

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

# **Polymères et dendrimères mésomorphes du fullerène : synthèses et propriétés**

Thèse présentée à la faculté des sciences par

**Frédéric Oswald**

Chimiste diplômé de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg  
Pour l'obtention du titre de docteur ès sciences

Institut de chimie  
Université de Neuchâtel

Octobre 2002

$\Delta H$	enthalpie de transition
$\epsilon$	coefficient d'absorption molaire
$\lambda$	longueur d'onde
Ar	aromatique
Bn	benzyle
CC	chromatographie sur colonne
Cr	phase cristalline
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
DCC	N,N'-dicyclohexylcarbodiimide
DMAP	N,N'-diméthylaminopyridine
DPTS	sel de l'acide <i>p</i> -toluène sulfonique avec la DMAP
d	distance interlamellaire
DSC	calorimétrie différentielle à balayage
F	point de fusion
GPC	chromatographie à perméation de gel
$^1\text{H-RMN}$	résonance nucléaire magnétique du proton
$^{13}\text{C-RMN}$	résonance nucléaire magnétique du carbone
I	phase isotrope
$M_n$	nombre moyen de molécule d'une certaine masse
$M_w$	masse moléculaire moyenne
$M_x$	mésophase non identifiée
N	phase nématique
$N_{re}$	phase nématique réentrante
4-Ppy	4-pyrrolidinopyridine
$S_A$	phase smectique A
$S_C$	phase smectique C
TBDMS	tert-butyldiméthylsilyle
TFA	acide trifluoroacétique
$T_g$	température de transition vitreuse
THF	tétrahydrofurane

<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>3</b>
1.1. LES CRISTAUX LIQUIDES .....	4
1.2. LES DENDRIMERES .....	7
1.2.1. Généralités .....	7
1.2.2. Applications des dendrimères .....	8
1.2.3. Les dendromésogènes.....	9
1.3. LE FULLERENE C <sub>60</sub> .....	11
1.3.1. Généralités .....	11
1.3.2. Fonctionnalisation du fullerène C <sub>60</sub> .....	12
1.3.3. Le fullerène dans la chimie des matériaux .....	13
1.3.3.1. Le fullerène et les dendrimères.....	14
1.3.3.2. Cristaux liquides du fullerène.....	16
1.3.3.3. Les polymères du fullerène.....	18
1.3.3.4. Autres exemples d'utilisation du fullerène .....	23
1.4. CONCLUSION .....	24
<b>2. BUT DU TRAVAIL.....</b>	<b>26</b>
<b>3. POLYMERES MESOMORPHES DU FULLERENE .....</b>	<b>28</b>
3.1. INTRODUCTION .....	29
3.2. PREMIERE STRUCTURE .....	31
3.2.1. Synthèse et analyse du polymère .....	31
3.2.2. Propriétés mésomorphes .....	39
3.2.3. Conclusion.....	44
3.3. MODIFICATIONS STRUCTURALES .....	45
3.3.1. Synthèses et analyses des polymères .....	45
3.3.1.1. Augmentation de la longueur de l'espaceur.....	45
3.3.1.2. Augmentation du nombre de groupes mésomorphes .....	47
3.3.1.3. Modification du groupe mésogène .....	51
3.3.1.3.1. Polymères cyanobiphényles de première génération .....	51
3.3.1.3.2. Polymères cyanobiphényles de deuxième génération.....	54
3.3.1.4. Autre structure.....	57
3.3.1.5. Analyses .....	59
3.3.2. Propriétés thermiques des composés .....	60
3.4. CONCLUSION .....	67
<b>4. DENDRIMERES MESOMORPHES NON SYMETRIQUES .....</b>	<b>68</b>
4.1. INTRODUCTION .....	69
4.2. SYNTHESE .....	70
4.3. PROPRIETES MESOMORPHES.....	77
4.3.1. Microscopie et DSC .....	77
4.3.2. Analyse par diffraction des rayons X.....	84
4.4. CONCLUSION .....	88
<b>5. COMPOSES MESOMORPHES CONTENANT DEUX FULLERENES.....</b>	<b>90</b>
5.1. INTRODUCTION .....	91
5.2. SYNTHESE .....	92
5.3. PROPRIETES MESOMORPHES.....	97
5.4. CONCLUSION .....	103

<b>6.</b>	<b>MALONATES DIVERS .....</b>	<b>104</b>
6.1.	INTRODUCTION .....	105
6.2.	SYNTHESE.....	106
6.3.	PROPRIETES MESOMORPHES.....	110
6.4.	CONCLUSION .....	113
<b>7.</b>	<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>114</b>
<b>8.</b>	<b>PARTIE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>117</b>
8.1.	GENERALITES .....	118
8.1.1.	<i>Réactifs, gaz et solvants</i> .....	<i>118</i>
8.1.2.	<i>Techniques expérimentales</i> .....	<i>119</i>
8.2.	SYNTHESES .....	121

# **1. Introduction**

## 1.1. Les cristaux liquides

L'étude des cristaux liquides débute en 1888 lorsqu'un botaniste autrichien, du nom de Friedrich Reinitzer, observe que le benzoate de cholestéryle présente deux points de fusion distincts. Dans son expérience, il constate qu'en augmentant la température le solide fond dans un premier temps en un liquide visqueux et opaque, puis dans un second temps devient parfaitement fluide et transparent. De part ses travaux, il est souvent crédité de la découverte d'un nouvel état de la matière : l'état liquide-cristallin.

La matière se présente communément sous trois états : solide, liquide ou gazeux. Ces états se distinguent par le degré d'ordre qu'ils possèdent (Figure 1).

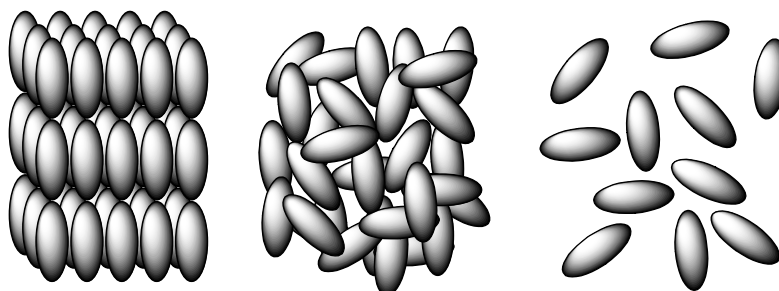


Figure 1 : représentation schématique de l'état solide, liquide et gazeux.

Ainsi, dans l'état solide ou cristallin, les molécules sont arrangées de manière rigide et demeurent à des positions fixes avec une orientation bien précise qui ne varie que très légèrement du fait de l'agitation moléculaire. A l'état liquide, les molécules n'ont pas de position ou d'orientation bien précise et peuvent se déplacer librement. Les interactions entre molécules sont juste suffisantes pour les maintenir proche les unes des autres. L'ordre présent dans l'état liquide est bien inférieur à celui de l'état solide. A l'état gazeux, l'agitation est telle qu'il n'existe plus d'interaction pour maintenir les molécules entre elles. Elles sont totalement libres de mouvement.

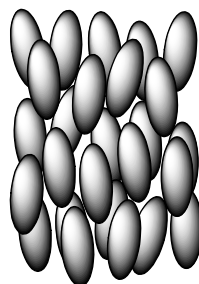
L'état liquide-cristallin est un état intermédiaire entre le solide et le liquide. Un cristal liquide possède la fluidité d'un liquide ainsi que l'anisotropie optique et électromagnétique d'un solide. Les molécules sont libres de leurs mouvements tout en conservant un certain ordre de position ou d'orientation. Ceux-ci sont responsables de l'anisotropie de la phase. Le terme mésophase est utilisé pour qualifier une phase liquide-cristalline.

Il existe deux grandes catégories de cristaux liquides. La première est représentée par les thermotropes : la mésophase se développe par variation de la température. On peut ainsi distinguer un composé dit monotrope pour lequel la mésophase ne se forme qu'au refroidissement après passage à l'état liquide, et un composé dit énantiotrope pour lequel la mésophase se forme à la fois au chauffage et au refroidissement. La seconde catégorie est constituée des composés lyotropes. Ceux-ci développent une mésophase en présence d'un solvant et à une concentration donnée. Pour la suite, nous nous intéresserons principalement aux cristaux liquides thermotropes.

En fonction de la forme des molécules, on peut classer les mésophases en deux grandes catégories : les phases discotiques pour les molécules en formes de disques et les phases calamitiques pour les molécules en bâtonnets.

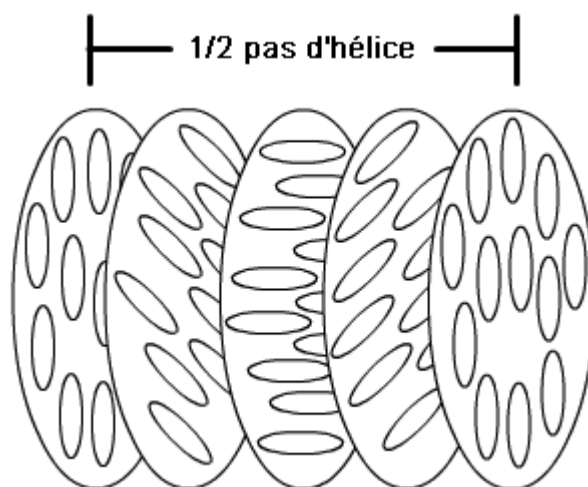
La plupart des cristaux liquides présentent un polymorphisme dans lequel chaque mésophase se caractérise par un changement dans le degré d'ordre (dans une ou deux dimensions) des molécules de l'échantillon. Cet ordre permet une classification des mésophases.

La phase nématique, notée N, est caractérisée par l'absence d'ordre de position (Figure 2). En revanche, les molécules tendent à pointer toutes dans la même direction sans aucun arrangement particulier. C'est la phase la moins organisée.



**Figure 2 : représentation schématique d'une phase nématique.**

L'utilisation de molécules chirales permet d'obtenir une phase nématique chirale également appelée cholestérique. Dans ce cas, l'introduction d'un centre asymétrique favorise des interactions qui forcent les molécules à s'aligner avec un léger angle de décalage. Il en résulte la formation d'une structure qui peut être visualisée comme un empilement de fines couches nématiques. Les directeurs forment alors une hélice continue dont le pas est fonction de la température (Figure 3).



**Figure 3 : représentation schématique d'une phase cholestérique.**

Dans les phases smectiques ou lamellaires, les molécules conservent l'ordre orientationnel des phases nématiques mais tendent en plus à s'organiser en couches ou plans. Il existe un nombre très important de phases smectiques. Les plus fréquemment rencontrées sont la smectique A, notée  $S_A$ , et la smectique C, notée  $S_C$ . Dans la smectique A, le directeur est perpendiculaire au plan des couches. Il n'y a pas d'ordre de position particulier à l'intérieur de chaque couche mais l'orientation des molécules est en moyenne parallèle au directeur (Figure 4).

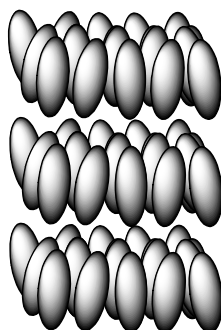


Figure 4 : représentation schématique d'une phase  $S_A$ .

Dans la smectique C, l'organisation est la même que précédemment mais le directeur forme un angle avec le plan des couches (Figure 5). Comme la nématique, cette phase existe en version chirale. Dans ce cas, l'angle du directeur effectue une légère rotation d'une couche à une autre pour former une hélice.

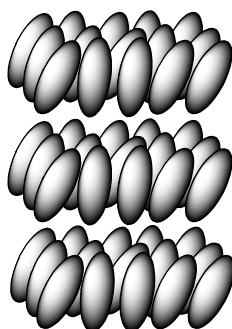


Figure 5 : représentation schématique d'une phase  $S_C$ .

Les phases colonnaires, notée  $Col$ , diffèrent des précédentes du fait de la morphologie des molécules qui la constituent. Ces mésophases se définissent par des empilements de disques formant ainsi des colonnes (Figure 6). Celles-ci peuvent alors s'assembler entre elles pour donner naissance à une structure bidimensionnelle telle la phase colonnaire hexagonale ( $Col_h$ ) par exemple.



Figure 6 : empilement des disques et assemblage de la phase  $Col_h$ .

## 1.2. Les dendrimères

### 1.2.1. Généralités

Les dendrimères<sup>1,2</sup> constituent une nouvelle catégorie de polymères. Ce sont des molécules fortement ramifiées construites à partir d'un cœur central (Figure 7). De par leur taille, elles peuvent être qualifiées de macromolécules tout en montrant, contrairement aux polymères, une structure monodisperse. Cette monodispersité est obtenue par un contrôle total de chaque étape de croissance du dendrimère, qui est construit génération après génération.

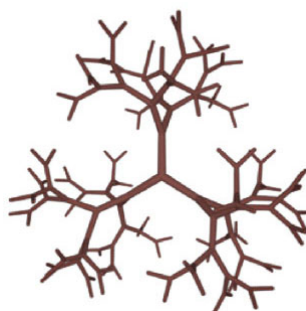


Figure 7: représentation schématique d'un dendrimère.

Historiquement, c'est Flory,<sup>3</sup> dans les années cinquante, qui s'est le premier penché sur l'intérêt de molécules ramifiées dans les architectures supramoléculaires. Mais ce n'est qu'avec le développement de nouvelles méthodes de synthèse que l'étude de telles structures devient possible. Ainsi en 1978, Vögtle<sup>4</sup> produit des amines ramifiées par une voie de synthèse en cascade itérative. Finalement, c'est Tomalia et al<sup>5</sup> qui décriront la première famille de dendrimères en 1985 peu de temps avant Newkome.<sup>6</sup> Depuis ces premiers travaux, les dendrimères ont suscité un vif intérêt et de nombreux travaux ont vu le jour.

Il existe deux approches différentes dans la synthèse d'un dendrimère (Figure 8). La première consiste à faire croître la molécule en partant du noyau central, c'est la méthode divergente. La seconde, appelée synthèse convergente, consiste à construire le dendrimère de la périphérie vers le centre.

Dans le cas d'une synthèse divergente, ce sont les groupes à la périphérie, initialement protégés, qui sont convertis en espèces réactives afin de permettre le passage à une génération supérieure. Le nombre de fonctions de surface à traiter augmente ainsi de manière exponentielle d'une génération à l'autre. Ce qui a pour conséquence l'apparition de défauts dans la structure. Pourtant, cette méthode ouvre l'accès à des dendrimères de très hautes générations.

La synthèse convergente, introduite par Fréchet et Hawker,<sup>7</sup> repose sur l'addition de fragments dendritiques appelés dendrons. Elle permet un meilleur contrôle de la structure finale. En effet, les espèces réactives se trouvant au point focal du dendron, le nombre de groupes fonctionnels ne croît pas avec les générations. Cette méthode fournit des dendrimères de plus faible génération que la précédente. Ceci est dû aux contraintes stériques engendrées par un dendron qui devient toujours plus volumineux.

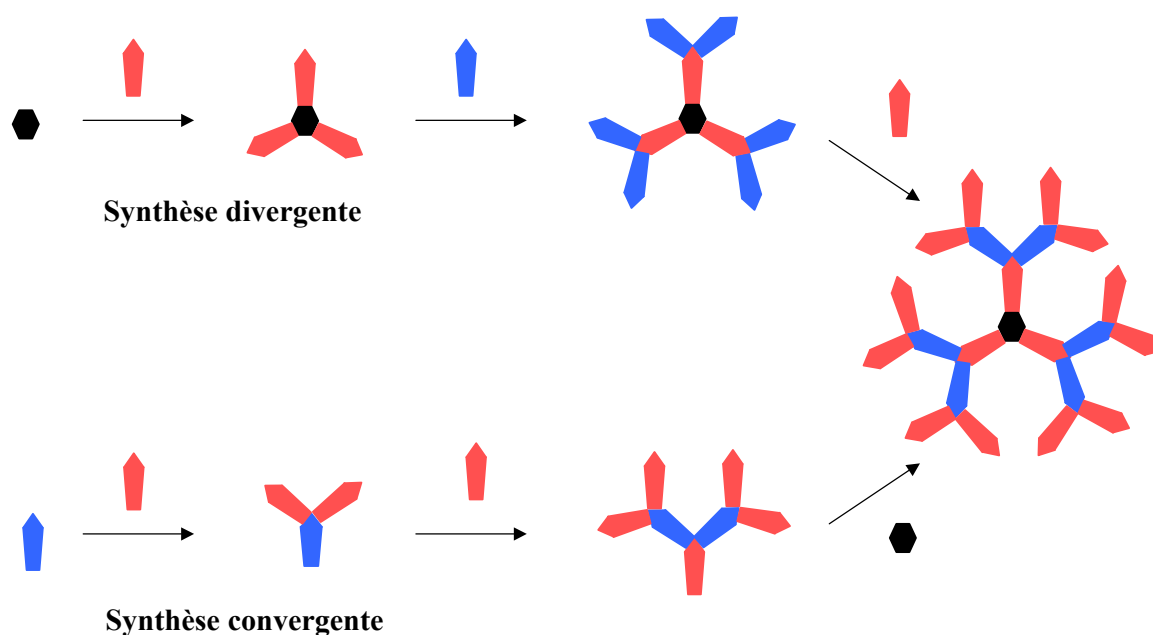


Figure 8 : deux approches de la synthèse d'un dendrimère.

Contrairement aux polymères classiques, la croissance d'un dendrimère est limitée.<sup>8</sup> Ainsi, le nombre de monomères augmente exponentiellement avec les générations ce qui n'est pas le cas de l'espace disponible. Cette contrainte stérique force le dendrimère à adopter une conformation sphérique à mesure que sa taille augmente. La molécule présente alors une enveloppe externe dense et un « intérieur » constitué de cavités.

### 1.2.2. Applications des dendrimères

Il existe de nombreuses possibilités de fonctionnaliser un dendrimère. Une première approche consiste à encapsuler un groupement fonctionnel au centre même du dendrimère. Cela permet, entre autre, de faire varier les propriétés du cœur en fonction du type d'enveloppe externe. Il est également possible de construire une molécule dont la surface présente un ou plusieurs groupements fonctionnels. La combinaison de ces approches conduit à un dendrimère fonctionnalisé à la fois à l'intérieur et à l'extérieur.

Toutes ces alternatives font que les dendrimères trouvent des applications dans les domaines les plus variés tels la catalyse, la chimie des sucres, les cristaux liquides, la photochimie ou encore l'électrochimie.

Le concept « intérieur-extérieur » a parfaitement été exploité par Meijer et al.<sup>9</sup> qui ont décrit une boîte dendritique. Elle a permis d'encapsuler des petites molécules organiques à l'intérieur d'un dendrimère. Une simple modification de l'encombrement stérique de la périphérie autorise la « fermeture » ou « l'ouverture » de la boîte.

Le fait d'enfermer une fonctionnalité au cœur du dendrimère présente de nombreux avantages. Ainsi, tel l'ont montré Aida et al.,<sup>10</sup> la périphérie de la molécule joue le rôle d'une barrière protectrice. Les molécules de grosse taille sont bloquées et ne parviennent pas à atteindre le cœur. Ce n'est pas le cas des petites molécules qui peuvent avoir une affinité avec l'intérieur du dendrimère. Les interactions avec le cœur sont alors favorisées.<sup>11</sup> Cette fonction

protectrice de l'enveloppe externe permet également de protéger le noyau de lui même en quelque sorte. Dans le cas de chromophores, par exemple, elle empêche le phénomène d'agrégation. Les propriétés optiques s'en trouvent grandement améliorées.<sup>12</sup> La solubilité peut également être modifiée puisqu'à haute génération elle ne dépend plus que des groupes situés en surface. La dissolution dans l'eau de fullerènes modifiés en est un bon exemple.<sup>13</sup>

Des dendrimères fonctionnant comme des antennes collectrices de lumière (Figure 9) ont été synthétisés.<sup>14</sup> Les groupements à la périphérie jouent le rôle de récepteur. L'énergie ainsi récupérée est transmise au cœur<sup>15-17</sup> ou sur des accepteurs encapsulés dans les cavités<sup>18</sup> du dendrimère. A mesure que les générations augmentent, le nombre d'unités réceptrices à la périphérie croît considérablement par rapport au nombre d'unités accepteuses qui reste constant d'une génération à une autre. On assiste donc à un phénomène d'amplification. En contrepartie, la distance entre la périphérie et le centre augmentant également avec les générations, l'efficacité du transfert d'énergie diminue. Il est aussi assez facile d'élargir le champ d'action de « l'antenne » en incorporant des fonctions de surface différentes.

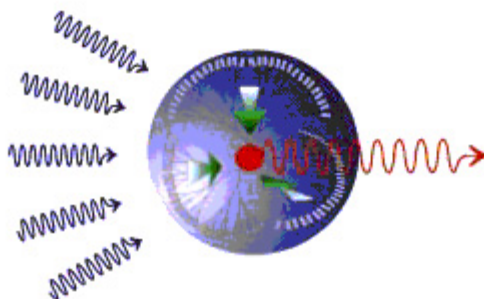


Figure 9 : schéma d'une antenne dendritique.

Les dendrimères trouvent aussi leur place dans le domaine de la médecine.<sup>19-21</sup> Du fait de leur structure parfaitement définie, ils ont supplanté les polymères en tant que squelette pour le développement de nouvelles molécules<sup>22</sup> en vue d'étude d'interactions avec des protéines. Des dendrimères de type poli(amidoamine) ou PAMAM ont été testés en tant que vecteur pour la transfection de gènes.<sup>23;24</sup> L'utilisation de dendrimères en tant qu'agent de contraste en imagerie médicale a déjà donné pleine satisfaction et de nombreux groupes ont axé leur recherche sur la base d'un squelette dendritique.

### 1.2.3. Les dendromésogènes

Le terme dendromésogène désigne un dendrimère dont les fonctions périphériques sont constituées de groupes mésogènes. Percec et al.<sup>25-27</sup> ont été les premiers à décrire un dendrimère présentant des propriétés mésomorphes thermotropes. La plupart des dendrimères classiques sont incapables de former une mésophase. Ceci est principalement dû à leur conformation sphérique incompatible avec l'obtention d'une phase liquide-cristalline. C'est pourquoi il est nécessaire d'utiliser des structures flexibles capables de se déformer et ainsi de s'aligner selon une orientation commune.

Frey et al. ont fonctionnalisé un dendrimère de type carbosilane avec divers mésogènes comme des cyanobiphényles. Dans chaque cas, des phases de type smectique ont été observées. La structure du dendrimère se déforme pour s'ajuster à l'organisation engendrée par les groupes mésogènes.<sup>28</sup> En revanche, l'augmentation de la génération du dendrimère, de même que la réduction des espaceurs flexibles, perturbent grandement la formation de

mésophases. Cette constatation a également été réalisée par Latterman et al.<sup>29;30</sup> Ils ont constaté que leur dendrimère perdait son caractère mésomorphe à partir d'une certaine génération. Cela a été attribué à l'incapacité du dendrimère à se réorganiser du fait d'une trop grande contrainte stérique.

Meijer et al.<sup>31</sup> ont synthétisé des dendrimères de diverses tailles possédant des groupes de types cyanobiphényles. Ces composés développent des phases  $S_A$ . Ils ont constaté que les distances lamellaires ne varient pas avec la génération. Ainsi, bien que la taille de la molécule double d'une génération à l'autre, la distance séparant deux couches reste constante. Cela a été expliqué par la déformation du squelette dendritique qui adopte alors une conformation aplatie (Figure 10).

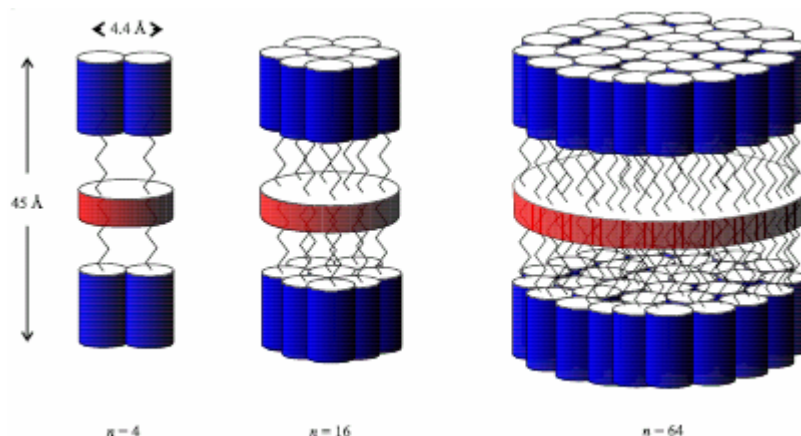


Figure 10 : modèle d'organisation de dendrimères mésomorphes.

Ces résultats ont été confirmés par Yonetake et al.<sup>32</sup>, Frey et al.<sup>33</sup> ou encore Deschenaux et al.<sup>34</sup>

Une autre approche de synthèse de dendrimères mésomorphes est proposée par Percec.<sup>35</sup> Elle consiste à construire des dendrons ayant la faculté de s'auto-assembler. Des molécules discotiques sont ainsi formées. Il a, de cette manière, montré qu'il est possible d'obtenir des mésophases de type colonnaire ou cubique avec un dendrimère en faisant varier les sous unités impliquées.

L'utilisation de dendrimères mésomorphes comporte de nombreux avantages comme la multiplication de groupes mésogènes. Ainsi, en 1999, Deschenaux et al.<sup>36</sup> ont synthétisé un dendrimère mésomorphe avec un fullerène  $C_{60}$  greffé sur le cœur (Figure 11).

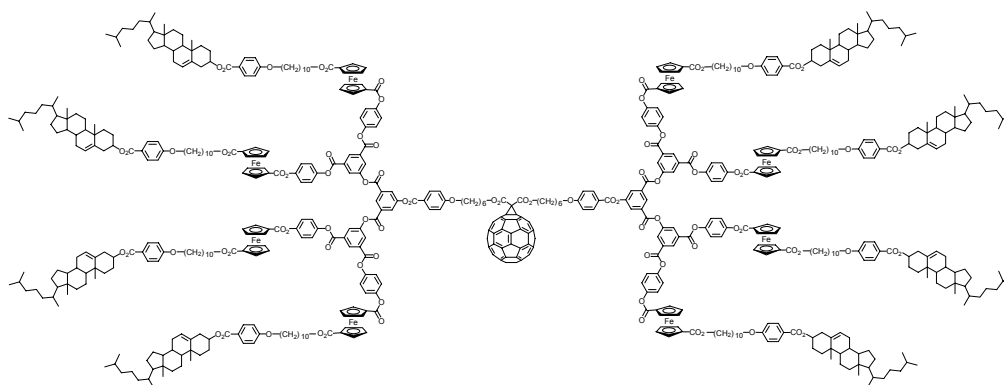


Figure 11 : dendrimère mésomorphe contenant du fullerène  $C_{60}$ .

## 1.3. Le fullerène C<sub>60</sub>

### 1.3.1. Généralités

Les fullerènes ont été observés et caractérisés pour la première fois en 1985 par Kroto et al.<sup>37</sup> Il s'agissait d'une nouvelle classe de molécules de forme sphéroïdale uniquement composées d'atomes de carbone. Ils constituent une nouvelle forme allotrope du carbone dont les propriétés sont très différentes du graphite ou du diamant. Cette découverte leur valu le prix Nobel de chimie en 1996. La mise au point d'une méthode de synthèse à l'échelle du gramme par Krätschmer et Huffman<sup>38</sup> lança véritablement la chimie du fullerène.

Les plus connus sont le fullerène C<sub>60</sub> aussi appelé « footballène » et le C<sub>70</sub> ou « rugbylène » (Figure 12). Le C<sub>60</sub> reste néanmoins le plus étudié en raison de sa relative abondance.



Figure 12 : fullerène C<sub>60</sub> et fullerène C<sub>70</sub>.

Chaque fullerène est une cage fermée, constituée d'hexagones et de pentagones. Le C<sub>60</sub> est constitué de 12 cycles pentagonaux et de 20 cycles hexagonaux. Ces pentagones sont nécessaires pour courber la structure. Il existe 2 types de liaisons différentes.<sup>39</sup> Les premières, appelées liaison [6-6], relient deux hexagones entre eux. Les secondes, ou liaisons [5-6], sont communes à un pentagone et un hexagone.

Longtemps considéré comme un super aromatique, le C<sub>60</sub> se comporte en fait comme une oléfine déficiente en électron.<sup>40</sup> La réactivité du fullerène est principalement due aux contraintes exercées sur les carbones sp<sup>2</sup> par la forme sphérique de la molécule. Les carbones des hexagones sont au sommet d'une pyramide formée par les liaisons et ne sont donc pas coplanaires à ces dernières. Cela implique une très faible conjugaison des orbitales p et une localisation bien précise des doubles liaisons carbone-carbone dans les hexagones. Les additions sur le C<sub>60</sub> permettent de réduire cette tension.

Le fullerène C<sub>60</sub> possède des propriétés physiques remarquables. On notera, par exemple, sa faculté à accepter les électrons. Electrochimiquement, il est possible d'observer jusqu'à 6 vagues de réduction en voltamétrie cyclique.<sup>41;42</sup> Il possède des propriétés en optique non linéaire<sup>43</sup> ou supraconductrices lorsqu'il est associé à des métaux alcalins.<sup>44</sup> Le développement de méthodes de fonctionnalisation du C<sub>60</sub> a permis l'incorporation de ces propriétés dans des architectures plus ou moins complexes.

### 1.3.2. Fonctionnalisation du fullerène C<sub>60</sub>

Il n'y a principalement que deux stratégies utilisées pour fonctionnaliser le fullerène. Le contrôle de la régiosélectivité de ces méthodes est très important en raison des 30 doubles liaisons équivalentes présentes dans la molécule. On peut distinguer les réactions d'addition nucléophile et les cycloadditions [4+2] ou [3+2].

Le C<sub>60</sub> réagit avec des nucléophiles pour former, par exemple, des adduits silylés, aminés, phosphorés, hydrogénés, alkylés<sup>45</sup> (Figure 13).

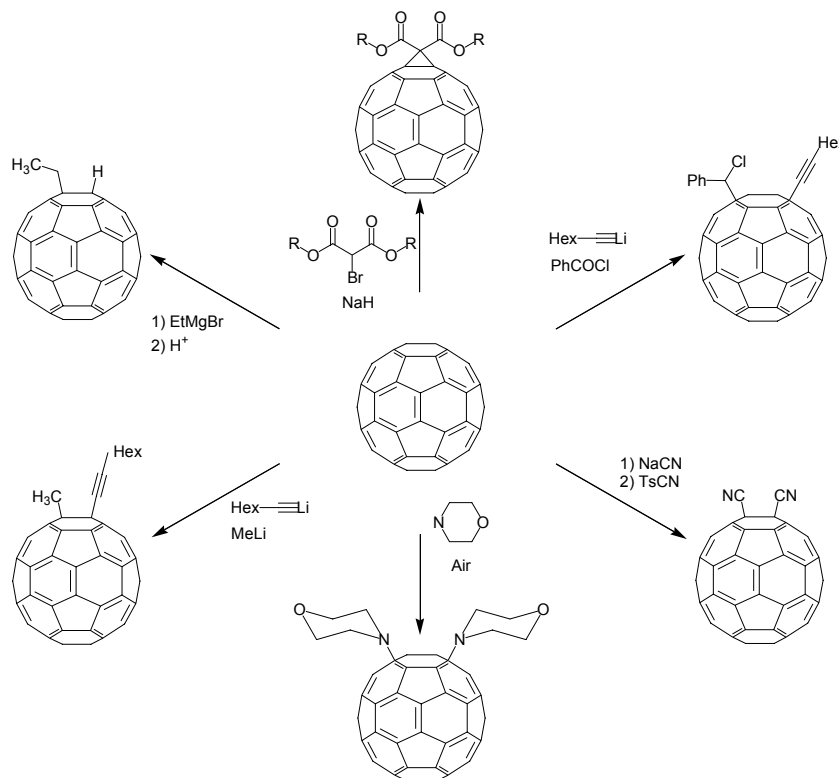


Figure 13 : exemples d'additions nucléophiles sur le C<sub>60</sub>.

Même si de nombreux isomères sont théoriquement possibles, l'addition en positions 1,2 est prédominante. L'addition en positions 1,4 est observée lors de l'utilisation de nucléophiles encombrants. Bingel<sup>46</sup> a montré que l'addition de carbanion est également possible. Cette technique implique la déprotonation d'un  $\alpha$ -halogénoester pour former un carbanion (Figure 14). Celui-ci s'additionne sur le C<sub>60</sub> pour conduire à un intermédiaire de type RC<sub>60</sub><sup>-</sup>. Une substitution intramoléculaire produit le méthanofullerène correspondant. L'addition se fait sur les liaisons [6,6].

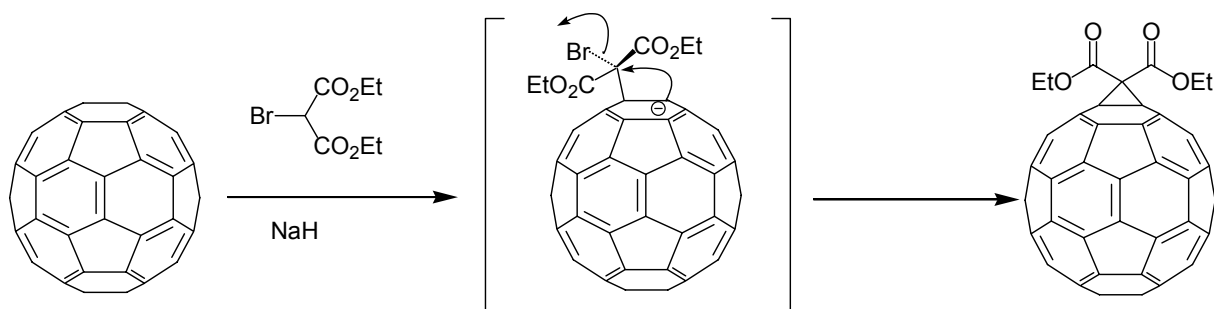


Figure 14 : réaction de Bingel.

La réaction de Bingel est la méthode la plus utilisée pour introduire des fonctions sur le fullerène. Il est possible d'introduire jusqu'à six substituants de cette manière.

En ce qui concerne les cycloadditions, seule la liaison [6,6] joue le rôle de diène ou de diénophile. La réaction de Prato<sup>47-49</sup> est l'addition [3+2] la plus fréquemment rencontrée (Figure 15). Elle autorise la synthèse de fulleropyrrolidines à partir d'un ylure d'azométhine. Ce dernier est généré *in situ* par décarboxylation d'un sel d'iminium formé par condensation d'un acide aminé sur un aldéhyde. La diversité des aldéhydes utilisables rend cette méthode très versatile.

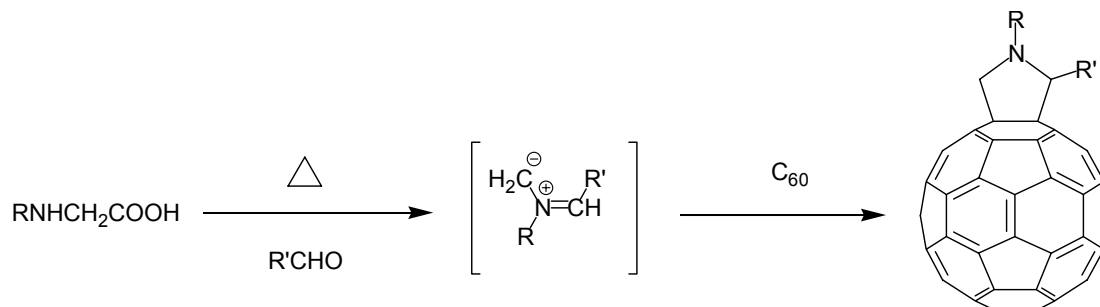


Figure 15 : réaction de Prato.

Wudl<sup>50</sup> a été le premier à montrer l'utilité de la réaction de Diels-Alder pour fonctionnaliser le fullerène. Ce dernier réagit en tant que diénophile. L'utilisation de diènes riches en électrons permet l'obtention d'adduits très divers.

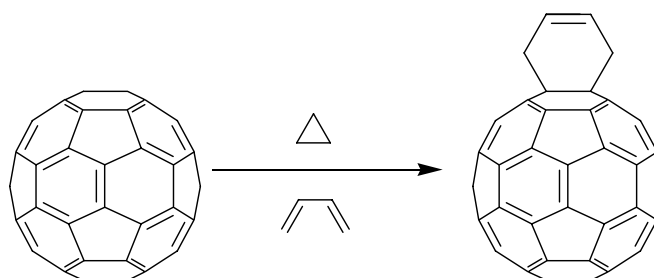


Figure 16 : réaction de Diels-Alder.

Cette cycloaddition [4+2] a été très largement exploitée pour obtenir de nouveaux synthons.<sup>51</sup>

### 1.3.3. Le fullerène dans la chimie des matériaux

Le champ des applications potentielles du fullerène dans la synthèse de nouveaux matériaux ne cesse de croître avec la production continue de nouveaux dérivés. La combinaison des propriétés du C<sub>60</sub> à celle d'autres matériaux comme les polymères, les cristaux liquides ou certaines unités photoactives ouvre de nouvelles possibilités.

### 1.3.3.1. Le fullerène et les dendrimères

De nombreux groupes se sont penchés sur la possibilité d'introduire le  $C_{60}$  sur des dendrimères. Ainsi Wooley et al.<sup>52</sup> ont décrit la synthèse du premier dendrimère porteur d'un fullerène en 1993 (Figure 17).

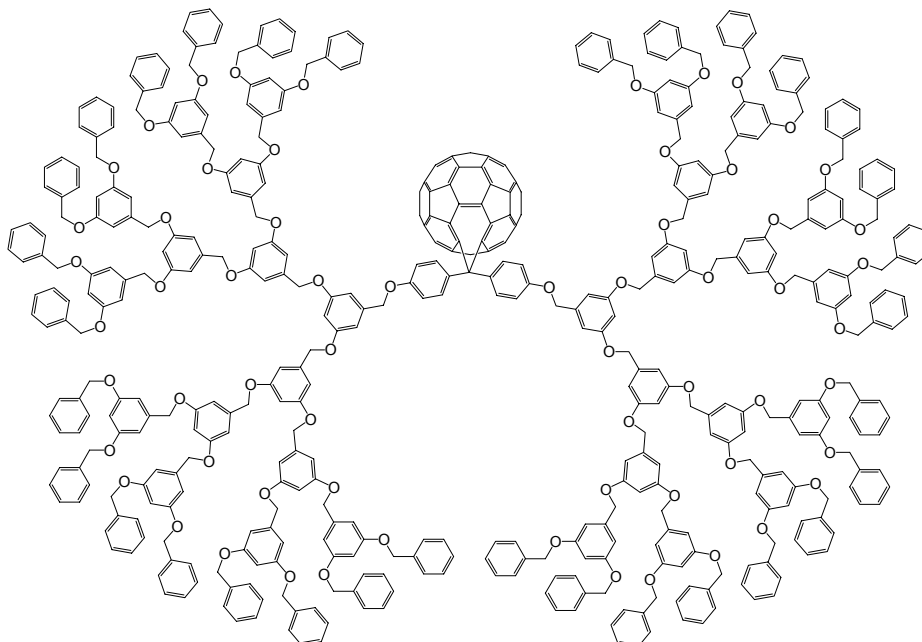
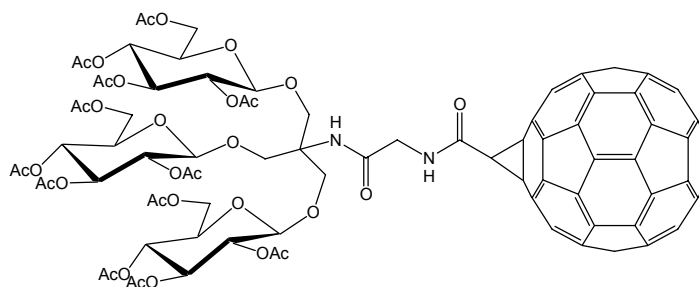


Figure 17 : le premier dendrimère contenant du fullerène.

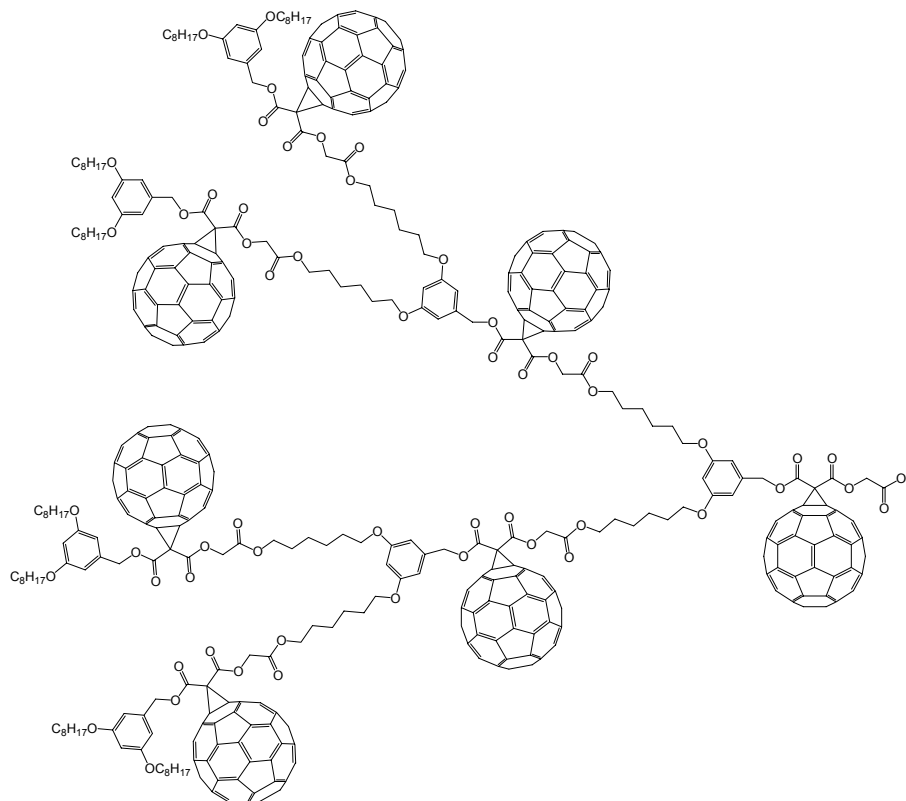
Depuis, la synthèse de dendrimères incorporant le  $C_{60}$  a très largement été développée. La réaction de Bingel a, dans ce domaine aussi, montré sa grande utilité. Par ce biais, Hirsch et al.<sup>53-56</sup> ont greffé de manière contrôlée plusieurs dendrimères sur un fullerène bien que l'encombrement stérique pose rapidement problème dans le cas de la polyaddition. Sa forme sphérique en fait un candidat idéal en tant que cœur d'une architecture dendritique. C'est en utilisant cette propriété que ce groupe<sup>57</sup> a synthétisé un dendrimère original. Ils ont effectué une pentacyclopropanation de dendrons sur un  $C_{60}$  préalablement fonctionnalisé par une porphyrine. Le composé ainsi obtenu adopte une forme globulaire compacte dès les premières générations.

Le phénomène d'aggrégation<sup>58</sup> des  $C_{60}$  entre eux est un problème bien connu notamment dans la construction de films de Langmuir ou Langmuir-Blodgett. L'utilisation de dendrimères apporte une nouvelle solution : des dérivés amphiphiles du fullerène possédant une tête hydrophile dendritique ont été synthétisés (Figure 18).<sup>59</sup> Ils ont permis d'obtenir des films stables dont le comportement est réversible vis-à-vis de cycles d'expansions et de compressions.



**Figure 18 : exemple de dendrimère amphiphile contenant le C<sub>60</sub>.**

Nierengarten et al. se sont également intéressés à des unités contenant le fullerène comme base pour ces films. L'exemple le plus remarquable est constitué par la synthèse de dendrimères composés de « fullerodendrons »<sup>60-63</sup> (Figure 19). La brique élémentaire constitutive de ces molécules est une branche contenant le C<sub>60</sub>. Les fullerodendrons peuvent être considérés comme des motifs de base intéressants dans la synthèse de molécules à forte teneur en fullerène. Suivant ce concept, on peut noter la construction d'un dendrimère dont la périphérie est entièrement constituée de C<sub>60</sub>. Le complexe de cuivre, qui constitue le noyau central de ce dendrimère, se trouve de cette manière totalement protégé de l'extérieur.<sup>64</sup>



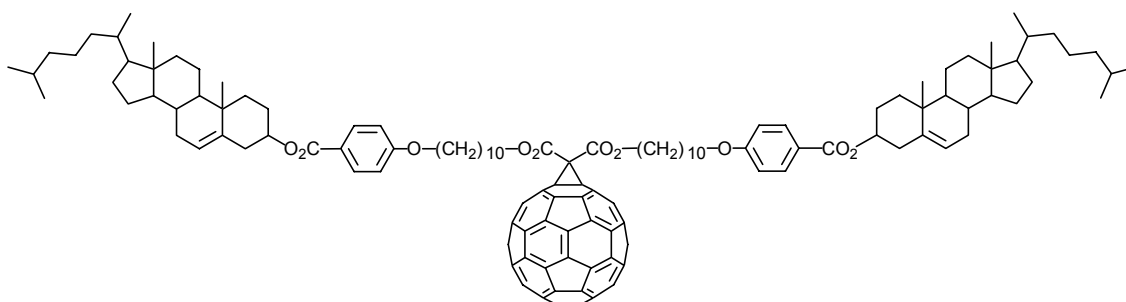
**Figure 19 : molécule à base de fullerodendrons utilisée dans la conception de film de langmuir.**

Le greffage de dendrimère sur le fullerène permet d'en augmenter ou même d'en changer la solubilité. Il devient alors envisageable de travailler dans les solvants les plus divers comme l'eau. Ceci est très utile dans le domaine de la biologie ou de la médecine par exemple. Hirsch et al.<sup>13</sup> ont d'ailleurs synthétisé une molécule, composée d'un dendrimère possédant des fonctions acides en surface, qui atteint des records de solubilité dans l'eau. En effet à pH 10, il est possible d'en dissoudre jusqu'à 254 mg/ml d'eau ce qui correspond à 64,7 mg de C<sub>60</sub> par ml.

### 1.3.3.2. Cristaux liquides du fullerène

Un autre aspect important pour des applications comme en optoélectronique, par exemple, est l'incorporation du fullerène dans des assemblages supramoléculaires parfaitement organisés. Le  $C_{60}$  a déjà pu être incorporé avec succès dans des couches minces ordonnées. Une autre possibilité consiste à l'associer avec une source mésomorphe pour ainsi profiter de la faculté d'auto-organisation de ces composés. Cette alternative n'a encore que très peu été étudiée. Le fullerène ne se comportant pas comme un groupement mésomorphe, la conception de cristaux liquides est difficile.

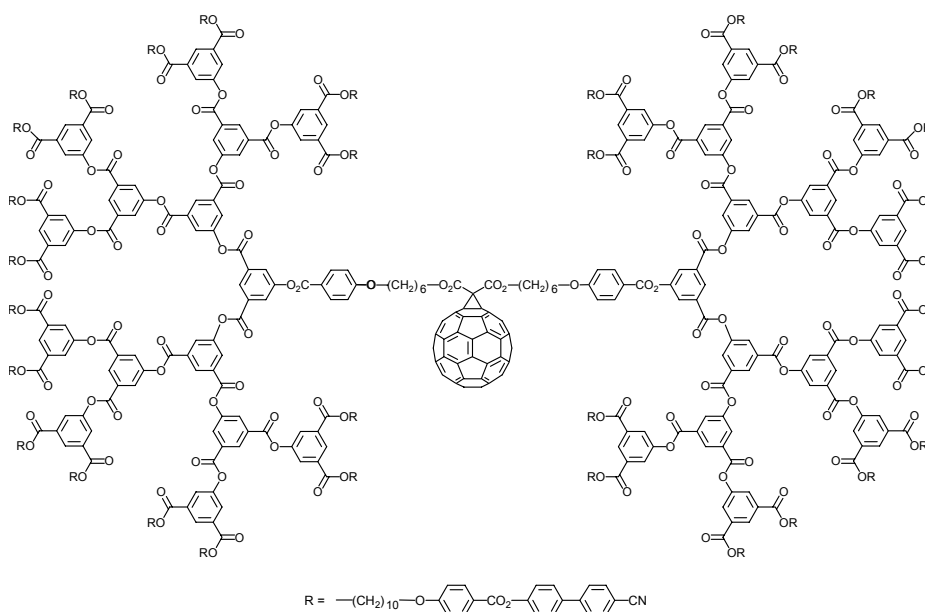
Le premier exemple de composé montrant un caractère mésomorphe thermotrope a été décrit par Deschenaux et al.<sup>65</sup> en 1996 (Figure 20).



**Figure 20 : premier fullerène mésomorphe.**

La stratégie employée a consisté à fonctionnaliser le  $C_{60}$  à l'aide d'un malonate mésomorphe. Pour contrecarrer les effets de la structure tridimensionnelle du fullerène, c'est le cholestérol, un fort promoteur de propriétés mésomorphes, qui a été choisi.

La forme sphérique du fullerène est la principale difficulté à contourner lors de la conception de cristaux liquides. L'utilisation de dendrimères mésomorphes permet de réduire cette influence. C'est ainsi que diverses molécules mésomorphes ont été synthétisées comme le dendrimère ci-dessous (Figure 21).<sup>34</sup>



**Figure 21 : exemple de dendrimère mésomorphe contenant  $C_{60}$  synthétisé par Deschenaux et al.**

Bien qu'étant habituellement un obstacle sérieux, la forme sphérique du  $C_{60}$  a toutefois été mise à profit par Hirsch et al.<sup>66</sup> L'hexa-addition d'appendices à faible pouvoir mésogène a

conduit à la formation d'une molécule présentant une phase smectique A énantiotrope (Figure 22).

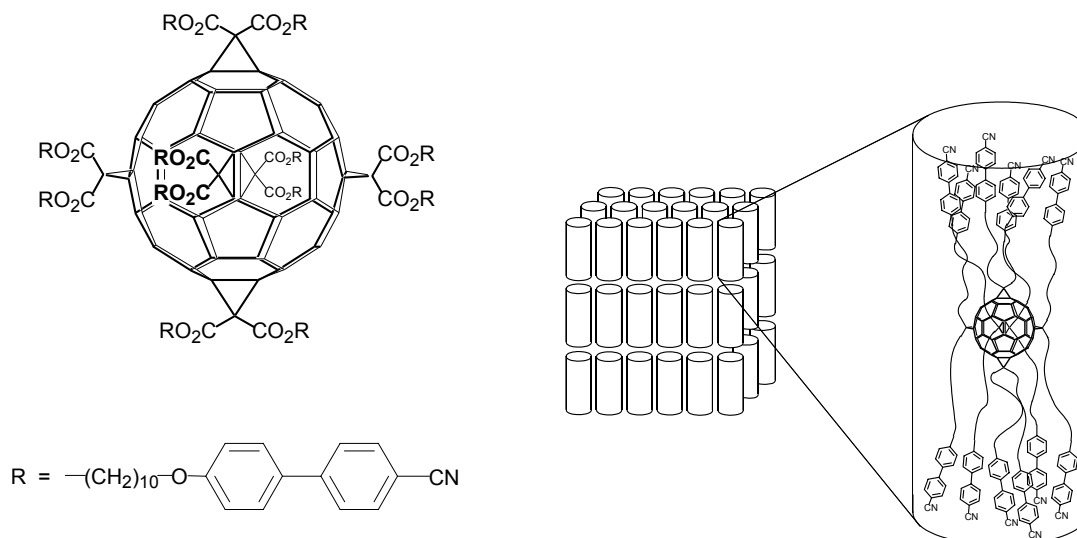


Figure 22 : hexa-addition sur le  $C_{60}$  et modèle d'organisation de la phase liquide-cristalline.

Nierengarten et al.<sup>67</sup> ont complexé le fullerène avec du cyclotrivératrylène (CTV) substitué avec un nombre variable de chaînes alkyles. Le produit obtenu présente, lorsque les CTV portent le maximum de chaînes (Figure 23), une phase nématique avec des groupes cybotactiques ainsi qu'une phase cubique  $I4_132$ .

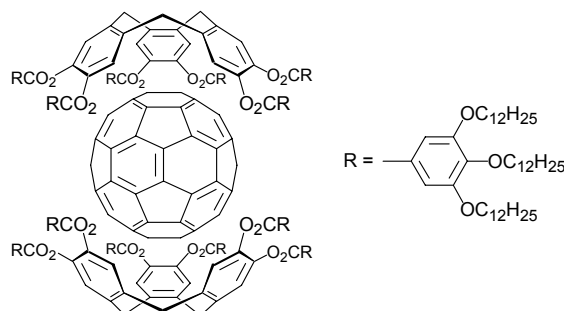


Figure 23 : complexe mésomorphe du fullerène.

Un autre exemple d'architecture mésomorphe incorporant le  $C_{60}$  a été apporté par Diederich et al.<sup>68</sup> Dans ce cas, deux bras mésomorphes sont greffés de manière régiosélective, ce qui permet d'englober le fullerène au cœur de la structure (Figure 24). Ce produit montre une phase mésomorphe non identifiée entre 40 et 70°C.

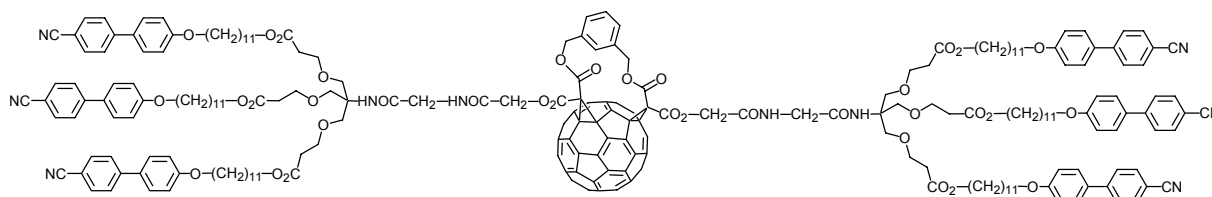


Figure 24 : composé mésomorphe de Diederich.

### 1.3.3.3. Les polymères du fullerène

La synthèse de polymères contenant du fullerène est intéressante à plusieurs points de vue. L'incorporation du  $C_{60}$  à l'intérieur de structures macromoléculaires augmente la facilité de traitement. De plus, la plupart des propriétés du fullerène sont transférées au composé final. De nombreux polymères photoactifs, électroactifs ou encore possédant des propriétés en optique non linéaire existent. La combinaison de ces polymères avec le fullerène peut ouvrir la voie vers de nouveaux matériaux aux propriétés tout à fait inattendues.

On distingue essentiellement deux catégories de polymères contenant le fullerène (polyfullerènes) : le  $C_{60}$  peut faire partie de la chaîne principale du polymère ou greffé sur une chaîne latérale (Figure 25).<sup>69</sup>

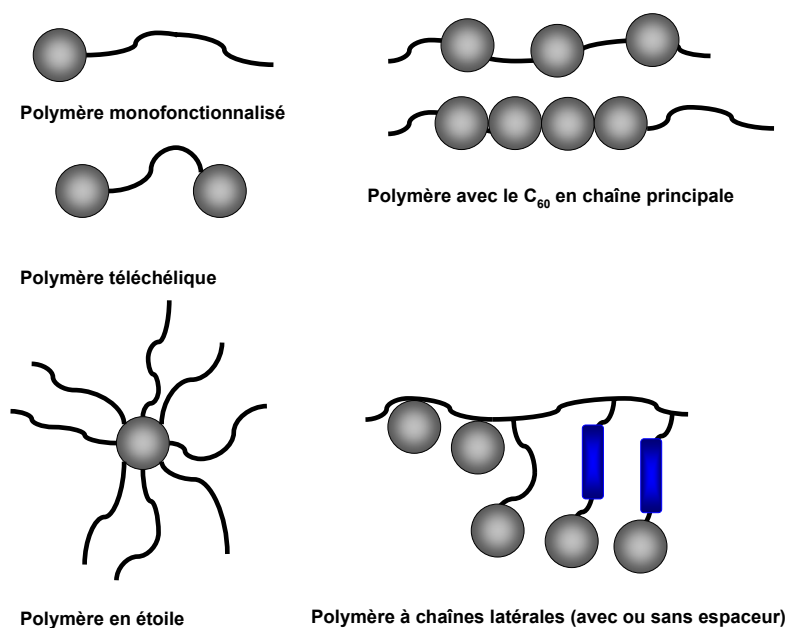


Figure 25 : principales catégories de polymères contenant du fullerène.

C'est le mode d'incorporation du fullerène qui détermine le type de polymère obtenu. La polymérisation peut être conduite en présence du  $C_{60}$ . On obtient alors un polyfullerène à chaîne principale (Figure 26). Cette stratégie utilise principalement des réactions de type radicalaire ou anionique auxquelles le fullerène est particulièrement sensible.

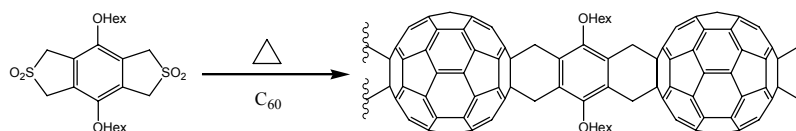


Figure 26 : exemple de polymère à chaîne principale.<sup>70</sup>

L'inconvénient de cette méthode est la possibilité de réactions multiples sur un  $C_{60}$ . Le contrôle de la structure finale du polyfullerène est essentiel. En effet, les propriétés du fullerène sont grandement dépendantes de nombre d'addition sur la sphère. Une autre alternative consiste à polymériser un monomère contenant le fullerène, ce dernier devant alors être inerte vis-à-vis des conditions de réaction (Figure 27). Le contrôle de la structure finale

du fullerène est alors total. De part la diversité des monomères envisageables, cette voie est plus intéressante que la précédente.

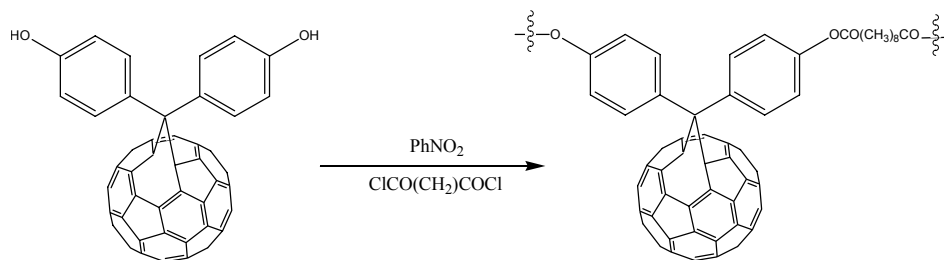


Figure 27 : exemple d'utilisation d'un monomère contenant le  $C_{60}$ .<sup>71</sup>

Finalement, il est aussi envisageable de construire un polymère contenant des fonctions réactives. Une étape de greffage du  $C_{60}$  conduira alors au polyfullerène (Figure 28). Ces deux méthodes de synthèse, exposées ci-dessus, conduisent à la construction de polymères dans lequel le  $C_{60}$  est incorporé sur une chaîne latérale.

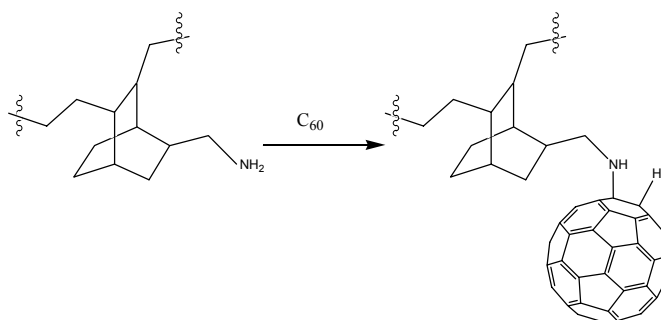


Figure 28 : exemple de greffage sur un polymère.<sup>72</sup>

Le premier polymère conjugué contenant le fullerène dans la chaîne principale a été décrit par Benincori et al.<sup>73</sup> Il s'agit d'un polythiophène qui s'est révélé être un conducteur électrique. La photopolymérisation<sup>74;75</sup> du  $C_{60}$  sous atmosphère inerte à l'état solide ou dissous dans un solvant conduit à la formation d'un polymère à chaîne principale. Celui-ci peut être linéaire ou posséder une structure branchée (Figure 29).

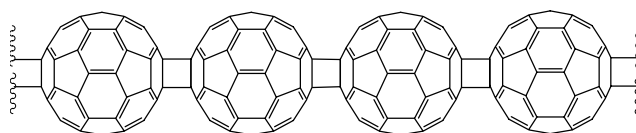


Figure 29 : polymère obtenu par photopolymérisation du fullerène.

L'utilité de la fonctionnalisation d'une extrémité d'un polymère pour former un « fullerene-end capped » a été montrée par Frey et al.,<sup>76</sup> par exemple. Ils ont synthétisé un polystyrène avec un  $C_{60}$  sur une extrémité. Alors que le  $C_{60}$  est immiscible avec le polystyrène de départ et cristallise rapidement, aucune séparation de phase ou cristallisation n'a pu être mise en évidence dans le polymère modifié. Les films préparés avec ce dernier sont parfaitement homogènes et semblables à ceux préparés avec le polymère original. Cette constatation avait aussi été faite par Hawker<sup>77</sup> sur des copolymères de styrènes contenant le

$C_{60}$ . Le fullerène modifié apporte une contribution au produit final : une forte augmentation de la conductivité par rapport au polystyrène standard a ainsi pu être mesurée. La miscibilité dans une matrice de polystyrène, de fullerènes modifiés par deux « bras » de polystyrène, a été étudiée par Fukuda et al.<sup>78</sup> Ils sont arrivés à la conclusion que l'homogénéité des produits finaux dépend du pourcentage de  $C_{60}$ , lui-même directement dépendant de la taille des bras accrochés. En revanche, des études<sup>79</sup> sur ces fullerènes modifiés ont montré que les propriétés électrochimiques sont indépendantes de la taille du polymère accroché. Cela montre qu'il est alors possible de synthétiser un polymère de haute masse moléculaire tout en conservant les propriétés du fullerène.

Ce même groupe a également étudié le comportement d'un  $C_{60}$  toujours avec deux bras polymériques dans différents solvants.<sup>80</sup> La solubilité du composé final dépend fortement de l'affinité du solvant envers le polymère. Il leur a été possible de dissoudre le fullerène modifié dans des solvants très polaires tel le méthanol. Dans certains cas, ils ont observé la formation de micelles. Historiquement, c'est Geckeler et Hirsch<sup>81</sup> qui ont préparé le premier polymère à chaînes pendantes soluble du  $C_{60}$ . La synthèse a été effectuée par simple titration d'une solution de  $C_{60}$  dans le toluène par un polymère aminé (Figure 30).

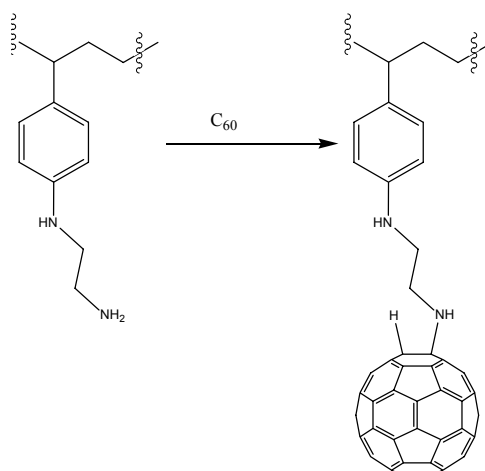


Figure 30 : polymère synthétisé par Gelecker et Hirsch.

Depuis, des polymères solubles dans l'eau ont été décrits par Sun et al.<sup>82</sup> ou par Fukuda et al.<sup>83</sup> La solubilisation dans l'eau est un challenge particulièrement intéressant puisqu'il ouvre la voie vers d'éventuelles applications biologiques.

L'utilisation de monomères contenant le fullerène permet l'accès à des architectures les plus diverses. Le fullerène étant fonctionnalisé avant la polymérisation, sa structure est définie et maîtrisée. Sun et al. ont utilisé un méthanofullerène possédant deux fonctions acide carboxylique pour leur polymère. Le  $C_{60}$  est greffé par la formation d'une liaison amide sur un des acides. Le deuxième acide peut ensuite réagir de manière intramoléculaire ou avec l'amine d'une autre chaîne polymérique pour conduire à la réticulation du système. Wudl et al.<sup>84</sup> se sont aussi servi d'un fullerène préfonctionnalisé comme co-monomère. Le polymère correspondant (Figure 31), bien que ne contenant qu'un pourcent de fullerène, montre le même comportement électrochimique que le monomère  $C_{60}$  de départ. Lors du chauffage de ce polymère à l'état solide, ils ont constaté une forte réticulation rendant le composé insoluble dans la plupart des solvants usuels.

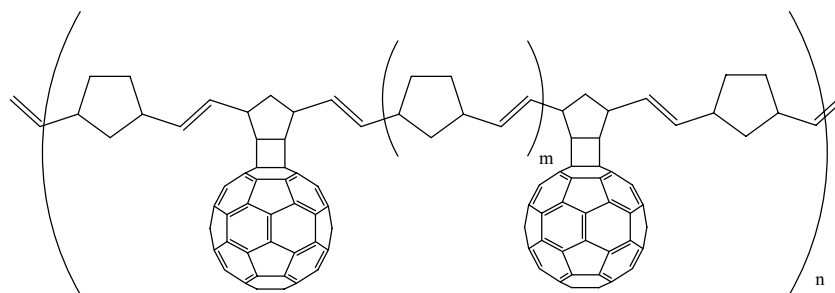


Figure 31 : polymère synthétisé par Wudl et al.

Cette stratégie a été appliquée avec succès pour Hummelen et al.<sup>85</sup> qui ont synthétisé le premier polymère conjugué avec des méthanofullerènes pendants (Figure 32). Des réactions de transfert électroniques photoinduites ont été mises en évidence au sein de ce polymère. Celui-ci a été utilisé comme constituant actif pour de nouvelles cellules photovoltaïques.

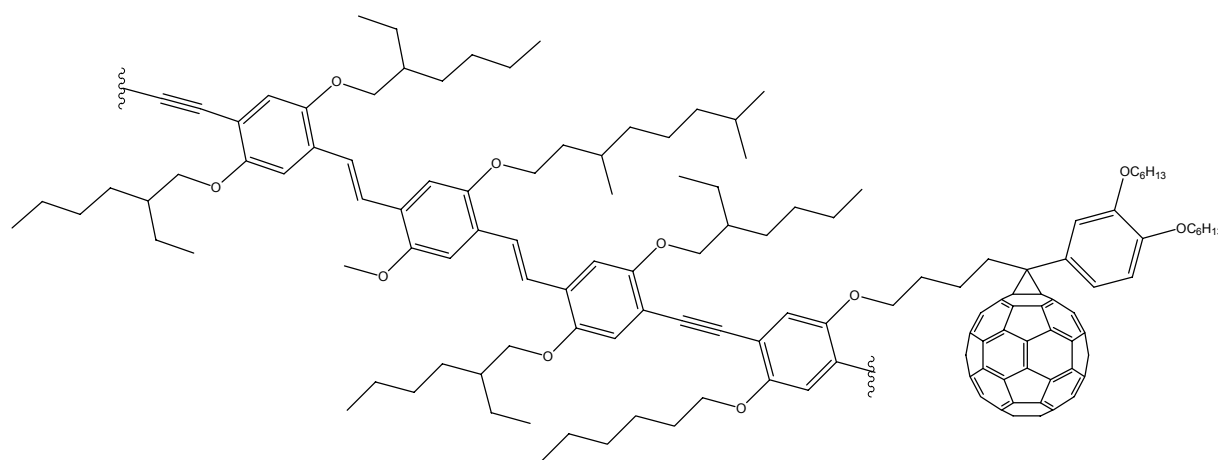


Figure 32 : polymère synthétisé par Hummelen et al.

Le fullerène est aussi incorporé au sein de polymères préalablement synthétisés. Le greffage peut être mené grâce à la présence de fonctions azido par exemple. Yuliang et al.<sup>86</sup> ont construit un polymère de type polyphénylènevinylène contenant du C<sub>60</sub>. L'étude de ce composé a également montré la conservation des propriétés du fullerène. Ce polymère va servir à la construction de cellules photovoltaïques. Cette approche de greffage a été utilisée par d'autres groupes comme celui de Kauker<sup>87</sup> ou de Gnanou.<sup>88</sup> Le fullerène peut aussi être introduit à partir de carbanions<sup>89-91</sup> générés sur des polymères de types polystyrènes, poly(bromostyrène) ou poly(vinylcarbazole), par réactions radicalaires,<sup>92-94</sup> par réactions nucléophiles avec des amines<sup>81,95</sup> ou encore par cycloadditions.<sup>96</sup>

Müllen et al.<sup>97</sup> ont synthétisé des polymères contenant le fullerène, à partir de polysiloxanes commerciaux, en utilisant deux voies de synthèse différentes. La première consiste à fonctionnaliser le polymère avec des groupements o-xylylene puis à incorporer le C<sub>60</sub> par une réaction de cycloaddition. La seconde consiste à utiliser un monoadduit réactif du fullerène et à greffer le polymère par une réaction de substitution. Ils ont montré que les deux stratégies conduisent à des polymères similaires (Figure 33).

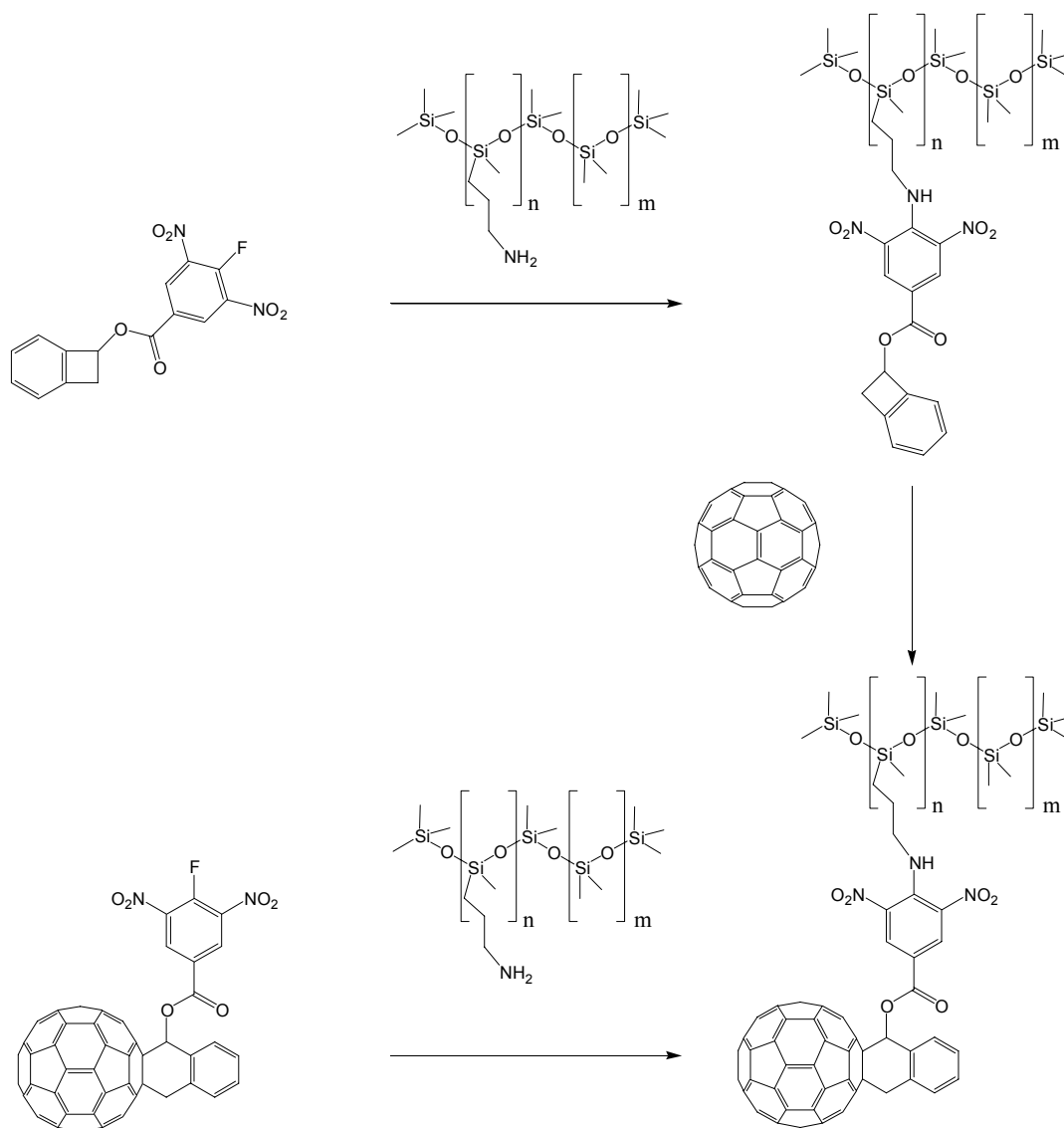


Figure 33 : stratégies de Müllen et al.

Un nombre considérable de polymères (à chaîne principale ou pendante, en étoile ou dendritique...) a été décrit dans la littérature.<sup>98</sup> Pourtant, la majorité des approches ne semble donner qu'une idée générale des voies de synthèse plutôt que d'offrir des composés définis et caractérisés. La synthèse des polymères contenant du fullerène n'en est encore qu'à ces débuts. Les possibilités de réactions avec le C<sub>60</sub> sont très nombreuses et il est encore impossible de prédire les caractéristiques des composés synthétisés. Les premiers résultats semblent prometteurs notamment en ce qui concerne les polymères conjugués contenant le C<sub>60</sub>. Les propriétés du fullerène sont effectivement transmises aux polymères, même à faible concentration de C<sub>60</sub>. Nous pouvons espérer que ces matériaux donnent naissance à de nouvelles applications en optique non linéaire ou en photoconduction.

### 1.3.3.4. Autres exemples d'utilisation du fullerène

Le fullerène étant un bon accepteur d'électrons, il a très rapidement été intégré à des assemblages électroactifs ou photoactifs. Dans de tels systèmes,<sup>99;100</sup> le fullerène est associé de manière covalente à un ou plusieurs groupements donneurs d'électrons au moyen d'un espaceur. Ce dernier peut, dans certains cas, apporter une conjugaison entre le donneur et l'accepteur.

C'est ainsi que le fullerène a été associé à des oligophénylènevinylènes (Figure 34) par Nierengarten et al.<sup>101;102</sup> Ces composés ont servis à la conception de cellules photovoltaïques. Leur étude a mis en évidence la formation d'un photocourant.

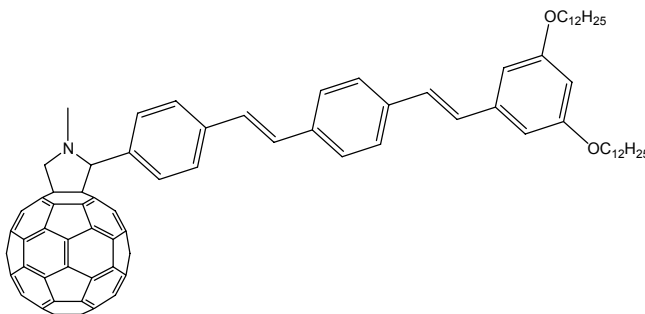


Figure 34 : une des dyades oligophénylènevinylènes- $C_{60}$  de Nierengarten et al.

Des composés similaires ont été associés à des dendrimères cristaux liquides (Figure 35). Les propriétés mésomorphes ont, de cette manière, été transférées à la dyade finale.<sup>103</sup>

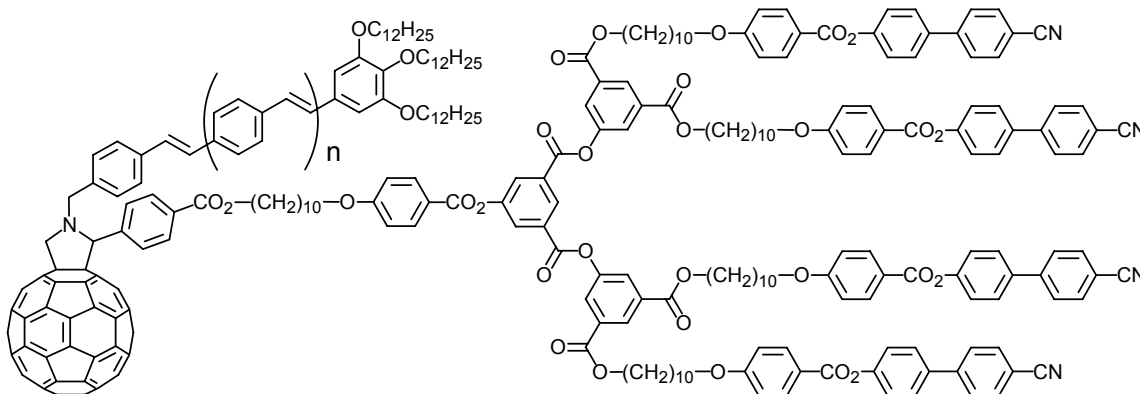


Figure 35 : dyade  $C_{60}$ -oligophénylènevinylène mésomorphe.

Le tétrathiafulvalène<sup>104</sup> (TTF) a très largement été utilisé dans des assemblages plus ou moins complexes<sup>105-109</sup> (Figure 36).<sup>110;111</sup> Des dérivés de thiophènes,<sup>112</sup> des porphyrines<sup>113;114</sup> ou encore des complexes de ruthénium<sup>115</sup> ont été liés au fullerène dans le but d'étudier les transferts d'électrons photoinduits.

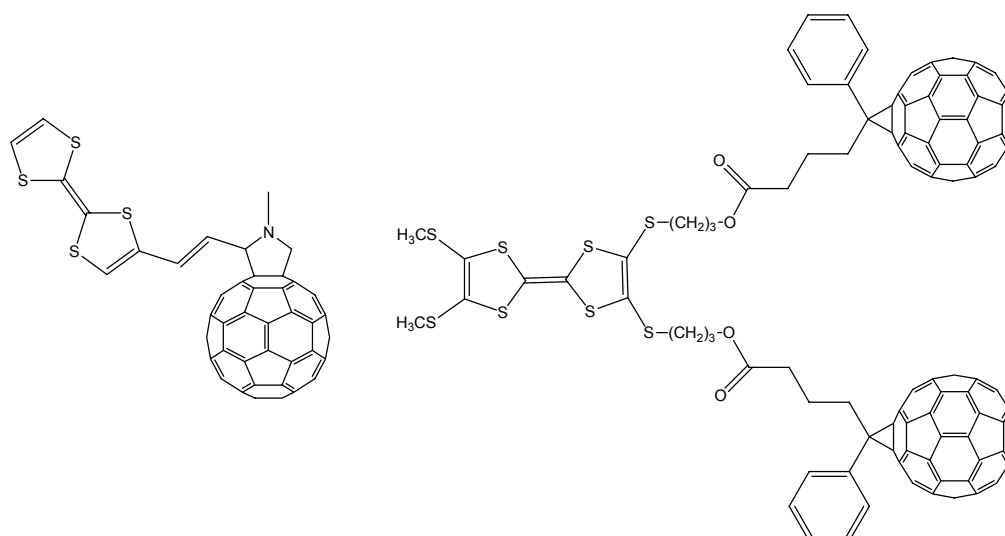


Figure 36 : dyade simple avec du TTF<sup>105;110</sup> et triade avec du TTF modifié.<sup>111</sup>

L'utilisation de C<sub>60</sub> dans la conception de monocouches auto-assemblées (SAM) est aussi intéressante. Cela permet, entre autre, d'obtenir un matériau massif possédant les propriétés du fullerène par simple traitement de surface. Ainsi, des structures possédant des fonctions thiols, on été décrites.<sup>116</sup> Ces fonctions permettent une adsorption de la molécule sur une surface d'or par exemple. Il est également possible d'utiliser la reconnaissance moléculaire<sup>117</sup> pour former de tels assemblages.

## 1.4. Conclusion

L'intérêt porté aux dendrimères par de nombreuses équipes a permis à cette chimie de connaître un essor considérable.<sup>118-125</sup> Les stratégies de synthèse développées ces dernières années autorisent la construction de structures de plus en plus évoluées. Autrefois constitué d'un motif unique, il est aujourd'hui possible de synthétiser des dendrimères possédant plusieurs fonctions différentes (Figure 37). Le contrôle de la structure obtenue constitue un avantage majeur par rapport aux polymères classiques.

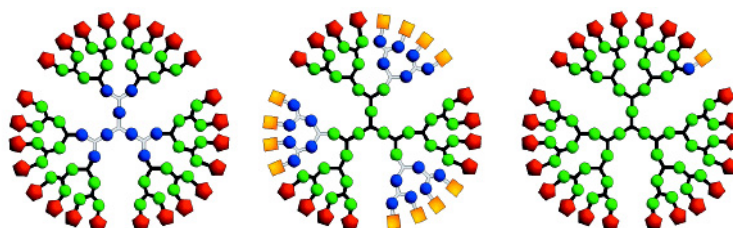


Figure 37 : représentations schématiques de dendrimères construits à partir de briques différentes.

Longtemps considéré comme un véritable challenge, la fonctionnalisation du fullerène est aujourd'hui bien maîtrisée. De nombreuses stratégies ont été mises au point et sont à présent bien établies.

Le fullerène, dans la chimie des matériaux, suscite de nombreux espoirs. La diversité des composés synthétisés chaque année ne cesse de croître. Pourtant, certains domaines comme celui des cristaux liquides ou à plus forte raison celui des polymères mésomorphes sont encore sous exploités.

## **2. But du travail**

Le but de ce travail est la conception (design) et l'étude des propriétés thermiques de polymères et de dendrimères mésomorphes contenant le fullerène.

Dans un premier temps, notre objectif sera d'ouvrir une voie conduisant à la synthèse de polymères mésomorphes contenant le fullerène. Les composés synthétisés nous permettront d'étudier l'influence de plusieurs fullerènes au sein d'une structure polymérique mésomorphe.

Dans une seconde partie, nous verrons la synthèse de dendrimères mésomorphes non symétriques contenant le fullerène. Cette étude s'inscrit dans la continuité du concept, développé au laboratoire, utilisant des dendrimères dans la synthèse de fullerènes mésomorphes. L'objectif sera d'étudier comment la symétrie d'un dendrimère influence les propriétés mésomorphes.

Une troisième partie nous permettra d'étudier une famille de composés contenant deux fullerènes. Nous verrons si la présence de plusieurs fullerènes au sein d'une molécule est un obstacle au mésomorphisme.

Dans la dernière partie, nous étudierons l'influence de la morphologie du malonate employé dans la synthèse de fullerènes mésomorphes. Nous verrons si il est préférable d'utiliser un malonate dont les mésogènes sont répartis de part et d'autre de la molécule ou portés par un seul bras.

### **3. Polymères mésomorphes du fullerène**

### 3.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons tenter de répondre à la question qui consiste à savoir si la synthèse de polymères mésomorphes contenant le fullerène est envisageable. A notre connaissance, il s'agit d'un domaine encore inexploité de la chimie du  $C_{60}$ . Comme nous l'avons vu précédemment dans l'introduction, l'incorporation du fullerène au sein d'un polymère permet de lui conférer ses propriétés physico-chimiques. Introduire les facultés d'organisation des cristaux liquides à de tels polymères est un concept intéressant.

D'un point de vue synthétique, la construction d'un polymère mésomorphe contenant du  $C_{60}$  pose plusieurs problèmes comme :

- Quel type de polymère choisir ?
- Comment conférer des propriétés mésomorphes au polymère ?
- A quel niveau doit être incorporé le fullerène ?

La réponse à cette dernière question est essentielle. Plusieurs cas sont à distinguer. Tout d'abord, le fullerène peut être introduit sur un polymère mésomorphe. Ensuite, le  $C_{60}$  peut être incorporé au sein même d'un polymère qui sera rendu mésomorphe par la suite. Finalement, une structure mésomorphe contenant le fullerène peut être utilisée pour synthétiser ou pour être greffée sur un polymère. Le contrôle de la fonctionnalisation du fullerène doit être total si l'on veut conserver les propriétés du  $C_{60}$ . Seule l'utilisation d'un fullerène préalablement fonctionnalisé permet d'obtenir un tel contrôle. Nous allons donc nous servir d'un monomère ou d'un greffon mésomorphe contenant le fullerène.

L'utilisation de polysiloxanes présente plusieurs avantages. Les transitions obtenues avec de tels polymères sont en général relativement basses. Leur manipulation est aisée et leur synthèse bien connue. C'est pourquoi nous nous sommes orientés vers ce type de polymères. Le fullerène doit être inerte vis-à-vis de la méthode de polymérisation. L'utilisation de la réaction d'hydrosilylation n'est donc pas envisageable. En 1999, Miller et West ont décrit une hydrosilylation du fullerène.<sup>126</sup> Ils ont synthétisé un copolymère composé de fullerènes et de siloxanes dans lequel l'oligomère siloxane est attaché plusieurs fois au  $C_{60}$ . Nous allons donc greffer une structure mésomorphe sur un polymère existant plutôt que d'élaborer un nouveau polymère à partir d'un monomère contenant le fullerène.

Il existe de nombreux polysiloxanes commerciaux possédant diverses fonctionnalités, comme des acides, des alcools ou encore des amines, sur des chaînes latérales. En 1999, Müllen et al<sup>97</sup> ont décrit la synthèse de polysiloxanes contenant le fullerène (Figure 38). Ils ont utilisé un polysiloxane commercial possédant des chaînes aminopropyles pendantes. Ils ont également synthétisé un greffon contenant le fullerène. Ce dernier a été fonctionnalisé avec un acide fluoronitrobenzoïque. La fonction nitro permet une activation du cycle aromatique et le greffage est mené à bien par une substitution nucléophile du fluor par l'amine du polymère.

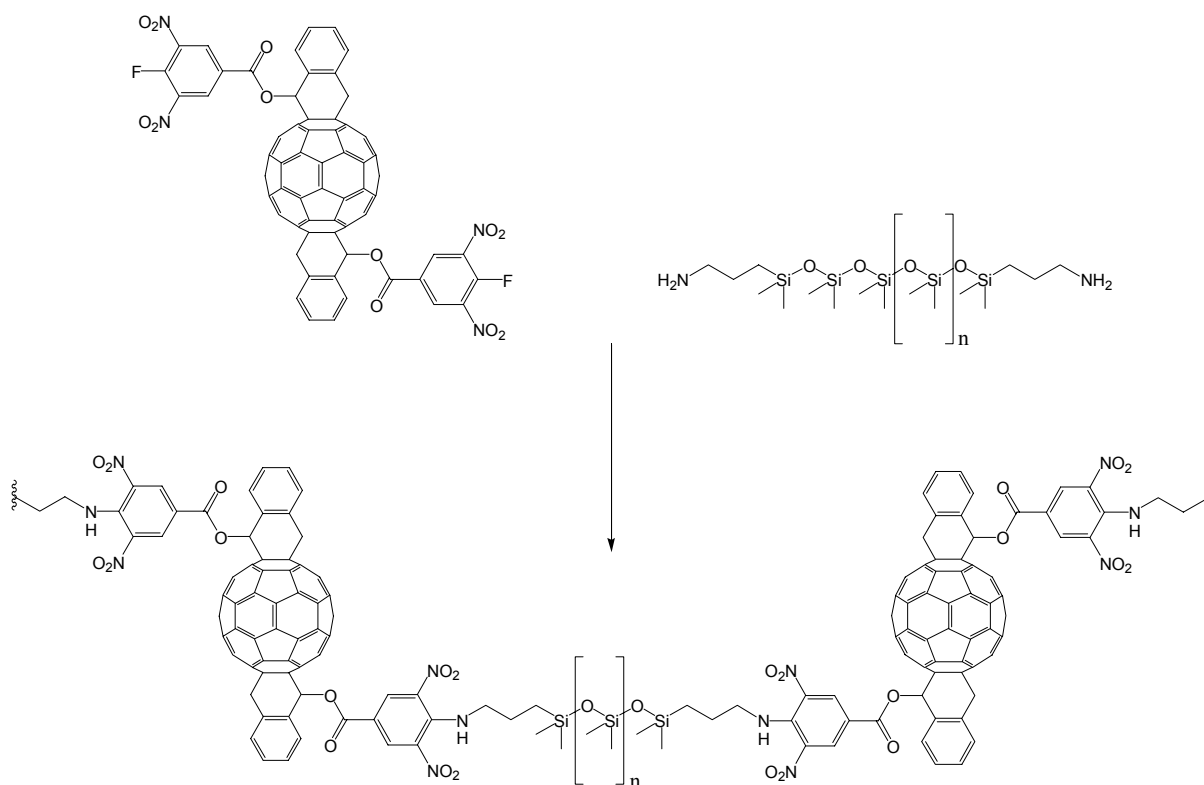
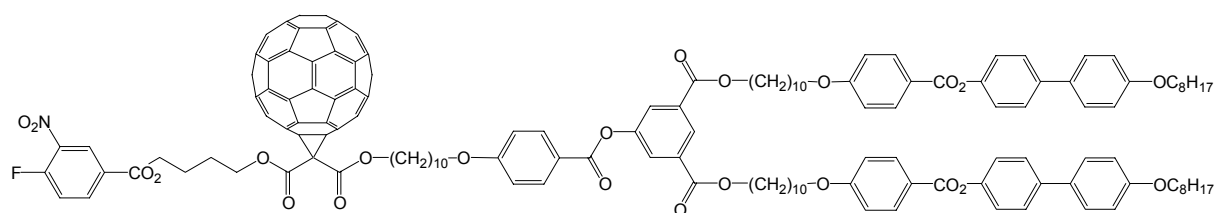


Figure 38: greffage du fullerène sur un polysiloxane selon Müllen et al.

Cette méthode de greffage a été décrite comme quantitative ce qui représente un avantage non négligeable par rapport aux estérifications souvent employées.

La Figure 39 présente la première structure choisie pour être greffée sur un polysiloxane commercial. Ce polysiloxane possède des bras aminopropyles qui autoriseront un greffage suivant la méthode employée par Müllen et al. **Full 1** est construit à partir d'un malonate non symétrique. La première extrémité est constituée par l'unité réactive vis-à-vis du polymère. La seconde extrémité est constituée d'une unité mésomorphe. C'est une structure modulaire qui pourra être modifiée pour faire varier les propriétés des produits finaux.



Full 1

Figure 39 : molécule mésomorphe cible.

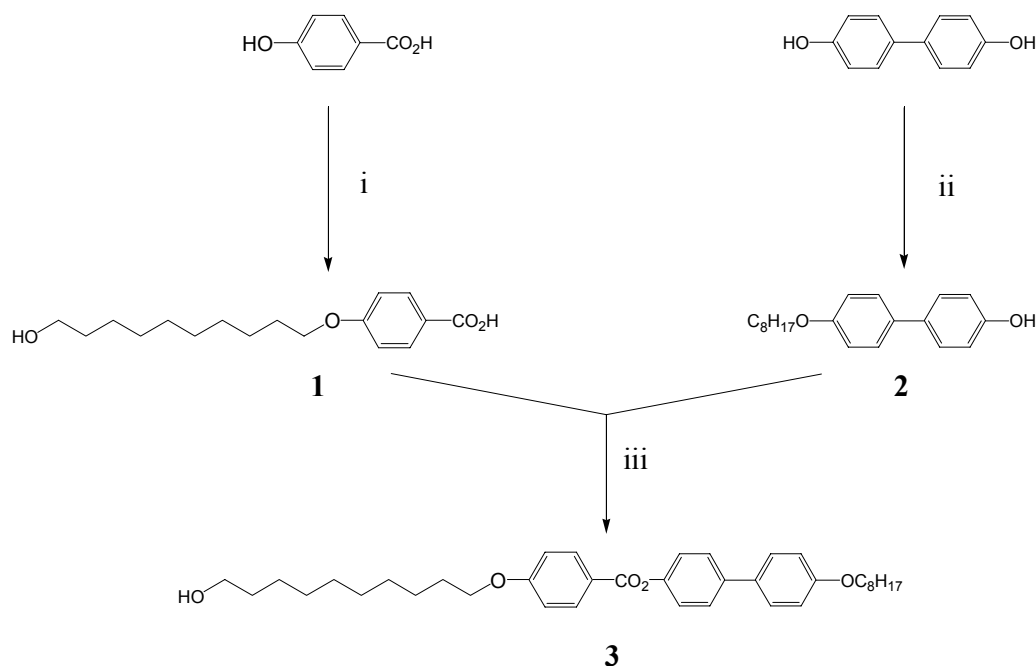
## 3.2. Première structure

### 3.2.1. Synthèse et analyse du polymère

La synthèse du composé **Full 1** peut être divisée en quatre étapes :

- Synthèse du groupe mésomorphe
- Croissance de la branche dendritique
- Construction d'un acide malonique monoestérifié
- Assemblage des briques synthétisées précédemment

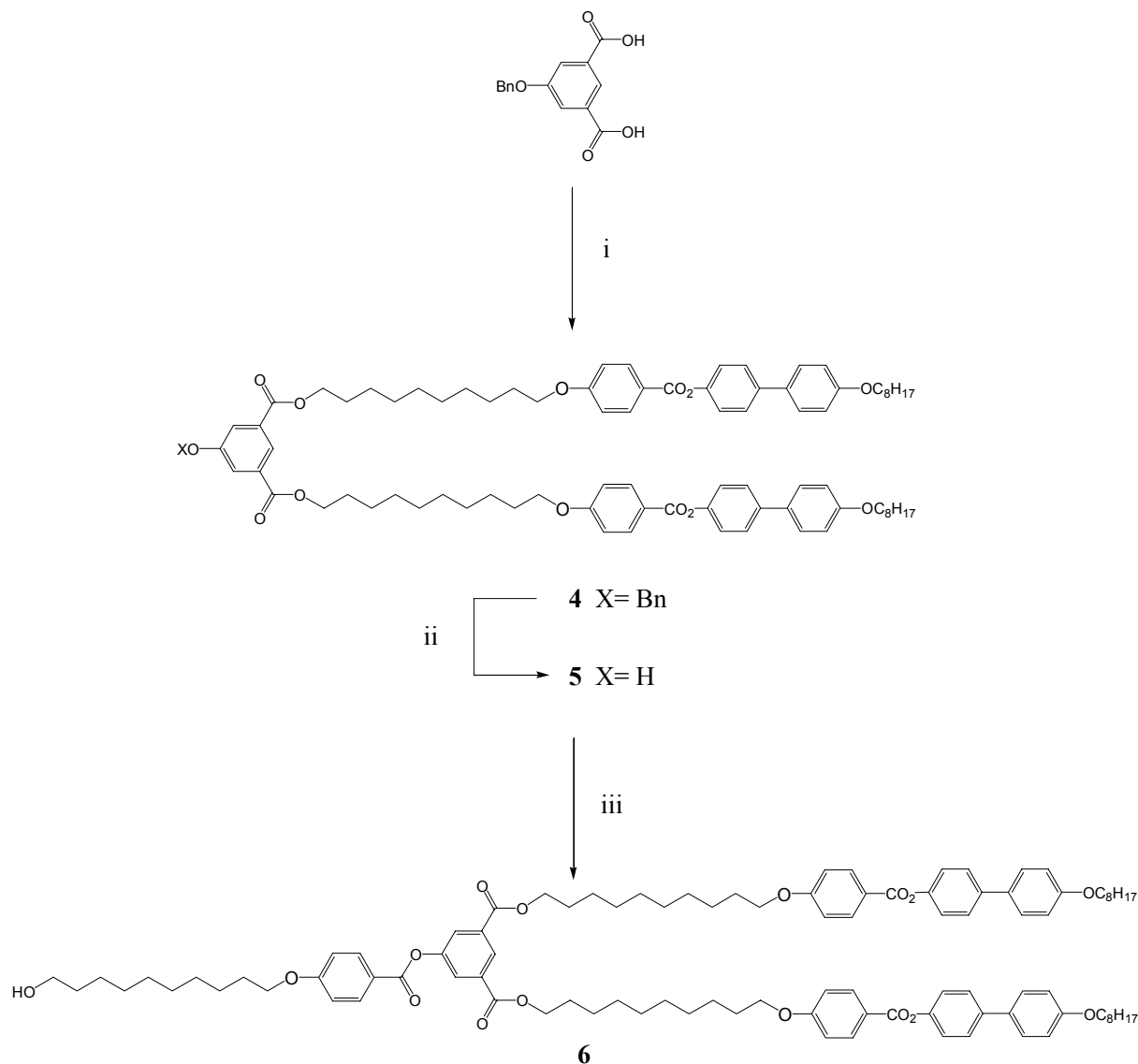
La première étape est présentée dans le Schéma 1. Une réaction de Williamson permet d'obtenir le composé **1** à partir de l'acide 4-hydroxybenzoïque dans l'éthanol en présence de bromodécane et de NaOH. Le solide blanc obtenu est purifié par recristallisation dans l'éthanol. La même stratégie est employée pour le groupement terminal **2**. Celui-ci est synthétisé à partir du 1,1'-dihydroxybiphényle dans l'éthanol en présence de bromooctane et de KOH. **2** est purifié par recristallisation dans l'éthanol. Le composé diétherifié étant insoluble à chaud dans l'éthanol, une simple filtration permet son élimination. Finalement, le groupe mésogène **3** est obtenu par une réaction d'estérification de l'acide **1** avec le phénol **2** dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en présence de DCC et DMAP.



**Schéma 1 :** i) Bromodécane, NaOH, EtOH, reflux 24h, 71%. ii) Bromooctane, KOH, EtOH, reflux 24h, 50%. iii) DCC, DMAP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 24h, 95%.

La branche dendritique est construite à partir de **3** suivant le Schéma 2. Ainsi, l'acide hydroxyisophtalique protégé par un benzyle est estérifié avec deux équivalents de l'alcool **3** dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en présence de DCC et de DPTS. **5** est obtenu par hydrogénation de **4** dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / éthanol avec 10% de palladium sur charbon. Le solide obtenu, très peu

soluble dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , est purifié par filtration sur célite. Du THF a été utilisé pour dissoudre le solide et permettre la filtration. Finalement, l'estérification de **5** avec l'acide **1** dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy permet l'obtention de la branche dendritique **6**. Le phénol **5** se solubilise progressivement en fonction de l'avancement de la réaction.



**Schéma 2 :** i) **3**, DCC, DPTS,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a. 24h, 69%. ii)  $\text{H}_2$  4 bars, Pd/C,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , EtOH, t.a. 6h, 98%. iii) **1**, DCC, DPTS, 4-PPy,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a. 12h, 90%.

L'étape suivante est une étape clé dans la synthèse de composés maloniques non symétriques (Schéma 3). L'ouverture de l'acide de Meldrum par un alcool permet la synthèse d'un acide malonique monoestérifié.

C'est à ce niveau que la fonction permettant le greffage sur le polymère est introduite. Ainsi, l'acide 3-nitro-4-fluorobenzoïque dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est ajouté sur un très large excès de butanediol en présence de DCC et de DPTS. Un lavage à l'eau permet d'éliminer le butanediol en excès avant purification de **7** par chromatographie sur silice (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / éther 99 : 1). Le monoester de l'acide malonique **8** est obtenu par ouverture de l'acide de

Medrum. Plusieurs colonnes chromatographiques (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / éther 95 : 5) sont nécessaires à la purification de **8**.

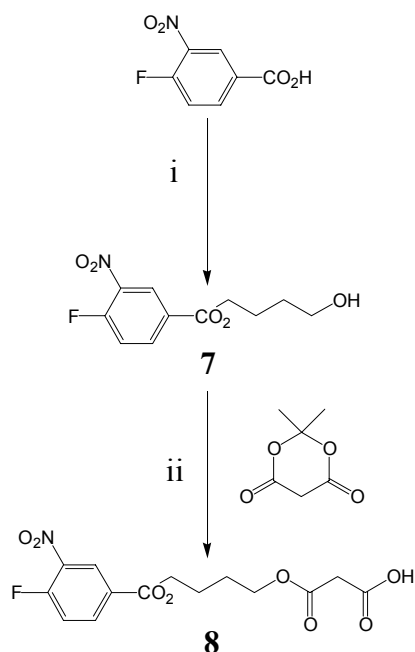


Schéma 3 : i) Butanediol, DCC, DPTS,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a. 24h, 77%. ii) Toluène, 80°C, 48h, 99%.

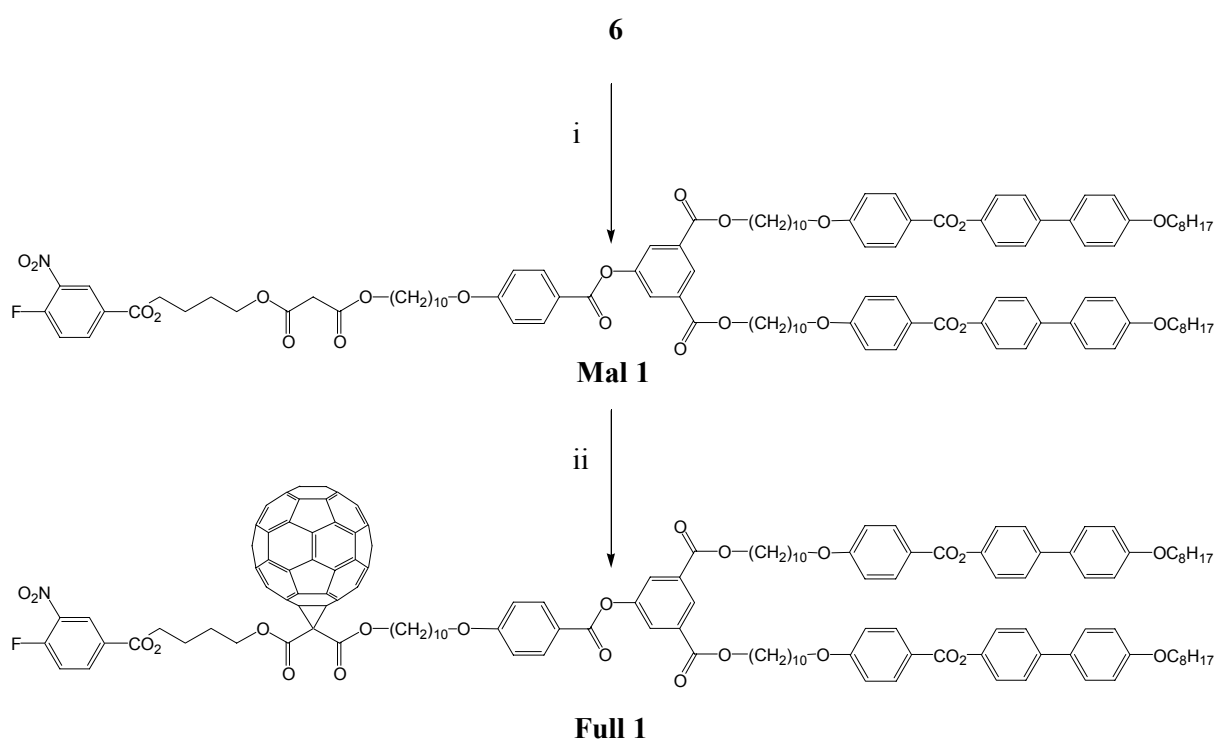


Schéma 4 : i) **8**, DCC, DPTS,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a. 48h, 64%. ii)  $\text{C}_{60}$ , DBU,  $\text{I}_2$ , toluène, t.a. 12h, 38%.

Le Schéma 4 décrit la formation des composés **Mal 1** et **Full 1** pouvant être greffés sur le polymère. **Mal 1** est obtenu par estérification de **8** avec l'alcool **6** dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence de DCC et de DPTS.

Le spectre RMN du proton de **Mal 1** est reporté dans la Figure 40. Sur ce spectre, le proton en ortho de la fonction nitro apparaît sous la forme d'un doublet de doublet à 8,72 ppm. Le triplet à 8,60 ppm représente le proton isophtalique entre les deux fonctions esters. Le proton en para du NO<sub>2</sub> apparaît sous la forme d'un doublet de doublet de doublet entre 8,36 et 8,28 ppm. Les deux protons isophtaliques restants apparaissent sous la forme d'un doublet à 8,05 ppm. Les différents protons aromatiques résonnent entre 8,15 et 6,97 ppm. Les protons en alpha de l'ester malonique apparaissent sous la forme de deux triplets à 4,23 et 4,14 ppm. Les protons en alpha des esters restants apparaissent sous la forme de triplets à 4,40 ppm. Les protons en alpha des éthers apparaissent sous la forme de triplets à 4,00 ppm. Les deux protons maloniques apparaissent sous la forme d'un singulet à 3,39 ppm. Les protons aliphatiques de la molécule résonnent entre 2,00 et 0,90 ppm.

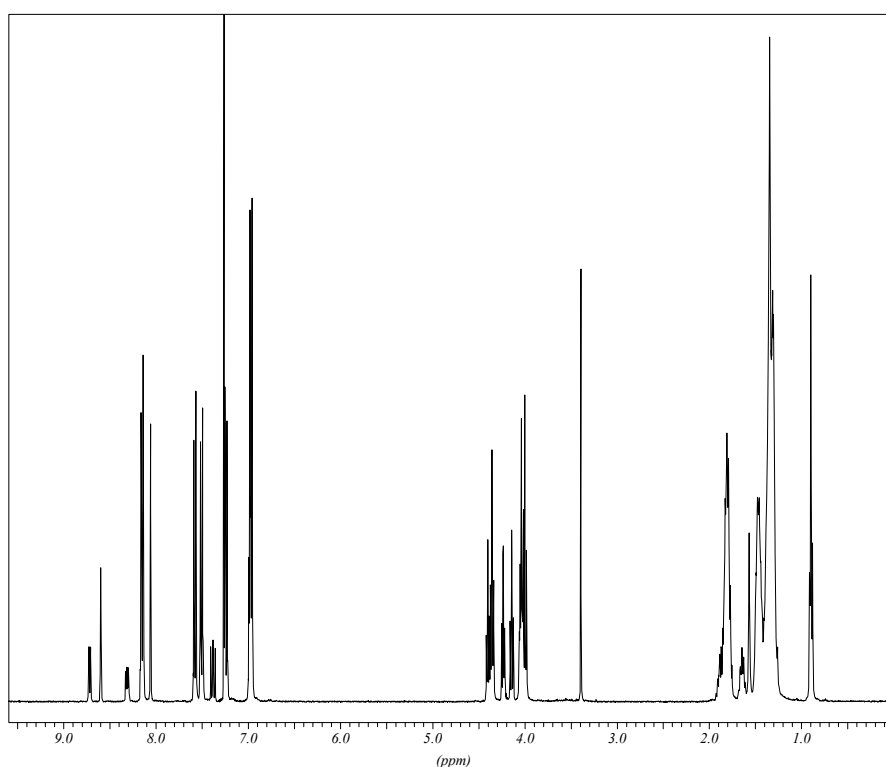


Figure 40 : spectre RMN du proton de Mal 1.

Le fullerène peut ensuite être introduit au moyen de la réaction de Bingel. L'halogénomalonate servant de produit de départ pour cette réaction est généré *in situ* par action d'une base, la DBU, et d'iode sur **Mal 1**. La DBU sert également de base dans la réaction de Bingel proprement dite. Un excès de fullerène favorise la formation du mono adduit **Full 1**. La présence du fullerène dans la molécule est contrôlée par RMN du proton et du carbone, par spectrométrie de masse et par la mesure de l'absorption UV-VIS dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Le spectre UV-VIS d'un méthanofullerène comporte trois bandes d'absorption caractéristiques : la première très intense aux environs des 430 nm, la deuxième large entre 440 et 650 nm et la dernière, relativement faible, entre 680 et 700 nm (Figure 41).

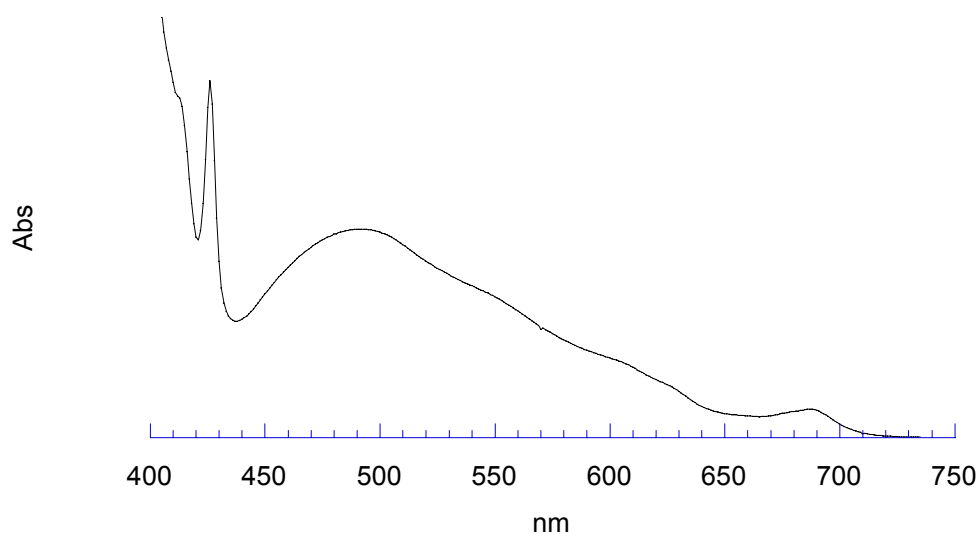


Figure 41 : spectre UV-VIS de Full 1 dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

La Figure 42 représente le spectre RMN du proton de **Full 1**. L'addition du fullerène sur **Mal 1** peut être vérifiée principalement par la disparition du signal des protons maloniques. Les protons en alpha des esters maloniques sont déblindés et apparaissent sous la forme de deux triplets à 4,51 et 4,59 ppm alors que pour **Mal 1**, ils apparaissent à 4,23 et 4,14 ppm.

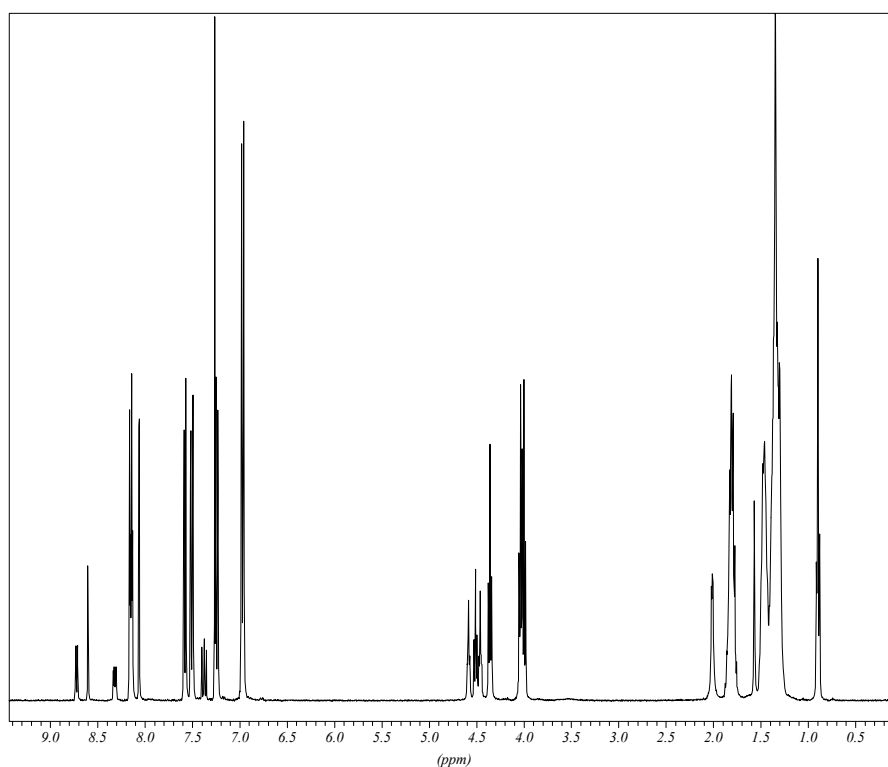
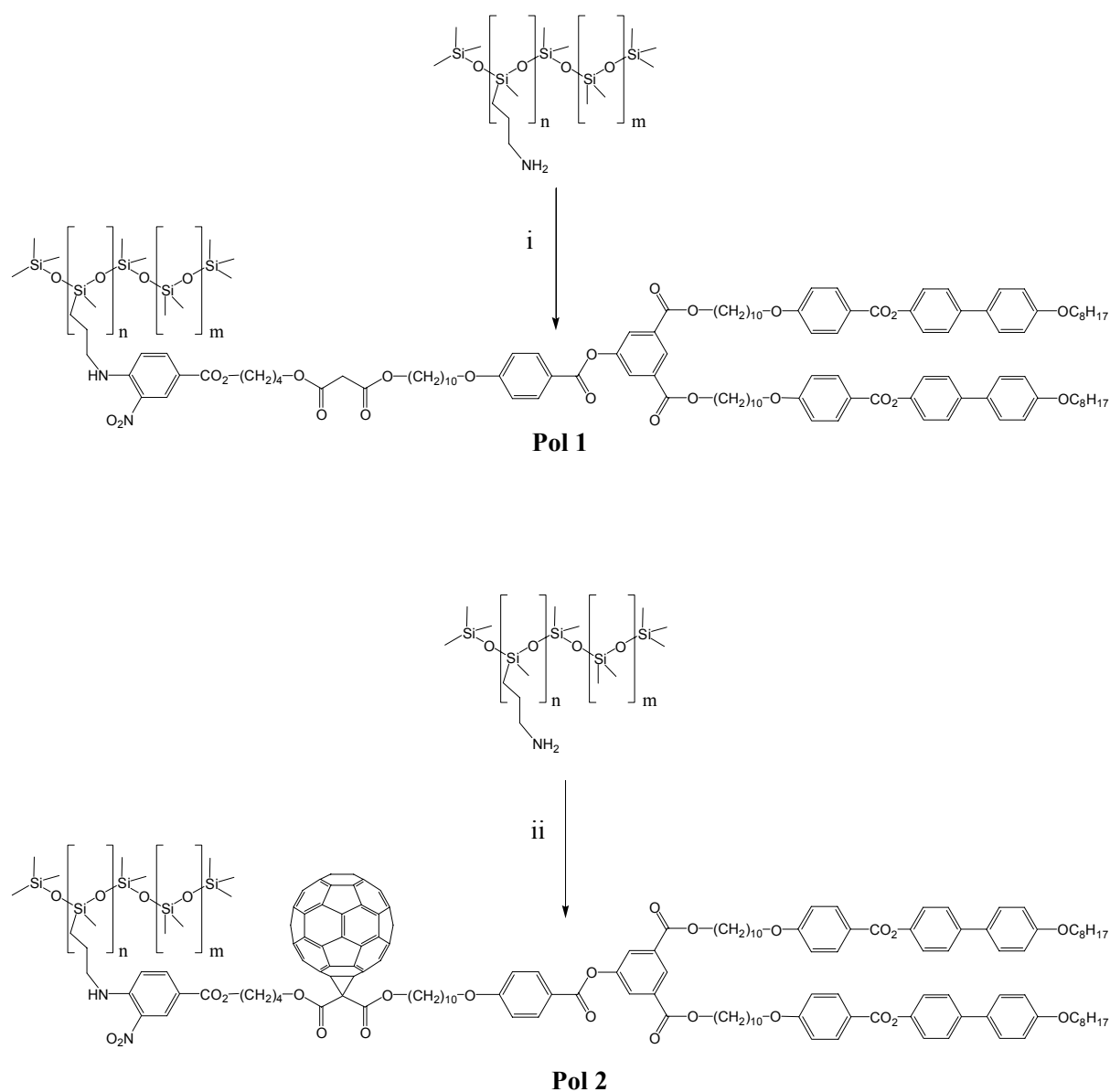


Figure 42 : spectre RMN du proton de Full 1.

Les polymères **Pol 1** et **Pol 2** (Schéma 5) sont synthétisés par substitution nucléophile sur un noyau aromatique à partir de **Full 1**, de **Mal 1** et de propylaminopolysiloxane. **Pol 1** est synthétisé comme référence.



**Schéma 5** : i) **Mal 1**, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 24h, 37%. ii) **Full 1**, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 24h, 44%.

Ce propylaminopolysiloxane est constitué de 6 à 7% en mole de fonctions amines pour un poids moléculaire moyen de 5000 g·mol<sup>-1</sup>, ce qui correspond en moyenne à 4 sites réactifs par chaîne polymérique. Le greffage est obtenu par agitation du polymère en présence de **Full 1** ou **Mal 1** et de triéthylamine à température ambiante. Le polymère greffé est ensuite purifié par chromatographie sur gel d'exclusion stérique dans le toluène.

Le taux de greffage peut être contrôlé par RMN du proton. La disparition du triplet à 2,67 ppm ( $\text{CH}_2$  en alpha de l'amine) montre que tous les sites réactifs du polymère ont été substitués. La Figure 43 représente la superposition d'une portion de spectre RMN du polymère modifié avec **Full 1** (en noir) avec le spectre du polysiloxane de départ.

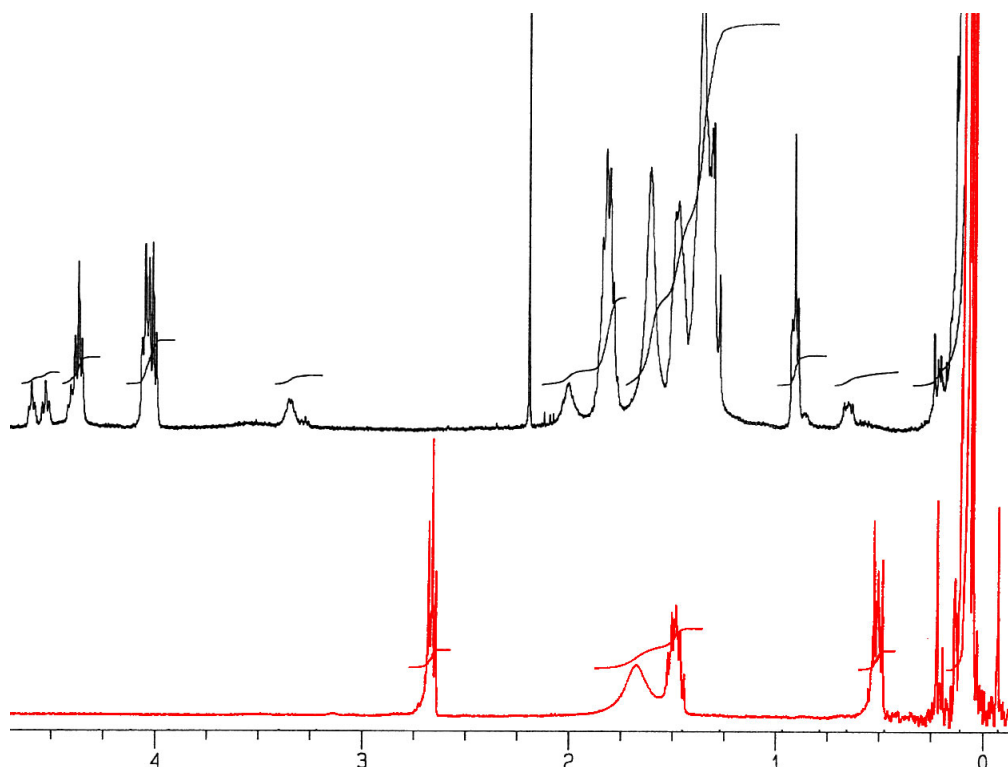


Figure 43 : comparaison des spectres RMN du polymère avant (en rouge) et après (en noir) greffage.

Les masses moléculaires moyennes et les indices de polydispersité des polymères ont été déterminés par chromatographie d'exclusion stérique (GPC) dans le THF à 40°C avec des colonnes Ultrastyrigel  $10^3$ - $10^4$  Å. La détection des composés est effectuée au moyen d'un réfractomètre. La masse moléculaire moyenne est notée  $M_w$ . Le nombre moyen de molécules d'une certaine masse est noté  $M_n$ . La polydispersité est le rapport de  $M_w$  sur  $M_n$ . Il est égal à un lorsque toutes les molécules possèdent la même masse moléculaire.

Les masses moyennes sont calculées par rapport au temps de rétention. Le phénomène mis en jeu lors d'une analyse par GPC est conditionné par le volume hydrodynamique des chaînes en solution. Les standards polystyrènes utilisés pour la calibration sont de nature chimique différente des polymères synthésés. C'est pourquoi, les masses moléculaires mesurées sont à prendre avec précaution.

Le fullerène incorporé influence fortement le comportement du polymère final. C'est ainsi qu'il devient très difficile de dissoudre **Pol 2** après élimination du solvant ce qui n'est pas le cas de **Pol 1**. Ce comportement a déjà été observé dans la littérature sur divers polymères contenant le C<sub>60</sub>.<sup>127</sup> Cela a été attribué à la formation d'agrégats entre les fullerènes ce qui entraîne une cinétique de solvation très lente du polymère. Effectivement, l'agitation à température ambiante de **Pol 2**, durant 2 semaines, dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> permet sa redissolution. Le spectre RMN du polymère redissous dans ces conditions ne présente aucune différence avec celui d'origine. La présence des interactions « fullerènes-fullerènes » est confirmée par la modification du spectre UV-VIS de **Pol 2** (Figure 44) par rapport à celui de **Full 1** (Figure 41).

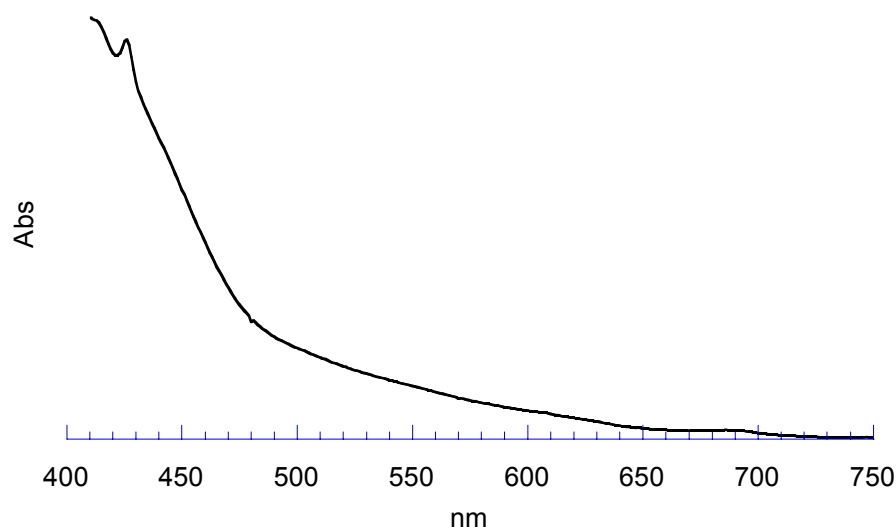


Figure 44 : Spectre UV-VIS de Pol 2 dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Les spectres UV-VIS des polymères contenant le fullerène sont dépendants du degré de solvation du polymère. La formation d'agrégats entre les fullerènes engendre un spectre peu structuré.<sup>83</sup>

Les données GPC sont reportées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Données GPC des polymères Pol1 et Pol2 dans le THF à 40°C.

	<b>Pol 1</b>	<b>Pol 2</b>
M <sub>n</sub>	10600	12500
M <sub>w</sub>	22500	23000
Polydispersité	2,12	1,85

**Pol 1** montre une masse équivalente à celle de **Pol 2**. Ceci ne peut s'expliquer que par une conformation de **Pol 2** proche de celle de **Pol 1**. La polydispersité de **Pol 1** est plus élevée que celle de **Pol 2**. Ceci peut être expliqué par la purification qui, dans le cas de **Pol 2**, a permis de restreindre la distribution des masses.

### 3.2.2. Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des polymères et des intermédiaires de synthèse ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Les observations au microscope à lumière polarisée montrent le comportement mésomorphe des composés. Les mésophases ont été identifiées à partir de textures caractéristiques. Les mesures par DSC ont été effectuées à 10°C/min. Les valeurs sont données, sauf indication contraire, au deuxième chauffage.

Les températures de transition des intermédiaires et des polymères sont reportées dans le Tableau 2. L'observation de **3** par microscopie à lumière polarisée montre une plage mésomorphe de 48 °C constituée de deux mésophases : une smectique C (Photo 1) et une nématique. L'analyse du thermogramme obtenu par DSC (Figure 45) confirme ces observations.

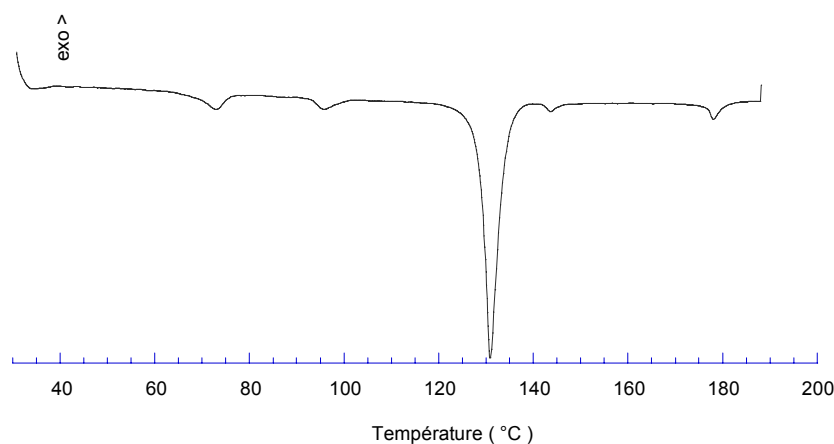


Figure 45 : thermogramme du composé **3** à 10°C/min.

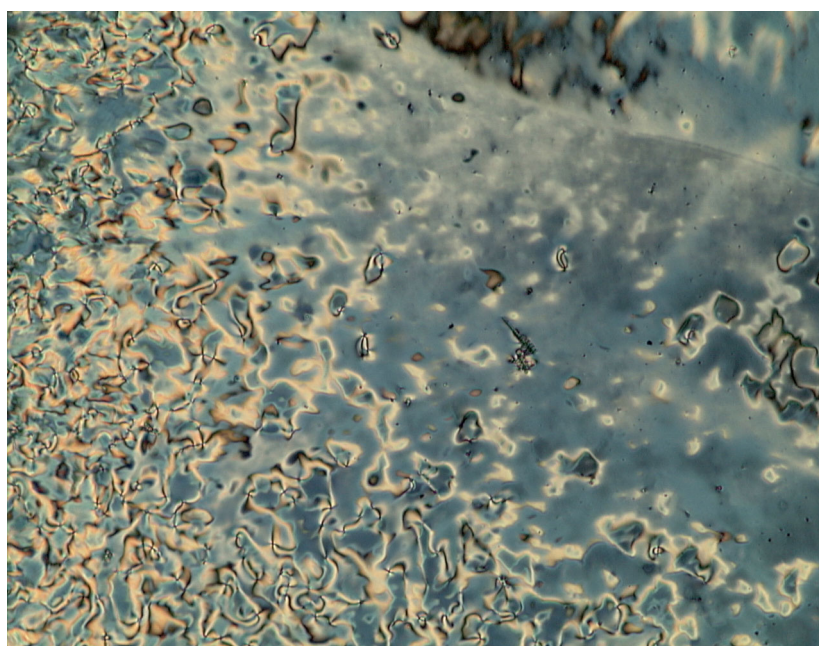
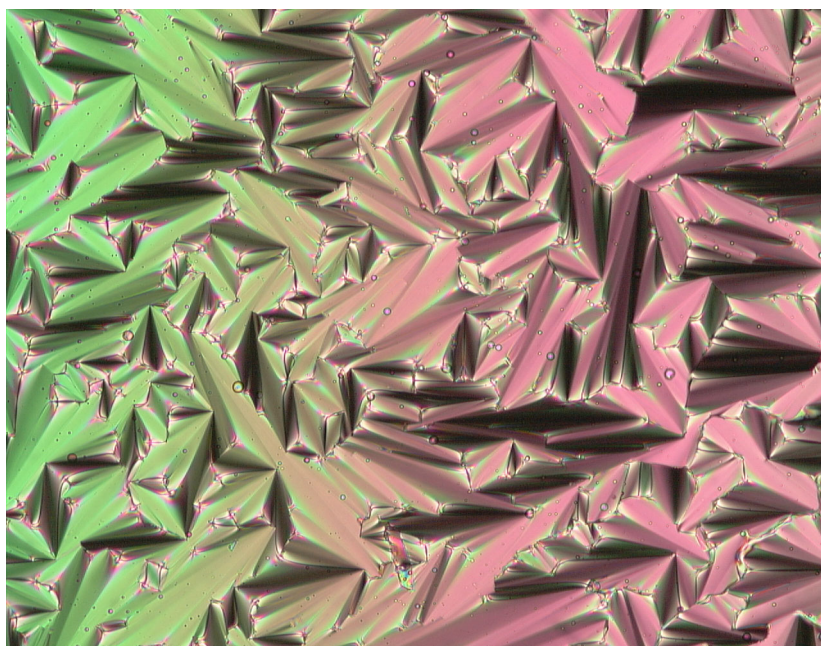


Photo 1 : composé **3** en phase smectique C à 129 °C.

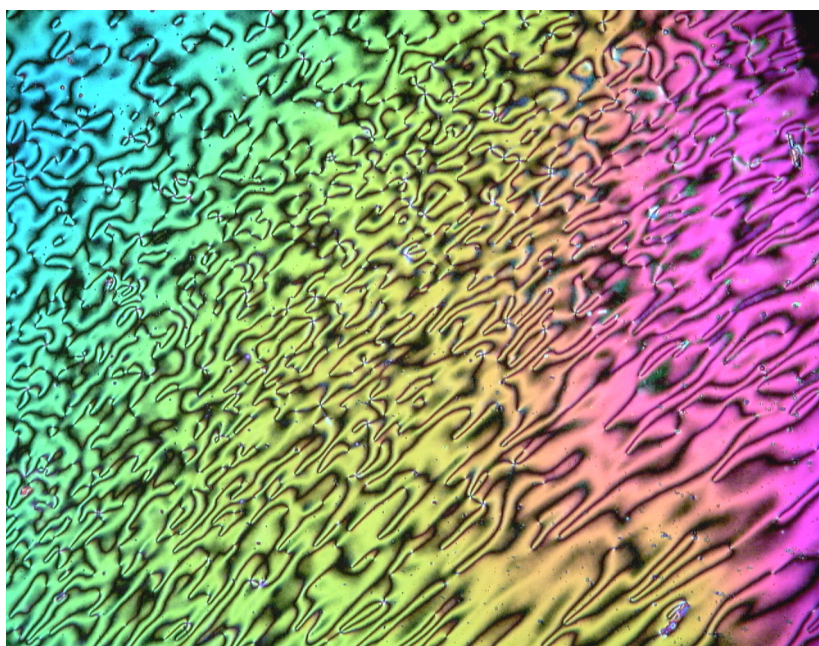
Tableau 2 : températures et enthalpies de transitions mesurées par DSC à 10°C/min.

Composés	Transitions	Températures [°C]	$\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
<b>3</b>	Cr → Cr'	67	3,3
	Cr' → Cr''	93	1,8
	Cr'' → S <sub>C</sub>	128	40,7
	S <sub>C</sub> → N	142	0,7
	N → I	176	2,5
<b>4</b>	Cr → S <sub>A</sub>	118	19,7
	S <sub>A</sub> → N	156	
	N → I	163	14,7 <sup>d</sup>
<b>5</b>	Cr → S <sub>A</sub>	144	37,6
	S <sub>A</sub> → N	162 <sup>a</sup>	
	N → I	165	14,9 <sup>d</sup>
<b>6</b>	Cr → N	132	70,1
	(S <sub>A</sub> → N) <sup>b</sup>	135 <sup>a</sup>	
	N → I	164	7,1
<b>Mal 1</b>	Cr → Cr'	100	51,6
	Cr' → S <sub>A</sub>	117	8,0
	S <sub>A</sub> → N	134 <sup>a</sup>	
	N → I	136	15,6 <sup>d</sup>
<b>Full 1</b>	Cr → S <sub>A</sub>	124	6,8
	S <sub>A</sub> → I	133	25,4
<b>Pol 1</b>	Cr → S <sub>A</sub>	121	32,7
	S <sub>A</sub> → I	169	62,9
<b>Pol 2</b>	M <sup>d</sup> → I	151 <sup>c</sup>	51,0

a) Transitions déterminées par microscopie b) Transition monotrope c) Mesure effectuée à 20°C/min. d) Somme avec l'enthalpie de la transition précédente. d) Mésophase non identifiée.



**Photo 2 : coniques focales typiques d'une  $S_A$  pour le composé 4 à 151°C.**



**Photo 3 : texture Schlieren du composé 4 en phase nématique à 158°C.**

Avec l'augmentation du nombre de groupes mésomorphes, la phase  $S_C$  est perdue. Les composés **4** à **6** montrent une plage liquide-cristalline constituée d'une phase  $S_A$  (Photo 2) et d'une phase N (Photo 3). Cette dernière n'a pas pu être mise en évidence par DSC pour le composé **5**. Dans le cas de **6**, la phase  $S_A$  est monotrope.

**Mal 1** est mésomorphe sur une vingtaine de degré. Il montre une phase  $S_A$ . Nous pouvons également noter la présence d'une phase nématique sur environ deux degrés qui n'a pas pu être mise en évidence par DSC. L'incorporation du fullerène réduit la plage mésomorphe à neuf degrés. **Full 1** développe une texture en coniques focales, présentant des zones homéotropes caractéristiques d'une phase smectique A (Photo 4).

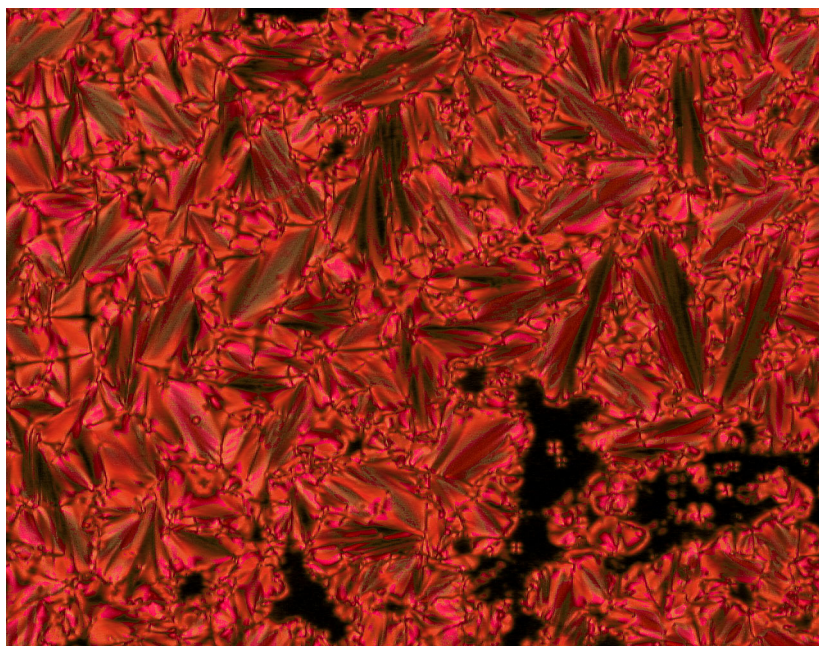


Photo 4 : coniques focales de Full 1 à 131°C.

**Pol 1**, résultant du greffage de **Mal 1** sur le polysiloxane, montre une plage mésomorphe  $S_A$  de près de cinquante degrés. Il développe des petites coniques focales. Les transitions par DSC sont nettes (Figure 46).

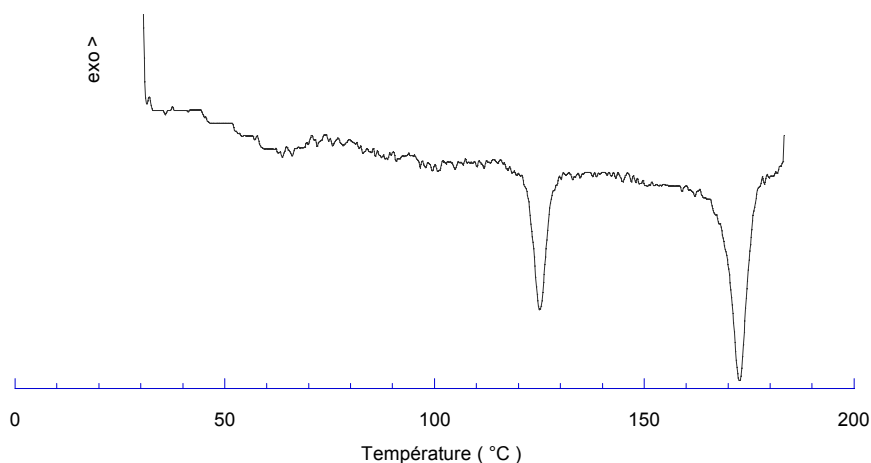


Figure 46: thermogramme de Pol 1 à 10°C/min.

Le comportement thermique de **Pol 2** est, quant à lui, plus compliqué à interpréter. Seule l'isotropisation est discernable par DSC. Contrairement à **Pol 1**, ce polymère est très visqueux. Les interactions « fullerènes-fullerènes », favorisées dans l'état mésomorphe, peuvent expliquer ce comportement. Au chauffage, une texture biréfringente (Photo 5) apparaît sur une vingtaine de degré avant l'isotropisation. Ce comportement est réversible durant quelques cycles de chauffage et de refroidissement. Du fait de la viscosité de l'échantillon, la borne inférieure de la plage mésomorphe est difficile à déterminer. En revanche, l'isotropisation est nette. Le polymère se dégrade rapidement au dessus de l'isotropisation ce qui est confirmé par DSC : la température d'isotropisation varie légèrement et l'enthalpie diminue progressivement (Figure 47).

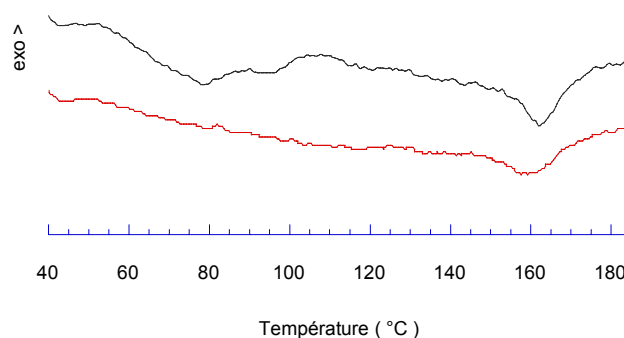


Figure 47 : thermogramme de Pol 2 à 20°C/min (premier chauffage en noir, deuxième chauffage en rouge).

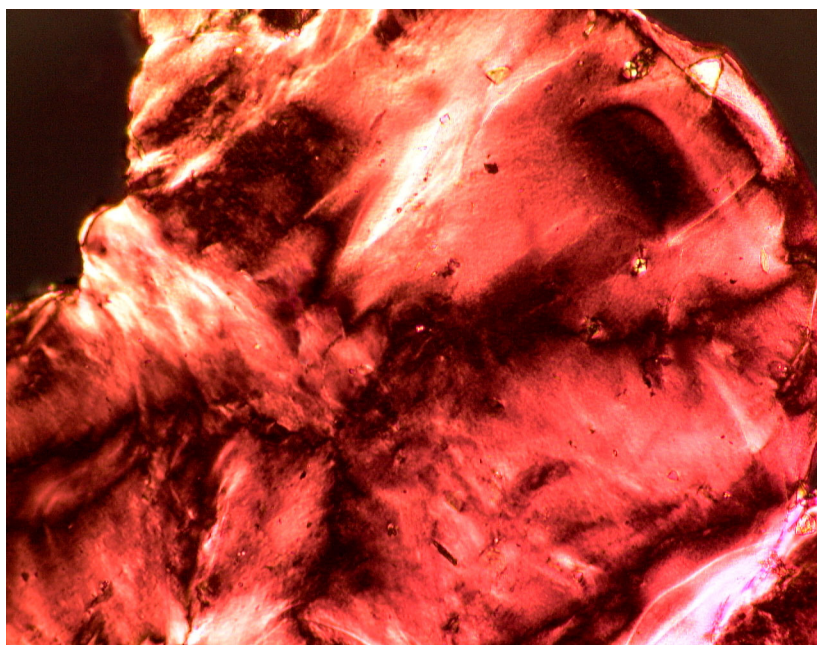


Photo 5: texture de la mésophase de Pol 2 à 145°C.

### 3.2.3. Conclusion

Nous avons vu qu'il est possible de synthétiser un polymère mésomorphe contenant le fullerène. Même si la phase liquide-cristalline n'a pas pu être identifiée, ces premiers résultats sont encourageants.

La structure utilisée présente l'avantage de pouvoir être modifiée de plusieurs manières (Figure 48).

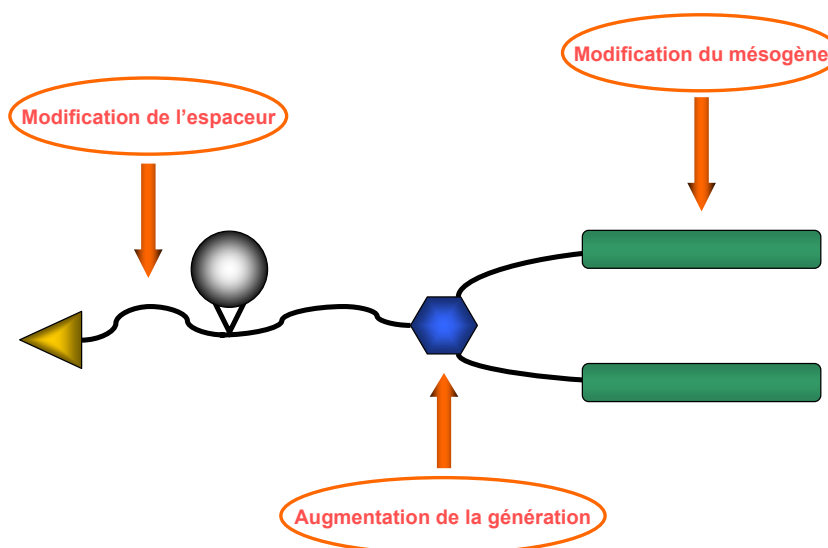


Figure 48 : représentation schématique des modifications possibles sur la structure.

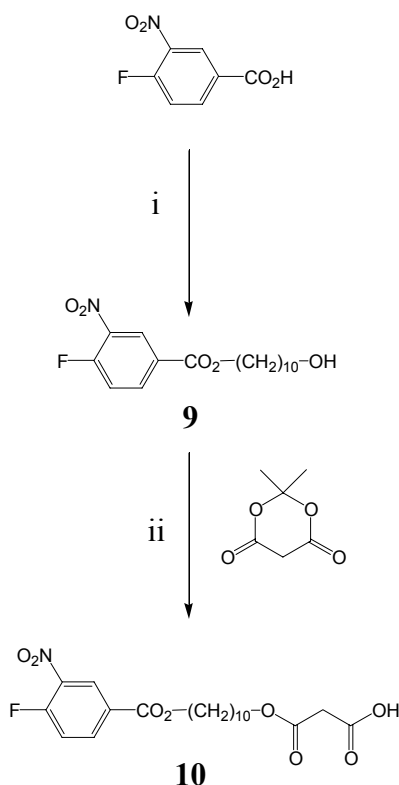
La première modification portera sur la chaîne en  $C_4$  qui sert d'espaceur entre le squelette du polymère et le fullerène. L'augmentation de cette chaîne donnera plus de liberté aux mésogènes et au  $C_{60}$  par rapport au polymère. Une autre modification consistera à augmenter le nombre de groupes mésomorphes. Nous allons également utiliser un groupement cyanobiphényle comme promoteur liquide-cristallin.

### 3.3. Modifications structurales

#### 3.3.1. Synthèses et analyses des polymères

##### 3.3.1.1. Augmentation de la longueur de l'espaceur

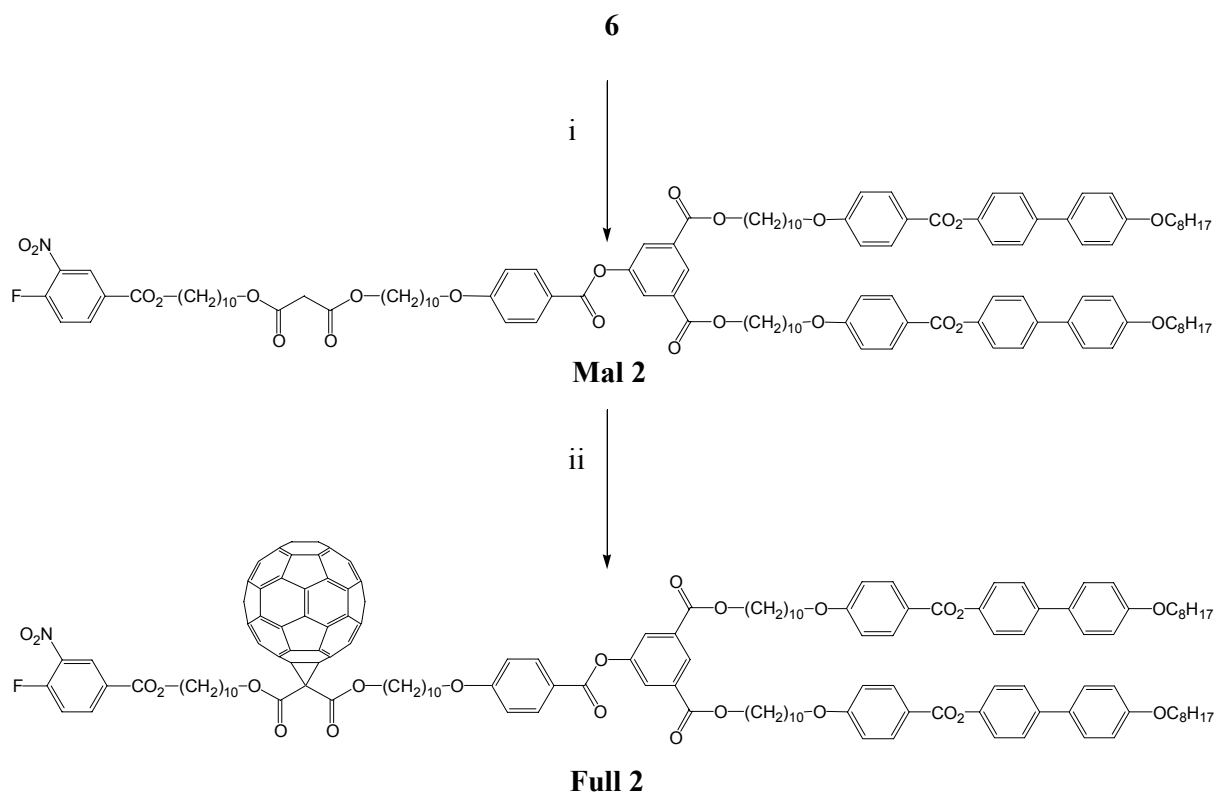
La chaîne en C<sub>10</sub> est introduite avant l'ouverture de l'acide de Meldrum (Schéma 6).



**Schéma 6 :** i) Décanediol, DCC, DPTS, THF, t.a. 24h, 46%. ii) Toluène, 80°C, 48h, 50%.

Le composé **9** est obtenu par estérification de l'acide 3-nitro-4-fluorobenzoïque avec le décanediol dans le THF. Le rendement relativement modeste de cette étape peut s'expliquer par la faible solubilité du diol. Il est donc difficile de disposer d'un excès de réactif pour favoriser le monester. L'ouverture de l'acide de Meldrum fournit l'acide malonique monoestérifié **10** avec une chaîne à 10 carbones.

Finalement, **Mal 2** est synthétisé par estérification de **6** avec **10** dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en présence de DCC et de DPTS. La réaction de Bingel permet l'introduction du fullerène sur **Mal 2** pour fournir **Full 2**. Le Schéma 7 décrit la formation de **Mal 2** et **Full 2**.



**Schéma 7 :** i) **10**, DCC, DPTS,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a. 48h, 84%. ii)  $\text{C}_{60}$ , DBU,  $\text{I}_2$ , toluène, t.a. 12h, 52%.

**Mal 2** et **Full 2** ont été greffés sur le polysiloxane, suivant la même procédure que celle utilisée précédemment, pour former **Pol 3** (Schéma 8) et **Pol 4** (Schéma 9).



**Schéma 8 :** i) **Mal 2**,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a. 24h, 26%.

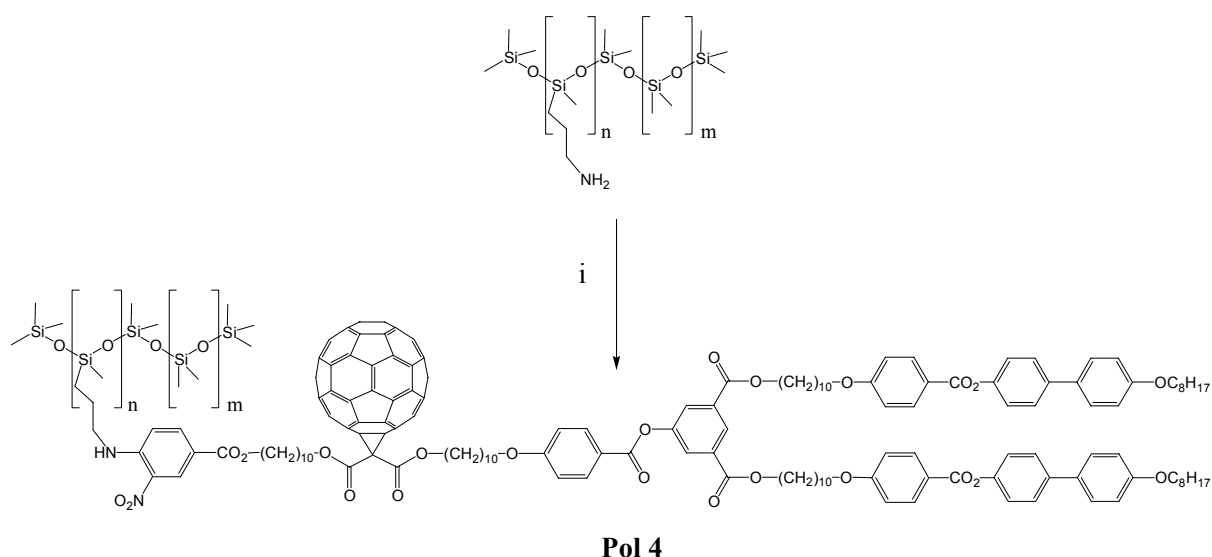


Schéma 9 : i) **Full 2**, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 24h, 34%.

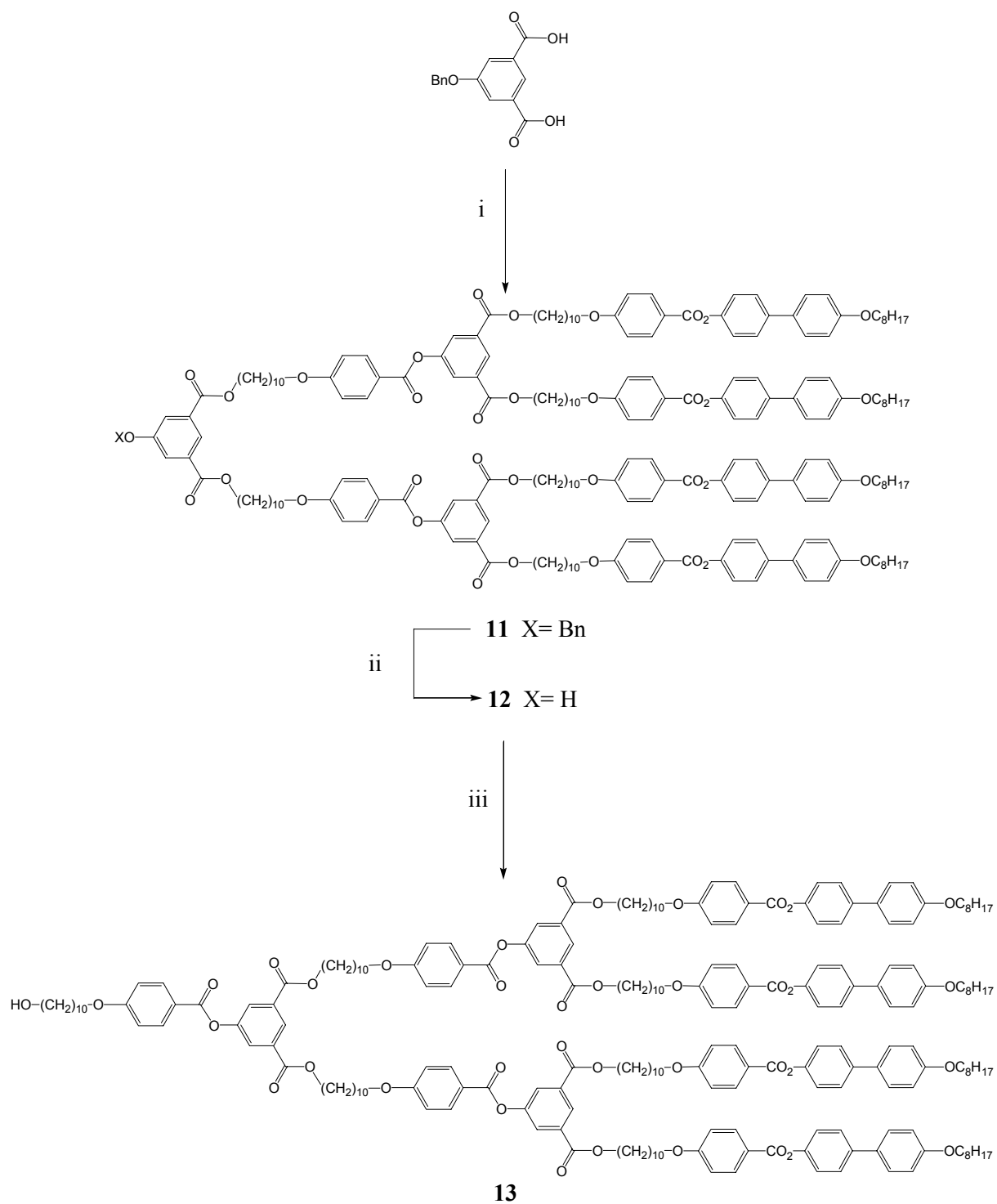
L'analyse des spectres RMN montre que tous les sites réactifs ont été greffés comme dans le cas des polymères précédents. Les masses moléculaires moyennes et les polydispersités ont été mesurées par GPC (Tableau 4).

### 3.3.1.2. Augmentation du nombre de groupes mésomorphes

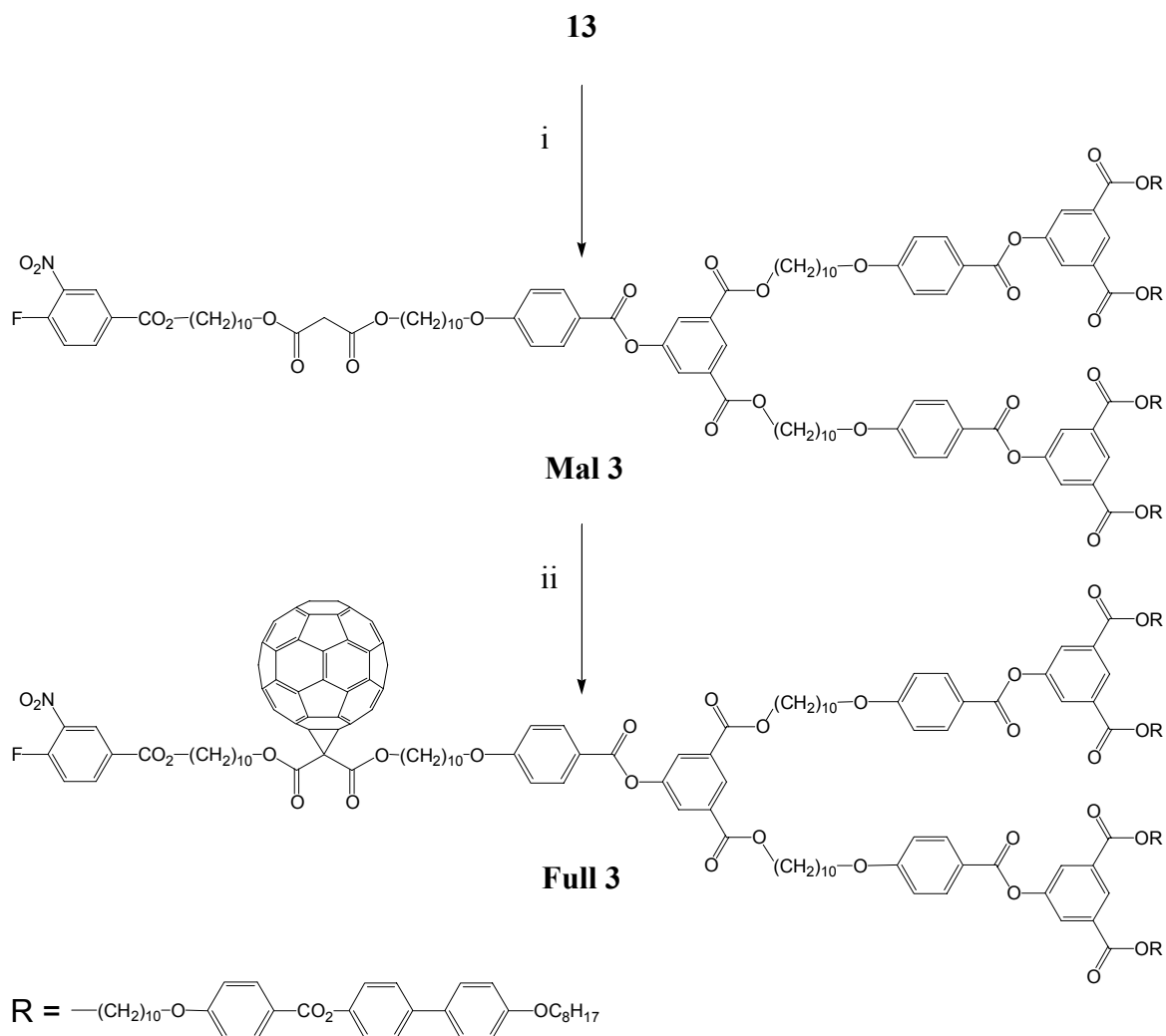
La multiplication des groupes mésomorphes est obtenue par augmentation de la génération du dendrimère.

L'acide hydroxyisophtalique protégé par un benzyle est estérifié avec deux équivalents de la branche de première génération **6** dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en présence de DCC et de DPTS pour fournir le phénol protégé **11** de deuxième génération (Schéma 10). La déprotection de **11** par hydrogénation catalytique dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / éthanol avec 10% de palladium sur charbon conduit à la formation **12**. L'encombrement rend cette hydrogénation plus difficile, il est donc nécessaire de purifier **12** par chromatographie sur silice (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / éther 99 : 1) pour retirer le produit de départ non déprotégé. Finalement, l'estérification du phénol **12** avec l'acide **1** dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy fournit la branche de deuxième génération **13**.

**Mal 3** est synthétisé à partir de l'acide **10** et de l'alcool de deuxième génération **13** par une réaction d'estérification avec de la DCC et du DPTS dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La réaction de Bingel permet d'introduire le fullerène sur **Mal 3** pour fournir **Full 3** (Schéma 11).



**Schéma 10** : i) **6**, DCC, DPTS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 24h, 80%. ii) H<sub>2</sub> 4 bars, Pd/C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, EtOH, t.a. 12h, 80%. iii) **1**, DCC, DPTS, 4-PPy, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 12h, 95%.



**Schéma 11** : i) **10**, DCC, DPTS,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a. 24h, 83%. ii)  $\text{C}_{60}$ , DBU,  $\text{I}_2$ , toluène, t.a. 12h, 46%.

Le Schéma 12 décrit la synthèse des polymères correspondants aux composés **Mal 3** et **Full 3**. La synthèse de ces polymères s'est révélée plus difficile que dans le cas des composés **Pol 1** à **Pol 4**. Le premier essai a été réalisé comme précédemment avec un défaut de polymère par rapport à **Mal 3** ou **Full 3**, dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durant 24h à température ambiante. La purification des polymères modifiés s'est alors révélée quasi impossible par chromatographie d'exclusion. De plus, la RMN a montré que le greffage n'est pas total. La durée et la température de réaction ont été augmentées sans résultats concluants. Finalement, un seul équivalent de **Mal 3** ou **Full 3** a été utilisé par chaîne polymérique. Les polymères **Pol 5** et **Pol 6** ainsi obtenus peuvent être purifiés par chromatographie d'exclusion. Le faible taux de greffage observé par RMN peut s'expliquer par l'encombrement de la deuxième génération.

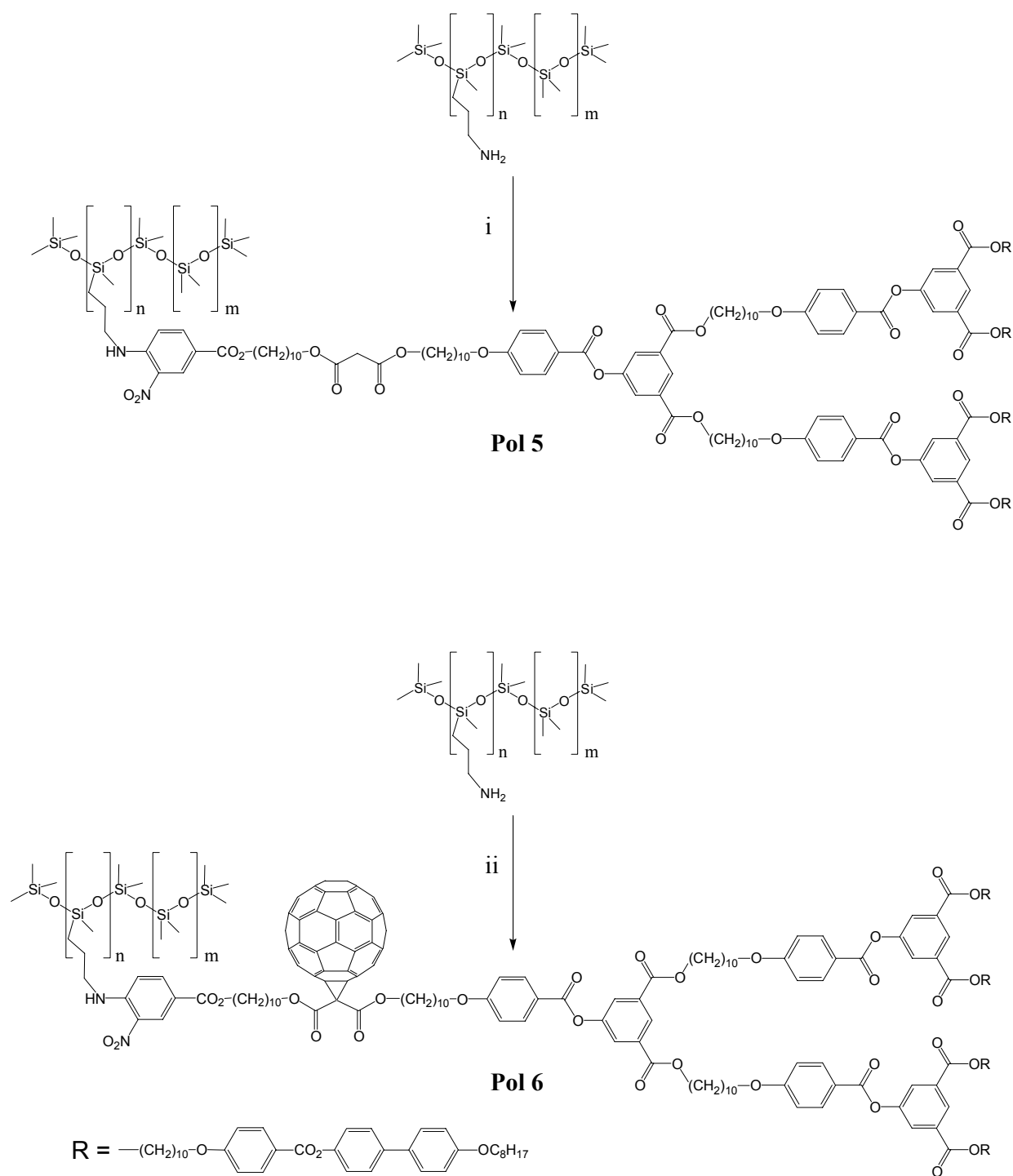


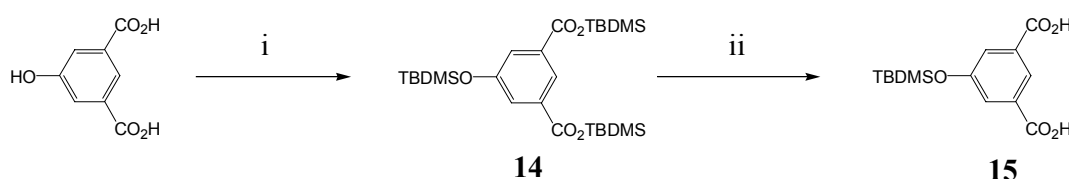
Schéma 12 : i) Mal 3, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 24h, 35%. ii) Full 3, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 24h, 15%.

### 3.3.1.3. Modification du groupe mésogène

Le groupe mésogène cyanobiphényle s'est montré intéressant lors de précédentes études.<sup>34</sup> L'utilisation d'un tel groupement comme promoteur de mésomorphisme implique le changement de groupe protecteur sur l'isophtalate. La fonction nitrile inhibe le catalyseur palladium sur charbon lors de l'hydrogénolyse d'un groupement benzyle. Les rendements sont alors très faibles. Le groupe protecteur TBDMS peut être retiré, en présence d'ester ou de fonctions sensibles aux conditions acides ou basiques, par l'action de  $Zn(BF_4)_2$  en présence d'eau. Cette nouvelle stratégie modifie légèrement les voies de synthèse utilisées jusqu'à présent.

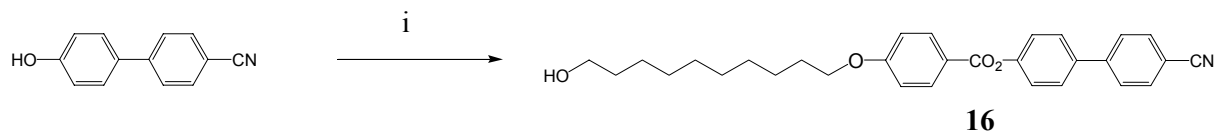
#### 3.3.1.3.1. Polymères cyanobiphényles de première génération

Le composé **15** est synthétisé en deux étapes à partir de l'acide 5-hydroxyisophtalique (Schéma 13). La première étape consiste à protéger le phénol ainsi que les deux fonctions acides par le TBDMS. Trois équivalents de TBDMSCl sont mis en réaction avec l'acide 5-hydroxyisophtalique en présence de triéthylamine et d'une quantité catalytique de DMAP. Le produit **14** est purifié par lavage avec une solution aqueuse suivi d'une extraction. La deuxième étape consiste en une hydrolyse acide des deux esters. La cinétique d'hydrolyse des esters étant très rapide, il est possible de déprotéger les acides sélectivement par rapport au phénol. Le diacide **15** précipite dans le milieu réactionnel et peut être récupéré par filtration.



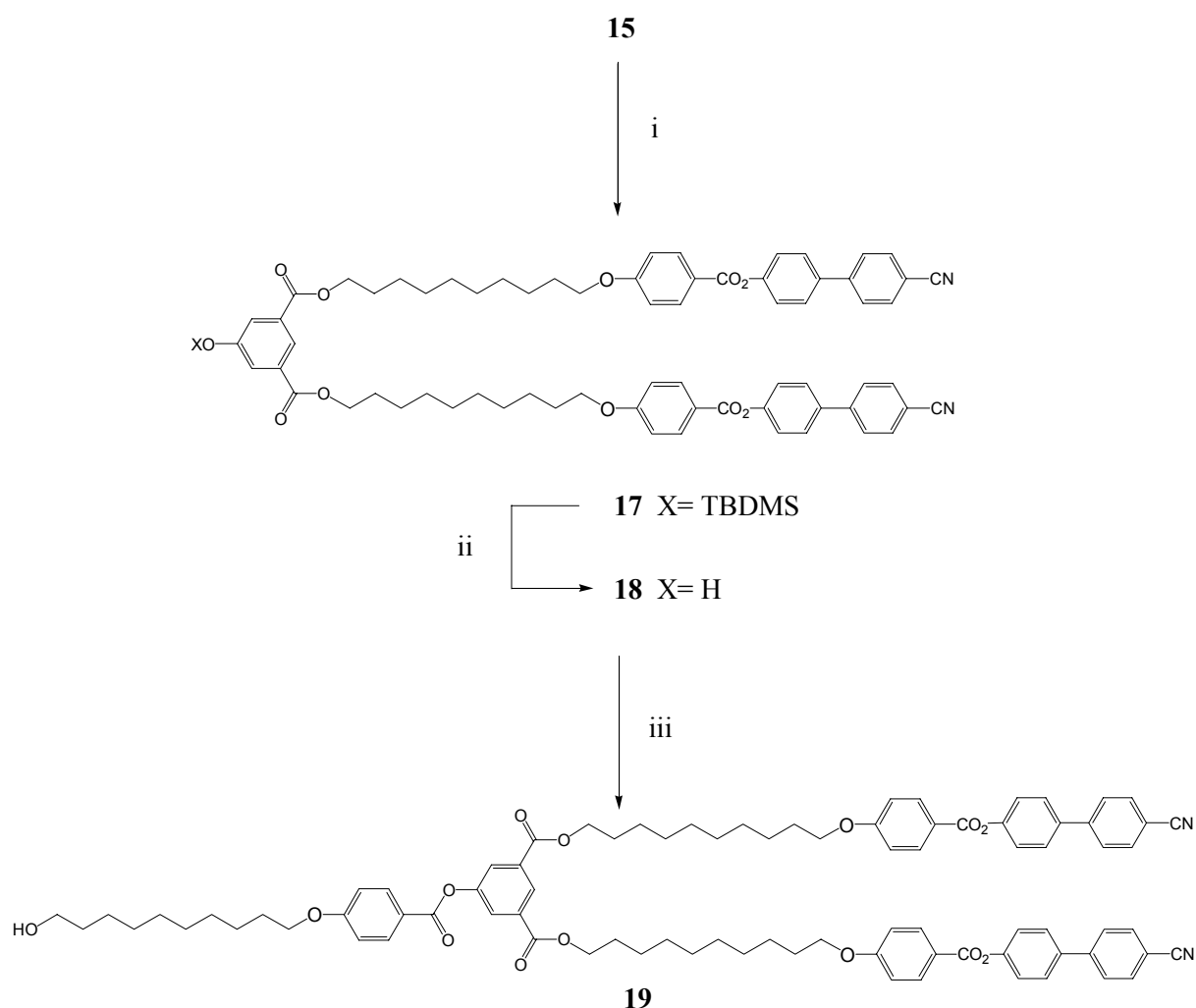
**Schéma 13 :** i) TBDMSCl, Et<sub>3</sub>N, DMAP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 24h, 94%. ii) Ac. acétique / eau, THF, t.a. 3h 30 min, 77%.

Le groupe mésomorphe **16** est synthétisé par estérification de l'acide **1** avec le 4-hydroxycyanobiphényle dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy (Schéma 14).



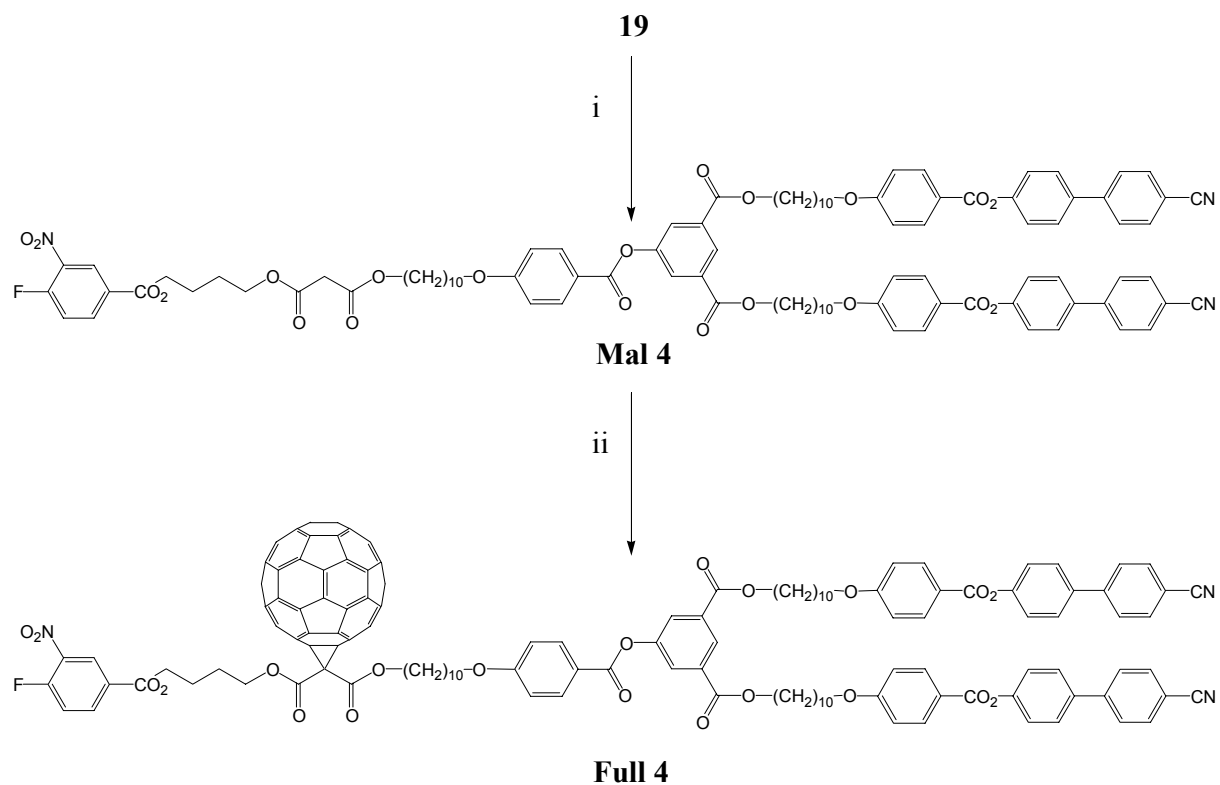
**Schéma 14 :** i) **1**, DCC, DPTS, 4-PPy, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 16h, 82%.

Le diester **17** est produit à partir de deux équivalents de l'alcool **16** et du diacide **15** dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy (Schéma 15). Le phénol **18** est synthétisé à partir de **17** dans un mélange eau / THF avec du  $Zn(BF_4)_2$  comme réactif de déprotection. La quantité de THF utilisée permet juste la solubilisation de **18** malgré la présence d'eau dans le milieu. Finalement, la branche dendritique de première génération **19** est obtenue à partir de l'acide **1** et du phénol **18** dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy.

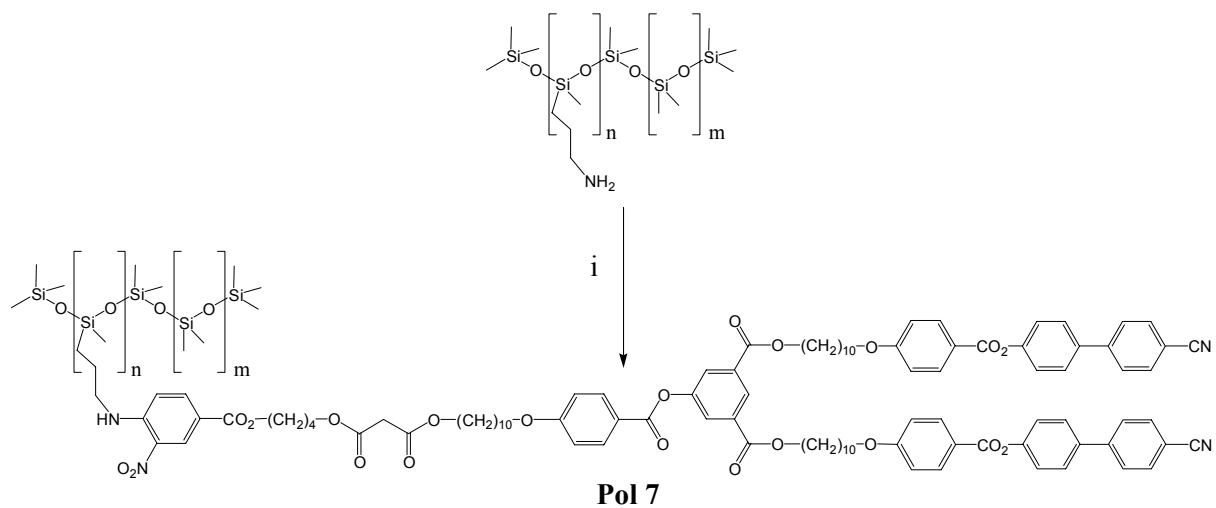


**Schéma 15** : i) **16**, DCC, DPTS, 4-PPy, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 18h, 90%. ii) Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, THF, H<sub>2</sub>O, 50°C 48h, 99%. iii) **1**, DCC, DPTS, 4-PPy, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 48h, 85%.

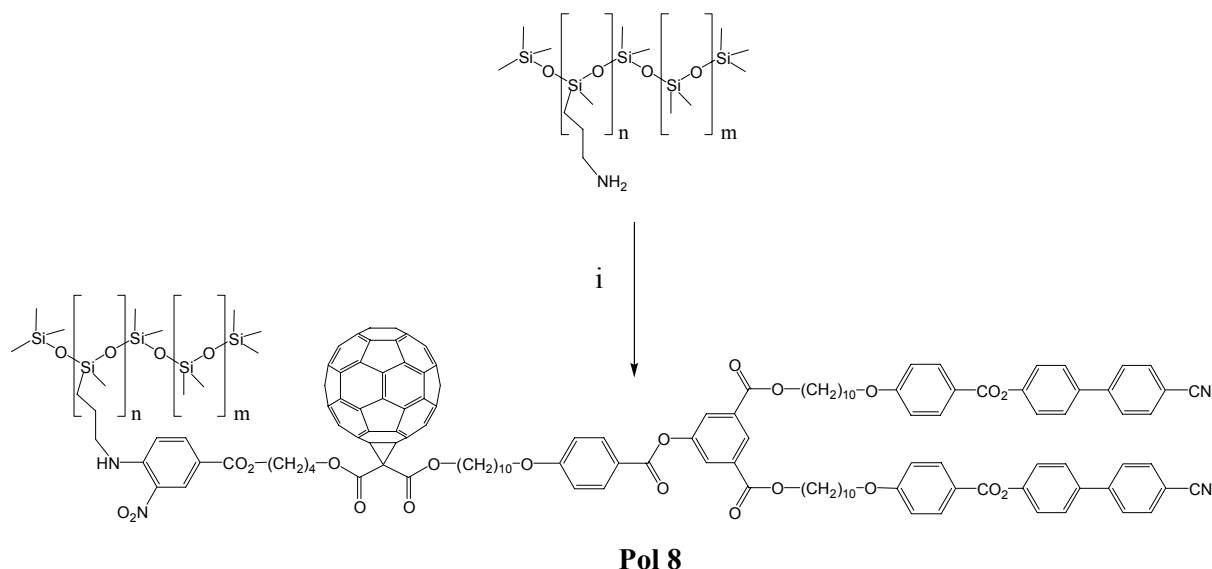
Le malonate **Mal 4** est obtenu par estérification de **19** avec le monoester de l'acide malonique **8** en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. L'addition du fullerène dans le toluène en présence de DBU et d'iode fournit le monoadduit **Full 4** (Schéma 16). Ces deux composés ont été greffés sur le polymère suivant la procédure utilisée précédemment pour former **Pol 7** (Schéma 17) et **Pol 8** (Schéma 18). L'analyse des spectres RMN montre que tous les sites réactifs ont été greffés. Les masses moléculaires moyennes et les polydispersités ont été mesurées par GPC (Tableau 4).



**Schéma 16 :** i) **8**, DCC, DPTS, 4-PPy, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 3h, 99%. ii) C<sub>60</sub>, DBU, I<sub>2</sub>, toluène, t.a. 12h, 37%.



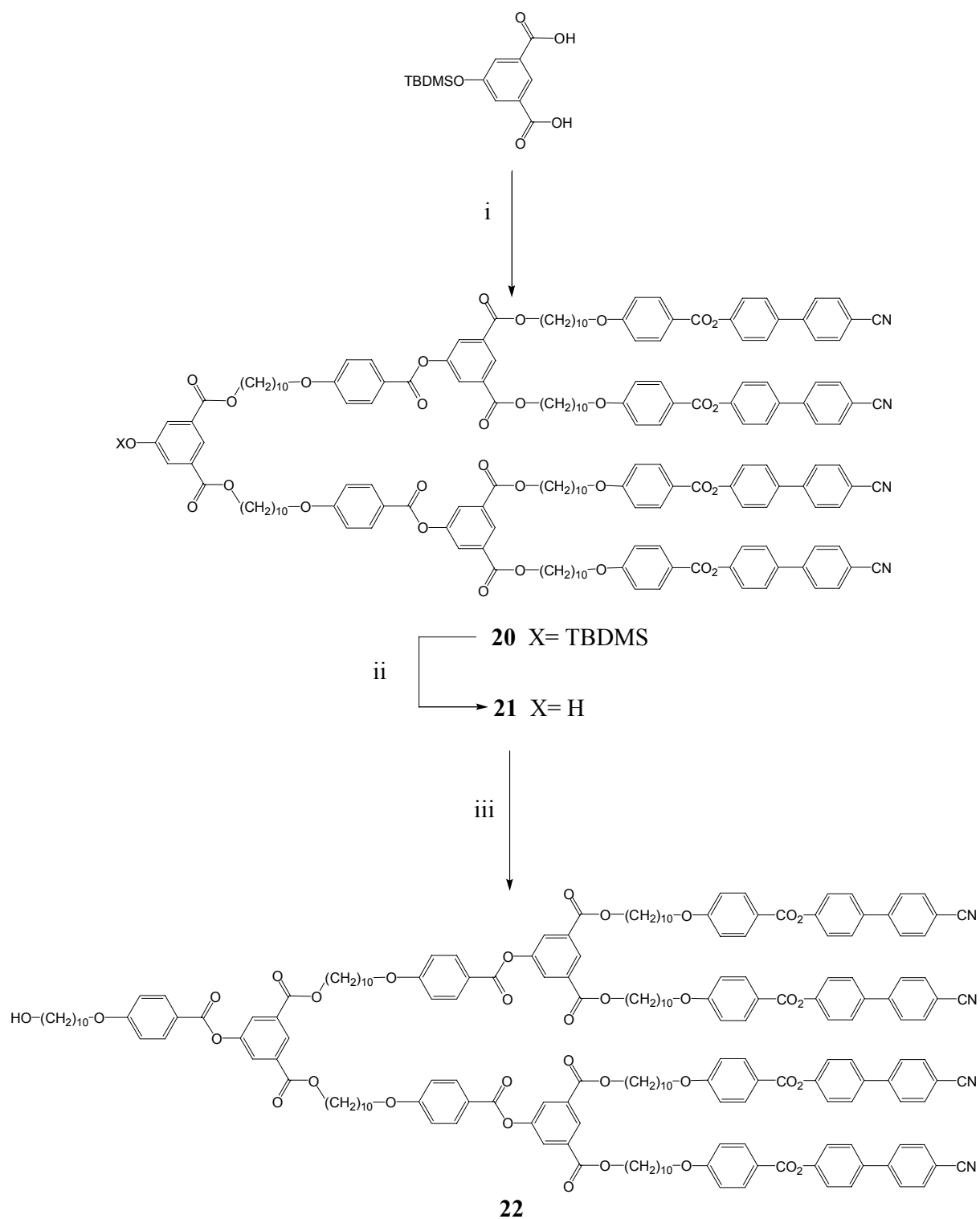
**Schéma 17 :** i) **Mal 4**, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 24h, 43%.

Schéma 18 : i) Full 4, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 24h, 22%.

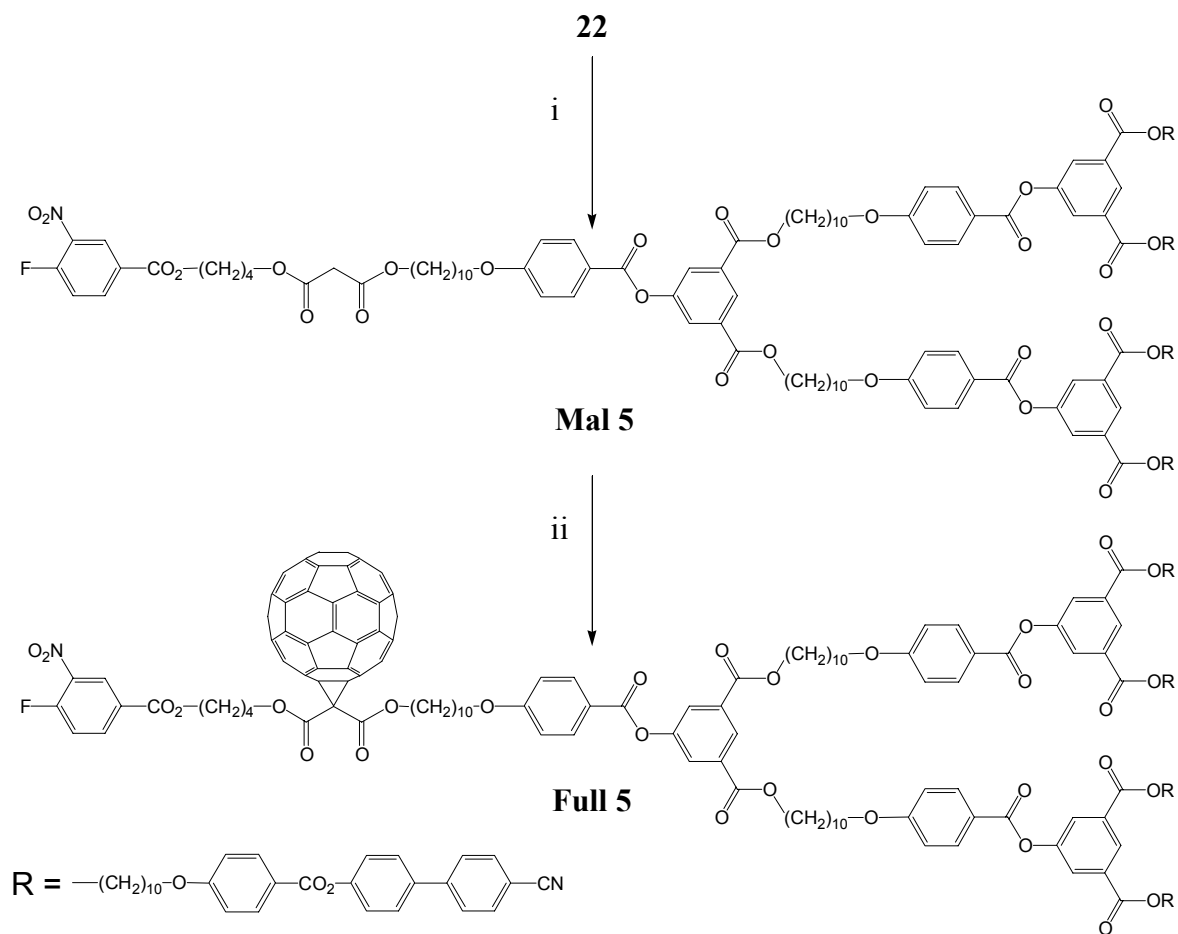
### 3.3.1.3.2. Polymères cyanobiphényles de deuxième génération

Le diester **20** (Schéma 19) est synthétisé à partir de la branche dendritique de première génération **19** et de l'acide 4-hydroxyisophtalique, protégé par un silyle, en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. **20** est ensuite déprotégé de manière identique à **17** dans un mélange eau / THF en utilisant Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Le phénol ainsi produit est estérifié avec l'acide **1** dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy pour fournir le dendron de deuxième génération **22**. Ce dernier est à son tour estérifié avec l'acide **8** en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pour produire le malonate de génération 2 **Mal 5** (Schéma 20). Le méthanofullerène **Full 5** est synthétisé à partir de **Mal 5** dans le toluène en présence de DBU et d'iode par la réaction de Bingel.

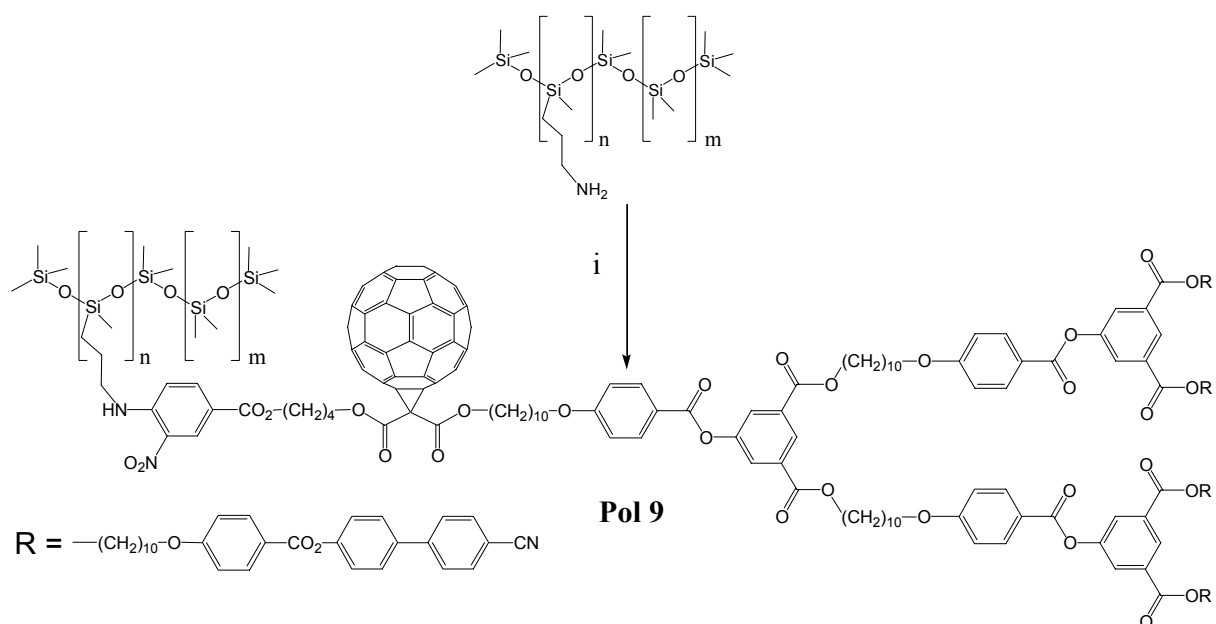
En raison des difficultés rencontrées dans la synthèse de **Pol 5** et **Pol 6**, seul le polyfullerène a été synthétisé. Il s'agit de **Pol 9** (Schéma 21). Il a été produit de manière similaire aux autres polymères modifiés avec des branches de deuxième génération. Un équivalent de **Full 5** pour quatre sites de greffage a été utilisé par branche polymérique. La RMN montre également un faible taux de greffage. La masse moléculaire moyenne et l'indice de polydispersité de **Pol 9** ont été déterminés par GPC (Tableau 4).



**Schéma 19** : i) **19**, DCC, DPTS, 4-PPy, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 48h, 59%. ii) Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, THF, H<sub>2</sub>O, t.a. 96h, 71%. iii) **1**, DCC, DPTS, 4-PPy, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 12h, 99%.



**Schéma 20 :** i) **8**, DCC, DPTS, 4-PPy,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a. 2h, 99%. ii)  $\text{C}_{60}$ , DBU,  $\text{I}_2$ , toluène, t.a. 12h, 20%.

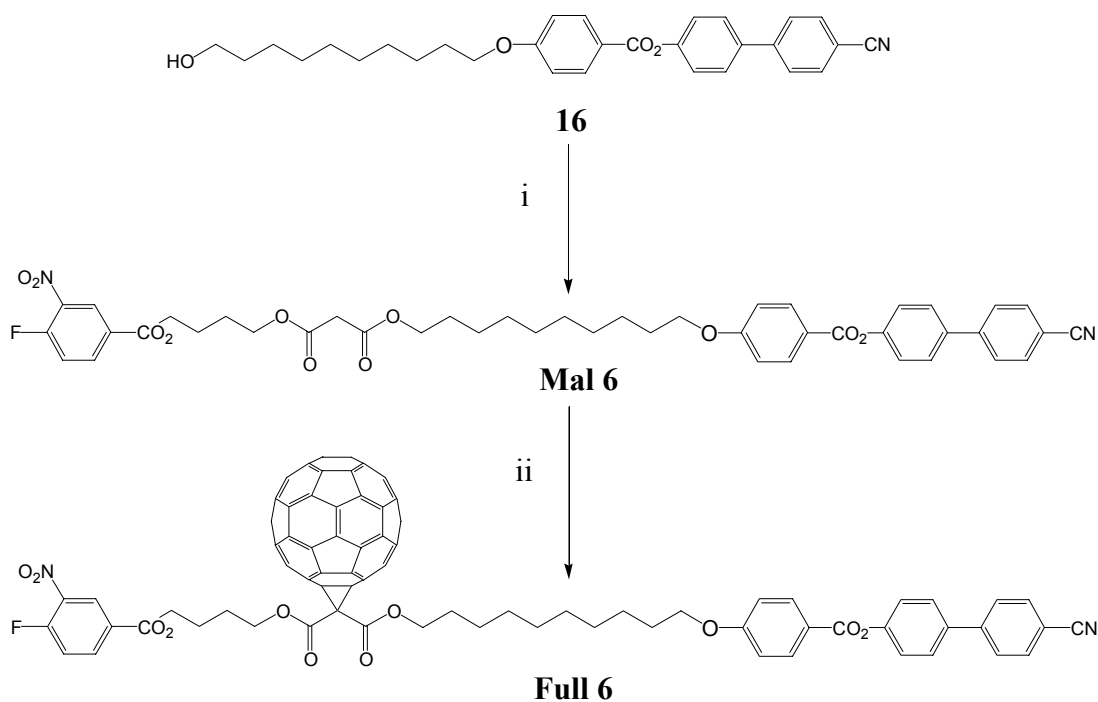


**Schéma 21 :** i) **Full 5**,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a. 24h, 38%.

### 3.3.1.4. Autre structure

A partir de **16** une nouvelle structure relativement simple a été préparée. Le malonate **Mal 6** est obtenu par estérification de **16** avec l'acide **8** dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy (Schéma 22). Son homologue **Full 6** contenant le fullerène est synthétisé par la réaction de Bingel dans le toluène en présence de DBU et d'iode.

Finalement, les polymères correspondants sont synthétisés par la mise en présence du polysiloxane avec un excès de **Mal 6** pour **Pol 10** (Schéma 23) ou de **Full 6** pour **Pol 11** (Schéma 24). L'analyse des spectres RMN montre que tous les sites réactifs du polysiloxane de départ ont été greffés. Les masses moléculaires moyennes et les indices de polydispersités ont été déterminés par GPC dans le THF (Tableau 4).



**Schéma 22** : i) **8**, DCC, DPTS, 4-PPy,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a. 12h, 41%. ii)  $\text{C}_{60}$ , DBU,  $\text{I}_2$ , toluène, t.a. 12h, 28%.

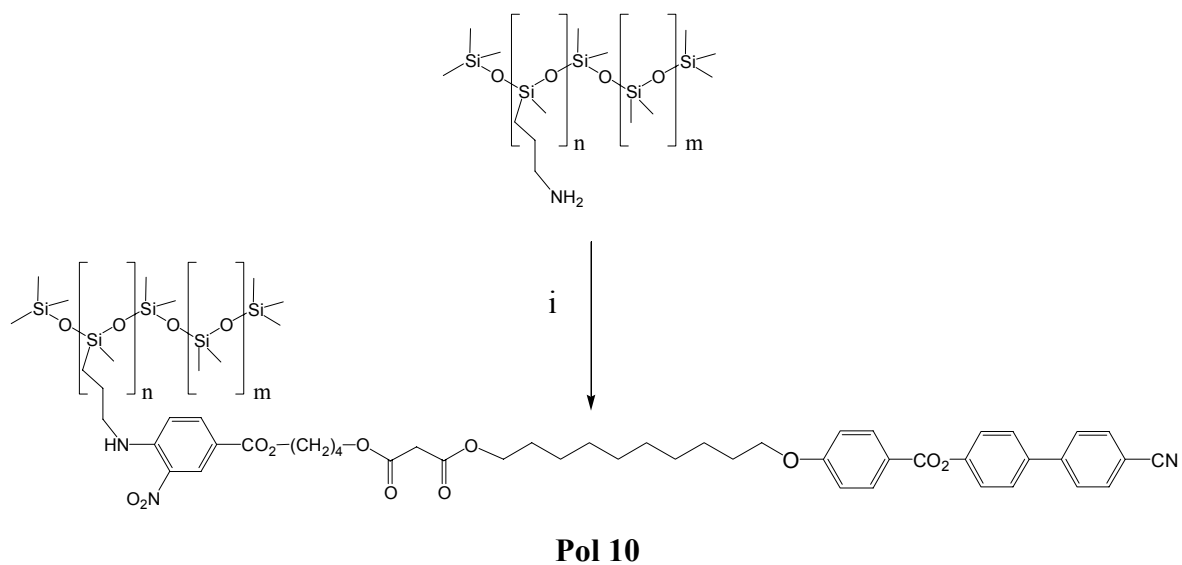


Schéma 23 : i) Mal 6, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 24h, 31%.

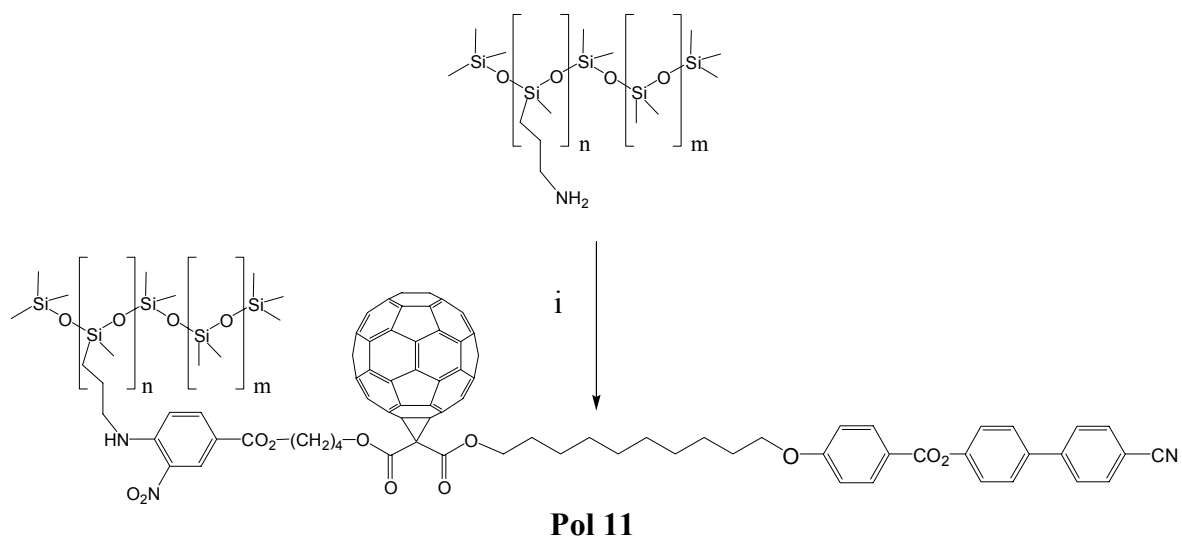


Schéma 24 : i) Full 6, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 24h, 75%.

### 3.3.1.5. Analyses

Les spectres UV-VIS de tous les composés contenant le fullerène ont été mesurés dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Tableau 3). Les composés **Full 1** à **Full 6** possèdent les trois bandes caractéristiques des méthanofullerènes. Les valeurs des coefficients d'absorption molaire sont cohérentes avec celles données dans la littérature.

Tableau 3 : données UV-VIS des fullerènes dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

	$\lambda$ [nm]	$\epsilon$ [l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]		$\lambda$ [nm]	$\epsilon$ [l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]
<b>Full 1</b>	426	2680	<b>Pol 2</b>	426	21970
	491	1560		-	-
	687	210		687	520
<b>Full 2</b>	426	2770	<b>Pol 4</b>	425	12880
	490	1600		-	-
	688	210		685	290
<b>Full 3</b>	426	2700	<b>Pol 6</b>	425	15550
	491	1580		-	-
	688	220		685	350
<b>Full 4</b>	426	2640	<b>Pol 8</b>	426	24940
	491	1550		-	-
	687	220		687	420
<b>Full 5</b>	426	2630	<b>Pol 9</b>	-	-
	489	1190		-	-
	687	160		-	-
<b>Full 6</b>	426	2600	<b>Pol 11</b>	426	11600
	491	1520		-	-
	687	210		689	270

Les spectres des polymères sont peu structurés comme celui de **Pol 2** présenté dans la Figure 44. Ils ont l'apparence d'une exponentielle décroissante. Seul le pic vers 430 nm et la faible bande d'absorption entre 680 et 700 nm peuvent être discernés. Les valeurs des coefficients d'absorption molaire ont été calculées avec la masse molaire maximale théorique de chaque polymère et sont donc à prendre avec précaution. Dans le cas de **Pol 9**, seul un point d'inflexion vers 426 nm a pu être noté, c'est pourquoi aucune valeur n'a été reportée dans le tableau.

Comme pour **Pol 2**, tous les polymères montrent des problèmes de solubilité quelques instants après élimination du solvant. Ce phénomène est confirmé par les propriétés thermiques décrites dans le paragraphe suivant.

Ces indications laissent à nouveau supposer la présence d'interactions « fullerènes-fullerènes » au sein des polymères.

Les données GPC des polymères dans le THF sont reportées dans le Tableau 4. A nouveau, les masses moléculaires moyennes sont à prendre à titre indicatif et uniquement pour effectuer des comparaisons au sein d'une même famille de composés. Les polymères fullerènes ont tous une masse plus élevée que les malonates correspondants. Les polydispersités sont globalement équivalentes. **Pol 5** et **Pol 6** ont une polydispersité proche de l'unité. Cela peut s'expliquer par un très faible taux de greffage, probablement proche d'une unité par squelette polymérique. Dans ce cas, étant donnée la taille de la branche de deuxième génération, le polymère se comporte comme une molécule unique.

Tableau 4 : données GPC des polymères dans le THF à 40°C.

	$M_n$	$M_w$	Polydispersité
<b>Pol 1</b>	10600	22500	2.12
<b>Pol 2</b>	12500	23000	1,85
<b>Pol 3</b>	16800	25000	1,50
<b>Pol 4</b>	18400	30300	1,65
<b>Pol 5</b>	9000	9700	1,07
<b>Pol 6</b>	9000	10200	1,13
<b>Pol 7</b>	13200	20400	1,55
<b>Pol 8</b>	16100	27700	1,72
<b>Pol 9</b>	15200	26300	1,73
<b>Pol 10</b>	9000	13200	1,45
<b>Pol 11</b>	13600	23200	1,71

### 3.3.2. Propriétés thermiques des composés

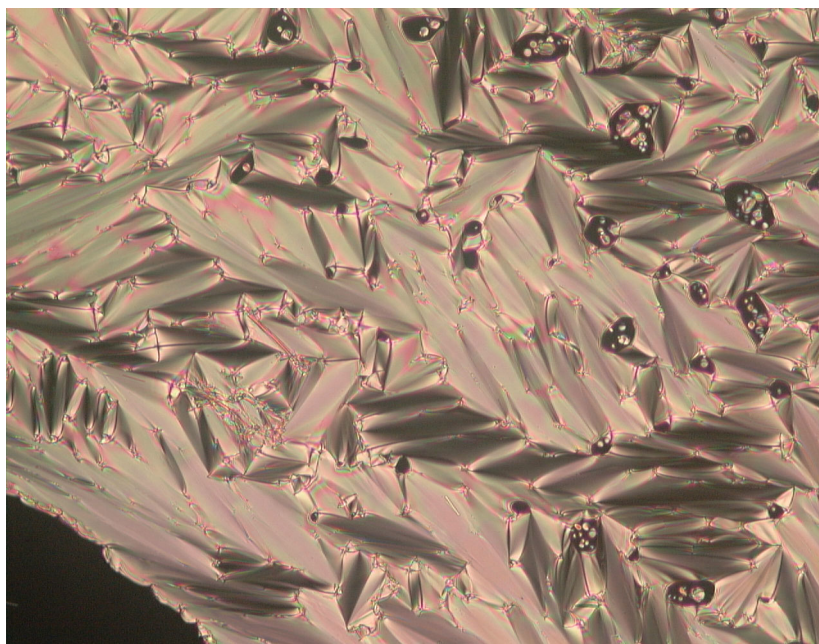
Les températures de transition des différents intermédiaires sont reportées dans le Tableau 5. Pour les composés **11**, **12** et **13**, le passage à la génération supérieure abaisse les transitions de phase tout en augmentant la plage mésomorphe par rapport à leurs homologues inférieurs (**4**, **5**, **6**). **11** présente une phase  $S_A$  (Photo 6) et une phase nématique. **12** présente une phase nématique (Photo 7) et une phase smectique A monotrope. Le composé **13** présente, après la fusion, une phase smectique non identifiée.

Le groupe mésogène **16** est nématique sur une centaine de degré. Les composés de première génération **17**, **18** et **19** ont des isotropisations élevées (supérieures à 200°C). La phase nématique du mésogène de départ est perdue au profit de l'apparition d'une phase smectique A. Comme précédemment, le passage à la génération supérieure diminue la température des transitions de phases.

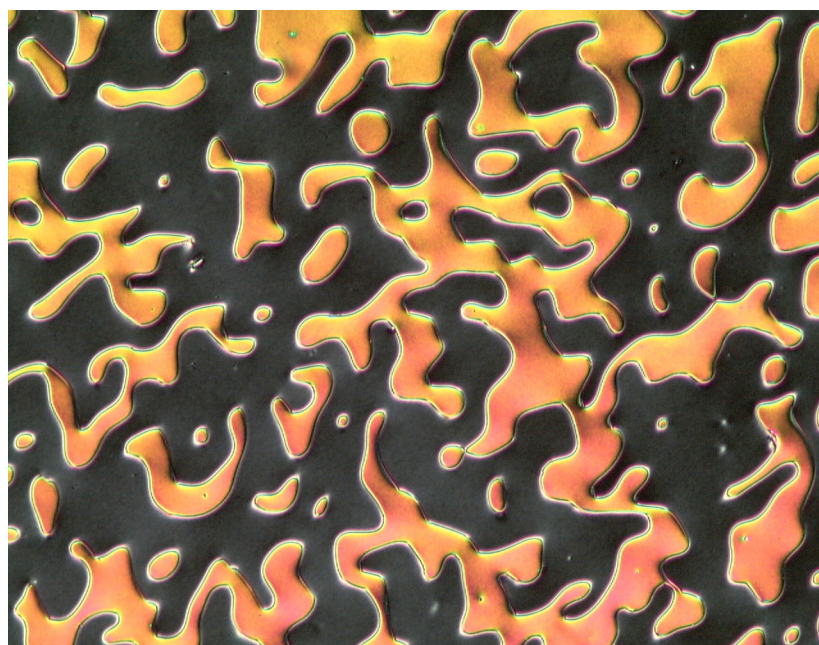
Tableau 5 : températures et enthalpies de transitions des intermédiaires mesurées par DSC à 10°C/min.

Composés	Transitions	Températures [°C]	$\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
<b>11</b>	Cr → S <sub>A</sub>	119	49,3
	S <sub>A</sub> → N	150	
	N → I	153	33,3 <sup>b</sup>
<b>12</b>	Cr → Cr'	100	11,3
	Cr' → Cr''	125	26,0
	Cr'' → N	144	96,0
	(S <sub>A</sub> → N) <sup>a</sup>	116	
	N → I	166	10,8
<b>13</b>	Cr → S <sub>X</sub>	91	25,3
	S <sub>X</sub> → S <sub>A</sub>	126	63,8
	S <sub>A</sub> → N	148	
	N → I	150	26,0 <sup>b</sup>
<b>16</b>	Cr → N	122 <sup>c</sup>	42
	N → I	224 <sup>c</sup>	0,9
<b>17</b>	Cr → S <sub>A</sub>	96	64
	S <sub>A</sub> → I	193	7,3
<b>18</b>	Cr → N	149	73
	N → I	243	2,7
<b>19</b>	T <sub>g</sub>	29	
	Cr → Cr'	79	41,4
	Cr' → S <sub>A</sub>	103	17,8
	S <sub>A</sub> → N	188	
	N → I	190	3,0 <sup>b</sup>
<b>20</b>	T <sub>g</sub>	34	
	S <sub>A</sub> → N	171	
	N → I	174	10,9 <sup>b</sup>
<b>21</b>	T <sub>g</sub>	45	
	S <sub>A</sub> → I	199	12,1
<b>22</b>	T <sub>g</sub>	41	
	Cr → Cr'	93	33,8
	Cr' → S <sub>A</sub>	113	35,3
	S <sub>A</sub> → I	178	9,2

a) Transition monotrope. b) Somme avec l'enthalpie de la transition précédente. c) Mesuré au premier chauffage.



**Photo 6 : composé 11 en phase smectique A à 148°C.**



**Photo 7 : composé 12 en phase nématique à 155°C.**

Tableau 6 : températures et enthalpies de transitions des malonates et fullerènes mesurées par DSC à 10°C/min.

Composés	Transitions	Températures [°C]	$\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
<b>Mal 2</b>	Cr → Cr'	94	40,0
	Cr' → S <sub>A</sub>	113	9,1
	S <sub>A</sub> → N <sup>a</sup>	129	
	N → I	131	14,1 <sup>b</sup>
<b>Full 2</b>	Cr → S <sub>A</sub>	123	72,9
	S <sub>A</sub> → I	130	36,7
<b>Mal 3</b>	Cr → S <sub>A</sub>	116	16,2
	S <sub>A</sub> → I	137	30,8
<b>Full 3</b>	Cr → Cr'	110	33,1
	Cr' → S <sub>X</sub>	122	14,9
	S <sub>X</sub> → S <sub>A</sub>	129	11,2
	S <sub>A</sub> → I	141	28,9
<b>Mal 4</b>	T <sub>g</sub>	15	
	S <sub>A</sub> → N	138	0,8
	N → I	144	0,9
<b>Full 4</b>	T <sub>g</sub>	36	
	S <sub>A</sub> → I	128	12,7
<b>Mal 5</b>	T <sub>g</sub>	29	
	Cr → S <sub>A</sub>	78	0,8
	S <sub>A</sub> → N	147	0,7
	N → I	154	3,3
<b>Full 5</b>	T <sub>g</sub>	44	
	S <sub>A</sub> → I	147	18,7
<b>Mal 6</b>	T <sub>g</sub>	- 22	
	Cr → Cr'	14	16,9
	Cr' → S <sub>A</sub>	39	21,4
	S <sub>A</sub> → N	94	0,4
	N → I	100	0,2
<b>Full 6</b>	Cr → I	51	4,6

a) Transitions déterminées par microscopie b) Somme avec l'enthalpie de la transition précédente.

Les températures de transition des différents malonates et fullerènes sont reportées dans le Tableau 6.

L'augmentation de la longueur de l'espaceur n'a eu qu'une influence minimale sur les propriétés de **Mal 2** et de **Full 2**. En effet, les températures de transitions sont globalement identiques à celles de **Mal 1** et de **Full 1**. Seule une légère diminution de l'isotropisation et de la fusion peut être notée.

En général, l'incorporation du fullerène sur un malonate engendre une baisse de l'isotropisation principalement due à la perte de la phase nématique des malonates. En effet, il existe une corrélation marquante entre la température de la transition smectique A-nématique des malonates et la température d'isotropisation de leur homologue contenant le C<sub>60</sub> (Figure 49).

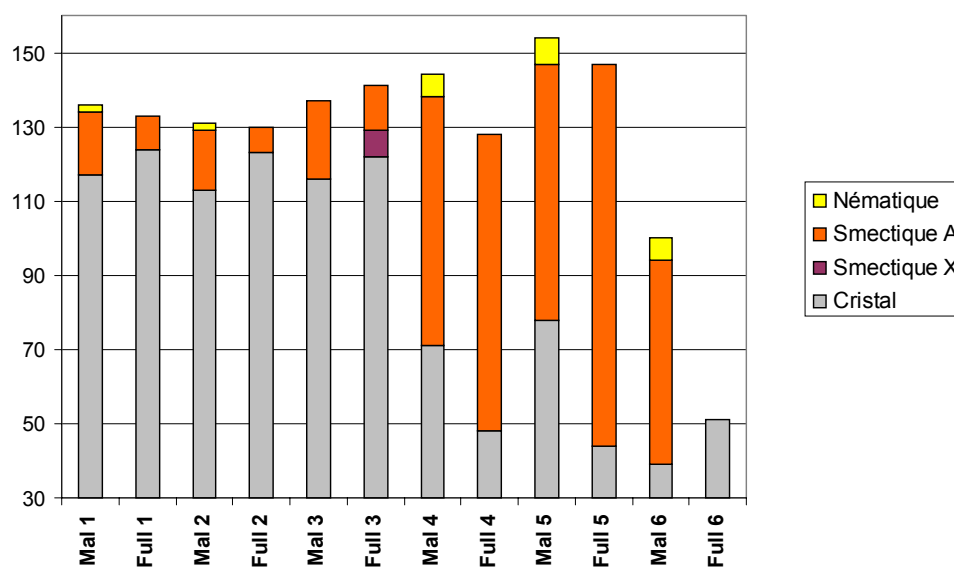


Figure 49 : représentation graphique des températures de transitions des malonates et des fullerènes.

Le cas de **Mal 3** et **Full 3** est particulier puisque le malonate ne présente pas de phase nématique. **Full 3** montre une phase smectique supplémentaire qui se comporte comme une phase orthogonale en microscopie optique. Tous les fullerènes, mis à part **Full 3**, sont smectique A sur l'ensemble du domaine liquide-cristallin.

**Mal 6** est un cas intéressant. Sa plage liquide-cristalline est importante. Au refroidissement, le phénomène de surfusion lui permet d'être liquide-cristallin à température ambiante. L'addition du fullerène sur **Mal 6** démontre la difficulté de synthèse d'un fullerène mésomorphe puisque le composé perd toute propriété liquide-cristalline.

Le comportement des polymères est à nouveau plus compliqué à élucider. Dans la majorité des cas, les mesures par DSC n'ont pas été exploitables et les températures de transition ont été déterminées par microscopie (Tableau 7).

L'augmentation de l'espaceur n'a eu aucune influence sur le comportement du polymère contenant le fullerène. Ainsi, **Pol 2** et **Pol 4** présentent un domaine liquide-cristallin équivalent. En revanche, nous pouvons noter une baisse de la température d'isotropisation de **Pol 3** par rapport à **Pol 1**. La chaîne en C<sub>10</sub> déstabilise les phases dans le cas du polymère malonate. Son influence n'est pas assez forte en ce qui concerne le polymère fullerène. **Pol 3**

développe une texture caractéristique qui nous permet d'identifier une phase  $S_A$ . Comme **Pol 2**, **Pol 4** ne développe pas de texture nous permettant d'identifier la phase. Ce polymère se dégrade rapidement au dessus de l'isotropisation.

L'augmentation de la génération du mésogène n'a pas permis le développement d'une texture caractéristique pour identifier la phase de **Pol 6**. La viscosité de **Pol 6**, due à la faible température d'isotropisation combinée à l'augmentation de génération, en est une explication. **Pol 5** et **Pol 6** n'ont pas permis d'obtenir une DSC exploitable.

L'utilisation d'un mésogène de type cyanobiphényle a engendré une augmentation des températures d'isotropisation. Malheureusement, la viscosité des polymères obtenus est plus forte que celle de leur homologue à chaîne en  $C_8$ . Cette viscosité n'a pas permis l'identification des phases mésomorphes. De plus, ces polymères sont plus instables thermiquement. C'est pourquoi aucune DSC n'a pu être obtenue.

**Tableau 7 : températures et enthalpies de transitions des polymères mesurées par DSC à 10°C/min.**

Composés	Transitions	Températures [°C]	$\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
<b>Pol 1</b>	Cr $\rightarrow$ $S_A$	121	32,7
	$S_A$ $\rightarrow$ I	169	62,9
<b>Pol 2</b>	X $\rightarrow$ I	151 <sup>b</sup>	51,0
<b>Pol 3</b>	Cr $\rightarrow$ $S_A$	100	54,3
	$S_A$ $\rightarrow$ I	156	33,6
<b>Pol 4</b>	Cr $\rightarrow$ X	110	15,8
	X $\rightarrow$ I	152	39,5
<b>Pol 5</b>	Cr $\rightarrow$ $S_A^a$	150	
	$S_A$ $\rightarrow$ $I^a$	168	
<b>Pol 6</b>	Cr $\rightarrow$ $X^a$	119	
	X $\rightarrow$ $I^a$	125	
<b>Pol 7</b>	X $\rightarrow$ $I^a$	184	
<b>Pol 8</b>	X $\rightarrow$ $I^a$	170	
<b>Pol 9</b>	X $\rightarrow$ $I^a$	180	
<b>Pol 10</b>	Cr $\rightarrow$ $S_A$	27	19,0
	$S_A$ $\rightarrow$ I	73	0,6
<b>Pol 11</b>	X $\rightarrow$ $I^a$	135	

a) Transitions déterminées par microscopie b) Mesure effectuée à 20°C/min.

Le polymère **Pol 10**, synthétisé à partir de **Mal 6**, présente une phase  $S_A$  sur environ  $40^\circ\text{C}$ . Bien que la température d'isotropisation soit inférieure à  $100^\circ\text{C}$ , ce composé est relativement fluide. Comme le malonate de départ, **Pol 10** est mésomorphe à température ambiante au refroidissement. **Pol 11** obtenu à partir de **full 6** est mésomorphe même si le fullerène de départ ne l'était pas. Ce polymère est également visqueux mais l'isotropisation est nette lors de l'observation au microscope. Comme tous les polymères fullerènes précédents, il ne développe pas de texture caractéristique.

Pour tous les polymères contenant le fullerène une corrélation peut être notée entre le chauffage en phase mésomorphe et les propriétés de solubilisation. Des échantillons fraîchement préparés des différents polymères ont été chauffés à des températures inférieures et supérieures à leur température de fusion. Une perte de solubilité peut être constatée lors du chauffage en phase liquide-cristalline.

Pour tous les polymères, les transitions sont réversibles lors de l'observation par microscopie. Le maintien de l'échantillon à une température supérieure à l'isotropisation engendre une dégradation très rapide.

Du point de vue de l'organisation, nous pouvons nous inspirer des modèles classiques des polymères mésomorphes à chaînes pendantes. A l'état liquide-cristallin, les fullerènes peuvent se placer de part et d'autre du squelette du polymère, les groupes mésomorphes interagissant entre eux. Ces interactions peuvent être intra ou intermoléculaires. Dans ce dernier cas, il y a formation de bicouches lamellaires, les fullerènes demeurant près du squelette du polymère.

Avec le temps, les interactions entre les groupes mésomorphes sont progressivement supplantées par les interactions « fullerènes-fullerènes » (Figure 50). Ces dernières modifient l'organisation au sein du polymère et conduisent à la formation d'agrégats. La fluidité est alors lentement perdue.

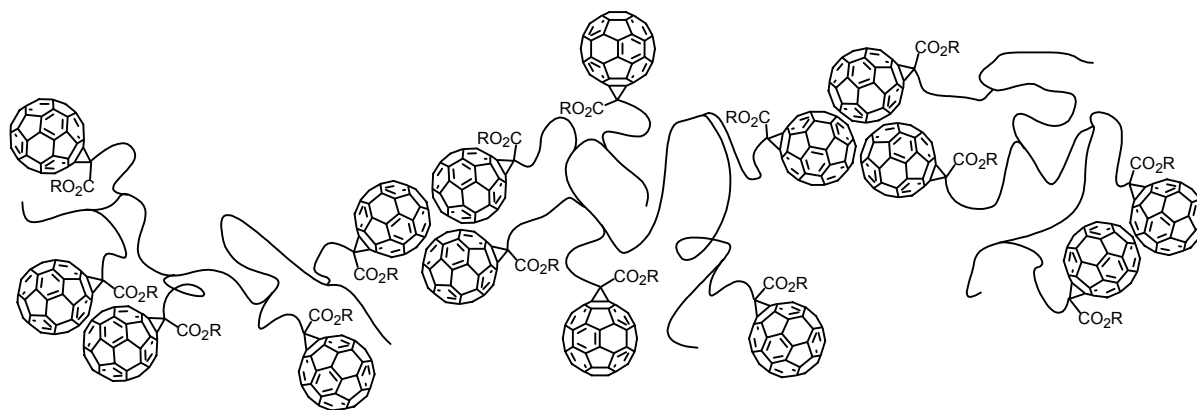


Figure 50 : représentation schématique des interactions « fullerènes-fullerènes ».

### 3.4. Conclusion

Des polymères mésomorphes contenant le fullerène ont été synthétisés. Les modifications apportées à la structure de base n'ont pas permis le développement de textures caractéristiques mais elles ont fourni des informations importantes.

L'exemple de **Pol 11** démontre qu'une structure très simple peu parfaitement être envisagée. Le passage à la deuxième génération, assez décevant (faible taux de greffage, viscosité), confirme qu'une structure simple, comme celle de la première génération par exemple, reste préférable. Elle permet l'obtention d'une viscosité plus faible et un meilleur taux de greffage. En outre, le type de dendrimère utilisé n'a pas permis de réduire les interactions entre les fullerènes. Les mésogènes n'englobent pas suffisamment le C<sub>60</sub>.

Les interactions « fullerènes-fullerènes », favorisées par l'état liquide-cristallin, entraînent une forte viscosité des échantillons et une instabilité thermique du polymère, notamment après plusieurs passages à l'état isotrope. De multiples additions contrôlées sur le fullerène ou un dendrimère plus proche du C<sub>60</sub> peuvent constituer une solution à ce problème.

L'espaceur entre le squelette du polysiloxane et le fullerène n'a apparemment qu'un rôle minime. Il pourrait néanmoins jouer un rôle plus important dans la stabilisation d'une phase mésomorphe, une fois les interactions entre les fullerènes minimisées.

Les transitions élevées obtenues avec les mésogènes de type cyanobiphényle montrent que les composés à chaîne en C<sub>8</sub> sont mieux adaptés dans ce cas.

## **4. Dendrimères mésomorphes non symétriques**

## 4.1. Introduction

Les synthèses et propriétés mésomorphes d'une famille de cristaux liquides thermotropes contenant le fullerène ont été reportées dans la littérature.<sup>34</sup> Ces composés ont été obtenus à partir de malonates dendritiques mésomorphes. Ces études ont pour but une meilleure compréhension de la relation *structure-organisation* dans le cas d'assemblages supramoléculaires contenant le fullerène.

Un exemple de structure utilisée est représenté dans la Figure 51. Des modèles d'organisation moléculaire dans l'état liquide-cristallin pour ces dendrimères symétriques ont été proposés.

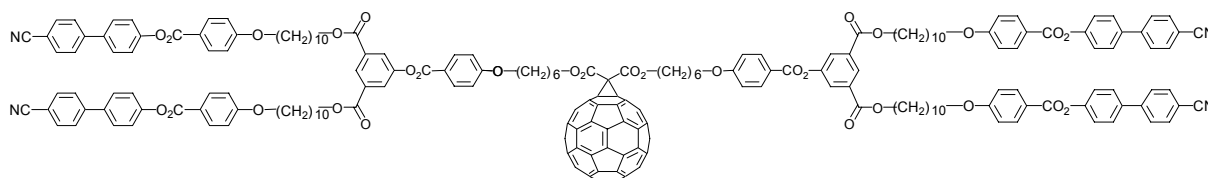


Figure 51 : exemple de dendrimère symétrique étudié par Deschenaux et al.<sup>34</sup>

Dans ce chapitre, nous allons examiner l'influence de la symétrie sur les propriétés mésomorphes de telles molécules. La stratégie concernant la synthèse d'acides maloniques monoestérifiés, développée dans le chapitre précédent, sera mise à profit pour obtenir des molécules non symétriques à partir de dendrons différents. Les mésogènes **3** et **16** serviront de base aux structures que nous nous proposons d'étudier.

Dans un premier temps, un dendrimère non symétrique, de première génération, utilisant **3** et **16** sera synthétisé. La construction des dendrimères symétriques homologues permettra de comparer les propriétés mésomorphes des composés symétriques et non symétriques.

Dans un second temps, la symétrie sera rompue par la synthèse d'un malonate à partir d'un dendron de troisième génération utilisant **3** et d'un dendron de première génération utilisant **16**. Le dendrimère symétrique de troisième génération utilisant **3** comme promoteur mésomorphe servira de référence.

L'utilisation de composés non symétriques dans la synthèse de nouveaux matériaux mésomorphes contenant le fullerène peut autoriser une plus grande souplesse dans la modulation des propriétés des produits obtenus : chaque dendron apporte ses propriétés et les combinaisons peuvent se révéler intéressantes.

## 4.2. Synthèse

Les synthèses des intermédiaires ont été décrites dans le chapitre précédent. L'ouverture de l'acide de Meldrum avec la branche dendritique cyanobiphényle **19** conduit à la formation de l'acide malonique monoestérifié **23** correspondant (Schéma 25). C'est un synthon intéressant pour la synthèse rapide de dendrimères non symétriques. Le composé **23** est purifié par plusieurs lavages dans l'acétone du solide obtenu en fin de réaction.

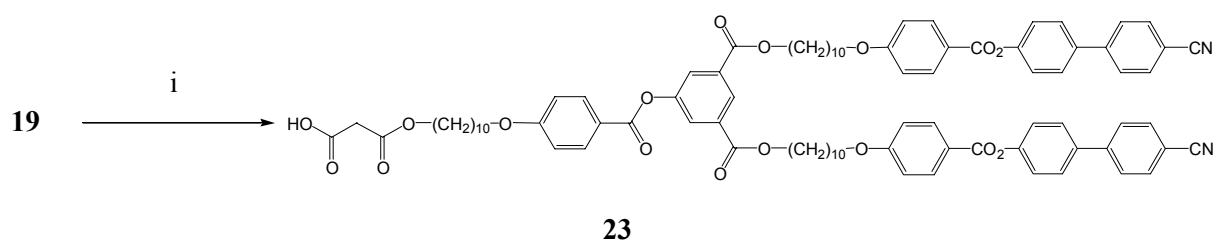


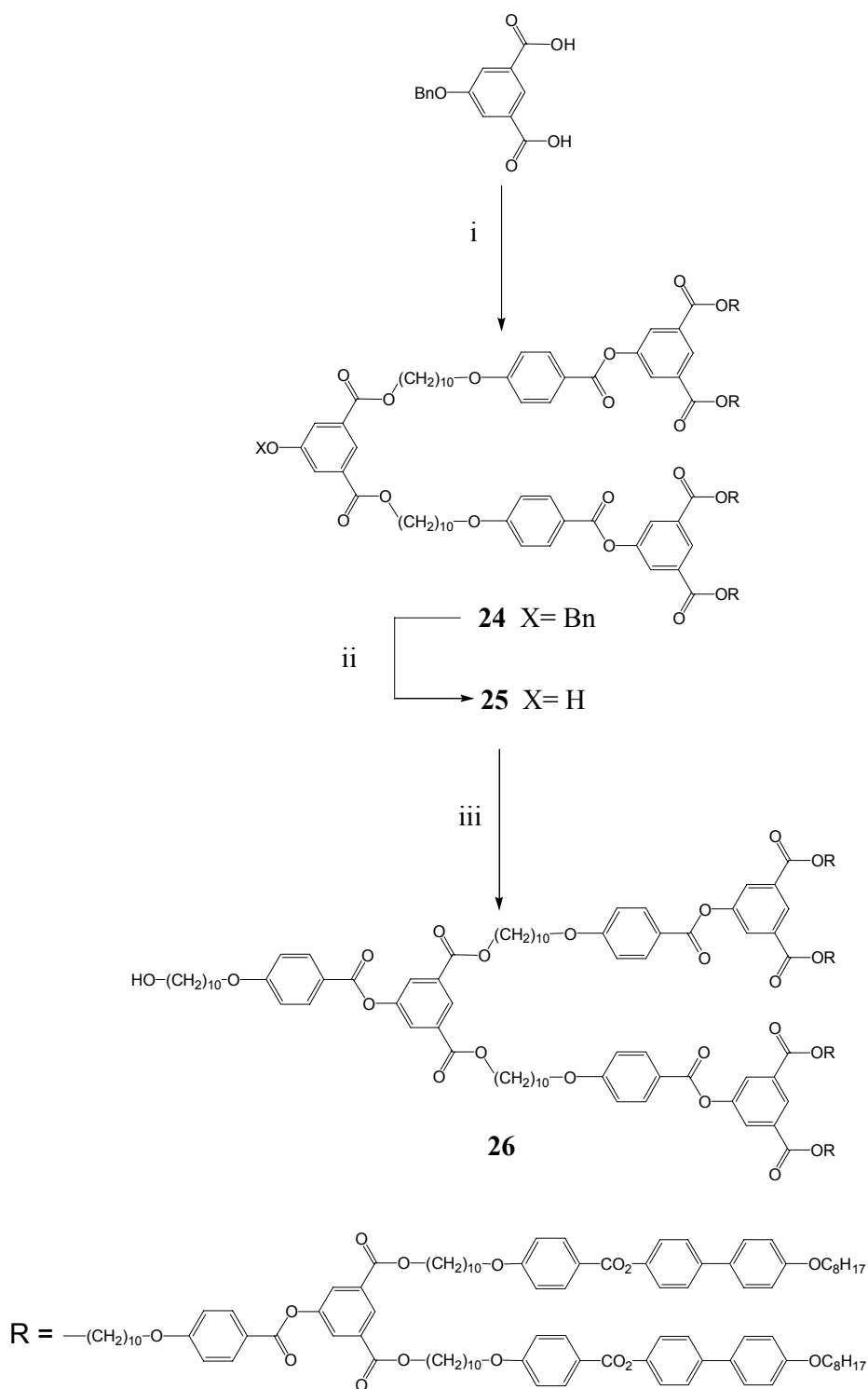
Schéma 25 : i) Acide de Meldrum, toluène, 80°C, 5 j. 78%.

La branche dendritique de troisième génération est construite à partir de **13** suivant le Schéma 26. Ainsi, l'acide hydroxyisophtalique protégé par un benzyle est estérifié avec deux équivalents de l'alcool de deuxième génération **13** pour former **24**. La réaction est effectuée dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy. L'hydrogénation de **24** dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / éthanol avec du palladium sur charbon comme catalyseur permet de déprotéger la fonction phénolique. La réaction n'étant pas totale, **25** est purifié par chromatographie sur silice (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / AcOEt 10 : 0,3) après filtration du catalyseur sur célite. **25** est ensuite estérifié avec l'acide **1** dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy. Avec l'augmentation des générations, plusieurs chromatographies sur silice sont nécessaires pour purifier **25** et **26** (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / AcOEt 10 : 0,1).

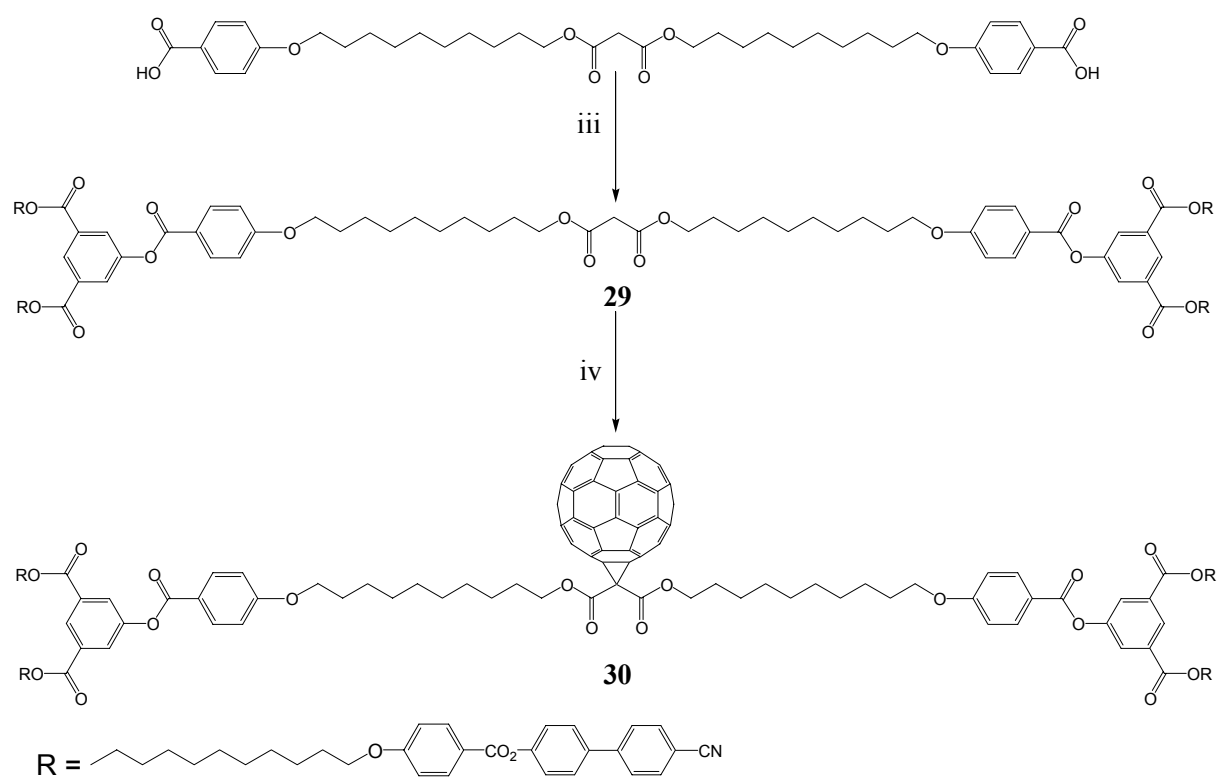
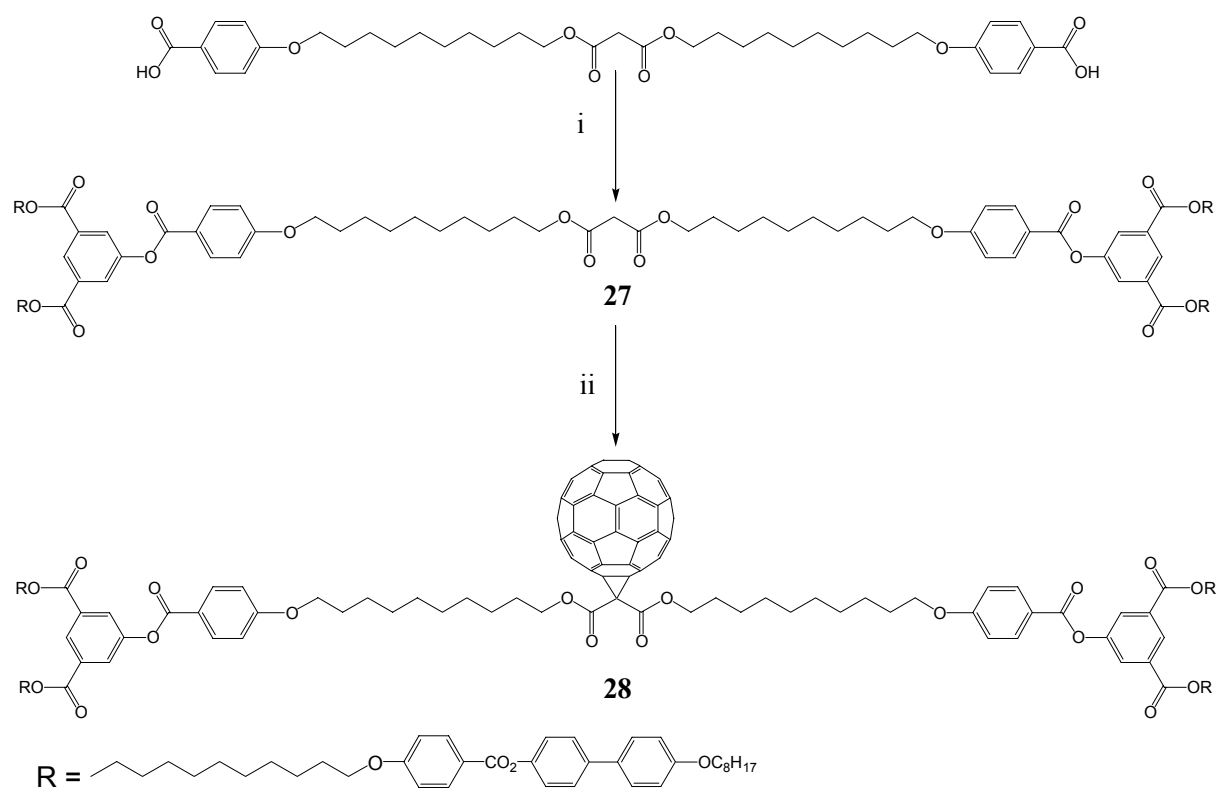
Le Schéma 27 décrit la construction des dendrimères symétriques de première génération.

Le dendrimère malonate **27** est synthétisé par estérification du phénol **5** avec l'ester de l'acide bis-[10-(4-carboxy-phénoxy)-décyl] malonique dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy. Le fullerène est additionné sur **27** dans le toluène avec de la DBU et de l'iode pour donner **28**.

Les dendrimères symétriques avec les cyanobiphényles sont obtenus de manière analogue. Le composé **29** a été synthétisé de deux manières différentes. Ainsi, **19** est mis en réaction avec du chlorure de malonyle et de la triéthylamine dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Le rendement de cette étape n'est que de 40%. La deuxième voie utilise l'estérification de l'ester de l'acide bis-[10-(4-carboxy-phénoxy)-décyl] malonique dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy avec **18**. Le rendement est alors de 70%. La réaction de Bingel permet d'introduire le fullerène sur ce malonate et conduit à la formation de **30**.



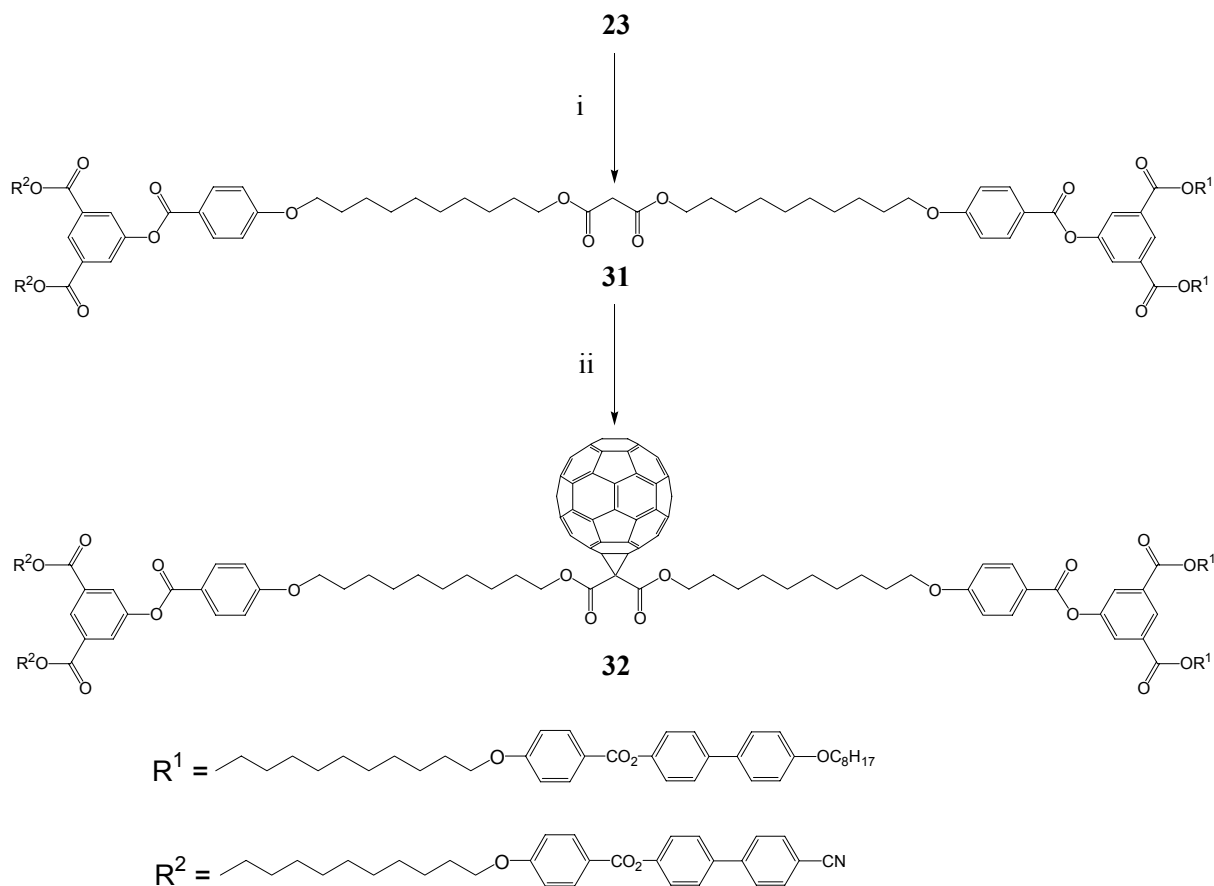
**Schéma 26 :** i) **13**, DCC, DPTS, 4-PPy,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a. 24h, 85%. ii)  $\text{H}_2$ , 4 bars, Pd/C,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , EtOH, t.a. 24h, 75%. iii) **1**, DCC, DPTS, 4-PPy,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a. 24h, 78%.



**Schéma 27 :** i) **5**, DCC, DPTS, 4-PPy,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a. 24h, 70%. ii)  $\text{C}_{60}$ , DBU,  $\text{I}_2$ , toluène, t.a. 12h, 31% iii) **18**, DCC, DPTS, 4-PPy,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a. 6h, 70%. iv)  $\text{C}_{60}$ , DBU,  $\text{I}_2$ , toluène, t.a. 12h, 56%.

Le Schéma 28 décrit la construction des dendrimères non symétriques de première génération. L'acide **23** est estérifié avec l'alcool **6** dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy pour former le malonate non symétrique **31**. Le faible rendement de cette étape est principalement dû à la mauvaise séparation des différents produits.

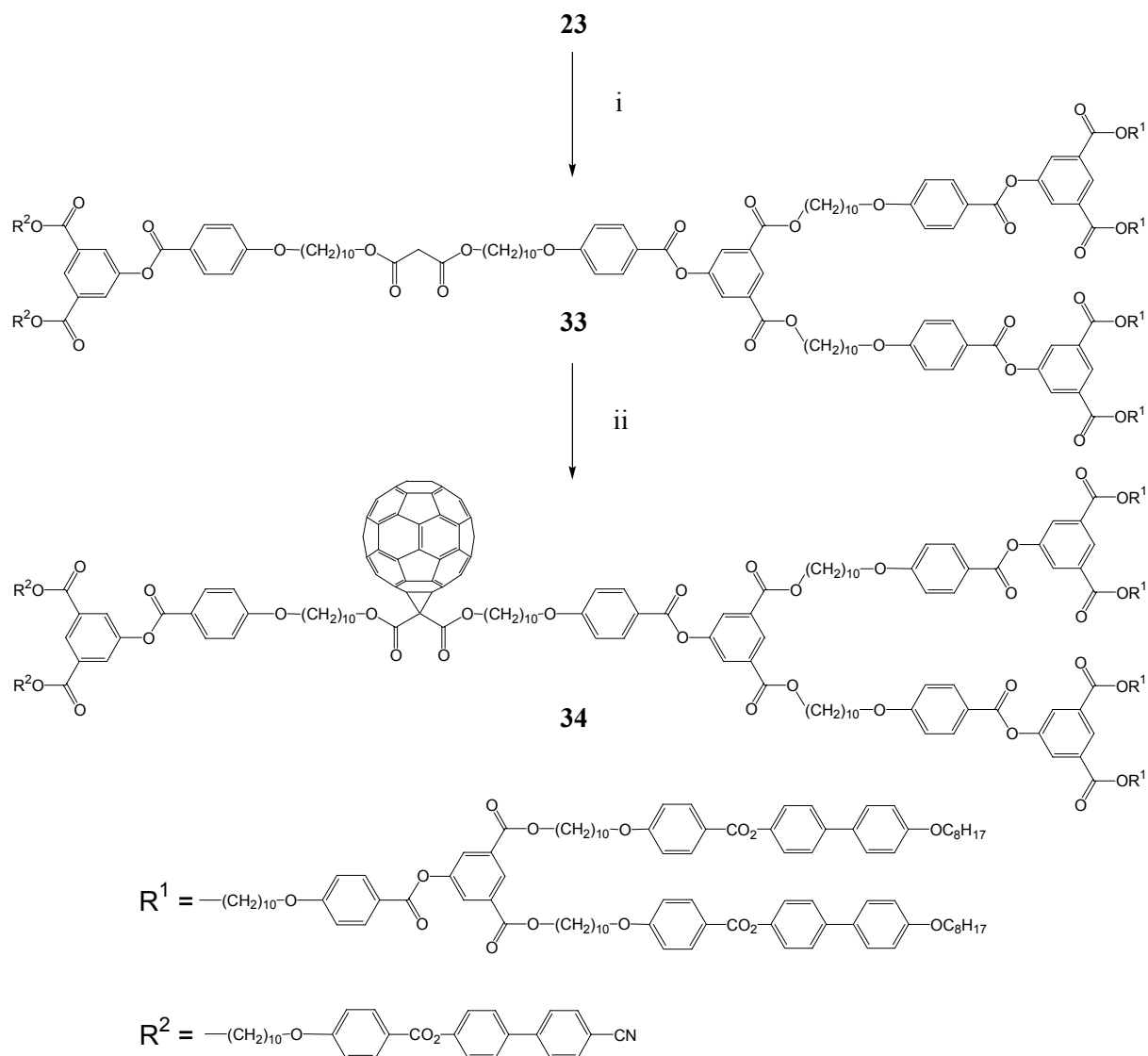
Le fullerène est ensuite additionné sur le malonate dans le toluène en présence de DBU et d'iode.



**Schéma 28** : i) **6**, DCC, DPTS, 4-PPy,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a. 24h, 19%. ii)  $\text{C}_{60}$ , DBU,  $\text{I}_2$ , toluène, t.a. 12h, 46%.

Cette stratégie de synthèse a été appliquée dans le Schéma 29 qui décrit la construction des dendrimères non symétriques **33** et **34**. Ces dendrimères sont constitués d'une branche de troisième génération avec le mésogène à chaîne en  $\text{C}_8$  (notée G3- $\text{C}_8$ ) et d'une branche de première génération avec le mésogène cyanobiphényle (notée G1-CN).

Le composé **33** est obtenu par estérification de l'acide **23** avec l'alcool de troisième génération **26** dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy. Le composé **34** est synthétisé par réaction de Bingel à partir de **33**.



**Schéma 29** : i) **26**, DCC, DPTS, 4-PPy,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a. 12h, 96%. ii)  $\text{C}_{60}$ , DBU,  $\text{I}_2$ , toluène, t.a. 12h, 36%.

Les synthèses des dendrimères symétriques de troisième génération avec le mésogène à chaîne en  $\text{C}_8$  sont décrites dans le Schéma 30. Tout comme **29**, **35** a été obtenu de deux manières différentes. La méthode utilisant le chlorure de malonyle ne fournit pas de résultats satisfaisants. C'est pourquoi, **35** est synthétisé par estérification du phénol **25** avec l'ester de l'acide bis-[10-(4-carboxy-phénoxy)-décyl] malonique dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy. Le fullerène est ensuite introduit sur **35** dans le toluène avec de la DBU et de l'iode pour former **36**.

Les données UV-VIS des méthanofullerènes mesurées dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Tableau 8) sont en bon accord avec la littérature : les trois bandes d'absorptions caractéristiques des méthanofullerènes sont présentes.

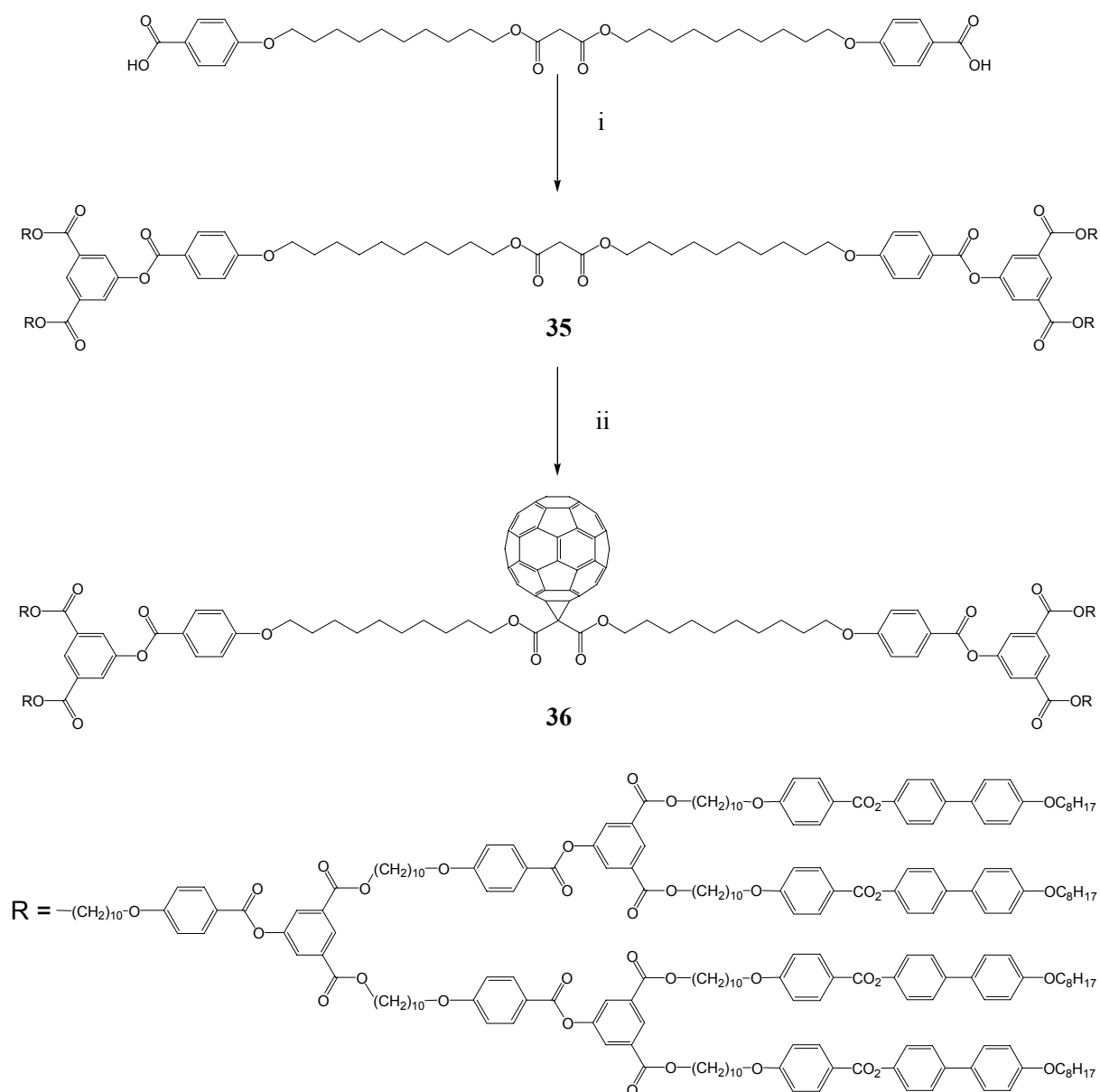


Schéma 30 : i) **25**, DCC, DPTS, 4-PPy, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 24h, 60%. ii) C<sub>60</sub>, DBU, I<sub>2</sub>, toluène, t.a. 12h, 32%.

Tableau 8 : données UV-VIS des dendrimères contenant le fullerène.

	$\lambda$ [nm]	$\epsilon$ [l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]		$\lambda$ [nm]	$\epsilon$ [l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]
<b>28</b>	426	2590	<b>34</b>	426	2370
	487	1580		481	1690
	687	210		687	140
<b>30</b>	426	2560	<b>36</b>	426	2990
	481	1620		481	1950
	687	190		687	180
<b>32</b>	426	2430			
	489	1460			
	688	220			

A titre d'exemple, la Figure 52 représente les spectres RMN du proton de **27** et **31**.

Pour le composé **27**, les deux protons isophtaliques entre les esters apparaissent sous la forme d'un triplet à 8,60 ppm. Les quatre protons isophtaliques restant apparaissent sous la forme d'un doublet à 8,07 ppm. Les protons aromatiques résonnent entre 8,16 et 6,97 ppm. Les huit protons en alpha des fonctions ester apparaissent sous la forme d'un triplet à 4,37 ppm. Les quatre protons en alpha des esters maloniques apparaissent sous la forme d'un triplet à 4,15 ppm. Les protons en alpha des fonctions éther résonnent entre 4,13 et 3,98 ppm. Les protons maloniques apparaissent sous la forme d'un singulet à 3,38 ppm. Les protons aliphatiques résonnent entre 1,83 et 0,90 ppm.

Le spectre RMN du proton de **31** est compliqué par la structure non symétrique. Les différences que nous pouvons noter proviennent principalement des protons aromatiques et des protons en alpha des fonctions éthers. Le rapport de l'intégration des protons en bout de chaîne alkyle sur l'intégration des protons maloniques, en comparaison avec **27**, a été modifié de moitié.

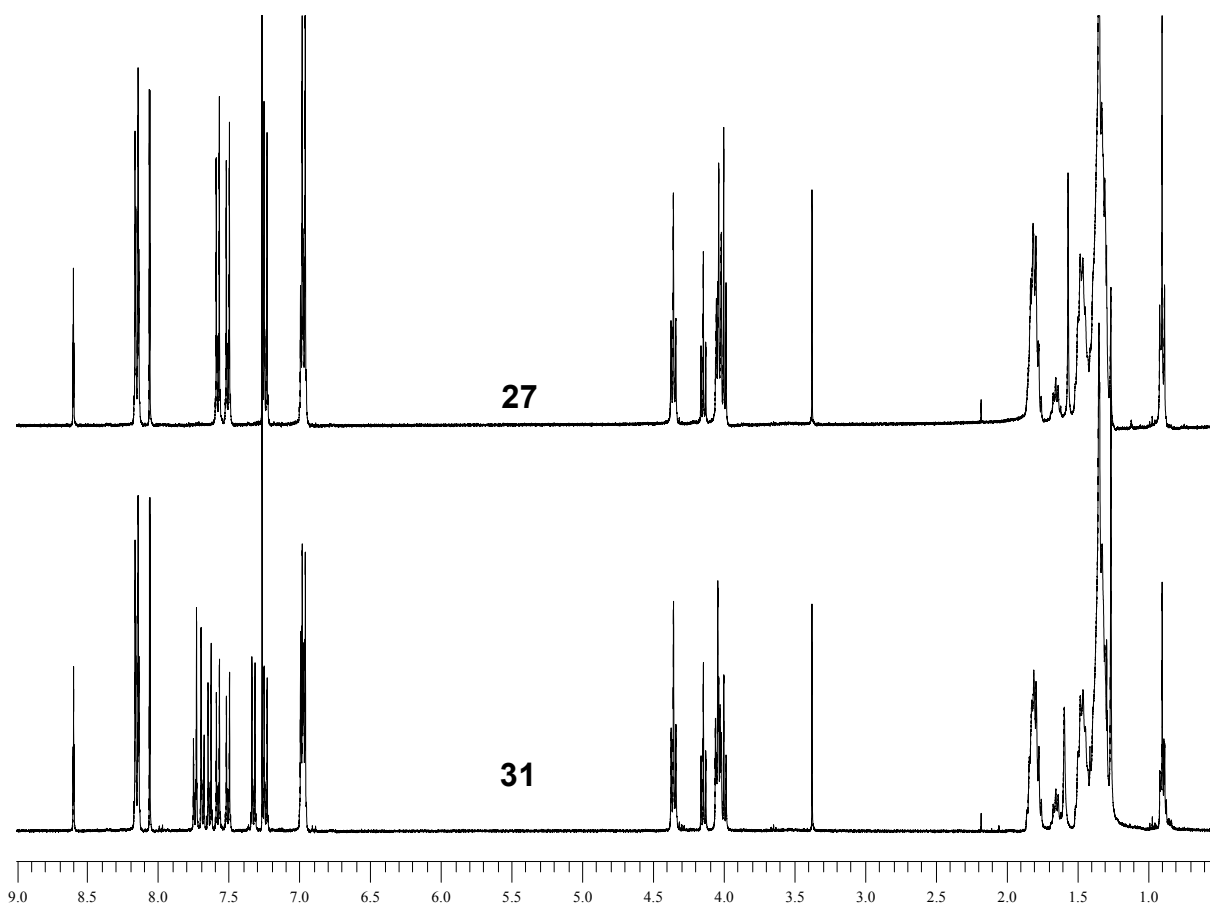


Figure 52 : spectre RMN du proton des dendrimères malonates **27** (en haut) et **31** (en bas).

### 4.3. Propriétés mésomorphes

#### 4.3.1. Microscopie et DSC

Les températures de transitions des différents intermédiaires sont reportées dans le Tableau 9. Le composé **24** présente une plage mésomorphe d'environ 50°C. Par microscopie, seulement deux phases sur les trois présentes en DSC ont pu être identifiées : une nématique et une smectique A (Photo 8). Cette dernière développe une texture caractéristique en fanons. L'observation de la transition  $M_1-S_A$  nous permet de conclure que la troisième phase est orthogonale (modification de l'aspect général de la texture et conservation des zones homéotropes). Le phénol déprotégé **25** présente des phases smectique A et nématique (Photo 9).

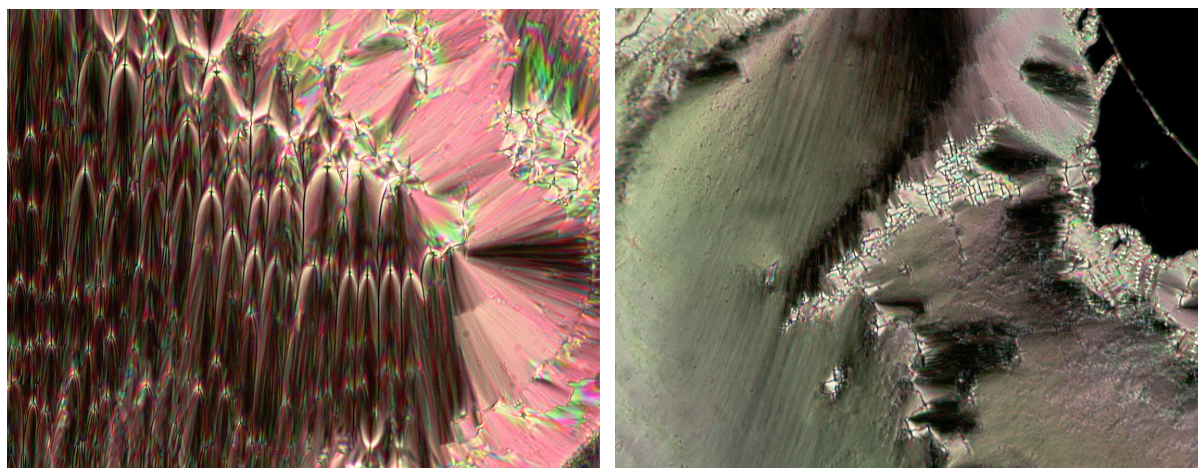


Photo 8: phase smectique A en fanons à 152°C (à gauche) et phase non identifiée à 120°C (à droite) du composé 24.

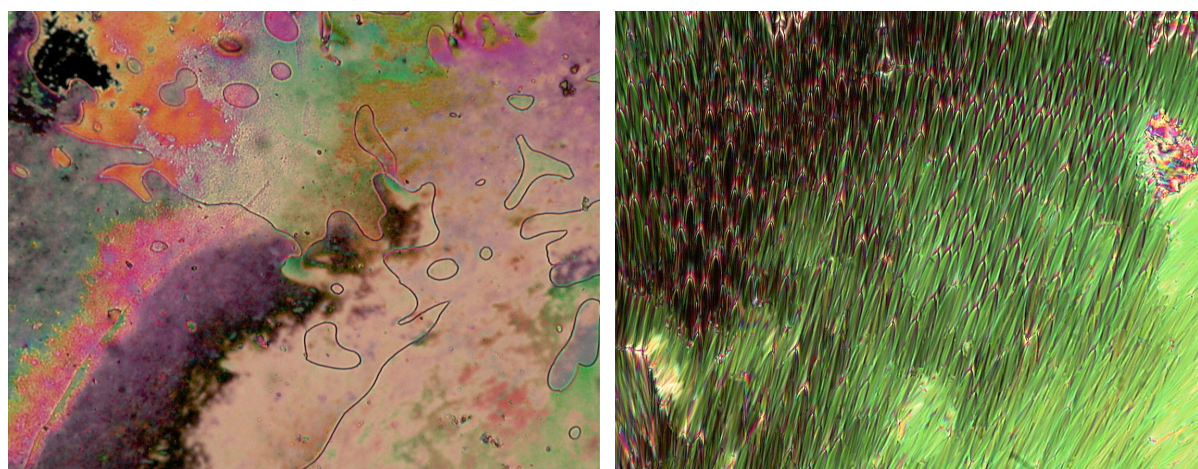


Photo 9: phases nématique à 157°C (à gauche) et smectique A en fanons à 140°C (à droite) du composé 25.

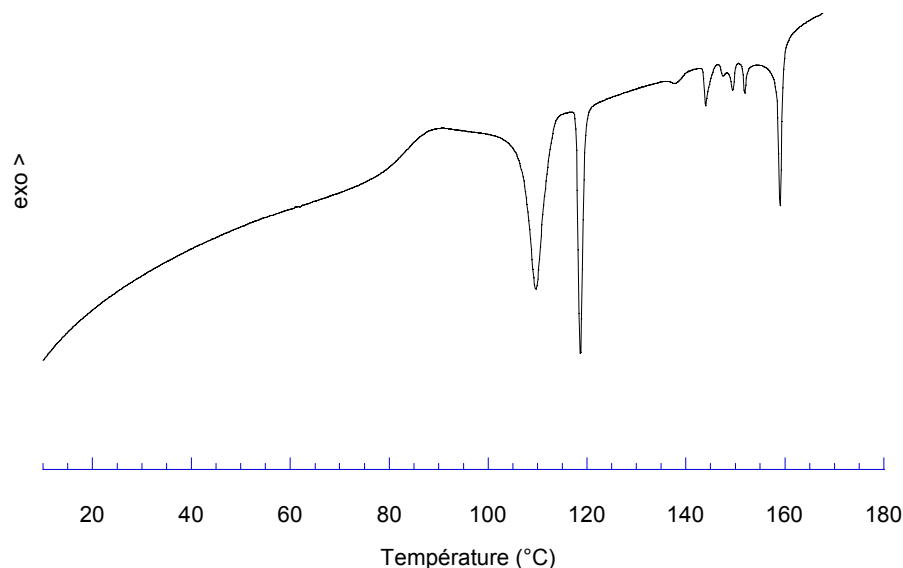
Tableau 9: températures et enthalpies de transitions des intermédiaires mesurées par DSC à 10°C/min.

Composés	Transitions	Températures [°C]	$\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
<b>23</b>	Tg	26	
	N → I	185	3,4
<b>24</b>	Cr → Cr'	73	14,2
	Cr' → Cr''	94	11,1
	Cr'' → M <sub>1</sub>	112	21,3
	M <sub>1</sub> → S <sub>A</sub>	142	9,2
	S <sub>A</sub> → N	155	7,5
	N → I	159	36,8
<b>25</b>	Cr → Cr'	97	58,7
	Cr' → S <sub>A</sub>	133	125,5
	S <sub>A</sub> → N	150	9,2
	N → I	161	22,4
<b>26</b>	Cr → Cr'	107	76,2
	Cr' → M <sub>1</sub>	118	31,7
	M <sub>1</sub> → M <sub>2</sub>	136	2,0
	M <sub>2</sub> → M <sub>3</sub>	143	4,9
	M <sub>3</sub> → M <sub>4</sub>	147	
	M <sub>4</sub> → M <sub>5</sub>	148	4,5 <sup>a</sup>
	M <sub>5</sub> → N	151	2,3
	N → I	158	19,9

a) Somme avec l'enthalpie de la transition précédente.

Les mésophases non identifiées sont notées M<sub>x</sub>.

Le thermogramme de la branche dendritique **26** montre huit transitions (Figure 53). Par microscopie, seule une phase nématique a pu être identifiée. Au refroidissement, la texture devient rapidement complètement homéotrope. De plus, seules les transitions à 151°C, à 143°C et la cristallisation sont observables.

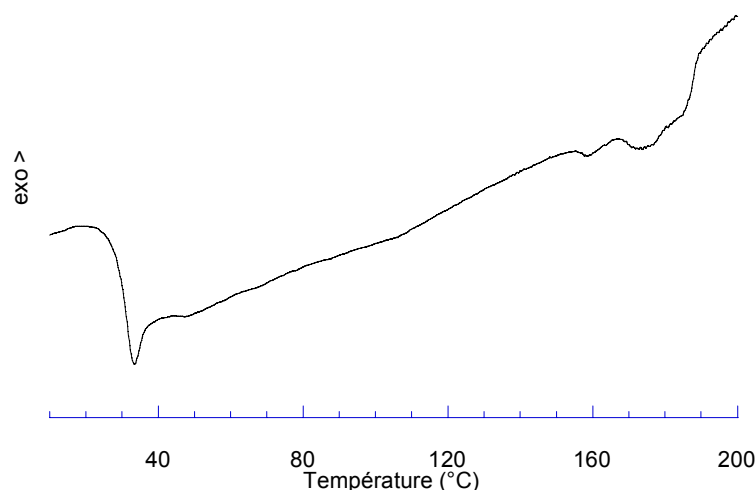


**Figure 53 : thermogramme du composé 26 mesuré à 10°C/min.**

Les températures de transitions des dendrimères de première génération, symétriques ou non, sont reportées dans le Tableau 10.

Le malonate **27** montre deux phases mésomorphes entre 128 et 164 °C : une smectique A et une nématique.

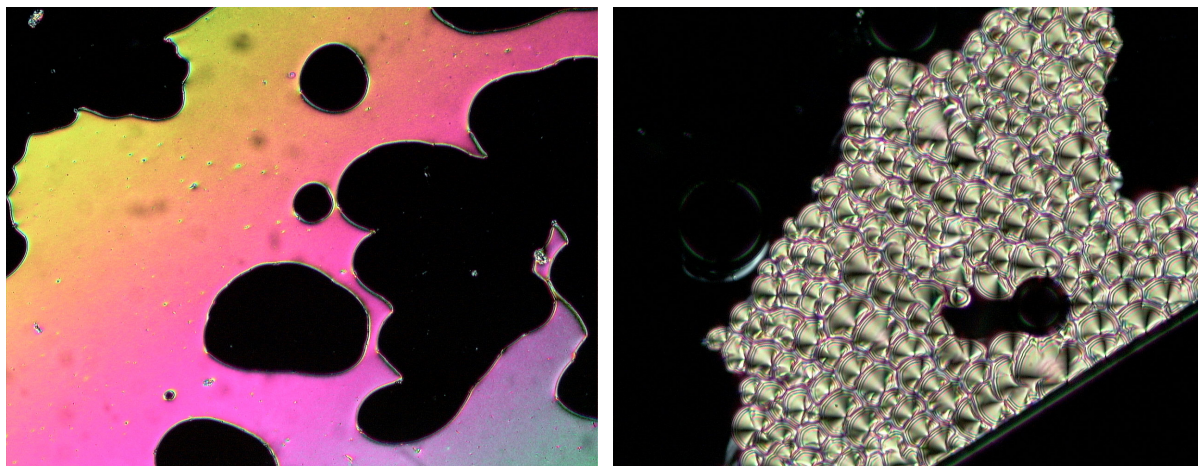
Le composé **29** présente une succession de phases liquides-cristallines plutôt inhabituelle. Par microscopie optique, quatre phases sont observables au chauffage et au refroidissement : une smectique C, une nématique, une smectique A et à nouveau une nématique. La DSC ne permet pas de déterminer la température de la transition  $S_C-N_{re}$  (Figure 54).



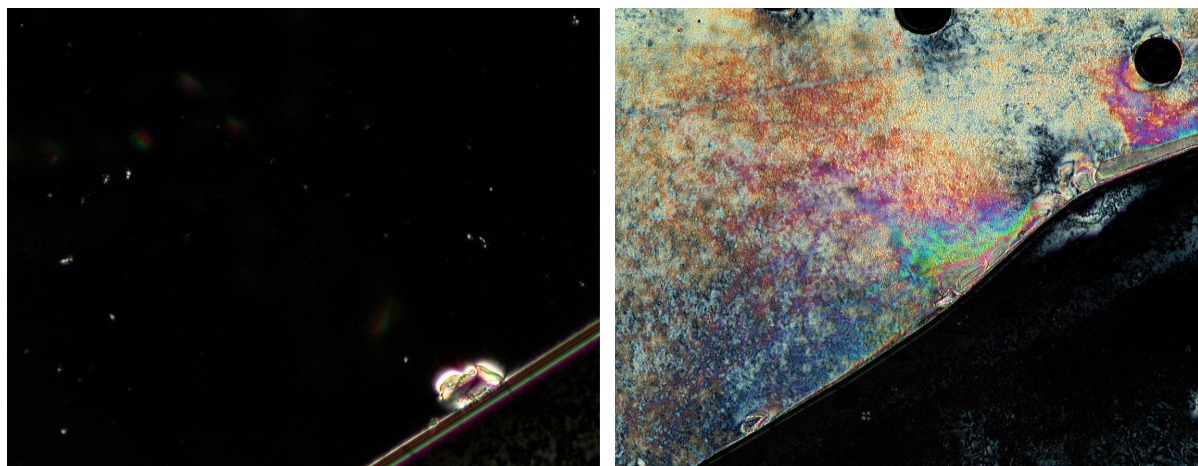
**Figure 54 : thermogramme du composé 29 mesuré à 10°C/min.**

La phase  $S_A$  est essentiellement homéotrope. Les coniques focales, qui se développent au refroidissement à partir de la phase nématique, se résorbent rapidement. La deuxième phase

nématique, qui apparaît à plus basse température, présente une texture homéotrope qui « flashe ». A 125°C, du schlieren smectique C se forme et la texture cesse de « flasher ». La Photo 10 et la Photo 11 montrent la succession des textures des phases de **29**. Le composé **29** peut être comparé à son homologue synthétisé par Deschenaux et al.<sup>34</sup> dont les espaceurs sont constitué de chaînes en C<sub>6</sub>. La chaîne en C<sub>10</sub> apporte plus de flexibilité et abaisse les températures de transition. De plus, le composé à chaîne en C<sub>6</sub> ne présente qu'une phase nématique.



**Photo 10:** phases nématique à 164°C (à gauche) et smectique A à 161°C (à droite) du composé **29**.



**Photo 11 :** phases nématique à 145°C (à gauche) et smectique C à 120°C (à droite) du composé **29**.

Le malonate **31** est mésomorphe sur environ 80°C. L'observation au microscope permet de distinguer quatre phases liquides-cristallines. Seule une nématique et une smectique A ont pu être identifiées. La texture de la phase S<sub>A</sub> est constituée de larges zones homéotropes et de coniques focales caractéristiques. Les zones homéotropes persistent et se développent un peu plus dans les deux autres phases non identifiées. Les coniques focales changent également d'aspect.

**Tableau 10 : températures et enthalpies de transitions des dendrimères de première génération mesurées par DSC à 10°C/min.**

Composés	Transitions	Températures [°C]	$\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
<b>27</b>	Cr → Cr'	109	36,7
	Cr' → Cr''	117	7,5
	Cr'' → S <sub>A</sub>	128	87,7
	S <sub>A</sub> → N	148	0,7
	N → I	164	9,4
<b>28</b>	Cr → Cr'	129	7,9
	Cr' → S <sub>A</sub>	134	16,6
	S <sub>A</sub> → I	157	31,0
<b>29</b>	Tg	31	
	Cr → Cr' <sup>a</sup>	71	25,4
	Cr' → S <sub>C</sub> <sup>a</sup>	96	10,5
	S <sub>C</sub> → N <sub>re</sub> <sup>b</sup>	125	
	N → S <sub>A</sub> <sup>b</sup>	147	
	S <sub>A</sub> → N	160	0,6
	N → I	187	6,2
<b>30</b>	Tg	35	
	S <sub>A</sub> → I	171	19,2
<b>31</b>	Cr → M <sub>1</sub>	98	58,3
	M <sub>1</sub> → M <sub>2</sub>	133	1,0
	M <sub>2</sub> → S <sub>A</sub>	140	1,9
	S <sub>A</sub> → N	168	12,6
	N → I	173	1,4
<b>32</b>	Cr → S <sub>A</sub>	98	9,0
	S <sub>A</sub> → I	176	26,4

a) Déterminées au premier chauffage. b) Déterminées par microscopie.

Les mésophases non identifiées sont notées M<sub>x</sub>.

**Tableau 11 : températures et enthalpies de transitions des dendrimères de troisième génération mesurées par DSC à 10°C/min.**

Composés	Transitions	Températures [°C]	$\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
<b>33</b>	Cr → Cr'	92	4,3
	Cr' → Cr''	99	6,7
	Cr'' → M <sub>1</sub>	111	6,0
	M <sub>1</sub> → M <sub>2</sub>	130	0,1
	M <sub>2</sub> → M <sub>3</sub>	136	0,9
	M <sub>3</sub> → M <sub>4</sub>	145	7,7
	M <sub>4</sub> → S <sub>A</sub>	154	10,7
	S <sub>A</sub> → N	163	
	N → I	165	40,8 <sup>b</sup>
<b>34</b>	Cr → M <sub>1</sub>	109	47,1
	M <sub>1</sub> → M <sub>2</sub>	116	10,2
	M <sub>2</sub> → S <sub>A</sub>	151	10,5
	S <sub>A</sub> → I	161	59,4
<b>35<sup>a</sup></b>	Cr → Cr'	121	28,2
	Cr' → Cr''	126	1,5
	Cr'' → M <sub>1</sub>	136	11,4
	M <sub>1</sub> → M <sub>2</sub>	151	21,3
	M <sub>2</sub> → N	152	6,2
	N → N'	153	0,4
	N' → I	158	34,1
<b>36<sup>a</sup></b>	Cr → S <sub>C</sub>	131	48,6
	S <sub>C</sub> → N	154	
	N' → N''	156	
	N'' → I	157	112,4 <sup>b</sup>

a) Mesures effectuées à 2°C/min. b) Somme avec l'enthalpie de la (ou des) transition(s) précédente(s).

Les mésophases non identifiées sont notées M<sub>x</sub>.

L'observation de **28** au microscope nous permet d'identifier une phase smectique A entre 134 et 157°C. La texture est caractéristique (coniques focales et zones homéotropes). A 134°C, des aiguilles apparaissent sur toute la texture. Le produit cristallise. La transition supplémentaire que l'on peut déterminer correspond donc à une transition cristalline.

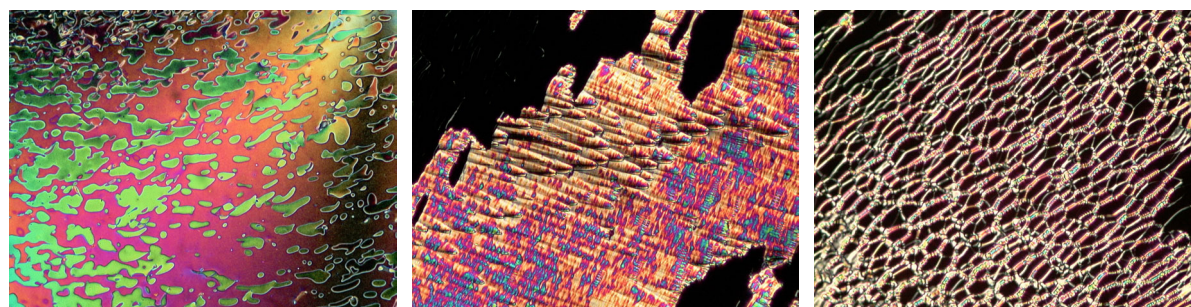
Le composé **30** développe des coniques focales et des zones homéotropes caractéristiques d'une phase smectique A. Au refroidissement, le produit se fige entre 100 et 95°C sans modification de l'aspect de la texture. Les transitions sont, comme dans le cas de **29**, plus basses que celles observées chez son homologue avec des espaceurs à chaîne à six carbones.

Le composé **32** présente également une phase smectique A. Il cristallise à 74°C de la même manière que **28** (formation d'aiguilles).

Les températures de transitions des dendrimères de troisième génération, symétriques ou non, sont reportées dans le Tableau 11.

Le comportement des malonates **33** et **35** est compliqué. Le thermogramme de **33** montre neuf transitions. Jusqu'à 111°C, ces transitions correspondent à des changements de phases cristallines. Parmi les phases liquides-cristallines, seules une smectique A et une nématique ont pu être identifiées. Par microscopie, aucune modification de texture n'a pu être notée lors des transitions à 130, 136 et 145°C. Lors du refroidissement, à 154 °C quelques « fils » apparaissent dans les zones homéotropes.

Le thermogramme de **35** montre sept transitions mais l'observation au microscope ne révèle que trois phases liquides-cristallines : une nématique et des phases non identifiées de type smectique (Photo 12). La texture de la phase, qui se forme vers 150°C au refroidissement, est constituée de fils entremêlés ce qui lui donne l'apparence d'un filet.



**Photo 12:** texture des phases du malonate **35** à 155°C (à gauche), 151°C (au milieu) et 143°C (à droite).

Le fullerène **34** montre quatre transitions lors de l'analyse par DSC. Seule la transition à 151°C a pu être identifiée. Il s'agit de la formation d'une phase smectique A. La texture n'étant pas modifiée de manière caractéristique, les deux autres phases liquides-cristallines n'ont pas pu être attribuées.

Le fullerène **36** est mésomorphe sur 26°C. Il présente deux phases lors de l'observation au microscope (Photo 13). Une phase nématique de trois degrés a pu être identifiée. Au refroidissement, à 154°C, une phase smectique C se forme. La texture est entièrement « schlieren ».

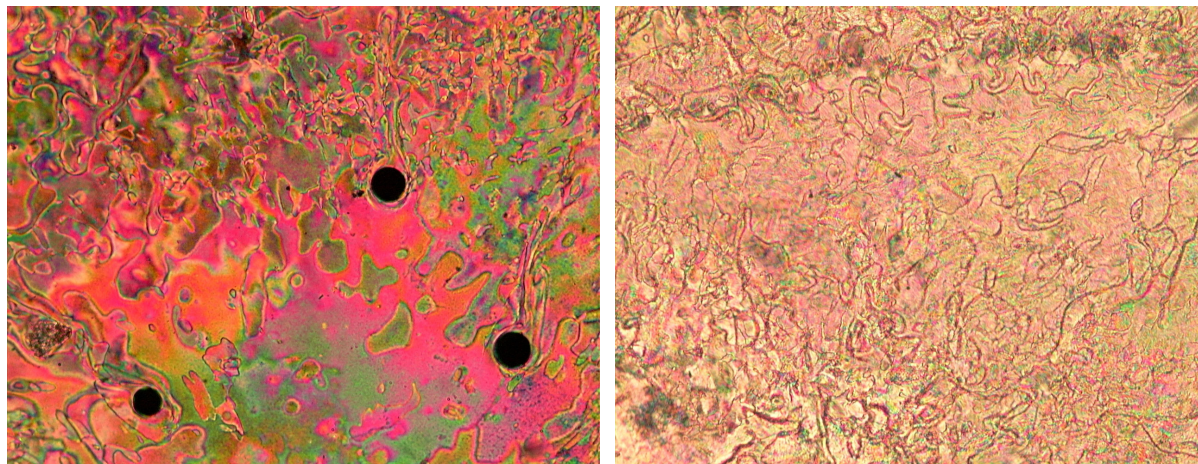


Photo 13 : texture de la phase nématique à 156°C et de la phase smectique C à 146°C du fullerène 36.

#### 4.3.2. Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse de **28** par diffraction des rayons X permet d'obtenir au premier chauffage la séquence de phases suivante : amorphe • 60 • Cr1 • 120 • Cr2 • 140-145 • Sm1 • 160 • I (températures en °C). Au refroidissement, la mésophase smectique Sm1 réapparaît vers 160°C et vers 130°C nous observons l'apparition d'une nouvelle mésophase smectique ordonnée Sm2. Au deuxième chauffage, nous obtenons la séquence suivante : Cr2 • 110 • Sm2 • 135 • Sm1 • 160 • I (températures en °C). L'observation au microscope permet d'identifier Sm1 comme étant une phase smectique A.

Dans le cas de **30**, nous observons une transition vers 50°C entre un solide amorphe et une phase smectique identifiée par microscopie comme étant une smectique A.

Le composé **32** présente, au premier chauffage, la séquence suivante : amorphe • 61 • X • 94 • Sm1 • 175 • I (températures en °C). Le signal obtenu pour X au premier chauffage n'est pas très net et ne permet pas de conclure sur la nature de cette phase. Au refroidissement, la phase amorphe n'est pas reformée. En revanche, la phase X a pu être identifiée comme une phase smectique désordonnée. Au deuxième chauffage, nous obtenons la séquence suivante : Cr/G • 50 • Sm2 • 100 • Sm1 • 175 • I (températures en °C). Sm1 est identifiée par microscopie comme une phase smectique A.

Pour le composé **34**, la séquence suivante a été déterminée : amorphe • 60 • X • 110-115 • M1 • 125-130 • M2 (températures en °C). La phase X correspond à la réorganisation des molécules au sein de la phase amorphe désordonnée. M1 et M2 sont des mésophases de type lamellaire. M2 est identifiée par microscopie comme une phase smectique A.

Le premier chauffage de **36** permet de déterminer cinq plages de température : Cr1 • 50-60 • Cr2 • 100-110 • M1 • 120-125 • M2 • 135-140 • M3 • 160 • I (températures en °C). Cr1 a une structure de type cristal désordonné. Cr2 commence à montrer une meilleure organisation des molécules. M1 possède les caractéristiques d'une mésophase ordonnée. Les chaînes aliphatiques sont partiellement fondues. M2 est une autre mésophase. Contrairement à M1, elle est désordonnée et les chaînes aliphatiques sont fondues. M5 possède les

caractéristiques d'une mésophase désordonnée. Au refroidissement, les phases Cr1 et Cr2 ne sont pas reformées et M1 persiste à l'état vitrifié.

Ces analyses par diffractions des rayons X sont en bon accord avec les analyses par DSC et confirme les observations au microscope. Nous pouvons tout de même noter un léger décalage entre les techniques, principalement dû au procédures de mesure : les échantillons sont maintenus à une certaine température pour accumuler les mesures de diffractions, la DSC est une technique dynamique (balayage de température à une certaine vitesse).

Pour proposer un modèle d'organisation moléculaire, il est nécessaire de prendre en compte, pour les dendrimères de faible génération, le fait que le fullerène possède une aire moléculaire de  $90\text{-}100 \text{ \AA}^2$ <sup>13;58</sup> alors que celle des mésogènes n'est que de  $22\text{-}25 \text{ \AA}^2$ <sup>13;128</sup>. A ces contraintes d'ordre stérique, viennent encore s'ajouter des interactions spécifiques de nos structures. Ainsi il faut également prendre en compte :

- les fortes interactions qui peuvent exister entre les fullerènes.
- la tendance naturelle des mésogènes à former une organisation anisotropique dans des micro domaines.
- les interactions entre les moments dipolaires terminaux des mésogènes dans le cas des cyanobiphényles.

Les dendrimères de première génération présentent tous une phase smectique A à 140°C. Les diffractogrammes enregistrés contiennent tous un signal diffus dans la région des grands angles, qui correspond à une organisation de type liquide des chaînes aliphatiques, et deux pics fins dans la région des petits angles, qui permettent de déduire l'espacement interlamellaire d'une phase smectique. Les distances interlamellaires mesurées sont données dans le Tableau 12.

Pour les dendrimères de faible génération, ces valeurs sont relativement élevées mais toutefois plus faibles que celles attendues dans le cas d'une bicouche formée par interactions dipolaires entre les groupes cyanos. Nous pouvons donc proposer un modèle identique à celui proposé par Deschenaux et al.<sup>34</sup> pour des dendrimères symétriques de faible génération. Dans ce modèle, il faut considérer que les espaceurs attachés au malonate tendent à s'organiser de manière parallèle l'un par rapport à l'autre. La molécule doit adopter une forme en V pour rendre cela possible (Figure 55). Cette organisation laisse suffisamment de place entre les groupes mésomorphes d'une molécule pour permettre l'interpénétration plus ou moins complète des groupes mésomorphes d'une autre molécule (Figure 56). Ce modèle est en bon accord avec les aires moléculaires de chaque sous unité de la structure. Il permet de combler au mieux les espaces vides de la matière (Figure 57 et Figure 58).

Les dendrimères de troisième génération ont un comportement différent de celui observé par Deschenaux et al.<sup>34</sup> En effet, dans leur cas ils ont observé une diminution des distances interlamellaires avec l'augmentation en génération. Ces distances sont même inférieures à celles observées dans le cas de dendrimère de faible génération. Le modèle proposé ne peut donc pas s'appliquer dans notre cas. Néanmoins, en nous basant sur des considérations d'ordre stérique, nous pouvons proposer, pour le dendrimère symétrique, une organisation de type monocouche comme celle de la Figure 59. Dans le cas du dendrimère non symétrique, ce modèle ne convient pas du fait de la différence importante des deux branches (tant du point de vue stérique que chimique). Les modèles proposés jusqu'à présent ne sont pas satisfaisants dans ce cas. Des études plus approfondies sont en cours.

L'analyse des malonates par diffraction des rayons X est en cours.

**Tableau 12: distances interlamellaires en fonction de la température des dendrimères mesurées par diffraction des rayons X.**

Composés	Températures (°C)	d (Å)
<b>28</b>	110	86
	125	86
	130	85
	140	74
	145	75
	150	75
<b>30</b>	80	85
	100	86
	120	91
	140	88
	160	86
<b>32</b>	60	97
	80	97
	90	97
	100	72
	110	73
	120	73
	140	73
	160	74
<b>34</b>	60	114
	110	115
	125	119
	130	112
<b>36</b>	80	124
	120	121
	135	114

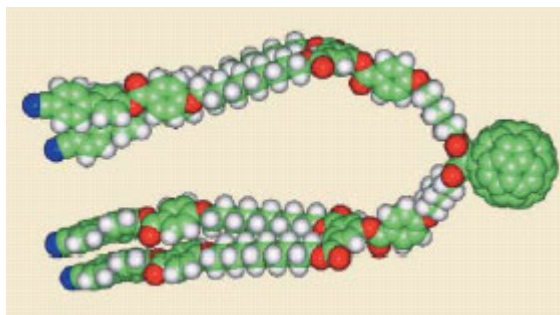


Figure 55 : conformation en V du malonate proposée par Deschenaux et al.<sup>34</sup>

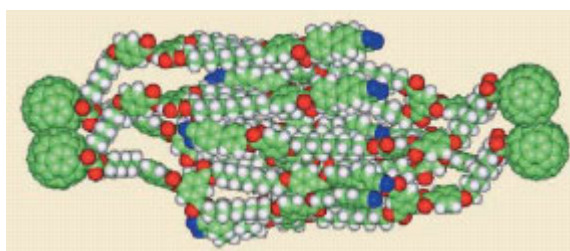


Figure 56 : modèle d'organisation, dans la phase smectique A, proposé par Deschenaux et al.<sup>34</sup>

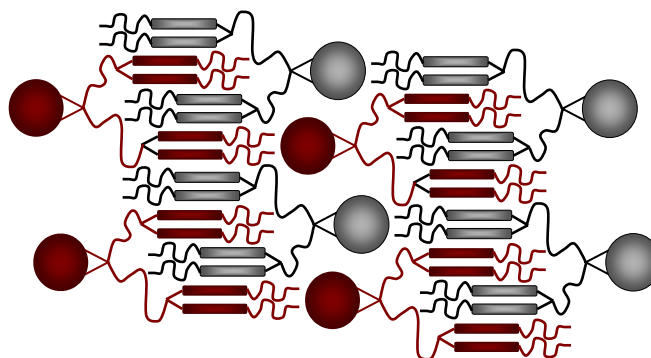


Figure 57 : représentation schématique de l'organisation d'un dendrimère symétrique en phase smectique.

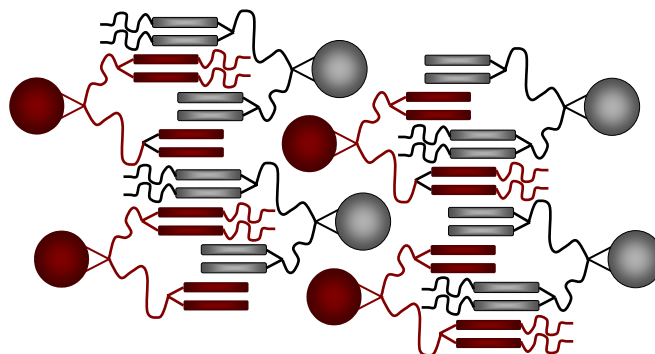


Figure 58 : représentation schématique de l'organisation d'un dendrimère non symétrique en phase smectique.

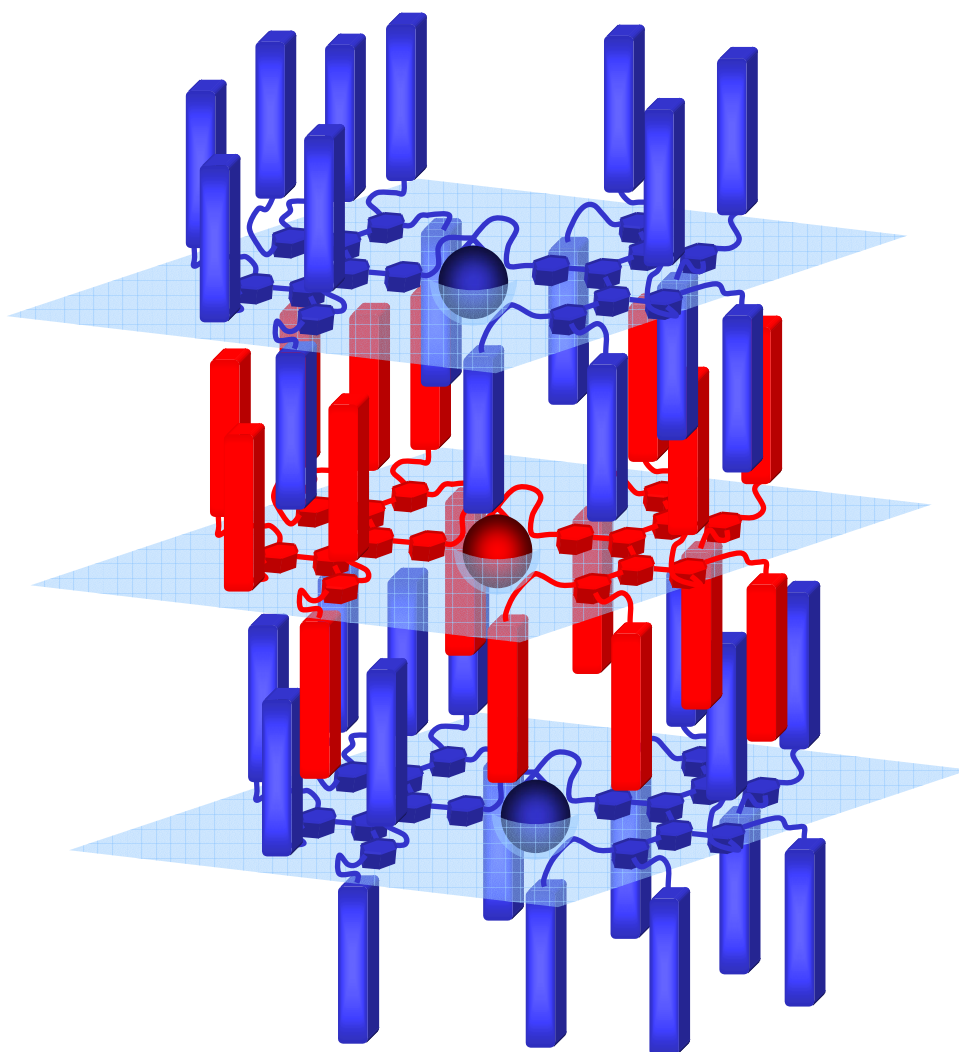


Figure 59 : représentation schématique de l'organisation d'un dendrimère symétrique en phase smectique.

#### 4.4. Conclusion

La synthèse de ces nouveaux composés symétriques et non symétriques a fourni de nouvelles données en vue de l'étude de l'organisation moléculaire de matériaux mésomorphes contenant le fullerène.

Le modèle proposé pour des composés symétriques reste valable pour nos dendrimères non symétriques de première génération (28, 30 et 32). Pour des dendrimères de faible génération, l'organisation est dictée par les contraintes stériques. La comparaison des malonates et des fullerènes confirme aussi cela. Les malonates présentent tous plusieurs types de phases dont une smectique A et une nématique alors que les fullerènes correspondants ne présentent plus que des phases de type smectique. L'encombrement dû au fullerène force donc l'organisation.

Avec la rupture de la symétrie, l'utilisation de mésogènes différents devient possible. Ce concept permet d'envisager la variation des propriétés physiques comme la viscosité ou la température des transitions de phase en utilisant des groupes mésomorphes adéquats.

## **5. Composés mésomorphes contenant deux fullerènes**

## 5.1. Introduction

Nous avons vu dans le chapitre 3 que l'incorporation de plusieurs fullerènes au sein d'une structure polymérique mésomorphe engendre des propriétés particulières (solubilité, viscosité...). Ces propriétés sont principalement liées aux interactions « fullerènes-fullerènes » qui deviennent, dans notre cas, prédominantes par rapport à celles présentes entre les mésogènes. La synthèse de dendrimères mésomorphes contenant un fullerène fourni à présent des résultats intéressants et quelques exemples existent dans la littérature (cf. Introduction) et dans le chapitre précédent. Ces structures présentent l'avantage de posséder de bonnes propriétés (mésomorphisme, solubilité).

Dans ce chapitre, nous allons voir si il est envisageable de synthétiser des molécules contenant deux fullerènes tout en conservant les caractéristiques des composés n'en contenant qu'un. Le but que nous nous sommes fixé est d'augmenter la teneur en fullerène d'un dendrimère mésomorphe.

La structure que nous avons choisie est constituée de deux demi-dendrimères reliés entre eux par un pont flexible (Figure 60). L'utilisation de dendrimères permet d'augmenter le mésomorphisme par multiplication des mésogènes autour des fullerènes. Le pont flexible donne plus de liberté aux mésogènes. Le dendrimère mésomorphe que nous avons choisi est synthétisé à partir de **3** (chapitre 1).

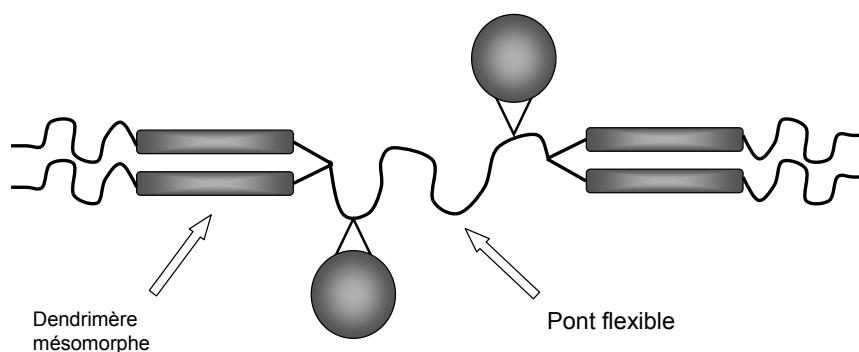


Figure 60 : représentation schématique de la structure cible.

## 5.2. Synthèse

La stratégie de synthèse que nous avons employée consiste à monoprotéger l'acide malonique en début de synthèse. Le groupe protecteur utilisé est le tertibutyle. Il a l'avantage de pouvoir être retiré en présence d'ester et du fullerène. La déprotection est quantitative, ce qui permet de purifier l'acide obtenu par précipitation.

La synthèse de l'acide malonique monoprotégé est décrite dans le Schéma 31.

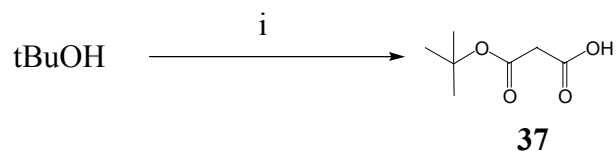


Schéma 31 : i) Acide de Meldrum, toluène, 80°C, 48h, 99%.

Cette synthèse consiste à ouvrir l'acide de Meldrum avec le tertibutanol. L'acide protégé **37** est purifié par plusieurs chromatographies sur silice (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / éther 9 : 1). Il sera ensuite utilisé pour estérifier différents groupes mésogènes.

Le Schéma 32 décrit la synthèse de l'acide de génération 0 contenant le fullerène.

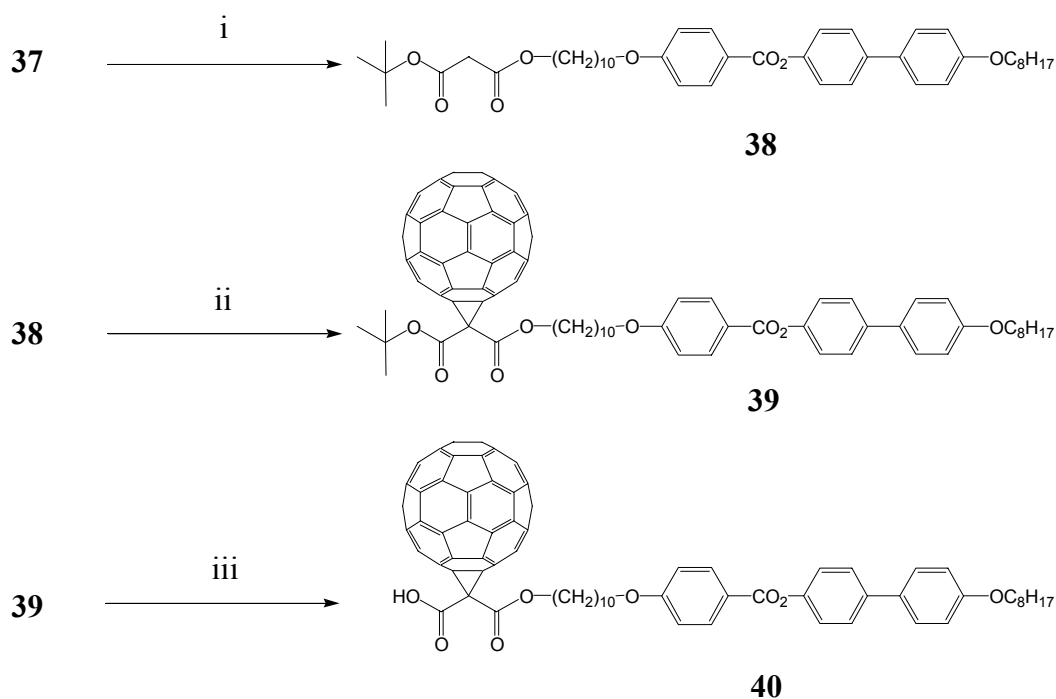
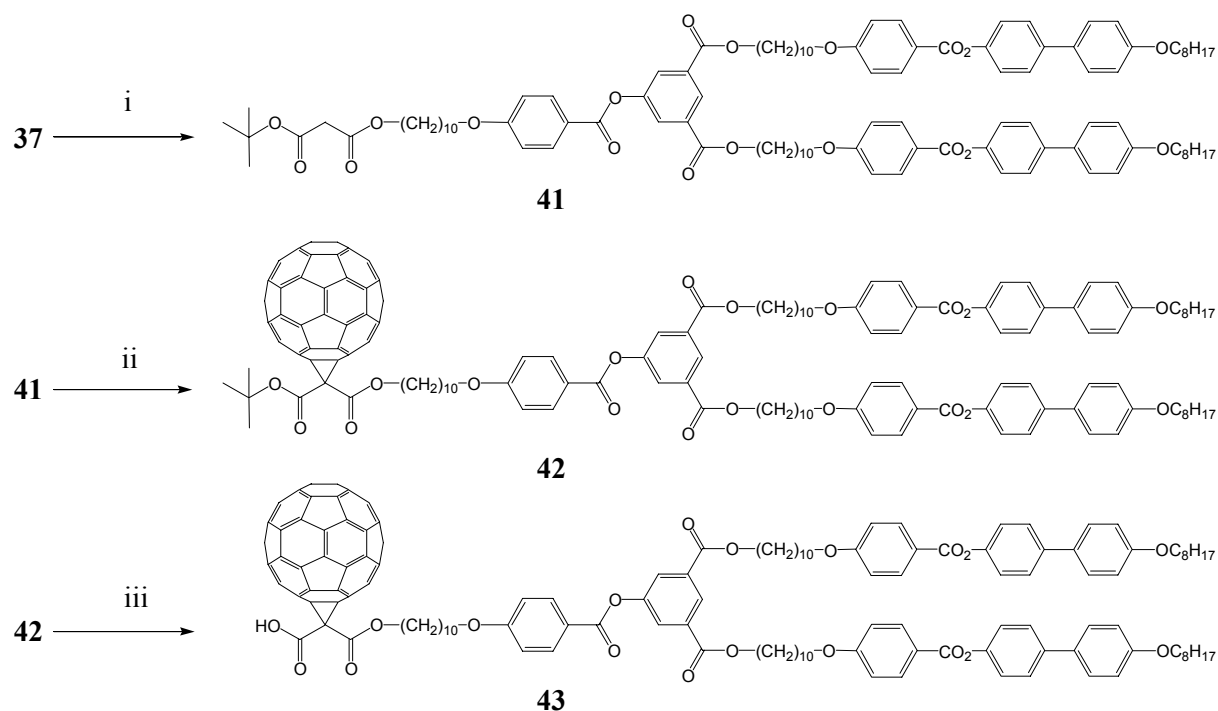


Schéma 32 : i) **3**, DCC, DPTS, 4-PPy, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 12h, 90%. ii) C<sub>60</sub>, DBU, I<sub>2</sub>, toluène, t.a. 12h, 48%. iii) TFA, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 24h, 71%.

Le malonate **38** est obtenu par estérification de l'acide **37** avec le groupe mésogène **3** dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy. Le fullerène est ensuite introduit par la réaction de Bingel à l'aide de DBU et d'iode dans le toluène. Le produit obtenu est l'acide protégé **39**. Cet acide est déprotégé quantitativement dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  par action de l'acide trifluoroacétique. Le composé **40** est purifié par précipitation dans l'acétone.

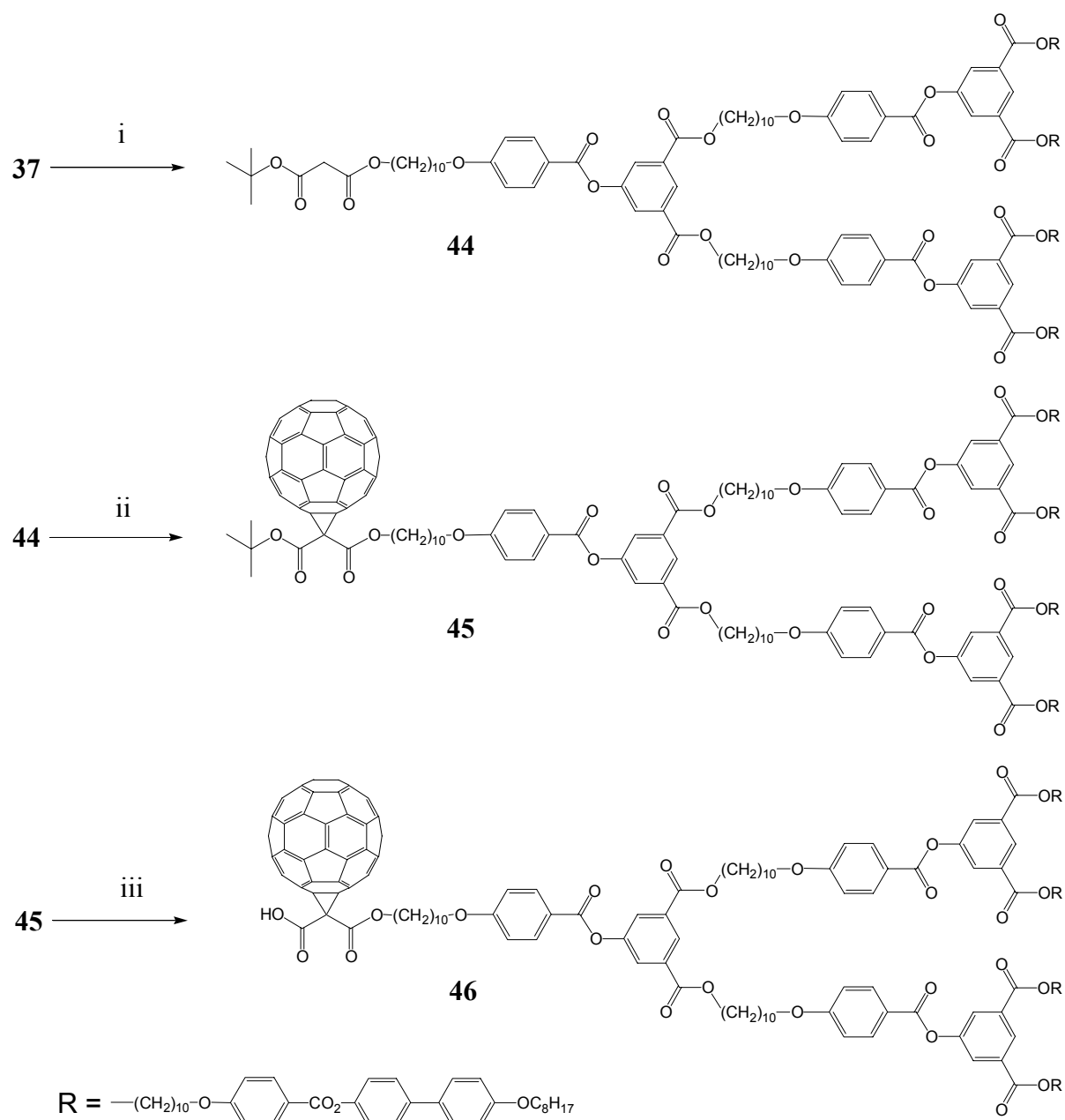
De manière analogue, la synthèse de l'acide de génération 1 est décrite dans le Schéma 33.



**Schéma 33** : i) **6**, DCC, DPTS, 4-PPy,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a. 1h, 98%. ii) C<sub>60</sub>, DBU, I<sub>2</sub>, toluène, t.a. 12h, 52%. iii) TFA,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a. 24h, 85%.

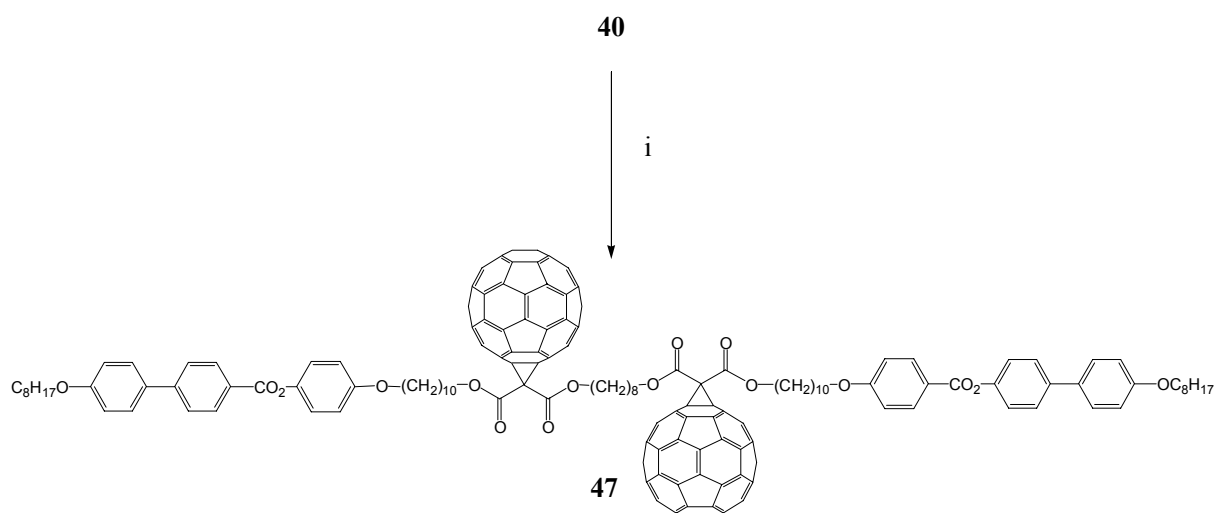
Le composé **41** est obtenu par estérification de l'acide **37** avec la branche dendritique de première génération **6**, dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy. La réaction de Bingel, dans le toluène, permet l'introduction du fullerène sur le malonate **41** pour former **42**. Ce dernier est déprotégé dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  avec l'acide trifluoroacétique puis purifié par précipitation dans l'acétone pour donner **43**.

Le Schéma 34 décrit la synthèse de l'acide de deuxième génération contenant le fullerène. Le malonate **44** est obtenu par estérification de l'acide malonique **37** avec la branche de deuxième génération **13** dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy. Le fullerène est additionné dans le toluène par action de DBU et d'iode pour former **45**. L'acide trifluoroacétique permet de déprotéger **45** dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . L'acide **46** obtenu est purifié par précipitation dans l'acétone.



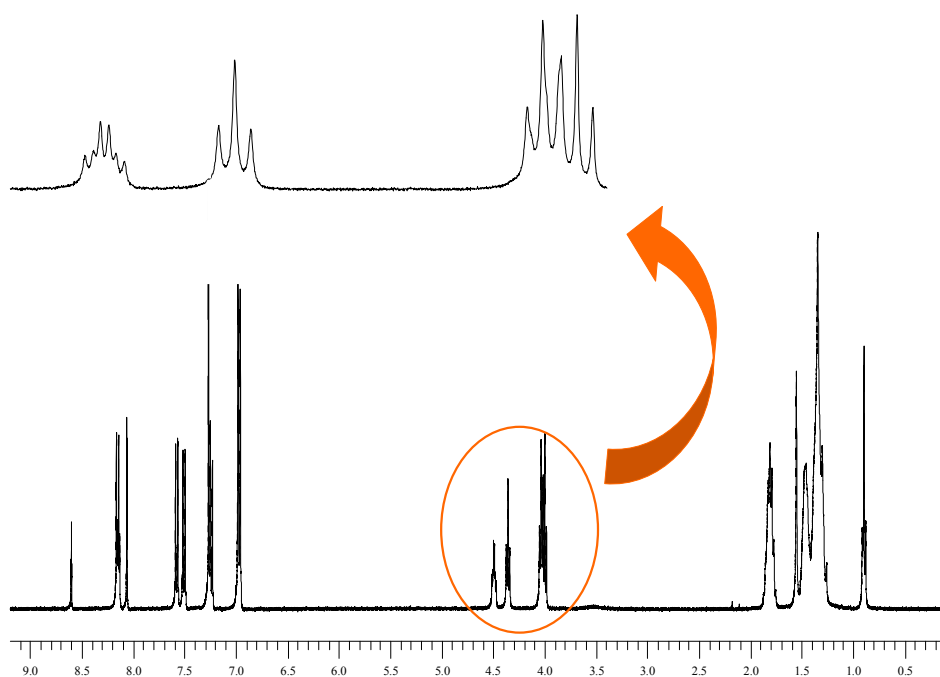
**Schéma 34** : i) **13**, DCC, DPTS, 4-PPy,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a. 12h, 80%. ii)  $C_{60}$ , DBU,  $I_2$ , toluène, t.a. 12h, 69%. iii) TFA,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a. 48h, 91%.

Les acides **40**, **43** et **46** sont ensuite utilisés dans la synthèse de trois bis-fullerènes. Le Schéma 35 et le Schéma 36 décrivent la construction de ces bis-fullerènes. Le bis-fullerène de génération zéro **47** est obtenu par estérification de l'octanediol avec deux équivalents de l'acide **40** dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy. L'estérification de l'octanediol avec les acides **43** et **46** permet d'obtenir respectivement les bis-fullerènes **48** et **49**.



**Schéma 35 :** i) 1,8-octanediol, DCC, DPTS, 4-PPy, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 12h, 52%.

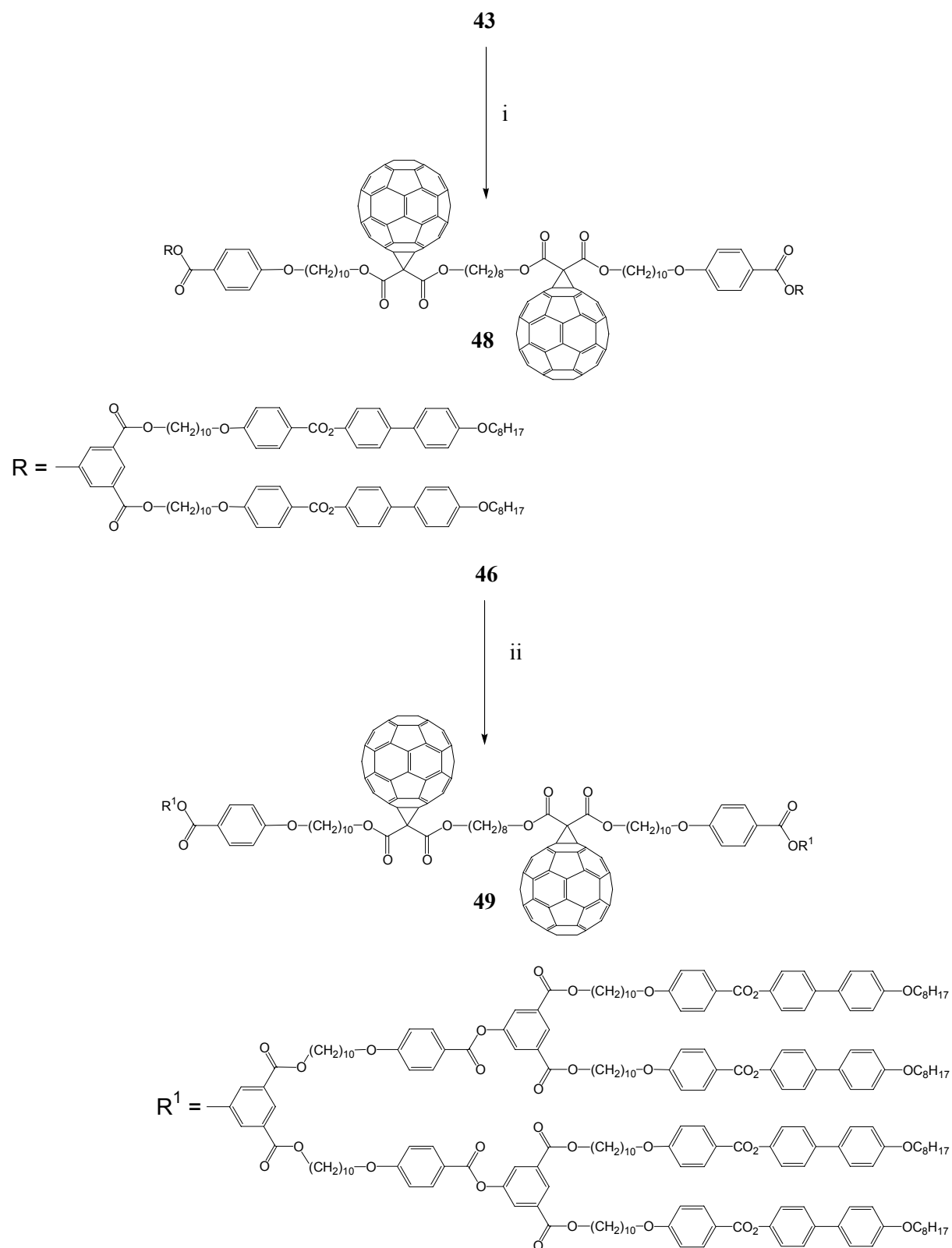
La formation des bis-fullerènes est contrôlée par RMN du proton. On observe deux triplets déblindés, ayant des déplacements chimiques presque équivalents, pour les quatre CH<sub>2</sub> en alpha des fonctions « esters maloniques ». Le spectre RMN du proton du bis-fullerène **48** est représenté dans la Figure 61. Il est identique à celui du mono-fullerène analogue mis à part les triplets entre 4,52 et 4,47 ppm (cf. agrandissement).



**Figure 61 :** spectre RMN du proton du bis-fullerène **48**.

Les données UV-VIS des composés contenant le fullerène sont reportées dans le Tableau 13. Elles sont en bon accord avec la littérature : les bandes d'absorptions caractéristiques des

méthanofullerènes sont présentes. De plus, les coefficients d'absorption molaire des bisfullerènes confirment la présence de plusieurs fullerènes dans la molécule.



**Schéma 36** : i) 1,8-octanediol, DCC, DPTS, 4-PPy, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 12h, 48%. ii) 1,8-octanediol, DCC, DPTS, 4-PPy, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 12h, 43%.

Tableau 13 : données UV-VIS des intermédiaires et des bis-fullérènes.

	$\lambda$ [nm]	$\epsilon$ [l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]		$\lambda$ [nm]	$\epsilon$ [l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]
<b>39</b>	688	210	<b>47</b>	688	420
	492	1480		482	3140
	426	2540		426	5630
<b>40</b>	687	210	<b>48</b>	689	440
	489	1540		481	3310
	426	2610		426	5730
<b>42</b>	688	210	<b>49</b>	688	340
	491	1540		481	4660
	426	2630		426	7580
<b>43</b>	687	200			
	489	1540			
	426	2600			
<b>45</b>	688	210			
	490	1550			
	426	2670			
<b>46</b>	687	200			
	484	1640			
	426	2830			

### 5.3. Propriétés mésomorphes

Les températures et enthalpies de transitions des intermédiaires sont reportées dans le Tableau 14. Le malonate **38** possède une plage mésomorphe d'une trentaine de degré. Si on compare **38** à **3**, l'introduction du groupe tertibutyle défavorise le mésomorphisme. Le composé **38** présente une phase smectique C et une phase nématique. La texture de la phase smectique C est uniquement constituée de schlieren. L'introduction du fullerène sur **38** fait perdre le caractère liquide-cristallin du produit obtenu. Les composés **39** et **40** ne sont pas mésomorphes. Le composé **3** ne présente pas un caractère mésomorphe suffisant pour contrecarrer l'influence du fullerène.

Le malonate de première génération **41** présente une phase smectique A et une phase nématique. Avec l'introduction du fullerène, seule la phase smectique A est conservée. L'isotropisation de **42** est plus faible que celle de **41**, ce qui n'est pas le cas de l'acide **43**.

L'utilisation d'un dendron de deuxième génération augmente le caractère mésomorphe des composés synthétisés. Ainsi, la plage liquide-cristalline de **44** est augmentée d'une quinzaine de degré. Le fullerène **45** présente par DSC trois phases mésomorphes. L'observation au microscope nous permet d'identifier une phase smectique A. Les deux autres phases n'ont pu être identifiées de manière précise. Au refroidissement, entre 136 et 140°C, les coniques focales de la phase smectique A se modifient (Photo 14). Les zones homéotropes persistent. En dessous de 136°C, les zones homéotropes se développent et quelques fils se forment à l'intérieur.

Tableau 14 : températures et enthalpies de transitions des intermédiaires mesurées par DSC à 10°C/min.

Composés	Transitions	Températures [°C]	$\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
<b>38</b>	Cr → S <sub>C</sub>	100	25,5
	S <sub>C</sub> → N	125	
	N → I	130	7,6 <sup>a</sup>
<b>39</b>	Cr → I	147	22,7
<b>40</b>	Cr → I	175	7,0
<b>41</b>	Cr → S <sub>A</sub>	119	8,9
	S <sub>A</sub> → N	141	
	N → I	143	15,2 <sup>a</sup>
<b>42</b>	Cr → S <sub>A</sub>	123	7,5
	S <sub>A</sub> → I	139	24,0
<b>43</b>	Cr → S <sub>A</sub>	126	6,8
	S <sub>A</sub> → I	158	20,5
<b>44</b>	Cr → S <sub>A</sub>	114	104,5
	S <sub>A</sub> → N	150	
	N → I	152	32,3 <sup>a</sup>
<b>45<sup>b</sup></b>	Cr → M1	117	15,5
	M1 → M2	136	9,0
	M2 → S <sub>A</sub>	140	2,2
	S <sub>A</sub> → I	145	24,1
<b>46<sup>b</sup></b>	Cr → M1	125	7,1
	M1 → M2	135	
	M2 → S <sub>A</sub>	140	24,7 <sup>a</sup>
	S <sub>A</sub> → I	149	26,0

a) Somme avec l'enthalpie de la transition précédente. b) Les mésophases non identifiées sont notées M<sub>x</sub>.

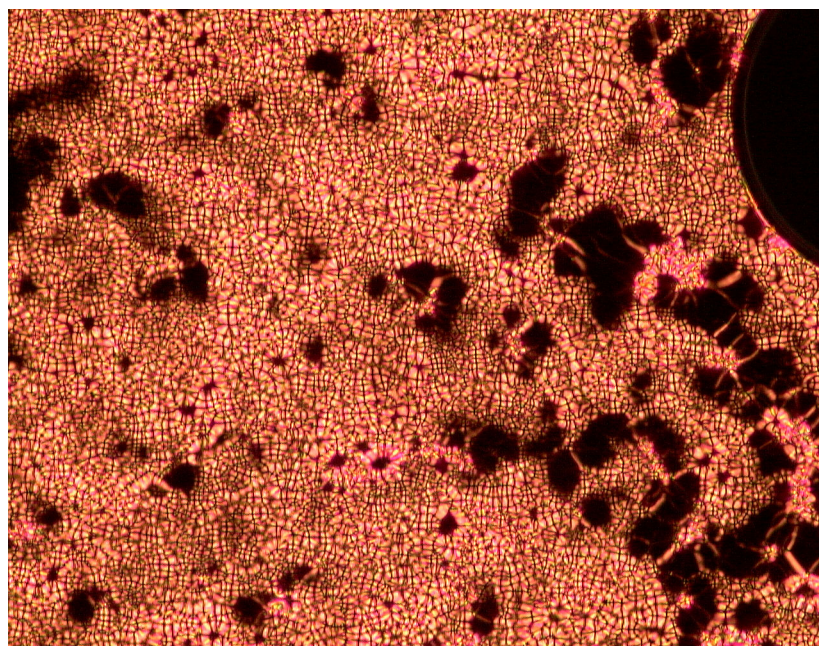


Photo 14: texture de la mésophase non identifiée présentée par 45 à 138°C.

L'acide de deuxième génération 46 a un comportement très proche de celui de 45. Il présente une phase smectique A. Les coniques focales ne se développent pas complètement et seuls des bâtonnets de Grandjean sont observables par microscopie (Photo 15). La texture devient rapidement homéotrope. A plus basse température, nous observons des phases présentant les mêmes caractéristiques que celles observées dans le cas de 45.

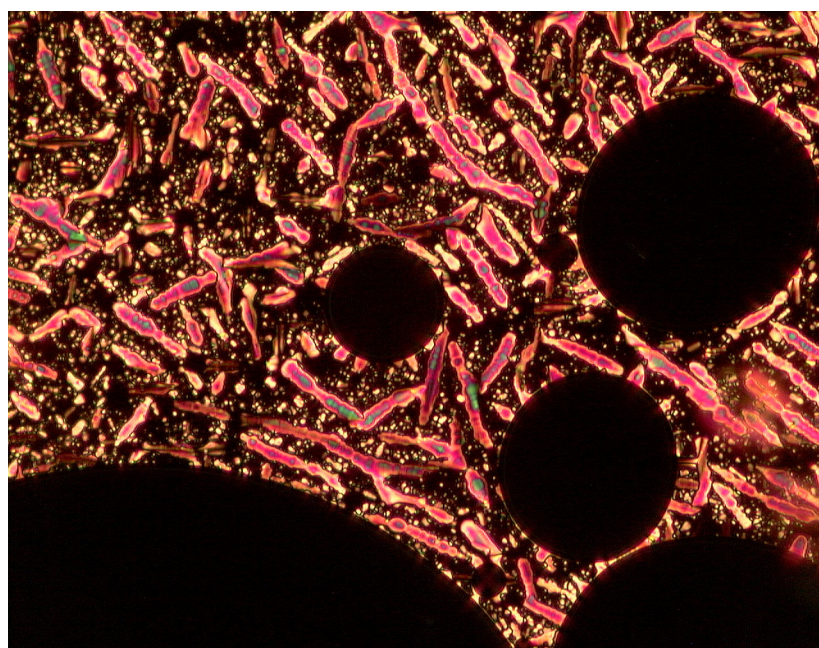
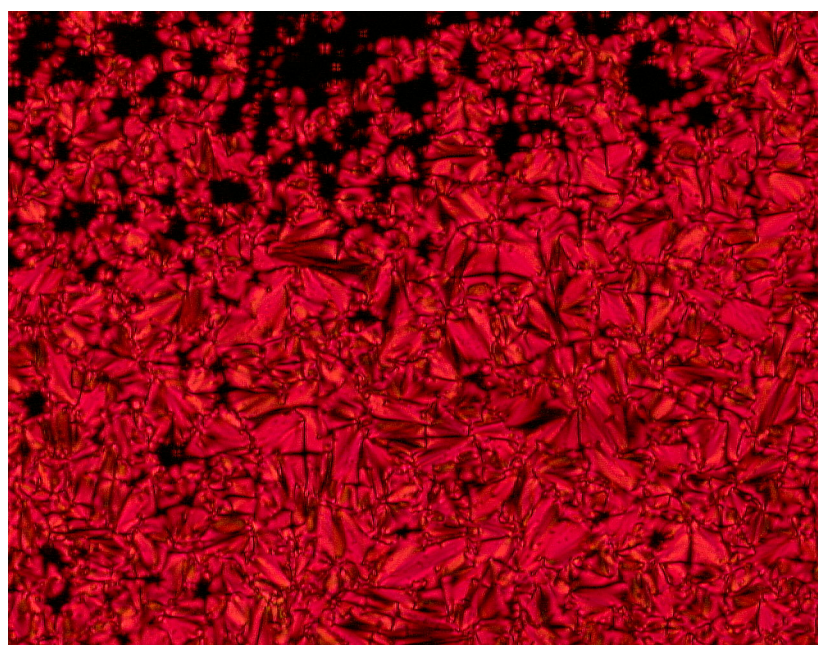


Photo 15 : bâtonnets de Grandjean de la phase smectique A de 46 à 145°C.

Les températures et enthalpies de transitions des bis-fullerènes sont reportées dans le Tableau 15. Le bis-fullerène de génération zéro **47** n'est pas mésomorphe. Le fait d'utiliser deux groupes mésomorphes de part et d'autre des deux fullerènes n'est pas suffisant. En revanche, le bis-fullerène de première génération **48** possède des propriétés liquide-cristallines. Il développe une phase smectique A sur environ trente degrés. La texture est constituée de coniques focales et de zones homéotropes (Photo 16). Le composé **49** présente une phase smectique A et une phase non identifiée. Au refroidissement, lors de la transition de la phase smectique A vers cette phase M1, les coniques focales sont modifiées et les zones homéotropes sont conservées. Il s'agit du même comportement que celui observé dans le cas des composés **45** et **46**.

**Tableau 15 : températures et enthalpies de transitions des bis-fullerènes mesurées par DSC à 10°C/min.**

Composés	Transitions	Températures [°C]	$\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
<b>47</b>	Cr → I	105	7,8
<b>48</b>	Cr → S <sub>A</sub>	127	14,5
	S <sub>A</sub> → I	158	48
<b>49</b>	Cr → M1	125	35,0
	M1 → S <sub>A</sub>	139	27,4
	S <sub>A</sub> → I	150	55,3



**Photo 16 : coniques focales de la phase smectique A de 48 à 156°C.**

Il est possible de proposer deux modèles d'organisation pour le bis-fullerène de première génération en phase lamellaire. La chaîne à huit carbones introduite pour réunir les deux moitiés de la molécule est un facteur de flexibilité au cœur de la structure. Elle permet éventuellement une conformation en U du bis-fullerène. Cette conformation autorise une organisation en bicouche comme celle représentée dans la Figure 62.

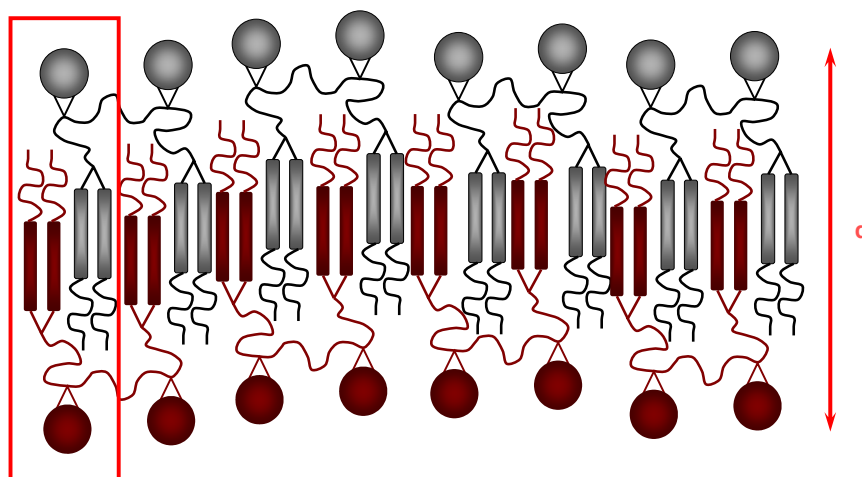


Figure 62 : représentation schématique d'une organisation en bicouche.

Il est également possible d'envisager une conformation étirée du bis-fullerène avec les fullerènes de part et d'autre. Cette conformation permet une organisation en monocouche partielle comme celle représentée dans la Figure 63 par exemple.

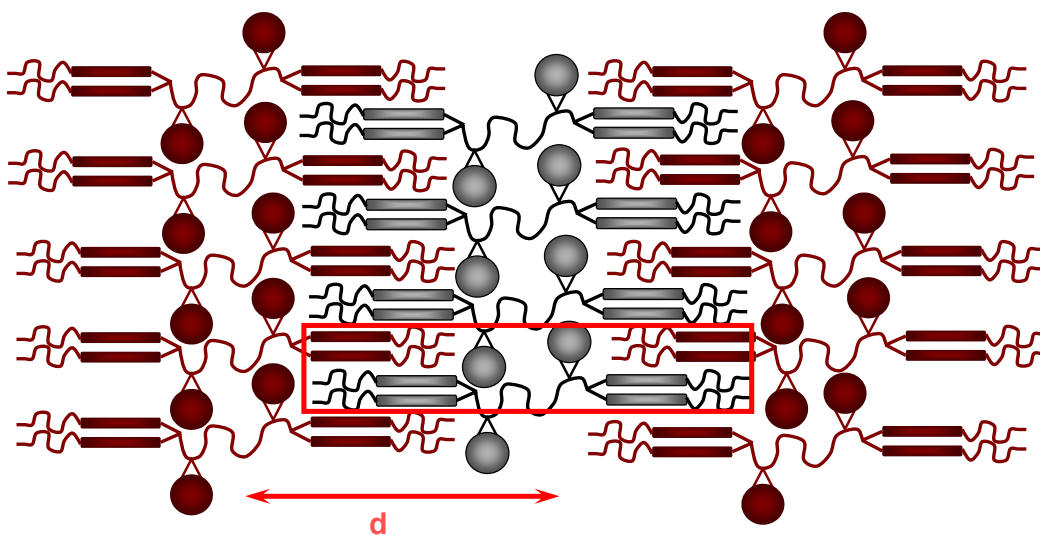


Figure 63 : représentation schématique d'une organisation en monocouche partielle.

Dans le cas du bis-fullerène de deuxième génération, l'espace occupé par les mésogènes est suffisant pour permettre une organisation de type monocouche (Figure 64). La formation de bicouches (Figure 65) est envisageable bien que plus difficile du fait de la disposition des fullerènes.

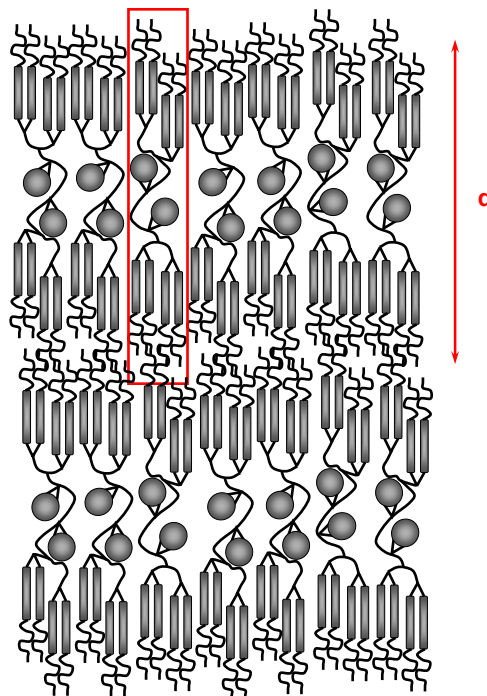


Figure 64 : représentation schématique d'une organisation en monocouche pour le bis-fullerène de deuxième génération.

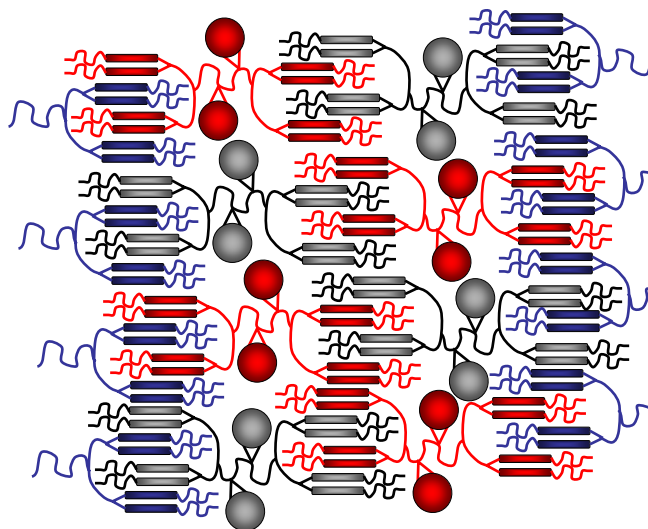


Figure 65 : représentation schématique d'une organisation en bicouche pour le bis-fullerène de deuxième génération.

---

## 5.4. Conclusion

Nous avons montré l'intérêt des dendrons mésomorphes dans la synthèse de molécules mésomorphes contenant plusieurs fullerènes.

La stratégie employée permet la construction de structure bien définie avec un taux de fullerène pouvant être important. Les propriétés mésomorphes peuvent être contrôlées par la taille et le choix du dendron employé. La modification de l'espaceur central, avec des unités donneuses d'électrons par exemple, permet la synthèse de triades électroactives. Le mésomorphisme leur apporte les propriétés d'auto-organisation.

Lors de cette étude, nous avons synthétisé des acides mésomorphes contenant le fullerène (**43** et **46**). Ces acides se révèlent être des blocs de construction intéressants. Ils peuvent être utilisés dans la synthèse de nombreux composés mésomorphes contenant le fullerène.

## **6. Malonates divers**

## 6.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons examiner l'influence de la position relative des mésogènes par rapport au fullerène. La bonne compréhension de cette influence est importante dans la mise au point de structures mésomorphes.

Nous étudierons deux types de structures (Figure 66) possédant chacune deux mésogènes par fullerène :

- une structure que nous appellerons linéaire dans laquelle un mésogène est porté par un bras, les mésogènes sont donc de part et d'autre du fullerène.
- une structure dans laquelle les deux mésogènes sont portés par un seul bras, les mésogènes sont donc d'un seul côté par rapport au fullerène.

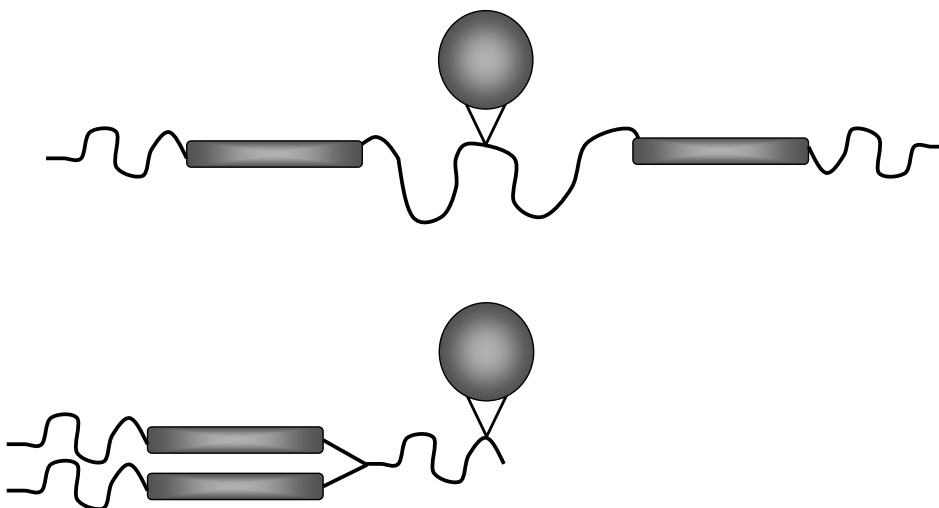


Figure 66: représentation schématique des structures cibles.

Les molécules que nous avons choisies seront construites à partir des mésogènes **3** et **16**. Afin de bénéficier de données supplémentaires pour mener à bien cette étude, nous synthétiserons un nouveau mésogène (Figure 67).

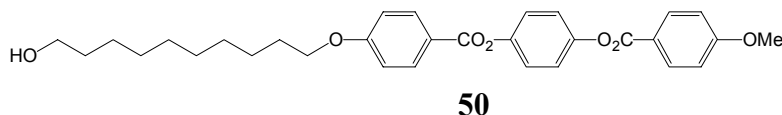
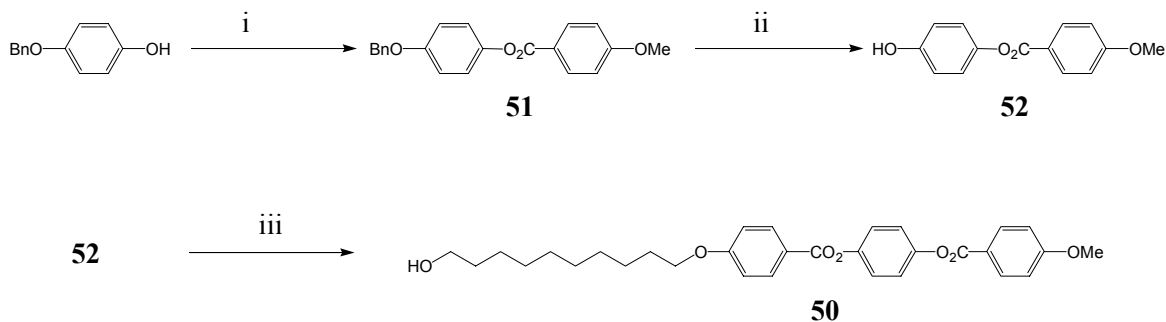


Figure 67 : structure du nouveau mésogène.

Ce mésogène est composé de trois cycles aromatiques, d'une chaîne réactive et d'une fonction « méthoxy ». Cette dernière n'offre pas les mêmes possibilités d'interactions que les cyanobiphényles de **16** ou la chaîne à huit carbones de **3**. Les phases induites par **50** devraient donc être différentes de celle observées dans le cas des mésogènes précédents.

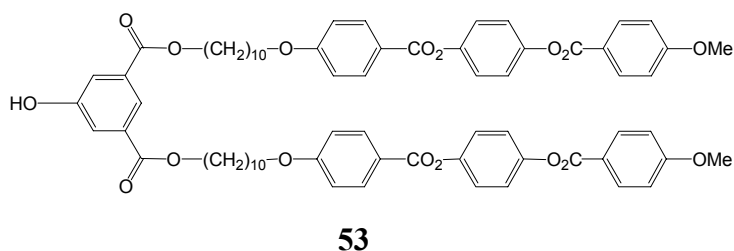
## 6.2. Synthèse

La synthèse de la branche mésomorphe « méthoxy » est décrite dans le Schéma 37. L'hydroquinone monobenzylether est estérifiée avec l'acide *p*-anisique en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pour former **51**. Ce dernier est déprotégé par hydrogénation catalytique. Le phénol **52** ainsi obtenu est estérifié avec l'acide **1** en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pour former la branche mésomorphe **50**.



**Schéma 37** : i) Acide *p*-anisique, DCC, DPTS, 4-PPy, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 24h, 92%. ii) H<sub>2</sub> 4 bars, Pd/C, EtOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 12h, 75%. iii) **1**, DCC, DPTS, 4-PPy, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 24h, 63%.

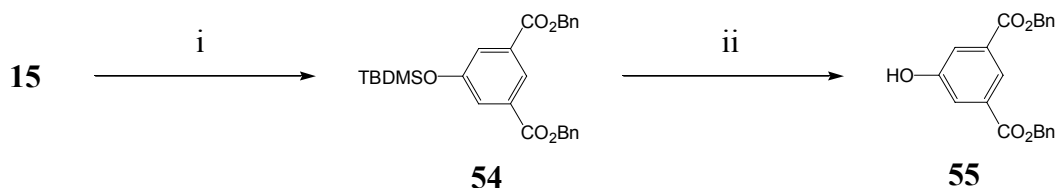
Le composé **50** est ensuite utilisé dans la synthèse d'une branche de génération 1. La stratégie employée jusqu'à présent s'est soldée par un échec. En effet, le composé **53** (Figure 68) obtenu de manière similaire à **5** ou à **18**, est totalement insoluble dans les solvants organiques usuels après déprotection du phénol. Il est donc inutilisable pour la suite de la synthèse.



**Figure 68**

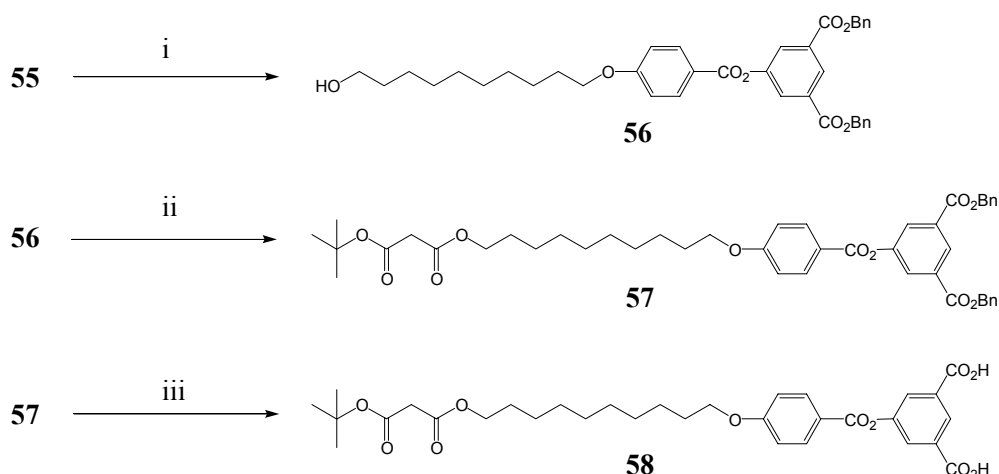
Nous avons donc employé une voie de synthèse différente. Celle-ci consiste à travailler en premier sur la fonction phénolique de l'isophtalate. Les groupes mésomorphes seront introduits en dernier. Cette voie implique la protection des fonctions acides.

Le Schéma 38 décrit la synthèse de l'acide 4-hydroxyisophtalique dont les fonctions acides sont protégées.



**Schéma 38 :** i) Alcool benzylique, DCC, DPTS, 4-PPy, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 24h, 95%. ii) Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, THF, H<sub>2</sub>O, 50°C 48h, 89%.

La fonction phénolique est tout d'abord protégée par le TBDMS. Les fonctions acides de **15** sont protégées par des groupements benzyles. L'utilisation du bromure de benzyloxy n'a pas donné satisfaction. Les acides ont alors été estérifiés avec deux équivalents d'alcool benzylique en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pour former **54**. Finalement, le phénol **55** a été régénéré dans un mélange THF / eau avec du Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> comme agent de déprotection.



**Schéma 39 :** i) **1**, DCC, DPTS, 4-PPy, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 12h, 99%. ii) **37**, DCC, DPTS, 4-PPy, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 12h, 98%. iii) H<sub>2</sub> 4 bars, Pd/C, EtOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 12h, 95%.

Le composé **55** est ensuite estérifié avec l'acide **1** en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pour former **56** (Schéma 39). L'alcool **56** est estérifié avec l'acide **37** en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pour former le malonate **57**. Les fonctions acides de **57** peuvent ensuite être déprotégées par hydrogénation catalytique. L'acide **58** ainsi obtenu est filtré sur célite pour retirer le catalyseur. Il est utilisé tel quel, sans autre purification ou caractérisation. Le composé **58** est un intermédiaire intéressant dans la synthèse de malonates non symétriques possédant une extrémité dendritique. Ainsi, les fonctions acides peuvent servir à l'introduction de branches de différentes générations. Le groupe protecteur tertibutyle peut être retiré pour former un malonate fonctionnel.

Dans notre cas, **58** est estérifié avec deux équivalents de la branche mésomorphe **50** en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour former **59** (Schéma 40). Le fullerène est ensuite introduit sur le malonate **59** par la réaction de Bingel dans le toluène.

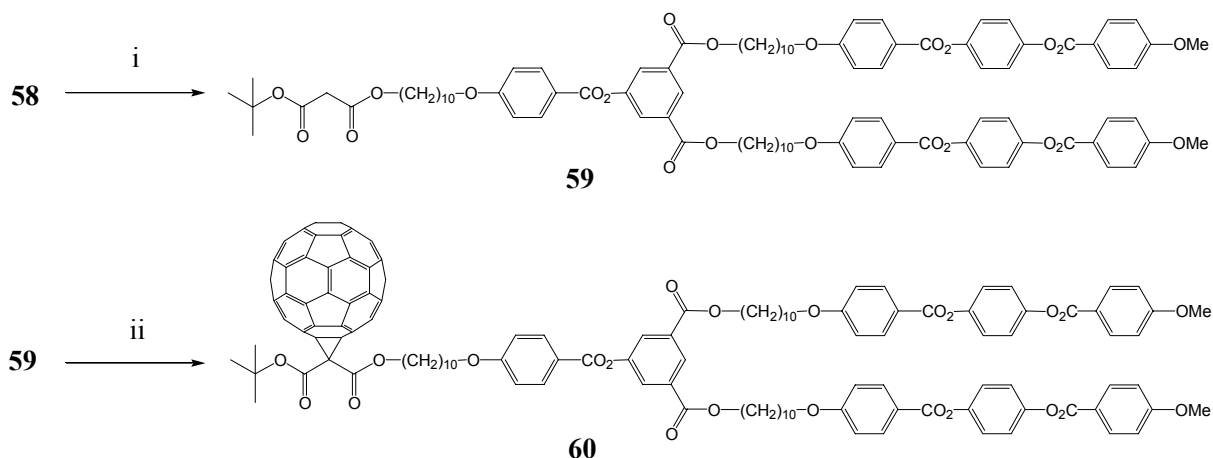


Schéma 40 : i) **50**, DCC, DPTS, 4-PPy,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a. 12h, 63%. ii)  $\text{C}_{60}$ , DBU,  $\text{I}_2$ , toluène, t.a. 12h, 42%.

Le Schéma 41 décrit la synthèse du malonate linéaire avec les groupes mésomorphes de type méthoxy. Ainsi, **50** est estérifié avec le chlorure de malonyle en présence de triéthylamine dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour former le malonate linéaire **61**. Le fullerène est ensuite additionné sur **61** dans le toluène à l'aide de DBU et d'iode pour conduire à la formation de **62**.

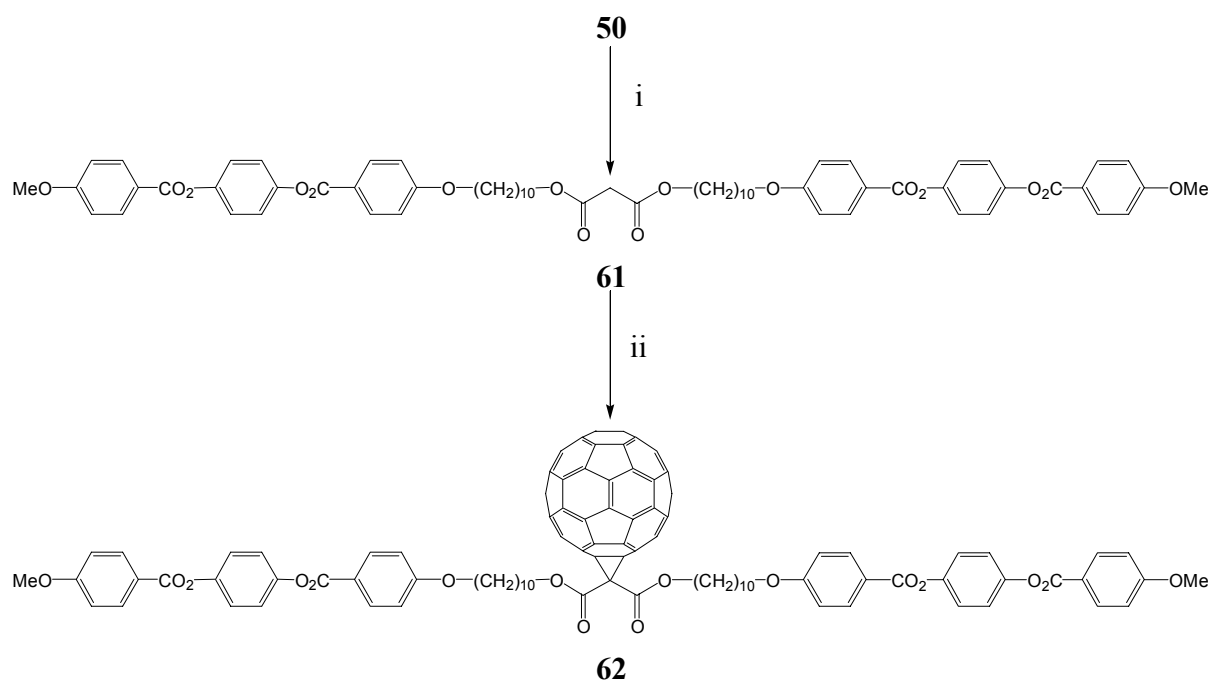
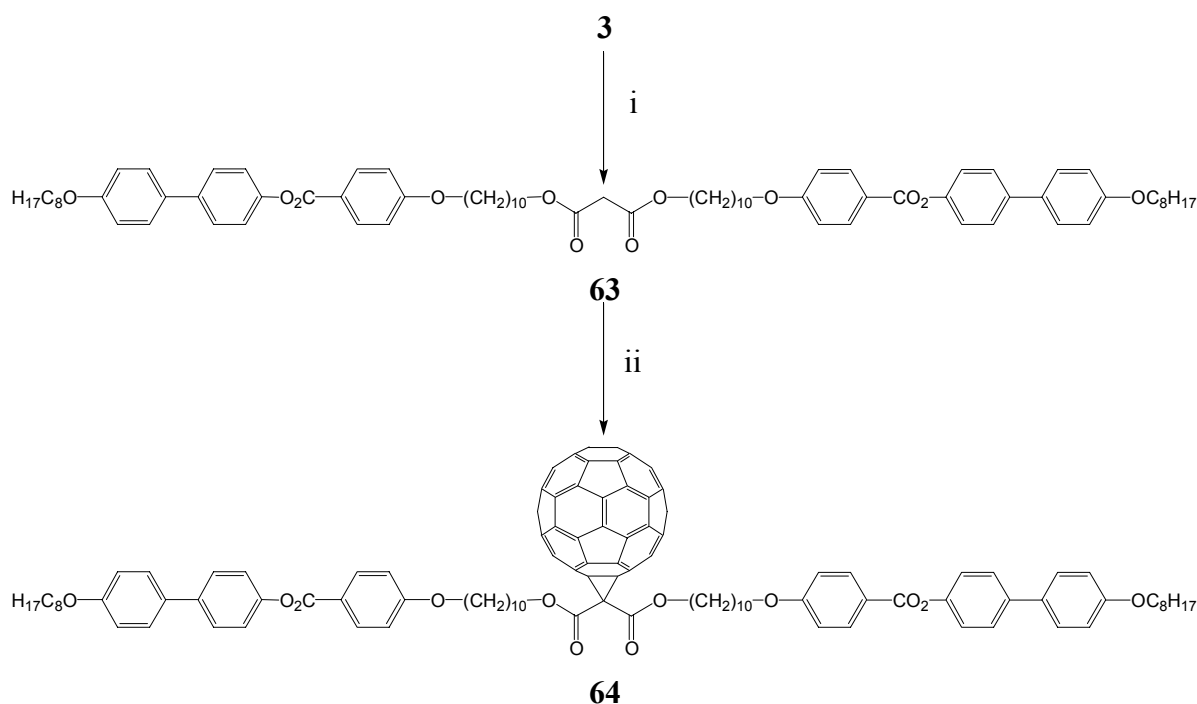


Schéma 41 : i) Chlorure de malonyle,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a. 12h, 94%. ii)  $\text{C}_{60}$ , DBU,  $\text{I}_2$ , toluène, t.a. 12h, 55%.

Suivant la même stratégie, la synthèse du malonate linéaire avec les groupes mésomorphes à chaîne en C<sub>8</sub> est décrite dans le Schéma 42. Le composé **3** est estérifié avec le chlorure de malonyle en présence de triéthylamine dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pour former le malonate linéaire **63**. Le fullerène est ensuite additionné sur ce dernier par la réaction de Bingel pour conduire à la formation de **64**.



**Schéma 42** : i) Chlorure de malonyle, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a. 12h, 50%. ii) C<sub>60</sub>, DBU, I<sub>2</sub>, toluène, t.a. 12h, 56%.

Les données UV-VIS des composés contenant le fullerène sont reportées dans le Tableau 16. Elles sont en bon accord avec la littérature : les bandes d'absorptions caractéristiques des méthanofullerènes sont présentes.

**Tableau 16** : données UV-VIS des composés contenant le fullerène.

	$\lambda$ [nm]	$\epsilon$ [l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]
<b>60</b>	688	210
	487	1640
	426	2770
<b>62</b>	687	200
	487	1510
	426	2710
<b>64</b>	688	190
	486	1620
	426	2600

### 6.3. Propriétés mésomorphes

Les températures et enthalpies de transitions des différents composés sont reportées dans le Tableau 17.

Le mésogène **50** présente une phase nématique sur environ 70°C. La présence d'un méthyle en bout de mésogène ne favorise pas les interactions conduisant à la formation de phases lamellaires comme dans le cas de **3**.

Le malonate **59** présente également une phase nématique sur une trentaine de degré. Il peut être comparé à **41** qui présente une phase smectique A et une phase nématique de quelques degrés. Le composé **65** (Figure 69), synthétisé par Deschenaux et al.,<sup>34</sup> présente une phase smectique A entre 71 et 138°C ainsi qu'une phase nématique entre 138 et 176°C.

Le malonate **61** est mésomorphe sur une centaine de degré. Il ne présente qu'une phase nématique. Nous pouvons le comparer à son homologue « octyloxy » **63**. Ce dernier présente quatre phases mésomorphes réparties sur 80°C. Par microscopie, nous pouvons identifier une phase nématique, une phase smectique A et une phase smectique C. Le thermogramme obtenu par DSC ne nous permet pas de déterminer la température de transition smectique A-smectique C. La dernière phase mésomorphe n'a pas pu être identifiée par microscopie (Photo 17). Le composé **67** (Figure 70), synthétisé par Deschenaux et al.,<sup>34</sup> présente une phase smectique A entre 129 et 225°C ainsi qu'une phase nématique entre 225 et 236°C.

Les observations faites sur les malonates confirment le fait que **50** favorise la formation d'une phase nématique.

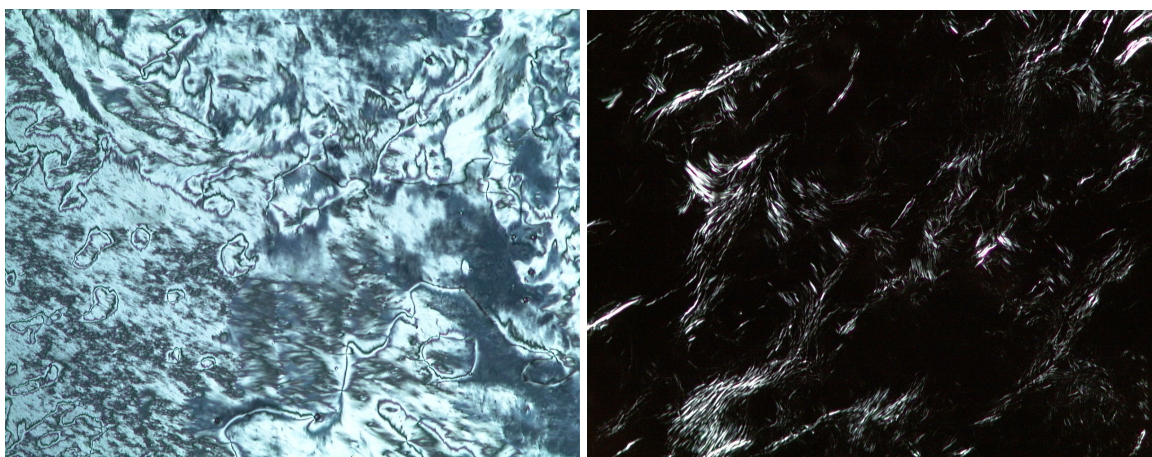
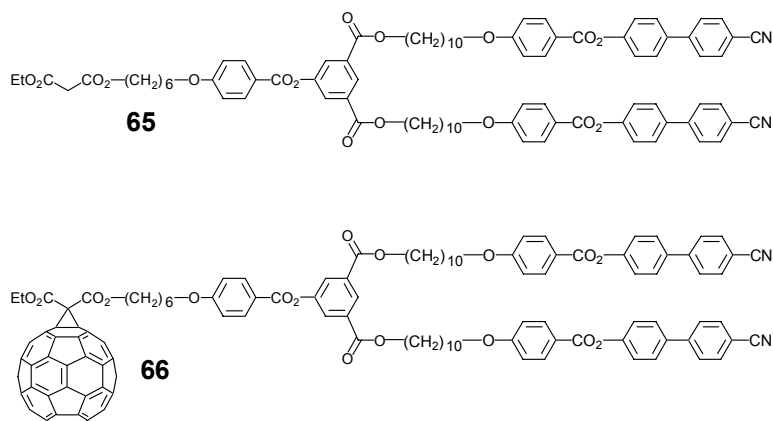
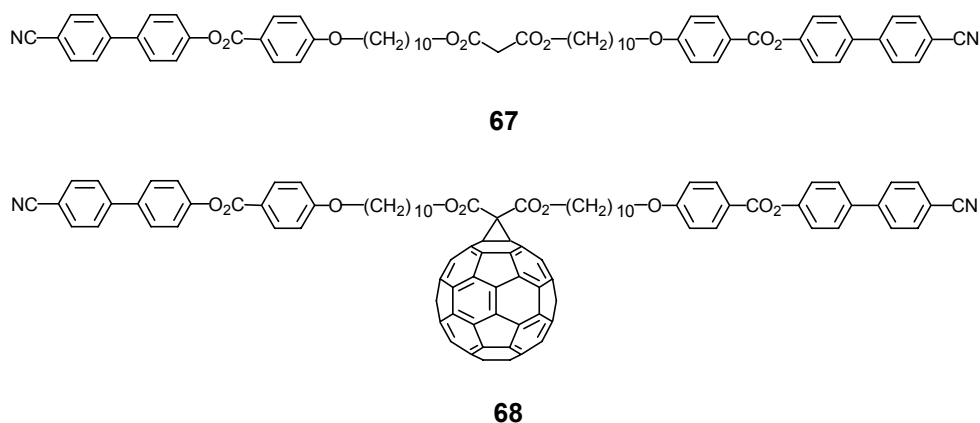


Photo 17 : phase smectique C à 150°C (à gauche) et phase non identifiée à 116°C de **63** (à droite).

Figure 69 : composés synthétisés par Deschenaux et al.<sup>34</sup>Figure 70 : composés synthétisés par Deschenaux et al.<sup>34</sup>

Le fullerène **60** présente une phase smectique A sur une cinquantaine de degré. Il développe une texture caractéristique (coniques focales et zones homéotropes) par microscopie. Son homologue « octyloxy » **42** présente également une phase smectique A, tout comme **66** synthétisé par Deschenaux et al.<sup>34</sup>

Les fullerènes « linéaires » **62** et **64** ne présentent qu'une phase smectique A monotrope. De plus ils ont une forte tendance à cristalliser : au refroidissement, les échantillons développent des coniques focales et se figent si ils sont laissés longtemps à une température. En revanche, **68**, synthétisé par Deschenaux et al.<sup>34</sup> présente une phase smectique A énantiotrope avec une température d'isotropisation de 202°C. Le pouvoir inducteur de mésomorphisme de **16** semble plus important dans ce cas que celui de **3** ou de **50**.

Les composés **62** et **64** démontrent que l'obtention de composés mésomorphes contenant le fullerène n'est pas aisée. En effet, alors que les propriétés mésomorphes des malonates **61** et **63** sont prononcées, celles des fullerènes correspondants sont faibles.

Tableau 17 : températures et enthalpies de transitions mesurées par DSC à 10°C/min.

Composés	Transitions	Températures [°C]	$\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
<b>50</b>	Cr → N	136	35,6
	N → I	209	1,8
<b>59</b>	Cr → Cr'	95	6,7
	Cr' → N	115	60,3
	N → I	147	2,2
<b>60</b>	Cr → S <sub>A</sub>	87 <sup>a</sup>	39
	S <sub>A</sub> → I	139	12,7
<b>61</b>	Cr → Cr'	95	13,7
	Cr' → N	123	57,3
	N → I	225	4,7
<b>62</b>	(Cr → S <sub>A</sub> ) <sup>e</sup>	170 <sup>d</sup>	
	Cr → Cr'	142	29,6
	Cr' → I	191	51,4
<b>63</b>	Cr → M <sup>b</sup>	105	
	M → S <sub>C</sub>	120	82,7 <sup>c</sup>
	S <sub>C</sub> → S <sub>A</sub>	162 <sup>d</sup>	
	S <sub>A</sub> → N	172	
	N → I	185	12,7 <sup>c</sup>
<b>64</b>	(Cr → S <sub>A</sub> ) <sup>e</sup>	150 <sup>d</sup>	
	Cr → I	163	32,1

a) Déterminée au premier chauffage. b) Mésophase non identifiée. c) Somme avec l'enthalpie de la transition précédente. d) Déterminée par microscopie. e) Transition monotrope déterminée par microscopie.

## 6.4. Conclusion

En ce qui concerne les composés contenant le fullerène, nous pouvons postuler un modèle d'organisation moléculaire similaire à celui proposé précédemment dans le cas de dendrimères de faible génération. La conformation de la molécule est essentiellement dictée par l'encombrement stérique du fullerène (Figure 71). Les molécules s'organisent en bicouches pour former des phases lamellaires.

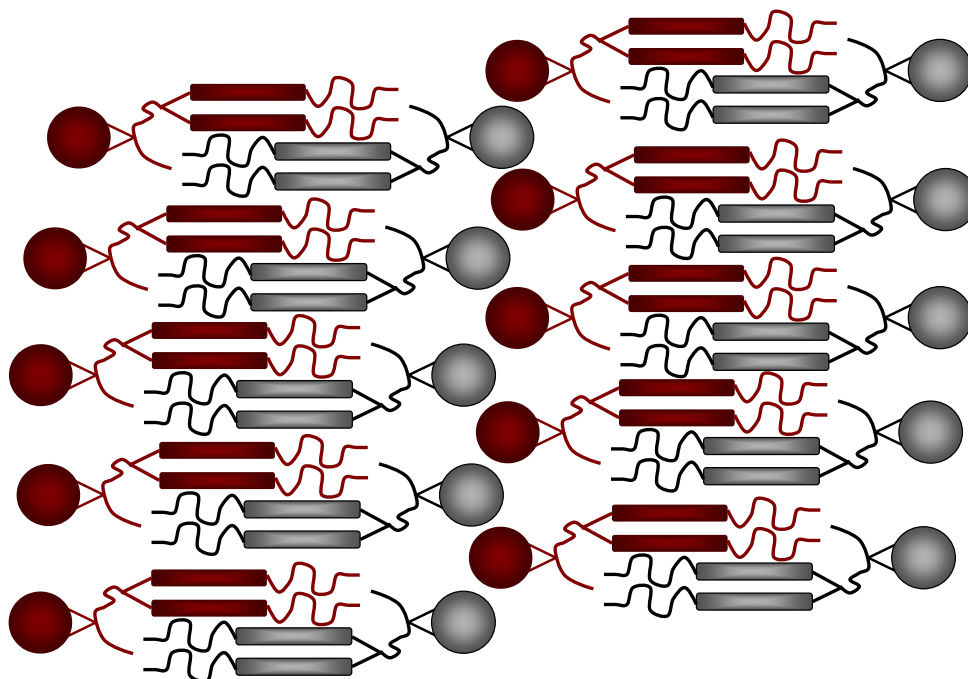


Figure 71 : représentation schématique de l'organisation des composés avec deux mésogènes sur un bras.

Mis à part **68**, les malonates « linéaires » ne semblent pas favorables à l'obtention de mésophase. Les interactions engendrées par les cyanobiphényles sont assez fortes pour compenser l'influence du fullerène. En revanche, l'utilisation de deux mésogènes portés par un seul bras est suffisante pour obtenir des composés mésomorphes, contenant le fullerène, aux propriétés énantiotropes.

## **7. Conclusion et perspectives**

Dans ce travail, nous avons atteint plusieurs buts :

Nous avons montré que la synthèse de polymères mésomorphes contenant du fullerène est possible. Nous avons vu que les interactions « fullerènes-fullerènes » sont importantes dans le cas des structures utilisées et deviennent progressivement prépondérantes par rapport aux interactions entre les mésogènes. Les modifications apportées à la structure de base (augmentation de la longueur des chaînes et de la génération des dendrons, modification du mésogène) ont permis d'obtenir des informations précieuses pour la synthèse de polymères mésomorphes contenant le fullerène. Le contrôle des interactions entre les C<sub>60</sub> est un paramètre important qui doit être pris en considération lors de la mise au point de futures structures. Ainsi, il est essentiel de pouvoir minimiser les interactions « fullerènes-fullerènes ». Ceci peut être obtenu par l'emploi d'une structure qui englobe beaucoup plus les fullerènes (Figure 72) ou par la diminution de la chaîne qui relie le dendron au malonate afin de rapprocher le dendron du fullerène. Dans ce dernier cas, le passage à une génération supérieure du dendron peut être nécessaire pour augmenter l'encombrement autour du fullerène.

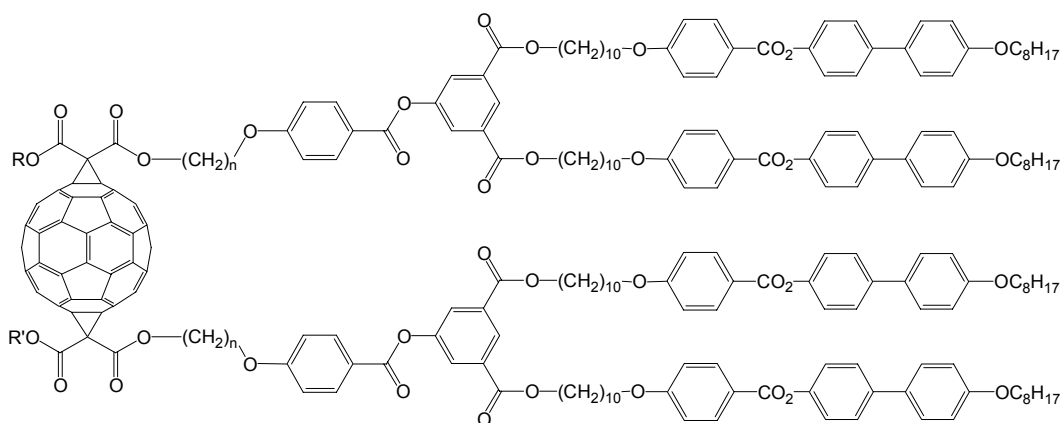


Figure 72

La synthèse des bis-fullerènes a également fourni des informations utiles pour la conception de polymères mésomorphes contenant le fullerène. Ces structures plus simples ont confirmé que plusieurs fullerènes dans une molécule ne sont pas un obstacle au mésomorphisme. L'azote est absent de ces composés. L'influence de l'azote, dans le cas des polymères, demande à être confirmée.

Nous avons vu que les modèles d'organisation moléculaire proposés dans la littérature pour des dendrimères symétriques sont toujours valables dans le cas de dendrimères non symétriques de faible génération. Le fait de casser la symétrie des dendrimères mésomorphes devrait permettre l'accès à de nouvelles propriétés. De plus, l'emploi de dendrons de types ou (et) de générations différentes devrait permettre de moduler la viscosité, les températures de transition ou le type de mésophases.

Nous avons synthétisé des acides contenant le fullerène (**43** et **46**). Ces composés, présentant de bonnes propriétés mésomorphes, sont des blocs de construction intéressants pour la synthèse de divers composés contenant plusieurs fullerènes. Ainsi, l'utilisation de cœurs polyols (Figure 73) devrait permettre l'accès à de nouveaux dendrimères mésomorphes contenant plusieurs fullerènes. Il est également envisageable d'utiliser des groupements donneurs d'électrons possédant une ou plusieurs fonctions alcools (Figure 74) pour estérifier ces acides et former des nouveaux composés électroactifs mésomorphes.

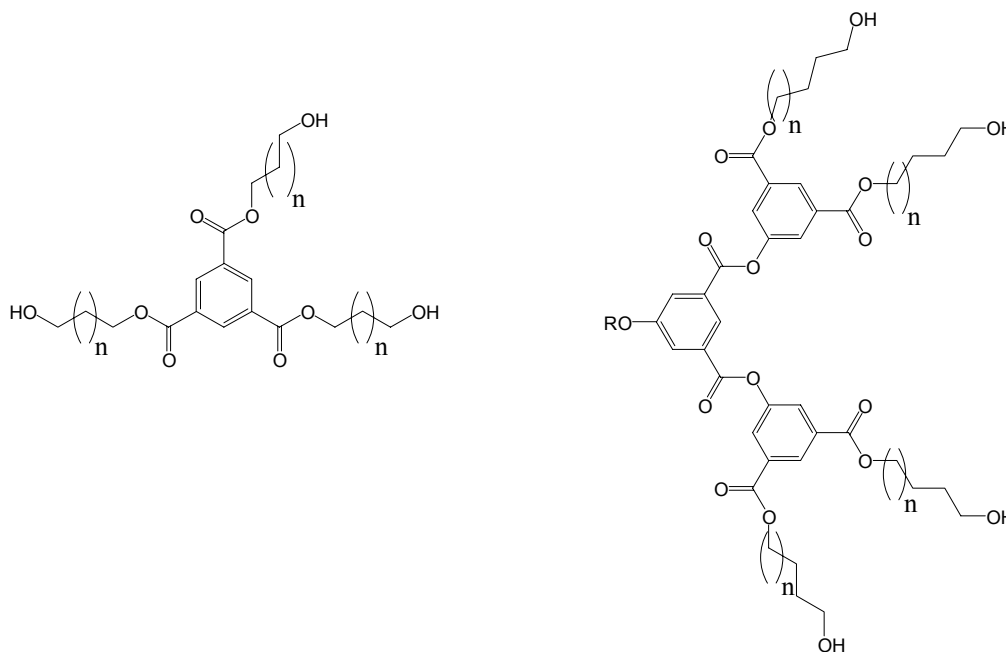


Figure 73 : exemples de cœurs polyols.

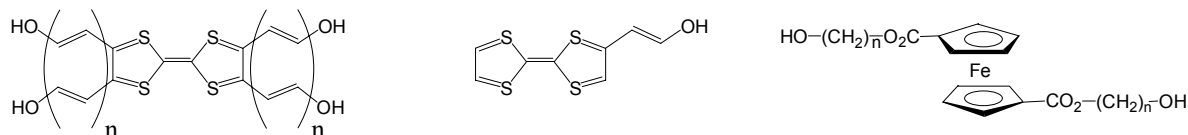


Figure 74 : exemples de composés électroactifs possédant des fonctions alcools.

Finalement, nous avons vu que la manière dont sont répartis les mésogènes autour du cœur malonique est un paramètre à prendre en compte lors de la mise au point de nouvelles structures mésomorphes non symétriques. Ainsi, il semble préférable, en particulier lors de la synthèse de composés utilisant des « briques de construction » non mésomorphes, de rassembler les mésogènes sur un même bras et non de part et d'autre du malonate.

## **8. Partie expérimentale**

## 8.1. Généralités

### 8.1.1. Réactifs, gaz et solvants

#### Réactifs

Substances	Abréviations	Provenance	Qualité	N° référence (fournisseur)
Acide <i>p</i> -anisique		Fluka	>98%	10550
Acide 4-fluoro-3-nitrobenzoïque		Aldrich	98%	32,904-5
Acide 4-hydroxybenzoïque		Fluka	99%	54630
Acide 5-hydroxyisophthalique		Aldrich	97%	31,127-8
Acide de Meldrum		Fluka	purum	63395
Alcool benzylique	BnOH	Fluka	>99%	13160
1-Bromooctane		Fluka	98%	17810
1,4-Butanediol		Fluka	99%	18960
Chlorure de malonyle		Aldrich	97%	M160-1
Tert-Butyldiméthylchlorosilane	TBDMSCl	Fluka	97%	19905
1,10-Décanediol		Fluka	95%	30580
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène	DBU	Fluka	99%	33482
N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide	DCC	Fluka	99%	36650
4,4'-Dihydroxybiphényle		Fluka	>98%	37625
N,N'-Diméthylaminopyridine	DMAP	Fluka	>99%	29224
Fullerène C <sub>60</sub>	C <sub>60</sub>	Southern Chemicals	99,5%	99685-96-8
Hydroquinone monobenzyléther		Fluka	99%	54029
4-Hydroxycyanobiphényle		Aldrich	97%	37,478-4
Iode	I <sub>2</sub>	Fluka	99,8%	57650
1,8-Octanediol		Fluka	>98%	78840
Palladium sur charbon actif	Pd/C	Fluka	Puriss.	75990
4-Pyrrolidinopyridine	4-ppy	Aldrich	98%	21,337-3
Tert-butanol	tBuOH	Fluka	>99,7%	19460
Triéthylamine	NEt <sub>3</sub>	Fluka	99,5%	90330

#### Purification des réactifs

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

*Réactifs préparés selon la littérature*

Substances	Préparés selon la littérature (références)
Acide 5-benzyloxyisophtalique	129
10-bromodécane-1-ol	130
<b>1</b>	131
<b>14, 15, 16, 17, 18</b>	34

*Gaz*

L'argon et l'azote 95 proviennent de la société Carbagas.

*Solvants*

Le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est préséché sur MgSO<sub>4</sub> puis distillé sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Le THF est préséché sur KOH puis distillé sur K/benzophénone. L'éther est distillé sur NaH. Pour les réactions, les solvants sont utilisés directement après purification. Pour les extractions et les purifications (chromatographie sur colonne, cristallisation et précipitation), les solvants utilisés sont de qualité technique.

**8.1.2. Techniques expérimentales***Chromatographie sur couche mince*

Les chromatographies sur couches minces sont effectuées sur des feuilles d'aluminium recouvertes de 0,2 mm de gel de silice 60F<sub>254</sub> de la société Merck.

*Chromatographie sur colonne (CC)*

Les chromatographies sur colonne sont réalisées à l'aide de gel de silice SDS 0,060 à 0,200 mm de granulométrie 70-310 mesh. La masse de silice utilisée correspond à 30 – 100 fois la masse du mélange.

*Chromatographie d'exclusion de taille (GPC)*

Les chromatographies sont effectuées avec une pompe HPLC Waters 510 équipée d'un four thermostatisable et d'un détecteur à réfractométrie différentielle waters 410. Deux colonnes sont connectées en série, dont l'une contient une phase stationnaire Ultrastyrigel 10<sup>3</sup> Å et l'autre 10<sup>4</sup> Å. Le solvant d'élution est du THF maintenu à 40°C. Chaque injection est effectuée avec un débit de 1 ml/min pour des échantillons de 20 µl, d'une concentration d'environ 0,2 % de polymère dans le THF. Les chromatogrammes sont enregistrés par le logiciel Baseline 810 (Waters).

### *Résonance magnétique nucléaire (RMN)*

Les spectres  $^1\text{H}$ -RMN sont enregistrés sur un spectromètre Bruker AMX-400 (400MHz) ou Varian GEMINI (200MHz). Le standard interne correspond aux solvants résiduels non-déutérés :  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 7,264$  ppm),  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta = 5,32$  ppm). La multiplicité des signaux est exprimée par les abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplet) et m (multiplet).

### *Analyse élémentaire*

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

### *Spectrométrie UV-Vis*

Les spectres UV-Vis sont enregistrés avec un appareil Hewlett Packard HC 8452 dans des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur. Les échantillons ont une concentration d'environ  $10^{-6}$  mol/l dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de qualité HPLC (Riedel de Haën).

### *Microscopie à lumière polarisée*

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

### *Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)*

Les mesures de DSC ont été effectuées dans une cellule de mesure METTLER DSC 822. Le système est étalonné avant chaque mesure avec un échantillon d'indium. Les échantillons (1-2 mg) sont placés dans un creuset en aluminium sous un courant d'azote et d'hélium comme gaz de balayage. Les températures de transition sont déterminées par la méthode des tangentes (onset) et les enthalpies de transition sont données par l'intégration des pics. Les points de fusion sont également mesurés par cette méthode.

### *Analyse aux rayons X*

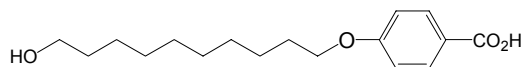
Les composés analysés par diffraction des rayons X ont été étudiés au GMO (Université de Strasbourg) sur deux montages différents :

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

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

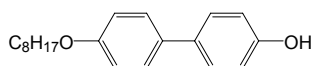
Les échantillons sont placés dans des capillaires en verre de Lindemann et la température est régulée avec une précision de 0,3° dans la plage 25 - 300°C.

## 8.2. Synthèses

**1**

25,00 g (105,40 mmol) de bromodécanol et 23,75 g (171,95 mmol) d'acide 4-hydroxybenzoïque sont mis en solution dans 500 ml d'éthanol. 86 ml d'une solution 4 N de NaOH sont additionnés et le mélange est porté à reflux sous agitation. Après 24 h, la solution est acidifiée jusqu'à pH=1 avec une solution d'HCl 1N. Le précipité est filtré puis recristallisé dans l'éthanol pour fournir 22,00 g (71%) de **1**.

<sup>1</sup>H-RMN (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,04 (d, 2H Ar) ; 6,93 (d, 2H Ar) ; 4,02 (t, 2H CH<sub>2</sub>O) ; 3,65 (t, 2H CH<sub>2</sub>OH) ; 1,90-1,15 (m, 16H).

**2**

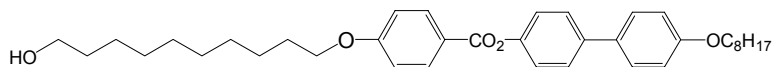
6,00 g (32,22 mmol) de 4,4'-dihydroxybiphényl et 6,20 g (32,10 mmol) de bromooctane sont mis en solution dans 120 ml d'éthanol. 4,00 g (71,30 mmol) de KOH dans 15 ml d'eau sont ajoutés. Le mélange est agité à reflux durant 24 h. Le précipité formé est filtré à chaud. Le filtrat est refroidi à 0°C puis acidifié jusqu'à pH=1 avec une solution d'HCl 1N. Le solide est filtré et recristallisé dans l'éthanol pour fournir 4,82 g (50%) de **2**.

F : 151°C ; m/z : 298 (M<sup>+</sup>)

<sup>1</sup>H-RMN (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 7,46 (d, 2H Ar) ; 7,42 (d, 2H Ar) ; 6,95 (d, 2H Ar) ; 6,88 (d, 2H Ar) ; 3,99 (t, 2H CH<sub>2</sub>O) ; 1,81 (q, 2H CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 1,50-1,20 (m, 10H) ; 0,90 (t, 3H CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-RMN (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 158,27 ; 154,58 ; 133,75 ; 133,19 ; 127,92 ; 127,67 ; 115,56 ; 114,74 ; 68,11 ; 31,81 ; 29,69 ; 29,25 ; 26,05 ; 22,65 ; 14,10.

Anal. calc. pour C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (298,42) : C 80,50 H 8,78 ; trouvé : C 80,27 H 8,95.

**3**

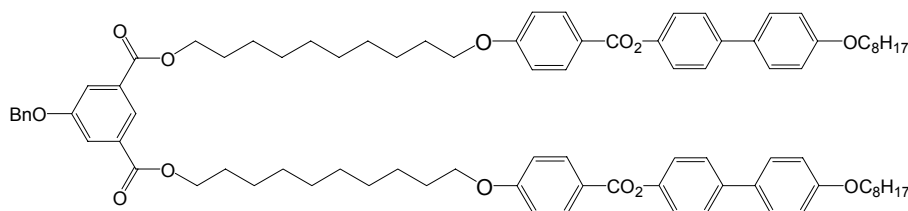
6,00 g (20,10 mmol) de **2** et 6,50 g (22,07 mmol) de **1** sont dissous dans 500 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. La solution est refroidie à 0°C puis 7,00 g (33,92 mmol) de DCC et 4,00 g (32,74 mmol) de DMAP sont ajoutés. Le mélange est agité 24 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le résidu solide est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther 98:2) pour fournir 11,00 g (95%) de **3**.

m/z : 597 ([M + Na]<sup>+</sup>)

<sup>1</sup>H-RMN (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,16 (d, 2H Ar) ; 7,59 (d, 2H Ar) ; 7,51 (d, 2H Ar) ; 7,25 (d, 2H Ar) ; 6,98 (d, 2H Ar) ; 6,97 (d, 2H Ar) ; 4,05 (t, 2H CH<sub>2</sub>O) ; 4,00 (t, 2H OCH<sub>2</sub>) ; 3,65 (t, 2H CH<sub>2</sub>OH) ; 2,00-1,30 (m, 28H) ; 0,90 (t, 3H CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$ -RMN (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 165,07 ; 163,52 ; 158,74 ; 149,97 ; 138,54 ; 132,79 ; 132,29 ; 128,09 ; 127,68 ; 121,98 ; 121,56 ; 114,78 ; 114,28 ; 68,29 ; 68,09 ; 63,07 ; 32,77 ; 31,81 ; 29,37 ; 26,05 ; 25,96 ; 25,71 ; 22,65 ; 14,09.

Anal. calc. pour  $\text{C}_{37}\text{H}_{50}\text{O}_5$  (574,80) : C 77,32 H 8,77 ; trouvé : C 77,05 H 8,80 .



4

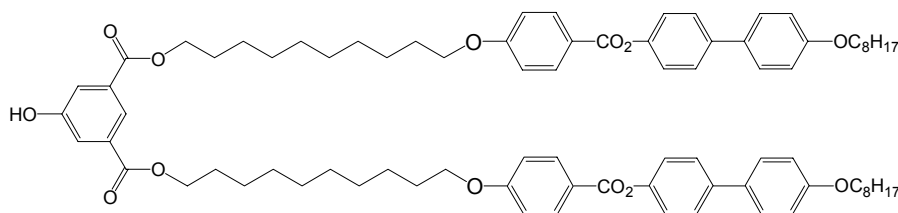
0,97 g (4,63 mmol) d'acide 5-benzyloxyisophthalique et 4,00 g (6,96 mmol) de **3** sont mis en solution dans 250 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  puis 1,72 g (8,35 mmol) de DCC et 1,02 g (3,47 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante pendant 24 h puis évaporé à sec. Le résidu est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) pour fournir 3,32 g (69%) de **4**.

$m/z$  : 1409 ( $[\text{M} + \text{Na}]^+$ )

$^1\text{H}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,30 (t, 1H Ar) ; 8,16 (d, 4H Ar) ; 7,84 (d, 2H Ar) ; 7,58 (d, 4H Ar) ; 7,51 (d, 4H Ar) ; 7,55-7,32 (m, 5H Bn) ; 7,24 (d, 4H Ar) ; 6,97 (d, 8H Ar) ; 5,15 (s, 2H  $\text{CH}_2\text{Bn}$ ) ; 4,34 (t, 4H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,04 (t, 4H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 4,00 (t, 4H  $\text{OCH}_2$ ) ; 1,90-1,65 (m, 12H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,60-1,20 (m, 44H) ; 0,90 (t, 6H  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 165,74 ; 165,04 ; 163,51 ; 158,74 ; 149,97 ; 138,53 ; 136,06 ; 132,78 ; 132,28 ; 132,16 ; 128,70 ; 128,30 ; 128,08 ; 127,65 ; 123,17 ; 121,98 ; 121,55 ; 120,00 ; 114,78 ; 114,27 ; 70,49 ; 68,26 ; 68,08 ; 65,54 ; 31,80 ; 29,23 ; 28,64 ; 25,96 ; 22,65 ; 14,09.

Anal. calc. pour  $\text{C}_{89}\text{H}_{108}\text{O}_{13}$  (1385,82) : C 77,14 H 7,85 ; trouvé : C 77,02 H 7,89.



5

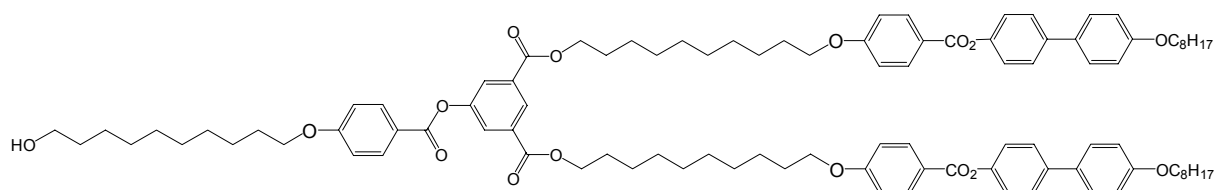
3,30 g (2,39 mmol) de **4** sont dissous dans 170 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et 15 ml d'éthanol. 300 mg de palladium sur charbon activé sont ajoutés. Le mélange est agité sous 4 bars d'hydrogène pendant 6 h puis évaporé à sec. Le solide est dissous dans du THF puis filtré sur célite pour fournir 3,05 g (98%) de **5**.

$m/z$  : 1319 ( $[\text{M} + \text{Na}]^+$ )

$^1\text{H}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$ ) : 8,08 (t, 1H Ar) ; 8,07 (d, 4H Ar) ; 7,63 (d, 2H Ar) ; 7,50 (d, 4H Ar) ; 7,43 (d, 4H Ar) ; 7,16 (d, 4H Ar) ; 6,90 (d, 4H Ar) ; 6,89 (d, 4H Ar) ; 4,23 (t, 4H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 3,97 (t, 4H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 3,92 (t, 4H  $\text{OCH}_2$ ) ; 1,80-1,60 (m, 12H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,50-1,10 (m, 44H) ; 0,82 (t, 6H  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$  +  $\text{DMSO-d}_6$ ) : 165,16 ; 164,22 ; 163,85 ; 158,04 ; 157,03 ; 149,24 ; 137,63 ; 131,75 ; 131,50 ; 131,19 ; 127,27 ; 126,78 ; 121,37 ; 120,61 ; 120,08 ; 114,15 ; 113,64 ; 67,58 ; 67,33 ; 64,56 ; 31,04 ; 28,90 ; 28,67 ; 28,48 ; 27,91 ; 25,21 ; 21,89 ; 13,44.

Anal. calc. pour  $\text{C}_{82}\text{H}_{102}\text{O}_{13}$  (1295,70) : C 76,01 H 7,93 ; trouvé : C 75,79 H 8,48.



## 6

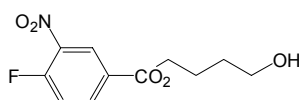
390 mg (0,30 mmol) de **5** et 85 mg (0,29 mmol) de **1** sont dissous dans 150 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  puis 71 mg (0,34 mmol) de DCC, 102 mg (0,34 mmol) de DPTS et 5 mg (0,03 mmol) de 4-PPy sont ajoutés. Le mélange est agité une nuit à température ambiante. Le solvant est évaporé et le solide purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éther 99:1) pour fournir 418 mg (90%) de **6**.

$m/z$  : 1595 ( $[\text{M} + \text{Na}]^+$ )

$^1\text{H}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,60 (t, 1H Ar) ; 8,16 (d, 6H Ar) ; 8,10 (d, 2H Ar) ; 7,58 (d, 4H Ar) ; 7,51 (d, 4H Ar) ; 7,24 (d, 4H Ar) ; 6,99 (d, 2H Ar) ; 6,97 (d, 8H Ar) ; 4,36 (t, 4H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,04 (t, 6H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 4,00 (t, 4H  $\text{OCH}_2$ ) ; 3,65 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ) ; 1,90-1,65 (m, 16H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,60-1,20 (m, 56H) ; 0,90 (t, 6H  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 165,07 ; 164,54 ; 163,82 ; 163,49 ; 158,70 ; 151,03 ; 149,92 ; 138,48 ; 132,72 ; 132,40 ; 132,25 ; 128,04 ; 127,62 ; 127,32 ; 121,94 ; 121,47 ; 120,67 ; 114,74 ; 114,39 ; 114,24 ; 68,25 ; 68,05 ; 65,71 ; 63,00 ; 32,72 ; 31,78 ; 29,34 ; 29,22 ; 29,05 ; 28,60 ; 26,02 ; 25,91 ; 25,68 ; 22,63 ; 14,08.

Anal. calc. pour  $\text{C}_{99}\text{H}_{126}\text{O}_{16}$  (1572,07) : C 75,64 H 8,09 ; trouvé : C 75,52 H 8,12.



## 7

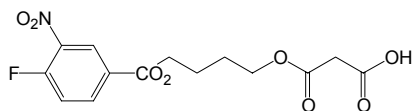
500 mg (2,70 mmol) d'acide 4-fluoro-3-nitrobenzoïque sont dissous dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  puis 20 ml (225,03 mmol) de butanediol, 600 mg (2,91 mmol) de DCC et 400 mg (1,36 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange est agité 24 h à température ambiante puis lavé à l'eau. Les phases sont séparées, la phase aqueuse est extraite avec du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Les phases organiques sont réunies, séchées sur  $\text{MgSO}_4$  et évaporées. L'huile obtenue est purifiée par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éther 99:1) pour fournir 535 mg (77%) de **7** sous forme d'huile.

$m/z$  : 280 ( $[\text{M} + \text{Na}]^+$ )

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,67 (dd, 1H Ar en ortho de  $\text{NO}_2$ ) ; 8,31-8,27 (ddd, 1H Ar en para de  $\text{NO}_2$ ) ; 7,37 (dd, 1H Ar en méta de  $\text{NO}_2$ ) ; 4,38 (t, 2H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 3,70 (t, 2H  $\text{CH}_2\text{OH}$ ) ; 2,10 (s, 1H OH) ; 1,90-1,83 (m, 2H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) ; 1,72-1,67 (m, 2H  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 163,59 ; 157,90 ; 137,13 ; 136,46 ; 127,60 ; 127,30 ; 118,70 ; 65,82 ; 61,99 ; 28,86 ; 25,02.

Anal. calc. pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{FNO}_5$  (257,22) : C 51,37 H 4,70 N 5,45 ; trouvé : C 51,39 H 4,73 N 5,49.

**8**

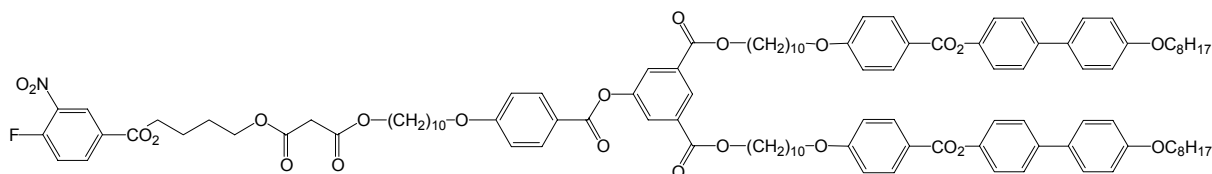
A une solution de 280 mg (1,94 mmol) d'acide de Meldrum dans 50 ml de toluène, sont ajoutés 500 mg (1,94 mmol) de **7**. Le mélange est agité durant 24 h à 80°C puis 280 mg (1,94 mmol) d'acide de Meldrum sont à nouveau ajoutés. Après 24 h à 80°C, le solvant est évaporé. Le résidu est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éther 97:3 puis 95:5) pour fournir 660 mg (99%) de **8** sous forme d'huile.

$m/z$  : 342 ( $[\text{M}-1]^+$ )

$^1\text{H}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,72 (dd, 1H Ar en ortho de  $\text{NO}_2$ ) ; 8,36-8,28 (ddd, 1H Ar en para de  $\text{NO}_2$ ) ; 7,39 (dd, 1H Ar en méta de  $\text{NO}_2$ ) ; 4,41 (t, 2H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,27 (t, 2H  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 3,46 (s, 2H  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$ ) ; 2,00-1,80 (m, 4H  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 171,14 ; 166,68 ; 163,61 ; 158,05 ; 137,29 ; 136,51 ; 127, ; 127,20 ; 118,82 ; 65,41 ; 65,15 ; 40,75 ; 25,12 ; 25,05.

Anal. calc. pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{FNO}_8$  (343,26) : C 48,99 H 4,11 N 4,08 ; trouvé : C 49,05 H 4,28 N 3,93.

**Mal 1**

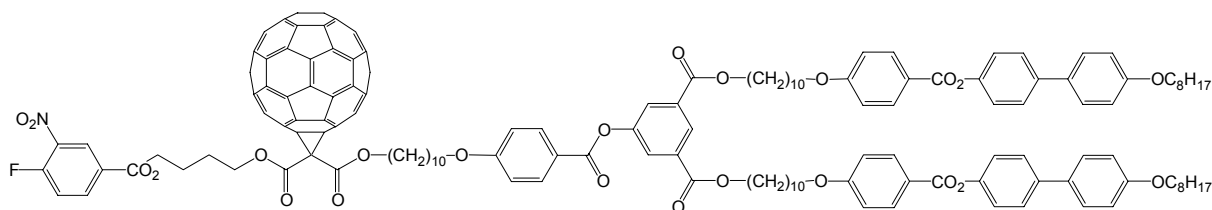
1,00 g (0,64 mmol) de **6** et 262 mg (0,76 mmol) de **8** sont dissous dans 100 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est refroidie à 0°C puis 197 mg (0,95 mmol) de DCC et 224 mg (0,76 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange est agité 48 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) pour fournir 780 mg (64%) de **Mal 1**.

$m/z$  : 1920 ( $[\text{M} + \text{Na}]^+$ )

$^1\text{H}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,72 (dd, 1H Ar en ortho de  $\text{NO}_2$ ) ; 8,60 (t, 1H Ar) ; 8,36-8,28 (ddd, 1H Ar en para de  $\text{NO}_2$ ) ; 8,15 (d, 6H Ar) ; 8,05 (d, 2H Ar) ; 7,58 (d, 4H Ar) ; 7,51 (d, 4H Ar) ; 7,39 (dd, 1H Ar en méta de  $\text{NO}_2$ ) ; 7,24 (d, 4H Ar) ; 6,98 (d, 2H Ar) ; 6,97 (d, 8H Ar) ; 4,40 (t, 2H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,36 (t, 4H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,23 (t, 2H  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$ ) ; 4,14 (t, 2H  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,04 (t, 6H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 4,00 (t, 4H  $\text{OCH}_2$ ) ; 3,39 (s, 2H  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$ ) ; 1,90-1,70 (m, 20H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,60-1,20 (m, 56H) ; 0,90 (t, 6H  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 166,57 ; 165,05 ; 165,01 ; 164,51 ; 163,81 ; 163,47 ; 158,70 ; 158,00 ; 151,03 ; 149,92 ; 138,47 ; 137,28 ; 136,48 ; 132,70 ; 132,38 ; 132,29 ; 132,23 ; 128,03 ; 127,71 ; 127,60 ; 127,25 ; 121,94 ; 121,47 ; 120,69 ; 118,79 ; 114,74 ; 114,37 ; 114,24 ; 68,25 ; 68,03 ; 65,70 ; 65,39 ; 64,69 ; 41,49 ; 31,78 ; 29,37 ; 29,34 ; 29,28 ; 29,25 ; 29,22 ; 29,127 ; 29,036 ; 28,596 ; 28,399 ; 26,02 ; 25,91 ; 25,71 ; 25,14 ; 22,63 ; 14,08.

Anal. calc. pour  $C_{113}H_{138}FNO_{23}$  (1897,32) : C 71,53 H 7,33 N 0,74 ; trouvé : C 71,46 H 7,33 N 0,75.



### Full 1

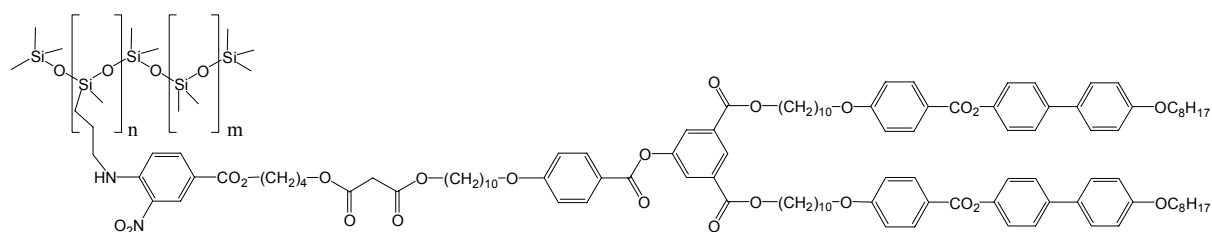
400 mg (0,55 mmol) de fullerène  $C_{60}$  sont dissous dans 400 ml de toluène sec. 700 mg (0,37 mmol) de **Mal 1**, 94 mg (0,37 mmol) d'iode et finalement 113 mg (0,74 mmol) de DBU sont ajoutés. Le mélange est agité une nuit à température ambiante, puis le solvant est évaporé. Le solide est purifié par 2 CC (CC n°1 éluant : toluène, toluène/acétate d'éthyle 97:1) (CC n°2 éluant :  $CH_2Cl_2$ /acétate d'éthyle 99:1), puis par précipitation dans l'acétone pour fournir 370 mg (38%) de **Full 1**.

m/z : 2655 ( $[M + K]^+$ )

$^1H$ -RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ ) : 8,72 (dd, 1H Ar en ortho de  $NO_2$ ) ; 8,60 (t, 1H Ar) ; 8,34-8,30 (ddd, 1H Ar en para de  $NO_2$ ) ; 8,15 (d, 4H Ar) ; 8,14 (d, 2H Ar) ; 8,05 (d, 2H Ar) ; 7,58 (d, 4H Ar) ; 7,51 (d, 4H Ar) ; 7,38 (dd, 1H Ar en méta de  $NO_2$ ) ; 7,24 (d, 4H Ar) ; 6,97 (d, 10H Ar) ; 4,59 (t, 2H  $CH_2O_2CCCO_2$ ) ; 4,51 (t, 2H  $O_2CCCO_2CH_2$ ) ; 4,46 (t, 2H  $CO_2CH_2$ ) ; 4,36 (t, 4H  $CO_2CH_2$ ) ; 4,04 (t, 6H  $CH_2O$ ) ; 4,00 (t, 4H  $OCH_2$ ) ; 1,88-1,77 (m, 20H  $CO_2CH_2CH_2$  et  $CH_2CH_2O$ ) ; 1,60-1,20 (m, 56H) ; 0,90 (t, 6H  $CH_3$ ).

$^{13}C$ -RMN (100 MHz,  $CDCl_3$ ) : 165,07 ; 165,02 ; 164,51 ; 163,80 ; 163,61 ; 163,49 ; 158,71 ; 149,93 ; 145,23 ; 145,16 ; 145,04 ; 144,85 ; 144,64 ; 144,58 ; 144,50 ; 143,82 ; 143,79 ; 143,05 ; 143,00 ; 142,94 ; 142,90 ; 142,12 ; 141,83 ; 141,77 ; 140,93 ; 138,96 ; 138,83 ; 138,49 ; 132,73 ; 132,42 ; 132,31 ; 132,26 ; 128,06 ; 127,79 ; 127,64 ; 127,30 ; 121,95 ; 121,50 ; 120,73 ; 118,95 ; 114,76 ; 114,40 ; 114,25 ; 68,32 ; 68,27 ; 68,07 ; 67,50 ; 66,51 ; 65,73 ; 65,27 ; 52,23 ; 31,80 ; 29,51 ; 29,45 ; 29,40 ; 29,35 ; 29,30 ; 29,27 ; 29,22 ; 29,18 ; 29,07 ; 28,62 ; 26,05 ; 25,98 ; 25,93 ; 25,34 ; 25,27 ; 22,65 ; 14,10.

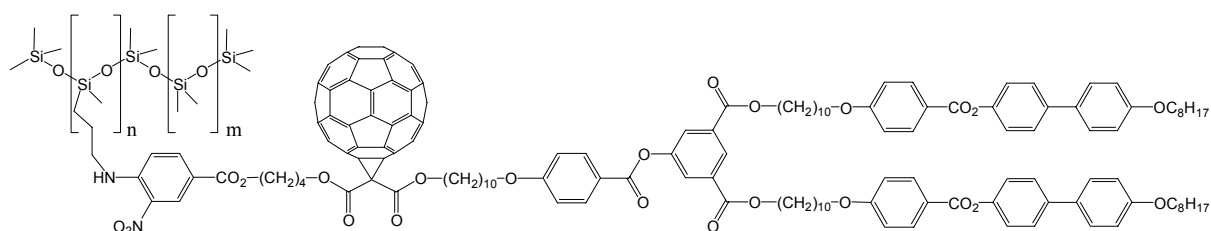
Anal. calc. pour  $C_{173}H_{136}FNO_{23}$  (2615,97) : C 79,43 H 5,24 N 0,54 ; trouvé : C 79,53 H 5,44 N 0,55.



### Pol 1

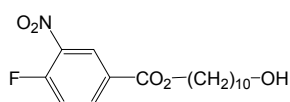
100 mg ( $5,27 \cdot 10^{-2}$  mmol) de **Mal 1** et 65 mg ( $1,30 \cdot 10^{-2}$  mmol) de polysiloxane sont dissous dans 10 ml de  $CH_2Cl_2$ . 5,4 mg ( $5,34 \cdot 10^{-2}$  mmol) de triéthylamine sont ajoutés. Le mélange est agité 24 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le solide purifié par deux chromatographies d'exclusion de taille dans le toluène pour fournir 60 mg (37%) de **Pol 1**.

$^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,86 (m, 1H Ar en ortho de  $\text{NO}_2$ ) ; 8,60 (m, 1H Ar) ; 8,39 (m, 1H NH) ; 8,15 (d, 6H Ar) ; 8,06 (d, 2H Ar) ; 8,02 (m, 1H Ar en para de  $\text{NO}_2$ ) ; 7,57 (d, 4H Ar) ; 7,50 (d, 4H Ar) ; 7,24 (d, 4H Ar) ; 6,97 (d, 10H Ar) ; 6,86 (d, 1H Ar en méta de  $\text{NO}_2$ ) ; 4,35 (t, 2H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,33 (t, 4H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,22 (t, 2H  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$ ) ; 4,14 (t, 2H  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,03 (t, 6H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 4,00 (t, 4H  $\text{OCH}_2$ ) ; 3,39 (s, 2H  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$ ) ; 3,33 (m, 2H  $\text{CH}_2\text{N}$ ) ; 1,80 (m, 20H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,65-1,25 (m, 56H) ; 0,89 (t, 6H  $\text{CH}_3$ ) ; 0,63 (m,  $\text{SiCH}_2$ ) ; 0,22-0,05 (m,  $\text{SiCH}_3$ ).

**Pol 2**

50 mg ( $1,91 \cdot 10^{-2}$  mmol) de **Full 1** et 24 mg ( $4,80 \cdot 10^{-3}$  mmol) de polysiloxane sont dissous dans 10 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . 2 mg ( $1,98 \cdot 10^{-2}$  mmol) de triéthylamine sont ajoutés. Le mélange est agité 24 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le solide purifié par trois chromatographies d'exclusion de taille dans le toluène pour fournir 33 mg (44%) de **Pol 2**.

$^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,86 (m, 1H Ar en ortho de  $\text{NO}_2$ ) ; 8,60 (m, 1H Ar) ; 8,39 (m, 1H NH) ; 8,15 (d, 6H Ar) ; 8,06 (d, 2H Ar) ; 8,02 (m, 1H Ar en para de  $\text{NO}_2$ ) ; 7,57 (d, 4H Ar) ; 7,50 (d, 4H Ar) ; 7,24 (d, 4H Ar) ; 6,97 (d, 10H Ar) ; 6,86 (d, 1H Ar en méta de  $\text{NO}_2$ ) ; 4,58 (t, 2H  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CCCO}_2$ ) ; 4,51 (t, 2H  $\text{O}_2\text{CCCO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,38 (t, 2H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,35 (t, 4H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,03 (t, 6H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 4,00 (t, 4H  $\text{OCH}_2$ ) ; 3,34 (m, 2H  $\text{CH}_2\text{N}$ ) ; 1,99 (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ) ; 1,81 (m, 20H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,60-1,20 (m, 56H) ; 0,89 (t, 6H  $\text{CH}_3$ ) ; 0,63 (m,  $\text{SiCH}_2$ ) ; 0,22-0,05 (m,  $\text{SiCH}_3$ ).

**9**

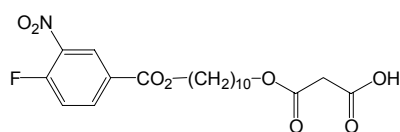
1,00 g (5,40 mmol) d'acide 4-fluoro-3-nitrobenzoïque sont dissous dans 125 ml de THF sec. La solution est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  puis 10,00 g (57,47 mmol) de décanediol, 2,23 g (10,80 mmol) de DCC et 0,79 mg (2,71 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange est agité 24 h à température ambiante puis le THF est évaporé. Le solide est mis en suspension dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis filtré. Le filtrat est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éther 124:1) pour fournir 0,85 mg (46%) de **9**.

F :  $51^\circ\text{C}$  ; m/z : 342 ( $[\text{M}+1]^+$ ).

$^1\text{H-RMN}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,73 (dd, 1H Ar en ortho de  $\text{NO}_2$ ) ; 8,36-8,26 (ddd, 1H Ar en para de  $\text{NO}_2$ ) ; 7,39 (dd, 1H Ar en méta de  $\text{NO}_2$ ) ; 4,36 (t, 2H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 3,65 (t, 2H  $\text{CH}_2\text{OH}$ ) ; 1,90-1,25 (m, 16H  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-RMN}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 163,64 ; 157,95 ; 137,16 ; 136,47 ; 127,62 ; 127,54 ; 118,70 ; 66,20 ; 62,93 ; 33,84 ; 32,69 ; 29,42 ; 29,31 ; 29,13 ; 28,51 ; 25,85 ; 25,65.

Anal. calc. pour  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{FNO}_5$  (341,38) : C 59,81 H 7,09 N 4,10 ; trouvé : C 60,69 H 7,04 N 4,51.

**10**

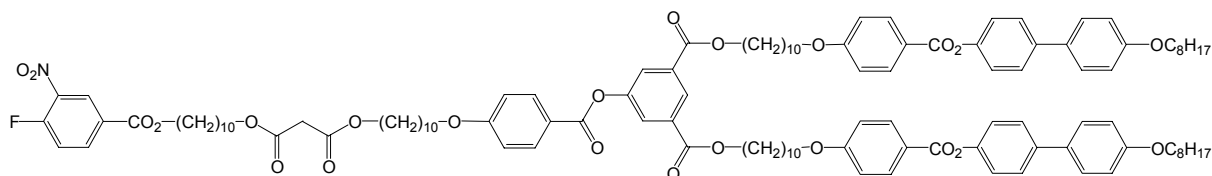
A une solution de 343 mg (2,38 mmol) d'acide de Meldrum dans 200 ml de toluène, sont ajoutés 814 mg (2,38 mmol) de **9**. Le mélange est agité durant 24 h à 80°C puis 172 mg (1,19 mmol) d'acide de Meldrum sont à nouveau ajoutés. Après 24 h à 80°C, le solvant est évaporé. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther 99:1 puis 98:2) pour fournir 513 mg (50%) de **10**.

F : 59 °C ; m/z : 426 ([M-1]<sup>+</sup>).

<sup>1</sup>H-RMN (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,72 (dd, 1H Ar en ortho de NO<sub>2</sub>) ; 8,36-8,28 (ddd, 1H Ar en para de NO<sub>2</sub>) ; 7,39 (dd, 1H Ar en méta de NO<sub>2</sub>) ; 4,36 (t, 2H CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 4,18 (t, 2H CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 3,44 (s, 2H O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>) ; 1,90-1,30 (m, 16H).

<sup>13</sup>C-RMN (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 170,80 ; 167,22 ; 163,72 ; 158,00 ; 137,28 ; 136,50 ; 127,72 ; 127,54 ; 118,73 ; 66,24 ; 65,12 ; 40,51 ; 29,29 ; 29,05 ; 28,52 ; 28,31 ; 25,85 ; 25,65.

Anal. calc. pour C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>FNO<sub>8</sub> (427,43) : C 56,20 H 6,13 N 3,28 ; trouvé : C 56,31 H 5,97 N 3,08.

**Mal 2**

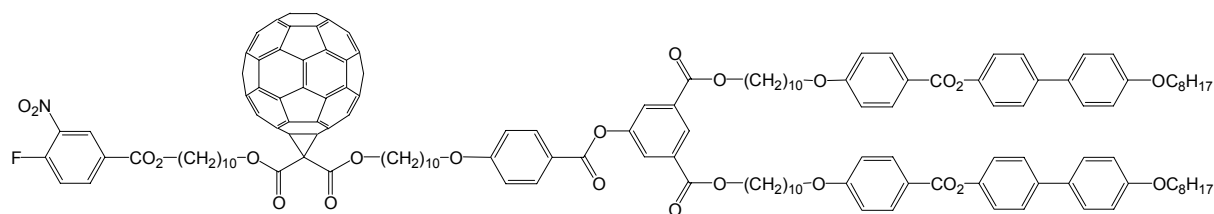
1,00 g (0,64 mmol) de **6** et 326 mg (0,76 mmol) de **10** sont dissous dans 120 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. La solution est refroidie à 0°C puis 236 mg (1,00 mmol) de DCC et 224 mg (0,76 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange est agité 48 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther 250:1) pour fournir 1,07 g (84%) de **Mal 2**.

m/z : 2004 ([M-1 + Na]<sup>+</sup>)

<sup>1</sup>H-RMN (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,72 (dd, 1H Ar en ortho de NO<sub>2</sub>) ; 8,60 (t, 1H Ar) ; 8,36-8,28 (ddd, 1H Ar en para de NO<sub>2</sub>) ; 8,15 (d, 6H Ar) ; 8,05 (d, 2H Ar) ; 7,58 (d, 4H Ar) ; 7,51 (d, 4H Ar) ; 7,39 (dd, 1H Ar en méta de NO<sub>2</sub>) ; 7,24 (d, 4H Ar) ; 6,98 (d, 2H Ar) ; 6,97 (d, 8H Ar) ; 4,36 (t, 6H CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 4,14 (t, 4H CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 4,04 (t, 6H CH<sub>2</sub>O) ; 4,00 (t, 4H OCH<sub>2</sub>) ; 3,37 (s, 2H O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>) ; 1,90-1,20 (m, 88H) ; 0,90 (t, 6H CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-RMN (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 166,68 ; 165,04 ; 164,99 ; 164,49 ; 163,81 ; 163,60 ; 163,47 ; 158,70 ; 157,95 ; 151,03 ; 149,92 ; 138,45 ; 137,24 ; 136,44 ; 132,70 ; 132,37 ; 132,29 ; 132,23 ; 128,03 ; 127,70 ; 127,60 ; 127,29 ; 121,93 ; 121,47 ; 120,69 ; 118,68 ; 114,72 ; 114,36 ; 114,22 ; 68,23 ; 68,03 ; 66,15 ; 65,66 ; 65,57 ; 41,62 ; 31,77 ; 29,34 ; 29,20 ; 29,04 ; 28,58 ; 28,40 ; 26,02 ; 25,91 ; 25,71 ; 22,62 ; 14,08.

Anal. calc. pour C<sub>119</sub>H<sub>150</sub>FNO<sub>23</sub> (1981,49) : C 72,13 H 7,63 N 0,71 ; trouvé : C 71,27 H 7,39 N 0,63.



### Full 2

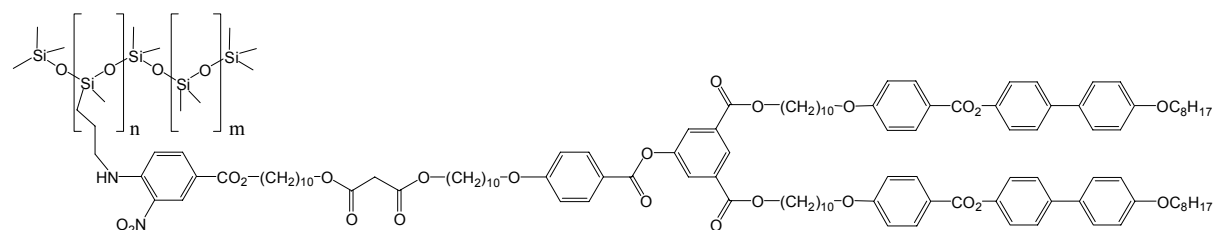
326 mg (0,45 mmol) de fullerène  $C_{60}$  sont dissous dans 350 ml de toluène sec. 600 mg (0,30 mmol) de **Mal 2**, 76 mg (0,30 mmol) d'iode et finalement 92 mg (0,60 mmol) de DBU sont ajoutés. Le mélange est agité une nuit à température ambiante, puis le solvant est évaporé. Le solide est purifié par 2 CC (CC n°1 éluant : toluène, toluène/éther 99:1) (CC n°2 éluant :  $CH_2Cl_2$ /éther 99:1), puis par précipitation dans l'acétone pour fournir 422 mg (52%) de **Full 2**.

$m/z$  : 2699 ( $[M-1]^+$ )

$^1H$ -RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ ) : 8,71 (dd, 1H Ar en ortho de  $NO_2$ ) ; 8,60 (t, 1H Ar) ; 8,33-8,30 (ddd, 1H Ar en para de  $NO_2$ ) ; 8,15 (d, 4H Ar) ; 8,14 (d, 2H Ar) ; 8,05 (d, 2H Ar) ; 7,58 (d, 4H Ar) ; 7,51 (d, 4H Ar) ; 7,38 (dd, 1H Ar en méta de  $NO_2$ ) ; 7,24 (d, 4H Ar) ; 6,97 (d, 10H Ar) ; 4,50 (t, 4H  $CH_2O_2CCCO_2CH_2$ ) ; 4,36 (t, 6H  $CO_2CH_2$ ) ; 4,04 (t, 6H  $CH_2O$ ) ; 4,00 (t, 4H  $OCH_2$ ) ; 1,90-1,20 (m, 88H) ; 0,90 (t, 6H  $CH_3$ ).

$^{13}C$ -RMN (100 MHz,  $CDCl_3$ ) : 165,07 ; 165,04 ; 164,53 ; 163,82 ; 163,69 ; 163,51 ; 158,73 ; 149,96 ; 145,36 ; 145,33 ; 145,23 ; 145,15 ; 144,86 ; 144,65 ; 144,57 ; 143,83 ; 143,06 ; 143,00 ; 142,95 ; 142,16 ; 141,87 ; 140,92 ; 138,97 ; 138,92 ; 138,52 ; 136,54 ; 132,77 ; 132,44 ; 132,34 ; 132,28 ; 128,08 ; 127,73 ; 127,66 ; 127,58 ; 127,32 ; 121,97 ; 121,53 ; 120,76 ; 114,78 ; 114,42 ; 114,27 ; 68,29 ; 68,09 ; 67,42 ; 66,20 ; 65,75 ; 52,46 ; 31,82 ; 29,53 ; 29,45 ; 29,37 ; 29,33 ; 29,25 ; 29,09 ; 28,64 ; 28,59 ; 26,06 ; 25,95 ; 22,66 ; 14,11.

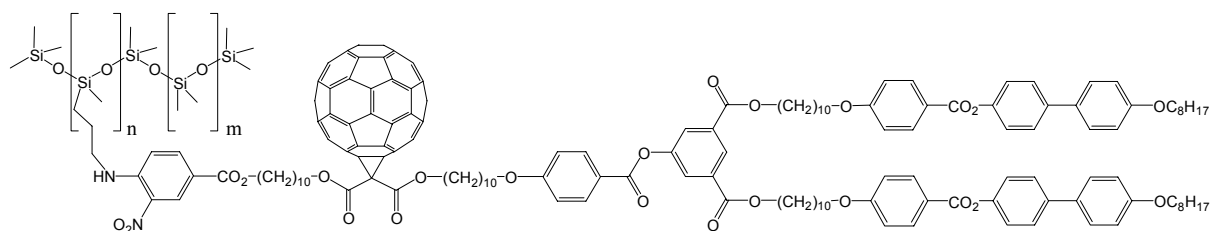
Anal. calc. pour  $C_{179}H_{148}FNO_{23}$  (2700,13) : C 79,62 H 5,52 N 0,52 ; trouvé : C 79,60 H 5,56 N 0,47.



### Pol 3

50 mg ( $2,52 \cdot 10^{-2}$  mmol) de **Mal 2** et 31 mg ( $6,20 \cdot 10^{-3}$  mmol) de polysiloxane sont dissous dans 5 ml de  $CH_2Cl_2$ . 2,6 mg ( $2,56 \cdot 10^{-2}$  mmol) de triéthylamine sont ajoutés. Le mélange est agité 24 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le solide purifié par deux chromatographies d'exclusion de taille dans le toluène pour fournir 21 mg (26%) de **Pol 3**.

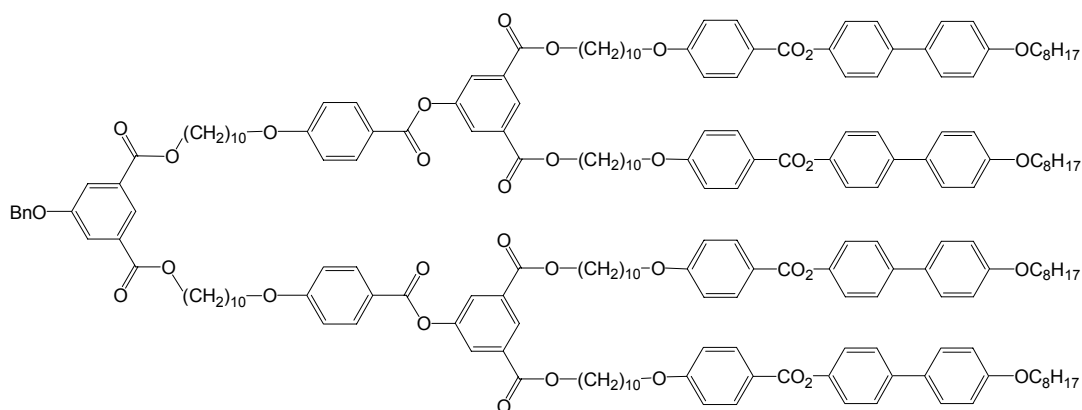
$^1H$ -RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ ) : 8,86 (m, 1H Ar en ortho de  $NO_2$ ) ; 8,60 (m, 1H Ar) ; 8,39 (m, 1H NH) ; 8,15 (d, 6H Ar) ; 8,05 (d, 2H Ar) ; 8,00 (m, 1H Ar en para de  $NO_2$ ) ; 7,57 (d, 4H Ar) ; 7,51 (d, 4H Ar) ; 7,24 (d, 4H Ar) ; 6,97 (d, 10H Ar) ; 6,86 (d, 1H Ar en méta de  $NO_2$ ) ; 4,35 (t, 2H  $CO_2CH_2$ ) ; 4,33 (t, 4H  $CO_2CH_2$ ) ; 4,15 (t, 4H  $O_2CCH_2CO_2CH_2$ ) ; 4,05 (t, 6H  $CH_2O$ ) ; 4,01 (t, 4H  $OCH_2$ ) ; 3,38 (s, 2H  $O_2CCH_2CO_2$ ) ; 3,33 (m, 2H  $CH_2N$ ) ; 1,80-1,25 (m, 88H) ; 0,89 (t, 6H  $CH_3$ ) ; 0,63 (m,  $SiCH_2$ ) ; 0,22-0,05 (m,  $SiCH_3$ ).



### Pol 4

100 mg ( $3,70 \cdot 10^{-2}$  mmol) de **Full 2** et 46 mg ( $9,20 \cdot 10^{-3}$  mmol) de polysiloxane sont dissous dans 10 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. 3,8 mg ( $3,75 \cdot 10^{-2}$  mmol) de triéthylamine sont ajoutés. Le mélange est agité 24 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le solide purifié par deux chromatographies d'exclusion de taille dans le toluène pour fournir 50 mg (34%) de **Pol 4**.

<sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,86 (m, 1H Ar en ortho de NO<sub>2</sub>) ; 8,60 (m, 1H Ar) ; 8,39 (m, 1H NH) ; 8,16 (d, 6H Ar) ; 8,06 (d, 2H Ar) ; 8,02 (m, 1H Ar en para de NO<sub>2</sub>) ; 7,57 (d, 4H Ar) ; 7,50 (d, 4H Ar) ; 7,24 (d, 4H Ar) ; 6,97 (d, 10H Ar) ; 6,86 (d, 1H Ar en méta de NO<sub>2</sub>) ; 4,55 (t, 4H CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CCCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 4,36 (t, 4H CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 4,26 (t, 2H CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 4,03 (t, 6H CH<sub>2</sub>O) ; 4,00 (t, 4H OCH<sub>2</sub>) ; 3,34 (m, 2H CH<sub>2</sub>N) ; 1,86-1,20 (m, 88H) ; 0,89 (t, 6H CH<sub>3</sub>) ; 0,62 (m, SiCH<sub>2</sub>) ; 0,22-0,05 (m, SiCH<sub>3</sub>).



### 11

122 mg (0,45 mmol) d'acide 5-benzyloxyisophtalique et 1410 mg (0,90 mmol) de **6** sont mis en solution dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. La solution est refroidie à 0°C puis 277 mg (1,34 mmol) de DCC et 395 mg (1,34 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante pendant 24 h puis évaporé à sec. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther 200:0,5 puis 240:10) pour fournir 1204 mg (80%) de **11**.

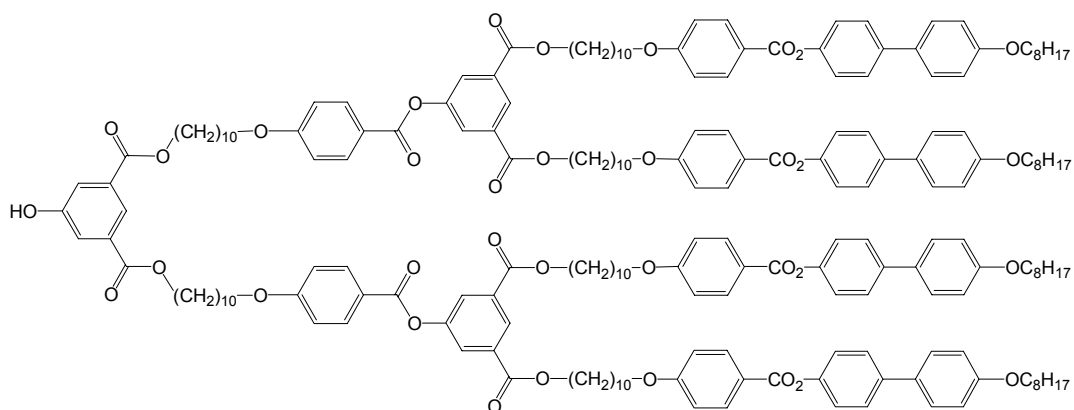
m/z : 3402 ([M-1 + Na]<sup>+</sup>)

<sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,60 (t, 2H Ar) ; 8,30 (t, 1H Ar) ; 8,15 et 8,14 (d et d, 12H Ar) ; 8,06 (d, 4H Ar) ; 7,83 (d, 2H Ar) ; 7,57 (d, 8H Ar) ; 7,50 (d, 8H Ar) ; 7,48-7,30 (m, 5H Bn) ; 7,24 (d, 8H Ar) ; 6,97 (d, 4H Ar) ; 6,96 (d, 16H, Ar) ; 5,14 (s, 2H CH<sub>2</sub>Bn) ; 4,35 (t, 8H CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 4,33 (t, 4H CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 4,02 (t, 12H CH<sub>2</sub>O) ; 3,99 (t, 8H OCH<sub>2</sub>) ; 1,85-1,75 (m, 32H CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> et CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 1,50-1,20 (m, 112H) ; 0,90 (t, 12H CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 165,68 ; 165,04 ; 164,98 ; 164,50 ; 163,81 ; 163,47 ; 158,69 ; 158,66 ; 151,03 ; 149,92 ; 138,46 ; 136,01 ; 132,71 ; 132,37 ; 132,29 ; 132,23 ; 132,11 ; 128,66 ; 128,26 ; 128,02 ; 127,86 ; 127,60 ; 127,28 ; 123,13 ; 121,94 ; 121,49 ; 120,68 ;

119,95 ; 114,74 ; 114,37 ; 114,23 ; 68,31 ; 68,24 ; 68,04 ; 65,70 ; 65,51 ; 31,88 ; 31,78 ; 29,65 ; 29,58 ; 29,41 ; 29,37 ; 29,33 ; 29,28 ; 29,25 ; 29,21 ; 29,04 ; 28,90 ; 28,60 ; 26,02 ; 25,92 ; 22,62 ; 14,08.

Anal. calc. pour  $C_{213}H_{260}O_{35}$  (3380,38) : C 75,68 H 7,75 ; trouvé : C 75,72 H 7,96.



**12**

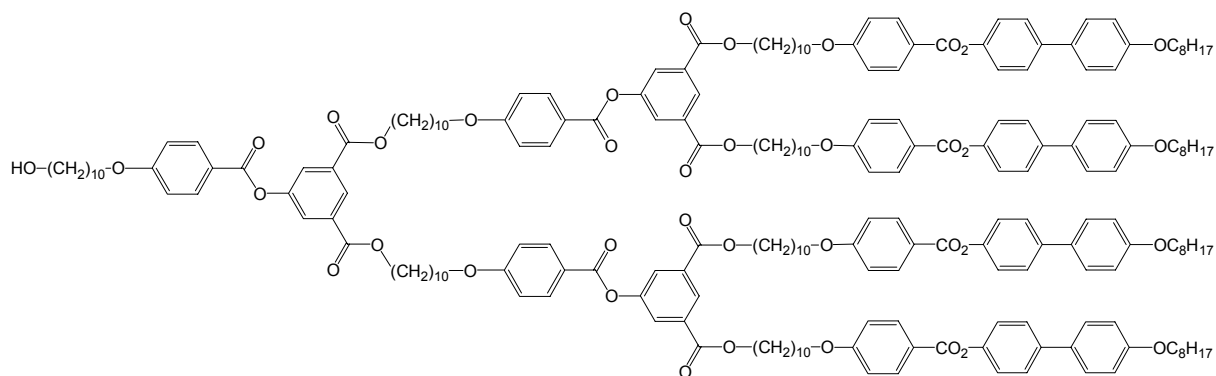
1,01 g (0,30 mmol) de **11** sont dissous dans 50 ml de  $CH_2Cl_2$  et 10 ml d'éthanol. 150 mg de palladium sur charbon activé sont ajoutés. Le mélange est agité sous 4 bars d'hydrogène pendant 12h puis filtré sur célite. Le filtrat est évaporé et le solide purifié par CC (éluant :  $CH_2Cl_2$ /éther 198:2 puis 190:10) pour fournir 0,79 g (80%) de **12**.

*m/z* : aucun signal n'a été détecté par spectrométrie de masse.

$^1H$ -RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ ) : 8,60 (t, 2H Ar) ; 8,24 (t, 1H Ar) ; 8,15 et 8,14 (d et d, 12H Ar) ; 8,06 (d, 4H Ar) ; 7,68 (d, 2H Ar) ; 7,57 (d, 8H Ar) ; 7,50 (d, 8H Ar) ; 7,24 (d, 8H Ar) ; 6,97 (d, 4H Ar) ; 6,96 (d, 16H, Ar) ; 4,36 (t, 8H  $CO_2CH_2$ ) ; 4,31 (t, 4H  $CO_2CH_2$ ) ; 4,03 (t, 12H  $CH_2O$ ) ; 4,00 (t, 8H  $OCH_2$ ) ; 1,83-1,75 (m, 32H  $CO_2CH_2CH_2$  et  $CH_2CH_2O$ ) ; 1,50-1,21 (m, 112H) ; 0,90 (t, 12H  $CH_3$ ).

$^{13}C$ -RMN (100 MHz,  $CDCl_3$ ) : 165,64 ; 165,11 ; 164,57 ; 163,85 ; 163,53 ; 158,72 ; 155,97 ; 151,06 ; 149,94 ; 138,53 ; 132,75 ; 132,42 ; 132,30 ; 132,28 ; 132,25 ; 128,07 ; 127,92 ; 127,65 ; 127,32 ; 121,96 ; 121,50 ; 120,71 ; 120,58 ; 114,78 ; 114,43 ; 114,27 ; 68,32 ; 68,28 ; 68,09 ; 65,77 ; 65,50 ; 31,82 ; 29,68 ; 29,44 ; 29,36 ; 29,31 ; 29,28 ; 29,24 ; 29,08 ; 29,01 ; 28,62 ; 26,05 ; 25,94 ; 25,90 ; 22,65 ; 14,10.

Anal. calc. pour  $C_{206}H_{254}O_{35}$  (3290,25) : C 75,20 H 7,78 ; trouvé : C 75,20 H 7,88.

**13**

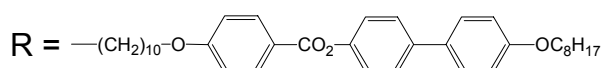
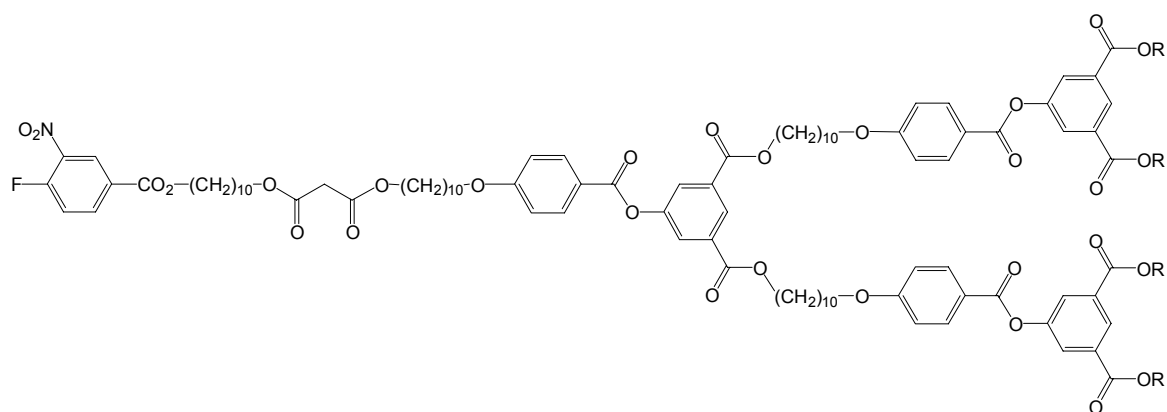
689 mg (0,21 mmol) de **12** et 62 mg (0,21 mmol) de **1** sont dissous dans 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  puis 65 mg (0,32 mmol) de DCC, 62 mg (0,21 mmol) de DPTS et 5 mg (0,03 mmol) de 4-PPy sont ajoutés. Le mélange est agité une nuit à température ambiante. Le solvant est évaporé et le solide purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éther 99:1 puis 98:4) pour fournir 721 mg (95%) de **13**.

$m/z$  : 3640 ( $[\text{M}+1+\text{DMF}]^+$ )

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,60 (t, 3H Ar) ; 8,15 et 8,14 (d et d, 14H Ar) ; 8,06 (d, 6H Ar) ; 7,57 (d, 8H Ar) ; 7,50 (d, 8H Ar) ; 7,24 (d, 8H Ar) ; 6,97 (d, 6H Ar) ; 6,96 (d, 16H, Ar) ; 4,35 (t, 12H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,03 (t, 14H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 3,99 (t, 8H  $\text{OCH}_2$ ) ; 3,64 (t, 2H  $\text{CH}_2\text{OH}$ ) ; 1,85-1,75 (m, 36H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,50-1,25 (m, 124H) ; 0,90 (t, 12H  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 165,07 ; 165,03 ; 164,53 ; 163,84 ; 163,50 ; 158,72 ; 151,05 ; 149,95 ; 138,50 ; 132,76 ; 132,40 ; 132,31 ; 132,26 ; 131,47 ; 128,06 ; 127,90 ; 127,64 ; 127,31 ; 121,96 ; 121,51 ; 120,70 ; 114,76 ; 114,40 ; 114,26 ; 114,05 ; 68,35 ; 68,27 ; 68,08 ; 65,73 ; 63,02 ; 32,76 ; 31,81 ; 31,41 ; 29,68 ; 29,48 ; 29,44 ; 29,39 ; 29,36 ; 29,31 ; 29,28 ; 29,23 ; 29,07 ; 28,62 ; 26,04 ; 25,94 ; 25,71 ; 22,64 ; 14,10.

Anal. calc. pour  $\text{C}_{223}\text{H}_{278}\text{O}_{38}$  (3566,62) : C 75,10 H 7,86 ; trouvé : C 75,15 H 8,02.

**Mal 3**

637 mg (0,18 mmol) de **13** et 124 mg (0,29 mmol) de **10** sont dissous dans 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  puis 90 mg (0,44 mmol) de DCC et 85 mg (0,29 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange est agité 24 h à température ambiante puis le solvant est

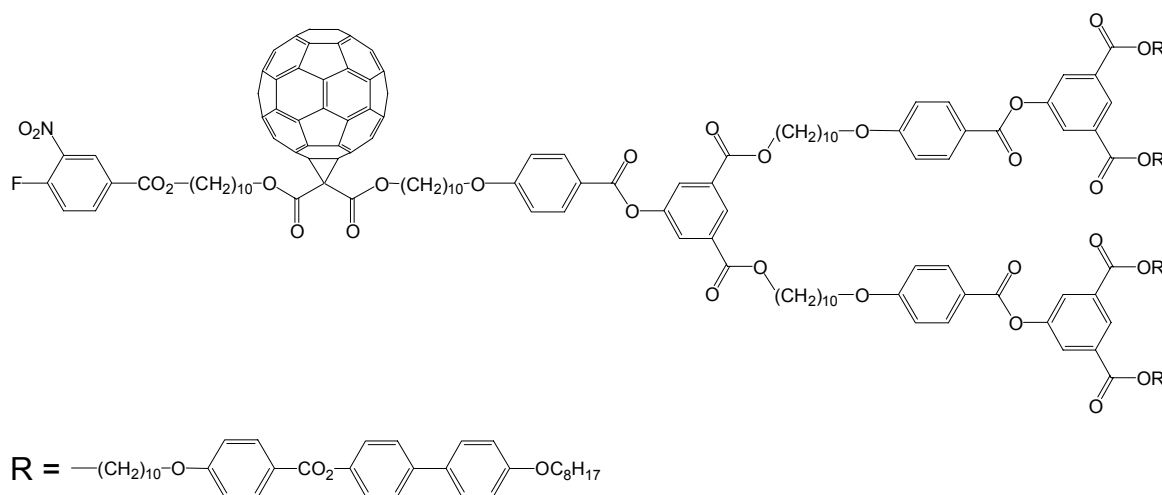
éaporé. Le solide est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éther 250:2 puis 250:3) pour fournir 593 mg (83%) de **Mal 3**.

*m/z* : aucun signal n'a été détecté par spectrométrie de masse.

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,72 (dd, 1H Ar en ortho  $\text{NO}_2$ ) ; 8,60 (t, 3H Ar) ; 8,35-8,27 (ddd, 1H Ar en para de  $\text{NO}_2$ ) ; 8,15 et 8,14 (d et d, 14H Ar) ; 8,06 (d, 6H Ar) ; 7,57 (d, 8H Ar) ; 7,50 (d, 8H Ar) ; 7,37 (dd, 1H Ar en méta de  $\text{NO}_2$ ) ; 7,24 (d, 8H Ar) ; 6,97 (d, 6H Ar) ; 6,96 (d, 16H, Ar) ; 4,35 (t, 14H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,14 (t, 4H  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,03 (t, 14H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 4,00 (t, 8H  $\text{OCH}_2$ ) ; 3,37 (s, 2H,  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$ ) ; 1,85-1,76 (m, 40H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,47-1,26 (m, 136H) ; 0,90 (t, 12H  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 166,70 ; 165,08 ; 165,03 ; 164,54 ; 163,84 ; 163,63 ; 163,50 ; 158,72 ; 151,06 ; 149,95 ; 138,50 ; 136,52 ; 132,76 ; 132,40 ; 132,32 ; 132,26 ; 128,06 ; 127,89 ; 127,64 ; 127,31 ; 121,96 ; 121,52 ; 120,71 ; 118,82 ; 118,61 ; 114,77 ; 114,40 ; 114,26 ; 68,35 ; 68,27 ; 68,08 ; 66,19 ; 65,73 ; 65,61 ; 41,64 ; 31,81 ; 31,41 ; 29,68 ; 29,44 ; 29,39 ; 29,35 ; 29,27 ; 29,23 ; 29,07 ; 28,62 ; 28,43 ; 26,04 ; 25,95 ; 25,92 ; 25,74 ; 22,65 ; 14,09.

Anal. calc. pour  $\text{C}_{242}\text{H}_{302}\text{FNO}_{44}$  (3948,03) : C 73,62 H 7,71 N 0,35 ; trouvé : C 73,43 H 7,78 N 0,59.



### Full 3

82 mg (0,11 mmol) de fullerène  $\text{C}_{60}$  sont dissous dans 100 ml de toluène sec. 300 mg (0,07 mmol) de **Mal 3**, 19 mg (0,07 mmol) d'iode et finalement 23 mg (0,15 mmol) de DBU sont ajoutés. Le mélange est agité une nuit à température ambiante, puis le solvant est évaporé. Le solide est purifié par CC (éluant : toluène,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éther 99:1), puis par précipitation dans l'acétone pour fournir 160 mg (46%) de **Full 3**.

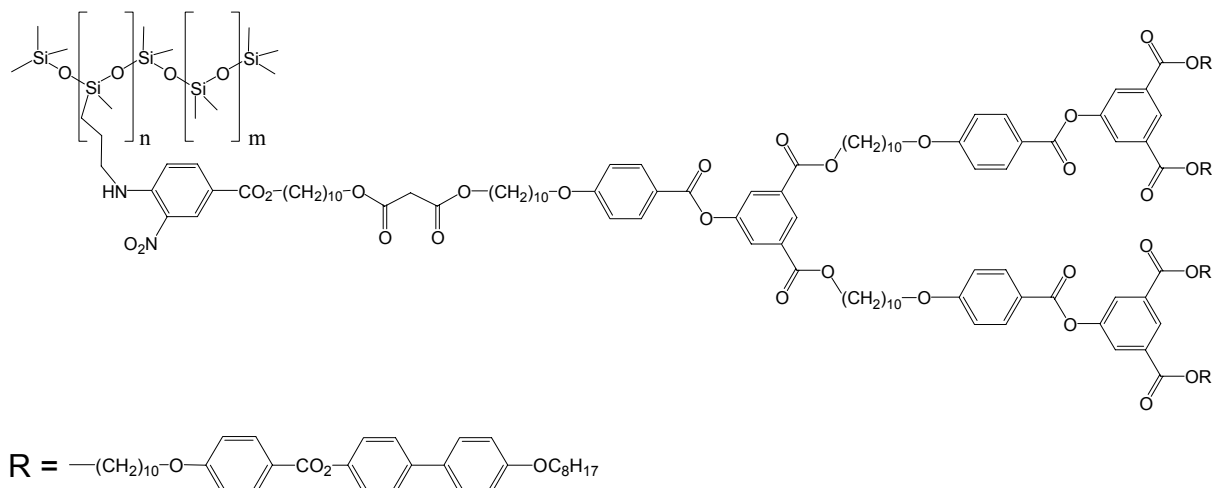
*m/z* : aucun signal n'a été détecté par spectrométrie de masse.

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,71 (dd, 1H Ar en ortho  $\text{NO}_2$ ) ; 8,60 (t, 3H Ar) ; 8,35-8,27 (ddd, 1H Ar en para de  $\text{NO}_2$ ) ; 8,15 et 8,14 (d et d, 14H Ar) ; 8,06 (d, 6H Ar) ; 7,57 (d, 8H Ar) ; 7,50 (d, 8H Ar) ; 7,37 (dd, 1H Ar en méta de  $\text{NO}_2$ ) ; 7,24 (d, 8H Ar) ; 6,97 (d, 6H Ar) ; 6,96 (d, 16H, Ar) ; 4,50 (t, 4H  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CCO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,35 (t, 14H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,03 (t, 14H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 4,00 (t, 8H  $\text{OCH}_2$ ) ; 1,84-1,75 (m, 40H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,59-1,28 (m, 136H) ; 0,90 (t, 12H  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 165,07 ; 165,02 ; 164,53 ; 163,83 ; 163,67 ; 163,61 ; 163,49 ; 158,72 ; 151,05 ; 149,94 ; 145,35 ; 145,32 ; 145,21 ; 145,13 ; 144,83 ; 144,63 ; 144,59 ;

144,56 ; 143,81 ; 143,05 ; 142,98 ; 142,92 ; 142,13 ; 141,86 ; 140,90 ; 138,96 ; 138,90 ; 138,50 ; 132,75 ; 132,41 ; 132,31 ; 132,26 ; 128,06 ; 127,90 ; 127,71 ; 127,64 ; 127,52 ; 127,31 ; 121,96 ; 121,51 ; 120,73 ; 120,69 ; 114,76 ; 114,40 ; 114,25 ; 68,35 ; 68,27 ; 68,07 ; 67,40 ; 66,19 ; 65,73 ; 31,80 ; 29,51 ; 29,44 ; 29,36 ; 29,31 ; 29,27 ; 29,23 ; 29,07 ; 28,62 ; 26,05 ; 25,94 ; 22,65 ; 14,10.

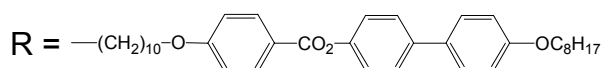
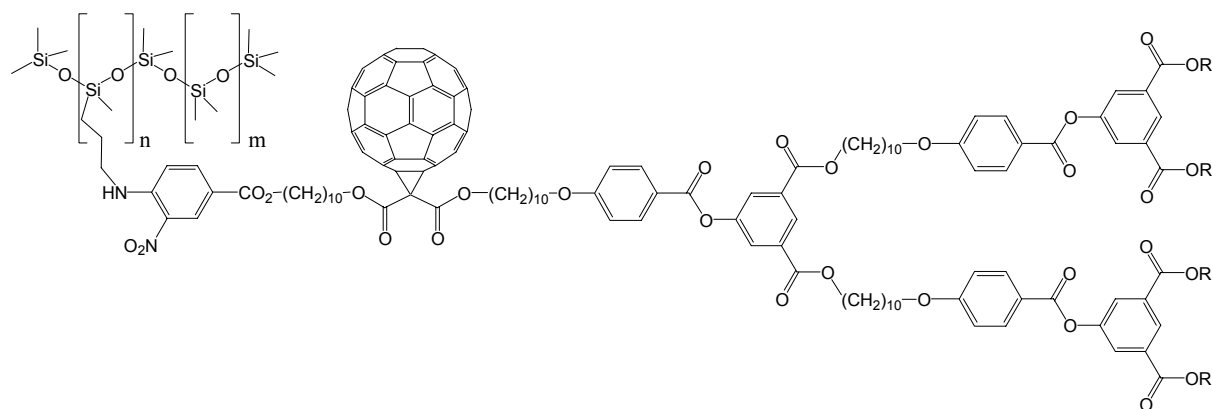
Anal. calc. pour  $C_{302}H_{300}FNO_{44}$  (4666,67) : C 77,73 H 6,48 N 0,30 ; trouvé : C 77,56 H 6,55 N 0,32.



### Pol 5

50 mg ( $1,27 \cdot 10^{-2}$  mmol) de **Mal 3** et 16 mg ( $3,20 \cdot 10^{-3}$  mmol) de polysiloxane sont dissous dans 10 ml de  $CH_2Cl_2$ . 1,30 mg ( $1,28 \cdot 10^{-2}$  mmol) de triéthylamine sont ajoutés. Le mélange est agité 24 h à température ambiante puis 24 h à reflux. Le solvant est évaporé et le solide purifié par deux chromatographies d'exclusion de taille dans le toluène pour fournir 10 mg (35%) de **Pol 5**.

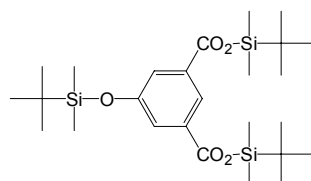
$^1H$ -RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ ) : 8,85 (m, 1H Ar en ortho de  $NO_2$ ) ; 8,59 (m, 3H Ar) ; 8,40 (m, 1H NH) ; 8,15 (d, 14H Ar) ; 8,05 (d, 6H Ar) ; 8,01 (m, 1H Ar en para de  $NO_2$ ) ; 7,57 (d, 8H Ar) ; 7,50 (d, 8H Ar) ; 7,24 (d, 8H Ar) ; 6,96 (d, 22H Ar) ; 6,90 (m, 1H Ar en méta de  $NO_2$ ) ; 4,35 (t, 14H  $CO_2CH_2$ ) ; 4,13 (t, 4H  $CH_2O_2CCH_2CO_2CH_2$ ) ; 4,03 (t, 14H  $CH_2O$ ) ; 3,99 (t, 8H  $OCH_2$ ) ; 3,37 (s, 2H  $O_2CCH_2CO_2$ ) ; 3,32 (m, 2H  $CH_2N$ ) ; 1,90-1,25 (m, 176H) ; 0,89 (t, 12H  $CH_3$ ) ; 0,62 (m,  $SiCH_2$ ) ; 0,11-0,05 (m,  $SiCH_3$ ).



### Pol 6

10 mg ( $2,14 \cdot 10^{-3}$  mmol) de **Full 3** et 10 mg ( $2,00 \cdot 10^{-3}$  mmol) de polysiloxane sont dissous dans 5 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. 0,216 mg ( $2,14 \cdot 10^{-3}$  mmol) de triéthylamine sont ajoutés. Le mélange est agité 24 h à température ambiante puis 24 h à reflux. Le solvant est évaporé et le solide purifié par deux chromatographies d'exclusion de taille (éluant : toluène/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 95:5 pour fournir 3 mg (15%) de **Pol 6**.

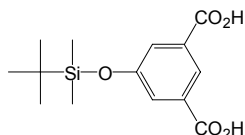
<sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,86 (m, 1H Ar en ortho de NO<sub>2</sub>) ; 8,59 (m, 3H Ar) ; 8,38 (m, 1H NH) ; 8,15 (d, 14H Ar) ; 8,05 (d, 6H Ar) ; 8,02 (m, 1H Ar en para de NO<sub>2</sub>) ; 7,57 (d, 8H Ar) ; 7,50 (d, 8H Ar) ; 7,23 (d, 8H Ar) ; 6,96 (d, 22H Ar) ; 6,87 (m, 1H Ar en méta de NO<sub>2</sub>) ; 4,50 (t, 2H O<sub>2</sub>CCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 4,35 (t, 14H CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 4,27 (t, 2H O<sub>2</sub>CCCCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 4,03 (t, 14H CH<sub>2</sub>O) ; 3,99 (t, 8H OCH<sub>2</sub>) ; 3,31 (m, 2H CH<sub>2</sub>N) ; 1,90-1,25 (m, 176H) ; 0,89 (t, 12H CH<sub>3</sub>) ; 0,57 (m, SiCH<sub>2</sub>) ; 0,22-0,05 (m, SiCH<sub>3</sub>).



### 14

Une solution de 4,57 g (30,32 mmol) de TBDMSCl dans 20 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec est ajoutée, à 0°C, à une solution de 1,67 g (9,18 mmol) d'acide 5-hydroxyisophtalique, de 3,09 g (30,58 mmol) de triéthylamine et d'une pointe de spatule de DMAP dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. Le mélange est agité 24 h à température ambiante. La phase organique est lavée trois fois avec une solution saturée en NaCl. La phase aqueuse est extraite à l'heptane. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO<sub>4</sub> et évaporées pour fournir 4,51 g (94%) de **14**.

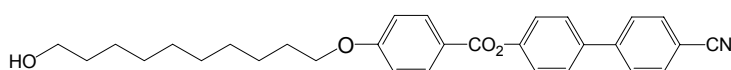
<sup>1</sup>H-RMN (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,29 (t, 1H Ar) ; 7,72 (d, 2H Ar) ; 1,05 (s, 18H CO<sub>2</sub>Si(t-Bu)) ; 1,02 (s, 9H OSi(t-Bu)) ; 0,41 (s, 12H CO<sub>2</sub>SiMe) ; 0,25 (s, 6H OSiMe).



15

4,44 g (8,46 mmol) de **14** sont dissous dans 30ml de THF. 60ml d'acide acétique glacial et 30 ml d'eau sont ajoutés à la solution précédente. Le mélange est agité 3 h 30 à température ambiante avant d'être refroidi dans de la glace et dilué avec 50 ml d'eau. Le précipité formé est filtré puis séché pour fournir 1,93 g (77%) de **15**.

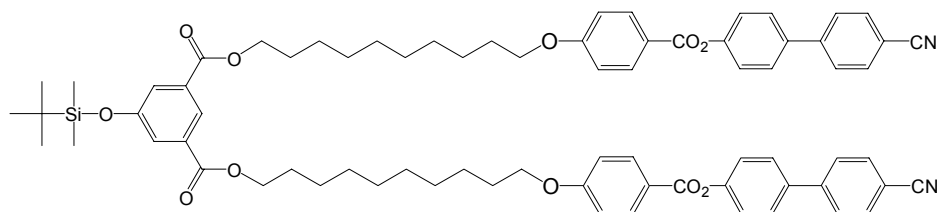
$^1\text{H-RMN}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$  + 1 goutte de  $\text{DMSO-d}_6$ ) : 8,35 (t, 1H Ar) ; 7,67 (d, 2H Ar) ; 0,97 (s, 9H OSitBu) ; 0,21 (s, 6H OSiMe).



16

997 mg (3,39 mmol) de 4-hydroxycyanobiphényle sont dissous dans 150 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  puis 662 mg (3,39 mmol) de **1**, 1,05 g (5,08 mmol) de DCC, 999 mg (3,39 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-Ppy sont ajoutés. Le mélange est agité 16 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  10:0,2) pour fournir 1,32 g (82%) de **16**.

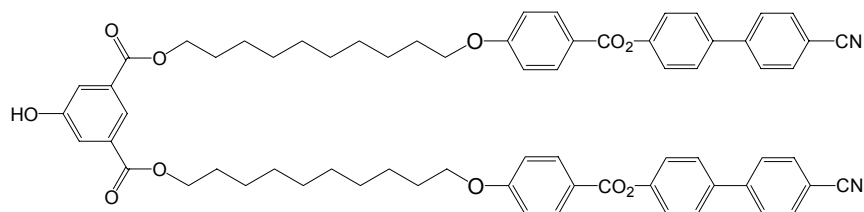
$^1\text{H-RMN}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,16 (d, 2H Ar) ; 7,74 (d, 2H Ar) ; 7,68 (d, 2H Ar) ; 7,64 (d, 2H Ar) ; 7,34 (d, 2H Ar) ; 6,99 (d, 2H Ar) ; 4,06 (t, 2H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 3,65 (t, 2H  $\text{CH}_2\text{OH}$ ) ; 1,81 (qui, 2H  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,52 (qui, 2H  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) ; 1,40-1,34 (m, 12H).



17

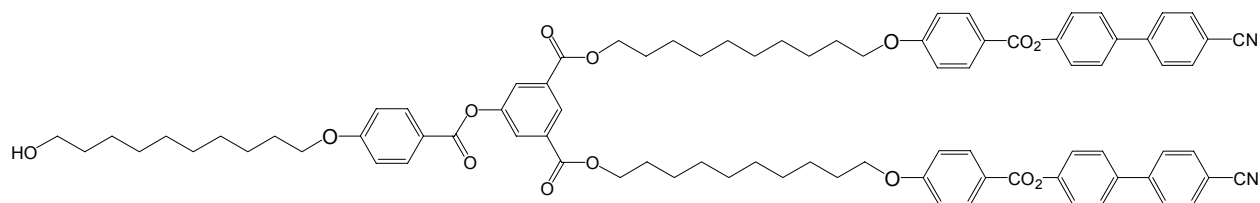
2,00 g (4,26 mmol) de **16** sont dissous dans 150 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  puis 0,63 g (2,13 mmol) de **15**, 2,63 g (12,75 mmol) de DCC, 0,64 g (2,18 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-Ppy sont ajoutés. Le mélange est agité 18 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  10:0,4) pour fournir 2,30 g (90%) de **17**.

$^1\text{H-RMN}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,27 (t, 1H Ar) ; 8,16 (d, 4H Ar) ; 7,75 (d, 4H Ar) ; 7,68 (d, 4H Ar) ; 7,67 (d, 2H Ar) ; 7,64 (d, 4H Ar) ; 7,31 (d, 4H Ar) ; 6,98 (d, 4H Ar) ; 4,33 (t, 4H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,05 (t, 4H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,87-1,70 (m, 8H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,61-1,35 (m, 24H) ; 1,00 (s, 9H SitBu) ; 0,24 (s, 6H SiMe).

**18**

2,16 g (1,79 mmol) de **17** sont dissous dans 10 ml de THF. 10 ml d'eau et 1,06 g (4,43 mmol) de  $Zn(BF_4)_2$  sont ajoutés. Le mélange est agité 48h à 50 °C puis le THF est évaporé. Le précipité formé est filtré, lavé avec de l'eau et séché pour fournir 1,93 g (99%) de **18**.

$^1H$ -RMN (200 MHz,  $CDCl_3$ ) : 8,27 (t, 1H Ar) ; 8,16 (d, 4H Ar) ; 7,75 (d, 4H Ar) ; 7,69 (d, 2H Ar) ; 7,68 (d, 4H Ar) ; 7,64 (d, 4H Ar) ; 7,32 (d, 4H Ar) ; 6,98 (d, 4H Ar) ; 4,33 (t, 4H  $CO_2CH_2$ ) ; 4,05 (t, 4H  $CH_2O$ ) ; 1,90-1,70 (m, 8H  $CO_2CH_2CH_2$  et  $CH_2CH_2O$ ) ; 1,60-1,25 (m, 24H).

**19**

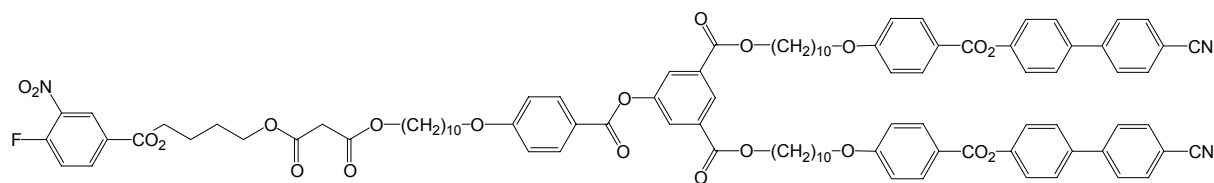
1,50 g (1,38 mmol) de **18** sont dissous dans 150 ml de  $CH_2Cl_2$  sec. La solution est refroidie à 0°C puis 409 mg (1,39 mmol) de **1**, 436 mg (2,11 mmol) de DCC, 630 mg (2,14 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-Ppy sont ajoutés. Le mélange est agité 48 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant :  $CH_2Cl_2/AcOEt$  10:0,2) pour fournir 1,60 g (85%) de **19**.

$m/z$  : 1383 ( $[M+H_2O]^+$ )

$^1H$ -RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ ) : 8,60 (t, 1H Ar) ; 8,15 (d, 4H Ar) ; 8,15 (d, 2H Ar) ; 8,06 (d, 2H Ar) ; 7,74 (d, 4H Ar) ; 7,68 (d, 4H Ar) ; 7,63 (d, 4H Ar) ; 7,33 (d, 4H Ar) ; 6,98 (d, 2H Ar) ; 6,98 (d, 4H Ar) ; 4,37 (t, 4H  $CO_2CH_2$ ) ; 4,06 (t, 2H  $CH_2O$ ) ; 4,05 (t, 4H  $CH_2O$ ) ; 3,66 (t, 2H  $CH_2OH$ ) ; 1,87-1,77 (m, 10H  $CO_2CH_2CH_2$  et  $CH_2CH_2O$ ) ; 1,60-1,55 (m, 2H  $CH_2CH_2OH$ ) ; 1,54-1,27 (m, 36H).

$^{13}C$ -RMN (100 MHz,  $CDCl_3$ ) : 165,04 ; 164,78 ; 164,51 ; 163,81 ; 163,64 ; 151,51 ; 151,02 ; 144,79 ; 136,62 ; 132,60 ; 132,37 ; 132,29 ; 128,29 ; 128,28 ; 127,87 ; 127,63 ; 127,28 ; 122,51 ; 121,12 ; 120,66 ; 118,84 ; 114,38 ; 114,30 ; 110,90 ; 68,28 ; 65,69 ; 62,97 ; 60,34 ; 32,72 ; 29,64 ; 29,45 ; 29,40 ; 29,35 ; 29,27 ; 29,17 ; 29,02 ; 28,58 ; 25,90 ; 25,68.

Anal. calc. pour  $C_{85}H_{92}N_2O_{14}$  (1365,67) : C 74,76 H 6,79 N 2,05 ; trouvé : C 74,66 H 6,88 N 2,09.

**Mal 4**

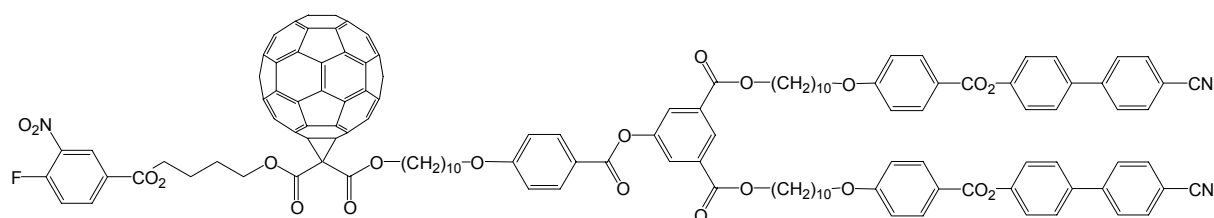
1,24 g (0,91 mmol) de **19** sont dissous dans 100 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  puis 381 mg (1,11 mmol) de **8**, 295 mg (1,43 mmol) de DCC, 480 mg (1,63 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-Ppy sont ajoutés. Le mélange est agité 3 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  10:0,1) pour fournir 1,53 g (99%) de **Mal 4**.

$m/z$  : 1708 ( $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}]^+$ )

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,72 (dd, 1H Ar en ortho de  $\text{NO}_2$ ) ; 8,60 (t, 1H Ar) 8,33 (ddd, 1H Ar en para de  $\text{NO}_2$ ) ; 8,19 (d, 4H Ar) ; 8,15 (d, 2H Ar) ; 8,06 (d, 2H Ar) ; 7,74 (d, 4H Ar) ; 7,69 (d, 4H Ar) ; 7,64 (d, 4H Ar) ; 7,38 (dd, 1H Ar en méta de  $\text{NO}_2$ ) ; 7,33 (d, 4H Ar) ; 6,98 (d, 2H Ar) ; 6,98 (d, 4H Ar) ; 4,40 (t, 2H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,35 (t, 4H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,23 (t, 2H  $\text{H}_2\text{CO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$ ) ; 4,14 (t, 2H  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,04 (t, 6H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 3,39 (s, 2H  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$ ) ; 2,04-1,24 (m, 52H).

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 166,55 ; 165,01 ; 164,74 ; 164,47 ; 163,78 ; 163,61 ; 163,47 ; 159,34 ; 156,64 ; 151,50 ; 151,00 ; 144,76 ; 137,28 ; 136,58 ; 136,50 ; 136,40 ; 132,57 ; 132,35 ; 132,26 ; 128,26 ; 127,84 ; 127,69 ; 127,60 ; 127,25 ; 122,50 ; 121,10 ; 120,65 ; 118,86 ; 118,81 ; 118,65 ; 114,35 ; 114,27 ; 110,87 ; 68,27 ; 65,67 ; 65,36 ; 64,68 ; 41,48 ; 30,87 ; 29,37 ; 29,34 ; 29,25 ; 29,15 ; 29,09 ; 29,00 ; 28,56 ; 28,37 ; 25,88 ; 25,69 ; 25,12.

Anal. Calc. pour  $\text{C}_{99}\text{H}_{104}\text{FN}_3\text{O}_{21}$  (1690,89) : C 70,32 ; H 6,20 ; N 2,49 ; trouvé : C 70,31 ; H 6,29 ; N 2,50.

**Full 4**

256 mg (0,36 mmol) de fullerène  $\text{C}_{60}$  sont dissous dans 250 ml de toluène sec. 400 mg (0,24 mmol) de **Mal 4**, 60 mg (0,24 mmol) d'iode et finalement 75 mg (0,49 mmol) de DBU sont ajoutés. Le mélange est agité une nuit à température ambiante, puis le solvant est évaporé. Le solide est purifié par CC (éluant : toluène, toluène/ $\text{AcOEt}$  100:3,5), puis par précipitation dans l'acétone pour fournir 214 mg (37%) de **Full 4**.

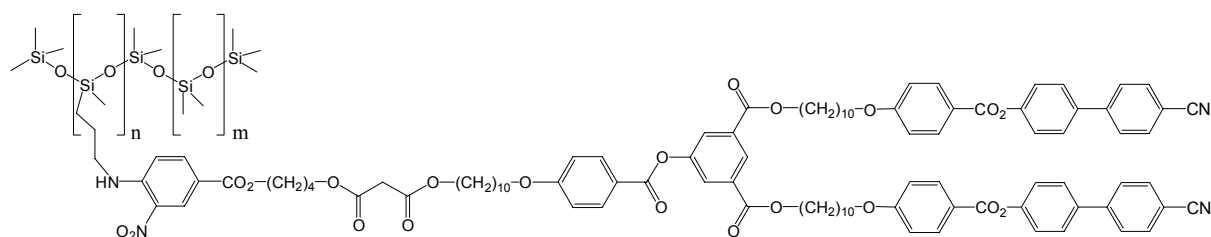
$m/z$  : 2408 ( $[\text{M}-\text{H}]^-$ )

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,73 (dd, 1H Ar en ortho de  $\text{NO}_2$ ) ; 8,60 (t, 1H Ar) ; 8,32 (ddd, 1H Ar en para de  $\text{NO}_2$ ) ; 8,15 (d, 4H Ar) ; 8,14 (d, 2H Ar) ; 8,06 (d, 2H Ar) ; 7,74 (d, 4H Ar) ; 7,69 (d, 4H Ar) ; 7,64 (d, 4H Ar) ; 7,38 (dd, 1H Ar en méta de  $\text{NO}_2$ ) ; 7,33 (d, 4H Ar) ; 6,98 (d, 4H Ar) ; 6,97 (d, 2H Ar) ; 4,59 (t, 2H  $\text{H}_2\text{CO}_2\text{CCCCO}_2$ ) ; 4,51 (t, 2H  $\text{O}_2\text{CCCCO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,46 (t, 2H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,36 (t, 4H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,04 (t, 4H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 4,03 (t, 2H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 2,06-2,00

(m, 4H CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>) ; 1,90-1,75 (m, 12H CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> et CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 1,52-1,30 (m, 36H).

<sup>13</sup>C-RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 165,06 ; 164,79 ; 164,50 ; 163,80 ; 163,64 ; 163,61 ; 163,47 ; 159,42 ; 156,72 ; 151,53 ; 151,03 ; 145,22 ; 145,17 ; 145,14 ; 145,03 ; 144,84 ; 144,63 ; 144,57 ; 143,78 ; 143,04 ; 142,98 ; 142,89 ; 142,11 ; 141,82 ; 141,76 ; 140,92 ; 138,95 ; 138,83 ; 136,64 ; 136,57 ; 136,47 ; 132,61 ; 132,41 ; 132,31 ; 128,31 ; 127,90 ; 127,78 ; 127,64 ; 127,30 ; 127,17 ; 122,53 ; 121,13 ; 120,72 ; 118,86 ; 118,73 ; 114,40 ; 114,32 ; 110,93 ; 71,49 ; 68,30 ; 67,49 ; 66,51 ; 65,69 ; 65,27 ; 52,23 ; 30,91 ; 29,50 ; 29,42 ; 29,38 ; 29,29 ; 29,20 ; 29,04 ; 28,61 ; 25,97 ; 25,92 ; 25,34 ; 25,26.

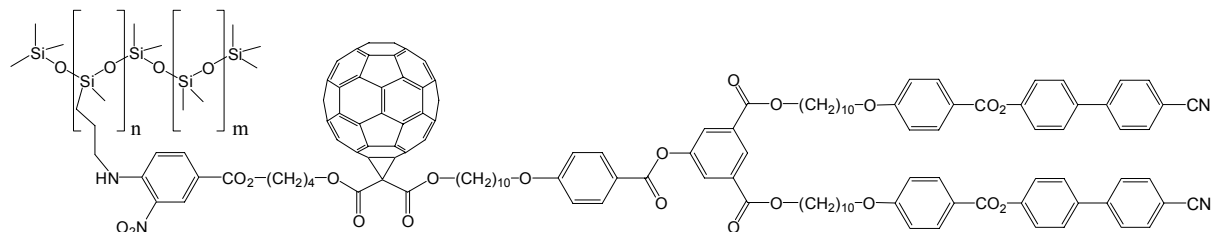
Anal. Calc. pour C<sub>159</sub>H<sub>102</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>21</sub> (2409,52) : C 79,26 ; H 4,27 ; N 1,74 ; trouvé : C 79,28 ; H 4,27 ; N 1,91.



**Pol 7**

20 mg (0,012 mmol) de **Mal 4** et 15 mg (0,003 mmol) de polysiloxane sont dissous dans 5 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. 1,2 mg (0,012 mmol) de triéthylamine sont ajoutés. Le mélange est agité 24 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le solide purifié par chromatographie d'exclusion de taille dans le toluène pour fournir 15 mg (43%) de **Pol 7**.

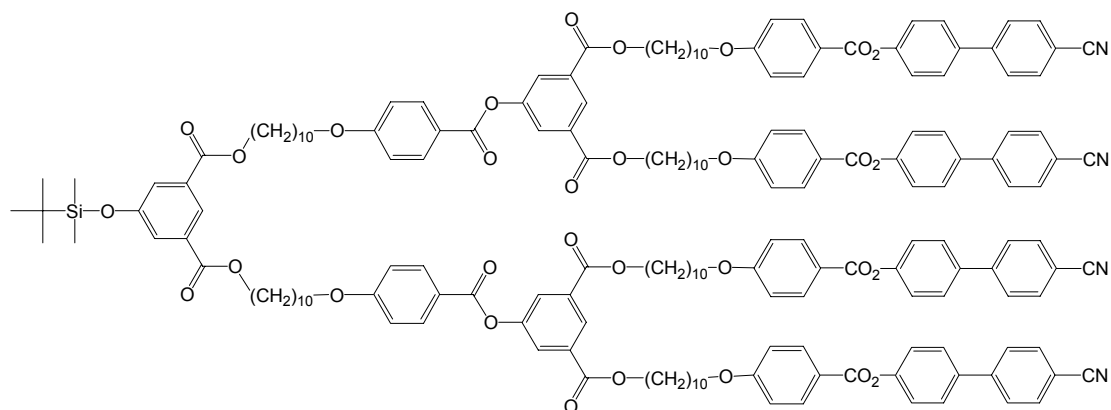
<sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,86 (br, 1H Ar en ortho de NO<sub>2</sub>) ; 8,59 (br, 1H Ar) ; 8,40 (br, 1H, NH) ; 8,15 (d, 6H Ar) ; 8,06 (d, 2H Ar) ; 8,05 (d, 1H Ar en para de NO<sub>2</sub>) ; 7,74 (d, 4H Ar) ; 7,67 (d, 4H Ar) ; 7,63 (d, 4H Ar) ; 7,32 (d, 4H Ar) ; 6,98 (d, 6H Ar) ; 6,87 (d, 1H Ar en méta de NO<sub>2</sub>) ; 4,35 (t, 4H CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 4,33 (t, 2H CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 4,22 (t, 2H H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>) ; 4,14 (t, 2H O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 4,04 (t, 6H CH<sub>2</sub>O) ; 3,39 (s, 2H O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>) ; 3,30-3,40 (m, 2H CH<sub>2</sub>NH) ; 1,90-1,75 (m, 12H CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> et CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 1,55-1,40 (m, 4H CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>) ; 1,40-1,24 (m, 38H) ; 0,67-0,62 (m, SiCH<sub>2</sub>) ; 0,09 (s, SiCH<sub>3</sub>) ; 0,07 (s, SiCH<sub>3</sub>).



**Pol 8**

78 mg (0,032 mmol) de **Full 4** et 39 mg (0,008 mmol) de polysiloxane sont dissous dans 10 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. 2,4 mg (0,032 mmol) de triéthylamine sont ajoutés. Le mélange est agité 24 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le solide purifié par deux chromatographies d'exclusion de taille dans le toluène pour fournir 26 mg (22%) de **Pol 8**.

$^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,84 (br, 1H Ar en ortho de  $\text{NO}_2$ ) ; 8,59 (br, 1H Ar) ; 8,38 (br, 1H NH) ; 8,15 (d, 6H Ar) ; 8,06 (br, 2H Ar) ; 8,04 (d, 1H Ar en para de  $\text{NO}_2$ ) ; 7,74 (d, 4H) ; 7,68 (d, 4H Ar) ; 7,63 (d, 4H Ar) ; 7,32 (d, 4H Ar) ; 6,98 (d, 6H Ar) ; 6,85 (d, 1H Ar en méta de  $\text{NO}_2$ ) ; 4,57 (t, 2H  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CCCO}_2$ ) ; 4,51 (t, 2H  $\text{O}_2\text{CCCO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,35 (t, 6H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,04 (t, 6H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 3,40-3,25 (m, 2H  $\text{CH}_2\text{NH}$ ) ; 2,25-1,25 (m, 54H) ; 0,67-0,62 (m,  $\text{SiCH}_2$ ) ; 0,07 (s,  $\text{SiCH}_3$ ).

**20**

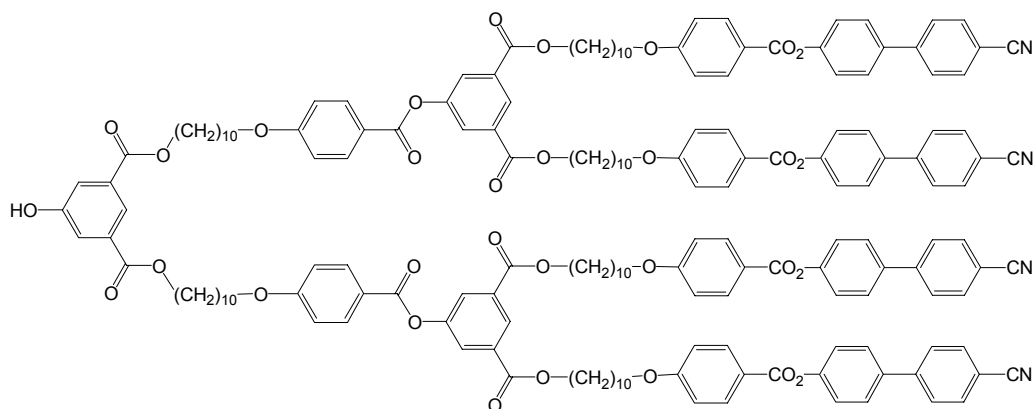
1,74 g (1,27 mmol) de **19** sont dissous dans 150 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  puis 181 mg (0,61 mmol) de **15**, 611 mg (2,96 mmol) de DCC, 390 mg (1,32 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-Ppy sont ajoutés. Le mélange est agité 48 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  10:0,2) pour fournir 1,07 g (59%) de **20**.

$m/z$  : 3014 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ )

$^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,60 (t, 2H Ar) ; 8,28 (t, 1H Ar) ; 8,15 (d, 8H Ar) ; 8,14 (d, 4H Ar) ; 8,06 (d, 4H Ar) ; 7,74 (d, 8H Ar) ; 7,68 (d, 8H Ar) ; 7,67 (d, 2H Ar) ; 7,63 (d, 8H Ar) ; 7,33 (d, 8H Ar) ; 6,98 (d, 12H Ar) ; 4,35 (t, 8H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,33 (t, 4H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,04 (t, 12H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,87-1,75 (m, 24H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,57-1,30 (m, 72H) ; 1,00 (s, 9H tBu) ; 0,24 (s, 6H  $\text{SiCH}_3$ ).

$^{13}\text{C-RMN}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 165,72 ; 165,09 ; 164,82 ; 164,55 ; 163,85 ; 163,67 ; 151,56 ; 151,06 ; 144,85 ; 136,68 ; 132,64 ; 132,41 ; 132,33 ; 132,13 ; 128,32 ; 127,67 ; 127,32 ; 122,55 ; 121,17 ; 120,72 ; 118,87 ; 114,41 ; 114,33 ; 110,97 ; 68,32 ; 65,74 ; 65,45 ; 29,46 ; 29,40 ; 29,36 ; 29,31 ; 29,21 ; 29,07 ; 28,63 ; 25,97 ; 25,94 ; 25,61 ; 18,19.

Anal. Calc. pour  $\text{C}_{184}\text{H}_{200}\text{N}_4\text{O}_{31}\text{Si}$  (2991,651) : C 73,87 ; H 6,74 ; N 1,87 ; trouvé : C 73,88 ; H 6,99 ; N 1,89.



## 21

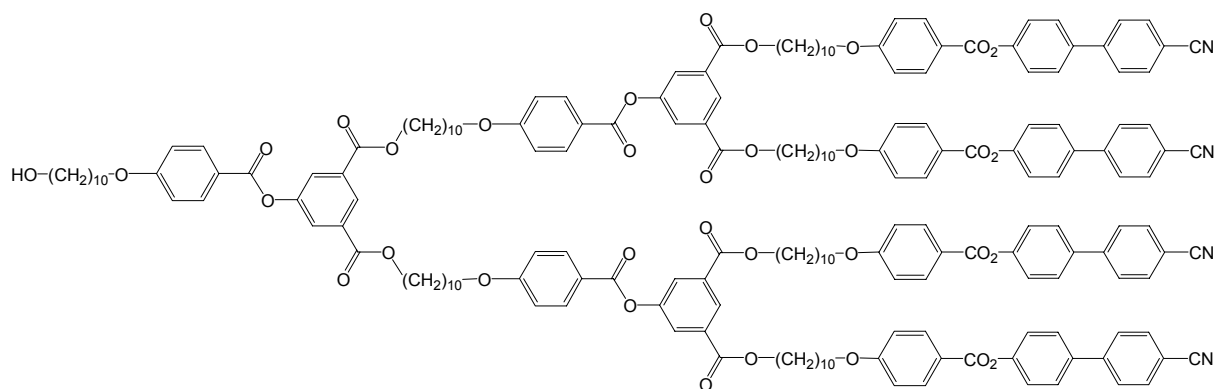
739 mg (0,25 mmol) de **20** sont dissous dans 50 ml de THF et 10 ml d'eau. 240 mg (1,00 mmol) de  $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$  sont ajoutés. Le mélange est agité 4 jours à température ambiante. La solution est extraite au  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  puis évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  10:0,2) pour fournir 510 mg (71%) de **21**.

$m/z$  : 2900 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ )

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,60 (t, 2H Ar) ; 8,24 (t, 1H Ar) ; 8,15 (d, 8H Ar) ; 8,14 (d, 4H Ar) ; 8,06 (d, 4H Ar) ; 7,74 (d, 8H Ar) ; 7,68 (d, 8H Ar) ; 7,68 (d, 2H Ar) ; 7,63 (d, 8H Ar) ; 7,32 (d, 8H Ar) ; 6,98 (d, 12H Ar) ; 5,93 (s, 1H OH) ; 4,35 (t, 8H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,31 (t, 4H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,04 (t, 12H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,87-1,70 (m, 24H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,54-1,30 (m, 72H).

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 165,62 ; 165,11 ; 164,87 ; 164,57 ; 163,85 ; 163,70 ; 151,56 ; 151,07 ; 144,85 ; 136,70 ; 132,64 ; 132,42 ; 132,34 ; 128,33 ; 127,68 ; 127,32 ; 122,55 ; 121,17 ; 120,72 ; 120,57 ; 118,86 ; 114,43 ; 114,36 ; 110,97 ; 77,80 ; 68,33 ; 65,76 ; 65,49 ; 29,43 ; 29,38 ; 29,30 ; 29,20 ; 29,06 ; 28,63 ; 25,93.

Anal. Calc. pour  $\text{C}_{178}\text{H}_{186}\text{N}_4\text{O}_{31}$  (2877,39) : C 74,30 ; H 6,52 ; N 1,95 ; trouvé : C 74,19 ; H 6,53 ; N 1,96.



## 22

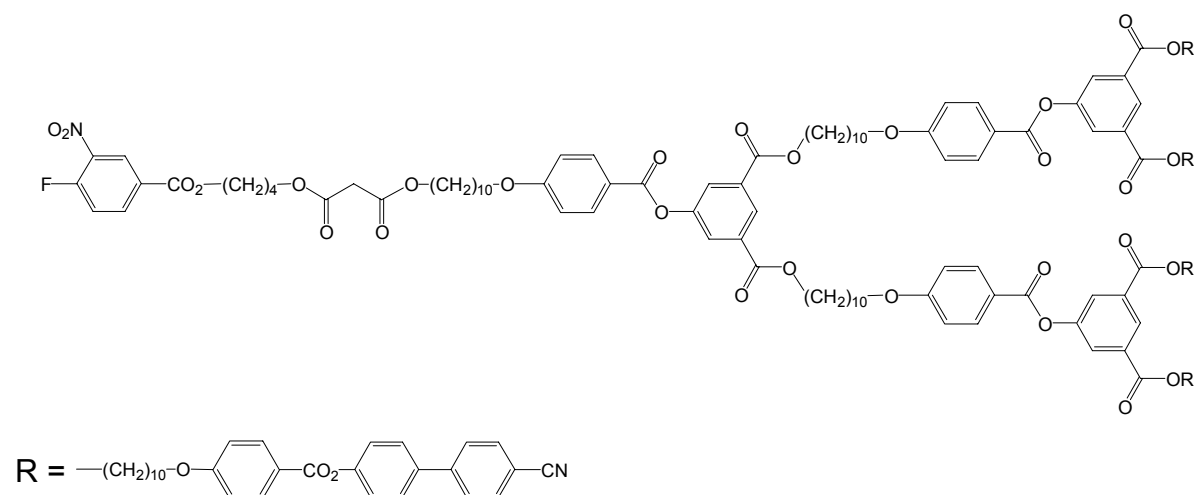
410 mg (0,14 mmol) de **21** sont dissous dans 70 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  puis 45 mg (0,15 mmol) de **1**, 81 mg (0,39 mmol) de DCC, 47 mg (0,16 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-Ppy sont ajoutés. Le mélange est agité 12 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  10:0,5) pour fournir 433 mg (100%) de **22**.

$m/z$  : 3176 ( $[M+Na]^+$ )

$^1H$ -RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ ) : 8,60 (t, 3H Ar) ; 8,15 (d, 8H Ar) ; 8,15 (d, 4H Ar) ; 8,14 (d, 2H Ar) ; 8,07 (d, 6H Ar) ; 7,74 (d, 8H Ar) ; 7,68 (d, 8H Ar) ; 7,63 (d, 8H Ar) ; 7,32 (d, 8H Ar) ; 6,98 (d, 14H Ar) ; 4,35 (t, 12H  $CO_2CH_2$ ) ; 4,04 (t, 14H  $CH_2O$ ) ; 3,64 (t, 2H  $CH_2OH$ ) ; 1,88-1,71 (m, 28H  $CO_2CH_2CH_2$  et  $CH_2CH_2O$ ) ; 1,50-1,23 (m, 84H).

$^{13}C$ -RMN (100 MHz,  $CDCl_3$ ) : 165,09 ; 164,82 ; 164,54 ; 163,86 ; 163,68 ; 151,57 ; 151,07 ; 144,86 ; 136,68 ; 132,63 ; 132,41 ; 132,33 ; 128,33 ; 127,68 ; 127,31 ; 122,55 ; 121,19 ; 120,71 ; 118,87 ; 114,42 ; 114,35 ; 110,99 ; 68,33 ; 65,73 ; 63,05 ; 53,41 ; 32,77 ; 29,44 ; 29,40 ; 29,31 ; 29,21 ; 29,07 ; 28,63 ; 25,94.

Anal. Calc. pour  $C_{195}H_{210}N_4O_{34}$  (3153,76) : C 74,26 ; H 6,71 ; N 1,78 ; trouvé : C 74,08 ; H 6,75 ; N 1,79



### Mal 5

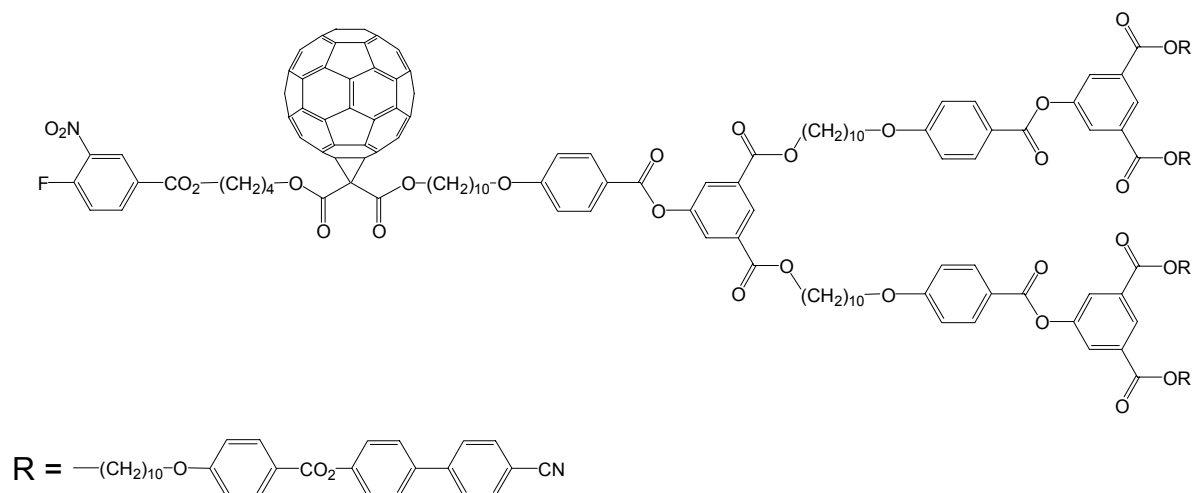
298 mg (0,09 mmol) de **22** sont dissous dans 40 ml de  $CH_2Cl_2$  sec. La solution est refroidie à  $0^\circ C$  puis 34 mg (0,10 mmol) de **8**, 48 mg (0,23 mmol) de DCC, 28 mg (0,09 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-Ppy sont ajoutés. Le mélange est agité 2 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant :  $CH_2Cl_2$ /AcOEt 10:0,4) pour fournir 326 mg (100%) de **Mal 5**.

$m/z$  : 3502 ( $[M+Na]^+$ )

$^1H$ -RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ ) : 8,72 (dd, 1H Ar en ortho de  $NO_2$ ) ; 8,59 (t, 3H Ar) ; 8,31 (ddd, 1H Ar en para de  $NO_2$ ) ; 8,15 (d, 12H Ar) ; 8,14 (d, 2H Ar) ; 8,06 (d, 6H Ar) ; 7,74 (d, 8H Ar) ; 7,68 (d, 8H Ar) ; 7,63 (d, 8H Ar) ; 7,38 (dd, 1H Ar en méta de  $NO_2$ ) ; 7,32 (d, 8H) ; 6,98 (d, 14H) ; 4,40 (t, 2H  $CO_2CH_2$ ) ; 4,35 (t, 12H  $CO_2CH_2$ ) ; 4,23 (t, 2H  $H_2CO_2CCH_2CO_2$ ) ; 4,14 (t, 2H  $O_2CCH_2CO_2CH_2$ ) ; 4,04 (t, 12H  $CH_2O$ ) ; 4,03 (t, 2H  $CH_2O$ ) ; 3,39 (s, 2H  $O_2CCH_2CO_2$ ) ; 1,94-1,76 (m, 28H  $CO_2CH_2CH_2$  et  $CH_2CH_2O$ ) ; 1,68-1,62 (m, 4H  $CO_2CH_2CH_2CH_2CH_2O_2C$ ) ; 1,56-1,29 (m, 84H).

$^{13}C$ -RMN (100 MHz,  $CDCl_3$ ) : 166,60 ; 165,09 ; 164,82 ; 164,55 ; 163,85 ; 163,67 ; 159,42 ; 151,56 ; 151,06 ; 144,85 ; 136,68 ; 132,64 ; 132,41 ; 132,33 ; 128,32 ; 127,76 ; 127,67 ; 127,31 ; 122,55 ; 121,18 ; 120,71 ; 118,87 ; 114,41 ; 114,34 ; 110,97 ; 68,32 ; 65,73 ; 65,42 ; 64,74 ; 41,54 ; 29,44 ; 29,31 ; 29,21 ; 29,07 ; 28,63 ; 28,44 ; 25,94 ; 25,18.

Anal. Calc. pour  $C_{209}H_{222}FN_5O_{41}$  (3479,01) : C 72,15 ; H 6,43 ; N 2,01 ; trouvé : C 72,16 ; H 6,60 ; N 2,04.

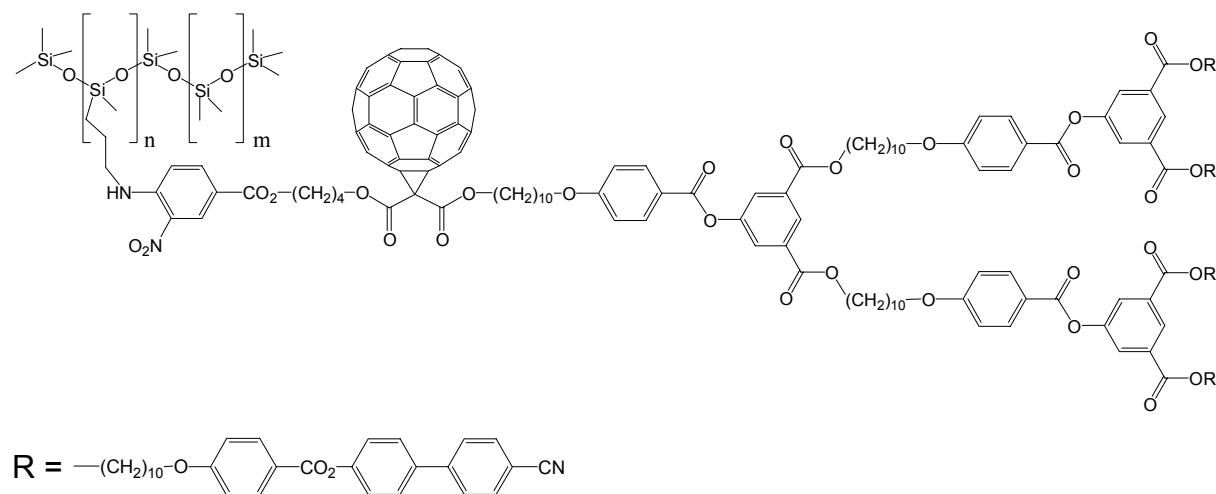
**Full 5**

58 mg (0,08 mmol) de fullerène  $\text{C}_{60}$  sont dissous dans 150 ml de toluène sec. 182 mg (0,05 mmol) de **Mal 5**, 13 mg (0,05 mmol) d'iode et finalement 16 mg (0,10 mmol) de DBU sont ajoutés. Le mélange est agité une nuit à température ambiante, puis le solvant est évaporé. Le solide est purifié par CC (éluant : toluène, toluène/AcOEt 10:0,6), puis par précipitation dans l'acétone pour fournir 52 mg (20%) de **Full 5**.

*m/z* : aucun signal n'a été détecté par spectrométrie de masse.

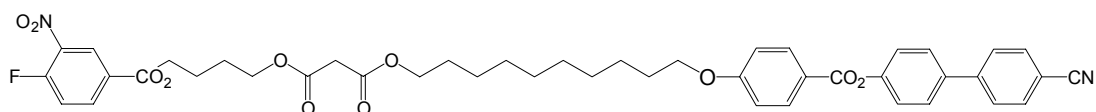
$^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,72 (dd, 1H Ar en ortho de  $\text{NO}_2$ ) ; 8,59 (t, 3H) ; 8,32 (ddd, 1H Ar en para de  $\text{NO}_2$ ) ; 8,15 (d, 14H Ar) ; 8,05 (d, 6H Ar) ; 7,74 (d, 8H Ar) ; 7,68 (d, 8H Ar) ; 7,63 (d, 8H Ar) ; 7,38 (dd, 1H Ar en méta de  $\text{NO}_2$ ) ; 7,32 (d, 8H Ar) ; 6,98 (d, 14HAr) ; 4,58 (t, 2H  $\text{H}_2\text{CO}_2\text{CCCO}_2$ ) ; 4,51 (t, 2H  $\text{O}_2\text{CCCO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,46 (t, 2H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,35 (t, 12H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,04 (t, 12H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 4,03 (t, 2H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 2,03-2,01 (m, 4H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$ ) ; 1,87-1,75 (m, 28H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,55-1,26 (m, 84H).

Anal. Calc. pour  $\text{C}_{269}\text{H}_{220}\text{FN}_5\text{O}_{41}$  (4197,63) : C 76,97 ; H 5,28 ; N 1,67 ; trouvé : C 77,07 ; H 5,40 ; N 1,70.

**Pol 9**

10 mg (0,002 mmol) de **Full 5** et 11 mg (0,002 mmol) de polysiloxane sont dissous dans 10 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . 0,2 mg (0,002 mmol) de triéthylamine sont ajoutés. Le mélange est agité 24 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le solide purifié par deux chromatographies d'exclusion de taille dans le toluène pour fournir 7 mg (38%) de **Pol 9**.

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,86 (br, 1H Ar en ortho de  $\text{NO}_2$ ) ; 8,59 (br, 3H Ar) ; 8,39 (br, 1H NH) ; 8,15 (d, 10H Ar) ; 8,05 (d, 7H Ar) ; 7,73 (d, 8H Ar) ; 7,68 (d, 8H Ar) ; 7,63 (d, 8H Ar) ; 7,32 (d, 8H Ar) ; 6,94 (d, 10H Ar) ; 6,68 (d, 1H Ar en méta de  $\text{NO}_2$ ) ; 4,58 (t, 2H  $\text{H}_2\text{CO}_2\text{CCCO}_2$ ) ; 4,51 (t, 2H  $\text{O}_2\text{CCCO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,35 (t, 14H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,04 (t, 14H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 3,34 (br,  $\text{NH}_2$ ) ; 3,30-3,25 (m, 2H  $\text{CH}_2\text{NH}$ ) ; 2,00-1,25 (m, 118H) ; 0,67-0,62 (m,  $\text{SiCH}_2$ ) ; 0,07 (s,  $\text{SiCH}_3$ ).

**Mal 6**

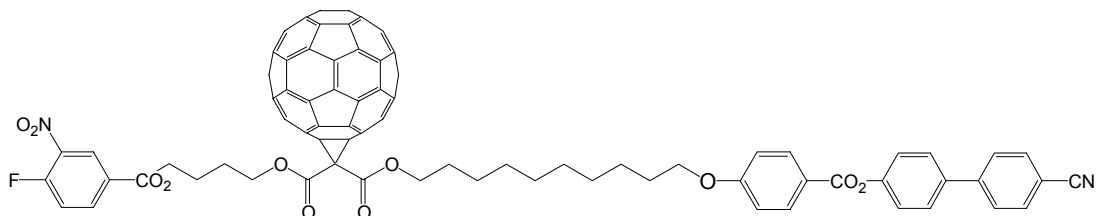
920 mg (1,89 mmol) de **16** sont dissous dans 100 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  puis 670 mg (1,95 mmol) de **8**, 604 mg (2,92 mmol) de DCC, 574 mg (1,95 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-Ppy sont ajoutés. Le mélange est agité 24 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éther 10:0,2) pour fournir 637 mg (41%) de **Mal 6**.

m/z : 795([M-1]<sup>-</sup>)

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,72 (dd, 1H Ar en ortho de  $\text{NO}_2$ ) ; 8,31 (ddd, 1H Ar en para de  $\text{NO}_2$ ) ; 8,15 (d, 2H Ar) ; 7,74 (d, 2H Ar) ; 7,69 (d, 2H Ar) ; 7,64 (d, 2H Ar) ; 7,39 (dd, 1H Ar en méta de  $\text{NO}_2$ ) ; 7,33 (d, 2H Ar) ; 6,98 (d, 2H Ar) ; 4,40 (t, 2H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,24 (t, 2H  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$ ) ; 4,14 (t, 2H  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,05 (t, 2H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 3,39 (s, 2H  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$ ) ; 1,93-1,75 (m, 6H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) ; 1,70-1,60 (m, 2H  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,20 (m, 12H).

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 166,58 ; 164,81 ; 163,66 ; 163,53 ; 159,40 ; 156,70 ; 151,54 ; 144,84 ; 137,27 ; 136,68 ; 136,54 ; 136,44 ; 132,63 ; 132,33 ; 128,32 ; 127,74 ; 127,66 ; 127,29 ; 127,26 ; 122,54 ; 121,18 ; 118,91 ; 118,86 ; 118,70 ; 114,32 ; 110,95 ; 68,30 ; 65,71 ; 65,41 ; 64,72 ; 41,52 ; 29,67 ; 29,42 ; 29,39 ; 29,29 ; 29,14 ; 29,05 ; 28,42 ; 25,94 ; 25,74 ; 25,17.

Anal. Calc. pour  $\text{C}_{44}\text{H}_{45}\text{FN}_2\text{O}_{11}$  (796,83) : C 66,32 ; H 5,69 ; N 3,52 ; trouvé : C 66,45 ; H 5,82 ; N 3,49.

**Full 6**

352 mg (0,49 mmol) de fullerène  $\text{C}_{60}$  sont dissous dans 400 ml de toluène sec. 300 mg (0,38 mmol) de **Mal 6**, 95 mg (0,38 mmol) d'iode et finalement 115 mg (0,75 mmol) de DBU sont ajoutés. Le mélange est agité une nuit à température ambiante, puis le solvant est évaporé. Le

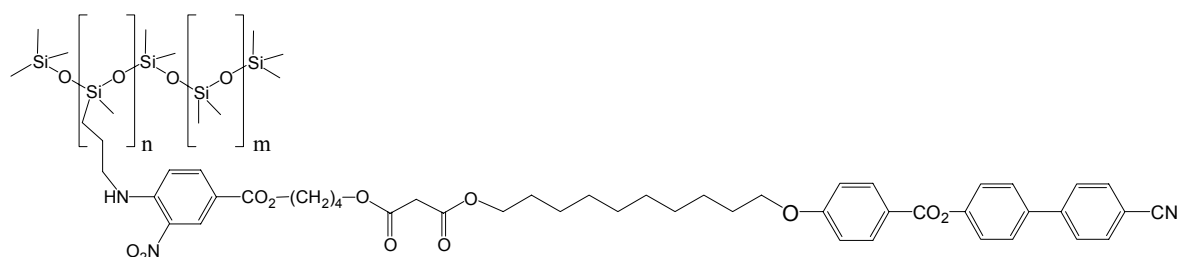
solide est purifié par CC (éluant : toluène, toluène/AcOEt 200:1), puis par précipitation dans l'acétone pour fournir 163 mg (28%) de **Full 6**.

$m/z$  : 1515([M]<sup>+</sup>)

<sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,72 (dd, 1H Ar en ortho de NO<sub>2</sub>) ; 8,32 (ddd, 1H Ar en para de NO<sub>2</sub>) ; 8,15 (d, 2H Ar) ; 7,74 (d, 2H Ar) ; 7,69 (d, 2H Ar) ; 7,64 (d, 2H Ar) ; 7,39 (dd, 1H Ar en méta de NO<sub>2</sub>) ; 7,33 (d, 2H Ar) ; 6,98 (d, 2H Ar) ; 4,59 (t, 2H CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CCCO<sub>2</sub>) ; 4,51 (t, 2H O<sub>2</sub>CCCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 4,46 (t, 2H CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 4,04 (t, 2H CH<sub>2</sub>O) ; 2,05-1,90 (m, 4H O<sub>2</sub>CCCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 1,88-1,80 (m, 4H CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> et CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 1,50-1,20 (m, 12H).

<sup>13</sup>C-RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 165,24 ; 164,08 ; 163,94 ; 151,98 ; 145,69 ; 145,62 ; 145,49 ; 145,31 ; 145,11 ; 145,04 ; 144,96 ; 144,28 ; 144,25 ; 143,51 ; 143,46 ; 143,40 ; 143,36 ; 142,58 ; 142,28 ; 142,22 ; 141,38 ; 139,42 ; 139,27 ; 137,13 ; 137,01 ; 133,07 ; 132,79 ; 128,77 ; 128,24 ; 128,11 ; 127,67 ; 122,99 ; 121,64 ; 119,40 ; 119,19 ; 114,78 ; 111,40 ; 68,74 ; 67,95 ; 66,96 ; 65,72 ; 52,68 ; 29,91 ; 29,78 ; 29,62 ; 29,51 ; 29,03 ; 26,42 ; 25,80 ; 25,72.

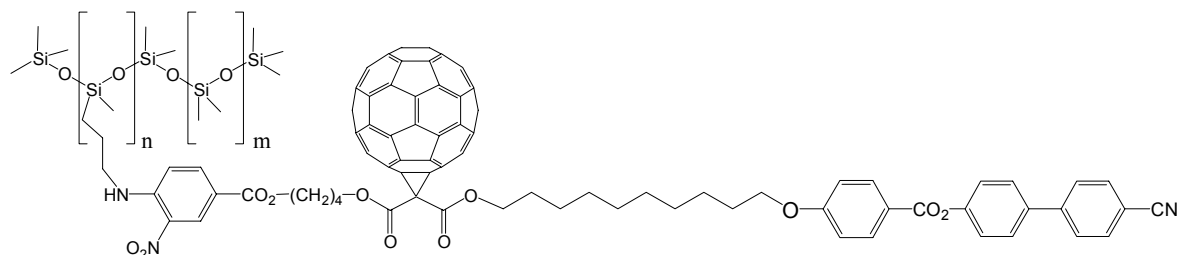
Anal. Calc. pour C<sub>104</sub>H<sub>43</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>11</sub> (1515,46) : C 82,42 ; H 2,86 ; N 1,85 ; trouvé : C 82,45 ; H 3,09 ; N 1,81.



### Pol 10

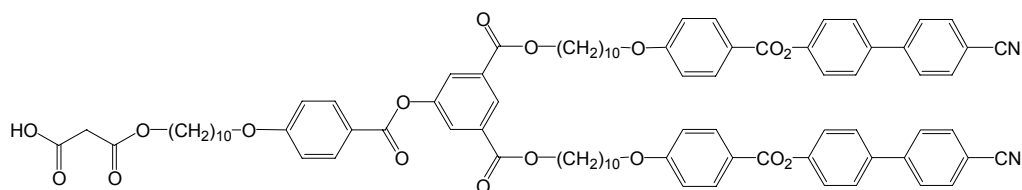
20 mg (0,025 mmol) de **Mal 6** et 31 mg (0,006 mmol) de polysiloxane sont dissous dans 5 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. 2,5 mg (0,025 mmol) de triéthylamine sont ajoutés. Le mélange est agité 24 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le solide purifié par chromatographie d'exclusion de taille dans le toluène pour fournir 15 mg (31%) de **Pol 10**.

<sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,86 (br, 1H Ar en ortho de NO<sub>2</sub>) ; 8,39 (br, 1H, NH) ; 8,15 (d, 2H Ar) ; 8,03 (d, 1H Ar en para de NO<sub>2</sub>) ; 7,74 (d, 2H Ar) ; 7,69 (d, 2H Ar) ; 7,64 (d, 2H Ar) ; 7,33 (d, 2H Ar) ; 6,98 (d, 2H Ar) ; 6,86 (d, 1H Ar en méta de NO<sub>2</sub>) ; 4,33 (t, 2H CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 4,23 (t, 2H H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>) ; 4,14 (t, 2H O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 4,05 (t, 2H CH<sub>2</sub>O) ; 3,39 (s, 2H O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>) ; 3,39-3,30 (m, 2H CH<sub>2</sub>NH) ; 1,90-1,20 (m, 20H) ; 0,66-0,60 (m, SiCH<sub>2</sub>) ; 0,08 (s, SiCH<sub>3</sub>) ; 0,07 (s, SiCH<sub>3</sub>).

**Pol 11**

20 mg (0,013 mmol) de **Full 6** et 16 mg (0,003 mmol) de polysiloxane sont dissous dans 5 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . 1,3 mg (0,013 mmol) de triéthylamine sont ajoutés. Le mélange est agité 24 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le solide purifié par chromatographie d'exclusion de taille dans le toluène pour fournir 25 mg (75%) de **Pol 11**.

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,86 (br, 1H Ar en ortho de  $\text{NO}_2$ ) ; 8,39 (br, 1H, NH) ; 8,15 (d, 2H Ar) ; 8,03 (d, 1H Ar en para de  $\text{NO}_2$ ) ; 7,74 (d, 2H Ar) ; 7,69 (d, 2H Ar) ; 7,64 (d, 2H Ar) ; 7,33 (d, 2H Ar) ; 6,98 (d, 2H Ar) ; 6,86 (d, 1H Ar en méta de  $\text{NO}_2$ ) ; 4,58 (t, 2H  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CCCO}_2$ ) ; 4,51 (t, 2H  $\text{O}_2\text{CCCO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,39 (t, 2H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,04 (t, 2H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 3,39-3,30 (m, 2H  $\text{CH}_2\text{NH}$ ) ; 1,90-1,20 (m, 20H) ; 0,66-0,60 (m,  $\text{SiCH}_2$ ) ; 0,08 (s,  $\text{SiCH}_3$ ) ; 0,07 (s,  $\text{SiCH}_3$ ).

**23**

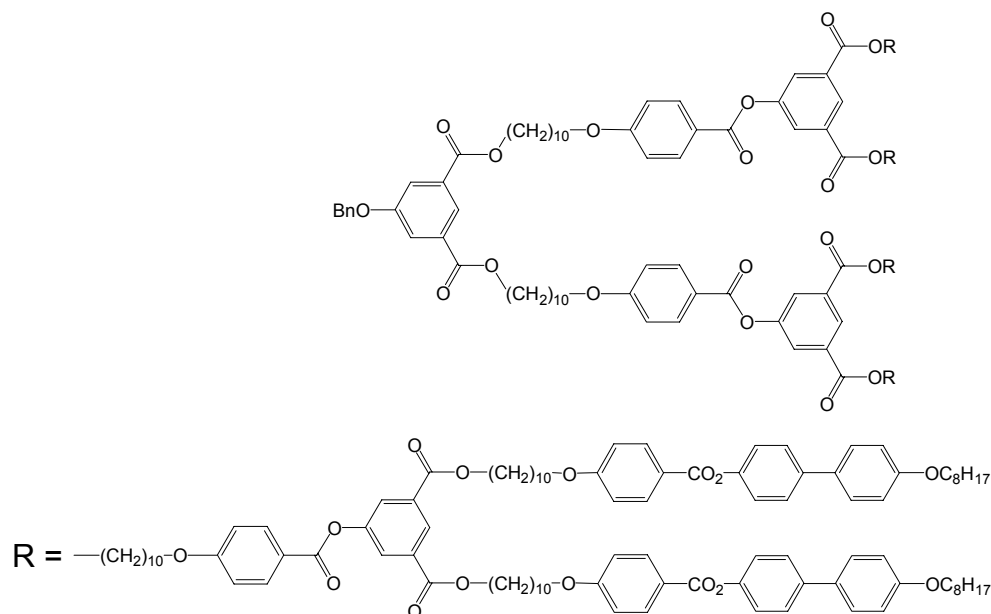
277 mg (0,15 mmol) de **19** et 43 mg (0,30 mmol) d'acide de meldrum sont dissous dans 150 ml de toluène sec. Le mélange est agité à 80 °C pendant 5 jours. Le toluène est évaporé. Le solide résiduel est lavé plusieurs fois à l'acétone pour fournir 170 mg (78%) de **23**.

$m/z$  : 1450 ( $[\text{M}-\text{H}]^-$ )

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,60 (t, 1H Ar) ; 8,15 (d, 4H Ar) ; 8,15 (d, 2H Ar) ; 8,06 (d, 2H Ar) ; 7,74 (d, 4H Ar) ; 7,69 (d, 4H Ar) ; 7,64 (d, 4H Ar) ; 7,32 (d, 4H Ar) ; 6,98 (d, 2H Ar) ; 6,89 (d, 4H Ar) ; 4,35 (t, 4H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,20 (t, 2H  $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,05 (t, 2H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 4,04 (t, 4H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 3,44 (s, 2H  $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 1,85-1,71 (m, 10H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,69-1,64 (m, 2H  $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) ; 1,49-1,24 (m, 36H).

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 167,68 ; 165,10 ; 164,85 ; 164,57 ; 163,82 ; 163,68 ; 151,56 ; 151,06 ; 144,86 ; 136,69 ; 132,65 ; 132,42 ; 132,34 ; 128,33 ; 127,91 ; 127,68 ; 127,32 ; 122,56 ; 121,16 ; 120,74 ; 118,88 ; 114,42 ; 114,35 ; 110,97 ; 74,90 ; 68,33 ; 66,39 ; 65,75 ; 39,52 ; 32,75 ; 29,44 ; 29,39 ; 29,31 ; 29,26 ; 29,21 ; 29,06 ; 28,63 ; 28,34 ; 25,93 ; 25,69.

Anal. Calc. pour  $\text{C}_{88}\text{H}_{94}\text{N}_2\text{O}_{17}$  (1451,69) : C 72,81 ; H 6,53 ; N 1,93 ; trouvé : C 72,65 ; H 6,35 ; N 1,93.



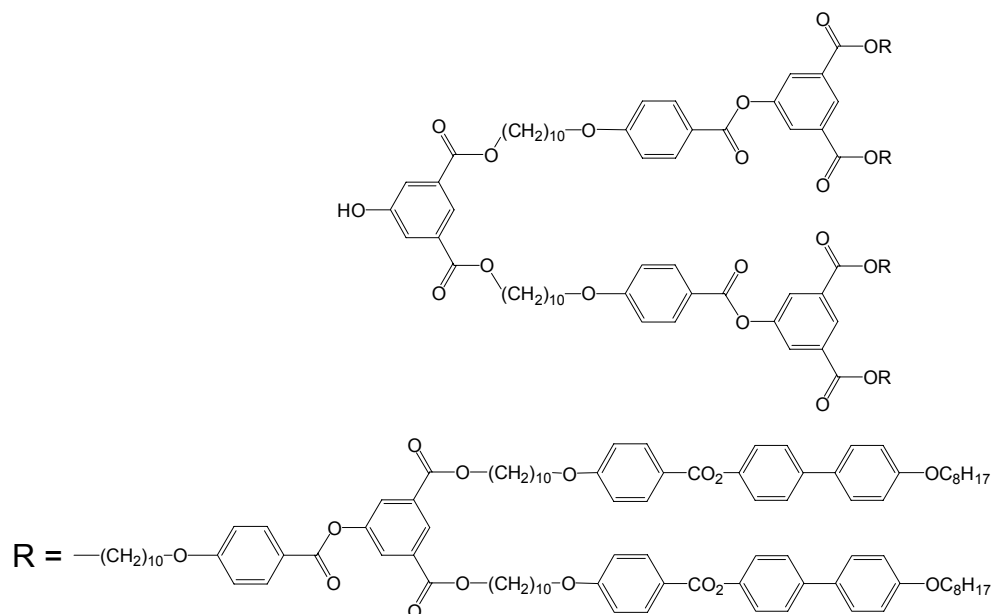
3,00 g (0,084 mmol) de **13** sont dissous dans 200 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  puis 0,11 g (0,042 mmol) d'acide 5-benzyloxyisophthalique, 0,44 g (2,13 mmol) de DCC, 0,30 g (1,02 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-Ppy sont ajoutés. Le mélange est agité 24 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par 2 CC (CC n°1, éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  10:0,2 ; CC n°2, éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  10:0,15) pour fournir 2,61 g (85%) de **24**.

*m/z* : aucun signal n'a été détecté par spectrométrie de masse.

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,62-8,59 (m, 6H Ar) ; 8,30 (t, 1H Ar) ; 8,15 (d, 16H Ar) ; 8,14 (d, 12H Ar) ; 8,06 (d, 12H Ar) ; 7,83 (d, 2H Ar) ; 7,57 (d, 16H Ar) ; 7,50 (d, 16H Ar) ; 7,48-7,28 (m, 5H Bn) ; 7,24 (d, 16H Ar), 6,96 (d, 44H Ar) ; 5,18 (s, 2H  $\text{CH}_2\text{Bn}$ ) ; 4,35 (t, 28H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,03 (t, 28H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 3,99 (t, 16H  $\text{OCH}_2$ ) ; 1,83-1,74 (m, 72H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,47-1,26 (m, 248H) ; 0,89 (t, 24H  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 165,08 ; 165,03 ; 164,53 ; 163,85 ; 163,50 ; 158,72 ; 151,07 ; 149,96 ; 145,81 ; 138,51 ; 132,76 ; 132,41 ; 132,32 ; 132,26 ; 128,69 ; 128,07 ; 127,65 ; 127,32 ; 121,96, 121,53 ; 120,72 ; 114,78 ; 114,40, 114,26 ; 68,28 ; 68,09, 65,73 ; 31,82 ; 29,45 ; 29,41 ; 29,36 ; 29,28 ; 29,25 ; 29,09 ; 28,63 ; 26,06 ; 25,93 ; 22,66.

Anal. calc. pour  $\text{C}_{461}\text{H}_{564}\text{O}_{79}$  (7369,48) : C 75,14 H 7,71 ; trouvé : C 74,94 H 7,62.



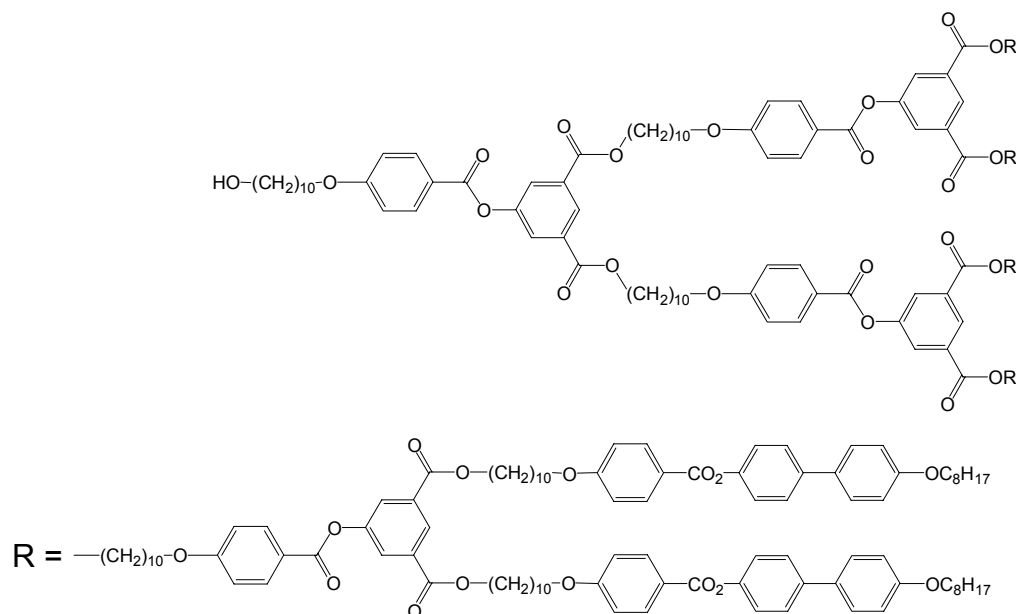
2,40 g (**33** mmol) de **24** sont dissous dans 100 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et 15 ml d'éthanol. 150 mg de palladium sur charbon activé sont ajoutés. Le mélange est agité sous 4 bars d'hydrogène pendant 24 h. Le palladium est filtré sur célite et le solvant évaporé. Le solide est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  10:0,3) pour fournir 1,80 g (75%) de **25**.

*m/z* : aucun signal n'a été détecté par spectrométrie de masse.

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,60 (t, 6H Ar) ; 8,24 (t, 1H Ar) ; 8,15 (d, 16H Ar) ; 8,14 (d, 12H Ar) ; 8,06 (d, 12H Ar) ; 7,68 (d, 2H Ar) ; 7,57 (d, 16H Ar) ; 7,50 (d, 16H Ar) ; 7,24 (d, 16H Ar) ; 6,97 (d, 44H Ar) ; 4,35 (t, 24H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,30 (t, 4H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,03 (t, 28H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 4,00 (t, 16H  $\text{OCH}_2$ ) ; 1,83-1,74 (m, 72H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,47-1,26 (m, 248H) ; 0,90 (t, 24H  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 165,61 ; 165,10 ; 165,06 ; 164,56 ; 163,85 ; 163,52 ; 158,72 ; 151,07 ; 149,95 ; 138,52 ; 132,76 ; 132,42 ; 132,31 ; 132,28 ; 132,24 ; 128,07 ; 127,91 ; 127,66 ; 127,33 ; 121,97 ; 121,51 ; 120,70 ; 114,78 ; 114,41 ; 114,27 ; 68,36 ; 68,28 ; 68,09 ; 65,76 ; 53,42 ; 31,82 ; 29,45 ; 29,41 ; 29,37 ; 29,33 ; 29,28 ; 29,25 ; 29,22 ; 29,09 ; 28,63 ; 26,06 ; 25,95 ; 22,66 ; 14,11.

Anal. calc. pour  $\text{C}_{454}\text{H}_{558}\text{O}_{79}$  (7279,24) : C 74,91 H 7,73 ; trouvé : C 75,00 H 7,72.



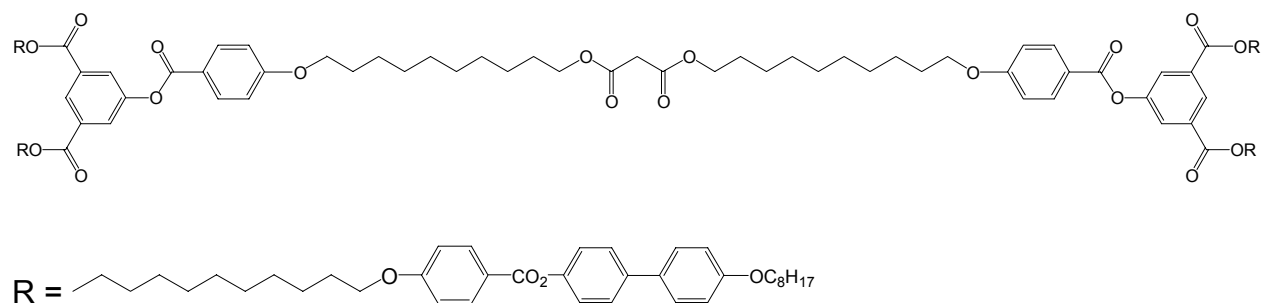
204 mg (0,028 mmol) de **25** sont dissous dans 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  puis 8 mg (0,028 mmol) de **1**, 81 mg (0,392 mmol) de DCC, 70 mg (0,238 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-Ppy sont ajoutés. Le mélange est agité 24 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par 2 CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  10:0,1) pour fournir 170 mg (78%) de **26**.

*m/z* : aucun signal n'a été détecté par spectrométrie de masse.

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,59 (t, 7H Ar) ; 8,15 (d, 16H Ar) ; 8,14 (d, 14H Ar) ; 8,06 (d, 14H Ar) ; 7,57 (d, 16H Ar) ; 7,50 (d, 16H Ar) ; 7,24 (d, 16H Ar) ; 6,97 (d, 46H Ar) ; 4,35 (t, 28H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,03 (t, 30H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 4,00 (t, 16H  $\text{OCH}_2$ ) ; 3,64 (t, 2H  $\text{CH}_2\text{OH}$ ) ; (1,83-1,74 (m, 76H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,47-1,26 (m, 260H) ; 0,89 (t, 24H  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 165,08 ; 165,03 ; 164,54 ; 163,85 ; 163,50 ; 158,72 ; 151,07 ; 149,96 ; 138,51 ; 132,77 ; 132,41 ; 132,32 ; 132,26 ; 128,07 ; 127,65 ; 127,32 ; 121,97 ; 121,53 ; 120,71 ; 114,78 ; 114,40 ; 114,26 ; 77,71 ; 68,36 ; 68,28 ; 68,09 ; 65,74 ; 53,42 ; 31,82 ; 29,45 ; 29,41 ; 29,36 ; 29,28 ; 29,24 ; 29,09 ; 28,63 ; 26,06 ; 25,93 ; 22,66 ; 14,10.

Anal. Calc. pour  $\text{C}_{471}\text{H}_{582}\text{O}_{82}$  (7555,61) : C 74,87 ; H 7,76 ; trouvé : C 74,68 ; H 7,66.



1,00 g (0,77 mmol) de **5** sont dissous dans 150 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  puis 390 mg (0,38 mmol) de l'ester de l'acide bis-[10-(4-carboxy-phenoxy)-decyl] malonique, 400 mg (1,94 mmol) de DCC, 200 mg (0,68 mmol) de DPTS et une pointe de

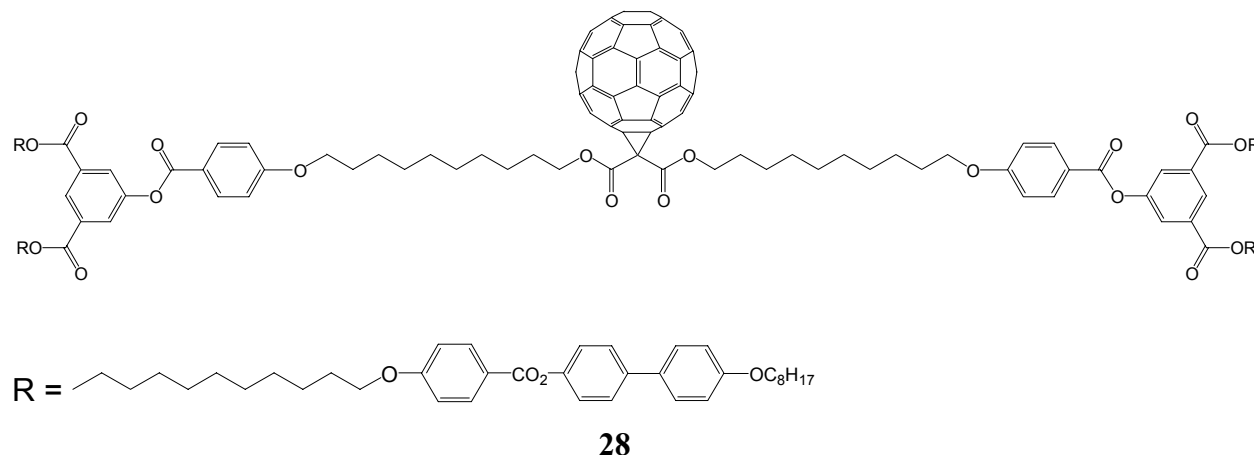
spatule de 4-Ppy sont ajoutés. Le mélange est agité 24 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par 2 CC (CC n°1 éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10:0,1 ; CC n°2 éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10:0,1 ; 10:0,2) pour fournir 870 mg (70%) de **27**.

*m/z* : aucun signal n'a été détecté par spectrométrie de masse.

<sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,60 (t, 2H Ar) ; 8,16 (d, 12H Ar) ; 8,07 (d, 4H Ar) ; 7,60 (d, 8H Ar) ; 7,51 (d, 8H Ar) ; 7,24 (d, 8H Ar) ; 6,97 (d, 20H Ar) ; 4,37 (t, 8H CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 4,15 (t, 4H CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 3,98-4,13 (m, 20H CH<sub>2</sub>O) ; 3,38 (s, 2H O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>) ; 1,75-1,83 (m, 32H CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> et CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 1,29-1,67 (m, 112H) ; 0,90 (t, 12H CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 166,69 ; 165,07 ; 165,02 ; 164,52 ; 163,83 ; 163,50 ; 158,72 ; 151,05 ; 149,95 ; 138,50 ; 132,76 ; 132,41 ; 132,32 ; 132,26 ; 128,06 ; 127,89 ; 127,64 ; 127,30 ; 121,96 ; 121,52 ; 120,73 ; 114,76 ; 114,40 ; 114,26 ; 68,34 ; 68,27 ; 68,08 ; 65,73 ; 65,63 ; 53,40 ; 41,65 ; 31,80 ; 29,68 ; 29,44 ; 29,39 ; 29,36 ; 29,31 ; 29,28 ; 29,23 ; 29,20 ; 29,17 ; 29,07 ; 28,61 ; 28,44 ; 26,05 ; 25,94 ; 25,75 ; 22,64 ; 14,10.

Anal. Calc. pour C<sub>201</sub>H<sub>252</sub>O<sub>34</sub> (3212,13) : C 75,16 ; H 7,91 ; trouvé : C 74,92 ; H 7,76.



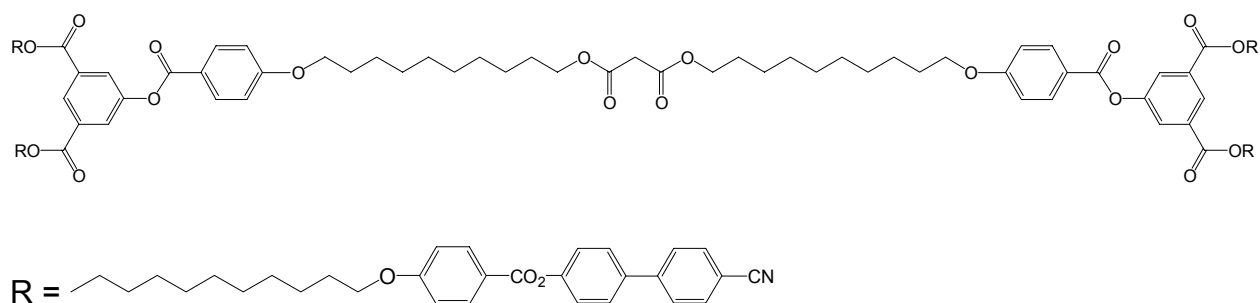
149 mg (0,21 mmol) de fullerène C<sub>60</sub> sont dissous dans 100 ml de toluène sec. 369 mg (0,11 mmol) de **27** dans 25 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, 26 mg (0,10 mmol) d'iode et finalement 32 mg (0,21 mmol) de DBU sont ajoutés. Le mélange est agité une nuit à température ambiante, puis le solvant est évaporé. Le solide est purifié par CC (éluant : toluène, toluène/AcOEt 10:0,2), puis par précipitation dans l'acétone pour fournir 140 mg (31%) de **28**.

*m/z* : aucun signal n'a été détecté par spectrométrie de masse.

<sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,60 (t, 2H Ar) ; 8,15 (d, 12H Ar) ; 8,06 (d, 4H Ar) ; 7,58 (d, 8H Ar) ; 7,50 (d, 8H Ar) ; 7,24 (d, 8H Ar) ; 6,97 (d, 20H Ar) ; 4,50 (t, 4H CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CCCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 4,36 (t, 8H CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 4,03 (t, 12H CH<sub>2</sub>O) ; 4,00 (t, 8H OCH<sub>2</sub>) ; 1,88-1,75 (m, 32H CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> et CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 1,48-1,26 (m, 112H) ; 0,90 (t, 12 H CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 165,07 ; 165,03 ; 164,51 ; 163,51 ; 158,74 ; 151,07 ; 149,97 ; 145,36 ; 145,22 ; 145,14 ; 144,65 ; 144,60 ; 144,57 ; 143,82 ; 142,99 ; 142,94 ; 142,14 ; 141,87 ; 140,92 ; 138,94 ; 138,52 ; 132,77 ; 132,44 ; 132,34 ; 132,27 ; 128,07 ; 127,65 ; 127,31 ; 121,96 ; 121,55 ; 120,77 ; 114,79 ; 114,43 ; 114,27 ; 68,29 ; 68,10 ; 65,74 ; 31,80 ; 29,53 ; 29,45 ; 29,40 ; 29,36 ; 29,28 ; 29,23 ; 29,09 ; 28,64 ; 26,06 ; 25,96 ; 22,65 ; 14,10.

Anal. Calc. pour C<sub>261</sub>H<sub>250</sub>O<sub>34</sub> (3930,76) : C 79,75 ; H 6,41 ; trouvé : C 79,73 ; H 6,61.



Sous Argon, 401 mg (0,293 mmol) de **19** sont dissous dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. 20 mg (0,132 mmol) de chlorure de malonyle et 40 mg (0,395 mmol) de triéthylamine sont ajoutés. Le mélange est agité 2 h à température ambiante puis 3 h à reflux. Le solvant est évaporé et le solide purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10:0,15) pour fournir 148 mg (40%) de **29**.

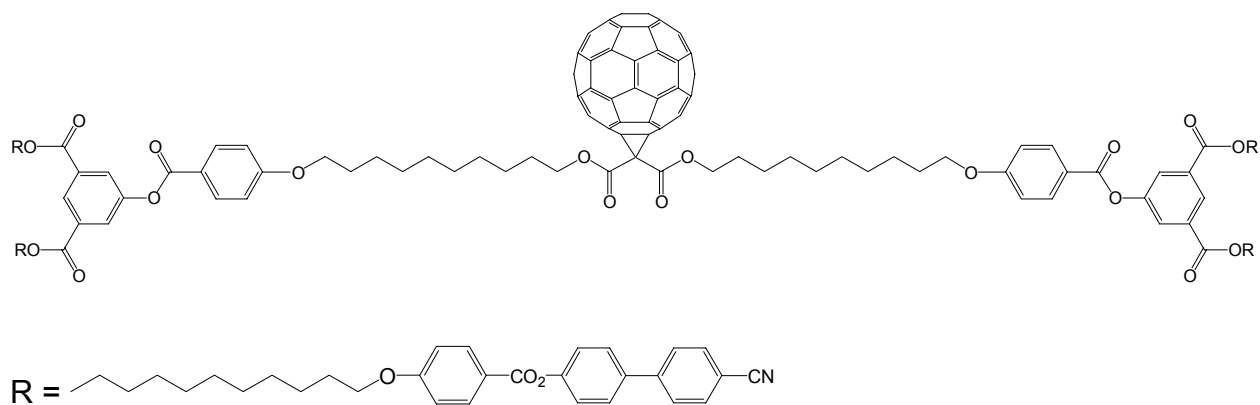
191 mg (0,175 mmol) de **18** sont dissous dans 80 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. La solution est refroidie à 0°C puis 88 mg (0,087 mmol) de l'ester de l'acide bis-[10-(4-carboxy-phenoxy)-decyl] malonique, 80 mg (0,387 mmol) de DCC, 60 mg (0,204 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-Ppy sont ajoutés. Le mélange est agité 6 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10:0,15) pour fournir 173 mg (70%) de **29**.

m/z : 2821 ([M+Na]<sup>+</sup>)

<sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,60 (t, 2H Ar) ; 8,15 (d, 8H Ar) ; 8,14 (d, 4H Ar) ; 8,06 (d, 4H Ar) ; 7,74 (d, 8H Ar) ; 7,68 (d, 8H Ar) ; 7,63 (d, 8H Ar) ; 7,32 (d, 8H Ar) ; 6,97 (d, 12H Ar) ; 4,35 (t, 8H CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 4,14 (t, 4H CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 4,04 (t, 12H CH<sub>2</sub>O) ; 3,37 (s, 2H O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>) ; 1,85-1,71 (m, 20H CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> et CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 1,69-1,64 (m, 4H CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 1,49-1,24 (m, 72H).

<sup>13</sup>C-RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 166,706 ; 165,07 ; 164,80 ; 164,53 ; 163,82 ; 163,66 ; 151,54 ; 151,05 ; 144,83 ; 136,66 ; 132,63 ; 132,40 ; 132,32 ; 128,31 ; 127,89 ; 127,66 ; 127,31 ; 122,54 ; 121,15 ; 120,71 ; 118,86 ; 114,39 ; 114,32 ; 110,95 ; 77,71 ; 68,34 ; 68,31 ; 65,72 ; 65,63 ; 41,65 ; 29,43 ; 29,39 ; 29,32 ; 29,30 ; 29,20 ; 29,06 ; 28,61 ; 28,42 ; 25,92 ; 25,75.

Anal. Calc. pour C<sub>173</sub>H<sub>184</sub>N<sub>4</sub>O<sub>30</sub> (2799,32) : C 74,23 ; H 6,62 ; N 2,00 ; trouvé : C 74,00 ; H 6,57 ; N 2,22.



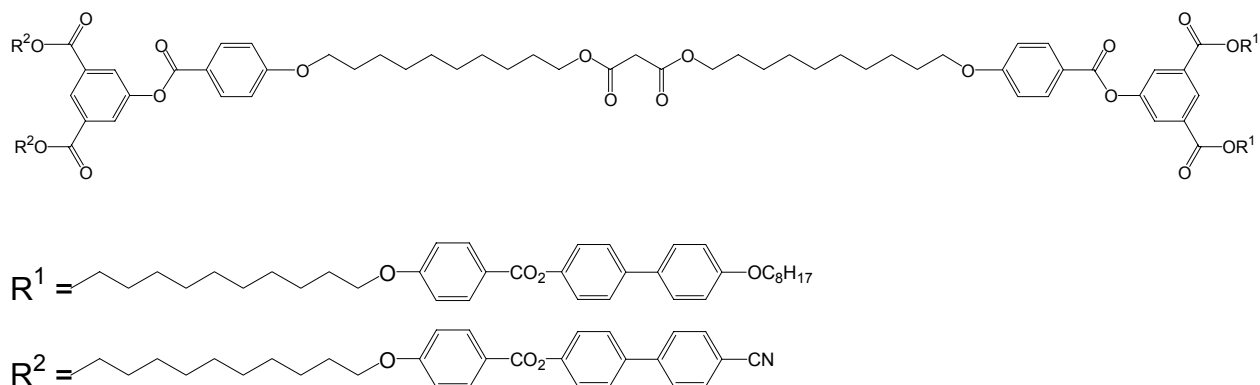
70 mg (0,097 mmol) de fullerène  $C_{60}$  sont dissous dans 50 ml de toluène sec. 115 mg (0,041 mmol) de **29**, 10 mg (0,039 mmol) d'iode et finalement 12 mg (0,082 mmol) de DBU sont ajoutés. Le mélange est agité une nuit à température ambiante, puis le solvant est évaporé. Le solide est purifié par CC (éluant : toluène,  $CH_2Cl_2$ ,  $CH_2Cl_2/AcOEt$  10:0,5), puis par précipitation dans l'acétone pour fournir 80 mg (56%) de **30**.

$m/z$  : 3536 ( $[M+H_2O]^+$ )

$^1H$ -RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ ) : 8,60 (t, 2H Ar) ; 8,15 (d, 8H Ar) ; 8,14 (d, 4H Ar) ; 8,06 (d, 4H Ar) ; 7,74 (d, 8H Ar) ; 7,68 (d, 8H Ar) ; 7,63 (d, 8H Ar) ; 7,32 (d, 8H Ar) ; 6,98 (d, 8H Ar) ; 6,97 (d, 4H Ar) ; 4,50 (t, 4H  $CH_2O_2CCCO_2CH_2$ ) ; 4,35 (t, 8H  $CO_2CH_2$ ) ; 4,04 (t, 8H  $CH_2O$ ) ; 4,02 (t, 4H  $CH_2O$ ) 1,85-1,71 (m, 24H  $CO_2CH_2CH_2$  et  $CH_2CH_2O$ ) ; 1,49-1,24 (m, 72H).

$^{13}C$ -RMN (100 MHz,  $CDCl_3$ ) : 165,06 ; 164,80 ; 164,51 ; 163,81 ; 163,66 ; 151,54 ; 151,03 ; 145,33 ; 145,20 ; 145,12 ; 144,82 ; 144,63 ; 144,58 ; 144,55 ; 143,80 ; 143,04 ; 142,96 ; 142,91 ; 142,12 ; 141,85 ; 140,90 ; 138,92 ; 136,66 ; 132,62 ; 132,42 ; 132,32 ; 131,49 ; 128,32 ; 127,90 ; 127,65 ; 127,30 ; 122,54 ; 121,14 ; 120,73 ; 118,86 ; 114,40 ; 114,33 ; 113,98 ; 110,95 ; 71,63 ; 68,31 ; 67,40 ; 65,72 ; 52,45 ; 29,52 ; 29,48 ; 29,43 ; 29,38 ; 29,29 ; 29,20 ; 26,05 ; 28,62 ; 26,00 ; 25,97 ; 25,94.

Anal. Calc. pour  $C_{233}H_{182}N_4O_{30}$  (3517,95) : C 79,55 ; H 5,21 ; N 1,59 ; trouvé : C 79,31 ; H 5,24 ; N 1,55.



1,51 g (0,96 mmol) de **6** sont dissous dans 100 ml de  $CH_2Cl_2$  sec. La solution est refroidie à  $0^\circ C$  puis 1,30 mg (0,89 mmol) de **23**, 70 mg (0,34 mmol) de DCC, 500 mg (1,70 mmol) de

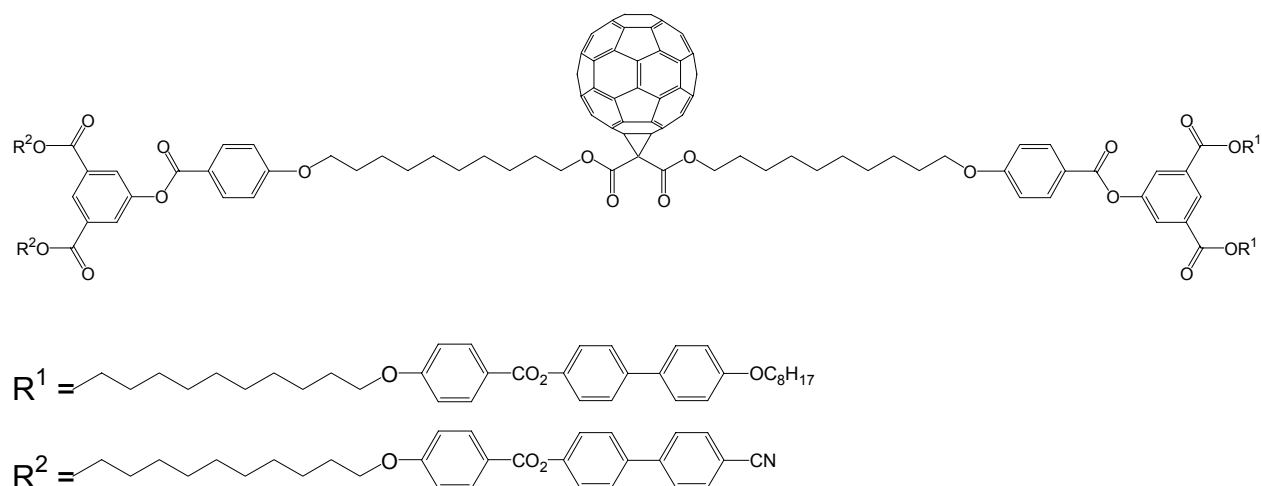
DPTS et une pointe de spatule de 4-Ppy sont ajoutés. Le mélange est agité 24 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  10:0,1 ; 10:0,2) pour fournir 550 mg (19%) de **31**.

*m/z* : aucun signal n'a été détecté par spectrométrie de masse.

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,60 (t, 2H Ar) ; 8,15 (d, 8H Ar) ; 8,10 (d, 4H Ar) ; 7,74 (d, 4H Ar) ; 7,68 (d, 4H Ar) ; 7,63 (d, 4H Ar) ; 7,58 (d, 4H Ar) ; 7,51 (d, 4H Ar) ; 7,33 (d, 4H Ar) ; 7,24 (d, 4H Ar) ; 6,97 (d, 20H Ar) ; 4,35 (t, 8H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,15 (t, 4H  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 3,98-4,06 (m, 16H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 3,38 (s, 4H  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$ ) ; 1,83-1,26 (m, 120H) ; 0,90 (t, 6H  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 166,69 ; 165,06 ; 165,01 ; 164,80 ; 164,52 ; 163,83 ; 163,66 ; 163,50 ; 158,72 ; 151,56 ; 151,05 ; 149,95 ; 144,83 ; 138,50 ; 136,66 ; 132,75 ; 132,62 ; 132,40 ; 132,31 ; 132,25 ; 128,31 ; 128,06 ; 127,08 ; 127,66 ; 127,30 ; 122,54 ; 121,96 ; 121,53 ; 121,16 ; 120,72 ; 118,85 ; 114,76 ; 114,40 ; 114,33 ; 114,26 ; 110,96 ; 68,34 ; 68,31 ; 68,26 ; 68,07 ; 65,72 ; 65,62 ; 41,65 ; 31,90 ; 31,80 ; 31,41 ; 29,68 ; 29,63 ; 29,43 ; 29,39 ; 29,34 ; 29,23 ; 29,20 ; 29,06 ; 28,61 ; 28,43 ; 26,04 ; 25,93 ; 25,75 ; 22,67 ; 22,64 ; 14,09.

Anal. Calc. pour  $\text{C}_{187}\text{H}_{218}\text{N}_2\text{O}_{32}$  (3003,55) : C 74,72 ; H 7,31 ; N 0,93 ; trouvé : C 74,61 ; H 7,42 ; N 0,85.



133 mg (0,18 mmol) de fullerène  $\text{C}_{60}$  sont dissous dans 100 ml de toluène sec. 281 mg (0,09 mmol) de **31** dans 25 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec, 22 mg (0,09 mmol) d'iode et finalement 27 mg (0,18 mmol) de DBU sont ajoutés. Le mélange est agité une nuit à température ambiante, puis le solvant est évaporé. Le solide est purifié par CC (éluant : toluène, toluène/ $\text{AcOEt}$  10:0,4), puis par précipitation dans l'acétone pour fournir 155 mg (46%) de **32**.

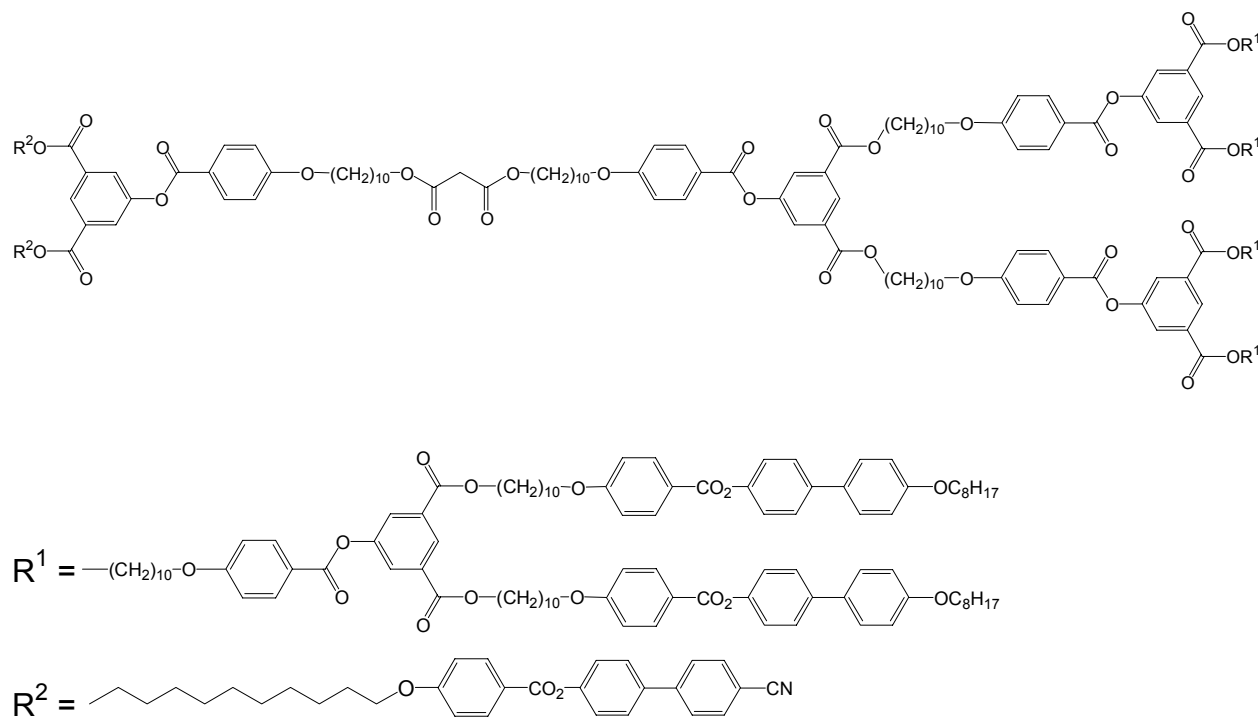
*m/z* : aucun signal n'a été détecté par spectrométrie de masse.

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,60 (t, 2H Ar) ; 8,15 (d, 8H Ar) ; 8,10 (d, 4H Ar) ; 7,74 (d, 4H Ar) ; 7,68 (d, 4H Ar) ; 7,63 (d, 4H Ar) ; 7,58 (d, 4H Ar) ; 7,51 (d, 4H Ar) ; 7,33 (d, 4H Ar) ; 7,24 (d, 4H Ar) ; 6,97 (d, 20H Ar) ; 4,50 (t, 4H  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CCCO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,36 (t, 8H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 3,98-4,15 (m, 16H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,88-1,25 (m, 120H) ; 0,90 (t, 6H  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 165,06 ; 165,01 ; 164,80 ; 164,51 ; 163,82 ; 163,67 ; 163,50 ; 158,72 ; 150,56 ; 151,05 ; 149,95 ; 145,34 ; 145,21 ; 145,13 ; 144,83 ; 144,63 ; 144,59 ; 144,56 ; 143,81 ; 143,05 ; 142,96 ; 142,92 ; 142,13 ; 141,86 ; 140,90 ; 138,93 ; 138,50 ;

136,66 ; 132,75 ; 132,63 ; 132,42 ; 132,33 ; 132,26 ; 128,31 ; 128,06 ; 127,90 ; 127,65 ; 127,30 ; 122,54 ; 121,96 ; 121,53 ; 121,16 ; 120,75 ; 118,86 ; 114,77 ; 114,41 ; 114,35 ; 114,26 ; 110,96 ; 71,64 ; 68,32 ; 68,28 ; 68,08 ; 67,41 ; 65,73 ; 53,41 ; 52,47 ; 31,80 ; 29,49 ; 29,44 ; 29,39 ; 29,36 ; 29,31 ; 29,23 ; 29,08 ; 28,63 ; 28,58 ; 26,05 ; 25,98 ; 25,94 ; 22,64 ; 14,10.

Anal. Calc. pour  $C_{247}H_{216}N_2O_{32}$  (3721,53) : C 79,66 ; H 5,85 ; N 0,75 ; trouvé : C 79,66 ; H 6,04 ; N 0,73.



### 33

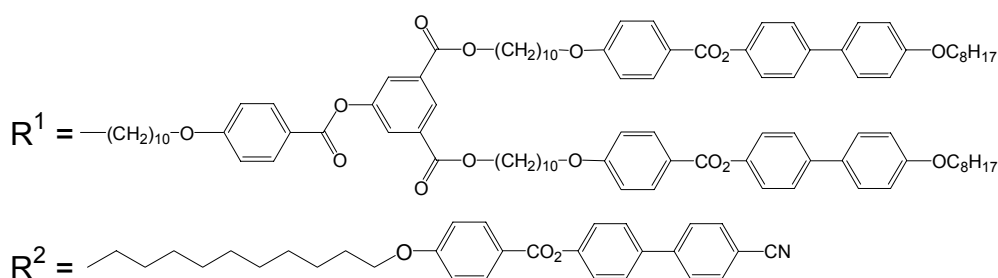
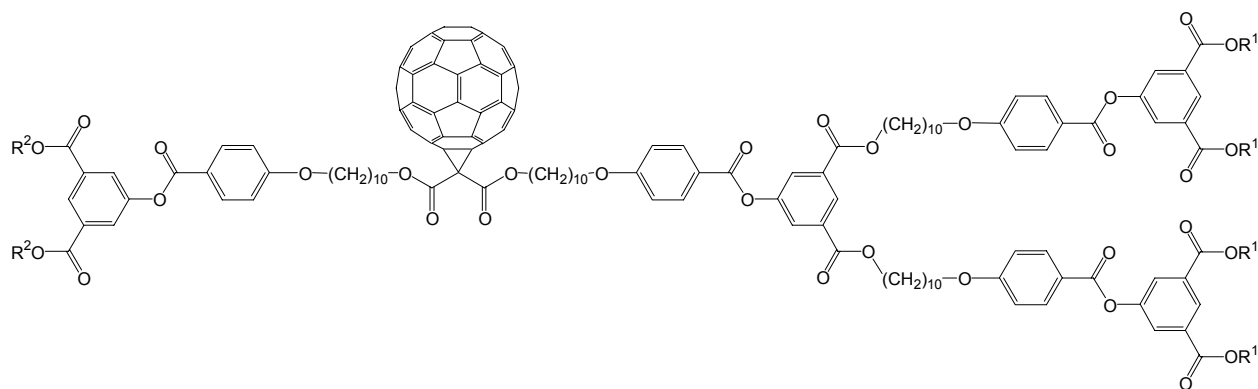
23 mg (0,016 mmol) de **23** sont dissous dans 50 ml de  $CH_2Cl_2$  sec. La solution est refroidie à  $0^\circ C$  puis 101 mg (0,013 mmol) de **26**, 80 mg (0,387 mmol) de DCC, 60 mg (0,204 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-Ppy sont ajoutés. Le mélange est agité 12 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant :  $CH_2Cl_2/AcOEt$  10:0,1) pour fournir 115 mg (96%) de **33**.

*m/z* : aucun signal n'a été détecté par spectrométrie de masse.

$^1H$ -RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ ) : 8,59 (t, 8H Ar) ; 8,15 (d, 28H Ar) ; 8,06 (d, 16H Ar) ; 7,73 (d, 4H Ar) ; 7,68 (d, 4H Ar) ; 7,63 (d, 4H Ar) ; 7,57 (d, 16H Ar) ; 7,50 (d, 16H Ar) ; 7,32 (d, 4H Ar) ; 7,24 (d, 16H Ar) ; 6,96 (d, 48H Ar) ; 4,35 (t, 28H  $CO_2CH_2$ ) ; 4,13 (t, 4H  $CH_2O_2CCH_2CO_2CH_2$ ) ; 4,06-3,75 (m, 48H  $CH_2O$ ) ; 3,37 (s, 2H  $O_2CCH_2CO_2$ ) ; 1,82-1,74 (m, 84H  $CO_2CH_2CH_2$  et  $CH_2CH_2O$ ) ; 1,66-1,61 (m, 4H  $CH_2CH_2O_2CCH_2CO_2CH_2CH_2$ ) ; 1,50-1,24 (m, 296H) ; 0,89 (t, 24H  $CH_3$ ).

$^{13}C$ -RMN (100 MHz,  $CDCl_3$ ) : 166,71 ; 165,08 ; 164,82 ; 164,53 ; 163,84 ; 163,50 ; 158,72 ; 151,06 ; 149,95 ; 138,51 ; 136,68 ; 132,76 ; 132,64 ; 132,41 ; 132,32 ; 132,26 ; 128,32 ; 128,07 ; 127,90 ; 127,65 ; 127,32 ; 122,55 ; 121,97 ; 121,53 ; 120,70 ; 114,77 ; 114,40 ; 114,34 ; 114,26 ; 110,97 ; 77,71 ; 68,36 ; 68,28 ; 68,08 ; 65,74 ; 60,39 ; 53,42 ; 31,82 ; 29,45 ; 29,41 ; 29,36 ; 29,28 ; 29,24 ; 29,09 ; 28,63 ; 26,06 ; 25,93 ; 22,66 ; 21,05 ; 14,11.

Anal. Calc. pour  $C_{559}H_{674}N_2O_{98}$  (8989,29) : C 74,69 ; H 7,56 ; N 0,31 ; trouvé : C 74,62 ; H 7,66 ; N 0,39.

**34**

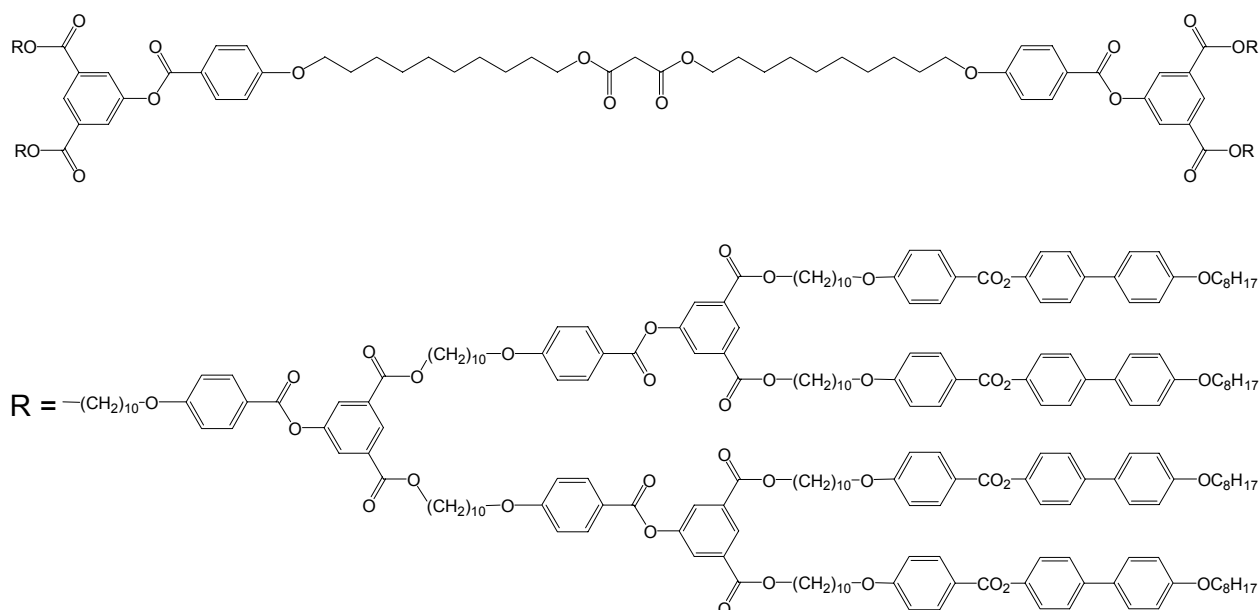
48 mg (0,067 mmol) de fullerène  $C_{60}$  sont dissous dans 100 ml de toluène sec. 150 mg (0,017 mmol) de **33**, 4 mg (0,016 mmol) d'iode et finalement 5 mg (0,033 mmol) de DBU sont ajoutés. Le mélange est agité une nuit à température ambiante, puis le solvant est évaporé. Le solide est purifié par CC (éluant : toluène, toluène/AcOEt 10:0,05 ; 10:0,1 ; 10 :0,2), puis par précipitation dans l'acétone pour fournir 60 mg (36%) de **34**.

*m/z* : aucun signal n'a été détecté par spectrométrie de masse.

$^1H$ -RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ ) : 8,59 (t, 8H Ar) ; 8,15 (d, 28H Ar) ; 8,06 (d, 16H Ar) ; 7,74 (d, 4H Ar) ; 7,68 (d, 4H Ar) ; 7,63 (d, 4H Ar) ; 7,57 (d, 16H Ar) ; 7,50 (d, 16H Ar) ; 7,32 (d, 4H Ar) ; 7,24 (d, 16H Ar) ; 6,97 (d, 48H Ar) ; 4,50 (t, 4H  $CH_2O_2CCCO_2CH_2$ ) ; 4,35 (t, 28H  $CO_2CH_2$ ) ; 4,06-3,75 (m, 48H  $CH_2O$ ) ; 1,82-1,74 (m, 88H  $CO_2CH_2CH_2$  et  $CH_2CH_2O$ ) ; 1,50-1,24 (m, 296H) ; 0,89 (t, 24H  $CH_3$ ).

$^{13}C$ -RMN (100 MHz,  $CDCl_3$ ) : 166,71 ; 165,08 ; 164,82 ; 164,53 ; 163,84 ; 163,50 ; 158,72 ; 151,06 ; 149,95 ; 138,51 ; 136,68 ; 132,76 ; 165,08 ; 165,03 ; 164,53 ; 163,85 ; 163,50 ; 158,72 ; 151,07 ; 149,96 ; 145,13 ; 144,84 ; 140,92 ; 138,51 ; 132,76 ; 132,64 ; 132,41 ; 132,32 ; 132,27 ; 128,32 ; 128,07 ; 127,90 ; 127,65 ; 127,32 ; 122,56 ; 121,97 ; 121,53 ; 120,71 ; 114,78 ; 114,40 ; 114,26 ; 68,37 ; 68,28 ; 68,09 ; 65,74 ; 31,91 ; 31,82 ; 29,69 ; 29,45 ; 29,41 ; 29,37 ; 29,28 ; 29,25 ; 29,09 ; 25,63 ; 26,06 ; 26,41 ; 25,93 ; 12,66 ; 14,11.

Anal. Calc. pour  $C_{619}H_{672}N_2O_{98}$  (9707,91) : C 76,58 ; H 6,98 ; N 0,29 ; trouvé : C 75,94 ; H 7,20 ; N 0,28.

**35**

Sous Argon, 170 mg (0,022 mmol) de **26** sont dissous dans 50 ml de  $CH_2Cl_2$  sec. 1,6 mg (0,011 mmol) de chlorure de malonyle et 4,6 mg (0,045 mmol) de triéthylamine sont ajoutés. Le mélange est agité 24 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le solide purifié par CC (éluant :  $CH_2Cl_2/AcOEt$  10:0,1) pour fournir 12 mg (7%) de **35**.

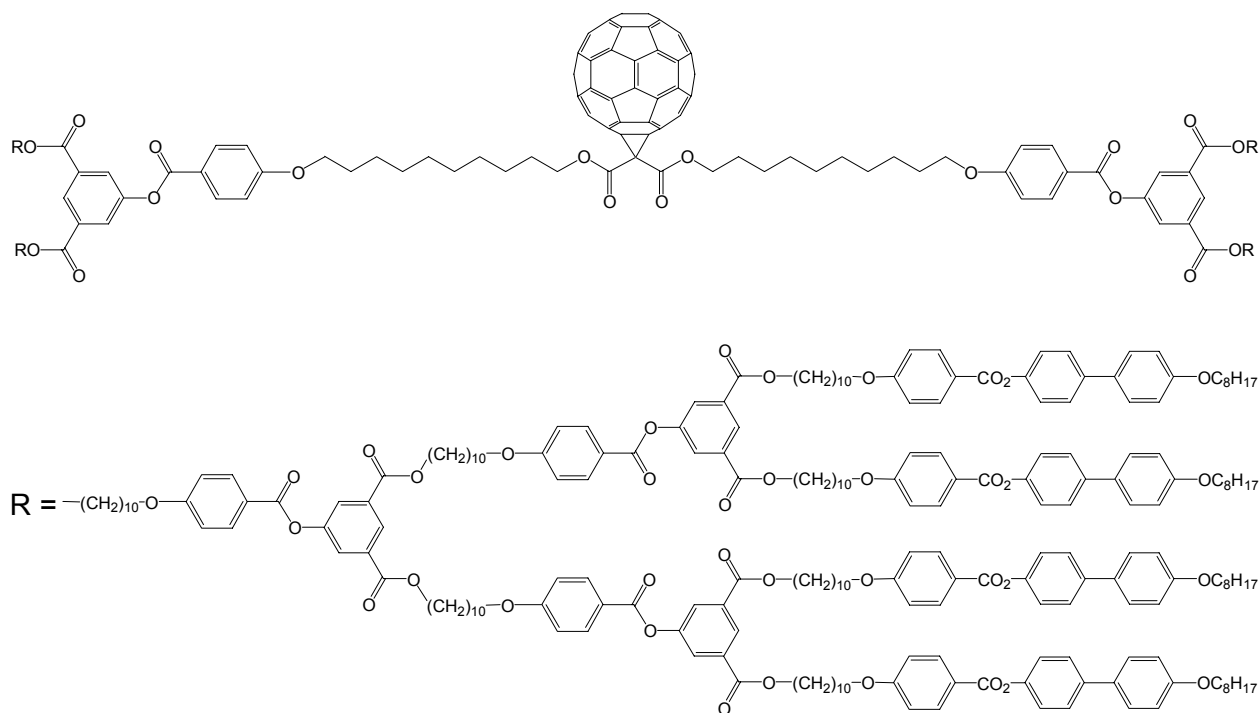
80 mg (0,011 mmol) de **25** sont dissous dans 100 ml de  $CH_2Cl_2$  sec. La solution est refroidie à  $0^\circ C$  puis 5 mg (0,005 mmol) de l'ester de l'acide bis-[10-(4-carboxy-phenoxy)-decyl] malonique, 10 mg (0,048 mmol) de DCC, 6 mg (0,020 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-Ppy sont ajoutés. Le mélange est agité 24 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant :  $CH_2Cl_2$ ,  $CH_2Cl_2/AcOEt$  10:0,1 ; 10:0,2 ; 10:0,3) pour fournir 50 mg (60%) de **35**.

*m/z* : aucun signal n'a été détecté par spectrométrie de masse.

$^1H$ -RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ ) : 8,59 (t, 14H Ar) ; 8,15 (d, 60H Ar) ; 8,06 (d, 28H Ar) ; 7,57 (d, 32H Ar) ; 7,50 (d, 32H Ar) ; 7,24 (d, 32H Ar) ; 6,96 (d, 92H Ar) ; 4,35 (t, 56H  $CO_2CH_2$ ) ; 4,14 (t, 4H  $O_2CCH_2CO_2CH_2$ ) ; 4,03 (t, 60H  $CH_2O$ ) ; 4,00 (t, 32H  $OCH_2$ ) ; 3,37 (s, 2H  $O_2CCH_2CO_2$ ) ; 1,83-1,74 (m, 152H  $CO_2CH_2CH_2$  et  $CH_2CH_2O$ ) ; 1,50-1,26 (m, 520H) ; 0,89 (t, 48H  $CH_3$ ).

$^{13}C$ -RMN (100 MHz,  $CDCl_3$ ) : 165,07 ; 165,03 ; 164,53 ; 163,83 ; 163,49 ; 158,71 ; 151,05 ; 149,94 ; 138,49 ; 132,74 ; 132,39 ; 132,30 ; 132,25 ; 128,06 ; 127,88 ; 127,64 ; 127,31 ; 121,96 ; 121,50 ; 120,69 ; 114,75 ; 114,39 ; 114,24 ; 77,72 ; 68,35 ; 68,27 ; 68,06 ; 65,73 ; 53,42 ; 31,90 ; 31,81 ; 29,68 ; 29,44 ; 29,39 ; 29,36 ; 29,31 ; 29,27 ; 29,23 ; 29,08 ; 28,62 ; 26,04 ; 25,95 ; 25,92 ; 22,64 ; 14,10.

Anal. Calc. pour  $C_{945}H_{1164}O_{166}$  (15179,25) : C 74,77 ; H 7,73 ; trouvé : C 74,72 ; H 7,85.

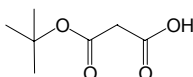


45 mg (0,062 mmol) de fullerène  $C_{60}$  sont dissous dans 100 ml de toluène sec. 250 mg (0,016 mmol) de **35** dans 25 ml de  $CH_2Cl_2$  sec, 4 mg (0,016 mmol) d'iode et finalement 5 mg (0,033 mmol) de DBU sont ajoutés. Le mélange est agité une nuit à température ambiante, puis le solvant est évaporé. Le solide est purifié par CC (éluant : toluène, toluène/AcOEt 10:0,3), puis par précipitation dans l'acétone pour fournir 82 mg (32%) de **36**.

*m/z* : aucun signal n'a été détecté par spectrométrie de masse.

$^1H$ -RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ ) : 8,59 (m, 14H Ar) ; 8,15 (d, 60H Ar) ; 8,05 (d, 28H Ar) ; 7,57 (d, 32H Ar) ; 7,50 (d, 32H Ar) ; 7,24 (d, 32H Ar) ; 6,96 (d, 92H Ar) ; 4,50 (t, 4H  $CH_2O_2CCCO_2CH_2$ ) ; 4,35 (t, 56H  $CO_2CH_2$ ) ; 3,95-4,05 (m, 92H  $CH_2O$ ) ; 1,83-1,74 (m, 152H  $CO_2CH_2CH_2$  et  $CH_2CH_2O$ ) ; 1,50-1,26 (m, 520H) ; 0,89 (t, 48H  $CH_3$ ).

Anal. Calc. pour  $C_{1005}H_{1162}O_{166}$  (15897,88) : C 75,93 ; H 7,37 ; trouvé : C 75,76 ; H 7,50.



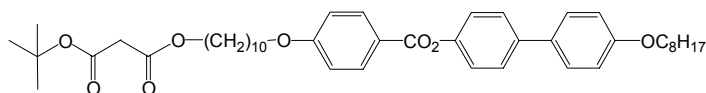
A une solution de 3,50 g (24,31 mmol) d'acide de Meldrum dans 200 ml de toluène, sont ajoutés 1,50 g (20,27 mmol) de tertibutanol. Le mélange est agité durant 48 h à 80°C. Le solvant est évaporé. Le résidu est purifié par CC (éluant :  $CH_2Cl_2$ /éther 9:1) pour fournir 3,21 g (99%) de **37** sous forme d'huile.

*m/z* : 159 ([M-H]<sup>-</sup>)

$^1H$ -RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ ) : 3,33 (s, 2H  $O_2CCH_2CO_2$ ) ; 1,46 (s, 9H tBu).

$^{13}C$ -RMN (100 MHz,  $CDCl_3$ ) : 171,20 ; 166,53 ; 83,00 ; 81,73 ; 41,73 ; 30,87 ; 27,84.

Anal. calc. pour  $C_7H_{12}O_4$  (160,17) : C 52,49 H 7,55 ; trouvé : C 52,93 H 7,23.

**38**

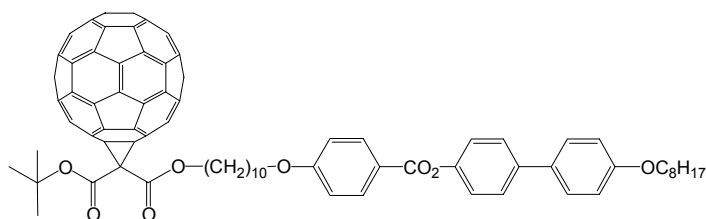
400 mg (2,50 mmol) de **37** sont dissous dans 250 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  puis 1,00 g (1,74 mmol) de **3**, 538 mg (2,61 mmol) de DCC, 511 mg (1,74 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-Ppy sont ajoutés. Le mélange est agité 12 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) pour fournir 1,12 g (90%) de **8**.

*m/z* : aucun signal n'a été détecté par spectrométrie de masse.

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,16 (d, 2H Ar) ; 7,58 (d, 2H Ar) ; 7,51 (d, 2H Ar) ; 7,25 (d, 2H Ar) ; 6,98 (d, 2H Ar) ; 6,97 (d, 2H Ar) ; 4,15 (t, 2H  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,05 (t, 2H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 4,00 (t, 2H  $\text{OCH}_2$ ) ; 3,29 (s, 2H  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$ ) ; 1,86-1,75 (m, 4H  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,68-1,52 (m, 2H  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) ; 1,48 (s, 9H tBu) ; 1,46-1,20 (m, 22H) ; 0,90 (t, 3H  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 167,06 ; 165,77 ; 164,99 ; 163,48 ; 158,71 ; 149,94 ; 138,49 ; 132,74 ; 132,25 ; 128,04 ; 127,63 ; 121,94 ; 121,53 ; 114,76 ; 114,24 ; 81,91 ; 68,25 ; 68,06 ; 65,42 ; 42,95 ; 31,79 ; 29,40 ; 29,37 ; 29,34 ; 29,27 ; 29,21 ; 29,14 ; 29,06 ; 28,45 ; 27,89 ; 26,03 ; 25,93 ; 25,80 ; 22,62 ; 14,07.

Anal. calc. pour  $\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{O}_8$  (716,94) : C 73,71 H 8,44 ; trouvé : C 73,72 H 8,44.

**39**

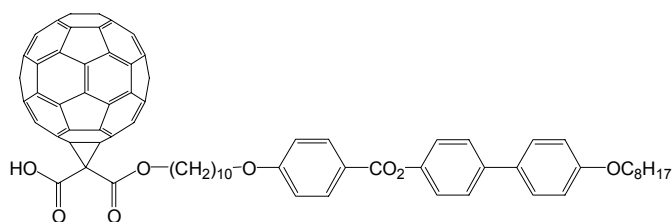
400 mg (0,56 mmol) de fullerène  $\text{C}_{60}$  sont dissous dans 400 ml de toluène sec. 400 mg (0,56 mmol) de **38**, 142 mg (0,56 mmol) d'iode et finalement 170 mg (1,12 mmol) de DBU sont ajoutés. Le mélange est agité une nuit à température ambiante, puis le solvant est évaporé. Le solide est purifié par CC (éluant : toluène), puis par précipitation dans l'acétone pour fournir 384 mg (48%) de **39**.

F :  $147^\circ\text{C}$  ; *m/z* : aucun signal n'a été détecté par spectrométrie de masse.

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,15 (d, 2H Ar) ; 7,58 (d, 2H Ar) ; 7,51 (d, 2H Ar) ; 7,25 (d, 2H Ar) ; 6,97 (d, 4H Ar) ; 4,50 (t, 2H  $\text{O}_2\text{CCCCO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,05 (t, 2H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 4,00 (t, 2H  $\text{OCH}_2$ ) ; 1,89-1,75 (m, 6H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,69 (s, 9H tBu) ; 1,53-1,25 (m, 22H) ; 0,90 (t, 3H  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 165,04 ; 164,01 ; 163,50 ; 162,32 ; 158,74 ; 149,96 ; 145,62 ; 145,49 ; 145,25 ; 145,21 ; 145,14 ; 144,81 ; 144,67 ; 144,54 ; 143,85 ; 143,06 ; 142,98 ; 142,95 ; 142,18 ; 141,90 ; 140,91 ; 140,89 ; 139,01 ; 138,87 ; 138,54 ; 132,79 ; 132,31 ; 128,09 ; 127,69 ; 121,97 ; 121,57 ; 114,78 ; 114,29 ; 85,07 ; 68,28 ; 68,09 ; 67,31 ; 53,29 ; 31,82 ; 29,51 ; 29,37 ; 29,28 ; 29,24 ; 29,10 ; 28,66 ; 28,08 ; 26,05 ; 26,01 ; 22,66 ; 14,11.

Anal. calc. pour  $\text{C}_{104}\text{H}_{58}\text{O}_8$  (1435,60) : C 87,01 H 4,07 ; trouvé : C 86,82 H 4,24.



## 40

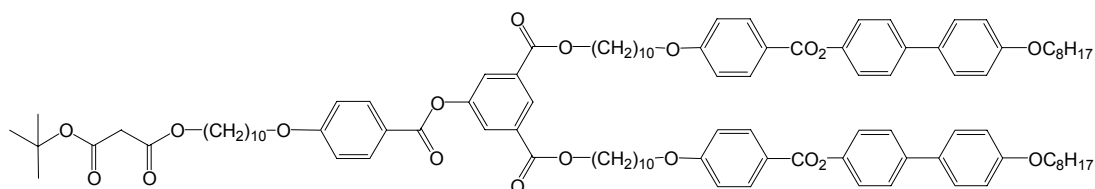
204 mg (0,14 mmol) de **39** sont dissous dans 7 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et 1 ml d'acide trifluoroacétique. Après 24 h d'agitation à température ambiante, la solution est lavée à l'eau. La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  puis évaporée. Le solide obtenu est redissous dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis précipité dans l'acétone pour fournir 140 mg (71%) de **40**.

F :  $175^\circ\text{C}$  ; *m/z* : aucun signal n'a été détecté par spectrométrie de masse.

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,16 (d, 2H Ar) ; 7,58 (d, 2H Ar) ; 7,51 (d, 2H Ar) ; 7,25 (d, 2H Ar) ; 6,98 (d, 2H Ar) ; 6,97 (d, 2H Ar) ; 4,54 (t, 2H  $\text{O}_2\text{CCCO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,05 (t, 2H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 4,00 (t, 2H  $\text{OCH}_2$ ) ; 1,89-1,69 (m, 6H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,50-1,10 (m, 22H) ; 0,90 (t, 3H  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 165,28 ; 163,49 ; 158,74 ; 149,92 ; 145,27 ; 145,18 ; 145,13 ; 145,05 ; 144,90 ; 144,87 ; 144,68 ; 144,65 ; 144,59 ; 143,84 ; 143,08 ; 143,02 ; 142,94 ; 142,18 ; 141,86 ; 140,96 ; 139,38 ; 138,82 ; 138,58 ; 132,76 ; 132,36 ; 128,10 ; 127,69 ; 121,97 ; 121,55 ; 114,81 ; 114,37 ; 71,37 ; 68,33 ; 68,12 ; 51,80 ; 31,82 ; 29,37 ; 29,28 ; 29,25 ; 29,20 ; 29,09, 28,55 ; 26,07 ; 25,91 ; 22,66 ; 14,10.

Anal. calc. pour  $\text{C}_{100}\text{H}_{50}\text{O}_8$  (1379,46) : C 87,07 H 3,65 ; trouvé : C 85,93 H 4,20.



## 41

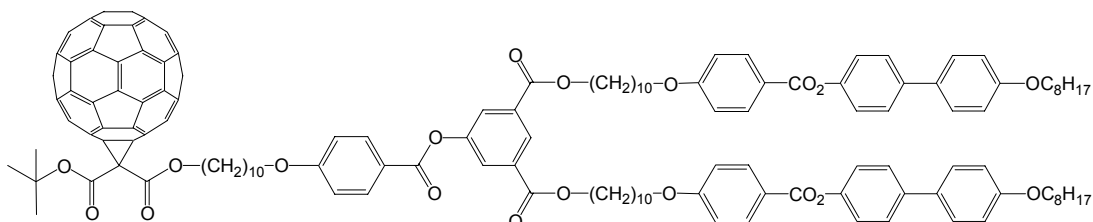
105 mg (0,65 mmol) de **37** sont dissous dans 150 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  puis 700 mg (0,44 mmol) de **6**, 183 mg (0,89 mmol) de DCC, 130 mg (0,44 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-Ppy sont ajoutés. Le mélange est agité 1 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éther 198:2) pour fournir 745 mg (98%) de **41**.

*m/z* : 1737 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ )

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,60 (t, 1H Ar) ; 8,15 (d, 6H Ar) ; 8,06 (d, 2H Ar) ; 7,58 (d, 4H Ar) ; 7,51 (d, 4H Ar) ; 7,24 (d, 4H Ar) ; 6,99 (d, 2H Ar) ; 6,97 (d, 8H Ar) ; 4,36 (t, 4H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,13 (t, 2H  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,04 (t, 6H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 4,00 (t, 4H  $\text{OCH}_2$ ) ; 3,28 (s, 2H  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$ ) ; 1,85-1,75 (m, 16H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,66-1,26 (m, 65H dont s à 1,47 ppm 9H tBu) ; 0,90 (t, 6H  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 167,07 ; 165,78 ; 165,05 ; 165,01 ; 164,52 ; 163,82 ; 163,48 ; 158,70 ; 151,04 ; 149,94 ; 138,49 ; 132,74 ; 132,39 ; 132,30 ; 132,25 ; 128,04 ; 127,89 ; 127,62 ; 127,29 ; 121,94 ; 121,50 ; 120,70 ; 114,75 ; 114,38 ; 114,24 ; 81,92 ; 68,33 ; 68,25 ; 68,06 ; 65,71 ; 65,42 ; 42,95 ; 31,79 ; 29,42 ; 29,37 ; 29,34 ; 29,29 ; 29,26 ; 29,21 ; 29,13 ; 29,05 ; 28,60 ; 28,45 ; 27,89 ; 26,03 ; 25,92 ; 25,77 ; 22,63 ; 14,08.

Anal. calc. pour  $\text{C}_{106}\text{H}_{136}\text{O}_{19}$  (1714,20) : C 74,27 H 8,00 ; trouvé : C 74,10 H 7,98.



## 42

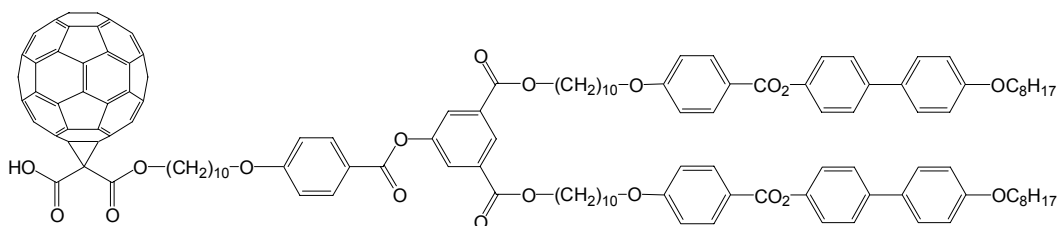
250 mg (0,35 mmol) de fullerène  $\text{C}_{60}$  sont dissous dans 250 ml de toluène sec. 400 mg (0,23 mmol) de **41**, 59 mg (0,23 mmol) d'iode et finalement 71 mg (0,47 mmol) de DBU sont ajoutés. Le mélange est agité une nuit à température ambiante, puis le solvant est évaporé. Le solide est purifié par CC (éluant : toluène,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éther 198:2), puis par précipitation dans l'acétone pour fournir 285 mg (52%) de **42**.

*m/z* : aucun signal n'a été détecté par spectrométrie de masse.

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,60 (t, 1H Ar) ; 8,15 (d, d, 6H Ar) ; 8,06 (d, 2H Ar) ; 7,58 (d, 4H Ar) ; 7,50 (d, 4H Ar) ; 7,24 (d, 4H Ar) ; 6,98 (d, 2H Ar) ; 6,97 (d, 8H Ar) ; 4,50 (t, 2H  $\text{O}_2\text{CCCCO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,36 (t, 4H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,04 (t, 6H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 4,00 (t, 4H  $\text{OCH}_2$ ) ; 1,89-1,75 (m, 16H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,69 (s, 9H tBu) ; 1,54-1,25 (56H) ; 0,90 (t, 6H  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 165,09 ; 165,03 ; 164,53 ; 163,99 ; 163,84 ; 163,52 ; 162,31 ; 158,74 ; 151,07 ; 149,97 ; 145,62 ; 145,50 ; 145,21 ; 145,13 ; 144,81 ; 144,66 ; 144,64 ; 144,52 ; 143,84 ; 143,05 ; 142,98 ; 142,94 ; 142,19 ; 142,16 ; 141,89 ; 140,90 ; 139,00 ; 138,87 ; 138,52 ; 132,86 ; 132,44 ; 132,34 ; 132,28 ; 128,08 ; 127,92 ; 127,66 ; 127,31 ; 121,97 ; 121,54 ; 120,76 ; 114,79 ; 114,43 ; 114,27 ; 85,06 ; 71,95 ; 68,36 ; 68,29 ; 68,10 ; 67,29 ; 65,74 ; 52,04 ; 31,82 ; 29,45 ; 29,40 ; 29,36 ; 29,29 ; 29,24 ; 29,22 ; 29,10 ; 28,64 ; 28,07 ; 26,05 ; 26,05 ; 25,96 ; 22,66 ; 14,10.

Anal. calc. pour  $\text{C}_{166}\text{H}_{134}\text{O}_{19}$  (2432,83) : C 81,95 H 5,55 ; trouvé : C 81,78 H 5,74.



## 43

50 mg (0,020 mmol) de **42** sont dissous dans 6 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et 1 ml d'acide trifluoroacétique. Après 24 h d'agitation à température ambiante, la solution est lavée à l'eau. La phase

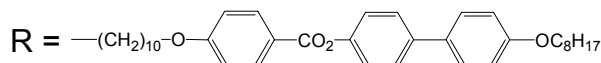
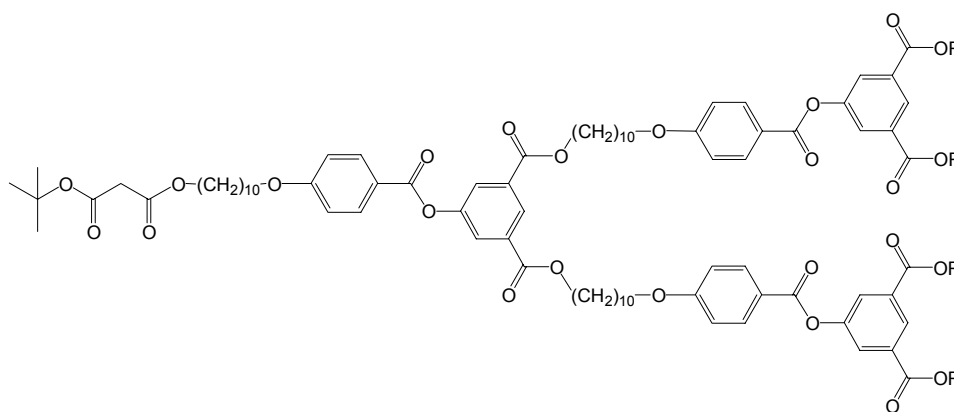
organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  puis évaporée. Le solide obtenu est redissous dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis précipité dans l'acétone pour fournir 41 mg (85%) de **43**.

*m/z* : aucun signal n'a été détecté par spectrométrie de masse.

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,61 (t, 1H Ar) ; 8,15 8,14 (d, d, 6H Ar) ; 8,07 (d, 2H Ar) ; 7,58 (d, 4H Ar) ; 7,51 (d, 4H Ar) ; 7,24 (d, 4H Ar) ; 6,97 (d, 2H Ar) ; 6,97 (d, 8H Ar) ; 4,52 (t, 2H  $\text{O}_2\text{CCCCO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,36 (t, 4H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,03 (t, 6H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 4,00 (t, 4H  $\text{OCH}_2$ ) ; 1,87-1,68 (m, 16H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,47-1,05 (56H) ; 0,90 (t, 6H  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 165,25 ; 165,15 ; 164,61 ; 163,80 ; 163,56 ; 158,73 ; 151,05 ; 149,92 ; 145,41 ; 145,22 ; 145,15 ; 145,08 ; 145,03 ; 144,86 ; 144,65 ; 144,58 ; 143,84 ; 143,04 ; 142,98 ; 142,90 ; 142,16 ; 141,86 ; 140,89 ; 139,35 ; 138,74 ; 138,56 ; 132,77 ; 132,48 ; 132,32 ; 128,09 ; 127,67 ; 127,34 ; 121,97 ; 121,46 ; 120,77 ; 114,81 ; 114,49 ; 114,30 ; 71,51 ; 68,38 ; 68,31 ; 68,12 ; 67,60 ; 65,82 ; 52,04 ; 31,82 ; 30,94 ; 29,45 ; 29,37 ; 29,33 ; 29,25 ; 29,09 ; 28,98 ; 28,64 ; 28,54 ; 26,07 ; 25,96 ; 25,91 ; 22,66 ; 14,11.

Anal. calc. pour  $\text{C}_{162}\text{H}_{126}\text{O}_{19}$  (2376,72) : C 81,87 H 5,34 ; trouvé : C 81,73 H 5,54.



#### 44

62 mg (0,39 mmol) de **37** sont dissous dans 70 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  puis 700 mg (0,20 mmol) de **13**, 81 mg (0,39 mmol) de DCC, 58 mg (0,20 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-Ppy sont ajoutés. Le mélange est agité 12 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éther 250:2) pour fournir 580 mg (80%) de **44**.

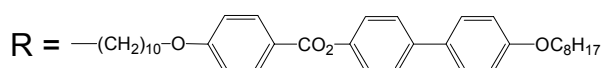
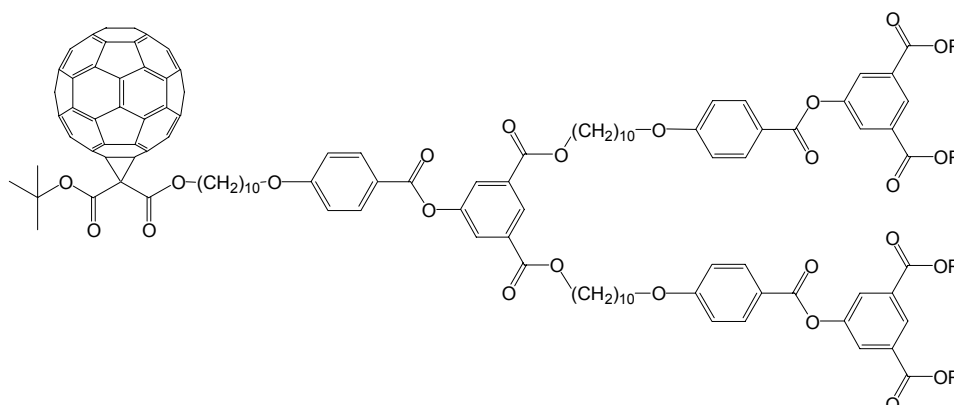
*m/z* : aucun signal n'a été détecté par spectrométrie de masse.

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,60 (t, 3H Ar) ; 8,15 8,14 (d, d, 14H Ar) ; 8,06 (d, 6H Ar) ; 7,58 (d, 8H Ar) ; 7,50 (d, 8H Ar) ; 7,24 (d, 8H Ar) ; 6,97 (d, 6H Ar) ; 6,97 (d, 16H Ar) ; 4,35 (t, 12H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,13 (t, 2H  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,03 (t, 14H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 4,00 (t, 8H  $\text{OCH}_2$ ) ; 3,28 (s, 2H  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$ ) ; 1,85-1,75 (m, 36H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,65-1,20 (m, 133H dont s à 1,47 ppm 9H tBu) ; 0,90 (t, 12H  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 167,09 ; 165,80 ; 165,09 ; 165,03 ; 164,54 ; 163,85 ; 163,51 ; 158,73 ; 151,07 ; 149,97 ; 141,51 ; 138,52 ; 132,77 ; 132,41 ; 132,33 ; 132,27 ; 128,07 ; 127,90 ; 127,65 ; 127,31 ; 121,97 ; 121,54 ; 120,72 ; 114,78 ; 114,41 ; 114,27 ; 102,60 ; 97,23 ; 96,23 ; 81,95 ; 68,36 ; 68,28 ; 68,09 ; 65,73 ; 65,44 ; 55,73 ; 46,92 ; 44,81 ; 42,98 ;

31,81 ; 29,41 ; 29,36 ; 29,31 ; 29,28 ; 29,24 ; 29,08 ; 28,63 ; 28,47 ; 27,91 ; 26,05 ; 25,96 ; 25,93 ; 25,78 ; 22,66 ; 14,10.

Anal. calc. pour  $C_{230}H_{288}O_{41}$  (3708,72) : C 74,49 H 7,83 ; trouvé : C 74,39 H 7,84.



#### 45

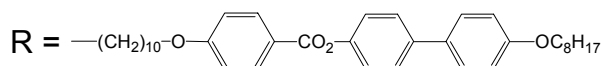
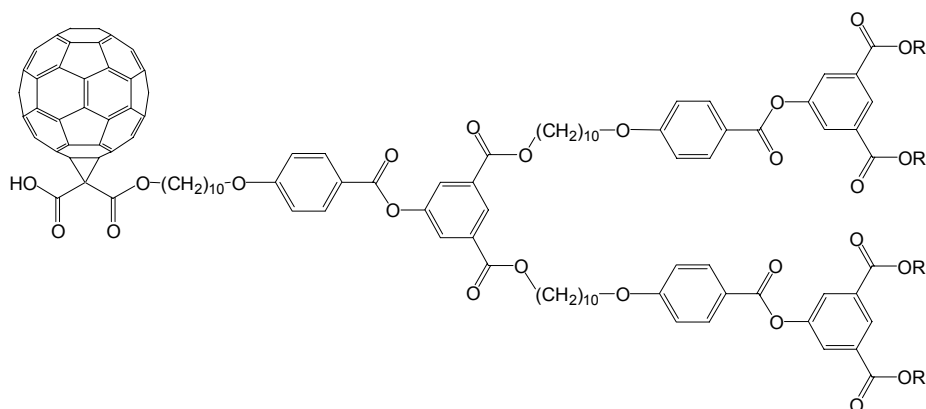
145 mg (0,20 mmol) de fullerène  $C_{60}$  sont dissous dans 150 ml de toluène sec. 500 mg (0,13 mmol) de **44**, 34 mg (0,13 mmol) d'iode et finalement 41 mg (0,27 mmol) de DBU sont ajoutés. Le mélange est agité une nuit à température ambiante, puis le solvant est évaporé. Le solide est purifié par CC (éluant : toluène,  $CH_2Cl_2$ ,  $CH_2Cl_2$ /éther 250:2), puis par précipitation dans l'acétone pour fournir 383 mg (69%) de **45**.

*m/z* : aucun signal n'a été détecté par spectrométrie de masse.

$^1H$ -RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ ) : 8,60 (t, 3H Ar) ; 8,15 8,14 (d, d, 14H Ar) ; 8,06 (d, 6H Ar) ; 7,58 (d, 8H Ar) ; 7,50 (d, 8H Ar) ; 7,24 (d, 8H Ar) ; 6,97 (d, 6H Ar) ; 6,96 (d, 16H Ar) ; 4,50 (t, 2H  $O_2CCCO_2CH_2$ ) ; 4,35 (t, 12H  $CO_2CH_2$ ) ; 4,03 (t, 14H  $CH_2O$ ) ; 4,00 (t, 8H  $OCH_2$ ) ; 1,85-1,72 (m, 36H  $CO_2CH_2CH_2$  et  $CH_2CH_2O$ ) ; 1,69 (s, 9 H tBu) ; 1,48-1,20 (m, 124H) ; 0,90 (t, 12H  $CH_3$ ).

$^{13}C$ -RMN (100 MHz,  $CDCl_3$ ) : 165,07 ; 165,02 ; 164,53 ; 163,98 ; 163,83 ; 163,49 ; 162,24 ; 158,72 ; 151,05 ; 149,95 ; 145,60 ; 145,48 ; 145,22 ; 145,19 ; 145,10 ; 144,78 ; 144,63 ; 144,60 ; 144,51 ; 143,81 ; 143,03 ; 142,95 ; 142,92 ; 142,15 ; 141,87 ; 140,89 ; 140,86 ; 138,98 ; 138,85 ; 138,50 ; 132,75 ; 132,40 ; 132,31 ; 132,26 ; 128,06 ; 127,90 ; 127,64 ; 127,31 ; 121,96 ; 121,51 ; 120,70 ; 114,76 ; 114,40 ; 114,25 ; 85,05 ; 68,35 ; 68,27 ; 68,07 ; 65,72 ; 53,29 ; 31,80, 29,44 ; 29,36 ; 29,31 ; 29,28 ; 29,23 ; 29,07 ; 28,62 ; 28,06 ; 26,04 ; 25,94 ; 22,64 ; 14,10.

Anal. calc. pour  $C_{290}H_{286}O_{41}$  (4427,35) : C 78,67 H 6,51 ; trouvé : C 78,86 H 6,70.



## 46

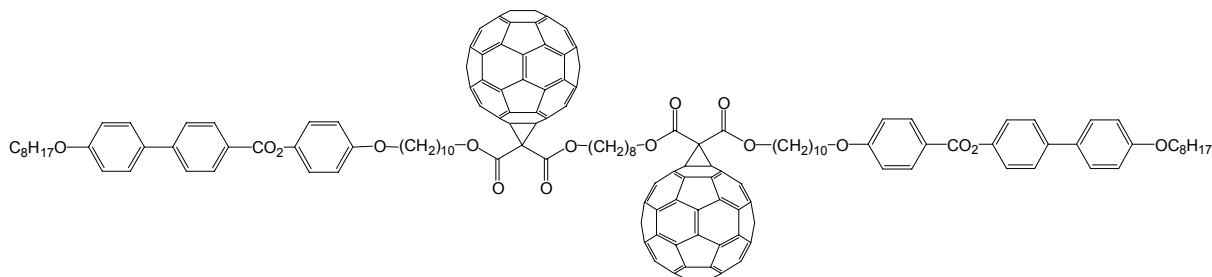
150 mg (0,034 mmol) de **45** sont dissous dans 15 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et 1 ml d'acide trifluoroacétique. Après 48 h d'agitation à température ambiante, la solution est lavée à l'eau. La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  puis évaporée. Le solide obtenu est redissous dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis précipité dans l'acétone pour fournir 137 mg (91%) de **46**.

*m/z* : aucun signal n'a été détecté par spectrométrie de masse.

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,60 (t, 3H Ar) ; 8,15 8,14 (d, d, 14H Ar) ; 8,06 (d, 6H Ar) ; 7,58 (d, 8H Ar) ; 7,50 (d, 8H Ar) ; 7,24 (d, 8H Ar) ; 6,96 (d, 22H Ar) ; 4,51 (t, 2H  $\text{O}_2\text{CCCCO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,36 (t, 12H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,03 (t, 14H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 4,00 (t, 8H  $\text{OCH}_2$ ) ; 1,85-1,75 (m, 36H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,46-1,25 (m, 124H) ; 0,90 (t, 12H  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 165,15 ; 165,12 ; 164,58 ; 164,39 ; 163,85 ; 163,79 ; 163,52 ; 158,71 ; 151,05 ; 149,92 ; 145,43 ; 145,19 ; 145,11 ; 145,08 ; 144,82 ; 144,62 ; 144,55 ; 144,53 ; 143,81 ; 143,01 ; 142,95 ; 142,86 ; 142,13 ; 141,83 ; 140,87 ; 139,29 ; 138,72 ; 138,52 ; 132,74 ; 132,42 ; 132,28 ; 128,07 ; 127,92 ; 127,64 ; 127,35 ; 124,66 ; 121,96 ; 121,48 ; 120,67 ; 118,16 ; 114,78 ; 114,41 ; 114,27 ; 71,54 ; 68,36 ; 68,28 ; 68,09 ; 65,79 ; 52,07 ; 31,80 ; 29,44 ; 29,40 ; 29,36 ; 29,31 ; 29,27 ; 29,23 ; 29,07 ; 28,61 ; 26,05 ; 25,94 ; 22,64 ; 14,10.

Anal. calc. pour  $\text{C}_{286}\text{H}_{278}\text{O}_{41}$  (4371,24) : C 78,58 H 6,41 ; trouvé : C 78,39 H 6,50.

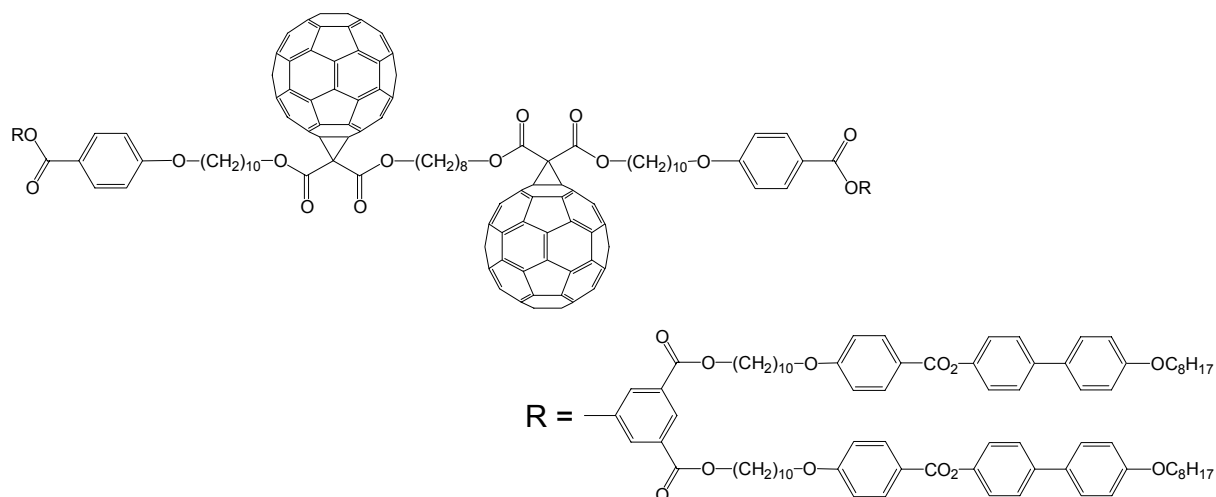


## 47

50 mg (0,036 mmol) de **40** sont dissous dans 15 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  puis 2,6 mg (0,018 mmol) de 1,8-octanediol, 15 mg (0,072 mmol) de DCC, 11 mg (0,036 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-Ppy sont ajoutés. Le mélange est agité 12 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) puis précipité dans l'acétone pour fournir 27 mg (52%) de **47**.

$^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,15 (d, 4H Ar) ; 7,58 (d, 4H Ar) ; 7,51 (d, 4H Ar) ; 7,24 (d, 4H Ar) ; 6,97 (d, 8H Ar) ; 4,50 4,49 (t, t, 8H  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CCCO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,04 (t, 4H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 4,00 (t, 4H  $\text{OCH}_2$ ) ; 1,89-1,69 (m, 16H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,50-1,20 (m, 52H) ; 0,90 (t, 6H  $\text{CH}_3$ ).

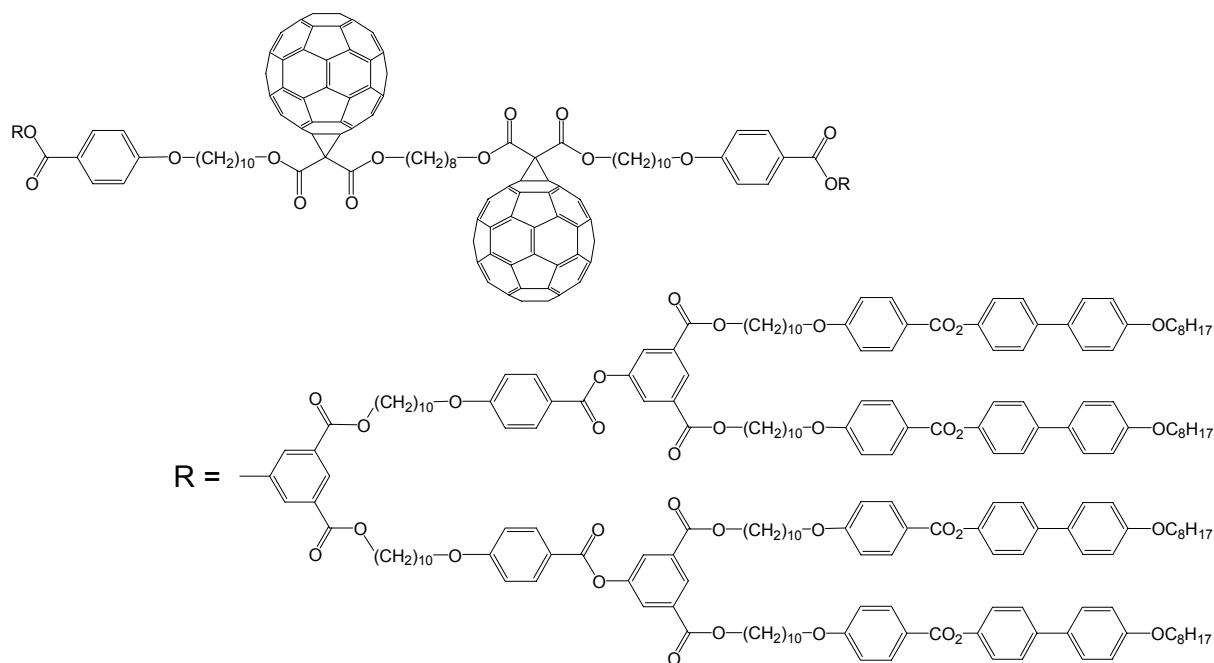
Anal. calc. pour  $\text{C}_{208}\text{H}_{114}\text{O}_{16}$  (2869,12) : C 87,07 H 4,00 ; trouvé : C 87,25 H 3,96.



100 mg (0,042 mmol) de **43** sont dissous dans 15 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  puis 3 mg (0,020 mmol) de 1,8-octanediol, 17 mg (0,082 mmol) de DCC, 12 mg (0,041 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-Ppy sont ajoutés. Le mélange est agité 12 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) puis précipité dans l'acétone pour fournir 50 mg (48%) de **48**.

$^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,60 (t, 2H Ar) ; 8,15 8,14 (d, d, 12H Ar) ; 8,06 (d, 4H Ar) ; 7,57 (d, 8H Ar) ; 7,50 (d, 8H Ar) ; 7,24 (d, 8H Ar) ; 6,97 (d, 20H Ar) ; 4,52-4,47 (m, 8H  $\text{H}_2\text{CCO}_2\text{CCO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,35 (t, 8H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,03 (t, 12H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 4,01 (t, 8H  $\text{OCH}_2$ ) ; 1,87-1,68 (m, 36H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,47-1,05 (120H) ; 0,90 (t, 12H  $\text{CH}_3$ ).

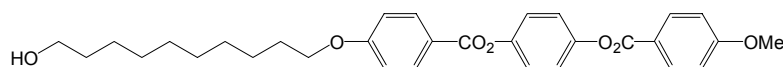
Anal. calc. pour  $\text{C}_{332}\text{H}_{266}\text{O}_{38}$  (4863,64) : C 81,99 H 5,51 ; trouvé : C 81,88 H 5,60.



100 mg (0,023 mmol) de **46** sont dissous dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  puis 1,6 mg (0,011 mmol) de 1,8-octanediol, 10 mg (0,048 mmol) de DCC, 6 mg (0,020 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-Ppy sont ajoutés. Le mélange est agité 12 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éther}$  196:4) puis précipité dans l'acétone pour fournir 41 mg (43%) de **49**.

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,60 (t, 6H Ar) ; 8,15 8,15 (d, d, 28H Ar) ; 8,06 (d, 12H Ar) ; 7,57 (d, 16H Ar) ; 7,50 (d, 16H Ar) ; 7,24 (d, 16H Ar) ; 6,97 6,97 (d, d, 44H Ar) ; 4,50-4,46 (m, 8H  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CCCO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,35 (t, 24H  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,03 (t, 28H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 3,99 (t, 16H  $\text{OCH}_2$ ) ; 1,83-1,70 (m, 76H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,46-1,20 (m, 256H) ; 0,90 (t, 24H  $\text{CH}_3$ ).

Anal. calc. pour  $\text{C}_{580}\text{H}_{570}\text{O}_{82}$  (8852,68) : C 78,69 H 6,49 ; trouvé : C 78,53 H 6,53.



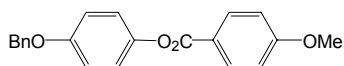
3,20 g (13,10 mmol) de **52** sont dissous dans 100 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  puis 3,86 g (13,10 mmol) de **1**, 5,40 g (26,17 mmol) de DCC, 1,90 g (6,46 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-Ppy sont ajoutés. Le mélange est agité 24 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éther}$  196:4) pour fournir 4,30 g (63%) de **50**.

$m/z$  : 543 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ )

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 8,16 (d, 2H Ar) ; 8,13 (d, 2H Ar) ; 7,26 (s, 4H Ar) ; 7,02 (d, 2H Ar) ; 7,00 (d, 2H Ar) ; 4,05 (t, 2H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 3,90 (s, 3H  $\text{OCH}_3$ ) ; 3,59 (t, 2H  $\text{CH}_2\text{OH}$ ) ; 1,85-1,78 (m, 2H  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,55-1,26 (m, 14H).

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 164,86 ; 164,82 ; 163,94 ; 163,57 ; 148,41 ; 148,37 ; 132,30 ; 122,64 ; 121,69 ; 121,37 ; 114,30 ; 113,86 ; 68,30 ; 63,05 ; 55,51 ; 32,76 ; 29,50 ; 29,45 ; 29,38 ; 29,31 ; 29,07 ; 25,95 ; 25,71.

Anal. calc. pour  $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{O}_7$  (520,61) : C 71,52 H 6,97 ; trouvé : C 71,31 H 6,96.

**51**

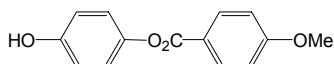
7,60 g (49,95 mmol) d'acide p-anisique sont dissous dans 700 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  puis 5,00 g (32,90 mmol) d'hydroquinone monobenzyléther, 20,00 g (96,93 mmol) de DCC, 5,00 g (17,00 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-PPy sont ajoutés. Le mélange est agité 24 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) pour fournir 10,10 g (92%) de **51**.

F :  $141^\circ\text{C}$  ; m/z : 357 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ )

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,16 (d, 2H Ar) ; 7,47-7,32 (m, 5H Bn) ; 7,13 (d, 2H Ar) ; 7,02 (d, 2H Ar) ; 6,99 (d, 2H Ar) ; 5,08 (s, 2H  $\text{CH}_2\text{Bn}$ ) ; 3,90 (s, 3H  $\text{OCH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 165,20 ; 163,82 ; 156,40 ; 144,71 ; 136,87 ; 132,22 ; 128,58 ; 127,99 ; 127,45 ; 122,54 ; 121,93 ; 115,48 ; 113,78 ; 70,43 ; 55,48.

Anal. calc. pour  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (334,36) : C 75,43 H 5,43 ; trouvé : C 75,36 H 5,47.

**52**

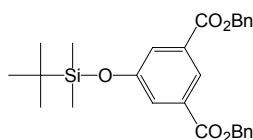
6,35 g (18,99 mmol) de **51** sont dissous dans 100 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et 20 ml d'éthanol. 700 mg de palladium sur charbon activé sont ajoutés. Le mélange est agité sous 4 bars d'hydrogène pendant 12 h. Le palladium est filtré sur célite pour fournir 3,50 g (75%) de **52**.

F :  $153^\circ\text{C}$  ; m/z : 243 ( $[\text{M}-\text{H}]^-$ )

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,15 (d, 2H Ar) ; 7,03 (d, 2H Ar) ; 6,98 (d, 2H Ar) ; 6,81 (d, 2H Ar) ; 3,90 (s, 3H  $\text{OCH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 165,64 ; 163,90 ; 153,38 ; 144,38 ; 132,28 ; 122,61 ; 121,80 ; 116,08 ; 113,83 ; 55,51.

Anal. calc. pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (244,24) : C 68,85 H 4,95 ; trouvé : C 68,72 H 5,10.

**54**

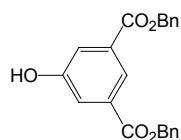
1,40 g (4,72 mmol) de **15** sont dissous dans 100 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est refroidie à  $0^\circ\text{C}$  puis 2,04 g (18,89 mmol) d'alcool benzylique, 3,90 g (18,90 mmol) de DCC, 1,4 g (4,76 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-Ppy sont ajoutés. Le mélange est agité 24 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) pour fournir 2,14 g (95%) de **54**.

F : 57°C ; m/z : 557 ([M+ Na + acétone]<sup>+</sup>)

<sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,36 (t, 1H Ar) ; 7,72 (d, 2H Ar) ; 7,47-7,33 (m, 10H Bn) ; 5,38 (s, 4H CH<sub>2</sub>Bn) ; 1,00 (s, 9H tBuSi) ; 0,23 (s, 6H SiCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 165,44 ; 155,92 ; 135,77 ; 131,80 ; 128,60 ; 128,31 ; 128,15 ; 125,51 ; 123,75 ; 66,98 ; 25,58 ; 18,18, -4,47.

Anal. calc. pour C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>Si (476,64) : C 70,56 H 6,77 ; trouvé : C 70,15 H 6,83.



**55**

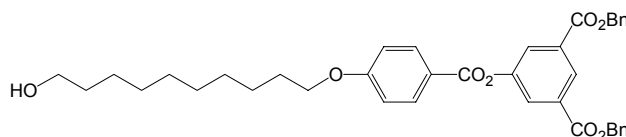
2,00 g (4,20 mmol) de **54** sont dissous dans 60 ml de THF et 40 ml d'eau. 6,00 g (25,10 mmol) de Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sont ajoutés. Le mélange est agité 48 h à 50°C. La solution est extraite au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La phase organique est séchée puis évaporée. Le brut est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther 250:10) pour fournir 1,36 g (89%) de **55**.

F : 119°C ; m/z : 361 ([M-H]<sup>-</sup>)

<sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,32 (t, 1H Ar) ; 7,81 (d, 2H Ar) ; 7,46-7,32 (m, 10H Bn) ; 6,21 (s, 1H ArOH) ; 5,37 (s, 4H CH<sub>2</sub>Bn).

<sup>13</sup>C-RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 165,66 ; 156,15 ; 135,47 ; 131,85 ; 128,64 ; 128,42 ; 128,25 ; 123,12 ; 121,11 ; 67,27.

Anal. calc. pour C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (362,37) : C 72,92 H 5,01 ; trouvé : C 72,68 H 5,09.



**56**

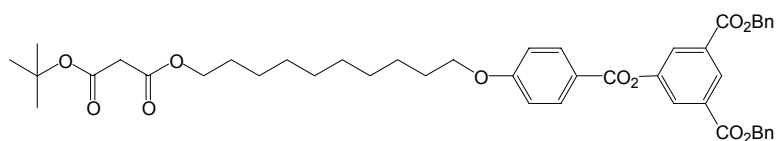
1,25 g (3,45 mmol) de **55** sont dissous dans 100 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. La solution est refroidie à 0°C puis 1,02 g (3,45 mmol) de **1**, 1,42 g (6,88 mmol) de DCC, 1,00 g (3,40 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-Ppy sont ajoutés. Le mélange est agité 12 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther 250:5) pour fournir 2,18 g (99%) de **56**.

F : 65°C ; m/z : 661 ([M+Na]<sup>+</sup>)

<sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,66 (t, 1H Ar) ; 8,13 (d, 2H Ar) ; 8,09 (d, 2H Ar) ; 7,46-7,33 (m, 10H Bn) ; 6,97 (d, 2H Ar) ; 5,39 (s, 4H CH<sub>2</sub>Bn) ; 4,05 (t, 2H CH<sub>2</sub>O) ; 3,65 (t, 2H CH<sub>2</sub>OH) ; 1,86-1,70 (m, 2H CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 1,62-1,26 (m, 14H).

<sup>13</sup>C-RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 164,78 ; 164,47 ; 163,82 ; 151,10 ; 135,48 ; 132,40 ; 131,99 ; 128,64 ; 128,42 ; 128,37 ; 127,66 ; 120,62 ; 114,39 ; 68,33 ; 67,28 ; 67,04 ; 63,04 ; 32,75 ; 29,67 ; 29,48 ; 29,44 ; 29,37 ; 29,30 ; 29,04 ; 25,93 ; 25,70.

Anal. calc. pour C<sub>39</sub>H<sub>42</sub>O<sub>8</sub> (638,74) : C 73,33 H 6,63 ; trouvé : C 73,55 H 6,83.

**57**

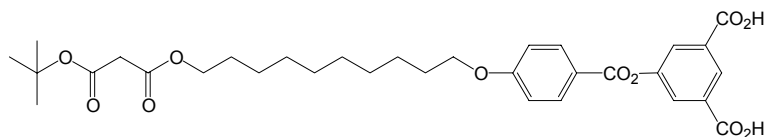
1,00 g (1,56 mmol) de **56** sont dissous dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. La solution est refroidie à 0°C puis 376 mg (2,35 mmol) de **37**, 650 mg (3,15 mmol) de DCC, 460 mg (1,56 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-Ppy sont ajoutés. Le mélange est agité 14 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther 250:2) pour fournir 1,20 g (98%) de **57** sous la forme d'une huile.

m/z : 803 ([M+Na]<sup>+</sup>)

<sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,66 (t, 1H Ar) ; 8,12 (d, 2H Ar) ; 8,08 (d, 2H Ar) ; 7,46-7,33 (m, 10H Bn) ; 6,97 (d, 2H Ar) ; 5,39 (s, 4H CH<sub>2</sub>Bn) ; 4,14 (t, 2H CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>) ; 4,05 (t, 2H CH<sub>2</sub>O) ; 3,29 (s, 2H O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>) ; 1,86-1,70 (m, 2H CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 1,66-1,26 (m, 23H dont s à 1,48 ppm 9H tBu).

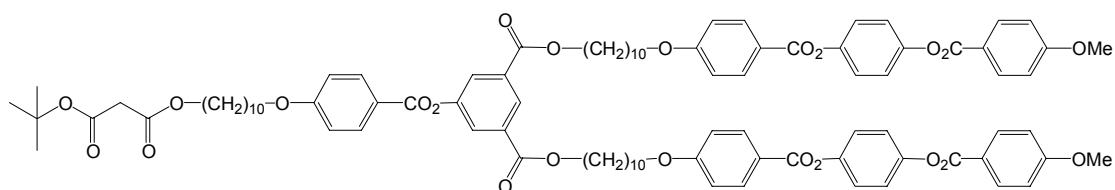
<sup>13</sup>C-RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 167,09 ; 165,80 ; 164,79 ; 164,46 ; 163,82 ; 151,10 ; 135,49 ; 132,41 ; 132,00 ; 128,64 ; 128,43 ; 128,37 ; 128,26 ; 128,19 ; 127,66 ; 120,64 ; 114,38 ; 81,95 ; 68,32 ; 67,28 ; 65,44 ; 42,97 ; 31,90 ; 29,68 ; 29,42 ; 29,39 ; 29,30 ; 29,15 ; 29,09 ; 29,04 ; 28,46 ; 27,90 ; 26,31 ; 25,94 ; 25,77 ; 22,67.

Anal. calc. pour C<sub>46</sub>H<sub>52</sub>O<sub>11</sub> (780,90) : C 70,75 H 6,71 ; trouvé : C 70,65 H 6,95.

**58**

1,10 g (1,41 mmol) de **57** sont dissous dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et 20 ml d'éthanol. 220 mg de palladium sur charbon activé sont ajoutés. Le mélange est agité sous 4 bars d'hydrogène pendant 12 h. Le palladium est filtré sur célite pour fournir 811 mg (95%) de **58**.

*Ce composé a été utilisé tel quel.*

**59**

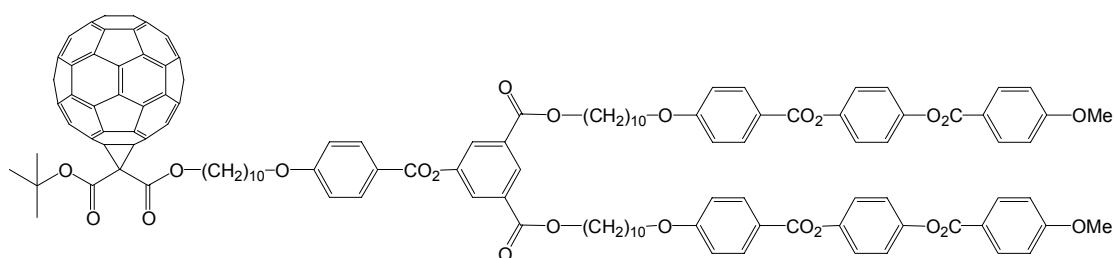
650 mg (1,25 mmol) de **50** sont dissous dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. La solution est refroidie à 0°C puis 300 mg (0,50 mmol) de **58**, 420 mg (2,03 mmol) de DCC, 147 mg (0,50 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-Ppy sont ajoutés. Le mélange est agité 12 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther 250:2, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther 250:4) pour fournir 4,30 g (63%) de **59**.

$m/z$  : 1628 ( $[M+Na]^+$ )

$^1H$ -RMN (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) : 8,60 (t, 1H Ar) ; 8,16 (d, 4H Ar) ; 8,15 (d, 2H Ar) ; 8,16 (d, 4H Ar) ; 8,06 (d, 2H Ar) ; 7,26 (s, 8H Ar) ; 6,99 (d, 4H Ar) ; 6,98 (d, 2H Ar) ; 6,97 (d, 4H Ar) ; 4,36 (t, 4H  $CO_2CH_2$ ) ; 4,13 (t, 2H  $O_2CCH_2CO_2CH_2$ ) ; 4,05 (t, 2H  $CH_2O$ ) ; 4,03 (t, 4H  $CH_2O$ ) ; 3,90 (s, 6H OMe) ; 3,28 (s, 2H  $O_2CCH_2CO_2$ ) ; 1,85-1,78 (m, 10H  $CO_2CH_2CH_2$  et  $CH_2CH_2O$ ) ; 1,67-1,60 (m, 2H  $CH_2CO_2CH_2CH_2$ ) ; 1,47 (s, 9H tBu) ; 1,47-1,25 (m, 36H) .

$^{13}C$ -RMN (100 MHz,  $CDCl_3$ ) : 167,07 ; 165,07 ; 164,80 ; 164,76 ; 164,53 ; 163,91 ; 163,83 ; 163,55 ; 151,05 ; 148,39 ; 148,34 ; 132,40 ; 132,29 ; 132,27 ; 127,29 ; 122,62 ; 121,67 ; 121,35 ; 120,72 ; 114,40 ; 114,28 ; 113,83 ; 68,34 ; 68,28 ; 65,72 ; 65,43 ; 55,50 ; 42,97 ; 29,42 ; 29,39 ; 29,30 ; 29,20 ; 29,15 ; 29,06 ; 28,61 ; 28,47 ; 27,90 ; 25,93 ; 25,77.

Anal. calc. pour  $C_{94}H_{108}O_{23}$  (1605,85) : C 70,31 H 6,78 ; trouvé : C 70,33 H 6,76.



**60**

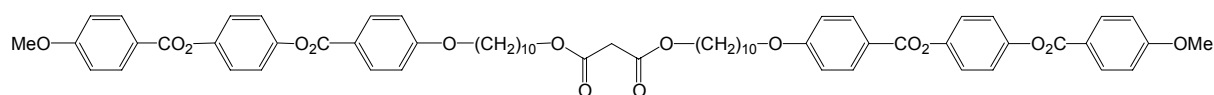
250 mg (0,35 mmol) de fullerène  $C_{60}$  sont dissous dans 250 ml de toluène sec. 300 mg (0,19 mmol) de **59**, 47 mg (0,19 mmol) d'iode et finalement 57 mg (0,37 mmol) de DBU sont ajoutés. Le mélange est agité une nuit à température ambiante, puis le solvant est évaporé. Le solide est purifié par CC (CC éluant : toluène,  $CH_2Cl_2$ ,  $CH_2Cl_2$ /éther 250:2,5), puis par précipitation dans l'acétone pour fournir 194 mg (42%) de **60**.

$m/z$  : aucun signal n'a été détecté par spectrométrie de masse.

$^1H$ -RMN (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) : 8,56 (t, 1H Ar) ; 8,15 (d, 4H Ar) ; 8,13 (d, 2H Ar) ; 8,13 (d, 4H Ar) ; 8,05 (d, 2H Ar) ; 7,25 (s, 8H Ar) ; 7,02 (d, 4H Ar) ; 6,99 (d, 2H Ar) ; 6,99 (d, 4H Ar) ; 4,48 (t, 2H  $O_2CCCO_2CH_2$ ) ; 4,35 (t, 4H  $CO_2CH_2$ ) ; 4,04 (t, 6H  $CH_2O$ ) ; 3,90 (s, 6H OMe) ; 1,88-1,74 (m, 10H  $CO_2CH_2CH_2$  et  $CH_2CH_2O$ ) ; 1,67 (s, 9H tBu) ; 1,49-1,20 (m, 38H).

$^{13}C$ -RMN (100 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) : 165,32 ; 165,17 ; 164,86 ; 164,46 ; 164,33 ; 164,16 ; 164,09 ; 162,58 ; 151,59 ; 148,93 ; 148,88 ; 146,20 ; 146,14 ; 145,61 ; 145,57 ; 145,49 ; 145,15 ; 145,03 ; 144,88 ; 144,21 ; 143,42 ; 143,34 ; 143,31 ; 142,25 ; 141,26 ; 139,31 ; 132,87 ; 132,71 ; 132,57 ; 127,51 ; 123,10 ; 122,03 ; 121,71 ; 121,19 ; 114,84 ; 114,71 ; 114,27 ; 85,43 ; 72,51 ; 68,82 ; 66,16 ; 29,87 ; 29,83 ; 29,72 ; 29,64 ; 29,49 ; 29,04 ; 28,20 ; 26,46 ; 26,37.

Anal. calc. pour  $C_{154}H_{106}O_{23}$  (2324,47) : C 79,57 H 4,60 ; trouvé : C 79,44 H 4,78.

**61**

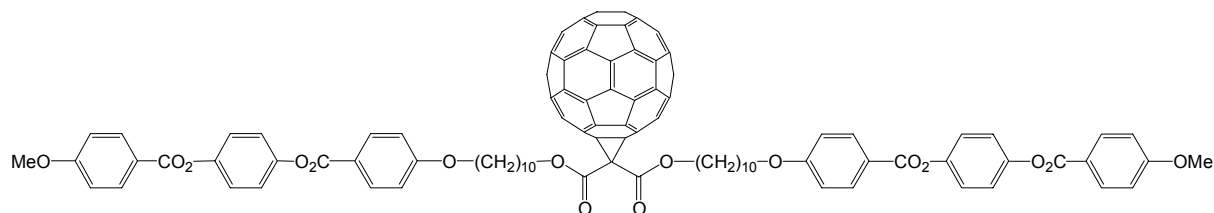
500 mg (0,96 mmol) de **50** sont dissous dans 20 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. La solution est mise sous argon puis 66 mg (0,47 mmol) de chlorure de malonyle et 96 mg (0,96 mmol) de triéthylamine sont ajoutés. Le mélange est agité 12 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther 198:2) pour fournir 490mg (94%) de **61**.

m/z : 1132 ([M+Na]<sup>+</sup>)

<sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 8,16 (d, 4H Ar) ; 8,13 (d, 4H Ar) ; 7,26 (s, 8H Ar) ; 7,02 (d, 4H Ar) ; 7,00 (d, 4H Ar) ; 4,12 (t, 4H CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 4,06 (t, 4H CH<sub>2</sub>O) ; 3,90 (s, 6H OMe) ; 3,35 (s, 2H O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>) ; 1,84-1,78 (m, 4H CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 1,66-1,61 (m, 4H CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 1,50-1,26 (m, 24H).

<sup>13</sup>C-RMN (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 167,04 ; 165,17 ; 164,47 ; 164,08 ; 148,93 ; 148,89 ; 132,57 ; 123,11 ; 122,03 ; 121,73 ; 114,70 ; 114,27 ; 68,82 ; 65,92 ; 55 ; 95 ; 42,08 ; 32,32 ; 31,53 ; 30,34 ; 30,08 ; 30,05 ; 29,85 ; 29,73 ; 29,59 ; 29,49 ; 28,88 ; 26,34 ; 26,18 ; 23,09 ; 14,28.

Anal. calc. pour C<sub>65</sub>H<sub>72</sub>O<sub>16</sub> (1109,26) : C 70,38 H 6,54 ; trouvé : C 70,33 H 6,63.

**62**

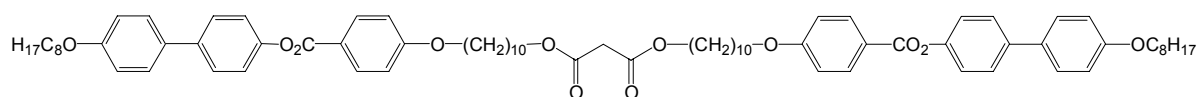
250 mg (0,35 mmol) de fullerène C<sub>60</sub> sont dissous dans 250 ml de toluène sec. 296 mg (0,27 mmol) de **61**, 68 mg (0,27 mmol) d'iode et finalement 81 mg (0,53 mmol) de DBU sont ajoutés. Le mélange est agité une nuit à température ambiante, puis le solvant est évaporé. Le solide est purifié par 2 CC (CC n°1 éluant : toluène, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (CC n°2 éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), puis par précipitation dans l'acétone pour fournir 271 mg (55%) de **62**.

m/z : 1850 ([M+Na]<sup>+</sup>)

<sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 8,15 (d, 4H Ar) ; 8,13 (d, 4H Ar) ; 7,26 (s, 8H Ar) ; 7,02 (d, 4H Ar) ; 6,98 (d, 4H Ar) ; 4,49 (t, 4H CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ; 4,04 (t, 4H CH<sub>2</sub>O) ; 3,90 (s, 6H OMe) ; 1,88-1,77 (m, 8H CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> et CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 1,55-1,26 (m, 24H).

<sup>13</sup>C-RMN (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 165,19 ; 165,17 ; 164,46 ; 164,08 ; 163,91 ; 148,92 ; 148,89 ; 145,98 ; 145,61 ; 145,53 ; 145,22 ; 145,04 ; 144,95 ; 144,22 ; 143,45 ; 143,37 ; 143,33 ; 142,55 ; 142,26 ; 141,31 ; 139,34 ; 133,88 ; 132,58 ; 123,12 ; 122,03 ; 121,75 ; 117,06 ; 114,72 ; 114,27 ; 72,24 ; 68,83 ; 67,86 ; 55,97 ; 29,97 ; 29,93 ; 29,81 ; 29,64 ; 29,53 ; 29,02 ; 26,45 ; 26,40.

Anal. calc. pour C<sub>125</sub>H<sub>70</sub>O<sub>16</sub> (1827,88) : C 82,14 H 3,86 ; trouvé : C 82,29 H 4,04.

**63**

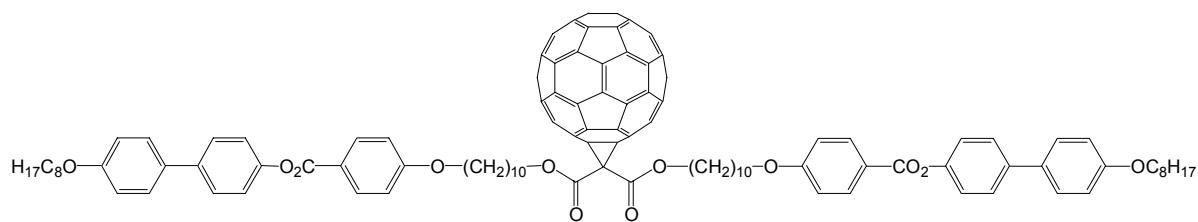
400 mg (0,69 mmol) de **3** sont dissous dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est mise sous argon puis 49 mg (0,35 mmol) de chlorure de malonyle et 70 mg (0,70 mmol) de triéthylamine sont ajoutés. Le mélange est agité 12 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) pour fournir 210 mg (50%) de **63**.

*m/z* : aucun signal n'a été détecté par spectrométrie de masse.

$^1\text{H}$ -RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,16 (d, 4H Ar) ; 7,58 (d, 4H Ar) ; 7,51 (d, 4H Ar) ; 7,26 (d, 4H Ar) ; 6,97 (d, 8H Ar) ; 4,15 (t, 4H  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,05 (t, 4H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 4,00 (t, 4H  $\text{OCH}_2$ ) ; 3,34 (s, 2H  $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$ ) ; 1,90-1,20 (m, 56H) ; 0,90 (t, 6H  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 166,71 ; 165,02 ; 163,49 ; 158,71 ; 149,94 ; 138,51 ; 132,75 ; 132,26 ; 128,06 ; 127,65 ; 121,96 ; 121,53 ; 114,75 ; 114,25 ; 68,26 ; 68,06 ; 65,63 ; 41,66 ; 31,80 ; 29,40 ; 29,35 ; 29,23 ; 29,16 ; 28,43 ; 26,03 ; 25,96 ; 25,74 ; 22,65 ; 14,09.

Anal. calc. pour  $\text{C}_{77}\text{H}_{100}\text{O}_{12}$  (1217,63) : C 75,95 H 8,28 ; trouvé : C 75,86 H 8,38.

**64**

133 mg (0,18 mmol) de fullerène  $\text{C}_{60}$  sont dissous dans 140 ml de toluène sec. 150 mg (0,12 mmol) de **63**, 31 mg (0,12 mmol) d'iode et finalement 37 mg (0,24 mmol) de DBU sont ajoutés. Le mélange est agité une nuit à température ambiante, puis le solvant est évaporé. Le solide est purifié par 2 CC (CC n°1 éluant : toluène) (CC n°2 éluant : toluène/AcOEt 198:2), puis par précipitation dans l'acétone pour fournir 135 mg (56%) de **64**.

*m/z* : aucun signal n'a été détecté par spectrométrie de masse.

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,15 (d, 4H Ar) ; 7,58 (d, 4H Ar) ; 7,51 (d, 4H Ar) ; 7,23 (d, 4H Ar) ; 6,97 (d, 8H Ar) ; 4,51 (t, 4H  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$ ) ; 4,03 (t, 4H  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 4,00 (t, 4H  $\text{OCH}_2$ ) ; 1,90-1,70 (m, 12H  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,50-1,20 (m, 44H) ; 0,89 (t, 6H  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 165,01 ; 163,69 ; 163,47 ; 158,72 ; 149,94 ; 145,33 ; 145,22 ; 145,13 ; 144,84 ; 144,65 ; 144,60 ; 144,57 ; 143,82 ; 143,06 ; 142,99 ; 142,94 ; 142,14 ; 141,87 ; 140,92 ; 138,95 ; 138,52 ; 132,75 ; 132,28 ; 128,07 ; 127,66 ; 121,96 ; 121,57 ; 114,77 ; 114,26 ; 68,26 ; 68,08 ; 67,41 ; 55,80 ; 31,80 ; 29,53 ; 29,50 ; 29,36 ; 29,28 ; 29,23 ; 29,11 ; 28,58 ; 26,05 ; 26,00 ; 22,64 ; 14,10.

Anal. calc. pour  $\text{C}_{137}\text{H}_{98}\text{O}_{12}$  (1936,27) : C 84,98 H 5,10 ; trouvé : C 84,95 H 5,21.



Liste des références citées

- 1 Dendrimers and dendrons; Newkome G.R., Moorefield C.N., Vögtle F., eds. Wiley-VCH: 2001.
- 2 Dendrimers and other dendritic polymers; Fréchet J.M.J., Tomalia D.A., eds. Wiley: 2001.
- 3 Flory J.P. *J.Am.Chem.Soc.* **1952**, *74*, 2718.
- 4 Buhleier E.; Wehner W.; Vögtle F. *Synthesis* **1978**, 155.
- 5 Tomalia D.A.; Baker H.; Dewald J.; Hall M.; Kallos G.; Martin S.; Roeck J.; Ryder J.; P.Smith *Polymer J.* **1985**, *17*, 117.
- 6 Newkome G.R.; Yao Z.; Baker G.R.; Gupta V.K. *J.Org.Chem.* **1985**, *50*, 2003.
- 7 Hawker C.J.; Fréchet J.M.J. *J.Am.Chem.Soc.* **1990**, *112*, 7638.
- 8 de Gennes P.G.; Hervet H. *J.Physique-Lettres* **1983**, 351.
- 9 Jansen J.F.G.A.; de Brabander van den Berg E.; Meijer E.W. *Science* **1994**, *266*, 1226.
- 10 Jin H.R.; Aida T.; Inoue S. *J.Chem.Soc.Chem.Comm.* **1993**, 1260.
- 11 Pollak K.W.; Leon J.W.; Fréchet J.M.J.; Maskus M.; Abruna H.D. *Chem.Mater.* **1998**, *10*, 30.
- 12 Matos M.S.; Hofkens J.; Verheijen W.; De Schryver F.C.; Hecht S.; Pollak K.W.; Fréchet J.M.J.; Forier B.; Dehaen W. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2967.
- 13 Brettreich M.; Hirsch A. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2731.
- 14 Andronov A.; Fréchet J.M.J. *Chem.Comm.* **2000**, 1701.
- 15 Devadoss C.; Bharathi P.; Moore J.S.J. *J.Am.Chem.Soc.* **1996**, *118*, 9635.
- 16 Shortreed M.R.; Swallen S.F.; Shi Z.Y.; Tan W.H.; Xu Z.F.; Devadoss C.; Moore J.S.J.; Kopelman R. *J.Phys.Chem.B* **1997**, *101*, 6318.
- 17 Kawa M.; Fréchet J.M.J. *Chem.Mater.* **1998**, *10*, 286.
- 18 Schenning A.P.H.J.; Peeters E.; Meijer E.W. *J.Am.Chem.Soc.* **2000**, *122*, 4489.
- 19 Service R.F. *Science* **1995**, *267*, 458.
- 20 Stiriba S.E.; Frey H.; Haag R. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **2002**, *41*, 1329.
- 21 Twyman L.J.; Beezer A.E.; Esfand R.; Hardy M.J.; Mitchell J.C. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1743.
- 22 Lindhorst T.K.; Kieburg C. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1996**, *35*, 1953.
- 23 Miller A.D. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1998**, *37*, 1768.
- 24 Tang M.X.; Redemann C.T.; Szoka F.C.Jr. *Bioconjugate chem.* **1996**, *7*, 703.
- 25 Percec V.; Kawasumi M. *Polym.Preprints Am.Chem.Soc.Div.Poly.Chem.* **1992**, *33*, 221.
- 26 Percec V.; Kawasumi M. *Macromolecules* **1992**, *25*, 3843.
- 27 Percec V.; Cho C.G.; Pugh C.; Tomazos D. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1164.
- 28 Frey H.; Lach C.; Lorenz K. *Adv.Mater.* **1998**, *10*, 279.
- 29 Cameron J.H.; Facher A.; Lattermann G.; Diele S. *Adv.Mater.* **1997**, *9*, 398.
- 30 Stebani U.; Lattermann G. *Adv.Mater.* **1995**, *7*, 578.
- 31 Baars M.; Söntjens S.H.M.; Fischer H.M.; Peerlings H.W.I.; Meijer E.W. *Chem.Eur.J.* **1998**, *4*, 2456.
- 32 Yonetake K.; Masuko T.; Morishita T.; Suzuki K.; Ueda M.; Nagahata R. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6578.
- 33 Stark B.; Stuhn B.; Frey H.; Lach C.; Lorenz K.; Frick B. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5415.

- 34 Dardel B.; Guillon D.; Heinrich B.; Deschenaux R. *J.Mater.Chem.* **2001**, *11*, 2814.
- 35 Percec V.; Ahn C.H.; Ungar G.; Yeardley D.J.P.; Moller M.; Sheiko S.S. *Nature* **1998**, *391*, 161.
- 36 Dardel B.; Deschenaux R.; Even M.; Serrano E. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5193.
- 37 Kroto H.W.; Heath J.R.; O'Brien S.C.; Curl R.F.; Smalley R.E. *Nature* **1985**, *318*, 162.
- 38 Krätschmer W.; Lamb L.D.; Fostiropoulos K.; Huffman D.R. *Nature* **1990**, *347*, 354.
- 39 Liu S.; Lu J.; Kappes M.M.; Ibers J.A. *Nature* **1991**, *254*, 408.
- 40 Hirsch A.; Bühl M. *Chem.Rev.* **2001**, *101*, 1153.
- 41 Ohsawa Y.; Saji T. *J.Chem.Soc.Chem.Comm.* **1992**, 781.
- 42 Xie Q.; Perez-Cordero E.; Echegoyen L.J. *J.Am.Chem.Soc.* **1992**, *114*, 3977.
- 43 Tutt L.W.; Kost A. *Nature* **1992**, *356*, 225.
- 44 Hebard A.F.; Rosseinsky M.J.; Haddon R.C.; Murphy D.W.; Glarum S.H.; Palstra T.T.M.; Ramirez A.P.; Kortan A.R. *Nature* **1991**, *350*, 600.
- 45 Fullerenes and related structures; Hirsch A., ed. Springer: 1999.
- 46 Bingel C. *Chem.Ber.* **1993**, *126*, 1957.
- 47 Maggini M.; Scorrano G.; Prato M. *J.Am.Chem.Soc.* **1993**, *115*, 9798.
- 48 Prato M.; Maggini M. *Acc.Chem.Res.* **1998**, *31*, 519.
- 49 Prato M.; Maggini M.; Scorrano G. *Synth.Met.* **1996**, *77*, 89.
- 50 Wudl F. *Acc.Chem.Rev* **1992**, *25*, 157.
- 51 Sliwa W. *Fullerene science and technologie* **1997**, *5(6)*, 1133.
- 52 Wooley K.L.; Hawker C.J.; Fréchet J.M.J.; Wudl F.; Srdanov G.; Shi S.; Li C.; Kao M. *J.Am.Chem.Soc.* **1993**, *115*, 9836.
- 53 Camps X.; Schonberger H.; Hirsch A. *Chem.Eur.J.* **1997**, *3*, 561.
- 54 Djojo F.; Ravanelli E.; Vostrowsky O.; Hirsch A. *Eur.J.Org.Chem.* **2000**, 1051.
- 55 Herzog A.; Hirsch A.; Vostrowsky O. *Eur.J.Org.Chem.* **2000**, 171.
- 56 Schonberger H.; Schwab C.H.; Hirsch A.; Gasteiger J. *J.Mol.Model* **2000**, *6*, 379.
- 57 Camps X.; Dietel E.; Hirsch A.; Pyo S.; Echegoyen L.J.; Hackbarth S.; Röder B. *Chem.Eur.J.* **1999**, *5(8)*, 2362.
- 58 Jonas U.; Cardulo F.; Belik P.; Diederich F.; Gügel A.; Harth E.; Herrmann A.; Isaacs L.; Müllen K.; Ringsdorf H.; Thilgen C.; Uhlmann P.; Vasella A.; Waldraff C.A.A.; Walter M. *Chem.Eur.J.* **1995**, *1*, 243.
- 59 Cardulo F.; Diederich F.; Echegoyen L.J.; Habicher T.; Jayaraman N.; Leblanc R.M.; Stoddart J.F.; Wang S. *Langmuir* **1998**, *14*, 1955.
- 60 Nierengarten J.F. *Chem.Eur.J.* **2000**, *6(20)*, 3667.
- 61 Nierengarten J.F.; Felder D.; Nicoud J.F. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 269.
- 62 Nierengarten J.F.; Felder D.; Nicoud J.F. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 41.
- 63 Felder D.; Gallani J.L.; Guillon D.; Heinrich B.; Nicoud J.F.; Nierengarten J.F. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **2000**, *39*, 201.
- 64 Armaroli N.; Boudon C.; Felder D.; Gisselbrecht J.P.; Gross M.; Marconi G.; Nicoud J.F.; Nierengarten J.F.; Vicinelli V. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1999**, *38*, 3730.
- 65 Chuard T.; Deschenaux R. *Helv.Chim.Acta* **1996**, *79*, 736.

- 66 Chuard T.; Deschenaux R.; Hirsch A.; Schönberger H. *Chem. Commun.* **1999**, 2103.
- 67 Felder D.; Heinrich B.; Guillon D.; Nicoud J.F.; Nierengarten J.F. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*(19), 3501.
- 68 Tirelli N.; Cardullo F.; Habicher T.; Suter U.W.; Diederich F. *J. Chem. Soc., Perkin trans. 2* **2000**, *2*, 193.
- 69 Hirsch A. *Adv. Mater.* **1993**, *5*(11), 859.
- 70 Gügel A.; Belik P.; Walter M.; Kraus A.; Harth E.; Wagner M.; Spickermann J.; Müllen K. *Tetrahedron* **1996**, *52*(14), 5007.
- 71 Shi S.; Khemani K.C.; Li Q.C.; Wudl F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10656.
- 72 Kuwashima S.Y.; Kubota M.; Kushida K.; Ishida T.; Ohashi M.; Nogami T. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4371.
- 73 Benincori T.; Brenna E.; Sannicolo F.; Trimarco L.; Zotti G.; Sozzani P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 648.
- 74 Cataldo F. *Polym. Int.* **1999**, *48*, 143.
- 75 Kuzmany H.; Winter J.; Burger B. *Synthetic Metals* **1997**, *85*, 1173.
- 76 Weis C.; Friedrich C.; Mülhaupt R.; Frey H. *Macromolecules* **1995**, *28*, 403.
- 77 Hawker C.J. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4836.
- 78 Okamura H.; Minoda M.; Fukuda T.; Miyamoto T.; Komatsu K. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 37.
- 79 Okamura H.; Terauchi T.; Minoda M.; Fukuda T.; Komatsu K. *Macromolecules* **1997**, *30*, 5279.
- 80 Okamura H.; Ide N.; Minoda M.; Komatsu K.; Fukuda T. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1859.
- 81 Geckeler K.E.; Hirsch A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3850.
- 82 Sun Y.P.; Liu B.; Morton D.K. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 2699.
- 83 Okamura H.; Miyazono k.; Minoda M.; Komatsu K.; Fukuda T.; Miyamoto T. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38*, 3578.
- 84 Zhang N.; Schrick S.R.; Wudl F. *Chem. Mater.* **1995**, *7*(3), 441.
- 85 Marcos Ramos A.; Rispens M.T.; van Duren J.K.J.; Hummelen J.C.; Janssen R.A.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6714.
- 86 Wang S.; Shengxiong X.; Yuliang L.; Zhiqiang S.; Chimin D.; Hongjuan F.; Daoben Z. *Polymer* **2002**, *43*, 2049.
- 87 Kauker C.J. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4836.
- 88 Taton D.; Angot S.; Gnanou Y. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6030.
- 89 Chen Y.; Cai R.F.; Huang Z.E.; Kong S.Q. *Polym. Bull.* **1995**, *35*, 705.
- 90 Chen Y.; Huang Z.E.; Cai R.F.; Yu B.C.; Ma W.W.; Chen S.M.; Shao Q.F.; Yan X.M.; Huang Y.F. *Eur. Polym. J.* **1997**, *33*, 291.
- 91 Wang Y. *Nature* **1992**, *356*, 585.
- 92 Webber S.E.; Cao T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3741.
- 93 Peng Z.; Guang-Qiang C.; Han H.; Fu-Sheng D.; Zi-Chen L.; Fu-Mian L. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1948.
- 94 O. Patil A.; Brois S.J. *Polymer* **1997**, *38*(13), 3423.
- 95 Bourdelande J.L.; Font J.; Gonzales-Moreno R. *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 3488.
- 96 Wang Z.Y.; Kuang L.; Sheng Meng X.; Gao J.P. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5556.
- 97 Kraus A.; Müllen K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4214.

- 98 Dai L. *Polymers for advanced technologies* **1999**, *10*, 357.
- 99 Guldi D. *Chem. Commun.* **2000**, 321.
- 100 Martin N.; Sanchez L.; Illescas B.; Pérez I. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2527.
- 101 Nierengarten J.F.; Eckert J.F.; Nicoud J.F.; Ouali L.; Krasnikov V.; Hadziioannou G. *Chem. Commun.* **1999**, 617.
- 102 Eckert J.F.; Nicoud J.F.; Nierengarten J.F.; Liu S.G.; Echegoyen L.J.; Barigelletti F.; Armaroli N.; Ouali L.; Krasnikov V.; Hadziioannou G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7467.
- 103 Campidelli S.; Deschenaux R.; Eckert J.F.; Guillon D.; Nierengarten J.F. *Chem. Commun.* **2002**, 656.
- 104 Segura J.L.; Martin N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 1372.
- 105 Prato M.; Maggini M.; Giacometti C.; Scorrano G.; Sandona G.; Farnia G. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5221.
- 106 Hudhomme P.; Boullé C.; Rabreau J.M.; Cariou M.; Jubault M.; Gorgues A. *Synth. Met.* **1998**, *94*, 73.
- 107 Boullé C.; Rabreau J.M.; Hudhomme P.; Cariou M.; Jubault M.; Gorgues A.; Garin J.; Orduna J. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3909.
- 108 Herranz M.A.; Martin N.; Sanchez L.; Seoane C.; Guldi D. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *599*, 2.
- 109 Guldi D.; Gonzales S.; Martin N.; Anton A.; Garin J.; Orduna J. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1978.
- 110 Martin N.; Sanchez L.; Seoane C.; Andreu R.; Garin J.; Orduna J. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5979.
- 111 Ravaine S.; Delhaès P.; Leriche P.; Sallé M. *Synth. Met.* **1997**, *87*, 93.
- 112 Yamashiro T.; Aso Y.; Otsubo T.; Tang H.; Harima Y.; Yamahita K. *Chem. Lett.* **1999**, 443.
- 113 Bourgeois J.P.; Diederich F.; Echegoyen L.J.; Nierengarten J.F. *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1835.
- 114 Higashida S.; Imahori H.; Kaneda T.; Sakata Y. *Chem. Lett.* **1998**, 605.
- 115 Armspach D.; Constable E.C.; Diederich F.; Housecroft C.E.; Nierengarten J.F. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 723.
- 116 Hirayama D.; Takimiya K.; Aso Y.; Otsubo T.; Hasobe T.; Yamada H.; Imahori H.; Fukuzumi S.; Sakata Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124(4)*, 532.
- 117 Arias F.; Godinez L.A.; Wilson S.R.; Kaifer A.E.; Echegoyen L.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6086.
- 118 Fischer M.; Vögtle F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 884.
- 119 Grayson S.M.; Fréchet J.M.J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3819.
- 120 Tully D.C.; Fréchet J.M.J. *Chem. Commun.* **2001**, 1229.
- 121 Hecht S.; Fréchet J.M.J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 74.
- 122 Schlüter D.A.; Rabe J.P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 864.
- 123 Nierengarten J.F. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 20.
- 124 Fréchet J.M.J. *Science* **1994**, *263*, 1710.
- 125 Chow H.K.; Mong T.K.K.; Nongrum M.F.; Wan C.W. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 8543.
- 126 Miller M.L.; West R. *Chem. Commun.* **1999**, 1797.
- 127 Sun Y.P.; Lawson G.E.; Bunker C.E.; Jhonson R.A.; Ma B.; Farmer C.; Riggs J.E.; Kitaygorodskiy A. *Macromolecules* **1996**, *29*, 8441.
- 128 Guillon D.; Skoulios A. *J. Phys.* **1976**, *37*, 797.
- 129 Diederich F.; Schürmann G.; Chao I. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2744.
- 130 Kang S.K.; Kim W.S.; Monn B.H. *Synthesis* **1985**, *12*, 1161.
- 131 Lacoudre N.; Le Borgne A.; Spassky N.; Vairon J.P. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *155*, 113.