

THESE

Présentée par

IZABELA BURY

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

Domaine : **Chimie**



Conception et synthèse de dendrimères séquencés de type Janus – Etude de leur organisation supramoléculaire

Soutenue le 13 décembre 2004 devant la commission d'examen :

| | |
|--------------------------|--------------------|
| Pr. Joaquín Barberá | Rapporteur externe |
| Dr. Bertrand Donnio | Examinateur invité |
| Dr. Daniel Guillon | Directeur de thèse |
| Pr. Georges Hadziioannou | Rapporteur interne |
| Dr. Tinh Nguyen Huu | Rapporteur externe |

Moim Rodzicom, Krzychowi i Pauli

*Jasności promieniste,
Niebiańskie rosy czyste,
Pomagajcie każdemu
Ziemi doznającemu.*

*Za niedosiężną zasłoną,
Sens ziemskich spraw umieszczono.
Gonimy dopóki żywi,
Szczęśliwi i nieszczęśliwi.*

*To wiemy, że bieg się skończy
I rozłączone się złączy
W jedno, jak być miało:
Dusza i biedne ciało.*

Czesław Miłosz

Ce travail a été effectué sous la direction de Dr. Daniel Guillon et Dr. Bertrand Donnio entre novembre 2001 et décembre 2004 au Groupe des Matériaux Organiques à l'IPCMS de Strasbourg.

Tout d'abord j'aimerais remercier mes directeurs de thèse Dr. Daniel Guillon et Dr. Bertrand Donnio pour m'avoir donné l'opportunité de travailler au GMO dans le sujet des cristaux liquides et aussi pour leur confiance, disponibilité et patience.

Je remercie vivement Pr. Joaquín Barberá, Pr. Goerges Hadziioannou et Dr. Thinh Nguyen Huu pour accepter de faire partie du jury de ma thèse.

Je voudrais remercier également le Dr. Jean-Louis Gallani pour consacrer son temps à m'introduire dans les secrets de la préparation des films de Langmuir et d'analyser mes dendrimères amphiphiles.

Je tiens de grands remerciements aussi à l'excellent trio des GMOistes sans lesquels ce travail n'aurait jamais pris la forme d'aujourd'hui : Benoît « Ben » Heinrich, Cyril Bourgogne et Nicolas Beyer. Merci beaucoup pour les tas de conversations sur les problèmes de RX et la pénibilité des logiciels informatiques dits « communs ».

Mes remerciements s'adressent aussi à Laurence Ostwald et Agnès Bouet pour leur multi-aide et support féminin.

Je remercie le Dr. Georg Mehl de m'accueillir pendant trois mois à Hull et pour sa collaboration au travail sur les produits semifluorés.

Je tiens à remercier également le Pr. Zbigniew Galewski pour m'acheminer dans ma grande aventure avec des cristaux liquides et me motiver de la continuer à Strasbourg.

Ces derniers quatre ans de ma participation dans la vie du GMO c'est aussi la connaissance des fabuleux partisans sur le front scientifique et des fidèles amateurs de la vie nocturne alsacienne. Et donc :

- merci à Manu Mexicain, Yoyo Mon Meilleur Ami de Ma Vie, Fafa (auteur des décorations murales au bureau), Fred (congénère de 77), Maryline Coucou (ma première élève), Stéphane Méry et à ses apprentis : Fifol (toujours petit) et Houari de coopération chimique et une ambiance explosive d'idées au laboratoire ;

- merci aux Eulerens Team : Jeff, Yannic Petit Ours, François, Teresa, Aline, Hinde ;

- merci au Catas Team : Svetlanka, Darek et Marta (de converser aussi en polonais), Miguel et Julio (mes premiers professeurs de l'espagnol) et Sébastien de bien partager le temps de week-end et les soirées de cinéaste ;

- merci aux GMOistes temporaires : Debie, Andy Rama Transparente, Kenjiro けんじろ, Ela, Antonio Napolitano pour des échanges linguistiques, culinaires et culturelles ;
- merci aux Jeunes : Miguel Portugais, Klara (Kochana Pani K.), Saiwan, Asiula, Sylvia, Annabelle, Ali, Jitendra pour leur esprit frais et motivé ;
- merci aux Hullmens : Paul, Dorota, Ruben et Barca (pour les soirées de Salamanca), Michel (pour les sessions de squash et les conseils chimiques), Lili, Greg et Richard de m'introduire dans le travail au Department of Chemistry in Hull et partager des heures hors le service scientifique.

Il y a encore quelqu'un qui, j'espère, continuera à me soutenir dans tous mes projets et aventures et de partager avec moi tous mes succès (et échecs) autant formidable que jusqu'à aujourd'hui – David, obrigada...

Et je remercie l'ensemble des membres du GMO qui ont permis que ce travail s'effectue dans une bonne ambiance pour ne jamais oublier mon chapitre strasbourgeois.

***Ce travail de thèse n'aurait pas été possible sans le soutien continu de ma famille.
Serdecznie dziękuję Tobie Mamo i Tobie Tato oraz Krzychowi i Pauli za Waszą miłość,
cierpliwość i zawsze ściśnięte kciuki – bez Was ten doktorat nigdy by nie powstał.***

**Conception et synthèse de dendrimères
séquencés de type Janus - Etude de leur
organisation supramoléculaire**



Janus - le dieu des portes

Janus est l'un des plus anciens et des plus grands dieux du panthéon romain. Les mythologues ne sont pas tous d'accord sur son origine. Selon certains, Janus était indigène à Rome, où il aurait autrefois régné avec Camèse (un roi mythique). Il fonda la ville de Janicule lorsqu'il aborda en Italie, dans le Latium en compagnie de sa femme Camisè, avec qui il aura des enfants, notamment Tiber, l'éponyme du Tibre. A la mort de Camèse, il continua de régner seul sur le Latium et il accueillit Saturne, chassé du ciel et de Grèce par son fils Jupiter. Par reconnaissance, Saturne aurait donné à Janus le don de la «double science», celle du passé et celle du futur. En effet, Janus est représenté avec deux visages tournés en sens contraires. Ovide dit qu'il a un double visage parce qu'il exerce son pouvoir sur le ciel, sur la mer comme sur la terre; tout s'ouvre ou se ferme à sa volonté; il gouverne la vaste étendue de l'univers.

La règne de Janus fut pacifique. On le considéra donc comme le dieu de la paix. Il est aussi la divinité des portes (car toute porte regarde des deux côtés). Le roi Numa lui fit bâtir à Rome un temple. Ce temple est orienté d'est en ouest et deux portes y donnaient accès, entre lesquelles s'élevait une statue de Janus à deux visages. Lors d'une déclaration de guerre, les Romains ouvrent les portes de son sanctuaire pour indiquer que le dieu est parti combattre, et les referment dès que le dieu est de retour, donc en temps de paix. Ce temple fut fermé une fois sous le règne de Numa, une deuxième fois après la seconde guerre punique et trois fois sous le règne d'Auguste. Janus préside aussi aux portes du ciel et les garde de concert avec les Heures. Grâce à son double visage, Janus contrôle aussi l'orient et l'occident.

Grimal P., *Mythologie*, Hachette, Paris, 1990, p. 241-242.

Dictionnaire de la mythologie grecque et romaine, Larousse, Paris, 1965, p.171.

LISTE DES ABREVIATIONS

PRODUITS CHIMIQUES

| | |
|-------------------|--|
| 4-PPy | 4-Pyrrolidinopyridine |
| DCC | <i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimide |
| DDTBP | Diphényl(2,3-dihydro-2-thioxo-3-benzoxazolyl)phosphonate |
| DIAD | Azodicarboxylate d'isopropyle |
| DMF | Diméthylformamide |
| DTBMP | 2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-méthyle pyridine |
| Et ₃ N | Triéthylamine |
| MEOH | Méthanol |
| PPh ₃ | Triphénylphosphine |
| TBAB | Bromure de tétrabutylammonium |
| TBAF | Fluorure de tétrabutylammonium |
| TBDMSCl | Chlorure de tertibutyldiméthylsilyle |
| THF | Tetrahydrofuranne |
| TRIS | Tris(hydroxyméthyle)aminométhane |

TECHNIQUES

| | |
|------------------|-----------------------------------|
| ATG | Analyse thermogravimétrique |
| BAM | Microscopie à l'angle de Brewster |
| CCM | Chromatographie sur couche mince |
| Col _h | Phase colonnaire hexagonale |

| | |
|-------------------|--|
| Col _r | Phase colonnaire rectangulaire |
| Cr | Crystal |
| Cub | Phase cubique |
| dec. | Décomposition |
| DSC | Analyse enthalpique différentielle |
| G | Produit amorphe |
| GPC | Chromatographie par perméation de gel |
| I | Liquide isotrope |
| LamCr | Cristal lamellaire |
| LB | Film de Langmuir-Blodgett |
| λ | Longueur d'onde |
| MS | Spectroscopie de masse |
| POM | Microscopie entre polariseurs croisés |
| RMN | Résonance Magnétique Nucléaire |
| RX | Diffraction des rayons X |
| s, d, dd, t, q, m | Singulet, doublet, doublet dédoublé, triplet, quadruplet, multiplet/massif |
| SmA | Phase smectique A |
| δ | Déplacement chimique |

TABLES DES MATIERES

CHAPITRE I : INTRODUCTION

| | |
|---|-----------|
| I.I CRISTAUX LIQUIDES | 1 |
| I.I.1 Histoire | 1 |
| I.I.2 Classification des cristaux liquides | 2 |
| I.I.3 Identification des propriétés des cristaux liquides | 14 |
| I.II DENDRIMERES | 17 |
| I.II.1 Histoire | 17 |
| I.II.2 Généralités | 19 |
| I.II.3 Applications et perspectives | 26 |
| I.III DENDRIMERES CRISTAUX LIQUIDES | 28 |
| I.III.1 Introduction | 28 |
| I.III.2 Architecture des dendrimères cristaux liquides | 29 |
| I.III.3 Dendrimères perfluorés cristaux liquides | 39 |
| I.III.4 Métalldendrimères cristaux liquides | 42 |
| I.IV DENDRIMERES AMPHIPHILES | 43 |
| I.V OBJECTIFS DE THESE | 46 |
| I.VI OUVRAGES ET REVUES DE REFERENCE | 49 |

CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION ANALYTIQUE DES DENDRIMERES SEGEMENTES EN BLOC DU TYPE JANUS

| | |
|---|-----------|
| II.I SYNTHÈSE DES DENDRIMERES DU TYPE JANUS | 51 |
| II.I.1 Synthèse des blocs aliphatiques du type Fréchet-Percec | 51 |
| II.I.2 Synthèse des dendrimères amphiphiles | 58 |
| II.I.3 Synthèse des dendrimères semifluorés du type Janus | 65 |
| II.II CARACTÉRISATIONS CHIMIQUES DES DENDRIMERES DU TYPE JANUS | 72 |
| II.II.1 Résonance magnétique nucléaire | 72 |
| II.II.2 Analyse élémentaire | 77 |
| II.II.3 Spectroscopie de masse | 78 |

| | |
|--|------------|
| II.III CONCLUSIONS | 81 |
| CHAPITRE III : ETUDE DE PROPRIETES MESOMORPHES ET MODELES D'ORGANISATION SUPRAMOLECULAIRE | |
| III.I ETUDE DS PROPRIETES MESOMORPHES | 83 |
| III.I.1 Analyse thermogravimétrique | 83 |
| III.I.2 Propriétés mésomorphes des dendrimères amphiphiles | 86 |
| III.I.3 Propriétés mésomorphes des dendrimères semifluorés | 128 |
| III.II CONCLUSIONS | 154 |
| CHAPITRE IV : FILMS DE LANGMUIR | |
| IV.I HISTOIRE | 157 |
| IV.II INTRODUCTION | 158 |
| IV.III RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION | 164 |
| IV.IV OUVRAGES DE REFERENCE | 180 |
| V : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES | |
| V.I CONCLUSIONS | 181 |
| V.II PERSPECTIVES | 183 |
| VI : ANNEXE - PARTIE EXPERIMENTALE | |
| VI.I APPAREILS ET SERVICES | 185 |
| VI.II SYNTHESE DES DENDRIMERES DU TYPE JANUS | 188 |
| VI.II.1 Synthèse des dendrons Fréchet-Percec | 188 |
| VI.II.2 Synthèse des dendrimères amphiphiles | 207 |
| VI.II.3 Synthèse des dendrimères semifluorés | 230 |

CHAPITRE I

INTRODUCTION

I.1 CRISTAUX LIQUIDES

I.1.1 HISTOIRE

Il faut chercher les précurseurs de la science contemporaine des cristaux liquides au milieu du XIX^{ème} siècle. En 1854, le biologiste allemand Rudolf Virchow, pendant l'étude de cellules vivantes, a découvert et décrit la myéline – substance qui aujourd'hui est connue comme possédant un comportement cristal liquide lyotrope.¹ L'abondance de myéline dans les cellules zoologiques a abouti, peu après, à des observations de la biréfringence, faites par l'ophtalmologiste C. Mettenheimer en 1857.² C'est lui qui a remarqué ce phénomène curieux à l'époque : la substance fluide produit des effets visuels particuliers quand on l'analyse en lumière polarisée. Mais la date tournante dans l'histoire des cristaux liquides, fut le 14 mars 1888 lorsque le botaniste autrichien Friedrich Reinitzer étudia les cristaux de benzoate de cholestérol. Ce dernier remarqua que les cristaux en fondant à 145,5°C donnaient un fluide laiteux, qui se transformait en un liquide parfaitement clair à 178,5°C. Cette observation lui a donné l'idée d'une fusion en deux étapes et donc l'hypothèse d'un nouvel état de la matière thermodynamiquement stable³. Reinitzer, intéressé par ce comportement extraordinaire, partagea ses conclusions avec le physicien allemand Otto Lehmann. Ce dernier analysa des produits envoyés par Reinitzer au moyen d'un microscope à lumière polarisée équipé d'une platine chauffante de sa propre conception. Dès lors, en 1889 ses recherches ont abouti à un article dans lequel le terme *cristaux coulants* apparut.⁴ A la suite d'un grand nombre d'observations de substances naturelles et de composés synthétisés, Lehmann confirma l'alliance de la fluidité aux propriétés optiques caractéristiques des cristaux. Ces observations ont permis l'évolution du terme utilisé, de *liquide cristallin* en 1890⁵, jusqu'à la définition actuelle, depuis 1900, de *cristaux liquides*⁶.

Un dernier nom est attaché à l'établissement de la première classification des différents cristaux liquides existants ; c'est celui de Georges Friedel, cristallographe français et professeur strasbourgeois, qui dans son article « *Les États mésomorphes de la Matière* » a jeté les bases de cette

¹ Virchow R., *Virchow's Archiv.* **6**, 571 (1854).

² Mettenheimer C., *Corr.-Blatt d. Vereines f. gem. Arbeit z. Förd. d. wissensch. Heilkunde* **24**, 331 (1857).

³ Reinitzer F., *Monatsb.Chem.* **9**, 421 (1888) ; Gray G.W., *Handbook of Liquid Crystals*, chapter: *Introduction and Historical Development*, VCH (Wiley), Weinheim (1997).

⁴ Lehmann O., *Z. Phys. Chem.* **4**, 462 (1889).

⁵ Lehmann O., *Z. Phys. Chem. V* **5**, 427 (1890).

⁶ Lehmann O., *Verhandl. d. Deutschen. Phys. Ges., Sitzung V.* **16**, 1 (1900).

classification en 1922.⁷ Il distingua trois classes de cristaux liquides : smectique, nématique et cholestérique. Il proposa de plus l'appellation *phase mésomorphe* (du grec *mesos* – intermédiaire et *morphe* – forme) pour tous les états cristaux liquides.

Mais depuis, le terme cristal liquide se généralise et il désigne à l'heure actuelle toutes les molécules, également dénommées *mésogènes*, qui présentent des phases fluides intermédiaires entre la phase cristalline ordonnée et le liquide isotrope. Ces phases possèdent un ordre orientationnel et divers degrés d'ordre positionnel et se caractérisent par des propriétés physiques anisotropes. C'est grâce à ces propriétés anisotropes que les cristaux liquides sont à la base des afficheurs et d'écrans plats d'ordinateurs et de télévision, de senseurs thermiques, de valves électro-optiques, etc...

I.1.2 CLASSIFICATION DES CRISTAUX LIQUIDES

La grande variété de cristaux liquides découverts jusqu'à présent peut nous amener à les classer de différentes manières. La plus importante de ces classifications tient compte de la façon dont les mésophases sont obtenues. On distingue alors trois groupes:

- *Les cristaux liquides thermotropes* où l'apparition des mésophases est provoquée par un changement de la température,
- *Les cristaux liquides lyotropes* lorsque les mésophases se forment en présence d'un solvant (polaire ou apolaire) et s'organisent en fonction de la concentration et de la température,
- *Les cristaux liquides amphotropes*⁸ où les deux processus sont cumulés.

Une autre méthode de classification est basée sur la masse molaire des composés. On distingue ainsi les cristaux liquides de bas poids moléculaire, les polymères de grande masse molaire et les macromolécules fractales (ou de forme arborée) nommées *dendrimères*. Ces derniers, qui font l'objet de ce travail de thèse, seront décrits en détail dans la deuxième partie de ce chapitre.

Il existe cependant quelques règles structurales concernant la conception de systèmes mésomorphes car évidemment toutes les molécules ne peuvent induire ce type de comportement. Les cristaux liquides peuvent être obtenus⁹ :

⁷ Friedel G., *Ann. de Physique* **18**, 273 (1922).

⁸ Fuller S., Hapwood J., Rahaman A., Shinde N., Tiddy G.J.T., Attard G.S., Howell O., Sproston S., *Liq. Cryst.* **12**, 521 (1992); Corcoran J., Fuller S., Rahaman A., Shinde N., Tiddy G.J.T., Attard G.S., *J. Mater. Chem.* **2**, 695 (1992).

⁹ Tschierske C., *J. Mater. Chem.* **7**, 1485 (1998).

- soit à partir de *molécules anisométriques* de forme calamitique, discotique ou des polymères rigides,
- soit à partir de *molécules amphiphiles*, qui sont représentées par des molécules constituées de deux parties antagonistes, que l'on retrouve dans des détergents, des lipides et des polymères en bloc.

Des exemples de ces deux classes de structure moléculaire sont illustrés sur la *Figure I-1*.

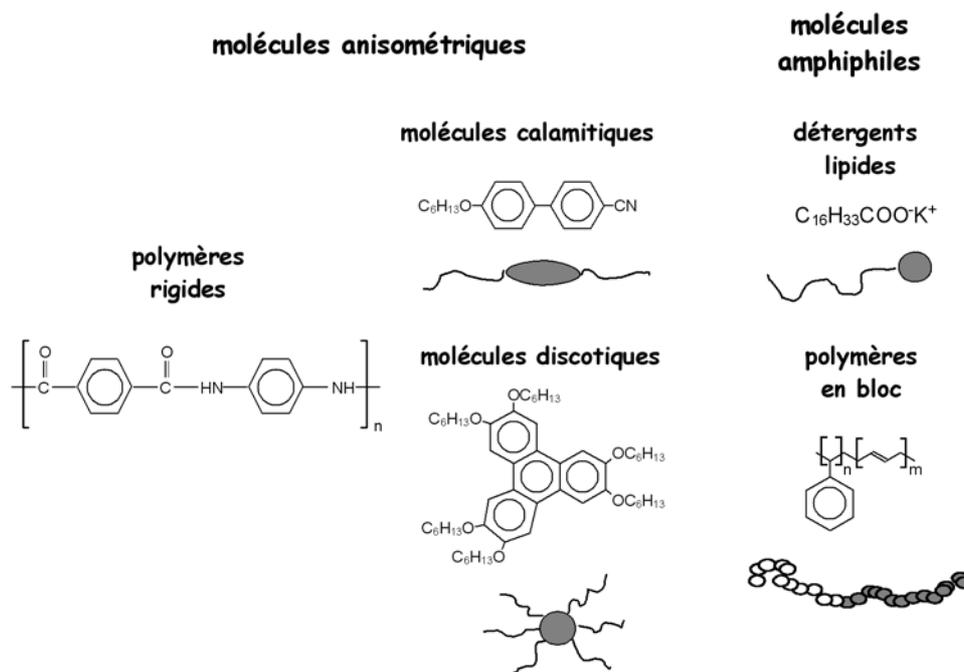


Figure I-1 : Exemples de structures moléculaires typiques de cristaux liquides.

I.1.2.1 CRISTAUX LIQUIDES THERMOTROPES

Le changement de la température induit toujours un changement d'organisation des molécules du produit, ce qui est particulièrement visible dans le cas des cristaux liquides thermotropes. Par conséquent, les paramètres décrivant la structure mésomorphe sont :

- l'ordre d'orientation – l'axe des molécules s'oriente selon une même direction, bien définie,
- l'ordre de position – les centres de masse des molécules sont plus ou moins organisés dans l'espace.

Les mésophases thermotropes sont alors divisées en :

- phases nématiques, quand les molécules possèdent uniquement un ordre orientationnel ;

INTRODUCTION

- phases smectiques, quand les molécules s'organisent en lamelles tout en préservant l'ordre orientationnel ;
- phases colonnaires, quand les molécules sont organisées dans deux dimensions ;
- phases cubiques, quand les molécules sont organisées dans trois dimensions.

Des systèmes simples, par exemple les nématiques et certains smectiques, peuvent être aussi caractérisés par la grandeur vectorielle \vec{n} qui définit la direction moyenne de l'orientation des molécules, nommée *directeur*.

Phases nématiques

Les phases nématiques (N) sont les systèmes mésomorphes les moins ordonnés. Les molécules, qui peuvent avoir une forme soit calamitique (*Figure I-2A*), soit discotique (*Figure I-2B*), ont la tendance à s'aligner parallèlement les unes par rapport aux autres mais ne possèdent pas de corrélation positionnelle entre elles (*Figure I-2*).

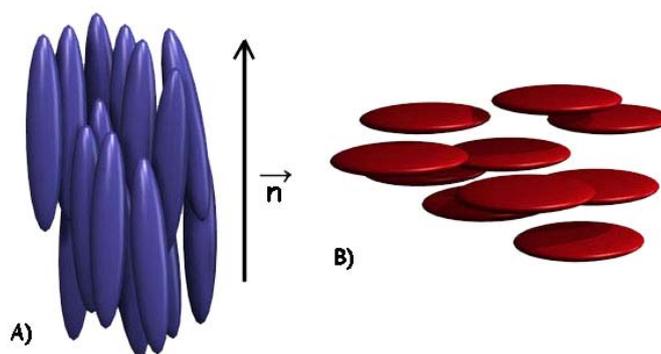


Figure I-2 : Schéma d'organisation de la phase nématique par des molécules calamitiques (A) et discotiques (B).

L'état d'ordre de la phase nématique obtenue avec des molécules calamitiques est décrit par le paramètre d'ordre S introduit par Tsvetkov selon l'équation¹⁰ :

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle,$$

où θ est l'angle d'écart du grand axe d'une molécule par rapport à la direction moyenne statistiquement définie à partir de l'ensemble des molécules. Pour un cristal, la valeur de S est égale à 1 et pour un liquide isotrope à 0. Dans les phases nématiques il se situe en général entre les limites 0,4 – 0,7 ce qui confirme une organisation très faible des molécules.

¹⁰ Tsvetkov V.N., *Acta Physicochimica U.R.S.S.* **15**, 132 (1942).

Un cas particulier de la phase nématique est une phase nématique chirale, communément appelé cholestérique (*Figure I-3*). La chiralité, résultat de la présence dans les molécules d'un centre chiral, provoque la rotation du directeur moléculaire qui décrit ainsi une hélice dans la mésophase.



Figure I-3 : Représentation de la phase nématique cholestérique.

Phases smectiques

La variété des organisations en lamelles exige la classification des phases smectiques en considérant un critère d'arrangement supplémentaire des molécules. On distingue alors :

- 1) *Les phases smectiques A et C* qui ont un ordre orientationnel et les centres de gravité des molécules répartis au hasard au sein des couches.

La différence entre SmA et SmC est définie par la direction de \vec{n} , qui est perpendiculaire aux plans des couches dans le premier cas, et incliné d'un angle θ par rapport à la normale aux plans dans le deuxième (*Figure I-4*).

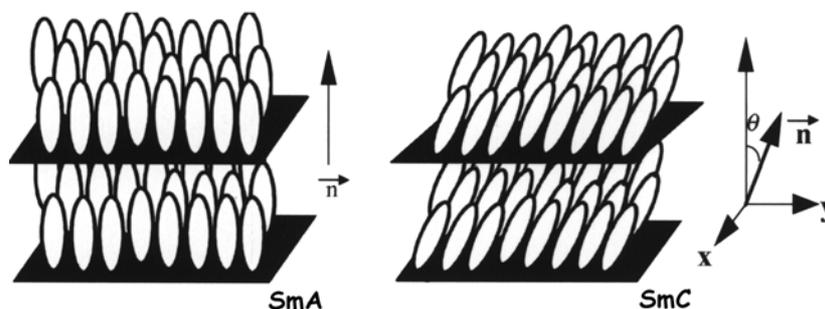


Figure I-4 : Schéma d'organisation des molécules dans les phases smectiques SmA et SmC.

Il faut souligner encore que la présence de la chiralité dans les phases smectiques C, modifie beaucoup l'organisation des molécules qui peuvent prendre des arrangements de type ferro-, antiferro- et ferriélectriques – très étudiés aujourd'hui.

- 2) Les phases smectiques B, F et I se différencient du groupe présenté ci-dessus par un degré d'ordre positionnel supplémentaire des molécules au sein de chaque couche, de type hexatique.

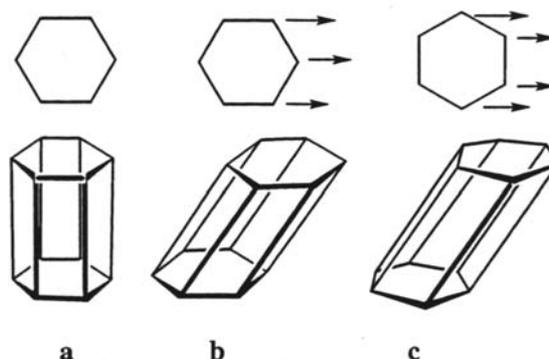
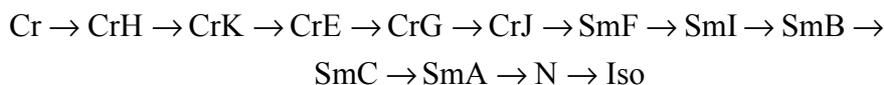


Figure I-5 : Arrangement hexagonal des molécules dans les smectiques B (a), I (b) et F (c).

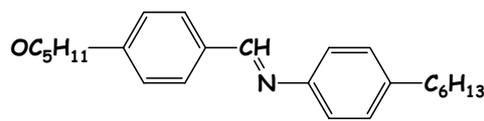
- 3) Les phases smectiques cristallines de haute organisation (CrE, CrK, CrH, CrB, CrJ, CrG) se caractérisent par un ordre positionnel très proche d'un cristal.

Ces phases smectiques cristallines (Figure I-6) sont dérivées des phases smectiques SmB, SmF et SmI, mais possèdent un ordre de position supplémentaire. Les phases B, J et G sont caractérisées par des corrélations interlamellaires, alors que les phases E, K et H dérivées des précédentes ont en plus perdu la libre rotation des molécules autour de leur axe. Ces phases sont malgré tout très désordonnées, et sont bien des phases intermédiaires entre l'état cristallin et l'état liquide.

La conséquence de ces différences structurales est observée dans les produits qui possèdent un grand polymorphisme. En suivant la diminution du degré d'ordre avec l'augmentation de la température, on pourrait s'attendre à la séquence de mésophases suivante :

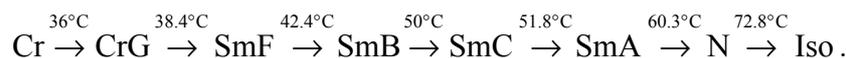


Un exemple de ce polymorphisme est observé dans la N-(4-n-pentyloxybenzylidène)-4'-n-hexylaniline¹¹ :



par le diagramme de transitions :

¹¹ Wulf A., De Recco A.G., *J. Chem. Phys.* **55**, 12 (1971).



Mais l'exception à cette règle existe aussi – c'est le cas des mésophases réentrantes smectiques et nématiques, découvertes en 1975, qui donnent des séquences de phases inédites.¹²

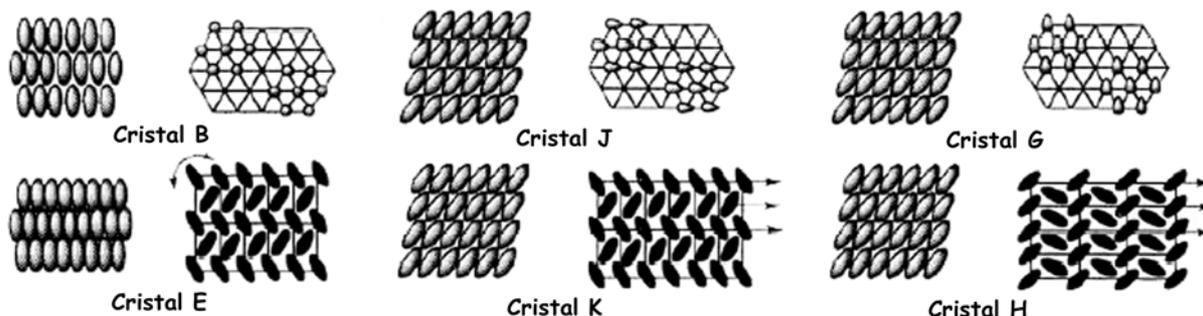


Figure I-6 : Schéma de l'organisation des molécules dans les phases smectiques cristallines.¹³

Il faut ajouter encore deux définitions associées à la succession des différentes phases d'un cristal liquide. Si celles-ci apparaissent durant le chauffage et le refroidissement également, elles sont nommées *énantiotropes*. Si par contre une mésophase ne s'organise que pendant le refroidissement elle est dite *monotrope*. Il faut souligner encore que les phases énantiotropes possèdent une stabilité thermodynamique, par contre les phases monotropes sont métastables.

Phases colonnaires

Les cristaux liquides colonnaires sont différents des précédents parce qu'ils sont formés par des molécules discotiques. Une conséquence de l'empilement des molécules en colonnes est l'organisation en structures mésomorphes bidimensionnelles. L'arrangement des molécules dans la colonne et également l'arrangement des colonnes entre elles mènent à l'apparition de trois classes d'organisation colonnaire :

- 1) la phase colonnaire hexagonale,
- 2) les phases colonnaires obliques,
- 3) les phases colonnaires rectangulaires.

La Figure I-7 représente cette classification.

¹² Cladis P., *Phys. Rev. Lett.* **35**, 48 (1975).

¹³ Sackmann H., *Liq. Cryst.* **5**, 43 (1989).

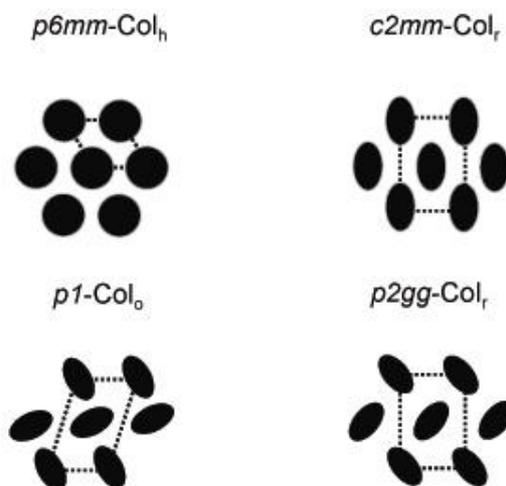


Figure I-7 : Schéma de la structure des phases colonnaires : hexagonale (Col_h), oblique (Col_o) et rectangulaires (Col_r).

Phases cubiques

Les phases cubiques sont structurellement des mésophases plus complexes. Leur organisation en trois dimensions, semblable à celle des cristaux, et leur apparence de liquide isotrope n'ont permis la découverte de ces mésophases qu'en 1957, quand Gray a distingué une phase inattendue isotrope entre les phases SmC et SmA, nommé SmD.¹⁴ L'identification correcte de cet état n'a été effectuée qu'après l'expérience de diffraction de rayons X réalisée par Sackmann et Pelzl.¹⁵ Les résultats ont montré la symétrie cubique.

On groupe les phases cubiques en deux classes :

- phases cubiques micellaires,
- phases cubiques bicontinues.

Les phases micellaires sont des agrégats sphériques de molécules organisées dans une maille cubique (Figure I-8).

¹⁴ Gray G.W., Jones B., Marson F., *J. Chem. Soc.* **393** (1957) ; Gray G.W., Winsor P.A., *Adv. Chem.* **152**, 1 (1984).

¹⁵ Pelzl G., Sackmann H., *Symp. Faraday Soc.* **5**, 68 (1971).

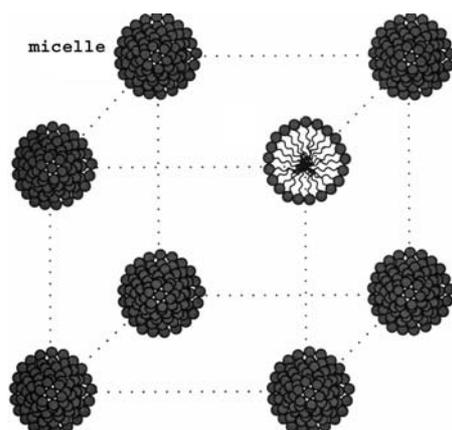


Figure I-8 : Schéma de la structure de la phase cubique micellaire.

A cause de la grande complexité de ces systèmes, leur description fait recours à la classification de groupes de symétries des cristaux de Bravais.

Les phases bicontinues se caractérisent par une structure encore plus sophistiquée que celle des phases micellaires. La visualisation dans l'espace est facilitée par le recours à des modèles en labyrinthe (modèle IR de l'anglais *Interlinking Rods Model*) dont quelques-uns sont représentés dans la Figure I-9.¹⁶

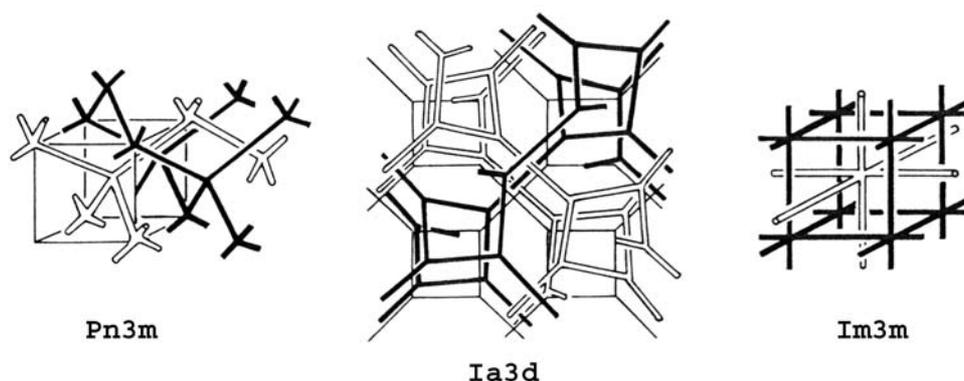


Figure I-9 : Modèles en labyrinthe de phases cubiques bicontinues.

Il existe aussi une autre description basée sur des surfaces minimales infinies et périodiques (modèle IPMS de l'anglais *Infinite Periodic Minimal Surface Model*).

Le premier modèle IR, proposé par Luzzati et Spegt¹⁷, se concentre sur l'existence de deux réseaux interpénétrés de molécules groupées dans des cylindres (similaires à ceux des phases hexagonales)

¹⁶ Fischer W., Koch E., *Z. für Kristallographie* **179**, 21 (1987).

¹⁷ Luzzati V., Spegt P.A., *Nature* **215**, 710 (1967).

qui forment deux systèmes réciproques, mais indépendants l'un de l'autre. On parle donc de deux sous-espaces qui se compriment l'un dans l'autre.

Le deuxième modèle *IPMS*¹⁶, appliqué plus fréquemment, explique la structure bicouche des phases bicontinues comme étant l'état intermédiaire entre les phases lamellaire et hexagonale. Les molécules amphiphiles s'organisent spontanément en bicouches comparables à un système huile-eau. L'organisation préférée est alors celle qui diminue la surface de contact entre l'environnement hydrophile et hydrophobe, économisant ainsi de l'énergie.

Ci-dessous le schéma compare les principes des deux différentes théories.

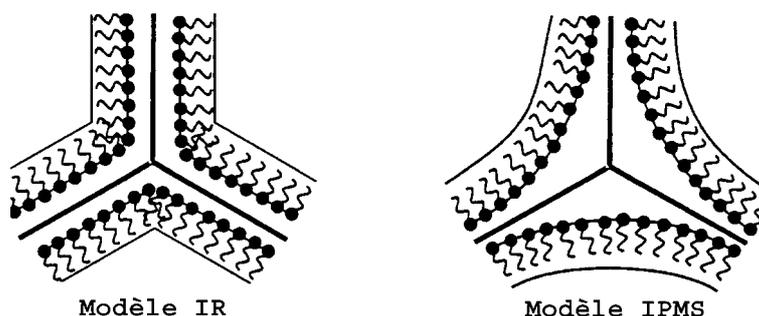


Figure I-10 : Représentation de deux modèles de formation de phases cubiques bicontinues.

I.1.2 CRISTAUX LIQUIDES LYOTROPES

Les molécules peuvent s'organiser, en présence de solvant, en mésophases lyotropes si elles possèdent une partie hydrophile et une autre hydrophobe. Cette nature amphiphile favorise, en fonction de la concentration de solvant polaire ou apolaire, l'agrégation des molécules en forme micellaire comme sur la figure ci-dessous.

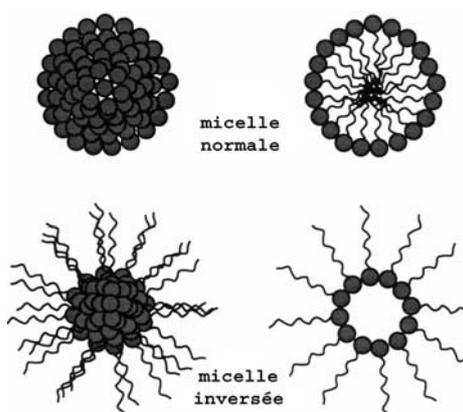


Figure I-11 : Deux types d'organisation micellaire en milieu aqueux.

La structure micellaire est stable dans un certain domaine de concentration du solvant au delà de la *concentration micellaire critique* (*cmc* dans la Figure I-12). La formation et la stabilité des micelles

sont également bornées par *le point de Krafft* – la limite de température au-dessous de laquelle la solubilité des amphiphiles diminue drastiquement et la concentration du produit est insuffisante pour former des agrégats.

La *Figure I-12* représente schématiquement comment l'organisation des amphiphiles change avec l'augmentation de la concentration du solvant et la température.

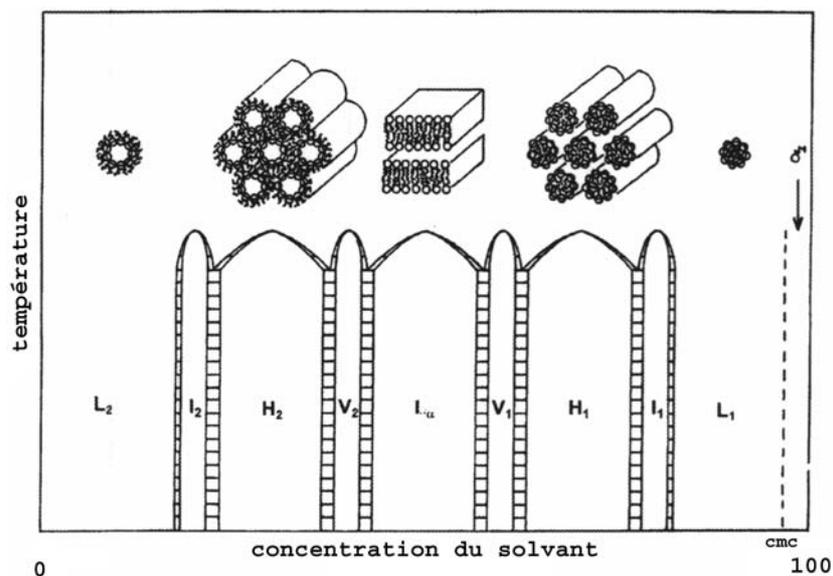


Figure I-12 : Schéma du diagramme pour des phases lyotropes.¹⁸

Comme pour les phases thermotropes les différentes structures lyotropes, qui se forment, peuvent être classées en :

- phases lamellaires,
- phases colonnaires,
- phases cubiques.

Phases lamellaires

Les phases lamellaires (L_n) sont les mésophases lyotropes les plus communes. L'arrangement ressemble à la phase smectique A, dont on distingue des lamelles, ici séparées par le solvant. Si on analyse l'exemple simple d'un acide gras (la tête polaire et la chaîne aliphatique) dans le milieu aqueux, les parties polaires seront en contact avec l'eau, et les queues hydrophobes vont s'éloigner du solvant en créant des couches, comme le montre la *Figure I-13*.

¹⁸ Seddon J.M., *Biochem. Et Biophys. Acta* **1031**, 1 (1990).

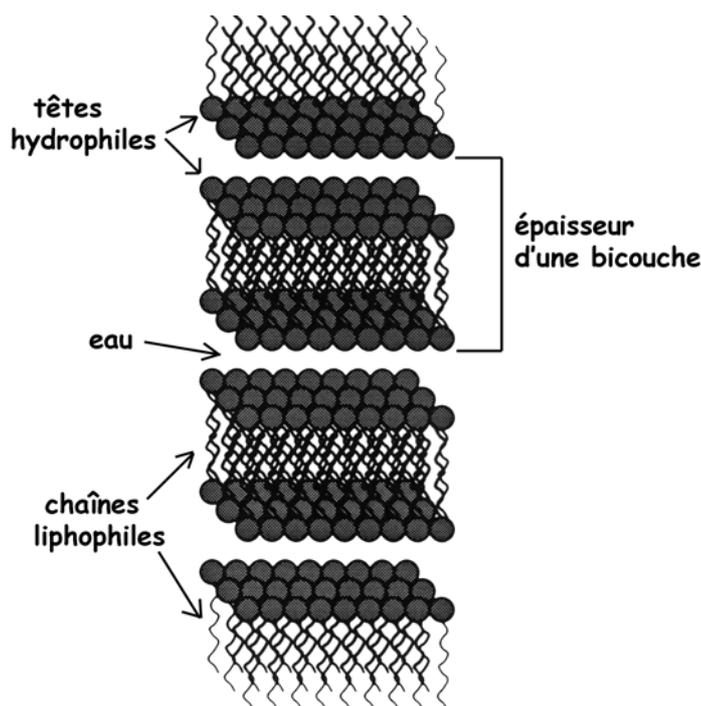


Figure I-13 : Représentation d'une phase lamellaire.

Les phases lamellaires sont des structures très fréquentes dans la nature. Le meilleur exemple est représenté par la membrane cellulaire. C'est une barrière sélective perméable à certaines molécules biologiquement actives, participant ainsi dans l'échange entre la cellule et son environnement. Grâce à la fluidité des lamelles d'une biomembrane, typique de l'état liquide cristallin, le transport de grosses molécules (protéines) peut être réalisé à travers celles-ci, mais aussi parallèlement au plan au sein de la bicouche elle-même.¹⁹

Phases hexagonales

Les micelles, dans certains domaines de concentration de solvant et de température, peuvent s'organiser en cylindres qui interagissent avec le solvant, générant des mésophases hexagonales. En milieu polaire, les micelles existent sous deux formes : *normale*, quand la concentration du solvant est très élevée et la partie hydrophile des molécules est dirigée vers le solvant et *inversée*, quand la concentration du solvant est très faible et sa surface est alors isolée de la partie organique, qui se trouve à l'intérieur du cylindre. Respectivement, on parle de phases hexagonales normales (H_1) et inverses (H_2), comme il est montré dans la Figure I-14.

¹⁹ Stryer L., *Biochemistry*, W.H.Freeman, New York (1995) ; Stewart G., *Liq. Cryst.* **30**, 541 (2003).

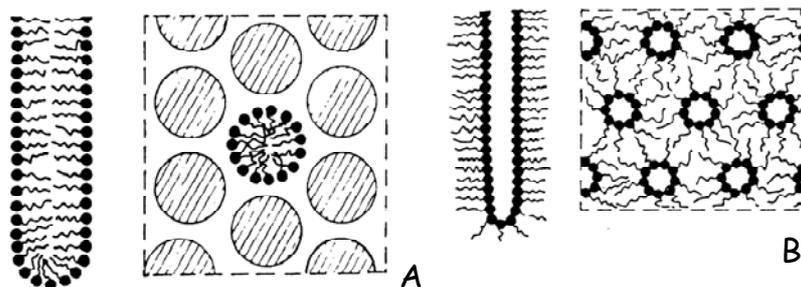


Figure I-14 : Structure des phases hexagonales lyotropes normale (A) et inversée (B).

Les observations au microscope de phases hexagonales lyotropes sont similaires aux textures retrouvées dans les mésophases hexagonales thermotropes.

Phases cubiques

Ici, de manière similaire au cas des phases cubiques thermotropes, on distingue des phases micellaires, soit normales (I_1 , Figure I-15A), soit inversées (I_2 , Figure I-15B), soit des phases bicontinues (V_1 et V_2 , Figure I-12).

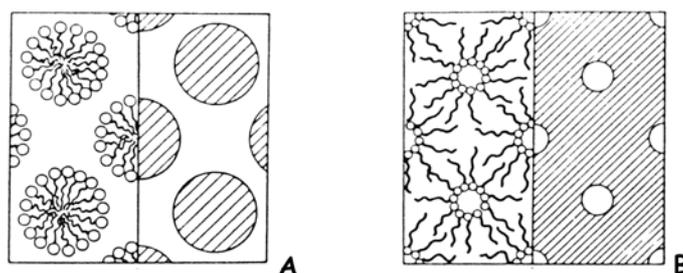


Figure I-15 : Structure de phases cubiques lyotropes normale (A) et inversée (B).

Il faut aussi noter que les phases cubiques lyotropes ont déjà été retrouvées et analysées dans certains organismes vivants. On constate aujourd'hui que les phases micellaires, les phases lamellaires, exercent des fonctions très importantes dans la nature. Des observations sous microscope électronique ont laissé apparaître l'arrangement cubique dans la membrane cellulaire de la bactérie *Streptomyces hydroscopius*.²⁰ On l'a identifiée comme étant une structure bicouche bidimensionnelle périodique (*2-D periodically curved bilayer structure*). Cette phase a également été observée dans d'autres organelles cellulaires : dans les membranes du réticulum endoplasmique, de la mitochondrie ou du noyau.

La structure des phases cubiques lyotropes est décrite par le modèle *IPMS* uniquement.

²⁰ Seddon J.M., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100**, 380 (1996).

I.I.3 IDENTIFICATION DES PROPRIETES DES CRISTAUX LIQUIDES

Actuellement, l'analyse des propriétés mésomorphes ne pose pas trop de problèmes. Depuis les premières découvertes de Reinitzer, ont été développées et appliquées des nouvelles méthodes d'identification et de caractérisation de mésophases. Grâce à celles-ci, des nouvelles classes de phases liquides cristallines ont été découvertes.

Actuellement on utilise dans ce domaine quatre méthodes standards :

1. Microscopie optique entre polariseurs croisés (POM),
2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC),
3. Analyse par diagramme de phase binaire (méthode de Sackmann – Demus),
4. Diffraction des rayons X (RX).

Une courte explication de chacune de ces techniques est présentée ci-dessous.

I.I.3.1 MICROSCOPIE ENTRE POLARISEURS CROISES

L'analyse d'un produit, qui peut posséder un mésomorphisme, commence par des observations au microscope sous lumière polarisée.

Une des propriétés des cristaux liquides est *la biréfringence*, en d'autres termes, les cristaux liquides possèdent deux indices de réfraction. Quand un rayon à incidence normale traverse un matériau biréfringent, il se divise en deux rayons réfractés – un rayon ordinaire, qui prolonge le rayon incident, et un rayon extraordinaire qui est dévié en traversant l'objet (*Figure I-16*). En mesurant les ondes émergentes on trouve donc deux indices, qui caractérisent le produit et permettent l'identification par microscopie optique.

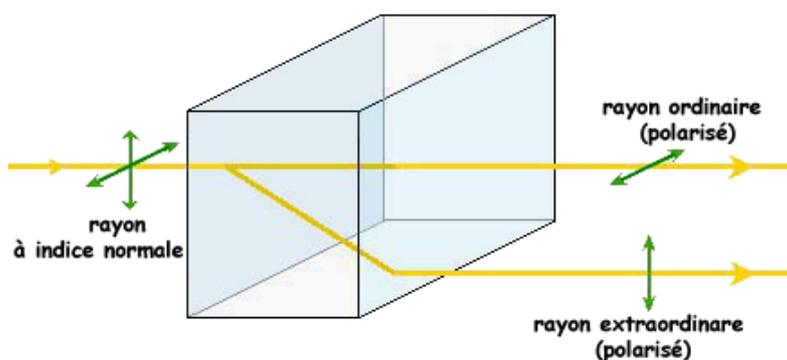


Figure I-16 : Phénomène de biréfringence.

Cependant, on ne peut pas observer le phénomène de biréfringence si la lumière n'est pas polarisée avant de traverser la couche de produit. Par contre, en appliquant une lumière polarisée, on observe que le plan de polarisation tourne en même temps que le directeur des molécules du cristal liquide – les rayons réfractés se déplacent à des vitesses différentes en générant une interférence entre deux ondes, et finalement une image éclairée ou colorée se crée. C'est la *texture*. Pour polariser la lumière, on utilise deux polariseurs – les matériaux qui sélectionnent les faisceaux de lumière qui les traversent, selon une direction spécifique de vibration. Le premier est placé à l'entrée de la couche pour obtenir une lumière polarisée et le deuxième, nommé *analyseur*, est placé perpendiculairement en sortie.

Sans la présence des cristaux liquides, si les directions des deux polariseurs sont parallèles, la lumière passe à travers le deuxième. Si les polariseurs ont des directions perpendiculaires, la lumière est bloquée par le deuxième (Figure I-17).

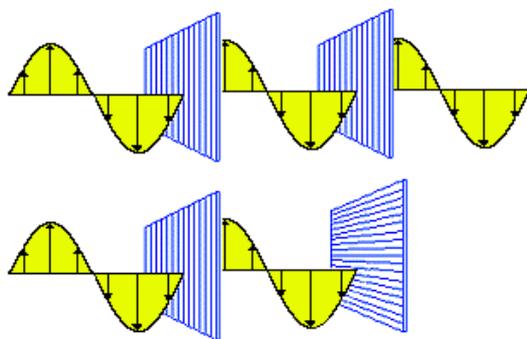


Figure I-17 : Propagation d'une onde polarisée linéairement en fonction de l'orientation de polariseurs.

Ce qui rend possible l'identification de la mésophase optiquement c'est la texture optique, spécifique à chaque organisation des molécules par sa symétrie et ses défauts. Normalement on distingue facilement des signes caractéristiques pour chacune des mésophases, mais très souvent des images n'apportent pas suffisamment d'information pour pouvoir distinguer le type d'arrangement ou, comme dans le cas de phases cubiques, on observe que la phase est isotrope. Il faut alors continuer la caractérisation des produits par d'autres méthodes complémentaires.

I.1.3.2 ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC – Differential Scanning Calorimetry) est une méthode d'analyse destinée aux études de comportement thermique des produits. Cette technique permet d'obtenir les paramètres thermodynamiques comme les températures de transition de phases et les enthalpies liées à ces transitions.

INTRODUCTION

Le principe de la méthode de DSC est la mesure de la différence d'énergie entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset de référence vide, en fonction de la température ou du temps.

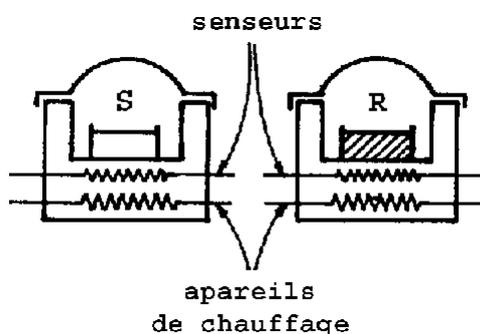


Figure I-18 : Schéma d'une DSC (S – échantillon, R – référence).

Pour l'échantillon on a besoin de quelques milligrammes de produit placé dans une capsule inerte, semblable à celle de référence (Figure I-18). Les capsules sont maintenues à la même température dans un appareil contrôlé par un système électronique. Un changement d'enthalpie liée à une transition de phase ou un changement de chaleur spécifique de l'échantillon est également enregistré. Le résultat est visualisé sur un graphe où on distingue des pics qui correspondent à des transitions de phases.

I.I.3.3 ANALYSE PAR DIAGRAMME DE PHASE BINAIRE

Différents produits présentant la même mésophase possèdent des textures semblables. Sackmann et Demus ont alors trouvé qu'en mélangeant deux produits, dans le cas où les mésophases sont miscibles l'une dans l'autre, on ne peut pas distinguer leurs frontières – elles possèdent la même organisation moléculaire. Alors si un des produits a une mésophase déjà connue, il peut être utilisé pour identifier la phase mésomorphe inconnue d'après les observations au microscope. Il faut remarquer que l'immiscibilité des mésophases n'élimine pas pour autant l'hypothèse que les deux mésophases analysées possèdent la même structure. Cette technique, nommée *méthode des mélanges*, n'apporte un résultat positif que lorsque la miscibilité totale est observée. Cette sélectivité est de faible efficacité pour des mésophases plus compliquées et exige de compléter le résultat par une autre analyse.

I.I.3.4 DIFFRACTION DES RAYONS X

La diffraction des rayons X (RX) est à présent la méthode de base de caractérisation structurale des cristaux liquides.

Les molécules dans la mésophase sont organisées d'une certaine façon et chaque mésophase possède sa propre symétrie. Ainsi les règles standard de cristallographie s'appliquent à sa structure. Toutefois le désordre intrinsèque à toute mésophase ne permet que de déterminer l'arrangement supramoléculaire et à la limite inter-moléculaire, mais ne permet en aucun cas de déterminer les positions atomiques comme dans toute expérience de cristallographie classique sur un monocristal. C'est pourquoi seule la diffraction des rayons X aux petits angles peut être utilisée.

Cette technique est limitée par une valeur maximale de $2\theta \approx 30^\circ$, mais qui est néanmoins suffisante pour obtenir des informations utiles. Le cliché de diffraction est, en général, constitué d'une série de réflexions étroites et d'une bande diffuse. Cette dernière, en général observée vers 4.5 \AA , caractérise l'état mésomorphe en représentant les parties rigides désordonnées et les chaînes aliphatiques fondues (*WAXS* de l'anglais Wide-Angle X-Ray Scattering), alors que les premières donnent des informations sur la symétrie (*SAXS* de l'anglais Small-Angle X-Ray Scattering).

Pour réaliser l'expérience de diffraction, il faut irradier l'échantillon dans la mésophase voulue, par un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ (ici $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5405 \text{ \AA}$) (Figure I-19). Habituellement l'échantillon est placé dans un capillaire en verre.

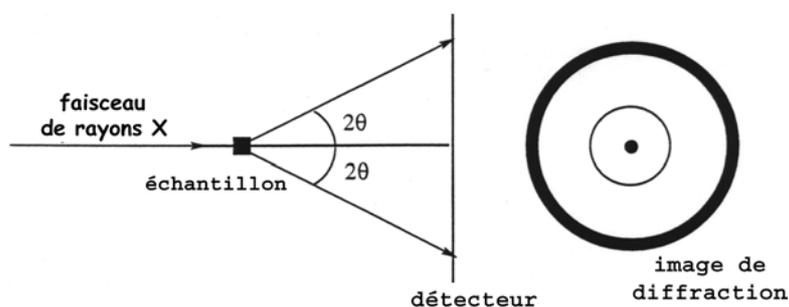


Figure I-19 : Schéma d'une expérience de diffraction de rayons X.

I.II DENDRIMÈRES

I.II.1 HISTOIRE

Les premières notes décrivant des polymères non-linéaires ou branchés apparaissent avec les expériences de Zincke²¹, confirmées par la suite par les recherches de Friedel et Craft²². Ils ont

²¹ Zincke T., *Chem. Ber.* **2**, 739 (1862).

²² Friedel C., Crafts J.M., *Bull. Soc. Chim.* **43**, 53 (1885).

réalisé une réaction, appelée aujourd'hui *polyalkylation*²³, sur le chlorure de benzyle, qui a abouti à plusieurs produits similaires – *polybenzyles*. Ces études ont été poursuivies pendant plusieurs années, mais les observations les plus significatives ont été décrites par Ingold et Nickolls qui ont synthétisé de l'acide méthane-tétraacétique et ont signalé sa structure branchée.²⁴ On parle de cette molécule comme de l'archétype de toute la famille de produits polyfonctionnels, dendritiques et symétriques.²⁵ Mais c'est Flory qui a commencé des études systématiques de matériaux macromoléculaires polydispersés. Il a prouvé théoriquement et expérimentalement la formation de molécules tridimensionnelles hyperbranchées.²⁶ C'est lui aussi qui propose le terme de *dendrimère* (du grec *dendron* – arbre, *meros* – partie) pour les polymères hyperbranchés. Pourtant il faudra attendre les années 70 et la publication de Vögtle²⁷, pour que la chimie des dendrimères puisse commencer son existence indépendamment du domaine des polymères. Il est le premier à présenter la méthode de synthèse *en cascade* utile pour obtenir un nouvel assemblage symétrique moléculaire de grande masse. Les idées de Vögtle ont donné naissance à une avalanche de synthèses de nouveaux dendrimères. Particulièrement remarquables ont été les travaux des années 1980 qui ont abouti aux premiers dendrimères réguliers. Tomalia²⁸ a synthétisé et analysé la famille des dendrimères poly(amidoamines) (PAMAM) et Newkome²⁹ a réalisé la synthèse d'une famille de polyamides tribranchés – les précurseurs de dendrimères poly(propylène-imines) (PPI), les premiers à être produits à l'échelle industrielle.

De facto, à partir de ce moment, s'inspirant de cette architecture omniprésente dans la nature (cristal de glace, arbres, neurones, ...), les chimistes se sont intéressés à la construction de nouveaux matériaux dendritiques fonctionnels, ayant des propriétés spécifiques, qui peuvent être modulables en fonction de la nature des groupes périphériques décorant la surface du dendrimère. Le développement de nouvelles architectures dendritiques, de méthodes d'analyse, de synthèses sophistiquées et de nombreuses propriétés physico-chimiques originales confère aux dendrimères un potentiel remarquable vers des applications de diverse nature.

²³ Skura J., Lenz W.R., *Polym. Bull.* **2**, 31 (1980) ; Olazar M., Bilbao J., Aguayo A.T., Romero A., *Ind. Eng. Chem. Res.* **26**, 1956 (1987) ; Baumberg T.R., Woolsey N.F., *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **30**, 1717 (1992) ; Baudry-Barbier D., Dormond A., Dumont F., Duriau-Montagne F., *Chem. Commun.* 813 (1998).

²⁴ Ingold C.K., Nickolls C.L., *J. Chem. Soc.* **121**, 1638 (1922).

²⁵ Newkome G.R., Moorefield C.N., Vögtle F., *Dendritic Molecules: Concepts – Synthesis – Perspectives*, VCH, New York (1996).

²⁶ Flory P.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3083 ; 3091 ; 3096 (1941) ; Flory P.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 132 (1942).

²⁷ Buhleir E., Wehner W., Vögtle F., *Synthesis* 155 (1978).

²⁸ Tomalia D.A., Baker H., Dewald J.R., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Ryder J., Smith P., *Polym. J.* **17**, 117 (1985).

²⁹ Newkome G.R., Yao Z.Q., Baker G.R., Gupta V.K., *J. Org. Chem.* **50**, 2003 (1985).

I.II.2 GENERALITES

Les dendrimères sont des molécules géantes et hyperbranchées constituées d'un cœur central multivalent, de branches, de cavités internes résultant de l'encombrement des ramifications et de fonctions terminales. Ils sont synthétisés par la répétition d'une même séquence de réactions jusqu'à l'obtention, à la fin de chaque cycle réactionnel, d'une nouvelle génération et d'un nombre croissant de branches identiques. Chaque génération est délimitée par des points de jonction. Après quelques générations, le dendrimère prend généralement une forme sphérique, hautement ramifiée et multifonctionnelle grâce aux nombreux groupes présents en périphérie (Figure I-20).

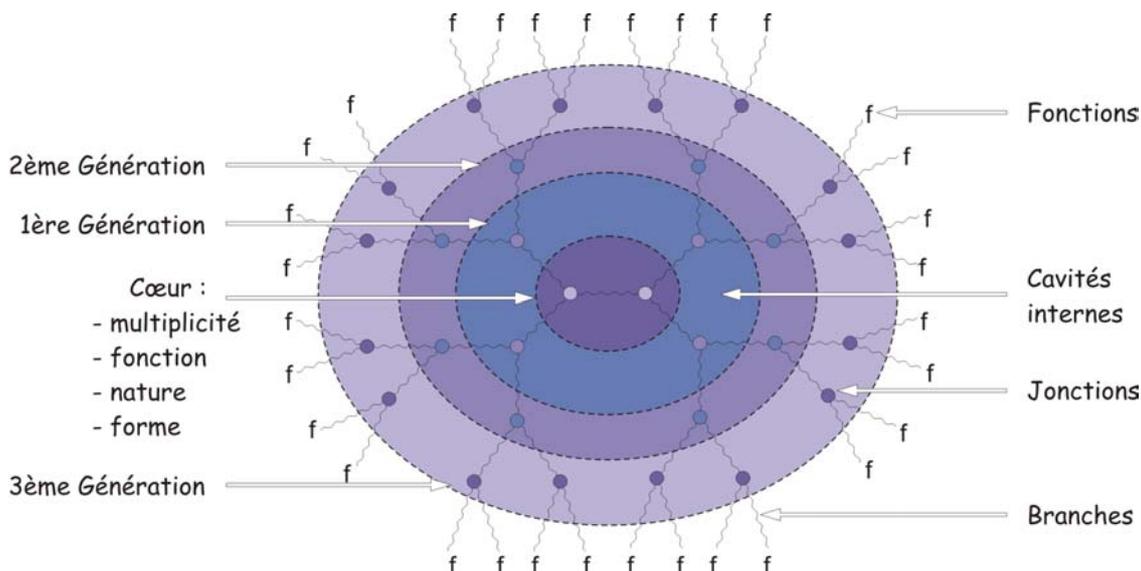


Figure I-20 : Représentation d'un dendrimère de 3^{ème} génération.

Contrairement aux polymères conventionnels, les dendrimères sont des systèmes bien définis structuralement par leur symétrie, la haute régularité de leurs branches et leur caractère multifonctionnel strictement contrôlé. Ils possèdent un indice de polydispersité très faible ou peuvent même être totalement monodispersés. Cependant, la croissance des dendrimères n'est pas infinie et est limitée par des phénomènes de congestion stérique décrits théoriquement par de Gennes³⁰.

I.II.2.1 METHODES DE PREPARATION

Les dendrimères peuvent être synthétisés *via* des méthodes traditionnelles de chimie organique basées en général sur un processus itératif d'activation et de couplage. Dès que les dendrimères disposent de plusieurs groupes périphériques, la synthèse exige la simultanéité des réactions sur chacune de ces liaisons. Il existe deux types de méthodes de synthèse applicables

³⁰ de Gennes P.G., Hervet H.J., *J. Physique-Lett.* **44**, 351 (1983).

aux dendrimères pour former la structure symétrique : la synthèse divergente et la synthèse convergente.

Synthèse divergente

La *synthèse divergente* (Figure I-21) consiste à construire le dendrimère de façon croissante et progressive à partir du cœur vers la périphérie par répétition successive d'une même séquence réactionnelle. Elle permet une augmentation rapide de la taille et du nombre de fonctions terminales du dendrimère pouvant atteindre des générations d'ordre élevé. C'est la première méthode utilisée pour la préparation des dendrimères.

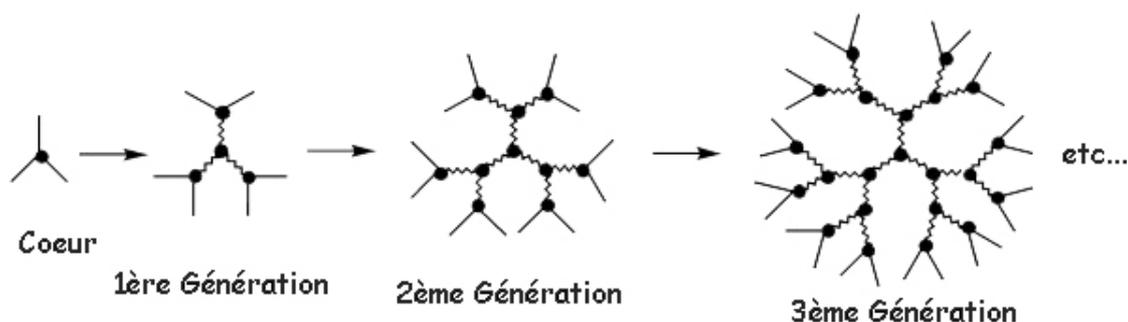


Figure I-21 : Synthèse d'un dendrimère par la voie divergente.

Pourtant cette méthode n'est pas toujours bien efficace. L'imperfection de l'approche divergente se révèle avec l'augmentation du nombre de générations. Les défauts apparaissent quand, après la réaction, il reste des groupes fonctionnels libres qui n'ont pas réagi. C'est le résultat des obstacles et contraintes stériques, qui se produisent quand les générations élevées possèdent alors de nombreux sites réactionnels. De plus, du fait de leur structure ramifiée, il est pratiquement impossible de séparer les molécules finales des composés incomplets.

Synthèse convergente

La *synthèse convergente* (Figure I-22) évolue en sens contraire, à savoir de la périphérie vers le cœur. Elle consiste à rattacher, lors d'une étape finale, des fragments dendritiques appelés dendrons à un cœur multifonctionnel. Cette méthode engendre un faible nombre de sites réactifs mis en jeu à chaque étape, ce qui limite le risque de réactions secondaires ou incomplètes et facilite la caractérisation des produits.

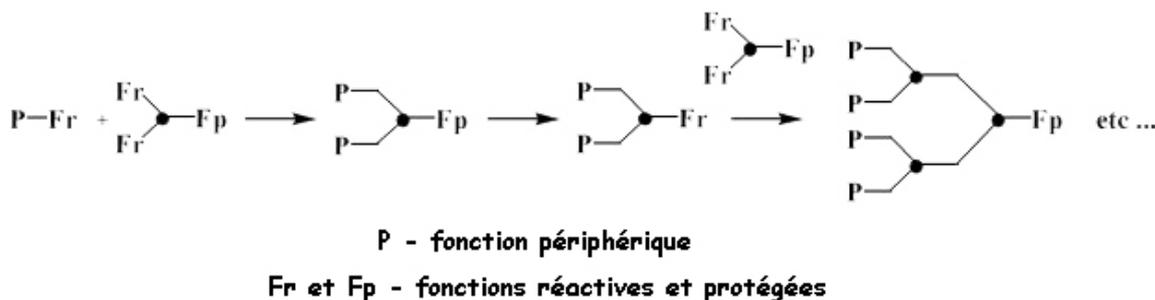


Figure I-22 : Synthèse d'un dendrimère par la voie convergente.

La croissance convergente, proposée par Hawker et Fréchet, devait être la réponse aux problèmes de la synthèse divergente.³¹ Cependant, à partir du moment où le nombre de fonctions activées diminue, cette méthode ne conduit pas à des dendrimères de générations aussi élevées que la technique précédente. Egalement, parce qu'il est nécessaire de répéter les réactions de protection et déprotection plusieurs fois, le rendement diminue drastiquement à chaque étape. La synthèse convergente est donc adoptée pour la préparation de dendrimères monodisperses mais, néanmoins de petites générations.

Méthodes alternatives

Les méthodes déjà présentées sont très souvent combinées entre elles pour obtenir des produits de grandes générations avec de bons rendements. Pourtant, les inconvénients de ces deux approches ne permettent pas leurs utilisations, même en les combinant, dans tous les cas. D'autres techniques ont alors été proposées.

- *Utilisation d'un hypercœur et d'hypermonomères*, réalisée par Wooley, Hawker et Fréchet (Figure I-23).³² Il est possible, en branchant indépendamment les dendrons au cœur, pour obtenir un hypercœur, et aux monomères, pour obtenir un hypermonomère, dans un premier temps et, dans un deuxième temps, en les combinant de façon traditionnelle dans le contexte des dendrimères, de diminuer le nombre d'étapes nécessaires, d'augmenter les rendements et de permettre la synthèse de dendrimères de générations élevées.

³¹ Hawker C.J., Fréchet J.M.J., *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 7638 (1990).

³² Wooley K.L., Hawker C.J., Fréchet J.M.J., *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4252 (1991) ; Wooley K.L., Hawker C.J., Fréchet J.M.J., *Angew.Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, 82 (1994).

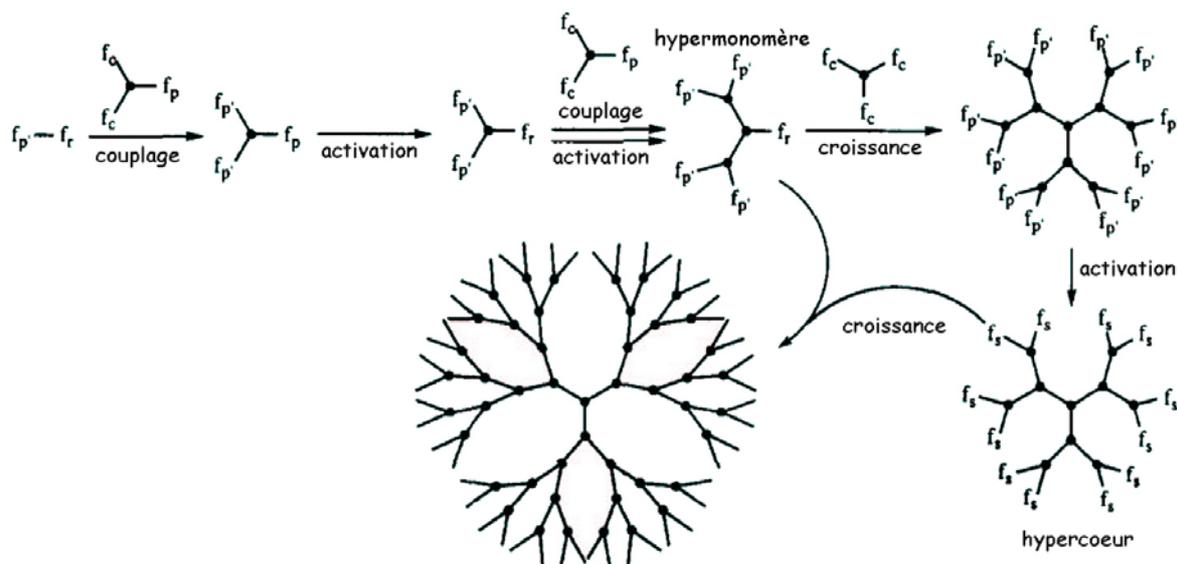


Figure I-23 : Synthèse avec un hypercœur et un hypermonomère.

- *Croissance exponentielle double*, décrite par Kawaguchi et ses collaborateurs (Figure I-24).³³ Elle facilite la synthèse de dendrimères en utilisant un monomère de type AB₂ qui peut être, soit le cœur, si ses groupes périphériques sont protégés, soit le dendron, si le point focal est protégé ; les parties ainsi préparées réagissent ensuite entre elles. Plusieurs cycles de déprotections sélectives sur chaque génération aboutissent à des dendrimères de taille et de masse molaire élevées, limitées seulement par l'encombrement stérique.

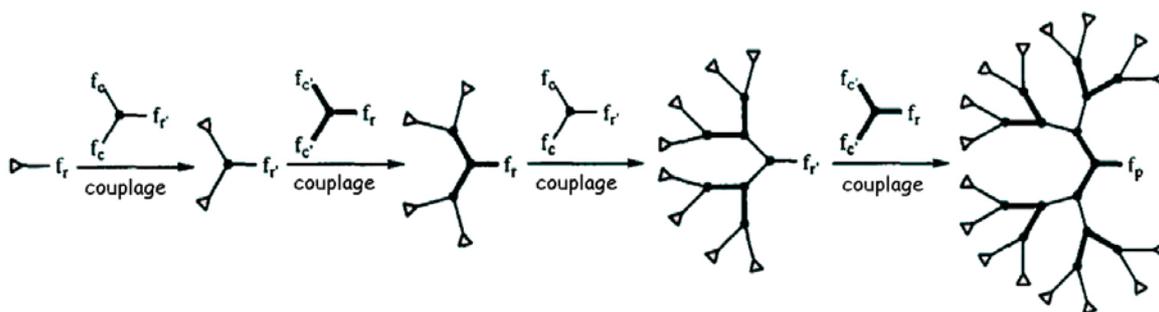


Figure I-24 : Croissance exponentielle double.

- *Stratégie du couplage orthogonal*, développée par Spindler et Fréchet (Figure I-25).³⁴ Elle consiste en la série de croissance entre monomères AB₂ et CD₂ en changeant l'activation de groupes fonctionnels : soit A et D sont désactivés, soit C et B sont

³³ Kawaguchi T., Walker K.L., Wilkins C.L., Moore J.S., *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 2159 (1995).

³⁴ Spindler R., Fréchet J.M.J., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 913 (1993).

inertes. L'avantage de cette méthode est la synthèse de dendrimères structurellement asymétriques, ce qui augmente l'attractivité du système au niveau de l'architecture et des propriétés.

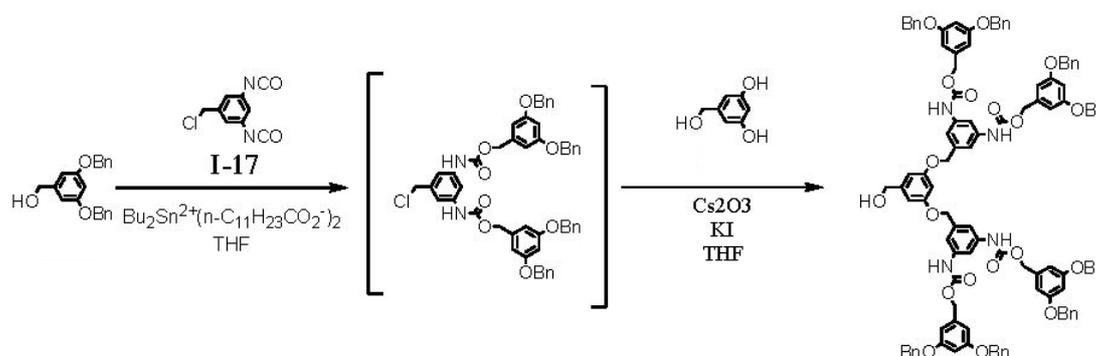


Figure I-25 : Exemple de couplage orthogonal.³⁵

Bien sûr, aucun des chemins actuellement utilisé n'est idéal – la méthode universelle qui permet simultanément d'augmenter le nombre de générations sans diminution de rendement n'existe pas encore. Cependant, en jouant avec les propositions déjà testées sur la base d'une bonne connaissance des principes généraux de chimie organique, ce travail de synthèse peut aboutir à des structures arborescentes très intéressantes.

I.II.2.2 ARCHITECTURE DE DENDRIMERES

Les dendrimères, structures multifonctionnelles, grâce à la possibilité de variations des cœurs et groupes terminaux existants, se différencient les uns des autres par l'architecture et, en conséquence, par les propriétés physico-chimiques. Aujourd'hui la création de nouvelles solutions structurales n'est pas seulement liée à un succès synthétique, mais a aussi pour but de développer des matériaux utiles. Pour cette raison, on peut maintenant distinguer plusieurs stratégies pour obtenir des dendrimères.

Si le critère de classification de l'architecture est la nature polyfonctionnelle, on peut spécifier quatre types de structures dendritiques.³⁶

³⁵ Spindler R., Fréchet J.M.J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1**, 913 (1993).

³⁶ Chow H-F., Mong T.K.-K., Nogrum M.F., Wan C-W., *Tetrahedron* **54**, 8543 (1998).

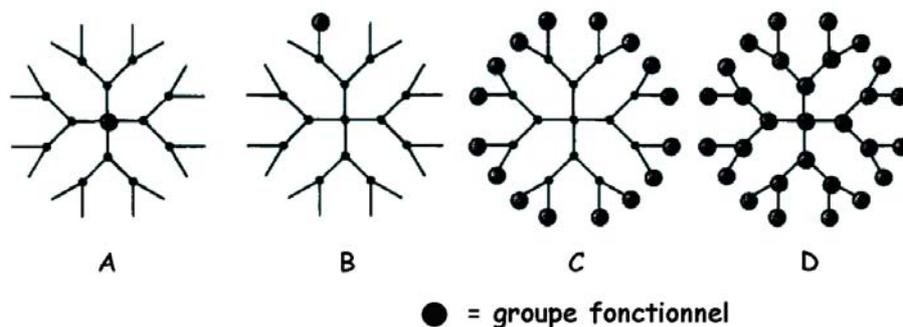


Figure I-26 : Représentation des différents motifs dendritiques.

Dans la première approche (Figure I-26A) le groupe actif est encapsulé au centre de la molécule, permettant de suivre l'influence du cœur et de l'enveloppe dendritique sur les propriétés. Une autre alternative propose de décorer la surface de la molécule, soit par une unité, soit par plusieurs d'entre elles formant une coquille. Ces deux cas induisent un comportement spécifique provoqué seulement par un secteur de la surface (Figure I-26B) ou par la multifonctionnalité de la périphérie (Figure I-26C). On peut, finalement, introduire des groupes fonctionnels à l'intérieur ainsi qu'à la surface de la structure (Figure I-26D). Il est possible, avec de telles constructions variables, d'avoir les opportunités d'obtenir ou de modifier les propriétés des petites unités branchées.

La confirmation du rôle de ces motifs est présentée, par exemple, par Stoddart *et al.* dans ses recherches sur les glycodendrimères à base d'oligosaccharides (Figure I-27).³⁷

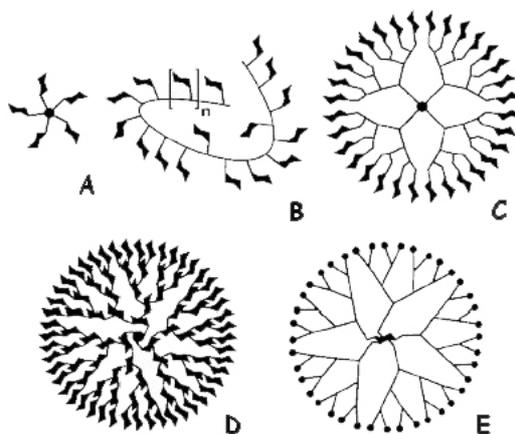


Figure I-27 : Schéma des structures de polymères hyperbranchés neoglycoconjugués.

Ce sont des structures semblables aux systèmes existants dans la nature, lesquelles jointes à des cyclodextrines, ont déjà trouvé une application enzymatique.³⁸

³⁷ Turnbull W.B., Klavidouris S.A., Stoddart J.F., *Chem. Eur. J.* **8**, 2988 (2002).

³⁸ Breslow R., Dong S.D., *Chem. Rev.* **98**, 1997 (1998).

Une des idées originales dans la construction des dendrimères, mais toujours pas ou peu exploitée à l'heure actuelle, est la synthèse de molécules se composant de segments ou d'hémisphères différents, c'est-à-dire de *dendrimères en bloc*. Cette approche présente plusieurs aspects intéressants, permettant par exemple d'analyser l'influence de la combinaison de branches de nature ou de génération différente, et par ce biais d'induire de nouvelles propriétés à la molécule finale. L'importance de cette architecture est affirmée par l'article de Fréchet et Gillies³⁹, qui proposent des structures segmentées comme celles de la *Figure I-28* qui peuvent trouver une grande utilité dans le domaine pharmacologique.

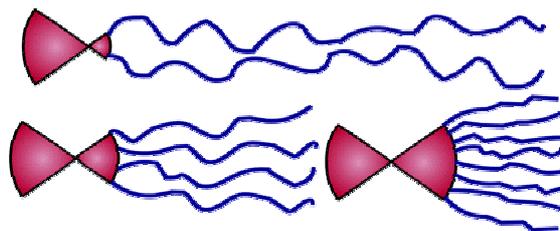


Figure I-28 : Illustration des différentes structures de dendrimères segmentés obtenues par la variation de générations.

En effet, l'architecture segmentée ouvre des perspectives intéressantes comme par exemple la modification de l'activité chimique (toxique, catalytique, etc.), le changement de la solubilité dans des solvants variés ou bien la possibilité de bloquer ou d'activer certaines parties de biomolécules, qui permettent d'importantes applications médicales.

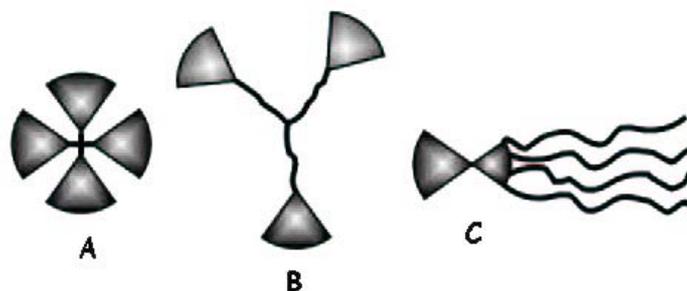


Figure I-29 : Comparaison de trois architectures utiles aux macromolécules actives biologiquement : polyester dendritique (A), étoile conjuguée (B) et dendrimer segmenté (C).

I.II.2.3 CARACTERISATION

Le caractère intermédiaire de ces systèmes dendritiques entre les molécules de petites masses molaires (monodispersité) et les polymères (grande masse molaire) crée le problème de l'analyse de ces produits arborescents lorsque ni les méthodes standard de caractérisation moléculaire, ni

³⁹ Gillies E.R., Fréchet M.J., *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 14137 (2002).

les techniques propres aux polymères ne sont suffisantes pour élucider la structure dendritique. La meilleure solution reste la combinaison de toutes ces études.

Les premières informations, déterminant la structure et la pureté d'un dendrimère, sont obtenues d'après l'analyse RMN, complétées ensuite par les résultats de spectroscopie de masse. Si l'architecture des dendrimères est bien définie, la résonance magnétique de ^1H , ^{13}C ou d'autres éléments qui composent les molécules (F, N, Si, O), permet de détecter facilement des impuretés éventuelles ou des défauts dans le produit. La spectroscopie de masse, en particulier de MALDI-TOF et d'électrospray, met en évidence la présence de produits secondaires en plus du pic moléculaire. L'étude moléculaire peut être conclue par l'analyse élémentaire. Cependant, à cause du changement proportionnel de composition élémentaire entre les générations successives cette dernière analyse est peu utile.

Leur nature intrinsèque polymérique permet d'avoir aussi recours à la chromatographie par exclusion stérique, qui permet d'obtenir la dispersion des masses autour de la valeur moyenne nommé *indice de polydispersité* (IP). IP est un rapport entre la masse moléculaire moyenne en nombre M_n et la masse moléculaire moyenne en poids M_p :

$$IP = \frac{M_p}{M_n}.$$

Pour les polymères l'indice IP peut varier en moyenne de 1.0 à 10 en fonction de la méthode de synthèse utilisée. Les dendrimères, au contraire des polymères, sont pratiquement monodispersés et on observe alors que la courbe de distribution de masses est plutôt étroite et la valeur d'IP proche de 1.

I.II.3 APPLICATIONS ET PERSPECTIVES

Les dendrimères, qui possèdent une structure régulière, symétrique, modifiable et multifonctionnelle, sont des matériaux prometteurs pour plusieurs types d'application (*Figure I-30*).

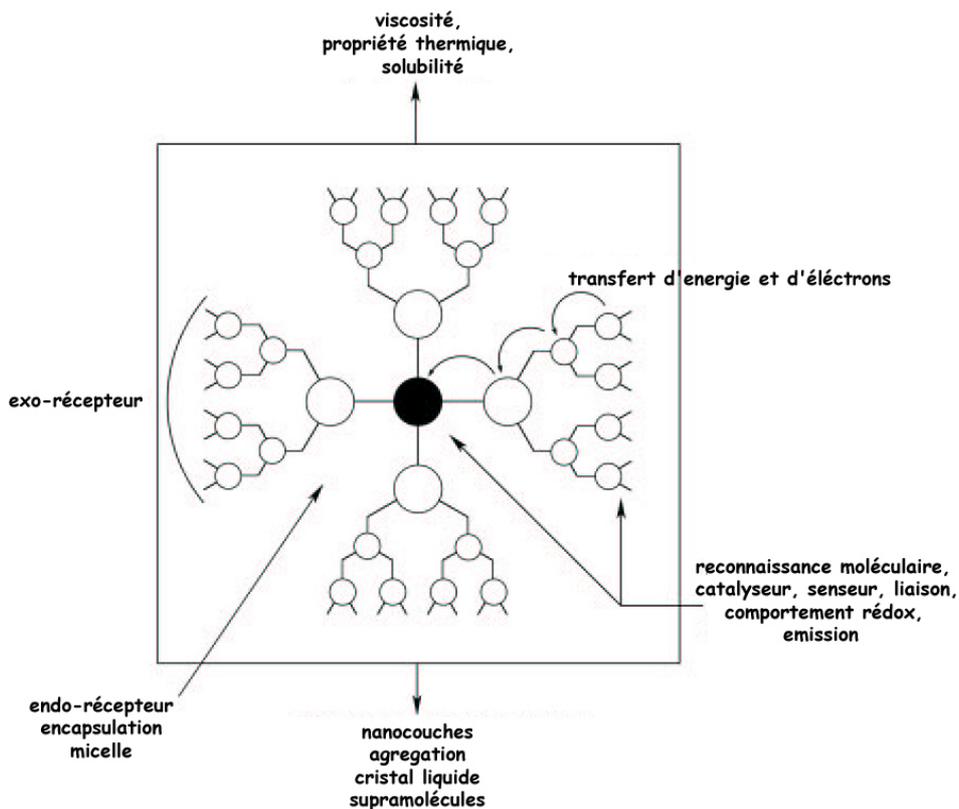


Figure I-30 : Représentation des propriétés et applications des dendrimères.⁴⁰

Pour imaginer l'idée du caractère spécifique des dendrimères, il suffit de les comparer à leurs analogues linéaires.⁴¹ Au contraire des polymères, les dendrimères ont⁴² :

- une solubilité élevée et facilement réglable par les modifications des groupes terminaux,
- une viscosité intrinsèque qui n'augmente pas linéairement avec la masse molaire, mais qui change paraboliquement avec le nombre de générations, donc on distingue un maximum,
- une forme finale prédictible en fonction des générations,
- une température de transition vitreuse basse.

⁴⁰ Inoue K., *Prog. Polym. Sci.* **25**, 453 (2000).

⁴¹ Bosman A.W., Janssen H.M., Meijer E., *Chem. Rev.* **99**, 1665 (1999).

⁴² Tomalia D.A., Uppuluri S., Swanson D.R., Li J., *Pure Appl. Chem.* **72**, 2343 (2000) ; Fréchet J.M.J., Tomalia D.A., *Dendrimers and other dendritic polymers*, John Wiley & Sons, LTD, London (2001).

Dans le comportement dendritique, on trouve aussi des particularités qui n'existent pas dans les systèmes de polymères linéaires :

- les propriétés d'échafaudage : "les boîtes dendritiques" - les régions vides entre les dendrons qui permettent d'enfermer divers produits pour les transporter et les libérer dans des conditions spécifiques,
- le rôle des groupes terminaux actifs est amplifié exponentiellement,
- la forme et la dimension des molécules à l'échelle nanométrique est une fonction des générations.

Le plus grand avantage d'un échafaudage arborescent est sa composition tri-bloc contrôlable. En analysant l'influence du cœur, du domaine à l'intérieur des branches et de la partie périphérique, on peut concevoir le comportement spécifique de la molécule finale. Par exemple : un centre métallo-gène⁴³ ou la présence de métaux (Rh, Ru, Pd, Pt, Au, Fe, etc.) à l'intérieur des cavités⁴⁴ ont déjà permis l'accessibilité aux sites catalytiques et augmenté la réactivité moléculaire.

En conclusion, les dendrimères, selon la position, le caractère et le nombre de groupes fonctionnels, peuvent posséder des propriétés électrochimiques⁴⁵, photochimiques⁴⁶, de molécules bioactives utiles dans la médecine et pharmacologie et de cristaux liquides. Ces derniers seront décrits en détail dans la partie suivante de ce chapitre.

I.III DENDRIMÈRES CRISTAUX LIQUIDES

I.III.1 INTRODUCTION

L'idée d'induction des propriétés cristal liquide dans la structure dendritique est née avec un cristal liquide lyotrope nématique d'un polyamide hyperbranché synthétisé par Kim en 1992.⁴⁷ Mais le premier à obtenir un dendrimère mésomorphe a été Percec. Après un premier travail sur un polymère hyperbranché cristal liquide thermotrope nématique⁴⁸, il a obtenu une première série

⁴³ Brunner H., *J. Organomet. Chem.* **39**, 500 (1995).

⁴⁴ Astruc D., Chardac F., *Chem. Rev.* **101**, 2991 (2001).

⁴⁵ Losada J., Cuadrado I., Casado C.M., Alonso B., Barranco M., *Anal. Chim. Acta* **338**, 191 (1997).

⁴⁶ Stewart G.M., Fox M.A., *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 3978 (1996).

⁴⁷ Kim Y.H., *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 4947 (1992).

⁴⁸ Percec V., Kawasumi M., *Macromolecules* **25**, 3843 (1992).

de dendrimères cristaux liquides thermotropes de la première à la quatrième génération.⁴⁹ De même architecture chimique que son polymère hyperbranché, ces macromolécules ont néanmoins des propriétés différentes. En effet, certains de ces dendrons et dendrimères cristallisent et présentent une faible viscosité dans l'état mésomorphe.

Après ces découvertes, la communauté scientifique a commencé à modifier les systèmes dendritiques au niveau des groupes périphériques. H. Frey a synthétisé des dendrimères carbosilane de deuxième génération fonctionnalisés par des groupements cholestéryle ou cyanobiphényle à la surface et a identifié des mésophases smectiques.⁵⁰ Il a aussi essayé de modifier ces systèmes en remplaçant des chaînes aliphatiques terminales par des groupes perfluoroalkyle, mais le mésomorphisme n'apparaît alors qu'à partir de la seconde génération.⁵¹ Les bons résultats de ce concept de greffage du cœur dendritique par des unités mésomorphes ont aiguisé l'appétit de synthèse et d'étude de dendrimères dont l'architecture chimique est enrichie par différents groupes mésogènes.

Avec l'avalanche de publications qui apparaît chaque jour pour annoncer de nouvelles molécules arborescentes, on se rend compte que les dendrimères se révèlent donc être une source originale dans la conception de nouveaux types de cristaux liquides. En effet, ces systèmes présentent plusieurs avantages comme la possibilité de moduler la microségrégation par modification du cœur, des branches ou de la surface, permettant de fait le contrôle de l'organisation des mésophases et de leur stabilité. Il est également intéressant de remarquer que cette approche commence à adapter le concept d'amphiphilicité en vue de la synthèse favorisant la formation de micelles et de systèmes lyotropes géants. Le but à long terme de ce type d'investigations est de trouver de nouveaux matériaux biologiquement actifs et bio-compatibles à la fois, ayant une structure macromoléculaire précise et parfaitement contrôlable, pour être ensuite utilisés en tant que systèmes photosynthétiques ou de transfert d'énergie analogue à l'ATP.⁵²

I.III.2 ARCHITECTURE DES DENDRIMÈRES CRISTAUX LIQUIDES

L'architecture arborescente des dendrimères en fait des macromolécules particulières notamment au niveau du comportement mésomorphe. En effet, les propriétés mésomorphes

⁴⁹ Percec V., Chu P.W., Ungar G., Zhou P.J., *J. Am. Chem.* **117**, 11441 (1995).

⁵⁰ Lorentz K., Holter D., Stuhn B., Mülhaupt R., Frey H., *Adv. Mater.* **8**, 414 (1996).

⁵¹ Lorentz K., Frey H., Stuhn B., Mülhaupt R., *Macromolecules* **30**, 6860 (1997).

⁵² Adronov A., Fréchet J.M., *Chem. Commun.* 1701 (2000).

peuvent être contrôlées en fonction des composants dendritiques individuellement (cœur, branches, points focaux), la position et la topologie de greffage des groupes mésogènes et aussi la présence d'autres éléments (Si, F, P, métaux).

I.III.2.1 PHASES NEMATIQUES

Les phases nématiques ont été les premières mésophases observées pour des matériaux hyperbranchés. En 1995, Percec a publié la synthèse et l'étude d'une famille de dendrimères, qu'il nomma *willow-like*, qui possèdent des phases nématiques et aussi smectiques.⁵³ L'approche permettant d'obtenir des phases nématiques uniquement a été introduite par G. Mehl⁵⁴, qui a adapté la méthode utilisée pour les polymères haltères. Dans ce cas la préférence de l'ordre nématique, vient du fait que l'attachement latéral des unités mésogènes nécessite beaucoup d'espace, rendant la formation lamellaire très difficile. C'est notamment le cas des dendrimères à cœur carbosilazane, où le composé de deuxième génération n'a montré que l'arrangement nématique (Figure I-31).

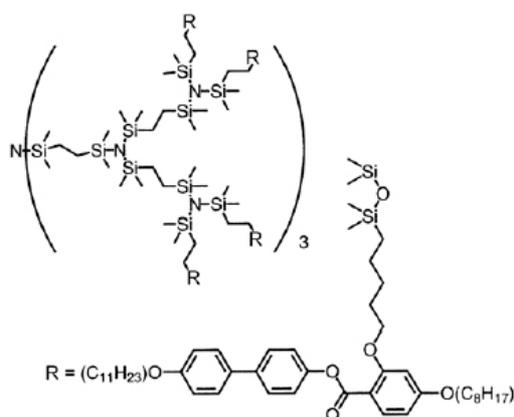


Figure I-31 : Exemple de dendrimère nématique synthétisé par Goodby et Mehl.⁵⁴

I.III.2.2 PHASES SMECTIQUES

Les phases smectiques, reconnues pour la première fois dans les systèmes dendritiques de Percec, ont été obtenues également par Frey par greffage de mésogènes de type cholésteryle et cyanobiphényle sur la périphérie de dendrimères carbosilanes. Le travail de Frey, en raison du caractère spécifique des molécules sera décrit plus tard.

⁵³ Percec V., Peihwei Ch., Ungar G., Jianping Z., *J. Am. Chem.* **117**, 11441 (1995).

⁵⁴ Elssasser R., Mehl G., Goodby J.W., Veith M., *Angew. Chem., Int. Ed.* **40**, 2688 (2001).

L'organisation lamellaire des macromolécules arborescentes a pu être expliquée par un arrangement spatial particulier. Meijer, qui a réussi à fonctionnaliser des dendrimères poly(propylèneimines) par des cyanobiphenyles, présentant une phase smectique A, a proposé le modèle ci-dessous.

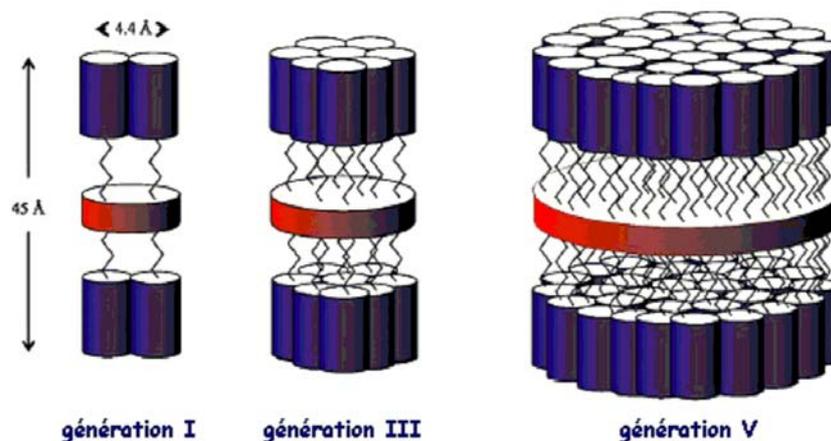


Figure I-32 : Proposition de l'organisation des molécules dendritiques dans le SmA.⁵⁵

Ce schéma souligne clairement que l'échafaudage dendritique est plus flexible qu'on ne le supposait et que la partie périphérique de par les interactions entre groupes mésogènes induit une déformation du cœur conduisant à la forme finale du dendrimère.

Cette proposition a été validée aussi par des calculs d'aires moléculaires⁵⁶ réalisées par B. Donnio et J. L. Serrano sur les systèmes du PAMAM fonctionnalisé par des groupements d'esters (4-(4'-décyloxybenzoyloxy)salicylaldehydes).⁵⁷ L'arrangement lamellaire, reconnu après des mesures de rayons X comme la phase smectique A, a été observé. Le modèle de l'organisation de ces molécules est présenté sur la Figure I-33.

⁵⁵ Baars M.W.P.L., Sontjens S.H.M., Fischer H.M., Peerlings H.W.I., Meijer E.W., *Chem. Eur. J.* **4**, 2456 (1998).

⁵⁶ Marcos M., Giménez R., Serrano J.L., Donnio B., Heinrich B., Guillon D., *Chem. Eur. J.* **7**, 1006 (2001) ; Donnio B., Barberá J., Giménez R., Guillon D., Marcos M., Serrano J.L., *Macromolecules* **35**, 370 (2002).

⁵⁷ Barberá J., Marcos M., Serrano J.L., *Chem. Eur. J.* **5**, 1834 (1999).

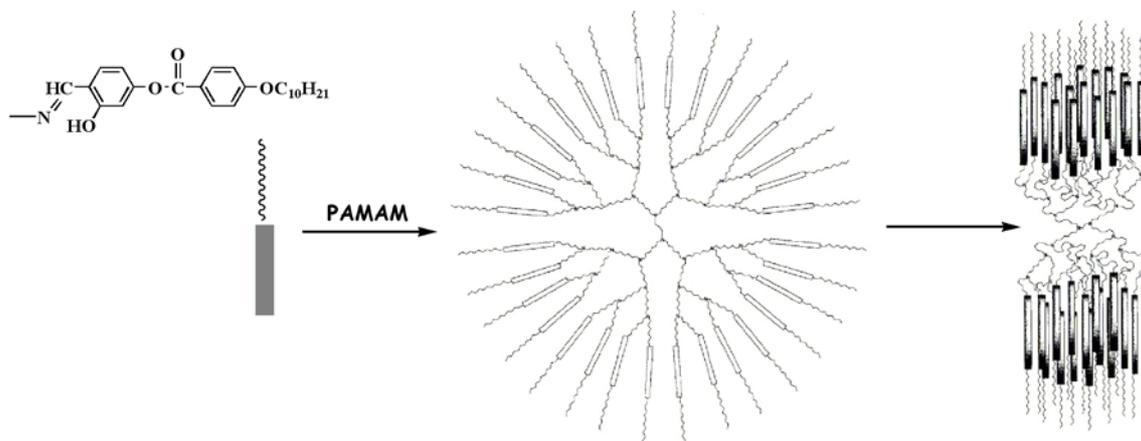


Figure I-33 : Modèle de l'organisation lamellaire du dendrimère de PAMAM avec une chaîne aliphatique en périphérie.

D'autres hypothèses expliquant l'ordre smectique s'appuient sur une formation lamellaire qui peut dépendre, soit de la taille moléculaire, donc du nombre de générations, soit de la longueur des branches qui diminue l'influence entre le cœur et les groupes périphériques (ces derniers formant des couches auto-organisées).⁵⁸

I.III.2.3 PHASES COLONNAIRES

Les phases colonnaires sont apparues dans les molécules de poly(propylèneimines) enrichies par les groupes mésomorphes de 3,4-(décyloxy)benzoyles.⁵⁹ On a observé que les molécules de la première jusqu'à la quatrième génération s'organisent en colonnes, tandis que les molécules de cinquième génération ne présentent pas de mésomorphisme. Lattermann et Diele ont alors expliqué que la perte du mésomorphisme dans la génération plus élevée est le résultat de l'incapacité de maintenir l'arrangement cylindrique pour des grandes molécules. La configuration sphérique qui se forme, serait énergiquement plus favorable et ainsi le cœur serait emprisonné par la couche de groupes terminaux.

Une classe de dendrimères qui possède la tendance à n'adopter que des organisations colonnaires a été développée par Meier⁶⁰ et Moore⁶¹ et appelée *dendrimères à forme persistante*. Ces

⁵⁸ Tokuhisa H., Zhao M.Q., Baker L.A., Phan V.T., Dermody D.L., Garcia M.E., Pez F., Crooks R.M., Mayer T.M., *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 4492 (1998).

⁵⁹ Cameron J.H., Facher A., Latterman G., Diele S., *Adv. Mater.* **9**, 398 (1997).

⁶⁰ Meier H., Lehmann M., *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **37**, 643 (1998) ; Meier H., Lehmann M., Kolb U., *Chem. Eur. J.*, **6**, 2462 (2000) ; Meier H., Lehmann M., Schnorpfeil C., Fetten M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **352**, 85 (2000) ; Lehmann M., Schartel B., Hennecke M., Meier H., *Tetrahedron* **55**, 13377 (1999).

⁶¹ Moore J.S., *Acc. Chem. Res.* **30**, 402 (1997) ; Pesac D.J., Moore J.S., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **36**, 1636 (1997).

molécules sont constituées par des squelettes aromatiques stilbenoïde (Figure I-34A) ou tolanoïde (Figure I-34B), qui ont dès le départ une forme de disque, ce qui explique l'organisation en cylindre.

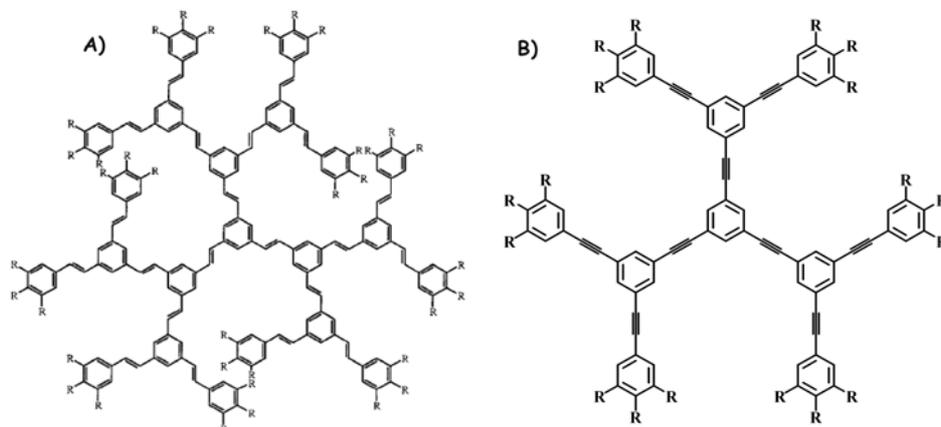


Figure I-34 : Dendrimères à forme persistante: stilbenoïde⁶⁰ (A) et tolanoïde⁶¹ (B).

Mais, on a observé aussi que, lorsque le nombre de génération croît, ces systèmes tendent à se déformer de façon à perdre complètement la structure discoïde conduisant à la suppression du mésomorphisme. La Figure I-35 montre l'extension d'un dendrimère stilbenoïde de troisième génération dans un plan et la déviation par rapport à ce plan du dendrimère de cinquième génération.

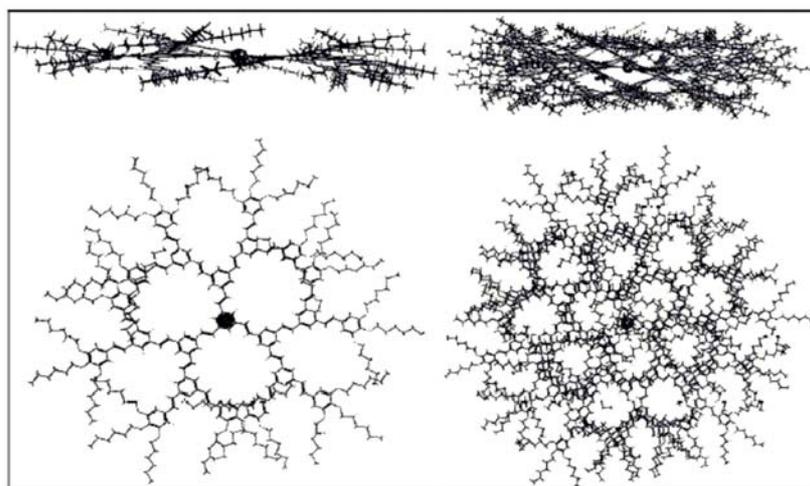
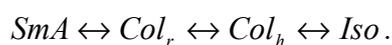


Figure I-35 : Modélisation des générations G3 et G5 des dendrimères stilbenoïde.⁶⁰

Shibaev⁶², en développant le système carbosilané de Frey jusqu'à la sixième génération, a remarqué un polymorphisme intéressant. Il a observé pour la cinquième génération la séquence de phases suivantes :



Afin d'expliquer ce polymorphisme, Shibaev a proposé l'explication schématisée sur la *Figure I-36*.

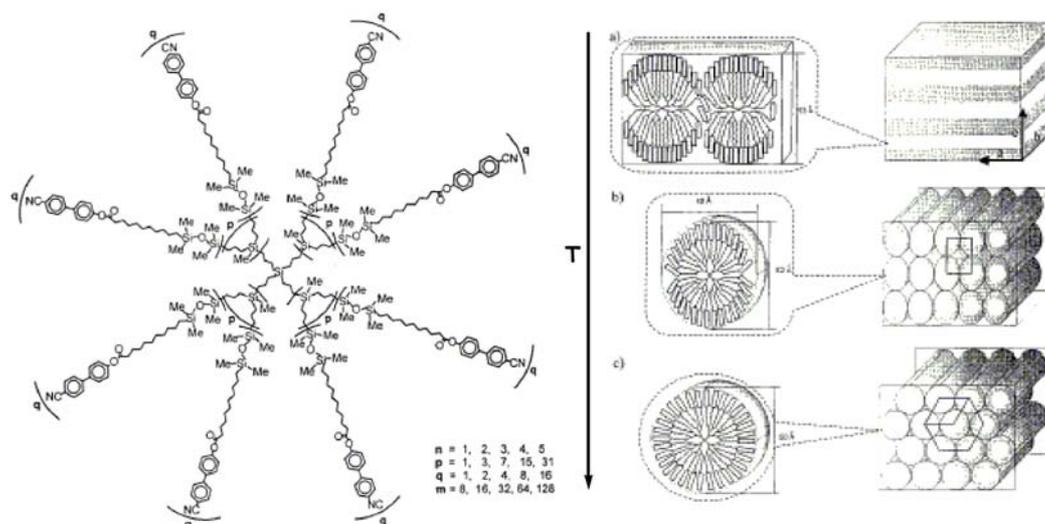


Figure I-36 : Dendrimère de cinquième génération et modèle expliquant la succession de phases observées.⁶²

Ce phénomène est la conséquence de la perte d'interactions entre molécules en fonction de la température. La mésophase smectique possède une organisation bien définie en couches où les groupes périphériques se comportent selon le modèle de Meijer – la structure lamellaire est ainsi flexible et en même temps stable due à sa forme allongée. Cependant, l'augmentation de la température réduit les interactions entre les groupes terminaux qui s'étalent dans l'espace disponible autour du centre. Cela conduit à des ondulations dans les lamelles, puis à des colonnes, qui s'organisent dans une maille rectangulaire parce qu'elles sont encore soumises à l'influence de leurs voisines, avant d'atteindre la configuration hexagonale où l'encombrement est minimal.

Une mésophase colonnaire a aussi été déterminée par Serrano, Guillon et leurs collaborateurs pour une série de dendrimères comme celle présentée en *Figure I-33*, mais dans ce cas les dendrimères sont greffés en périphérie par des groupements esters (4-(3'4'-décyloxybenzoyloxy)salicylaldehydes), comportant donc deux chaînes aliphatiques terminales à l'extrémité de chaque groupe mésogène.⁶³ Ils ont observé qu'avec l'augmentation du nombre de chaînes terminales (une chaîne – phase smectique, deux chaînes – phase colonnaire) une courbure est imposée par le grand nombre de chaînes et une organisation colonnaire est alors induite. On peut donc conclure que la structure des mésophases dépend aussi de la partie enrobant le cœur dendritique. Le modèle d'organisation de la mésophase colonnaire est présenté dans la *Figure I-37*.

⁶² Ponomarenko S.A., Boiko N.I., Shibaev V.P., Richardson R.M., Whitehouse I.J., Rebrov E.A., Muzafaro A.M., *Macromolecules* **33**, 5549 (2000).

⁶³ Barberá J., Marcos M., Serrano J.L., Donnio B., Heinrich B., Guillon D., *Chem. Eur. J.* **7**, 1006 (2001).

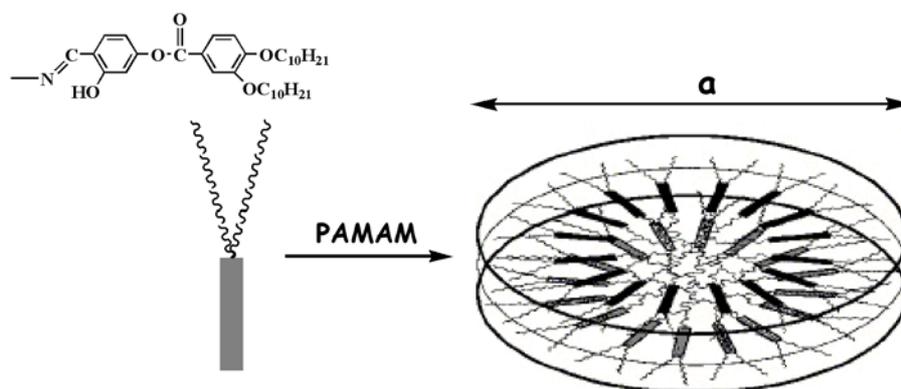


Figure I-37 : Modèle de l'organisation colonnaire du dendrimère de PAMAM avec deux chaînes aliphatiques en périphérie.⁶³

Ces deux explications de l'organisation colonnaire ne sont pas en désaccord : le caractère mésomorphe des molécules arborescentes dépend de l'architecture. Dans l'exemple de Shibaev le centre carbosilané est branché avec des groupes terminaux très polaires qui, avec la température, s'écartent les uns des autres pour former une coquille autour du cœur afin de l'isoler. La température augmente le volume des groupes périphériques qui doivent s'organiser plus efficacement et en effet les colonnes se forment.

Le modèle du PAMAM montre un comportement semblable, sauf que le centre est polaire et la surface est aliphatique. On ne peut pas oublier non plus un facteur supplémentaire qui influe sur l'arrangement mésomorphe à savoir la structure de la partie terminale.

I.III.2.4 PHASES CUBIQUES

En 1989 Tomalia *et al.* ont proposé que la forme d'un dendrimère doit s'approcher d'une sphère avec l'augmentation de la taille des molécules et donc du nombre de générations.⁶⁴

Cette hypothèse a été analysée quelques années plus tard par Percec qui, avec ses collaborateurs, a synthétisé une famille de dendrimères basée sur des polybenzyléthers.⁶⁵ Ils ont démontré qu'ils pouvaient contrôler le mésomorphisme en modifiant l'architecture dendritique par le changement du nombre soit de chaînes aliphatiques terminales (Figure I-38), soit de générations (Figure I-39).

⁶⁴ Naylor A.M., Goddard W.A., Kiefer G.E., Tomalia D.A., *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 2339 (1989).

⁶⁵ a) Percec V., Cho W.-D., Mosier P.E., Ungar G., Yearley J.P., *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 11061 (1998) ; b) Percec V., Cho W.-D., Ungar G., Yearley D.J.P., *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 1302 (2001).

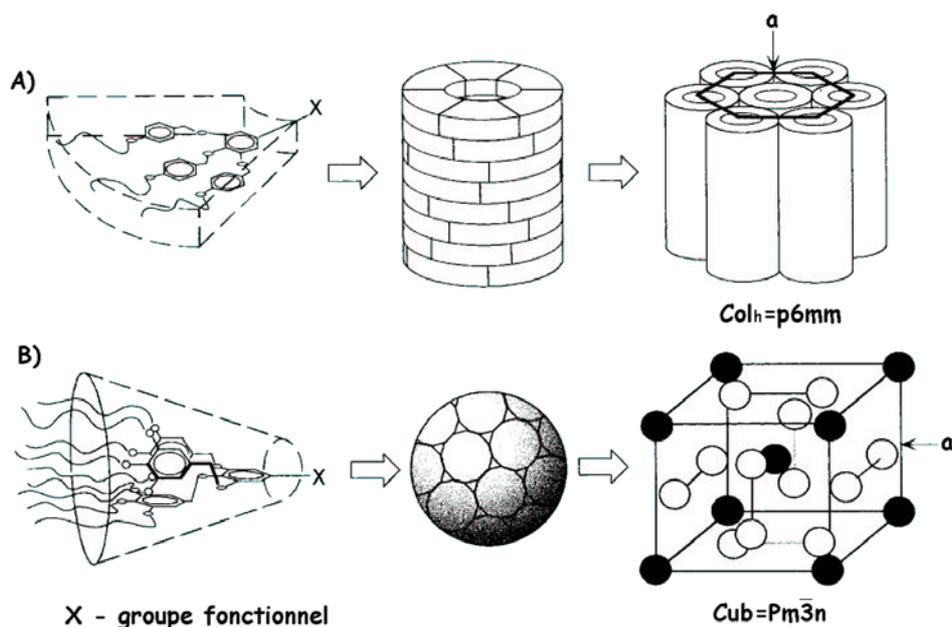


Figure I-38 : Schéma du changement d'organisation des molécules avec l'augmentation du nombre de chaînes aliphatiques.^{65a}

La Figure I-38A schématise l'auto-assemblage du monodendron effilé et plat en un dendrimère supramoléculaire cylindrique qui constitue la forme de base de la structure bidimensionnelle colonnaire hexagonale. La Figure I-38B représente par contre l'évolution de la forme d'un monodendron conique en un dendrimère supramoléculaire sphérique qui ensuite devient l'unité de base d'un réseau cubique.

La Figure I-39 illustre à son tour comment l'augmentation du nombre de génération influe sur l'auto-organisation de dendrons en mésophases colonnaires et cubiques selon la forme conique et sphérique des branches qui possèdent un nombre variable de chaînes aliphatiques en périphérie.

On peut donc conclure que l'augmentation du nombre de chaînes terminales et de la connectivité permet un contrôle raisonnable de la forme des dendrimères auto-assemblés. La forme d'un dendron élémentaire conduit ainsi à un fragment d'un disque, à un disque, ensuite à un cône, à un hémisphère et enfin à une sphère. Dans ces conditions les dendrimères supramoléculaires sont également déterminés par la taille de la molécule.

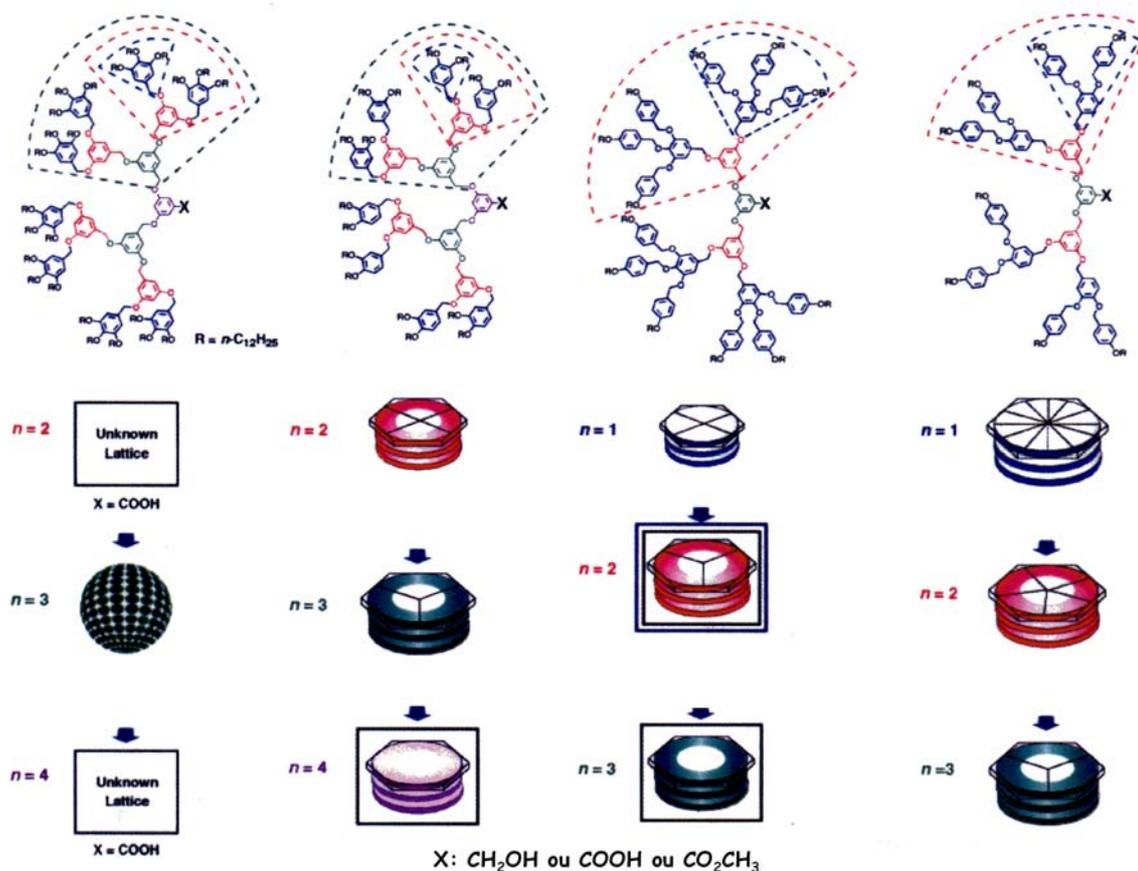


Figure I-39 : Schéma du changement d'organisation des molécules avec l'augmentation du nombre de générations pour les dendrimères avec la position différente des chaînes terminales.^{65b}

Les phases cubiques sont donc une conséquence naturelle de l'augmentation de la taille des molécules dendritiques, particulièrement en fonction de la croissance du nombre de groupes terminaux, qui avec chaque génération supplémentaire exigent plus de place.

I.III.2.5 PHASES LYOTROPES

On a déjà rappelé que le premier cristal liquide dans le domaine des structures hyperbranchées a été un nématique lyotrope découvert par Y.H. Kim.⁴⁷ Mais pour obtenir la première phase de ce type avec un dendrimère, il a fallu attendre le travail du groupe de J.F. Stoddart.⁶⁶ Avant de détailler ces résultats innovants, rappelons qu'un grand nombre de dendrimères fonctionnalisés par des groupements hydrosolubles a été préparé.⁶⁷ Malheureusement, lorsque la solubilité dans l'eau est totale, aucune de ces macromolécules ne possède de propriétés lyotropes. On les classe cependant dans le groupe des dendrimères

⁶⁶ Barbéra J., Garcés A.C., Jayaraman N., Omenat A., Serrano J.L., Stoddart J.F., *Adv. Mater.* **13**, 175 (2001).

⁶⁷ Grinstaff M.W., *Chem. Eur. J.* **8**, 2839 (2002).

amphiphiles qui sera présenté dans ce chapitre. Quelques exemples de dendrimères composés de biomonomères, comme des aminoacides ou des polyols, sont illustrés dans la *Figure I-40*.

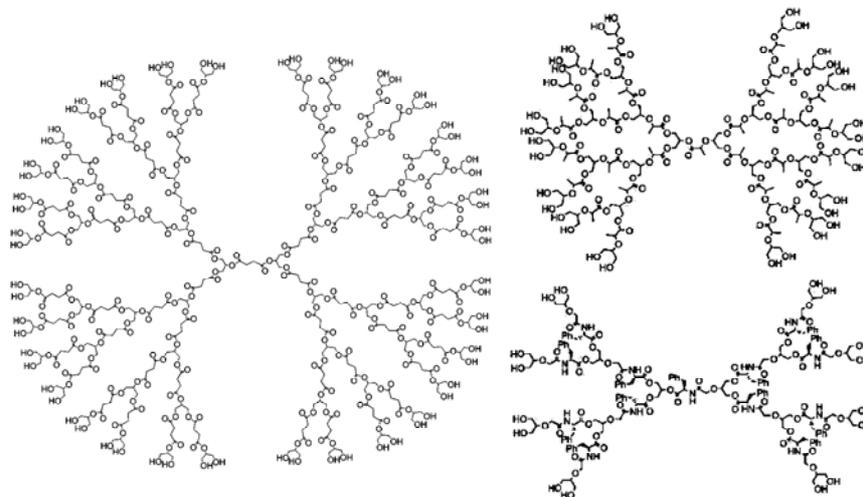


Figure I-40 : Biodendrimères.⁶⁷

Les groupes de Stoddart et Serrano⁶⁶ ont décrit la synthèse et la caractérisation d'une famille de triphénylènes enrobés par des unités de carbohydrates (*Figure I-41*). L'analyse des propriétés mésomorphes des cristaux liquides a montré la présence de phases colonnaires de type hexagonal pour la première génération et rectangulaire pour la deuxième. Le modèle ci-dessous illustre l'organisation colonnaire de ces macromolécules amphiphiles.

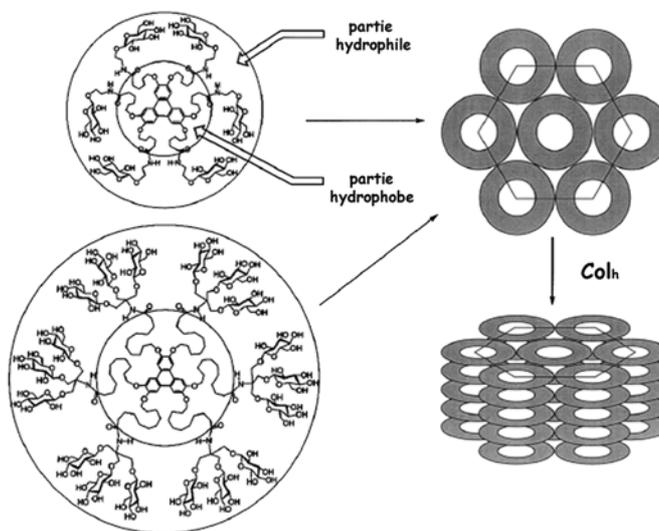


Figure I-41 : Schéma de l'organisation colonnaire hexagonale dans la première et deuxième génération de dendrimères discotiques avec des sucres en périphérie.⁶⁶

Mais un comportement plus intéressant a été induit en présence du pentaéthylèneglycol, à savoir le passage d'une phase colonnaire rectangulaire ou, également, hexagonale thermotrope à une phase hexagonale lyotrope par addition de ce solvant. Ce phénomène peut être expliqué par

l'interaction de la surface hydrophile avec le solvant polaire qui change l'équilibre hydrophobe – hydrophile en imposant l'ordre colonnaire.

Les exemples de dendrimères lyotropes sont aujourd'hui très rares – mais au cours des prochaines années nous devrions être témoins d'un boom dans ce domaine, au vu des exploitations et applications éventuelles que ce type de molécules bioactives pourrait donner : transport de matériel biologique, catalyse, micelles moléculaires, traitement anti-viral.⁶⁸

I.III.3 DENDRIMÈRES PERFLUORES CRISTAUX LIQUIDES

Les dendrimères perfluorés sont les analogues des dendrimères hydrocarbonés avec certains atomes d'hydrogène remplacés par des atomes de fluor. Cette idée est née grâce aux propriétés spécifiques de cet élément, comme la taille et la rigidité de sa connexion avec des atomes de carbone, qui peut influencer sur le volume, la forme et la stabilité thermique des molécules arborescentes.

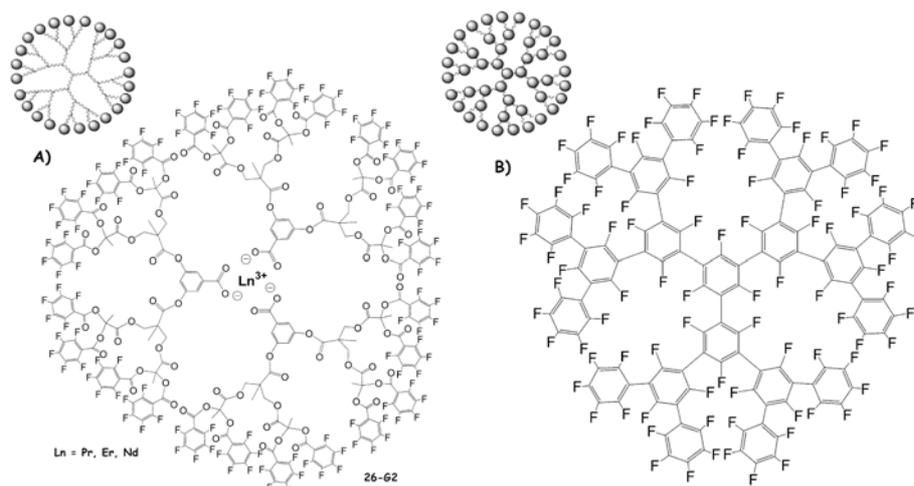


Figure I-42 : Dendrimères perfluorés greffés par des groupes fonctionnels à la périphérie (A)⁶⁹ et à la surface et à l'intérieur de la molécule (B)⁷⁰.

La variabilité des systèmes perfluorés connus aujourd'hui est comparable à celle des macromolécules hydrocarbonées. On les classe selon l'architecture présentée sur la Figure I-26. Ci-dessus, deux exemples montrent la possibilité de modification synthétique de macromolécules

⁶⁸ Ardrot N., Astruc D., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **132**, 875 (1995) ; Astruc D., *CR Acad. Sci. Paris* **322**, 757 (1996) ; Astruc D., *CNRS-INFO* 383 (2000).

⁶⁹ Pitois C., Rodlert M., Malström E., Hult A., Lidgren M., *Opt. Mater.* **21**, 499 (2003).

⁷⁰ Sakamoto Y., Suzuki T., Fujikawa H., Tokito S., Taga Y., *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 1832 (2000).

hydrogénées, ce qui conduit au développement de nouvelles structures avec des applications différentes par rapport à leurs analogues hydrocarbonés.

Malgré le nombre de dendrimères perfluorés, ceux présentant des propriétés mésomorphes ne sont pas très abondants. Le premier cristal liquide de cette classe a été synthétisée par H. Frey et ses collaborateurs en 1997.⁷¹ Cette super-molécule se compose d'un cœur silylé et de chaînes perfluorées contenant six groupes CF_2 greffés en périphérie (*Figure I-43*). On a déjà présenté auparavant le mésomorphisme des dendrimères carbosilanes qui, fonctionnalisés par des cyanobiphényles, présentent les organisations schématisées dans la *Figure I-36*. Il faut remarquer que le choix de cette combinaison "chaînes perfluorées – cœur carbosilané" a été dicté par la différence de comportement entre le milieu contenant le silane et les molécules perfluorées.

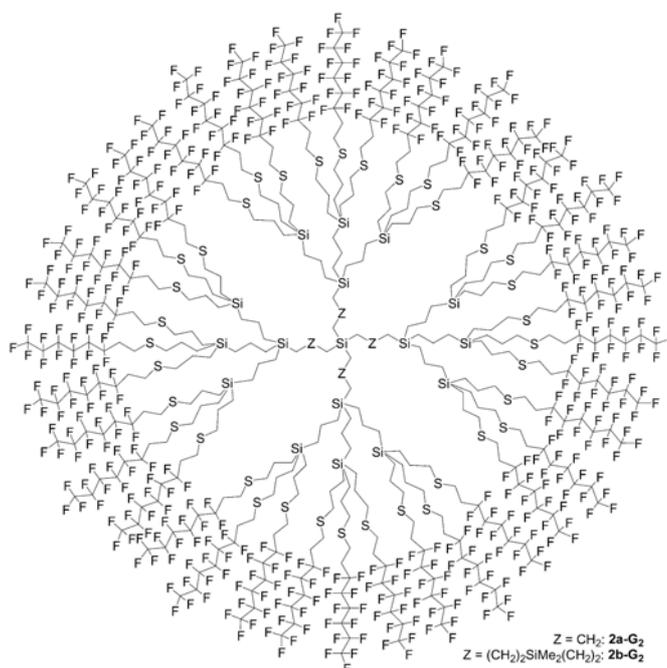


Figure I-43 : Dendrimères carbosilanes avec les chaînes perfluorées en périphérie.

Les travaux de Frey ont confirmé la spécificité de l'interaction du cœur silylé avec les segments périphériques perfluorés. On a observé que la surface encapsule le cœur, favorisant la solubilité dans des solvants fluorés et que la microségrégation dépend définitivement du groupement terminal et de l'augmentation de la taille moléculaire, donc du nombre de générations. En effet, les mésophases smectique A n'ont été observées que pour les première et deuxième générations, tandis qu'une mésophase colonnaire a été observée pour la troisième génération.

⁷¹ Lorentz K., Frey H., Stühn B., Mülhaupt R., *Macromolecules* **30**, 6860 (1997).

Un autre exemple de l'influence des segments fluorés sur le comportement des dendrimères a été présenté par Percec.⁷² En se basant sur l'architecture qui a été développée pour des dendrimères auto-assemblés, proposés antérieurement comme illustrations de phases cubiques dans les systèmes dendritiques, il a modifié la composition moléculaire par l'introduction de chaînes perfluorées en périphérie (Figure I-44).

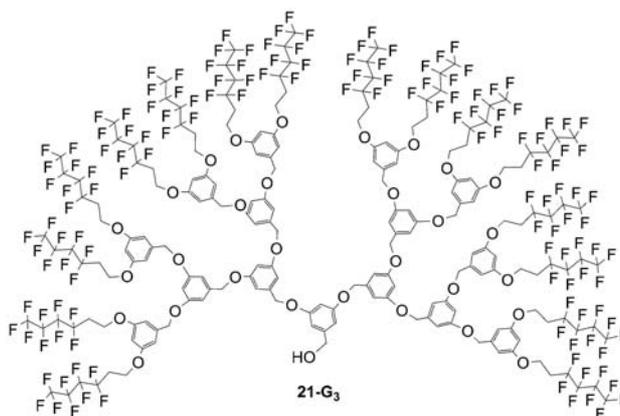


Figure I-44 : Dendrimère perfluoré du type de Percec.⁷²

Ces systèmes sont mésomorphes et du fait de cette structure des mésophases particulières ont été induites. Le modèle proposé sur la base des rayons X, montre que les dendrons n'adoptent pas de forme conique pleine, mais plutôt de pyramides creuses et qu'en conséquence l'organisation en sphère (et donc en phases cubiques) n'est plus possible.⁷³ On observe par contre que les molécules s'emboîtent les unes dans les autres pour former des colonnes polaires. Cet effet s'explique par la présence des sites perfluorés, à la place des chaînes aliphatiques, qui changent la conformation des dendrons de *trans*-conique (Figure I-45A) en *gauche*-couronnée (Figure I-45B) ou *trans*-effilée (Figure I-45C).

⁷² Percec V., *Nature* **419**, 384 (2002).

⁷³ Percec V., Glodde M., Johansson G., Balagurusamy V.S.K., Heiney P.A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 4338 (2003).

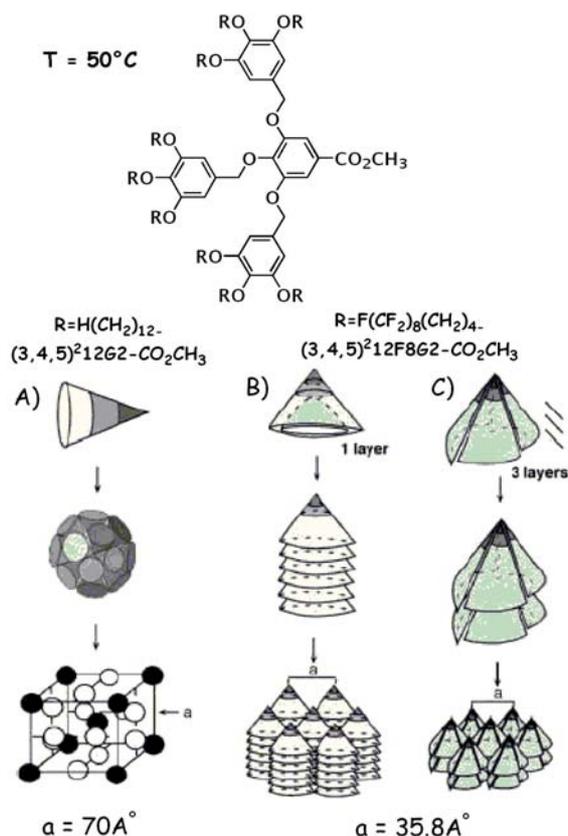


Figure I-45 : Comparaison de l'organisation des dendrons de deuxième génération greffés en périphérie par des chaînes aliphatiques (A), et par des chaînes perfluorées (B et C).⁷³

Aujourd'hui, plusieurs applications ont déjà été trouvées pour les dendrimères perfluorés, comme catalyseurs⁷⁴, nouveaux matériaux optiquement actifs⁷⁵ et matériaux pour la médecine où ils peuvent désactiver des molécules cancérogènes⁷⁶.

I.III.4 METALLODENDRIMÈRES CRISTAUX LIQUIDES

C'est un groupe intéressant dans le domaine des cristaux liquides dendritiques. L'introduction de métaux dans des dendrimères sans propriétés mésomorphes, soit à la périphérie, soit au cœur, a déjà abouti à certaines applications.⁷⁷ Il est donc probable que certains métallo-dendrimères mésomorphes possèdent des propriétés analogues à des biomacromolécules, qui jouent un rôle

⁷⁴ Roesler R., Har B.J.N., Piers W.E., *Organometallics* **21**, 4300 (2002).

⁷⁵ Luo J., Haller M., A.K.Y., Barto R.P., *Chem. Commun.* 888 (2002).

⁷⁶ Zhuo R.X., Du B., Lu Z.R., *J. Controlled Release* **57**, 249 (1999) ; Tripathi P.K., Khopade A.J., Nagaich S., Shrivastva S., Jain S., Jain N.K., *Pharmazie* **57**, 261 (2002).

⁷⁷ Campagna S., Denti G., Serroni S., Ciano M., Juris A., Balzani V., *Inorg. Chem.* **31**, 2982 (1992) ; Denti G., Campagna S., Serroni S., Ciano M., Balzani V., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2944 (1992) ; Miniscalco W.J., *J. Lightwave Technol.* **9**, 234 (1991) ; Desurvire E., *Erbium-Doped Fiber Amplifiers: Principles and Applications*, John Wiley & Sons, New York (1994).

fondamental dans la nature, par exemple le contrôle de processus enzymatiques et d'oxydoréduction. Ci-dessous est présenté l'exemple de systèmes dendritiques décorés par des groupes contenant des atomes métalliques.

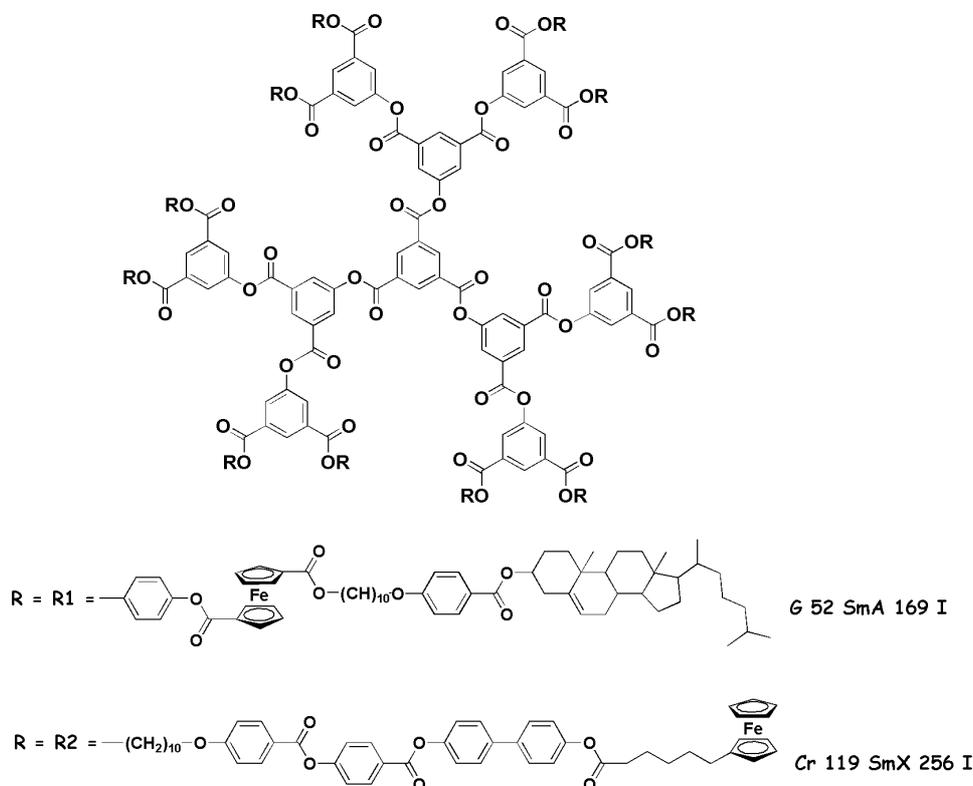


Figure I-46 : Métalodendrimère mésomorphe contenant en périphérie des unités dérivées du ferrocène.⁷⁸

I.IV DENDRIMÈRES AMPHIPHILES

Les dendrimères amphiphiles, macromolécules composées de deux régions antagonistes – soit hydrophile et hydrophobe, soit lipophile et lipophobe –, représentent aujourd'hui une classe intéressante de produits dendritiques semblables à ceux existant dans la nature (glycolipides, anticorps, peptides)⁷⁹. La possibilité des différentes variations de position et de forme de ces parties aide à les distinguer sous trois motifs (Figure I-47) :

- les micelles unimoléculaires⁸⁰ qui sont construites à partir d'un cœur hydrophile encapsulé par des queues hydrophobes à la périphérie – la structure ressemble à une

⁷⁸ Deschenaux R., Serrano E., Levelut A.M., *Chem. Commun.* 1577 1997 ; Barberá J., Marcos M., Omenat A., Serrano E., Martínez J. I., Alonso P.J., *Liq. Cryst.* **27**, 255 (2000).

⁷⁹ Astruc D., *CR Acad. Sci. Paris* **322**, 757 (1996) ; Perce V., Dulcey A.E., Balagurusamy V.S.K., Miura Y., Smidrkal J., Peterca M., Nummelin S., Edlund U., Hudson S.D., Heiney P.A., Duan H., Magonov S.N., Vinogradov S.A., *Nature* **430**, 764 (2004).

micelle classique par sa forme, taille et nombre de groupes finaux, mais qui est statique en formant une macromolécule, au contraire des micelles composées de plusieurs molécules indépendantes ;

- les superamphiphiles⁸¹ représentent le groupe de dendrimères linéaires en bloc de type AB où un des segments correspond à la tête polaire et le deuxième à une queue hydrophobe selon le modèle classique d'un surfactant ;
- les bolaamphiphiles⁸² sont des structures de type ABA où, soit A est un segment polaire et B un élément de liaison apolaire linéaire, soit A est hydrophobe et B, au centre, est hydrophile.

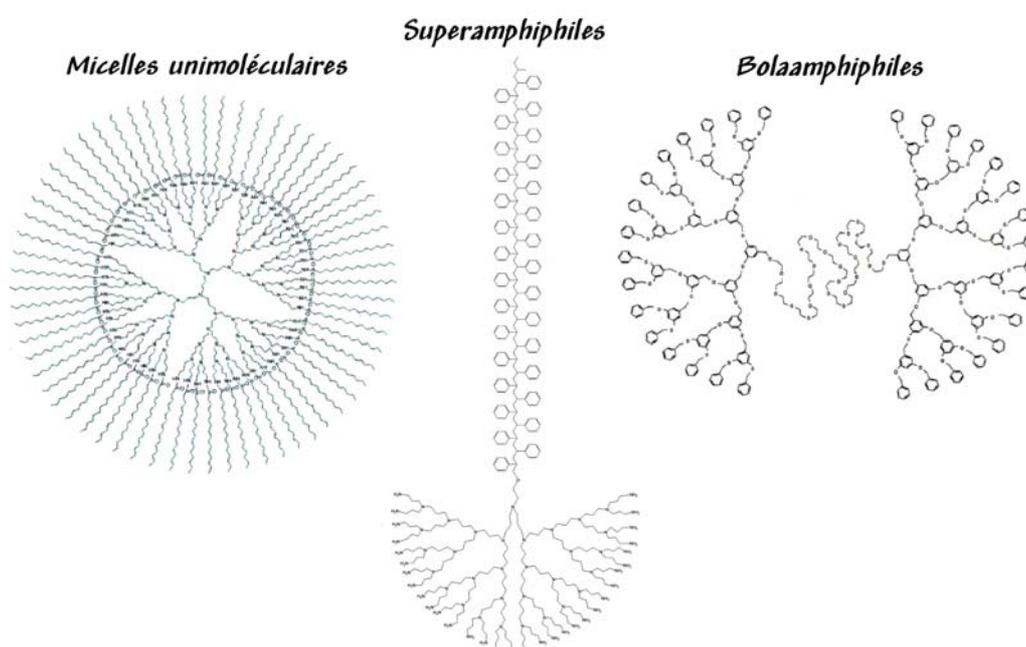


Figure I- 47 : Exemples de trois groupes de dendrimères amphiphiles.

Meijer et ses collaborateurs⁸⁰, lors de l'étude des superamphiphiles (Figure I- 47), ont conclu que les parties dendritiques sont les structures flexibles et donc leur conformation peut changer suivant les conditions auxquelles elles sont soumises. Ce concept a été validé par Fréchet et Tully.⁸³ Dans la communication de 2001, ces derniers ont supposé que la maîtrise des

⁸⁰ Scheninger A.F.G.J., Elissen-Román C., Weener J.W., Baars M., Vandergaast S.J., Meijer E.W., *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 8199 (1998).

⁸¹ Van Hest J.C.M., Denloye D.A.P., Baars M., Elissen-Román C., Van Ganderen M.H.P., Meijer E.W., *Chem. Eur. J.* **2**, 1616 (1996).

⁸² Gitsov I., Fréchet J.M.J., *Macromolecules* **26**, 5186 (1993).

⁸³ Tully D.C., Fréchet J.M.J., *Chem. Commun.* 1229 (2001).

modifications de la forme des amphiphiles dendritiques permet d'avoir la surface fonctionnalisée adaptable selon les besoins. Ces systèmes peuvent alors être utilisés comme matériaux d'interface pour le contrôle de membranes, pour les processus d'adhésion et dans certains domaines médicaux et de microélectronique. En se concentrant sur les amphiphiles dendritiques de structure micellaire qui présentent un microenvironnement où l'équilibre entre deux affinités différentes garde la forme globulaire, ils ont provoqué la modification de l'organisation interne de ces systèmes par l'induction de formation de films, comme le montre la *Figure I-48*.

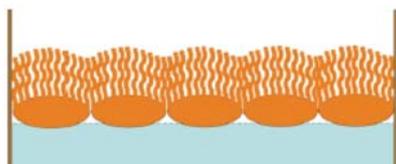


Figure I-48 : Dendrimères de PAMAM ou de poly(propylenimine) fonctionnalisés en périphérie à l'interface eau/air.

Cette approche a confirmé alors des idées développées antérieurement que la structure sphérique d'un dendrimère micellaire peut changer grâce à sa flexibilité : dans le milieu polaire le cœur hydrophile va maximiser son contact avec le solvant en forçant les groupes terminaux à s'organiser vers un de ses pôles qui sera le plus éloigné du solvant. Ainsi, on obtient la conformation micellaire des superamphiphiles.

Le groupe de Imae a poursuivi des expériences avec des dendrimères en bloc de type AB (*Figure I-49*), en les introduisant dans un milieu aqueux.⁸⁴

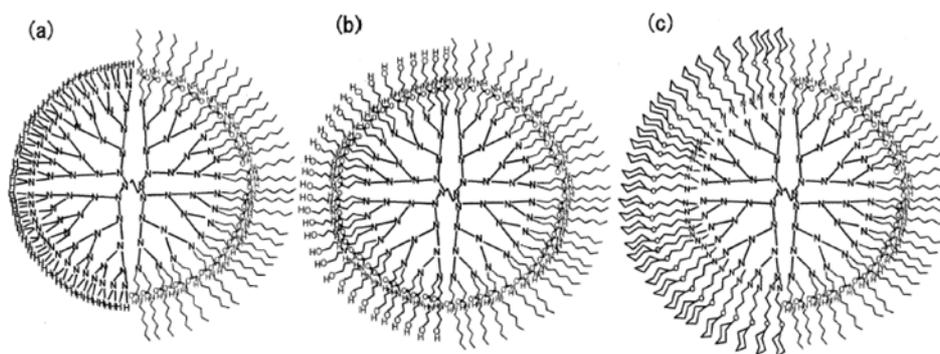


Figure I-49 : Dendrimères du type en bloc AB.⁸⁴

Pour ce type d'amphiphiles arborescents, ils ont trouvé le modèle lamellaire (*Figure I-50*) qui dépend aussi de la flexibilité des dendrimères.

⁸⁴ Ito M., Imae T., Aoi K., Tsutsumiuchi K., Noda H., Okada M., *Langmuir* **18**, 9757 (2002).

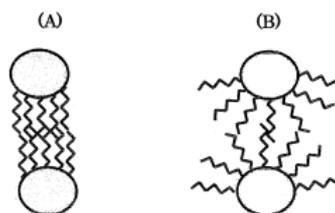


Figure I-50 : Schéma de l'organisation des amphiphiles en bloc, soit en bicouche (A), soit radialement (B).⁸⁴

La nature bifaciale des dendrimères amphiphiles permet plusieurs applications possibles dans des domaines où il est nécessaire d'utiliser des matériaux facilement modifiables dans des conditions instables, en particulier dans les domaines biologiques et médicaux.⁸⁵

I.V OBJECTIFS DE THESE

L'architecture dendritique est une source inépuisable pour l'élaboration de nouvelles molécules ayant des propriétés spécifiques dans plusieurs domaines scientifiques, industriels et médicaux. Certaines de ces perspectives impliquent des molécules dendritiques plus élaborées constituées par exemple d'au moins deux parties de nature et structure différentes qui peuvent modifier le comportement global et induire de nouvelles propriétés. Un exemple de ce type d'architecture est représenté par les dendrimères en bloc segmenté de type Janus, qui sont discutés dans ce travail de thèse.

L'objectif général est la synthèse, l'étude de molécules dendritiques bifaciales et l'établissement de relations entre l'architecture et les propriétés en variant certains paramètres structuraux indépendamment les uns des autres comme le nombre de générations de chaque bloc. Pour ce faire, nous nous sommes inspirés d'une structure poly(benzyle ether) synthétisée par Fréchet⁸⁶ et étudiée par Pesac et Moore⁸⁷.

⁸⁵ Joester D., Losson M., Pugin R., Heinzelmann H., Walter E., Merkle H.P., Diederich F., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13**, 1486 (2000) ; Losson M., Joester D., Walter E., Guillot M., Gallani J.L., Merkle H.P., Pugin R., Diederich F., *European Cells and Materials*, **6**, 68 (2001).

⁸⁶ Hawker C.J., Wooley K.L., Fréchet J.M.J., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1287 (1993).

⁸⁷ Pesac D.J., Moore J.S., *Tetrahedron* **53**, 15331 (1997).

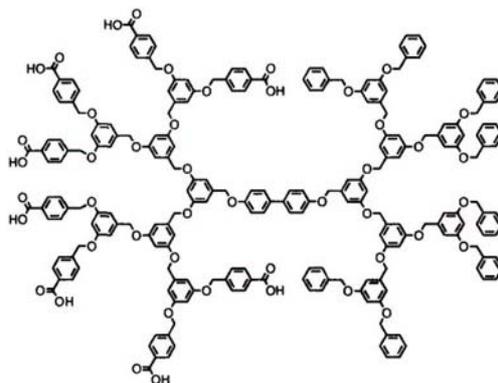


Figure I-51 : Bidendron amphiphile de Fréchet.

Ces derniers ont trouvé qu'en agrandissant l'un ou l'autre des segments (soit la partie polaire soit la partie hydrophobe), on peut contrôler l'organisation des molécules en milieu lipophile. Ils ont proposé un modèle possible de l'arrangement moléculaire par analogie avec l'agrégation non-cristalline des protéines.

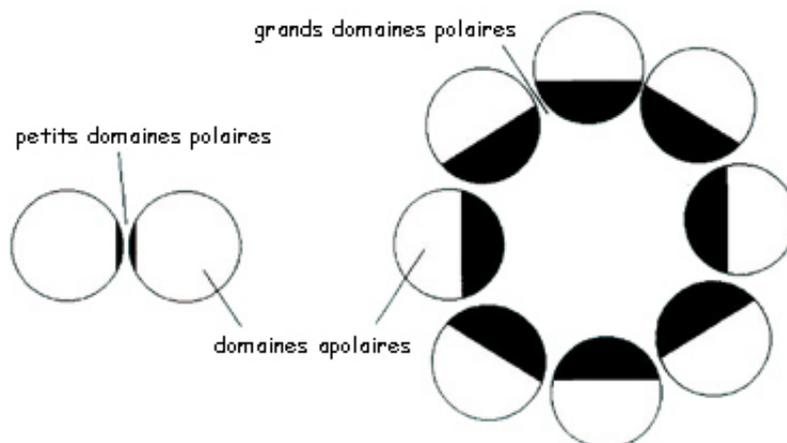


Figure I-52 : Schéma du comportement des molécules avec les différentes tailles de parties polaires dans le solvant lipophile.⁸⁷

Nous avons développé ce concept et élaboré de nouveaux systèmes dendritiques en bloc et étudié certaines propriétés physico-chimiques en fonction de la génération et de la nature chimique des blocs, en considérant plus particulièrement les propriétés mésomorphes et de films minces de type Langmuir.

Pour mener à bien ce projet, nous avons choisi comme segment de base, des dendrons hydrophobes polybenzylés, dont la périphérie est recouverte de chaînes aliphatiques (dendrons de Percec). La partie hydrophobe est fondée sur des dendrons de Percec, dont certains possèdent des propriétés mésomorphes, selon les positions et le nombre de chaînes terminales. La deuxième partie est constituée de dendrons au caractère antagoniste, soit hydrophile en se basant sur un

INTRODUCTION

monomère possédant des groupes hydroxyles, soit lipophiles constitués de chaînes perfluorées. Le couplage orthogonal de ces deux groupes antagonistes, chacun obtenu par croissance convergente, nous a permis d'obtenir un grand nombre de composés Janus et d'observer l'influence de l'architecture bifaciale sur l'auto-organisation et les propriétés cristaux liquides thermotropes.

Ce travail est maintenant décrit et est divisé en quatre parties.

Dans le deuxième chapitre nous présenterons les voies synthétiques élaborées visant à obtenir des systèmes amphiphiles et semifluorés et leur caractérisation analytique permettant d'identifier les produits finaux et de vérifier leur pureté.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons l'étude des propriétés mésomorphes effectuée sur les dendrimères amphiphiles et semifluorés. Nous proposerons également des modèles d'auto-organisation des molécules analysées dans les mésophases observées en nous basant sur les résultats de modélisation par dynamique moléculaire et de diffraction des rayons X.

Dans le quatrième chapitre, nous montrerons et discuterons les résultats de l'étude des propriétés de surfactants des dendrimères amphiphiles achevée avec la formation de films de Langmuir.

Finalement nous concluons l'ensemble de ces études expérimentales en mettant en avant les principaux résultats et en dégagant les perspectives de recherche qui en découlent.

Enfin, dans la dernière partie dite expérimentale, les procédures de synthèse et les techniques de caractérisation seront détaillées.

I.VI OUVRAGES ET REVUES DE REFERENCES

Peter P. Pershan : “Lyotropic Liquid Crystals”, *Physic Today*, 34, May **1982**.

S. Chandrasekhar : “Liquid Crystals”, University Press, Cambrige, **1992**.

Carsten Tschierske : “Molecular Self-organisation of Amphotropic Liquid Crystals”, *Prog. Polym. Sci.*, 21, 775, **1996**.

Dietrich Demus, John W. Goodby, George W. Gray, Hans W. Spiess, Volkmar Vill : “Handbook of Liquid Crystals”, Weinheim: Wiley – VCH.

Stephen T. Hyde : “Chapitre 16: Identyfication of Lyotropic Liquid Crystalline Mesophases”, *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, Weinheim: Wiley – VCH, **2001**.

Gordon T. Stewart : “Liquid Crystals in Biology: 1. Historical, Biological and Medical Aspect”, *Liquid Crystals*, 30, 541, **2003**.

“The Liquid Crystals Book Series” edited by George W. Gray, John W. Goodby and Atsuo Fukuda, Taylor and Francis, London – New York, **2004**.

Hak-Fun Chow, Tony K. –K. Mong, Mathew F. Nongrum and Ci-Wai Wan : “The Synthesis and Properties of Novel Functional Dendritic Molecules”, *Tetrahedron*, 54, 8543, **1998**.

K. Inoue : “Functional Dendrimers, Hyperbranched and Star Polymers”, *Prog. Polym. Sci.*, 25, 453, **2000**.

Donald A. Tomalia, Jean M.J. Fréchet : “Dendrimers and Other Dendritic Polymers”, Wiley, Chichester, **2001**.

G. R. Newkome, C. N. Moorfield, F. Vögtle : “Dendrimers and Dendrons: Concept, Synthesis, Applications”, VCH, Weinheim, **2001**.

CHAPITRE II

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION ANALYTIQUE DES DENDRIMÈRES SEGMENTÉS EN BLOC DU TYPE JANUS

II.I SYNTHÈSE DES DENDRIMÈRES DU TYPE JANUS

Nous avons réalisé la synthèse de deux grands groupes de dendrimères segmentés : le groupe des co-dendrimères en bloc amphiphiles où les différents membres qui le composent sont constitués d'un dendron hydrophile et d'un dendron hydrophobe et le groupe des dendrimères semifluorés composés de blocs lipophiles (alkylés) et lipophobes (perfluorés). Dans les deux cas, la partie aliphatique est la même et consiste en des dendrons connus dans la littérature comme *dendrons de Fréchet-Percec*. Rappelons que les dendrimères du type Fréchet sont des dendrimères polybenzylés obtenus par synthèse convergente et que ceux de Percec sont déclinés de ce motif par modification chimique de la périphérie en greffant des chaînes aliphatiques. Pour le segment antagoniste nous avons choisi, respectivement, le tris(hydroxyméthyle)aminométhane (**TRIS** – amine bien soluble dans l'eau) et l'alcool linéaire perfluoré peu miscible ou immiscible dans les solvants organiques classiques.

II.I.1 SYNTHÈSE DES BLOCS ALIPHATIQUES DU TYPE FRECHET-PERCEC

Afin d'effectuer une étude complète et systématique, nous avons envisagé la préparation de quatre séries différentes de dendrons du type Fréchet-Percec. Nous avons donc commencé par la préparation des pré-dendrons, qui se différencient entre eux par la position des chaînes aliphatiques et le nombre de chaînes attachées aux cycles aromatiques périphériques et qui constitueront, au stade ultime de la synthèse, la fonction de surface.

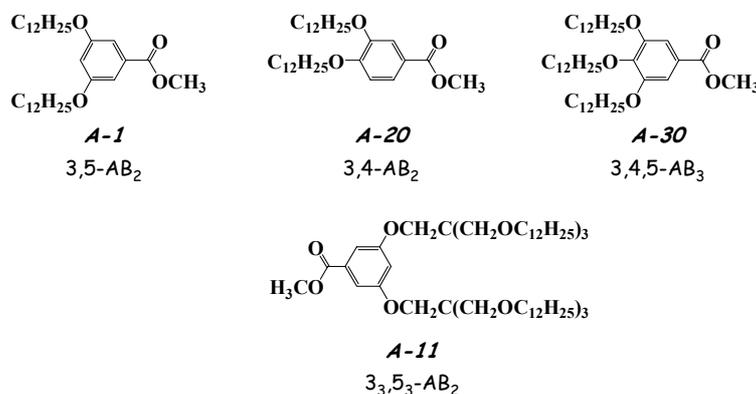
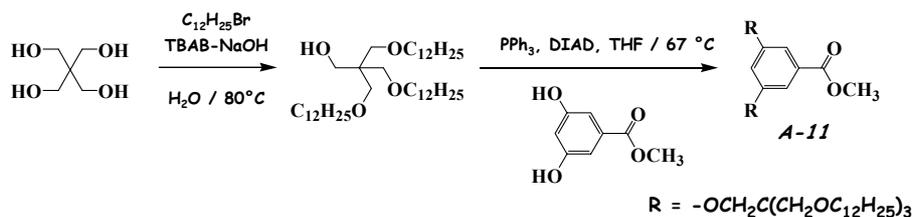


Figure II-1 : Différents groupes terminaux qui forment la périphérie fonctionnelle des dendrons du type Fréchet-Percec.

Ces groupes terminaux ont été obtenus par la substitution nucléophile de type Williamson des groupes hydroxyles du polyhydroxybenzoate de méthyle par l'électrophile bromododécane. Les composés possédant une fonction ester (A) et deux (3,5-B₂, 3,4-B₂) ou trois groupes alkoxyles (3,4,5-B₃) greffés sur le noyau aromatique ont été synthétisés respectivement à partir du 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle (**A-1**), du 3,4-dihydroxybenzoate de méthyle (**A-20**) et du 3,4,5-

trihydroxybenzoate de méthyle (**A-30**). L'obtention de la quatrième molécule (**A-11**) a nécessité deux étapes. Cette approche est illustrée dans le *Schéma II-1*.



*Schéma II-1 : Synthèse du groupe fonctionnel **A-11** portant la chaîne branchée dérivée du pentaérythritol.*

Dans un premier temps nous avons réalisé la réaction d'éthérisation du pentaérythritol en milieu aqueux, à cause de ses quatre fonctions hydroxyles.⁸⁸ Le bromododécane, qui n'est pas miscible avec l'eau, a été mis en contact avec les groupes OH par le bromure de tetrabutylammonium (TBAB) qui est un agent courant de réactions catalytiques de transfert de phases.⁸⁹ La réaction, maintenue en milieu basique (NaOH), a été contrôlée régulièrement par CCM pour arrêter la substitution une fois que trois liaisons éther sur quatre ont été formées. Ensuite, le 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle a été éthérisé par cet alcool branché selon la méthode de Mitsunobu⁹⁰, en milieu basique (PPh₃) catalysé par l'azodicarboxylate d'isopropyle (DIAD) pour donner le pré-dendron avec six chaînes aliphatiques terminales dérivées du bromododécane.

Tous ces groupes ainsi synthétisés ont donné naissance aux quatre familles de segments aliphatiques avec deux séries internes distinguées par la fonction du point focal : soit acide, soit alcool. Notons aussi que la partie arborescente de ces dendrons est la même pour tous les dendrimères et a été assurée par l'unité répétitive dérivée de l'alcool 3,5-dihydroxybenzylique.

Les trois générations, où les chaînes aliphatiques sont substituées en position 3,5 ont été préparées à partir des dérivés **A-1** et **A-11** (*Figure II-1*) selon le *Schéma II-2*. Le groupe ester a été traité de deux façons afin d'obtenir deux sous-classes de dendrons. La première série a été obtenue par l'hydrolyse de la fonction ester de chaque génération (**G**) donnant les trois acides G1, G2 et G3. La deuxième série a été synthétisée par la réduction du même groupement ester en alcool par LiAlH₄. Les éthers benzyliques ainsi préparés ont également servi à la préparation des blocs dendritiques (*Schéma II-2*), permettant l'augmentation du nombre de générations, par couplage chimique de type éther de deux équivalents d'alcool avec un équivalent de 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle.

⁸⁸ Nougier R.M., Mchich M., *J. Org. Chem.* **50**, 3296 (1985).

⁸⁹ Maldonado P., Nougier R., Fayard J.C., Leger R., *US Patent 197 205* (1983).

⁹⁰ Hughes D.L., *Organic Reactions. Chapter 2: The Mitsunobu Reaction*, Wiley (1992).

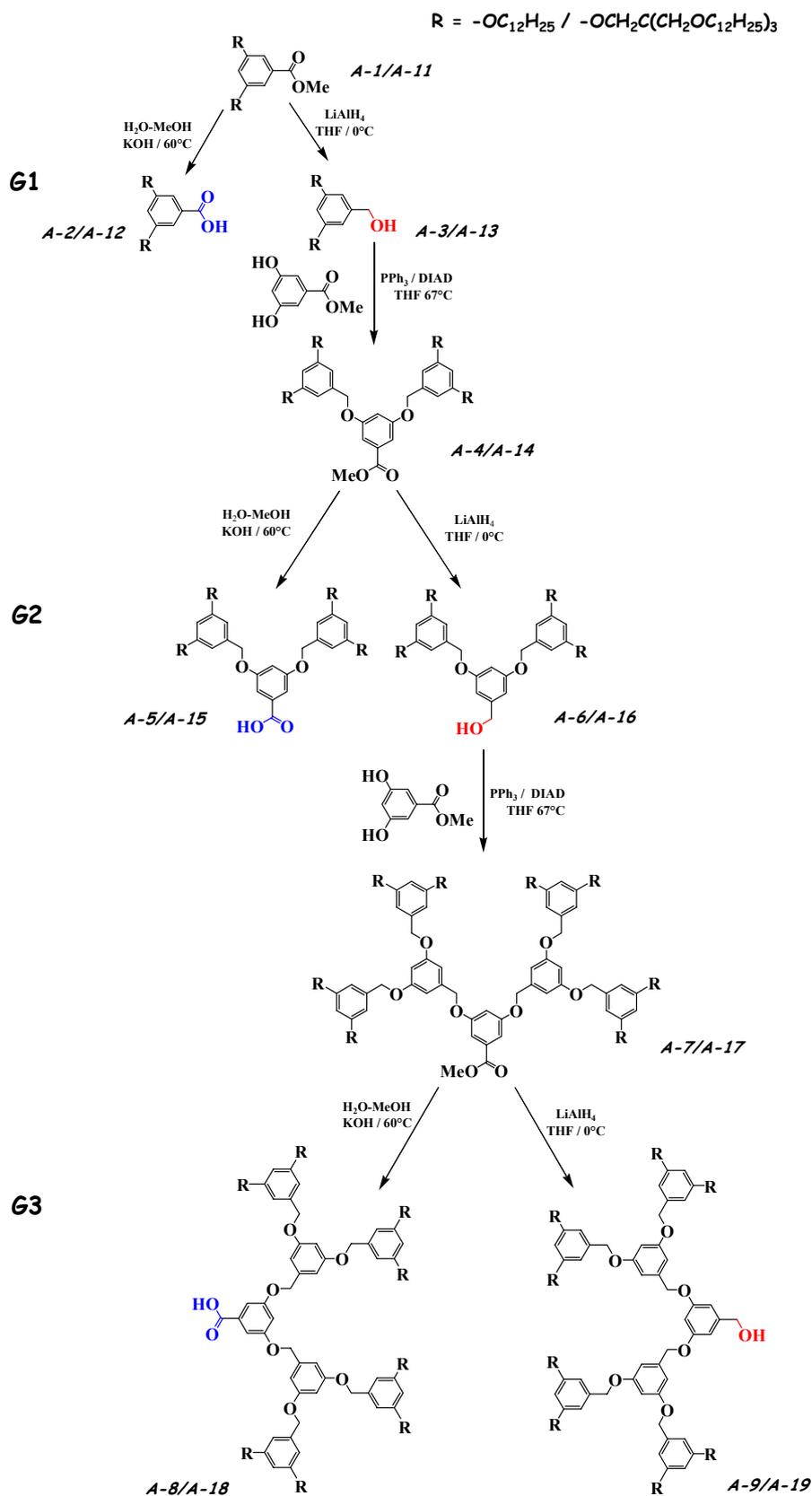


Schéma II-2 : Synthèse des monodendrons esters, acides et alcools substitués en périphérie en position 3,5 ($R = -OC_{12}H_{25}$: A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, A-8, A-9 ; $R = -OCH_2C(CH_2OC_{12}H_{25})_3$: A-11, A-12, A-13, A-14, A-15, A-16, A-17, A-18, A-19).

Cette même voie a permis la synthèse de l'autre famille utilisant les dendrons construits à partir du pentaérythritol (*Schéma II-1*). Cela donne la possibilité de comparer l'influence du changement du nombre de chaînes aliphatiques sur le comportement des dendrons de Percec.

Nous avons ensuite réalisé la synthèse des dendrons dont les groupes terminaux sont substitués 3,4. En partant de l'ester 3,4-AB₂, l'acide et l'alcool benzylique de première génération ont été obtenus. Cependant, la méthode d'accroissement des générations, utilisée pour la préparation des molécules du type 3,5-AB₂, n'a pas été possible dans ce cas. La formation de plusieurs produits secondaires difficiles à séparer n'a pas permis de réaliser l'éthérisation de l'alcool benzylique 3,4-AB₂ par la réaction de Mitsunobu. Nous supposons que c'est un effet de la substitution d'une chaîne aliphatique en position 4 du cycle aromatique qui modifie la réactivité du système.

Nous avons alors modifié la fonction alcool afin de la rendre plus réactive. Deux méthodes ont été essayées pour comparer leur efficacité. Au début, en s'appuyant sur une proposition de Fréchet et collaborateurs⁹¹, nous avons transformé le groupement OH en bromure en présence de CBr₄/PPh₃. Mais, lorsque la réaction se déroule en présence des chaînes alkoxyalkyles, on observe également la formation de produits secondaires liés à l'oxydation de la triphénylphosphine. L'instabilité du produit bromé rend également difficile sa purification. Nous avons aussi testé une autre méthode proposée par Percec et ses collaborateurs.⁹² L'alcool benzylique 3,4G1 a été chloré par SOCl₂ dans le CH₂Cl₂ en présence de 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthyle pyridine (**DTBMP**) qui est un bon piège à protons. Dans notre cas, il était particulièrement judicieux d'utiliser cette base non-nucléophile, qui ne rompt pas les groupes éthers benzylés et qui de plus stabilise la liaison C-Cl. Le chlorure de benzyloxy a été utilisé sans purification pour l'étape suivante – la réaction d'alkylation du 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle selon les conditions de l'éthérisation de Williamson (*Schéma II-3*).

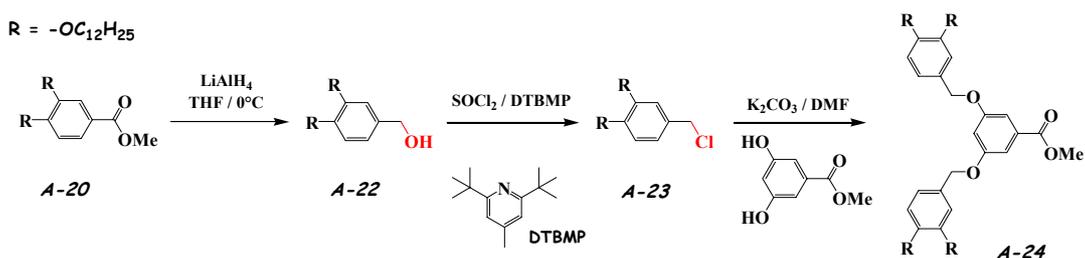
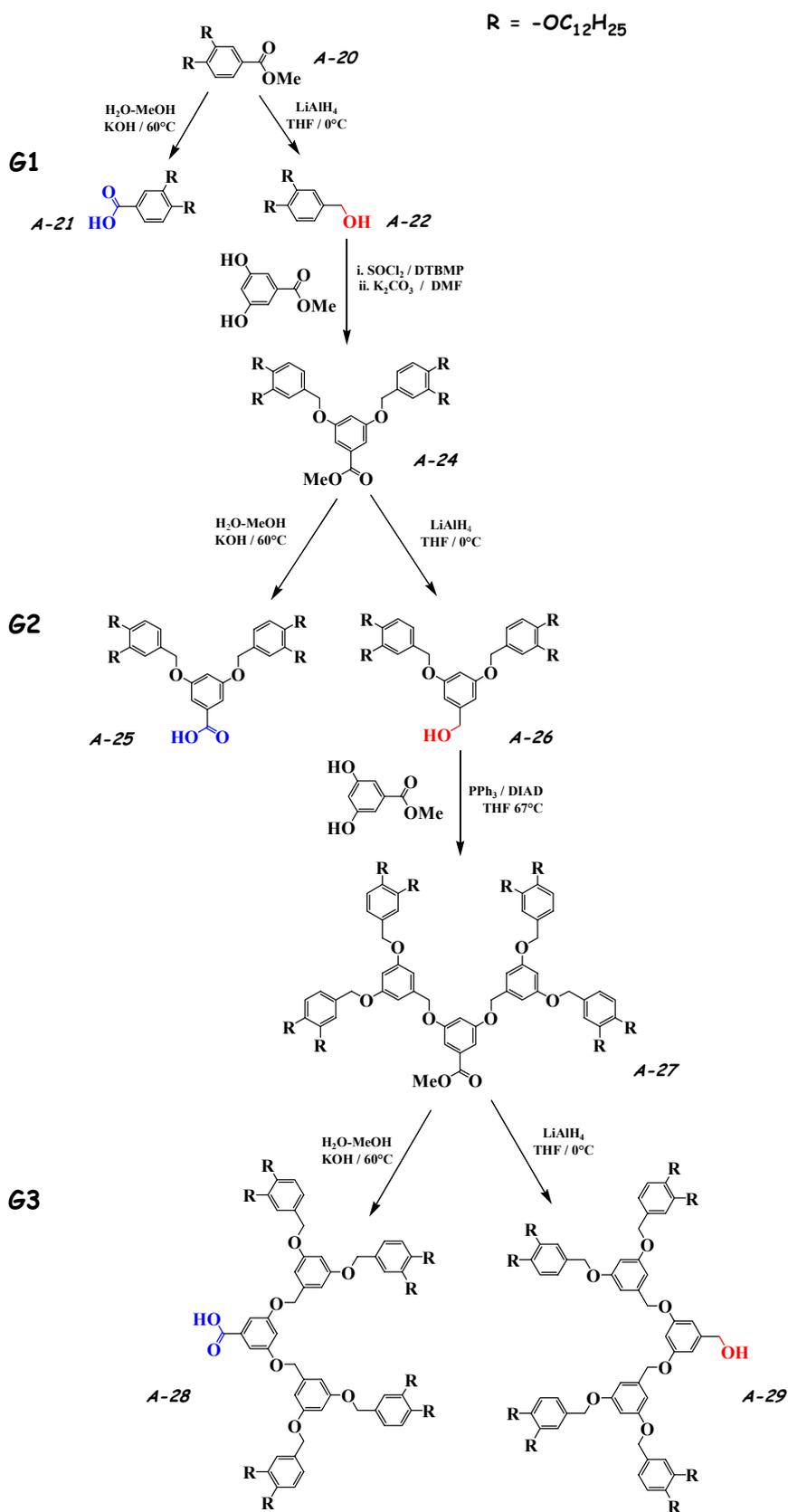


Schéma II-3 : Synthèse de la deuxième génération à partir du monomère 3,4-AB₂.

Le *Schéma II-4* illustre la synthèse de la famille dérivée de ces produits.

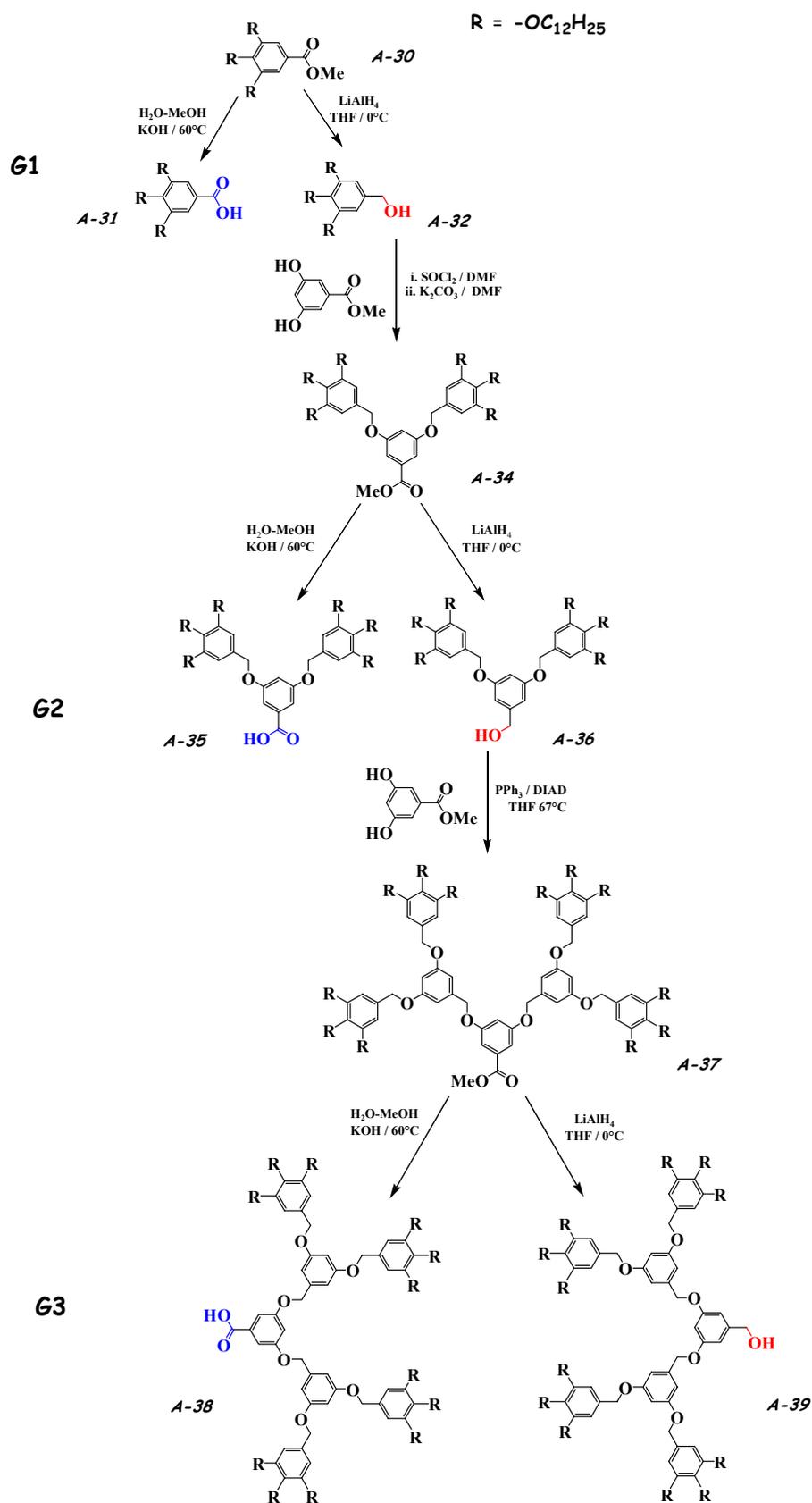
⁹¹ Hawker C.J., Fréchet J.M.J., *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 7638 (1990).

⁹² Balagurusamy V.S.K., Ungar G., Percec V., Johansson G., *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 1539 (1997).

Schéma II-4 : Synthèse de la famille de dendrons dérivés du monomère 3,4-AB₂.

Il faut préciser que la suite de la synthèse, une fois l'ester de deuxième génération obtenu, a été réalisée selon le même cycle de réactions d'hydrolyse et de réduction qui a été élaboré pour la synthèse de la famille 3,5. A partir de la deuxième génération, la position des chaînes en 3,4 n'a plus guère d'influence et dès lors, l'étape d'agrandissement jusqu'à la troisième génération n'a pas exigé le changement du groupe fonctionnel alcool et la méthode de Mitsunobu a été utilisée.

De même, l'obtention de la deuxième génération de la famille portant les groupes terminaux substitués en position 3,4,5 a exigé la formation du chlorure. Mais, au contraire de la synthèse décrite ci-dessus, la réaction a ici donné de bons résultats par traitement quantitatif de l'alcool par SOCl_2 en présence du catalyseur DMF. Le produit obtenu, après évaporation du solvant et du DMF, a été utilisé dans la réaction d'éthérisation de Williamson. Pour les générations d'ordre supérieur nous avons utilisé le même chemin que celui présenté pour les familles 3,5 et 3,4. Toutes ces étapes de synthèse sont détaillées dans le *Schéma II-5*.

Schéma II-5 : Synthèse de la famille de dendrons dérivés du monomère 3,4,5-AB₃.

II.I.2 SYNTHÈSE DES DENDRIMÈRES AMPHIPHILES DU TYPE JANUS

La synthèse des dendrimères amphiphiles a été réalisée en deux temps :

1. la préparation des dendrons hydrophiles de la génération 0 (**G0**) et génération première (**G1**) en protégeant les fonctions hydroxyles, pour faciliter les réactions suivantes et la purification des produits intermédiaires,
2. puis la croissance orthogonale entre les générations hydrophiles ainsi obtenues et les trois générations des quatre familles de dendrons Fréchet-Percec pour atteindre les molécules finales des deux séries dans chaque famille : une série d'amides (**Gn-G0_{TRIS}**, où **n** est un nombre de génération hydrophobe) et une série d'éthers (**Gn-G1_{TRIS}**).

II.I.2.1 PRÉPARATION DES DENDRONS HYDROPHILES

Pour introduire le caractère amphiphile dans nos dendrimères, nous avons choisi le groupement TRIS qui possède trois groupes hydroxyles. Afin d'éviter la formation de plusieurs composés secondaires, de diminuer le rendement, et de créer des problèmes à l'étape de purification, nous avons décidé de protéger les fonctions hydroxyles par un groupe protecteur spécifique à ce groupement⁹³, le chlorure de tertibutyldiméthylsilyle (**TBDMSCl**). Celui-ci a été choisi car il est stable lors de la purification par chromatographie sur SiO₂, en présence des hydrures comme AlLiH₄, en milieu basique et il est facilement et sélectivement déprotégé par le fluorure de tétrabutylammonium (**TBAF**).

Le Schéma II-6 représente la méthode de préparation de TRIS protégé, que nous avons appelé génération G0_{TRIS-P}.

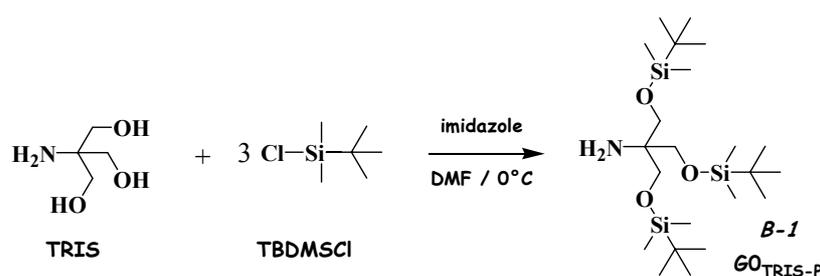


Schéma II-6 : Protection de TRIS par TBDMSCl.

⁹³ Kociejński P.J., "Protecting groups", Georg Thieme Verlag, Stuttgart – New York, 33 – 38 (1994).

A partir de $G0_{\text{TRIS-P}}$ nous avons synthétisé la première génération protégée du dendron polaire de ce bloc. Dans un premier temps, nous avons préalablement protégé le groupe hydroxyle de l'acide isophthalique, nécessaire pour la croissance orthogonale, par le groupe acétate. Les deux fonctions carboxyliques activées ont ensuite réagi avec deux équivalents de $G0_{\text{TRIS-P}}$ en formant des liens peptidiques très stables. L'hydrolyse du composé intermédiaire a conduit à la formation de $G1_{\text{TRIS-P}}$ (Schéma II-7).⁹⁴

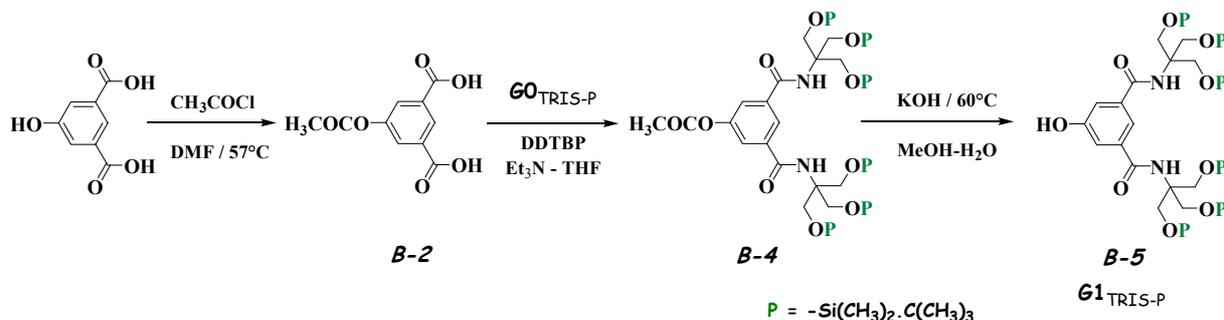


Schéma II-7 : Préparation de la première génération avec la partie polaire protégée.

Il faut remarquer ici que la réaction entre la fonction amine et les groupes carboxyliques a été activée par le DDTBP – diphenyl(2,3-dihydro-2-thioxo-3-benzoxazolyl)phosphonate. Ce composé a été préparé selon la méthode décrite par Ueda et collaborateurs⁹⁵ et réalisé à partir du diphenyle phosphochloridate et du 2-mercaptobenzoxazole en milieu basique (Et_3N) dans le toluène (Schéma II-8).

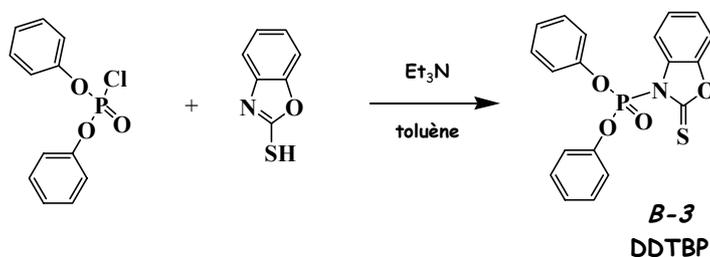


Schéma II-8 : Préparation de l'activateur DDTBP de la réaction d'amidation.

Pour que l'activation soit efficace, l'acide isophthalique a été maintenu, pendant 2h à température ambiante, avec deux équivalents de DDTBP dans le THF anhydre en milieu basique (Et_3N) et sous atmosphère inerte (argon). Ensuite, une solution contenant deux équivalents de l'amine $G0_{\text{TRIS}}$ a été ajoutée au moyen d'une seringue à la solution du diacide activé, et le mélange a été laissé sous agitation pendant trois jours. Le produit ainsi obtenu a été facilement purifié par

⁹⁴ Pan Y., Ford W., *J. Org. Chem.* **64**, 8588 (1999).

⁹⁵ Ueda M., Kameyama A., Hashimoto K., *Macromolecules* **21**, 19 (1988).

chromatographie sur colonne de SiO₂ en éluant avec du CH₂Cl₂ ou avec un mélange CH₂Cl₂/hexane/Et₃N.

Nous avons obtenu alors deux générations hydrophiles protégées où le point focal pour le couplage avec le bloc hydrophobe est la fonction amine (G₀_{TRIS-P}) ou le groupe phénol (G₁_{TRIS-P}). Du fait des nombreuses difficultés rencontrées lors de la purification, nous n'avons pas continué la synthèse de générations plus élevées.

II.I.2.2 PREPARATION DES DENDRIMERES AMPHIPHILES

La synthèse des dendrimères finaux a été réalisée par couplage orthogonal entre les dendrons de Fréchet–Percec et les deux générations de TRIS protégé obtenu. Chaque série a nécessité l'élaboration de différents cycles de réactions pour la croissance entre les blocs et la déprotection finale des groupes hydroxyles de G₀_{TRIS-P} et G₁_{TRIS-P}.

Dendrimères amphiphiles de la série Gn-G₀TRIS

Pour la synthèse de ces dendrimères, nous sommes partis des dendrons acides. Le couplage de l'acide a débuté par l'activation du groupe carboxylique par le DDTBP dans du THF anhydre en présence de Et₃N (*Schéma II-9*) comme nous l'avons décrit dans la préparation de G₁_{TRIS} (*Schéma II-7*). Après une heure, une solution de l'amine G₀_{TRIS-P} dans le THF a été additionnée à la solution de l'acide activé. Les dendrimères en deux blocs de génération aliphatique G₁ jusqu'à G₃ et de la G₀_{TRIS-P} protégée, ont été préparés de cette façon et purifiés par chromatographie en suivant les règles déjà testées pour le dendron G₁_{TRIS-P}.

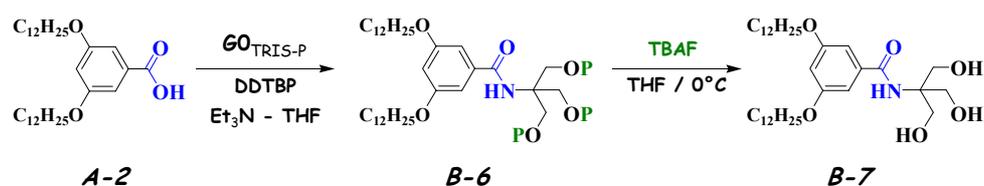


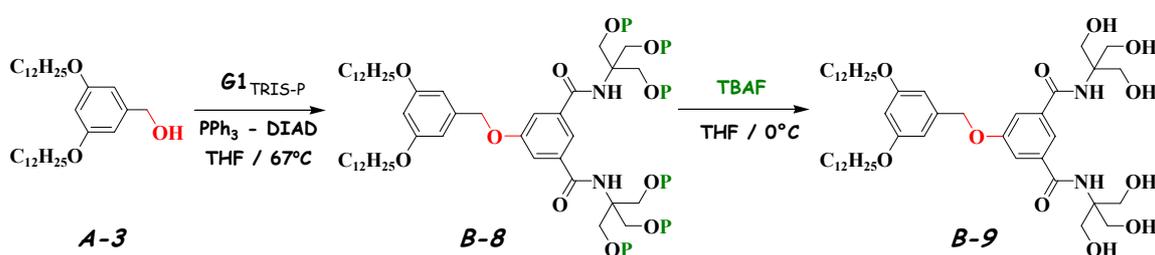
Schéma II-9 : Exemple de la synthèse du dendrimère de la série Gn-G₀TRIS (B-7).

L'étape finale a été la déprotection de TBDMS par TBAF. Nous avons utilisé la solution commerciale de TBAF dans du THF, qui est plus stable que la forme anhydre de ce composé. La réaction a été maintenue à 0°C dans du THF avec un équivalent par fonction protégée. Il faut aussi souligner que cette réaction n'a pas demandé un milieu inerte strict, ni de solvant parfaitement anhydre, parce que l'eau, en petite quantité, stabilise le TBAF. Les produits finaux ont été purifiés par chromatographie sur silice en éluant avec le mélange de CH₂Cl₂ : MeOH, à cause de la polarité des liaisons hydroxyles déprotégées en périphérie du bloc hydrophile. Dans ce mélange nous avons ajouté également 5% de Et₃N pour les mêmes raisons qu'auparavant. Nous

avons utilisé la méthode de chromatographie rapide afin d'éviter la décomposition des produits sur la silice.

Dendrimères amphiphiles de la série G_n-G1_{TRIS}

Pour la synthèse de ces dendrimères, nous sommes partis des dendrons dérivés de l'alcool benzylique. Le greffage des dendrons aliphatiques avec la $G1_{TRIS-P}$ a été effectué selon la réaction d'éthérisation de Mitsunobu, dans les mêmes conditions que celles appliquées pour préparer les blocs du type Fréchet-Percec (*Schéma II-10*). La purification des produits intermédiaires avec six bras silylés, leur déprotection et la purification des dendrimères finaux ont été réalisées selon les méthodes élaborées pour leurs analogues avec $G0_{TRIS}$.



*Schéma II-10 : Exemple de la synthèse du dendrimères de la série G_n-G1_{TRIS} (**B-9**).*

Ces deux approches nous ont permis d'obtenir les deux familles de dendrimères amphiphiles avec les chaînes terminales substituées en position 3,5 (*Schéma II-11*).

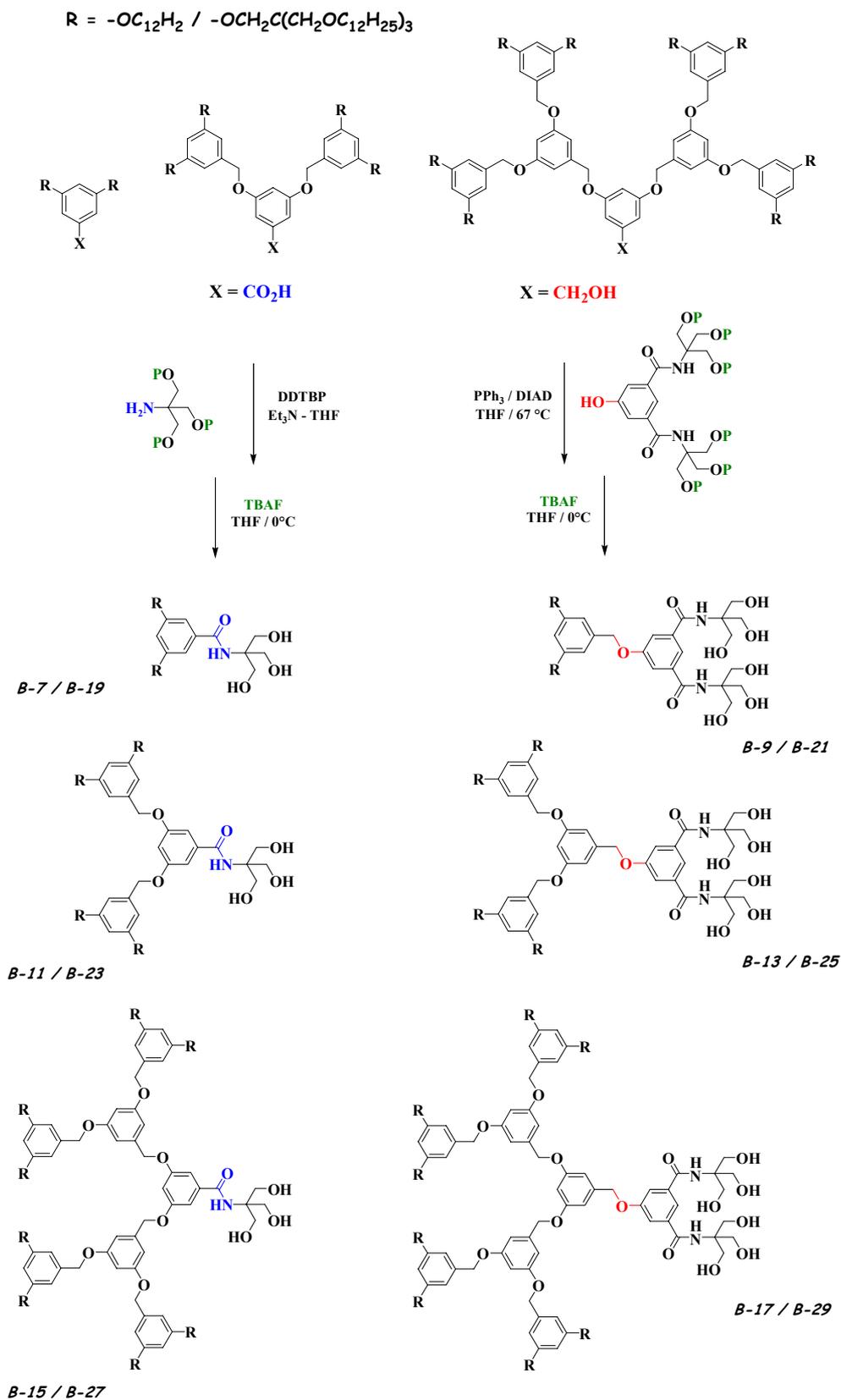


Schéma II-11 : Synthèse des dendrimères amphiphiles des séries $3,5Gn-G0_{TRIS}$ et $3,5Gn-G1_{TRIS}$ ($R = -OC_{12}H_{25}$: *B-7*, *B-11*, *B-15*, *B-9*, *B-13*, *B-17*) et des séries $3^3,5^3Gn-G0_{TRIS}$ et $3^3,5^3Gn-G1_{TRIS}$ ($R = -OCH_2C(CH_2OC_{12}H_{25})_3$: *B-19*, *B-23*, *B-27*, *B-21*, *B-25*, *B-29*).

A cause de problèmes de purification et de réactivité, nous n'avons pas continué la synthèse des dendrimères amphiphiles à partir des segments ayant les chaînes aliphatiques en position 3,4. Seule une molécule 3,4G1-G0_{TRIS} (**B-43**) a été préparée comme l'illustre le *Schéma II-12*.

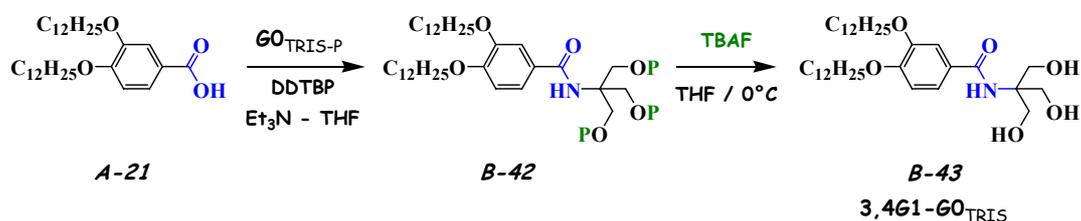
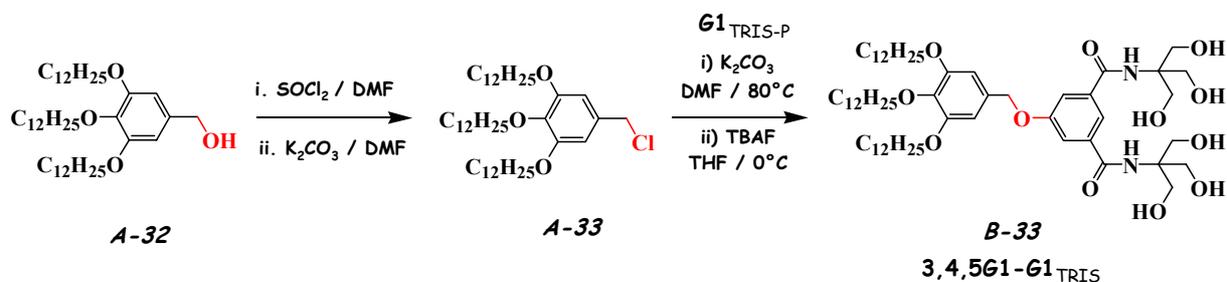


Schéma II-12 : Synthèse du dendrimère de première génération de la famille aliphatique 3,4.

La dernière famille des amphiphiles du type Janus que nous avons obtenu est basée sur les segments aliphatiques où les chaînes terminales sont substituées en position 3,4,5. Deux séries de molécules ont été synthétisées : celles des amides (Gn-G0_{TRIS}) et celles des éthers benzyliques (Gn-G1_{TRIS}). Nous avons utilisé la même voie synthétique, exception faite de la première génération aliphatique, pour la préparation de l'éther avec G1_{TRIS}. Comme dans le cas de l'augmentation de la taille des générations aliphatiques décrit dans la première partie de ce chapitre, cette réaction exige également la transformation d'un alcool benzylique en chlorure. La méthode est identique – il faut utiliser SOCl₂ en présence du catalyseur DMF et ensuite faire réagir le chlorure avec le dendron hydrophile par l'éthérisation de Williamson selon le *Schéma II-13*.



*Schéma II-13 : Synthèse d'un dendrimère de la famille 3,4,5 (**B-33**) par l'éthérisation de Williamson.*

La synthèse de la famille complète est présentée sur le *Schéma II-14*.

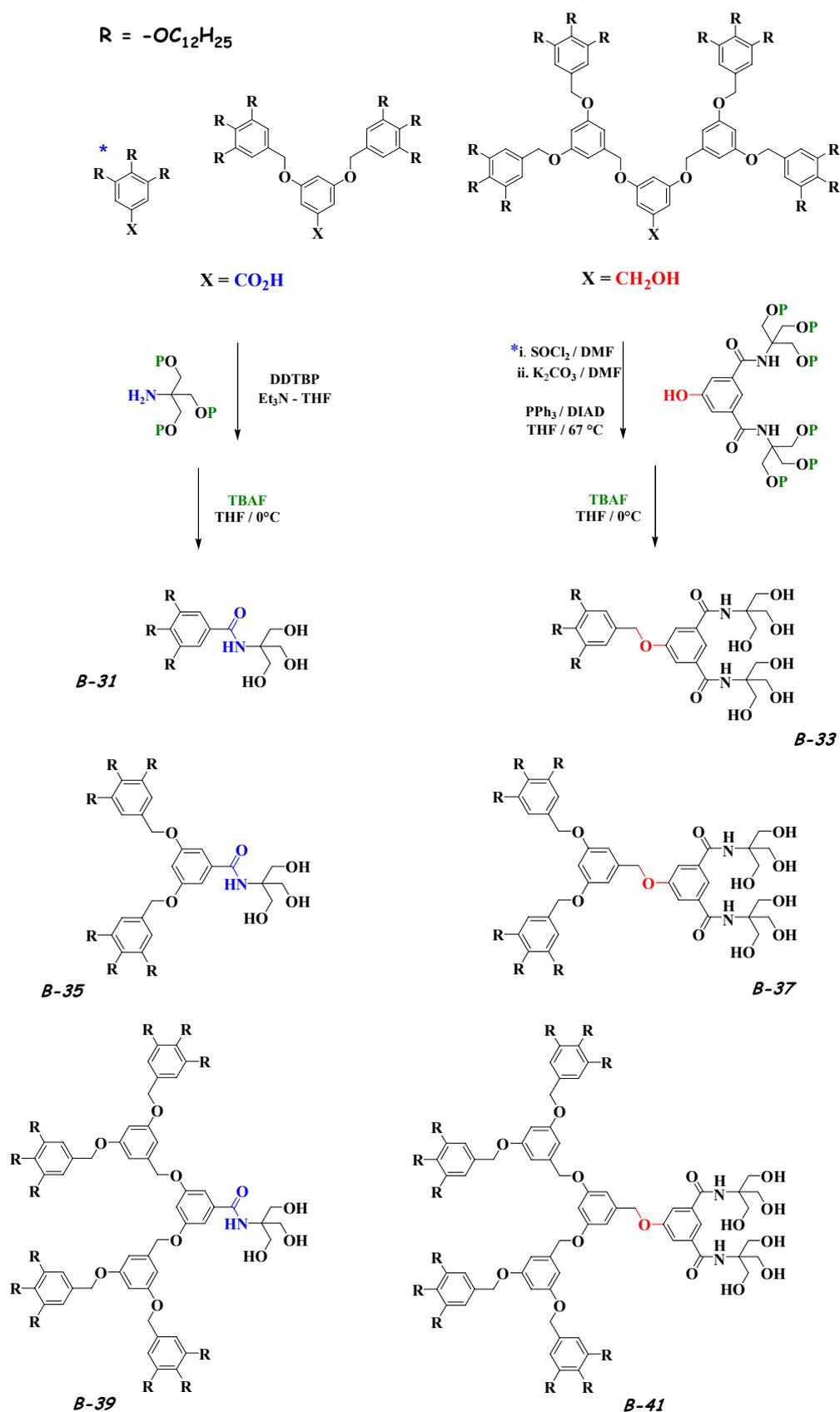


Schéma II-14 : Synthèse des dendrimères amphiphiles des séries 3,4,5Gn-G0_{TRIS} et 3,4,5Gn-G1_{TRIS}.

II.I.3 SYNTHÈSE DES DENDRIMÈRES SEMIFLUORES DU TYPE JANUS

Le principe de la synthèse des dendrimères avec les chaînes perfluorées est semblable à celui qui a conduit à la préparation des dendrimères amphiphiles. L'approche synthétique est constituée de deux étapes :

1. la préparation de la première génération G_{1F} du bloc fluoré en partant de l'alcool tridecafluoro-1-octanol,
2. puis le couplage orthogonal entre les deux générations perfluorées (G_{0F} et G_{1F}) et les dendrons de Fréchet-Percec pour obtenir les deux séries de dendrimères dans chaque famille : une série d'esters (G_n-G_{0F} , où n est un nombre de génération lipophile) et une série d'éthers (G_n-G_{1F}).

II.I.3.1 PRÉPARATION DES DENDRONS PERFLUORES

Nous avons choisi comme segment perfluoré l'alcool commercial *tridecafluoro-1-octanol* (Figure II-2).

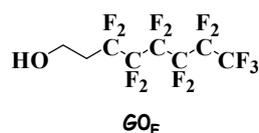


Figure II-2 : *Tridecafluoro-1-octanol*.

Par rapport à son analogue hydrocarboné ce composé possède une plus grande rigidité, une bonne stabilité thermique et une faible miscibilité dans les solvants organiques. Il faut dire aussi que, malgré ces propriétés différentes, l'alcool analogue hydrocarboné possède une réactivité similaire. Nous avons donc utilisé des réactions spécifiques aux groupements hydroxyles pour obtenir les dendrimères semifluorés.

Dans un premier temps, en considérant l'alcool G_{0F} comme la génération 0 du segment perfluoré, nous avons préparé la deuxième génération à partir de l'acide 5-hydroxyisophthalique, protégé par TBDMSCl, selon l'illustration du *Schéma II-15*.⁹⁶

⁹⁶ Miller T.M., Kwock E.W., Neenan T.X., *Macromolecules* **25**, 3143 (1992).

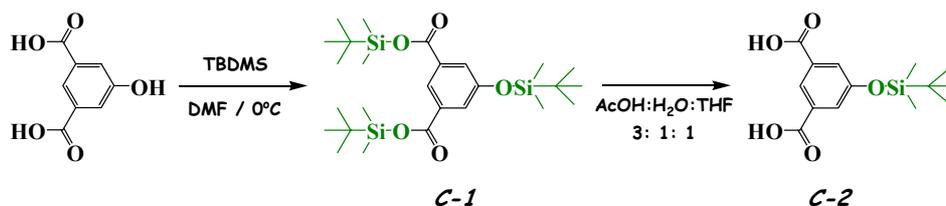


Schéma II-15 : Protection sélective par TBDMS du groupe hydroxyle de l'acide isophthalique.

Au contraire de l'exemple hydroxylé, nous n'avons pas pu utiliser le groupe protecteur acétate au niveau du point focal du phénol à cause du risque d'hydrolyser les esters obtenus après la réaction de greffage des chaînes perfluorées sur les fonctions acides (Schéma II-16). Nous avons utilisé le TBDMS qui a réagi avec les deux liaisons carboxyliques en formant des esters et l'alcool en donnant l'éther. La sélectivité de l'hydrolyse des branches silylées en présence de l'acide acétique a libéré les liaisons pour le greffage de l'alcool perfluoré et a rendu possible la déprotection du phénol, par TBAF, sans perturbation au niveau des esters. Le dendron $G1_F$ a été purifié par recristallisation dans le méthanol.

Le Schéma II-16 illustre la séquence des réactions réalisées pour la formation de la première génération de la partie lipophobe – $G1_F$.

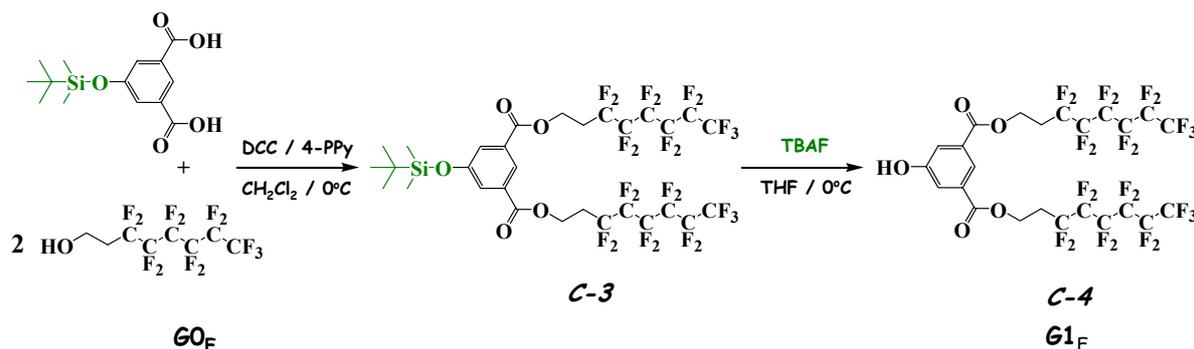


Schéma II-16 : Préparation de la première génération du segment perfluoré.

II.I.3.2 PREPARATION DES DENDRIMERES SEMIFLUORES

Ces dendrimères, constitués de deux parties antagonistes, une lipophile et une lipophobe, ont été obtenus par le couplage orthogonal des branches de Fréchet-Percec avec les deux générations perfluorées. La synthèse a été réalisée de nouveau en suivant deux chemins indépendants qui ont permis d'obtenir les dendrimères avec une ou deux chaînes perfluorées en périphérie.

Trois grandes familles ont été ainsi préparées, se différenciant par le nombre et la position des chaînes aliphatiques terminales au sein de chacune, et par le nombre de segments perfluorés.

Dendrimères de la série Gn-G_F

Pour ces dendrimères, nous sommes partis des dendrons acides. Le couplage orthogonal avec les dendrons de Fréchet-Percec a été accompli par l'estérification classique en présence du N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et de la 4-pyrrolidinopyridine (4-PPy). Les produits finaux ont été purifiés par chromatographie sur colonne (SiO₂) en éluant avec du CH₂Cl₂ ou avec un mélange CH₂Cl₂/hexane.

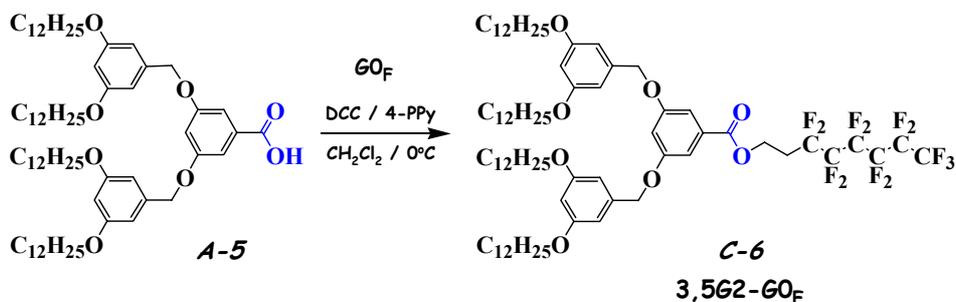


Schéma II-17 : Exemple de l'estérification du dendron Fréchet-Percec par l'acide perfluoré.

Dendrimères de la série Gn-G_{1F}

Pour ces dendrimères, nous sommes partis des dendrons alcools. La synthèse des dendrimères avec G_{1F} a été faite par l'éthérisation de Mitsunobu. Nous avons donc obtenu la série d'éthers avec deux chaînes perfluorées.

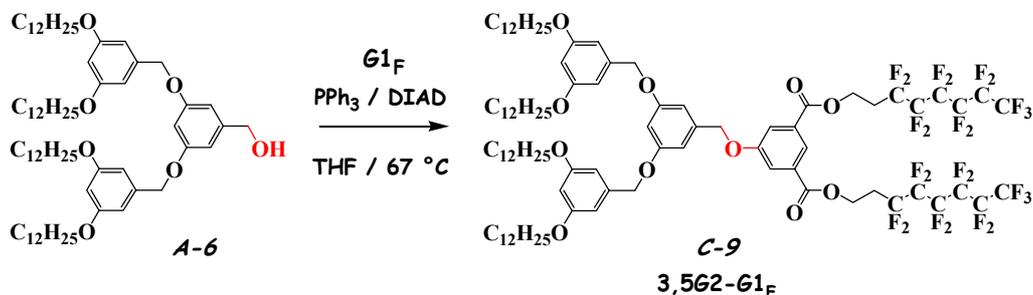


Schéma II-18 : Exemple de l'éthérisation de Mitsunobu du dendron Fréchet-Percec par le phénol perfluoré.

Après ces deux types de cycles réactionnels élémentaires, nous avons réalisé la synthèse complète des dendrimères semifluorés où les chaînes aliphatiques linéaires ont été substituées en position 3,5 comme présenté dans le Schéma II-19.

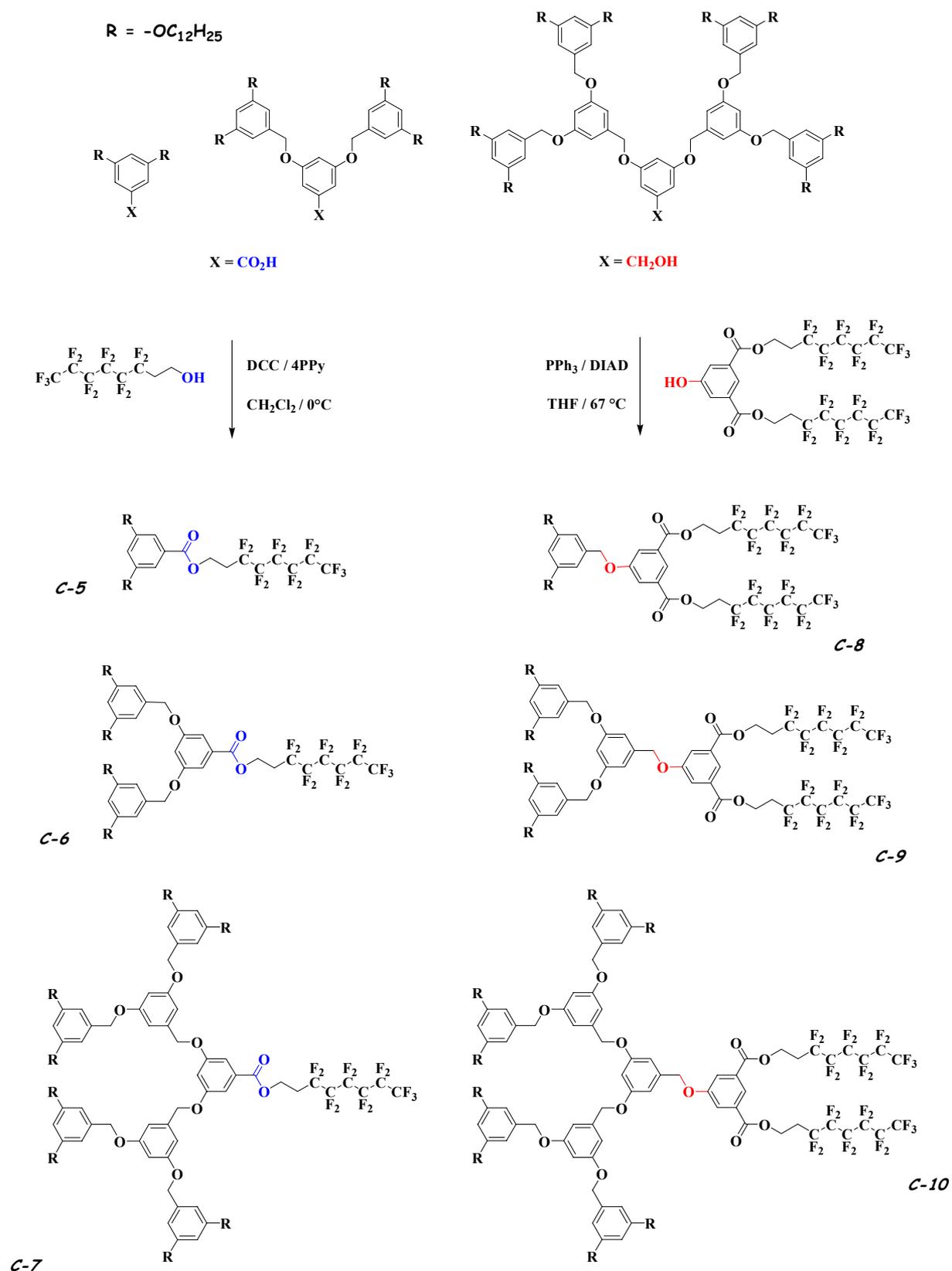


Schéma II-19 : Synthèse des dendrimères semifluorés des séries 3,5Gn-G0_F et 3,5Gn-G1_F.

Simultanément, nous avons synthétisé les deux autres familles de macromolécules avec les chaînes linéaires en substitution 3,4 et 3,4,5. Mais, au contraire de la famille 3,5, nous n'avons pas réussi à obtenir des dendrimères de première génération lipophile ni selon l'estérification en présence de DCC/4-PPy, ni selon l'éthérisation de Mitsunobu.

Pour synthétiser les dendrimères avec une chaîne perfluorée (G_n-G1_F) nous avons, dans un premier temps, transformé l'acide en chlorure d'acide par l'action de SOCl₂ dans du CH₂Cl₂ et ensuite, dans une deuxième étape, effectué la réaction avec le tridécafluoro-1-octanol à reflux. Nous avons obtenu les esters avec un bon rendement. Le Schéma II-20 illustre cette synthèse, qui a été réalisée de la même façon avec l'acide 3,4,5-tridodecyloxybenzylique pour le composé 3,4,5G1-G0_F (**C-17**).

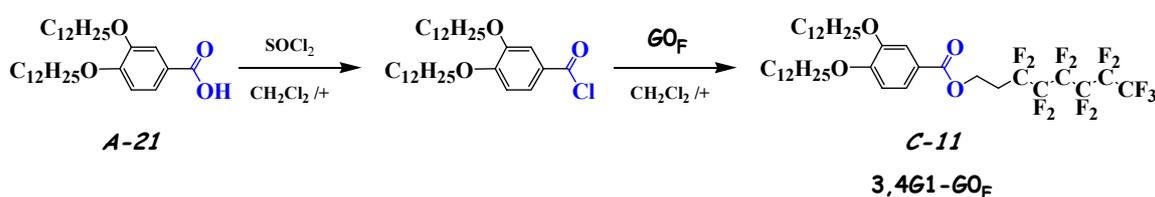


Schéma II-20 : Estérification par la chloration de l'acide 3,4-didodecyloxybenzylique.

Pour la préparation des dendrimères G_n-G1_F, nous avons utilisé les chlorures dérivés des alcools de dendrons Fréchet-Percec. Nous avons déjà décrit le procédé de formation de ces produits intermédiaires ; cependant, pour souligner le caractère particulier des molécules substituées en 3,4 et 3,4,5, nous présentons ci-dessous le schéma illustrant l'obtention des dendrimères semifluorés G1-G1_F.

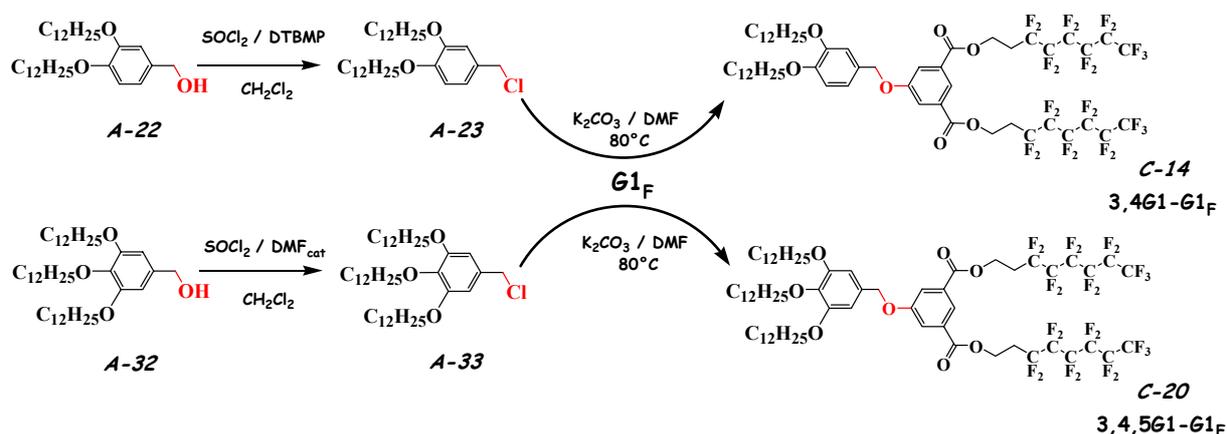
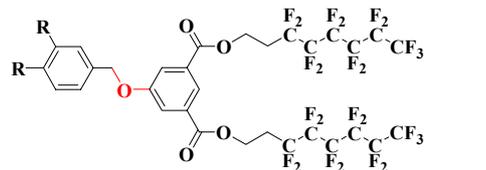
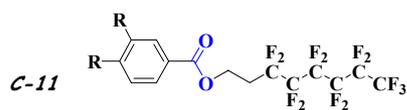
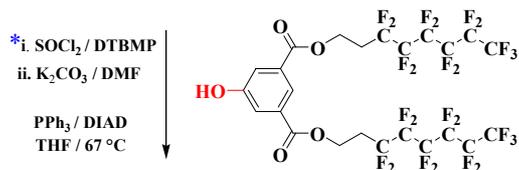
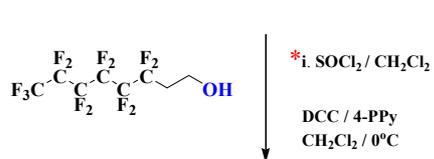
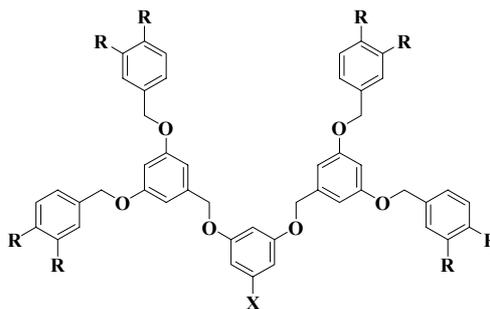
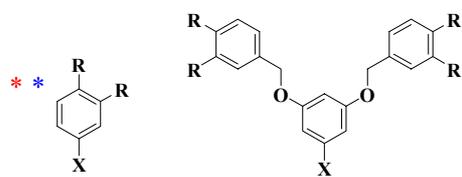
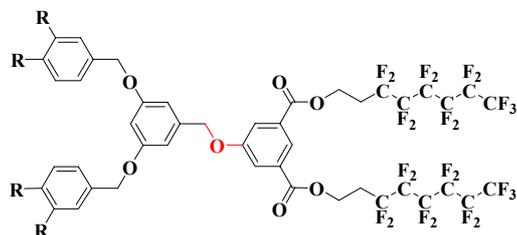
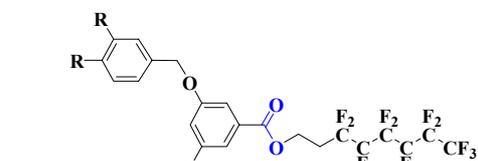


Schéma II-21 : Ethérisation de Williamson des chlorures 3,4-didodecyloxybenzylique et 3,4,5-tridodecyloxybenzylique.

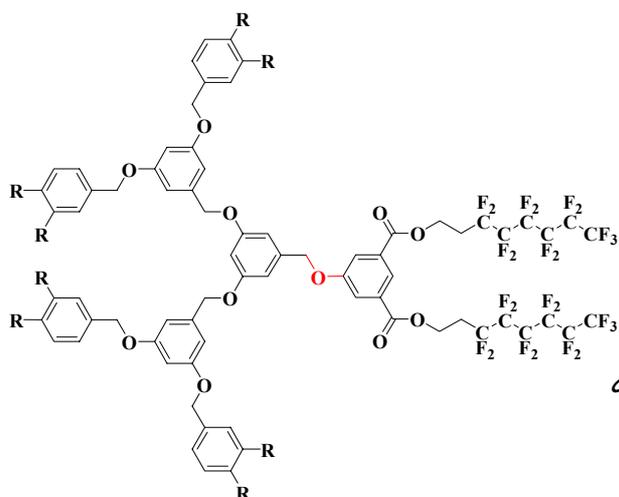
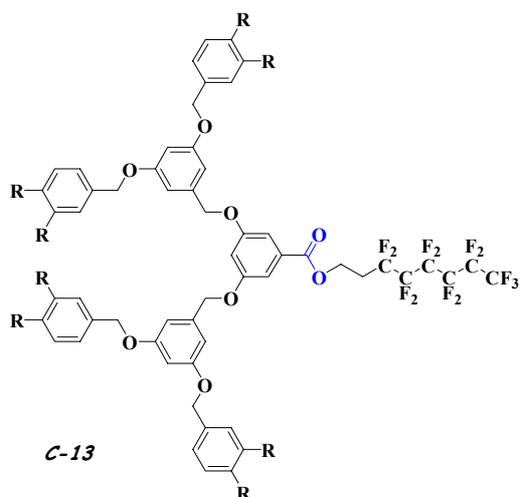
Les autres composés de ces deux familles ont été obtenus comme nous l'avons exposé pour leurs homologues des séries 3,5G_n-G0_F et 3,5G_n-G1_F. La synthèse complète de ces produits est résumé dans les deux schémas suivants (Schéma II-22 et Schéma II-23).



C-14



C-15



C-16

Schéma II-22 : Synthèse des dendrimères semifluorés des séries 3,4Gn-G0_F et 3,4Gn-G1_F.

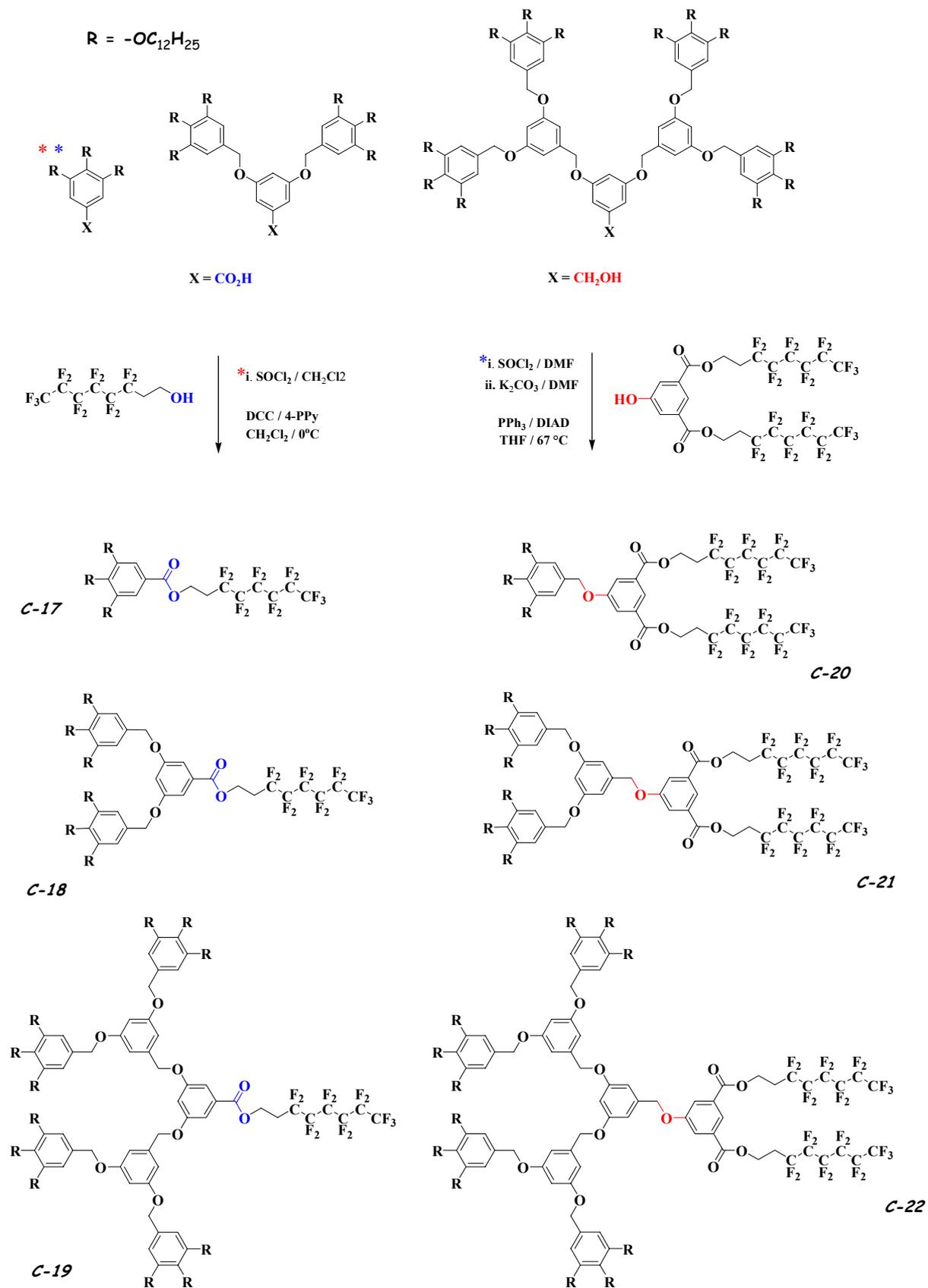


Schéma II-23 : Synthèse des dendrimères semi-fluorés des séries 3,4,5Gn-G0_F et 3,4,5Gn-G1_F.

II.II CARACTERISATIONS CHIMIQUES DES DENDRIMERES DU TYPE JANUS

Le type de molécules à structure arborescente qui est décrit dans ce travail de thèse, n'a pas de masse molaire démesurément élevée – de l'ordre de 4000 g/mol – et donc il est possible de caractériser tous les produits par des méthodes standards utilisées pour des molécules de masse molaire moyenne.

Ce chapitre est consacré aux études effectuées pour caractériser la structure et la pureté des dendrimères amphiphiles et semifluorés.

II.II.1 RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Pour identifier et analyser la structure et le degré de pureté de tous les produits synthétisés la *spectroscopie de résonance magnétique nucléaire* (RMN) s'est avérée très utile. Nous avons utilisé la RMN du proton ^1H (300 et 500 MHz) pour tous les composés, celle du carbone ^{13}C (75 et 125 MHz) pour les molécules finales et celle du fluor ^{19}F (470 MHz) pour les dendrimères semifluorés.

II.II.1.1 RMN DU PROTON (RMN ^1H)

L'analyse des spectres de RMN ^1H des dendrons aliphatiques permet de suivre le processus de l'augmentation successive des générations. Les protons caractéristiques du point focal, indiqués sur la *Figure II-3* comme **A**, **B** et **C**, permettent de distinguer les groupes de dendrons obtenus après l'hydrolyse et/ou la réduction de l'ester.

- Le pic **A** représente le proton de la fonction acide et est normalement très peu visible pour la première génération et invisible pour les deuxième et troisième générations dans les quatre familles obtenues. Suite à l'hydrolyse de l'ester nous observons la disparition du singulet du méthyle et le déplacement des signaux de la partie aromatique par rapport à l'acide dans le domaine de 6,5-8 ppm dans CDCl_3 .
- Le pic **B** représente le proton du groupe alcool, qui par interaction avec CH_2 donne un triplet qui apparaît vers 1,63 ppm dans CDCl_3 .
- Le pic **C** indique le groupe CH_2 qui interagit avec le proton de l'alcool benzylique pour donner un doublet vers 4,60 ppm dans CDCl_3 .

Les autres protons, communs aux esters, acides et alcools benzyliques, indiquent le nombre de générations (**D**), ainsi que le type de substitution et le nombre de chaînes terminales (**E**).

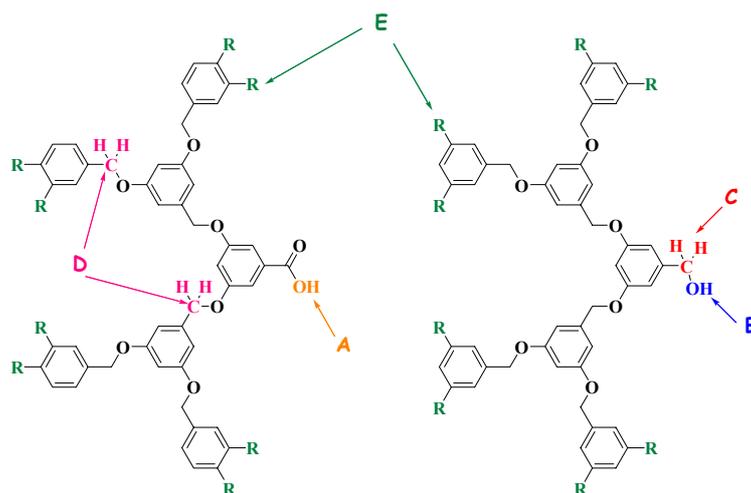


Figure II-3 : Groupes des protons caractéristiques pour les dendrons dérivés des acides et des alcools.

L'étude des spectres des produits finaux permet de confirmer le greffage du bloc hydrophile sur les dendrons Fréchet-Percec. En effet, dans le cas des composés G_n-GO_{TRIS} (Figure II-4), nous observons, en plus des signaux caractéristiques du dendron et du groupement TRIS (protons **a** et **b**), l'apparition du pic qui correspond à la formation de l'amide (proton **c**).

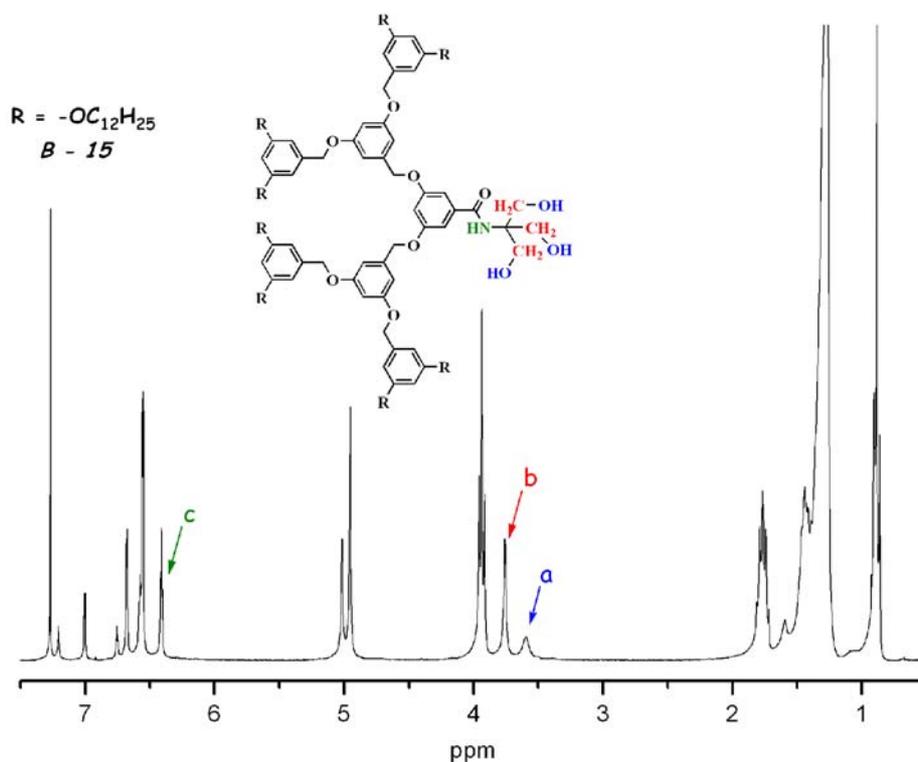


Figure II-4 : Spectre RMN ^1H du dendrimère amphiphile **B-15** de la série $3,5G_n-GO_{\text{TRIS}}$ (n = nombre de génération aliphatique).

Dans la série des dendrimères G_n-G1_{TRIS} (Figure II-5), nous observons en plus du spectre du dendron, les différents pics qui correspondent au groupement $G1_{TRIS}$ (**a**, **b**, **c**) et le groupe méthylène (**d**) légèrement déplacé suite au greffage du groupe $G1_{TRIS}$ (5,1 ppm par rapport à 4,6 ppm pour l'alcool benzylique libre).

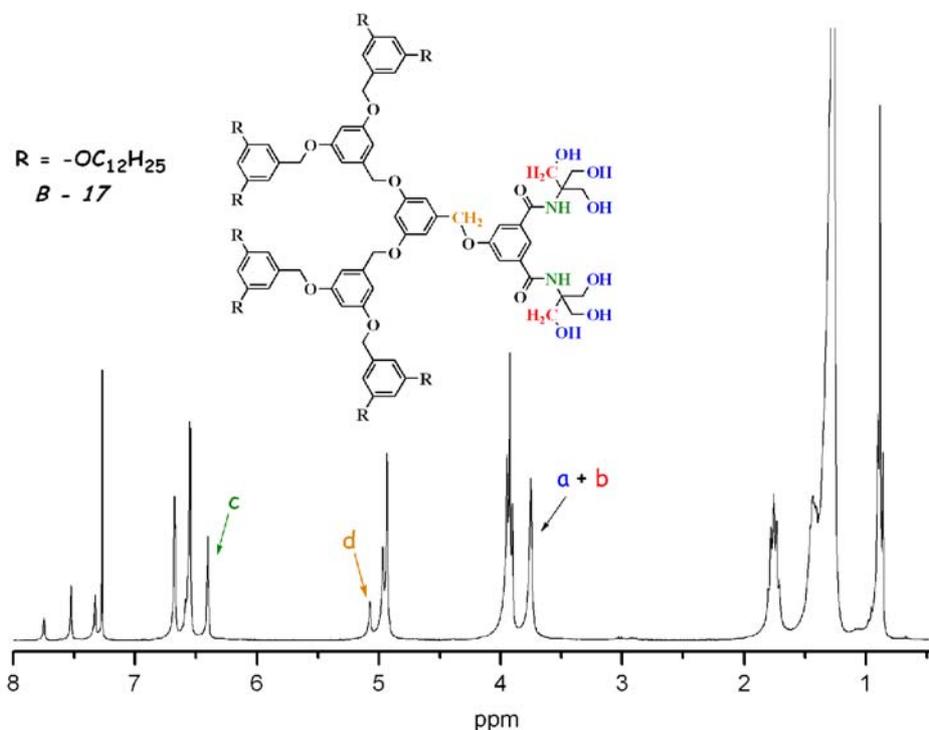


Figure II-5 : Spectre RMN 1H du dendrimère amphiphile **B-17** de la série $3,5G_n-G1_{TRIS}$ (n = nombre de génération aliphatique).

En ce qui concerne les spectres des dendrimères semifluorés, en plus des pics de la partie Fréchet-Percec, on observe deux pics dus aux deux groupements méthylènes des chaînes perfluorées : le **triplet a** vers 4,6 ppm – deux protons pour $G0_F$ et quatre dans $G1_F$, et le **multiplet b** vers 2,6 ppm – deux protons pour $G0_F$ et quatre dans $G1_F$ (Figure II-6). Dans le cas des dendrimères G_n-G1_F , nous observons également les signaux du noyau isophthalique et du groupement méthylène, légèrement déblindé du à l'accrochage du segment $G1_F$.

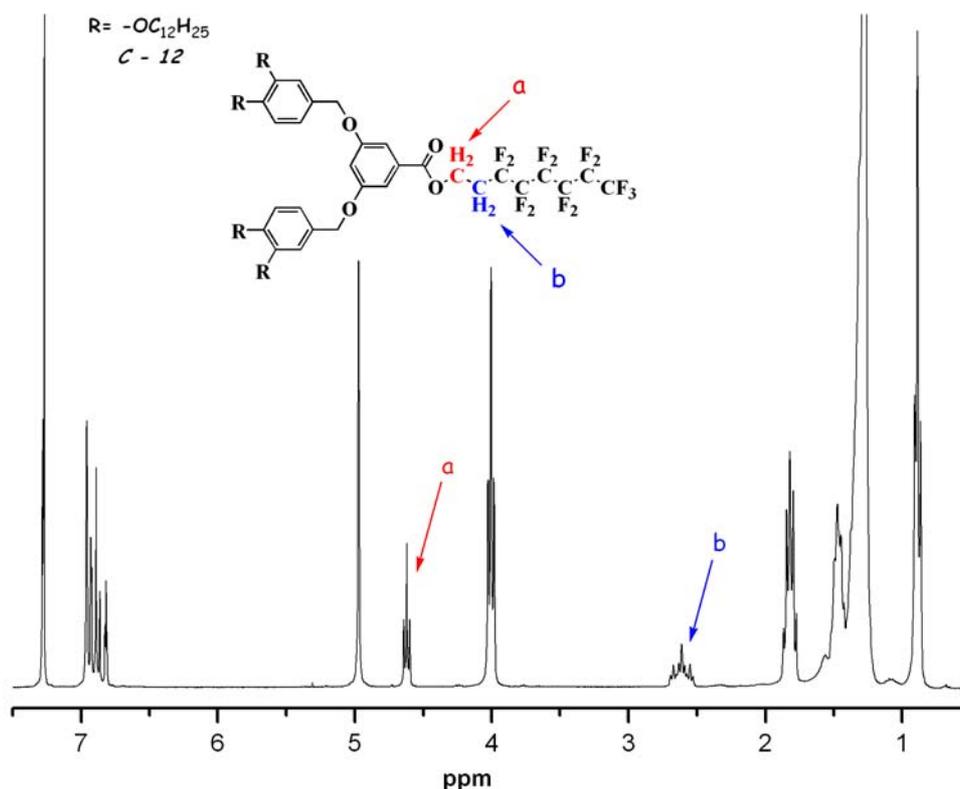


Figure II-6 : Spectre RMN ^1H du dendrimère semi-fluoré **C-12** de la série 3,4Gn-G0_F.

II.II.1.2 RMN DU CARBONE (RMN ^{13}C)

La RMN du ^{13}C donne quelques informations supplémentaires et permet de confirmer la structure des molécules finales déduite de l'analyse des spectres de protons. Nous distinguerons trois zones de signaux qui correspondent à : la partie aromatique (170-100 ppm), la partie traduisant le nombre de générations et le type de substitution des chaînes terminales (75-40 ppm) et la partie des groupements carbone de chaînes aliphatiques (33-14 ppm). L'exemple d'un spectre de carbone est illustré sur la Figure II-7.

Les spectres de ^{13}C permettent également de confirmer la jonction de deux parties formant le dendrimère au niveau du groupe carbonyle ou du groupe éther. Nous observons un déplacement des pics :

- de l'acide vers 173 ppm en amide (G0_{TRIS}) ou ester (G0_F) vers 168 ppm ;
- de l'alcool vers 65,5 ppm en éther (G1_{TRIS} ou G1_F) vers 70 ppm.

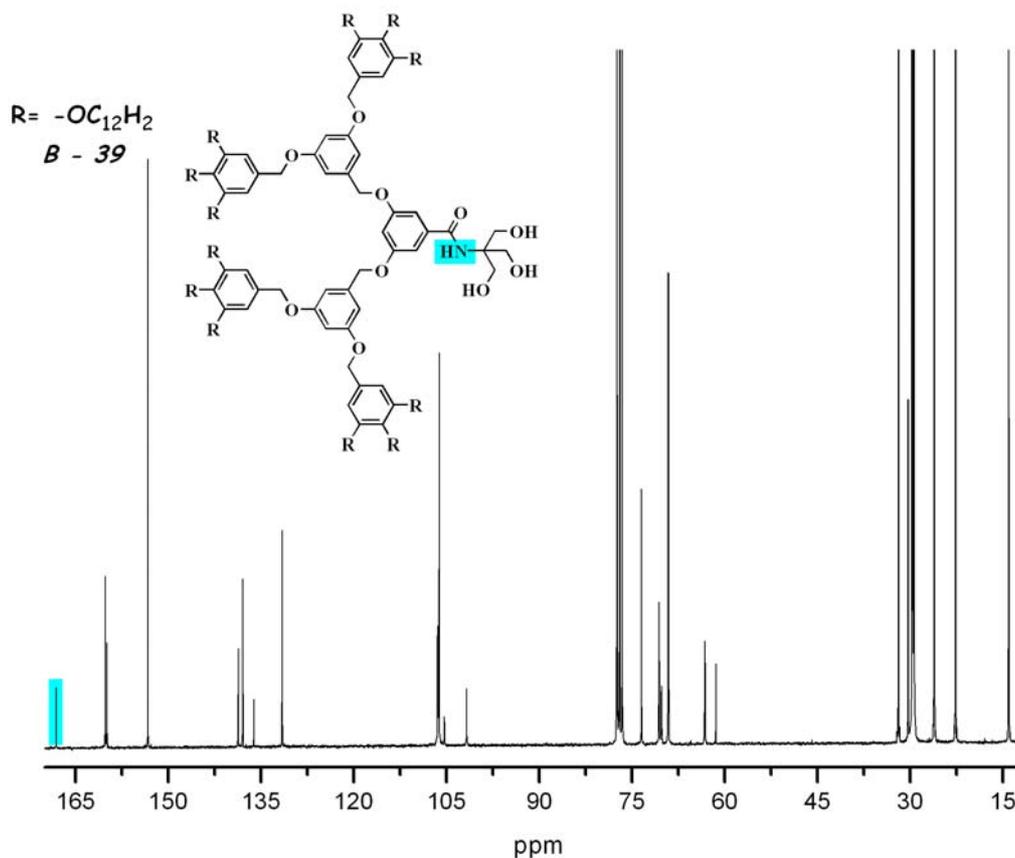


Figure II-7 : Spectre de ^{13}C du dendrimère amphiphile **B-39** de la série 3,4,5Gn-G0_{TRIS}.

II.II.1.3 RMN DU FLUOR (RMN ^{19}F)

L'analyse des spectres de ^{19}F a permis de confirmer le bon greffage de la chaîne perfluorée sur les dendrons de Fréchet-Percec d'une part, ainsi que des deux chaînes perfluorées sur le groupe isophthalique et ensuite sur les blocs aliphatiques d'autre part. Pour tous les dendrons et dendrimères avec le segment perfluoré on trouve six pics qui représentent les cinq groupes CF_2 et le groupe CF_3 (Figure II-8).

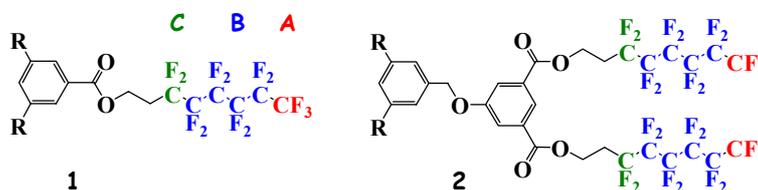


Figure II-8 : Groupements caractéristiques du bloc perfluoré dans les séries d'esters (1) et d'éthers (2).

- Le triplet de trois (une chaîne perfluorée = G0_F) ou six (deux chaînes perfluorées = G1_F) atomes de fluor du groupe final CF_3 vers -80,65 ppm.

- Le triplet de deux ($G0_F$) ou quatre ($G1_F$) atomes de fluor du groupe CF_2 lié au groupe méthylène vers -113,30 ppm.
- Les quatre multiplets de huit ($G0_F$) ou seize ($G1_F$) atomes de fluor des groupes internes CF_2 entre -121,8 et -126 ppm.

II.II.2 ANALYSE ELEMENTAIRE

Incontournable pour une caractérisation chimique complète des produits, l'*analyse élémentaire* n'est pas en général appropriée pour les molécules de grandes masses. Nous avons observé néanmoins pour nos dendrimères, ayant des masses moyennes, un changement de composition chimique visiblement différent en augmentant le nombre de générations. Les tableaux ci-dessous confrontent le changement de la taille des molécules, correspondant à l'agrandissement des générations des deux segments, avec l'analyse élémentaire calculée et mesurée. Cette méthode s'avère donc efficace dans le cas des dendrimères présents.

| Génération | Composition chimique | Analyse élémentaire théorique | Analyse élémentaire obtenue |
|---|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 3,5G1 – G ⁰ _{TRIS} B-7 | C ₃₅ H ₆₃ NO ₆ | C 70,78; H 10,69; N 2,36; O 16,16 | C 70,66; H 10,80; N 2,32; O 15,82 |
| 3,5G2 – G ⁰ _{TRIS} B-11 | C ₇₃ H ₁₂₃ NO ₁₀ | C 74,63; H 10,55; N 1,19; O 13,61 | C 74,25; H 10,58; N 1,04; O 13,51 |
| 3,5G3 – G ⁰ _{TRIS} B-15 | C ₁₄₉ H ₂₄₃ NO ₁₈ | C 76,59; H 10,48; N 0,59; O 12,32 | C 76,53; H 10,51; N 0,40; O 12,25 |
| 3,5G1 – G ¹ _{TRIS} B-9 | C ₄₇ H ₇₈ N ₂ O ₁₁ | C 66,64; H 9,28; N 3,31; O 20,78 | C 66,56; H 9,40; N 3,25; O 20,45 |
| 3,5G2 – G ¹ _{TRIS} B-13 | C ₈₅ H ₁₃₈ N ₂ O ₁₅ | C 71,49; H 9,74; N 1,96; O 16,80 | C 71,54; H 9,85; N 2,01; O 16,23 |
| 3,5G3 – G ¹ _{TRIS} B-17 | C ₁₆₁ H ₂₅₈ N ₂ O ₂₃ | C 74,67; H 10,04; N 1,08; O 14,21 | C 74,64; H 10,19; N 1,12; O 13,86 |

Tableau II-1 : Analyse élémentaire théorique et obtenue pour la famille amphiphile 3,5.

| Génération | Composition chimique | Analyse élémentaire théorique | Analyse élémentaire obtenue |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------|
| 3,4,5G1 – G0 _F C-17 | C ₅₁ H ₈₁ F ₁₃ O ₅ | C 59,99; H 7,99 | C 60,20; H 8,16 |
| 3,4,5G2 – G0 _F C-18 | C ₁₀₁ H ₁₆₅ F ₁₃ O ₁₀ | C 67,91; H 9,31 | C 68,17; H 9,57 |
| 3,4,5G3 – G0 _F C-19 | C ₂₀₁ H ₃₃₃ F ₁₃ O ₂₀ | C 72,78; H 10,12 | C 72,88; H 10,04 |
| 3,4,5G1 – G1 _F C-20 | C ₆₇ H ₉₀ F ₂₆ O ₈ | C 53,03; H 5,98 | C 53,34; H 6,28 |
| 3,4,5G2 – G1 _F C-21 | C ₁₁₇ H ₁₇₄ F ₂₆ O ₁₃ | C 61,56; H 7,68 | C 61,72; H 7,59 |
| 3,4,5G3 – G1 _F C-22 | C ₂₁₇ H ₃₄₂ F ₂₆ O ₂₃ | C 68,35; H 9,04 | C 68,50; H 9,29 |

Tableau II-2 : Analyse élémentaire théorique et obtenue pour la famille semifluorée 3,4,5.

II.II.3 SPECTROSCOPIE DE MASSE (MS)

La *spectroscopie de masse* est une technique de caractérisation complémentaire des méthodes précédentes permettant la détermination des pics moléculaires (et donc de la masse molaire de la molécule) et de leur fragments. Pour identifier nos dendrimères nous avons utilisé deux techniques :

- spectroscopie FAB (Fast Ion Bombardment) qui permet d'analyser des produits de masse supérieure de l'ordre de 1000 g/mol ;
- spectroscopie MALDI-TOF (Matrix Assistent Laser Desorption Ionisation – Time Of Flight) qui permet d'étudier des produits de grande masse molaire.

La *Figure II- 9* représente un exemple du spectrogramme réalisé selon la méthode spectroscopique FAB. Nous voyons bien que le premier pic à $m/z = 778,5$ est très intense et qu'il correspond bien au pic moléculaire calculé pour $C_{47}H_{87}NO_7 = 778,20$ g/mol.

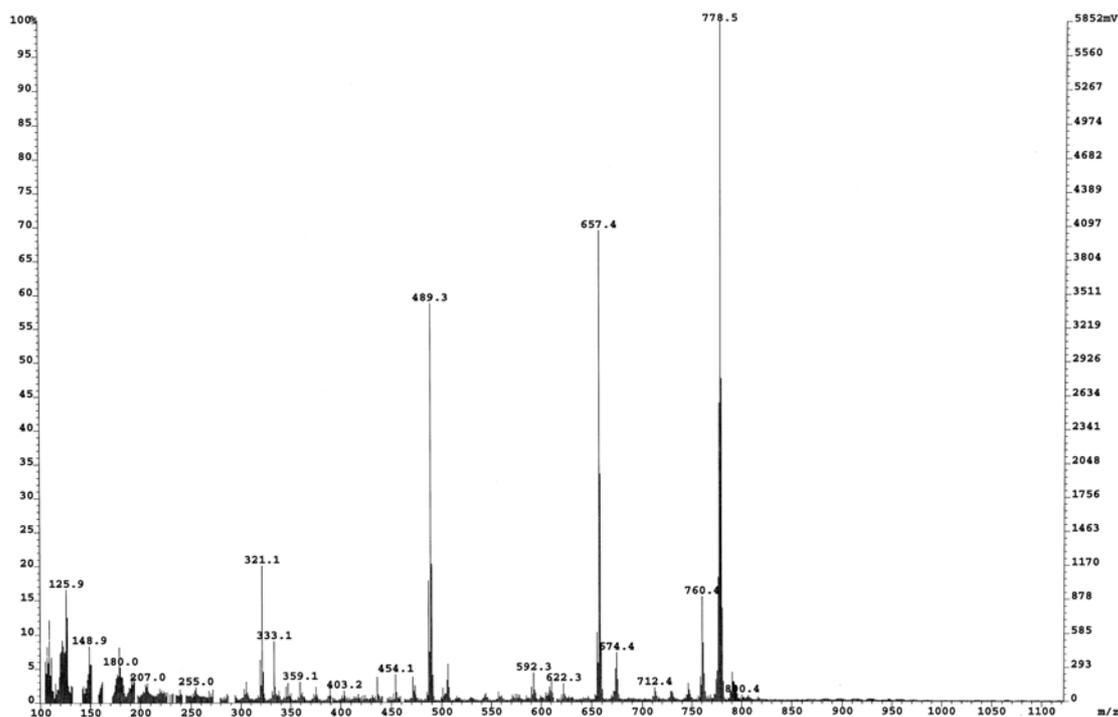


Figure II- 9 : Spectrogramme FAB du composé **B-31** (masse molaire théorique : 778,20 g/mol).

L'analyse de spectroscopie de masse selon la méthode de MALDI-TOF a été effectuée dans deux laboratoires : au Laboratoire de Spectrométrie de Masse Bioorganique de l'Université Louis Pasteur à Strasbourg et au Laboratory of Spectroscopy of Mass du Department of Chemistry of University of Hull, qui disposent de différents équipements. La différence vient du type de matrice. Dans le laboratoire de Hull on utilise la matrice, appelée *HABA Matrix*, qui contient les cations Na^+ , donc chaque masse molaire obtenue est agrandie de la valeur 22,99 g/mol. La matrice utilisée au laboratoire de Strasbourg ne contient pas de cations Na^+ , donc on obtient sur le spectrogramme la masse directe du produit analysé.

En effet nous voyons que les deux spectres sont en accord avec les calculs théoriques de masse molaire. La *Figure II-10* représente le dendrimère **C-7** pour lequel nous avons calculé la masse molaire égale à 2579,49 g/mol pour $\text{C}_{153}\text{H}_{237}\text{F}_{13}\text{O}_{16}$, et le pic moléculaire se trouve à $m/z = 2602,62$ agrandi par la masse molaire du sodium. Le spectre du produit **B-25** (*Figure II-11*) indique le pic moléculaire à $m/z = 3247,38$ quand la masse molaire théorique, calculée pour $\text{C}_{201}\text{H}_{370}\text{O}_{27}\text{N}_2$, est égale à 3247,09 g/mol.

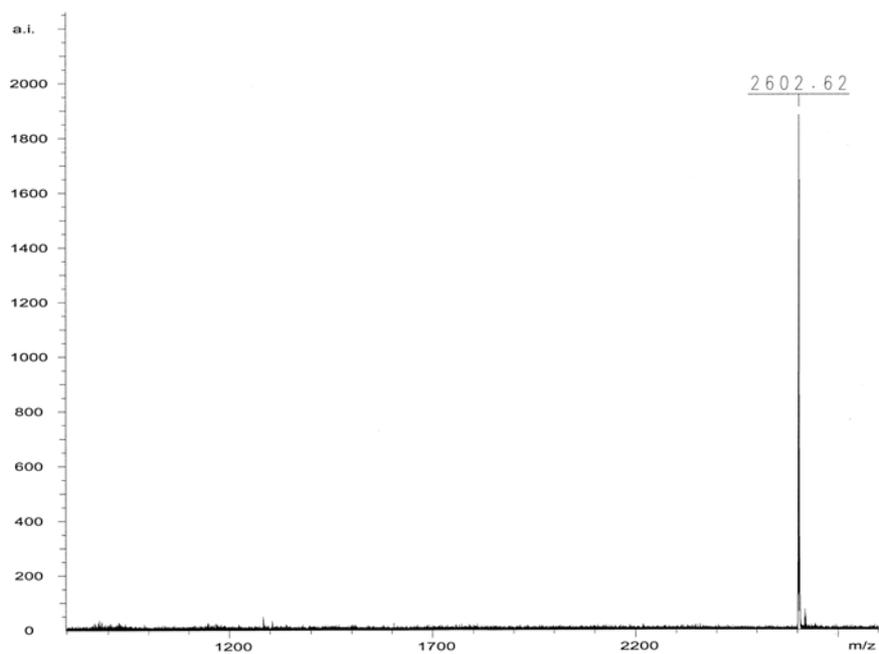


Figure II-10 : Spectrogramme MALDI-TOF sur HABA Matrix du composé **C-7** (masse molaire théorique : 2579,49 g/mol).

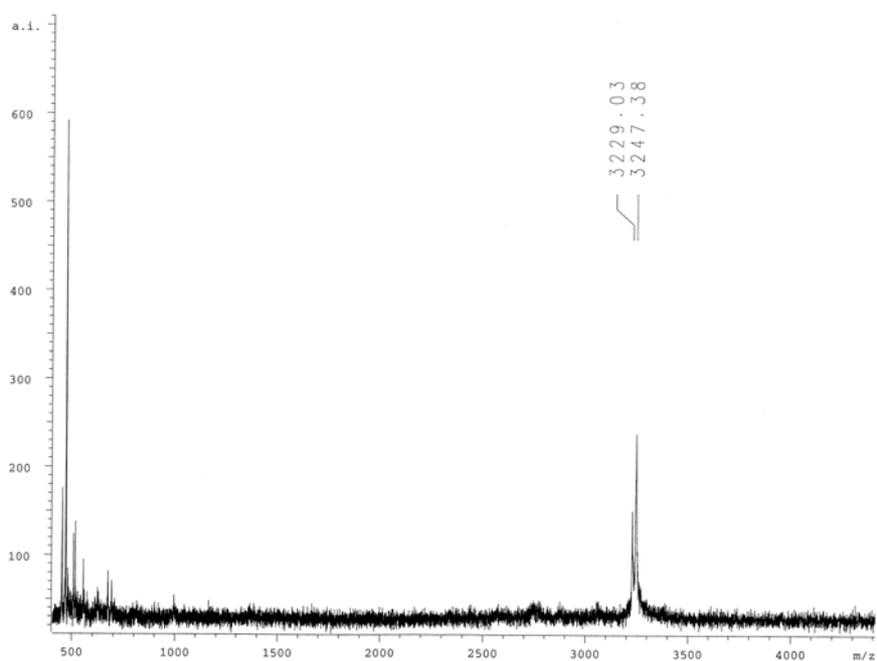


Figure II-11 : Spectrogramme MALDI-TOF sur matrice simple du composé **B-25** (masse molaire théorique : 3247,09g/mol).

II.III CONCLUSIONS

Une grande partie de ce travail de thèse a consisté en l'élaboration de nouveaux systèmes dendritiques segmentés de hauts poids moléculaires ayant des propriétés mésomorphes. Pour cela, nous avons synthétisé plusieurs séries de nouveaux dendrimères amphiphiles et semifluorés bloc-segmentés du type Janus, obtenus par la combinaison de méthodes convergente et orthogonale ayant pour base commune des dendrons de type Fréchet-Percec. Dans le but de mener une étude détaillée de leurs propriétés, nous avons modifié plusieurs paramètres structuraux, comme la position de substitution des chaînes aliphatiques (3,4; 3,5; 3,4,5) ainsi que la topologie des chaînes périphériques (chaînes linéaires et branchées). La répétition de réactions d'hydrolyse, de réduction, d'éthérisation et d'estérification nous a aidé par ailleurs à augmenter le nombre de générations de façon précise et contrôlée, et à obtenir des systèmes monodisperses.

L'ensemble de tous les résultats obtenus par les techniques de caractérisation conventionnelles (RMN, analyse élémentaire, spectroscopie de masse) a mis en évidence la réussite de la synthèse et la purification des dendrimères en bloc segmentés amphiphiles et semifluorés.

Nous allons maintenant présenter les études mises en oeuvre pour identifier les propriétés mésomorphes de nos dendrimères segmentés en bloc amphiphiles et semifluorés et les propriétés de surfactants pour les dérivées de TRIS uniquement. Nous allons aussi proposer des modèles d'auto-organisation en mésophase pour les dendrimères présentant les propriétés de cristaux liquides.

CHAPITRE III

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS MÉSOMORPHES ET MODÈLES D'ORGANISATION SUPRAMOLÉCULAIRE

III.1 ETUDE DES PROPRIETES MESOMORPHES

Nous avons étudié les propriétés mésomorphes de deux grandes familles de dendrimères en bloc de type Janus : i) dendrimères amphiphiles et ii) dendrimères semifluorés. Dans un premier temps, nous avons déterminé leur stabilité thermique par analyse thermogravimétrique, puis utilisé les techniques classiques liées à l'étude des cristaux liquides comme la microscopie en lumière polarisée (POM), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la diffraction des rayons aux petits angles de Bragg (RX). Ensuite, en se basant sur les informations recueillies par diffraction RX et dynamique moléculaire, nous avons identifié et modélisé l'auto-organisation des dendrimères amphiphiles et semifluorés dans les mésophases observées en fonction de la température.

III.1.1 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

L'*analyse thermogravimétrique* (ATG) donne des informations sur la stabilité thermique d'un produit. Cette analyse est essentielle pour l'étude des propriétés mésomorphes d'un composé qui nécessite souvent plusieurs cycles de chauffage et refroidissement pour une caractérisation complète. La stabilité thermique de nos dendrimères amphiphiles et semifluorés a été étudiée sous air en augmentant la température de 10°C par minute entre 20 et 300°C. Les thermogrammes ainsi obtenus ont permis de déterminer la température de dégradation de chacun des produits. Le *Tableau III-1* reproduit les résultats obtenus pour les composés construits avec les dendrons de Fréchet-Percec dérivés de la famille 3,4,5Gn. Des résultats tout à fait similaires sont obtenus pour les autres familles dérivés des dendrons 3,5Gn, 3³,5³Gn et 3,4Gn.

Les analyses ATG montrent clairement l'influence du bloc, soit hydrophile, soit semifluoré, sur le comportement thermique de nos dendrimères. En effet, on observe que toutes les molécules possédant le segment perfluoré sont plus stables en température, leur température de décomposition se situant en moyenne 100°C au-dessus de celles des dendrimères amphiphiles. De plus, ces derniers ont une tendance à se décomposer avec l'augmentation des générations aliphatiques. Cette stabilité moindre des amphiphiles n'est pas si surprenante si nous comparons ce comportement avec celui d'autres polyols, comme par exemple celui des sucres qui, pour des températures élevées, polymérisent, conduisant ainsi à des changements importants de leurs propriétés physico-chimiques.

Alors que les composés amphiphiles se dégradent en fonction des générations aliphatiques (~200°C pour G1-G0_{TRIS} jusqu'à 100°C pour G3-G0_{TRIS}), les produits semifluorés sont stables, quel que soit la génération des dendrons de type Fréchet-Percec, jusqu'à des températures de dégradation pratiquement identiques (entre 259 et 268°C). Cette observation met en évidence que

la stabilité des dendrimères décroît drastiquement avec la taille du groupe hydrophobe pour les dendrimères construits avec un bloc hydrophile ; par contre dans le cas des dendrimères avec un bloc semifluoré, les chaînes perfluorées semblent stabiliser la structure et retardent beaucoup la décomposition.

| G_{TRIS} | Composé | T _{dégradation} ~ [°C] | G_{aliphatique} | T _{dégradation} ~ [°C] | Composé | G_F |
|-------------------------|-------------|------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|-------------|----------------------|
| G0 _{TRIS} | B-31 | 199 | 3,4,5 G1 | 260 | C-17 | G0 _F |
| G0 _{TRIS} | B-35 | 125 | 3,4,5 G2 | 259 | C-18 | G0 _F |
| G0 _{TRIS} | B-39 | 109 | 3,4,5 G3 | 268 | C-19 | G0 _F |
| G1 _{TRIS} | B-33 | 179 | 3,4,5 G1 | 263 | C-20 | G1 _F |
| G1 _{TRIS} | B-37 | 167 | 3,4,5 G2 | 265 | C-21 | G1 _F |
| G1 _{TRIS} | B-41 | 153 | 3,4,5 G3 | 266 | C-22 | G1 _F |

Tableau III-1 : Comparaison de la stabilité thermique des dendrimères amphiphiles et semifluorés construits avec les dendrons Fréchet-Percec du type 3,4,5G_n.

En analysant les résultats obtenus pour les dendrimères amphiphiles, nous observons aussi une diminution de la stabilité des produits en fonction de la taille de la partie hydrophile. La Figure III-1 et le Tableau III-1 résument les comportements en stabilité des familles amphiphiles – la série G_n-G0_{TRIS} étant moins stable que la série G_n-G1_{TRIS}. Ce phénomène peut s'expliquer par la différence de l'énergie des liaisons peptidique O=C-N (305 kJ/mol) et éther H₂C-O (353 kJ/mol) et la plus grande électro-négativité de l'oxygène que de l'azote.⁹⁷ En effet les températures de décomposition fluctuent moins dans la série où la croissance entre le segment aliphatique et polaire est effectuée par la liaison éther. Cette meilleure stabilité thermique des G_n-G1_{TRIS} par rapport aux G_n-G0_{TRIS} peut également être due à la présence d'un réseau de liaisons hydrogène plus dense et plus étendu.

⁹⁷ March J., *Advanced Organic Chemistry : Reactions, Mechanisms and Structure*, John Wiley and Sons (1985) ; Kanie K., Yasuda T., Uijje S., Kato T., *Chem. Com.*, 1899 (2000) ; Fuchs P., Tschierske C., Raith K., Das K., Diele S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **4**, 628 (2002); Cho B-K., Jain A., Nieberle J., Mahajan S., Wiesner U., Türk S., Räder H.J., *Macromolecules* **37**, 4227 (2004).

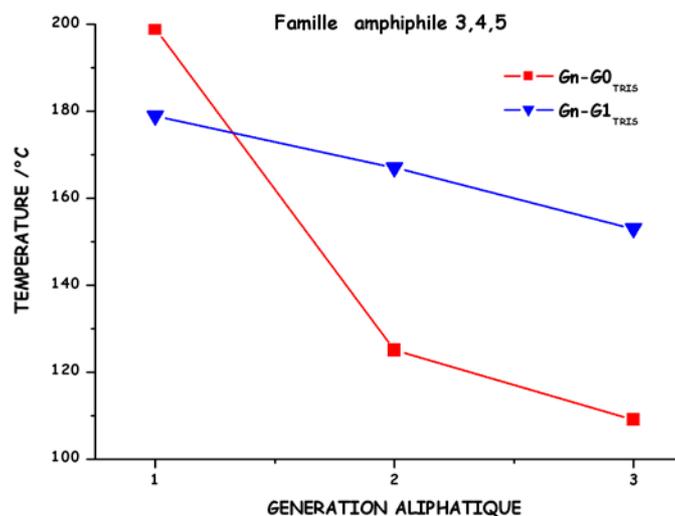


Figure III-1 : Comparaison de la stabilité thermique entre les 3,4,5Gn-G0_{TRIS} et 3,4,5Gn-G1_{TRIS}.

Par contre les résultats obtenus pour les dendrimères semifluorés (Tableau III-1) montrent que les températures de décomposition sont du même ordre de grandeur et qu'il n'est pas possible de distinguer une vraie tendance dans le comportement thermique ni en fonction des générations de Fréchet-Percec, ni en fonction des générations lipophobes (Figure III-2).

Ces mêmes tendances ont été observées pour les dendrimères amphiphiles et semifluorés dérivés des dendrons 3,4Gn et 3,5Gn.

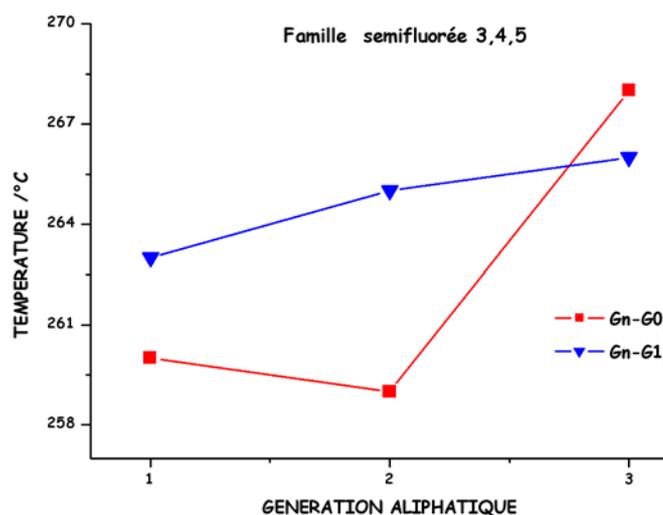


Figure III-2 : Comparaison de la stabilité thermique entre les 3,4,5Gn-G0_F et 3,4,5Gn-G1_F.

III.I.2 PROPRIETES MESOMORPHES DES DENDRIMERES AMPHIPHILES

Le groupe des dendrimères amphiphiles, qui se compose de trois familles complètes se distinguant par leur fonctionnalité de surface (position et nombre de chaînes aliphatiques, substitution 3,5 – dont une famille avec des chaînes linéaires et une autre avec des chaînes ramifiées –, 3,4,5 et 3,4), nous a permis d'étudier l'organisation moléculaire en mésophases en fonction de la taille respective des deux segments antagonistes.

III.I.2.1 MICROSCOPIE ENTRE POLARISEURS CROISES (POM)

Les observations de ces dendrimères amphiphiles sous microscope ont montré différentes textures correspondantes à trois types d'arrangement de cristaux liquides en :

- *phases lamellaires* difficiles à classer à cause de l'absence de défauts caractéristiques, mais qui seront confirmées ultérieurement par la diffraction des rayons X :

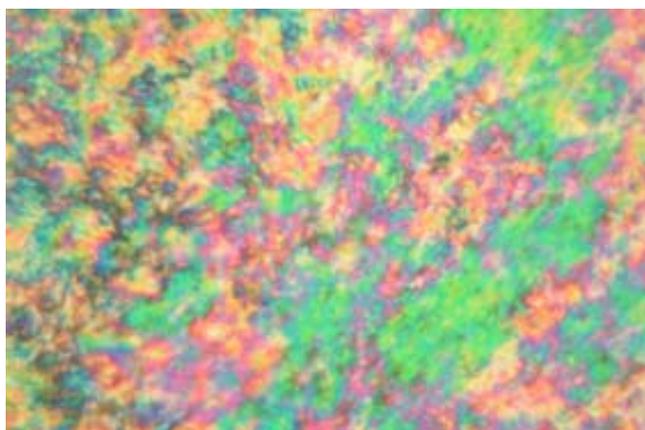


Figure III-3 : Texture de la phase lamellaire du composé **B-13** (3,5G2-G1_{TRIS}) à 30°C.

- *phases colonnaires* caractérisées par des textures constituées de domaines cylindriques développables (moustaches) et de zones homéotropes :

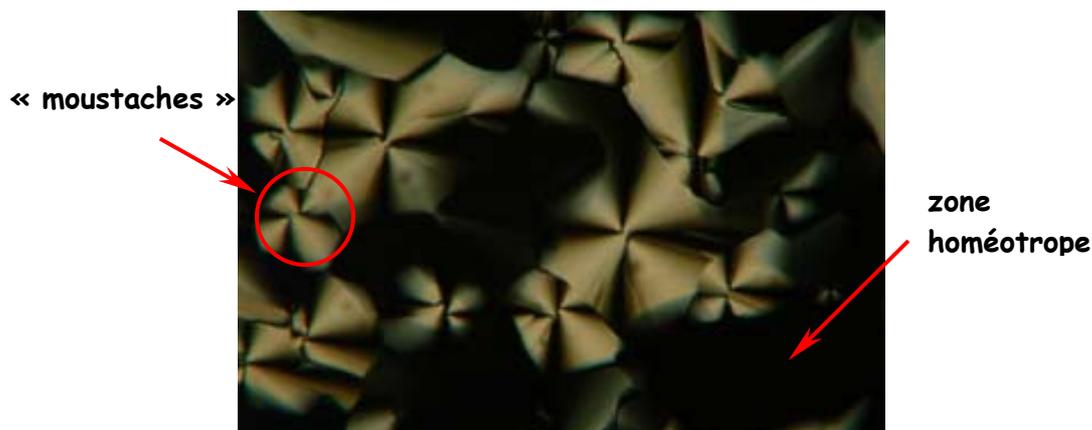


Figure III-4 : Texture de la phase colonnaire du composé **B-31** (3,4,5G1-G0_{TRIS}) à 70°C.

- *phases cubiques* qui sont des mésophases tridimensionnelles et du fait de la symétrie cubique apparaissent noires au POM comme un liquide isotrope. Cependant, lorsqu'on appuie sur l'échantillon (la figure ci-dessous), un bref flash apparaît, lié à la destruction temporaire du réseau tridimensionnel confirmant la présence d'une organisation cubique :

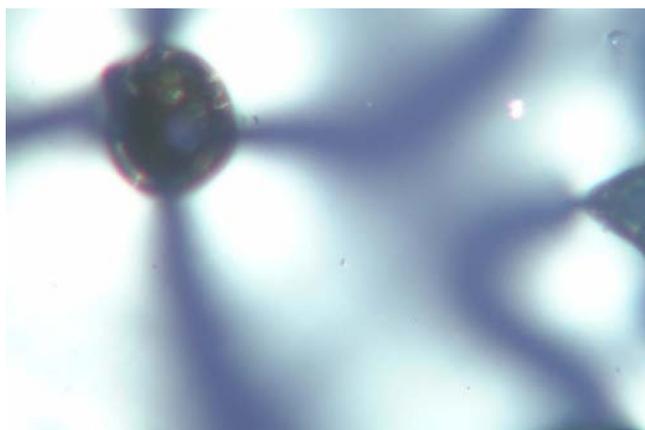


Figure III-5 : Texture de la phase cubique du composé **B-15** (3,5G3-G0_{TRIS}) à 25°C.

III.I.2.2 ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)

D'une manière générale un très bon accord a été trouvé entre les résultats des mesures effectuées par DSC et les observations faites par POM. Les températures de transitions d'une part et l'existence de mésophases d'autre part ont ainsi été confirmées par ces deux techniques.

Il faut souligner encore, que ni la POM, ni la DSC ne permettent de déterminer définitivement la nature des mésophases. Les tableaux joints ci-dessous aux analyses de DSC répertorient les résultats finaux en tenant compte de l'analyse de diffraction de rayons X, décrite dans la partie suivante de ce chapitre, qui a permis d'identifier les phases mésomorphes.

Famille des dendrimères 3,5Gn-G0_{TRIS} et 3,5Gn-G1_{TRIS}

| Produit | Températures [°C] et Enthalpies [kJ/mol] de transitions des phases | Température de décomposition [°C] |
|---|---|-----------------------------------|
| 3,5G1-G0 _{TRIS} B-7 | Cr 93 (15,4) I | 204 |
| 3,5G2-G0 _{TRIS} B-11 | G - 28 Col _h 85 (0,6) I | 130 |
| 3,5G3-G0 _{TRIS} B-15 | G 14 Cub 69 (1,2) I | 115 |
| 3,5G1-G1 _{TRIS} B-9 | Cr 80 (15,2) LamCr 115 (20,2) Col _h 173 (0,3) I | 180 |
| 3,5G2-G1 _{TRIS} B-13 | G 52 Lam 92 (15,4) Col _h 163 (0,75) I | 174 |
| 3,5G3-G1 _{TRIS} B-17 | G 28 Cub 143 dec. | 143 |

Tableau III- 2 : Comportement thermique des dendrimères 3,5Gn-G0_{TRIS} et 3,5Gn-G1_{TRIS}. (Cr – cristal, I – liquide isotrope, G – verre, solide amorphe, Col_h – phase colonnaire hexagonale, Cub – phase cubique, LamCr – cristal lamellaire, Lam – phase lamellaire, dec. – décomposition).

Nous voyons qu’avec l’augmentation du nombre de génération l’organisation mésomorphe évolue de phases cristallines ou cristallines lamellaires vers des phases cubiques en passant par des mésophases colonnaires pour la génération intermédiaire. Dans un cas seulement nous n’avons pas observé de transition isotrope, car le produit se décompose dans la mésophase (**B-17**). La Figure III-6 illustre le comportement thermique du dendrimère **B-13** avec les trois transitions : transition vitreuse, transition en deux mésophases et transformation de cette mésophase en phase isotrope.

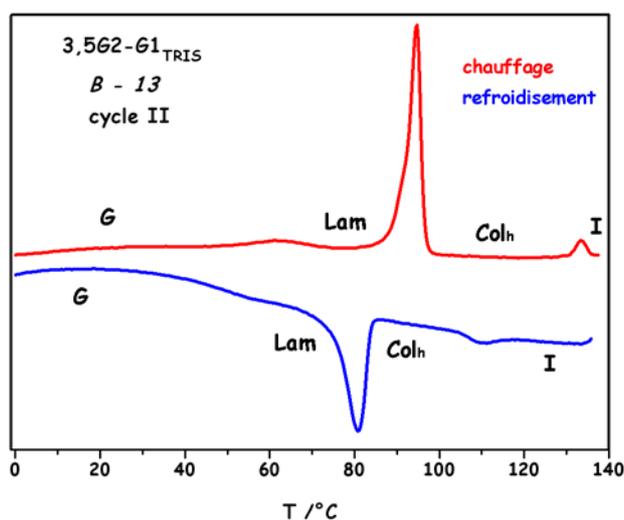


Figure III-6 : Deuxième cycle chauffage/refroidissement pour le produit **B-13**.

Famille des dendrimères $3^3,5^3Gn-G0_{TRIS}$ et $3^3,5^3Gn-G1_{TRIS}$

Les résultats de DSC pour la famille $3^3,5^3$, dont le groupement terminal est le dérivé du pentaérythritol, ont également confirmé les études au microscope :

1. les dendrimères de la série $Gn-G0_{TRIS}$ sont obtenus sous forme de liquide isotrope à température ambiante et ne possèdent aucun mésomorphisme ;
2. dans la série $Gn-G1_{TRIS}$, les molécules s'organisent en phases cubiques, qui se transforment en phase isotrope avant leur décomposition.

| Produit | Températures [°C] et Enthalpies [kJ/mol] de transitions des phases | Température de décomposition [°C] |
|--------------------------------------|--|-----------------------------------|
| $3^3,5^3G1-G0_{TRIS}$ B-19 | huile | 112 |
| $3^3,5^3G2-G0_{TRIS}$ B-23 | huile | 98 |
| $3^3,5^3G3-G0_{TRIS}$ B-27 | huile | 81 |
| $3^3,5^3G1-G1_{TRIS}$ B-21 | Cr -28 (85,0) Cub 172 (1,5) I | 173 |
| $3^3,5^3G2-G1_{TRIS}$ B-25 | Cr -21 (69,7) Cub 129 (0,4) I | 165 |
| $3^3,5^3G3-G1_{TRIS}$ B-29 | Cr -15 (107,2) Cub 42 I | 142 |

Tableau III-3 : Comportement thermique des dendrimères $3^3,5^3Gn-G0_{TRIS}$ et $3^3,5^3Gn-G1_{TRIS}$.

La Figure III-7 présente la DSC du composé **B-21**, représentatif de la série d'éthers.

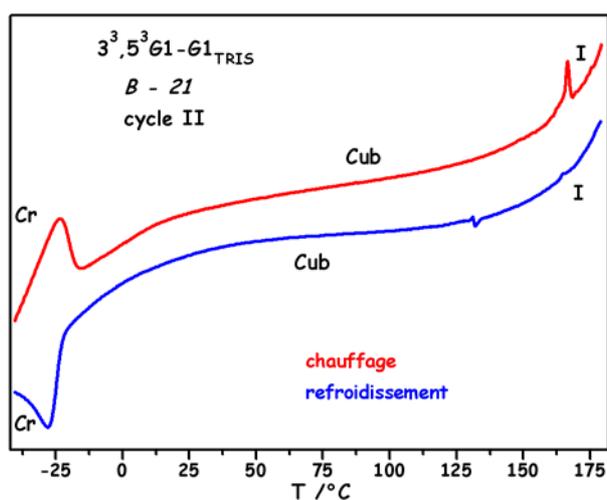


Figure III-7 : Deuxième cycle chauffage/refroidissement pour le produit **B-21**.

Famille des dendrimères 3,4,5Gn-G0_{TRIS} et 3,4,5Gn-G1_{TRIS}

En ce qui concerne la famille 3,4,5 (Tableau III-4) tous les composés synthétisés sont mésomorphes. Par contre, il faut bien souligner que presque tous ces produits se décomposent dans leur mésophase avant de se transformer en liquides isotropes.

| Produit | Températures [°C] et Enthalpies [kJ/mol] de transitions des phases | Température de décomposition [°C] |
|---|---|-----------------------------------|
| 3,4,5G1-G0 _{TRIS} B-31 | Cr 62 (66,1) Col _h 74 (1,5) I | 199 |
| 3,4,5G2-G0 _{TRIS} B-35 | Cr ₁ - 7 Cr ₂ 20 (42,0) Col _h 125 dec | 125 |
| 3,4,5G3-G0 _{TRIS} B-39 | Cr ₁ - 43 Cr ₂ 50 (35,75) Cub 109 dec | 109 |
| 3,4,5G1-G1 _{TRIS} B-33 | Cr ₁ - 2 Cr ₂ 108 (18,25) Col _h 179 dec | 179 |
| 3,4,5G2-G1 _{TRIS} B-37 | Cr ₁ 15 Cr ₂ 32 (19,9) Col _h 167 dec | 167 |
| 3,4,5G3-G1 _{TRIS} B-41 | G - 15 Cub 153 dec | 153 |

Tableau III-4 : Comportement thermique des dendrimères 3,5Gn-G0_{TRIS} et 3,5Gn-G1_{TRIS}.

Le produit **B-31** possède un comportement très reproductible car il se transforme en phase isotrope sans décomposition (Figure III-8). Il faut seulement remarquer que ce dendrimère, de basse génération, comme également plusieurs des autres produits amphiphiles décrits dans ce chapitre, recristallise avec une grande hystérèse en température. En effet, nous n’avons jamais observé la recristallisation de ce produit à température ambiante.

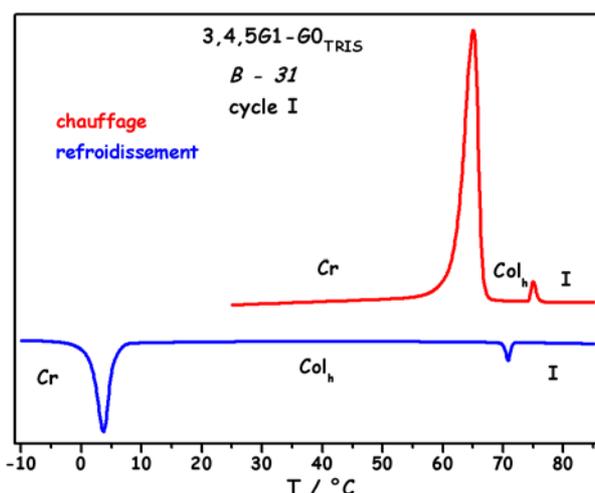


Figure III-8 : Premier cycle chauffage/refroidissement pour le produit **B-31**.

Dendrimère 3,4G1-G0_{TRIS}

Finalement, pour la famille 3,4 nous n'avons préparé que la molécule 3,4G1-G0_{TRIS} qui présente une mésophase entre 113 et 130°C.

| Produit | Températures [°C] et Enthalpies [kJ/mol] de transitions des phases | Température de décomposition [°C] |
|---|--|-----------------------------------|
| 3,4G1-G0 _{TRIS} B-43 | Cr 113 (63,5) Col _h 130 (1,1) I | 199 |

Tableau III-5 : Comportement mésomorphe du dendrimère **B-43**.

La Figure III-9 illustre le comportement thermique du composé **B-43**. Notons que la phase cristalline se reforme au refroidissement à 41°C, bien que la fusion du cristal en mésophase ait lieu à 113°C.

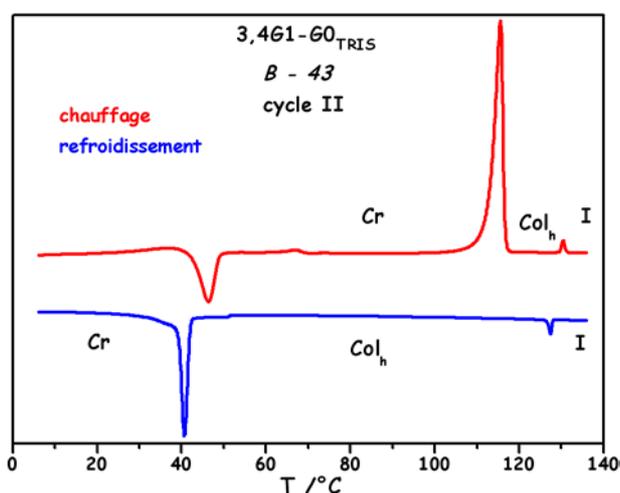


Figure III-9 : Deuxième cycle chauffage/refroidissement pour le produit **B-43**.

III.I.2.3 DIFFRACTION DES RAYONS X (RX)

Famille des dendrimères 3,5Gn-G0_{TRIS} et 3,5Gn-G1_{TRIS}

Dans la première série 3,5Gn-G0_{TRIS}, deux composés sont mésomorphes : **B-11** montre une phase colonnaire hexagonale et **B-15** développe une phase cubique, tous les deux dès la température ambiante.

Dans le premier cas, la phase colonnaire hexagonale a été déduite par la présence de trois réflexions fines aux petits angles de Bragg dans un rapport 1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, conduisant à l'indexation $(hk\ell) = (10)$, (11) et (20) (Figure III-10, Tableau III-6) et au groupe planaire $p6mm$. L'état liquide est confirmé par le halo diffus aux grands angles (4,5 Å), typique des chaînes fondues.

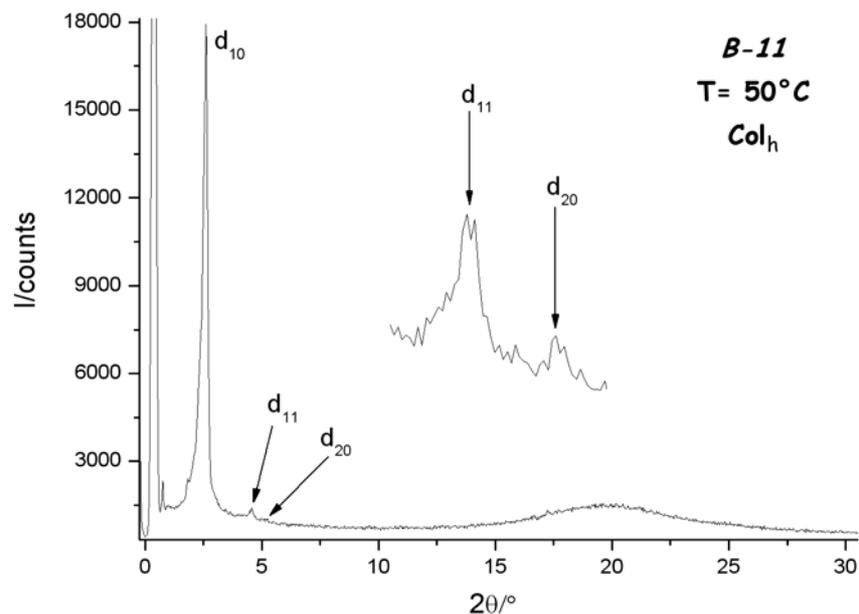


Figure III-10 : Diagramme de diffraction des rayons X de la phase Col_h ($p6mm$) du composé **B-11**.

L'étude du diagramme de diffraction de **B-15** (Figure III-11, Tableau III-6) montre une série de réflexions fines dans les rapports $\sqrt{4}$, $\sqrt{5}$, $\sqrt{6}$, $\sqrt{8}$, $\sqrt{14}$, $\sqrt{16}$ conduisant à l'hypothèse d'un réseau cubique. Le nombre de réflexions est suffisant pour déterminer le réseau de Bravais de la phase cubique. De même, nous observons une bande diffuse vers 4,6 Å qui correspond à l'état liquide des chaînes fondues.

Le réseau *primitif* P apparaît être le plus probable. Nous avons indexé les réflexions comme : (200), (210), (211), (220), (321) et (400). Ensuite, nous avons examiné tous les groupes d'espace et éliminé ceux qui ne satisfont pas aux conditions sur les réflexions (hkl) . Nous avons éliminé successivement les groupes $Pn\bar{3}$, $Pn\bar{3}n$ et $Pn\bar{3}m$ à cause de la présence de la réflexion (210) et $P4_332$ et $P4_132$ à cause de la réflexion (200). Nous avons considéré le groupe $Pm\bar{3}n$ (No. 223) comme le plus probable parmi les groupes restants et en accord avec d'autres résultats obtenus avec des systèmes analogues possédant cette phase cubique.⁹⁸

Nous n'avons pas réussi à trouver de séquence de réflexions réaliste pour un réseau faces centrées de type F , malgré la multiplication de la première séquence par $\sqrt{3}$ et $\sqrt{4}$, parce que trop de réflexions absentes ne pouvaient pas être expliquées. Bien que deux groupes d'espace de type F ($F\bar{4}3c$ et $Fm\bar{3}c$) ne peuvent pas être totalement exclus, il semble qu'ils soient vraiment

⁹⁸ Balagurusamy V. S. K., Ungar G., Percec V., Johansson G., *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 1539 (1997) ; Percec V., Cho W. D., Mosier P. E., Ungar G., Yeardley D. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 11061 (1998) ; Hudson S. D., Jung H. T., Kewsuwan P., Percec V., Cho W. D., *Liq. Cryst.* **26**, 1493 (1999) ; Percec V., Cho W. D., Ungar G., *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 10273 (2000) ; Percec V., Cho W. D., Ungar G., Yeardley D. J. P., *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 1302 (2001).

improbables pour les raisons signalées plus haut, mais également parce que jamais considérés dans la liste des publications citées précédemment.⁹⁸

Rappelons que le réseau I est définitivement exclu (multiplication de la première séquence par $\sqrt{2}$, à cause de la présence de $\sqrt{5}$, donnant la nouvelle séquence : $\sqrt{8}$, $\sqrt{10}$, $\sqrt{12}$, $\sqrt{16}$, $\sqrt{28}$, $\sqrt{32}$) du fait de la présence de $\sqrt{28}$ ne correspondant à aucune réflexion (hkl) .

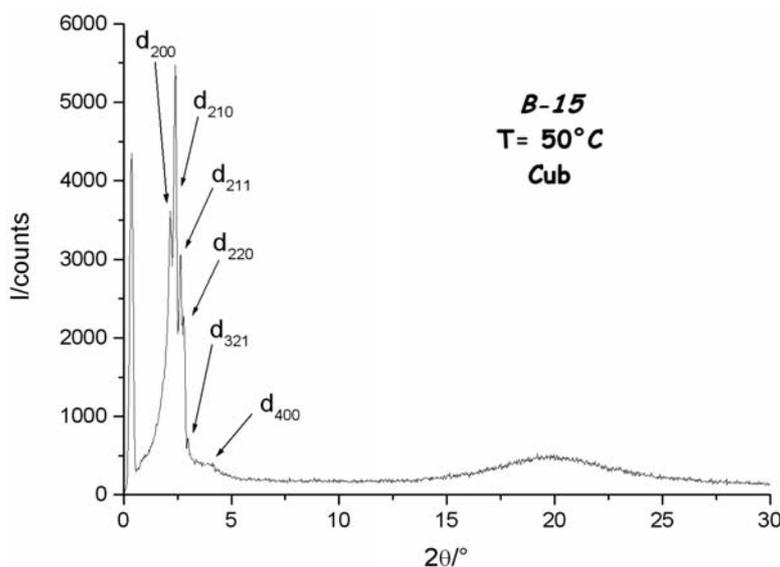


Figure III-11 : Diagramme de diffraction des rayons X de la phase cubique ($Pm\bar{3}n$) du **B-15**.

Dans la série 3,5Gn-G1_{TRIS}, nous avons déterminé une phase lamellaire cristalline (**B-9**, LamCr), une phase lamellaire désordonnée (**B-13**, Lam), une phase colonnaire (**B-9** et **B-13**) et une phase cubique (**B-17**).

Le diffractogramme de la phase smectique cristalline (**B-9**) présente une série de réflexions fines aux petits angles dans un rapport 1 :2 :3 et d'autres réflexions (hkl) traduisant un ordre tridimensionnel. De plus, nous n'avons pas observé de bande diffuse à 4,5 Å.

La phase lamellaire (**B-13**, Figure III-12) a été confirmée par la présence de trois réflexions fines facilement identifiables dans le rapport 1 :2 :3 ; son caractère désordonné a été mis en évidence par trois réflexions plus larges vers 10,2, 7,0 et 3,5 Å, en plus du halo diffus à 4,5 Å. La bande à 3,5 Å met en évidence des interactions à courte distance de type π - π , celle de 7 Å à un arrangement antiparallèle (double de la périodicité à 3,5 Å) alors que celle à 10,2 Å pourrait traduire un arrangement particulier des parties polaires dans les couches smectiques (Tableau III-6). Ceci sera discuté dans la partie suivante de ce chapitre.

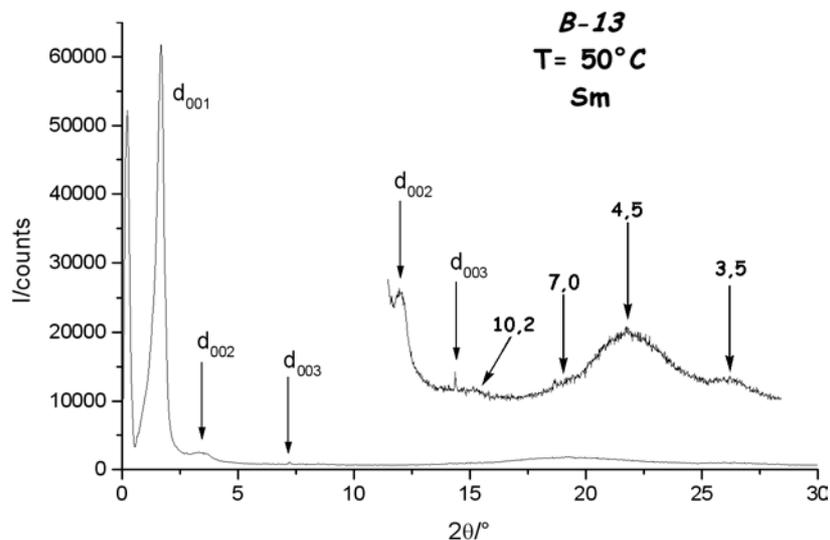


Figure III-12 : Diagramme de diffraction de rayons X pour la phase lamellaire du **B-13**.

La phase colonnaire a été identifiée dans le composé **B-9** (Figure III-13A) par quatre réflexions fines ($1, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{7}$) et dans **B-13** (Figure III-13B) par trois ($1, \sqrt{3}, \sqrt{4}$) réflexions fines aux petits angles de Bragg accompagnées par un halo diffus à 4,6 Å et indexées, respectivement (10), (11), (20), (21) et (10), (11) et (20) ; ceci correspond à un réseau bidimensionnel hexagonal (Tableau III-6), comme nous l'avons déjà expliqué pour le composé **B-11**.

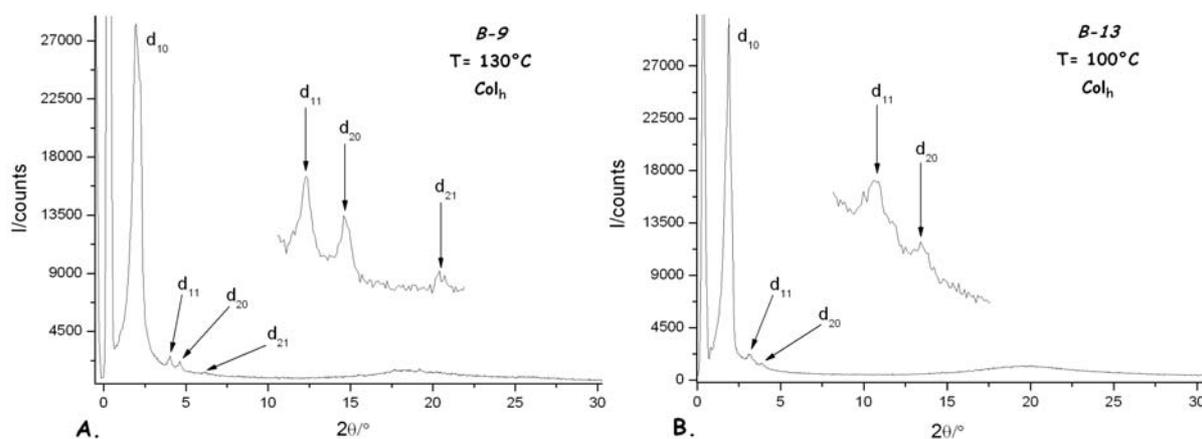


Figure III-13 : Diagrammes de diffraction de rayons X pour la phase colonnaire Col_h ($p6mm$) du **B-9** (A) et du **B-13** (B).

Les informations de diffraction des rayons X pour le dernier membre **B-17** de la famille amphiphile 3,5 ont permis d'identifier une phase cubique, mais l'analyse des réflexions a montré un groupe d'espace différent de celui de **B-15**. Le réseau réciproque montre plusieurs réflexions dans le rapport de $1, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{5}, \sqrt{9}, \sqrt{12}, \sqrt{13}, \sqrt{15}$ et $\sqrt{16}$ (Figure III-14, Tableau III-6) ainsi qu'un halo diffus à 4,6 Å. Nous avons éliminé tout de suite les groupes des réseaux P et F à cause de l'apparition de la réflexion $\sqrt{15}$. Du fait de réflexions impaires nous avons multiplié la séquence par $\sqrt{2}$ et obtenu un rapport $\sqrt{2}, \sqrt{4}, \sqrt{6}, \sqrt{8}, \sqrt{10}, \sqrt{18}, \sqrt{24}, \sqrt{26}, \sqrt{30}$,

$\sqrt{32}$ ce qui a abouti à l'indexation suivante : (110), (200), (211), (220), (310), (411/330), (422), (431/510), (521), (440). Nous avons déduit le groupe cubique $Im\bar{3}m$ (No. 229) comme étant le plus probable en parfaite analogie avec d'autres systèmes montrant cette phase cubique.

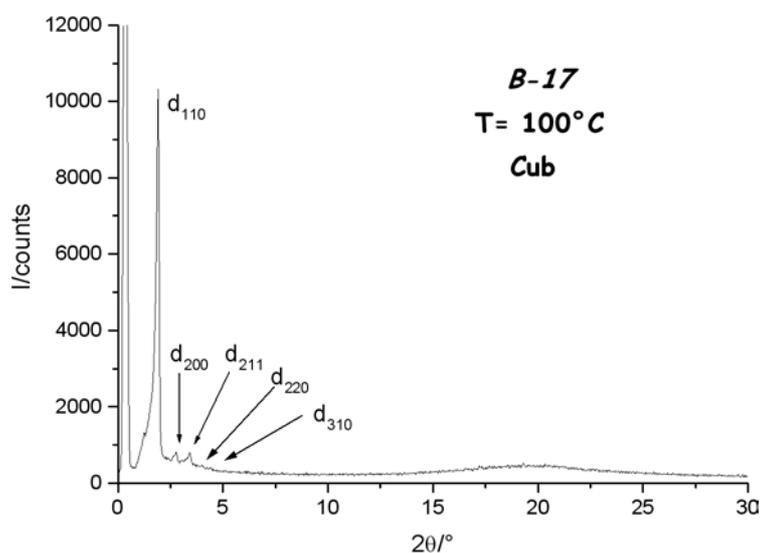


Figure III-14 : Diagramme de diffraction de rayons X pour la phase cubique Cub du **B-17** (sur ce diffractogramme, ne figurent que les 5 premières réflexions, les autres n'étant visibles que sur plaque "image plate" et non reproductibles sur copie papier).

Dans le tableau suivant (Tableau III-6) sont regroupées les informations issues de l'analyse de diffraction.

| Produit | $d_{mes.}$ | I | hkl | $d_{calc.}$ | Paramètres de la mésophase | Nombre de molécules |
|---|---|--|--|--|--|-----------------------|
| 3,5G1-G0 _{TRIS} B-7 | Pas de mésomorphisme | | | | | |
| 3,5G2-G0 _{TRIS} B-11 | 34,1 19,6 17,05 4,6 | VS S W br | 10 11 20 h | 34,05 19,65 17,0 | <i>Col_b</i> $T = 50^{\circ}\text{C}$ $a = 39,3 \text{ \AA}$ et $h = 4,6 \text{ \AA}$ $S = 1338 \text{ \AA}^2$ $V_{cell} = 6155 \text{ \AA}^3$ | 3,0 |
| 3,5G3-G0 _{TRIS} B-15 | 40,75 36,3 32,9 29,4 21,8 20,35 4,6 | VS VS VS S M W br | 200 210 211 220 321 400 h | 40,75 36,45 33,3 28,8 21,8 20,4 | <i>Cub</i> $T = 50^{\circ}\text{C}$ $a = 81,5 \text{ \AA}$ et $h = 4,6 \text{ \AA}$ $V_{cell} = 541\,345 \text{ \AA}^3$ $Pm\bar{3}n$ | 136,0 |
| 3,5G1-G1 _{TRIS} B-9 | 32,0 16,0 39,6 22,8 19,85 15,0 4,6 | VS S VS S M W br | 001 002 10 11 20 21 h | 32,0 16,0 39,6 22,85 19,8 15,0 | <i>LamCr</i> $T = 90^{\circ}\text{C}$ $d = 32,0 \text{ \AA}$ $A_M = 46,2 \text{ \AA}^2$ <i>Col_b</i> $T = 130^{\circ}\text{C}$ $a = 45,7 \text{ \AA}$ et $h = 4,6 \text{ \AA}$ $S = 1811 \text{ \AA}^2$ $V_{cell} = 8149 \text{ \AA}^3$ | 5,35 |
| 3,5G2-G1 _{TRIS} B-13 | 48,4 24,3 12,1 10,2 7,0 4,5 3,5 43,15 25,0 21,5 4,6 | VS S S br br br br VS S S br | 001 002 004 h 10 11 22 h | 48,4 24,2 12,1 43,15 24,9 21,6 | <i>Lam</i> $T = 50^{\circ}\text{C}$ $d = 48,4 \text{ \AA}$ et $h = 4,5 \text{ \AA}$ $A_M = 50,0 \text{ \AA}^2$ <i>Col_b</i> $T = 100^{\circ}\text{C}$ $a = 49,8 \text{ \AA}$ et $h = 4,6 \text{ \AA}$ $S = 2150 \text{ \AA}^2$ $V_{cell} = 9890 \text{ \AA}^3$ | 4,0 |
| 3,5G3-G1 _{TRIS} B-17 | 44,75 31,65 25,85 22,2 19,85 14,7 13,0 12,35 11,55 11,2 4,6 | VS S S M M W W W W W br | 110 200 211 220 310 411/330 422 431/510 521 440 h | 44,65 31,6 25,8 22,3 20,0 14,9 12,9 12,4 11,55 11,2 | <i>Cub</i> $T = 100^{\circ}\text{C}$ $a = 63,1 \text{ \AA}$ et $h = 4,6 \text{ \AA}$ $V_{cell} = 251\,374 \text{ \AA}^3$ $Im\bar{3}m$ | 2 micelles de 27,7 |

Tableau III-6 : Résultats des mesures de diffraction des rayons X pour les dendrimères 3,5Gn-G0_{TRIS} et 3,5Gn-G1_{TRIS} (VS : très intense, S : intense, M : moyen, br : large). a : paramètre de la maille, S : aire de la maille hexagonale, d : périodicité smectique, A_M : aire moléculaire, V_{cell} : volume d'une cellule hexagonale ou cubique, N : nombre de molécules par section de colonne pour les phases colonnaires hexagonales ou par maille pour les phases cubiques.

Famille des dendrimères $3^3,5^3\text{Gn-G0}_{\text{TRIS}}$ et $3^3,5^3\text{Gn-G1}_{\text{TRIS}}$

La situation se présente différemment dans cette famille à cause la grande densité des chaînes aliphatiques dans la partie périphérique, ce que nous avons déjà mentionné dans l'étude de DSC. Rappelons l'absence de mésomorphisme dans la série $3^3,5^3\text{Gn-G0}_{\text{TRIS}}$ (**B-19**, **B-23**, **B-27**) ; les composés de cette série sont à l'état liquide isotrope à température ambiante.

Les composés de la série suivante (**B-21**, **B-25**, **B-29**) présentent par contre une organisation en phase cubique à température ambiante dans les trois cas. Lors des mesures de diffraction des rayons X aux petits angles de Bragg pour **B-21** et **B-25** nous avons déduit le groupe $Im\bar{3}m$ du rapport des réflexions 1, $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$, $\sqrt{5}$. Celles-ci ont été indexées dans le réseau réciproque comme (110), (200), (211), (310) en correspondance avec la séquence $\sqrt{2}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{6}$, $\sqrt{10}$ (Figure III-15, Tableau III-7). Notons la présence du halo diffus à 4,6 Å.

Les groupes *F* ont été exclus pour les mêmes raisons qu'invocées dans le cas du composé **B-17**. En ce qui concerne les groupes *P*, l'allure générale du cliché de poudre du composé **B-25** ressemble plus à celui obtenu pour **B-17** que pour **B-15**. En effet, le groupe $Im\bar{3}m$ conduit à un diffractogramme où existe une raie très intense (d_{110}) et plusieurs autres raies d'intensité beaucoup plus faible (**B-17**, Figure III-14), tandis que le groupe $Pm\bar{3}n$ conduit à un diffractogramme (Figure III-11) où coexistent plusieurs raies d'intensité comparable (la d_{210} étant la plus intense). Nous avons alors exclu le groupe $Pm\bar{3}n$ sur cette simple base.

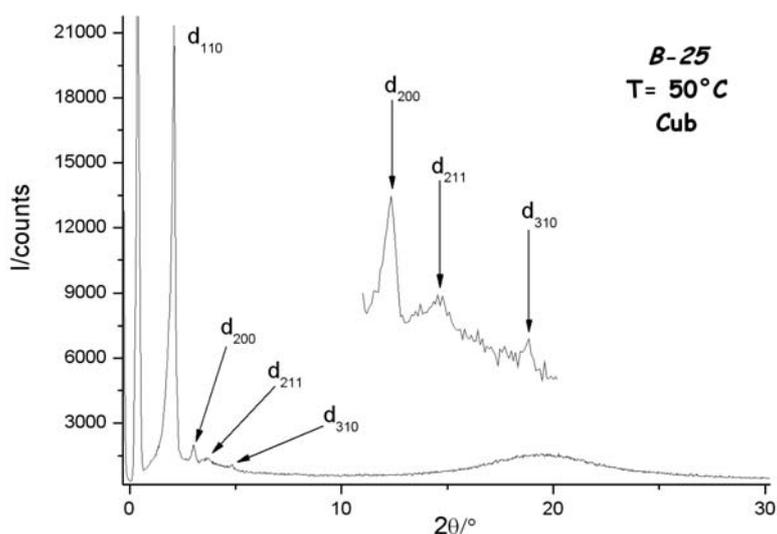


Figure III-15 : Diagramme de diffraction des rayons X dans la phase cubique du **B-25**.

Malheureusement, à cause de l'état très fluide et collant du produit nous n'avons pas à réussi étudier en diffractométrie le dendrimère **B-29**. Mais, grâce à l'analyse de POM et DSC, nous avons confirmé la présence de la phase cubique pour ce produit. Par analogie avec les composés

B-21 et **B-25**, nous pouvons considérer le même groupe d'espace pour cette phase cubique, soit $Im\bar{3}m$. Les différentes informations issues de cette analyse sont rassemblées dans le *Tableau III-7*.

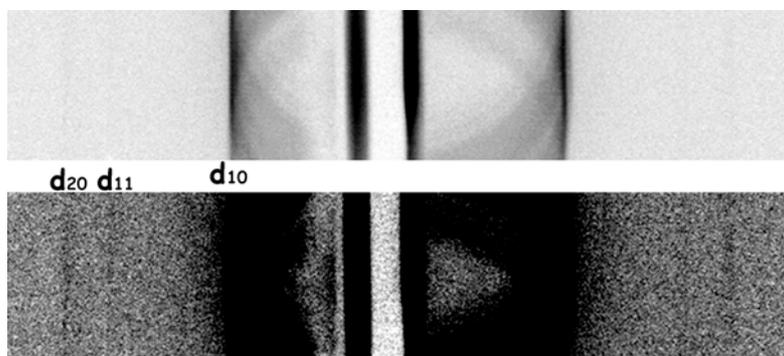
| Produit | $d_{mes.}$ | I | hkl | $d_{cat.}$ | Paramètres de la mésophase | Nombre de molécules |
|--------------------------------------|---|-------------------------|---|-------------------------------|--|-----------------------|
| $3^3,5^3G1-G0_{TRIS}$ B-19 | huile | | | | | |
| $3^3,5^3G2-G0_{TRIS}$ B-23 | huile | | | | | |
| $3^3,5^3G3-G0_{TRIS}$ B-27 | huile | | | | | |
| $3^3,5^3G1-G1_{TRIS}$ B-21 | 38,7 27,8 22,0 4,5 | VS S S br | 110 200 211 <i>h</i> | 38,7 27,35 22,35 | <i>Cub</i> $T = 100^\circ C$ $a = 54,75 \text{ \AA}$ et $h = 4,5 \text{ \AA}$ $V_{cell} = 164\ 023 \text{ \AA}^3$ $Im\bar{3}m$ | 2 micelles de 26,6 |
| $3^3,5^3G2-G1_{TRIS}$ B-25 | 42,15 29,1 23,9 18,9 4,5 | VS S S M br | 110 200 211 310 <i>h</i> | 41,75 29,5 24,1 18,7 | <i>Cub</i> $T = 50^\circ C$ $a = 59,0 \text{ \AA}$ et $h = 4,5 \text{ \AA}$ $V_{cell} = 205\ 379 \text{ \AA}^3$ $Im\bar{3}m$ | 2 micelles de 18,7 |
| $3^3,5^3G3-G1_{TRIS}$ B-29 | | | | | <i>Cub</i> | |

Tableau III-7 : Résultats de diffraction des rayons X pour la famille $3^3,5^3Gn-G1_{TRIS}$.

Famille des dendrimères $3,4,5Gn-G0_{TRIS}$ et $3,4,5Gn-G1_{TRIS}$

Dans les deux séries de la famille 3,4,5 nous avons observé une organisation colonnaire pour les générations hydrophobes G1 et G2, et cubique pour les dendrimères G3 quelque soit la génération TRIS.

L'analyse des diffractogrammes des phases colonnaires de la première série ($G0_{TRIS}$) série d'amides indique la présence d'un réseau hexagonal caractérisé par trois réflexions fines dans les rapports 1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$ pour **B-31** (*Figure III-16*) et pour **B-35** (*Figure III-17*).



*Figure III-16 : Image plate aux petits angles du dendrimère **B-31** à 50°C.*

Les réflexions ont été indexées respectivement (10), (11) et (20). Ces résultats nous ont permis de déduire une phase Col_h ($p6mm$), comme observé dans la famille 3,5 (Tableau III-8).

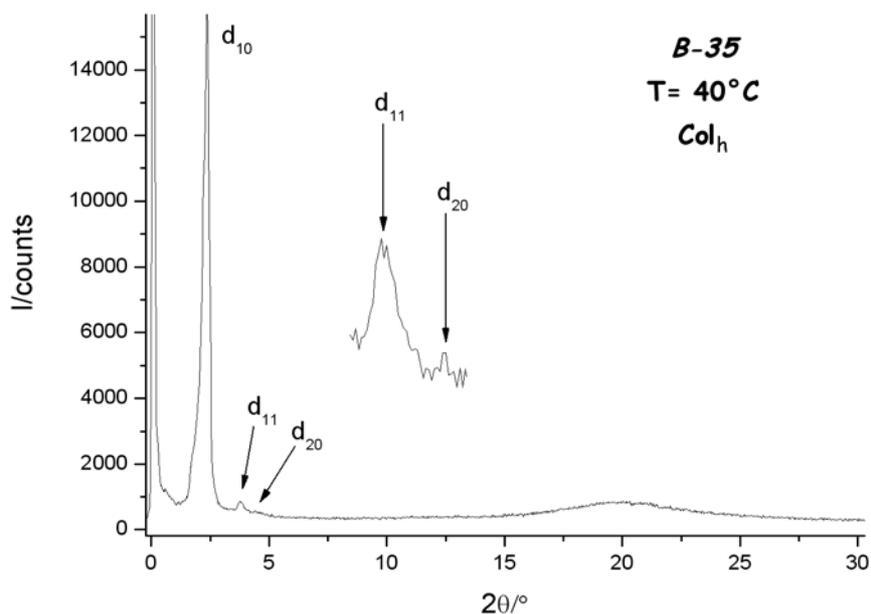


Figure III-17 : Diagramme de diffraction des rayons X dans la phase colonnaire Col_h ($p6mm$) du **B-35**.

Les diffractogrammes de **B-39** (Figure III-18) montrent seulement trois réflexions fines dans les rapports $\sqrt{4}$, $\sqrt{5}$, et $\sqrt{6}$.

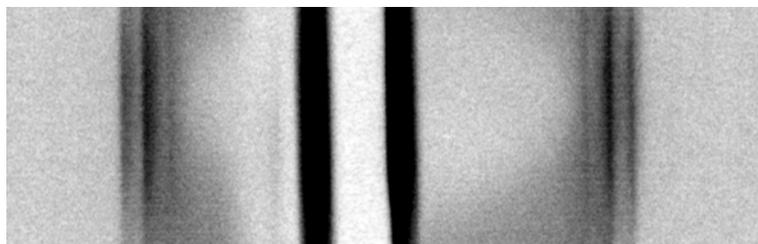


Figure III-18 : Image plate aux petits angles (SAXS) du dendrimer **B-39** à 80°C.

Une fois de plus avec ce nombre limité de réflexions, il est impossible de déterminer le groupe d'espace de la phase cubique de façon univoque. Mais par suite de la grande ressemblance de ce diffractogramme avec celui obtenu pour le composé **B-15**, nous en avons déduit le même groupe d'espace soit $Pm\bar{3}n$ (Figure III-19, Tableau III-8).

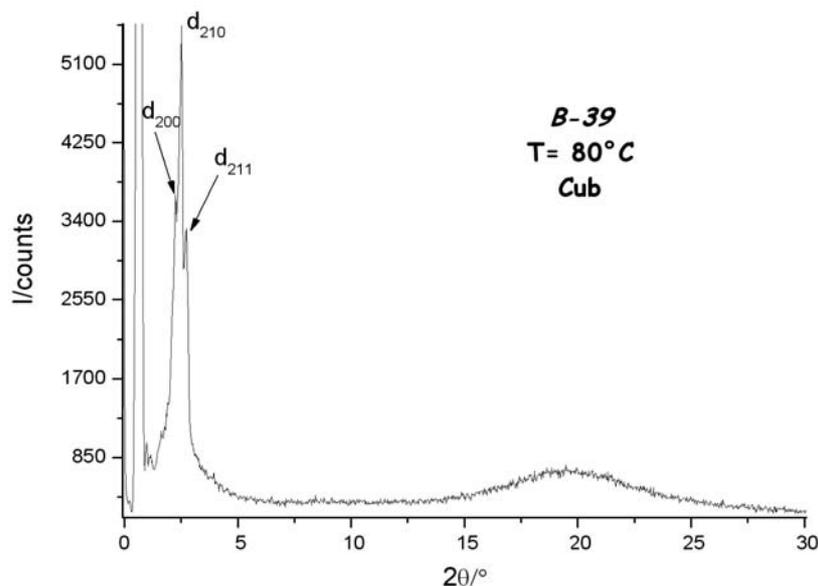


Figure III-19 : Diagrammes de diffraction des rayons X dans la phase cubique Cub du **B-39**.

Les phases colonnaires hexagonales de la deuxième série ont été déduites pour les produits **B-33** et **B-37** par la série de réflexions fines dans un rapport $1, \sqrt{3}, \sqrt{4}$ avec l'indexation de (10), (11), (20) (Figure III-20, Tableau III-8).

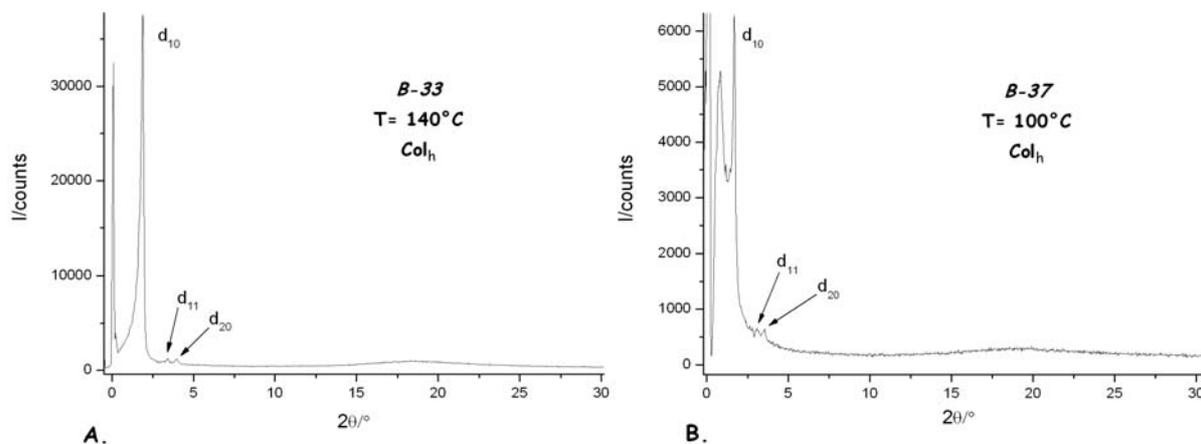


Figure III-20 : Diagrammes de diffraction des rayons X dans la phase colonnaire Col_h (p6mm) du **B-33** (A) et du **B-37** (B).

Le dernier représentant de cette série possède une organisation cubique. Nous avons mesuré pour le composé **B-41** (Figure III-21) seulement trois réflexions dans le rapport $\sqrt{3}, \sqrt{4}$ et $\sqrt{5}$. Avec trois réflexions il n'est pas possible de remonter au groupe d'espace. Mais l'allure du diffractogramme de **B-41** proche de celui de **B-17** nous laisse à penser qu'il s'agit du même groupe d'espace $Im\bar{3}m$. De plus, nous avons déjà démontré que tous les dendrimères des générations Gn-G1_{TRIS} présentent une phase cubique du réseau I. Cette cohérence peut s'expliquer par la taille des molécules qui ont la même grande partie polaire par rapport à leurs

analogues de $Gn-G0_{TRIS}$. Nous avons donc indexé ces trois réflexions en (211), (220) et (310) d'un réseau I de symétrie $Im\bar{3}m$ (Figure III-22, Tableau III-8).

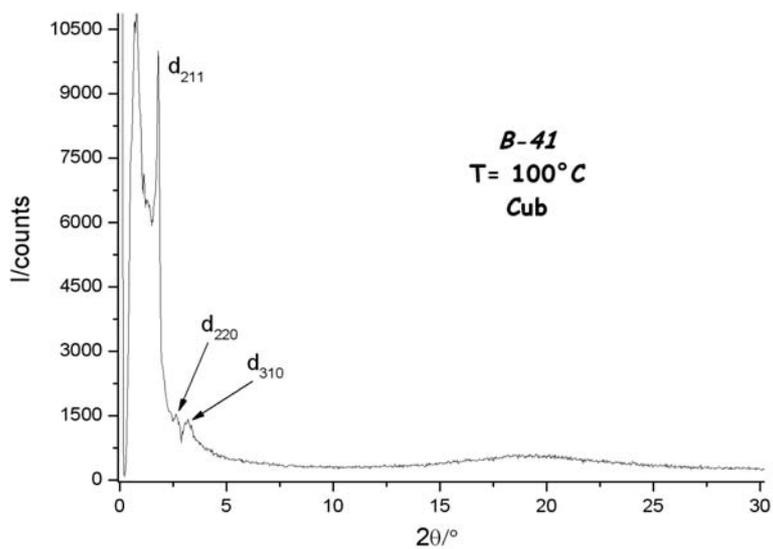


Figure III-21 : Diagramme de diffraction des rayons X dans la phase cubique Cub du **B-41**.

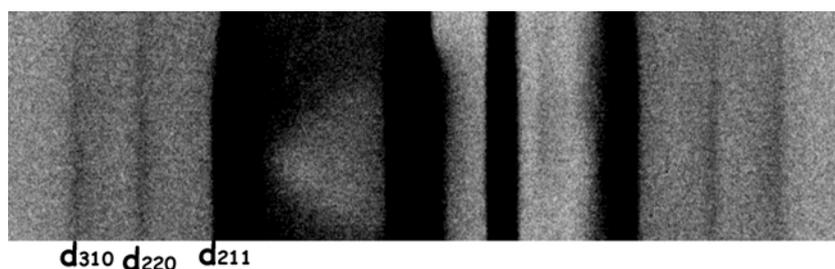


Figure III-22 : Image plate aux petits angles du dendrimère **B-41** à 100°C.

Le tableau ci-dessous résume toutes les informations obtenues et interprétées pour la famille 3,4,5 des dendrimères amphiphiles.

| Produit | $d_{mes.}$ | I | hkl | $d_{calc.}$ | Paramètres de la mésophase | Nombre de molécules |
|---|--------------------------------------|--------------------|-------------------------------|-------------------------|---|------------------------|
| 3,4,5G1-G0 _{TRIS} B-31 | 34,7 20,05 17,35 4,6 | VS M W br | 10 11 20 h | 34,75 20,05 17,35 | <i>Col_h</i> $T = 50^{\circ}\text{C}$ $a = 40,1 \text{ \AA}$ et $h = 4,6 \text{ \AA}$ $S = 1392 \text{ \AA}^2$ $V_{cell} = 6265 \text{ \AA}^3$ | 4,8 |
| 3,4,5G2-G0 _{TRIS} B-35 | 38,7 22,3 19,25 4,6 | VS M W br | 10 11 20 h | 38,55 22,25 19,3 | <i>Col_h</i> $T = 40^{\circ}\text{C}$ $a = 44,5 \text{ \AA}$ et $h = 4,6 \text{ \AA}$ $S = 1717 \text{ \AA}^2$ $V_{cell} = 7898 \text{ \AA}^3$ | 3,0 |
| 3,4,5G3-G0 _{TRIS} B-39 | 41,4 37,15 33,8 4,6 | VS S S br | 200 210 211 h | 41,45 37,1 33,85 | <i>Cub</i> $T = 80^{\circ}\text{C}$ $a = 82,9 \text{ \AA}$ et $h = 4,6 \text{ \AA}$ $V_{cell} = 569\,663 \text{ \AA}^3$ <i>Pm$\bar{3}$n</i> | 107,3 |
| 3,4,5G1-G1 _{TRIS} B-33 | 43,6 25,2 21,85 4,6 | VS S S br | 10 11 20 h | 43,6 25,3 21,8 | <i>Col_h</i> $T = 140^{\circ}\text{C}$ $a = 50,35 \text{ \AA}$ et $h = 4,6 \text{ \AA}$ $S = 2195 \text{ \AA}^2$ $V_{cell} = 10097 \text{ \AA}^3$ | 5,3 |
| 3,4,5G2-G1 _{TRIS} B-37 | 46,8 27,1 23,45 4,6 | S VS S br | 10 11 20 h | 46,90 27,1 23,45 | <i>Col_h</i> $T = 100^{\circ}\text{C}$ $a = 54,15 \text{ \AA}$ et $h = 4,6 \text{ \AA}$ $S = 2539 \text{ \AA}^2$ $V_{cell} = 11680 \text{ \AA}^3$ | 3,7 |
| 3,4,5G3-G1 _{TRIS} B-41 | 27,0 23,35 21,0 4,6 | VS M M br | 211 220 310 h | 27,0 23,4 20,95 | <i>Cub</i> $T = 100^{\circ}\text{C}$ $a = 66,2 \text{ \AA}$ et $h = 4,6 \text{ \AA}$ $V_{cell} = 290\,064 \text{ \AA}^3$ <i>Im$\bar{3}$m</i> | 2 micelles de 24,85 |

 Tableau III-8 : Résultats de diffraction des rayons X pour les dendrimères 3,4,5Gn-G0_{TRIS} et 3,4,5Gn-G1_{TRIS}.

Composé 3,4G1-G0_{TRIS}

Il a déjà été précisé dans un chapitre précédent qu'à cause des problèmes de synthèse nous avons seulement obtenu une seule molécule où les chaînes aliphatiques sont substituées en position 3,4 (**B-43**). Les mesures effectuées pour ce produit nous ont permis d'analyser seulement l'influence de cette position de chaînes terminales sur les propriétés mésomorphes en comparant avec les molécules G1-G0_{TRIS} représentant les autres familles. Nous allons discuter ce problème dans la partie suivante de ce travail.

Le produit **B-43** s'organise de la même façon que son analogue de la famille 3,4,5. Nous avons observé trois réflexions fines dans les rapports 1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, et donc l'indexation (10), (11), (20) du réseau hexagonal *p6mm* (Figure III-23, Tableau III-9).

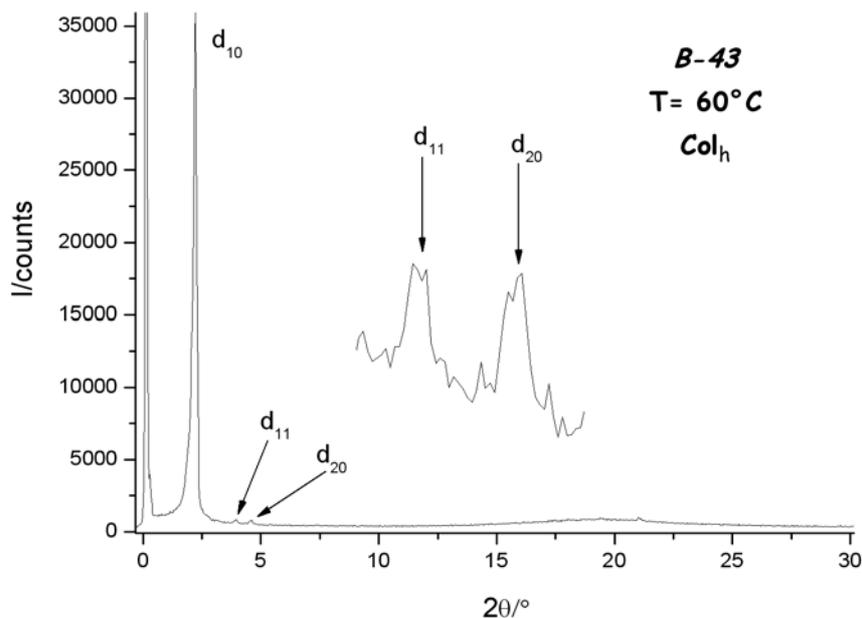


Figure III-23 : Diagramme de diffraction des rayons X dans la phase colonnaire Col_h ($p6mm$) du **B-43**.

| Produit | $d_{mes.}$ | I | hkl | $d_{calc.}$ | Paramètres de la mésophase | Nombre de molécules |
|---|------------|----|-------|-------------|---|---------------------|
| 3,4G1-G0 _{TRIS} B-43 | 40,8 | VS | 10 | 40,85 | Col_h $T = 60^\circ C$ $a = 47,1 \text{ \AA}$ et $h = 4,6 \text{ \AA}$ $S = 1924 \text{ \AA}^2$ $V_{cell} = 8661 \text{ \AA}^3$ | 8,6 |
| | 23,55 | M | 11 | 23,6 | | |
| | 20,45 | M | 20 | 20,4 | | |
| | 4,6 | br | h | | | |

Tableau III-9 : Résultats de diffraction des rayons X pour le produit **B-43**.

III.I.2.4 DISCUSSION DES RESULTATS – MODELES D'ORGANISATION EN MESOPHASES

Nous avons identifié trois types de mésophases dans les systèmes amphiphiles. Dans ce qui suit, nous allons essayer de comprendre la façon dont s'auto-organisent les molécules dans ces mésophases en présentant des modèles illustrant l'organisation supramoléculaire. Avant d'en arriver aux modèles d'auto-organisation, rappelons brièvement quelques notions relatives aux paramètres volumiques qui seront indispensables pour la justification des dits modèles.

Considérons le volume moléculaire V_{mol} – une grandeur dépendant de la température et définie par l'équation :

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

Équation III-1

où N_A – nombre de Avogadro, M – masse molaire et ρ – densité prise égale 1 à 25°C.

Pour trouver le volume moléculaire à une température quelconque T (V_{mol}^T), il est indispensable d'introduire un facteur de correction – prenant en compte la dilatation des chaînes aliphatiques et leur volume en fonction de la température :

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

Équation III-2

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

La variation du volume moléculaire des chaînes aliphatiques en fonction de la température a été étudiée par dilatométrie, d'où la variation linéaire du volume d'un groupe méthylène en a pu être déduite (Équation III-3).⁹⁹

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

Équation III-3

Phases lamellaires

Le paramètre caractéristique des phases smectiques est la périodicité lamellaire d qui est plus ou moins comparable avec la longueur d'une molécule dans sa conformation étendue (Figure III-24).

⁹⁹ Doolittle A.K., *Apply. Phys.* **22**, 1471 (1951).

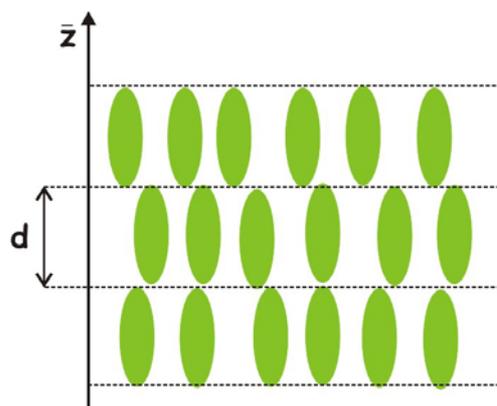


Figure III-24 : Représentation schématique de la périodicité smectique.

Connaissant cette dernière, et le volume moléculaire (Équation III-2) nous avons pu en déduire l'aire moléculaire A_M qui représente l'aire occupée par une molécule dans le plan des couches, à partir de l'Équation III-4.

$$A_M = \frac{V_{mol}^T}{d}$$

Équation III-4

où d est la périodicité de la couche et V_{mol}^T le volume moléculaire à une température T décrit par l'Équation III-2.

Cette grandeur nous permet d'avoir des informations supplémentaires sur l'organisation dans les couches ainsi que sur la conformation d'une molécule dans cet environnement.

Les mesures RX nous ont permis d'identifier une phase lamellaire désordonnée pour le composé 3,5G2-G1_{TRIS} (**B-13**) et une organisation lamellaire cristalline pour le produit 3,5G1-G1_{TRIS} (**B-9**).

Le dendrimère **B-13** présente une phase lamellaire à température ambiante qui persiste jusqu'à 92°C. Les mesures de diffraction ont montré que la périodicité d de la couche est de 48,4 Å, à 50°C. Nous avons donc calculé une aire moléculaire A_M de valeur égale à 50 Å². Rappelons que la section efficace d'une chaîne aliphatique à l'état fondu occupe une surface de 22-25 Å² et que chaque molécule de notre produit possède quatre chaînes en périphérie. Cela veut dire que nous devrions mesurer une aire moléculaire d'environ 100 Å², exactement le double de celle effectivement déterminée expérimentalement. En d'autres termes, cela signifie que les molécules s'organisent en bicouche de telle sorte que deux molécules "tête-à-tête" occupent un cylindre de section d'environ 100 Å².

La longueur théorique d'une molécule est de 32 Å. Cependant, la périodicité de la couche est égale à 48,4 Å. La différence entre 32 Å et 64 Å correspondant à une vraie double couche s'explique par un modèle d'organisation faisant intervenir la possibilité d'interactions de type liaisons hydrogènes très fortes entre les groupes hydroxyles qui s'interpénètrent. La distance intercouche est alors d'environ 50 Å selon la modélisation (*Figure III-25*), donc proche de celle mesurée par RX.

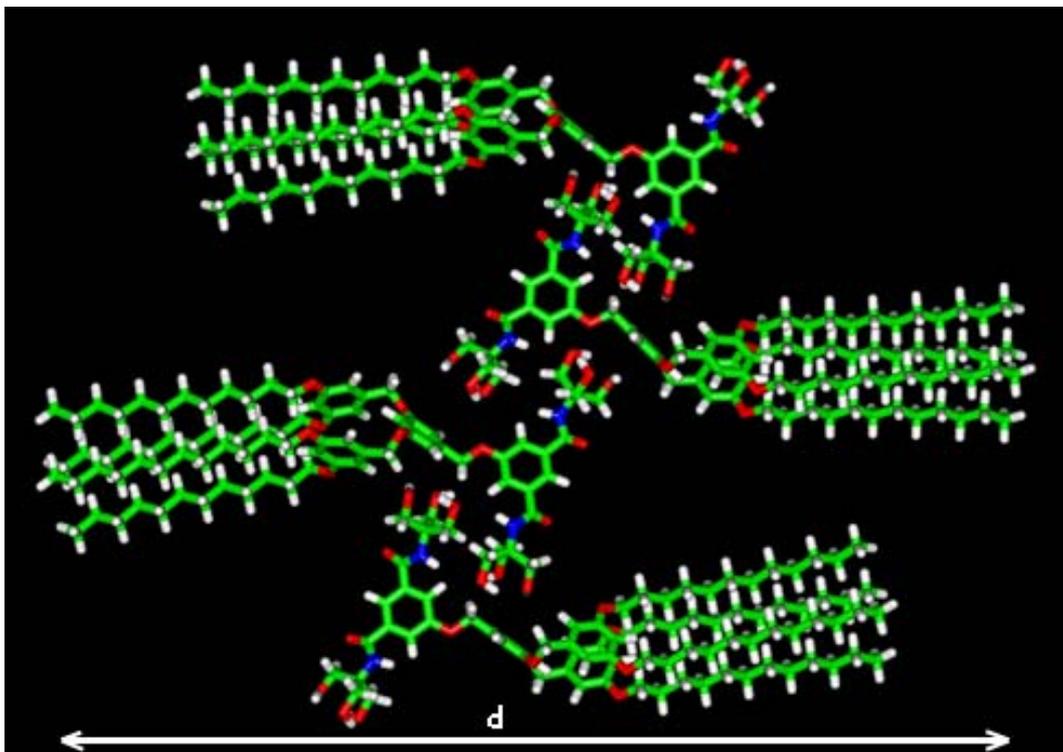


Figure III-25 : Modélisation de l'organisation des molécules dans un ruban à l'intérieur de la couche smectique du composé B-13.

Toutefois, ainsi décrit, ce modèle n'est pas encore complet car il faut toujours garder à l'esprit que l'espace doit être rempli d'une manière optimale (*good space filling*). Nous avons remarqué que les quatre chaînes aliphatiques responsables de la valeur de $\mathcal{A}_M = 100 \text{ \AA}^2$ ne font pas partie d'une molécule uniquement, mais de molécules de rubans voisins et qui compensent réciproquement les cavités entre les segments hydrophobes d'une seule couche. La représentation correcte du modèle d'organisation dans cette phase smectique est donc celui présenté dans les *Figure III-26* et *Figure III-27*. Les parties hydrophiles s'emboîtent les unes dans les autres comme les pièces d'un puzzle (éléments bleus dans la *Figure III-27*) formant un réseau linéaire (et peut-être même planaire) de liaisons hydrogènes assurant la stabilité du système lamellaire.

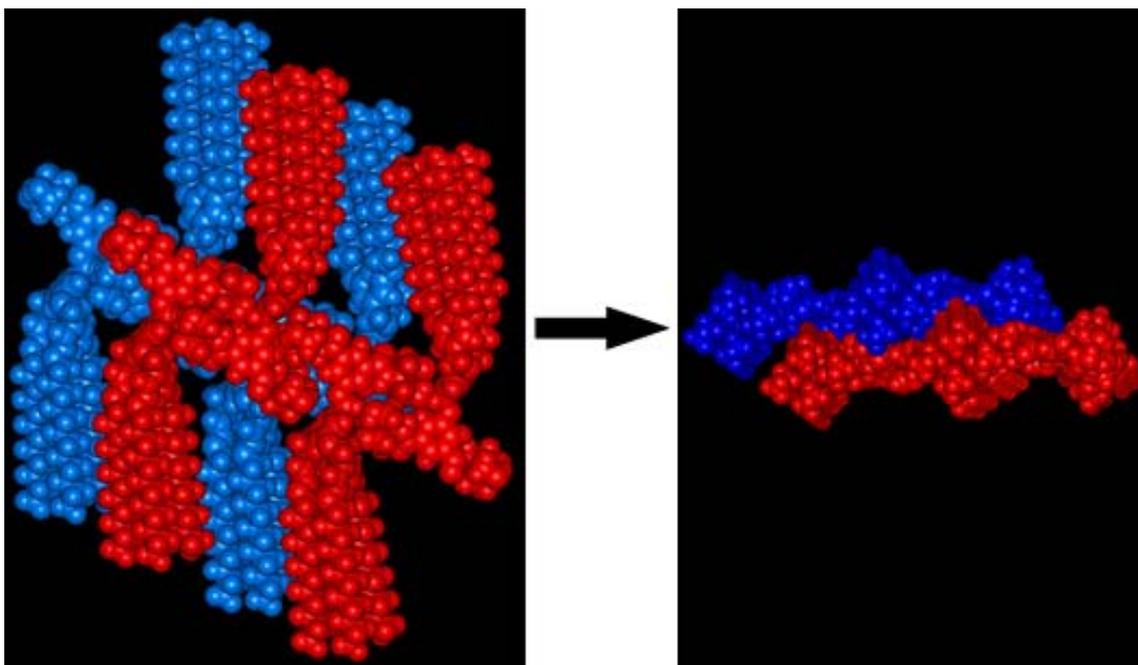


Figure III-26 : Modélisation de l'organisation d'une couche du composé **B-13** (les couleurs rouge et bleu signifient deux rubans différents).

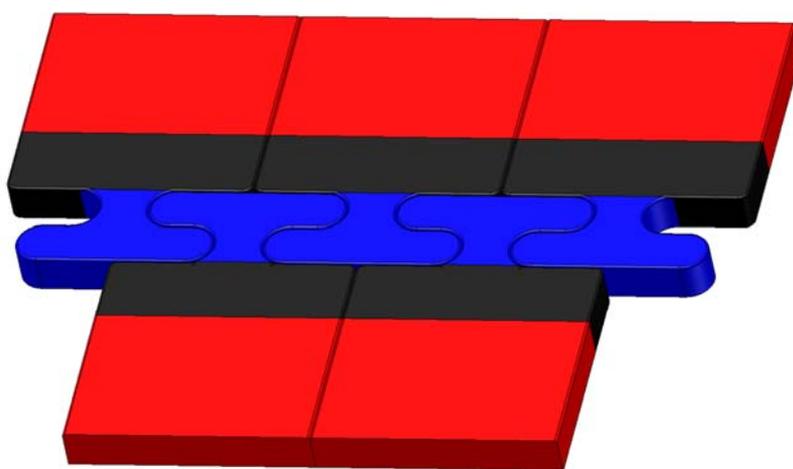


Figure III-27 : Représentation schématique de l'organisation en couches du dendrimère **B-13**.

Cette représentation est en accord avec les interactions π - π à 3,5 Å entre les parties aromatiques et un arrangement antiparallèle de ces dernières (7 Å). L'autre bande floue à 10 Å environ correspond à une distance moyenne entre rubans.

Phases colonnaires hexagonales

A partir de la première réflexion de Bragg $\langle d_{10} \rangle$ définissant la plus grande distance entre plans réticulaires voisins, il est possible de calculer un certain nombre de paramètres permettant de proposer un modèle d'organisation des molécules au sein de la colonne. Rappelons que $\langle d_{10} \rangle$ se calcule à partir de toutes les réflexions détectées sur le cliché de diffraction des rayons X suivant l'équation :

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

Équation III-5

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

Par exemple, le diagramme de diffraction des rayons X du dendrimère **B-9** présente quatre réflexions fines qui permettent le calcul de $\langle d_{10} \rangle$:

$$\langle d_{10} \rangle = \frac{d_{10} + \sqrt{3}d_{11} + \sqrt{4}d_{20} + \sqrt{7}d_{21}}{4}$$

Équation III-6

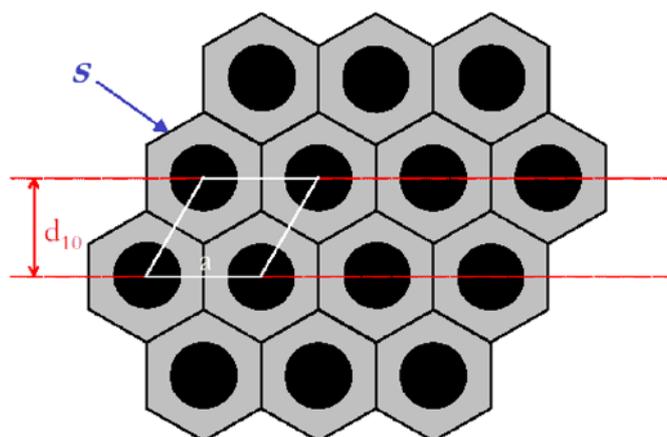


Figure III-28 : Représentation schématique de la maille hexagonale et des paramètres considérés.

Le premier et le plus important, est le paramètre a de la maille hexagonale ou la distance intercolonnaire (Figure III-28). Cette distance est, en général, proche des dimensions moléculaires. Elle est obtenue par la relation :

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

Équation III-7

Le deuxième paramètre est la surface de la maille hexagonale, S , déduite de l'équation :

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

Équation III-8

Il est ensuite facile de déterminer le volume d'une cellule hexagonale, V_{cell} , en effectuant le produit de la surface S par h – hauteur de la cellule ou plateau dans le cas des systèmes discotiques, qui est une distance moyenne entre les mésogènes ou choisie arbitrairement :

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

Équation III-9

De ces paramètres nous en déduisons le nombre moyen de molécules, N , contenues dans une cellule de hauteur h .

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

Équation III-10

Commençons par considérer le cas des composés 3,5Gn-G1_{TRIS}, où est observée une évolution du polymorphisme d'une phase lamellaire vers une phase hexagonale en fonction du nombre de générations. Si nous considérons le premier membre de cette série, **B-9** (3,5G1-G1_{TRIS}), étant donné la taille du bloc polaire par rapport à la présence de seulement deux chaînes sur l'autre bloc, on pourrait s'attendre à une courbure "normale" de l'interface. De ce fait, nous n'avons pas exclu à priori une organisation de phase colonnaire normale résultant de l'assemblage des molécules avec les têtes polaires dirigées vers l'extérieur de la colonne. Cette disposition est typique de l'organisation des systèmes lyotropes mais n'a jamais été observée dans les phases thermotropes jusqu'à présent. Elle est basée sur les interactions très fortes entre les groupes hydroxyles formant la surface des colonnes, alors que les chaînes seraient encapsulées au sein des cylindres. Toutefois ce modèle des colonnes normales est cependant peu plausible dans le cas de **B-9** car l'étude au microscope montre une grande fluidité de la phase mésomorphe, incompatible avec les nombreuses interactions de liaisons d'hydrogènes qui formeraient un réseau très étendu et très rigide.

Nous avons donc modélisé le système hexagonal par dynamique moléculaire pour examiner l'autre possibilité de formation des cylindres en structure inverse.

La diffraction des rayons X nous a permis de déterminer que, pour une température de 130°C, la maille hexagonale contient 5,35 molécules pour une épaisseur de 4,5 Å avec un paramètre a de 45,7 Å. Nous avons alors considéré un modèle dérivé mais différent de celui de Percec et ses collaborateurs selon lequel la forme d'un dendron élémentaire peut évoluer à partir d'un fragment de disque, à un disque entier, ensuite à un cône, à un hémisphère et enfin à une sphère en fonction du nombre de chaînes aliphatiques en périphérie.¹⁰⁰ Notre dendrimère possédant deux chaînes alkyles peut donc correspondre à un fragment de disque supramoléculaire par association de plusieurs molécules. Néanmoins, placer 5,35 molécules sur une épaisseur de 4,5 Å ne permet pas un bon pavage de la symétrie bidimensionnelle hexagonale.

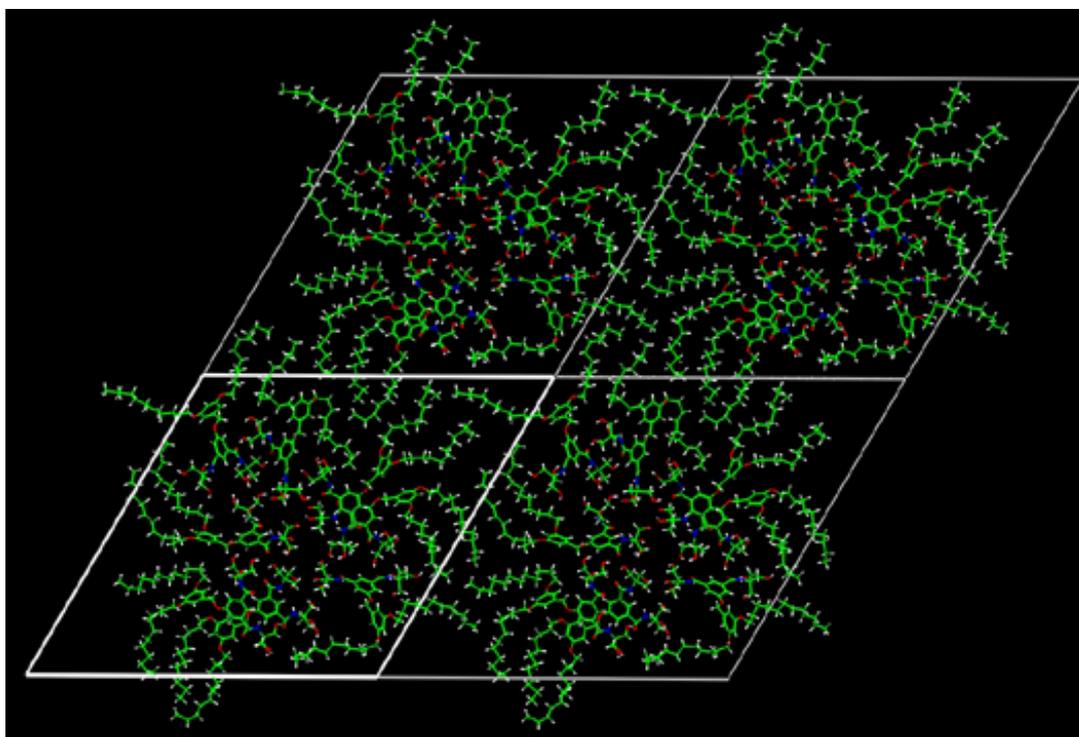


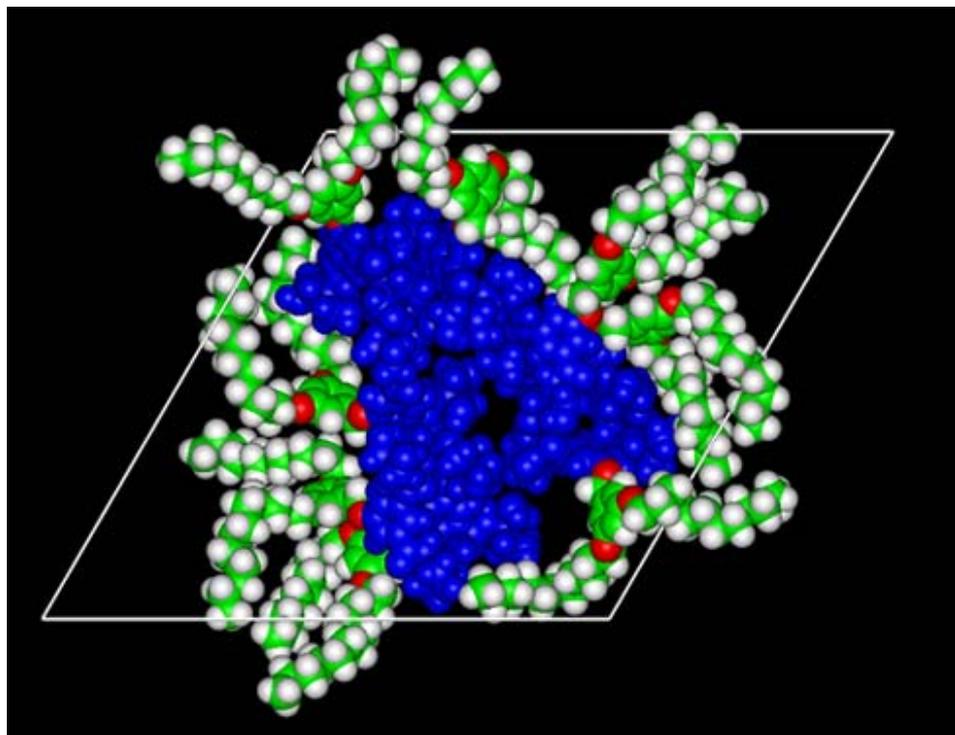
Figure III-29 : Représentation de l'organisation colonnaire hexagonale du dendrimère **B-9**.

L'optimisation de géométrie par dynamique moléculaire à 130°C (température réelle de l'existence de mésophase) a conduit à une maille hexagonale de 13,5 Å de hauteur contenant 16 molécules, une quantité proportionnelle à 5,35 molécules sur une épaisseur de 4,5 Å. Cela veut dire que ce système se compose de deux strates, chacune de huit molécules et d'épaisseur de

¹⁰⁰ Percec V., Cho W-D., Ungar G., *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 10273 (2000).

6,75 Å, qui s'assemblent pour former un disque et occuper de manière homogène l'espace disponible (*Figure III-29*).

Dans cette simulation, la disposition des molécules les unes par rapport aux autres n'est pas aléatoire. En effet, nous voyons les interactions des liaisons hydrogènes entre les groupements du segment polaire, qui forment la partie centrale du disque (*Figure III-30*).



*Figure III-30 : Représentation d'une maille hexagonale du dendrimère **B-9** (bleu – le bloc polaire).*

Il est nécessaire de souligner le bon accord entre la densité calculée pour les chaînes aliphatiques à 130°C (*Équation III-11*) égale à 0,925 et la densité trouvée après optimisation, égale à 0,912.

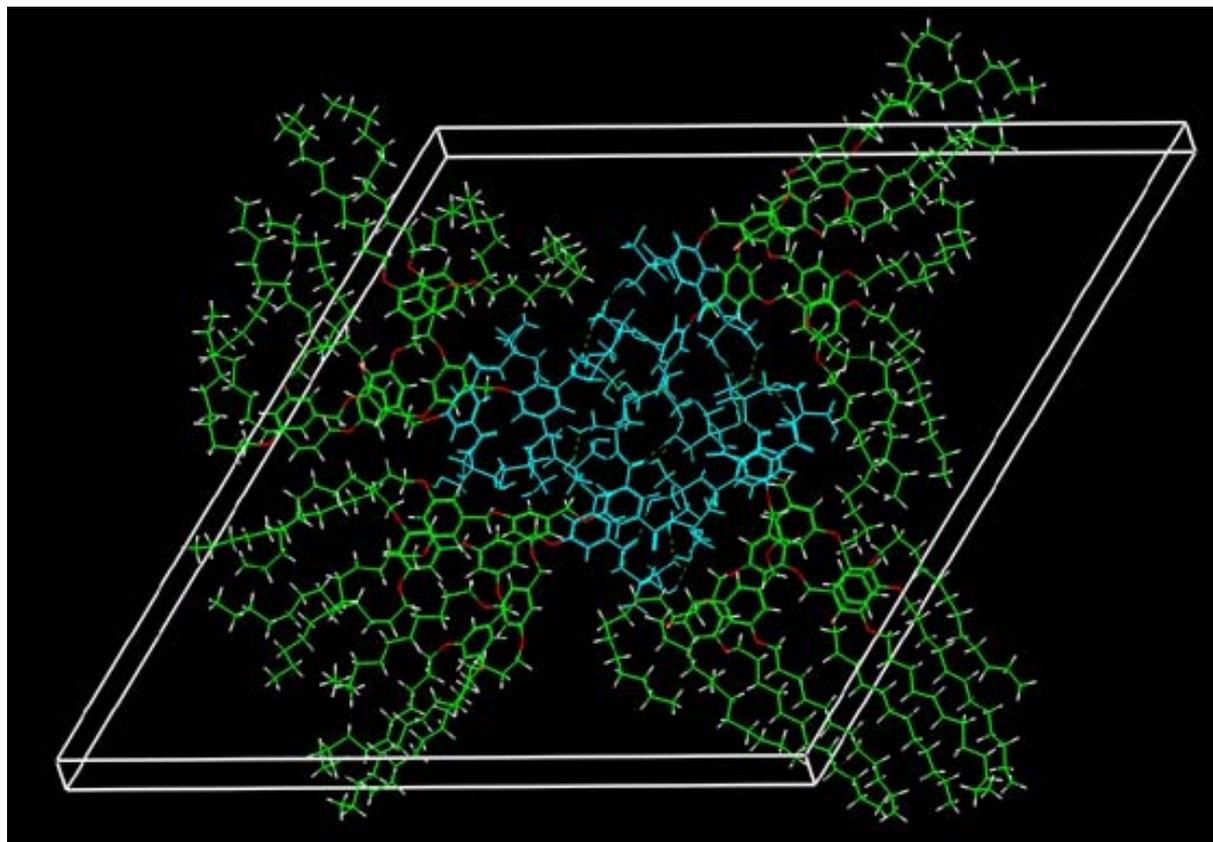
$$\rho_{130} = \frac{V_{CH_2}^{25}}{V_{CH_2}^{130}}$$

Équation III-11

où $V_{CH_2}^{25}$ et $V_{CH_2}^{130}$ est le volume d'un groupe méthylène à 25 et 130°C respectivement calculé selon l'*Équation III-3*.

De la même façon nous avons eu recours à la dynamique moléculaire pour simuler l'empaquetage du dendrimère **B-13** (3,5G2-G1_{TRIS}) en phase colonnaire hexagonale. L'analyse des diffractogrammes montre qu'une strate de 4,5 Å d'épaisseur est occupée par quatre molécules.

Les résultats de dynamique moléculaire montrent qu'il est préférable de considérer une strate de 9 Å d'épaisseur contenant huit molécules pour mieux rendre compte du bon remplissage de l'espace et de la disposition relative des groupes hydroxyles qui assurent une bonne efficacité des interactions de type liaison hydrogène. La *Figure III-31* illustre une cellule hexagonale ainsi obtenue. La structure cylindrique est stabilisée par les interactions des liaisons hydrogènes (lignes vertes pointillées), qui forment le centre polaire (de couleur bleue).



*Figure III-31 : Représentation de l'organisation hexagonale bidimensionnelle du dendrimère **B-13** (bleu - la partie polaire, lignes vertes pointillées - les liaisons hydrogènes).*

Nous avons également constaté aussi que la densité estimée pour la température 100°C (0,98) correspond bien avec celle trouvée par la dynamique moléculaire (0,975). Cette simulation permet donc de mettre en évidence l'importance des liaisons hydrogènes, qui, comme dans le cas du **B-9**, force l'organisation des molécules en cylindres et stabilisent l'architecture globale. La *Figure III-32* illustre une représentation étendue du réseau hexagonal construit à partir de la molécule **B-13** (*Figure III-33*). Dans ces deux exemples, nous observons une bonne cohérence entre les résultats de diffraction et ceux de dynamique moléculaire. De plus, la structure moléculaire, soit de forme conique "inversée" (**B-9**) soit de forme plutôt cylindrique (**B-13**, quasi-équivalence des deux blocs avec une courbure minimale de l'interface) permet toutefois une bonne ségrégation entre les parties polaire et non polaire dans une colonne. Les colonnes résultent ensuite de l'empilement

de ces "disques" d'autant plus facilité par l'existence d'un réseau de liaisons hydrogènes qui s'étend le long de l'axe colonnaire. La même étude peut être faite pour les composés **B-33** et **B-37** qui possèdent pratiquement les mêmes critères structuraux que **B-9** et **B-13** respectivement (large tête polaire, trois et six chaînes terminales pour **B-33** et **B-37** respectivement).

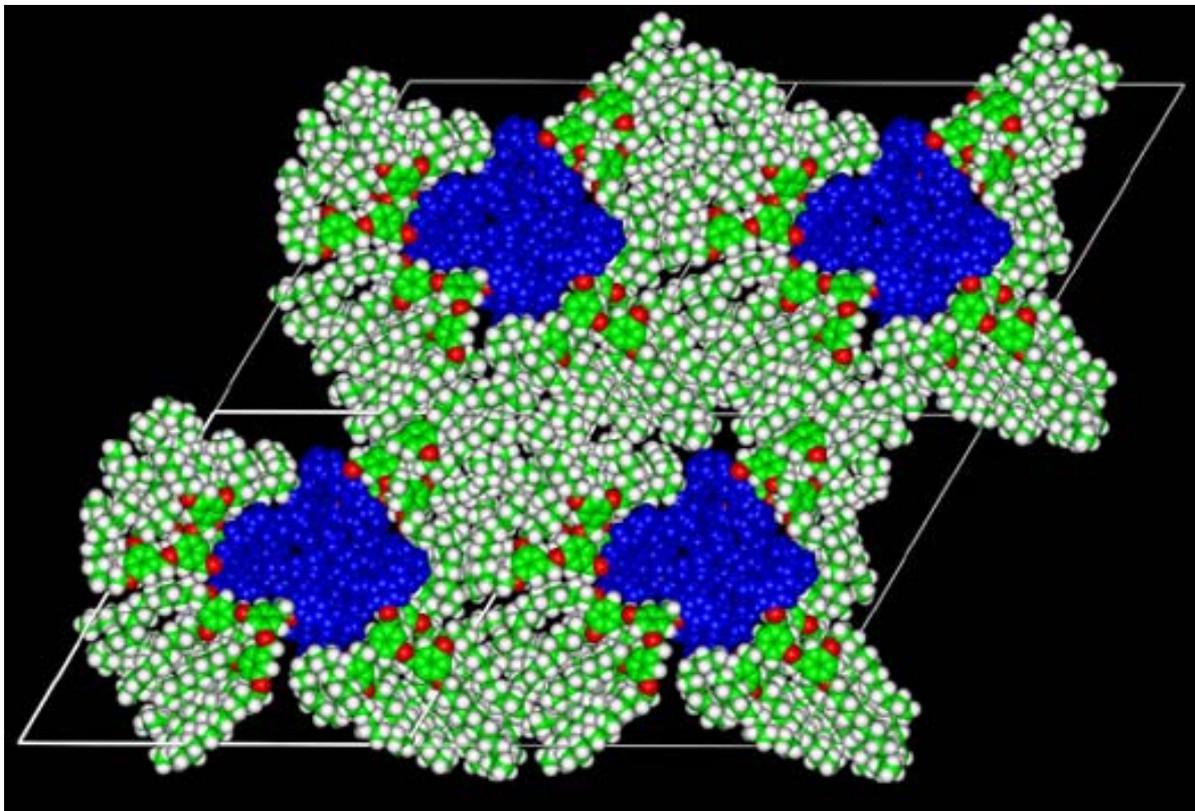


Figure III-32 : Représentation de l'organisation hexagonale bidimensionnelle du dendrimère **B-13** (bleu - la partie polaire).

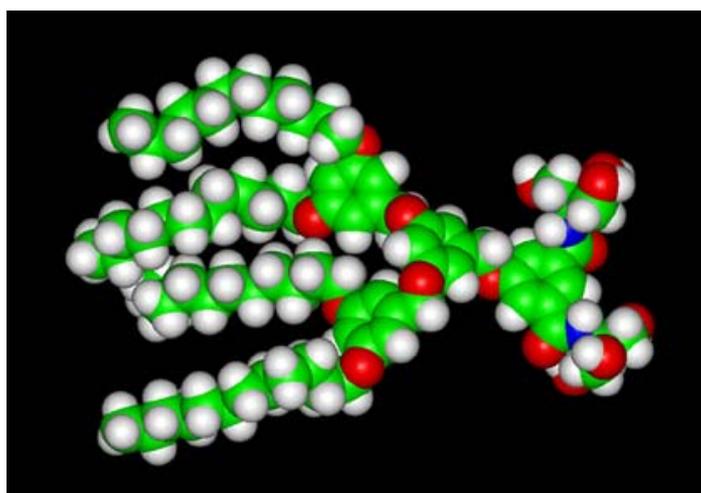


Figure III-33 : Représentation du dendrimère **B-13** dans sa conformation pseudo-triangulaire optimisée par dynamique moléculaire.

En conclusion la *Figure III-34* représente schématiquement l'organisation des colonnes avec le cœur central (bleu) résultant de l'imbrication des briques polaires. En ce qui concerne les composés $Gn-G0_{TRIS}$ qui montrent une phase colonnaire (**B-11**, **B-31**, **B-35** et **B-43**), la conformation moléculaire de base ayant un caractère triangulaire prononcé (la partie polaire constituant le sommet de ce triangle) favorise l'organisation en colonnes cylindriques selon le schéma proposé par Percec (*Figure I-38*).

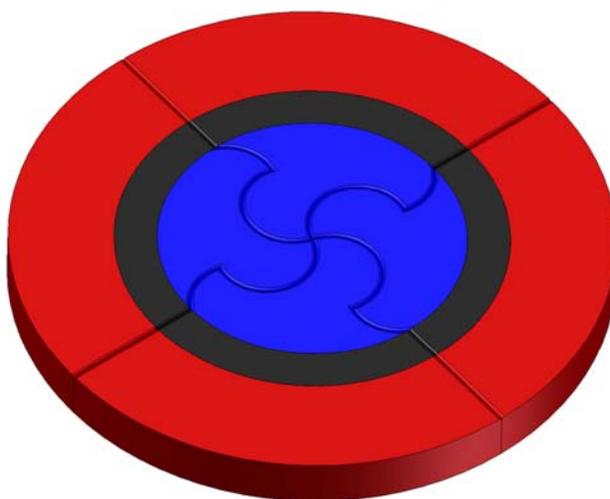


Figure III-34 : Modèle de l'organisation en disque du dendrimère B-13.

Phases cubiques

Les phases cubiques des cristaux liquides sont des structures tridimensionnelles formant des arrangements moléculaires relativement compliqués. On distingue deux types de phases cubiques : bicontinues et micellaires (discontinues). Parce que nous avons déjà décrit ces deux organisations dans le chapitre d'introduction, nous n'allons rappeler ici que les principales caractéristiques.

- **Les phases cubiques bicontinues**

Les phases cubiques bicontinues résultent de l'enchevêtrement de deux réseaux 3D infinis. Il existe deux modèles, assez complémentaires pour les décrire.

1. IR (*Interlinking Rods Model*)¹⁰¹ qui représente des cylindres qui se connectent les uns aux autres pour former deux réseaux continus, périodiques, tridimensionnels distincts (*Figure III-35*) ;

¹⁰¹ Luzzati V., Spegt P.A., *Nature* **215**, 710 (1967).

2. *IPMS (Infinite Periodic Minimal Surface Model)*¹⁰² qui est représenté par des surfaces minimales périodiques infinies pour décrire l'interface polaire/apolaire des systèmes lyotropes (*Figure III-35*).

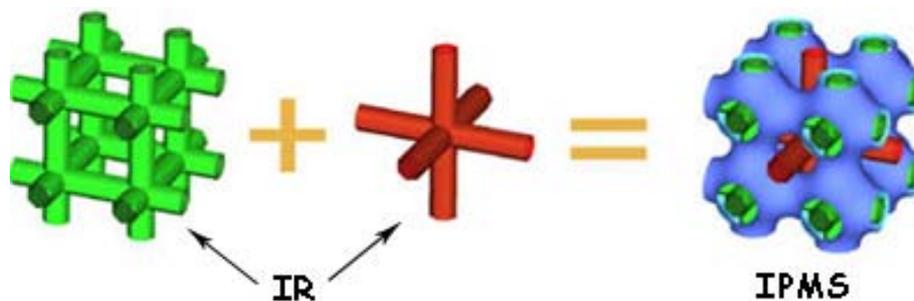


Figure III-35 : Deux représentations d'une phase cubique bicontinue. Illustration des deux réseaux tridimensionnels enchevêtrés (IR) et de la surface minimale (IPMS) associés au groupe d'espace $Im\bar{3}m$.

- **Les phases cubiques micellaires**

En ce qui concerne les phases cubiques micellaires, elles résultent de l'arrangement de micelles sphéroïdes dans un réseau cubique. Dans le cas des phases cubiques thermotropes les micelles sont séparées d'un continuum aliphatique. Deux groupes d'espaces ont été identifiés pour l'heure dans les systèmes thermotropes : $Pm\bar{3}n$ et $Im\bar{3}m$.

Pour tous les dendrimères possédant les phases cubiques nous avons supposé une organisation cubique de type micellaire. Dans nos systèmes cette structure semble effectivement la plus probable car apparaissant pour des composés où les parties aliphatiques sont très volumineuses par rapport aux parties polaires et forcent les dendrimères à adopter une conformation conique plutôt qu'aplatie avec une très forte courbure à l'interface polaire/apolaire (*Figure III-36*). L'association de ces dendrimères conduit vers des assemblages sphéroïdes relativement bien définis, comme dans le cas des dendrimères de Fréchet-Percec.¹⁰³ L'arrangement tridimensionnel de ces agrégats induit la formation de phases cubiques micellaires.

¹⁰² Fischer W., Koch E., *Z. für Kristallographie* **179**, 21 (1987).

¹⁰³ Ungar G., Percec V., Holerca M. N., Johansson G., Heck, J. A., *Chem. Eur. J.* **6**, 1258 (2000).

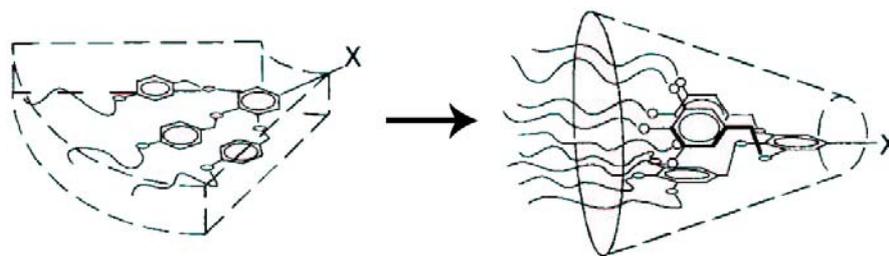


Figure III-36 : Changement de forme des dendrons en fonction du nombre de chaînes aliphatiques terminales d'une conformation aplatie vers une conformation conique (X – groupe fonctionnel).¹⁰³ Ce même changement de conformation s'obtient avec l'augmentation de la génération.

C'est le cas des familles amphiphiles 3,5 et 3,4,5 pour lesquelles, en passant de la deuxième à la troisième génération, le volume occupé par le segment hydrophobe s'accroît (doublement du volume aliphatique) et la nature de la mésophase change de l'organisation colonnaire à cubique. Il faut encore ajouter que, du fait de la structure même de ces composés, les micelles sont de type inverse (le bloc aliphatique est beaucoup plus volumineux que la tête hydrophile).

Phase cubique de symétrie $Im\bar{3}m$

Ce groupe, souvent observé dans les systèmes micellaires lyotropes¹⁰⁴ a été identifié pour la première fois dans les phases thermotropes de certains dendrimères¹⁰⁵. La Figure III-37 illustre une simple représentation de l'organisation micellaire dans le réseau cubique corps centré $Im\bar{3}m$. Cette structure résulte d'un empilement de type hexagonal compact de micelles sphériques qui sont au nombre de deux par maille (une aux sommets et une au centre du cube).

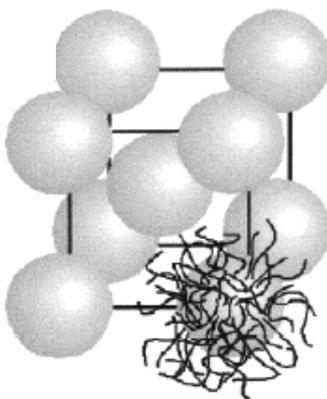


Figure III-37 : Représentation d'une phase cubique micellaire $Im\bar{3}m$.

¹⁰⁴ Gulik A., Delacroix H., Kirschner G., Luzzati V., *J. Phys. II* (France) **5**, 445 (1995).

¹⁰⁵ Percec V., Cho W. D., Möller M., Prokhorova S. A., Ungar G., Yearley D. J. P., *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 4249 (2000).

Nous avons observé cette organisation cubique de symétrie $Im\bar{3}m$ pour les dendrimères 3,5G3-G1_{TRIS} et 3,4,5 G3-G1_{TRIS}, et pour tous les membres de la série 3³,5³Gn-G1_{TRIS}.

Le paramètre de la maille cubique, a_p , est défini à partir de l'équation générale (Équation III-12).

$$a = \frac{1}{N_{hkl}} \sum_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \times d_{hkl}$$

Équation III-12

où N_{hkl} est le nombre de réflexions. La valeur a_1 permet de déterminer le volume cellulaire :

$$V_{cell} = a_1^3$$

Équation III-13

Et enfin, en connaissant le volume moléculaire, nous pouvons définir le nombre de molécules, N_p , par maille cubique (Équation III-14).

$$N = \left(\frac{V_{cell}}{V_{mol}^T} \right)$$

Équation III-14

Rappelant qu'une phase centrée possède deux micelles, on peut déterminer le nombre de molécules par micelle (Équation III-15).

$$N_{micelle_1} = \left(\frac{V_{cell}}{V_{mol}^T} \right) / 2$$

Équation III-15

Afin de proposer un modèle, il est également possible de déduire du paramètre a_1 , le diamètre d'une micelle D_1 . Dans ce type d'arrangement cubique afin d'occuper le maximum d'espace, les sphères sont organisées dans un système hexagonal compact ce qui signifie que l'axe C_3 de la phase (diagonale du cube) est égal à deux diamètres micellaires.

$$D_1 = \frac{a_1 \sqrt{3}}{2}$$

Équation III-16

Nous pouvons en déduire la surface d'une micelle :

$$S_1 = \pi D_1^2$$

Équation III-17

et l'angle solide des dendrimères dans leur conformation conique composant la micelle en connaissant le nombre de molécules $N_{micelle_i}$ selon l'équation :

$$\Omega = \frac{4\pi}{N_{micelle_i}}$$

Équation III-18

Cet angle solide peut être ensuite converti en l'angle planaire α (en degrés) représentant l'angle de conicité d'une molécule (le demi-angle au sommet de cône) :

$$\alpha = \sqrt{\frac{\Omega}{\pi}}$$

Équation III-19

Rappelons que $1sr = \left(\frac{180}{\pi}\right)^2 \text{deg}^2$.

Pour les dendrimères à chaînes linéaires, il faut attendre la troisième génération pour voir apparaître les phases cubiques (composés **B-17** et **B-41**), c'est à dire pour les composés où la fraction volumique des chaînes est très grande par rapport à la partie polaire, forçant ainsi le dendrimère à adopter une conformation conique comme nous pouvions nous y attendre. Les micelles résultent de l'assemblage de ces cônes moléculaires en sphères, elles-mêmes étant stabilisées par un noyau polaire de liaisons hydrogène (*Figure III-38*). Dans le cas des dendrimères $3^3,5^3\text{Gn-G1}_{\text{TRIS}}$, ce volume de chaînes est déjà si important dès la première génération (6, 12 et 24 chaînes respectivement de G1 à G3) que le critère conformationnel est atteint dès G1. Le processus d'auto-organisation en mésophase cubique est le même que celui décrit pour $3,5\text{G3-G1}_{\text{TRIS}}$ et $3,4,5\text{G3-G1}_{\text{TRIS}}$. Dans le cas de ces dendrimères ($3^3,5^3\text{Gn-G1}_{\text{TRIS}}$), nous observons une augmentation de la maille cubique et du diamètre de la micelle (*Tableau III-10*). Cependant ces modifications sont faibles. Par contre le nombre de molécules diminue par micelle visiblement car l'augmentation de l'angle solide des molécules implique une plus grande aire moléculaire occupée par unité de micelle. On peut imaginer ce phénomène comme le modélise la *Figure III-38*.

| Produit | a_l [Å] | D_l [Å] | $N_{micelle}$ | Nombre de chaînes par micelle | S_l [Å ²] | Ω [sr] | α [deg] |
|---|-----------|-----------|---------------|-------------------------------|-------------------------|---------------|----------------|
| 3,5G3-G1 _{TRIS} B-17 | 63,1 | 54,65 | 27,7 | 222 | 9382,75 | 0,454 | 21,8 |
| 3,4,5G3-G1 _{TRIS} B-41 | 66,2 | 57,3 | 24,85 | 298 | 10314,7 | 0,505 | 23,0 |
| 3 ³ ,5 ³ G1-G1 _{TRIS} B-21 | 54,75 | 47,4 | 26,6 | 160 | 7058,4 | 0,472 | 22,2 |
| 3 ³ ,5 ³ G2-G1 _{TRIS} B-25 | 59,0 | 51,1 | 18,7 | 224 | 8203,3 | 0,672 | 26,5 |

Tableau III-10 : Comparaison des paramètres de structure du réseau cubique $Im\bar{3}m$ des dendrimères amphiphiles.

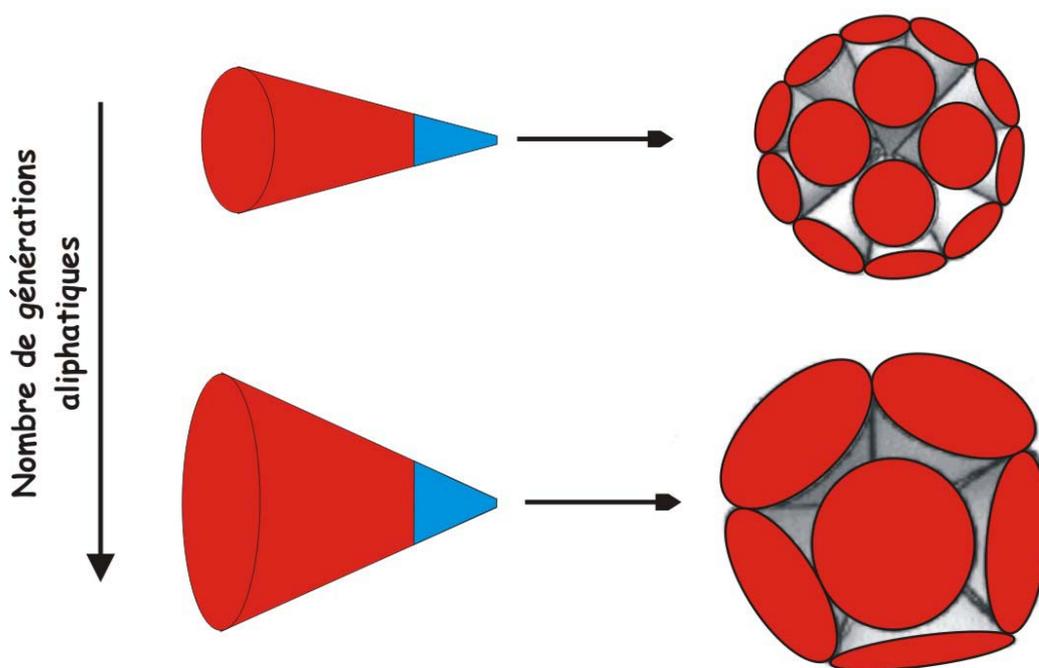


Figure III-38 : Représentation schématique de l'organisation des dendrimères amphiphiles en micelles sphéroïdes. Nous voyons qu'en fonction de l'augmentation du nombre de chaînes par dendrimer, le nombre de dendrimères par micelles diminue.

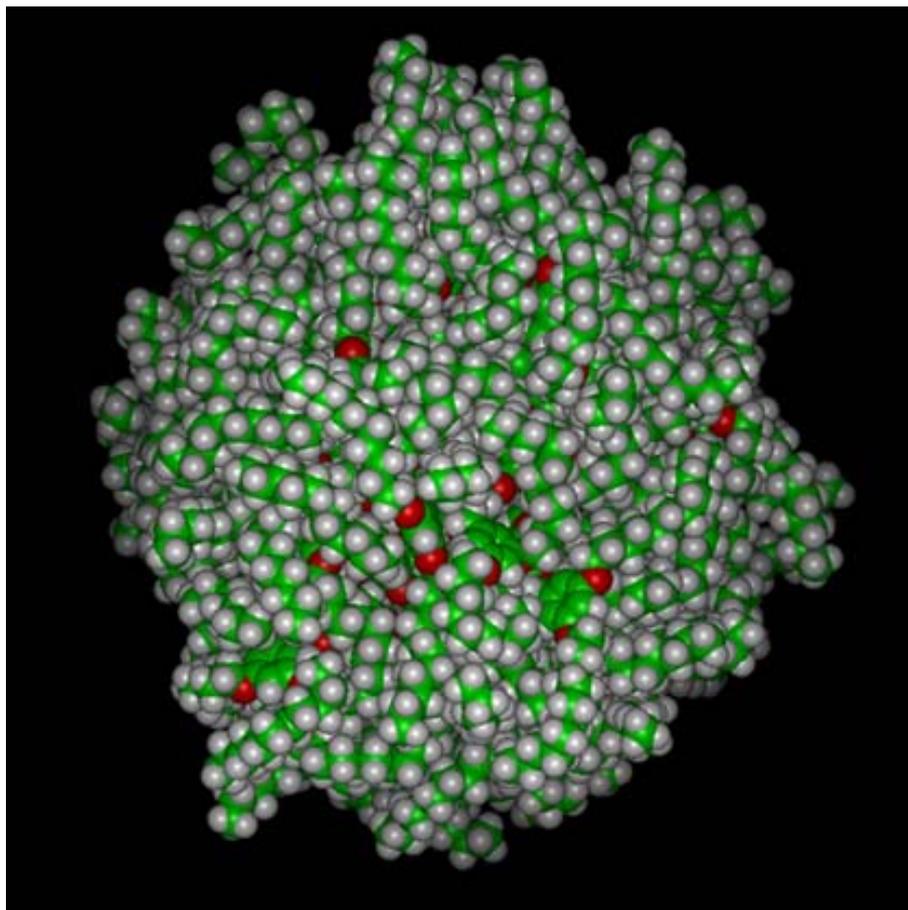


Figure III-39 : Représentation d'une micelle tridimensionnelle modélisée par dynamique moléculaire pour le dendrimère **B-17**.

Phase cubique de symétrie $Pm\bar{3}n$

Une phase cubique de symétrie $Pm\bar{3}n$ a été déduite des analyses de diffraction des rayons X pour les dendrimères G3-G0_{TRIS} des familles 3,5 et 3,4,5.

Dans un premier temps, nous avons déterminé les paramètres des structures en estimant le paramètre de maille a_p à partir de l'Équation III-12, générale, ainsi que le volume cellulaire selon l'Équation III-13.

Connaissant le volume moléculaire, le nombre de molécules, N_p , par maille cubique est déduit de l'Équation III-14.

Il existe à l'heure actuelle plusieurs modèles qui tentent de décrire l'organisation micellaire de la structure $Pm\bar{3}n$, mais ils sont tous sujets à discussion. Pour essayer de représenter l'organisation micellaire de nos dendrimères, nous avons brièvement analysé les modèles existant dans la littérature dans le cas des cristaux liquides lyotropes et thermotropes et sur cette base nous allons tenter de proposer une nouvelle organisation.

Le premier modèle est dérivé d'arrangements inorganiques découverts dans certains alliages métalliques (MM'_3) ou oxydes (MO_3), formant une structure cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}n$ connue sous le nom de structure A15.¹⁰⁶ Dans ce cas, les atomes M sont disposés de telle manière qu'ils forment une sous-structure cubique corps centrés (sous-maille $Im\bar{3}m$), c'est-à-dire 8 au sommet du cube et un au centre de la maille ($8 \times 1/8 + 1 \times 1 = 2$). Chaque face du cube contient une paire de l'autre atome (M' ou O), ces atomes occupant deux des quatre sites tétraédriques de chaque face ($2 \times 1/2 \times 6 = 6$). Donc, chaque M est entouré de douze proches voisins (M' ou O), alors que chaque M' ou O est entouré par quatre atomes M (tétraèdre) et de deux M' ou O (Figure III-40).¹⁰⁷ Dans le cadre de la théorie d'empilements compacts de sphères dures (hexagonal compact et cubique faces centrées), cet arrangement n'est donc possible que si l'on considère deux entités différentes peuplant ce type de maille, c'est-à-dire considérer deux tailles de sphères, qui de plus doivent être organisées dans les trois directions de l'espace.

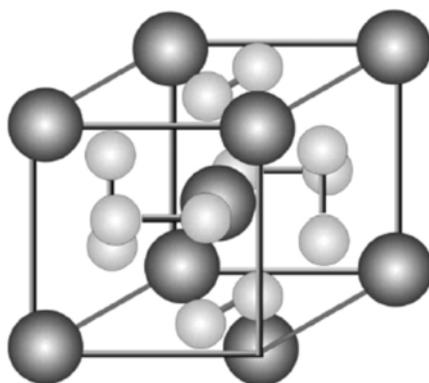


Figure III-40 : Représentation d'un réseau cubique primitif $Pm\bar{3}n$ (exemple WO_3).

Dans le cas de ces composés inorganiques, cette structure tridimensionnelle est stabilisée par l'existence de liaisons covalentes directionnelles entre les deux entités chimiques. Ce type d'organisation cubique a été considéré pour la description de l'organisation des phases cubiques normales lyotropes discontinues.¹⁰⁸ Cependant, dans le cas de micelles ou d'agrégats moléculaires, ce modèle ne semble ni adaptable ni très probable. Tout d'abord, les objets sont mous, et donc l'analogie avec des empilements de sphères dures est délicate. De plus, il n'y a aucune raison

¹⁰⁶ Hägg G., Schönberg N., *Acta Cryst.* **7**, 351 (1954) ; Klein B.M., Boyer L.L., Papaconstantopoulos D.A., *Phys. Rev. Lett.* **42**, 530 (1979).

¹⁰⁷ Fitzsimmons M.R., Eastment J.A., Robinson R.A., Lawson A.C., Thompson J.D., Movshovitch R., Satti J., *Phys. Rev. B* **48**, 8245 (1993).

¹⁰⁸ Vargas R., Mariani P., Gulik A., Luzzati V., *J. Mol. Biol.* **225**, 137 (1992) ; Luzzati V., Vargas R., Mariani P., Gulik A., Delacroix H., *J. Mol. Biol.* **229**, 540 (1993).

d'avoir deux tailles (et deux seulement!) de micelles sphéroïdes, une des conditions nécessaires pour cet arrangement cubique, leur distribution étant monomodale ou non.

Dans le cas d'une distribution monomodale, il a été démontré que les micelles s'ordonnent préférentiellement dans des réseaux cubiques de haute symétrie, soit dans le groupe $Im\bar{3}m$ où l'empilement est hexagonal compact, soit dans le groupe $Fd\bar{3}m$, où l'empilement est du type cubique faces centrées.¹⁰⁹ Mais dans l'hypothèse où il y aurait effectivement deux types de micelles sphériques, il n'existe pas de liaisons assez fortes entre elles qui permettent d'obtenir un arrangement périodique tridimensionnel cohérent comme dans le cas de M par rapport à M' (ou M par rapport O). Ce modèle ne semble donc pas adapté dans le cas des phases cubiques micellaires normales, et à fortiori apparaît assez improbable dans le cas des dendrimères, d'autant plus que les micelles résultantes de leur auto-organisation sont inverses, c'est-à-dire entourées de chaînes grasses, et avec de faibles interactions intermicellaires. Malgré tout, c'est ce modèle ci qui est retenu par plusieurs auteurs (Percec, Kato, Cho)¹¹⁰ pour l'organisation moléculaire en phase cubique discontinue $Pm\bar{3}n$. En ce qui concerne les dendromésogènes de Percec, cette hypothèse semble renforcée par des analyses supplémentaires des densités électroniques. Dues aux contraintes stériques d'un tel arrangement, les micelles "sphériques" sont déformées, et en particulier aplaties.

Les clathrates du type I de silicium Si_{46} , de germanium Ge_{46} ou d'étain Sn_{46} , sont aussi des structures intéressantes, car malgré le fait qu'elles soient constituées d'une seule entité chimique, elles cristallisent dans le même groupe d'espace $Pm\bar{3}n$.¹¹¹ Le caractère monodisperse de cette structure a inspiré un second modèle pour décrire les mésophases micellaires correspondantes. Comme pour le diamant, chaque atome est tétracoordiné dans une configuration sp^3 , mais les tétraèdres générés sont légèrement déformés dus à une distribution au niveau des angles de liaisons autour de la valeur parfaite de $109,5^\circ$. La propagation de cette anomalie résulte en une maille constituée de deux cages dodécaédriques (Si_{20} , soit douze faces pentagonales) et de six cages tetrakaidécaédriques (Si_{24} , soit douze faces pentagonales et deux faces hexagonales) qui sont fusionnées entre elles par des faces communes pentagonales et hexagonales. Ce concept de structures polyédriques a été joliment démontré géométriquement par Charvolin et Sadoc¹¹² dans

¹⁰⁹ Seddon J.M., Templer R.H., *Handbook of Biological Physics Vol.1, Chapter 3: Polymorphism of Lipid-Water Systems*, edited by R. Lipowsky and E. Sackmann, Elsevier Science B.V. (1995).

¹¹⁰ Balagurusamy V. S. K., Ungar G., Percec V., Johansson G., *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 1539 (1997) ; Kato T., Matsuoka T., Nishii M., Kamikawa Y., Kanie K., Nashimura T., Jashima E., Ujiie S., *Angew. Chem.* **116**, 2003 (2004) ; Cho W-K., Jain A., Gruner S.M., Wiesner U., *Science* **305**, 1598 (2004).

¹¹¹ Adams G.B., Keeffe M., Demkov A.A., Sankey O.F., Huang Y-M., *Phys. Rev. B* **49**, 8048 (1994).

¹¹² Charvolin J., Sadoc J.F., *J. Physique* **49**, 521 (1988).

le cas de systèmes lyotropes. L'analogie avec un modèle micellaire est intéressante et logique, mais il va de soi ici que la micelle ne peut pas prendre la place d'un simple atome de Si (ou de Ge ou Sn), car les dimensions observées seraient beaucoup plus importantes que celles mesurées. Dans ce cas, pour obtenir 46 micelles sphériques, il faudrait soit 3 molécules 3,5G3-G_{TRIS}, soit 2 molécules 3,4,5G3-G_{TRIS} pour former une micelle! De plus, nous n'avons pas résolu le problème des directions préférentielles comme précédemment. De même, si les micelles sont comparées aux deux types de cages formées, nous obtenons encore une distribution de taille de ces dernières, et nous en concluons les mêmes résultats que précédemment, à savoir que ce modèle n'est pas satisfaisant.

Le troisième modèle qui a été proposé consiste à considérer un arrangement de micelles non plus sphériques ou sphéroïdes, mais plutôt cylindriques.¹¹³ C'est tout d'abord Fontel¹¹⁴ qui a suggéré une telle approche pour les systèmes lyotropes, puis ensuite suivi par Tschierske¹¹⁵ pour des mésophases thermotropes (Figure III-41).

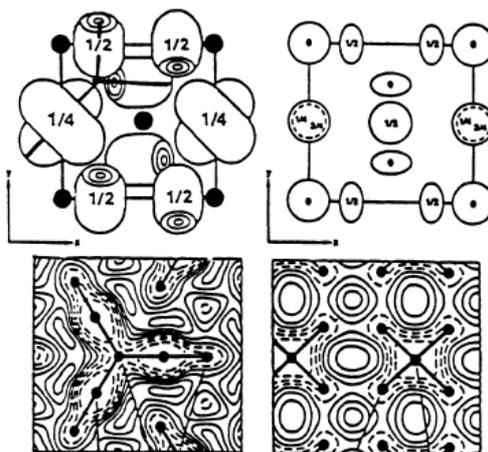


Figure III-41 : Modèle de la phase cubique $Pm\bar{3}n$ proposé par Fontel et la carte de densité électronique à partir de laquelle ce modèle a été reconstruit.

Cette hypothèse décrit un réseau de huit agrégats en forme d'ellipsoïdes où leur proportion axiale est de 2:1. Une de ces micelles est placée à chaque coin du cube, une au centre et deux sur chaque face. Les micelles aux coins et au centre sont statistiquement désordonnées et tournent librement autour de leur axe principal, alors que les autres possèdent seulement le désordre rotationnel. Ce système ainsi représenté permet d'expliquer la symétrie du groupe $Pm\bar{3}n$ car les

¹¹³ Leaver M., Rajagopalan V., Olsson U., Mortens K., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 2951 (2000).

¹¹⁴ Fontel K., Fox K.K., Hanson E., *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **1**, 9 (1985).

¹¹⁵ Borisch K., Diele S., Göring P., Kresse H., Tschierske C., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 2087 (1997).

agrégats ont une forme oblate en moyenne. En même temps la rotation de ces cylindres peut permettre la coexistence de huit agrégats dans un même réseau sans contrainte thermodynamique.

Dans notre étude, seuls deux composés forment une phase cubique de symétrie $Pm\bar{3}n$. Les deux dendrimères ne diffèrent que par le nombre total de chaînes périphériques, huit chaînes pour le composé 3,5G3-G0_{TRIS} (**B-15**, *Tableau III-6*) et douze chaînes pour 3,4,5G3-G0_{TRIS} (**B-39**, *Tableau III-8*). Malgré cette différence, les mailles cubiques sont de dimensions similaires, soit 81,5 et 82,9 Å pour les deux composés **B-15** et **B-39** respectivement.

Dans notre cas, et suite aux arguments évoqués plus haut, nous avons considéré un modèle dérivé de la structure A15 (comme par exemple le composé WO₃) qui fait intervenir un seul type de micelles. Dans ce modèle, les centres de gravité des micelles sont localisés aux positions des atomes d'oxygène et les chaînes aliphatiques occupent les sites des atomes de tungstène. Ce modèle implique une forte dissymétrie de la coque aliphatique qui enrobe le cœur de la micelle, formé des parties rigides et polaires. Ceci suggère fortement que ce cœur soit anisotrope. Rappelons néanmoins qu'il est possible de construire le même type d'arrangements avec des micelles sphériques ou allongées. Cependant dans le cas des micelles allongées, la symétrie cubique $Pm\bar{3}n$ impose que la direction de déformation soit parallèle aux arêtes du cube, en moyenne. Cela a pu être vérifié avec le logiciel *Crystal Builder* de CERIUS 2. Plusieurs représentations de ce modèle, effectuées avec ce même logiciel, sont données ci-dessous, pour des cas de cœurs micellaires sphériques ou allongés respectivement (*Figure III-42*).

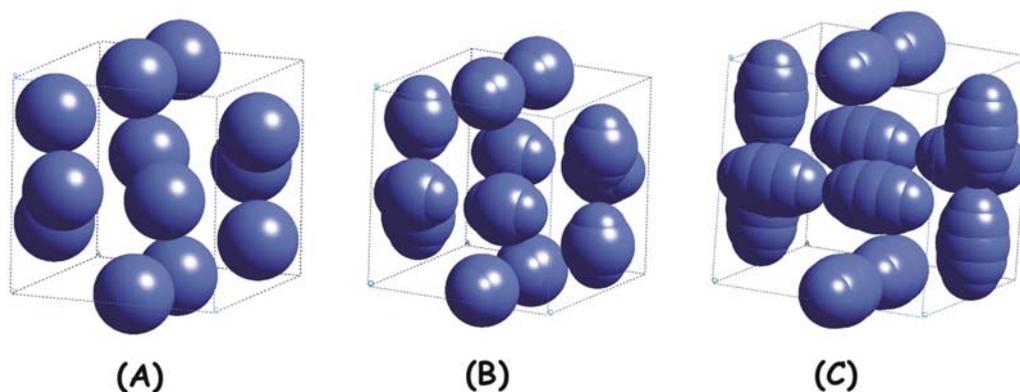


Figure III-42 : Différents arrangements micellaires de symétrie $Pm\bar{3}n$ à noyaux micellaires sphériques (A), ou allongés (B, C).

Une fois les bases de ce modèle établies, la question suivante concerne la forme de la micelle, plutôt sphérique ou plutôt allongée. Notre méthodologie a consisté à calculer l'aire minimale occupée par une chaîne aliphatique, σ , dans le cas d'un cœur sphérique, c'est-à-dire d'enveloppe de surface minimale, à volume constant de micelle. Dans un premier temps, nous allons définir certains paramètres utiles à cette analyse. Nous avons déterminé la proportion que chacune des

parties formant le dendrimère (bloc aliphatique, et partie dendritique) occupe dans la maille cubique. Connaissant les volumes moléculaires ($V_{mol} = 4\ 000$ et $5\ 300\ \text{Å}^3$ pour $3,5G3-G0_{TRIS}$ et $3,4,5G3-G0_{TRIS}$ respectivement), ainsi que le volume partiel des chaînes aliphatiques ($V_{CH} = 3\ 000$ et $4\ 400\ \text{Å}^3$, respectivement), nous en avons déterminé la fraction volumique des chaînes aliphatiques, $f = V_{CH}/V_{mob}$ celle de la partie dendritique étant égale à $f' = 1-f$. Elle est d'environ 75% pour $3,5G3-G0_{TRIS}$ et de 85 % pour $3,4,5G3-G0_{TRIS}$, c'est-à-dire que 75 à 85% du volume de la maille cubique est occupée par les chaînes aliphatiques. Nous savons de plus que la maille est constituée de six micelles. Nous pouvons alors en déduire le volume micellaire, $V_{\mu} = a^3/6$, ainsi que le nombre de molécules par micelle, $N_{\mu} = V_{\mu}/V_{mol}$ et également le nombre de chaînes irradiant de chaque micelle, $n_{\mu} = \lambda \times N_{\mu}$ ($\lambda = 8$ pour $3,5G3-G0_{TRIS}$ et 12 pour $3,4,5G3-G0_{TRIS}$). La fraction volumique nous permet de déterminer également le volume du noyau micellaire, $v_{\mu} = f \times V_{\mu}$, et son diamètre ϕ par $v_{\mu} = \pi \times \phi^3/6$. La surface du noyau, Σ , et la section minimale occupée par une chaîne aliphatique, σ , s'en déduisent selon $\Sigma = \pi \times \phi^2$, et $\sigma = \Sigma/n_{\mu}$. Ces résultats sont rassemblés dans le *Tableau III-11*.

| Composé | $V_{\mu}/\text{Å}^3$ | n_{μ} | $\phi/\text{Å}$ | $\Sigma/\text{Å}^2$ | $\sigma/\text{Å}^2$ |
|------------------------------------|----------------------|-----------|-----------------|---------------------|---------------------|
| $3,5G3-G0_{TRIS}$ B-15 | 90 225 | 183 | 36,0 | 4080 | 22,3 |
| $3,4,5G3-G0_{TRIS}$ B-39 | 94 955 | 214 | 31,1 | 3040 | 14,2 |

*Tableau III-11 : Résultats des estimations des volumes micellaires V_{μ} , du nombre de chaînes irradiant de chaque noyau de micelle n_{μ} , des diamètres des noyaux micellaires ϕ , de leurs surfaces Σ et des sections minimales occupées par une chaînes aliphatique σ pour **B-15** et **B-39**.*

Dans le cas du composé **B-15**, la valeur de σ est proche de celle d'une chaîne aliphatique étirée et la représentation avec un noyau micellaire sphérique peut rendre compte de la structure. Dans le cas du composé **B-39**, la valeur de σ est inférieure de 30 % à celle d'une chaîne étirée ; on ne peut donc pas représenter les noyaux micellaires par des sphères lisses. Toute déformation par rapport à un modèle de sphères lisses résulte en une augmentation de la surface à l'interface. Dans le cadre du modèle à six micelles considéré, la symétrie $Pm\bar{3}n$ impose qu'un allongement des micelles ne peut se produire que si la direction moyenne d'allongement est parallèle aux arêtes de la maille. En d'autres termes, les micelles formées à partir de **B-15** ont une forme plutôt sphérique (*Figure III-42A,B*), tandis que celles formées à partir de **B-39** (*Figure III-42C*) ont une forme plutôt allongée.

III.I.2.5 PROPRIETES MESOMORPHES DES DENDRIMERES AMPHIPHILES : CONCLUSION

Les mesures RX, confirmant l'analyse de DSC, ont permis de démontrer le caractère mésomorphe des dendrimères et montré que malgré la stabilité thermique relativement faible des composés amphiphiles, ceux-ci s'auto-organisent toutefois en cristaux liquides thermotropes.

Concernant les températures de dégradation de ces systèmes nous avons eu dans certains cas des difficultés à observer la transition vers la phase isotrope et à exploiter les diagrammes calorimétriques de plusieurs cycles chauffage/refroidissement. Par contre ces phénomènes n'ont pas perturbé l'étude du caractère mésomorphe des dendrimères, en particulier l'évolution de l'organisation de cristaux liquides en augmentant la taille des groupes hydrophobes et hydroxyles. La transformation de l'organisation des mésophases en phases lamellaires, puis en phases colonnaires et enfin en phases cubiques, en fonction de la taille des molécules nous a permis d'expliquer l'influence de plusieurs paramètres liés à la structure amphiphile.

Taille du bloc hydrophobe

Nous avons observé que l'augmentation de la partie aliphatique induit un changement de conformation moléculaire d'une structure effilée cylindrique à une forme conique, suivant la tendance décrite par Percec.¹¹⁶ Le meilleur exemple est représenté par la famille amphiphile 3,5 dans la série des éthers : 3,5G1-G1_{TRIS} (**B-9**) présente une phase smectique, 3,5G2-G1_{TRIS} (**B-13**) une phase colonnaire et 3,5G3-G1_{TRIS} (**B-17**) une phase cubique. Chaque augmentation de la taille du groupe hydrophobe correspond à une augmentation du nombre de chaînes terminales, conduisant ainsi à une courbure de l'interface aliphatique de plus en plus prononcée. Pour des molécules avec deux chaînes, le remplissage de l'espace est optimal avec la formation de couches, avec quatre chaînes il est optimal avec une auto-organisation en cylindres, et enfin avec huit chaînes c'est l'auto-assemblage en sphéroïdes ou ellipsoïdes qui est le plus favorable.

L'importance du nombre de chaînes est aussi apparente dans la comparaison de la famille 3,5 avec les chaînes linéaires et de la famille 3³,5³ dont les chaînes sont ramifiées. Dans la série 3³,5³Gn-G0_{TRIS} aucun des produits ne présente de mésophase, alors que dans la série analogue 3,5Gn-G0_{TRIS} le composé G2-G0_{TRIS} (**B-11**) possède une phase colonnaire et le produit G3-G0_{TRIS} (**B-15**) une phase cubique. Dans la première série, le nombre des chaînes est tellement grand qu'il conduit à une disproportion en taille entre les deux blocs des composés bifaciaux interdisant toute forme d'organisation supramoléculaire. Les membres de la série 3³,5³Gn-G1_{TRIS} présentent par contre une phase cubique, quand dans les autres familles des phases smectiques (3,5G1-G1_{TRIS} (**B-9**) et 3,5G2-G1_{TRIS} (**B-13**)) et colonnaires (**B-13** et les produits de la famille 3,4,5) ont été observées.

¹¹⁶ Hudson S. D.; Jung, H. T.; Percec V.; Cho W. D.; Johansson G.; Ungar G.; Balagurusamy U. S. K., *Science* **278**, 449 (1997) ; Ponomarenko S.A., Boiko N.I., Shibaev V.P., Richardson R.M., Whitehouse I.J., Rebrov E.A., Muzafaro A.M., *Macromolecules* **33**, 5549 (2000) ; Percec V.; Cho W. D.; Ungar G.; Yearley D. J. P., *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 1302 (2001).

Nombre de groupes hydroxyles en périphérie du bloc polaire

L'influence de la taille du bloc polaire sur l'auto-organisation est claire dans la famille 3³,5³. Ces dendrimères possèdent en périphérie un grand nombre de chaînes aliphatiques dès la première génération. L'absence de propriétés mésomorphes et l'état liquide isotrope à température ambiante dans la série Gn-G0_{TRIS} n'est pas très surprenante, par suite de la différence de la taille entre le bloc Fréchet-Percec et le bloc amphiphile qui empêche toute forme d'organisation. Par contre, les trois composés de la série Gn-G1_{TRIS} possèdent une phase cubique, par suite de la présence d'un plus grand nombre de groupes polaires qui interagissent entre eux et assument ainsi une certaine cohésion dans l'organisation tridimensionnelle.

Un comportement similaire est observé avec les composés de la famille 3,5. La molécule 3,5G1-G0_{TRIS} (**B-7**) ne possède aucune propriété cristal liquide, tandis que son analogue avec six groupes hydroxyles, 3,5G1-G0_{TRIS} (**B-9**), s'auto-organise en fonction de la température en cristal lamellaire puis en une mésophase colonnaire à plus haute température. L'induction des mésophases est donc favorisée à partir d'une taille suffisante du bloc hydrophile, en d'autres termes lorsque la balance hydrophile-hydrophobe idéale est atteinte.

Le nombre de groupes hydroxyles influe aussi sur la symétrie des phases cubiques. Nous avons observé que la symétrie augmente avec l'augmentation de la taille du bloc polaire : les composés G3-G0_{TRIS} (**B-15**, **B-39**) ont la symétrie $Pm\bar{3}n$, donc moins élevée que celle des composés Gn-G1_{TRIS} (**B-17**, **B-21**, **B-25**, **B-41**), qui possèdent la symétrie $Im\bar{3}m$.

Position des chaînes aliphatiques

La position des chaînes terminales est un des paramètres qui modifie beaucoup les propriétés mésomorphes. Le meilleur exemple de cette influence concerne deux produits G1-G0_{TRIS} : **B-7** de la famille 3,5 et **B-43** de la famille 3,4. Le premier est seulement cristallin, tandis que le second possède une mésophase colonnaire. Dans ce cas, la position 3,5 est défavorable à la formation de mésophase, car les chaînes peuvent s'écarter aléatoirement. Par contre les chaînes substituées en position 3,4, très proches l'une de l'autre, peuvent ainsi interagir plus facilement avec celles des molécules voisines et participer de ce fait à la formation de mésophases. Notons que ce comportement semble être un comportement général dans les différentes architectures de composés cristaux liquides.

III.I.3 PROPRIETES MESOMORPHES DES DENDRIMERES SEMIFLUORES

La famille des dendrimères semifluorés ne possède pas la même richesse de propriétés mésomorphes que le groupe des dendrimères amphiphiles. Néanmoins, grâce à la bonne stabilité thermique des produits, plusieurs cycles de chauffage/refroidissement ont pu être effectués sans décomposition. Cependant, malgré les propriétés prometteuses apportées par ces chaînes perfluorées, l'induction de mésophases a été limitée.

III.I.3.1 MICROSCOPIE ENTRE POLARISEURS CROISES (POM)

L'observation en microscopie optique de ces dendrimères semifluorés nous a permis de différencier deux types d'organisation mésomorphe. Grâce aux textures obtenues et à leurs défauts caractéristiques, les mésophases suivantes ont pu être identifiées :

- a) *des phases lamellaires*, comme pour le composé **C-20** qui montre une structure myélinique ;

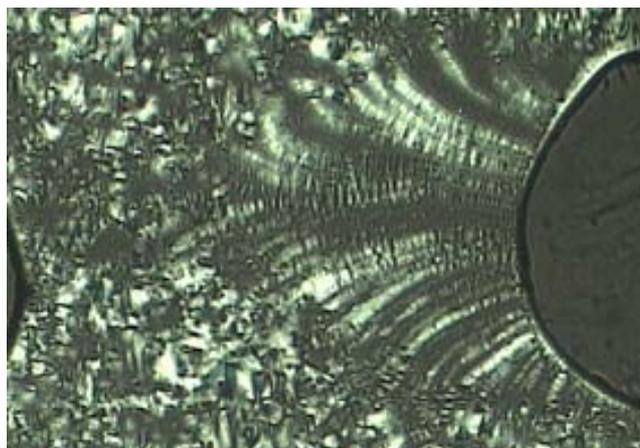


Figure III-43 : Texture de la phase smectique du composé **C-20** (3,4,5G1-G1_F) à 47°C.

- b) *des phases colonnaires*, dont les textures montrent des défauts cylindriques ("moustaches", Figure III-44), de larges domaines développables (Figure III-45) ou des mosaïques à domaines inégaux en taille et en forme (Figure III-46) :



Figure III-44 : Texture à défauts cylindriques de la phase colonnaire du composé **C-13** ($3,4G3-G0_F$) à $72^\circ C$.

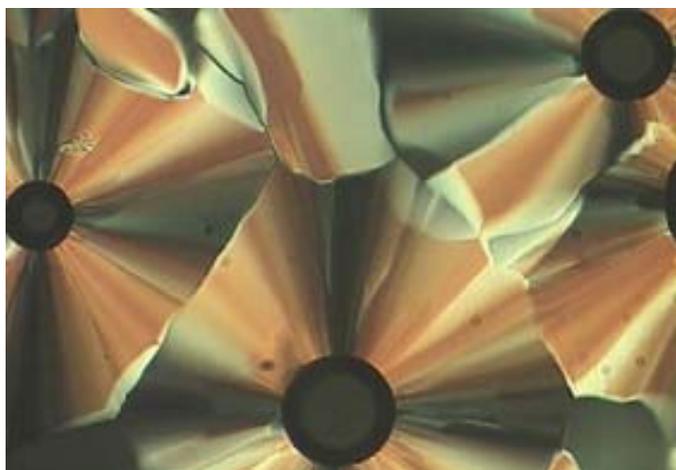


Figure III-45 : Texture à domaines développables de la phase colonnaire du composé **C-16** ($3,4G3-G1_F$) à $86^\circ C$.

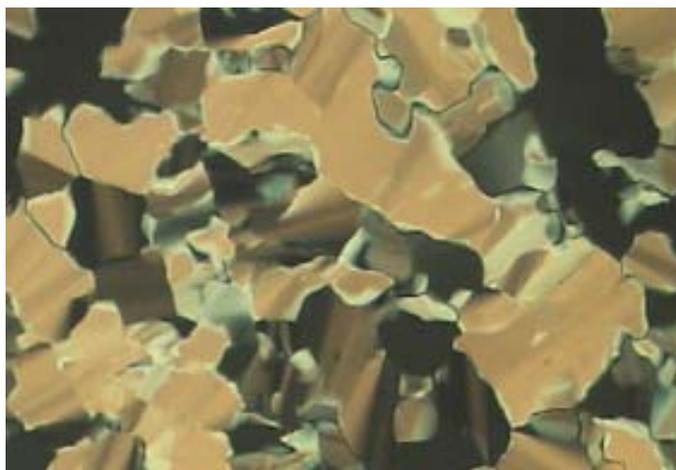


Figure III-46 : Texture à mosaïques de la phase colonnaire du composé **C-21** ($3,4,5G2-G1_F$) à $55^\circ C$.

III.I.3.2 ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)

L'analyse calorimétrique a confirmé les observations au microscope et notamment précisé les températures de transitions. Ci-dessous nous présentons les tableaux répertoriant l'étude de DSC, et celle de diffraction des rayons X, discutée par la suite.

Dendrimères 3,5Gn-G0_F et 3,5Gn-G1_F

Les résultats des investigations pour la famille 3,5 sont rassemblés dans le *Tableau III-12*. La plupart des dérivés ne recristallisent pas au refroidissement mais se transforment en verre amorphe. Aucun membre de cette famille ne présente de propriétés thermotropes, malgré leur très bonne tenue thermique.

| Produit | Températures [°C] et Enthalpies [kJ/mol] de transitions des phases | Température de décomposition [°C] |
|--------------------------------------|--|-----------------------------------|
| 3,5G1-G0 _F C-5 | Cr 61 (58,2) I | 241 |
| 3,5G2-G0 _F C-6 | Cr 39 (118,1) I | 278 |
| 3,5G3-G0 _F C-7 | Cr ₁ -10 (1,7) Cr ₂ 38 (11,2) I | 251 |
| 3,5G1-G1 _F C-8 | Cr 66 (72,2) I | 275 |
| 3,5G2-G1 _F C-9 | Cr 49 (40,7) I | 270 |
| 3,5G3-G1 _F C-10 | Cr 32 (4,25) I | 250 |

Tableau III-12 : Résultats d'analyse DSC obtenus pour les dendrimères 3,5Gn-G0_F et 3,5Gn-G1_F.

Dendrimères 3,4Gn-G0_F et 3,4Gn-G1_F

Les mesures de DSC pour la famille 3,4 ont mis en évidence que trois produits sur six possèdent des propriétés mésomorphes. Nous avons distingué une phase monotrope pour le produit **C-14** et des mésophases énantiotropes (**C-13** et **C-16**) reconnues au microscope comme étant colonnaires (*Figure III-44, Figure III-45*).

| Produit | Températures [°C] et Enthalpies [kJ/mol] de transitions des phases | Température de décomposition [°C] |
|--------------------------------------|---|-----------------------------------|
| 3,4G1-G0 _F C-11 | Cr 57 (86,0) I | 248 |
| 3,4G2-G0 _F C-12 | Cr 44 (72,1) I | 252 |
| 3,4G3-G0 _F C-13 | Cr ₁ 21 Cr ₂ 60 (54,9) Col _r 80 (4,8) I I 45 (-4,3) Col _h 30 (-5,4) Col _r 9 (4,1) G | 272 |
| 3,4G1-G1 _F C-14 | Cr 108 (62,4) I I 91 (-6,2) Sm 68 (-57,2) Cr | 254 |
| 3,4G2-G1 _F C-15 | Cr ₁ - 1 Cr ₂ 88 (56,8) I | 271 |
| 3,4G3-G1 _F C-16 | Cr ₁ 8 Cr ₂ 66 (12,7) Col _{h1} 85 (1,5) Col _{h2} 92 (11,6) I I 89 (-18,2) Col _{h2} 83 (-1,4) Col _{h1} -1 G | 276 |

Tableau III-13 : Résultats d'analyse DSC obtenus pour les dendrimères 3,4Gn-G0_F et 3,4Gn-G1_F.

Ci-dessous nous présentons le diagramme DSC obtenu pour le dendrimère **C-16**. Il faut bien souligner que ce composé, qui est à l'état vitreux à température ambiante, après isotropisation conserve sa mésophase au refroidissement (Figure III-47).

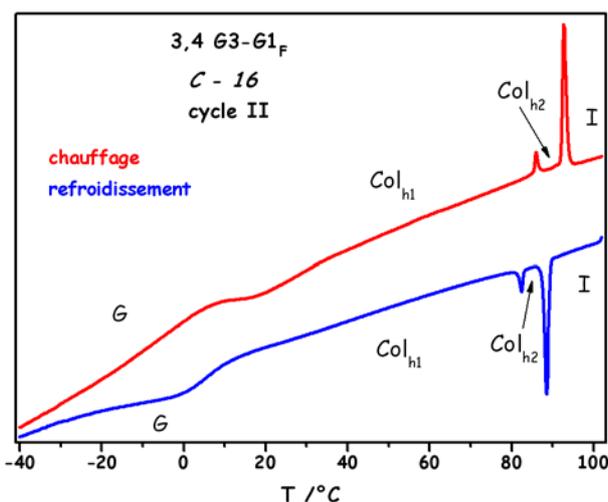


Figure III-47 : Deuxième cycle chauffage/refroidissement pour le produit **C-16**.

Dendrimères 3,4,5Gn-G0_F et 3,4,5Gn-G1_F.

La famille 3,4,5 ne possède pas de propriétés mésomorphes dans la série 3,4,5Gn-G0_F alors que dans la série 3,4,5Gn-G1_F nous avons identifié des phases lamellaires et colonnaire pour les composés **C-20** (Figure III-43) et **C-21** (Figure III-46) respectivement (Tableau III-14).

| Produit | Températures [°C] et Enthalpies [kJ/mol] de transitions des phases | Température de décomposition [°C] |
|--|---|-----------------------------------|
| 3,4,5G1-G0 _F C-17 | Cr ₁ 34 (77,1) Cr ₂ 40 (10,5) I | 260 |
| 3,4,5G2-G0 _F C-18 | Cr 40 (110,6) I | 259 |
| 3,4,5G3-G0 _F C-19 | Cr ₁ -1 Cr ₂ 49 (39,65) I | 268 |
| 3,4,5G1-G1 _F C-20 | Cr 41 (67,2) Sm 49 (2,35) I I 48 (-2,0) Sm 33 (-65,0) Cr | 263 |
| 3,4,5G2-G1 _F C-21 | Cr 49 (62,3) Col _h 68 (9,8) I I 64 (-8,55) Col _h 6 (-16,4) G | 265 |
| 3,4,5G3-G1 _F C-22 | Cr 33 (61,1) X 55 (2,4) I | 266 |

Tableau III-14 : Résultats d'analyse DSC obtenus pour les dendrimères 3,4,5G_n-G0_F et 3,4,5G_n-G1_F, X – phase non-caractérisée.

Le diagramme de la *Figure III-48* représente la courbe du deuxième cycle de la DSC pour le dendrimère **C-20**.

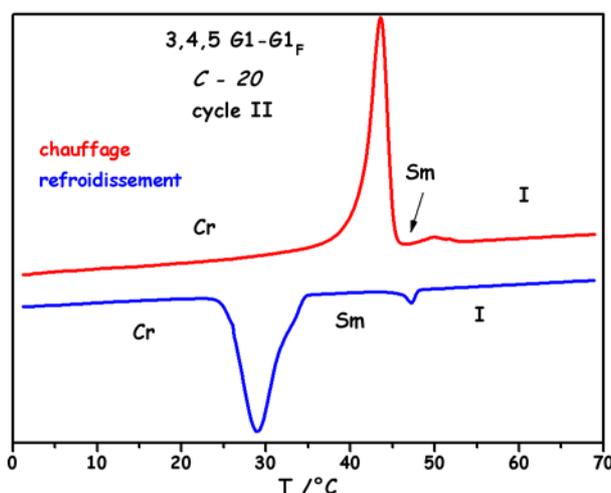


Figure III-48 : Deuxième cycle chauffage/refroidissement pour le produit **C-20**.

III.I.3.3 DIFFRACTION DES RAYONS X

Nous voyons donc que le groupe de dendrimères semifluorés est beaucoup moins riche en propriétés mésomorphes que le groupe de dendrimères amphiphiles. Aucun produit ayant les chaînes aliphatiques en position 3,5 ne présente de phase mésomorphe et seulement la moitié des autres systèmes étudiés est mésomorphe.

Dendrimères 3,4Gn-G0_F et 3,4Gn-G1_F

Dans la famille 3,4, trois composés sont mésomorphes. Dans la série à une chaîne perfluorée, le dendrimère **C-13** présente un polymorphisme colonnaire. Les mesures RX ont permis d'identifier deux mésophases distinctes :

1. une phase colonnaire rectangulaire énantiotrope (Figure III-49A) ;
2. une phase colonnaire hexagonale monotrope (Figure III-49B), qui apparaît à 45°C en refroidissant le produit à partir de la phase isotrope et se transforme en phase rectangulaire à 30°C.

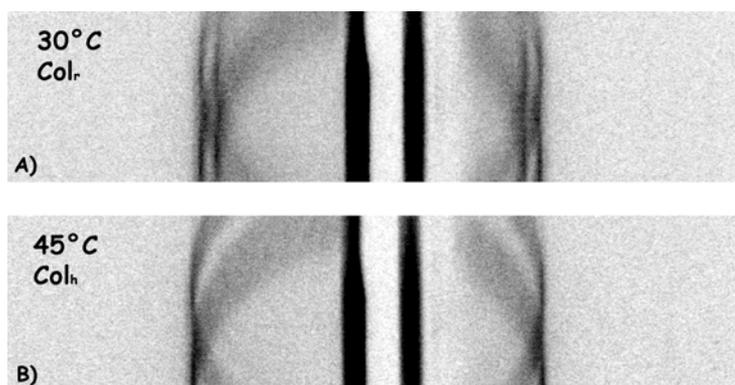


Figure III-49 : Image plate aux les petits angles (SAXS) du dendrimère **C-13** à 30°C (A) et à 45°C (B).

Le réseau hexagonal est facile à déduire d'après les réflexions fines obtenues dans les rapports 1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$ et qui conduisent à leur l'indexation (10), (11), (20). Concernant la phase rectangulaire les cinq réflexions fines ont été indexées en (11) et (20) pour les raies fondamentales et en (31), (22) et (40) pour les ordres supérieurs. La Figure III-50 et Tableau III-15 résument ces résultats.

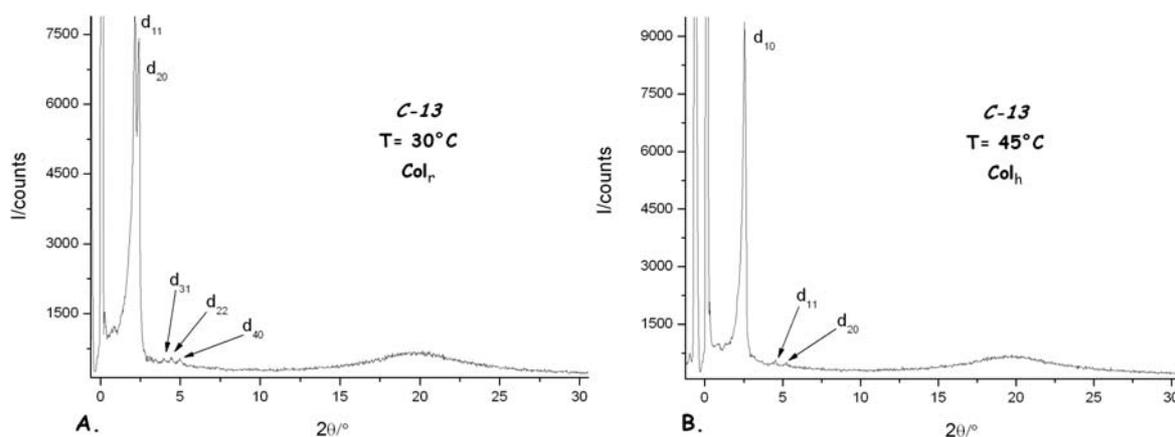


Figure III-50 : Diagrammes de diffraction au refroidissement du dendrimère **C-13** dans la phase énantiotrope colonnaire rectangulaire Col_r (A) et monotrope colonnaire hexagonale Col_h (B).

Dans la série 3,4Gn-G1_F, nous avons observé par microscopie, pour le composé **C-14**, une phase de type smectique très difficile à identifier par rayons X, car elle est monotrope et donc elle possède une faible stabilité thermodynamique. En fait, les clichés RX montrent la coexistence de la phase lamellaire et de la phase cristalline qui commence se former. Nous n'avons pas réussi alors à déterminer l'organisation moléculaire pour ce produit.

Le composé **C-16** possède deux phases colonnaires, mais au contraire du produit **C-13**, les deux phases observées ont la même symétrie bidimensionnelle hexagonale (*Figure III-51*, *Tableau III-15*). La phase Col_{h1} est décrite par cinq réflexions dans le rapport 1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{7}$, $\sqrt{9}$, $\sqrt{12}$ et la phase Col_{h2} par trois réflexions dans le rapport 1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$. Ces deux relations correspondent bien à une phase hexagonale et l'indexation de ces réflexions est indiquée dans la *Figure III-51* et le *Tableau III-15*.

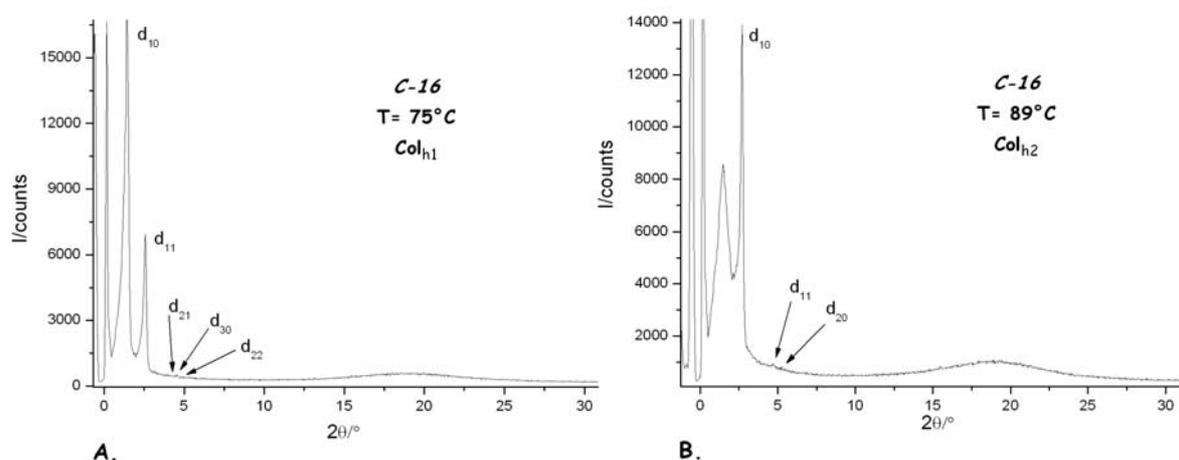


Figure III-51 : Diagrammes de diffraction du dendrimer C-16 dans les phases colonnaires hexagonales et Col_{h1} à 75°C (A) et Col_{h2} à 89°C (B).

Par contre la transition entre les deux phases hexagonales s'accompagne non seulement de la disparition de la réflexion fondamentale de la Col_{h1} (*Figure III-52*, *Figure III-53*), mais également par l'apparition d'un halo diffus à la position de cette réflexion. Nous allons reparler de ce phénomène dans la partie de discussion.

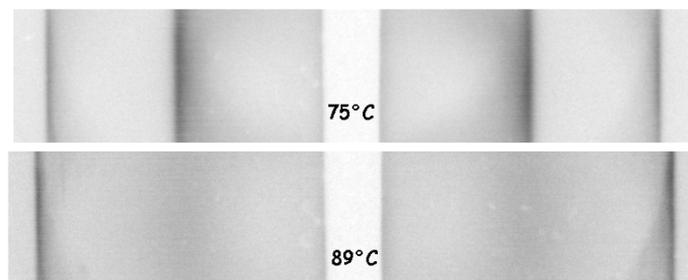


Figure III-52 : Image plate aux petits angles (SAXS) du dendrimer C-16 à 75°C (les réflexions $d_{10}=56,30$ et $d_{11}=32,50$ Å) et à 89°C (une réflexion $d_{10}=32,75$ Å).

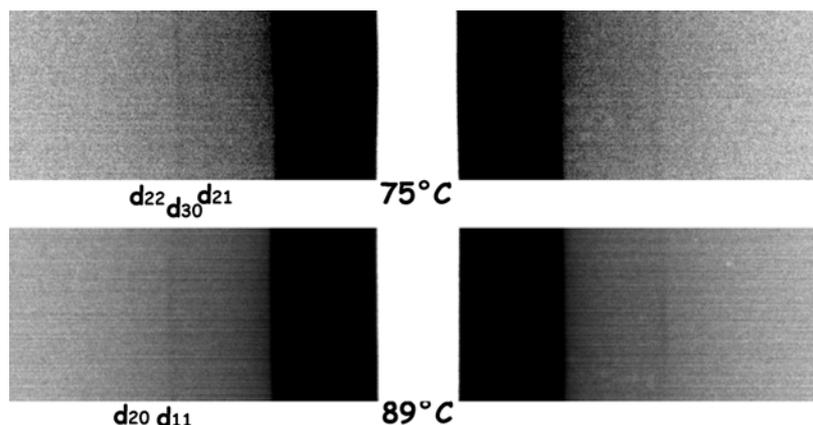


Figure III-53 : Image plate aux petits angles du dendrimère **C-16** à 75°C et 89°C.

| Produit | $d_{mes.}$ | I | hkl | $d_{calc.}$ | Paramètres de la mésophase |
|--------------------------------------|---------------------------|----|-------|-------------|---|
| 3,4G3-G0 _F C-13 | 39,95 | VS | 11 | 39,95 | <i>Col_r</i> $T = 30^{\circ}C$ $a = 72,2 \text{ \AA}$ et $b = 48,0 \text{ \AA}$ $S = 1734 \text{ \AA}^2$ |
| | 36,1 | VS | 20 | 36,1 | |
| | 21,7 | M | 31 | 21,5 | |
| | 20,0 | M | 22 | 20,0 | |
| | 17,9 | M | 40 | 18,05 | |
| | 4,6 | br | | | |
| | 33,75 | VS | 10 | 33,6 | <i>Col_b</i> $T = 45^{\circ}C$ $a = 38,8 \text{ \AA}$ $S = 1304 \text{ \AA}^2$ |
| | 19,35 | M | 11 | 19,4 | |
| | 16,85 | M | 20 | 16,8 | |
| | 4,6 | br | | | |
| 3,4G1-G1 _F C-14 | Phase smectique monotrope | | | | |
| 3,4G2-G1 _F C-15 | Pas de mésomorphisme | | | | |
| 3,4G3-G1 _F C-16 | 56,4 | VS | 10 | 56,3 | <i>Col_{b1}</i> $T = 75^{\circ}C$ $a = 65,05 \text{ \AA}$ $S = 3664,52 \text{ \AA}^2$ |
| | 32,5 | VS | 11 | 32,5 | |
| | 21,3 | M | 21 | 21,3 | |
| | 18,8 | M | 30 | 18,8 | |
| | 16,25 | W | 22 | 16,25 | |
| | 4,6 | br | | | |
| | 32,65 | VS | 10 | 32,75 | <i>Col_{b2}</i> $T = 89^{\circ}C$ $a = 37,8 \text{ \AA}$ $S = 1239 \text{ \AA}^2$ |
| | 18,95 | M | 11 | 18,9 | |
| | 16,35 | W | 20 | 16,4 | |
| | 4,6 | br | | | |

Tableau III-15 : Résultats de diffraction des rayons X pour les dendrimères 3,4Gn-G0_F et 3,4Gn-G1_F.

Dendrimères 3,4,5Gn-G0_F et 3,4,5Gn-G1_F

Dans la dernière famille de dendrimères semifluorés on n’observe des propriétés mésomorphes que dans la série 3,4,5Gn-G1_F. Le composé de première génération lipophile **C-20** présente une mésophase lamellaire (Figure III-54). Nous avons trouvé quatre réflexions fines dans la région des petits angles de Bragg dans le rapport 1 :2 :3 :4 confirmant une organisation en couches. Nous avons identifié aussi une réflexion à 4,2 Å, en plus de la bande diffuse à 4,6 Å, qui met en évidence une corrélation à courte distance entre les molécules. Le Tableau III-16 répertorie tous les paramètres caractérisant cette phase smectique.

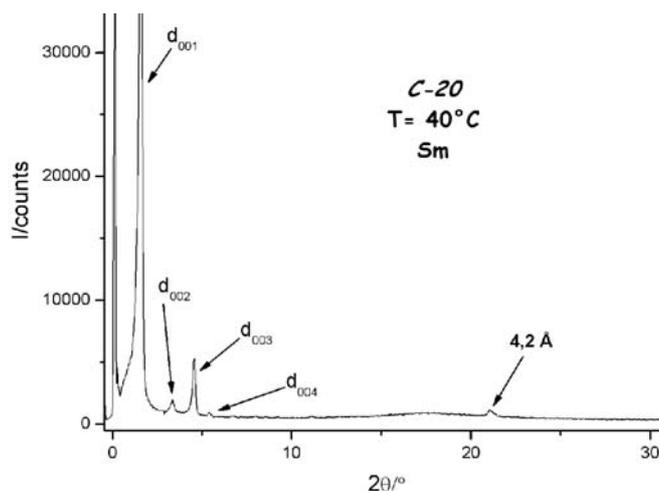


Figure III-54 : Diagramme de diffraction de la phase smectique du dendrimère **C-20**.

Le produit **C-21** s’organise en phase colonnaire. Nous avons mesuré quatre réflexions fines dans le rapport 1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{7}$, $\sqrt{9}$ correspondant donc à un réseau hexagonal du type $p6mm$ (Figure III-55, Tableau III-16).

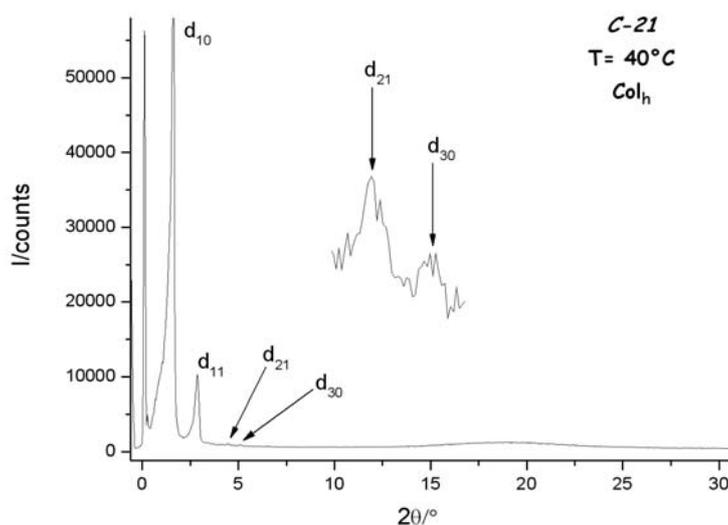


Figure III-55 : Diagramme de diffraction de la phase colonnaire Col_h ($p6mm$) du dendrimère **C-21**.

| Produit | $d_{mes.}$ | I | hkl | $d_{calc.}$ | Paramètres de la mésophase |
|--|--|------------------------------|--------------------------|---------------------------------|---|
| 3,4,5G1-G0 _F C-17 | Pas de mésomorphisme | | | | |
| 3,4,5G2-G0 _F C-18 | | | | | |
| 3,4,5G3-G0 _F C-19 | | | | | |
| 3,4,5G1-G1 _F C-20 | 57,55 28,6 19,1 14,35 4,6 4,2 | VS M S W br W | 001 002 003 004 | 57,3 28,65 19,1 14,3 | S_m $T = 40^\circ\text{C}$ $d = 57,3 \text{ \AA}$ $V_{mol} = 2547 \text{ \AA}^3$ $A_M = 44,5 \text{ \AA}^2$ |
| 3,4,5G2-G1 _F C-21 | 52,95 30,25 19,9 17,75 4,6 | VS S W W br | 10 11 21 30 | 52,75 30,45 19,95 17,6 | Col_b $T = 40^\circ\text{C}$ $a = 60,9 \text{ \AA}$ $S = 3211 \text{ \AA}^2$ |

 Tableau III-16 : Résultats de diffraction des rayons X pour les dendrimères 3,4,5G_n-G1_F.

III.I.3.4 DISCUSSION DES RESULTATS – MODELES D'ORGANISATION EN MESOPHASES

Comme dans le cas des produits amphiphiles nous avons commencé par déterminer le volume moléculaire V_{mol} . Mais, par rapport à l'Équation III-2, nous avons du introduire le volume des chaînes perfluorées qui ont une variation volumique différente des chaînes aliphatiques (mesures de dilatométrie effectuées au laboratoire¹¹⁷). Moyennant l'hypothèse fréquemment vérifiée de l'additivité des volumes moléculaires partiels, le volume moléculaire total d'un produit semifluoré V_{mol}^T à une température T est donné par l'Équation III-20 :

$$V_{mol}^T = V_{CF}^T + V_{esp}^T + V_{Ar}^T + V_{CH}^T$$

Équation III-20

où V_{mol}^T est le volume moléculaire, V_{CF}^T - le volume des chaînes fluorées, V_{esp}^T - le volume de l'espaceur, V_{Ar}^T - le volume des parties aromatiques, et V_{CH}^T - le volume des chaînes aliphatiques terminales à la température T . La variation linéaire (ou quasi-linéaire) des volumes des groupes CF_2 et CF_3 est représentée par les relations ci-dessous.

¹¹⁷ Heinrich B., résultats non publiés.

$$V_{CF_3} = 68,903 + 0,41998 \times T - 0,0004258 \times T^2$$

Équation III-21

et

$$V_{CF_2} = 40,815 + 0,03318 \times T$$

Équation III-22

Dendrimère C-13 : les phases colonnaires hexagonale et rectangulaire

L'analyse des diffractogrammes du composé **C-13** (3,4G3-G_F) a montré un polymorphisme intéressant avec une transition entre une mésophase hexagonale monotrope et une phase rectangulaire énantiotrope.

Phase colonnaire hexagonale

Le cliché de diffraction du composé **C-13** obtenu au refroidissement montre la présence d'une phase hexagonale monotrope (*Figure III-49B*, *Figure III-50B*) caractérisée aux petits angles par une réflexion fondamentale très intense suivie de deux ordres supérieurs beaucoup plus faibles. L'aspect général de ce cliché nous permet de penser que cette phase Col_h rassemble les mêmes caractéristiques que les phases Col_h des amphiphiles discutées précédemment, et donc qu'à priori les colonnes résultent de l'auto-assemblage de monodendrons. Du fait des différentes parties chimiques constituant ces molécules, il est vraisemblable que cet arrangement se produise en respectant les critères amphipatiques, c'est-à-dire en créant des zones non miscibles entre-elles. Dans ce cas, le modèle le plus probable est un modèle de phases oignons, avec au centre de ces colonnes une sous-colonne constituée des parties fluorées, entourées d'une ceinture formée des parties aromatiques, chaque colonne étant séparée du continuum aliphatique. Le volume moléculaire V_{mol} déduit de la méthode des volumes partiels (*Équation III-20*) est estimé à 4100 Å³. Sur une épaisseur b de 6,3 Å (*Équation III-9*, *Équation III-10*), nous trouvons deux molécules. Il faut donc deux de ces dendrimères en approche faciale pour former un disque de même circonférence que celle de la colonne. Les segments rigides fluorés sont légèrement inclinés par rapport à l'axe colonnaire, ainsi que les parties dendritiques qui doivent s'étirer pour augmenter l'interface et permettre aux seize chaînes périphériques d'irradier autour du cœur rigide de la colonne. Connaissant les volumes partiels de chacune des parties et donc les fractions volumiques, nous pouvons en déduire :

- la section rigide des colonnes égale à 400 Å² (*Équation III-23*),

$$S_{Col} = \frac{S(V_{Ar} + V_{CF_2})}{V_{mol}}$$

Équation III-23

- l'interface égale à $446,5 \text{ \AA}^2$ (Équation III-24),

$$\Sigma = 2h\sqrt{\pi S_{Col}}$$

Équation III-24

- ce qui donne une section accessible égale à $27,9 \text{ \AA}^2$ pour une chaîne aliphatique (Équation III-25) – tout à fait en accord pour une chaîne à l'état fondu.

$$\sigma = \frac{\Sigma}{16}$$

Équation III-25

Le passage de la phase Col_h vers la phase Col_r se fait par une déformation du cylindre en en colonne à section elliptique. En général cette transition se fait sans modification profonde de la structure interne des colonnes, et il est vraisemblable que dans ce cas-ci les colonnes formant la phase Col_r résulte de l'auto-assemblage de deux dendrimères face-à-face, avec un étirement dans une direction préférentielle, accompagné d'un léger éloignement des dendrons et de leur étalement (ainsi que d'une diminution de h).

Phase colonnaire rectangulaire

Lorsque les colonnes ne sont plus cylindriques, mais possèdent une section elliptique, la symétrie hexagonale est perdue au profit de la symétrie rectangulaire. Du fait de la forme non-cylindrique des colonnes, il existe au moins deux façons pour ces dernières de s'organiser dans une maille bidimensionnelle. Dans un premier cas, le grand axe de la section elliptique de chaque colonne est orientée dans la même direction – nous avons donc la symétrie $c2mm$. Ou bien, l'orientation de cet axe est alternée et nous observons une phase de symétrie $p2gg$ (Figure III-56).

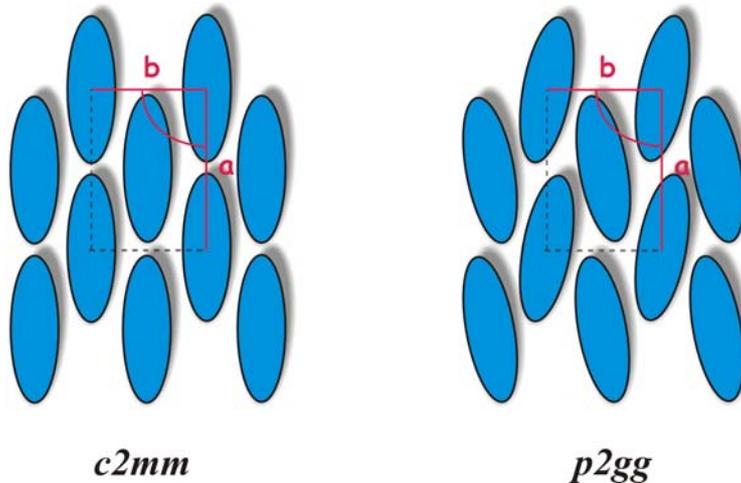


Figure III-56 : Représentation schématique de deux arrangements possibles des colonnes dans un réseau rectangulaire.

Du point de vue de la diffraction des rayons X, cette phase est reconnaissable au doublet de réflexions fondamentales aux petits angles, correspondant aux réflexions (11) et (20) (Figure III-57).

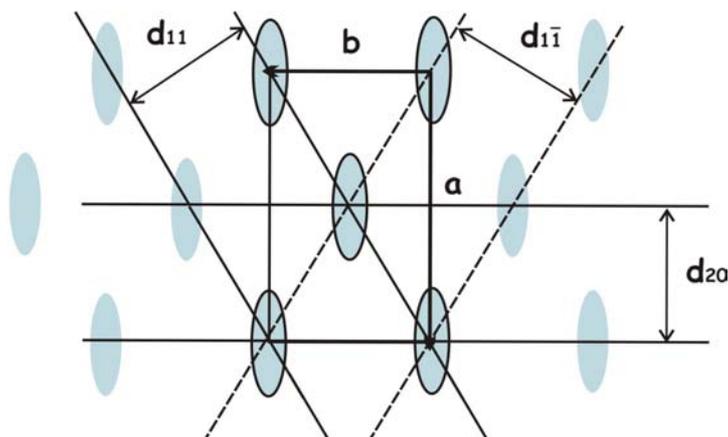


Figure III-57 : Schéma du réseau rectangulaire.

Ces deux distances d_{11} et d_{20} permettent de calculer les paramètres de la maille rectangulaire :

$$a = 2 \times d_{20} \text{ et } b = \sqrt{2 \left/ \frac{1}{d_{11}^2} + \frac{1}{d_{1\bar{1}}^2} - \frac{1}{2d_{20}^2} \right.}$$

Équation III-26

En ayant ces paramètres nous trouvons facilement la surface de la maille rectangulaire S par l'équation :

$$S_{maille} = a \times b$$

Équation III-27

Par contre, pour définir la section d'une colonne, il faut diviser la surface de la maille par 2 puis qu'il y a deux colonnes dans une maille.

$$S = \frac{a \times b}{2}$$

Équation III-28

Considérant donc deux molécules par plateau de colonne comme dans la phase Col_h, nous en déduisons une périodicité diminuée de 4,7 Å à partir de l'Équation III-29 (N = 2) :

$$h = \frac{N \times V_{mol}}{S}$$

Équation III-29

Les clichés de diffraction RX ont montré une série de réflexions fines, qui ont pu être indexées selon les réflexions (11), (20), (31), (22) et (40) d'un réseau rectangulaire. Cela correspond donc à une maille rectangulaire de paramètres $a = 72,2$ Å et $b = 48,0$ Å (Équation III-26). La symétrie du réseau la plus probable devrait être la symétrie $c2mm$ (Figure III-56). Cependant, la relation $a < b\sqrt{3}$ ($72,2 < 83,1$) n'a encore jamais été observée dans les phases mésomorphes Col_r - $c2mm$, alors que ce rapport est fréquent dans le cas des Col_r - $p2gg$. Nous savons que pour cette deuxième possibilité nous devrions observer la réflexion (21), mais l'absence de celle-ci n'est pas nécessairement rédhibitoire.

Pour avoir plus d'informations sur l'organisation des colonnes dans ce réseau nous avons essayé de reconstruire l'arrangement dans une colonne. D'après les mesures de RX nous savons que chaque tranche de colonne épaisse de 4,7 Å est constituée de 2 molécules. Dans cette approche, nous faisons l'hypothèse que chaque colonne est constituée par un cœur fluoré enrobé par la partie aromatique et encapsulé par des chaînes aliphatiques fondues comme dans le cas de la Col_h. Nous avons calculé le volume moléculaire $V_{mol} = 4066,5$ Å³ de ce dendrimère par la méthode d'additivité des volumes partiels (Équation III-20). La fraction volumique correspondant au cœur rigide est de $f = (V_{Ar} + V_{CF} + V_{esp}) / V_{mol} = 30,3\%$.

A partir de l'Équation III-23 adapté au cas rectangulaire, nous pouvons calculer la section du coeur rigide d'une colonne de la phase Col_r. En faisant l'approximation circulaire (les valeurs des petit et grand axes de l'ellipse ne sont pas connus), nous pouvons calculer l'interface, $\Sigma = 382$ Å², entre le cœur rigide de la colonne et les chaînes comme dans le cas précédent de la Col_h (Équation III-24).

Sachant que seize chaînes irradient du cœur central, nous calculons ainsi une section σ égale $23,9 \text{ \AA}^2$ pour chacune d'entre elles. Cette diminution de σ est bien en accord avec la réduction de la température et correspond bien à une déformation de la section circulaire de cylindre en section elliptique.

Cependant, cette approche ne permet pas de décrire la position des colonnes par rapport aux axes a et b (par exemple définir l'orientation du grand axe de la section elliptique par rapport aux directions a et b). Nous proposons donc deux solutions sachant que la direction du grand axe de l'ellipse n'est pas dirigée selon l'axe a à cause du rapport $a < b\sqrt{3}$: soit les colonnes s'organisent en réseau oblique pseudo-rectangulaire de symétrie $p2$ (toutes les colonnes sont orientées dans la même direction en accord avec le cliché de rayons X où la réflexion (21) est interdite et non observée) (Figure III-58A), soit elles s'arrangent en un réseau rectangulaire de symétrie $p2gg$ (Figure III-58B).

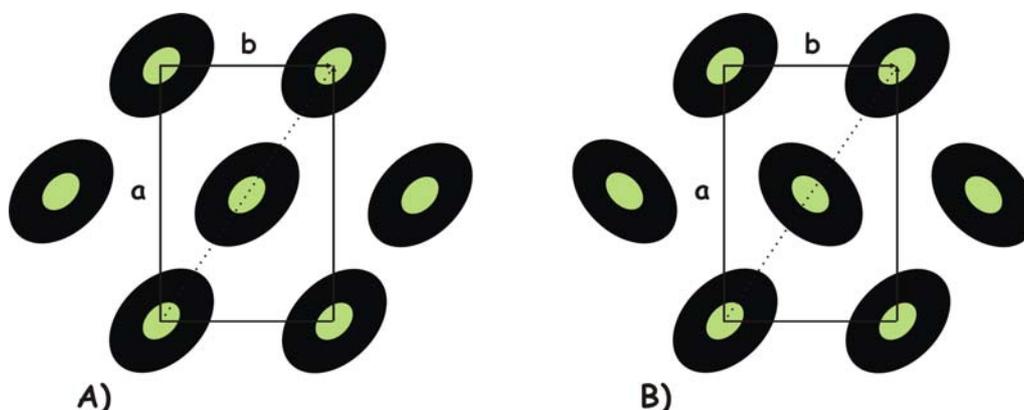


Figure III-58 : Deux possibilités de l'organisation colonnaire rectangulaire où $a < b\sqrt{3}$ (vert – la partie perfluorée, noire – la partie aromatique).

Dendrimères C-14 et C-20 : phases smectiques

Dans ce groupe de dendrimères semifluorés, deux produits s'auto-organisent en phases smectiques : 3,4G1-G1_F (**C-14**) et 3,4,5G1-G1_F (**C-20**). Cependant, comme le premier composé présente une phase smectique monotrope, donc thermodynamiquement instable, nous n'allons décrire que le cas du composé **C-20**.

Les mesures RX du dendrimère **C-20** conduisent à une périodicité de la couche égale à $57,3 \text{ \AA}$. Nous avons calculé l'aire moléculaire A_M (Équation III-4) et obtenu une valeur de $44,5 \text{ \AA}^2$. Celle-ci n'est pas compatible avec la structure de la molécule – une partie rigide contenant deux chaînes perfluorées d'un côté et trois chaînes aliphatiques de l'autre. Nous avons donc considéré un modèle en bicouche et une nouvelle aire moléculaire double égale à 89 \AA^2 (correspondante à deux molécules) ; cette nouvelle valeur est compatible avec la section occupée par trois chaînes

alkyles fondues, environ 30 \AA^2 par chaîne. Cependant elle est supérieure à la section attendue pour deux chaînes perfluorées et implique donc une inclinaison de ces dernières. Une simple modélisation de cette lamelle a montré que la périodicité d mesurée sur le cliché de diffraction ne correspond pas non plus avec la longueur de deux molécules, mises tête-bêche, estimée à environ 67 \AA , supérieure de 10 \AA à la périodicité lamellaire mesurée. Cet écart suggère deux éventualités de l'arrangement : soit il y a interdigitation entre les molécules au niveau des chaînes perfluorées, soit ce bloc rigide lipophile est incliné par rapport à la normale aux couches. Dans un premier temps, nous avons calculé l'angle d'inclinaison des chaînes lipophobes connaissant la section moyenne $\sigma_{CF_2}^T$ d'une chaîne perfluorée à 40°C (la température d'enregistrement du cliché de RX) :

$$\sigma_{CF_2}^T = \frac{V_{CF_2}^T}{1,32} = 30,920 + 0,02514 \times T$$

Équation III-30

où $1,32 \text{ \AA}$ est la distance moyenne entre deux atomes carbone de la chaîne fluorée. Nous avons obtenu une section de 32 \AA^2 et un angle d'inclinaison de la chaîne, ψ , dans la couche déterminé par la relation :

$$\cos \psi = \frac{2\sigma}{A_M},$$

Équation III-31

où 2σ représente la surface de la section de deux chaînes perfluorée et A_M l'aire moléculaire correspondante. L'angle d'inclinaison ainsi calculé est $\psi \approx 44^\circ$. L'inclinaison des segments fluorés n'implique cependant pas que la phase soit du type smectique C, ce qui serait en désaccord avec la texture myélinique observée au POM. De plus, nous avons observé ces échantillons entre lamelles traitée à l'octyltrichlorosilane OTS (qui permet un alignement des couches parallèlement aux surfaces). Dans le domaine de température correspondant à l'apparition de la phase smectique, nous avons observé entre polariseurs croisés, une image noire, représentant un alignement homéotrope des molécules, typique d'une phase smectique A, quand le directeur des molécules s'organise selon la même direction que la normale à la couche. Cette concomitance d'une inclinaison des molécules et de caractéristiques typiques d'une phase smectique A suggère que nous sommes en présence d'une phase smectique de type de De Vries.¹¹⁸ Le directeur est une grandeur vectorielle \vec{n} qui définit la direction moyenne de

¹¹⁸ De Vries A., *Abstracts of the Fifth International Liquid Crystal Conference*, Stockholm, edited by G. Brown, ILC Society, Kent, OH, p. 150 (1974) ; De Vries A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **41**, 27 (1977) ; De Vries A., Ekchai A., Spielberg N., *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **49**, 143 (1977).

l'orientation des molécules. Si on imagine une molécule inclinée tournant autour de la normale à la couche, la direction moyenne sera égale à celle de la normale, pouvant ainsi aboutir à une texture homéotrope. Nous avons examiné cette possibilité d'après une relation trigonométrique qui joint le paramètre de couche d_{001} avec la longueur de la molécule et sa position (Figure III-59).

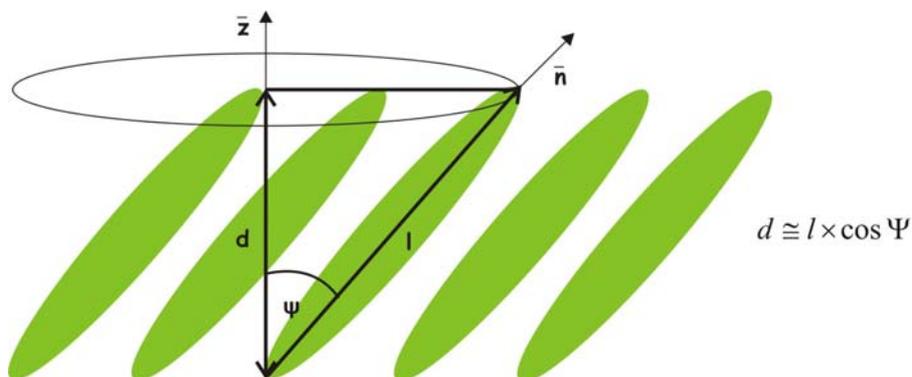


Figure III-59 : Relation entre le directeur d'une molécule et la normale de la lamelle (d – périodicité de la couche d_{001} , l – longueur d'une molécule et ψ - angle d'inclinaison de la molécule par rapport à la normale \vec{z}).

Nous connaissons d et ψ , donc nous pouvons déduire la longueur moyenne du dendrimère, en se rappelant que la lamelle est bicouche. D'après la relation :

$$2l \cong \frac{d_{001}}{\cos \psi}$$

Équation III-32

on calcule une longueur moléculaire d'environ 40 Å. Cette valeur calculée est très proche des résultats d'optimisation par dynamique moléculaire. Celle-ci a été réalisée en considérant une aire moléculaire de 89 Å² et en plaçant quatre molécules dans une maille orthorhombique ($2A_M \times 100 = 19,78 \times 9 \times 100$ Å³) dont le paramètre c est suffisamment grand (100 Å) pour laisser la liberté aux molécules de trouver leur conformation optimale et leur arrangement optimum. Cela conduit au modèle représenté dans la Figure III-60.

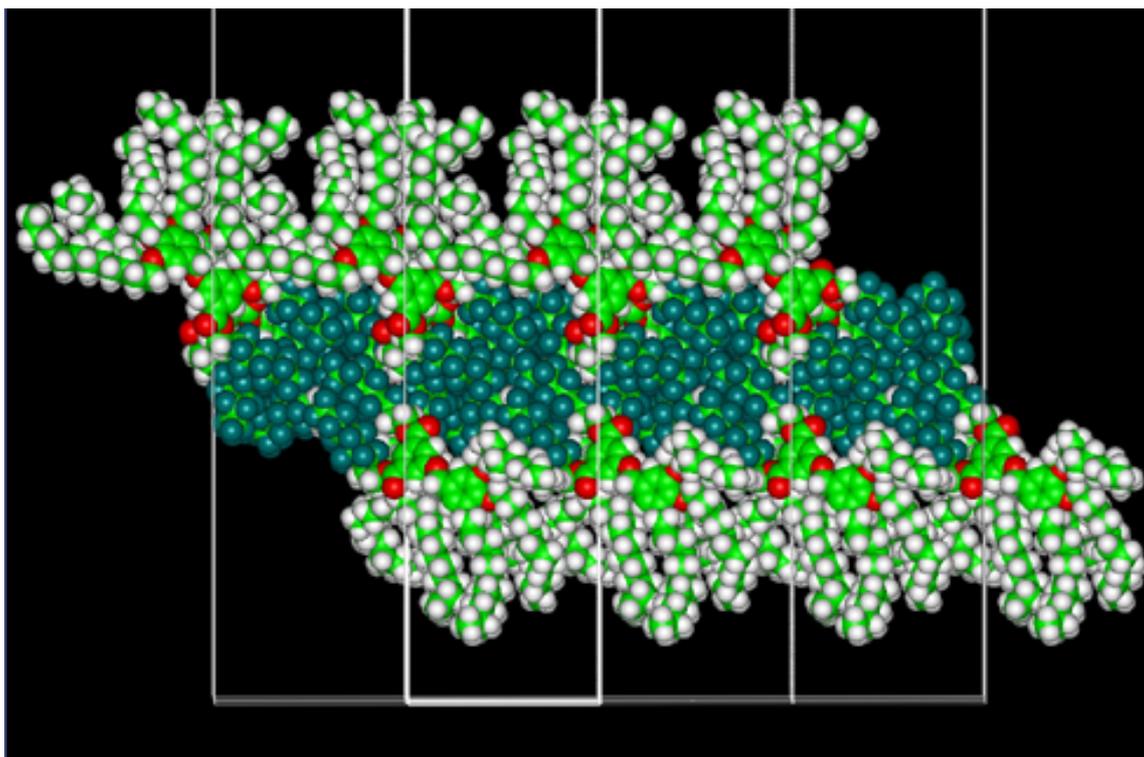


Figure III-60 : Représentation de l'organisation smectique du dendrimère **C-20** (vert foncé – les chaînes perfluorées).

Nous avons analysé aussi le changement de l'inclinaison moyenne dans la couche ainsi modélisée en fonction du temps. Sur la Figure III-61 nous voyons les fluctuations de l'angle d'inclinaison pendant le temps de stabilisation de cet angle moyen d'inclinaison entre 44 et 45°. Cette étude confirme nos mesures de l'angle d'inclinaison égal à 44°.

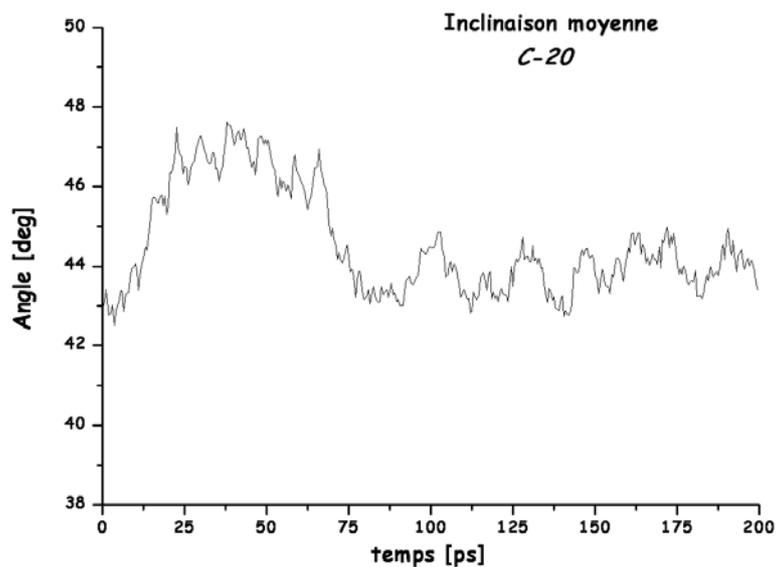


Figure III-61 : Variation de l'angle d'inclinaison des segments fluorés du dendrimère **C-20** dans la bicouche en fonction du temps.

Simultanément nous avons suivi la variation de l'épaisseur de cette bicouche modélisée en fonction du temps et en choisissant deux extrema sur l'axe de la normale de la bicouche. Naturellement, nous avons observé les caractéristiques similaires de la courbe de la simulation, correspondant dans un premier temps à des oscillations, puis à une stabilisation, autour d'une valeur moyenne d'environ 53 Å (Figure III-62). Cette valeur est voisine de la périodicité de la couche mesurée par RX et est égale à 57,3 Å.

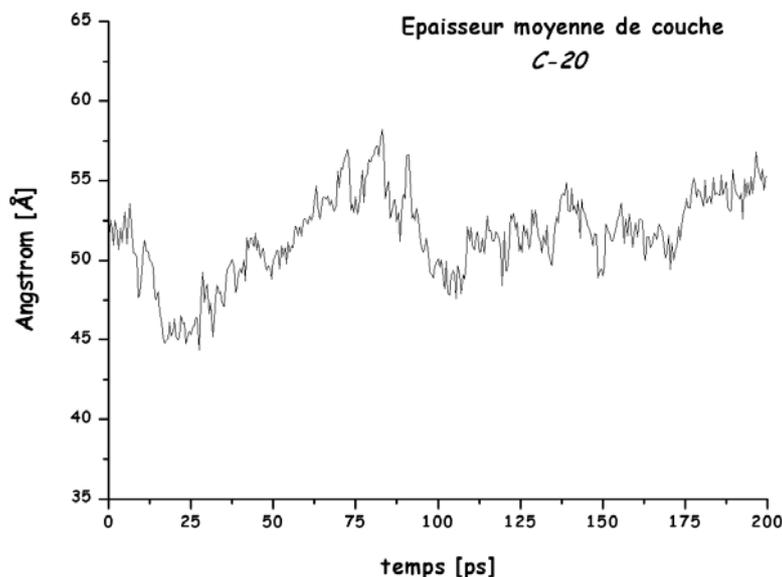


Figure III-62 : Variation de l'épaisseur de la bicouche de la phase smectique du dendrimère **C-20** en fonction du temps.

Ces résultats montrent une très bonne corrélation entre les mesures de diffraction des rayons X et la simulation par la dynamique moléculaire.

Dendrimères C-16 et C-21 : phases colonnaires hexagonales

Le cas du composé 3,4G3-G1_F (**C-16**) est assez intéressant, car au chauffage comme au refroidissement, nous observons une transition du premier ordre entre deux mésophases de même symétrie, fait assez rare pour être discuté en détail. Cette séquence de phase est de plus thermodynamiquement très stable, car elle est reproductible dans les cycles chauffage/refroidissement successifs. La diffraction des rayons X sur poudre nous a permis de reconnaître deux phases colonnaires, toutes deux de symétrie bidimensionnelle hexagonale, une phase Col_{h1} à basse température et une phase Col_{h2} à haute température. Avant d'approfondir l'analyse, signalons quelques résultats particuliers de l'étude par diffraction des rayons X (Figure III-51, Figure III-52, Figure III-63).

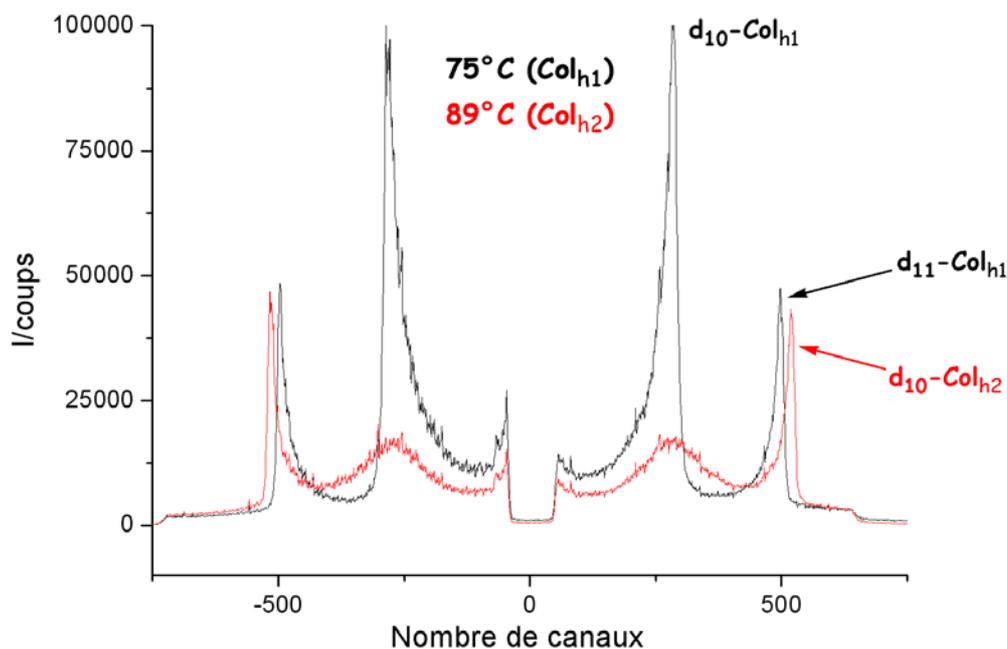


Figure III-63 : Comparaison de l'intensité des réflexions du premier ordre à 75°C et 89°C du dendrimer **C-16**.

- Une relation entre les paramètres structuraux, se traduisant par un triplement de la maille lors du passage $Col_{h1} \rightarrow Col_{h2}$, $S(Col_{h1}) = 3 \cdot S(Col_{h2})$. Ceci résulte de la transformation des réflexions (11) et (30), ainsi que de l'harmonique (22) de Col_{h1} , en les réflexions (10), (11), et (20) de la Col_{h2} , respectivement (Figure III-63).
- A la position de la réflexion fondamentale (10) de la Col_{h1} , apparaît une bande diffuse sur le cliché de la Col_{h2} . Notons que le rapport entre les intensités de la bande diffuse et de la (10) sur le cliché de la phase Col_{h2} est similaire au rapport entre les intensités de la (10) et de la (11) de la phase Col_{h1} .
- Une anomalie au niveau des intensités dans la phase Col_{h1} , notamment l'intensité de la (11) étant anormalement élevée par rapport à la (10), et non pas un ou deux ordres de grandeurs plus petites comme à l'accoutumé (Figure III-51A, Figure III-53).

D'une manière générale, la formation de mésophases résulte en grande majorité de l'effet amphipatique entre deux parties moléculaires et plus précisément entre des parties aromatiques et des chaînes aliphatiques. Dans le cas des phases colonnaires, la micro-ségrégation qui en résulte aboutit usuellement à la formation de cœurs colonnaires aromatiques entourés par un continuum de chaînes aliphatiques. Or, dans le cas présent, nous avons une troisième espèce, les chaînes fluorées, qui montre un effet amphipatique à la fois avec les parties aromatiques et aliphatiques.

On peut donc s'attendre à une micro-ségrégation multiple qui est responsable des anomalies observées, comme vues par ailleurs dans d'autres systèmes multi-blocs.¹¹⁹

Afin de trouver une explication à l'organisation moléculaire dans les deux phases Col_h qui rende compte de ces observations, nous avons dans un premier temps déterminé les densités électroniques, ρ , de chacune des parties constituant la molécule. Le rapport entre le nombre d'électrons par segment et son volume moléculaire partiel conduit à leur densité électronique. Ces densités électroniques sont intimement liées au contraste obtenu en diffraction X ; elles correspondent en effet à un coefficient multiplicatif du facteur de structure.

Nous avons alors déterminé à partir du volume moléculaire (Équation III-20) de 4800 Å³ à 80°C, des volumes moléculaires partiels et des densités électroniques, ρ (Tableau III-17).

| i | V _i /Å ³ | Nē | ρ /ē.Å ⁻³ |
|-----------------|--------------------------------|-----|---------------------------|
| CF ₂ | 630 | 306 | 0,48 |
| esp | 110 | 32 | 0,28 |
| Ar | 1000 | 532 | 0,53 |
| CH ₂ | 3000 | 776 | 0,26 |

Tableau III-17 : Résultats des estimations des volumes partiels (V_i), du nombre d'électrons (Nē) et des densités électroniques (ρ).

Nous voyons ainsi que la densité électronique des parties fluorées est proche de celle des aromatiques, et environ double de celles des parties aliphatiques. Nous remarquons qu'il y a peu de contraste de densité entre les chaînes fluorées et les parties aromatiques, et donc un contraste similaire entre les parties fluorées et aromatiques d'une part et les chaînes aliphatiques d'autre part.

Compte-tenu de ces densités, les clichés de rayons X n'ont pas pu être expliqués par un modèle en oignon (voir le cas précédent du **C-13**), où le cœur de ces colonnes aurait été rempli par les chaînes fluorées, celui-ci entouré par les parties aromatiques, dans un continuum constitué par les chaînes aliphatiques. En revanche, un modèle prenant en compte deux types de cœurs de colonnes, respectivement formés par les parties fluorées et les parties aromatiques, rend compte des clichés observés.

Dans le cas de la phase Col_{h1}, le modèle peut être décrit de la façon suivante. Les colonnes formées par les cœurs aromatiques sont disposées aux nœuds d'un réseau en nid d'abeilles (réseau formé par les disques noirs, Figure III-64). Le centre de ces alvéoles est occupé par les colonnes formées des parties fluorées (réseau formé par les disques verts, Figure III-64).

¹¹⁹ Norvez S., Tournilhac F.G., Bassoul P., Herson P., *Chem. Mater.* **13**, 2552 (2001) ; Cheng H.X., Das M.K., Diele S., Tschierske C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **21**, 41 (2002).

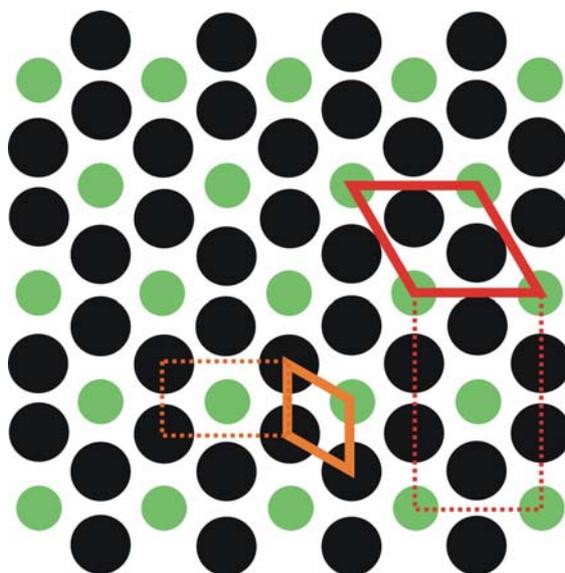


Figure III-64 : Représentation des deux types de mailles hexagonales (en traits pleins) et des équivalents de mailles rectangulaires (en traits pointillés) suite à un arrangement particulier des deux types de colonnes du dendrimère **C-16**.

La maille contient deux colonnes aromatiques et une colonne fluorée qui est quasi-centrée du fait de la faible différence entre les densités électroniques des deux types de cœurs colonnaires. Ce quasi-centrage aboutit à une modification des intensités, notamment à un affaiblissement de l'ordre fondamental, et d'un certain nombre d'ordres supérieurs. Les réflexions dont l'intensité n'est pas affectée définissent par conséquent un sous-réseau dans lequel on ne différencie plus les deux types de cœurs colonnaires. La réflexion fondamentale de ce sous-réseau correspond à la réflexion (11) de la maille principale. Le rapport entre l'aire de ces deux mailles est triple, et le rapport entre les paramètres des réseaux est donc de $\sqrt{3}$.

Le sous-réseau de la Col_{h1} devient le réseau principal de la Col_{h2} , car les réflexions qui correspondaient exclusivement à la maille principale (grande maille à trois colonnes) deviennent diffuses (réflexion fondamentale) ou disparaissent (ordres supérieurs). Cet élargissement du signal qui correspond à une diminution de la distance de corrélation de plusieurs milliers d'Å (dans la phase Col_{h1}) à environ 400 Å dans la phase Col_{h2} n'est pas associé à une variation significative de l'intensité. Ceci signifie qu'à l'intérieur du volume de corrélation du sous-réseau, surviennent des substitutions entre les deux types de cœurs colonnaires qui font qu'au-delà de cette distance de 400 Å dans la Col_{h2} , il devient impossible de distinguer ces deux types de colonnes. Le passage de la Col_{h1} vers la Col_{h2} peut être envisagé alors comme l'établissement d'une corrélation à longue distance de ces défauts de substitution, sans changement de la structure interne des différentes colonnes.

Afin de proposer un arrangement des molécules dans ces mésophases, nous avons tout d'abord déterminé une périodicité intracolonnaire (le long des colonnes), comme défini dans les

phases colonnaires de système discotiques, b . Pour la maille principale de Col_{h1} , qui contient trois colonnes, dont deux colonnes à cœur aromatique et une à cœur fluoré, le nombre de molécules dans la maille est donc un multiple de 2. A partir de l'Équation III-29 nous trouvons $b = 5,2 \text{ \AA}$ pour $N = 4$ molécules.

De même, pour la petite maille de Col_{h1} , ou maille principale de Col_{h2} , constituée de $2/3$ de colonnes à cœur aromatique et d' $1/3$ de colonne à cœur fluoré, le nombre de molécules dans la maille est un multiple de $2/3$. Nous trouvons également $b = 5,2 \text{ \AA}$ pour $4/3$ de molécules. Cette épaisseur correspond à la distance moyenne entre chaînes perfluorées fondues, et est donc tout à fait satisfaisante dans le cas présent. Donc, pour une colonne à cœur aromatique, il y a deux segments aromatiques sur une hauteur de $5,2 \text{ \AA}$, et pour une colonne fluorée, il y a huit segments fluorés sur la même épaisseur. Pour la géométrie de l'empaquement dans le plan du réseau, nous avons pris en considération les fractions volumiques de chaque partie constituant la molécule selon l'équation $f_i = V_i/V_{mol}$. Ceci nous permet de déterminer la section occupée par chacune des entités dans la maille par la relation $S_i = f_i \times S$.

Sachant qu'en moyenne nous avons deux colonnes à cœur aromatique et une colonne à cœur fluoré par maille, nous en déduisons leurs sections et leurs diamètres pour chaque type de cœur colonnaire en faisant l'hypothèse d'une section circulaire (Équation III-33) :

$$\phi = \sqrt{\frac{4S}{\pi}}$$

Équation III-33

Nous pouvons déduire de ces données (Tableau III-18) que les deux types de colonnes résultent d'un assemblage supramoléculaire des dendrons qui tient compte de l'incompatibilité des différentes parties les constituants, chacune essayant de maximiser son entropie de mélange.

| i | $V_i/\text{\AA}^3$ | $f_i/\%$ | $S_i/\text{\AA}^2$ | $S_{Coli}/\text{\AA}^2$ | $\phi/\text{\AA}$ |
|-----------------|--------------------|----------|--------------------|-------------------------|-------------------|
| CF ₂ | 630 | 13 | 500 | 500 | 25 |
| esp | 110 | 2 | 90 | | |
| Ar | 1000 | 21 | 800 | 400 | 22 |
| CH ₂ | 3000 | 65 | 2400 | | |

Tableau III-18 : Résultats des estimations des volumes partiels (V_i), des fractions volumiques (f_i), des sections partiels (S_i), des sections des colonnes (S_{Coli}) et des diamètres moyennes de colonnes dans l'approche circulaire (Φ).

Comme nous l'avons calculé plus haut, l'élément de base des colonnes à cœurs aromatiques est constitué de la partie arborescente et rigide de deux dendrons, les parties polybenzéniques, sur une épaisseur de $5,2 \text{ \AA}$. De cette paire de dendrons associés formant une structure pseudo-ellipsoïdale, jaillissent les chaînes aliphatiques enrobant et isolant presque entièrement ce

cœur rigide. La portion restante permet aux chaînes perfluorées d'irradier à leur tour. Cette ouverture permet à une autre paire équivalente de se positionner face-à-face en présentant les segments fluorés afin de minimiser les contacts avec les autres entités incompatibles de la molécule, générant ainsi une troisième zone totalement immiscible avec les deux précédentes, formant le cœur des colonnes fluorées (Figure III-65).

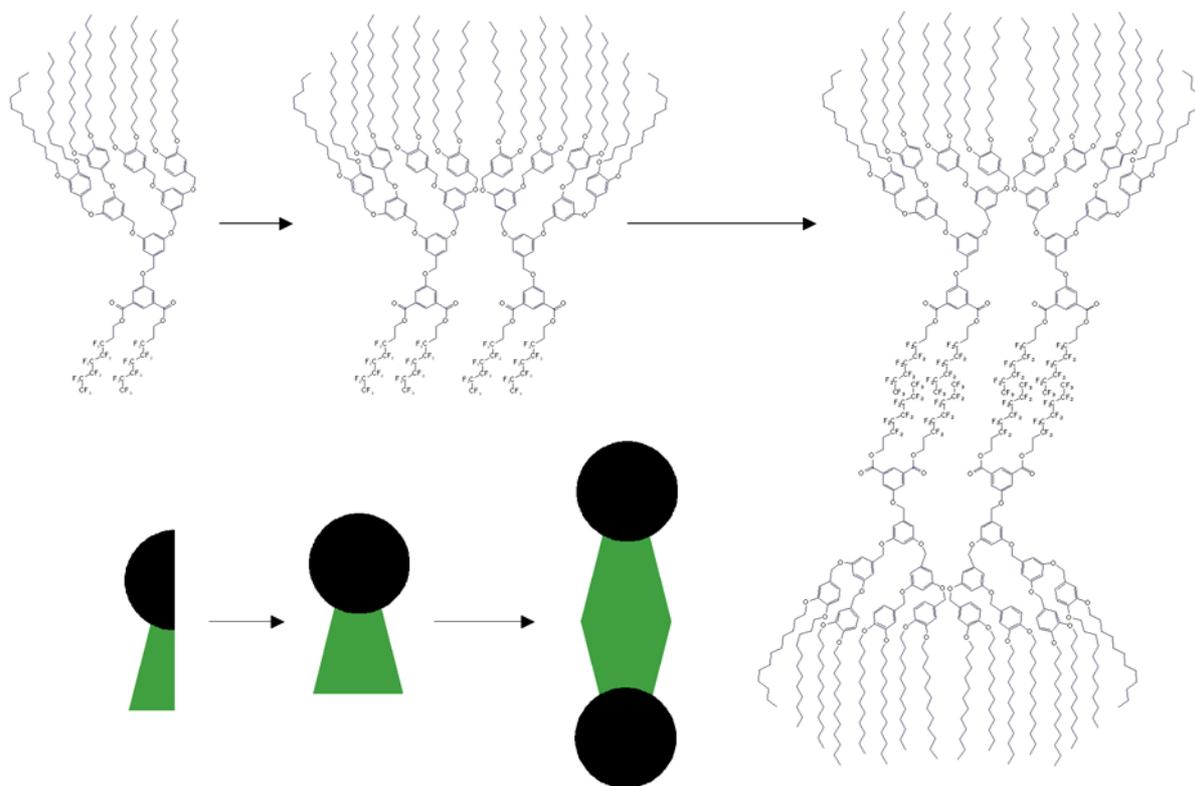


Figure III-65 : Représentation schématique de l'arrangement des dendrons en motif élémentaire aboutissant à la formation des continuums et des colonnes à cœur aromatique et fluoré du composé **C-16**.

L'extension de ces motifs dans le plan de la maille hexagonale (directions (10) , (01) , $(1\bar{1})$) et l'empilement de ces plans vont produire l'organisation en phase colonnaire hexagonale en respectant à la fois les dimensions moléculaires et les critères amphipatiques, en accord avec la diffraction des rayons X (Figure III-66).

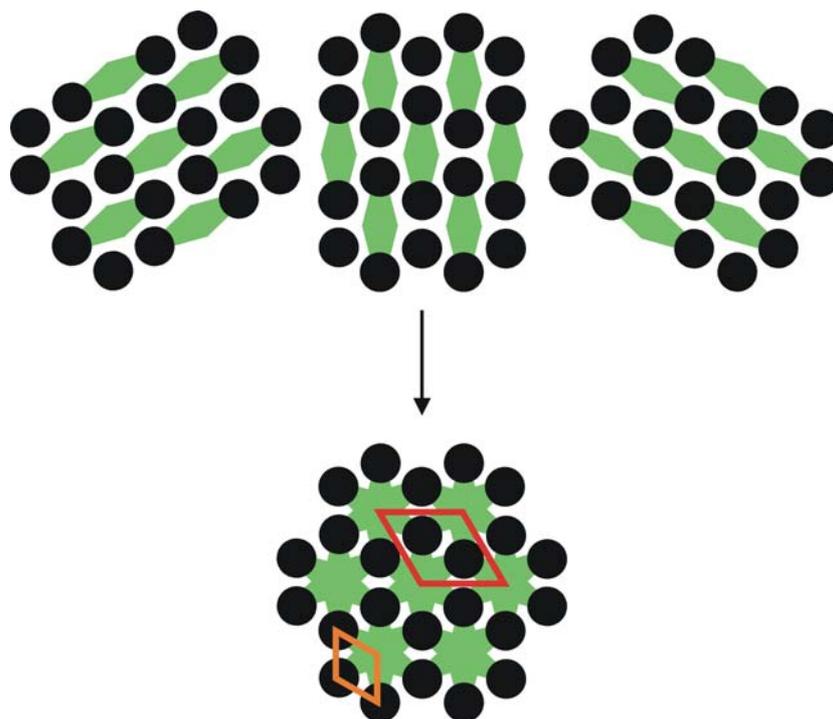


Figure III-66 : Illustration de la phase hexagonale (Col_{h1}/Col_{h2}) résultant du motif de base des trois directions du plan hexagonal (A) et de l'empilement dans la direction perpendiculaire au plan (B) du composé **C-16**.

De la même façon, la phase Col_h du composé **C-21** ($3,4,5G2-G1_F$) ressemble à la phase Col_{h1} du composé **C-16** ($3,4G3-G1_F$). Ces deux composés se différencient par nombre de générations Fréchet-Percec et donc par nombre de chaînes terminales (douze chaînes terminales au lieu de huit). Le cliché de diffraction enregistré dans la phase Col_h du composé **C-21** ressemble en tous points à celui obtenu pour la phase Col_{h1} du composé **C-16**. En effet, sur le cliché de poudre, nous avons remarqué la même anomalie au niveau de l'intensité de la réflexion (11) qui est anormalement élevée par rapport à la réflexion fondamentale. Comme précédemment, nous avons démontré que cette réflexion est due à un triplement de la maille hexagonale, et que cette maille contient trois colonnes, deux colonnes constituées de cœurs aromatiques, et une colonne constituée de chaînes perfluorées. Par la méthode de l'additivité des volumes partiels, nous avons déterminé un volume moléculaire de **C-21** égal à 6000 \AA^3 à 40°C . La structure interne des colonnes des phases Col_h et Col_{h1} étant a priori identique, nous pouvons en déduire la périodicité intracolonnaire considérant 4 molécules selon l'Équation III-29 ($N = 4$).

Nous trouvons une valeur de $7,45 \text{ \AA}$ pour cette périodicité moyenne. Cette valeur est en assez bon accord avec l'épaisseur de la molécule et correspond à un étirement des colonnes le long de l'axe colonnaire, afin de créer de l'interface supplémentaire pour pouvoir y loger l'excédent de chaînes. Cet étirement est également consistant avec une contraction des colonnes ($S_F = 320 \text{ \AA}^2$, $S_{Ar} = 270 \text{ \AA}^2$, $\Phi_F = 10,0 \text{ \AA}$, $\Phi_{Ar} = 18,5 \text{ \AA}$).

III.I.3.5 PROPRIETES MESOMORPHES DES DENDRIMERES SEMIFLUORES : CONCLUSION

Des résultats surprenants ont été obtenus avec les composés semifluorés. Malgré la bonne stabilité thermique de la structure chimique, il n'y a qu'une minorité des produits qui sont mésomorphes. Il semble que la rigidité des chaînes perfluorées a influé sur les dendrons lipophiles et modifié drastiquement leur comportement par rapport au bloc hydrophile.

Par suite du petit nombre des produits mésomorphes dans le groupe des produits semifluorés, il est difficile d'analyser l'influence des divers paramètres qui conduisent à l'auto-organisation en mésophases. Cependant, nous pouvons étudier le rôle de certains d'entre eux à l'établissement du mésomorphisme.

Position des chaînes aliphatiques et la taille du bloc Fréchet-Percec

Nous n'avons observé aucun comportement mésomorphe dans la famille des composés où la substitution des chaînes a lieu en position 3,5. Les molécules, deux dans l'état solide vitreux à température ambiante, deviennent des liquides isotropes à des températures relativement basses, par comparaison avec le groupe des dendrimères amphiphiles.

Des résultats plus intéressants ont été obtenus pour les familles :

- 3,4 où il y a trois produits cristaux liquides – deux d'entre eux montrent des phases colonnaires (**C-13** et **C-16**) et un présente une phase lamellaire (**C-14**),
- 3,4,5 où dans la série Gn-G1_F on observe l'évolution de l'organisation de cristaux liquides en fonction des générations lipophiles d'une phase lamellaire pour le petit bloc (**C-20**) vers une phase colonnaire hexagonale pour le bloc de taille intermédiaire (**C-21**).

Dans la famille 3,4 l'induction du mésomorphisme dépend visiblement de la taille du bloc Fréchet-Percec. Les phases colonnaires sont induites dans les produits 3,4G3-G0_F et 3,4G3-G1_F (**C-13** et **C-16**). On n'observe pas la même influence dans la famille 3,4,5, car les composés 3,4,5G3-G0_F (**C-19**) (comme aucun des membres de la série Gn-G0_F) et 3,4,5Gn-G1_F (**C-22**) ne présentent aucune mésophase.

Nombre de chaînes aliphatiques et de chaînes lipophobes

Le nombre de chaînes terminales de la partie Fréchet-Percec joue un rôle important pour la famille 3,4,5. L'absence de propriétés mésomorphes dans la série Gn-G0_F peut signifier que l'influence d'une chaîne perfluorée n'a pas été suffisante pour induire une microségrégation. Par contre, deux membres de la série 3,4,5Gn-G1_F possèdent des mésophases. Avec l'agrandissement

des générations lipophiles les molécules s'organisent en couches pour G1 et en colonnes pour G2. Cette évolution qui est une conséquence de l'augmentation du volume des chaînes aliphatiques fondues a été observée également dans les produits amphiphiles.

L'importance de l'agrandissement de la taille du bloc lipophile s'envisage en particulier dans les organisations colonnaires du composé **C-13** de la série 3,4G3-G0_F et des composés des séries 3,4Gn-G1_F et 3,4,5Gn-G1_F (**C-16** et **C-21**). Le changement du nombre de chaînes perfluorées d'une à deux aboutit à la modification dans l'arrangement colonnaire de type d'oignon vers l'organisation qui distingue deux types des colonnes dans un réseau – ce cas n'a pas été observé dans les systèmes amphiphiles.

III.II CONCLUSIONS

Les produits, ainsi identifiés, ont montré des propriétés mésomorphes intéressantes. Nous avons observé des phases smectiques, colonnaires hexagonale et rectangulaire et cubiques de deux symétries : $Pm\bar{3}n$ et $Im\bar{3}m$, qui font l'objet de nombreuses discussions dans les systèmes thermotropes. Le comportement de cristal liquide de nos dendrimères a permis aussi d'étudier l'évolution de la micro-ségrégation en fonction des générations aliphatiques et du bloc antagoniste et la modification de l'auto-organisation en changeant le segment croisé avec les dendrons Fréchet-Percec.

Nous avons effectué ensuite une étude systématique afin de définir les paramètres influant sur le mésomorphisme de tous les dendrimères synthétisés. Quelques conclusions peuvent être tirées de la comparaison du comportement mésomorphe des dendrimères amphiphiles et semifluorés.

- L'isotropisation de la plupart des dendrimères amphiphiles n'a pas été observée à cause de la décomposition des produits avant la transition dans la phase isotrope et les mésophases existent sur un large domaine en température. Par contre les composés semifluorés sont isotropes à des températures relativement basses et le domaine en température des mésophases est restreint.
- Le bloc amphiphile induit une gamme des mésophases (smectiques, colonnaires, cubiques) dans la plupart des composés grâce aux interactions entre les groupes hydroxyles. Le paramètre qui conduit à l'évolution de l'auto-organisation en phase smectique, puis en phase colonnaire et enfin en phase cubique est défini par l'augmentation de la taille du bloc Fréchet-Percec, ainsi que du nombre de chaînes aliphatiques de ce bloc (balance hydrophile-hydrophobe).

- Dans un grand nombre de cas, le segment perfluoré éteint l'organisation en mésophases, vraisemblablement de par sa rigidité. Seulement quelques produits possèdent des propriétés mésomorphes ; par contre les mésophases observées présentent un polymorphisme très intéressant : transition d'une phase hexagonale à une phase rectangulaire et transition entre deux phases hexagonales au sein d'un même composé. Les colonnes des composés de la série G_n-G0_F sont de type oignon, alors que les colonnes des composés G_n-G1_F ont des cœurs constitués d'un bloc d'une seule nature, soit perfluorée, soit aromatique. On voit donc l'importance du nombre de chaînes perfluorées dans le changement de la structure interne de la colonne.
- Le dendrimère semifluoré $3,4,5G1-G1_F$ (**C-20**), ayant une phase smectique, présente une organisation différente de son analogue amphiphile – le dendrimère $3,4,5G1-G1_{TRIS}$ (**B-33**) qui possède une phase colonnaire hexagonale. Ceci montre l'importance de la présence de liaisons hydrogènes dans l'auto-organisation en colonne, mais aussi l'importance de la rigidité d'un bloc dans l'auto-organisation en couches à cause du segment fluoré imposant ses contraintes géométriques à la molécule.

Mis à part les différences, les autres paramètres influent de manière similaire sur le comportement des composés amphiphiles et semifluorés : position et nombre de chaînes terminales, nombre de générations aliphatiques et taille du segment joint avec les dendrons de Fréchet-Percec.

Enfin, il est important de noter que la plupart des différents modèles d'auto-organisation proposés ont été bâtis grâce aux résultats de simulation et de dynamique moléculaire qui ont permis de valider la cohérence physique de ceux-ci.

CHAPITRE IV

FILMS DE LANGMUIR

IV.1 HISTOIRE

Pour retrouver les premières évocations et la découverte des films minces, plus récemment appelés *films de Langmuir*, il faut remonter l'histoire à l'époque des Babyloniens. Ces derniers dispersaient de l'huile sur l'eau pour prédire le futur.¹²⁰ Aristote s'est également intéressé au comportement de l'huile étendue sur une surface d'eau trouble.¹²¹ Mais la première expérience quantitative pour étudier le phénomène de film mince, a été réalisée par Benjamin Franklin. En 1773, en déposant une cuillère d'huile sur la surface d'un étang pendant une journée venteuse, il a constaté que 2 ml d'huile pouvaient s'étaler sur une superficie d'une demi-acre en formant par conséquent une couche d'une épaisseur très fine.¹²² Un siècle plus tard, Lord Rayleigh a découvert que l'épaisseur de la couche est déterminée par la taille des molécules. Agnes Pockels, une contemporaine de Lord Rayleigh, a aussi remarqué que différentes huiles ne se dispersaient pas sur l'eau de la même façon.¹²³ Ce qui a ouvert la porte à des études plus systématiques, notamment celles accomplies par Irwing Langmuir, à la recherche de nouveaux surfactants : des produits actifs sur une surface d'eau. Son travail sur les couches monomoléculaires de matériaux organiques créées à l'interface air/eau, a abouti à l'introduction de la notion de *films de Langmuir*. En 1932, le prix Nobel lui fut décerné. Les plus grands accomplissements de Langmuir furent l'explication des discontinuités des courbes isothermes qui mesurent la tension superficielle en fonction de l'aire moléculaire, comme s'agissant de transitions de phases et la détermination de l'orientation des molécules à l'interface. Ces études ont été suivies par le développement d'une technique réalisée en collaboration avec Katharine Blodgett, qui permet de transférer des monocouches sur un support solide à partir d'une surface liquide. Le film ainsi obtenu est maintenant connu sous le nom de *film de Langmuir-Blodgett*.

La fragilité de ces films n'a malheureusement pas permis leur utilisation directe. Il a fallu attendre les années 60 pour que les expériences menées par Hans Kuhn sur les transferts d'énergie dans des édifices comportant un grand nombre de molécules donnent un renouveau d'intérêt à ce sujet.¹²⁴ Cependant, ces films étaient difficilement reproductibles et les limitations

¹²⁰ Tabor D., *J. Colloid Interface Sci.* **75**, 240 (1980).

¹²¹ Aristotle, *Problemata Book 23*, No **38** ; W.S. Hett translator, Heineman: New York (1937).

¹²² Robert G., *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York (1990).

¹²³ Pockels A., *Nature* **43**, 418 (1891) ; Pockels A., *Nature* **46**, 437 (1892).

¹²⁴ Kuhn K.H., Kuhn H., *Optical and electrical phenomena on monomolecular layers. In Basic Problems in Thin Film Physics*, Göttingen, Vandenhoeck and Ruprecht (1966) ; Bücher H., Drexhage K.H., Fleck M., Kuhn H., Möbius D., Schäfer F.P., Sondermann J., Sperling W., Tillmann P., Wiegand J., *Molecular Crystals* **2**, 199 (1967).

des instruments de mesure à cette époque entravaient leur caractérisation. Depuis ce temps les techniques de préparation ont été améliorées et de nouvelles applications ont été envisagées. Actuellement la possibilité de polymériser les films de Langmuir donne des nouveaux types de matériaux. Leur bonne stabilité thermique et leur rigidité mécanique permettent leur utilisation comme couches protectrices¹²⁵, photo-sensibles¹²⁶ ou modulateurs de la lumière polarisée¹²⁷. L'organisation moléculaire facilement contrôlable, l'épaisseur bien définie et la rugosité de surface extrêmement faible font de ce genre de films des systèmes modèles largement utilisés en physique, chimie et biologie.

IV.II INTRODUCTION

A présent, l'élaboration de films minces est, d'une manière générale, une source riche d'applications dans différents domaines, comme par exemple celui des senseurs, des détecteurs, des afficheurs, des composants de circuits électroniques.¹²⁸ La seule limite associée à la préparation de films minces vient des limites de la synthèse des produits ayant les propriétés exigées pour former des couches organisées sur la surface d'un solvant. Pour comprendre ce phénomène de formation de films minces et également voir les possibilités d'applications, il faut définir quelques termes associés à la méthode de Langmuir, représentés ci-dessous.

IV.II.1 SURFACTANTS

Les molécules organiques amphiphiles qui sont formées d'une partie hydrophile (soluble dans l'eau) et d'une partie hydrophobe (insoluble dans l'eau), sont connues aussi sous le nom de *surfactants* (*surface active molecules*). Quand une telle molécule est déposée sur une surface d'eau pure (ou un autre solvant polaire), sa partie hydrophile se met au contact du liquide et sa partie hydrophobe s'en éloigne le plus possible. Ce comportement va déterminer l'organisation des molécules en couches mono- ou bimoléculaires, en micelles ou en vésicules. La structure de l'arrangement dépend :

¹²⁵ Barraud A., Rosilio C., Ruaudel-Teixier A., *Thin Solid Films* **68**, 91 (1980) ; McHale G., Newton M. I., Neal D.B., *Vac.*, **45**, 897 (1994).

¹²⁶ Yae S.; Nakanishi I., Nakato Y., Toshima N., Mori H., *J. Electrochem. Soc.* **141**, 3077 (1994) ; Hazif H.R., *Smart Mater. Struct.* **13**, 68 (2004).

¹²⁷ Zhu R., Weu Y., Scholl B., Schmitt H. J., *J. Appl. Phys.*, **78**, 1367 (1995).

¹²⁸ Roberts G.Ed., *Langmuir-Blogett Films*, Plenum Press, New York (1990) ; Swalen et al., *Langmuir* **3**, 932 (1987) ; Breton M., *J. Macromol. Sci. – Rev. Macromol. Chem.* **C21**, 61 (1981).

- du nombre de molécules de surfactant,
- du type de solvant à la surface duquel le surfactant est déposé,
- de la température,
- de la taille et de la forme de la partie hydrophobe,
- de la taille, de la charge et du degré d'hydratation de la tête polaire.

Des matériaux amphiphiles organiques typiques sont les acides gras qui ont une tête polaire et une queue hydrocarbonée (Figure IV-1).¹²⁹

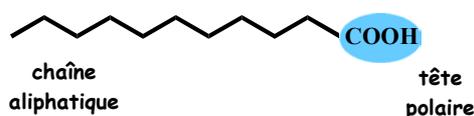


Figure IV-1 : Schéma d'un surfactant.

IV.II.2 TENSION DE SURFACE

Dans un liquide, les molécules ressentent une attraction entre elles, qui est nommée *la cohésion*. Cette interaction, caractéristique de chaque substance, est néanmoins beaucoup plus intense à l'interface air/liquide (Figure IV-2).

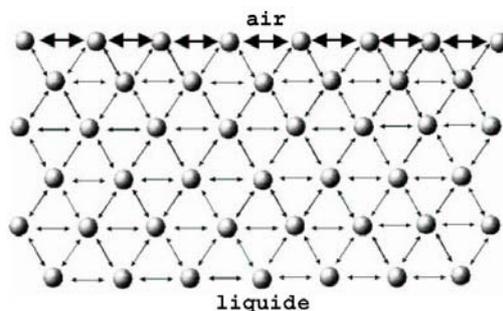


Figure IV-2 : Schéma des interactions entre des molécules de l'interface.

Les molécules de surface, à cause du contact avec l'air, interagissent entre elles remarquablement plus qu'avec les autres, libérant de l'énergie en surface. Cet excès d'énergie libre est appelé *énergie de surface*. En pratique, on mesure *la tension de surface* à l'interface eau/air ou film/air au moyen d'un dispositif appelé balance de Wilhelmy. Les interactions cohésives à l'interface des solvants polaires sont particulièrement intenses, mais aussi facilement modifiables en changeant les

¹²⁹ Ulman A., *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, Inc, San Diego California, USA (1991).

conditions du milieu. La technique de Langmuir permet d'exploiter cette propriété. En dispersant des surfactants sur le solvant on observe des changements de la tension de surface ce qui permet, entre autres, de quantifier le degré de cohésion du film. C'est une des façons de caractériser le surfactant en ce qui concerne l'efficacité d'auto-organisation au contact avec un solvant polaire.

IV.II.3 MONOCOUCHE INSOLUBLE

Certains amphiphiles insolubles dans l'eau sont préalablement dissous dans un solvant volatile et hydrophobe (habituellement du chloroforme ou de l'hexane). En dispersant cette solution à la surface de l'eau et après avoir laissé le solvant s'évaporer, on observe la formation d'une *monocouche insoluble*, appelée *film de Langmuir*. Ce film monomoléculaire spontané est structuré verticalement et confiné à deux dimensions dans le plan de l'interface air/eau. Cette propriété est induite par la nature amphiphile des surfactants : la partie polaire est absorbée par les molécules du solvant et les queues aliphatiques s'éloignent de l'eau (*Figure IV-3*).

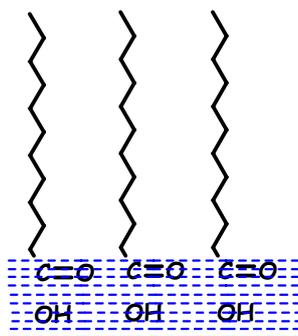


Figure IV-3 : Comportement de molécules amphiphiles à l'interface air/eau.

IV.II.4 PRESSION DE SURFACE

L'eau possède la plus grande valeur de tension de surface – aux alentours de 73 mN/m à 20°C, ce qui en fait une des meilleures sous-phases pour étudier les monocouches organiques. Quand on dépose sur la surface de l'eau la solution d'un amphiphile dans un solvant hydrophobe, la solution se disperse rapidement sur l'espace disponible et la monocouche se forme durant l'évaporation du solvant. Si l'aire disponible est grande, les distances intermoléculaires sont également grandes et, par conséquent, les interactions sont faibles : on observe seulement une faible influence du surfactant au niveau de la tension de surface. Cependant, en diminuant la surface disponible, les molécules déposées à la surface commencent à être soumises à l'influence de leurs voisines et la tension de surface change. En comparant les états avec et sans monocouche on observe que la tension de surface diminue en présence du produit. Cette différence de valeurs de tensions est nommée *pression de surface* et est calculée par la relation :

$$P = \gamma_0 - \gamma$$

où γ_0 – tension de l'eau pure, γ – tension en présence du surfactant.

IV.II.5 BALANCE DE LANGMUIR

Pour analyser la formation du film monomoléculaire et mesurer la pression de surface, on utilise *une cuve de Langmuir* (Figure IV-4).

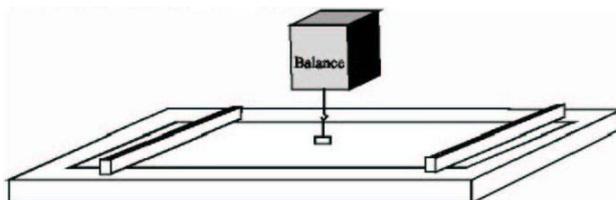


Figure IV-4 : Schéma de la balance de Langmuir.

Ce dispositif expérimental comprend:

- une cuve, souvent en téflon pour éviter les fuites d'eau par les bords et minimiser les interactions chimiques,
- deux barrières mobiles (construites dans un matériel hydrophile et suffisamment lourdes de façon à éviter le débordement du surfactant) contrôlées par un système électronique, qui modifie l'aire disponible à la surface de l'eau,
- une lame (plaque de Wilhelmy), partiellement plongée dans l'eau, connectée à une électrobalance qui enregistre les changements de tension de surface lors du mouvement des barrières,
- un système automatique de contrôle des mouvements des barrières et de mesure des changements à la surface de l'eau.

IV.II.6 ISOTHERMES

L'indicateur le plus important des propriétés d'un film monomoléculaire est la mesure de la pression de surface en fonction de l'aire moléculaire durant la compression des molécules à une température donnée. Cette courbe, nommée *isotherme*, est réalisée sur la surface d'eau ultra pure à température constante. Un exemple d'isotherme est montré sur la Figure IV-5. Sachant que dans la réalité certaines étapes peuvent être absentes, on peut observer quatre stades lors de la compression d'une assemblée moléculaire.

- I. *La phase gazeuse*, par analogie avec les isothermes de compression de gaz idéaux¹³⁰ – les molécules sont étendues sur la grande superficie d'eau et les interactions entre elles sont très faibles.
- II. *La phase liquide* – les molécules se rapprochent, commencent à interagir et à s'organiser. Le film est cohérent. Selon la densité du film et sa compressibilité on peut parfois distinguer une phase dite "liquide expansé" et une phase appelée "liquide condensé".
- III. *La phase solide* – les molécules sont comprimées les unes contre les autres et forment un film homogène (la pression de surface augmente linéairement).
- IV. *Le point de collapsus* – les molécules se chevauchent et le film est détruit.

En extrapolant à pression nulle l'aire moléculaire précédant le collapsus, on trouve la valeur minimale de la superficie occupée par une molécule de produit. Dans notre exemple elle est de 22 \AA^2 et correspond à l'aire d'une chaîne aliphatique de 17 groupements méthyléniques.

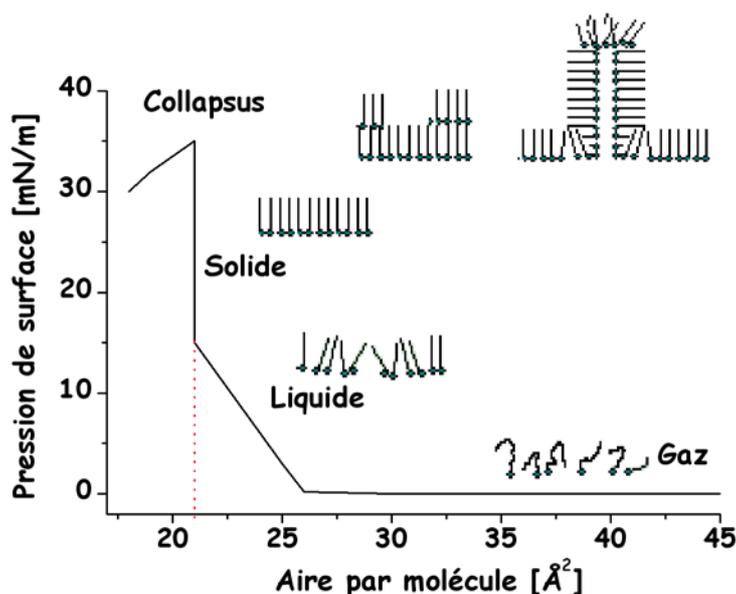


Figure IV-5 : Isotherme classique de compression de l'acide stéarique à l'interface air/eau. Représentation schématique de l'orientation moléculaire durant la compression de la monocouche.

¹³⁰ (a) Petty M.C., *Langmuir-Blodgett films*, Cambridge University Press, GB (1996) ; (b) Richardson T.H., *Functional Organic and Polymeric Materials*, John Wiley & Sons, LTD, West Sussex, England (2000).

IV.II.7 MICROSCOPIE A L'ANGLE DE BREWSTER

La *microscopie à l'angle de Brewster* (BAM, de l'anglais Brewster Angle Microscopy) est une technique qui permet l'observation des monocouches sur l'interface air/eau. Quand un faisceau de lumière, polarisé parallèlement au plan d'incidence, atteint la surface d'eau avec un angle de $53,15^\circ$ (angle de Brewster pour une interface air/eau), la lumière n'est pas réfléchi.

Mais s'il y a une modification de l'interface air/eau, par exemple à cause de la formation d'un film de Langmuir, les conditions de Brewster ne sont plus remplies et de la lumière est réfléchi. Dans ce cas l'intensité de la lumière réfléchi est proportionnelle au carré de l'épaisseur du film et à son indice de réfraction. Ce phénomène donne alors la possibilité d'estimer l'épaisseur du film de Langmuir en mesurant l'intensité de lumière en réflexion et de faire des observations visuelles de sa structure en formant des images. Sur les images présentées, la surface d'eau apparaît en sombre, les domaines plus clairs sont des assemblées moléculaires cohésives ou le film de Langmuir lui-même.

De par sa résolution latérale de l'ordre du μm , cette technique est particulièrement intéressante, car elle donne une visualisation directe de la morphologie du film en temps réel. La résolution verticale est de l'ordre de 0,1 mm.

IV.II.8 FILM DE LANGMUIR-BLODGETT

Il existe la possibilité de transférer les films monomoléculaires sur un support solide, tel que des lames de quartz, de silicium ou de verre. On peut organiser alors le produit en mono- ou en multi-couches. Ce type d'arrangement s'appelle *film de Langmuir-Blodgett* (LB). La technique LB (*Figure IV-6*) offre la possibilité de réaliser des assemblages supramoléculaires en déposant plusieurs couches successives d'un même matériau ou des couches alternées différentes. Parmi les applications possibles, les films LB permettent, entre autres, de fabriquer des empilements non centrosymétriques de molécules optiquement actives ou de construire des structures complexes dans lesquelles chaque couche joue un rôle particulier, par exemple donneur ou accepteur d'électrons, isolant ou conducteur.

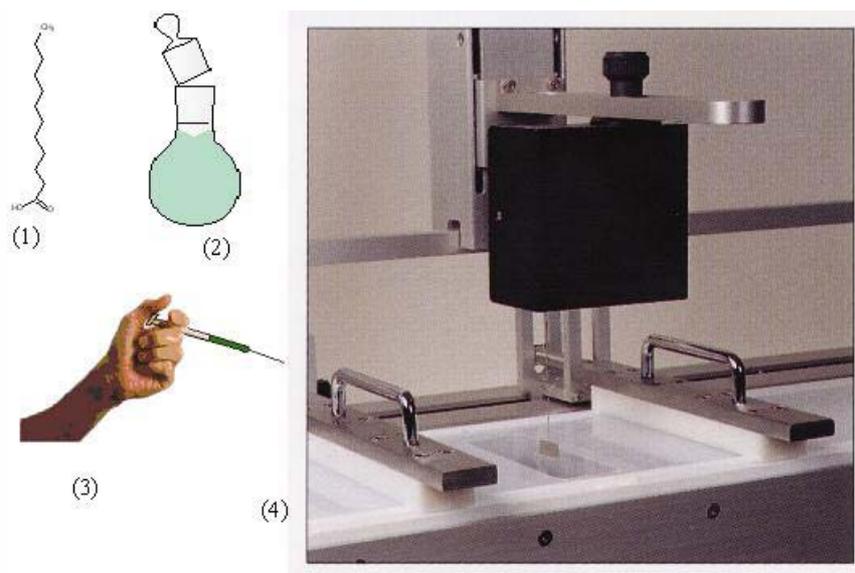


Figure IV-6 : Préparation du surfactant et dispersion sur l'eau dans un appareil typique pour la technique de Langmuir.

IV.III RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Pour tester le comportement de surfactant par formation de films de Langmuir nous avons choisi trois familles de dendrimères amphiphiles. L'analyse des isothermes, des photos de microscopie à l'angle de Brewster et l'épaisseur des films a permis l'étude de la nature amphiphile et de la corrélation entre le caractère des films obtenus et la structure en fonction de la taille de la génération hydrophile et du nombre de chaînes aliphatiques des différents dendrimères.

IV.III.1 PREPARATION

Toutes les expériences ont été menées sur une cuve en téflon avec deux barrières symétriques mobiles, placée dans une enceinte de plexiglas qui protège des poussières, avec un contrôle de la température de l'eau. Toutes les isothermes ont été obtenues à 20°C. L'eau utilisée pour la formation des films a été purifiée avec un appareil Millipore Milli-RO3Plus/Milli-Q185. Le changement de pression de surface a été mesuré avec une lame de Wilhelmy en platine.

Chaque analyse a été faite à partir d'une solution de concentration $1 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ d'un produit dans le chloroforme. Normalement $50 \mu\text{l}$ de cette solution ont été déposés sur la surface de l'eau par une microseringue et laissés pour évaporation du solvant 15 minutes avant chaque mesure. Le film a été ensuite compressé à une vitesse de $40 \text{ \AA}^2\cdot\text{molécule}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les photos de chaque observation sous microscope à l'angle de Brewster ont été enregistrées par le système optique Bam2Plus de NFT.

IV.III.2 MOLECULES AVEC LES CHAINES TERMINALES EN POSITION 3,5

Dans un premier temps, nous avons analysé deux familles de produits ayant des chaînes linéaires substituées en position 3,5 du cycle aromatique. Pour tous les produits, nous avons obtenu les isothermes classiques pour la compression de films en phase liquide. En analysant deux représentants de la famille avec les chaînes linéaires, dont les isothermes sont présentées sur la *Figure IV-7*, on peut systématiser les résultats pour les autres molécules du même type.

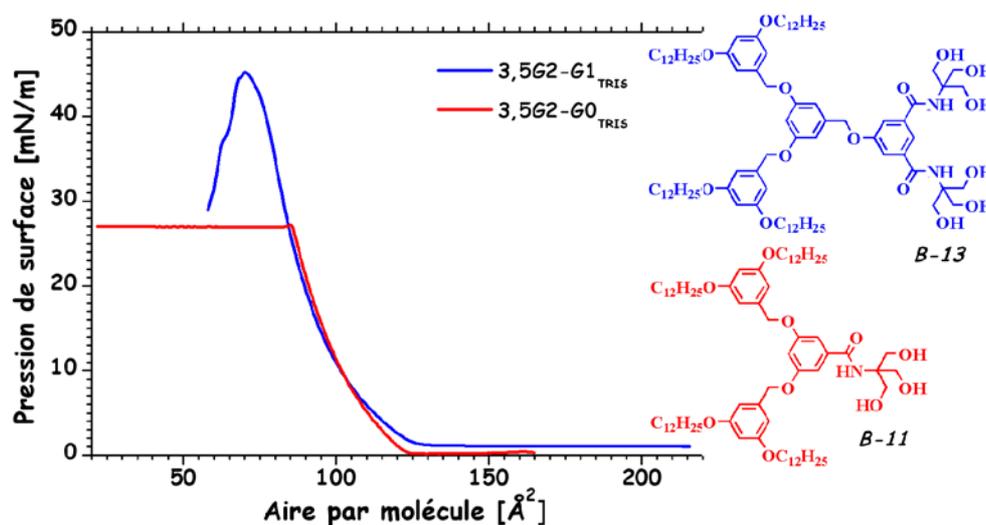


Figure IV-7 : Isothermes représentatives pour la famille substituée par les chaînes linéaires en position 3,5.

Si l'on considère l'isotherme de compression de la molécule 3,5G2-G1-_{TRIS} (**B-13**) aux grandes aires moléculaires, la pression ne varie pratiquement pas parce que les molécules n'interagissent que très faiblement, n'étant pas assez nombreuses pour couvrir toute la surface disponible. Vers 130 Å², la pression commence à augmenter régulièrement, ce qui indique qu'un film est en formation. La pente de la courbe est modérée, le film est donc vraisemblablement dans un état liquide. Sans qu'une transition vers un état solide soit observée, ce qui se traduirait par une augmentation sensible de la pente (*Figure IV-5*), le film atteint ensuite son point de collapsus vers $A \approx 75-80 \text{ \AA}^2$ et $\pi \approx 40 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. La seule observation de la formation d'un film apporte déjà l'information que les molécules sont aptes à interagir correctement en 2D, qu'elles ne forment pas d'agrégats et qu'elles ne cristallisent pas. La pression de 40 mN·m⁻¹, relativement élevée, montre que l'ancrage sur l'eau est fort et que le film possède une bonne cohésion. La molécule 3,5G2-G0-_{TRIS} (**B-11**) se comporte de la même façon, sauf en ce qui concerne le collapsus. Il survient en effet à une pression inférieure, 27 mN·m⁻¹, et de façon assez inhabituelle, il se traduit par une pression de surface qui demeure constante jusqu'à la fin de la compression. Il faut remarquer que si l'on poursuit la compression jusqu'à des valeurs excessivement petites de l'aire moléculaire (<10 Å²) on continue d'observer le même comportement. Ceci indique que le plateau de pression ne correspond pas à la zone de coexistence d'une transition de phase : liquide – solide

ou liquide – liquide. Les observations microscopiques confirment d'ailleurs ce point. Cette constance de la pression lors du collapsus indique probablement que la rupture du film n'est pas uniquement due à un flambage ou un plissement, mais plus vraisemblablement à une expulsion continue de molécules hors de l'interface. La différence de comportement peut sans doute être sinon expliquée du moins comprise avec des arguments géométriques simples. La molécule **B-11**, du fait de sa tête polaire plus petite, a une forme plutôt conique, par contre la molécule **B-13** est plus cylindrique. Par conséquent, on peut imaginer que l'expulsion de l'interface du **B-11** sera plus facile, et pourra se faire continûment avec une pression constante, tandis que le film du **B-13** n'aura pas cette facilité et collapsera par flambage.

Pour tous les produits analysés, nous avons mesuré le point de collapsus qui définit le facteur critique limitant la compression du film. Dans le cas des produits qui se composent de deux parties avec des propriétés opposées envers l'eau, mais aussi différentes structurellement, ce facteur peut dépendre soit de la taille de la tête polaire, soit du nombre de chaînes alkyles. En effet, le collapsus peut avoir lieu : par rupture mécanique (flambage ou plissement), expulsion de molécules dans l'eau, expulsion de molécules dans l'air. En comparant l'aire moléculaire estimée par modélisation théorique avec l'aire mesurée sur l'isotherme nous avons conclu que, pour les générations élevées de bloc aliphatique – G2 et G3, c'est la densité des chaînes terminales qui détermine l'aire moléculaire finale (*Figure IV-7*). Nous avons estimé par exemple l'aire moléculaire pour G2 à 100 \AA^2 (environ 22 à 25 \AA^2 par chaîne alkyle) qui est très proche de la valeur mesurée, égale à 105 \AA^2 . Au contraire, pour la première génération hydrophobe G1, c'est la taille du bloc hydrophile qui impose la limite d'aire. Nous avons donc remarqué que, pour les dendrimères possédant seulement deux chaînes linéaires en périphérie, la valeur théorique est plus grande que la valeur obtenue (les dérivés de pentaérythritol de même génération aliphatique ont montré un comportement similaire). Pour expliquer ce phénomène nous avons appliqué un modèle qui prend en considération la solvatation des groupes hydroxyles par les molécules d'eau, ce qui augmente certainement la taille de la partie polaire du côté de la G1 hydrophobe. Par exemple l'aire estimée pour le dendrimère 3,5G1-G0_{TRIS} (**B-7**) est de l'ordre de 45-50 \AA^2 alors que l'extrapolation à pression nulle de l'isotherme donne 65 \AA^2 . Ces hypothèses sont schématisées sur la *Figure IV-8*.

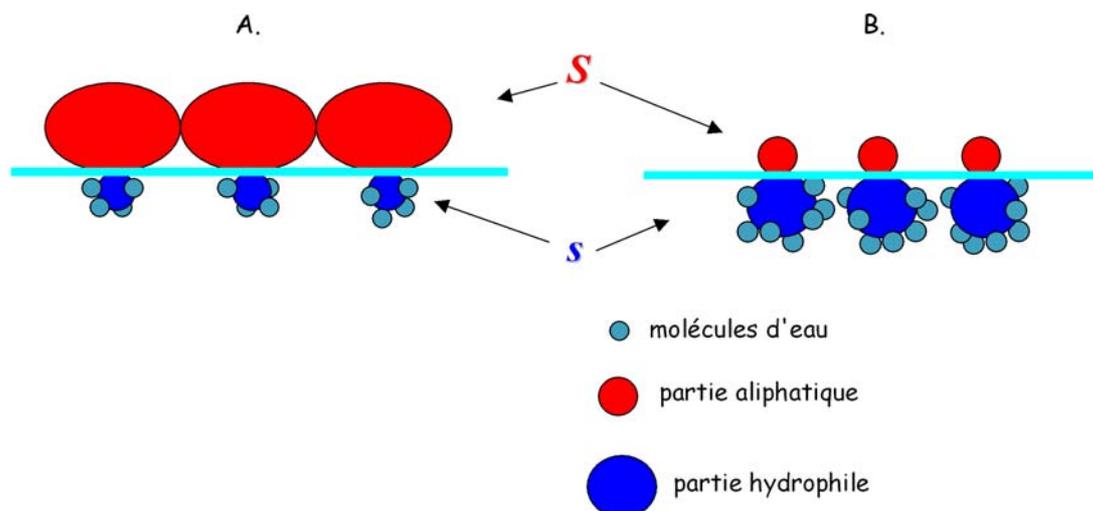


Figure IV-8 : Modèles représentant deux types d'organisation des molécules sur l'interface eau/air où le facteur critique, la compression du film, dépend soit du nombre de chaînes aliphatiques S (A) soit de la taille de la tête polaire s (B).

Ces diverses conclusions ont été confirmées par des observations sous microscope à l'angle de Brewster. Les photos de l'interface des molécules du produit **B-11**, (l'isotherme de la Figure IV-7), illustrant le processus de la formation d'un film, sont présentées ci-dessous.

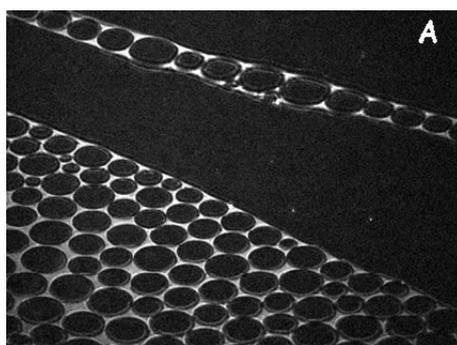


Figure IV-9 : Mousse bidimensionnelle : premiers signes de la formation du film.



Figure IV-10 : Film homogène.

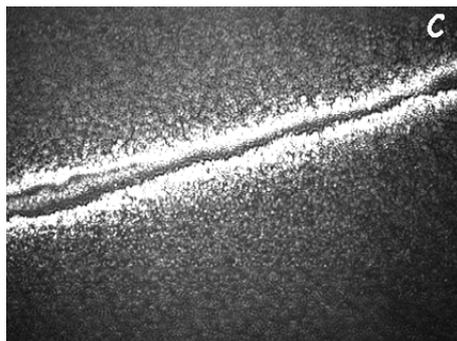


Figure IV-11 : Collapsus du film.

Respectivement, la photo A (*Figure IV-9*) correspond aux premières interactions cohésives entre des molécules qui s'organisent déjà en film condensé, mais couvrent seulement partiellement la surface de l'eau. Nous pouvons remarquer aussi, que le film est liquide du fait des interfaces lisses et curvilignes. La photo B (*Figure IV-10*) représente le film homogène où la couche moléculaire ne possède aucun défaut dans la structure, et qui réfléchit donc uniformément la lumière (les franges sombres sont dues à l'éclairage en lumière cohérente). Ce film est stable jusqu'à ce que la compression excède l'aire moléculaire minimale. Cette situation est illustrée sur la photo C (*Figure IV-11*) qui montre le moment du collapsus du film par plissement.

Il faut remarquer aussi que tous les films, après le point de collapsus, sont irréversibles. Cependant, nous avons réussi à revenir à la phase gazeuse pour certains produits, lorsque le cycle de compression est inversé avant de dépasser la limite de rupture du film. Cette observation peut indiquer les détails de la nature amphiphile des molécules analysées – elles ne forment pas d'agrégats sur la surface de l'eau. Un exemple de cycle parfaitement réversible est présenté sur la *Figure IV-12*.

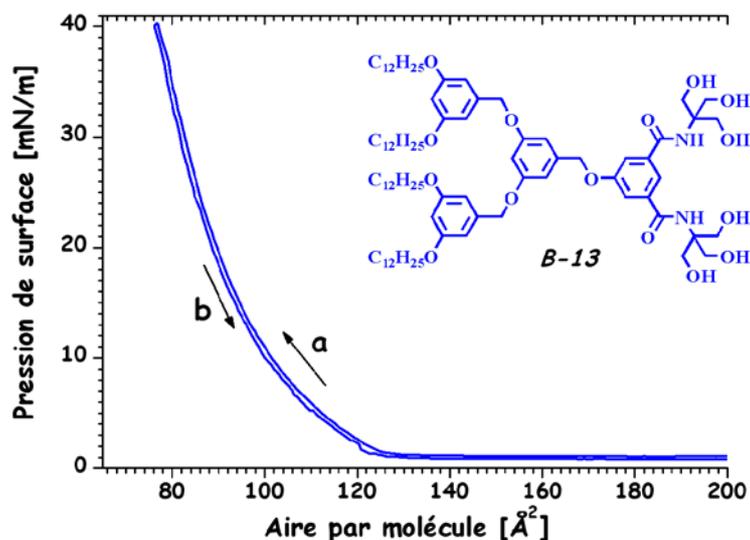


Figure IV-12 : Isotherme réversible du dendrimère **B-13**: a) la compression et b) la décompression du film.

D'autres composés présentent des comportements intermédiaires, avec une hystérèse modérée. Dans les cas plus rares la réversibilité des isothermes est particulièrement mauvaise, même si on limite le taux de compression (Figure IV-13).

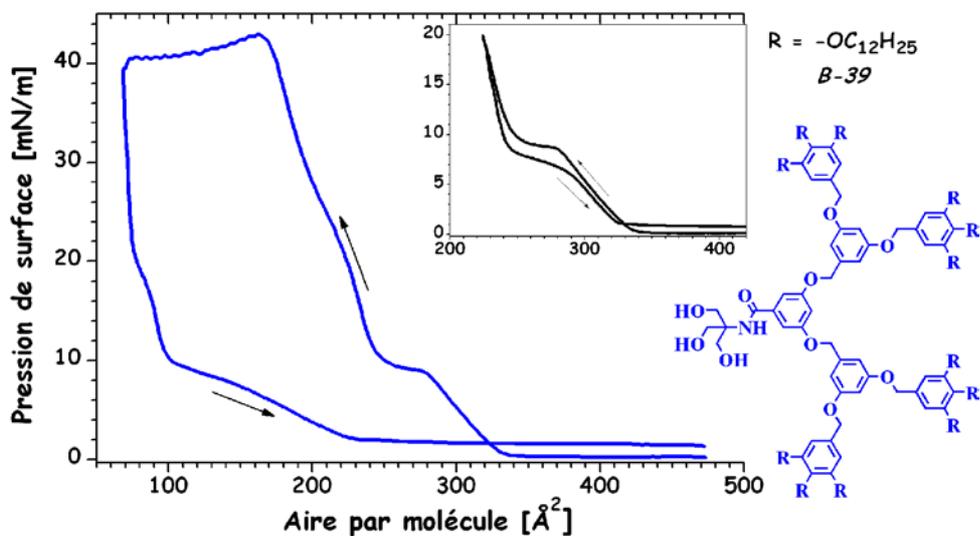


Figure IV-13 : Isotherme irréversible du dendrimère **B-39**. Même si la compression est maintenue bien en dessous du collapsus, l'isotherme présente une hystérèse.

Ce genre de comportement signifie que les molécules forment des agrégats ou que la structure du film n'est pas simple, c'est à dire que l'on a formation spontanée de bicouches, de micelles ou de vésicules.

IV.III.3 MOLECULES AVEC LES CHAINES TERMINALES EN POSITION 3,4,5

Différents résultats ont été obtenus lors de l'étude de la formation des films faits avec les molécules ayant des chaînes terminales substituées en position 3,4,5. Le plus intéressant est la comparaison du comportement amphiphile des dendrimères de la première génération aliphatique avec trois et six groupes hydroxyles.

Sur la *Figure IV-14*, le diagramme montre deux isothermes. Pour les deux produits, la pression de surface augmente initialement assez lentement avec la compression. Puis, vers 80 \AA^2 , la pression sature avant de recommencer à augmenter vers 60 \AA^2 , plus rapidement cette fois. Le collapsus survient à des pressions de surface relativement élevées, de l'ordre de $50 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, ce qui indique une bonne tenue mécanique des films.

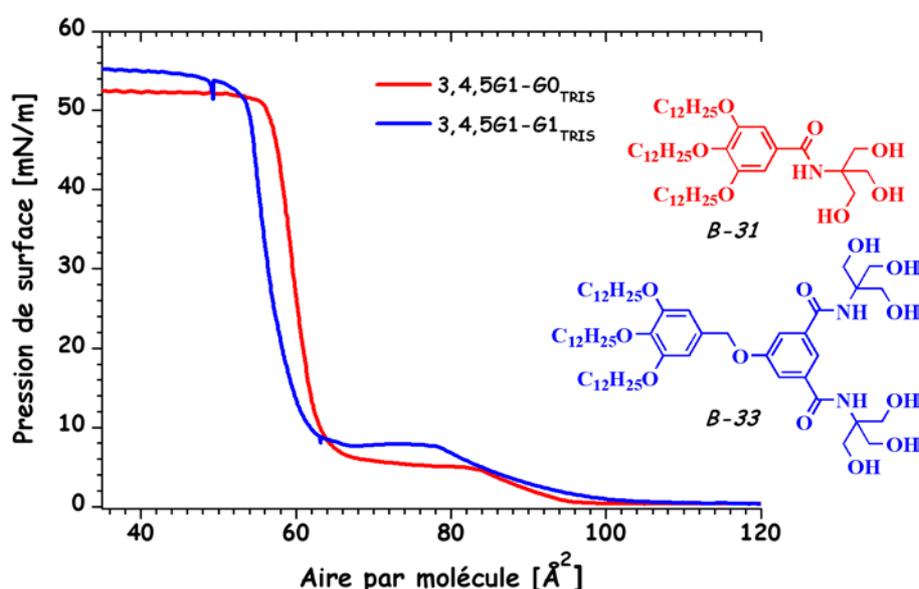


Figure IV-14 : Isothermes représentatives de la famille substituée par les chaînes aliphatiques en position 3,4,5.

Dans un premier temps, nous avons observé en microscopie à l'angle de Brewster les films de la molécule 3,4,5G1-G0_{TRIS} (**B-31**, courbe rouge sur la *Figure IV-14*). L'analyse microscopique durant la compression de la monocouche a révélé que le plateau de pression correspond en fait à la zone de coexistence d'une transition de phase du premier ordre. La *Figure IV-15*, prise à 102 \AA^2 , représente la première montée de l'isotherme quand des molécules commencent à former une monocouche liquide. En continuant la compression de la surface, à 68 \AA^2 nous avons observé la création de domaines pour lesquels la densité était visiblement plus grande (*Figure IV-16* et *Figure IV-17*) puisqu'ils réfléchissent d'avantage la lumière. Les interfaces lisses et courbes de ces domaines témoignent de leur caractère liquide. La *Figure IV-16* illustre donc la transition d'une phase liquide expansée vers une phase liquide condensée. Ce genre de phénomène a déjà été observé dans d'autres produits. L'image suivante présente l'évolution de cette situation où, vers 62 \AA^2 , nous voyons le début de l'homogénéisation de la phase condensée (*Figure IV-17*). Cet état persiste jusqu'au point de collapsus (*Figure IV-18*).

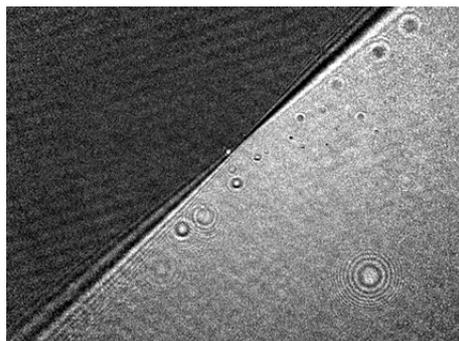


Figure IV-15 : Phase liquide expansée avant la transition de phase.



Figure IV-16 : Coexistence deux phases liquides: expansée (fond noir) et condensées (domaines blancs).



Figure IV-17 : Homogénéisation de la phase liquide condensée.

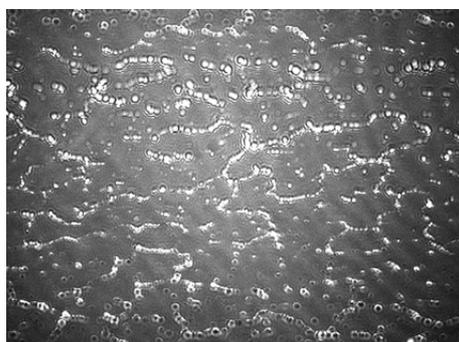


Figure IV-18 : Collapsus du film condensé.

L'aire moléculaire finale extrapolée à pression nulle est de l'ordre de 60 \AA^2 , un peu inférieure aux $\sim 68-75 \text{ \AA}^2$ que l'on pourrait attendre pour une molécule possédant trois chaînes alkyles. Cette différence d'aire moléculaire est à la limite de l'erreur expérimentale estimée (au maximum 10% sur la valeur de l'aire terminale), elle demeure toutefois acceptable car on peut éventuellement envisager une imbrication des molécules qui diminuerait l'aire moléculaire. D'autre part, l'épaisseur du film de Langmuir peut être estimée lors des observations à l'angle de Brewster. Nos mesures indiquent que le film a une épaisseur maximale de l'ordre de 22 \AA , ce qui exclut la formation de structures supramoléculaires (bicouches, micelles,...).

La deuxième molécule, 3,4,5G1-G1_{TRIS} (**B-33**, courbe bleue sur la *Figure IV-14*), montre un comportement à l'interface air/eau très similaire, l'isotherme révélant aussi la présence d'une transition de phase avec zone de coexistence, ce que nous avons prouvé par des études BAM. Entre 100 \AA^2 et 70 \AA^2 , nous avons observé la formation d'un film liquide sur lequel, vers 70 \AA^2 , apparaissent des petits domaines brillants (*Figure IV-19*). La nouvelle phase se développe lors de la compression, formant les structures avec des interfaces étroites, anguleuses, bien définies à la façon typique des cristaux. La *Figure IV-20* représente donc la transition de phase entre une phase liquide et une phase solide. Avec l'augmentation de la pression, la phase solide domine la surface et s'homogénéise vers 60 \AA^2 en cristallisant et en formant un film solide comme sur la *Figure IV-21*. L'aire moléculaire finale extrapolée à pression nulle est de l'ordre de 56 \AA^2 , là encore nettement inférieure aux $\sim 68-75 \text{ \AA}^2$ que l'on pourrait attendre pour une molécule possédant trois chaînes alkyles. La différence est ici trop grande pour pouvoir être mise sur le compte des seules incertitudes expérimentales ; il faut donc envisager la possibilité que le film ait une structure complexe.

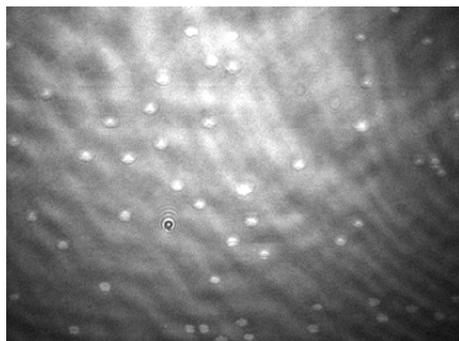


Figure IV-19 : Phase liquide avec les premiers signes de la transition de phase (petits domaines blancs).

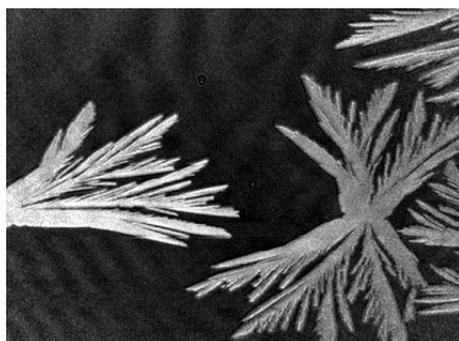


Figure IV-20 : Coexistence de deux phases: liquide (domaines noirs) et solide (domaines blancs).

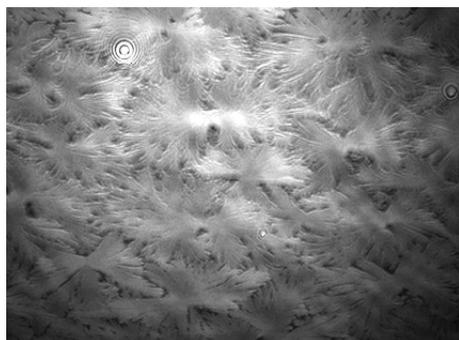


Figure IV-21 : Cristallisation des molécules sur la surface d'eau.

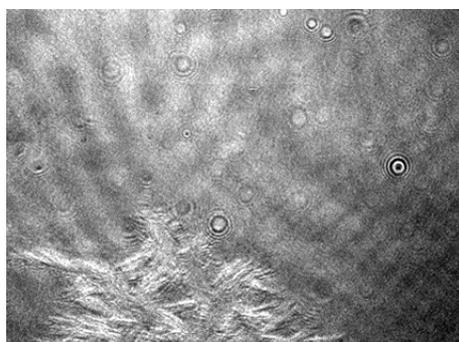


Figure IV-22 : Collapsus du film solide.

En mesurant l'intensité de la lumière réfléchie lors des observations en microscopie à l'angle de Brewster on peut estimer l'épaisseur du film de Langmuir pendant sa formation. Il convient de remarquer qu'en l'absence d'une mesure exacte de l'indice de réfraction des films à la longueur d'onde d'observation les valeurs de l'épaisseur ne sont qu'une estimation (on a supposé $n = 1,45$ nm). Les deux figures suivantes (*Figure IV-23* et *Figure IV-24*) résument nos observations (courbe rouge), par rapport aux isothermes correspondantes (courbe noir).

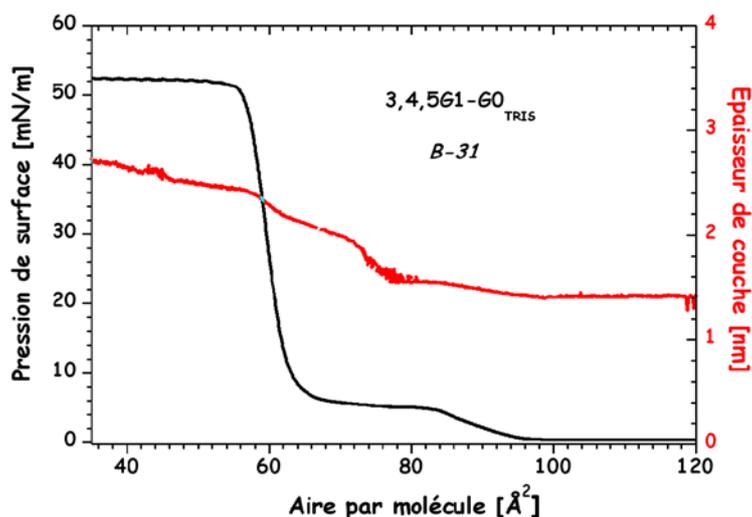


Figure IV-23 : Rapport entre le changement de la pression de surface et l'épaisseur de la couche du dendrimère **B-31**.

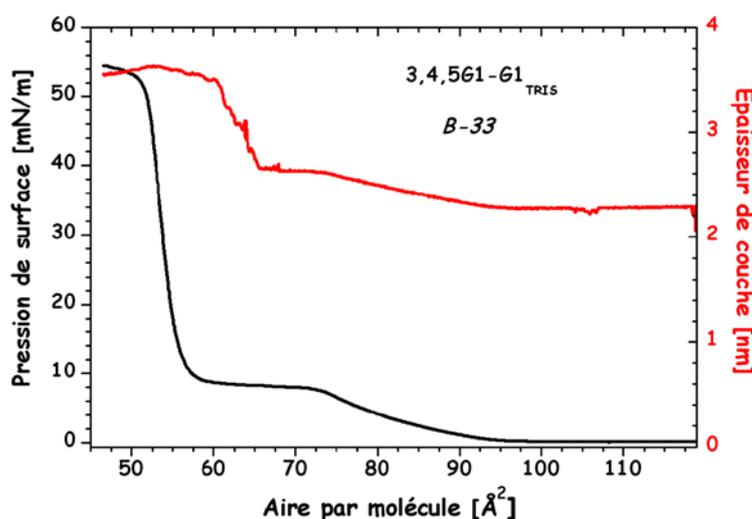


Figure IV-24 : Rapport entre le changement de la pression de surface et l'épaisseur de la couche du dendrimère **B-33**.

Les deux molécules ont des comportements similaires: dès le dépôt sur l'eau, les molécules forment un film homogène d'environ 14 \AA pour $3,4,5G1-G0_{\text{TRIS}}$ (**B-31**) et 23 \AA pour $3,4,5G1-G1_{\text{TRIS}}$ (**B-33**), quand les modèles moléculaires indiquent une longueur maximale de 25 et

30 Å pour chacun des composés. L'épaisseur augmente ensuite lentement lors de la compression. La mesure de l'intensité lumineuse étant réalisée sur une assez grande surface, l'épaisseur estimée lors du début de la nucléation des phases denses est faussée tant que le film n'est pas homogène, soit pour des aires moléculaires comprises entre $\sim 85 \text{ \AA}^2$ et $\sim 70 \text{ \AA}^2$.

Le petit saut vers $\sim 75 \text{ \AA}^2$ correspond au moment où la phase dense est pratiquement homogène. A ce moment là, les films du **B-31** et du **B-33** ont respectivement une épaisseur de 19 Å et 35 Å. L'épaisseur du film de 3,4,5G1-G0_{TRIS} augmente ensuite continûment jusqu'au collapsus où elle vaut alors $\sim 23 \text{ \AA}$. Par contre l'épaisseur du film de 3,4,5G1-G1_{TRIS} reste pratiquement constante à $\sim 35 \text{ \AA}$.

L'ensemble de ces observations nous permet de conclure que le film du dendrimère **B-31** est monomoléculaire, l'aire moléculaire terminale et l'épaisseur finale étant respectivement compatibles avec l'encombrement des chaînes alkyles et la longueur de la molécule, tandis que le film du produit **B-33** possède forcément une structure plus complexe : l'aire moléculaire finale et l'épaisseur étant incompatibles avec une structure en couche monomoléculaire. La solution simple d'un film bicouche n'est pas envisageable parce qu'elle impliquerait une aire moléculaire terminale de l'ordre de 37 \AA^2 qui n'est pas observée. On ne peut donc que spéculer sur l'organisation possible au sein de ce film : réseau de micelles ou cristaux ?

La comparaison du comportement de ces deux molécules très voisines est particulièrement intéressante. Tout d'abord, il faut remarquer que parmi la quinzaine de produits, seuls ces deux molécules ont présenté des transitions vers des états plus denses. Ceci illustre la sensibilité extrême des arrangements en films minces à la géométrie des molécules. Il suffit d'un déséquilibre même minimal entre les parties hydrophile et hydrophobe pour compromettre l'apparition d'une phase plus dense. En effet, dès que la forme globale d'une molécule s'écarte un tant soit peu de la forme cylindrique l'assemblage du film à l'interface ne peut pas être optimal. Inversement, l'existence d'un certain déséquilibre peut être à la source d'un arrangement complexe s'il facilite le "compactage" des molécules.

IV.III.4 POSITION DES CHAINES 3,4

Dans cette famille nous avons synthétisé un seul composé amphiphile, mais il nous semble intéressant de comparer son comportement avec celui des autres molécules.

L'isotherme (*Figure IV-25*) montre que la pression de surface augmente progressivement vers 60 \AA^2 puis brusquement vers 41 \AA^2 . La très faible compressibilité du film indique que sa nature est solide. On observe le collapsus du film à une pression de $50 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, l'aire moléculaire terminale vaut 40 \AA^2 . Cette valeur est compatible avec l'aire minimale de deux chaînes alkyles.

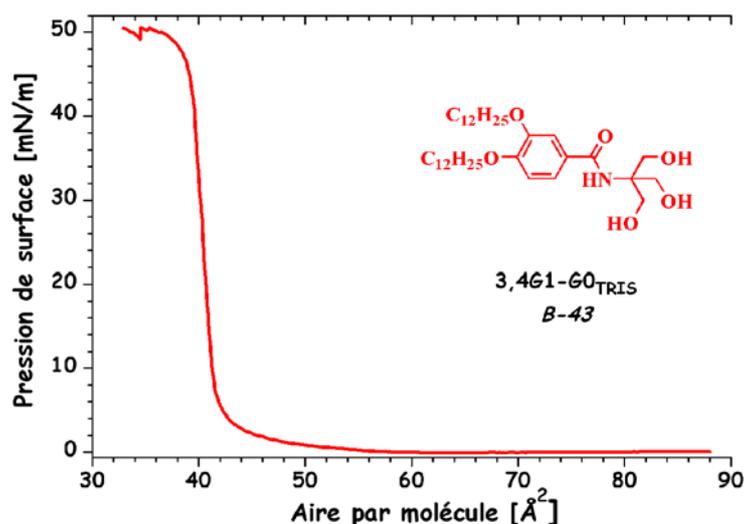


Figure IV-25 : Isotherme de la molécule 3,4G1-G0_{TRIS} (B-43).

Nous avons pris des images BAM pour confirmer les étapes de la compression du produit. Nous avons constaté que le produit déposé sur la surface de l'eau forme rapidement des agrégats inhomogènes (aspect grumeleux) qui, avec l'augmentation de la pression, se rapprochent et se rejoignent, s'organisant lentement en un film. La Figure IV-26, prise à 88 Å², représente le comportement des molécules juste après leur dispersion sur l'eau ; par contre la Figure IV-27 qui montre déjà le film – pas encore homogène à cause de plusieurs défauts, mais ayant un arrangement en une couche bien définie – a été prise à 57 Å², c'est-à-dire dans le même régime de l'isotherme et avec la même pression de surface. En conséquence, le film homogène apparaît vers 41 Å² (Figure IV-28) et ne subit plus de changement jusqu'au point de collapsus irréversible (Figure IV-29). Les molécules ne se redispersent pas lors de la décompression du film. Enfin, les mesures BAM montrent que l'épaisseur du film ne varie quasiment pas entre 90 et 30 Å², on mesure en effet environ 22 Å au début de la compression et 28 Å au collapsus.

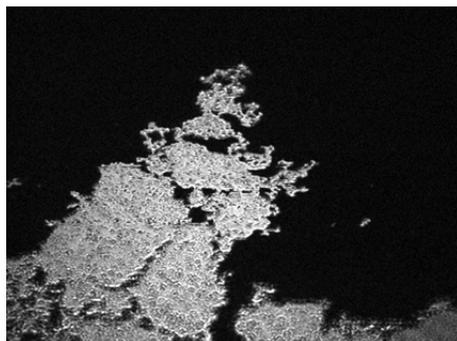


Figure IV-26 : Agrégats observés avant la formation d'un film.

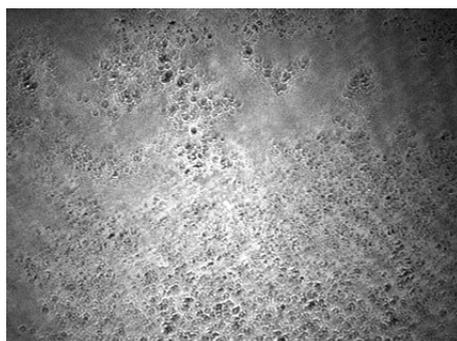


Figure IV-27 : Film solide avec les défauts avant l'homogénéisation.

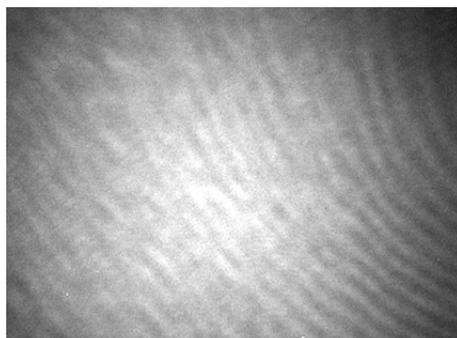


Figure IV-28 : Film homogène solide.



Figure IV-29 : Collapsus du film solide.

Ce composé est un cas unique parmi tous les composés amphiphiles analysés : il ne possède aucune phase fluide. L'écart de comportement par rapport à une molécule similaire comme 3,4,5G1-G0_{TRIS} est spectaculaire quand on considère que les molécules ne diffèrent que d'une chaîne alkyle. Il est cependant connu que les cristaux liquides thermotropes substitués en position 3,4,5 ou 3,4 ont des comportements différents et notamment que les derniers ont souvent un mésomorphisme plus complexe. Ce dernier exemple illustre à nouveau ce qui a été dit plus haut à propos de la sensibilité des arrangements en films minces à des "détails" moléculaires.

IV.III.5 CONCLUSION

En conclusion, on peut tenter de faire une comparaison synthétique de l'influence relative des éléments qui jouent un rôle dans notre étude de la formation des films Langmuir et de leur comportement. Commençons par les résultats obtenus sur les différentes molécules de la première génération hydrophobe (Figure IV-30). Pour chacun de ces composés l'organisation en monocouche a été étudiée. Les films formés ont un caractère différent, fonction du nombre et de la position des chaînes.

IV.III.5.1 POSITION DES CHAINES ALIPHATIQUES

Avec 3,4G1-G0_{TRIS} (**B-43**) les molécules ont tendance à former des agrégats et le film est solide tandis que 3,5G1-G0_{TRIS} (**B-7**) forme des films liquides. 3,4,5G1-G0_{TRIS} (**B-31**) présente un comportement plus complexe, avec une transition de phase liquide expansé – liquide condensé.

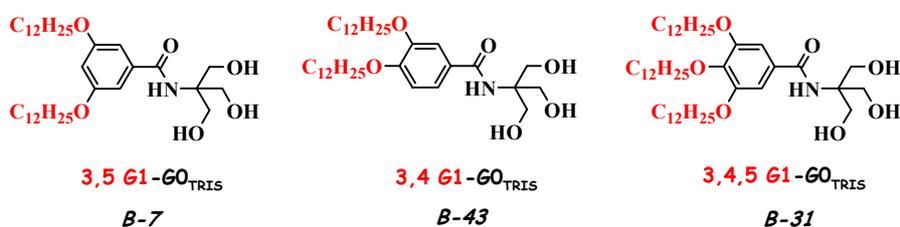


Figure IV-30 : Exemples de la première génération de partie hydrophobe pour les familles avec différentes positions des chaînes.

IV.III.5.2 NOMBRE DE CHAINES ALIPHATIQUES

Si l'on compare les deux molécules 3,5G1-G0_{TRIS} (**B-7**) et 3³,5³G1-G0_{TRIS} (**B-19**) (Figure IV-31), on constate que l'augmentation du nombre de chaînes sans changer les positions de substitution a un effet considérable sur le collapsus des films. Une molécule relativement bien équilibrée comme **B-7** forme des films liquides qui collapseront par flambage à une pression de l'ordre de 40 mN·m⁻¹, alors que **B-19** présente la particularité de collapser à pression constante, 21 mN·m⁻¹. Nous expliquons cette particularité par la forme conique de la molécule qui facilite son expulsion du film.

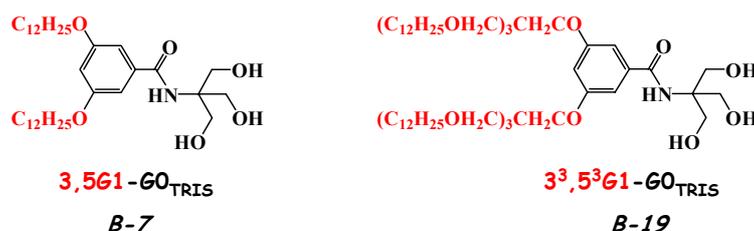


Figure IV-31 : Exemples des molécules avec un nombre différent de chaînes aliphatiques dans les mêmes positions de substitution.

IV.III.5.3 TAILLE DE LA PARTIE HYDROPHILE

Le passage de la génération G0 à la génération G1 pour la partie polaire des composés 3,4,5G1-G0_{TRIS} (**B-31**) et 3,4,5G1-G1_{TRIS} (**B-33**) (Figure IV-32) a eu pour conséquence spectaculaire d'induire une organisation supramoléculaire dans le film de Langmuir.

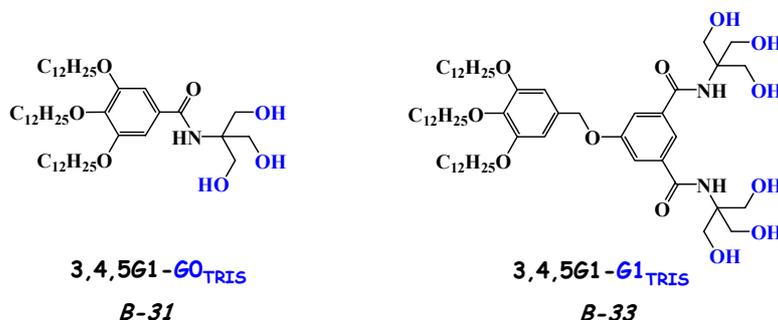


Figure IV-32 : Exemples des molécules avec le nombre différent de groupes hydrophiles en périphérie du bloc polaire dans la famille 3,4,5.

Pour les composés 3,5G2-G0_{TRIS} (**B-11**) et 3,5G2-G1_{TRIS} (**B-13**) (Figure IV-33) le passage de la génération G0 à la génération G1 se traduit plus simplement par un changement de comportement au collapsus. Le film de **B-13** collapse par flambage à une pression de 40 mN·m⁻¹, le film de **B-11** collapse à une pression constante de 27 mN·m⁻¹. Comme précédemment (*cf.* paragraphe b) nous attribuons cette particularité à un effet de forme, la molécule 3,5G2-G0_{TRIS} a une forme conique comparativement à 3,5G2-G1_{TRIS}.

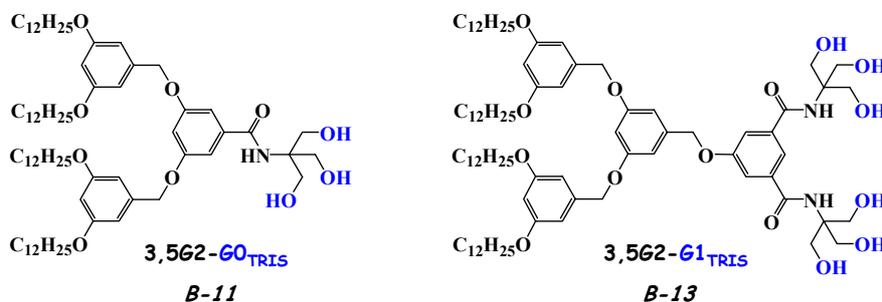


Figure IV-33 : Exemples des molécules avec le nombre différent de groupes hydrophiles en périphérie du bloc polaire dans la famille 3,5.

IV.IV OUVRAGES DE REFERENCE

Abraham Ulman : “An Introduction to Ultrathin Organic Films: from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly”, Academic Press, **1991**.

Jacob Israelachvili : “Intermolecular and Surface Forces”, Academic Press, Second Edition, **2000**.

CONCLUSIONS
ET
PERSPECTIVES

V.1 CONCLUSIONS

L'objectif de ce travail de thèse était multiple : il s'agissait dans un premier temps de synthétiser de nouveaux dendrimères séquencés en blocs de type Janus et susceptibles de présenter un comportement mésomorphe. Dans une deuxième étape, il nous importait d'étudier l'auto-organisation supramoléculaire de ces composés en fonction de la structure chimique intrinsèque des blocs et de l'architecture dendritique. Enfin, dans un dernier volet, nous voulions évaluer les potentialités amphiphiles des dendrimères dont un des blocs était constitué d'une importante partie polaire.

Nous avons donc commencé par élaborer la synthèse des dendrimères du type Janus, en utilisant d'une part des dendrons du type Fréchet-Percec de la première à la troisième génération et d'autre part des dendrons de nature soit hydrophile (groupes hydroxyles), soit lipophile (chaînes fluorées). Nous avons utilisé une méthode convergente pour préparer les dendrons porteurs de chaînes aliphatiques et les produits finaux ont été obtenus par un couplage orthogonal entre ces dendrons aliphatiques et les dendrons de nature chimique différente, hydrophiles ou semifluorés. Ont été ainsi synthétisés un grand nombre de composés bifaciaux qui ont pu être classés en deux grandes familles, celles des dendrimères amphiphiles et celle des dendrimères semifluorés. La pureté de ces composés a été vérifiée par résonance magnétique nucléaire du proton, du carbone et du fluor, par spectrométrie de masse et enfin par analyse élémentaire.

Nous avons ensuite mis en évidence l'existence de mésophases pour la plupart des dendrimères synthétisés par microscopie optique, DSC et diffraction des rayons X. L'auto-organisation de ces composés a alors été étudiée en détail. Dans le groupe des dendrimères amphiphiles, nous avons identifié des phases lamellaires, colonnaires hexagonales (du type oignon) et cubiques micellaires. La variation de la taille du bloc Fréchet-Percec, ainsi que du nombre de chaînes aliphatiques de ce bloc (en passant des chaînes linéaires aux chaînes ramifiées et en changeant leur position d'ancrage) permet de contrôler le type d'auto-organisation supramoléculaire. En effet pour un bloc Fréchet-Percec de première génération ou pour un faible nombre de chaînes ne sont observées que des phases smectiques et colonnaires ; puis l'augmentation de la taille du bloc et du nombre de chaînes conduit à une auto-organisation de type colonnaire uniquement pour finalement générer une auto-organisation de type cubique uniquement pour les dendrimères contenant le bloc de plus grande taille ou un bloc très encombré (*Figure V-1*). Quelque soit l'arrangement supramoléculaire, celui-ci est fortement stabilisé par les interactions des liaisons hydrogènes entre les groupes hydroxyles. Notons en particulier que ces interactions interviennent au cœur de l'élément de structure de base (cœur des colonnes

ou cœur des micelles suivant le cas), la partie hydrophobe étant toujours rejetée à l'extérieur de cet élément (colonne ou micelle).

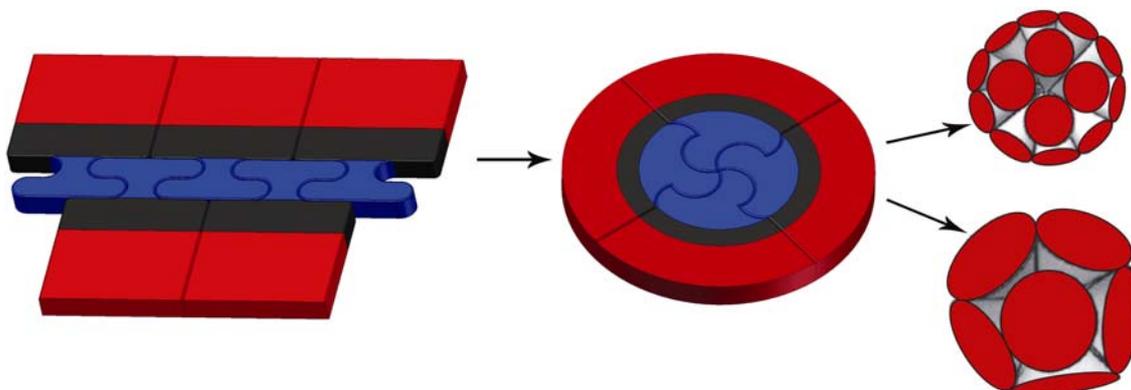


Figure V-1 : Evolution de l'auto-organisation des dendrimères amphiphiles en fonction des générations aliphatiques.

Dans le groupe des dendrimères fluorés, nous avons identifié des phases lamellaires et colonnaires (de type hexagonal et rectangulaire). Toutefois, dans plusieurs d'entre eux, le segment perfluoré, vraisemblablement de par sa rigidité, empêche l'organisation en mésophases. Par contre, pour ceux qui présentent un polymorphisme mésomorphe, celui-ci se révèle des plus intéressants avec une transition d'une phase hexagonale vers une phase rectangulaire ou une transition entre deux phases hexagonales au sein d'un même composé. Suivant le nombre de chaînes fluorées du bloc lipophile, soit les colonnes sont de type oignon (bloc de petite taille), soit les colonnes ont des cœurs constitués d'un bloc d'une seule nature, à savoir perfluorée ou aromatique (bloc de plus grande taille) (Figure V-2). Contrairement au cas des dendrimères amphiphiles où l'auto-organisation supramoléculaire est induite et stabilisée par le grand nombre de liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles du bloc polaire, l'auto-organisation des dendrimères semifluorés est essentiellement générée et stabilisée par la micro-ségrégation dans l'espace des trois parties constituant l'architecture chimique des composés, à savoir la partie aromatique rigide, les chaînes aliphatiques désorganisées et les chaînes perfluorées lipophobes.

Les modèles d'auto-organisation que nous avons proposés ont été déduits des études de diffraction RX en s'appuyant fortement sur des travaux de modélisation par dynamique moléculaire des différents systèmes considérés. Ces travaux ont en effet permis de confirmer le bon remplissage de l'espace par les molécules dans les différents types d'organisation proposés, mais aussi de montrer la bonne cohérence entre les paramètres structuraux déduits de la simulation avec ceux mesurés expérimentalement, aussi bien dans le cas de la micro-ségrégation en lamelles, en colonnes ou en agrégats dans un réseau tridimensionnel.

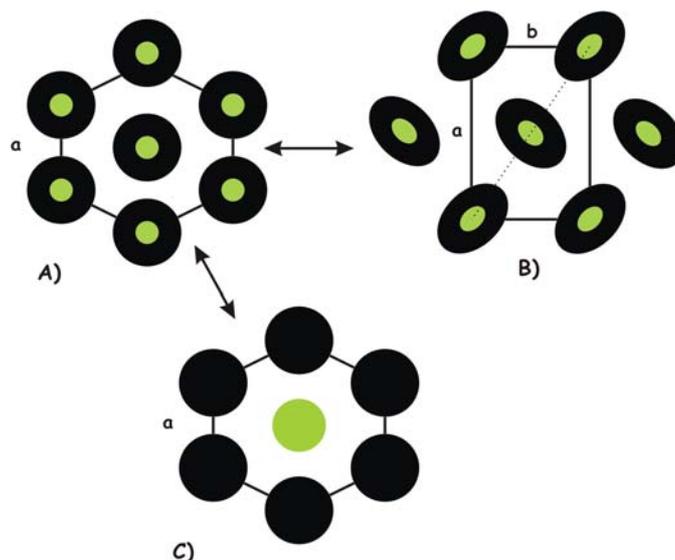


Figure V-2 : Polymorphisme des phases colonnaires dans les dendrimères semi-fluorés : la phase colonnaire hexagonale aux colonnes de type oignon (A), la phase colonnaire rectangulaire (B) et la phase colonnaire hexagonale où le cœur des colonnes est constitué soit par la partie perfluorée (vert) soit par la partie aromatique (noire) (C).

Dans une dernière partie nous avons effectué l'étude des propriétés de surfactant pour les composés du groupe des dendrimères amphiphiles. L'analyse du comportement des molécules à l'interface air/eau par la technique de Langmuir a abouti à la formation de films homogènes pour la plupart des dendrimères et, dans certains cas, à des transitions de phases entre phase liquide condensée et expansée, ou bien encore entre la phase liquide et solide. Nous avons donc confirmé la nature amphiphile des molécules bifaciales contenant des dendrons hydrophiles.

V.II PERSPECTIVES

Les résultats de ce travail de thèse laissent envisager de nouveaux développements dans le domaine des dendrimères en blocs. Dans un premier temps il serait intéressant de compléter notre étude en élaborant une méthode efficace et satisfaisante d'augmenter les générations hydrophiles et lipophobes, afin de pouvoir mieux contrôler la balance hydrophile/hydrophobe et ainsi pouvoir s'appuyer sur des possibilités de microségrégation nouvelles pour générer une auto-organisation supramoléculaire mieux ciblée, et également profiter des potentialités de surfactant pour générer des systèmes lyotropes pouvant être utiles dans certains systèmes biologiques.

En effet, ces dendrimères amphiphiles en blocs représentent une classe de matériaux dont l'architecture est particulièrement adaptée pour générer des systèmes lyotropes. D'ailleurs des

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

études préliminaires réalisées par microscopie optique au laboratoire montrent que nombre de nos composés se prêtent bien à l'induction de phases mésomorphes lyotropes de différente nature. Une étude systématique par diffraction des rayons X s'impose donc en fonction de la température et de la nature du solvant (eau ou solvant organique), en fonction aussi de la nature et de la taille du bloc hydrophile.

ANNEXE :
PARTIE ÉXPÉRIMENTALE

VI.1 APPAREILS ET SERVICES

VI.1.1 RESONANCE MAGNETIQUE RMN

Les spectres de RMN des dendrimères amphiphiles et leurs dérivés ont été enregistrés sur la machine de spectromètre Bruker AVANCE 300 (300MHz) au Groupe de Matériaux Organiques ; ceux des dendrimères semifluorés et leurs produits intermédiaires sur le spectromètre Bruker DRX 500 (500MHz) du Department of Chemistry of University of Hull. La référence interne des spectres correspond au pic du solvant non deutéré (CD_2Cl_2 : 5,32ppm ; CDCl_3 : 7,27 ppm ; MeOD : 3,38 ppm ; THF : 1,7 et 3,55 ppm ; DMSO : 2,49 ppm). Les attributions sont données de la façon suivante : déplacement chimique en ppm par rapport à la référence interne puis, entre parenthèses :

1. multiplicité du signal (s : singulet ; d : doublet ; dd : doublet dédoublé ; t : triplet ; m : multiplet) ;
2. constante(s) de couplage ;
3. nombre de protons.

VI.1.2 ANALYSE ELEMENTAIRE

Les analyses élémentaires ont été réalisées par le service analytique :

- de l'Institut Charles-Sardon de Strasbourg pour les dendrimères amphiphiles et leurs dérivés ;
- du Department of Chemistry of University of Hull pour les dendrimères semifluorés et leurs dérivés.

VI.1.3 SPECTROSCOPIE DE MASSE

Les spectres de masse ont été effectués par le Laboratoire de Spectrométrie de Masse Bioorganique, Université Louis Pasteur, Strasbourg pour les produits amphiphiles et par le service de la spectroscopie de masse sur l'appareil Bruker Reflex IV du Department of Chemistry of University of Hull pour les composés perfluorés et semifluorés.

VI.1.4 THERMOGRAVIMETRIE

Les mesures thermogravimétriques ont été effectuées à l'IPCMS sur un appareil de type SDTQ 600 piloté par ordinateur. Les échantillons, de l'ordre de 5 mg, sont placés dans un creuset

ouvert en platine afin de permettre le dégagement des produits gazeux de dégradation. L'ensemble creuset échantillon est placé, au sein d'un four vertical, sur une canne en alumine faisant office de fléau pour la balance thermogravimétrique. La balance est à chaque mesure équilibrée manuellement par lestage. Le gaz vecteur (l'atmosphère) utilisée pour chaque expérience est l'argon. La perte de masse des échantillons est évaluée soit en fonction de la température (mesure dynamique), soit en fonction du temps à une température donnée (mesure isothermique). La vitesse de chauffage utilisée pour les mesures dynamiques est de 10°C/min.

VI.I.5 MICROSCOPIE ENTRE POLARISEURS CROISES POM

Les observations au microscope ont été effectuées à l'aide d'un microscope polarisant (Modèle Ortoplan de Leitz-Wetzlar) équipé d'une platine chauffante reliée à une unité de commande FP80 de Mettler.

Les échantillons, quelques mg de composé placés entre lame et lamelle de verre, sont étudiés dans une gamme de température allant de l'ambiante à 300°C. Les vitesses de chauffage et de refroidissement utilisées sont de 10°C/min en routine et de l'ordre de 5°C/min pour affiner les températures de transitions.

VI.I.6 ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE DSC

Les thermogrammes ont été réalisées à l'aide d'une DSC7 de Perkin-Elmer, munie d'un cryostat à circulation maintenant le réservoir de froid connecté à la tête de mesure à -30°C. Les composés à étudier sont placés dans des capsules inox de 75 µl de capacité. Les mesures de ΔH et de température de transition sont réalisées à l'aide du logiciel Perkin-Elmer, à des vitesses de 10°C/min sur des échantillons de 10-20 mg. Pour des composés présentant des transitions proches, les mesures sont effectuées en réduisant la vitesse de balayage (1 à 2°C/min) sur une masse d'échantillon plus importante (40-50 mg agglomérés à la presse) pour compenser la diminution de sensibilité. Plusieurs balayages (2 ou 3) sont réalisés jusqu'à obtenir la reproductibilité des mesures.

VI.I.7 DIFFRACTION DES RAYONS X

La diffraction des rayons X est effectuée sur des échantillons sous forme de poudre, contenu dans des capillaires scellés en verre de Lindemann de 1 mm de diamètre, l'épaisseur de la paroi est environ de 10 microns. Les clichés sont réalisés à l'aide de deux chambres de diffraction des rayons X.

1. Une chambre de géométrie de type Guinier en transmission, montée sur un générateur INEL à tube scellé, une lame de quartz recourbée permettant l'obtention

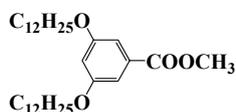
d'un faisceau $\text{CuK}\alpha_1$ monochromatique. Le diagramme de diffraction est enregistré sur image plate, avec une distance film-échantillon de 125 mm. La gamme angulaire de Bragg explorée s'étend de $2\theta = 1^\circ$ à 25° de part et d'autre du faisceau direct. Le chauffage se fait par un four à capillaire et le contrôle en température, de l'ambiante à 300°C , est assuré par un régulateur EUROTHERM.

2. Une chambre équipée du détecteur compteur courbe CPS 120 INEL, monté sur un générateur à tube scellé. La géométrie de la chambre est à focalisation directe en transmission, avec une lame de quartz recourbée permettant l'obtention d'un faisceau $\text{CuK}\alpha_1$ monochromatique, mais l'échantillon est placé au centre et non au bord du cercle de focalisation (distance compteur - échantillon voisine de 250 mm). La gamme angulaire de Bragg explorée s'étend de $2\theta = 1^\circ$ à 60° de part et d'autre du faisceau direct. Le chauffage se fait par un four porte capillaire "fait maison" et le contrôle en température, de l'ambiante à 200°C , est assuré par un ordinateur qui pilote également l'acquisition des clichés au compteur.

Dans le cas des diagrammes enregistrés sur film ou image plate, la mesure de la distance entre les réflexions diffractées est réalisée au moyen d'un scanner et d'un logiciel de traitement d'images.

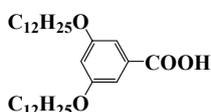
VI.II SYNTHÈSE DES DENDRIMÈRES DU TYPE JANUS

VI.II.1 SYNTHÈSE DES DENDRONS FRECHET-PERCEC

A - 1[C₃₂H₅₆O₄]: 504,78 g/mol

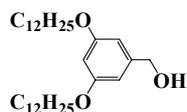
Un mélange de 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle (11,0g ; 65,42mmol) et de K₂CO₃ (36,2g ; 261,92mmol) dans 100ml de DMF est porté à 60°C et une solution de bromododécane (35,88g ; 143,96mmol) dans 50ml de DMF est ajoutée. Puis la réaction est maintenue à 80°C pendant 24h. Le K₂CO₃ est filtré sur célite et le DMF est évaporé. Le résidu est dilué dans du CH₂Cl₂ et lavé avec de l'eau, une solution aqueuse saturée de NH₄Cl et une solution aqueuse saturée de NaCl, séché sur MgSO₄ et filtré. Le CH₂Cl₂ est évaporé. Le produit est recristallisé deux fois dans l'acétone et un solide blanc est obtenu (32,3g ; 98%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,16 (2H, d, ³J=2,3Hz); 6,64 (1H, t, ³J=2,3Hz); 3,97 (4H, t, ³J=6,5Hz); 3,90 (3H, s); 1,78 (4H, m); 1,27 (36H, m); 0,88 (6H, t, ³J=6,6Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 166,90; 160,11; 131,75; 107,56; 106,49; 68,23; 52,06; 31,89; 29,63; 29,60; 29,56; 25,97; 22,65; 14,06.

A - 2[C₃₁H₅₄O₄]: 490,76 g/mol

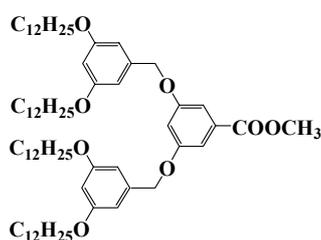
A une solution de *A - 1* (4,0g ; 7,92mmol) dans un mélange de MeOH et d'eau (1:1), du KOH (4,44g ; 79,2mmol) est ajouté et la réaction est maintenue pendant 12h à 59°C. La solution est concentrée par évaporation du MeOH et refroidie à 0°C. Une solution de HCl 6M est ajoutée, goutte à goutte, jusqu'à la précipitation d'un solide blanc qui est filtré, lavé avec de l'eau et séché sous vide, pour donner le produit désiré (3,77g ; 97%).

¹H RMN (DMSO): δ 7,16 (2H, d, ³J=2,4Hz); 6,62 (1H, t, ³J=2,4Hz); 3,99 (4H, t, ³J=6,5Hz); 1,76 (4H, m); 1,27 (36H, m); 0,86 (6H, t, ³J=6,7Hz).

A - 3[C₃₁H₅₆O₃]: 476,77 g/mol

A une solution de **A - 1** (25,0g ; 49,52mmol) dans 120ml de THF est ajoutée une solution de AlLiH_4 (37,12ml ; 1M dans du THF), goutte à goutte, à 0°C. La réaction est ensuite maintenue à 25°C pendant 12h. L'excès de AlLiH_4 est neutralisé par 10ml de MeOH et filtré sur celite. Le solvant est évaporé et, après purification par chromatographie sur colonne (SiO_2 , éluant CH_2Cl_2 /hexane, 7:3), un solide blanc est obtenu (23,23g ; 98%).

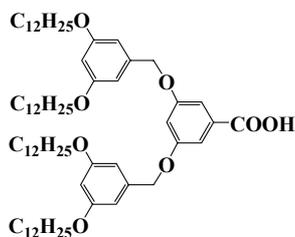
$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 6,51 (2H, d, $^3J=2,3\text{Hz}$); 6,38 (1H, t, $^3J=2,3\text{Hz}$); 4,62 (2H, d, $^3J=6,0\text{Hz}$); 3,94 (4H, t, $^3J=6,5\text{Hz}$); 1,77 (4H, m); 1,63 (1H, t, $^3J=6,0\text{Hz}$); 1,27 (36H, m); 0,87 (6H, t, $^3J=6,7\text{Hz}$).
 $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3): δ 160,48; 143,19; 105,01; 100,51; 68,02; 65,34; 31,90; 29,64; 29,61; 29,32; 26,03; 22,66; 14,07.

A - 4

[C₇₀H₁₁₆O₈]: 1085,67 g/mol

A une solution de **A - 3** (19,0g ; 39,85mmol), de 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle (3,19g ; 18,97mmol) et de PPh_3 (10,44g ; 39,85mmol) dans 50ml de THF anhydre et sous argon, est ajouté le DIAD (7,85ml ; 39,85mmol), goutte à goutte, à 0°C. La réaction est maintenue à 67°C pendant 48h. Le THF est évaporé et le résidu, dilué dans du CH_2Cl_2 , est lavé avec de l'eau, une solution aqueuse saturée de NH_4Cl et une solution aqueuse saturée de NaCl , séché sur MgSO_4 et filtré. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO_2 , éluant CH_2Cl_2 /hexane, 1:1) un solide blanc est obtenu (17,06g; 83%).

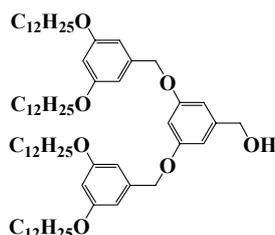
$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 7,28 (2H, d, $^3J=2,4\text{Hz}$); 6,79 (1H, t, $^3J=2,4\text{Hz}$); 6,56 (4H, d, $^3J=2,2\text{Hz}$); 6,42 (2H, t, $^3J=2,2\text{Hz}$); 4,99 (4H, s); 3,93 (11H, m); 1,77 (8H, m); 1,27 (72H, m); 0,88 (12H, t, $^3J=6,7\text{Hz}$).
 $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3): δ 166,69; 160,51; 159,74; 138,56; 131,96; 108,35; 107,15; 105,68; 100,89; 70,26; 68,03; 52,15; 31,90; 29,65; 29,61; 29,33; 26,03; 22,66; 14,07.

A - 5

[C₆₉H₁₁₄O₈]: 1071,64 g/mol

Ce composé est préparé à partir de **A - 4** (3,0g ; 2,76mmol) et de KOH (1,55g ; 27,63mmol) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **A - 2**. Un solide blanc est obtenu (2,55g ; 86%).

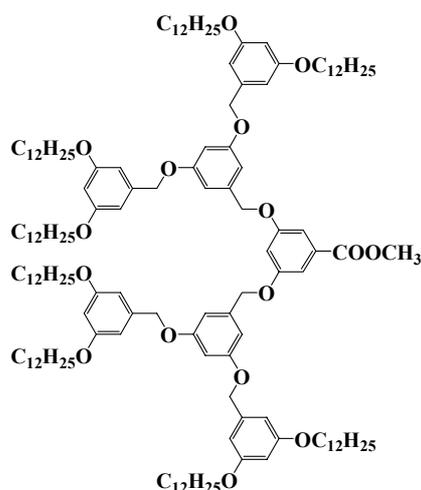
$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 7,35 (2H, d, $^3J=2,3\text{Hz}$); 6,84 (1H, t, $^3J=2,3\text{Hz}$); 6,56 (4H, d, $^3J=2,1\text{Hz}$); 6,42 (2H, t, $^3J=2,1\text{Hz}$); 5,00 (4H, s); 3,94 (8H, t, $^3J=6,5\text{Hz}$); 1,77 (8H, m); 1,27 (72H, m); 0,88 (12H, t, $^3J=6,7\text{Hz}$). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3): δ 171,82; 160,53; 159,81; 138,45; 131,13; 108,89; 108,06; 105,74; 100,97; 70,33; 68,07; 31,91; 29,66; 29,60; 29,34; 26,05; 22,67; 14,09.

A - 6

$[\text{C}_{69}\text{H}_{116}\text{O}_7]$: 1057,66 g/mol

Ce composé est préparé à partir de **A - 4** (13,0g ; 11,97mmol) et d'une solution de AlLiH_4 (8,98ml ; 1M dans du THF) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **A - 3**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO_2 , éluant CH_2Cl_2 /hexane, 7:3) une huile incolore est obtenue (12,18g ; 96%).

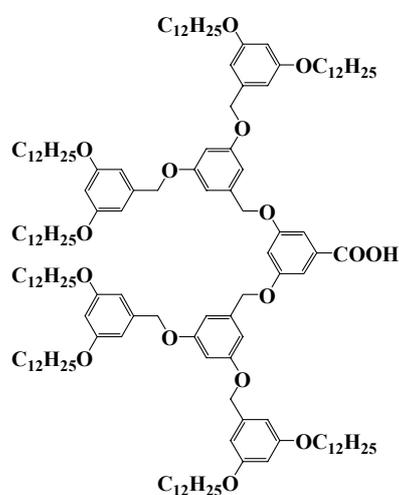
$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 6,62 (2H, d, $^3J=2,2\text{Hz}$); 6,55 (5H, m); 6,40 (2H, d, $^3J=2,3\text{Hz}$); 4,96 (4H, s); 4,64 (2H, d, $^3J=6,0\text{Hz}$); 3,94 (8H, t, $^3J=6,6\text{Hz}$); 1,77 (8H, m); 1,63 (1H, t, $^3J=6,0\text{Hz}$); 1,27 (72H, m); 0,88 (12H, t, $^3J=6,7\text{Hz}$). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3): δ 160,42; 160,05; 143,42; 138,96; 105,61; 105,56; 101,22; 100,70; 69,98; 67,98; 65,10; 31,87; 29,63; 29,60; 29,31; 26,02; 22,64; 14,05.

A - 7

$[\text{C}_{146}\text{H}_{236}\text{O}_{16}]$: 2247,43 g/mol

Selon la procédure décrite pour le composé **A - 4**, ce composé est préparé à partir de **A - 6** (10,0g ; 9,45mmol), de 3,5–dihydroxybenzoate de méthyle (0,75g ; 4,50mmol), de PPh₃ (2,48g ; 9,45mmol) et de DIAD (1,86ml ; 9,45mmol) dans 70ml de THF anhydre. Le brut est purifié par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/hexane, 1: 1) et une huile incolore est obtenue (8,02g ; 80%).

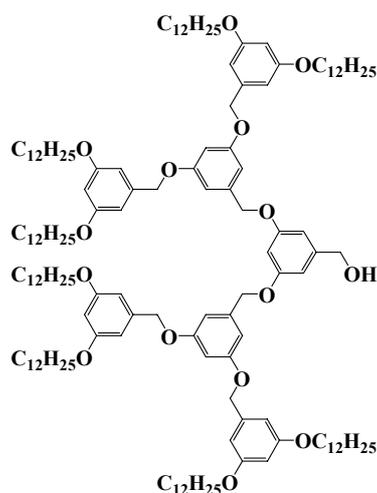
¹H RMN (CDCl₃): δ 7,29 (2H, d, ³J=2,4Hz); 6,80 (1H, t, ³J=2,4Hz); 6,68 (4H, d, ³J=2,1Hz); 6,58 (2H, t, ³J=2,1Hz); 6,56 (8H, d, ³J=2,2Hz); 6,40 (4H, t, ³J=2,2Hz); 5,01 (4H, s); 4,95 (8H, s); 3,93 (19H, m); 1,75 (16H, m); 1,26 (144H, m); 0,88 (24H, t, ³J=6,6Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 166,68; 160,49; 160,15; 159,69; 138,84; 138,75; 132,01; 108,36; 107,08; 106,34; 105,69; 101,64; 100,79; 70,15; 68,03; 53,37; 52,22; 31,90; 29,66; 29,60; 29,34; 26,05; 22,67; 14,10.

A - 8

[C₁₄₅H₂₃₄O₁₆]: 2233,40 g/mol

Ce composé est préparé à partir de **A - 7** (2,5g ; 1,12mmol) et de KOH (0,62g ; 11,12mmol) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **A - 2**. Une huile incolore est obtenue (2,28g ; 92%).

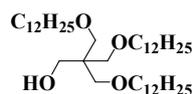
¹H RMN (CDCl₃): δ 7,35 (2H, d, ³J=2,4Hz); 6,84 (1H, t, ³J=2,4Hz); 6,69 (4H, d, ³J=2,2Hz); 6,56 (10H, m); 6,40 (4H, t, ³J=2,2Hz); 5,01 (4H, s); 4,96 (8H, s); 3,93 (16H, t, ³J=6,6Hz); 1,75 (16H, m); 1,26 (144H, m); 0,88 (24H, t, ³J=6,7Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 171,51; 160,50; 160,18; 159,78; 138,87; 138,67; 131,25; 108,89; 107,93; 106,43; 105,69; 101,75; 100,82; 70,17; 68,03; 31,93; 30,42; 29,63; 29,37; 26,07; 22,69; 14,12.

A - 9

[C₁₄₅H₂₃₆O₁₅]: 2219,42 g/mol

Ce composé est préparé à partir de **A - 7** (4,4g ; 1,96mmol) et d'une solution de AlLiH₄ (1,47ml ; 1M dans du THF) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **A - 3**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/hexane, 7:3) une huile incolore est obtenue (3,34g ; 77%).

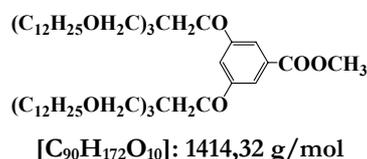
¹H RMN (CDCl₃): δ 6,67 (4H, d, ³J=2,2Hz); 6,60 (2H, d, ³J=2,1Hz); 6,55 (11H, m); 6,40 (4H, t, ³J=2,2Hz); 4,98 (4H, s); 4,95 (8H, s); 4,63 (2H, d, ³J=5,6Hz); 3,93 (16H, t, ³J=6,6Hz); 1,76 (16H, m); 1,26 (144H, m); 0,88 (24H, t, ³J=6,7Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 160,47; 160,11; 160,04; 143,47; 139,20; 138,90; 106,25; 105,69; 101,53; 101,19; 100,78; 70,44; 68,03; 65,25; 31,91; 29,66; 29,61; 29,35; 26,05; 22,68; 14,11.

A - 10

[C₄₁H₈₄O₄]: 641,10 g/mol

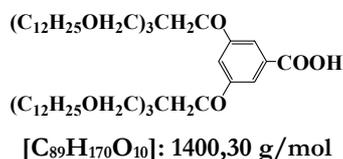
Une solution de pentaérythritol (30,0g ; 0,220mol) et de NaOH (350,4g ; 8,82mol) dans 500ml d'eau est agitée à 80°C pendant 1h. Du bromododécane (219,72g ; 0,882mol) et du TBAB (28,23g ; 0,088mol) sont ensuite ajoutés. La réaction est suivie par CCM pendant 3h et refroidie jusqu'à 25°C. A cette température la solution est reprise dans du CH₂Cl₂ (500ml) et lavée avec une solution aqueuse saturée de NH₄Cl (2x500ml), une solution aqueuse saturée de NaCl (2x500ml), séchée sur MgSO₄ et filtrée. Le solvant est évaporé. Le brut est purifié par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/hexane, 7:3) et une huile incolore est obtenue (66,39g ; 47%).

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 3,71 (2H, d, $^3J=6,1\text{Hz}$); 3,37 (12H, m); 3,16 (1H, t, $^3J=6,1\text{Hz}$); 1,54 (6H, m); 1,26 (54H, m); 0,87 (9H, t, $^3J=6,6\text{Hz}$). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3): δ 71,71; 71,46; 65,59; 44,71; 29,71; 29,68; 29,63; 29,34; 26,17; 22,66; 14,05.

A - 11

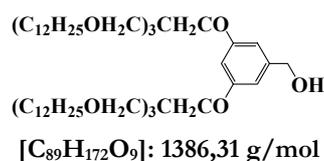
Selon la procédure décrite pour **A - 4**, ce composé est préparé à partir de **A - 10** (27,6g ; 43,12mmol), de 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle (3,29g ; 19,59mmol), de PPh_3 (11,29g ; 43,12mmol) et de DIAD (8,49ml ; 43,12mmol) dans 50ml de THF anhydre. Le brut est purifié par chromatographie sur colonne (SiO_2 , éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$, 1:1) et un solide blanc est obtenu (24,07g ; 87%).

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 7,17 (2H, d, $^3J=2,3\text{Hz}$); 6,66 (1H, t, $^3J=2,3\text{Hz}$); 3,97 (4H, s); 3,89 (3H, s); 3,48 (12H, s); 3,38 (12H, t, $^3J=6,5\text{Hz}$); 1,52 (12H, m); 1,25 (108H, m); 0,88 (18H, t, $^3J=6,7\text{Hz}$). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3): δ 166,99; 160,34; 131,53; 107,92; 106,51; 71,56; 69,29; 67,50; 52,01; 45,25; 31,93; 29,71; 29,62; 29,38; 26,21; 22,69; 14,09.

A - 12

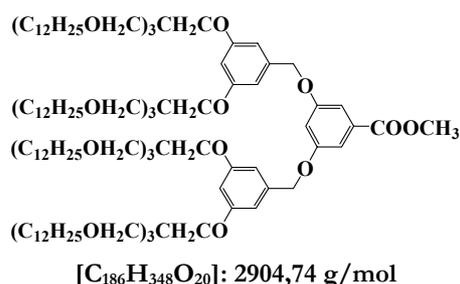
Ce composé est préparé à partir de **A - 11** (1,5g ; 1,06mmol) et de KOH (0,89g ; 15,59mmol) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **A - 2**. Un solide blanc est obtenu (1,27g ; 92%).

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 7,23 (2H, d, $^3J=2,3\text{Hz}$); 6,71 (1H, t, $^3J=2,3\text{Hz}$); 3,98 (4H, s); 3,50 (12H, s); 3,38 (12H, t, $^3J=6,5\text{Hz}$); 1,52 (12H, m); 1,25 (108H, m); 0,88 (18H, t, $^3J=6,7\text{Hz}$). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3): δ 171,81; 160,42; 130,82; 108,55; 107,23; 71,61; 69,29; 67,56; 45,28; 31,95; 29,73; 29,63; 29,39; 26,23; 22,70; 14,11.

A - 13

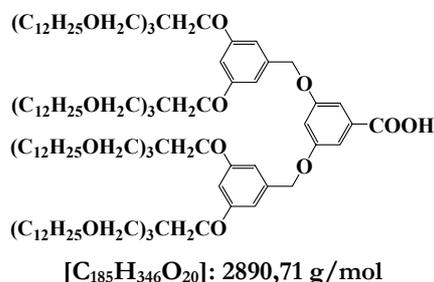
Ce composé est préparé à partir de **A - 11** (21,0g ; 14,84mmol) et d'une solution de AlLiH_4 (11,13ml ; 1M dans du THF) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **A - 3**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO_2 , éluant CH_2Cl_2 /hexane, 7:3) une huile incolore est obtenue (19,2g ; 94%).

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 6,50 (2H, d, $^3J=2,1\text{Hz}$); 6,41 (1H, t, $^3J=2,1\text{Hz}$); 4,60 (2H, d, $^3J=6,2\text{Hz}$); 3,94 (4H, s); 3,48 (12H, s); 3,38 (12H, t, $^3J=6,6\text{Hz}$); 1,52 (12H, m); 1,25 (108H, m); 0,88 (18H, t, $^3J=6,7\text{Hz}$). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3): δ 160,76; 142,84; 105,13; 100,81; 71,56; 69,37; 67,24; 65,49; 45,21; 31,93; 29,71; 29,63; 29,37; 26,21; 22,68; 14,08.

A - 14

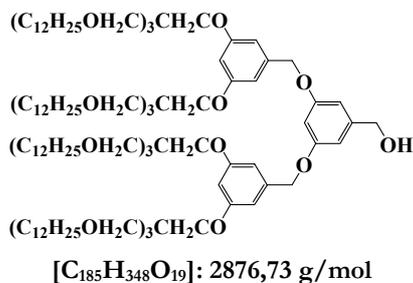
Selon la procédure décrite pour **A - 4**, ce composé est préparé à partir de **A - 13** (17,4g ; 12,55mmol), de 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle (1,0g ; 5,97mmol), de PPh_3 (3,27g ; 12,55mmol) et de DIAD (2,46ml ; 12,55mmol) dans 30ml de THF anhydre. Le brut est purifié par chromatographie sur colonne (SiO_2 , éluant CH_2Cl_2 /hexane, 1:1) et une huile incolore est obtenue (12,6g ; 73%).

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 7,30 (2H, d, $^3J=2,3\text{Hz}$); 6,84 (1H, t, $^3J=2,3\text{Hz}$); 6,57 (4H, d, $^3J=2,1\text{Hz}$); 6,45 (2H, t, $^3J=2,1\text{Hz}$); 4,95 (4H, s); 3,95 (8H, s); 3,91 (3H, s); 3,49 (24H, s); 3,38 (24H, t, $^3J=6,5\text{Hz}$); 1,52 (24H, m); 1,25 (216H, m); 0,88 (36H, t, $^3J=6,7\text{Hz}$). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3): δ 166,75; 160,74; 159,89; 138,08; 131,94; 108,22; 106,94; 106,15; 101,04; 71,56; 70,42; 69,35; 67,24; 52,14; 45,23; 31,94; 29,72; 29,64; 29,38; 26,21; 22,69; 14,01.

A - 15

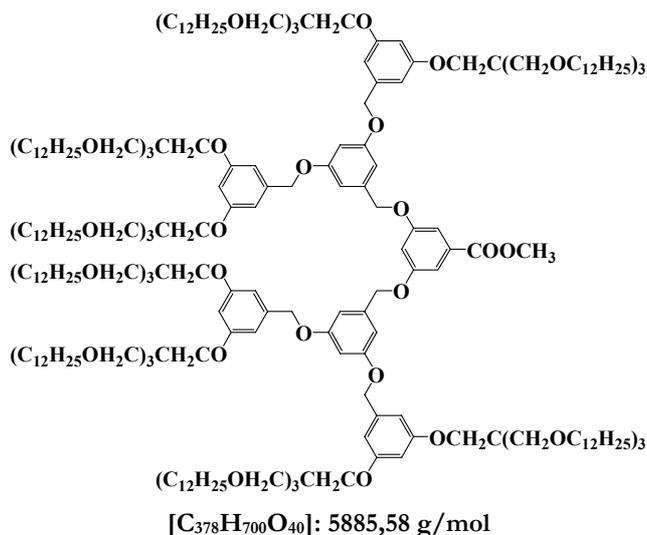
Ce composé est préparé à partir de **A - 14** (1,29g ; 0,444mmol) et de KOH (0,49g ; 8,88mmol) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **A - 2**. Un solide blanc est obtenu (1,17g ; 92%).

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 7,36 (2H, d, $^3J=2,2\text{Hz}$); 6,87 (1H, t, $^3J=2,2\text{Hz}$); 6,59 (4H, d, $^3J=2,0\text{Hz}$); 6,46 (2H, t, $^3J=2,0\text{Hz}$); 4,95 (4H, s); 3,96 (8H, s); 3,49 (24H, s); 3,38 (24H, t, $^3J=6,5\text{Hz}$); 1,52 (24H, m); 1,24 (216H, m); 0,88 (36H, t, $^3J=6,7\text{Hz}$). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3): δ 171,09; 160,74; 159,94; 137,91; 131,14; 108,68; 107,69; 106,36; 101,03; 71,56; 70,50; 69,34; 67,24; 45,23; 31,93; 29,72; 29,63; 29,39; 26,21; 22,69; 14,10.

A - 16

Ce composé est préparé à partir de **A - 14** (11,0g ; 3,78mmol) et d'une solution de AlLiH_4 (2,83ml ; 1M dans du THF) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **A - 3**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO_2 , éluant CH_2Cl_2 /hexane, 7:3) une huile incolore est obtenue (10,1g ; 93%).

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 6,63 (2H, d, $^3J=2,2\text{Hz}$); 6,57 (5H, m); 6,45 (2H, t, $^3J=2,1\text{Hz}$); 4,92 (4H, s); 4,63 (2H, large); 3,95 (8H, s); 3,49 (24H, s); 3,38 (24H, t, $^3J=6,5\text{Hz}$); 1,52 (24H, m); 1,25 (216H, m); 0,88 (36H, t, $^3J=6,7\text{Hz}$). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3): δ 160,70; 160,28; 143,33; 138,45; 106,13; 105,61; 101,11; 100,94; 71,56; 70,24; 69,35; 67,22; 65,35; 45,21; 31,94; 29,72; 29,63; 29,39; 26,21; 22,69; 14,11.

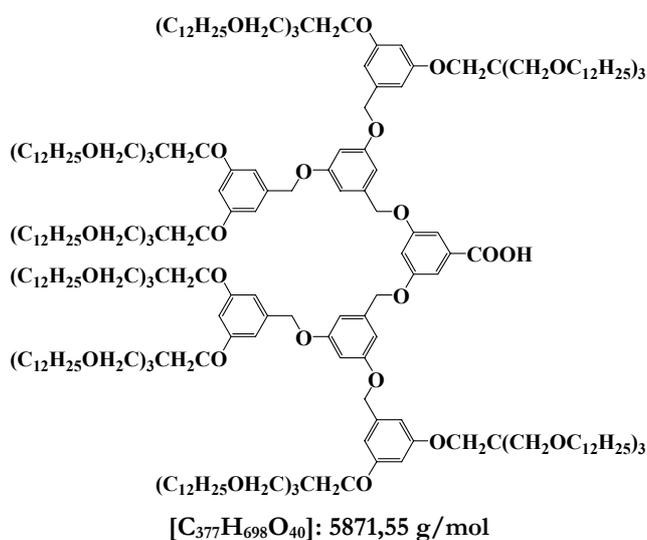
A - 17

Selon la procédure décrite pour **A - 4**, ce composé est préparé à partir de **A - 16** (7,73g ; 2,86mmol), de 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle (0,23g ; 1,35mmol), de PPh_3 (0,75g ;

2,86mmol) et de DIAD (0,56ml ; 2,86mmol) dans 30ml de THF anhydre. Le brut est purifié par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/hexane, 1:1) pour donner une huile incolore (4,61g ; 58%).

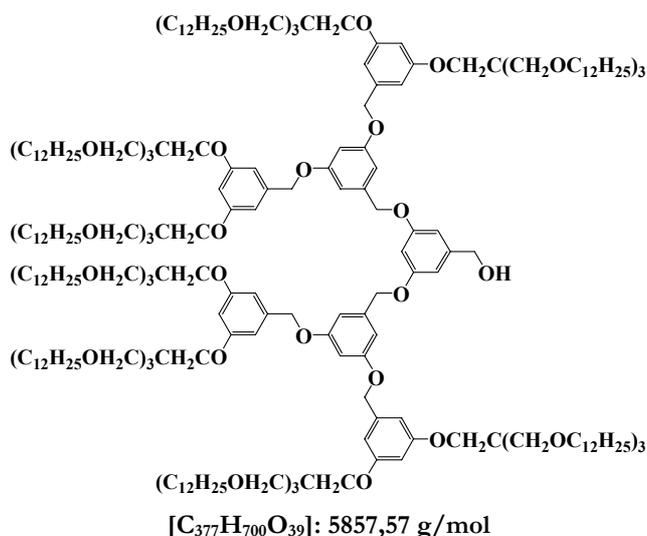
¹H RMN (CDCl₃): δ 7,33 (2H, d, ³J=2,2Hz); 6,87 (1H, t, ³J=2,2Hz); 6,73 (4H, d, ³J=2,0Hz); 6,63 (2H, t, ³J=2,0Hz); 6,58 (8H, d, ³J=2,0Hz); 6,45 (4H, t, ³J=2,0Hz); 5,01 (4H, s); 4,92 (8H, s); 3,95 (16H, s); 3,90 (3H, s); 3,49 (48H, s); 3,38 (48H, t, ³J=6,6Hz); 1,52 (48H, m); 1,24 (432H, m); 0,88 (72H, t, ³J=6,7Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 166,68; 160,73; 160,32; 159,89; 138,65; 138,31; 132,02; 108,44; 106,79; 106,42; 106,34; 101,46; 100,88; 71,55; 70,38; 70,30; 67,23; 64,08; 52,13; 45,23; 31,94; 29,73; 29,65; 29,39; 26,22; 22,69; 14,10.

A - 18



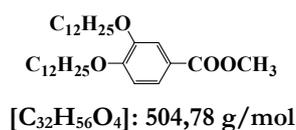
Ce composé est préparé à partir de **A - 17** (1,3g ; 0,220mmol) et de KOH (0,74g ; 13,2mmol) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **A - 2**. Une huile jaune pâle est obtenue (1,18 ; 91%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,25 (2H, s); 6,83 (1H, t, ³J=2,2Hz); 6,67 (4H, d, ³J=2,0Hz); 6,59 (2H, t, ³J=2,0Hz); 6,55 (8H, d, ³J=1,8Hz); 6,44 (4H, s); 5,04 (4H, s); 4,92 (8H, s); 3,94 (16H, s); 3,49 (48H, s); 3,38 (48H, t, ³J=6,6Hz); 1,52 (48H, m); 1,24 (432H, m); 0,87 (72H, t, ³J=6,7Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 167,59; 161,16; 160,71; 160,27; 159,76; 138,91; 138,47; 108,86; 107,89; 106,29; 106,07; 101,56; 100,83; 71,58; 70,39; 70,26; 69,37; 67,20; 45,25; 31,94; 29,73; 29,63; 29,39; 26,21; 22,69; 14,10.

A - 19

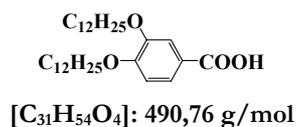
Ce composé est préparé à partir de **A - 17** (2,69g ; 0,46mmol) et d'une solution de $AlLiH_4$ (0,34ml ; 1M dans du THF) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **A - 3**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO_2 , éluant CH_2Cl_2 /hexane, 7:3) une huile incolore est obtenue (2,45g ; 91%).

1H RMN ($CDCl_3$): δ 6,71 (4H, d, $^3J=2,2Hz$); 6,64 (2H, t, $^3J=2,2Hz$); 6,62 (3H, s); 6,58 (8H, d, $^3J=2,0Hz$); 6,45 (4H, t, $^3J=2,0Hz$); 4,98 (4H, s); 4,92 (8H, s); 4,63 (2H, d, $^3J=6,0Hz$); 3,95 (16H, s); 3,49 (48H, s); 3,38 (48H, t, $^3J=6,5Hz$); 1,80 (1H, t, $^3J=6,0Hz$); 1,52 (48H, m); 1,24 (432H, m); 0,87 (72H, t, $^3J=6,7Hz$). ^{13}C RMN ($CDCl_3$): δ 160,73; 160,29; 143,48; 139,11; 138,37; 135,75; 125,49; 106,33; 105,81; 101,38; 100,97; 100,84; 71,56; 70,29; 70,17; 69,37; 67,24; 65,27; 45,25; 31,94; 29,73; 29,65; 29,39; 26,22; 22,69; 14,10.

A - 20

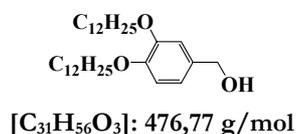
Selon la procédure décrite pour **A - 1**, ce composé est préparé à partir de 3,4-dihydroxybenzoate de méthyle (11,0g ; 65,42mmol), de K_2CO_3 (36,2g ; 261,92mmol) et de bromodécane (35,88g ; 143,96mmol) dans 150ml de DMF. Le brut est recristallisé deux fois dans de l'acétone et un solide blanc est obtenu (30,0g ; 91%).

1H RMN ($CDCl_3$): δ 7,63 (1H, dd, $^3J=2,0Hz$; $^3J=8,3Hz$); 7,54 (1H, d, $^3J=2,0Hz$); 6,86 (1H, d, $^3J=8,3Hz$); 4,05 (4H, m); 3,88 (3H, s); 1,83 (4H, m); 1,27 (36H, m); 0,88 (6H, t, $^3J=6,7Hz$). ^{13}C RMN ($CDCl_3$): δ 166,90; 153,14; 148,45; 123,46; 122,33; 114,17; 111,83; 69,18; 68,91; 51,79; 31,89; 29,66; 29,59; 29,33; 25,97; 22,64; 14,05.

A - 21

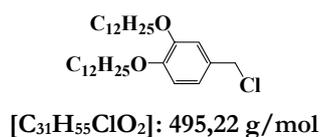
Ce composé est préparé à partir de **A - 20** (4,0g ; 7,92mmol) et de KOH (4,44g ; 79,2mmol) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **A - 2**. Un solide blanc est obtenu (3,81g ; 98%).

¹H RMN (DMSO): δ 7,41 (2H, large); 6,90 (1H, large); 3,94 (4H, m); 1,68 (4H, m); 1,22 (36H, s); 0,81 (6H, t, ³J=6,5Hz).

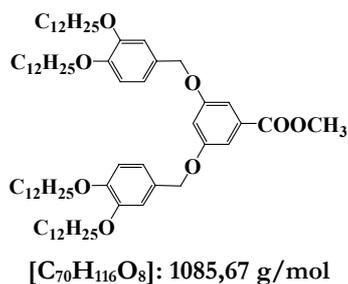
A - 22

Ce composé est préparé à partir de **A - 20** (25,0g ; 49,52mmol) et d'une solution de AlLiH₄ (37,12ml ; 1M dans du THF), selon la procédure décrite pour la préparation du composé **A - 3**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/hexane, 7:3) une huile incolore est obtenue (22,85g ; 97%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 6,93 (1H, s); 6,86 (2H, d, ³J=0,9Hz); 4,60 (2H, s); 3,99 (4H, m); 1,77 (4H, m); 1,27 (36H, m); 0,89 (6H, t, ³J=6,7Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 149,28; 148,64; 133,75; 119,52; 113,83; 112,95; 69,39; 69,18; 65,23; 31,90; 29,68; 29,42; 29,35; 26,02; 22,66; 14,08.

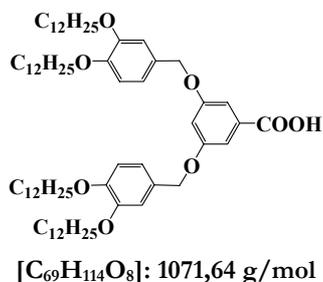
A - 23

A une solution de **A - 22** (20,0g ; 41,95mmol) et de DTBMP (17,23g ; 83,89mmol) dans 100ml de CH₂Cl₂ est ajoutée, goutte à goutte, une solution de SOCl₂ (4,99g ; 41,95mmol) dans 50ml de CH₂Cl₂ à température ambiante. La réaction est maintenue à 25°C pendant 3h et le solvant est évaporé. Le brut est utilisé dans la prochaine réaction sans purification.

A - 24

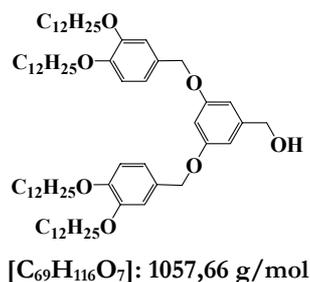
Une solution de 3,5–dihydroxybenzoate de méthyle (3,2g ; 19,06mmol) et de K₂CO₃ (31,62g ; 228,80mmol) dans 100ml de DMF est agitée pendant 1h à 70°C et **A - 23** (21,36g ; 43,13mmol) est ajouté. La réaction est complète après 6h. Le K₂CO₃ est filtré sur célite et le DMF est évaporé. Le résidu est dilué dans du CH₂Cl₂ et lavé avec de l'eau, une solution aqueuse saturée de NH₄Cl et une solution aqueuse saturée de NaCl, séché sur MgSO₄ et filtré. Le CH₂Cl₂ est évaporé. Le brut est purifié par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/hexane, 7:3). Un solide blanc est obtenu (17,32g ; 84%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,21 (2H, d, ³J=2,4Hz); 6,87 (2H, dd, ³J=2,0Hz; ³J=8,25Hz); 6,84 (2H, d, ³J=2,0Hz); 6,79 (2H, d, ³J=8,25Hz); 6,72 (1H, t, ³J=2,4Hz); 4,86 (4H, s); 3,91 (8H, m); 3,82 (3H, s); 1,72 (8H, m); 1,18 (72H, m); 0,80 (12H, t, ³J=6,9Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 166,78; 159,77; 149,26; 149,09; 131,88; 128,84; 120,50; 113,63; 113,51; 108,24; 107,19; 70,36; 69,26; 69,20; 52,21; 31,09; 29,68; 29,62; 29,41; 29,34; 22,66; 14,09.

A - 25

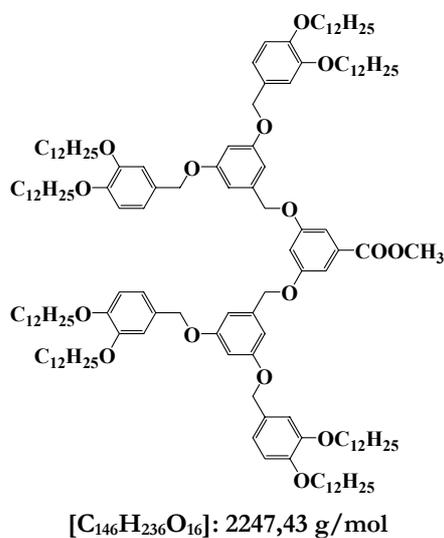
Ce composé est préparé à partir de **A - 24** (3,0g ; 2,763mmol) et de KOH (1,55g ; 27,63mmol) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **A - 2**. Un solide blanc est obtenu (2,84g ; 96%).

¹H RMN (THF): δ 7,22 (2H, s); 6,78-6,68 (6H, m); 6,36 (1H, s); 4,65 (4H, s); 3,76 (8H, m); 2,61 (1H, large); 1,64 (8H, m); 1,21 (72H, m); 0,80 (12H, t, ³J=6,8Hz).

A - 26

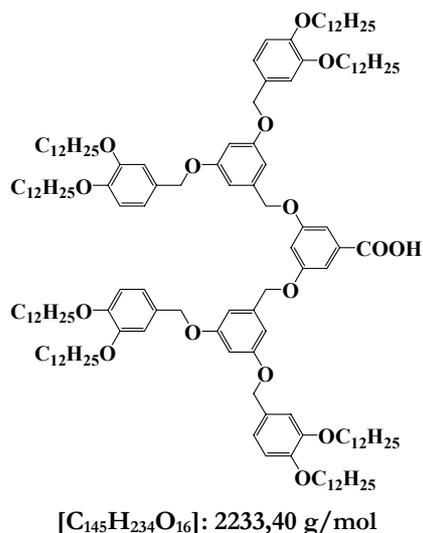
Ce composé est préparé à partir de **A - 24** (12,5g ; 11,51mmol) et d'une solution de AlLiH_4 (8,64ml ; 1M dans du THF) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **A - 3**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO_2 , éluant CH_2Cl_2) un solide blanc vitreux est obtenu (11,6g ; 95%).

¹H RMN (CDCl_3): δ 6,96 (2H, dd, $^3J=1,8\text{Hz}$; $^3J=8,25\text{Hz}$); 6,92 (2H, d, $^3J=1,8\text{Hz}$); 6,87 (2H, d, $^3J=8,25\text{Hz}$); 7,63 (2H, d, $^3J=2,2\text{Hz}$); 6,55 (1H, t, $^3J=2,2\text{Hz}$); 4,94 (4H, s); 4,64 (2H, d, $^3J=5,3\text{Hz}$); 4,00 (8H, m); 1,80 (8H, m); 1,66 (1H, t, $^3J=5,3\text{Hz}$); 1,27 (72H, m); 0,89 (12H, t, $^3J=6,8\text{Hz}$).
¹³C RMN (CDCl_3): δ 160,19; 149,26; 149,03; 143,28; 129,24; 120,46; 113,69; 113,53; 105,63; 101,21; 70,17; 69,22; 65,35; 53,40; 31,91; 29,68; 29,62; 29,42; 29,35; 22,67; 14,10.

A - 27

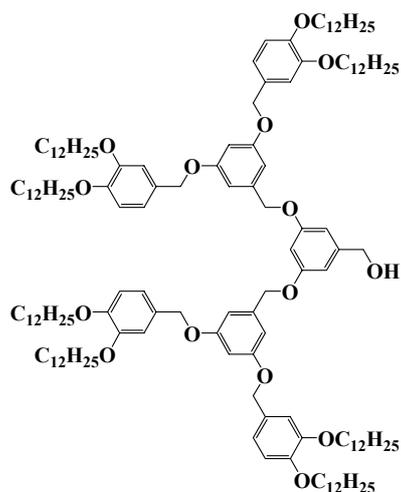
Selon la procédure décrite pour le composé **A - 4**, ce composé est préparé à partir de **A - 26** (8,5g ; 8,04mmol), de 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle (0,64g ; 3,83mmol), de PPh_3 (2,11g ; 8,04mmol) et de DIAD (1,58ml ; 8,04mmol) dans 50ml de THF anhydre. Le brut est purifié par chromatographie sur colonne (SiO_2 , éluant CH_2Cl_2 /hexane, 1:1). Un solide blanc est obtenu (7,44g ; 87%).

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 7,30 (2H, d, $^3J=2,4\text{Hz}$); 6,94 (4H, dd, $^3J=1,8\text{Hz}$; $^3J=8,25\text{Hz}$); 6,92 (4H, d, $^3J=1,8\text{Hz}$); 6,87 (4H, d, $^3J=8,25\text{Hz}$); 6,80 (1H, t, $^3J=2,2\text{Hz}$); 6,69 (4H, d, $^3J=2,2\text{Hz}$); 6,58 (2H, t, $^3J=2,2\text{Hz}$); 5,01 (4H, s); 4,91 (8H, s); 4,00 (16H, m); 3,91 (3H, s); 1,81 (16H, m); 1,27 (144H, m); 0,89 (24H, t, $^3J=6,8\text{Hz}$). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3): δ 166,83; 160,21; 159,69; 149,27; 149,06; 138,68; 132,16; 129,12; 120,53; 113,66; 113,56; 108,52; 107,06; 106,28; 101,35; 70,23; 69,29; 69,20; 52,08; 31,91; 29,69; 29,63; 29,44; 29,36; 22,68; 14,11.

A - 28

Ce composé est préparé à partir de **A - 27** (2,3g ; 1,023mmol) et de KOH (0,57g ; 10,23mmol) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **A - 2**. Un solide vitreux est obtenu (2,03g ; 89%).

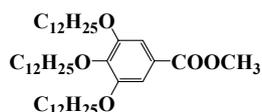
$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 6,89-6,49 (21H, m); 4,99 (4H, s); 4,87 (8H, s); 3,92 (16H, m); 1,76 (16H, m); 1,24 (144H, m); 0,86 (24H, t, $^3J=6,8\text{Hz}$). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3): δ 160,07; 149,11; 148,87; 138,85; 129,22; 120,49; 113,56; 113,40; 105,96; 70,09; 69,25; 69,16; 31,91; 29,71; 29,66; 29,48; 29,36; 22,67; 14,10.

A - 29

[C₁₄₅H₂₃₆O₁₅]: 2219,42 g/mol

Ce composé est préparé à partir de **A - 27** (4,85g ; 2,16mmol) et d'une solution de AlLiH₄ (1,62ml ; 1M dans du THF) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **A - 3**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂) un solide vitreux est obtenu (3,97g ; 83%).

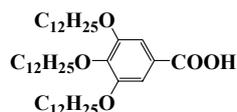
¹H RMN (CDCl₃): δ 6,95 (4H, dd, ³J=1,65Hz; ³J=8,25Hz); 6,93 (4H, d, ³J=1,65Hz); 6,87 (4H, d, ³J=8,25Hz); 7,68 (4H, d, ³J=2,2Hz); 6,59 (3H, m); 6,52 (2H, t, ³J=2,2Hz); 4,98 (4H, s); 4,94 (8H, s); 4,63 (2H, d, ³J=5,7Hz); 4,00 (16H, m); 1,88 (1H, t, ³J=5,7Hz); 1,80 (16H, m); 1,27 (144H, m); 0,89 (24H, t, ³J=6,8Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 160,14; 159,96; 149,22; 148,99; 143,49; 139,14; 129,16; 120,46; 115,80; 113,64; 113,49; 106,12; 105,60; 101,46; 101,07; 70,17; 69,89; 69,28; 69,19; 65,04; 31,89; 29,68; 29,62; 29,42; 29,35; 22,66; 14,09.

A - 30

[C₄₄H₈₀O₅]: 689,10 g/mol

Selon la procédure décrite pour **A - 1**, ce composé est préparé à partir de 3,4,5-trihydroxybenzoate de méthyle (10,0g ; 54,30mmol), de K₂CO₃ (75,0g ; 542,26mmol) et de bromododécane (48,8g ; 195,8mmol) dans 150ml de DMF. Le brut est recristallisé deux fois dans de l'acétone. Un solide blanc est obtenu (33,0g ; 88%)

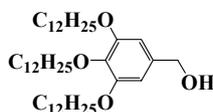
¹H RMN (CDCl₃): δ 7,25 (2H, s); 4,03 (6H, t, ³J=4,1Hz); 3,89 (3H, s); 1,81 (6H, m); 1,27 (54H, m); 0,88 (9H, t, ³J=6,7Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 166,85; 152,77; 142,31; 124,60; 107,92; 73,41; 69,09; 52,01; 31,90; 30,30; 29,60; 29,34; 26,05; 22,66; 14,05.

A - 31

[C₄₃H₇₈O₅]: 675,08 g/mol

Ce composé est préparé à partir de **A - 30** (5,0g ; 7,255mmol) et de KOH (4,07g ; 72,55mmol) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **A - 2**. Un solide blanc est obtenu (4,55g ; 93%).

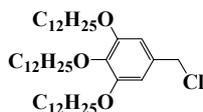
¹H RMN (DMSO): δ 7,06 (2H, s); 3,88 (4H, t, ³J=6,3Hz); 3,75 (2H, t, ³J=6,8Hz); 1,67 (6H, m); 1,22 (54H, m); 0,81 (9H, t, ³J=6,4Hz).

A - 32

[C₄₃H₈₀O₄]: 661,09 g/mol

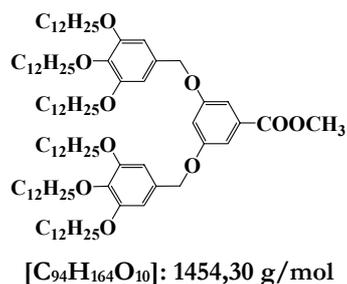
Ce composé est préparé à partir de **A - 30** (26,2g ; 38,02mmol) et d'une solution de AlLiH₄ (28,5ml ; 1M dans du THF) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **A - 3**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂) un solide blanc est obtenu (23,5g ; 93%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 6,56 (2H, s); 4,60 (2H, d, ³J=6,0Hz); 3,95 (6H, m); 1,77 (6H, m); 1,61 (1H, t, ³J=6,0Hz); 1,27 (54H, m); 0,87 (9H, t, ³J=6,7Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 153,15; 137,37; 136,14; 105,19; 73,38; 69,00; 65,47; 31,90; 30,29; 29,63; 29,34; 26,08; 22,66; 14,06.

A - 33

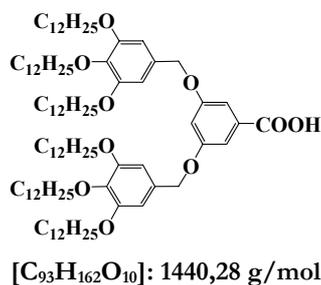
[C₄₃H₇₉ClO₃]: 679,54 g/mol

A une solution de **A - 32** (19,0g ; 28,74mmol) et de DMF (quantité catalytique) dans 100ml de CH₂Cl₂ une solution de SOCl₂ (3,76g ; 31,61mmol) dans 50ml de CH₂Cl₂, est ajoutée, goutte à goutte, à température ambiante. La réaction est agitée pendant 12h et le solvant est évaporé. Le brut, un solide jaune pâle, est utilisé sans purification dans la prochaine réaction.

A - 34

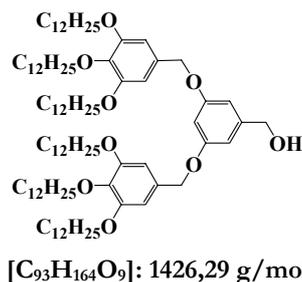
Selon la procédure décrite pour **A - 24**, ce composé est préparé à partir de 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle (2,19g ; 13,06mmol), de K₂CO₃ (21,66g ; 156,72mmol) et de **A - 33** (19,52g ; 28,74mmol) dans 100 ml de DMF. Le brut est purifié par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/hexane, 7:3) et un solide vitreux est obtenu (15,94g ; 84%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,30 (2H, d, ³J=2,2Hz); 6,81 (1H, t, ³J=2,2Hz); 6,62 (4H, s); 4,95 (4H, s); 3,96 (15H, m); 1,77 (12H, m); 1,27 (108H, m); 0,88 (18H, t, ³J=6,7Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 166,75; 159,75; 153,30; 138,00; 131,96; 131,23; 108,29; 107,16; 106,18; 73,40; 70,69; 69,09; 52,27; 31,90; 30,39; 29,61; 29,33; 26,06; 22,68; 14,11.

A - 35

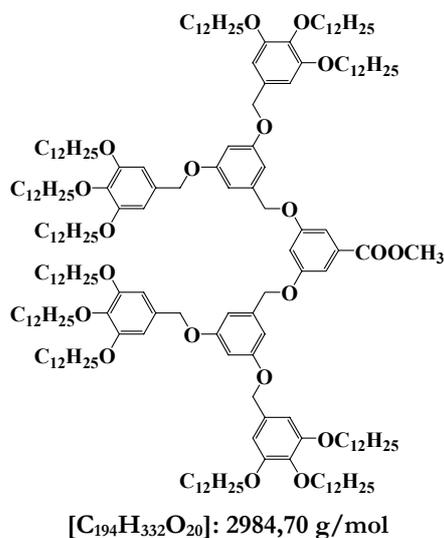
Ce composé est préparé à partir de **A - 34** (3,0g ; 2,063mmol) et de KOH (1,16g ; 20,63mmol) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **A - 2**. Un solide blanc est obtenu (2,79g ; 94%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,05 (2H, s); 6,62 (1H, s); 6,52 (4H, s); 4,95 (1H, s); 4,71 (4H, s); 3,90 (12H, m); 1,68 (12H, m); 1,26 (108H, m); 0,85 (18H, t, ³J=6,7Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 173,00; 166,74; 159,35; 153,11; 137,59; 131,94; 131,25; 106,23; 106,07; 73,40; 70,69; 69,09; 52,27; 31,90; 30,39; 29,61; 29,33; 26,06; 22,68; 14,11.

A - 36

Ce composé est préparé à partir de **A - 34** (12,0g ; 8,251mmol) et d'une solution de AlLiH_4 (6,19ml ; 1M dans du THF) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **A - 3**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO_2 , éluant CH_2Cl_2 /hexane, 7:3) un solide vitreux est obtenu (10,94g ; 93%).

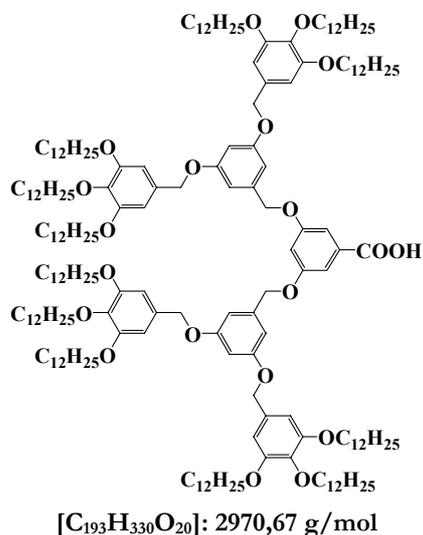
¹H RMN (CDCl_3): δ 6,54 (2H, d, $^3J=2,0\text{Hz}$); 6,52 (4H, s); 6,47 (1H, t, $^3J=2,0\text{Hz}$); 4,82 (4H, s); 4,55 (2H, s); 3,87 (12H, m); 1,71 (12H, m); 1,18 (108H, m); 0,80 (18H, t, $^3J=6,8\text{Hz}$). **¹³C RMN** (CDCl_3): δ 160,11; 153,24; 143,38; 137,87; 131,60; 106,11; 105,59; 101,15; 73,39; 70,45; 69,04; 65,23; 31,89; 29,73; 29,63; 29,34; 26,05; 22,64; 14,09.

A - 37

Selon la procédure décrite pour **A - 4**, ce composé est préparé à partir de **A - 36** (7,0g ; 4,91mmol), de 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle (0,393g ; 2,337mmol), de PPh_3 (1,28g ; 4,91mmol) et de DIAD (0,97ml ; 4,91mmol) dans 60ml de THF anhydre. Le brut est purifié par chromatographie sur colonne (SiO_2 , éluant CH_2Cl_2 /hexane, 7: 3). Un solide vitreux est obtenu (6,21g ; 89%).

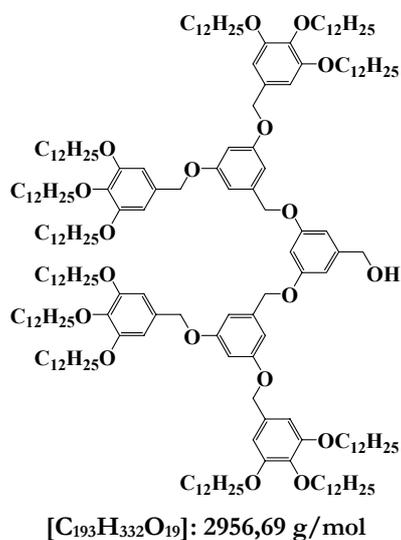
¹H RMN (CDCl_3): δ 7,30 (2H, d, $^3J=2,2\text{Hz}$); 6,82 (1H, t, $^3J=2,2\text{Hz}$); 6,70 (4H, d, $^3J=2,0\text{Hz}$); 6,62 (10H, m); 5,02 (4H, s); 4,91 (8H, s); 3,93 (27H, m); 1,77 (24H, m); 1,26 (216H, m); 0,88 (36H, t,

$^3J=6,6\text{Hz}$). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3): δ 166,67; 160,21; 159,73; 153,30; 138,76; 138,04; 132,08; 131,50; 108,36; 107,08; 106,38; 106,28; 101,61; 70,59; 70,20; 69,11; 52,20; 31,92; 30,35; 29,65; 29,36; 26,13; 22,68; 14,10.

A - 38

Ce composé est préparé à partir de **A - 37** (2,4g ; 0,804mmol) et de KOH (0,45g ; 8,04mmol) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **A - 2**. Un solide blanc vitreux est obtenu (2,03g ; 85%).

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 7,34 (2H, d, $^3J=2,4\text{Hz}$); 6,86 (1H, t, $^3J=2,4\text{Hz}$); 6,70 (4H, d, $^3J=2,2\text{Hz}$); 6,62 (10H, m); 5,02 (4H, s); 4,92 (8H, s); 3,97 (24H, m); 1,77 (24H, m); 1,26 (216H, m); 0,88 (36H, t, $^3J=6,6\text{Hz}$). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3): δ 170,66; 166,23; 160,49; 159,82; 153,30; 138,60; 138,06; 131,50; 131,12; 108,85; 107,86; 106,51; 106,29; 101,72; 73,40; 70,58; 70,32; 69,13; 31,90; 30,35; 29,63; 29,34; 26,11; 22,67; 14,07.

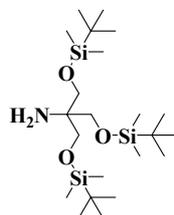
A - 39

Ce composé est préparé à partir de **A - 37** (3,5g ; 1,17mmol) et d'une solution de AlLiH_4 (0,88ml ; 1M dans du THF) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **A - 3**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO_2 , éluant CH_2Cl_2 /hexane, 7:3) un solide vitreux est obtenu (2,74g ; 79%).

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 6,68 (4H, d, $^3J=2,0\text{Hz}$); 6,60 (8H, s); 6,58 (3H, m); 6,51 (2H, t, $^3J=2,0\text{Hz}$); 4,98 (4H, s); 4,91 (8H, s); 4,61 (2H, d, $^3J=6,25\text{Hz}$); 3,94 (24H, m); 1,95 (1H, t, $^3J=6,25\text{Hz}$); 1,76 (24H, m); 1,26 (216H, m); 0,88 (36H, t, $^3J=6,8\text{Hz}$). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3): δ 160,13; 159,95; 153,26; 145,81; 143,83; 139,23; 137,87; 134,27; 131,55; 106,11; 101,33; 100,68; 73,40; 70,53; 69,91; 69,05; 65,09; 31,90; 29,66; 29,62; 29,34; 26,01; 22,64; 14,10.

VI.II.2 SYNTHÈSE DES DENDRIMÈRES AMPHIPHILES

B - 1

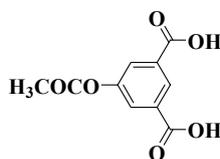


$[\text{C}_{22}\text{H}_{53}\text{NO}_3\text{Si}_3]$: 463,92 g/mol

Une solution de TRIS (8,0g ; 66,0mmol) et d'imidazole (14,84g ; 217,92mmol) dans 70ml de DMF anhydre est refroidie à -10°C et une solution de TBDMSCl (32,77g ; 217,92mmol) dans 30ml de DMF est ajoutée lentement. Après 48h le DMF est évaporé et le résidu est repris dans du CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée avec une solution aqueuse saturée de NaCl, de l'eau et puis séchée sur MgSO_4 , filtrée et évaporée. Une huile incolore est obtenue (28,8g ; 94%)

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 3,44 (6H, s); 1,47 (2H, large); 0,89 (27H, s); 0,04 (18H, s).

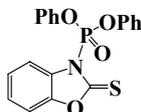
B - 2



$[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6]$: 224,17 g/mol

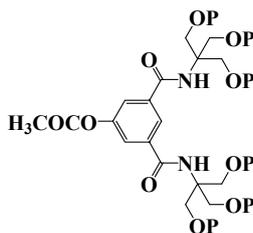
A une solution d'acide 5-hydroxyisophthalique (10,0g ; 54,9mmol) dans 70ml de DMF est ajouté du chlorure d'acétyle (21,55g ; 274,53mmol). La réaction est portée à 57°C et maintenue à cette température pendant 12h. Le solvant est évaporé et le résidu est lavé avec du CH_2Cl_2 et séché sous vide. Un solide blanc est obtenu (14,7g ; 95%).

$^1\text{H RMN}$ (DMSO- d_6): δ 8,33 (1H, s); 7,88 (2H, d, $^3J=1,5\text{Hz}$); 3,31 (2H, large); 2,29 (3H, s).
 $^{13}\text{C RMN}$ (DMSO- d_6): δ 169,21; 165,90; 150,73; 132,77; 127,27; 126,90; 20,87.

B - 3

[C₁₉H₁₄NO₄PS]: 383,33 g/mol

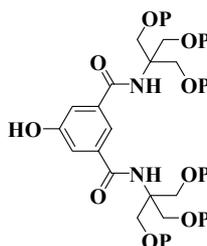
A une suspension de 2-mercaptobenzoxazole (13,32g ; 49,58mmol) dans 70ml de toluène est ajoutée de l'Et₃N (6,93ml ; 49,58mmol), et une solution de diphényle phosphochloridate (7,5g ; 49,58mmol) dans 30ml de toluène est ensuite additionné, goutte à goutte pendant 30 minutes, à 25°C. La réaction est maintenue à cette température pendant 90 minutes, le solvant est évaporé et le produit est recristallisé plusieurs fois dans de l'hexane jusqu'à obtenir un solide blanc (14,1g ; 74%).

B - 4

[C₅₄H₁₁₀N₂O₁₀Si₆]: 1115,97 g/mol

Une solution de **B - 2** (3,0g ; 13,38mmol), de **B - 3** (10,77g ; 28,10mmol) et de Et₃N anhydre (5,61ml ; 40,14mmol) dans 50ml de THF anhydre est agitée pendant 2h à 25°C, sous argon. Une solution de **B - 1** (13,65g ; 29,44mmol) dans 30ml de THF est ajoutée et la réaction est maintenue sous agitation pendant 48h. Le solvant est évaporé et le résidu est dilué dans du CH₂Cl₂. La phase organique est lavée avec de l'eau distillée, une solution aqueuse saturée de NH₄Cl, une solution aqueuse saturée de NaCl, séchée sur MgSO₄ et filtrée. Le solvant est évaporé. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/Et₃N, 95:5) un solide blanc est obtenu (12,45g ; 84%).

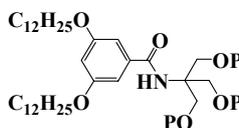
$^1\text{H RMN}$ (CDCl₃): δ 7,95 (1H, t, $^3J=1,5\text{Hz}$); 7,50 (2H, d, $^3J=1,5\text{Hz}$); 6,35 (2H, s); 3,94 (12H, s); 2,30 (3H, s); 0,88 (54H, s); 0,05 (36H, s).

B - 5

[C₅₂H₁₀₈N₂O₉Si₆]: 1073,93 g/mol

A une solution de **B - 4** (12,25g ; 10,98mmol) dans un mélange de MeOH : H₂O (1:1), du KOH (1,23g ; 21,96mmol) est ajouté. La réaction est maintenue à 59°C pendant 12h. Le milieu réactionnel est concentré et dilué dans du CH₂Cl₂. La phase organique est lavée avec de l'eau, une solution aqueuse saturée de NH₄Cl, une solution aqueuse saturée de NaCl, séchée sur MgSO₄ et filtrée. Le solvant est évaporé et le produit est séché sous vide pour donner un solide blanc (9,31g ; 79%).

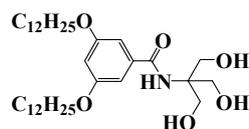
¹H RMN (CDCl₃): δ 7,91 (1H, s); 7,55 (1H, t, ³J=1,3Hz); 7,53 (2H, d, ³J=1,3Hz); 6,42 (2H, s); 3,95 (12H, s); 0,88 (54H, s); 0,05 (36H, s).

B - 6

[C₅₃H₁₀₅NO₆Si₃]: 936,66 g/mol

Une solution de **A - 2** (1,2g ; 2,44mmol), de **B - 3** (1,12g ; 2,93mmol) et de Et₃N anhydre (0,68ml ; 4,88mmol) dans 10ml THF anhydre est maintenue, en agitant, sous argon à 25°C. Après 2h une solution de **B - 1** (1,36g ; 2,93mmol) dans 10ml de THF est ajoutée. La réaction est maintenue à température ambiante pendant 48h. Le THF est évaporé et le résidu est dilué dans du CH₂Cl₂ et lavé avec de l'eau, une solution aqueuse de NH₄Cl, une solution aqueuse de NaCl, séché sur MgSO₄, filtré et le solvant est évaporé. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/Et₃N, 95:5) un solide vitreux vert pâle est obtenu (1,65g ; 72%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 6,81 (2H, d, ³J=2,3Hz); 6,54 (1H, t, ³J=2,2Hz); 6,34 (1H, s); 3,94 (10H, m); 1,75 (4H, m); 1,27 (36H, m); 0,89 (33H, m); 0,06 (18H, s).

B - 7

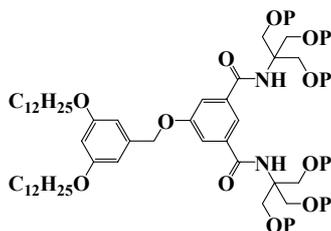
[C₃₅H₆₃NO₆]: 593,88 g/mol

A une solution de **B - 6** (1,5g ; 1,60mmol) dans 15ml de THF est ajoutée une solution de TBAF (5,28ml ; 1M dans THF) à 0°C et la réaction est maintenue à 25°C pendant 12h. Le THF est évaporé. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/MeOH/Et₃N, 90:6:4) un solide blanc est obtenu (0,49g ; 52%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 6,98 (2H, d, ³J=2,2Hz); 6,67 (1H, t, ³J=2,2Hz); 4,05 (4H, t, ³J=6,4Hz); 3,91 (6H, s); 1,83 (4H, m); 1,52 (3H, large); 1,36 (36H, m); 0,96 (6H, t, ³J=6,7Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 168,79; 160,42; 135,63; 105,36; 104,87; 68,30; 62,37; 60,69; 31,87; 29,62; 29,58; 29,30; 25,97; 22,64; 14,05.

Microanalyse calculée: C 70,78; H 10,69; N 2,36; O 16,16; trouvée: C 70,66; H 10,80; N 2,32; O 15,82.

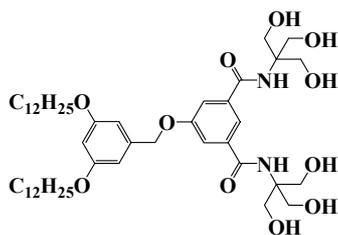
HRMS-FAB: 594,20 g/mol.

B - 8

[C₈₃H₁₆₂N₂O₁₁Si₆]: 1532,69 g/mol

Une solution de **A - 3** (0,7g ; 1,47mmol), de **B - 5** (1,74g ; 1,62mmol) et de PPh₃ (0,42g ; 1,62mmol) dans 15ml de THF anhydre, sous argon, est refroidie à 0°C et du DIAD (0,32ml ; 1,62mmol) est ajouté, goutte à goutte. La réaction est maintenue à reflux pendant 48h. Le solvant est évaporé et la phase organique, dans du CH₂Cl₂, est lavée avec une solution aqueuse saturée de NH₄Cl, une solution aqueuse saturée de NaCl, séchée sur MgSO₄ et filtrée. Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/hexane/Et₃N, 65:30:5). Un solide vitreux jaune pâle est obtenu (1,84g ; 82%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,64 (1H, s); 7,41 (2H, d, ³J=1,3Hz); 6,55 (2H, d, ³J=2,2Hz); 6,41 (1H, t, ³J=2,2Hz); 6,32 (2H, s); 5,01 (2H, s); 3,94 (16H, m); 1,77 (4H, m); 1,27 (36H, m); 0,88 (60H, m); 0,05 (36H, s).

B - 9

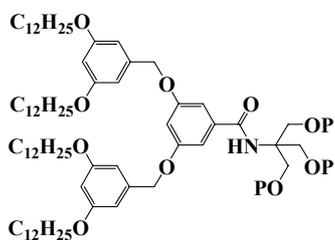
[C₄₇H₇₈N₂O₁₁]: 847,13 g/mol

Ce composé est préparé à partir de **B - 8** (1,75g ; 1,14mmol) et d'une solution de TBAF (8,54ml ; 1M dans THF) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **B - 7**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/MeOH/Et₃N, 88:8:4) un solide blanc est obtenu (0,88g ; 90%).

¹H RMN (MeOD): δ 7,88 (1H, t, ³J=1,5Hz); 7,67 (2H, d, ³J=1,5Hz); 6,66 (2H, d, ³J=2,2Hz); 6,46 (1H, t, ³J=2,2Hz); 5,18 (2H, s); 4,01 (4H, t, ³J=6,4Hz); 3,94 (12H, s); 1,80 (4H, m); 1,51 (6H, large); 1,36 (36H, m); 0,96 (6H, t, ³J=6,7Hz). ¹³C RMN (MeOD): δ 168,08; 160,03; 158,37; 138,27; 136,05; 117,60; 116,10; 104,92; 100,00; 69,47; 67,18; 62,24; 60,59; 31,20; 28,91; 28,89; 28,63; 25,29; 21,87; 12,58.

Microanalyse calculée: C 66,64; H 9,28; N 3,31; O 20,78; trouvée: C 66,56; H 9,40; N 3,25; O 20,45.

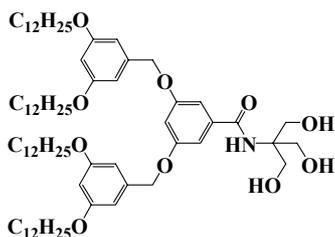
HRMS-FAB: 847,3 g/mol.

B - 10

[C₉₁H₁₆₅NO₁₀Si₃]: 1517,54 g/mol

Ce composé est préparé à partir de **A - 5** (0,75g ; 0,700mmol), de **B - 3** (0,32g ; 0,840mmol), de Et₃N (0,19ml ; 1,40mmol) et de **B - 1** (0,39g ; 0,840mmol) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **B - 6**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/hexane/Et₃N, 65:30:5) un solide vitreux jaune pâle est obtenu (0,92g ; 87%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 6,94 (2H, d, ³J=2,3Hz); 6,69 (1H, s); 6,54 (4H, d, ³J=2,3Hz); 6,41 (2H, t, ³J=2,2Hz); 6,35 (1H, s); 4,95 (4H, s); 3,94 (14H, m); 1,77 (8H, m); 1,27 (72H, m); 0,88 (39H, m); 0,05 (18H, s).

B - 11

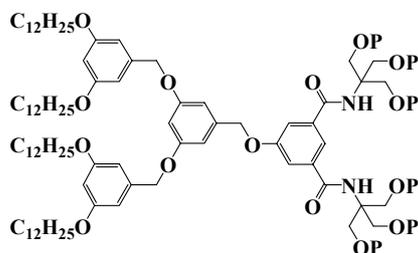
[C₇₃H₁₂₃NO₁₀]: 1174,76 g/mol

Ce composé est préparé à partir de **B - 10** (0,9g ; 0,593mmol) et d'une solution de TBAF (1,95ml ; 1M dans du THF) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **B - 7**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/MeOH/Et₃N, 88:6:4) un solide vitreux incolore est obtenu (0,53g ; 76%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,19 (1H, s); 6,99 (2H, d, ³J=2,2Hz); 6,74 (1H, t, ³J=2,1Hz); 6,55 (4H, d, ³J=2,2Hz); 6,41 (2H, t, ³J=2,1Hz); 4,98 (4H, s); 3,94 (8H, t, ³J=6,5Hz); 3,76 (6H, large); 1,77 (8H, m); 1,27 (72H, m); 0,88 (12H, t, ³J=6,7Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 168,46; 160,50; 160,01; 138,40; 135,88; 106,11; 105,79; 105,59; 100,89; 70,35; 68,06; 62,07; 61,58; 31,89; 29,65; 29,61; 29,24; 26,03; 22,66; 14,09.

Microanalyse calculée: C 74,63; H 10,55; N 1,19; O 13,61; trouvée: C 74,25; H 10,58; N 1,04; O 13,51.

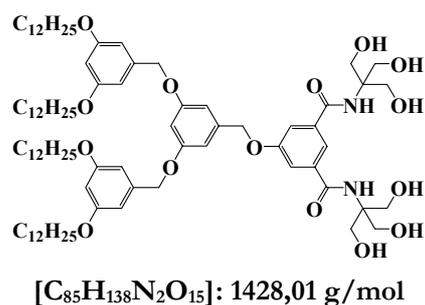
HRMS-FAB: 1174,41 g/mol.

B - 12

[C₁₂₁H₂₂₂N₂O₁₅Si₆]: 2113,57 g/mol

Ce composé est préparé à partir de **A - 6** (0,8g ; 0,756mmol), de **B - 5** (0,96g ; 0,908mmol), de PPh₃ (0,24g ; 0,908mmol) et de DIAD (0,18ml ; 0,908mmol) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **B - 8**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/Et₃N, 95:5) un solide vitreux vert pâle est obtenu (1,1g ; 69%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,65 (1H, t, ³J=1,3Hz); 7,43 (2H, d, ³J=1,3Hz); 6,68 (2H, d, ³J=2,1Hz); 6,58 (1H, t, ³J=2,1Hz); 6,57 (4H, d, ³J=2,2Hz); 6,41 (2H, t, ³J=2,2Hz); 6,32 (2H, s); 5,03 (2H, s); 4,95 (4H, s); 3,94 (20H, m); 1,77 (8H, m); 1,27 (72H, m); 0,88 (66H, m); 0,05 (36H, s).

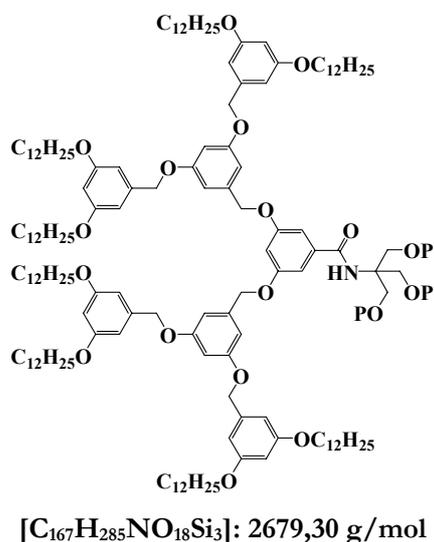
B - 13

Selon la procédure décrite pour la préparation de **B - 7**, ce composé est préparé à partir de **B - 12** (0,95g ; 0,449mmol) et d'une solution de TBAF (2,96ml ; 1M dans du THF). Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant, CH₂Cl₂/MeOH/Et₃N, 88:6:4) un solide vitreux incolore est obtenu (0,35g ; 55%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,68 (1H, s); 7,48 (2H, s); 7,33 (2H, s); 6,64 (2H, d, ³J=2,0Hz); 6,54 (5H, m); 6,39 (2H, t, ³J=2,1Hz); 5,00 (2H, s); 4,91 (4H, s); 3,91 (8H, t, ³J=6,5Hz); 3,74 (12H, large); 3,12 (6H, large); 1,75 (8H, m); 1,26 (72H, m); 0,88 (12H, t, ³J=6,7Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 167,89; 160,42; 160,12; 158,85; 138,70; 138,12; 135,70; 117,77; 116,82; 106,36; 105,80; 101,69; 100,72; 70,11; 68,02; 62,57; 62,20; 50,69; 31,89; 29,66; 29,58; 29,26; 26,04; 22,66; 14,08.

Microanalyse calculée: C 71,49; H 9,74; N 1,96; O 16,80; **trouvée:** C 71,54; H 9,85; N 2,01; O 16,23.

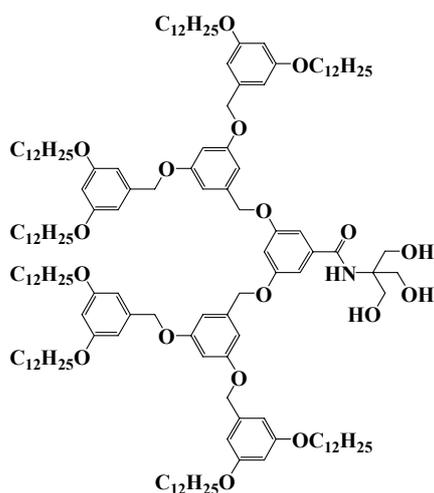
MALDI-TOF: 1428,56 g/mol.

B - 14

Ce composé est préparé à partir de **A - 8** (0,55g ; 0,246mmol), de **B - 3** (0,11g ; 0,295mmol), de Et₃N (0,05ml ; 0,492mmol) et de **B - 1** (0,14g ; 0,295mmol) selon la procédure décrite pour la

préparation du composé **B - 6**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/hexane/Et₃N, 45:50:5) un solide vitreux vert pâle est obtenu (0,51g ; 78%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 6,96 (2H, d, ³J=2,2Hz); 6,72 (1H, t, ³J=2,2Hz); 6,68 (4H, d, ³J=2,2Hz); 6,56 (10H, m); 6,41 (4H, t, ³J=2,2Hz); 6,36 (1H, s); 4,98 (4H, s); 4,95 (8H, s); 3,93 (22H, m); 1,75 (16H, m); 1,26 (144H, m); 0,88 (51H, m); 0,05 (18H, s).

B - 15

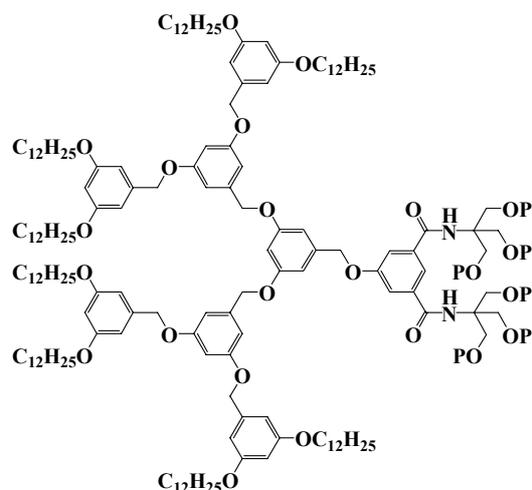
[C₁₄₉H₂₄₃NO₁₈]: 2336,52 g/mol

Ce composé est préparé à partir de **B - 14** (0,49g ; 0,183mmol) et d'une solution de TBAF (0,6ml ; 1M dans du THF) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **B - 7**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/MeOH/Et₃N, 94:2:4) un solide vitreux incolore est obtenu (0,37g ; 86%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,20 (1H, s); 7,00 (2H, d, ³J=2,0Hz); 6,75 (1H, t, ³J=2,0Hz); 6,68 (4H, d, ³J=2,2Hz); 6,57 (2H, t, ³J=2,2Hz); 6,55 (8H, d, ³J=2,2Hz); 6,40 (4H, t, ³J=2,2Hz); 5,01 (4H, s); 4,95 (8H, s); 3,93 (16H, t, ³J=6,5Hz); 3,75 (6H, large); 3,59 (3H, large); 1,75 (16H, m); 1,26 (144H, m); 0,88 (24H, t, ³J=6,7Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 168,31; 160,48; 160,15; 159,93; 138,79; 138,65; 136,01; 106,43; 106,15; 105,72; 101,64; 100,78; 70,16; 68,66; 62,73; 61,66; 31,91; 29,67; 29,61; 29,35; 26,05; 22,68; 14,11.

Microanalyse calculée: C 76,59; H 10,48; N 0,59; O 12,32; trouvée: C 76,53; H 10,51; N 0,40; O 12,25.

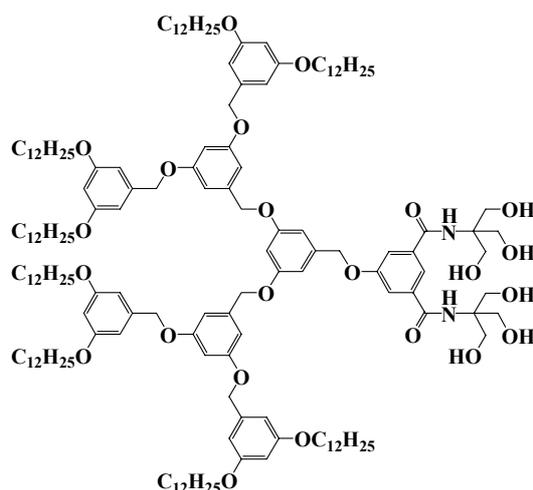
MALDI-TOF: 2336,98 g/mol.

B - 16

[C₁₉₇H₃₄₂N₂O₂₃Si₆]: 3275,34 g/mol

Ce composé est préparé à partir de **A - 9** (0,7g ; 0,315mmol), de **B - 5** (0,41g ; 0,378mmol), de PPh₃ (0,1g ; 0,378mmol) et de DIAD (0,07ml ; 0,378mmol) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **B - 8**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/hexane/Et₃N, 55:40:5) un solide vitreux vert pâle est obtenu (0,65g ; 63%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,65 (1H, s); 7,45 (2H, s); 6,71 (6H, d, ³J=2,0Hz); 6,61 (1H, s); 6,56 (10H, m); 6,41 (4H, d, ³J=2,2Hz); 6,33 (2H, s); 5,04 (2H, s); 4,98 (4H, s); 4,95 (8H, s); 3,93 (28H, m); 1,77 (16H, m); 1,26 (144H, m); 0,88 (78H, m); 0,05 (36H, s).

B - 17

[C₁₆₁H₂₅₈N₂O₂₃]: 2589,77 g/mol

Selon la procédure décrite pour la préparation du **B - 7**, ce composé est préparé à partir de **B - 16** (0,63g ; 0,192mmol) et d'une solution de TBAF (1,27ml ; 1M dans THF). Après

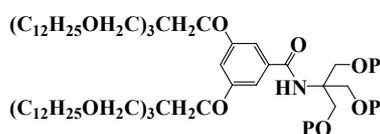
purification par chromatographie sur colonne (SiO_2 , éluant, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{Et}_3\text{N}$, 94:4:4) un solide vitreux incolore est obtenu (0,42g ; 84%).

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 7,74 (1H, s); 7,57 (2H, s); 7,32 (2H, s); 6,67 (4H, d, $^3J=2,0\text{Hz}$); 6,60 (5H, m); 6,55 (8H, d, $^3J=2,2\text{Hz}$); 6,40 (4H, t, $^3J=2,2\text{Hz}$); 5,07 (2H, s); 4,96 (4H, s); 4,93 (8H, s); 3,92 (16H, t, $^3J=6,6\text{Hz}$); 3,75 (12H, large); 1,75 (22H, m); 1,26 (144H, m); 0,88 (24H, t, $^3J=6,7\text{Hz}$). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3): δ 167,72; 160,45; 160,13; 160,10; 159,00; 138,92; 138,82; 138,26; 135,79; 125,48; 117,71; 117,04; 106,42; 105,76; 101,59; 100,76; 70,28; 70,11; 68,03; 63,02; 62,04; 53,37; 52,33; 31,89; 29,64; 29,60; 29,32; 26,03; 22,65; 14,08.

Microanalyse calculée: C 74,67; H 10,04; N 1,08; O 14,21; **trouvée:** C 74,64; H 10,19; N 1,12; O 13,86.

MALDI-TOF: 2590,94 g/mol.

B - 18

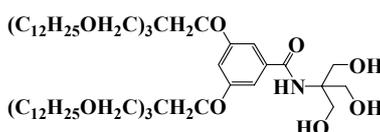


[C₁₁₂H₂₂₅NO₁₂Si₃]: 1846,20 g/mol

Ce composé est préparé à partir de ***A - 12*** (1,0g ; 0,714mmol), de ***B - 3*** (0,33g ; 0,857mmol), de Et_3N (0,2ml ; 1,43mmol) et de ***B - 1*** (0,4g ; 0,857mmol) selon la procédure décrite pour la préparation du composé ***B - 6***. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO_2 , éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_3\text{N}$, 95:5) un solide vitreux vert pâle est obtenu (1,23g ; 93%).

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 6,80 (2H, d, $^3J=2,2\text{Hz}$); 6,55 (1H, t, $^3J=2,2\text{Hz}$); 6,36 (1H, s); 3,97 (6H, s); 3,94 (4H, s); 3,47 (12H, s); 3,36 (12H, t, $^3J = 6,5\text{Hz}$); 1,52 (12H, m); 1,25 (108H, m); 0,88 (45H, m); 0,05 (18H, s).

B - 19



[C₉₃H₁₇₉NO₁₂]: 1503,42 g/mol

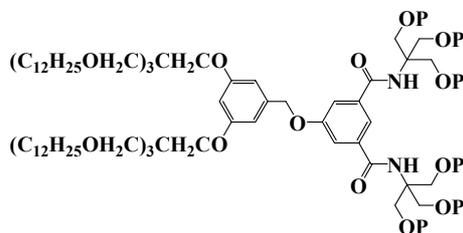
Ce composé est préparé à partir de ***B - 18*** (1,12g ; 0,607mmol) et d'une solution de TBAF (2,0ml ; 1M dans du THF) selon la procédure décrite pour la préparation du composé ***B - 7***. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO_2 , éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{Et}_3\text{N}$, 90:6:4) une huile incolore est obtenue (0,79g ; 87%).

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 7,17 (1H, t, $^3J=2,1\text{Hz}$); 6,87 (2H, d, $^3J=2,1\text{Hz}$); 6,63 (1H, s); 3,97 (4H, s); 3,78 (6H, s); 3,61 (3H, large); 3,48 (12H, s); 3,38 (12H, t, $^3J=6,5\text{Hz}$); 1,52 (12H, m); 1,25 (108H, m); 0,88 (18H, t, $^3J=6,7\text{Hz}$). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3): δ 168,81; 160,66; 135,43; 105,75; 104,44; 71,58; 69,21; 67,47; 62,05; 61,91; 45,21; 31,92; 29,71; 29,61; 29,37; 26,19; 22,68; 14,09.

Microanalyse calculée: C 74,29; H 12,00; N 0,93; O 12,77; **trouvée:** C 74,31; H 12,13; N 1,13; O 12,51.

HRMS-FAB: 1502,9 g/mol.

B - 20

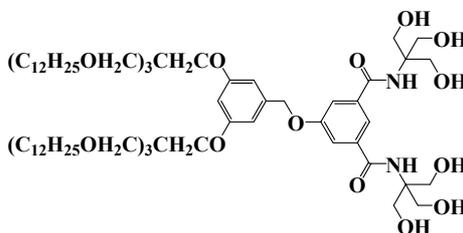


[C₁₄₁H₂₇₈N₂O₁₇Si₆]: 2442,23 g/mol

Ce composé est préparé à partir de **A - 13** (1,0g ; 0,721mmol), de **B - 5** (1,1g ; 0,865mmol), de PPh₃ (0,23g ; 0,865mmol) et de DIAD (0,17ml ; 0,865mmol) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **B - 8**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/hexane/Et₃N, 65:30:5) un solide vitreux vert pâle est obtenu (1,1g ; 63%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,66 (1H, s); 7,43 (2H, d, ³J=1,3Hz); 6,54 (2H, d, ³J=2,0Hz); 6,45 (1H, t, ³J=2,0Hz); 6,33 (2H, s); 4,96 (2H, s); 3,95 (16H, m); 3,49 (12H, s); 3,38 (12H, t, ³J=6,6Hz); 1,52 (12H, m); 1,25 (108H, m); 0,87 (72H, m); 0,05 (36H, s).

B - 21



[C₁₀₅H₁₉₄N₂O₁₇]: 1756,62 g/mol

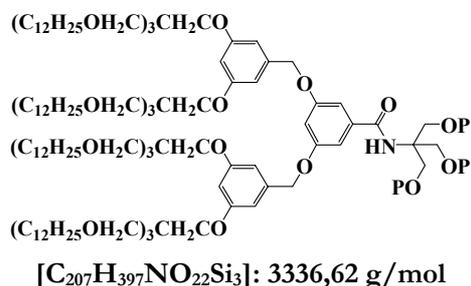
Selon la procédure décrite pour la préparation du **B - 7**, ce composé est préparé à partir de **B - 20** (1,05g ; 0,430mmol) et d'une solution de TBAF (2,84ml ; 1M dans du THF). Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant, CH₂Cl₂/MeOH/Et₃N, 88:6:4) un solide vitreux incolore est obtenu (0,57g ; 76%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,76 (1H, s); 7,51 (2H, d, ³J=1,2Hz); 7,28 (2H, s); 6,56 (2H, d, ³J=2,0Hz); 6,45 (1H, t, ³J=2,0Hz); 5,06 (2H, s); 4,10 (6H, large); 3,92 (4H, s); 3,75 (12H, s); 3,48 (12H, s); 3,38 (12H, t, ³J=6,6Hz); 1,52 (12H, m); 1,25 (108H, m); 0,88 (18H, t, ³J=6,7Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 167,75; 160,79; 159,23; 137,62; 135,80; 117,78; 117,13; 106,12; 101,07; 71,61; 70,69; 69,27; 67,21; 62,49; 62,11; 53,37; 45,18; 31,90; 29,70; 29,58; 29,35; 26,17; 22,67; 14,08.

Microanalyse calculée: C 71,79; H 11,13; N 1,59; O 15,48; **trouvée:** C 71,42; H 11,16; N 1,42; O 15,50.

MALDI-TOF: 1757,44 g/mol.

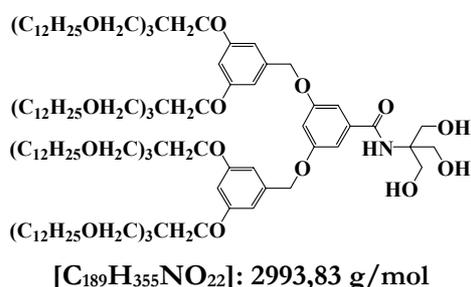
B - 22



Ce composé est préparé à partir de **A - 15** (0,74g ; 0,256mmol), de **B - 3** (0,12g ; 0,307mmol), de Et₃N (0,07ml ; 0,512mmol) et de **B - 1** (0,14g ; 0,307mmol) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **B - 6**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/Et₃N, 95:5) une huile vert pâle est obtenue (0,77g ; 90%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 6,97 (2H, d, ³J=2,2Hz); 6,74 (1H, s); 6,56 (4H, d, ³J=2,0Hz); 6,45 (2H, s); 6,37 (1H, s); 4,91 (4H, s); 3,98 (8H, s); 3,95 (6H, s); 3,49 (24H, s); 3,38 (24H, t, ³J=6,5Hz); 1,52 (24H, m); 1,25 (216H, m); 0,87 (63H, m); 0,06 (18H, s).

B - 23

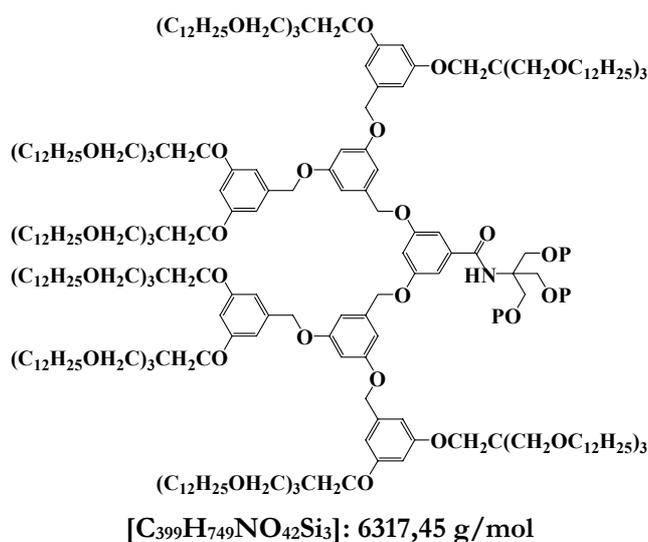


Ce composé est préparé à partir de **B - 22** (0,69g ; 0,206mmol) et d'une solution de TBAF (0,68ml ; 1M dans du THF) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **B - 7**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/MeOH/Et₃N, 90:6:4) une huile incolore est obtenue (0,38g ; 61%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,12 (1H, s); 6,98 (2H, d, ³J=2,0Hz); 6,79 (1H, t, ³J=2,0Hz); 6,57 (4H, d, ³J=2,0Hz); 6,45 (2H, t, ³J=2,0Hz); 4,98 (4H, s); 3,94 (8H, s); 3,88 (3H, t, ³J=6,0Hz); 3,72 (6H, d, ³J=6,0Hz); 3,49 (24H, s); 3,38 (24H, t, ³J=6,6Hz); 1,52 (24H, m); 1,25 (216H, m); 0,88 (36H, t, ³J=6,7Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 168,20; 160,77; 160,10; 138,25; 135,93; 106,44; 106,01; 105,96; 101,13; 71,61; 70,57; 69,34; 67,24; 62,92; 61,50; 45,21; 31,93; 29,71; 29,61; 29,37; 26,20; 22,68; 14,09.

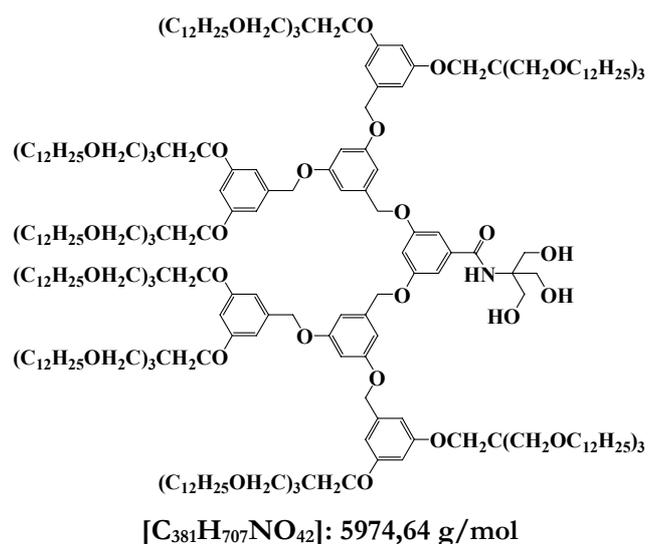
Microanalyse calculée: C 75,82; H 11,95; N 0,47; O 11,76; **trouvée:** C 75,72; H 11,97; N 0,26; O 11,78.

MALDI-TOF: 2994,77 g/mol.

B - 26

Ce composé est préparé à partir de **A - 18** (0,59g ; 0,100mmol), de **B - 3** (0,05g ; 0,121mmol), de Et₃N (0,03ml ; 0,200mmol) et de **B - 1** (0,06g ; 0,121mmol) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **B - 6**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/Et₃N, 95:5) une huile jaune pâle est obtenue (0,31g ; 49%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 6,99 (2H, d, ³J=2,1Hz); 6,78 (1H, t, ³J=2,1Hz); 6,72 (4H, d, ³J=2,0Hz); 6,63 (2H, t, ³J=2,0Hz); 6,58 (8H, d, ³J=1,9Hz); 6,46 (4H, t, ³J=1,9Hz); 6,36 (1H, s); 4,98 (4H, s); 4,91 (8H, s); 3,90 (6H, s); 3,95 (16H, s); 3,49 (48H, s); 3,38 (48H, t, ³J=6,5Hz); 1,52 (48H, m); 1,24 (432H, m); 0,85 (99H, m); 0,59 (18H, s).

B - 27

Ce composé est préparé à partir de **B - 26** (0,3g ; 0,047mmol) et d'une solution de TBAF (0,3ml ; 1M dans du THF) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **B - 7**.

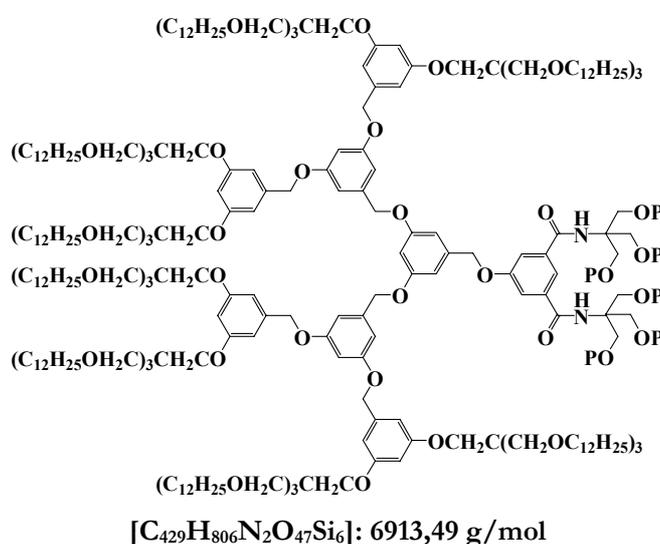
Après purification par chromatographie sur colonne (GPC, éluant THF) une huile incolore est obtenue (0,24g ; 86%).

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 7,23 (1H, s); 7,05 (2H, d, $^3\text{J}=2,0\text{Hz}$); 6,81 (1H, t, $^3\text{J}=2,0\text{Hz}$); 6,72 (4H, d, $^3\text{J}=1,8\text{Hz}$); 6,63 (2H, t, $^3\text{J}=1,8\text{Hz}$); 6,58 (8H, d, $^3\text{J}=1,8\text{Hz}$); 6,46 (4H, t, $^3\text{J}=1,8\text{Hz}$); 5,02 (4H, s); 4,92 (8H, s); 3,95 (16H, s); 3,74 (6H, s); 3,49 (48H, s); 3,38 (48H, t, $^3\text{J}=6,5\text{Hz}$); 1,52 (51H, m); 1,24 (432H, m); 0,87 (72H, t, $^3\text{J}=6,7\text{Hz}$). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3): δ 168,15; 161,15; 160,74; 160,34; 160,18; 138,63; 138,26; 136,13; 106,56; 106,36; 105,49; 101,43; 100,89; 71,58; 70,46; 70,34; 69,36; 67,25; 63,29; 61,45; 45,25; 31,93; 29,72; 29,65; 29,38; 26,21; 22,69; 14,10.

Microanalyse calculée: C 76,60; H 11,93; N 0,23; O 11,25; **trouvée:** C 76,71; H 11,98; N 0,37; O 11,27.

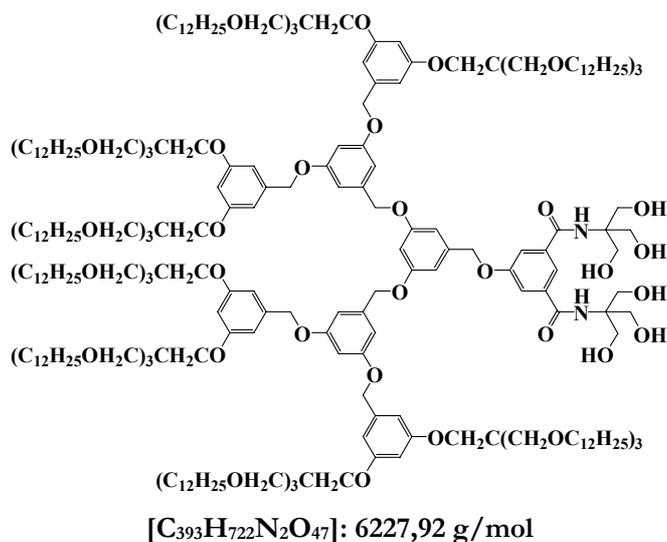
MALDI-TOF: 5976,95 g/mol.

B - 28



Ce composé est préparé à partir de **A - 19** (0,75g ; 0,128mmol), de **B - 5** (0,17g ; 0,154mmol) de PPh_3 (0,04g ; 0,154mmol) et de DIAD (0,03g ; 0,154mmol) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **B - 8**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO_2 , éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}/\text{Et}_3\text{N}$, 65:30:5) un solide vitreux vert pâle est obtenu (0,57g ; 65%).

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 7,66 (1H, s); 7,45 (2H, d, $^3\text{J}=1,2\text{Hz}$); 6,74 (4H, d, $^3\text{J}=2,0\text{Hz}$); 6,68 (1H, t, $^3\text{J}=2,0\text{Hz}$); 6,64 (2H, t, $^3\text{J}=2,1\text{Hz}$); 6,58 (10H, d, $^3\text{J}=2,0\text{Hz}$); 6,45 (4H, t, $^3\text{J}=1,9\text{Hz}$); 6,32 (2H, s); 5,04 (2H, s); 4,97 (4H, s); 4,91 (8H, s); 3,95 (28H, s); 3,48 (48H, s); 3,37 (48H, t, $^3\text{J}=6,5\text{Hz}$); 1,50 (48H, m); 1,24 (432H, m); 0,87 (126H, m); 0,079 (36H, s).

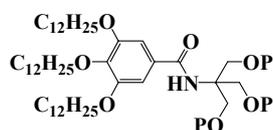
B - 29

Selon la procédure décrite pour la préparation du **B - 7**, ce composé est préparé à partir de **B - 28** (0,56g ; 0,081mmol) et d'une solution de TBAF (1,07ml ; 1M dans du THF). Après purification par chromatographie sur colonne (GPC, éluant THF) un solide vitreux incolore est obtenu (0,21g ; 42%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,84 (1H, s); 7,55 (2H, d, ³J=1,2Hz); 7,34 (2H, s); 6,71 (4H, t, ³J=2,3Hz); 6,65 (1H, t, ³J=1,9Hz); 6,62 (2H, t, ³J=1,8Hz); 6,58 (10H, m); 6,46 (4H, s); 5,11 (2H, s); 4,99 (4H, s); 4,91 (8H, s); 3,95 (16H, s); 3,87 (6H, large); 3,74 (12H, s); 3,49 (48H, s); 3,38 (48H, t, ³J=6,5Hz); 1,50 (48H, m); 1,24 (432H, m); 0,87 (72H, t, ³J=6,7Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 167,59; 161,16; 160,71; 160,35; 160,30; 159,13; 138,80; 138,28; 135,97; 117,93; 117,15; 106,39; 101,43; 100,80; 71,57; 70,30; 69,33; 67,21; 63,32; 62,01; 45,23; 31,92; 29,71; 29,63; 29,36; 26,20; 22,67; 14,08.

Microanalyse calculée: C 75,80; H 11,68; N 0,45; O 12,08; **trouvée:** C 76,17; H 11,85; N 0,61; O 12,18.

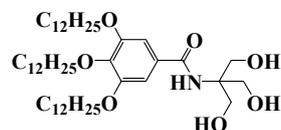
MALDI-TOF: 6227,50 g/mol.

B - 30

[C₆₅H₁₃₀NO₇Si₃]: 1120,98 g/mol

Ce composé est préparé à partir de **A - 31** (1,2g ; 1,78mmol), de **B - 3** (0,820g ; 2,14mmol), de Et₃N (0,5ml ; 3,56mmol) et de **B - 1** (0,990g ; 2,14mmol) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **B - 6**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/Et₃N, 95:5) un solide vitreux vert pâle est obtenu (1,3g ; 65%).

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 6,89 (2H, s); 6,30 (1H, s); 3,96 (6H, m); 3,94 (6H, m); 1,80 (6H, m); 1,27 (54H, m); 0,89 (36H, m); 0,06 (18H, s).

B - 31

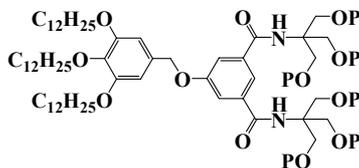
$[\text{C}_{47}\text{H}_{87}\text{NO}_7]$: 778,20 g/mol

Ce composé est préparé à partir de **B - 30** (1,2g ; 1,07mmol) et d'une solution de TBAF (3,53ml ; 1M dans du THF) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **B - 7**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO_2 , éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{Et}_3\text{N}$, 90:6:4) et recristallisation dans du méthanol, un solide blanc est obtenu (0,72g ; 87%).

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 7,18 (1H, s); 6,96 (2H, s); 4,00 (6H, m); 3,75 (6H, s); 1,77 (9H, m); 1,27 (54H, m); 0,88 (9H, t, $^3J=6,7\text{Hz}$). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3): δ 168,63; 153,11; 141,64; 128,34; 105,67; 73,52; 69,34; 62,32; 60,67; 31,89; 30,27; 29,60; 29,33; 26,05; 22,65; 14,07.

Microanalyse calculée: C 72,54; H 11,27; N 1,80; O 14,39; **trouvée:** C 72,28; H 11,32 N, 1,84 O 14,21.

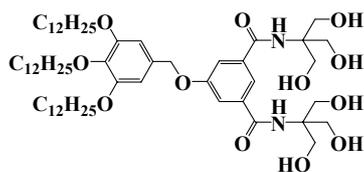
HRMS-FAB: 778,5 g/mol.

B - 32

$[\text{C}_{95}\text{H}_{186}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Si}_6]$: 1717,01 g/mol

Selon la procédure décrite pour **A - 1**, ce composé est préparé à partir de **A - 33** (0,89g ; 1,31mmol), de K_2CO_3 (1,81g ; 13,1mmol) et de **B - 5** (1,83g ; 1,70mmol) dans 20ml de DMF. Le brut est recristallisé deux fois dans de l'acétone et un solide vitreux blanc est obtenu (1,24g ; 55%).

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 7,65 (1H, s); 7,43 (2H, s); 6,61 (2H, s); 6,32 (2H, s); 4,97 (2H, s); 3,98 (18H, m); 1,78 (6H, m); 1,27 (54H, m); 0,88 (63H, m); 0,06 (36H, s).

B - 33

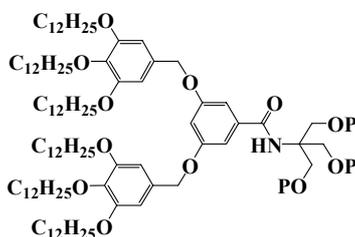
[C₅₉H₁₀₂N₂O₁₂]: 1031,45 g/mol

Selon la procédure décrite pour la préparation du **B - 7**, ce composé est préparé à partir de **B - 32** (1,0g ; 0,582mmol) et d'une solution de TBAF (3,84ml ; 1M dans du THF). Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/MeOH/Et₃N, 88:8:4) un solide vitreux blanc est obtenu (0,32g ; 53%).

¹H RMN (DMSO): δ 7,76 (1H, s); 7,54 (2H, s); 7,38 (2H, s); 6,73 (2H, s); 5,05 (2H, s); 4,72 (6H, t, ³J=5,6Hz); 3,91 (4H, t, ³J=5,8Hz); 3,78 (2H, t, ³J=6,3Hz); 3,68 (12H, d, ³J=5,6Hz); 1,68 (6H, m); 1,21 (54H, m); 0,82 (9H, t, ³J=6,7Hz). ¹³C RMN (DMSO): δ 168,45; 159,86; 154,45; 138,90; 138,44; 133,43; 120,61; 118,06; 74,07; 71,86; 70,13; 64,73; 62,22; 33,34; 31,29; 31,13; 30,83; 27,71; 24,05; 15,54.

Microanalyse calculée: C 68,70; H 9,97; N 2,71; O 18,61; trouvée: C 68,41; H 10,06; N 2,72; O 18,13.

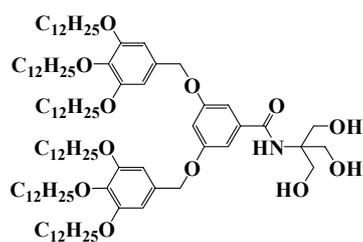
MALDI-TOF: 1031,73 g/mol.

B - 34

[C₁₁₅H₂₁₃NO₁₂Si₃]: 1886,18 g/mol

Ce composé est préparé à partir de **A - 35** (0,80g ; 0,555mmol), de **B - 3** (0,26g ; 0,667mmol), de Et₃N (0,16ml ; 1,11mmol) et de **B - 1** (0,31g ; 0,667mmol) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **B - 6**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/Et₃N, 95:5) une huile vert pâle est obtenue (0,86g ; 82%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 6,96 (2H, d, ³J=2,2Hz); 6,71 (1H, t, ³J=2,2Hz); 6,60 (4H, s); 6,36 (1H, s); 4,92 (4H, s); 3,94 (12H, m); 3,75 (6H, s); 1,77 (12H, m); 1,27 (108H, s); 0,88 (45H, m); 0,05 (18H, s).

B - 35

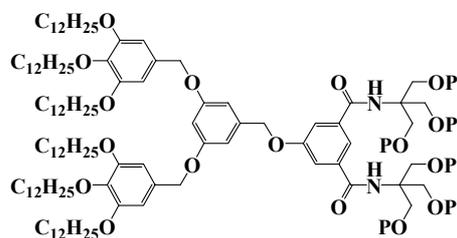
[C₉₇H₁₇₁NO₁₂]: 1543,48 g/mol

Ce composé est préparé à partir de **B - 34** (0,81g ; 0,429mmol) et d'une solution de TBAF (1,42ml ; 1M dans du THF) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **B - 7**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/MeOH/Et₃N, 92:4:4) un solide vitreux blanc est obtenu (0,43g ; 65%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,16 (1H, s); 7,00 (2H, d, ³J=2,2Hz); 6,76 (1H, t, ³J=2,2Hz); 6,62 (4H, s); 4,95 (4H, s); 3,97 (18H, m); 3,76 (3H, t, ³J=6,6Hz); 1,77 (12H, m); 1,27 (108H, m); 0,88 (18H, t, ³J=6,7Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 168,47; 160,03; 153,30; 138,10; 135,96; 131,13; 106,31; 106,12; 105,59; 73,39; 70,78; 69,14; 62,06; 61,74; 31,87; 30,30; 29,61; 29,32; 26,09; 22,64; 14,05.

Microanalyse calculée: C 75,49; H 11,17; N 0,91; **trouvée:** C 75,67; H 11,05; N 1,12.

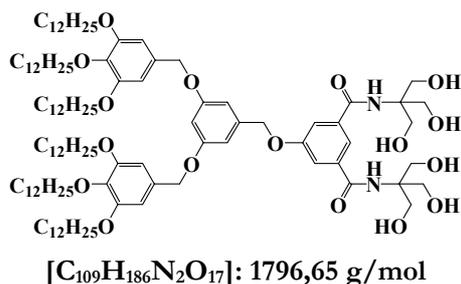
MALDI-TOF: 1566,86 g/mol.

B - 36

[C₁₄₅H₂₇₀N₂O₁₇Si₆]: 2482,21 g/mol

Ce composé est préparé à partir de **A - 36** (1,0g ; 0,701mmol), de **B - 5** (1,75g ; 0,841mmol), de PPh₃ (0,22g ; 0,841mmol) et de DIAD (0,17ml ; 0,841mmol) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **B - 8**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/Et₃N, 95:5) un solide vitreux vert pâle est obtenu (1,5g ; 86%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,64 (1H, s); 7,43 (2H, s); 6,69 (2H, s); 6,62 (5H, m); 6,32 (2H, s); 5,05 (2H, s); 4,90 (4H, s); 3,95 (24H, m); 1,77 (12H, m); 1,27 (108H, m); 0,88 (72H, m); 0,05 (36H, s).

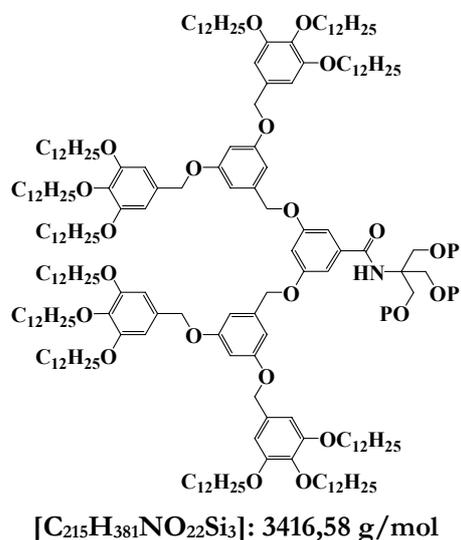
B - 37

Ce composé est préparé à partir de **B - 36** (1,40g ; 0,564mmol) et d'une solution de TBAF (3,72ml ; 1M dans du THF) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **B - 7**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/MeOH/Et₃N, 90:6:4) un solide vitreux blanc est obtenu (0,48g ; 47%).

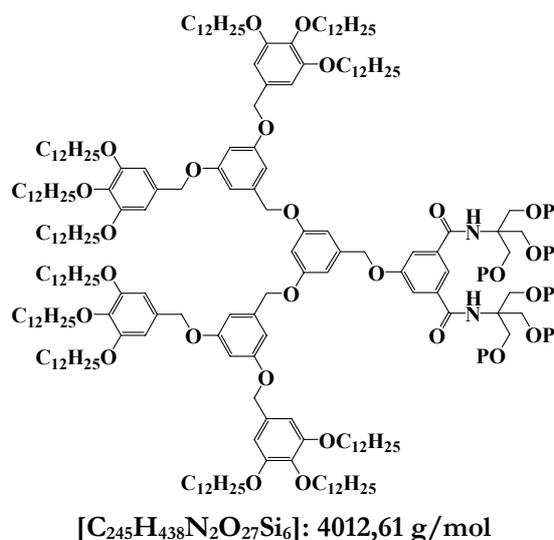
¹H RMN (CDCl₃): δ 7,84 (1H, s); 7,57 (2H, s); 7,50 (1H, s); 6,68 (2H, d, ³J=2,0Hz); 6,61 (6H, m); 5,06 (2H, s); 4,91 (4H, s); 3,95 (12H, m); 3,77 (12H, s); 1,76 (18H, m); 1,26 (108H, m); 0,87 (18H, t, ³J=6,7Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 168,21; 160,10; 158,98; 153,18; 138,55; 137,83; 135,61; 131,51; 117,97; 117,70; 106,15; 101,68; 73,34; 70,49; 70,11; 69,02; 62,94; 58,66; 31,84; 30,27; 29,61; 29,29; 26,05; 22,58; 14,00.

Microanalyse calculée: C 72,86; H 10,43; N 1,56; **trouvée:** C 72,64; H 10,80; N 1,39.

MALDI-TOF: 1797,66 g/mol

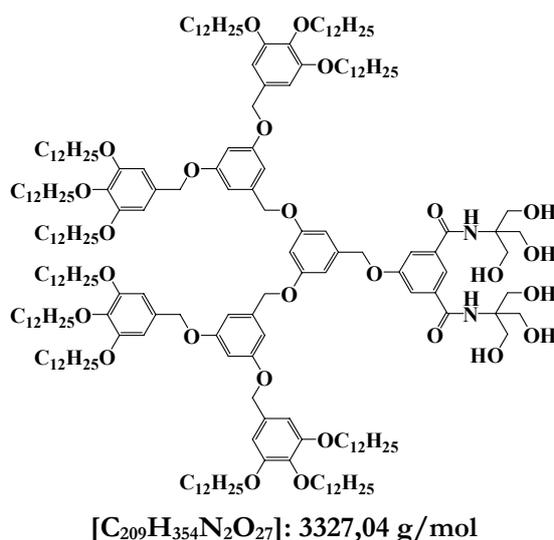
B - 38

Ce composé est préparé à partir de **A - 38** (0,74g ; 0,249mmol), de **B - 3** (0,11g ; 0,299mmol), de Et₃N (0,07ml ; 0,498mmol) et de **B - 1** (0,139g ; 0,299mmol) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **B - 6**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/hexane/Et₃N, 65:30:5) un solide vitreux incolore est obtenu (0,48g ; 56%).

B - 40

Ce composé est préparé à partir de **A - 39** (1,61g ; 0,544mmol), de **B - 5** (0,70g ; 0,653mmol) de PPh_3 (0,17g ; 0,653mmol) et de DIAD (0,13ml ; 0,653mmol) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **B - 8**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO_2 , éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_3\text{N}$, 65:30:5) une huile vert pâle est obtenue (1,42g ; 65%).

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 7,64 (1H, s); 7,44 (2H, s); 6,72 (6H, m); 6,62 (11H, m); 6,37 (2H, s); 5,04 (2H, s); 4,98 (4H, s); 4,91 (8H, s); 3,97 (36H, m); 1,77 (24H, m); 1,26 (216H, m); 0,87 (90H, m); 0,05 (36H, s).

B - 41

Ce composé est préparé à partir de **B - 40** (1,3g ; 0,324mmol) et d'une solution de TBAF (2,14ml ; 1M dans du THF) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **B - 7**.

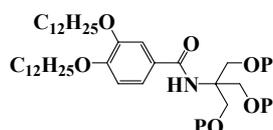
Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/MeOH/Et₃N, 92:4:4) un solide vitreux blanc est obtenu (0,29g ; 27%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,79 (1H, s); 7,55 (2H, d, ³J=1,1Hz); 7,34 (2H, s); 6,69 (4H, d, ³J=2,0Hz); 6,59 (11H, m); 6,58 (2H, t, ³J = 2,0Hz); 5,09 (2H, s); 4,99 (4H, s); 4,91 (8H, s); 3,95 (24H, m); 3,76 (12H, s); 1,77 (24H, m); 1,27 (216H, m); 0,88 (36H, t, ³J=6,7Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 167,76 ; 160,13; 158,99; 153,22; 152,69; 138,93; 138,36; 137,90; 135,75; 131,54; 117,65; 117,20; 106,39; 106,22; 101,58; 73,39; 70,51; 70,06; 69,05; 62,86; 62,22; 31,86; 30,30; 29,60; 29,31; 26,10; 22,62; 14,03.

Microanalyse calculée: C 75,45; H 10,72; N 0,84; **trouvée:** C 74,74; H 10,92; N 0,88.

MALDI-TOF: 3349,82 g/mol.

B - 42

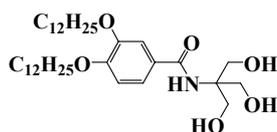


[C₅₃H₁₀₅NO₆Si₃]: 936,66 g/mol

Ce composé est préparé à partir de **A - 21** (1,2g ; 2,44mmol), de **B - 3** (1,12g ; 2,93mmol), de Et₃N (0,68ml ; 4,88mmol) et de **B - 1** (1,36g ; 2,93mmol) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **B - 6**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/Et₃N, 95:5) une huile jaune pâle est obtenue (1,60g ; 70%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,30 (1H, d, ³J = 2,0Hz); 7,19 (1H, dd, ³J = 2,0Hz ; ³J = 8,3Hz); 6,84 (1H, d, ³J = 8,3Hz); 6,32 (1H, s); 3,97 (10H, m); 1,82 (4H, m); 1,27 (36H, s); 0,89 (33H, m); 0,06 (18H, s).

B - 43



[C₃₅H₆₃NO₆]: 593,88 g/mol

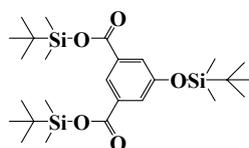
Ce composé est préparé à partir de **B - 42** (1,5g ; 1,60mmol) et d'une solution de TBAF (5,28ml ; 1M dans du THF) selon la procédure décrite pour la préparation du composé **B - 7**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/MeOH/Et₃N, 92:4:4) et recristallisation dans du méthanol, un solide blanc est obtenu (0,89g ; 94%).

¹H RMN (Acétone): δ 7,42 (1H, d, ³J=2,2Hz); 7,37 (1H, dd, ³J=2,2Hz; ³J=8,3Hz); 7,23 (1H, s); 7,00 (1H, d, ³J=8,3Hz); 4,55 (3H, t, ³J=6,1Hz); 4,05 (4H, m); 3,75 (6H, d, ³J=6,1Hz); 1,79 (4H, m); 1,28 (36H, m); 0,86 (6H, t, ³J=6,7Hz). ¹³C RMN (THF): δ 165,43; 150,42; 147,12; 125,43; 117,94; 111,23; 110,29; 67,03; 66,77; 60,26; 60,18; 24,22; 23,01; 22,73; 22,21; 21,93; 20,73; 11,61.

Microanalyse calculée: C 70,78; H 10,69; N 2,36; O 16,16; **trouvée:** C 70,44; H 10,77; N 2,35; O 16,25.

HRMS-FAB: 594,30 g/mol.

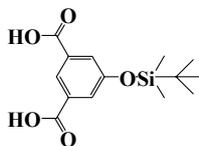
VI.II.3 SYNTHÈSE DES DENDRIMÈRES SEMIFLUORES

C - 1

[C₂₆H₄₈O₅Si₃]: 524,91 g/mol

A une solution d'acide 5-hydroxyisophtalique (7,0g ; 38,43mmol) dans 80ml de DMF sous argon, de l'imidazole (9,39g ; 137,92mmol) et du TBDMSCl (20,8g ; 138,32mmol) sont ajoutés. La réaction est maintenue à 57°C pendant 12h. Le solvant est évaporé et le brut est porté dans du CH₂Cl₂. Le précipité blanc est filtré et le filtrat est lavé avec de l'eau (2x200ml), une solution aqueuse saturée de NaCl (2x200ml), séché sur MgSO₄ et filtré. Le produit pur est obtenu, après être séché sous vide, pour donner un solide blanc (19,2g ; 87,6%).

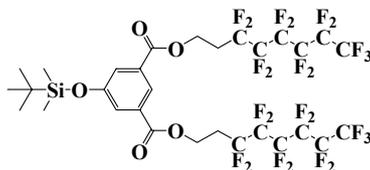
¹H RMN (CDCl₃): δ 8,27 (1H, t, ³J=1,5Hz); 7,70 (2H, d, ³J=1,5Hz); 1,03 (18H, s); 0,99 (9H, s); 0,30 (12H, s); 0,23 (6H, s).

C - 2

[C₁₄H₂₀O₅Si]: 296,39 g/mol

A une solution de **C - 1** (19,0g ; 36,19mmol) dans 100ml de THF, l'acide acétique glacial (300ml) et de l'eau (100ml) distillée sont ajoutés. La réaction est maintenue à 25°C pendant 3h et diluée dans de l'eau froide. Un solide blanc pur est précipité, filtré et séché (9,48g ; 88%).

¹H RMN (DMSO): δ 8,09 (1H, t, ³J=1,5Hz); 7,54 (2H, d, ³J=1,5Hz); 0,95 (9H, s); 0,20 (6H, s).

C - 3

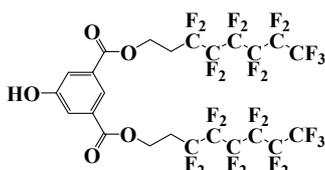
[C₃₀H₂₆F₂₆O₅Si]: 988,57 g/mol

Du **C - 2** (9,0g ; 30,36mmol) et du tridecafluoro-1-octanol (24,32g ; 66,80mmol) sont dissous dans un mélange de 50ml de CH₂Cl₂ et 30ml de THF. Après 30 minutes du DCC (17,52g ;

85,02mmol) et du 4-PPy (quantité catalytique) sont ajoutés à 0°C. La réaction est ensuite maintenue à 25°C pendant 48h. Les solvants sont évaporés et le brut est dilué dans du CH₂Cl₂. Le précipité blanc est filtré sur célite et le filtrat est lavé avec de l'eau (2x200ml) et une solution aqueuse de NaCl (2x200ml), séché sur MgSO₄ et filtré. Le brut est purifié par chromatographie sur colonne (SiO₂, CH₂Cl₂) et un solide blanc est obtenu (22,51g ; 75%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 8,27 (1H, t, ³J=1,5Hz); 7,70 (2H, d, ³J=1,5Hz); 4,65 (4H, t, ³J=6,4Hz); 2,64 (4H, m); 1,00 (9H, s); 0,23 (6H, s).

C - 4

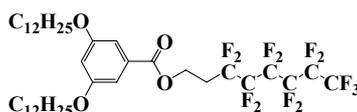


[C₂₄H₁₂F₂₆O₅]: 874,31 g/mol

A une solution de **C - 3** (22,4g ; 22,66mmol) dans 50ml de THF, une solution de TBAF (27,19ml ; 1M dans du THF) est ajoutée à 0°C. La réaction est maintenue à 25°C pendant 12h. Le solvant est évaporé et le brut est recristallisé deux fois dans du méthanol. Un solide blanc est obtenu (15,45g ; 78%).

¹H RMN (Acétone): δ 9,23 (1H, s); 8,15 (1H, t, ³J=1,5Hz); 7,71 (2H, d, ³J=1,5Hz); 4,69 (4H, t, ³J=6,0Hz); 2,88 (4H, m). ¹³C RMN (Acétone): δ 165,51; 158,69; 132,56; 122,31; 121,46; 58,00; 29,99; 29,80; 29,60. ¹⁹F RMN (Acétone): δ -81,63 (6F, t, ³J=9,25Hz); -113,88 (4F, t, ³J=15,0Hz); -122,35 (4F, m); -123,38 (4F, m); -124,04 (4F, m); -126,75 (4F, m).

C - 5



[C₃₉H₅₇F₁₃O₄]: 836,85 g/mol

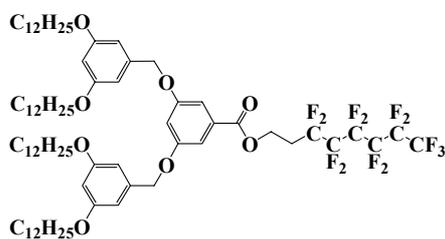
Ce composé est préparé à partir de **A - 2** (0,8g ; 1,63mmol), de tridecafluoro-1-octanol (0,49g ; 1,36mmol), de DCC (0,39g ; 1,90mmol) et de 4-PPy (quantité catalytique) dans 10 ml de CH₂Cl₂ selon la procédure décrite pour la préparation du composé **C - 3**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂) un solide blanc est obtenu (0,83g ; 73%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,15 (2H, d, ³J=2,2Hz); 6,66 (1H, t, ³J=2,2Hz); 4,61 (2H, t, ³J=6,6Hz); 3,97 (4H, t, ³J=6,5Hz); 2,61 (2H, m); 1,78 (4H, m); 1,26 (36H, m); 0,88 (6H, t, ³J=6,7Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 166,02; 160,23; 131,10; 107,71; 106,81; 68,32; 56,87; 31,92; 30,38; 29,64; 29,36; 26,00; 22,69; 14,09. ¹⁹F RMN (CDCl₃): δ -80,66 (3F, t, ³J=9,25Hz); -113,36 (2F, t, ³J=15,0Hz); -121,76 (2F, m); -122,76 (2F, m); -123,49 (2F, m); -126,05 (2F, m).

Microanalyse calculée: C 55,97; H 6,86; trouvée: C 56,25; H 7,17.

MALDI-TOF (M + Na⁺): 815,71 g/mol.

C - 6



[C₇₇H₁₁₇F₁₃O₈]: 1417,73 g/mol

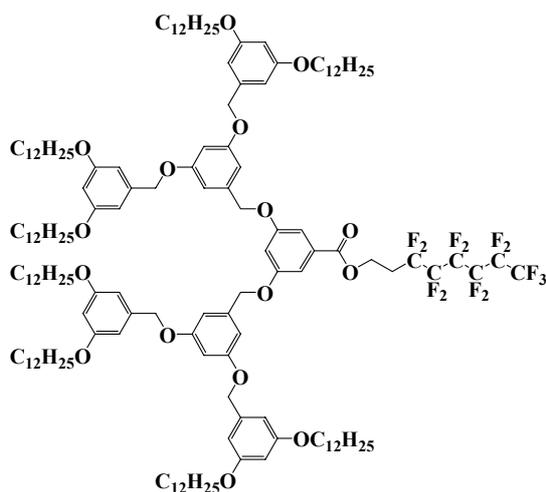
Ce composé est préparé à partir de **A - 5** (0,8g ; 0,746mmol), de tridecafluoro-1-octanol (0,33g ; 0,896mmol), de DCC (0,26g ; 1,25mmol) et de 4-PPy (quantité catalytique) dans 10ml de CH₂Cl₂ selon la procédure décrite pour la préparation du composé **C - 3**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂) un solide blanc est obtenu (0,88g ; 83%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,27 (2H, s); 6,81 (1H, t, ³J=2,3Hz); 6,55 (4H, d, ³J=2,2Hz); 6,41 (2H, t, ³J=2,2Hz); 4,98 (4H, s); 4,61 (2H, t, ³J=6,5Hz); 3,94 (8H, t, ³J=6,5Hz); 2,61 (2H, m); 1,77 (8H, m); 1,27 (72H, m); 0,88 (12H, t, ³J=6,7Hz). **¹³C RMN** (CDCl₃): δ 165,78; 160,55; 159,81; 138,45; 131,25; 108,47; 107,41; 105,72; 100,87; 70,32; 68,05; 56,95; 31,91; 29,66; 29,63; 29,60; 26,04; 22,67; 14,09. **¹⁹F RMN** (CDCl₃): δ -80,63 (3F, t, ³J=9,25Hz); -113,39 (2F, t, ³J=15,0Hz); -121,71 (2F, m); -122,71 (2F, m); -123,44 (2F, m); -126,06 (2F, m).

Microanalyse calculée: C 65,23; H 8,32; **trouvée:** C 65,24; H 8,50.

MALDI-TOF (M + Na⁺): 1440,69 g/mol.

C - 7



[C₁₅₃H₂₃₇F₁₃O₁₆]: 2579,49 g/mol

Ce composé est préparé à partir de **A - 8** (0,8g ; 0,358mmol), de tridecafluoro-1-octanol (0,16g ; 0,429mmol), de DCC (0,103g ; 0,501mmol) et de 4-PPy (quantité catalytique) dans 10ml

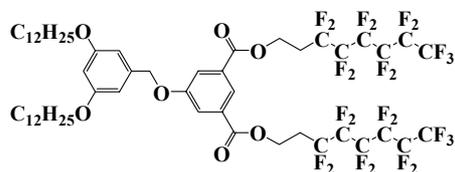
de CH₂Cl₂ selon la procédure décrite pour la préparation du composé **C - 3**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/hexane, 7:3) un solide incolore vitreux est obtenu (0,5g ; 54%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,28 (2H, d, ³J=2,2Hz); 6,82 (1H, t, ³J=2,2Hz); 6,68 (4H, d, ³J=2,0Hz); 6,58 (2H, t, ³J=2,0Hz); 6,55 (8H, d, ³J=2,2Hz); 6,40 (4H, t, ³J=2,2Hz); 5,00 (4H, s); 4,95 (8H, s); 4,62 (2H, t, ³J=6,6Hz); 3,93 (16H, t, ³J=6,5Hz); 2,62 (2H, m); 1,76 (16H, m); 1,26 (144H, m); 0,88 (24H, t, ³J=6,7Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 165,69; 160,49; 159,75; 138,80; 138,59; 131,20; 108,26; 107,25; 106,40; 105,70; 101,62; 100,75; 70,26; 70,15; 68,03; 57,03; 31,90; 29,65; 29,60; 29,34; 26,04; 22,67; 14,11. ¹⁹F RMN (CDCl₃): δ -80,60 (3F, t, ³J=9,25Hz); -113,35 (2F, t, ³J=15,0Hz); -121,71 (2F, m); -122,71 (2F, m); -123,44 (2F, m); -126,00 (2F, m).

Microanalyse calculée: C 71,24; H 9,26; trouvée: C 71,46; H 9,53.

MALDI-TOF (M + Na⁺): 2602,62 g/mol.

C - 8



[C₅₅H₆₆F₂₆O₇]: 1333,07 g/mol

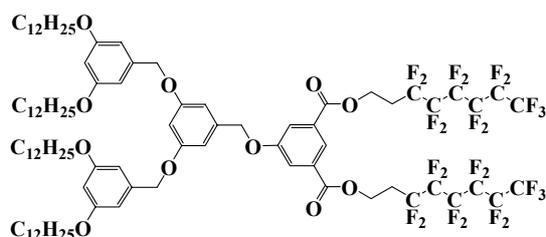
Selon la procédure décrite pour la préparation du **A - 4**, ce composé est préparé à partir de **A - 3** (0,54g ; 1,13mmol), de **C - 4** (0,82g ; 0,938mmol), de PPh₃ (0,30g ; 1,13mmol) et de DIAD (0,22ml ; 1,13mmol) dans 10ml de THF anhydre. Le brut est purifié par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/hexane, 7:3) et un solide blanc est obtenu (0,89g ; 71%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 8,27 (1H, t, ³J=1,5Hz); 7,85 (2H, d, ³J=1,5Hz); 6,57 (2H, d, ³J=2,2Hz); 6,42 (1H, t, ³J=2,2Hz); 5,07 (2H, s); 4,65 (4H, t, ³J=6,4Hz); 3,94 (4H, t, ³J=6,6Hz); 2,63 (4H, m); 1,77 (4H, m); 1,26 (36H, m); 0,88 (6H, t, ³J=6,7Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 165,01; 160,63; 158,92; 137,94; 131,26; 120,59; 105,75; 101,02; 70,53; 68,11; 57,24; 31,90; 29,65; 29,60; 29,34; 26,04; 22,67; 14,08. ¹⁹F RMN (CDCl₃): δ -80,72 (6F, t, ³J=9,25Hz); -113,50 (4F, t, ³J=15,0Hz); -121,81 (4F, m); -122,82 (4F, m); -123,49 (4F, m); -126,12 (4F, m).

Microanalyse calculée: C 49,55; H 4,99; trouvée: C 49,78; H 5,27.

MALDI-TOF (M + Na⁺): 1356,59 g/mol.

C - 9



[C₉₃H₁₂₆F₂₆O₁₁]: 1913,95 g/mol

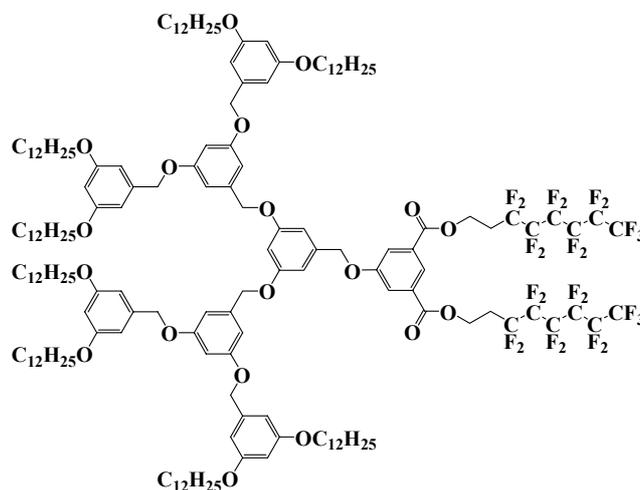
Selon la procédure décrite pour **A - 4**, ce composé est préparé à partir de **A - 6** (0,77g ; 0,728mmol), de **C - 4** (0,53g ; 0,606mmol), de PPh₃ (0,19g ; 0,728mmol) et de DIAD (0,14ml ; 0,728mmol) dans 100ml de THF anhydre. Le brut est purifié par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/hexane, 7:3). Un solide blanc vitreux est obtenu (0,71g ; 61%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 8,25 (1H, t, ³J=1,3Hz); 7,82 (2H, d, ³J=1,3Hz); 6,66 (2H, d, ³J=2,0Hz); 6,57 (1H, t, ³J=2,0Hz); 6,53 (4H, d, ³J=2,0Hz); 6,38 (2H, t, ³J=2,0Hz); 5,05 (2H, s); 4,96 (4H, s); 4,64 (4H, t, ³J=6,4Hz); 3,91 (8H, t, ³J=6,6Hz); 2,61 (4H, m); 1,74 (8H, m); 1,24 (72H, m); 0,86 (12H, t, ³J=6,9Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 164,98; 160,51; 160,23; 158,83; 138,77; 138,09; 131,25; 123,24; 120,53; 106,40; 105,69; 101,74; 100,76; 70,39; 70,17; 68,04; 57,26; 31,90; 29,65; 29,60; 29,34; 26,02; 22,67; 14,09. ¹⁹F RMN (CDCl₃): δ -80,70 (6F, t, ³J=9,25Hz); -113,48 (4F, t, ³J=15,0Hz); -121,80 (4F, m); -122,81 (4F, m); -123,49 (4F, m); -126,10 (4F, m).

Microanalyse calculée: C 58,36; H 6,64; trouvée: C 58,61; H 6,87.

MALDI-TOF (M + Na⁺): 1936,97 g/mol.

C - 10



[C₁₆₉H₂₄₆F₂₆O₁₉]: 3075,71 g/mol

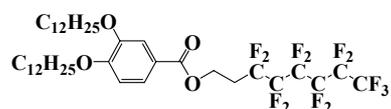
Selon la procédure décrite pour **A - 4**, ce composé est préparé à partir de **A - 9** (0,95g ; 0,428mmol), de **C - 4** (0,31g ; 0,354mmol), de PPh₃ (0,11g ; 0,428mmol) et de DIAD (0,08ml ; 0,428mmol) dans 10ml de THF anhydre. Le brut est purifié par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/hexane, 7:3) et un solide blanc vitreux est obtenu (0,52g ; 48%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 8,18 (1H, t, ³J=0,5Hz); 7,76 (2H, d, ³J=0,5Hz); 6,60 (4H, d, ³J=2,0Hz); 6,51 (2H, t, ³J=2,0Hz); 6,47 (11H, m); 6,32 (4H, t, ³J=2,0Hz); 5,00 (2H, s); 4,90 (4H, s); 4,86 (8H, s); 4,56 (4H, t, ³J=6,4Hz); 3,82 (16H, t, ³J=6,6Hz); 2,54 (4H, m); 1,67 (16H, m); 1,21 (144H, m); 0,81 (24H, t, ³J=6,5Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 164,95; 160,48; 160,13; 158,82; 138,96; 138,83; 138,17; 131,24; 127,14; 123,15; 120,52; 106,39; 106,30; 105,70; 101,54; 100,74; 73,39; 70,39; 70,13; 68,04; 57,23; 31,91; 29,65; 29,62; 29,33; 26,03; 22,65; 14,09. ¹⁹F RMN (CDCl₃): δ -80,71 (6F, t, ³J=9,25Hz); -113,47 (4F, t, ³J=15,0Hz); -121,79 (4F, m); -122,79 (4F, m); -123,46 (4F, m); -126,08 (4F, m).

Microanalyse calculée: C 65,99; H 8,06; trouvée: C 65,81; H 8,27.

MALDI-TOF (M + Na⁺): 3098,35 g/mol.

C - 11



[C₃₉H₅₇F₁₃O₄]: 836,85 g/mol

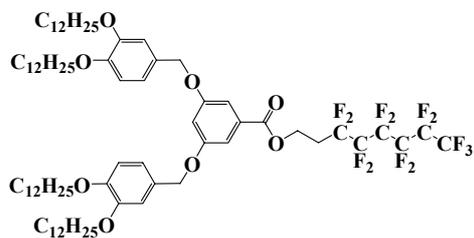
A une suspension de **A - 21** (0,6g ; 1,22mmol) dans 6ml de CH₂Cl₂, une solution de SOCl₂ (0,99g ; 8,35mmol) dans 10ml de CH₂Cl₂ est ajoutée, goutte à goutte, et la réaction est maintenue sous reflux pendant 6h. Le solvant et l'excès de SOCl₂ sont évaporés. Le brut est séché sous vide pendant 1h et solubilisé dans 10ml de CH₂Cl₂ avec de l'Et₃N (0,97g ; 9,54mmol). La solution est agitée à température ambiante pendant 15 minutes et du tridecafluoro-1-octanol (0,48g ; 1,31mmol) dans 5ml de CH₂Cl₂ est additionné. La réaction est maintenue à reflux pendant 12h. Le solvant est évaporé et le résidu est dilué dans du CH₂Cl₂ et lavé avec de l'eau, une solution aqueuse de NH₄Cl, une solution aqueuse de NaCl, séché sur MgSO₄, filtré et évaporé. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/hexane, 7:3) pour obtenir un solide blanc (0,75g ; 74%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,55 (1H, dd, ³J=2,0Hz; ³J=8,4Hz); 7,44 (1H, d, ³J=2,0Hz); 6,79 (1H, d, ³J=8,4Hz); 4,51 (2H, t, ³J=6,4Hz); 3,95 (4H, m); 2,51 (2H, m); 1,75 (4H, m); 1,18 (36H, m); 0,80 (6H, t, ³J=6,9Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 166,00; 153,53; 148,52; 123,70; 121,56; 114,13; 111,82; 69,22; 68,98; 56,54; 31,92; 29,68; 29,62; 29,36; 26,00; 22,68; 14,09. ¹⁹F RMN (CDCl₃): δ -80,66 (3F, t, ³J=9,25Hz); -113,37 (2F, t, ³J=15,0Hz); -121,77 (2F, m); -122,77 (2F, m); -123,44 (2F, m); -126,06 (2F, m).

Microanalyse calculée: C 55,97; H 6,86; **trouvée:** C 56,05; H 6,80.

MALDI-TOF (M + Na⁺): 831,88 g/mol.

C - 12



[C₇₇H₁₁₇F₁₃O₈]: 1417,73 g/mol

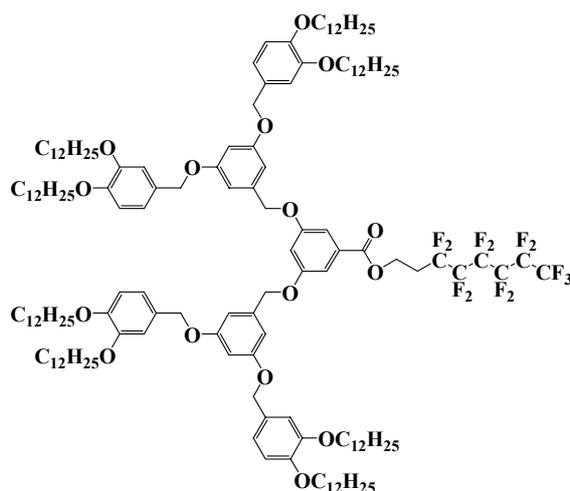
Ce composé est préparé à partir de **A - 25** (0,6g ; 0,559mmol), de tridecafluoro-1-octanol (0,25g ; 0,686mmol), de DCC (0,14g ; 0,686mmol) et de 4-PPy (quantité catalytique) dans 15ml de CH₂Cl₂ selon la procédure décrite pour la préparation du composé **C - 3**. Après purification par la chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂) un solide blanc est obtenu (0,16g ; 20%).

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 7,28 (2H, d, $^3J=2,2\text{Hz}$); 6,95-6,86 (6H, m); 6,81 (1H, t, $^3J=2,2\text{Hz}$); 4,97 (4H, s); 4,61 (2H, t, $^3J=6,6\text{Hz}$); 4,00 (8H, m); 2,61 (2H, m); 1,79 (8H, m); 1,27 (144H, m); 0,88 (12H, t, $^3J=6,8\text{Hz}$). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3): δ 165,81; 160,59; 159,79; 149,15; 138,57; 131,32; 120,60; 108,45; 107,24; 105,92; 101,15; 70,28; 69,25; 68,85; 56,51; 31,92; 29,69; 29,64; 29,36; 26,05; 22,67; 14,10. $^{19}\text{F RMN}$ (CDCl_3): δ -80,65 (3F, t, $^3J=9,25\text{Hz}$); -113,37 (2F, t, $^3J=15,0\text{Hz}$); -121,75 (2F, m); -122,75 (2F, m); -123,46 (2F, m); -126,09 (2F, m).

Microanalyse calculée: C 65,23; H 8,32; **trouvée:** C 65,33; H 8,49.

MALDI-TOF (M + Na⁺): 1441,34 g/mol.

C - 13



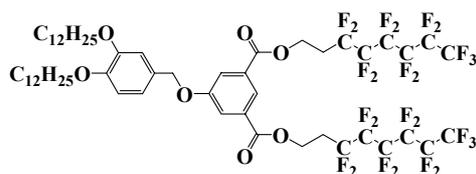
[C₁₅₃H₂₃₇F₁₃O₁₆]: 2579,49 g/mol

Ce composé est préparé à partir de **A - 28** (0,9g ; 0,403mmol), de tridecafluoro-1-octanol (0,176g ; 0,483mmol), de DCC (0,116g ; 0,564mmol) et de 4-PPy (quantité catalytique) dans 15ml de CH_2Cl_2 selon la procédure décrite pour la préparation du composé **C - 3**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO_2 , éluant CH_2Cl_2 /hexane, 7:3) un solide vitreux incolore est obtenu (0,43g ; 41%).

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 7,20 (2H, d, $^3J=2,4\text{Hz}$); 6,87 (4H, dd, $^3J=1,8\text{Hz}$; $^3J=8,25\text{Hz}$); 6,84 (4H, d, $^3J=1,8\text{Hz}$); 6,79 (4H, d, $^3J=8,25\text{Hz}$); 6,73 (1H, t, $^3J=2,4\text{Hz}$); 6,60 (4H, d, $^3J=2,2\text{Hz}$); 6,50 (2H, t, $^3J=2,4\text{Hz}$); 4,92 (4H, s); 4,85 (8H, s); 4,54 (2H, t, $^3J=6,6\text{Hz}$); 3,91 (16H, m); 2,53 (2H, m); 1,73 (16H, m); 1,18 (144H, m); 0,80 (24H, t, $^3J=6,8\text{Hz}$). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3): δ 165,37; 160,23; 159,75; 149,28; 149,07; 138,56; 129,10; 120,53; 113,66; 113,57; 108,37; 107,16; 106,33; 101,41; 70,23; 69,29; 69,22; 68,80; 56,53; 31,91; 29,69; 29,63; 29,36; 26,04; 22,67; 14,10. $^{19}\text{F RMN}$ (CDCl_3): δ -80,59 (3F, t, $^3J=9,25\text{Hz}$); -113,34 (2F, t, $^3J=15,0\text{Hz}$); -121,66 (2F, m); -122,67 (2F, m); -123,44 (2F, m); -126,06 (2F, m).

Microanalyse calculée: C 71,24; H 9,26; **trouvée:** C 71,37; H 9,53.

MALDI-TOF (M + Na⁺): 2601,44 g/mol.

C - 14

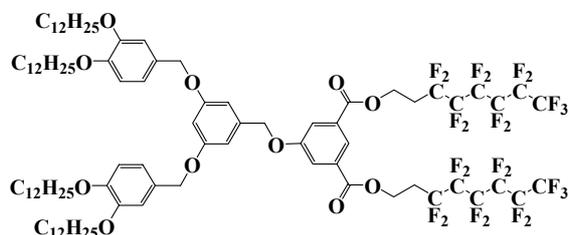
[C₅₅H₆₆F₂₆O₇]: 1333,07 g/mol

Selon la procédure décrite pour **A - 24**, ce composé est préparé à partir de **A - 23** (0,79g ; 1,56mmol), de **C - 4** (1,13g ; 1,29mmol) et de K₂CO₃ (1,07g ; 1,75mmol) dans 30ml de DMF. Le brut est purifié par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/hexane, 7:3). Un solide blanc est obtenu (0,71g ; 41%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 8,18 (1H, t, ³J=1,5Hz); 7,77 (2H, d, ³J=1,5Hz); 6,85 (3H, m); 4,97 (2H, s); 4,57 (4H, t, ³J=6,4Hz); 3,92 (4H, m); 2,56 (4H, m); 1,75 (4H, m); 1,18 (36H, m); 0,80 (6H, t, ³J=6,9Hz). **¹³C RMN** (CDCl₃): δ 165,05; 160,63; 158,94; 149,35; 131,18; 128,19; 123,11; 120,62; 113,56; 113,51; 70,67; 69,26; 57,23; 31,92; 29,69; 29,62; 29,36; 26,04; 22,63; 14,09. **¹⁹F RMN** (CDCl₃): δ -80,69 (6F, t, ³J=9,25Hz); -113,49 (4F, t, ³J=15,0Hz); -121,80 (4F, m); -122,80 (4F, m); -123,48 (4F, m); -126,09 (4F, m).

Microanalyse calculée: C 49,55; H 4,98; **trouvée:** C 49,66; H 5,07.

MALDI-TOF (M + Na⁺): 1356,21 g/mol.

C - 15

[C₉₃H₁₂₆F₂₆O₁₁]: 1913,95 g/mol

Selon la procédure décrite pour la préparation du **A - 4**, ce composé est préparé à partir de **A - 26** (0,62g ; 0,586mmol), de **C - 4** (0,61g ; 0,703mmol), de PPh₃ (0,18g ; 0,703mmol) et de DIAD (0,14ml ; 0,703mmol) dans 15ml de THF anhydre. Le brut est purifié par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/hexane, 7:3) et un solide blanc vitreux est obtenu (0,48g ; 43%).

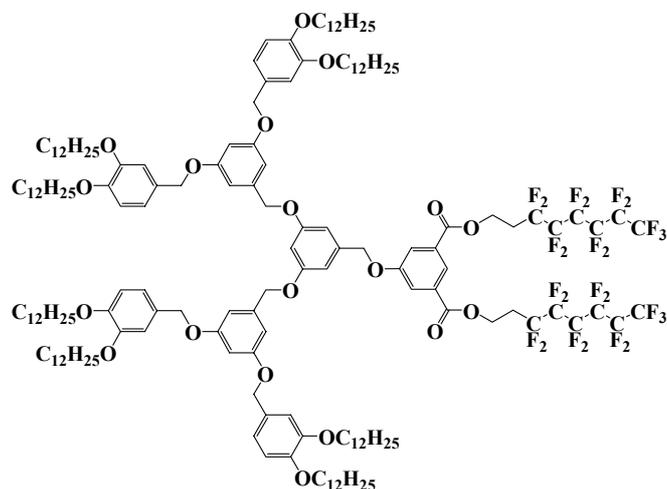
¹H RMN (CDCl₃): δ 8,19 (1H, t, ³J=1,5Hz); 7,77 (2H, d, ³J=1,5Hz); 6,87 (2H, dd, ³J=1,3Hz; ³J=8,1Hz); 6,84 (2H, d, ³J=1,3Hz); 6,79 (2H, d, ³J=8,1Hz); 6,61 (2H, d, ³J=2,0Hz); 6,51 (1H, t, ³J=2,0Hz); 5,00 (2H, s); 4,86 (4H, s); 4,59 (4H, t, ³J=6,4Hz); 3,91 (8H, m); 2,56 (4H, m); 1,71 (8H, m); 1,18 (72H, m); 0,80 (12H, t, ³J=6,8Hz). **¹³C RMN** (CDCl₃): δ 164,99; 160,29; 158,84; 149,30; 149,10; 138,07; 131,26; 129,07; 123,23; 120,53; 113,68; 113,57; 106,33; 101,70; 70,66; 70,26; 69,31; 69,23; 57,26; 31,92; 29,69; 29,63; 29,36; 26,02; 22,68; 14,09. **¹⁹F RMN** (CDCl₃): δ -80,70 (6F, t,

$^3J=9,25\text{Hz}$); -113,48 (4F, t, $^3J=15,0\text{Hz}$); -121,79 (4F, m); -122,79 (4F, m); -123,61 (4F, m); -126,15 (4F, m).

Microanalyse calculée: C 58,36; H 6,64; **trouvée:** C 58,64; H 6,68.

MALDI-TOF (M + Na⁺): 1938,05 g/mol.

C - 16



[C₁₆₉H₂₄₆F₂₆O₁₉]: 3075,71 g/mol

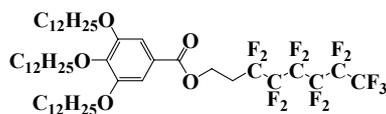
Selon la procédure décrite pour la préparation du **A - 4**, ce composé est préparé à partir de **A - 29** (1,2g ; 0,540mmol), de **C - 4** (0,39g ; 0,450mmol), de PPh₃ (0,14g ; 0,540mmol) et de DIAD (0,11ml ; 0,540mmol) dans 15ml de THF anhydre. Le brut est purifié par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/hexane, 7:3) et un solide blanc vitreux est obtenu (0,51g ; 37%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 8,27 (1H, t, $^3J=1,3\text{Hz}$); 7,85 (2H, d, $^3J=1,3\text{Hz}$); 6,95 (4H, dd, $^3J=1,8\text{Hz}$; $^3J=8,3\text{Hz}$); 6,91 (4H, d, $^3J=1,8\text{Hz}$); 6,87 (4H, d, $^3J=8,3\text{Hz}$); 6,69 (6H, m); 6,60 (1H, t, $^3J=2,4\text{Hz}$); 6,57 (2H, t, $^3J=2,4\text{Hz}$); 5,09 (2H, s); 4,99 (4H, s); 4,93 (8H, s); 4,63 (4H, t, $^3J=6,4\text{Hz}$); 3,99 (16H, m); 2,61 (4H, m); 1,81 (16H, m); 1,27 (144H, m); 0,88 (24H, t, $^3J=6,7\text{Hz}$). **¹³C RMN** (CDCl₃): δ 164,95; 161,58; 160,22; 158,99; 149,27; 149,07; 138,93; 137,83; 131,25; 129,14; 126,41; 125,76; 123,04; 120,54; 113,66; 113,59; 106,39; 106,25; 101,23; 70,65; 70,22; 69,99; 69,29; 69,22; 57,84; 31,91; 29,69; 29,63; 29,36; 26,02; 22,67; 14,09. **¹⁹F RMN** (CDCl₃): δ -80,68 (6F, t, $^3J=9,25\text{Hz}$); -113,48 (4F, t, $^3J=15,0\text{Hz}$); -121,79 (4F, s); -122,79 (4F, s); -123,47 (4F, m); -126,08 (4F, m).

Microanalyse calculée: C 65,99; H 8,06; **trouvée:** C 65,74; H 8,25.

MALDI-TOF (M + Na⁺): 3097,94 g/mol.

C - 17



[C₅₁H₈₁F₁₃O₅]: 1021,17 g/mol

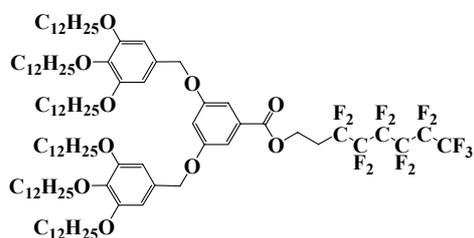
Selon la procédure décrite pour la préparation du **C - 11**, ce composé est préparé à partir de **A - 31** (0,6g ; 0,889mmol), de SOCl_2 (0,74g ; 6,22mmol), de tridecafluoro-1-octanol (0,39g ; 1,07mmol) et de Et_3N (0,72g ; 7,11mmol) dans 15ml de CH_2Cl_2 . Le brut est purifié par chromatographie sur colonne (SiO_2 , éluant CH_2Cl_2) et un solide blanc est obtenu (0,48g ; 53%).

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 7,17 (2H, s); 4,52 (2H, t, $^3\text{J}=6,4\text{Hz}$); 3,92 (6H, m); 4,52 (2H, m); 1,73 (6H, m); 1,18 (54H, m); 0,80 (9H, t, $^3\text{J}=6,8\text{Hz}$). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3): δ 165,95; 152,85; 142,70; 123,86; 107,99; 73,50; 69,11; 56,76; 31,92; 29,69; 29,62; 29,38; 26,05; 22,61; 14,09. $^{19}\text{F RMN}$ (CDCl_3): δ -80,66 (3F, t, $^3\text{J}=9,25\text{Hz}$); -113,38 (2F, t, $^3\text{J}=15,0\text{ Hz}$); -121,77 (2F, m); -122,77 (2F, m); -123,41 (2F, m); -126,05 (2F, m).

Microanalyse calculée: C 59,99; H 7,99; **trouvée:** C 60,20; H 8,16.

MALDI-TOF (M + Na⁺): 1044,96 g/mol.

C - 18



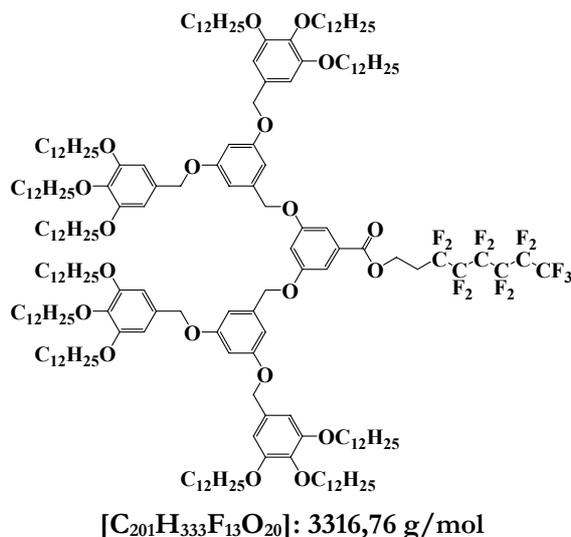
[C₁₀₁H₁₆₅F₁₃O₁₀]: 1786,36 g/mol

Ce composé est préparé à partir de **A - 35** (0,72g ; 0,499mmol), de tridecafluoro-1-octanol (0,22g ; 0,599mmol), de DCC (0,14g ; 0,698mmol) et de 4-PPy (quantité catalytique) dans 10ml de CH_2Cl_2 selon la procédure décrite pour la préparation du composé **C - 3**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO_2 , éluant CH_2Cl_2) un solide blanc est obtenu (0,41g ; 46%).

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 7,21 (2H, d, $^3\text{J}=2,2\text{Hz}$); 6,75 (1H, t, $^3\text{J}=2,2\text{Hz}$); 6,54 (4H, s); 4,87 (4H, s); 4,56 (2H, t, $^3\text{J}=6,4\text{Hz}$); 3,88 (12H, m); 2,53 (2H, m); 1,72 (12H, m); 1,22 (108H, m); 0,80 (18H, t, $^3\text{J}=6,8\text{Hz}$). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3): δ 165,84; 160,08; 153,33; 152,87; 142,73; 138,32; 130,97; 108,40; 106,24; 73,42; 70,79; 69,10; 56,74; 31,91; 29,69; 29,64; 29,36; 26,04; 22,60; 14,10. $^{19}\text{F RMN}$ (CDCl_3): δ -80,60 (3F, t, $^3\text{J}=9,25\text{Hz}$); -113,40 (2F, t, $^3\text{J}=15,0\text{Hz}$); -121,72 (2F, m); -122,73 (2F, m); -123,38 (2F, m); -126,02 (2F, m).

Microanalyse calculée: C 67,91; H 9,31; **trouvée:** C 68,17; H 9,57.

MALDI-TOF (M + Na⁺): 1810,29 g/mol.

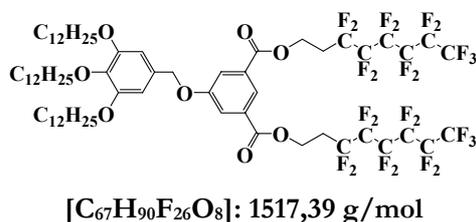
C - 19

Ce composé est préparé à partir de **A - 38** (0,9g ; 0,303mmol), de tridecafluoro-1-octanol (0,13g ; 0,363mmol), de DCC (0,09g ; 0,436mmol) et de 4-PPy (quantité catalytique) dans 12ml de CH₂Cl₂ selon la procédure décrite pour la préparation du composé **C - 3**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂) un solide vitreux est obtenu (0,48g ; 48%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,21 (2H, d, ³J=2,4Hz); 6,75 (1H, t, ³J=2,4Hz); 6,62 (4H, d, ³J=2,0Hz); 6,53 (8H, s); 6,52 (2H, t, ³J=2,0Hz); 4,93 (4H, s); 4,83 (8H, s); 4,54 (2H, t, ³J=6,6Hz); 3,87 (24H, m); 2,53 (2H, m); 1,71 (24H, m); 1,18 (216H, m); 0,80 (36H, t, ³J=6,8Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 165,89; 160,21; 153,30; 152,87; 138,57; 137,99; 131,44; 127,08; 124,61; 108,52; 106,43; 106,24; 101,46; 73,40; 70,59; 70,49; 69,08; 56,96; 31,91; 29,75; 29,65; 29,36; 26,05; 22,67; 14,10. ¹⁹F RMN (CDCl₃): δ -80,60 (3F, t, ³J=9,25Hz); -113,34 (2F, t, ³J=15,0Hz); -121,67 (2F, m); -122,68 (2F, m); -123,40 (2F, m); -125,99 (2F, m).

Microanalyse calculée: C 72,78; H 10,12; **trouvée:** C 72,88; H 10,04.

MALDI-TOF (M + Na⁺): 3339,82 g/mol.

C - 20

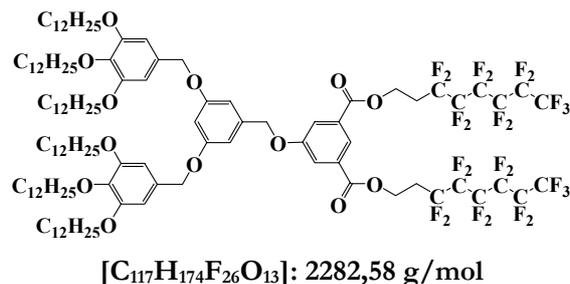
Selon la procédure décrite pour la préparation du **A - 24**, ce composé est préparé à partir de **A - 33** (0,88g ; 1,29mmol), de **C - 4** (0,94g ; 1,08mmol) et de K₂CO₃ (1,8g ; 12,95mmol) dans 15ml de DMF. Le brut est purifié par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/hexane, 7:3) et un solide blanc vitreux est obtenu (0,57g ; 35%).

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 8,19 (1H, t, $^3J=1,5\text{Hz}$); 7,78 (2H, d, $^3J=1,5\text{Hz}$); 6,55 (2H, s); 4,95 (2H, s); 4,57 (4H, t, $^3J=6,4\text{Hz}$); 3,88 (6H, m); 2,54 (4H, m); 1,72 (6H, m); 1,18 (54H, m); 0,80 (9H, t, $^3J=6,8\text{Hz}$). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3) δ 165,02; 158,64; 153,39; 138,29; 131,23; 130,64; 122,91; 120,57; 106,18; 73,43; 70,92; 69,12; 57,26; 31,92; 29,75; 29,64; 29,36; 26,01; 22,68; 14,09. $^{19}\text{F RMN}$ (CDCl_3): δ -80,69 (6F, t, $^3J=9,25\text{Hz}$); -113,50 (4F, t, $^3J=15,0\text{Hz}$); -121,81 (4F, m); -122,81 (4F, m); -123,49 (4F, m); -126,07 (4F, m).

Microanalyse calculée: C 53,03; H 5,98; **trouvée:** C 53,34; H 6,28.

MALDI-TOF (M + Na⁺): 1540,56 g/mol.

C - 21

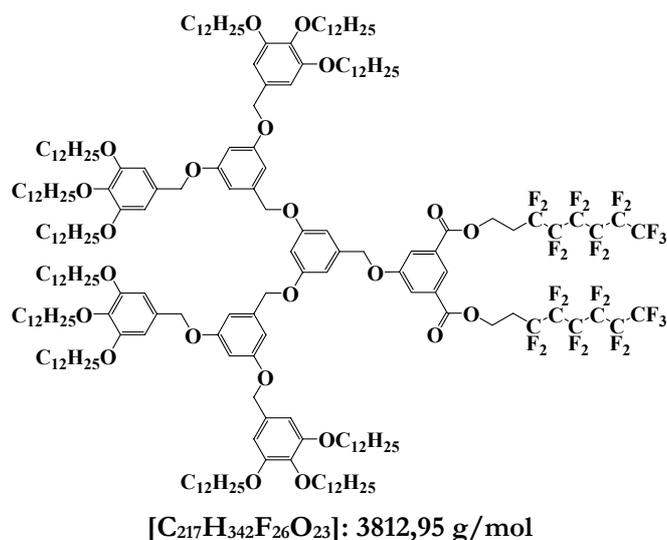


Selon la procédure la préparation du **A - 4**, ce composé est préparé à partir de **A - 36** (1,17g ; 0,820mmol), de **C - 4** (0,6g ; 0,684mmol), de PPh₃ (0,21g ; 0,820mmol) et de DIAD (0,16ml ; 0,820mmol) dans 15ml de THF anhydre. Le brut est purifié par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/hexane, 1:1). Un solide blanc vitreux est obtenu (0,85g ; 54%).

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 8,20 (1H, t, $^3J=1,3\text{Hz}$); 7,78 (2H, d, $^3J=1,3\text{Hz}$); 6,63 (2H, d, $^3J=2,0\text{Hz}$); 6,55 (4H, m); 6,53 (1H, s); 5,01 (2H, s); 4,87 (4H, s); 4,58 (4H, t, $^3J=6,4\text{Hz}$); 3,88 (12H, m); 2,56 (4H, m); 1,72 (12H, m); 1,18 (108H, m); 0,80 (18H, t, $^3J=6,8\text{Hz}$). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3): δ 164,98; 160,26; 158,83; 153,31; 138,00; 131,42; 131,28; 123,21; 120,52; 106,36; 106,22; 101,67; 73,42; 70,90; 70,60; 69,10; 57,29; 31,92; 29,75; 29,65; 29,36; 26,06; 22,63; 14,09. $^{19}\text{F RMN}$ (CDCl_3): δ -80,69 (6F, t, $^3J=9,25\text{Hz}$); -113,48 (4F, t, $^3J=15,0\text{Hz}$); -121,80 (4F, s); -122,79 (4F, s); -123,61 (4F, m); -126,10 (4F, m).

Microanalyse calculée: C 61,56; H 7,68; **trouvée:** C 61,72; H 7,59.

MALDI-TOF (M + Na⁺): 2306,36 g/mol.

C - 22

Selon la procédure décrite pour la préparation du **A - 4**, ce composé est préparé à partir de **A - 39** (0,6g ; 0,203mmol), de **C - 4** (0,21g ; 0,244mmol), de PPh₃ (0,06g ; 0,244mmol) et de DIAD (0,05ml ; 0,244mmol) dans 10ml de THF anhydre. Le brut est purifié par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant CH₂Cl₂/hexane, 1:1) et un solide blanc vitreux est obtenu (0,38g ; 49%).

¹H RMN (CDCl₃): δ 8,26 (1H, t, ³J=1,3Hz); 7,85 (2H, d, ³J=1,3Hz); 6,71 (6H, m); 6,60 (11H, m); 5,01 (2H, s); 4,91 (4H, s); 4,83 (8H, s); 4,57 (4H, t, ³J=6,4Hz); 3,87 (24H, m); 2,55 (4H, m); 1,71 (24H, m); 1,18 (216H, m); 0,80 (36H, t, ³J=6,8Hz). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 164,93; 160,23; 158,85; 153,32; 139,00; 138,28; 138,09; 131,53; 131,31; 123,24; 120,53; 117,49; 106,38; 106,22; 106,32; 101,75; 101,56; 73,42; 70,58; 70,39; 70,11; 69,14; 57,26; 31,92; 29,69; 29,65; 29,40; 26,13; 22,67; 14,09. ¹⁹F RMN (CDCl₃): δ -80,67 (6F, t, ³J=9,25Hz); -113,48 (4F, t, ³J=15,0Hz); -121,76 (4F, s); -122,77 (4F, s); -123,44 (4F, m); -126,07 (4F, m).

Microanalyse calculée: C 68,35; H 9,04; **trouvée:** C 68,50; H 9,29.

MALDI-TOF (M + Na⁺): 3836,39 g/mol.