8) a été purifié par colonne chromatographique et par précipitation. L'unité ferrocèneyle trisubstituée étant oxydable par l'iode, la synthèse a été effectuée avec le CBr₄ [79].



(a) C₆₀, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU), CBr₄, toluène, température ambiante, 14%.

Schéma 10.

Le spectre ^1H RMN de Full₆ (n=8) est présenté sur la Figure 9. Contrairement à Mal₆, le spectre de Full₆ a été enregistré dans le C_6D_6 pour obtenir une meilleure résolution. Nous observons trois doublets et un multiplet dans la zone aromatique. Les triplets à 4.45 et 3.65 ppm sont attribués respectivement aux CH_2 en α des fonctions esters du malonate et en α des fonctions phénoxy. Les protons ferrocényles sortent sous forme d'un multiplet entre 4.08 et 4.05 ppm. Les deux multiplets entre 2.86 et 2.71 ppm sont attribués aux CH_2 entre le ferrocène et la partie aromatique. Les CH_2 en α du ferrocène sortent sous forme d'un multiplet entre 2.51 et 2.42 ppm. Les autres protons aliphatiques sortent entre 1.70 et 1.00 ppm.

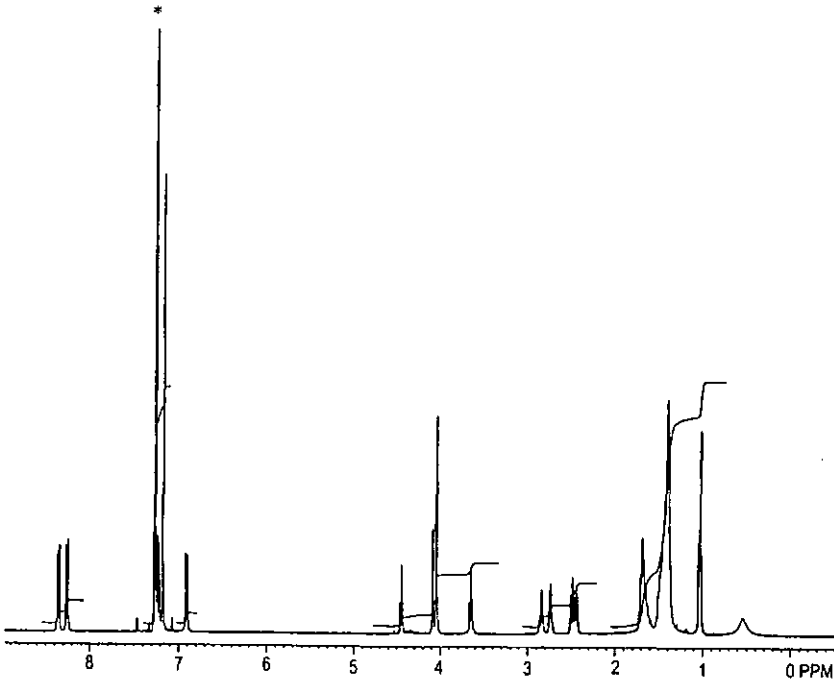


Figure 9. Spectre ^1H RMN (400MHz, C_6D_6) de Full₆ (n=8). (* benzène).

3. Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des composés ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Des mesures de diffraction des rayons X et de dilatométrie à haute résolution ont également été effectuées sur certains composés.

3.1. Propriétés thermiques et mésomorphes

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

- Les phases nématiques chirales montrent une texture plane. Une légère pression sur la préparation fait apparaître un flash coloré.
- Les phases smectiques A font apparaître une coexistence de zones homéotropes et de coniques focales.

3.1.1. Composés organiques contenant un cholestérol

Les transitions de phases des composés **1S** ($n = 8, 12, 14$) sont présentées dans le Tableau 2.

Tableau 2. Températures de transition de phases et enthalpies des composés **1S**.

Composé	Transitions	T(°C)	$\Delta H(\text{kJ/mol})$
1S ($n = 8$)	Cr - S _A	135 ^a	33.6 ^a
	S _A - N [*]	172 ^b	-
	N [*] - I	218 ^a	1.0 ^a
1S ($n = 12$)	Cr - S _A	127 ^a	32.5 ^a
	S _A - N [*]	176 ^a	0.7 ^a
	N [*] - I	198 ^a	0.7 ^a
1S ($n = 14$)	Cr - S _A	115 ^a	24.8 ^a
	S _A - N [*]	175 ^a	0.9 ^a
	N [*] - I	189 ^a	1.0 ^a

^a Déterminée par DSC au second chauffage. ^b Déterminée au microscope.

La plage smectique A augmente avec la longueur de la chaîne alors que la plage nématique diminue. Les thermogrammes obtenus par DSC montrent un épaulement qui correspond à une transition du second ordre entre les phases smectique et nématique chirale pour le composé avec la chaîne la plus courte ($n = 8$) et une transition du premier ordre pour les deux autres composés.

3.1.2. Composés contenant une unité ferroéényle

Le comportement thermique ainsi que les transitions des composés **16**, **20**, **21** et **22** sont présentés dans le Tableau 3. Tous les composés présentent une phase smectique A. et seul le composé phénolique **16** ne présente pas de phase nématique chirale.

Tableau 3. Températures de transition de phases et enthalpies des composés **16**, **20**, **21** et **22**.

Composé	Transitions	T(°C)	$\Delta H(\text{kJ/mol})$
20	Cr - S _A	77 ^a	14.3 ^a
	S _A - N [*]	119 ^a	0.1 ^a
	N [*] - I	130 ^a	0.8 ^a
16	Cr - S _A	112 ^a	6.5 ^a
	S _A - I	150 ^a	2.2 ^a
21	Cr - S _A	63 ^a	15.1 ^a
	S _A - N [*]	125 ^c	-
	N [*] - I	127 ^a	2.1 ^a
22	Cr - Cr'	47 ^b	20.2 ^b
	Cr - S _A	68 ^b	12.5 ^b
	S _A - N [*]	101 ^b	-
	N [*] - I	114 ^b	0.6 ^b

^a Déterminée par DSC au second chauffage. ^b Déterminée par DSC au premier chauffage. ^c Déterminée par microscopie à lumière polarisée.

3.1.3. Composés contenant deux unités ferrocényles

3.1.3.1. Dérivés malonates

Le comportement thermique ainsi que les transitions des malonates **Mal₁**, **Mal₂** et **Mal₃** sont présentés dans le Tableau 4.

Ces trois composés ont une structure similaire, ils se différencient par la longueur de l'espaceur entre le malonate et le ferrocène. Les températures d'isotropisation diminuent lorsque la longueur de l'espaceur augmente. Le malonate **Mal₂** ne possède pas d'espaceur et présente un caractère très visqueux. La Figure 10 montre le thermogramme obtenu par DSC pour le malonate **Mal₁**.

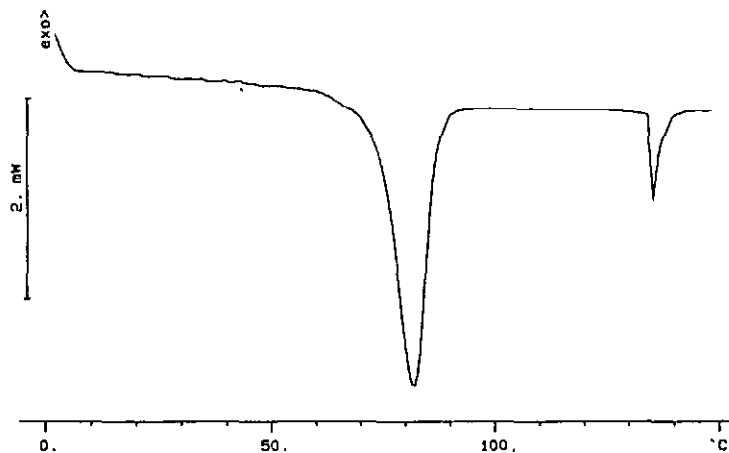


Figure 10. Thermogramme DSC obtenu pour le malonate **Mal₁** (1^{er} chauffage; 10 °C / min).

Tableau 4. Températures de transition de phases et enthalpies des malonates **Mal₁**, **Mal₂** et **Mal₃**.

Composé	Transitions	T(°C)	ΔH(kJ/mol)
Mal₁	Cr - S _A	73 ^a	80.6 ^a
	S _A - I	134 ^a	6.4 ^a
Mal₂	Cr - S _A	64 ^a	9.4 ^a
	S _A - I	153 ^a	7.9 ^a
Mal₃	Cr - S _A	69 ^{a,b}	69.9 ^a
	S _A - N [*]	109 ^a	0.5 ^a
	N [*] - I	116 ^a	1.0 ^a

^aDéterminée par DSC au premier chauffage. ^bValeur du pic déterminée par DSC.

3.1.3.2. Dérivés du fullerène

Le comportement thermique ainsi que les transitions des fullerènes **Full₁**, **Full₂** et **Full₃** sont présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5. Températures de transition de phases et enthalpies des dérivés du fullerène **Full₁**, **Full₂** et **Full₃**.

Composé	Transitions	T(°C) ^a	ΔH(kJ/mol) ^a
Full₁	g - S _A	60	-
	S _A - I	117	10.8
Full₂	g - S _A	77	-
	S _A - I	140	9.6
Full₃	g - S _A	55	-
	S _A - I	98	8.1

^a Déterminée par DSC au second chauffage.

Ces trois composés présentent une phase smectique A. Lors des observations au microscope à lumière polarisée, une descente très lente en température (0.1°C/min) est nécessaire pour développer des textures caractéristiques. La Figure 11 montre une texture de

la phase smectique A obtenue à 80 °C pour **Full₁**, en refroidissant depuis la température d'isotropisation (117 °C). La Figure 12 montre le thermogramme obtenu par DSC au second chauffage pour le composé **Full₁**. Nous constatons que les températures d'isotropisation diminuent lorsque la longueur de l'espaceur augmente.



Figure 11. Texture de la phase smectique A du composé **Full₁** à 80 °C.

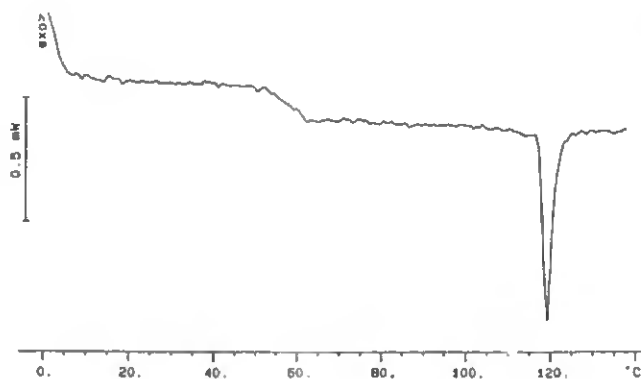


Figure 12. Thermogramme DSC obtenu pour le composé **Full₁** (2^{ème} chauffage: 10 °C / min).

3.1.4. Dendrimères

3.1.4.1. Branches dendritiques

Le comportement thermique ainsi que les transitions des branches dendritiques sont présentés dans le Tableau 6.

Tableau 6. Températures de transition de phases et enthalpies des branches dendritiques.

Composé	Transitions	T(°C)	$\Delta H(\text{kJ/mol})^a$
27	g - S _A	50 ^a	-
	S _A - I	130 ^a	6.8
28	g - S _A	57 ^a	-
	S _A - I	149 ^a	4.3
30	g - S _A	54 ^a	-
	S _A - I	159 ^a	22.0
31	g - S _A	57 ^a	-
	S _A - I	140 ^b	19.3

^a Déterminée par DSC au second chauffage. ^b Déterminée par microscopie à lumière polarisée.

Ces trois composés présentent une phase smectique A. La température d'isotropisation du composé phénolique **31** a été déterminée au microscope à lumière polarisée car la transition observée par DSC est très large. L'augmentation des poids moléculaires s'accompagne d'une viscosité croissante et les textures se développent plus difficilement.

3.1.4.2. Comparaison des trois générations de malonates

Le comportement thermique ainsi que les transitions des malonates **Mal₁**, **Mal₄** et **Mal₅** sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7. Températures de transition de phases et enthalpies des malonates Mal₁, Mal₄ et Mal₅.

Composé	Transitions	T(°C)	ΔH(J/g)
Mal ₁	Cr - S _A	73 ^a	35.2 ^a
	S _A - I	134 ^a	2.8 ^a
Mal ₄	g - S _A	63 ^b	-
	S _A - I	145 ^b	3.2 ^b
Mal ₅	g - S _A	67 ^b	-
	S _A - I	168 ^b	5.3 ^b

^a Déterminée par DSC au premier chauffage. ^b Déterminée par DSC au second chauffage.

La Figure 13 montre les thermogrammes obtenus par DSC pour les malonates de génération 0, 1 et 2 (respectivement Mal₁, Mal₄ et Mal₅), nous observons une augmentation des températures d'isotropisation avec les générations. Ce comportement était attendu car il correspond à une augmentation du nombre d'unités mésomorphes

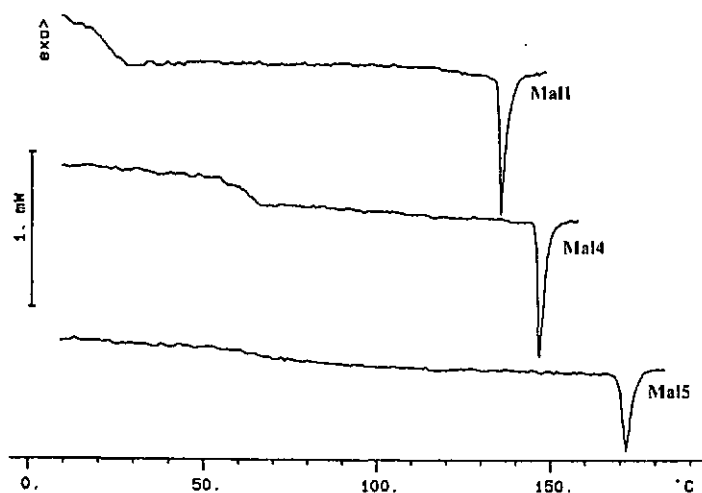


Figure 13. Thermogrammes DSC obtenus pour les malonates Mal₁, Mal₄ et Mal₅ (2^{ème} chauffage; 10 °C / min).

3.1.4.3. Comparaison des trois générations des dérivés du fullerène

Le comportement thermique ainsi que les transitions des dérivés du fullerène **Full₁**, **Full₄** et **Full₅** sont présentés dans le Tableau 8.

Tableau 8. Températures de transition de phases et enthalpies des dérivés du fullerène **Full₁**, **Full₄** et **Full₅**.

Composé	Transitions	T(°C) ^a	ΔH(J/g) ^a
Full₁	g - S _A	60	-
	S _A - I	117	3.6
Full₄	g - S _A	68	-
	S _A - I	137	2.9
Full₅	g - S _A	66	-
	S _A - I	156	3.5

^a Déterminée par DSC au second chauffage.

La Figure 14 montre les thermogrammes obtenus par DSC pour les dendrimères de génération 0, 1 et 2 (respectivement **Full₁**, **Full₄** et **Full₅**); nous observons une augmentation des températures d'isotropisation avec le nombre de génération. Ce comportement correspond également à une augmentation du nombre d'unités mésomorphes. Ceci implique que pour **Full₅**, les textures se développent plus facilement que pour les deux dérivés de génération 0 et 1 (respectivement **Full₁** et **Full₄**). La phase smectique A de **Full₅** fait apparaître une coexistence de zones homéotropes et de coniques focales (Figure 15).

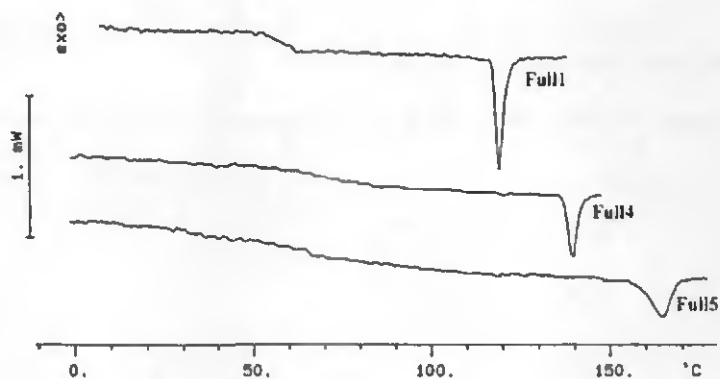


Figure 14. Thermogrammes DSC obtenus pour les composés Full₁, Full₄ et Full₅ (2^{ème} chauffage; 10 °C / min).

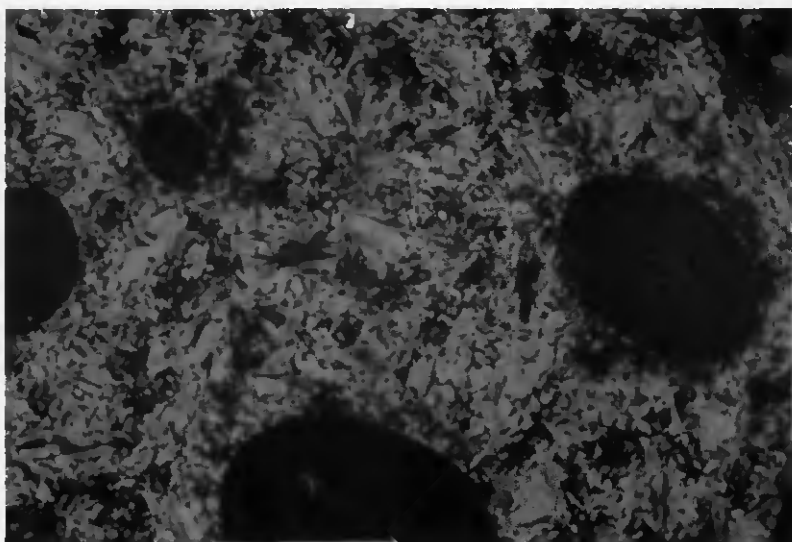


Figure 15. Texture de la phase smectique A du composé Full₅.

3.1.5. Composés contenant deux unités ferrocényles trisubstitués

Le comportement thermique ainsi que les transitions des malonates **Mal₆** (n = 4, 8, 12) et du dérivé du fullerène **Full₆** (n = 8) sont présentés dans le Tableau 9.

Tableau 9. Températures de transition de phases et enthalpies des **Mal₆** (n = 4, 8, 12) et du dérivé du fullerène **Full₆** (n = 8).

Composé	Transitions	T(°C)	ΔH(kJ/mol)
Mal₆ (n = 8)	Cr - S _A	75 ^a	57.7 ^a
	(S _A - S _C) ^c	74 ^b	-
	S _A - I	143 ^a	11.2 ^a
Mal₆ (n = 4)	Cr - S _A	83 ^a	57.1 ^a
	S _A - I	135 ^a	11.4 ^a
Mal₆ (n = 12)	Cr - S _A	75 ^a	65.4 ^a
	S _A - I	139 ^a	10.6 ^a
Full₆ (n = 8)	Cr - Cr'	121 ^a	10.5 ^d
	Cr' - I	141 ^a	9.2 ^d

^a Déterminée par DSC au second chauffage. ^b Déterminée par microscopie à lumière polarisée. ^c Transition monotrope. ^d Déterminée par DSC au premier chauffage.

Les trois malonates se différencient par la longueur des deux chaînes sur l'unité ferrocényle. Les trois composés présentent une phase smectique A énantiotrope. Seul le composé avec les chaînes à 8 carbones présente une phase smectique C monotrope.

Le dérivé du fullerène ne présente pas de propriétés mésomorphes. Nous constatons une nette augmentation des températures de fusion entre **Mal₆** (n = 8) et **Full₆** (n = 8). Le manque de flexibilité entre le C₆₀ et la partie rigide du mésogène est certainement défavorable pour le développement de propriétés mésomorphes.

3.2. Etude de l'organisation moléculaire.

3.2.1. Composés organiques contenant un cholestérol,

3.2.1.1. Etude du profil des diffractogrammes obtenus par rayons X.

Les diffractogrammes obtenus par rayons X confirment la présence de mésophases de type smectique désordonné pour les composés **15** ($n = 8, 12, 14$) (Figure 16.). Les profils des diffractogrammes montrent une réflexion étroite dans la région des petits angles, correspondant à l'épaisseur moyenne des couches, accompagnée d'une bande de réflexion diffusé dans la région des grands angles (centrée à $\approx 5 \text{ \AA}$).

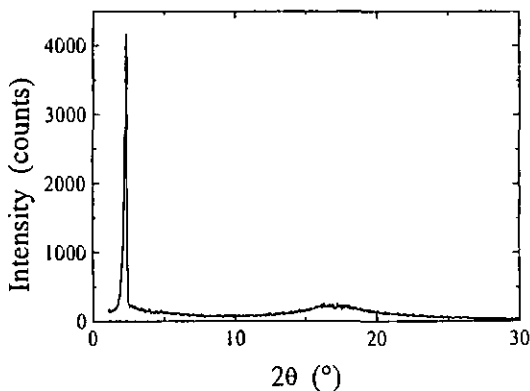


Figure 16. Diffractogramme RX obtenu pour le composé **15** ($n = 12$) à 150°C .

3.2.1.2. Variation des distances interlamellaires en fonction de la température et de la longueur de la chaîne aliphatique.

L'étude de la variation des distances interlamellaires en fonction de la température a été effectuée pour les trois composés **15** ($n = 8, 12, 14$) (Figure 17.).

La distance interlamellaire décroît légèrement lorsque la température augmente. Cette évolution est classique pour des composés présentant une phase smectique A. Elle résulte de l'accroissement des distances latérales entre molécules et de la distribution plus large des axes moléculaires principaux autour de leur direction moyenne.

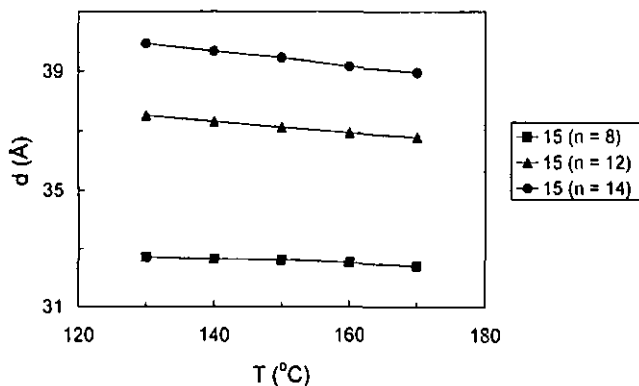


Figure 17. Variation de la distance interlamellaire en fonction de la température pour les composés 15 ($n = 8, 12, 14$).

La variation des distances interlamellaires en fonction de la longueur de la chaîne (Figure 18.) montre une augmentation de d avec la longueur de la chaîne. L'incrément de d par unité méthylène est de 1.15 ± 0.05 Å ce qui est proche de la valeur de l'incrément pour une chaîne entièrement étirée (≈ 1.27 Å).

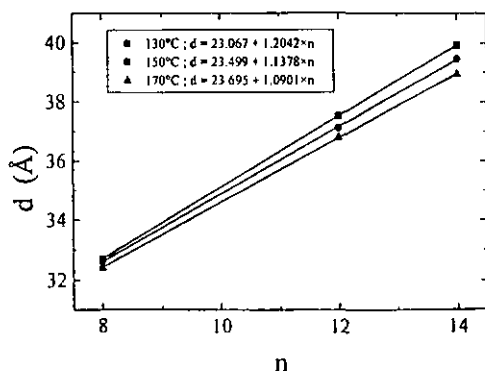


Figure 18. Variation des distances interlamellaires avec la longueur de la chaîne pour les composés 15 ($n = 8, 12, 14$)

3.2.1.4. Mesures dilatométriques et calculs des aires moléculaires

Des mesures de dilatométrie à haute résolution ont été effectuées sur les composés 15 ($n = 8, 12$). Ces mesures ont permis d'accéder directement aux volumes moléculaires des composés en fonction de la température.

$$\begin{aligned} V^m [15 (8)] &= 977.23 + 0.6952 T \\ V^m [15 (12)] &= 1091.67 + 0.6379 T \end{aligned}$$

La variation du volume moléculaire en fonction de la température du composé 15 ($n = 12$) est représentée sur la Figure 19.

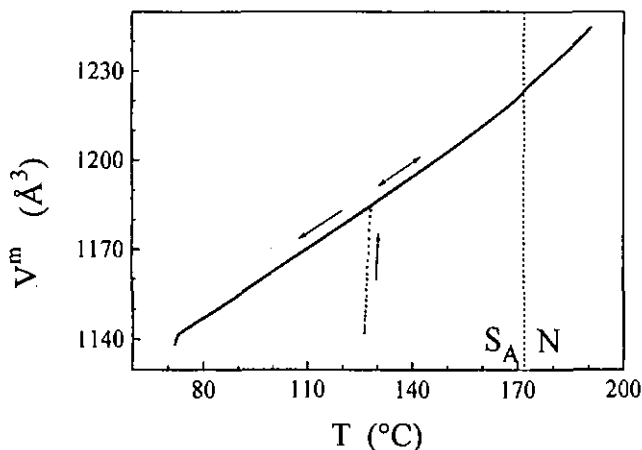


Figure 19. Variation du volume moléculaire en fonction de la température pour le composé 15 ($n = 12$).

A partir des équations présentées ci-dessus, le volume moléculaire V^m du composé 15 ($n = 14$) est évalué en considérant le volume des chaînes aliphatiques ($V [-CH_2-]$) en fonction de la température [67], à partir de l'équation suivante:

$$\begin{aligned} V^m [15 (n)] &= V^m [15 (12)] + \{(n-12) \times (V [-CH_2-])\} \\ V^m [15 (14)] &= V^m [15 (12)] + 2 \times (V [-CH_2-]) \\ V^m [15 (14)] &= 1091.67 + 0.6379 T + 2 (26.56 + 0.02023 T) \end{aligned}$$

$$V^m [15 (14)] = 1144.79 + 0.6784 T$$

Le volume moléculaire de **15** ($n = 8$) peut être évalué à partir du volume moléculaire de **15** ($n = 12$) en considérant le volume des chaînes aliphatiques:

$$\begin{aligned}V^m [15 (n)] &= V^m [15 (12)] + \{(n-12) \times (V [-CH_2-])\} \\V^m [15 (8)] &= V^m [15 (12)] - 4 \times (V [-CH_2-]) \\V^m [15 (8)] &= 1091.67 + 0.6379 T - 4 (26.56 + 0.02023 T)\end{aligned}$$

$$V^m [15 (8)] = 985.43 + 0.5570 T$$

Nous constatons que pour **15** ($n = 8$) la différence entre le volume moléculaire mesuré et le volume moléculaire évalué est inférieure à 1 %. Ce qui confirme la validité de nos estimations.

Les aires moléculaires S correspondantes ont été calculées à partir du rapport entre le volume moléculaire V^m et les distances interlamellaires d mesurées par RX.

La Figure 20 représente les variations de S en fonction de la température pour les composés **15** ($n = 8, 12, 14$).

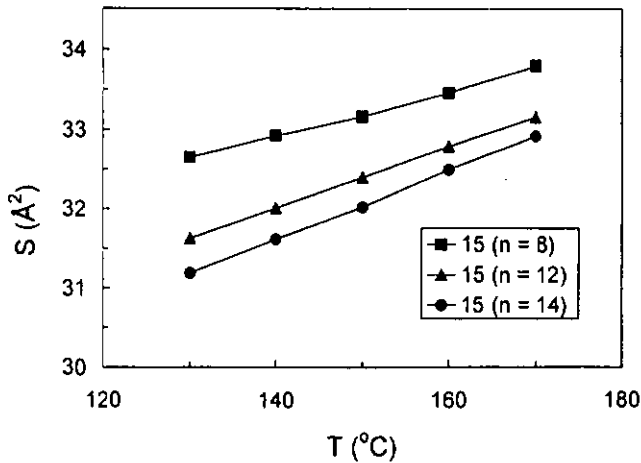


Figure 20. Variation de l'aire moléculaire en fonction de la température pour les composés **15** ($n = 8, 12, 14$).

L'aire moléculaire est comprise entre 31 et 34 \AA^2 , et croît linéairement en fonction de la température. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles déterminées pour l'octylcholestane (37.7 \AA^2 à $50 \text{ }^\circ\text{C}$) [80] et sont voisines de l'encombrement latéral du tronçon cholestane évalué sur modèle ($\sigma \approx 34 \text{ \AA}^2$) [80]. Les cholestérols forment un arrangement en monocouche sans qu'il soit possible de préciser si les chaînes sont localisées d'un seul côté ou de part et d'autre de chaque sous-couche. Nous avons représenté le second cas sur la Figure 21 car c'est le modèle que nous utiliserons pour les composés suivants. Dans le premier cas, chaque chaîne s'étale en moyenne sur une aire égale à S alors que dans le second cas, cette aire est comprise entre S et $2S$ selon le taux d'interdigitation des chaînes. La comparaison des valeurs de S et de l'encombrement latéral d'une chaîne fondue et étirée ($\sigma^{\text{ch}} = 23 \pm 0.7 \text{ \AA}^2$ à $130 \text{ }^\circ\text{C}$) indique que les parties aliphatiques sont repliées.

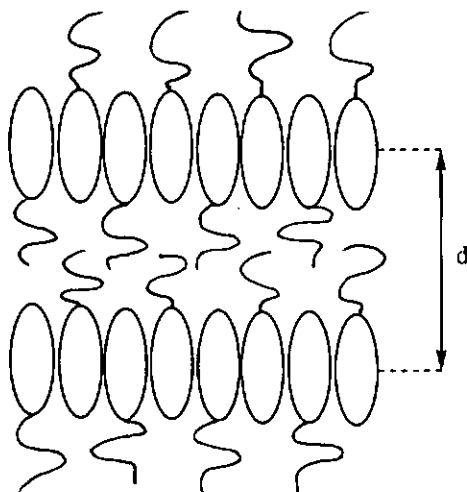


Figure 21. Représentation de l'arrangement moléculaire avec les chaînes de part et d'autre des couches pour les composés 15.

Tableau 10. Comparaison de l'épaisseur des couches d mesurées dans la phase smectique A avec les longueurs moléculaires L dans une conformation étirée pour les composés **15**.

Composé	d (Å) ^a	L (Å)	d/L
15 ($n = 8$)	32.6	36.0	0.91
15 ($n = 12$)	37.1	41.1	0.90
15 ($n = 14$)	39.4	43.6	0.90

^a distance interlamellaire mesurée à 150 °C

Nous constatons que les valeurs de d et L sont proches. Ces données sont en accord avec le modèle d'organisation proposé étant donné que les chaînes sont repliées.

3.2.2. Composés **16**, **21** et **Mal₁**

3.2.2.1. Etude du profil des diffractogrammes obtenus par rayons X

Les diffractogrammes obtenus par rayons X confirment la présence de mésophases de type smectique désordonné pour les composés **16**, **21** et **Mal₁**, (diffractogrammes non montrés). Les clichés montrent deux réflexions étroites dans un rapport de un pour deux dans la région des petits angles, accompagnées d'une bande de réflexion diffuse dans la région des grands angles (centrée à ≈ 4.5 Å).

3.2.2.2. Variation des distances interlamellaires en fonction de la température

La Figure 22 représente la variation de l'épaisseur des couches en fonction de la température pour les composés 16, 21, Mal₁ et Full₁.

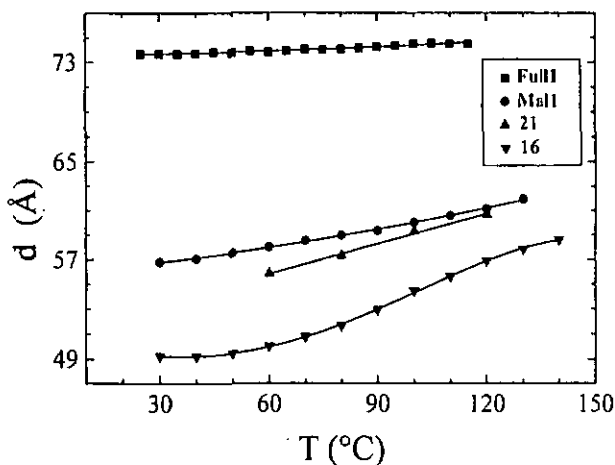


Figure 22. Variation de la distance interlamellaire en fonction de la température pour les composés 16, 21, Mal₁ et Full₁.

Les distances lamellaires augmentent en fonction de la température. Cette variation atteint 10 à 20% pour les composés 16, 21 et Mal₁, et est réversible avec la température. En fait, ce comportement est plutôt typique d'une phase smectique C. Mais la microscopie indique clairement que les phases sont de type smectique A. Ces observations sont importantes car elles impliquent un modèle d'organisation moléculaire où les molécules ne sont pas inclinées mais avec des distances interlamellaires qui augmentent en fonction de la température.

Les distances interlamellaires d ont été comparées aux longueurs des molécules L dans leur conformation étirée (Tableau 11.). Nous constatons que l'épaisseur des couches et la longueur moléculaire sont du même ordre de grandeur à 80 °C (puis, d est supérieur lorsque la température augmente) pour les composés **16** et **21**. Sachant que dans une mésophase les chaînes sont mobiles et plus ou moins repliées, une organisation en monocouche est à exclure. Ceci indique que les molécules sont probablement organisées en bicouche. Par contre, pour **Mal₁**, le rapport de d/L indiquerait que l'organisation moléculaire serait en monocouche.

Tableau 11. Comparaison de l'épaisseur des couches d mesurées dans la phase smectique A avec les longueurs moléculaires L dans une conformation étirée pour les composés **16**, **21** et **Mal₁**.

Composé	d (Å) ^a	L (Å)	d/L
16	51.6	50.1	1.03
21	57.3	57.8	0.99
Mal₁	58.0	119.5	0.48

^a distance interlamellaire mesurée à 80 °C

3.2.2.3. Hypothèse sur l'arrangement des molécules en fonction de la température.

Nous avons vu que la distance interlamellaire augmente avec la température ce qui n'est pas commun pour une phase smectique A. Nous faisons l'hypothèse que ce comportement est occasionné par l'arrangement des sous couches de cholestérol qui évoluerait avec la température (Figure 23.):

1) Dans le domaine des basses températures, les cholestérols formeraient un arrangement en monocouche très proche de celui observé pour les composés **15** ($n = 8, 12, 14$).

2) Lorsque la température augmente ($T_2 > T_1$), les cholestérols auraient tendance à se déformer légèrement, l'épaisseur des couches augmenterait ($d_2 > d_1$) et l'aire moléculaire diminuerait légèrement ($S_1 > S_2$).

Tous les modèles que nous proposerons plus loin sont basés sur ces hypothèses.

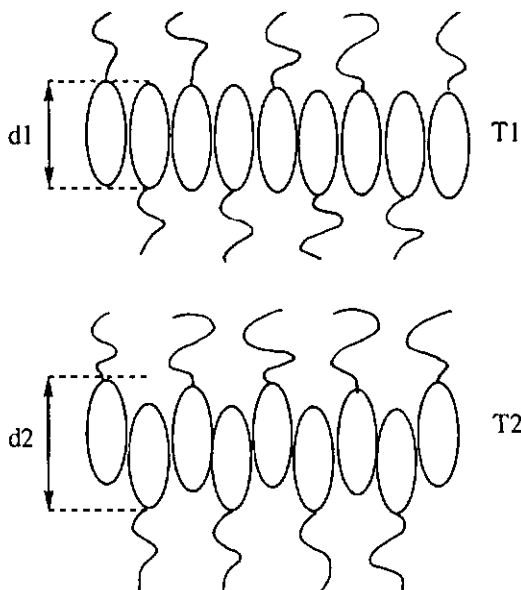


Figure 23. Représentation schématique de l'arrangement des sous couches de cholestérols en fonction de la température pour les composés 16, 21 et Ma₁ et les dérivés du fullerène.

3.2.2.4. Calculs des volumes et des aires moléculaires

Les volumes moléculaires ont été évalués moyennant l'hypothèse de l'additivité des volumes moléculaires partiels mesurés à partir des analyses dilatométriques réalisées sur 15 et sur le 1,1'-dioctylferrocène [30], et calculés pour des molécules modèles (voir Annexe 15.). En fait, tous les volumes moléculaires partiels ont été calculés à 20 °C pour chaque partie de la molécule, ce qui a permis d'accéder au volume moléculaire total des molécules à 20°C. Les volumes moléculaires ont alors été calculés en fonction de la température sur la base d'un coefficient d'expansion volumique moyen ($\alpha = (\partial V_m / \partial T) \times (1 / V_m) = 7 \cdot 10^{-4} / ^\circ\text{C}$). Le détail des calculs des volumes moléculaires est présenté dans l'Annexe 15.

En combinant ces résultats avec les données obtenues par diffraction des rayons X, il est possible de déterminer l'aire moléculaire S dans le plan des couches. L'aire moléculaire S correspond au rapport entre le volume moléculaire V^m et l'espacement interlamellaire d :

$$S = V^m / d$$

Pour pouvoir comparer le malonate Mal_1 aux composés **16**, **21** et **15** ($n = 12$), les aires moléculaires ont été rapportées au nombre de cholestérols par molécule (S/N^{chol}). La Figure 24 représente les variations de S en fonction de la température pour les composés **16**, **21**, **15** ($n = 12$) et Mal_1 . Les valeurs obtenues pour **16**, **21** et Mal_1 sont proches de celles obtenues pour **15** ($n = 12$) à basse température (en extrapolant la courbe) et s'en écartent lorsque la température augmente. Ces résultats sont en accord avec les hypothèses formulées précédemment.

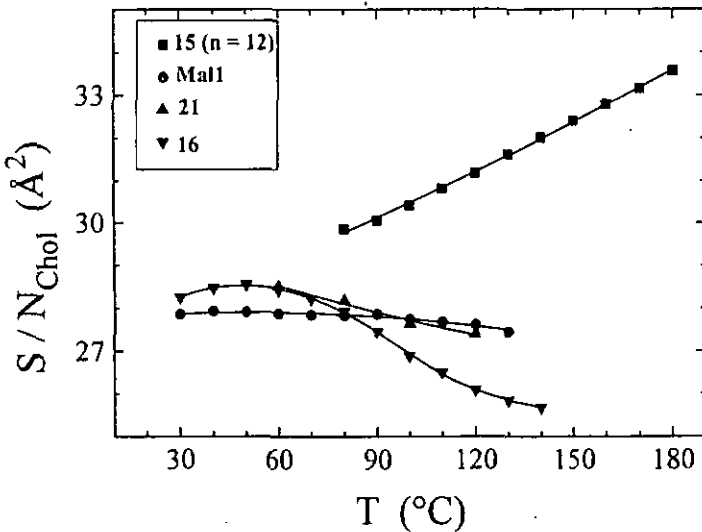


Figure 24. Variation de l'aire moléculaire en fonction de la température pour les composés **16**, **21**, **15** ($n = 12$) et Mal_1 .

Les aires moléculaires diminuent légèrement lorsque la température augmente, elles sont comprises entre 28.5 et 25.5 Å^2 (entre 30 et 140 °C) pour les composés **16** et **21**, et 55.7 et 54.9 Å^2 (entre 30 et 130 °C) pour le malonate Mal_1 .

L'aire moléculaire S estimée pour les composés **16** et **21** est proche de l'encombrement latéral du cholestérol ($\sigma^{\text{chol}} \approx 31 \text{ Å}^2$) et est inférieure à l'encombrement latéral du ferrocène ($\sigma^{\text{fer}} \approx 45 \text{ Å}^2$). Le ferrocène occupe nécessairement une aire moléculaire supérieure à S . Pour proposer un modèle d'organisation des sous couches de ferrocène, nous devons considérer une aire moléculaire de $2S$. Ce qui implique que sur la périodicité d

mesurée par RX, le modèle d'organisation moléculaire devra prendre en compte deux molécules.

L'aire moléculaire S_2 estimée pour Mal_1 est proche du double de celles mesurées pour **16** et **21** ($S_2 \approx 2S_1$) donc pour Mal_1 sur la périodicité d mesurée par RX, le modèle d'organisation moléculaire devra prendre en compte une molécule.

L'arrangement moléculaire proposé pour les composés **16**, **21** et Mal_1 sont présentés sur les Figures 25, 26 et 27.

Dans les sous-couches de cholestérols, l'aire moléculaire occupée par deux cholestérols adjacents est proche de 55 \AA^2 pour les trois composés.

Dans les sous couches de ferrocène, l'aire moléculaire dévolue à chaque ferrocène est de 55 \AA^2 . Cette valeur excède l'encombrement latéral des ferrocènes ($\sigma^{\text{fer}} \approx 45 \text{ \AA}^2$ à $100 \text{ }^\circ\text{C}$) [30] et force ceux-ci à s'incliner (sans corrélation à longue distance par rapport à la direction de la normale aux couches puisque la phase n'est pas inclinée à l'échelle macroscopique).

Dans les sous-couches aliphatiques, les chaînes s'étalent sur une aire moléculaire de 55 \AA^2 soit environ deux fois l'aire moléculaire d'une chaîne fondue et étirée ($\sigma^{\text{ch}} \approx 22.5 \text{ \AA}^2$ à $100 \text{ }^\circ\text{C}$). Celles-ci sont donc très fortement repliées. Dans le cas du modèle d'organisation proposé pour le composé **21** (Figure 26.) les triangles noirs représentent les fonctions alcool. Des interactions faibles (liaisons hydrogènes) entre ces fonctions alcool stabilisent la sous-couche aliphatique.

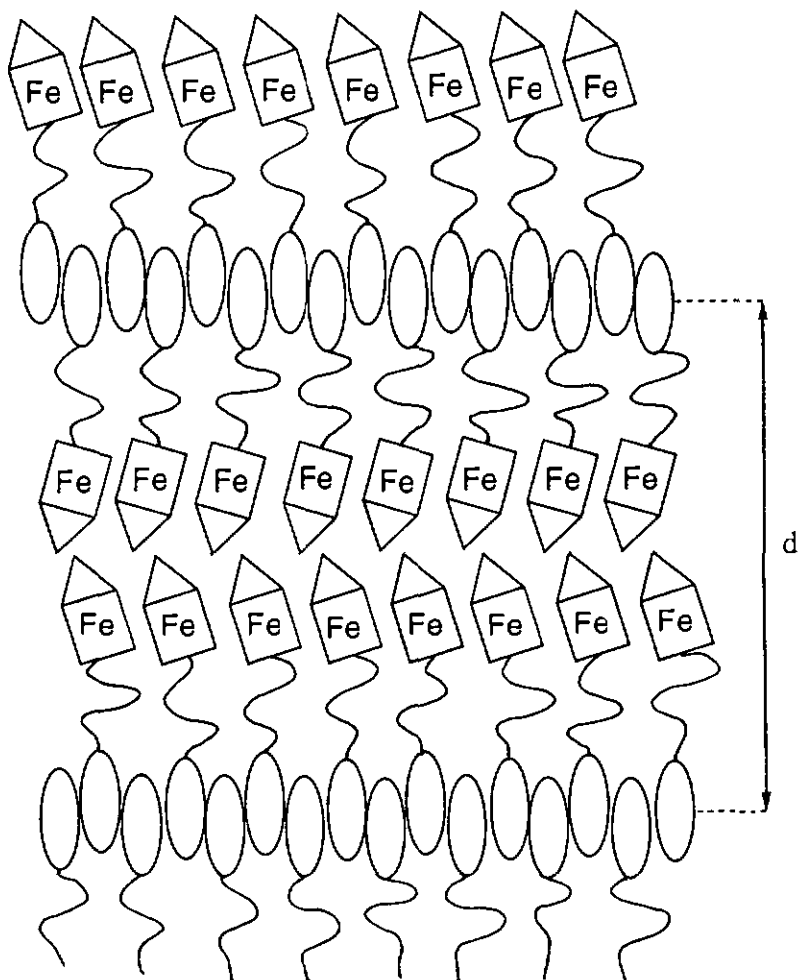


Figure 25. Représentation de l'arrangement moléculaire pour le composé 16.

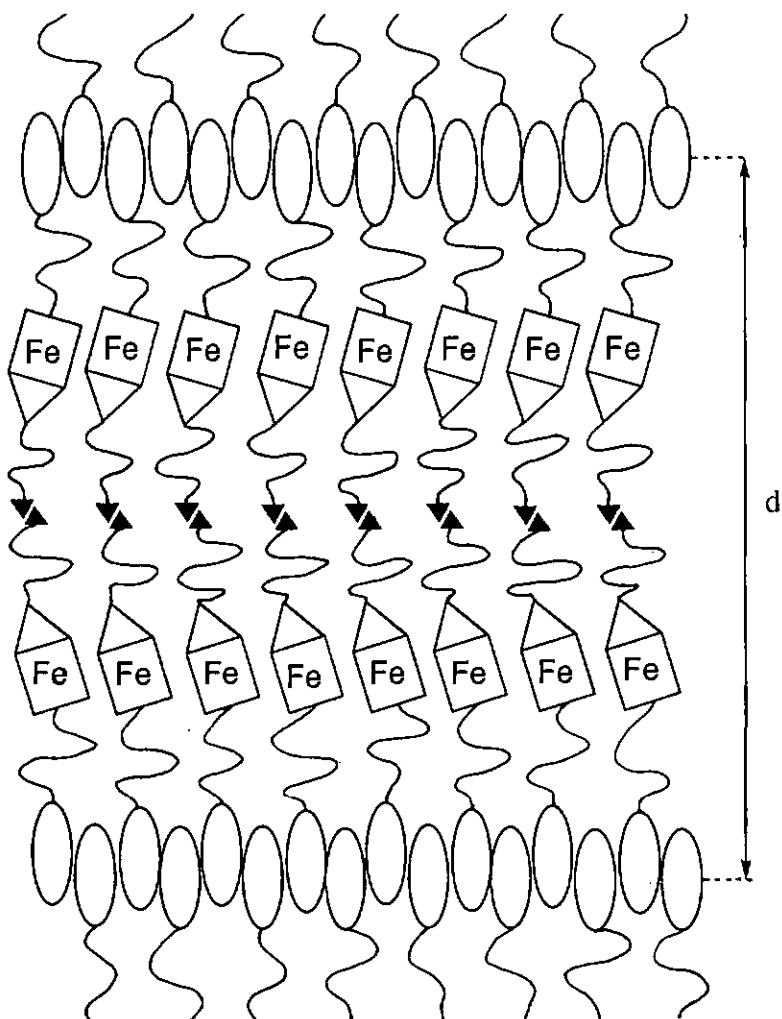


Figure 26. Représentation de l'arrangement moléculaire pour le composé 21.

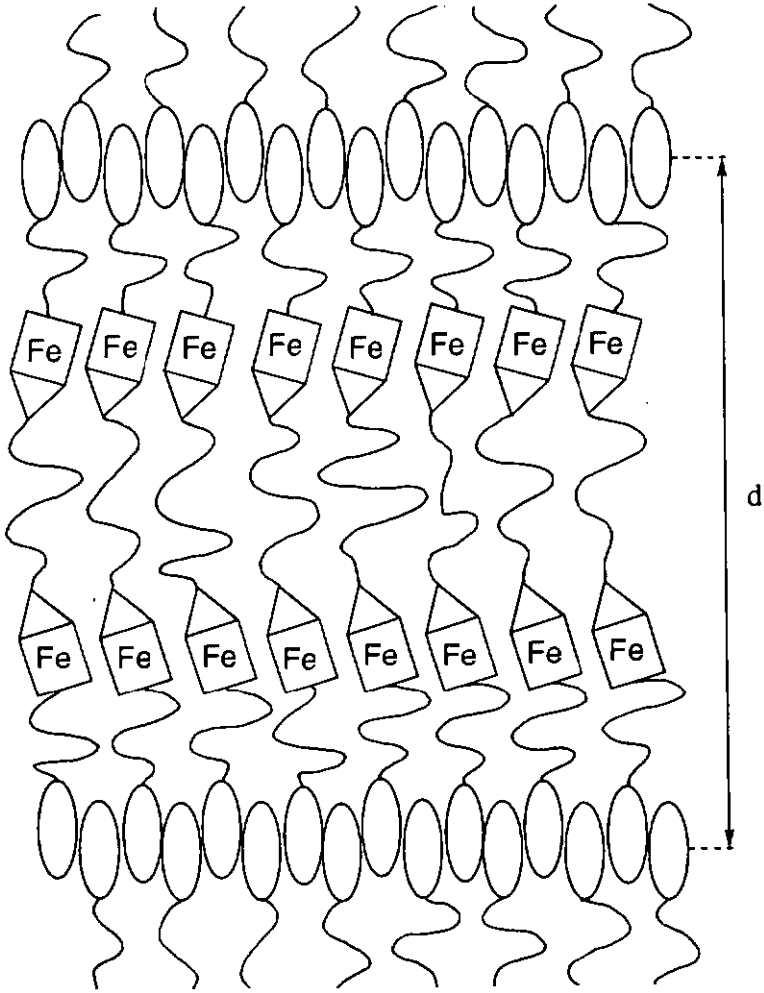


Figure 27. Représentation de l'arrangement moléculaire pour le malonate Ma_1 .

3.2.3. Dérivés du fullerène

3.2.3.1. Etude du profil des diffractogrammes obtenus par rayons X

Les diffractogrammes obtenus par rayons X confirment la présence de mésophases de type smectique désordonné pour les composés **Full₁**, **Full₂**, **Full₃** et **Full₄** (Figure 28.). Les clichés montrent deux réflexions étroites dans un rapport de un pour deux dans la région des petits angles, accompagnées d'une bande de réflexion diffuse dans la région des grands angles (centrée à $\approx 5 \text{ \AA}$).

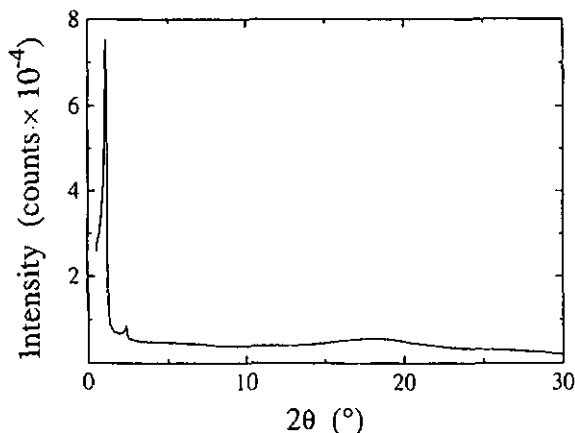


Figure 28. Diffractogramme RX obtenu pour **Full₁** à 110°C.

3.2.3.2. Variation des distances interlamellaires en fonction de la température

La Figure 29 représente la variation de l'épaisseur des couches en fonction de la température pour les composés **Full₁**, **Full₂**, **Full₃** et **Full₄**.

Les distances interlamellaires augmentent légèrement en fonction de la température. Cette variation atteint 1 à 4 % et est réversible avec la température.

Les distances interlamellaires d ont été comparées aux longueurs des molécules L dans leur conformation étirée (Tableau 12.). Nous constatons que la longueur moléculaire est supérieure à l'épaisseur des couches.

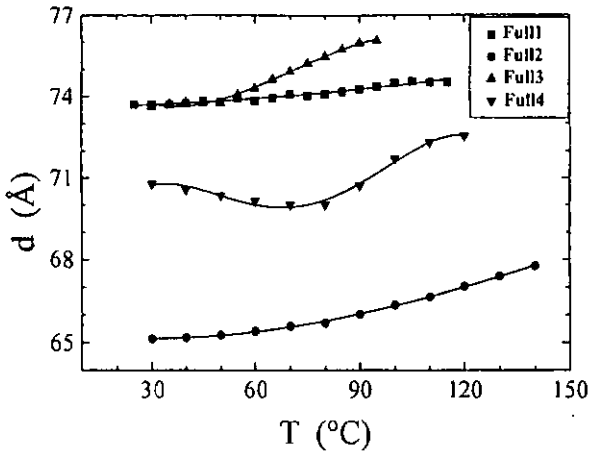


Figure 29. Variation de la distance interlamellaire en fonction de la température pour les composés du fullerène.

Tableau 12. Comparaison de l'épaisseur des couches d mesurée dans la phase smectique A avec la longueur moléculaire L dans une conformation étirée pour les composés Full₁, Full₂, Full₃ et Full₄

Composé	d (Å) ^a	L (Å)	d/L
Full ₁	74.1	118.6	0.63
Full ₂	65.7	103.3	0.64
Full ₃	75.4	128.7	0.59
Full ₄	69.0	132.6	0.52

^a distance interlamellaire mesurée à 80 °C

Les aires moléculaires S correspondantes ont été calculées à partir du rapport entre le volume moléculaire V^m et les distances interlamellaires d mesurées par RX.

La Figure 30 représente les variations de S en fonction de la température pour les composés Full_1 , Full_2 , Full_3 et Full_4 .

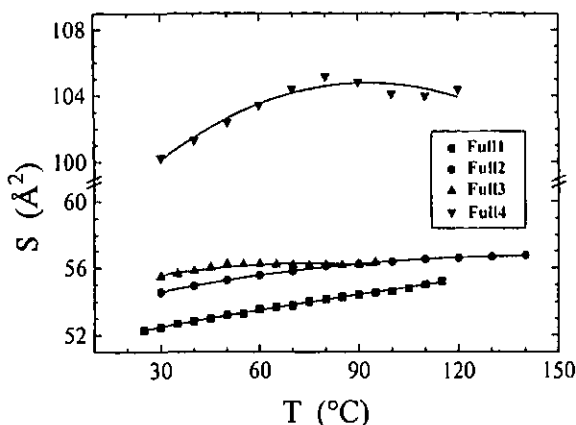


Figure 30. Variation de l'aire moléculaire en fonction de la température pour les composés du fullerène.

Pour les composés Full_1 , Full_2 , Full_3 , l'aire moléculaire augmente légèrement et est comprise entre 52.5 et 56.7 Å². Pour les trois composés, l'aire moléculaire S estimée est proche de 55 Å². L'encombrement latéral du C_{60} ($\sigma^{\text{full}} \approx 100$ Å²) est environ égal à $2S$. Ce qui implique que sur la périodicité d mesurée par RX, le modèle d'organisation moléculaire devra prendre en compte deux molécules.

• Dans les sous-couches de cholestérols, l'aire moléculaire occupée par deux cholestérols adjacents est d'environ 55 Å².

Dans les sous couches de ferrocène, l'aire moléculaire dévolue à chaque ferrocène est de 55 Å². Nous nous trouvons dans le même cas de figure que pour les composés 16, 21 et Mal_1 . Les ferrocènes sont légèrement inclinés (sans corrélation à longue distance).

Dans les sous-couches aliphatiques, les chaînes s'étalent sur une aire moléculaire de 55 Å², soit environ deux fois l'aire moléculaire d'une chaîne fondue et étirée ($\sigma^{\text{ch}} \approx 22.5$ Å² à 100 °C). Celles-ci sont donc très fortement repliées.

Les arrangements moléculaires proposés sont présentés sur la Figure 31. Les molécules s'organisent en bicouche. C'est le C_{60} qui domine la structure et qui dirige

l'organisation moléculaire. Les ferrocènes de chaque molécule se trouvent dans une même sous couche et il en est de même pour les cholestérols.

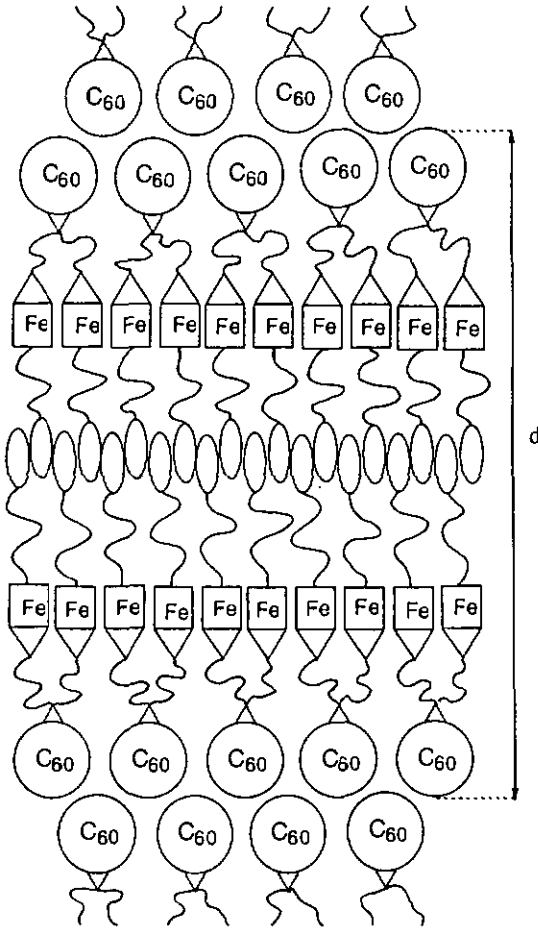


Figure 31. Représentation de l'arrangement moléculaire pour les composés Full₁, Full₂ et Full₃. (Dans le cas du composé Full₂, il n'y a pas d'espaces entre le fullerène et les ferrocènes).

Pour le composé Full₄, l'aire moléculaire augmente légèrement et est comprise entre 100.3 et 104.4 Å² (entre 30 et 120 °C). L'arrangement moléculaire proposé est présenté sur la Figure 32. Les molécules s'organisent également en bicouche, mais avec les C₆₀ en monocouche.

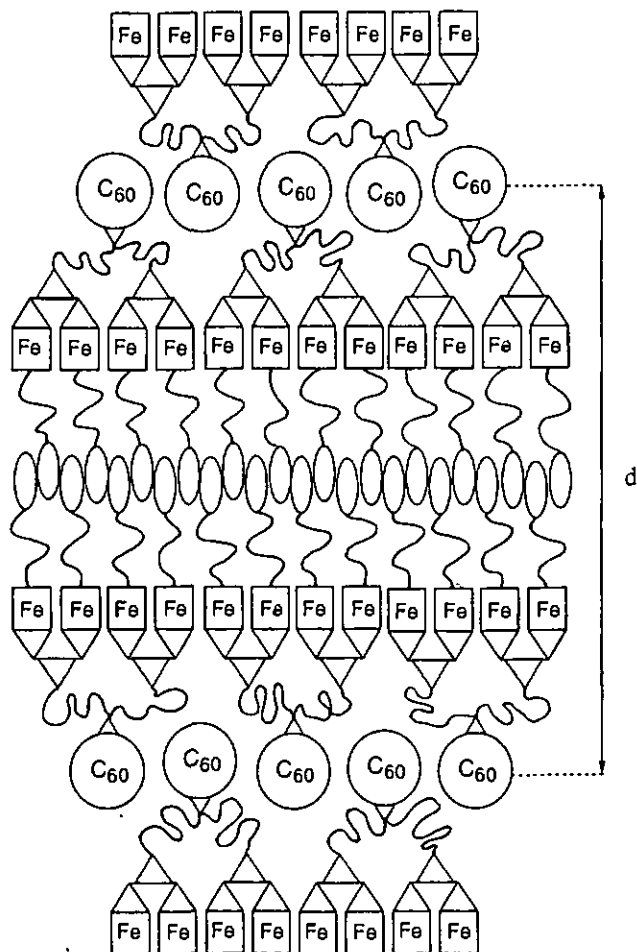


Figure 32. Représentation de l'arrangement moléculaire pour le composé Full₄.

L'aire moléculaire S calculée est proche de l'encombrement latéral du C_{60} ($\sigma^{\text{full}} \approx 100 \text{ \AA}^2$).

Dans les sous-couches de ferrocène, l'aire moléculaire dévolue à chaque ferrocène est proche de 50 \AA^2 ($S/2$). Les ferrocènes sont donc légèrement inclinés (sans corrélation à longue distance).

Dans les sous-couches aliphatiques, les chaînes localisées entre un cholestérol et un ferrocène s'étalent sur une aire moléculaire de 50 \AA^2 ($S/2$), soit environ deux fois l'aire moléculaire d'une chaîne fondue et étirée ($\sigma^{\text{ch}} \approx 22.5 \text{ \AA}^2$ à $100 \text{ }^\circ\text{C}$). Celles-ci sont donc fortement repliées. Les chaînes localisées entre les ferrocènes et le C_{60} s'étalent sur une aire moléculaire deux fois plus importante, elles sont donc encore plus repliées que les premières.

4. Conclusion

Dans ce travail, nous avons développé une approche synthétique de dérivés mésomorphes contenant le C_{60} et le ferrocène à partir de précurseurs malonates contenant des cholestérols. Tous les composés présentent une phase smectique A.

Une analyse par diffraction des rayons X de **16**, **21**, **Mal₁** et des dérivés du fullerène **Full₁**, **Full₂**, **Full₃** et **Full₄** montre une augmentation de la distance interlamellaire en fonction de la température. Ce comportement inhabituel pour un arrangement de type smectique A est expliqué par l'organisation des sous couches du cholestérol qui évolue en fonction de la température.

Les études des volumes et des aires moléculaires ont permis de proposer des modèles d'organisation moléculaire pour les composés **16**, **21**, **Mal₁** et pour les dérivés du fullerène **Full₁**, **Full₂**, **Full₃** et **Full₄**.

L'utilisation d'un mésogène différent du cholestérol a permis d'accéder au composé **Full₆** qui ne présente pas de propriétés mésomorphes.

Chapitre V

Conclusion et perspectives

Conclusion

Dans ce travail, nous avons présenté de nouveaux matériaux mésomorphes contenant du fullerène[C₆₀] (C₆₀) et du ferrocène. Les objectifs fixés ont été atteints pour les deux axes développés durant cette thèse:

1) Nous avons préparé des polymères à chaînes principales présentant une bonne stabilité thermique et une bonne solubilité dans les solvants organiques classiques. La méthode de polyaddition par hydrosilylation entre une fonction vinylique et une fonction silane s'est avérée être une méthode viable pour accéder à des polymères mésomorphes. L'étude concernant le développement de systèmes électroactifs a confirmé l'intérêt d'utiliser les propriétés d'oxydoréduction du ferrocène pour moduler les propriétés mésomorphes des polymères.

2) Nous avons préparé des composés mésomorphes contenant du C₆₀ et du ferrocène. Ces composés forment une nouvelle famille de composés cristaux liquides.

Les études réalisées par rayons X et les estimations des volumes moléculaires ont permis de mettre en évidence l'influence du C₆₀ et du ferrocène sur l'organisation supramoléculaire.

Dans le cas des monomères, des composés modèles et des polymères du ferrocène décrits au *Chapitre III*, un modèle d'organisation pour les phases liquides cristallines a été proposé.

Dans le cas des composés mésomorphes contenant le C₆₀ et le ferrocène (*Chapitre IV*), un modèle d'organisation pour l'état mésomorphe a été proposé. Nous avons vu dans l'introduction que dans l'auto-assemblage de monocouche (SAM), c'est le C₆₀ qui domine la structure de la molécule et qui dirige l'auto-assemblage. Dans l'organisation de la phase liquide cristalline, nous constatons un comportement similaire: les C₆₀ s'organisent en bicouche ou en monocouche; les molécules sont ainsi obligées d'adopter une "forme" de U.

Perspectives

Polymères à chaînes principales contenant le ferrocène

Dans ce travail, nous avons constaté que les composés oxydés (contenant un ferrocène dialkylé) ne sont pas stables en solution. Une stabilité plus élevée pourrait permettre d'utiliser une gamme plus large d'oxydants et de contre-anions ce qui permettrait certainement d'induire un mésomorphisme plus varié.

Pour l'obtention de polymères stables, une alternative pourrait être d'incorporer l'unité ferrocényle peralkylée dans le squelette du polymère (Figure 1.).

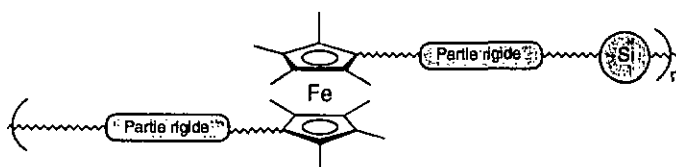


Figure 1. Polymères oxydables contenant l'unité ferrocényle peralkylée

Composés contenant le ferrocène et le C₆₀

Les propriétés de ces systèmes sont à explorer dans le détail. Des études sur le transfert d'électrons photoinduits et de comportement électrochimique sont actuellement en cours.

L'utilisation d'autres mésogènes que le cholestérol pourrait permettre d'accéder à un mésomorphisme varié et d'étudier les relations *structure/propriétés mésomorphes*. Une corrélation entre l'organisation supramoléculaire et les propriétés physico-chimiques citées ci-dessus pourrait conduire à l'obtention de dispositifs à cristaux liquides.

Chapitre VI

Partie expérimentale

1. Généralités

1.1. Réactifs, gaz et solvants

Réactifs:

Substance	Abréviation	Provenance	Qualité	n° référence (fournisseur)
Acide butanoïque-4-bromure de triphényle phosphonium		Fluka	99%	21875
4-Bromo-1-butène		Fluka	98%	16500
1-Bromodécane		Fluka	97%	16850
1-Bromododécane		Fluka	97%	16970
1-Bromooctane		Fluka	98%	17810
8-Bromo-1-octène		Fluka	98%	17875
1-Bromotétradécane		Fluka	97%	18390
Chlorure de thionyle	SOCl ₂	Fluka	98%	88950
Chlorure d'oxalyle	(COCl) ₂	Fluka	98%	75760
Dichlorure de (1,5-cyclooctadiène) de platine		Strem Chemicals	99%	78-0430
1,8-Diazabicyclo[5.4.0] undéc-7-ène	DBU	Fluka	99%	33482
<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimide	DCC	Fluka	99%	36650
Diméthylformamide	DMF	Fluka	99.5%	
1,1,1,3,3,5,5-Heptaméthyltrisiloxane		Gelest	90%	SIH5844.0
1,1,3,3,5,5-hexaméthyltrisiloxane		Fluka	97%	52736
Hydroquinone monobenzyléther		Fluka	99%	54029

Substance	Abréviation	Provenance	Qualité	n° référence (fournisseur)
Iode	I ₂	Fluka	99.8%	57650
Palladium sur charbon actif	Pd(10%)/C	Fluka	puriss	75990
Pyridine		Fluka	99.8%	82702
4-Pyrrolidinopyridine	4-PPY	Aldrich	98%	21,337-3
tert-Butoxyde de potassium	t-BuOK	Fluka	97%	60100
Tétrafluoroborate de nitrosyle		Fluka	98%	74010
Triéthylamine	Et ₃ N	Fluka	99.5%	90330

Purification des réactifs:

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

Réactifs préparés selon la littérature:

Substances	Références bibliographiques
1,1'-ferrocène dialdéhyde (1)	[61]
Acide 4-benzyloxy-benzoïque (13)	[72, 82]
Chlorure de ferrocène 1,1'-dicarboxylique (17)	[74]
Acide 4-(6-hydroxy-hexyloxy) benzoïque (23)	[77]
Acide 5-(benzyloxy) isophtalique (26)	[78]

Substances	Références bibliographiques
1,1'-Dialkylferrocène-3-propanoate de 4-[[4-(hydroxy)benzoyl]oxy]phényle (31)	[30, 31]
4'-Benzyloxy-4-hydroxybiphényle	[64]
Acide 4-(n-but-3'-enyloxy) benzoïque	[62]
Acide 4-(n-oct-7'-enyloxy) benzoïque	[63]
10-Bromodécane-1-ol	[36, 71]

Gaz:

L'argon utilisé lors des réactions provient de la maison Carbagas.

Solvants:

Le CH_2Cl_2 est séché sur MgSO_4 puis distillé sur P_2O_5 . Le toluène est distillé sur NaH . Le THF est séché sur KOH puis distillé sur Na en présence de benzophénone. Pour les synthèses, les solvants sont utilisés directement après purification. Pour les extractions et les purifications (chromatographies sur colonne, cristallisations et précipitations), les solvants utilisés sont de qualité technique.

1.2. Techniques expérimentales:**Chromatographie sur couche mince**

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

Chromatographie sur colonne (CC)

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

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C sont enregistrés sur un spectromètre BRUKER AMX-400 (400 et 100 MHz) ou VARIAN GEMINI (200 et 50 MHz). Le standard interne est le TMS. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm. La multiplicité des signaux est désignée par les abréviations suivantes: s: singulet, d: doublet, t: triplet, q: quadruplet, qt: quintuplet, m: multiplet.

Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires sont effectuées par les laboratoires de microanalyse élémentaire de l'École Polytechnique Fédérale de Zürich (Microelementaranalytisches Laboratorium, ETH Zürich), le laboratoire de chimie pharmaceutique de l'université de Genève (service de microchimie) ou le service d'analyse de Ciba SA (Marly).

Spectrométrie UV-Visible

Les spectres UV-visibles sont enregistrés avec un appareil Hewlett Packard HC 8452. Les échantillons ont une concentration de $\approx 10^{-6}$ mol/l dans le CH_2Cl_2 de qualité HPLC (Riedel de Haën).

*Chromatographie d'exclusion stérique (GPC)**1) GPC par réfractométrie*

Les chromatographies sont effectuées avec une pompe HPLC Waters 510 équipée d'un four thermostatisable et d'un détecteur à réfractométrie différentielle Waters 410. Deux colonnes sont connectées en série, dont l'une contient une phase stationnaire Ultrastaygel 10^3 \AA et l'autre 10^4 \AA . La combinaison des deux colonnes permet d'obtenir un champ d'application pour des masses moléculaires de 200 à 600 000. Le solvant d'élution est le THF maintenu à 35 °C. Chaque injection est effectuée avec un débit de 1 ml/min pour des échantillons de 20 μl , d'une concentration d'environ 0,2% de polymère dans le THF. Les chromatogrammes sont enregistrés par le logiciel Baseline 810 (Waters). Les poids moléculaires (M_w et M_n) et les indices de polydispersité sont déterminés par rapport aux temps de rétention de standards polystyrènes Shoedex (Showa Denko K.K) de masses moléculaires connues.

2) GPC par réfractométrie et diffusion de la lumière

Les chromatographies sont effectuées avec un injecteur automatique WISP 717 (WATERS), un détecteur de diffusion de la lumière multiangles (MALLS) DAWN DSP (Wyatt), d'un détecteur réfractométrique RID 6A (SHIMADZU) et d'un spectrophotomètre UV (2 longueurs d'onde en parallèle) 147 (BECKMAN). Cinq colonnes PL gel (porosités: 10^3 \AA , 10^5 \AA et 3 mixtes B) sont connectées en série. Le solvant d'élution est le THF et chaque injection est effectuée avec un débit de 1 ml/min. Les chromatogrammes sont enregistrés par le logiciel ASTRA. Les poids moléculaires (M_w et M_n) et les indices de polydispersité sont déterminés par rapport aux temps de rétention de standards polystyrènes ou polyméthéthacrylates de masses moléculaires connues.

Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

Les mesures de calorimétrie à balayage différentiel sont réalisées à l'aide d'une cellule de mesure METTLER DSC 30 reliée au processeur METTLER TA 4000. Le

traitement des données se fait avec le programme graphique METTLER TA 72.2/5. Le système est étalonné, avant chaque mesure, avec un échantillon d'indium. Les échantillons (3-5 mg) sont placés dans des capsules d'aluminium. Les mesures sont effectuées sous azote. Sauf indication contraire, les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de 10°C/min. Les températures de transition sont déterminées par la technique des tangentes (Onset). Les points de fusion sont mesurés par cette méthode.

Thermogravimétrie (ATG)

Les thermogravimétries sont effectuées dans le four d'une microbalance METTLER M3 commandée par le système METTLER TA 4000. Le traitement des données est effectué au moyen du logiciel METTLER TA 72.2/5. Chaque échantillon (7-12 mg) est chauffé de 200°C à 800°C dans un creuset en alumine sous azote comme. La vitesse de chauffage est de 20°C/min.

Microscopie à lumière polarisée

Les observations par microscopie à lumière polarisée sont réalisées sur un microscope Axioscop ZEISS équipé d'une platine chauffante LINKAM TMS 91. Toutes les observations sont réalisées sous courant d'azote.

Analyse aux rayons X

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 avec un monochromateur à lame de quartz courbée (géométrie du type Guinier en transmission). L'enregistrement des clichés est réalisé avec un compteur courbe (modèle CPS 120 de INEL) dans la plage 25-200°C.

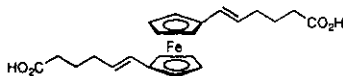
L'épaisseur des couches a été mesurée à partir de clichés obtenus avec un montage similaire (faisceau linéaire $\text{CuK}_{\alpha 1}$ issu d'un tube scellé modèle 1009 de PHILIPS et

géométrie de type Guinier en transmission). Les clichés sont enregistrés sur films photographiques dans la fenêtre 80-2.0 Å. La température est régulée avec une précision de 0.3°C dans la plage 25-300°C. Pour les deux méthodes de mesure, les échantillons sont placés dans des capillaires en verres de Lindemann.

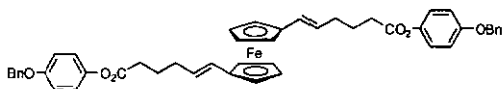
Dilatométrie à haute résolution

Les mesures de dilatométrie sont réalisées avec un appareil dont le montage a été élaboré au laboratoire de l'IPCMS [81]. Les opérations sont contrôlées par ordinateur, y compris l'acquisition des données et le contrôle de la température ($\pm 0.03^\circ\text{C}$). Les variations relatives du volume spécifique sont détectées avec une résolution de 0.01 % et sa valeur absolue est déterminée avec une précision de 0.1 %.

2. Synthèse

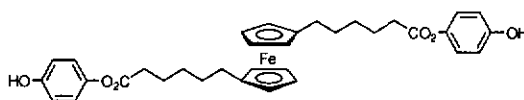
**Acide 1,1'-ferrocène dihex-5-énoïque (Z/E) (2).**

Une solution de *tert*-butoxyde de potassium (10.01 g, 89.23 mmol) dans le THF (40 ml) est ajoutée, goutte à goutte, à une suspension de bromure de (4-carboxylbutyl) triphénylphosphonium (19.78 g, 44.62 mmol) dans le THF (60 ml). Après 30 min, une solution de 1,1'-ferrocène dialdéhyde 1 [61] (2.70 g, 11.15 mmol) dans le THF (30 ml) est ajoutée, goutte à goutte, au mélange orangé. Après agitation pendant une heure à température ambiante, le mélange est versé sur de l'eau et acidifié (HCl 1 N). Le produit est extrait avec de l'AcOEt (200ml). La phase organique est lavée deux fois (eau), séchée (MgSO₄) et le solvant est éliminé. La purification du résidu solide par CC (AcOEt) donne un mélange de deux isomères *cis-trans* (64/36) 2 (3.90 g, 85%). R_f (AcOEt): 0.75. RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 6.11-6.02 (m, 2 H, H-vinyl.), 5.78-5.39 (m, 2 H, H-vinyl.); 4.22-4.12 (m, 8H, HCp), 2.47-2.06 (m, 8 H, CH₂CO₂ et CH₂CH=CHCp), 1.83-1.76 (m, 4 H, CH₂). Anal. Élém. de C₂₂H₂₆FeO₄ (410.29) calculée: C, 64.40; H, 6.39. Trouvée: C, 64.12; H, 6.42.

**1,1'-Ferrocène bis [4-(benzyloxy)phényle]dihex-5-énoate (Z/E) (3).**

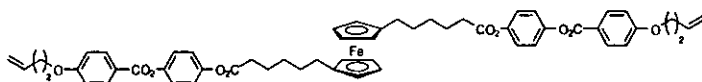
Une solution de 2 (1.38 g, 3.36 mmol), de 4-PPY (0.149 g, 1.00 mmol) et de DCC (2.08 g, 10.09mmol) dans le CH₂Cl₂ (60 ml) est placée sous agitation à 0°C pendant 1h. L'hydroquinone monobenzyléther (2.02 g, 10.09 mmol) est ajoutée et le mélange est agité pendant 2h à température ambiante, filtré et évaporé à sec. La purification du résidu solide

par CC (CH_2Cl_2) puis par précipitation (dissolution dans le CH_2Cl_2 et précipitation en versant la solution sur le CH_3OH) donne un mélange de deux isomères *cis-trans* (64/36) **3** (2.20 g, 84%). R_f (CH_2Cl_2): 0.43. $F = 94^\circ\text{C}$. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): δ 7.47-7.34 (m, 10 H, H-arom.), 7.04-6.94 (m, 8 H, H-arom.), 6.17-6.09 (m, 2 H, H-vinyl.), 5.84-5.48 (m, 2 H, H-vinyl.), 5.06 (s, 4 H, CH_2Ph), 4.27-4.22 (m, 4 H, HCp), 4.19-4.15 (m, 4 H, HCp), 2.61 (t, 4 H, CpCO_2CH_2), 2.42-2.22 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCp}$), 1.98-1.87 (m, 4 H, CH_2). Anal. Elém. de $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{FeO}_6$ (774.73) calculée: C, 74.42; H, 5.98. Trouvée: C, 74.39; H, 6.04.



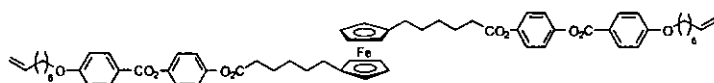
1,1'-Ferrocène bis [4-hydroxyphényle]dihexanoate (**4**).

Un mélange de **3** (2.20 g, 2.84 mmol) et de $\text{Pd}(10\%)/\text{C}$ (0.44 g) dans le CH_2Cl_2 (100ml) est agité à température ambiante, sous 4 bars d' H_2 , pendant 3h. Le mélange est filtré (gel de silice, CH_2Cl_2) et évaporé à sec. La purification du résidu solide par précipitation (dissolution dans le CH_2Cl_2 et précipitation en versant la solution sur le CH_3OH) donne **4** (1.37 g, 81%). $F = 125^\circ\text{C}$. RMN ^1H (200 MHz, acétone- d_6): δ 6.95-6.81 (m, 8 H, H-arom.), 4.01-3.98 (m, 8 H, HCp), 2.53 (t, 4 H, CH_2CO_2), 2.39 (t, 4 H, CH_2Cp), 1.80-1.39 (m, 12 H, CH_2). Anal. Elém. de $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{FeO}_6$ (598.52) calculée: C, 68.23; H, 6.40. Trouvée: C, 68.09; H, 6.51.



1,1'-Ferrocène bis [4-(4-(but-3-ényloxy)benzoyloxy)phényle]dihexanoate (M1).

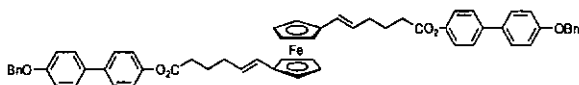
Un mélange d'acide 4-(n-but-3'-ényloxy)benzoïque [62] (385 mg, 2 mmol), de 4-PPY (29 mg, 0.2 mmol) et de DCC (413 mg, 2 mmol) dans le CH_2Cl_2 (40ml) est placé sous agitation à 0°C , pendant 1h. Le produit 4 (0.50 g, 0.83 mmol) est ajouté et le mélange est agité pendant 2h à température ambiante, filtré et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 20:1) et par précipitation (dissolution dans le CH_2Cl_2 et précipitation en versant la solution sur le CH_3OH) donne **M1** (0.70 g, 88%). R_f ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 20:1): 0.66. RMN ^1H (200 MHz, acétone- d_6): δ 8.12 (d, 4 H, H-arom.), 7.30 (d, 4 H, H-arom.), 7.19 (d, 4 H, H-arom.), 7.11 (d, 4 H, H-arom.), 6.06-5.85 (m, 2 H, H-vinyl), 5.25-5.06 (m, 4 H, H-vinyl), 4.19 (t, 4 H, CH_2OPh), 4.02-3.99 (m, 8 H, HCp), 2.64-2.53 (m, 8 H, CH_2CO_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPh}$), 2.40 (t, 4 H, CH_2Cp), 1.80-1.46 (m, 12 H, CH_2). Anal. Elém. de $\text{C}_{56}\text{H}_{58}\text{FeO}_{10}$ (946.92) calculée: C, 71.03; H, 6.17. Trouvée: C, 70.88; H, 6.16.



1,1'-Ferrocène bis [4-(4-(oct-7-ényloxy)benzoyloxy)phényle]dihexanoate (M2).

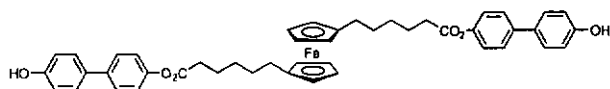
Un mélange d'acide 4-(n-oct-7'-ényloxy)benzoïque [63] (397 mg, 1.60 mmol), de 4-PPY (24 mg, 0.16 mmol) et de DCC (331 mg, 1.60 mmol) dans le CH_2Cl_2 (50ml) est placé sous agitation à 0°C , pendant 1h. Le produit 4 (400 mg, 0.67 mmol) est ajouté. Le mélange est agité pendant 2h à température ambiante, filtré et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 20:1) et par précipitation (dissolution dans le CH_2Cl_2 et précipitation en versant la solution sur le CH_3OH) donne **M2** (0.62 g, 87%).

R_f ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 20:1): 0.42. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): δ 8.13 (d, 4 H, H-arom.), 7.22 (d, 4 H, H-arom.), 7.12 (d, 4 H, H-arom.), 6.97 (d, 4 H, H-arom.), 5.85-5.76 (m, 2 H, H-vinyl.), 5.07-4.92 (m, 4 H, H-vinyl.), 4.07-3.99 (m, 12 H, CH_2OPh , HCp), 2.56 (t, 4 H, CH_2CO_2), 2.36 (t, 4 H, CH_2Cp), 2.09-1.43 (m, 32 H, CH_2). Anal. Elém. de $\text{C}_{64}\text{H}_{74}\text{FeO}_{10}$ (1059.13) calculée: C, 72.58; H, 7.04. Trouvée: C, 72.58; H, 6.99.



1,1'-Ferrocène bis [4'-benzyloxy -4-biphényle]dihex-5-énoate (Z/E) (5).

Un mélange de **2** (1.24 g, 3.02 mmol), de 4-PPY (0.107 g, 0.724 mmol) et de DCC (1.49 g, 7.24 mmol) dans le CH_2Cl_2 (100 ml) est placé sous agitation à 0°C pendant 1h. Le 4'-benzyloxy-4-hydroxybiphényle [62] (2.00 g, 7.24 mmol) est ajouté puis le mélange est agité pendant une nuit à température ambiante, filtré et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH_2Cl_2) et par précipitation (dissolution dans le CH_2Cl_2 et précipitation en versant la solution sur le CH_3OH) donne un mélange de deux isomères *cis-trans* (64/36) **5** (1.50 g, 54%). R_f (CH_2Cl_2): 0.45. $F = 175^\circ\text{C}$. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): δ 7.56-7.33 (m, 18 H, H-arom. et benzyl), 7.11 (d, 4 H, H-arom.), 7.04 (d, 4 H, H-arom.), 6.16-6.07 (m, 2 H, H-vinyl.), 5.83-5.47 (m, 2 H, H-vinyl.), 5.10 (s, 4 H, CH_2Ph), 4.27-4.21 (m, 4 H, HCp), 4.19-4.14 (m, 4 H, HCp), 2.67-2.59 (m, 4 H, CH_2CO_2), 2.42-2.22 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCp}$), 1.99-1.87 (m, 4 H, CH_2). Anal. Elém. de $\text{C}_{60}\text{H}_{54}\text{FeO}_6$ (926.93) calculée: C, 77.75; H, 5.87. Trouvée: C, 77.62; H, 5.89.



1,1'-Ferrocène bis [4'-hydroxy -4-biphényle]dihexanoate (6).

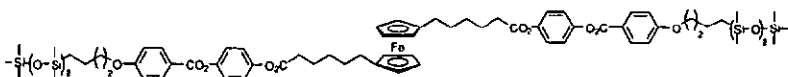
Un mélange de **5** (1.3 g, 1.40 mmol) et de Pd (10%)/C (0.26 g.) dans le CH_2Cl_2 (200 ml) est agité à température ambiante, sous 4 bars d' H_2 , pendant 3h. Le mélange est filtré (gel de silice, THF) et évaporé à sec. La purification du résidu solide par cristallisation (THF/heptane) donne **6** (1.01 g, 96%). $F = 188^\circ\text{C}$. RMN ^1H (200 MHz, $\text{CDCl}_3 + 1$ goutte de DMSO- d_6) δ 8.76(s, 2 H, OH), 7.33 (d, 4 H, H-arom.), 7.21 (d, 4 H, H-arom.), 6.90 (d, 4 H, H-arom.), 6.72 (d, 4 H, H-arom.), 3.79 (s, 8 H, HCp), 2.42-2.14 (m, 8 H, CH_2CO_2 , CH_2Cp), 1.59-1.31 (m, 12 H, CH_2). Anal. Elém. de $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{FeO}_6$ (750.72) calculée: C, 73.60; H, 6.18. Trouvée: C, 73.29; H, 6.21.



1,1'-Ferrocène bis [4-(4-(oct-7-ényloxy)benzoyloxy) biphenyle]dihexanoate (M3).

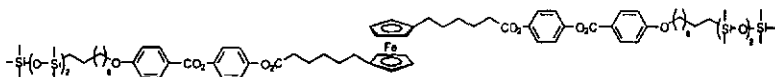
Un mélange d'acide 4-(n-oct-7-ényloxy)benzoïque [63] (317 mg, 1.28 mmol), de 4-PPY (19 mg, 0.13 mmol) et de DCC (264 mg, 1.28 mmol) dans le CH_2Cl_2 (50ml) est placé sous agitation à 0°C , pendant 1h. Le produit **6** (0.40 g, 0.53 mmol) en solution dans le THF (10 ml) est ajouté puis le mélange est agité pendant une nuit à température ambiante, filtré et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 20:1) et par précipitation (dissolution dans le CH_2Cl_2 et précipitation en versant la solution sur le CH_3OH) donne **M3** (0.26 g, 40%). R_f ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 20:1): 0.42. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): δ 8.16 (d, 4 H, H-arom.), 7.61 (d, 4 H, H-arom.), 7.57 (d, 4 H, H-arom.), 7.27 (d, 4 H, H-arom.), 7.15 (d, 4 H, H-arom.), 6.98 (d, 4 H, H-arom.), 5.90-5.76 (m, 2 H, H-vinyl.), 5.07-4.93 (m, 4 H, H-vinyl.), 4.09-4.00 (m, 12 H, CH_2Oph , HCp), 2.59 (t, 4 H, CH_2CO_2).

2.37 (t, 4 H, CH_2Cp), 2.10-1.37 (m, 32 H, CH_2). Anal. Elém. de $\text{C}_{76}\text{H}_{82}\text{FeO}_{10}$ (1211.32) calculée: C, 75.36; H, 6.82. Trouvée: C, 75.22; H, 6.82.



1,1'-Ferrocène bis [4-(4-(4-(1,1,1,3,3,3,5,5-heptaméthyltrisiloxane)butyloxy)benzoyloxy)phényle]dihexanoate (CM1).

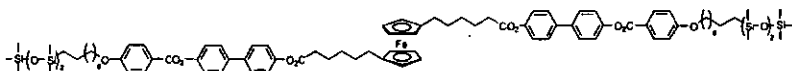
Dans un tube de Schlenk maintenu sous atmosphère inerte (argon), une solution de **M1** (160 mg, $1.58 \cdot 10^{-4}$ mol), de dichloro (1,5-cyclooctadiène) platine (II) (en solution dans le CH_2Cl_2) ($1.18 \cdot 10^{-4}$ g, $3.17 \cdot 10^{-7}$ mol) et de 1,1,1,3,3,3,5,5-heptaméthyltrisiloxane (80 mg, $3.60 \cdot 10^{-4}$ mol) dans le THF (0.8 ml) est placée sous agitation à 50°C pendant 2h. Le mélange est filtré (gel de silice, CH_2Cl_2) et évaporé à sec. La purification par précipitation (dissolution dans le CH_2Cl_2 et précipitation en versant la solution sur le CH_3OH à -4°C) donne **CM1** (160 mg, 73%). RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): δ 8.13 (d, 4 H, H-arom.), 7.21 (d, 4 H, H-arom.), 7.12 (d, 4 H, H-arom.), 6.97 (d, 4 H, H-arom.), 4.09-3.98 (m, 12 H, HCp et CH_2OPh), 2.56 (t, 4 H, CH_2CO_2), 2.36-2.34 (m, 4 H, CH_2Cp), 1.89-1.43 (m, 20 H, CH_2), 0.66-0.57 (m, 4 H, CH_2Si), 0.09-0.01 (m, 42 H, CH_3). Anal. Elém. de $\text{C}_{70}\text{H}_{102}\text{FeO}_{14}\text{Si}_6$ (1391.93) calculée: C, 60.40; H, 7.39. Trouvée: C, 60.92; H, 7.29.



1,1'-Ferrocène bis [4-(4-(8-(1,1,1,3,3,3,5,5-heptaméthyltrisiloxane)octyloxy)benzoyloxy)phényle]dihexanoate (CM2).

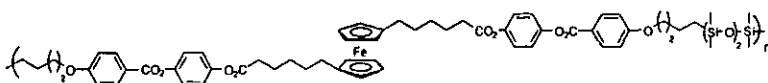
Dans un tube de Schlenk maintenu sous atmosphère inerte (argon), une solution de **M2** (0.15 mg, $1.42 \cdot 10^{-4}$ mol), de dichloro (1,5-cyclooctadiène) platine (II) (en solution dans le CH_2Cl_2) ($1.06 \cdot 10^{-4}$ g, $2.83 \cdot 10^{-7}$ mol) et de 1,1,1,3,3,3,5,5-heptaméthyltrisiloxane (70 mg, 3.14

10^{-4} mol) dans le THF (0.8ml) est placée sous agitation à 50°C pendant 2h. Le mélange est filtré (gel de silice, CH_2Cl_2) et évaporé à sec. La purification du résidu solide par précipitation (dissolution dans le CH_2Cl_2 et précipitation en versant la solution sur le CH_3OH) donne **CM2** (0.16 g, 75%). RMN ^1H (200 MHz, acétone- d_6): δ 8.07 (d, 4 H, H-arom.), 7.28 (d, 4 H, H-arom.), 7.15 (d, 4 H, H-arom.), 7.10 (d, 4 H, H-arom.), 4.10 (t, 4 H, CH_2OPh), 3.98-3.96 (m, 8 H, HCp), 2.57 (t, 4 H, CH_2CO_2), 2.37 (t, 4 H, CH_2Cp), 1.80-1.35 (m, 36 H, CH_2), 0.55 (m, 4 H, CH_2Si), 0.11-0.005 (m, 42 H, CH_3). Anal. Elém. de $\text{C}_{78}\text{H}_{118}\text{FeO}_{14}\text{Si}_6$ (1504.14) calculée: C, 62.28; H, 7.91. Trouvée: C, 62.58; H, 7.87.

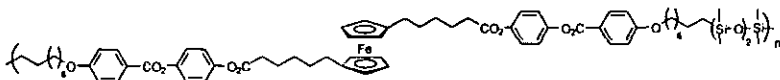


1,1'-Ferrocène bis [4-(4-(8-(1,1,1,3,3,3,5,5-heptaméthyltrisiloxane)octyloxy)benzoyloxy)biphényle]dihexanoate (CM3).

Dans un tube de Schlenk maintenu sous atmosphère inerte (argon), une solution de **M3** (0.12 g, $9.9 \cdot 10^{-5}$ mol), de dichloro (1,5-cyclooctadiène) platine (II) (en solution dans le CH_2Cl_2) ($7.41 \cdot 10^{-5}$ g, $2 \cdot 10^{-7}$ mol) et de 1,1,1,3,3,3,5,5-heptaméthyltrisiloxane (60 mg, 0.24 mmol) dans le THF (1.1 ml) est placée sous agitation à 50°C pendant 2h. Le mélange est filtré (gel de silice, CH_2Cl_2) et évaporé à sec. La purification du résidu solide par précipitation (dissolution dans le CH_2Cl_2 et précipitation en versant la solution sur le CH_3OH) donne **CM3** (0.14 g, 85%). RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): δ 8.16 (d, 4 H, H-arom.), 7.61 (d, 4 H, H-arom.), 7.56 (d, 4 H, H-arom.), 7.27 (d, 4 H, H-arom.), 7.15 (d, 4 H, H-arom.), 6.99 (d, 4 H, H-arom.), 4.08-3.97 (m, 12 H, HCp et CH_2OPh), 2.59 (t, 4 H, CH_2CO_2), 2.36-2.33 (m, 4 H, CH_2Cp), 1.87-1.26 (m, 36 H, CH_2), 0.58-0.50 (m, 4 H, CH_2Si), 0.11-0.01 (m, 42 H, CH_3). Anal. Elém. de $\text{C}_{90}\text{H}_{126}\text{FeO}_{14}\text{Si}_6$ (1656.34) calculée: C, 65.26; H, 7.67. Trouvée: C, 65.76; H, 7.55.

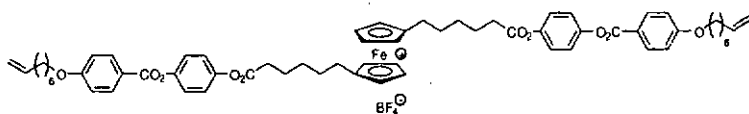
**P1.**

Dans un tube de Schlenk maintenu sous atmosphère inerte (argon), une solution de monomère **M1** (303 mg, $3.20 \cdot 10^{-4}$ mol), de dichloro (1,5-cyclooctadiène) platine (II) (en solution dans le CH_2Cl_2) ($2.39 \cdot 10^{-4}$ g, $6.40 \cdot 10^{-7}$ mol) et de 1,1,3,3,5,5-hexaméthyltrisiloxane (66.7 mg, $3.20 \cdot 10^{-4}$ mol) dans le THF (0.9 ml) est agitée à 50°C pendant 36h, puis le solvant est évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par CC ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 40:1, 20:1 puis 10:1). Les premières fractions contiennent les oligomères de faibles masses ($M_w < 11000$). Les fractions contenant le polymère ($M_w \approx 16000$) éluent en dernier avec le mélange le plus polaire ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10:1), elles sont réunies et évaporées à sec. La purification par précipitation (dissolution dans le CH_2Cl_2 et précipitation en versant la solution sur le CH_3OH) donne le polymère **P1** (144 mg, 39%). RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): δ 8.08 (d, 4 H, H-arom.), 7.16 (d, 4 H, H-arom.), 7.07 (d, 4 H, H-arom.), 6.91 (d, 4 H, H-arom.), 4.03-3.94 (m, 12 H, HCp et CH_2OPh), 2.52 (t, 4 H, CH_2CO_2), 2.31 (t, 4 H, CH_2Cp), 1.84-1.39 (m, 20 H, CH_2), 0.61-0.53 (m, 4 H, CH_2Si), 0.09-0.02 (m, 18 H, CH_3). Anal. Elém. de $(\text{C}_{62}\text{H}_{78}\text{FeO}_{12}\text{Si}_3)_n$ ($[1155.39]_n$) calculée: C, 64.45; H, 6.80. Trouvée: C, 64.49; H, 6.92.

**P2.**

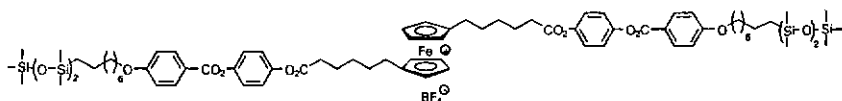
Dans un tube de Schlenk maintenu sous atmosphère inerte (argon), une solution de monomère **M2** (395.2 mg, $373 \cdot 10^{-6}$ mol), de dichloro (1,5-cyclooctadiène) platine (II) (en solution dans le CH_2Cl_2) (2.79 $\cdot 10^{-4}$ g, $7.46 \cdot 10^{-7}$ mol) et de 1,1,3,3,5,5-hexaméthyltrisiloxane (77.8 mg, $373 \cdot 10^{-6}$ mol) dans le THF (0.7 ml) est laissée sous

CH_2OPh), 2.56 (t, 4 H, CH_2CO_2), 2.34 (t, 4 H, CH_2Cp), 1.84-1.31 (m, 36 H, CH_2), 0.55-0.52 (m, 4 H, CH_2Si), 0.12-0.02 (m, 18 H, CH_3). Anal. Elém. de $(\text{C}_{82}\text{H}_{102}\text{FeO}_{12}\text{Si}_3)_n$ (11419.80) calculée: C, 69.37; H, 7.24. Trouvée: C, 69.46; H, 7.42.



Monomère oxydé Mox.

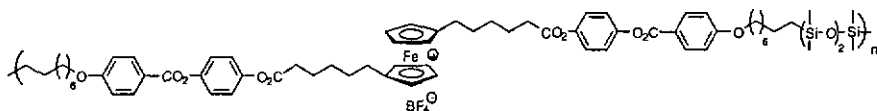
Dans un tube de Schlenk maintenu sous atmosphère inerte (argon), un mélange de tétrafluoroborate de nitrosium (30 mg, $2.56 \cdot 10^{-4}$ mol) et de monomère M2 (180 mg, $1.71 \cdot 10^{-4}$ mol) dans le CH_2Cl_2 (1 ml) est agité à température ambiante pendant 1h. Le mélange réactionnel est filtré sur célite (dans une pipette pasteur) et le filtrat est directement purifié par précipitation (le filtrat tombe sur une solution de CH_3OH (-20°C) placée sous forte agitation). Mox (110 mg, 56%) est obtenu sous forme d'une poudre verte. Anal. Elém. de $\text{C}_{64}\text{H}_{74}\text{BF}_4\text{FeO}_{10}$ (1145.93) calculée: C, 67.08; H, 6.51. Trouvée: C, 67.05; H, 6.69.



Composé modèle oxydé CMox.

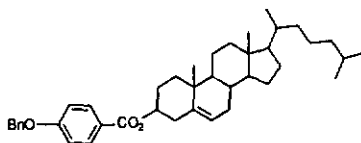
Dans un tube de Schlenk maintenu sous atmosphère inerte (argon), un mélange de tétrafluoroborate de nitrosium (25.6 mg, $2.19 \cdot 10^{-4}$ mol) et de composé modèle CM2 (200 mg, $1.33 \cdot 10^{-4}$ mol) dans le CH_2Cl_2 (1 ml) est agité à température ambiante pendant 1h. Le mélange réactionnel est filtré sur célite (dans une pipette pasteur) et le filtrat est directement purifié par précipitation (le filtrat tombe sur une solution de CH_3OH (-20°C) placée sous

forte agitation). **CMox** (70 mg, 33%) est obtenu sous forme d'une poudre verte. Anal. Elém. de $C_{78}H_{118}BF_4FeO_{14}Si_6$ (1590.94) calculée: C, 58.89; H, 7.48. Trouvée: C, 59.12; H, 7.34.



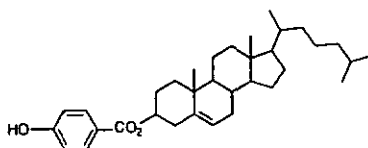
Polymère oxydé Pox.

Dans un tube de Schlenk maintenu sous atmosphère inerte (argon), un mélange de tétrafluoroborate de nitrosium ($4.8 \text{ mg}, 4.14 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$) et de polymère **P2** ($35 \text{ mg}, 2.76 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$) dans le CH_2Cl_2 (0.5 ml) est agité à température ambiante pendant 1h. Le mélange réactionnel est filtré sur célite (dans une pipette pasteur) et le filtrat est directement précipité (le filtrat tombe sur une solution de CH_3OH (20 ml) et d'éther (20 ml) à $-20^\circ C$, placée sous forte agitation). **Pox** ($14 \text{ mg}, 37\%$) est obtenu sous forme d'un gel vert. Anal. Elém. de $(C_{70}H_{94}BF_4FeO_{12}Si_3)_n$ ($[1354.41]_n$) calculée: C, 62.08; H, 7.00. Trouvée: C, 62.11; H, 7.19.



4-benzyloxy-benzoate de cholest-5-én-3 β -yle (14).

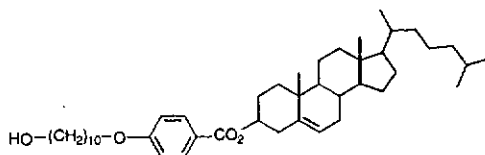
Une solution de cholestérol (77 g, 0.2 mol), d'acide 4-benzyloxy benzoïque **13** [72, 82] (41.3 g, 0.18 mol), de DCC (37.3 g, 0.18 mol) et de 4-PPY (2.7 g, 18 mmol) dans un mélange de THF (250 ml) et de CH₂Cl₂ (1 l) est agitée à température ambiante pendant une nuit. Le mélange est filtré et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂) donne **14** (66 g, 61%). R_f (CH₂Cl₂) = 0.63. RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 8.00 (d, 2 H, H-arom.), 7.46-7.31 (m, 5 H, H-arom.), 6.99 (d, 2 H, H-arom.), 5.42 (d, 1 H, CH=C, chol.), 5.13 (s, 2 H, CH₂Ph), 4.86-4.78 (m large, 1 H, CHO, chol.), 2.44 (d, 2 H, chol.), 2.06-0.69 (41 H, chol.). RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃): δ 165.75, 162.38, 139.80, 136.36, 131.61, 128.72, 127.52, 123.57, 122.73, 114.41, 74.31, 70.12, 56.77, 56.20, 50.11, 42.39, 39.81, 39.59, 38.35, 37.11, 36.71, 36.26, 35.88, 32.00, 31.95, 28.31, 28.09, 24.36, 23.90, 22.90, 22.65, 21.12, 19.46, 18.79, 11.95. Anal. Élém. de C₄₁H₅₆O₃ (596.89) calculée: C, 82.50; H, 9.47. Trouvée: C, ***; H,***.



4-hydroxy-benzoate de cholest-5-én-3 β -yle (11).

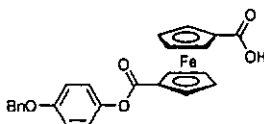
Une solution de **14** (16.0 g, 26.8 mmol) dans un mélange de CH₂Cl₂ (200 ml) et d'EtOH (40 ml) est placée dans un réacteur d'hydrogénation puis le Pd(10%)/C (1.6 g) est additionné. Le mélange est agité pendant une nuit à température ambiante, sous 4 bars d'H₂, puis filtré (gel de silice, CH₂Cl₂) et évaporé à sec. Le produit **11** est obtenu (12.8 g, 94%). RMN ¹H (200

MHz, CDCl_3 + une goutte de $\text{DMSO-}d_6$): δ 7.55 (d, 2 H, H-arom.), 7.52 (d, 2 H, H-arom.), 5.06 (d, 1 H, $\text{CH}=\text{C}$, chol.), 4.46-4.43 (m large, 1 H, CHO, chol.), 2.10 (d, 2 H, chol.), 1.73-0.34 (41 H, chol.). Anal. Elém. de $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_3$ (506.76) calculée: C, 80.58; H, 9.94. Trouvée: C, 80.40; H, 9.97.



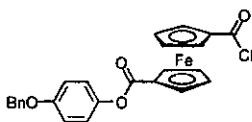
4-(10-hydroxydécyloxy)benzoate de cholest-5-én-3 β -yle (8).

Un mélange de **11** (13.25 g, 26.1 mmol), de 10-bromodécane-1-ol [36, 71] (7.95 g, 33.5 mmol) et de K_2CO_3 (10.9 g, 78.7 mmol) dans un mélange de DMF (200 ml) et de THF (70 ml) est agité à 120 °C pendant 20 h. Le mélange est refroidi, filtré, lavé (THF) et le solvant est évaporé. La purification du résidu solide par CC (CH_2Cl_2 , puis $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 20:1) donne **8** (14.97 g, 87 %). RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): δ 6.98 (d, 2 H, H-arom.), 6.90 (d, 2 H, H-arom.), 5.41 (d, 1 H, $\text{CH}=\text{C}$, chol.), 4.79-4.85 (m large, 1 H, CHO, chol.), 4.00 (t, 2 H, CH_2O), 3.65 (t, 2 H, CH_2OH), 2.44 (d, 2 H, chol.), 2.04-0.69 (57 H, chol. et $(\text{CH}_2)_8$). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 165.74, 162.74, 139.68, 131.44, 122.91, 122.58, 113.89, 74.12, 68.08, 62.90, 56.63, 56.09, 49.99, 42.25, 39.69, 39.46, 38.23, 37.00, 36.58, 36.14, 35.74, 31.87, 31.82, 29.46, 29.05, 28.18, 27.94, 27.88, 25.91, 25.69, 24.23, 23.79, 22.77, 22.52, 20.99, 19.32, 18.67, 11.80. Anal. Elém. de $\text{C}_{44}\text{H}_{70}\text{O}_4$ (663.03) calculée: C, 79.71; H, 10.64. Trouvée: C, 79.87; H, 10.78.



Ferrocène-1-carboxy-1'-[4-(benzyloxy)phénoxy-carbonyl] (18).

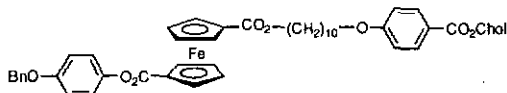
Une solution d'hydroquinone monobenzyléther (12.6 g, 62.9 mmol) dans le CH_2Cl_2 (500 ml) est ajoutée, goutte à goutte, sur une solution à reflux de chlorure de 1,1'-ferrocène dicarboxylique (17) [74] (21.6 g, 69.5 mmol) et de Et_3N (12.0 g, 119 mmol) dans le CH_2Cl_2 (350 ml). Le mélange est agité pendant une nuit à reflux, refroidi à température ambiante et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH_2Cl_2 , puis $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10:1, et $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}/\text{CH}_3\text{OH}$ 10:1:0.1) donne **18** (19.1 g, 67%). $F = 156\text{ }^\circ\text{C}$. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): δ 7.44-7.35 (m, 5 H, H-arom.), 7.15 (d, 2 H, H-arom.), 7.01 (d, 2 H, H-arom), 5.07 (s, 2 H, CH_2Ph), 4.99 (t, 2 H, HCp), 4.94 (t, 2 H, HCp), 4.55 (t, 2 H, HCp), 4.53 (t, 2 H, HCp). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): δ 176.39, 169.35, 156.49, 144.53, 136.92, 128.68, 128.08, 127.55, 122.64, 115.52, 73.63, 73.56, 72.45, 72.32, 72.25, 71.78, 70.49. Anal. Elém. de $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{FeO}_5$ (456.28) calculée: C, 65.81; H, 4.42. Trouvée: C, 65.71; H, 4.33.



Ferrocène-1-chlorocarbonyl-1'-[4-(benzyloxy)phénoxy-carbonyl] (19).

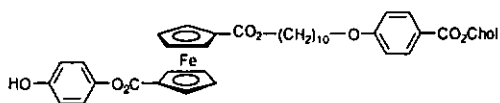
Un mélange de **18** (7.1 g, 15.6 mmol), de chlorure d'oxalyle (17.7 g, 139 mmol) et de pyridine (0.49 g, 6.19 mmol) dans le CH_2Cl_2 (250 ml) est agité à reflux pendant 4 h, refroidi à température ambiante et évaporé à sec. Le résidu solide est extrait (Soxhlet) avec de la ligroïne chaude (60-95 $^\circ\text{C}$). L'évaporation du solvant donne **19** (6.0 g, 81%), qui est utilisé dans l'étape suivante sans purification. $F = 78\text{-}79\text{ }^\circ\text{C}$. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): δ 7.44-

7.33 (m, 5 H, H-arom.), 7.15 (d, 2 H, H-arom.), 7.01 (d, 2 H, H-arom.), 5.08 (s, 2 H, CH₂Ph), et t, 2 H, HCp), 5.02 (t, 2 H, HCp), 4.72 (t, 2 H, HCp), 4.64 (t, 2 H, HCp).



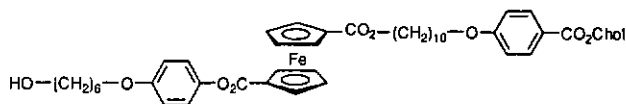
Ferrocène-1-[10-[4-[(cholest-5-èn-3β-yloxy)carbonyl]phénoxy]décyloxy-carbonyle]-1'-[4-(benzyloxy)phénoxy-carbonyle] (20).

Une solution de **8** (5.7 g, 8.6 mmol) et de Et₃N (1.27 g, 12.6 mmol) dans le CH₂Cl₂ (100 ml) est ajoutée à une solution de **19** (6.0 g, 12.6 mmol) dans le CH₂Cl₂ (200 ml). Le mélange est chauffé à reflux pendant 48 h, refroidi à température ambiante, lavé (eau), séché (MgSO₄) et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂ puis CH₂Cl₂/AcOEt 20:1) puis par précipitation (dissolution dans le CH₂Cl₂ et précipitation en versant la solution sur le CH₃OH) donne **20** (8.49 g, 90%). R_f (CH₂Cl₂/AcOEt 20:1) = 0.61. RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 7.98 (d, 2 H, H-arom.), 7.43-7.33 (m, 5 H, H-arom.), 7.15 (d, 2 H, H-arom.), 7.01 (d, 2 H, H-arom.), 6.89 (d, 2 H, H-arom.), 5.43 (d, 1 H, CH=C, chol.), 5.08 (s, 2 H, CH₂Ph), 4.96 (t, 2 H, HCp), 4.91 (t, 2 H, HCp), 4.9-4.7 (m large, 1 H, CHO, chol.), 4.50 (t, 2 H, HCp), 4.49 (t, 2 H, HCp), 4.20 (t, 2 H, CpCO₂CH₂), 3.99 (t, 2 H, CH₂O), 2.45 (d, 2 H, chol.), 2.05-0.69 (57 H, chol. et (CH₂)₈). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 170.34, 169.36, 165.77, 162.77, 156.39, 144.50, 139.76, 136.83, 131.47, 128.58, 127.99, 127.43, 122.98, 122.62, 122.54, 115.43, 113.93, 74.14, 73.44, 73.19, 72.76, 72.00, 71.87, 71.70, 70.41, 68.12, 64.69, 56.67, 56.12, 50.03, 42.30, 39.72, 39.49, 38.27, 37.04, 36.63, 36.16, 35.77, 31.91, 31.86, 29.45, 29.44, 29.30, 29.22, 29.08, 28.76, 28.21, 27.99, 27.92, 25.95, 24.27, 23.81, 22.80, 22.55, 21.03, 19.36, 18.70, 11.84. Anal. Elém. de C₆₉H₈₈FeO₈ (1101.30) calculée: C, 75.25; H, 8.05. Trouvée: C, 75.38; H, 7.92.



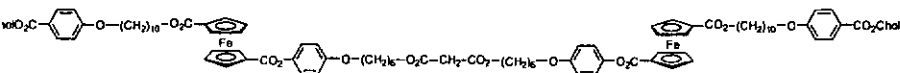
Ferrocène-1-[10-{4-[(cholest-5-èn-3β-yloxy)carbonyl]phénoxy}décyloxy-carbonyl]-1'-[4-(hydroxyphénony)carbonyl] (16).

Une solution de **20** (3.50 g, 3.18 mmol) dans un mélange de CH_2Cl_2 (150 ml) et d'EtOH (40 ml) est placée dans un réacteur d'hydrogénation puis le Pd(10%)/C (0.35 g) est additionné. Le mélange est agité pendant 6 h à température ambiante, sous 4 bars d' H_2 , puis filtré (gel de silice, CH_2Cl_2) et évaporé à sec. La purification du résidu solide par précipitation (dissolution dans le CH_2Cl_2 et précipitation en versant la solution sur le CH_3OH) donne **16** (2.80 g, 87%). RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): δ 7.95 (d, 2 H, H-arom.), 7.04 (d, 2 H, H-arom.), 6.87 (d, 2 H, H-arom.), 6.81 (d, 2 H, H-arom.), 5.67 (s, 1 H, OH), 5.39 (d, 1 H, CH=C, chol.), 4.92 (t, 2 H, HCp), 4.88 (t, 2 H, HCp), 4.83-4.75 (m large, 1 H, CHO, chol.), 4.49 (t, 2 H, HCp), 4.48 (t, 2 H, HCp), 4.18 (t, 2 H, CpCO $_2$ CH $_2$), 3.97 (t, 2 H, CH $_2$ O), 2.43 (d, 2 H, chol.), 2.03-0.67 (57 H, chol. et (CH $_2$) $_8$). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): δ 170.68, 169.81, 166.02, 162.86, 153.65, 144.15, 139.80, 131.57, 123.00, 122.69, 116.07, 114.05, 74.33, 73.47, 73.29, 72.87, 72.12, 71.91, 71.83, 68.23, 64.88, 56.75, 56.18, 50.09, 42.37, 39.79, 39.57, 38.33, 37.09, 36.71, 36.24, 35.86, 31.95, 29.76, 29.49, 29.34, 29.29, 29.12, 28.82, 28.29, 28.07, 26.01, 24.36, 23.88, 22.88, 22.63, 21.10, 19.44, 18.77, 11.93. Anal. Elém. de $\text{C}_{62}\text{H}_{82}\text{FeO}_8$ (1011.18) calculée: C, 73.65; H, 8.17. Trouvée: C, 73.53; H, 8.18.



Ferrocène-1-[10-[4-[(Cholest-5-èn-3β-yloxy)carbonyl]phénoxy]décyloxy-carbonyle]-1'-[4-(hydroxyhéxyloxyphénoxy)carbonyle] (21).

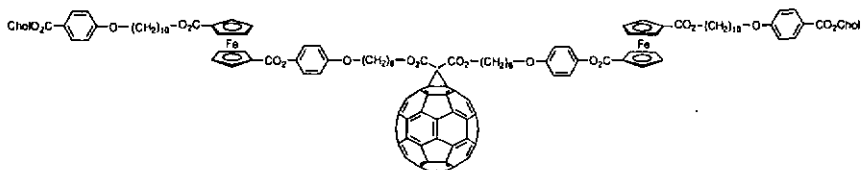
Un mélange de 6-bromohexan-1-ol (0.40 ml, 2.90 mmol), de **16** (2.45 g, 2.43 mmol) et de K_2CO_3 (2.00 g, 14.49 mmol) dans un mélange d'acétone (180 ml) et de THF (20 ml) est agité à 60°C pendant 24h, refroidi à température ambiante, filtré, lavé (acétone) et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC ($CH_2Cl_2/AcOEt$ 20:1) et par précipitation (dissolution dans le CH_2Cl_2 et précipitation en versant la solution sur le CH_3OH) donne **21** (0.98 g, 36%). R_f ($CH_2Cl_2/AcOEt$ 20:1) = 0.35. RMN 1H (200 MHz, $CDCl_3$): δ 7.97 (d, 2 H, H-arom.), 7.12 (d, 2 H, H-arom.), 6.93 (d, 2 H, H-arom.), 6.89 (d, 2 H, H-arom.), 5.41 (d, 1 H, CH=C, chol.), 4.95 (t, 2 H, HCp), 4.90 (t, 2 H, HCp), 4.85-4.81 (m large, 1 H, CHO, chol.), 4.51-4.48 (m, 4 H, HCp), 4.20 (t, 2 H, $CpCO_2CH_2$), 4.03-3.94 (m, 4 H, CH_2OPh), 3.67(q, 2 H, CH_2OH), 2.44 (d, 2 H, chol.), 1.95-0.66 (65 H, chol., $(CH_2)_8$ et $(CH_2)_4$). Anal. Elém. de $C_{68}H_{94}FeO_9$ (1111.33) calculée: C, 73.49; H, 8.52. Trouvée: C, 73.50; H, 8.39.



Mal₁

Une solution de chlorure de malonyle (44.0 mg, 0.32 mmol) dans le CH_2Cl_2 (10 ml) est ajoutée, goutte à goutte, à une solution de **21** (0.77 g, 0.70 mmol) et de Et_3N (71.0 mg, 0.70 mmol) dans le CH_2Cl_2 (80 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 2h et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC ($CH_2Cl_2/AcOEt$ 20:1) et par

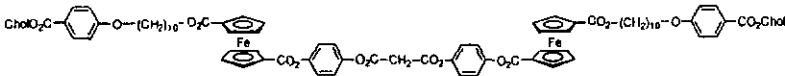
précipitation (dissolution dans le CH_2Cl_2 et précipitation en versant la solution sur la ligroïne) donne **Mal₁** (0.55 g, 76%). R_f ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 20:1) = 0.51. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): δ 7.97 (d, 4 H, H-arom.), 7.12 (d, 4 H, H-arom.), 6.93 (d, 4 H, H-arom.), 6.88 (d, 4 H, H-arom.), 5.41 (d, 2 H, $\text{CH}=\text{C}$, chol.), 4.95 (t, 4 H, HCp), 4.90 (t, 4 H, HCp), 4.83-4.81 (m large, 2 H, CHO , chol.), 4.49 (m, 8 H, HCp), 4.20 et 4.17 (2 t, 8 H, CpCO_2CH_2 et $\text{H}_2\text{CO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$), 3.99 et 3.96 (2 t, 8 H, CH_2OPh), 3.39 (s, 2 H, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$), 2.44 (d, 4 H, chol.), 2.05-0.69 (130 H, chol., $(\text{CH}_2)_8$ et $(\text{CH}_2)_4$). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): δ 170.43, 169.48, 166.73, 165.84, 162.84, 156.74, 144.26, 139.84, 131.56, 123.06, 122.69, 122.55, 115.07, 114.00, 74.22, 73.49, 73.31, 72.89, 72.05, 71.96, 71.76, 68.21, 65.56, 64.75, 56.75, 56.18, 50.11, 42.37, 41.70, 39.81, 39.57, 38.37, 37.11, 36.71, 36.24, 35.86, 31.95, 29.52, 29.40, 29.31, 29.23, 28.85, 28.49, 28.31, 28.07, 26.03, 25.78, 25.69, 24.36, 23.88, 22.88, 22.63, 21.12, 19.44, 18.79, 11.93. Anal. Elém. de $\text{C}_{139}\text{H}_{188}\text{Fe}_2\text{O}_{20}$ (2290.70) calculée: C, 72.88; H, 8.27. Trouvée: C, 72.92; H, 8.24.



Full₁

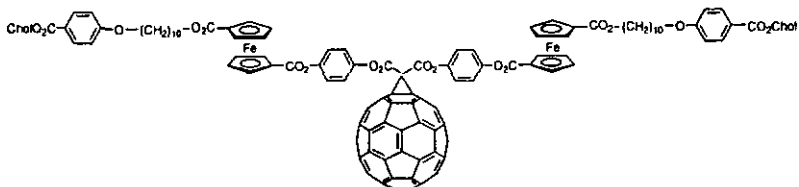
Une solution de DBU (0.27 ml, 0.27 mmol) dans le toluène (solution 1 M) est ajoutée, goutte à goutte, à une solution de [60]fullerène (98 mg, 0.135 mmol), de **Mal₁** (310 mg, 0.135 mmol) et d' I_2 (35 mg, 0.135 mmol) dans le toluène (100 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 3h et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (toluène seul, puis toluène/AcOEt 20:1) et par précipitation (dissolution dans le toluène et précipitation en versant la solution sur le CH_3OH) donne **Full₁** (140 mg, 35%), R_f (toluène/AcOEt 20:1) = 0.32. UV-Vis (λ_{max} en nm (e en $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), CH_2Cl_2): 426 (3082), 476 (1990), 686 (246). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7.97 (d, 4 H, H-arom.), 7.12 (d, 4 H, H-arom.), 6.91 (d, 4 H, H-arom.), 6.88 (d, 4 H, H-arom.), 5.41 (d, 2 H, $\text{CH}=\text{C}$,

chol.), 4.94 (t, 4 H, HCp), 4.89 (t, 4 H, HCp), 4.88-4.80 (m large, 2 H, CHO, chol.), 4.52 (t, 4 H, C₆₀CO₂CH₂), 4.48 (m, 8 H, HCp), 4.19 (t, 4 H, CpCO₂CH₂), 3.98 et 3.93 (2 t, 8 H, CH₂OPh), 2.44 (d, 4 H, chol.), 2.03-0.68 (130 H, chol., (CH₂)₈ et (CH₂)₄). RMN ¹³C (100 MHz, COCl₂): δ 170.35, 169.39, 165.77, 163.64, 162.76, 156.62, 145.31, 145.22, 145.14, 145.11, 144.85, 144.65, 144.59, 144.21, 143.85, 143.06, 142.98, 142.95, 142.16, 141.85, 140.93, 139.75, 138.94, 131.47, 122.98, 122.62, 122.49, 114.99, 113.93, 74.14, 73.39, 73.22, 72.81, 71.97, 71.86, 71.68, 68.123, 68.08, 67.30, 64.67, 56.66, 56.10, 52.39, 50.01, 42.29, 39.71, 39.48, 38.27, 37.03, 36.63, 36.15, 35.76, 31.91, 31.85, 29.44, 29.31, 29.22, 29.09, 28.77, 28.54, 28.20, 27.98, 27.92, 25.95, 25.83, 25.74, 24.26, 23.80, 22.79, 22.53, 21.02, 19.36, 18.69, 11.84. Anal. Elém. de C₁₉₉H₁₈₆Fe₂O₂₀ (3009.34) calculée: C, 79.43, H, 6.23. Trouvée: C, 79.49, H, 6.28.



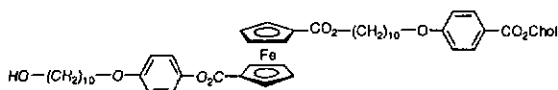
Mal₂

Une solution de chlorure de malonyle (63.5 mg, 0.45 mmol) dans le CH₂Cl₂ (10 ml) est ajoutée, goutte à goutte, à une solution de **16** (1.0 g, 0.99 mmol) et de Et₃N (91.0 mg, 0.90 mmol) dans le CH₂Cl₂ (120 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 36h et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂/AcOEt 20:1) et par précipitation (dissolution dans le CH₂Cl₂ et précipitation en versant la solution sur la ligroïne) donne **Mal₂** (0.55 g, 76%). R_f (CH₂Cl₂/AcOEt 20:1) = 0.29. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 7.97 (d, 4 H, H-arom.), 7.29 (d, 4 H, H-arom.), 7.23 (d, 4 H, H-arom.), 6.88 (d, 4 H, H-arom.), 5.41 (d, 2 H, CH=C, chol.), 4.96 (t, 4 H, HCp), 4.90 (t, 4 H, HCp), 4.86-4.78 (m large, 2 H, CHO, chol.), 4.52-4.48 (m, 8 H, HCp), 4.19 (t, 4 H, CpCO₂CH₂), 3.98 (t, 4 H, CH₂OPh), 3.88 (s, 2 H, O₂CCH₂CO₂), 2.44 (d, 4 H, chol.), 2.03-0.65 (114 H, chol., (CH₂)₈). Anal. Elém. de C₁₂₇H₁₆₄Fe₂O₁₈ (2090.37) calculée: C, 72.97; H, 7.90. Trouvée: C, 72.79; H, 7.93.



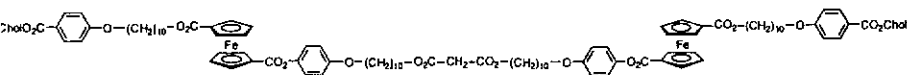
Full₂

Une solution de DBU (0.248 ml, 0.248 mmol) dans le toluène (solution 1 M) est ajoutée, goutte à goutte, à une solution de [60]fullerène (89 mg, 0.124 mmol), de Mal₂ (260 mg, 0.124 mmol) et d'I₂ (31.6 mg, 0.124 mmol) dans le toluène (80 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 3h et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (toluène seul, puis toluène/AcOEt 30:1) et par précipitation (dissolution dans le toluène et précipitation en versant la solution sur le CH₃OH) donne Full₂ (85 mg, 25%), R_f (toluène/AcOEt 20:1) = 0.21. UV-Vis (λ_{max} en nm (ϵ en l mol⁻¹ cm⁻¹, CH₂Cl₂): 426 (2700), 476 (2000), 686 (190). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 7.96 (d, 4 H, H-arom.), 7.47 (d, 4 H, H-arom.), 7.41 (d, 4 H, H-arom.), 6.87 (d, 4 H, H-arom.), 5.41 (d, 2 H, CH=C, chol.), 4.98 (t, 4 H, HCp), 4.91 (t, 4 H, HCp), 4.90-4.82 (m large, 2 H, CHO, chol.), 4.54 (t, 4 H, HCp), 4.50 (t, 4 H, HCp), 4.21 (t, 4 H, CpCO₂CH₂), 3.97 (t, 4 H, CH₂OPh), 2.44 (d, 4 H, chol.), 2.03-0.65 (114 H, chol., (CH₂)₈). Anal. Elém. de C₁₈₇H₁₆₂Fe₂O₁₈ (2809.02) calculée: C, 79.96, H, 5.81. Trouvée: C, 79.74, H, 6.28.



Ferrocène-1-[10-{4-[(Cholest-5-èn-3β-yloxy)carbonyl]phénoxy}décyloxy]décyloxy-carbonyle]-1'-[4-(hydroxydécyloxyphénoxy)carbonyle] (22).

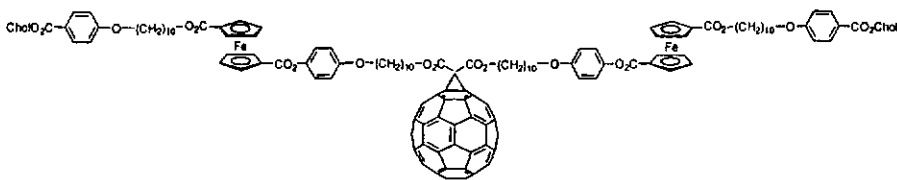
Un mélange de 10-bromodécane-1-ol (0.88 ml, 3.71 mmol), de **16** (2.50 g, 2.47 mmol) et de K_2CO_3 (1.7 g, 12.37 mmol) dans l'acétone (180 ml) est agité à reflux pendant 48h, refroidi à température ambiante, filtré, lavé (acétone) et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (heptane/AcOEt 3:2) et par précipitation (dissolution dans le CH_2Cl_2 et précipitation en versant la solution sur le CH_3OH) donne **22** (1.74 g, 60%). R_f (heptane/AcOEt 20:1) = 0.56. RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.97 (d, 2 H, H-arom.), 7.12 (d, 2 H, H-arom.), 6.92 (d, 2 H, H-arom.), 6.89 (d, 2 H, H-arom.), 5.41 (d, 1 H, CH=C, chol.), 4.95 (t, 2 H, HCP), 4.90 (t, 2 H, HCP), 4.85-4.80 (m large, 1 H, CHO, chol.), 4.50-4.48 (m, 4 H, HCP), 4.19 (t, 2 H, $CpCO_2CH_2$), 3.99 et 3.95 (2 t, 4 H, CH_2OPh), 3.63 (q, 2 H, CH_2OH), 2.44 (d, 2 H, chol.), 2.03-0.65 (73 H, chol., $(CH_2)_8$). Anal. Elém. de $C_{72}H_{102}FeO_9$ (1167.43) calculée: C, 74.08; H, 8.81. Trouvée: C, 73.81; H, 8.88.



Mal₃

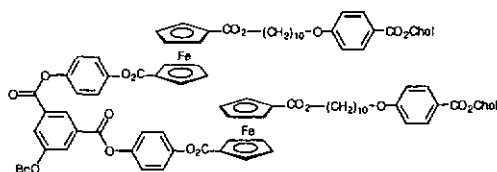
Une solution de chlorure de malonyle (43.0 mg, 0.30 mmol) dans le CH_2Cl_2 (10 ml) est ajoutée, goutte à goutte, à une solution de **22** (0.77 g, 0.66 mmol) et de Et_3N (67.0 mg, 0.66 mmol) dans le CH_2Cl_2 (80 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 2h et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH_2Cl_2 /AcOEt 20:1) et par précipitation (dissolution dans le CH_2Cl_2 et précipitation en versant la solution sur le

CH₃OH) donne **Mal**₃ (635 mg, 87%). R_f (CH₂Cl₂/AcOEt 20:1) = 0.64. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 7.97 (d, 4 H, H-arom.), 7.12 (d, 4 H, H-arom.), 6.92 (d, 4 H, H-arom.), 6.88 (d, 4 H, H-arom.), 5.41 (d, 2 H, CH=C, chol.), 4.95 (t, 4 H, HCp), 4.90 (t, 4 H, HCp), 4.83-4.81 (m large, 2 H, CHO, chol.), 4.50-4.48 (m, 8 H, HCp), 4.19 (t, 4 H, CpCO₂CH₂), 4.14 (t, 4 H, H₂CO₂CCH₂CO₂CH₂), 3.99 (t, 4 H, CH₂OPh), 3.95 (t, 4 H, CH₂OPh), 3.37 (s, 2 H, O₂CCH₂CO₂), 2.44 (d, 4 H, chol.), 2.04-0.66 (146 H, chol., (CH₂)₈). Anal. Elém. de C₁₄₇H₂₀₄Fe₂O₂₀ (2402.91) calculée: C, 73.48; H, 8.56. Trouvée: C, 73.31; H, 8.68.



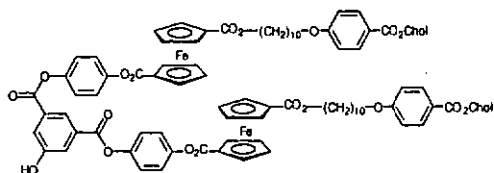
Full₃

Une solution de DBU (0.095 ml, 95 10⁻³ mmol) dans le toluène (solution 1 M) est ajoutée, goutte à goutte, à une solution de [60]fullerène (34.0 mg, 47.4 10⁻³ mmol), de **Mal**₃ (114 mg, 47.4 10⁻³ mmol) et d'I₂ (12 mg, 47.4 10⁻³ mmol) dans le toluène (50 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 3h et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (toluène seul, puis toluène/AcOEt 30:1) et par précipitation (dissolution dans le toluène et précipitation en versant la solution sur le CH₃OH) donne **Full**₃ (85 mg, 57%). R_f (toluène/AcOEt 20:1) = 0.32. UV-Vis (λ_{max} en nm (ϵ en l mol⁻¹ cm⁻¹), CH₂Cl₂): 426 (2800), 480 (1801), 688 (187). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 7.97 (d, 4 H, H-arom.), 7.11 (d, 4 H, H-arom.), 6.91 (d, 4 H, H-arom.), 6.88 (d, 4 H, H-arom.), 5.41 (d, 2 H, CH=C, chol.), 4.95 (t, 4 H, HCp), 4.90 (t, 4 H, HCp), 4.85-4.80 (m large, 2 H, CHO, chol.), 4.52-4.48 (m, 12 H, C₆₀CO₂CH₂ et HCp), 4.19 (t, 4 H, CpCO₂CH₂), 3.98 et 3.94 (2 t, 8 H, CH₂OPh), 2.44 (d, 4 H, chol.), 2.03-0.69 (146 H, chol., (CH₂)₈). Anal. Elém. de C₂₀₇H₂₀₂Fe₂O₂₀ (3121.55) calculée: C, 79.65, H, 6.52. Trouvée: C, 79.59, H, 6.69.



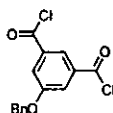
Composé 27

Une solution de **7** (2.76 g, 2.73 mmol), d'acide-5-(benzyloxy) isophthalique (**26**) [77] (0.37 g, 1.36 mmol), de DCC (0.64 g, 3.10 mmol) et de 4-PPY (50 mg, 0.34 mmol) dans un mélange de THF (10 ml) et de CH_2Cl_2 (80 ml) est agitée à 0°C pendant 30 min, puis à température ambiante pendant 2 h. Le mélange est filtré et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 40:1 puis 20:1) puis par précipitation (dissolution dans le CH_2Cl_2 et précipitation en versant la solution sur le CH_3OH) donne **27** (2.03 g, 66%). R_f ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 20:1) = 0.56. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): δ 8.64 (t, 1 H, H-arom.), 8.07 (d, 2 H, H-arom.), 7.97 (d, 4 H, H-arom.), 7.47-7.37 (m, 5 H, H-arom.), 7.32 (s, 8 H, H-arom.), 6.88 (d, 4 H, H-arom.), 5.41 (d, 2 H, $\text{CH}=\text{C}$, chol.), 5.23 (s, 2 H, CH_2Ph), 4.98 (t, 4 H, HCp), 4.92 (t, 4 H, HCp), 4.90-4.75 (m large, 2 H, CHO, chol.), 4.53 (t, 4 H, HCp), 4.51 (t, 4 H, HCp), 4.21 (t, 4 H, CpCO_2CH_2), 3.98 (t, 4 H, CH_2O), 2.44 (d, 4 H, chol.), 2.03-0.69 (114 H, chol. et $(\text{CH}_2)_8$). Anal. Elém. de $\text{C}_{139}\text{H}_{172}\text{Fe}_2\text{O}_{19}$ (2258.58) calculée: C, 73.92; H, 7.68. Trouvée: C, 74.02; H, 7.72.



Composé 28.

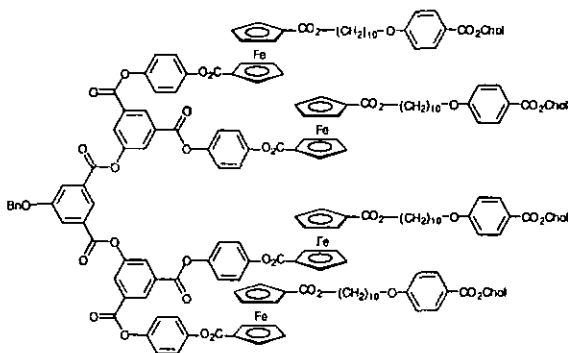
Une solution de **27** (2.03 g, 0.899 mmol) dans un mélange de CH₂Cl₂ (90 ml) et d'EtOH (10 ml) est placée dans un réacteur d'hydrogénation puis le Pd(10%)/C (0.21 g) est additionné. Le mélange est agité pendant 4 h à température ambiante, sous 4 bars d'H₂, puis filtré (gel de silice, CH₂Cl₂) et évaporé à sec. La purification du résidu solide par précipitation (dissolution dans le CH₂Cl₂ et précipitation en versant la solution sur le CH₃OH) donne **28** (1.51 g, 77%). RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 8.58 (t, 1 H, H-arom.), 7.98 (d, 4 H, H-arom.), 7.96 (d, 2 H, H-arom.), 7.31 (s, 4 H, H-arom.), 7.30 (s, 4 H, H-arom.), 6.95 (s, 1 H, OH), 6.87 (d, 4 H, H-arom.), 5.42 (d, 2 H, CH=C, chol.), 4.97 (t, 4 H, HCp), 4.92 (t, 4 H, HCp), 4.90-4.75 (m large, 2 H, CHO, chol.), 4.54 (t, 4 H, HCp), 4.51 (t, 4 H, HCp), 4.22 (t, 4 H, CpCO₂CH₂), 3.98 (t, 4 H, CH₂O), 2.45 (d, 4 H, chol.), 2.05-0.69 (114 H, chol. et (CH₂)₈). Anal. Elém. de C₁₃₂H₁₆₆Fe₂O₁₉ (2168.45) calculée: C, 73.11; H, 7.72. Trouvée: C, 73.00; H, 7.79.



Dichlorure de 5-(benzyloxy)isophthaloyle (**29**).

Un mélange d'acide 5-(benzyloxy)isophthalique (**26**) (71 mg, 0.26 mmol) et de chlorure de thionyle (0.46 g, 3.9 mmol) dans le CH₂Cl₂ (40 ml) est agité à reflux pendant 6 h et refroidi à température ambiante. L'évaporation du solvant donne **29** (78 mg, 97%), qui est utilisé

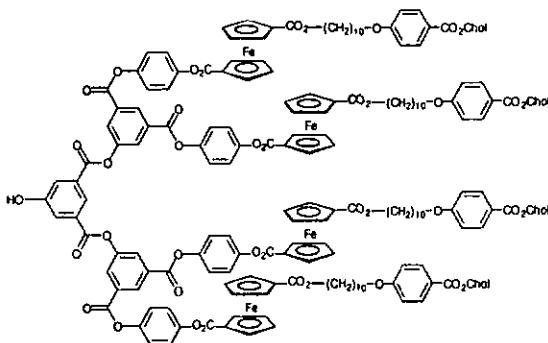
dans la réaction suivante sans purification. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): δ 8.45 (t, 1 H, H-arom.), 7.98 (d, 2 H, H-arom.), 7.49-7.35 (m, 5 H, H-arom.), 5.20 (s, 2H, CH_2Ph). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): δ 167.19, 159.34, 135.41, 135.07, 128.95, 128.77, 127.77, 126.24, 123.24, 71.14.



Composé 30.

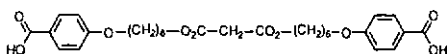
Une solution de **28** (0.20 g, 0.092 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 ml) est ajoutée, goutte à goutte, à une solution de **29** (14 mg, 0.045 mmol) et de Et_3N (73 mg, 0.72 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 ml). Le mélange est agité à reflux pendant 12h, refroidi à température ambiante et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH_2Cl_2 /heptane/acétone 10:2.5:0.5) et par précipitation (dissolution dans le CH_2Cl_2 et précipitation en versant la solution sur le CH_3OH) donne **30** (0.18 g, 87%). R_f (CH_2Cl_2 /AcOEt/heptane 10:2:0.5) = 0.57. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): δ 8.98 (t, 2 H, H-arom.), 8.71 (t, 1 H, H-arom.), 8.38 (d, 4 H, H-arom.), 8.14 (d, 2 H, H-arom.), 7.96 (d, 8 H, H-arom.), 7.53-7.40 (m, 5 H, H-arom.), 7.34 (s, 16 H, H-arom.), 6.88 (d, 8 H, H-arom.), 5.41 (d, 4 H, $\text{CH}=\text{C}$, chol.), 5.27 (s, 2 H, CH_2Ph), 4.98 (t, 8 H, HCp), 4.92 (t, 8 H, HCp), 4.90-4.75 (m large, 4 H, CHO, chol.), 4.53 (t, 8 H, HCp), 4.51 (t, 8 H, HCp), 4.21 (t, 8 H, CpCO_2CH_2), 3.98 (t, 8 H, CH_2O), 2.44 (d, 8 H,

chol.), 2.05-0.69 (228 H, chol. et (CH₂)₈). Anal. Élém. de C₂₇₉H₃₄₀Fe₄O₄₁ (4573.13) calculée: C, 73.28; H, 7.49. Trouvée: C, 73.32; H, 7.71.



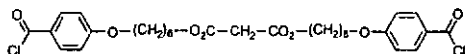
Composé 31.

Une solution de **30** (0.35 g, 0.077 mmol) dans un mélange de CH₂Cl₂ (40 ml) et d'EtOH (5 ml) est placée dans un réacteur d'hydrogénation puis le Pd(10%)/C (72 mg) est additionné. Le mélange est agité pendant 4 h à température ambiante, sous 4 bars d'H₂, puis filtré (gel de silice, CH₂Cl₂) et évaporé à sec. La purification du résidu solide par précipitation (dissolution dans le CH₂Cl₂ et précipitation en versant la solution sur le CH₃OH) donne **31** (0.27 g, 78%). RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 8.96 (t, 2 H, H-arom.), 8.62 (t, 1 H, H-arom.), 8.34 (d, 4 H, H-arom.), 8.05 (d, 2 H, H-arom.), 7.97 (d, 8 H, H-arom.), 7.34 (s, 16 H, H-arom.), 6.86 (d, 8 H, H-arom.), 5.42 (d, 4 H, CH=C, chol.), 4.97 (t, 8 H, HCp), 4.92 (t, 8 H, HCp), 4.90-4.75 (m large, 4 H, CHO, chol.), 4.53 (t, 8 H, HCp), 4.51 (t, 8 H, HCp), 4.21 (t, 8 H, CpCO₂CH₂), 3.95 (t, 8 H, CH₂O), 2.45 (d, 8 H, chol.), 2.03-0.68 (228 H, chol. et (CH₂)₈). Anal. Élém. de C₂₇₂H₃₃₄Fe₄O₄₁ (4483.01) calculée: C, 72.88; H, 7.51. Trouvée: C, 73.04; H, 7.24.



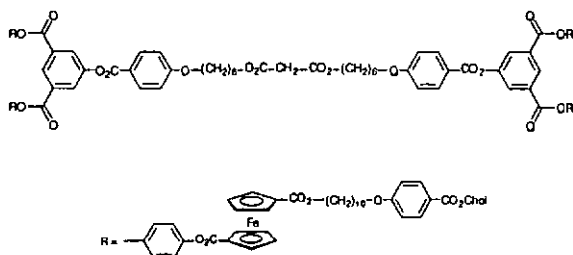
Acide-4,4'-(malonyl bis(1,6-hexyldioxy))dibenzoïque (24).

Une solution de Et_3N (1.70 g, 16.8 mmol) dans le THF (200 ml) est ajoutée, goutte à goutte, à une solution d'acide 4-(6-hydroxy-hexyloxy) benzoïque **23** [76] (4.00 g, 16.8 mmol) et de chlorure de malonyle (1.18 g, 8.37 mmol) dans le THF (200 ml). Le mélange est agité à reflux pendant 12h, refroidi à température ambiante, versé sur un mélange eau/glacé et filtré. La purification du précipité par cristallisation (EtOH) donne **24** (2.30 g, 50%). RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 + 1 goutte d'acétone- d_6): δ 7.98 (d, 4 H, H-arom.), 6.86 (d, 4 H, H-arom.), 4.15 (t, 4 H, CO_2CH_2), 3.97 (t, 4 H, CH_2OPh), 3.36 (s, 2 H, $\text{O}_2\text{C}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2\text{CO}_2$), 1.79 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPh}$), 1.68 (m, 4 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.46 (2 m, 8 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPh}$). Anal. Elém. de $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{O}_{10}$ (544.60) calculée: C, 63.96; H, 6.66. Trouvée: C, 63.82; H, 6.76.



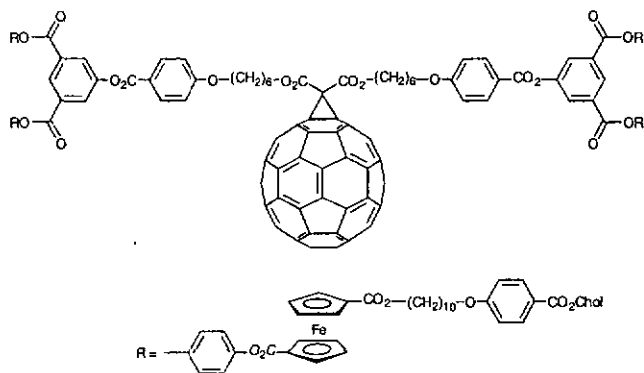
Bis[6-((4-chlorocarbonyl)phenoxy)hexyl]malonate (25).

Un mélange de **24** (60.7 mg, 0.111 mmol), de chlorure de thionyle (0.49 g, 4.12 mmol) et de DMF (50 ml, $6.5 \cdot 10^{-4}$ mmol) dans le CH_2Cl_2 (10 ml) est agité à reflux pendant 4h. L'évaporation du solvant donne **25** (63.5 mg, 98%), qui est directement utilisé dans l'étape suivante sans purification. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): δ 8.07 (d, 4 H, H-arom.), 6.95 (d, 4 H, H-arom.), 4.17 (t, 4 H, CO_2CH_2), 4.05 (t, 4 H, CH_2OPh), 3.38 (s, 2 H, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$), 1.83 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPh}$), 1.70 (m, 4 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.48 (2 m, 8 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPh}$).



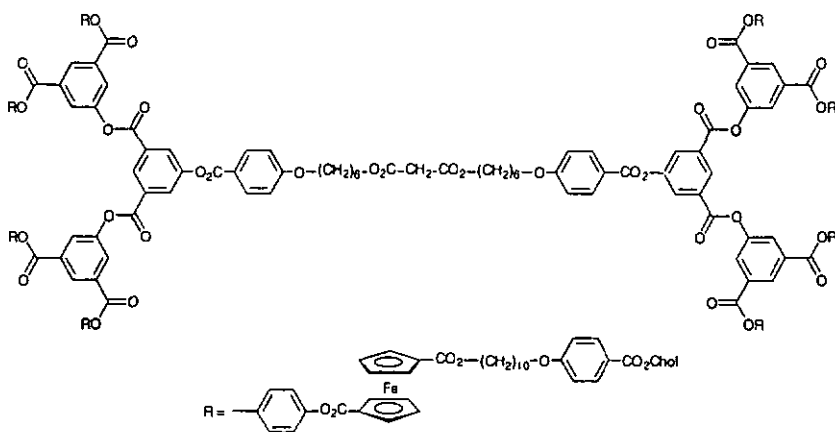
Mal₄

Une solution de **25** (23.8 mg, 0.041 mmol) dans le CH₂Cl₂ (10 ml) est ajoutée, goutte à goutte, à une solution de **28** (180.0 mg, 0.083 mmol) et de Et₃N (8.4 mg, 0.083 mmol) dans le CH₂Cl₂ sec (30 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 3h et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂/AcOEt 20:1) et par précipitation (dissolution dans le CH₂Cl₂ et précipitation en versant la solution sur le CH₃OH) donne Mal₄ (60.0 mg, 30%). R_f (CH₂Cl₂/AcOEt 20:1) = 0.41. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 8.93 (t, 2 H, H-arom.), 8.32 (d, 4 H, H-arom.), 8.18 (d, 4 H, H-arom.), 7.97 (d, 8 H, H-arom.), 7.32 (s, 16 H, H-arom.), 7.00 (d, 4 H, H-arom.), 6.88 (d, 8 H, H-arom.), 5.41 (d, 4 H, CH=C, chol.), 4.98 (t, 8 H, HCp), 4.92 (t, 8 H, HCp), 4.82-4.78 (m large, 4 H, CHO, chol.), 4.54-4.50 (m, 16 H, HCp), 4.25-4.15 (m, 12 H, CpCO₂CH₂ et H₂CO₂CCH₂CO₂CH₂), 4.06 (t, 4 H, CH₂OPh), 3.98 (t, 8 H, CH₂OPh), 3.40 (s, 2 H, O₂CCH₂CO₂), 2.43 (d, 8 H, chol.), 2.03-0.68 (244 H, chol., (CH₂)₈ et (CH₂)₄). Anal. Elém. de C₂₉₃H₃₆₄Fe₄O₄₆ (4845.46) calculée: C, 72.63; H, 7.57. Trouvée: C, 72.79; H, 7.72.



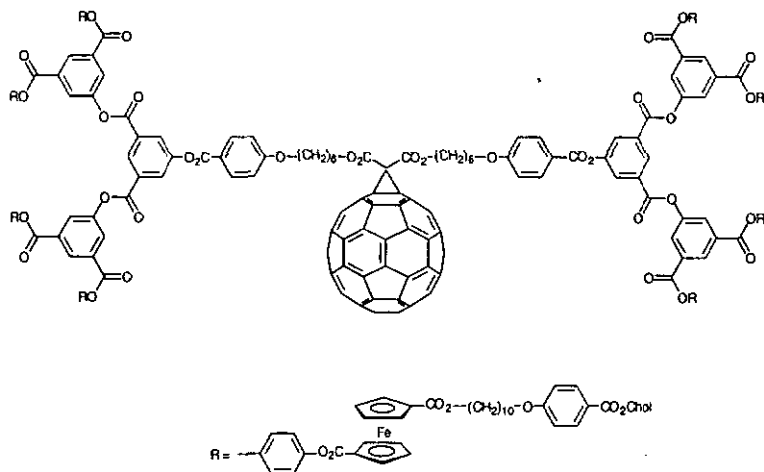
Full₄

Une solution de DBU (11.9 mg, 78 $\cdot 10^{-3}$ mmol) dans le toluène (solution 1 M) est ajoutée, goutte à goutte, à une solution de [60]fullerène (28 mg, 39 $\cdot 10^{-3}$ mmol), de Mal₄ (190.0 mg, 39 $\cdot 10^{-3}$ mmol) et d'I₂ (9.9 mg, 39 $\cdot 10^{-3}$ mmol) dans le toluène (50 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 20h et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (toluène seul, toluène/AcOEt 30:1 puis 20:1) et par précipitation (dissolution dans le toluène et précipitation en versant la solution sur le CH₃OH) donne Full₄ (48 mg, 22%), R_f (toluène/AcOEt 20:1) = 0.10. UV-Vis (λ_{max} en nm (ϵ en $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), CH₂Cl₂): 426 (3724), 464 (2850), 684 (237). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 8.93 (t, 2 H, H-arom.), 8.31 (d, 4 H, H-arom.), 8.15 (d, 4 H, H-arom.), 7.96 (d, 8 H, H-arom.), 7.32 (s, 16 H, H-arom.), 6.98 (d, 4 H, H-arom.), 6.87 (d, 8 H, H-arom.), 5.40 (d, 4 H, CH=C, chol.), 4.96 (t, 8 H, HCp), 4.91 (t, 8 H, HCp), 4.89-4.78 (m large, 4 H, CHO, chol.), 4.53-4.51 (m, 20 H, C₆₀CO₂CH₂ et HCp), 4.20 (t, 8 H, CpCO₂CH₂), 4.06 (t, 4 H, CH₂OPh), 3.97 (t, 8 H, CH₂OPh), 2.44 (d, 8 H, chol.), 2.03-0.68 (244 H, chol., (CH₂)₈ et (CH₂)₄). Anal. Elém. de C₃₅₃H₃₆₂Fe₄O₄₆ (5564.10) calculée: C, 76.20; H, 6.56. Trouvée: C, 76.31; H, 6.79.



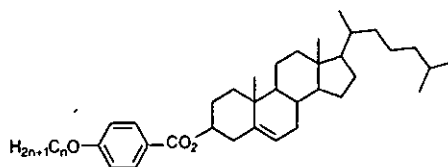
Mal₅.

Une solution de **25** (5.81 mg, 0.010 mmol) dans le CH₂Cl₂ (0.9 ml) est ajoutée, goutte à goutte, à une solution de **31** (91.0 mg, 0.020 mmol) et de Et₃N (2 mg, 0.02 mmol) dans le CH₂Cl₂ (5 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 12h et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂/heptane/acétone 10:2:0.5) et par précipitation (dissolution dans le CH₂Cl₂ et précipitation en versant la solution sur le CH₃OH) donne **Mal₅** (51.8 mg, 55%). R_f (CH₂Cl₂/AcOEt/heptane 10:2:0.5) = 0.56. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 8.99 (t, 2 H, H-arom.), 8.97 (t, 4 H, H-arom.), 8.41 (d, 4 H, H-arom.), 8.39 (d, 8 H, H-arom.), 8.19 (d, 4 H, H-arom.), 7.96 (d, 16 H, H-arom.), 7.33 (s, 32 H, H-arom.), 7.00 (d, 4 H, H-arom.), 6.87 (d, 16 H, H-arom.), 5.40 (d, 8 H, CH=C, chol.), 4.97 (t, 16 H, HCp), 4.92 (t, 16 H, HCp), 4.82-4.78 (m large, 8 H, CHO, chol.), 4.52 (t, 16 H, HCp), 4.50 (t, 16 H, HCp), 4.21 (t, 16 H, CpCO₂CH₂), 4.18 (t, 4 H, H₂CO₂CCH₂CO₂CH₂), 4.06 (t, 4 H, CH₂OPh), 3.97 (t, 16 H, CH₂OPh), 3.39 (s, 2 H, O₂CCH₂CO₂), 2.43 (d, 16 H, chol.), 2.03-0.68 (472 H, chol., (CH₂)₈ et (CH₂)₄). Anal. Elém. de C₅₇₃H₇₀₀Fe₈O₉₀ (9474.58) calculée: C, 72.64; H, 7.45. Trouvée: C, 72.78; H, 7.43.



Full₅

Une solution de DBU (3.8 mg, 25 10^{-3} mmol) dans le toluène (0.1 ml) est ajoutée, goutte à goutte, à une solution de C₆₀ (12 mg, 17 10^{-3} mmol), de Mal₅ (0.12 g, 13 10^{-3} mmol) et d'I₂ (3.3 mg, 13 10^{-3} mmol) dans le toluène (7 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 6h et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (toluène/AcOEt 10:1 puis toluène/AcOEt/heptane 10:1.2:2) et par précipitation (dissolution dans le toluène et précipitation en versant la solution sur le CH₃OH) donne Full₅ (16 mg, 12%). Plusieurs purifications par CC ont été nécessaires pour séparer les produits Mal₅ et Full₅. Le C₆₀ élue en premier, suivi de Full₅, puis de Mal₅. R_f (CH₂Cl₂/AcOEt/heptane 10:2:0.5) = 0.64 pour Full₅. UV-Vis (λ_{\max} in nm (ϵ in l mol⁻¹ cm⁻¹), CH₂Cl₂): 426 (4270), 458 (4140), 686 (212). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 8.99 (t, 2 H, H-arom.), 8.97 (t, 4 H, H-arom.), 8.40 (d, 4 H, H-arom.), 8.38 (d, 8 H, H-arom.), 8.17 (d, 4 H, H-arom.), 7.96 (d, 16 H, H-arom.), 7.33 (s, 32 H, H-arom.), 6.99 (d, 4 H, H-arom.), 6.87 (d, 16 H, H-arom.), 5.40 (d, 8 H, CH=C, chol.), 4.97 (t, 16 H, HCp), 4.91 (t, 16 H, HCp), 4.82-4.77 (m large, 8 H, CHO, chol.), 4.54 (t, 4 H, C₆₀CO₂CH₂), 4.52 (t, 16 H, HCp), 4.50 (t, 16 H, HCp), 4.20 (t, 16 H, CpCO₂CH₂), 4.07 (t, 4 H, CH₂Oph), 3.97 (t, 16 H, CH₂Oph), 2.43 (d, 16 H, chol.), 2.03-0.68 (472 H, chol., (CH₂)₈ et (CH₂)₄). Anal. Elém. de C₆₃₃H₆₉₈Fe₈O₉₀ (10193.23) calculée: C, 74.59; H, 6.90. Trouvée: C, 74.66; H, 7.08.



$n = 8, 12, 14.$

4-(8-octyloxy)benzoate de cholest-5-èn-3β-yle (15, $n = 8$).

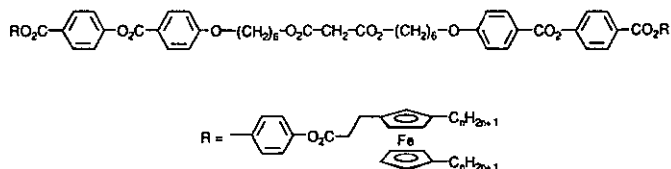
Un mélange de 1-bromooctane (1.14 g, 5.90 mmol), de 4-hydroxybenzoate de cholestéryle (2.00 g, 3.95 mmol) et de K_2CO_3 (2.72 g, 19.73 mmol) dans le DMF (40 ml) et le THF (20 ml) est agité à 80°C pendant 20h, refroidi à température ambiante, filtré, lavé (THF) et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH_2Cl_2) et par cristallisation dans le mélange $CH_2Cl_2/EtOH$ donne 15 ($n = 8$) (1.90 g, 78%). R_f (CH_2Cl_2) = 0.78. RMN 1H (200 MHz, $CDCl_3$): δ 7.98 (d, 2 H, H-arom.), 6.90 (d, 2 H, H-arom.), 5.43 (d, 1 H, CH=C, chol.), 4.86-4.80 (m large, 1 H, CHO, chol.), 4.01 (t, 2 H, CH_2O Ph), 2.44 (d, 2 H, chol.), 2.06-0.69 (m, 56 H, chol., H-aliph.). Anal. Elém. de $C_{42}H_{66}O_3$ (618.98) calculée: C, 81.50; H, 10.75. Trouvée: C, 81.26; H, 10.63.

4-(12-dodécyloxy)benzoate de cholest-5-èn-3β-yle (15, $n = 12$).

Un mélange de 1-bromododécane (1.47 g, 5.92 mmol), de 4-hydroxybenzoate de cholestéryle (2.00 g, 3.95 mmol) et de K_2CO_3 (2.72 g, 19.73 mmol) dans le DMF (40 ml) et le THF (20 ml) est agité à 80°C pendant 20h, refroidi à température ambiante, filtré, lavé (THF) et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH_2Cl_2) et par cristallisation dans le mélange $CH_2Cl_2/EtOH$ donne 15 ($n = 12$) (2.1 g, 79%). R_f (CH_2Cl_2) = 0.79. RMN 1H (200 MHz, $CDCl_3$): δ 7.98 (d, 2 H, H-arom.), 6.90 (d, 2 H, H-arom.), 5.42 (d, 1 H, CH=C, chol.), 4.86-4.79 (m large, 1 H, CHO, chol.), 4.00 (t, 2 H, CH_2O Ph), 2.45 (d, 2 H, chol.), 2.06-0.69 (m, 64 H, chol., H-aliph.). Anal. Elém. de $C_{46}H_{74}O_3$ (675.09) calculée: C, 81.84; H, 11.05. Trouvée: C, 81.74; H, 10.98.

4-(14-tétradécyloxy)benzoate de cholest-5-èn-3β-yle (15, n = 14).

Un mélange de 1-bromotétradécane (1.64 g, 5.92 mmol), de 4-hydroxybenzoate de cholestéryle (2.00 g, 3.95 mmol) et de K_2CO_3 (2.72 g, 19.73 mmol) dans le DMF (40 ml) et le THF (20 ml) est agité à 80°C pendant 20h, refroidi à température ambiante, filtré, lavé (THF) et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH_2Cl_2) et par cristallisation dans le mélange CH_2Cl_2 /EtOH donne 15 (n = 14) (2.40 g, 87%). $R_f(CH_2Cl_2) = 0.77$. RMN 1H (200 MHz, $CDCl_3$): δ 7.98 (d, 2 H, H-arom.), 6.90 (d, 2 H, H-arom.), 5.42 (d, 1 H, CH=C, chol.), 4.86-4.80 (m large, 1 H, CHO, chol.), 4.00 (t, 2 H, CH_2 OPh), 2.45 (d, 2 H, chol.), 2.06-0.69 (68 H, chol., H-aliph.). Anal. Élém. de $C_{48}H_{78}O_3$ (618.98) calculée: C, 81.99; H, 11.18. Trouvée: C, 81.99; H, 11.11.

**Mal₆.**

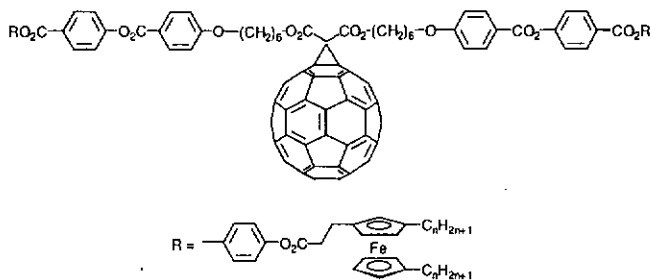
n = 8. Un mélange de DCC (324 mg, 1.57 mmol), d'acide 4,4'-(malonyldihexyl-1,6-dioxy)dibenzoïque 24 (356 mg, $6.54 \cdot 10^{-4}$ mol) et de 4-PPY (23 mg, $1.57 \cdot 10^{-4}$ mol) dans le CH_2Cl_2 (40 ml) est agité à 0°C pendant 1h. Le 1,1'-dioctylferrocène-3-propanoate de 4-[[4-(hydroxy)benzoyl]oxy] phénylène 31 (n = 8) [30, 31] (1.00 g, 1.44 mmol) est ajouté puis le mélange est agité pendant une nuit à température ambiante et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH_2Cl_2 /AcOEt 20:1) et par précipitation (dissolution dans le CH_2Cl_2 et précipitation en versant la solution sur le CH_3OH) donne Mal₆ (n = 8) (0.80 g, 64%). $R_f(CH_2Cl_2/AcOEt 10:1)$: 0.69. RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.26 (d, 4 H, H-arom.), 8.15 (d, 4 H, H-arom.), 7.36 (d, 4 H, H-arom.), 7.23 (d, 4 H, H-arom.), 7.14 (d, 4 H, H-arom.), 6.98 (d, 4 H, H-arom.), 4.18 (t, 4 H, $H_2CO_2CCH_2CO_2CH_2$), 4.05 (t, 4 H,

CH_2OPh), 3.98-3.92 (m, 14 H, HCp), 3.39 (s, 2 H, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$), 2.78-2.76 (m, 8 H, $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$), 2.28-2.26 (m, 8 H, CpCH_2), 1.84 (qt, 4 H, $\text{H}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.71 (qt, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPh}$), 1.57-1.27 (série de m, 56 H, CH_2 aliph.), 0.89-0.86 (m, 12 H, CH_3). Anal. Elém. de $\text{C}_{113}\text{H}_{140}\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ (1898.03) calculée: C, 71.51; H, 7.47. Trouvée: C, 71.32; H, 7.39.

$n = 4$. Un mélange de DCC (283 mg, 1.37 mmol), d'acide 4,4'-(malonyldihexyl-1,6-dioxy)dibenzoïque 24 (340 mg, $6.24 \cdot 10^{-4}$ mol) et de 4-PPY (20 mg, $1.37 \cdot 10^{-4}$ mol) dans le CH_2Cl_2 (40 ml) est agité à 0°C pendant 1h. Le 1,1'-dibutylferrocène-3-propanoate de 4-[[4-(hydroxy)benzoyl]oxy]phényle 31 ($n = 4$) [30] (0.8 g, 1.37 mmol) est ajouté puis le mélange est agité pendant une nuit à température ambiante et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10:1) et par précipitation (dissolution dans le CH_2Cl_2 et précipitation en versant la solution sur le CH_3OH) donne Mal_6 ($n = 4$). (0.80 g, 52%). R_f ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10:1): 0.73. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8.26 (d, 4 H, H-arom.), 8.15 (d, 4 H, H-arom.), 7.36 (d, 4 H, H-arom.), 7.23 (d, 4 H, H-arom.), 7.14 (d, 4 H, H-arom.), 6.98 (d, 4 H, H-arom.), 4.18 (t, 4 H, $\text{H}_2\text{CO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$), 4.05 (t, 4 H, CH_2OPh), 4.04-3.97 (m, 14 H, HCp), 3.39 (s, 2 H, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$), 2.76-2.70 (m, 8 H, $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$), 2.27-2.17 (m, 8 H, CpCH_2), 1.85 (qt, 4 H, $\text{H}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.71 (qt, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPh}$), 1.57-1.25 (série de m, 24 H, CH_2 aliph.), 0.93-0.89 (m, 12 H, CH_3). Anal. Elém. de $\text{C}_{97}\text{H}_{108}\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ (1673.60) calculée: C, 69.61; H, 6.50. Trouvée: C, 69.40; H, 6.56.

$n = 12$. Un mélange de DCC (179 mg, $8.67 \cdot 10^{-4}$ mol), d'acide 4,4'-(malonyldihexyl-1,6-dioxy)dibenzoïque 24 (214 mg, $3.94 \cdot 10^{-4}$ mol) et de 4-PPY (13 mg, $8.67 \cdot 10^{-5}$ mol) dans le CH_2Cl_2 (40 ml) est agité à 0°C pendant 1h. Le 1,1'-didodécylferrocène-3-propanoate de 4-[[4-(hydroxy)benzoyl]oxy]phényle 31 ($n = 12$) [30] (700 mg, $8.64 \cdot 10^{-4}$ mol) est ajouté puis le mélange est agité pendant une nuit à température ambiante et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10:1) et par précipitation (dissolution dans le CH_2Cl_2 et précipitation en versant la solution sur le CH_3OH) donne Mal_6 ($n = 12$)

(0.80 g, 43%). R_f ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10:1): 0.81. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8.26 (d, 4 H, H-arom.), 8.15 (d, 4 H, H-arom.), 7.36 (d, 4 H, H-arom.), 7.23 (d, 4 H, H-arom.), 7.14 (d, 4 H, H-arom.), 6.98 (d, 4 H, H-arom.), 4.18 (t, 4 H, $\text{H}_2\text{CO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$), 4.05 (t, 4 H, CH_2OPh), 4.03-3.93 (m, 14 H, HCP), 3.39 (s, 2 H, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$), 2.78-2.76 (m, 8 H, $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$), 2.28-2.17 (m, 8 H, CpCH_2), 1.85 (qt, 4 H, $\text{H}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.71 (qt, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPh}$), 1.57-1.26 (série de m, 88 H, CH_2 aliph.), 0.89-0.86 (m, 12 H, CH_3). Anal. Elém. de $\text{C}_{129}\text{H}_{172}\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ (2122.46) calculée: C, 73.00; H, 8.17. Trouvée: C, 72.82; H, 8.23.



Full₆

Une solution de DBU (32 mg, 0.21 mmol) dans le toluène (solution 1 N) est ajoutée, goutte à goutte, à une solution de [60]fullerène (114 mg, 0.158 mmol), de **Mal₆** ($n = 8$) (0.20 g, 0.105 mmol) et de CBr_4 (35 mg, 105 mmol) dans le toluène (110 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant une nuit et concentré (10 ml). La purification du résidu solide par CC (toluène puis toluène/AcOEt 20:1) et par précipitation (dissolution dans le toluène et précipitation en versant la solution sur le CH_3OH) donne **Full₆** (39 mg, 14%). R_f (toluène/AcOEt 20:1): 0.47. RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6): δ 8.35 (d, 4 H, H-arom.), 8.25 (d, 4 H, H-arom.), 7.25 (d, 4 H, H-arom.), 7.21 (s, 8 H, H-arom.), 6.90 (d, 4 H, H-arom.), 4.45 (t, 4 H, $\text{C}_{60}\text{CO}_2\text{CH}_2$), 4.08-4.05 (m, 14 H, HCP), 3.65 (t, 4 H, CH_2OPh), 2.86-2.71 (m, 8 H, $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$), 2.51-2.42 (m, 8 H, CpCH_2), 1.70-1.36 (série de m, 64 H, CH_2 aliph.),

1.04-1.00 (m, 12 H, CH₃). Anal. Elém. de C₁₇₃H₁₃₈O₁₈Fe₂ (2616.68) calculée: C, 79.41; H, 5.32. Trouvée: C, 79.51; H, 5.29

- [1] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, **1888**, *9*, 421.
- [2] O. Lehmann, *Z. Krist.*, **1890**, *18*, 464.
- [3] J. W. Goodby, *Liq. Cryst.*, **1998**, *24*, 25.
- [4] S. Chandrasekhar, B. Sdashiva, K. A. Suresh, *Pramana*, **1977**, *9*, 471.
- [5] E. Chiellini, M. Laus, dans *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Speiss, V. Vill, Eds; Wiley-VCH, **1998**, *3*, 26.
- [6] H-F. Chow, T. K-K. Mong, M. F. Nongrum, C-W. Wan, *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 8543.
- [7] a) P. Espinet, M. A. Estruelas, L. A. Oro, J. L. Serrano, E. Sola, *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, *117*, 215; b) S. A. Hudson, P. M. Maitlis, *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 861; c) A. P. Polishchuk, T. V. Timofeeva, *Russ. Chem. Rev.*, **1993**, *62*, 291; d) R. Deschenaux, J. W. Goodby, dans *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*; A. Togni, T. Hayashi, Eds.; VCH: Weinheim, **1995**, *Chap 9*; e) D. W. Bruce, dans *Inorganic Materials: Metal-containing liquid crystals*, D. W. Bruce, D. O'Hare, 2nd Ed; Wiley and Sons Ltd, **1996**, *Chap 8*; f) B. Donnio, D. W. Bruce, *Struct. Bond.*, **1999**, *95*, 193.
- [8] a) L. Oriol, J. L. Serrano, *Adv. Mater.*, **1995**, *7*, 348. b) J. L. Serrano dans *Metallomesogens: Synthesis, Properties and Applications*, J. L. Serrano Ed., VCH: Weinheim, **1996**. c) L. Oriol, M. Piñol, J. L. Serrano, *Prog. Polym. Sci.*, **1997**, *22*, 873.
- [9] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, **1951**, *168*, 1039.
- [10] *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*; A. Togni, T. Hayashi, Eds.; VCH: Weinheim, **1995**, *Chap 1-3*.
- [11] a) N. Long, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 21; b) M. E. Wright, E. G. Toplikar, R. F. Kubin, M. D. Seltzer, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 1838.

Chapitre VII

Bibliographie

- [12] a) T. Ihara, M. Nakayama, M. Murata, K. Nakano, M. Maeda, *Chem. Commun.*, **1997**, 1609; b) M. E. Padilla-Tosta, R. Martinez-Mañez, T. Pardo, J. S. Tendo, M. J. L. Tendo, *Chem. Commun.*, **1997**, 887; c) U. Kumar, T. Kato, J. M. Fréchet, *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 2191; d) P. D. Beer, M. Shade, *Chem. Commun.*, **1997**, 2377; e) K. Uosaki, T. Kondo, X-Q. Zhang, M. Yanagina, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 8367; f) M. Sherer, J. L. Sessler, A. Gebauer, V. Lynch, *Chem. Commun.*, **1998**, 85.
- [13] J. Malthête, J. Billard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1976**, *34*, 117.
- [14] J. Bhatt, B. Fung, K. M. Nicholas, C. D. Poon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 1439.
- [15] C. Loubser, C. Imrie, P. H. Van Rooyen, *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 45.
- [16] C. Loubser, C. Imrie, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2*, **1997**, 399.
- [17] N. J. Thompson, J. W. Goodby, K. J. Toyne, *Liq. Cryst.*, **1993**, *13*, 381.
- [18] S. Diele, J. Andersch, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, **1996**, *6*, 1465.
- [19] R. Deschenaux, J. Kosztics, B. Nicolet, *J. Mater. Chem.*, **1995**, *5*, 2291.
- [20] C. Loubser, C. Imrie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2159.
- [21] T. Seshadri, H. J. Haupt, *Chem. Commun.*, **1998**, 735.
- [22] A. Werder, W. Friedrichsen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 365.
- [23] R. Deschenaux, M. Schweissguth, A.-M. Levelut, *Chem. Commun.*, **1996**, 1275.
- [24] R. Deschenaux, M. Schweissguth, M.-T. Vilches, A.-M. Levelut, D. Haulot, G. J. Long, D. Luneau, *Organometallics*, **1999**, *18*, 5553.
- [25] R. Deschenaux, F. Monnet, E. Serrano, F. Turpin, A.-M. Levelut, *Helv. Chim. Acta*, **1998**, *81*, 2072.
- [26] a) J. Malthête, H. T. Nguyen, A.-M. Levelut, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1548. b) H. T. Nguyen, C. Destrade, J. Malthête, *Liq. Cryst.*, **1990**, *8*, 797. c) H. T. Nguyen, C. Destrade, J. Malthête, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 375.

- [27] a) A. Wiesemann, R. Zentel, G. Lieser, *Acta Polymer.*, **1995**, *46*, 25; b) G. Wilbert, R. Zentel, *Macromol. Symp.*, **1997**, *117*, 229; c) A. Wiesemann, R. Zentel, *Liq. Cryst.*, **1993**, *14*, 1925.
- [28] R. Deschenaux, I. Jauslin, U. Scholten, F. Turpin, D. Guillon, B. Heinrich, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5647.
- [29] H. Tanaka, T. Hongo, H. K Hall Jr, *Macromol. Rapid. Commun.*, **1996**, *17*, 91.
- [30] F. Turpin, Thèse de doctorat, Neuchâtel, **1998**.
- [31] R. Deschenaux, F. Turpin, D. Guillon, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 3759.
- [32] X-H. Liu, D. W. Bruce, I. Manners, *Chem. Commun.*, **1997**, 289.
- [33] a) I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , **1996**, *35*, 1602; b) P. Nguyen, P. Gómez-Elipe, I. Manners, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 1515; c) I. Manners, *Chem. Commun.*, **1999**, 857; d) C. M. Casado, I. Cuadrado, M. Morán, B. Alonso, B. García, B. González, J. Losada, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *185-186*, 53.
- [34] P. Singh, M. D. Rausch, R. W. Lenz, *Polym. Bull.*, **1989**, *22*, 247.
- [35] R. Deschenaux, E. Serrano, A.-M. Levelut, *Chem. Commun.*, **1997**, 1577.
- [36] E. Serrano, Thèse de doctorat, Neuchâtel, **1998**.
- [37] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, **1985**, *318*, 162.
- [38] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature*, **1990**, *347*, 354.
- [39] R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, *25*, 127.
- [40] a) A. Hirsch, *The chemistry of the fullerenes*, Thieme, Stuttgart, **1994**; b) F. Diederich, C. Thielgen, *Science*, **1996**, *271*, 317; c) M. Prato, *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 1097; d) F. Diederich, M. Gomez-Lopez, *Chimia*, **1998**, *52*, 551; e) F. Diederich, M. Gomez-Lopez, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, *28*, 263.
- [41] Y. Ohsawa, T. Saji, , *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 781.
- [42] J. C. Hummelen, M. Prato, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 7003.

- [43] a) M. J. Arce, A. L. Viado, Y. Z. An, S. I. Khan, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 3775; b) G. Schick, A. Hirsch, H. Mauser, T. Clark, *Chem. Eur. J.*, **1996**, *2*, 935.
c) G. Schick, T. Jarrosson, Y. Rubin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 2360.
- [44] a) M. Saunders, H. A. Rimenez-Vazquez, R. J. C. Cross, R. J. Poreda, *Science*, **1993**, *259*, 1428; b) M. Saunders, H. A. Rimenez-Vazquez, R. J. C. Cross, S. Mroczkowski, D. I. Freedberg, F. A. L. Anet, *Science*, **1994**, *367*, 256; c) M. Saunders, H. A. Rimenez-Vazquez, R. J. C. Cross, S. Mroczkowski, M. L. Gross, D. E. Giblin, R. J. Poreda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 2193.
- [45] T. D. Ros, M. Prato, *Chem. Commun.*, **1999**, 663.
- [46] S. H. Friedman, D. L. Decamp, R. P. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6506.
- [47] H. Tokuyama, S. Yamago, E. Nagamura, T. Shiraki, Y. Sugiura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 7918.
- [48] M. Hetzer, S. Bayerl, X. Camps, O. Vostrowsky, A. Hirsch, T. M. Bayerl, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 913.
- [49] C. A. Mirkin, W. B. Cadwell, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 5113.
- [50] a) U. Jonas, F. Cardullo, P. Belik, F. Diederich, A. Gügel, E. Harth, A. Herrmann, L. Isaacs, K. Müllen, H. Ringsdorf, C. Thilgen, P. Uhlmann, A. Vasella, C. A. Waldraff, M. Walter, *Chem. Eur. J.*, **1995**, *1*, 243; b) F. Cardullo, F. Diederich, L. Echegoyen, T. Habicher, N. Jayaraman, R. M. Leblanc, J. F. Stoddart, S. Wang, *Langmuir*, **1998**, *14*, 1955.
- [51] X. Shi, W. B. Caldwell, K. Chen, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 11598.
- [52] a) H. Imahori, Y. Sakata, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 537; b) N. Martin, L. Sanchez, B. Illescas, I. Perez, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 2527.
- [53] D. Guldi, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 974.
- [54] T. Chuard, R. Deschenaux, *Helv. Chim. Acta*, **1996**, *79*, 736.

- [55] a) C. Bingel, *Chem. Ber.*, **1993**, *126*, 1957; b) F. Diederich, L. Isaacs, D. Philp, *Chem. Soc. Rev.*, **1994**, *23*, 243; c) A. Hirsch, *Synthesis*, **1995**, 895.
- [56] S. Ravaine, V. Faye, H. T. Nguyen, P. Delhaes, *J. Phys. Chem. Solids*, **1997**, *58*, 1753.
- [57] T. Chuard, R. Deschenaux, A. Hirsch, H. Schönberger, *Chem. Commun.*, **1999**, 2103.
- [58] N. Tirelli, F. Cardullo, T. Habicher, U. W. Suter, F. Diederich, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2000**, 193.
- [59] M. Schweissguth, Thèse de doctorat, Neuchâtel, **1997**.
- [60] a) H. Ringsdorf, A. Schneller, *Br. Polym. J.*, **1981**, *13*, 43; b) C. Aguilera, J. Bartulin, B. Hinsgen, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem.*, **1983**, *184*, 253; c) F. Díaz, L. H. Tagle, N. Valdebenito, C. Aguilera, *Polymer*, **1993**, *34*, 418; d) P. Keller, R. Shao, D. M. Walba, M. Brunet, *Liq. Cryst.*, **1995**, *18*, 915.
- [61] U. T. Mueller-Westerhoff, Z. Yang, G. Ingrani, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *463*, 163.
- [62] V. Stephen, C. Pugh, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 3027.
- [63] S. M. Kelly, R. Buchecker, *Helv. Chim. Acta*, **1988**, *71*, 461.
- [64] I. G. Shenouda, Y. Shi, M. E. Neubert, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A*, **1994**, *257*, 209.
- [65] P. R. Dvornic, V. V. Gerov, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 1068; b) P. R. Dvornic, V. V. Gerov, M. N. Govedarica, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 7575.
- [66] H. Allouchi, M. Cotrait, D. Guillon, B. Heinrich, H. T. Nguyen, *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 2252.
- [67] A. K. Doolittle, *J. Appl. Phys.*, **1951**, *22*, 1471.
- [68] a) T. Kataoka, S. Ueda, *Polym. Lett.*, **1966**, *4*, 317; b) S. Morimoto, *J. Polym. Sci.*, **1968**, *6A*, 1547.
- [69] H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *304*, 341.
- [70] E. W. Neuse, M. S. Loonat, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *286*, 329.

- [71] F. L. Pattison, W. L. Howell, A. J. Mac Namara, J. C. Scheinder, J. F. Walker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, *21*, 735.
- [72] Mc. Elvain, *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, *68*, 2592.
- [73] Y. Letourneux, Q. Khuong-Huu, M. Gut, G. Luckacs, *J. Org. Chem.*, **1975**, *40*, 1674.
- [74] M. Roseblum, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *80*, 54433.
- [75] J.-F. Nierengarten, A. Herrmann, R. R. Tykwinski, M. Rüttimann, F. Diederich, C. Doudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta*, **1997**, *80*, 293.
- [76] S. B. Sastri, S. I. Stupp, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 5657.
- [77] F. Diederich, G. Schürmann, J. Chao, *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 2744.
- [78] B. Ma, C. E. Bunker, R. Guduru, X.-F. Zhang, Y.-P. Sun, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 5626.
- [79] X. Camps, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1997**, 1595.
- [80] P. Serin, D. Guillon, A. Skoulios, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, **1980**, *61*, 185.
- [81] B. Heinrich, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, **1993**.
- [82] R. Deschenaux, J. L. Marendaz, J. Santiago, *Helv. Chim. Acta*, **1993**, *76*, 865.

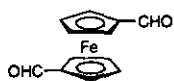
Annexes

Annexes

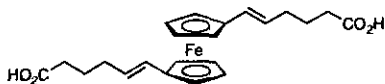
Annexe 1 Structures des dérivés précurseurs des monomères	183
Annexe 2 Structures du monomère M1 , du composé modèle CM1 et du polymère P1	184
Annexe 3 Structures du monomère M2 , du composé modèle CM2 et du polymère P2	184
Annexe 4 Structures du monomère M3 , du composé modèle CM3 et du polymère P3	185
Annexe 5 Structures des composés oxydés Mox , CMox et Pox	185
Annexe 6 Structures des composés organiques	186
Annexe 7 Structures des dérivés contenant une unité ferrocényle	187
Annexe 8 Structures des dérivés contenant deux unités ferrocényles	188
Annexe 9 Structures des branches dendritiques	189
Annexe 10 Structures des dérivés dendritiques	190
Annexe 11 Structures des dérivés contenant l'unité ferrocényle trisubstituée	191
Annexe 12 Exploitation des clichés de diffraction des rayons X	192
Annexe 13 Distances interlamellaires <i>d</i> et aires moléculaires <i>S</i> en fonction de la température pour le composé modèle CM2 et le polymère P2	193
Annexe 14 Distances interlamellaires <i>d</i> et aires moléculaires <i>S</i> en fonction de la température pour le monomère M3 , le composé modèle CM3 et le polymère P3	194
Annexe 15 Volumes moléculaires des composés 16 , 21 , Ma1 , Full1 , Full2 , Full3 et Full4	195

Annexe 16 Distances interlamellaires d et aires moléculaires S en fonction de la température pour les composés 15 ($n = 8, 12, 14$)	197
Annexe 17 Distances interlamellaires d et aires moléculaires S en fonction de la température pour les composés 16, 21 et Mal₁	197
Annexe 18 Distances interlamellaires d et aires moléculaires S en fonction de la température pour les composés Full₁, Full₂, Full₃ et Full₄	198

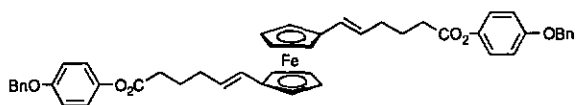
Annexe 1: Structures des dérivés précurseurs des monomères



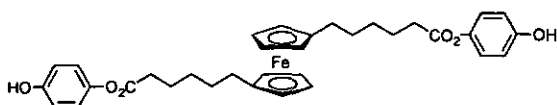
1



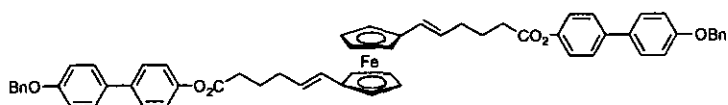
2



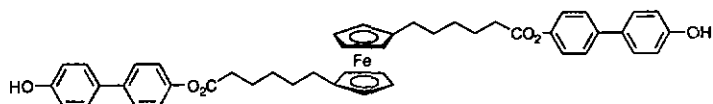
3



4

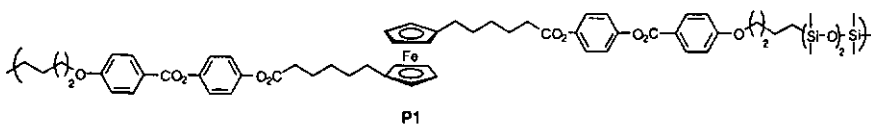
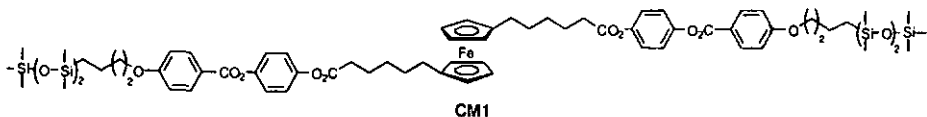
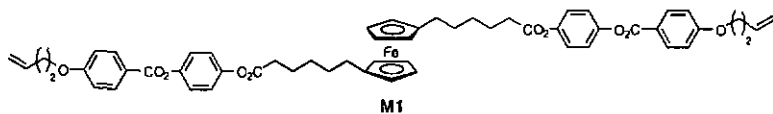


5

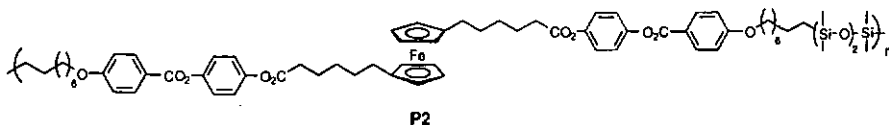
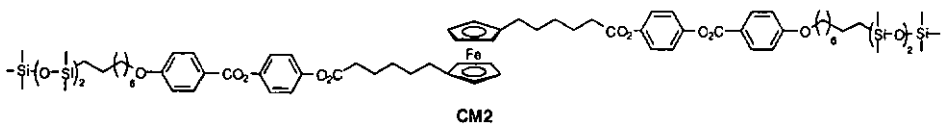
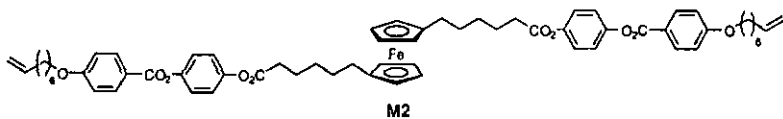


6

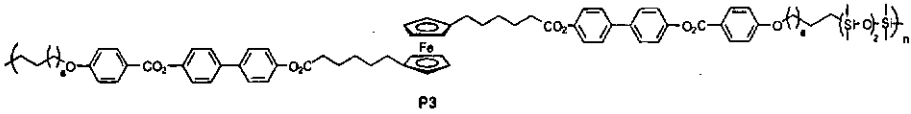
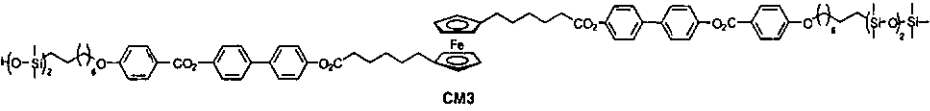
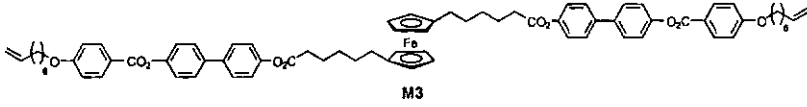
Annexe 2: Structures du monomère M1, du composé modèle CM1 et du polymère P1



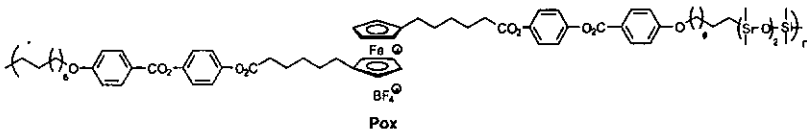
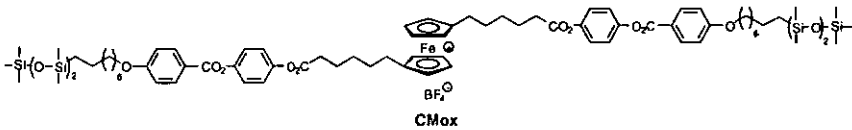
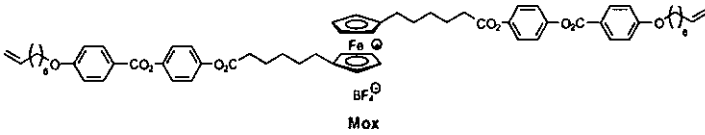
Annexe 3: Structures du monomère M2, du composé modèle CM2 et du polymère P2



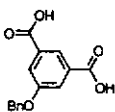
Annexe 4: Structures du monomère M3, du composé modèle CM3 et du polymère P3



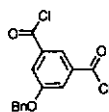
Annexe 5: Structures des composés oxydés Mox, CMox et Pox



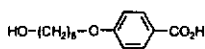
Annexe 6: Structures des composés organiques



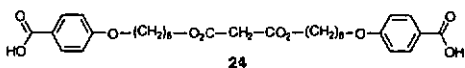
26



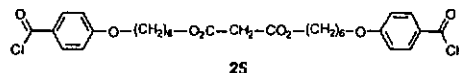
29



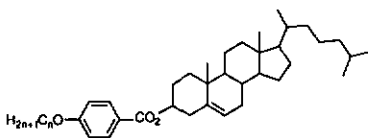
23



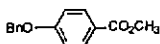
24



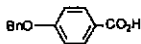
25



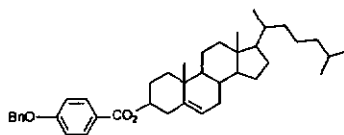
15 (n = 8, 12, 14)



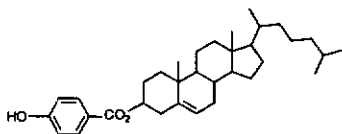
12



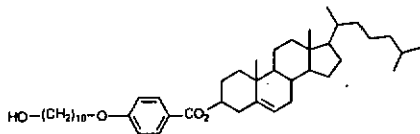
13



14

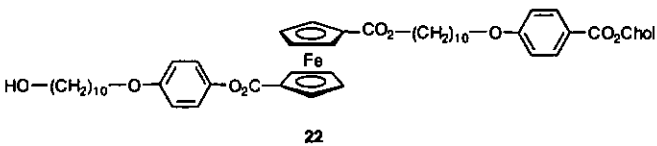
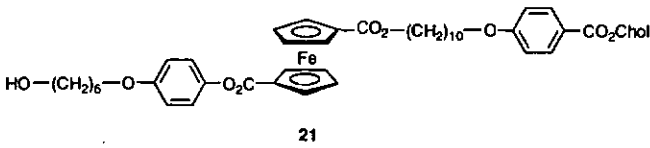
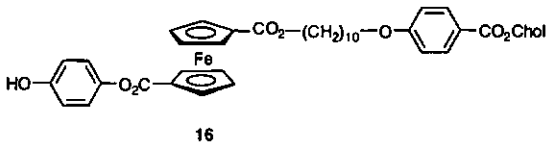
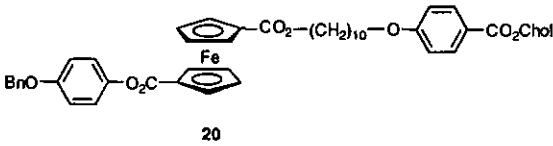
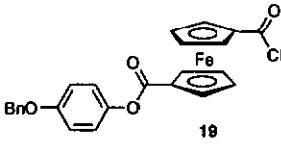
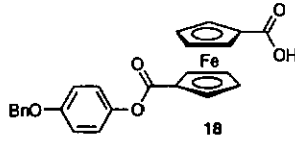
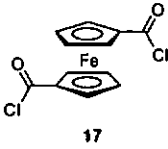


11

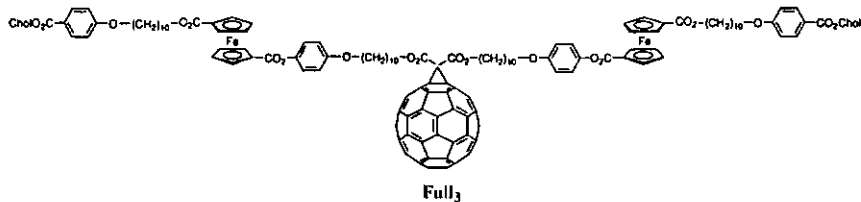
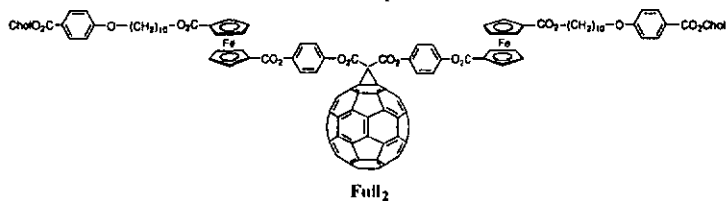
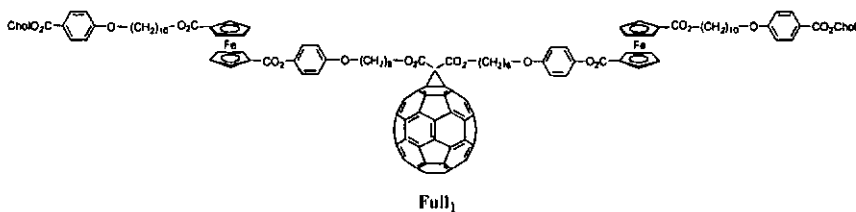
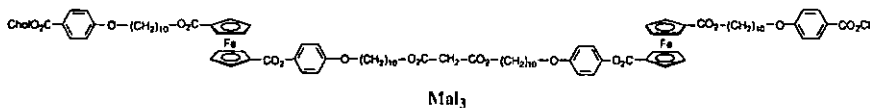
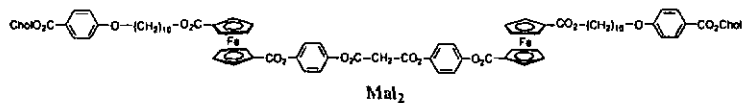
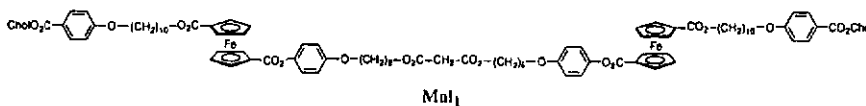


8

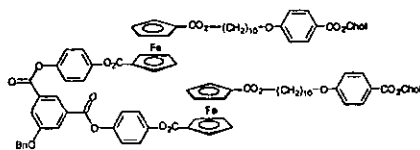
Annexe 7: Structures des dérivés contenant une unité ferrocényle



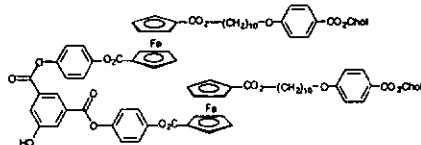
Annexe 8: Structures des dérivés contenant deux unités ferrocènes



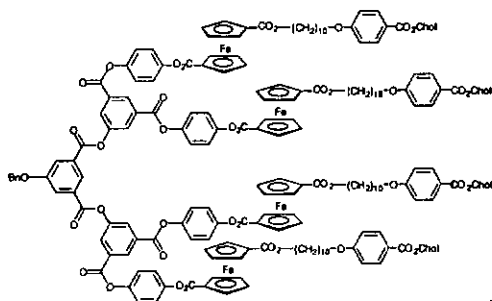
Annexe 9: Structures des branches dendritiques



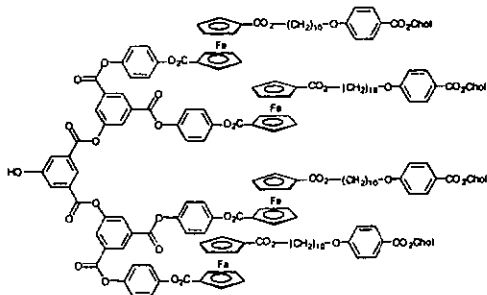
27



28

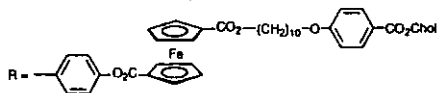
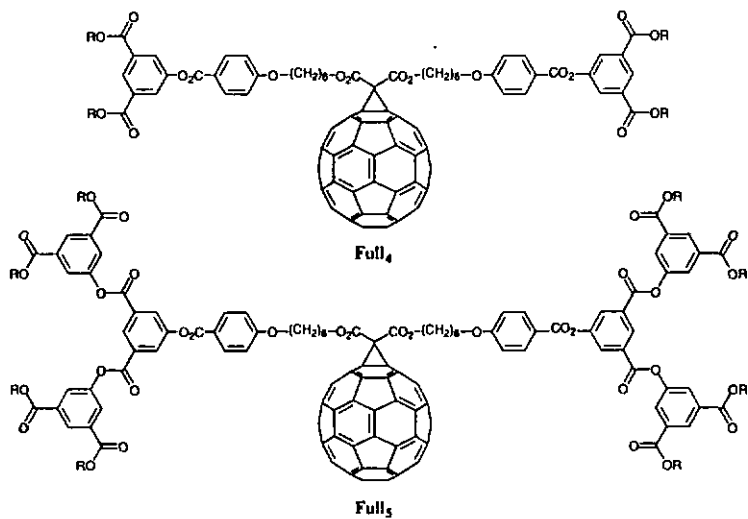
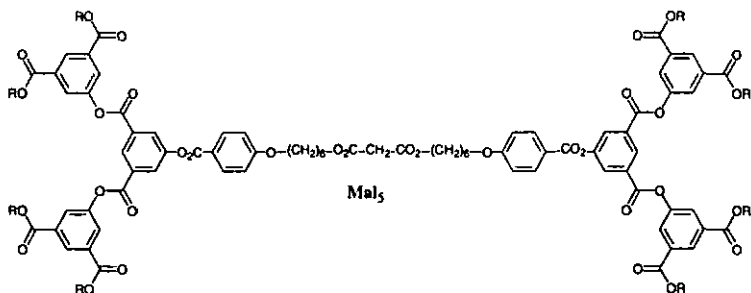
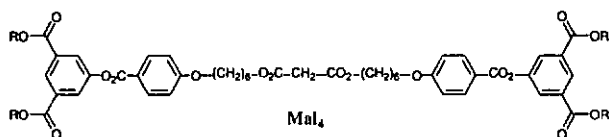


30

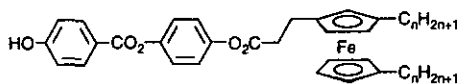
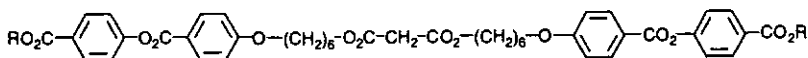
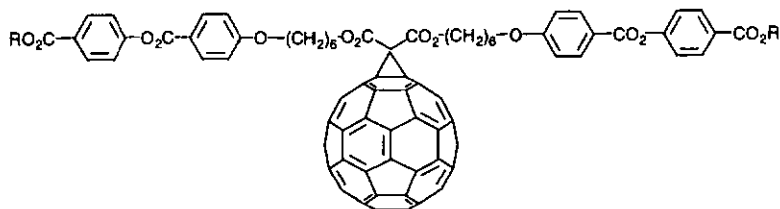
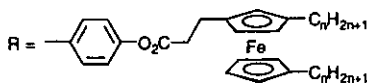


31

Annexe 10: Structures des dérivés dendritiques



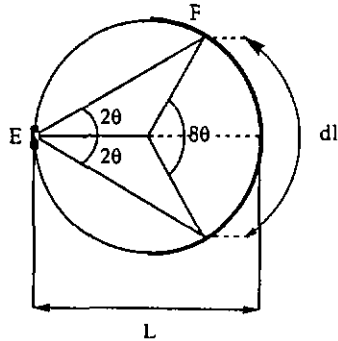
Annexe 11: Structures des dérivés contenant l'unité ferrocényle trisubstituée.

31 ($n = 4, 8, 12$)Mal₆ ($n = 4, 8, 12$)Full₆ ($n = 8$)

Annexe 12

Exploitation des clichés de diffraction des rayons X

1. Chambre de Guinier



E: échantillon

F: film

L: distance film-échantillon = 124.25 mm

dl: distance mesurée sur le film (mm)

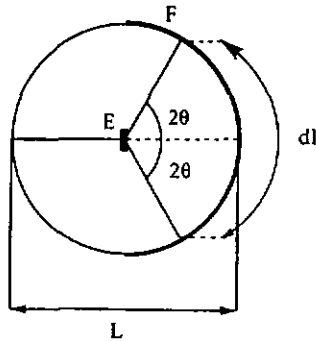
d: distance interlamellaire (Å)

 λ : longueur d'onde = 1.5405 Å

$$8\theta = 2\pi (dl/\pi L) \leftrightarrow \theta = dl/4L \text{ rad.}$$

$$d = \lambda / 2\sin \theta$$

2. Compteur courbe



E: échantillon

F: film

L: diamètre de la chambre (mm)

dl: distance mesurée sur le film (mm)

d: distance interlamellaire (Å)

 λ : longueur d'onde = 1.5405 Å

$$d = \lambda / 2\sin \theta$$

Annexe 13

Distances interlamellaires d et aires moléculaires S en fonction de la température pour le composé modèle **CM2** et le polymère **P2**.

T(°C)	CM2		P2	
	d (Å)	S (Å ²)	d (Å)	S (Å ²)
25	51.88 ^a	44.30		
30	51.82 ^a	44.51		
35	51.80 ^a (53.98) ^b	44.70 (42.88)		
40	51.96 ^a (53.95) ^b	44.72 (43.71)		
45	52.42 ^a (53.86) ^b	44.49 (43.30)		
50	53.89 ^a	43.44		
55	53.90 ^a	43.49	(52.02) ^b	(35.67)
60	54.03 ^a	43.66		
65			(51.72) ^b	(36.13)
70			51.77 ^a	36.21
75			51.72 ^a (51.62) ^b	36.38 (36.46)
80			51.56 ^a	36.62

^a distance interlamellaire mesurée au second chauffage, ^b distance interlamellaire mesurée au second refroidissement.

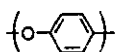
Annexe 14

Distances interlamellaires d et aires moléculaires S en fonction de la température pour le monomère M3, le composé modèle CM3 et le polymère P3.

T(°C)	M3		CM3		P3	
	d (Å)	S (Å ²)	d (Å)	S (Å ²)	d (Å)	S (Å ²)
110	56.02	31.9			61.49	34.7
115					61.35	34.9
120	56.32	32.1	60.85	43.9	61.27	35.1
125					61.30	35.2
130	56.94	32.0	61.00	44.2	61.13	35.4
135					61.09	35.5
140	57.18	31.9	61.53	44.1	61.09	35.7
150	58.02	31.8	62.40	43.8		
160	58.94	31.5				

Annexe 15: Volumes moléculaires des composés 16, 21, Mal₁, Full₁, Full₂, Full₃ et Full₄

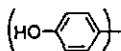
Volumes moléculaires partiels à 20 °C



$$V_I = 109.09 \text{ \AA}^3$$



$$V_{VII} = 94.31 \text{ \AA}^3$$



$$V_{II} = 116.33 \text{ \AA}^3$$



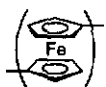
$$V_{VIII} = 67.12 \text{ \AA}^3$$



$$V_{III} = 27.13 \text{ \AA}^3$$



$$V_{IX} = 705.18 \text{ \AA}^3$$



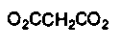
$$V_{IV} = 188.42 \text{ \AA}^3$$

$$\Delta V(\text{CH}_2\text{OH}) = 19.32 \text{ \AA}^3$$



$$V_V = 752.12 \text{ \AA}^3$$

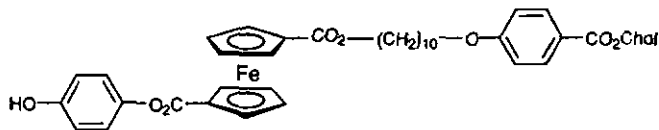
$$\Delta V(\text{cyclopropane}) = 7.43 \text{ \AA}^3$$



$$V_{VI} = 88.89 \text{ \AA}^3$$

$$V[-\text{CH}_2-] = 26.97 \text{ \AA}^3$$

Par exemple, le calcul de V^m à 20 °C pour le composé 16 donne:



$$V^m = V_{II} + V_{IV} + 2 V_{III} + V_V + 10 V[-\text{CH}_2-]$$

$$V^m = 1380.83 \text{ \AA}^3$$

Volume moléculaire V^m calculé à 20 °C

Composé	Volume moléculaire à 20 °C (\AA^3)
16	1380.83
21	1545.73
Mal ₁	3141.71
Full ₁	3839.44
Full ₂	3527.36
Full ₃	4055.20
Full ₄	7042.70

Volume moléculaire V^m en fonction de la température

Composé	Volume moléculaire (\AA^3)
16	$V^m = 1360.12 + 1.0356 T$
21	$V^m = 1522.54 + 1.1593 T$
Mal ₁	$V^m = 3094.58 + 2.3562 T$
Full ₁	$V^m = 3781.85 + 2.8796 T$
Full ₂	$V^m = 3474.45 + 2.6455 T$
Full ₃	$V^m = 3994.37 + 3.0414 T$
Full ₄	$V^m = 6937.06 + 5.2820 T$

Annexe 16

Distances interlamellaires d et aires moléculaires S en fonction de la température pour les composés 15 ($n = 8, 12, 14$).

T(°C)	15 ($n = 8$)		15 ($n = 12$)		15 ($n = 14$)	
	d (Å)	S (Å ²)	d (Å)	S (Å ²)	d (Å)	S (Å ²)
130	32.70	32.65	37.51	31.63	39.93	31.19
140	32.64	32.92	37.31	32.01	39.67	31.62
150	32.61	33.16	37.12	32.40	39.45	32.01
160	32.53	33.46	36.94	32.79	39.16	32.50
170	32.41	33.80	36.79	33.16	38.95	32.92

Annexe 17

Distances interlamellaires d et aires moléculaires S en fonction de la température pour les composés 16, 21 et Mal₁.

T(°C)	16		21		Mal ₁	
	d (Å)	S (Å ²)	d (Å)	S (Å ²)	d (Å)	S (Å ²)
30	49.23	28.26	-	-	56.80	55.73
40	49.23	28.47	-	-	57.07	55.88
50	49.45	28.55	-	-	57.53	55.83
60	50.03	28.43	55.85	28.51	58.05	55.75
70	50.76	28.22	-	-	58.53	55.69
80	51.66	27.93	57.32	28.18	58.98	55.67
90	52.94	27.45	-	-	59.35	55.72
100	54.44	26.88	59.28	27.64	60.02	55.48
110	55.62	26.50	-	-	60.58	55.36
120	56.90	26.09	60.65	27.40	61.15	55.23
130	57.85	25.84	-	-	61.95	54.90
140	58.61	25.68	-	-	-	-

Annexe 18

Distances interlamellaires d et aires moléculaires S en fonction de la température pour les composés Full₁, Full₂, Full₃ et Full₄.

T(°C)	Full ₁		Full ₂		Full ₃		Full ₄	
	d (Å)	S (Å ²)	d (Å)	S (Å ²)	d (Å)	S (Å ²)	d (Å)	S (Å ²)
25	73.70	52.29	-	-	-	-	-	-
30	73.70	52.49	65.13	54.56	73.62	55.49	70.76	100.27
35	73.70	52.68	-	-	73.71	55.63	-	-
40	73.74	52.85	65.18	54.93	73.76	55.80	70.55	101.32
45	73.84	52.97	-	-	73.76	56.01	-	-
50	73.80	53.20	65.27	55.26	73.76	56.22	70.33	102.38
55	73.93	53.30	-	-	74.06	56.19	-	-
60	73.84	53.56	65.41	55.55	74.28	56.23	70.13	103.43
65	73.93	53.67	-	-	74.62	56.18	-	-
70	74.07	53.78	65.59	55.80	74.91	56.16	70.00	104.39
75	74.02	54.01	-	-	75.21	56.14	-	-
80	74.07	54.17	65.70	56.11	75.47	56.15	70.00	105.14
85	74.17	54.29	-	-	75.74	56.15	-	-
90	74.26	54.42	66.02	56.24	75.97	56.18	70.70	104.84
95	74.36	54.54	-	-	76.06	56.31	-	-
100	74.50	54.63	66.35	56.35	-	-	71.70	104.12
105	74.55	54.79	-	-	-	-	-	-
110	74.50	55.02	66.64	56.51	-	-	72.30	103.98
115	74.50	55.21	-	-	-	-	-	-
120	-	-	67.02	56.58	-	-	72.53	104.38
130	-	-	67.40	56.65	-	-	-	-
140	-	-	67.77	56.74	-	-	-	-