

Université Louis Pasteur de Strasbourg
École Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg (ECPM)

THÈSE

Présentée par

Guillaume PICKAERT

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

Nouvelles Oligopyridines Fonctionnalisées : Application aux Cristaux Liquides.

Soutenue le 28 mars 2003 devant la commission d'examen :

Prof. M. W. Hosseini

Prof. R. Deschenaux

Dr. J. Malthête

Dr. D. Guillon

Dr. L. Douce

Dr. R. Ziessel

Président du jury et rapporteur interne

Rapporteur externe

Rapporteur externe

Membre invité

Membre invité

Directeur de thèse

A mes parents,

A ma sœur,

A mes amis,

Et plus particulièrement à Anne-Gaëlle...

Remerciements

Le présent travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Chimie Moléculaire, à l'École Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg.

Je tiens, en tout premier lieu, à remercier le Dr. Raymond Ziessel de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Il m'a permis de profiter de ses larges connaissances scientifiques et de son inestimable savoir-faire expérimental. Je le remercie également pour sa grande disponibilité à mon égard, son enthousiasme et ses encouragements.

Je tiens également à remercier le Dr Laurent Douce pour le travail d'encadrement qu'il a fourni au quotidien durant toutes ces années de thèse.

Je suis sensible à l'honneur que m'ont fait le Prof. M. W. Hosseini, le Prof. R. Deschenaux et le Dr. J. Malthête en acceptant de juger ce travail.

J'adresse mes plus vifs remerciements au Dr. D. Guillon, au Dr. B. Donnio, au Dr. B. Heinrich ainsi qu'à toutes les personnes du Groupe des Matériaux Organiques (Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg) pour leur collaboration, leur patience à mon égard ainsi que pour les nombreuses, et passionnantes, discussions que nous avons pu avoir.

Je tiens également à chaleureusement remercier le Dr. M. Cesario du Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles (Gif-sur-Yvette) pour son remarquable travail en tant que cristallographe.

Mes remerciements s'adressent ensuite au Prof. C. Moberg de l'Université de Stockholm pour nous avoir fourni le précurseur de pyridinooxazoline, au Prof. A. Harriman de l'Université de Newcastle Upon Tyne pour ses mesures photophysiques.

Enfin, un grand merci à toutes les personnes que j'ai côtoyé au cours de ces années ; les permanents du laboratoire : Antoinette, Gilles et Loïc ; les anciens thésards : Abdel, Abderr, Christophe et Mumu ; les thésards actuels : Christine ; Nico et Sami ; les anciens et actuels stagiaires de DEA : Pomponette, Pat et Seb ; tous les autres stagiaires : Andrew, Manu et j'en oublie ; ainsi qu'à l'équipe de M. Ledoux : Cuong, Gauthier, Stephan, Laurie, Pascaline, Joseph, Jean-Philippe, Jean-Mario, Ricardo, Nicolas, Behrang, Olivier.

Prologue :De l'utilisation de la 2,2':6',2''-terpyridine...

<i>I. Les concepts de base</i>	<i>1</i>
<i>I. 1. L'électronique moléculaire</i>	<i>2</i>
<i>I. 2. La photonique moléculaire</i>	<i>3</i>
<i>II. Propriétés des polypyridines et de leurs complexes</i>	<i>4</i>
<i>III. De l'utilisation de la 2,2':6',2''-terpyridine...</i>	<i>5</i>
<i>III. 1. Généralités</i>	<i>5</i>
<i>III. 2. Les fils moléculaires</i>	<i>7</i>
<i>III. 3. Les ligands hybrides</i>	<i>9</i>
<i>III. 3. 1. Le ligand hybride non oxydé</i>	<i>9</i>
<i>III. 3. 2. Les ligands hybrides oxydés</i>	<i>12</i>
<i>IV. Conclusion</i>	<i>13</i>
<i>Parties expérimentales du Prologue</i>	<i>14</i>
<i>Annexes du Prologue</i>	<i>25</i>

Chapitre 1 : Introduction aux Matériaux Mésogènes

<i>I. Les états fondamentaux de la matière</i>	<i>26</i>
<i>I. 1. Historique</i>	<i>26</i>
<i>I. 2. Les principaux états fondamentaux de la matière</i>	<i>26</i>
<i>I. 2. 1. L'état solide cristallin</i>	<i>27</i>
<i>I. 2. 2. L'état liquide isotrope</i>	<i>28</i>
<i>I. 2. 3. L'état gazeux</i>	<i>28</i>
<i>I. 2. 4. Les états intermédiaires</i>	<i>29</i>
<i>II. L'état cristal liquide</i>	<i>30</i>

<i>II. 1. Historique</i>	30
<i>II. 2. Définition de l'état cristal liquide</i>	31
<i>II. 2. 1. Notion d'ordre et de désordre</i>	31
<i>II. 2. 2. Quelques définitions</i>	32
<i>III. 2. 3. Classification des cristaux liquides</i>	33
<i>III. Les cristaux liquides thermotropes</i>	33
<i>III. 1. Forme de la molécule</i>	33
<i>III. 1. 1. Les structures calamitiques</i>	33
<i>III. 1. 2. Les structures discotiques</i>	34
<i>III. 1. 3. Les structures phasmidiques ou polycaténaires</i>	35
<i>III. 2. Les structures chimiques</i>	35
<i>III. 2. 1. Des composés calamitiques</i>	35
<i>III. 2. 2. Des composés discotiques</i>	36
<i>III. 2. 3. Des composés phasmidiques ou polycaténaires.</i>	37
<i>III. 3. Nature des mésophases</i>	38
<i>III. 3. 1. Les mésophases calamitiques</i>	38
<i>III. 3. 1. 1. La phase nématique (N)</i>	38
<i>III. 3. 1. 2. Les phases smectiques</i>	39
<i>III. 3. 1. 3. Les phases chirales ou torsadées</i>	41
<i>III. 3. 2. Les mésophases discotiques</i>	43
<i>III. 3. 2. 1. La phase discotique nématique N_D</i>	43
<i>III. 3. 2. 2. Les phases colonnaires</i>	43
<i>IV. Les lyotropes</i>	44
<i>IV. 1. Forme et structure chimique des composés lyotropes</i>	45
<i>IV. 1. 1. Les composés amphiphiles</i>	45

Sommaire.

<i>IV. 1. 2. Les composés chromoniques</i>	46
<i>IV. 2. Les mésophases lyotropes</i>	48
<i>IV. 2. 1. Composés amphiphiles</i>	48
<i>IV. 2. 2. Composés chromoniques</i>	50
<i>V. Les métallomésogènes</i>	51
<i>VI. La caractérisation des mésophases</i>	52
<i>VI. 1. Microscopie optique en lumière polarisée</i>	52
<i>VI. 2. Enthalpimétrie différentielle (DSC)</i>	53
<i>VI. 3. La diffraction des rayons X</i>	53
<i>VII. Résumé des travaux de thèse</i>	54
<i>Chapitre 2 : Synthèse de Complexes Phasmidiques Bis-Terpyridiniques.</i>	
<i>I. Introduction et Historique</i>	58
<i>I. 1. Les systèmes déjà existants</i>	59
<i>I. 1. 1. Les métallomésogènes calamitiques</i>	59
<i>I. 1. 2. Les métallomésogènes phasmidiques</i>	63
<i>I. 2. Les objectifs de ce chapitre</i>	66
<i>II. Cas de la 4'-imino-terpyridine</i>	66
<i>II. 1. La synthèse des ligands L_n^i</i>	66
<i>II. 1. 1. Synthèse des précurseurs d'amine</i>	67
<i>II. 1. 2. Synthèse du précurseur de terpyridine</i>	68
<i>II. 1. 3. L'étape de couplage</i>	69
<i>II. 2. Les études du mésomorphisme des ligands L_n^i</i>	71
<i>II. 3. La synthèse des complexes</i>	71
<i>II. 3. 1. Les complexes de Fe (II)</i>	72

II. 3. 1. Les complexes de Zn (II)	74
II. 4. Etudes du mésomorphisme des complexes de Zn(II)	76
III. Cas de la 4'-vinyl-terpyridine	77
III. 1. Synthèse, et étude du ligand L'_{12}	77
III. 2. La complexation du ligand L'_{12}	79
IV. Conclusion et perspectives	80
Parties expérimentales du Chapitre 2	82
Chapitre 3 : Architectures Mésomorphes Assistées par des Liaisons Hydrogène : Application aux Métallomésogènes Oligopyridiniques.	
I. Introduction et Historique	89
I. 1. La liaison-hydrogène dans les cristaux-liquides	89
I. 1. 1. Agrégats de molécules différentes	91
I. 1. 2. Agrégats de molécules identiques	94
I. 1. 3. Les métallomésogènes à liaison hydrogène	98
I. 2. Ligands et complexes oligopyridiniques mésomorphes	99
I. 2. 1. Cas de la pyridine	99
I. 2. 1. Cas de la bipyridine	101
I. 2. 1. Cas de la terpyridine et de ses analogues	103
I. 2. 1. Cas de la phenanthroline	106
I. 3. Les objectifs de ce chapitre	109
II. Synthèse des ligands	112
II. 1 Synthèse des plateformes	112
II. 1. 1. Synthèse de l'éthyl-4-méthyl-3,5-diaminobenzoate (2)	113
II. 1. 2. Synthèse des parties aliphatiques périphériques ($5C_n$)	113

<i>II. 1. 3. Synthèse des composés 6C_n</i>	<i>114</i>
<i>II. 1. 4. Synthèse des acides carboxyliques 7C_n</i>	<i>116</i>
<i>II. 2. Synthèse des précurseurs chélatants</i>	<i>117</i>
<i>II. 2. 1. Synthèse du précurseur 9</i>	<i>118</i>
<i>II. 2. 2. Synthèse du précurseur 10</i>	<i>119</i>
<i>II. 2. 3. Synthèse du précurseur 11</i>	<i>120</i>
<i>II. 3. Estérification des acides 7C_n</i>	<i>121</i>
<i>II. 3. 1. Cas des ligands L_n^{phen1}</i>	<i>123</i>
<i>II. 3. 2. Cas des ligands L_n^{phen2}</i>	<i>130</i>
<i>II. 3. 3. Cas des ligands L_n^{terpy}</i>	<i>131</i>
<i>II. 3. 4. Cas du ligand R-L₁₆^{pyox}</i>	<i>135</i>
<i>III. Etudes du mésomorphisme des ligands</i>	<i>136</i>
<i>III. 1. Microscopie en lumière polarisée</i>	<i>137</i>
<i>III. 1. 1. Ester éthylique 6C₁₆</i>	<i>137</i>
<i>III. 1. 2. Ligands L_n^{phen1}</i>	<i>138</i>
<i>III. 1. 3. Ligands L_n^{phen2}</i>	<i>138</i>
<i>III. 1. 4. Ligands L_n^{terpy}</i>	<i>139</i>
<i>III. 1. 5. Ligand R-L₁₆^{pyox}</i>	<i>140</i>
<i>III. 2. Enthalpimétrie différentielle (DSC)</i>	<i>141</i>
<i>III. 2. 1. Ester éthylique 6C₁₆</i>	<i>141</i>
<i>III. 2. 2. Ligands L_n^{phen1}</i>	<i>143</i>
<i>III. 2. 3. Ligands L_n^{phen2}</i>	<i>145</i>
<i>III. 2. 4. Ligands L_n^{terpy}</i>	<i>145</i>
<i>III. 2. 5. Ligand R-L₁₆^{pyox}</i>	<i>146</i>
<i>III. 3. Spectroscopie Infrarouge</i>	<i>148</i>

Sommaire.

<i>III. 3. 1. Ester éthylique 6C₁₆</i>	<i>149</i>
<i>III. 3. 2. Ligands L_n^{phen1}</i>	<i>150</i>
<i>III. 4. Diffraction des rayons X</i>	<i>154</i>
<i>III. 4. 1. Ester éthylique 6C₁₆</i>	<i>154</i>
<i>III. 4. 2. Ligands L₁₂^{phen1} et L₁₆^{phen1}</i>	<i>159</i>
<i>III. 4. 3. Ligands L_n^{phen2} et L_n^{terpy}</i>	<i>167</i>
<i>III. 4. 4. Ligand R-L₁₆^{pyox}</i>	<i>167</i>
<i>IV. Synthèse et études des complexes de L_n^{phen1}</i>	<i>175</i>
<i>IV. 1. Complexes de Pd^{II}</i>	<i>175</i>
<i>IV. 1. 1. Synthèse</i>	<i>175</i>
<i>IV. 1. 2. Etudes du mésomorphisme</i>	<i>177</i>
<i>IV. 2. Complexes de Cu^I</i>	<i>179</i>
<i>IV. 2. 1. Synthèse</i>	<i>179</i>
<i>IV. 2. 2. Etudes du mésomorphisme</i>	<i>183</i>
<i>V. Conclusion et perspectives</i>	<i>191</i>
<i>Parties expérimentales du Chapitre 3</i>	<i>193</i>
<i>Annexes du Chapitre 3</i>	<i>222</i>
<i>Conclusion générale</i>	<i>225</i>

Prologue : De l'utilisation de la 2,2':6',2''-terpyridine...

I. Les concepts de base

Les composés organiques sont essentiellement constitués de quatre éléments de base : le carbone, l'hydrogène, l'azote et l'oxygène. La découverte¹ de ces éléments remonte à la préhistoire pour le carbone, et à la fin du XVIII^{ème} siècle pour les trois autres. Techniquement, nous pouvons donc considérer que la naissance de la chimie organique coïncide avec la prise de conscience de l'existence de ces quatre éléments.

La chimie organique prit donc son envol au début du XIX^{ème} siècle. Et depuis près de deux cents ans, les chimistes ont élaboré une quantité phénoménale de composés. Ils commencèrent par la synthèse de produits naturels, puis de molécules et de matériaux nouveaux. Tous ces travaux engendrèrent, par voie de conséquence, la mise au point d'un grand nombre de procédés de synthèse qui nous permettent à l'heure actuelle de construire des structures moléculaires de plus en plus complexes.

Même si la chimie est par définition la science des transformations de la matière, il ne faut pas pour autant la couper des autres disciplines scientifiques. En effet, la chimie est très étroitement liée à la physique, à la biologie ou à la médecine. Et certains scientifiques, faisant preuve d'interdisciplinarité, ont élaboré des concepts dépassant le cadre de ces disciplines.

Ainsi, un bon nombre de molécules, synthétisées par des chimistes, trouvent des applications ou bien leurs origines dans les trois autres disciplines scientifiques. Ce qui est, entre autres, le cas de composés faisant partie des domaines de l'électronique et de la photonique moléculaire. Les structures moléculaires de ces espèces possèdent des composants électro-actifs et (ou) photo-actifs. En d'autres termes, ces molécules disposent de sites donneurs / accepteurs de photons et (ou) d'électrons.

Mais voyons tout d'abord un peu plus en détail les concepts de l'électronique et de la photonique moléculaire.

¹ Vidal B., *Histoire de la chimie*, 2^{ème} édition, 1998, Que sais-je ?, Presses Universitaires de France, Paris.

I. 1. L'électronique moléculaire²

Le développement exponentiel qu'a connu l'informatique depuis ses débuts n'a pu se faire que grâce à une technologie parfaitement rodée depuis plusieurs décennies : la fabrication de circuits intégrés.

Les circuits mis au point à l'heure actuelle ne sont pas très différents de ceux conçus il y a quarante ans. En effet, la technique de microlithographie à la surface de monocristaux de silicium est toujours utilisée dans le processus de fabrication de ces circuits. La seule différence que nous puissions trouver entre les circuits intégrés actuels et leurs ancêtres est leur taille.

Le début des années 1970 a marqué le départ d'une course effrénée à la miniaturisation (fabrication descendante) des systèmes électroniques. L'enjeu est très important, et ne concerne pas uniquement le confort d'utilisation des appareillages constitués d'électronique. Cette miniaturisation permet également un accroissement considérable de la puissance de nos ordinateurs. Malheureusement, à l'heure actuelle cette technique n'est pas suffisamment précise pour atteindre des dimensions inférieures à dix ou vingt nanomètres. Or les chimistes n'ont pas attendu pour chercher des alternatives au silicium. C'est pourquoi, il y a une vingtaine d'années, l'idée d'une conception ascendante des circuits intégrés a commencé à germer.

Le concept même de l'électronique moléculaire repose sur l'élaboration de molécules qui pourraient assurer le rôle des composants classiques tels que des interrupteurs, diodes ou transistors. En assemblant ces « composants » par des connecteurs nous pourrions reproduire le schéma d'un circuit intégré classique.

Puis est venu le concept de fabrication de circuits moléculaires intégrés, où fils et composants actifs seraient rassemblés au sein d'une même structure moléculaire, comme les transistors d'un microprocesseur sont gravés sur la même plaquette de silicium.

Les avancées dans ces domaines sont considérables. Toutefois, la route qui nous mènera à produire et à commercialiser des appareils contenant des puces moléculaires est encore longue. Et bien que l'industrie du silicium ait du souci à se faire, elle a encore de beaux jours devant elle.

² Barraud A., Kahn O., Launay J. P., *Science et Technologie*, **1989**, 25. Joachim C., Launay J. P., Companó R., *La Recherche*, **2001**, 347, 26. Lieber C., *Pour la Science*, **2001**, 290, 60.

I. 2. La photonique moléculaire³

Face à la constante diminution des ressources énergétiques de notre planète (telles que le pétrole, le gaz naturel et le charbon), la fin du XX^{ème} siècle fut marquée par les efforts déployés par les scientifiques pour faire face à cette pénurie.

Pourtant, une source d'énergie inépuisable, et jusqu'à présent peu exploitée, existe depuis la création de notre système solaire. Il s'agit du Soleil, qui pourrait subvenir aux besoins de l'humanité pour les siècles à venir. Car, il ne faut pas perdre de vue que le contenu énergétique d'un photon est énorme : à une longueur d'onde de 500 nm, l'énergie d'un photon est de 2,48 eV. Celle-ci décroît à 1,54 eV à la limite de l'infrarouge (800 nm) et atteint 3,10 eV au début de l'ultraviolet (400 nm).

Malheureusement, cette énergie lumineuse n'est pas toujours directement utilisable. Il faudrait pouvoir la capter, la convertir et la stocker en énergie chimique. C'est précisément ce que fait la photosynthèse naturelle⁴. Il n'est donc pas étonnant que les chercheurs aient étudié ce phénomène dans le but de pouvoir le mimer. Le principe de la photosynthèse est la réalisation simultanée d'une réaction d'oxydation de l'eau en oxygène et d'une réaction de réduction du dioxyde de carbone en carbohydrates. Ces réactions résultent de la photo-génération d'états de séparation de charges par transfert d'électrons photo-induits.

Un autre aspect de la photonique moléculaire repose sur la capacité de certains composés à convertir de la lumière absorbée en lumière émise d'une autre longueur d'onde. Ce sont des guides d'ondes. Ces composés sont généralement constitués d'un collecteur de lumière (ou antenne) formé d'espèces fortement absorbantes et d'un émetteur. Pour que ce dispositif fonctionne, il faut qu'un transfert d'énergie ait lieu entre le collecteur et l'émetteur. Ainsi, le mécanisme est constitué de trois étapes : absorption de lumière / transfert d'énergie du collecteur à l'émetteur / émission de lumière de longueur d'onde différente de la lumière absorbée. Certains composés de ce type sont utilisés en tant que marqueurs luminescents de matériel biologique ainsi que de récepteurs photosensibles pour la détection de substrats spécifiques.

³ J.-M. Lehn, *La Chimie Supramoléculaire. Concepts et Perspectives.*, Traduit de l'Anglais par A. Pousse, **1997**, Ed De Boeck & Larcier s.a.

⁴ L. Stryer, *La Biochimie*, Traduit de l'Anglais par S. Weinmann, **1997**, Ed. Médecine-Sciences, 4ème Ed., Flammarion.

Depuis quelques dizaines d'années, beaucoup de composés électro- et photo-actifs furent synthétisés⁵. Ces espèces, purement organiques ou comportant des centres métalliques, font appel à des groupements fonctionnels très variés. Toutefois, une famille de composés est très largement utilisée : les polypyridines et leurs complexes.

II. Propriétés des polypyridines et de leurs complexes

Comme nous avons pu l'évoquer précédemment, l'un des thèmes de prédilection de certains chimistes est l'élaboration de composés comportant un certain nombre de propriétés telles que la luminescence ou le transfert d'information. Ainsi, des sous-unités chélatantes polypyridiniques telles que les bipyridines (bipy), phénanthrolines (phen) et terpyridines (terpy) sont régulièrement utilisées dans ce but. Quant aux métaux fréquemment utilisés dans la synthèse de complexes contenant ces polypyridines, nous trouvons entre autres le rhénium (I), le ruthénium (II) et l'osmium (II).

➤ **Le choix des ligands⁶**

D'une part, le choix des ligands de type polypyridinique est motivé par le fait que ces derniers possèdent une première orbitale vacante (LUMO) facilement accessible en terme d'énergie.

D'autre part, ces ligands forment assez facilement des complexes avec un grand nombre de métaux de transition. Ces complexes sont, la plupart du temps, stables à l'air et facilement manipulables.

➤ **Le choix des métaux⁷**

Dans le but d'obtenir des systèmes photo- ou électro-actifs, le choix des métaux doit se baser sur un certain nombre de propriétés de ces derniers. Il faut en effet que :

- (i) leurs orbitales HOMO soient entièrement occupées pour pouvoir observer des transferts de charges du métal vers le ligand (MLCT). Il est

⁵ Balzani V., Juris A., Venturi M., Campagna S., Serroni S., *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 759. Prasanna de Silva A., Nimal Gunaratne H. Q., Gunnlaugsson T. Huxley A. J. M., McCoy C. P., Rademacher J. T., Rice T. E., *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 1515. Ziessel R., Hissler M., El-ghayoury A., Harriman A., *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 178-180, 1251. Barigelletti F., Flamigni L., *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, 29, 1.

⁶ Grosshenny V., *Synthèse et propriétés de complexes hétéro-polynucléaires pontés par des liaisons triples : études de polymérisation électrogénérée et de transferts intramoléculaires d'énergie ou d'électrons.*, **1996**, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur. Strasbourg, et références citées.

donc préférable que ces métaux aient une configuration électronique en d^6 ou d^{10} .

- (ii) le degré d'oxydation ne soit pas trop élevé afin d'éviter les états excités centrés sur les ligands.
- (iii) ces derniers possèdent un champ de ligand relativement fort afin d'éviter des transferts de charges d-d centrés sur le métal. Ce type de transition est en général responsable de la destruction des complexes.

➤ Propriétés des complexes résultants⁷

Les principales propriétés des complexes polypyridiniques de Re (I), de Ru (II) et d'Os (II) sont au nombre de cinq :

- (i) ils disposent d'une bonne stabilité à l'état fondamental, à l'état excité et sous diverses formes réduites et / ou oxydées.
- (ii) ces complexes absorbent fortement dans le visible, et cela grâce à des bandes de transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT).
- (iii) la durée de vie de l'état excité de ces complexes est relativement longue.
- (iv) les processus d'oxydation centrée sur le métal, ainsi que de réduction centrée sur le ligand sont généralement réversibles, et ont lieu à des potentiels raisonnables.
- (v) toutes ces propriétés sont modulables par un choix judicieux de la nature, ainsi que des modifications éventuelles apportées aux ligands.

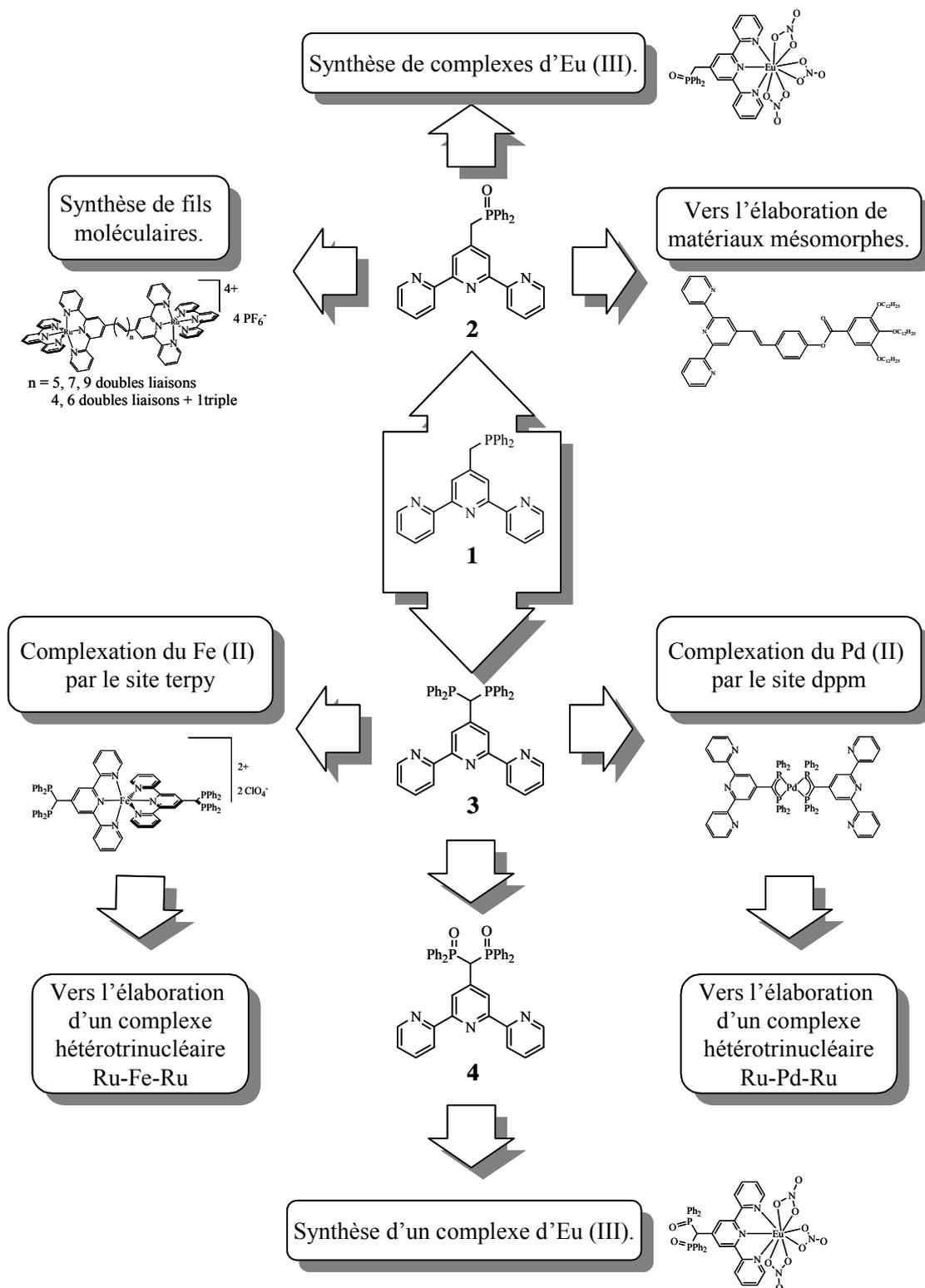
A l'issue de toutes ces considérations, une polypyridine nous a tout particulièrement intéressés : il s'agit de la 2,2':6',2''-terpyridine (terpy).

III. De l'utilisation de la 2,2':6',2''-terpyridine...

III. 1. Généralités

Tout au long de ce travail de doctorat, nous avons choisi de fonctionnaliser la terpy en position 4'. Ainsi, le tout premier synthon que nous avons élaboré est la 4'-methylidiphénylphosphine-terpy (composé **1**). Ce composé, comme nous pouvons le constater sur le **Figure 1**, offre de nombreuses possibilités d'utilisation. Il nous a tout d'abord permis, suite à une oxydation de la phosphine (composé **2**), de synthétiser :

- des fils moléculaires pontés par des polyènes de type caroténoïde.
- des complexes d'euprium (III)
- un ligand en vue d'élaborer des métallomésogènes.



⁷ Serroni S., Campagna S., Puntoriero F., Di Pietro C., McClenaghan N. D., Loiseau F., *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, 30, 367.

Figure 1 : Domaines d'utilisation du composé **1**.

D'autre part, nous avons pu synthétiser, à partir du composé **1**, la 4'-methyl-bis(diphénylphosphine)-terpy (composé **3**). Ce ligand hybride, comportant un site chélatant de type diphénylphosphinométhane (dppm) en sus du site terpy, pouvait se révéler particulièrement intéressant en tant que brique élémentaire pour l'élaboration de systèmes multimétalliques. Nous avons pu, à partir de ce composé **3**, synthétiser :

- un complexe de palladium (II) où le métal adopte une géométrie plan-carré. La coordination se faisant par le site dppm.
- Un complexe de fer (II) où le métal adopte une géométrie octaédrique. La coordination se faisant par le site terpy.

Enfin, l'oxydation des deux phosphines du composé **3** nous a permis d'obtenir le ligand **4**, avec lequel nous avons pu complexer l'euporium (III).

Dans ce mémoire de doctorat, nous nous concentrerons essentiellement sur le domaine des cristaux liquides. Les autres thèmes de recherche, l'électronique et la photonique moléculaire, ne seront que très brièvement exposés dans ce prologue. Ces travaux ont fait l'objet de trois publications⁸ que nous pouvons retrouver à la fin du présent prologue.

III. 2. Les fils moléculaires

Dans le domaine de l'électronique moléculaire, la conception de fils moléculaires concerne les études de transfert d'information intramoléculaire. En effet, depuis plusieurs décennies, de nombreux travaux ont déjà été entrepris dans ce domaine. Les fils moléculaires sont des dyades. Il s'agit de systèmes moléculaires contenant un donneur D (chromophore) et un accepteur A (luminophore), reliés par un espaceur rigide favorisant un transfert vectoriel d'énergie ou d'électron d'un site à l'autre de la molécule. Récemment au laboratoire⁹, des complexes hétéro-dinucléaires de Ru/Os, où deux terpyridines fonctionnalisées en position 4' sont pontées par une ou deux triples liaisons, ont été synthétisés. Il a été prouvé qu'un transfert d'énergie très rapide (<20 ps) et quantitatif pouvait s'effectuer du centre « Ru » vers le centre « Os ». Nous avons donc décidé de poursuivre dans cette voie (**Figure 2-a**) en synthétisant tout d'abord une série de ligands ditopiques

⁸ Pickaert G. and Ziessel R., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 3497. Pickaert G., Cesario M., Douce L. and Ziessel R., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **2000**, 1125. Prodi L., Montalti M., Zaccheroni N., Pickaert G. Charbonnière L. and Ziessel R., *New J. Chem.*, **2003**, 27, 134.

⁹ Grosshenny V., Romero F. M., Ziessel R., *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1491.

comprenant deux terpyridines pontées par des polyènes (5, 7 et 9 doubles liaisons) et des polyènes mixtes (une triple liaison centrale et des doubles liaisons périphériques). Enfin nous avons complexé ces ligands par du Ru^{II} (**Figure 2-b**) pour obtenir des complexes homodinucéaires afin d'en étudier les propriétés photophysiques, et en particulier l'effet de la taille et l'énergie triplet de ce pont.

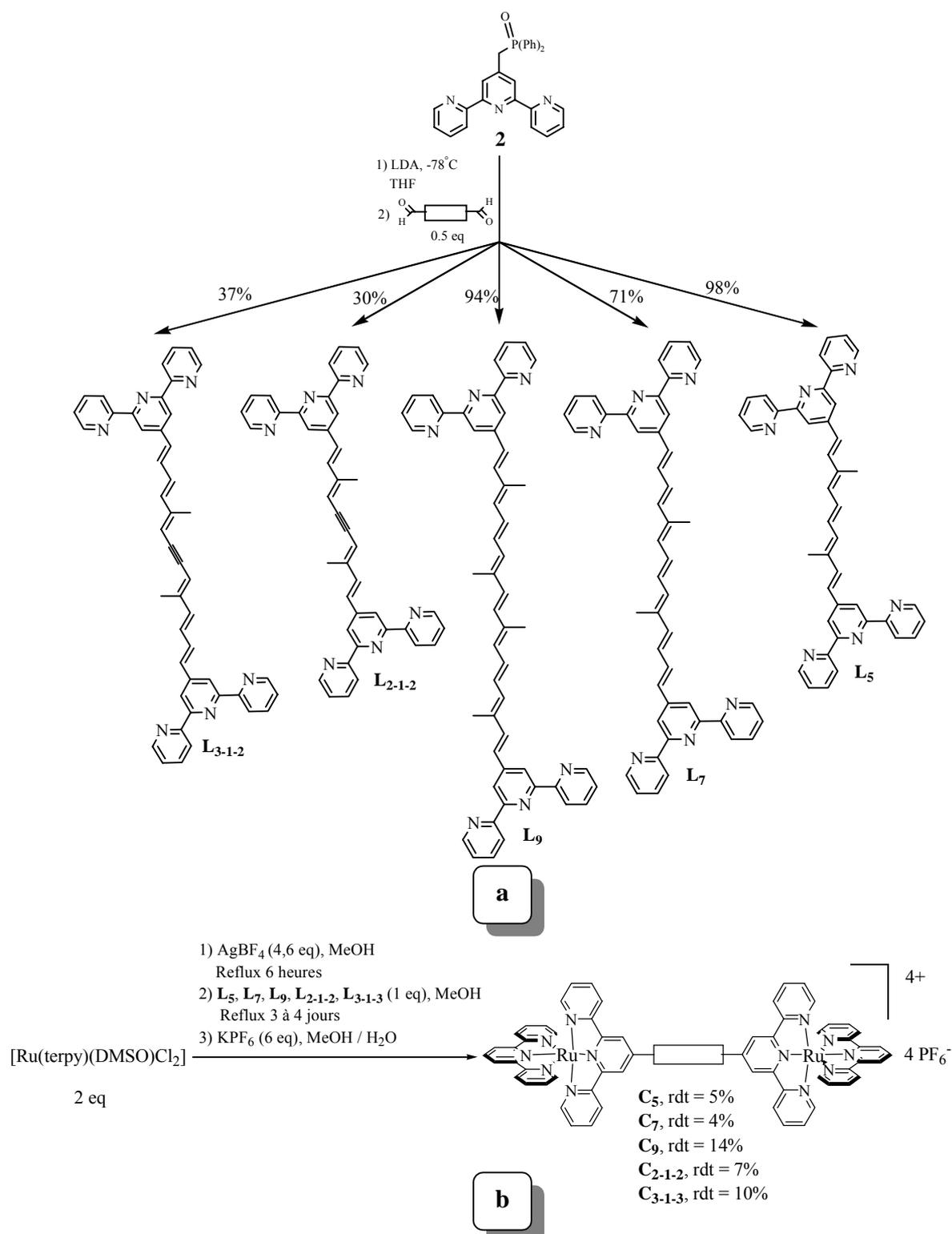


Figure 2 : a) Synthèse des ligands ditopiques. b) Synthèse des complexes homodinuécléaires.

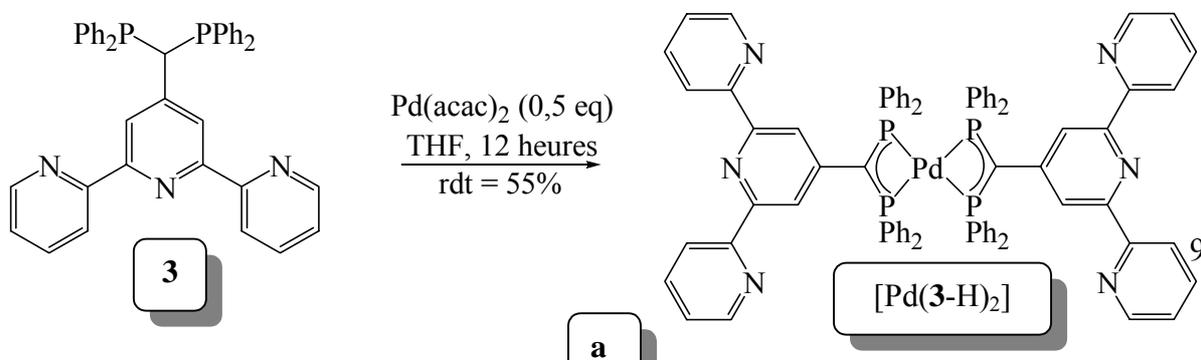
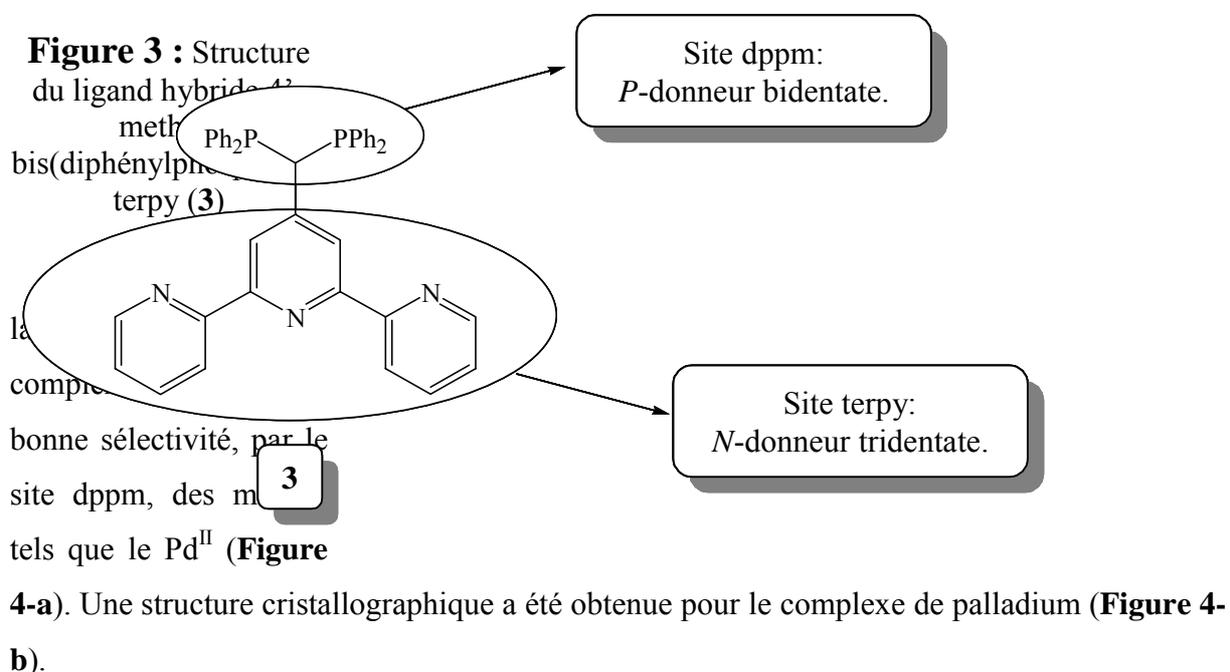
Les études photophysiques effectuées sur ces cinq complexes ont révélé une émission centrée sur le pont. Les durées de vie de l'état triplet (τ_t) sont de 41, 36, 38, 132 et 93 ns respectivement pour les complexes **C**₅, **C**₇, **C**₉, **C**₂₋₁₋₂ et **C**₃₋₁₋₃.

III. 3. Les ligands hybrides

Au cours de ce travail de doctorat, nous avons synthétisé deux ligands hybrides nous permettant de complexer, selon leur nature, des métaux de transition ou des lanthanides.

III. 3. 1. Le ligand hybride non oxydé

Lors de la synthèse des fils moléculaires décrits ci-dessus, nous avons utilisé comme précurseur des ligands, la 4'-méthylterpyridine. Nous avons pu constater que la déprotonation suivie d'une substitution nucléophile sur la chlorodiphénylphosphine pouvait conduire à un ligand hybride (composé **3**, **Figure 3**) où la terpyridine est fonctionnalisée en position 4' par un site de coordination de tout autre nature: la diphénylphosphinométhane (dppm).



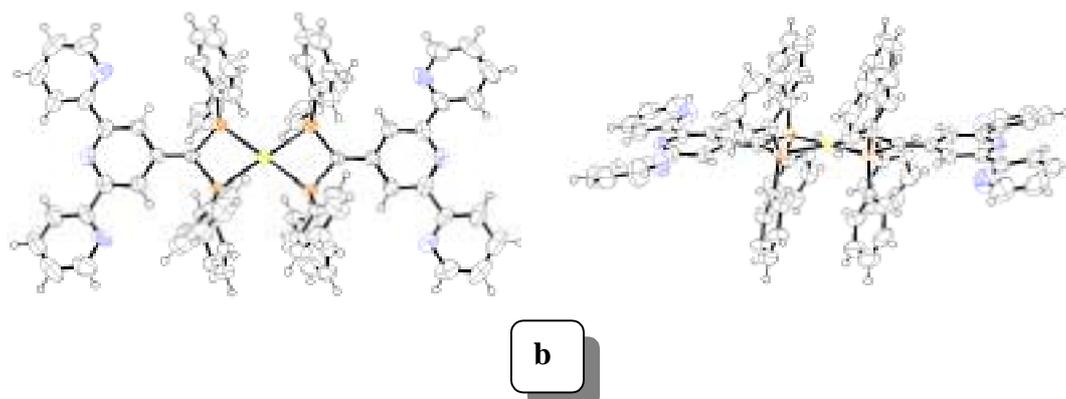


Figure 4 : a) Synthèse du complexe [Pd(3-H)₂]. b) Structure cristallographique.

Nous pouvons remarquer que la coordination des quatre atomes de phosphore au palladium forme un plan-carré. Quant à la terpy, cette dernière n'est pas coordinante et les six atomes d'azote sont dans une conformation transoïde pour minimiser les répulsions électroniques.

L'une des propriétés du complexe [Pd(3-H)₂] est sa luminescence à l'état solide. En effet, lorsque ce dernier est dispersé à 0,5% en masse dans une matrice de MgSO₄, une intense émission est observée à 590 nm lorsque l'échantillon est excité à 400 nm.

La complexation des deux sites terpy restés vacants a été effectuée. En faisant réagir le complexe [Pd(3-H)₂] avec le précurseur de ruthénium : [Ru(terpy)(DMSO)Cl₂], nous obtenons un complexe hétérotrimétallique Ru-Pd-Ru (**Figure 5**).

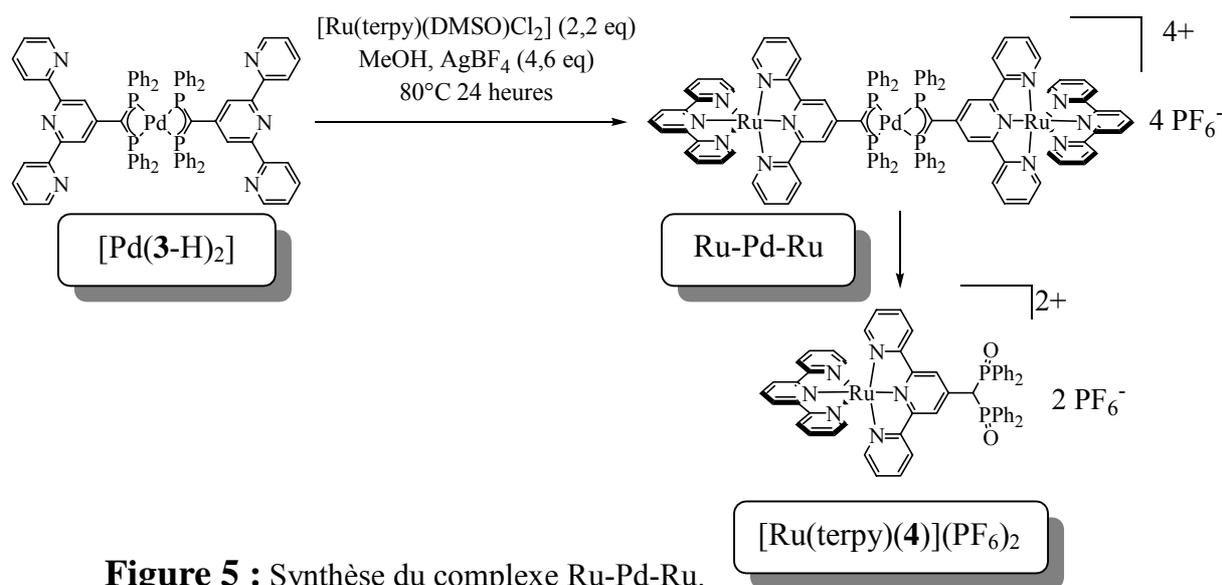
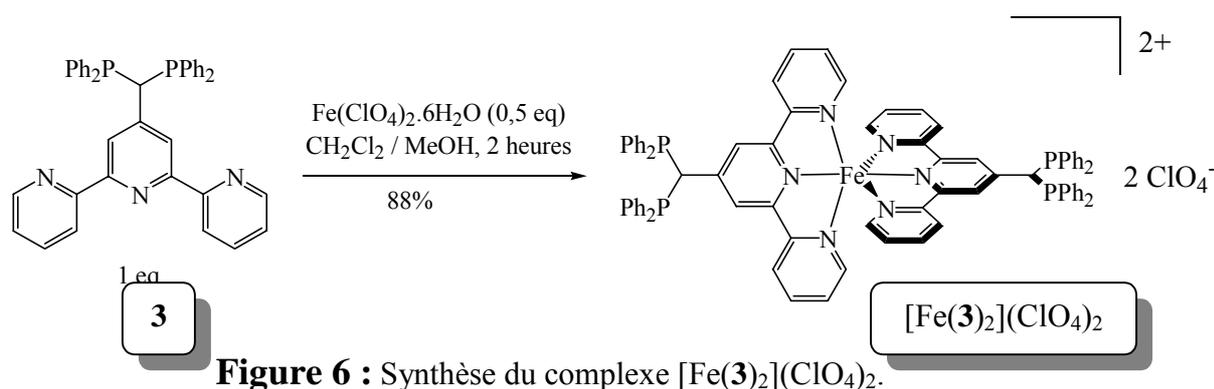


Figure 5 : Synthèse du complexe Ru-Pd-Ru.

Toutefois, ce complexe est particulièrement instable à l'air et en solution. En effet, quelques heures après sa synthèse, le centre métallique contenant le palladium se décompose, donnant lieu au complexe $[\text{Ru}(\text{terpy})(\mathbf{4})](\text{PF}_6)_2$.

Nous avons également tenté d'élaborer un polymère hétérobimétallique en faisant diffuser une solution méthanolique de sulfate de fer dans une solution (CH_2Cl_2) du complexe $[\text{Pd}(\mathbf{3})_2]$. Toutefois nous n'avons jamais pu obtenir de monocristaux.

Le site terpy permet quant à lui de complexer le Fe^{II} (**Figure 6**) aux dépens du site dppm.



Plusieurs tentatives de complexation des deux sites dppm par du « $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2$ » afin d'obtenir des complexes linéaires hétéro-trinucléaires se sont révélées infructueuses¹⁰.

III. 3. 2. Les ligands hybrides oxydés

Les deux ligands hybrides (composés **2** et **4**) où les phosphines sont oxydées disposent d'une caractéristique essentielle : deux groupes coordinants différents. En effet, les fonctions phosphines-oxydes sont connues pour avoir de fortes affinités avec les lanthanides. La terpy quant à elle permet de complexer des métaux de transition et des lanthanides.

Trois complexes d'euprium (III) ont été isolés à l'état solide : $[\text{Eu}(\mathbf{2})](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}(\mathbf{2})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Eu}(\mathbf{4})](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Selon la nature du solvant dans lequel ces complexes sont mis en solution, le mode de coordination diffère.

¹⁰ Sullivan B. P., Salmon D. J., Meyer T. J., *Inorg. Chem.*, **1978**, 12, 3334.

Par exemple, dans l'acétonitrile, l'euporium (III) est complexé par le site terpy (**Figure 7**). Cet état de fait nous est tout d'abord donné par la spectroscopie UV-visible, où nous observons des bandes d'absorption vers 300-350 nm. Puis, la luminescence en solution nous confirme cette complexation du métal par le site terpy. Les spectres d'excitation présentent une bande d'émission à 617 nm due à un transfert d'énergie de la terpy au métal.

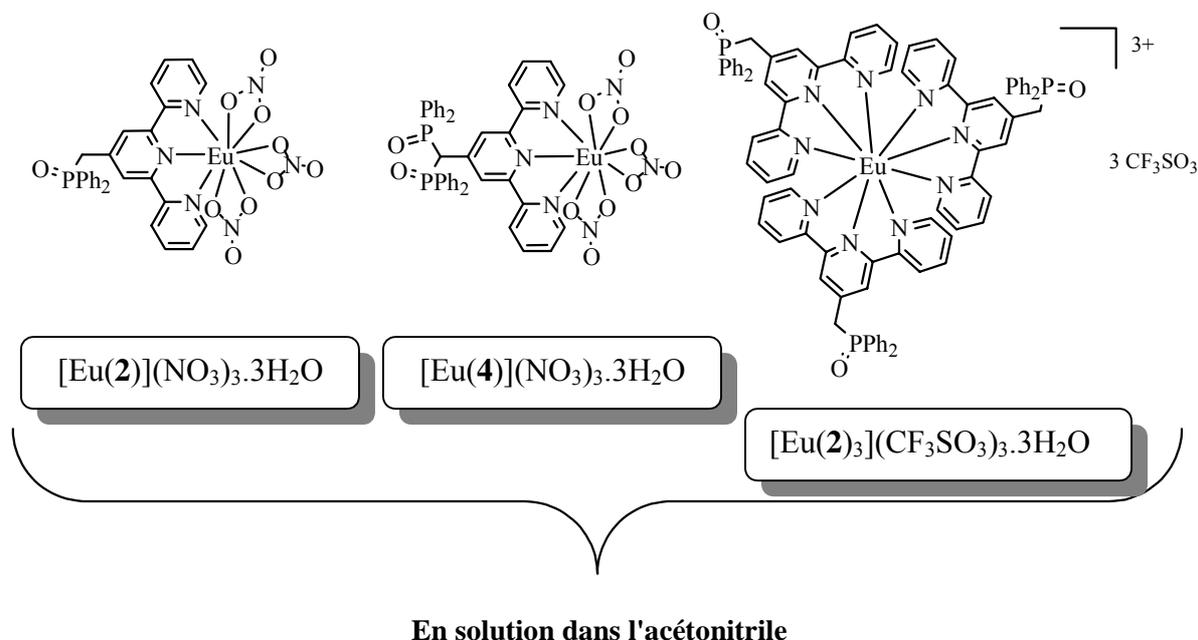


Figure 7 : Structure des complexes d'euporium (III).

Cette luminescence dépend de la nature de l'anion. Nous avons pu remarquer qu'elle est vingt fois plus importante lorsque nous ajoutons jusqu'à trois équivalents de nitrate dans une solution contenant un mélange équimolaire de ligand **2** et de sel de triflate d'euporium (III).

Nous avons évoqué précédemment l'importance du solvant utilisé. Ainsi, lorsque ces complexes sont mis en solution dans du méthanol, de la DMF ou du DMSO, la coordination du métal ne se fait plus par la terpy mais par les fonctions P=O. Cela se traduit par une quasi-absence de luminescence due à un transfert d'énergie négligeable de la terpy vers le métal.

Le déplacement de coordination de la terpy au P=O peut également se faire en ajoutant en solution un autre cation métallique. Ainsi, en ajoutant progressivement du Zn (II), nous observons une diminution de la luminescence de l'Eu (III) au profit de celle du Zn (II).

IV. Conclusion

Nous venons de voir tout au long de ce prologue que le site de complexation 2,2';6',2''-terpyridine peut être utilisé à des fins diverses. Il peut en effet intervenir dans :

- le transfert d'information.
- l'élaboration d'édifices multimétalliques.
- la photodétection d'espèces ioniques.

Mais cette terpy ainsi que d'autres oligopyridines peuvent s'avérer être très intéressantes pour l'élaboration de nouveaux matériaux mésomorphes. C'est ce que nous pourrions voir dans les chapitres suivants.

Experimental section

I. Reagents and physical measurements

I. 1. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

The nuclear magnetic resonance spectra were recorded on a Bruker AC 200 instrument at 200.1 MHz for ^1H , ^{13}C , and ^{31}P . Chemical shifts are reported in parts per million (ppm) relative to residual protiated solvent. ^{31}P NMR spectra were recorded with H_3PO_4 (80% in H_2O) as internal reference.

I. 2. Infra-red spectroscopy

FT-IR spectra were recorded at room temperature on an IFS 25 Bruker. Samples were prepared by evaporation of compound (CH_2Cl_2 solution) between KBr plates or by dispersion of sample in anhydrous KBr pellets.

I. 3. UV-Visible spectroscopy

UV-Visible spectra were recorded in fluid phase, at room temperature, on a Kontron Uvikon 933.

I. 4. Fast Atomic Bombardment

Fast atomic bombardment (FAB, positive mode) spectra were recorded on a ZAB-HF-VB apparatus in *m*-nitrobenzylalcohol (*m*-NBA). Argon atoms were used for the bombardment (9 keV).

I. 5. Reagents

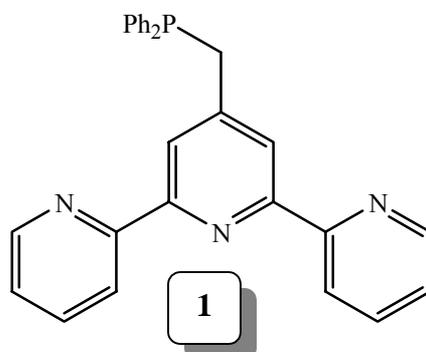
4'-methyl-2,2';6',2''-terpyridine¹, $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{DMSO})\text{Cl}_2]^2$ were prepared and purified according to literature procedures. Bisaldehydes were given by Hoffman-Laroche. All reactions were carried out under dry argon using Schlenk-tube and vacuum-line techniques. Solvent, including diisopropylamine, were dried over suitable reagents and were

¹ Potts K. T., Konwar D., *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 4815. Odobel F., *Transfert d'électrons photoinduits dans les assemblages modulaires de porphyrines.*, Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg.

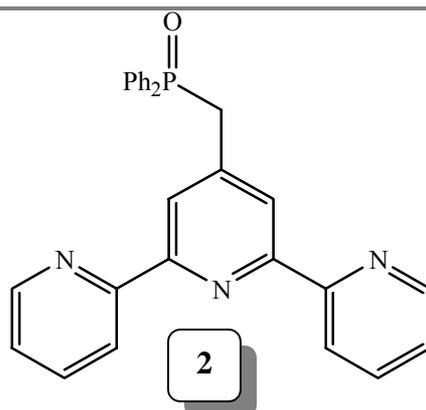
² Grosshenny V., *Synthèse et propriétés de complexes hétéro-polynucléaires pontés par des liaisons triples : études de polymérisation électrogénérée et de transferts intramoléculaires d'énergie ou d'électrons.*, **1996**, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur. Strasbourg

freshly distilled under argon before use (tetrahydrofurane was distilled over sodium-benzophenone, dichloromethane over P₂O₅ and amines over KOH). Solvents used for spectroscopic studies were spectral grade and were fractionally distilled before use.

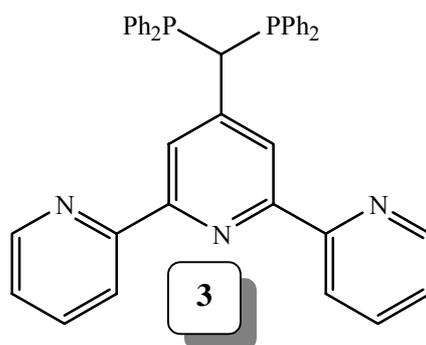
II. Synthesis



4'-methyl-2,2';6',2''-terpyridine-4-(4-methylphenyl)diphenylphosphino (1). In a Schlenk flask charged with an argon inlet, LDA (1.2 equiv.) was first of all prepared, at low temperature (-78°C), by adding dropwise n-BuLi in 20 ml of distilled THF solution of diisopropylamine. The solution was stirred thirty minutes at low temperature before being transferred via canula to a 20 ml distilled THF solution of 4'-methyl-2,2';6',2''-terpyridine (0.3 g, 1.214 mmol). Instantaneous deep red coloration of the solution occurred. The resulting mixture was kept on stirring at -30°C for another two hours before cooling down again (-78°C) the solution. Chlorodiphenylphosphine (0,225 ml, 1 equiv., 1.214 mmol) was then dropwise added to the mixture. Slow discoloration of the solution occurred and stirring was kept on for two hours allowing the temperature to rise to room temperature. Compound 1 was purified by filtration on an argon degassed alumina chromatography column (7 cm), using distilled CH₂Cl₂ as mobile phase. After evaporation of the solvent, 0.4 g of compound 1 was isolated as a white solid (78%). ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 3.6 (s, 2H, CH₂), 7.31, 7.46, 7.62, and 7.78 (4m, 14H, H_{Ph}, H_{4,4''} and H_{5,5''}), 8.28 (d, 2H, ⁵J = 0.9 Hz, H_{3,5'}), 8.55 (d, 2H, ³J = 8Hz, H_{3,3''}), 8.66 (dd, 2H, ³J = 4.6 Hz, ⁵J = 0.9 Hz, H_{6,6''}). ³¹P NMR {¹H} (200 MHz, CDCl₃) δ -8.53.

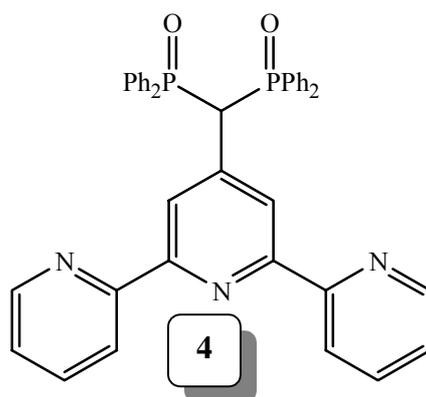


4'-methyl(diphenylphosphinoxy)-2,2';6',2''-terpyridine (2). Compound (1) was dissolved in CH₂Cl₂ (50 ml). The same amount of aqueous solution of NaIO₄ (3 equiv, 0.768 g) was added to solution and mixture was stirred for two hours. Extraction of compound **2** was performed with CH₂Cl₂ (3 x 50 ml). The solution was dried over MgSO₄, evaporated to dryness. Purification was performed by chromatography on alumina using a gradient of CH₂Cl₂/MeOH (100/0 to 99/1) as the mobile phase to afford 0.26g of compound **2** (49%). ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 3.83 (d, 2H, ³J_{HP} = 14 Hz, CH₂), 7.23 (ddd, ³J = 7,3 Hz, ³J = 4,9 Hz, ⁴J = 1.22 Hz, H_{5,5''}), 7.46 and 7.78 (2m, 12H, H_{Ph}, H_{4,4''}), 8.23 (d, 2H, J = 2.12 Hz, H_{3',5'}), 8.51 (d, 2H, ³J = 8Hz, H_{3,3''}), 8.63 (dd, 2H, ³J = 4.9 Hz, H_{6,6''}). ³¹P NMR {¹H} (200 MHz, CDCl₃) δ 29.8. ¹³C NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 37.87 (d, J_{PC} = 65 Hz, P-CH-P), 120.98, 122.30, 122.42, 123.48, 128.33, 128.59, 130.54, 130.72, 130.90, 131.24, 131.49, 131.79, 132.52, 136.49, 141.41 (d, ²J_{PC} = 7.4 Hz, C_{4'}), 148.73, 155.09 (C₂ or C_{2'}), 155.53 (C₂ or C_{2'}).



4'-methyl(bisdiphenylphosphino)-2,2';6',2''-terpyridine (3). In a Schlenk tube, under argon, a lithium diisopropylamide solution (2.22 mmol) was prepared at low temperature (-78°C) by adding butyllithium (2.22 mmol) on diisopropylamine (4 mmol) in 10 ml dry THF. The solution was stirred for 30 minutes. A round-bottomed Schlenck flask equipped with an argon inlet was charged with 0.5 g (2.02 mmol) of 4'-methyl-2,2':6',2''-terpyridine, in 30 ml dry THF. The colourless solution was cooled down to -78°C before adding dropwise the LDA solution via canula. The resulting solution was first stirred at low temperature (-78°C) for 15

minutes, then 1 hour at room temperature to afford a deep-red solution. The mixture was cooled down to -78°C before 0.41 ml chlorodiphenylphosphine (2.22 mmol) were added. The solution instantaneously bleached to pale yellow and the stirring was kept on at room temperature for 1 hour. After evaporation to dryness, the crude product was purified under argon through alumina and eluted with degassed CH_2Cl_2 (200 ml) to afford, after evaporation, a white solid which was characterized as 4'-methyl(bisdiphenylphosphine)-2,2':6',2''-terpyridine (88%). The final product was obtained by repeating the reaction on the monophosphine terpyridine to yield 0.985 g of a white solid (80%). ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) 4.73 (s, 1H, CH), 7.03 (m, 6H, Ph), 7.34 (m, 10H, $\text{H}_{5,5''}$, Ph), 7.5 (m, 6H, Ph), 7.75 (dt, 2H, $^4J = 1.8$ Hz, $^3J = 7.88$ Hz, $\text{H}_{4,4''}$), 8.15 (s, 2H, $\text{H}_{3,5'}$), 8.41 (d, 2H, $^3J = 7.98$ Hz, $\text{H}_{3,3''}$) 8.65 (d, 2H, $^5J = 0.74$ Hz, $\text{H}_{6,6''}$). ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (200 MHz, CDCl_3) δ -3.7 (s). ^{13}C NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 44.27 (t, $J_{\text{PC}} = 27$ Hz, P-CH-P), 121.04, 121.33, 121.97, 122.45, 123.51, 128.05, 128.12, 128.20, 128.45, 128.81, 129.01, 129.27, 130.15, 130.59, 131.63, 134.13 (t, $^2J_{\text{PC}} = 10.8$ Hz, C_4), 138.98, 136.56, 149.06, 149.80, 154.65 (C_2 or C_2'), 156.04 (C_2 or C_2'). Anal. Calc. For $\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{P}_2$ (Mr= 615.66): C, 78.04; H, 5.08; N, 6.83; found: C, 77.87; H, 4.82; N, 6.71.

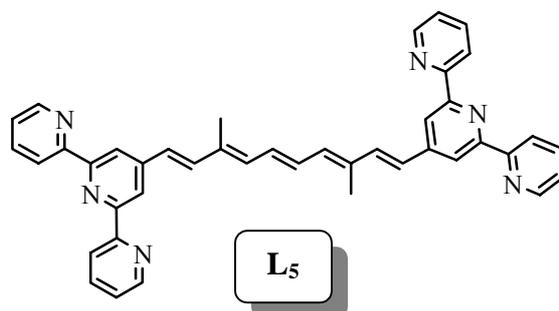


4'-methyl(bisdiphenylphosphineoxide)-2,2';6',2''-terpyridine (4). Without previous purification, compound (3) was dissolved in CH_2Cl_2 (50 ml). The same amount of aqueous solution of NaIO_4 (4 equiv) was added to solution and mixture was stirred for two hours. Extraction of compound 4 was performed with CH_2Cl_2 (3 x 50 ml). The solution was dried over MgSO_4 , evaporated to dryness. Purification was performed by chromatography on alumina using a gradient of $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (100/0 to 99/1) as the mobile phase to afford compound 4 (52%). ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 5.00 (t, 1H, $^{31}J_{\text{HP}} = 14.5$ Hz, CH), 7.10 (m, 6H, H_{Ph} , $\text{H}_{4,4''}$ and $\text{H}_{5,5''}$), 7.22 (m, 8H, H_{Ph} , $\text{H}_{4,4''}$ and $\text{H}_{5,5''}$), 7.72 (m, 6H, H_{Ph} , $\text{H}_{4,4''}$ and $\text{H}_{5,5''}$), 7.9 (m, 4H, H_{Ph} , $\text{H}_{4,4''}$ and $\text{H}_{5,5''}$), 8.29 (s, 2H, $\text{H}_{3,5'}$), 8.35 (d, 2H, $^3J = 8\text{Hz}$, $\text{H}_{3,3''}$), 8.64 (d, 2H, $^3J = 4.5$ Hz, $\text{H}_{6,6''}$). ^{31}P NMR $\{^1\text{H}\}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 29.47. ^{13}C NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 52.51 (t, $J_{\text{PC}} = 53$ Hz, P-CH-P), 120.8, 123.48, 123.59, 123.70, 123.80, 127.82,

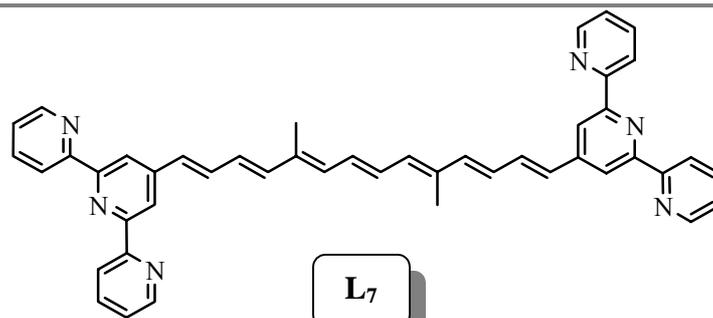
Parties expérimentales du prologue.

128.06, 128.29, 129.76, 130.33, 131.00, 131.23, 131.42, 131.80, 132.40, 136.36, 141.72 (t, $^2J_{PC} = 5.6$ Hz, C_{4'}), 148.85, 154.72 (C₂ or C_{2'}), 155.16 (C₂ or C_{2'}). FAB⁺ *m/z* (nature of the peak, relative intensity) 648.1 ([M+H]⁺, 100). 3414 (s), 3057 (m), 1639 (w), 1617 (w), 15.83 (s), 1563 (s), 1471 (m), 1437 (s), 1405 (s), 1266 (w), 1210 (vs), 1184 (s), 1115 (s), 1073 (w), 993 (w), 923 (w), 802 (m), 728 (s), 695 (s), 657 (w), 620 (w), 600 (m), 514 (m), 409 (w).

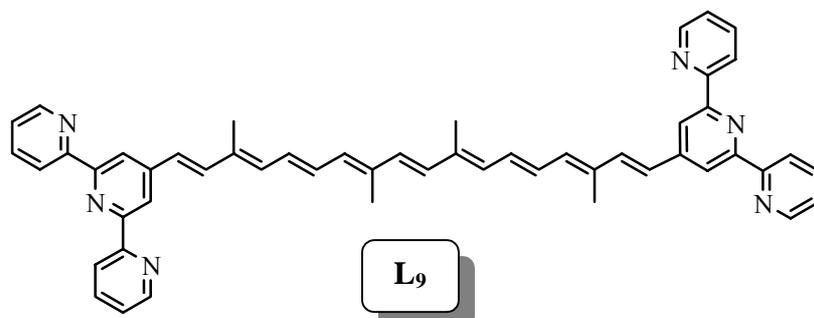
General procedure for the preparation of the ligands Ln. In a Schlenk tube, under argon, a lithium diisopropylamide solution (0.572 mmol, 2.5 equiv) was prepared at low temperature (-78°C) in 10 ml dry THF. The solution was stirred for 30 minutes. A round-bottomed Schlenck flask equipped with an argon inlet was charged with 0.21 g (0.481 mmol, 2.1 equiv.) of compound **2**, in 10 ml dry THF. The colourless solution was cooled down to -78°C before adding dropwise the LDA solution via canula. The resulting solution was first stirred at low temperature (-78°C) for 15 minutes, then two hours at room temperature to afford a deep-red solution. The mixture was cooled down to -78°C before one equivalent of bisaldehyde was added. The mixture was stirred for two days before centrifugation of resulting precipitate. The solid was washed with THF (10 ml) then with CH₂Cl₂/pentane (2 x 10 ml).



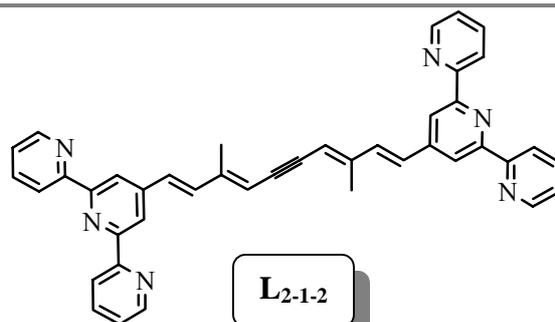
Ligand L₅. The reaction afforded 0.14 g of a bright yellow solid (98%). ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 2.10 (s, 6H, Me), 6.50 (m, 2H, H_{vinyl}), 6.76 (m, 2H, H_{vinyl}), 7.07 (AB quartet, 4H, $J_{AB} = 15$ Hz, $\Delta\nu = 120.4$ Hz, H_{vinyl}), 7.40 (m, 6H, H_{5,5''} and H_{vinyl}), 7.90 (m, 4H, H_{4,4''}), 8.50 (s, 4H, H_{3,3''}), 8.64 (d, 4H, $^3J = 7.9$ Hz, H_{3,3''}), 8.73 (dd, 4H, $^3J = 4.8$ Hz, $^4J = 1$ Hz, H_{6,6''}). FAB⁺ *m/z* (nature of the peak, relative intensity) 623.2 ([M+H]⁺, 100). UV-vis (CH₂Cl₂ / trifluoroacetic acid 0.01 M) λ_{max} nm (ϵ M⁻¹cm⁻¹) 285 (7200), 331 (15600), 483 (12200), 505 (12300). Anal. Calc. for C₄₂H₃₄N₆: C, 81.00; H, 5.5; N, 13.49. Found: C, 80.89; H, 5.36; N, 13.37.



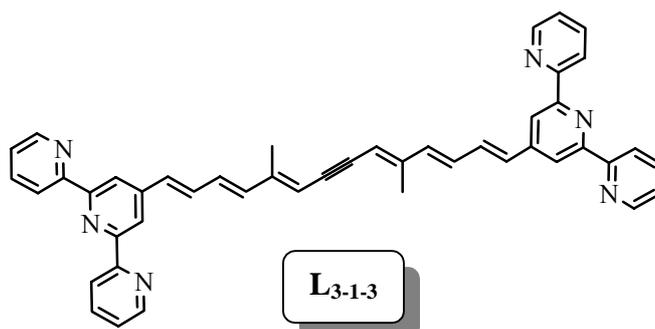
Ligand L₇. The reaction afforded 0.11 g of a bright orange solid (71%). ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 2.00 (s, 6H, Me), 6.57 (m, 10H, H_{vinyl}), 7.35 (m, 6H, H_{5,5''} and H_{vinyl}), 7.87 (t, 4H, ³J = 8 Hz, H_{4,4''}), 8.46 (s, 4H, H_{3,5'}), 8.63 (d, 4H, ³J = 7.9 Hz, H_{3,3''}), 8.73 (d, 4H, ³J = 4.8 Hz, H_{6,6''}). FAB⁺ *m/z* (nature of the peak, relative intensity) 675.3 ([M+H]⁺, 100). UV-vis (CH₂Cl₂ / trifluoroacetic acid 0.01 M) λ_{max} nm (ε M⁻¹cm⁻¹) 287 (4900), 319 (6500), 532 (9430). Anal. Calc. for C₄₆H₃₈N₆: C, 81.87; H, 5.67; N, 12.45. Found: C, 81.52; H, 5.38; N, 12.13.



Ligand L₉. The reaction afforded 0.17 g of a red solid (94%). ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 2.02 (s, 6H, Me), 2.07 (s, 6H, Me), 6.46 (m, 6H, H_{vinyl}), 6.70 (m, 6H, H_{vinyl}), 7.36 (m, 6H, H_{5,5''} and H_{vinyl}), 7.87 (dt, 4H, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, H_{4,4''}), 8.50 (s, 4H, H_{3,5'}), 8.64 (d, 4H, ³J = 7.9 Hz, H_{3,3''}), 8.72 (d, 4H, ³J = 4.3 Hz, H_{6,6''}). FAB⁺ *m/z* (nature of the peak, relative intensity) 755.3 ([M+H]⁺, 100). UV-vis (CH₂Cl₂ / trifluoroacetic acid 0.01 M) λ_{max} nm (ε M⁻¹cm⁻¹) 285 (15100), 319 (14000), 428 (sh, 5500), 540 (sh, 5200). Anal. Calc. for C₅₂H₄₆N₆: C, 82.73; H, 6.14; N, 11.13. Found: C, 82.51; H, 5.98; N, 10.89.



Ligand L₂₋₁₋₂. The reaction afforded 0.04 g of a beige solid (30%). ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 2.24 (s, 6H, Me), 6.03 (s, 2H, H_{vinyl}), 7.10 (AB quartet, 4H, $J_{AB} = 16$ Hz, $\Delta\nu = 100.4$ Hz, H_{vinyl}), 7.34 (m, 4H, H_{5,5''}), 7.87 (dt, 4H, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, H_{4,4''}), 8.51 (s, 4H, H_{3,5'}), 8.64 (d, 4H, $^3J = 8$ Hz, H_{3,3''}), 8.73 (d, 4H, $^3J = 4.7$ Hz, H_{6,6''}). FAB⁺ *m/z* (nature of the peak, relative intensity) 621.3 ([M+H]⁺, 100). UV-vis (CH₂Cl₂ / trifluoroacetic acid 0.01 M) λ_{max} nm (ϵ M⁻¹cm⁻¹) 283 (16100), 324 (18900), 439 (19400). Anal. Calc. for C₄₆H₃₆N₆: C, 82.11; H, 5.39; N, 12.49. Found: C, 81.97; H, 5.10; N, 12.22.

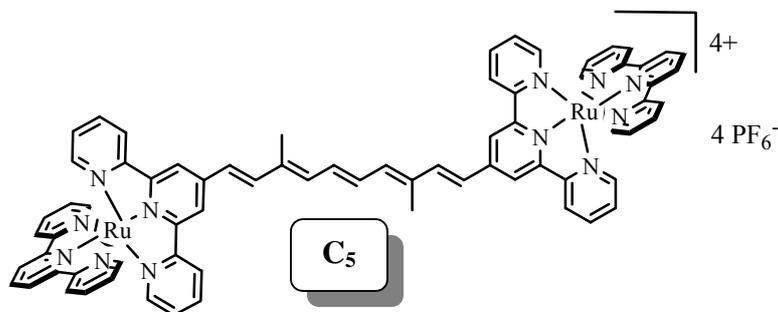


Ligand L₃₋₁₋₃. The reaction afforded 0.05 g of an orange solid (37%). ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 2.16 (s, 6H, Me), 5.86 (s, 2H, H_{vinyl}), 6.60 (d, 4H, $^3J = 5.1$ Hz, H_{vinyl}), 7.06 (AB quartet, 4H, $J_{AB} = 15.4$ Hz, $\Delta\nu = 114.4$ Hz, H_{vinyl}), 7.35 (m, 4H, H_{5,5''}), 7.87 (dt, 4H, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, H_{4,4''}), 8.47 (s, 4H, H_{3,5'}), 8.60 (d, 4H, $^3J = 8$ Hz, H_{3,3''}), 8.73 (d, 4H, $^3J = 4$ Hz, H_{6,6''}). FAB⁺ *m/z* (nature of the peak, relative intensity) 673.3 ([M+H]⁺, 100). UV-vis (CH₂Cl₂ / trifluoroacetic acid 0.01 M) λ_{max} nm (ϵ M⁻¹cm⁻¹) 285 (12600), 323 (13900), 483 (20600). Anal. Calc. for C₄₂H₃₂N₆: C, 81.26; H, 5.19; N, 13.53. Found: C, 81.13; H, 5.02; N, 13.32.

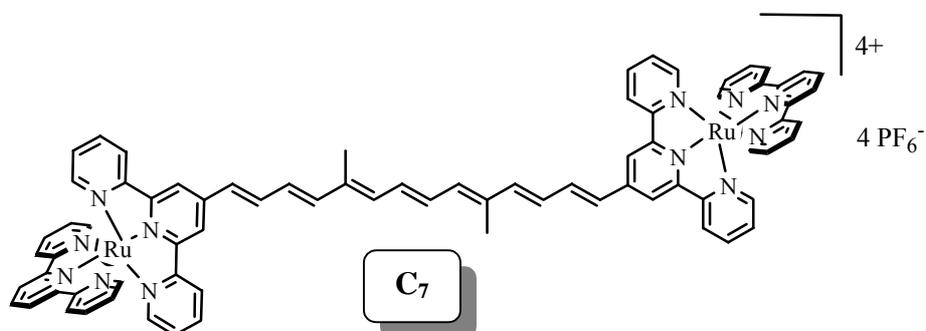
General procedure for the preparation of the complexes Cn. A round-bottomed Schlenk flask equipped with an argon inlet was charged with [Ru(terpy)(DMSO)Cl₂] (2.2 equiv.) and AgBF₄ (4.6 equiv.) in 10 ml of degassed MeOH. The mixture was refluxed for six hours. After cooling down to room temperature, the solution was transferred via canula to a suspension of ditopic ligand (1 equiv.) in degassed MeOH (20 ml). The mixture was refluxed

Parties expérimentales du prologue.

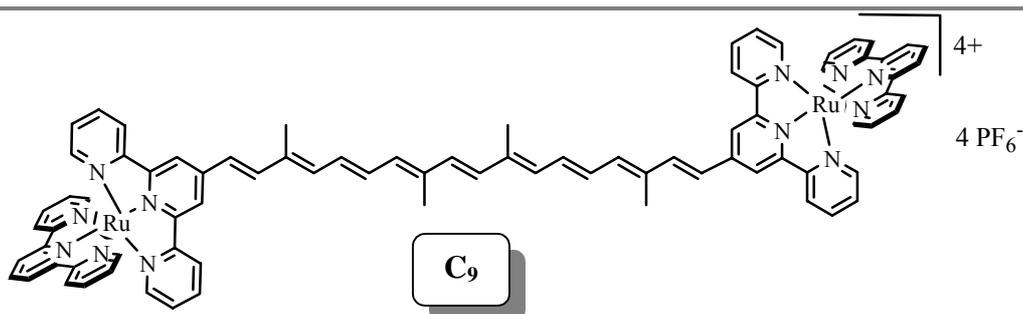
for 3-4 days. Insoluble materials were filtered off and aqueous solution (5 ml) of KPF_6 (6 equiv.) was added to the solution. After evaporation of MeOH, dinuclear complexes were centrifuged and washed with water (2 x 10 ml) and ether (10 ml). Purification was performed by chromatography on silica gel using MeCN/ H_2O / KNO_3 sat.(50 / 15 / 1) as the mobile phase. Ion exchange from NO_3^- to PF_6^- was performed as previously described.



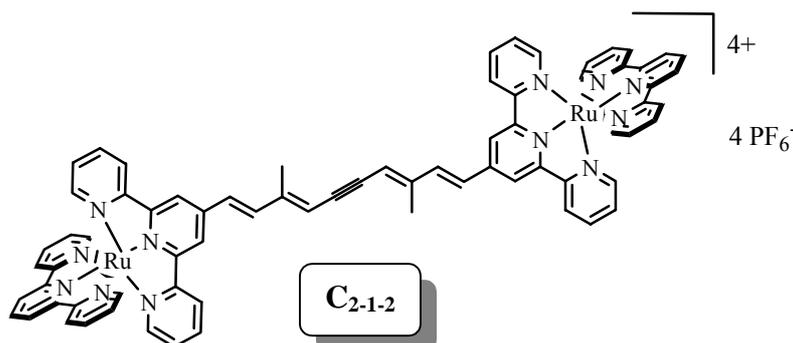
Complex C₅. The complex was isolated as red solid (5%). ^1H NMR (200 MHz, CD_3CN) δ 2.1 (s, 6H, 2 Me), 6.85 (m, 2H, H_{vinyl}), 7.29 (m, 10H, H_{vinyl} , $\text{H}_{5,5''}$, $\text{H}_{5,5''}$: terminal terpy), 7.32 (d, 4H, $^3J = 4.9$ Hz, $\text{H}_{6,6''}$: terminal terpy), 7.4 (d, 4H, $^3J = 4.5$ Hz, $\text{H}_{6,6''}$), 7.83 (d, 4H, $J_{AB} = 16$ Hz, H_{vinyl}), 7.9 (m, 8H, $\text{H}_{4,4''}$, $\text{H}_{4,4''}$: terminal terpy), 8.49 (m, 10H, $\text{H}_{3,3''}$, $\text{H}_{3,3''}$: terminal terpy, $\text{H}_{4'}$: terminal terpy), 8.75 (d, 4H, $^3J = 8.1$ Hz, $\text{H}_{3,5'}$: terminal terpy), 8.84 (s, 4H, $\text{H}_{3,5'}$). FAB⁺ m/z (nature of the peak) 1727.2 ($[\text{M}-\text{PF}_6]^+$), 1582.2 ($[\text{M}-2 \text{PF}_6]^{2+}$), 1437.2 ($[\text{M}-3\text{PF}_6]^{3+}$). UV-vis (acetone) λ_{max} nm ($\epsilon \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 430 (39400), 531 (71100).



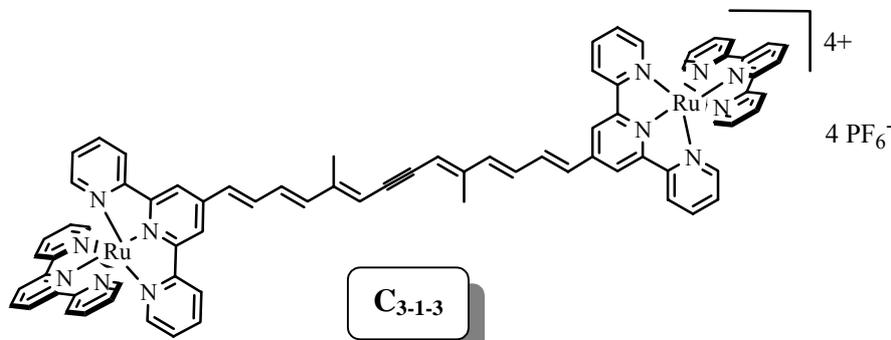
Complex C₇. The complex was isolated as violet solid (4%). FAB⁺ m/z (nature of the peak) 1779.0 ($[\text{M}-\text{PF}_6]^+$), 1634.0 ($[\text{M}-2 \text{PF}_6]^+$), 1489.0 ($[\text{M}-3\text{PF}_6]^+$), 1344.1 ($[\text{M}-4\text{PF}_6]^+$). UV-vis (acetone) λ_{max} nm ($\epsilon \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 453 (31600), 534 (55100), 567 (53100).



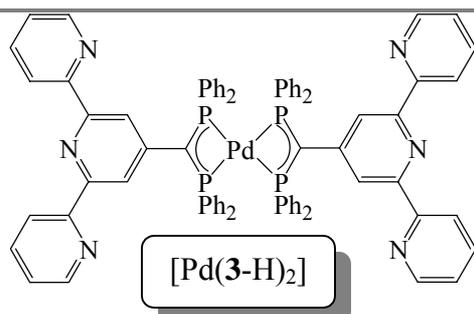
Complex C₉. The complex was isolated as deep-violet solid (14%). ¹H NMR (200 MHz, CD₃CN) δ 2.00 (s, 6H, 2Me), 2.10 (s, 6H, 2 Me), 6.70 (m, 10H, H_{vinyl}), 7.15 (m, 8H, H_{vinyl}, H_{5,5'}, H_{5,5'}: terminal terpy), 7.31 (d, 4H, ³J = 4.7 Hz, H_{6,6'}: terminal terpy), 7.4 (d, 4H, ³J = 4.8 Hz, H_{6,6'}), 7.79 (d, 4H, J_{AB} = 16.5 Hz, H_{vinyl}), 7.91 (m, 8H, H_{4,4'}, H_{4,4'}: terminal terpy), 8.45 (m, 10H, H_{3,3'}, H_{3,3'}: terminal terpy, H₄: terminal terpy), 8.74 (d, 4H, ³J = 8.1 Hz, H_{3,5'}: terminal terpy), 8.78 (s, 4H, H_{3,5'}). FAB⁺ *m/z* (nature of the peak) 1859.3 ([M-PF₆]⁺), 1714.3 ([M-2 PF₆]⁺), 1569.3 ([M-3PF₆]⁺), 1424.3 ([M-4PF₆]⁺). UV-vis (acetone) λ_{max} nm (ε M⁻¹cm⁻¹) 471 (33200), 547 (57300), 584 (56800).



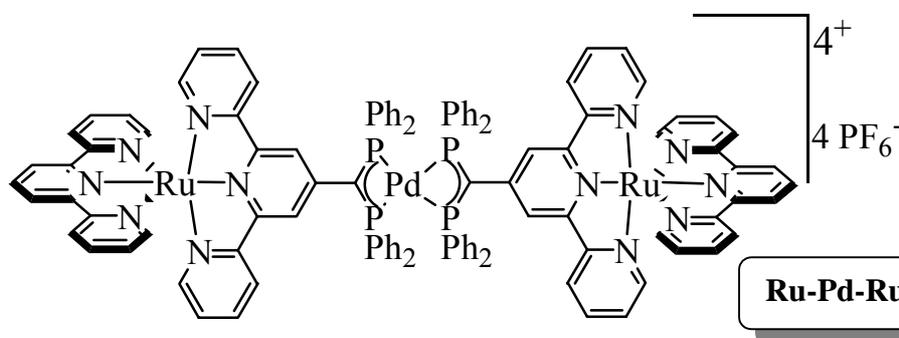
Complex C₂₋₁₋₂. The complex was isolated as red solid (7%). FAB⁺ *m/z* (nature of the peak) 1725.4 ([M-PF₆]⁺), 1580.4 ([M-2 PF₆]⁺), 1435.2 ([M-3PF₆]⁺), 1290.3 ([M-4PF₆]⁺). UV-vis (acetone) λ_{max} nm (ε M⁻¹cm⁻¹) 411 (54700), 516 (95800).



Complex C₃₋₁₋₃. The complex was isolated as red solid (9%). FAB⁺ *m/z* (nature of the peak) 1777.1 ([M-PF₆]⁺), 1632.1 ([M-2 PF₆]⁺), 1487.2 ([M-3PF₆]⁺), 1342.5 ([M-4PF₆]⁺). UV-vis (acetone) λ_{max} nm (ε M⁻¹cm⁻¹) 433 (66900), 525 (117700).



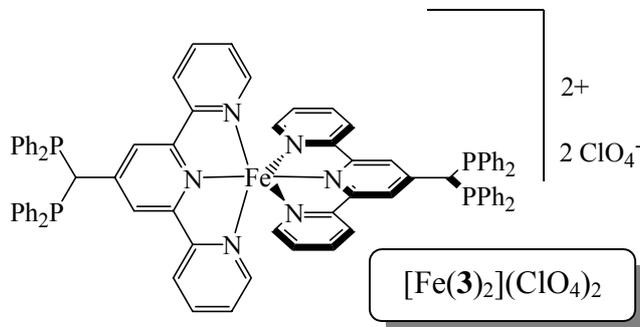
Complex [Pd(3-H)₂]. A Schlenk tube equipped with an argon inlet was charged with 0.38 g (0.617 mmol) of compound **3**, dry THF (30 ml). After complete dissolving of ligand, 9.4 10⁻² g (0.309 mmol) of Pd(acac)₂ were added to solution which turned to orange a few minutes later. After one hour stirring, the solution was concentrated to ca. 15 ml and stirred overnight. The resulting precipitate was filtered under argon, washed with 5 ml degassed hexane and dried under vacuum to yield 0.228 g of a bright-yellow solid (55%). ¹H NMR (200 Mz, CD₂Cl₂) δ 7.12 (m, 10H, H_{arom}), 7.32 (m, 4H, H_{5,5''}, H_{arom}) 7.5 (m, 8H, H_{arom}) 7.65 (m, 4H, H_{3,5'}, H_{4,4''}) 8.25 (d, 2H, ³J = 8 Hz, H_{3,3''}), 8.45 (d, 2H, ³J = 4.6 Hz, H_{6,6''}). ³¹P{¹H} NMR (200 MHz, CD₂Cl₂) δ -29.92. ³¹P{¹H} NMR (200 MHz, solid state) δ -27.3. FAB⁺ *m/z* (nature of the peak, relative intensity) 1335.0 ([M+H]⁺, 100). UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} nm (ε M⁻¹cm⁻¹) 407 (43450), 333 (56600), 294 (71000), 269 (64650); Anal. Calc. For C₈₀H₆₀N₆P₄Pd: C, 71.94; H, 4.53; N, 6.29; found: C, 71.85; H, 4.47; N, 6.17.



Complex Ru-Pd-Ru. A stirred solution of 4.77 10⁻² g (0.099 mmol) [Ru(terpy)(DMSO)Cl₂] and 4 10⁻² g (0.206 mmol) AgBF₄ in argon degassed MeOH (20 ml) was heated at 80°C for 15 hours. After cooling down to room temperature, the deep-red solution was filtered over cotton-wool and quantitatively transferred via canula to a MeOH (50 ml) suspension of the complex [Pd(3-H)₂] (6 10⁻² g, 0.045 mmol). After 24 hours heating at 80°C the orange solution turned to deep-red. After removing insoluble materials and half evaporation of solvent, 5 10⁻² g KPF₆ (0.27 mmol) in 10 ml water was added. Slow evaporation of MeOH led to the precipitation of a deep-red solid, which was collected by centrifugation and washed with water. Recrystallisation from MeCN/water gave 3 10⁻² g of the red complex (26%).

Parties expérimentales du prologue.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (200 MHz, CD_3CN) δ -10.6. MALDI-TOF m/z 2439.4 $[\text{M-PF}_6]^+$, 2294.9 $[\text{M-2PF}_6]^+$. UV-vis (CH_3CN) λ_{max} nm (ϵ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 482 (43000), 308 (91800), 274 (91500). Anal. Calc. For $\text{C}_{110}\text{H}_{82}\text{N}_{12}\text{P}_8\text{PdRu}_2\text{F}_{24}\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$: C, 51.35; H, 3.33; N, 7.35; found: C, 51.57; H, 3.48; N, 7.53.



Complex $[\text{Fe}(\mathbf{3})_2](\text{ClO}_4)_2$. A Schlenk tube equipped with an argon inlet was charged with 0.156 g (0.253 mmol) of compound **3** and degassed $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (10 ml v/v). After complete dissolving of ligand, 0.055 g (0.152 mmol) of $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were added to solution. An instantaneous colour change from pale yellow to deep-violet was observed. This solution was stirred 2 hours at room temperature. Addition of degassed Et_2O afforded precipitation of a solid which was collected by filtration, washed with 50 ml degassed Et_2O and dried under vacuum to yield 0.2 g of a violet solid (88%). ^1H NMR (200 Mz, CDCl_3) 5.7 (s, 1H, CH), 6.11 (d, 2H, $\text{H}_{6,6''}$), 6.88 (t, 2H, $\text{H}_{5,5''}$), 7.15 (m, 11H, H_{arom} , $\text{H}_{4,4''}$), 7.8 (m, 11H, H_{arom}), 8.35 (d, 2H, $^3J = 7.7$ Hz, $\text{H}_{3,3''}$), 8.67 (s, 2H, $\text{H}_{3',5'}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 3.2. FAB $^+$ m/z (m-NBA): 1386 $[\text{M-ClO}_4^-]$, 1285 $[\text{M-2ClO}_4^-]$. UV-vis (CH_3CN) λ_{max} nm (ϵ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 562 (20450), 321 (47800), 277 (65950);. Anal. Calc. For $\text{C}_{80}\text{H}_{62}\text{N}_6\text{P}_4\text{FeCl}_2\text{O}_8$: C, 64.66; H, 4.21; N, 5.66; found: C, 64.56; H, 4.15; N, 5.39.

Données cristallographiques du complexe [Pd(3-H)₂]

Formula	Pd(C ₄₀ N ₃ P ₂ H ₃₀)
F. W	1335.62
Temp (K)	293
Cryst. Syst.	Monoclinic
Space group	P21/n
Z	2
a (Å), b (Å), c (Å)	11.477(4), 25.327(9), 11.595(5)
α (°), β (°), γ (°)	90.00, 98.54(4), 90.00
volume (Å ³)	3333.1(22)
Crystal Description	prismatic
Crystal Colour	yellow
Crystal Size (mm)	0.2 / 0.075 / 0.050
Density (calculated)	1.331
F 000	1376
Absorpt. Coefficient (μ)	0.425
Absorpt. Correction	none
Diffn. Radiation Wavelength	0.71073
Diffn. Radiation Type	MoKα graphite monochromated
Diffn. Measurement Device	Nonius kappaCCD diffractometer
Diffn. Reflns. Number	27387
Theta Range for Data Collection	1.95 to 26.76°
Index Range	-14 ≤ h ≤ 12, -32 ≤ k ≤ 32, -14 ≤ l ≤ 14
Independent Reflections	6772 [R(int) = 0.0690]
Refinement Method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / Restraints / Parameters	6768 / 0 / 412
Goodness-of-fit on F ²	1.068
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0705, wR2 = 0.1194
R indices (all data)	R1 = 0.1328, wR2 = 0.1423
Largest diff. Peak and hole	0.486 and -0.535 e.Å ⁻³

Chapitre 1 : Introduction aux Matériaux Mésogènes

I. Les états fondamentaux de la matière

I. 1. Historique

C'est au poète et philosophe grec Démocrite¹ (460-360 av. J.C.) que nous devons les premières théories atomistiques. C'est cependant Lucrèce (98-55 av. J.-C.) qui développa les premières réflexions sur la relation entre les états de la matière et ces théories atomistiques sus nommées. Selon lui, en effet, les solides doivent leur cohésion aux aspérités des atomes qui leur permet de s'entrelacer et de former des corps durs. A contrario, les liquides sont formés de corpuscules lisses qui ne peuvent se maintenir réunis et roulent aisément les uns par rapport aux autres, d'où leur fluidité.

Il faudra ensuite attendre quinze siècles avant la mise en évidence de l'état gazeux de la matière par le médecin et chimiste flamand Jean-Baptiste Van Helmont (1577-1644). Nous lui devons également le mot « gaz », qui tire son origine du mot latin « *chaos* » signifiant indéterminé, non structuré. Ce sont en effet ses travaux sur le gaz carbonique, qu'il nomma à l'époque « gaz Sylvestre », qui mirent un terme à la croyance selon laquelle la seule entité insaisissable existante était : « l'air ». Avant lui, un concept prédominait : les gaz n'étaient pas individualisés. Tout était confondu et rassemblé sous ce terme bien commode.

Toutes ces idées, dans l'état actuel d'avancement de nos connaissances, peuvent nous sembler bien primitives, voire cocasses. Mais elles constituent une base de départ pour construire le propos de cette introduction : à savoir, la matière et les différents états qu'elle peut revêtir.

I. 2. Les principaux états fondamentaux de la matière²

Afin de pouvoir définir succinctement et simplement ces notions, il convenait de trouver, à titre d'exemple, un corps simple traité dans tous les manuels de chimie : l'eau. Sous quelles formes physiques pouvons-nous trouver l'eau ? Cette simple question, aujourd'hui, peut nous sembler triviale. Toute personne sensée répondra sans hésiter : en dessous de 0°C,

¹ Vidal B., *Histoire de la chimie*, 2^{ème} édition, 1998, Que sais-je ?, Presses Universitaires de France, Paris.

² Huheey J. E., Keiter E. A., Keiter R. L., *Chimie Inorganique*, Traduit de l'anglais par Pousse A. et Fischer J., 1996, Ed De Boeck & Larcier s.a.

elle sera sous forme de glace, au-delà de 100°C, nous la trouverons sous forme de gaz et entre ces deux températures limites, elle se trouvera sous sa forme la plus répandue, à savoir un liquide. Suite à ces observations sur ce composé qui nous est très familier, il n'est pas déraisonnable de généraliser. En effet, dans la nature, à une température et une pression atmosphérique données, toute substance se trouve dans l'un des trois états fondamentaux de la matière ; les états solide cristallin (nous pouvons dans certains en observer plusieurs), liquide isotrope ou gazeux. Ces états sont également appelés *phases*. En faisant varier l'un ou l'autre de ces paramètres, une substance pourra passer d'une phase à une autre : ce sont les *transitions de phase*. Il convient donc en tout premier lieu de définir de façon précise ces états fondamentaux.

I. 2. 1. L'état solide cristallin³

Un solide est dit *cristallin* lorsque ses constituants sont complètement ordonnés. Ils ont une position bien spécifique au sein du cristal tridimensionnel. De plus, à cette notion d'ordre positionnel s'ajoute une notion d'ordre en orientation ; tous seront orientés de la même façon. Il est alors possible de définir un motif élémentaire et de le translater dans les trois directions de l'espace pour construire le réseau entier du cristal. La **Figure 1** présente schématiquement ce motif, qui porte également le nom de *maille élémentaire*. Un cristal est donc caractérisé par un ordre total de ses constituants à courte et longue distance. La cohésion d'un cristal est rendue possible par tout un ensemble de forces qui peuvent se combiner. Nous pouvons citer à titre d'exemple les attractions coulombiennes, les liaisons covalentes, les forces de van der waals ou encore les liaisons hydrogène.

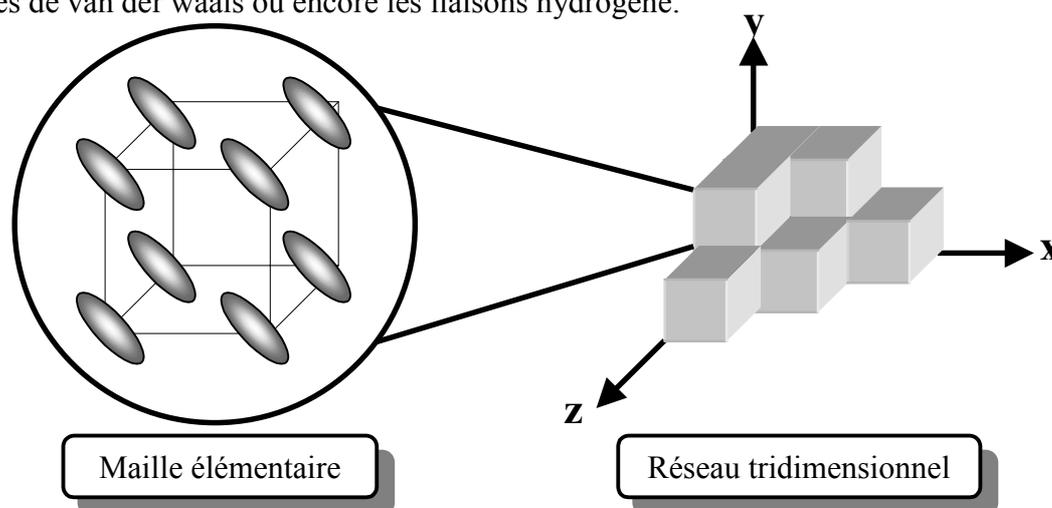


Figure 1 : Représentation schématique d'un solide cristallin.

³ Smart L., Moore E., *Introduction à la chimie du solide*, 1997, Masson, Paris, pour la traduction française.

1. 2. 2. L'état liquide isotrope

Contrairement à l'état solide cristallin, l'état liquide est un état de la matière désorganisé. Il n'existe plus, ou peu, d'ordre en orientation et en position. La notion d'ordre ne subsistera qu'à de très courtes distances en ne concernant qu'une molécule et ses plus proches voisines pour former des îlots ordonnés au sein d'un milieu globalement désordonné (**Figure 2**). Or tout ceci n'est pas figé, et les molécules sont libres de se déplacer. Elles seront plus ou moins en contact, ce qui explique la difficulté à comprimer un liquide. Cette cohésion est principalement due à des forces attractives. Ces interactions ne sont pas assez fortes, ou ne sont pas en nombre suffisant, pour obtenir un solide, mais elles le sont suffisamment pour maintenir les molécules proches les unes des autres. Un liquide possède un volume propre mais pas de forme propre, il est pratiquement incompressible.

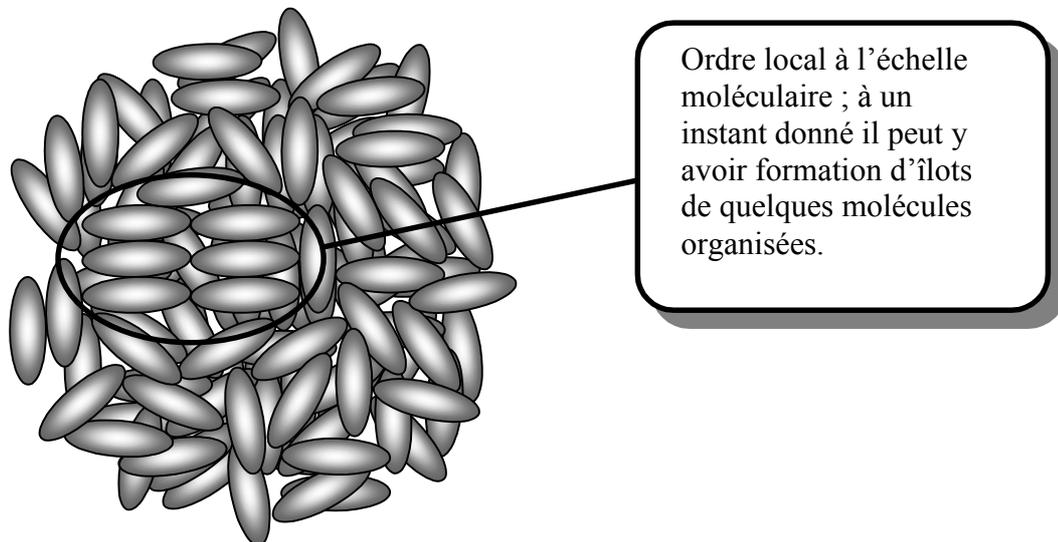


Figure 2 : Représentation schématique d'une phase liquide.

1. 2. 3. L'état gazeux

A l'état gazeux, la notion de désordre sera très proche de celle de l'état liquide isotrope. Ces deux états ne se distinguent que par le degré de mobilité des molécules. En effet, dans un gaz, le mouvement des molécules est beaucoup plus chaotique que dans un liquide. Le degré d'ordre est, par conséquent, beaucoup moins important. Les forces intermoléculaires que nous pouvons rencontrer à l'état liquide subsistent, mais sont trop faibles pour permettre aux molécules de rester proches les unes des autres. Dans un gaz, la distance intermoléculaire moyenne sera beaucoup plus grande que dans un liquide, ce qui explique qu'un gaz pourra être comprimé de façon significative à la différence du liquide. L'état liquide et l'état gazeux peuvent néanmoins être regroupés dans une classe commune qui est celle des *fluides*.

Suite à ce petit tour d'horizon des différents états de la matière, il convient de se poser une question : les choses sont-elles aussi simples que cela ? Nous venons en effet de décrire, dans les grandes lignes, les états de la matière les plus fréquemment rencontrés dans la nature, et le fait de devoir classer une substance dans l'une ou l'autre de ces familles peut nous sembler un peu rigide. N'y aurait-il pas quelques nuances à apporter à cette classification peut-être un peu trop simpliste ? N'existerait-il pas d'autres états de la matière que nous pourrions qualifier d'intermédiaires ?

I. 2. 4. Les états intermédiaires⁴

Considérons à titre d'exemple le « cristal de Bohème » ou le « cristal de Baccarat ». Bien que, par abus de langage, nous utilisions le terme de cristal, ces composés ne sont en rien cristallins. Ce sont des solides dits *amorphes* ou *vitreux*. Les molécules possèdent dans ce cas une position « fixe », mais elles n'auront pas d'ordre particulier dans l'arrangement des différents sites où elles se trouvent, ni même d'ordre en orientation. On peut les considérer comme des liquides figés. En effet, bien qu'ils aient un aspect solide, il s'agit de « liquides » extrêmement visqueux qui peuvent, à des échelles de temps très longues, couler. Il n'est en effet pas rare de le constater en visitant des bâtisses datant de plusieurs siècles : leurs vitres au fil du temps se sont élargies à leur base. Voici donc un premier exemple qui met à mal cette dualité solide-liquide précédemment établie.

Un autre état de la matière, qui ne peut être classé dans aucune de ces familles, est le gel. Dans le cas d'un gel, une partie du solvant peut être immobilisée mécaniquement entre les molécules. Il constitue un système quasi homogène, quasi-solide, contenant principalement du liquide. Ces systèmes sont formés de composés qui peuvent s'enchevêtrer physiquement ou se lier chimiquement pour former un édifice continu tridimensionnel, enfermant le solvant comme dans un filet.

Les cristaux liquides font également partie de ces états intermédiaires.

⁴ Duboc-Chabanon C., Lemerle J., Leroux Y., Talbot J., *Chimie, DEUG Scientifiques, Ecoles de Chimie*, Armand Colin, Paris.

II. L'état cristal liquide

II. 1. Historique⁵

Il peut paraître surprenant d'associer ces deux mots contradictoires, et nous pouvons nous étonner de ce paradoxe. D'un point de vue purement sémantique, nous devons cette alliance de mots au physicien et cristallographe Otto Lehmann (1855-1922) qui fut le premier, en 1889, à introduire le terme de *cristal liquide*.

D'un point de vue purement chimique, comment pouvons-nous, suite aux définitions précédemment données, obtenir un système qui aurait à la fois les propriétés d'un solide cristallin et d'un liquide isotrope ? Afin de bien comprendre ce que sont les cristaux liquides, et quelle est l'organisation de la matière dans ce cas précis, il faut remonter aux premières observations que fit l'ophtalmologiste C. Mettenheimer (1824-1898). Il nota en 1857 le caractère de double réfraction de la myéline, substance fluide et colorée qui entoure les fibres nerveuses. Ce phénomène de biréfringence lui parut surprenant étant donné que seuls les cristaux produisent un tel effet visuel lorsqu'ils sont observés en lumière polarisée.

Ce n'est que trente ans plus tard, avec la découverte du botaniste autrichien Friedrich Reinitzer (1857-1927) sur les cristaux de benzoate de cholestérol, que l'existence de ce nouvel état de la matière fut avérée. Reinitzer remarqua que lorsque ces cristaux étaient chauffés à 145,5°C, ils fondaient pour donner un fluide laiteux qui, lui-même, se transformait en un liquide parfaitement clair à 178,5°C. De plus, il observa que ce processus était réversible lors du refroidissement de l'échantillon.

Reinitzer fit part de sa découverte à Lehmann, qui fut l'un des premiers à construire une platine chauffante qui permettait de suivre, en direct au microscope à lumière polarisée, l'évolution optique des cristaux en température. Lehmann étendit la découverte de Reinitzer à un grand nombre de substances naturelles, que l'on savait déjà extraire et purifier en cette fin de siècle.

Le troisième homme clef de la découverte des cristaux liquides fut Georges Friedel (1865-1933) qui, en 1922⁶ jeta les bases de l'étude des *états mésomorphes de la matière*.

⁵ Kelker H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1988**, 165, 1. Mitov M., *Les Cristaux Liquides*, 1^{ère} édition, **2000**, Que sais-je?, Presses Universitaires de France, Paris.

⁶ G. Friedel, *Ann. Physique*, **1922**, 18, 273.

II. 2. Définition de l'état cristal liquide

L'état cristal liquide est un état de la matière tout à fait particulier. En effet, comme son nom le suggère, il constitue un état intermédiaire entre l'état solide cristallin et l'état liquide isotrope⁷. On peut considérer qu'un cristal liquide est un solide désorganisé ou un liquide ordonné. Mais dans quelle mesure est-il désordonné ou est-il ordonné ? Quelles caractéristiques, du cristal d'une part, et du liquide d'autre part, possède-t-il ?

II. 2. 1. Notion d'ordre et de désordre

Les cristaux liquides peuvent être définis⁸ comme étant des cristaux « désordonnés en position » ou comme des liquides « ordonnés en orientation ». Il faut donc raisonner en terme de degré d'ordre. Nous pouvons ainsi avec la **Figure 3** établir une classification des différents états de la matière en fonction du degré d'ordre.

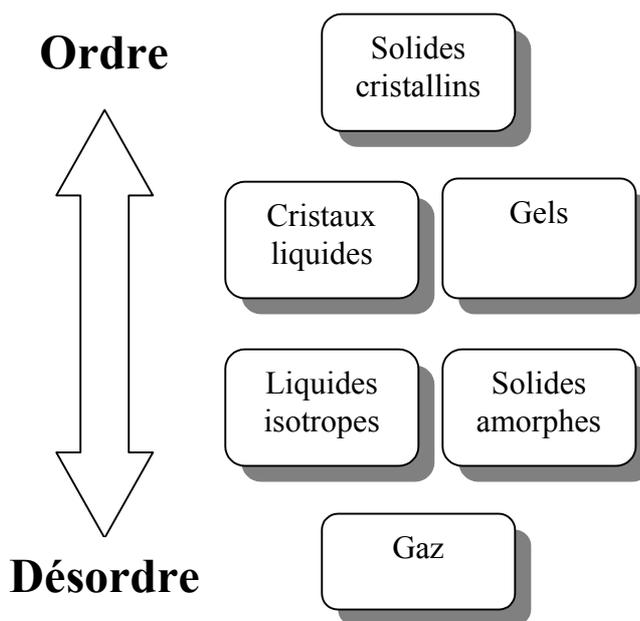


Figure 3 : Classification des différents états de la matière en fonction du degré d'ordre.

À l'état cristal liquide, les molécules sont libres de se déplacer comme à l'état liquide, mais elles possèdent une tendance à s'organiser pour rester orientées selon une direction privilégiée. Toutefois, cet ordre en orientation n'est pas aussi parfait que dans un solide cristallin, et il est donc nécessaire de définir une direction d'orientation moléculaire moyenne, qui est représentée par un vecteur noté \vec{n} . Dans une phase cristal liquide, pour

⁷ Bruce D. W., *Inorganic Materials*, 1996, Seconde édition, Eds D. W. Bruce and D. O'Hare, Wiley, Chichester, U.K.

⁸ Serrano J. L., *Metallomesogens. Synthesis, Properties and applications*, 1995, VCH, New York, U.S.A.

quantifier le degré d'ordre, on peut définir un paramètre d'ordre noté S , dont la formule est la suivante :

$$S = (1/2)\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$$

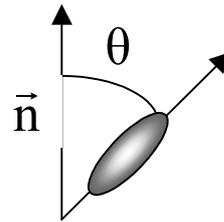


Figure 4 : Paramètre d'ordre S .

Où θ est l'angle formé entre le grand axe d'une molécule et \vec{n} (**Figure 4**).

Ce paramètre d'ordre est une valeur moyenne sur toutes les valeurs possibles de θ , pour toutes les molécules du cristal liquide. Pour un ordre en orientation parfait, c'est-à-dire pour toutes les molécules parfaitement parallèles entre elles (soit $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$), nous obtenons une valeur de S égale à un. Par contre, pour un liquide isotrope où toutes les orientations des molécules sont possibles (soit $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$) la valeur de S est égale à zéro. En résumé, pour $S = 1$ nous aurons un ordre en orientation total, et pour $S = 0$ nous aurons un désordre complet. Dans le cas des cristaux liquides S sera compris entre 0 et 1 : plus S sera proche de 1 et plus la phase liquide cristalline sera ordonnée.

II. 2. 2. Quelques définitions

Un composé qui a les propriétés d'un cristal liquide est dit *mésomorphe*, et il fait preuve de *mésomorphisme*.

Un groupe (d'un édifice moléculaire) est dit *mésogène* lorsqu'il induit des propriétés mésomorphes.

Un matériau mésogène n'est pas forcément mésomorphe.

Un arrangement défini des constituants dans l'état cristal liquide est appelé *phase mésomorphe* ou *mésophase*.

Un composé mésomorphe peut présenter plusieurs mésophases, il fera alors preuve de *polymorphisme*.

La température à laquelle un matériau passe d'une phase solide à une mésophase est appelée *température* ou *point de fusion*. La température de transition entre une mésophase et la phase isotrope liquide est la *température* ou le *point de clarification*.

D'une manière générale, un matériau cristal-liquide ou mésomorphe possède deux parties antagonistes, qui peuvent être à titre d'exemple, des parties flexibles-rigides, hydrophiles-hydrophobes...

III. 2. 3. Classification des cristaux liquides

Les cristaux liquides sont traditionnellement répartis en deux grandes familles. Le moyen de savoir dans laquelle de ces familles nous devons classer un matériau mésomorphe consiste à définir le mode de destruction de l'ordre observé à l'état solide cristallin :

- Dans le cas des cristaux liquides *thermotropes*, la chaleur que nous appliquons au système permet d'introduire de l'entropie dans le système et ainsi de passer d'une phase solide à une mésophase, puis à une phase isotrope.
- Le deuxième cas fréquemment rencontré est celui des cristaux liquides *lyotropes*, où l'ordre observé dans le solide est perturbé par l'action d'un solvant. La température peut parfois avoir un effet sur les transitions de phase mais seulement en association avec l'action d'un solvant. Nous parlerons alors de cristaux liquides *amphotropes*.

III. Les cristaux liquides thermotropes

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que la cohésion d'une structure cristalline était assurée par tout un ensemble de forces plus ou moins faibles. Or, si les molécules de ce cristal sont fortement anisotropes, alors cette anisotropie est répercutée au niveau des forces de cohésion maintenant l'ordre dans le cristal. Par conséquent, lors d'un processus d'élévation de température, ces forces peuvent diminuer plus rapidement dans certains plans moléculaires ou certaines directions que dans d'autres. Il en résulte des phases possédant un degré d'ordre intermédiaire entre l'ordre parfait du cristal et le désordre de la phase isotrope, ce seront les mésophases. La forme et la structure chimique de ces molécules auront donc une importance capitale sur la symétrie des mésophases.

III. 1. Forme de la molécule

Pour les thermotropes, il existe trois grandes familles de composés qui dépendent directement de la forme des molécules ; les calamitiques, les discotiques et les phasmidiques.

III. 1. 1. Les structures calamitiques

Dans le cas de composés calamitiques, la forme des molécules est globalement allongée. Nous pouvons les considérer comme des cylindres, avec une forte anisotropie

structurale. Dans ce cas, comme indiqué dans la **Figure 5-a**, la composante axiale est beaucoup plus grande que la composante radiale.

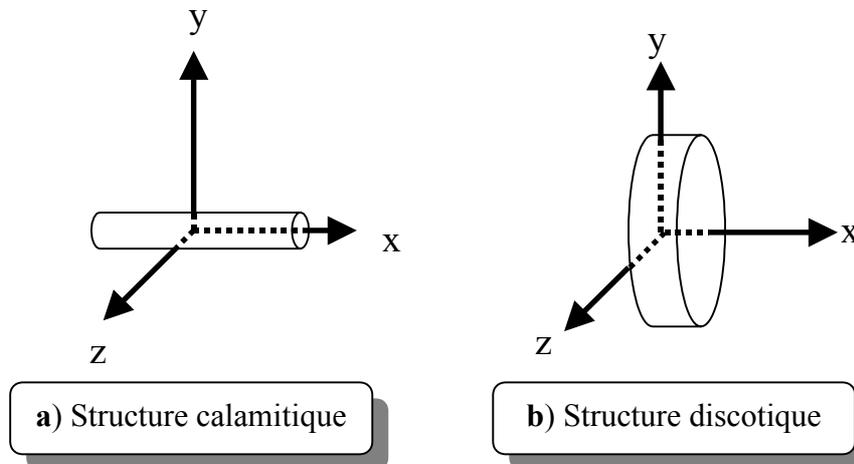
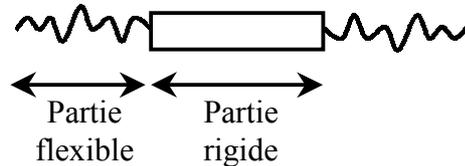


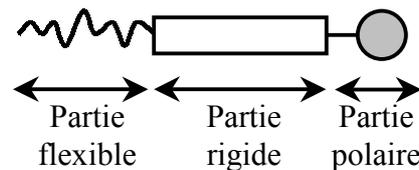
Figure 5 : Anisotropie structurale de composés a) calamitiques et b) discotiques.

Pour qu'un composé calamitique puisse faire preuve de mésomorphisme, le seul fait que la molécule soit en forme de baguette n'est pas suffisant. Il faut en effet pouvoir trouver, lors de la synthèse, un certain compromis entre des parties rigides, des parties flexibles et des parties polaires de la molécule. Ainsi, la plupart des matériaux calamitiques mésomorphes peuvent être schématisés de la façon suivante :

- Structure moléculaire symétrique :



- Structure moléculaire dissymétrique :



III. 1. 2. Les structures discotiques

Dans le cas de composés discotiques, les molécules ont, comme leur nom le suggère, la forme d'un disque. Nous pouvons, comme dans le cas des calamitiques, les considérer comme des cylindres, avec également une forte anisotropie structurale. En revanche, comme nous pouvons le constater sur la **Figure 5-b**, la composante radiale sera beaucoup plus grande que l'axiale.

Là encore, pour que le matériau soit mésogène, la structure moléculaire joue un rôle très important. En effet, comme nous pouvons le voir sur la **Figure 6**, la plupart du

temps, la structure moléculaire est constituée d'une partie centrale rigide entourée de parties flexibles.

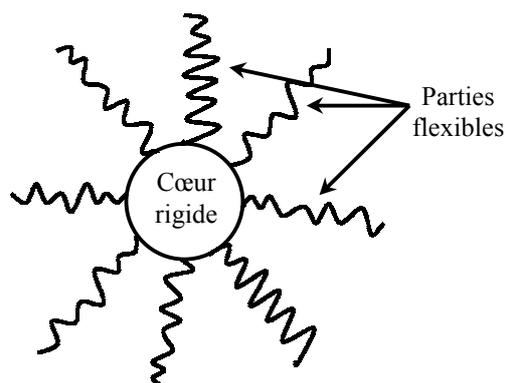


Figure 6 : Structure d'un composé discotique.

III. 1. 3. Les structures phasmidiques ou polycaténaires

Suite à la description des structures calamitiques et discotiques qui génèrent leurs mésophases respectives, nous pouvons nous demander s'il n'existe pas une structure moléculaire permettant d'obtenir des mésophases à la fois calamitiques et discotiques. Il s'agirait en effet de synthétiser des composés « hybrides » alliant les deux caractéristiques. Ces composés phasmidiques sont constitués d'un cœur rigide allongé ayant à chacune de ses extrémités des demi-disques comportant des parties flexibles. La **Figure 7** montre schématiquement ce type de structure.

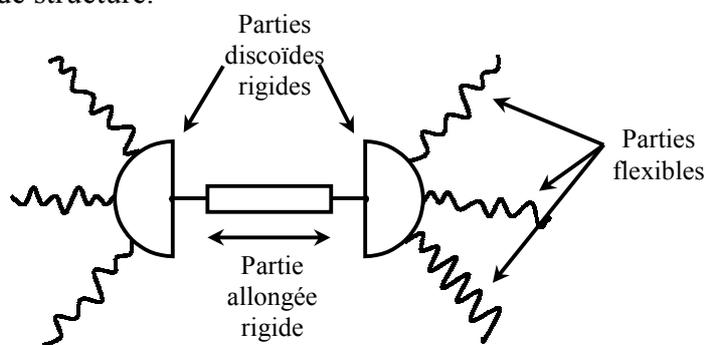


Figure 7 : Structure d'un composé phasmidique.

III. 2. Les structures chimiques

III. 2. 1. Des composés calamitiques

Nous avons pu voir précédemment qu'un composé calamitique pouvait d'une manière générale être décomposé en deux ou trois parties. Il s'agit maintenant de savoir quels sont les constituants chimiques de ces différentes parties (**Figure 8**).

- Les parties flexibles (A) sont généralement formées de chaînes alkyle, alkoxy ou fluorées.
- La partie rigide est la plupart du temps constituée de noyaux aromatiques (éventuellement hétérocycliques) reliés par des espaceurs (B). Ces derniers peuvent être, entre autres, une liaison double, triple, une imine, un ester... Les noyaux aromatiques peuvent dans certains cas porter des substituants (D).
- Enfin, les parties polaires (C) que nous pouvons parfois rencontrer dans ce genre de composés sont souvent des halogènes, un cyano ou encore un nitrile.

Quelques exemples de composés calamitiques sont donnés dans la **Figure 9**⁹.

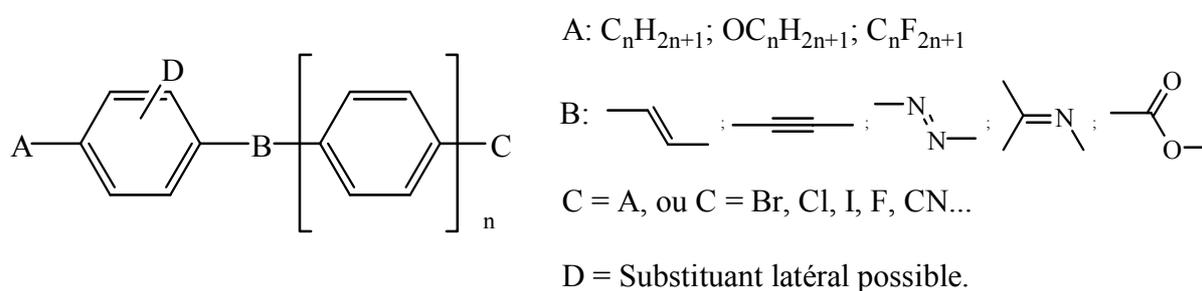


Figure 8 : Constitution chimique de composés calamitiques.

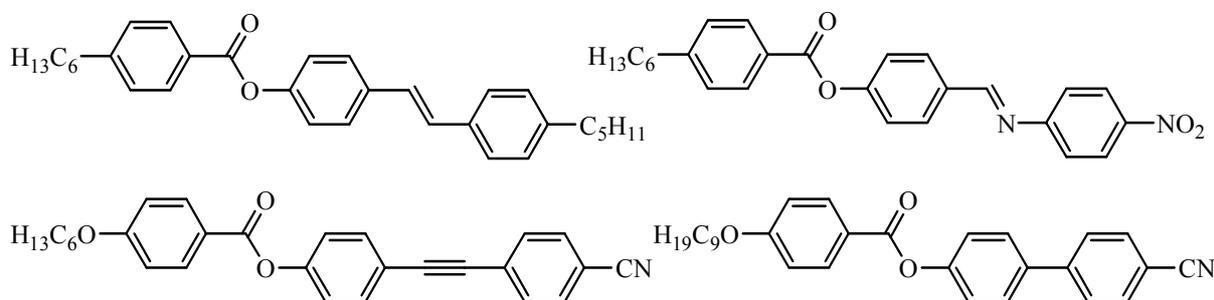


Figure 9 : Quelques exemples de composés calamitiques.

III. 2. 2. Des composés discotiques

Dans le cas de composés discotiques, la structure chimique peut sembler plus simple. La plupart du temps, la partie rigide centrale est constituée d'un ou plusieurs noyaux aromatiques entourés par un certain nombre (qui peut varier de six à huit) de chaînes alkyle ou alkyloxy. La **Figure 10** (composés **A**¹⁰, **B**¹¹ et **C**¹²) présente quelques exemples représentatifs de composés discotiques.

⁹ Nguyen H. T., *J. Chim. Phys.*, **1983**, 80, 137 et références citées.

¹⁰ Chandrasekhar S., *Pramana*, **1977**, 9, 471.

¹¹ Billard J., Dubois J. C., Nguyen H. T., Zann A., *Nouv. J. Chim.*, **1978**, 2, 535.

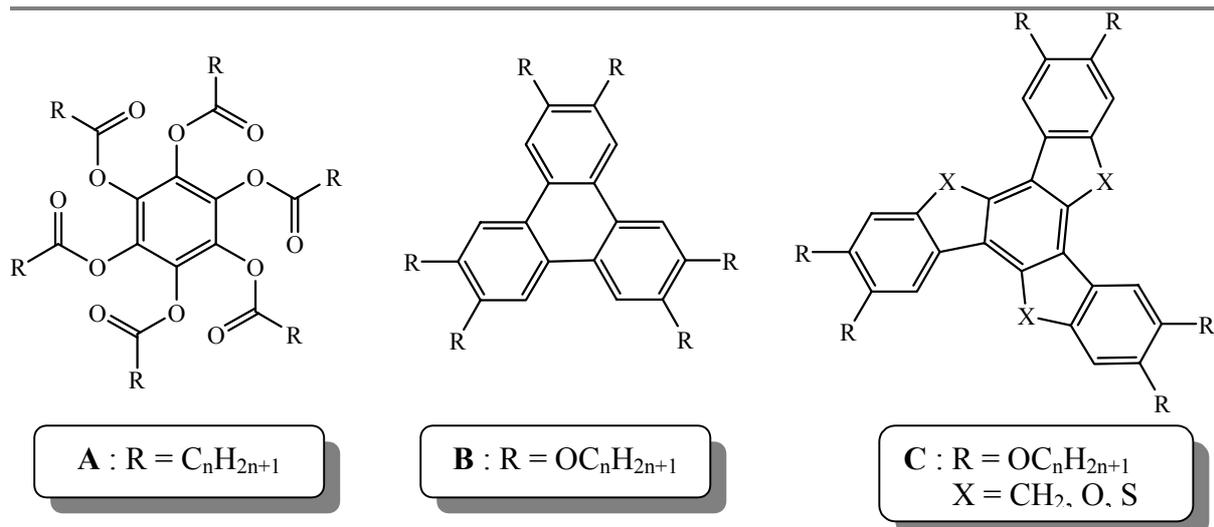


Figure 10 : Quelques exemples de composés discotiques.

III. 2. 3. Des composés phasmidiques ou polycaténaires

Dans cette classe de composés, que nous pouvons qualifier d'intermédiaire entre les calamitiques et les discotiques, l'entretoise centrale rigide est constituée de trois noyaux aromatiques connectés entre eux par des espaceurs semblables aux calamitiques. En ce qui concerne les deux parties discoïdes qui se trouvent aux extrémités, elles sont constituées d'un noyau aromatique poly-substitué par des chaînes paraffiniques. Il faut tout de même à ce sujet apporter quelques précisions ; Les composés poly-caténaires ont quatre à six chaînes alkyle, ce seront alors des tetra-, penta- et hexa-caténaires. Un composé phasmidique sera en réalité un hexa-caténaire car il comporte six chaînes alkyle. Ce terme phasmidique fait référence à un insecte à six pattes nommé *phasma*¹³. La **Figure 11** représente l'architecture moléculaire d'un composé poly-caténaire¹³.

¹² Gasparoux H., Hardouin F., Destrade C., Nguyen H. T., *New J. Chem.*, **1992**, 16, 295 et référence citée: Destrade C., Foucher P., Malthête J., Nguyen H. T., *Phys. Lett. A*, **1982**, 88A, 187.

¹³ Nguyen H. T., Destrade C., Malthête J., *Adv. Mater.* **1997**, 9, 375.

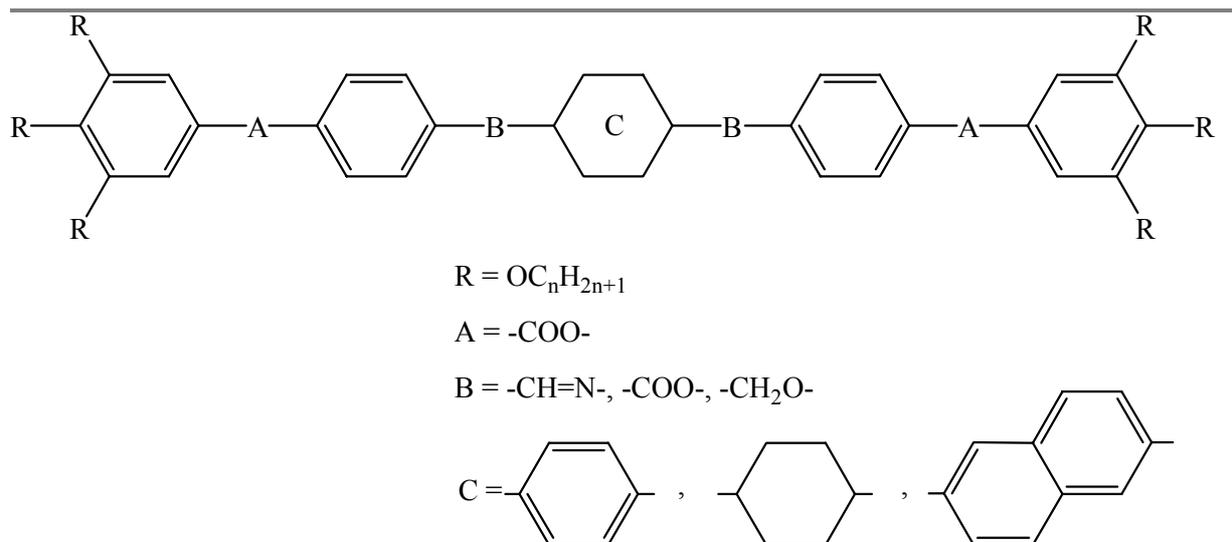


Figure 11 : Constitution chimique de composés phasidiques.

Suite à cet état des lieux des différents systèmes moléculaires nous permettant de générer un état mésomorphe de la matière, nous pouvons à présent nous intéresser aux différents types de mésophases que nous pouvons obtenir.

III. 3. Nature des mésophases

Etant donné que la symétrie de ces mésophases n'est que le reflet de la symétrie des systèmes moléculaires que nous venons de décrire, nous observerons en général deux grandes familles de mésophases ; les calamitiques et les colonnaires.

III. 3. 1. Les mésophases calamitiques

Pour des molécules ou des groupes de molécules calamitiques, à l'état cristallin liquide, nous observons essentiellement deux familles de mésophases : la phase nématique et les phases smectiques.

III. 3. 1. 1. La phase nématique (N)

La phase nématique est la mésophase la plus désordonnée, elle est notée *N*. La principale caractéristique de cette mésophase est la tendance des constituants à s'orienter parallèlement entre eux selon la direction \vec{n} . Nous aurons donc un ordre en orientation. Par contre, il n'y aura aucun ordre en position. Comme nous le montre la **Figure 12**, les centres de gravité sont aléatoirement disposés dans la mésophase au même titre qu'à l'état liquide.

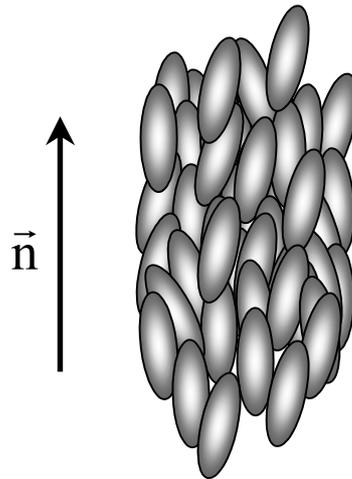


Figure 12 : Représentation schématique d'une phase nématique.

Comme dans toute mésophase, tout ceci n'est pas figé. Les molécules sont libres de se déplacer, et la symétrie de rotation autour de la direction \vec{n} est totale. Si les molécules possèdent un dipôle électrique permanent, il y aura autant de dipôles orientés dans un sens ou dans l'autre: la phase nématique est apolaire.

III. 3. 1. 2. Les phases smectiques (S)

Une organisation lamellaire des composants est la caractéristique majeure des phases smectiques. Ces mésophases sont beaucoup plus ordonnées que la phase nématique. Les constituants sont toujours orientés selon le vecteur directeur \vec{n} , mais cette fois-ci nous aurons un degré d'ordre en position plus élevé que dans le cas d'une phase nématique, puisqu'ils s'organisent sous forme de couches parallèles et équidistantes. Les molécules peuvent se déplacer au sein d'une couche, mais plus rarement entre les couches.

Il existe un certain nombre de phases smectiques. Elles sont différenciées par le mode d'organisation des molécules à l'intérieur des couches.

➤ La phase smectique A (S_A).

Dans cette mésophase, le vecteur \vec{n} est perpendiculaire aux plans des couches. Dans ces couches, les molécules n'ont pas d'ordre en position.

➤ La phase smectique C (S_C).

La phase S_C se différencie de la phase S_A par l'orientation de \vec{n} . En effet, dans ce cas, ce vecteur n'est plus parallèle à la direction normale au plan des couches, notée \vec{z} . Toutes les molécules sont inclinées d'un angle θ par rapport à \vec{z} . Une phase S_C est donc un milieu bi-axial : les deux axes sont la perpendiculaire aux couches et la direction des molécules.

➤ Les phases smectiques hexagonales ($S_B, S_F, S_I \dots$).

Contrairement aux phases smectiques A et C, les phases smectiques hexagonales sont des phases ordonnées en position à l'intérieur des couches. Les molécules se trouvent aux nœuds d'un réseau de symétrie hexagonale. Dans le cas de la phase S_B , \bar{z} et \bar{n} sont parallèles comme dans la phase S_A . En ce qui concerne les autres phases hexagonales, les molécules sont inclinées par rapport à \bar{z} comme dans la phase S_C . Le sens d'inclinaison de ces molécules par rapport au réseau hexagonal est ce qui les différencie. Pour la phase S_F , l'inclinaison se fait vers les faces de l'hexagone, alors qu'elle se fait vers les sommets pour la phase S_I .

Il subsiste tout de même un point qu'il est important de souligner : dans le cas de ces phases hexagonales, nous observons un ordre en orientation et un ordre en position dans les trois directions de l'espace. Ces phases sont beaucoup plus ordonnées, et donc beaucoup moins fluides. Nous nous trouvons à la limite d'un état solide cristallin, et il est parfois très délicat de savoir si un composé peut encore être considéré comme un cristal liquide. La **Figure 13** représente les principales phases smectiques.

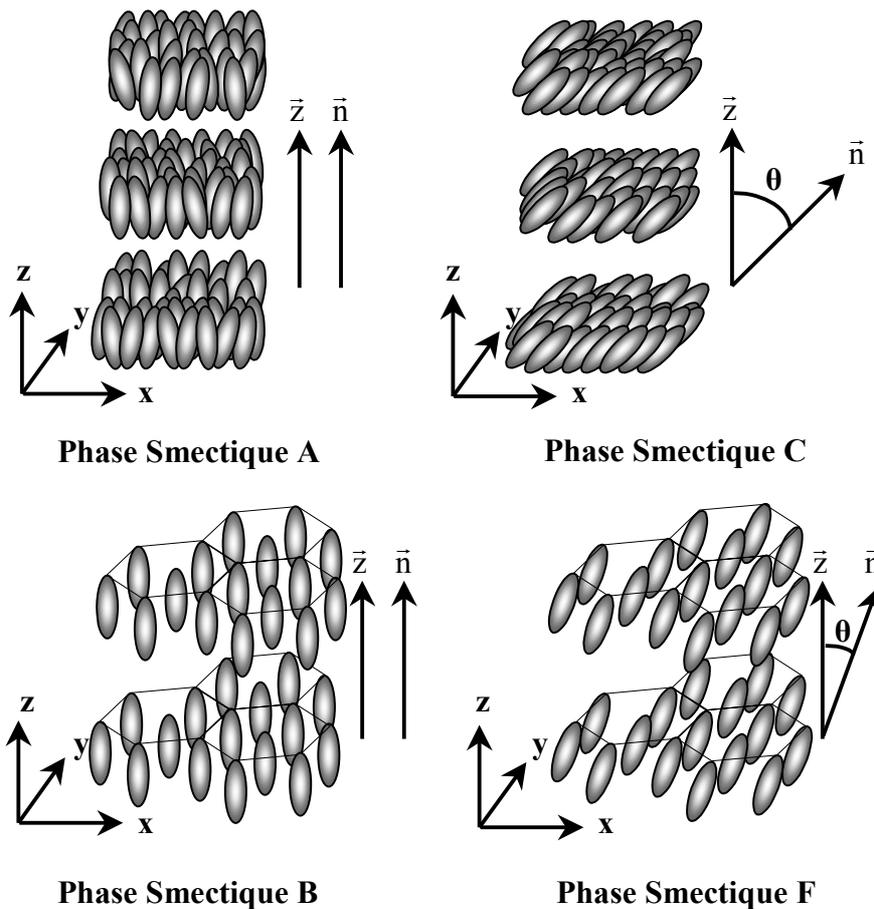


Figure 13 : Représentations schématiques de phases smectiques.

III. 3. 1. 3. Les phases chirales ou torsadées

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que la symétrie moléculaire avait une influence sur la symétrie des mésophases correspondantes. Si nous introduisons dans la structure moléculaire un centre asymétrique, ou si nous dopons un matériau mésomorphe par une espèce chirale (qui elle n'est pas forcément mésomorphe), nous pouvons ainsi générer des mésophases asymétriques. Nous obtenons ainsi une phase nématique chirale N^* , dite cholestérique, et toutes les phases smectiques chirales S_n^* .

- Comme nous le présente la **Figure 14**, il existe, dans la phase cholestérique, une torsion dans l'arrangement des molécules les unes par rapport aux autres. Les plans qui y sont représentés n'ont aucune réalité physique et ne servent qu'à la compréhension de l'arrangement de la mésophase. Au sein de chaque plan, l'ordre est nématique mais la direction de \vec{n} n'est pas constante dans l'espace. En effet, si nous considérons un repère orthonormé où \vec{n} est dans le plan xy, alors \vec{n} effectue une rotation autour de l'axe z lorsque nous parcourons cet axe. Nous aurons donc une structure hélicoïdale où le pas de l'hélice correspond à la distance parcourue selon z lorsque \vec{n} a effectué une rotation de 360° . Le pas de cette hélice peut être mesuré et constitue l'un des deux paramètres caractéristiques de ce type de mésophase. Le deuxième étant le sens de rotation de l'hélice ; lévogyre ou dextrogyre.
- En ce qui concerne les phases smectiques, nous ne considérerons que les deux premières précédemment décrites, à savoir les phases smectiques A et C.

La structure d'une phase S_A^* est en réalité identique à la phase S_A . En effet, \vec{n} ne peut à la fois être perpendiculaire aux couches et subir une torsion d'une couche à l'autre.

Dans le cas de la phase S_C^* , les molécules seront toujours organisées en couches, et le directeur \vec{n} des molécules qui est incliné d'un angle θ subit, d'une couche à l'autre, une rotation à la surface d'un cône imaginaire (**Figure 15**). Une distance égale au pas de la phase hélicoïdale est parcourue le long de l'axe z lorsque \vec{n} a effectué une révolution complète sur la surface de cône.

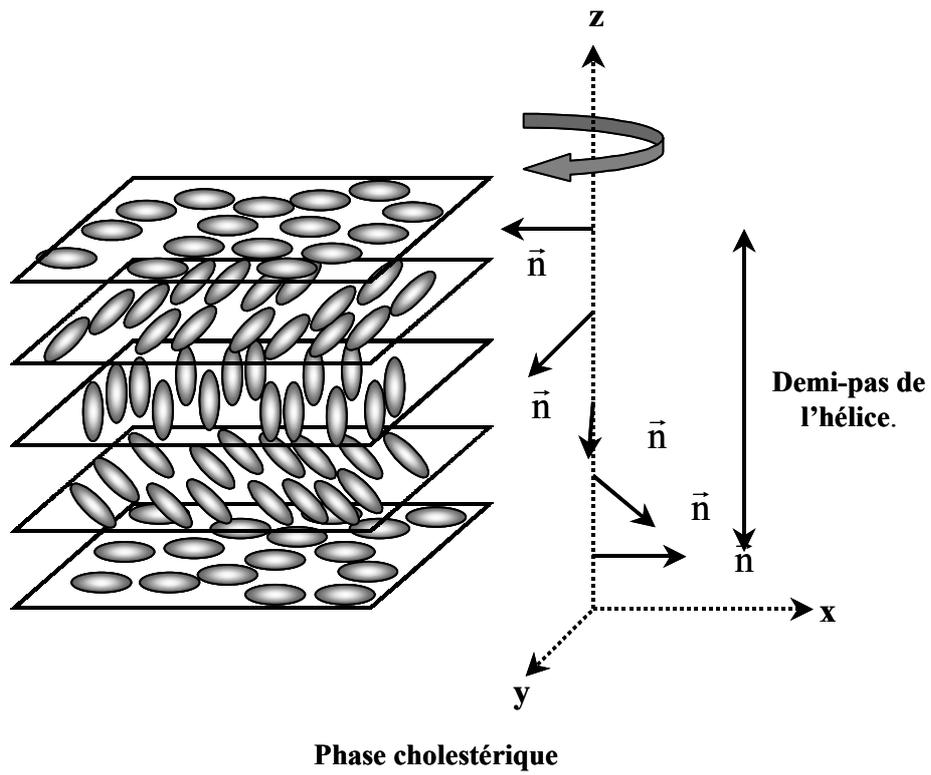


Figure 14 : Représentation schématique d'une phase cholestérique.

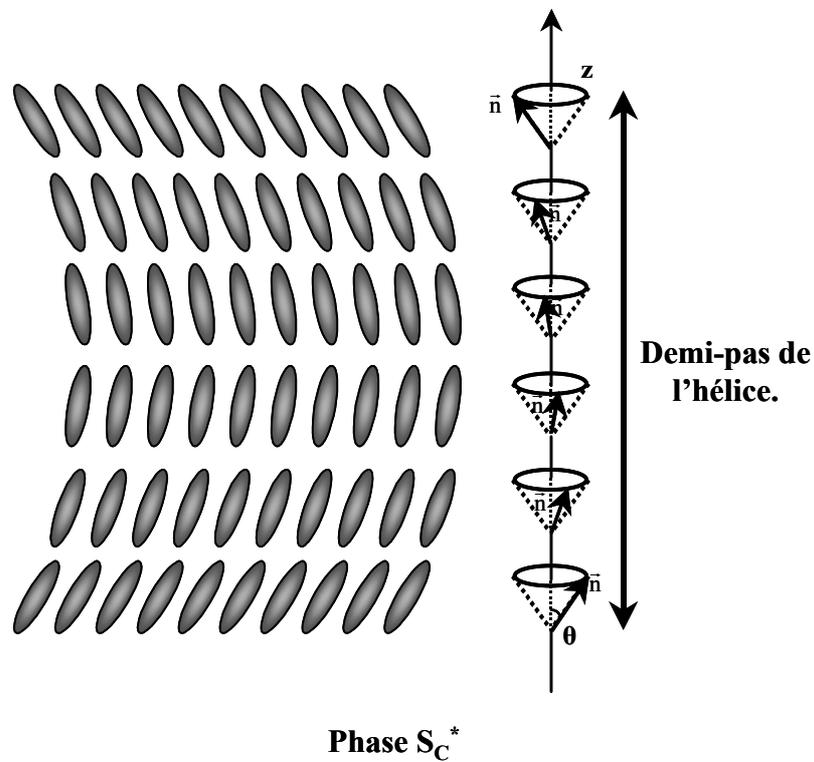


Figure 15 : Représentation schématique d'une phase smectique C chirale.

III. 3. 2. Les mésophases discotiques

Les mésophases discotiques peuvent être de deux types différents. De par la forme de la molécule ou de l'agrégat moléculaire, les composés ont la possibilité de s'empiler afin de former des colonnes. Ce sont les phases colonnaires. Il existe tout de même un cas où ce type d'organisation n'a pas lieu, il s'agit de la phase discotique nématique N_D . Cette mésophase est la plus désordonnée des mésophases discotiques.

III. 3. 2. 1. La phase discotique nématique N_D

Dans ce cas bien précis, l'arrangement moléculaire est du même type qu'une phase calamitique nématique. En effet, il n'y a aucun ordre en position des constituants, toutefois, ils sont globalement orientés dans le même sens comme nous le montre la **Figure 16**. Les composantes axiales des plateaux suivent la direction \vec{n} .



Phase discotique nématique N_D .

Figure 16

III. 3. 2. 2. Les phases colonnaires¹⁴

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la forme discoïde des composants permet un empilement de ces derniers pour former des colonnes parallèles les unes aux autres. Ces phases peuvent être de différents types selon l'arrangement des colonnes. Dans le cas où les empilements n'auraient pas d'ordre particulier, nous parlerons d'une phase nématique colonnaire notée N_C . Il existe d'autres phases colonnaires, mais plus ordonnées que la phase N_C . En effet, ces colonnes sont disposées aux nœuds d'un réseau plan qui peut être cubique, hexagonal, rectangulaire ou oblique. Afin d'éviter toute ambiguïté quant à la nomenclature de ces mésophases, nous avons décidé d'utiliser tout au long de ce travail, celle

¹⁴ D. Guillon, *Structure and Bonding*, **1999**, 95, 41.

proposée par Destrade et ses collaborateurs¹⁵. Ainsi, les mésophases colonnaires sont notées D_x , où l'indice x correspond à la symétrie du réseau plan sur lequel se projettent les colonnes. Une phase colonnaire de symétrie hexagonale aura pour notation D_h . Si cette phase est cubique elle sera notée D_c . La **Figure 17** représente la projection des phases colonnaires les plus couramment rencontrées.

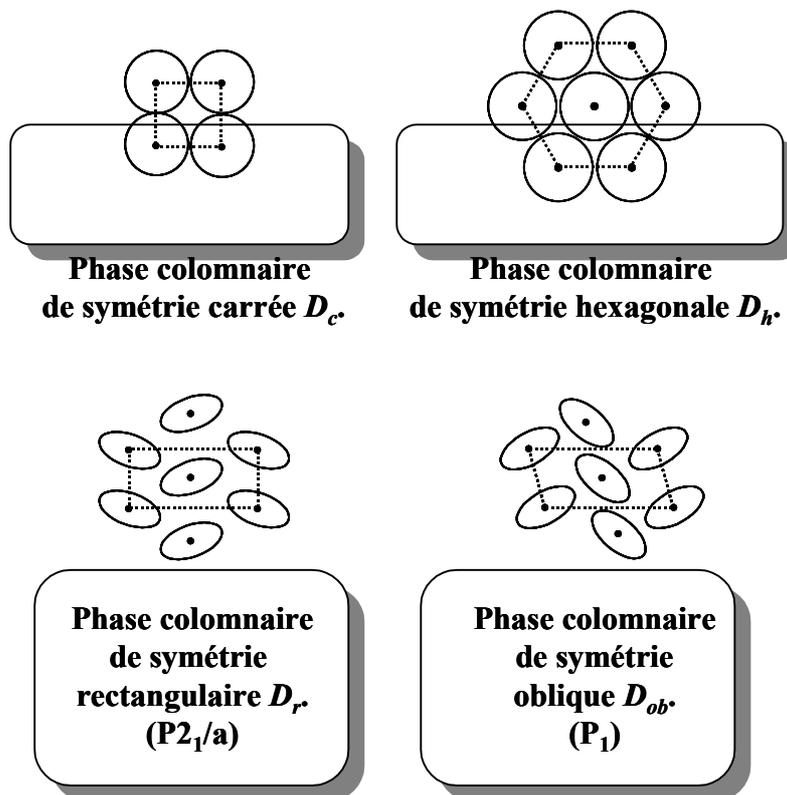


Figure 17 : Projection des phases colonnaires les plus couramment rencontrées.

Dans la description des différentes mésophases thermotropes, nous avons fréquemment utilisé le terme de molécules. Néanmoins, les briques élémentaires à l'origine de la formation de mésophases peuvent, dans certains cas, être le fait d'une association de plusieurs molécules.

IV. Les lyotropes

Dans le cas de cristaux liquides lyotropes, un nouveau paramètre entre en ligne de compte : le solvant. La concentration des espèces en solution est un facteur crucial pour la formation des mésophases. En effet, à partir d'une solution où les espèces chimiques sont dispersées de façon isotrope, en diminuant progressivement la quantité de solvant, il y a tout

¹⁵ Destrade C., Nguyen H. T., Gasparoux H., Malthête J., Levelut A.-M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1981**, 71, 111.

d'abord formation d'agrégats moléculaires, puis de phases liquides cristallines beaucoup plus organisées. Enfin, après évaporation complète du solvant, nous aboutissons à un état solide complètement ordonné. En résumé, l'augmentation de la concentration génère l'ordre, et inversement, la diminution de cette dernière génère le désordre.

Comme pour les cristaux liquides thermotropes, certaines molécules, de par leur forme et leur constitution chimique, ont des prédispositions à former des phases liquides cristallines lyotropes. Ainsi, grâce à ces considérations structurales et chimiques, il nous est possible de les répartir en deux classes. La première, et de loin la plus importante en nombre, est celle des composés dits *amphiphiles*. La seconde classe rassemble des molécules qui portent le nom de *chromoniques*⁸.

IV. 1. Forme et structure chimique des composés lyotropes

IV. 1. 1. Les composés amphiphiles

En règle générale, pour qu'un composé soit amphiphile, deux conditions doivent être réunies : ils doivent à la fois comporter un groupement hydrophile, plus communément nommé *tête polaire*, et un groupement hydrophobe qui porte le nom de *queue apolaire*. De plus, ces molécules doivent avoir de préférence une forme allongée. La **Figure 18** nous présente quelques exemples d'espèces amphiphiles où la tête polaire peut être anionique (carboxylate, phosphate...) ou cationique (ammonium quaternaire...). Quant aux queues apolaires, ce sont fréquemment des chaînes hydrocarbonées.

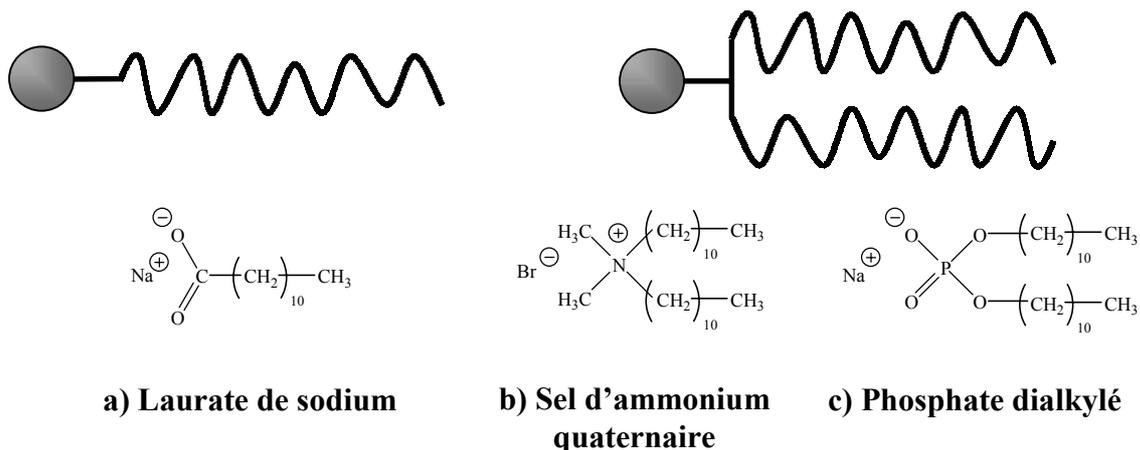


Figure 18 : Forme et structure chimique de composés amphiphiles.

La coexistence dans une même molécule de ces parties hydrophile et hydrophobe est très importante pour la formation de mésophases lyotropes. En effet, selon la nature du solvant, qui peut être polaire ou apolaire, ces composés forment des associations par ségrégation vis-à-vis du type de solvant. Prenons l'exemple d'un savon (**Figure 18 a**) : en solution aqueuse, les têtes polaires s'orientent vers le solvant pour former des interactions (liaisons hydrogènes), alors que les queues hydrophobes s'éloignent de la phase aqueuse ; ce phénomène est encore appelé *répulsion hydrophobe*. Ainsi, au-delà d'une concentration spécifique (appelée *concentration micellaire critique*), les espèces en solution forment des agrégats supramoléculaires. Ces édifices portent le nom de *micelles*. Ce sont des structures globulaires pour lesquelles les têtes sont à la surface, en contact direct avec le solvant polaire utilisé, les queues sont quant à elles séquestrées à l'intérieur. Nous parlerons dans ce cas de *micelles normales*.

Selon la nature de l'amphiphile et de sa concentration, différents types de micelles peuvent être formés, et ces agrégats supramoléculaires anisotropes sont responsables de la formation de mésophases. Il existe en effet trois types de micelles, et leur forme a une incidence directe sur le type d'arrangement de la mésophase :

- Les micelles discoïdes
- Les micelles tubulaires
- Les micelles sphériques

Il est également à noter qu'à ces trois micelles normales (qui donnent lieu à des *phases normales*) s'ajoutent les trois *micelles inverses* correspondantes (qui donnent quant à elles des *phases inverses*). Le cas des micelles inverses s'observe lorsque les amphiphiles sont mélangés dans un solvant apolaire. Elles sont isostructurelles aux micelles normales, sauf que dans ce cas, les queues apolaires sont à la surface de la micelle, et les têtes polaires à l'intérieur. En ce qui concerne la notation des phases générées par ces micelles, l'indice noté 1 nous indique une phase normale, alors que l'indice noté 2 nous indique une phase inverse. La **Figure 19** montre un exemple de micelle sphérique normale et inverse.

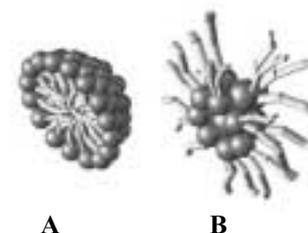


Figure 19:

- A) Micelle normale
- B) Micelle inverse

IV. 1. 2. Les composés chromoniques

La deuxième famille de composés lyotropes est celle des chromoniques, dont la forme diffère des composés amphiphiles, mais est toutefois relativement proche de celle des thermotropes discotiques. Ces molécules ont en effet, elles aussi, la forme de disques. Comme pour les thermotropes discotiques, elles sont constituées d'un cœur polyaromatique entouré de chaînes alkyle. La différence fondamentale entre les deux structures concerne les chaînes aliphatiques. En effet, comme nous pouvons le voir sur la **Figure 20**, elles comportent à leurs extrémités des groupements polaires. En raison de leur forme et leur constitution chimique, nous pouvons les considérer comme le produit d'un métissage d'une espèce amphiphile et d'une espèce discotique.

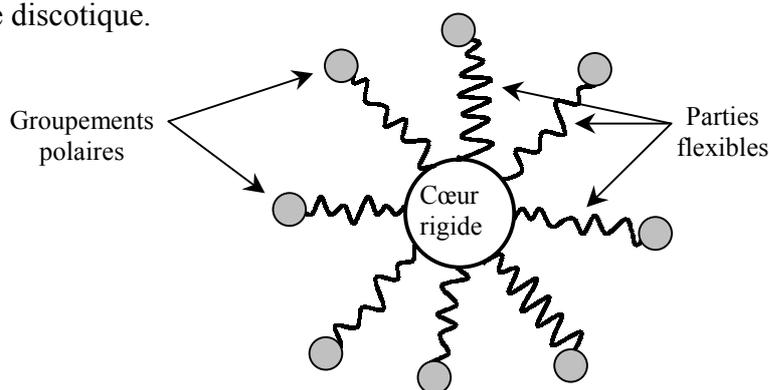


Figure 20 : Structure d'un composé chromonique.

Afin de bien comprendre à quel point ces composés lyotropes chromoniques sont proches des thermotropes discotiques, il convient de reprendre un des exemples cités dans la **Figure 10** : les triphenylènes. Et plus particulièrement le cas de la réaction d'amidation¹⁶ (représentée en **Figure 21**) d'un triphenylène hexaester (**1**) par un aminoalcool pour former l'hexaamide correspondant (**2**). Cet exemple est tout à fait intéressant, car une simple réaction chimique permet la transformation d'un composé thermotrope en un autre, qui lui est lyotrope.

¹⁶ H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1988**, (27), 113-158 et références citées.

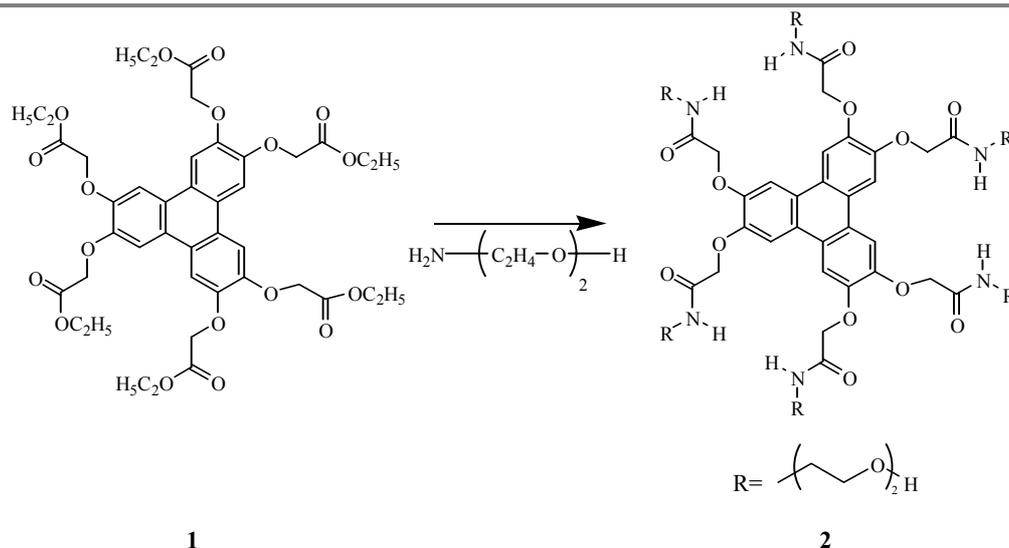


Figure 21 : Transformation chimique d'un composé thermotrope en lyotrope.

Après avoir brièvement énuméré les types d'agrégats les plus couramment rencontrés, nous pouvons à présent nous intéresser aux différentes mésophases qu'il nous est possible d'obtenir.

IV. 2. Les mésophases lyotropes

Les mésophases que nous pouvons observer dans le cas de composés lyotropes sont sensiblement les mêmes que dans le cas des thermotropes. En effet, comme nous avons pu le voir précédemment, tout est une question d'anisotropie. La symétrie de la brique élémentaire, qui peut être une simple molécule ou un agrégat (micellaire ou non), est directement responsable de l'agencement de ces éléments pour former les mésophases. Or les formes de base, discoïde, cylindrique et sphérique, sont les mêmes, aussi bien pour les thermotropes que pour les lyotropes. Par conséquent, dans la suite de ce chapitre, la description des mésophases lyotropes ne sera pas approfondie.

IV. 2. 1. Composés amphiphiles

Bien que tous les amphiphiles aient la possibilité de former des agrégats micellaires, certaines mésophases ne sont pas formées de micelles. Néanmoins, elles portent le nom générique de *mésophase micellaire lyotrope*.

- Les mésophases formées par des micelles discoïques peuvent être de deux types :
Comme dans le cas des thermotropes, elles ont la possibilité d'être nématique

discotique. Elles sont notées N_{D1} et N_{D2} selon la nature, normale ou inverse, de la micelle.

Une autre mésophase fréquemment rencontrée est la *phase lamellaire*, également nommée *phase lisse*, où les amphiphiles s'organisent tête-bêche en bicouches, les têtes polaires orientées vers la surface, ces bicouches étant séparées par le solvant polaire. Cette mésophase est isostructurale avec la phase S_A thermotrope.

- Les mésophases formées par des micelles tubulaires seront quant à elles colonnaires nématiques (N_{C1} ou N_{C2}) ou colonnaire de symétrie hexagonale (H_{C1} ou H_{C2}).
- Quant aux micelles sphériques, elles donnent généralement lieu à des mésophases cubiques (I_1 ou I_2) où les sphères se situent aux nœuds d'un réseau cubique centré.

La **Figure 22** résume l'agrégation d'amphiphiles en micelles de différentes formes, et la formation des mésophases résultantes.

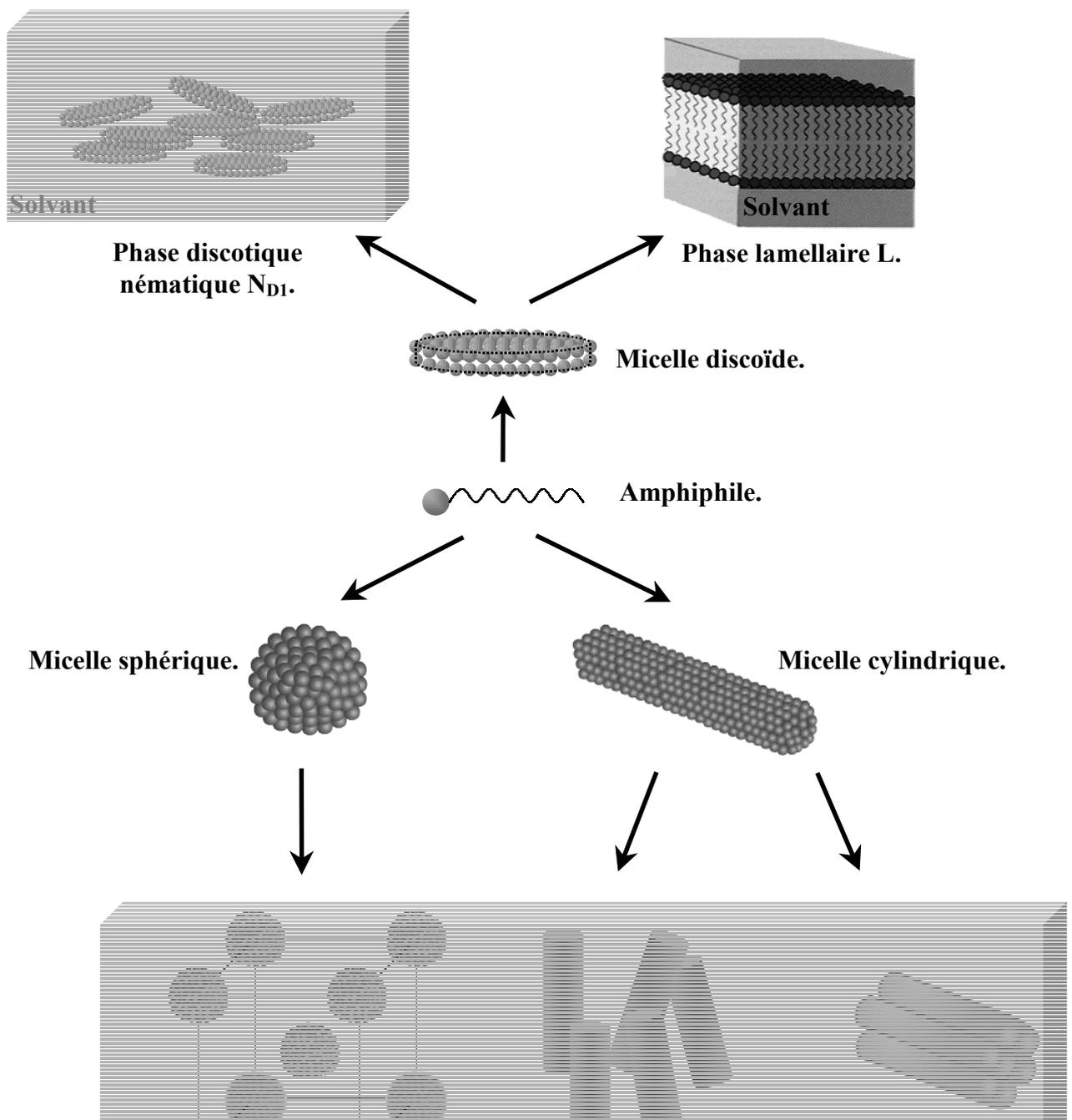


Figure 22 : Représentations schématiques de mésophases lyotropes formées de composés amphiphiles.

IV. 2. 2. Composés chromoniques

Dans le cas des composés chromoniques, ces molécules, d'une part, peuvent générer des interactions π - π aromatiques intermoléculaires, et d'autre part, ne sont solubles dans l'eau qu'à leur périphérie. Elles disposent donc de propriétés mésomorphes tout à fait particulières. Ces composés sont donc lyotropes en phase aqueuse. Les phases discotiques lyotropes sont identiques à celles de leurs homologues thermotropes. Et comme pour les systèmes discotiques thermotropes, le fait que les molécules adoptent la forme d'un disque n'est pas une condition nécessaire pour obtenir une phase chromonique.

Les types de mésophases couramment rencontrés sont au nombre de trois, et sont représentés sur la **Figure 23** :

- La phase discotique nématique, notée N_D .
- La phase colonnaire nématique, notée N_c .
- La phase colonnaire de symétrie hexagonale, notée H .

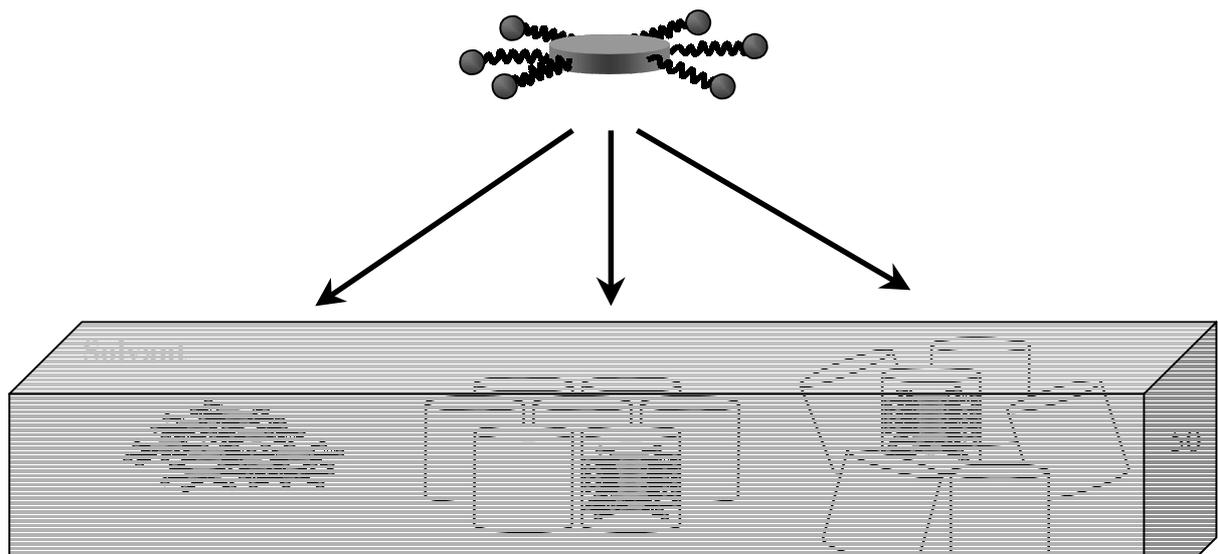


Figure 23 : Représentations schématiques de mésophases lyotropes formées de composés chromoniques.

Jusqu'au début des années 80, la plupart des travaux publiés sur les cristaux liquides concerne des matériaux purement organiques. Mais depuis cette période, un intérêt grandissant s'est développé pour les cristaux liquides contenant des centres métalliques : les métallomésogènes.

V. Les métallomésogènes¹⁷

Comme son nom l'indique, un métallomésogène est un composé mésomorphe contenant au moins un centre métallique. Une question nous vient alors à l'esprit : quel intérêt peut-il y avoir à synthétiser des métallomésogènes ? Cet engouement pour les métallomésogènes peut s'expliquer par le fait qu'il serait intéressant de pouvoir combiner dans un même matériau les propriétés mésomorphes des cristaux liquides et les propriétés physiques des métaux. En effet, les complexes de métaux de transition sont de plus en plus sollicités¹⁸ dans des domaines aussi divers que :

- La catalyse¹⁹.
- Les processus de transfert d'information²⁰.
- Les marqueurs fluorescents²¹.
- L'électronique moléculaire²².

¹⁷ A. M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 375. P. Espinet, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, J. L. Serrano, E. Sola, *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, 117, 215. S. A. Hudson, P. M. Maitlis, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 861. A. M. Giroud-Godquin, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 178-180, 1485.

¹⁸ A. Barraud, O. Kahn, J. P. Launay, *Science et Technologie*, N° 15, **mai 1989**.

¹⁹ M. M. Taqui Khan, A. E. Marell, *Homogeneous Catalysis by Metal Complexes*, Vol 1, **1974**, Academic Press New York and London. R. Ziessel, *Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic compounds*, **1993**, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel Eds., Kluwer Academic: Dordrecht, 217

²⁰ A. Khatyr. *Fils Moléculaires*, **2000**, Thèse, Université Louis Pasteur de Strasbourg, et références citées.

²¹ Desvergne J. P., Czarnik A. W., *Chemosensors of Ion and Molecule Recognition.*, 1997, Eds.; Kluwer Academic, Series C, 492.

➤ Le magnétisme moléculaire²³.

Ainsi, si ces complexes métalliques sont intégrés dans un matériau mésomorphe, il serait possible, dans l'absolu, de moduler ces propriétés lors du passage d'une phase à une autre. Nous pourrions, dans le cas par exemple d'une mésophase colonnaire, observer des phénomènes coopératifs (cas du magnétisme), voire un transfert d'énergie, d'électrons ou une séparation de charge (cas de l'optique) entre les plateaux d'une colonne.

L'intégration de métaux dans une structure mésomorphe présente un autre intérêt qui mérite d'être mentionné et qui concerne la géométrie de coordination de ces métaux. En effet, alors qu'un élément tel que le carbone ne nous offre que des coordinations linéaires, trigonales et tétraédriques, les métaux, eux, en possèdent davantage. En sus de celles précédemment citées, nous pouvons y ajouter la coordination plan carré, pyramidale à base carrée, bipyramidale à base trigonale et l'octaédrique. Cet éventail plus large de géométries peut donc nous donner accès à des arrangements originaux de la matière.

VI. La caractérisation des mésophases

Tout chimiste, sa synthèse terminée, doit être en mesure de savoir si les composés obtenus sont mésomorphes ou non. Si c'est le cas, il convient de savoir de quel type de mésophase il s'agit. Pour ce faire, plusieurs techniques d'identification de mésophases sont couramment utilisées. Elles sont au nombre de trois et sont généralement utilisées dans cet ordre : la première est l'observation au microscope optique en lumière polarisée. Puis vient l'analyse par enthalpimétrie différentielle, enfin la diffraction des rayons X. Il est tout de même à noter que l'identification formelle d'une mésophase est le résultat du recoupement d'informations issues de ces trois techniques. En effet, les deux premières à elles seules ne sont pas toujours suffisamment riches en informations pour pouvoir identifier formellement la nature des mésophases.

VI. 1. Microscopie optique en lumière polarisée

L'observation en microscopie optique à lumière polarisée, de loin la plus ancienne des techniques, constitue traditionnellement l'étude préliminaire des matériaux mésomorphes. Comme nous l'avons mentionné précédemment, les cristaux liquides ont la particularité, tout comme les structures cristallines, d'être biréfringents. Cette technique

²² M. C. Petty, M. R. Bryce, D. Bloor, *Introduction to Molecular Electronics*, 1995, Eds. Edward Arnold: London.

²³ O. Khan, *Molecular magnetism*, 1993, Eds. VCH: Weinheim.

exploite justement cette caractéristique. La biréfringence est la capacité d'un composé anisotrope à produire deux rayons réfractés lorsqu'il reçoit un faisceau incident. Dans le cas de matériaux isotropes, un rayon incident ne donnera à la sortie qu'un seul rayon réfracté.

Le principe du microscope à lumière polarisée est très simple. Il faut tout d'abord disposer d'une source lumineuse, puis de deux polariseurs croisés à 90°, enfin d'un système optique permettant l'observation de l'échantillon. Lorsque ce dernier est placé entre les deux polariseurs, la lumière incidente frappant l'échantillon est polarisée linéairement par le premier. En raison de la biréfringence des cristaux liquides, il en résulte à la sortie de l'échantillon une lumière polarisée elliptiquement. Lorsque cette lumière atteint le second polariseur, il y aura une composante du vecteur champ électrique parallèle à l'axe du deuxième polariseur, et cette composante sera transmise. L'observateur perçoit alors des régions éclairées. Lorsque l'échantillon se trouve dans un état mésomorphe, ce que nous observons au microscope porte le nom de *texture*. L'échantillon est placé sur une platine chauffante qui nous permet de suivre, en fonction de la température, l'évolution des textures. Nous pouvons ainsi observer les transitions de phase. Dans le cas où les textures sont bien développées, et comportent un certain nombre de caractéristiques, il nous est possible par ce biais d'identifier les mésophases observées. Cependant, il faut parfois être très prudent. En effet, cette technique ne permet pas toujours de conclure, et peut même parfois (par manque d'expérience dans l'observation de textures) induire le scientifique en erreur. Il est donc toujours préférable de l'associer avec d'autres techniques comme l'enthalpimétrie différentielle, mais surtout avec la diffraction des rayons X, qui fournit des données précieuses sur le type d'arrangement des constituants.

VI. 2. Enthalpimétrie différentielle (DSC)

L'enthalpimétrie différentielle est une technique permettant de déterminer les échanges de chaleur qui ont lieu lors des transitions de phase d'un système, et ce en fonction de la température. D'un point de vue pratique, nous mesurons les flux additionnels de chaleur qu'il faut apporter à la cellule contenant l'échantillon pour la maintenir à la même température qu'une cellule de référence. Cette étude se fait en deux temps. Nous enregistrons d'abord des transitions endothermiques [$\Delta H(\text{reçue par le système}) > 0$] en augmentant progressivement la température (*en montée*) ; puis lorsque la température décroît (*au retour* ou *en descente*) nous enregistrons des transitions exothermiques [$\Delta H(\text{rendue au système}) < 0$].

La position de ces pics nous donnent les températures de transition, alors que le calcul de leurs intégrales nous donne la variation d'enthalpie ΔH .

Il est tout de même délicat, par cette seule technique, de déterminer la nature des transitions de phase. Ce type d'analyse intervient, en général, suite aux résultats d'une observation au microscope à lumière polarisée.

VI. 3. La diffraction des rayons X

Cette technique est certainement la plus fiable des trois. Elle permet la plupart du temps d'identifier sans équivoque les mésophases.

Les diffractogrammes de rayons X peuvent s'avérer riches en information, tout dépend de la région de Bragg étudiée. La première se situe aux petits angles, quant à la seconde, elle se trouve aux grands angles.

- Dans la région des petits angles, la position des raies de diffraction nous donnent des informations sur l'arrangement macroscopique (de l'ordre de plusieurs dizaines d'angströms) des objets constituant la mésophase. Dans le cas de matériaux mésomorphes calamitiques faisant preuve d'un arrangement smectique, nous pouvons ainsi déterminer la distance séparant les couches. De même, dans le cas d'une phase colonnaire de symétrie hexagonale, nous avons accès à la distance intercolonnaire. Ces distances périodiques d , il nous est possible de les calculer en appliquant la loi de Bragg : $2d \sin \theta = \lambda$ où λ est la longueur d'onde de diffraction et θ l'angle de diffraction. La valeur de λ est fixée à 1,54 Å (raie $K\alpha$ du cuivre), quant aux valeurs de θ , nous les obtenons des diffractogrammes. D'autres informations peuvent en être déduites, notamment les paramètres de maille. Nous en parlerons de façon plus détaillée dans les chapitres suivants.
- Dans la région des grands angles, la position des raies de diffraction nous donne quant à elle des informations plus précises concernant l'arrangement moléculaire à courte distance (cela peut varier de trois à six angströms). En reprenant les deux exemples précédents, nous aurons accès au type d'arrangement moléculaire au sein des couches ou des colonnes. Nous pourrions ainsi calculer des distances intermoléculaires.

Cette technique incontournable d'étude des cristaux liquides est sans conteste la plus riche d'enseignements. Comme nous venons de le voir, elle nous permet de déterminer, pour une mésophase, l'arrangement à longue distance (en couche, en colonnes...), et l'arrangement à courte distance (intermoléculaire). Mais les études physico-chimiques, qui

suivent la synthèse de certains systèmes moléculaires, sont complexes. Il est alors parfois nécessaire, pour pouvoir conclure, d'élaborer des systèmes sans chaînes paraffiniques nous permettant d'obtenir des structures au rayons X tridimensionnelles sur monocristaux afin d'aider à la compréhension de l'arrangement macroscopique dans les mésophases..

VII. Résumé des travaux de thèse

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire concerne : la synthèse de ligands comportant des sous-unités chélatantes de type oligopyridiniques. La complexation de métaux de transition par ces derniers. Des études physico-chimiques du mésomorphisme des ligands et des complexes. Ces travaux font l'objet de deux chapitres.

Nous présenterons tout d'abord la synthèse de complexes de métaux de transitions linéaires, dont la forme s'inspire des composés phasmidiques. En effet, en reprenant la structure phasmidique, l'idée consiste à intercaler dans l'unité centrale un complexe bis-terpyridinique ayant une géométrie octaédrique. La structure de ces complexes est symbolisée en **Figure 24**.

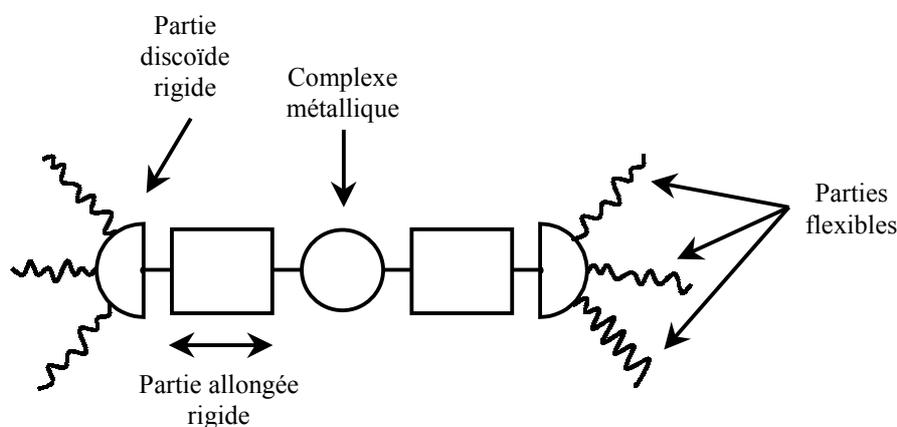


Figure 24 : Structure d'un complexe de forme phasmidique.

Pour cela, nous avons synthétisé deux types de ligands représentés en **Figure 25**, qui disposent des caractéristiques suivantes :

- Le premier est constitué d'une 2,2':6',2"-terpyridine fonctionnalisée en 4' par une imine. La partie rigide est un noyau aromatique. La partie discoïde rigide est quant à elle un cycle aromatique substitué en position 3, 4 et 5 par des chaînes alkyloxy. Le connecteur choisi entre ces deux parties est un ester.

- Le deuxième est très similaire au premier. Seule la fonctionnalisation en 4' de la terpyridine a été modifiée. Nous avons en effet remplacé l'imine par une double liaison.

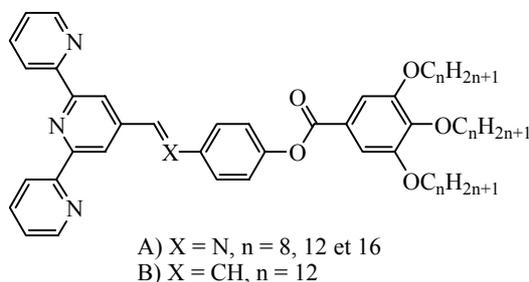


Figure 25 : Séries de ligands synthétisées pour l'obtention de complexes phasmidiques.

Dans le but d'élaborer des complexes linéaires (**Figure 26**) où la stœchiométrie est d'un métal pour deux ligands, notre choix s'est porté sur le Zn^{II} et le Fe^{II} .

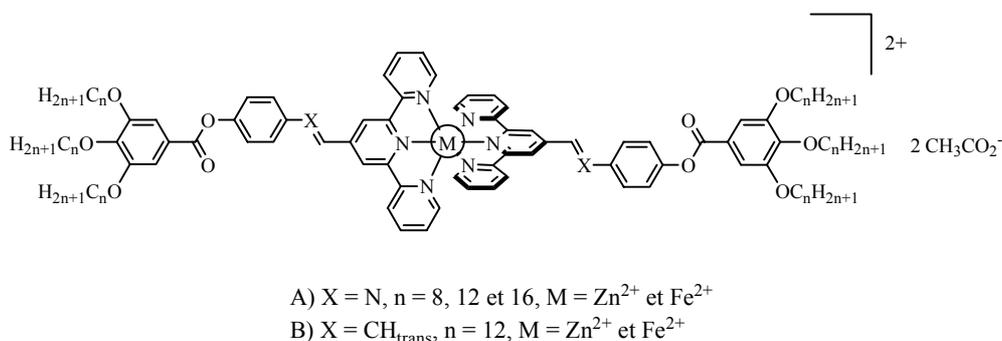


Figure 26 : Complexes phasmidiques bis-terpyridiniques.

Les études des propriétés mésomorphes ont été effectuées aussi bien sur les ligands que sur les complexes.

La deuxième partie de ce travail traite de la synthèse et de l'étude d'une famille de composés contenant une sous-unité diacylamino-benzène. Cette plateforme, par sa structure chimique (**Figure 27**), offre la possibilité de former à la fois des interactions π - π aromatiques et des liaisons hydrogène intermoléculaires. Elle nous permettrait alors d'aboutir à une structure organisée mésomorphe. Nous avons donc jugé intéressant d'inclure un site de complexation à cet échafaudage moléculaire. Les synthons chélatants qui ont retenu notre attention sont la (*R*)-pyridino-oxazoline, la 1,10-phénanthroline et la 2,2':6',2''-terpyridine.

L'objectif était de synthétiser les ligands contenant la (*R*)-pyridino-oxazoline, de complexer du Pd^{II} , pour à terme mener à bien des réactions catalytiques dans les mésophases. Ce projet s'inscrivait dans une collaboration avec l'équipe du Pr C. Moberg à l'Université de Stockholm en Suède. La phénanthroline était, dans un premier temps, destinée à nous servir

de modèle pour la mise au point des synthèses. Suite aux résultats obtenus, nous avons décidé d'étendre le sujet de recherche à la terpyridine. Les réactions de complexation, par ces différents ligands, ont concerné des métaux de transition tels que le Pd^{II} , le Cu^{I} , le Ru^{II} et le Zn^{II} . Voyons, à présent en détail, la synthèse et l'étude de ces systèmes.

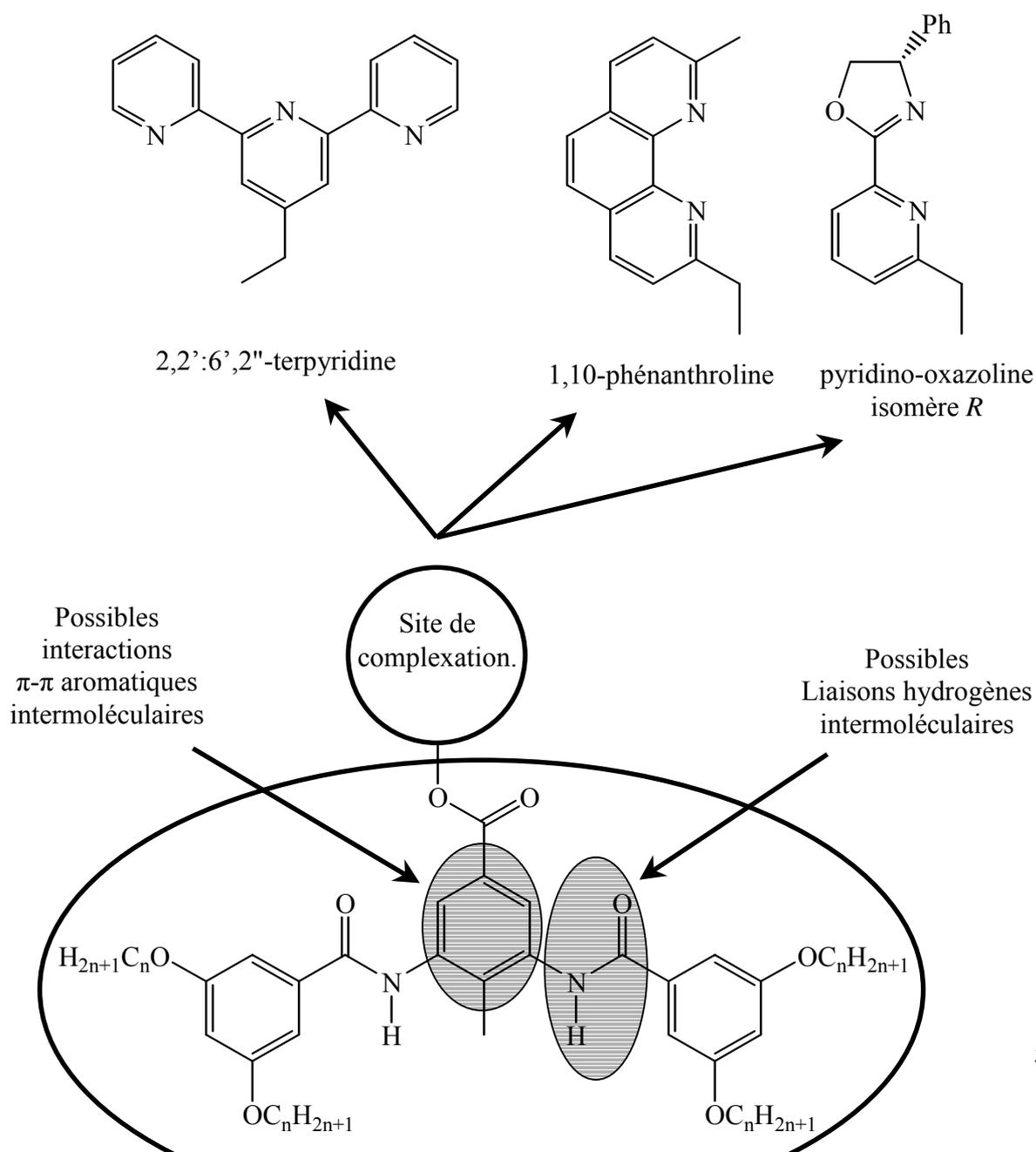


Figure 27 : Plateforme diacylamino-benzène ainsi que les diverses fonctionnalisations par des sous-unités oligopyridiniques.

Chapitre 2 : Synthèse de Complexes Phasmidiques Bis-Terpyridiniques

I. Introduction et Historique

Il nous a été donné de constater, dans le premier chapitre, que l'anisotropie moléculaire constituait un facteur primordial pour l'élaboration de matériaux mésomorphes. Au fil des décennies, les chimistes se sont employés à synthétiser une immense variété de composés organiques de formes diverses. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons essentiellement aux composés de forme phasmidique, et plus particulièrement aux métallomésogènes.

Les ouvrages, les revues ou les articles¹ généralistes de cette dernière décennie traitant des métallomésogènes sont nombreux. Une étude approfondie de la littérature nous permet, non seulement de prendre connaissance des systèmes déjà étudiés, mais aussi de tenter d'appréhender le mode de raisonnement et l'évolution de la pensée scientifique dans ce domaine. Il convient donc, avant de se lancer dans la description d'un catalogue de métallomésogènes phasmidiques, de cibler judicieusement les composés déjà décrits qui nous permettront au préalable d'introduire et de construire notre propos.

Dans ce chapitre comme dans la totalité de ce mémoire, nous nous intéresserons exclusivement aux *complexes de coordination*. Mais avant de décrire des systèmes polycaténaires, nous nous attacherons d'abord à effectuer un petit tour d'horizon des métallomésogènes calamitiques déjà existants.

¹a) Giroud-Godquin A. M., Maitlis P. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1991**, 30, 375.

b) Espinet P., Esteruelas M. A., Oro L. A., Serrano J. L. and Sola E., *Coord Chem. Rev.*, **1992**, 117, 215.

c) Polishchuk A. P., Timofeeva T.V., *Russ. Chem. Rev.*, **1993**, 62 (4), 291.

d) Serrano J. L., *Metallomesogens. Synthesis, Properties and applications*, **1995**, VCH, New York, U.S.A.

e) Neve F., *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 277.

f) Bruce D. W., *Inorganic Materials*, **1996**, Second edition, Eds D. W. Bruce and D. O'Hare, Wiley, Chichester, U.K.

g) Tschierske C., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **2000**, 39, 2454.

I. 1. Les systèmes déjà existants

I. 1. 1. Les métallomésogènes calamitiques²

L'équipe de Maitlis, basée à Sheffield, s'inspirant des travaux de Gray sur les cyano-biphényles (**Figure 1**) reporta pour la première fois en 1986 une série de complexes de coordination calamitiques mésomorphes³. Pour cette étude bibliographique, nous nous sommes intéressés aux ligands où la position 4' est fonctionnalisée par le nitrile, et la position 4 par une chaîne alkyle (n-CB) ou par une chaîne alkyloxy (n-OCB).

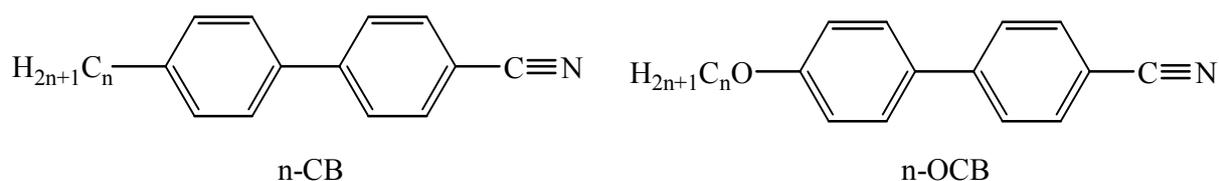
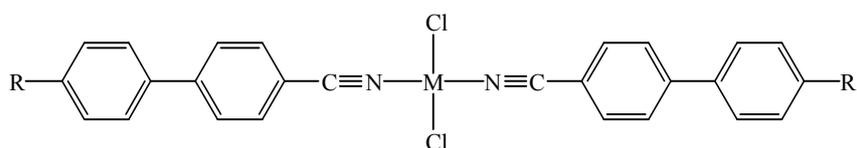


Figure 1 : Structure des cyano-biphényles n-CB et n-OCB.

Une des particularités tout à fait intéressante de ces ligands est de pouvoir complexer, entre autres, des métaux de transition du groupe 10 de configuration électronique d^8 , et former des complexes de géométrie plan carré. Ainsi, en considérant le cas du Pd (II) et du Pt (II), des complexes linéaires comportant un métal pour deux ligands (en position *trans*) ont pu être synthétisés et étudiés. Comme pour les ligands *n*-CB et *n*-OCB, les complexes résultants ont un caractère calamitique. La **Figure 2** représente la forme générale des complexes.



Nature du métal : (1) : M = Pd (II), (2) : M = Pt (II).

Nature des chaînes paraffiniques : **A** : R = C₅H₁₁, **A'** : R = OC₅H₁₁

B : R = C₈H₁₇, **B'** : R = OC₈H₁₇

C : R = C₉H₁₉, **C'** : R = OC₉H₁₉

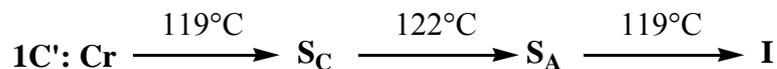
Figure 2 : Forme générale des complexes à base de cyano-biphényles.

En ce qui concerne les complexes de Pd^{II}, les études du mésomorphisme ont révélé, pour les complexes **1A** (à 92°C), **1B** (à 89°C) et **1C** (à 98°C), l'existence d'une phase nématique monotrope, c'est-à-dire thermodynamiquement instable qui n'apparaît qu'au

²a) Hudson S. A., Maitlis P. M., *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 861.

b) Bruce D. W., *Adv. Mater.*, **1994**, 6, 699.

refroidissement de l'échantillon. A contrario, pour le complexe **1C'**, des phases S_A et S_C énantiotropes (stables thermodynamiquement) ont été observées. La **Figure 3** représente les transitions de phase du complexe de Pd^{II} comportant les chaînes alkyloxy en C_9 .



Cr: Cristallin, S_C : Smectique C, S_A : Smectique A, I: Isotrope

Figure 3 : Transitions de phase du complexe **1C'**.

Contrairement aux complexes de palladium, dans le cas du platine, les comportements mésomorphes des complexes reflètent ceux des ligands libres^{1a, 4}. En effet, les mésophases sont identiques, mais à des températures plus élevées de l'ordre de 100 à 150 °C. Il subsiste tout de même un problème de taille avec les ligands nitrile. La liaison métal-azote est relativement faible, entraînant une décomposition partielle de ces complexes. L'objectif de l'équipe de Maitlis fut donc d'élaborer d'autres ligands susceptibles de se coordonner plus fortement aux métaux. Elle y parvint en utilisant des ligands de type dithiocarboxylates.

Pour mener à bien leur projet, ils ont utilisé comme ligand la série des acides p-alkyloxydithiobenzoïque^{1a, 1d, 1f, 5} représentée sur la **Figure 4-a**. En raison de la forte labilité du proton, les ligands sont en réalité stockés et utilisés sous la forme de sels de sodium. Contrairement aux acides carboxyliques correspondants, qui doivent leur caractère mésomorphe à la formation de dimères par liaisons hydrogène intermoléculaires, ces acides dithiobenzoïques ne sont pas mésomorphes. Ainsi, afin de générer un caractère mésomorphe à partir de ces ligands, plusieurs complexes de métaux de transition impliquant un métal pour deux ligands furent synthétisés. Ce fut le cas du Ni (II), du Pd (II) et du Zn (II).

Dans le cas du nickel et du palladium, des complexes de structure plan-carré autour du métal (**Figure 4-b**) ont été obtenus. Ils ont observé, pour des chaînes alkyloxy courtes, une phase nématique. En augmentant la taille de ces chaînes paraffiniques, cette phase N est progressivement remplacée par deux phases smectiques. La première phase, supposée smectique S_H , est suivie d'une phase S_C . Ces phases énantiotropes, en particulier pour le nickel, ne sont observées que lorsque le point de clarification n'est pas dépassé. Au-delà de cette température, une décomposition substantielle du complexe a lieu. Pour ces

³ Bruce D. W., Lalinde E., Styring P., Dunmur D. A., Maitlis P. M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1986**, 8, 581.

⁴ Adams A., Bailey N. A., Bruce D. W., Dhillon R., Dunmur D. A., Hunt S. E., Lalinde E., Maggs A. A., Orr R., Styring P., Wragg M. S. and Maitlis P. M., *Polyhedron*, **1988**, 7, 1861.

complexes, de faibles interactions intermoléculaires ont été observées (suite à la résolution de structures aux rayons X), donnant lieu à de pseudo-dimères. En effet, dans le cas du palladium, les distances Pd-S intramoléculaires (2,29-2,35 Å) et intermoléculaires (\geq à 3,38 Å) ont ainsi pu être relevées.

Dans le cas du zinc, la structure des complexes est différente. Les auteurs, qui s'attendaient à passer d'une géométrie plan-carrée à une géométrie tétraédrique, obtinrent finalement un dimère (**Figure 4-c**). Toutefois, dans certains solvants organiques tels que le toluène, le monomère fut observé. Excepté l'absence de la phase S_H , le mésomorphisme de ces complexes est similaire à celui des complexes de nickel et de palladium.

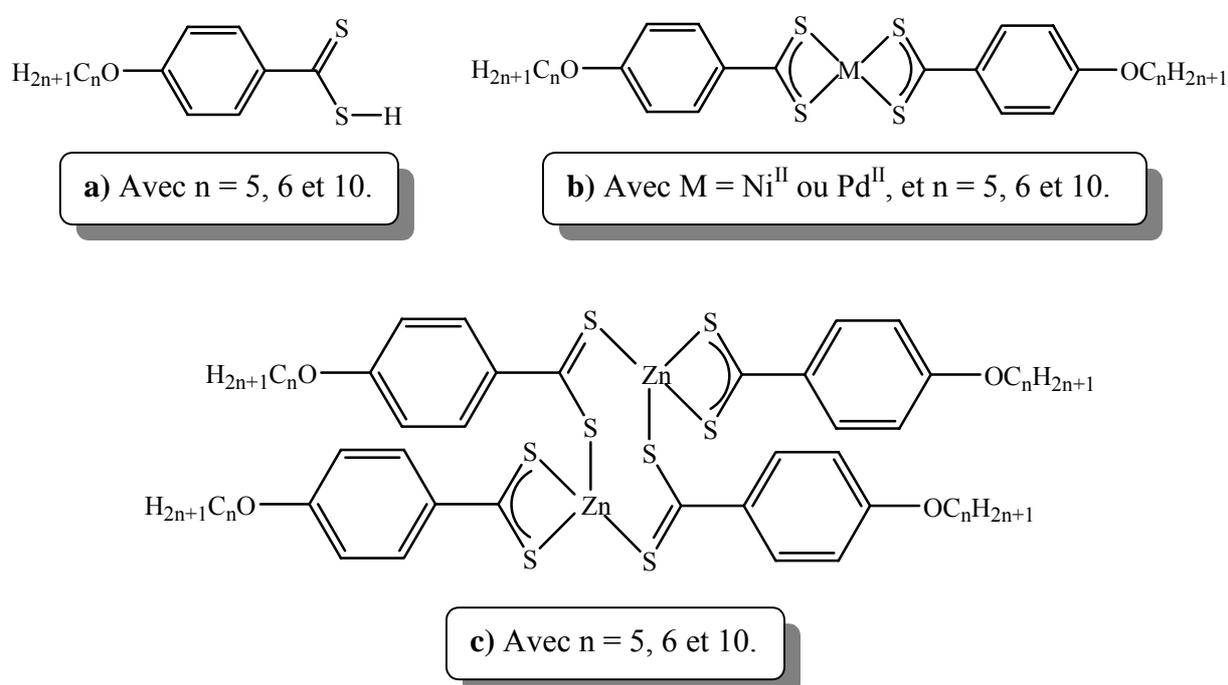


Figure 4 : Acides p-alkoxydithiobenzoïque (**a**) et complexes résultants (**b** et **c**).

Le dernier exemple de métallomésogène calamitique, que nous avons décidé de traiter dans ce chapitre, fait référence à des complexes bis-stilbazole d'argent⁶. Cette série fut synthétisée au milieu des années quatre-vingt par Bruce et ses collaborateurs dans le but d'optimiser les forces de Van der Waals intermoléculaires. Ce type de complexe permet, d'une part de s'affranchir d'une éventuelle liaison métal-métal, d'autre part d'obtenir une liaison métal-azote qui ne soit pas trop forte. Contrairement aux espèces précédentes, ces complexes sont ioniques et le choix du contre-ion (qui peut être mésogène) peut s'avérer

⁵ Maitlis P. M., Bruce D. W., Dhillon R., Dunmur D. A., Fanizzi F. P., Hunt S. E., Le Lagadec R., Lalinde E., Orr R., Rourke J. P., Salt N. J. S., Stacey J. P., Styring P. *New J. Chem.*, **1990**, 14, 549.

⁶ Bruce D. W., Dunmur D. A., Lalinde E., Maitlis P. M., Styring P., *Nature*, **1986**, 323, 791.

délicat. En effet, les propriétés mésomorphes, en l'occurrence la nature des mésophases et les températures de transition, peuvent s'en trouver affectées^{1a}. Jusqu'à présent, le seul paramètre nous permettant d'influer sur le comportement mésomorphe était de faire varier la longueur des chaînes paraffiniques. Dans ce paragraphe, nous nous limiterons à l'étude des complexes ayant un tétrafluoroborate ou un dodécyle sulfate comme contre-ion. Les **Figures 5-a** et **5-b** montrent respectivement la structure des ligands stilbazole concernés et des complexes d'Ag^I correspondants.

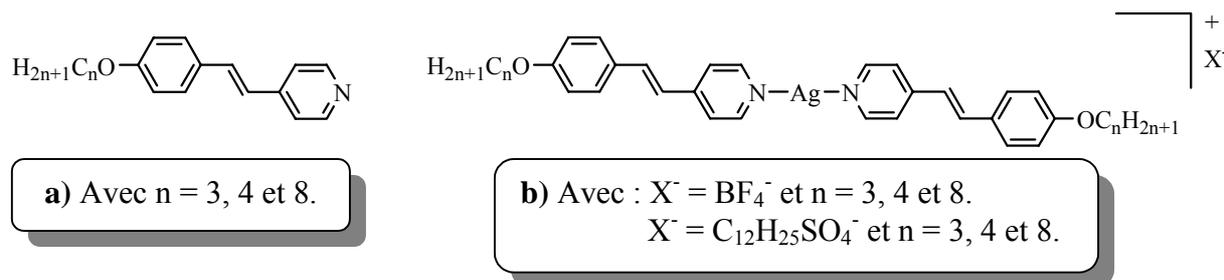


Figure 5 : Ligands stilbazole (a) et complexes résultants (b).

Les ligands sont mésomorphes pour $n = 3$ et 4 , et des phases S_E et S_B monotropes sont observées. Elles deviennent énantiotropes pour des longueurs de chaînes supérieures. Le point de clarification de ces ligands est atteint pour des températures avoisinant les $85-90^\circ\text{C}$. Au vu du comportement mésomorphe des ligands, il est probable que la coordination d'un métal tel que l'Ag^I permette de renforcer la stabilité des mésophases. En effet, une telle complexation linéaire, qui implique un métal pour deux ligands, permettrait d'augmenter l'anisotropie structurale, et stabiliserait les phases liquides-cristallines. Un autre avantage du cation Ag^I découle de son nombre de coordination : hormis les deux ligands stilbazole, l'argent n'aura pas d'autres ligands encombrants dans sa sphère de coordination, et ce contrairement aux complexes de Pd^{II} et Pt^{II} précédemment décrits qui disposent en plus de deux ligands chlorure. Ces complexes de Pd^{II} et Pt^{II} sont neutres, et par conséquent la question du contre-ion ne se pose pas. Nous sommes alors en droit de nous demander, dans le cas de complexes ioniques, quelle place occupe le contre-ion. En dépit du fait qu'il se situera le plus près possible du métal, il convient de savoir si ce contre-ion aura tendance à stabiliser, ou à déstabiliser les mésophases. C'est justement ce que l'équipe de Bruce a tenté de faire avec ces complexes bis-stilbazole d'argent^{1e, f}.

Dans le cas du BF_4^- , deux phases smectiques (S_A et S_C) sont observées. Cependant, les températures de transition correspondantes sont très élevées, de même que le point de clarification qui se situe vers 300°C . A cette température les complexes ne sont pas stables. De plus, ils sont sensibles à la lumière et à l'humidité.

Au vu des résultats obtenus dans le cas du BF_4^- , l'équipe de Bruce s'est penchée sur le cas du dodécylsulfate. Et cette fois-ci, le polymorphisme de ces complexes est beaucoup plus intéressant. D'une part, des températures de transition beaucoup plus basses sont observées en passant du BF_4^- au dodécylsulfate, elles sont de 100 à 150°C moindres, d'où une plus grande stabilité des complexes. D'autre part, les complexes font preuve d'un polymorphisme plus riche. En effet, aux phases S_A et S_C déjà observées s'ajoutent des phases nématiques et cubiques.

Comme nous venons de le voir tout au long de cette partie consacrée aux métallomésogènes calamitiques, le caractère mésomorphe de ce type de composés a bien souvent lieu à haute température. Ce qui constitue tout de même un problème majeur étant donné leur manque de stabilité à de telles températures. Ainsi, le défi de pouvoir diminuer sensiblement ces températures est plus que jamais à l'ordre du jour. Hormis les stratégies précédemment citées afin d'atteindre cet objectif, il en est une qui a fait son apparition il y a une dizaine d'années. Elle consiste à ajouter des chaînes paraffiniques supplémentaires. Nous passons ainsi de structures calamitiques à des structures polycaténaires.

1. 1. 2. Les métallomésogènes phasmidiques

Dans ce paragraphe consacré aux métallomésogènes phasmidiques, nous reprendrons le cas du ligand stilbazole. Si nous considérons la structure des complexes d'argent bis-stilbazole et leurs propriétés mésomorphes, force est de constater que les points de fusion et de clarification sont très élevés, et s'accompagnent bien souvent d'une décomposition partielle ou totale de ces composés. Afin d'éviter ce type de désagrément, la logique voudrait que nous parvenions à élaborer des complexes dont les transitions de phases aient lieu à des températures bien inférieures à la température critique de décomposition. L'idéal serait même, en vue d'applications potentielles, d'obtenir des métallomésogènes à température ambiante. L'une des possibilités pour mener à bien ce projet serait d'augmenter le nombre de chaînes paraffiniques. Les métallomésogènes ainsi obtenus ne sont plus calamitiques mais polycaténaires. Hormis une sensible diminution de la température, un autre avantage de ce type de procédé serait d'obtenir un polymorphisme plus riche. Ainsi, aux mésophases nématiques et smectiques habituellement rencontrées dans le cas de composés calamitiques, s'ajoutent les phases colonnaires.

C'est en 1995⁷ que B. Donnio et D. W. Bruce apportèrent ce type de modification au ligand stilbazole en synthétisant les ligands di- et tri-alkoxystilbazoles, et leurs complexes correspondants. Dans ce paragraphe, nous ne nous intéresserons qu'aux complexes dont les ligands comportent des chaînes alkyloxy en position 3, 4 et 5. La première série de complexes qui attira notre attention, que nous pouvons voir sur la **Figure 6**, fut celle de complexes de Pd (II) *trans*-dichloro publiés en 1997⁸.

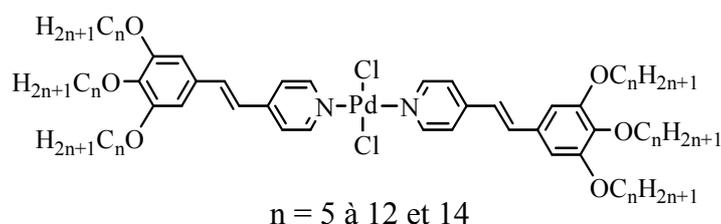


Figure 6 : Complexes de Pd (II) *trans*-dichloro- tri-alkoxystilbazoles.

Ces complexes ne sont mésomorphes qu'à partir de $n = 9$, et ne disposent que d'une seule mésophase qui est en l'occurrence une phase colonnaire de symétrie hexagonale. Les températures de transition de ces complexes (résumées dans la **Figure 7**) sont très basses, proches de la température ambiante, à la différence de celles des complexes calamitiques correspondants. En effet, en considérant les complexes de Pd (II) où les ligands ne disposent que d'une chaîne alkyloxy en position 4', aucune propriété mésomorphe n'est observée. Dans le cas du Pt (II), ces complexes ne sont mésomorphes qu'au-delà de 200°C.

Transitions de phases des complexes de Pd^{II}.

$n = 9$	C	$\xrightarrow{79^\circ\text{C}}$	D_h	$\xrightarrow{98^\circ\text{C}}$	I				
$n = 10$	C	$\xrightarrow{56^\circ\text{C}}$	D_h	$\xrightarrow{106^\circ\text{C}}$	I				
$n = 11$	C	$\xrightarrow{60^\circ\text{C}}$	D_h	$\xrightarrow{108^\circ\text{C}}$	I				
$n = 12$	C	$\xrightarrow{49^\circ\text{C}}$	D_h	$\xrightarrow{105^\circ\text{C}}$	I				
$n = 14$	C	$\xrightarrow{53^\circ\text{C}}$	C'	$\xrightarrow{63^\circ\text{C}}$	C''	$\xrightarrow{66^\circ\text{C}}$	D_h	$\xrightarrow{99^\circ\text{C}}$	I

C, C', C'': Cristallin, D_h: Colonnaire hexagonal, I: Isotrope

Figure 7 : Températures de transition des complexes de Pd (II) *trans*-dichloro- tri-alkoxystilbazoles.

⁷ Bruce D. W., Donnio B., Guillon D., Heinrich B., Ibn-Elhaj M., *Liq. Cryst.*, **1995**, 19, 537.

⁸ Donnio B., Bruce D. W., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 2745.

Une autre série de complexes comportant ces ligands fut synthétisée. Il s'agit des complexes d'Ag (I)⁹. Là encore, la nature du contre-ion est un facteur primordial quant à la nature et à la stabilité des mésophases. Les complexes impliquant le dodécylsulfate, que nous pouvons voir dans la **Figure 8**, sont mésomorphes à partir de $n = 4$, et ne donnent qu'une phase colonnaire hexagonale.

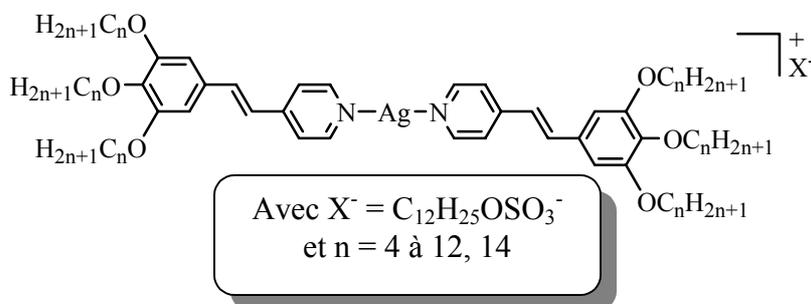


Figure 8 : Complexes d'Ag (I) tri-alkoxystilbazoles.

Une petite remarque à ce sujet mérite d'être mentionnée : la plupart de ces complexes ne recristallisent pas lors du refroidissement qui a lieu après la première montée en température. Lors d'une observation au microscope à lumière polarisée, les textures caractéristiques d'un colonnaire hexagonal subsistent à température ambiante. En comparaison avec les complexes de Pd (II), les points de clarification sont plus élevés de 40 (pour $n = 9$) à 20°C (pour $n = 14$). De plus, la plage de température correspondant à la mésophase est beaucoup plus étendue, $\Delta T = 100-120^\circ\text{C}$ pour les complexes d'Ag (I), alors que pour les complexes de Pd (II), le $\Delta T = 20-55^\circ\text{C}$.

Nous pouvons ainsi aisément constater, en établissant une sorte de comparaison entre les métallomésogènes calamitiques et phasmidiques, que ces derniers offrent de meilleurs résultats. Dans certains cas, et en particulier dans ceux précédemment présentés, en ajoutant des chaînes paraffiniques supplémentaires la nature des mésophases s'en trouve profondément modifiée. En contrepartie, une diminution spectaculaire des températures de transition et de clarification a pu être constatée.

Au vu de tous les travaux déjà réalisés dans le domaine, et de nos compétences en matière de ligands oligopyridiniques, nous nous sommes intéressés à la synthèse de complexes bis-terpyridiniques susceptibles d'être thermotropes.

⁹ Donnio B., Bruce D. W., *New J. Chem.*, **1999**, 275.

I. 2. Les objectifs de ce chapitre

Le but de ces travaux consistait à élaborer des métallomésogènes phasmidiques ioniques contenant des complexes bis-terpyridiniques. La première étape fut tout naturellement la synthèse des ligands. Quelle devait être la forme et la structure moléculaire de ces ligands pour mener à bien ce projet ? Pour que le complexe soit de nature phasmidique, il doit comporter, d'une part, à chacune de ses extrémités, un cycle benzénique trisubstitué par des chaînes aliphatiques, d'autre part une partie centrale rigide, plus ou moins allongée contenant le complexe bis-terpyridinique. Pour y parvenir, ces ligands doivent être dissymétriques ; c'est-à-dire disposer à l'une de leurs extrémités un noyau benzénique trisubstitué, et à l'autre extrémité la terpyridine. De plus, cette dernière devait être fonctionnalisée en position 4' afin d'accroître l'anisotropie structurale suite à une complexation. La **Figure 9** indique la structure générale de ces ligands. Dans la suite de ce chapitre, nous utiliserons pour désigner les ligands la notation suivante ; les ligands imino-terpyridines (où le connecteur est une imine) seront notés L_n^i , alors que le ligand vinyl-terpyridine (où le connecteur est une double liaison), contenant les chaînes alkyloxy en C₁₂, sera noté L_{12}^v .

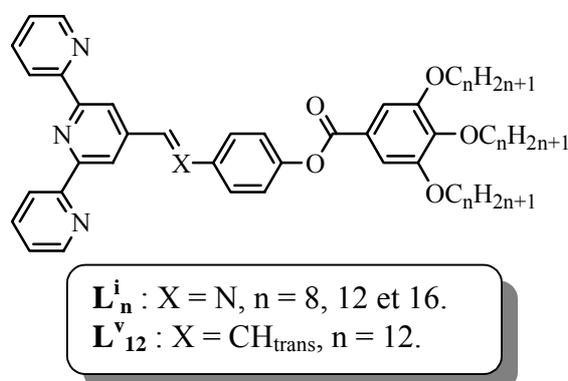


Figure 9 : Structure générale des ligands synthétisés.

II. Cas de la 4'-imino-terpyridine

II. 1. La synthèse des ligands L_n^i

La synthèse de ces ligands 4'-imino-2,2';6',2''-terpyridine (L_n^i) repose sur la condensation de la 4'-formyl-terpyridine sur les amines comportant les chaînes aliphatiques. Pour ce faire, nous nous sommes inspirés des travaux de J. Malthête et de ses collaborateurs¹⁰. Cette voie de synthèse de matériaux mésomorphes comportant une fonction imine a largement

¹⁰ Nguyen H. T., Destrade C., Malthête J., *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 375.

été utilisée par d'autres groupes de recherche, et tout particulièrement par le nôtre. En effet, A. El-Ghayoury, lors de sa thèse de doctorat¹¹ effectuée au laboratoire, utilisa cette voie de synthèse pour préparer des ligands bis-imino-pyridine, bipyridine et terpyridine. La **Figure 10** nous montre à titre d'exemple le ligand bis-imino-terpyridine.

Pour en revenir à notre propos, la synthèse des ligands 4'-imino-terpyridine a été effectuée en trois parties. Nous avons dans un premier temps synthétisé les précurseurs d'amines, puis la 4'-formyl-terpyridine pour enfin coupler ce dernier avec les amines comportant des chaînes alkyle en 8, 12 et 16 carbones. Les deux types de précurseurs, ayant déjà été publiés, ne feront l'objet dans la suite de ce chapitre que d'une brève description.

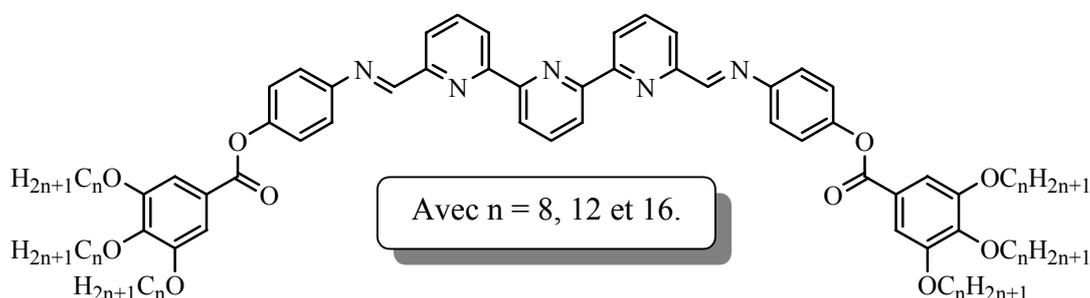
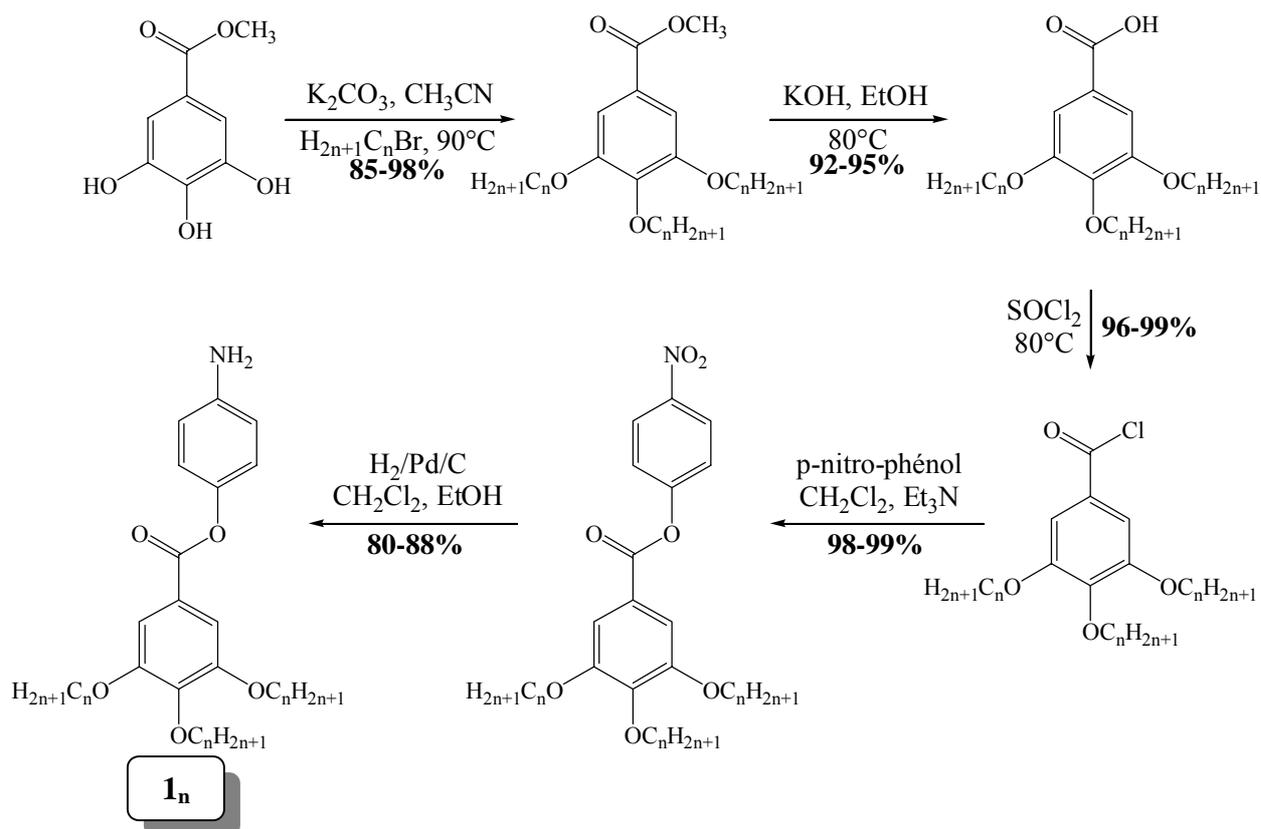


Figure 10 : ligand bis-imino-terpyridine.

II. 1. 1. Synthèse des précurseurs d'amine^{10, 11}

La première étape de cette synthèse consiste à alkyler les trois positions du 3,4,5-trihydroxybenzoate de méthyle. L'obtention des acides carboxyliques correspondants a lieu suite à la saponification des esters méthyliques à l'aide d'une solution de potasse éthanolique. Lors de l'étape suivante, les acides carboxyliques sont traités avec du chlorure de thionyle pour obtenir les chlorures d'acide correspondants. La réaction de ces derniers avec le *p*-nitrophénol en présence d'un excès de triéthylamine nous donne les esters de para nitro phényle. Enfin, l'étape ultime de préparation de ces précurseurs est la réduction du nitro en amine sous une pression d'hydrogène et en présence de palladium sur charbon. Le **Schéma 1** résume ces synthèses.

¹¹ El-Ghayoury A., *Elaboration de Ligands Polyimines et de leurs Complexes: Application aux Cristaux Liquides ou au Transfert d'Energie.*, **1999**, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur. Strasbourg, et références citées.



La deuxième partie de ce travail de synthèse est l'élaboration du précurseur de la 2,2' :6',2''-terpyridine fonctionnalisée en position 4' ; à savoir la 4'-formyl-2,2' :6',2''-terpyridine.

II. 1. 2. Synthèse du précurseur de terpyridine

Une première voie de synthèse de ce précurseur fut publiée en 1987 par K. T. Potts¹², et consistait à oxyder la 4'-méthyl-terpyridine à l'aide d'oxyde de sélénium en présence d'acide acétique glacial. Dans ces conditions, un reflux de 48 heures est nécessaire pour obtenir au final un rendement de 47%. Toutefois, nous avons opté pour une autre voie de synthèse qui fut mise au point par l'équipe de J. P. Sauvage¹³ en 1993. Contrairement à celle de Potts, leur synthèse ne nécessite que deux heures de chauffage. Mais elle nous a surtout permis de nous affranchir de l'utilisation d'oxyde de sélénium en remplaçant ce dernier par de l'iode, de l'acide trifluoroacétique et de l'iodure de tertiobutyle dans du diméthyle sulfoxyde anhydre (**Schéma 2**).

¹² Potts K. T., Usifer D. A., Guadalupe A., Abruna H. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 3961.

¹³ Odobel F., Sauvage J. P., Harriman A., *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 8113.

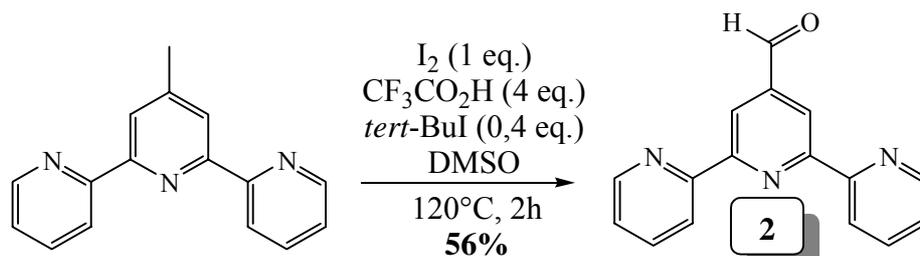


Schéma 2 : Schéma de synthèse du précurseur de terpyridine.

A l'issue des deux heures de reflux, la solution est versée dans une solution aqueuse à 0,1M de thiosulfate de sodium. Après deux heures d'agitation suivie d'une extraction au CH_2Cl_2 , la phase organique est séchée sur MgSO_4 puis évaporée à sec. Enfin, une recristallisation à chaud dans l'acétone nous a permis d'obtenir la 4'-formyl-terpyridine avec un rendement de 56%.

II. 1. 3. L'étape de couplage

Toujours en nous inspirant des travaux de J. Malthête¹⁰, les condensations (**Schéma 3**) de la 4'-formyl-terpyridine avec les trois amines précédemment décrites suivent à chaque fois le même mode opératoire. Le solvant que nous avons utilisé pour ces étapes de condensation est l'EtOH. En effet, alors que les réactifs de départ sont solubles, après une nuit de chauffage à 80°C les ligands précipitent lors du refroidissement et peuvent ainsi être isolés aisément par simple filtration. Les ligands sont ainsi obtenus sans aucune autre forme de purification avec des rendements variants de 65 à 94%. Ces derniers, ainsi que quelques données analytiques, sont résumés dans le **Tableau 1**.

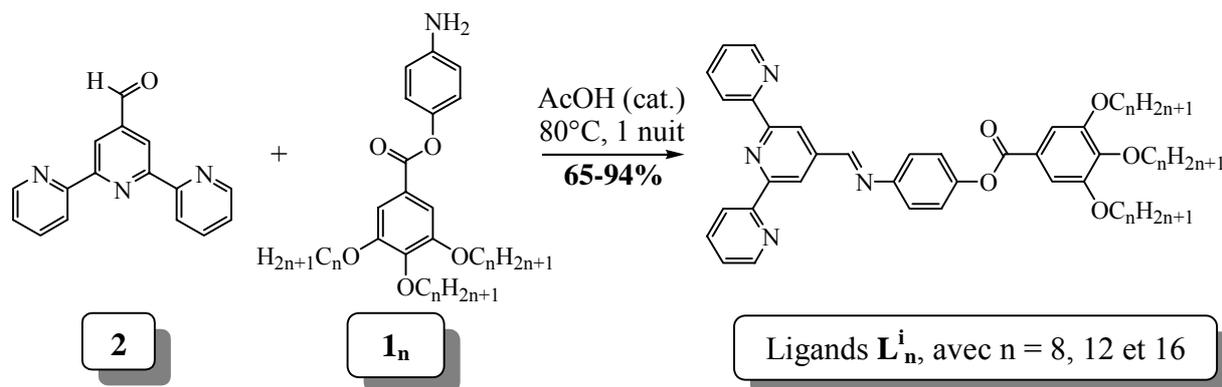


Schéma 3 : Synthèse des ligands imino-terpyridine.

Ligand	Rendt. (%)	FT-IR ^{a)} (KBr, cm ⁻¹)	Point de fusion (°C)	FAB ^{+b)} [M+H] ⁺	Analyse élémentaire calculée (trouvée)
Lⁱ₈	69	$\tilde{\nu}_{\text{C=N}} = 1628$ $\tilde{\nu}_{\text{COO}} = 1732$	73	841,3	C : 75,68 (75,29) H : 8,15 (7,71) N : 6,66 (6,36).
Lⁱ₁₂	65	$\tilde{\nu}_{\text{C=N}} = 1633$ $\tilde{\nu}_{\text{COO}} = 1730$	75	1009,3	C : 77,34 (76,98) H : 9,19 (8,75) N : 5,55 (5,33).
Lⁱ₁₆	94	$\tilde{\nu}_{\text{C=N}} = 1625$ $\tilde{\nu}_{\text{COO}} =$	88	1177,3	C : 78,52 (78,26) H : 9,93 (9,69) N : 4,76 (4,40).

- a) Bande de vibration d'élongation de l'imine ($\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$) et de l'ester ($\tilde{\nu}_{\text{COO}}$). Echantillon préparé à partir d'une solution de CH₂Cl₂, évaporée entre deux plaques de KBr. Spectres enregistrés à 20°C.
- b) Matrice *m*-NBA, Ar⁺, 9 keV.

Tableau 1 : Données analytiques des ligands imino-terpyridine.

La RMN du proton de ces ligands est sans équivoque. La **Figure 11** montre la partie aromatique du spectre du ligand **Lⁱ₁₆**. Ce ligand est symétrique, nous pouvons par conséquent attribuer les cinq massifs caractéristiques des protons de la terpyridine libre fonctionnalisée en 4'. Un singulet intégrant pour un proton à 8,69 ppm correspond au proton de l'imine. Le singulet intégrant pour deux protons à 7,43 ppm correspond aux deux protons H_C du cycle aromatique trisubstitué par les chaînes alkyloxy. Enfin, les quatre protons H_A et H_B du noyau aromatique *p*-substitué donnent un système AB, où l'un des pendants (le plus déblindé) se superpose partiellement avec le signal de H_{5,5''}. En effet, sur les quatre signaux de ce système AB, trois d'entre eux sont clairement visibles. Nous pouvons donc par extrapolation (d'après la position de ces trois signaux) en déterminer le déplacement chimique qui est de 7,32 ppm, la constante de couplage J_{AB} qui est de 8,8 Hz et $\Delta\nu = 22,3$ Hz. Il est également à noter que les deux pendants de ce système AB sont suffisamment proches l'un de l'autre pour qu'il y ait un effet de toit.

La spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier nous confirme également l'obtention des ligands suite au couplage. En effet, comme nous pouvons le voir dans le

Tableau 1, une bande de vibration caractéristique de l'imine ($\tilde{\nu}_{C=N}$), se situant entre 1625 et 1635 cm^{-1} , est observée pour chaque ligand.

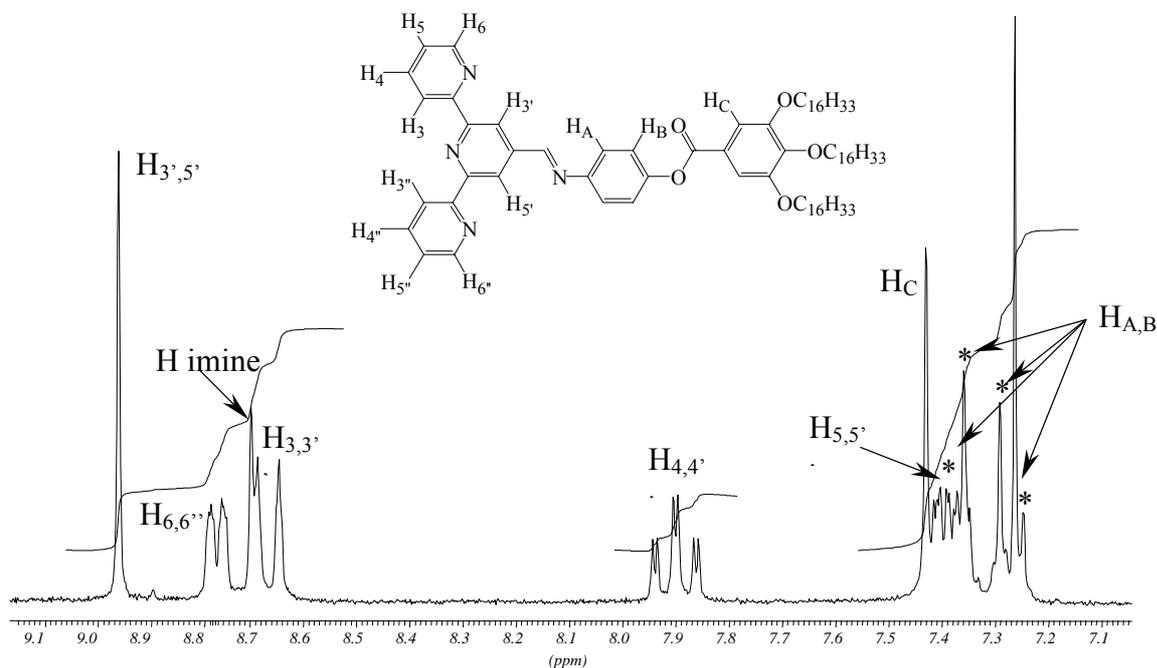


Figure 11 : Partie aromatique du spectre RMN du proton (CDCl₃) du ligand L₁₆ enregistré à 200 MHz et 298 K.

II. 2. Les études de mésomorphisme des ligands L_nⁱ

Les études préliminaires de mésomorphisme de ces composés ont tout d'abord été des observations au microscope en lumière polarisée. Ces dernières ont révélé des températures de fusion variant de 73 à 88°C (**Tableau 1**). Lorsque l'échantillon est chauffé pour la première fois, aucune texture de mésophase n'a été observée. Néanmoins, une transition a lieu, de deux à trois degrés, avant le passage à l'isotrope. Cette transition n'est plus observée au cours d'une deuxième montée en température. Lors du refroidissement des échantillons, une cristallisation en îlots, ayant la forme d'oursins dans un liquide isotrope, peut être observée. Cette cristallisation, reproductible, est très lente et a lieu avec une hystérésis pouvant varier de 20 à 30 °C. Ces ligands L_nⁱ, n'étant pas mésomorphes, ne feront donc pas l'objet d'études plus approfondies.

II. 3. La synthèse des complexes

Le choix des métaux que nous allons utiliser devait être motivé par plusieurs critères. D'une part, la forme globale de ces complexes doit être allongée, et contenir une partie centrale relativement volumineuse de l'ordre de 7 à 10 Å. D'autre part, étant donné que

le talon d'Achille des métallomésogènes est leur décomposition thermique, la complexation de ces métaux par la terpyridine doit être suffisamment forte pour que les complexes soient stables après leur passage à l'état isotrope. Enfin, étant donné qu'une fonction imine est facilement hydrolysable, il fallait trouver des conditions de synthèse où la purification de ces complexes ne nécessitait pas de chromatographie en phase liquide. Notre choix s'est donc porté sur des complexes de Fe (II) et de Zn (II).

II. 3. 1. Les complexes de Fe (II)

La première tentative de complexation du Fe (II) a été faite en utilisant le ligand L^i_{12} . La question du choix du contre-ion fut alors posée. Nous avons, dans un premier temps, entrepris la synthèse du complexe $[Fe(L^i_{12})_2]^{2+}$ en utilisant comme contre-ions des hexafluorophosphates.

➤ Cas des hexafluorophosphates :

L'utilisation d'hexafluorophosphates dans la synthèse de complexes bisterpyridiniques de métaux de transition est assez courante¹⁴. En effet, l'intérêt majeur d'utiliser ce type de contre-ion réside dans le fait que ces complexes précipitent dans l'eau et peuvent ainsi être aisément isolés par simple centrifugation. Nous pourrions ainsi nous affranchir d'une série de purifications qui pourrait être une source de décomposition pour le complexe. Ainsi, le mode opératoire de cette synthèse suit le **Schéma 4**.

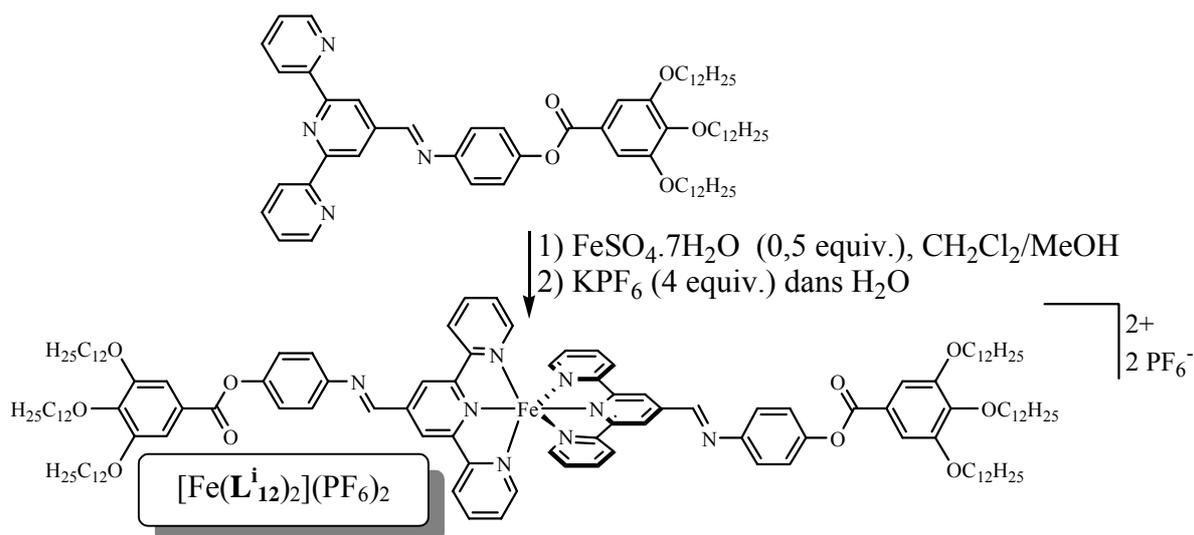


Schéma 4 : Synthèse du complexe $[Fe(L^i_{12})_2](PF_6)_2$.

¹⁴ Ziessel R., *Coord Chem. Rev.*, **1998**, 178-180, 1251.

Le ligand L_{12}^i est tout d'abord solubilisé dans un mélange dichlorométhane/méthanol. A cette solution est ajouté le demi-équivalent de sulfate de fer. Il en résulte instantanément une coloration violette, intense, caractéristique de complexes bisterpyridiniques de Fe (II). Suite à l'évaporation du CH_2Cl_2 , une solution aqueuse de KPF_6 est ajoutée au méthanol. Nous observons alors la formation d'un précipité après quelques minutes d'agitation. Après évaporation du méthanol, ce précipité est isolé et lavé à l'eau par centrifugation.

L'identification de ce solide violet par RMN du proton nous a révélé un résultat assez surprenant, à savoir une hydrolyse partielle de la fonction imine. En effet, dans la zone des protons aromatiques, nous retrouvons à 7,44 ppm le singulet correspondant à H_C du ligand auquel s'ajoute un singulet à 7,38 ppm qui pourrait correspondre au même proton H_C , mais du précurseur d'amine. Tout ceci est confirmé par la présence à 6,83 ppm ($J_{AB} = 9,1$ Hz, $\Delta\nu = 51,8$ Hz) d'un système AB correspondant à celui de l'amine, alors qu'à 7,45 ppm ($J_{AB} = 8,8$ Hz, $\Delta\nu = 58,6$ Hz) nous pouvons observer les deux doublets du système AB du complexe. Les rapports d'intégration de ces différents systèmes AB nous indiquent que le mélange obtenu fait état d'un précurseur d'amine pour trois complexes. Les protons de l'imine sortent, quant à eux, sous forme d'un singulet à 9,17 ppm. Enfin, les protons des terpyridines donnent des signaux larges et mal définis. Ils sont au nombre de quatre ; un singulet (9,34 ppm), un doublet (8,47 ppm, $J = 7,9$ Hz) et deux multiplets (7,77 et 7,14 ppm). Tous ces signaux intègrent pour quatre protons, excepté celui à 7,14 ppm qui intègre pour le double.

Toutes les tentatives de purification par recristallisation de ce complexe se sont soldées par un échec. En effet, le mélange de complexe et de précurseur d'amine est soluble dans la plupart des solvants organiques. Cette synthèse fut entreprise à plusieurs reprises, en faisant varier la nature du solvant utilisé lors de la réaction, pour invariablement aboutir au même résultat. Il est alors probable que l'étape d'échange d'ions en phase aqueuse soit responsable de la destruction partielle du complexe. Suite à la complexation du Fe (II), il serait en effet possible que l'imine en position 4' soit activée et devienne par conséquent beaucoup plus facile à hydrolyser que pour le ligand libre. Suite à cela, nous n'avons pas eu d'autre choix que d'utiliser une toute autre voie de synthèse impliquant un autre contre-ion. Nous nous sommes donc intéressés au tétrafluoroborate.

➤ Cas du tétrafluoroborate.

Dans le cas des complexes impliquant des BF_4^- comme contre-ion, trois tentatives de complexation, qui utilisent des conditions réactionnelles différentes, ont été effectuées. Ces voies de synthèse sont résumées dans le **Schéma 5**.

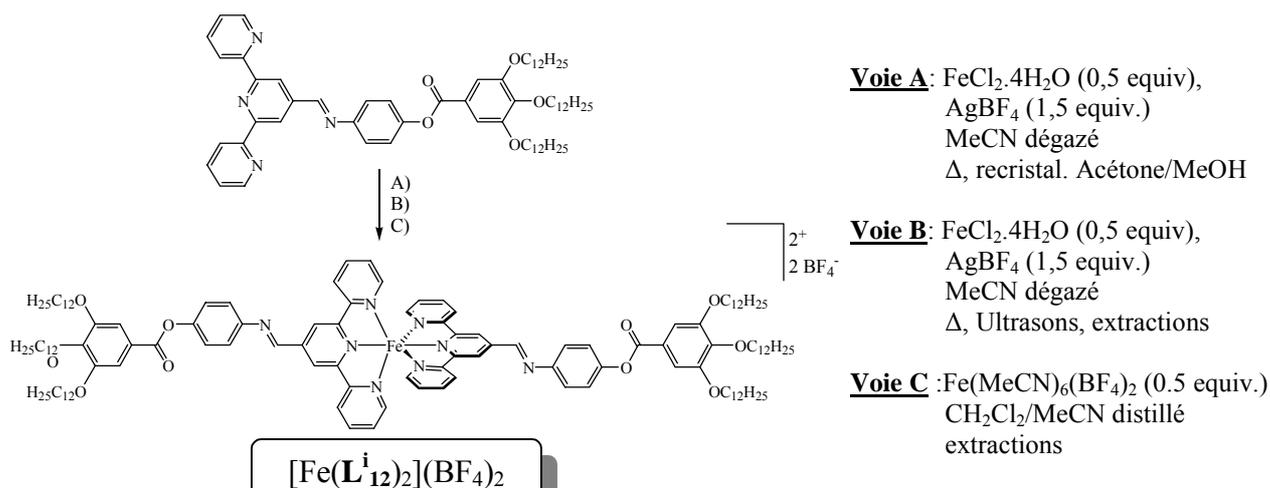


Schéma 5 : Synthèse du complexe [Fe(Lⁱ₁₂)₂](BF₄)₂.

Une fois encore, lors de ces différentes tentatives, les complexations n'ont pu être menées à bien. Une hydrolyse partielle ou totale de la fonction imine a eu lieu, et nous n'avons jamais été en mesure de séparer les produits obtenus.

Au vu des résultats obtenus avec le ligand Lⁱ₁₂, aucune tentative de complexation du Fe (II) par les ligands Lⁱ₈ et Lⁱ₁₆ ne fut entreprise ; nous avons préféré nous intéresser à un autre métal, en l'occurrence le Zn (II).

II. 3. 1. Les complexes de Zn (II)

Lors de ces synthèses, et afin d'éviter les désagréments précédemment rencontrés lors des tentatives de complexation du Fe (II), nous devons à tout prix nous affranchir de l'utilisation de solvants tels que l'eau ou les alcools, que nous supposions responsables de l'hydrolyse de la fonction imine. Nous avons donc utilisé l'acétate de zinc comme précurseur. Le mode opératoire de cette complexation est résumé dans le **Schéma 6**.

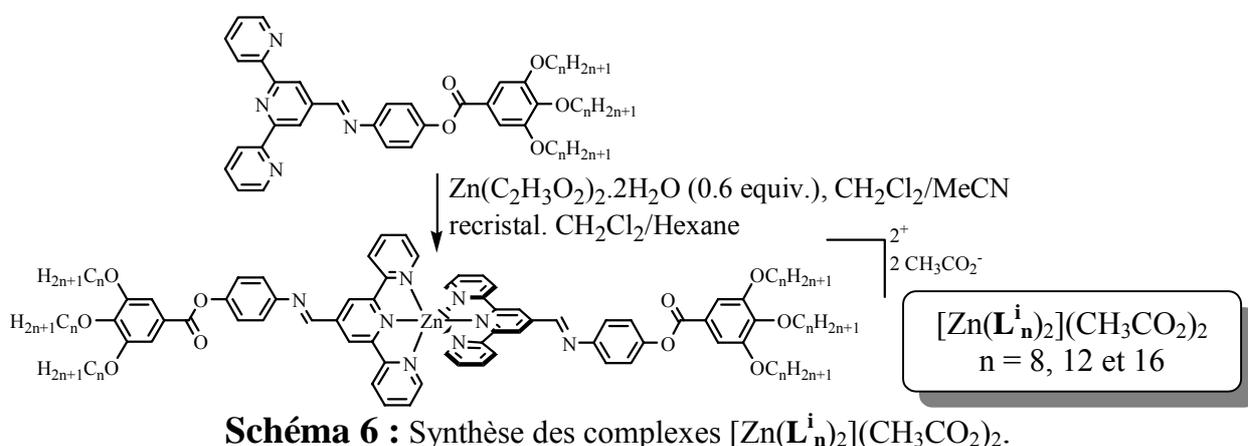


Schéma 6 : Synthèse des complexes [Zn(Lⁱ_n)₂](CH₃CO₂)₂.

Les complexations ont été effectuées pour les trois ligands 4'-imino-terpyridines. Le ligand est dans un premier temps solubilisé à chaud dans un mélange de CH₂Cl₂/MeCN. Suite à cela, les 0,6 équivalents d'acétate de zinc sont ajoutés à cette solution. Il en résulte une coloration jaune pâle instantanée. L'agitation est maintenue une demi-heure, à l'issue de laquelle un précipité jaune s'est formé. Ce dernier est isolé par centrifugation, lavé à l'acétonitrile puis séché. Enfin, les complexes analytiquement purs sont isolés suite à une recristallisation d'un mélange CH₂Cl₂/Hexane. Le **Tableau 2** donne à titre indicatif quelques données analytiques.

Complexes	Rendt. (%)	FT-IR ^{a)} (KBr, cm ⁻¹)	Fp (°C)	FAB ^{+b)} [M-C ₂ H ₃ O ₂] ⁺	Analyse élémentaire calculée (trouvée)
[Zn(L ₈ ⁱ) ₂](C ₂ H ₃ O ₂) ₂	62	$\tilde{\nu}_{\text{C=N}} = 1632$ $\tilde{\nu}_{\text{COO}} = 1730$	204	1805,2	C : 70,81 (70,32) H : 7,67 (7,42) N : 6,01 (6,32).
[Zn(L ₁₂ ⁱ) ₂](C ₂ H ₃ O ₂) ₂	74	$\tilde{\nu}_{\text{C=N}} = 1635$ $\tilde{\nu}_{\text{COO}} = 1731$	196	2141,3	C : 73,08 (72,63) H : 8,70 (8,32) N : 5,09 (5,32).
[Zn(L ₁₆ ⁱ) ₂](C ₂ H ₃ O ₂) ₂	66	$\tilde{\nu}_{\text{C=N}} = 1637$ $\tilde{\nu}_{\text{COO}} = 1729$	190	2477,3	C : 74,74 (74,32) H : 9,45 (9,18) N : 4,41 (4,67).

a) Bande de vibration d'élongation de l'imine ($\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$) et de l'ester ($\tilde{\nu}_{\text{COO}}$). Echantillon préparé à partir d'une solution de CH₂Cl₂, évaporée entre deux plaques de KBr. Spectres enregistrés à 20°C.

b) Matrice *m*-NBA, Ar⁺, 9 keV.

Tableau 2 : Données analytiques des complexes [Zn(L_nⁱ)₂](CH₃CO₂)₂.

La RMN du proton de ces trois complexes nous indique très clairement que la complexation du Zn (II) a bien été effectuée par la terpyridine, et aucune dégradation du ligand n'est décelable. Par analogie avec le spectre du ligand en C₁₆, la **Figure 12** montre le spectre du complexe [Zn(L₁₆ⁱ)₂](C₂H₃O₂)₂. Nous pouvons, en effet, y observer un seul système AB à 7,34 ppm ($J = 9,1$ Hz, $\Delta\nu = 22,3$ Hz). Et une fois encore, comme pour le ligand, seuls trois signaux sur les quatre sont visibles. Mais cette fois-ci, il s'agit du singulet le plus blindé qui se trouve être masqué, en l'occurrence par le chloroforme deutéré. Nous retrouvons également à 7,44 ppm (7,43 ppm pour le ligand libre) le singulet intégrant pour quatre protons correspondant à H_C. Le singulet de l'imine se situe quant à lui à 8,57 ppm et intègre pour deux protons. Enfin, cinq massifs intégrant chacun pour quatre protons indiquent une complexation du Zn (II) par deux ligands. En effet, dans le complexe, les deux noyaux

pyridiniques sont en position *cis* alors qu'ils sont en *trans* dans le ligand libre. Il en résulte un blindage des protons $H_{6,6'}$ à 9,01 ppm (8,76 ppm pour L_{16}^i) et $H_{5,5'}$ à 7,56 ppm (7,38 ppm pour L_{16}^i), un déblindage de $H_{3,3'}$ à 8,14 ppm (8,66 ppm pour L_{16}^i) et de $H_{3',5'}$ à 8,62 ppm (8,94 ppm pour L_{16}^i) et enfin $H_{4,4'}$ conservent le même déplacement chimique.

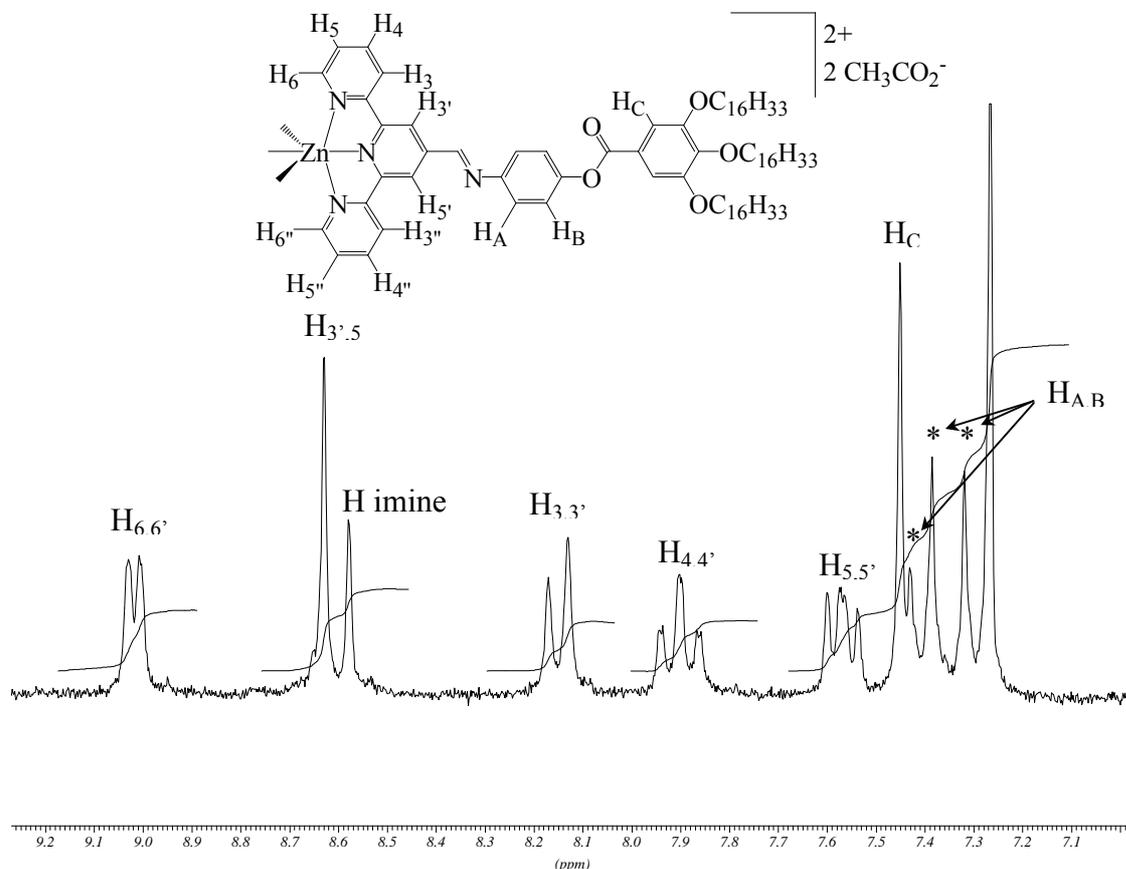


Figure 12 : Partie aromatique du spectre RMN du proton ($CDCl_3$) du complexe $[Zn(L_{16}^i)_2](CH_3CO_2)_2$ enregistré à 200 MHz et 298 K.

Il est également à noter que ces complexes sont stables en solution dans le $CDCl_3$. En effet, deux spectres furent enregistrés à soixante-douze heures d'intervalle. Le premier est celui de la **Figure 12**, le second n'indique quant à lui aucune hydrolyse de la fonction imine. Il en est de même à l'état solide. Il nous était donc désormais possible d'entreprendre les études de mésomorphisme de ces trois complexes.

II. 4. Etudes de mésomorphisme des complexes de Zn(II)

Les études des complexes $[Zn(L_{16}^i)_2](CH_3CO_2)_2$ se sont limitées à des observations au microscope en lumière polarisée. En effet, cette technique nous a montré une absence de mésomorphisme de ces complexes. Les points de fusion, se situant entre 190 et

204°C, sont très élevés. Au cours de la première montée, un ramollissement de l'échantillon est constaté 20 à 30°C avant le passage à l'isotrope, sans qu'aucune texture de mésophase ne soit observée. De plus, au-delà de 120°C, un changement de couleur progressif (du jaune au rouge foncé) des échantillons a lieu avant le passage à l'isotrope, ce qui laisserait suggérer une décomposition des complexes. Suite au premier passage à l'isotrope, plusieurs cycles en montée et en descente ont été effectués, nous révélant à chaque fois une absence totale de biréfringence des échantillons.

III. Cas de la 4'-vinyl-terpyridine

Comme nous venons de le voir dans les paragraphes précédents, la fonction imine des ligands peut, dans certains cas, poser un problème lors de la synthèse des complexes. Une solution nous permettant de contourner ces désagréments serait de substituer cet espaceur par une autre fonction plus stable. C'est ce que nous avons tenté de faire en remplaçant cette imine par une double liaison en conformation *trans*.

III. 1. Synthèse et étude du ligand L'_{12}

Comme dans le cas de la synthèse des ligands imino-terpyridine, l'étape clé de l'élaboration de ce ligand est le couplage entre le précurseur de la terpyridine et celui du système polyaromatique trisubstitué par les chaînes paraffiniques. En ce qui nous concerne, nous avons choisi un couplage de Wittig-Horner qui nous permet d'obtenir une double liaison en conformation *trans*, condition *sine qua non* afin de mener à bien notre projet. En effet, l'obtention d'une double liaison de conformation *cis* ne nous permettrait pas l'élaboration de complexes linéaires. Ainsi, pour cette étape de couplage, nous avons opté pour une fonctionnalisation de la terpyridine en position 4' par l'oxyde de méthyl-diphénylphosphine. Quant au précurseur du système polyaromatique trisubstitué, ce dernier comporte un aldéhyde.

➤ Les précurseurs d'aldéhyde (**3n**)

La synthèse de ces précurseurs est sensiblement la même que celle des précurseurs d'amines. En effet, en reprenant le **Schéma 1**, les trois premières étapes de synthèse restent inchangées. Par contre, la substitution nucléophile sur le chlorure d'acide se fait cette fois-ci à l'aide du *p*-formyl-phénol.

➤ Le précurseur de terpyridine

En ce qui concerne l'oxyde de 4'-méthyldiphénylphosphine-2,2':6',2''-terpyridine, ce dernier est préparé à partir de la 4'-méthyl-2,2':6',2''-terpyridine.

Au vu des résultats de mésomorphisme obtenus dans le cas des ligands et des complexes imino-terpyridine, il nous a paru plus prudent de ne synthétiser, dans un premier temps, que le ligand et les complexes comportant les chaînes alkoxyyle en C₁₂. La réaction de Wittig-Horner est décrite dans le **Schéma 7**.

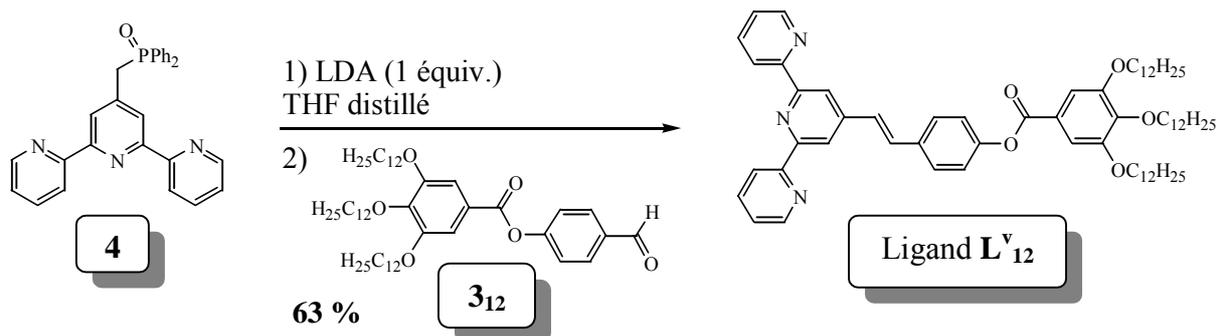


Schéma 7 : Synthèse du ligand vinyl-terpyridine.

Cette réaction de couplage se fait dans un premier temps en déprotonnant **4** à l'aide de diisopropyle amidure de lithium (LDA). Le précurseur d'aldéhyde est alors ajouté au milieu réactionnel sous forme solide. Toutes ces opérations sont effectuées sous atmosphère inerte dans du tétrahydrofurane (THF) anhydre.

La spectroscopie par RMN du proton de ce ligand nous indique sans aucune ambiguïté la conformation *trans* de la double liaison. Nous pouvons en effet, en étudiant la partie aromatique de ce spectre (**Figure 13**), localiser à 7,42 ppm le système AB ($\Delta\nu = 77,1$ Hz) des deux protons vinyliques H_V. La constante de couplage $J = 15,7$ Hz est caractéristique de deux protons en position *trans*¹⁵ (J est de l'ordre de 8,0 Hz pour une conformation *cis*). Nous retrouvons également, comme dans le cas des ligands imino-terpyridine, le système AB du noyau aromatique *p*-substitué à 7,44 ppm ($J = 8,8$ Hz, $\Delta\nu = 80,3$ Hz), de même que les deux protons H_C à 7,42 ppm. Les protons de la terpyridine, quant à eux, du fait de la symétrie du ligand, donnent lieu à cinq massifs de signaux en accord avec les systèmes déjà décrits dans la littérature¹⁶.

¹⁵ Gunther H., *La spectroscopie de RMN*, 1994, Ed Masson.

¹⁶ Maestri M., Armaroli N., Balzani V., Constable E. C., Cargill-Thompson A. M. W., *Inorg. Chem.*, 1995, 34, 2759.

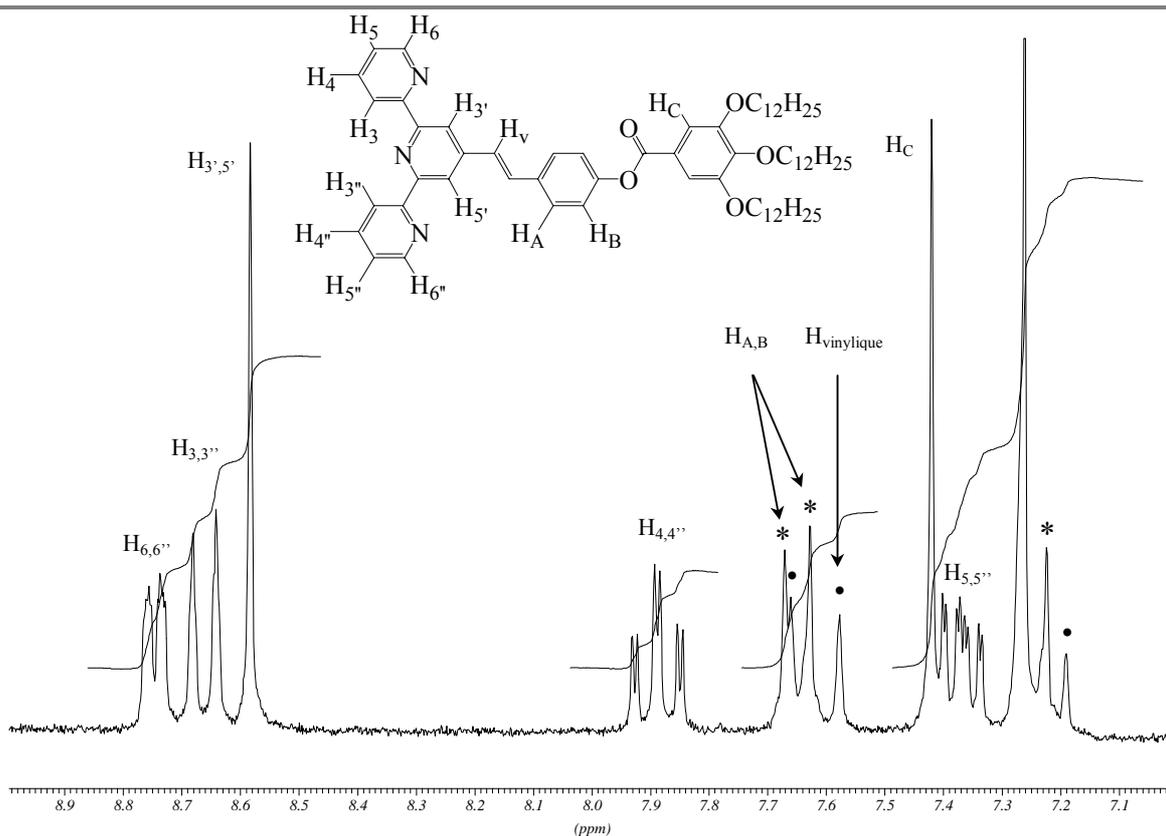


Figure 13 : Partie aromatique du spectre RMN du proton (CDCl_3) du ligand L^V_{12} enregistré à 200 MHz et 298 K.

Une observation au microscope en lumière polarisée nous indique une absence de mésomorphisme du ligand L^V_{12} . En effet, le passage à l'état liquide isotrope a lieu à 108°C , alors qu'une cristallisation très nette se fait lors du refroidissement à 98°C . Suite à la synthèse de ce ligand L^V_{12} , nous avons entrepris la complexation du Fe (II) et du Zn (II) en vue d'obtenir des métallomésogènes.

III. 2. La complexation du ligand L^V_{12}

Comme dans le cas des ligands imino-terpyridines, nous avons dans un premier temps tenté de complexer le Fe (II).

➤ Cas du Fe (II).

Le mode opératoire opté pour cette complexation du Fe (II) est sensiblement le même que dans le cas de L^I_{12} . Dans un premier temps, L^V_{12} est mis en solution dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$. L'ajout de 0,5 équivalent de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ provoque une coloration violette intense, nous indiquant une complexation quasi instantanée du Fe (II). Suite à l'évaporation du CH_2Cl_2 , un précipité pourpre s'est formé dans la phase méthanolique. Il ne

nous a donc pas été possible de procéder à l'échange d'ions des sulfates en hexafluorophosphates. Ce précipité, isolé par centrifugation, s'est révélé particulièrement insoluble dans les solvants alcooliques, l'acétonitrile et l'acétone. Il est en revanche très soluble dans le dichlorométhane et le chloroforme. La partie aromatique du spectre ^1H RMN (enregistré dans le CDCl_3) nous indique la présence, en grande majorité, du ligand libre. Les signaux sont en effet assez fins, mais toutefois mal définis comparés à ceux du spectre du ligand libre. Par contre, une étude des signaux correspondants aux chaînes aliphatiques, et tout particulièrement le signal des protons OCH_2 à 4,06 ppm, révèle l'obtention d'un mélange. Ces derniers sont, en effet, beaucoup plus larges qu'à l'accoutumé et se présentent sous la forme de multiplets. Enfin, en dépit de la dizaine de milligrammes utilisée pour enregistrer ce spectre, le bruit de fond est très important, laissant suggérer une faible concentration de l'échantillon. Tout porterait donc à croire, à l'aide de ce faisceau d'indices, que le précipité obtenu est formé d'un mélange de ligand et de complexe de Fer au degré d'oxydation +III. En effet, ce dernier étant paramagnétique, les complexes de Fe (III) ne donneront pas de signaux en RMN, d'où la présence quasi exclusive des signaux du ligand. Plusieurs tentatives de purification par cristallisation furent entreprises sur ce complexe, mais sans succès.

➤ Cas du Zn (II)

Pour la complexation du Zn (II) par le ligand L^{v}_{12} , les conditions expérimentales utilisées lors de la synthèse des complexes $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{i}}_{\text{n}})_2](\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ont été reprises. A savoir, une dissolution du ligand dans un mélange de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$, suivie de l'introduction dans le milieu réactionnel des 0,5 équivalents d'acétate de Zn. Une coloration jaune apparaît, indiquant une complexation rapide du Zn (II). Suite à l'évaporation du CH_2Cl_2 , un précipité se forme dans la phase MeCN. Contrairement au cas des imino-terpyridines, la recristallisation issue d'un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexane}$ ne fut pas fructueuse. En effet, le complexe et le ligand n'ayant pas réagi sont tous deux soluble dans l'hexane. D'autres tentatives de recristallisations dans diverses conditions se sont également soldées par des échecs. Nous n'avons jamais été en mesure de séparer le mélange ligand/complexe.

IV. Conclusion et perspectives

Nous avons pu constater tout au long de ce chapitre que la synthèse de ligands à base de terpyridines fonctionnalisées en position 4' pouvait s'effectuer dans de très bonnes conditions. Les ligands ainsi obtenus ne présentent aucun caractère cristal-liquide. Et nous étions en droit de penser, suite à une complexation impliquant un métal pour deux ligands,

que les complexes résultants bénéficieraient d'une anisotropie structurale adéquate pour l'obtention de métallomésogènes phasmidiques. Or, lors de ces étapes de complexation, nous nous sommes heurtés à un certain nombre de problèmes.

- Tout d'abord, les conditions de réaction utilisées pour la synthèse de complexes de Fe (II) par les ligands L_n^I se sont révélées inappropriées. Nous avons pu constater que les techniques classiques d'échange d'ions étaient sources d'hydrolyse de la fonction imine. De plus, la purification de ce type de complexe s'est avérée très délicate. Il existerait néanmoins deux moyens de contourner ces problèmes. Le premier serait de préparer *in situ* les précurseurs de Fe (II). Ils pourraient disposer de BF_4^- , de PF_6^- ou d'autres contre-ions (par exemple des dodécylsulfates ou des triflates). Un autre moyen nous permettant d'obtenir ces composés serait de préparer les complexes de fer bisterpyridiniques avant d'effectuer l'étape de couplage. Nous pourrions ainsi, à loisir, procéder aux échanges d'ions nécessaires lors de l'étape préliminaire de complexation. Toutefois, ces deux autres voies de synthèse sont sans garantie quant à l'obtention de complexes analytiquement purs. En effet, dans le cas où nous serions en présence d'un mélange, rien ne nous indique qu'une séparation efficace soit possible.
- Dans le cas du ligand L_{12}^V , les considérations précédemment exposées peuvent s'appliquer. Certes, ce ligand n'est pas sujet à une décomposition lors de la synthèse des complexes, néanmoins la séparation des mélanges obtenus est tout aussi problématique.
- Enfin, nous avons pu constater que les complexes $[Zn(L_n^I)_2](C_2H_3O_2)_2$ n'étaient pas mésomorphes. Ils ont en effet des températures de transition très élevées et ont ainsi tendance à se décomposer. Une fois encore, l'implication d'autres contre-ions pourrait donner lieu à des métallomésogènes. Le problème de la synthèse, et surtout de la purification reste entier. Une toute autre hypothèse n'est tout de même pas à exclure : l'anisotropie des complexes obtenus n'est peut-être pas celle requise pour l'obtention de métallomésogènes phasmidiques. En effet, la sous-unité centrale bisterpyridinique est probablement trop volumineuse par comparaison avec les deux parties organiques qui y sont attachées. Il serait ainsi possible, en substituant les noyaux aromatiques par des systèmes polyaromatiques, d'élargir les deux extrémités des complexes et « noyer » la sous-unité bisterpyridinique augmentant ainsi la forme calamitique du complexe.

Experimental section

I. Reagents and physical measurements

I. 1. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

The nuclear magnetic resonance spectra were recorded on a Bruker AC 200 instrument at 200.1 MHz for ^1H and ^{13}C . Chemical shifts are reported in parts per million (ppm) relative to residual protiated solvents.

I. 2. Infra-red spectroscopy

FT-IR spectra were recorded at room temperature on an IFS 25 Bruker. Samples were prepared by evaporation of compound (CH_2Cl_2 solution) between KBr plates or by dispersion of sample in anhydrous KBr pellets.

I. 3. Fast Atomic Bombardment

Fast atomic bombardment (FAB, positive mode) spectra were recorded on a ZAB-HF-VB apparatus in *m*-nitrobenzylalcohol (*m*-NBA). Argon atoms were used for the bombardment (9 keV).

I. 4. Reagents

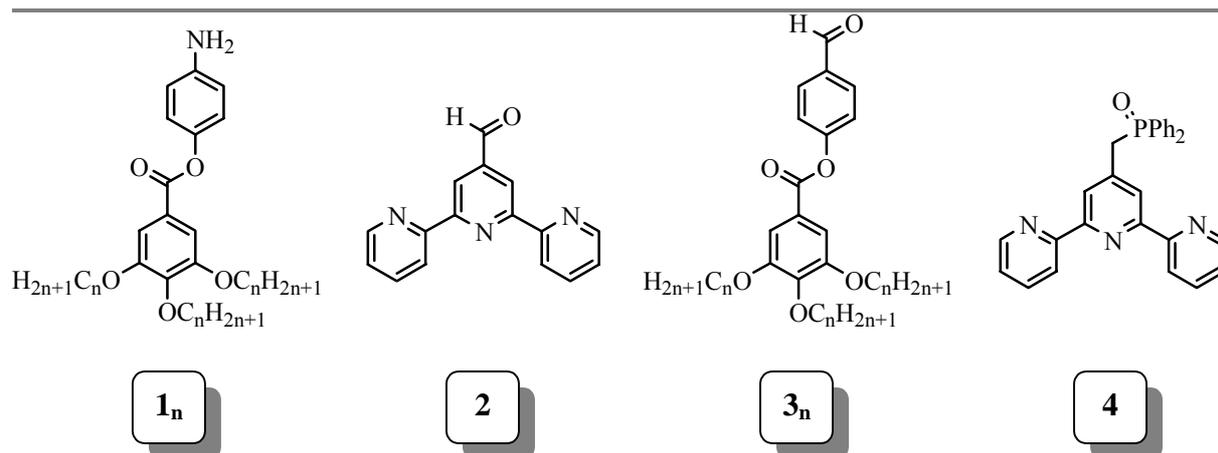
Compounds $\mathbf{1}_n^1$, $\mathbf{2}^2$, $\mathbf{3}_n^3$ and $\mathbf{4}^4$ were prepared and purified according to literature procedures. All reactions were carried out under dry argon using Schlenck-tube and vacuum-line techniques. Solvent, including diisopropylamine, were dried over suitable reagents and were freshly distilled under argon before use (tetrahydrofurane was distilled over sodium-benzophenone, dichloromethane over P_2O_5 and amines over KOH). Solvents used for spectroscopic studies were spectral grade and were fractionally distilled before use.

¹ Nguyen H. T., Destrade C., Malthête J., *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 375. El-Ghayoury A., *Elaboration de Ligands Polyimines et de leurs Complexes: Application aux Cristaux Liquides ou au Transfert d'Energie.*, **1999**, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur. Strasbourg.

² Odobel F., Sauvage J. P., Harriman A., *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 8113. Collin J. P., Harriman A., Heitz V., Odobel F., Sauvage J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 5679.

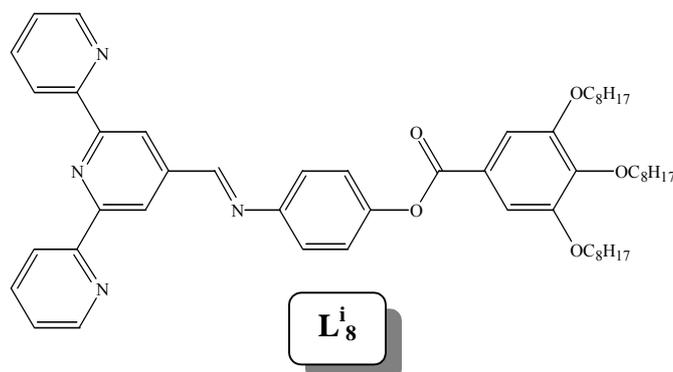
³ Nguyen H. T., Destrade C., Malthête J., *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 375. El-Ghayoury A., *Elaboration de Ligands Polyimines et de leurs Complexes: Application aux Cristaux Liquides ou au Transfert d'Energie.*, **1999**, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur. Strasbourg, et références citées.

⁴ Pickaert G., Ziessel R., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 3497.



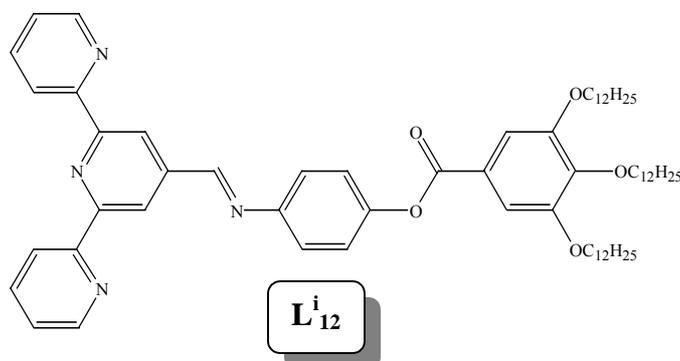
II. Synthesis

General procedure for the preparation of the ligand L_n^i . To a stirred solution of **1_n** in EtOH was added 4'-formyl-terpy (**2**) and catalytic amount of acetic acid. The mixture was then heated overnight up to 80°C. After cooling down to room temperature, ligand L_n^i precipitate. The compound was then filtered, washed with cold EtOH and dried under vacuum to afford analytically pure ligand.

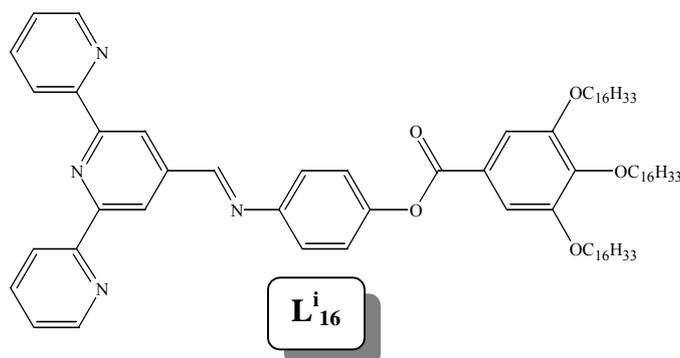


Ligand L_8^i . The ligand was prepared from 0.298 g (0.5 mmol) of **1₈**, 0.13 g (0.5 mmol) of **2**, two drops of acetic acid and 30 ml of ethanol to give 0.293 g of L_8^i (69%). ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 0.88 (t, $J = 6.2$ Hz, 9H, CH_3), 1.3 (br, 30H, $(\text{CH}_2)_5$), 1.81 (m, 6H, CH_2), 4.06 (t, $J = 6.2$ Hz, 6H, OCH_2), 7.32 (AB quartet, $J_{AB} = 8.8$ Hz, $\Delta\nu = 22.3$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.37 (m, 2H, $\text{H}_{5,5''}$), 7.43 (s, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.89 (dt, $J = 7.7$ Hz, $J = 1.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{4,4''}$), 8.65 (md, $J = 8.0$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,3''}$), 8.69 (s, 1H, imine), 8.75 (md, $J = 4.7$ Hz, $\text{H}_{6,6''}$), 8.94 (s, 2H, $\text{H}_{3',5'}$). ^{13}C NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 14.11, 22.67, 22.70, 26.06, 26.09, 29.29, 29.32, 29.36, 29.51, 30.36, 31.83, 31.91, 69.29, 73.60 (alkyl chains), 108.61, 119.81, 121.33, 122.12, 122.57, 123.81, 124.04, 136.90, 143.08, 145.08, 148.78, 149.28, 149.89, 153.00, 155.79, 156.44, 158.33 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 165.08 (C=O). FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 841.3 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 711.5 ($[\text{M}-\text{OC}_8\text{H}_{17}]$, 30). FT-IR (KBr cell, cm^{-1}) 3061 (w), 2926 (vs), 2855 (s), 1732 (s), 1628

(m), 1584 (s), 1568 (m), 1499 (m), 1467 (m), 1430 (m), 1399 (m), 1376 (w), 1336 (s), 1191 (s), 1115 (s), 950 (w), 890 (w), 857 (w), 792 (m), 744 (w), 605 (w). Anal. Calc. for $C_{53}H_{68}N_4O_5$: C, 75.68; H, 8.15; N, 6.66. Found: C, 75.29; H, 7.71; N, 6.36.



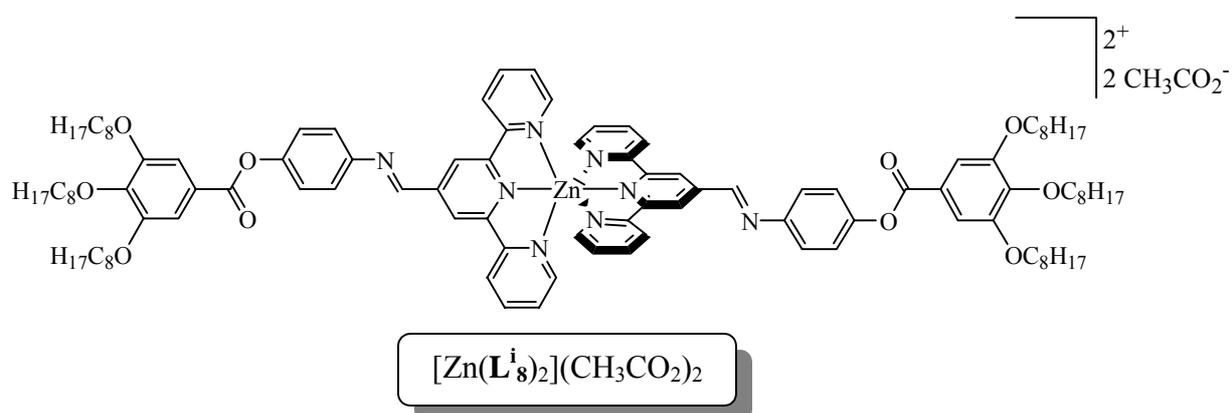
Ligand L_{12}^i . The ligand was prepared from 0.2 g (0.261 mmol) of **1**₁₂, 0.068 g (0.261 mmol) of **2**, two drops of acetic acid and 25 ml of ethanol to give 0.172 g of L_{12}^i (65%). 1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ 0.87 (t, $J = 6.6$ Hz, 9H, CH_3), 1.26 (br, 54H, $(CH_2)_9$), 1.8 (m, 6H, CH_2), 4.06 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H, OCH_2), 7.32 (AB quartet, $J_{AB} = 9.1$ Hz, $\Delta\nu = 23.0$ Hz, 4H, $H_{arom.}$), 7.38 (m, 2H, $H_{5,5''}$), 7.42 (s, 2H, $H_{arom.}$), 7.90 (dt, $J = 7.7$ Hz, $J = 1.8$ Hz, 2H, $H_{4,4''}$), 8.66 (md, $J = 8.0$ Hz, 2H, $H_{3,3''}$), 8.69 (s, 1H, imine), 8.76 (md, $J = 4.8$ Hz, $H_{6,6''}$), 8.94 (s, 2H, $H_{3',5'}$). ^{13}C NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ 14.18, 22.77, 26.16, 29.39, 29.44, 29.48, 29.71, 29.77, 30.44, 32.00, 69.37, 73.67 (alkyl chains), 108.68, 119.85, 121.40, 122.17, 122.64, 123.87, 124.13, 137.00, 145.17, 148.86, 149.37, 153.06, 155.88, 156.54 ($C_{arom.}$), (C=O). FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 1009.3 ($[M+H]^+$, 100), 823.5 ($[M-OC_{12}H_{25}]$, 10). FT-IR (KBr cell, cm^{-1}) 2922 (vs), 2853 (s), 1730 (m), 1633 (m), 1585 (s), 1500 (m), 1467 (m), 1429 (m), 1401 (w), 1384 (w), 1337 (s), 1165 (w), 1119 (s), 950 (w), 853 (w), 786 (w), 739 (w), 602 (w). Anal. Calc. for $C_{65}H_{92}N_4O_5$: C, 77.34; H, 9.19; N, 5.55. Found: C, 76.98; H, 8.75; N, 5.33.



Ligand L_{16}^i . The ligand was prepared from 0.15 g (0.161 mmol) of **1**₁₆, 0.042 g (0.161 mmol) of **2**, two drops of acetic acid and 10 ml of ethanol to give 0.178 g of L_{16}^i (94%). 1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ 0.87 (t, $J = 6.6$ Hz, 9H, CH_3), 1.25 (br, 78H, $(CH_2)_{13}$), 1.8 (m, 6H, CH_2),

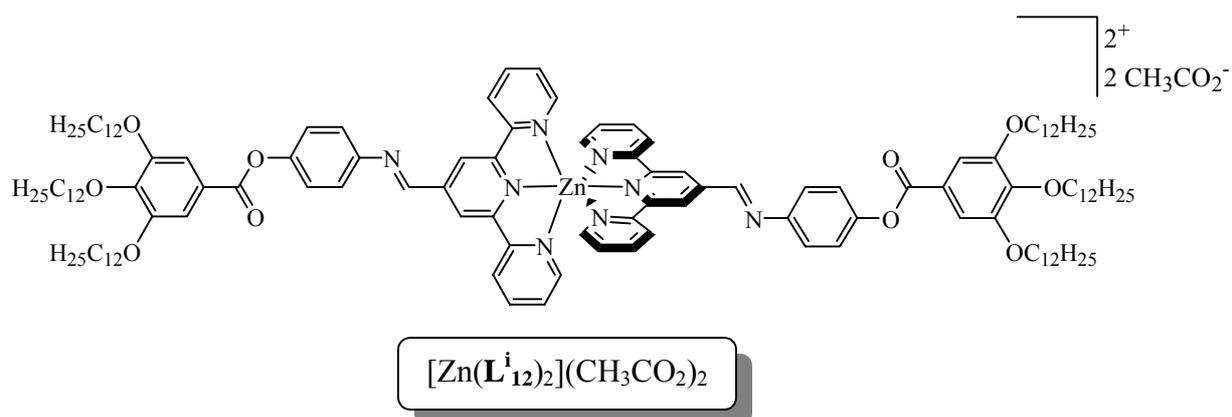
4.06 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H, OCH₂), 7.32 (AB quartet, $J_{AB} = 8.8$ Hz, $\Delta\nu = 22.3$ Hz, 4H, H_{arom.}), 7.38 (m, 2H, H_{5,5''}), 7.43 (s, 2H, H_{arom.}), 7.90 (dt, $J = 7.7$ Hz, $J = 1.8$ Hz, 2H, H_{4,4''}), 8.66 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, H_{3,3''}), 8.69 (s, 1H, imine), 8.76 (md, $J = 4.0$ Hz, H_{6,6''}), 8.94 (s, 2H, H_{3',5'}). ¹³C NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 14.13, 22.70, 26.12, 29.33, 29.39, 29.60, 29.66, 29.74, 30.38, 31.95, 69.31, 73.61 (alkyl chains), 108.62, 119.82, 121.34, 122.13, 122.58, 123.81, 124.05, 136.93, 143.10, 145.11, 148.80, 149.31, 149.9, 153.01, 155.82, 156.47, 158.36 (C_{arom.}), 165.09 (C=O). FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 1177.3 ([M+H]⁺, 100), 935.2 ([M-OC₁₆H₃₃], 30). FT-IR (KBr cell, cm⁻¹) 2919 (vs), 2851 (vs), 1726 (s), 1625 (w), 1585 (s), 1566 (m), 1501 (m), 1467 (s), 1430 (m), 1399 (w), 1375 (w), 1339 (s), 1262 (m), 1194 (s), 1123 (s), 1013 (w), 964 (w), 910 (m), 855 (w), 790 (m), 736 (s), 650 (w), 602 (w). Anal. Calc. for C₇₇H₁₁₆N₄O₅: C, 78.52; H, 9.93; N, 4.76. Found: C, 78.26; H, 9.69; N, 4.40.

General procedure for the preparation of the complexes [Zn(Lⁱ_n)₂](C₂H₃O₂)₂. To a stirred solution of argon degassed CH₂Cl₂/MeCN, ligand Lⁱ_n was added. The mixture was heated to solubilise the ligand. After cooling down to room temperature, zinc acetate was added to the colourless solution. Pale yellow solution resulted from instantaneous complexation. After thirty minutes of stirring a yellow precipitate appeared. The CH₂Cl₂ was then removed by evaporation, and the precipitate was isolated by centrifugation, washed with acetonitrile and dried. Precipitation from CH₂Cl₂/Hexane afforded analytically pure yellow complexes.

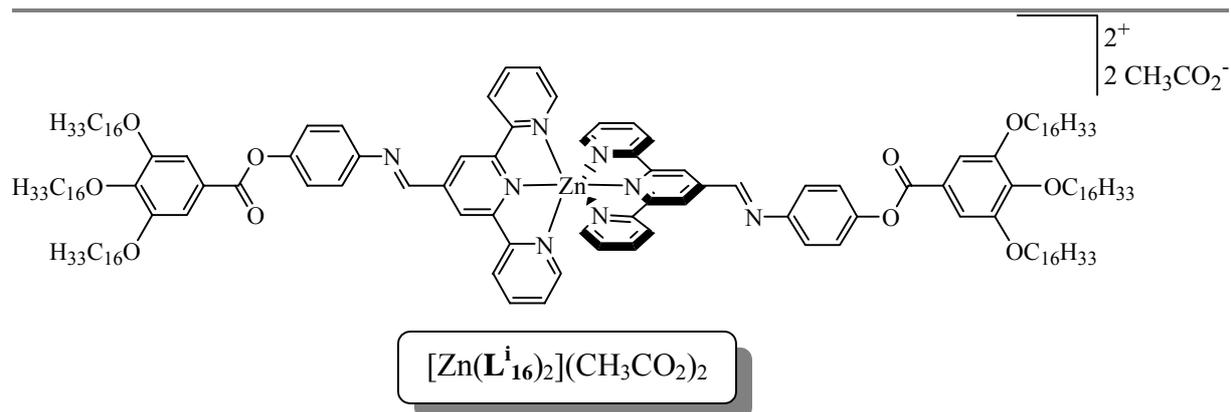


Complex [Zn(Lⁱ₈)₂](CH₃CO₂)₂. The complex was prepared from 0.1 g of Lⁱ₈ (0.119 mmol, 1 equiv.), 0.015 g of Zn(CH₃CO₂)₂·2H₂O (0.071 mmol, 0.6 equiv.) and 15 ml of CH₂Cl₂/MeCN (1/1, v/v) to give 0.07 g of [Zn(Lⁱ₈)₂](CH₃CO₂)₂ (62%). ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 0.87 (m, 18H, CH₃), 1, 29 (br, 60H, (CH₂)₅), 1.82 (m, 12H, CH₂), 1.93 (s, 6H, acetate), 4.08 (t, $J = 6.2$ Hz, 12H, OCH₂), 7.33 (AB quartet, $J_{AB} = 8.8$ Hz, $\Delta\nu = 21.9$ Hz, 8H, H_{arom.}), 7.45 (s, 4H, H_{arom.}), 7.55 (m, 4H, H_{5,5''}), 7.86 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H, H_{4,4''}), 8.11 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H, H_{3,3''}),

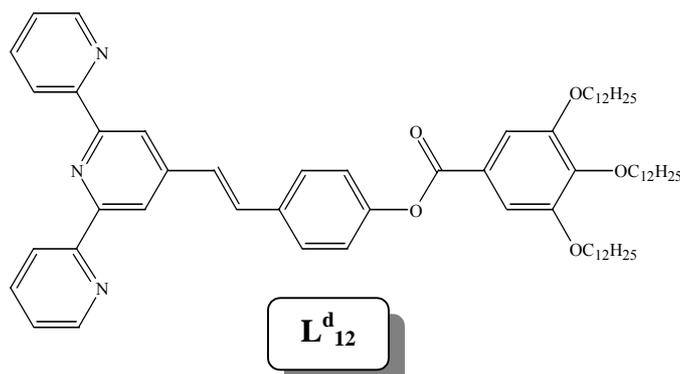
8.54 (s, 2H, imine), 8.61 (s, 4H, H_{3,5'}), 9.00 (d, $J = 4.4$ Hz, H_{6,6''}). FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 1805.2 ([M-CH₃CO₂⁻]⁺, 100), 1746.2 ([M-2(CH₃CO₂⁻)]⁺, 20). FT-IR (KBr cell, cm⁻¹) 2955 (vs), 2855 (s), 1730 (s), 1632 (m), 1614 (s), 1585 (s), 1556 (s), 1500 (m), 1465 (m), 1428 (s), 1336 (s), 1260 (w), 1190 (vs), 1113 (s), 1015 (m), 951 (w), 859 (w), 793 (m), 751 (w), 733 (w), 657 (w), 638 (w), 607 (w). Anal. Calc. for C₁₁₀H₁₄₂N₈O₁₄Zn: C, 70.81; H, 7.67; N, 6.01. Found: C, 70.32; H, 7.42; N, 6.32.



Complex [Zn(Lⁱ₁₂)₂](CH₃CO₂)₂. The complex was prepared from 0.05 g of Lⁱ₁₂ (0.049 mmol, 1 equiv.), 6.5 mg of Zn(CH₃CO₂)₂·2H₂O (0.025 mmol, 0.6 equiv.) and 15 ml of CH₂Cl₂/MeCN (1/1, v/v) to give 0.04 g of [Zn(Lⁱ₁₂)₂](CH₃CO₂)₂ (74%). ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 0.87 (m, 18H, CH₃), 1, 27 (br, 108H, (CH₂)₅), 1.80 (m, 12H, CH₂), 1.93 (s, 6H, acetate), 4.08 (t, $J = 6.2$ Hz, 12H, OCH₂), 7.34 (AB quartet, $J_{AB} = 8.8$ Hz, $\Delta\nu = 21.9$ Hz, 8H, H_{arom.}), 7.44 (s, 4H, H_{arom.}), 7.56 (m, 4H, H_{5,5''}), 7.89 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H, H_{4,4''}), 8.14 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, H_{3,3''}), 8.56 (s, 2H, imine), 8.62 (s, 4H, H_{3,5'}), 9.00 (d, $J = 5.1$ Hz, H_{6,6''}). FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 2141.3 ([M-CH₃CO₂⁻]⁺, 100), 2083.3 ([M-2(CH₃CO₂⁻)]⁺, 10). FT-IR (KBr cell, cm⁻¹) 2923 (vs), 2853 (s), 1731 (s), 1635 (m), 1615 (s), 1585 (s), 1557 (s), 1500 (m), 1466 (m), 1428 (s), 1384 (m), 1336 (s), 1225 (w), 1189 (s), 1116 (s), 1052 (w), 1016 (w), 860 (w), 792 (m), 749 (w), 733 (w), 676 (w), 658 (w), 607 (w). Anal. Calc. for C₁₃₄H₁₉₀N₈O₁₄Zn: C, 73.08; H, 8.70; N, 5.09. Found: C, 72.63; H, 8.32; N, 5.32.



Complex $[Zn(L_{12}^i)_2](CH_3CO_2)_2$. The complex was prepared from 0.075 g of L_{16}^i (0.063 mmol, 1 equiv.), 8.4 mg of $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ (0.038 mmol, 0.6 equiv.) and 15 ml of $CH_2Cl_2/MeCN$ (1/1, v/v) to give 0.054 g of $[Zn(L_{12}^i)_2](CH_3CO_2)_2$ (66%). 1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ 0.87 (m, 18H, CH_3), 1, 26 (br, 156H, $(CH_2)_5$), 1.79 (m, 12H, CH_2), 1.93 (s, 6H, acetate), 4.07 (t, $J = 6.6$ Hz, 12H, OCH_2), 7.34 (AB quartet, $J_{AB} = 9.1$ Hz, $\Delta\nu = 22.3$ Hz, 8H, $H_{arom.}$), 7.44 (s, 4H, $H_{arom.}$), 7.56 (m, 4H, $H_{5,5''}$), 7.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 4H, $H_{4,4''}$), 8.14 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H, $H_{3,3''}$), 8.57 (s, 2H, imine), 8.62 (s, 4H, $H_{3',5'}$), 9.01 (d, $J = 4.4$ Hz, $H_{6,6''}$). FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 2477.3 ($[M-CH_3CO_2]^{+}$, 100), 2418.5 ($[M-2(CH_3CO_2)]^{+}$, 50). FT-IR (KBr cell, cm^{-1}) 2918 (vs), 2850 (s), 1729 (m), 1637 (m), 1613 (m), 1585 (s), 1556 (s), 1501 (m), 1466 (s), 1428 (s), 1384 (m), 1337 (s), 1225 (w), 1189 (s), 1117 (s), 1051 (w), 1014 (w), 850 (w), 790 (m), 747 (w), 732 (w), 672 (w), 657 (w), 606 (w). Anal. Calc. for $C_{158}H_{238}N_8O_{14}Zn$: C, 74.74; H, 9.45; N, 4.41. Found: C, 74.32; H, 9.18; N, 4.67.



Ligand L_{12}^d . In a Schlenk flask charged with an argon inlet, LDA was first of all prepared, at low temperature ($-78^\circ C$), by adding dropwise 0.085 ml of $n-BuLi$ (0.134 mmol) in 20 ml of distilled THF solution of diisopropylamine (0.25 ml). The solution was stirred thirty minutes at low temperature before being transferred via canula to a 20 ml distilled THF solution of **4** (0.06 g, 0.134 mmol). Instantaneous orange coloration of the solution occurred. The resulting mixture was kept on stirring at low temperature for another half-hour before allowing the

Parties expérimentales du Chapitre 2.

temperature rise to room temperature. Then, after half-hour stirring at room temperature, 0.115 g of **3**₁₂ (0.147 mmol, 1.1 equiv.) was added to the solution. THF was then evaporated after one hour of stirring. The residue was dissolved in CH₂Cl₂ and insoluble material filtered off. Purification was performed by chromatography on alumina using a gradient of CH₂Cl₂/hexane (80/20 to 100/0) as the mobile phase. Finally, crystallisation from CH₂Cl₂/MeOH afforded 0.085 g of **L**^d₁₂ (63%). ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 0.88 (m, 9H, CH₃), 1.26 (br, 54H, (CH₂)₉), 1.8 (m, 6H, CH₂), 4.06 (t, *J* = 6.6 Hz, 6H, OCH₂), 7.36 (ddd, *J* = 7.7 Hz, *J* = 4.8 Hz, *J* = 1.5 Hz, 2H, H_{5,5''}), 7.42 (AB quartet, *J*_{AB} = 15.7 Hz, Δ*v* = 77.0 Hz, 2H, H_{vinyl}), 7.42 (s, 2H, H_{arom.}), 7.42 (AB quartet, *J*_{AB} = 8.8 Hz, Δ*v* = 80.3 Hz, 4H, H_{arom.}), 7.88 (dt, *J* = 7.7 Hz, *J* = 1.8 Hz, 2H, H_{4,4''}), 8.58 (s, 2H, H_{3,5'}), 8.65 (md, *J* = 7.6 Hz, 2H, H_{3,3''}), 8.74 (md, *J* = 4.0 Hz, H_{6,6''}). ¹³C NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 14.12, 22.72, 26.11, 29.34, 29.39, 29.41, 29.60, 29.66, 29.72, 29.75, 30.37, 31.95, 69.34, 73.63 (alkyl chains), 108.69, 118.21, 121.39, 122.26, 123.80, 123.86, 126.77, 128.12, 132.40, 134.31, 136.93, 146.67, 149.14, 1151.28, 153.04, 155.92, 156.28 (C arom), 164.95 (C=O). FT-IR (KBr cell, cm⁻¹) 2923 (vs), 2853 (vs), 1733 (s), 1584 (s), 1567 (m), 1505 (w), 1467 (m), 1430 (m), 1399 (w), 1336 (s), 1192 (vs), 1166 (m), 1117 (s), 963 (w), 861 (w), 790 (w), 743 (w).

Chapitre 3

Architectures Mésomorphes Oligopyridiniques Assistées par des Liaisons Hydrogène : Application aux Métallomésogènes

I. Introduction et Historique

Comme nous avons pu le voir brièvement dans le chapitre d'introduction, la cohésion d'un cristal, ou d'une mésophase, est essentiellement due à un ensemble de forces qui permettent aux divers constituants de s'organiser les uns par rapport aux autres. Il est donc tout naturel que les chimistes s'intéressent à ce type d'interaction dans le but de bâtir des édifices moléculaires hautement organisés. Ces interactions peuvent être plus ou moins fortes, et il en est une qui a tout particulièrement retenu l'attention des chimistes : il s'agit de la liaison hydrogène. Il faut néanmoins attendre le tout début des années quatre-vingt dix pour que la liaison hydrogène prenne part à la synthèse, ou à la stabilisation, de cristaux-liquides.

Les métallomésogènes, un autre aspect des cristaux liquides, également brièvement abordé dans le chapitre d'introduction, est l'un des domaines de recherche développés au laboratoire depuis quelques années. En effet, A. El-Ghayoury¹, sous la direction de L. Douce et R. Ziessel, a mis au point la synthèse de nouveaux métallomésogènes à base d'oligopyridines. Fort de notre expérience dans ce domaine, nous avons décidé de poursuivre dans cette voie.

Il nous a alors semblé prometteur de pouvoir réunir dans une seule molécule un site de coordination, pour obtenir des métallomésogènes, et une plate-forme permettant, par le biais des liaisons hydrogène, de renforcer une organisation moléculaire à l'échelle macroscopique. Mais avant d'entrer dans le vif du sujet, un bilan de l'état d'avancement des travaux de recherche dans ces deux domaines s'impose.

I. 1. La liaison hydrogène dans les cristaux-liquides

Bien que par abus de langage, le terme de « liaison » soit employé, la liaison hydrogène peut être considérée comme une manifestation extrême des interactions dipôle-

¹ El-Ghayoury A., *Elaboration de Ligands Polyimines et de leurs Complexes: Application aux Cristaux Liquides ou au Transfert d'Energie.*, 1999, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur. Strasbourg, et références citées.

dipôle². Dans ce cas, un atome d'hydrogène est placé entre deux atomes fortement électronégatifs. Cependant, un autre point de vue peut être adopté pour décrire la liaison hydrogène. Il est en effet possible de considérer la formation de la liaison hydrogène comme celle d'un complexe acide-base de Lewis³. Le proton, partiellement disponible, joue le rôle de l'acide, et l'atome avec lequel il interagit (avec sa paire libre) est la base de Lewis. Il n'existe toutefois pas d'accord général sur la meilleure description des forces qui interviennent dans la liaison hydrogène. Cependant, elle n'en reste pas moins intéressante, et l'une de ses caractéristiques essentielles est sa force. L'énergie d'une telle liaison peut varier de 10 à 50 kJ/mol selon les cas. En comparaison avec les liaisons covalentes, elle est faible. Nous pouvons citer, à titre d'exemple, le cas des liaisons carbone-carbone dont les énergies varient de 348 à 837 kJ/mol en allant de la liaison simple à la liaison triple⁴. Mais elle reste cependant suffisamment forte pour pouvoir maintenir une cohésion dans un certain nombre d'édifices moléculaires. En effet, en observant d'un peu plus près les composés naturels et les systèmes biologiques, force est de constater que la liaison hydrogène est présente dans un bon nombre de cas⁵. L'exemple le plus célèbre en la matière fut la découverte en 1953 de la structure en double hélice de l'ADN par Watson et Crick⁶, où l'enroulement des deux brins de l'ADN doit leur cohésion aux liaisons hydrogène.

L'utilisation de la liaison hydrogène dans les cristaux liquides peut intervenir à divers niveaux. Tout d'abord à l'échelle moléculaire, en ne faisant intervenir que deux ou trois molécules. Ainsi, la formation d'un complexe à partir de deux molécules différentes peut donner lieu à un matériau mésomorphe. De même, une *di*-ou trimérisation de certains composés aboutit à des phases cristal liquide.

Puis c'est à une échelle macroscopique que la liaison hydrogène peut intervenir : il est possible alors de former des structures mésomorphes impliquant un plus grand nombre de molécules. Nous pouvons citer, à titre d'exemple, le cas de la synthèse de polymères linéaires mésomorphes où les monomères doivent leur association aux liaisons hydrogène.

² J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Chimie Inorganique*, Traduit de l'Anglais par A. Pousse et J. Fischer, **1996**, Ed De Boeck & Larcier s.a.

³ P. W. Atkins, *Eléments de Chimie Physique.*, Traduit de l'Anglais par M. Mottet, **1998**, Révision scientifique par P. Depovere, 2eme édition, Ed De Boeck & Larcier s.a.

⁴ H. Breuer, *Atlas de la Chimie.*, Traduit de l'Allemand par C. Morin, **2000**, Librairie Générale Française, Ed La Pochothèque, Le Livre de Poche.

⁵ J.-M. Lehn, *La Chimie Supramoléculaire. Concepts et Perspectives.*, Traduit de l'Anglais par A. Pousse, **1997**, Ed De Boeck & Larcier s.a.

⁶ L. Stryer, *La Biochimie*, Traduit de l'Anglais par S. Weinmann, **1997**, Ed. Médecine-Sciences, 4ème Ed., Flammarion.

Enfin, la liaison hydrogène permet, avec certains composés, de former des agrégats tridimensionnels, macroscopiques. Ce type de structure est fréquemment rencontré lors de la synthèse de gels.

I. 1. 1. Agrégats de molécules différentes

Dans ce paragraphe concernant les complexes formés par liaisons hydrogène intermoléculaires, il convient de préciser qu'un complexe est formé de deux molécules différentes. Le complexe résultant est, la plupart du temps, bi, tri ou quadri-moléculaires.

Le cas le plus simple est celui des complexes linéaires bi-moléculaires ne faisant intervenir qu'une seule liaison hydrogène. Ainsi, l'une des espèces joue le rôle de donneur tandis que l'autre est l'accepteur. Le donneur comporte le proton prenant part à la liaison hydrogène. L'un des premiers exemples de cristal liquide de ce type fut décrit (**Figure 1**) par Fréchet et Kato⁷ en 1989.

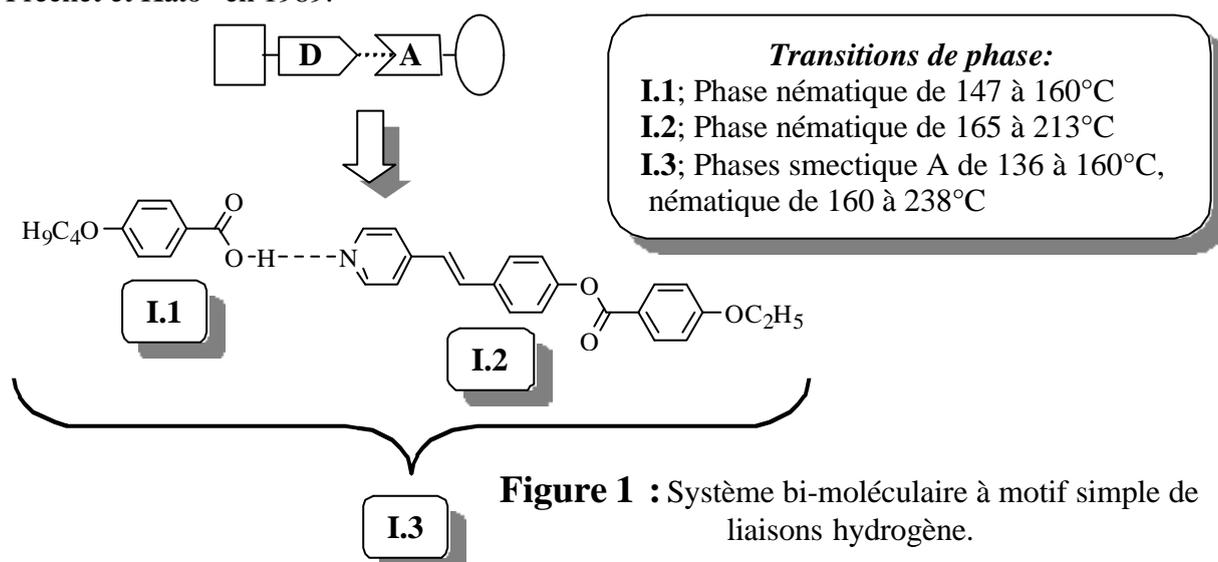


Figure 1 : Système bi-moléculaire à motif simple de liaisons hydrogène.

Dans le cas étudié par ces derniers, les deux constituants du complexe pris séparément sont mésomorphes. Une fois le complexe formé, nous pouvons constater un élargissement de la plage de température de l'état cristal liquide. De plus, une phase smectique A (S_A) s'ajoute à la phase nématique déjà observée pour **I.1** et **I.2** isolés. Ainsi, l'association de l'acide 4-butoxybenzoïque (**I.1**) et du stybazole (**I.2**) permet de conserver la mésophase déjà existante (N) et de faire émerger une phase supplémentaire (S_A). Nous pouvons par conséquent parler de stabilisation de l'état cristal liquide.

⁷ Kato T., Fréchet J. M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 8533.

D'autres cas de complexes bi-moléculaires, plus élaborés que le précédent, furent publiés. L'association des deux constituants peut se faire *via* un motif impliquant plusieurs liaisons hydrogène. Cette fois-ci les deux espèces comporteront à la fois des groupements donneurs et accepteurs. Ainsi, Lehn et ses collaborateurs⁸ (**Figure 2**) publièrent en 1989 un complexe formé par reconnaissance moléculaire entre un dérivé de la 2,6-diaminopyridine (**I.4**) et l'uracyle (**I.5**). Dans ce cas, le composé **I.4** comporte deux groupements donneurs et un accepteur. Inversement, le composé **I.5** est quant à lui doté d'un groupement donneur et de deux accepteurs.

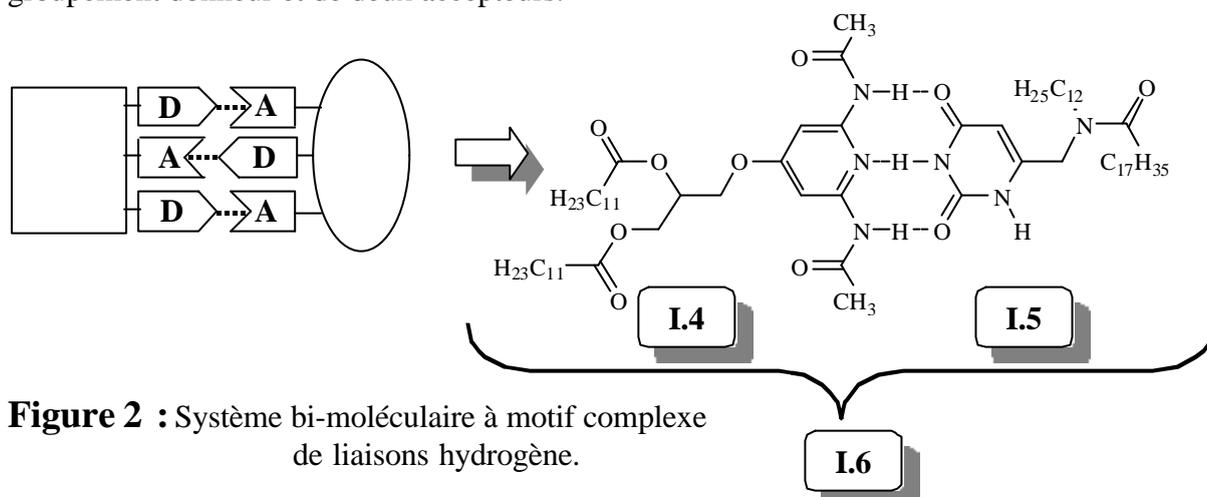


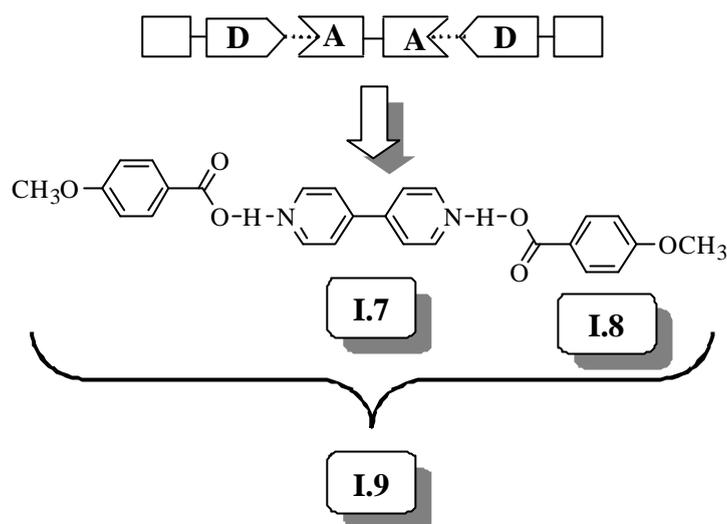
Figure 2 : Système bi-moléculaire à motif complexe de liaisons hydrogène.

En dépit du fait que les composés **I.4** et **I.5** purs ne présentent pas de comportement cristal liquide, le complexe **I.6** nous donne quant à lui, lors du refroidissement de l'échantillon, une mésophase colonnaire de symétrie hexagonale entre 200°C et la température ambiante.

D'autres complexes, impliquant un nombre plus élevé de molécules, furent synthétisés. Ainsi, un complexe tri-moléculaire cristal liquide formé de deux composés non mésomorphes fut élaboré en 1990⁹. La 4,4'-bipyridine (**I.7**), associée à deux molécules d'acide 4-méthoxybenzoïque (**I.8**), donne lieu à un complexe **I.9** (**Figure 3**) où une phase nématique, entre 153 et 163°C, est observée.

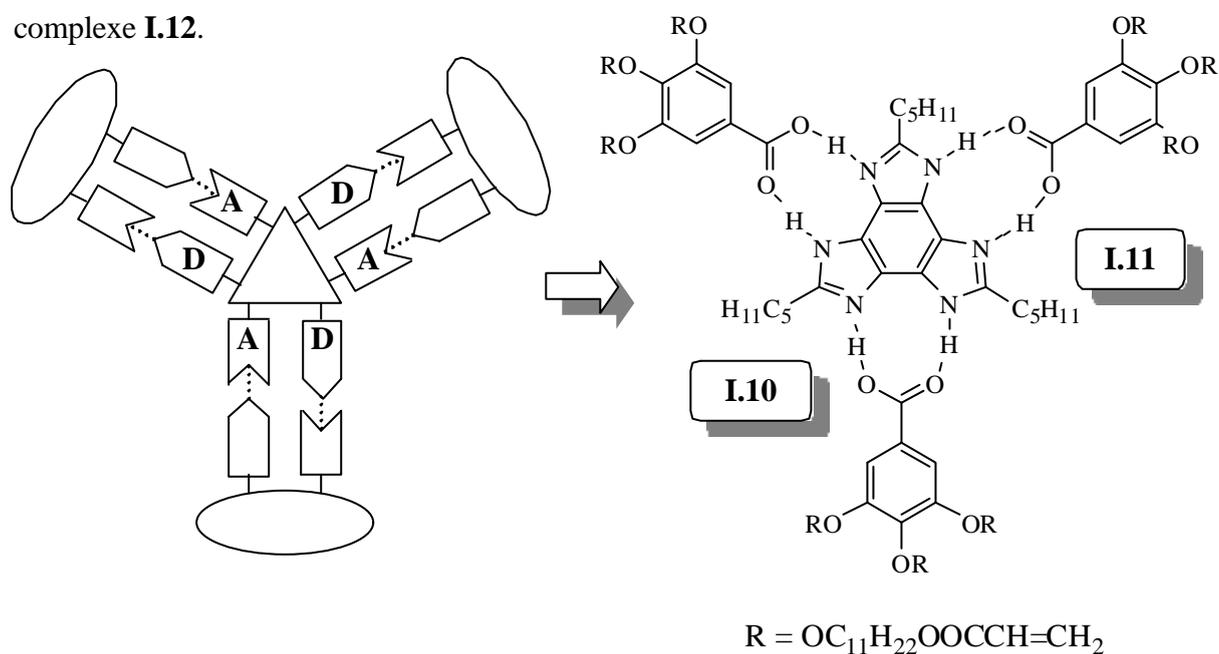
⁸ Brienne M. J., Gabard J., Lehn J.-M., Stibor I., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1989**, 1868.

⁹ Kato T., Wilson P. G., Fujishima A., Fréchet J. M. J., *Chem. Lett.*, **1990**, 2003. Kato T., Fréchet J. M. J., Wilson P. G., Saito T., Uryu T., Fujishima A., Jin C., Kaneuchi F., *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 1094.

**Figure 3** : Système tri-moléculaire à liaisons hydrogène.

Le complexe discotique quadri-moléculaire **I.12** fut quant à lui publié en 2001¹⁰.

Dans ce cas, la partie centrale **I.10** est constituée d'un benzotri(imidazole). Les trois parties périphériques **I.11**, comportant des unités polymérisables à chaque extrémité des chaînes paraffiniques, sont des acides alkoxybenzoïques. La **Figure 4** montre la structure de ce complexe **I.12**.

**Figure 4** : Système quadri-moléculaire à liaisons hydrogène.**I.12**

¹⁰ Lee H. K., Lee H., Ko Y. H., Chang Y. J., Oh N. K., Zin W. C., Kim K., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **2001**, 40, 2669; et références citées.

Le complexe **I.12**, ainsi formé, présente une mésophase colonnaire de symétrie hexagonale de 23 à 74,7°C. Toutefois, cette phase n'est observée qu'au chauffage. En effet, lors du refroidissement de l'échantillon, il faut attendre deux à trois jours pour que la mésophase réapparaisse. Kim et ses collaborateurs utilisèrent le benzotri(imidazole) comme template pour former une phase colonnaire avant de polymériser le complexe et ainsi former un matériau nanoporeux comportant des canaux. En effet, l'irradiation (365 nm) du complexe **I.12** à 30°C pendant trois heures conduit à la polymérisation de 70% des fonctions acrylate. Le matériau ainsi obtenu conserve la structure colonnaire de symétrie hexagonale. Après extraction de **I.10** du polymère, celui-ci présente des canaux, dont le diamètre est de l'ordre de 10Å, disposés selon un réseau plan hexagonal.

Dans ce paragraphe, nous venons de voir un certain nombre d'exemples d'associations par liaison hydrogène de molécules différentes, ce sont des complexes. Cependant, en observant d'un peu plus près les différents constituants de ces espèces, certains d'entre eux peuvent s'associer avec eux-mêmes pour former des dimères, des trimères voire des assemblées moléculaires à plus grande échelle, et ainsi donner lieu à des espèces mésomorphes.

I. 1. 2. Agrégats de molécules identiques

Les premiers dimères par association de liaisons hydrogène mésomorphes sont très certainement ceux formés par les acides benzoïques et cinnamiques¹¹. Par la suite, Gray¹¹ continua dans cette voie avec des acides 4-alkylbenzoïques donnant lieu à des dimères de forme calamitiques. La **Figure 5** montre à titre d'exemple le composé **I.13** avec $n = 5$.

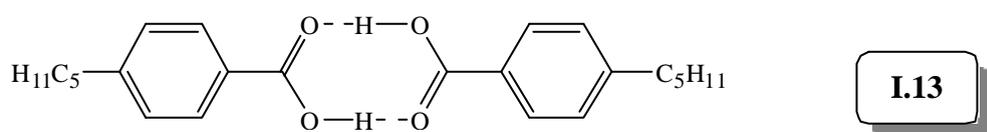


Figure 5 : Dimérisation de l'acide 4-pentylbenzoïque.

Le dimère **I.13** présente une mésophase nématique (*N*) entre 88 et 127°C, et des études en infrarouge à température variable ont montré une dissociation partielle de ce composé dès l'entrée dans la phase nématique. Au point d'éclaircissement, la proportion de monomère représente 6,2% en mole. A l'état isotrope, ce pourcentage augmente avec la température.

¹¹ Kato T., *Structure and Bonding*, **2000**, 96, 95 ; et références citées.

Dans le but d'obtenir des phases colonnaires, d'autres dimères associés en disques furent élaborés à partir de dérivés de la pyridone. En effet, le dimère **I.14** (**Figure 6-a**)¹² présente (en montée) entre 88 et 108°C une mésophase colonnaire de symétrie hexagonale. D'autres phases colonnaires, mais cette fois ci obtenues avec des trimères, furent obtenues. Nous pouvons citer à titre d'exemple le cas du trimère **I.15** (**Figure 6-b**) formé à partir de phtalhydrazides¹³.

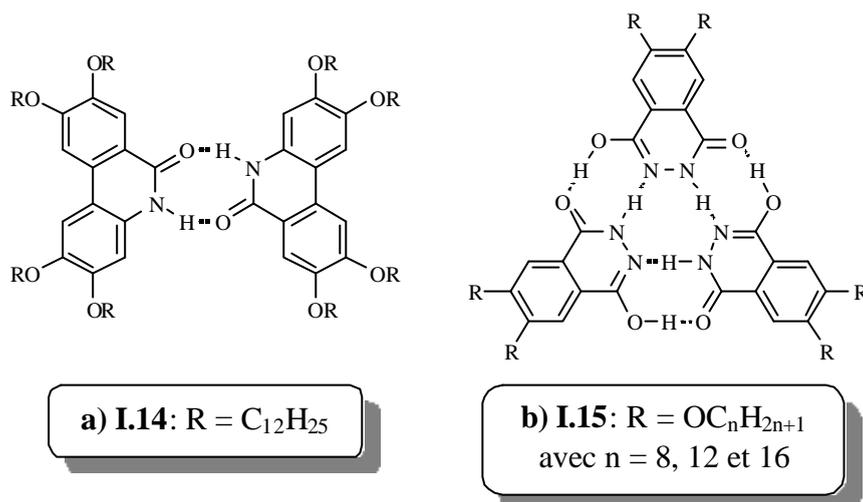


Figure 6 : Exemples de complexes donnant lieu à des phases colonnaires.

Dans le domaine des édifices moléculaires formés à l'aide de liaisons hydrogène, cette dernière peut intervenir à une toute autre échelle, celle des réseaux. Ces derniers résultent de l'association à l'infini d'une même molécule. Ils peuvent être à une, deux ou trois dimensions et portent respectivement les noms de réseau *á*, *â* ou *ã*¹⁴. Dans ce paragraphe, nous nous limiterons au réseau *á* (à une dimension).

Un très bon candidat pour la formation de ce type d'arrangement, couramment observé dans les systèmes biologiques, est la fonction amide. Un domaine d'application de cette fonction amide, développé depuis le milieu des années quatre vingt dix, consistait à élaborer des réseaux á utilisés comme agents gélifiants. En effet, Hanabusa reporta en 1996¹⁵ l'agrégation du *trans*-1, 2-diamide-cyclohexane (**I.16**). La structure suggérée par les auteurs est représentée sur la **Figure 7**.

¹² Kleppinger R., Lillya C. P., Yang C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 4097.

¹³ Suárez M., Lehn J.-M., Zimmerman S. C., Skoulios A., Heinrich B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 9526.

¹⁴ Krische M. J., Lehn J.-M., *Structure and Bonding*, **2000**, 96, 3.

¹⁵ Hanabusa K., Yamada M., Kimura M., Shirai H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1949.

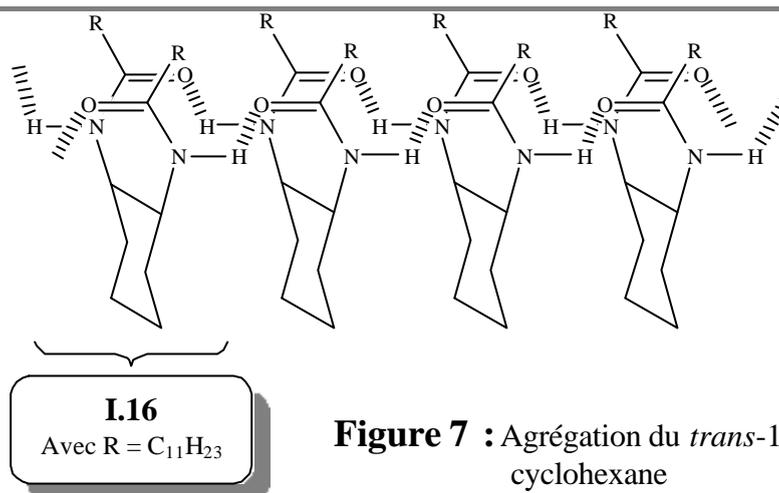


Figure 7 : Agrégation du *trans*-1, 2-diamide-cyclohexane

Les deux fonctions amide d'un cyclohexane sont antiparallèles l'une par rapport à l'autre, ce qui favoriserait la formation de deux liaisons hydrogène intermoléculaires. De plus, des études de dichroïsme circulaire ont révélé que le réseau formé par **I.16** était hélicoïdal. Ainsi, dans le domaine de l'organogelation, la fonction amide occupe une place de choix, et un grand nombre de composés furent élaborés dans ce but¹⁶. Toutefois, il existe peu d'exemples où l'association par liaison hydrogène d'amides génère des matériaux ayant des propriétés cristallines. A notre connaissance, les rares cas relevés dans la littérature furent tout d'abord reportés par Matsunaga¹⁷ en 1987. Il publia en effet la synthèse et les études de composés contenant un benzène disubstitué en position *para* par des fonctions amides. La **Figure 8-b** montre la structure du N,N'-dialkanoyl-2,3,5,6-tetrakis(alkanoyloxy)-1,4-benzènediamine (**I.18**). Malgré leur décomposition après le passage à l'isotrope, une phase colonnaire est observée lors des études de diffraction des rayons X (RX), enregistrées 10 à 15°C avant le point de clarification. Selon les auteurs, un ordre lamellaire avec une symétrie hexagonale, similaire à l'organisation des hexakis(alkanoyloxy)benzènes (**I.17**) de Chandrasekhar, est observé. L'article fait état de la probabilité de former des liaisons hydrogène sans toutefois en préciser leur nature. Ces interactions peuvent en effet être de nature *inter*- ou *intramoléculaires*.

¹⁶ Meléndez R. E., Carr A. J., Lindon B. R., Hamilton A. D., *Structure and Bonding*, **2000**, 96, 31.

¹⁷ Matsunaga Y., Terada M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1986**, 141, 321. Kobayashi Y., Matsunaga Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1987**, 60, 3515. Kawada H., Matsunaga Y., Takamura T., Terada M., *Can. J. Chem.*, **1988**, 66, 1867.

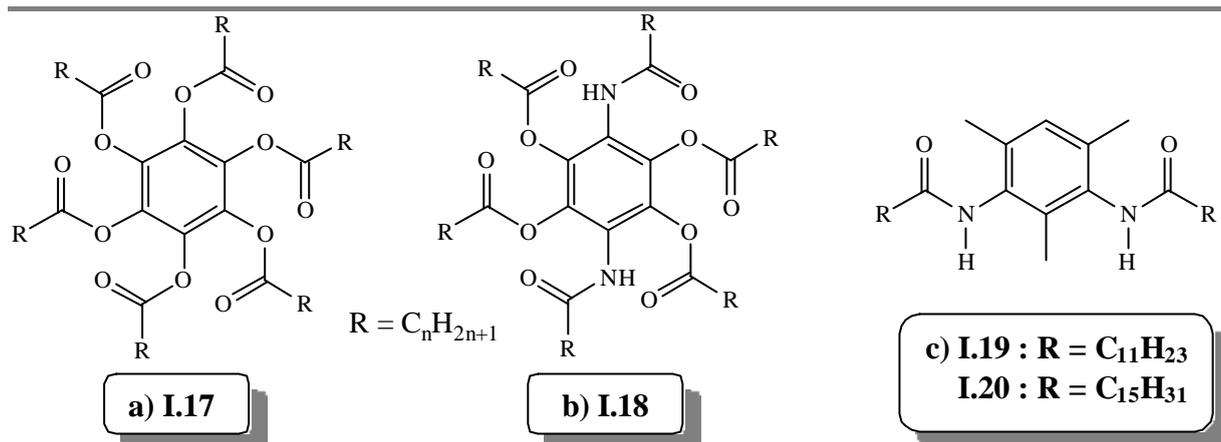


Figure 8 : a) hexakis(alkanoyloxy)benzènes. b et c) systèmes diacylaminobenzènes.

En 1992, se basant sur des travaux de Matsunaga, Malthête¹⁸ publia une étude complémentaire sur une série de produits (composés **I.19** et **I.20**, **Figure 8-c**) où deux fonctions amide en position méta sont séparées par un méthyle, évitant ainsi la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires au profit de liaisons hydrogène intermoléculaires. En effet, le réseau ainsi formé peut être schématiquement représenté (**Figure 9**) comme des chaînes où les fonctions amide (antiparallèles) d'une molécule interagissent avec les fonctions amide de deux autres molécules.

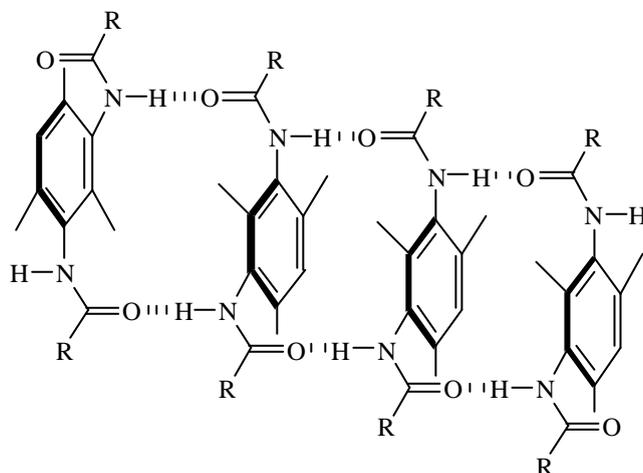


Figure 9 : Schématisation de l'agrégat formé par la 2,4,6-méthyl-1,3-diacylaminobenzène.

Deux mésophases sont observées pour les composés **I.19** et **I.20**. La première est une phase lamello-colonnaire (**Figure 10-a**). La seconde, quant à elle, est une phase nématique filandreuse (**Figure 10-b**) où localement les réseaux à s'organisent selon une symétrie hexagonale.

¹⁸ Malthête J., Levelut A.-M., Liébert L., *Adv. Mater.*, **1992**, 4, 37.

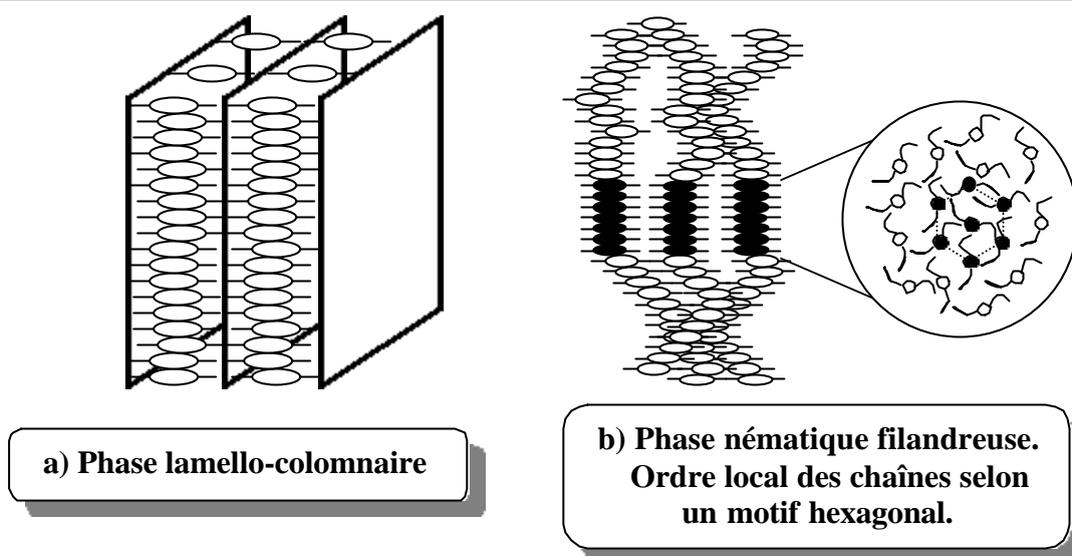


Figure 10 : Mésophases observées pour les composés **I.19** et **I.20**.

Comme nous venons de le voir dans ces deux paragraphes, la liaison hydrogène peut s'avérer intéressante pour la stabilisation de matériaux mésomorphes, voire indispensable à l'élaboration de certains cristaux liquides purement organiques. Mais qu'en est-il des complexes de métaux de transition ?

I. 1. 3. Les métallomésogènes à liaison hydrogène

Les cas d'implication de la liaison hydrogène dans des structures moléculaires contenant des métaux de transition sont très rares. D'ailleurs, à notre connaissance, il n'en existe que deux, et furent reportés en 1998 par Deschenaux et Levelut¹⁹. Ces deux complexes dont l'un est symétrique sont à base de ferrocène. Quant à la liaison hydrogène, cette dernière s'établit entre une fonction acide carboxylique et un noyau pyridinique. Les **Figures 11a** et **b** représentent la structure de ces deux complexes. Le complexe trimoléculaire symétrique **I.21** est formé d'une 4,4'-bipyridine centrale coordonnée à deux acides carboxyliques identiques comportant le ferrocène disubstitué par une chaîne alkyle en C₁₂. Le complexe **I.22**, formé par un stylbazole en C₆ et d'un acide carboxylique similaire à celui précédemment cité, est quant à lui bimoléculaire.

¹⁹ Deschenaux R., Monnet F., Serrano E., Turpin F., Levelut A.-M., *Helv. Chim. Acta*, **1998**, 81, 2072.

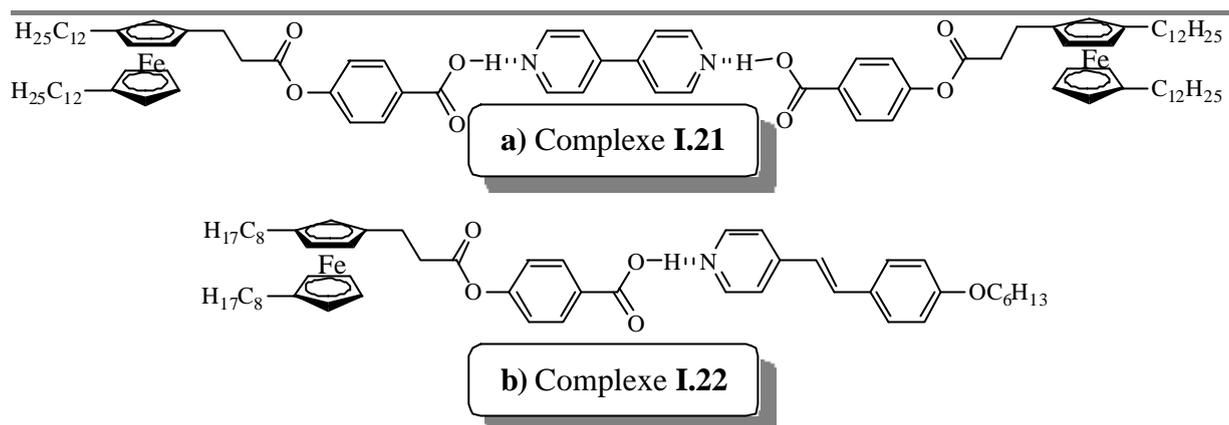


Figure 11 : Métallomésogènes à liaisons hydrogène.

Des études de DSC, diffraction des RX et une observation au microscope en lumière polarisée ont montré que le complexe tétracaténaire **I.21** présente une phase colonnaire de symétrie hexagonale de 66 à 72°C. Le complexe **I.22**, suite à une observation au microscope en lumière polarisée et une étude de DSC, fait preuve d'un polymorphisme smectique. En effet, avant le point de clarification (à 101°C), des phases S_C et S_A énantiotropes sont observées à 55 et 84°C.

Jusqu'à ce jour, aucun cas d'agrégat contenant des complexes de métaux de transition ayant des propriétés mésomorphes n'a été reporté. Il serait ainsi intéressant de synthétiser des complexes à base d'oligopyridines permettant de former des réseaux moléculaires mésomorphes. Cependant, dans le domaine des cristaux liquides, un certain nombre de ligands et de complexes contenant des oligopyridines (ou analogues) furent synthétisés.

1. 2. Ligands et complexes oligopyridiniques mésomorphes

1. 2. 1. Cas de la pyridine

La pyridine, la plus simple des oligopyridines, figure tout naturellement en premier lieu dans cette partie introductive consacrée au mésomorphisme des ligands et complexes oligopyridiniques.

Nous avons déjà, dans le deuxième chapitre, abordé ce sujet lors de la description des ligands stylobazoles et de leurs complexes d'argent. Dans ce cas, la pyridine n'est fonctionnalisée qu'en position 4, et la complexation de l'argent n'implique que les atomes d'azote des deux ligands. Il convient donc à présent de poursuivre en ajoutant deux exemples où une pyridine est impliquée dans des métallomésogènes.

Le premier exemple que nous avons choisi de développer fut publié en 1994 par Swager²⁰. Ces complexes sont des composés hemiphasmidiques de dioxomolybdène. Le ligand, dont la pyridine est fonctionnalisée en position 4, dispose en sus de groupements hydroxyméthyles en position 2 et 6. Ainsi, suite à la déprotonation des deux fonctions alcool, les ligands obtenus disposent d'un site hétérotridentate. Ces ligands ne sont pas mésomorphes. A contrario, les complexes de molybdène **I.23** (Figure 12), où le rapport métal sur ligand est de 1/1, le sont. Les points de clarification pour $n = 12, 14$ et 16 varient de 96 à 106°C . Avant cette limite, une phase colonnaire de symétrie hexagonale est observée sur une plage de température de l'ordre de 40°C . Des mesures d'infrarouge en température variable et de diffraction des rayons X ont montré une interaction entre les atomes de molybdène *via* un des groupements oxo. Il en résulte donc une chaîne polaire ($\cdots \text{Mo}=\text{O} \cdots \text{Mo}=\text{O} \cdots$) orientée selon l'axe de la colonne. De plus, un plateau de la colonne est formé de quatre complexes comme nous pouvons le voir sur la Figure 13.

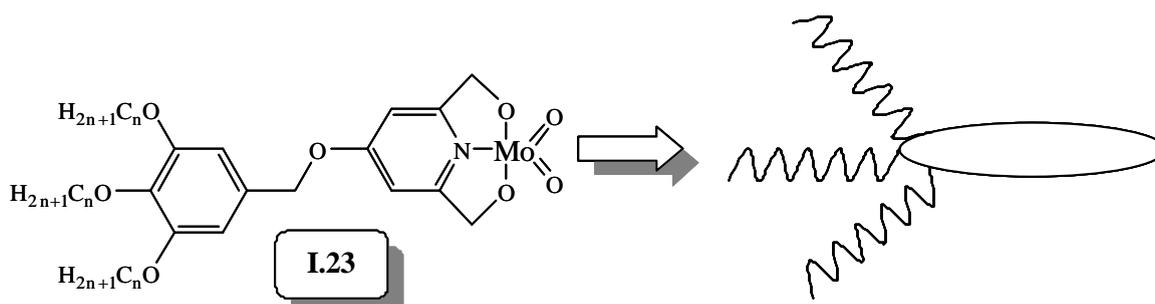


Figure 12 : Complexes hemiphasmidiques de dioxomolybdène

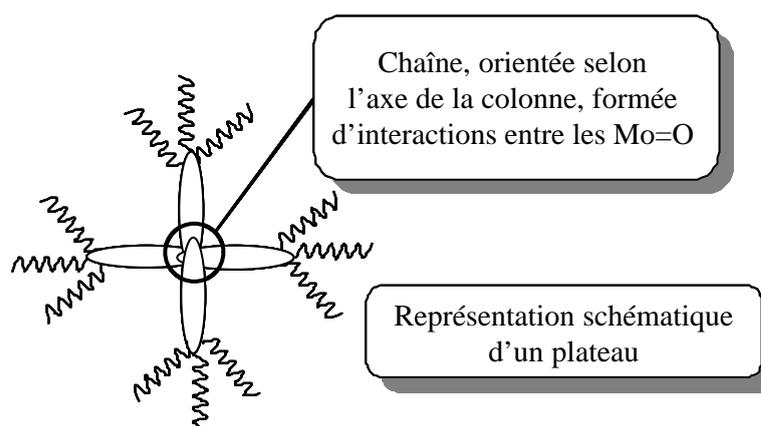


Figure 13 : Représentation schématique d'un plateau.

Le deuxième exemple concerne des ligands imino- et bis-imino-pyridine où les imines sont en position 2 et 6. Ces composés, ne présentant pas de propriétés liquide cristallines, furent synthétisés au laboratoire par El-Ghayoury¹ et Douce. Suite à la

²⁰ Donnio B., Bruce D.W., *Structure and Bonding*, **1999**, 95, 193, et références citées.

complexation du cuivre (I), en utilisant un métal pour deux ligands, les études de mésomorphisme réalisées sur les deux complexes **I.24** et **I.25** (**Figure 14**) ont mis en évidence pour chacun d'entre eux la présence d'une phase colonnaire de symétrie hexagonale (D_h) de 48 à 75°C pour le complexe **I.24** et de 49 à 117°C pour **I.25**. Il est à noter que d'autres ligands et complexes de Cu (I) furent synthétisés en substituant la pyridine par une 2,2'-bipyridine en positions 6 et 6' ou une 2,2';6',2''-terpyridine en positions 6 et 6''.

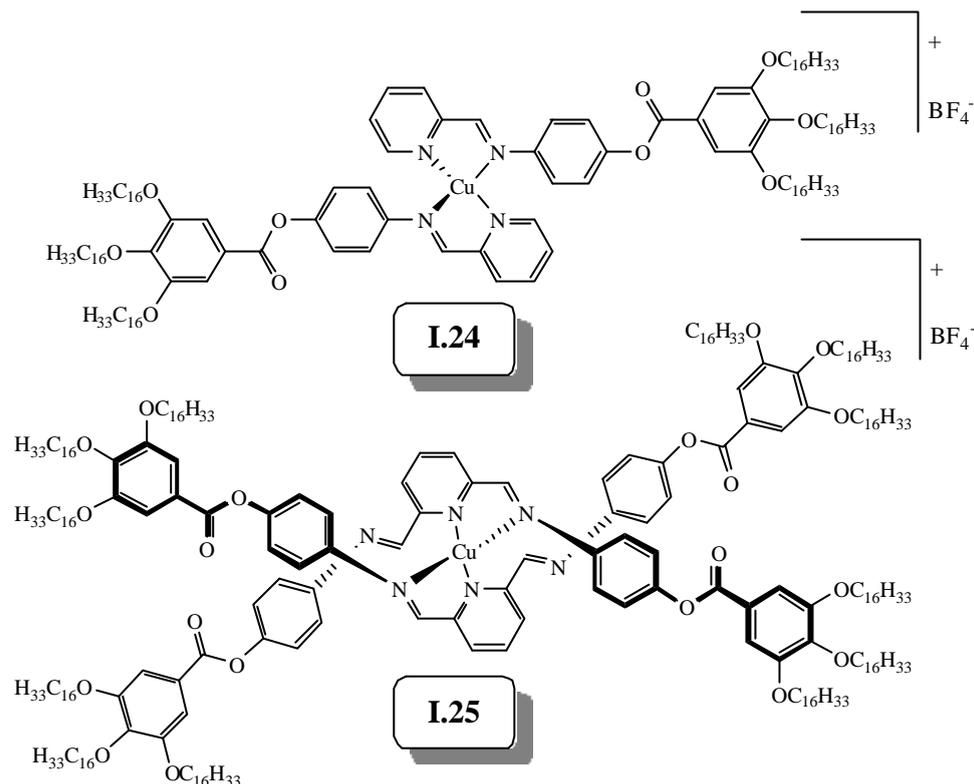


Figure 14 : Complexes de Cu (I) imino- et bis-imino-pyridine.

I. 2. 1. Cas de la bipyridine

L'oligopyridine la plus fréquemment utilisée est la bipyridine. Nous avons pu voir dans le paragraphe consacré aux métallomésogènes à liaison hydrogène qu'une 4,4'-bipyridine était impliquée dans le complexe. Toutefois, cette dernière n'avait pas pour but de complexer un centre métallique. Dans cette partie, nous nous attacherons à décrire quelques cas de ligands et de complexes contenant la sous-unité 2,2'-bipyridine où cette dernière jouera son rôle chélatant. Les recherches dans le domaine des métallomésogènes contenant la 2,2'-bipyridine sont très nombreuses. Nous nous limiterons donc à quelques exemples représentatifs.

Hanabusa et ses collaborateurs publièrent en 1989²¹ la synthèse d'un polymère organique (**I.26**, **Figure 15**) thermotrope. Dans ce dernier, la bipyridine est substituée de façon dissymétrique en position 5 et 5' respectivement par des fonction éther et ester. A de faibles concentrations de cations métalliques tels que le Fe (II) et le Cu (II), des polymères mésomorphes furent obtenus. Toutefois, au-delà de six équivalents de cation, le caractère cristallin n'est plus observé.

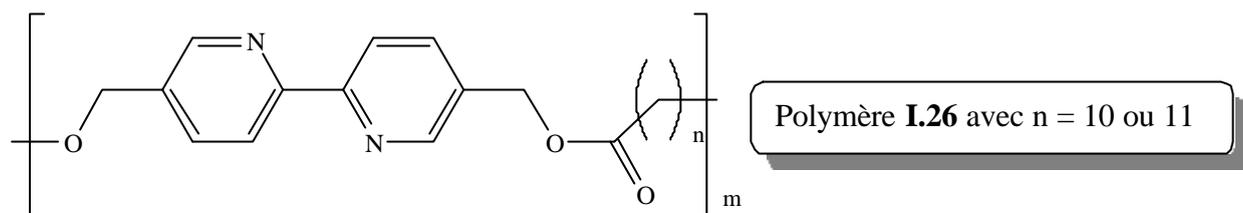


Figure 15 : Polymère organique thermotrope à base de 2,2'-bipyridine.

Un autre ligand où la bipyridine est fonctionnalisée dans ces positions fut synthétisé par l'équipe de Bruce²². Ce dernier, de forme calamitique, est constitué en tout de six cycles aromatiques. Ainsi, suite à une complexation, la partie métallique se trouve noyée dans la partie organique. La forme calamitique des ligands s'en trouve donc faiblement perturbée. Prenons à titre d'exemple le cas de complexes de rhénium bromotriscarbonyle (complexes **I.27**, **Figure 16**). Ils ont le même comportement mésomorphe que les ligands parents, à savoir des phases S_C (pour $n = 12$) et N (pour $n = 4, 8$ et 12). Néanmoins, ces complexes sont thermiquement instables et se décomposent dans la phase nématique avant leur passage à l'isotrope.

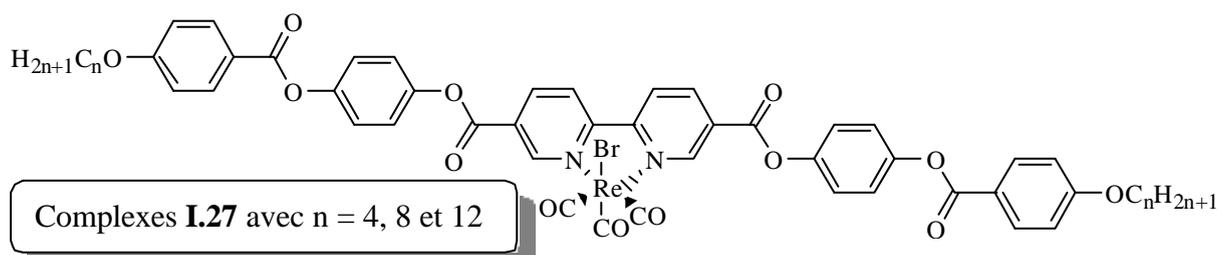


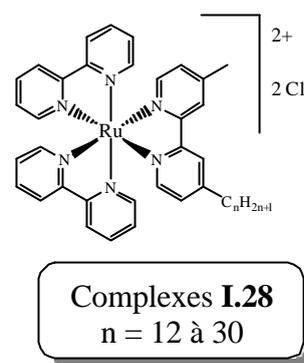
Figure 16 : Complexes bipyridiniques de rhénium bromotriscarbonyle.

Les exemples que nous venons de détailler concernent principalement des matériaux thermotropes. Il existe tout de même un cas où la 2,2'-bipyridine fut utilisée pour

²¹ Hanabusa K., Higashi J. I., Koyama T., Shirai H., Hojo N., Kurose A., *Makromol. Chem.*, **1989**, 190, 1, référence citée par : Tschierske C., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 2454.

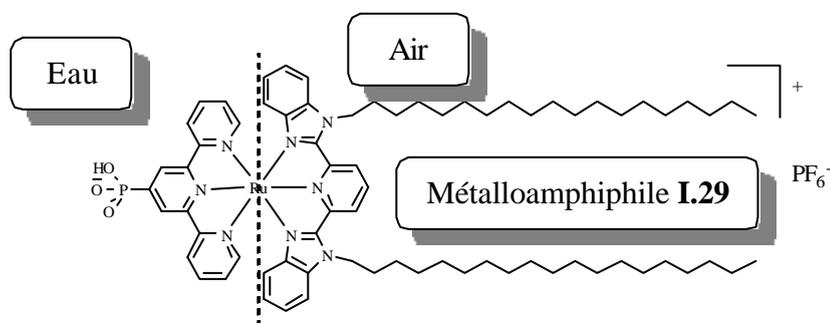
²² Rowe K. E., Bruce D. W., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 3913.

concevoir un complexe lyotrope. Il y a une dizaine d'années de cela, Bruce²³ et ses collaborateurs reportèrent la synthèse d'un complexe Ru(bipy)₃ (complexe **I.28**, **Figure 17**) où l'une des bipyridines est fonctionnalisée en position 4 par une chaîne alkyle. Ce complexe est par conséquent une espèce amphiphile. En effet, la tête polaire n'est autre que le complexe [Ru(bipy)₃]²⁺, la queue apolaire est quant à elle formée de la chaîne alkyle. Les complexes pour n = 12 à 30 donnent lieu à une phase cubique (I₁) dans l'eau, le complexe avec n = 30 donne en sus une phase hexagonale (H_{Cl}). Deux ans plus tard, d'autres complexes amphiphiles furent élaborés par cette même équipe de Sheffield²⁴. Il s'agit dans ce cas de complexes bis(2,2';6',2''-terpyridine) de Ru (II) et de Rh (III) où l'une des terpy est fonctionnalisée en position 4' par la chaîne alkyle.

**Figure 17**

I. 2. 1. Cas de la terpyridine et de ses analogues

Les cas de métallomésogènes thermotropes contenant la 2,2';6',2''-terpyridine sont très rares. Hormis le cas des hélicates de Cu (I) où les ligands sont des terpyridines bis-imine, la plupart du temps, les métallomésogènes contenant ce ligand homotridentate sont lyotropes. Ce sujet, très brièvement abordé à la fin du paragraphe précédent mérite que nous nous y attardions un peu plus. En effet, d'autres complexes (contenant la terpy) un peu plus évoluées que ceux de Bruce furent synthétisés dans des buts bien précis. Considérons par exemple le complexe de Ru (II) publié en 2002 par Haga²⁵. Ce métalloamphiphile (complexe **I.29**, **Figure 18**) dispose de deux ligands homotridentates différents, à savoir l'acide 4'-phosphonique-2,2';6',2''-terpyridine et la 2,6-bis-(N-octadecylbenzimidazol-2-yl)pyridine.

**Figure 18** : Complexe terpyridinique de Ru (II) lyotrope.

²³ Bruce D. W., Holbrey J.D., Tajbakhsh A. R., Tiddy G. J. T., *J. Mater Chem.*, **1993**, 3(8), 905.

²⁴ Holbrey J. D., Tiddy G. J. T., Bruce D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 1769.

²⁵ Wang K., Haga M.-A., Hossain Md. D., Shinto H., Hasebe K., Monjushiro H., *Langmuir*, **2002**, 18, 3528.

Ce composé s'inscrit dans une série d'études sur des complexes supramoléculaires à l'interface air-eau permettant ainsi d'obtenir des matériaux ordonnés pour l'électronique moléculaire. Nous pouvons ainsi, dans le cas du composé **I.29**, former une monocouche où la partie terpyridine (hydrophile) sera dans la phase aqueuse, alors que le reste du complexe (hydrophobe) sera dans l'air. L'intérêt de fonctionnaliser la terpy en position 4' par l'acide phosphonique est de pouvoir à terme déposer cette monocouche sur un support. Les phosphonates, résultant de la déprotonation de l'acide, sont connus pour avoir une très forte affinité avec des surfaces d'oxydes métalliques²⁶ telles que des électrodes de TiO₂ ou de SnO₂. Dans le cas présent, les auteurs réussirent à transférer cette monocouche de complexes (**Figure 19 a et b**) sur des supports (hydrophiles et hydrophobes) d'ITO par l'intermédiaire de cations métalliques M²⁺, tels que du Mn (II), du Zn (II) ou du Cd (II).

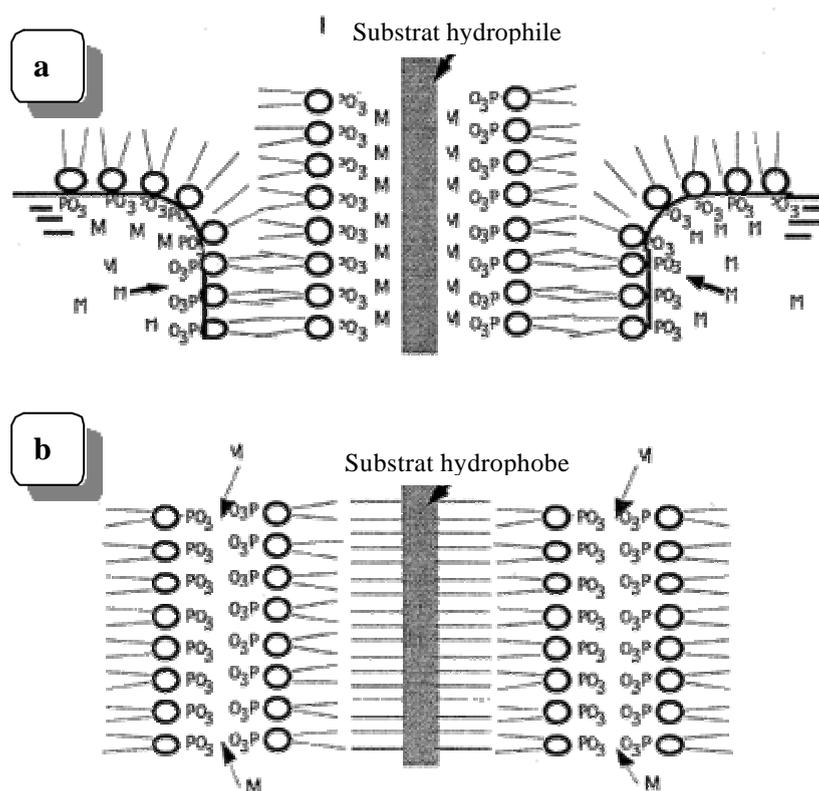


Figure 19 : Schématisation du transfert de la monocouche de complexes sur des supports hydrophiles (a) et hydrophobes (b).

²⁶ Zakeeruddin S. M., Nazeeruddin M. K., Pechy P., Rotzinger F. P., Humphry-Baker R., Kalyanasundaram K., Grätzel M., *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 5937.

Nous venons à l'instant de voir un complexe de Ru(II) lyotrope contenant comme ligand la 2,6-bis-(benzimidazole-2-yl)pyridine. L'une des caractéristiques de ce composé est d'avoir des propriétés de complexation similaires à la 2,2';6',2''-terpyridine, c'est à dire d'être tridentate. Certains chercheurs se sont donc penchés sur cette sous-unité chélatante pour obtenir des ligands et éventuellement des complexes thermotropes. Ce fut par exemple le cas d'une série de composés reportée en 1997 par Piguet et Deschenaux²⁷. Dans ce mémoire, nous nous limiterons à l'étude du ligand **I.30**. La forme de ce dernier est de type calamitique, et des études de DSC associées à des observations au microscope en lumière polarisée ont montré la présence de phases S_C (monotrope) de 98 à 132°C et S_A de 132 à 188°C. Ce ligand fut synthétisé dans le but de complexer des lanthanides et ainsi obtenir une anisotropie (**Figure 20**) en forme de U, radicalement différente de celle du ligand. Ceci permettrait ainsi de générer des mésophases originales par rapport à celles du ligand. Un complexe de lutécium(III) comportant trois nitrates en plus du ligand **I.30** fut synthétisé. Cependant, ce complexe n'est pas mésomorphe.

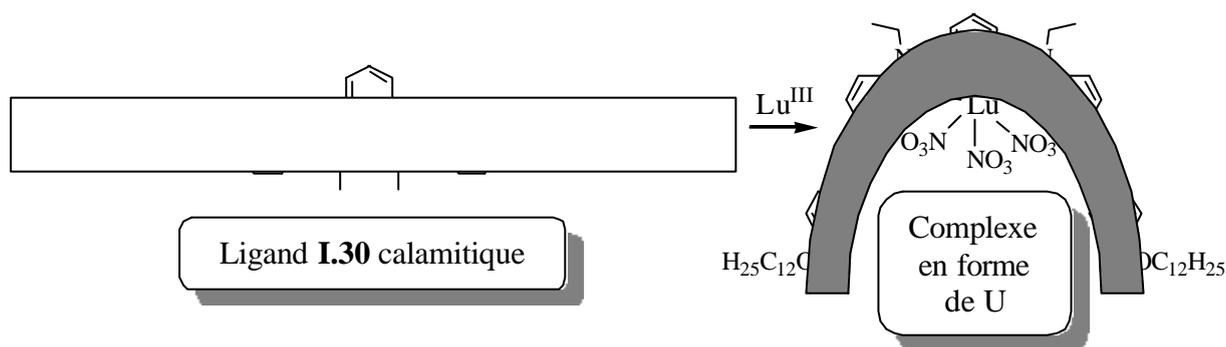


Figure 20 : Evolution de l'anisotropie suite à la complexation du Lu (III).

Un autre cas de ligand, structurellement proche de la terpy, permettant de complexer des métaux fut publié en 1998 par Neve²⁸. Il s'agit d'utiliser la 6-phényle-2,2'-bipyridine comme sous-unité hétéro-C,N,N-tridentate. En effet, une cycloméallation impliquant la position ortho- du phényle et l'azote de la pyridine adjacente a lieu avec un métal tel que le palladium(II). La **Figure 21** montre la structure du complexe **I.31**.

²⁷ Nozary H., Piguet C., Tissot P., Bernardinelli G., Deschenaux R., Vilches M.-T., *Chem. Commun.*, **1997**, 2101., *Chem. Commun.*, **1997**, 2249.

²⁸ Neve F., Ghedini M., Francescangeli O., Campagna S., *Liq. Cryst.*, **1998**, 24, 673.

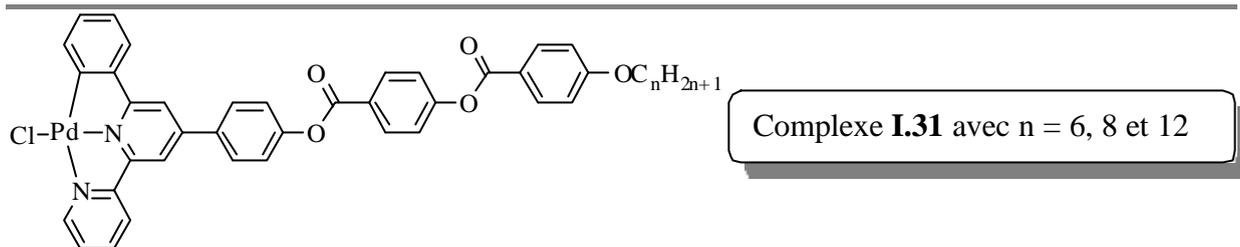


Figure 21 : Structure des complexes cyclométallés de Pd (II).

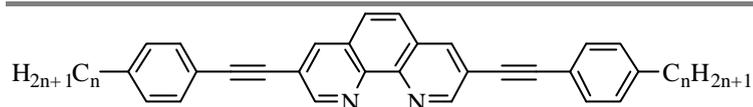
Les complexes comportant des chaînes alkyle en C₆ et C₈ sont respectivement nématiques de 200 à 275°C et de 213 à 271°C. En ce qui concerne le complexe en C₁₂, ce dernier est S_A de 212 à 257°C. Toutes les phases sont monotropes. Des études de luminescence furent effectuées sur le complexe en C₁₂. A l'état solide, deux maxima à 476 et 508 nm sont relevés dans le spectre d'émission enregistré à 77K, dont la durée de vie est de 110 ns. Cette luminescence serait, selon les auteurs, attribuée à un état excité triplet, perturbé par le métal, mais centré sur le ligand (³LC). A température ambiante, cette luminescence est piégée en solution isotrope (CH₂Cl₂). Toutefois, un monocristal de ce complexe fait preuve de luminescence (430 et 450 nm) à température ambiante, qui est également attribuée au même niveau ³LC.

I. 2. 1. Cas de la phénanthroline

L'une des principales caractéristiques de la 1,10-phénanthroline, isostructurale à la 2,2'-bipyridine, est sa conformation bloquée. Ce qui oblige le ligand à adopter une conformation *syn*. En effet, contrairement à son homologue, aucune libre rotation entre les deux noyaux pyridiniques n'est possible, et ce en raison de la double liaison exocyclique. En ce qui concerne le mésomorphisme des ligands et des complexes, a contrario de la bipyridine, il n'existe que très peu de cas de composés cristal liquide contenant la phénanthroline. Jusqu'à présent, nous n'avons dénombré qu'une seule série de ligands thermotropes et deux séries de métallomésogènes.

Les seuls ligands relevés dans la littérature²⁹ font partie d'une série où la phénanthroline est substituée en position 3 et 8. Prenons à titre d'exemple le cas du ligand **I.32 (Figure 22)**. Pour le ligand avec n = 5, une phase nématique est observée à partir de 158°C, suivie par une décomposition avant le passage à l'isotrope (> 309°C). Par contre, pour n = 8, deux mésophases furent caractérisées sans décomposition du ligand. Une phase S_C (de 144 à 232°C) est suivie d'une phase N avant le point de clarification qui a lieu à 277°C.

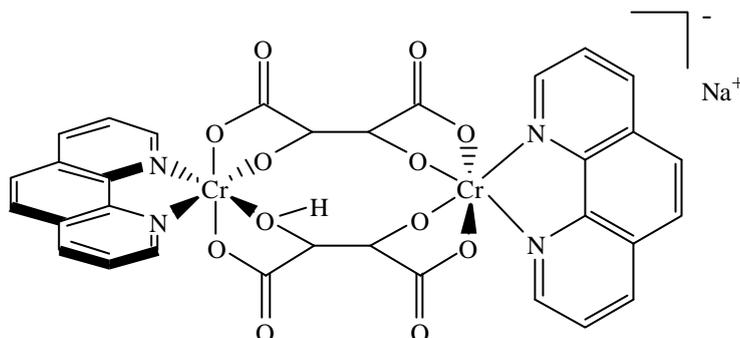
²⁹ Bruce D. W., Bousquet S. J. P., *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 1769.



I.32 : $n = 5$; N à partir de 158°C
 $n = 8$; $144 < S_C < 232^{\circ}\text{C}$
 $232 < N < 277^{\circ}\text{C}$

Figure 22 : Ligands contenant la 1,10-phénanthroline.

Pour ce qui est des métallomésogènes, les deux seuls cas connus de complexes contenant la phénanthroline sont des espèces lyotropes. En effet, Koine, Lida et Kaizaki furent les premiers³⁰ à évoquer la synthèse d'un complexe lyotrope contenant des phénanthrolines. Il s'agit d'un complexe chiral dinucléaire de Cr (III) où les deux métaux sont pontés par un tartrate ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_6^{4-}$) et un deuxième tartrate protoné ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6^{3-}$). Les phénanthrolines sont quant à elles au nombre de deux, et se situent à chaque extrémité du complexe. La **Figure 23** représente la structure du complexe **I.33**.



Complexe dinucléaire de Cr (III) **I.33**.

Figure 23 : Complexe dinucléaire de Cr (III).

A des concentrations et températures différentes, ce complexe est lyotrope en phase aqueuse. Ceci fut prouvé par des observations au microscope en lumière polarisée et par RMN du ^{23}Na , où le sodium se trouve dans un environnement anisotrope. Toutefois, à cette époque, la mésophase ne fut pas formellement identifiée. Il faudra alors attendre six ans³¹ avant que cette même équipe publie la suite des études concernant ce complexe. Il semblerait en effet qu'une phase nématique, formée d'assemblées moléculaires de 300 à 800\AA , soit observée à une concentration supérieure à 6 mM. Les molécules interagissent les unes par rapport aux autres par interactions δ - δ des phénanthrolines. Or, au sein d'un même complexe, les deux phénanthrolines forment un angle dièdre de 100° . Ainsi, l'agrégat forme une structure linéaire hélicoïdale (**Figure 24 a-c**), où localement, ces rubans forment des feuilletts. De plus, l'un des

³⁰ Koine N., Lida M., Sakai T., Sakagami N., Kaizaki S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 1714.

ligands tartrate dispose d'une fonction OH permettant la formation d'une liaison hydrogène avec un tartrate non protoné d'un brin adjacent. Toutefois, il est probable, au vu de l'espacement existant entre deux brins, que cette liaison hydrogène se fasse *via* une molécule d'eau. Les contre-ions Na^+ , quant à eux, ne sont pas directement localisés à l'intérieur des brins, mais partiellement dissociés en solution. Néanmoins, la nature du contre-ion a une importance fondamentale. Une étude complémentaire de mésomorphisme en fonction du contre-ion fut récemment publiée³². Ils montrèrent en effet que la substitution du sodium par du potassium ou de l'ammonium n'avait aucune incidence sur la structure de l'agrégat précédemment décrit. Par contre, en utilisant du cobalt tris(éthylènediamine) comme contre-ion, les feuilletts sont beaucoup plus fins, et ne peuvent par conséquent former de phase nématique.

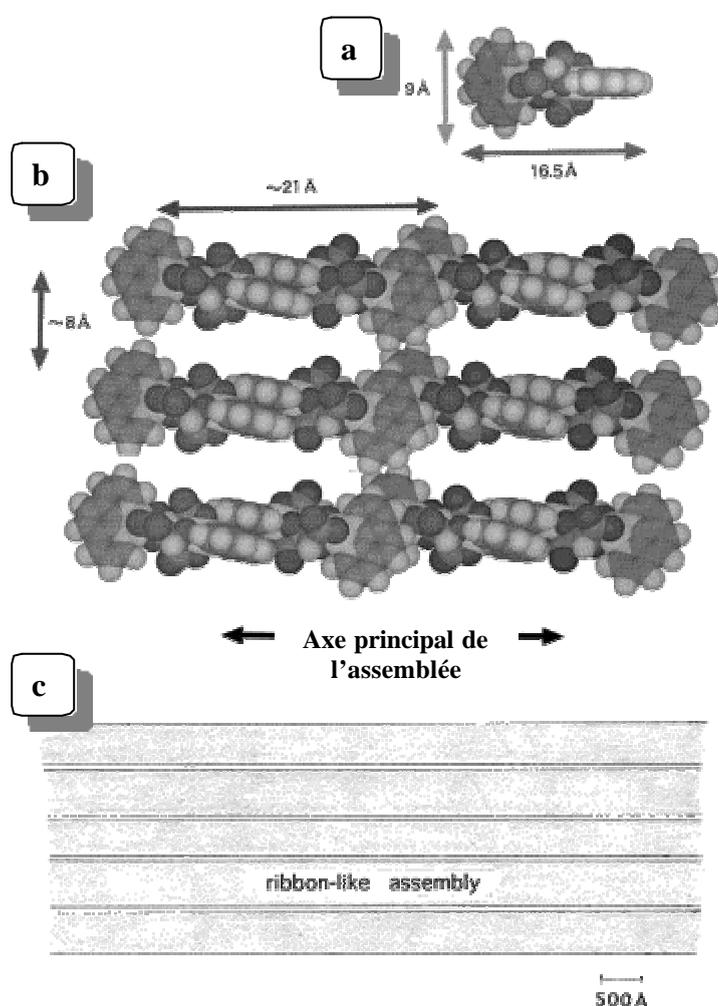


Figure 24 : a et b) représentation schématique du complexe et de l'agrégat. c) arrangement de la phase mésomorphe : Structure linéaire en ruban.

³¹ Imae T., Ikeda Y., Lida M., Koine N., Kaizaki S., *Langmuir*, **1998**, 14, 5631.

³² Ikeda Y., Imae T., Lida M., Koine N., Kaizaki S., *Langmuir*, **2001**, 17, 361.

Le deuxième complexe lyotrope contenant une phénanthroline comme sous-unité chélatante fut synthétisé en 1993 par Muñoz et Gokel³³. Ce dernier, constitué d'une phénanthroline substituée en position 4 et 7 par des chaînes hexadécyloxy et un cation Ni (II), forme des vésicules dont la taille avoisine les 1500 Å (complexe **I.34**, **Figure 25**). Contrairement au complexe **I.33**, ce dernier a la forme d'un amphiphile où la tête polaire est constituée de la phen et du métal alors que les deux queues hydrophobes sont formées des chaînes alkyloxyyle en C₁₆. La réduction de ce complexe de Ni (II) donne lieu à un complexe globalement neutre provoquant ainsi l'effondrement de l'agrégat, et donc la dispersion des vésicules. Selon les auteurs, l'opération inverse (oxydation), potentiellement possible, permettrait de régénérer les vésicules.

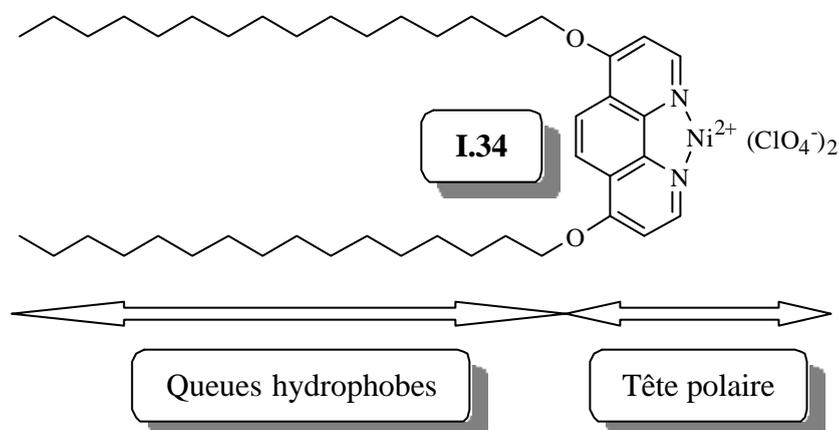


Figure 25 : Complexe lyotrope de Ni (II) contenant une phénanthroline.

I. 3. Les objectifs de ce chapitre

Les métaux de transition sont utilisés à des fins diverses, et leurs propriétés intrinsèques permettent donc à la communauté scientifique d'explorer des domaines de recherches très vastes. L'avantage majeur de pouvoir y ajouter des propriétés mésomorphes serait d'obtenir des matériaux hautement organisés. Ce qui permettrait, soit de moduler (en amplifiant par exemple la luminescence) les propriétés des complexes métalliques, soit d'obtenir de nouvelles propriétés, inexistantes lorsque la matière est désordonnée. Nous venons d'ailleurs de le constater avec les quelques exemples de métallomésogènes précédents. Jusqu'à présent, les principales propriétés exploitées le furent dans les domaines du magnétisme, de l'optique, de la conductivité ou encore du transfert d'information. Par contre, l'utilisation des propriétés catalytiques des métaux au sein d'une structure mésomorphe reste,

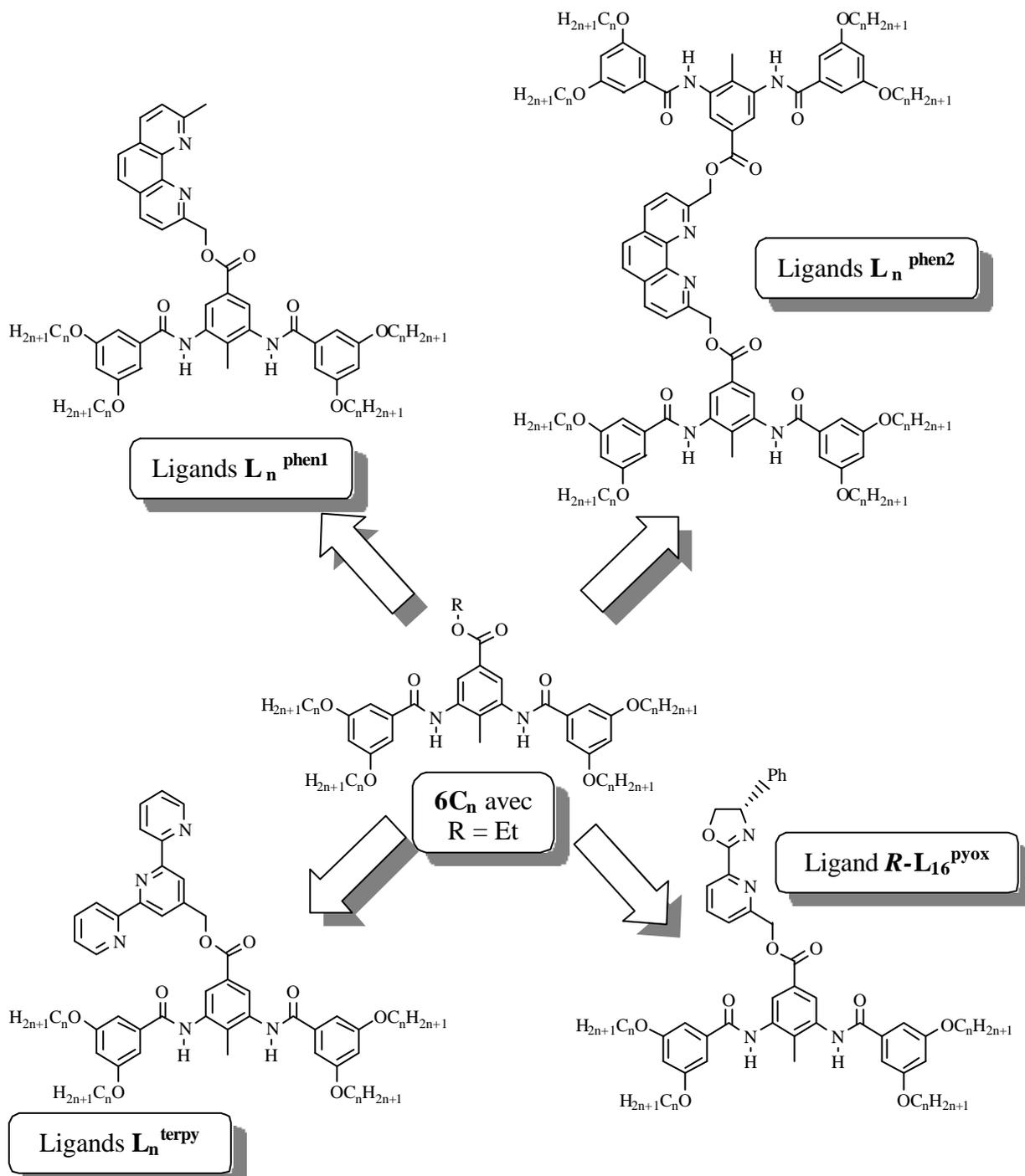
³³ Muñoz S., Gokel G. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 4899. Muñoz S., Gokel G. W., *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 250, 59.

pour le moment, peu (ou pas) développée. Toutefois, la fonctionnalisation de polymères par des complexes de métaux de transition se trouve être de plus en plus utilisée dans l'élaboration de nouveaux matériaux catalytiques³⁴. Cette technique offre certains avantages comparé aux réactions en phase homogène. Nous pouvons citer, entre autre, la possibilité d'isoler plus aisément le catalyseur une fois la réaction terminée. En effet, ces réactions ayant lieu en milieu biphasique solide-liquide, une simple filtration, suivie d'un lavage, permet de récupérer le catalyseur alors que les produits de la réaction restent en solution. Ainsi, la combinaison de plusieurs domaines de recherche en chimie et en physique permet d'ores et déjà d'élaborer les matériaux du futur. D'un point de vue purement théorique, quels seraient les avantages d'élaborer des métallomésogènes catalytiques ? A l'état cristal liquide, les sites catalytiques seraient inclus dans une structure organisée. Nous pourrions imaginer, par exemple pour un matériau thermotrope comportant deux mésophases, que l'accès des réactifs aux sites catalytiques puisse être géré par la température, et donc par le passage d'une mésophase à l'autre. Ainsi, à l'état M_1 les sites catalytiques seraient accessibles, alors qu'à l'état M_2 ils ne le seraient plus. Et le passage de M_1 à M_2 jouerait le rôle d'interrupteur. Dans le même esprit, nous pourrions également imaginer que le passage d'une mésophase à une autre aurait des conséquences sur la taille du site et permettrait d'avoir une certaine sélectivité par rapport à la taille des réactifs, et donc des réactions catalytiques. Or, tout ceci n'est que pure spéculation, mais cela permet toutefois de mettre au point certains concepts qui pourront aboutir, dans les années à venir, à des matériaux intéressants.

Ainsi, au vu de tout ce qui fut déjà réalisé dans le domaine des cristaux liquides assistés par des liaisons hydrogène, et des propriétés potentielles des complexes de métaux de transition, nous avons synthétisé plusieurs séries de ligands où des sous-unités de complexation sont greffées à une plateforme mésomorphe. Nous avons décidé d'utiliser les travaux de Matsunaga et Malthête sur les 2-méthyl-1,3-diacylaminobenzènes comme « support mésomorphe » en les fonctionnalisant en position 5. En ce qui concerne les sous-unités chélatantes, notre choix s'est porté sur la pyridino-oxazoline. Cette dernière est connue, lorsqu'elle complexe du Pd (II), pour mener à bien des réactions de substitutions allyliques énantiosélectives³⁵. La synthèse des ligands et des complexes présentés dans ce mémoire s'inscrit dans une collaboration avec l'équipe du Prof. C. Moberg à l'Université de Stockholm

³⁴ Hallman K., Macedo E., Nordström K., Moberg C., *Tetrahedron: Asymmetry*, **1999**, 10, 4037, et références citées.

en Suède, chargée de tester l'activité catalytique des ligands synthétisés au laboratoire. Mais dans un premier temps, nous avons tout d'abord élaboré des ligands (symétriques et dissymétriques) contenant la 1,10-phénanthroline. Cette dernière était destinée à nous servir de modèle pour la mise au point des synthèses. Suite aux résultats obtenus, nous avons décidé d'étendre le sujet de recherche à la 2,2';6',2''-terpyridine. La **Figure 26** représente les différents ligands synthétisés.



³⁵ Svensson M., Bremberg U., Hallman K, Csöregi I. Moberg C., *Organometallics*, **1999**, 18, 4900, et références citées.

Figure 26 : Ligands synthétisés à partir de la plateforme 2 méthyl-1,3-diacylaminobenzène.

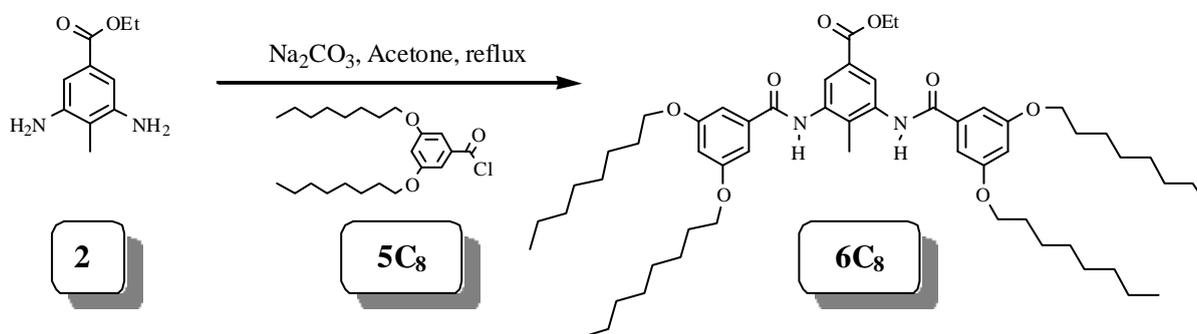
Les ligands L_n^{phen1} ont suite à cela servi à complexer le Pd(II) et le Cu(I). Les études des propriétés mésomorphes des ligands, comme des complexes, feront l'objet de discussions tout au long de ce chapitre.

II. Synthèse des ligands

Une étude rétrosynthétique de ces ligands nous amène à décrire la synthèse de ces derniers en plusieurs parties. Nous nous attacherons en premier lieu à l'élaboration de la plateforme mésomorphe $6C_n$ (**Figure 26**), puis au précurseurs des sous-unités de complexation, pour enfin détailler l'étape ultime de couplage.

II. 1 Synthèse des plateformes

Ces dérivés de 2-méthyl-1,3-diacylaminobenzènes furent synthétisés avec différentes longueurs de chaînes alkyloxy. En effet, quatre plateformes $6C_n$, avec $n = 1, 8, 12$ et 16 , furent mises au point au laboratoire. Malthête publia en 1996³⁶ la synthèse de ce dérivé de 2-méthyl-1,3-diacylaminobenzène avec $n = 12$ comportant un ester méthylique en position 5 sur l'aromatique central. Toutefois, les voies de synthèse utilisées par Malthête et ses collaborateurs étant divergentes par rapport aux nôtres, la synthèse des différentes plateformes seront détaillées dans ce mémoire. La synthèse de ces plateformes $6C_n$ repose sur la formation des deux fonctions amides. La **Figure 27** montre à titre d'exemple la synthèse de $6C_8$. Mais voyons tout d'abord les synthèses des précurseurs **2** et $5C_n$.

**Figure 27** : Synthèse de la plateforme $6C_8$.

³⁶ Pucci D., Veber M., Malthête J., *Liq. Cryst.*, **1996**, 21 (1), 153.

II. 1. 1. Synthèse de l'éthyl-4-méthyl-3,5-diaminobenzoate (2)

Ce précurseur, en ayant une vision d'ensemble des ligands que nous avons élaborés, constitue le cœur de la plateforme. C'est en effet autour de ce noyau aromatique que seront greffées les parties chélatante et alkyloxy-phényles. La synthèse de ce composé **2** a lieu en deux étapes à partir de l'acide 3,5-dinitro-*p*-toluic commercial. La première consiste à protéger la fonction acide carboxylique en formant l'ester éthylique correspondant (**1**). Cette réaction se fait dans des conditions classiques d'estérification dans l'éthanol, catalysée par un acide. La purification du composé **1** a lieu par une simple filtration sur quelques centimètres de silice. La deuxième étape de cette synthèse a pour but de réduire les deux fonctions nitro en amines. Nous avons opté pour une hydrogénation, dans l'éthanol, en présence d'une quantité catalytique de palladium sur charbon. Ce dernier est éliminé en fin de réaction par filtration, et après évaporation du solvant, le précurseur **2** est obtenu sans aucune autre forme de purification. Le **Schéma 1** représente la synthèse du précurseur **2**.

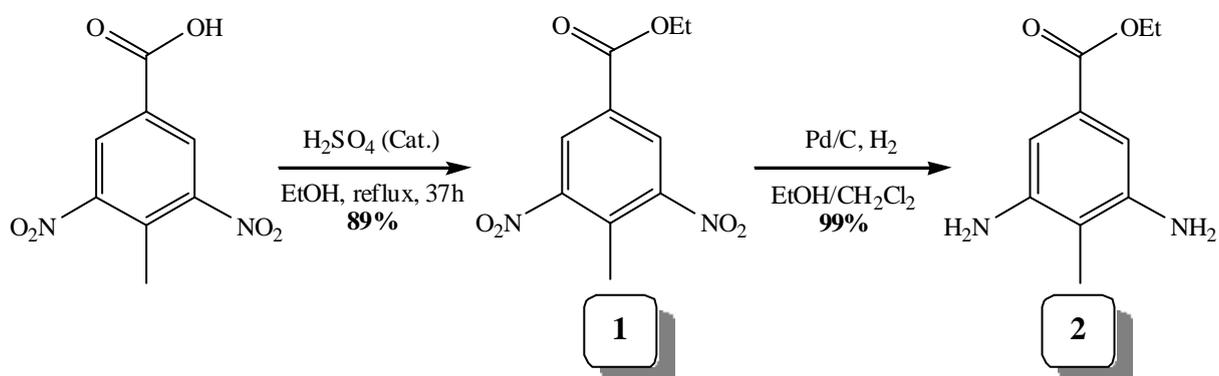
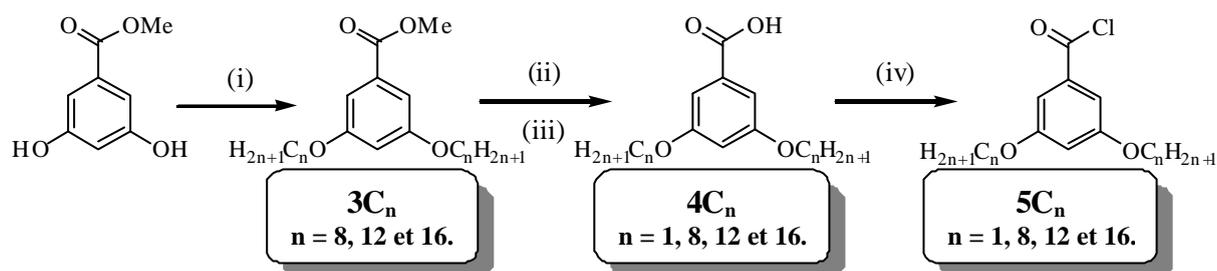


Schéma 1 : Schéma de synthèse de l'éthyl-4-méthyl-3,5-diaminobenzoate (**2**).

II. 1. 2. Synthèse des parties aliphatiques périphériques (5C_n)

La synthèse des composés **5C_n**, s'inspirant de travaux déjà effectués au laboratoire, furent préparés selon des modes opératoires déjà décrits dans la littérature³⁷. De plus, ces synthèses suivent le même mode opératoire que les chlorures d'acides décrits dans le chapitre 2 (§ II. 1. 1.). Elles ne seront, par conséquent, pas détaillées. Le **Schéma 2** représente la synthèse des composés **5C_n**.

³⁷ Nguyen H. T., Destrade C., Malthête J., *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 375.



(i) : 1-bromoalcane (2,5 equiv.), K₂CO₃ (5 equiv.), MeCN, 100°C, 15h, **90%** pour **3C₈**, **95%** pour **3C₁₂** et **100%** pour **3C₁₆**.
(ii) : EtOH, KOH (2 equiv.), reflux, 4h.
(iii) : H₂O, HCl à 10%, 2h, **98%** pour **4C₈**, **94%** pour **4C₁₂** et **92%** pour **4C₁₆**.
(iv) : SOCl₂, reflux, ½-1h, quantitatif.

Schéma 2 : Schéma de synthèse des aromatiques périphériques.

Les deux noyaux benzéniques disubstitués par les chaînes alkyloxy présentent deux intérêts majeurs pour nos ligands. D'une part, le fait de les greffer sur l'aromatique central permet d'augmenter la taille du cœur et par la même occasion d'introduire les fonctions amides dans la molécule. Ce qui a pour conséquence de « noyer » la partie chélatante dans la molécule afin d'obtenir un composé de forme globalement discoïde. D'autre part, ces noyaux permettent de placer à la périphérie des ligands les chaînes paraffiniques, indispensables pour la ségrégation entre les parties rigides et flexibles. En effet, dans le cas où les composés s'organiseraient dans une mésophase, les parties aliphatiques seraient dans un état fondu et permettrait une fluidité entre les structures ordonnées (colonnes, couches, sphères...). Toutefois, nous avons jugé utile de synthétiser les composés comportant des groupements méthoxyles dans l'espoir d'obtenir des monocristaux. Ainsi, par des études de diffraction des rayons X, il nous sera possible de connaître sans ambiguïté l'organisation des molécules, de déterminer le réseau de liaisons hydrogène, et d'obtenir le volume exact de la partie rigide des molécules. A partir de toutes ces informations, il nous sera plus facile d'extrapoler pour obtenir un modèle permettant d'expliquer l'arrangement moléculaire, à l'état cristal liquide, des composés comportant des chaînes paraffiniques.

Il s'agit à présent de détailler l'élaboration des plateformes **6C_n**.

II. 1. 3. Synthèse des composés **6C_n**

La synthèse des plateformes $6C_n$ suit le **Schéma 3**. Cette étape, brièvement décrite dans la **Figure 27**, fera ici l'objet d'une discussion plus détaillée.

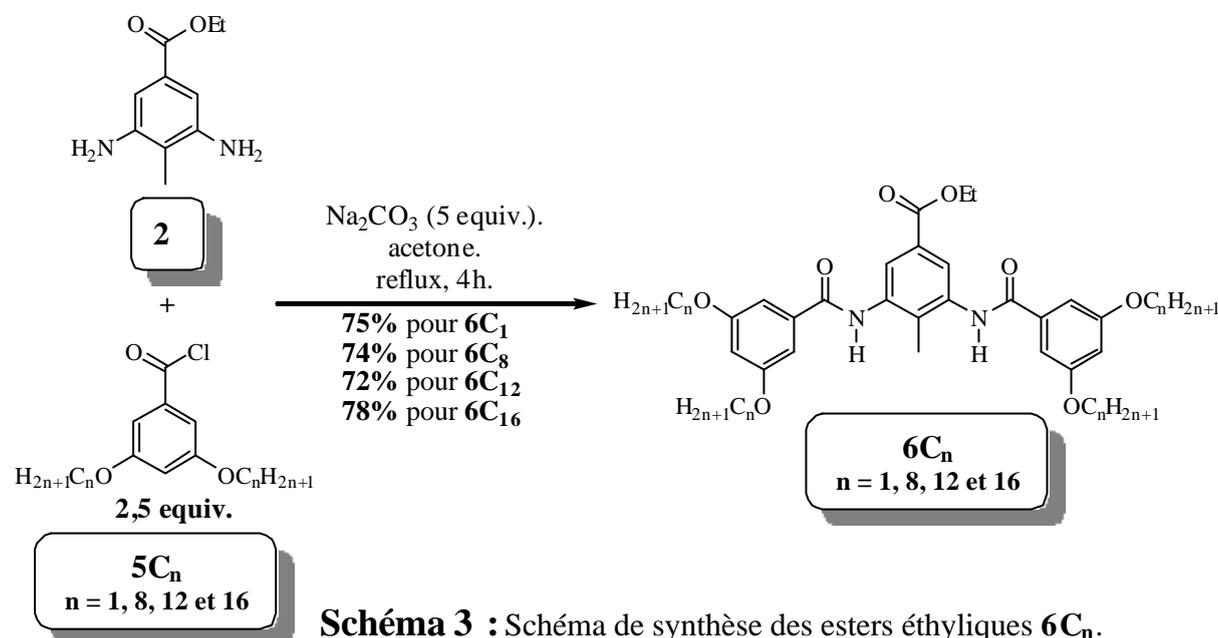


Schéma 3 : Schéma de synthèse des esters éthyliques $6C_n$.

La formation de ces plateformes $6C_n$ implique une réaction de double substitution nucléophile du 1,3-diaminobenzène **2** sur les chlorures d'acides benzoïques $5C_n$ (substitués selon les deux positions méta par les chaînes alkyloxy), pour former les deux fonctions amides. Lors de cette réaction, le carbonate de sodium permet de piéger la formation d'acide chlorhydrique. L'utilisation dans cette étape d'acétone n'est pas innocente. En effet, en fin de réaction, les produits sont solubles à chaud. Ainsi, l'excès de Na_2CO_3 est facilement éliminé par filtration à chaud. D'autre part, à froid, les composés $6C_n$ deviennent insolubles dans l'acétone, ce qui permet une première purification de ces plateformes. Une deuxième cristallisation à chaud, mais cette fois-ci dans l'éthanol, nous permet d'obtenir les composés $6C_n$ purs avec des rendements variants de 72 à 78%. La RMN du proton ($CDCl_3$) nous indique sans aucune ambiguïté la formation des deux fonctions amides. En effet, les spectres nous indiquent une parfaite symétrie des molécules. De plus, entre 8 et 8,11 ppm, un signal assez large intégrant pour deux protons correspond aux protons des amides. Ce dernier disparaît lorsqu'une goutte de D_2O est ajoutée à l'échantillon. Les résultats en spectrométrie de masse, et les analyses élémentaires sont en accord avec les valeurs théoriques attendues. La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier³⁸ (IR-FT), de composés disposant de fonctions amides, comporte une zone d'étude (de 1400 à 1750 cm^{-1}) particulièrement intéressante. C'est, en effet, entre

ces deux valeurs que se situent deux des trois bandes caractéristiques des amides ; à savoir la vibration d'élongation du carbonyle ($\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$) entre 1640 et 1680 cm^{-1} , et la vibration de déformation de N-H ($\tilde{\nu}_{\text{NH}}$) entre 1510 et 1570 cm^{-1} . La vibration d'élongation de N-H ($\tilde{\nu}_{\text{NH}}$) se situe quant à elle entre 3060 et 3500 cm^{-1} . Les fourchettes de valeurs de chacune de ces bandes sont larges en raison de la possibilité de ce type de composé à former des liaisons hydrogène intermoléculaires. Nous observons ainsi ces trois bandes caractéristiques vers 1515 ($\tilde{\nu}_{\text{NH}}$), 1645 ($\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$) et 3270-3290 cm^{-1} ($\tilde{\nu}_{\text{NH}}$). Il est également à noter la position de la vibration d'élongation du carbonyle ($\tilde{\nu}_{\text{COO}}$) de la fonction ester à 1720 cm^{-1} .

Une fois les plateformes synthétisées, l'obtention des ligands désirés se fait *via* la substitution du groupement éthyle par les sous unités chélatantes. Pour ce faire, il nous faut tout d'abord transformer les esters éthyliques 6C_n en acides carboxyliques correspondants.

II. 1. 4. Synthèse des acides carboxyliques 7C_n

Afin de pouvoir greffer les sites chélatants aux plateformes mésomorphes en utilisant une fonction ester comme espaceur, il faut dans un premier temps saponifier les composés 6C_n pour obtenir les acides carboxyliques correspondants. Dans notre cas, cette étape s'effectue dans des conditions drastiques, mais elle permet d'obtenir des résultats satisfaisants (**Schéma 4**).

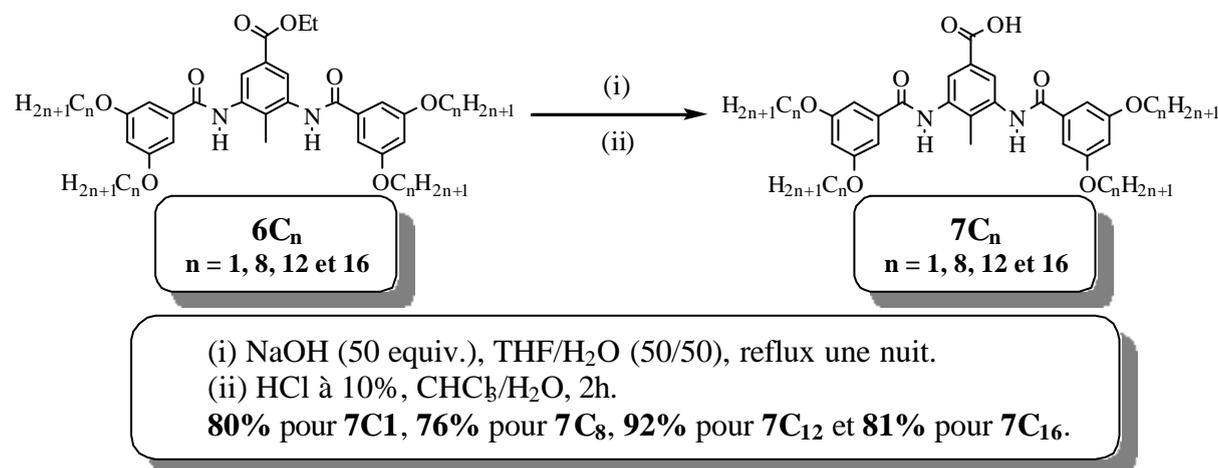


Schéma 4 : Schéma de synthèse des acides carboxyliques 7C_n .

Plusieurs tentatives de saponification à l'aide de potasse (5, puis 10 équivalents), en milieu éthanolique, furent tentées. Toutes ces tentatives se sont soldées par un échec. En effet, nous

³⁸ Silverstein R. M., Bassler G. C., Morrill T. C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 1976, Third edition, Wiley.

obtenions invariablement, en fin de réaction, le produit de départ. Nous avons par conséquent utilisé pour cette étape un mélange binaire (v/v) de tétrahydrofurane et d'eau en présence de 50 équivalents de soude. Les deux solvants n'étant pas miscibles, la saponification a donc lieu par transfert de phase. L'état d'avancement de la réaction est suivi par chromatographie sur couche mince. Lorsque la complète disparition du produit de départ est constatée, le THF est éliminé du milieu réactionnel. Il en résulte un précipité de sel de sodium dans la phase aqueuse. Ce dernier étant très difficile à isoler par filtration, nous avons préféré procéder à une acidification par transfert de phase. Nous avons par conséquent ajouté du chloroforme afin de solubiliser le sel de sodium, et ainsi obtenir deux phases liquides. L'acidification se fait sous agitation vigoureuse du mélange avec une solution aqueuse d'HCl à 10%. Les acides carboxyliques **7C₈**, **7C₁₂** et **7C₁₆** sont isolés, tout d'abord par extraction au chloroforme, puis par recristallisation à chaud dans le dichlorométhane. L'acide **7C₁** est quant à lui isolé par simple filtration.

Les études analytiques des acides **7C_n** nous indiquent sans conteste l'obtention des produits escomptés. En effet, les résultats d'analyses élémentaires ainsi que la spectrométrie de masse sont en parfait accord avec les valeurs théoriques attendues. En spectroscopie FT-IR, les bandes de vibration vers 1701 (vibration d'élongation du carbonyle ; $\tilde{\nu}_{\text{O}=\text{O}}$), 1388 (vibration d'élongation de la liaison C-O ; $\tilde{\nu}_{\text{C}-\text{O}}$) et 1325 cm^{-1} (vibration de déformation de la liaison C-O ; $\tilde{\nu}_{\text{C}-\text{O}}$), nous indiquent la présence de l'acide carboxylique³⁸. Les signaux observés en spectroscopie RMN du proton (CDCl_3) sont plus larges dans le cas des acides **7C_n** que dans celui des esters **6C_n**. En raison de l'échange avec l'eau résiduelle, le signal du proton correspondant à l'acide carboxylique n'est pas visible. Toutefois, les quadruplets, correspondant aux protons OCH_2 du groupement ester éthylique des composés **6C_n**, ne figurent plus dans les spectres des composés **7C_n**. Ceci indique indéniablement l'obtention des acides carboxyliques.

Ces acides **7C_n** feront l'objet d'une réaction d'estérification pour obtenir les ligands finaux. Ceci suppose donc que les sous-unités chélatantes disposent d'une fonction alcool. Par conséquent, nous avons élaboré divers précurseurs de la 1,10-phénanthroline et de la 2,2' ;6',2''-terpyridine. Voyons à présent la synthèse de ces derniers.

II. 2. Synthèse des précurseurs chélatants

Comme nous l'avons précisé précédemment, les chélates choisis sont au nombre de trois. Considérons tout d'abord le cas de la pyridino-oxazoline, chirale de configuration *R*. Cette dernière, pour pouvoir mener à bien la synthèse de nos ligands, doit être fonctionnalisée en position 6 sur la pyridine par un groupement hydroxyméthyle (composé **R-8**, **Figure 28-8**). Ce précurseur **R-8** nous a été fourni par l'équipe du Pr Moberg. La synthèse³⁹ de ce dernier ne sera donc pas décrit dans ce mémoire.

Le deuxième précurseur chélatant, que nous avons décidé d'utiliser, est la 2-hydroxyméthyl-9-méthyl-1,10-phénanthroline (composé **9**, **Figure 28-9**). Ce dernier ne fut synthétisé que pour nous servir de modèle. En effet, avant de tenter une quelconque élaboration des ligands $R-L_n^{pyox}$, nous avons tout d'abord prévu de mettre au point les synthèses en utilisant cette phénanthroline. D'autre part, les études préliminaires sur les ligands L_n^{phen1} avaient pour but de tester l'aptitude de ce type de composé à former des phases mésomorphes.

Parallèlement, nous avons préparé la 2,9-dihydroxyméthyl-1,10-phénanthroline (composé **10**, **Figure 28-10**). Il nous a semblé intéressant d'élaborer une série de ligands symétriques contenant le motif 1,10-phénanthroline.

Enfin, suite aux résultats obtenus avec la phénanthroline, le dernier précurseur que nous avons mis au point est la 4'-hydroxyméthyl-2,2' ;6',2''-terpyridine (composé **11**, **Figure 28-11**).

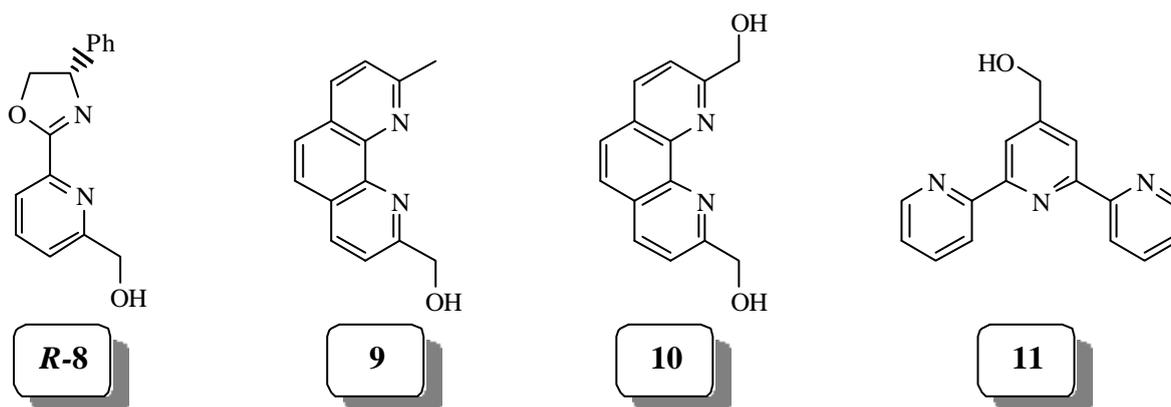


Figure 28 : Récapitulatif des précurseurs chélatants utilisés pour la synthèse des ligands.

II. 2. 1. Synthèse du précurseur 9

³⁹ Nordström K., Macedo E., Moberg C., *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 1604.

La synthèse de la 2-hydroxyméthyl-9-méthyl-1,10-phénanthroline **9** fut effectuée en s'inspirant de la méthodologie décrite dans la littérature par Newkome⁴⁰. Cette synthèse se fait en trois étapes suivant le **Schéma 5**. La première consiste à activer l'un des méthyles en formant le mono-*N*-oxide sur la néocuproïne (composé **9-a**). Alors que Newkome utilise de l'acide acétique glacial dans de l'eau oxygénée, nous avons préféré effectuer cette étape à 0°C dans le CH₂Cl₂, à l'aide d'acide *m*-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA) conditionné à 50% en masse dans l'eau. La deuxième étape permet de former le mono-ester acétique (intermédiaire **9-c**) sur le méthyle activé de **9-b**. Cette réaction se fait dans le CH₂Cl₂ avec de l'anhydride acétique. Enfin, l'hydrolyse de cet ester **9-c**, en milieu alcoolique basique (K₂CO₃ dans l'EtOH), conduit à la 2-hydroxyméthyl-9-méthyl-1,10-phénanthroline **9** et à l'acide acétique. Le rendement total de cette synthèse est de 15%.

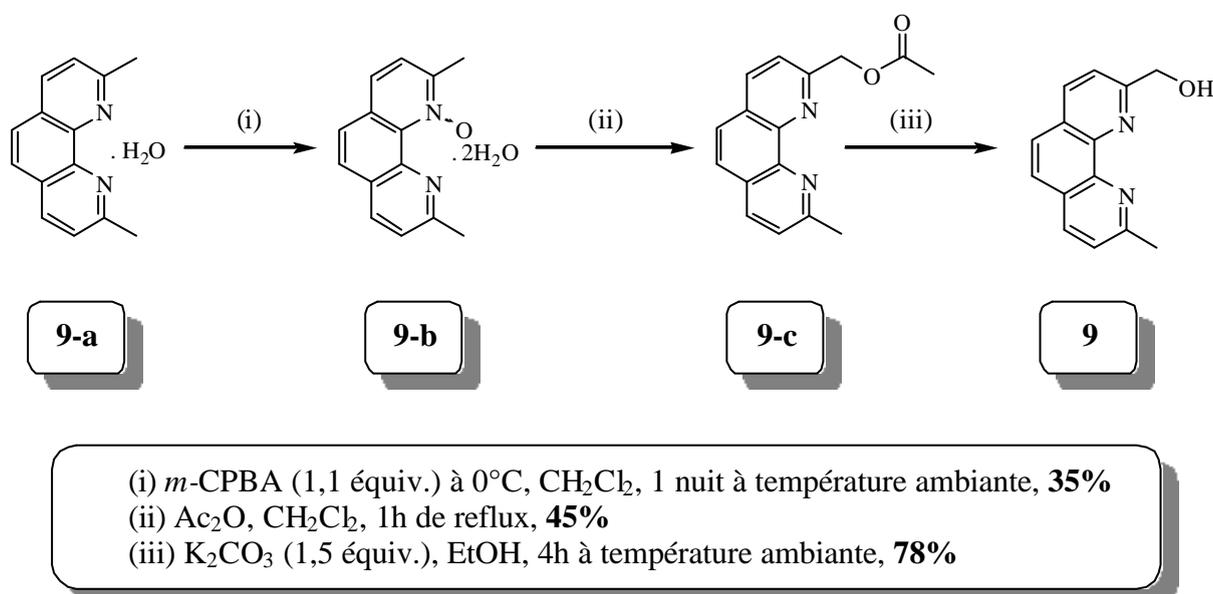


Schéma 5 : Schéma de synthèse de la 2-hydroxyméthyl-9-méthyl-1,10-phénanthroline (**9**).

II. 2. 2. Synthèse du précurseur **10**

Dans le but d'élaborer une série de ligands symétriques L_n^{phen2}, nous avons synthétisé un précurseur de la 1,10-phénanthroline où les méthyles en *á* des azotes comportent tout deux une fonction alcool. Il s'agit de la 2,9-dihydroxyméthyl-1,10-phénanthroline **10**⁴¹. Comme pour la synthèse du précurseur **9**, le produit de départ utilisé est la néocuproïne. Mais cette fois ci, uniquement deux étapes sont nécessaires pour obtenir le composé **10** (**Schéma 6**). La première consiste à oxyder les deux méthyles en aldéhydes (composé **10-a**). Cette

⁴⁰ Newkome G. R., Theriot K. J., Gupta V. K., Fronczek F. R., Baker G. R., *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 1766.

⁴¹ Cohen Y., Shaul M., *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 9358. Et references citées.

réaction se fait dans un mélange dioxane/H₂O en utilisant l'oxyde de sélénium. Après purification, le rendement de cette étape est de 26%. Puis la réduction des deux fonctions aldéhyde en alcool se fait à température ambiante, avec un rendement de 31%, dans un mélange THF/EtOH (75/25, v/v) en utilisant NaBH₄ comme réducteur.

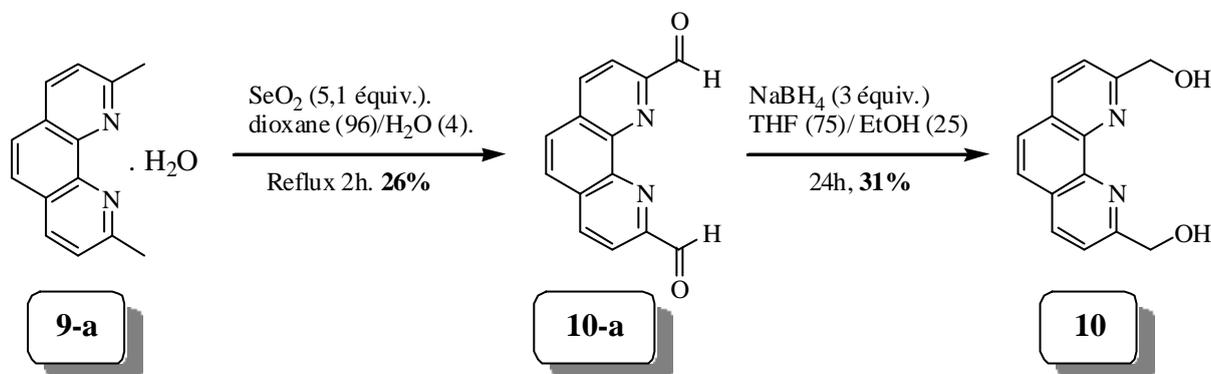


Schéma 6 : Schéma de synthèse de la 2,9-dihydroxyméthyl-1,10-phénanthroline (10).

II. 2. 3. Synthèse du précurseur 11

Le dernier précurseur de sous-unité chélatante, le composé **11**⁴², n'est autre que la 4'-hydroxyméthyl-2,2';6',2''-terpyridine. La synthèse de ce dernier s'inspire de celle de la 2,9-dihydroxyméthyl-1,10-phénanthroline **10**. En effet, en utilisant les mêmes conditions réactionnelles de réduction d'un aldéhyde en alcool sur la 4'-aldéhyde-2,2';6',2''-terpyridine, nous obtenons le précurseur **11** avec un rendement de 58% (**Schéma 7**). La 4'-aldéhyde-2,2';6',2''-terpyridine (**11-a**) est quant à elle obtenue de la 4'-méthyl-2,2';6',2''-terpyridine selon un mode opératoire mis au point par l'équipe de J. P. Sauvage⁴³, brièvement décrit dans le **Chapitre 2** (§ II. 1. 2).

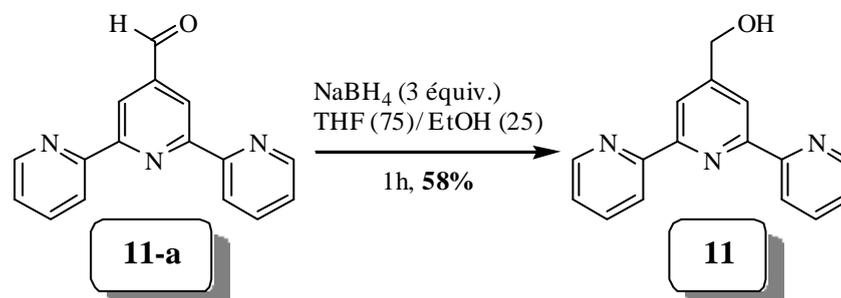


Schéma 7 : Schéma de synthèse de la 4'-hydroxyméthyl-2,2';6',2''-terpyridine (11).

⁴² Padilla-Tosta M. E., Lloris J., M., Máñez R. M., Benito A., Soto J., Pardo T., Miranda M. A., Marcos M. D., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 741, et références citées.

⁴³ Odobel F., Sauvage J. P., Harriman A., *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 8113. Collin J. P., Harriman A., Heitz V., Odobel F., Sauvage J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 5679.

Les deux types de précurseurs, à savoir les acides $7C_n$ et les alcools (**8**, **9**, **10** et **11**), étant maintenant synthétisés, nous allons à présent pouvoir nous pencher sur l'étape finale d'estérification nous permettant d'obtenir les ligands désirés.

II. 3. Estérification des acides $7C_n$

Lorsque l'on consulte certains manuels de chimie organique, et que l'on s'attarde sur le chapitre concernant les réactions d'estérification, force est de constater que la première façon de synthétiser un ester à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool implique une catalyse à l'aide d'un acide minéral (H_2SO_4 ou HCl). Il est bien évident, en observant nos systèmes, que ces conditions réactionnelles ne sont pas adaptées, et ce pour deux raisons. Tout d'abord, dans ces conditions, la réaction est un équilibre. Ce dernier peut être déplacé vers la production de l'ester en engageant l'un des deux réactifs en excès ou bien en écartant sélectivement l'ester ou l'eau du milieu réactionnel. Ainsi par exemple, l'alcool est très souvent employé à la fois comme réactif et comme solvant. Or la nature de nos alcools ne nous permet pas de réunir de telles conditions expérimentales. D'autre part, l'utilisation d'un acide minéral pourrait hydrolyser partiellement les fonctions amide. Toutefois, les amides sont des dérivés des acides carboxyliques peu réactifs, et les réactions d'hydrolyse des amides s'effectuent dans des conditions drastiques telles qu'un chauffage prolongé en milieu aqueux (et-ou alcoolique) fortement acide ou basique. Une alternative possible à ce type de conditions consiste à activer l'acide carboxylique. Ainsi, l'utilisation d'anhydrides ou d'halogénures d'acides est très couramment employée lors de la synthèse d'esters. En ce qui nous concerne, nous avons, dans un premier temps, réutilisé les conditions de synthèse décrites par Malthête³⁵. Il est en effet possible d'activer, dans des conditions très douces (simultanément décrites par Steglich⁴⁴ et Hassner⁴¹ en 1978), un acide carboxylique à l'aide de la *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC). Ce réactif, un agent déshydratant, est notamment utilisé pour la formation d'amides dans les processus de synthèses peptidiques, mais peut dans certains cas intervenir dans des réactions d'estérification. Cette réaction se fait en présence de 4-diméthyleaminopyridine (DMAP). Le mécanisme supposé de cette réaction, décrit par Hassner⁴⁵, a lieu en deux temps. Tout d'abord, la DCC permet d'activer l'acide carboxylique en formant un l'anhydride correspondant (**Figure 29-a**). Ce dernier réagit alors avec la DMAP pour former un sel de pyridinium. Puis, l'attaque d'un nucléophile, l'alcool dans notre

⁴⁴ Neises B., Steglich W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1978**, 17, 522.

cas, s'opère sur le carbonyle pour aboutir à l'ester, la *N,N'*-dicyclohexylurée et la DMAP de départ (**Figure 29-b**).

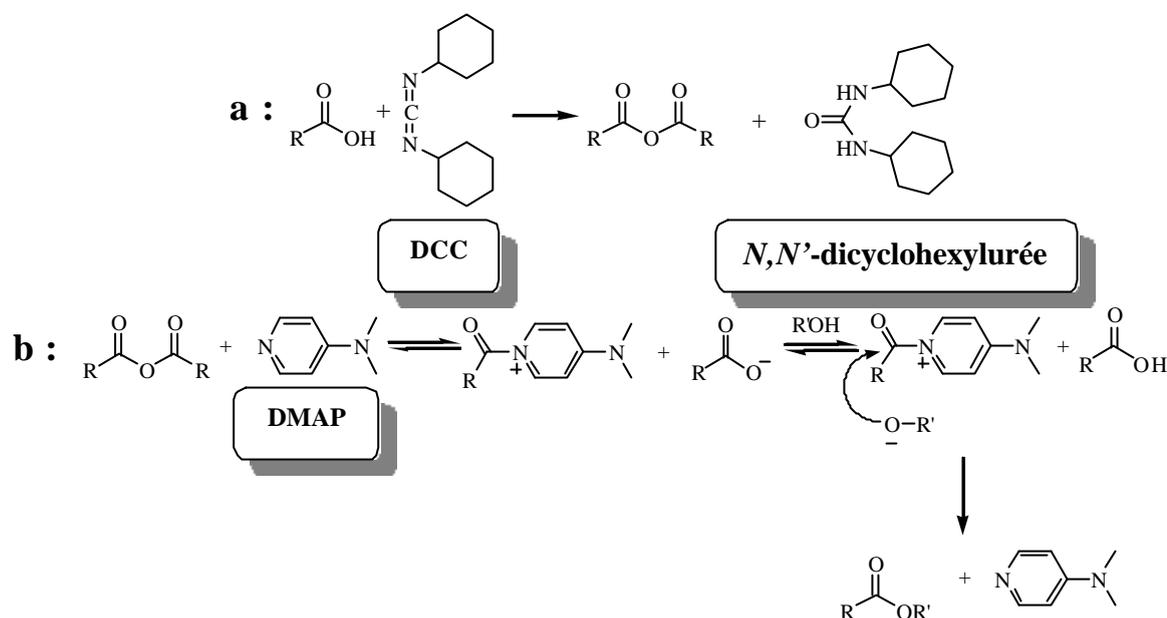


Figure 29 : Mécanisme supposé de l'estérification d'acides carboxyliques en présence de DCC et DMAP.

Ainsi, les conditions de synthèse de nos ligands sont les suivantes. Toutes les étapes (sauf les purifications) ont lieu sous atmosphère inerte. Les acides carboxyliques **7C_n** (1 équivalent) sont mis en suspension dans du CH₂Cl₂ distillé. Deux équivalents de DCC et un équivalent de DMAP sont ajoutés au milieu réactionnel. Après complète solubilisation de l'acide **7C_n**, un équivalent d'alcool est introduit dans le tube de Schlenk. L'avancement de la réaction est suivie par chromatographie sur couche mince (SiO₂, MeOH/CH₂Cl₂, 1/99, v/v). Les tentatives de purification des ligands consistaient en de multiples chromatographies sur colonne de silice, suivies par des recristallisations. Toutefois, l'obtention des ligands finaux analytiquement purs fut impossible. Quelles que soient les multiples tentatives de purification, nos ligands étaient en permanence pollués par la *N,N'*-dicyclohexylurée. En effet, en RMN du proton, les signaux des cyclohexanes se situent entre 1 et 2 ppm, et se superposent avec les signaux des chaînes paraffiniques de nos ligands. Nous avons ainsi pu observer des valeurs d'intégration plus élevée de 25 à 50% par rapport aux valeurs attendues. Par conséquent, nous avons décidé d'utiliser une autre carbodiimide, en espérant que le produit secondaire soit éliminé plus facilement. Ainsi, en nous basant sur une méthodologie publiée en 1982 par

⁴⁵ Hassner A., Alexanian V., *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 46, 4478.

Olsen⁴⁶, la DCC fut remplacée par le chlorure de 1-éthyle-3-[3-(diméthyleamino) propyle] carbodiimide (EDC.HCl). Les conditions expérimentales, résumées dans le **Schémas 8**, sont strictement les mêmes que celles utilisées avec la DCC.

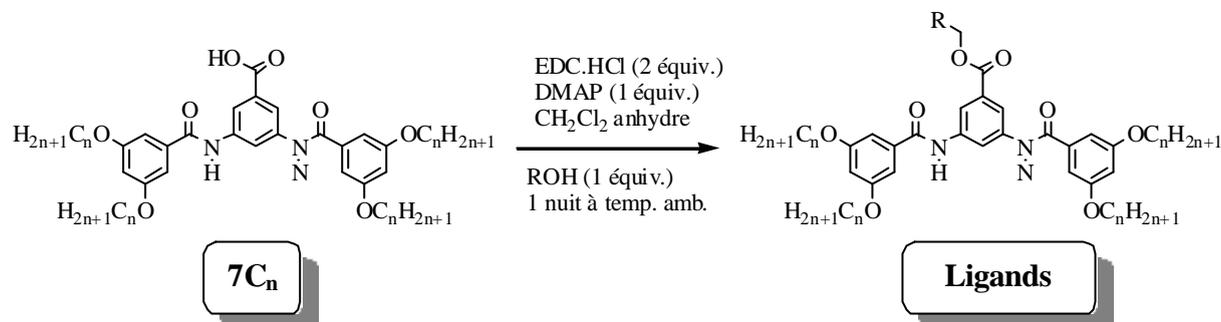


Schéma 8 : Etape finale de synthèse des ligands.

Dans ces conditions, la purification de ces ligands est effectuée à l'aide d'une chromatographie sur colonne de silice montée au CH_2Cl_2 , en utilisant comme éluant un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (100/0 à 99/1), suivie d'une recristallisation par évaporation lente de CH_2Cl_2 d'un mélange de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$. Mais voyons un peu plus en détail les résultats obtenus pour les quatre séries de ligands.

II. 3. 1. Cas des ligands L_n^{phen1}

Les ligands dissymétriques L_n^{phen1} (**Figure 30**) furent synthétisés avec quatre longueurs de chaînes alkyloxy différentes. Trois ligands comportent respectivement des chaînes en C_8 (L_8^{phen1}), C_{12} (L_{12}^{phen1}) et C_{16} (L_{16}^{phen1}), et un ligand comporte deux groupements méthoxy (L_1^{phen1}). Les résultats en spectrométrie de masse et les analyses élémentaires sont en accord avec les valeurs théoriques attendues.

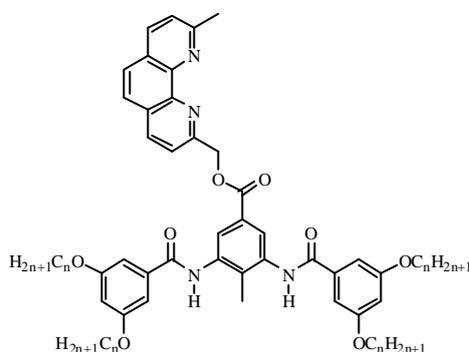


Figure 30 : Ligands L_n^{phen1} , avec $n = 1, 8, 12$ et 16 .

⁴⁶ Dhaon M. K., Olsen R. K., Ramasamy K., *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 1962.

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier⁴⁷ (IR-FT) nous a permis de mettre en évidence la présence de deux types de liaisons hydrogène. En effet, les bandes de vibrations observées sont des bandes doubles. Ce propos sera développé de façon plus approfondie au cours de ce chapitre. Le **Tableau 1** présente quelques données analytiques des quatre ligands.

Ligand	Rendt. (%)	FT-IR ^{a)} (cm ⁻¹) Bande/épaulement	Point de fusion (°C)	FAB ^{+b)} [M+H] ⁺	Analyse élémentaire Calculée ^{c)} (trouvée)
L₁^{phen1}	57	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$: 3232/3400 $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$: 1649 $\ddot{\alpha}_{\text{NH}}$: 1510/1535	272	701,2	C : 68,56 (68,37) H : 5,18 (5,08) N : 8,00 (7,83).
L₈^{phen1}	73	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$: 3247/3400 $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$: 1644/1650 $\ddot{\alpha}_{\text{NH}}$: 1509/1525	160	1093,7	C : 73,48 (73,15) H : 8,52 (8,27) N : 5,04 (4,75).
L₁₂^{phen1}	76	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$: 3234/3400 $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$: 1645/1655 $\ddot{\alpha}_{\text{NH}}$: 1505/1525	133	1317,4	C : 75,52 (75,36) H : 9,51 (9,15) N : 4,19 (4,09).
L₁₆^{phen1}	75	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$: 3224/3400 $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$: 1645/1655 $\ddot{\alpha}_{\text{NH}}$: 1508/1520	124	1542,6	C : 76,98 (76,69) H : 10,21 (10,05) N : 3,59 (3,38).

a) Echantillon préparé à partir d'une solution (CH₂Cl₂) évaporée entre deux plaques de KBr, spectre enregistré à 20°C. b) Matrice *m*-NBA, Ar⁺, 9 keV. c) Analyse élémentaire calculée avec une molécule d'eau.

Tableau 1 : Données analytiques des ligands **L_n^{phen1}**.

L'étude des spectres de RMN du proton révèle cette fois ci une parfaite concordance en position et en intégration des signaux. En effet, les études comparatives des spectres des produits de départ et du ligand final nous ont permis d'attribuer tous les signaux sans aucune ambiguïté. La **Figure 31** représente le spectre RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) du ligand **L₁₂^{phen1}**. Considérons tout d'abord la partie aromatique située entre 6,5 et 9 ppm. Nous retrouvons vers 6,6 et 7 ppm les deux signaux correspondant aux protons aromatiques des deux phényles porteurs des chaînes paraffiniques. Le singulet des deux protons aromatiques du phényle central se superpose quant à lui aux protons H₄ et H₇ de la phénanthroline nous

⁴⁷ Silverstein R. M., Bassler G. C., Morrill T. C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 1976, Third edition, Wiley.

donnant ainsi un multiplet vers 8,15 ppm. Un autre multiplet vers 7,7 ppm, intégrant pour trois protons correspond aux protons H₃, H₅ et H₆. Enfin, le dernier proton de la phénanthroline, en l'occurrence H₈, sort sous la forme d'un doublet à 7,5 ppm ($^3J = 8\text{Hz}$). Le signal correspondant au proton de l'amide sort quant à lui sous forme d'un singulet à 8,23 ppm. En ce qui concerne les protons non aromatiques, nous retrouvons à 3,9 ; 1,73 ; 1,25 et 0,87 ppm les quatre signaux correspondant aux chaînes paraffiniques, à 2,9 et 2,18 ppm les deux méthyles, et enfin à 5,75 ppm un singulet correspondant au CH₂ en position 2 sur la phénanthroline.

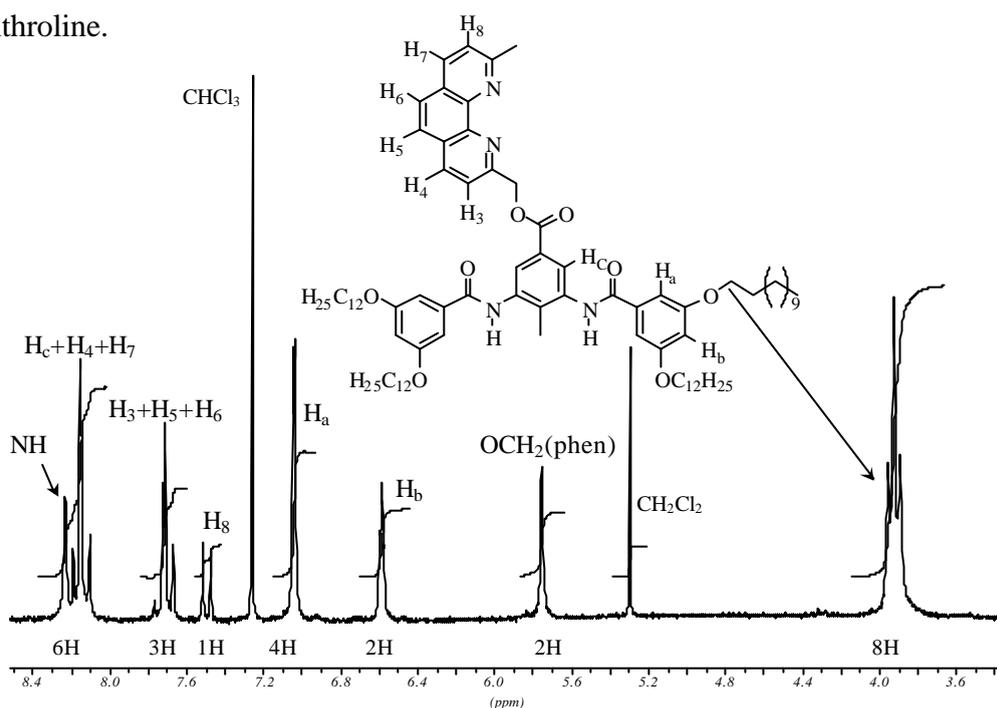


Figure 31 : Partie aromatique du spectre ^1H RMN de $\text{L}_{12}^{\text{phen1}}$ enregistré à 200 MHz, 298K, dans CDCl_3 .

Il est à noter en RMN du ^{13}C $\{^1\text{H}\}$, au-delà de 161 ppm, la présence de deux signaux correspondants aux carbonyles des fonctions ester et amides.

La synthèse du ligand $\text{L}_1^{\text{phen1}}$ ne fut pas entreprise dans le but d'en étudier le comportement mésomorphe, mais pour obtenir des monocristaux⁴⁸. La résolution d'une structure cristallographique, peut donc nous permettre de déterminer le mode d'organisation des cœurs aromatiques. Ainsi, il nous sera possible de formuler un modèle que nous pourrions extrapoler dans le cas des ligands comportant des chaînes paraffiniques. Cependant, avec des molécules contenant des chaînes paraffiniques, l'obtention de monocristaux peut s'avérer très difficile, voire impossible. C'est pour cette raison que nous avons conçu le ligand $\text{L}_1^{\text{phen1}}$. En

⁴⁸ Allouchi H., Cotrait M., Malthête J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2001**, 362, 101.

effet, la solubilisation à chaud ce ligand dans du CH_2Cl_2 contenant une goutte de DMSO, suivie d'une filtration sur célite nous permet d'obtenir une solution limpide de $\text{L}_1^{\text{phen1}}$. Puis, à 20°C , par diffusion lente de benzène, nous avons obtenu des monocristaux. La structure cristallographique de ce ligand fut résolue par M. Cesario du Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles (Gif-sur-Yvette). Les monocristaux en question étant très petits (100x50x25 microns), ils ne donnèrent pas suffisamment d'intensités de diffraction sur un CCD ou un diffractomètre standard. Ils furent donc étudiés par T. Prangé sur le synchrotron DCI du LURE (Orsay). Considérons tout d'abord un ligand $\text{L}_1^{\text{phen1}}$ isolé, il présente un certain nombre de caractéristiques. Comme nous pouvions nous y attendre, il n'est pas plan. Si nous visualisons le ligand de tel sorte que l'aromatique central se trouve dans le plan de la feuille (**Figure 32-a**), nous remarquons que les phényles périphériques disubstitués sont pratiquement perpendiculaires à l'aromatique central. La phénanthroline, quant à elle, se trouve en dehors du plan et forme un angle dièdre de 68° par rapport à l'aromatique central. Quant aux fonctions amides, les atomes d'oxygène et d'hydrogène sont en dehors du plan de la feuille. De plus, il est à noter que les directions des liaisons $\text{C}=\text{O}$ et $\text{N}-\text{H}$ des deux fonctions amides sont antiparallèles ; pour l'une d'elles, l'oxygène se trouve au-dessus du plan de la feuille, alors que pour l'autre, c'est l'hydrogène qui se trouve au-dessus. Ainsi, ce type d'orientation serait tout à fait favorable à la formation d'un réseau infini de type α . La **Figure 32-a** représente une vue cristallographique où l'aromatique central se trouve dans le plan de la feuille. La **Figure 32-b** représente quant à elle une autre vue cristallographique du ligand, où cette fois-ci l'aromatique central forme un angle légèrement supérieur à 90° avec le plan de la feuille.

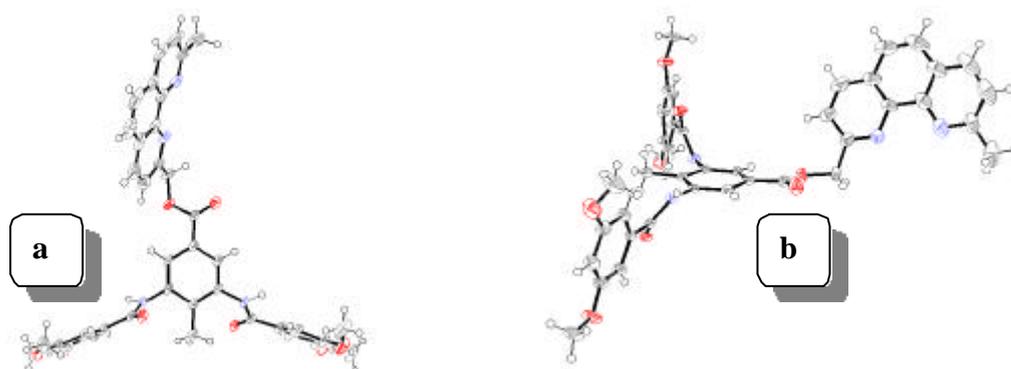


Figure 32 : ORTEP du ligand $\text{L}_1^{\text{phen1}}$ isolé.

Lorsque nous regardons d'un peu plus près l'arrangement des molécules au sein du cristal, nous constatons l'existence d'un pseudo-trimère formé par deux types de liaisons hydrogène différentes. Toute molécule est, de ce fait, liée à deux autres molécules par deux schémas de liaison hydrogène différents, chacun de ces schémas étant centro-symétrique. La **Figure 33** montre l'arrangement de quatre molécules. Par souci de clarté les aromatiques périphériques ne sont pas représentés. Nous remarquons très clairement que les ligands « s'empilent » de façon tête-bêche. La molécule **L** est liée à **L'** par liaison hydrogène, et la distance (NH----O) de ces dernières est de 3,012Å. Quant à la molécule **L''**, elle est également liée à **L**, mais cette fois ci la distance (NH----O) est de 2,889Å. De faibles interactions δ - δ entre les noyaux aromatiques comportant les fonctions amides sont également observées, de telle sorte que l'arrangement de ces phényles est en zigzag suivant l'axe des liaisons hydrogène. Les distances inter-aromatiques (centroïde à centroïde) sont de 4,4Å entre **L** et **L'** et de 3,7Å entre **L** et **L''**.

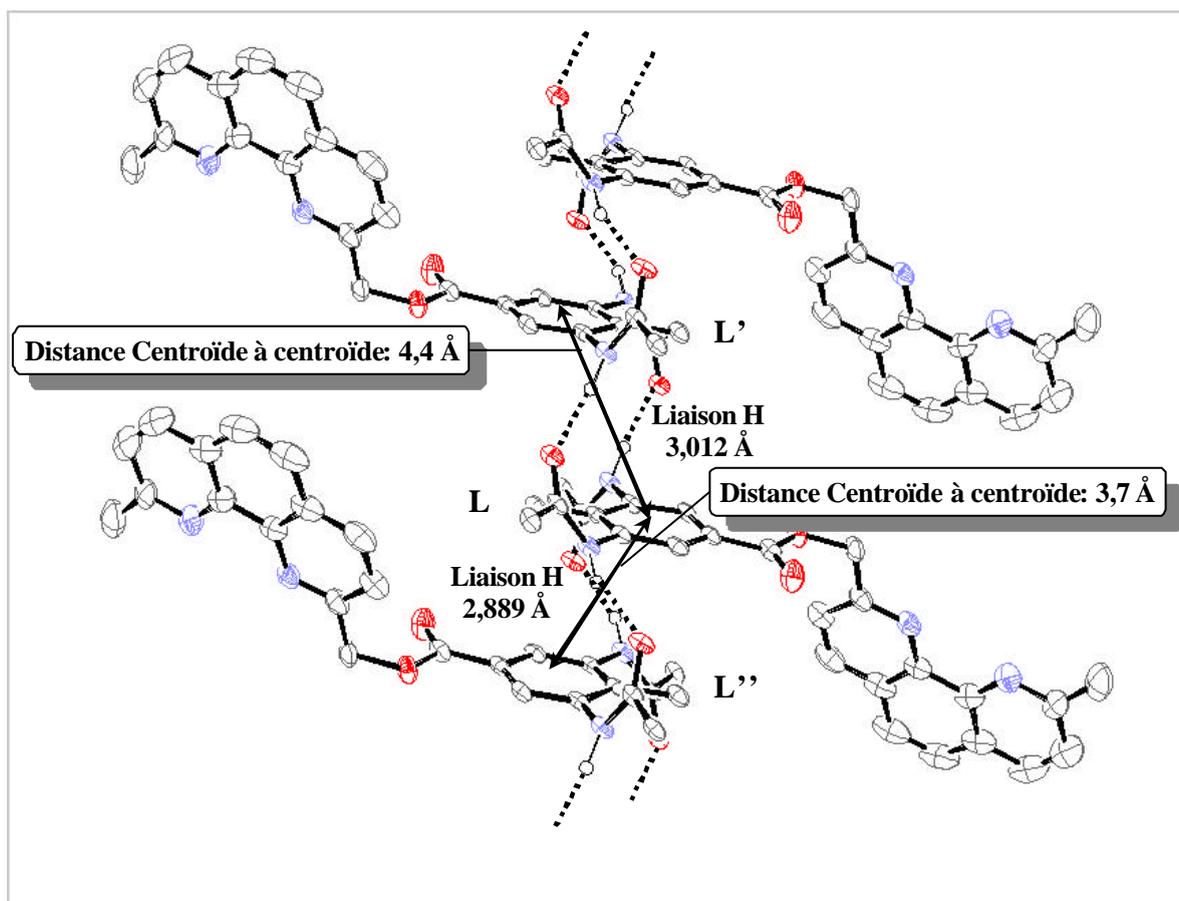


Figure 33 : ORTEP représentant le pseudo-trimère observé pour le ligand L_1^{phen1} .

Une question nous vient tout naturellement à l'esprit ; comment ces réseaux de liaisons hydrogène s'organisent les uns par rapport aux autres ? Il faut, pour cela, considérer une plus grande assemblée moléculaire. La **Figure 34** représente douze ligands où les phénanthrolines se trouvent perpendiculaires au plan de la feuille. Nous pouvons observer sur cette figure des interactions δ - δ aromatiques entre les phénanthrolines de deux réseaux consécutifs. Les distances entre ces noyaux varient de 3,5 à 3,6 Å. Nous pouvons considérer que ces réseaux s'assemblent *via* les phénanthrolines, tels des fermetures à glissière, pour former des feuilletts.

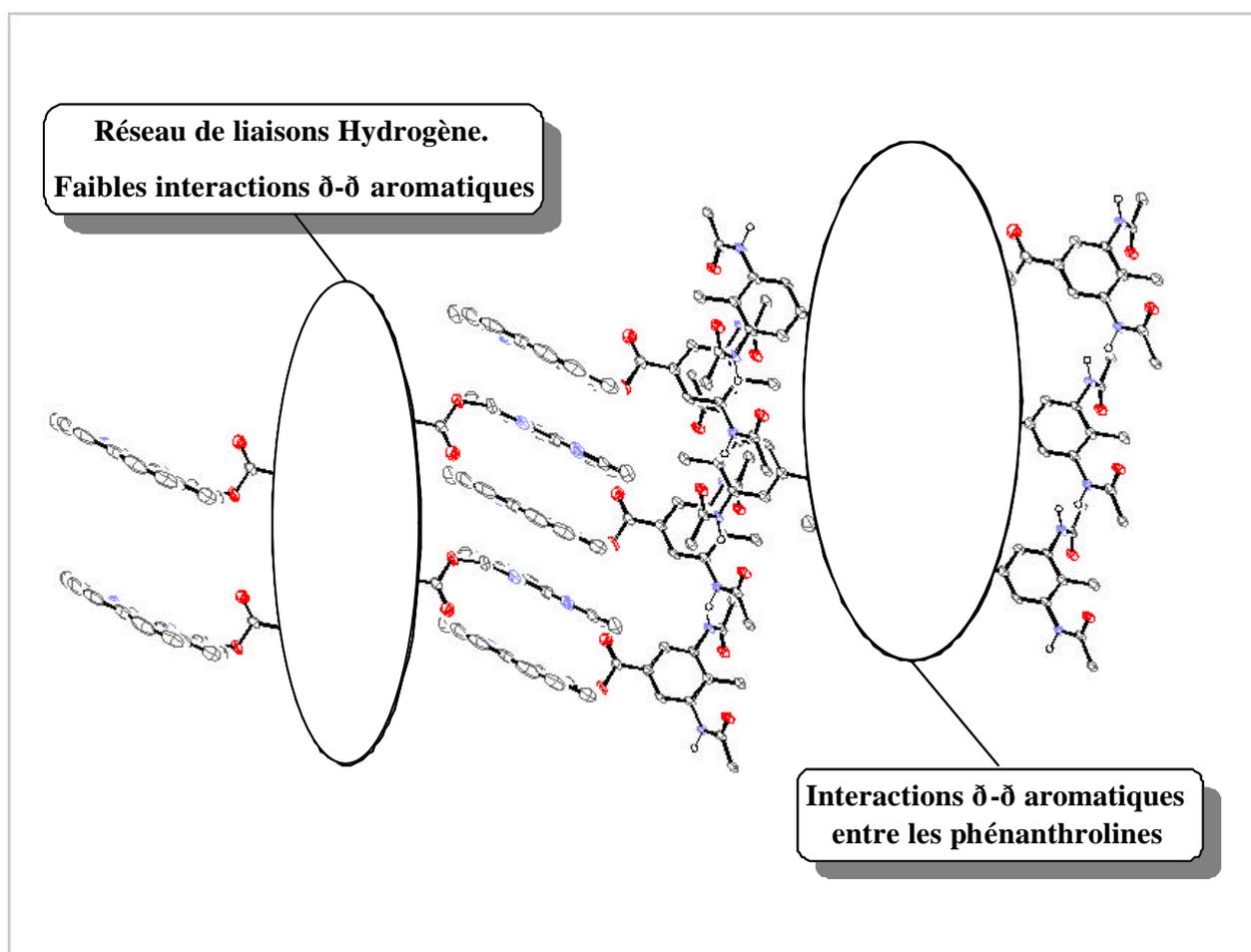


Figure 34 : ORTEP représentant une assemblée de douze ligands L_1^{phen1} .

Lorsque nous opérons une rotation de 90° de la vue cristallographique représentée sur la **Figure 34**, c'est à dire en regardant dans l'axe des réseaux de liaison hydrogène, nous voyons très clairement la forme du feuillet (**Figure 35**).

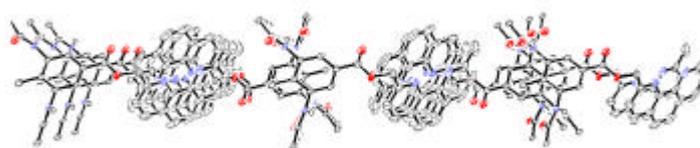


Figure 35 : ORTEP de la **Figure 34** après rotation de 90° .

Au vue de ces éléments, il convient maintenant de savoir comment ces feuillets s'organisent. Pour cela, il faut reconsidérer la vue cristallographique représentée sur la **Figure 35** en augmentant sensiblement le nombre de ligands et en rajoutant les aromatiques périphériques que nous avons omis dans les **Figures 33 à 35**. La **Figure 36** représente l'arrangement d'une quarantaine de ligands suivant l'axe des réseaux de liaisons hydrogène. Nous pouvons ainsi observer une organisation en couches.

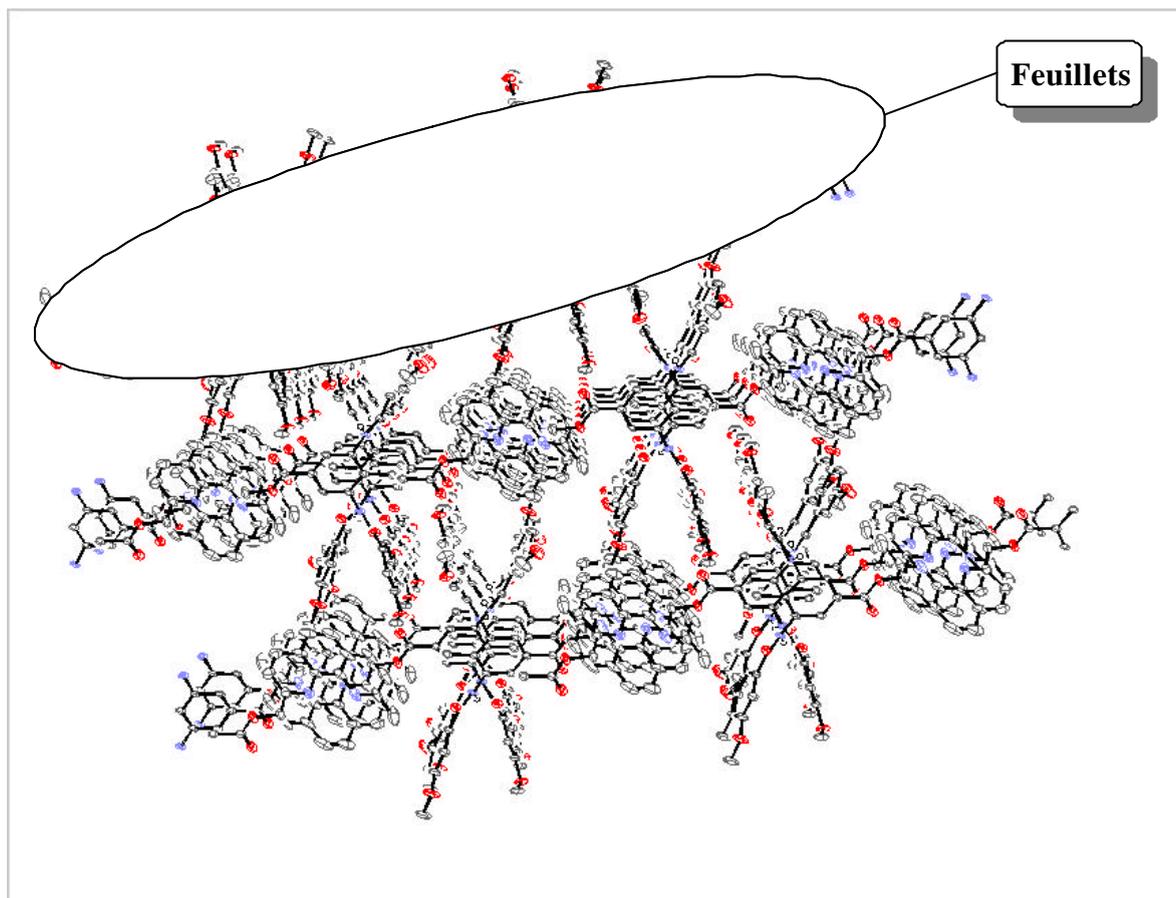


Figure 36 : ORTEP d'une quarantaine de ligands suivant l'axe des liaisons hydrogène.

En résumé, les ligands s'associent à l'aide de réseaux de liaisons hydrogène, d'interactions δ - δ aromatiques d'une part entre les phénanthrolines et d'autre part entre les aromatiques de cœur, pour former des feuillets. Enfin, ces couches s'empilent pour donner le réseau tridimensionnel. En considérant le mode d'organisation de ce ligand, il ne serait pas déraisonnable de penser que les ligands correspondants, comprenant des chaînes alkyloxy en C₈, C₁₂ et C₁₆, puissent former des mésophase colonnaires ou lamello-colonnaires.

II. 3. 2. Cas des ligands $L_n^{\text{phen}2}$

D'un point de vue synthétique, il est évident que les quantités de réactifs impliqués diffèrent de celles utilisées pour l'élaboration des ligands $L_n^{\text{phen}1}$, L_n^{terpy} et L_{16}^{pyox} . En ce qui concerne les conditions expérimentales, résumées dans le **Schéma 9**, elles sont strictement identiques.

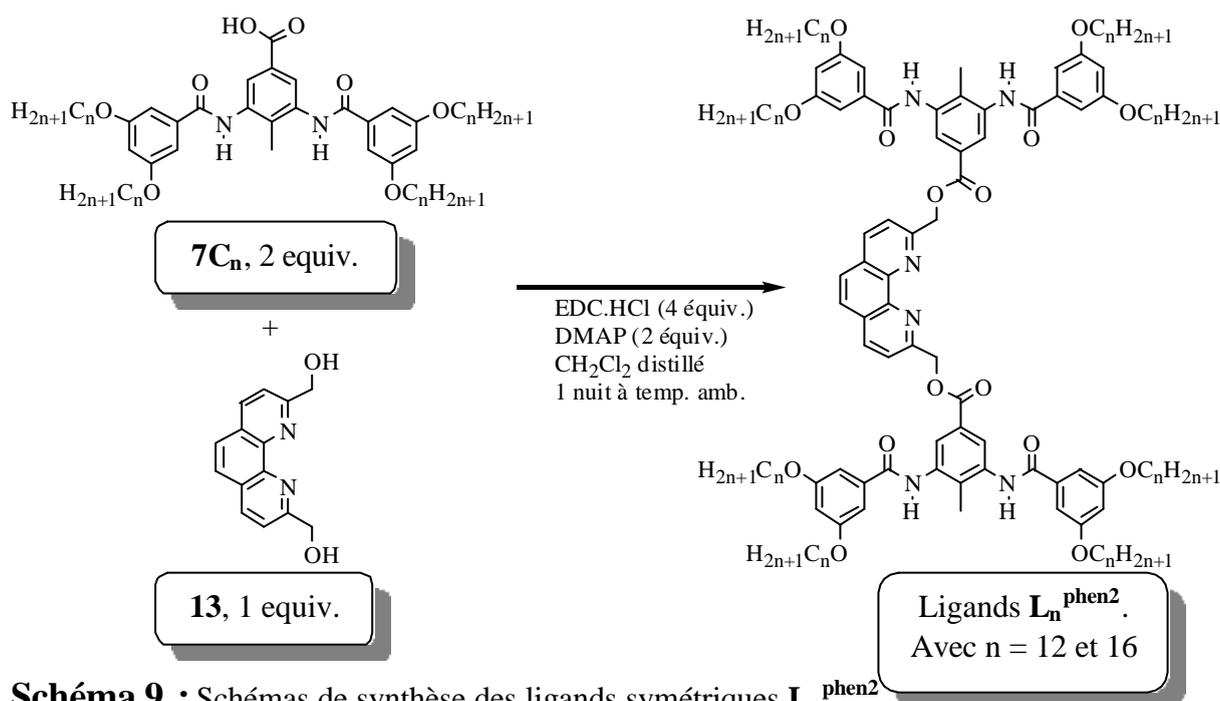


Schéma 9 : Schémas de synthèse des ligands symétriques $L_n^{\text{phen}2}$

Les synthèses ont été effectuées pour deux longueurs de chaîne alkyloxy ; à savoir en C₁₂ et en C₁₆. Le **Tableau 2** présente quelques données analytiques des deux ligands. Nous pouvons toutefois noter que les rendements sont plus faibles de 10% par rapport à ceux observés pour la série $L_n^{\text{phen}1}$, et ce en raison de la formation d'un produit secondaire identifié comme étant le monoester. Ce composé, comportant une fonction hydroxyméthyle, ne fera pas l'objet d'études approfondies. Les résultats en spectrométrie de masse et les analyses élémentaires sont en accord avec les valeurs théoriques attendues. La spectroscopie IR-FT de ces ligands symétriques $L_n^{\text{phen}2}$, contrairement aux ligands dissymétriques $L_n^{\text{phen}1}$, nous a prouvé l'existence d'un seul type de liaison hydrogène. En effet, pour chacune des trois vibrations caractéristiques des fonctions amides, nous n'observons que des bandes simples. La spectroscopie RMN du proton, quant à elle, nous indique bien l'obtention d'espèces symétriques. Par comparaison avec les spectres des ligands dissymétriques, nous retrouvons tous les signaux correspondants à la plateforme mésomorphe, et ce avec des intégrations doubles. En ce qui concerne les signaux de la phénanthroline, par exemple dans le cas de

$L_{12}^{\text{phen}2}$, nous observons deux doublets et un singulet. Le premier doublet, correspondant à H_5 et H_8 , se situe à 7,67 ppm ($^3J = 8$ Hz). Le second doublet, localisé à 8,18 ppm ($^2J = 8$ Hz), correspond aux protons H_4 et H_7 . Enfin, les protons H_5 et H_6 sortent sous forme d'un singulet à 7,72 ppm.

Ligand	Rend. (%)	FT-IR ^{a)} (cm^{-1}) Bande/épaulement	Point de fusion ($^{\circ}C$)	FAB ^{b)} [M+H] ⁺	Analyse élémentaire Calculée ^{c)} (trouvée)
$L_{12}^{\text{phen}2}$	65	$\tilde{\nu}_{NH}$: 3247/3436 $\tilde{\nu}_{C=O}$: 1645/1657 \ddot{a}_{NH} : 1512/1528	242	2426,2	C : 75,08 (74,91) H : 9,82 (9,62) N : 3,41 (3,41).
$L_{16}^{\text{phen}2}$	67	$\tilde{\nu}_{NH}$: 3247/3436 $\tilde{\nu}_{C=O}$: 1645/1654 \ddot{a}_{NH} : 1511/1525	216	2875,2	C : 76,71 (76,53) H : 10,52 (10,21) N : 2,89 (2,67).

a) Echantillon préparé à partir d'une solution (CH_2Cl_2) évaporée entre deux plaques de KBr, spectre enregistré à 20°C. b) Matrice *m*-NBA, Ar⁺, 9 keV. c) Analyse élémentaire calculée avec deux molécules d'eau.

Tableau 2 : Données analytiques des ligands $L_n^{\text{phen}2}$.

II. 3. 3. Cas des ligands L_n^{terpy}

Les ligands, comprenant la 2,2',6',2''-terpyridine comme sous-unité chélatante, sont au nombre de trois. En effet, les synthèses furent entreprise avec les longueurs de chaînes alkyloxye suivantes ; $n = 1$ (L_1^{terpy}), $n = 12$ (L_{12}^{terpy}) et $n = 16$ (L_{16}^{terpy}). La **Figure 37** représente la série de ligands L_n^{terpy} .

Les conditions réactionnelles sont les mêmes que pour la série de ligands $L_n^{\text{phen}1}$. Toutefois, en dépit de l'utilisation d'un excès de $7C_n$ (1,1 équivalent) par rapport au précurseur de terpyridine **11** (1 équivalent) et de l'utilisation de 2,2 équivalents de DMAP au lieu de 1,1 équivalents, les rendements de synthèse sont plus faibles de 10% par rapport à la série des ligands $L_n^{\text{phen}1}$. Ceci étant certainement dû à une purification plus difficile de ces ligands. En effet, la chromatographie sur colonne de silice nécessite un incrément en polarité de l'éluant plus lent. Le **Tableau 3** présente quelques données analytiques des trois ligands. Les résultats en spectrométrie de masse et les analyses élémentaires sont en accord avec les

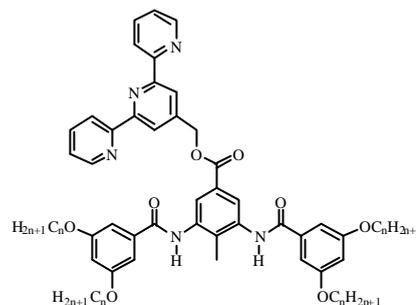


Figure 37 : Ligands L_n^{terpy}
avec $n = 1, 12$ et 16

valeurs théoriques attendues. La spectroscopie de RMN du proton, cette dernière nous indique l'obtention des ligands L_n^{terpy} . En effet, hormis les signaux correspondants aux sous-unités chélatantes, les spectres de la série des ligands L_n^{terpy} sont similaires à ceux de la série des ligands L_n^{phen1} . Ainsi, avec un écart de 0,1 à 0,2 ppm, nous retrouvons tous les protons correspondants à la plateforme mésomorphe. A ces signaux s'ajoutent ceux de la 2,2';6',2''-terpyridine. Par analogie avec le spectre du précurseur **14**, il nous a été possible d'attribuer sans aucune ambiguïté tous les signaux y afférant.

Ligand	Rendt. (%)	FT-IR ^{a)} (cm ⁻¹) Bande/épaulement	Point de fusion (°C)	FAB ⁺ [M+H] ⁺	Analyse élémentaire calculée (trouvée)
L_1^{terpy}	45	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$: 3259/3400 $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$: 1647/1666 \ddot{a}_{NH} : 1512	286	739,773 ^{b)}	/
L_{12}^{terpy}	67	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$: 3271/3400 $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$: 1645/1660 \ddot{a}_{NH} : 1515/1524	171	1357,3 ^{c)}	C : 76,12 (75,90) H : 9,29 (9,04) N : 5,16 (4,89).
L_{16}^{terpy}	65	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$: 3270/3400 $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$: 1644/1661 \ddot{a}_{NH} : 1511/1525	154,5	1381,2 ^{c)}	C : 77,47 (77,32) H : 10,01 (9,91) N : 4,43 (4,29).

a) Echantillon préparé à partir d'une solution (CH₂Cl₂) évaporée entre deux plaques de KBr, spectre enregistré à 20°C. b) Impact électronique HRMS. c) Matrice *m*-NBA, Ar⁺, 9 keV.

Tableau 3 : Données analytiques des ligands L_n^{terpy} .

Comme dans le cas des ligands L_n^{phen1} , la synthèse du ligand L_1^{terpy} ne fut pas entreprise dans le but d'en étudier le comportement mésomorphe, mais pour obtenir des monocristaux. La solubilisation à chaud de ce ligand dans du CH₂Cl₂, suivie d'une filtration sur célite nous permet d'obtenir une solution limpide de L_1^{terpy} . Puis, à 20°C, par diffusion lente de benzène, nous avons obtenu des monocristaux.

La structure cristallographique de ce ligand fut également résolue par M. Cesario. Les monocristaux obtenus, bien qu'étant plus grand que ceux du ligand L_1^{phen1} (200x100x40 microns), ne donnèrent pas suffisamment d'intensités de diffraction sur un CCD ou un diffractomètre standard. Ils furent donc étudiés sur le synchrotron DCI du LURE (Orsay).

La structure cristallographique de ce ligand L_1^{terpy} est similaire à celle du ligand L_1^{phen1} . En effet, en considérant tout d'abord un ligand isolé, comme dans le cas de la

phénanthroline, le ligand n'est pas plan (**Figure 38-a et -b**). Les phényles périphériques disubstitués sont pratiquement perpendiculaires à l'aromatique central. La terpyridine, quant à elle, se trouve en dehors du plan et forme un angle dièdre par rapport à l'aromatique central. les directions des liaisons C=O et N-H des deux fonctions amides sont antiparallèles.

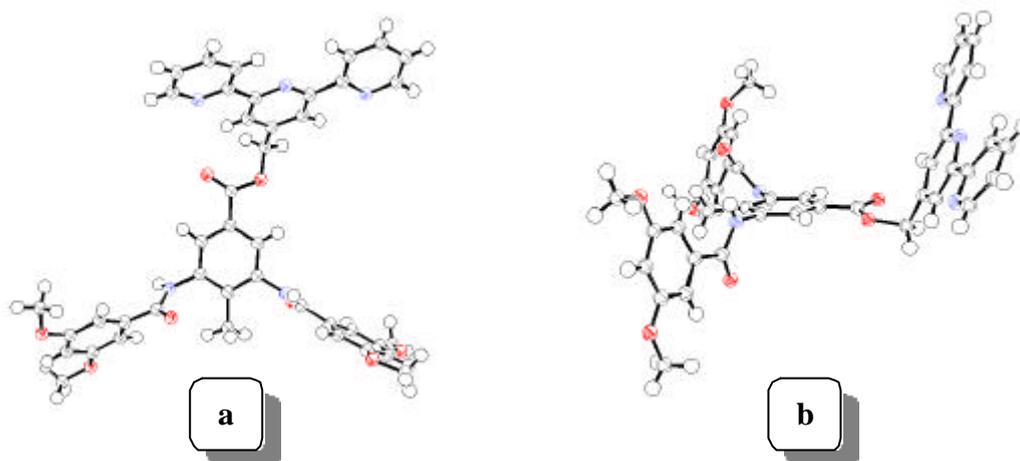


Figure 38 : ORTEP du ligand L_1^{terpy} isolé.

Comme dans le cas du ligand L_1^{phen1} , lorsque nous regardons d'un peu plus près l'arrangement des molécules au sein du cristal, nous constatons l'existence d'un pseudo-trimère formé par deux types de liaisons hydrogène différentes. Toute molécule est, de ce fait, liée à deux autres molécules par deux schémas de liaison hydrogène différents, chacun de ces schémas étant centro-symétrique. Les longueurs de ces liaisons hydrogène sont de 3.097 et 2.858 Å (3.012 et 2.889 Å pour le ligand L_1^{phen1}).

Toutefois, dans le cas de la terpyridine, nous observons une interaction δ - δ aromatiques, entre les noyaux comportant les fonctions amides, plus importante que dans le cas de la phénanthroline. En effet, la distance inter-aromatique (centroïde à centroïde) est de 3,4 Å pour le ligand L_1^{terpy} , alors qu'elles étaient de 4,4Å et 3,7Å pour le ligand L_1^{phen1} . La **Figure 39** montre l'arrangement de six molécules. Par souci de clarté les aromatiques périphériques ainsi que les atomes d'hydrogènes ne sont pas représentés.

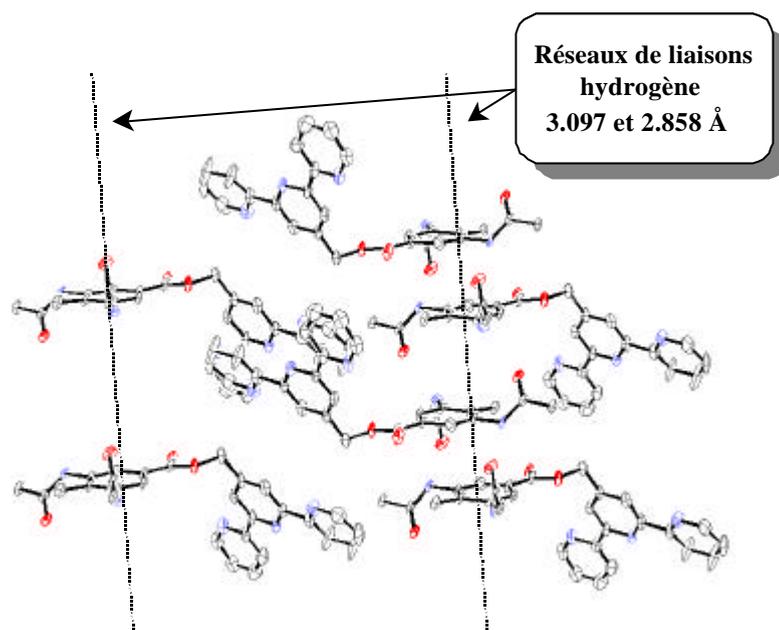


Figure 39 : ORTEP représentant l'arrangement de six ligands L_1^{phen1} .

Lorsque nous inclinons de 45° la représentation de la **Figure 39**, les terpyridines sont alors perpendiculaires au plan de la feuille (**Figure 40**). Nous pouvons observer sur cette figure des interactions δ - δ aromatiques entre les terpyridines de deux réseaux consécutifs. Les distances entre ces noyaux varient de 3,7 à 4,02 Å.

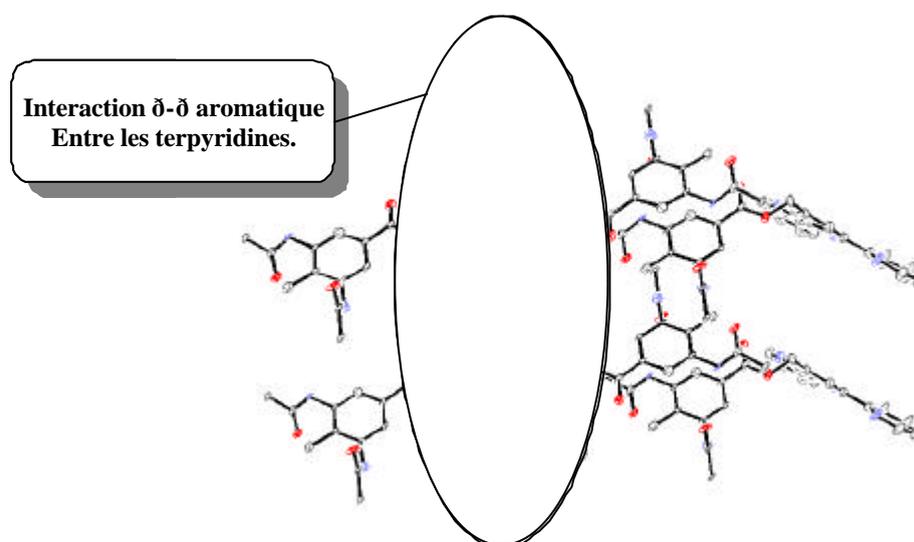


Figure 40 : ORTEP de la **Figure 39** après rotation de 45° .

La **Figure 41** représente une assemblée de 36 ligands où les phényles périphériques ont été rajoutés. Nous pouvons remarquer qu'une structure en feuillet, similaire à celle du ligand L_1^{phen1} , est observée.

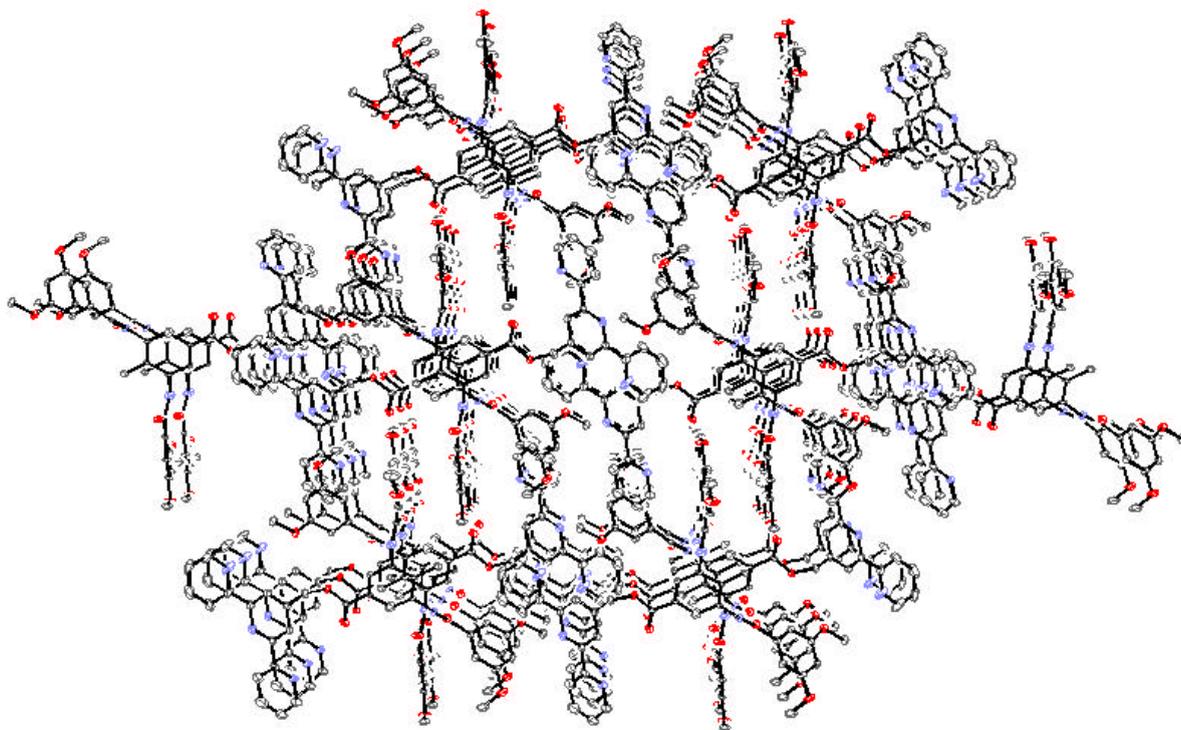
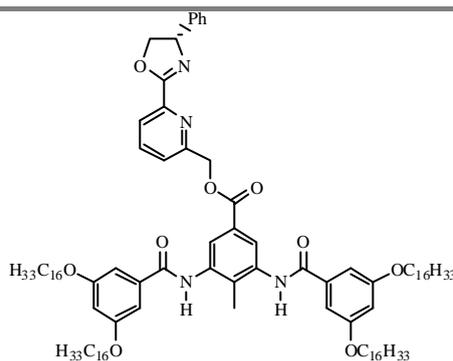


Figure 41 : ORTEP d'une assemblée de trente six ligands L_1^{terpy} où les réseaux de liaisons hydrogène sont perpendiculaires au plan d'observation.

II. 3. 4. Cas du ligand $R-L_{16}^{\text{pyox}}$

Enfin, le dernier ligand que nous avons voulu synthétiser concerne celui contenant la sous-unité chélatante pyridino-oxazoline. Il ne fut élaboré qu'avec des chaînes alkyloxy en C_{16} ($R-L_{16}^{\text{pyox}}$). La **Figure 42** montre la structure de ce ligand. Une fois encore, les conditions réactionnelles précédemment décrites, et en particulier celles concernant la série L_n^{terpy} , furent appliquées pour la synthèse de ce ligand. Les résultats en spectrométrie de masse et les analyses élémentaires sont en accord avec les valeurs théoriques attendues. Le **Tableau 4** présente quelques données analytiques du ligand.

Figure 42 : Ligand $R-L_{16}^{pyox}$

Ligand	Rendt. (%)	FT-IR ^{a)} (cm^{-1})	Point de fusion ($^{\circ}C$)	FAB ^{+b)} $[M+H]^+$	Analyse élémentaire calculée (trouvée)
$R-L_{16}^{pyox}$	62	$\tilde{\nu}_{NH}$: 3219 $\tilde{\nu}_{C=O}$: 1647 \ddot{a}_{NH} : 1519	131	1572,1	C : 77,15 (76,84) H : 10,13 (9,92) N : 3,56 (3,43).

a) Echantillon préparé à partir d'une solution (CH_2Cl_2) évaporée entre deux plaques de KBr, spectre enregistré à $20^{\circ}C$. b) Matrice *m*-NBA, Ar^+ , 9 keV.

Tableau 4 : Données analytiques du ligand $R-L_{16}^{pyox}$.

La spectroscopie de RMN du proton, comme pour les ligands dissymétriques L_n^{phen1} et L_n^{terpy} , nous indique la présence de la plateforme mésomorphe. D'autre part, la zone des protons aromatiques des spectres présente 7 signaux qui correspondent, par comparaison avec le spectre du précurseur **R-8**, à ceux de la sous-unité pyridino-oxazoline.

Suite à la description des synthèses de nos quatre séries de ligands, il convient maintenant, avant même d'évoquer une quelconque complexation de ces derniers, d'en étudier les éventuelles propriétés mésomorphes.

III. Etudes du mésomorphisme des ligands

Contrairement à la partie précédente consacrée à la synthèse des ligands, la partie actuellement traitée le sera autrement. En effet, au lieu de subdiviser cette partie en quatre, une pour chaque série de ligands, nous avons préféré passer en revue les diverses techniques d'investigation (à savoir, la microscopie en lumière polarisée, la calorimétrie différentielle et la diffraction des rayons X) et ainsi présenter les résultats obtenus pour tous les ligands. Etant donné les possibilités de ce type de système à former des liaisons hydrogène, nous intégrerons également un paragraphe dédié à l'infrarouge. Enfin, tout au long

de cette partie, nous étudierons également le mésomorphisme de l'ester éthylique **6C₁₆**. Ce dernier nous servira de référence et nous permettra d'établir un certain nombre de comparaisons lorsqu'un groupement éthyle est substitué par un site de complexation tel que la phénanthroline, la terpyridine ou encore la pyridino-oxazoline.

III. 1. Microscopie en lumière polarisée

Pour les quatre séries de ligands que nous avons étudiées, la microscopie en lumière polarisée fut la première technique d'investigation utilisée. Elle nous a principalement permis de déterminer les températures des différents états de la matière. Toutefois, aucune texture ne fut suffisamment caractéristique pour que nous puissions déterminer avec certitude, par le biais de cette technique, la nature des mésophases observées.

III. 1. 1. Ester éthylique **6C₁₆**

Lors de la première montée en température de l'ester éthylique **6C₁₆**, l'échantillon commence à ramollir entre 40 et 70°C. Le composé est biréfringent dans cette gamme de température. Ce changement correspond certainement à une transition cristal-cristal (*Cr* → *Cr'*). C'est au-delà de 70°C que nous pouvons voir une texture apparaître. A cette température l'échantillon est fluide, et la texture observée est d'aspect marbré, mais non identifiable. Le composé passe alors à l'état isotrope à 161°C. Lors du refroidissement, nous pouvons observer la réapparition de la mésophase à 150°C sous forme d'une croissance en choux-fleurs comportant des bi-pointes. Cette texture est typique d'une phase colonnaire de symétrie hexagonale (*D_h*). La transition *Cr* → *Cr'* quant à elle n'est plus observée. Lors des cycles suivants, la texture a invariablement le même aspect que celle observée lors de la première descente. La **Figure 43** rassemble les températures de transition observées pour le composé **6C₁₆**.

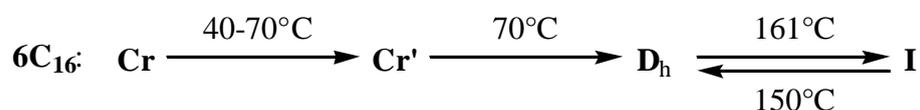


Figure 43 : Transitions de phase du composé **6C₁₆**, observées au microscope en lumière polarisée.

III. 1. 2. Ligands L_n^{phen1}

Les observations au microscope en lumière polarisée sur la série de ligands dissymétriques contenant la phénanthroline comme sous-unité chélatante nous indiquent que deux des trois ligands étudiés sont thermotropes. En effet, le ligand L_8^{phen1} , comportant les chaînes alkyloxy en C_8 , n'est pas cristal liquide. A 160°C , l'échantillon passe à l'état isotrope sans qu'aucune mésophase ne soit observée. La cristallisation, lors de la descente en température a lieu à 114°C . Nous observons tout de même en montée un changement d'état vers 122°C qui correspond à une transition cristal-cristal. En effet, à cette température, l'échantillon est biréfringent mais pas cristal liquide. Dans le cas des deux autres ligands, avant leur passage à l'état isotrope qui a lieu, respectivement à 133°C pour L_{12}^{phen1} et 124°C pour L_{16}^{phen1} , une mésophase est observée. Dans le cas de L_{12}^{phen1} , cette dernière apparaît de 66°C à 133°C , et pour L_{16}^{phen1} nous pouvons l'observer entre 71°C et 124°C . Lors du refroidissement, cette mésophase apparaît à 119°C pour L_{12}^{phen1} et L_{16}^{phen1} . Enfin, toujours lors du refroidissement, la cristallisation a lieu à 56°C pour les deux ligands. La texture de cette mésophase (M), observée au cours des cycles de montée et descente en température présente un certain nombre de caractéristiques ; elle comporte des domaines biréfringents d'aspect marbré et des zones homéotropes. La **Figure 44** rassemble les transitions de phase des trois ligands.

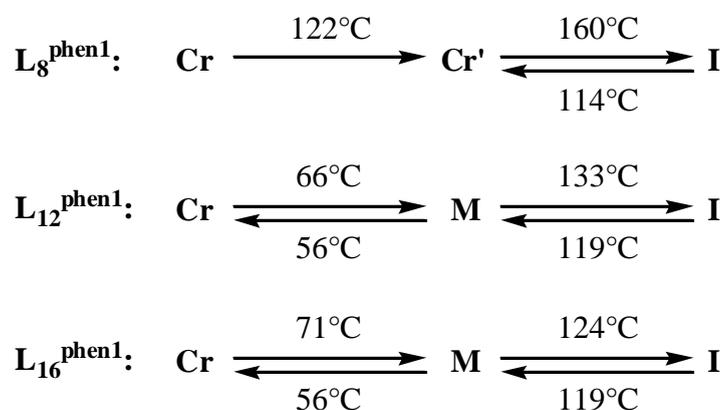


Figure 44 : Transitions de phase des ligands L_n^{phen1} , observées au microscope en lumière polarisée.

III. 1. 3. Ligands L_n^{phen2}

Lors de la première montée en température, nous pouvons observer à partir de $100\text{-}150^\circ\text{C}$ pour L_{12}^{phen2} et $50\text{-}75^\circ\text{C}$ pour L_{16}^{phen2} un changement d'aspect. Les échantillons, se présentant initialement sous la forme d'une poudre blanche, ramollissent et deviennent turbides. Ils sont alors très faciles à écraser. Une texture marbrée, floue est, dans les deux cas,

observée. Vers 176°C pour L_{12}^{phen2} et 180°C pour L_{16}^{phen2} les échantillons commencent à jaunir sans toutefois observer de changement quant à l'aspect de la texture. Vers 225°C pour L_{12}^{phen2} et 209°C pour L_{16}^{phen2} les échantillons sont fluides. Il en résulte une texture marbrée plus fine que la précédente, cependant, les échantillons sont oranges. Le passage à l'état isotrope a lieu à 242°C pour L_{12}^{phen2} et à 216°C pour L_{16}^{phen2} . Les deux échantillons observés sont alors de couleur marron, ce qui laisserait supposer une décomposition partielle ou totale des ligands.

III. 1. 4. Ligands L_n^{terpy}

Dans le cas du ligand L_{12}^{terpy} , lors de la première montée en température, nous observons un premier changement d'aspect à 164°C. En effet, nous constatons que les cristaux commencent à ramollir. Lorsque l'échantillon est écrasé, ce dernier, très visqueux, présente une texture marbrée, large et floue. A 168,5°C nous observons une fusion partielle, la surface des zones isotropes (noires) augmente. Lorsque nous écrasons l'échantillon, ce dernier est fluide. Toutefois, nous observons des cristaux sous forme d'aiguilles plus ou moins fines dans un liquide isotrope. Le passage à l'état isotrope a lieu à 171°C. Lors de la première descente en température, nous observons à 165,5°C une cristallisation de l'échantillon; de larges aiguilles, à peu près parallèles les unes par rapport aux autres, commencent à pousser. Au cours des cycles suivants seuls les passages à l'isotrope (à 171°C) et la cristallisation (à 165,5°C) sont observés. Dans le cas du ligand L_{16}^{terpy} , le passage à l'isotrope est observé à 154,5°C, alors que la cristallisation a lieu au retour à 135°C. Les cristaux sont beaucoup plus petits que dans le cas du ligand en C_{12} , et mettent plus de temps à apparaître. Ces derniers poussent en îlots. Le retard à la cristallisation (sursaturation), dans ce cas, est de 20°C alors qu'il n'était que de 5,5°C pour le ligand L_{12}^{terpy} . La **Figure 45** résume les températures de transition $Cr \rightarrow I$ des deux ligands.

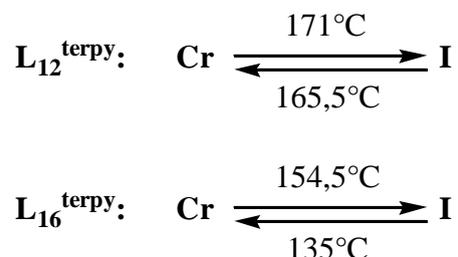


Figure 45 : Transitions de phase $Cr \rightarrow I$ des ligands L_n^{terpy} , observées au microscope en lumière polarisée.

III. 1. 5. Ligand R-L₁₆^{pyox}

Dans le cas de ce ligand contenant la sous unité pyridino-oxazoline, nous observons, lors de la première montée en température une transition $Cr \rightarrow Cr'$ vers 70°C, puis à 128°C une transition $Cr' \rightarrow M$ sans toutefois pouvoir en déterminer la nature. Le passage à l'isotrope a lieu, quant à lui, à 131°C. Lors du refroidissement, nous pouvons observer à 128,5°C (**Figure 46-a**) l'apparition d'embryons de phases en croissance à partir de l'état isotrope. En continuant le refroidissement de quelques degrés, nous constatons que ces embryons croissent doucement jusqu'à coalescence et extension de la phase sous forme de domaines développables (**Figure 46-b et c**). Ces domaines sont caractéristiques d'une phase colonnaire de symétrie hexagonale. L'échantillon est refroidi jusqu'à température ambiante et y est laissé vingt quatre heures. Son observation indique que cette mésophase semble subsister à température ambiante.

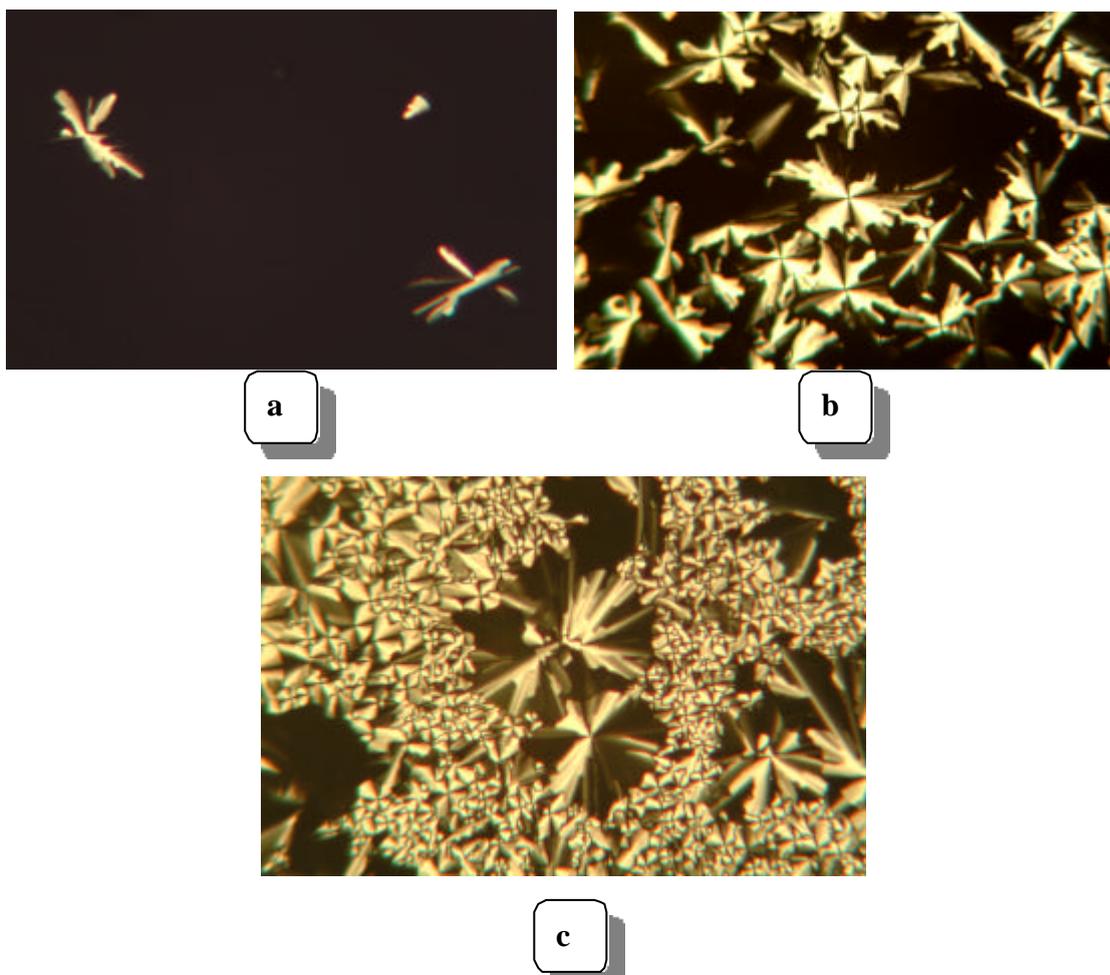
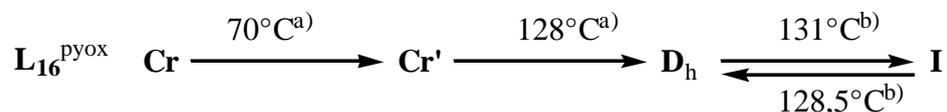


Figure 46 : a) Cliché enregistré à 128,5°C. b) Cliché enregistré à 126,5°C. c) Cliché enregistré à 122°C.

Lors des cycles en température suivants, la transition $Cr \rightarrow Cr'$ n'est plus observée. Les températures des transitions $D_h \rightarrow I$ et $I \rightarrow D_h$ sont invariablement les mêmes, ainsi que l'aspect de la texture. La **Figure 47** résume les températures de transition du ligand $S-L_{16}^{pyox}$.



a): Transitions de phase observées lors de la première montée.

b): Transitions de phase observées à chaque cycle en température.

Figure 47 : Transitions de phase du ligand $R-L_{16}^{pyox}$, observées au microscope en lumière polarisée.

III. 2. Enthalpimétrie différentielle (DSC)

Les études par DSC confirment les températures de transition que nous avons pu observer en microscopie en lumière polarisée. Mais elle nous permet également de quantifier les échanges de chaleurs *endo*- et *exo*thermiques respectivement lors de la montée et de la descente en température.

III. 2. 1. Ester éthylique $6C_{16}$

Les thermogrammes enregistrés ($5^{\circ}C/min$) pour ce composé reflètent bien nos observations en microscopie en lumière polarisée. En effet, lors du premier chauffage, nous observons tout d'abord trois pics endothermiques respectivement à $41,7$; $57,5$ et $66^{\circ}C$ dont les variations d'enthalpie sont de 21 ; 16 et 14 $kJ\ mol^{-1}$. Ces pics correspondent à des transitions cristal-cristal ($Cr \rightarrow Cr'$) et une transition cristal-colonnaire de symétrie hexagonale ($Cr' \rightarrow D_h$). Puis à $157^{\circ}C$, un dernier pic endothermique ($\Delta H = 4,2$ $kJ\ mol^{-1}$) correspond au passage de l'échantillon à l'état isotrope. Lors de la première descente en température, un seul pic exothermique à $152^{\circ}C$ ($\Delta H = -1,6$ $kJ\ mol^{-1}$) est observé, et correspond à la transition $I \rightarrow D_h$. Lors des trois cycles en température suivants, les thermogrammes sont identiques et nous montrent invariablement un pic endothermique à $157^{\circ}C$ (avec $\Delta H = 1,8$ $kJ\ mol^{-1}$) correspondant à la transition $D_h \rightarrow I$, et un pic exothermique à $152^{\circ}C$ (avec $\Delta H = -1,6$ $kJ\ mol^{-1}$) correspondant quant à lui à la transition $I \rightarrow D_h$. Lorsque nous comparons les variations d'enthalpie des pics endothermiques de la première montée avec ceux des cycles suivants, nous observons une diminution de plus du double de la valeur de ΔH . Ceci étant certainement dû à un équilibre se formant après le premier passage à l'isotrope. En effet, lors de la

cristallisation du composé **6C₁₆**, ce dernier se retrouve probablement dans un état cristallin où l'organisation des constituants est instable, et c'est après le premier passage à l'isotrope que les constituants s'arrangent. Soit ce composé **6C₁₆** semble cristal liquide à température ambiante, soit le retard à la cristallisation est tel que cette dernière ne peut être détectée par DSC. La **Figure 48** représente sur le même thermogramme les courbes correspondant aux premier et quatrième cycles en température du composé **6C₁₆**. Le **Tableau 5** rassemble les températures et les enthalpies des transitions observées pour le composé **6C₁₆**.

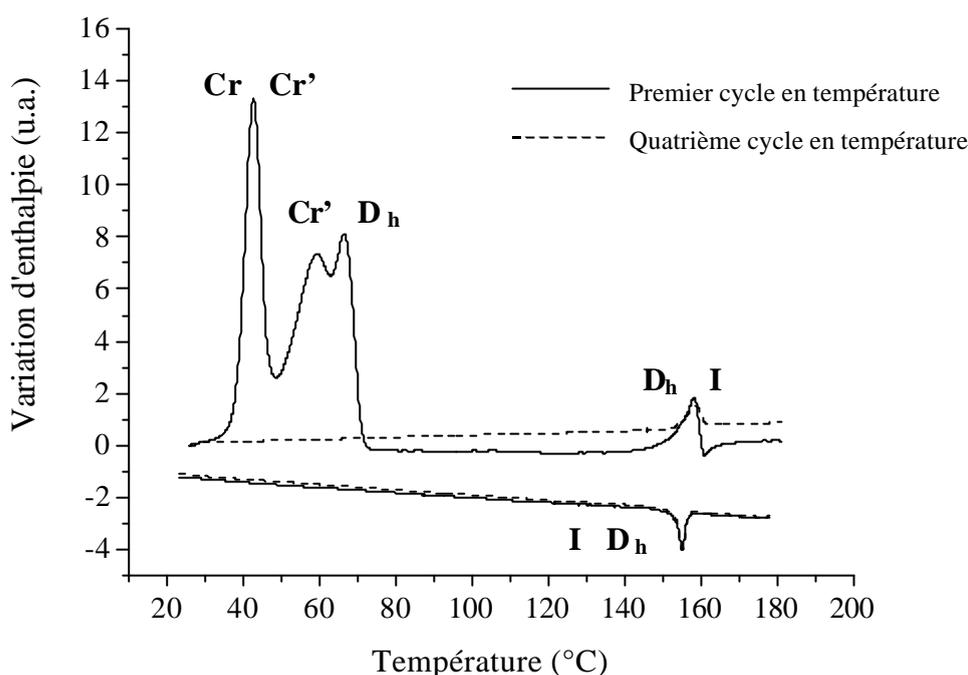


Figure 48 : Thermogrammes correspondant aux premier et quatrième cycles en température du composé **6C₁₆**.

Composé	Transitions.	Température (°C).	ΔH (kJ mol ⁻¹)
6C₁₆	<i>Cr Cr'</i> ^{a)}	41,7; 57,5	21; 16
	<i>Cr' Dh</i> ^{a)}	66	14
	<i>Dh I</i> ^{b)}	157	1,8
	<i>I Dh</i> ^{b)}	152	-1,6

Cr, Cr' : phases cristallines, *D_h* : phase colonnaire de symétrie hexagonale, *I* : phase isotrope.
a) Transitions relevées lors du premier cycle en température. b) Transitions relevées lors du quatrième cycle en température. Vitesses de balayage : 10°C/min.

Tableau 5 : Températures et enthalpies des transitions du composé **6C₁₆**.

III. 2. 2. Ligands L_n^{phen1}

Les thermogrammes enregistrés pour le ligand L_8^{phen1} montrent, à chaque cycle de température, deux pics endothermiques et un pic exothermique. Lors des chauffages, ces deux pics, correspondant à des transitions $Cr \rightarrow Cr'$ et $Cr' \rightarrow I$, se situent à 123,2 et 156°C. Les variations d'enthalpies correspondantes sont respectivement de 20,4 et 6,1 kJ mol⁻¹. Au retour, le pic exothermique correspondant à la transition $I \rightarrow Cr$ est localisé à 86°C, et sa variation d'enthalpie est de -12,1 kJ mol⁻¹. A aucun moment, lors des processus de refroidissement, nous n'observons de transition $I \rightarrow Cr'$ et $Cr' \rightarrow Cr$. Nous passons directement de l'état isotrope à l'état cristallin initial, et ce avec un hystérésis en température d'une quarantaine de degrés. La **Figure 49** représente les thermogrammes du ligand L_8^{phen1} .

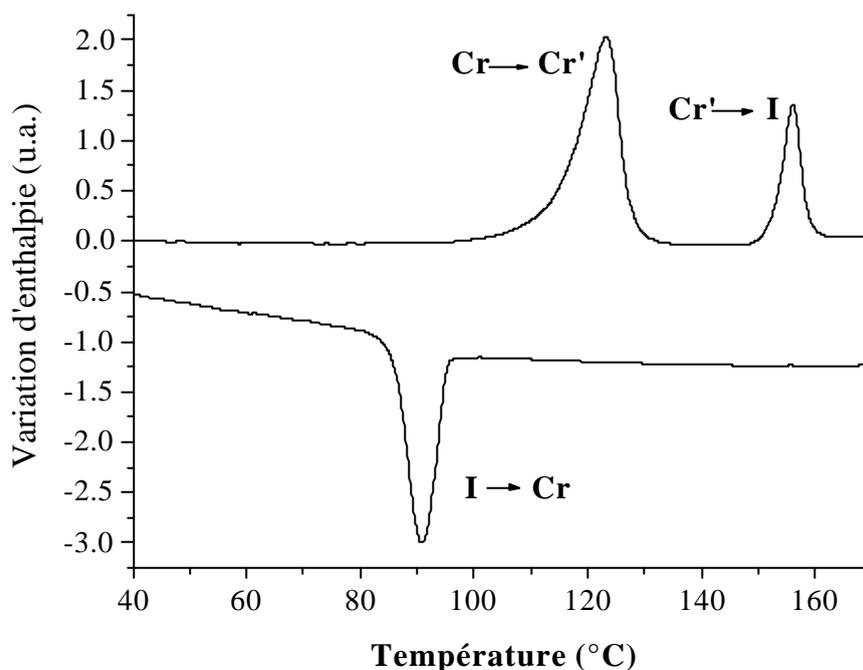


Figure 49 : Thermogrammes correspondant au deuxième cycle en température du ligand L_8^{phen1} .

Contrairement au cas du ligand L_8^{phen1} , dans le cas des ligands L_{12}^{phen1} et L_{16}^{phen1} , les thermogrammes ont la même forme. Nous observons, en effet, au chauffage et au refroidissement deux pics correspondants aux transitions entre les trois phases. Pour L_{12}^{phen1} , en montée, la première se situant à 66°C (avec $\Delta H = 5,8$ kJ mol⁻¹) est à attribuer à la transition $Cr \rightarrow M$. Quant à la seconde dont la variation d'enthalpie est de 18,7 kJ mol⁻¹, elle correspond à la transition $M \rightarrow I$, et nous la retrouvons à 118°C. Les deux pics exothermiques sont quant à

eux situés à 92°C (avec $\Delta H = -15,9 \text{ kJ mol}^{-1}$) et 56°C (avec $\Delta H = -4,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) et sont à attribuer aux transitions inverses. En ce qui concerne le ligand L_{16}^{phen1} , la position et les variations d'enthalpies des deux pics endothermiques sont de : 71°C ($\Delta H = 27,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) et 119°C ($\Delta H = 23,8 \text{ kJ mol}^{-1}$). Les deux pics exothermiques sont situés à 90°C et 56°C pour des variations d'enthalpies de $-16,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $-19,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Le **Tableaux 6** résume les températures et les variations d'enthalpie de toutes les transitions des ligands L_8^{phen1} , L_{12}^{phen1} et L_{16}^{phen1} .

Ligand	Transitions.	Température (°C).	$\Delta H \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$
L_8^{phen1}	<i>Cr Cr'</i>	123,2	20,4
	<i>Cr' I</i>	156	6,1
	<i>I Cr</i>	86	-12,1
	<i>Cr M</i>	66	5,8
L_{12}^{phen1}	<i>M I</i>	118	18,7
	<i>I M</i>	92	-15,9
	<i>M Cr</i>	56	-4,2
L_{16}^{phen1}	<i>Cr M</i>	71	27,6
	<i>M I</i>	119	23,8
	<i>I M</i>	90	-16,4
	<i>M Cr</i>	56	-19,2

Cr, *Cr'* : phases cristallines, *M* : phase mésomorphe, *I* : phase isotrope. Valeurs obtenues des thermogrammes lors des deuxièmes cycles en température. Vitesses de balayage : 10°C/min.

Tableau 6 : Températures et ΔH de transition des ligands L_{12}^{phen1} et L_{16}^{phen1} .

Il est à noter, en observant d'un peu plus près ces valeurs, qu'au retour, l'hystérésis en température est assez fort. En effet, dans le cas des transitions mésomorphe/isotrope, le retard est de 26°C pour L_{12}^{phen1} et de 29°C pour L_{16}^{phen1} . Quant à la transition cristal/mésomorphe, ce retard est de 10°C pour L_{12}^{phen1} et de 15°C pour L_{16}^{phen1} . Par comparaison avec le composé **6C₁₆**, où le retard n'est que de 5°C, il semblerait fort probable que la phénanthroline soit responsable de cet hystérésis. Nous avons déjà pu remarquer, lors de la description de la synthèse des ligands, que la phénanthroline, à l'état solide, était impliquée dans des

interactions δ - δ aromatiques. A l'état cristal liquide, la phénanthroline doit également jouer un rôle, éventuellement identique à celui observé à l'état cristallin, dans l'arrangement moléculaire. Ainsi, le système a certainement besoin de beaucoup plus de temps pour que les constituants s'organisent.

III. 2. 3. Ligands L_n^{phen2}

Les études en enthalpimétrie différentielle de cette série se sont limitées au ligand L_{12}^{phen2} . En effet, cette technique nous a permis de confirmer nos premières observations effectuées au microscope en lumière polarisée, à savoir une décomposition partielle du ligand. Cette dernière s'accroît au fur et à mesure des cycles en température. Les thermogrammes, bien que peu exploitables, nous ont révélés d'assez fortes variations de température des pics. Lors de la première montée en température, nous observons deux pics endothermiques. Le premier, comportant un épaulement, se situe à 45°C et correspond à une transition Cr Cr' , éventuellement associée à une transition Cr' Cr'' ou Cr' M . Le deuxième pic se situe quant à lui à 232°C et correspondrait peut être à une transition Cr'' I ou M I . Toutefois, lors des montées suivantes, nous remarquons une forte diminution de la température de transition initialement relevée à 232°C. En effet, lors de la deuxième montée le pic est situé à 183,5°C. Puis il diminue progressivement pour finalement, lors de la quatrième montée, être localisé à 163,5°C. Pour ce qui est du premier pic, sa position est relativement stable, et elle se situe en moyenne vers 45,5°C. En ce qui concerne les pics exothermiques, nous n'en relevons qu'un seul. Il se situe lors de la première descente à 169°C, et à 147°C lors de la deuxième descente pour enfin être situé à 146°C lors de la quatrième descente. Les variations des températures de transition relevées sur les thermogrammes correspondraient très certainement à une dégradation partielle du ligand L_{12}^{phen2} . A l'issue de cette expérience de DSC, une étude en RMN du proton de l'échantillon contenu dans la capsule confirme bien une dégradation partielle du ligand L_{12}^{phen2} .

III. 2. 4. Ligands L_n^{terpy}

Les thermogrammes du ligand L_{12}^{terpy} nous montrent deux pics endothermiques et deux pics exothermiques. En montée, ces deux pics se situent à 31°C (avec $\Delta H = 25,1 \text{ kJ mol}^{-1}$) et à 166°C (avec $\Delta H = 37,5 \text{ kJ mol}^{-1}$). Ces pics correspondent respectivement aux transitions cristal/cristal (Cr/Cr') et cristal/isotrope (Cr'/I). Au retour, la transition I Cr' nous donne un pic à 135°C (avec $\Delta H = -32,6 \text{ kJ mol}^{-1}$). Quant à la transition Cr' Cr , cette dernière nous

donne un pic à 17,5°C (avec $\Delta H = -14,1 \text{ kJ mol}^{-1}$). Dans le cas du ligand L_{16}^{terpy} , le profil des thermogrammes est similaire. Nous observons en montée deux pics endothermiques correspondants aux transitions $Cr \rightarrow Cr'$ et $Cr' \rightarrow I$. Ces pics sont respectivement situés à 64,5°C (avec $\Delta H = 35,7 \text{ kJ mol}^{-1}$) et à 148,5°C (avec $\Delta H = 32 \text{ kJ mol}^{-1}$). Les deux pics exothermiques relevés correspondent aux transitions $I \rightarrow Cr'$ (à 95,5°C, avec $\Delta H = -14,1 \text{ kJ mol}^{-1}$) et $Cr' \rightarrow Cr$ (à 40,7°C, avec $\Delta H = -14,4 \text{ kJ mol}^{-1}$). Les températures de transition, ainsi que les variations d'enthalpie des deux ligands sont rassemblées dans la **Figure 50**.

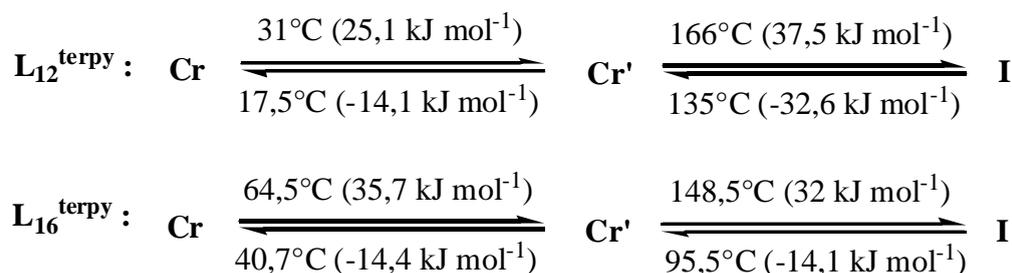


Figure 50 : Températures de transition et variations d'enthalpie des ligands L_{12}^{terpy} et L_{16}^{terpy} , relevées à 10°C/min, lors du deuxième cycle en température.

Nous pouvons remarquer, dans le cas de ces ligands L_n^{terpy} , que l'hystérésis en température est beaucoup plus important que dans le cas des ligands L_n^{phen1} . En effet, les retards pour les ligands contenant la terpyridine sont de 31 à 53°C et de 13,5 à 24°C contre 26 à 29°C et 10 à 15°C pour les ligands L_{12}^{phen1} et L_{16}^{phen1} . Ceci étant certainement dû au fait que la terpyridine, plus encombrante que la phénanthroline, impose plus de contraintes aux molécules lorsque celles-ci doivent s'organiser.

III. 2. 5. Ligand $R-L_{16}^{\text{pyox}}$

Les thermogrammes enregistrés pour le ligand $R-L_{16}^{\text{pyox}}$ montrent, en montée comme en descente, trois transitions. D'après les observations en microscopie à lumière polarisée, et d'après le profil des thermogrammes, ce ligand semble former deux mésophases que nous nommerons M_l et D_h . En montée, les trois transitions se situent à 38°C (avec $\Delta H = 63,7 \text{ kJ mol}^{-1}$), 66,4°C (avec $\Delta H = 0,85 \text{ kJ mol}^{-1}$) et à 117,9°C (avec $\Delta H = 2,3 \text{ kJ mol}^{-1}$). Ces pics correspondent respectivement aux transitions $Cr \rightarrow M_l$, $M_l \rightarrow D_h$ et $D_h \rightarrow I$. Au retour, les transitions $I \rightarrow D_h$ et $D_h \rightarrow M_l$ nous donnent respectivement un pic à 108,3°C (avec $\Delta H = -1,9 \text{ kJ mol}^{-1}$) et à 53,7°C (avec $\Delta H = -2 \text{ kJ mol}^{-1}$). Quant à la transition $M_l \rightarrow Cr$, cette dernière nous donne un pic à 27,7°C (avec $\Delta H = -46,5 \text{ kJ mol}^{-1}$). La **Figure 51** représente les

thermogrammes du troisième cycle en température de ce ligand. Le **Tableau 7** rassemble quant à lui les températures ainsi que les variations d'enthalpies des transitions.

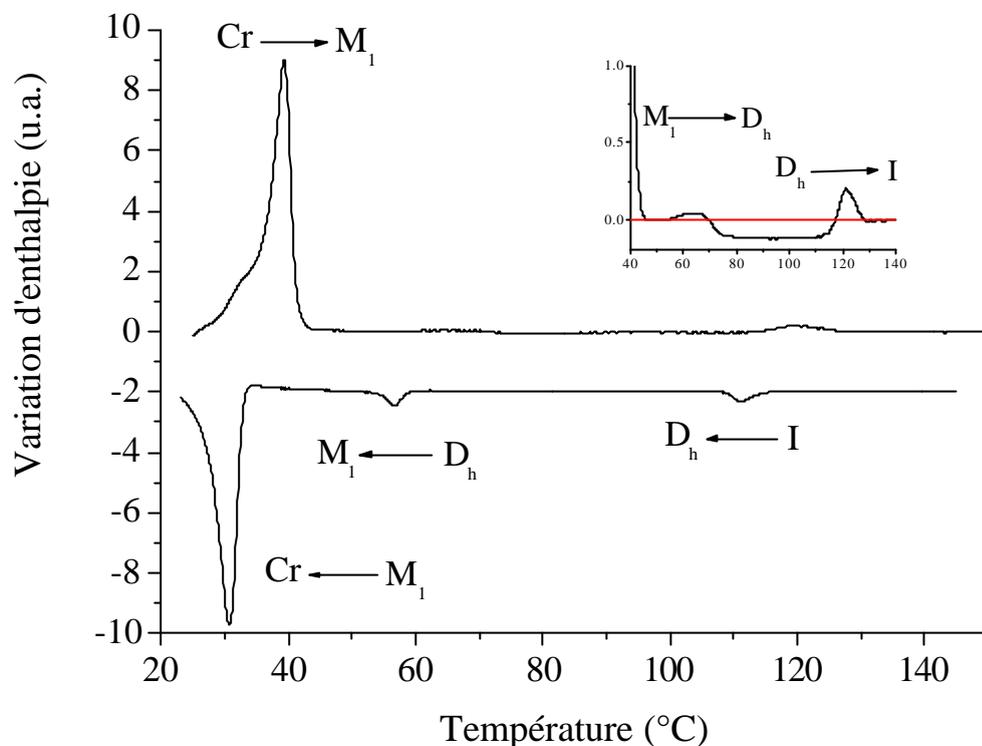


Figure 51 : Thermogrammes du troisième cycle en température du ligand $R-L_{16}^{pyox}$.

Ligand	Transitions.	Température (°C).	ΔH (kJ mol ⁻¹)
$R-L_{16}^{pyox}$	$Cr \rightarrow M_1$	38,2	63,7
	$M_1 \rightarrow D_h$	66,4	0,85
	$D_h \rightarrow I$	117,9	2,3
	$I \rightarrow D_h$	108,3	-1,9
	$D_h \rightarrow M_1$	53,7	-2
	$M_1 \rightarrow Cr$	27,7	-46,5

Cr , : phase cristalline, M_1 et M_2 : phases mésomorphes, I : phase isotrope. Valeurs obtenues des thermogrammes lors des troisièmes cycles en température. Vitesses de balayage : 5°C/min.

Tableau 7 : Températures et ΔH de transition du ligand $R-L_{16}^{pyox}$.

III. 3. Spectroscopie Infrarouge

Dans le cas qui nous intéresse, la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier peut s'avérer être une technique d'investigation particulièrement intéressante. Comme nous l'avons brièvement évoqué au cours d'un paragraphe précédent (§ II. 1. 3.), les fonctions amides disposent de trois bandes de vibration caractéristiques. La plus énergétique correspond à la vibration d'élongation de N-H ($\tilde{\nu}_{\text{NH}}$), puis vient celle du carbonyle ($\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$, également nommée bande I), et enfin la moins énergétique (bande II) correspond à la vibration de déformation de NH ($\tilde{\alpha}_{\text{NH}}$). Toutefois, en raison de la possibilité de former des liaisons hydrogène, les nombres d'ondes peuvent avoir des valeurs variables. Il faut en effet considérer deux cas ; soit le composé se trouve en solution diluée, auquel cas il n'y aura pas de liaison hydrogène. Dans le deuxième cas il se trouve à l'état solide et forme alors des liaisons hydrogène. Il est alors possible de définir des fourchettes de valeurs (**Tableau 7**) correspondant à ces nombres d'onde⁴⁷.

<i>Nature de la vibration.</i>	<i>Valeur de la vibration (cm^{-1}) en solution diluée.</i>	<i>Valeur de la vibration (cm^{-1}) à l'état solide.</i>
$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$	3500-3400	3330-3060
$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$	1680	1640
$\tilde{\alpha}_{\text{NH}}$	1550-1510	1570-1515

Tableau 7

Il est à noter, en regardant d'un peu plus près ces valeurs, que la formation d'une liaison hydrogène fait (en général) diminuer les fréquences d'élongation, et augmente celles de déformation. En ce qui concerne les matériaux mésomorphes contenant des liaisons hydrogène, il serait intéressant de pouvoir comparer le déplacement des bandes de vibration selon que l'on se trouve à l'état solide, cristal liquide ou isotrope. L'infrarouge en température variable peut, dans ce cas apporter quelques éléments de réponse concernant l'arrangement moléculaire. Il s'agit, d'un point de vue purement technique, de préparer une pastille de KBr contenant l'échantillon à étudier, et d'enregistrer, à intervalles de température réguliers, les spectres infrarouges. La pastille est placée dans un « four », lui même adaptable au spectromètre.

III. 3. 1. Ester éthylique 6C₁₆

Lorsque l'échantillon est chauffé de 40 à 180°C, nous constatons une augmentation progressive de la valeur de $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ de 3254 à 3290 cm⁻¹. En ce qui concerne $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$, cette fréquence de vibration augmente quant à elle de 1644 à 1660 cm⁻¹, mais avec un saut notable entre 150 et 162°C. C'est d'ailleurs entre ces deux températures qu'a lieu la transition de phase colonnaire à isotrope. Il est parallèlement intéressant de noter l'affaiblissement et l'élargissement progressif de la bande $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ à contrario de la bande $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ pour laquelle ce phénomène n'a lieu qu'à la température de transition D_h I. Pour ce qui est de la bande de déformation $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$, cette dernière décroît de 1512 à 1503 cm⁻¹ sans aucun changement d'intensité. La **Figure 52** représente les spectres infrarouges en cascade de la zone correspondant à la bande $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$. Il est intéressant de noter, en observant d'un peu plus près ces spectres, le comportement des bandes correspondant aux CH₂ des chaînes alkyloxy. Ces deux dernières, respectivement situées à 2852 et 2922 cm⁻¹, nous servent en quelque sorte de sonde. En effet, nous pouvons tout d'abord constater que leur position n'évolue pas en fonction de la température, mais il est ensuite à noter que leurs intensités augmentent lors de la transition Col I. La **Figure 53** représente quant à elle la zone des bandes $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ et $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$. Toutes ces valeurs sont en accord avec celles observées pour d'autres systèmes où des amides forment des liaisons hydrogène intermoléculaire. A titre d'exemple, Kato et Hanabusa publièrent en 1998⁴⁹ un article où l'agrégation du *trans*-1, 2-diamide-cyclohexane (**I.16**, **Figure 1**), que nous avons déjà abordé dans le paragraphe **I. 1. 2.**, permettait de gélifier un composé mésomorphe, à savoir un cyano-biphényle. Dans cet article, sans toutefois avoir étudié leur système en température variable, ils étudièrent en infrarouge les gels obtenus et mirent en évidence la présence de liaisons hydrogène ($\tilde{\nu}_{\text{NH}} = 3278$ cm⁻¹ et $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1637$ cm⁻¹). Il est à noter, pour notre composé **6C₁₆**, que le spectre infrarouge d'une solution (1.10⁻² mol l⁻¹ dans le chloroforme) nous donne des valeurs de 3426, 1678 et 1524 cm⁻¹, caractéristiques de fonctions amides libres.

⁴⁹ Kato T., Kutsuna T., Hanabusa K., Ukon M., *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 606.

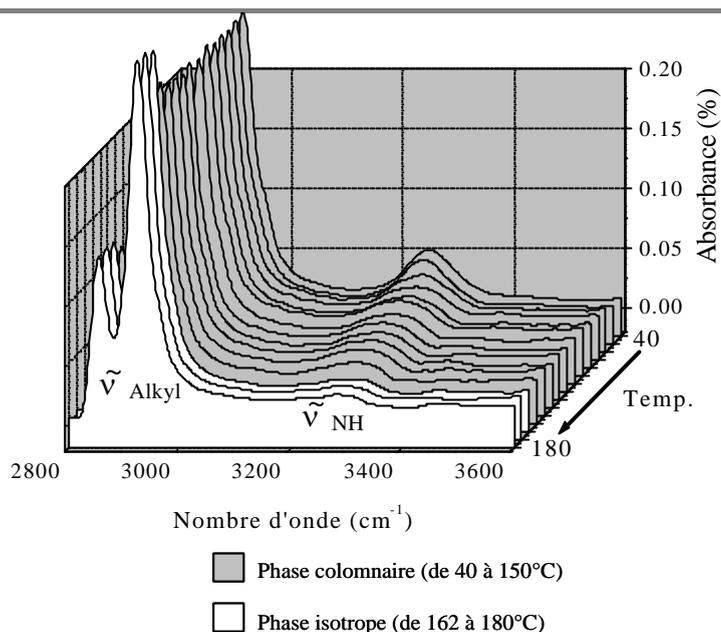


Figure 52 : Spectres IR en température variable du composé 6C_{16} . Zone des spectres correspondant à la bande $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$.

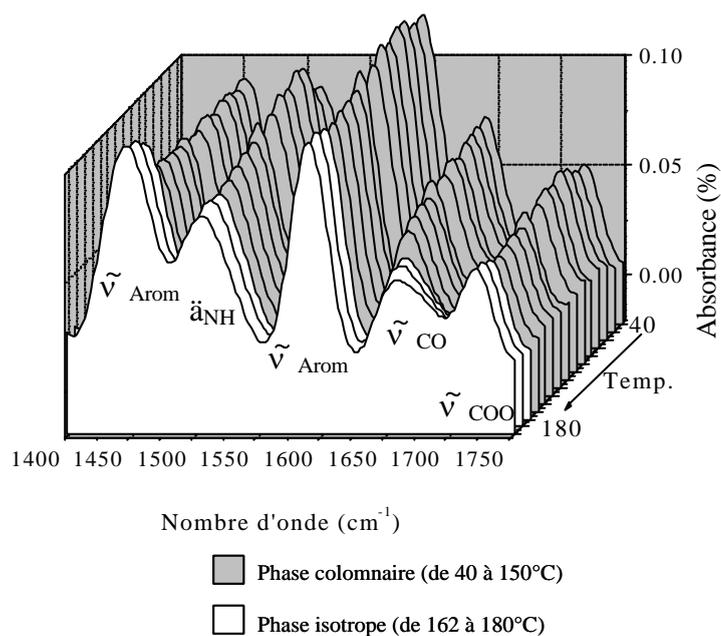


Figure 53 : Spectres IR en température variable du composé 6C_{16} . Zone des spectres correspondant aux bandes $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ et $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$.

III. 3. 2. Ligands L_n^{phen1}

Les études infrarouges en température variable de cette série de ligands ne furent effectuées que pour les composés comportant les chaînes alkyloxy en C_{12} et C_{16} . En effet, comme nous avons pu le voir précédemment, le ligand L_8^{phen1} n'étant pas cristal liquide, nous n'avons pas jugé utile de l'étudier par cette technique. Les spectres infrarouges des ligands L_{12}^{phen1} et

L_{16}^{phen1} furent respectivement enregistrés de 40 à 160°C et de 40 à 180°C. Ces derniers sont très similaires et sont tout d'abord caractérisés par un élargissement et un affaiblissement de la vibration d'élongation $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$. Cette bande de vibration, dans le cas de L_{12}^{phen1} , se déplace progressivement de 3228 cm^{-1} (à l'état cristallin) à 2290 cm^{-1} (à l'état isotrope) et de 3230 à 3290 cm^{-1} pour le ligand L_{16}^{phen1} . La **Figure 54** montre à titre d'exemple les spectres infrarouges en cascade du ligand L_{16}^{phen1} . La zone représentée correspond à la bande de vibration d'élongation $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$. Toutefois, quelle que soit la température, ces bandes sont très larges et dissymétriques, ceci étant dû à la présence (sous forme d'un épaulement) d'une bande vers 3400 cm^{-1} . Dans le cas du ligand L_{12}^{phen1} , l'évolution des vibrations d'élongation du carbonyle ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) et de déformation de NH ($\tilde{\alpha}_{\text{NH}}$) est représenté sur la **Figure 55**. La zone d'étude des spectres représentés en cascade s'étend de 1400 à 1750 cm^{-1} . Les spectres correspondants au ligand L_{16}^{phen1} sont similaires.

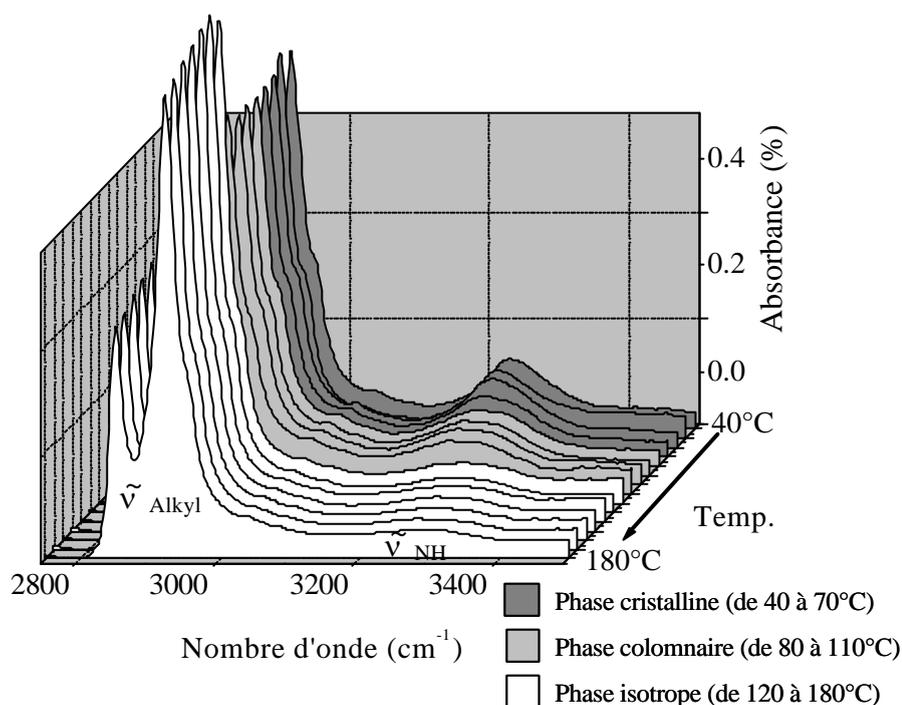


Figure 54 : Spectres IR en température variable du composé L_{16}^{phen1} . Zone des spectres correspondant à la bande $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$.

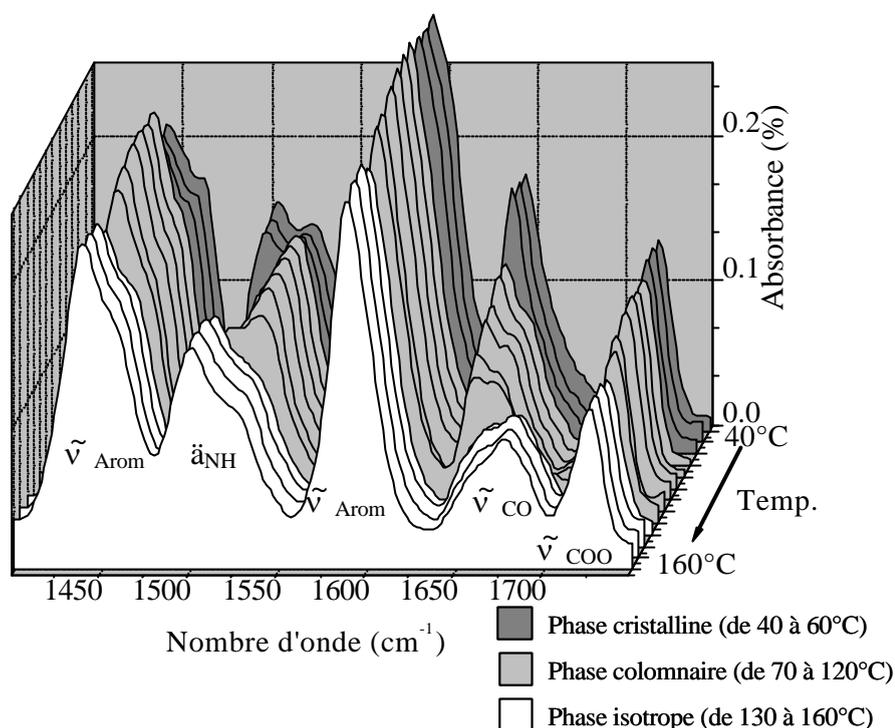


Figure 55 : Spectres IR en température variable du composé L_{12}^{phen1} . Zone des spectres correspondant aux bandes $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ et $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$.

Cas de la vibration d'élongation du carbonyle ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$).

Comme nous pouvons le voir sur cette **Figure 55**, pour le ligand L_{12}^{phen1} , lorsque nous sommes dans la phase cristalline (de 40°C à 60°C), la bande de vibration d'élongation du carbonyle ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) se situe à 1645 cm^{-1} , et comporte un épaulement à 1655 cm^{-1} . Après la transition de phase $Cr \rightarrow D_h$, soit donc à partir de 70°C et ce jusqu'à 120°C, nous pouvons remarquer que cet épaulement gagne en intensité au détriment de la bande située à 1645. En phase isotrope, nous observons toujours une double bande associée à $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$, mais elle s'est déplacée vers de plus hautes énergies ; elle se situe désormais à 1660/1675 cm^{-1} . Concernant les intensités, nous pouvons tout d'abord remarquer une brusque diminution, mais surtout un inversement d'intensité. En effet, contrairement aux observations faites lorsque l'échantillon est en phase mésomorphe, il est à noter que l'épaulement correspond cette fois-ci à la bande de plus faible énergie. En ce qui concerne le ligand L_{16}^{phen1} , les mêmes observations peuvent être faites. Les valeurs se situent respectivement à 1645/1655 cm^{-1} en phase cristalline et mésomorphe, et à 1657/1673 cm^{-1} en phase isotrope.

Cas de la vibration de déformation de N-H ($\tilde{\nu}_{\text{NH}}$).

Comme pour $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$, $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ se présente également comme une double bande. Pour le ligand L_{12}^{phen1} , elle se situe en phase cristalline à 1505/1525 cm^{-1} , et à 1508/1520 cm^{-1} pour le ligand

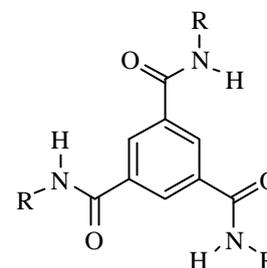
L_{16}^{phen1} . En phase mésomorphe leurs valeurs restent identiques. Ce n'est qu'après le passage en phase isotrope que nous observons une diminution de la bande de plus faible énergie. Elles sont alors localisées à 1500/1525 cm^{-1} pour L_{12}^{phen1} et à 1500/1520 cm^{-1} pour L_{16}^{phen1} . Pour ce qui est de la forme et de l'intensité de ces doubles bandes, nous observons un affaiblissement global lors du chauffage. De plus, en phase cristalline, la bande de plus haute énergie apparaît sous la forme d'un épaulement. La situation s'inverse en phase mésomorphe pour enfin retrouver, en phase isotrope, le profil observé en phase cristalline. Il est à noter qu'aucun déplacement, ni affaiblissement des bandes correspondant aux doubles liaisons C=C aromatiques ($\tilde{\nu}_{\text{Arom}}$) et au carbonyle de l'ester ($\tilde{\nu}_{\text{COO}}$) n'est observé. Des spectres de ces deux ligands furent également enregistrés à partir de solutions isotropes de CHCl_3 ($9,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$). Ces derniers ont révélé, dans les deux cas, la présence de bandes simples à 3426 cm^{-1} pour $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$, 1677 cm^{-1} pour $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ et à 1525 cm^{-1} pour $\ddot{\alpha}_{\text{NH}}$. Ces valeurs correspondent aux différentes vibrations caractéristiques de fonctions amides non impliquées dans des liaisons hydrogène. Le **Tableau 8** résume pour chaque ligand toutes les valeurs des trois bandes.

Ligand	Phase cristalline	Phase mésomorphe	Phase isotrope
L_{12}^{phen1}	$\tilde{\nu}_{\text{NH}} = 3228 \text{ à } 3236 \text{ cm}^{-1}$ $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1645/1655 \text{ cm}^{-1}$ $\ddot{\alpha}_{\text{NH}} = 1505/1525 \text{ cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{NH}} = 3243 \text{ à } 3255 \text{ cm}^{-1}$ $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1645/1655 \text{ cm}^{-1}$ $\ddot{\alpha}_{\text{NH}} = 1505/1525 \text{ cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{NH}} = 3280 \text{ à } 3290 \text{ cm}^{-1}$ $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1660/1675 \text{ cm}^{-1}$ $\ddot{\alpha}_{\text{NH}} = 1500/1525 \text{ cm}^{-1}$
L_{16}^{phen1}	$\tilde{\nu}_{\text{NH}} = 3230 \text{ à } 3240 \text{ cm}^{-1}$ $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1645/1655 \text{ cm}^{-1}$ $\ddot{\alpha}_{\text{NH}} = 1508/1520 \text{ cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{NH}} = 3250 \text{ à } 3260 \text{ cm}^{-1}$ $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1645/1655 \text{ cm}^{-1}$ $\ddot{\alpha}_{\text{NH}} = 1508/1520 \text{ cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{NH}} = 3280 \text{ à } 3290 \text{ cm}^{-1}$ $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1657/1673 \text{ cm}^{-1}$ $\ddot{\alpha}_{\text{NH}} = 1500/1520 \text{ cm}^{-1}$

Tableau 8: Récapitulatif des valeurs de $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$, $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ et $\ddot{\alpha}_{\text{NH}}$.

Au vu de tous ces résultats, et en comparant avec le composé $6C_{16}$, nous pouvons confirmer l'existence de liaisons hydrogène, et ce quel que soit l'état de l'échantillon. En effet, même à l'état liquide isotrope, il subsiste des liaisons hydrogène pour les ligands L_{12}^{phen1} et L_{16}^{phen1} . Il est fort probable qu'à ces températures, ces dernières concernent des agrégats de deux ou trois molécules. D'autre part, les valeurs fixes de $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ et $\ddot{\alpha}_{\text{NH}}$, en phases cristallines et mésomorphe, confirment l'existence d'un réseau formé de deux types de liaisons hydrogène. En effet, le fait que les vibrations d'élongation et de déformation se présentent sous forme de

double bandes nous prouve bien que les liaisons hydrogène impliquées soient de deux natures différentes. Ce phénomène fut, entre autre, déjà observé en 1997 Par Hanabusa⁵⁰ et ses collaborateurs. Ils publièrent les propriétés gélifiantes de trialkyl-1,3,5-benzènetricarboxamides. Des spectres infrarouges du composé comportant des chaînes alkyle en C₁₂ (**Figure 56**) furent enregistrés dans différentes conditions. Tout d'abord, à l'état de gel, ils relevèrent une bande très large à 3240 cm⁻¹ attribuée à $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$, et une double bande à 1630/1645 cm⁻¹ correspondant à $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$. En solution isotrope de chloroforme, ces bandes se situent à 3450 et 1660 cm⁻¹. Enfin, à l'état solide (pastilles de KBr), la présence de liaisons hydrogène est prouvée par des bandes à 3240 et 1640 cm⁻¹. L'existence de deux types de liaison hydrogène est étayée par la résolution d'une structure cristallographique du composé avec R = CH₃.



avec R = C₁₂H₂₅

Figure 56

III. 4. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X constitue en général l'étape finale de la caractérisation des mésophases. Il s'agit en plaçant l'échantillon dans la gamme de température voulue (par exemple dans une mésophase) d'enregistrer des diffractogrammes de rayons X. Les clichés, ainsi obtenus, peuvent nous fournir un certain nombre d'informations sur l'arrangement des constituants au sein des mésophases.

III. 4. 1. Ester éthylique 6C₁₆

La **Figure 57** représente le diffractogramme du composé **6C₁₆** enregistré à 80°C. Ce dernier comporte deux raies de diffraction aux faibles angles, à savoir (10) et (11), et deux bandes diffuses notées A et B aux grands angles.

⁵⁰ Hanabusa K., Koto C., Kimura M., Shirai H., Kakehi A. *Chem. Lett.*, **1997**, 429.

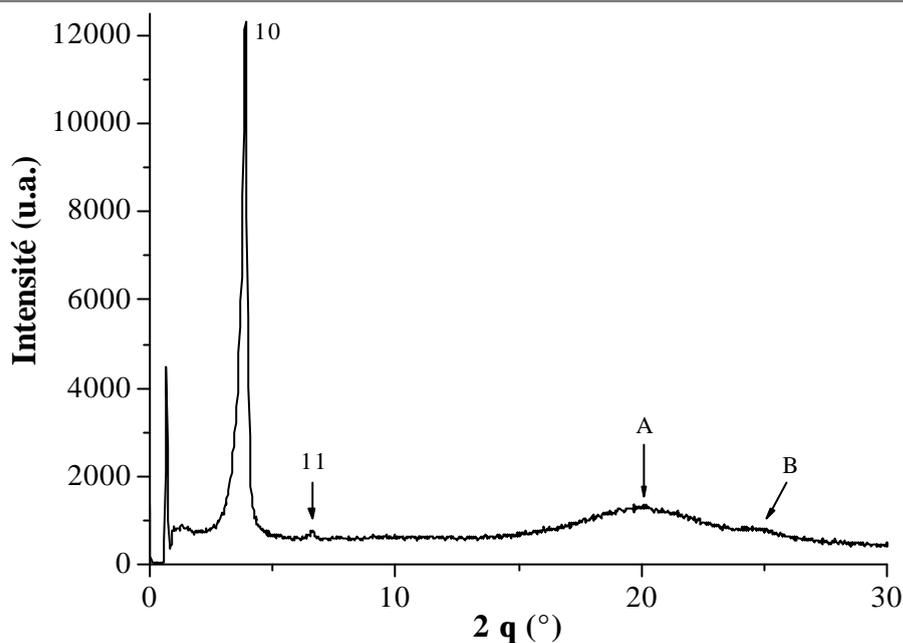
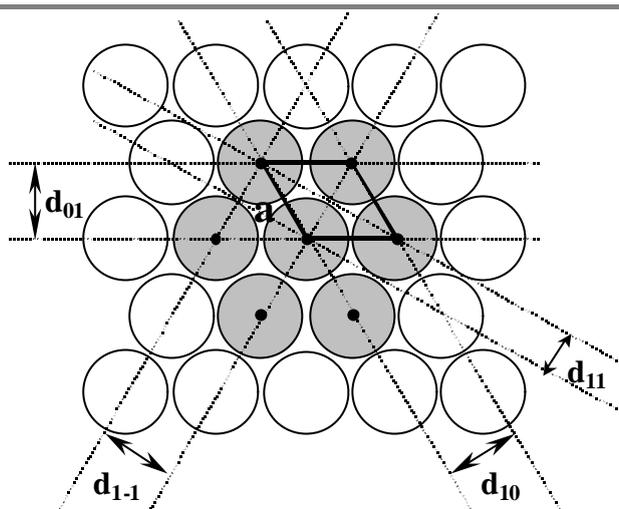


Figure 57 : Diffractogramme RX enregistré à 80°C pour le composé **6C₁₆**.

Les raies, situées aux petits angles, correspondent aux espacements entre les plans réciproques qui contiennent les objets (colonnes, feuillet, sphères...) formant la mésophase, et à l'aide de l'équation de Bragg :

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (\text{avec } \lambda = 1,54 \text{ \AA, raie K}\alpha \text{ du cuivre}),$$

il nous est possible de déterminer les distances d entre ces plans. Ainsi, nous trouvons pour les raies aux faibles angles, des valeurs de 24,9 Å pour d_{10} et 14,2 Å pour d_{11} . Ces distances, dans cette partie du diffractogramme, nous permettent de connaître l'arrangement macroscopique des objets formés par les molécules. Ainsi, ces deux réflexions, ayant un rapport de l'ordre de 1 : 3 ($24,9/14,2 = 1,75 \approx 3/2$), nous indiquent un arrangement colonnaire de symétrie hexagonale. La **Figure 58** représente schématiquement une vue du dessus d'une telle mésophase. Le groupe de symétrie est $p6mm$. Nous pouvons y voir les quatre espacements réciproques d_{10} , d_{01} , d_{1-1} et d_{11} d'un tel réseau et le paramètre a de la maille. Or, comme $d_{10} = d_{01} = d_{1-1}$, les diffractogrammes correspondants ne présentent que les deux raies fondamentales d_{10} et d_{11} . Nous pouvons toutefois observer, dans certains cas, les harmoniques de ces deux raies (avec un rapport 4, 7, 9...).



$$\text{Avec } d_{01} = d_{1-1} = d_{10}$$

Figure 58 : Maille élémentaire, et espacements entre les plans réciproques d'une phase colonnaire de symétrie hexagonale ($pbmm$).

La distance inter-colonnaire D (28,3 Å), qui correspond en réalité au paramètre a , est calculée à partir de

$$D = 2 d_{10} / \sqrt{3} = 28,3 \text{ \AA}$$

Quant à la section S des colonnes, sa valeur est de 705 Å², cette dernière étant calculée à partir de

$$S = d_{10} \cdot D = 705 \text{ \AA}^2$$

Les espacements pour les bandes diffuses A et B sont respectivement de 4,51 et 3,65 Å. Ces bandes, à contrario des réflexions (10) et (11), nous donnent des informations sur l'ordre local, intermoléculaire. Ainsi, la bande A indique que les chaînes paraffiniques sont complètement désordonnées, et cette distance correspond à la distance d'approche des chaînes aliphatiques à l'état fondu¹. Quant à la bande B (3,65 Å), cette dernière résulte de l'empilement de noyaux benzéniques par interaction δ - δ aromatique. Ainsi, en supposant que l'épaisseur h d'un disque soit de 3,65 Å, il nous est possible d'en déduire le volume V_p d'un plateau, à savoir 2572 Å³. Ce dernier est calculé à partir de :

$$V_p = h \cdot S = 2572 \text{ \AA}^3$$

Le volume moléculaire V_{mol}^{80} (à 80°C), peut être calculé, en supposant que la densité soit de 1, à partir de :

$$V_{mol}^{80} = (M / \text{densité} \cdot N) \cdot 10^{24} \cdot (V_{CH}^{80} / V_{CH}^{22}) = 2364 \text{ \AA}^3$$

$$\text{Avec } V_{CH}^T = 26,5616 + 0,02023 \cdot T$$

Où M est la masse molaire et N le nombre d'Avogadro. Le rapport entre le volume d'un plateau V_p et le volume moléculaire V_{mol} nous donne le nombre de molécules par plateau. Dans notre cas, il est de 1,09. Nous avons donc une molécule par plateau. Le **Tableau 9** résume toutes les valeurs caractéristiques de la mésophase colonnaire de symétrie hexagonale du composé **6C₁₆**.

d_{10} (Å)	d_{11} (Å)	$D = 2 d_{10} / 3,1$ (Å)	$S = d_{10} \cdot D$ (Å ²)	$V_p = h \cdot S$ (Å ³)	$V_{mol} = (M / \text{densité} \cdot N) \cdot 10^{24}$ (Å ³)
24,9	14,2	28,3	705	2572	2364

Tableau 9 : Valeurs caractéristiques de la mésophase D_h du composé **6C₁₆**.

En résumé, le composé **6C₁₆** adopte une mésophase de type colonnaire de symétrie hexagonale D_h . L'arrangement intra-colonnaire des molécules n'est cependant pas connu avec certitude. Toutefois, nous disposons d'un certain nombre d'informations nous permettant de formuler une hypothèse. D'une part, le diffractogramme (bande B diffuse à 3,65 Å) nous indique un empilement de noyaux benzéniques, et il semblerait peu probable que les phényles périphériques soient impliqués dans cette interaction δ - δ aromatique. D'autre part, l'infrarouge en température nous indique l'existence d'un seul type de liaison hydrogène. Il ne serait donc pas déraisonnable de penser que l'arrangement des molécules au sein des colonnes soit hélicoïdal. En effet, Malthête publia en 1992¹⁸, une série de 1,3-diacylaminobenzènes (**Figure 59**) assez similaire à notre composé **6C₁₆**.

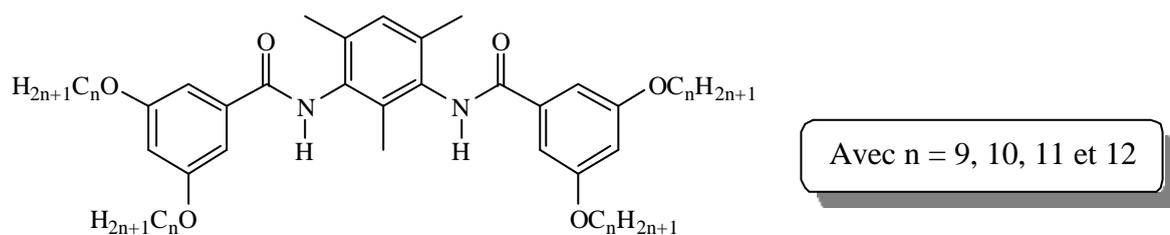


Figure 59 : Série de composés 2,4,6-méthyl-1,3-diacylaminobenzène.

Ils observèrent en premier lieu une phase nématique suivie d'une phase colonnaire de symétrie hexagonale dont la distance intercolonnaire est de 23,4 Å. L'épaisseur d'un plateau est de 4,2 Å et contient une molécule. Ils remarquèrent surtout que l'arrangement intra-colonnaire était hélicoïdal avec un pas de l'hélice de 17,6 Å ce qui correspond approximativement à 4,2 molécules par pas. Il serait donc probable, dans le cas du composé **6C₁₆**, que les molécules s'arrangent de façon assez similaire. En effet, si les fonctions amides pointent dans le même sens, et légèrement en dehors du plan contenant l'aromatique central,

les molécules **6C₁₆** peuvent s'empiler en étant décalées les unes par rapport aux autres en formant une double hélice de liaisons hydrogène. Ce mode d'organisation serait en accord avec la structure aux rayons X du *N,N',N''*-tris(2-methoxyéthyle)benzène-1,3,5-tricarboxamides obtenue par Mair et ses collaborateurs en 1999⁵¹. Les **Figures 60-a** et **b** représentent respectivement la molécule seule et une vue cristallographique. La distance entre les aromatiques est de 3,62 Å. Les angles formés entre les plans contenant l'aromatique central et les amides sont de 36,8 ; 42,4 et 45,5°. En ce qui concerne les distances N-O, elles sont de 2,94 ; 2,95 et 3,01 Å. Enfin, le pas de l'hélice est de 21,7 Å. La **Figure 61** représente le probable mode d'organisation du composé **6C₁₆**.

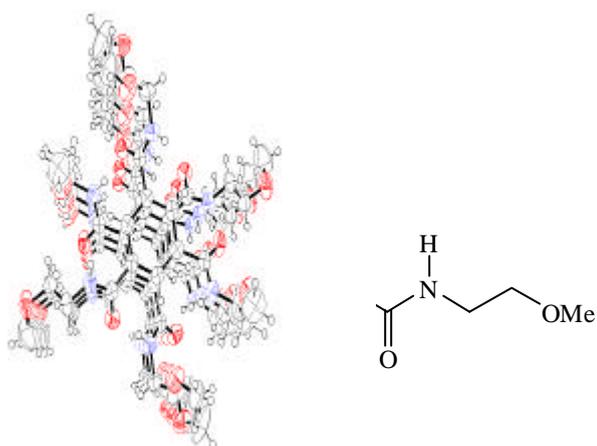


Figure 60 : Structure du *N,N',N''*-tris(2-methoxyéthyle)benzène-1,3,5-tricarboxamides et vue cristallographique de son empilement.

a

Figure 61 : Probable mode d'organisation du composé **6C₁₆**
III. 4. 2. Ligands L_{12}^{phen1} et L_{16}^{phen1}

Le profil des diffractogrammes obtenus pour L_{12}^{phen1} et L_{16}^{phen1} est sensiblement le même que celui du composé **6C₁₆**. Ces derniers furent respectivement enregistrés à 95 et 90°C. Comme précédemment, nous y observons deux raies de diffraction indexées (10) et (11), situées aux faibles angles, ainsi que deux bandes diffuses (A et B) aux grands angles. Les espacements correspondant à ces quatre raies sont résumés dans le **Tableau 10**.

Ligand	d_{10} (Å)	d_{11} (Å)	d_A (Å)	d_B (Å)
L_{12}^{phen1}	29,2	16,7	4,6	3,5

⁵¹ Lightfoot M. P., Mair F. S., Pritchard R.G., Warren J. E., *Chem. Commun.*, **1999**, 1945.

L_{16}^{phen1}	32,9	18,6	4,6	3,5
------------------	------	------	-----	-----

Tableau 10 : Espacements réciproques des raies de diffraction des deux ligands.

La position des raies (10) et (11) sont dans un rapport 1: 3, indiquant une organisation colonnaire de symétrie hexagonale de la mésophase. La bande diffuse A, située à 4,6 Å, confirme que les chaînes paraffiniques sont dans un état fondu, et indique une ségrégation entre les cœurs aromatiques et les chaînes flexibles. Enfin, la bande B (à 3,5 Å) indique l'existence d'interactions de type δ - δ aromatiques. Les distances inter-colonnaires sont de 33,7 Å pour L_{12}^{phen1} et 37,1 Å pour L_{16}^{phen1} . Les volumes moléculaires V_{mol}^T de ces des ces deux ligands sont calculés selon une méthodologie développée par Serrano et Guillon⁵² en 2002 :

$$V_{mol}^T = V_{ar}^T + V_{ch}^T$$

V_{ar}^T est le volume de la partie aromatique et V_{ch}^T celui des chaînes paraffiniques. Le calcul du volume V_{ar}^T est déduit, pour les deux ligands, à partir des données cristallographiques du ligand L_1^{phen1} :

$$V_{ar}^T = (V_{maille} / N_b) - 4 V_{CH_3}^T$$

(N_b correspond au nombre de ligands L_1^{phen1} par maille).

Le volume d'un méthyle $V_{CH_3}^T$ nous est donné par :

$$V_{CH_3}^T = V_{CH_2}^T + \ddot{A}V_{CH_3}^T$$

Le volume d'un groupement méthylène, $V_{CH_2}^T$, nous est donné en fonction de la température par :

$$V_{CH_2}^T = 26,5616 + 0,02023 \cdot T$$

La différence de volume, $\ddot{A}V_{CH_3}^T$, entre un groupement méthylène et un groupement méthyle nous est donnée, toujours en fonction de la température par :

$$\ddot{A}V_{CH_3}^T = 27,14 + 0,01713 \cdot T + 0,0004181 \cdot T^2$$

Nous pouvons donc en déduire, à 22°C, le volume d'un méthyle : $V_{CH_3}^{22} = 54,75 \text{ \AA}^3$.

Ainsi, le volume de la partie aromatique à 22°C est de :

$$V_{ar}^{22} = (1684,8 / 2) - 4 \cdot 54,75 = 623 \text{ \AA}^3$$

➤ Cas de L_{12}^{phen1} :

En ce qui concerne le ligand L_{12}^{phen1} , le volume moléculaire, à 95°C (en posant comme approximation : $V_{ar}^{95} = V_{ar}^{22}$), est de :

$$V_{mol}^{95} = V_{ar}^{95} + 4 \cdot V_{CH}^{95} = 2007 \text{ \AA}^3$$

$$\text{Avec } V^{95}_{CH} = 11 \cdot V^{95}_{CH_2} + \ddot{A}V^{95}_{CH_3} = 346 \text{ \AA}^3.$$

➤ Cas de L_{16}^{phen1} :

En ce qui concerne le ligand L_{16}^{phen1} , le volume moléculaire, à 90°C (en posant comme approximation : $V^{90}_{ar} = V^{22}_{ar}$), est de :

$$V^{90}_{mol} = V^{90}_{ar} + 4 \cdot V^{90}_{CH} = 2455 \text{ \AA}^3$$

$$\text{Avec } V^{90}_{CH} = 15 \cdot V^{90}_{CH_2} + \ddot{A}V^{90}_{CH_3} = 458 \text{ \AA}^3$$

A partir du volume moléculaire, nous pouvons en déduire les densités qui sont de 1 pour L_{12}^{phen1} et de 1,04 pour L_{16}^{phen1} :

$$\text{densité} = M / (V^T_{mol} \cdot 0,6023). \text{ Avec } M \text{ correspondant à la masse molaire.}$$

En considérant, comme hypothèse de départ, qu'une molécule est contenue dans un plateau, alors la distance périodique inter-plateau h , calculée à partir de V^T_{mol} / S , serait de 2,04 Å pour L_{12}^{phen1} et de 2,01 Å pour L_{16}^{phen1} . Ces valeurs, de toute évidence, sont beaucoup trop faibles pour être réalistes. Si par contre, nous considérons que deux molécules sont contenues dans un plateau, nous pouvons en déduire cette distance h comme suit:

$$h = 2 V^T_{mol} / S$$

Cette dernière est de 4,07 Å pour L_{12}^{phen1} et 4,02 Å pour L_{16}^{phen1} . Nous poserons cette valeur de h à 4,05 Å. Or pour qu'il y ait micro-ségrégation de phase, il est fort probable que les phénanthrolines soient séquestrées au cœur des colonnes, et que les chaînes paraffiniques se situent à leur périphérie.

Les sections S des colonnes sont de 985 Å² pour L_{12}^{phen1} et 1220 Å² pour L_{16}^{phen1} . D'autre part, il nous est possible de calculer la section S_1 de la partie aromatique des colonnes. En effet, cette surface est définie comme suit :

$$S_1 = S \cdot (V^T_{ar} / V^T_{mol})$$

Cette surface S_1 est de 306 Å² pour L_{12}^{phen1} , et de 310 Å² pour L_{16}^{phen1} . Nous la poserons en moyenne, pour les deux ligands, à 308 Å². Nous pouvons alors en déduire le rayon r_1 et le diamètre D_1 correspondants. Ces valeurs, pour les deux ligands, sont respectivement de 9,9 et 19,8 Å. Enfin, il nous est également possible de déterminer la surface S_2 du cœur de la colonne formé par les phénanthrolines. Comme précédemment, cette section S_2 est calculée à partir de :

$$S_2 = S \cdot (V^T_{phen} / V^T_{mol})$$

Où V^T_{phen} , le volume moléculaire de la sous-unité phénanthroline, est calculé comme suit :

⁵² Donnio B., Barberá J., Giménez R., Guillon D., Marcos M., Serrano J. L., *Macromolécules*, **2002**, 35, 370.

$$V_{phen}^I = M / 0,6023 = 344 \text{ \AA}^3.$$

Ainsi, nous trouvons pour S_2 une valeur de 169 \AA^2 dans le cas de L_{12}^{phen1} et 171 \AA^2 dans le cas de L_{16}^{phen1} . Nous la poserons en moyenne, pour les deux ligands, à 170 \AA^2 . Nous pouvons alors en déduire le rayon r_2 et le diamètre D_2 correspondants. Ces valeurs, pour les deux ligands, sont respectivement de $7,35$ et $14,7 \text{ \AA}$. Le **Tableau 11** rassemble les sections et diamètres des diverses parties des colonnes. La **Figure 62** représente quant à elle schématiquement ces différents paramètres.

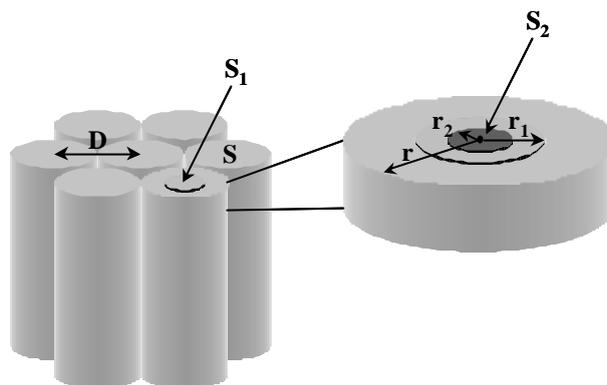


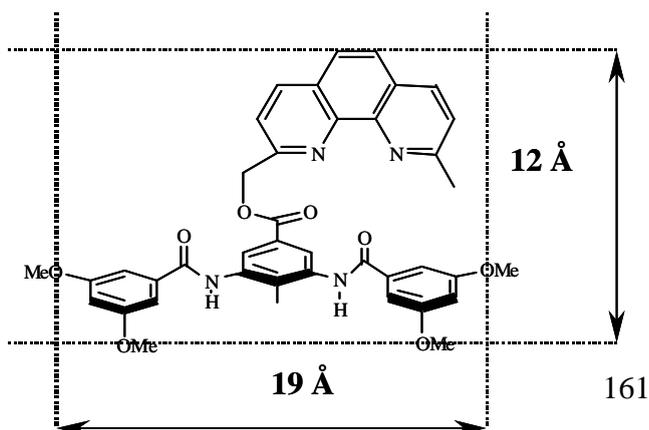
Figure 62 : Représentation schématique du cœur aromatique et de la couronne aliphatique des colonnes.

Ligand	S (\AA^2)	D (\AA)	S_1 (\AA^2)	D_1 (\AA)	r_1 (\AA)	S_2 (\AA^2)	D_2 (\AA)	r_2 (\AA)
L_{12}^{phen1}	985	33,7	$308^a)$ ($306^b)$	$19,8^a)$ ($19,75^b)$	$9,9^a)$ ($9,87^b)$	$170^a)$ ($169^b)$	$14,7^a)$ ($14,67^b)$	$7,35^a)$ ($7,33^b)$
L_{16}^{phen1}	1220	37,1	$308^a)$ ($310^b)$	$19,8^a)$ ($19,86^b)$	$9,9^a)$ ($9,93^b)$	$170^a)$ ($171^b)$	$14,7^a)$ ($14,76^b)$	$7,35^a)$ ($7,38^b)$

a) Valeur moyenne entre les deux ligands. b) Valeur exacte.

Tableau 11

D'après les études cristallographiques et les mesures effectuées sur le modèle CPK du ligand L_1^{phen1} (qui n'est pas plan), les dimensions de la partie



aromatique de ce dernier (**Figure 63**) sont de l'ordre de 19 et 12 Å.

Figure 63 : Mesures effectuées sur modèles CPK de la partie aromatique du ligand L_1^{phen1} .

Or nous venons de voir que le diamètre de la partie aromatique des colonnes était de 19,8 Å. Par conséquent, pour que les plateaux puissent contenir deux ligands, et que ces derniers forment un réseau de liaison hydrogène et des interactions δ - δ aromatiques, il faut que les plateaux en question soient inclinés dans la colonne. Considérons que le plan moyen des plateaux coïncide avec celui des phénanthrolines, alors l'angle \acute{a} entre l'axe principal de la colonne et la perpendiculaire au plan moyen des plateaux (**Figure 64**), calculé à l'aide de la relation ci dessous, est de 30° pour les deux ligands.

$$\acute{a} = \cos^{-1}(3,5 / 4,1) = 30^\circ$$

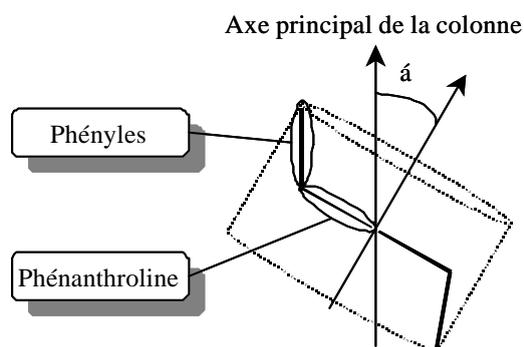


Figure 64 : Représentation schématique d'un plateau, formé de la partie aromatique de deux ligands.

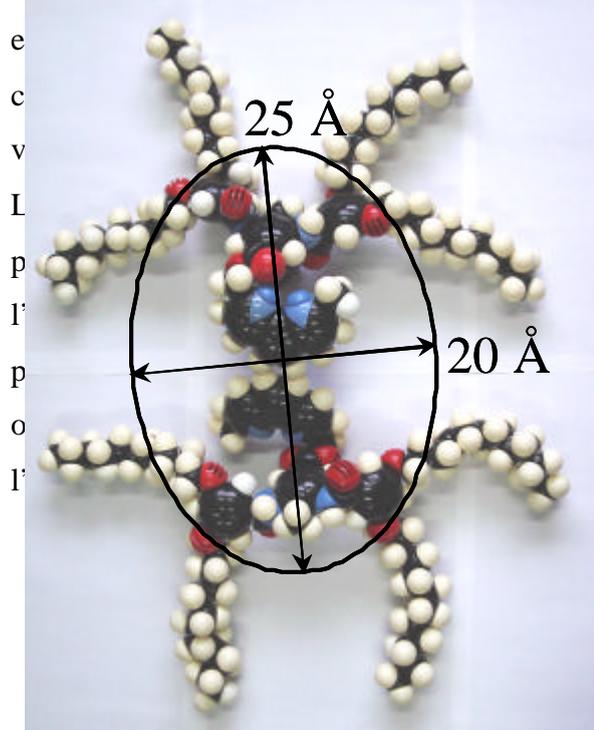
Le **Tableau 12** rassemble tous les paramètres caractéristiques de la phase colonnaire de symétrie hexagonale des deux ligands.

Ligand	D (Å)	S (Å ²)	densité	h (Å)	V_{mol}^T (Å ³) ^(a)
L_{12}^{phen1}	33,7	985	1	4,05	2007
L_{16}^{phen1}	37,1	1220	1,04	4,05	2455

a) Valeurs de volumes moléculaires calculés à 95°C pour L_{12}^{phen1} et 90°C pour L_{16}^{phen1} .

Tableau 12 : Paramètres des deux ligands L_{12}^{phen1} et L_{16}^{phen1} dans la mésophase colonnaire de symétrie hexagonale D_h .

Nous disposons, au vu de toutes les interprétations précédentes, d'un certain nombre d'informations au sujet de la mésophase observée pour les deux ligands. Ces informations sont au nombre de quatre. La première concerne la nature de la mésophase. Cette dernière, observée pour les deux ligands est colonnaire de symétrie hexagonale D_h . La deuxième information concerne l'existence d'un réseau de liaison hydrogène formé de deux types de liaisons entre les fonctions amides. Ce réseau en question, d'après les études infrarouges, diffère de celui observé à l'état cristallin. La troisième information nous renvoie à la bande diffuse B, relevée dans les diffractogrammes, dont l'espacement réciproque $d_B = 3,5 \text{ \AA}$ correspond à des interactions de type δ - δ aromatiques entre les sous-unités phénanthrolines. Ces interactions ne pourraient en aucun cas concerner les autres noyaux aromatiques des molécules. En effet, dans l'hypothèse où le phényle central serait impliqué dans ce type d'interaction, nous observerions un réseau de liaisons hydrogène similaire à celui du composé **6C₁₆**. De même, dans l'éventualité où les aromatiques périphériques sont à l'origine de cette bande diffuse B, la ségrégation entre le cœur aromatique et les chaînes aliphatiques ne serait certainement pas suffisante pour obtenir une mésophase D_h . Enfin, nous avons pu constater que deux molécules étaient contenues dans chaque plateau, et que ces derniers étaient inclinés d'un angle de 30° selon l'axe principal des colonnes. Il convient à présent de nous interroger sur le mode d'organisation des deux molécules contenues dans un plateau. Le modèle proposé



affiniques puissent couvrir toute la surface de la face-à-face, avec les phénanthrolines orientées ds, au sein du même plateau, ne s'empilent pas. que les interactions δ - δ aromatiques entre les de plateaux adjacents. La **Figure 65** représente phent au sein d'un même plateau ainsi qu'une nous constater que la forme générale de cette déterminées à partir des modèles CPK, sont de petit et le grand diamètre.

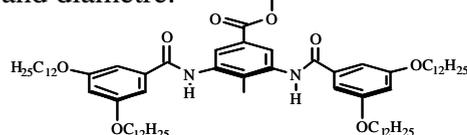


Figure 65 : Probable mode d'organisation de deux ligands au sein d'un plateau.

Alors que la projection d'un disque incliné dans une colonne donne une ellipse, la projection d'une ellipse, inclinée selon son grand diamètre, donne, pour un angle d'inclinaison \hat{a} bien défini, un disque. Il convient à présent de déterminer cet angle \hat{a} . Pour cela, nous nous aiderons de la **Figure 66**.

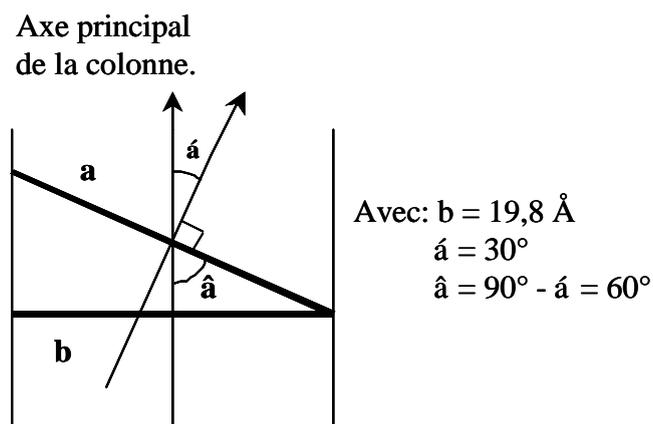


Figure 66 : Représentation schématique de l'inclinaison d'un plateau dans une colonne.

Connaissant la valeur de l'angle \hat{a} , nous pouvons en déduire celle de l'angle \hat{b} qui est de 60° . Connaissant également la distance b , qui correspond à la largeur de la partie aromatique de la colonne, nous pouvons calculer la distance a à l'aide de la relation suivante :

$$a = b / \sin \hat{a} = 23 \text{ \AA}$$

Cette distance a correspond, avec une marge d'erreur de 10%, au grand diamètre de l'ellipse où s'inscrivent les deux ligands d'un plateau.

Afin de visualiser l'organisation des ligands au sein des colonnes, il convient de représenter schématiquement les divers éléments constituant les ligands. Ainsi, comme nous pouvons le voir sur la **Figure 67**, nous avons associé chaque phényle à un disque et la phénanthroline à un parallélépipède rectangle.

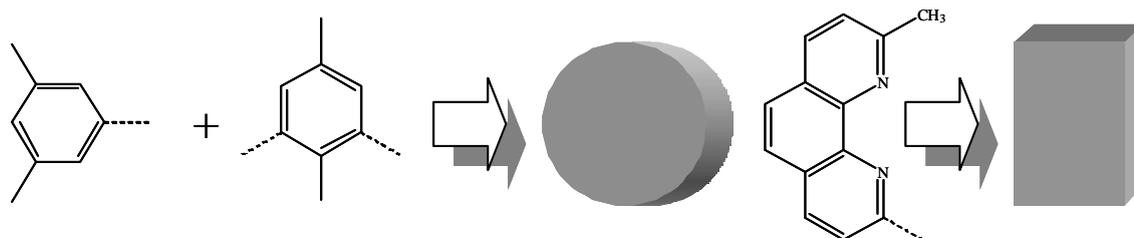


Figure 67 : Transcription schématique des constituants des ligands en modules volumiques.

Nous pouvons donc à présent, à l'aide de cette symbolique, schématiser sur la **Figure 68-a** l'arrangement des ligands à l'intérieur d'une colonne. Sur cette vue en trois dimensions de la colonne, le cylindre en pointillé délimite le cœur aromatique central. Par comparaison avec l'organisation observée dans la structure cristalline, où les ligands s'empilent tête-bêche au niveau du phényle central en formant le réseau de liaisons hydrogène, dans la mésophase, les ligands s'empilent en s'orientant dans la même direction. En effet, ces derniers sont contraints de s'orienter de telle sorte que les phénanthrolines soient séquestrées à l'intérieur des colonnes, et que les chaînes paraffiniques soient à la périphérie. La **Figure 68-b**, représentant une vue du dessus d'une colonne, nous montre le phénomène de micro-ségrégation entre la partie rigide, centrale et les parties flexibles, périphériques.

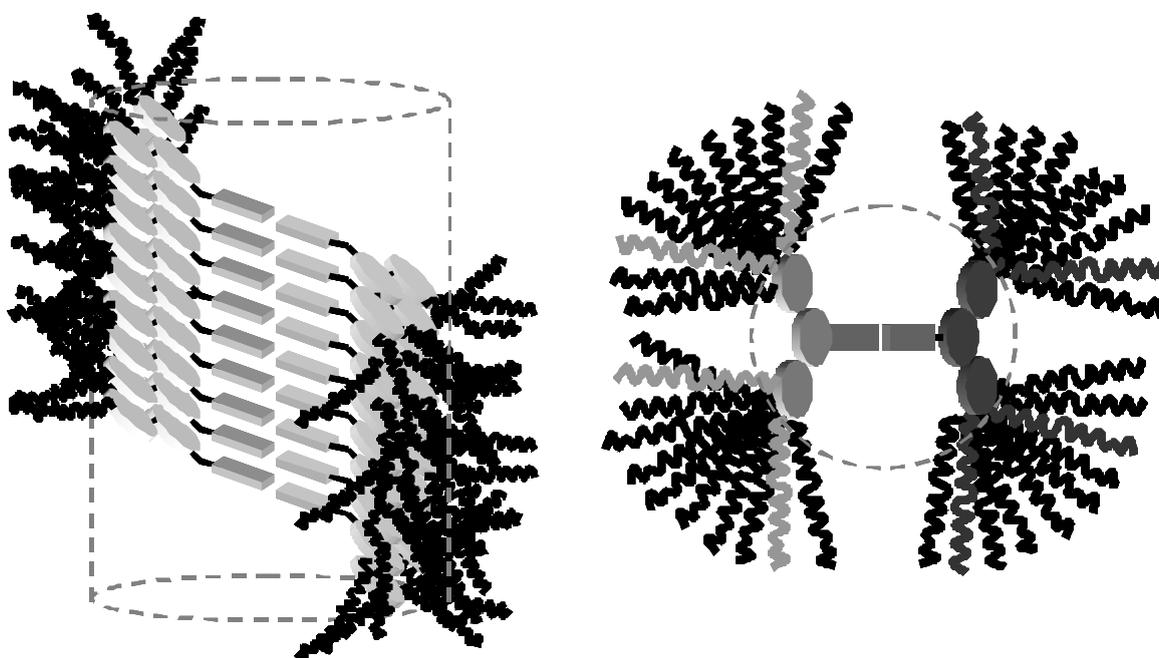


Figure 68 : a) Représentation schématique d'une vue latérale de la colonne.
b) Représentation schématique d'une vue du dessus de la colonne.

La **Figure 69** représente une vue en coupe de la colonne. Ce schéma simplifié, nous permet de visualiser certains paramètres que nous avons calculés. Nous pouvons y relever le diamètre D_1 du cœur aromatique de la colonne, le diamètre des plateaux, l'angle α d'inclinaison des plateaux, la distance périodique inter-plateau h et les interactions δ - δ aromatiques entre les phénanthrolines.

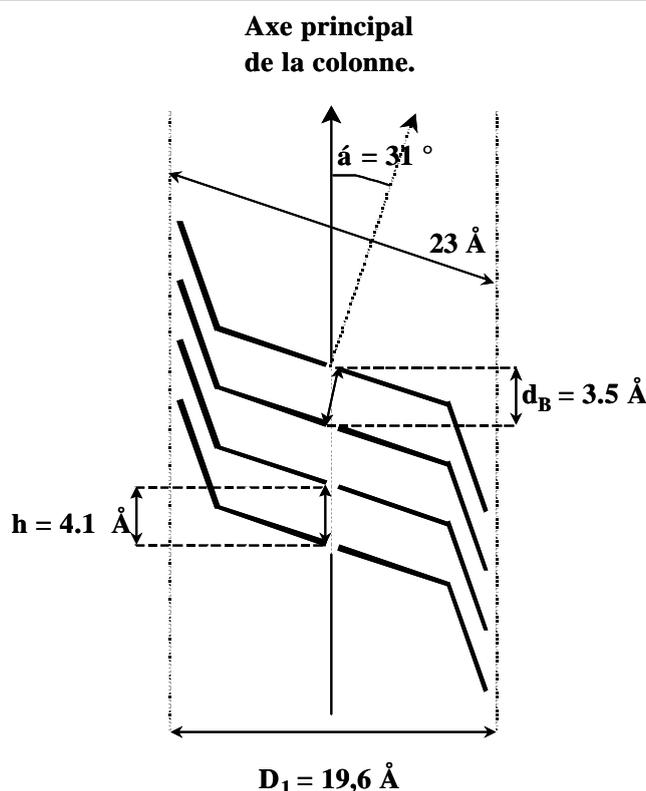


Figure 69 : Représentation schématique des plateaux au sein de la colonne.

III. 4. 3. Ligands L_n^{phen2} et L_n^{terpy}

En ce qui concerne les ligands L_n^{phen2} et L_n^{terpy} , la microscopie en lumière polarisée et l'enthalpimétrie différentielle nous ont déjà révélé une absence de propriétés mésomorphes. Cet état de fait, confirmé par la diffraction des rayons X, ne fera pas l'objet d'une discussion plus approfondie dans ce mémoire.

III. 4. 4. Ligand $R-L_{16}^{pyox}$

Suite aux résultats obtenus en DSC, et dans le but d'identifier formellement les deux mésophases (M_I et D_h), deux diffractogrammes furent enregistrés à 60 et 100°C.

➤ Etude de la phase M_I :

Le **Figure 70** représente le diffractogramme enregistré à 60°C correspondant à la phase M_I . Ce dernier comporte trois raies de diffraction indexées (11), (20) et (12), situées aux faibles angles, et deux bandes diffuses (A et B) aux grands angles. La bande diffuse A, située à 4,6 Å, confirme que les chaînes paraffiniques sont dans un état fondu, et indique une ségrégation entre les cœurs aromatiques et les chaînes flexibles. Enfin, la bande B (à 3,5 Å)

indique l'existence d'interactions de type δ - δ aromatiques. Le **Tableau 13** rassemble les valeurs des espacements réciproques de ces trois raies et des deux bandes diffuses.

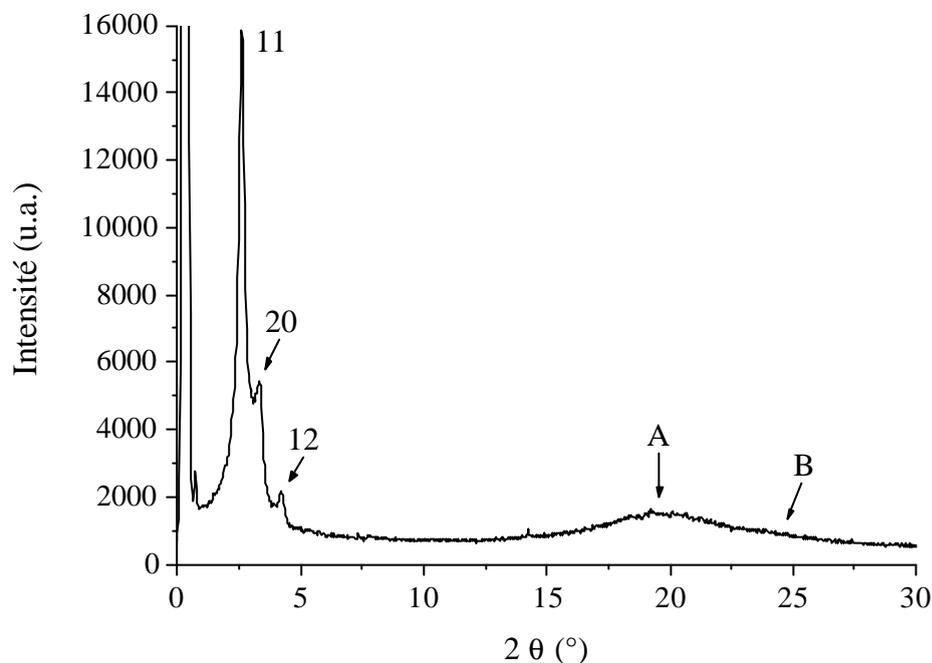


Figure 70 : Diffractogramme RX, correspondant à la mésophase M_1 , enregistré à 60°C pour le ligand $R-L_{16}^{pyox}$.

Ligand	d_{11} (Å)	d_{20} (Å)	d_{12} (Å)	d_A (Å)	d_B (Å)
$R-L_{16}^{pyox}$	33,7	25,8	20,6	4,5	3,5

Tableau 13 : Espacements réciproques des raies de diffraction et des bandes diffuses de la phase D_f du ligand $R-L_{16}^{pyox}$.

De par leur nombre et leur position, ces trois raies de diffraction sont caractéristiques d'une mésophase colonnaire de symétrie rectangle. La **Figure 71** représente schématiquement une vue du dessus d'une phase colonnaire de symétrie rectangle (D_r) dont le groupe de symétrie est $p2gg$. Nous pouvons voir trois espacements réciproques d_{20} , d_{11} et d_{1-1} d'un tel réseau.

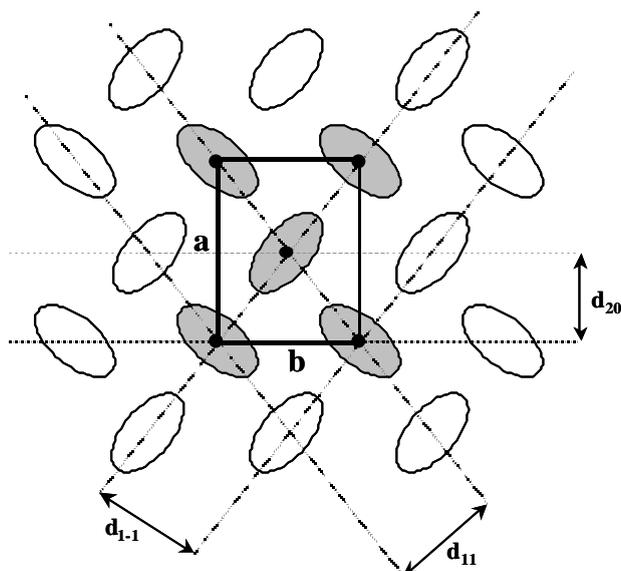


Figure 71 : Maille élémentaire, et espacements entre les plans réciproques d'une phase colonnaire de symétrie rectangle ($p2gg$).

Le réseau plan de symétrie rectangle est caractérisé par les paramètres a et b . Ces derniers peuvent être calculés à l'aide de la relation ci-dessous :

$$1/d_{hk}^2 = (h^2/a^2 \cdot \sin^2 \tilde{\alpha}) + (k^2/b^2)$$

où h et k sont les indices de Miller et $\tilde{\alpha}$ (égal à 90°) l'angle entre a et b . Ainsi, à l'aide de l'espacement réciproque d_{20} nous pouvons déterminer a :

$$a = 2 \cdot d_{20} = \mathbf{51,6 \text{ \AA}}$$

De la même façon, à l'aide de l'espacement réciproque d_{11} , b est déterminé à partir de :

$$b = 1 / [(1/d_{11}^2) - (1/a^2)] = \mathbf{44,5 \text{ \AA}}$$

Ainsi, la surface s du réseau plan de symétrie rectangle est déterminée par:

$$s = a \cdot b = \mathbf{2296 \text{ \AA}^2}$$

Comme nous disposons de deux colonnes par maille (**Figure 68**), la section S d'une colonne est de 1148 \AA^2 .

Le volume moléculaire V_{mol}^{60} (à 80°C) d'un ligand, peut être calculé, en supposant que la densité soit de 1, à partir de :

$$V_{mol}^{60} = (M / \text{densité} \cdot N) \cdot 10^{24} \cdot (V_{CH}^{60} / V_{CH}^{22}) = \mathbf{2684 \text{ \AA}^3}$$

$$\text{Avec } V_{CH}^T = 26,5616 + 0,02023 \cdot T$$

La section S' de la partie aromatique des colonnes est quant à elle calculée à partir de :

$$S' = S \cdot (V_{ar} / V_{mol}^{60}) = \mathbf{477 \text{ \AA}^2}$$

$$\text{Avec } V_{ar} = (M_{ar} / \text{densité} \cdot N) \cdot 10^{24} = \mathbf{1114 \text{ \AA}^3}$$

Où M_{ar} est la masse molaire de la partie aromatique du ligand et la densité d est fixée à 1.

La distance périodique interplateau h , en supposant que nous avons une molécule par plateau, est déterminée à partir de :

$$h = V_{mol}^{60} / S = 2,35 \text{ \AA}$$

Cette valeur de h étant beaucoup trop faible pour être réaliste, il semble plus probable qu'un plateau serait formé de deux ligands. Auquel cas, la valeur de h est de 4,7 Å. Le **Tableau 14** rassemble toutes ces données, à savoir les paramètres a et b du réseau plan de symétrie rectangle, la section S des colonnes, la section S' de la partie aromatique des colonnes, le volume moléculaire V_{ar} de la partie aromatique d'un ligand, ainsi que le volume moléculaire V_{mol}^{60} d'un ligand à 60°C.

a (Å)	b (Å)	S (Å ²)	S' (Å ²)	V_{ar} (Å ³)	V_{mol}^{60} (Å ³)
51,6	44,5	1148	477	1114	2684

Tableau 14: Valeurs caractéristiques de la mésophase D_f du Ligand **R-L₁₆^{pyox}**.

Comme dans le cas des ligands **L_n^{phen1}**, la sous-unité chélatante pyridino-oxazoline du ligand **S-L₁₆^{pyox}** doit très certainement s'orienter vers l'intérieur de la colonne. Ainsi, en posant comme hypothèse que le plateau constitué des deux ligands est elliptique, l'un des modes probables d'organisation de ces deux ligands peut être représenté selon la **Figure 72**. Les dimensions de la partie aromatique, déterminées à partir des modèles CPK, sont de l'ordre de 20 et 30 Å respectivement pour le petit (D_1) et le grand (D_2) diamètre.

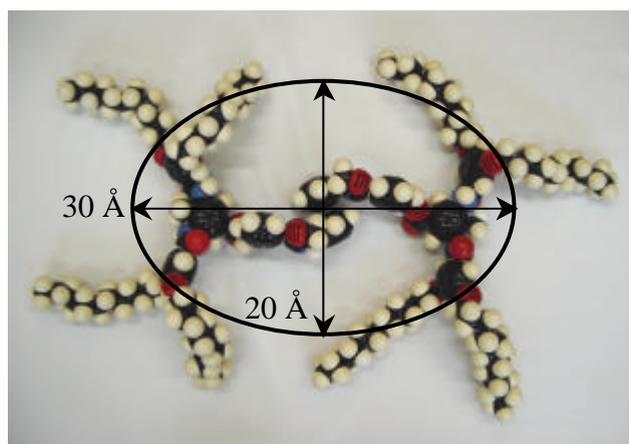


Figure 72 : Mode d'organisation probable de deux ligands **R-L₁₆^{pyox}** au sein d'un plateau. Nous pouvons, d'après ce modèle, calculer la surface S'' de cette ellipse qui est de :

$$S'' = (\delta \cdot D_1 \cdot D_2) / 4 = 471 \text{ \AA}^2$$

Or, nous avons précédemment calculé la surface S' de la partie aromatique des colonnes, et cette dernière coïncide avec S'' , ce qui laisserait supposer que les plateaux (de forme elliptique) s'empilent dans les colonnes et ne sont pas inclinés comme peut nous le montrer la **Figure 73**. Sur cette figure, nous pouvons voir l'empilement des plateaux ainsi que la projection des colonnes.

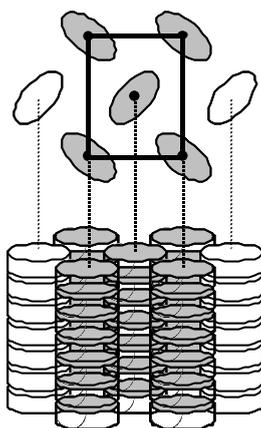


Figure 73 : Représentation schématique de l'empilement des plateaux ainsi que la projection des colonnes dans la phase D_r .

➤ Etude de la phase $M_2 (D_h)$:

Comme nous avons pu l'observer en microscopie en lumière polarisée, la deuxième mésophase est colonnaire de symétrie hexagonale. La diffraction des RX nous le confirme. La **Figure 74** montre le diffractogramme enregistré à 100°C. Ce dernier comporte, aux petits angles, trois raies indexées (10), (11) et (20). Nous pouvons également observer aux grands angles deux bandes diffuses A et B.

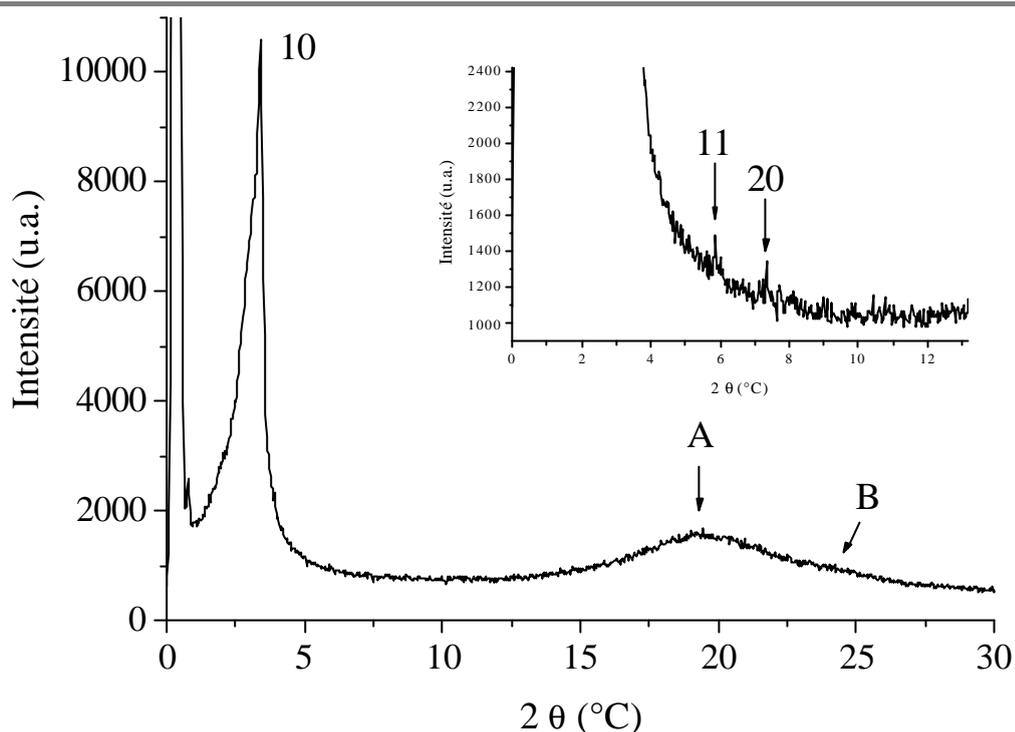


Figure 74 : Diffractogramme du ligand $R-L_{16}^{pyox}$ enregistré à 100°C.

Les espacements réciproques de ces raies et bandes sont reportés dans le **Tableau 15**. Les trois raies de diffraction situées aux petits angles sont dans un rapport 1 : 3 : 4. Ainsi, la raie (20) est un harmonique du deuxième ordre de la raie (10). Comme dans les cas précédents, la bande diffuse A, située à 4,6 Å, confirme que les chaînes paraffiniques sont dans un état fondu, et indique une ségrégation entre les cœurs aromatiques et les chaînes flexibles. Quant à la bande B (à 3,5 Å), cette dernière indique l'existence d'interactions de type δ - δ aromatiques.

Ligand	d_{10} (Å)	d_{11} (Å)	d_{20} (Å)	d_A (Å)	d_B (Å)
$R-L_{16}^{pyox}$	26,2	15,15	13,1	4,5	3,5

Tableau 15 : Espacements réciproques des raies de diffraction et des bandes diffuses de la phase D_h du ligand $R-L_{16}^{pyox}$.

A l'aide des relations décrites précédemment, il nous est possible de calculer la distance intercolonnaire D , la section S et le rayon r des colonnes, la section S' et le rayon r' de la partie aromatique des colonnes, le volume moléculaire V_{ar} de la partie aromatique d'un ligand, ainsi que le volume moléculaire V_{mol}^{100} d'un ligand à 100°C. Toutes ces données sont rassemblées dans le **Tableau 16**.

D (Å)	S (Å ²)	r (Å)	S' (Å ²)	r' (Å)	V_{ar} (Å ³)	V^{100}_{mol} (Å ³)
30,25	793	15,9	320	10	1114	2763

Tableau 16 : Valeurs caractéristiques de la mésophase D_h du Ligand $R-L_{16}^{pyox}$.

Si nous considérons comme hypothèse de départ que les plateaux sont, à peu de chose près, identiques à ceux de la phase colonnaire de symétrie rectangle D_r , alors la hauteur h_p d'un plateau est de l'ordre de 4,7 Å. Or, à partir de plateaux de forme elliptique, pour obtenir une mésophase colonnaire de symétrie hexagonale D_h , les plateaux doivent être inclinés d'un angle \acute{a} par rapport à l'axe principal de la colonne. La distance périodique interplateau h est de :

$$h = (2 \cdot V^{100}_{mol}) / S = 7 \text{ \AA}$$

Ainsi, en se reportant à la **Figure 62**, l'angle \acute{a} du dévers est calculé à partir de :

$$\acute{a} = \cos^{-1} (4,7 / 7) = 48^\circ$$

L'angle \hat{a} ($90^\circ - \acute{a}$) est quant à lui de 42° . Connaissant également la distance b (20 Å), qui correspond à la largeur de la partie aromatique de la colonne, nous pouvons calculer la distance a à l'aide de la relation suivante :

$$a = b / \sin \hat{a} = 30 \text{ \AA}$$

Cette distance a correspond au grand diamètre de l'ellipse où s'inscrivent les deux ligands d'un plateau. Nous pouvons par conséquent considérer, comme nous pouvons le voir sur la **Figure 75**, que la mésophase D_h , observée de 66,4 à 117,9°C, résulte de l'inclinaison selon le grand diamètre des plateaux elliptiques de la mésophase D_r .

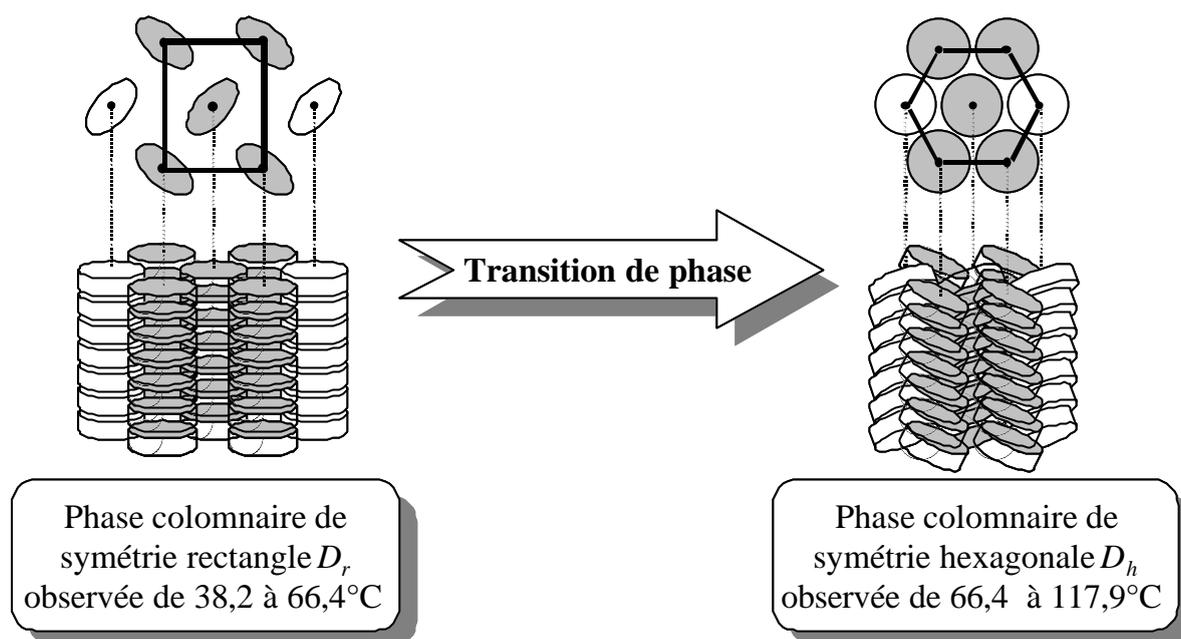


Figure 75 : Représentation schématique de l'empilement des plateaux, ainsi que la projection des colonnes lors de la transition de phase $D_r \rightarrow D_h$.

Il est tout de même à noter, pour les deux mésophases, que nous observons dans les diffractogrammes la bande B diffuse à 3,5 Å. Cette dernière correspondrait vraisemblablement à une interaction de type δ - δ aromatique. Toutefois, dans l'état actuel de nos connaissances, nous ne sommes pas en mesure d'en déterminer la nature. En effet, la pyridino-oxazoline, contrairement à la phénanthroline, dispose de deux libres rotations qui permettent au ligand d'adopter diverses conformations. Ainsi, le mode d'organisation proposé précédemment en est un parmi d'autres. Ainsi, l'interaction de type δ - δ aromatique peut avoir lieu, soit entre les deux phényles de la sous-unité pyridino-oxazoline, soit entre un phényle et une pyridine. Nous ne savons pas non plus si cette dernière a lieu selon l'axe principal de la colonne ou non. D'autre part, bien que ce ligand soit chiral (de configuration R -), et d'après les éléments dont nous disposons, nous n'avons pu relever de chiralité dans les mésophases.

Suite à la description de la synthèse et des propriétés mésomorphes des trois séries de ligands, il convient à présent de se pencher sur la complexation de métaux de transition, et de leurs propriétés éventuelles. Cette étude se fera en deux temps ; nous nous attacherons tout d'abord à décrire la synthèse de ces complexes. Puis, dans un deuxième temps, nous en étudierons leur mésomorphisme.

IV. Synthèse et études des complexes de L_n^{phen1}

La complexation de métaux de transition par ces séries de ligands n'est pour l'heure qu'à un stade préliminaire. Si bien que dans l'état actuel des choses, seuls les ligands L_n^{phen1} ont servi à l'élaboration de complexes. Selon la stœchiométrie métal/ligand, les complexes élaborés à partir de ces ligands sont de deux types. Le premier, une série de complexes de Pd^{II} , concerne un rapport métal/ligand de 1/1. Quant au second type, une série de complexes de Cu^{I} , la complexation du métal se fait à l'aide de deux ligands.

IV. 1. Complexes de Pd^{II}

Toujours dans l'optique d'utiliser ces ligands comme modèle vis-à-vis de la série de ligands L_n^{pyox} , nous avons synthétisé les complexes $[L_n^{\text{phen1}}\text{PdCl}_2]$.

IV. 1. 1. Synthèse

Les complexes $[L_n^{\text{phen1}}\text{PdCl}_2]$ furent synthétisés, comme nous pouvons le voir sur le **Schéma 10**, pour trois longueurs de chaînes alkyloxy. Le précurseur de Pd^{II} utilisé est le $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$. La complexation a lieu, à température ambiante, sous atmosphère inerte en utilisant comme solvant un mélange (2/1, v/v) de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$. Après cinq à six heures d'agitation, la solution jaune homogène, qui était trouble en début de réaction, est évaporée à sec. Le résidu est recristallisé par un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$, pour aboutir, après centrifugation et séchage, à un solide beige.

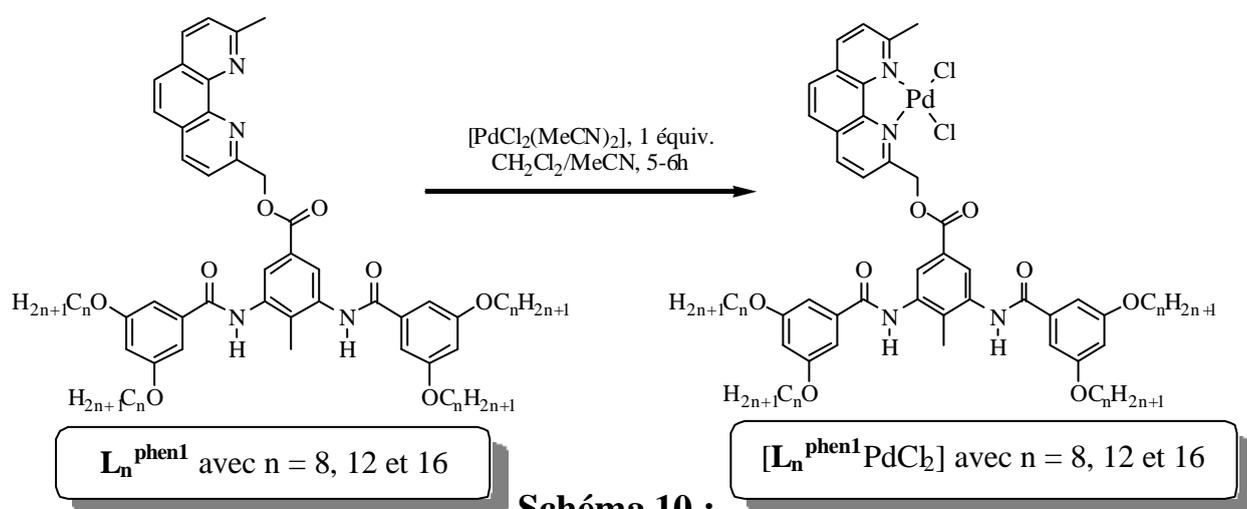


Schéma 10 :

Etape de synthèse des complexes $[L_n^{\text{phen1}}\text{PdCl}_2]$.

Les résultats en spectrométrie de masse et les analyses élémentaires sont en accord avec les valeurs théoriques attendues. Le **Tableau 17** présente quelques données analytiques des trois complexes.

Complexes	Rendt (%)	FT-IR ^{a)} (cm ⁻¹) Bande/épaulement	Point de fusion (°C)	FAB ⁺ [M+H] ⁺	Analyse élémentaire calculée (trouvée)
[L ₈ ^{phen1} PdCl ₂]	70	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$: 3340/3435 $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$: 1648/1662 $\ddot{\alpha}_{\text{NH}}$: 1511/1525	138	1235.2 ^{b)}	C : 64,14 (63,85) H : 7,31 (7,12) N : 5,35 (5,22) ^{d)}
[L ₁₂ ^{phen1} PdCl ₂]	73	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$: 3351/3435 $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$: 1651/1662 $\ddot{\alpha}_{\text{NH}}$: 1511/1525	151	1459.2 ^{b)}	C : 67,28 (66,98) H : 8,34 (8,07) N : 4,56 (4,36) ^{d)}
[L ₁₆ ^{phen1} PdCl ₂]	69	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$: 3357/3428 $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$: 1646/1665 $\ddot{\alpha}_{\text{NH}}$: 1512/1525	176	1683,2 ^{c)}	C : 69,85 (69,59) H : 9,14 (8,83) N : 3,26(2,86)

a) Echantillon préparé à partir d'une solution (CH₂Cl₂) évaporée entre deux plaques de KBr, spectre enregistré à 20°C. b) Matrice *m*-NBA, Ar⁺, 9 keV. c) MALDI-TOF. d) Analyse élémentaire calculée avec une molécule d'acétonitrile.

Tableau 17 : Données analytiques des complexes [L₈^{phen1}PdCl₂].

Bien que les signaux soient plus larges et moins bien définis que ceux relevés pour les ligands, la spectroscopie de RMN du proton de ces composés indique une complexation du Pd^{II} par les ligands. Le **Tableau 18** montre, à titre d'exemple pour le ligand L₁₆^{phen1}, l'évolution du déplacement chimique des protons subissant l'influence du métal, avant et après la complexation du Pd^{II}. Pour ce qui est des autres signaux, leurs déplacements chimiques et leurs intégrations restent similaires.

Composés	CH ₃ (phen) ^{a)} ppm	OCH ₂ (phen) ^{a)} ppm	H _c ^{a)} ppm	H _{phen} ^{a)} ppm
L ₁₆ ^{phen1}	2,86 (s, 3H)	5,69 (s, 2H)	8,10 (m, 2H)	7,48 (d, 1H, J = 8Hz) 7,6 (m, 3H) 8,1 (m, 1H)
[L ₁₆ ^{phen1} PdCl ₂]	3,17 (s, 3H)	6,17 (s, 2H)	7,86 (m, 2H)	7,53 (d, 1H, J = 8,4Hz) 7,86 (m, 3H) 8,30 (d, 1H, J = 8,4Hz)

a) Valeurs issues de spectres enregistrés à 200 MHz dans le CDCl₃ à 298 K.

Tableau 18: Evolution des déplacements chimiques (δ) des protons subissant l'influence du métal.

Suite à la description de la synthèse des complexes de Pd^{II}, il convient maintenant d'en étudier les éventuelles propriétés mésomorphes.

IV. 1. 2. Etudes du mésomorphisme

Comme pour les ligands, les études du mésomorphisme passent par une observation au microscope en lumière polarisée, l'enthalpimétrie différentielle et la diffraction des rayons X. Ces études ne concernent que les complexes comportant les chaînes alkyloxy en C₈, C₁₂ et C₁₆.

➤ Observations au microscope en lumière polarisée :

Les observations au microscope en lumière polarisée nous ont permis de relever le passage à l'isotrope à 138°C pour [L₈^{phen1}PdCl₂], 151°C pour [L₁₂^{phen1}PdCl₂] et à 176°C pour [L₁₆^{phen1}PdCl₂]. Lors de la première montée en température, aucune texture caractéristique n'a pu être observée. Après la première montée en température, les trois échantillons, à température ambiante, demeurent dans un état isotrope. Un changement de couleur notable de ces derniers pourrait laisser suggérer une décomposition des complexes après le passage à l'isotrope.

➤ Enthalpimétrie différentielle :

En raison de l'instabilité des complexes [L₈^{phen1}PdCl₂] et [L₁₂^{phen1}PdCl₂] vis-à-vis de la température, seul le complexe comportant les chaînes alkyloxy en C₁₆ présentait un thermogramme exploitable. Toutefois, à l'issue de la première montée, nous avons pu constater une décomposition totale du complexe. En effet, lors de la première descente en température, et au cours des cycles suivants, plus aucun pic *endo*- ou *exo*thermique ne fut enregistré. Si bien que seul le thermogramme correspondant à la première montée en température est susceptible de nous fournir quelques informations. Nous pouvons y relever deux pics endothermiques à 41,5 et 176°C correspondant respectivement soit à des transitions *Cr* *Cr'* et *Cr'* *I*, ou à des transitions *Cr* *M* et *M* *I*. Les variations d'enthalpie de ces transitions sont de 44,9 kJ mol⁻¹ pour celle située à 41,5°C, et 10,1 kJ mol⁻¹ pour la seconde. Seule la diffraction des RX peut nous indiquer un éventuel mésomorphisme du complexe [L₁₆^{phen1}PdCl₂] avant sa décomposition.

➤ Diffraction des rayons X :

Au vue des résultats obtenus avec les deux techniques précédentes, seul le complexe $[\text{L}_{16}^{\text{phen1}}\text{PdCl}_2]$ fut étudié par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes furent enregistrés (avec un incrément de 20°C) pendant trente minutes, de 30 à 190°C en montée et en descente en température. La **Figure 76** représente le diffractogramme de ce complexe enregistré à 70°C en montée, donc avant sa décomposition.

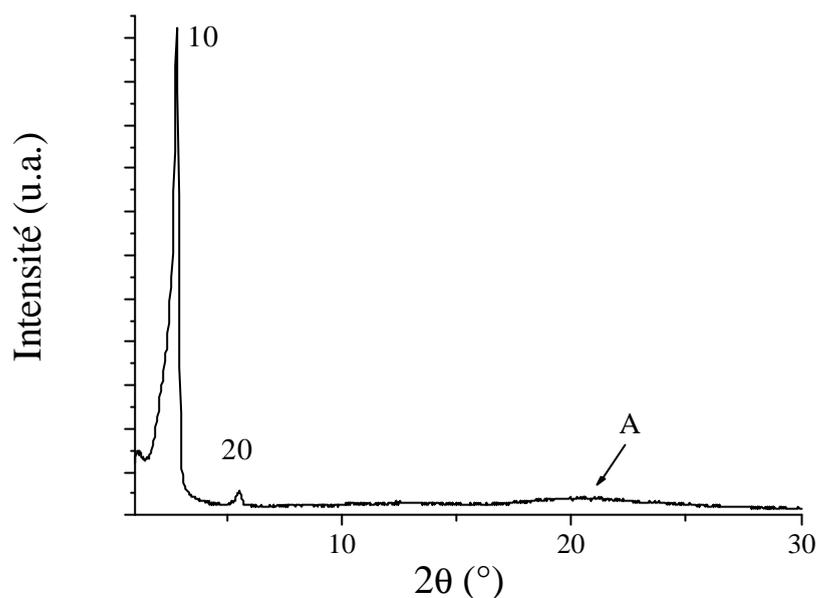
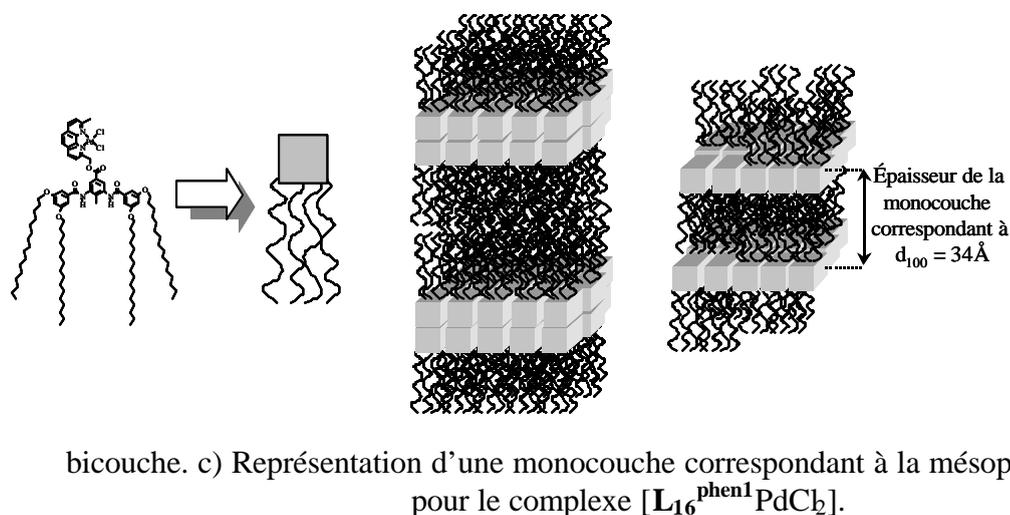


Figure 76 : Diffractogramme RX enregistré à 70°C pour le composé $[\text{L}_{16}^{\text{phen1}}\text{PdCl}_2]$

Aux grands angles, nous pouvons relever une bande très diffuse (notée A) dont l'espacement réciproque est de $4,3\text{\AA}$. Cette bande nous indique que les chaînes alkyloxy sont complètement désordonnées. Nous pouvons également voir, aux faibles angles, deux pics fins (10) et (20) dans un rapport $1 : 1/2$ caractéristiques d'un arrangement smectique A (S_A) de la matière. Les espacements réciproques de ces deux pics sont de 34\AA pour (10) et $16,5\text{\AA}$ pour (20). L'épaisseur des couches nous est donnée par d_{10} , et elle correspond à $34,0 \pm 0,2\text{\AA}$. Dans le cas de ce complexe dissymétrique de Pd^{II} , il existe deux modes d'organisation en couche pour aboutir à cette phase smectique A. Si nous considérons que la partie aromatique, contenant le centre métallique, est assimilable à un cube, sur une face duquel est greffé quatre chaînes paraffiniques orientées dans le même sens (**Figure 77-a**), nous pouvons alors avoir une organisation en bicouche (**Figure 77-b**) ou en monocouche (**Figure 77-c**). Dans le premier cas, l'épaisseur des couches correspond au double de la longueur moléculaire, alors que dans le cas de la monocouche, l'épaisseur correspond à la longueur de la molécule. Or,

dans le cas de notre complexe $[\text{L}_{16}^{\text{phenI}}\text{PdCl}_2]$, cette valeur de 34 Å correspond à la longueur du complexe, ce qui correspond donc à une monocouche (**Figure 77-c**).



La mésophase observée dans le cas du complexe contraste très fortement avec celle du ligand. En effet, suite à la complexation du Pd^{II} , nous passons d'une structure en colonnes à une structure en couches. Ainsi, il semblerait que dans ce type d'arrangement, la liaison hydrogène ne soit pas la force motrice permettant d'organiser les molécules.

IV. 2. Complexes de Cu^{I}

Après avoir élaboré des complexes de Pd^{II} comprenant un métal pour un ligand, nous avons synthétisé une série de complexes de Cu^{I} comprenant un métal pour deux ligands. Contrairement aux complexes précédents, qui sont plan-carrés et neutres, dans le cas des complexes de Cu^{I} , la géométrie autour du métal sera tétraédrique et les complexes comporteront un contre-ion. Ces éléments nous permettent de générer une anisotropie radicalement différente, et ainsi d'obtenir d'autres mésophases que celle observée pour le complexe de Pd^{II} , voire même d'éviter une décomposition thermique du complexe. Mais voyons tout d'abord la synthèse de ces complexes de Cu^{I} .

IV. 2. 1. Synthèse

Les complexes de Cu^{I} furent synthétisés, à partir des ligands comportant des chaînes alkyloxy en C_1 , C_8 , C_{12} et C_{16} , et du $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)$ comme précurseur de Cu^{I} . Le **Schéma 11** représente cette étape de complexation.

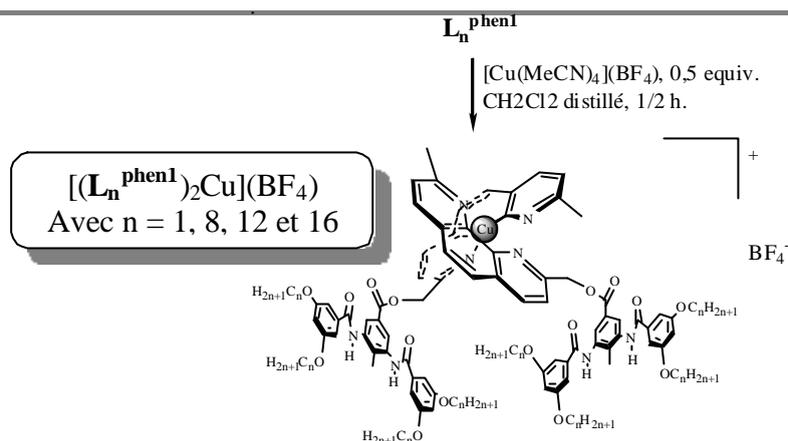


Schéma 11 : Etape de synthèse des complexes $[(L_n^{\text{phen1}})_2\text{Cu}](\text{BF}_4)$.

La complexation du Cu^I par les ligands est instantanée, et se traduit par une coloration rouge de la solution immédiatement après l'ajout de cuivre. Après évaporation du solvant, la recristallisation des complexes s'effectue à l'aide d'un mélange CH₂Cl₂/MeCN. Les résultats en spectrométrie de masse et les analyses élémentaires sont en accord avec les valeurs théoriques attendues. Le **Tableau 19** présente quelques données analytiques des quatre complexes.

Complexes	Rendt (%)	FT-IR ^(a) (cm ⁻¹) Bande	Point de fusion (°C)	FAB ^(b) [M-BF ₄] ⁺	Analyse élémentaire calculée (trouvée)
$[(L_1^{\text{phen1}})_2\text{Cu}](\text{BF}_4)$	81	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$: 3230 $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$: 1658 \ddot{a}_{NH} : 1513	207	1463,2	C : 61,92 (61,7) H : 4,68 (4,35) N : 7,22 (6,99).
$[(L_8^{\text{phen1}})_2\text{Cu}](\text{BF}_4)$	85	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$: 3280 $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$: 1651 \ddot{a}_{NH} : 1512	181	2249,2	C : 69,89 (69,51) H : 7,93 (7,60) N : 4,79 (4,40).
$[(L_{12}^{\text{phen1}})_2\text{Cu}](\text{BF}_4)$	68	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$: 3288 $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$: 1652 \ddot{a}_{NH} : 1513	179	2697,2	C : 72,42 (72,19) H : 8,97 (8,68) N : 4,02 (3,83).
$[(L_{16}^{\text{phen1}})_2\text{Cu}](\text{BF}_4)$	65	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$: 3285 $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$: 1652 \ddot{a}_{NH} : 1510	180	3146,3	C : 74,25 (73,89) H : 9,72 (9,35) N : 3,46 (3,00).

a) Echantillon préparé à partir d'une solution isotrope (CH₂Cl₂) évaporée entre deux plaques de KBr, spectre enregistré à 20°C. b) Matrice *m*-NBA, Ar⁺, 9 keV.

Tableau 19 : Données analytiques des complexes $[(L_n^{\text{phen1}})_2\text{Cu}](\text{BF}_4)$.

La spectroscopie de RMN du proton, par comparaison avec les spectres des ligands, nous indique bien une complexation du Cu^I. Si nous considérons par exemple le ligand **L**₁₂^{phen1}, après la complexation du Cu^I par ce dernier, nous pouvons noter un certain nombre de changement concernant les déplacements chimiques. Tout d'abord, le proton de l'aromatique central (H_c), alors que dans le ligand **L**₁₂^{phen1} il se trouvait dans un multiplet situé à 8,15 ppm, il est assez fortement blindé à 7,38 ppm. Il en est de même pour le singulet correspondant au méthyle en position 9 sur la phénanthroline, qui voit son déplacement chimique diminuer de 2,89 ppm (pour le ligand) à 2,66 ppm. D'autre part, le signal correspondant aux deux protons du CH₂ en position 2 sur la phénanthroline apparaît à 4,74 ppm dans le spectre du complexe sous forme d'un système AB (J_{AB} est de l'ordre de 10 Hz, et $\Delta\delta$ de 24 Hz). Ces protons, dans le spectre du ligand, nous donnaient un singulet à 5,75 ppm. Par contre, les protons des fonctions amides sont déblindés à 8,54 ppm (au lieu de 8,23 ppm dans le cas du ligand) et donnent toujours lieu à un signal relativement large. Les protons de la phénanthroline donnent, quant à eux, quatre doublets à 7,77 ; 7,79 ; 8,37 et 8,48 ppm ($J = 8,4$ Hz) intégrant chacun pour deux protons, et un multiplet à 7,92 ppm intégrant pour quatre protons. Dans le cas du ligand, ces protons donnaient lieu à un doublet à 7,49 ppm ($J = 8$ Hz) et deux multiplets à 7,69 et 8,14 ppm. La **Figure 78** représente, à titre de comparaison, la partie aromatique des spectres du ligand **L**₁₂^{phen1} et du complexe [(**L**₁₂^{phen1})₂Cu](BF₄).

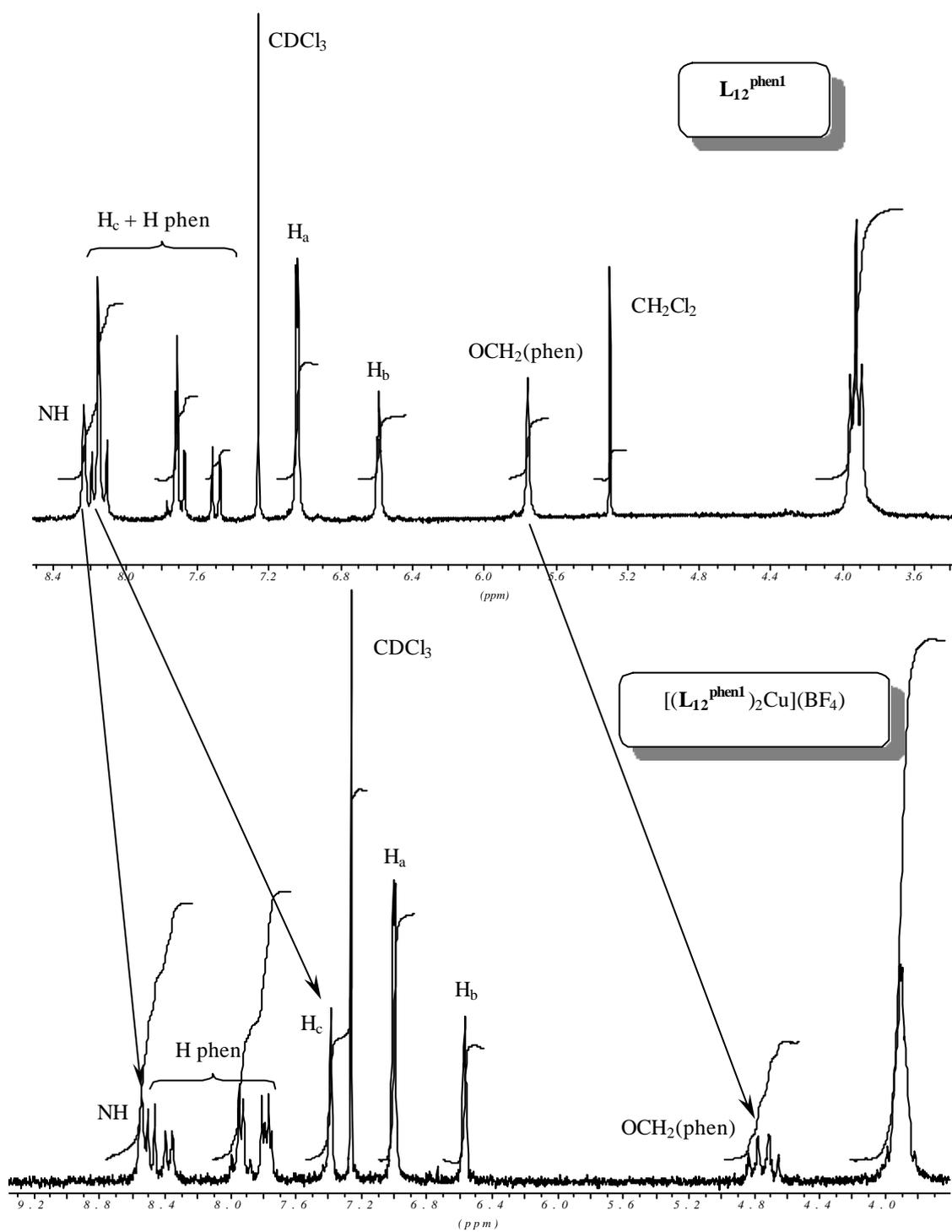


Figure 78 : Partie aromatique des spectres ^1H RMN de $\text{L}_{12}^{\text{phen1}}$ et $[(\text{L}_{12}^{\text{phen1}})_2\text{Cu}](\text{BF}_4)$ enregistrés à 200 MHz, 298K, dans CDCl_3 .

IV. 2. 2. Etudes du mésomorphisme

➤ Observation au microscope en lumière polarisée :

Les observations au microscope en lumière polarisée ont révélé, pour le complexe $[(L_8^{\text{phen1}})_2Cu](BF_4)$, une absence de biréfringence lors du refroidissement de l'échantillon après le passage à l'isotrope (qui a lieu à 181°C). En ce qui concerne les deux autres complexes, ces derniers ne présentent pas de textures caractéristiques. Ces complexes semblent tout même cristallin liquide, et la **Figure 79** rassemble les températures de transition observées pour les complexes $[(L_{12}^{\text{phen1}})_2Cu](BF_4)$ et $[(L_{16}^{\text{phen1}})_2Cu](BF_4)$.

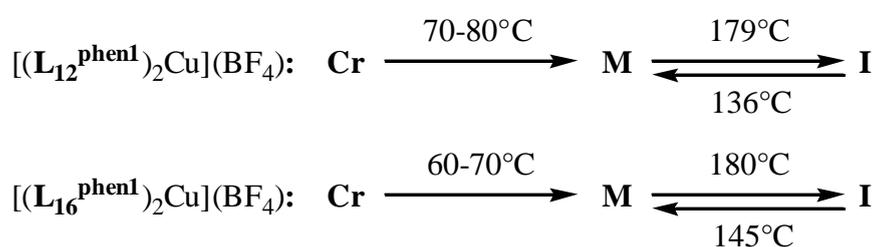


Figure 79 : Températures de transition des complexes $[(L_{12}^{\text{phen1}})_2Cu](BF_4)$ et $[(L_{16}^{\text{phen1}})_2Cu](BF_4)$.

➤ Enthalpimétrie différentielle :

Les thermogrammes du complexe $[(L_8^{\text{phen1}})_2Cu](BF_4)$ ont révélé la présence d'un seul pic endothermique et un seul pic exothermique, probablement attribués aux transitions $Cr \rightarrow I$ et $I \rightarrow Cr$. Toutefois, dès le deuxième cycle en température, une nette décomposition des complexes est observée. D'une part, ce phénomène se traduit par un abaissement de la température de transition et de la variation d'enthalpie. D'autre part, la qualité des thermogrammes se dégrade au fur et à mesure des cycles en température. Le **Tableau 20** rassemble les températures et les ΔH de transition du complexe $[(L_8^{\text{phen1}})_2Cu](BF_4)$ pour les deux premiers cycles en température.

Complexe [(L ₈ ^{phen1}) ₂ Cu](BF ₄)	Transitions.	Température (°C).	ÄH (kJ mol ⁻¹)
Premier cycle en température.	Cr I	170,2	56,7
	I Cr	100	-10,6
Deuxième cycle en température.	Cr I	161	28
	I Cr	96	-9,8

Cr : phase cristalline, I : phase isotrope. Vitesse de balayage : 10°C/min.

Tableau 20 : Températures et ÄH de transition du complexe [(L₈^{phen1})₂Cu](BF₄).

Les thermogrammes enregistrés lors de la première montée en température montrent, pour les deux complexes [(L₁₂^{phen1})₂Cu](BF₄) et [(L₁₆^{phen1})₂Cu](BF₄), deux pics endothermiques. Ces derniers se situent respectivement à 74,7°C (ÄH = 67,25 kJ mol⁻¹) et 179°C (ÄH = 52,32 kJ mol⁻¹) pour [(L₁₂^{phen1})₂Cu](BF₄), et à 62,5°C (ÄH = 145,35 kJ mol⁻¹) et 170°C (ÄH = 30,86 kJ mol⁻¹) pour [(L₁₆^{phen1})₂Cu](BF₄). Ces pics correspondent aux transitions Cr M et M I. La transition Cr M n'est plus observée lors des cycles en température suivants. Il est tout de même à noter que la température et la variation d'enthalpie de la transition M I diminuent au fur et à mesure des cycles, indiquant une décomposition partielle des complexes. Elle passe en effet de 179 à 172°C pour [(L₁₂^{phen1})₂Cu](BF₄) et de 170 à 164°C pour [(L₁₆^{phen1})₂Cu](BF₄). Les variations d'enthalpie diminuent quant à elles de 52,32 kJ mol⁻¹ à 34,35 kJ mol⁻¹ pour [(L₁₂^{phen1})₂Cu](BF₄), et de 30,86 kJ mol⁻¹ à 24,5 kJ mol⁻¹ pour [(L₁₆^{phen1})₂Cu](BF₄). Lors des refroidissements, nous observons pour les deux complexes un seul pic exothermique. Il correspond à la transition I M. Comme pour le pic endothermique correspondant à la transition M I, nous constatons une diminution de la température et de la variation d'enthalpie au fur et à mesure des cycles. Dans le cas du complexe [(L₁₂^{phen1})₂Cu](BF₄) la température varie de 137°C lors de la première descente à 135°C lors de la troisième descente. Les variations d'enthalpie varient quant à elles de -33 à -29 kJ mol⁻¹. Pour ce qui est du complexe [(L₁₆^{phen1})₂Cu](BF₄), ce pic varie de 145,5°C (ÄH = -24,5 kJ mol⁻¹) à 132,5°C (ÄH = -22 kJ mol⁻¹). Ces variations de température et d'enthalpie, observées au fur et à mesure des cycles de DSC, suggèrent (comme dans le cas des ligands L_n^{phen2}) une décomposition partielle des complexes de Cu^I. Le **Tableau 21** rassemble les températures et les ÄH de transition des deux complexes. La **Figure 80** représente, à titre d'exemple, des

thermogrammes du complexe $[(L_{12}^{\text{phen1}})_2Cu](BF_4)$. Seuls les premier et troisièmes cycles en température sont représentés, mettant en évidence l'évolution des pics.

Complexes.	Transitions.	Température (°C).	ΔH (kJ mol ⁻¹)
$[(L_{12}^{\text{phen1}})_2Cu](BF_4)$	<i>Cr M</i>	74,7 ^{a)}	67,25 ^{a)}
	<i>M I</i>	179 ^{a)} à 172 ^{b)}	52,32 ^{a)} à 34,35 ^{b)}
	<i>I M</i>	137 ^{a)} à 135 ^{b)}	-33 ^{a)} à -29 ^{b)}
$[(L_{16}^{\text{phen1}})_2Cu](BF_4)$	<i>Cr M</i>	62,5 ^{a)}	145,35 ^{a)}
	<i>M I</i>	170 ^{a)} à 164 ^{b)}	30,86 ^{a)} à 24,5 ^{b)}
	<i>I M</i>	145,5 ^{a)} à 132,5 ^{b)}	-24,5 ^{a)} à -22 ^{b)}

Cr : phase cristalline, *M* : phase mésomorphe, *I* : phase isotrope. a) Valeurs obtenues lors du premier et cycle en température. b) Valeurs obtenues lors du troisième et cycle en température. Vitesses de balayage : 10°C/min.

Tableau 21 : Températures et ΔH de transition des complexes $[(L_{12}^{\text{phen1}})_2Cu](BF_4)$ et $[(L_{16}^{\text{phen1}})_2Cu](BF_4)$.

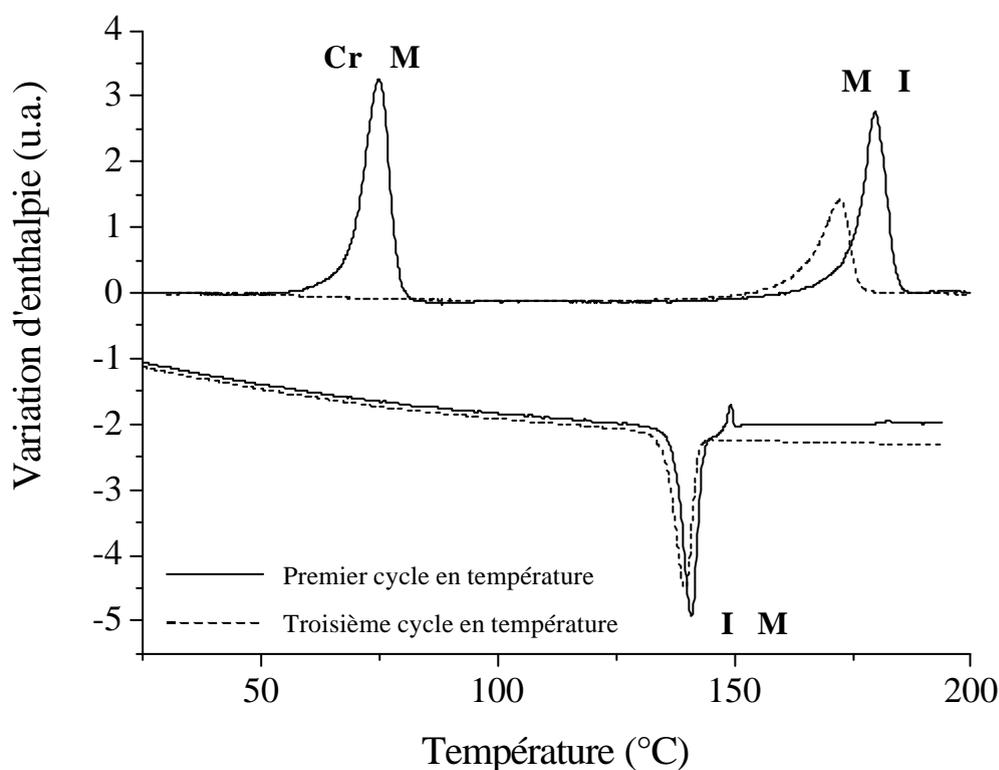


Figure 80 : Thermogrammes enregistrés à 10°C/min, du premier et du troisième cycle en température, du complexe $[(L_{12}^{\text{phen1}})_2Cu](BF_4)$.

➤ Infrarouge en température variable :

Des spectres infrarouges en température variable furent enregistrés de 33 à 180°C pour le complexe $[(\mathbf{L}_{12}^{\text{phen1}})_2\text{Cu}](\text{BF}_4)$. Nous constatons tout d'abord que la bande de vibration de déformation de NH ($\tilde{\nu}_{\text{NH}}$) évolue très peu en fonction de la température. En effet, elle est de 1508 cm^{-1} entre 33 et 130°C. Puis, à partir de 140°C, elle diminue légèrement pour atteindre la valeur de 1504 cm^{-1} . Par contre, la vibration d'élongation du carbonyle de la fonction amide ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) augmente progressivement dès 40°C. Sa valeur passe de 1648 cm^{-1} (à 33°C) à 1670 cm^{-1} (à 180°C). Enfin, pour ce qui est de la vibration d'élongation de NH ($\tilde{\nu}_{\text{NH}}$), cette dernière reste relativement constante, et se situe en moyenne entre 3280 et 3310 cm^{-1} . Il est tout de même à noter qu'un épaulement est présent, vers 3445 cm^{-1} , de 33 à 70°C. Les intensités de ces trois bandes diminuent avec l'augmentation de température. Dans le cas de la vibration d'élongation de NH ($\tilde{\nu}_{\text{NH}}$), l'intensité de cette dernière diminue progressivement. Contrairement à la bande $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$, les intensités des bandes $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ et $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ diminuent après 140°C, pour à nouveau être stables en intensité à 160, 170 et 180°C. Nous pouvons donc considérer que la température de 150°C est la température charnière où le système commence à passer à l'état isotrope. Or nous avons pu observer en enthalpimétrie différentielle que la température de transition mésomorphe/isotrope avait lieu vers 170°C. Cet écart de température est très certainement dû à une forte inertie du système lorsqu'il passe d'une phase à une autre. Il est également important de signaler que, contrairement aux ligands, les bandes $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ et $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ du complexe sont des bandes simples. Ceci nous indique donc la présence d'un seul type de liaison hydrogène dans le complexe de Cu^I. La **Figure 81** représente les spectres infrarouges en cascade, enregistrés de 33 à 180°C, de la zone correspondant aux bandes $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ et $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$.

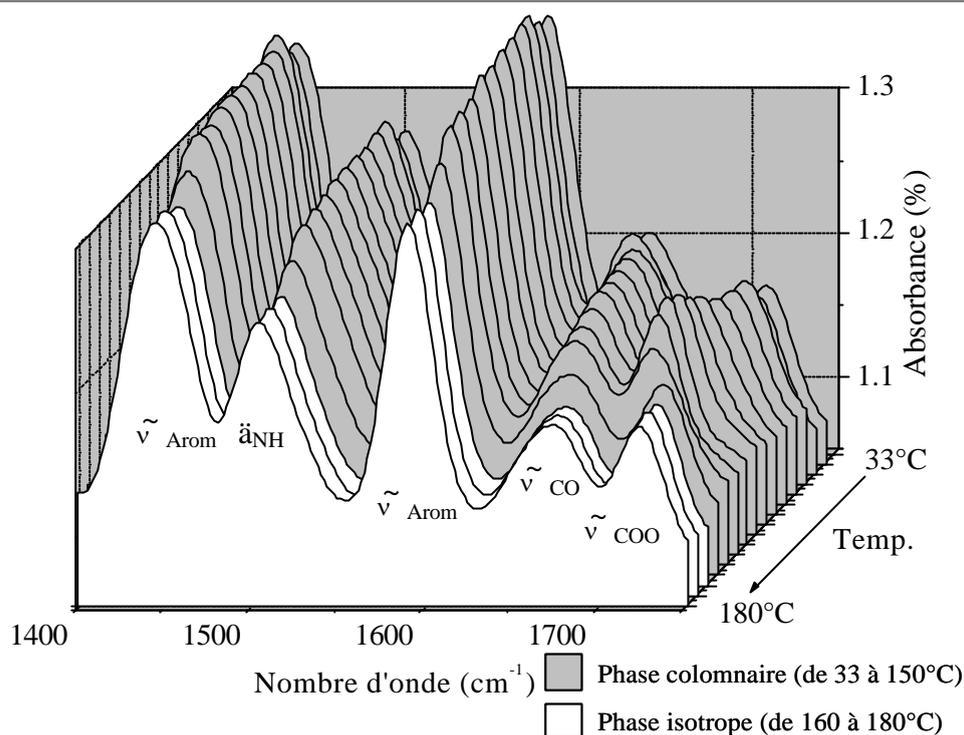


Figure 81 : Spectres IR en température variable du complexe $[(L_{12}^{\text{phen1}})_2\text{Cu}](\text{BF}_4)$. Zone des spectres correspondant aux bandes $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ et δ_{NH} .

➤ Diffraction des rayons X :

A l'issue des résultats obtenus précédemment, seuls les complexes $[(L_{12}^{\text{phen1}})_2\text{Cu}](\text{BF}_4)$ et $[(L_{16}^{\text{phen1}})_2\text{Cu}](\text{BF}_4)$ ont fait l'objet d'une étude de diffraction des rayons X. La **Figure 82** représente le diffractogramme du complexe $[(L_{12}^{\text{phen1}})_2\text{Cu}](\text{BF}_4)$ enregistré à 150°C. Il comporte quatre raies de diffraction aux faibles angles, à savoir (20), (11), (1-1) et (40), et deux bandes diffuses notées A et C aux grands angles. Dans le cas du complexe $[(L_{16}^{\text{phen1}})_2\text{Cu}](\text{BF}_4)$, le diffractogramme (enregistré à 170°C) est sensiblement identique à celui du complexe comportant des chaînes paraffiniques en C_{12} . Nous y retrouvons les raies de diffraction (20), (11), (1-1) et (40) auxquelles s'ajoute une raie indexée (22). Nous retrouvons également les deux bandes diffuses A et C aux grands angles.

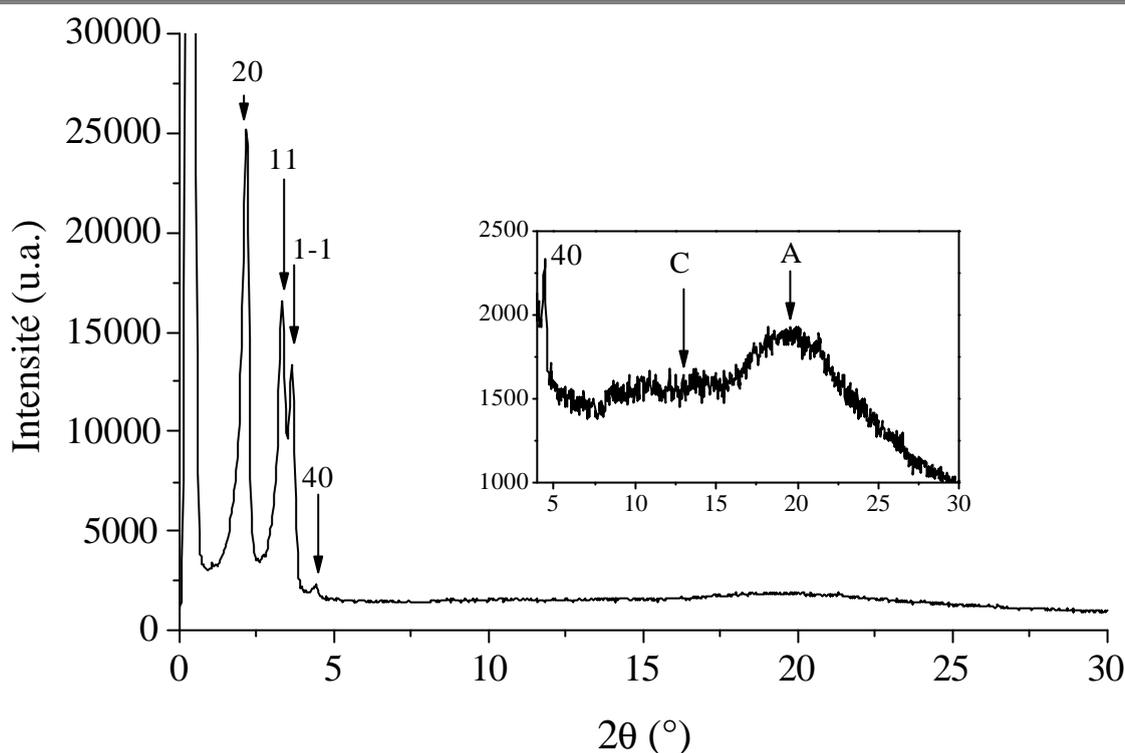


Figure 82 : Diffractogramme RX du complexe $[(L_{12}^{\text{phen1}})_2\text{Cu}](\text{BF}_4)$ enregistré à 150°C

Toujours à l'aide de l'équation de Bragg :

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (\text{avec } \lambda = 1,54 \text{ \AA}),$$

Nous pouvons déterminer les distances (d) entre les plans réciproques. Le **Tableau 22** rassemble tous les espacements réciproques mesurés pour les complexes $[(L_{12}^{\text{phen1}})_2\text{Cu}](\text{BF}_4)$ et $[(L_{16}^{\text{phen1}})_2\text{Cu}](\text{BF}_4)$.

Complexes	d_{20} (Å)	d_{11} (Å)	d_{1-1} (Å)	d_{40} (Å)	d_{22} (Å)	d_C (Å)	d_A (Å)
$[(L_{12}^{\text{phen1}})_2\text{Cu}](\text{BF}_4)$	41,0	26,7	24,4	20,1	/	7,7	4,5
$[(L_{16}^{\text{phen1}})_2\text{Cu}](\text{BF}_4)$	42,1	32	28,5	21,2	15,75	7,7	4,6

Tableau 22 : Espacements réciproques relevés pour les deux complexes de cuivre.

De par leur nombre et leur position, ces raies de diffraction sont caractéristiques d'une mésophase colonnaire de symétrie oblique (D_{ob}). La **Figure 83** représente schématiquement une vue du dessus d'une phase colonnaire de symétrie oblique dont le groupe de symétrie est pl . Nous pouvons y voir trois espacements réciproques d_{20} , d_{11} et d_{1-1} d'un tel réseau. Dans ce cas, contrairement à la phase colonnaire de symétrie hexagonale, la projection des colonnes n'est pas discoïde mais ellipsoïde. Le réseau oblique en deux dimensions est alors caractérisé

par les paramètres a , b et l'angle aigu \tilde{a} . Nous pouvons également observer, dans certains cas, les harmoniques de ces raies.

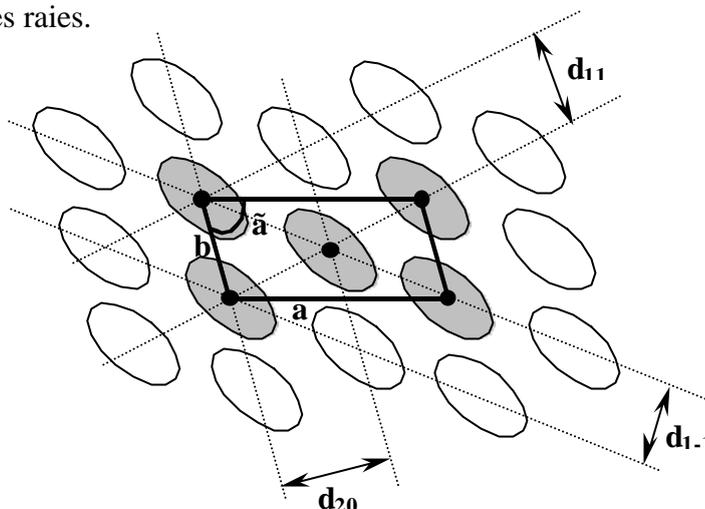


Figure 83 : Maille élémentaire, et espacements entre les plans réciproques d'une phase colonnaire de symétrie oblique ($p1$).

Toujours à l'aide des relations précédemment décrites, nous pouvons déduire les paramètres a , b et \tilde{a} du réseau plan de symétrie oblique, la section S des colonnes, la section S' de la partie aromatique des colonnes, le volume moléculaire V_{ar} de la partie aromatique d'un complexe, ainsi que le volume moléculaire V_{mol}^T d'un complexe. L'ensemble des paramètres des deux complexes est rassemblé dans le **Tableau 23**.

Complexes	a (Å)	b (Å)	\tilde{a} (°)	S (Å ²)	S' (Å ²) ^{b)}	V_{ar} (Å ³)	V_{mol}^T (Å ³) ^{a)}
$[(L_{12}^{phen1})_2Cu](BF_4)$	83	27,1	81	1110	507	2314	5070
$[(L_{16}^{phen1})_2Cu](BF_4)$	85,5	32,7	80	1375	533	2314	5970

- a) Valeurs de volumes moléculaires calculés à 150°C pour $[(L_{12}^{phen1})_2Cu](BF_4)$ et 170°C pour $[(L_{16}^{phen1})_2Cu](BF_4)$.
b) Section de la partie aromatique des colonnes, calculée à partir de $S' = S \cdot (V_{ar}/V_{mol}^T)$

Tableau 23 : Valeurs caractéristiques de la mésophase D_{ob} des complexes

$[(L_{12}^{phen1})_2Cu](BF_4)$ et $[(L_{16}^{phen1})_2Cu](BF_4)$.

Si nous considérons qu'un plateau contient deux complexes, alors la distance périodique interplateaux h est de :

$$h = (2 \cdot V_{mol}^T) / S = 9,2 \text{ Å pour } [(L_{12}^{phen1})_2Cu](BF_4) \\ = 8,7 \text{ Å pour } [(L_{16}^{phen1})_2Cu](BF_4)$$

Cette distance est compatible avec la taille d'un complexe de $[(phen)_2Cu]^+$ qui est de l'ordre de 9 à 10 Å. Dans le cas où les plateaux ne sont pas inclinés dans la colonne, alors la distance périodique interplateaux h correspond à l'épaisseur h_p d'un plateau.

Le probable mode d'organisation de deux complexes est représenté sur la **Figure 84**. Ainsi, les deux sous-unités $[(\text{phen})_2\text{Cu}](\text{BF}_4)$ se situent au centre de la colonne. D'après les modèles CPK, les diamètres de l'ellipse où s'inscrit la partie aromatique de deux complexes sont de 23 et 29 Å

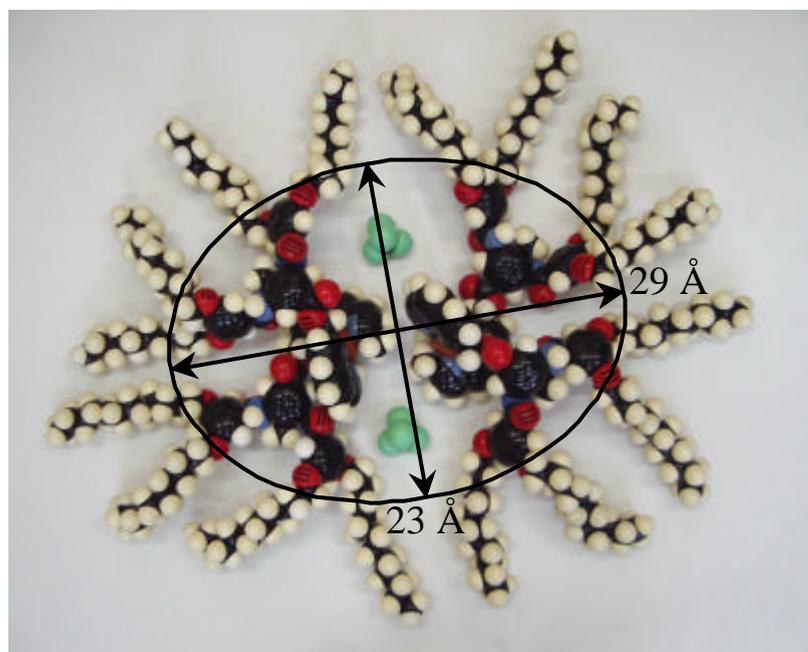


Figure 84 : Mode d'organisation probable de deux complexes $[(\text{L}_{12}^{\text{phen1}})_2\text{Cu}](\text{BF}_4)$ au sein d'un plateau.
D'après ces mesures, la surface de l'ellipse où s'inscrit la partie aromatique des deux complexes est de l'ordre de 525 \AA^2 . Cette valeur correspond (à moins de 5% près) aux surfaces S' trouvées pour les deux complexes. Ainsi, le mode probable d'organisation des plateaux est représenté sur la **Figure 85**.

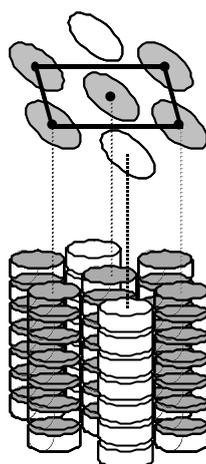


Figure 85 : Représentation schématique de l'empilement des plateaux ainsi que la projection des colonnes dans la phase D_{ob} .

Il est donc fort probable que les plateaux, contenant deux complexes, ne sont pas inclinés dans les colonnes. Or, comme ces derniers sont de forme elliptique, la projection des colonnes dans un plan nous donne le réseau de symétrie oblique.

V. Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous nous sommes tout d'abord attaché à décrire la synthèse de quatre séries de ligands (L_n^{phen1} , L_n^{phen2} , L_n^{terpy} et L_{16}^{pyox}) comportant à la fois une plateforme permettant d'obtenir des matériaux mésomorphes ainsi qu'un site de coordination. Les études de mésomorphisme qui ont suivi se sont révélées particulièrement intéressantes dans le cas de certains ligands. Nous avons en effet constaté que :

- Les ligands L_n^{phen1} sont mésomorphes pour $n = 12$ et 16 , la phase observée étant colonnaire de symétrie hexagonale (D_h).
- Le ligand L_{16}^{pyox} est mésomorphe. La phase observée est tout d'abord colonnaire de symétrie rectangle (D_r). Puis, à des températures plus élevées colonnaire de symétrie hexagonale (D_h).
- Les ligands L_n^{phen2} se décomposent partiellement bien avant leur passage à l'état isotrope, rendant de ce fait toute interprétation de mésomorphisme impossible.
- Les ligands L_n^{terpy} ne présentent aucun caractère mésomorphe.

Mais le point le plus intéressant est l'évolution du mésomorphisme des ligands L_n^{phen1} après la complexation de métaux de transition. En effet, selon la stœchiométrie du complexe, la nature de la mésophase est radicalement différente :

- Dans le cas d'un rapport métal/ligand égal à 1/1, que nous obtenons dans le complexe $[L_{16}^{\text{phen1}}PdCl_2]$, la mésophase obtenue est smectique A (S_A).
- Dans le cas d'un rapport métal/ligand égal à 1/2, que nous obtenons dans les complexes $[(L_n^{\text{phen1}})_2Cu](BF_4)$ avec $n = 12$ et 16 , la mésophase obtenue est colonnaire de symétrie oblique (D_{ob}).

Suite aux résultats, très prometteurs, que nous avons obtenus au cours de ce travail, les objectifs à court terme sur le sujet sont au nombre de deux :

Il convient tout d'abord, dans le cadre de notre collaboration avec l'équipe du Prof. C. Moberg, de complexer le Pd^{II} et de Cu^I par le ligand L_{16}^{pyox} afin d'obtenir les complexes analogues à ceux contenant la phénanthroline, et à terme d'en étudier les propriétés mésomorphes.

Le deuxième objectif serait de modifier les ligands L_n^{phen2} et L_n^{terpy} afin d'obtenir des espèces mésomorphes. Ce travail, actuellement en cours au laboratoire, est mené par le Dr L. Douce. Nous avons pu constater, en augmentant le nombre de chaînes paraffiniques, que les ligands contenant par exemple la terpyridine devenaient mésomorphes (**Figure 86**).

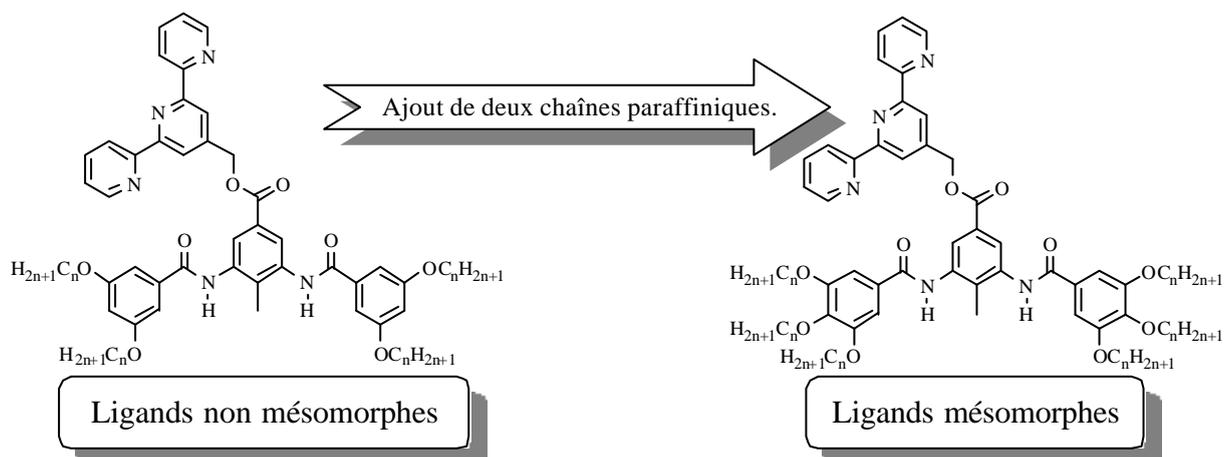


Figure 86 : Evolution du mésomorphisme en fonction du nombre de chaînes paraffiniques.

Enfin, il est intéressant de noter que les composés (ligands et complexes) décrits dans ce chapitre possèdent des propriétés gélifiantes. En effet, dans certaines conditions de cristallisation (CH_2Cl_2 / Hexane par exemple), nous obtenons des gels. Les études concernant le mode d'organisation des molécules et leurs éventuelles propriétés mésomorphes seront prochainement entreprises au laboratoire.

Experimental section

I. Reagents and physical measurements

I. 1. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

The nuclear magnetic resonance spectra were recorded on a Bruker AC 200 instrument at 200.1 MHz for ^1H and ^{13}C . Chemical shifts are reported in parts per million (ppm) relative to residual protiated solvent.

I. 2. Infrared spectroscopy

FT-IR spectra were recorded at room temperature on an IFS 25 Bruker. Samples were prepared by evaporation of compound (CH_2Cl_2 solution) between KBr plates or by dispersion of sample in anhydrous KBr pellets.

I. 3. Fast Atomic Bombardment

Fast atomic bombardment (FAB, positive mode) spectra were recorded on a ZAB-HF-VB apparatus in *m*-nitrobenzylalcohol (*m*-NBA). Argon atoms were used for the bombardment (9 keV).

I. 4. Reagents

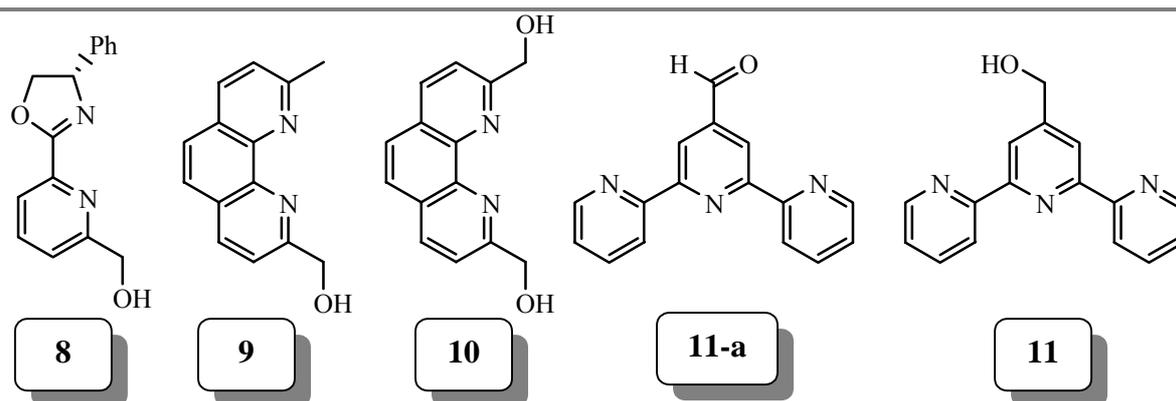
Compound **8** was prepared by C. Moberg and Coll (University of Stockholm, Sweden). Compounds **9**¹, **10**², **11-a**³ and **11**⁴ were prepared and purified according to literature procedures. All reactions were carried out under dry argon using Schlenk-tube and vacuum-line techniques. Solvents were dried over suitable reagents and were freshly distilled under argon before use (tetrahydrofurane was distilled over sodium- benzophenone and dichloromethane over P_2O_5). Solvents used for spectroscopic studies were spectral grade and were fractionally distilled before use.

¹ Newkome G. R., Theriot K. J., Gupta V. K., Fronczek F. R., Baker G. R., *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 1766.

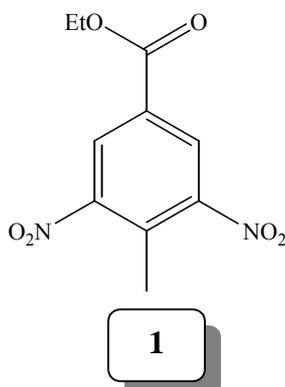
² Cohen Y., Shaul M., *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 9358.

³ Odobel F., Sauvage J. P., Harriman A., *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 8113. Collin J. P., Harriman A., Heitz V., Odobel F., Sauvage J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 5679.

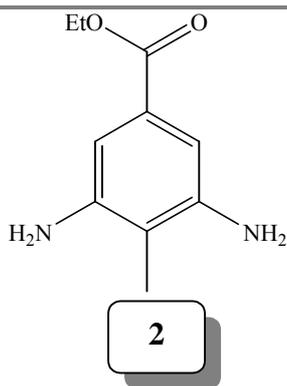
⁴ Padilla-Tosta M. E., Lloris J., M., Máñez R. M., Benito A., Soto J., Pardo T., Miranda M. A., Marcos M. D., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 741.



II. Synthesis

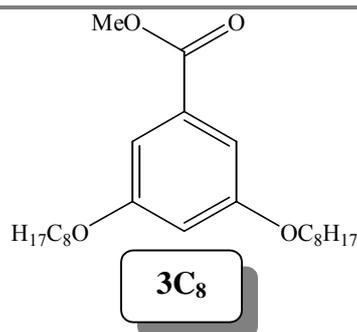


Ethyl-4-methyl-3,5-dinitrobenzoate (1). To a stirred solution of 3,5-dinitro-*p*-toluic acid (4 g, 17.68 mmol) in dry ethanol (20 ml) was added a few drops of H₂SO₄, and the mixture was refluxed during 37 h. After cooling down to room temperature the expected ethyl ester precipitate and was filtered. Purification was performed by filtration on silica gel with CH₂Cl₂ (200 ml) and afforded 4 g of **1** (89%). ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 1.43 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 2.63 (s, 3H, CH₃), 4.46 (q, ³J = 6.9 Hz, 2H, OCH₂), 8.59 (s, 2H, H arom.). ¹³C NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 14.13, 15.13 (CH₃), 62.61 (CH₂), 127.77, 130.56, 131.33, 151.51 (C arom), 162.47 (C=O). FAB⁺ *m/z* (nature of the peak, relative intensity) 255.2 ([M+H]⁺, 100), 209.2 ([M-OEt], 20). FT-IR (KBr cell, cm⁻¹), 3074 (s), 2990 (s), 2945 (m), 2907 (m), 1721 (s), 1625 (m), 1538 (s), 1475 (m), 1343 (s), 1281 (s), 1167 (m), 1024 (m), 924 (w), 905 (w), 867 (w), 779 (w), 740 (s), 674 (w). Anal. Calc. For C₁₀H₁₀N₂O₆: C, 47.25; H, 3.97; N, 11.02. Found: C, 46.95; H, 3.63; N, 10.87.

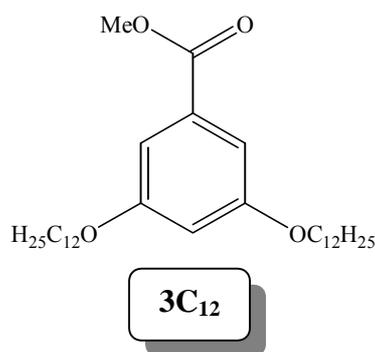


Ethyl-4-methyl-3,5-diaminobenzoate (2). To a solution of **1** (3.85 g, 15.14 mmol) in CH₂Cl₂/EtOH (50/50) was added 0.6 g of Pd/C, and the mixture was stirred with a dihydrogen inlet. After complete consumption of the starting material (determined by TLC), the excess of Pd/C was filtered out and the solvent evaporated to afford 2.9 g of **2** (99%). ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.35 (t, ³J = 7 Hz, 3H, CH₃), 1.99 (s, 3H, CH₃), 3.4 (br, 4H, NH₂), 4.3 (q, ³J = 7 Hz, 2H, OCH₂), 6.87 (s, 2H, H arom.). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 10.5, 14.25 (CH₃), 60.56 (CH₂), 107.36, 111.93, 128.76, 145.11 (C arom), 166.98 (C=O). FAB⁺ *m/z* (nature of the peak, relative intensity) 195.3 ([M+H]⁺, 100). FT-IR (KBr cell, cm⁻¹) 3368 (vs), 2980 (w), 1698 (s), 1626 (s), 1584 (s), 1431 (m), 1369 (m), 1343 (m), 1243 (s), 1204 (m), 1023 (m), 863 (w), 771 (m). Anal. Calc. For C₁₀H₁₄N₂O₂: C, 61.84; H, 7.27; N, 14.42. Found: C, 61.59; H, 6.94; N, 14.13.

General procedure for the preparation of the Methyl 3,5-dialkyloxybenzoate (3Cn). To a stirred solution of methyl-3,5-dihydroxybenzoate in CH₃CN was added the corresponding 1-bromoalkane (2.5 equiv) and K₂CO₃ (5 equiv). The mixture was heated overnight at 100 °C. The solvent was evaporated and water was added. The aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂. The organic extracts were combined, dried over MgSO₄, filtered, evaporated to dryness and the residue was purified by flash chromatography on silica gel using CH₂Cl₂ with a gradient of hexane as the mobile phase.

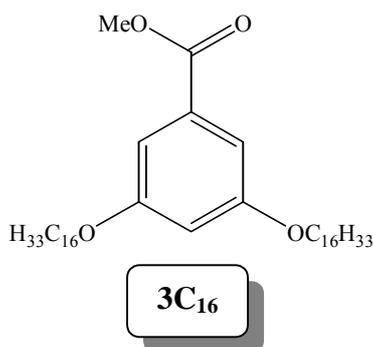


Methyl 3,5-dioctyloxybenzoate (3C₈). The compound was prepared from 0.778 g (4.62 mmol) of methyl-3,5-dihydroxybenzoate, 2.234 g (11.55 mmol) of 1-bromooctane, 3.2 g of K₂CO₃ and 50 ml of CH₃CN. Purification was performed by flash chromatography on silica gel with a gradient of hexane/CH₂Cl₂ (100/0 to 20/80) as eluant and afforded 1.647 g of **3C₈** (90%). ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.88 (t, ³J = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 1.29 (br, 20H, (CH₂)₅), 1.77 (m, 4H, CH₂), 3.89 (s, 3H, OCH₃), 3.96 (t, ³J = 6.7 Hz, 4H, OCH₂), 6.63 (t, ³J = 2.4 Hz, 1H, H arom.), 7.15 (d, ³J = 2.4 Hz, 2H, H arom.). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 14.08, 22.65, 26.01, 29.18, 29.22, 29.33, 31.80, 52.13, 68.29 (OC₈ + OCH₃), 106.55, 107.60, 131.80, 160.15 (C arom), 166.97 (C=O). FAB⁺ *m/z* (nature of the peak, relative intensity) 394.4 ([M+H]⁺, 100), 333.2 ([M-COOMe], 30). FT-IR (KBr cell, cm⁻¹) 2927 (vs), 2856 (s), 1726 (s), 1596 (s), 1447 (m), 1385 (w), 1350 (m), 1326 (m), 1299 (m), 1233 (m), 1168 (s), 1104 (w), 1055 (m), 844 (w), 767 (m), 677 (w). Anal.Calc. for C₂₄H₄₀O₄: C, 73.43; H, 10.27. Found: C, 73.32; H, 10.12.

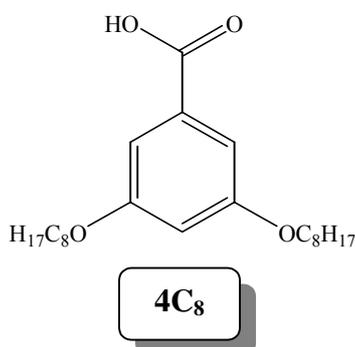


Methyl 3,5-didodecyloxybenzoate (3C₁₂). The compound was prepared from 3 g (17.84 mmol) of methyl-3,5-dihydroxybenzoate, 11 g (44.13 mmol) of 1-bromododecane, 6 g of K₂CO₃ and 50 ml of CH₃CN. Purification was performed by flash chromatography on silica gel with a gradient of hexane/CH₂Cl₂ (50/50 to 20/80) as eluant and afforded 8.54 g of **3C₁₂** (95%). ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.88 (t, ³J = 5.9 Hz, 6H, CH₃), 1.27 (br, 36H, (CH₂)₉), 1.78 (t, ³J = 7 Hz, 4H, CH₂), 3.9 (s, 3H, OCH₃), 3.97 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, OCH₂), 6.64 (t, ⁴J = 2.4 Hz, 1H, H arom.), 7.16 (d, ⁴J = 2.4 Hz, 2H, H arom.). ¹³C NMR (CDCl₃) d 14.11, 22.69, 26.01,

29.18, 29.36, 29.57, 29.60, 29.63, 29.66, 31.92, 52.13, 68.29 (OC12 + OCH₃), 106.56, 107.61, 131.79, 160.15 (C arom), 166.96 (C=O). FAB⁺ *m/z* (nature of the peak, relative intensity) 505.2 ([M+H]⁺, 100), 445.3 ([M-COOMe], 25). FT-IR (KBr cell, cm⁻¹) 2919 (s), 2850 (m), 1722 (m), 1603 (m), 1443 (m), 1391 (w), 1325 (m), 1238 (m), 1164 (s), 1054 (m), 858 (w), 761 (w), 719 (w). Anal.Calc. for C₃₂H₅₆O₄: C, 76.14; H, 11.18. Found: C, 75.83; H, 10.75.



Methyl 3,5-dihexadecyloxybenzoate (3C₁₆). The compound was prepared from 1 g (5.94 mmol) of methyl-3,5-dihydroxybenzoate, 4.54 g (14.86 mmol) of 1-bromohexadecane, 4.2 g of K₂CO₃ and 50 ml of CH₃CN. Purification was performed by flash chromatography on silica gel with a gradient of hexane/CH₂Cl₂ (50/50 to 20/80) as eluant and afforded 3.65 g of **3C₁₆** (100%). ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.87 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 1.25 (br, 52H, (CH₂)₁₃), 1.77 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 4H, CH₂), 3.89 (s, 3H, OCH₃), 3.96 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 4H, OCH₂), 6.63 (t, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1H, H arom.), 7.15 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 2H, H arom.). ¹³C NMR (CDCl₃) δ. FAB⁺ *m/z* (nature of the peak, relative intensity) 617.2 ([M+H]⁺, 100), 557.2 ([M-COOMe], 15). Anal Calc for C₄₀H₇₂O₄: C, 77.87; H, 11.76. Found: C, 77.75; H, 11.62.

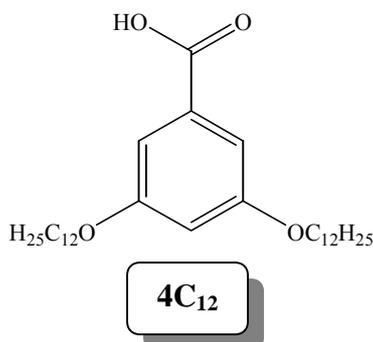


3,5-dioctyloxybenzoic acid (4C₈). To a stirred solution of **3C₈** (1.55 g, 3.95 mmol) in ethanol (50 ml) was added 0.45 g of KOH (8 mmol) and the mixture was refluxed during 4 h. After evaporation of the solvent, the residue was solubilised in water (100 ml). The solution was stirred and dilute HCl was added drop wise until a white precipitate was formed to afford after

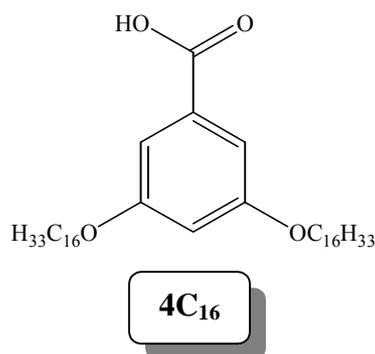
filtration 1.472 g of **4C₈** (98%). ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.88 (m, 6H, CH₃), 1.3 (br, 20H, (CH₂)₅), 1.78 (m, 4H, CH₂), 3.97 (t, ³J = 6.7 Hz, 4H, OCH₂), 6.68 (s, 1H, H arom.), 7.22 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 2H, H arom.). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 14.07, 22.68, 26.03, 29.20, 29.27, 29.38, 31.83 (OC₈), 107.41, 108.11, 131.00, 160.18 (C arom.), 172.36 (C=O). FAB⁺ *m/z* (nature of the peak, relative intensity) 379.2 ([M+H]⁺, 100). FT-IR (KBr cell, cm⁻¹) 2923 (vs), 2854 (s), 2640 (w), 1693 (s), 1598 (s), 1467 (m), 1447 (m), 1420 (m), 1385 (w), 1346 (m), 1301 (s), 1270 (w), 1171 (s), 1062 (w), 841 (w), 768 (w), 724 (w), 673 (w). Anal. Calc. For C₂₃H₃₈O₄.H₂O: C, 69.66, H, 10.17. Found: C, 69.40; H, 10.02.

General procedure for the preparation of the 3,5-dialkyloxybenzoic acid **4C₁₂** and **4C₁₆**.

To a stirred solution of **3C_n** in ethanol was added KOH (2 equiv) and the mixture was refluxed during 2 h. Corresponding potassium salt was precipitate in ethanol solution at low temperature (-20 °C), filtered and dried. To a stirred suspension in water of this salt was added drop wise dilute HCl and the mixture was stirred during 2 h to afford after filtration the carboxylic acid **4C_n**.

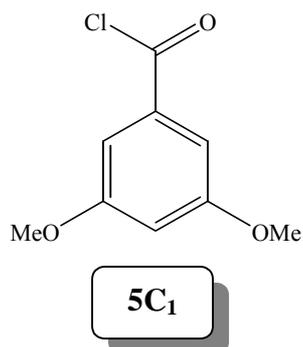


3,5-didodecyloxybenzoic acid (4C₁₂). The compound was prepared from 3.25 g (6.44 mmol) of **3C₁₂**, 0.838 g (14.16 mmol) of KOH and 50 ml of ethanol to give 2.966 g of **4C₁₂** (94%). ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.88 (t, ³J = 6.1 Hz, 6H, CH₃), 1.26 (br, 36H, (CH₂)₉), 1.78 (t, ³J = 7 Hz, 4H, CH₂), 3.98 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, OCH₂), 6.68 (t, ⁴J = 2.1 Hz, 1H, H arom.), 7.22 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 2H, H arom.). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 14.13, 22.72, 26.04, 29.21, 29.39, 29.63, 29.68, 29.71, 31.95, 68.35 (OC₁₂), 107.45, 108.15, 131.06, 160.21 (C arom.), 172.25 (C=O). FAB⁺ *m/z* (nature of the peak, relative intensity) 491.4 ([M+H]⁺, 100). FT-IR (KBr cell, cm⁻¹) 2917 (vs), 2850 (s), 1692 (m), 1612 (m), 1467 (m), 1445 (m), 1423 (m), 1396 (w), 1319 (m), 1271 (w), 1168 (m), 1060 (w), 939 (w), 857 (w), 760 (w), 737 (w). Anal. Calc. For C₃₁H₅₄O₄.H₂O: C, 73.18; H, 11.09. Found: C, 72.85; H, 10.77.

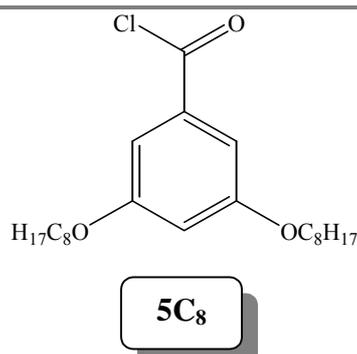


3,5-dihexadecyloxybenzoic acid (4C₁₆). The compound was prepared from 3 g (4.86 mmol) of 3C₁₆, 0.79 g (14 mmol) of KOH and 50 ml of ethanol to give 2.712 g of 4C₁₆ (92%). ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.88 (t, ³J = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 1.26 (br, 52H, (CH₂)₁₃), 1.78 (m, 4H, CH₂), 3.98 (t, ³J = 6.7 Hz, 4H, OCH₂), 6.69 (s, 1H, H arom.), 7.22 (d, ⁴J = 2.4 Hz, 2H, H arom.). ¹³C (CDCl₃) δ. FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 603.3 ([M+H]⁺, 100). FT-IR (KBr cell, cm⁻¹) 2916 (vs), 2849 (s), 1693 (m), 1601 (m), 1468 (m), 1424 (w), 1347 (w), 1305 (m), 1273 (w), 1172 (m), 1066 (w), 840 (w), 766 (w). Anal Calc for C₃₉H₇₀O₄.H₂O: C, 75.43; H, 11.69. Found: C, 75.28; H, 11.43.

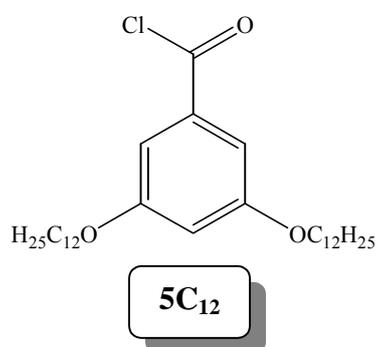
General procedure for the preparation of the 3,5-dialkyloxybenzoic chloride (5C_n). A stirred suspension of 4C_n in thionyl chloride was refluxed until complete solubilisation, the excess of SOCl₂ was evaporated and the resulting solid dried under vacuum to obtain the compound 5C_n which was used without further purification.



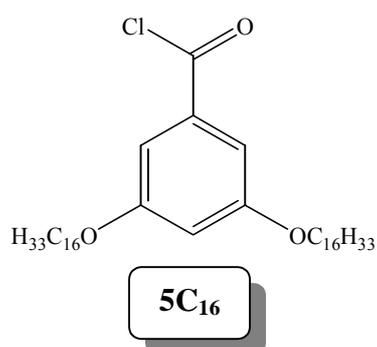
3,5-dimethoxybenzoic chloride (5C₁). The compound was prepared from 2.09 g (11.50 mmol) of 3,5-dimethoxybenzoic acid and 15 ml of thionyl chloride to give 2.205 g of 5C₁ (96 %). ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) δ 3.84 (s, 6H, 2 OCH₃), 6.74 (t, ⁴J = 2.4 Hz, 1H, H arom.), 7.24 (d, ⁴J = 2.4 Hz, 2H, H arom.).



3,5-dioctyloxybenzoic chloride (5C₈). The compound was prepared from 0.501 g (1.32 mmol) of **4C₈** and 6 ml of thionyl chloride to give 0.525 g of **5C₈** (100 %).

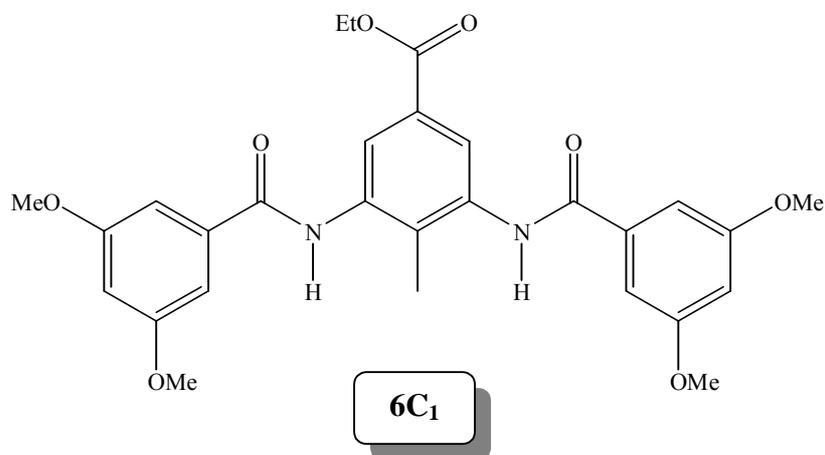


3,5-didodecyloxybenzoic chloride (5C₁₂). The compound was prepared from 0.381 g (0.776 mmol) of **4C₁₂** and 5 ml of thionyl chloride to give 0.39 g of **5C₁₂** (98 %).



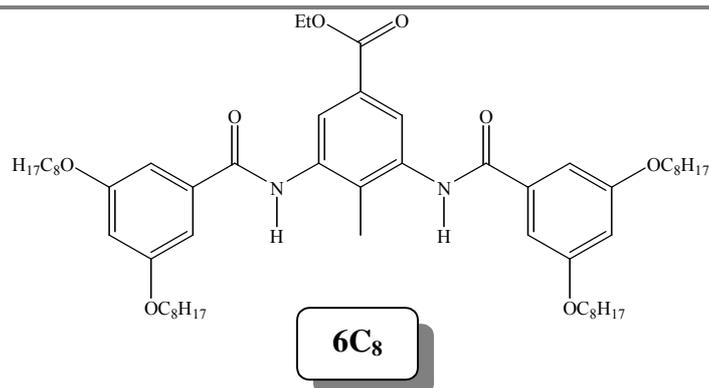
3,5-dihexadecyloxybenzoic chloride (5C₁₆). The compound was prepared from 1g (1.658 mmol) of **4C₁₆** and 10 ml of thionyl chloride to give 1.03 g of **5C₁₆** (100 %). ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) δ 0.87 (m, 6H, CH₃ alkyl chains), 1.25 (br, 52H, (CH₂)₁₃ alkyl chains), 1.78 (m, 4H, 2 CH₂ alkyl chains), 3.97 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, 2 OCH₂ alkyl chains), 6.73 (t, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H, H arom.), 7.21 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 2H, H arom.). ¹³C NMR (CDCl₃, 200 MHz) δ 14.12, 22.70, 25.99, 29.10, 29.39, 29.57, 29.62, 29.68, 29.72, 31.95, 53.41, 68.57 (alkyl chains), 108.68, 109.46, 134.80, 160.37 (C arom.), 168.29 (acid chloride). FT-IR (KBr cell,

cm⁻¹) 2916 (vs), 2849 (s), 1764 (m), 1592 (m), 1463 (m), 1390 (w), 1314 (m), 1176 (m), 1136 (w), 1073 (w), 945 (w), 760 (w). Anal Calc for C₃₉H₆₉O₃Cl: C, 75.38; H, 11.19. Found: C, 74.98; H, 10.88. FAB⁺ *m/z* (nature of the peak, relative intensity) 586.2 ([M-Cl], 100).

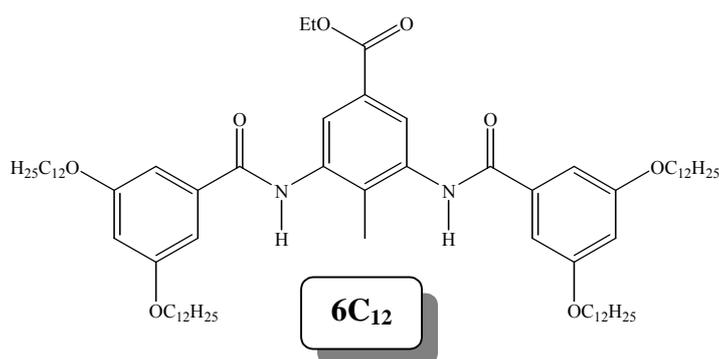


Ethyl 3,5-bis(3,5-dimethoxybenzoylamino)-4-methyl benzoate (6C₁). to a stirred solution of **5C₁** (2.205 g, 11 mmol, 2.5 equiv) in dry acetone (50 ml) were added **2** (0.854 g, 4.4 mmol, 1 equiv) and Na₂CO₃ (2.33 g, 22 mmol, 5 equiv), the mixture was refluxed during 4h30. The Na₂CO₃ excess was filtered out hot and diamide was precipitate in acetone solution at low temperature (-20 °C). Purification was performed by crystallisation from hot ethanol/CHCl₃ solution to afford 1.72 g of 6C1 (75 %). ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) δ 1.33 (t, ³*J* = 7.2 Hz, 3H, CH₃ Ester), 2.19 (s, 3H, CH₃), 3.85 (s, 12H, 4 OCH₃), 4.33 (q, ³*J* = 7.2 Hz, 2H, OCH₂ Ester), 6.64 (t, ⁴*J* = 2.1 Hz, 2H, H arom.), 7.05 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 4H, H arom.), 8.00 (s, 2H, NH), 8.09 (s, 2H, H arom.). ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃) 1.41, 13.94, 14.69, 30.09, 56.05, 61.61 (OEt + Me +OMe), 104.58, 105.60, 124.07, 129.58, 132.22, 136.73, 161.52 (C arom.), 166.00, 166.30 (C=O). FAB⁺ *m/z* (nature of the peak, relative intensity) 523.2 ([M+H]⁺, 100), 477.2 ([M-OEt], 20). Anal Calc for C₂₈H₃₀O₈N₂: C, 64.36; H, 5.79; N, 5.36. Found: C, 64.13; H, 5.55; N, 5.21.

General procedure for the preparation of Ethyl 3,5-bis(3,5-dialkyloxybenzoylamino)-4-methyl benzoate (6C_n). to a stirred solution of **5C_n** (2.5 equiv) in dry acetone were added **2** (1 equiv) and Na₂CO₃ (5 equiv), the mixture was refluxed during 4 h. The Na₂CO₃ excess was filtered out hot and diamide was precipitate in acetone solution at low temperature (-20 °C). Purification was performed by crystallisation from hot ethanol.

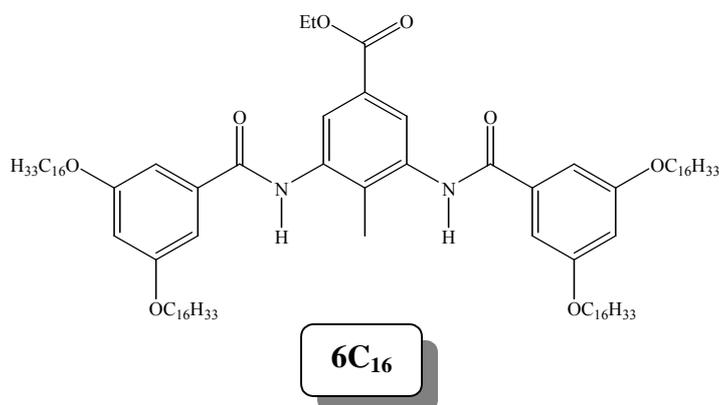


Ethyl 3,5-bis(3,5-dioctyloxybenzoylamino)-4-methyl benzoate (6C₈). The compound was prepared from 0.734 g (1.85 mmol) of **5C₈**, 0.144 g (0.74 mmol) of **2**, 0.4 g (3.7 mmol) of Na₂CO₃ and 50 ml of dry acetone to give 0.5 g of **6C₈** (74%). ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.88 (t, ³J = 6.7 Hz, 12H, CH₃), 1.28 (br, 43H, (CH₂)₅ and CH₃), 1.78 (m, 8H, CH₂), 2.18 (s, 3H, CH₃), 3.98 (t, ³J = 6.4 Hz, 8H, OCH₂), 4.32 (q, ³J = 7.2 Hz, 2H, OCH₂), 6.63 (t, ⁴J = 2.1 Hz, 2H, H arom.), 7.02 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 4H, H arom.), 8.00 (s, 2H, H arom.), 8.07 (br, 2H, NH). ¹³C NMR (CDCl₃) 13.65, 14.09, 14.25, 22.66, 26.03, 29.21, 29.24, 29.36, 31.82, 61.15, 68.40 (OC₈ + OEt + Me), 105.15, 105.63, 123.92, 128.77, 132.74, 136.05, 136.33, 160.55 (C arom.), 165.67, 166.19 (C=O). FAB⁺ *m/z* (nature of the peak, relative intensity) 915.2 ([M+H]⁺, 100), 869.3 ([M-OEt], <5). FT-IR (KBr cell, cm⁻¹) 3435 (shoulder), 3271 (m), 2926 (s), 2856 (m), 1720 (m), 1644 (m), 1592 (s), 1514 (s), 1462 (m), 1385 (w), 1349 (m), 1326 (m), 1273 (w), 1221 (w), 1163 (s), 1053 (m), 841 (w), 806 (w), 763 (w), 682 (w). Anal. Calc. For C₅₆H₈₆N₂O₈: C, 73.49; H, 9.47; N, 3.06. Found: C, 73.38; H, 9.32; N, 3.00.

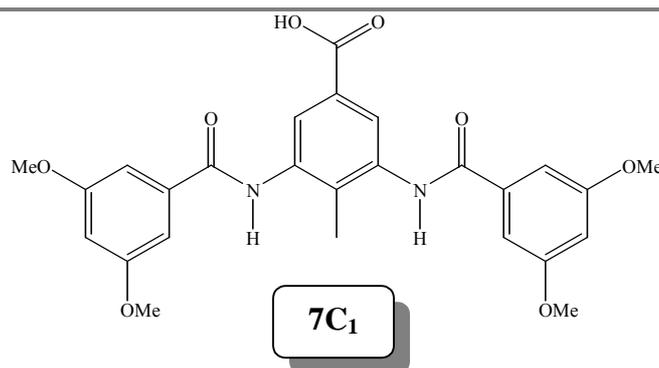


Ethyl 3,5-bis(3,5-didodecyloxybenzoylamino)-4-methyl benzoate (6C₁₂). The compound was prepared from 1.78 g (3.5 mmol) of **5C₁₂**, 0.272 g (1.4 mmol) of **2**, 0.742 g (7 mmol) of Na₂CO₃ and 50 ml of dry acetone to give 1.16 g of **6C₁₂** (72%). ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 12H, CH₃), 1.26 (br, 75H, (CH₂)₉ and CH₃), 1.77 (t, ³J = 6.7 Hz, 8H, CH₂), 2.21 (s, 3H, CH₃), 3.97 (t, ³J = 6.4 Hz, 8H, OCH₂), 4.3 (q, ³J = 7 Hz, 2H, OCH₂), 6.62 (t, ⁴J = 2.1 Hz,

2H, H arom.), 7.03 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 4H, H arom.), 8.01 (s, 2H, H arom.), 8.1 (br, 2H, NH). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 13.64, 14.11, 14.20, 22.69, 26.04, 29.22, 29.36, 29.42, 29.65, 29.68, 31.92, 61.11, 68.37 ($\text{OC}_{12} + \text{OEt} + \text{Me}$), 105.18, 105.65, 124.05, 128.56, 133.10, 135.99, 136.30, 160.50 (C arom.), 165.66, 166.25 (C=O). FAB $^+$ m/z (nature of the peak, relative intensity) 1139.2 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 1093.2 ($[\text{M}-\text{OEt}]$, 20). FT-IR (KBr cell, cm^{-1}) 3436 (shoulder), 3272 (m), 2924 (s), 2854 (m), 1720 (m), 1644 (m), 1594 (s), 1515 (m), 1463 (m), 1327 (m), 1272 (w), 1222 (w), 1162 (s), 1056 (m), 859 (w), 763 (w). Anal. Calc. for $\text{C}_{72}\text{H}_{118}\text{N}_2\text{O}_8$: C, 75.88; H, 10.44; N, 2.46. Found: C, 75.73; H, 9.32; N, 2.30.

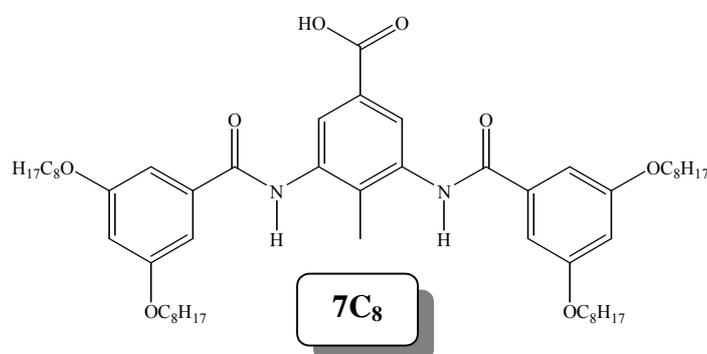


Ethyl 3,5-bis(3,5-dihexadecyloxybenzoylamino)-4-methyl benzoate (6C₁₆). The compound was prepared from 1.03 g (1.66 mmol) of **5C₁₆**, 0.13 g (0.66 mmol) of **2**, 0.35 g (3.32 mmol) of Na_2CO_3 and 50 ml of dry acetone to give 0.705 g of **6C₁₆** (78%). ^1H NMR (CDCl_3) δ 0.87 (t, $^3J = 6.2$ Hz, 12H, CH_3), 1.25 (br, 107H, $(\text{CH}_2)_{13}$ and CH_3), 1.78 (m, 8H, CH_2), 2.21 (s, 3H, CH_3), 3.98 (t, $^3J = 6.2$ Hz, 8H, OCH_2), 4.33 (q, $^3J = 7$ Hz, 2H, OCH_2), 6.63 (t, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, H arom.), 7.01 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 4H, H arom.), 7.9 (s, 2H, H arom.), 8.11 (br, 2H, NH). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 13.62, 14.11, 14.17, 22.69, 26.06, 29.24, 29.38, 29.47, 29.68, 29.72, 31.94, 61.06, 68.34 ($\text{OC}_{16} + \text{OEt} + \text{Me}$), 105.26, 105.70, 124.19, 128.39, 133.45, 135.95, 136.29, 160.47 (C arom.), 165.63, 166.32 (C=O). FAB $^+$ m/z (nature of the peak, relative intensity) 1364.2 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 1317.2 ($[\text{M}-\text{OEt}]$, 30). FT-IR (KBr cell, cm^{-1}) 3293 (m, br), 2922 (vs), 2852 (s), 1718 (m), 1643 (s), 1593 (s), 1515 (m), 1462 (m), 1385 (w), 1345 (w), 1326 (w), 1263 (w), 1222 (w), 1161 (m), 1056 (w), 763 (w). Anal. Calc. for $\text{C}_{88}\text{H}_{150}\text{N}_2\text{O}_8$: C, 77.48; H, 11.08; N, 2.05. Found: C, 77.42; H, 10.98; N, 1.99.



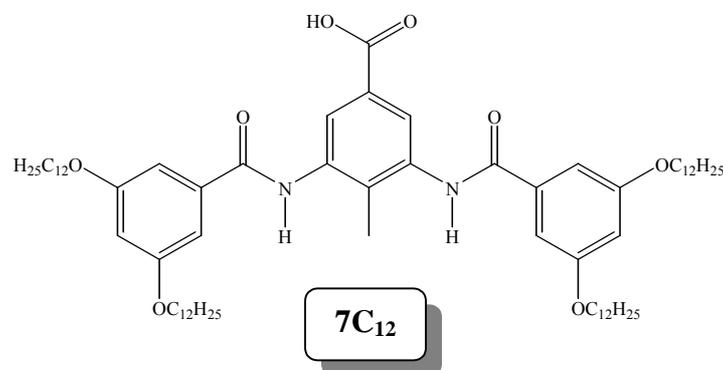
3,5-bis(3,5-dimethoxybenzoylamino)-4-methyl benzoic acid (7C₁). To a stirred solution of **6C₁** (0.65 g, 1.244 mmol, 1 eq) in THF (75 ml), NaOH (2.5 g, 62.2 mmol, 50 eq) in H₂O (75 ml) was added and the mixture was refluxed overnight. After evaporation of the THF, CHCl₃ was added to the mixture. Dilute HCl (26 ml, 50 eq) was drop wise added and the mixture was stirred during 2h. After evaporation of CHCl₃ **7C₁** precipitate in the aqueous phase and was isolated by filtration to afford 0.49 g of **7C₁** (80 %). FAB⁺ *m/z* (nature of the peak, relative intensity) 495.3 ([M+H]⁺, 100), 449.2 ([M-COOH], 15). Anal. Calc. for C₂₆H₂₆O₈N₂: C, 63.15; H, 5.3; N, 5.66. Found: C, 62.85; H, 5.02; N, 5.47.

General procedure for the preparation of 3,5-bis(3,5-dialkyloxybenzoylamino)-4-methyl benzoic acid (7C_n). To a stirred solution of **6C_n** in THF, NaOH (50 equiv) in H₂O was added and the mixture was refluxed. After complete consumption of the starting material (determined by TLC) the THF was removed and CHCl₃ was added to the aqueous phase. The mixture was stirred and dilute HCl (50 equiv) was added drop wise. After 2 h stirring, the aqueous phase was extracted with CHCl₃ and the organic phase dried over MgSO₄ before evaporation to dryness. The purification was performed by crystallisation from hot CH₂Cl₂.

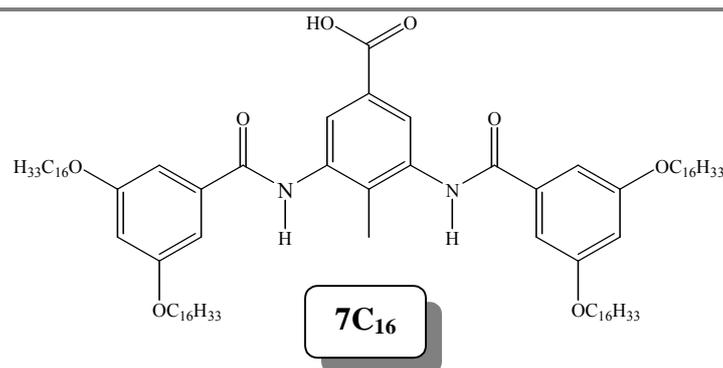


3,5-bis(3,5-dioctyloxybenzoylamino)-4-methyl benzoic acid (7C₈). The compound was prepared from 0.676 g (0.74 mmol) of **6C₈**, 1.5 g (37 mmol) of NaOH and THF/H₂O (50/50)

to give 0.502 g of **7C₈** (76%). ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.84 (m, 12H, CH₃), 1.22 (br, 40H, (CH₂)₅), 1.59 (m, 8H, CH₂), 2.2 (s, 3H, CH₃), 3.77 (br, 8H, OCH₂), 6.41 (s, 2H, H arom.), 6.85 (s, 4H, H arom.), 7.6 (s, 2H, H arom.), 8.86 (br, 2H, NH). ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃) δ. ¹³C NMR (CDCl₃) 1.02, 13.89, 14.10, 22.67, 25.97, 29.02, 29.22, 29.28, 29.47, 31.87, 68.10 (OC₈ + OEt + Me), 105.98, 126.33, 127.55, 135.28, 136.56, 160.08 (C arom.), 167.19, 171.63 (C=O). FAB⁺ *m/z* (nature of the peak, relative intensity) 887.2 ([M+H]⁺, 100), 841.2 ([M-COOH], 10). FT-IR (KBr cell, cm⁻¹) 3241 (m), 2923 (s), 2853 (s), 1701 (m), 1644 (s), 1602 (s), 1512 (m), 1456 (m), 1441 (m), 1389 (w), 1351 (w), 1325 (m), 1271 (w), 1164 (s), 1056 (m), 856 (w), 838 (w), 772 (w), 760 (w), 722 (w), 680 (w). Anal. Calc. for C₅₄H₈₂N₂O₈: C, 73.10; H, 9.32; N, 3.16. Found: C, 72.90; H, 9.04; N, 2.93.

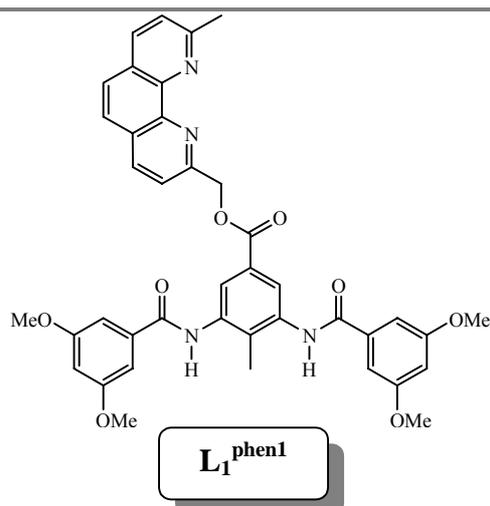


3,5-bis(3,5-didodecyloxybenzoylamino)-4-methyl benzoic acid (7C₁₂). The compound was prepared from 1.72 g (1.51 mmol) of **6C₁₂**, 3.02 g (75.5 mmol) of NaOH and THF/H₂O (50/50) to give 1.55 g of **7C₁₂** (92%). ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.87 (m, 12H, CH₃), 1.25 (br, 72H, (CH₂)₉), 1.7 (br, 8H, CH₂), 2.24 (s, 3H, CH₃), 3.87 (br, 8H, OCH₂), 6.57 (s, 2H, H arom.), 6.96 (s, 4H, H arom.). ¹³C NMR (CDCl₃) δ. FAB⁺ *m/z* (nature of the peak, relative intensity) 1111.2 ([M+H]⁺, 80), 1065.2 ([M-COOH], 20). FT-IR (KBr cell, cm⁻¹) 3401 (m), 3273 (m), 2924 (vs), 2853 (s), 1704 (m), 1646 (m), 1595 (s), 1514 (m), 1455 (m), 1388 (w), 1349 (w), 1324 (m), 1260 (w), 1163 (m), 1125 (w), 1056 (w), 857 (w), 840 (w), 759 (w), 721 (w), 680 (w). Anal. Calc. for C₇₀H₁₁₄N₂O₈: C, 75.63; H, 10.34; N, 2.52. Found: C, 75.43; H, 10.04; N, 2.34.

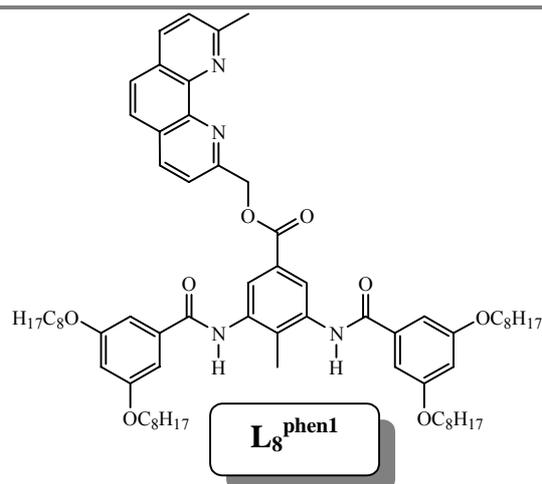


3,5-bis(3,5-dihexadecyloxybenzoylamino)-4-methyl benzoic acid (7C₁₆). The compound was prepared from 1.228 g (0.9 mmol) of **6C₁₆**, 1.8 g (45 mmol) of NaOH and THF/H₂O (50/50) to give 0.975 g of **7C₁₆** (81%). ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.87 (m, 12H, CH₃), 1.24 (br, 104H, (CH₂)₁₃), 1.7 (br, 8H, CH₂), 2.24 (s, 3H, CH₃), 3.87 (br, 8H, OCH₂), 6.57 (s, 2H, H arom.), 6.96 (s, 4H, H arom.), 7.96 (br, 2H, H arom.), 8.12 (br, 2H, NH). FAB⁺ *m/z* (nature of the peak, relative intensity) 1111.2 ([M+H]⁺, 80), 1065.2 ([M-COOH], 20). Anal. Calc. for C₈₆H₁₄₆N₂O₈: C, 77.31; H, 11.01; N, 2.10. Found: C,; H,; N,.

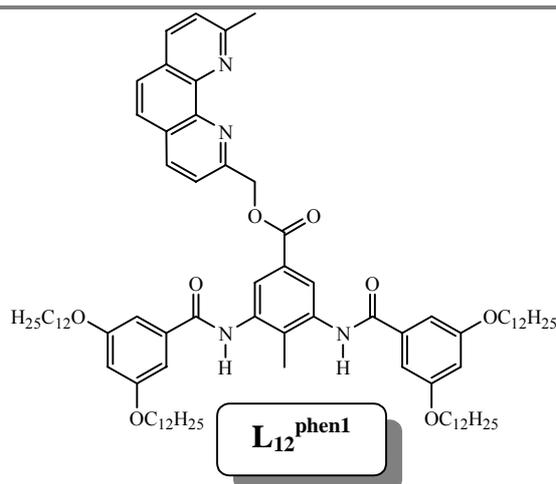
General procedure for the preparation of the ligand L^{phen1}_n. A Schlenck flask equipped with a septum and an argon inlet was charged with the acid **7C_n**, distilled CH₂Cl₂ (distilled CH₂Cl₂/THF for **7C₁**), DMAP (1 equiv) and the mixture was stirred until complete solubilisation of the acid. Finally EDC (2 equiv) and 2-(hydroxymethyl)-9-methyl-1,10-phenantroline (1 equiv) were added to the solution, which was stirred overnight. After evaporation of the solvent the purification of the ligand was performed by flash chromatography on silica gel with CH₂Cl₂/methanol (100/0 to 99/1) as eluant and followed by crystallisation from CH₂Cl₂/CH₃CN.



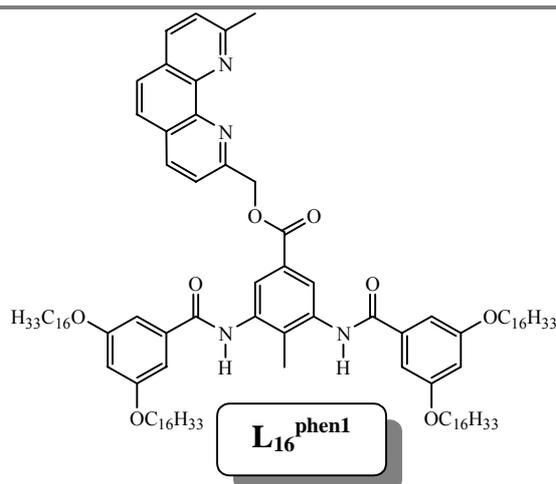
Ligand L₁^{phen1}. The compound was prepared from 0.1 g (0.202 mmol) of **7C₁**, 0.041 g (0.184 mmol) of 2-(hydroxymethyl)-9-methyl-1,10-phenanthroline, 0.077 g (0.404 mmol) of EDC, 0.050 g (0.404 mmol) of DMAP and distilled CH₂Cl₂/THF (20 ml/20 ml) to afford 0.074 g of **L₁^{phen1}** (57 %). ¹H NMR (DMSO) δ 2.19 (s, 3H, CH₃), 2.78 (s, 3H, CH₃ phen), 3.81 (s, 12H, 4 OCH₃), 5.75 (s, 2H, OCH₂ phen), 6.72 (t, ⁴J = 2.1 Hz, 2H, H arom.), 7.17 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 4H, H arom.), 7.66 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, H phen), 7.85 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, H phen), 7.94 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 2H, H phen), 7.97 (s, 2H, H arom), 8.38 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H, H phen), 8.53 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, H phen), 10.18 (s, 2H, NH). ¹³C NMR (400 MHz, DMSO) δ 14.88, 25.9 (CH₃), 56.36 (OCH₃), 68.75 (OCH₂ phen), 104.54, 106.51, 121.88, 124.59, 126.18, 126.23, 127.58, 127.65, 128.78, 136.98, 137.32, 137.98, 138.22, 138.44, 145.51, 156.52, 159.47 (phenyl and phen), 161.29, 165.98 (amide and ester). FAB⁺ *m/z* (nature of the peak, relative intensity) 701.2 ([M+H]⁺, 100). FT-IR (KBr cell, cm⁻¹) 3400 (shoulder), 3232 (m), 2940 (m), 2836 (m), 2358 (w), 1718 (m), 1649 (s), 1593 (vs), 1535 (shoulder), 1510 (s), 1456 (m), 1427 (m), 1350 (m), 1319 (s), 1251 (w), 1211 (vs), 1157 (s), 1105 (w), 1066 (m), 1045 (w), 999 (w), 927 (w), 902 (w), 850 (m), 804 (w), 767 (m), 732 (w), 682 (w), 634 (w), 599 (w), 538 (w). Anal. Calc. for C₄₀H₃₆N₄O₈·H₂O: C, 68.56; H, 5.18; N, 8.00. Found: C, 68.37; H, 5.08; N, 7.83.



Ligand L_8^{phen1} . The compound was prepared from 0.1 g (0.113 mmol) of **7C₈**, 0.025 g (0.113 mmol) of 2-(hydroxymethyl)-9-methyl-1,10-phenantroline, 0.043 g (0.226 mmol) of EDC, 0.014 g (0.113 mmol) of DMAP and 30 ml of Distilled CH_2Cl_2 to afford 0.09 g of L_8^{phen1} (73%). ^1H NMR (CDCl_3) δ 0.87 (m, 12H, CH_3), 1.25 (br, 40H, $(\text{CH}_2)_5$), 1.7 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 8H, CH_2), 2.14 (s, 3H, CH_3), 2.86 (s, 3H, CH_3 phen.), 3.89 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 8H, OCH_2), 5.68 (s, 2H, OCH_2 phen.), 6.56 (t, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, H arom.), 7.06 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 4H, H arom.), 7.48 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 1H, H phen.), 7.68 (m, 3H, H phen.), 8.11 (m, 3H, H phen. and arom.), 8.44 (br, 2H, NH). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 13.9, 14.1, 22.6, 25.6, 26.0, 29.2, 29.4, 29.7, 31.8 (alkyl chains and 2 CH_3), 68.1, 68.3 (OCH_2 alkyl chains and OCH_2 phen.), 105.2, 105.7, 121.3, 123.8, 125.4, 126.5, 127.0, 128.1, 133.0, 136.1, 136.4, 136.7, 137.2, 145.2, 156.4, 159.5, 160.5 (phenyl and phen.), 165.3, 166.1 (amide and ester). FAB^+ m/z (nature of the peak, relative intensity) 1093.7 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 716.7 ($[\text{M}-\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{NO}_3+\text{H}]^+$, 30). FT-IR (KBr cell, cm^{-1}) 3400 (shoulder), 3247 (s), 2926 (s), 2855 (s), 1734 (m), 1650 (shoulder), 1644 (s), 1594 (vs), 1525 (shoulder), 1509 (s), 1444 (s), 1385 (w), 1351 (m), 1320 (m), 1253 (w), 1218 (w), 1166 (s), 1109 (w), 1056 (m), 847 (w), 762 (w), 729 (w), 682 (w). Anal. Calc. for $\text{C}_{68}\text{H}_{92}\text{N}_4\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C, 73.48; H, 8.52; N, 5.04. Found: C, 73.15; H, 8.27; N, 4.75.



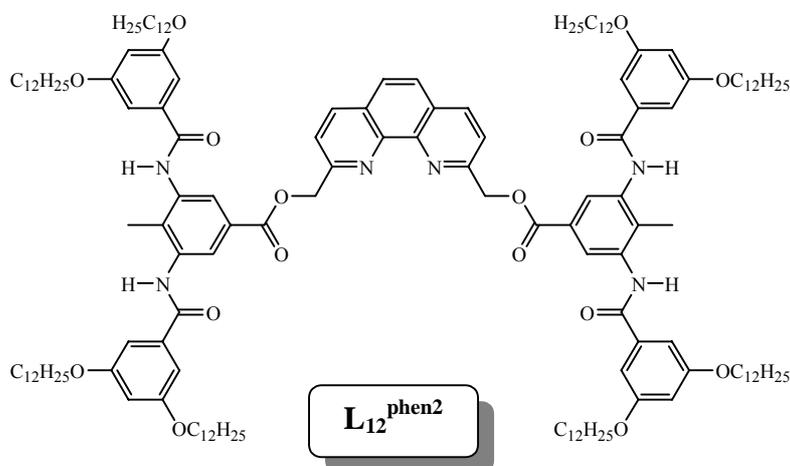
Ligand L_{12}^{phen1} . The compound was prepared from 0.1 g (0.09 mmol) of $7C_{12}$, 0.02 g (0.09 mmol) of 2-(hydroxymethyl)-9-methyl-1,10-phenanthroline, 0.034 g (0.18 mmol) of EDC, 0.011 g (0.09 mmol) of DMAP and 30 ml of Distilled CH_2Cl_2 to afford 0.09 g of L_{12}^{phen1} (76%). 1H NMR ($CDCl_3$) δ 0.87 (m, 12H, CH_3), 1.25 (br, 72H, $(CH_2)_9$), 1.73 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 8H, CH_2), 2.18 (s, 3H, CH_3), 2.89 (s, 3H, CH_3 phen.), 3.92 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 8H, OCH_2), 5.75 (s, 2H, OCH_2 phen.), 6.58 (t, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, H arom.), 7.04 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 4H, H arom.), 7.49 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, H phen.), 7.69 (m, 3H, H phen.), 8.14 (m, 3H, H phen. and arom.), 8.23 (br, 2H, NH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 14.12, 14.39, 22.97, 25.91, 26.27, 29.47, 29.62, 29.67, 29.91, 29.96, 32.20, 68.43, 68.67 ($OC_{12} + 2 CH_3$), 105.50, 105.98, 121.56, 124.10, 125.74, 126.76, 127.26, 128.44, 133.13, 136.45, 136.64, 136.96, 137.46, 145.45, 145.60, 156.73, 159.83, 160.80 (phenyl and phen), 165.57, 166.35 (amide and ester). FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 1317.4 ($[M+H]^+$, 100), 828.6 ($[M-C_{31}H_{54}NO_3+H]^+$, 10). FT-IR (KBr cell, cm^{-1}) 3400 (shoulder), 3234 (m), 2923 (vs), 2853 (s), 1721 (m), 1655 (shoulder), 1645(s), 1594 (vs), 1525 (shoulder), 1505 (m), 1446 (s), 1385 (w), 1350 (w), 1324 (m), 1259 (w), 1217 (w), 1166 (s), 1108 (w), 1057 (m), 854 (w), 762 (w). Anal. Calc. for $C_{84}H_{124}N_4O_8 \cdot H_2O$: C, 75.52; H, 9.51; N, 4.19. Found: C, 75.36; H, 9.15; N, 4.09.



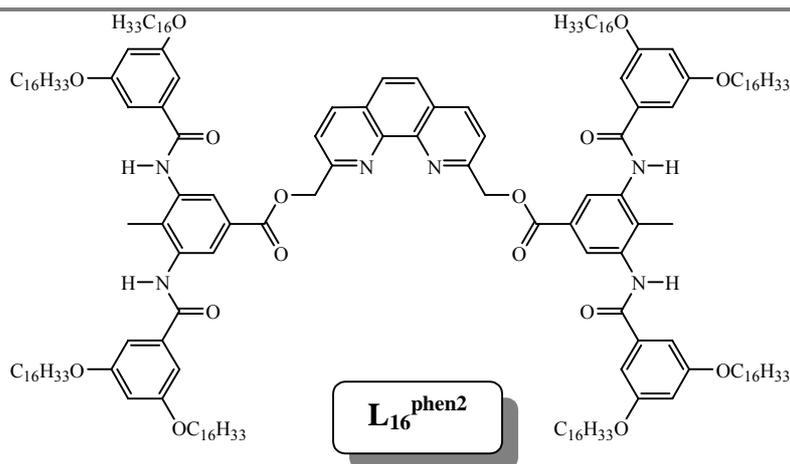
Ligand L_{16}^{phen1} . The compound was prepared from 0.15 g (0.113 mmol) of $7C_{16}$, 0.025 g (0.113 mmol) of 2-(hydroxymethyl)-9-methyl-1,10-phenantroline, 0.043 g (0.226 mmol) of EDC, 0.014 g (0.113 mmol) of DMAP and 30 ml of Distilled CH_2Cl_2 to afford 0.13 g of L_{16}^{phen1} (75%). 1H NMR ($CDCl_3$) δ 0.87 (m, 12H, CH_3), 1.25 (br, 104H, $(CH_2)_{13}$), 1.71 (m, 8H, CH_2), 2.14 (s, 3H, CH_3), 2.86 (s, 3H, CH_3 phen.), 3.9 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 8H, OCH_2), 5.69 (s, 2H, OCH_2 phen.), 6.56 (s, 2H, H arom.), 7.06 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 4H, H arom.), 7.48 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, H phen.), 7.6 (m, 3H, H phen.), 8.1 (m, 3H, H phen. and arom.), 8.43 (br, 2H, NH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 13.9, 14.1, 22.7, 25.6, 26.0, 29.2, 29.4, 29.7, 31.9 (alkyl chains and $2CH_3$), 68.1, 68.3 (OCH_2 alkyl chains and OCH_2 phen.), 105.2, 105.7, 121.3, 123.8, 125.5, 126.5, 126.9, 128.1, 132.9, 136.1, 136.4, 136.7, 137.2, 145.2, 156.4, 159.5, 160.5 (phenyl and phen.), 165.3, 166.1 (amide and ester). FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 1542.6 ($[M+H]^+$, 100), 940.5 ($[M-C_{39}H_{70}NO_3+H]^+$, 25). FT- IR (KBr cell, cm^{-1}) 3400 (shoulder), 3224 (m), 2919 (vs), 2850 (s), 1720 (m), 1655 (shoulder), 1645 (s), 1593 (s), 1520 (shoulder), 1508 (m), 1465 (m), 1442 (m), 1384 (w), 1350 (w), 1321 (m), 1256 (w), 1217 (w), 1190 (vw), 1168 (s), 1056 (w), 853 (w), 839 (w), 770 (w), 760 (w), 738 (w), 720 (w), 682 (w). Anal. Calc. for $C_{100}H_{156}N_4O_8 \cdot H_2O$: C, 76.98; H, 10.21; N, 3.59. Found: C, 76.69; H, 10.05; N, 3.38.

General procedure for the preparation of the ligand L_n^{phen2} . A Schlenck flask equipped with a septum and an argon inlet was charged with the acid $7C_n$ (1 equiv.), distilled CH_2Cl_2 , DMAP (1 equiv.) and the mixture was stirred until complete solubilisation of the acid. Finally EDC (4 equiv.) and 2,9-(hydroxymethyl)-1,10-phenantroline (0.5 equiv.) were added to the solution, which was stirred overnight. After evaporation of the solvent the purification of the

ligands was performed by flash chromatography on silica gel with CH₂Cl₂/methanol (100/0 to 99/1) as eluant and followed by crystallisation from CHCl₃/CH₃CN

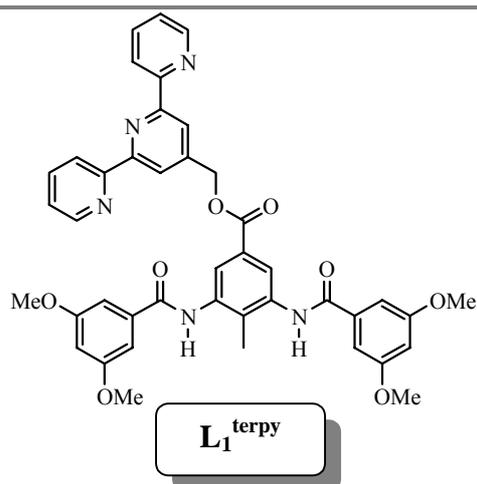


Ligand L₁₂^{phen2}. The compound was prepared from 0.12 g (0.108 mmol) of **7C₁₂**, 0.013 g (0.054 mmol) of 2,9-(hydroxymethyl)-1,10-phenanthroline, 0.083 g (0.432 mmol) of EDC, 0.014 g (0.108 mmol) of DMAP and 30 ml of distilled CH₂Cl₂ to afford 0.085 g of **L₁₂^{phen2}** (65%). ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.87 (m, 24H, CH₃), 1.25 (br, 144H, (CH₂)₉), 1.67 (br, 16H, CH₂), 2.09 (s, 6H, CH₃), 3.85 (m, 16H, OCH₂), 5.54 (s, 4H, OCH₂ phen.), 6.53 (s, 4H, H arom.), 7.01 (s, 8H, H arom.), 7.67 (d, ³J = 8 Hz, 2H, H₃ + H₈), 7.72 (s, 2H, H₅ + H₆) 8.02 (s, 4H, H arom.), 8.18 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, H₄ + H₇), 8.45 (br, 4H, NH). ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 14.18, 14.51, 23.08, 26.40, 29.40, 29.60, 29.76, 29.82, 30.00, 30.05, 30.09, 32.32, 68.18, 68.72 (OC₁₂ + Me + OCH₂), 105.53, 106.08, 122.32, 124.22, 126.83, 128.35, 128.64, 133.24, 136.57, 136.97, 137.49, 145.63, 156.68, 160.79 (phenyl and phen), 165.86, 166.42 (amide and ester). FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity); 2426.2 ([M+H]⁺, 100). FT-IR (KBr cell, cm⁻¹) 3436 (shoulder), 3247 (m), 2923 (vs), 2853 (s), 1738 (w), 1557 (shoulder), 1645 (m), 1594 (s), 1528 (shoulder), 1512 (m), 1444 (m), 1385 (w), 1350 (m), 1319 (m), 1257 (w), 1214 (m), 1167 (s), 1106 (w), 1057 (m), 849 (w), 760 (w), 721 (w), 682 (w). Anal. Calc. for C₁₅₄H₂₃₆N₆O₁₆·2H₂O: C, 75.08; H, 9.82; N, 3.41. Found: C, 74.91; H, 9.62; N, 3.02.

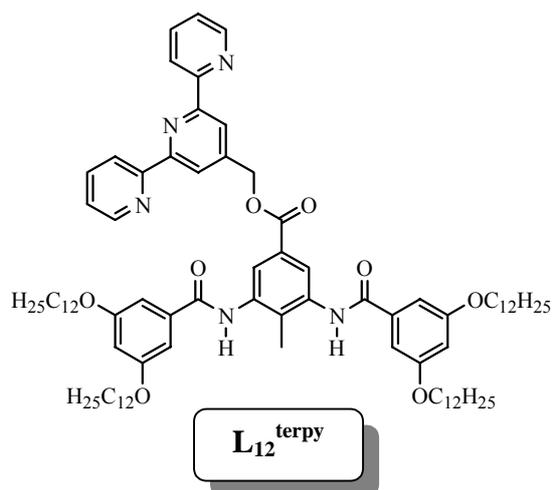


Ligand $L_{16}^{\text{phen}2}$. The compound was prepared from 0.2 g (0.149 mmol) of **7C16**, 0.018 g (0.075 mmol) of 2,9-(hydroxymethyl)-1,10-phenanthroline, 0.115 g (0.6 mmol) of EDC, 0.019 g (0.15 mmol) of DMAP and 30 ml of distilled CH_2Cl_2 to afford 0.145 g of $L_{16}^{\text{phen}2}$ (67 %). ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 0.87 (m, 24H, CH_3), 1.24 (br, 208H, $(\text{CH}_2)_{13}$), 1.67 (br, 16H, CH_2), 2.09 (s, 6H, CH_3), 3.85 (m, 16H, OCH_2), 5.54 (s, 4H, OCH_2 phen), 6.53 (s, 4H, H arom.), 7.01 (s, 8H, H arom.), 7.69 (m, 4H, H phen.), 8.02 (s, 4H, H arom.), 8.19 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, H phen.), 8.46 (br, 4H, NH). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 13.85, 14.13, 22.71, 26.01, 29.03, 29.22, 29.39, 29.48, 29.64, 29.70, 29.75, 31.95, 67.69, 68.25 ($\text{OC}_{12} + \text{Me} + \text{OCH}_2$), 105.17, 106.75, 122.53, 123.87, 126.49, 127.50, 128.26, 133.35, 136.11, 136.58, 137.13, 145.14, 156.17, 160.26 (phenyl and phen), 165.34, 166.12 (amide and ester). FAB^+ m/z (nature of the peak, relative intensity) 2875.2 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100). FT-IR (KBr cell, cm^{-1}) 3436 (shoulder), 3247 (m), 2922 (vs), 2852 (s), 1737 (w), 1654 (shoulder), 1645 (m), 1595 (s), 1525 (shoulder), 1511 (w), 1455 (w) 1443 (m), 1384 (m), 1351 (w), 1319 (w), 1260 (w), 1215 (w), 1167 (s), 1058 (m), 842 (w), 762 (w), 721 (w). Anal. Calc. for $\text{C}_{186}\text{H}_{300}\text{N}_6\text{O}_{16}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C, 76.71; H, 10.52, N, 2.89. Found: C, 76.53; H, 10.21, N, 2.67.

General procedure for the preparation of the ligand L_n^{terpy} . A Schlenk flask equipped with a septum and an argon inlet was charged with the acid **7Cn** (1.1 equiv), distilled CH_2Cl_2 (distilled $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ for **7C₁**), DMAP (2.2 equiv) and the mixture was stirred until complete solubilisation of the acid. Finally EDC (2.2 equiv) and 4'-(hydroxymethyl)-2,2';6'2''-terpyridine (1 equiv) were added to the solution which was stirred overnight. After evaporation of the solvent the purification of the ligand was performed by flash chromatography on silica gel with $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{methanol}$ (100/0 to 99/1) as eluant and followed by crystallisation from $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$.

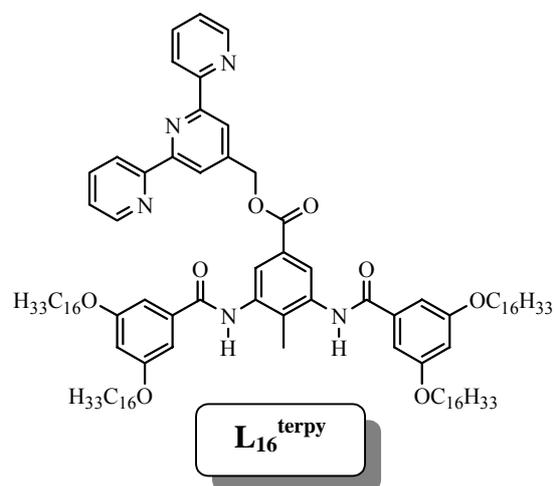


Ligand L₁^{terpy}. The compound was prepared from 0.05 g (0.101 mmol) of **7C₁**, 0.024 g (0.092 mmol) of **11**, 0.039 g (0.202 mmol) of EDC, 0.022 g (0.202 mmol) of DMAP and distilled CH₂Cl₂/THF (15 ml/15 ml) to afford 0.031 g of **L₁^{terpy}** (45 %). ¹H NMR (CDCl₃) δ 2.10 (s, 3H, CH₃), 3.73 (s, 12H, 4 OCH₃), 5.42 (s, 2H, OCH₂ terpy), 6.50 (t, ⁴J = 2.2 Hz, 2H, H arom.), 6.98 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 4H, H arom.), 7.3 (m, 2H, H terpy), 7.83 (dt, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 2H, H terpy), 8.12 (s, 2H, H arom), 8.32 (s, 2H, H terpy), 8.57 (m, 6H, NH and H terpy). EI-HRMS calculated: 739,792; found: 739.773. FT-IR (KBr cell, cm⁻¹) 3400 (shoulder), 3259 (m), 2948 (w), 2834 (w), 2358 (m), 2331 (m), 1720 (m), 1666 (shoulder), 1647 (s), 1594 (vs), 1512 (s), 1461 (m), 1421 (w), 1348 (m), 1309 (s), 1249 (m), 1211 (s), 1155 (s), 1120 (w), 1068 (m), 985 (w), 919 (w), 858 (w), 792 (w), 761 (w), 659 (w).



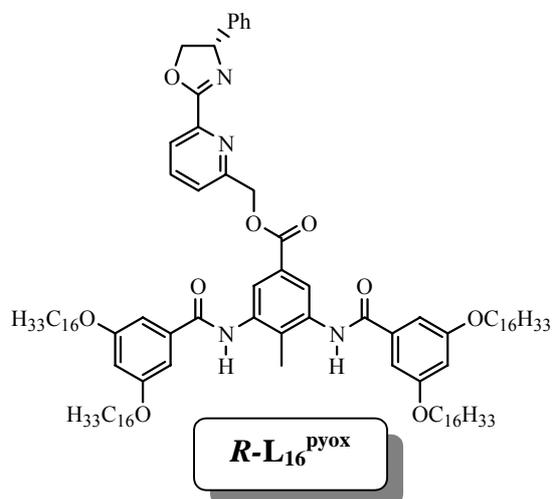
Ligand L₁₂^{terpy}. The compound was prepared from 0.6 g (0.539 mmol) of **7C₁₂**, 0.129 g (0.49 mmol) of **11**, 0.207 g (1.08 mmol) of EDC, 0.132 g (1.08 mmol) of DMAP and 50 ml of distilled CH₂Cl₂ to afford 0.55 g of **L₁₂^{terpy}** (67%). ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.87 (m, 12H, CH₃), 1.25 (br, 72H, (CH₂)₉), 1.73 (m, 8H, CH₂), 2.20 (s, 3H, CH₃), 3.91 (t, ³J = 6.2 Hz, 8H, OCH₂),

5.47 (s, 2H, OCH₂ terpy.), 6.56 (s, 2H, H arom.), 6.99 (s, 4H, H arom.), 7.3 (m, 2H, H terpy.), 7.84 (t, ³J = 7.7 Hz, 2H, H terpy.), 8.18 (s, 2H, H arom.), 8.37 (s, 2H, H terpy.), 8.60 (m, 6H, NH and H terpy). ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 13.92, 14.30, 22.70, 26.01, 29.20, 29.36, 29.42, 29.60, 29.63, 29.65, 29.69, 31.93, 65.10, 68.31 (OC₁₂ + Me + OCH₂), 104.97, 105.65, 119.05, 121.38, 123.87, 124.14, 128.00, 136.13, 136.80, 147.01, 149.01, 155.60, 155.89, 160.40 (phenyl and terpy), 165.21, 166.33 (amide and ester). FAB⁺ *m/z* (nature of the peak, relative intensity); 1357.3 ([M+H]⁺, 100), 1093.3 ([M-terpyCH₂O+H]⁺, 10). FT-IR (KBr cell, cm⁻¹) 3400(shoulder), 3271 (m), 2924 (vs), 2854 (s), 1729 (m), 1660 (shoulder), 1645 (m), 1593 (s), 1524 (shoulder), 1515 (m), 1463 (m), 1407 (w), 1384 (w), 1347 (w), 1331 (m), 1265 (w), 1220 (w), 1163 (s), 1124 (w), 1055 (m), 871 (w), 840 (w), 790 (w), 762 (w), 735 (w). Anal. Calc. for C₈₆H₁₂₅N₅O₈ : C, 76.12; H, 9.29; N, 5.16. Found: C, 75.90; H, 9.04; N, 4.89.



Ligand L₁₆^{terpy}. The compound was prepared from 0.1 g (0.075 mmol) of **7C₁₆**, 0.018 g (0.068 mmol) of **11**, 0.028 g (0.149 mmol) of EDC, 0.018 g (0.149 mmol) of DMAP and 30 ml of distilled CH₂Cl₂ to afford 0.07 g of **L₁₆^{terpy}** (65%). ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 12H, CH₃), 1.25 (br, 104H, (CH₂)₁₃), 1.69 (m, 8H, CH₂), 2.13 (s, 3H, CH₃), 3.85 (t, ³J = 6.4 Hz, 8H, OCH₂), 5.41 (s, 2H, OCH₂ terpy.), 6.50 (s, 2H, H arom.), 6.96 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 4H, H arom.), 7.29 (m, 2H, H terpy.), 8.10 (s, 2H, H arom.), 8.31 (s, 2H, H terpy.), 8.57 (m, 6H, NH and H terpy.). ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.03, 13.97, 14.13, 22.47, 22.70, 26.02, 29.00, 29.20, 29.38, 29.45, 29.62, 29.68, 29.73, 31.94, 53.42, 65.00, 68.26 (OC₁₆ + Me + OCH₂), 104.97, 105.69, 118.88, 119.05, 121.39, 123.87, 124.24, 127.81, 133.70, 136.10, 136.79, 136.82, 147.05, 148.96, 155.49, 155.61, 155.86, 160.32 (phenyl and terpy), 165.20, 166.50 (amide and ester). FAB⁺ *m/z* (nature of the peak, relative intensity); 1581.2 ([M+H]⁺, 100), 1317.2 ([M-terpyCH₂O+H]⁺, <5). FT-IR (KBr cell, cm⁻¹) 3400 (shoulder), 3270 (m),

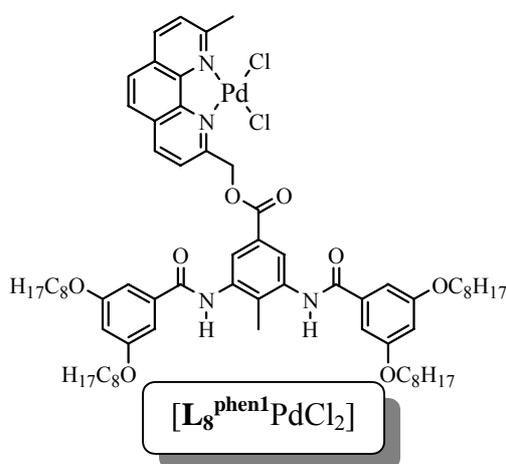
2923 (vs), 2853 (s), 1726 (m), 1661 (shoulder), 1644 (m), 1591 (s), 1525 (shoulder), 1511 (m), 1459 (m), 1407 (w), 1384 (w), 1348 (w), 1267 (w), 1220 (w), 1163 (s), 1051 (m), 789 (w), 761 (w). Anal. Calc. for $C_{102}H_{157}N_5O_8$: C, 77.47; H, 10.01; N, 4.43. Found: C, 77.32; H, 9.91; N, 4.29.



Ligand $R-L_{16}^{pyox}$. A Schlenck flask equipped with a septum and an argon inlet was charged with 0.11 g (0.082 mmol, 1.1 equiv) of the acid **7C₁₆**, distilled CH_2Cl_2 , 0.02 g (0.165 mmol, 2.2 equiv) of DMAP and the mixture was stirred until complete solubilisation of the acid. Finally 0.031 g (0.165 mmol, 2.2 equiv) of EDC and 0.02 g (0.075 mmol, 1 equiv) of **S-8** were added to the solution, which was stirred overnight. After evaporation of the solvent the purification of the ligand was performed by flash chromatography on silica gel with CH_2Cl_2 /methanol (100/0 to 99/1) as eluant and followed by crystallisation from CH_2Cl_2 / CH_3CN to afford 0.073 g of **S-L₁₆^{pyox}** (62%). 1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ 0.87 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 12H, CH_3), 1.25 (br, 104H, $(CH_2)_{13}$), 1.78 (m, 8H, CH_2), 2.25 (s, 3H, CH_3), 3.98 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 8H, OCH_2), 4.39 (t, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, H pyox), 4.89 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^2J = 1.8$ Hz, 1H, H pyox), 5.43 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^2J = 1.8$ Hz, 1H, H pyox), 5.57 (s, 2H, OCH_2 pyox.), 6.62 (s, 2H, H arom.), 7.00 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 4H, H arom.), 7.30 (m, 5H, H arom.), 7.56 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, H pyox), 7.80 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, H pyox), 7.88 (s, 2H, H arom.), 8.09 (d, $^3J = 7$ Hz, 1H, H pyox), 8.25 (s, 2H, NH). ^{13}C NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 13.75, 14.13, 22.70, 26.05, 29.21, 29.37, 29.42, 29.61, 29.65, 29.67, 29.71, 31.93, 67.05, 68.42, 70.32 ($OC_{12} + Me + OCH_2$), 105.41, 105.61, 123.42, 123.56, 123.80, 126.85, 127.75, 128.16, 128.78, 136.09, 136.62, 137.60, 141.68, 146.17, 156.44, 160.58, 163.65 (phenyl and pyox), 165.13, 166.05 (amide and ester). FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity); 1572.1 ($[M+H]^+$, 100), 1320.1 ($[M-pyoxCH_2O]^+$, 20). FT-IR (KBr cell, cm^{-1}) 3218 (w), 2918 (vs), 2848 (s), 1720

(m), 1647 (m), 1590 (s), 1519 (m), 1452 (s), 1330 (m), 1216 (m), 1162 (s), 1053 (w), 844 (w), 756 (w), 696 (w). Anal. Calc. for C₁₀₁H₁₅₈N₄O₉ : C, 77.15; H, 10.13; N, 3.56. Found: C, 76.84; H, 9.92; N, 3.43.

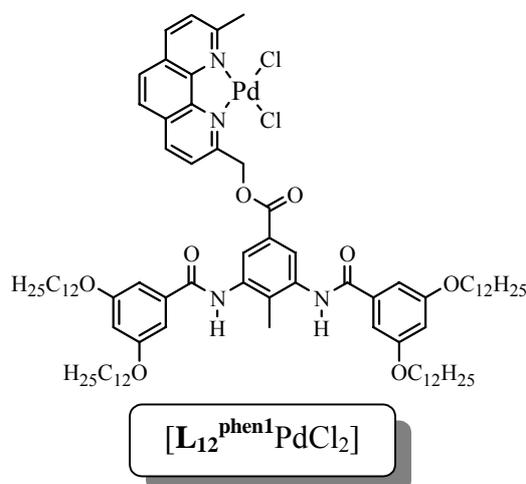
General procedure for the preparation of the complex [L_n^{phen1}PdCl₂]: A Schlenk flask equipped with a septum and an argon inlet was charged with the ligand L_n^{phen1} (1 equiv.), distilled CH₂Cl₂/CH₃CN and [PdCl₂(CH₃CN)₂] (1 equiv.). The solution was stirred during 6 h. After evaporation to dryness CH₂Cl₂ was added, and the insoluble material filtered out. Purification was performed by slow evaporation of CH₂Cl₂ from CH₂Cl₂/CH₃CN mixture.



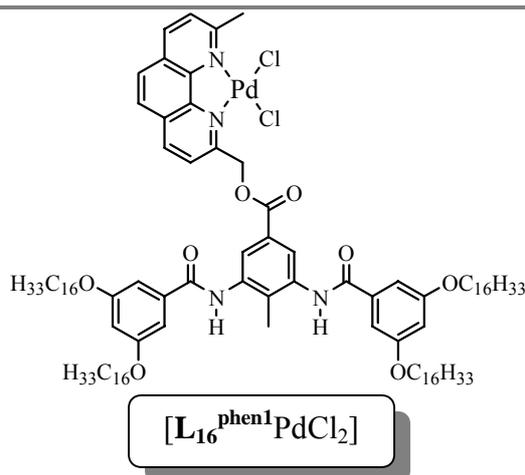
Complex [L₈^{phen1}PdCl₂]: The complex was prepared from 0.15 g (0.138 mmol) of L₈^{phen1}, 0.036 g (0.138 mmol) of [PdCl₂(CH₃CN)₂] and distilled CH₂Cl₂/MeCN (15 ml/5 ml) to afford 0.123 g of beige complex [L₈^{phen1}PdCl₂] (70 %). ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 0.87 (m, 12H, CH₃), 1.27 (br, 40H, (CH₂)₅), 1.75 (m, 8H, CH₂), 2.19 (s, 3H, CH₃), 3.15 (s, 3H, CH₃), 3.95 (m, 8H, OCH₂), 6.03 (br, 2H, OCH₂ phen.), 6.57 (s, 2H, H arom.), 7.00 (s, 4H, H arom.), 7.51 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, H phen.), 7.84 (br, 3H, H phen. and H arom), 8.15 (br, 2H, H phen.), 8.3 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H, H phen), 8.42 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H, H phen). ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 13.81, 14.10, 22.42, 22.66, 26.05, 26.09, 27.80, 29.25, 29.40, 29.44, 29.70, 31.83 (alkyl chains and 2CH₃), 67.01, 68.45 (OCH₂ alkyl chains and OCH₂ phen.), 105.26, 105.87, 124.21, 125.53, 126.28, 127.10, 128.08, 128.96, 135.87, 136.74, 138.38, 147.20, 147.85, 160.40, 163.39, , (phenyl and phen.), 165.91, 166.81 (amide and ester). FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 1235.2 ([M-Cl]⁺, 100). FT-IR (KBr cell, cm⁻¹) 3435 (shoulder), 3340 (m), 2926 (vs), 2855 (s), 1723 (m), 1662 (shoulder), 1648 (s), 1594 (vs), 1525 (shoulder), 1511 (s), 1444 (s), 1384 (m), 1348 (m), 1323 (m), 1262 (w), 1211 (w), 1163 (vs),

Parties expérimentales du Chapitre 3.

1052 (vs), 858 (w), 761 (w). Anal. Calc for $C_{68}H_{92}N_4O_8PdCl_2 \cdot MeCN$: C, 64.14; H, 7.31; N, 5.35. Found: C, 63.85; H, 7.12; N, 5.22.

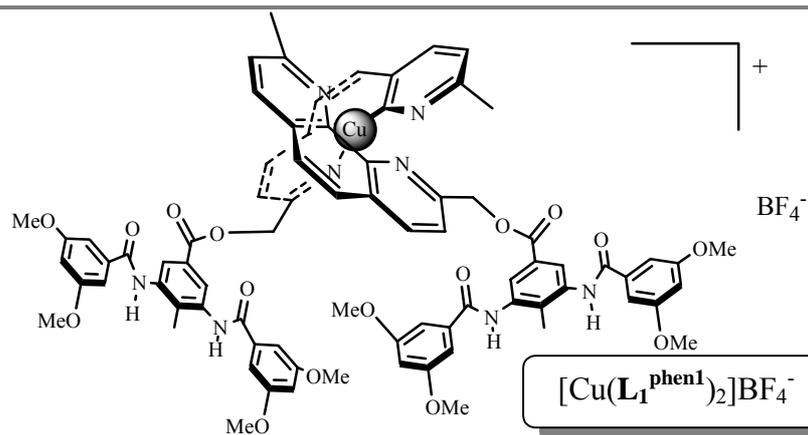


Complex $[L_{12}^{phen1}PdCl_2]$: The complex was prepared from 0.15 g (0.114 mmol) of L_{12}^{phen1} , 0.03 g (0.114 mmol) of $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ and distilled $CH_2Cl_2/MeCN$ (20 ml/10 ml) to afford 0.125 g of beige complex $[L_{12}^{phen1}PdCl_2]$ (73 %). 1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ 0.87 (m, 12H, CH_3), 1.25 (br, 72H, $(CH_2)_9$), 1.72 (m, 8H, CH_2), 2.11 (s, 3H, CH_3), 3.16 (s, 3H, CH_3), 3.92 (m, 8H, OCH_2), 6.00 (br, 2H, OCH_2 phen.), 6.55 (s, 2H, H arom.), 7.05 (s, 4H, H arom.), 7.5 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, H phen.), 7.8 (br, 5H, H phen. and arom.), 8.35 (br, 4H, NH and H phen). ^{13}C NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ 13.7, 14.1, 22.6, 26.0, 26.1, 27.7, 29.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 31.7 (alkyl chains and 2 CH_3), 66.9, 68.4 (OCH_2 alkyl chains and OCH_2 phen.), 105.2, 105.6, 123.9, 126.2, 126.9, 127.2, 128.0, 129.0, 135.8, 136.7, 138.2, 139.4, 140.0, 147.2, 148.0, 160.3, 164.5 (phenyl and phen.), 165.0, 165.8 (amide and ester). FAB^+ m/z (nature of the peak, relative intensity) 1459.2 ($[M-Cl]^+$, 100). FT-IR (KBr cell, cm^{-1}) 3435 (shoulder), 3351 (m), 2924 (vs), 2854 (s), 1727 (m), 1662 (shoulder), 1651 (m), 1594 (s), 1525 (shoulder), 1511 (m), 1445 (m), 1384 (w), 1349 (w), 1321 (m), 1251 (w), 1212 (w), 1163 (s), 1054 (s), 858 (w), 761 (w). Anal. Calc for $C_{84}H_{124}N_4O_8PdCl_2 \cdot MeCN$: C, 67.28; H, 8.34; N, 4.56. Found: C, 66.98; H, 8.07; N, 4.36.

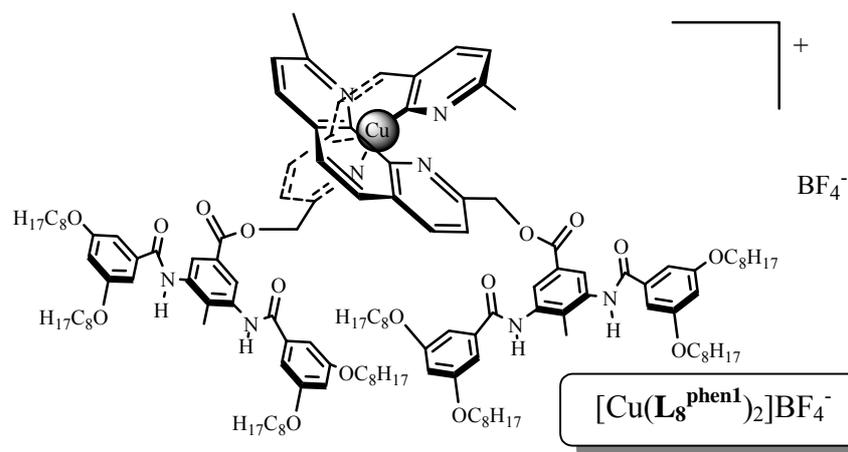


Complex [L₁₆^{phen1}PdCl₂]. The complex was prepared from 0.15 g (0.097 mmol) of L₁₆^{phen1}, 0.025 g (0.097 mmol) of [PdCl₂(CH₃CN)₂] and distilled CH₂Cl₂/MeCN (30 ml/10 ml) to afford 0.115 g of beige complex [L₁₆^{phen1}PdCl₂] (69 %). ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.87 (m, 12H, CH₃), 1.25 (br, 104H, (CH₂)₁₃), 1.77 (m, 8H, CH₂), 2.25 (s, 3H, CH₃), 3.17 (s, 3H, CH₃), 3.97 (m, 8H, OCH₂), 6.17 (br, 2H, OCH₂ phen.), 6.61 (s, 2H, H arom.), 6.99 (s, 4H, H arom.), 7.53 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, H phen.), 7.88 (m, 5H, H phen. and arom.), 8.3 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, H phen.), 8.4 (m, 3H, NH and H phen.). ¹³C NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 13.8, 14.1, 22.7, 26, 26.1, 27.7, 29.2, 29.3, 29.5, 29.6, 29.7, 31.9 (alkyl chains and 2CH₃), 68.1, 68.5 (OCH₂ alkyl chains and OCH₂ phen.), 105.2, 105.7, 122.5, 124.2, 125.7, 126.3, 127.0, 128.0, 129.0, 130.0, 135.8, 136.4, 136.7, 138.2, 140.1, 147.2, 148.0, 158.7, 160.4, 163.3, 164.6, (phenyl and phen.), 165.3, 166.1 (amide and ester). FT-IR (KBr cell, cm⁻¹) 3428 (shoulder), 3357 (m), 2923 (vs), 2854 (s), 1725 (m), 1665 (shoulder), 1646 (m), 1594 (s), 1525 (shoulder), 1512 (m), 1446 (m), 1384 (w), 1348 (w), 1323 (m), 1261 (m), 1212 (w), 1163 (s), 1055 (s), 858 (w), 802 (s), 761 (w), 722 (w). MALDI-TOF *m/z*. (nature of the peak, relative intensity) 1683.2 ([M-Cl]⁺, 30), 1646.2 ([M-2Cl]²⁺, 18). Anal. Calc for C₁₀₀H₁₅₆N₄O₈PdCl₂: C, 69.85; H, 9.14; N, 3.26. Found: C, 69.59; H, 8.83; N, 2.86.

General procedure for the preparation of the complex [Cu(L_n^{phen1})₂]BF₄⁻: A Schlenk flask equipped with a septum and an argon inlet was charged with the ligand L_n^{phen1} (1 equiv.), distilled CH₂Cl₂ and [Cu(CH₃CN)₄]BF₄⁻ (0.5 equiv.). The solution was stirred during 1 h. After evaporation to dryness CH₂Cl₂ was added, and the insoluble material filtered out. Purification was performed by slow evaporation of CH₂Cl₂ from CH₂Cl₂/CH₃CN mixture.

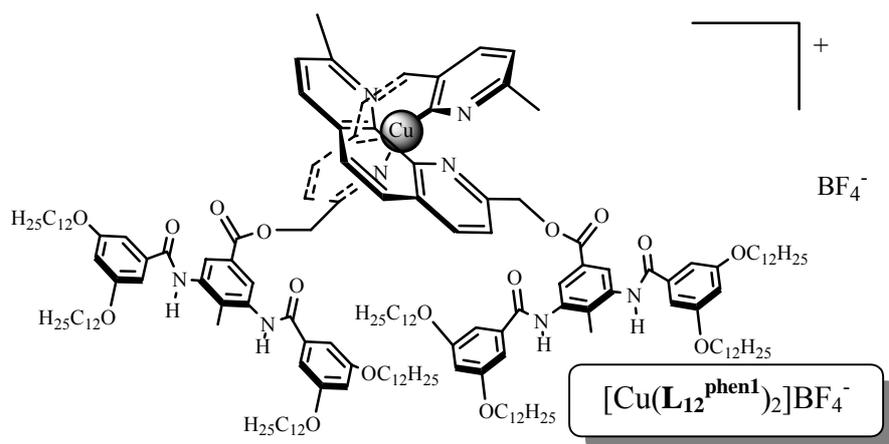


Complex $[\text{Cu}(\text{L}_1^{\text{phen1}})_2]\text{BF}_4^-$: The compound was prepared from 0.0737 g (0.1052 mmol) of $\text{L}_1^{\text{phen1}}$, 0.02g (0.0631 mmol) of $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4^-$ and distilled CH_2Cl_2 (10 ml) to afford 0.08 g of red complex $[\text{Cu}(\text{L}_1^{\text{phen1}})_2]\text{BF}_4^-$ (81 %). ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 2.27 (s, 6H, CH_3), 2.63 (s, 6H, CH_3 phen), 3.76 (s, 24 H, 4 OCH_3), 4.75 (AB quartet, $J_{AB} = 11,7$ Hz, $\Delta\nu = 24$ Hz, 4H, OCH_2 phen), 6.57 (t, $^3J = 2.2$ Hz, 4H, H arom.), 7.03 (d, $^3J = 2.2$ Hz, 8H, H arom.), 7.36 (s, 4H, H arom.), 7.77 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 4H, H, phen), 7.93 (m, 4H, H phen), 8.39 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 2H, H phen), 8.46 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, H phen), 8.64 (br, 4H, NH). FAB^+ m/z (nature of the peak, relative intensity) 1463.2 ($[\text{M}-\text{BF}_4]^+$, 100). FT-IR (KBr cell, cm^{-1}) 3230 (m), 2952 (w), 2836 (w), 2358 (vw), 2329 (vw), 1720 (m), 1658 (m), 1595 (vs), 1513 (s), 1456 (s), 1432 (shoulder), 1348 (shoulder), 1323 (s), 1249 (w), 1207 (s), 1155 (s), 1120 (w), 1080 (s), 1035 (w), 991 (w), 927 (w), 854 (m), 800 (w), 761 (m), 678 (w), 638 (w), 586 (w). Anal. Calc. for $\text{C}_{80}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{CuBF}_4$: C, 61.92; H, 4.68; N, 7.22. Found: C, 61.7; H, 4.35; N, 6.99.

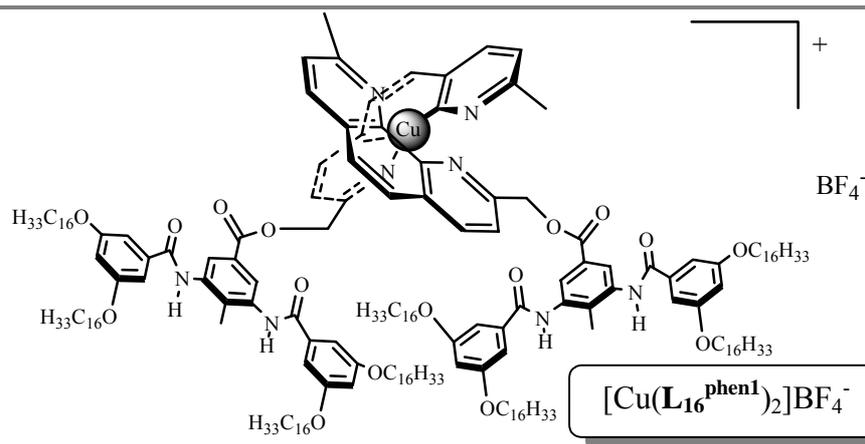


Complex $[\text{Cu}(\text{L}_8^{\text{phen1}})_2]\text{BF}_4^-$: The compound was prepared from 0.055 g (0.0503 mmol) of $\text{L}_8^{\text{phen1}}$, 0.008 g (0.0251 mmol) of $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4^-$ and distilled CH_2Cl_2 (7 ml) to afford 0.0584 g of red complex $[\text{Cu}(\text{L}_8^{\text{phen1}})_2]\text{BF}_4^-$ (99 %). ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 0.87 (m, 24H, 6 CH_3), 1.26 (br, 80H, $(\text{CH}_2)_5$), 1.73 (m, 16H, CH_2), 2.29 (s, 6H, CH_3), 2.66 (s, 6H, CH_3

phen), 3.90 (m, 16H, OCH₂ alkyl chains), 4.75 (AB quartet, $J_{AB} = 10.9$ Hz, $\Delta\nu = 24,4$ Hz, 4H, OCH₂ phen), 6.57 (s, 4H, H arom.), 7.00 (s, 8H, H arom.), 7.39 (s, 4H, H arom.), 7.78 (m, 4H, H, phen), 7.93 (m, 4H, H phen), 8.37 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H phen), 8.48 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H phen), 8.55 (br, 4H, NH). FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 2249.2 ([M-BF₄]⁺, 30), 1155.2 ([M-L₈^{phen1}-BF₄]⁺, 100). FT-IR (KBr cell, cm⁻¹) 3280 (m), 2926 (vs), 2856 (s), 1723 (m), 1651 (m), 1593 (vs), 1512 (m), 1445 (m), 1384 (w), 1347 (w), 1324 (m), 1260 (w), 1209 (w), 1163 (vs), 1055 (vs), 857 (w), 804 (w), 762 (w). Anal. Calc. for C₁₃₆H₁₈₄N₈O₁₆CuBF₄: C, 69.89; H, 7.93; N, 4.79. Found: C, 69.51; H, 7.60; N, 4.40.



Complex $[Cu(L_{12}^{phen1})_2]BF_4^-$: The compound was prepared from 0.15 g (0.114 mmol) of L_{12}^{phen1} , 0.018g (0.057 mmol) of $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4^-$ and distilled CH_2Cl_2 (30 ml) to afford 0.109 g of red complex $[Cu(L_{12}^{phen1})_2]BF_4^-$ (68 %). ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 0.87 (m, 24H, 6 CH₃), 1.25 (br, 144H, (CH₂)₉), 1.72 (m, 16H, CH₂), 2.30 (s, 6H, CH₃), 2.66 (s, 6H, CH₃ phen), 3.90 (m, 16H, OCH₂ alkyl chains), 4.74 (AB quartet, $J_{AB} = 10,8$ Hz, $\Delta\nu = 24,4$ Hz, 4H, OCH₂ phen), 6.56 (s, 4H, H arom.), 7.00 (d, $^3J = 2.2$ Hz, 8H, H arom.), 7.38 (s, 4H, H arom.), 7.77 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, H, phen), 7.79 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, H phen), 7.92 (m, 4H, H phen), 8.37 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, H phen), 8.48 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, H phen), 8.54 (br, 4H, NH). ¹³C NMR (CDCl₃, 400MHz) δ 13.62, 14.14, 22.73, 26.12, 26.6, 29.32, 29.40, 29.52, 29.66, 29.70, 29.73, 31.97, 68.43 (Alkyl chains + 2CH₃ + OCH₂ phen) 105.58, 123.23, 125.58, 125.66, 126.76, 126.88, 127.82, 129.31, 136.09, 136.48, 137.48, 138.70, 138.76, 143.31, 153.10, 153.14, 157.25 (H arom. + H phen.) 160.54, 166.04 (Amide and Ester). FAB⁺ m/z (nature of the peak, relative intensity) 2697.2 ([M-BF₄]⁺, 100), 1379.2 ([M-L₁₂^{phen1}-BF₄]⁺, 30). FT-IR (KBr cell, cm⁻¹) 3288 (m), 2924 (vs), 2854 (s), 1723 (m), 1652 (m), 1594 (s), 1513 (m), 1445 (m), 1384 (w), 1347 (w), 1324 (m), 1253 (w), 1210 (w), 1162 (s), 1056 (s), 900 (w), 858 (w), 762 (w), 722 (w). Anal. Calc. for C₁₆₈H₂₄₈N₈O₁₆CuBF₄: C, 72.42; H, 8.97; N, 4.02. Found: C, 72.19; H, 8.68; N, 3.83.



Complex $[\text{Cu}(\text{L}_{16}^{\text{phen1}})_2]\text{BF}_4^-$: The compound was prepared from 0.2 g (0.129 mmol) of $\text{L}_{16}^{\text{phen1}}$, 0.021 g (0.065 mmol) of $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4^-$ and distilled CH_2Cl_2 (40 ml) to afford 0.2 g of red complex $[\text{Cu}(\text{L}_{16}^{\text{phen1}})_2]\text{BF}_4^-$ (95 %). ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 0.87 (m, 24H, 6 CH_3), 1.25 (br, 208H, $(\text{CH}_2)_{13}$), 1.72 (m, 16H, CH_2), 2.29 (s, 6H, CH_3 phen), 3.89 (m, 16H, OCH_2 alkyl chains), 4.74 (AB quartet, $J_{AB} = 10,9$ Hz, $\Delta\nu = 24,4$ Hz, 4H, OCH_2 phen), 6.56 (s, 4H, H arom.), 6.99 (s, 8H, H arom.), 7.38 (s, 4H, H arom.), 7.78 (m, 4H, H, phen), 7.94 (m, 4H, H phen), 8.37 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H phen), 8.48 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, H phen), 8.54 (br, 4H, NH). FAB^+ m/z (nature of the peak, relative intensity) 3146.3 ($[\text{M}-\text{BF}_4]^+$, 40), 1604.2 ($[\text{M}-\text{L}_{16}^{\text{phen1}}-\text{BF}_4]^+$, 100). FT-IR (KBr cell, cm^{-1}), 3285 (m), 2924 (vs), 2854 (s), 1723 (m), 1652 (m), 1594 (s), 1510 (m), 1455 (m), 1445 (m), 1384 (w), 1348 (w), 1324 (m), 1261 (w), 1209 (w), 1163 (s), 1054 (s), 857 (w), 817 (w), 762 (w), 721 (w). Anal. Calc. for $\text{C}_{200}\text{H}_{312}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{CuBF}_4$: C, 74.25; H, 9.72; N, 3.46. Found: C, 73.89; H, 9.35; N, 3.00.

Données cristallographiques du Ligand L₁^{phen1}.

Formula	C ₄₀ H ₃₆ N ₄ O ₈
F. W	700.73
Temp (K)	100
Cryst. Syst.	Triclinic
Space group	P-1
Z	2
a (Å), b (Å), c (Å)	8.974(2), 12.086(2), 17.068(3)
α (°), β (°), γ (°)	68.88(5), 80.04(5), 79.18(5)
volume (Å ³)	1684.8(5)
Crystal Description	losange shaped microplate
Crystal Colour	colorless
Crystal Size (mm)	0.1 / 0.05 / 0.025
Density (calculated)	1.381
F 000	736
Absorpt. Coefficient (μ)	0.097
Absorpt. Correction	none
Diffn. Radiation Wavelength	0.96600
Diffn. Radiation Type	monochromatic
Diffn. Radiation Source	Synchrotron DCI
Diffn. Radiation Monochromator	curvator mirror
Diffn. Measurement Device	MAR345 image plate system
Diffn. Reflns. Number	12525
Theta Range for Data Collection	4.28 to 29.9°
Index Range	-9 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 12, 0 ≤ l ≤ 17
Independent Reflections	3506 [R(int) = 0.0000]
Refinement Method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / Restraints / Parameters	3504 / 0 / 475
Goodness-of-fit on F ²	1.032
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0556, wR2 = 0.1465
R indices (all data)	R1 = 0.0564, wR2 = 0.1495
Largest diff. Peak and hole	0.512 and -0.228 e.Å ⁻³

Données cristallographiques du Ligand L₁^{terpy}.

Formula	C ₄₂ H ₃₇ N ₅ O ₈
F. W	739.77
Temp (K)	177 (2)
Cryst. Syst.	Triclinic
Space group	P-1
Z	2
a (Å), b (Å), c (Å)	8.809(3), 12.032(5), 17.928(6)
α (°), β (°), γ (°)	79.47(3), 86.76(3), 82.48(3)
volume (Å ³)	1747.9(11)
Crystal Description	diamond shaped microplate
Crystal Colour	colorless
Crystal Size (mm)	0.2 / 0.1 / 0.04
Density (calculated)	1.406
F 000	776
Absorpt. Coefficient (μ)	0.099
Absorpt. Correction	none
Diffn. Radiation Wavelength	0.94700
Diffn. Radiation Type	monochromatic
Diffn. Radiation Source	Synchrotron DCI
Diffn. Radiation Monochromator	curvator mirror
Diffn. Measurement Device	MAR345 image plate system
Diffn. Reflns. Number	17554
Theta Range for Data Collection	3.06 to 27.36°
Index Range	0 ≤ h ≤ 8, -11 ≤ k ≤ 11, -16 ≤ l ≤ 16
Independent Reflections	3103 [R(int) = 0.0000]
Refinement Method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / Restraints / Parameters	3103 / 0 / 501
Goodness-of-fit on F ²	1.023
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0370, wR2 = 0.1064
R indices (all data)	R1 = 0.0398, wR2 = 0.1085
Largest diff. Peak and hole	0.219 and -0.250 e.Å ⁻³

Conclusion générale.

Nous avons pu constater tout au long de ce travail que les domaines d'application des oligopyridines étaient vastes. Et durant la rédaction de ce mémoire, nous avons été confrontés à un dilemme ; nous ne pouvions pas présenter en détail tous les résultats obtenus. Deux options se présentèrent à nous ; soit nous exposions tous les résultats sans entrer dans les détails, soit nous nous focalisions sur l'un des thèmes de recherche. Ce qui nous obligeait par voie de conséquence à mentionner brièvement les autres dans un prologue. Nous avons opté pour la deuxième solution.

La vision d'ensemble que nous avons de ce travail a tout naturellement orienté le choix du sujet que nous avons exposé en détail. En effet, les résultats obtenus dans le domaine des cristaux liquides, et surtout les potentialités à exploiter dans un proche avenir ne nous ont pas fait hésiter longtemps.

Nous avons pu montrer, dans le **Chapitre 3**, que l'utilisation d'une plateforme de type 1,3-diacylaminobenzène pouvait servir de support mésomorphe pour des sites chélatants de type oligopyridine. En effet, le réseau de liaisons hydrogène qui se forme à l'état cristal liquide peut être considéré comme une « armature » ou un « squelette » renforçant l'organisation en colonnes. Les liaisons hydrogène sont toutefois des interactions suffisamment faibles pour permettre une certaine mobilité des constituants, d'où les propriétés mésomorphes des ligands. Nous avons pu synthétiser deux types de ligands mésomorphes :

- le premier, contenant une phénanthroline, adopte une mésophase de type colonnaire de symétrie hexagonale (D_h).
- Le second, contenant une pyridino-oxazoline, adopte tout d'abord une mésophase de type colonnaire de symétrie rectangle (D_r), puis de symétrie hexagonale (D_h).

Mais l'aspect le plus intéressant de ce travail concerne les propriétés mésomorphes des complexes résultants. Bien que nous n'en sommes qu'à un stade préliminaire, les résultats obtenus pour les complexes de Pd (II) et Cu (I) formés avec les ligands L_n^{phen1} sont encourageants :

- dans le cas du complexe $[\text{Pd}(L_{16}^{\text{phen1}})\text{Cl}_2]$ la mésophase observée est smectique A (S_A).
- dans le cas des complexes $[\text{Cu}(L_n^{\text{phen1}})_2](\text{BF}_4)$, avec $n = 12$ et 16 , la mésophase observée est colonnaire de symétrie oblique (D_{ob}).

Conclusion générale.

Toutefois, la stabilité thermique de ces complexes, en particulier celle du complexe $[\text{Pd}(\text{L}_{16}^{\text{phen1}})\text{Cl}_2]$, est encore à améliorer. Plusieurs projets sont, à ce propos, en cours de réalisation.

Les travaux concernant ces familles de composés sont loin d'être achevés. Il s'agit à présent d'en étudier les propriétés éventuelles (luminescence, catalyse, transfert d'électrons ou d'énergie...).

Le **Chapitre 2** traite quant à lui de matériaux mésogènes. Bien que les ligands et complexes synthétisés ne soient pas mésomorphes, ces études permettent de défricher certaines voies. En effet, nous avons pu nous rendre compte qu'un complexe bisterpyridinique fonctionnalisé en position 4' est très volumineux. Et dans le cas de nos systèmes, la ségrégation des parties rigides et flexibles n'est pas suffisante pour obtenir des espèces mésomorphes.

Enfin, le **Prologue** nous a permis, en quelque sorte, d'introduire notre thème principal de recherche. Sans vouloir en faire un catalogue de composés, sa vocation première est d'exposer le cheminement de nos travaux.

Un sujet de recherche, lorsqu'il est mis en œuvre, est basé sur une intuition. Mais il arrive de temps en temps que cette intuition mène à des résultats moins intéressants que prévus, voire à quelques déconvenues. Nous en arrivons donc à nous poser un certain nombre de questions dont les réponses conditionnent la suite des événements. Cela peut aller d'un changement d'orientation à l'abandon du sujet de recherche.

Les échecs que nous pouvons rencontrer en pratiquant la recherche fondamentale apportent bien évidemment leur lot de déceptions. Mais il y a deux choses qu'il ne faut pas perdre de vue : d'une part, ces échecs peuvent dans certains cas être formateurs. D'autre part, lorsque le succès vient enfin frapper à votre porte, il s'en trouve de ce fait valorisé.