

N° d'ordre : 3270

# **THESE**

présentée à

## **L'UNIVERSITE BORDEAUX 1**

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

**par Lauriane PLAULT**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

### **DOCTEUR**

SPECIALITE : Chimie Organométallique

---

## **CATALYSEURS POLYOXOMETALLATES DENDRITIQUES RECYCLABLES POUR LES REACTIONS D'OXYDATION**

---

Soutenue le 01 décembre 2006

Après avis de :

Mme. AGBOSSOU-NIEDERCORN Francine	Directrice de Recherche, CNRS (Lille)	Rapporteur
M. THOUVENOT René	Directeur de Recherche, CNRS (Paris 6)	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

Mme. AGBOUSSOU-NIEDERCORN Francine	Directrice de Recherche, CNRS (Lille)	
M. ASTRUC Didier	Professeur (Bordeaux 1)	
Mme FARGIN Evelyne	Professeur (Bordeaux 1)	Présidente
M. NLATE Sylvain	Maître de conférences (Bordeaux 1)	
M. THOUVENOT René	Directeur de Recherche CNRS (Paris 6)	







A Franck  
A mes parents



## **Remerciements**

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au **Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique (LCOO)**, unité mixte de recherche CNRS n°5802 de l'Université Bordeaux 1.

Tout d'abord, je tiens à remercier le professeur **Didier Astruc** qui m'a accueilli dans son laboratoire et qui a dirigé cette thèse. Ses conseils et son soutien ont été très importants pour mes travaux. Ensuite, je tiens à exprimer ma plus sincère gratitude à mon co-directeur de thèse **Sylvain Nlate**, Maître de Conférences à l'Université Bordeaux 1, pour m'avoir encadrée durant toutes ces années. Il a été présent depuis le début de mon DEA et jusqu'à la fin de ma thèse. Je lui dois beaucoup car il m'a tout appris et c'est grâce à lui si je suis arrivée si loin.

Je suis d'autre part très reconnaissante envers Madame **Francine Agbossou-Niedercorn**, directrice de recherche au CNRS, et Monsieur **René Thouvenot**, directeur de recherche au CNRS, pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail. Je désire aussi remercier Madame **Evelyne Fargin**, professeur à l'Université Bordeaux 1, pour avoir consenti à la présidence de mon jury de thèse et pour m'avoir acceptée en stage en licence, ce qui m'a donné goût à la recherche et m'a orienté vers le doctorat.

J'ai eu la chance de rencontrer et de travailler avec des personnes formidables et je tiens à les remercier chaleureusement : **Denise et Eric, Julietta, Catia, Karine, Jaime, Feng, Andreas, Victor, Marie-Christine, Elodie, Daniel, Abdou, Sihem, Raphaël, Mervyn, Mélanie, Jocelyne, Marie-France, Isabelle, Thierry, Fabrice, Cathy, Jean-Claude Lartigues**, ainsi que tous les membres du laboratoire passés et présents.

Mes remerciements vont également à Madame **Martine Pages**, directrice de l'Espace Information Orientation Emploi de l'université Bordeaux 1, ainsi qu'à tout le **groupe « cinquième chapitre »** avec qui nous avons beaucoup travaillé sur la valorisation des compétences. Merci à Martine de m'avoir appris à affronter le monde des entretiens d'embauche !

Enfin, sans le soutien de Franck, de ma famille, et de mes amis, cette thèse ne se serait pas passée aussi bien. Merci pour tout!





## Liste des abréviations

<b>POM</b>	Polyoxométallate
<b>POM arq</b>	Polyoxométallate avec des ammoniums Arquard <sup>®</sup> comme contre-ion.
<b>PX (X=1, 2, 3 ou 4)</b>	Catalyseurs dendritiques à 1, 2, 3 ou 4 unités POMs en périphérie.
<b>CX</b>	Catalyseurs à coeur polyoxométallate. X = numéro de la molécule
<b>Xa ou Xb</b>	Notation utilisée pour le chapitre IV X = numéro de la molécule, a = série de dendrimère à deux branches. b = série de dendrimère à trois branches.
<b>RMN</b>	Résonance magnétique nucléaire.
<b><math>\delta</math></b>	Déplacement chimique (RMN).
<b>ppm</b>	Partie par million.
<b>AFM</b>	Microscopie de force atomique.
<b>FTIR</b>	Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier.
<b>Cp</b>	Groupement cyclopentadiényle
<b>DME</b>	1,2-Diméthoxy-éthane
<b>DMF</b>	Diméthylformamide
<b>THF</b>	Tétrahydrofurane
<b>Et<sub>2</sub>O</b>	Ether diéthylique
<b>EtOH</b>	Ethanol
<b>PPh<sub>3</sub></b>	Triphénylphosphine
<b>Pd/C</b>	Palladium sur charbon



# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	3
CHAPITRE I.....	7
1 La chimie des métallo-dendrimères.....	9
1.1 Généralités.....	9
1.2 Métallo-dendrimères et catalyse.....	13
2 La chimie des polyoxométallates.....	17
2.1 Généralités.....	17
2.2 Les polyoxométallates en catalyse.....	18
2.3 L'hétéropolytungstophosphate $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ .....	18
2.3.1 Le système de Venturello.....	19
2.3.2 Le système d'Ishii.....	19
2.3.3 Etudes des systèmes Venturello-Ishii par d'autres groupes de recherche.....	20
3 Intérêt de l'association des dendrimères et des polyoxométallates pour la catalyse.....	22
Conclusion.....	24
Bibliographie.....	24
CHAPITRE II.....	28
Introduction.....	31
1 Synthèse des polyoxométallates dendritiques.....	33
1.1 Synthèse du modèle à une unité polyoxométallate.....	33
1.2 Synthèse de catalyseurs avec plusieurs unités polyoxométallates.....	39
1.2.1 Catalyseur à 2 unités polyoxométallates.....	39
1.2.2 Catalyseur à 3 unités polyoxométallates.....	43
1.2.3 Catalyseur à 4 unités polyoxométallates.....	48
2 Réactions catalytiques et recyclage des catalyseurs polyoxométallates dendritiques.....	53
2.1 Réactions d'oxydation du cyclooctène, du thioanisole et du cyclohexanol.....	53
2.2 Recyclage et réutilisation des catalyseurs.....	55
Conclusion.....	59
Bibliographie.....	60
CHAPITRE III.....	61
Introduction.....	63
1 Dendrimères à coeur polyoxométallate.....	65
1.1 Synthèse des premières générations.....	65

1.2 Synthèse de la deuxième génération.....	71
1.3 Catalyse et recyclage.....	75
2 Autres dendrimères à coeur polyoxométallates préparés au laboratoire.....	76
2.1 Présentation des catalyseurs.....	76
2.2 Catalyses d'oxydation.....	82
2.3 Recyclage.....	85
3 Synthèses de dendrimères à coeur cluster de molybdène .....	86
3.1 Premières générations.....	86
3.2 Deuxième génération.....	89
Conclusion.....	93
Bibliographie.....	94
CHAPITRE IV.....	95
Introduction.....	97
1 Synthèse des dendrimères à fonctions amines terminales.....	99
1.1 Dendrimères polyiodés.....	99
1.2 Dendrimères polyamines.....	101
2 Benzylation des polyamines par les dendrons bromométhyl triallyle.....	103
2.1 Synthèse.....	103
2.2 Benzylation et fixation du polyoxométallate.....	104
3 Benzylation des polyamines par les dendrons bromométhyl p-méthylphénol.....	109
3.1 Synthèse.....	109
3.2 Benzylation et fixation du polyoxométallate.....	111
Conclusion.....	113
Bibliographie.....	114
CONCLUSION GENERALE.....	115
ANNEXES.....	119
1 Généralités.....	121
1.1 Solvants de réaction.....	121
1.2 Appareillages.....	121
2 Partie expérimentale du chapitre II.....	122
3 Partie expérimentale du chapitre III.....	130
4 Partie expérimentale du chapitre IV.....	139

# **INTRODUCTION GENERALE**



Les dendrimères sont des macromolécules globulaires hyperbranchées de masse et de structure parfaitement contrôlées. L'utilisation de systèmes inorganiques dans leur structure, tels que les métaux, a ouvert la porte à de multiples applications : batteries moléculaires, reconnaissance d'anions, modèles de systèmes biologiques, polymères, et catalyse [1]. Cette dernière application a été le point central des travaux effectués lors de cette thèse.

En effet, les métallodendrimères constituent une génération importante de catalyseurs sélectifs et recyclables. Ces propriétés sont essentielles pour des raisons d'efficacité, d'économie et de respect de l'environnement (Chimie Verte).

Les catalyseurs métallodendritiques offrent effectivement la possibilité de combiner les avantages de la catalyse homogène et de la catalyse hétérogène. Ils présentent les propriétés solubilisantes des catalyseurs homogènes et peuvent être facilement séparés des milieux réactionnels comme les catalyseurs hétérogènes par ultrafiltration, ultracentrifugation, et par précipitation ; ils peuvent ainsi être réutilisés. De plus, la structure du dendrimère étant bien définie, ceci permet d'étudier plus facilement les mécanismes de réaction.

L'autre intérêt des dendrimères est de pouvoir localiser les sites actifs à différents endroits : au coeur, à la périphérie et aux intersections des branches. En fonction de la localisation de l'espèce active dans la structure dendritique, ces propriétés peuvent être variées ou modifiées.

Tous ces avantages rendent donc les métallodendrimères très attractifs en catalyse.

Les polyoxométallates, quant à eux, forment une classe unique de clusters inorganiques comportant des liaisons métal-oxygène. Ils sont formés de métaux de transition à haut degré d'oxydation (Mo(VI), W(VI), V(V)...) et se répartissent en deux catégories : les isopolyoxométallates de formule  $[M_mO_y]^{q-}$  et les hétéropolyoxométallates de formule  $[X_xM_mO_y]^{p-}$  qui s'arrangent autour d'un ou plusieurs hétéroéléments assembleurs ( $X = Si, P, As...$ ).

Les polyoxométallates (POMs) sont utilisés dans des domaines aussi divers que l'analyse chimique, la médecine (activité anti HIV), ou la catalyse.[2] Ce dernier domaine est de loin le plus développé.

Dû à leurs propriétés, les polyoxométallates présentent plusieurs avantages comme catalyseurs. En effet, ils peuvent être utilisés en catalyse acide car ils possèdent une forte acidité de Brønsted, en catalyse d'oxydation de par leurs structures à liaison métal-oxygène et dans les processus rédox car ils présentent des transformations redox multiélectroniques réversibles et rapides dans des conditions douces. De plus, ils sont solubles dans les solvants polaires.

Les polyoxométallates sont des catalyseurs d'oxydation très efficaces et qui nécessitent des oxydants tels que le dioxygène, le peroxyde d'hydrogène ou les peroxydes d'alkyle. L'avantage de

ces systèmes est que les sous-produits de réaction sont très peu toxiques.

De part leurs avantages respectifs, l'association des dendrimères et des polyoxométallates serait intéressante dans le domaine de la catalyse et notamment pour la Chimie Verte.

Etant donné qu'un seul exemple de polyoxométallate dendritique était connu [3], nous nous sommes intéressés à l'élaboration de ce type de composés et à l'étude de leurs propriétés (stabilité, activité catalytique, recyclage).

Le premier chapitre est une étude bibliographique qui présentera, dans un premier temps, la chimie des dendrimères en catalyse, puis celle des polyoxométallates, et plus particulièrement l'hétéropolyoxométallate  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$  que nous avons utilisé tout au long de ces travaux. Les quelques exemples d'associations de polyoxométallates dendritiques connus seront ensuite présentés.

Dans le chapitre II, nous présenterons les catalyseurs dendritiques possédant les unités polyoxométallates en périphérie. Tout d'abord, la préparation d'une série de dendrimères à 1, 2, 3 et 4 unités POMs seront décrits, nous présenterons ensuite les résultats obtenus en catalyse d'oxydation avec ces composés, ainsi que leur stabilité et recyclage dans les conditions de catalyse.

Dans le chapitre III, nous présenterons les résultats obtenus pour la synthèse de catalyseurs métallodendritiques à coeurs polyoxométallates préparés avec une variété de plusieurs dendrons, leurs tests de catalyse et de recyclage.

Le chapitre IV sera consacré aux résultats préliminaires obtenus dans la préparation de métallodendrimères à fonctions polyoxométallates localisées aux intersections des branches. Les différentes synthèses mises en place pour l'obtention de ces polyoxométallates dendritiques seront décrites.



# CHAPITRE I

---

## ETAT DE L'ART SUR LES METALLODENDRIMERES, LES POLYOXOMETALLATES, ET LEURS ASSOCIATIONS EN CATALYSE.

---

1 La chimie des métallo dendrimères.....	9
1.1 Généralités.....	9
1.2 Métallo dendrimères et catalyse.....	13
2 La chimie des polyoxométallates.....	17
2.1 Généralités.....	17
2.2 Les polyoxométallates en catalyse.....	18
2.3 L'hétéropolytungstophosphate $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ .....	18
2.3.1 Le système de Venturello.....	19
2.3.2 Le système d'Ishii.....	19
2.3.3 Etudes des systèmes Venturello-Ishii par d'autres groupes de recherche.....	20
3 Intérêt de l'association des dendrimères et des polyoxométallates pour la catalyse.....	22
Conclusion.....	24
Bibliographie.....	25



# 1 La chimie des métallodendrimères.

## 1.1 Généralités.

Les dendrimères [1][4-7] sont des macromolécules globulaires monodisperses, de masse et de structure connues. Ils sont construits par itération et présentent de nombreuses ramifications ainsi qu'un nombre de fonctions périphériques bien définies. Leur structure parfaitement contrôlée est divisée en trois parties : le cœur, les branches et les fonctions périphériques (Schéma 1).

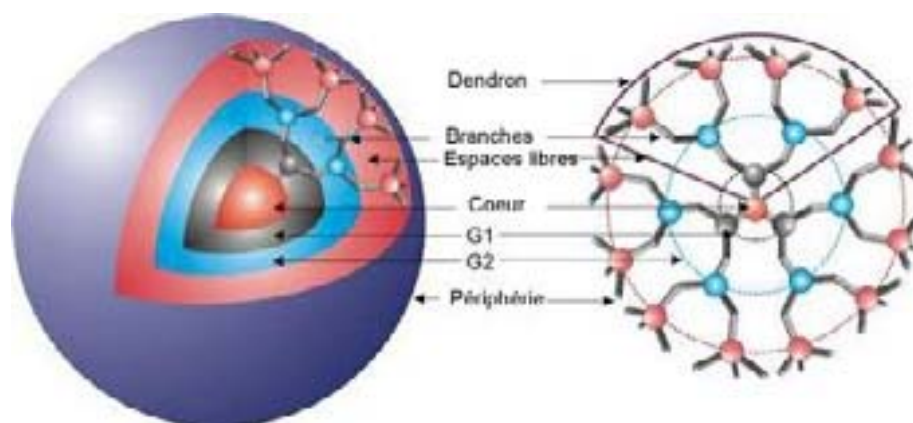
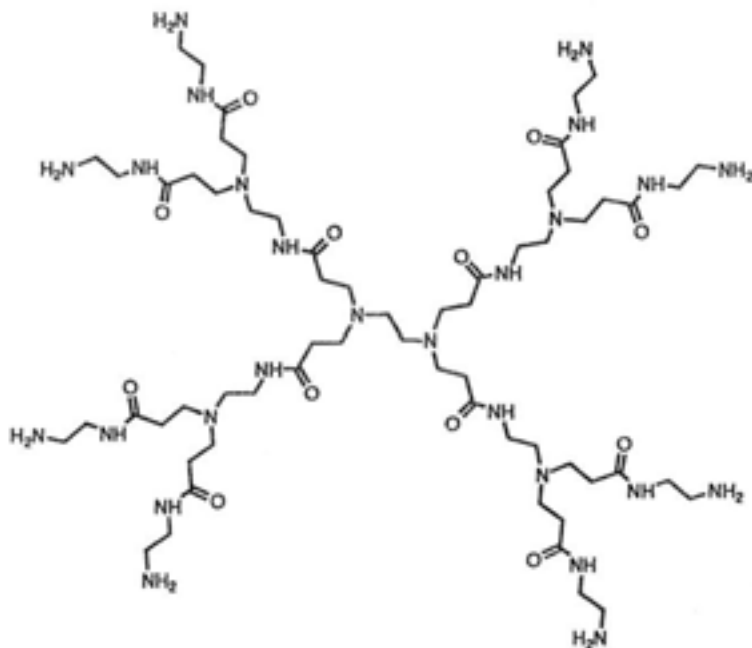


Schéma 1: Les différentes parties du dendrimère.

La genèse des dendrimères débuta en 1941 avec les travaux de Flory qui construisit les premiers polymères hyperbranchés [8][9]. Puis en 1978, Vögtle développa une méthode itérative dite « en cascade » qui déboucha sur la synthèse d'amines branchées de faible poids moléculaire [10]. Au même moment, le groupe Astruc effectua les premières itérations de péralkylations conduisant à des molécules en étoile contenant six branches [11].

En 1983, le groupe de Denkewalter proposa une synthèse des dendrimères polylysines basée sur les stratégies employées en synthèse peptidique [12]. Ensuite, Tomalia *et coll.* présentèrent, en 1984-1985, la synthèse et la caractérisation de la première famille de dendrimères : les dendrimères poly(amidoamines) (PAMAM) [13] (schéma 2). En 1985, Newkome reporta des résultats préliminaires annonçant une autre famille de dendrimères polyamides tribranchés [14].



*Schéma 2: PAMAM de deuxième génération*

Depuis ces premiers travaux, de nombreux articles ont été écrits sur la synthèse, les propriétés et les applications des dendrimères. Ainsi, une grande variété de macromolécules complexes a été publiée, mettant à profit l'architecture unique des molécules dendritiques et les propriétés qu'elles confèrent [15].

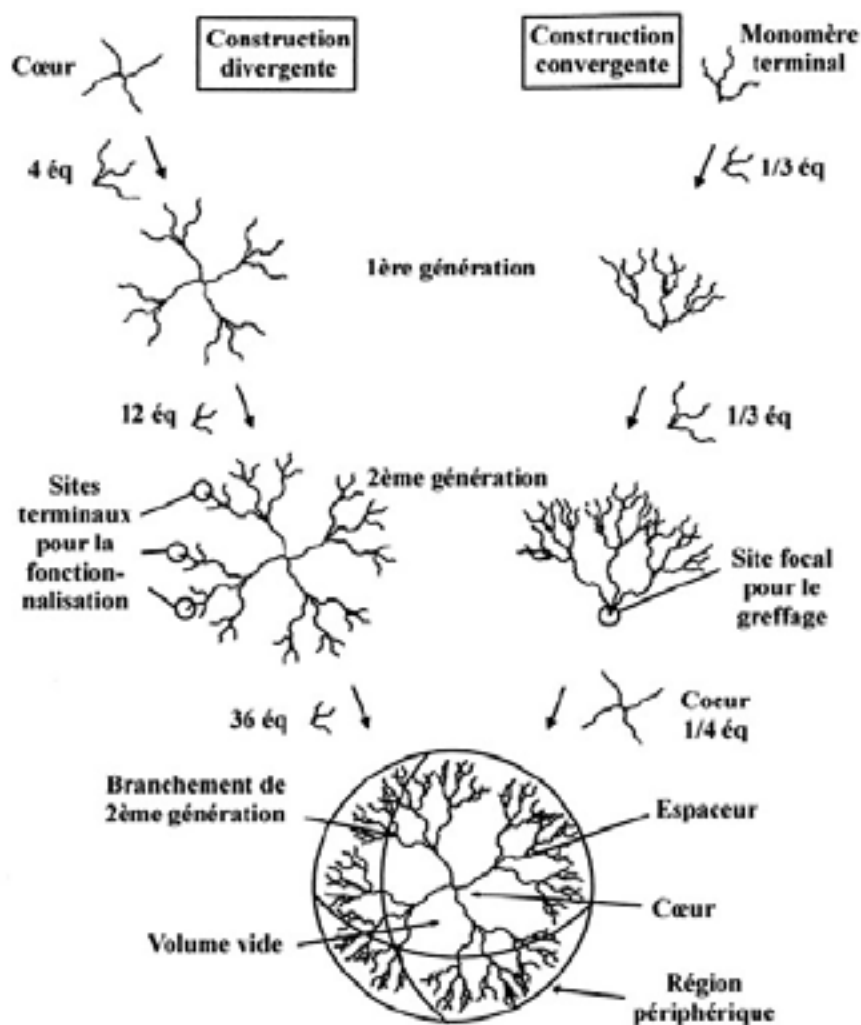


Schéma 3: Construction convergente et divergente d'un dendrimère.

Deux méthodes de synthèse peuvent être employées pour obtenir des dendrimères : la synthèse divergente et la synthèse convergente (schéma 3). La synthèse divergente, développée par les groupes de Tomalia [16], Denkewalker [17], et Newkome [18], consiste à construire le dendrimère à partir du cœur vers la périphérie en greffant un nombre de plus en plus croissant d'unités monomères. La synthèse convergente, élaborée quasi simultanément par les groupes de Fréchet [19][20], Miller [21], et Moore [22], consiste à construire le dendrimère de la périphérie vers le cœur à l'aide de fragments appelés dendrons [15]. En effet, les dendrons sont d'abord préparés et ensuite couplés au cœur plurifonctionnel pour former le dendrimères.

Les propriétés particulières des dendrimères permettent de les utiliser dans des domaines variés (schéma 4):

- ✓ Dans les milieux biologiques et médicaux [1], les dendrimères peuvent être utilisés pour la

vectorisation de médicaments vers des cibles biologiques, ou encore comme agent de diagnostic, en imagerie médicale (agent de contraste en RMN). Des exemples sont également connus pour des thérapies anti-cancer (dendrimères riches en bore).

- ✓ Dans le domaine des matériaux polymères, les dendrimères possèdent une viscosité qui leur confère des propriétés mécaniques utiles, notamment, dans le domaine des adhésifs, pour remédier aux problèmes de friction et d'usure [20].
- ✓ Les dendrimères peuvent aussi servir de pièges à cations métalliques, offrant ainsi des propriétés intéressantes dans le domaine de l'écologie [1].
- ✓ Dans le domaine de la conversion d'énergie photochimique [1], certains dendrimères peuvent être utilisés comme des multi-capturs d'énergie photochimique par des atomes photosensibles, situés à la périphérie dendritique, et capables de faire converger toute cette énergie vers un point central.
- ✓ Enfin, le domaine de la catalyse occupe une place très importante dans la chimie des dendrimères [1][23].

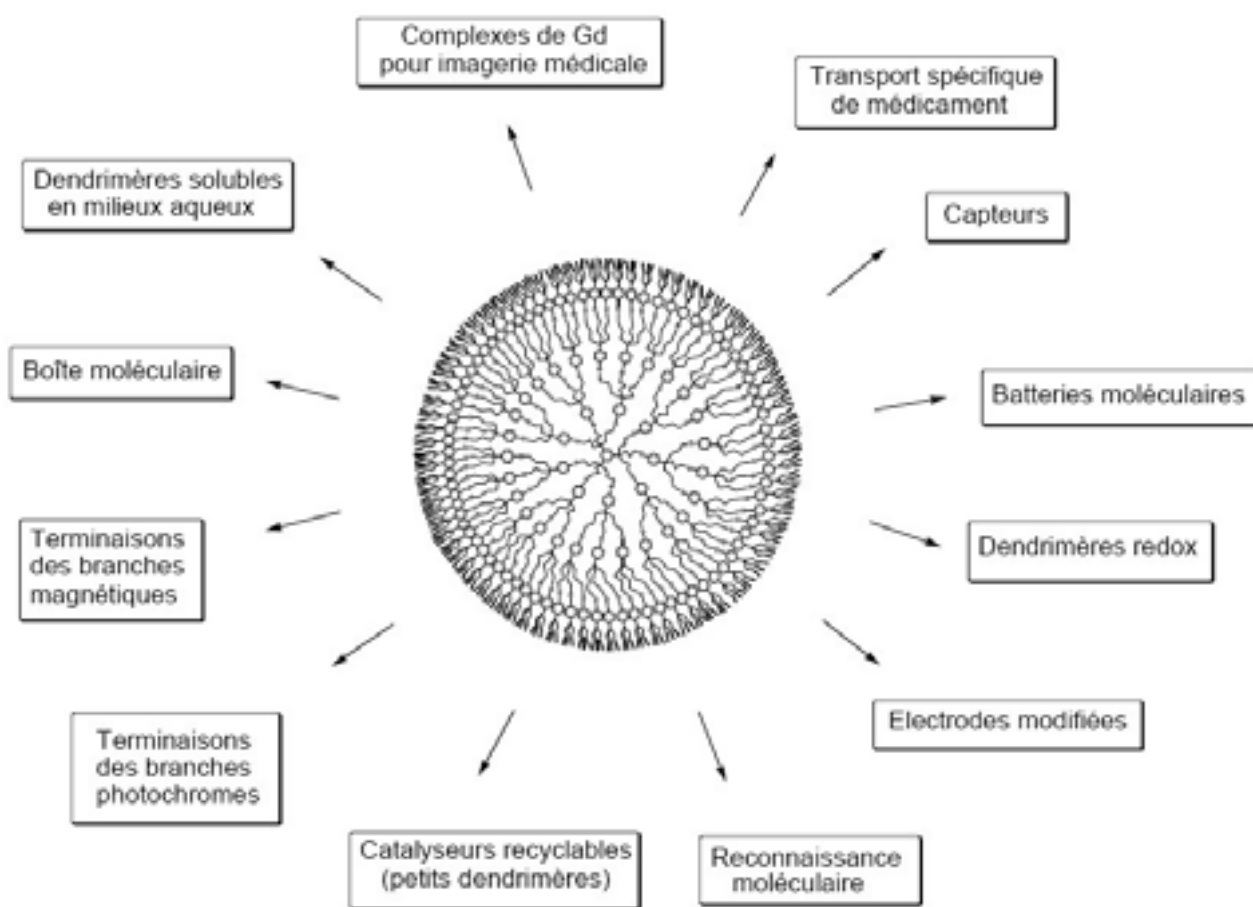


Schéma 4 : Domaines d'applications potentielles des dendrimères.

Les secteurs industriels sont aussi très concernés par l'émergence de cette nouvelle classe de polymères. Le tableau suivant présente quelques composés commercialisés:

<b>Produit</b>	<b>Utilité</b>	<b>Compagnie</b>
Stratus <sup>®</sup> CS	Marqueur pour la détection de problèmes cardiaques	Dade Behring
VivaGel <sup>™</sup>	Médicament préventif contre le VIH	StarPharma
Alert Ticket <sup>™</sup>	Détecteur d'Antrax	US Army Research Laboratory
“flow improver” (brevet)	Augmente le débit de l'huile à basse température	ExxonMobil

## **1.2 Métallogendrimères et catalyse.**

Le concept de « Chimie Verte » (« Green Chemistry ») a été développé aux États-Unis au début des années 1990 dans le but d'offrir un cadre à la prévention de la pollution liée aux activités chimiques. La catalyse y occupe une place importante, notamment avec des catalyseurs recyclables [24].

Les catalyseurs métallogendritiques sont souvent cités comme étant à la frontière de la catalyse homogène et de la catalyse hétérogène, produisant ainsi des catalyseurs efficaces et recyclables, en accord avec les préceptes de Chimie Verte. En effet, ces composés sont solubles dans des solvants organiques courants, et peuvent être facilement séparés du milieu réactionnel par ultrafiltration, ultracentrifugation, précipitation, permettant ainsi leur recyclage [25][26]. Le premier exemple de catalyseurs dendritiques recyclés a été réalisé en 1997 par Reetz [27]. Depuis beaucoup de revues ont été publiées sur le sujet [7][26-34].

Par ailleurs, il est à noter que le nombre important de branches des dendrimères peut accroître l'activité catalytique et la sélectivité par rapport aux catalyseurs homogènes classiques. Les mécanismes de réactions sont également plus faciles à étudier du fait de la structure monodisperse de ces macromolécules et de leur topologie bien définie. De plus, il est aussi possible de varier le type de ligands à la périphérie du dendrimère pour contrôler certains facteurs favorables à l'activité du catalyseur, comme l'encombrement et la structure électronique autour du centre métallique.

Les dendrimères sont des supports très intéressants pour le greffage de catalyseurs. L'espèce active peut être fixée par liaisons covalentes, ioniques, hydrogènes ou par coordination à la périphérie, au coeur, à l'intersection des branches ou encapsulés dans la structure (schéma 5). De plus, les effets stériques, la concentration locale et le micro-environnement créés par le squelette dendritique influencent directement les propriétés des catalyseurs.

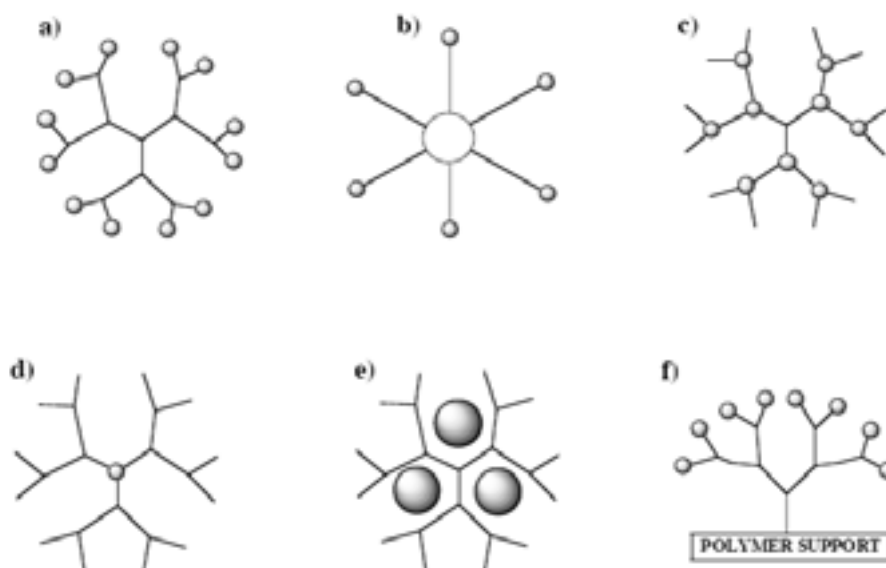


Schéma 5: Différentes localisations des centres catalytiques dans les métallodendrimères

Les dendrimères fonctionnalisés à la périphérie (schéma 5a) présentent une multiplicité des centres actifs dans une seule macromolécule, permettant ainsi une augmentation de l'activité catalytique. Les sites actifs sont également plus faciles d'accès pour les substrats.

Tout ceci constitue un avantage par rapport aux monomères, sauf si des interactions intramoléculaires entre sites catalytiques désactivent le catalyseur. En effet, van Koten *et coll.* ont montré un effet négatif des catalyseurs métallodendritiques de nickel dans l'addition Kharasch des halogénures d'alkyle sur les alcènes [37]. En revanche, un effet positif a été obtenu pour la polymérisation par ouverture de cycle du norbornène par métathèse avec les dérivés de ruthénium [38]. La réaction de Heck catalysée par les dérivés du palladium [27], l'hydrogénation catalysée par les métallodendrimères de palladium et de rhodium [39][40], la polymérisation de l'éthène et du propène par les métallocènes [41] sont autant d'exemples de dendrimères fonctionnalisés à la périphérie ayant un effet positif sur la catalyse.



Afin de limiter les effets négatifs produits par les contraintes stériques, comme dans le cas de van Koten cité précédemment, deux approches ont été proposées. La première consiste à augmenter la rigidité du squelette du dendrimère [42], l'autre approche, utilisée dans notre laboratoire, consiste à introduire un espaceur entre le coeur et l'espèce active [38] (schéma 5b).

Positionner le catalyseur au centre du dendrimère (schéma 5d) apporte une meilleure protection du site actif et donc une meilleure stabilité. Une variation de la structure du dendrimère peut engendrer un changement des propriétés du catalyseur à cause de l'encombrement apporté par la structure dendritique. Cependant, comme l'a précédemment montré Fréchet, le substrat peut être attiré vers le coeur catalytique par des effets électroniques engendrés par des « pompes catalytiques » situées à l'intérieur des branches des dendrimères [43][44][45]. Ces dendrimères à coeur catalytique ont été utilisés pour l'alkylation allylique avec des catalyseurs au palladium [46]. D'autres exemples sont connus pour la réaction de Diels-Alder avec les complexes de cuivre [47], ou l'époxydation des alcènes avec le complexe manganèse-porphyrine [48].

En ce qui concerne les dendrimères fonctionnalisés à l'intersection des branches cette architecture est rare, toutefois elle est mentionnée dans la revue de Kakkar de 2002 [29] (schéma 6).

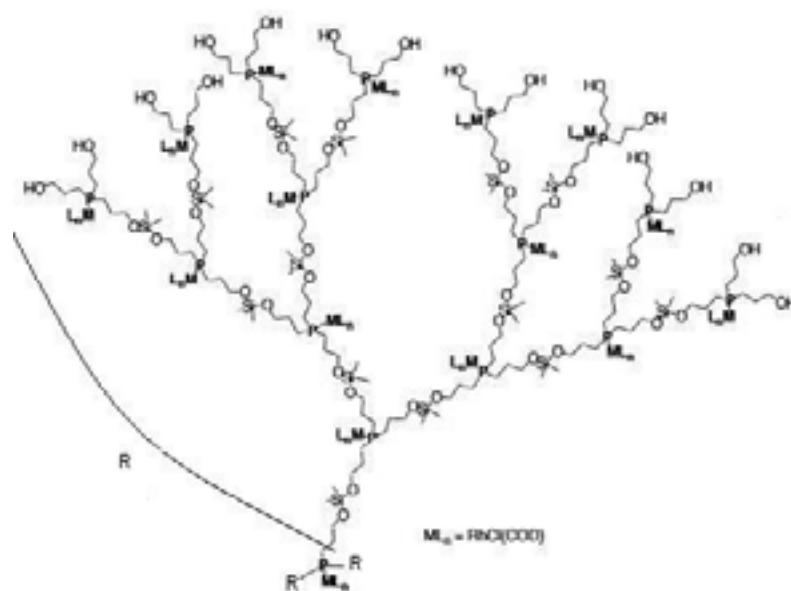


Schéma 6: Fonctionnalisation sur les branches.

Le cas présenté au schéma 5e consiste à encapsuler le site actif entre les branches du dendrimère. Meijer *et coll.* ont décrit ce concept de "boîte dendritique" qui peut encapsuler diverses molécules organiques et contrôler leur libération en modifiant l'encombrement stérique de la périphérie dendritique [49]. Cette structure dendritique est aussi utilisée pour encapsuler des chromophores dans les branches des dendrimères permettant la récolte de lumière, son émission et son amplification [50].

Les dendrimères supportés (schéma 5f) sont obtenus en greffant un dendron sur un support polymère. Cette stratégie de synthèse fut développée en premier par Alper [51][52] pour les réactions de Heck et d'hydroformylation (schéma 7). Par la suite, Portnoy a publié une revue [35] sur le sujet qui reprend les travaux de Alper *et coll.* et qui présente les effets dendritiques positifs obtenus par son groupe pour la réaction de Heck [53][54].

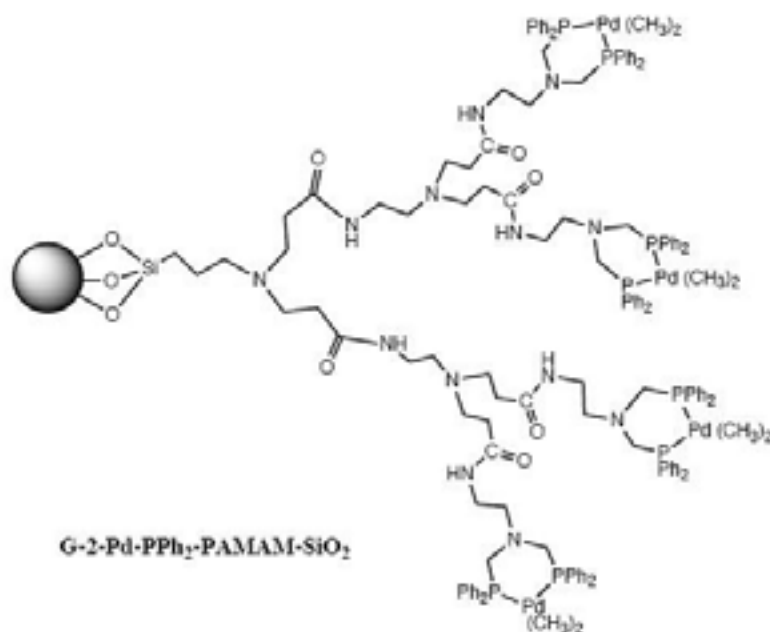


Schéma 7: Dendrimère supporté pour la réaction de Heck par Alper.

De part leurs propriétés intéressantes, les métallodendrimères sont de bons candidats pour la catalyse.

## 2 La chimie des polyoxométallates.

### 2.1 Généralités.

Les polyoxométallates sont des clusters métalliques constitués d'anions de types isopolyoxométallates  $[M_nO_y]^{p-}$  ou hétéropolyoxométallates  $[X_xM_mO_y]^{p-}$  et de cations ( $H_3O^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ...). M est un métal de transition généralement à son plus haut degré d'oxydation ( $Va^V$ ,  $Mo^VI$ ,  $W^VI$ ...), tandis que X est un hétéroatome de nature variée (P, Si, B, Ge, Cr, Mn, Fe, Ce...).

L'histoire des polyoxométallates a débuté en 1826 quand Berzelius découvrit le premier hétéropolysel : 12-molybdophosphate d'ammonium [55]. En 1933, Keggin fut le premier à déterminer, par diffraction des rayons X, une des structures les plus répandues dans la chimie des polyoxométallates. Cette structure  $H_3[PW_{12}O_{40}].5H_2O$  [56], qui porte son nom, décrit la série de type 12 : 1, où 12 octaèdres ( $WO_6$ ) sont liés par les arêtes et par les sommets à 1 tétraèdre central ( $PO_4$ ) (schéma 8a). La structure d'Anderson-Evans de type 6 : 1 a été décrite par Evans en 1948 [57] (schéma 8b). Quelques années plus tard, Dawson a publié la structure de la série 12 : 2 de formule  $[P_2W_{18}O_{62}]^{8-}$  [58] (schéma 8c).

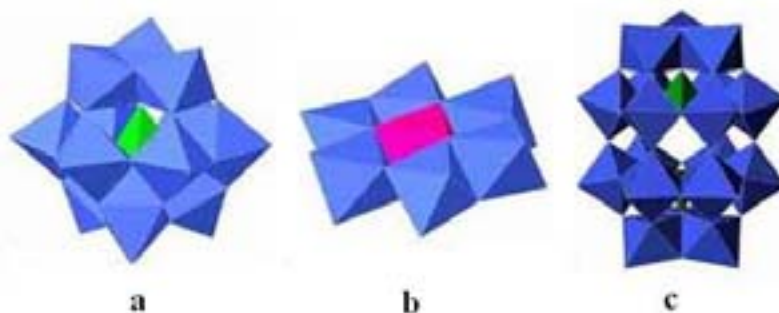


Schéma 8: Structures de Keggin (a), Anderson-Evans (b), et Wells-Dawson (c).

De nombreuses revues traitant de la préparation, de l'étude des propriétés et des domaines d'applications des POMs ont été publiées. Des informations récentes sur ces composés sont résumés dans le livre et la revue à Angew. Chem. de Pope et Müller [59][60] ainsi que dans la revue de Hill [61].

## **2.2 Les polyoxométallates en catalyse.**

Bien qu'il existe de nombreuses autres applications des POMs, la catalyse est de loin la plus développée. En effet, plus de 80% des brevets sur les polyoxométallates concernent leur utilisation en catalyse [2].

A l'état solide, comme en phase liquide, les propriétés catalytiques des POMs dépendent de leur structure, de leurs propriétés acido-basiques et rédox. En effet, les polyoxométallates présentent dans leurs structures des groupements M-O qui leur confèrent des propriétés oxydantes. De plus, certains POMs peuvent accepter jusqu'à 6 électrons sans se décomposer [62][63] permettant ainsi des transformations rédox multiélectroniques réversibles. Les hétéropolyacides (ou HPA) possèdent également une forte acidité de Brønsted [64][65][66] qui peut être mise à profit dans des processus de catalyse acide [66]. Ces derniers sont utilisés en industrie, comme par exemple pour l'hydratation du propylène et du butène en phase liquide par l'acide hétéropolytungstiques  $H_3PW_{12}O_{40}$  [67]. Il a aussi été montré par le groupe Advanced Industrial Science and Technology (AIST) [68] que ce composé catalyse la décomposition des acides perfluorocarboxyliques en ions fluorures et en  $CO_2$ . Ces acides sont en effet des polluants importants, non biodégradables, des eaux usées.

De part leurs propriétés intéressantes, les polyoxométallates sont de plus en plus répandus pour la catalyse en chimie fine. [69]

## **2.3 L'hétéropolytungstophosphate $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ .**

L'oxydation des dérivés organiques en catalyse homogène et hétérogène par les POMs s'est beaucoup développée ces trente dernières années, utilisant une variété d'oxydants tels que le dioxygène, le peroxyde d'hydrogène et les alkylperoxydes.

Les complexes du tungstène et du molybdène sont connus depuis longtemps comme étant des catalyseurs efficaces pour l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène [70][71] ; de même, les polyoxométallates à base de ces métaux sont aussi de bons catalyseurs homogènes ou biphasiques pour les réactions d'époxydation des oléfines, d'oxydation des alcools par le peroxyde d'hydrogène [72]-[75].

Venturello et Ishii ont développé indépendamment deux systèmes efficaces pour la catalyse

d'oxydation des oléfines avec le peroxyde d'hydrogène comme oxydant. Il a été démontré plus tard que dans l'un et l'autre de ces systèmes, l'espèce trianionique  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$  représente l'espèce active (et plus précisément le pont M-O-O-M).

### 2.3.1 Le système de Venturello.

Dans ce système [75-77], l'espèce active est formée à partir d'acide tungstique, d'acide phosphorique, de peroxyde d'hydrogène et d'un agent de transfert de phase (un ammonium quaternaire avec C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> chaînes alkyles). Cette espèce, caractérisée par rayon X, a été définie comme étant le POM trianionique  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$  dont la structure est présentée au schéma 9 [75].

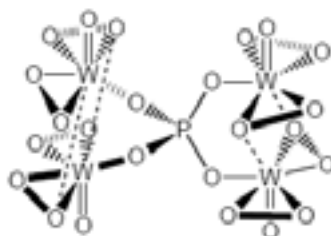


Schéma 9: anion  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$

Ce composé contient à la fois des ligands oxo terminaux ( $\eta^2$ ) et peroxyo pontants ( $\eta^2 : \eta^1$ ). Sa structure cristalline montre que l'anion est composé de quatre bipyramides distordues à base pentagonale  $W(O_2)_2O_3$ , reliées par un tétraèdre central ( $PO_4$ ) [78][79].

### 2.3.2 Le système d'Ishii.

Ishii *et coll.* démontrèrent qu'en plus de l'époxydation des oléfines, une grande variété de composés organiques pouvaient être oxydés en milieu biphasique par les hétéropolyacides commerciaux  $H_3[PW_{12}O_{40}]$  et  $H_3[PMo_{12}O_{40}]$  en présence du chlorure de cétylpyridinium comme agent de transfert de phase et de peroxyde d'hydrogène [81]-[87]. Ils proposèrent le mécanisme suivant (schéma 10) [80] : l'agent de transfert de phase  $Q^+$  permet au POM oxydé d'être transféré dans la phase organique ; ce dernier peut ensuite réagir avec le substrat avant d'être régénéré à l'interface par le peroxyde d'hydrogène.

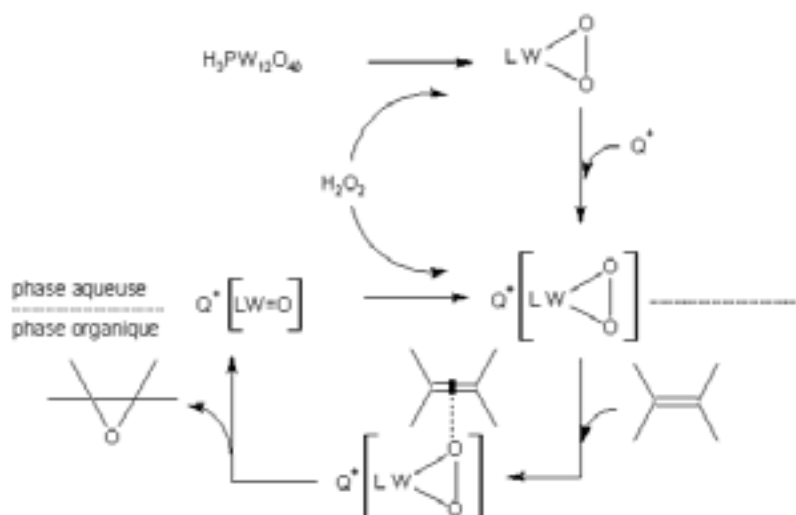


Schéma 10: Mécanisme proposé par Ishii et coll.

Plus tard, Csanyi et Jaky [88][89] ont démontré que les hétéropolyanions  $H_3[PW_{12}O_{40}]$  et  $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ , dans le système d'Ishii, sont décomposés par le peroxyde d'hydrogène en plusieurs espèces anioniques parmi lesquelles les composés  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$  et  $\{PO_4[MoO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ , identiques aux formes obtenues par Venturello.

### 2.3.3 Etudes des systèmes Venturello-Ishii par d'autres groupes de recherche.

Brégeault *et coll.* ont étudié plusieurs types d'hétéropolyanions  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ ,  $[X_2M_{18}O_{42}]^{m-}$  et d'isopolyanions  $[M_xO_y]^{z-}$  [90] ; l'utilisation de la RMN du  $^{31}P$  et  $^{183}W$  [91] leur a permis de démontrer dans un premier temps que la décomposition de l'hétéropolyanion donnait deux espèces, une dianionique  $[M_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$  et une trianionique  $\{PO_4[MO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ . L'espèce trianionique a été identifiée comme étant la forme active qui catalyse l'oxydation. Ensuite, ils ont montré la présence de plusieurs espèces anioniques, de formule générale  $[PM_xO_y]^{z-}$  ( $x = 1$  à  $4$ ), qui existent en équilibre complexe dans la solution.

En ce qui concerne le mécanisme de réaction d'époxydation, deux théories s'affrontent : Celle de Mimoun [92][93] représentée au schéma 11a, affirme que le transfert de l'oxygène  $\eta^2$  peroxydique sur l'alcène est issu d'une précoordination de ce dernier sur le métal. Celle de Sharpless [94] propose que l'atome d'oxygène le plus électrophile lié au centre métallique subirait une attaque nucléophile de l'oléfine. Un réarrangement conduit ensuite à la formation de l'époxyde (schéma

11b).

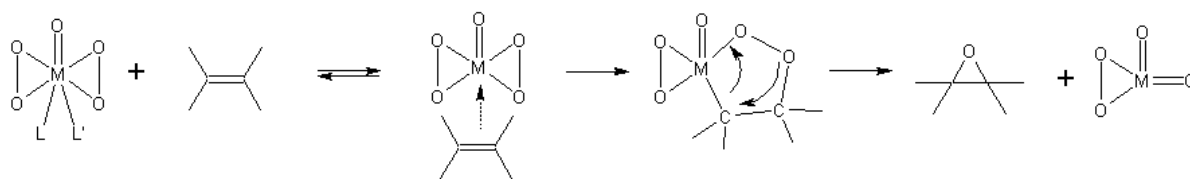


Schéma 11 a : Mécanisme de Mimoun

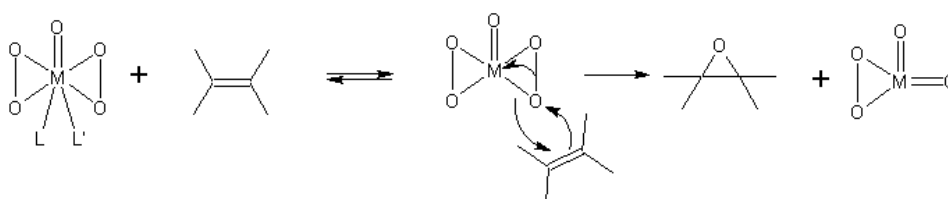


Schéma 11 b : Mécanisme de Sharpless

Pour le moment, il est difficile de trancher entre les deux mécanismes. Toutefois, les résultats apportés par les calculs théoriques sont plus en accord avec le mécanisme de Sharpless [95-97].

Le système de Venturello et Ishii a été beaucoup étudié en catalyse ; cependant, le recyclage reste encore un domaine à explorer. Le seul exemple traitant du recyclage a été effectué par Xi *et coll.* qui utilisent un système légèrement différent de celui de Venturello-Ishii. Leur espèce active  $Q_3[PO_4(W(O)_2(O_2)_4)]$  catalyse l'époxydation du propène en milieu biphasique avec du peroxyde d'hydrogène. Lorsque tout l'oxydant est consommé, le catalyseur précipite sous sa forme  $Q_3[PO_4(WO_3)_4]$  ; il est ainsi recyclé et peut être réutilisé par réactivation de sa forme active avec du peroxyde d'hydrogène (schéma 12).

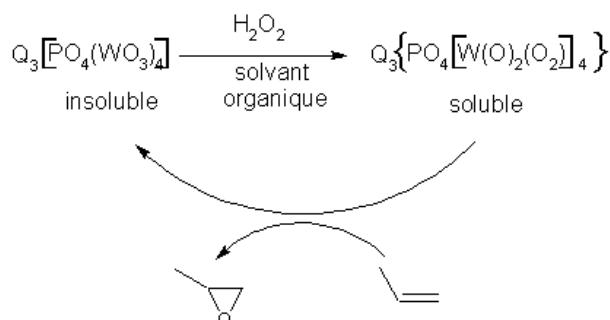


Schéma 12 : Catalyse d'époxydation du propène selon Xi et coll.

### 3 Intérêt de l'association des dendrimères et des polyoxométallates pour la catalyse.

Toujours dans l'esprit de la chimie verte, élaborer des métallodendrimères avec des polyoxométallates ouvre une nouvelle voie d'exploration débouchant sur de nouveaux catalyseurs efficaces et recyclables.

Quand nous avons débuté sur le sujet il n'existait, dans la littérature, qu'un seul exemple de dendrimères fonctionnalisés par les polyoxométallates pour la catalyse.

En 2000, Zeng, Newkome et Hill [3] ont publié des composés tétrabranchés fonctionnalisés à la périphérie par quatre unités polyoxométallates  $[H_4P_2V_3W_{15}O_{62}]^{5-}$  (schéma 13). La fixation covalente de ce POM sur le coeur dendritique est issue d'une estérification entre le polyoxométallate et les fonctions tris-alcools des dendrimères. Ces catalyseurs sont efficaces pour l'oxydation du tétrahydrothiophène en utilisant *t*-BuOOH et  $H_2O_2$  comme oxydants. De plus, ils ont été recyclés par précipitation à l'éther éthylique et réutilisés sans perte d'activité.

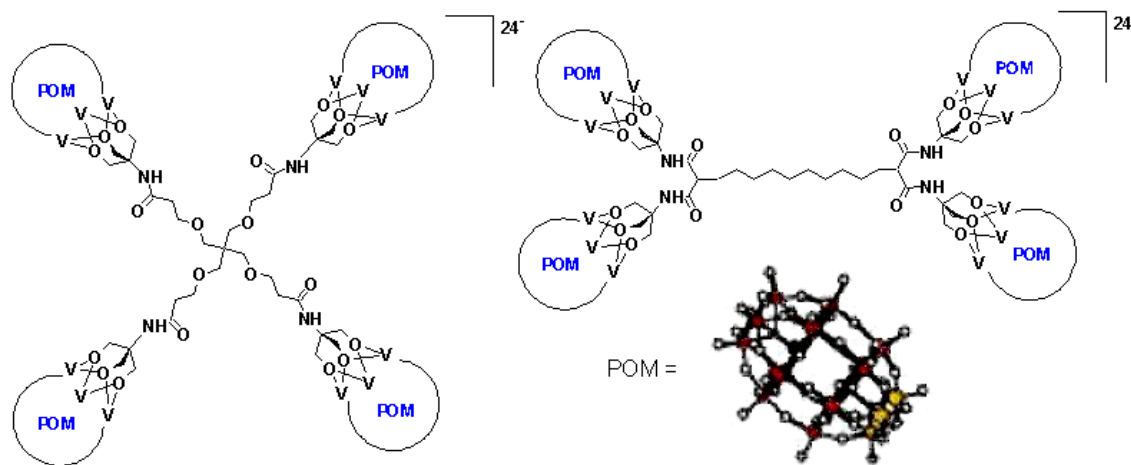


Schéma 13: Dendrimères tétra (POMs) de Zeng et coll.

En 2004, le groupe de Neumann, en collaboration avec le nôtre, a synthétisé deux générations de polyoxométallates dendritiques tétrabranchés préparés in situ à partir de l'acide tungstique, du peroxyde d'hydrogène et des structures dendritiques correspondantes présentées au schéma 14. Cet assemblage est actif pour l'époxydation des alcènes en milieu biphasique [98].



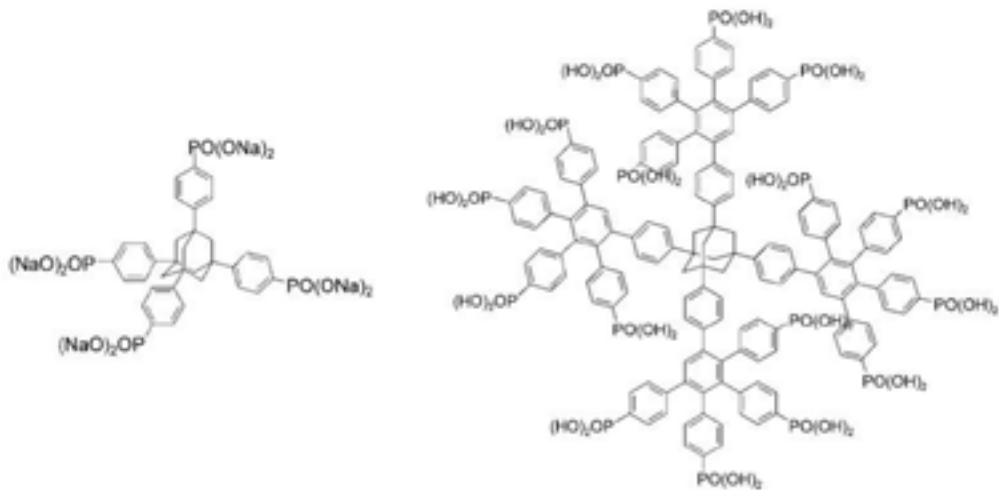


Schéma 14: Dendrimères polyphénylés à terminaisons phosphates de Neumann *et coll.*

Le dernier exemple de polyoxométallates dendritiques pour la catalyse a été réalisé en 2005 par Morgan *et coll.* [99]. Ils ont fixé le polyoxométallate  $[H_4P_2V_3W_{15}O_{62}]^{5-}$  sur des dendrimères poly(amido)amine fonctionnalisés par des groupements mannose ou éthoxyéthanol pour la catalyse d'oxydation (schéma 15).

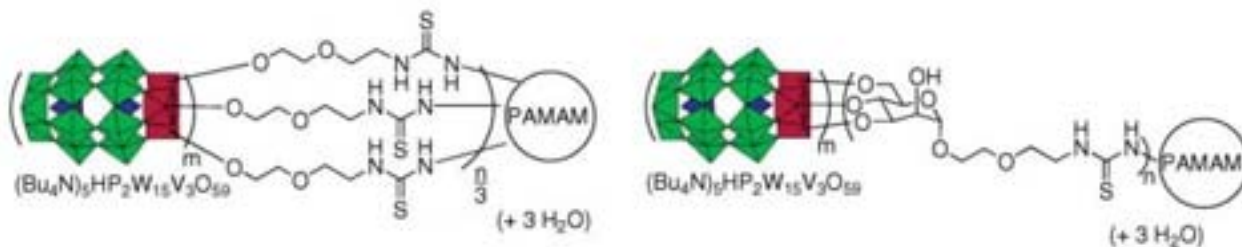


Schéma 15: Polyoxométallates dendritiques de Morgan *et coll.* à fixation éthoxyéthanol et mannose.

## Conclusion.

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté l'intérêt des dendrimères et des polyoxométallates en catalyse.

Les métallodendrimères forment une famille de catalyseurs recyclables dont leurs propriétés les placent à la frontière entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. En ce qui concerne les polyoxométallates et notamment l'hétéropolyanion décrit par Venturello et Ishii, cette étude bibliographique a montré son intérêt pour la catalyse d'oxydation.

Depuis les six dernières années, très peu d'exemples d'association dendrimère-POMs ont été décrits. Les résultats obtenus dans ce domaine sont toutefois encourageants pour continuer l'étude de ces systèmes. Développer de nouveaux métallodendrimères en utilisant le polyoxométallate trianionique  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  offrirait des perspectives intéressantes pour la Chimie Verte. En effet, cette espèce a montré son efficacité pour les réactions d'oxydation et son association avec les dendrimères permettrait de varier ces propriétés, notamment, la stabilité, la solubilité, l'efficacité en catalyse et recyclage.

## Bibliographie

- [1] D. Astruc, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. Iib.* **1996**, 322, 757.
- [2] D. E. Katsoulis, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 359.
- [3] H. Zeng, G. R. Newkome, C. L. Hill, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1772.
- [4] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons, Concepts, Synthesis and Applications*, **2001**.
- [5] D. Tomalia, J. M. J. Fréchet, *Dendrimers and other Dendritic Polymers*, **2002**.
- [6] F. Zeng, S. C. Zimmerman, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1681.
- [7] D. Astruc, F. Chardac, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2991.
- [8] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 3083; 3091; 3096.
- [9] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2718.
- [10] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis*. **1978**, , 155.
- [11] D. Astruc, J.-R. Hamon, G. Altholf, E. Roman, P. Batail, P. Michaud, J.-P. Mariot, F. Varret, D. Cozak, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5445.
- [12] R. G. Denkewalter, J. F. Kolc, W. J. Lukesavage, *US Pat.4410 688* **1983**.
- [13] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polymer Journal*. **1985**, 17, 117.
- [14] G. R. Newkome, Z. Q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2003.
- [15] S. M. Grayson , J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3819.
- [16] D. A. Tomalia, A. N. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 138.
- [17] R. G. Denkwalker, J. F. Kolc, W. J. Lukasavage, *Chem. Abstr.* **1984**, 100, 103907.
- [18] G. R. Newkome, Z. Q. Yao, G. R. Baker, K. Gupta, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2003.
- [19] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1010.
- [20] J. M. J. Fréchet, *Science*. **1994**, 263, 1710.
- [21] T. M. Miller, T. X. Neenan, *Chem. Mat.* **1990**, 2, 346.
- [22] J. S. Moore, Z. Xu, *Macromolecules*. **1991**, 24, 5893.
- [23] B. Boury, R. J. P. Corriu, R. Nunez, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1795.
- [24] P.T. Anastas, T.C. Williamson, *Green Chemistry*, **1996**.
- [25] G. E. Oosterom, J. N. H. Reek, P. C. J. Kramer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 1828.
- [26] R. Van Heerbeek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. Van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3717.

- [27] M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1526.
- [28] J. N. H. Reek, D. de Groot, G. E. Oosterom, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Reviews in Molecular Biotechnology.* **2002**, *90*, 159.
- [29] M. Dasgupta, M. B. Peori, A. K. Kakkar, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *223*, 233.
- [30] S. Hecht, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 74.
- [31] J. M. J. Fréchet, *J. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry.* **2003**, *41*, 3713.
- [32] P. A. Chase, R. J. M. Klein Gebbink, G. van Koten, *J. Organometal.* **2004**, *689*, 4016.
- [33] C. Liang, J. M. J. Fréchet, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 385.
- [34] R. van de Coevering, R. J. M. Klein Gebbink, G. van Koten, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 474.
- [35] A. Dahan, M. Portnoy, *J. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry.* **2005**, *43*, 235.
- [36] D. Astruc, K. Heuzé, S. Gatard, D. Méry, S. Nlate, L. Plault, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 2005.
- [37] A. Kleij, R. Gossage, J. Jastrzebski, J. Boersma, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 176.
- [38] S. Gatard, S. Nlate, E. Cloutet, J. Bravic, D. Astruc, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 452.
- [39] T. Mizugaki, M. Ooe, K. Eibitani, K. Kaneda, *J. Mol. Catal.* **1999**, *145*, 329.
- [40] M. Petrucci-Samija, V. Guillemette, M. Dasgupta, A. K. Kakkar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1968.
- [41] W. Kaminsky, R. Engehausen, K. Zoumis, W. Spaleck, J. Rohrmann, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1643.
- [42] I. Sato, T. Shibata, K. Ohtake, R. Kodaka, N. Shirai, K. Soai, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3123.
- [43] M. E. Piotti, F. Rivera, R. Bond, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9471.
- [44] S. Hecht, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6959.
- [45] B. Helms, J. M. J. Fréchet, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1125.
- [46] G. Oosterom, R. van Haaren, J. Reek, P. Kamer, P. van Leeuwen, *Chem. Commun.* **1999**, 1119.
- [47] H.-F. Chow, C. C. Mak, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5116.
- [48] P. Bhyrappa, J. K. Young, J. S. Moore, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5708.
- [49] J. F. G. A. Jansen, E. M. M. Debrabandervandenberg, E. W. Meijer, *Science.* **1994**, *226*, 1226.
- [50] A. Adronov, J. M. J. Fréchet, *Chem. Commun.* **2000**, , 1701.

- [51] P. Arya, N. V. Rao, J. Singkhonrat, H. Alper, S. C. Bourque, L. E. Manzer, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1881.
- [52] P. Arya, G. Panda, N. V. Rao, H. Alper, S. C. Bourque, L. E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2889.
- [53] A. Dahan, M. Portnoy, *Chem. Comm.* **2002**, *22*, 2700.
- [54] A. Dahan, M. Portnoy, *Organic Letters.* **2003**, *5*, 1197.
- [55] J. J. Berzelius, *Poggendorffs Ann. Phys. Chem.* **1826**, *6*, 369.
- [56] J. F. Keggin, *Prog. Roy. Soc. London.* **1934**, *A 144*, 75.
- [57] H. T. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1291.
- [58] B. Dawson, *Acta. Crystallogr.* **1953**, *6*, 113.
- [59] M. T. Pope, A. Müller, *Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to Applications*, **2001**.
- [60] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34.
- [61] C. L. Hill, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, .
- [62] M. T. Pope, E. Papaconstantinou, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1147.
- [63] J. P. Launay, R. Massart, P. Souchay, *J. Less-Comm Met.* **1974**, *36*, 139.
- [64] T. J. R. Weakley, *Struct. Bonding.* **1974**, *18*, 131.
- [65] G. A. Tsigdinos, *Topics Current Chem.* **1978**, *76*, 1.
- [66] I. V. Kozhevnikov, *Appl. Catal.* **1983**, *5*, 135.
- [67] Y. Onoue, Y. Mizutani, S. Akiyama, Y. Izumi, *Chemtech.* **1978**, *8*, 432.
- [68] H. Hori, E. Hayakawa, H. Einaga, S. Kustuna, K. Koike, T. Ibusuki, H. Kiatagawa, R. Anakawa, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 6118.
- [69] I. V. Kozhevnikov, *Catalysis by Polyoxometalates*, **2002**.
- [70] G. Strukul, *Catalytic oxidations with hydrogen peroxide as oxidant*, **1992**.
- [71] R. A. Sheldon, *Stud. Sci. Catal.* **1990**, *55*, 1.
- [72] N. Mizuno, M. Misono, *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 319.
- [73] C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 407.
- [74] I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 171.
- [75] C. Venturello, R. D'Aloisio, J. C. J. Bart, M. Ricci, *J. Mol. Catal.* **1985**, *32*, 107.
- [76] C. Venturello, E. Alneri, M. Ricci, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3831.
- [77] C. Venturello, M. Gambaro, *Synthesis* **1989**, , 295.
- [78] M. Dickman, M. Pope, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 569.
- [79] A. C. Dengel, W. P. Griffith, B. C. Parkin, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1993**, *part1*, 2683.

- [80] Y. Ishii, M. Ogawa, *Reviews in heteroatome chemistry*, **1990**.
- [81] Y. Motoba, H. Inoue, J. Akagi, T. Okabayashi, Y. Ishii, M. Ogawa, *Synth. Comm.* **1984**, *14*, 865.
- [82] Y. Ishii, Y. Yamawaki, T. Ura, H. Yamada, T. Yoshida, M. Ogawa, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3587.
- [83] Y. Ishii, Y. Satako, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5545.
- [84] S. Sakagushi, S. Watase, Y. Katayama, Y. Sakata, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5681.
- [85] S. Sakaue, Y. Sakata, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *Chem. Lett.* **1992**, 289.
- [86] S. Sakaue, T. Tsubakino, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3633.
- [87] Y. Ishii, H. Tanaka, Y. Nishiyama, *Chem. Lett.* **1994**, , 1.
- [88] L. J. Csanyi, K. Jaky, *J. Mol. Catal.* **1990**, *61*, 75.
- [89] L. J. Csanyi, K. Jaky, *J. Catal.* **1991**, *127*, 42.
- [90] C. Aubry, G. Chottard, N. Platzner, J.-M. Brégeault, R. Thouvenot, F. Chauveau, C. Huet, H. Ledon, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4409.
- [91] L. Salles, C. Aubry, R. Thouvenot, F. Robert, C. Doremieux-Morin, G. Chottard, H. Ledon, J. Y. Jeannin, J. M. Brégeault, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 871.
- [92] H. Mimoun, *J. Mol. Catal.* **1980**, *7*, 1.
- [93] H. Mimoun, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 734.
- [94] K. B. Sharpless, J. M. Townsend, D. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 295.
- [95] K. A. Jorgensen, R. A. Wheeler, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3240.
- [96] M. J. Filatov, K. V. Shalyavev, E. P. Talsi, *J. Mol. Catal.* **1994**, *87*, 45.
- [97] P. Fantucci, S. Lolli, C. Venturello, *J. Catal.* **1997**, *169*, 228.
- [98] M. V. Vasylyev, D. Astruc, R. Neumann, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 39.
- [99] J. R. Morgan, M. J. Cloninger, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.* **2005**, *43*, 3059.

## CHAPITRE II

---

### DENDRIMERES FONCTIONNALISES A LA PERIPHERIE PAR LES UNITES POLYOXOMETALLATES : SYNTHESSES, APPLICATIONS EN CATALYSE ET RECYCLAGE.

---

Introduction.....	31
1 Synthèse des polyoxométallates dendritiques.....	33
1.1 Synthèse du modèle à une unité polyoxométallate.....	33
1.2 Synthèse de catalyseurs avec plusieurs unités polyoxométallates.....	39
1.2.1 Catalyseur à 2 unités polyoxométallates.....	39
1.2.2 Catalyseur à 3 unités polyoxométallates.....	43
1.2.3 Catalyseur à 4 unités polyoxométallates.....	48
2 Réactions catalytiques et recyclage des catalyseurs polyoxométallates dendritiques.....	53
2.1 Réactions d'oxydation du cyclooctène, du thioanisole et du cyclohexanol.....	53
2.2 Recyclage et réutilisation des catalyseurs.....	55
Conclusion.....	59
Bibliographie.....	60





## Introduction.

Les métallo-dendrimères à sites actifs en périphérie offrent de multiples avantages pour la catalyse, tels que d'éventuels effets coopératifs dus à la proximité des sites catalytiques et des effets stériques qui peuvent jouer sur la sélectivité.

Malgré l'intérêt que peut susciter ce type de composés, un seul exemple de catalyseurs polyoxométallates dendritiques a été publié avant nos travaux. Zeng *et coll.* [3] ont réalisé la synthèse de dendrimères tétrabranchés, fonctionnalisés à la périphérie avec les unités polyoxométallates  $[H_4P_2V_3W_{15}O_{62}]^{5-}$ . Ces derniers ont été fixés sur les dendrimères par liaisons covalentes. Ces polyoxométallates dendritiques se sont montrés efficaces pour l'oxydation catalytique du tétrahydrothiophène en oxyde de tétrahydrothiophène en utilisant le peroxyde de tertio-butyle et le peroxyde d'hydrogène comme oxydants. De plus, ce catalyseur a pu être recyclé et réutilisé.

Suite à ces résultats encourageants, nous nous sommes intéressés à la synthèse de catalyseurs dendritiques à unités polyoxométallates en périphérie et à l'étude de leurs propriétés (efficacité, stabilité, solubilité, recyclage).

Pour cela, notre choix s'est porté sur le polyoxométallate trianionique  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$  découvert par Venturello [100] (schéma 1).

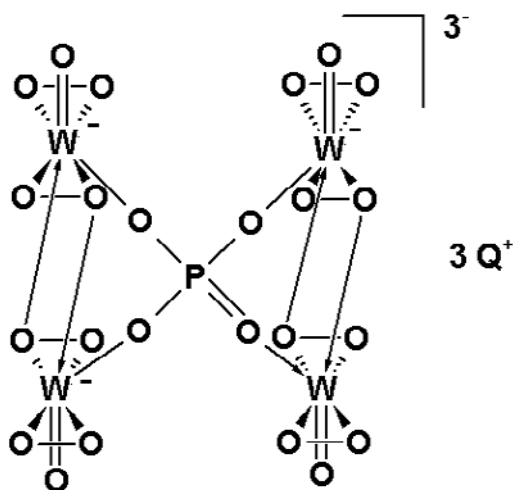


Schéma 1 : POM  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$

En effet, ce polyoxométallate est décrit comme étant très actif en catalyse d'oxydation. De plus, il est simple à synthétiser [100][101][102] et son caractère trianionique permettrait de le fixer

facilement par métathèse sur les dendrimères tripodaux cationiques préparés au laboratoire.

La multiplicité des unités polyoxométallates à la périphérie permettrait d'augmenter l'activité catalytique de ces composés. Par ailleurs, contrairement aux catalyseurs POMs à chaînes alkyles connus dans la littérature [100][101][3][102], la structure dendritique devrait permettre de recycler ces composés par précipitation.

Dans ce chapitre, nous présenterons les synthèses des polyoxométallates dendritiques, les résultats obtenus en catalyse d'oxydation ainsi que leur recyclage.

# 1 Synthèse des polyoxométallates dendritiques.

L'objectif de ce travail est de synthétiser des dendrimères comportant des fonctions ammoniums à la périphérie pour fixer le polyoxométallate trianionique  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  par liaisons électrostatiques.

Afin d'étudier l'influence du nombre d'unités polyoxométallates sur les propriétés des catalyseurs, nous avons préparé une série de composés avec 1, 2, 3 et 4 unités POMs.

## 1.1 Synthèse du modèle à une unité polyoxométallate.

La première étape est une réaction organométallique d'échange de ligands entre un cyclopentadiényle du ferrocène et le toluène, pour obtenir le complexe **1**. L'acidité des protons du groupement méthyle de ce composé est considérablement augmentée par la présence du greffon  $\text{CpFe}^+$  [103]. Ces groupements sont facilement déprotonnés par KOH pour donner un carbanion qui réagit avec le bromure d'allyle pour produire le complexe à trois branches allyliques **2**. La réaction de décomplexation photochimique [104] permet d'obtenir la molécule phényle triallylique **3** (Schéma 2).

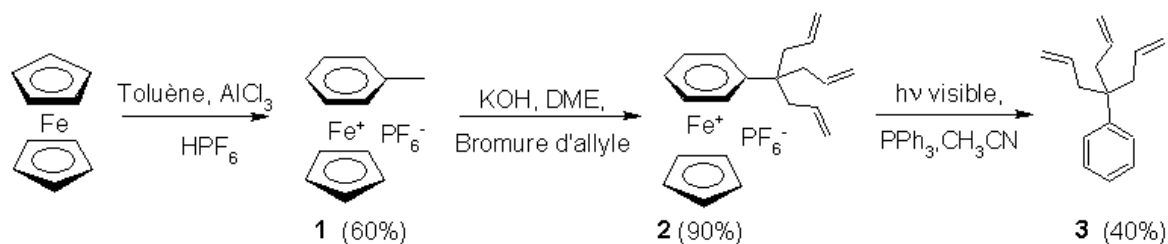
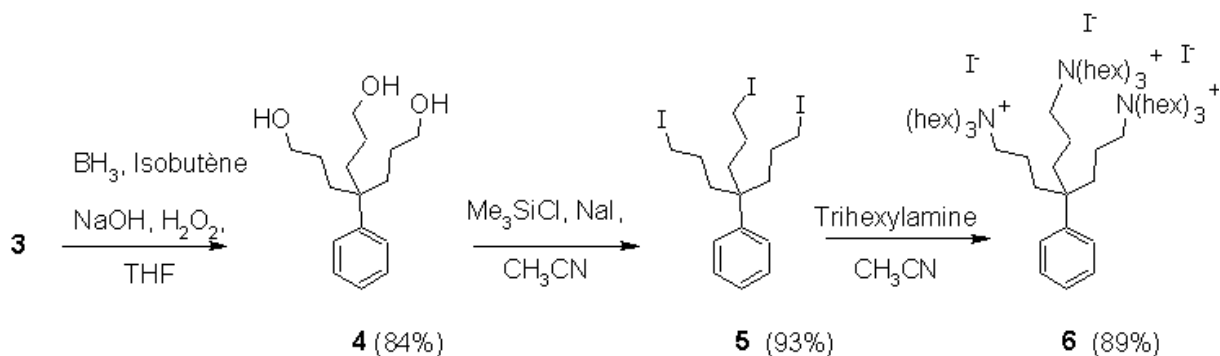


Schéma 2 : Synthèse du composé phényle triallyle **3**.

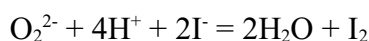
Une réaction régiosélective d'hydroboration oxydative sur les fonctions allyles du composé **3**, permet d'obtenir le phényle trialcool **4**. Sa réaction avec  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  en présence de NaI permet de préparer le composé triiodé **5** avec un très bon rendement (93%) [105]. L'alkylation de la trihexylamine par **5** permet d'obtenir le phényle triammonium **6** avec un bon rendement (89%) (Schéma 3).



*Schéma 3 : Synthèse du phényle triammonium 6.*

Le choix de la trihexylamine a été effectué en fonction de ses propriétés de solubilité. Elle doit en effet solubiliser le polyoxométallate dendritique en milieu organique tout en permettant sa précipitation dans les solvants apolaires. En effet, les longues chaînes hydrocarbonnées pourraient augmenter la solubilité de ces composés et ainsi empêcher le recyclage par précipitation. En revanche, les chaînes alkyles plus courtes pourraient diminuer la solubilité de ces molécules dans les solvants organiques.

La métathèse ionique entre le polyoxométallate trianionique et le sel d'ammonium à contre-ions iodures **6** n'est pas possible. Ceci est dû à l'oxydation des iodures par le peroxyde d'hydrogène utilisé pour la formation de l'espèce POM trianionique  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  selon l'équation présentée ci-dessous [102] :



Effectivement, dès l'ajout du sel d'ammonium **6** dans la solution de polyoxométallate, un changement de coloration apparaît, traduisant la formation de l'iode moléculaire. Les analyses RMN ont confirmé l'échec de la métathèse.

Nous nous sommes donc intéressés à la substitution de l'iodure par d'autres contre-ions tel que l'anion hexafluorophosphate. La réaction entre le composé **6** et  $\text{AgPF}_6$  a permis d'isoler le composé triammonium avec  $\text{PF}_6^-$  comme contre-ion (schéma 4). Ce composé a été caractérisé par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{31}\text{P}$ . La RMN  $^{31}\text{P}$  du nouveau composé présente un septuplet à -144.2 ppm qui traduit bien la présence de  $\text{PF}_6^-$ .

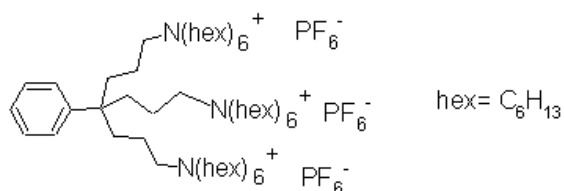


Schéma 4 : Sel d'ammonium à contre-ion PF<sub>6</sub><sup>-</sup>

Cependant, la métathèse entre l'anion PF<sub>6</sub><sup>-</sup> et le polyoxométallate n'a pas eu lieu. En effet, aucun changement n'a été observé en RMN <sup>31</sup>P. Le septuplet attribué au groupement PF<sub>6</sub><sup>-</sup> est toujours présent et aucun pic caractéristique du POM attendu n'est apparu.

Nous nous sommes par conséquent intéressés à une autre anion, le tétrafluoroborate. La réaction entre le composé **6** et AgBF<sub>4</sub> a permis d'isoler le sel d'ammonium avec BF<sub>4</sub><sup>-</sup> comme contre-ion. Dans ce cas, la métathèse a bien eu lieu, ce qui est confirmé par les analyses RMN <sup>19</sup>F et <sup>11</sup>B qui présentent respectivement des pics à -151 ppm et 1,09 ppm.

Pour synthétiser le polyoxométallate trianionique, nous avons choisi la méthode basée sur la décomposition de l'hétéropolyacide commercial H<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] par le peroxyde d'hydrogène [102]. En effet, cette méthode donne de meilleurs rendements et une meilleure reproductibilité que la méthode de synthèse décrite par Venturello [100]. Dans cette stratégie de synthèse, le POM commercial est décomposé par le peroxyde d'hydrogène en deux espèces : le peroxotungstophosphate trianionique {PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>}<sup>3-</sup> et l'espèce dianionique [W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>. L'espèce trianionique est transférée dans la phase organique en présence du composé triammonium alors que l'espèce dianionique reste dans la phase aqueuse. L'évaporation de la phase organique permet de récupérer la molécule **P1** (schéma 5).

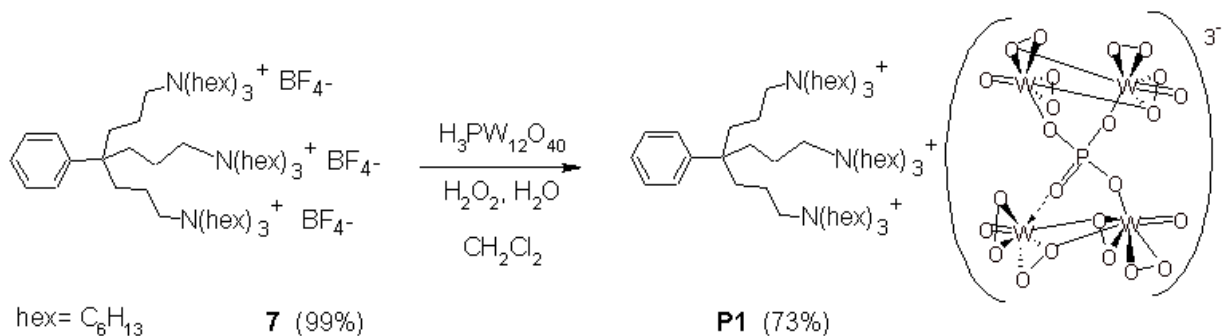


Schéma 5 : Réaction de formation du catalyseur à une unité polyoxométallate **P1**.

Le composé **P1** obtenu a été caractérisé par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{31}\text{P}$ . La présence d'un signal à 3,4 ppm en RMN  $^{31}\text{P}$  confirme bien la formation de l'espèce trianionique (Figure 1a). De plus, l'absence de signal en RMN  $^{19}\text{F}$  présent sur **P1** prouve que la métathèse est totale.

La structure de ce composé a été également confirmée par analyse FTIR car le spectre obtenu (Figure 1b) est comparable à ceux des composés identiques connus dans la littérature [90][102], comme le montre le tableau 1 ci-dessous.

Attribution des bandes	Analyse FTIR de P1 $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Données de la littérature $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
P-O	1083 - 1057	1086 - 1055
W=O	974	972
O-O	845	845
W(O <sub>2</sub> ) <sub>s as</sub>	590 - 517	590 - 523
Autres bandes	652 - 574 - 548	730 - 650 - 575 - 550

*Tableau 1: FTIR de catalyseur P1*

Toutes ces analyses spectroscopiques associées à l'analyse élémentaire confirment la structure proposée pour ce catalyseur **P1**.

Le schéma de synthèse ayant été mis au point pour le modèle P1, nous nous sommes intéressés à la synthèse des composés à plusieurs unités POMs.

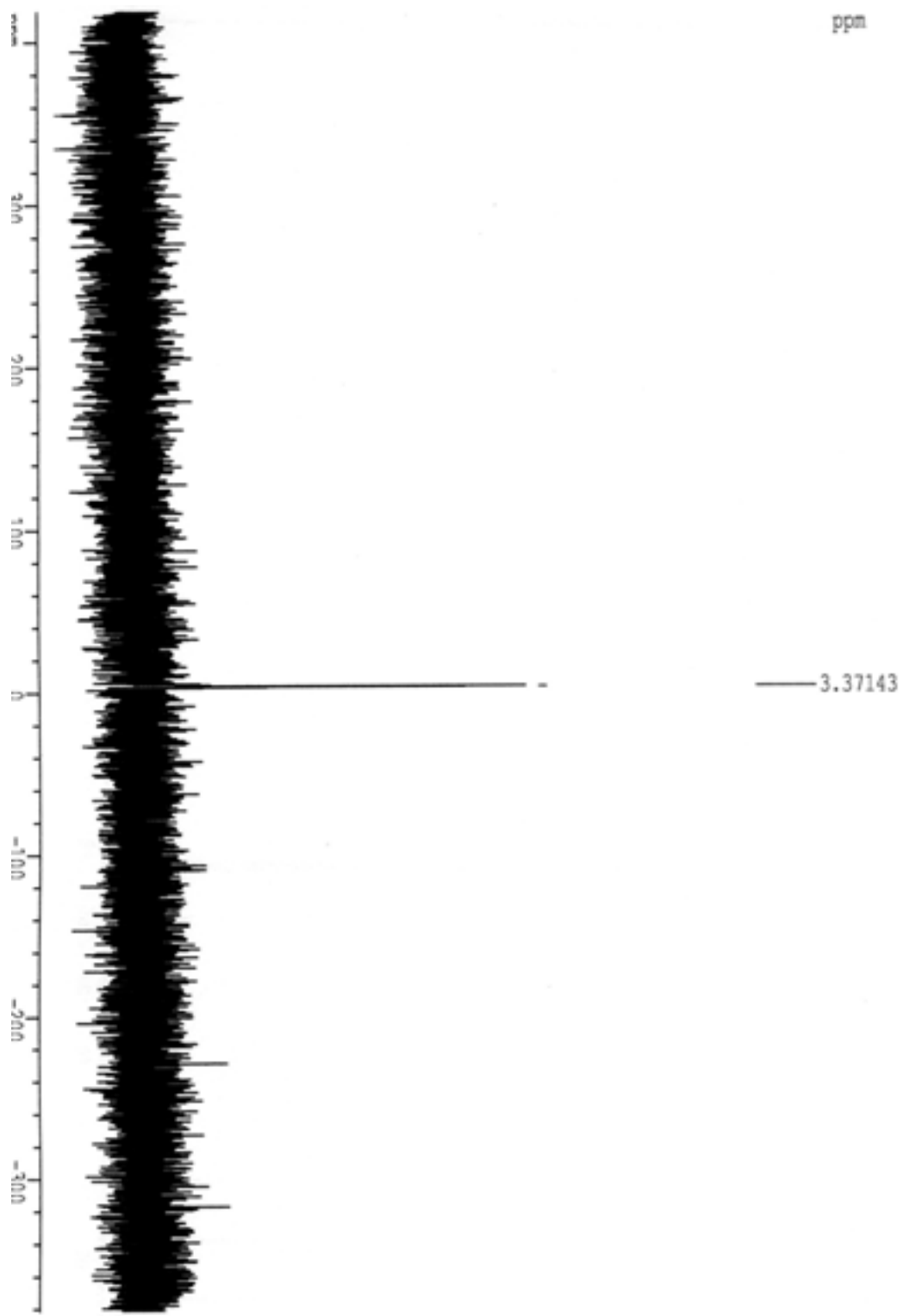


Figure 1a : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de **P1**.

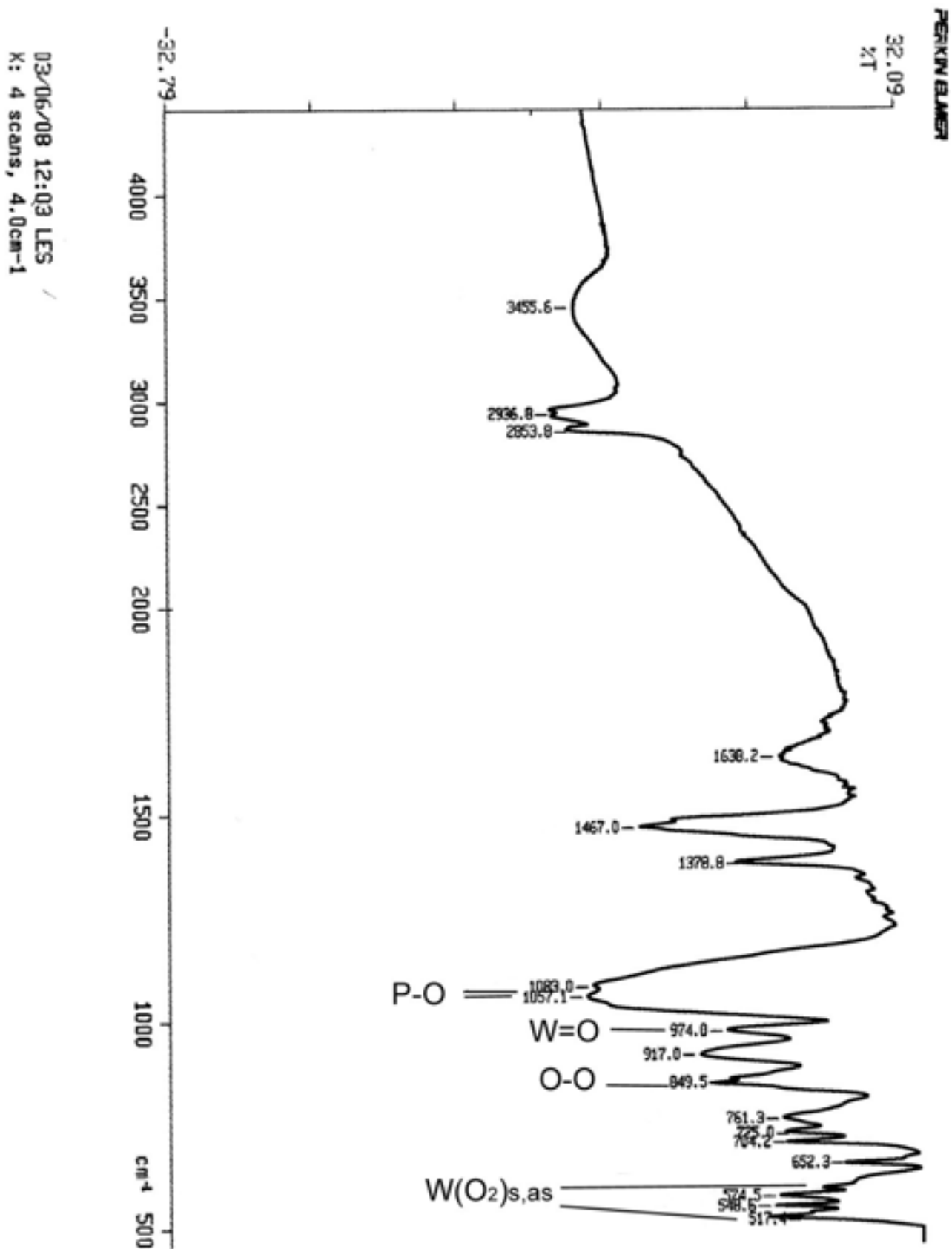


Figure 1b : Spectre FTIR de P1.



## **1.2 Synthèse de catalyseurs avec plusieurs unités polyoxométallates.**

La réalisation d'une série de catalyseurs à plusieurs unités POMs en périphérie permettra d'étudier l'influence du nombre de polyoxométallates sur la réactivité, la solubilité et le recyclage.

### **1.2.1 Catalyseur à 2 unités polyoxométallates.**

Ce dernier, présenté au schéma 6, est préparé selon le même mode opératoire que **P1**.

La première étape est la réaction d'échange de ligand entre un cyclopentadiényle du ferrocène et le *p*-xylène pour former le complexe  $[\text{CpFe}(p\text{-xylène})^+][\text{PF}_6^-]$  **8**. La réaction de déprotonation/perallylation suivie de la décomplexation photochimique permettent d'obtenir respectivement le complexe  $[\text{CpFe}(\text{hexaallyle})^+][\text{PF}_6^-]$  **9** et la molécule phényle hexaallyle **10**.

Ces fonctions allyles sont ensuite transformées en alcools par la réaction d'hydroboration oxydative, puis les deux tripodes alcools de cette molécule **11** réagissent lors de la réaction d'iodation pour produire le composé phényle hexaiodé **12**. L'alkylation de la trihexylamine sur **12** suivie de la métathèse anionique iodure/tétrafluoroborate, ont abouti au sel phényle hexaammonium à contre-ion  $\text{BF}_4^-$  **14**. Ce sel, introduit dans la solution aqueuse de  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  et de peroxyde d'hydrogène, permet la fixation de deux unités  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ , constituant ainsi le catalyseur **P2**.

La structure du composé **P2** a été validée par les analyses RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ , la spectroscopie infrarouge et les analyses élémentaires. En effet, le pic à 3,54 ppm observé en RMN  $^{31}\text{P}$  est en accord avec les résultats obtenus pour **P1** (figure 2a). De plus, les bandes d'absorption observées sur le spectre FTIR de **P2** (figure 2b) correspondent, elles aussi, aux analyses infrarouge de **P1** et de la littérature.

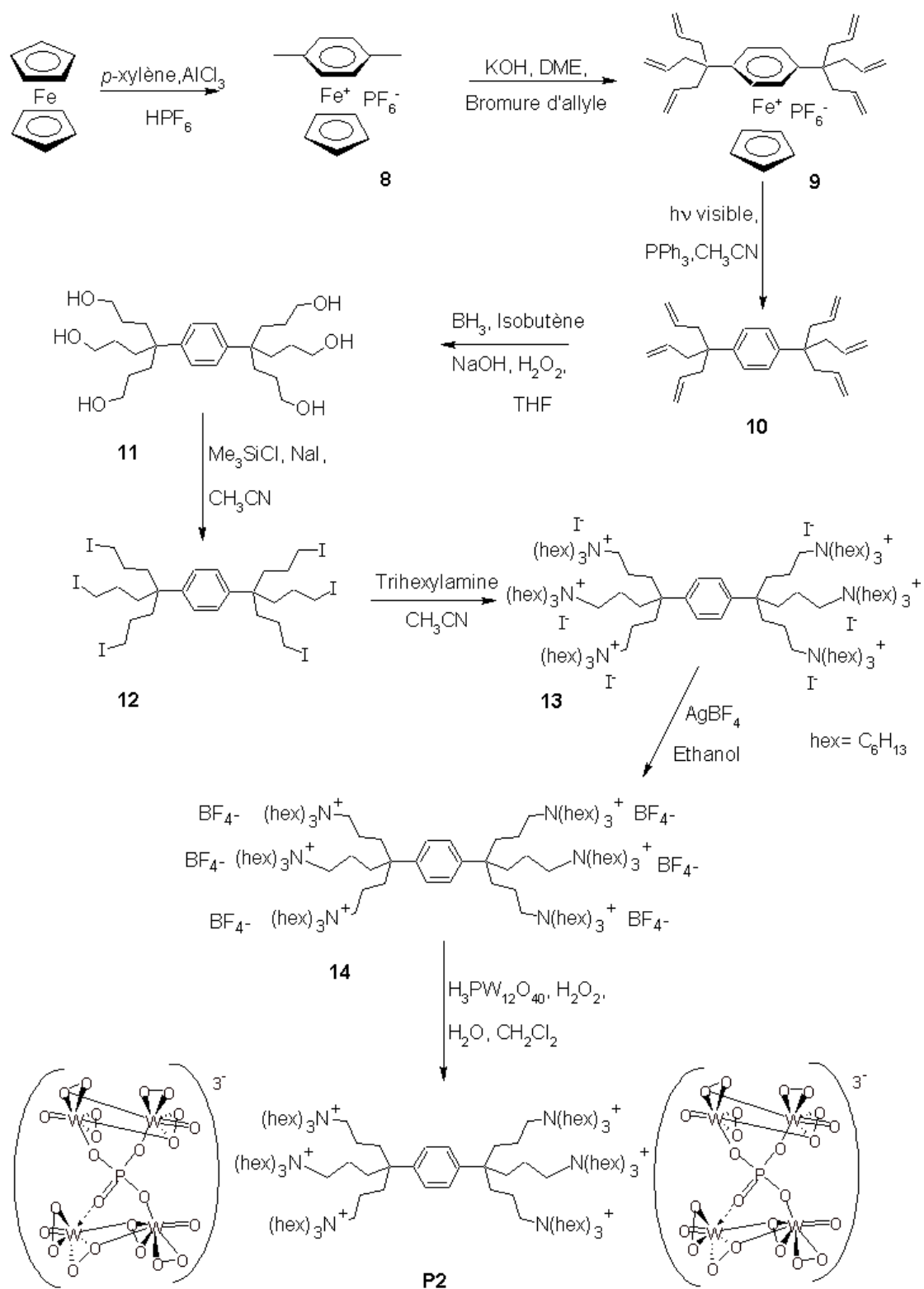


Schéma 6 : Synthèse du catalyseur à 2 unités POMs **P2**.

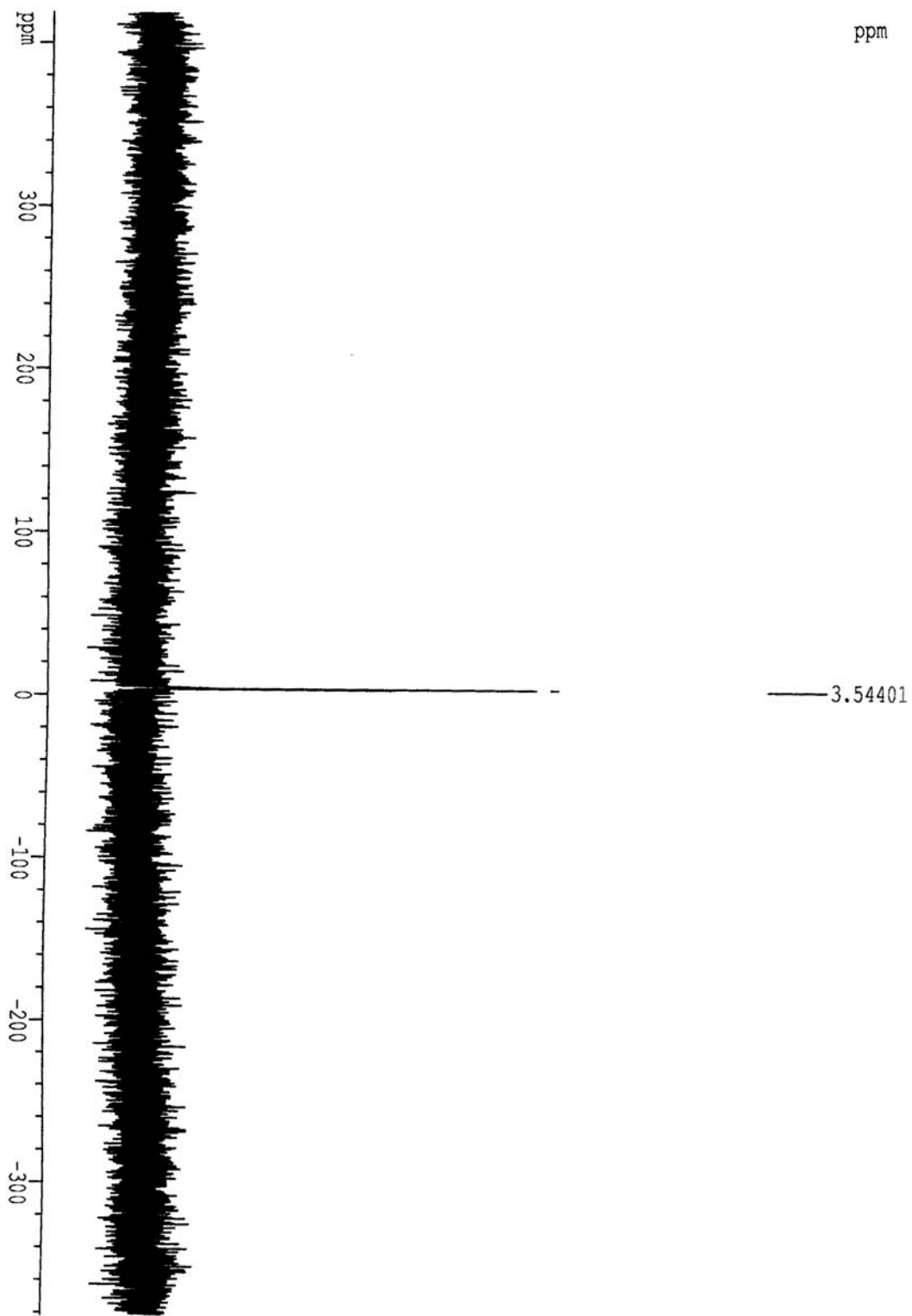


Figure 2a : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de **P2**.

03/05/18 16:03 RF337  
 X: 4 scans, 4.0cm-1

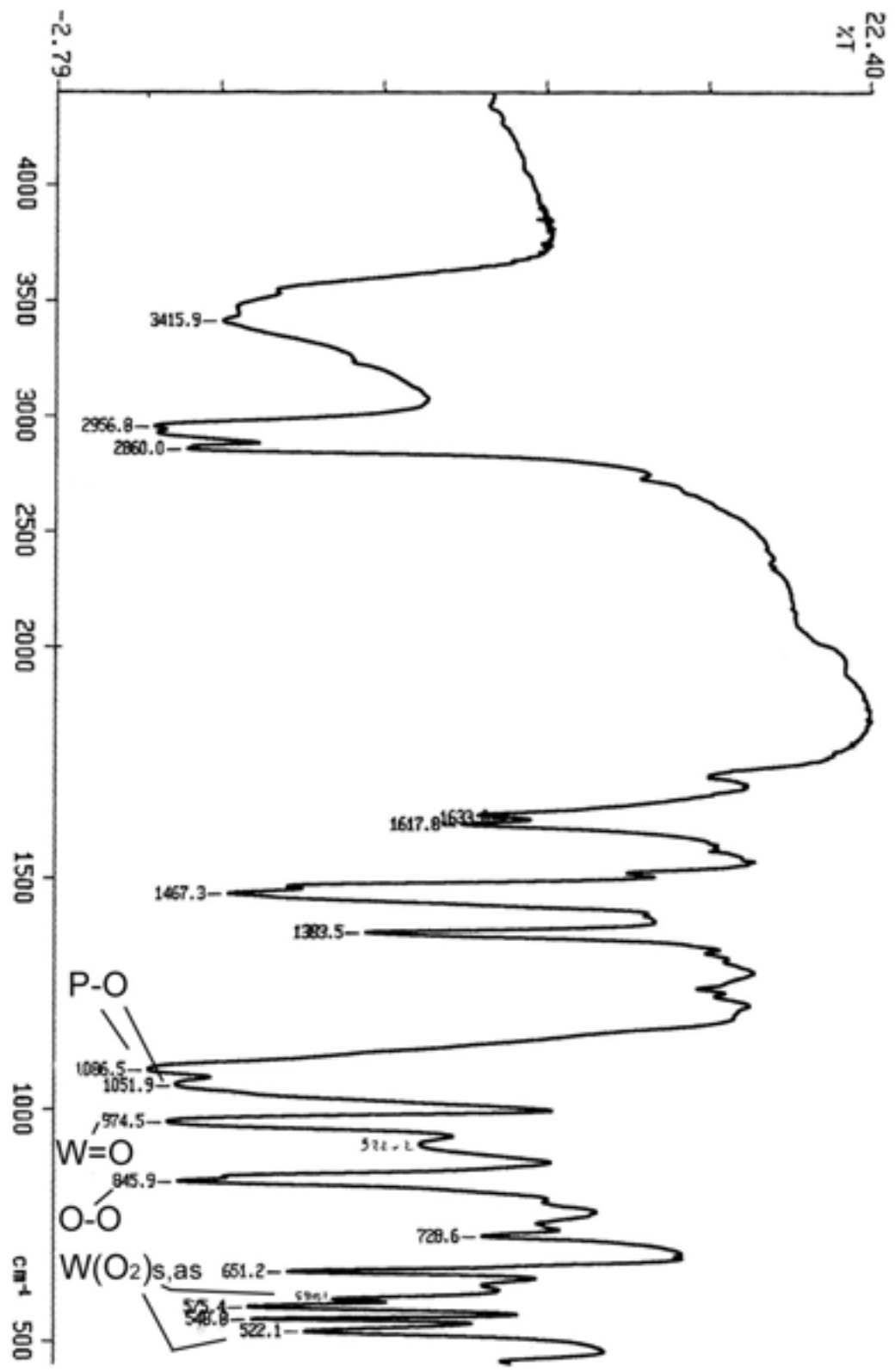


Figure 2b : Spectre FTIR P2.

## 1.2.2 Catalyseur à 3 unités polyoxométallates.

Le catalyseur à trois unités polyoxométallates à la périphérie a été préparé selon le même schéma réactionnel que **P1** et **P2**, présenté au schéma 7 ci-dessous.

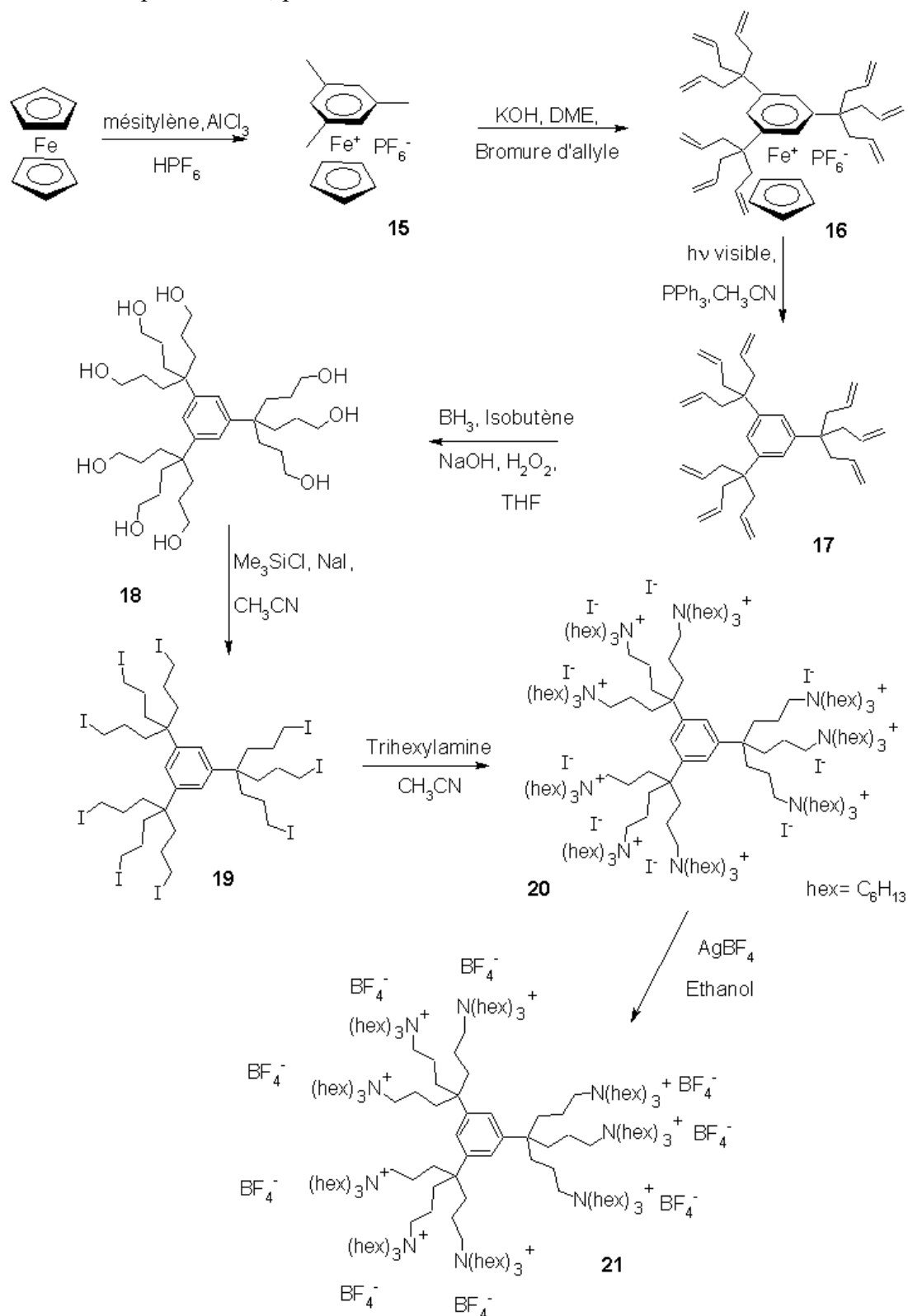
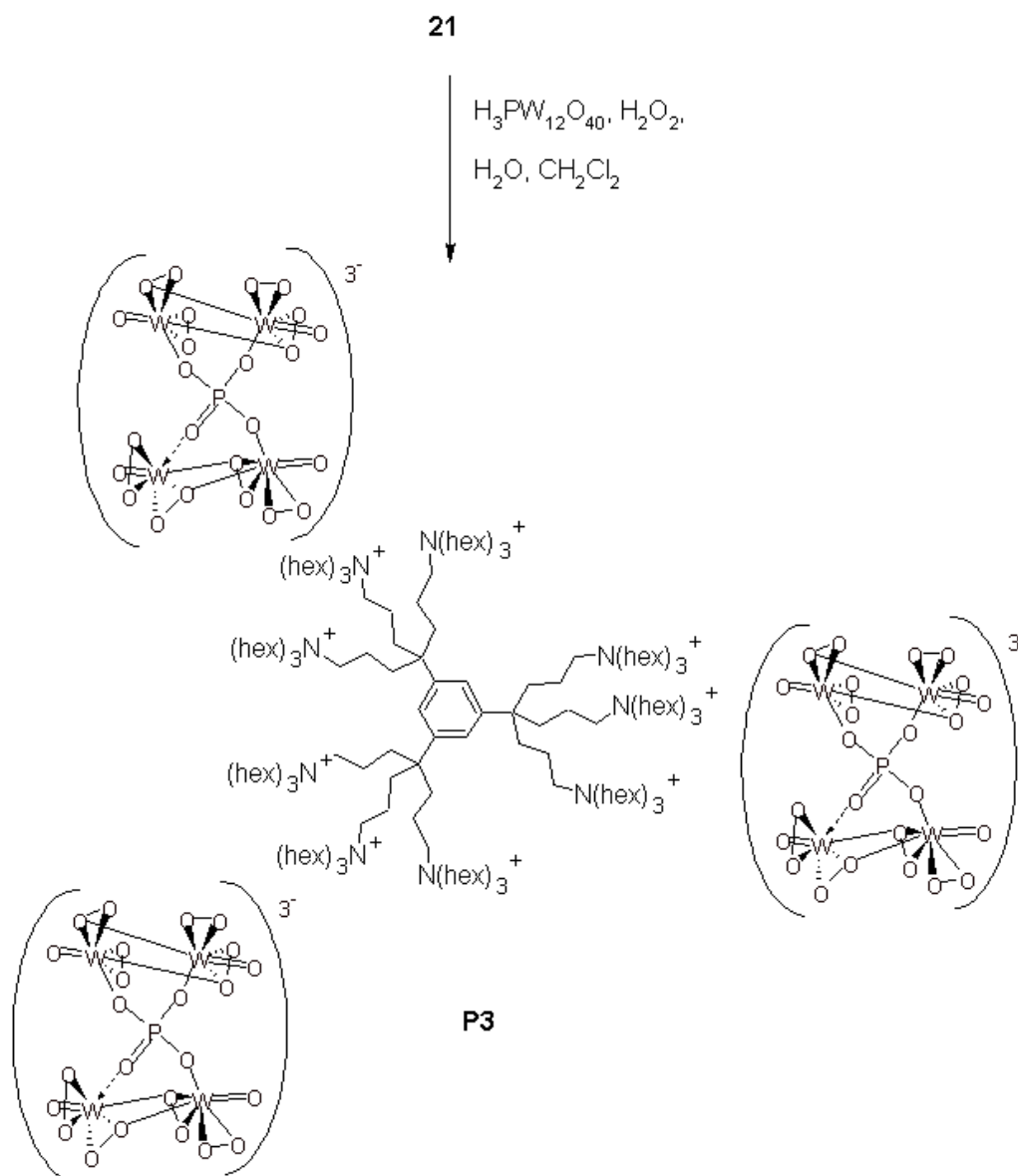


Schéma 7 a : schéma de synthèse du nonaammonium à contre-ion  $\text{BF}_4^-$  **21**.



*Schéma 7 b : Synthèse du catalyseur à trois unités polyoxométallates **P3**.*

La première étape d'échange de ligand entre un cyclopentadiényle du ferrocène et le mésitylène permet d'obtenir le complexe métallique **15**. Ce composé subit la réaction de déprotonation/allylation pour produire le complexe  $[\text{CpFe}(\text{nonaallyle})^+][\text{PF}_6^-]$  **16**. Ensuite, la réaction de décomplexation photochimique permet d'obtenir la molécule d'arène à neuf branches allyles **17**.

A partir de ce composé nonaallyle, la série de réactions d'hydroboration oxydative, d'iodation, d'alkylation de la trihexylamine et de métathèse anionique aboutissent comme pour **P1** et **P2** à la synthèse du sel nonaammonium à contre-ion tétrafluoroborate **21** (schéma 7a)

Les neuf fonctions ammoniums de ce sel permettent ensuite la fixation par métathèse de

trois unités polyoxométallates  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  pour constituer le catalyseur **P3** (schéma 7b). Ce composé a été caractérisé par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{31}\text{P}$ . Le pic observé à 3,45 ppm en RMN  $^{31}\text{P}$  est en accord avec les résultats précédents pour **P1**, et **P2**, confirmant la présence de l'unité trianionique  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  sur le nonaammonium (figure 4b). L'analyse élémentaire tout comme le spectre FTIR de **P3** (figure 4c) confirment également cette structure.

De plus, ce composé a été analysé par microscopie de force atomique (AFM) (figure 4a). Les résultats obtenus montrent bien que cette molécule se trouve en monocouche. En effet, sa taille mesurée avoisine les 3 nm, comme illustré sur la figure 3C, ce qui correspond à la hauteur d'une molécule pour ce type de dendrimère.

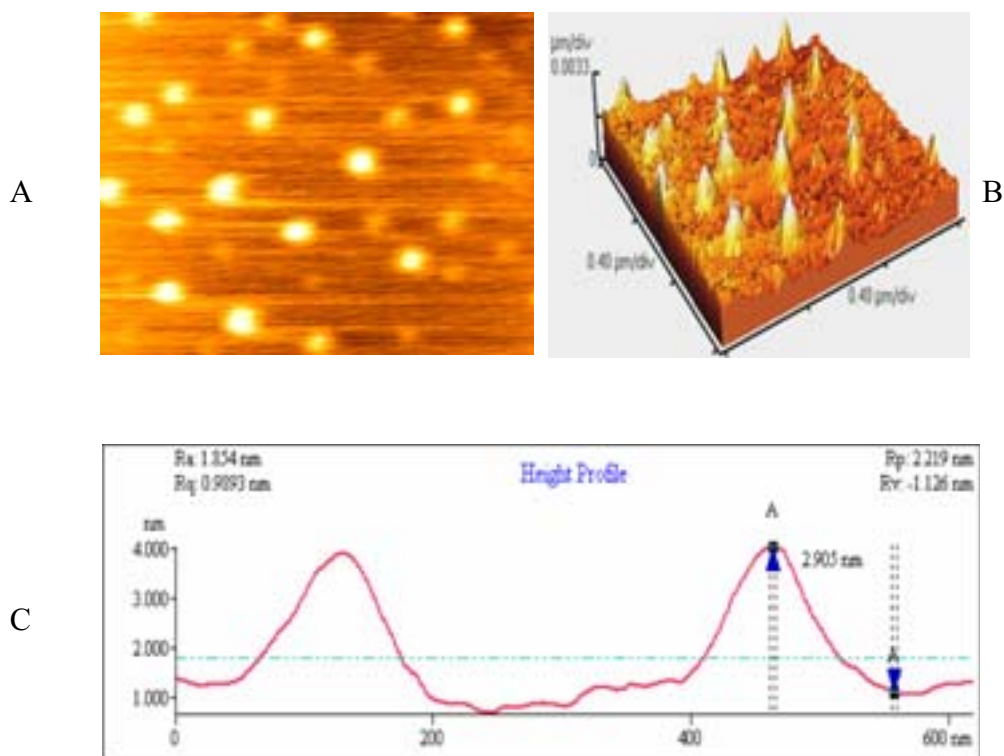


Figure 4a : Résultats de l'analyse par AFM de **P3**

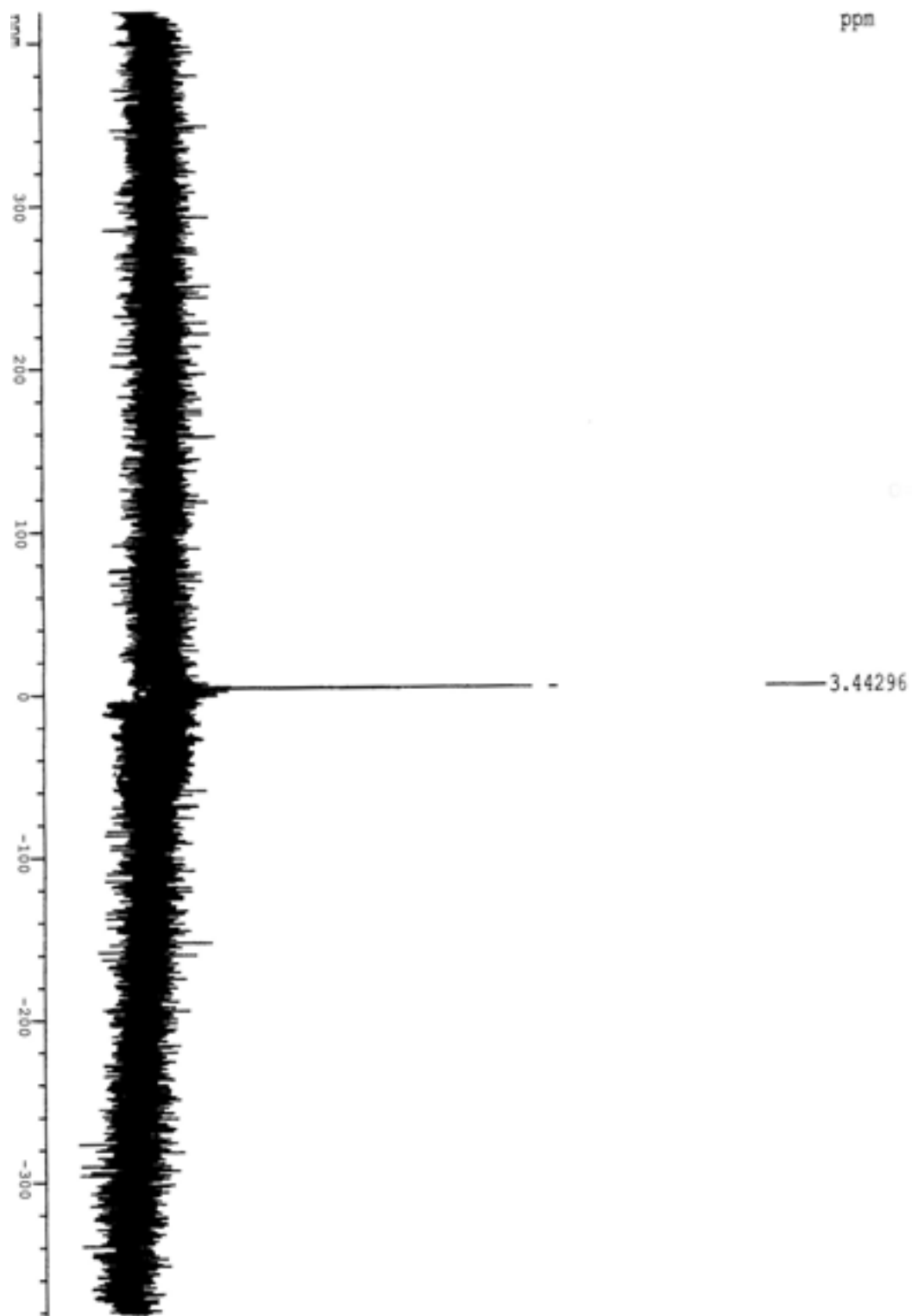


Figure 4b : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de **P3**.



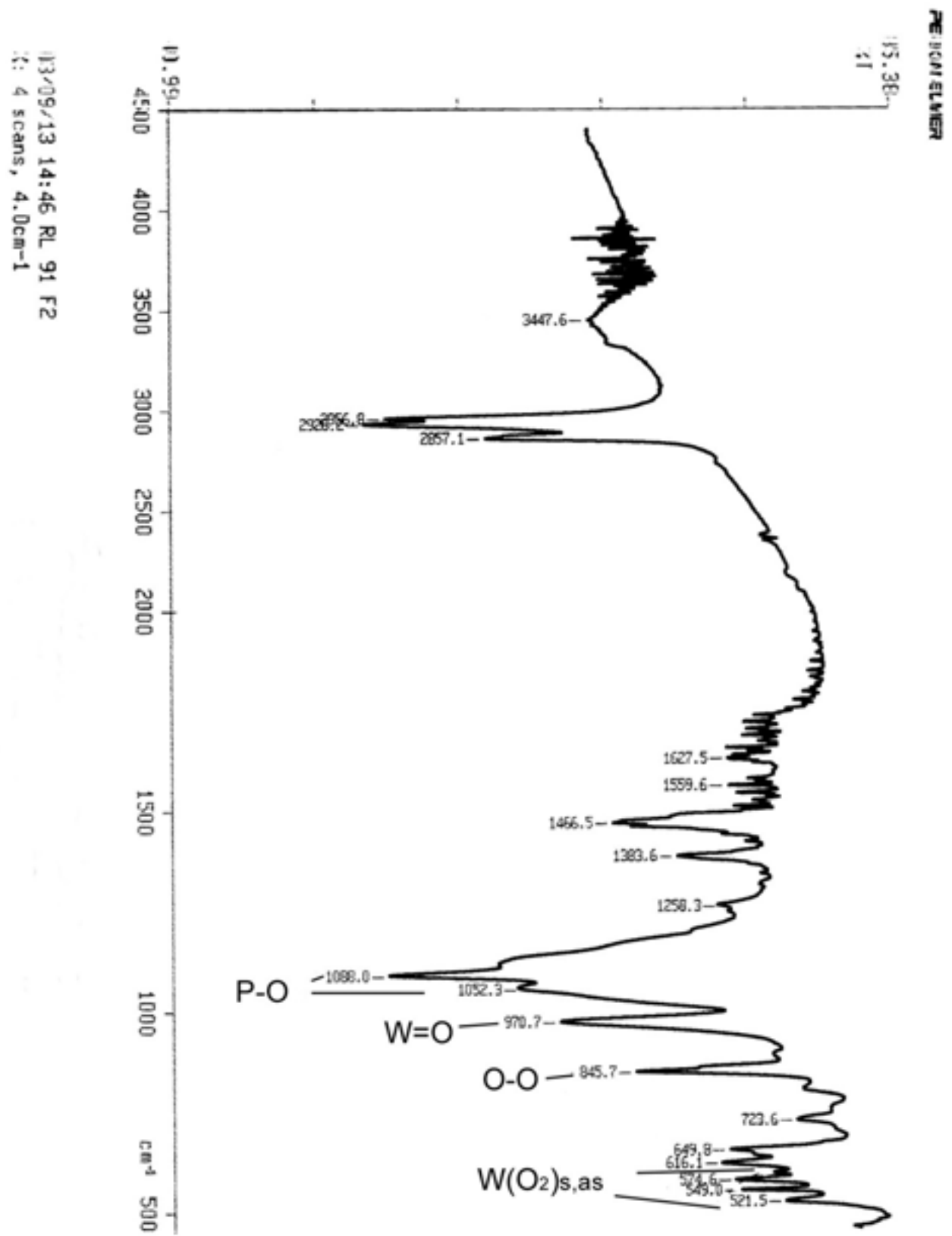


Figure 4c : Spectre FTIR de P3.

### 1.2.3 Catalyseur à 4 unités polyoxométallates.

Pour rester homogène dans le design des molécules, le catalyseur à quatre unités polyoxométallates devrait être construit à partir du 1,2,4,5-tétraméthylbenzène. Cependant, cette molécule ne permettrait pas d'obtenir les quatre tripodes allyliques à cause de l'encombrement stérique. En effet, il a été démontré que la présence de deux méthyles voisins sur ce cycle augmente la gêne stérique lors de la réaction de déprotonation/allylation, conduisant à des produits sélectivement diallylés sur chacun des quatre carbones benzyliques [104].

De ce fait, nous avons contourné le problème en utilisant le tétraméthyl biphényle pour réaliser le catalyseur à 4 POMs selon le schéma réactionnel 8 suivant.

La réaction d'échange de ligands du ferrocène avec le tétraméthyl biphényle produit un système à deux centres métalliques **22**. Cette structure particulière ne produit pas de différence par rapport aux complexes monométalliques étudiés précédemment. Ainsi la réaction de déprotonation/allylation produit le complexe bimétallique dodécaallylé **23**, et la décomplexation photochimique engendre le composé organique biphényle dodécaallylé **24** comme pour les trois séries précédentes.

Les réactions suivantes permettent d'obtenir respectivement les composés dodécaol **25**, dodécaiode **26** et dodécaammonium à contre ions iodures **27** et tétrafluoroborates **28** (schéma 8a).

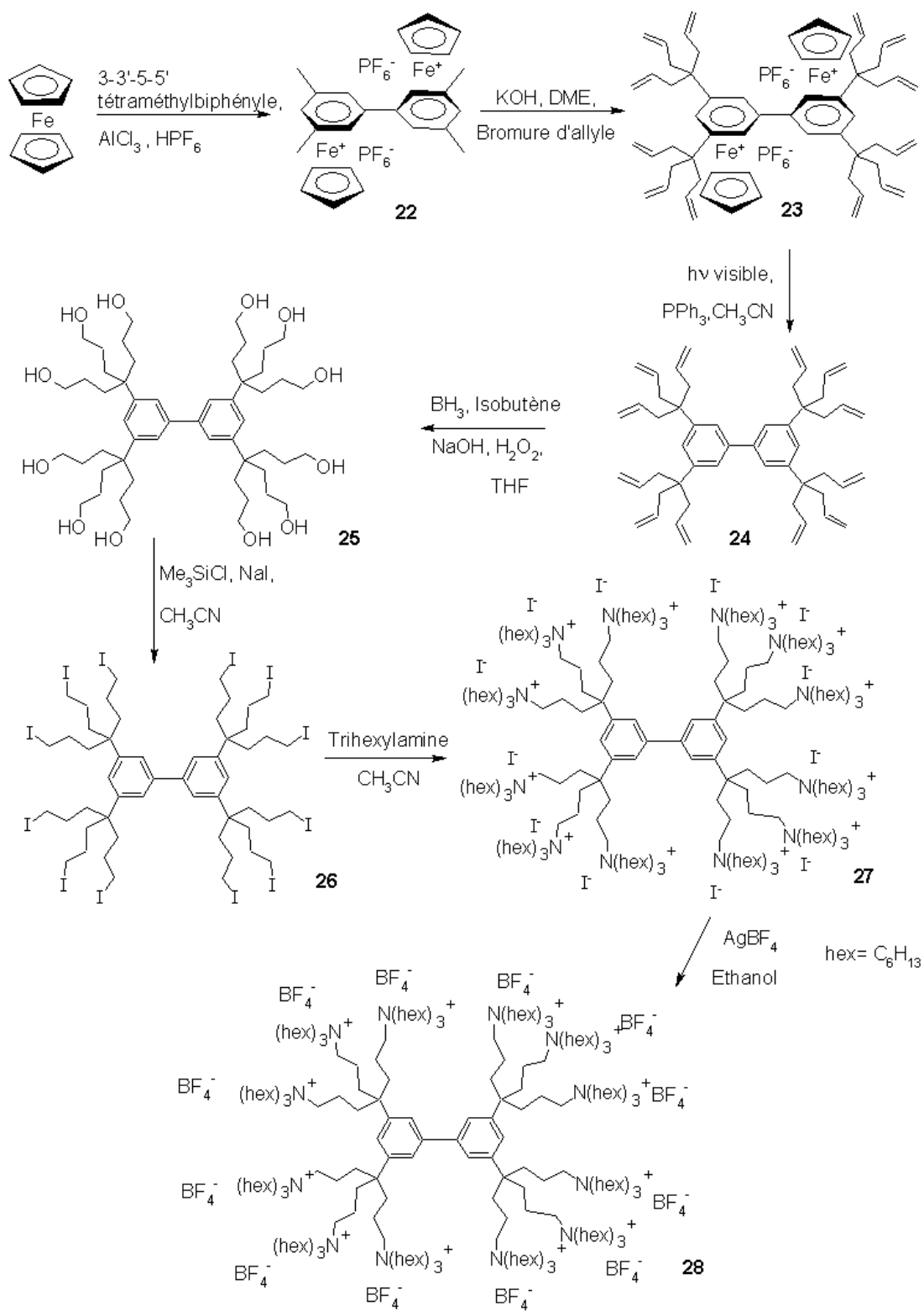
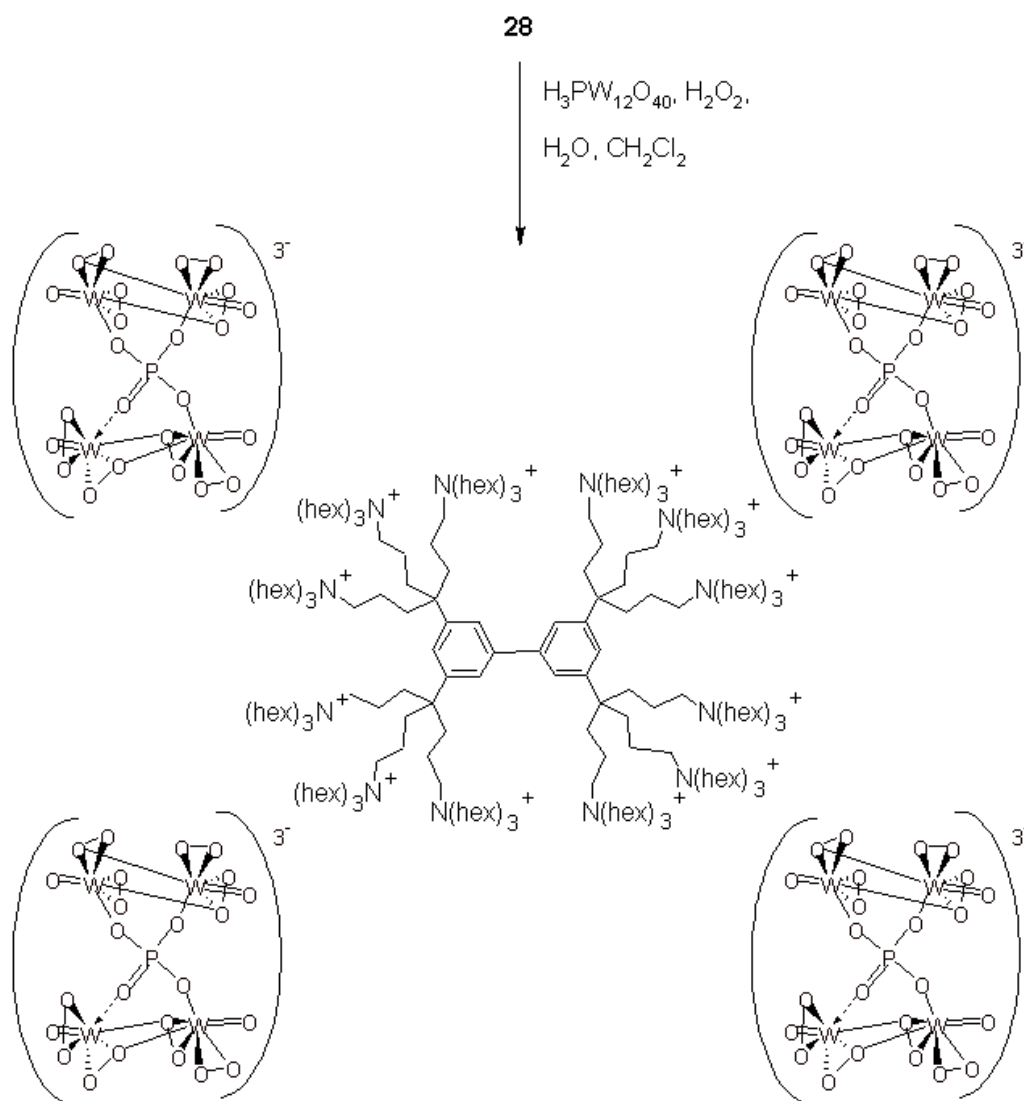


Schéma 8a : Synthèse du dodécammonium à contre-ion  $\text{BF}_4^-$ .



*Schéma 8b : Synthèse du catalyseur P4.*

Le sel de dodéca-ammonium à contre-ions  $\text{BF}_4^-$  **28** permet, par métathèse anionique, de fixer quatre unités  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  lorsque ce dernier est introduit dans la solution de polyoxométallate  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  et de peroxyde d'hydrogène (schéma 8b). Le catalyseur **P4** ainsi obtenu a été caractérisé par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ , FTIR (figure 5b), et ces résultats sont en accord avec ceux des catalyseurs précédents. L'analyse RMN  $^{31}\text{P}$  présente notamment un pic à 3,54 ppm (figure 5a).

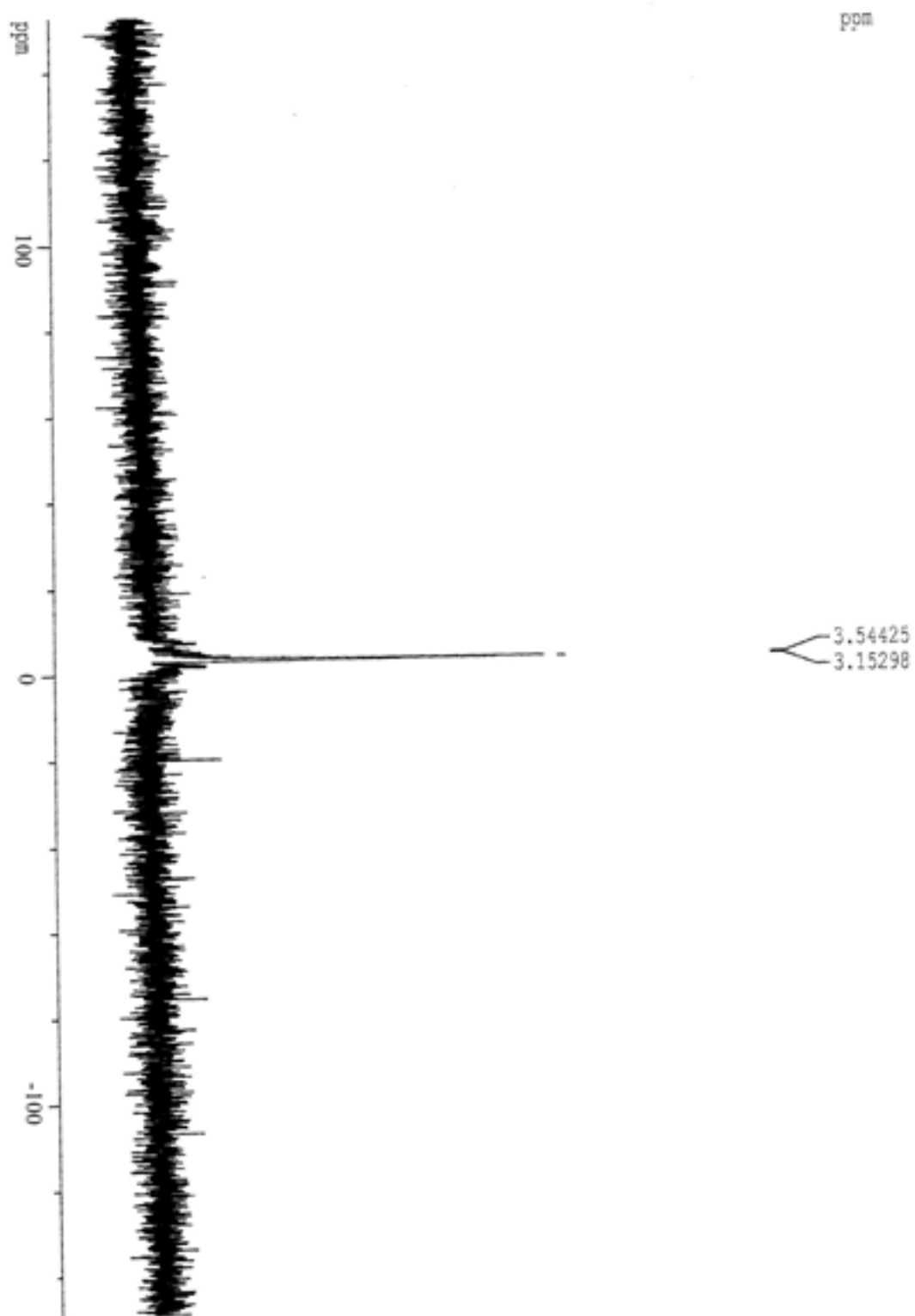


Figure 5a : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de **P4**.

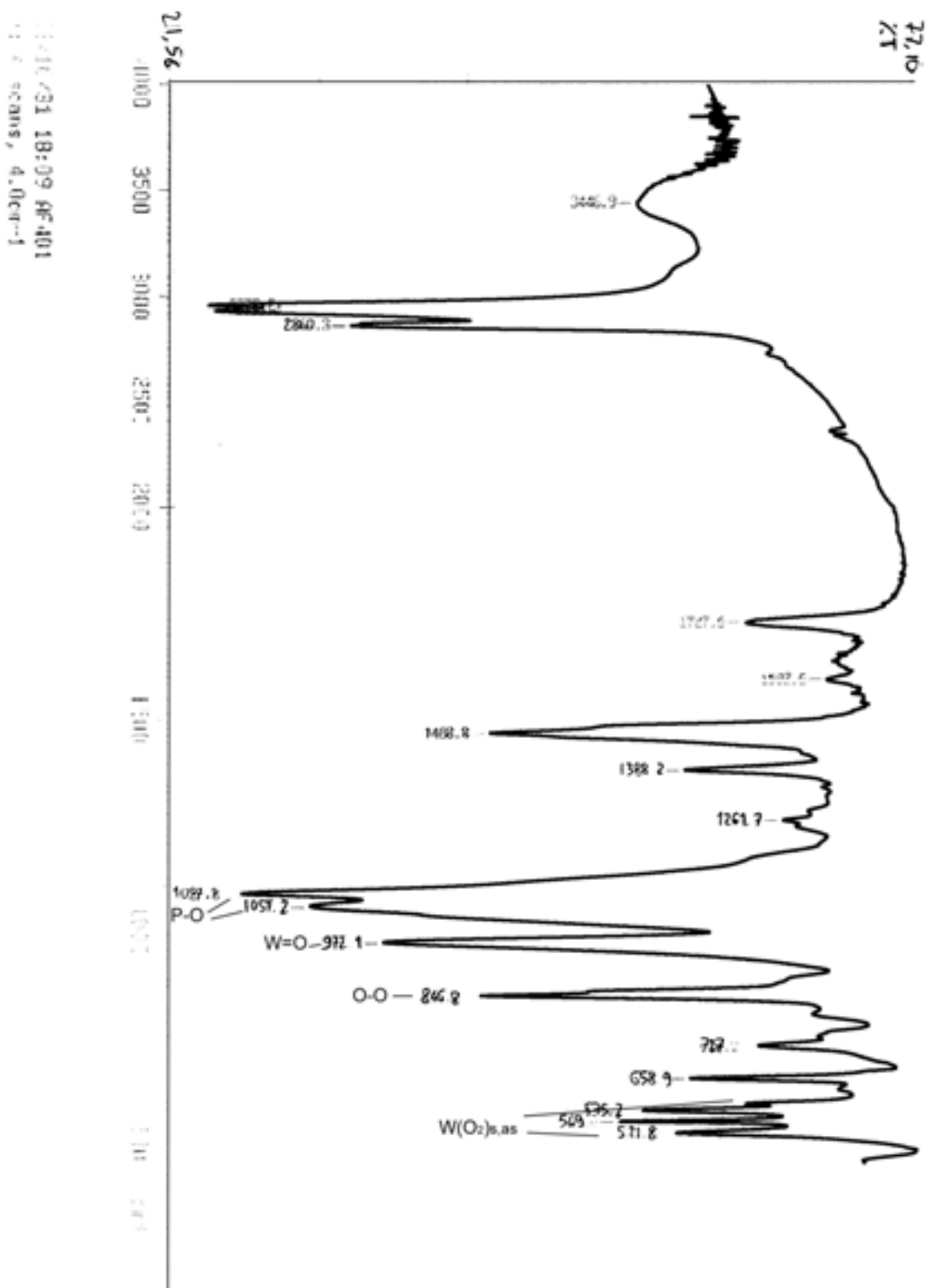


Figure 5b : Spectre FTIR de P4.

## 2 Réactions catalytiques et recyclage des catalyseurs polyoxométallates dendritiques.

La série de catalyseurs polyoxométallates dendritiques a ensuite été utilisée pour l'oxydation des alcènes, des thioethers et des alcools, avec le peroxyde d'hydrogène comme oxydant.

Nous avons également étudié l'influence de l'augmentation du nombre d'unités polyoxométallates par catalyseurs sur les efficacités en catalyse et recyclage.

### 2.1 Réactions d'oxydation du cyclooctène, du thioanisole et du cyclohexanol.

La série de catalyseurs à plusieurs unités polyoxométallates **P1** à **P4** a été testée sur différents substrats oxydables comme illustré au schéma 9 suivant.

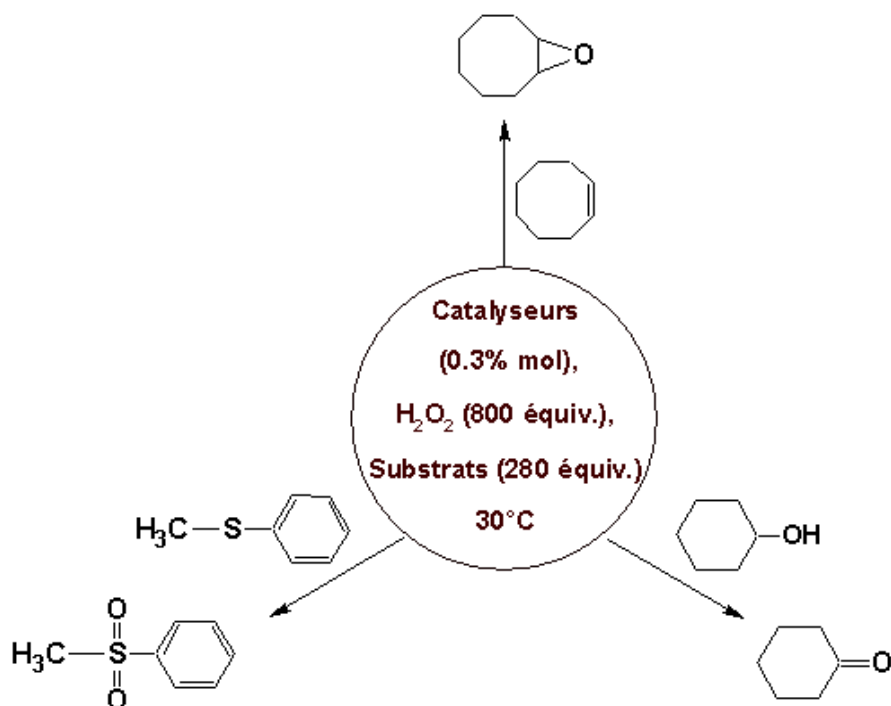


Schéma 9 : Substrats oxydés par les catalyseurs de la série **P1** à **P4**.

Les réactions sont effectuées avec 0,3% molaire de catalyseur dans un milieu biphasique  $H_2O/CDCl_3$  à 30°C avec 280 équivalents de substrats par unité POM et 800 équivalents de peroxyde d'hydrogène à 35%.

L'utilisation du chloroforme deutéré comme solvant permet de suivre l'évolution des réactions par RMN <sup>1</sup>H. Pour l'époxydation, la diminution de l'intensité du pic du cyclooctène à 5,6 ppm et l'augmentation du pic de l'époxyde à 2,9 ppm sont mesurées. Le suivi RMN de la réaction de sulfonation du thioanisole est effectué en observant l'évolution des protons du méthyle (2,6 ppm initialement, et 2,9 ppm pour la sulfone). Quant à l'oxydation du cyclohexanol, nous suivons la disparition du proton géminé à la fonction hydroxy à 3,6 ppm et l'apparition du pic des protons des méthyles en  $\alpha$  de la cétone à 2,3 ppm.

L'oxydation catalytique du cyclooctène conduit à sa conversion totale en 1,2-époxydation en 4h35 pour **P1** et **P2**, 5h pour **P3** et 6h pour **P4**. Quant au thioanisole, sa conversion totale est effectuée en 2h. En revanche, dans le cas de l'oxydation du cyclohexanol, nous obtenons des traces de cyclohexanone après 36 h de réaction. Ces deux dernières réactions ont été effectuées avec **P3** qui a été choisi à cause de ses meilleures propriétés de recyclage dont la partie suivante traitera plus en détail.

Tous ces résultats sont résumés dans le tableau 2 suivant.

Substrats	Catalyseurs	Temps [h]	Conversion [%]
Cyclooctène	<b>P1</b>	4h35	100
	<b>P2</b>	4h35	100
	<b>P3</b>	5h	100
	<b>P4</b>	6h	100
Thioanisole	<b>P3</b>	2h	100
Cyclohexanol	<b>P3</b>	36h	2

*Tableau 2 : Résultats des réactions d'oxydation.*

Les résultats montrent l'absence d'effets dendritiques significatifs entre les différents catalyseurs à unités POMs comme l'illustrent les études cinétiques de la figure 6.



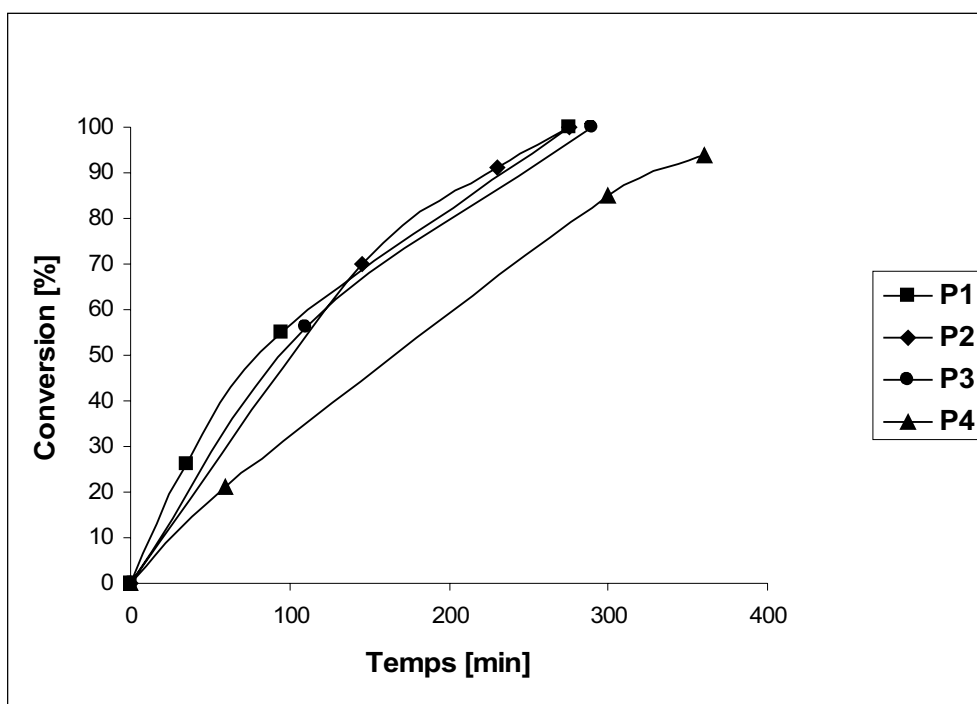


Figure 6 : Etude cinétique de la réaction d'époxydation du cyclooctène.

## 2.2 Recyclage et réutilisation des catalyseurs.

Le recyclage de catalyseurs dendritiques à fonctions polyoxométallates est l'un des objectifs principaux de nos travaux. Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, les métallo-dendrimères peuvent être recyclés par différentes techniques (ultrafiltration, ultracentrifugation ou précipitation).

Nous avons choisi le recyclage par précipitation car il est simple et moins coûteux à mettre en place. Il consiste à précipiter le catalyseur à la fin des réactions catalytiques par le pentane. Le catalyseur ainsi obtenu est isolé et caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$ . Les rendements des recyclages sont présentés dans le tableau 3 suivant.

Substrats	Catalyseurs	Rendements des recyclages [%]
Cyclooctène	<b>P1</b>	74
	<b>P2</b>	87
	<b>P3</b>	81
	<b>P4</b>	98
Thioanisole	<b>P3</b>	55

*Tableau 3 : Résultat du recyclage pour les réactions d'oxydation.*

Pour la réaction d'époxydation, les rendements de recyclage sont satisfaisants. De plus, le recyclage est presque quantitatif pour le catalyseur à quatre POMs. Les analyses RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  montrent toujours la présence du catalyseur initial. En effet, les valeurs obtenues sont identiques à celles des produits de départ.

Un effet dendritique positif est aussi observé pour la précipitation des catalyseurs. Les catalyseurs à 3 et 4 clusters polyoxométallates précipitent en laissant une solution limpide de pentane. En revanche, la solution colloïdale obtenue lors de la précipitation de **P1** et **P2** rend le recyclage de ces catalyseurs plus difficile. Ces résultats montrent que les catalyseurs à plusieurs unités POMs sont plus facilement recyclables car l'augmentation du nombre de clusters diminue la solubilité de ces composés.

En ce qui concerne le recyclage des catalyseurs après la réaction de sulfonation, l'éther éthylique a remplacé le pentane pour recycler **P3** car la sulfone précipite aussi dans le pentane, rendant le recyclage impossible dans ce solvant.

Un deuxième cycle de catalyse d'époxydation a été effectué dans les mêmes conditions avec les catalyseurs qui présentent les meilleures propriétés de recyclage : **P3** et **P4**. Nous observons une diminution de l'activité catalytique comme le montre la figure 7.

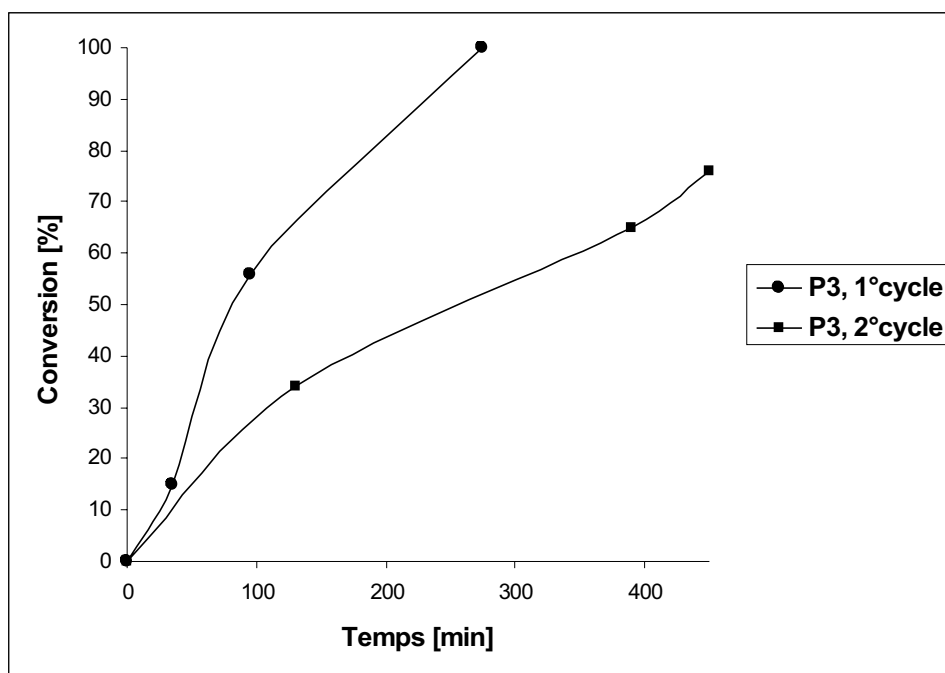


Figure 7 : Etude cinétique du premier et du deuxième cycle d'époxydation du cyclooctène par **P3**.

Après le deuxième cycle, le recyclage a été réalisé en utilisant la même méthode de précipitation. Nous observons que les rendements sont plus faibles (68% pour **P3** et 55% pour **P4**).

Ces résultats traduisent une diminution de l'activité des catalyseurs. Ceci est probablement dû à la décomposition lente de ces composés en solution. Les analyses RMN  $^{31}\text{P}$  des produits recyclés après le deuxième cycle ne sont plus en accord avec les données initiales. Ces valeurs traduisent la décomposition des catalyseurs. Cette dernière expliquerait d'une part pourquoi l'activité des dendrimères **P1** à **P4** est presque identique, d'autre part, pourquoi les substrats plus difficiles à oxyder comme les alcools le sont difficilement.

Il a été aussi observé qu'au bout de quelques jours les catalyseurs stockés sans précautions particulières deviennent moins solubles dans  $\text{CDCl}_3$ . Leurs spectres RMN  $^{31}\text{P}$  changent et leurs activités catalytiques disparaissent. Une tentative de régénération de l'espèce active avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  ne permet pas de reformer l'unité trianionique  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ . En revanche, le stockage des catalyseurs sous atmosphère inerte résout ce problème de désactivation. Ainsi, les catalyseurs qui ont été stockés plusieurs mois sous azote gardent leurs activités et leurs pics caractéristiques en RMN  $^{31}\text{P}$ .

Afin de comparer l'efficacité de la série **P1** à **P4** avec le système de Venturello, nous avons réalisé dans les mêmes conditions les tests de catalyse et de recyclage avec le POM trianionique  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  à contre-ion Arquad (Arquad = diméthylidioctadécylammonium) [102].

Tout d'abord, le catalyseur est préparé selon la méthode décrite dans la littérature [102] par la décomposition du POM commercial  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  par  $\text{H}_2\text{O}_2$  en présence de l'ammonium Arquad (arq). Le catalyseur **POM arq** est isolé sous la forme de solide blanc et l'analyse RMN  $^{31}\text{P}$  présente un pic à 3.1 ppm caractéristique de l'espèce trianionique.

Pour la réaction d'époxydation, nous avons obtenu des résultats plus intéressants en efficacité (conversion de 100% en 2h de réaction). Cependant, ce composé n'a pas pu être recyclé à cause de sa grande solubilité, d'où l'intérêt de la structure dendritique dont le recyclage est réalisable en raison de sa taille.

## Conclusion.

Nous avons synthétisé une nouvelle famille de catalyseurs polyoxométallates dendritiques avec 1, 2, 3 et 4 unités POMs de structure  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$  à la périphérie. Cette série de dendrimères a été synthétisée en utilisant le mode de liaison électrostatique. [106]

L'efficacité de ces catalyseurs pour les réactions d'oxydation a été testée avec le cyclooctène et le thioanisole. Le recyclage de ces composés a pu être effectué par précipitation au pentane, notamment jusqu'au deuxième cycle pour les catalyseurs avec 3 et 4 unités POMs.

Toutefois, la structure dendritique qui positionne les groupes fonctionnels en périphérie expose les unités polyoxométallates aux effets du milieu. Il a été montré que ces composés se dégradent lentement à l'air ainsi qu'en solution et ils doivent être stockés sous atmosphère inerte. Néanmoins, des travaux récents effectués au laboratoire (publication en cours), ont montré que l'introduction d'un espaceur entre le cœur et l'unité POM diminue cette décomposition en protégeant stériquement les unités POMs. Cette stabilisation est accompagnée d'une augmentation d'activité tout en conservant un bon recyclage.

La stabilisation supplémentaire de l'unité POM serait utile pour empêcher leur décomposition lente à l'air. Il a donc été envisagé de stabiliser le site actif en le positionnant au cœur du dendrimère.

## Bibliographie

- [3] H. Zeng, G. R. Newkome, C. L. Hill, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1772.
- [90] C. Aubry, G. Chottard, N. Platzner, J.-M. Brégeault, R. Thouvenot, F. Chauveau, C. Huet, H. Ledon, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4409.
- [100] C. Venturello, R. D'aloisio, J. C. J. Bart, M. Ricci, *J. Mol. Catal.* **1985**, *32*, 107.
- [101] C. Venturello, R. D'aloisio, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1553.
- [102] D. C. Duncan, R. C. Chambers, E. Hecht, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 681.
- [103] H. Trujillo, C. -M. Casado, J. Ruiz, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5674.
- [104] V. Martinez, J. C. Blais, D. Astruc, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 651.
- [105] V. Sartor, J. L. Fillaut, L. Djakovitch, F. Moulines, V. Marvaud, F. Neveu, J. C. Blais, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *21*, 2929.
- [104] L. Plault, A. Hauseler, S. Nlate, D. Astruc, J. Ruiz, S. Gatard, R. Neumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2924.

## CHAPITRE III

---

### DENDRIMERES A COEUR POLYOXOMETALLATE ET CLUSTERS DE MOLYBDENE : SYNTHESSES ET APPLICATIONS.

---

Introduction.....	63
1 Dendrimères à coeur polyoxométallate.....	65
1.1 Synthèse des premières générations.....	65
1.2 Synthèse de la deuxième génération.....	71
1.3 Catalyse et recyclage.....	75
2 Autres dendrimères à coeur polyoxométallates préparés au laboratoire.....	76
2.1 Présentation des catalyseurs.....	76
2.2 Catalyses d'oxydation.....	82
2.3 Recyclage.....	85
3 Synthèses de dendrimères à coeur cluster de molybdène .....	86
3.1 Premières générations.....	86
3.2 Deuxième génération.....	89
Conclusion.....	93
Bibliographie.....	94





## Introduction.

Les métallo-dendrimères possédant un site actif au coeur de leur structure peuvent être utiles pour la catalyse. Tout d'abord, l'espèce active est stabilisée par la structure dendritique, ensuite, les fonctions périphériques du dendrimère peuvent être aisément modifiées pour obtenir une variation potentielle des propriétés du dendrimère (solubilité, effets électroniques, stériques).

Ces deux avantages sont impliqués d'une part pour construire de nouveaux catalyseurs polyoxométallate dendritiques efficaces pour l'oxydation. De tels dendrimères doivent être obtenus en positionnant des dendrons avec une charge cationique autour du coeur polyoxométallate. D'autre part, le principe a été étendu à la préparation et l'étude de dendrimère contenant un coeur cluster de molybdène.

Dans ce chapitre, nous présenterons la synthèse de dendrons de première et de deuxième générations, construits à partir d'une pyridine, ainsi que leur fixation soit sur un coeur polyoxométallates  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ , soit sur un coeur cluster de molybdène  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8]^{4+}$ . Nous présenterons également les applications de ces métallo-dendrimères.



# 1 Dendrimères à coeur polyoxométallate.

## 1.1 Synthèse des premières générations.

Notre stratégie de synthèse est basée sur l'utilisation d'une fonction pyridine comme point focal pour la construction des dendrons. La pyridine possède un atome d'azote tertiaire facilement quaternarisable en pyridinium, ce qui implique, dans le cas des polyoxométallates, d'obtenir les dendrons à fonctions cationiques pyridinium pour la fixation de l'unité trianionique  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ .

La première étape de synthèse des dendrons est une réaction d'estérification entre l'éthanol et les fonctions acides carboxyliques de l'acide pyridine-3,5-dicarboxylique **29** (schéma 10). La pyridine-3,5-dicarboxylate d'éthyle **30** est obtenue avec un bon rendement (85%) [107]. Ces fonctions esters sont ensuite réduites par  $\text{LiAlH}_4$  pour donner la 3,5-dihydroxyméthyl pyridine **31** [108]

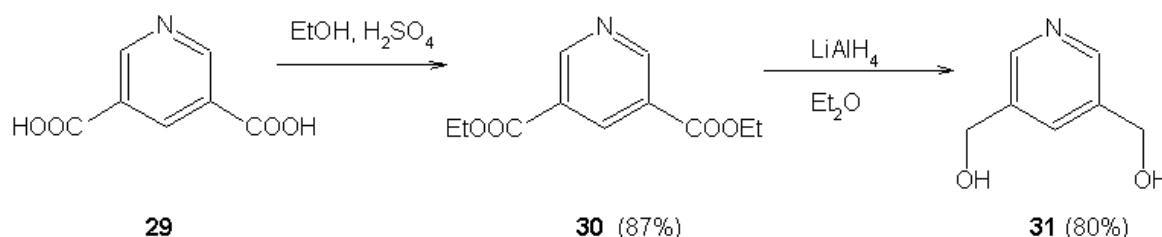


Schéma 10 : Synthèse de la 3,5-dihydroxyméthyl pyridine **31**.

La bromation de **31** (schéma 11) en présence d'un mélange d'HBr et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conduit au composé 3,5-dibromométhyl pyridine **32**. Ce composé est utilisé comme point de départ pour la construction des dendrons.

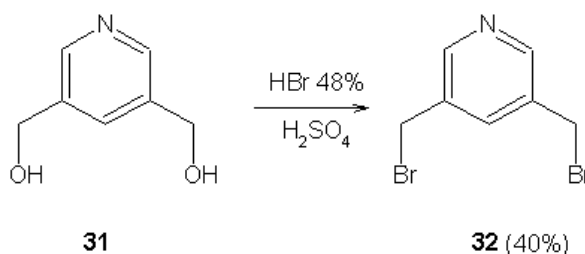


Schéma 11 : Bromation de la 3,5-dihydroxyméthyl pyridine.

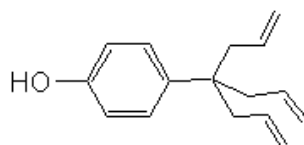


Schéma 12 : Phenoltriallyle.

La brique de base conduisant à la synthèse de dendrimères dans notre laboratoire est le phénoltriallyle [105] (schéma 12). Cette molécule est très utile car elle peut être fonctionnalisée au niveau des allyles alors que la fonction phénol permet de la fixer sur un support ou de construire des dendrons et dendrimères de générations supérieures. Cependant, la préparation de ce composé étant longue et coûteuse, nous avons utilisé une molécule commerciale, le 4-*tert*-butylphénol, pour la mise au point de la stratégie de synthèse.

Le 4-*tert*-butylphénol en présence de  $K_2CO_3$  réagit avec la 3,5-dibromométhyl pyridine **32** pour obtenir la molécule à fonctions tertibutyles **33** (schéma 13) [109]. La réaction est facilement suivie par la disparition en RMN  $^1H$  des signaux attribués au groupement  $CH_2Br$  de **31** à 3,4 ppm et l'apparition du nouveau pic 3,6 ppm attribué aux protons  $CH_2O$  de **33**.

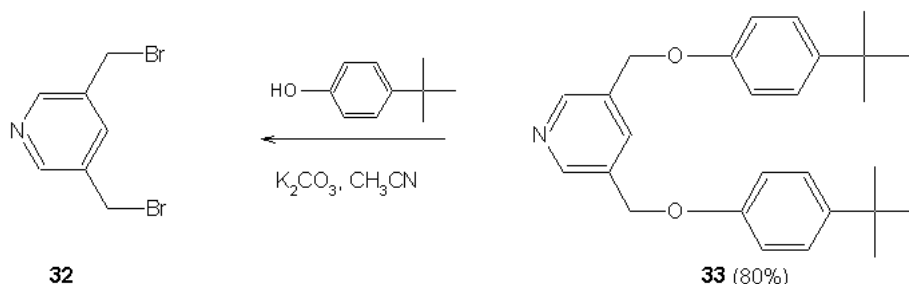


Schéma 13 : pyridine fonctionnalisée par le 4-*tert*-butylphénol.

Le pyridinium **34** est ensuite formé par alkylation de **33** par le 1-bromopentane avec un très bon rendement (96%) (schéma 14). Nous avons choisi le bromopentane pour sa longue chaîne alkyle permettant à la solubilisation.

Le pyridinium **34** en présence du polyoxométallate commercial  $H_3[PW_{12}O_{40}]$  et de peroxyde d'hydrogène conduit au catalyseur **C1** ayant comme coeur l'unité trianionique  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$  (schéma 14). Ce composé obtenu avec un bon rendement (87%) a été caractérisé par spectroscopie RMN ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$ ). Le spectre RMN  $^{31}P$  présente un seul signal à 2,67 ppm caractéristique de l'espèce trianionique (figure 8).

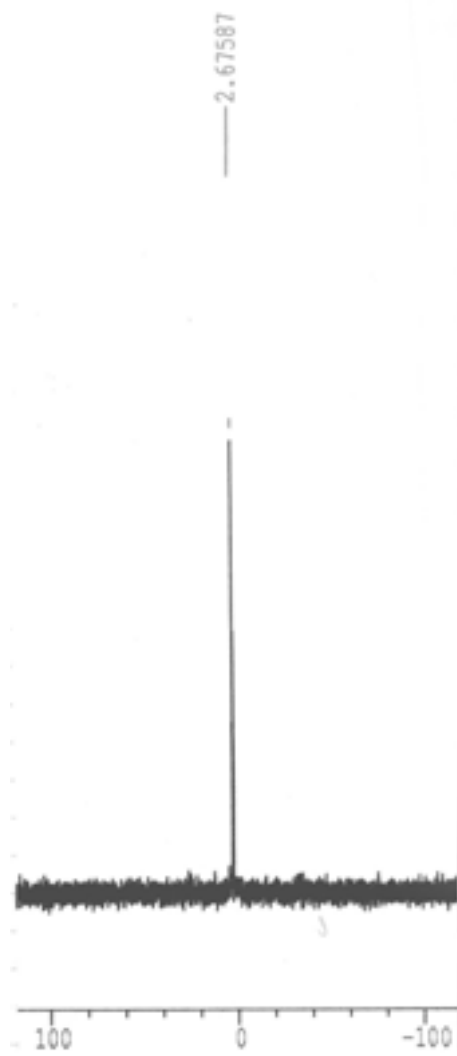
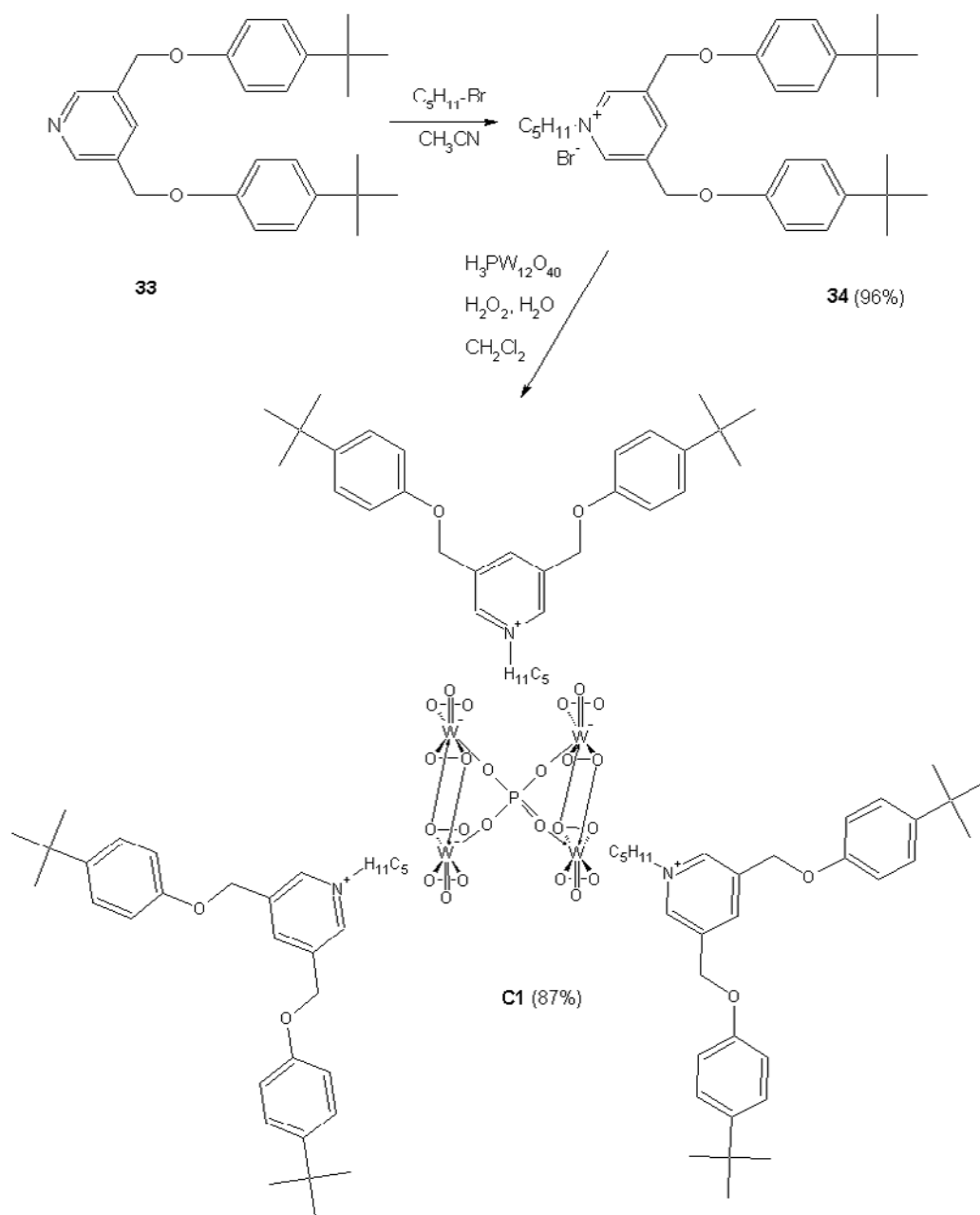


Figure 8 : spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de C1.



*Schéma 14 : Synthèse du catalyseur C1.*

La synthèse du dendron pyridine à six fonctions allyles terminales **35** est ensuite réalisée selon le mode opératoire que nous venons de présenter, et illustrée au schéma 15. Le phénoltriallyle réagit avec la 3,5-dibromométhyl pyridine **32** et  $K_2CO_3$  pour donner le dendron hexaallyle **35**. La disparition en RMN  $^1H$  des protons attribués aux  $CH_2Br$  de **32** à 3,4 ppm et l'apparition du pic des protons attribués aux  $CH_2O$  de **35** à 3,6 ppm confirment la conversion totale de la molécule.

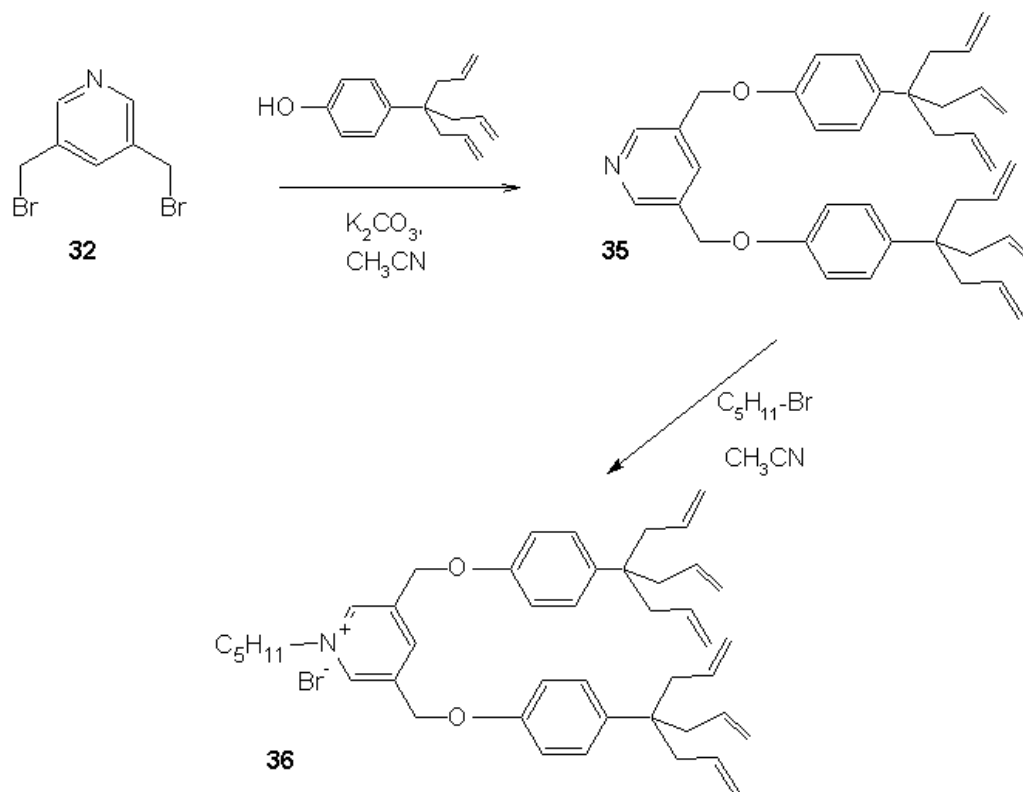


Schéma 15 : Pyridinium hexaallyle **36**.

Le dendron pyridinium **36** nécessaire pour la formation du catalyseur à unité trianionique  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ , est ensuite obtenu, avec un bon rendement (87%), par alkylation de la pyridine hexaallyle **35** avec le 5-bromopentane. L'analyse RMN  $^1H$  permet de suivre la réaction en observant la disparition des protons en ortho (8,71 ppm) et para (7,95 ppm) attribués à la pyridine hexaallyle et l'apparition des protons en ortho (9,64 ppm) et para (8,71 ppm) du pyridinium.

La réaction du pyridinium hexaallyle **36** avec le polyoxométallate commercial et le peroxyde d'hydrogène conduit à la formation d'un composé **C2** à 18 époxydes en périphérie (schéma 16). Cependant, l'analyse RMN  $^{31}P$  n'a pas permis d'identifier l'espèce trianionique  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ . En effet, les valeurs obtenues (7,22; -0,65; -0,89 ppm) ne sont pas en accord avec celles attendues pour ce type de polyoxométallate.

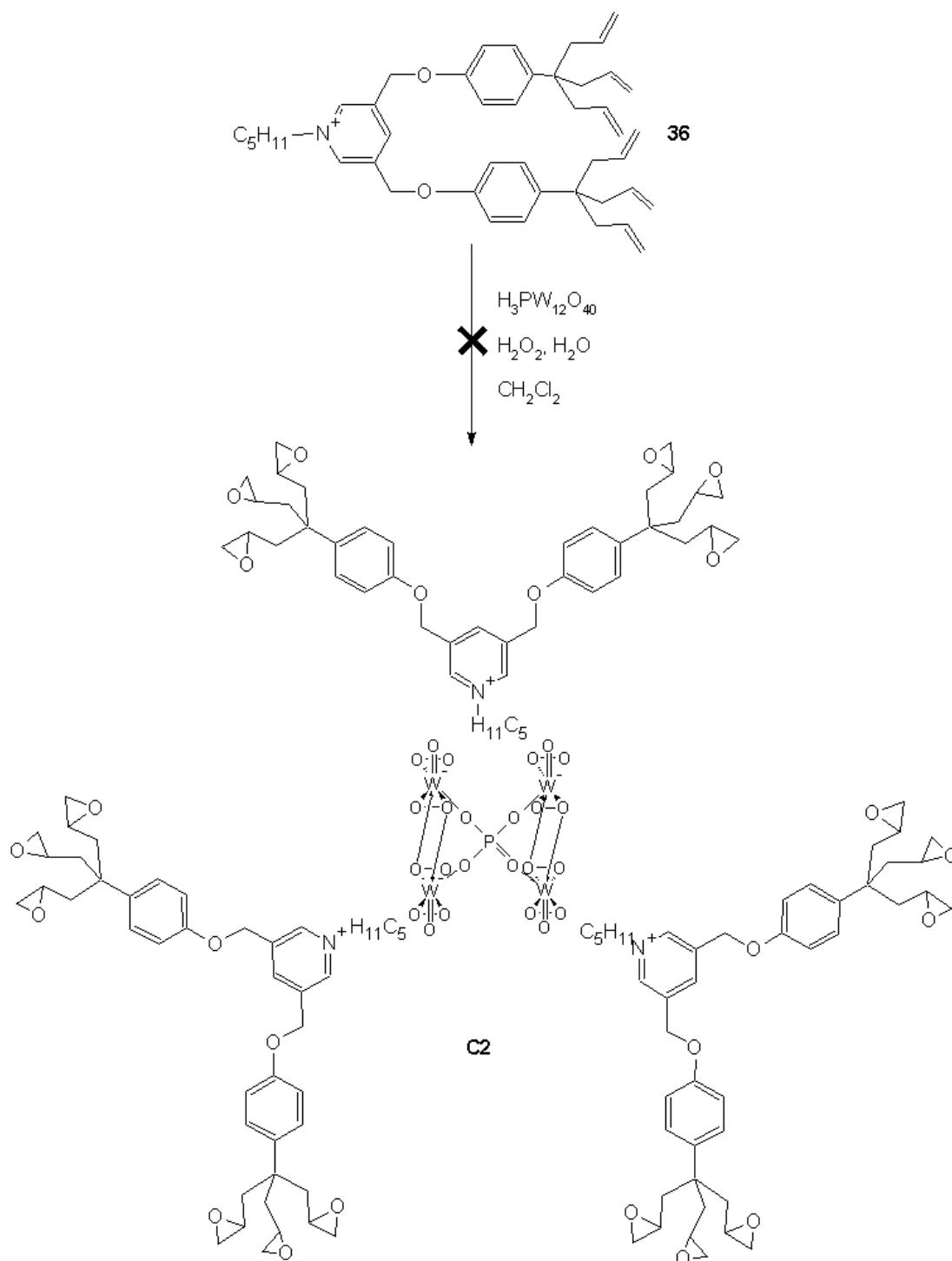


Schéma 16 : Catalyseur **C2** à 18 fonctions époxydes.



Ayant obtenu des résultats négatifs pour la préparation des POMs dendritiques avec le dendron hexaallyle, nous avons réduit les fonctions allyles en groupement alkyles correspondants (schéma 17).

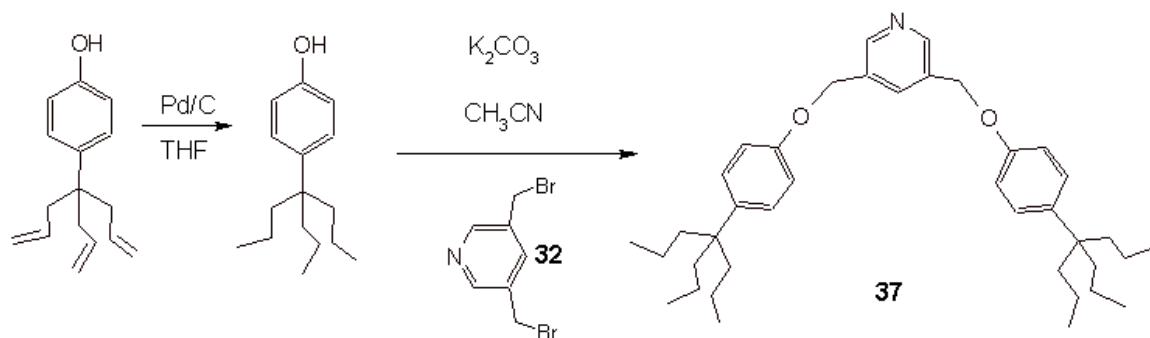


Schéma 17 : Dendron pyridine à fonctions alkyles.

La réaction d'hydrogénation directe du dendron pyridinium hexaallyle **36** par le palladium sur charbon n'ayant pas abouti, nous avons envisagé l'hydrogénation du dendron phénoltriallyle qui sera ensuite couplé sur la 3,5-dibromométhyl pyridine **32** pour former le dendron pyridine à fonctions alkyles **37**. La purification par précipitation du dendron pyridinium suivant n'a pas pu être possible due à sa solubilité dans le pentane. De plus, la purification sur colonne n'a rien donné car le produit reste fixé sur la silice. Ces résultats ne nous ont pas permis de préparer le POM dendritique correspondant.

## 1.2 Synthèse de la deuxième génération.

La deuxième génération de dendron pyridine tétrabromé est obtenue selon le mode opératoire présenté au schéma 18.

La deuxième génération de dendron tétraester **38** est obtenue de façon convergente à partir du 3,5-bis-(bromométhyl) pyridine **32** par réaction de couplage avec le produit commercial diméthyl-5-hydroxyisophtalate avec 60% de rendement. Ensuite, la réaction de réduction des fonctions esters de **38** par LiAlH<sub>4</sub> permet d'obtenir la pyridine de deuxième génération tétraol **39** avec un bon rendement (94%). Contrairement au composé diol **31** soluble dans l'éther éthylique, la réaction de réduction du tétraester est réalisée dans du THF pour permettre la solubilisation du tétraol **39**. PBr<sub>3</sub> a été utilisé dans le cas du dendron tétraol à la place de HBr à chaud qui coupe les ponts éthers. La pyridine tétrabromée **40** ainsi obtenue permet par la suite d'obtenir les secondes générations de dendrons à fonctions allyles.

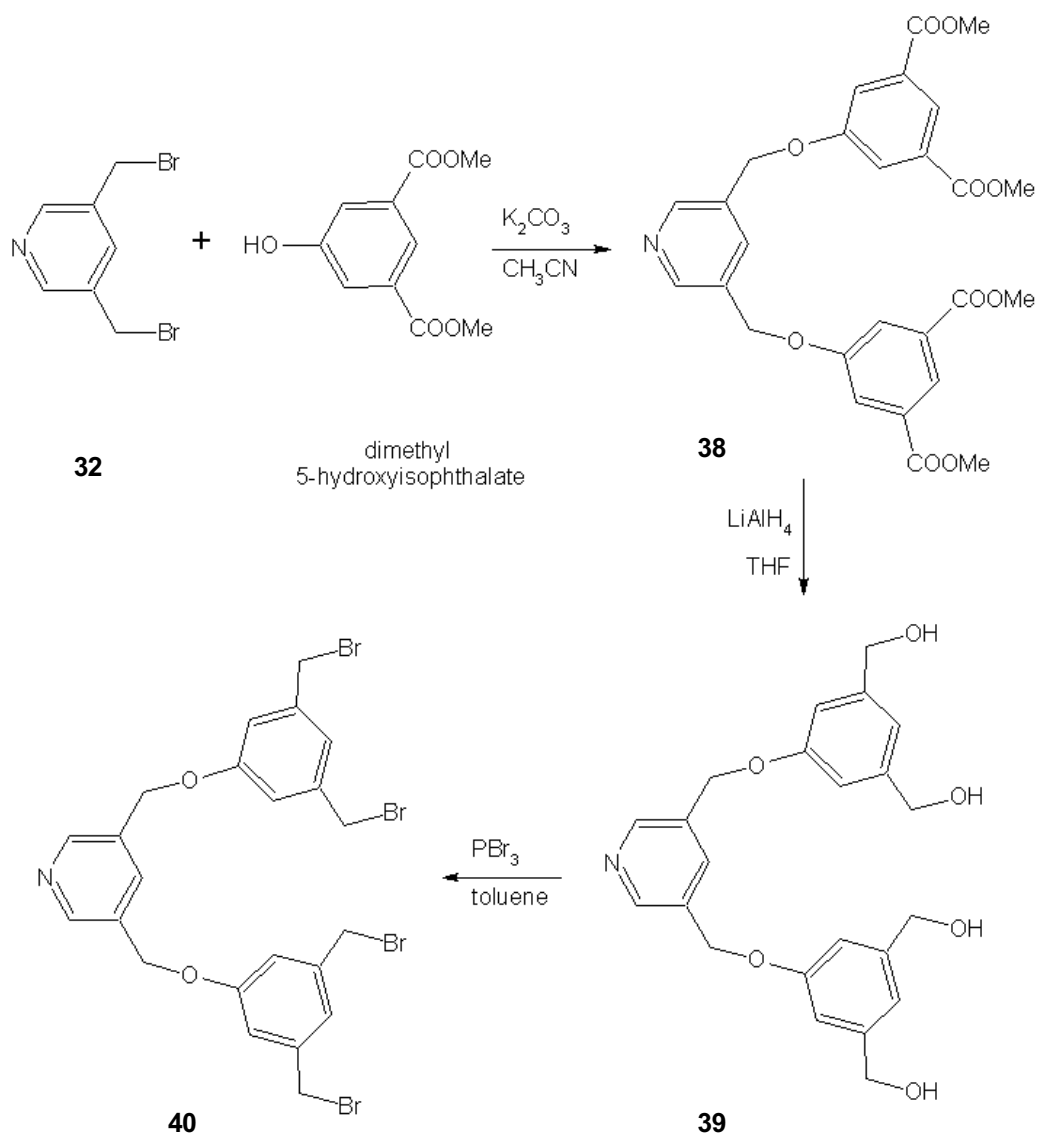


Schéma 18 : Deuxième génération du dendron pyridine.

La synthèse du dendron pyridine à douze fonctions allyles terminales **41** est réalisée selon le mode opératoire présenté au schéma 19. Le phénoltriallyle réagit avec le dendron tétrabromé **40** et  $K_2CO_3$  pour donner le dendron dodécaallyle **41**. La disparition en RMN  $^1H$  des protons attribués aux  $CH_2Br$  de **40** à 3,4 ppm et l'apparition du pic des protons attribués aux  $CH_2O$  de **41** à 3,6 ppm confirment la conversion totale de la molécule.

Le pyridinium dodécaallyle obtenu par l'alkylation de dendron pyridine dodécaallyle **41** par le bromopentane est difficile à purifier par précipitation à cause de sa solubilité. De plus, la purification sur colonne n'a rien donné car le produit reste fixé sur la silice.  $CH_3I$ , plus volatile que le bromopentane, a donc été utilisé comme agent d'alkylation car il peut être facilement éliminé à la fin de la réaction par évaporation. L'analyse RMN  $^1H$  du pyridinium ainsi obtenu, permet de suivre la réaction en observant le déblindage des protons en position para (7,9 ppm) et ortho (8,6 ppm) du dendron pyridine respectivement vers 8,6 ppm et 9,1 ppm pour le dendron pyridinium.

Afin d'éviter l'oxydation des iodures qui empêchent la réaction de formation du polyoxométallate, nous avons réalisé leur métathèse avec le tétrafluoroborate. Contrairement au dendron de première génération **36**, le dendron pyridinium **42** (Schéma 19) n'est pas soluble dans le dichlorométhane, mais dans l'acétone. La RMN  $^{19}F$  du composé **42** présente bien le pic caractéristique du tétrafluoroborate à -156 ppm (identiques aux valeurs trouvées pour le chapitre II).

Cependant, la formation du polyoxométallate dendritique avec ce dendron a donné un composé insoluble dans tous solvants organiques. Les analyses de ce dernier et les études en catalyses n'ont pu être effectuées.

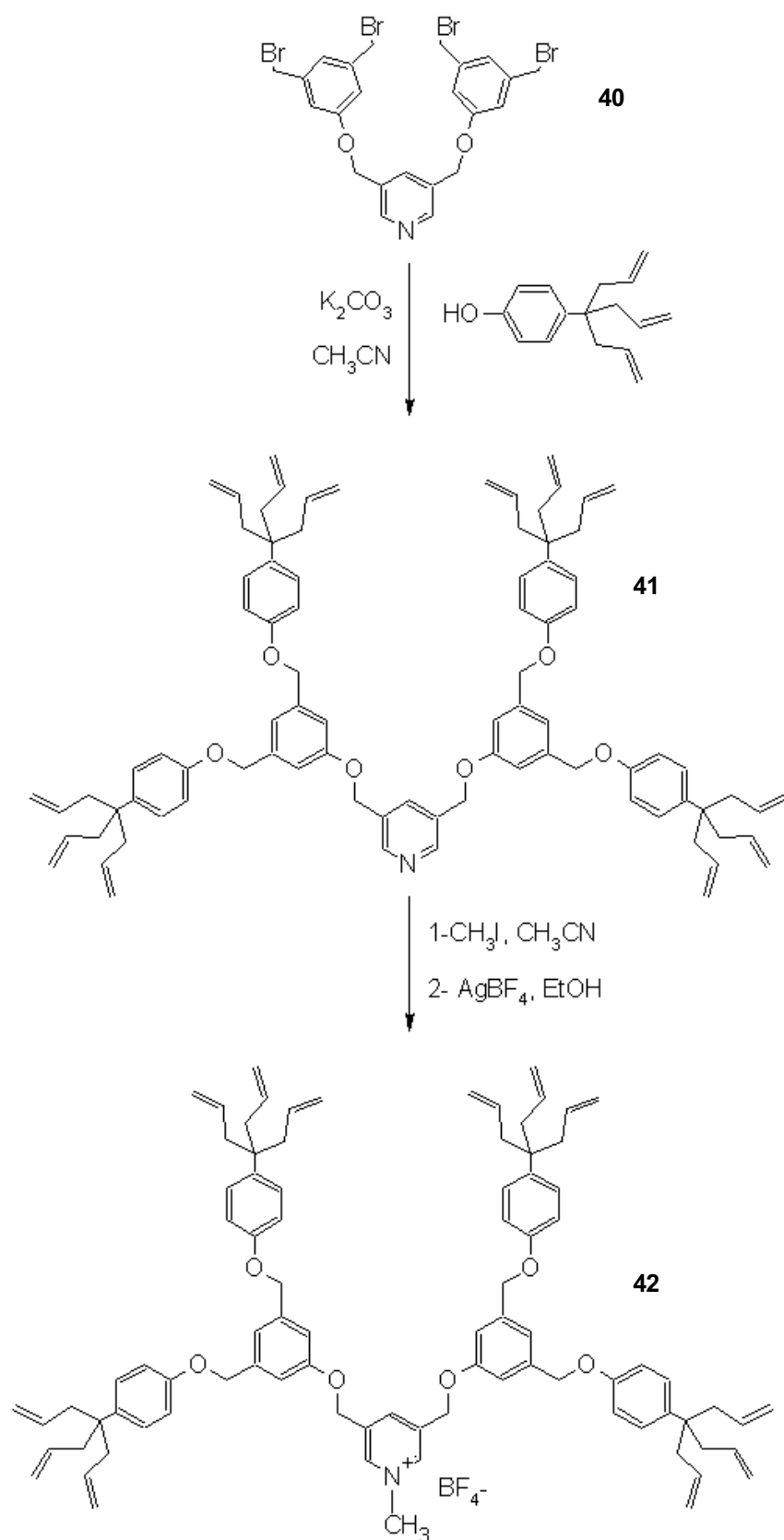


Schéma 19 : Pyridinium de deuxième génération à fonctions allyles **42**.

### 1.3 Catalyse et recyclage.

L'époxydation du cyclooctène est réalisée avec le catalyseur **C1** à fonctions tertiobutyles périphériques dans les conditions déjà décrites dans le chapitre II (280 équivalents de substrats, 800 équivalents de peroxyde d'hydrogène à 35%, à 30°C dans  $\text{CDCl}_3$ ). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1.

Cycles de catalyse	Temps de réaction	Conversion [%]	Recyclage [%]
Premier cycle	120 min	100	99
Deuxième cycle	120 min	100	99
Troisième cycle	150 min	100	96
Quatrième cycle	240 min	100	98

Tableau 1: Epoxydation du cyclooctène avec **C1**.

Quatre cycles de catalyse ont été effectués avec à chaque fois de très bons rendements de recyclage. A la fin de chaque réaction, le catalyseur est recyclé par précipitation au pentane.

Par rapport aux catalyseurs avec unités polyoxométallates à la périphérie présentés dans le chapitre II, les résultats obtenus avec **C1** (POM au coeur du dendrimère) sont meilleurs. En effet, ce dernier est plus stable et plus efficace pour l'oxydation du cyclooctène. De plus, un grand nombre de cycle catalytiques a été effectué et les rendements de recyclages sont presque quantitatifs.

Nous venons de voir que les dendrimères à coeur polyoxométallate sont plus stables et plus efficaces que leur homologue ayant des unités POMs à la périphérie. Ce gain d'activité et de stabilité démontré au laboratoire pour ce type de dendrimère est présenté dans la partie suivante.

## 2 Autres dendrimères à coeur polyoxométallates préparés au laboratoire.

Trois séries de catalyseurs de première et deuxième génération à coeur polyoxométallates ont été préparés. L'approche synthétique au niveau de l'ammonium consiste à utiliser la trihexylamine comme il a été décrit dans le chapitre II. Les fonctions périphériques de ces catalyseurs ont été variées afin de pouvoir étudier leur influence sur les propriétés des sites actifs.

### 2.1 Présentation des catalyseurs.

La première série présente des fonctions époxydes à la périphérie comme le montre le schéma 20 pour la première génération (**C3**) et 21 pour la deuxième génération (**C4**). [110][111]

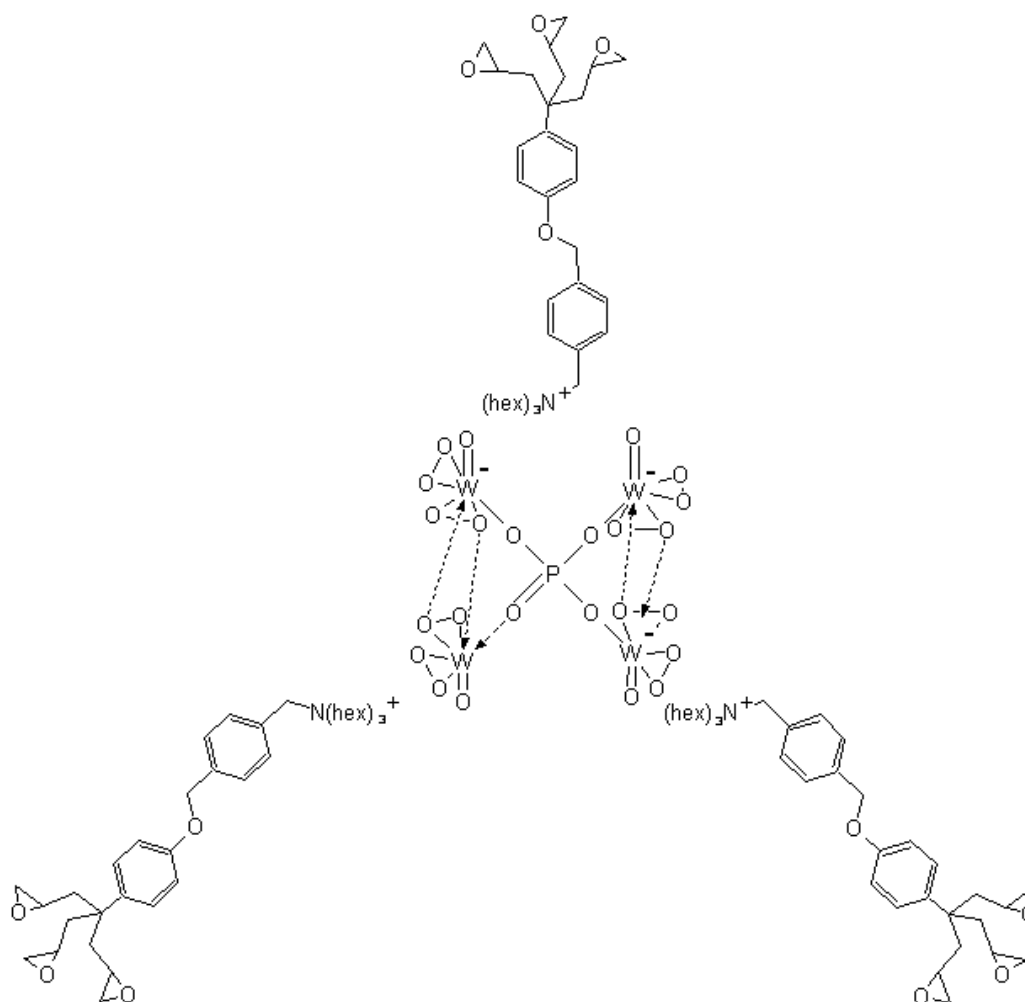


Schéma 20 : Catalyseur **C3** de 1<sup>o</sup> génération à fonctions allyles terminales.

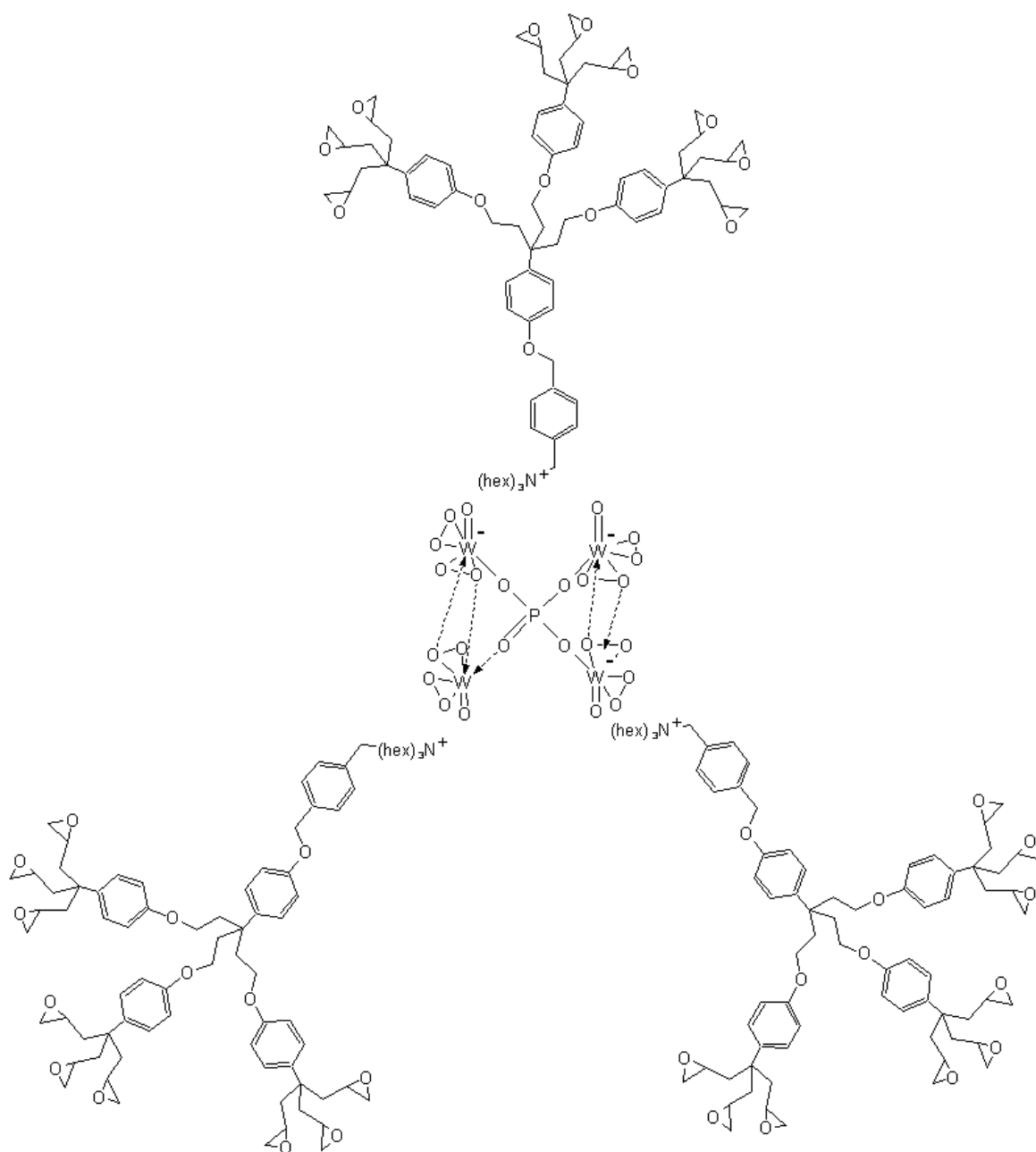


Schéma 21: catalyseur **C4** de 2° génération à fonctions époxydes terminales.

Contrairement aux résultats obtenus avec les dendrons pyridiniums, les POMs dendritiques ont pu être isolés. Leurs structures ont été confirmées par analyses RMN et notamment en RMN  $^{31}\text{P}$  avec la présence d'un seul pic à 2,96 ppm pour la première génération **C3** et 2,74 ppm pour la deuxième génération **C4** attribués à l'espèce active trianionique.

La deuxième série de catalyseurs de première (**C5**) et deuxième génération (**C6**) comportant des fonctions alkyles terminales sont respectivement représentées au schéma 22 et 23. Ils présentent en RMN  $^{31}\text{P}$  un signal à 3,0 ppm pour **C5** et 3,5 ppm pour **C6**. [111]

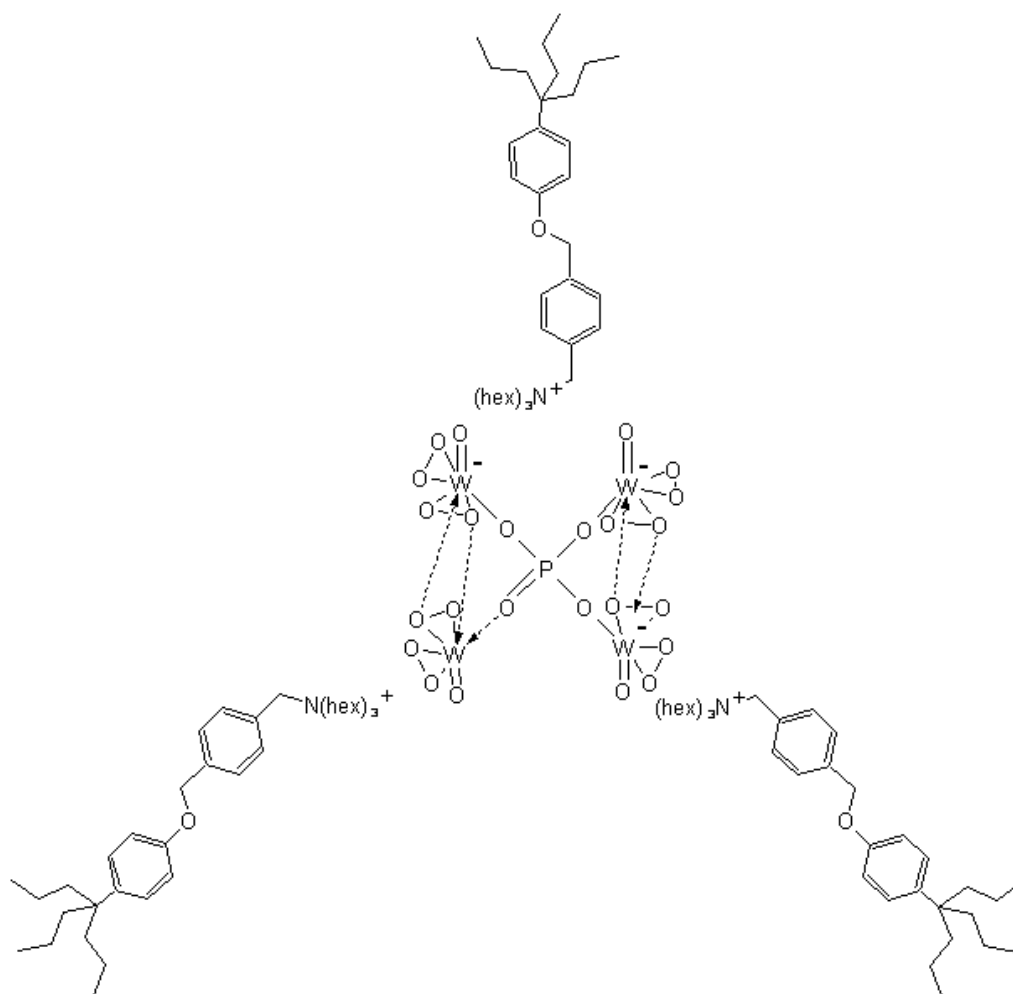


Schéma 22 : Catalyseur **C5** de 1<sup>o</sup> génération à fonctions alkyles terminales.



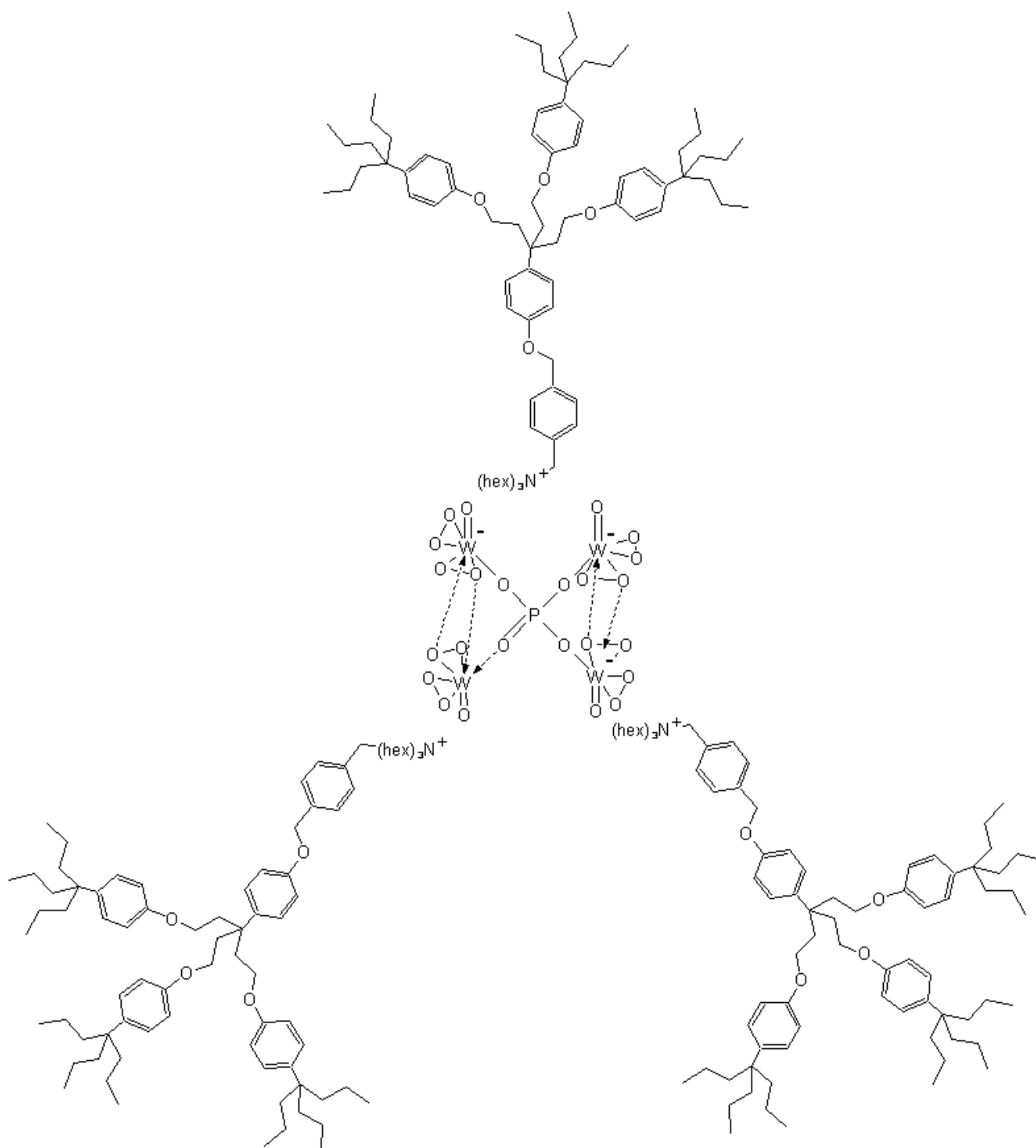


Schéma 23: catalyseur **C6** de 2° génération à fonctions alkyles terminales.

La troisième série de catalyseurs de première (**C7**) et deuxième (**C8**) génération comportant des fonctions thiophényles terminales sont représentées aux schémas 24 et 25. Leurs signaux en RMN  $^{31}\text{P}$  sont présents à 2,87 ppm pour **C7** et 2,08 ppm pour **C8**. [111]

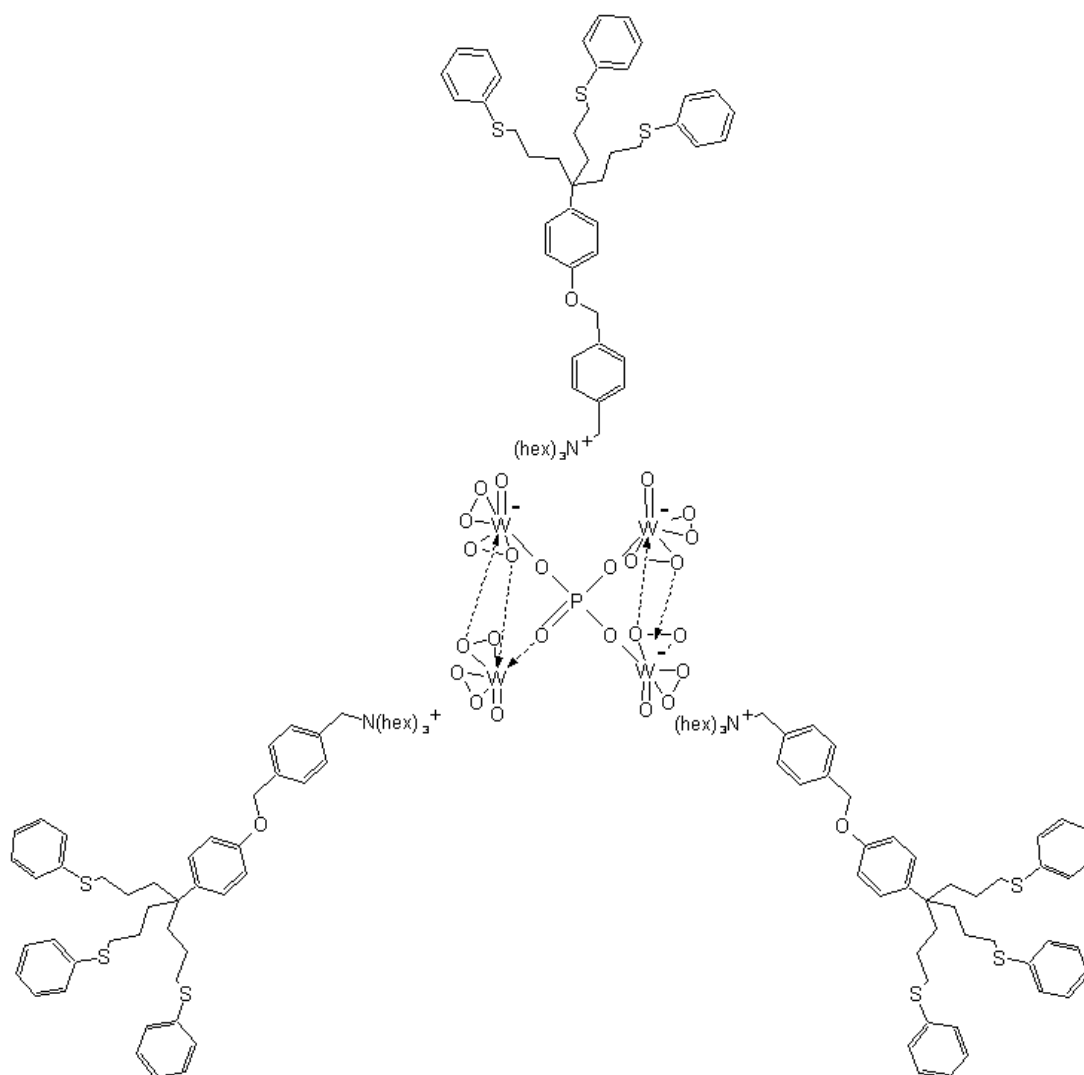


Schéma 24 : Catalyseur **C7** de 1<sup>o</sup> génération à fonctions thiophényles terminales.

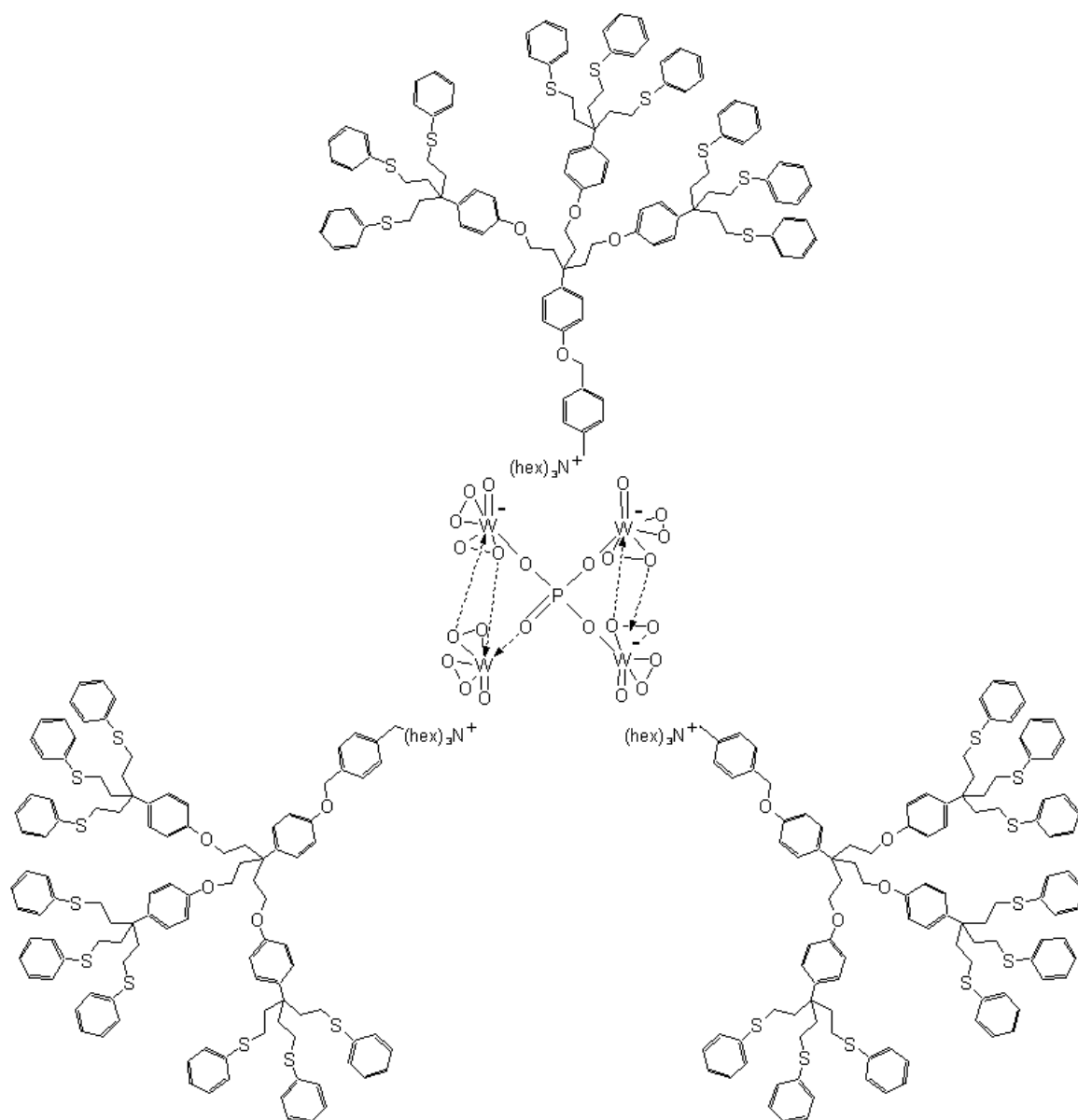


Schéma 25 : Catalyseur **C8** de 2<sup>o</sup> génération à fonctions thiophényles terminales.

## **2.2 Catalyses d'oxydation.**

Les structures dendritiques ont apporté une bonne stabilisation de l'unité polyoxométallate. Leur efficacité a pu être prouvée pour diverses réactions d'oxydation avec du peroxyde d'hydrogène comme oxydant [111].

Les catalyses ont été menées à 35°C avec 250 équivalents de substrats pour 0,4 % mol de catalyseur et 800 équivalents de peroxyde d'hydrogène à 35% en milieu biphasique eau/CDCl<sub>3</sub> pour suivre l'évolution de la réaction par RMN <sup>1</sup>H. Le tableau 4 suivant regroupe les résultats obtenus sur plusieurs types de substrats (oléfines, sulfures, alcool).


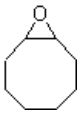
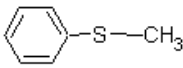
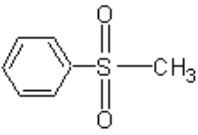
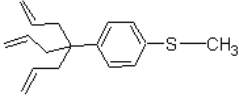
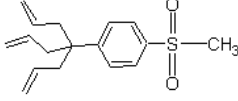
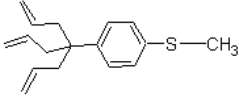
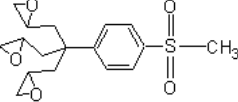
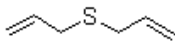
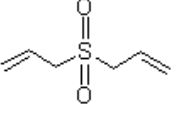
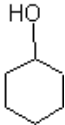
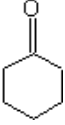
Substrats	Catalyseur	Temps[h]	Produits	Conversion[%]
	C3	2h		100
	C4	5h		100
	C5	30min		100
	C6	5h		100
	C7	5h		100
	C8	5h		100
	C3	20min		100
	C4	60min		100
	C5	10min		100
	C6	90min		100
	C7	20min		100
	C8	120min		100
	C3	20min		100
	C4	33min		100
	C5	10min		100
	C6	20min		100
	C7	30min		100
	C8	15min		100
	C3	22h		11
	C4	24h		5
	C5	23h		95
	C6	24h		12
	C7	20h		11
	C8	24h		19
	C3	10min		100
	C4	30min		100
	C5	5min		100
	C6	90min		100
	C7	90min		100
	C8	180min		100
	C3	22h		91
	C4	23h		78
	C5	20h		95
	C6	22h		99
	C7	21		85
	C8	25h		95

Tableau 4: Résultats des catalyses

Les résultats présentés dans ce tableau indiquent que le catalyseur nonaalkyle **C5** est le plus efficace. Nous pouvons noter que la nature des fonctions périphériques peut jouer sur les propriétés de l'espèce active comme le montre la figure 8. Cette figure présente les résultats de la réaction d'époxydation du cyclooctène par les catalyseurs de première génération **C3** (époxydes), **C5** (alkyles), **C7** (thiophényles). Nous pouvons supposer que les effets électroniques des époxydes et des thiophényles, plus importants que ceux des alkyles, défavorisent l'accès des substrats vers le centre catalytique et donc ralentissent la catalyse.

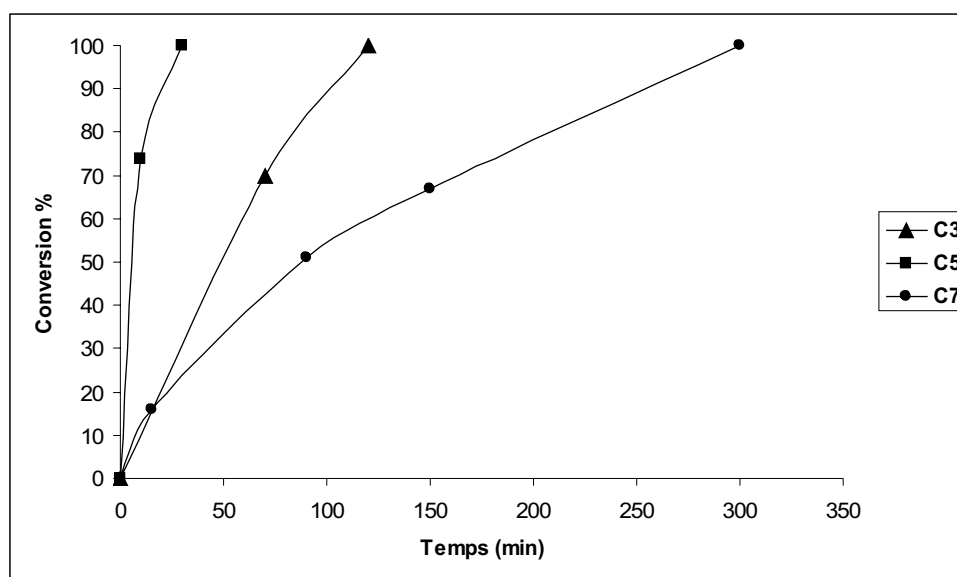


Figure 8 : Catalyse d'époxydation du cyclooctène.

Contrairement aux catalyseurs à POMs périphériques étudiés dans le chapitre II, les catalyseurs à coeur POM sont plus efficaces pour l'époxydation, la sulfonation, et l'oxydation des alcools. Cette efficacité, notamment dans le cas des alcools, est probablement due à une grande stabilité de ces composés. En effet, ils sont aussi stockés à l'air sans décomposition.

Dans cette étude, il a été démontré que les catalyseurs de première génération sont plus actifs que ceux de deuxième génération. Cet effet dendritique négatif est probablement dû à un accès difficile du substrat vers l'espèce active, protégé par la structure dendritique.

## 2.3 Recyclage.

Le recyclage a été étudié sur les réactions d'oxydations du cyclooctène, du thioanisole et du cyclohexanol. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 5.

Substrats	Catalyseurs	Rendement de recyclage du premier cycle [%]	Rendement de recyclage du deuxième cycle [%]
Cyclooctène	C3	75	67
	C4	96	85
	C5	80	50
	C6	70	60
	C7	75	70
	C8	80	70
Thioanisole	C3	95	80
	C4	75	75
	C5	95	96
	C6	90	80
	C7	95	80
	C8	85	90
Cyclohexanol	C3	95	75
	C4	85	75
	C5	90	70
	C6	80	76
	C7	91	80
	C8	95	80

Tableau 5 : Résultat du recyclage pour les réactions d'oxydation.

Les trois séries de catalyseurs présentent de bons recyclages après le premier cycle. Les analyses RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  effectuées après chaque cycle ne présentent aucune différence par rapport aux spectres initiaux des catalyseurs. Ceci confirme la stabilité des métallodendrimères à coeurs POM.

### 3 Synthèses de dendrimères à coeur cluster de molybdène

Dans les parties précédentes, nous avons étudié la synthèse de dendrons pyridines pour la fixation des unités POMs au coeur des dendrimères. Ces dendrons pyridines présentent un intérêt en chimie de coordination grâce à la pyridine qui est un bon ligand L. Dans le cadre de la collaboration entre notre laboratoire et le groupe de Christiane Perrin de l'Université de Rennes I au cours de la thèse de Denise Méry, nous avons utilisé les dendrons pyridines pour synthétiser de nouveaux dendrimères à coeur cluster de molybdène. Denise Méry a obtenu, au laboratoire, ces dendrimères par réaction entre nos dendrons pyridines et le cluster octaédrique, hexamétallique de molybdène  $[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]^{2-} (\text{n-Bu}_4\text{N}^+)_2$  (X = halogène). Ce type d'assemblage moléculaires de taille nanoscopique peut présenter des propriétés physiques originales [112-115].

#### 3.1 Premières générations.

La série hexamolybdène  $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-} (\text{n-Bu}_4\text{N}^+)_2$ , que nous avons utilisée, possède huit halogènes capping les faces de l'octaèdre métallique, peu réactifs et procurent une certaine robustesse au cluster. En revanche, les 6 halogènes apicaux sont, quant à eux, labiles et peuvent être substitués par les dendrons pyridines hexaallyles **36** pour donner le dendrimère de première génération **36** allyles **43** présenté au schéma 26 [116]



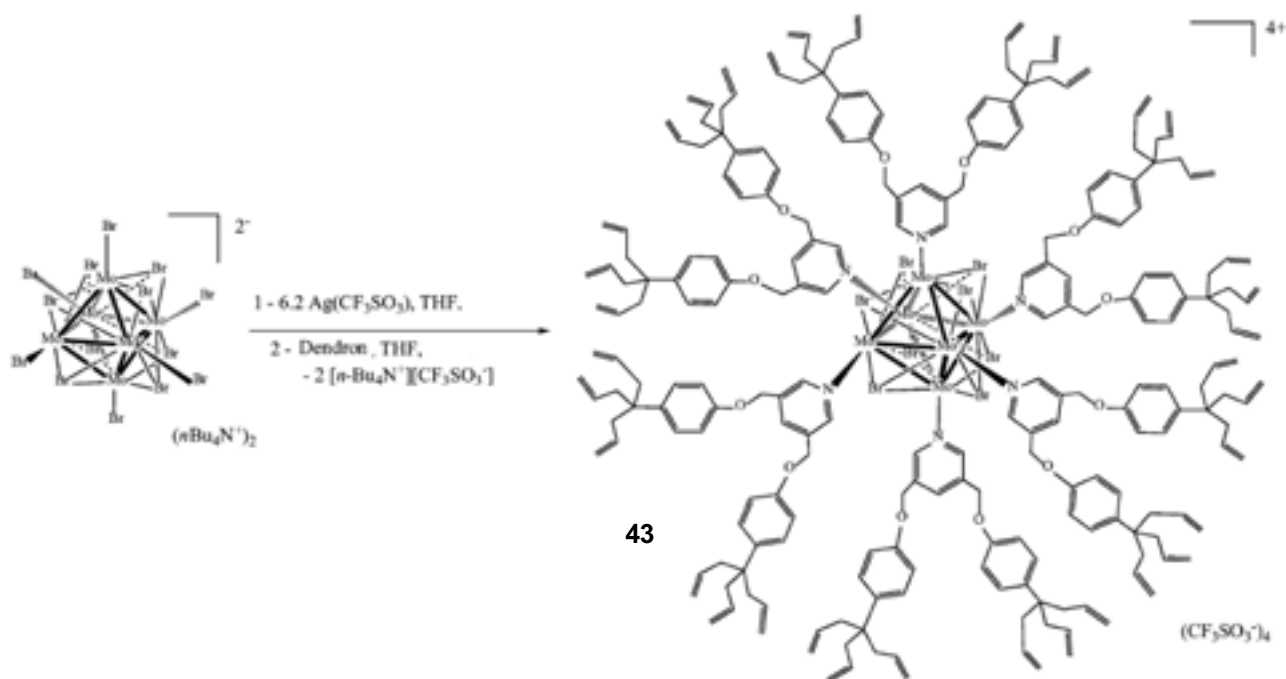


Schéma 26: Cluster **43** hexasubstitué avec le dendron première génération à 36 allyles.

L'analyse élémentaire ainsi que la spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  a confirmé l'obtention de ce dendrimère. En particulier, le signal à 7,95 ppm attribué au proton en position para sur la pyridine du dendron libre se trouve déblindé à 8,66 ppm sur le dendron coordonné.

Consécutivement à ce résultat positif obtenu pour le dendrimère à coeur cluster et à fonctions allyles terminales, nous avons synthétisé de nouveaux dendrons à fonctions ferrocényles qui apporteront aux dendrimères des propriétés redox intéressantes.

Tout d'abord, le dendron de phénoltriferrocényle **44** est synthétisé par réaction d'hydrosilylation entre le phénoltriallyle et le ferrocénylsilane en présence du catalyseur de Karstedt [109] (Schéma 27).

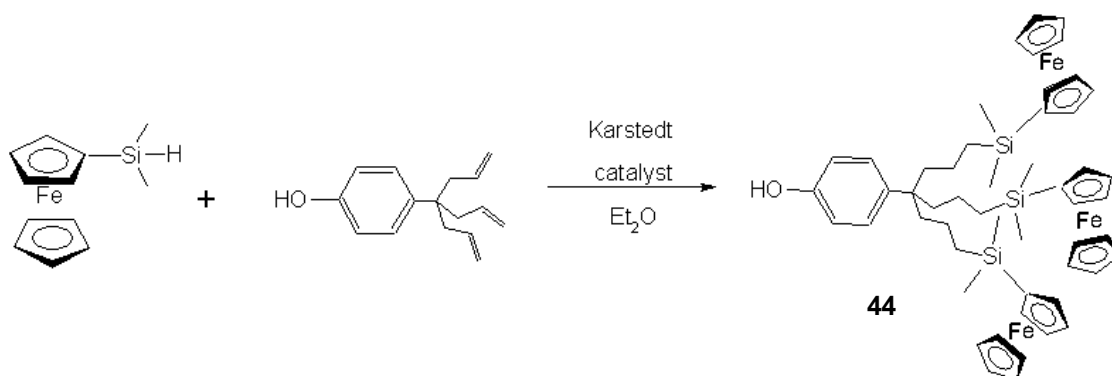


Schéma 27 : Réaction d'hydrosilylation pour obtenir le phénoltriferrocényle **44**.

Ensuite, le dendron de première génération à fonctions ferrocényles **45** est obtenu par couplage entre la 3,5-dibromométhyl pyridine **32** et le dendron de phénoltriferrocényle **44** en présence de  $K_2CO_3$  (Schéma 28). Comme pour les autres réactions de couplage, la réaction est terminée lorsque nous observons en RMN  $^1H$  la totale disparition du pic à 4,50 ppm attribué aux  $CH_2Br$  au profit de l'apparition du pic à 4,60 ppm des  $CH_2O$  de **45**.

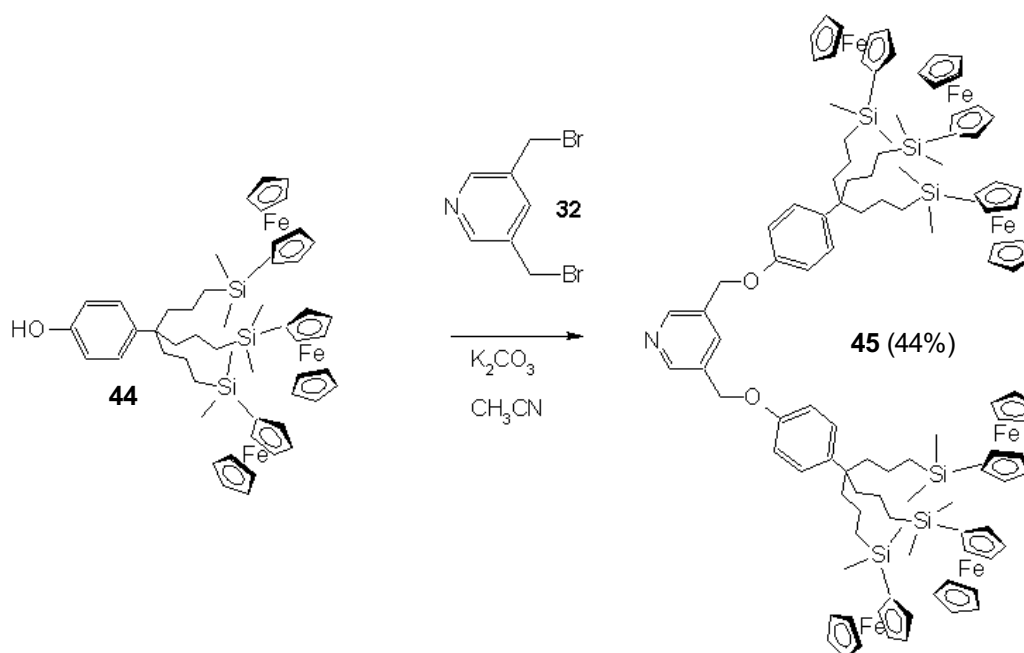


Schéma 28 : Synthèse du dendron pyridine à fonctions ferrocényles.

Le cluster de molybdène hexasubstitué à 36 fonctions ferrocényles **46** est formé selon le même mode opératoire que pour le dendrimère à 36 fonctions allyles **43**, c'est à dire, par

substitution entre les fonctions apicales labiles du cluster et le dendron (schéma 29) [117]. La formation de ce dendrimère a été confirmée par l'analyse élémentaire ainsi que la spectroscopie RMN. En effet, nous avons observé en RMN  $^1\text{H}$ , le déblindage du signal à 7,95 ppm, attribué au proton en position para sur la pyridine du dendron libre, vers 8,66 ppm pour le dendron coordonné.

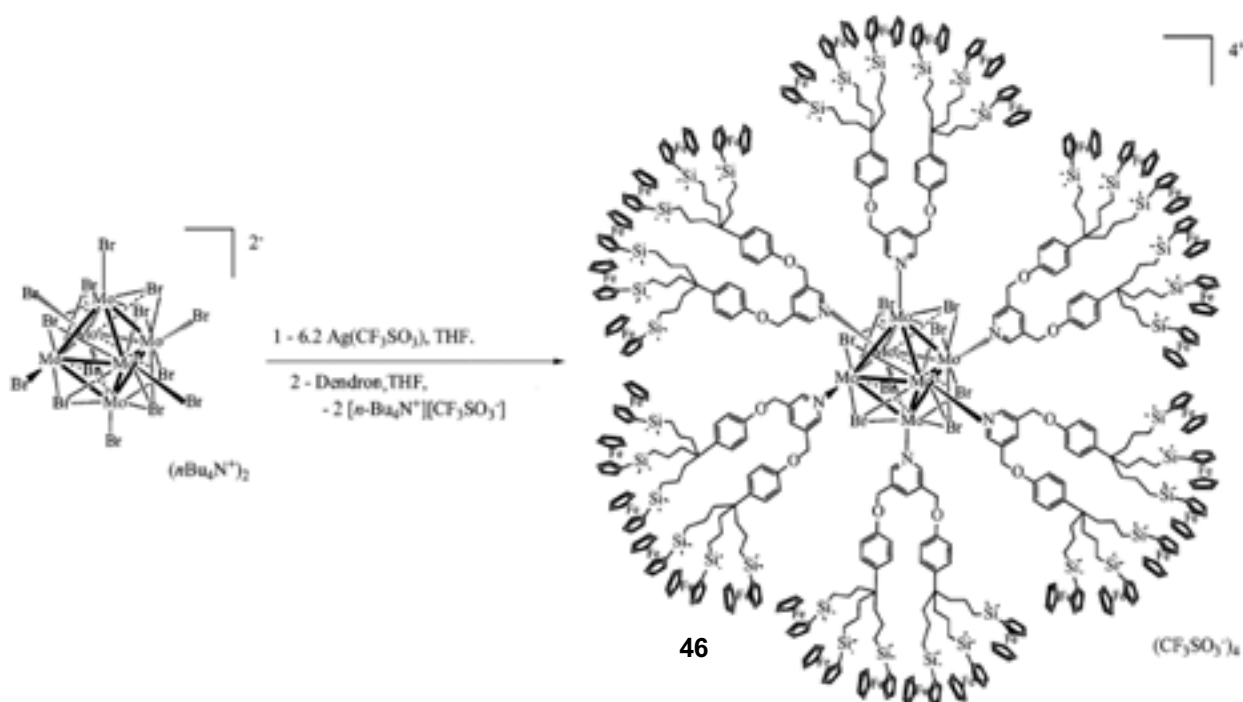
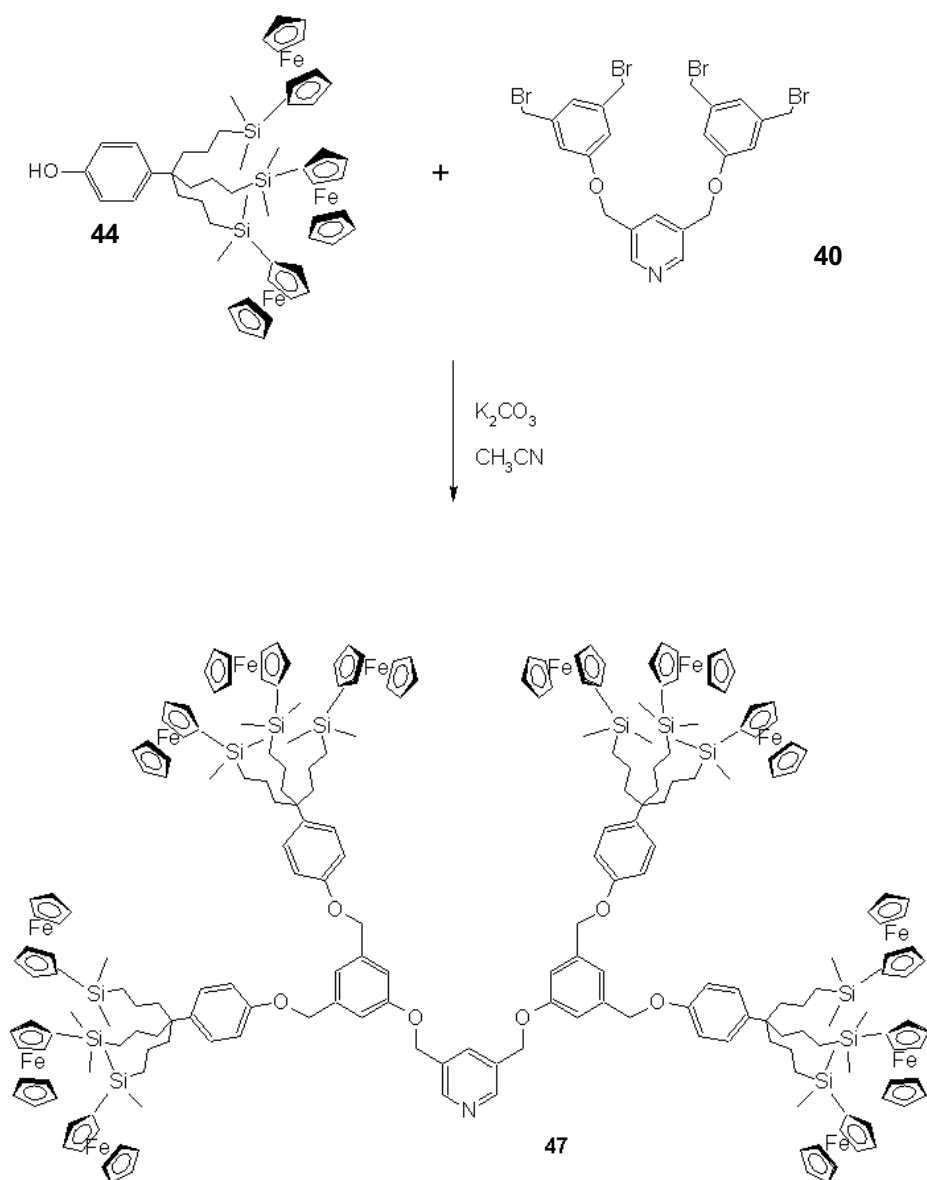


Schéma 29 : Cluster **46** hexasubstitué avec le dendron première génération à fonctions ferrocényles.

Afin d'étudier les propriétés rédox de ce dendrimère, nous avons analysé le composé en voltamétrie cyclique. Une vague de réversibilité a été observée, confirmant ainsi que les 36 centres rédox sont identiques. En outre, la résolution de l'équation de Bard-Anson, qui calcule le nombre de centres redox, confirme la présence des 36 ferrocènes en périphérie avec un résultat de  $37 \pm 3$  ferrocènes.

### 3.2 Deuxième génération.

La deuxième génération de dendron ferrocényle est obtenue par la réaction de couplage qui fait réagir le phénoltriferrocène **44** en présence de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  avec la pyridine tétrabromée **40** comme illustré au schéma 30 suivant.



*Schéma 30 : synthèse du dendron de deuxième génération à fonctions ferrocényles terminales 47.*

En manipulant avec précision un seul équivalent de dendron par équivalent de cluster  $[Mo_6Br_{14}]^{2-}$ , une réaction de monosubstitution a pu être menée. Le dendrimère 48 a été ainsi obtenu. (schéma 31) [117].

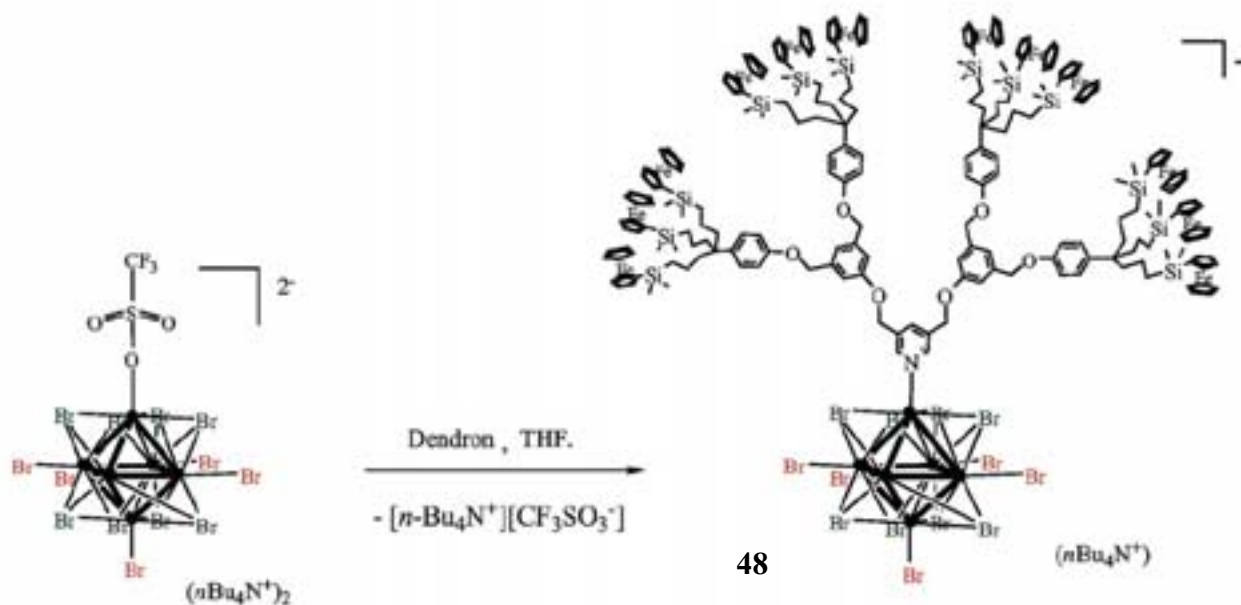


Schéma 31 : Cluster **48** monosubstitué avec le dendron ferrocényle de deuxième génération.

Ce composé a été caractérisé par analyses élémentaires et spectroscopie RMN. La RMN  $^1\text{H}$  permet de confirmer la fixation du dendron dodécaferrocényles sur le cluster en observant le déblindage du signal à 7,90 ppm, attribué au proton en position para sur le dendron pyridine libre, vers 8,22 ppm pour le pic attribué au proton en para du dendron coordonné.

La voltamétrie cyclique effectuée avec ce dendrimère, présente elle aussi une seule vague de réversibilité (figure 9A), et l'équation de Bard-Anson donne un résultat de  $14 \pm 2$ , tout ceci confirme l'uniformité et la structure du dendrimère à 12 fonctions ferrocènes.

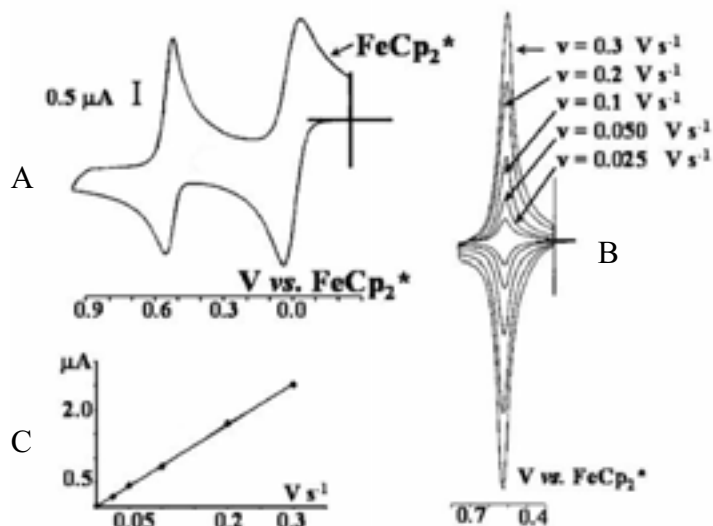


Figure 9: Résultats des analyses par voltamétrie cyclique.

Ce dendrimère à fonction ferrocényle a servi, au laboratoire, pour la fabrication d'une électrode modifiée et pour la reconnaissance moléculaire. La figure 9B et 9C représentent respectivement le voltamogramme de l'électrode sous différents potentiels, et la représentation graphique de l'intensité des vagues par rapport aux tensions appliquées. La linéarité observée sur la courbe 9C ainsi que la différence de potentiel nulle sur le voltamogramme 9B sont caractéristiques d'une électrode modifiée. La reconnaissance de l'adénosine triphosphate (ATP) en solution sous une forme de sel  $n\text{-BuN}^+ \text{ATP}^{2-}$  a été réalisée avec cette électrode, et une nouvelle vague de réversibilité apparue sur le voltamogramme caractérise la reconnaissance de l'anion.

Ces travaux ont permis de valider le schéma de synthèse des dendrimères à coeur cluster de molybdène. Ceci ouvre des perspectives intéressantes pour l'obtention de nouveaux métallodendrimères avec d'autres types de clusters aux propriétés intéressantes.

## Conclusion.

Plusieurs nouveaux dendrons à base de pyridines ont été synthétisés. Ces dendrons ont été utilisés pour la fixation, par liaison électrostatique, d'une unité polyoxométallate  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  au coeur du dendrimère. Ils ont aussi permis de synthétiser de nouveaux dendrimères à coeur cluster de molybdène  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8]^{4+}$  par liaison de coordination entre la pyridine et les métaux.

Nos résultats associés à d'autres obtenus au laboratoire avec les dendrimères à coeur polyoxométallate ont montré que la structure dendritique a permis de stabiliser l'unité trianionique  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$  et de permettre son recyclage. De plus, une variation des fonctions périphériques du dendrimère peut apporter un changement de propriétés de l'espèce active. En revanche, l'augmentation en génération de la structure dendritique diminue l'efficacité des catalyseurs.

Pour les dendrimères à coeur cluster de molybdène, les fonctions périphériques ferrocènes ont permis de synthétiser de nouveaux métallodendrimères présentant des propriétés redox. Ils peuvent être utilisés pour fabriquer des électrodes modifiées et pour la reconnaissance moléculaire.

Les résultats obtenus avec les dendrimères à POMs à la périphérie et ceux avec l'unité polyoxométallate au coeur ont montré que la structure dendritique stabilise l'unité trianionique  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ . Pour accéder aux dendrimères stables ayant plusieurs polyoxométallates, nous avons envisagé de fixer ces unités à l'intérieur des branches du dendrimère. Ils pourront ainsi être protégés par la structure.

## Bibliographie

- [105] V. Sartor, J. L. Fillaut, L. Djakovitch, F. Moulines, V. Marvaud, F. Neveu, J. C. Blais, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *21*, 2929.
- [107] I. Gillaizeau-Gauthier, F. Odobel, M. Alebbi, R. Argazzi, E. Costa, C. Bignozzi, P. Qu, G. Meyer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6073.
- [108] A. Talma, P. Jouin, J. G. De Vries, C. B. Troostwijk, G. H. Werumeus Buring, J. K. Waninge, J. Visscher, R. M. Kellogg, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3981.
- [109] S. Nlate, J. Ruiz, V. Sartor, R. Navarro, J. C. Blais, D. Astruc, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2544.
- [110] S. Nlate, D. Astruc, R. Neumann, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 5517.
- [111] S. Nlate, L. Plault, D. Astruc, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 903.
- [112] J. H. Golden, H. Deng, F. J. DiSalvo, J. M. Fréchet, P. M. Thompson, *Science.* **1995**, *268*, 1463.
- [113] J. A. Real, E. Andrer, M. C. Munoz, M. Julve, T. Granier, A. Boussekou, F. Varret, *Science.* **1995**, *268*, 265.
- [114] R. F. Ziolo, *Science.* **1992**, *257*, 219.
- [115] K. R. Dunbar, *Comment Inorg. Chem.* **1992**, *13*, 313.
- [116] D. Méry, L. Plault, S. Nlate, D. Astruc, S. Cordier, K. Kirakci, C. Perrin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2746.
- [117] D. Méry, L. Plault, C. Ornelas, J. Ruiz, S. Nlate, D. Astruc, J. C. Blais, J. Rodrigues, S. Cordier, K. Kirakci, C. Perrin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1156.



## CHAPITRE IV

---

### DENDRIMERES A UNITES POLYOXOMETALLATES A L'INTERIEUR DES BRANCHES.

---

Introduction.....	97
1 Synthèse des dendrimères à fonctions amines terminales.....	99
1.1 Dendrimères polyiodés.....	99
1.2 Dendrimères polyamines.....	101
2 Benzylolation des polyamines par les dendrons bromométhyl triallyle.....	103
2.1 Synthèse.....	103
2.2 Benzylolation et fixation du polyoxométallate.....	104
3 Benzylolation des polyamines par les dendrons bromométhyl p-méthylphénol.....	109
3.1 Synthèse.....	109
3.2 Benzylolation et fixation du polyoxométallate.....	111
Conclusion.....	113
Bibliographie.....	114

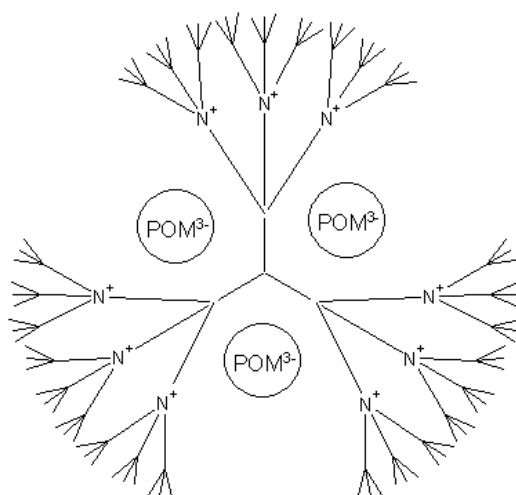


## Introduction.

Les deux chapitres précédents ont présenté des catalyseurs métallodendritiques avec les unités polyoxométallates positionnées en périphérie ou au coeur des dendrimères. Ces associations POMs-dendrimères sont efficaces pour l'oxydation et permettent un recyclage des catalyseurs en fin de réaction. Nous avons vu que les catalyseurs à coeur POM sont les plus stables et les plus efficaces. En effet, la structure dendritique protège mieux l'unité polyoxométallate de la décomposition contrairement aux polyoxométallates positionnés à la périphérie des dendrimères.

Suite à ces résultats, nous avons envisagé de préparer des dendrimères ayant des unités polyoxométallates à l'intérieur des branches. Cette stratégie va permettre de multiplier le nombre d'unités POMs par dendrimères et de les stabiliser pour la structure dendritique.

Le schéma 32 présente les types de molécules à préparer.



*Schéma 32 : Architecture dendritique avec des unités POMs à l'intérieur des branches.*

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats préliminaires obtenus pour la synthèse de dendrimères à deux et trois unités POMs à l'intérieur des branches.



# 1 Synthèse des dendrimères à fonctions amines terminales.

La stratégie de synthèse s'appuie sur la préparation de dendrimères polyamines qui seront alkylés par des dendrons pour donner les dendrimères polyammoniums nécessaires pour la formation des POMs dendritiques. Ces dendrimères polyamines sont obtenus en couplant un dendron porteur d'azoture sur des dendrimères polyiodés à deux et trois branches.

## 1.1 Dendrimères polyiodés.

La stratégie pour préparer les composés à deux et trois branches polyiodés est présentée au schéma 38.

La première étape consiste à introduire un espaceur entre le cycle aromatique central et la périphérie afin d'éviter des problèmes d'encombrement stérique dans la structure finale. Ainsi l'hydroquinone **49a** et le benzène-1,3,5-triol **49b** réagissent avec le 1-chloro-6-iodohexane en présence de  $K_2CO_3$  pour donner respectivement les dérivés di- et trichlorés **50a** et **50b** [118]. Les fonctions chlorées de ces composés sont ensuite modifiées par l'iodure de sodium pour obtenir les dendrimères polyiodés à respectivement deux (**51a**) et trois (**51b**) branches avec de bons rendements (96%). Le suivi de la réaction est opéré par RMN  $^1H$  en observant la disparition à 3,55 ppm du triplet des protons attribués aux  $CH_2-Cl$  et l'apparition du triplet attribué aux  $CH_2-I$  à 3,12 ppm.

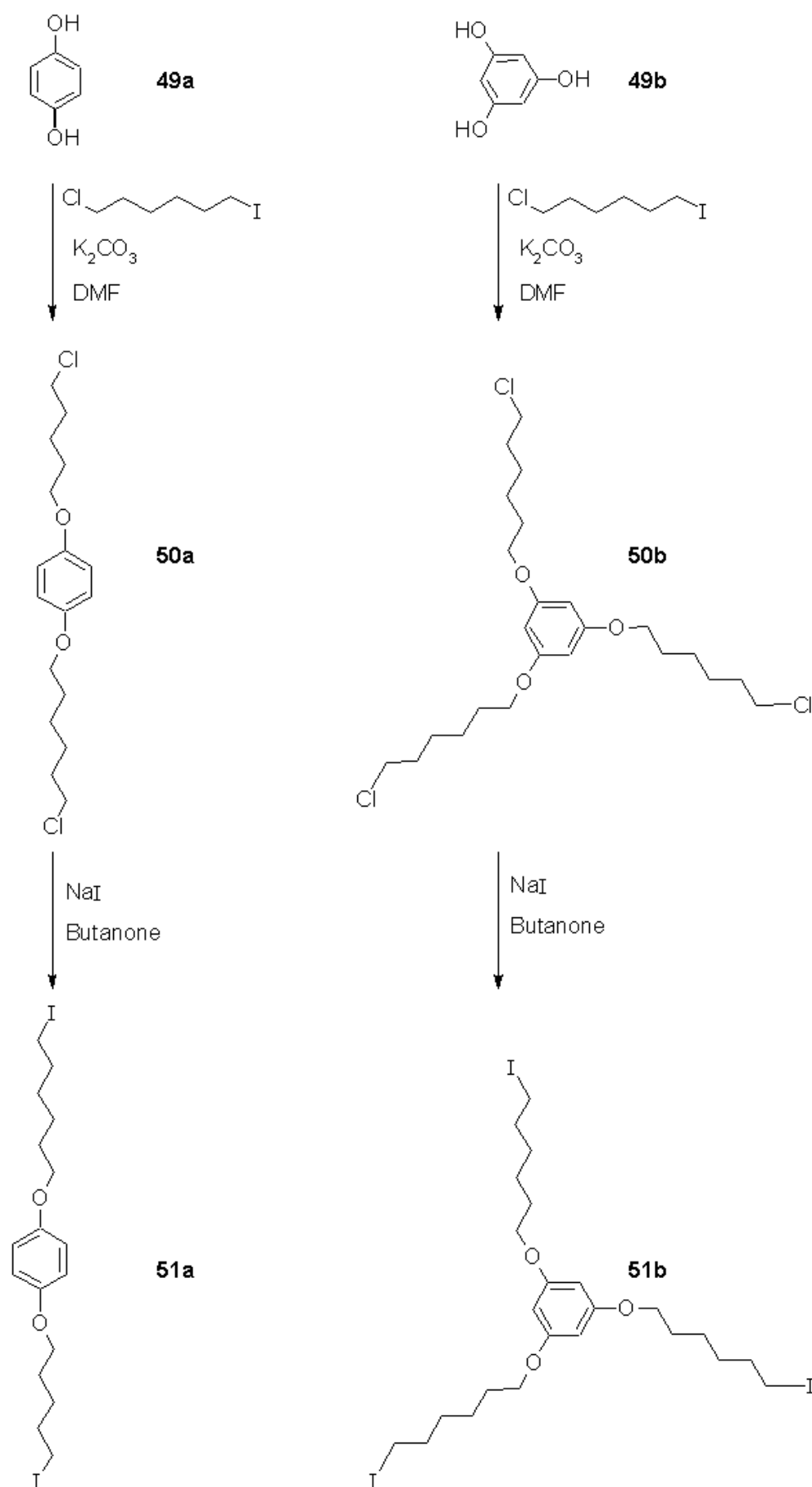


Schéma 38 : Schéma de synthèse des dendrimères polyiodés.

## 1.2 Dendrimères polyamines.

La réalisation des dendrimères polyamines commence par la synthèse d'un dendron triazoture qui sera ensuite couplé sur les dendrimères iodés obtenus précédemment.

Le dendron triazoture **53** est obtenu à partir du phénoltriiodé **52** [119][120] et d'azoture de sodium ( $\text{NaN}_3$ ) avec un bon rendement (96%) (schéma 39). L'évolution de la réaction est observée par RMN  $^1\text{H}$  avec la disparition du triplet attribué aux  $\text{CH}_2\text{-I}$  à 3,12 ppm et l'apparition de celui des  $\text{CH}_2\text{-N}_3$  à 3,22 ppm.

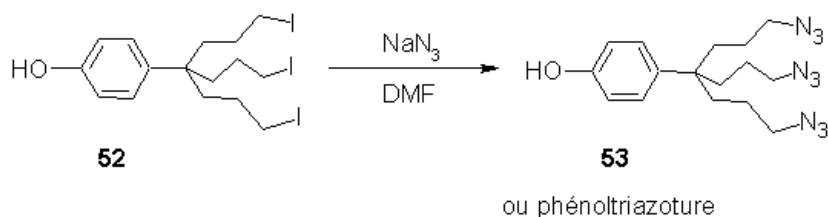


Schéma 39 : Synthèse du dendron triazotures.

Ce phénoltriiazoture est ensuite couplé sur les composés di et triiodés **51a** et **51b** en présence de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  pour donner respectivement les dendrimères hexa et nonaazotures **54a** et **54b**. La réaction est facilement suivie en RMN  $^1\text{H}$  par la disparition des triplets attribués aux  $\text{CH}_2\text{-I}$  à 3,12 ppm ainsi que l'apparition du triplet des protons du groupement  $\text{CH}_2\text{-O}$  à 3,97 ppm. La purification de ces composés n'est pas nécessaire car une grande différence de solubilité à l'étape suivante va permettre de séparer facilement l'hexa- et la nonaamine de la triamine (issue de l'utilisation d'un excès de phénoltriiazoture). Ces dendrimères hexa- **55a** et nonaamines **55b** sont obtenus selon la réaction de Staudinger avec la triphénylphosphine et  $\text{H}_2\text{O}$  (schéma 42). La triamine est facilement isolée dans la phase aqueuse lors de l'extraction alors que l'hexa- et la nonaamine sont respectivement récupérées dans la phase organique. Un lavage à l'éther éthylique permet d'éliminer les sous-produits de réaction. La caractérisation par spectrométrie de masse et par RMN confirment la structure de ces molécules ; notamment par l'observation de la disparition du triplet à 3,22 ppm attribué aux groupements  $\text{CH}_2\text{-N}_3$  et l'apparition du triplet des groupements  $\text{CH}_2\text{-NH}_2$  à 2,56 ppm.

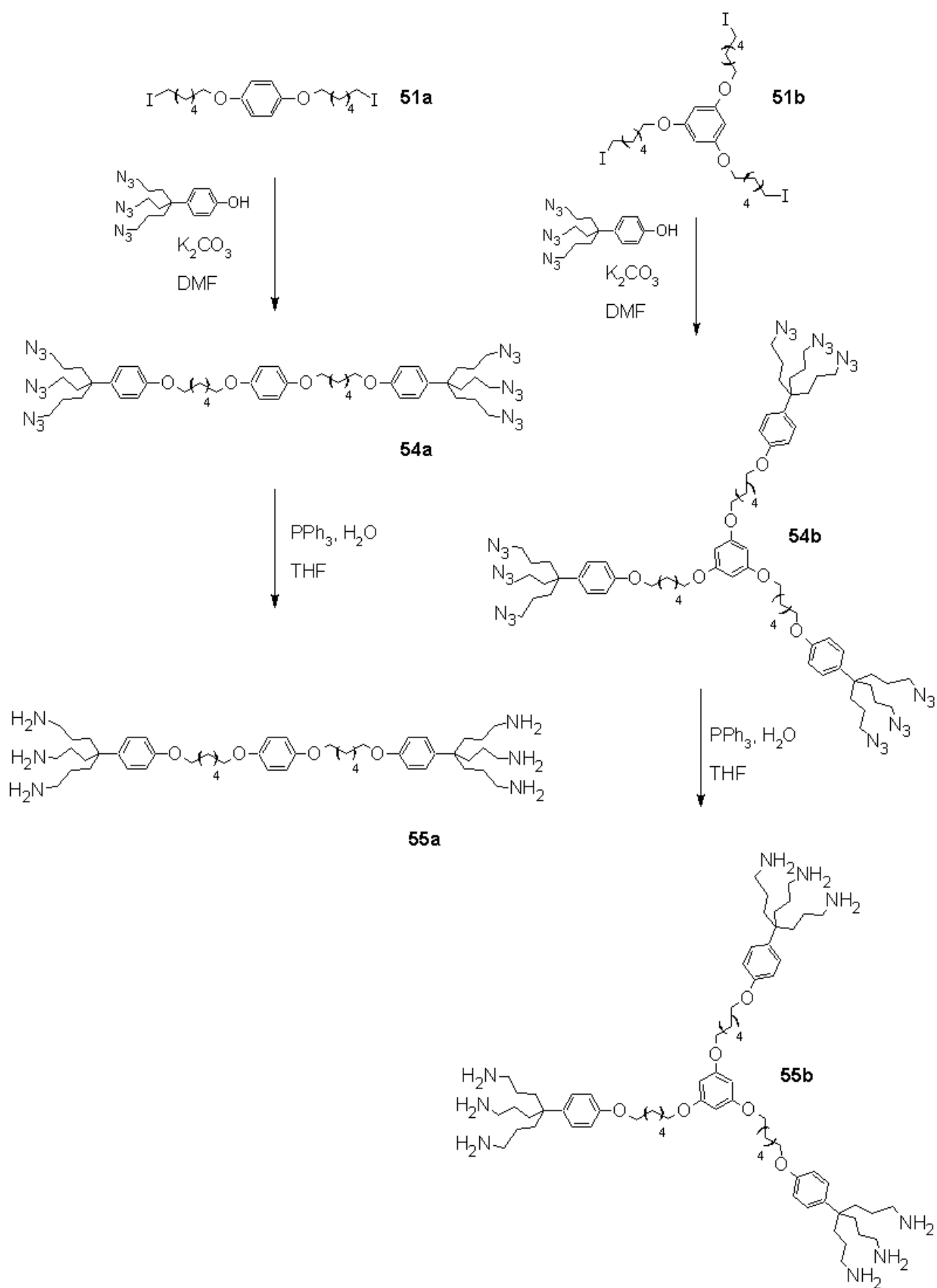


Schéma 42 : Synthèse des dendrimères polyamines.



## 2 Benzylation des polyamines par les dendrons bromométhyl triallyle.

### 2.1 Synthèse.

La stratégie de synthèse [118] présentée au schéma 43 ci-dessous, commence par la réaction d'alkylation du phénoltriallyle par le 1-chloro-4-iodobutane en présence de  $K_2CO_3$  pour former le dendron triallyle chloré **56**. Ce composé réagit ensuite avec NaI pour conduire au dérivé iodé correspondant **57** avec de bons rendement (96%). Le dendron **57** réagit ensuite avec la 4-(hydroxyméthyl)phénol en présence de  $K_2CO_3$  et permet d'accéder à l'alcool benzylique **58** avec 81% de rendement. Le suivi de la réaction par RMN  $^1H$  est effectué en observant la disparition du triplet des groupes  $CH_2-I$  à 3,12 ppm pour celui du groupement  $CH_2-O$  à 4,61 ppm. La réaction de la fonction alcool de **58** avec  $PBr_3$  permet d'isoler quantitativement le dendron bromobenzyle triallyle **59**, le signal du groupement  $CH_2-O$  précédent disparaissant au profit du signal des  $CH_2-Br$  à 4,51 ppm.

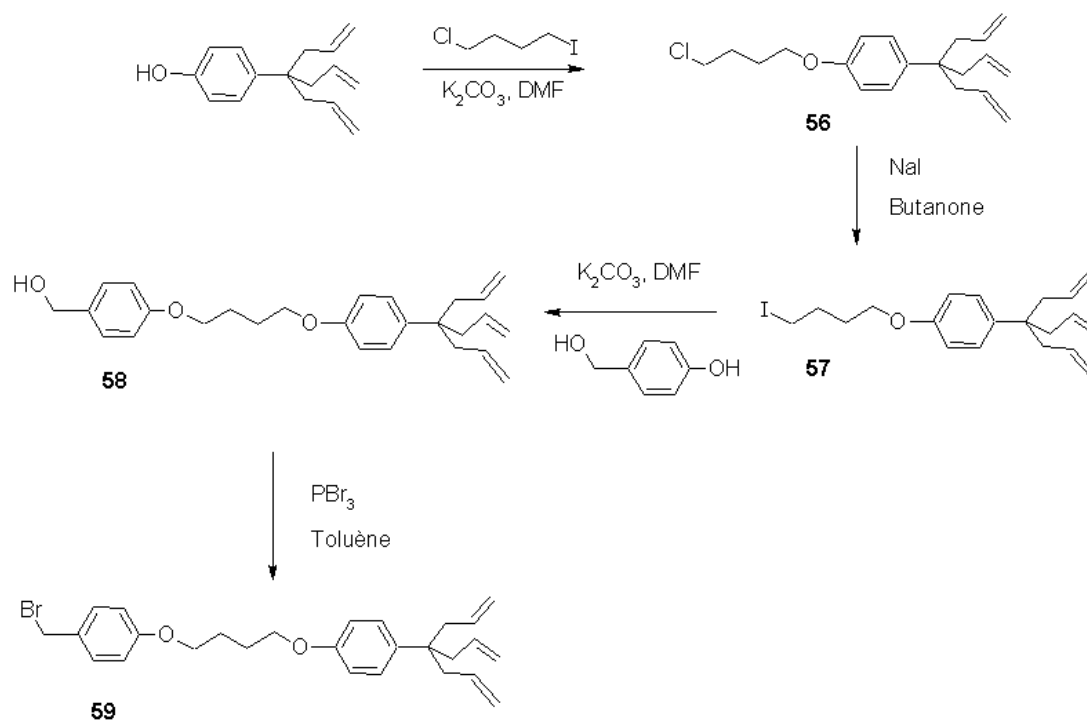


Schéma 43: Dendron bromométhyle triallyle.

## 2.2 Benzyltion et fixation du polyoxométallate.

La benzyltion du dendrimère polyamine par le dendron **59** en présence de diisopropyléthylamine [121] pour capturer les protons des amines conduit à la formation des dendrimères 36 allyles **60a** et 54 allyles **60b** représenté au schéma 49 et 50. La purification est simple grâce aux différences de solubilité entre le dendrimère, les dendrons et la base. En effet, le dendrimère est précipité par ajout d'acétonitrile dans le milieu réactionnel.

La structure a été confirmée par la spectrométrie de masse (figure 10) et les analyses RMN ; notamment en RMN  $^1\text{H}$  où nous observons la disparition des signaux à 4,51 ppm attribués aux groupements  $\text{CH}_2\text{-Br}$  des dendrons et à 2,56 ppm attribués aux groupements  $\text{CH}_2\text{-NH}_2$  du dendrimère de départ. Parallèlement, apparaissent les signaux attribués aux protons du groupe  $\text{CH}_2$  benzylique à 3,35 ppm et les  $\text{CH}_2\text{-N}$  alkyle à 2,30 ppm.

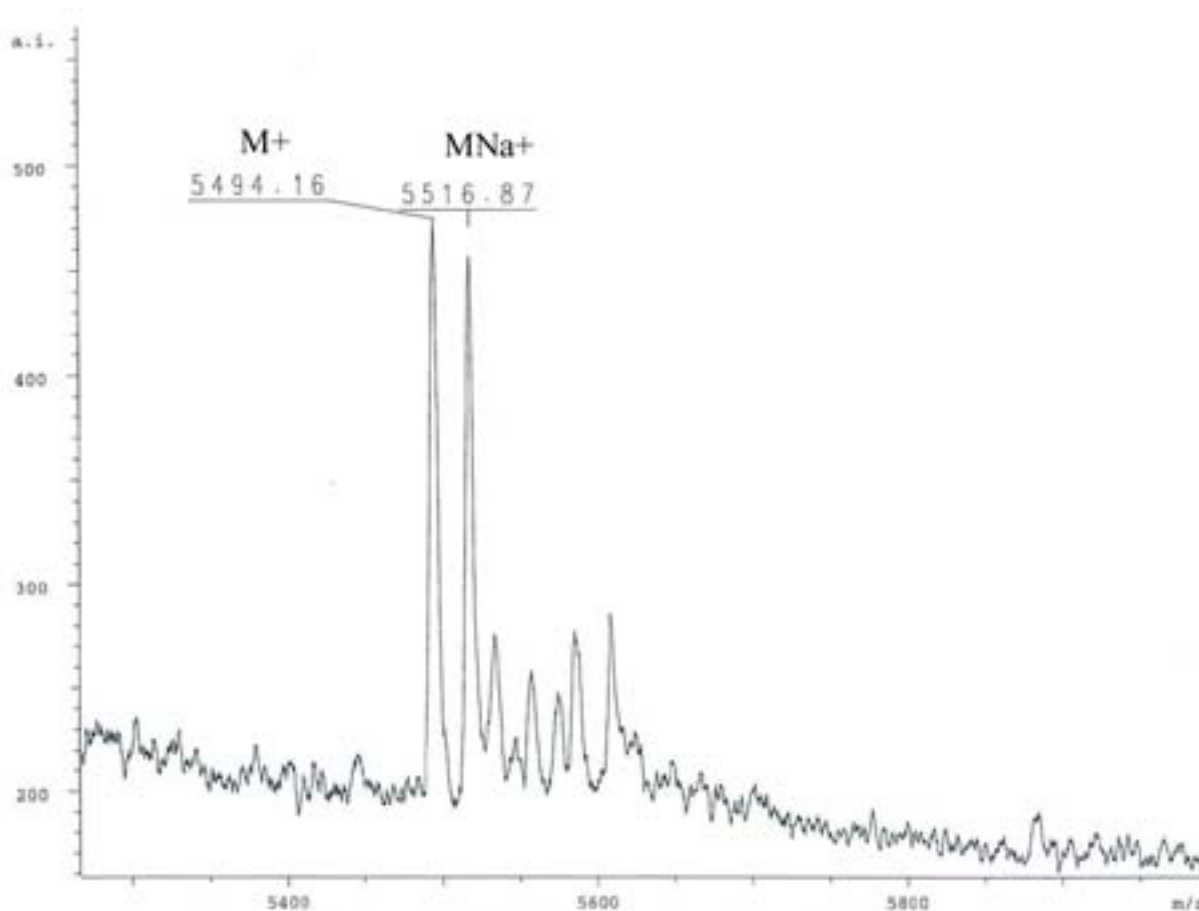
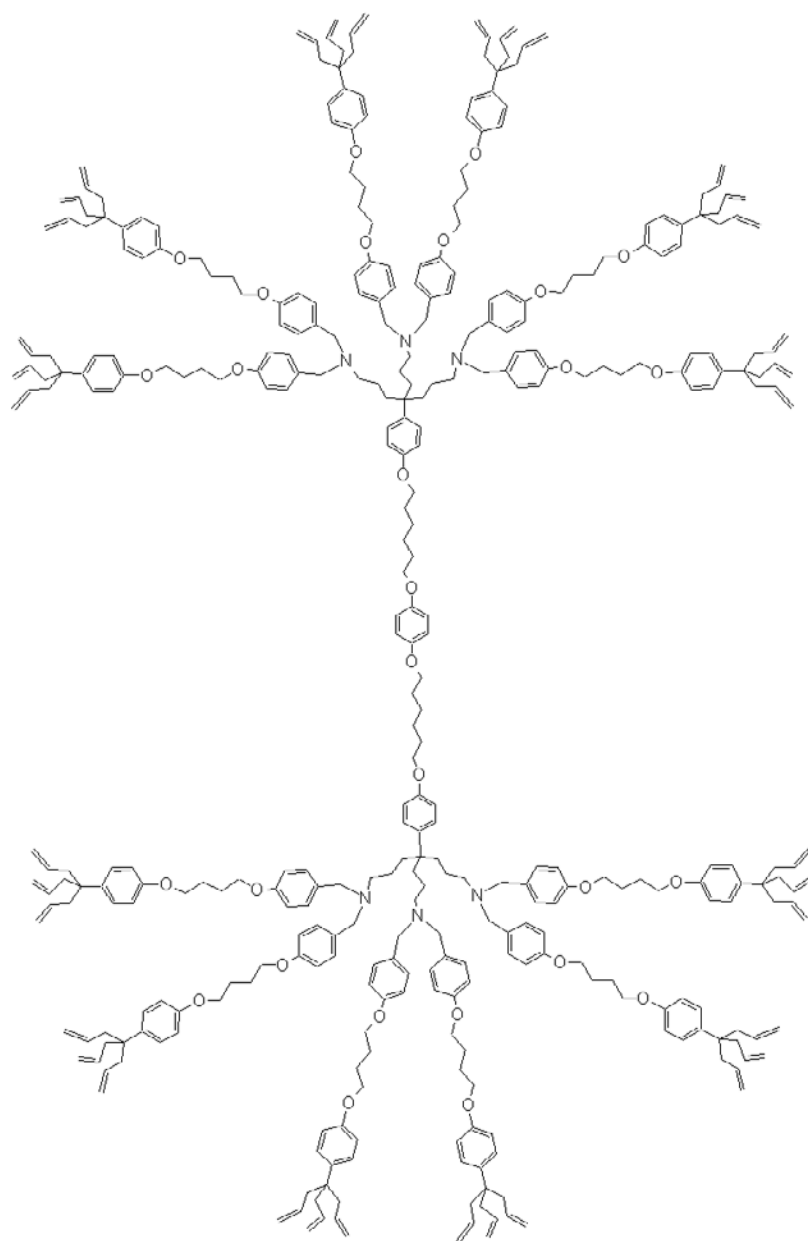


Figure 10 : spectre de masse MALDI-TOF de **60a**.



*Schéma 49 : Dendrimère 60a.*

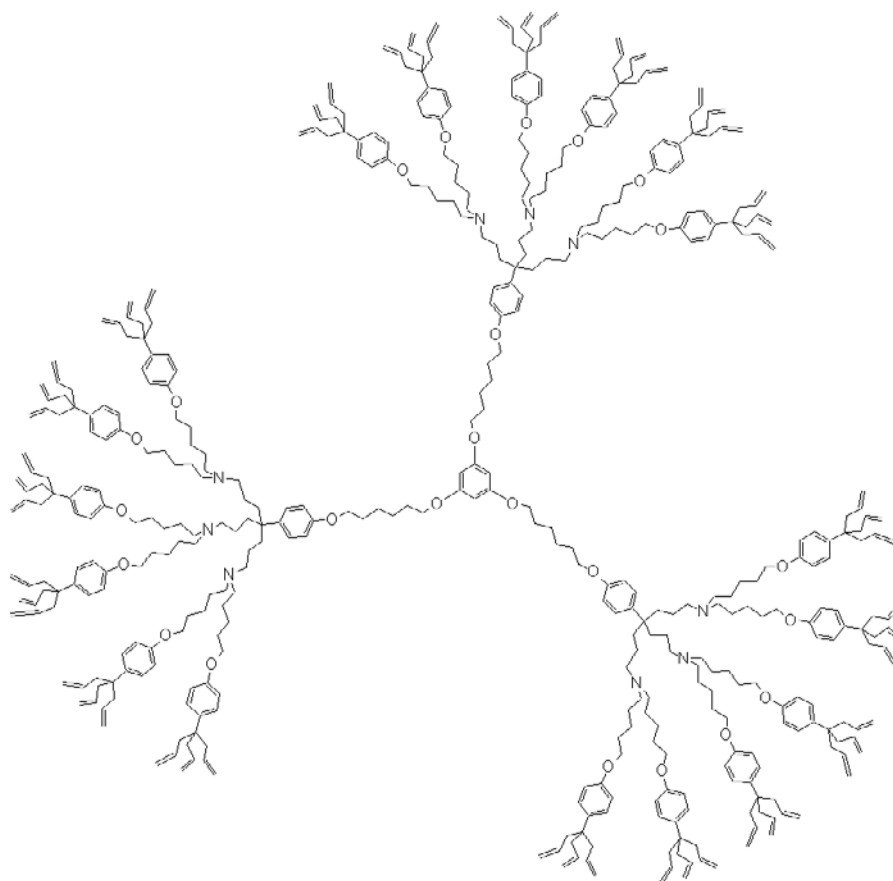
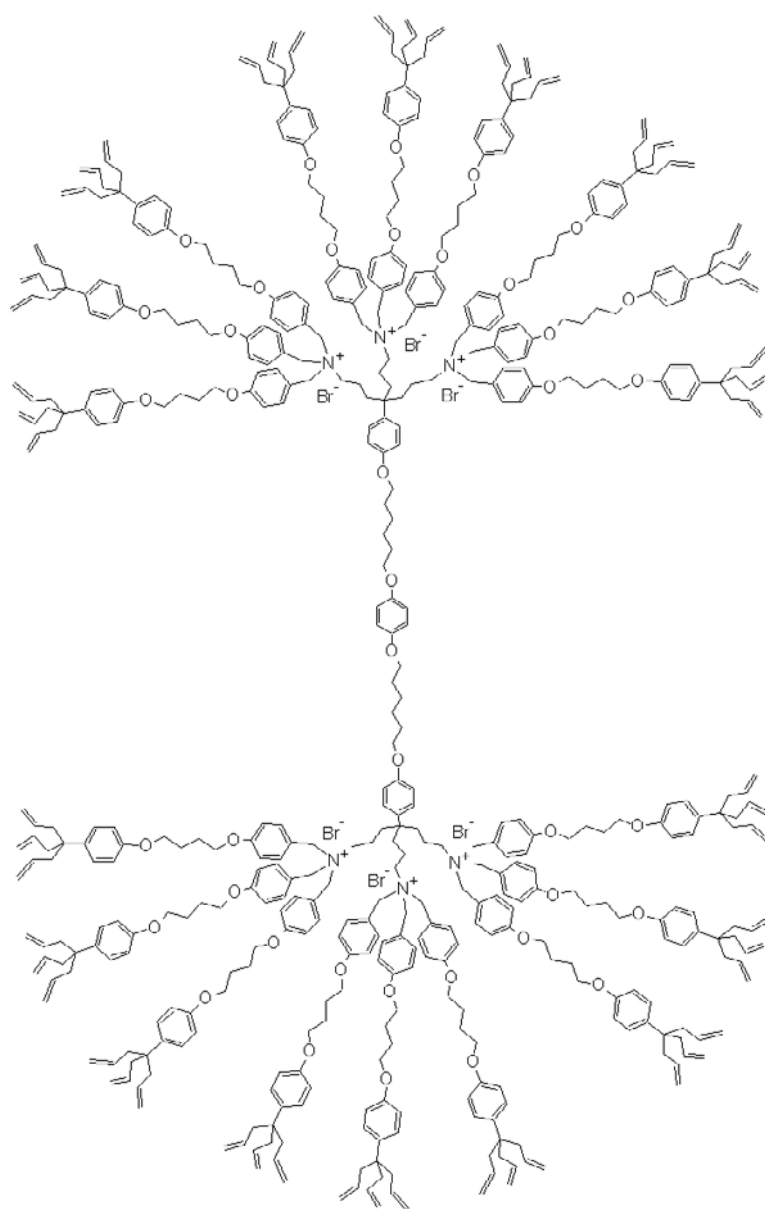


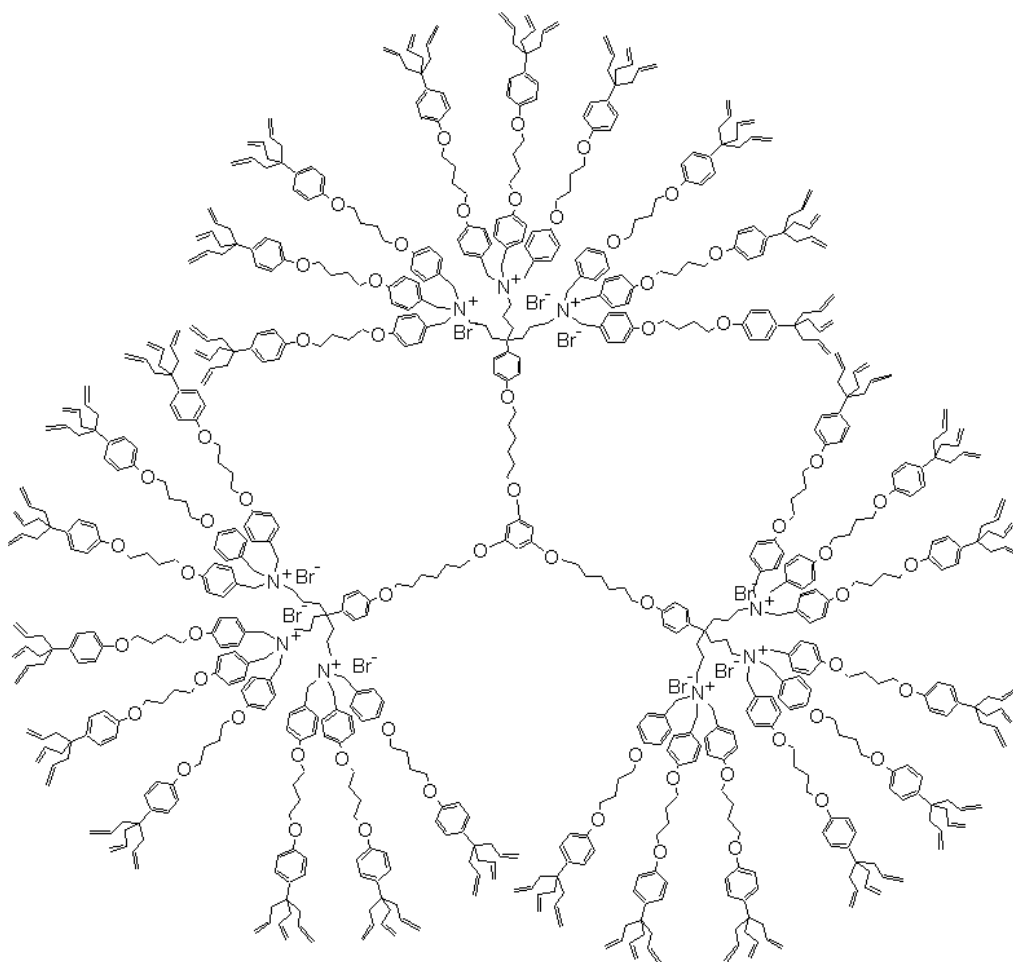
Schéma 50 : Dendrimère **60b**.

La quaternarisation des amines tertiaires de ces dendrimères est effectuée avec un excès de dendron bromobenzyle triallyle **59** à 80°C dans la butanone. Les dendrimères **61a** et **61b** sont ensuite isolés par précipitation à l'acétonitrile (schéma 51 et 52). Nous observons en RMN <sup>1</sup>H que le signal à 3,35 ppm attribué aux CH<sub>2</sub> benzyliques des amines tertiaires de **60a** disparaît au profit de celui CH<sub>2</sub> benzyliques de l'ammonium à 4,1 ppm. La présence de l'ammonium a également été

confirmée par la spectroscopie FTIR avec sa bande large caractéristique à  $3420\text{ cm}^{-1}$ .



*Schéma 51 : Dendrimère 61a.*



*Schéma 52 : Dendrimère 61b*

L'utilisation de ces dendrimères pour préparer les polyoxométallates dendritiques conduit à une décomposition après 6h (temps au bout duquel les alcènes n'étaient pas tous époxydés). En effet, les analyses en RMN  $^{31}\text{P}$  n'ont pas permis d'observer le signal correspondant à l'espèce active trianionique. En revanche, pour un temps de réaction plus court (2h) et une époxydation incomplète, le signal correspondant à l'unité trianionique est observé avec d'autres signaux dont nous n'avons pas déterminé les espèces correspondantes.

Ces résultats préliminaires montrent la difficulté à introduire spécifiquement l'espèce trianionique à l'intérieur du dendrimère contrairement aux cas où les espèces actives sont stabilisées soit par les cations périphériques ou par les dendrons ammoniums. Il serait envisageable de modifier la périphérie des dendrimères en utilisant des dendrons moins encombrants.

## 3 Benzylation des polyamines par les dendrons bromométhyl *p*-méthylphénol.

### 3.1 Synthèse.

Nous avons ensuite étudié le système avec des fonctions *p*-méthylphénol à la périphérie pour obtenir une structure homogène pour la fixation du POM. Contrairement aux allyles des dendrimères précédents dont l'époxydation n'a pas été complète, la fonction *p*-méthylphénol ne subira pas de modifications à cause de l'oxydation.

La stratégie de synthèse du dendron est présentée au schéma 53.

Le phenoltriiodé protégé par le propionyle **62** [119] réagit avec le *p*-crésol en présence de  $K_2CO_3$  pour donner le dendron tri(méthylphénol) **63** après déprotection de la fonction phénol du triiodé. La préparation du dendron bromométhyl *p*-méthylphénol **67** correspondant est obtenu à partir de **63** en suivant le même mode opératoire que dans le cas du dendron triallyle **59**. A savoir, la réaction d'alkylation du dendron tri(méthylphénol) **63** par le 1-chloro-4-iodobutane en présence de  $K_2CO_3$  pour former le dendron tri(méthylphénol) chloré **64**. Ce composé réagit ensuite avec NaI pour conduire au dérivé iodé correspondant **65**. Le dendron **65** en présence de  $K_2CO_3$  avec la 4-(hydroxyméthyl)phénol permet d'accéder à l'alcool benzylique **66**. La réaction de cette fonction alcool avec  $PBr_3$  permet d'isoler quantitativement le dendron bromométhyl *p*-méthylphénol **67**.

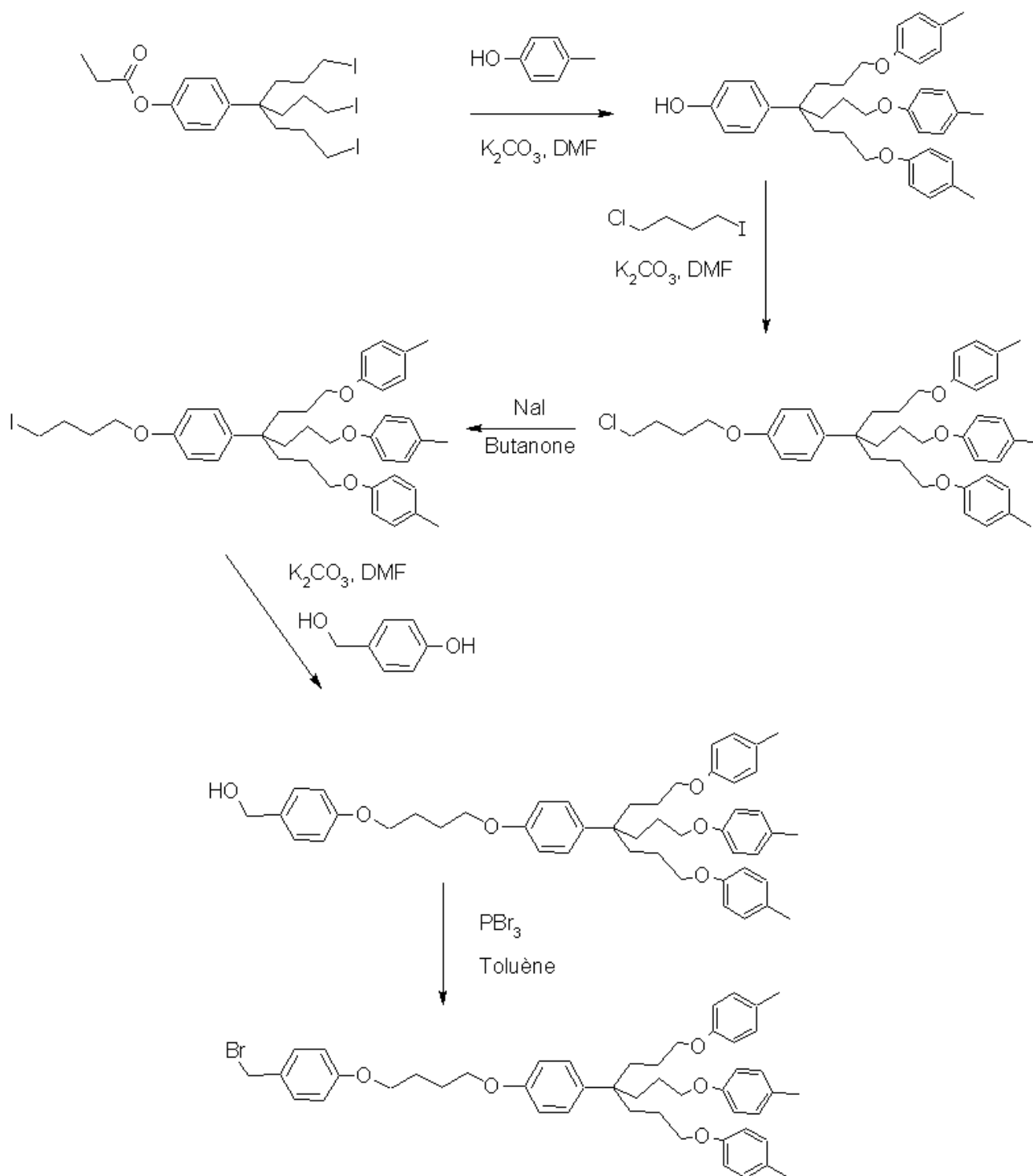


Schéma 53 : Synthèse du dendron bromométhyl p-méthylphénol **67**.



### 3.2 Benzylation et fixation du polyoxométallate.

La benzylation de l'hexaamine par le dendron **67** conduit tout d'abord au dendrimère **36** méthylphénols possédant les amines tertiaires à l'intérieur des branches comme pour le dendrimère **36** allyles **60a**. La quaternarisation du dendrimère **36** méthylphénols par le dendron **67** conduit à l'ammonium correspondant **68a** dont la structure a été confirmée par RMN et FTIR (schéma 54).

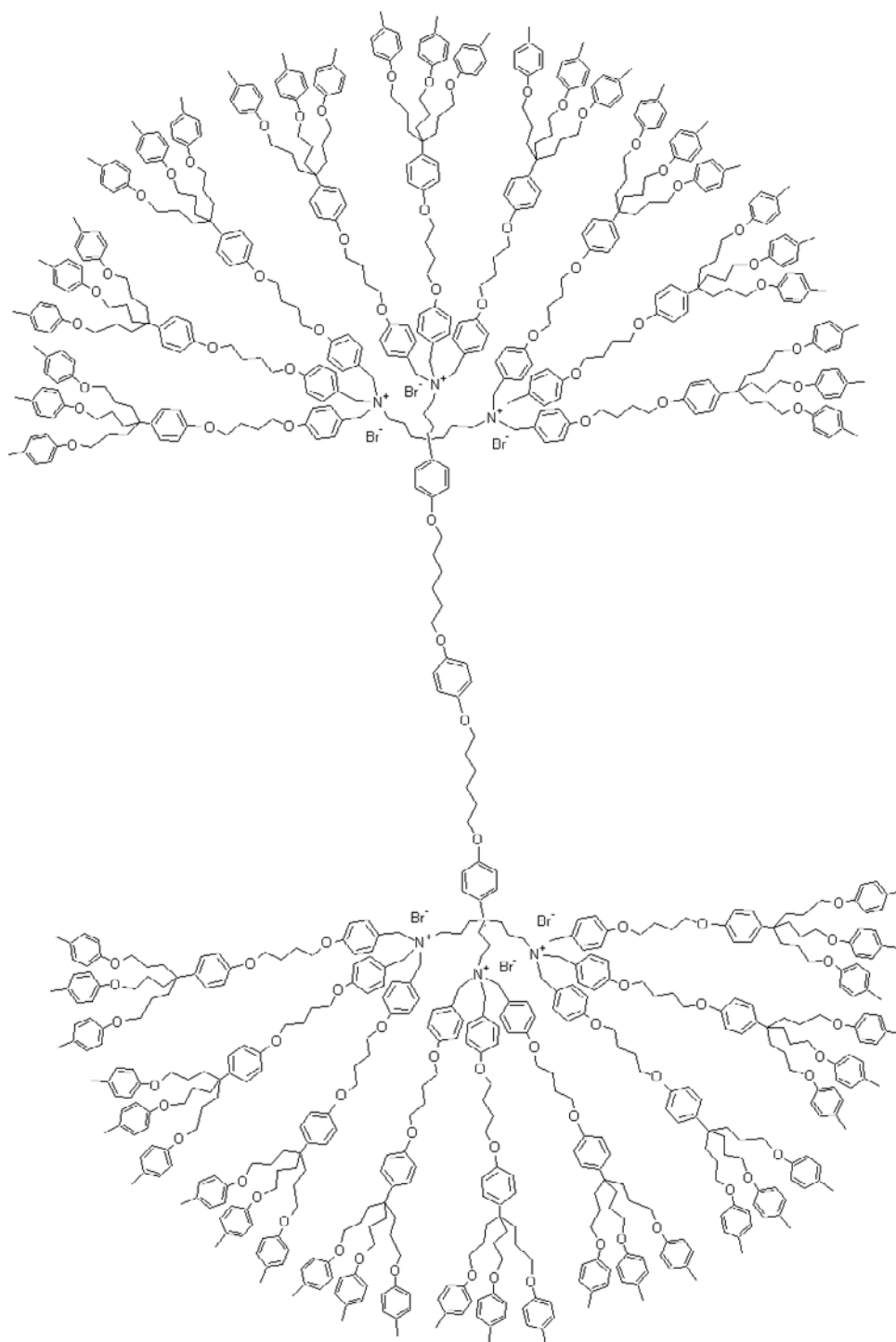


Schéma 54 : dendrimère **68a**.

Ce composé en présence du polyoxométallates commercial  $H_3[PW_{12}O_{40}]$  et de peroxyde d'hydrogène conduit, après 2h de réaction, à la formation du POM dendritique correspondant. L'analyse RMN  $^{31}P$  montrent un signal à 3,36 ppm qui correspond au signal de l'espèce trianionique attendue. Cependant, d'autres signaux minoritaires à 7,2 ppm et 25 ppm démontrent la présence d'autres espèces phosphorées (figure 11).

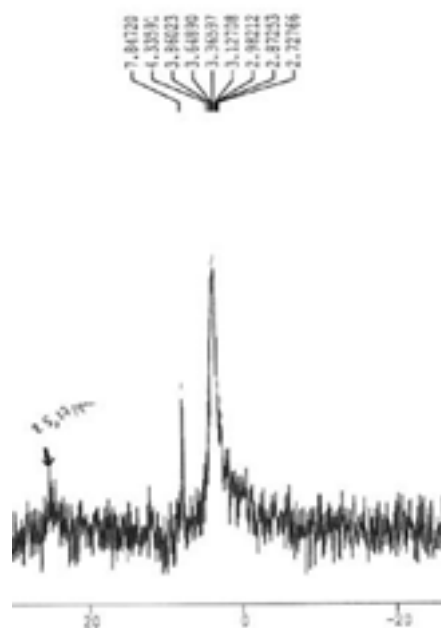


Figure 11 : Spectre  $^{31}P$  du POM dendritique.

Ces derniers résultats démontrent que la modification de la structure dendritique peut changer les propriétés des POMs. Des études pour stabiliser les POMs à l'intérieur des branches en modifiant la structure dendritique sont en cours.

## Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons préparé des dendrimères 36 et 54 allyles ayant les fonctions ammoniums à l'intérieur des branches. Ces composés en présence du POM commercial n'ont pas permis de stabiliser l'espèce trianionique souhaitée ni de voir toutes leurs fonctions alcènes oxydées. En revanche, la modification de la périphérie par les fonctions méthylphénols a permis d'observer en RMN  $^{31}\text{P}$  la présence de l'espèce trianionique.

Ces résultats préliminaires permettent d'espérer la stabilisation de ces unités POMs à l'intérieur des branches en modifiant la structure des dendrimères. Cette modification peut être obtenue en utilisant un agent de quaternarisation moins encombrant que le dendron ; le iodométhane, par exemple, serait un très bon agent d'alkylation grâce à sa petite taille et à la purification simple de son excès par évaporation.

Si la structure dendritique permet de stabiliser les unités POMs, il sera très intéressant d'étudier les effets dendritiques des catalyseurs sur l'oxydation et le recyclage.

## Bibliographie

- [118] S. Nlate, Y. Nieto, J.-C. Blais, J. Ruiz, D. Astruc, *Chemistry Eur. J.* **2002**, *8*, 171.
- [119] V. Sartor, S. Nlate, J.-L. Fillaut, L. Djakovitch, F. Moulines, V. Marvaud, F. Neveu, J. -C. Blais, J. -F. Létard, D. Astruc, *New. J. Chem.* **2000**, *24*, 351.
- [120] V. Sartor, J. L. Fillaut, L. Djakovitch, F. Moulines, V. Marvaud, F. Neveu, J. C. Blais, D. Astruc *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *21*, 2929.
- [121] H. Z. Sommer, H. I. Lipp, L. L. Jackson, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 824.

## **CONCLUSION GENERALE**



Au cours de ce travail, nous avons tout d'abord relaté les avantages que présentent l'utilisation des métallo-dendrimères pour la catalyse. Ils sont à la frontière entre catalyse homogène et hétérogène, ce qui leur permet d'être solubles dans le milieu réactionnel tout en étant recyclables en fin de réaction, par des techniques de précipitation, de nanofiltration ou de centrifugation.

Les hétéropolyoxométallates présentent eux aussi des propriétés intéressantes en catalyse et en particulier pour les réactions d'oxydation. Le système de Venturello-Ishii a été notamment beaucoup étudié pour son efficacité pour l'oxydation des alcènes, des alcools et des thioethers. De plus, l'utilisation de peroxyde d'hydrogène comme oxydant conduit à la formation d'eau comme sous-produit de réaction.

Peu de travaux ont décrit l'association des dendrimères et des polyoxométallates pour la catalyse. Les seules études réalisées ont toutefois donné naissance à des métallo-dendrimères efficaces pour la catalyse d'oxydation.

Le recyclage de ces catalyseurs est un avantage non négligeable pour la Chimie Verte.

L'objectif principal de ces travaux était de réaliser de nouveaux métallo-dendrimères à unités polyoxométallates recyclables pour l'oxydation. Le polyoxométallate trianionique  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$  a permis de préparer par liaison ionique une série de POMs-dendritiques avec les unités catalytiques à la périphérie, au coeur et à l'intersection des branches du dendrimère.

Dans un premier temps, nous avons réalisé la synthèse de polyoxométallates dendritiques ayant des unités catalytiques positionnées en périphérie des dendrimères. Pour cela, nous avons synthétisé un modèle à tripodes cationiques comportant une seule unité POM. Le schéma de synthèse a ensuite été appliqué à la synthèse d'une série de dendrimères ayant deux, trois et quatre polyoxométallates à la périphérie. Ces composés ont montré leur efficacité en catalyse d'oxydation, de plus, ils ont pu être recyclés. Cependant, une décomposition lente à l'air de ces molécules a été observée.

Par la suite, nous avons synthétisé des dendrons avec une seule fonction cationique afin de les associer aux unités polyoxométallates, et aux cluster de molybdène. Des études des propriétés de ces composés à coeur polyoxométallate ont démontré qu'ils étaient plus stables et plus efficaces en catalyse et recyclables par rapport aux systèmes ayant les unités POMs à la périphérie.

Dans le quatrième chapitre, nous avons préparé des dendrimères ayant les unités polyoxométallates à l'intérieur des branches. L'introduction des unités POMs à l'intérieur des branches s'est avérée plus difficile que pour les deux systèmes précédents. En effet, l'encombrement stérique dû à la structure dendritique ralentirait la fixation par liaison électrostatique de l'espèce

trianionique sur les ammoniums internes, conduisant ainsi à une décomposition plus rapide du POM. Cependant, des résultats préliminaires ont montré qu'une modification des fonctions périphériques du dendrimère a permis une meilleure stabilisation du polyoxométallate, laissant espérer un accès à ce type de composé par modification de la structure dendritique. Il est envisageable d'utiliser dans un premier temps des agents d'alkylation plus petit pour quaternariser l'amine tertiaire. Ceci devrait permettre de diminuer l'encombrement stérique du dendrimère et de faciliter l'insertion de l'unité POM. Une autre possibilité serait d'utiliser une autre méthode de synthèse de l'unité trianionique. En effet, nous avons utilisé la technique de décomposition du POM de Keggin  $H_3PW_{12}O_{40}$  par le peroxyde d'hydrogène. Cette synthèse génère in situ l'espèce active trianionique. Or Venturello et coll. forment l'espèce active directement dans le milieu par réaction entre l'acide tungsténique, l'acide phosphorique et le peroxyde d'hydrogène. L'utilisation de cette méthode pourrait permettre de former l'unité trianionique directement dans le dendrimère. Toutes ses solutions restent encore à explorer et promettent encore de nombreux résultats.

Lors de ces travaux, nous avons donc mis au point la synthèse par liaison électrostatique de métallodendrimères avec des unités polyoxométallates, ouvrant de nouvelles voies pour cette chimie. En effet il serait maintenant très intéressant d'utiliser ses assemblages dendrimères/POM pour obtenir des catalyseurs recyclables pour la catalyse asymétrique



# ANNEXES

---

## PARTIE EXPERIMENTALE

---

1 Généralités.....	121
1.1 Solvants de réaction.....	121
1.2 Appareillages.....	121
2 Partie expérimentale du chapitre II.....	122
3 Partie expérimentale du chapitre III.....	130
4 Partie expérimentale du chapitre IV.....	139



# 1 Généralités.

## 1.1 Solvants de réaction.

Les manipulations décrites dans ce manuscrit ont été effectuées sous atmosphère contrôlée d'azote à l'aide d'une double rampe (vide/azote) et avec une boîte à gant.

Les solvants ont été préalablement séchés sur un agent déshydratant, puis distillés sous atmosphère inerte:

- Ether éthylique (Et<sub>2</sub>O) Sodium/benzophénone
- Dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): CaH<sub>2</sub>
- n-Pentane: Amalgame sodium/mercure
- Toluène: Sodium

Les solvants deutérés de RMN (CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>3</sub>OD, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>) ont été utilisés sans purifications particulières.

## 1.2 Appareillages.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur les appareils suivants:

- Spectromètre Bruker RMN AC 200 FT (<sup>1</sup>H : 200MHz, <sup>31</sup>P : 81 MHz, <sup>19</sup>F : 188 MHz).
- Spectromètre Bruker RMN AC 250 FT (<sup>1</sup>H : 250 MHz, <sup>13</sup>C : 63 MHz,).
- Spectromètre Bruker RMN DPX 300 FT (<sup>1</sup>H : 300 MHz, <sup>13</sup>C : 75,5 MHz).

Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS) pour les spectres <sup>1</sup>H ou <sup>13</sup>C et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85 % dans l'eau) pour les spectres <sup>31</sup>P.

Pour décrire la multiplicité des signaux en RMN, les abréviations suivantes ont été utilisées : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet). L'abréviation "arom", fait référence aux protons ou carbones dans un cycle aromatique, tandis que "Cq", "o-" et "p-" font respectivement référence aux carbones quaternaires, aux positions ortho et para des cycles aromatiques.

Les analyses de spectrométrie infrarouge ont été réalisées sur un spectromètre Perkin Elmer FTIR PARAGON 1000 dans le domaine de fréquence allant de 4000 à 500 cm<sup>-1</sup>. Les échantillons

ont été préparés sous forme de pastille de KBr.

Les spectres de masse MALDI-TOF ont été réalisés au CESAMO (Centre d'Etude Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques) avec un spectromètre MALDI-TOF et un spectromètre à Electrospray. Pour le MALDI-TOF, il s'agit d'un spectromètre Bruker REFLEX III équipé d'un laser à azote 337 nm. Les spectres sont enregistrés en mode reflectron positifs et avec une tension d'accélération de 20 kV. Pour l'électrospray, l'appareil est un LCQ Thermo type trappe à ions. Les analyses sont réalisées en mode infusion directe dans du méthanol.

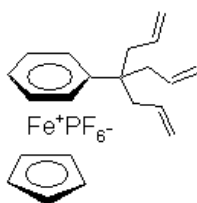
L'analyse AFM a été réalisée avec un Thermomicroscope CP Reasearch en mode contact intermittent à une fréquence de 200 MHz. La pointe de mesure en silicone présente un rayon de 10 nm. L'échantillon est déposé par spin-coating sur une plaque HOPG (Heighly Oriented Phyrolytic Graphite).

Les analyses élémentaires ont été effectuées au Service Central d'Analyses du CNRS à Vernaison.

## 2 Partie expérimentale du chapitre II.

In this section, only the first series of one POM catalyst is represented and described. Experimental protocols for the others series are the same than this one. Only the differences in the procedure are described.

The complexes **1**, **8**, **15** and **22** of  $[\text{FeCp}(\eta^6\text{-arene})][\text{PF}_6]$  type are synthesized in high yields by reaction between ferrocene and the arene in the presence of 2 equiv.  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  and one equiv. water overnight around  $100^\circ\text{C}$ , or at reflux of the arene as in the publication D. Astruc, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 4027.



See reference V. Martinez, J. C. Blais, D. Astruc, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 651.

**Compound 2** : A mixture of  $[\text{CpFe}(\text{toluene})^+][\text{PF}_6^-]$  **1** (9 g, 26 mmol) and KOH (8.7 g, 155.3

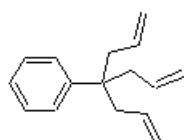
mmol) is dissolved in a degassed THF (50 mL) solution of allyl bromide (13.4 mL, 155.3 mmol) at  $-50^{\circ}\text{C}$ . The mixture is stirred under nitrogen at  $40^{\circ}\text{C}$ . The same addition of KOH and allyl bromide is proceed for two other days. The solvent is removed under vacuum and the solid residue is dissolved in 60mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The solution is filtered off, washed with an aqueous  $\text{HPF}_6$  solution and dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Then, the solvent is removed *in vacuo*. The brown oil is washed repeatedly with pentane and ether to give yellow powders (11 g, 90%). NMR  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 6.24$  and  $6.17$  (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ),  $5.8$  (m, 3H, CH allylic),  $4.98$  (s, 5H, CH Cp),  $5.19$  (m, 6H,  $\text{CH}_2$  allylic),  $2.55$  (d, 6H,  $\text{CH}_2$  aliphatic).  $^{13}\text{C}$  NMR (63 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta = 134.3$  (CH allylic),  $120.0$  ( $\text{CH}_2$  allylic),  $115.5$  ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ),  $88.3$ ,  $88.0$  and  $86.2$  ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ),  $77.6$  (CH Cp),  $44.1$  (C aliphatic),  $42.9$  ( $\text{CH}_2$  aliphatic).

**Compound 9 :**  $[\text{CpFe}(p\text{-xylene})^+][\text{PF}_6^-]$  **8** (7 g, 18.8 mmol), KOH (9.5 g, 169 mmol), allyl bromide (14.5 mL, 169 mmol). Yield : 8.7 g, 77% . NMR  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 6.21$  (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ),  $5.72$  (m, 6H, CH allylic),  $4.97$  (s, 5H, CH Cp),  $5.19$  (m, 12H,  $\text{CH}_2$  allylic),  $2.55$  (d, 12H,  $\text{CH}_2$  aliphatic).  $^{13}\text{C}$  NMR (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 132.4$  (CH allylic),  $120.4$  ( $\text{CH}_2$  allylic),  $113$  ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ),  $80.6$  ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ),  $76.9$  (CH Cp),  $43.5$  (C aliphatic),  $42.9$  ( $\text{CH}_2$  aliphatic). Analysis Calcd: C: 60.79, H: 6.42, found: C: 60.06, H: 6.31.

**Compound 16 :**  $[\text{CpFe}(\text{mesitylene})^+][\text{PF}_6^-]$  **15** (5 g, 13 mmol), KOH (13 g, 232 mmol), allyl bromide (20 mL, 232 mmol). Yield : 7.3 g, 77%. NMR  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 6.02$  (s, 3H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ),  $5.7$  (m, 9H, CH allylic),  $4.94$  (s, 5H, CH Cp),  $5.19$  (m, 18H,  $\text{CH}_2$  allylic),  $2.54$  (d, 18H,  $\text{CH}_2$  aliphatic);  $^{13}\text{C}$  NMR (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 132.4$  (CH allylic),  $120.4$  ( $\text{CH}_2$  allylic),  $113$  ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ),  $80.6$  ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ),  $76.9$  (CH Cp),  $43.5$  (C aliphatic),  $42.9$  ( $\text{CH}_2$  aliphatic).

**Compound 23 :** A mixture of complex **22** (271 mg, 0.36 mmol) and *t*BuOK (1.4 g; 7.3 mmol) is dissolved at  $-40^{\circ}\text{C}$  in a degassed THF (30 mL) solution of allyl bromide (1.45 mL, 7.3 mmol). The mixture is stirred under nitrogen at room temperature during 1 day. Then, *t*BuOK (1.4 g; 7.3 mmol) and allyl bromide (1.45 mL, 7.3 mmol) are added at  $-40^{\circ}\text{C}$ . The mixture is stirred at room temperature during 1 day. Again, *t*BuOK (1.4 g; 7.3 mmol) and allyl bromide (1.45 mL, 7.3 mmol) are added at  $-40^{\circ}\text{C}$  and the mixture is stirred at room temperature for 1 day. The solvent is then removed under vacuum. The solid residue is dissolved in 60 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , and the solution is filtered off, washed with an aqueous  $\text{HPF}_6$  solution and dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Then the solvent is removed under vacuum. Brown oil is obtained and washed repeatedly with pentane and ether to yield red

powders. The product is purified on a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gel column eluting with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Yield : 365 mg, 81%. NMR <sup>1</sup>H (250 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): δ = 6.47 and 6.10 (s, 6H, CH<sub>arom</sub>), 5.84 and 5.60 (m, 12H, CH allylic), 4.81 (s, 10H, CH Cp), 5.3 and 5.1 (m, 24H, CH<sub>2</sub> allylic), 2.64 and 2.55 (d, 24H, CH<sub>2</sub> aliphatic). <sup>13</sup>C NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 133.7 and 132.6 (CH allylic), 120.4 and 118.6 (CH<sub>2</sub> allylic), 76.5 (CH Cp), 44.3 and 43.8 (C aliphatic), 42.6 and 41.9 (CH<sub>2</sub> aliphatic). Analysis Calcd : C: 60.89, H: 6.26, found: C: 60.25, H: 6.45.



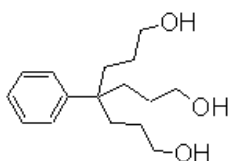
See reference V. Martinez, J. C. Blais, D. Astruc, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 651.

**Compound 3** : Product **2** (7 g, 14.7 mmol) is photolysed for 12h in 200 mL of CH<sub>3</sub>CN with 1 equivalent of triphenylphosphine (3.86 g, 14.7 mmol). Solvent is removed under vacuum and the product is extracted with pentane. Yield : 1.7 mg, 55%. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.29 and 7.27 (m, 5H, H<sub>arom</sub>), 5.63 (m, 3H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.15-5.13 (m, 6H, CH=CH<sub>2</sub>), 2.57 (d, 6H, CH<sub>2</sub>).

**Compound 10** : Product **9** (8.7 g, 14.3 mmol) and triphenylphosphine (3.7 g, 14.3 mmol). Yield : 3 g, 60%. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.44 (m, 4H, H<sub>arom</sub>), 5.91 (m, 6H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.41 and 5.34 (m, 12H, CH=CH<sub>2</sub>), 2.80 (d, 12H, CH<sub>2</sub>).

**Compound 17** : Product **16** (7 g, 9.3 mmol) and triphenylphosphine (2.4 g, 14.3 mmol). Yield : 2.4 g, 55% <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.04 (s, 3H, H<sub>arom</sub>), 5.55 (m, 9H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.02-4.95 (m, 18H, CH=CH<sub>2</sub>), 2.45 (d, 18H, CH<sub>2</sub>).

**Compound 24** : Product **23** (364 mg, 0.29 mmol) and triphenylphosphine (78.2 mg, 0.29 mmol). Yield : 190 mg, 93%. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.41 and 7.39 (s, 6H, H<sub>arom</sub>), 5.68 (m, 12H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.19-5.10 (m, 24H, CH=CH<sub>2</sub>), 2.62 (d, 24H, CH<sub>2</sub>).



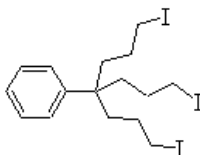
**Compound 4** : A molar THF solution of BH<sub>3</sub> (70 mL, 70 mmol) is introduced into a flamed schlenk tube under nitrogen, and cooled to -15°C. A 2M solution of 2-methyl-2-butene

(isobutene)(7.5 mL, 70 mmol) is cooled to  $-15^{\circ}\text{C}$ , then added into the schlenk tube containing the  $\text{BH}_3$  solution and the reaction mixture is kept at  $-12^{\circ}\text{C}$  for 2h. The product **3** (1 g, 4.7 mmol) dissolved in 10 mL of freshly distilled THF is then added and the reaction mixture is stirred for one day in the dark. Then, 30mL degassed water, 6 mL 3M NaOH and 60 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  are added. The reaction mixture is left for 15 hours at  $50^{\circ}\text{C}$ , the two phases are separated, the aqueous phase is saturated with potassium carbonate and extracted with THF. The organic phase is dried with sodium sulfate, filtered, and evaporated. Product is washed with diethyl ether. Yield : 1.05 g, 84%.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 7.31$  and  $7.18$  (m, 5H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ),  $3.46$  (t, 6H, HO- $\text{CH}_2$ ),  $1.75$  (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ),  $1.30$  (m, 6H, Cq- $\text{CH}_2$ ).

**Compound 11** : Product **10** (1 g, 2.88 mmol),  $\text{BH}_3$  (86 mL, 86 mmol), 2-methyl-2-butene (9 mL, 86 mmol). Purification is proceed with precipitation with diethyl ether. Yield : 888 mg, 68%.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 7.0$  (m, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ),  $3.46$  (t, 12H, HO- $\text{CH}_2$ ),  $1.69$  (m, 12H, HO- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ),  $1.35$  (m, 12H, Cq- $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (63 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 145$  ( $\text{C}_{\text{qarom}}$ ),  $127$  ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ),  $63.6$  ( $\text{CH}_2$ -OH),  $43.0$  (Cq- $\text{CH}_2$ ),  $34.7$  ( $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -OH),  $26.3$  (Cq- $\text{CH}_2$ ). Elemental Analysis Calcd : C: 68.69 H: 10.20; found: C: 68.13, H: 10.03.

**Compound 18** : Product **17** (1 g, 2 mmol),  $\text{BH}_3$  (94 mL, 94 mmol), 2-methyl-2-butene (9.9 mL, 94 mmol). Yield : 964 mg, 72%.  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 7.18$  (m, 3H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ),  $3.46$  (t, 18H, HO- $\text{CH}_2$ ),  $1.74$  (m, 18H, HO- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ),  $1.3$  (m, 18H, Cq- $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (63 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 147.3$ ( $\text{C}_{\text{qarom}}$ ),  $123.5$  ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ),  $63.7$  ( $\text{CH}_2$ -OH),  $43.8$  (Cq- $\text{CH}_2$ ),  $34.8$  ( $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -OH),  $28.1$  (Cq- $\text{CH}_2$ ).

**Compound 25** : Product **24** (190 mg, 0.27 mmol),  $\text{BH}_3$  (16.5 mL, 16.5 mmol), 2-methyl-2-butene (1.75 mL, 16.5 mmol). Yield : 185 mg, 74%.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 7.33$  (m, 6H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ),  $3.50$  (t, 24H, HO $\text{CH}_2$ ),  $1.76$  (m, 24H, HO- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ),  $1.35$  (m, 24H, Cq- $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (63 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 147$  (Cq arom),  $123.7$  and  $122.9$  ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ),  $62.2$  ( $\text{CH}_2$ -OH),  $42.5$  (Cq- $\text{CH}_2$ ),  $33.5$  ( $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -OH),  $26.7$  (Cq- $\text{CH}_2$ ). Elemental Analysis Calcd : C: 68.4 H : 10; found : C : 67.92, H : 9.6.



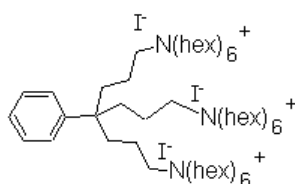
**Compound 5** : Product **4** (1.05 g, 3.9 mmol), 100 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$ , dry NaI (8.86 g, 59 mmol) and

freshly distilled  $\text{SiMe}_3\text{Cl}$  (7.5 mL, 59 mmol) are successively introduced into a flamed Schlenk flask. This reaction mixture is stirred under nitrogen in the dark for 12h at  $80^\circ\text{C}$ . The solvent is then removed under vacuum, the residue is dissolved in 100 mL diethyl ether. This solution is washed with a solution of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  and filtered and the solvent is removed. This gives a pale yellow solid Yield : 2.1 mg, 93%. NMR  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 7.35$  (m, 5H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 3.17 (t, 6H,  $\text{CH}_2\text{-I}$ ), 1.85 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-I}$ ), 1.62 (m, 6H,  $\text{Cq-CH}_2$ ). NMR  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 63 MHz):  $\delta = 146.4$  ( $\text{Cq}_{\text{arom}}$ ), 128.3-126.3 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 42.2 ( $\text{CH}_2\text{-Cq}$ ), 38.3 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-I}$ ), 27.4 ( $\text{Cq-CH}_2$ ), 7.7 ( $\text{CH}_2\text{-I}$ ).

**Compound 12 :** Product **13** (888 mg, 2 mmol), NaI (8.7 g, 58 mmol) and  $\text{SiMe}_3\text{Cl}$  (6.3 mL, 58 mmol). Yield : 1.1g, 54%.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.0$  (m, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 3.17 (t, 12H,  $\text{I-CH}_2$ ), 1.78 (m, 12H,  $\text{I-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.64 (m, 12H,  $\text{Cq-CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 143.4$  ( $\text{Cq}_{\text{arom}}$ ), 126.2 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 42.0 ( $\text{Cq-CH}_2$ ), 38.3 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-I}$ ), 27.5 ( $\text{Cq-CH}_2$ ), 7.7 ( $\text{CH}_2\text{-I}$ ). Elemental Analysis Calcd: C : 28.03 H : 3.62; found : C : 28.03, H : 3.79.

**Compound 19 :** Product **20** (964 mg, 1.5 mmol), NaI (10 g, 67.5 mmol) and  $\text{SiMe}_3\text{Cl}$  (8.6 mL, 67.5 mmol). Yield : 1.9 g, 79%.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.0$  (m, 3H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 3.16 (t, 18H,  $\text{I-CH}_2$ ), 1.78 (m, 18H,  $\text{I-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.59 (m, 18H,  $\text{Cq-CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 145.5$  ( $\text{Cq}_{\text{arom}}$ ), 121.98 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 42.8 ( $\text{Cq-CH}_2$ ), 38.56 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-I}$ ), 27.79 ( $\text{Cq-CH}_2$ ), 8.5 ( $\text{CH}_2\text{-I}$ ).

**Compound 25 :** Product **24** (149 mg, 0.16 mmol), NaI (1.48 g, 9.8 mmol) and  $\text{SiMe}_3\text{Cl}$  (1.25 mL, 9.8 mmol). Yield : 71 mg, 20%.  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.33$  (m, 6H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 3.18 (t, 24H,  $\text{I-CH}_2$ ), 1.84 (m, 24H,  $\text{I-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.62 (m, 24H,  $\text{Cq-CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 144$  ( $\text{Cq}_{\text{arom}}$ ), 122 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 41.4 ( $\text{Cq-CH}_2$ ), 37.2 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-I}$ ), 26.4 ( $\text{Cq-CH}_2$ ), 7.0 ( $\text{CH}_2\text{-I}$ ).



**Compound 6 :** Compound **5** (1 g, 1.67 mmol) and trihexylamine (8.5 mL, 25 mmol) are stirred in  $\text{CH}_3\text{CN}$  for 12 h at  $80^\circ\text{C}$ . After removal of the solvent under vacuum, the residue is washed with pentane and dissolved in 2 mL of  $\text{CH}_3\text{CN}$ , and 30 mL pentane is added in order to precipitate the ammonium iodide salt. Yield : 2.1 g, 89%. NMR  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 7.4$  (m, 5H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 3.3 (m,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 1.3 (m,  $\text{CH}_2$ ), 0.9 (s,  $\text{CH}_3$ ). NMR  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta = 145.2$  ( $\text{Cq}_{\text{arom}}$ ), 128.9 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 127.4 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 126.6 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 61.0 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 31.9 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ), 26.4 ( $\text{CH}_2\text{-Cq}$ ), 22.8-

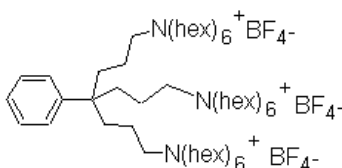


(CH<sub>2</sub>), 14.3 (CH<sub>3</sub>).

**Compound 13** : Product **12** (1 g, 0.9 mmol), trihexylamine (9.1 mL, 27 mmol). Yield : 2 g, 81%. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.3 (m, 3H, H<sub>arom</sub>), 3.8 (m, N-CH<sub>2</sub>), 1.71 (m, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.31 (m, CH<sub>2</sub>), 0.88 (m, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 59.7 (CH<sub>2</sub>-N), 31.4 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 26.3, (CH<sub>2</sub>-C<sub>q</sub>), 23.5-22.7 (CH<sub>2</sub>), 14.3 (CH<sub>3</sub>).

**Compound 20** : Product **19** (1.38 g, 0.85 mmol), trihexylamine (20.6 mL, 38 mmol). Yield : 2.2 g, 64%. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.4 (m, 3H, H<sub>arom</sub>), 3.6 (m, N-CH<sub>2</sub>), 1.79-1.70 (m, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.32 (m, CH<sub>2</sub>), 0.88 (m, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 59.5 (CH<sub>2</sub>-N), 31.1 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 26.3, (CH<sub>2</sub>-C<sub>q</sub>), 23.0-22.2 (CH<sub>2</sub>), 13.7 (CH<sub>3</sub>).

**Compound 27** : Product **26** (70.5 mg, 0.0032 mmol), trihexylamine (0.64 mL, 1.9 mmol). Yield : 110.5 mg, 64%. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.25 (s, 6H, H<sub>arom</sub>), 3.34 (m, N-CH<sub>2</sub>), 1.75-1.64 (m, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.27 (m, CH<sub>2</sub>), 0.88 (m, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 59.1 (CH<sub>2</sub>-N), 31.1 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 26.3 (CH<sub>2</sub>-C<sub>q</sub>), 25.9-23.0-22.3 (CH<sub>2</sub>), 13.7 (CH<sub>3</sub>).



**Compound 7** : AgBF<sub>4</sub> (416 mg, 2.13 mmol) is added to an ethanol solution of product **6** (448 mg, 0.32 mmol). The salt AgI immediately precipitated, and the mixture is stirred at room temperature for 30 minutes. After removal of AgI by filtration, the ethanol solution is evaporated and the residue is extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The solvent is then removed under vacuum. Yield : 407 mg, 99%. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.4 (m, 5H, H<sub>arom</sub>), 3.32 (m, N-CH<sub>2</sub>), 1.79 (m, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.31 (m, CH<sub>2</sub>), 0.93 (m, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 145.2 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>), 128.9-127.5-126.6 (CH<sub>arom</sub>), 59.55 (CH<sub>2</sub>-N), 31.6 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 26.4 (CH<sub>2</sub>-C<sub>q</sub>), 23.4-22.3 (CH<sub>2</sub>), 14.3 (CH<sub>3</sub>). NMR <sup>19</sup>F (188 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -151,3 ppm (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>).

**Compound 14** : AgBF<sub>4</sub> (245 mg, 1.26 mmol), product **13** (500 mg, 0.18 mmol). Yield : 444 mg, 99%. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.3 (m, 4H, H<sub>arom</sub>), 3.3 (m, N-CH<sub>2</sub>), 2.0 (m, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.37 (m, CH<sub>2</sub>), 0.93 (m, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 59.5 (CH<sub>2</sub>-N), 31.9 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 26.7 (CH<sub>2</sub>-C<sub>q</sub>), 24.1-22.4 (CH<sub>2</sub>), 14.3 (CH<sub>3</sub>).

**Compound 21** : AgBF<sub>4</sub> (1.3 g, 6.65 mmol), product **20** (1 g, 0.024 mmol). Yield : 899 mg, 99%. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.4 (m, 5H, H<sub>arom</sub>), 3.11 (m, N-CH<sub>2</sub>), 1.60 (m, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.31 (m, CH<sub>2</sub>), 0.89 (m, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 53.5 (CH<sub>2</sub>-N), 31.1 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 26.1 (CH<sub>2</sub>-Cq), 23.4-22.3 (CH<sub>2</sub>), 13.8 (CH<sub>3</sub>).

**Compound 28** : AgBF<sub>4</sub> (162 mg, 0.83mmol), product **27** (107 mg, 0.00195 mmol). Yield : 100 mg, 98%. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.25 (s, 6H, H<sub>arom</sub>), 3.34 (m, N-CH<sub>2</sub>), 1.79-1.73 (m, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.27 (m, CH<sub>2</sub>), 0.88 (m, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 59.1 (CH<sub>2</sub>-N), 31.1 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 26.3 (CH<sub>2</sub>-Cq), 25.9 (CH<sub>2</sub>), 23.0-22.3 (CH<sub>2</sub>), 13.7 (CH<sub>3</sub>).

#### **General procedure for the synthesis of dendritic POMs complexes:**

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5.1 mL, 35% in water) is added to a water solution (5 mL) of commercial heteropolyacid H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (3.11 mmol). The mixture is stirred at room temperature for 30 minutes. Then, a CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> solution of BF<sub>4</sub><sup>-</sup> ammonium salt (0.26 mmol) is added, and the mixture is stirred for an additional hour. The CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> layer is dried over sodium sulfate and evaporated under reduced pressure, providing a white solid.

**P1** : Yield 73 % <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 7.4 (m, 4H, H<sub>arom</sub>), 3.3 (m, CH<sub>2</sub>-N), 1.7 (m, CH<sub>2</sub>), 1.3 (m, CH<sub>2</sub>), 0.9 (s, 27H, CH<sub>3</sub>). NMR <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 63 MHz): δ = 58.5 (CH<sub>2</sub>-N), 31.3 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 26.5 (CH<sub>2</sub>-Cq), 25.8-23.2-22.3-21.6 (CH<sub>2</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>). NMR <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>, 81 MHz): δ = 3.37 (PO<sub>4</sub>). FTIR (KBr plates): ν (cm<sup>-1</sup>) 1083 and 1057 (P-O), 974 (W=O), 845 (O-O), 590 and 517 (W(O<sub>2</sub>))<sub>s,as</sub>, other bands at 652, 574, 548. Elemental Analysis Calcd : C: 37.35, H : 6.47 ; found : C : 37.48, H : 6.49.

**P2** : Yield 52%. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.18 (m, N-CH<sub>2</sub>), 1.78 (m, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.34 (m, CH<sub>2</sub>), 0.91 (m, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 58.5 (CH<sub>2</sub>-N), 31.8 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 26.3-25.8-23.2-22.3-21.6 (CH<sub>2</sub>), 14.3 (CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P (81 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.54 (PO<sub>4</sub>). FTIR (KBr plates): ν (cm<sup>-1</sup>) 1086 and 1057 (P-O), 974 (W=O), 845 (O-O), 590 and 522 (W(O<sub>2</sub>))<sub>s,as</sub>, other bands at 651, 575, 548.8. Elemental Analysis Calcd : C: 38.67, H : 6.49 ; found : C : 39.01, H : 6.49.

**P3** : Yield 70%. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.6-3.3 (m, N-CH<sub>2</sub>), 1.83 (m, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.35

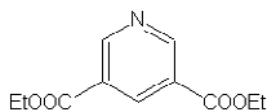
(m, CH<sub>2</sub>), 0.88 (m, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 58.5 (CH<sub>2</sub>-N), 31.1 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 26.2 (Cq-CH<sub>2</sub>), 25.8-23.2-22.3-21.6 (CH<sub>2</sub>), 13.8 (CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P (81 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.44 (PO<sub>4</sub>). FTIR (KBr plates): ν (cm<sup>-1</sup>) 1088-1052 (P-O), 970 (W=O), 845 (O-O), 580 and 521 (W(O<sub>2</sub>))<sub>s,as</sub>, other bands at 649.8, 574.6, 549.0. Elemental Analysis Calcd : C : 37.35 H : 6.46, P : 1.46; found : C : 37.48, H : 6.08, P : 1.56.

**P4** : Yield 54%. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.18 (m, N-CH<sub>2</sub>), 1.74 (m, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.35 (m, CH<sub>2</sub>), 0.91 (m, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 58.5 (CH<sub>2</sub>-N), 31.1 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 26.2 (Cq-CH<sub>2</sub>), 25.8-23.2-22.3-21.6 (CH<sub>2</sub>), 13.8 (CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P (81 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.15 (PO<sub>4</sub>). FTIR (KBr plates): ν (cm<sup>-1</sup>) 1087 and 1057 (P-O), 972 (W=O), 846 (O-O), 580 and 521 (W(O<sub>2</sub>))<sub>s,as</sub>, other bands at 658, 575, 549. Elemental Analysis Calcd : C : 37.07, H : 6.45 ; found: C : 30.00, H : 6.56.

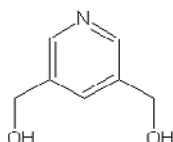
#### **General procedure for catalytic reactions and catalyst recycling:**

The POM catalyst (0.003 mmol) and cyclooctene (or thioanisole or cyclohexanol) (280 equiv. *per* POM unit) are dissolved in 3 mL CDCl<sub>3</sub> then H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35% in water, 800 equiv. *per* POM unit) is added. The mixture is stirred at 30°C, and the reaction is followed by <sup>1</sup>H NMR. Upon completion, the CDCl<sub>3</sub> layer is separated and concentrated under vacuum to about 1 mL. The catalyst is precipitated by addition of pentane (10 mL).

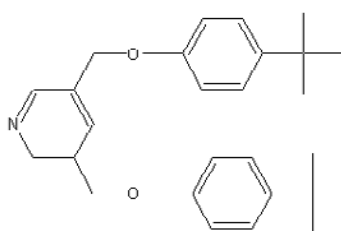
### 3 Partie expérimentale du chapitre III.



**Compound 30 :** To a suspension of dicarboxylic acid (10 g, 61.7 mmol) in 250mL of ethanol, 16.5 mL of concentrated sulfuric acid is added. The mixture is refluxed all the night. After the addition of 250mL of water, ethanol excess is removed under vacuum. A concentrated solution of NaOH is then used to neutralise the mixture. After filtration on celite to remove water, the product is extracted with dichloromethane, dried over sodium sulfate. Then, solvent is removed under vacuum to obtain a yellow product. Yield : 12 g, 87%.  $^1\text{H NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.36$  (s, 2H, o- $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 8.85 (s, 1H, p- $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 4.45 (q, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.42 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

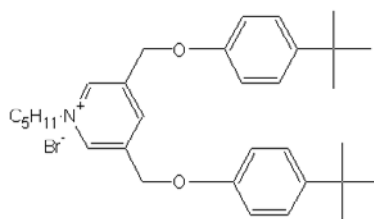


**Compound 31:** To a suspension of  $\text{LiAlH}_4$  (2.71 g, 55.45 mmol) in dry diethyl ether, product **30** (4 g, 13.86 mmol) dissolved in the same solvent is added to the suspension. After 2 hours of reflux, 10mL of water is slowly added in a ice bath. Then the product is filtered and extracted with hot methanol. A yellow solid product is obtained after precipitation with diethyl ether (2 g, 80%).  $^1\text{H NMR}$  (250 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 8.42$  (s, 2H, o- $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.83 (s, 1H, p- $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 4.67 (s, 4H, HO- $\text{CH}_2$ ).



**Compound 32:** Product **31** (321 mg, 2.18 mmol) is dissolved in a mixture of 48% HBr (9mL) and concentrated sulfuric acid (3mL). Then the resulting solution is refluxed 6 hours. When the mixture is cooled, 10 mL of water are added. Then, concentrated solution of NaOH is used to neutralise in a  $0^\circ\text{C}$  bath. The resulting precipitate is filtered on celite, and the product is extracted with dichloromethane, dried over sodium sulfate and the solvent is removed to obtain a white solid product (224 mg, 40%).  $^1\text{H NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 8.55$  (s, 2H, o- $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.77 (s, 1H, p- $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 4.47 (s, 4H, Br- $\text{CH}_2$ ).

**Compound 33** : In a schlenk tube, product **32** (51 mg, 0.192 mmol), 4-*t*Bu phenol (173 mg, 1.15 mmol) and  $K_2CO_3$  (319 mg, 2.31 mmol) are mixed 2 days in  $CH_3CN$ . Then the solvent is removed, product is extracted with diethyl ether and filtered on celite. The solvent is evaporated under vacuum and the product is chromatographed on silica gel (eluent diethyl ether/petroleum ether 50 : 50). Yield 55 mg, 70.5%.  $^1H$  NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 8.64 (s, 2H, o-H arom pyridine), 7.88 (s,  $^1H$ , p-H<sub>arom</sub> pyridine), 7.34-6.92 (d, 4H, H<sub>arom</sub>), 5.09 (s, 4H,  $CH_2$ ), 1.30 (s, 18H, *t*-Bu).  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 156.1 ( $C_{q_{arom-O}}$ ), 145 ( $C_{q_{arom-tBu}}$ ), 148.4, 141.4, 132.8 (C pyridine), 126.3, 114.2 ( $CH_{arom}$ ), 67.4 ( $CH_2-O$ ), 34.1 ( $C_{q-tBu}$ ), 31.4 ( $CH_3$ ). Elemental analysis calcq.: C : 80.96, H : 8.24 ; found : C : 80.54, H : 8.58.



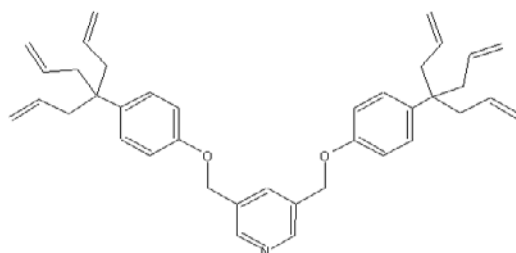
**Compound 34** : In a schlenk tube, product **33** (52 mg, 0.128 mmol) is dissolved in dichloromethane. Then 1-bromopentane (0.1 mL, 0.77 mmol) is added with 5 mL of  $CH_3CN$ . The mixture is refluxed for 72h. Then solvent is removed and pentane is used to wash the product. A white solid is obtained (67 mg, 96%).  $^1H$  NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 9.48 (s, 2H, o-H<sub>arom</sub> pyridine), 8.64 (s, H, p-H<sub>arom</sub> pyridine), 7.31-6.92 (d, 4H, H<sub>arom</sub>), 5.34 (s, 4H, O- $CH_2$ ), 4.90 (t, 2H,  $N^+-CH_2$ ), 1.98 (m, 6H,  $CH_2$ ), 1.26 (s, 18H, *t*-Bu), 0.83 (t, 3H,  $CH_3$ ).  $^{13}C$  NMR (63 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 155 ( $C_{q_{arom-O}}$ ), 145 ( $C_{q_{arom-Cq_{tBu}}}$ ), 141.95, 141.45, 139.19 (C pyridine), 126.54, 114.19 ( $CH_{arom}$ ), 65.56 ( $CH_2-O$ ), 62.2 ( $CH_2-N^+$ ), 34.10 ( $C_{q_{tBu}}$ ), 31.40 ( $CH_{3-tBu}$ ), 28.00, 22.04 ( $CH_2$ ), 13.74 ( $CH_3$ ).

**Compound C1** : Commercial polyoxometalate  $H_3PW_{12}O_{40}$  (1.1g, 0.4 mmol) is dissolved in 0.5 mL of water and stirred 30 minutes with 6 mL of hydrogen peroxide 35%. Then **34** (64 mg, 0.1 mmol), dissolved in 4 mL of dichloromethane, is added. The mixture is stirred over 45 minutes, then the two phases are separated. Organic layer is dried over sodium sulfate and solvent is removed under vacuum to obtain a yellow solid Yield : 90 mg, 87%.  $^1H$  NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 8.68 (s, 2H, o-H<sub>arom</sub> pyridine), 8.54 (s, 1H, p-H<sub>arom</sub> pyridine), 7.34-6.94 (d, 4H, H<sub>arom</sub>), 5.45 (s, 4H, O- $CH_2$ ), 4.72 (t, 2H,  $N^+-CH_2$ ), 1.98 (m, 6H,  $CH_2$ ), 1.30 (s, 18H, *t*-Bu), 0.85 (t, 3H,  $CH_3$ ).  $^{13}C$  NMR (63 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 155 ( $C_{q_{arom-O}}$ ), 145 ( $C_{q_{arom-Cq_{tBu}}}$ ), 141.95, 141.45, 139.19 (C pyridine), 126.54, 114.19 ( $CH_{arom}$ ), 65.56 ( $CH_2-O$ ), 62.2 ( $CH_2-N^+$ ), 34.10 ( $C_{q_{tBu}}$ ), 31.40 ( $CH_{3-tBu}$ ), 28.00, 22.04 ( $CH_2$ ),

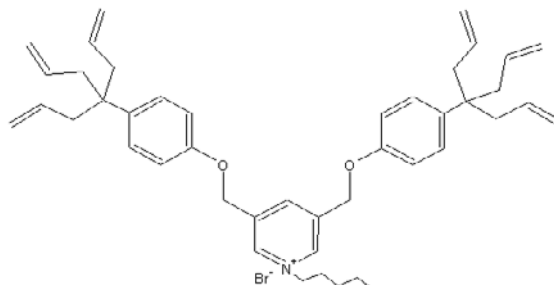
13.74 (CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P (81 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.67 (PO<sub>4</sub>).

### Catalysis with C1.

**C1** (0.003 mmol) and cyclooctene (280 equiv.) are dissolved in 3 mL CDCl<sub>3</sub>, then H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35% in water, 800 equiv.) is added. The mixture is stirred at 30°C, and the reaction is followed by <sup>1</sup>H NMR. Upon completion, the CDCl<sub>3</sub> layer is separated and concentrated under a vacuum to about 1 mL. The catalyst is precipitated by addition of pentane (10 mL) and re-used in another cycle.



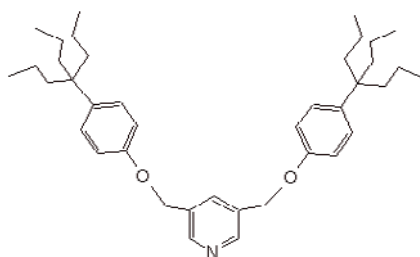
**Compound 35:** In a schlenk tube, 3-5 bis (bromomethyl) pyridine **32** (112 mg, 0.422 mmol), triallyle phenol (386 mg, 1.69 mmol) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (467 mg, 3.38 mmol) are stirred 2 days in 5 mL CH<sub>3</sub>CN. Then the solvent is removed under vacuum, the product is extracted with diethyl ether, dried over sodium sulfate and filtered on celite. The solvent is evaporated to dryness and the product chromatographed on silica gel (eluent diethyl ether/petroleum ether 50 : 50). Yield : 184 mg, 78%. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.71 (s, 2H, o-H<sub>arom</sub> pyridine), 7.95 (s, <sup>1</sup>H, p-H<sub>arom</sub> pyridine), 7.33-7.0 (d, 4H, H<sub>arom</sub>), 5.6 (m, 6H, CH allylic), 5.1 (m, 12H, CH<sub>2</sub> allylic), 5.0 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.4 (d, 12H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 156.2 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>-O), 148 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>-C<sub>q</sub>), 138.4-132.4 (C pyridine), 134.4 (CH allylic), 117.5 (CH<sub>2</sub> allylic), 127.8- 114.1 (CH<sub>arom</sub>), 67.3 (CH<sub>2</sub>-O), 44.7 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>-C<sub>q</sub>-CH<sub>2</sub>), 41.8 (C<sub>q</sub>-CH<sub>2</sub>-CH ). Elemental analysis calcq.: C :83.68 H : 8.10. found : C :83.23, H : 8.12.



**Compound 36 :** In a schlenk tube, product **35** (178 mg, 0.32 mmol) is dissolved in dichloromethane. Then 1-bromopentane (0.23 mL, 1.9 mmol) is added with 5 mL of CH<sub>3</sub>CN. The mixture is refluxed 72h. Then solvent is removed and the product is washed with pentane. A white

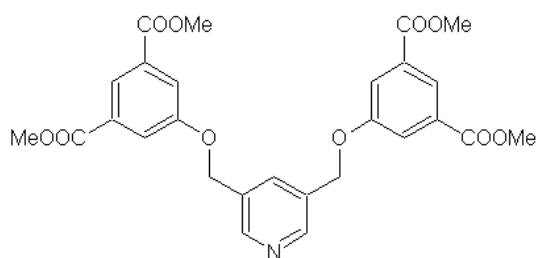
solid is obtained (210 mg, 93%). <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.64 (s, 2H, o-H<sub>arom</sub> pyridine), 8.71 (s, <sup>1</sup>H, p-H<sub>arom</sub> pyridine), 7.27-6.99 (d, 4H, H<sub>arom</sub>), 5.52 (m, 6H, CH allylic), 5.40 (t, 2H, N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>), 5.04 (m, 12H, CH<sub>2</sub> allylic), 4.96 (s, 4H, O-CH<sub>2</sub>), 2.4 (d, 12H, C<sub>q</sub>-CH<sub>2</sub>CH), 2.08-1.37 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 155 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>-O), 142.0-139.19-136.5 (C pyridine), 134.2-117.6 (CH allylic), 127.9-114.1 (CH<sub>arom</sub>), 65.4 (CH<sub>2</sub>-O), 62.1 (CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>), 42.7 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>-C<sub>q</sub>-CH<sub>2</sub>), 41.7 (C<sub>q</sub>-CH<sub>2</sub>-CH), 31.4-27.9-22.0 (CH<sub>2</sub>), 13.7 (CH<sub>3</sub>).

**Compound C2:** Commercial polyoxometalate H<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] (219 mg, 0.079 mmol) is dissolved in 0.1 mL of water and stirred 30 minutes with 5 mL of hydrogen peroxide 35%. Then **36** (157 mg, 0.22 mmol), dissolved in 3 mL of dichloromethane, is added. The mixture is stirred over 4h, then two phases are separated. Organic layer is dried over sodium sulfate and solvent is removed under vacuum to obtain a yellow solid (228 mg, 86%). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.80 (s, 2H, o-H<sub>arom</sub> pyridine), 8.50 (s, 1H, p-H<sub>arom</sub> pyridine), 7.27-6.99 (d, 4H, H<sub>arom</sub>), 5.30 (s, 4H, O-CH<sub>2</sub>), 4.73 (t, 2H, N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>), 2.80 to 1.98 (m, epoxy), 1.23 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 0.79 (t, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 155 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>-O), 142.5-139.1-138.5 (C pyridine), 128.0-115.2 (CH<sub>arom</sub>), 66.4 (CH<sub>2</sub>-O), 62.1 (CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>), 49.2-43.1 (C epoxy), 42.9 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>-C<sub>q</sub>-CH<sub>2</sub>), 40.9 (C<sub>q</sub>-CH<sub>2</sub>-CH), 31.4-28.3-22.4 (CH<sub>2</sub> chain), 14.1 (CH<sub>3</sub>).

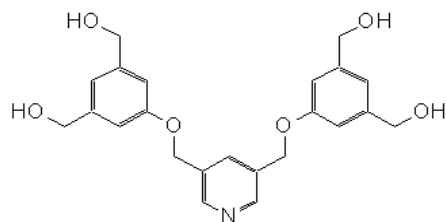


**Compound 37 :** In a schlenk tube, triallyle phenol (685 mg, 1.52 mmol), catalyst Pd/C and dried THF are cooled until a solid state, then gaseous nitrogen is removed under vacuum. So H<sub>2</sub> gaseous is introduced and the system is closed and stirred for 3h at RT. Solvent is removed and the product is extracted with pentane, filtered over celite. The solvent is removed under vacuum to obtain **4-(1,1-dipropylbutyl)phenol** as a colourless oil (99%). Compound **37** is obtained with the same procedure as **33** with 4-(1,1-dipropylbutyl) phenol (700 mg, 3 mmol), 3-5 bis (bromomethyl) pyridine **32** (198 mg, 0.75 mmol) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (826 mg, 5.97 mmol). (343 mg, 80%). <sup>1</sup>H NMR (250

MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.66 (s, 2H, o-H<sub>arom</sub> pyridine), 7.89 (s, 1H, p-H<sub>arom</sub> pyridine), 7.25 (d, 4H, CH<sub>arom</sub>), 6.90 (d, 4H, CH<sub>arom</sub>), 5.08 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-O), 1.58 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.05 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 0.83 (t, 18H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  = 156.2 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>-O), 148.8 (CH pyridine), 141.5 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>-C<sub>q</sub>), 139.5 (CH pyridine), 135.0 (C<sub>q</sub> pyridine), 127.9 (CH<sub>arom</sub>), 114.2 (CH<sub>arom</sub>), 67.7 (CH<sub>2</sub>-O), 43.1 (C<sub>q</sub>-C<sub>q</sub><sub>arom</sub>), 40.6-17.4 (CH<sub>2</sub>), 15.2 (CH<sub>3</sub>). Elemental analysis: calcq.: C : 81.91, H : 10.05, O : 5.60, N : 2.45. found : C : 80.5, H : 9.58.



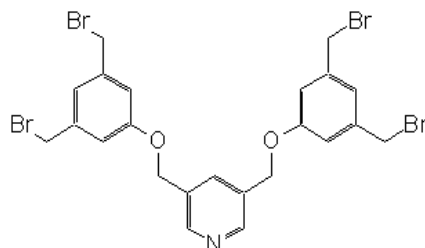
**Compound 38** : In a schlenk tube, 3-5 bis (bromomethyl) pyridine **32** (224 mg, 8.45 mmol), dimethyl-5-hydroxyisophthalate (711 mg, 3.4 mmol), and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (935 mg, 6.7 mmol) are stirred 2 days in 5 mL CH<sub>3</sub>CN. Then the solvent is removed under vacuum ; the product is extracted with diethyl ether, dried over sodium sulfate and filtered on celite. Then solvent is evaporated to dryness and the product chromatographed on silica gel (eluent 100% diethyl ether). A white solid is obtained (264 mg, 60%). <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.71 (s, 2H, o-H<sub>arom</sub> pyridine), 8.33 (s, 2H, p-H<sub>arom</sub>), 7.95 (s, 1H, p-H<sub>arom</sub> pyridine), (7.85, 4H, o-H<sub>arom</sub>), 5.21 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.95 (s, 12H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  = 156.8 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>-OO), 158.3 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>-O), 148.6-141.4-134.5 (C pyridine), 132.0 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>), 123.7-120.0 (CH<sub>arom</sub>), 67.7 (CH<sub>2</sub>-O), 52.4 (CH<sub>3</sub>).



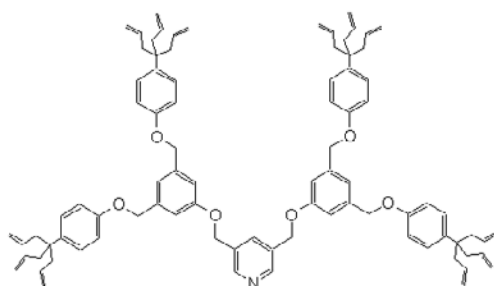
**Compound 39** : To a suspension of LiAlH<sub>4</sub> (900 mg, 23.8 mmol) in dry THF, product **38** (1.24 g, 2.38 mmol) is dissolved to in the same solvent and added to the suspension. After 6 hours of reflux, 10 mL of water is slowly added in a ice bath. Then the product is filtered and extracted with hot methanol. A white solid product is obtained after precipitation with diethyl ether (915 mg, 94%). <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 8.59 (s, 2H, o-H<sub>arom</sub>), 8.03 (s, 1H, p-H<sub>arom</sub>), 6.94 (s, 6H, H<sub>arom</sub>), 5.19



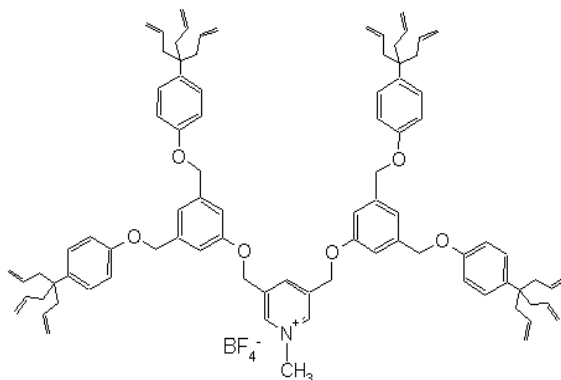
(s, 4H, O-CH<sub>2</sub>), 4.57 (s, 8H, HO-CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (63 MHz, CD<sub>3</sub>OD) : δ = 158.7 (O-Cq<sub>arom</sub>), 147.2 (CH pyridine), 143.2 (Cq<sub>arom</sub>), 135.1 (CH pyridine), 133.8 (Cq pyridine), 117.7 (CH<sub>arom</sub>), 111.6 (CH<sub>arom</sub>), 66.7 (CH<sub>2</sub>-O), 63.5 (CH<sub>2</sub>-OH).



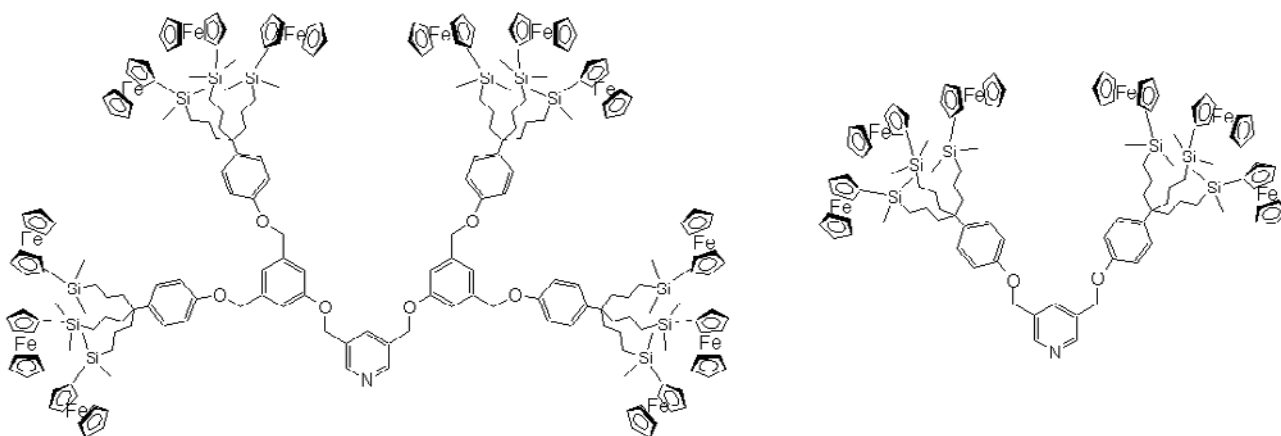
**Compound 40:** In a schlenk tube, product **39** (326 mg, 0.79 mmol) is dissolved in dried DMF and PBr<sub>3</sub> (0.09 mL, 1.05 mmol) is added in ice bath. After 4h, product is extracted with dichloromethane and the organic layer is washed several time with water. A white product is obtained after precipitation with diethyl ether. (248 mg, 44%). <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.67(s, 2H, o-H<sub>arom</sub>), 7.90 (s, 1H, p-H<sub>arom</sub>), 7.05 (s, 2H, p-H<sub>arom</sub>), 6.96 (s, 4H, o-H<sub>arom</sub>), 5.13 (s, 4H, O-CH<sub>2</sub>), 4.44 (s, 8H, Br-CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 158.6 (O-Cq<sub>arom</sub>), 148.0 (CH pyridine), 139.8 (CH<sub>arom</sub>), 134.0 (CH pyridine), 132.3 (Cq pyridine), 122.2 (Cq<sub>arom</sub>), 115.4 (CH<sub>arom</sub>), 67.3 (CH<sub>2</sub>-O), 32.6 (CH<sub>2</sub>-Br). Elemental analysis calcq.: C : 41.66, H : 3.19. Found: C : 41.57, H : 3.34.



**Compound 41 :** is obtained with the same procedure as **35**. with product **40** (51 mg, 0.077 mmol), triallyl phenol (102 mg, 0.38 mmol) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (106 mg, 0.77 mmol). Yield : 40 mg, 42%. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.67 (s, 2H, o-H<sub>arom</sub> pyridine), 7.90 (s, <sup>1</sup>H, p-H<sub>arom</sub> pyridine), 7.24-6.92 (d, 4H, H<sub>arom</sub>), 7.13-7.05 (s, 4H, CH<sub>arom</sub>), 7.05 (s, 2H, CH<sub>arom</sub>), 5.6 (m, 6H, CH allylic), 5.1 (m, 12H, CH<sub>2</sub> allylic), 5.0 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.4 (d, 12H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 158.8-156.6 (Cq<sub>arom</sub>-O), 148 (Cq<sub>arom</sub>), 138.2-132.4 (C pyridine), 134.6 (CH allylic), 127.7 (CH<sub>arom</sub>), 117.6-114.2-113.2 (CH<sub>arom</sub>), 69.6 (CH<sub>2</sub>-O), 42.7 (Cq<sub>arom</sub>-Cq), 41.8 (Cq-CH<sub>2</sub>-CH).



**Compound 42** : In a Schlenk tube, product **41** (40 mg, 0.031 mmol) and  $\text{CH}_3\text{I}$  (0.01 mL, 0.19 mmol) are stirred in 50/50  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solvent for 12h. Then solvent and excess  $\text{CH}_3\text{I}$  are removed under vacuum. Yield : 33mg, 74%.  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.17 (s, 2H, o- $\text{H}_{\text{arom}}$  pyridine), 8.63 (s, 1H, p- $\text{H}_{\text{arom}}$  pyridine), 7.24-6.92 (d, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.13 (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7.05 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 5.50 (m, 6H, CH allylic), 4.99 (m, 12H,  $\text{CH}_2$  allylic), 4.56 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 5.04 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.4 (d, 12H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 157.6- 156.4 ( $\text{C}_{\text{qarom-O}}$ ), 139.7 ( $\text{C}_{\text{qarom-Cq}}$ ), 138.6 ( $\text{C}_{\text{q}}$  pyridine), 138.4 (CH pyridine), 134.5 (CH allylic), 127.7 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 117.5 ( $\text{CH}_2$  allylic), 114.2 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 113.3 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 69.4 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 42.7 ( $\text{C}_{\text{qarom-Cq}}$ ), 48.5 ( $\text{CH}_3$ ), 41.9 ( $\text{C}_{\text{q-CH}_2\text{-CH}}$ ). Then,  $\text{AgBF}_4$  (14 mg, 0.07 mmol) is added to this product dissolved in ethanol. After filtration on celite, **42** is extracted with acetone. Yield : 35 mg, 74%.  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\text{CD}_3\text{COD}$ ):  $\delta$  = 9.13 (s, 2H, o- $\text{H}_{\text{arom}}$  pyridine), 8.83 (s, 1H, p- $\text{H}_{\text{arom}}$  pyridine), 7.42-7.07(d, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.27 (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7.21 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 5.99 (m, 12H, CH allylic), 5.47 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 5.14 (m, 12H,  $\text{CH}_2$  allylic), 4.58 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.67 (d, 12H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (63 MHz,  $\text{CD}_3\text{COD}$ ) :  $\delta$  = 158.1 ( $\text{C}_{\text{qarom-O}}$ ), 157.1 ( $\text{C}_{\text{qarom-O}}$ ), 143.2 (CH pyridine), 139.5 ( $\text{C}_{\text{qarom-Cq}}$ ), 138.5 (CH pyridine), 135.6 ( $\text{C}_{\text{qarom}}$ ), 132.7 (CH allylic), 124.3 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 119.5 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 114.9 ( $\text{CH}_2$  allylic), 113.2 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 108.9 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 69.1 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 65.6 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 48.3 ( $\text{CH}_3$ ), 43.8 ( $\text{C}_{\text{q-Cqarom}}$ ), 42.1 ( $\text{C}_{\text{q-CH}_2\text{-CH}}$ ). NMR  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$  188 MHz):  $\delta$  = -151,3 ppm ( $\text{BF}_4^-$ ).



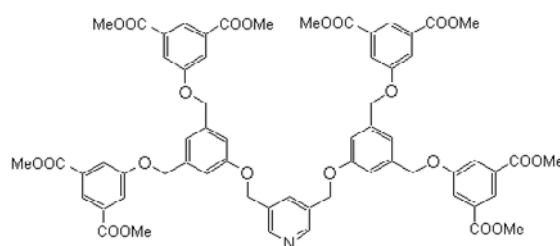
***p*-triferrocenylphenol 44** is synthesized according to S. Nlate, J. Ruiz, V. Sartor, R. Navarro, J. C. Blais, D. Astruc, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2544 publication.

**Compounds 45 and 47** are obtained with the same procedure as **35**. For compound **40**, dendron pyridine **32** (18.5 mg, 0.1 mmol), *p*-triferrocenylphenol **44** (202 mg, 0.4 mmol) and  $K_2CO_3$  (158 mg, 0.8 mmol) are stirred 12h at 40°C. Yield : 62 mg, 44%.  $^1H$  NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 8.67 (s, 2H, *o*-H<sub>arom</sub> pyridine), 7.91 (s, 1H, *p*-H<sub>arom</sub> pyridine), 7.22 (d, 4H, CH<sub>arom</sub>), 6.90 (d, 4H, CH<sub>arom</sub>), 5.06 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-O), 4.30 (s, 6H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.09 (s, 15H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.01 (s, 6H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 1.58 (m, 6H, Cq-CH<sub>2</sub>), 1.17 (m, 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 0.64 (m, 6H, CH<sub>2</sub>-Si), 0.16 (s, 18H, CH<sub>3</sub>).  $^{13}C$  NMR (63 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 155.8 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>-O), 158.5 (CH pyridine), 140.8 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>-Cq), 132.7 (CH pyridine), 127.5 (CH<sub>arom</sub>), 114.0 (CH<sub>arom</sub>), 72.8 (CH ferrocenyl), 71.3 (Cq ferrocenyl), 70.5 - 68.0 (CH ferrocenyl), 43.2 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>-Cq), 42.0 (CH<sub>2</sub>-Cq), 18.0 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 17.4 (CH<sub>2</sub>-Si), -1.9 (Si-CH<sub>3</sub>). Elemental analysis calcq.: C : 65.84, H : 7.02, O : 1.58, N : 0.69, Fe : 16.55, Si : 8.32. Found: C : 66.71, H : 6.80.

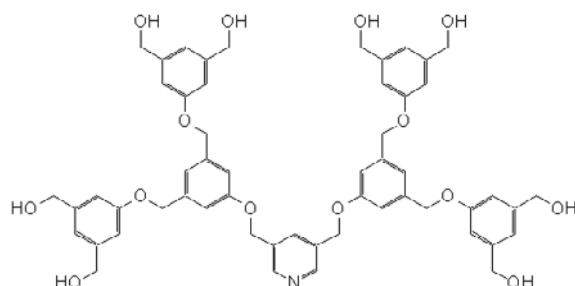
For compound **47** : dendron pyridine **40** (0.0052 mmol), *p*-triferrocenylphenol **44** (0.029 mmol), and  $K_2CO_3$  (0.063 mmol) are stirred 12h at 40°C. Yield 22% .  $^1H$  NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 8.68 (s, 2H, *o*-H pyridine), 7.90 (s, 1H, *p*-H pyridine), 7.26 and 6.90 (d, 16H, H<sub>arom</sub>), 6.97 (s, 4H, *o*-CH<sub>arom</sub>), 6.93 (s 2H, *p*-CH<sub>arom</sub>), 5.12 (s, 4H, CH<sub>2</sub>O), 5.02 (s, 8H, CH<sub>2</sub>O), 4.30-4.08-4.01 (CH ferrocenyl), 1.59-1.17 (m, 12H, Cq-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH), 0.64 (m, 6H, CH<sub>2</sub>-Si), 0.16 (CH<sub>3</sub>).  $^{13}C$  NMR (63 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 127.6-114.0 (CH<sub>arom</sub>), 72.9-70.5-68.0 (CH ferrocenyl), 71.3 (Cq ferrocenyl), 67.3 (CH<sub>2</sub>O), 43.6 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>-Cq), 42.4 (Cq-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 18.4 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 17.9 (Si-CH<sub>2</sub>), -1.53 (Si-CH<sub>3</sub>). Elemental Analysis Calcd: C, 66.13; H, 7.23, O : 2.28, N : 0.33, Fe : 15.97, Si : 8.02. Found: C : 65.80 ; H : 6.66.

For dendrimers **38**, **41**, **48**, see references D. Méry, L. Plault, S. Nlate, D. Astruc, S. Cordier, K. Kirakci, C. Perrin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631, 2746. And D. Méry, L. Plault, C. Ornelas, J. Ruiz, S. Nlate, D. Astruc, J. C. Blais, J. Rodrigues, S. Cordier, K. Kirakci, C. Perrin, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1156.

Additional dendron were synthesized according to the same procedure as **42** and **43** in order to obtain the dendron octaester and the dendron octaol following.



**Dendron octaester** : In a schlenk tube dimethyl-5-hydroxyisophtalate (429 mg, 2 mmol), pyridine tetrabromide **19** (169 mg, 0.25 mmol) and  $K_2CO_3$  (564 mg, 4 mmol) are stirred 24h at 50°C in  $CH_3CN$ . The solvent is evaporated to dryness and the product chromatographed on silica gel diethyl ether is used as eluent for removed others products and 100% acetone give the product octaester. Yield : 187 mg, 62%.  $^1H$  NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 8.66 (s, 2H, o- $H_{arom}$  pyridine), 8.25 (s,  $^1H$ , p- $H_{arom}$ ), 7.91 (s,  $^1H$ , p-H arom pyridine), 7.78 (s,  $^1H$ , o- $H_{arom}$ ), 7.13 (s,  $^1H$ , p- $H_{arom}$ ), 7.04 (s,  $^1H$ , o- $H_{arom}$ ), 5.6 (m, 6H, CH allylic), 5.13-5.10 (s, 12H, O- $CH_2$ ), 3.90 (s, 24H,  $CH_3$ ).  $^{13}C$  NMR (63 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 166.3 (COO), 159.3 ( $C_{q_{arom-O}}$ ), 158.9 ( $C_{q_{arom-O}}$ ), 148.9 (CH pyridine), 138.7 ( $C_{q_{arom}}$ ), 134.9 (CH pyridine), 132.6 ( $C_{q_{arom}}$ ), 132.2 ( $C_{q_{arom-COO}}$ ), 123.7- 120.4 -119.5-113.8 ( $CH_{arom}$ ), 70.3-67.8 ( $CH_2-O$ ), 52.8 ( $CH_3$ ).



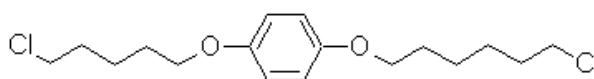
**Dendron octaol** : To a suspension of  $LiAlH_4$  (752 mg, 19.8 mmol) in dry THF(10 mL), octaester (1 g, 1.98 mmol), dissolved in the same solvent, is added to the suspension. After 6 hours of reflux, 10mL of water is slowly added in a ice bath. Then the product is filtered and extracted with hot

methanol. A white solid product is obtained after precipitation with diethyl ether. Yield : 578 mg, 71%. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ = 8.59 (s, 2H, o-H<sub>arom</sub> pyridine), 8.0 (s, 1H, p-H<sub>arom</sub> pyridine), 6.94 (s, 6H, CH<sub>arom</sub>), 5.19 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-O), 4.57 (s, 8H, CH<sub>2</sub>-OH). <sup>13</sup>C NMR (63 MHz, CD<sub>3</sub>OD) : δ = 158.7 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>), 147.2 (CH pyridine), 143.2 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 135.1 (CH pyridine), 133.8 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>-CH<sub>2</sub>O), 117.8 (CH<sub>arom</sub>), 111.6 (CH<sub>arom</sub>), 66.7 (CH<sub>2</sub>-O), 63.5 (CH<sub>2</sub>-OH)

For dendrimers **C3 to C8**, see references S. Nlate, D. Astruc, R. Neumann, *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, *346*, 5517. And S. Nlate, L. Plault, D. Astruc, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 903.

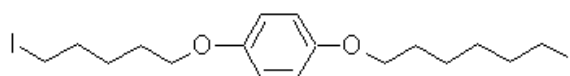
## 4 Partie expérimentale du chapitre IV.

In this section, only series **a** is represented and described. Experimental protocols for series **b** are the same than this one.



**Compound 50a** : In a Schlenk tube, hydroquinone (500 mg, 4.5 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3.1 g, 23 mmol) and 1-chloro-6-iodohexane (1.74 mL, 12 mmol) are stirred 12h in the dark at room temperature with 3mL anhydrous DMF. The solvent is removed under vacuum. After extraction with diethyle ether/water, the organic layer is dried over sodium sulfate and evaporated. Product is purified on silica chromatography with 95:5 pentane/diethyl ether as eluent. Yield : 917 mg, 60%. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.81 (s, 4H, H<sub>arom</sub>), 3.93 (t, 4H, O-CH<sub>2</sub>), 3.55 (t, 4H, Cl-CH<sub>2</sub>), 1.80-1.51 (m, 16H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 153.0 (C<sub>q</sub>), 114.5 (CH<sub>arom</sub>), 69.0 (O-CH<sub>2</sub>), 45.0 (Cl-CH<sub>2</sub>), 33.4-30.2-29.3-25.5 (CH<sub>2</sub>).

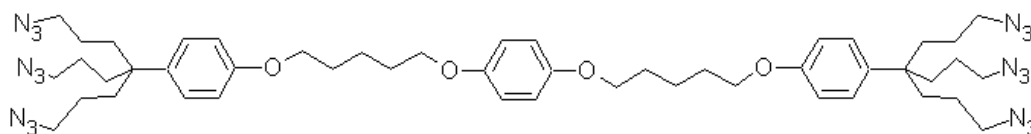
**Compound 50a** : Benzene-1,3,5- triol (1g, 7.9 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5.4 g, 40 mmol), 1-chloro-6-iodohexane (3.6 mL, 24 mmol). Yield 1.2 g, 32 %. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.05 (s, 3H, H<sub>arom</sub>), 3.91 (t, 6H, O-CH<sub>2</sub>), 3.55 (t, 6H, Cl-CH<sub>2</sub>), 1.77-1.51 (m, 24H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 137.9 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>), 127.7 (CH<sub>arom</sub>), 70.1 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 45.5 (CH<sub>2</sub>-Cl), 33.4-30.3-29.5-25.1 (CH<sub>2</sub>).



**Compound 51a** : Product **50a** (917 mg, 2.45 mmol) and NaI (1.83 g, 12.2 mmol) are dissolved in

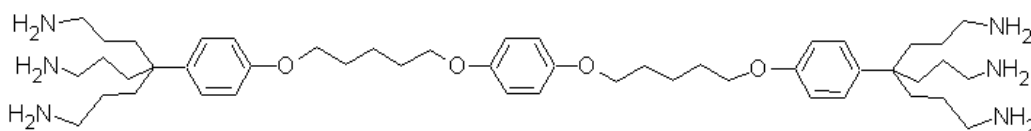
10 mL butanone. The mixture is warmed at 80°C for 1 day. The solvent is removed under vacuum. Product is extracted with diethyl ether, washed with water, dried over sodium sulfate and solvent is evaporated. Yield : 1.27 g, 98%. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.81 (s, 4H, H<sub>arom</sub>), 3.89 (t, 4H, O-CH<sub>2</sub>), 3.19 (t, 4H, I-CH<sub>2</sub>), 1.85-1.47 (m, 16H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 153.1 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>), 115.4 (CH<sub>arom</sub>), 68.3 (O-CH<sub>2</sub>), 33.4-30.2-29.1-25.0 (CH<sub>2</sub>), 7.0 (I-CH<sub>2</sub>).

**Compound 51b** : Compound **50b** (1.19 g, 2.4 mmol), NaI (2.6 g, 17.2 mmol). Yield : 1.64 g, 90%. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.05 (s, 3H, H<sub>arom</sub>), 3.93 (t, 6H, O-CH<sub>2</sub>), 3.20 (t, 6H, I-CH<sub>2</sub>), 1.85-1.77-1.48 (m, 24H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 155.4 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>), 117.4 (CH<sub>arom</sub>), 69.3 (O-CH<sub>2</sub>), 33.4-30.8-29.6-26.7 (CH<sub>2</sub>), 7.8 (I-CH<sub>2</sub>).



**Compound 54a** : Product **51a** (224 mg, 0.422 mmol), phenoltriazoture (317.7 mg, 0.88 mmol) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (234 mg, 1.7 mmol) are stirred in 4 mL dry DMF for 15h. After extraction with Et<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O, organics layers are washed several time with water to remove all DMF, dried over sodium sulfate and evaporated. Yield : 266 mg, 65%. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.19-6.83 (d, 8H, H<sub>arom</sub>), 6.82 (s, 4H, H<sub>arom</sub>), 3.91 (m, 8H, O-CH<sub>2</sub>), 3.22 (t, 12H, N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.79-1.66-1.53-1.34 (m, 40H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 157.1 (O-C<sub>q</sub><sub>arom</sub>), 137.2 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>), 127.7-127.1-114.2 (CH<sub>arom</sub>), 67.7 (O-CH<sub>2</sub>), 51.9 (N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 41.9 (C<sub>q</sub>), 34.4-29.7-29.3-26.0-23.2 (CH<sub>2</sub>).

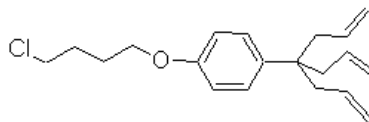
**Compound 54b** : Product **51b** (325 mg, 0.43 mmol), phenoltriazoture (476.7 mg, 1.33 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (357 mg, 2.66 mmol). Yield :563 mg, 88%. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.19-6.86 (d, 12H, H<sub>arom</sub>), 6.06 (s, 3H, H<sub>arom</sub>), 3.93 (m, 12H, O-CH<sub>2</sub>), 3.22 (t, 18H, N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.80-1.66-1.53-1.31 (m, 60H, CH<sub>2</sub>).



**Compound 55a** : Product **54a** (376 mg, 0.38 mmol) and PPh<sub>3</sub> (717 mg, 2.73 mmol) are dissolved in 3mL THF. Then 0.1 mL water is added and the mixture is stirred 12 h at 40°C. The solvent is removed. After extraction with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, the organic layer is dried over sodium sulfate and evaporated. Product is obtained after several precipitations with pentane. Yield 98.5 mg, 32%. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.22-6.84 (d, 8H, H<sub>arom</sub>), 6.80 (s, 4H, H<sub>arom</sub>), 3.91 (m, 8H, O-CH<sub>2</sub>),

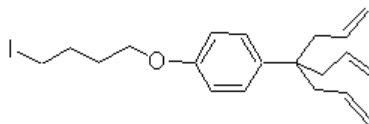
2.56 (t, 12H, N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.76-1.67-1.53-1.27 (m, 40H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 158.4-154.6 (O-Cq<sub>arom</sub>), 140.1 (Cq<sub>arom</sub>), 128.5-116.5-115.1 (CH<sub>arom</sub>), 69.5 (O-CH<sub>2</sub>), 68.8 (NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 43.1 (Cq), 35.7-30.5-27.6-27.0 (CH<sub>2</sub>). ESI mass spectrum : m/z : 834.3 [M+H]<sup>+</sup> (calcd. 833.23).

**Compound 55b** : Product **54b** (301 mg, 0.2 mmol), PPh<sub>3</sub> (1.32 g, 5 mmol), 0.1 mL of water. Yield: 138 mg, 57%. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.20-6.82 (d, 12H, H<sub>arom</sub>), 6.06 (s, 3H, H<sub>arom</sub>), 3.93 (m, 12H, O-CH<sub>2</sub>), 2.61 (t, 18H, NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.78-1.59-1.52 (m, 60H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 160.9 (O-Cq<sub>arom</sub>), 157.0 (O-Cq<sub>arom</sub>), 138.7 (Cq<sub>arom</sub>), 130.8-113.7 (CH<sub>arom</sub>), 114.6 (CH<sub>arom</sub>), 67.4 (O-CH<sub>2</sub>), 41.7 (Cq), 34.3-29.0-26.2-25.6 (CH<sub>2</sub>). MALDI-TOF mass spectrum : m/z : 1317.94 [M+Na]<sup>+</sup> (calcd. 1317.04).

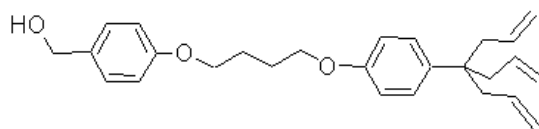


See reference S. Nlate, Y. Nieto, J.-C. Blais, J. Ruiz, D. Astruc, *Chemistry Eur. J.* **2002**, *8*, 171.

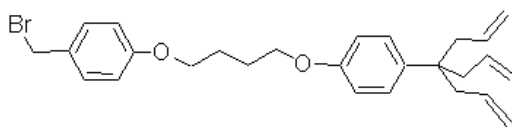
**Compound 56** : A mixture of triallyl phenol (2 g, 8.88 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 g, 14.8 mmol), and 1-chloro-4-iodobutane (646 mg, 2.95 mmol) are stirred for 2 days at room temperature in DMF. After extraction with Et<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O, organics layers are washed several time with water to remove all DMF, dried over sodium sulfate and evaporated. The product is purified by chromatography on a silica-gel column with a pentane/diethyl ether mixture (95 : 5). Yield 916 mg, 97%. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.23 (d, 2H, CH<sub>arom</sub>), 6.85 (d, 2H, CH<sub>arom</sub>), 5.55 (m, 3H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.05 (m, 6H, CH<sub>2</sub>=CH), 3.98 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 3.62 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-Cl), 2.44 (d, 6H, CH<sub>2</sub>-Cq), 1.97 (m, 4H, CH<sub>2</sub>).



**Compound 57** : Product **56** (916 mg, 2.87 mmol), NaI (2.15 g, 14.3 mmol) are stirred in 10 mL butanone at 80°C for 24h. Solvent is removed under vacuum. Then, product is extracted with diethyl ether, washed with water, dried over sodium sulfate and evaporated. Yield : 1.32 g, 96%. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.22 (d, 2H, CH<sub>arom</sub>), 6.84 (d, 2H, CH<sub>arom</sub>), 5.55 (m, 3H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.05 (m, 6H, CH<sub>2</sub>=CH), 3.97 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 3.27 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-I), 2.44 (d, 6H, CH<sub>2</sub>-Cq), 2.04-1.90 (m, 4H, CH<sub>2</sub>).

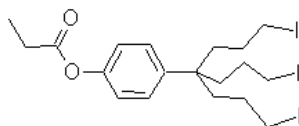


**Compound 58** : A mixture of HOCH<sub>2</sub>-*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH (232 mg, 1.86 mmol) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (258 mg, 1.86 mmol) in dry DMF (12 mL) is stirred for 30 minutes at room temperature. Dendron **57** (1.37 g, 1.86 mmol) is then added to the reaction mixture, and the resulting solution stirred at 40°C for 16 h. The mixture is extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (320 mL), and the resulting solution washed with water and dried over sodium sulfate. After removal of the solvent under vacuum, the product is purified by chromatography on a silica-gel column with a 7:3 pentane/diethyl ether mixture to provide **58** as an oil. Yield : 635 mg, 50%. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 7.23- 7.19- 6.91- 6.87 (d, 8H, H<sub>arom</sub>), 5.55 (m, 3H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.05 (m, 6H, CH<sub>2</sub>=CH), 4.61 (s, 2H, HO-CH<sub>2</sub>), 4.04 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>), 3.85 (t, 6H, O-CH<sub>2</sub>), 2.44 (d, 6H, CH<sub>2</sub>-Cq), 1.99 (m, 4H CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 63 MHz): δ = 158.90-156.83(C<sub>q</sub><sub>arom</sub>-O), 137.83 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>), 134.68 (CH-CH<sub>2</sub>), 132.96 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>), 128.92 (CH<sub>arom</sub>), 127.69 (CH<sub>arom</sub>), 117.53 (CH-CH<sub>2</sub>), 114.77 (CH<sub>arom</sub>), 114.00 (CH<sub>arom</sub>), 67.92 (CH<sub>2</sub>O), 67.67 (CH<sub>2</sub>O), 65.15 (CH<sub>2</sub>OH), 42.76 (Cq-CH<sub>2</sub>), 40.00 (CH<sub>2</sub>), 29.13 (CH<sub>2</sub>), 29.07 (CH<sub>2</sub>), 22.86 (CH<sub>2</sub>).

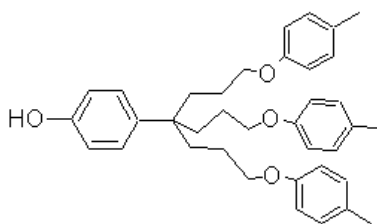


**Compound 59** : PBr<sub>3</sub> (0.095 mL, 1 mmol) is added to a cooled mixture (0 °C) of dendron **58** (1.23 g, 3 mmol) in toluene (10 mL). The resulting solution is stirred at room temperature for 4 h. After removal of the solvent, the residue is extracted with Et<sub>2</sub>O, washed with water, and dried over sodium sulfate. The solvent is removed under vacuum providing **59** as a yellow oil. Yield : 1.48 g, 99%. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 7.24 (d, 4H; CH<sub>arom</sub>), 6.85 (d, 4H; CH<sub>arom</sub>), 5.50 (m, 3H; CH<sub>2</sub>-CH), 5.03 (m, 6H; CH<sub>2</sub>-CH), 4.50 (s, 2H; Br-CH<sub>2</sub>), 3.98 (t, 2H; CH<sub>2</sub>O), 3.97 (t, 2H; CH<sub>2</sub>O), 2.43 (d, 6H; CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>), 1.86 (m, 4H; CH<sub>2</sub>), 1.66 (m, 2H; CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50.33 MHz): 159.20 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>-O), 156.83 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>-O), 137.83 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>), 134.57 (CH-CH<sub>2</sub>), 130.33 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>), 127.53 (CH<sub>arom</sub>), 117.40 (CH<sub>arom</sub>), 114.62 (CH<sub>arom</sub>), 113.72 (CH<sub>arom</sub>), 67.72 (CH<sub>2</sub>O), 67.43 (CH<sub>2</sub>O), 42.76 (Cq-CH<sub>2</sub>), 41.84 (CH<sub>2</sub>), 34.00 (Br-CH<sub>2</sub>), 29.01 (CH<sub>2</sub>), 22.67 (CH<sub>2</sub>).

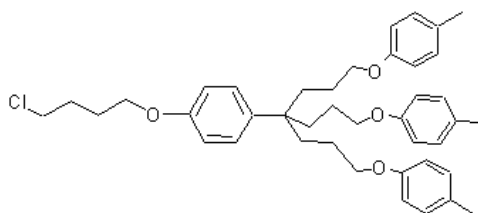




**Compound 62** : A solution of  $C_2H_5COI$  is prepared by slowly adding 2.4 mL  $C_2H_4COCl$  to 5 g of  $Me_3SiI$ , stirring 15 minutes, then adding 22.6 mL dichloromethane. This solution (11 mL) is added into a Schlenk tube containing tri-iodo phenol (2 g, 3.26 mmol) in 30 mL dichloromethane, then  $NEt_2i-Pr$  (0.62 mL, 3.58 mmol) is also added. The reaction mixture is stirred under nitrogen for 16 h, then extracted using dichloromethane. The organic solution is washed with a saturated aqueous solution of sodium bicarbonate, then with an aqueous solution saturated with  $Na_2S_2O_3$  and dried with sodium sulfate. After removing the solvent under vacuum, the product is orange oil. Yield : 1.84 g, 84%.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz):  $\delta = 7.21$  (d, 4H;  $CH_{arom}$ ), 7.01 (d, 4H;  $CH_{arom}$ ), 3.06 (t, 6H,  $CH_2-I$ ), 2.43 (q, 2H;  $CH_3-CH_2-CO$ ), 1.58 (m, 6H;  $CH_2-Cq$ ), 1.11 (t, 3H;  $CH_3$ ).

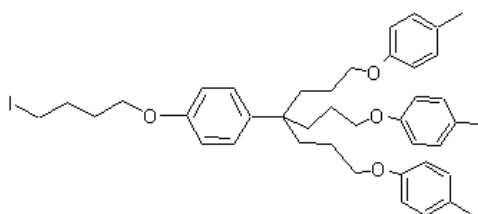


**Compound 63** : In a schlenk tube, *p*-cresol (1.62 g, 15 mmol) and  $K_2CO_3$  (2 g, 15 mmol) are mixed 30 minutes in dried DMF. Then protected tri-iodo phenol (1.84, 2.7 mmol) is added. The mixture is stirred for 2 days at room temperature, then 3g  $K_2CO_3$  and 5 mL water are added. The reaction mixture is stirred for 12 h at 40°C. The product is extracted with diethyle ether. This solution is dried aver sodium sulfate and evaporated. Product is purified by chromatography on a silica-gel column using pentane/diethyl ether (60 : 40) as eluent. 45 is obtained (1 g, 67%).  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz):  $\delta = 7.23$  (d, 2H,  $CH_{arom}$ ), 7.06 (d, 6H,  $CH_{arom}$ ), 6.76 (d, 8H,  $CH_{arom}$ ), 3.84 (t, 6H,  $CH_2-O$ ), 2.27 (s, 9H,  $CH_3$ ), 1.82 (m, 6H,  $CH_2$ ), 1.59 (m, 6H,  $CH_2$ ).

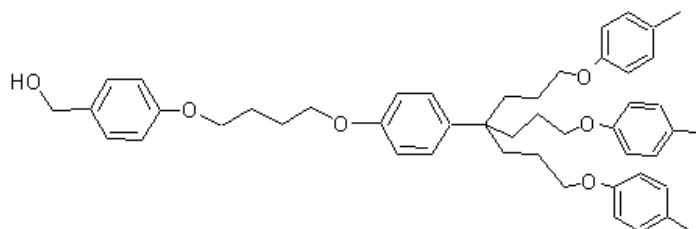


**Compound 64** : A mixture of product **63** (2.7 g, 4.88 mmol),  $K_2CO_3$  (4 g, 29.3 mmol), and 1-

chloro-4-iodobutane (1.79 mL, 14.6 mmol) is stirred for 48 h at room temperature in dry DMF (20 mL). The reaction mixture is then extracted with Et<sub>2</sub>O, and the resulting solution is washed with water, and dried over sodium sulfate. The solvent is removed under vacuum and the product is purified by chromatography on a silica-gel column with pentane, followed by a pentane/diethyl ether (99 : 1) mixture to provide **45-1** as a colorless oil. Yield : 1.25 g, 40%. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) δ = 7.28 (d, 2H, H<sub>arom</sub>), 7.08 (d, 2H, H<sub>arom</sub>), 6.82 (d, 2H, H<sub>arom</sub>), 6.74 (d, 2H, H<sub>arom</sub>), 3.99 (t, 2H, O-CH<sub>2</sub>), 3.88 (t, 6H, O-CH<sub>2</sub>), 3.64 (t, 2H, Cl-CH<sub>2</sub>), 2.28 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.98-1.86-1.60 (m, 16H CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 63 MHz) δ = 155.0 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>), 136.7 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>), 128.0 (CH<sub>arom</sub>), 125.6 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>), 112.5 (CH<sub>arom</sub>), 66.5 (O-CH<sub>2</sub>), 65.0 (O-CH<sub>2</sub>), 42.9 (Cl-CH<sub>2</sub>), 40.2 (C<sub>q</sub>), 31.8-27.5-24.9-21.9 (CH<sub>2</sub>), 18.6 (CH<sub>3</sub>). Elemental analysis calcq: C: 76.55, H: 7.99; found: C: 76.18, H: 8.09.

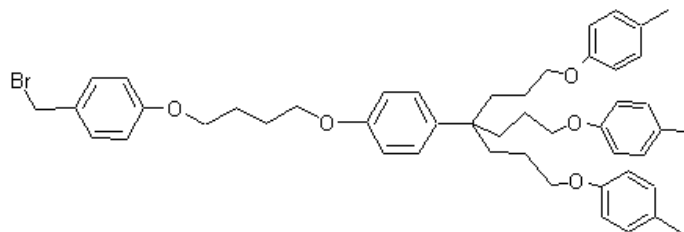


**Compound 65** : A mixture of product **64** (1.25 g, 1.94 mmol) and NaI (1.45 g, 9.7 mmol) is stirred for 24 h at 80°C in butanone (10 mL). After removal of the solvent under vacuum, the residue is extracted with Et<sub>2</sub>O (320 mL). The resulting solution is washed with and an aqueous solution saturated with Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dried over sodium sulfate and filtered on celite. The solvent is removed under vacuum to provide **65** as a colorless oil. Yield : 1.37 g, 96 %. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ = 7.33 (d, 2H, H<sub>arom</sub>), 7.09 (d, 2H, H<sub>arom</sub>), 6.90 (d, 2H, H<sub>arom</sub>), 6.83 (d, 2H, H<sub>arom</sub>), 4.00 (t, 2H, O-CH<sub>2</sub>), 3.93 (t, 6H, O-CH<sub>2</sub>), 3.31 (t, 2H, I-CH<sub>2</sub>), 2.33 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 2.08-1.96-1.64 (m, 16H CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 63 MHz) δ = 155.8 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>), 137.5 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>), 128.7 (CH<sub>arom</sub>), 126.4 (C<sub>q</sub><sub>arom</sub>), 113.2 (CH<sub>arom</sub>), 67.3 (O-CH<sub>2</sub>), 65.4 (O-CH<sub>2</sub>), 41.0 (C<sub>q</sub>), 32.6-29.2-22.6 (CH<sub>2</sub>), 19.4 (CH<sub>3</sub>), 5.4 (I-CH<sub>2</sub>).



**Compound 66** : A mixture of HOCH<sub>2</sub>-*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH (232 mg, 1.86 mmol) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (258 mg, 1.86 mmol) in dry DMF (12 mL) is stirred for 30 min at room temperature. Dendron **65** (1.37 g, 1.86 mmol) is then added to the reaction mixture, and the resulting solution stirred at 40°C for 16 h. The mixture is extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (320 mL), and the resulting solution washed with water and dried

over sodium sulfate. After removal of the solvent under vacuum, the product is purified by chromatography on a silica-gel column with a 7:3 pentane/diethyl ether mixture to provide **66** as an oil. Yield : 635 mg, 50%.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta = 7.30\text{-}7.25\text{-}7.05\text{-}6.90\text{-}6.85\text{-}6.76$  (d, 20H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 4.61 (s, 2H, HO- $\text{CH}_2$ ), 4.04 (m, 2H, O- $\text{CH}_2$ ), 3.85 (t, 6H, O- $\text{CH}_2$ ), 2.27 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.99-1.84-1.59 (m, 16H  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 63 MHz)  $\delta = 158.3\text{-}156.3$  (O- $\text{C}_{\text{qarom}}$ ), 138.2 ( $\text{C}_{\text{qarom}}$ ), 132.9 ( $\text{C}_{\text{qarom}}$ ), 129.7-128.7 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 126.4 ( $\text{C}_{\text{qarom}}$ ), 114.7-114.1 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 68.1-67.3 (O- $\text{CH}_2$ ), 62.2 (HO- $\text{CH}_2$ ), 41.8 (Cq), 33.5-29.3-25.9-23.5 ( $\text{CH}_2$ ), 20.3 ( $\text{CH}_3$ ).



**Compound 67** :  $\text{PBr}_3$  (0.03 mL, 0.3 mmol) is added to a cooled mixture ( $0^\circ\text{C}$ ) of dendron **45-3** (634 mg, 0.9 mmol) in toluene (3 mL). The resulting solution is stirred at room temperature for 4 h. After removal of the solvent, the residue is extracted with  $\text{Et}_2\text{O}$ , washed with water, and dried over sodium sulfate. The solvent is removed under vacuum providing **46** as a oil. Yield : 607 mg, 88%.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 7.31- 7.19- 7.00- 6.91 (d, 20H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 4.59 (s, 2H, Br- $\text{CH}_2$ ), 4.13 (m, 2H, O- $\text{CH}_2$ ), 3.98 (t, 6H, O- $\text{CH}_2$ ), 2.41 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 2.10-1.99-1.73 (m, 16H  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 63 MHz): 159.5-157.3 (O- $\text{C}_{\text{qarom}}$ ), 138.9 ( $\text{C}_{\text{qarom}}$ ), 130.8-130.2-130.1 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 127.9 ( $\text{C}_{\text{qarom}}$ ), 115.1-114.7-114.4 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 68.8-68.0-67.7 (O- $\text{CH}_2$ ), 42.4 (Cq), 34.1 (Br- $\text{CH}_2$ ), 34.5-26.4-24.1 ( $\text{CH}_2$ ), 20.9 ( $\text{CH}_3$ ).

#### General procedure for amine alkylation.

Compounds hexaamines or nonaamines (1 equivalent), dendron (4 equivalents by number of amine) and diisopropylethylamine (4 equiv. by number of amine) are mixed in Schlenk tube at room temperature with 3 mL dichloromethane for 48h. The solvent is removed under vacuum, and the solid is washed several time with acetonitrile providing dendrimers with tertiary amines

**60a** :  $^1\text{H NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.17\text{-}6.81$  (m, 96H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 5.53 (m, 36H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.00 (m, 72H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 3.98 (m, 56H, O- $\text{CH}_2$ ), 3.3 (m, 24H, N- $\text{CH}_2\text{-Cq}$ ), 2.42 (d, 72H,  $\text{CH-CH}_2$ ), 2.39 (m, 12H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), from 2.15 to 1.25 (m, 88H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 156.8\text{-}155.8$  (O- $\text{C}_{\text{qarom}}$ ), 136.9-130.7 (C- $\text{C}_{\text{qarom}}$ ), 133.6 ( $\text{CH-CH}_2$ ), 128.8-113.0 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 116.4 ( $\text{CH-CH}_2$ ), 71.6-69.4 (O- $\text{CH}_2$ ), 56.0-52.4 (N- $\text{CH}_2$ ), 41.6 (Cq- $\text{Cq-CH}$ ), 39.4-28.6-25.1 ( $\text{CH}_2$ ). MALDI-TOF mass spectrum : m/z : 5494.16 [ $\text{M}$ ] $^+$  (calcd. 5495.74).

**60b** :  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.12\text{-}6.75$  (m, 159H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 5.46 (m, 54H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.92 (m, 108H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 3.91 (m, 84H,  $\text{O}-\text{CH}_2$ ), 3.28 (m, 36H,  $\text{N}-\text{CH}_2\text{-Cq}$ ), 2.32 (d, 108H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 2.23 (m, 18H,  $\text{N}-\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.87 (m, 72H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ) from 1.66 to 1.18 (m,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 156.8\text{-}155.8$  ( $\text{O}-\text{Cq}_{\text{arom}}$ ), 136.6-130.7 ( $\text{C}-\text{Cq}_{\text{arom}}$ ), 133.6 ( $\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 128.8-113.0 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 116.4 ( $\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 66.4 ( $\text{O}-\text{CH}_2$ ), 56.1-52.4 ( $\text{N}-\text{CH}_2$ ), 41.6 ( $\text{Cq}-\text{Cq}-\text{CH}$ ), 40.9-25.1 ( $\text{CH}_2$ ). Elemental Analysis calq. C: 77.46, H: 8.12. Found: C: 76.29, H: 8.25.

### General procedure for amines quaternarisation.

In Schlenk tube, dendrimer with tertiary amine (1 equivalent) and dendron (2 equivalents by number of amines) are mixed for 48h at  $80^\circ\text{C}$  in 1 mL butanone. The solvent is removed under vacuum, and the solid is washed several time with acetonitrile.

**Compound 61a**:  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.21\text{-}6.83$  (m, 156H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 5.53 (m, 54H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.98 (m, 108H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.15 (m, 36H,  $\text{N}-\text{CH}_2\text{-Cq}$ ), 3.98 (m, 116H,  $\text{O}-\text{CH}_2$ ), 2.40 (d, 108H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 1.98 (m, 72H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ), from 1.74 to 1.25 (m,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 155.7$  ( $\text{O}-\text{Cq}_{\text{arom}}$ ), 136.8-131.8 ( $\text{C}-\text{Cq}_{\text{arom}}$ ), 133.6 ( $\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 126.6-112.8 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 116.4 ( $\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 66.6 ( $\text{O}-\text{CH}_2$ ), 56.4-53.8 ( $\text{N}-\text{CH}_2$ ), 41.6 ( $\text{Cq}-\text{Cq}-\text{CH}$ ), 40.9-28.6-25.0 ( $\text{CH}_2$ ). FTIR (KBr plates):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3423 ( $\text{N}^+\text{-C}$ ).

**Compound 61b** :  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.18\text{-}6.83$  (m, 231H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 5.53 (m, 81H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.00 (m, 162H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 3.98 (m, 120H,  $\text{O}-\text{CH}_2$ ), 3.98 (m, 54H,  $\text{N}-\text{CH}_2\text{-Cq}$ ), 2.40 (d, 162H,  $\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 1.94 (m, 108H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ), from 1.73 to 1.25(m,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 155.7$  ( $\text{O}-\text{Cq}_{\text{ar}}$ ), 136.6 ( $\text{C}-\text{Cq}_{\text{ar}}$ ), 133.6 ( $\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 127.5-113.1 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 116.5 ( $\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 66.2 ( $\text{O}-\text{CH}_2$ ), 41.6 ( $\text{Cq}-\text{Cq}-\text{CH}$ ), 39.4-28.6-25.1 ( $\text{CH}_2$ ). FTIR (KBr plates):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3426 ( $\text{N}^+\text{-C}$ ).

**Compound 68a** :  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.21\text{-}7.08\text{-}6.83\text{-}6.75$  (m, 372H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 4.00 (m, 36H,  $\text{N}-\text{CH}_2\text{-Cq}$ ), 3.86 (m, 188H,  $\text{O}-\text{CH}_2$ ), 2.28 (s, 162H,  $\text{CH}_3$ ), 1.98-1.83-1.59 (m,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 156.9$  ( $\text{O}-\text{Cq}_{\text{arom}}$ ), 138.4 ( $\text{C}-\text{Cq}_{\text{arom}}$ ), 129.6-114.3 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 68.4 ( $\text{O}-\text{CH}_2$ ), 67.4 ( $\text{N}-\text{CH}_2$ ), 42.0 ( $\text{Cq}-\text{Cq}-\text{CH}$ ), 33.74-26.2-23.7 ( $\text{CH}_2$ ), 20.5 ( $\text{CH}_3$ ). FTIR (KBr plates):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3422 ( $\text{N}^+\text{-C}$ ).

**POM Dendritic prepared from 68a** :  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2 mL, 35% in water) is added to a water solution (0.1

mL) of commercial heteropolyacid  $H_3PW_{12}O_{40}$  ( $6.10^{-6}$  mol). The mixture is stirred at room temperature for 30 minutes. Then, a solution of dendrimer ( $1.7.10^{-6}$  mol) is added, and the mixture is stirred for two hours. The  $CH_2Cl_2$  layer is dried over sodium sulfate and evaporated under reduced pressure, providing a yellow oil.  $^1H$  NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.26-7.07-6.87-6.77$  (m, 372H,  $H_{arom}$ ), 4.00 (m, 36H, N- $CH_2$ -Cq), 3.84 (m, 188H, O- $CH_2$ ), 2.27 (s, 162H,  $CH_3$ ), from 1.96 to 1.28 (m,  $CH_2$ ).  $^{13}C$  NMR (63 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta = 156.7$  (O- $Cq_{arom}$ ), 138.4-131.8 (C- $Cq_{arom}$ ), 126.6-112.8 ( $CH_{arom}$ ), 67.5 (O- $CH_2$ ), 67.0 (N- $CH_2$ ), 41.9 (Cq- $Cq$ -CH), 33.6-31.8-29.3-25.6-22.3 ( $CH_2$ ), 20.4 ( $CH_3$ ).  $^{31}P$  (81 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta = 25,17-7.84$  and 3.36 ppm. FTIR (KBr plates) :  $3408\text{ cm}^{-1}$  ( $N^+$ -C).



# **Catalyseurs polyoxométallates dendritiques recyclables pour les réactions d'oxydation.**

## **Résumé :**

Les métallodendrimères constituent une catégorie de catalyseurs relativement nouveaux, dont la propriété essentielle est la recyclabilité. Ils sont synthétisés de façon à bénéficier de la sélectivité et des performances des catalyseurs homogènes, tout en profitant de la recyclabilité des catalyseurs hétérogènes. L'association des polyoxométallates et des dendrimères permet d'accéder à un nouveau type de métallodendrimères efficaces et recyclables pour la catalyse d'oxydation. Plusieurs séries de dendrimères fonctionnalisés à la périphérie, au coeur et à l'intersection des branches par les polyoxométallates ont été synthétisés. Cette variation de la position de l'espèce active permet d'étudier l'influence de son environnement sur ses propriétés (solubilité, efficacité en catalyse, recyclage).

**Mots-clés :** Catalyse, Dendrimères, Oxydation, Polyoxométallates.

## **Recoverable Dendritic Polyoxometalates Catalysts for Oxidation Reactions**

### **Abstract :**

Metallo dendrimers represent a new generation of recyclable and reusable catalysts. They are synthesized in order to possess selectivity and performance of homogeneous catalysts with recovery of heterogeneous catalysts. Polyoxometalates and dendrimers association leads to a new type of metallo dendrimers that are efficient for oxidation catalysis and recoverable. Several series of dendrimers with polyoxometalate units at the periphery, at the core and at the branch intersections have been developed. This variation of location of the active species has allowed to study the influence of the environment on their properties (solubility, efficiency in catalysis, recovery).

**Keywords :** Catalysis, Dendrimers, Oxidation, Polyoxometalates.