

Conception de dendrimères liquides-cristallins pour la fonctionnalisation de nanoparticules d'or et de composés inorganiques et organiques

Thèse présentée à la Faculté des Sciences

Institut de Chimie

Université de Neuchâtel

Pour l'obtention du titre de Docteur ès Sciences

Par

STEPHANE FREIN

Chimiste diplômé de l'Université de Neuchâtel

Soutenue le 25 septembre 2009

Membres du jury :

Prof. Robert Deschenaux

Université de Neuchâtel, Directeur de thèse

Prof. Georg Süss-Fink

Université de Neuchâtel, Rapporteur

Prof. Thomas Bürgi

Université de Heidelberg, Rapporteur

IMPRIMATUR POUR LA THESE

Conception de dendrimères liquides-cristallins
pour la fonctionnalisation de nanoparticules d'or et
de composés inorganiques et organiques

Stéphane FREIN

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel,
sur le rapport des membres du jury

MM. R. Deschenaux (directeur de thèse), G. Süss-Fink
et T. Bürgi (Heidelberg D)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 8 octobre 2009

Le doyen :
F. Kessler

UNIVERSITE DE NEUCHATEL
FACULTE DES SCIENCES
Secrétariat - décanat de la faculté
Rue Emile-Argand 11 - CP 158
CH-2009 Neuchâtel

Felix Kessler

*A ma famille,
à mes amis.*

*Y'a que les routes qui sont belles
Et peu importe où elles nous mènent*

Jean-Jacques Goldman

Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel sous la direction du Professeur Robert Deschenaux.

En premier lieu, j'aimerais présenter mes sincères remerciements au Professeur Robert Deschenaux, qui m'a permis d'intégrer son groupe de recherche du début de mon travail de diplôme à la fin de ma thèse. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accordant la responsabilité de débiter un nouveau sujet de recherche, ainsi que pour ses conseils, sa disponibilité et pour la bonne ambiance qu'il fait régner dans ses laboratoires.

Je remercie également les Professeurs Georg Süss-Fink et Thomas Bürgi d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et d'avoir lu et commenté ce manuscrit.

Je remercie Mireille et Sebastiano d'avoir pris part à mes travaux de recherche lors de leurs travaux de diplômes, ainsi que Thomas dans le cadre de son apprentissage.

Je remercie également Julien qui a collaboré à ce projet dans le cadre de sa thèse.

Je remercie tous les collègues rencontrés pendant ces cinq années au sein du « groupe Deschenaux » : Julie, Natacha, Anaïs, Y, Nguyet, Anton, Boris, Emmanuel, David, Philippe, Sébastien, Frédéric, Sebastiano, Sylvain, et Cyril.

Mes remerciements s'adressent également aux Docteurs Armelle Vallat et Julien Furrer, ainsi qu'à Monsieur Heinz Bursian, pour les analyses de masses et de RMN 400 MHz.

Merci à tout le personnel de l'Institut de Chimie que j'ai côtoyé chaque jour pendant 9 ans.

Je remercie l'Université de Neuchâtel et le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique d'avoir soutenu et financé ce projet.

J'aimerais remercier les amis rencontrés à l'Institut de Chimie pour tous les bons moments passés : Laurette, Jérôme, Ludo, Mathieu, Michaël, et tous ceux qui m'ont soutenu à un moment ou à un autre de cette aventure.

Un remerciement spécial à mes trois comparses pour les nombreux fous rires partagés : Laurette (merci d'avoir relu et corrigé mon manuscrit), Cyril (merci pour ces 9 ans passés ensemble) et Sebastiano.

Enfin, j'aimerais remercier ma famille qui m'a toujours soutenu, et Maud qui partage mon quotidien, ce qui ne doit pas toujours être facile...

Merci à tous d'avoir fait ce bout de chemin avec moi...

Liste des abréviations

4-ppy	4-Pyrrolidinopyridine
18C6	18-Crown-6 (éther couronne [18,6])
Anal.	Analyse élémentaire
Arom.	Aromatique
Bn	Benzyle
Bu	Butyle
Calc.	Calculé
CC	Chromatographie sur colonne
CCM	Chromatographie sur couche mince
Col _h	Phase colonnaire hexagonale
Col _r	Phase colonnaire rectangulaire
Col _o	Phase colonnaire oblique
Cr	Solide ou solide cristallin
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
DCC	<i>N,N'</i> -dicyclohexylcarbodiimide
ΔH	Différence d'enthalpie
DMAP	<i>N,N'</i> -diméthylaminopyridine
DMF	Diméthylformamide
DPTS	4-(diméthylamino)pyridinium <i>p</i> -toluène sulfonate
DSC	Calorimétrie à balayage différentiel
ESI	Ionisation électro-spray
G0	Génération zéro
G1	Première génération
G2	Deuxième génération
G3	Troisième génération
GPC	Chromatographie sur gel poreux
I	Liquide isotrope
IR	Spectroscopie infrarouge
M	Phase non-identifiée
MeOH	Méthanol

min	Minute
MLP	Microscope à lumière polarisée
MS	Spectroscopie de masse
N	Phase nématique
N*	Phase nématique chirale
N _{Col}	Phase nématique colonnaire
N _{re}	Phase nématique réentrante
ODCB	<i>o</i> -Dichlorobenzène
<i>p</i> -TsOH	Acide para-toluène sulfonique monohydraté
POM	Microscope à lumière polarisée
RMN	Résonance magnétique nucléaire
Sm	Phase smectique
Sm*	Phase smectique chirale
SmA	Phase smectique A
SmC	Phase smectique C
SmC*	Phase smectique C chirale
t.a.	Température ambiante
TBAF	Fluorure de tert-butylammonium
TBDMSCl	<i>tert</i> -Butyldiméthylchlorosilane
TEM	Microscopie électronique en transmission
T _g	Transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
UV	Ultraviolet
XRD	Diffraction aux rayons X

Résumé

Ce travail de thèse a pour sujet principal la synthèse et la caractérisation de dendrimères liquides-cristallins. Trois dendrimères ont été synthétisés. Le premier est un dendrimère poly(aryl ester) fonctionnalisé par des unités mésogènes cyanobiphényles et qui développe des phases lamellaires ou nématique. Il a été synthétisé jusqu'à la troisième génération, avec différents groupes fonctionnels sur son cœur (thiol, disulfure, alcool, acide, alcyne). Le deuxième dendrimère synthétisé est de type poly(benzyl éther) et s'organise en phases nématique discotique, cubique ou colonnaire. Il a lui aussi été synthétisé jusqu'à la troisième génération, avec différents groupes fonctionnels sur son cœur (thiol, disulfure, alcool, acide, alcyne). Finalement, un troisième dendrimère contenant un centre chiral a été synthétisé jusqu'à la deuxième génération, avec différents groupes fonctionnels sur son cœur (disulfure, alcool, acide, alcyne).

Le but principal de cette thèse a été d'utiliser ces différents dendrons pour la fonctionnalisation de nanoparticules d'or. Ce projet a été réalisé *via* deux voies de synthèses : synthèse directe et estérification de nanoparticules d'or stabilisées par un dérivé alcool. Une organisation a été visible au TEM dans le premier cas et des phases mésomorphes non-déterminées ont été visibles par microscopie à lumière polarisée dans le deuxième cas.

Les mêmes dendrimères ont ensuite été utilisés pour la fonctionnalisation d'autres composés inorganiques et organiques. Un complexe di-ruthénium de type chevalet, des composés dipyrrométhènes de bore, un hexa-adduit de fullerène et des nanotubes de carbone ont ainsi été fonctionnalisés par les différents dendrons. Les propriétés liquides-cristallines obtenues sont dans tous les cas en accord avec les propriétés des dendrimères, prouvant ainsi que le mésomorphisme est principalement dicté par le dendrimère.

Les différents sujets de cette thèse ont souvent fait l'objet de publications scientifiques, ces dernières figurant dans les chapitres concernés.

Mots-clés : dendrimères, cristaux-liquides, nanoparticules d'or, complexes de di-ruthénium, fullerène, organisation supramoléculaire.

Summary

The main objective of the thesis is the design of liquid-crystalline dendrimers for the functionalization of various organic and organometallic moieties including gold nanoparticles, fullerene, diruthenium clusters, fluorescent dyes and carbon nanotubes. Three different families of dendrimers were prepared: poly(aryl ester) dendrimers functionalized with cyanobiphenyl mesogenic units (smectic and nematic phases), poly(benzyl ether) dendrimers functionalized with long alkyl chains (nematic discotic, cubic and columnar phases), and poly(aryl ester) dendrimers decorated with chiral mesogens (chiral nematic phase).

For the gold nanoparticles, a supramolecular organization was observed when the particles were spread onto solid substrates. For the other organic and organometallic moieties, the liquid-crystalline phases observed were in agreement with the structure and nature of the dendrimers.

Keywords : dendrimers, liquid crystals, gold nanoparticles, diruthenium complex, fullerene, supramolecular organization.

Table des matières

Abréviations.....	i
Résumé.....	iii
Summary.....	iv
1. Introduction.....	5
1.1. Les dendrimères liquides-cristallins.....	7
1.1.1. Les cristaux liquides.....	7
1.1.2. Les dendrimères.....	10
1.1.3. Les dendrimères liquides-cristallins.....	12
1.2. Les nanoparticules d'or.....	23
1.2.1. Historique.....	23
1.2.2. Synthèse.....	24
1.2.3. Propriétés.....	26
1.3. Les nanoparticules d'or liquides-cristallines.....	29
1.4. Références.....	32
2. But du travail.....	37
3. Synthèse et propriétés des dendrimères.....	45
3.1. Dendrimère poly(aryl ester).....	47
3.1.1. Synthèse.....	47
3.1.2. Propriétés mésomorphes.....	59
3.2. Dendrimère poly(benzyl éther).....	65
3.2.1. Synthèse.....	65
3.2.2. Propriétés mésomorphes.....	72
3.3. Dendrimère chiral.....	75
3.3.1. Synthèse.....	75
3.3.2. Propriétés mésomorphes.....	84
3.4. Références.....	88
4. Fonctionnalisation de nanoparticules d'or.....	89
4.1. Résumé.....	91

	<i>Liquid-Crystalline Thiol- and Disulfide-Based Dendrimers for the Functionalization of Gold Nanoparticles</i> , S. Frein, J. Boudon, M. Vonlanthen, T. Scharf, J. Barberá, G. Süß-Fink, T. Bürgi, R. Deschenaux, <i>Helv. Chim. Acta</i> 2008 , <i>91</i> , 2321.....	93
4.2.	Introduction	111
4.3.	Synthèse	111
4.4.	Propriétés mésomorphes	114
4.5.	Conclusion	115
4.6.	Références	115
5.	Fonctionnalisation d'un complexe di-ruthénium de type chevalet	117
5.1.	Résumé	119
	<i>Mesomorphic Metallo-Dendrimers Based on the Metal-Metal Bonded Ru₂(CO)₄ Sawhorse Unit</i> , S. Frein, M. Auzias, A. Sondenecker, L. Vieille-Petit, B. Guintchin, N. Maringa, G. Süß-Fink, J. Barberá, R. Deschenaux, <i>Chem. Mater.</i> 2008 , <i>20</i> , 1340.....	121
6.	Fonctionnalisation de composés dipyrrométhènes de bore fluorescents	131
6.1.	Résumé	133
	<i>Highly Fluorescent Liquid-Crystalline Dendrimers Based on Borondipyrromethene Dyes</i> , F. Camerel, S. Frein, R. Ziessel, J. Barberá, R. Deschenaux, <i>Chem. Mater.</i> 2009 , <i>21</i> , 3950.....	135
7.	Synthèse d'hexa-adduits du fullerène	145
7.1.	Introduction	147
7.2.	Synthèse	150
7.3.	Propriétés mésomorphes	152
7.4.	Conclusion	156
7.5.	Références	156
8.	Fonctionnalisation de nanotubes de carbone	159
8.1.	Résumé	161
	<i>Synthesis of dendrimer-carbon nanotube conjugates</i> , A. García, M. A. Herrero, S. Frein, R. Deschenaux, R. Muñoz, I. Bustero, F. Toma, M. Prato, <i>Phys. Stat. Sol. (a)</i> 2008 , <i>6</i> , 1402.....	163

9.	Conclusion et perspectives	169
10.	Partie expérimentale	177
10.1.	Réactifs, gaz et solvants	179
10.2.	Techniques expérimentales	181
10.3.	Synthèses	183
11.	Annexes	239

1. Introduction

1.1. Les dendrimères liquides-cristallins

1.1.1. Les cristaux liquides

L'état liquide-cristallin est l'état existant entre le solide et le liquide. C'est un état intermédiaire possédant à la fois certaines propriétés du solide (organisation ou anisotropie) et certaines propriétés du liquide (fluidité). Le passage à l'état liquide-cristallin peut être induit par un changement de température (thermotrope) ou de concentration dans un solvant (lyotrope), ou encore des deux à la fois (amphotrope).

Plusieurs types de molécules peuvent générer un état liquide-cristallin. Ces molécules sont appelées mésogènes, et les phases liquides-cristallines, ou mésophases, qu'elles induisent dépendent étroitement de leur forme. Un mésogène est ainsi habituellement constitué de deux parties, d'une part une structure rigide anisotrope, accompagnée de segments flexibles d'autre part. Les deux formes principales de molécules potentiellement mésogènes sont celles de type bâtonnet, appelées calamitiques, et celles en forme de disques, appelées discotiques. Une classification des différentes mésophases, basée sur les différents arrangements moléculaires liquides-cristallins existants, a été proposée par Friedel en 1922.^[1]

Les phases nématiques

La phase nématique (N) est la moins organisée de toutes les phases. Elle ne possède qu'un seul degré d'organisation : les molécules sont libres mais toutes orientées parallèlement en moyenne selon le même vecteur directeur (Figure 1.1.).

Les phases smectiques

Elles sont formées par la superposition équidistante de couches de molécules généralement de forme calamitique. Dans une phase smectique A (SmA), les molécules sont toutes alignées parallèlement à un vecteur directeur perpendiculaire au plan des couches. Dans une phase smectique C (SmC), le vecteur directeur selon lequel les molécules sont alignées forme un angle avec la normale au plan des couches. Dans ces deux phases smectiques principales, il n'y a par contre aucune organisation à l'intérieur d'une même couche (Figure 1.1.).

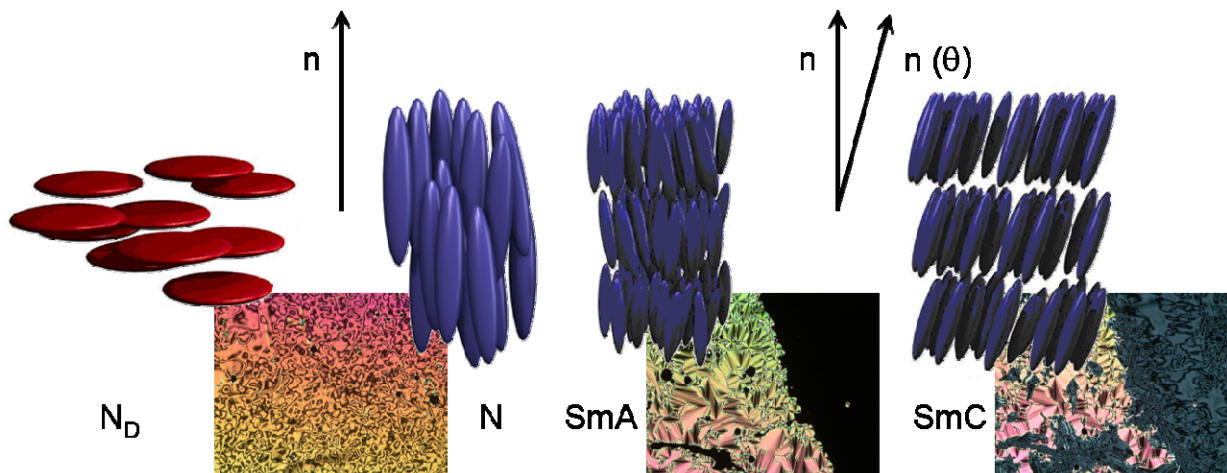


Figure 1.1. Textures et représentations schématiques de l'organisation des molécules dans une phase nématique discotique (à gauche), nématique (au centre à gauche), smectique A (au centre à droite) et smectique C (à droite).

Les phases colonnaires

Les phases colonnaires sont formées par l'organisation de colonnes constituées de molécules discotiques. Les colonnes ne peuvent avoir qu'un seul degré d'organisation, l'orientation parallèle à un vecteur directeur (nématique colonnaire, N_{Col}), ou s'arranger en un réseau bidimensionnel. Elles seront alors dénommées en fonction de leur arrangement dans ce réseau : colonnaire hexagonale (Col_h), rectangulaire (Col_r) ou oblique (Col_o) (Figure 1.2.).

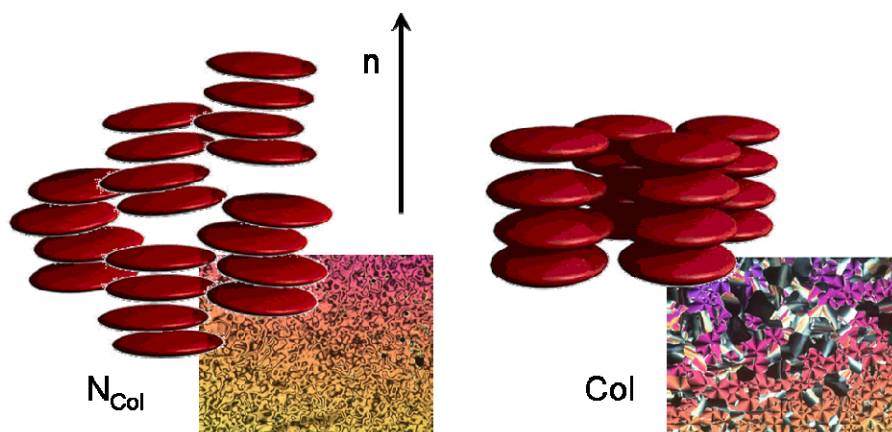


Figure 1.2. Textures et représentations schématiques de l'organisation des molécules dans une phase nématique colonnaire (à gauche) et colonnaire (à droite).

Les phases chirales

Dans certaines phases liquides-cristallines, la chiralité des molécules induit une chiralité macroscopique. Les molécules adoptent alors une structure en colimaçon. La phase nématique chirale (N^*) peut être considérée comme la superposition de fines couches nématiques : à une hauteur donnée, les molécules sont parallèles au vecteur directeur ; si on s'élève un peu, elles sont toujours parallèles à un vecteur directeur, mais leur direction a tourné légèrement, de sorte que les vecteurs directeurs des couches successives forment une hélice continue. Si les molécules chirales s'arrangent dans chaque couche comme dans une phase smectique C classique, elles formeront alors une phase smectique C chirale (SmC^*). Dans ce cas, les vecteurs directeurs de deux couches successives ne seront pas colinéaires, comme dans une phase smectique C classique, mais présenteront un angle (Figure 1.3.).

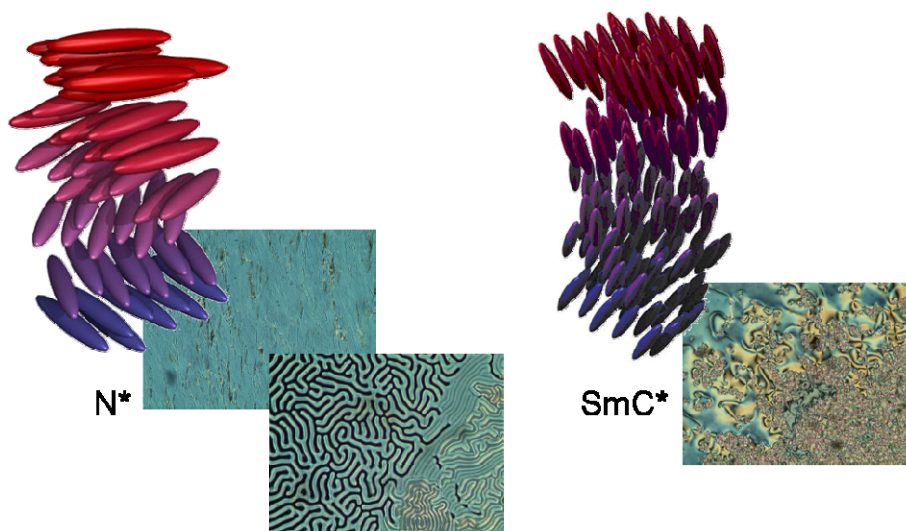


Figure 1.3. Textures et représentations schématiques de l'organisation des molécules dans une phase nématique chirale (à gauche) et smectique C chirale (à droite).

1.1.2. Les dendrimères

Le mot dendrimère provient du grec *dendros*, l'arbre, et *meros*, la partie. Il est utilisé pour désigner des macromolécules ramifiées. Un dendrimère est constitué de trois parties principales bien distinctes : le cœur, siège de groupes fonctionnels spécifiques, les couches de ramifications (ou générations), pouvant abriter des cavités internes, et l'enveloppe, supportant les groupes fonctionnels terminaux (Figure 1.4.). Il possède par ailleurs trois caractéristiques principales :

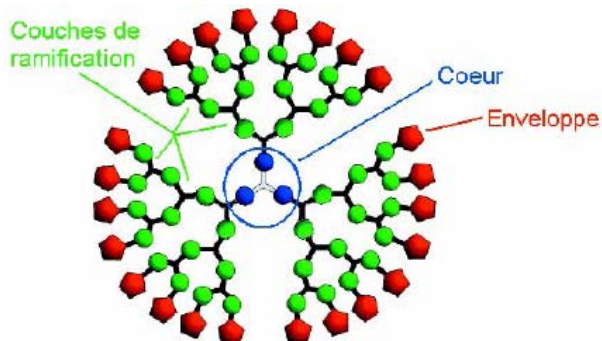


Figure 1.4. Représentation schématique de la structure d'un dendrimère.

- une polydispersité de 1 ;
- des propriétés directement dépendantes de la nature des groupes terminaux ;
- une croissance mathématiquement limitée et le développement d'une structure globulaire au fil des générations, le nombre de ramifications augmentant exponentiellement à chaque génération pendant que le volume n'augmente que selon la puissance cubique du rayon.

Deux méthodes itératives principales ont été mises au point pour la synthèse de dendrimères. La première a été décrite par Vögtle et Tomalia.^[2, 3] Elle consiste en une synthèse dite divergente, qui va du cœur à la périphérie du dendrimère (Figure 1.5.). Chaque génération est ajoutée par une série de réactions de couplages suivie de réactions de déprotections. Si ce type de synthèse présente l'avantage de pouvoir obtenir le dendrimère en grande quantité, elle a cependant l'inconvénient d'avoir un nombre de sites réactifs qui augmente exponentiellement à chaque étape. Le danger est ainsi de rapidement voir apparaître des défauts dans la structure du dendrimère et d'obtenir des produits secondaires difficiles à éliminer.

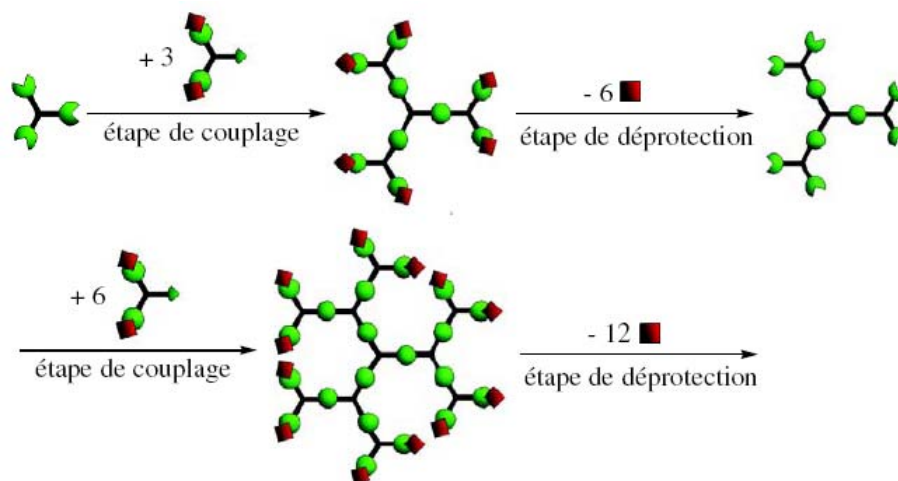


Figure 1.5. Représentation schématique de la synthèse itérative divergente d'un dendrimère.^[4]

La seconde méthode itérative pour la synthèse de dendrimères a été proposée en 1990 par Hawker et Fréchet.^[5] Il s'agit d'une synthèse convergente, dirigée de la périphérie vers le cœur du dendrimère (Figure 1.6.). Si ce type de synthèse fournit une plus petite quantité de produit, il permet cependant un meilleur contrôle de la structure et l'obtention d'un produit final pur, le nombre de sites réactifs à chaque étape étant limité.

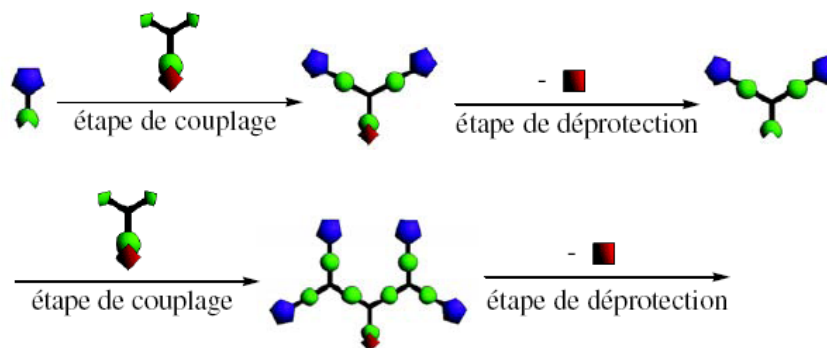


Figure 1.6. Représentation schématique de la synthèse itérative convergente d'un dendrimère.^[4]

La synthèse convergente permet également de préparer des dendrimères non-symétriques, en faisant varier les étapes de couplages pour obtenir différents groupes fonctionnels à la périphérie (Figure 1.7.).

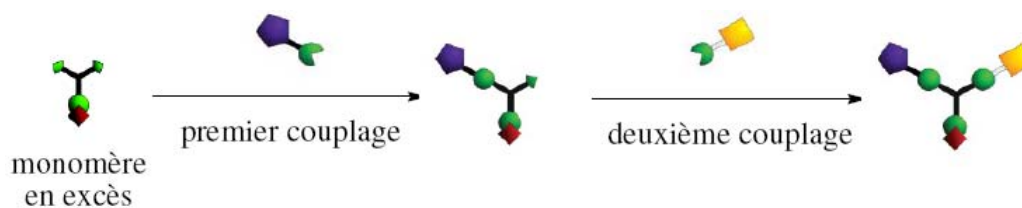


Figure 1.7. Représentation schématique de la synthèse itérative convergente d'un dendrimère non-symétrique.^[4]

1.1.3. Les dendrimères liquides-cristallins

L'avantage de créer des dendrimères liquides-cristallins réside dans le fait de pouvoir combiner les propriétés mésomorphes de groupements mésogènes à la structure caractéristique des dendrimères. L'auto-organisation supramoléculaire qui génère la formation de la phase liquide-cristalline est directement influencée par l'architecture du dendrimère, c'est-à-dire par la génération, la multiplicité des branches et le mode d'attachement au cœur central.^[6-9]

Les dendrimères liquides-cristallins peuvent être divisés en trois catégories principales :

- les dendrimères à mésogènes terminaux ;
- les dendrimères à mésogènes internes ;
- les dendromésogènes supramoléculaires.

Les dendrimères liquides-cristallins à mésogènes terminaux

Dans ce type de dendrimères, les groupements mésogènes sont attachés à la périphérie, de manière terminale ou latérale (Figure 1.8.). Deux parties de nature chimique incompatible sont ainsi assemblées, le squelette dendritique flexible et les mésogènes rigides. Cette incompatibilité conduit à une séparation en microphases, la concentration locale élevée en mésogènes sur la périphérie induisant une préorganisation et une anisotropie. Les propriétés mésomorphes du dendrimère dépendront donc de la microségrégation découlant de l'incompatibilité structurale entre le corps dendritique et les mésogènes, de la taille relative des unités et de la structure du mésogène.^[10]

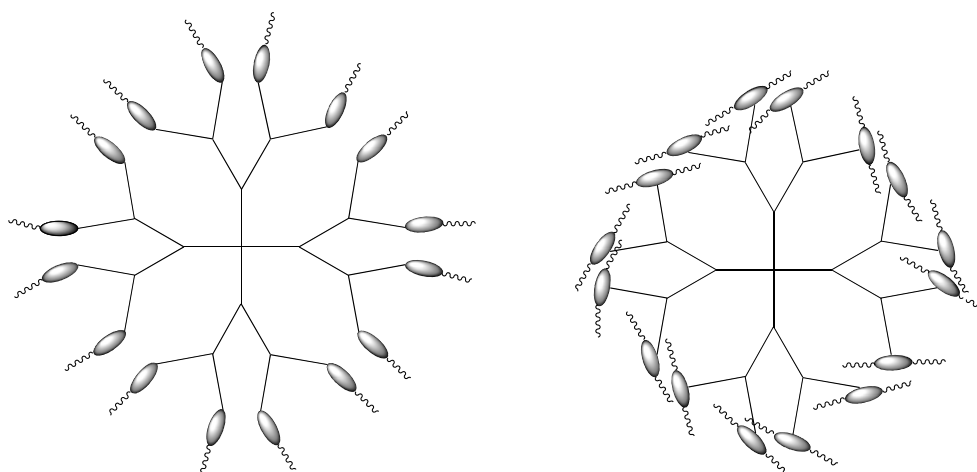


Figure 1.8. Représentation schématique de dendrimères avec mésogènes en position terminale (à gauche) et latérale (à droite).

Suivant ce principe, les dendrimères poly(propylèneimine) (DAB)^[11] et poly(amidoamine) (PAMAM)^[12] ont été fonctionnalisés par un mésogène terminal cyanobiphényle, notamment par Meijer et *al.*,^[13] qui ont décrit en 1998 deux séries de dendrimères poly(propylèneimine) fonctionnalisés à la périphérie par des groupements mésogènes pentyloxy- et décylcyano-biphényles. Jusqu'à la cinquième génération, toutes les phases obtenues sont de type smectique A, indépendamment de la longueur de l'espaceur (Figures 1.9. et 1.10.). Les distances interlamellaires sont indépendantes de la génération, les groupes mésogènes cyanobiphényles étant arrangés perpendiculairement au plan des couches, de part et d'autre du cœur dendritique flexible.

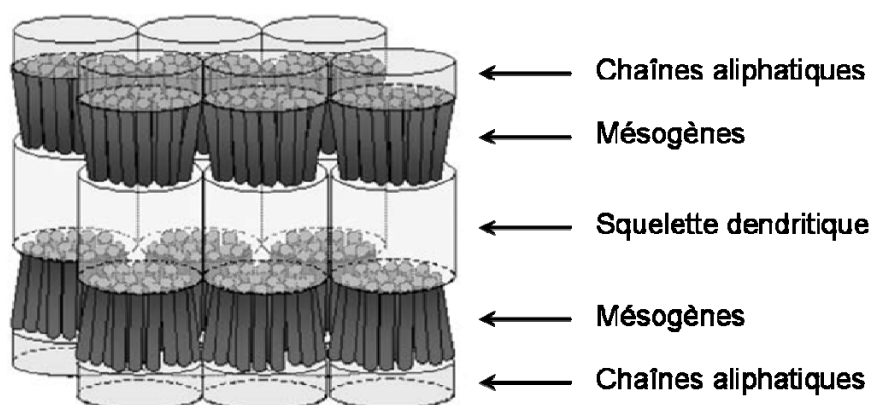


Figure 1.9. Représentation schématique de l'organisation dans la phase smectique A des dendrimères poly(propylèneimine) avec une seule chaîne aliphatique en périphérie.

En 1997, Lattermann *et al.* avaient fonctionnalisé le même dendrimère avec un groupe mésogène périphérique contenant deux chaînes (3,4-bis(décycloxy)benzoyl). Ils avaient obtenu des phases colonnaires hexagonales.^[14]

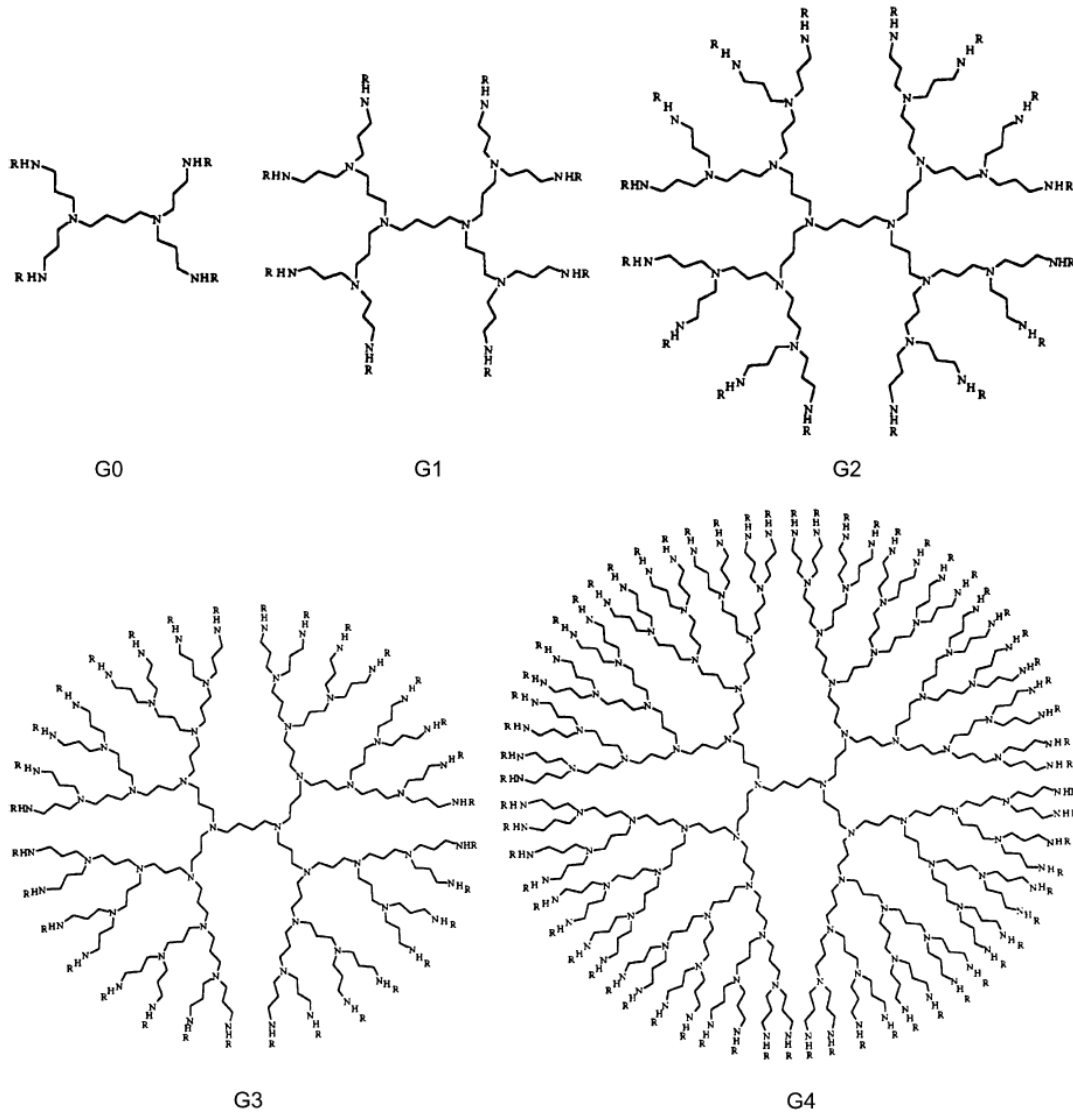


Figure 1.10. Structures du dendrimère poly(propylèneimine) de la génération zéro à la quatrième génération.

Suite à ces observations, Serrano *et al.*^[15] ont étudié l'influence du nombre de chaînes aliphatiques périphériques sur les propriétés mésomorphes des dendrimères DAB et PAMAM

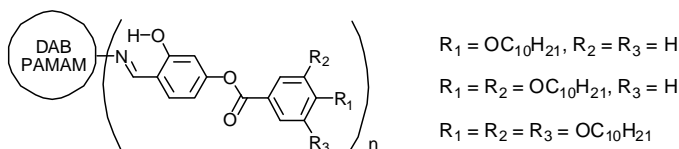


Figure 1.11. Fonctionnalisation d'un dendrimère DAB ou PAMAM par différents nombres de groupements mésogènes.

(Figure 1.11.). En augmentant le nombre de chaînes terminales, ils ont modifié le rapport entre la partie flexible et la partie rigide du dendrimère, influençant ainsi la nature

de la mésophase. Leurs expériences ont prouvé que lorsque le dendrimère ne contient qu'une seule chaîne terminale, il présente un mésomorphisme lamellaire, alors que s'il contient deux ou trois chaînes terminales, il présente des phases colonnaires. Il peut donc en être déduit que lorsque la périphérie du dendrimère devient trop volumineuse, les mésogènes ne peuvent plus garder leur disposition parallèle de part et d'autre du cœur dendritique et sont contraints de se positionner radialement autour du cœur, suivant la forme d'un disque. Ces disques s'empilent ensuite sous forme de colonnes pour former un arrangement supramoléculaire bidimensionnel colonnaire hexagonal (Figure 1.12.).^[16]

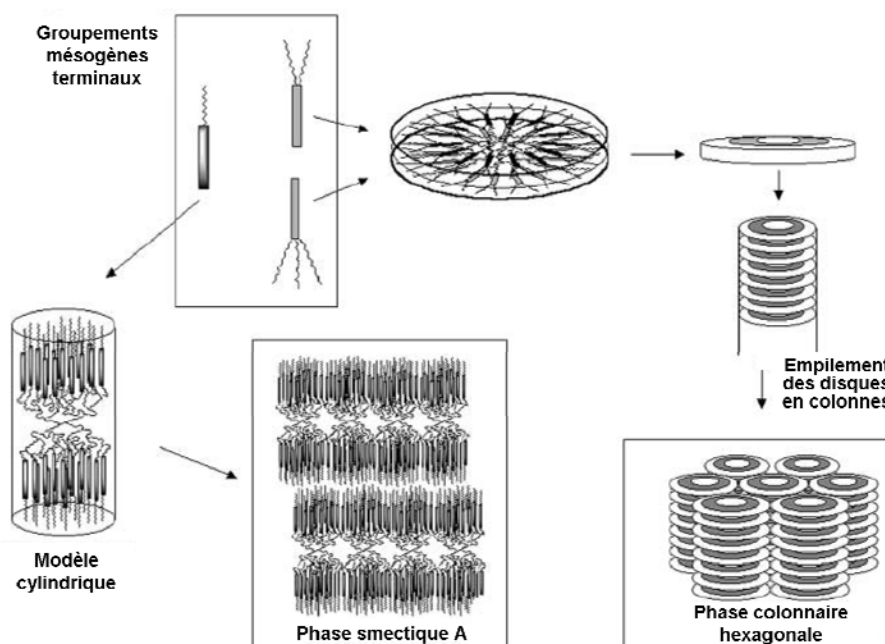


Figure 1.12. Représentation schématique des différents modèles d'organisations supramoléculaires dans les phases smectique A et colonnaire hexagonale.

Les dendrimères mésomorphes à mésogènes terminaux contenant du silicium ont également été très étudiés. Ils sont séparés en trois catégories, suivant la nature de leurs liaisons : les carbosilanes (Si-C), les siloxanes (Si-O) et les carbosilazanes (Si-N). La classe la plus importante, notamment grâce à son excellente stabilité, sont les carbosilanes (Figure 1.13.). Une étude complète sur les dendrimères liquides-cristallins contenant du silicium a été menée par Shibaev et *al.*,^[17-19] qui ont notamment ajouté des embranchements binaires ou tertiaires à un cœur tétravalent d'un dendrimère carbosilane, jusqu'à la cinquième génération, avec différents mésogènes à la périphérie.

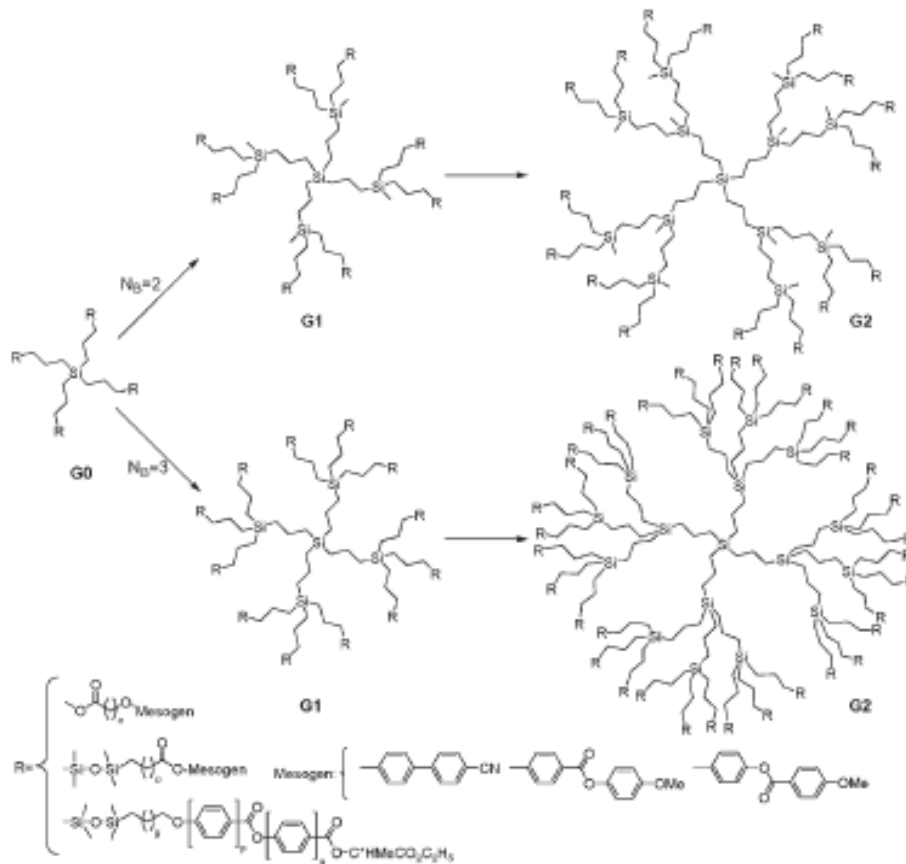


Figure 1.13. Structures des dendrimères carboxilanes de la génération zéro à la deuxième génération, avec embranchements binaires ou tertiaires et différents groupements mésogènes terminaux.

De la première à la quatrième génération, ils obtiennent des phases smectiques A et C. A la cinquième, la taille du dendrimère lui imposant un changement de forme, une phase colonnaire est obtenue en plus des phases lamellaires (Figure 1.14.).

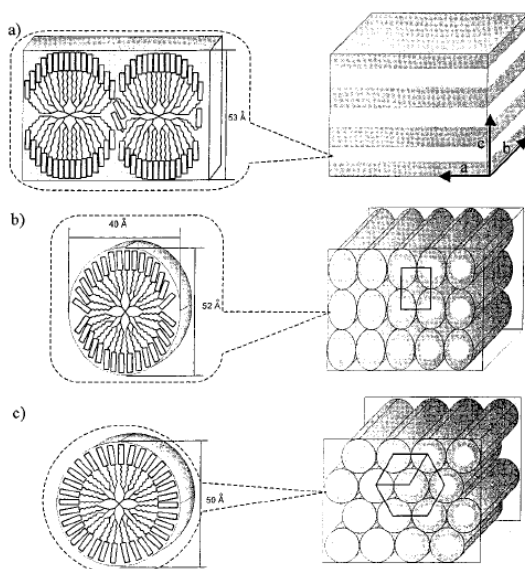


Figure 1.14. Représentation schématique de l'organisation supramoléculaire du dendrimère carboxilane étudié par Shibaev et *al.* dans les phases a) lamellaire, b) colonnaire rectangulaire et c) colonnaire hexagonale.

Les dendrimères liquides-cristallins à mésogènes internes

Dans les dendrimères à mésogènes internes, contrairement aux dendrimères à mésogènes terminaux, les unités anisotropes rigides ne se situent pas uniquement à la périphérie du dendrimère, mais également à l'intérieur, à l'emplacement de chaque jonction, séparées par de longs espaceurs flexibles (Figure 1.15.). Les mésogènes étant ainsi présents à chaque niveau hiérarchique du dendrimère, celui-ci est contraint d'adopter une structure régulière.

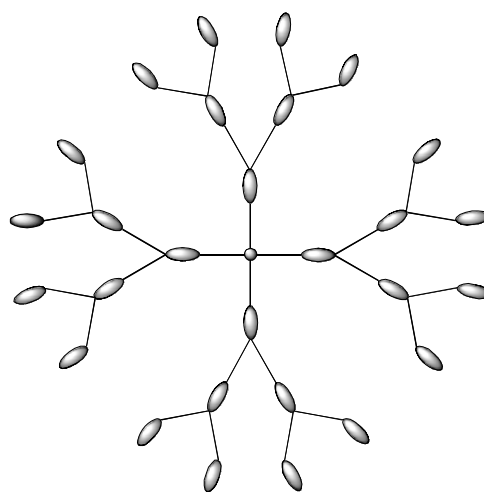


Figure 1.15. Représentation schématique d'un dendrimère à mésogènes internes.

Dans les dendrimères de type « Octopus » synthétisés par Donnio et *al.*, des dérivés du tolane ou du stilbène jouent le rôle d'unité anisotrope.^[20, 21]

Ils ne sont eux-mêmes pas mésomorphes, mais l'apport de leur rigidité au cœur du corps dendritique,

associé à la présence de longues chaînes aliphatiques flexibles, induit un mésomorphisme lors du processus de dendrimérisation. Les dendrimères homolytiques et hétérolytiques ainsi synthétisés présentent tous des propriétés liquides-cristallines (Figures 1.16. et 1.17.).

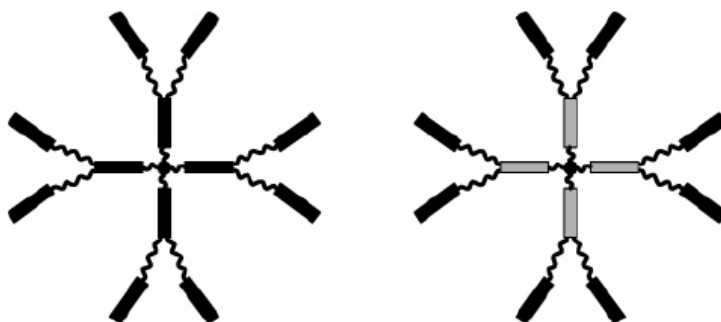


Figure 1.16. Représentation schématique d'un dendrimère à mésogènes internes homolytique (à gauche) et hétérolytique (à droite).

Les mésophases obtenues sont également dépendantes du nombre de chaînes aliphatiques à la périphérie du dendrimère.

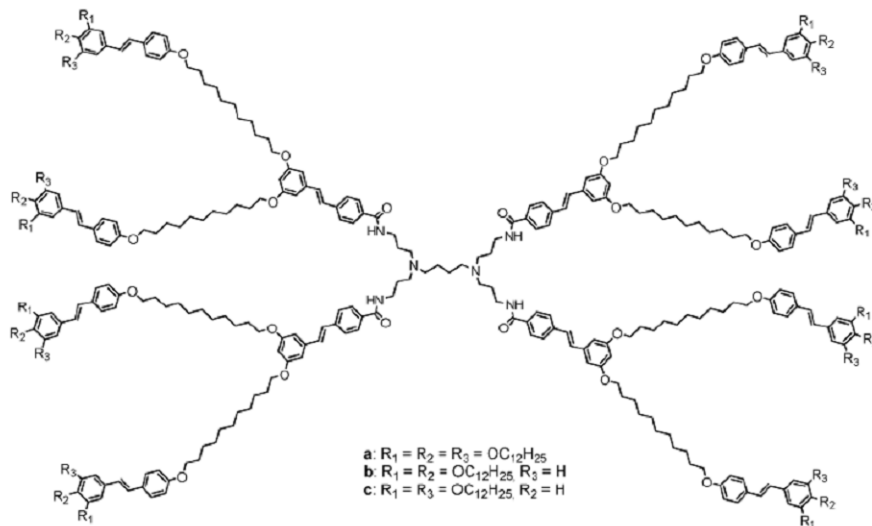


Figure 1.17. Exemple de dendrimères à mésogènes internes de type « Octopus » synthétisés par Donnio et *al.*.

Lorsqu'il n'y a qu'une seule chaîne aliphatique externe, Donnio et *al.* obtiennent des phases lamellaires, smectiques A et B. L'organisation supramoléculaire conduisant à ces phases est tout à fait particulière à ce type de composés : elle est constituée de couches de mésogènes, alignés perpendiculairement au plan des couches, contenant intérieurement des sous-couches d'unités rigides inclinées.

Lorsque le dendrimère à mésogènes internes contient deux ou trois chaînes aliphatiques externes, il adopte une organisation supramoléculaire « en oignon », conduisant à la formation de phases liquides-cristallines colonnaires hexagonales (Figure 1.18.).

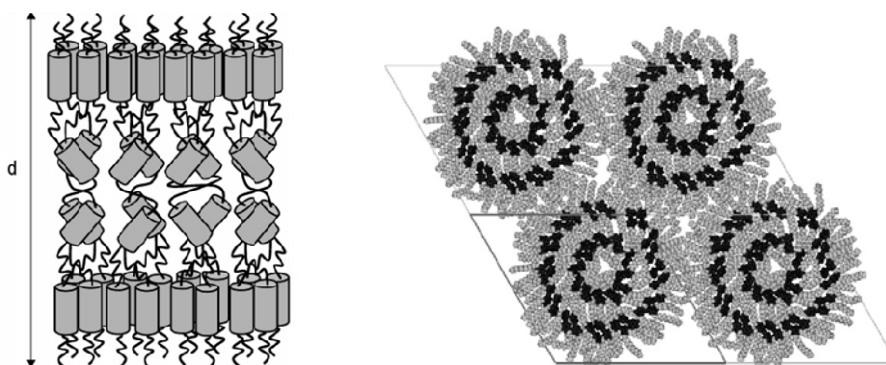


Figure 1.18. Représentations schématiques de l'organisation supramoléculaire d'un dendrimère à mésogènes internes possédant une seule chaîne aliphatique externe (phases smectiques, à gauche) et possédant plusieurs chaînes aliphatiques externes (phase colonnaire hexagonale, à droite).

Les dendrimères liquides-cristallins supramoléculaires

Depuis 1992, Percec et al.^[22] ont synthétisé des dendrimères mésomorphes et constitué une bibliothèque de dendrons de type poly(benzyl éther) 3,4- ou 3,5-disubstitués, ou 3,4,5-trisubstitués (Figure 1.19.).

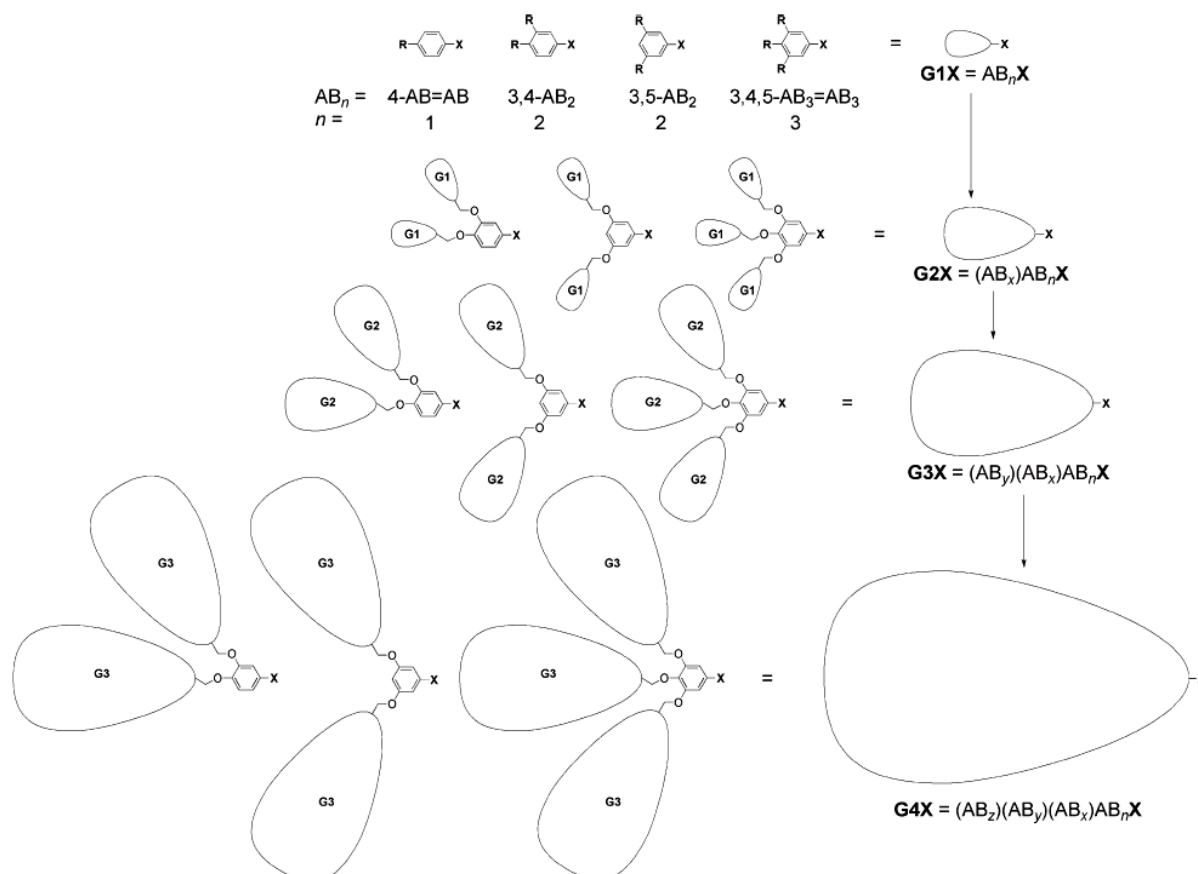


Figure 1.19. Représentation schématique de la bibliothèque de dendrons poly(benzyl éther) 3,4- ou 3,5-disubstitués ou 3,4,5-trisubstitués synthétisés par Percec et al..

Ces dendrons, synthétisés de manière convergente jusqu'à la cinquième génération, ont une forme et une organisation dépendantes de leur génération : à basse génération, ils possèdent une forme de fragment de disque ou de disque, conduisant à la formation de cylindres et à une organisation supramoléculaire bidimensionnelle colonnaire hexagonale ; à haute génération, ils prennent une forme conique, s'auto-assemblent en sphère et s'organisent en un arrangement supramoléculaire tridimensionnel cubique (Figure 1.20.).^[23, 24]

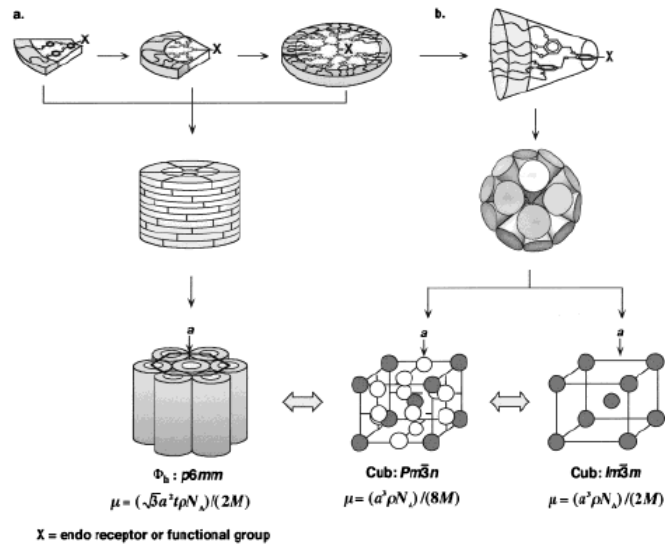


Figure 1.20. Représentation schématique de l’auto-assemblage supramoléculaire et de l’organisation en phases liquides-cristallines a) colonnaire et b) cubique des dendrons poly(benzyl éther).

La forme, et donc le type de mésophases qui en découle, est étroitement dépendante de la nature du point focal, du nombre de chaînes aliphatiques situées sur les cycles aromatiques extérieurs (largeur de la périphérie), de la génération et de la température (Figure 1.21).^[25, 26]

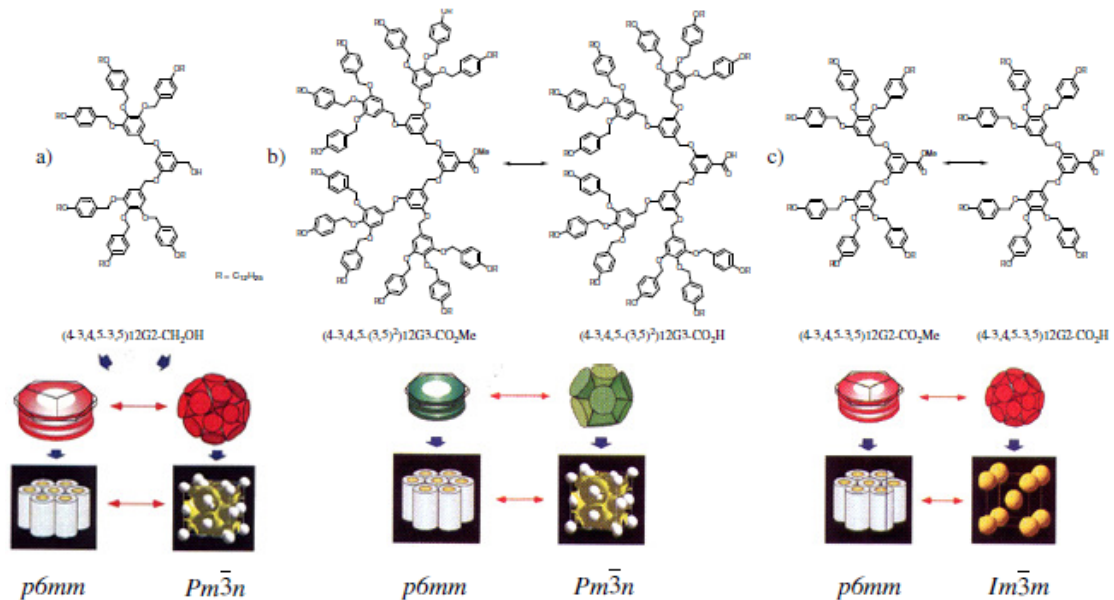


Figure 1.21. Représentation schématique du changement de conformation et d’organisation des dendrimères poly(benzyl éther) en fonction a) de la température et b) et c) de la nature du point focal.

Dans une étude de 2005, Percec et *al.* ont démontré que la forme du dendron et le type de mésophases obtenues sont également influencées si les chaînes aliphatiques extérieures sont remplacées par des chaînes fluorées ou partiellement fluorées.^[27] En effet, suite à la semifluoruration d'un des deux dendrons d'un benzamide contenant deux dendrons identiques, l'organisation supramoléculaire passe d'une colonne cylindrique à une colonne pyramidale (Figure 1.22.).

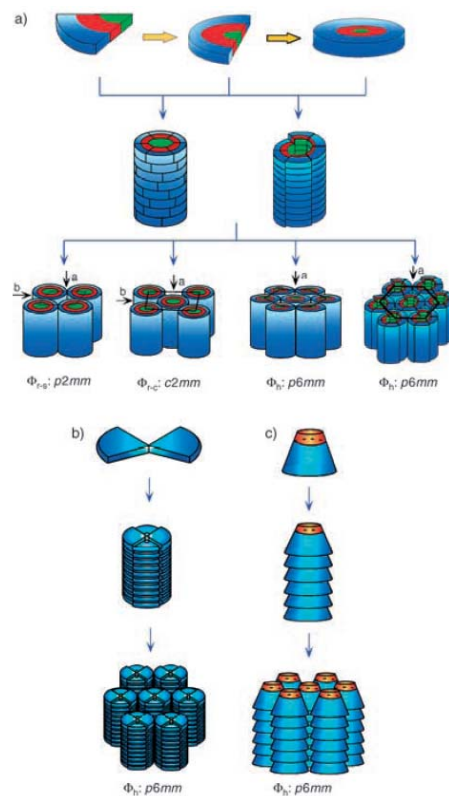


Figure 1.22. Représentation schématique de l'organisation supramoléculaire en colonne cylindrique a) d'un dendron poly(benzyl éther), b) d'un benzamide contenant deux dendrons identiques et c) du même benzamide après semifluoruration d'un des deux dendrons.

Dernièrement, Percec et *al.* ont encore élargi le polymorphisme de leurs produits en synthétisant de nouvelles familles de dendrimères poly(benzyl éther) et poly(biphényl éther) conduisant à la formation de phases smectiques interdigitées (S_{Ad}) et smectiques modulées (S_{mod}) (Figure 1.23.).^[28, 29]

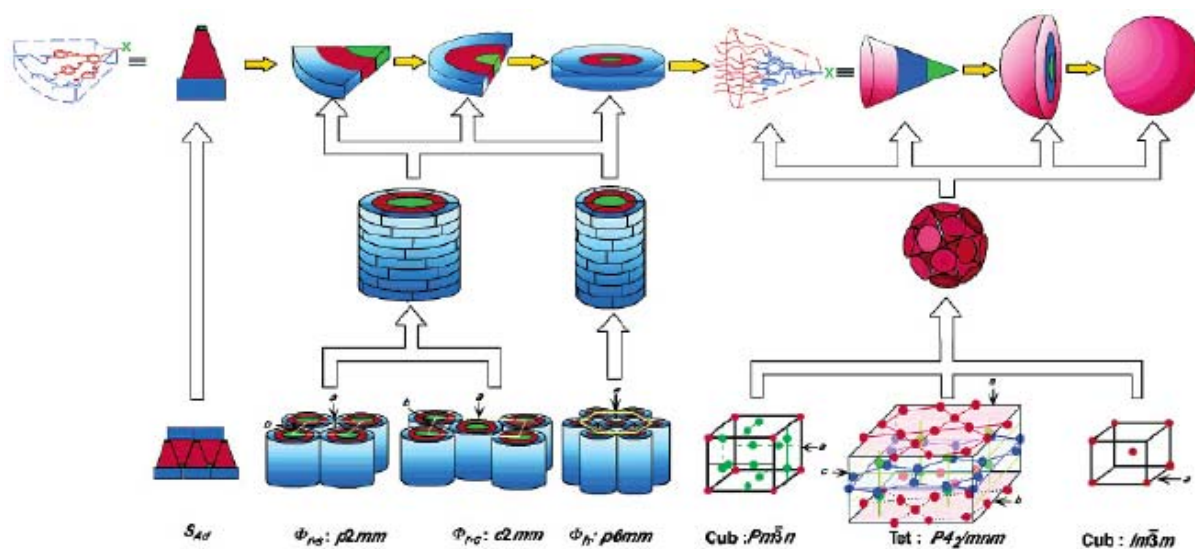


Figure 1.23. Représentation schématique de l'auto-assemblage de dendrons en phases smectique A interdigitée, colonnaires et cubiques.

A partir de ces trois catégories principales de dendrimères liquides-cristallins, d'autres types de dendrimères mésomorphes ont été imaginés.

Moore et *al.*,^[30] puis Meier et *al.* ^[31, 32] ont ainsi proposé la synthèse de dendrimères à forme persistante (Figure 1.24.). La particularité de ces dendrimères réside dans le fait que le

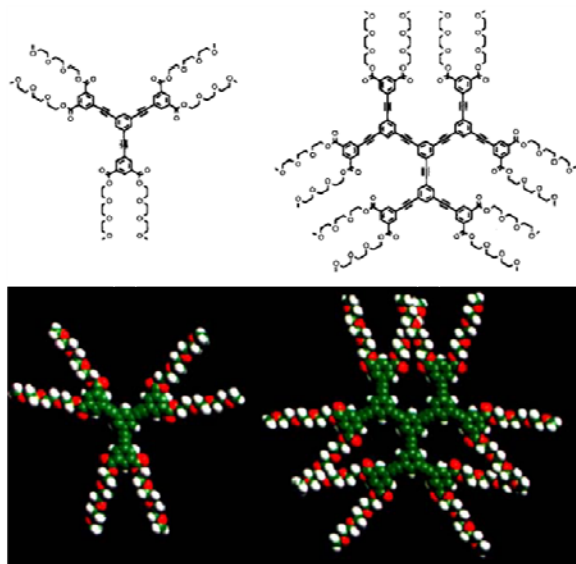


Figure 1.24. Dendrimères à forme persistante.

cœur et les couches de ramification sont complètement rigides et conjugués, et donc intrinsèquement discotiques. Moore et *al.* obtiennent ainsi des phases colonnaires hexagonales jusqu'à la troisième génération d'un dendrimeré dérivé du tolane et Meier et *al.* des phases colonnaires hexagonales et colonnaires obliques jusqu'à la deuxième génération d'un dendrimeré dérivé du stilbène. Ces dendrimères ne sont pas mésomorphes à plus haute génération, la superposition des chaînes aliphatiques externes empêchant une conformation plane du dendrimeré et un empilement sous forme de colonnes.

Deschenaux et *al.* ont synthétisé différents dendrimères liquides-cristallins contenant des dérivés de ferrocène, différents fullérodendrimères,^[33] obtenant notamment des phases nématiques, nématiques chirales, smectiques A, smectiques C et colonnaires, et des dyades [60]fullerène-ferrocène,^[34, 35] s'organisant en phase smectique A (Figure 1.25.).

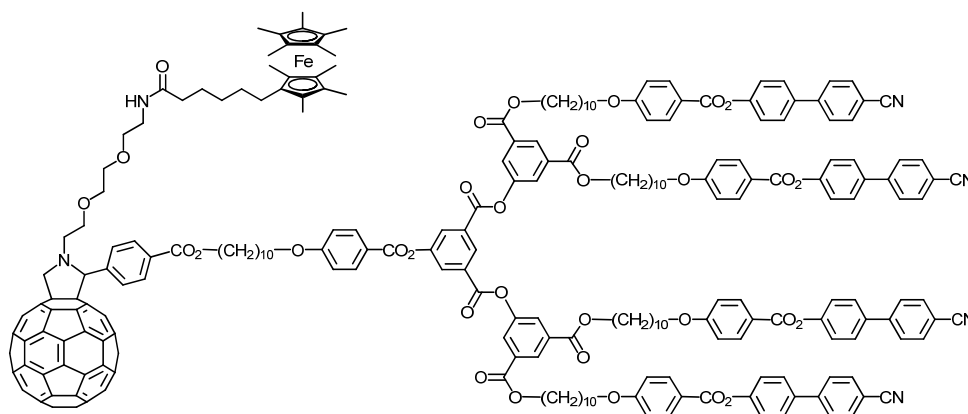


Figure 1.25. Exemple de dyade [60]fullerène-ferrocène.

Finalement, des métallo-dendrimères liquides-cristallins ont aussi été synthétisés.^[36, 37] Ils peuvent avoir un caractère ionique ou covalent, et le métal peut être introduit au cœur, à l'intérieur-même ou à la périphérie du dendrimère.

Grâce à leurs propriétés et à leurs structures qui peuvent être composées sur mesure, les dendrimères continuent d'être l'objet d'un grand intérêt pour des applications dans le domaine de la médecine^[38] ou de la science des matériaux.^[39]

1.2. Les nanoparticules d'or

1.2.1. Historique

De tout temps, l'or a fasciné et intéressé les Hommes. Deuxième métal connu après le cuivre, le plus vieil objet en or date du V^{ème} millénaire avant J.-C. et a été trouvé dans la nécropole de Varna (Bulgarie). L'extraction de l'or atteint 10 tonnes par année aux XII^{ème} et XIII^{ème} siècles avant J.-C.^[40]

L'or sous forme « soluble », ou sous forme de nanoparticules, est connu depuis environ 2500 ans. Il est utilisé dans l'Antiquité à des fins curatives ou esthétiques, notamment comme pigment décoratif pour la coloration des verres et des céramiques. L'exemple le plus connu est celui de la coupe romaine de Lycurgus, conservée aujourd'hui au British Museum et datant du IV^{ème} siècle après J.-C. (Figure 1.26.). Le verre constituant cette coupe contenant des nanoparticules d'or et d'argent d'environ 70 nm, sa couleur est verte si la lumière est réfléchie de l'extérieur (à la lumière du jour), tandis qu'elle apparaît rouge si la lumière est transmise de l'intérieur. La raison de cette coloration particulière ayant été révélée au XVII^{ème} siècle par le verrier allemand Johann Kunckel, il n'est pas sûr que les Romains en aient eu conscience.



Figure 1.26. Coupe de Lycurgus, conservée au British Museum.

L'or s'est vu attribuer des vertus curatives jusqu'au Moyen-Age, où des solutions d'or « soluble » étaient préparées et prescrites pour guérir diverses maladies telles que problèmes cardiaques, dysenterie, épilepsie, tumeurs, et pour le diagnostic de la syphilis, par une méthode qui a perduré jusqu'au XX^{ème} siècle. Les alchimistes du Moyen-Age ont également tenté de fabriquer de l'or à partir d'autres éléments, notamment le plomb.

En 1857, Faraday a été le premier à essayer de fournir une explication à la couleur rouge des solutions d'or colloïdal.^[41] Il pensait que la très petite taille des particules d'or les faisait interagir différemment avec la lumière que lorsque l'or se trouvait sous forme métallique. Il ne fut malheureusement pas capable de prouver sa théorie. La préparation des nanoparticules a ensuite connu un développement considérable dans le courant du XX^{ème} siècle, notamment grâce aux travaux de Schmid *et al.*^[42, 43] et de Brust *et al.*^[44, 45]

1.2.2. Synthèse

Parmi les méthodes permettant la synthèse de nanoparticules d'or, la plus répandue est certainement celle introduite en 1951 par Turkevitch *et al.* et consistant en la réduction d' HAuCl_4 dans une solution de citrate de sodium.^[46] Elle conduit à la formation de nanoparticules d'environ 20 nm. En 1973, Frens *et al.* adaptent la méthode afin de prédéterminer la taille des nanoparticules en faisant varier le rapport des concentrations du sel d'or et du citrate de sodium.^[47]

En 1993, Giersig *et al.* proposent pour la première fois d'utiliser des chaînes thioalcanes de différentes longueurs pour stabiliser les nanoparticules d'or (Figure 1.27).^[48] La méthode de synthèse par réduction biphasique est publiée l'année suivante par Brust et Schiffrin et

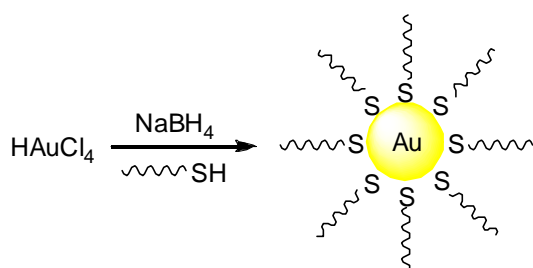
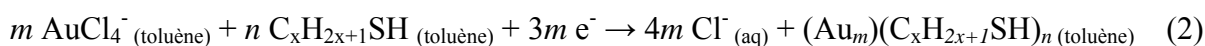


Figure 1.27. Synthèse de nanoparticules d'or par réduction d'Au(III) en présence d'un thioalcane.

deviendra la méthode de prédilection actuelle pour la synthèse de nanoparticules d'or.^[44, 45] Elle permet pour la première fois de synthétiser facilement des nanoparticules parfaitement stables, tout en contrôlant la taille. La méthode consiste en la dissolution de HAuCl_4 dans l'eau, puis en son transfert dans le toluène par l'ajout d'un agent

de transfert de phase, le bromure de tétraoctylammonium (TOAB). La solution de toluène est ensuite agitée avec une solution aqueuse de borohydrure de sodium, puissant réducteur, et en présence d'un thioalcane. Ce dernier se liera alors aux nanoparticules en formation :



Après l'addition du borohydrure de sodium, la phase organique change de couleur, passant de l'orange au brun foncé. La modification des concentrations du sel d'or et du thioalcane permet de faire varier la taille des nanoparticules entre environ 1 et 10 nm. Ces nanoparticules peuvent ensuite être dissoutes dans les solvants organiques habituels sans agrégation, et être traitées et fonctionnalisées comme un composé organique.

L'année suivante, Brust *et al.* apportent une modification à leur méthode, en utilisant un ligand bifonctionnelisé, le *p*-mercaptophénol, pour stabiliser les nanoparticules d'or.^[45] Ils parviennent ainsi à partiellement estérifier les fonctions phénol à la surface de l'or avec de l'anhydride propionique.

Murray *et al.* ont ensuite apporté une extension à la synthèse biphasique en proposant de fonctionnaliser les nanoparticules d'or par échange de ligands (Figure 1.28).^[49-53] Dans cette méthode, tout ou partie des thioalcanes sont échangés, après synthèse, par divers types de thiols fonctionnalisés. La quantité de ligands échangés dépend de la concentration des thioalcanes de base protégeant la nanoparticule d'or et des thiols fonctionnalisés pénétrant la couche protectrice, de leur volume stérique et de la longueur de leurs chaînes alcanes respectives.^[54] Plus le volume stérique du ligand entrant et la longueur de la chaîne du thioalcane protecteur seront grands, plus le taux d'échange sera diminué.^[51]

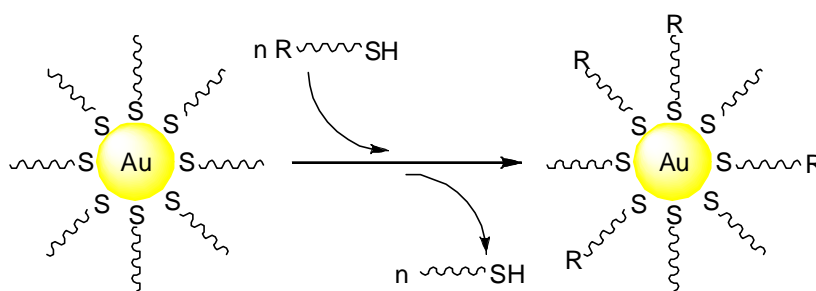


Figure 1.28. Réaction d'échange de ligands à la surface d'une nanoparticule d'or : une partie des chaînes thioalcanes protectrices sont échangées par divers ligands thiols fonctionnalisés.

Il est donc possible, soit par synthèse directe, soit par échange de ligands, de placer divers groupes fonctionnels à la surface des nanoparticules d'or. Des fonctions de type phénol,^[45, 55] alcool,^[56] acide^[53, 56] ou halogène^[52] ont notamment ainsi été liées aux particules d'or, en vue de conduire à des réactions d'estérification, d'amidation ou de substitution nucléophile.

1.2.3. Propriétés



Figure 1.29. Pépite d'or.

A l'état naturel, l'or est un métal de transition jaune brillant, ductile et considéré comme précieux. Il se trouve sous forme de pépites ou d'alluvions fluviales, son point de fusion est de 1064°C (Figure 1.29.). L'or est un métal noble et inerte, quasiment inaltérable. Ses atomes ont un empilement cubique à faces centrées et son état d'oxydation le plus commun est donc (0), même s'il peut varier entre (-I) et (+V). Il ne forme pas d'oxyde et ne peut être dissous que par le cyanure et le mélange d'acides appelé *eau régale*. A l'état métallique, c'est un excellent conducteur thermique et électrique, utilisé notamment pour réaliser des connexions dans des composants électroniques (microprocesseurs).

A l'échelle de la nanoparticule, les propriétés de l'or ne sont pas les mêmes qu'à l'échelle métallique ou atomique (Figure 1.30.). Au niveau métallique, les bandes de valence et de conduction se recouvrent, l'or métallique est donc un parfait conducteur. Au niveau atomique, au contraire, les orbitales liantes et anti-liantes sont nettement séparées. Les nanoparticules se trouvent à un niveau intermédiaire, avec la présence d'un trou entre la bande de valence et la bande de conduction. Elles sont donc moins bonnes conductrices que le métal.

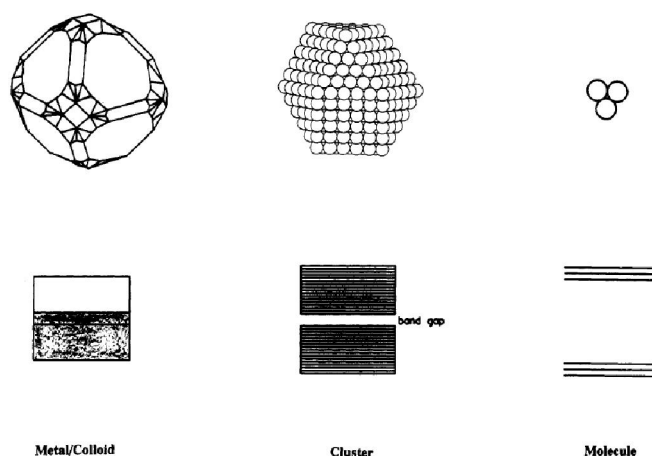


Figure 1.30. Diagramme orbitalaire de l'or sous forme métallique (à gauche), nanoparticulaire (au centre) et moléculaire (à droite).

Les nanoparticules de métaux possédant des électrons libres, comme l'or, l'argent ou le cuivre, présentent des propriétés optiques qui sont essentiellement influencées par la résonance plasmonique de surface des électrons de conduction, dont la fréquence n'est pas uniquement déterminée par la nature du métal, mais aussi par la taille et la forme des nanoparticules, la présence d'une enveloppe à leur surface, ou les propriétés diélectriques du milieu environnant.^[57, 58] L'or à l'état métallique paraîtra ainsi jaune à la lumière réfléchi (Figure 1.31.), tandis que la couleur de ses nanoparticules variera du bleu au rouge en fonction de leur taille, de leur forme, de la distance qui les sépare et de l'épaisseur de la couche qui les stabilise (Figure 1.32.).^[59]



Figure 1.31. A la lumière réfléchi, l'or métallique présente sa couleur jaune « dorée »

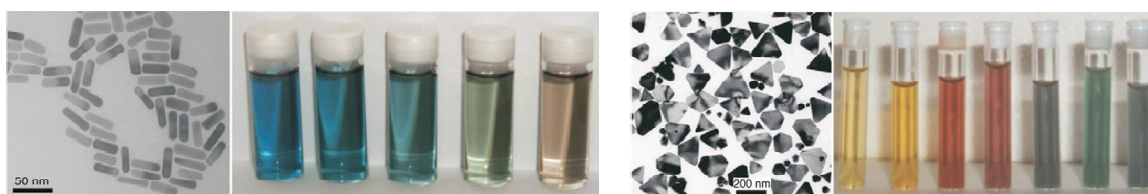
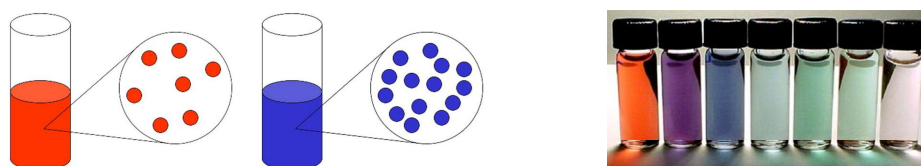


Figure 1.32. La couleur des nanoparticules dépend de leur forme et de leur taille (ci-dessus), de même que de la distance qui les sépare (ci-dessous à gauche) et de l'épaisseur de la couche qui les protège (ci-dessous à droite).



Les propriétés optiques des nanoparticules d'or leur ont permis de connaître un développement croissant, notamment en science des matériaux et en biologie. Hegmann *et al.* ont par exemple démontré que la présence de nanoparticules d'or stabilisées par des chaînes hexane- et dodécane-thiols dans des cellules utilisées dans la conception d'écrans à cristaux liquides influence favorablement l'alignement des molécules nématiques à l'intérieur de ces cellules (Figure 1. 33).^[60, 61] En biologie, elles ont été utilisées comme marqueurs d'anticorps, d'antigènes, d'enzymes ou de lipoprotéines, afin de permettre à ces systèmes d'être observés par différents moyens de microscopies.^[62]

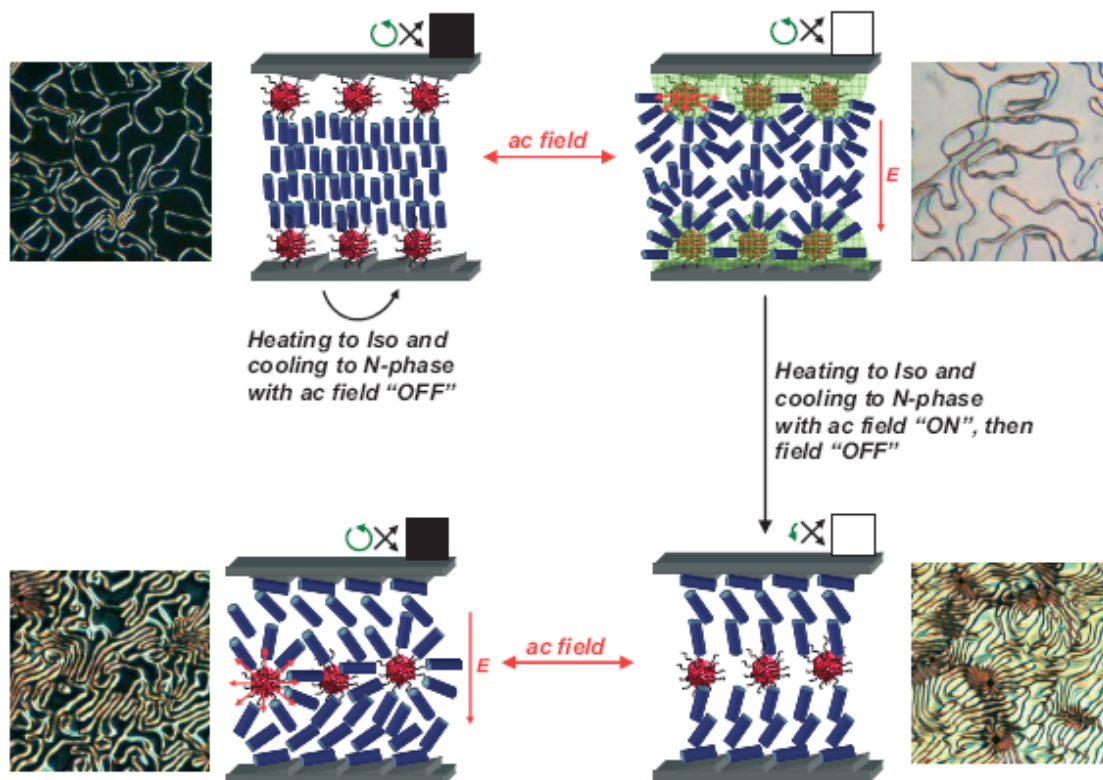


Figure 1.33. Représentation de l'influence exercée par le champs électrique et la présence de nanoparticules d'or sur l'alignement des molécules nématiques à l'intérieur d'une cellule utilisée dans la conception des écrans à cristaux liquides.

Basé sur le changement de couleur d'une solution en fonction de la distance séparant les nanoparticules d'or qu'elle contient, le procédé de marquage par des nanoparticules d'or en biologie suit souvent le même principe : deux nanoparticules sont fonctionnalisées par un brin d'ADN ; si le brin complémentaire est présent dans la solution, les deux brins marqués s'y lient, contraignant ainsi les deux nanoparticules à se rapprocher et entraînant ainsi un changement de couleur de la solution. Ce virement de couleur révèle donc la présence du brin

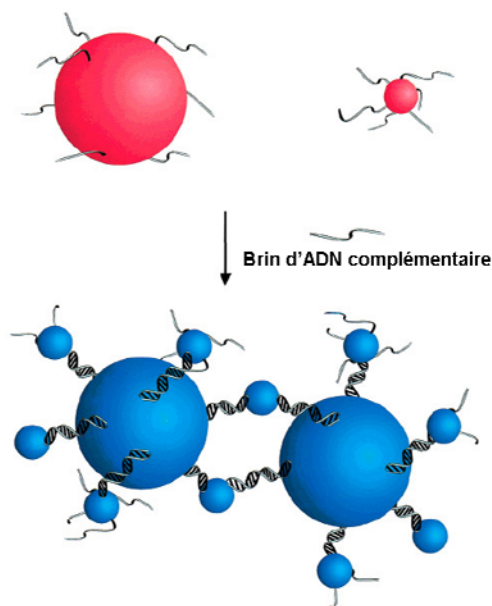


Figure 1.34. Représentation schématique du procédé de marquage par des nanoparticules d'or liées à des filaments d'ADN.

complémentaire (Figure 1.34.).^[63] Cette méthode de marquage a été largement exploitée, notamment par les groupes de Mirkin et Letsinger.^[64-67]

En 2003, Wang et *al.* ont également utilisé le marquage par nanoparticules d'or pour mettre en évidence le virus de la mosaïque du niébé (CPMV) (Figure 1.35.). Pour ce faire, ils ont attaché des nanoparticules de 1,4 nm de diamètre à la sphère de 30 nm de diamètre du virus.^[68]

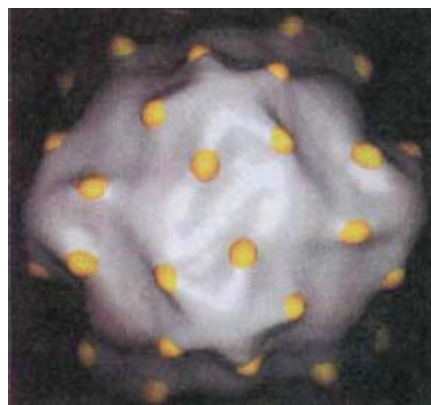


Figure 1.35. Virus de la mosaïque du niébé marqué par des nanoparticules d'or de 1,4 nm de diamètre.

1.3. Les nanoparticules d'or liquides-cristallines

Les premières tentatives d'associer les propriétés optiques des particules d'or à celles des composés liquides-cristallins ont été effectuées en mélangeant les nanoparticules à des matrices mésomorphes. Par exemple, Kumar et *al.* parviennent ainsi en 2004 à introduire des nanoparticules d'or dans des phases colonnaires hexagonales.^[69]

Mais une manière plus intéressante d'obtenir des nanoparticules d'or mésomorphes consiste à fonctionnaliser les nanoparticules en les liant à un mésogène de manière covalente. Le mésomorphisme provient ainsi directement du produit pur, et plus d'un mélange de deux produits. Un premier essai a été effectué par Kanayama et *al.* en 2001 (Figure 1.36.).^[70] Dans leur étude, des nanoparticules d'or d'environ 3 nm de diamètre sont stabilisées par le

mésogène 10-[(*trans*-(4-pentylcyclohexyl)phénoxy)]décane-1-thiol, présentant des phases monotropes, nématique entre 43 et 34°C et smectique entre 34 et 21°C. Le composé final

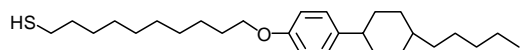


Figure 1.36. Ligand 10-[(*trans*-(4-pentylcyclohexyl)phé-noxy)]décane-1-thiol utilisé par Kanayama et *al.* pour la fonctionnalisation de nanopar-ticules d'or.

présente une double transition de phase à 74 et 114°C au chauffage et à 77 et 110°C au refroidissement, mais le type de phases obtenues n'a pas pu être déterminé.

En 2005, In et *al.* recouvrent des nanoparticules d'or d'environ 2,7 nm de diamètre par le mésogène 4'-(12-mercaptododécyl-oxy)biphényl-4-carbonitrile, nématique entre 50 et 66°C (Figure 1.37.).^[71] Le composé obtenu après fonctionnalisation des

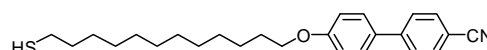


Figure 1.37. Mésogène 4'-(12-mercaptododécyl-oxy)-biphényl-4-carbonitrile utilisé par In et *al.* pour la fonctionnalisation de nanopar-ticules d'or.

nanoparticules d'or présente une isotropisation aux environs de 130°C et une mésophase entre 110 et 130°C. Si l'obtention d'une organisation a pu être observée par TEM, aucune texture caractéristique n'a été obtenue par MLP. La mésophase n'a donc pas pu être identifiée.

Les premières nanoparticules d'or liquides-cristallines caractérisées sont obtenues par Cseh et *al.* en 2006 (Figure 1.38.).^[72] En échangeant environ la moitié des chaînes hexylthiols stabilisant des nanoparticules d'or de 1,6 à 2 nm par un mésogène nématique, une phase énantiotrope nématique entre -3 et 44°C est obtenue pour le composé final. L'année suivante, des nanoparticules d'or nématiques sont encore obtenues par les mêmes auteurs en utilisant un mésogène calamitique légèrement différent.^[73] La phase nématique énantiotrope s'étend alors de 73 à 119°C pour un système hexylthiol/mésogène à la surface de l'or, et de 46 à 126°C pour un système dodécylthiol/mésogène.

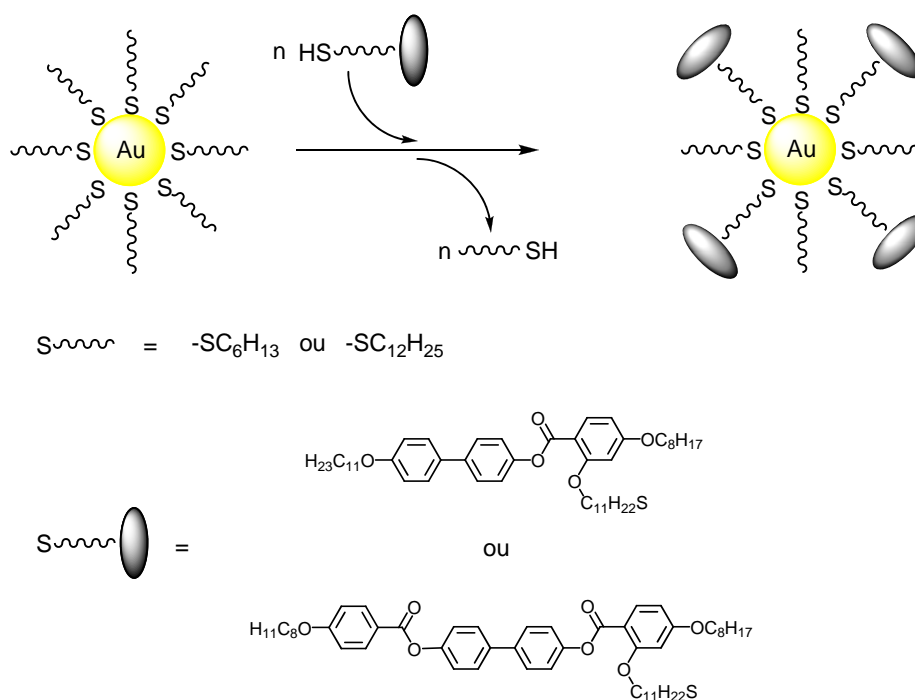


Figure 1.38. Représentation schématique de la réaction d'échange effectuée par Cseh et *al.* pour l'obtention de nanoparticules d'or nématiques.

Finalement, en 2007, Donnio et *al.* parviennent à obtenir des phases cubiques énantiotropes en fonctionnalisant des nanoparticules d'or de 2,1 nm de diamètre en échangeant partiellement les chaînes dodécane-thiols stabilisant la surface de l'or par un dendrimère de type poly(benzyl éther) de seconde génération (Figure 1.39.).^[74] La particularité de cette étude se trouve dans le fait que les nanoparticules d'or mésomorphes sont obtenues à partir d'un dendrimère qui, seul, ne l'est pas ! Après fonctionnalisation, les quatre chaînes aliphatiques à la périphérie du dendron apportent cependant assez de fluidité au système pour conduire à la formation d'une phase mésomorphe cubique.

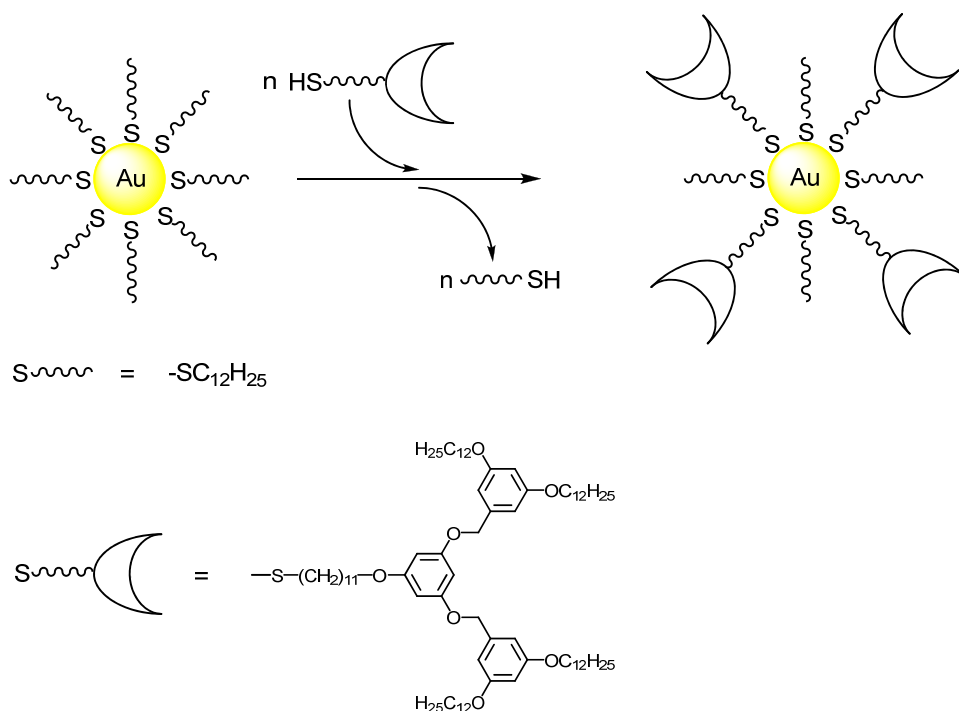


Figure 1.39. Représentation schématique de la réaction d'échange effectuée par Donnio et *al.* pour l'obtention de nanoparticules d'or cubiques.

1.4. Références

- [1] G. Friedel, *Ann. Phys.* **1922**, *18*, 273.
- [2] E. Buhleier, W. Wehner, F. Voegtle, *Synthesis* **1978**, 155.
- [3] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, *17*, 117.
- [4] S. M. Grayson, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10335.
- [5] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638.
- [6] B. Donnio, D. Guillon, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *201*, 45.
- [7] B. Donnio, S. Buathong, I. Bury, D. Guillon, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1495.
- [8] I. M. Saez, J. W. Goodby, *Struct. Bonding (Berlin)* **2008**, *128*, 1.
- [9] J. W. Goodby, I. M. Saez, S. J. Cowling, V. Görtz, M. Draper, A. W. Hall, S. Sia, G. Cosquer, S.-E. Lee, E. P. Raynes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2754.
- [10] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2647.
- [11] K. Yonetake, T. Masuko, T. Morishita, K. Suzuki, M. Ueda, R. Nagahata, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6578.

- [12] M. Marcos, R. Giménez, J. L. Serrano, B. Donnio, B. Heinrich, D. Guillon, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1006.
- [13] M. W. P. L. Baars, S. H. M. Söntjens, H. M. Fischer, H. W. I. Peerlings, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2456.
- [14] J. H. Cameron, A. Facher, G. Lattermann, S. Diele, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 398.
- [15] B. Donnio, J. Barberá, R. Giménez, D. Guillon, M. Marcos, J. L. Serrano, *Macromolecules* **2002**, *35*, 370.
- [16] J. Barberá, B. Donnio, R. Giménez, D. Guillon, M. Marcos, A. Omenat, J. L. Serrano, *J. Mater. Chem.* **2001**, *2001*, 2808.
- [17] S. A. Ponomarenko, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, *Polym. Sci. C* **2001**, *43*, 1.
- [18] S. A. Ponomarenko, E. A. Rebrov, A. Y. Bobrovski, N. I. Boiko, A. M. Muzafarov, V. P. Shibaev, *Liq. Cryst.* **1996**, *21*, 1.
- [19] S. A. Ponomarenko, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, R. M. Richardson, I. J. Whitehouse, E. A. Rebrov, A. M. Muzafarov, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5549.
- [20] L. Gehringer, D. Guillon, B. Donnio, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5593.
- [21] L. Gehringer, C. Bourgogne, D. Guillon, B. Donnio, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3856.
- [22] V. Percec, C. G. Cho, C. Pugh, D. Tomazos, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1164.
- [23] V. S. K. Balagurusamy, G. Ungar, V. Percec, G. Johansson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1539.
- [24] V. Percec, W.-D. Cho, P. E. Mosier, G. Ungar, D. J. P. Yearley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11061.
- [25] V. Percec, W.-D. Cho, G. Ungar, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10273.
- [26] V. Percec, W.-D. Cho, G. Ungar, D. J. P. Yearley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1302.
- [27] V. Percec, M. R. Imam, T. K. Bera, V. S. K. Balagurusamy, M. Peterca, P. A. Heiney, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4739.
- [28] V. Percec, C. M. Mitchell, W.-D. Cho, S. Uchida, M. Glodde, G. Ungar, X. Zeng, Y. Liu, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6078.
- [29] V. Percec, M. N. Holerca, S. Nummelin, J. J. Morrison, M. Glodde, J. Smidrkal, M. Peterca, B. M. Rosen, S. Uchida, V. S. K. Balagurusamy, M. J. Sienkowska, P. A. Heiney, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6216.
- [30] D. J. Pesak, J. S. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1636.
- [31] H. Meier, M. Lehmann, U. Kolb, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2462.

- [32] M. Lehmann, B. Schartel, M. Henneke, H. Meier, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 13377.
- [33] R. Deschenaux, B. Donnio, D. Guillon, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1064.
- [34] S. Campidelli, E. Vázquez, D. Milic, M. Prato, J. Barberá, D. M. Guldi, M. Marcaccio, D. Paolucci, F. Paolucci, R. Deschenaux, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1266.
- [35] S. Campidelli, M. Séverac, D. Scanu, R. Deschenaux, E. Vázquez, D. Milic, M. Prato, M. Carano, M. Marcaccio, F. Paolucci, G. M. A. Rahman, D. M. Guldi, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1504.
- [36] C. Gorman, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 295.
- [37] G. R. Newkome, E. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1689.
- [38] R. K. Tekade, P. V. Kumar, N. K. Jain, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 49.
- [39] D. A. Tomalia, J. M. Fréchet, *J. Polym. Sci. Part A* **2002**, *40*, 2719.
- [40] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293.
- [41] M. Faraday, *Philos. Trans. Royal Soc. London* **1857**, *147*, 145.
- [42] G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709.
- [43] G. Schmid, L. F. Chi, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 515.
- [44] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *Chem. Commun.* **1994**, 801.
- [45] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. Kiely, *Chem. Commun.* **1995**, 1655.
- [46] J. Turkevitch, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55.
- [47] G. Frens, *Nature: Phys. Sci.* **1973**, *241*, 20.
- [48] M. Giersig, P. Mulvaney, *Langmuir* **1993**, *9*, 3408.
- [49] A. C. Templeton, W. P. Wuelfing, R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 27.
- [50] M. J. Hostetler, S. J. Green, J. J. Stokes, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4212.
- [51] M. J. Hostetler, A. C. Templeton, R. W. Murray, *Langmuir* **1999**, *15*, 3782.
- [52] A. C. Templeton, M. J. Hostetler, C. T. Kraft, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1906.
- [53] A. C. Templeton, D. E. Cliffel, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7081.
- [54] R. S. Ingram, M. J. Hostetler, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9175.
- [55] E. R. Zubarev, J. Xu, A. Sayyad, J. D. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4958.
- [56] A. C. Templeton, M. J. Hostetler, E. K. Warmoth, S. Chen, C. M. Hartshorn, V. M. Krishnamurthy, M. D. E. Forbes, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4845.
- [57] L. M. Liz-Marzán, *Mater. Today* **2004**, 26.
- [58] L. M. Liz-Marzán, *Langmuir* **2006**, *22*, 32.

- [59] M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 257.
- [60] H. Qi, B. Kinkead, T. Hegmann, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 212.
- [61] H. Qi, T. Hegmann, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3288.
- [62] E. Katz, I. Willner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6042.
- [63] C. A. Mirkin, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2258.
- [64] R. Jin, G. Wu, Z. Li, C. A. Mirkin, G. C. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1643.
- [65] C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, J. J. Storhoff, *Nature* **1996**, *382*, 607.
- [66] R. A. Reynolds, C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3795.
- [67] J. J. Storhoff, A. A. Lazarides, R. C. Mucic, C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, G. C. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4640.
- [68] Q. Wang, T. Lin, L. Tang, J. E. Johnson, M. G. Finn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 459.
- [69] S. Kumar, V. Lakshminarayanan, *Chem. Commun.* **2004**, 1600.
- [70] N. Kanayama, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Ikeda, *Chem. Commun.* **2001**, 2640.
- [71] I. In, Y.-W. Jun, Y. J. Kim, S. Y. Kim, *Chem. Commun.* **2005**, 800.
- [72] L. Cseh, G. H. Mehl, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13376.
- [73] L. Cseh, G. H. Mehl, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 311.
- [74] B. Donnio, P. García-Vázquez, J.-L. Gallani, D. Guillon, E. Terazzi, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3534.

2. But du travail

Le but de ce travail de thèse est la synthèse et la caractérisation de dendrimères liquides-cristallins comportant sur leur cœur un groupe fonctionnel leur permettant de se greffer à un composé inorganique ou organique. De nouveaux matériaux thermotropes peuvent ainsi être obtenus, conduisant à l'étude de l'influence du dendrimère sur l'organisation et les propriétés mésomorphes de ces nouveaux matériaux.

Trois types différents de dendrimères ont été synthétisés : un dendrimère poly(aryl ester) conduisant à la formation de phases nématiques ou lamellaires (Figure 2.1.), un dendrimère poly(benzyl éther) s'organisant en phases nématiques discotiques, cubiques ou colonnaires (Figure 2.2.), et un dendrimère chiral formant des phases nématiques chirales (Figure 2.3.). Différentes générations (du mésogène à la troisième génération) de ces trois dendrimères comportent un groupe fonctionnel variable (thiol, disulfure, alcool, acide, etc...) leur permettant de réagir avec les cœurs inorganiques et organiques visés.

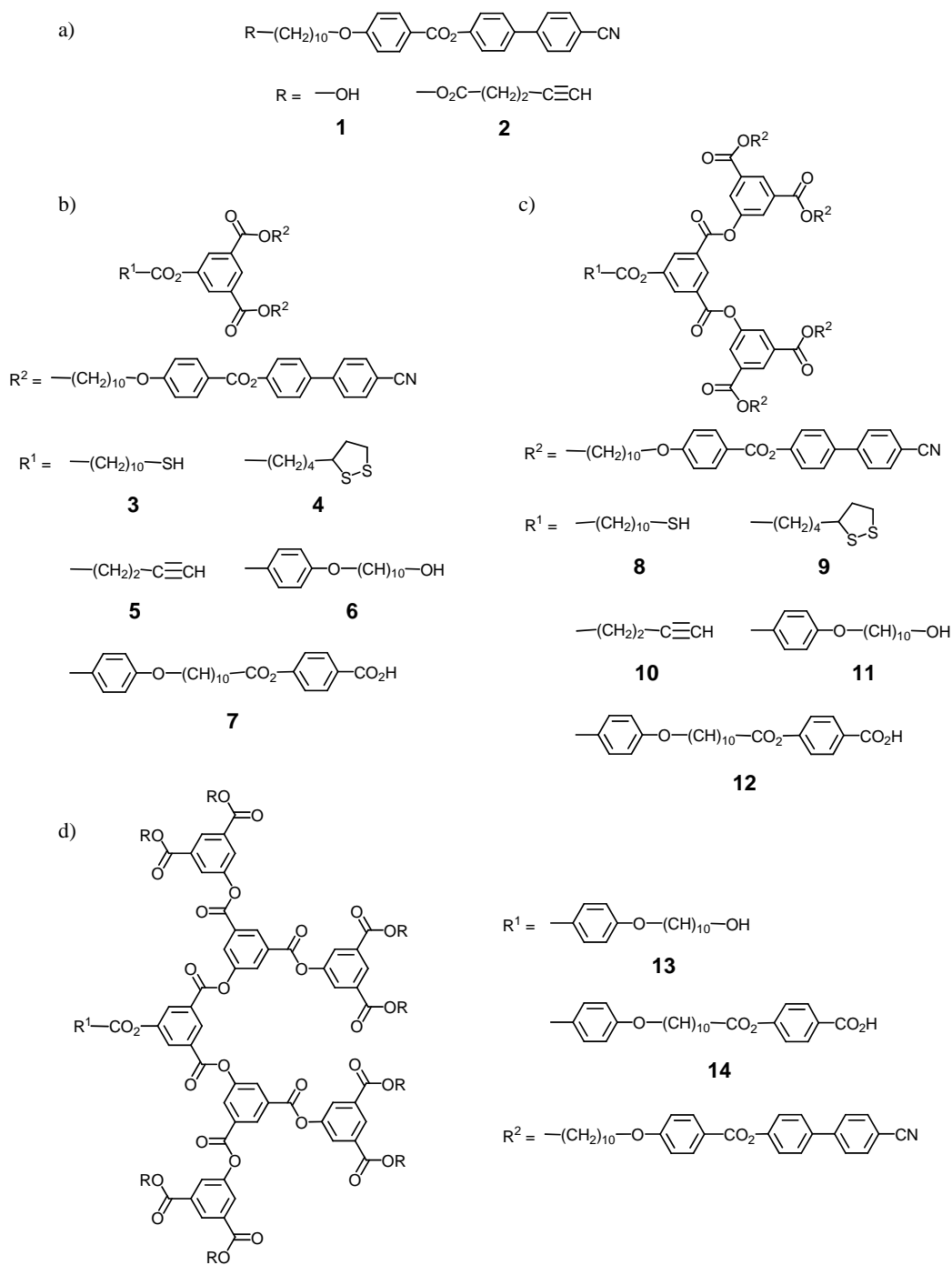


Figure 2.1. Structure a) des mésogènes cyanobiphényles et des dendrimères poly(aryl ester) de b) première, c) deuxième et d) troisième génération.

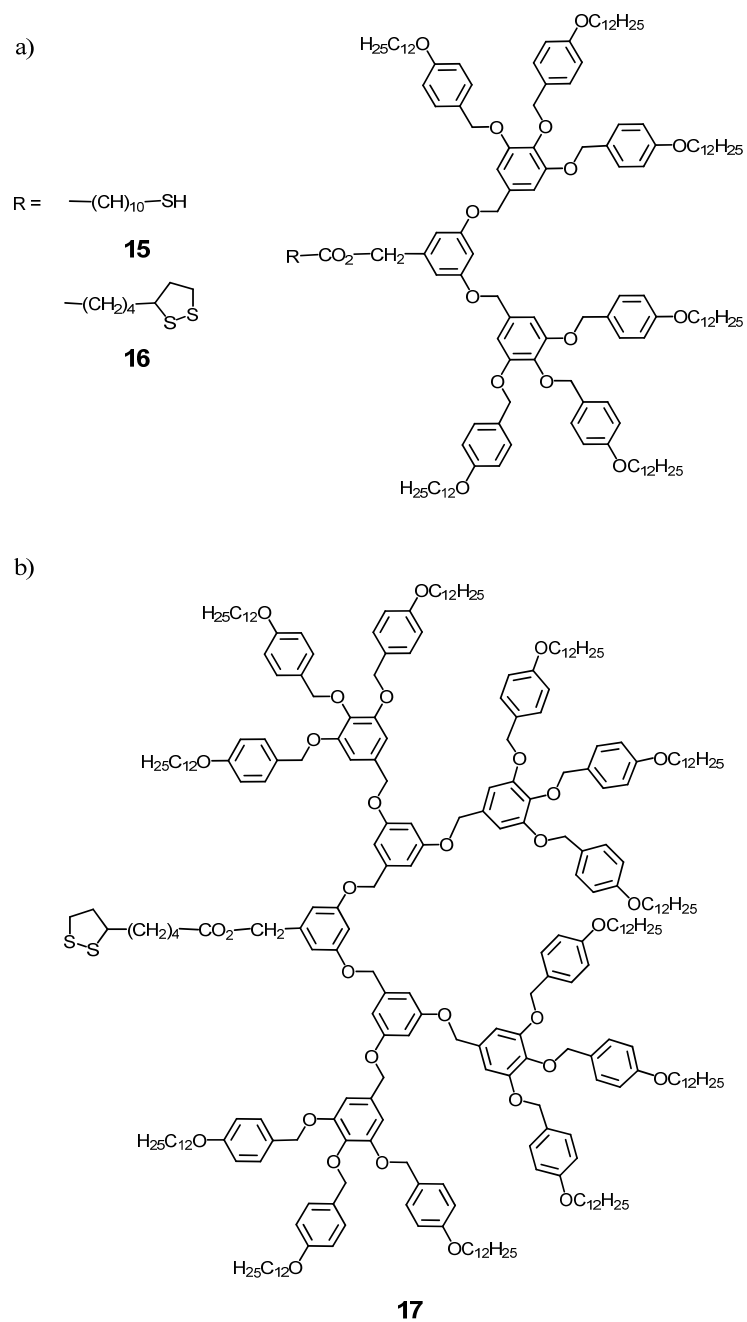


Figure 2.2. Structure des dendrimères poly(benzyl éther) de a) deuxième et b) troisième génération.

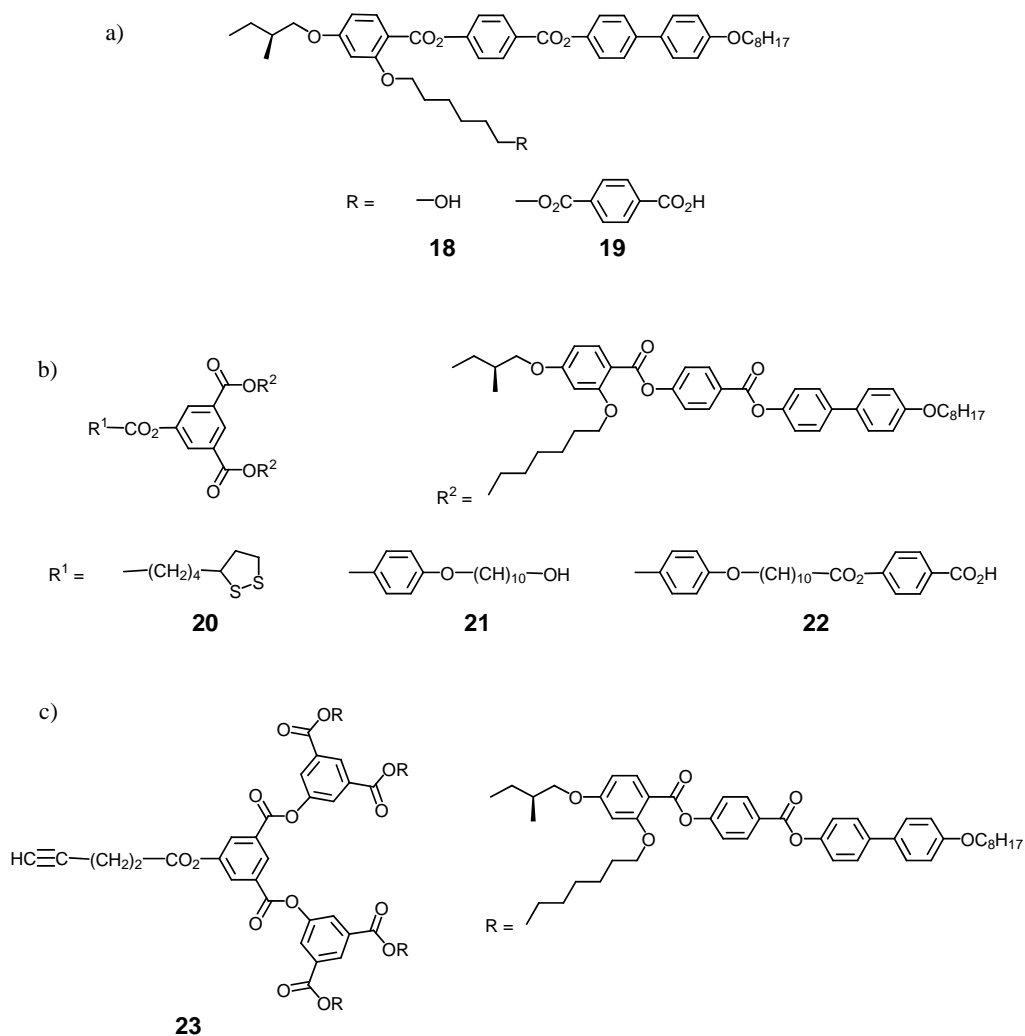


Figure 2.3. Structure a) des mésogènes chiraux et des dendrimères chiraux de b) première et c) deuxième génération.

La cible principale de ce travail a été la fonctionnalisation de nanoparticules d'or par un dendrimer mésomorphe, afin d'obtenir un système organisé de nanoparticules d'or liquides-cristallines (Figure 2.4.). Les dendrimères synthétisés ont permis également de fonctionnaliser d'autres cœurs organiques et inorganiques : complexes métalliques, fullerène, nanotubes de carbone, etc...

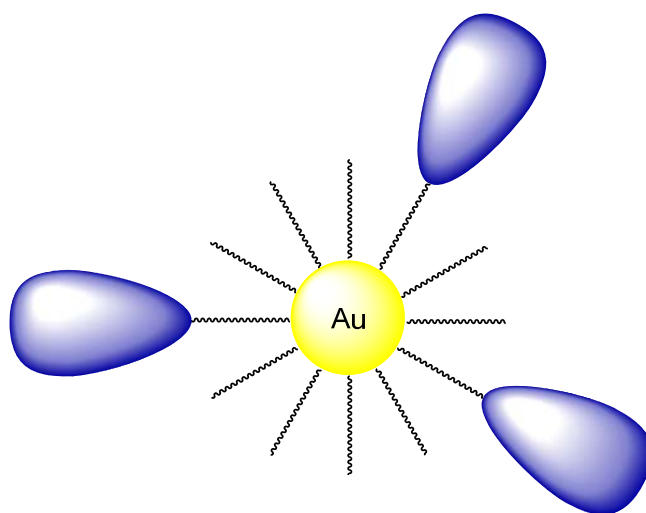


Figure 2.4. Représentation du but principal du travail de thèse :
fonctionnalisation d'une nanoparticule d'or par un dendrimère
liquide-cristallin.

3. Synthèse et propriétés des dendrimères

Ce chapitre présente la synthèse et l'étude des propriétés mésomorphes des trois dendrimères synthétisés : poly(aryl ester), poly(benzyl éther) et chiral. Ils sont synthétisés selon une voie itérative et convergente.

3.1. Dendrimère poly(aryl ester)

3.1.1. Synthèse

Le composé **24** est obtenu par silylation de l'acide 4-hydroxyisophthalique par le *tert*-butyldiméthylchlorosilane (TBDMSCl), en présence de *N,N'*-diméthylaminopyridine (DMAP) et d'un excès de triéthylamine pour piéger le HCl formé. La déprotection sélective des fonctions acides de **24**, à l'aide d'acide acétique glacial et d'eau dans le THF, mène au composé **25** (Schéma 3.1.).^[1]

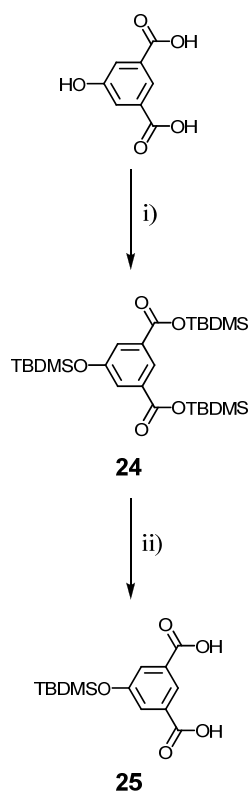


Schéma 3.1. i) CH₂Cl₂, TBDMSCl, DMAP, Et₃N, t.a. 24 h, 92%. ii) THF, H₂O, CH₃CO₂H glacial, t.a. 3 h, 87%.

Une étherification de Williamson entre le 10-bromodécanol et l'acide 4-hydroxybenzoïque, en présence de NaOH, conduit à l'acide **26**. Celui-ci est ensuite estérifié avec le 4-hydroxycyanobiphényle, en présence de 4-(diméthylamino)pyridinium *p*-toluène sulfonate (DPTS) et de *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC), pour obtenir le mésogène **1** (Schéma 3.2.).

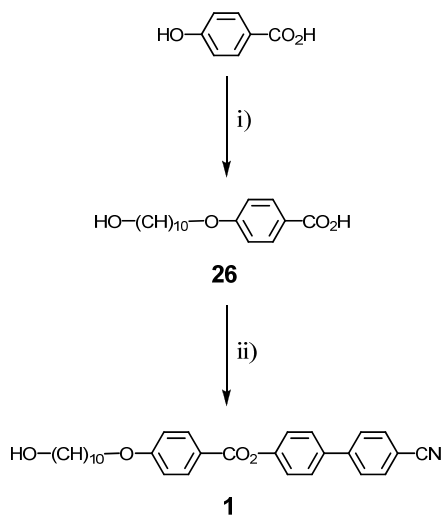


Schéma 3.2. i) Ethanol, 10-bromodécanol, NaOH 4N, reflux 24 h, 61%. ii) CH₂Cl₂, 4-hydroxycyanobiphényle, DPTS, DCC, t.a. 24 h, 83%.

L'alcyne **2** est obtenu par estérification entre l'alcool **1** et l'acide 4-pentynoïque, en présence de DPTS, de DCC et de 4-pyrrolidinopyridine (4-ppy) (Schéma 3.3.).

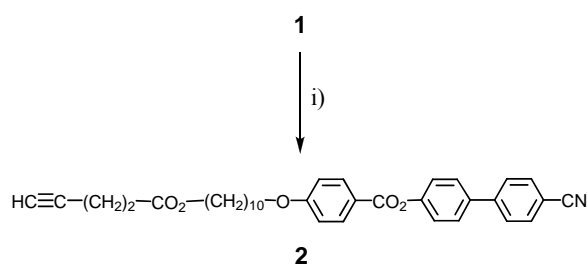


Schéma 3.3. i) CH₂Cl₂, acide 4-pentynoïque, DPTS, DCC, 4-ppy, t.a. 24 h, 79%.

Le composé **27** est obtenu par estérification entre le diacide **25** et l'alcool **1**, en présence de DPTS, de DCC et de 4-ppy. La déprotection de **27** à l'aide de Zn(BF₄)₂ · 6-7 H₂O mène au phénol **28** avec un rendement quantitatif (Schéma 3.4.).

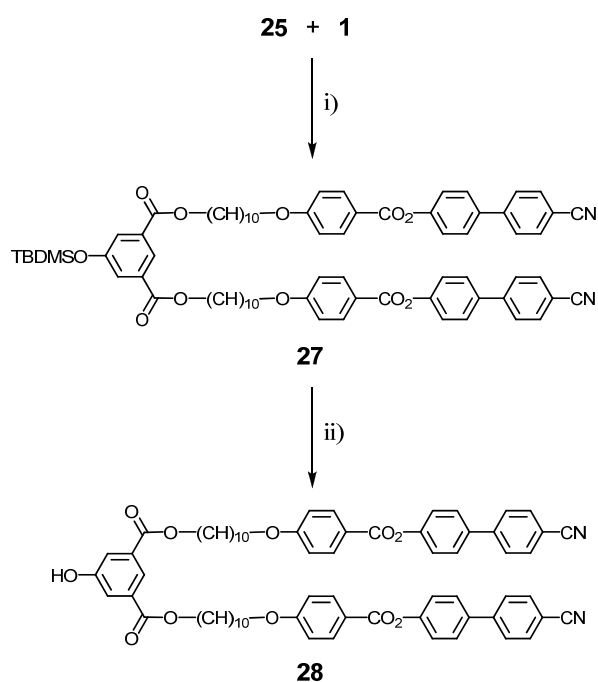


Schéma 3.4. i) CH_2Cl_2 , DPTS, DCC, 4-ppy, t.a. 40 h, 81%. ii) THF, $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7 \text{H}_2\text{O}$, 50°C 24 h, quant.

Le thiol **3** est obtenu par estérification entre l'acide 11-mercaptoundécanoïque et le phénol **28**, en présence de DPTS, de DCC et de 4-ppy (Schéma 3.5.).

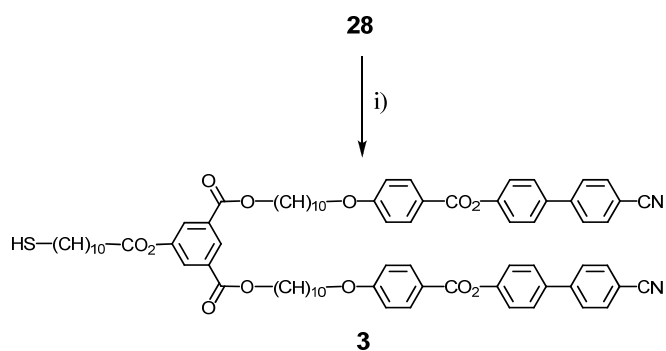


Schéma 3.5. i) CH_2Cl_2 , acide 11-mercaptoundécanoïque, DPTS, DCC, 4-ppy, 40°C 20 h, 46%.

Une estérification entre le phénol **28** et l'acide lipoïque, en présence de DPTS, de DCC et de 4-ppy, conduit au composé **4** (Schéma 3.6.).

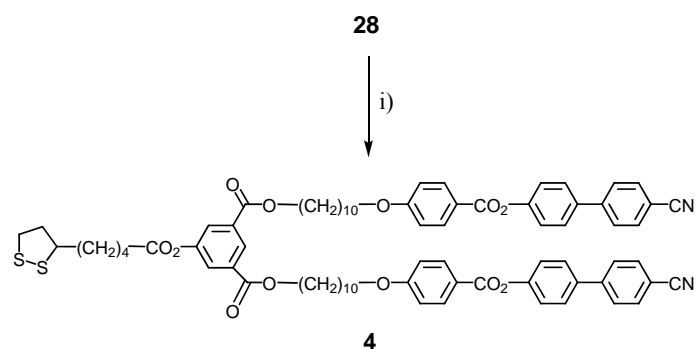


Schéma 3.6. i) CH_2Cl_2 , acide lipoiqne, DPTS, DCC, 4-ppy, t.a. 24 h, 75%.

L'alcyne **5** provient d'une estérification entre le phénol **28** et l'acide 4-pentynoïque, en présence de DPTS, de DCC et de 4-ppy (Schéma 3.7.).

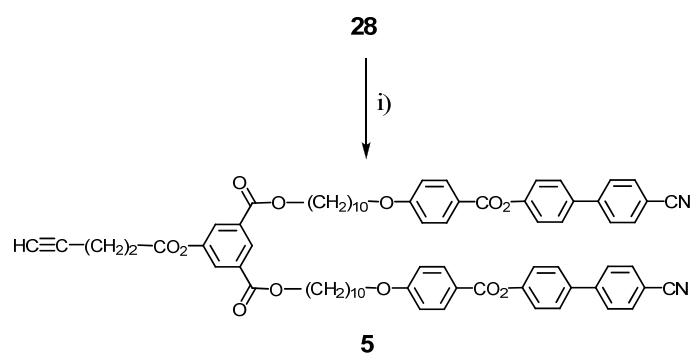


Schéma 3.7. i) CH_2Cl_2 , acide 4-pentynoïque, DPTS, DCC, 4-ppy, t.a. 24 h, 62%.

L'alcool **6** est obtenu par estérification entre le phénol **28** et le composé **26**, en présence de DPTS, de DCC et de 4-ppy. Cet alcool est ensuite estérifié avec le 4-carboxybenzaldéhyde, en présence de DPTS, de DCC et de 4-ppy, pour mener à l'aldéhyde **29**. Une oxydation de ce dernier par NaClO_2 et $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ conduit à l'acide **7** (Schéma 3.8.).

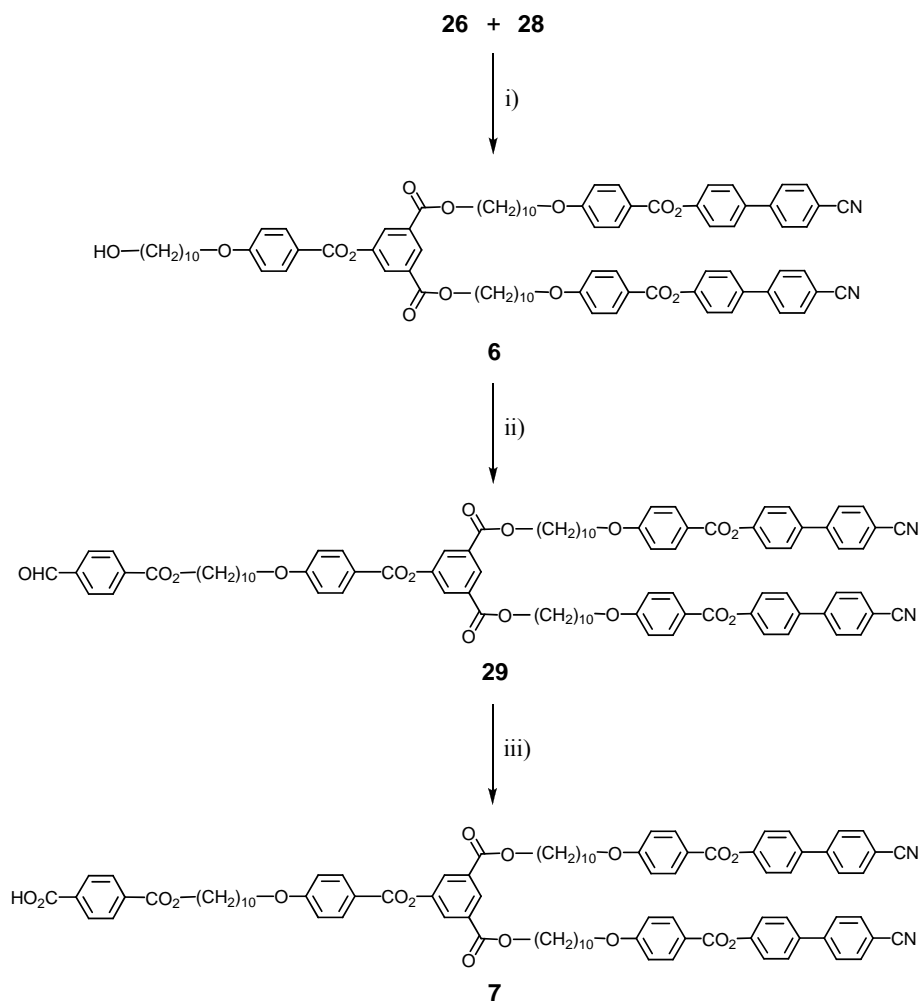


Schéma 3.8. i) CH_2Cl_2 , DPTS, DCC, 4-ppy, t.a. 48 h, 70%. ii) CH_2Cl_2 , 4-carboxybenzaldehyde, DPTS, DCC, 4-ppy, t.a. 24 h, 75%. iii) THF, H_2O , NaClO_2 , $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$, t.a. 2 h, 86%.

Le composé **30** est obtenu par estérification entre le diacide **25** et le phénol **28**, en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy. La déprotection de **30** à l'aide de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7 \text{H}_2\text{O}$ mène au phénol **31** (Schéma 3.9.).

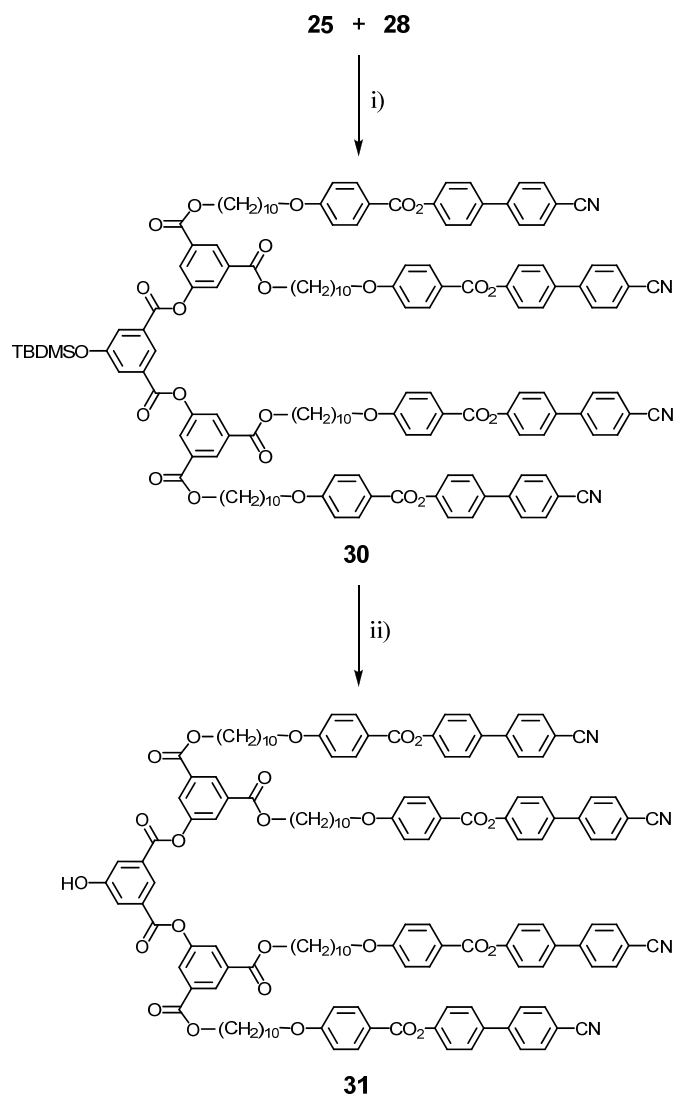


Schéma 3.9. i) CH_2Cl_2 , DPTS, DCC, 4-ppy, t.a. 24 h, 67%. ii) THF, $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7 \text{H}_2\text{O}$, 50°C 24 h, 95%.

Le thiol **8** est obtenu par estérification entre l'acide 11-mercaptoundécanoïque et le phénol **31**, en présence de DPTS, de DCC et de 4-ppy (Schéma 3.10.).

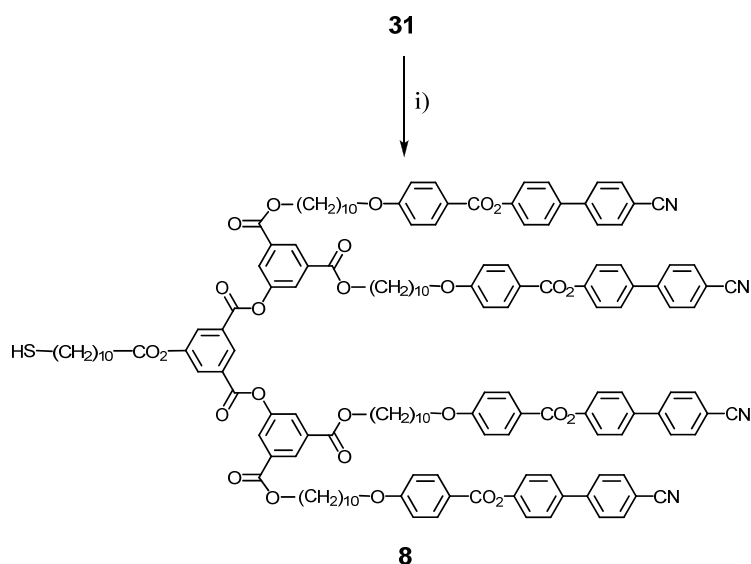


Schéma 3.10. i) CH_2Cl_2 , acide 11-mercaptopundécanoïque, DPTS, DCC, 4-ppy, t.a. 2 h, 31%.

Une estérification entre le phénol **31** et l'acide lipoïque, en présence de DPTS, de DCC et de 4-ppy, conduit au composé **9** (Schéma 3.11.).

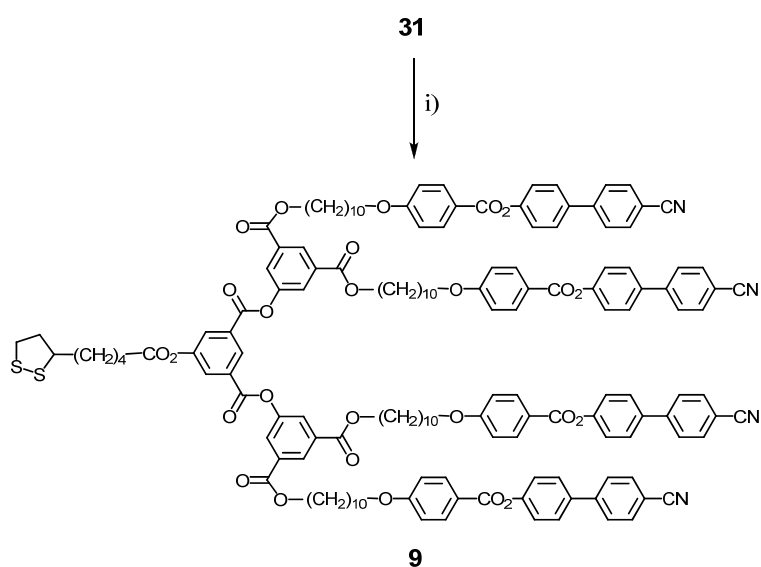


Schéma 3.11. i) CH_2Cl_2 , acide lipoïque, DPTS, DCC, 4-ppy, t.a. 24 h, 68%.

L'alcyne **10** provient d'une estérification entre le phénol **31** et l'acide 4-pentynoïque, en présence de DPTS, de DCC et de 4-ppy (Schéma 3.12.).

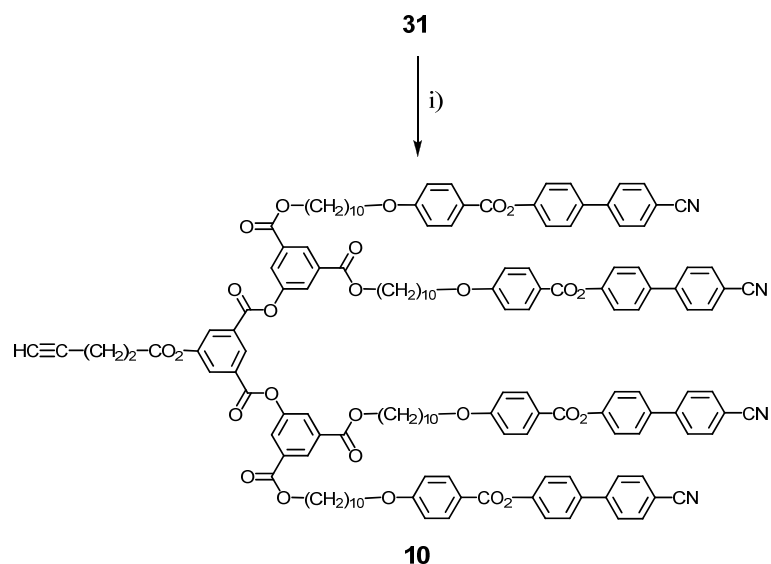


Schéma 3.12. i) CH_2Cl_2 , acide 4-pentynoïque, DPTS, DCC, 4-ppy, t.a. 24 h, 63%.

L'alcool **11** est obtenu par estérification entre le phénol **31** et le composé **26**, en présence de DPTS, de DCC et de 4-ppy. Cet alcool est ensuite estérifié avec le 4-carboxybenzaldéhyde, en présence de DPTS, de DCC et de 4-ppy, pour mener à l'aldéhyde **32**. Une oxydation de ce dernier par NaClO_2 et $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ conduit à l'acide **12** (Schéma 3.13.).

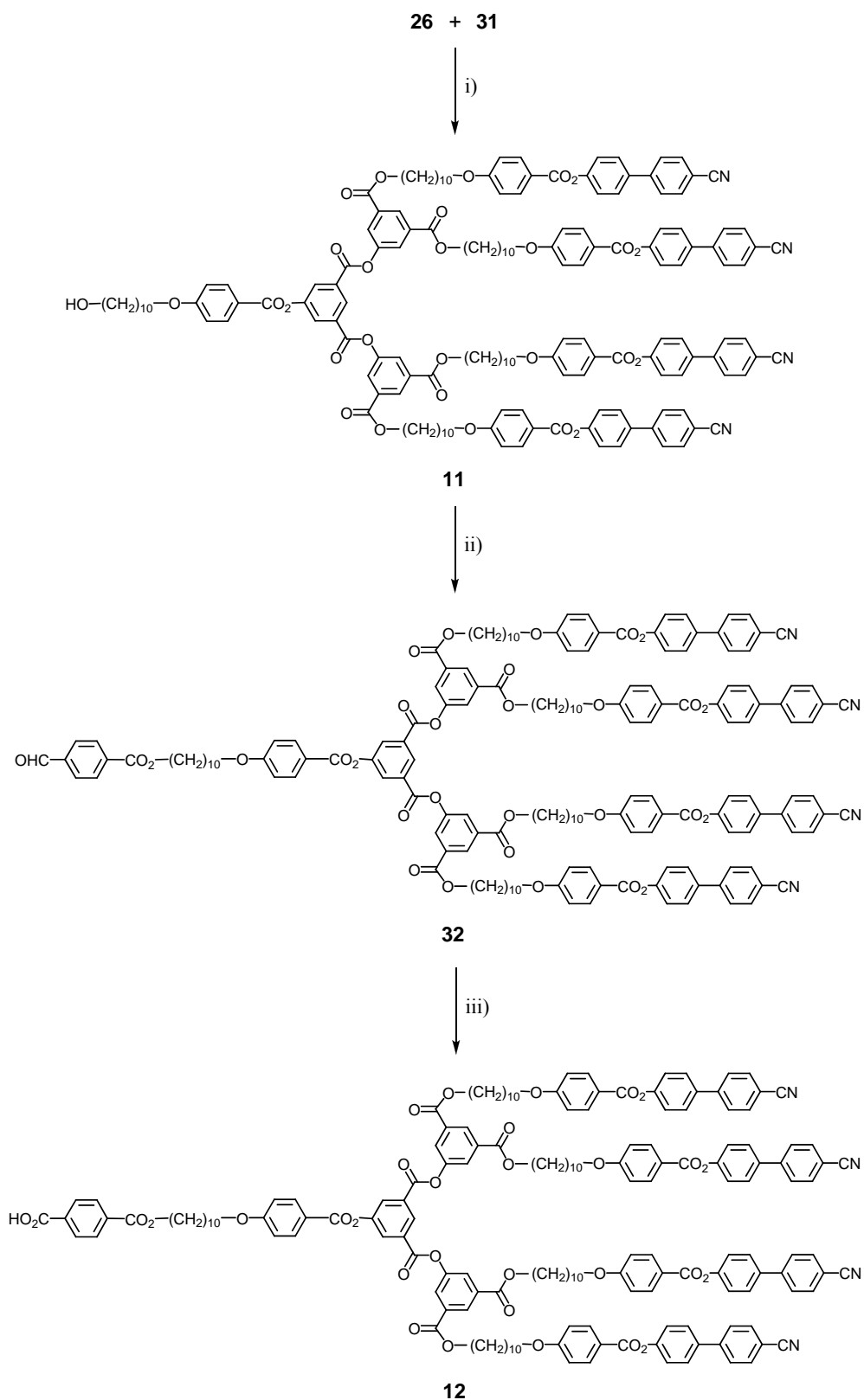


Schéma 3.13. i) CH_2Cl_2 , DPTS, DCC, 4-ppy, t.a. 24 h, 59%. ii) CH_2Cl_2 , 4-carboxybenzaldehyde, DPTS, DCC, 4-ppy, t.a. 24 h, 62%. iii) THF, H_2O , NaClO_2 , $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$, t.a. 4 h, 98%.

Le composé **33** est obtenu par estérification entre le diacide **25** et le phénol **31**, en présence de DCC et de DPTS. La déprotection de **33** à l'aide de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6-7 \text{H}_2\text{O}$ mène au phénol **34** (Schéma 3.14.).

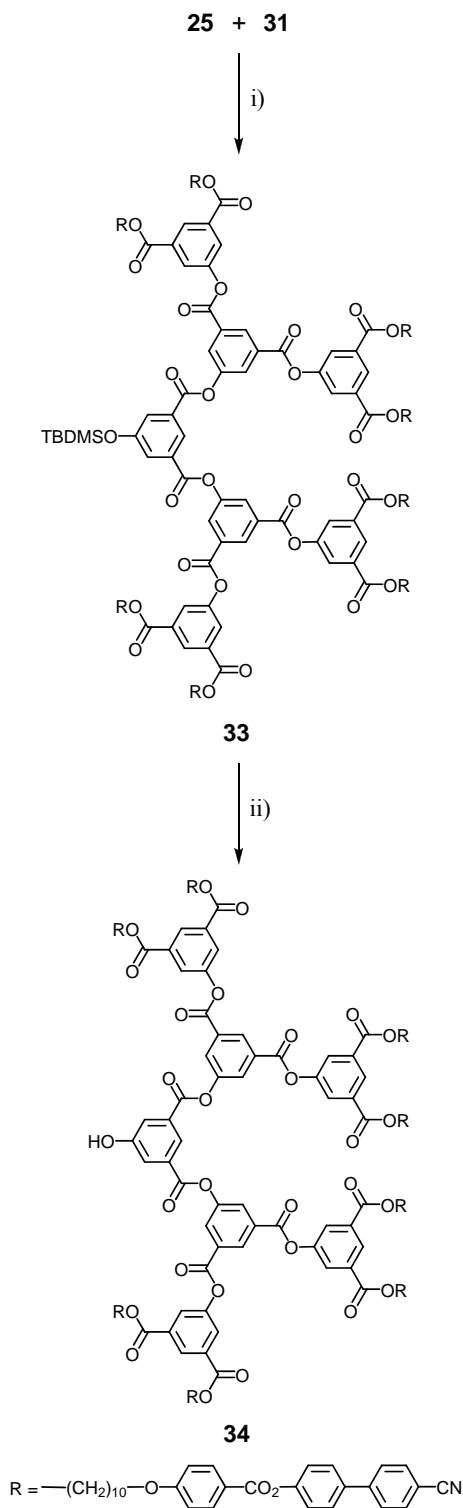


Schéma 3.14. i) CH_2Cl_2 , DPTS, DCC, t.a. 24 h, 69%. ii) THF, $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6-7 \text{H}_2\text{O}$, 50°C 24 h, 84%.

L'alcool **13** est obtenu par estérification entre le phénol **34** et le composé **26**, en présence de DPTS et de DCC (Schéma 3.15).

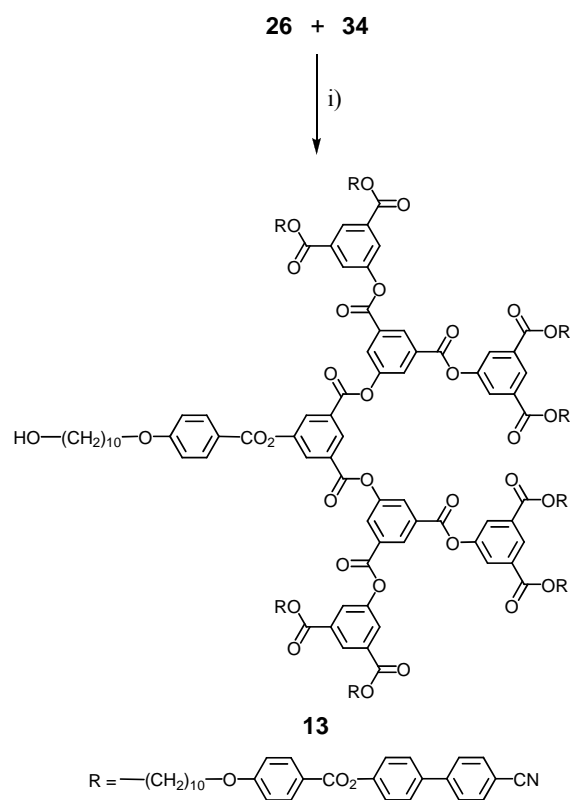


Schéma 3.15. i) CH_2Cl_2 , DPTS, DCC, t.a. 72 h, 52%.

L'alcool **13** est estérifié avec le 4-carboxybenzaldéhyde, en présence de DPTS, de DCC et de 4-ppy, pour mener à l'aldéhyde **35**. Une oxydation de ce dernier par NaClO_2 et $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ conduit à l'acide **14** (Schéma 3.16).

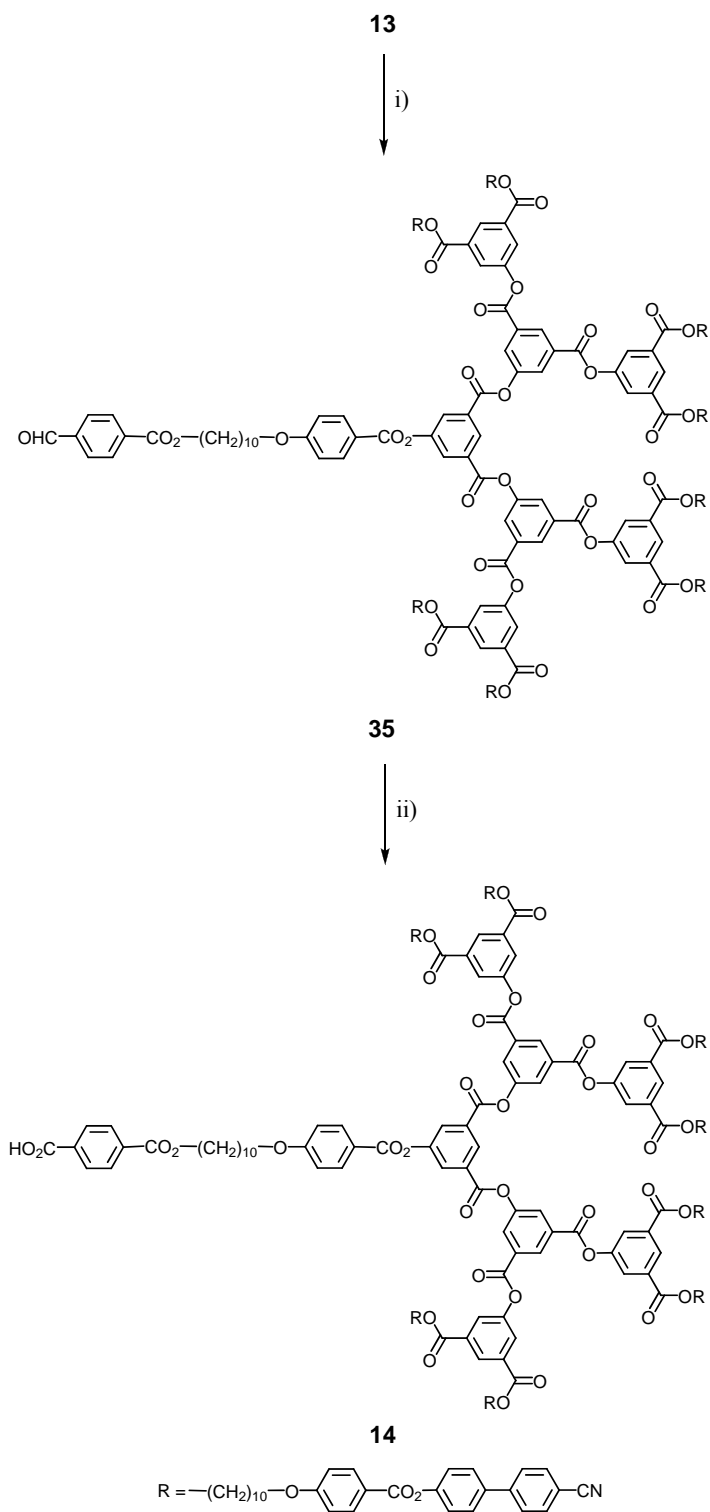


Schéma 3.16. i) CH_2Cl_2 , 4-carboxybenzaldéhyde, DPTS, DCC, 4-ppy, t.a. 48 h, 74%. ii) THF, H_2O , NaClO_2 , $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$, t.a. 48 h, 61%.

3.1.2. Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des dendrons poly(aryl ester) ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée (MLP) et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Les mésophases ont été identifiées à partir de textures caractéristiques. Les mesures par DSC ont été effectuées à 10°C/min. Les températures et enthalpies de transition des composés mésogènes cyanobiphényles sont rassemblées dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1. Températures et enthalpies de transition des mésogènes cyanobiphényles.

Composé	T _g [°C]	Transition ^a	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
1	-	Cr → N	117	37,1
		N → I	221	1,1
2	-	Cr → SmA	73	51,3
		SmA → N	167	0,6
		N → I	172	0,4

^a Cr : solide ou solide cristallin ; N : phase nématique ; I : liquide isotrope ; SmA : phase smectique A.

Le premier composé mésomorphe obtenu lors de la synthèse du dendrimère poly(aryl ester) est le mésogène alcool **1**. Le groupement cyanobiphényle lié à une chaîne aliphatique provoque le comportement liquide-cristallin du composé ; il présente ainsi une phase nématique entre 117 et 221°C. Le mésogène alcyne **2** présente quant à lui une phase smectique A entre 73 et 167°C et nématique entre 167 et 172°C (Tableau 3.1 et Figures 3.1 et 3.2).

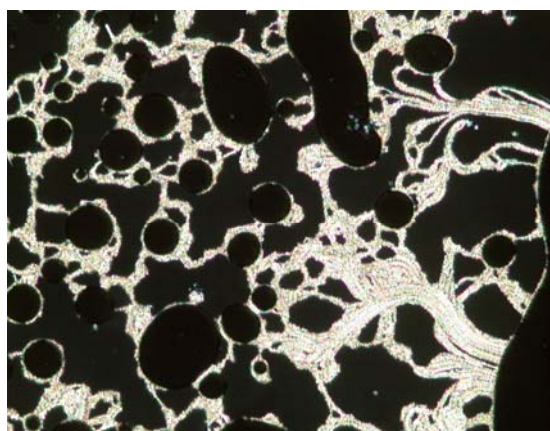


Figure 3.1. Texture de la phase smectique A de **2** à 84°C.

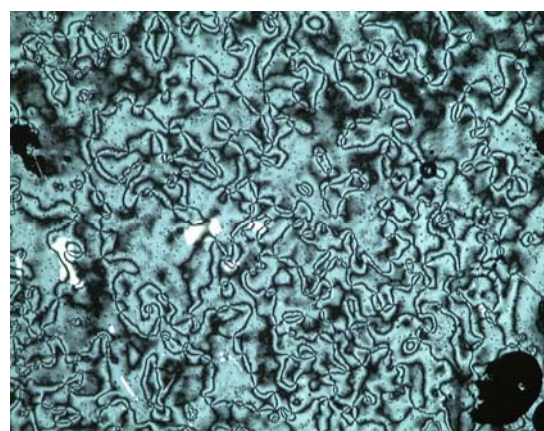


Figure 3.2. Texture de la phase nématique de **2** à 167°C.

Les températures et enthalpies de transition des composés poly(aryl ester) de première génération sont rassemblées dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2. Températures et enthalpies de transition des dendrimères poly(aryl ester) de première génération.

Composé	T _g [°C]	Transition ^a	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
27	23 ^b	SmA → I	192	7,9
28	-	Cr → N	146 ^c	69,4
		N → I	239 ^c	2,6
3	17	SmA → N	162	0,4
		N → I	175	1,5
4	22	SmA → N	161	0,1
		N → I	183	1,6
5	^d	M → SmA	59	0,1
		SmA → N	185	0,4
		N → I	201	1,8
6	-	Cr → N	123 ^e	67,2
		N → I	190	3,0
29	-	Cr → N	102 ^e	43,5
		N → I	179	3,7
7	-	Cr → N	39	1,9
		N → I	194	6,2

^a SmA : phase smectique A ; I : liquide isotrope ; Cr : solide ou solide cristallin ; N : phase nématique ; M : phase non-identifiée.

^b Déterminé au deuxième refroidissement.

^c Mesuré lors du premier chauffage.

^d Non détectée.

^e Observé uniquement lors du premier chauffage.

Le composé protégé **27** développe une phase smectique A en dessous de 192°C. L'alcool **28** présente une phase nématique entre 146 et 239°C et le thiol **3** une phase smectique A entre 17 et 162°C et nématique entre 162 et 175°C (Figure 3.3.).

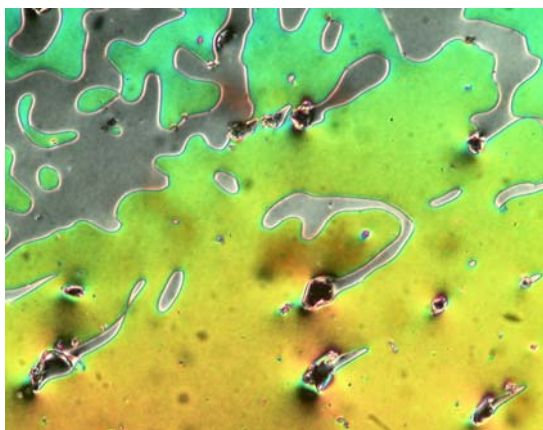


Figure 3.3. Texture de la phase nématique de **3** à 173°C.

Le dithiolane **4** développe une phase smectique A entre 22 et 161°C, identifiée par MLP par la formation de coniques focales, et une phase nématique entre 161 et 183°C. Cette phase présente une texture schlieren caractéristique (Figures 3.4. et 3.5.).

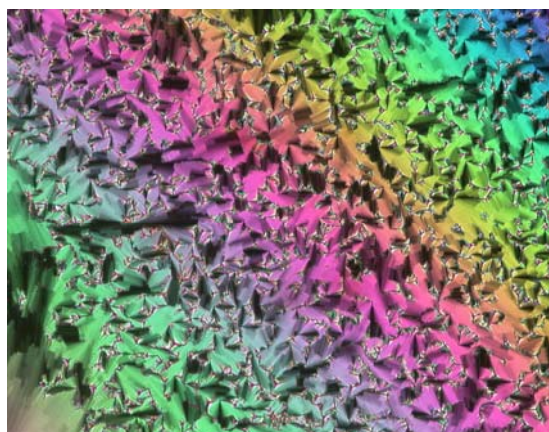


Figure 3.4. Texture de la phase smectique A de **4** à 156°C.

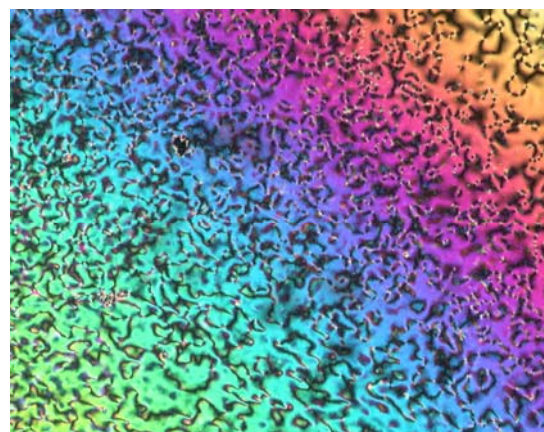


Figure 3.5. Texture de la phase nématique de **4** à 179°C.

L'alcyne de première génération **5** développe une phase smectique A entre 21 et 116°C, caractérisée par la formation de coniques focales, et une phase nématique entre 185 et 201°C (Figures 3.6. et 3.7.). Au refroidissement, une phase monotrope se forme en dessous de 59°C. Il s'agit vraisemblablement d'une phase nématique réentrante, mais elle n'a pas pu être identifiée formellement au MLP.

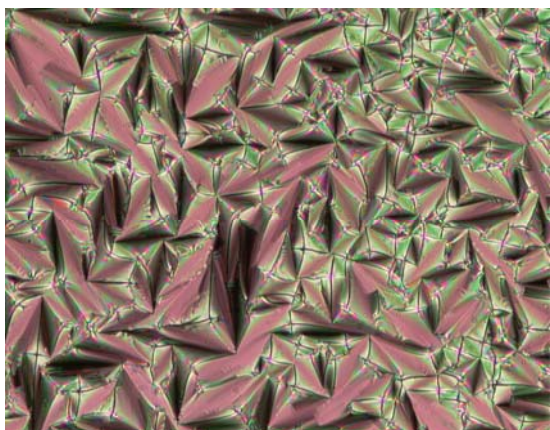


Figure 3.6. Texture de la phase smectique A de **5** à 177°C.

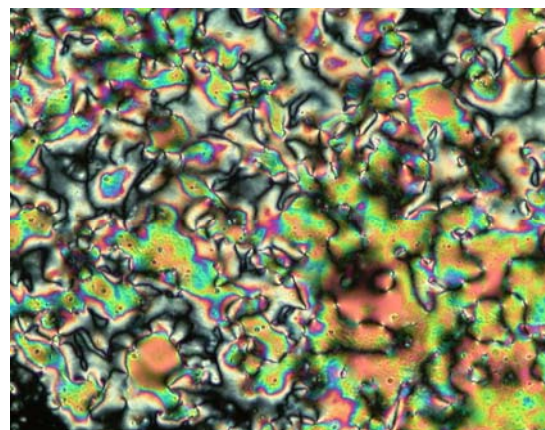


Figure 3.7. Texture de la phase nématique de **5** à 194°C.

Les composés alcool, aldéhyde et acide poly(aryl ester) de première génération développent une phase nématique, entre 123 et 190°C pour l'alcool **6**, 102 et 179°C pour l'aldéhyde **29** et **39** et 194°C pour l'acide **7**. Les températures et enthalpies de transition des composés poly(aryl ester) de deuxième génération sont rassemblées dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3. Températures et enthalpies de transition des dendrimères poly(aryl ester) de deuxième génération.

Composé	T _g [°C]	Transition ^a	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
30	46	SmA → I	215	15,8
31	57	SmA → N	229	1,6
		N → I	232	2,7
8	30	SmA → I	189	13,6
9	39	SmA → I	200	13,2
10	46	SmA → I	213	8,6
11	38	SmA → I	185 ^b	10,9
32	35	SmA → I	185	12,8
12	45	SmA → I	203	18,6

^a SmA : phase smectique A ; I : liquide isotrope ; N : phase nématique.

^b Transition large.

Les dendrimères poly(aryl ester) de deuxième génération développent une phase smectique A, identifiable par MLP par la formation de coniques focales et de zones homéotropes (Figures 3.8. et 3.9.). Une phase nématique est également observée pour le phénol **31** entre 229 et 232°C. Les températures et enthalpies de transition des composés poly(aryl ester) de troisième génération sont rassemblées dans le Tableau 3.4.

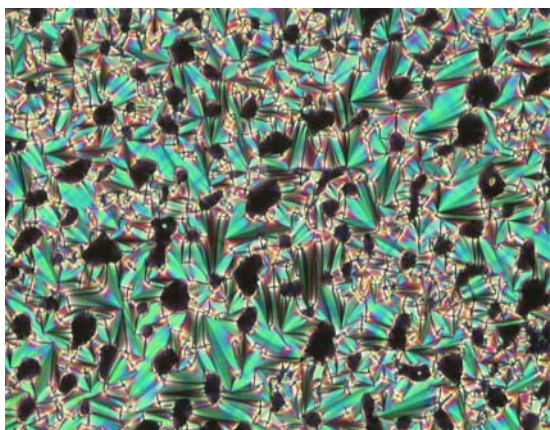


Figure 3.8. Texture de la phase smectique A de **9** à 199°C.



Figure 3.9. Texture de la phase smectique A de **10** à 192°C.

Tableau 3.4. Températures et enthalpies de transition des dendrimères poly(aryl ester) de troisième génération.

Composé	T _g [°C]	Transition ^a	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
33	43	SmA → I	228	31,3
13	41	SmA → I	231 ^b	42,7
35	47	SmA → I	223	43,8
14	55	SmA → I	227	4,9

^a SmA : phase smectique A ; I : liquide isotrope.

^b Transition large avec décomposition ; mesurée au maximum du pic lors du premier chauffage.

Comme à la deuxième génération, les dendrimères poly(aryl ester) de troisième génération développent une phase smectique A. Ces phases sont identifiées au MLP par la formation de coniques focales et de zones homéotropes (Figure 3.10).



Figure 3.10. Texture de la phase smectique A de **33** à 192°C.

L'acide de troisième génération **14** présente une isotropisation à 224°C. Au refroidissement, depuis l'état isotrope, il développe une phase smectique A, caractérisée au MLP par la formation d'une texture en coniques focales (Figures 3.11. et 3.12.).

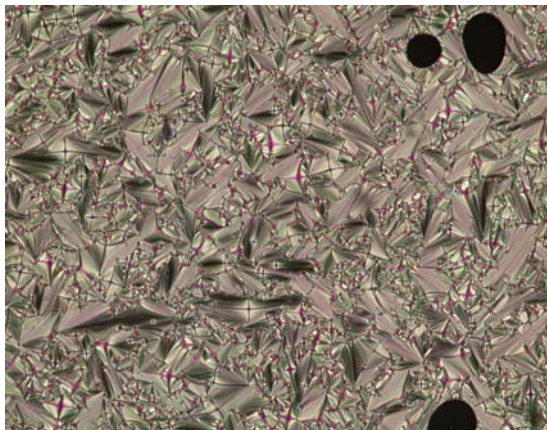


Figure 3.11. Texture de la phase smectique A de **14** à 207°C.

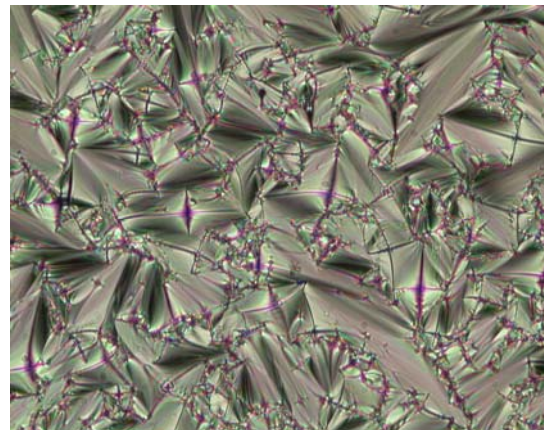


Figure 3.12. Texture de la phase smectique A de **14** à 207°C.

Les températures d'isotropisation ont tendance à augmenter avec la génération du dendron, les interactions entre les mésogènes cyanobiphényles, dont le nombre double à chaque génération, stabilisant la mésophase formée. A titre d'exemple, la Figure 3.13. représente la variation de la température d'isotropisation en fonction de la génération pour les composés alcools, aldéhydes et acides de la première à la troisième génération.

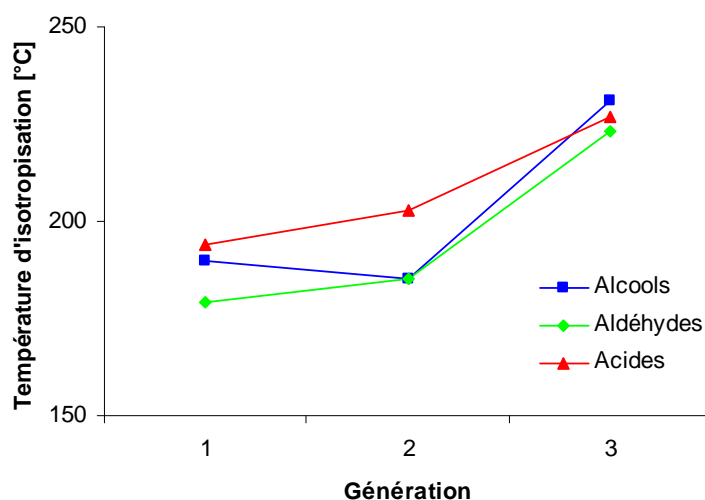


Figure 3.13. Représentation de la variation de la température d'isotropisation en fonction de la génération pour les composés alcools, aldéhydes et acides de la première à la troisième génération.

3.2. Dendrimère poly(benzyl éther)

3.2.1. Synthèse

Le composé **36** est obtenu suite à une étherification de Williamson entre le 4-hydroxybenzoate de méthyle et le 1-bromododécane, en présence de K_2CO_3 et de 18C6, dans l'acétone. La réduction de **36** par $LiAlH_4$ mène au composé **37**. Une bromation de **37** par PBr_3 conduit ensuite au composé **38** (Schéma 3.17.).

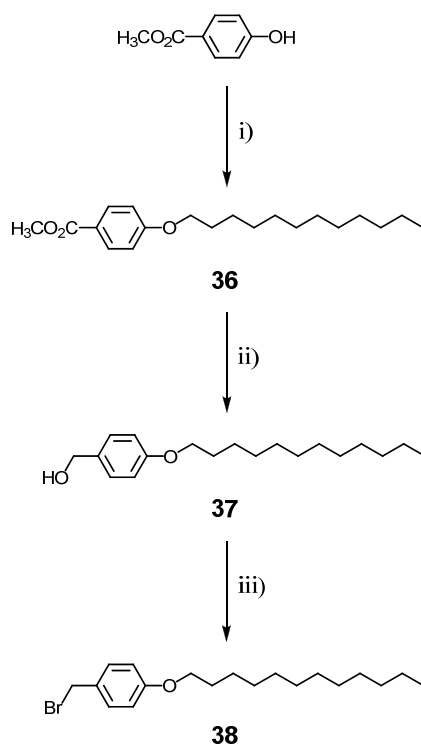


Schéma 3.17. i) Acétone, 1-bromododécane, K_2CO_3 , 18C6, reflux 24 h, 70%.
ii) THF, $LiAlH_4$, t.a. 2 h, 71%. iii) CH_2Cl_2 , PBr_3 , reflux 24 h, 85%.

L'ester de première génération **39** est obtenu par étherification de Williamson entre le composé **38** et le gallate de méthyle, dans l'acétone et en présence de K_2CO_3 et de 18C6. Il est ensuite réduit par $LiAlH_4$ dans le THF pour donner l'alcool **40**. Une chloration de cet alcool par $SOCl_2$, en présence de di-*tert*-butylpyridine (DTBP), conduit au composé **41** (Schéma 3.18.).

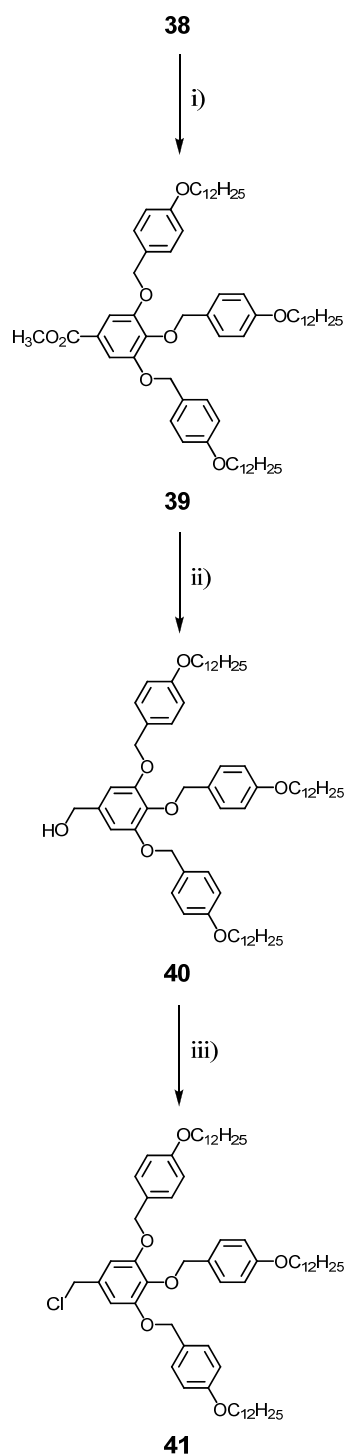


Schéma 3.18. i) Acétone, gallate de méthyle, K_2CO_3 , 18C6, reflux 24 h, 64%.
ii) THF, LiAlH_4 , reflux 2 h, 81%. iii) CH_2Cl_2 , SOCl_2 , DTBP, t.a. 30 min, quant..

L'ester de deuxième génération **42** est obtenu par étherification de Williamson entre le composé chloré **41** et le 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle, en présence de K_2CO_3 . Une réduction de **42** par LiAlH_4 mène à l'alcool **43** (Schéma 3.19.).

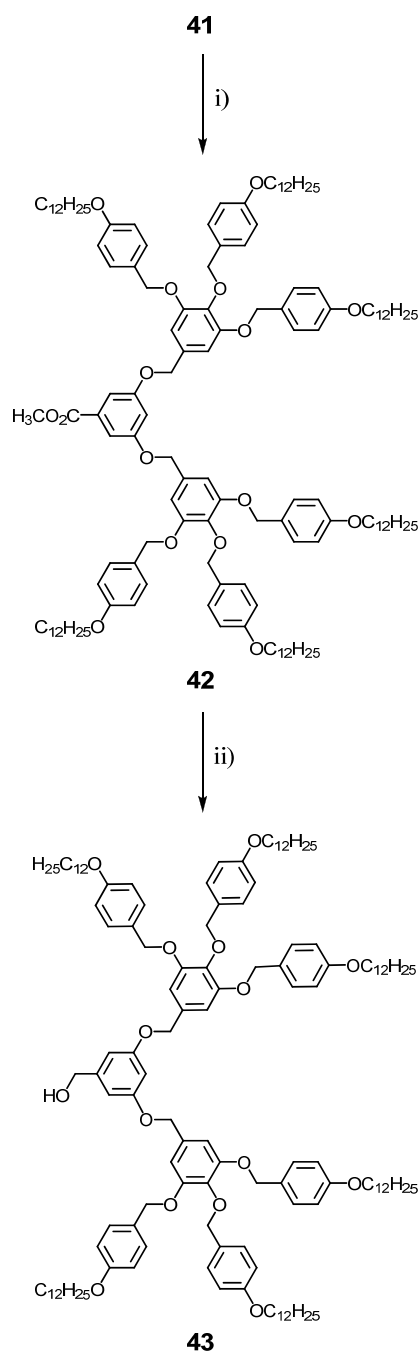


Schéma 3.19. i) DMF/THF, 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle, K_2CO_3 , $70^\circ C$ 24 h, 69%. ii) THF, $LiAlH_4$, t.a. 2 h, 88%.

Le thiol **15** est obtenu en estérifiant l'alcool **43** avec l'acide 11-mercaptopundécanoïque, en présence de DPTS et de DCC (Schéma 3.20.).

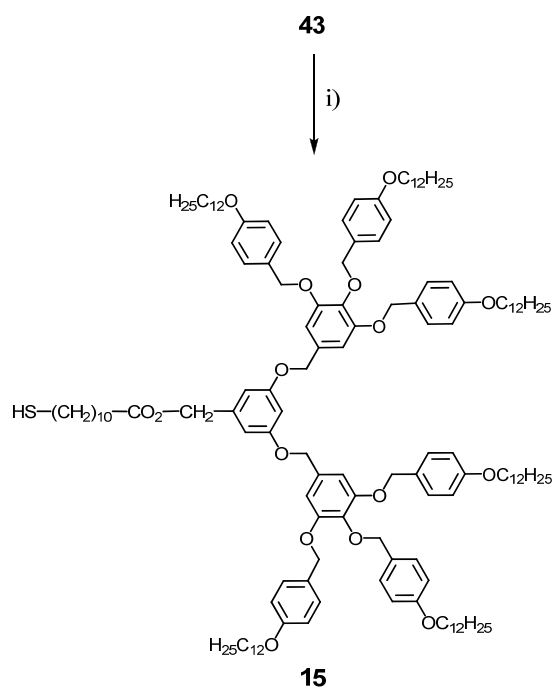


Schéma 3.20. i) CH_2Cl_2 , acide 11-mercaptoundécanoïque, DPTS, DCC, t.a. 24 h, 34%.

Une autre estérification, entre l'alcool **43** et l'acide lipoïque, en présence de DPTS, de DCC et de 4-ppy, conduit au composé **16** (Schéma 3.21.).

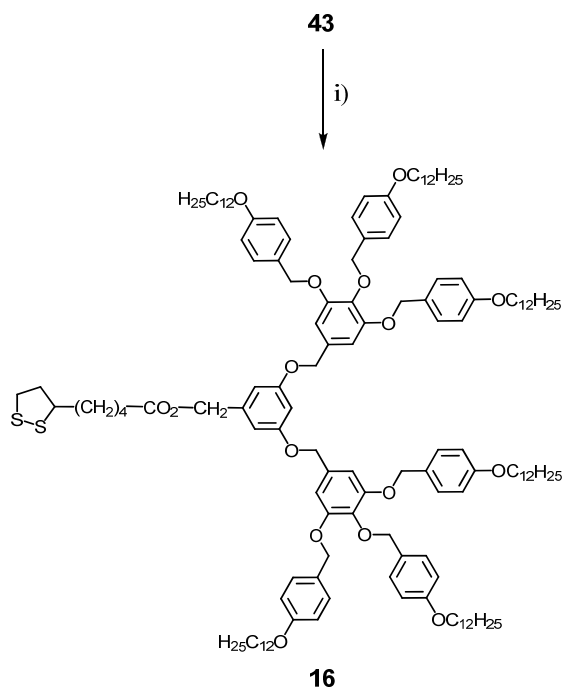


Schéma 3.21. i) CH_2Cl_2 , acide lipoïque, DPTS, DCC, 4-ppy, t.a. 24 h, 67%.

Une saponification de **42** par NaOH mène à l'acide **44** (Schéma 3.22.).

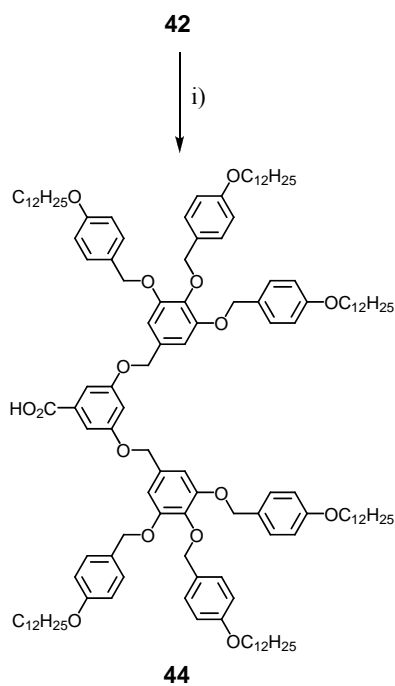


Schéma 3.22. i) THF/éthanol, NaOH, reflux 3 h 30, 86%.

Une chloration de l'alcool **43** par SOCl_2 , en présence de DTBP, donne le composé **45** (Schéma 3.23.).

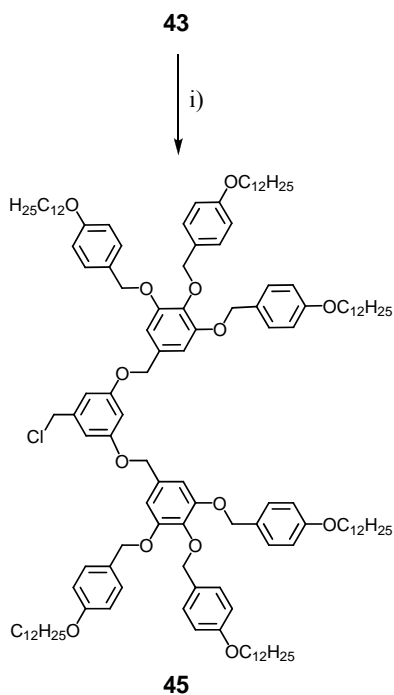


Schéma 3.23. i) CH_2Cl_2 , SOCl_2 , DTBP, t.a. 45 min, 37%.

L'ester de troisième génération **46** est obtenu par une étherification de Williamson entre le composé chloré **45** et le 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle, en présence de K_2CO_3 . Cet ester est ensuite réduit par LiAlH_4 pour donner l'alcool **47** (Schéma 3.24.).

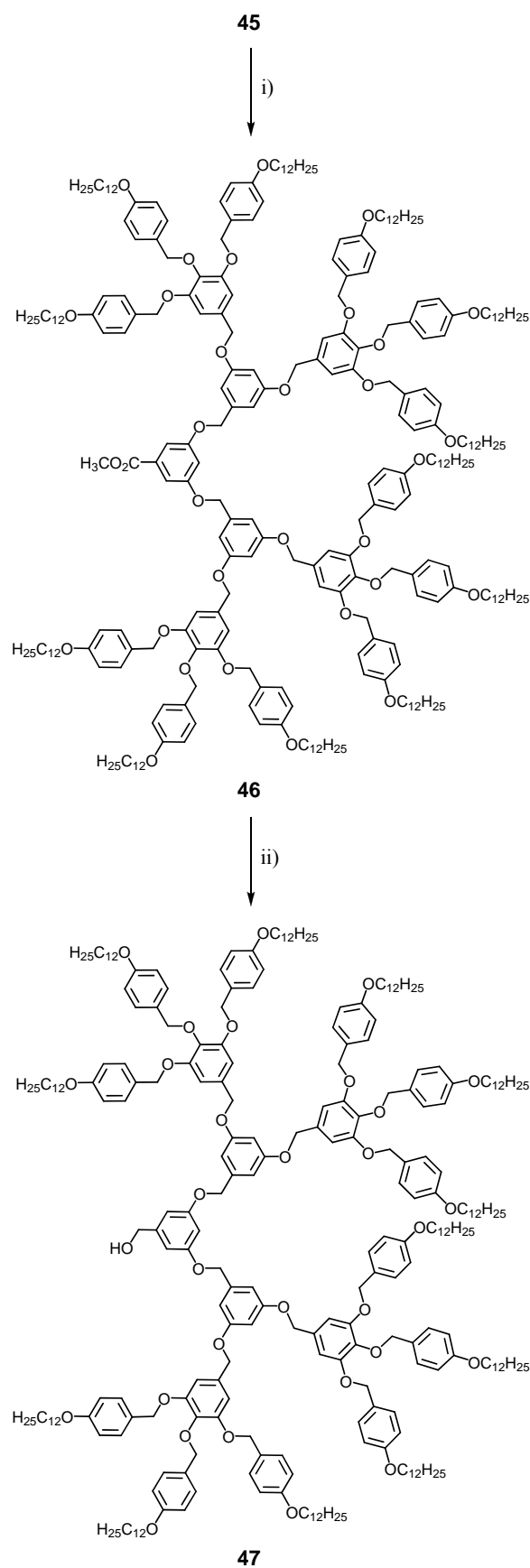


Schéma 3.24. i) DMF/THF, 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle, K_2CO_3 , $80^\circ C$ 24 h, 81%. ii) THF, $LiAlH_4$, t.a. 2 h, 23%.

Le composé **17** est obtenu par estérification entre l'alcool **47** et l'acide lipoïque, en présence de DPTS et de DCC (Schéma 3.25.).

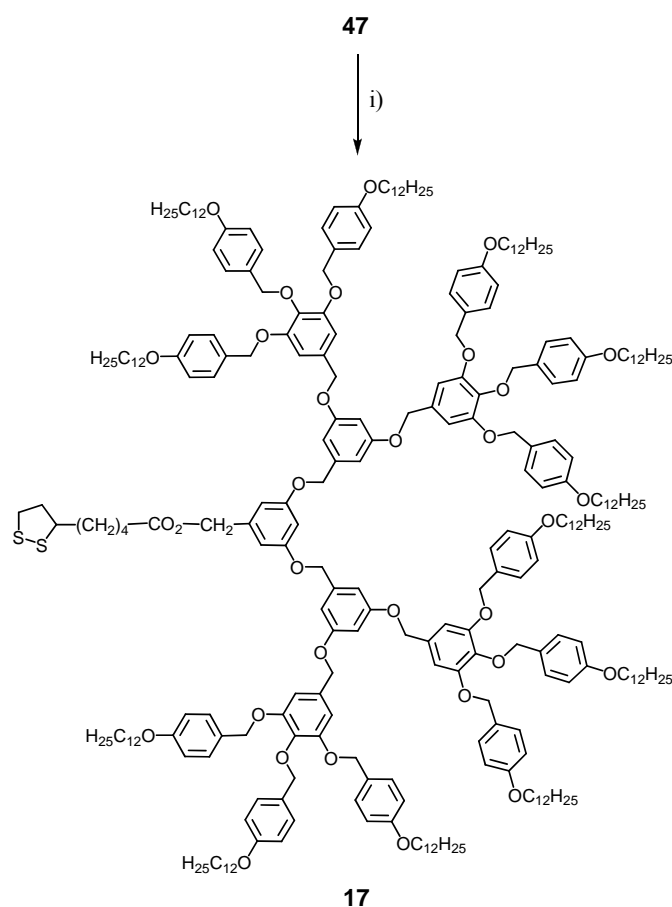


Schéma 3.25. i) CH₂Cl₂, acide lipoïque, DPTS, DCC, t.a. 72 h, 79%.

3.2.2. Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des dendrons poly(benzyl éther) ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée (MLP) et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Les mésophases ont été identifiées à partir de textures caractéristiques. Les mesures par DSC ont été effectuées à 10°C/min.

Une partie des dendrons étudiée dans ce chapitre a préalablement été décrite par Percec et *al.*^[2, 3] Ils n'ont pas étudié les propriétés mésomorphes de l'alcool de première génération **40**, ni des dendrons chlorés **41** et **45**. Ils ont par contre observé que le composé **39** n'est pas

mésomorphe^[2] et que le méthyle ester **42** et l'alcool **43** développent des phases colonnaires hexagonales de symétrie $p6mm$ (Figures 3.14. et 3.15.). L'alcool **43** présente en plus une phase cubique de symétrie $Pm\bar{3}n$ entre 87 et 101°C (Figure 3.16.).^[3] L'acide **44** développe quant à lui deux phases cubiques discontinues de symétrie $Im\bar{3}m$ entre 75 et 165°C et entre 165 et 195°C.^[3]

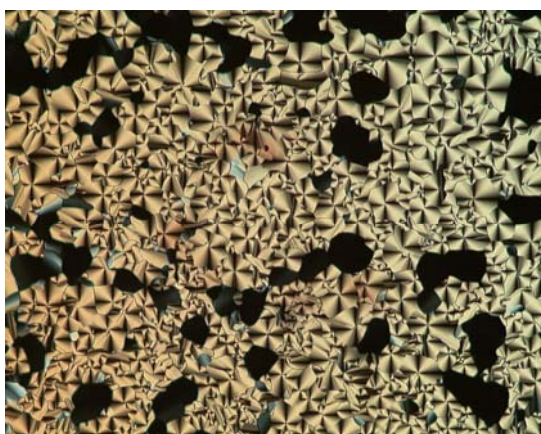


Figure 3.14. Texture de la phase colonnaire hexagonale de **42** à 70°C.

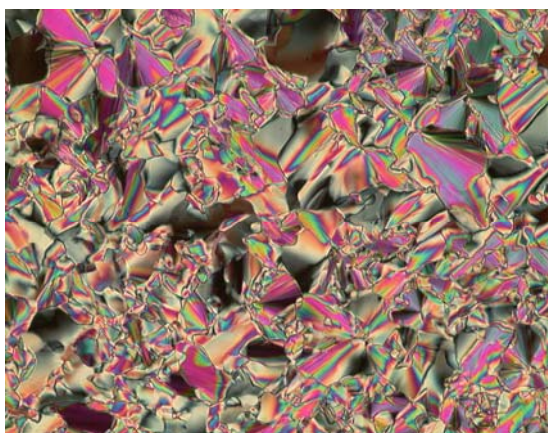


Figure 3.15. Texture de la phase colonnaire hexagonale de **43** à 85°C.

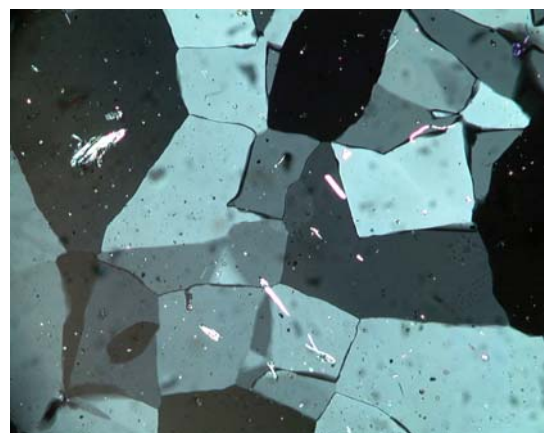


Figure 3.16. Texture de la phase cubique de **43** à 90°C.

Il est intéressant de constater que, dans le cas de **43**, l'augmentation de température entraîne une modification de la forme du dendron et donc un changement de l'organisation supramoléculaire et de la phase liquide-cristalline formée. En effet, à 87°C, la forme de **43** passe d'un tiers de cercle à un cône, et il ne s'arrange ainsi plus en cylindre, mais en sphère. La phase formée passe ainsi d'une phase colonnaire de symétrie $p6mm$ à une phase cubique de symétrie $Pm\bar{3}n$ (Figure 3.17.). Les températures et enthalpies de transition des composés poly(benzyl éther) de deuxième génération sont rassemblées dans le Tableau 3.5.

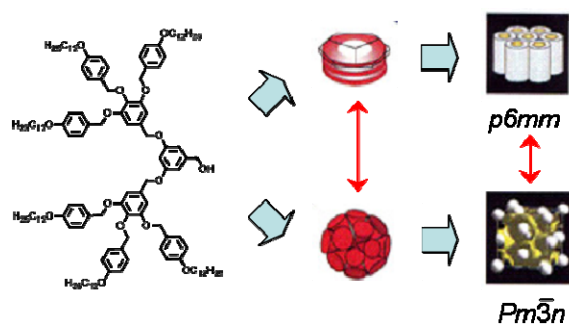


Figure 3.17. Changement de conformation du dendron **43** en fonction de la température.

Tableau 3.5. Températures et enthalpies de transition des dendrimères poly(benzyl éther) de deuxième génération.

Composé	T_g [°C]	Transition ^a	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
42 ^[3]	-	Cr \rightarrow Col _h	19	33,3
		Col _h \rightarrow I	71	8,9
44 ^[3]	-	Cr \rightarrow Cub	75	14,0
		Cub \rightarrow Cub'	165	3,6
		Cub' \rightarrow I	195	2,1
43 ^[3]	28	Col _h \rightarrow Cub	87	2,5
		Cub \rightarrow I	101	0,7
15	-	Cr \rightarrow I	72	107,6
16	-	Cr \rightarrow I	56	3,4

^a Cr : solide ou solide cristallin ; Col_h : phase colonnaire hexagonale ; I : liquide isotrope ; Cub, Cub' : phase cubique.

Les composés thiols et dithiols de deuxième génération, **15** et **16**, synthétisés à partir de l'acide **44**, n'ont révélé aucune propriété liquide-cristalline, avec des températures d'isotropisation respectives de 56 et 72°C. Les températures et enthalpies de transition des composés poly(benzyl éther) de troisième génération sont rassemblées dans le Tableau 3.6.

Tableau 3.6. Températures et enthalpies de transition des dendrimères poly(benzyl éther) de troisième génération.

Composé	T _g [°C]	Transition ^a	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
46 ^[3]	-	Cr → Col _h	17	184,7
		Col _h → I	108	14,1
17	^b	Col _h → I	104	8,7

^a Cr : solide ou solide cristallin ; Col_h : phase colonnaire hexagonale ; I : liquide isotrope.

^b Non détectée.

Le méthyle ester **46** a été décrit par Percec et *al.*^[3] Il présente une phase colonnaire hexagonale entre 17 et 108°C. L'isotropisation du dithiolane **17** se situe à 104°C. Au refroidissement, depuis l'état isotrope, il développe une phase colonnaire hexagonale, identifiée au MLP par la formation de pseudos coniques focales (Figures 3.18. et 3.19.).

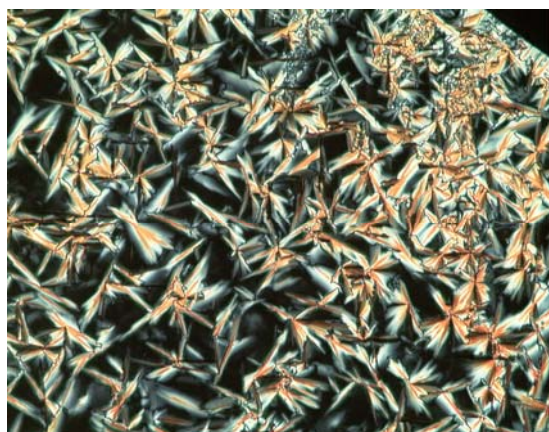


Figure 3.18. Texture de la phase colonnaire hexagonale de **17** à 81°C.

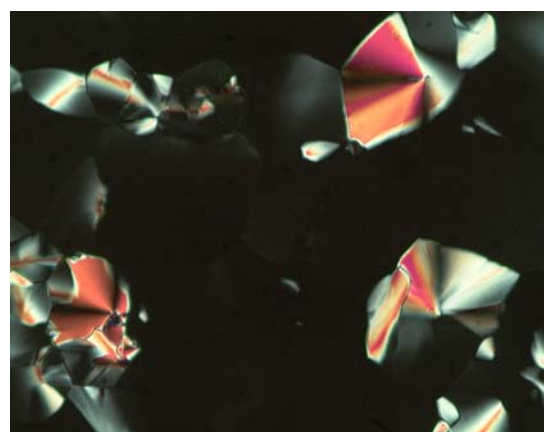


Figure 3.19. Texture de la phase colonnaire hexagonale de **17** à 91°C.

3.3. Dendrimère chiral

3.3.1. Synthèse

Une première étherification entre le 2,4-dihydroxybenzoate de méthyle et le (*S*)-(+)-1-bromo-2-méthylbutane, en présence de K₂CO₃ et de 18C6, conduit au composé **48**. L'alcool **49** est obtenu suite à une seconde étherification sur l'autre fonction phénol par le 6-bromohexanol, en présence de K₂CO₃ et de KI. L'ester est finalement saponifié par une solution de NaOH pour donner l'acide **50**. Parallèlement à cette synthèse, le 4,4'-

dihydroxybiphényle est étherifié avec le 1-bromooctane, en présence de KOH, pour mener au composé **51**. La seconde fonction alcool est estérifiée avec l'acide 4-benzyloxybenzoïque, en présence de DPTS et de DCC, conduisant ainsi au composé **52**. La déprotection de celui-ci par hydrogénation, en présence de Pd/C, permet d'obtenir le phénol **53**. Finalement, les composés **53** et **50** sont estérifiés, en présence de DPTS, de DCC et de 4-ppy, pour donner le mésogène **18** (Schéma 3.26.).

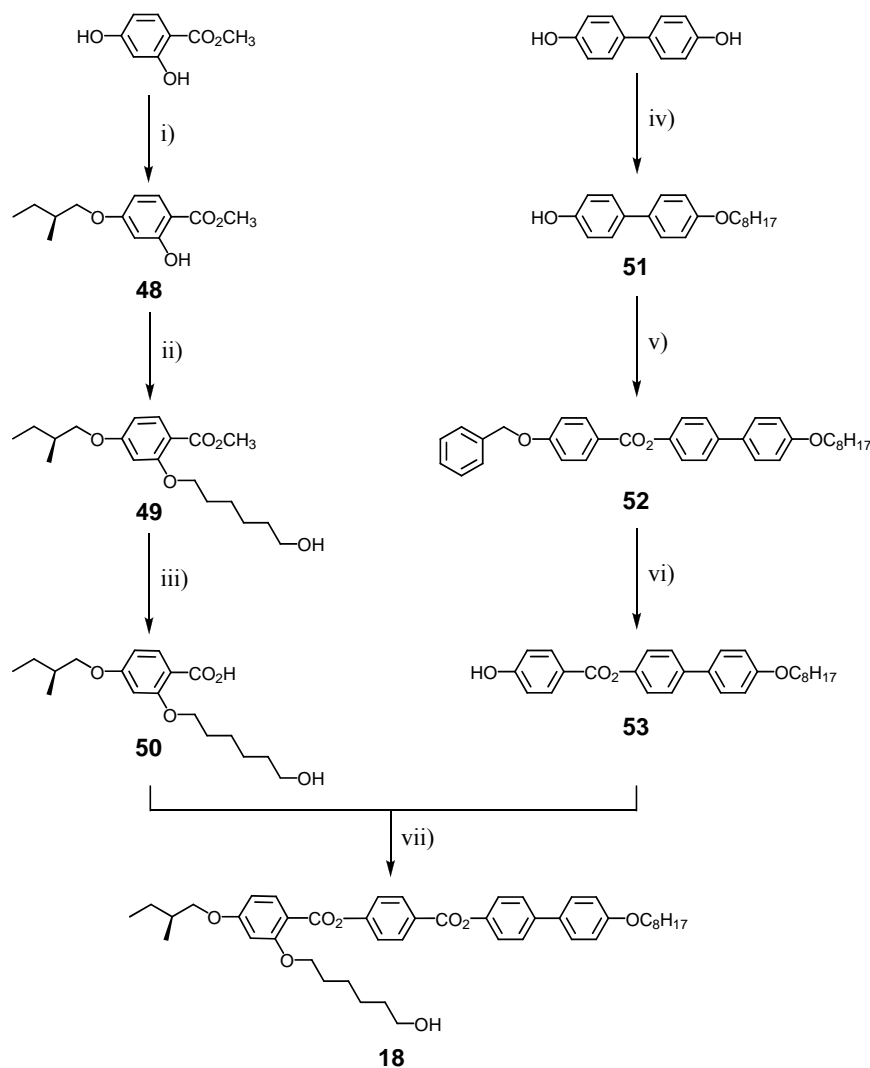


Schéma 3.26. i) Butanone, (*S*)-(+)-1-bromo-2-méthylbutane, K_2CO_3 , 18C6, reflux 36 h, 56%. ii) DMF, 6-bromohexanol, K_2CO_3 , KI, 120°C 24 h, 60%. iii) Méthanol, NaOH, reflux 3 h, 97%. iv) Ethanol, 1-bromooctane, KOH, reflux 24 h, 43%. v) CH_2Cl_2 , acide 4-benzyloxybenzoïque, DPTS, DCC, t.a. 48 h, 90%. vi) CH_2Cl_2 /éthanol, H_2 4 bars, Pd/C, t.a. 5 h 30, quant.. vii) CH_2Cl_2 , DPTS, DCC, 4-ppy, t.a. 24 h, 83%.

L'aldéhyde **54** est obtenu par estérification entre l'alcool **18** et le 4-carboxybenzaldéhyde, en présence de DPTS, de DCC et de 4-ppy. Il est ensuite oxydé par NaClO_2 et $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ pour donner l'acide **19** (Schéma 3.27.).

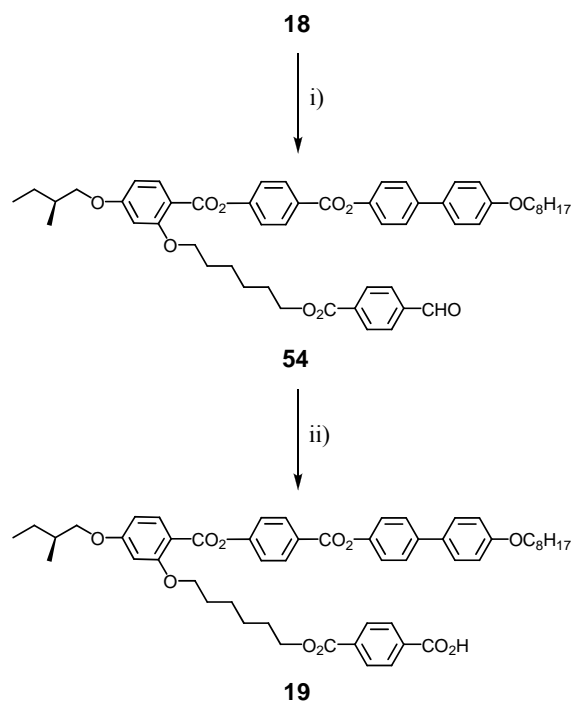


Schéma 3.27. i) CH_2Cl_2 , 4-carboxybenzaldéhyde, DPTS, DCC, 4-ppy, t.a. 24 h, 72%. ii) THF, H_2O , NaClO_2 , $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$, t.a. 4 h, 82%.

Une estérification entre le diacide **25** et l'alcool **18**, en présence de DPTS, de DCC et de 4-ppy, mène au composé **55**. Une déprotection par l'acide acétique glacial et le TBAF permet d'obtenir le phénol de première génération **56** (Schéma 3.28.).

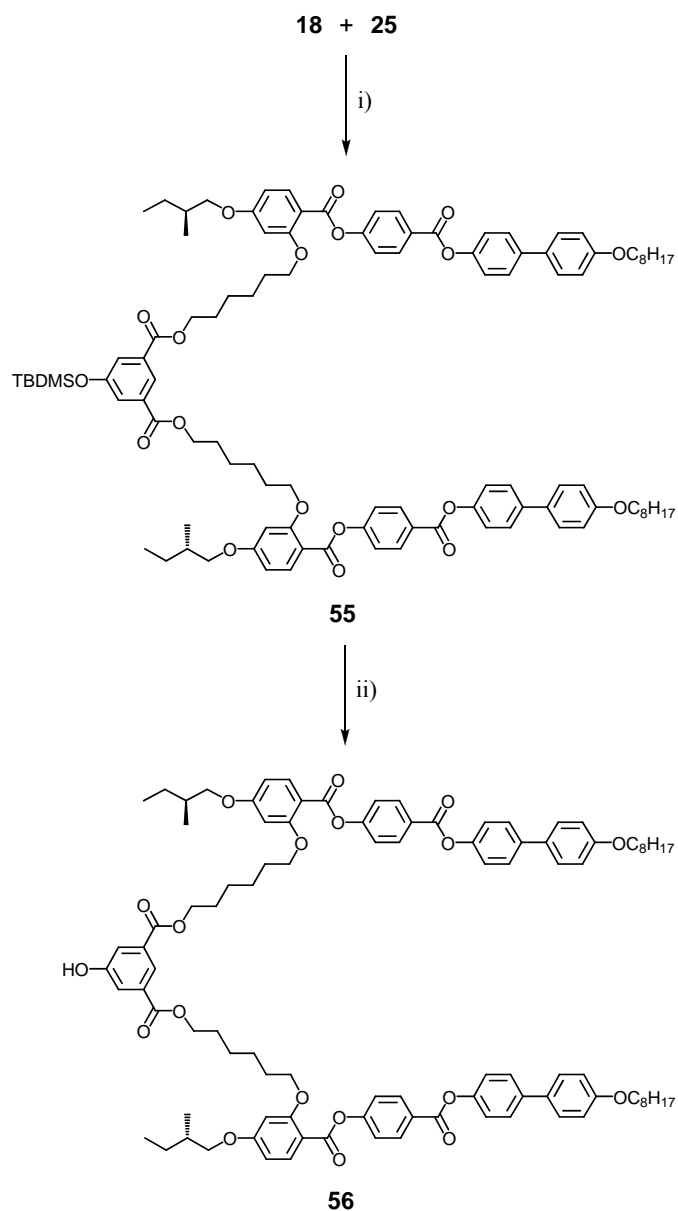


Schéma 3.28. i) CH_2Cl_2 , DPTS, DCC, 4-ppy, t.a. 24 h, 73%. ii) THF, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ glacial, TBAF, t.a. 1 h, 90%.

Le composé **20** est obtenu par une estérification entre le phénol **56** et l'acide lipoiqque, en présence de DPTS, de DCC et de 4-ppy (Schéma 3.29.).

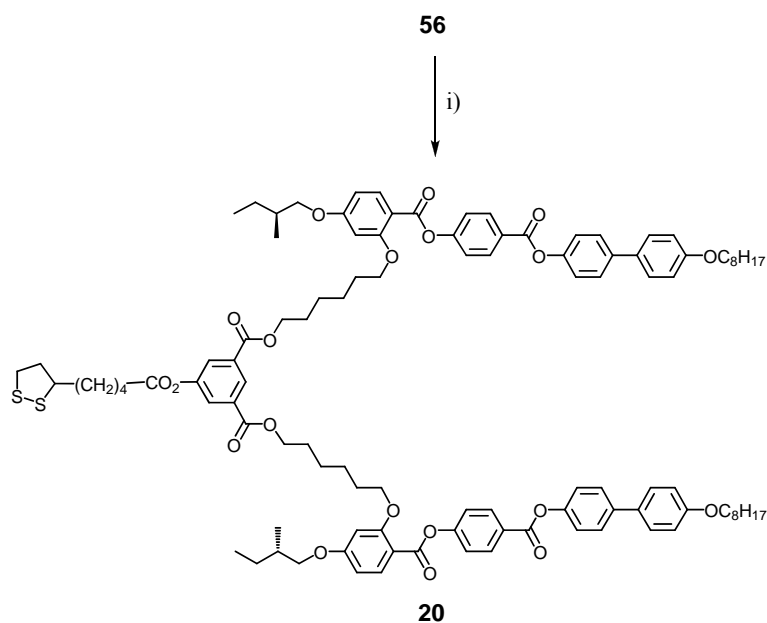


Schéma 3.29. i) CH_2Cl_2 , acide lipoïque, DPTS, DCC, 4-ppy, t.a. 24 h, 71%.

Une estérification entre le phénol **56** et le composé **26**, en présence de DPTS, de DCC et de 4-ppy, conduit à la formation de l'alcool **21**. Une autre estérification entre cet alcool et le 4-carboxybenzaldéhyde, en présence de DPTS, de DCC et de 4-ppy, permet d'obtenir l'aldéhyde **57**. Celui-ci est finalement oxydé par NaClO_2 et $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ pour fournir l'acide **22** (Schéma 3.30.).

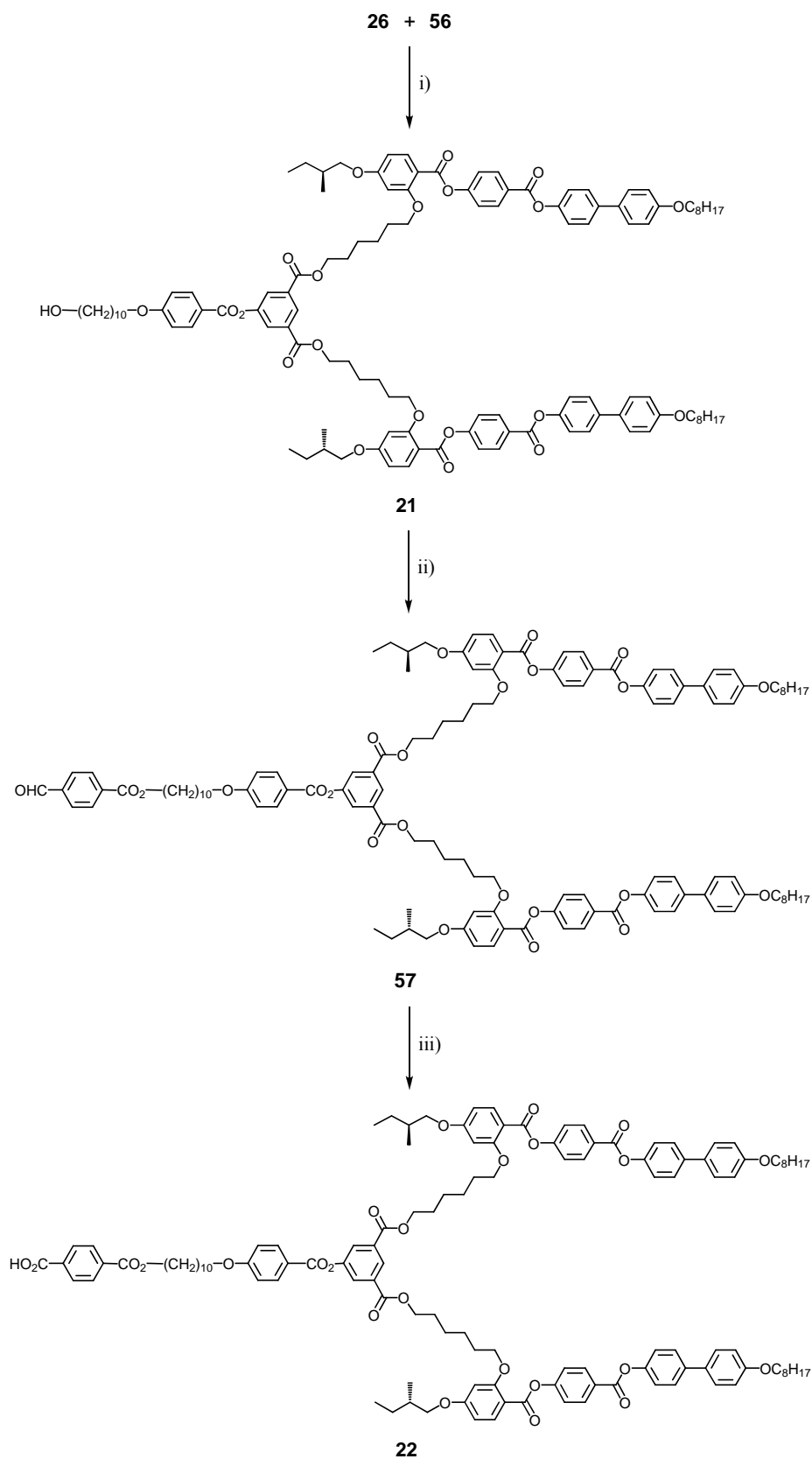


Schéma 3.30. i) CH₂Cl₂, DPTS, DCC, 4-ppy, t.a. 48 h, 78%. ii) CH₂Cl₂, 4-carboxybenzaldéhyde, DPTS, DCC, 4-ppy, t.a. 24 h, 57%. iii) THF, H₂O, NaClO₂, H₂NSO₃H, t.a. 4 h, 94%.

Le composé **58** est obtenu suite à une étherification de Williamson entre le 5-hydroxyisophtalate de méthyle et le bromure de benzyle, en présence de K_2CO_3 . Ses esters sont ensuite saponifiés par une solution de KOH pour fournir le diacide **59** (Schéma 3.31.).

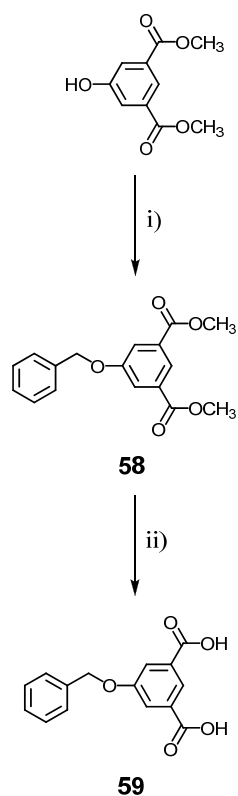


Schéma 3.31. i) Acétone, bromure de benzyle, K_2CO_3 , reflux 12 h, 73%. ii) Méthanol, H_2O , KOH, reflux 2 h, 64%.

L'estérification de **59** avec **56**, en présence de DPTS, de DCC et de 4-ppy, mène au composé **60** (Schéma 3.32.).

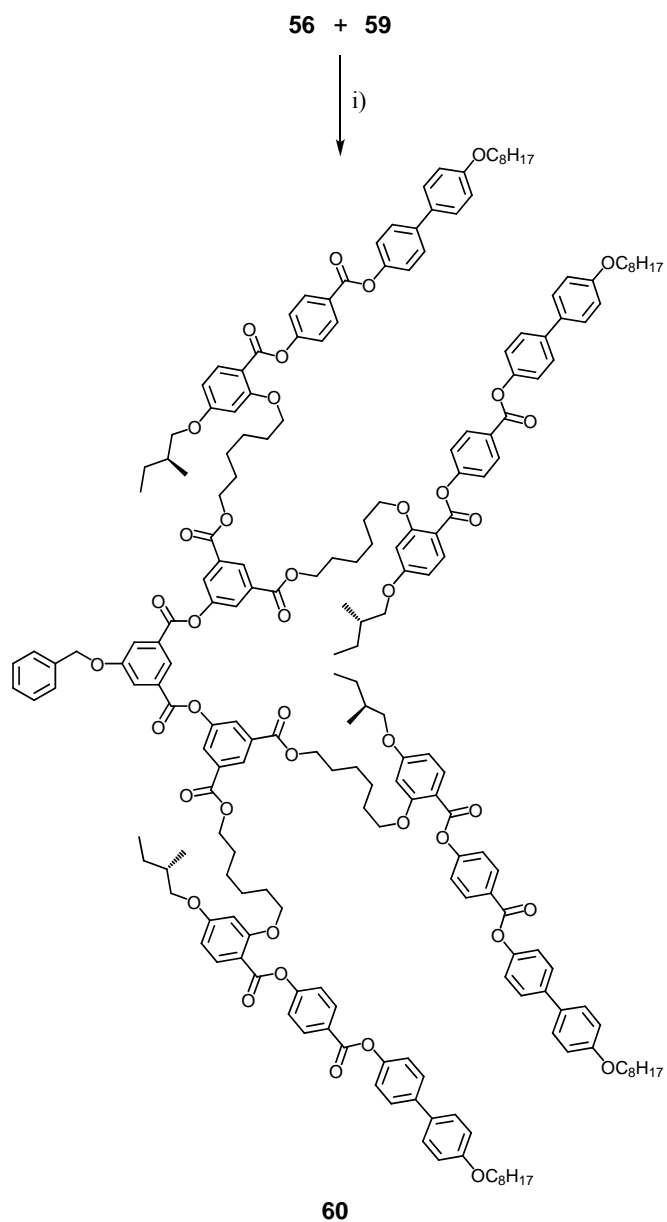


Schéma 3.32. i) CH_2Cl_2 , DPTS, DCC, 4-ppy, t.a. 24 h, 81%.

Le composé **60** est ensuite déprotégé par hydrogénation, en présence de Pd/C, pour fournir le phénol de deuxième génération **61** (Schéma 3.33.).

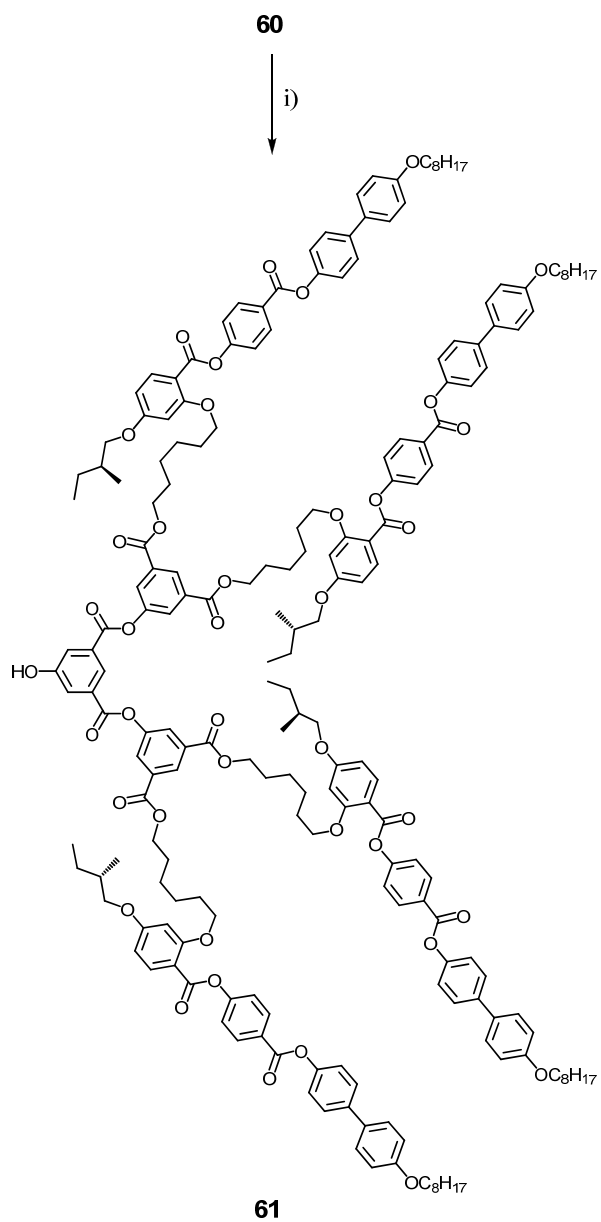


Schéma 3.33. i) $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éthanol}$, H_2 4 bars, Pd/C, t.a. 24 h, 80%.

Une estérification entre le phénol **61** et l'acide 4-pentynoïque, en présence de DPTS, de DCC et de 4-ppy, permet d'obtenir l'alcyne **23** (Schéma 3.34.).

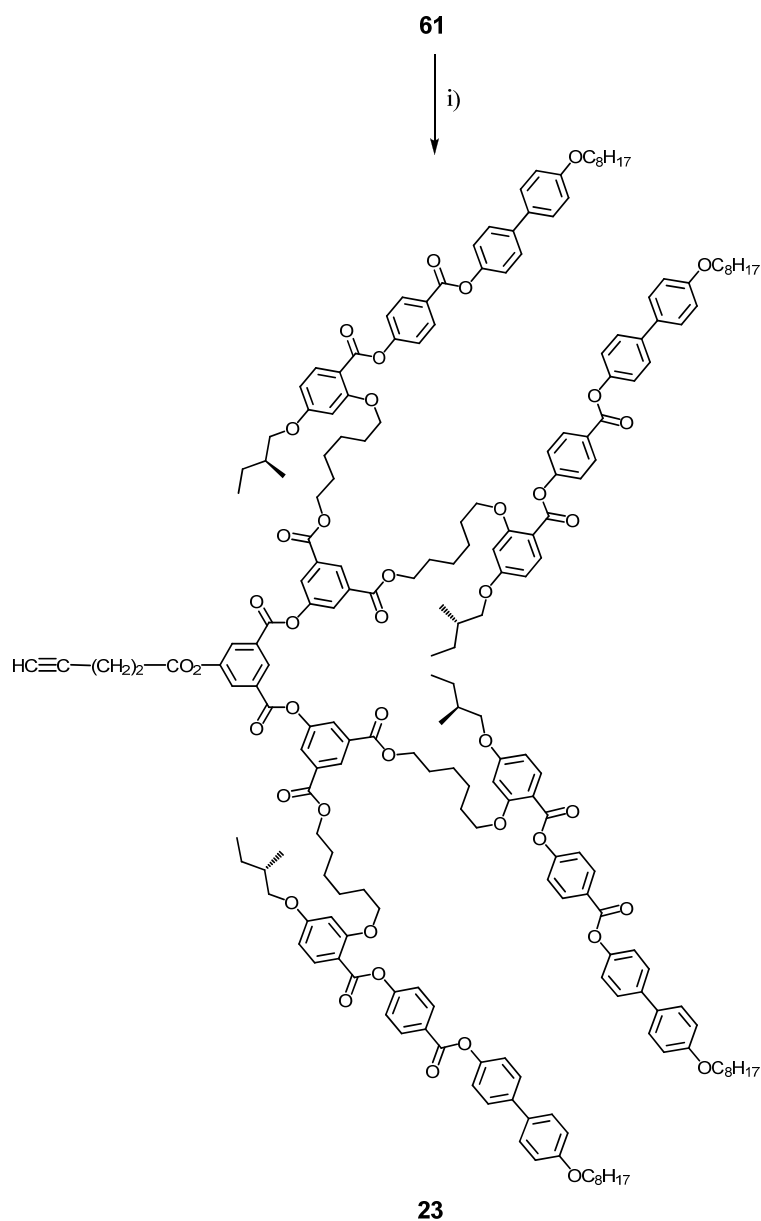


Schéma 3.34. i) CH₂Cl₂, acide 4-pentynoïque, DPTS, DCC, 4-ppy, t.a. 24 h, 90%.

3.3.2. Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des dendrons poly(aryl ester) ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée (MLP) et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Les mésophases ont été identifiées à partir de textures caractéristiques. Les mesures par DSC ont été effectuées à 10°C/min. Les températures et enthalpies de transition des composés mésogènes chiraux sont rassemblées dans le Tableau 3.7.

Tableau 3.7. Températures et enthalpies de transition des mésogènes chiraux.

Composé	T _g [°C]	Transition ^a	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
18 ^[4]	-	Cr → N*	98	44,4
		N* → I	130	0,8
54	-	Cr → N*	93	20,5
		N* → I	114	0,6
19	33	M → I	138	1,0

^a Cr : solide ou solide cristallin ; N* : phase nématique chirale ; I : liquide isotrope ; M : phase non-identifiée.

Le mésogène alcool **18** a été préalablement étudié par Goodby et *al.*^[4] Il présente une phase nématique chirale entre 98 et 130°C, caractérisée par la formation d'une texture plane de Granjean et de petites coniques focales (Figures 3.20. et 3.21.). L'aldéhyde **54** développe également une phase nématique chirale, entre 93 et 114°C. Une texture plane de Granjean caractéristique d'une phase cholestérique peut être observée au MLP. Entre la température ambiante et 138°C, l'acide **19** développe une phase qui semble être nématique chirale, mais qui n'a pas pu être formellement identifiée au MLP.

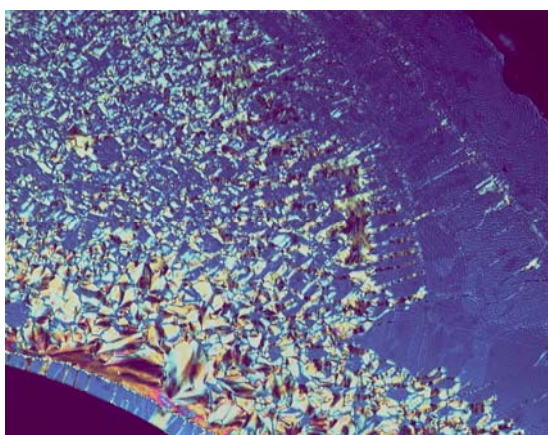


Figure 3.20. Texture de la phase nématique chirale de **18** à 105°C.

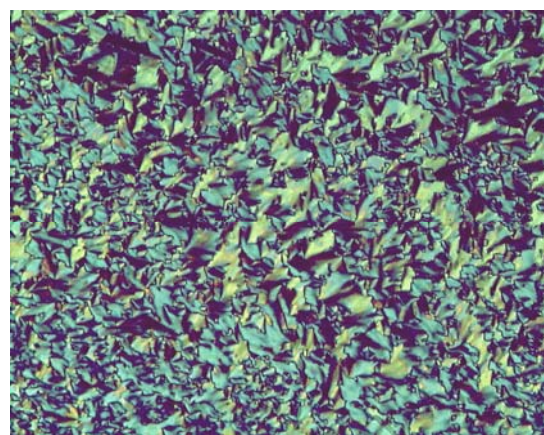


Figure 3.21. Texture de la phase nématique chirale de **18** à 118°C.

Les températures et enthalpies de transition des dendrimères chiraux de première génération sont rassemblées dans le Tableau 3.8.

Tableau 3.8. Températures et enthalpies de transition des dendrimères chiraux de première génération.

Composé	T _g [°C]	Transition ^a	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
55	14	N* → I	101	2,7
56	26	N* → I	138	2,5
20	12	N* → I	103	2,0
21	15	N* → I	108	2,3
57	18	N* → I	100	1,2
22	29	N* → I	110	2,1

^a N* : phase nématique chirale ; I : liquide isotrope.

Tous les dérivés du dendrimère chiral de première génération développent une phase nématique chirale, caractérisée par la formation d'une texture plane de Granjean et par la présence éventuelle de petites coniques focales. Le dithiolane **20** présente une isotropisation à 103°C et une phase cholestérique en dessous, jusqu'à température ambiante (Figures 3.22. et 3.23.).

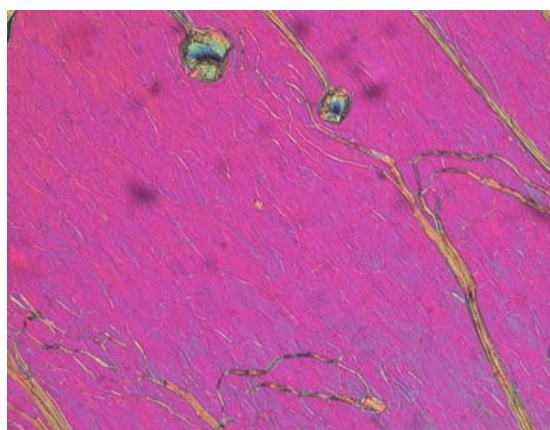


Figure 3.22. Texture de la phase nématique chirale de **20** à 55°C.

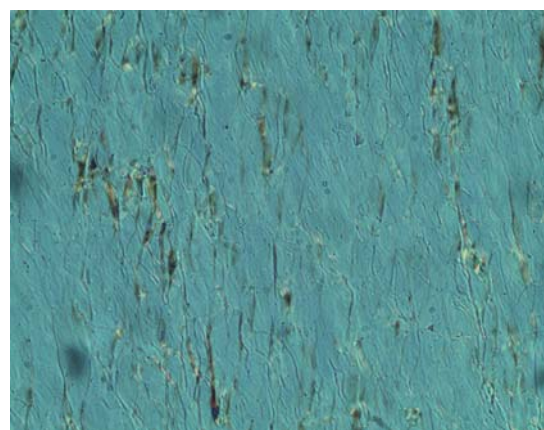


Figure 3.23. Texture de la phase nématique chirale de **20** à 99°C.

Les isotropisations des composés alcool, aldéhyde et acide, **21**, **57** et **22**, se situent respectivement à 108, 100 et 110°C. Ils développent tous trois une texture plane de Granjean en dessous (Figures 3.24. à 3.27.). Les températures et enthalpies de transition des dendrimères chiraux de deuxième génération sont rassemblées dans le Tableau 3.9.

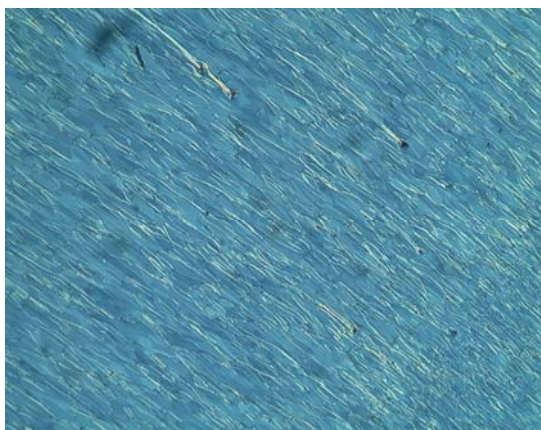


Figure 3.24. Texture de la phase nématique chirale de **57** à 92°C.

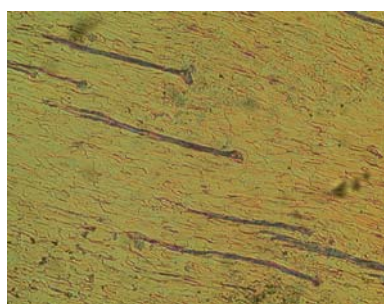


Figure 3.25. Texture de la phase nématique chirale de **22** à 82°C.

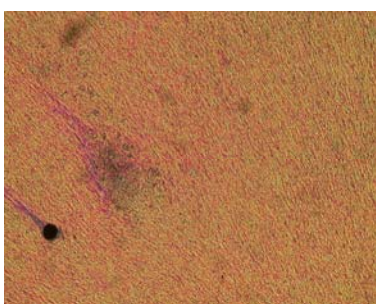


Figure 3.26. Texture de la phase nématique chirale de **22** à 98°C.



Figure 3.27. Texture de la phase nématique chirale de **22** à 101°C.

Tableau 3.9. Températures et enthalpies de transition des dendrimères chiraux de deuxième génération.

Composé	T_g [°C]	Transition ^a	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
60	37	N* \rightarrow I	113	2,3
61	41	N* \rightarrow I	107	2,3
23	32	N* \rightarrow I	84	1,2

^a N* : phase nématique chirale ; I : liquide isotrope.

Comme pour les générations inférieures, les dendrons de deuxième génération du dendrimère chiral développent tous une phase nématique chirale. Dans le cas de l'alcyne **23**, elle est caractérisée par la formation d'une texture plane de Granjean, qui intervient en dessous de l'isotropisation, à 84°C (Figure 3.28.).

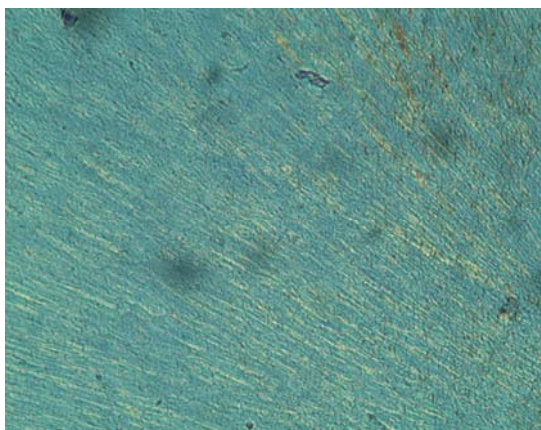


Figure 3.28. Texture de la phase nématique chirale de **23** à 82°C.

3.4. Références

- [1] T. M. Miller, E. W. Kwock, T. X. Neenan, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3143.
- [2] V. Percec, W.-D. Cho, P. E. Mosier, G. Ungar, D. J. P. Yearley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11061.
- [3] V. Percec, W.-D. Cho, G. Ungar, D. J. P. Yearley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1302.
- [4] R. A. Lewthwaite, J. W. Goodby, K. J. Toyne, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 241.

4. Fonctionnalisation de nanoparticules d'or

4.1. Résumé

La première partie de ce chapitre présente, sous forme de publication, la synthèse et la caractérisation de dendrimères thiols ou disulfures de type poly(aryl ester), poly(benzyl éther) ou chiral. Leurs propriétés mésomorphes sont en accord avec la nature de leurs unités mésogènes et la structure des dendrons, donnant ainsi lieu à des phases nématiques, smectiques A, colonnaires ou nématiques chirales, selon le type de dendrimère.

Des nanoparticules d'or ont également été synthétisées, et fonctionnalisées par la première génération du dendrimère poly(aryl ester). Une organisation semblable à celle d'une phase smectique est observée par microscopie électronique en transmission lorsque les nanoparticules d'or sont totalement recouvertes par le dendrimère. Les ligands dendritiques agissent ainsi comme des promoteurs d'auto-organisation.

Dans la seconde partie de ce chapitre, les nanoparticules d'or sont préalablement recouvertes et stabilisées par des chaînes « alcool-thiols », puis fonctionnalisées par des dendrimères acides, *via* une réaction d'estérification.

Liquid-Crystalline Thiol- and Disulfide-Based Dendrimers for the Functionalization of Gold Nanoparticles

Preliminary Communication

by Stéphane Frein^{a)}, Julien Boudon^{b)}, Mireille Vonlanthen^{a)}, Toralf Scharf^{c)}, Joaquín Barberá^{d)}, Georg Süss-Fink^{a)}, Thomas Bürgi^{*b)}, and Robert Deschenaux^{*a)}

^{a)} Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, Case postale 158, CH-2009 Neuchâtel (e-mail: robert.deschenaux@unine.ch)

^{b)} Institut de Physique, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel (e-mail: thomas.buergi@unine.ch)

^{c)} Institut de Microtechnique, Université de Neuchâtel, Rue A.-L. Breguet 2, CH-2000 Neuchâtel

^{d)} Química Orgánica, Facultad de Ciencias-Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Universidad de Zaragoza-CSIC, E-50009 Zaragoza

Liquid-crystalline dendrons carrying either a thiol or disulfide function which display nematic, smectic A, columnar, or chiral nematic phases have been synthesized. Their mesomorphic properties are in agreement with the nature of the mesogenic units and structure of the dendrons. The first-generation poly(aryl ester) dendron containing two cyanobiphenyl mesogenic units was used to functionalize gold nanoparticles. For full coverage, a smectic-like supramolecular organization on the nanometer scale is observed, when the gold nanoparticles are spread onto carbon-coated copper grids. This result indicates that the dendritic ligands reported here act as self-organization promoters.

Introduction. – Rational design of novel supramolecular materials for applications in optics, electronics, catalysis, and biomedical sciences is still a challenge [1], current interest with this aim being focused on the synthesis of thermotropic liquid-crystalline gold nanoparticles [2–5]. Decorated gold nanoparticles are one of the most promising candidates for self-organization leading to bulk metamaterials, *i.e.*, materials with nonconventional electromagnetic properties. It has already been shown that regular arrangements of metallic particles on different length scales can lead to negative magnetic permeability [6]. This opens the pathway to metamaterials in the visible light region, provided that the following conditions are fulfilled: the distance and organization of the particles have to be controlled, and there should be a possibility to compensate optical absorption by incorporation of active agents to allow energy transfer [7]. The first condition is fulfilled by the self-organization within the liquid-crystal phase itself, while the second one can be fulfilled by adding fluorescence dyes into the liquid-crystal materials.

To generate mesomorphism, gold nanoparticles were functionalized with liquid-crystalline thiol derivatives [2–4] *via* a ligand-exchange reaction from dodecane-1-thiol-stabilized gold nanoparticles [8]. Only in one case, the mesophase displayed by the materials could be identified [4]: an enantiotropic nematic phase was obtained for gold nanoparticles partly decorated with laterally-branched mesogens; the latter

ligands showed a monotropic nematic phase. Alternatively, gold nanoparticles were partly functionalized with non-mesomorphic second-generation poly(benzyl ether) dendrons [5] also *via* a ligand-exchange reaction to give an enantiotropic Im $\bar{3}$ m cubic phase.

We designed mesomorphic materials by functionalizing [60]fullerene (nematic, chiral nematic, smectic A, smectic C, columnar phases) [9], [60]fullerene–ferrocene dyads (smectic A phase) [10], and diruthenium clusters (nematic and smectic A phases) [11] with liquid-crystalline dendrimers. The nature of the mesophases and the supramolecular organization within the liquid-crystal state could be controlled *via* the structure of the mesomorphic units, and the structure and size (generation) of the dendrons. Therefore, structural engineering at the molecular level led to materials with tailored-made mesomorphic properties.

Based on this experience, we envisaged to apply this concept to gold nanoparticles. Indeed, gold nanoparticles are three-dimensional molecular objects, such as [60]fullerene, ferrocene, and organometallic clusters, the self-organization behavior of which could also be generated and controlled by use of liquid-crystalline dendrons [12]. We report herein the synthesis, characterization, and liquid-crystalline properties of thiol- and disulfide-based dendrons, and the functionalization of gold nanoparticles with one of the ligands.

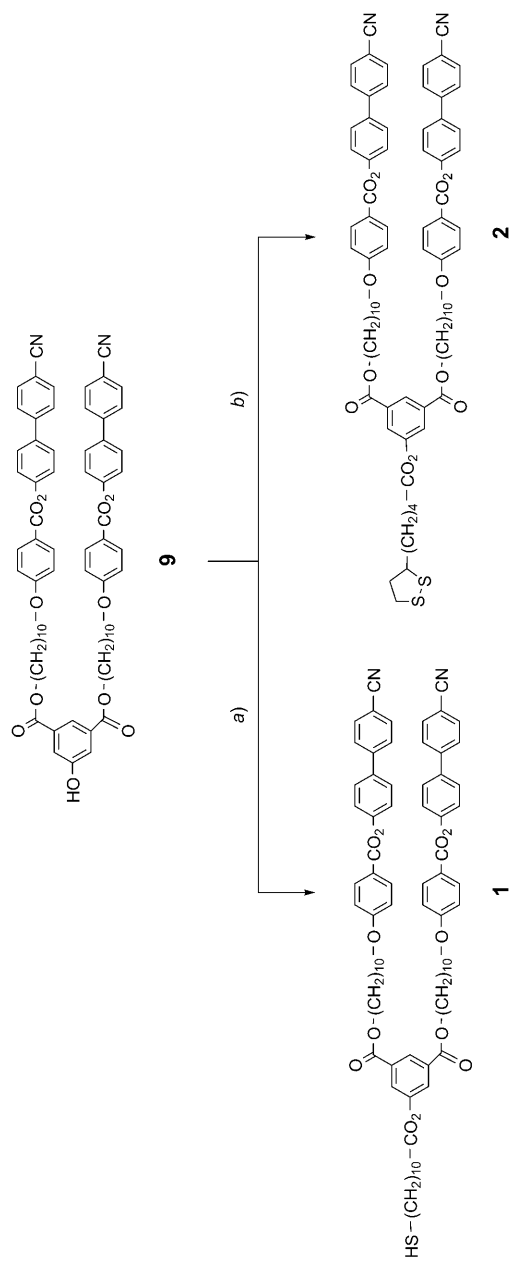
Results and Discussion. – 1. *Design.* This study focuses on the preparation of first- (*i.e.*, **1**, **2**, and **8**), second- (*i.e.*, **3**, **4**, **5**, and **6**), and third- (*i.e.*, **7**) generation dendrons containing either a thiol or disulfide group (*Schemes 1–5*). The disulfide function (two anchor sites) was selected to design ligands having stronger binding constants than the thiol derivatives (one anchor site). Thus, eight ligands were designed and classified within three families according to their structures: 1) poly(aryl ester) dendrons functionalized with mesomorphic cyanobiphenyl units (*i.e.*, compounds **1–4**; *Schemes 1* and *2*), 2) poly(benzyl ether) dendrons carrying alkyl chains (*i.e.*, compounds **5–7**; *Schemes 3* and *4*), and 3) a poly(aryl ester) dendron carrying optically-active mesogens (*i.e.*, compound **8**, *Scheme 5*).

2. *Synthesis.* The preparation of compounds **1–8** is presented in *Schemes 1–5*. They are obtained by esterification of first- (*i.e.*, **9** and **13**), second- (*i.e.*, **10** and **11**), or third- (*i.e.*, **12**) generation HO-based dendrons with either 11-sulfanylundecanoic acid (\rightarrow **1**, **3**, and **5**) or lipoic acid (=1,2-dithiolane-3-pentanoic acid; \rightarrow **2**, **4**, **6**, **7**, and **8**) under standard reaction conditions. The syntheses of the precursors **9** [13], **10** [13], and **13** [14] had already been published, and the precursors **11** [15a] and **12** [15a] have been prepared as described in the literature.

3. *Liquid-Crystalline Properties.* The liquid-crystalline and thermal properties of compounds **1–8** were investigated by polarized optical microscopy (POM) and differential scanning calorimetry (DSC). The phase-transition temperatures and enthalpies are reported in *Table 1*.

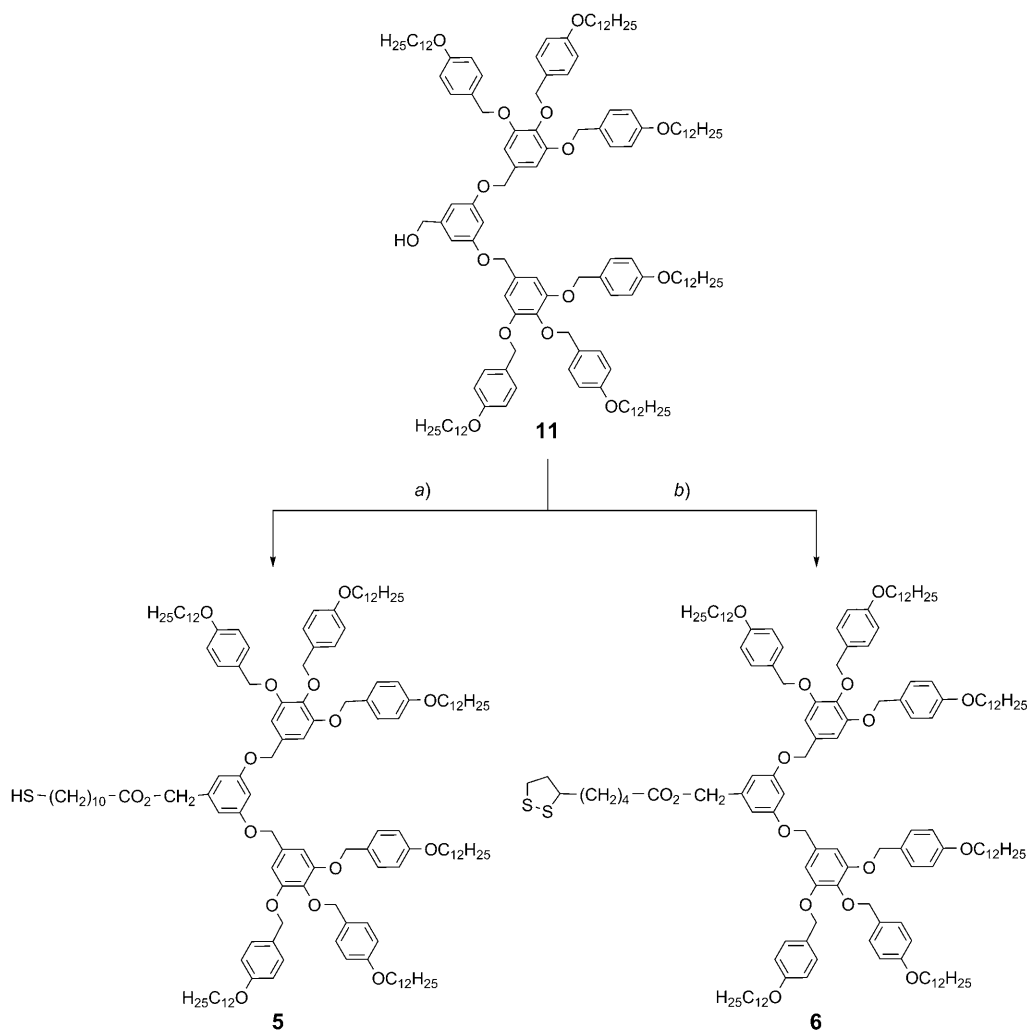
Dendrons **1–4** gave rise to a smectic A phase in agreement with the nature of the mesomorphic cyanobiphenyl units which tend to be oriented parallel to each other, the consequence of which was the formation of layers [9][13]. For the first-generation dendrons **1** and **2**, an additional nematic phase was also obtained. The second-generation poly(benzyl ether) dendrons **5** and **6**, carrying either a SH or a disulfide

Scheme 1



a) 11-Sulfanylundecanoic acid, 4-(dimethylamino)pyridinium *para*-toluenesulfonate (DPTS), *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC), 4-pyrrolidinopyridine (4-ppy), CH₂Cl₂, r.t., 24 h; 46%. b) Lipotic acid (= 1,2-dithiolane-3-pentanoic acid), DPTS, DCC, 4-ppy, CH₂Cl₂, r.t., 24 h; 72%.

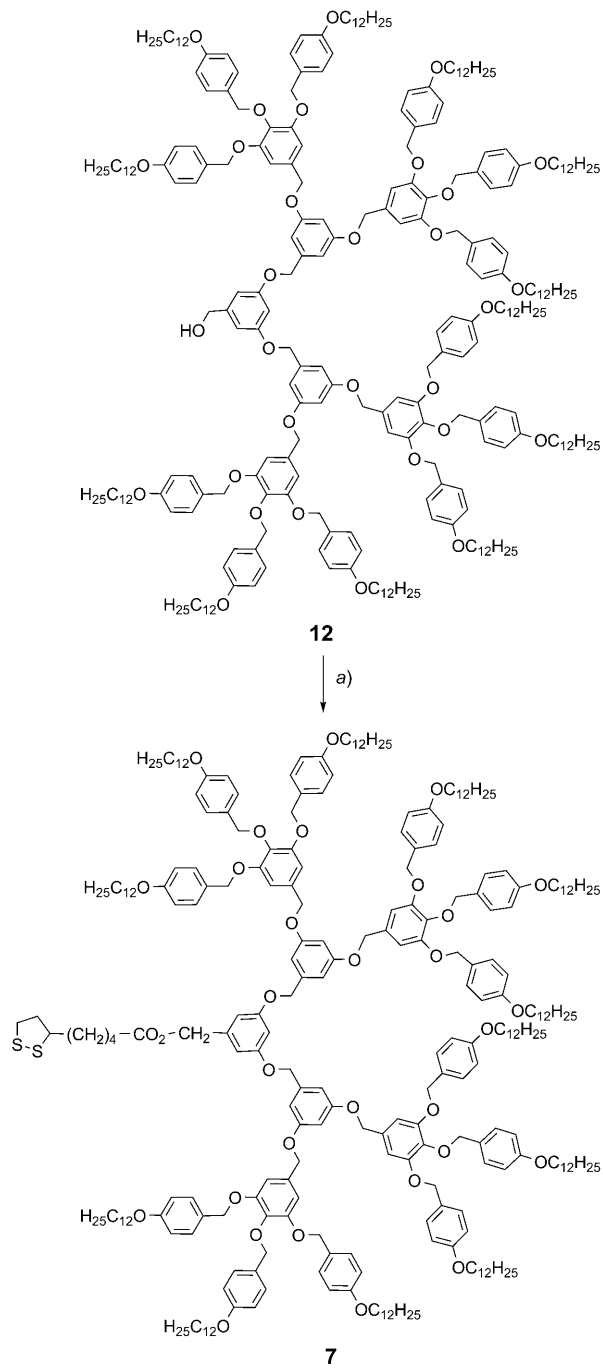
Scheme 3



a) 11-Sulfanylundecanoic acid, DPTS, DCC, CH_2Cl_2 , r.t., 24 h; 34%. b) Lipoic acid, DPTS, DCC, 4-ppy, CH_2Cl_2 , r.t., 24 h; 67%.

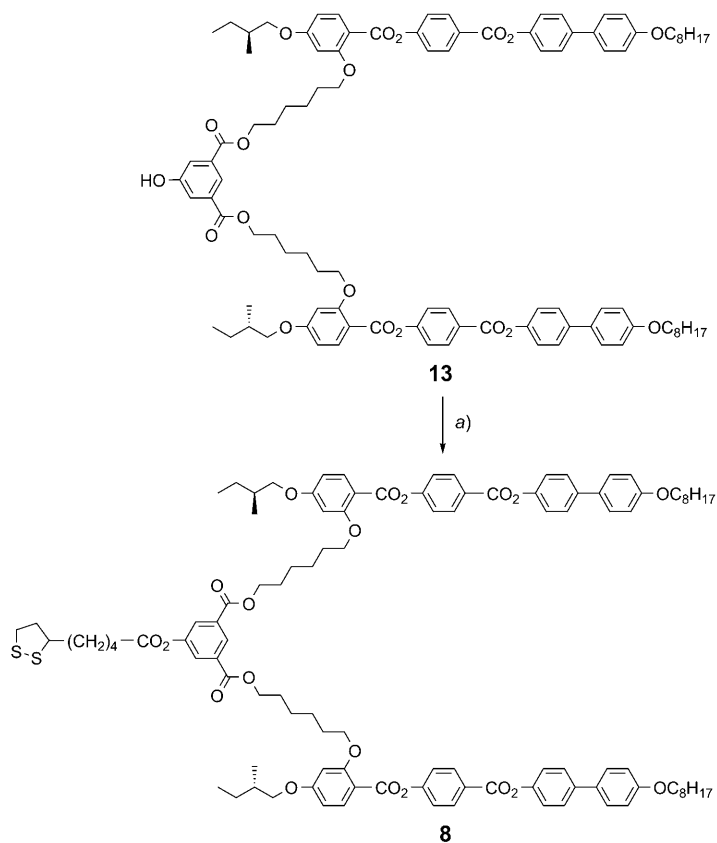
group, did not show mesomorphic properties, suggesting that these groups associated to the flexible alkyl chain cannot be oriented correctly in the center of the columns for mesomorphism to occur, most likely, because the size of the dendron was not large enough to surround the flexible chain in such a way that discs were formed. This was confirmed by the fact that third-generation dendron **7**, which also carries a disulfide group, displayed columnar mesomorphism. The columnar phase displayed by **7** was characterized by XRD. The patterns contain a set of three sharp maxima in the small-angle region and a broad, diffuse halo in the wide-angle region (*Table 2*). The small-

Scheme 4



a) Lipoic acid, DPTS, DCC, CH₂Cl₂, r.t., 72 h; 79%.

Scheme 5



a) Lipoic acid, DPTS, DCC, 4-ppy, CH₂Cl₂, r.t., 24 h; 71%.

 Table 1. Phase-Transition Temperatures (*T*) and Enthalpy Changes (ΔH) of Compounds **1–8**

Compound	<i>T_g</i> [°] ^{a)}	Transition ^{b)}	<i>T</i> [°] ^{c)}	ΔH [kJ/mol]
1	17	SmA → N N → I	162 175	0.4 1.5
2	22	SmA → N N → I	161 183	0.1 1.6
3	30	SmA → I	189	13.6
4	39	SmA → I	200	13.2
5		Cr → I	72	107.6
6		Cr → I	56	3.4
7	– ^{d)}	Col _h → I	104	8.7
8	12	N* → I	103	2.0

^{a)} Glass-transition temperature. ^{b)} SmA = smectic A phase, N = nematic phase, Col_h = hexagonal columnar phase, N* = chiral nematic phase, I = isotropic liquid, Cr = crystalline or semi-crystalline material. ^{c)} Transition temperatures are given at the onset of the observed peaks. ^{d)} Not detected.

angle maxima correspond to a reciprocal spacing ratio of $1 : \sqrt{3} : 2$, which can be indexed as the $(1\ 0)$, $(1\ 1)$, and $(2\ 0)$ reflections of a two-dimensional hexagonal lattice. The broad halo arises from the liquid-like arrangement of the conformationally-disordered hydrocarbon chains. Its diffuse character confirmed the mesomorphic nature of this mesophase. Using density estimations, it was possible to deduce the number of molecules of compound **7** per column stratum or disc. The relationship between the density (ρ) of the compound in the Col_h phase and the number of molecules (Z) in the unit cell is given by the following equation:

$$\rho = (M/N)/(V/Z)$$

where M is the molar mass of the compound, N the Avogadro's number, and V the unit cell volume: $V = (\sqrt{3}/2)a^2c \times 10^{-24}$ for a hexagonal lattice (a : hexagonal lattice constant; c : stacking distance). A reflection corresponding to c was not observed in the X-ray patterns, most likely, because there is no regular stacking within the column. However, it can reasonably be assumed that the intracolumnar distance is close to 4.4 Å, which is the distance corresponding to the diffuse halo (Table 2). Thus, for $Z = 1$, the calculated density was 0.85 g cm^{-3} , a reasonable value for an organic compound. Therefore, considering a slice of column (or disc) with a thickness of 4.4 Å, it is clear that there is one molecule of compound **7** per slice or disc. The formation of columnar phases from **7** is in agreement with the nature of the dendrons [15]. Finally, the first-generation ligand **8**, which contains optically-active laterally-branched mesogens [16], showed the formation of a chiral nematic phase.

Table 2. X-Ray Data of the Hexagonal Columnar Phase Displayed by Compound **7**^{a)}

d_{meas} [Å]	I	hk	d_{calc} [Å]	Phase parameters at room temperature
41.2	vs	10	41.2	$a = 47.6\text{ Å}$
24.1	m	11	23.8	$S = 1961\text{ Å}^2$
20.4	m	20	20.6	
4.4	br.			

^{a)} d_{meas} and d_{calc} are the measured and calculated diffraction spacings, resp.; I is the intensity of the reflection (vs: very strong, m: medium, br.: broad); hk are the indexations of the reflections corresponding to the two-dimensional hexagonal lattice of the Col_h phase; a is the lattice parameter of the hexagonal columnar phase ($a = \frac{2}{\sqrt{3}} \times \langle d_{10} \rangle$ with $\langle d_{10} \rangle = \frac{1}{N_{hk}} (\sum_{h,k} d_{hk} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + hk})$, where N_{hk} is the number of hk reflections; 3 in this case); S is the lattice area ($S = a \times \langle d_{10} \rangle$ for Col_h). The experiments were performed at 25° both in the virgin state and after thermal treatment; the results are the same under both conditions.

The liquid-crystalline phases could be identified by POM from their characteristic textures (nematic phase: *schlieren* texture; smectic A phase: focal-conic fan texture and homeotropic areas; columnar phase: pseudo-focal conic texture; chiral nematic phase: plane texture; see Figs. 1–4 for illustrative examples).

4. *Functionalization of Gold Nanoparticles*. The functionalization of gold nanoparticles was achieved by two alternative protocols: *I*) the direct synthesis [8] (\rightarrow **I**;

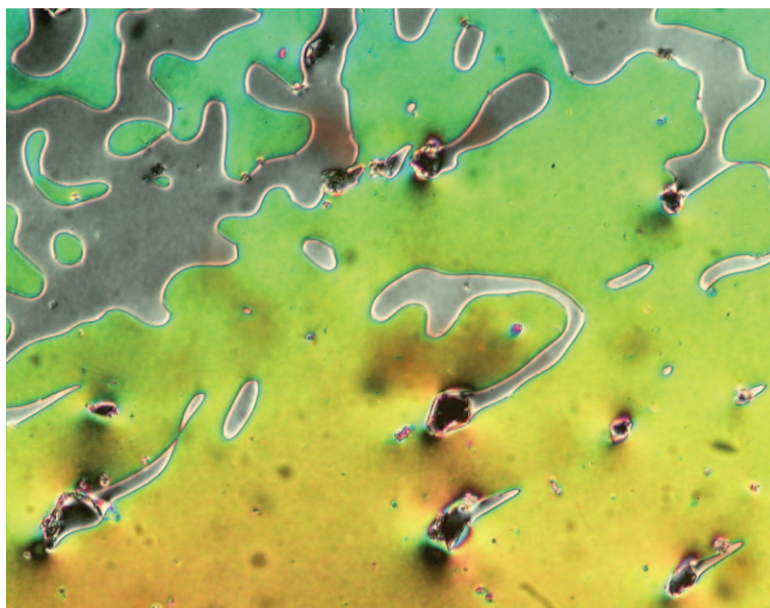


Fig. 1. Thermal-polarized optical micrograph of the texture displayed by **1** in the nematic phase upon cooling the sample from the isotropic liquid to 173°

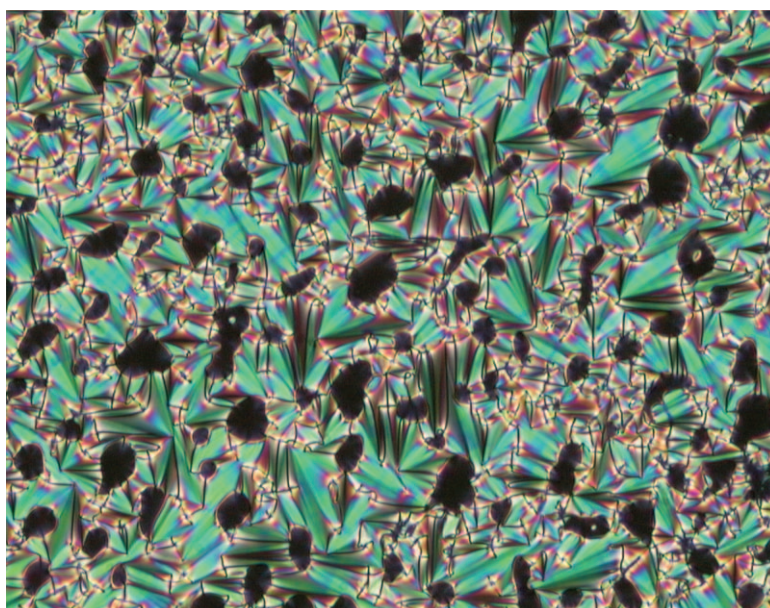


Fig. 2. Thermal-polarized optical micrograph of the focal-conic fan texture displayed by **4** in the smectic A phase upon cooling the sample from the isotropic liquid to 199°

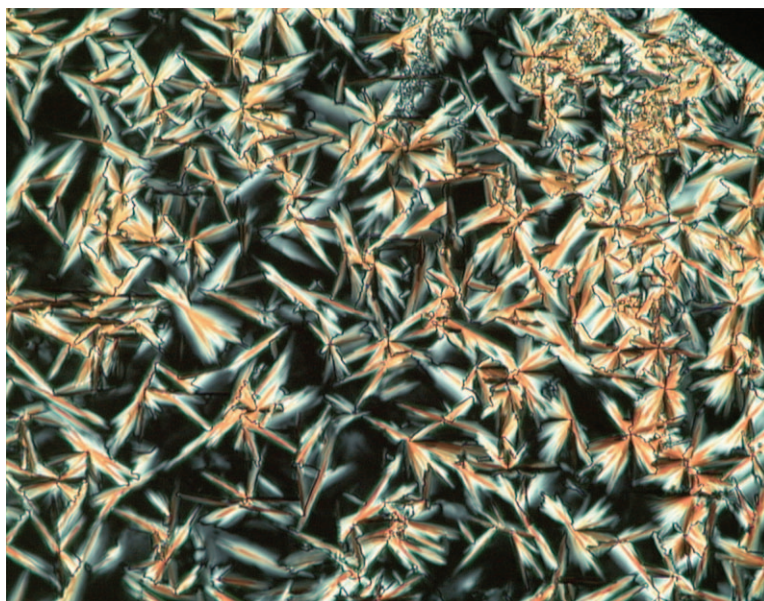


Fig. 3. *Thermal-polarized optical micrograph of the pseudo-focal conic texture displayed by 7 in the columnar phase upon cooling the sample from the isotropic liquid to 82°*

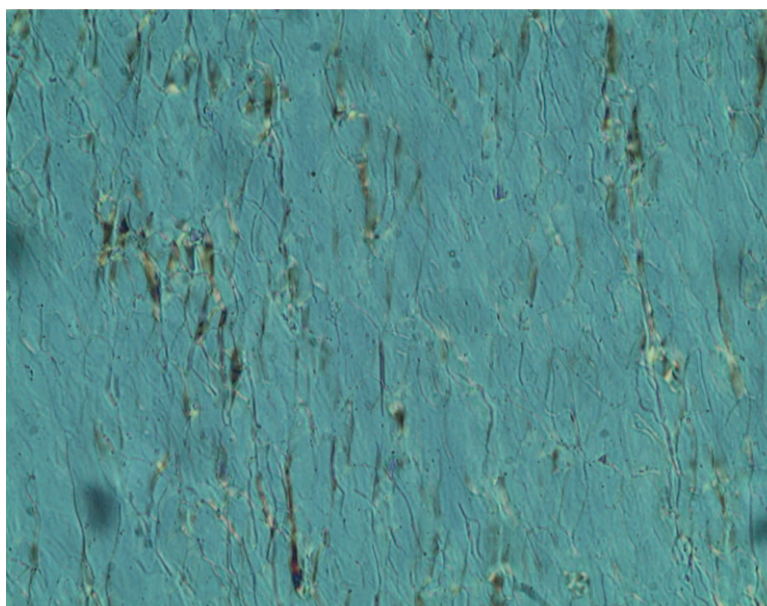
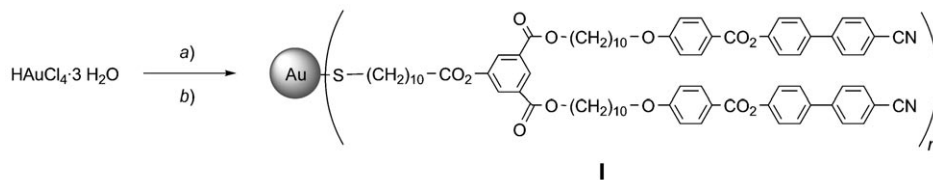


Fig. 4. *Thermal-polarized optical micrograph of the texture displayed by 8 in the nematic chiral phase upon cooling the sample from the isotropic liquid to 99°*

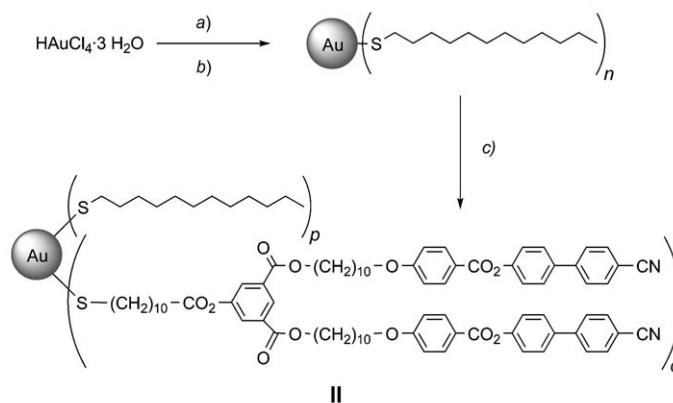
Scheme 6), and 2) the ligand-exchange reaction [17] (\rightarrow **II**; *Scheme 7*). From the point of view of functionalization, the direct method [8] leads to full coverage of the nanoparticles surface with the desired thiol derivative; on the other hand, the ligand-exchange reaction [17] allows to control the loading of the desired thiol derivative on the gold surface. In this preliminary study, both reactions were carried out with ligand **1**.

Scheme 6



a) Tetraoctylammonium bromide (TOAB), toluene/H₂O 4 : 1, r.t., a few min. b) Compound **1**, 30 min, then NaBH₄, toluene, r.t., inert atmosphere, 24 h; 3%.

Scheme 7



a) TOAB, toluene/H₂O 4 : 1, r.t., a few min. b) Dodecane-1-thiol, 30 min, then NaBH₄, toluene, r.t., 1 h, 30%. c) Compound **1**, CH₂Cl₂, r.t., inert atmosphere, 72 h; 50%.

The direct synthesis led to nanoparticles **I** with an average diameter of 1.2 ± 0.4 nm¹ (*Fig. 5*). A few considerably larger particles (up to 7 nm) were visible in the TEM image (*Fig. 5*). The ligand-exchange reaction (synthesis of gold nanoparticles with dodecane-1-thiol, followed by exchange of dodecane-1-thiol with **1**) led to nanoparticles **II** with an average diameter of 1.7 ± 0.4 nm² (*Fig. 6*). The main advantages of the latter approach are: 1) the size of the gold nanoparticles can be controlled (first step), and 2) the ligands ratio can be adjusted (second step).

- 1) Size and size distribution were estimated from a sample of 1755 particles (minimum size: 0.74 nm, maximum size: 6.98 nm).
- 2) Size and size distribution were estimated from a sample of 2575 particles (minimum size: 0.70 nm, maximum size: 5.31 nm).

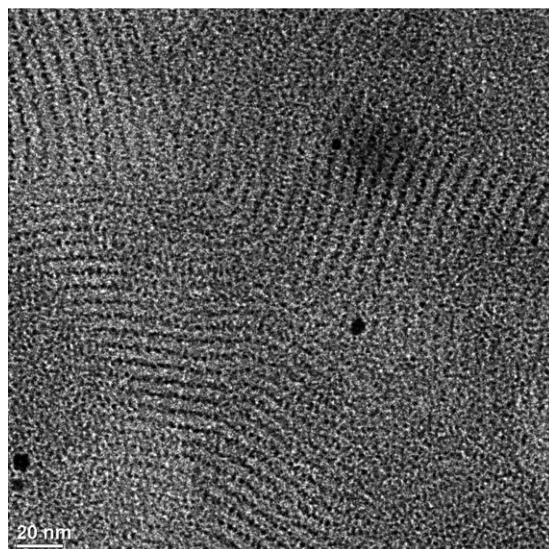


Fig. 5. TEM Micrograph showing rows of 1.2-nm gold nanoparticles **I**

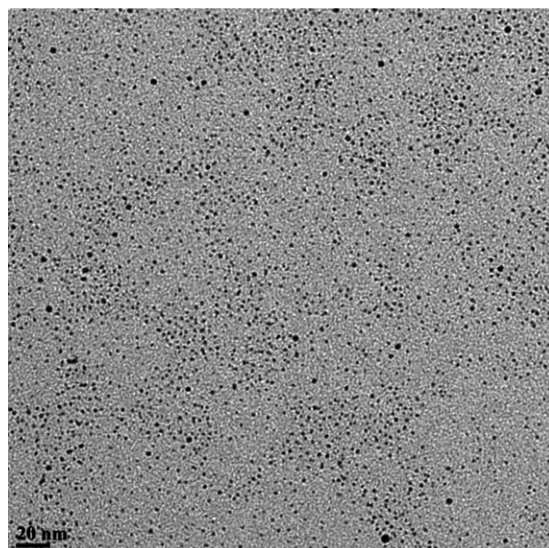


Fig. 6. TEM Micrograph showing 1.7-nm gold nanoparticles **II**

Different techniques were used to purify the nanoparticles, depending on the preparation method. For the direct synthesis, the nanoparticles were purified by size-exclusion chromatography (see *Exper. Part*). For the exchange reaction, the nanoparticles covered with dodecane-1-thiol were purified by membrane filtration and the final materials by ultrafiltration (see *Exper. Part*). In addition, the particle core size was

estimated to be lower than *ca.* 2 nm by UV/VIS spectroscopy (no plasmon band located at *ca.* 520 nm) and further validated by TEM observations (Figs. 5 and 6).

The structure and purity of the gold nanoparticles were confirmed by $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy (Figs. 7 and 8): broadening of the peaks for the thiol derivatives grafted on the gold surface and disappearance of the CH_2SH signal [8][18] evidenced that the ligands are grafted onto the gold surface. For **II**, the relative amount of ligand **1** with respect to dodecane-1-thiol was estimated from the spectrum of the mixed system (part D of Fig. 8), and was found to be *ca.* 40%. Finally, the absence of sharp peaks indicated the absence of free thiol in the samples.

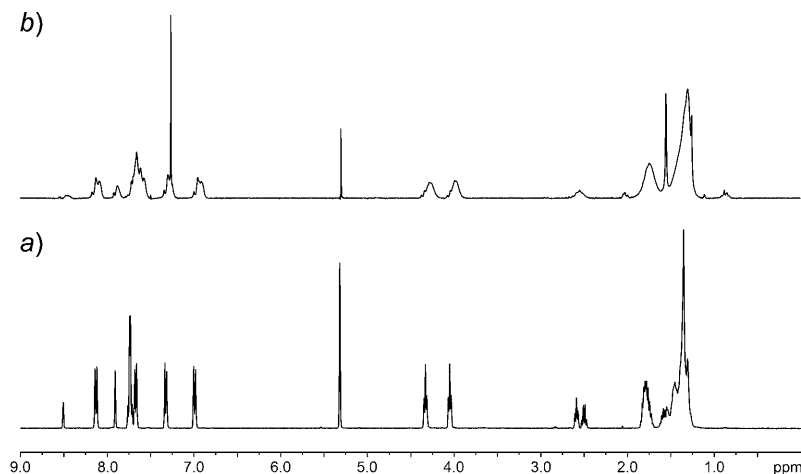


Fig. 7. $^1\text{H-NMR}$ Spectra (in CD_2Cl_2) of compound **1** (a) and gold nanoparticles **1** (b)

5. Self-Organization Behavior. Compound **1** attached to gold nanoparticles promoted an unexpected organization on carbon-coated copper grids: the particles arrange in evenly spaced rows (Fig. 5). In this organization, the particle cores within one row are closely packed, and separated from each other by less than 1 nm. The separation between the rows is *ca.* 6.5 nm, which corresponds to 1.3 times the length of compound **1** ($L = 5.3$ nm) in its fully extended conformation. This can be interpreted as the formation of layers, as for smectic phases, with interdigitation of the cyanobiphenyl mesogenic units from one layer to the adjacent one. Interestingly, decreasing the dendrimer loading on the gold particle surface from 100 to 40% results in a less pronounced organization (not shown) or even in a complete loss of organization (Fig. 6). Thus, compound **1** acts as a self-organization promoter of gold particles, provided that sufficient loading is reached. Such organized structures may find applications in optical devices such as in optical waveguides or diffraction gratings due to the large local variation of the refractive index. Particularly interesting is the fact that, by this method, very short periodicities can be obtained.

Conclusions. – We have synthesized liquid-crystalline thiol- and disulfide-based ligands which display mesomorphism, in agreement with their structures. In this

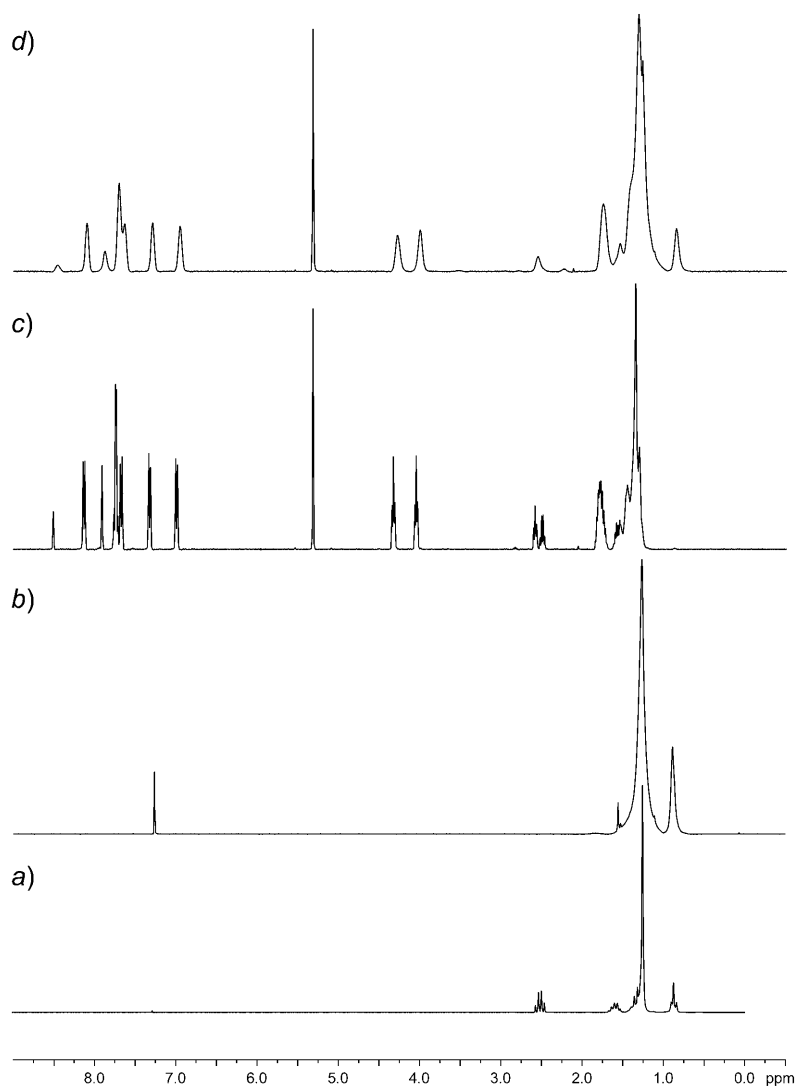


Fig. 8. ¹H-NMR Spectra of dodecane-1-thiol (a; in CDCl₃), dodecane-1-thiol-stabilized gold nanoparticles (b; in CDCl₃), compound **1** (c; in CD₂Cl₂), and gold nanoparticles **II** (d; in CD₂Cl₂)

preliminary study, one of these ligands was used to stabilize and organize gold nanoparticles, the other ligands could also provide stabilization and organization of gold nanoparticles as well as of other metallic nanoparticles. The gold nanoparticles obtained in this study did not show mesomorphism. However, a surface organization on the nanometer scale was observed when spreading the materials onto a carbon-coated copper grid. Our results open up the design of organometallic materials with temperature-dependent optical properties by a bottom-up approach.

The authors thank the *Swiss National Science Foundation* (Grants No. 200021-109176 and 200020-117676) and the *CICYT-FEDER* Spanish project CTQ2006-15611-C02-01 for financial support.

Experimental Part

General. UV/VIS Spectra: *Varian Cary 50* spectrophotometer; in CH_2Cl_2 before normalization. $^1\text{H-NMR}$ Spectra: *Bruker 400* spectrometer with the solvent as an internal reference (chemical shifts δ in ppm). Polarized optical microscopy (POM): *Zeiss-Axioskop* polarizing microscope equipped with a *Linkam THMS-600* variable-temp. stage, under N_2 . Transition temp. and enthalpies were determined on a *Mettler-Toledo 822e* differential-scanning calorimeter at a rate of $10^\circ/\text{min}$ under He/N_2 . The XRD patterns were obtained with a pinhole camera (*Anton-Paar*) operating with a point-focussed Ni-filtered Cu/K_α beam. The samples were held in *Lindemann* glass capillaries (1-mm diameter) and heated, when necessary, with a variable-temp. oven. The capillary was perpendicular to the X-ray beam, and the patterns were collected on a flat photographic film perpendicular to the beam. Spacings were obtained via *Bragg's* law. Transmission electron microscopy (TEM): *Philips C200* electron microscope operating at 200 kV. The nanoparticles were dissolved in CH_2Cl_2 , and the samples were prepared by drop-casting the soln. onto a 300-mesh carbon-coated copper grid. TEM Images were analyzed with the help of *Image J*, a free, public-domain program that is useful for the rapid counting of large numbers of particles [19]; further information is provided on the american *NIH*-dedicated website: <http://rsb.info.nih.gov/ij>.

Synthesis of 1. To a soln. of **9** [13] (4.85 g, 4.45 mmol) and 11-sulfanylundecanoic acid (486 mg, 2.23 mmol) in dry CH_2Cl_2 (250 ml) at 0° were added 4-(dimethylamino)pyridinium *para*-toluenesulfonate (DPTS) (655 mg, 2.23 mmol), *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (2.30 g, 11.13 mmol), and 4-pyrrolidinopyridine (4-ppy; spatula tip). The mixture was stirred for 24 h at r.t., and the solvent was evaporated under vacuum. Purification of the crude material by column chromatography (CC; silica gel 63–200 μm ; CH_2Cl_2) and precipitation from CH_2Cl_2 with MeOH gave pure **1** (1.32 g, 46%).

Compounds **2–8** were synthesized according to the above procedure, and were purified by CC (silica gel 63–200 μm) with CH_2Cl_2 (for **2, 3, 4, 7**, and **8**) or CH_2Cl_2 /heptane (for **5** and **6**) as eluent. The chemical yields are indicated in the *Scheme* captions.

*Data of Bis[10-(4-[(4'-cyanobiphenyl-4-yl)oxy]carbonyl)phenoxy]decyl 5-[(11-Sulfanylundecanoyl)oxy]benzene-1,3-dicarboxylate (1)*³. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): 8.49 (t, 1 arom. H); 8.11 (d, 4 arom. H); 7.89 (d, 2 arom. H); 7.73 (d, 4 arom. H); 7.71 (d, 4 arom. H); 7.65 (d, 4 arom. H); 7.31 (d, 4 arom. H); 6.97 (d, 4 arom. H); 4.31 (t, 2 CO_2CH_2); 4.03 (t, 2 CH_2O); 2.57 (t, CH_2CO_2); 2.48 (q, CH_2SH); 1.83–1.69 (m, 2 $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 2 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$); 1.37–1.26 (m, 36 aliph. H). Anal. calc. for $\text{C}_{79}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{S}$ (1289.62): C 73.58, H 6.88, N 2.17, S 2.49; found: C 73.48, H 6.68, N 2.31, S 2.33.

*Data of Bis[10-(4-[(4'-cyanobiphenyl-4-yl)oxy]carbonyl)phenoxy]decyl 5-[(5-(1,2-Dithiolan-3-yl)pentanoyl)oxy]benzene-1,3-dicarboxylate (2)*³. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): 8.50 (t, 1 arom. H); 8.11 (d, 4 arom. H); 7.91 (d, 2 arom. H); 7.73 (d, 4 arom. H); 7.71 (d, 4 arom. H); 7.65 (d, 4 arom. H); 7.31 (d, 4 arom. H); 6.98 (d, 4 arom. H); 4.32 (t, 2 CO_2CH_2); 4.03 (t, 2 CH_2O); 3.62–3.55 (m, CH); 3.20–3.07 (m, SCH_2); 2.61 (t, CH_2CO_2); 2.49–2.41 (m, SCH_2CH_a); 1.95–1.88 (m, SCH_2CH_b); 1.82–1.68 (m, 2 $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$, 2 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, CHCH_2); 1.46–1.30 (m, 26 aliph. H). Anal. calc. for $\text{C}_{76}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{S}_2$ (1277.59): C 71.45, H 6.31, N 2.19, S 5.02; found: C 71.27, H 6.40, N 2.24, S 5.03.

Data of 3. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): 8.89 (t, 1 arom. H); 8.59 (t, 2 arom. H); 8.22 (d, 2 arom. H); 8.12 (d, 8 arom. H); 8.10 (d, 4 arom. H); 7.74 (d, 8 arom. H); 7.72 (d, 8 arom. H); 7.67 (d, 8 arom. H); 7.32 (d, 8 arom. H); 6.98 (d, 8 arom. H); 4.35 (t, 4 CO_2CH_2); 4.04 (t, 4 CH_2O); 2.64 (t, CH_2CO_2); 2.49 (q, CH_2SH); 1.84–1.75 (m, 4 $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 4 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$); 1.47–1.30 (m, 60 aliph. H). Anal. calc. for $\text{C}_{155}\text{H}_{158}\text{N}_4\text{O}_{26}\text{S}$ (2525.04): C 73.73, H 6.31, N 2.22, S 1.27; found: C 73.35, H 6.35, N 2.17, S 1.43.

Data of 4. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): 8.89 (t, 1 arom. H); 8.59 (t, 2 arom. H); 8.23 (d, 2 arom. H); 8.12 (d, 8 arom. H); 8.10 (d, 4 arom. H); 7.74 (d, 8 arom. H); 7.72 (d, 8 arom. H); 7.67 (d, 8 arom. H); 7.32

³) As representative nomenclature examples, the systematic names of compounds **1, 2, 5**, and **6** are provided.

(*d*, 8 arom. H); 6.98 (*d*, 8 arom. H); 4.35 (*t*, 4 CO₂CH₂); 4.04 (*t*, 4 CH₂O); 3.64–3.57 (*m*, CH); 3.20–3.08 (*m*, SCH₂); 2.67 (*t*, CH₂CO₂); 2.50–2.42 (*m*, SCH₂CH_a); 1.96–1.87 (*m*, SCH₂CH_b); 1.82–1.76 (*m*, 4 CO₂CH₂CH₂, 4 CH₂CH₂O, CHCH₂); 1.47–1.35 (*m*, 52 aliph. H). Anal. calc. for C₁₅₂H₁₅₀N₄O₂₆S₂ (2512.96): C 72.65, H 6.02, N 2.23, S 2.55; found: C 72.37, H 6.07, N 2.21, S 2.60.

Data of 3,5-Bis[(3,4,5-tris[4-(dodecyloxy)benzyl]oxy]benzyl 11-sulfanylundecanoate (5)³. ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): 7.31 (*d*, 8 arom. H); 7.29 (*d*, 4 arom. H); 6.88 (*d*, 8 arom. H); 6.78–6.73 (*m*, 8 arom. H); 6.60 (*d*, 2 arom. H); 6.56 (*t*, 1 arom. H); 5.06–5.02 (*m*, CO₂CH₂Ar, 4 OCH₂Ar); 4.93 (*m*, 4 OCH₂Ar); 3.97–3.86 (*m*, 6 OCH₂); 2.49 (*t*, CH₂CO₂); 2.32 (*q*, CH₂SH); 1.81–1.72 (*m*, 6 OCH₂CH₂, CH₂CH₂CO₂); 1.44–1.27 (*m*, 122 aliph. H); 0.89 (*t*, 6 Me). Anal. calc. for C₁₄₆H₂₂₀O₁₆S (2263.36): C 77.48, H 9.80, S 1.42; found: C 77.18, H 9.84, S 1.56.

Data of 3,5-Bis[(3,4,5-tris[4-(dodecyloxy)benzyl]oxy]benzyl 5-(1,2-dithiolan-3-yl)pentanoate (6)³. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.31 (*d*, 8 arom. H); 7.27 (*d*, 4 arom. H); 6.87 (*d*, 8 arom. H); 6.76 (*d*, 4 arom. H); 6.73 (*s*, 4 arom. H); 6.59 (*d*, 2 arom. H); 6.56 (*t*, 1 arom. H); 5.06 (*s*, CO₂CH₂Ar); 5.02 (*s*, 4 OCH₂Ar); 4.92 (*s*, 2 OCH₂Ar); 4.91 (*s*, 2 OCH₂Ar); 3.97–3.90 (*m*, 6 OCH₂CH₂); 3.53–3.48 (*m*, CH); 3.15–3.03 (*m*, SCH₂); 2.42–2.30 (*m*, CH₂CO₂, SCH₂CH_a); 1.81–1.72 (*m*, 6 OCH₂CH₂, CH₂CH₂CO₂, CHCH₂, SCH₂CH_b); 1.44–1.27 (*m*, 110 aliph. H); 0.88 (*t*, 6 Me). Anal. calc. for C₁₄₃H₂₁₂O₁₆S₂ (2251.37): C 76.29, H 9.49, S 2.85; found: C 76.26, H 9.34, S 2.74.

Data of 7. ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): 7.31 (*d*, 16 arom. H); 7.22 (*d*, 8 arom. H); 6.87 (*d*, 16 arom. H); 6.75 (*s*, 8 arom. H); 6.72 (*d*, 8 arom. H); 6.69 (*d*, 4 arom. H); 6.61–6.58 (*m*, 3 arom. H); 6.56 (*t*, 2 arom. H); 5.03 (*s*, CO₂CH₂Ar); 5.00 (*s*, 2 OCH₂Ar); 4.98 (*s*, 8 OCH₂Ar); 4.94 (*s*, 4 OCH₂Ar); 4.87 (*s*, 4 OCH₂Ar); 3.94–3.89 (*m*, 12 OCH₂CH₂); 3.52–3.48 (*m*, CH); 3.09–3.01 (*m*, SCH₂); 2.37–2.32 (*m*, SCH₂CH_a, CH₂CO₂); 1.83–1.81 (*m*, SCH₂CH_b); 1.77–1.73 (*m*, 12 OCH₂CH₂); 1.65–1.60 (*m*, CHCH₂, CH₂CH₂CO₂); 1.44–1.27 (*m*, 218 aliph. H); 0.87 (*t*, 12 Me). Anal. calc. for C₂₈₅H₄₁₆O₃₂S₂ (4418.53): C 77.47, H 9.49, S 1.45; found: C 77.47, H 9.50, S 1.38.

Data of 8. ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): 8.48 (*t*, 1 arom. H); 8.25 (*d*, 4 arom. H); 8.00 (*d*, 2 arom. H); 7.88 (*d*, 2 arom. H); 7.61 (*d*, 4 arom. H); 7.54 (*d*, 4 arom. H); 7.35 (*d*, 4 arom. H); 7.25 (*d*, 4 arom. H); 6.97 (*d*, 4 arom. H); 6.57–6.53 (*m*, 4 arom. H); 4.28 (*t*, 2 CO₂CH₂); 4.06, 4.00 (*2t*, 4 OCH₂CH₂); 3.92–3.80 (*m*, 2 CHCH₂O); 3.61–3.54 (*m*, CH); 3.20–3.06 (*m*, SCH₂); 2.57 (*t*, CH₂CO₂); 2.48–2.40 (*m*, SCH₂CH_a); 1.90–1.69 (*m*, 2 CO₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CO₂, 4 CH₂CH₂O, 2 CH, SCHCH₂, SCH₂CH_b); 1.60–1.46 (*m*, 2 MeCH₂CH, 30 aliph. H); 1.03 (*d*, 2 MeCH); 0.96 (*t*, 2 MeCH₂CH); 0.90 (*t*, 2 MeCH₂CH₂). Anal. calc. for C₁₀₆H₁₂₆O₂₀S₂ (1784.25): C 71.35, H 7.12, S 3.59; found: C 71.09, H 7.14, S 3.41.

General Procedure for the Synthesis of the Gold Nanoparticles. Chemicals were purchased from Sigma-Aldrich and NaBH₄ from Acros Organics.

Synthesis of I. According to the two-phase method [8] with a ratio of 1, 3.5, 3, and 20 equiv. for HAuCl₄·3 H₂O, tetraoctylammonium bromide (TOAB), **1**, and NaBH₄, resp. Purification of the particles was performed with *Bio-Rad Bio-Beads S-XI* (1% cross-linked; separated molecular weights: 600–14000 Da).

Synthesis of II. To a moderately stirred CH₂Cl₂ (5 ml) soln. containing dodecane-1-thiol-stabilized gold nanoparticles [8] (50 mg, 3.8 μmol, purified over Sartorius-regenerated cellulose membranes with a 0.2-μm pore size) was added a soln. of **1** (240 mg, 0.19 mmol) in CH₂Cl₂ (5 ml). The mixture was stirred under inert atmosphere at r.t. for 72 h, and filtered (*Millipore* solvent-resistant ultrafiltration device with 30-kDa regenerated cellulose ultrafiltration membrane under a 2.2 bar N₂ pressure). The soln. containing **II** was evaporated to dryness.

Data of I. ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): 8.46 (*br. s*, 1 arom. H); 8.12 (*br. s*, 4 arom. H); 7.87 (*br. s*, 2 arom. H); 7.66 (*br. s*, 12 arom. H); 7.30 (*br. s*, 4 arom. H); 6.95 (*br. s*, 4 arom. H); 4.28 (*br. s*, 2 CO₂CH₂); 3.99 (*br. s*, 2 CH₂O); 2.55 (*br. s*, CH₂CO₂); 1.74 (*br. s*, 10 aliph. H); 1.30 (*br. s*, 38 aliph. H).

Data of II. ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂; integration with respect to the signals of ligand **1**): 8.46 (*br. s*, 1 arom. H); 8.10 (*br. s*, 4 arom. H); 7.87 (*br. s*, 2 arom. H); 7.70 and 7.63 (2 *br. s*, 12 arom. H); 7.29 (*br. s*, 4 arom. H); 6.96 (*br. s*, 4 arom. H); 4.28 (*br. s*, 2 CO₂CH₂); 4.00 (*br. s*, 2 CH₂O); 2.55 (*br. s*, CH₂CO₂); 1.75 (*br. s*, 10 aliph. H); 1.65–0.97 (72 aliph. H); 0.85 (*br. s*, 5 aliph. H).

REFERENCES

- [1] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293; H. Qi, T. Hegmann, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3288.
- [2] N. Kanayama, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Ikeda, *Chem. Commun.* **2001**, 2640.
- [3] I. In, Y.-W. Jun, Y. J. Kim, S. Y. Kim, *Chem. Commun.* **2005**, 800.
- [4] L. Cseh, G. H. Mehl, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13376; L. Cseh, G. H. Mehl, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 311.
- [5] B. Donnio, P. García-Vázquez, J.-L. Gallani, D. Guillon, E. Terazzi, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3534.
- [6] C. Rockstuhl, T. Scharf, *J. Microsc.* **2008**, *229*, 281.
- [7] C. Rockstuhl, F. Lederer, C. Etrich, T. Pertsch, T. Scharf, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 017401.
- [8] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801; M. J. Hostetler, J. E. Wingate, C.-J. Zhong, J. E. Harris, R. W. Vachet, M. R. Clark, J. D. Londono, S. J. Green, J. J. Stokes, G. D. Wignall, G. L. Glish, M. D. Porter, N. D. Evans, R. W. Murray, *Langmuir* **1998**, *14*, 17.
- [9] R. Deschenaux, B. Donnio, D. Guillon, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1064.
- [10] S. Campidelli, E. Vázquez, D. Milic, M. Prato, J. Barberá, D. M. Guldi, M. Marcaccio, D. Paolucci, F. Paolucci, R. Deschenaux, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1266; S. Campidelli, M. Séverac, D. Scanu, R. Deschenaux, E. Vázquez, D. Milic, M. Prato, M. Carano, M. Marcaccio, F. Paolucci, G. M. Aminur Rahman, D. M. Guldi, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1504.
- [11] S. Frein, M. Auzias, A. Sondenecker, L. Vieille-Petit, B. Guintchin, N. Maringa, G. Stüss-Fink, J. Barberá, R. Deschenaux, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1340.
- [12] B. Donnio, D. Guillon, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *201*, 45; B. Donnio, S. Buathong, I. Bury, D. Guillon, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1495; J. W. Goodby, I. M. Saez, S. J. Cowling, V. Görtz, M. Draper, A. W. Hall, S. Sia, G. Cosquer, S.-E. Lee, E. P. Raynes, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 2754; I. M. Saez, J. W. Goodby, *Struct. Bonding (Berlin)* **2008**, *128*, 1.
- [13] B. Dardel, D. Guillon, B. Heinrich, R. Deschenaux, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2814.
- [14] S. Campidelli, C. Eng, I. M. Saez, J. W. Goodby, R. Deschenaux, *Chem. Commun.* **2003**, 1520.
- [15] a) V. Percec, W.-D. Cho, G. Ungar, D. J. P. Yearley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1302; b) V. Percec, M. Glodde, T. K. Bera, Y. Miura, I. Shivanovskaya, K. D. Singer, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, I. Schnell, A. Rapp, H.-W. Spiess, S. D. Hudson, H. Duan, *Nature* **2002**, *419*, 384; c) G. Ungar, Y. Liu, X. Zeng, V. Percec, W.-D. Cho, *Science* **2003**, *299*, 1208; d) V. Percec, M. R. Imam, T. K. Bera, V. S. K. Balagurusamy, M. Peterca, P. A. Heiney, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4739; e) V. Percec, A. E. Dulcey, M. Peterca, M. Ilies, M. J. Sienkowska, P. A. Heiney, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17902.
- [16] R. A. Lewthwaite, J. W. Goodby, K. J. Toyne, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 241; I. M. Saez, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 26.
- [17] A. Kassam, G. Bremner, B. Clark, G. Ulibarri, R. B. Lennox, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3476; M. Hasan, D. Bethell, M. Brust, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1132.
- [18] M. J. Hostetler, A. C. Templeton, R. W. Murray, *Langmuir* **1999**, *15*, 3782.
- [19] G. H. Woehrle, J. E. Hutchison, S. Özkar, R. G. Finke, *Turk. J. Chem.* **2006**, *30*, 1.

Received August 19, 2008

4.2. Introduction

Dans cette seconde partie, une stratégie différente a été utilisée pour la fonctionnalisation des nanoparticules d'or. Plusieurs types de réactions ont été utilisés pour fonctionnaliser des nanoparticules d'or : échange, synthèse directe, etc... Une autre possibilité de greffer des ligands sur des nanoparticules d'or est de les faire réagir avec des groupes fonctionnels préalablement disposés à la surface de l'or. Il est ainsi possible, par exemple, de fonctionnaliser les nanoparticules d'or par des chaînes se terminant par une fonction amine, en vue d'une réaction d'amidation, ou, comme dans ce chapitre, de les fonctionnaliser par des ligands se terminant par un groupe fonctionnel alcool, permettant ainsi des réactions d'estérification, selon une méthode déjà expérimentée par Zubarev et *al.* en 2006.^[1]

Afin de suivre cette stratégie, des nanoparticules d'or stabilisées par le ligand 4-mercaptophénol ont été préparées suivant la procédure décrite par Brust et *al.*^[2, 3] Une partie des groupes fonctionnels alcools présents à la surface ont ainsi pu être estérifiés avec des mésogènes ou des dendrons terminés par une fonction acide, en l'occurrence, dans le cas présent, le mésogène chiral **22** et le dendrimère poly(aryl ester) de première génération **7**.

4.3. Synthèse

Les nanoparticules ont préalablement été synthétisées selon la méthode de Brust et *al.*,^[2, 3] en utilisant le ligand 4-mercaptophénol pour les stabiliser. La taille des nanoparticules peut être contrôlée par le rapport ligand/or, la température, la nature et la concentration du réducteur.

Les nanoparticules d'or stabilisées par le 4-mercaptophénol ont ensuite été estérifiées avec le mésogène chiral **22** (Schéma 4.1.) ou le dendron poly(aryl ester) de première génération **7** (Schéma 4.2.), en présence de DPTS et de DCC.

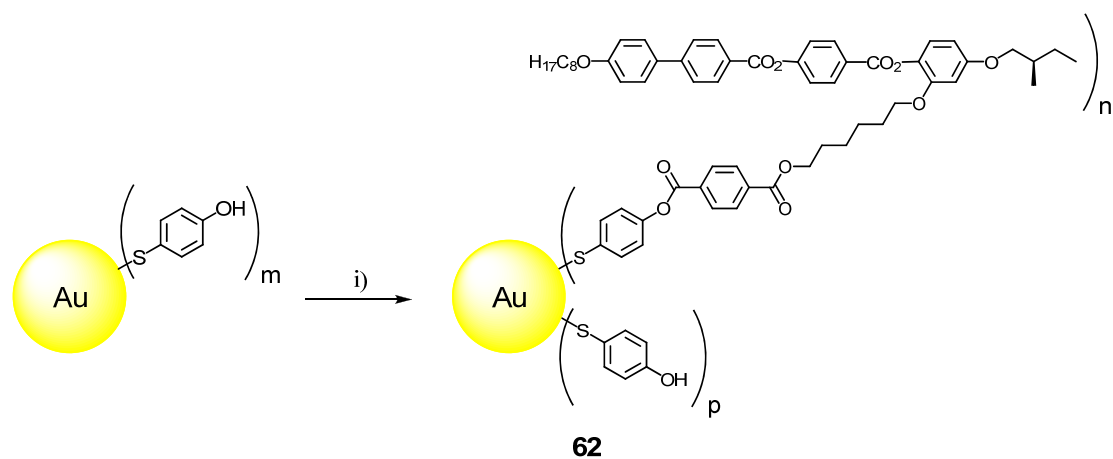


Schéma 4.1. i) CH_2Cl_2 , composé **22**, DCC, DPTS, t.a. 72h.

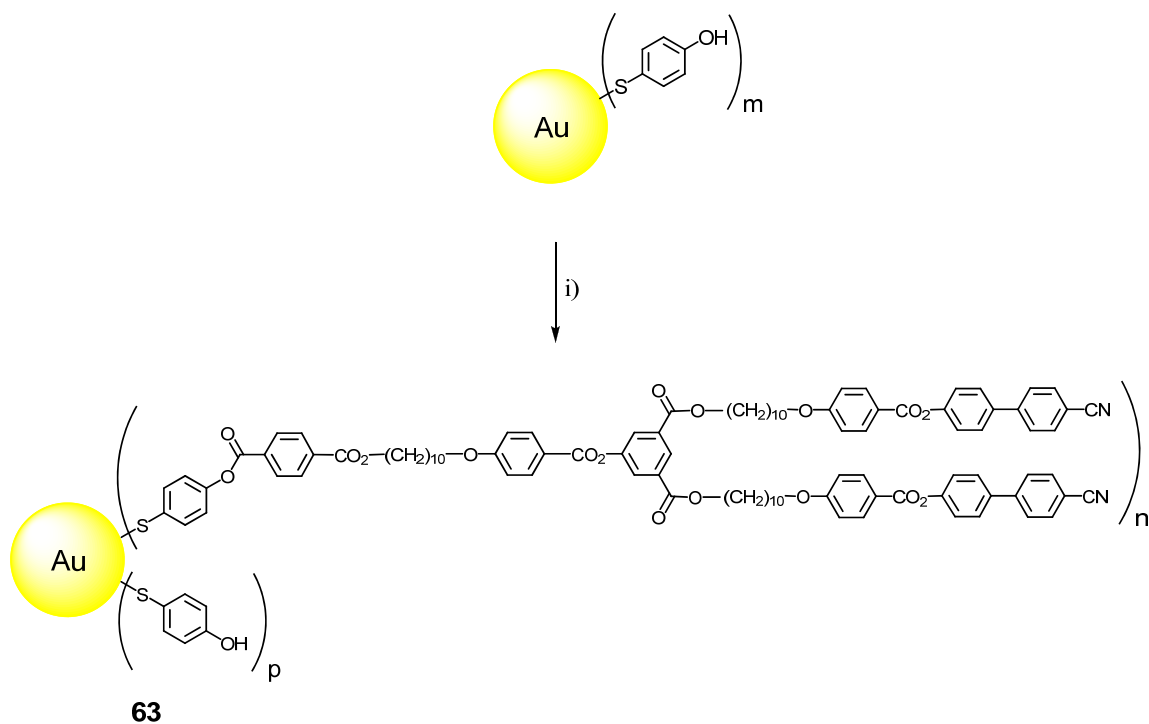


Schéma 4.2. i) CH_2Cl_2 , composé **7**, DCC, DPTS, t.a. 72h.

L'estérification d'une partie des fonctions phénols à la surface de l'or peut être confirmée par RMN- ^1H (Figure 4.1.).

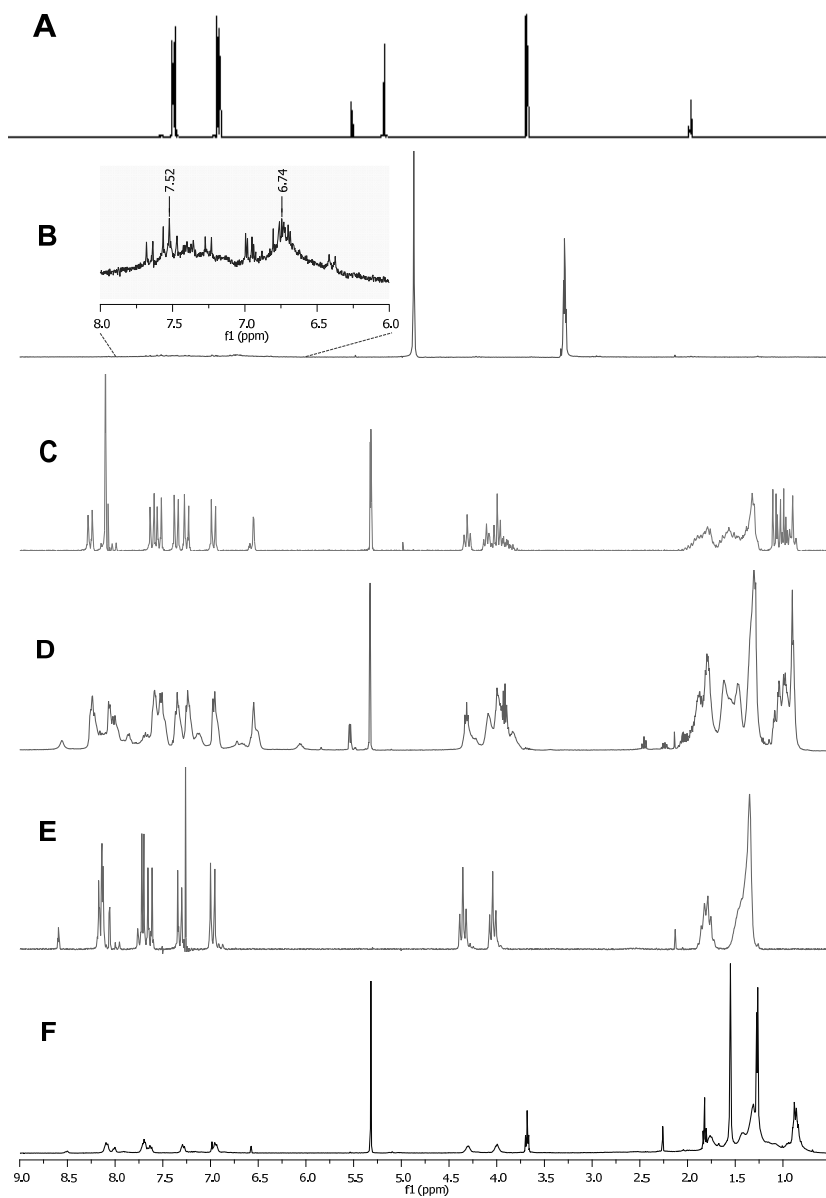


Figure 4.1. Spectres RMN- ^1H du 4-mercaptophénol (**A**, CD_2Cl_2), des nanoparticules d'or stabilisées par le 4-mercaptophénol (**B**, CD_3OD), du mésogène **22** (**C**, CD_2Cl_2), des nanoparticules d'or **62** (**D**, CD_2Cl_2), du composé **7** (**E**, CDCl_3) et des nanoparticules d'or **63** (**F**, CD_2Cl_2).

4.4. Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des composés **62** et **63** ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée (MLP).

Après estérification d'une partie des fonctions phénols des nanoparticules d'or par les acides **7** et **22**, de nouvelles phases liquides-cristallines semblent être obtenues. Les textures caractéristiques d'une phase nématique chirale pour **22** et d'une phase nématique pour **7** sont perdues, au profit de nouvelles phases de couleur rouge, vraisemblablement mésomorphes, mais dont les textures n'ont pas pu être identifiées à ce jour (Figures 4.2. à 4.4.).



Figure 4.2. Texture non-identifiée de la phase formée par **62** à 140°C.

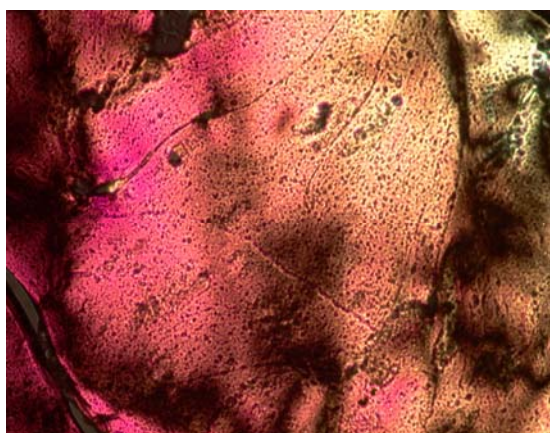


Figure 4.3. Texture non-identifiée de la phase formée par **63** à 96°C.

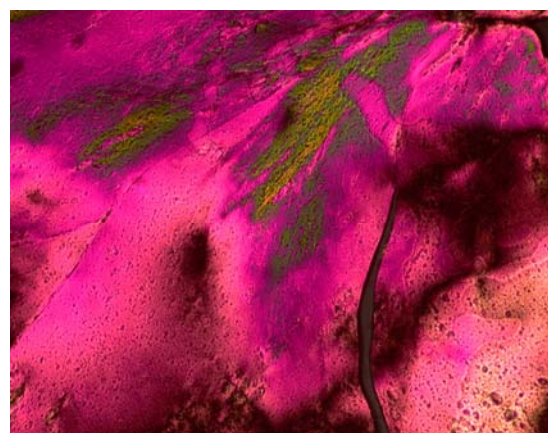


Figure 4.4. Texture non-identifiée de la phase formée par **63** à 113°C.

4.5. Conclusion

Suite à la première tentative de fonctionnalisation de nanoparticules d'or par synthèse directe ou par échange de ligands thiols, des nanoparticules d'or stabilisées par du 4-mercaptophénol ont été synthétisées, afin de les estérifier partiellement par un mésogène ou un dendrimère acide. Les particules synthétisées ont ainsi été estérifiées avec le mésogène chiral **22** et le dendrimère poly(aryl ester) de première génération **7**. Des phases liquides-cristallines ont vraisemblablement été obtenues pour les produits finaux **62** et **63**, mais elles n'ont malheureusement pas pu être identifiées à partir des textures rouges qu'elles ont formées au MLP.

4.6. Références

- [1] E. R. Zubarev, J. Xu, A. Sayyad, J. D. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4958.
- [2] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *Chem. Commun.* **1994**, 801.
- [3] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. Kiely, *Chem. Commun.* **1995**, 1655.

5. Fonctionnalisation d'un complexe di-ruthénium de type chevalet

5.1. Résumé

Ce chapitre présente, sous forme de publication, la synthèse et la caractérisation de complexes dinucléaires de ruthénium, contenant une liaison métal-métal à l'intérieur de l'unité de base de type chevalet $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ et un dendron poly(aryl ester) de première (R^1), deuxième (R^2) ou troisième génération (R^3) sur les ponts carboxylato équatoriaux. Les ligands axiaux (L) sont composés de triphénylphosphine, de pyridine ou de 4-picoline.

Tous les composés de type $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{O}_2\text{CR})_2\text{L}_2$ ($\text{R} = \text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$) se sont révélés mésomorphes, donnant lieu à des phases smectiques A ou smectiques A et nématiques. Il a été démontré que l'organisation supramoléculaire à l'intérieur de la phase est régie par la nature, la structure et la génération du dendrimère.

Ces synthèses ont été effectuées dans le but de combiner les propriétés physiques des complexes organométalliques à celles des fluides anisotropes et d'obtenir ainsi de nouveaux matériaux aux propriétés et applications potentielles intéressantes.

Mesomorphic Metallo-Dendrimers Based on the Metal–Metal Bonded Ru₂(CO)₄ Sawhorse Unit

Stéphane Frein,[†] Mathieu Auzias,[†] Aline Sondenecker,[†] Ludovic Vieille-Petit,[†] Boris Guintchin,[†] Natacha Maringa,[†] Georg Süß-Fink,[†] Joaquín Barberá,[‡] and Robert Deschenaux^{*,†}

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, Case postale 158, 2009 Neuchâtel, Switzerland, and Química Orgánica, Facultad de Ciencias-Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Universidad de Zaragoza-CSIC, 50009 Zaragoza, Spain

Received July 17, 2007. Revised Manuscript Received October 22, 2007

Dinuclear ruthenium complexes containing the stable metal–metal bonded Ru₂(CO)₄ sawhorse unit with two dendritic carboxylato bridges have been synthesized and characterized. All complexes Ru₂(CO)₄(O₂CR)₂L₂ (R = R¹, R², R³) containing cyanobiphenyl-based poly(arylester) dendrons of first (R¹), second (R²), and third (R³) generation and triphenylphosphine, pyridine, or 4-picoline ligands L proved to be mesomorphic, giving rise to smectic A or smectic A and nematic phases. The supramolecular organization within the smectic A phase is governed by the nature and structure of the mesogenic units and dendritic core. Such materials are of interest for the design of catalytically active anisotropic fluids.

Introduction

For almost twenty years, the synthesis of mesomorphic metallo-complexes has found a steadily growing interest in view of combining the physical characteristics of transition metal complexes (optical, magnetic, and electronic properties) with those of anisotropic fluids.¹ Mesomorphic materials containing metal–metal bonds are rare. The first example of these kinds of chemicals are the Rh₂(O₂CC_nH_{2n+1})₄ compounds, described by Marchon and co-workers,² which develop columnar phases. Similarly, ruthenium–ruthenium bonded complexes Ru₂(O₂CC_nH_{2n+1})₅ have been shown to develop columnar phases.³ During the 1990s, new mesomorphic dinuclear metal–metal bonded complexes have been published by Serrano and co-workers using dirhodium tetrabenzoato complexes which develop rectangular or hexagonal columnar phases⁴ as well as thallium β-diketonate complexes which display a hexagonal columnar phase;⁵ moreover, there was the hypothesis that the mesomorphic

properties in the latter case are due to the dimeric nature of the thallium complexes by comparison with a non-mesomorphic homologue.⁶ Chisholm and co-workers⁷ obtained mesomorphic complexes with Mo–Mo or Cr–Cr quadrupole bonds, which exhibit hexagonal columnar phases.

To obtain metallomesogens containing a Ru–Ru core with a single metal–metal bond, we focused on the stable sawhorse unit Ru₂(CO)₄(O₂CR)₂L₂. Sawhorse-type ruthenium complexes have been known since 1969, when Lewis and co-workers reported the formation of [Ru₂(CO)₄(O₂CR)₂]_n polymers by refluxing Ru₃(CO)₁₂ in the corresponding carboxylic acid and the depolymerization of these materials in coordinating solvents to give dinuclear complexes of the type Ru₂(CO)₄(O₂CR)₂L₂, L being acetonitrile, pyridine, or other two-electron donor ligands.⁸ These dinuclear complexes have been shown later, by single-crystal X-ray structure analysis of Ru₂(CO)₄(O₂CBuⁿ)₂(PBu^t)₂, to have a Ru₂(CO)₄ backbone in a sawhorse-type arrangement with two μ₂-η²-carboxylato bridges and two axial phosphine ligands.⁹

In a previous study, we observed the formation of nematic phases for the complexes Ru₂(CO)₄(O₂CR)₂L₂ [R = C₆H₅, C₆H₄-OCH₃; L = NC₅H₄(CO₂C₆H₄OC_nH_{2n+1})].¹⁰ In these complexes, the mesomorphic units were in the axial pyridine ligands. We now decided to study Ru₂(CO)₄ sawhorse

* Corresponding author. E-mail: robert.deschenaux@unine.ch.

[†] Université de Neuchâtel.

[‡] Universidad de Zaragoza-CSIC.

- (1) Bruce, D. W.; Deschenaux, R.; Donnio, B.; Guillon, D. In *Comprehensive Organometallic Chemistry III*; Mingos, D. M. P., Crabtree, R. H., Eds. (Volume Editor: O'Hare, D.); Elsevier: Oxford, U.K., 2007; Vol. 12, Chapter 5, pp 195–293.
- (2) (a) Giroud-Godquin, A.-M.; Marchon, J.-C.; Guillon, D.; Skoulios, A. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5502. (b) Poizat, O.; Strommen, D. P.; Maldivi, P.; Giroud-Godquin, A.-M.; Marchon, J.-C. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4851.
- (3) (a) Maldivi, P.; Giroud-Godquin, A.-M.; Marchon, J.-C.; Guillon, D.; Skoulios, A. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 552. (b) Marchon, J.-C.; Maldivi, P.; Giroud-Godquin, A.-M.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Strommen, D. P.; Kathirgamanathan, P.; Coles, H. J. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **1990**, *330*, 109. (c) Bonnet, L.; Cukiernik, F. D.; Maldivi, P.; Giroud-Godquin, A.-M.; Marchon, J.-C.; Ibn-Elhaj, M.; Guillon, D.; Skoulios, A. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 31.
- (4) Barberá, J.; Esteruelas, M. A.; Levelut, A.-M.; Oro, L. A.; Serrano, J. L.; Sola, E. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 732.
- (5) Barberá, J.; Cativiela, C.; Serrano, J. L.; Zurbano, M. M. *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 602.

(6) Atencio, R.; Barberá, J.; Cativiela, C.; Lahoz, F. J.; Serrano, J. L.; Zurbano, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11558.

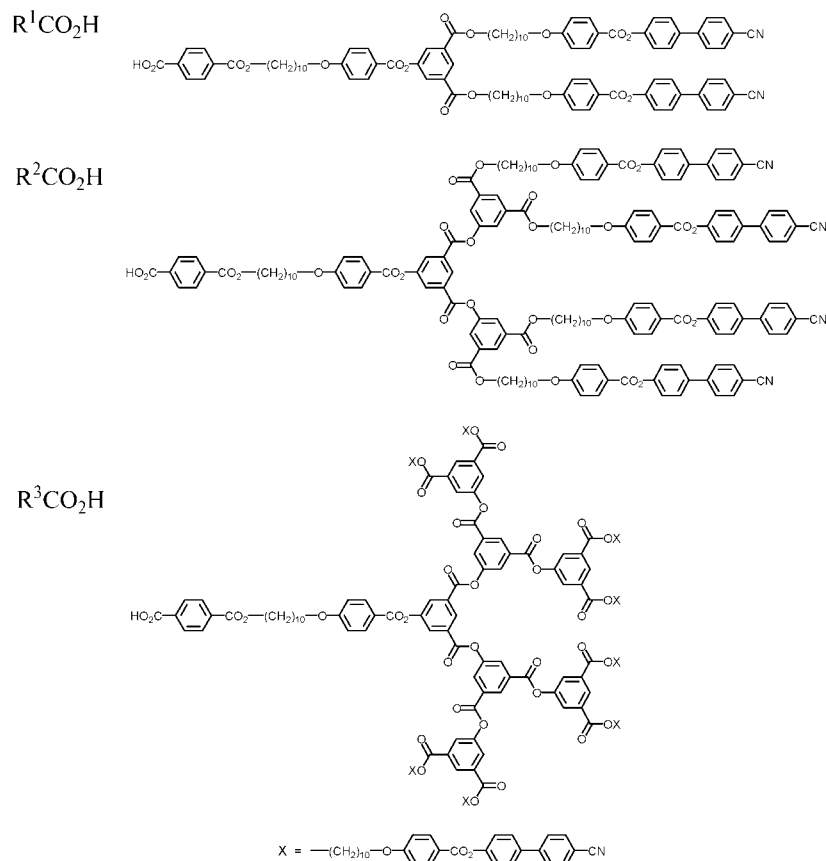
(7) (a) Clayton, R. H.; Chisholm, M. H.; Darrington, F. D. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1481. (b) Baxter, D. V.; Clayton, R. H.; Chisholm, M. H.; Huffman, J. C.; Putilina, E. F.; Tagg, S. L.; Wesemann, J. L.; Zwanziger, J. W.; Darrington, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4551.

(8) Crooks, G. R.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Williams, I. G.; Gamlen, G. *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2761.

(9) Schumann, H.; Optiz, J.; Pickardt, J. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *128*, 253.

(10) Deschenaux, R.; Donnio, B.; Rheinwald, G.; Stauffer, F.; Süß-Fink, G.; Velker, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4351.

Chart 1



complexes containing the mesogenic units in the equatorial carboxylato bridging ligands.

An elegant strategy to obtain mesomorphic materials from the $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ sawhorse unit would be to use liquid-crystalline dendrimers for its functionalization. Liquid-crystalline dendrimers have reached a high degree of sophistication, and the type and nature of the mesophases can be controlled through structural engineering (dendrimer generation, stiffness or flexibility of the dendritic core, number, nature, and location of the mesogenic units) at the molecular level.¹¹ Furthermore, the use of liquid-crystalline dendrimers could thwart the possible negative influence (for the formation of mesophases) of the bulky $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ framework. Indeed, liquid-crystalline dendrimers have been successfully employed for the preparation of liquid-crystalline materials from three-dimensional units such as ferrocene,¹² lanthanide complexes,¹³ and [60]fullerene.¹⁴

From the point of view of applications, the incorporation of metal–metal bonded organometallics within an anisotropic environment could lead to materials with novel properties, such as magnetic, redox, or catalytic properties. To exploit

such properties in complex media, the supramolecular organization has to be known and should be controllable to tune the desired properties. Liquid-crystalline dendrimers are materials of choice to create such an environment.

We describe, herein, the synthesis, characterization, liquid-crystalline properties, and supramolecular organization of the title compounds **1–7**, in which the dendrimer generation (from first to third generation) and the axial ligands (triphenylphosphine, pyridine, and 4-picoline) were varied. Cyanobiphenyl-based dendrimers were selected as the liquid-crystalline promoter. The dendrimers were synthesized by applying a convergent synthetic methodology.¹⁵

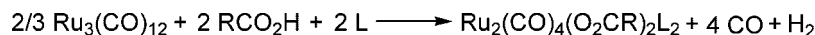
Results and Discussion

Materials and Syntheses. The dendritic poly(arylester) carboxylic acids $\text{R}^1\text{CO}_2\text{H}$ (first generation), $\text{R}^2\text{CO}_2\text{H}$ (second generation), and $\text{R}^3\text{CO}_2\text{H}$ (third generation, Chart 1) used in this study are obtained in good yields by the oxidation of the corresponding aldehydes¹⁶ with sodium chlorite and sulfamic acid in aqueous tetrahydrofuran (THF). The syn-

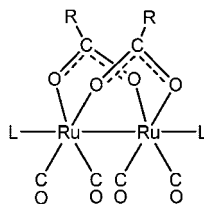
- (11) (a) Saez, I. M.; Goodby, J. W. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 26. (b) Donnio, B.; Guillon, D. *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *201*, 45. (c) Donnio, B.; Buathong, S.; Bury, I.; Guillon, D. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1495.
- (12) (a) Deschenaux, R.; Serrano, E.; Levelut, A.-M. *Chem. Commun.* **1997**, 1577. (b) Chuard, T.; Béguin, M.-T.; Deschenaux, R. *C. R. Chim.* **2003**, *6*, 959. (c) Chuard, T.; Deschenaux, R. *Chimia* **2003**, *57*, 597.
- (13) Terazzi, E.; Bocquet, B.; Campidelli, S.; Donnio, B.; Guillon, D.; Deschenaux, R.; Piguet, C. *Chem. Commun.* **2006**, 2922.
- (14) Deschenaux, R.; Donnio, B.; Guillon, D. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1064.

- (15) (a) Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1010. (b) Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638. (c) Fréchet, J. M. J. *Science* **1994**, *263*, 1710. (d) Grayson, S. M.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3819.
- (16) Campidelli, S.; Lenoble, J.; Barberá, J.; Paolucci, F.; Marcaccio, M.; Paolucci, D.; Deschenaux, R. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7915.

Chart 2



	1	2	3	4	5	6	7
R	R ¹	R ¹	R ¹	R ²	R ²	R ²	R ³
L	PPh ₃	NC ₅ H ₅	NC ₅ H ₄ -4-Me	PPh ₃	NC ₅ H ₅	NC ₅ H ₄ -4-Me	PPh ₃



theses of R¹CO₂H¹³ and R²CO₂H¹⁷ have already been described by our group elsewhere. The preparation of R³CO₂H is reported in the Supporting Information.

The thermal reaction of Ru₃(CO)₁₂ with an excess of the dendritic acids RCO₂H (R = R¹, R², R³) in refluxing THF yields a yellow solution containing the corresponding THF complex Ru₂(CO)₄(O₂CR)₂(THF)₂, which reacts easily with two-electron ligands to give the stable triphenylphosphine, pyridine, or 4-picoline analogues (Chart 2). The complexes Ru₂(CO)₄(O₂CR¹)₂L₂ (**1**, L = PPh₃; **2**, L = NC₅H₅; **3**, L = NC₅H₄-4-Me), Ru₂(CO)₄(O₂CR²)₂L₂ (**4**, L = PPh₃; **5**, L = NC₅H₅; **6**, L = NC₅H₄-4-Me), and Ru₂(CO)₄(O₂CR³)₂(PPh₃)₂ (**7**) have been isolated by chromatographic methods and characterized by IR and NMR spectroscopies as well as elemental analysis. The analytical data are reported in the Supporting Information.

Liquid-Crystalline Properties. The thermal and liquid-crystalline properties of the ruthenium complexes **1–7** and dendrons R¹CO₂H and R³CO₂H were investigated by polarized optical microscopy (POM) and differential scanning calorimetry (DSC). The mesomorphic properties of R²CO₂H have already been described elsewhere.¹⁷ The phase transition temperatures and thermodynamic data are reported in Table 1. As an illustrative example, the DSC thermogram of **7** is shown in Supporting Information (Figure S1).

Compounds **1–7** lead to the formation of a smectic A phase. An additional nematic phase is observed for **2**, **3**, **5**, and **6**. The mesophases were identified by POM from the formation of typical textures (smectic A phase, focal-conic fan and homeotropic textures; nematic phase, schlieren texture). The textures of the nematic and smectic A phases displayed by **2** and **7** are shown in Figures 1 and 2, respectively, as illustrative examples. The fact that **1** shows a smectic A phase, whereas its mesomorphic precursor R¹CO₂H gives a nematic phase, is due to the increase of cyanobiphenyl units upon complexation. Indeed, two and four cyanobiphenyl units are located on R¹CO₂H and **1**, respectively. Therefore, **1** has the same number of cyanobiphenyl groups as the second generation dendrimer R²CO₂H, which gives a smectic A phase. Finally, the clearing point increases with the dendrimer generation as a consequence of stronger intermolecular interactions.

Table 1. Phase-Transition Temperatures^a with Enthalpy and Entropy Changes for the Diruthenium Complexes **1–7** and the Dendrimer Precursors RCO₂H (R = R¹, R², R³)

compound	T _g (°C)	transition	T (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
R ¹ CO ₂ H		Cr → N	39	1.9	6
		N → I	194	6.2	13
1	38	SmA → I	150	18.3	43
2	62	SmA → N	145	3.5	8
		N → I	156	5.7	13
3	55	SmA → N	143	6.6	16
		N → I	155	4.2	10
R ² CO ₂ H ¹⁷	45	SmA → I	203	18.6	39
4	43	SmA → I	175	23.3	52
5	57	SmA → N	168	13.3	30
		N → I	171	6.5	15
6	58	SmA → N	170	13.6	31
		N → I	173	5.2	12
R ³ CO ₂ H	55	SmA → I	227	4.9	10
7	39	SmA → I	204	28.2	59

^a T_g = glass transition temperature determined during the second heating; Cr = semicrystalline solid, SmA = smectic A phase, N = nematic phase, I = isotropic liquid. Temperatures are given as the onset of the peaks obtained during the second heating run.

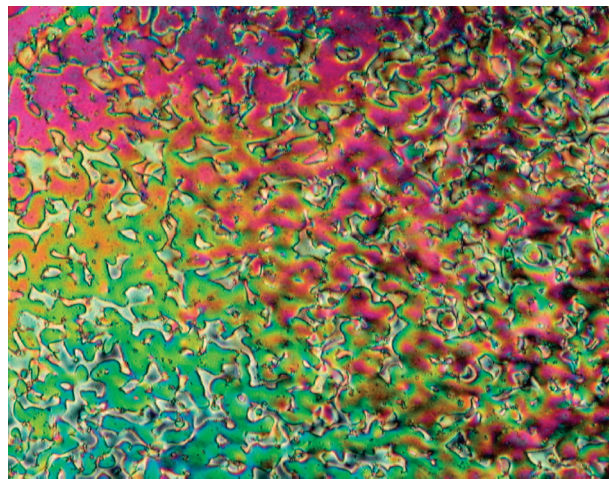


Figure 1. Thermal optical micrograph of the schlieren texture displayed by **2** in the nematic phase at 155 °C.

The formation of smectic A phases observed for **1–7** is in agreement with the nature of the dendromesogens, which have a strong tendency to align parallel one to each other and so give rise to the formation of layers.^{11,14} The fact that the triphenylphosphine derivatives **1**, **4**, and **7** do not exhibit nematic phases is most likely due to the presence of the bulky

(17) Campidelli, S.; Vázquez, E.; Milic, D.; Lenoble, J.; Atienza Castellanos, C.; Sarova, G.; Guldi, D. M.; Deschenaux, R.; Prato, M. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7603.

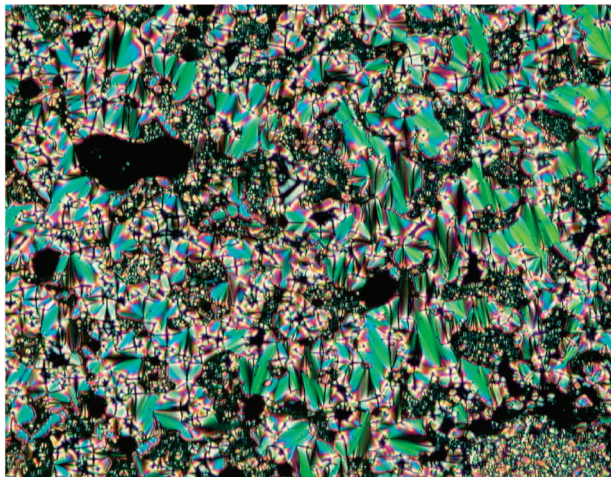


Figure 2. Thermal optical micrograph of the focal-conic fan texture displayed by **7** in the smectic A phase at 147 °C.

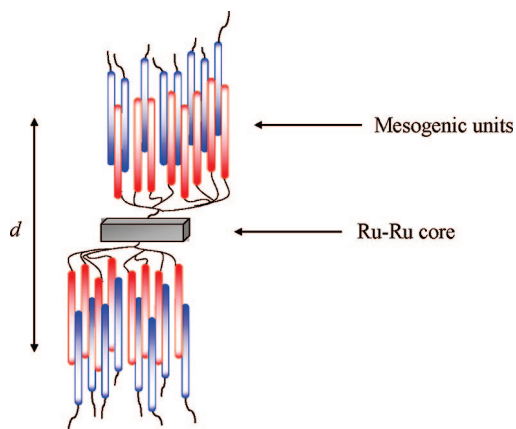


Figure 3. Postulated supramolecular organization of **7** within the smectic A layers. The interdigitation is illustrated by the red and blue cyanobiphenyl units: the red units belong to the dendrimer which is displayed on the drawing, and the blue units belong to dendrimers of adjacent layers.

PPh₃ groups in the axial positions that disrupt the nematogenic organization.

Supramolecular Organization. The structure of the smectic A phase displayed by compound **7** was analyzed by X-ray diffraction. A *d*-layer spacing of 52 Å was determined at 100 °C. By analogy to a methanofullerene (see compound **5** in ref 18) functionalized with the same third generation dendron, for which an alike *d*-layer spacing was obtained (i.e., 55 Å at 140 °C; *T_g*, not detected; SmA → I, 212 °C), we can conclude that within the smectic A phase both **7** and

the above-mentioned methanofullerene lead to a similar supramolecular organization: for **7**, the organometallic unit, including the CO, carboxylato, and PPh₃ ligands, is embedded in the dendritic core which is oriented parallel to the layer planes, and the cyanobiphenyl mesogenic units orient above and below the dendritic core. Interdigitation of the mesogens occurs from one layer to the adjacent one (Figure 3). Thus, this study strengthens previous results, that is, the liquid-crystalline properties and the supramolecular organization depend on the dendrimer and mesogenic unit, whereas the internal core [Ru₂(CO)₄ sawhorse unit (this work) or [60]fullerene^{16–18}] has little influence because it is camouflaged within the dendritic matrix. In the case of the lower-generation complexes **1–6**, the supramolecular organization can be deduced from results obtained for methanofullerenes¹⁸ in which the [60]fullerene sphere is derivatized by similar dendrons: for all molecules, the mesogenic units point to the same direction giving rise to cylinder-like structures, which then organize into layers.

Conclusion

Grafting cyano-based poly(arylester) dendrimers, from the first to the third generation, onto dinuclear ruthenium clusters leads to a new family of mesomorphic materials. Those compounds give rise to smectic A or nematic and smectic A phases in agreement with the structural features of the dendrimers, mesogens, and axial ligands. As for liquid-crystalline fullerodendrimers, the supramolecular organization of the high-generation ruthenium clusters depends on the dendritic core and mesogenic units. Therefore, fine-tuning of the mesomorphic properties could be achieved by structural engineering at the molecular level. The strategy developed in this paper can be applied to other polynuclear metal–metal bonded clusters and is of interest for the development of anisotropic catalysts.

Acknowledgment. R.D. thanks the Swiss National Science Foundation (Grant 200021-109176) for financial support.

Supporting Information Available: Techniques, instruments, synthetic procedures, and analytical data of all new compounds. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

CM7018845

(18) Dardel, B.; Guillon, D.; Heinrich, B.; Deschenaux, R. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2814.

Supporting Information

Mesomorphic Metallo-Dendrimers Based on the Metal-Metal Bonded $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ Sawhorse Unit

Stéphane Frein,[†] Mathieu Auzias,[†] Aline Sondenecker,[†] Ludovic Vieille-Petit,[†]
Boris Guintchin,[†] Natacha Maringa,[†] Georg Süss-Fink,[†] Joaquín Barberá,[‡]
and Robert Deschenaux^{*†}

[†]Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, Case postale 158, 2009 Neuchâtel, Switzerland, and [‡]Química Orgánica, Facultad de Ciencias-Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Universidad de Zaragoza-CSIC, 50009 Zaragoza, Spain

Experimental. All manipulations were carried out under nitrogen atmosphere. The high-temperature reactions were carried out under nitrogen using standard Schlenk techniques. All solvents were distilled over drying agents and N_2 -saturated prior to use. Dodecacarbonyltriruthenium¹ and the dendritic acids of first² and second³ generation were prepared according published methods. All reagents were purchased either from Aldrich or Fluka and used as received without further purification.

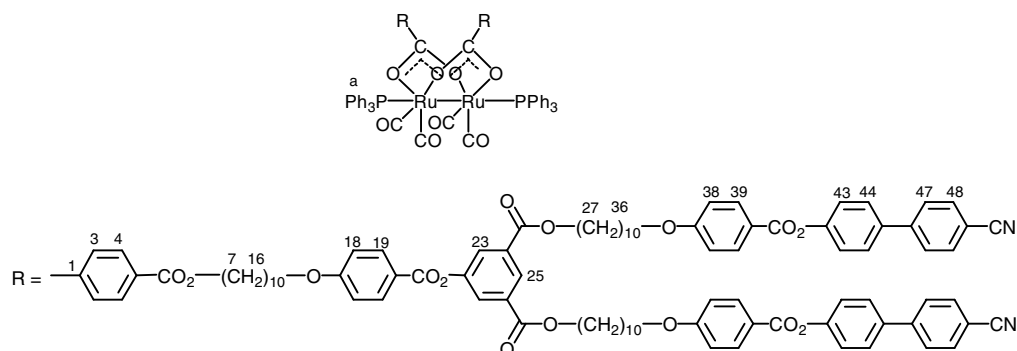
Instrumentation. The NMR spectra were recorded using a Varian Gemini 200BB (200 MHz) or a Bruker AMX-400 (400 MHz) spectrometer. For the IR spectra a Perkin-Elmer 1720 FT-IR spectrometer was used. Transition temperatures (onset point) and enthalpies were determined with a Mettler Toledo DSC822^e differential scanning calorimeter connected to a Mettler TA 4000 processor, under N_2 , at rate of $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Optical properties were studied using a Zeiss-Axioscop polarizing microscope equipped with a Linkam-THMS-600 variable-temperature stage, under N_2 . Elemental analyses were done by Mikroelementaranalytisches Laboratorium ETH-Zurich or Laboratoire de Chimie Pharmaceutique et Organique Propédeutique, Université de Genève. Electro-spray mass spectra were obtained in positive-ion mode with an LCQ Finnigan mass spectrometer. The XRD patterns were obtained with a pinhole camera (Anton-Paar) operating with a point-focussed Ni-filtered $\text{Cu-K}\alpha$ beam. The samples were held in Lindemann glass capillaries (1 mm diameter) and heated with a variable-temperature oven. The patterns were collected on flat photographic films perpendicular to the X-ray beam. Spacings were obtained via Bragg's law.

Synthesis of $\text{R}^3\text{CO}_2\text{H}$. Sodium chlorite (23 mg, 0.26 mmol) and sulfamic acid (20 mg, 0.21 mmol) were added to a suspension of the aldehyde precursor⁴ (700 mg, 0.13 mmol) in THF/water (20 mL/4 mL). The mixture was stirred at room temperature for 2 h, poured into water (70 mL), and extracted with CH_2Cl_2 (3 x 100 mL). The combined extracts were dried (MgSO_4), filtered, and the solvent was removed under vacuum. The solid residue was purified by precipitation (dissolution in CH_2Cl_2 followed by addition into MeOH) to give $\text{R}^3\text{CO}_2\text{H}$ (700 mg, quantitative yield). ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 8.97 (t, 2H, arom. H), 8.96 (t, 1H, arom. H), 8.63 (t, 4H, arom. H), 8.40 (d, 6H, arom. H), 8.17-8.11 (m, 30H, arom. H), 7.73-7.61 (series of d, 48H, arom. H), 7.31 (d, 16H, arom. H), 6.95 (d, 18H, arom. H), 4.36 (t, 18H, CO_2CH_2), 4.02 (t, 18H, CH_2O), 1.84-1.75 (m, 36H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ and $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1.45-

1.33 (m, 108H, aliph. H). Anal. Calcd for $C_{321}H_{306}N_8O_{59}$ (5219.97): C, 73.86; H, 5.91; N, 2.15. Found: C, 73.74; H, 6.06; N, 2.14. MS (ESI) Calcd for $[M+2Na]^{2+}$, $[M+Na]^+$: 2632.54, 5243.12.

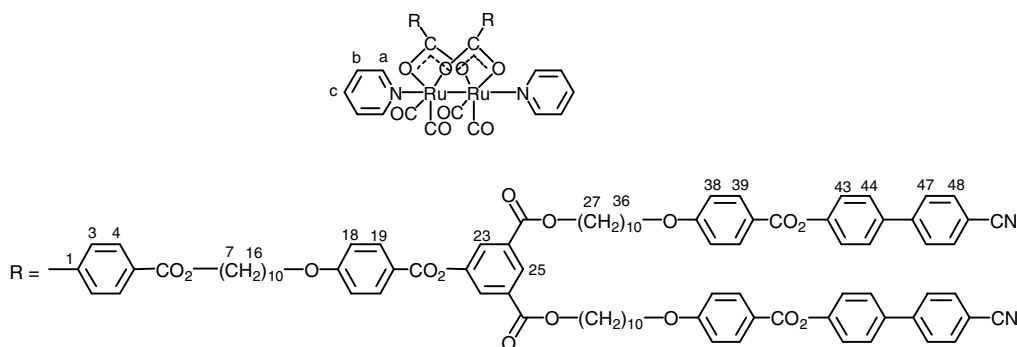
Syntheses of complexes 1-7. A solution of $Ru_3(CO)_{12}$ (1 equivalent, typically 10-50 mg) and the appropriate dendritic polyarylester carboxylic acid R^1CO_2H , R^2CO_2H or R^3CO_2H (3 equivalents) in dry THF (40 mL) was heated at 120 °C in a pressure Schlenk tube for 12 h. Then, the solvent was evaporated to give a yellow-brown residue, which was dissolved in THF, and the appropriate ligand (3 equivalents) was added. After stirring at room temperature for 2 or 3 h, the solution was evaporated. The product was recovered from the residue by dissolving in CH_2Cl_2 (1 mL) and purified by thin-layer chromatography on silica gel, using a mixture of CH_2Cl_2 and ethyl acetate as eluent. The pure product was obtained as a yellow powder after evaporation of the CH_2Cl_2 extract.

Complex 1



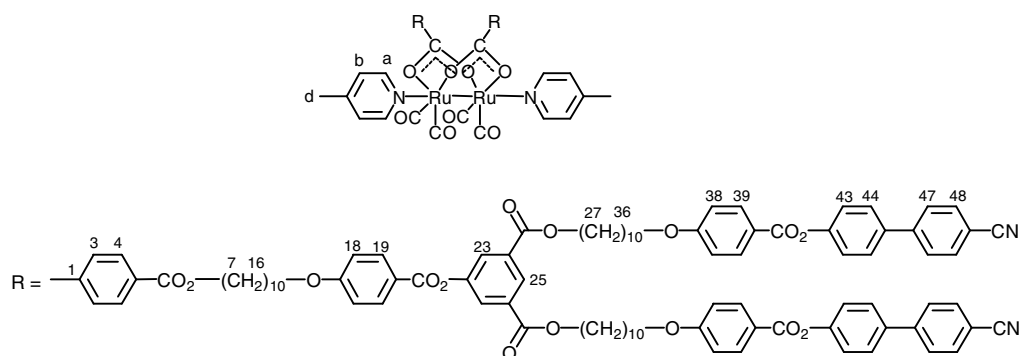
Yield: 308 mg (81%). 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.62 (t, 2H, H(25)), 8.19-8.15 (m, 20H, H(4, 19, 39, 23)), 8.08 (d, 4H, H(3)), 7.77-7.64 (m, 34H, H(a, 44, 47, 48)), 7.50-7.40 (m, 17H, H(a)), 7.34 (d, 8H, H(43)), 7.12 (d, 3H, H(a)), 7.00 (d, 12H, H(18, 38)), 4.37 (t, 8H, H(27)), 4.29 (t, 4H, H(7)), 4.06 (t, 12H, H(16, 36)), 1.85-1.74 (m, 24H, H(8, 15, 28, 35)), 1.57-1.36 (m, 72H, aliph. H). ^{31}P { 1H } NMR (81 MHz, $CDCl_3$): δ = 18.45. IR (KBr): 2225 (w), 2024 (s), 1981 (w), 1952 (s), 1726 (s), 1604 (s), 1579 (w), 1555 (w) cm^{-1} . Anal. Calcd for $C_{226}H_{220}N_4O_{38}P_2Ru_2$ (3864.26): C, 70.24; H, 5.74; N, 1.45. Found: C, 69.92; H, 5.67; N, 1.28.

Complex 2



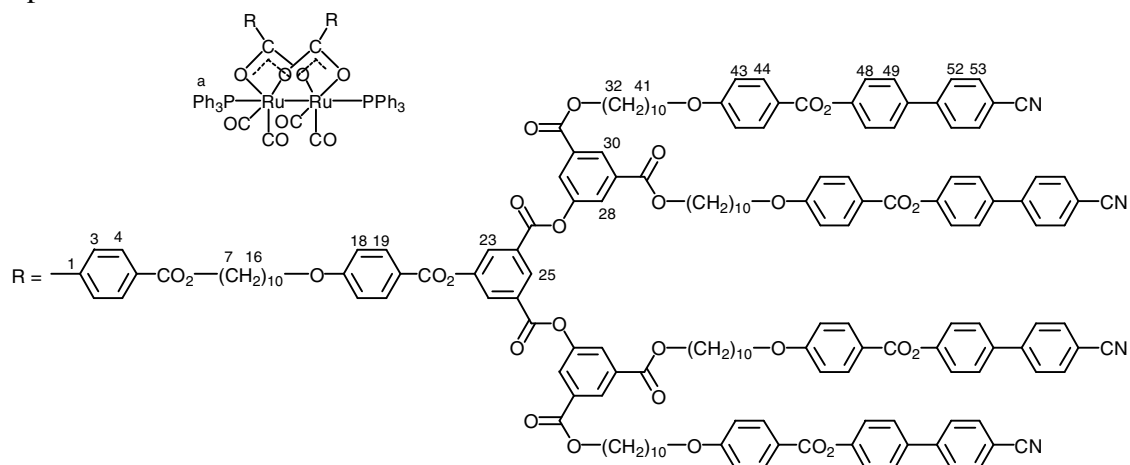
Yield: 179 mg (52%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 8.93 (d, 4H, H(a)), 8.62 (t, 2H, H(25)), 8.18-8.15 (m, 16H, H(19, 23, 39)), 8.07 (d, 4H, H(3)), 8.01-7.93 (m, 4H, H(4)), 7.77-7.65 (series of d, 26H, H(c, 44, 47, 48)), 7.58 (t, 4H, H(b)), 7.35 (d, 8H, H(43)), 7.00 (d, 12H, H(18, 38)), 4.37 (t, 8H, H(27)), 4.30 (t, 4H, H(7)), 4.06 (t, 12H, H(16, 36)), 1.85-1.73 (m, 24H, H(8, 15, 28, 35)), 1.47-1.36 (m, 72H, aliph. H). IR (KBr): 2225 (w), 2027 (s), 1976 (w), 1944 (s), 1726 (s), 1603 (s), 1579 (w), 1557 (w) cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{200}\text{H}_{200}\text{N}_6\text{O}_{38}\text{Ru}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3582.82): C, 67.38; H, 5.68; N, 2.32. Found: C, 67.36; H, 5.79; N, 1.92.

Complex 3



Yield: 169 mg (73%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 8.76 (d, 4H, H(a)), 8.62 (t, 2H, H(25)), 8.18-8.15 (m, 12H, H(19, 39)), 8.08 (d, 4H, H(23)), 8.01-7.90 (m, 8H, H(3, 4)), 7.77-7.64 (series of d, 24H, H(44, 47, 48)), 7.38-7.33 (m, 12H, H(b, 43)), 7.00 (d, 12H, H(18, 38)), 4.37 (t, 8H, H(27)), 4.30 (t, 4H, H(7)), 4.06 (t, 12H, H(16, 36)), 2.53 (s, 6H, H(d)), 1.87-1.73 (m, 24H, H(8, 15, 28, 35)), 1.49-1.36 (m, 72H, aliph. H). IR (KBr): 2225 (w), 2024 (s), 1973 (w), 1940 (s), 1726 (s), 1603 (s), 1579 (w), 1557 (w) cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{202}\text{H}_{204}\text{N}_6\text{O}_{38}\text{Ru}_2$ (3525.94): C, 68.81; H, 5.83; N, 2.38. Found: C, 68.45; H, 5.92; N, 2.13.

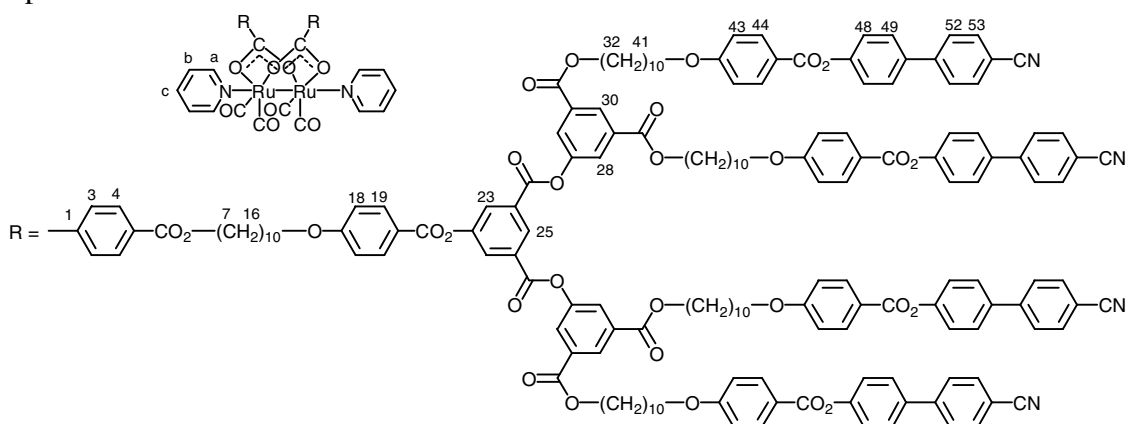
Complex 4



Yield: 138 mg (49%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 8.95 (t, 2H, H(25)), 8.65 (t, 4H, H(30)), 8.37 (d, 4H, H(23)), 8.19-8.12 (m, 36H, H(3, 4, 19, 28, 44)), 7.76-7.63 (series of d, 58H, H(a, 49, 52, 53)), 7.50-7.40 (m, 17H, H(a)), 7.33 (d, 16H, H(48)), 7.11 (d, 3H, H(a)), 6.99 (d, 20H, H(18, 43)), 4.38 (t, 16H, H(32)), 4.29 (t, 4H, H(7)), 4.05 (t, 20H, H(16, 41)), 1.85-1.78 (m, 40H, H(8, 15, 33, 40)), 1.48-1.36 (m, 120H, aliph. H). ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (81 MHz, CDCl_3): δ = 18.97. IR (KBr): 2225 (w), 2024 (s), 1981 (w), 1953 (s), 1729 (s), 1604 (m),

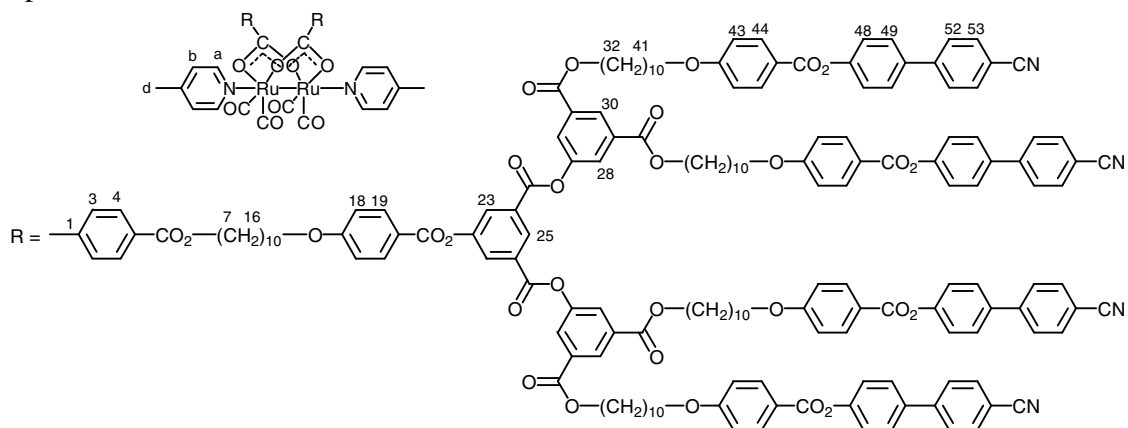
1580 (s), 1555 (w) cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{378}\text{H}_{360}\text{N}_8\text{O}_{66}\text{P}_2\text{Ru}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (6419.94): C, 70.90; H, 5.68; N, 1.75. Found: C, 70.76; H, 5.75; N, 1.61.

Complex 5



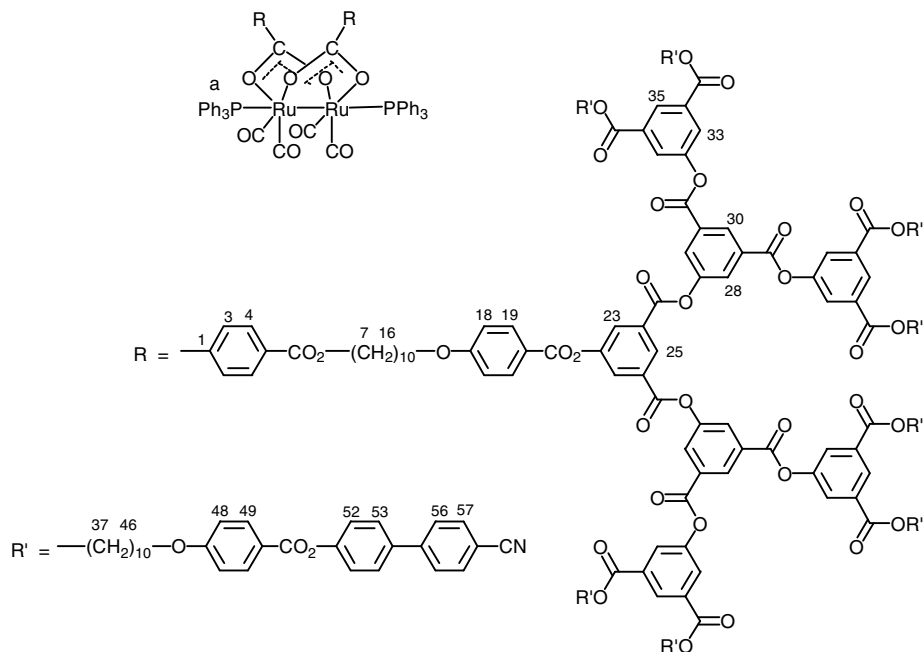
Yield: 83 mg (33%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 8.95-8.92 (m, 6H, H(a), H(25)), 8.65 (t, 4H, H(30)), 8.37 (d, 4H, H(23)), 8.17-8.12 (m, 28H, H(19, 28, 44)), 8.01-7.92 (m, 10H, H(c, 3, 4)), 7.77-7.64 (series of d, 48H, H(49, 52, 53)), 7.59-7.54 (m, 4H, H(b)), 7.34 (d, 16H, H(48)), 6.98 (d, 20H, H(18, 43)), 4.38 (t, 16H, H(32)), 4.29 (t, 4H, H(7)), 4.05 (t, 20H, H(16, 41)), 1.85-1.79 (m, 40H, H(8, 15, 33, 40)), 1.47-1.28 (m, 120H, aliph. H). IR (KBr): 2226 (w), 2029 (s), 1979 (w), 1947 (s), 1729 (s), 1604 (s), 1579 (w), 1558 (w) cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{352}\text{H}_{340}\text{N}_{10}\text{O}_{66}\text{Ru}_2$ (5968.63): C, 70.83; H, 5.74; N, 2.35. Found: C, 70.55; H, 5.75; N, 2.08.

Complex 6



Yield: 83 mg (31%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 8.95 (t, 2H, H(25)), 8.76 (d, 4H, H(a)), 8.66 (t, 4H, H(30)), 8.37 (d, 4H, H(23)), 8.19-8.12 (m, 28H, H(19, 28, 44)), 8.00-7.90 (m, 8H, H(3, 4)), 7.76-7.63 (series of d, 48H, H(49, 52, 53)), 7.34-7.32 (d, 20H, H(b, 48)), 6.99 (d, 20H, H(18, 43)), 4.38 (t, 16H, H(32)), 4.29 (t, 4H, H(7)), 4.05 (t, 20H, H(16, 41)), 2.52 (s, 6H, H(d)), 1.85-1.79 (m, 40H, H(8, 15, 33, 40)), 1.47-1.28 (m, 120H, aliph. H). IR (KBr): 2225 (w), 2026 (s), 1975 (w), 1943 (s), 1728 (s), 1604 (s), 1579 (s), 1557 (w) cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{354}\text{H}_{344}\text{N}_{10}\text{O}_{66}\text{Ru}_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6255.47): C, 68.35; H, 5.64; N, 2.24. Found: C, 68.75; H, 5.56; N, 1.99.

Complex 7



Yield: 30 mg (30%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.99$ (m, 6H, H(25, 30)), 8.64 (t, 8H, H(35)), 8.42 (d, 12H, H(23, 28)), 8.16-8.13 (m, 60H, H(3, 4, 19, 33, 49)), 7.75-7.62 (series of d, 102H, H(a, 49, 52, 53)), 7.49-7.40 (m, 20H, H(a)), 7.32 (d, 32H, H(53)), 7.11 (d, 4H, H(a)), 6.97 (d, 36H, H(18, 48)), 4.37 (t, 32H, H(37)), 4.28 (t, 4H, H(7)), 4.04 (t, 36H, H(16, 46)), 1.84-1.78 (m, 72H, H (8, 15, 38, 45)), 1.48-1.35 (m, 216H, aliph. H). ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.62$. IR (KBr): 2226 (w), 2025 (s), 1981 (w), 1954 (s), 1729 (s), 1605 (s), 1577(w) cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{682}\text{H}_{640}\text{N}_{16}\text{O}_{122}\text{P}_2\text{Ru}_2$ (11276.50): C, 72.64; H, 5.72; N, 1.99. Found: C, 73.08; H, 5.95; N, 1.88.

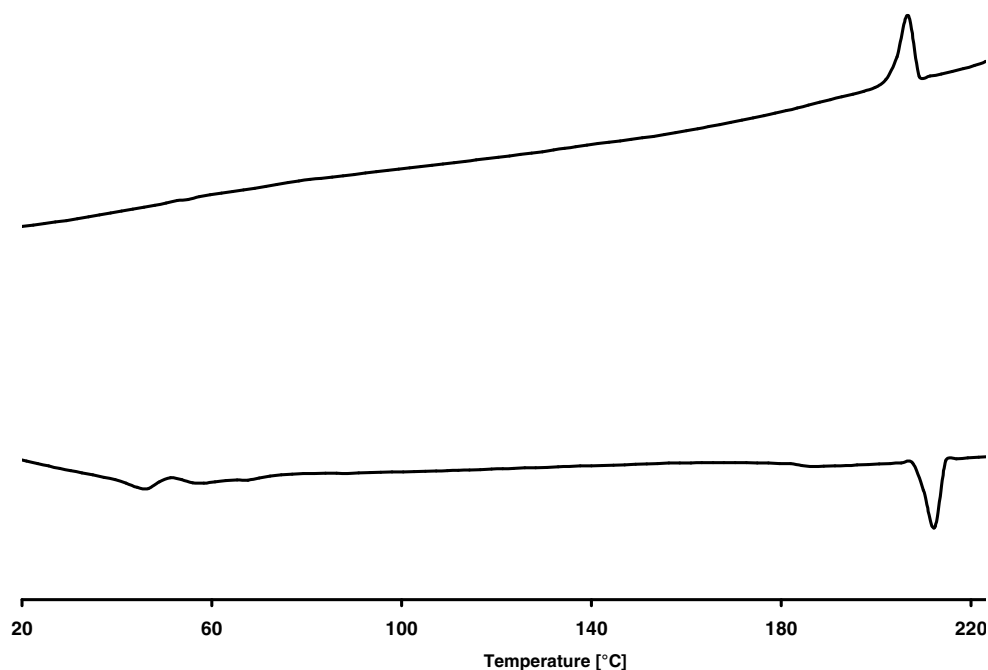


Figure S1. Differential scanning thermograms of **7** registered during the second heating (bottom)-cooling (top) cycle.

- (1) Bruce, M. I.; Jensen, C. M.; Jones, N. L. in *Inorganic Syntheses*, Kaesz, H. D., Ed.; John Wiley & Sons, Inc., 1989, Vol. 26, pp 259-261.
- (2) Terazzi, E.; Bocquet, B.; Campidelli, S.; Donnio, B.; Guillon, D.; Deschenaux, R.; Piguet, C. *Chem. Commun.* **2006**, 2922.
- (3) Campidelli, S.; Vázquez, E.; Milic, D.; Lenoble, J.; Atienza Castellanos, C.; Sarova, G.; Guldi, D. M.; Deschenaux, R.; Prato, M. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7603.
- (4) Campidelli, S.; Lenoble, J.; Barberá, J.; Paolucci, F.; Marcaccio, M.; Paolucci, D.; Deschenaux, R. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7915.

6. Fonctionnalisation de composés dipyrrométhènes de bore fluorescents

6.1. Résumé

Ce chapitre présente, sous forme de publication, la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés mésomorphes fluorescents, qui ont été synthétisés par amidation entre une unité difluoro-bora-diaza-*s*-indacène (F-Bodipy) et les dendrons liquides-cristallins poly(aryl ester) de première, deuxième et troisième génération.

Les composés de deuxième et troisième génération donnent lieu à des phases smectiques A, celui de première génération à une phase nématique et à une phase qui n'a pas pu être identifiée. Les mesures aux rayons X ont permis d'établir un modèle de l'organisation supramoléculaire au sein de la phase smectique A. Dans ce modèle, le cœur dendritique est orienté parallèlement au plan des couches, les unités mésogènes cyanobiphényles étant orientées au-dessus et au-dessous du plan. Une interdigitation se produit entre les mésogènes d'une couche et ceux des couches voisines.

Tous les composés synthétisés sont fluorescents en solution et dans les mésophases. La formation d'agrégats a été détectée uniquement pour le dendrimère de première génération, l'augmentation de la génération des dendrons empêchant ensuite les agrégats de se former. Le dendron joue ainsi à la fois le rôle de promoteur liquide-cristallin et d'enveloppe protectrice.

Highly Fluorescent Liquid-Crystalline Dendrimers Based on Borondipyrrromethene Dyes

Stéphane Frein,[‡] Franck Camerel,[†] Raymond Ziessel,^{*,†} Joaquín Barberá,^{*,§} and Robert Deschenaux^{*,‡}

[‡]Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, Case postale 158, 2009 Neuchâtel, Switzerland, [†]Laboratoire de Chimie Organique et Spectroscopies Avancées (LCOSA), CNRS UMR 7515, Université de Strasbourg, Ecole de Chimie, Polymères, Matériaux de Strasbourg (ECPM), 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, Cedex 02, France, and [§]Química Orgánica, Facultad de Ciencias-Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Universidad de Zaragoza-CSIC, 50009 Zaragoza, Spain

Received March 23, 2009. Revised Manuscript Received July 8, 2009

Fluorescent mesomorphic materials have been synthesized by grafting difluoro-bora-diaza-*s*-indacene (*F*-Bodipy) onto first-, second-, and third-generation liquid-crystalline poly(aryl ester) dendrons functionalized with cyanobiphenyl units. The second- and third-generation dendrimers give rise to smectic A phases; the first-generation dendrimer shows a nematic phase and an unidentified phase. The supramolecular organization within the smectic A phase could be established from X-ray experiments: the dendritic core is oriented approximately parallel to the layer planes and the mesogenic units are oriented perpendicularly above and below the dendritic core; interdigitation occurs between neighboring layers. All the materials are highly fluorescent both in solution and in the mesophases. For the first-generation dendrimer, the formation of *J*-aggregates was detected. The higher-generation dendrons prevented the formation of aggregates. Therefore, the dendrons play the role of liquid-crystalline promoters and protective shells.

Introduction

The chemistry of dendrimers generates a growing interest in materials science¹ and medicinal science.² Dendrimers have also been specifically designed to build-up supramolecular architectures, including Langmuir and Langmuir–Blodgett films,^{3,4} micelles,⁵ membranes,⁶ and liquid crystals.^{7–13}

Liquid crystals are of interest as they give rise to various mesophases, the properties of which can be used in nanotechnologies.⁸ In the case of dendrimers, the liquid-crystalline properties can be tuned by careful control of the

structure and nature of the mesogenic units (chirality, polarity, length, location) and dendritic core (generation, rigidity/stiffness, connecting groups).^{7,9,10,12,13} Furthermore, liquid-crystalline dendrimers tolerate functional groups, so self-assembled functional materials based on such monodispersed macromolecules can be designed. Indeed, we have synthesized liquid-crystalline [60]fullerenes (nematic, chiral nematic, smectic A, smectic C, columnar phases),¹¹ liquid-crystalline ferrocenes (smectic A phase),^{14,15} liquid-crystalline [60]fullerene-ferrocene dyads (smectic A phase),^{16,17} and liquid-crystalline diruthenium clusters (nematic and smectic A phases).¹⁸

On the other hand, highly fluorescent difluoro-bora-diaza-*s*-indacene (*F*-Bodipy) derivatives are a promising class of dyes fulfilling the criteria of stability and chemical availability combined with high molar extinction coefficients, high fluorescence quantum yields, and narrow emission bandwidths in fluid solutions; however, they remain relatively unexplored in the field of liquid-crystalline

*Corresponding authors. E-mail: ziessel@unistra.fr (R.Z.); jbarbera@unizar.es (J.B.); robert.deschenaux@unine.ch (R.D.).

- (1) Tomalia, D. A.; Fréchet, J. M. J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2719.
- (2) Tekade, R. K.; Kumar, P. V.; Jain, N. K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 49.
- (3) Cardullo, F.; Diederich, F.; Echegoyen, L.; Habicher, T.; Jayaraman, N.; Leblanc, R. M.; Stoddart, J. F.; Wang, S. *Langmuir* **1998**, *14*, 1955.
- (4) Nierengarten, J.-F.; Eckert, J.-F.; Rio, Y.; del Pilar Carreon, M.; Gallani, J.-L.; Guillon, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9743.
- (5) Burghardt, S.; Hirsch, A.; Schade, B.; Ludwig, K.; Böttcher, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 2976.
- (6) Brettreich, M.; Burghardt, S.; Böttcher, C.; Bayerl, T.; Bayerl, S.; Hirsch, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1845.
- (7) Saez, I. M.; Goodby, J. W. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 26.
- (8) Kato, T.; Mizoshita, N.; Kishimoto, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 38.
- (9) Donnio, B.; Guillon, D. *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *201*, 45.
- (10) Donnio, B.; Buathong, S.; Bury, I.; Guillon, D. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1495.
- (11) Deschenaux, R.; Donnio, B.; Guillon, D. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1064.
- (12) Saez, I. M.; Goodby, J. W. *Struct. Bonding (Berlin)* **2008**, *128*, 1.
- (13) Goodby, J. W.; Saez, I. M.; Cowling, S. J.; Görtz, V.; Draper, M.; Hall, A. W.; Sia, S.; Cosquer, G.; Lee, S.-E.; Raynes, E. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 2754.

- (14) Deschenaux, R.; Serrano, E.; Levelut, A.-M. *Chem. Commun.* **1997**, 1577.
- (15) Chuard, T.; Deschenaux, R. *Chimia* **2003**, *57*, 597.
- (16) Campidelli, S.; Vázquez, E.; Milic, D.; Prato, M.; Barberá, J.; Guldi, D. M.; Marcaccio, M.; Paolucci, D.; Paolucci, F.; Deschenaux, R. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1266.
- (17) Campidelli, S.; Séverac, M.; Scanu, D.; Deschenaux, R.; Vázquez, E.; Milic, D.; Prato, M.; Carano, M.; Marcaccio, M.; Paolucci, F.; Aminur Rahman, G. M.; Guldi, D. M. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1504.
- (18) Frein, S.; Auzias, M.; Sondenecker, A.; Vieille-Petit, L.; Guintchin, B.; Maringa, N.; Süß-Fink, G.; Barberá, J.; Deschenaux, R. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1340.

materials.^{19–21} These dyes are characterized by a pronounced chemical and photochemical stability in solution and in the solid state and by remarkable electron transfer properties. The optical properties are sensitive to modifications of the pyrrole core,^{22–24} the central *meso*-position,^{25,26} and the boron substituents.²⁷ They are currently used as chromogenic probes and fluorescent chemosensors,^{28–33} fluorescent switches,³⁴ electro-chemiluminescent materials,^{35–37} laser dyes,^{38,39} fluorescent labels for biomolecules and cellular imaging,²⁷ drug delivery agents,⁴⁰ photodynamic therapy,⁴¹ and electron-transfer probes for radical ion pairs generated by local electric fields.⁴² Such dyes were also used in energy conversion devices such as OLEDs⁴³ and solar cells.^{44–48} These fascinating applications attest to the exceptional robustness and processability of these nonionic dyes allowing their sublimation under high vacuum to provide electroluminescent layers.^{36,37}

However, a frequently encountered deficiency in the use of Bodipy in photon or electron responsiveness molecular devices is the difficulty to organize these dyes into predictable assemblies such as liquid-crystalline materials or supramolecular gels. We discovered that amphiphathic alkoxydiacylamido platforms bearing chelating

oligopyridine cores^{49,50} or *F*-Bodipy dyes^{51,52} are able to self-assemble into columnar phases and fibrous networks by means of intermolecular hydrogen bonds. Note that negatively charged Bodipy luminophores also provide columnar phases by ionic self-assembled processes with ammonium-based amphiphiles.⁵³ Along these lines other luminescent metallomesogens based on d-block transition metals^{54–61} or lanthanides^{62,63} have previously been studied.

To further explore the possibility to design liquid-crystalline *F*-Bodipy dyes which self-assemble into predictable mesophases, we decided to use mesomorphic dendrimers as liquid-crystalline promoters. Indeed, the latter have been used to synthesize liquid-crystalline materials from bulky, nonmesomorphic units (fullerene, ferrocene, organometallic clusters) as mentioned above. We anticipated that they should also tolerate the *F*-Bodipy unit.

We demonstrate, herein, that a Bodipy framework adequately functionalized with an amino function provides a unique platform to be cross-coupled to liquid-crystalline dendrons and to study the luminescence properties in the mesomorphic materials. In this first study, we selected poly(aryl ester) dendrons carrying cyanobiphenyl mesogenic units to obtain lamellar organization.¹¹

Results and Discussion

Materials and Syntheses. The dendritic poly(aryl ester) carboxylic acids **Acid-G₁** (first generation), **Acid-G₂** (second generation), and **Acid-G₃** (third generation) (Chart 1) are obtained in good yields by the oxidation of the corresponding aldehydes⁶⁴ with sodium chlorite and sulfamic acid in aqueous tetrahydrofuran (THF). The syntheses of **Acid-G₁**,⁶⁵ **Acid-G₂**,⁶⁶ and **Acid-G₃**¹⁸ have already been described.

(19) Ulrich, G.; Ziessel, R.; Harriman, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1184.

(20) Ziessel, R.; Ulrich, G.; Harriman, A. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 496.

(21) Loudet, A.; Burgess, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891.

(22) Haugland, R. P.; Kang, H. C. U.S. Patent 4,774,339, **1998**.

(23) Kollmannsberger, M.; Rurack, K.; Resch-Genger, U.; Daub, J. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10211.

(24) Burghart, A.; Kim, H.; Wech, M. B.; Thoresen, L. H.; Reibenspies, J.; Burgess, K. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7813.

(25) Goze, C.; Ulrich, G.; Charbonnière, L.; Cesario, M.; Prangé, T.; Ziessel, R. *Chem.—Eur. J.* **2003**, *9*, 3748.

(26) Ulrich, G.; Ziessel, R. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2070.

(27) Ulrich, G.; Goze, C.; Guardigli, M.; Roda, A.; Ziessel, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3694.

(28) Wagner, R. W.; Lindsey, J. S. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1373.

(29) Beer, G.; Daub, J.; Rurack, K. *Chem. Commun.* **2001**, 1138.

(30) Turfan, B.; Akkaya, E. U. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2857.

(31) Beer, G.; Niederalt, C.; Grimme, S.; Daub, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3252.

(32) Kollmannsberger, M.; Rurack, K.; Resch-Genger, U.; Rettig, W.; Daub, J. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *329*, 363.

(33) Sancenón, F.; Martínez-Mañez, R.; Soto, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1416.

(34) Golovkova, T. A.; Kozlov, D. V.; Neckers, D. C. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5545.

(35) Lai, R. Y.; Bard, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5036.

(36) Brom, J. M.; Langer, J. L. *J. Alloys Compd.* **2002**, *338*, 112.

(37) Hepp, A.; Ulrich, G.; Schmechel, R.; von Seggern, H.; Ziessel, R. *Synth. Met.* **2004**, *146*, 11.

(38) Chen, T.; Boyer, J. H.; Trudell, M. L. *Heteroat. Chem.* **1997**, *8*, 51.

(39) Sathyamoorthi, G.; Wolford, L. T.; Haag, A. M.; Boyer, J. H. *Heteroat. Chem.* **1994**, *5*, 245.

(40) McCusker, C.; Carroll, J. B.; Rotello, V. M. *Chem. Commun.* **2005**, 996.

(41) Atilgan, S.; Ekmekci, Z.; Dogan, A. L.; Guc, D.; Akkaya, E. U. *Chem. Commun.* **2006**, 4398.

(42) Debreczeny, M. P.; Svec, W. A.; Wasielewski, M. R. *Science* **1996**, *274*, 584.

(43) Bonardi, L.; Kanaan, H.; Camerel, F.; Jolinat, P.; Retailleau, P.; Ziessel, R. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 401.

(44) Erten-Ela, S.; Yilmaz, M. D.; Icli, B.; Dede, Y.; Icli, S.; Akkaya, E. U. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3299.

(45) Rousseau, T.; Cravino, A.; Bura, T.; Ulrich, G.; Ziessel, R.; Roncali, J. *Chem. Commun.* **2009**, 1673.

(46) Kumaresan, D.; Thummel, R. P.; Bura, T.; Ulrich, G.; Ziessel, R. *Chem.—Eur. J.* **2009**, *15*, 6335.

(47) Hattori, S.; Ohkubo, K.; Urano, Y.; Sunahara, H.; Nagano, T.; Wada, Y.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H.; Fukuzumi, S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15368.

(48) Rousseau, T.; Cravino, A.; Bura, T.; Ulrich, G.; Ziessel, R.; Roncali, J. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2298.

(49) Camerel, F.; Ulrich, G.; Ziessel, R. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4171.

(50) Ziessel, R.; Pickaert, G.; Camerel, F.; Donnio, B.; Guillon, D.; Cesario, M.; Prangé, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12403.

(51) Camerel, F.; Bonardi, L.; Schmutz, M.; Ziessel, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4548.

(52) Camerel, F.; Bonardi, L.; Ulrich, G.; Charbonnière, L.; Donnio, B.; Bourgoigne, C.; Guillon, D.; Retailleau, P.; Ziessel, R. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5009.

(53) Camerel, F.; Ulrich, G.; Barberá, J.; Ziessel, R. *Chem.—Eur. J.* **2007**, *13*, 2189.

(54) Bayón, R.; Coco, S.; Espinet, P. *Chem.—Eur. J.* **2005**, *11*, 1079.

(55) Arias, J.; Bardaji, M.; Espinet, P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3559.

(56) Caverio, E.; Uriel, S.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Giménez, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11608.

(57) Kishimura, A.; Yamashita, T.; Yamaguchi, K.; Aida, T. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 546.

(58) Camerel, F.; Ziessel, R.; Donnio, B.; Bourgoigne, C.; Guillon, D.; Schmutz, M.; Iacovita, C.; Bucher, J.-P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2659.

(59) Ghedini, M.; Pucci, D.; Crispini, A.; Bellusci, A.; La Deda, M.; Aiello, I.; Pugliese, T. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 243.

(60) Cardolaccia, T.; Li, Y.; Schanze, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2535.

(61) Kozhevnikov, V. N.; Donnio, B.; Bruce, D. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6286.

(62) Binneemans, K. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 448.

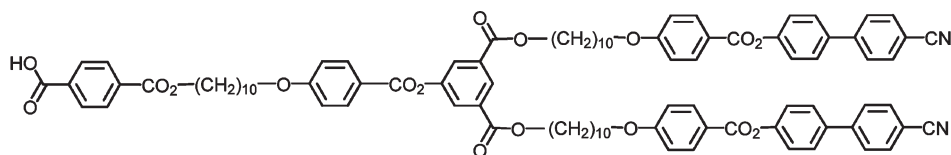
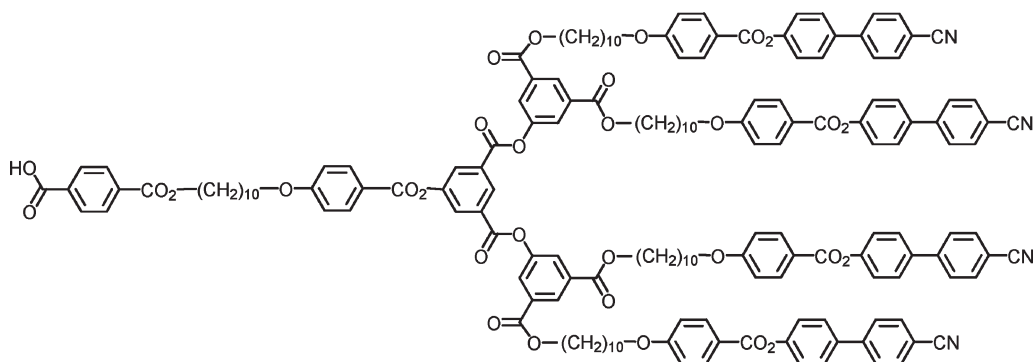
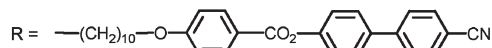
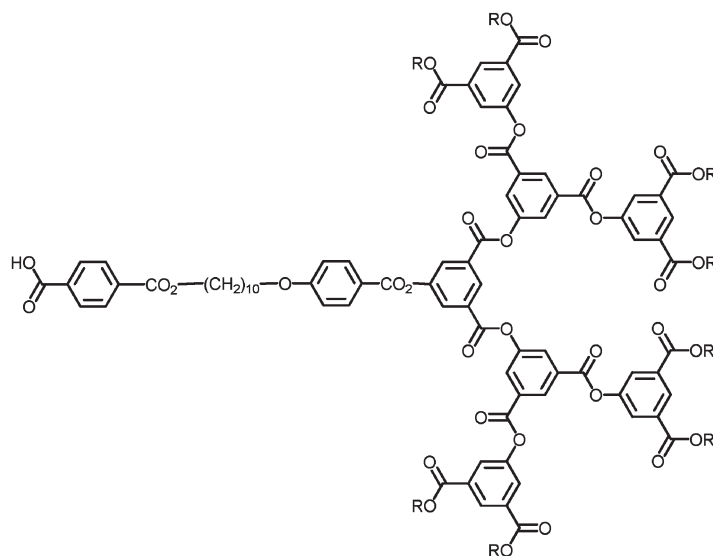
(63) Terazzi, E.; Suarez, S.; Torelli, S.; Nozary, H.; Imbert, D.; Mamula, O.; Rivera, J.-P.; Guillet, E.; Bénech, J.-M.; Bernardinelli, G.; Scopelliti, R.; Donnio, B.; Guillon, D.; Bünzli, J.-C. G.; Piguat, C. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 157.

(64) Campidelli, S.; Lenoble, J.; Barberá, J.; Paolucci, F.; Marcaccio, M.; Paolucci, D.; Deschenaux, R. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7915.

(65) Terazzi, E.; Bocquet, B.; Campidelli, S.; Donnio, B.; Guillon, D.; Deschenaux, R.; Piguat, C. *Chem. Commun.* **2006**, 2922.

(66) Campidelli, S.; Vázquez, E.; Milic, D.; Lenoble, J.; Atienza Castellanos, C.; Sarova, G.; Guldi, D. M.; Deschenaux, R.; Prato, M. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7603.

Chart 1

Acid-G₁Acid-G₂Acid-G₃

The synthesis of the **BOD-G_n** ($n = 1, 2, 3$) compounds (Chart 2) was inspired by peptide synthesis⁶⁷ and was made feasible by using a solution of the **Acid-G_n** dendrimers and a Bodipy amino derivative⁶⁸ in the presence of the hydrochloride salt of 1-ethyl-3-[3-(dimethylamino)propyl]carbodiimide (EDC·HCl) and 4-dimethylaminopyridine (DMAP) (Scheme 1).

The purification of the **BOD-G_n** materials was achieved by column chromatography on silica gel followed by crystallization from a $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ mixture. The molecular structures and purity were assigned by

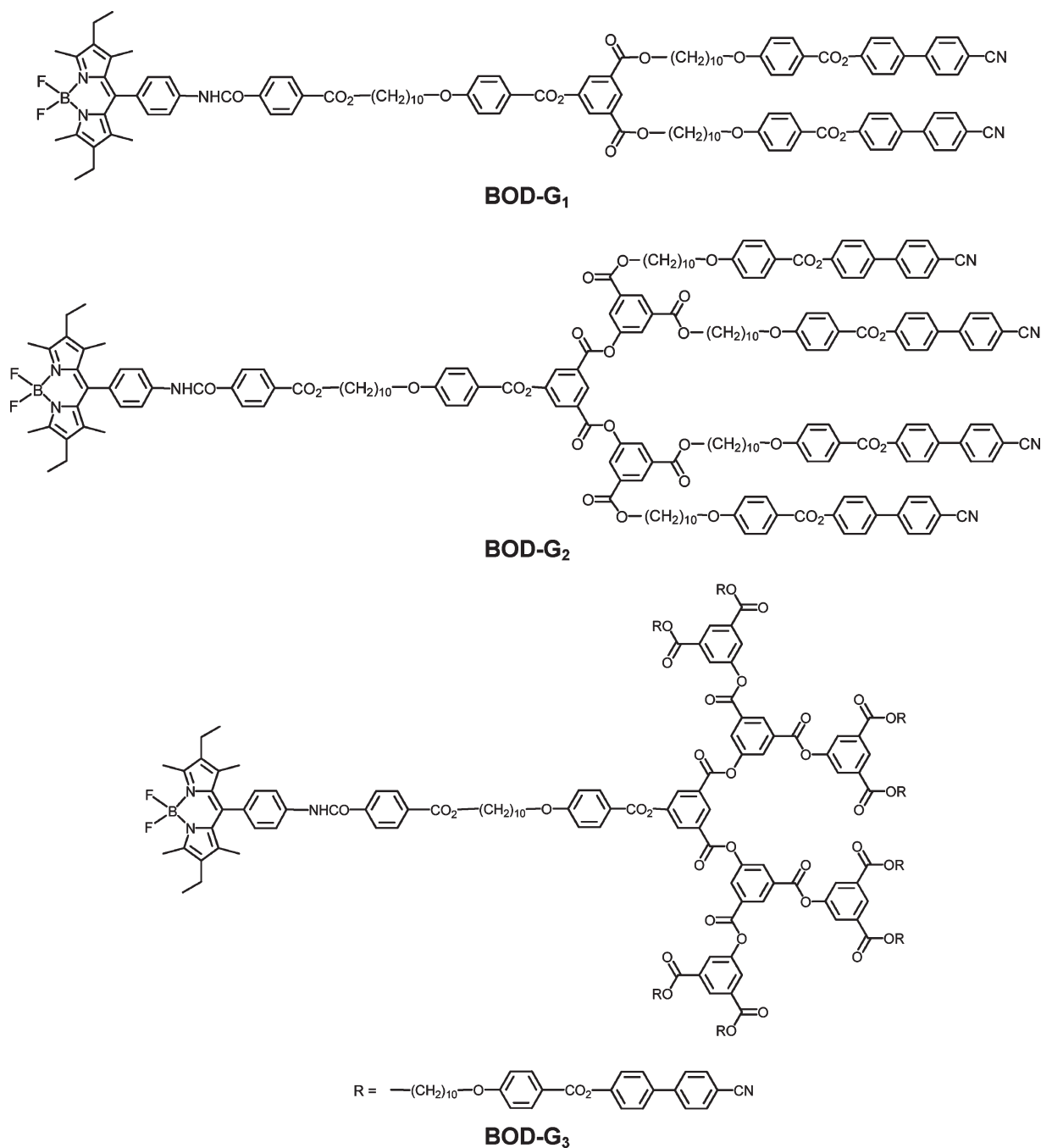
^1H and ^{13}C NMR spectroscopy, infrared spectroscopy, mass spectrometry, and elemental analysis.

Liquid-Crystalline Properties. The thermal and liquid-crystalline properties of **BOD-G_n** were investigated by polarized optical microscopy (POM) and differential scanning calorimetry (DSC). The mesomorphic properties of **Acid-G_n** have already been described elsewhere.^{18,65,66} The phase transition temperatures and thermodynamic data are reported in Table 1.

Compound **BOD-G₁** shows two mesophases, a nematic phase (schlieren texture) and a mesophase that could not be identified by POM as no typical texture was observed. Compounds **BOD-G₂** and **BOD-G₃** lead to the formation of smectic A phases (focal-conic and homeotropic textures).

(67) Chini, M.; Crotti, P.; Macchia, F. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4661.
 (68) Ziessel, R.; Bonardi, L.; Retailleau, P.; Ulrich, G. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3093.

Chart 2



The textures of the nematic and smectic A phases displayed by **BOD-G₁** and **BOD-G₃** are shown in Figures 1 and 2, as illustrative examples. The clearing point increases with the dendrimer generation. This behavior is due to the fact that the intermolecular interactions increase with the number of cyanobiphenyl units. A lowering of the clearing point is observed for the **BOD-G_n** compounds compared to their corresponding **Acid-G_n** precursors. This is a consequence of the presence of the *F*-Bodipy unit which generates steric hindrance, probed by the tetrahedral boron atom and the orthogonality of the phenyl ring in the meso position, the consequence of which is a decrease of the intermolecular interactions. Finally, the formation of smectic A phases observed for

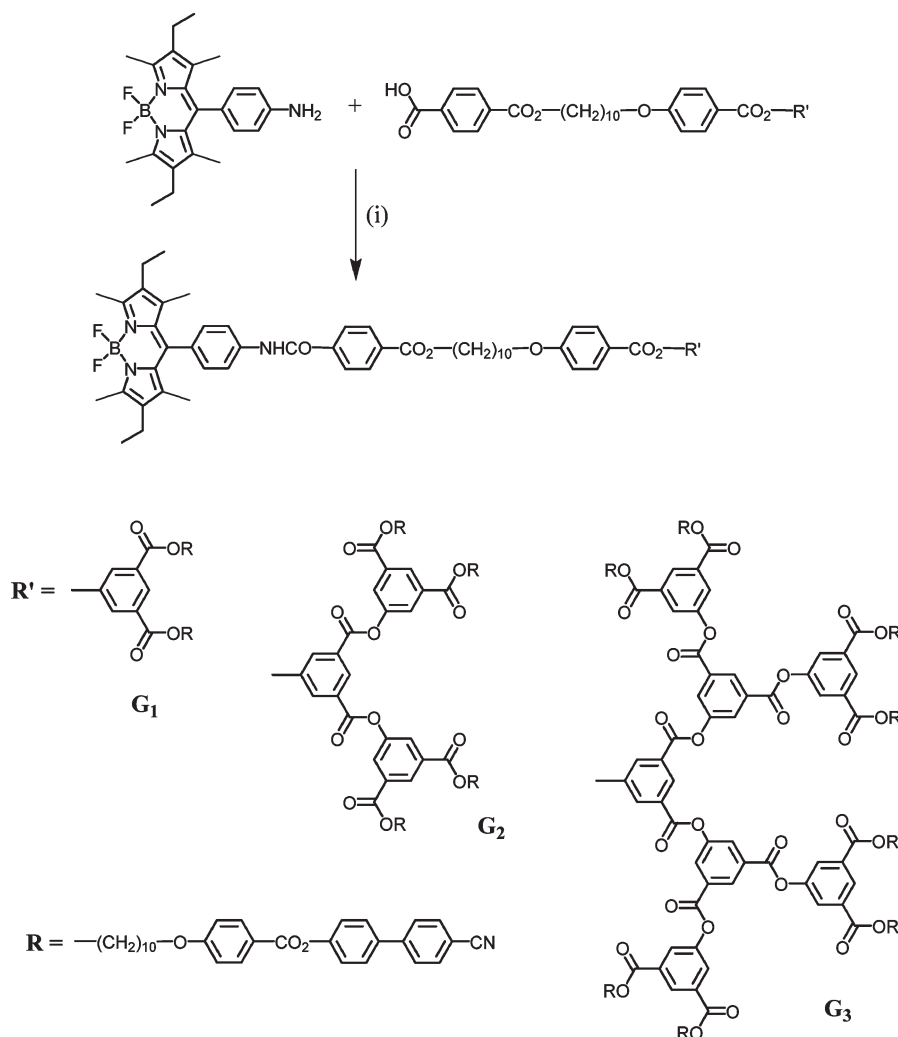
BOD-G₂ and **BOD-G₃** (and also for the liquid-crystalline precursors **Acid-G₂** and **Acid-G₃**) is in agreement with the nature of the dendromesogens which have a strong tendency to align parallel one to each other and so give rise to the formation of layers, as observed for analogous liquid-crystalline dendrimers^{11,16–18} and side-chain liquid-crystalline polymers.^{69–71}

Supramolecular Organization. The structures of the mesophases displayed by the **BOD-G_n** compounds were

(69) Kawakami, T.; Kato, T. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4475.

(70) Yamada, M.; Itoh, T.; Nakagawa, R.; Hirao, A.; Nakahama, S.-i.; Watanabe, J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 282.

(71) Barmatov, E. B.; Filippov, A. P.; Shibaev, V. P. *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 511.

Scheme 1. ^a

^a (i) 1-Ethyl-3-[3-(dimethylamino)propyl]carbodiimide (EDC·HCl), 4-dimethylamino-pyridine (DMAP), CH_2Cl_2 , r.t.; yields: 57% for **BOD-G₁**, 56% for **BOD-G₂**, 61% for **BOD-G₃**.

Table 1. Phase-Transition Temperatures^a with Enthalpy Changes for the BOD-G_n Dendrimers and Their Dendritic Carboxylic Acid Precursors

compound	T_g (°C)	transition	T (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹) per mesogenic unit
Acid-G₁ ⁶⁵		Cr → N	39	1.9	0.95
		N → I	194	6.2	3.1
Acid-G₂ ⁶⁶	45	SmA → I	203	18.6	4.65
		SmA → I	227	40.9 ^b	5.1
BOD-G₁	45	Cr → M ^c	86	41.0	20.5
		M → N	119	0.2	0.1
		N → I	123	0.1	0.05
BOD-G₂	72	Cr → SmA ^c	100	60.1	15.0
		SmA → I	155	8.3	2.1
BOD-G₃	54	Cr → SmA ^c	83	67.8	8.5
		SmA → I	210	37.0	4.6

^a T_g : glass transition temperature; Cr = semicrystalline solid; SmA = smectic A phase; N = nematic phase; M = unidentified mesophase; I = isotropic liquid. Temperatures are given as the onset of the peaks obtained during the second heating run. ^b A value of 4.9 kJ mol⁻¹ was incorrectly reported in ref 18. ^c Determined during the first heating run.

investigated by X-ray diffraction (XRD) at variable temperatures. The XRD data are reported in Table 2. At room temperature, before any thermal treatment, the three compounds yield patterns typical of crystalline phases. When they are heated into the mesophases and cooled down to room temperature, the XRD measurements indicate that crystallization does not take place and

the mesomorphic order is maintained. This result is consistent with the POM observations and DSC curves (as an illustrative example, DSC curves of **BOD-G₃** are shown in Figure 3). For **BOD-G₃**, the diffraction patterns taken under these conditions are characteristic of a smectic phase (Figure 4). They contain a sharp, strong reflection in the small-angle region and a broad, diffuse

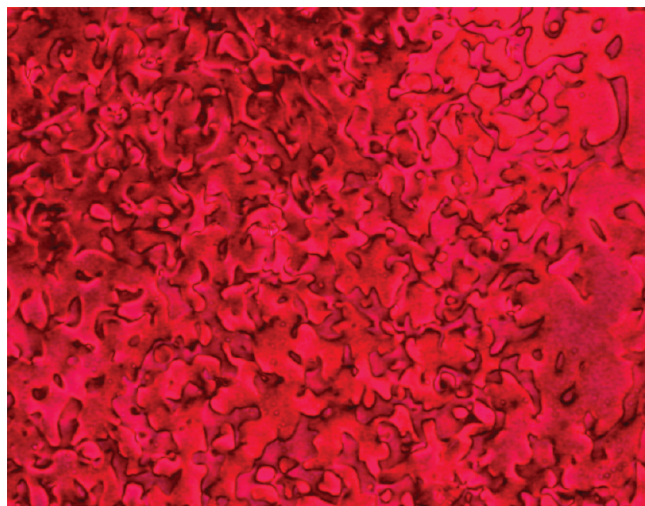


Figure 1. Thermal optical micrograph of the schlieren texture displayed by **BOD-G₁** in the nematic phase at 131 °C.



Figure 2. Thermal optical micrograph of the focal-conic fan texture displayed by **BOD-G₃** in the smectic A phase at 161 °C.

Table 2. X-ray Data of the BOD-G_n Dendrimers in the Smectic A Phase

compound	<i>T</i> (°C)	<i>d</i> ₀₀₂ ± 0.5 Å	<i>d</i> -layer spacing ± 1 Å
BOD-G₂	105	24	48
BOD-G₃	25	25.5	51
	105	25	50
	155	24.5	49
	205	24	48

halo in the wide-angle region. The small-angle maximum arises from the reflection of the X-rays on the smectic planes and, by applying Bragg's law, this maximum gives a *d*-layer spacing of 25.5 Å. The halo is consistent with the absence of positional order inside the layers. Thus, the pattern corresponds to a disordered smectic phase, that is, a smectic A phase in agreement with the textures observed by POM. The measurements were performed at several temperatures between the melting transition, detected during the first heating run by DSC, and the clearing point. In all cases, the same type of diffractograms was qualitatively obtained. The measured *d*-layer spacings slightly decreased upon increasing the temperature.

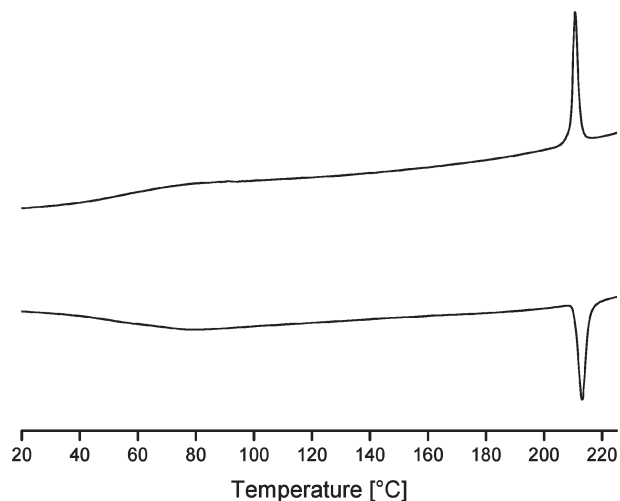


Figure 3. Differential scanning thermograms of **BOD-G₃** registered during the second heating (bottom)–cooling (top) cycle.

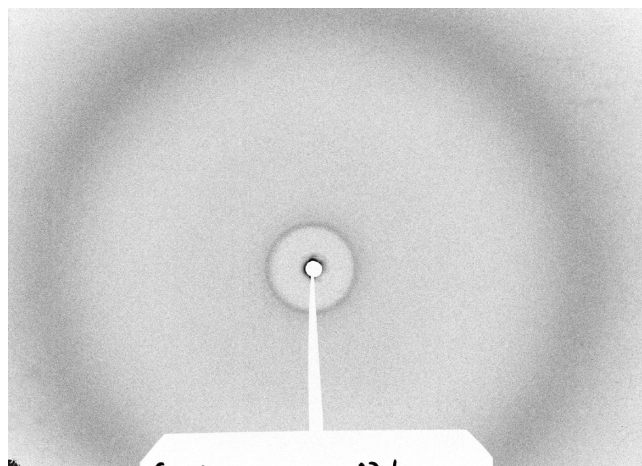


Figure 4. Small-angle diffraction pattern of compound **BOD-G₃** in the smectic A phase at room temperature (the sample was heated into the isotropic fluid and cooled down to room temperature).

The *d*-values obtained are 25, 24.5, and 24 Å at 105, 155, and 205 °C, respectively.

For **BOD-G₂**, a diffraction pattern typical of a smectic phase was obtained when the sample was heated above the clearing point and then cooled down to the mesophase, at 105 °C in this case. Under these conditions, a pattern similar to those recorded for **BOD-G₃** was obtained. The *d*-layer spacing was found to be 24 Å. From this value, which is close to the one obtained for **BOD-G₃**, it is concluded that both **BOD-G₂** and **BOD-G₃** display the same type of mesophases. It is interesting to note that the intensity of the Bragg reflection for **BOD-G₂** is much weaker and broader than for **BOD-G₃**.

For **BOD-G₁**, no reflections could be detected under any conditions applied from the clearing point down to room temperature. This result is consistent with the nematic phase identified by POM. However, both DSC and POM techniques indicated the transformation of the nematic phase into another one at 119 °C. Considering the structure of the liquid-crystalline promoters, this mesophase should be a disordered smectic phase.

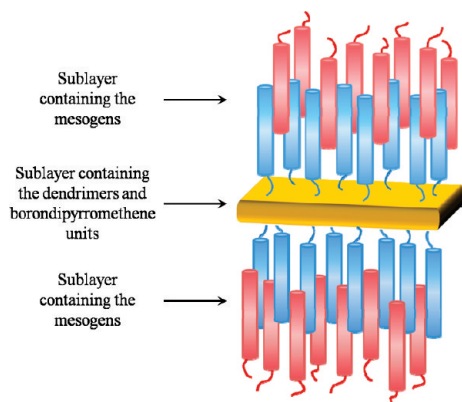


Figure 5. Postulated supramolecular organization of **BOD-G₃** within the smectic A phase. The interdigitation is illustrated by the red and blue cyanobiphenyl units: the blue units belong to the dendrimers which are displayed on the drawing, and the red units belong to dendrimers of adjacent layers. Some Bodipy units can also be localized in the sublayers containing the mesogenic units.

The absence of Bragg reflections for the low-temperature mesophase can account for a poor molecular layering due to a diffuse interface between the layers. This interface seems to become more and more diffuse as the generation of the dendrimer decreases, as deduced from the decrease in intensity and broadening of the Bragg signals in **BOD-G₂** compared to **BOD-G₃**, and from the absence of signals in the pattern of **BOD-G₁**.

To understand this behavior, it is important to compare the measured *d*-layer spacings and the molecular lengths. The estimated molecular lengths *L* (obtained by HyperChem software) in the most extended conformation are about 79 Å for **BOD-G₂** and 76 Å for **BOD-G₃**; as for the mesogenic unit, including the decamethylene spacer, the molecular length is about 31 Å. It is obvious that the experimentally determined *d*-layers spacings (i.e., 24 and 25 Å for **BOD-G₂** and **BOD-G₃**, respectively) cannot correspond to the layer thicknesses and thus the Bragg reflections are in fact the second order reflections, the first order reflections being absent. Such a result can be obtained when there is a strong modulation of the electronic density with a periodicity equal to half that of the layer thickness. In this case, the actual *d*-layer thicknesses at 105 °C are 48 Å (2×24 Å) for **BOD-G₂** and 50 Å (2×25 Å) for **BOD-G₃**. The fact that *d* is significantly smaller than *L* implies that the dendritic core extends laterally, approximately parallel to the layer planes. The cyanobiphenyl mesogenic units are oriented above and below the dendritic core and interdigitation occurs between neighboring layers (Figure 5). This model, which is in agreement with that found for other dendritic systems containing the same mesogenic units,^{18,64} implies the presence of a sublayer containing the aromatic dendritic branches located in the middle of the smectic layer. This sublayer has a high electronic density, and thus the smectic layers are formed by two alternating sublayers containing the dendritic core (including the *F*-Bodipy core) and the mesogenic units. This alternating structure accounts for the above-mentioned modulation of the electronic density with a periodicity that is half that

of the layer thickness. This phenomenon has been described for side-chain liquid-crystalline polymers and is accounted by the confinement of the polymer backbones in a thin sublayer perpendicular to the director, so that the backbones (the dendritic core in this case) produce an electron density maximum comparable to that of the mesogenic cores.^{72,73} Moreover, the interdigitation of the cyanobiphenyl mesogenic units makes the interface between the layers diffuse, and this is in agreement with the weakness (for **BOD-G₂** and **BOD-G₃**) [or absence (for **BOD-G₁**)] of the small-angle diffraction peaks.

Spectroscopic Studies. Spectroscopic data for the **BOD-G_n** compounds are gathered in Table 3. All the compounds show similar absorption features which are characteristic of Bodipy fluorophores, and a typical example is given in Figure 6. The absorption spectrum is composed of a strong $S_0 \rightarrow S_1$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) transition located around 525 nm, with molar extinction coefficients ranging from 70 000 to 80 000 $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$, in keeping with classical *F*-Bodipy derivatives.⁶⁸ A second absorption band, centered around 355 nm, is assigned to the $S_0 \rightarrow S_2$ transition of the Bodipy subunit.⁷⁴ The third absorption around 275 nm is likely due to $\pi-\pi^*$ and $n-\pi^*$ transitions localized on the dendrimer and dipyrromethene fragments. As expected, the absorption coefficients of the bands centered at 525 and 355 nm, belonging to the dipyrromethene fragment, remain constant within the series, whereas the absorption coefficient of the absorption band centered at 275 nm increases proportionally with the generation of the dendrimer. The **BOD-G_n** compounds have high fluorescence quantum yields ranging from 61 to 65%. The weak Stoke shifts (about 500 cm^{-1}) observed over the whole series of fluorophores are in agreement with a weakly polarized excited state typical of singlet emitting state. The excitation spectra, centered on the Bodipy fragment, match the absorption spectra (Figure 6 as a typical example), which is in agreement with a unique excited state. The fluorescence decay profiles of these molecules can be fitted by a single-exponential, with fluorescence lifetimes ranging from 6.1 to 7.7 ns (Table 3), in line with a singlet emissive state. The radiative rate constants are similar for all **BOD-G_n** compounds (within experimental error), attesting little influence of the mesogenic platform to the *F*-Bodipy residue.

Temperature-dependent fluorescence measurements were performed in the solid state with a spectrofluorimeter equipped with an optical fiber and a heating stage. The evolution of the luminescence of compound **BOD-G₁** in the solid state as a function of the temperature is presented in Figure 7. The emission spectrum measured at room temperature shows a large emission band from 525 up to 700 nm with two distinct maxima at 565 and

(72) Davidson, P.; Levelut, A. M.; Achard, M. F.; Hardouin, F. *Liq. Cryst.* **1989**, *4*, 561.

(73) Barberá, J.; Giorgini, L.; Paris, F.; Salatelli, E.; Tejedor, R. M.; Angiolini, L. *Chem.—Eur. J.* **2008**, *14*, 11209.

(74) Karolin, J.; Johansson, L. B.-A.; Strandberg, L.; Ny, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7801.

Table 3. Spectroscopic Data of the BOD-G_n Dendrimers Measured in Dichloromethane Solutions at 298 K

	C (mol·L ⁻¹)	λ_{abs} (nm)	λ (M ⁻¹ ·cm ⁻¹)	λ_{F} (nm)	Φ_{F}^a	τ_{F} (ns)	k_{r}^b (10 ⁸ s ⁻¹)	k_{nr}^b (10 ⁸ s ⁻¹)
BOD-G ₁	2.4×10^{-6}	525	72300	540	0.65	6.1	0.90	0.74
		355	11500					
		275	149300					
BOD-G ₂	1.4×10^{-6}	525	70900	540	0.63	7.7	0.82	0.48
		355	11200					
		275	277500					
BOD-G ₃	3.0×10^{-7}	525	78900	540	0.61	6.8	0.90	0.57
		355	12300					
		275	603000					

^aDetermined in dichloromethane solution using Rhodamine 6G as reference ($\Phi_{\text{F}} = 0.78$ in water, $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm).⁷⁵ All Φ_{F} are corrected for changes in refractive index. ^bCalculated using the following equations: $k_{\text{r}} = \Phi_{\text{F}}/\tau_{\text{F}}$, $k_{\text{nr}} = (1 - \Phi_{\text{F}})/\tau_{\text{F}}$, assuming that the emitting state is produced with unit quantum efficiency.

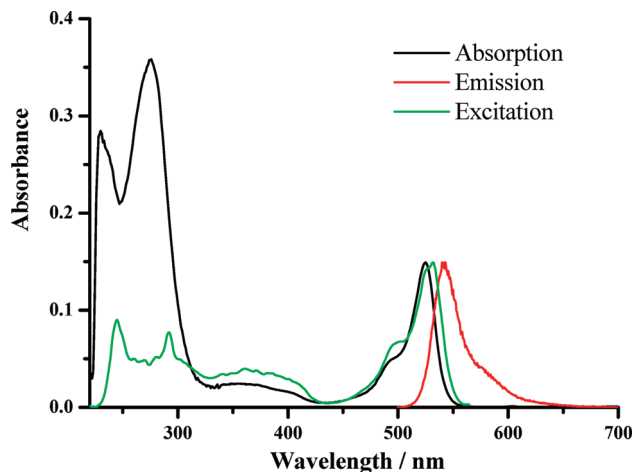


Figure 6. Absorption spectra for BOD-G₃ (absorption in black, excitation in green), and emission spectra in red ($\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm). All spectra were measured in CH₂Cl₂ at rt ($c = 2.4 \times 10^{-6}$ M).

650 nm. The band at 565 nm can be attributed, with respect to the measurements performed in dichloromethane, to the emission of the monomeric species and the red-shifted band at 650 nm to the emission of aggregated Bodipy species.⁵² This red-shift of the emission maxima is induced by the formation of molecular *J*-aggregates with a head-to-tail arrangement in which the excitonic energy is delocalized as a result of intermolecular coupling between molecules.²¹ Upon heating, the intensity of the emission band at 565 nm increases at the expense of the emission band at 650 nm. The augmentation of the temperature likely facilitates the dislocation of the aggregates in favor of the monomeric species which emits at 565 nm. The observed process is completely reversible, and upon cooling, the emission at 565 nm is depleted in favor of the emission at 650 nm.

For the larger BOD-G₂ and BOD-G₃ dendrimers, the room temperature luminescence spectra have a broad emission bands centered at 597 nm and at 604 nm, respectively. This single emission is likely attributed to the emission of the monomeric species, and no evidence for formation of aggregates was observed. Increasing the temperature does not significantly change the shape of the emission band but decreases the emission intensity due to nonradiative deactivation pathways. The emission maxima are slightly blue-shifted upon heating. The shift of the spectrum and the decrease of the intensity evolve mono-

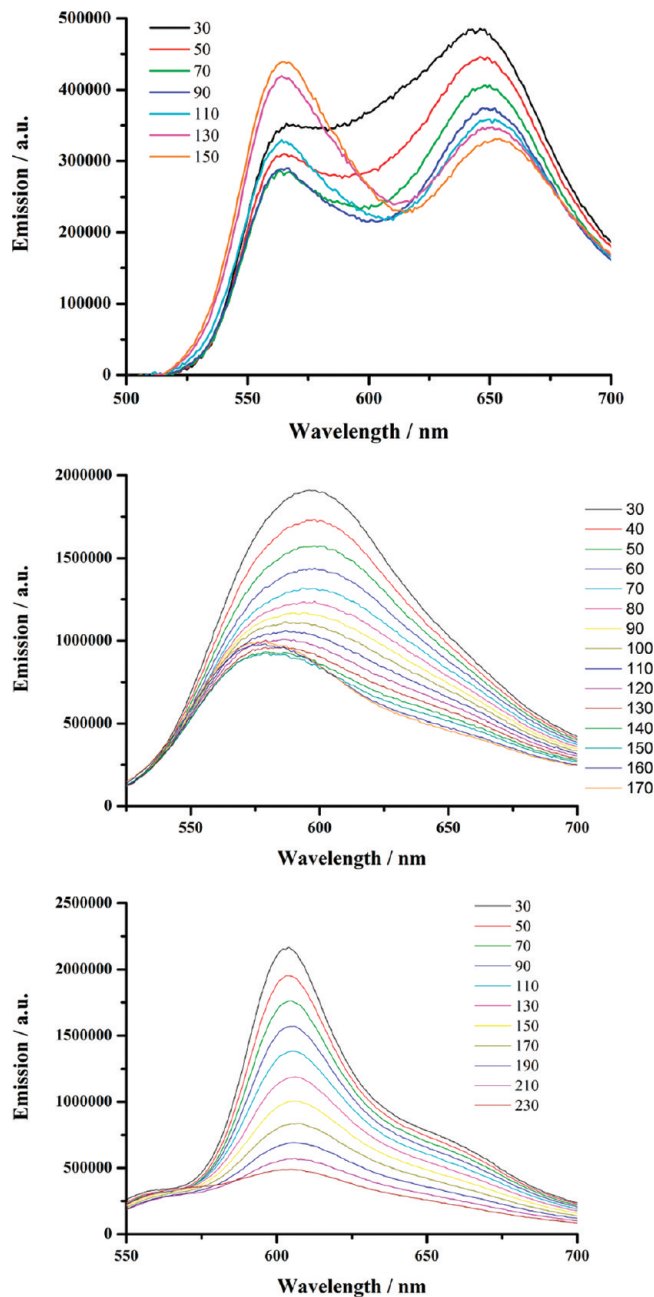


Figure 7. Solid state emission spectra of BOD-G₁ (upper), BOD-G₂ (middle), and BOD-G₃ (lower), measured at various temperatures upon heating ($\lambda_{\text{ex}} = 390$ nm) (second heating cycle).

tonically, and the shape of the emission band remains large and unstructured. No clear transitional effect can

be observed above and below the isotropization temperature. Upon cooling, the reverse process is observed in both cases excluding decomposition of the materials. The emission spectrum is gradually red-shifted, and the intensity of emitted light increases, reaching the value of the room temperature.

From these solid-state emission studies, it clearly appears that *F*-Bodipy aggregates are prominently formed with dendrimer **G**₁ whereas less aggregated species are formed with the larger **G**₂ and **G**₃ dendrimers. In the case of **G**₂ and **G**₃ dendrimers, their large sizes, most likely, account for a better coating and isolation of the *F*-Bodipy fragment. The smaller size dendrimer appears to be less effective to isolate the Bodipy fluorophores in the mesomorphic state.

Conclusions

Difluoro-bora-diaza-*s*-indacene dyes have been successfully grafted onto poly(aryl ester) dendrons bearing cyanobiphenyl mesogenic units *via* the formation of amide bonds. These dual dendritic units appear remarkably stable in solution and in the solid state, and no fluorescence decrease was observed versus time even by heating up to 200 °C. The second- and third-generation dendrimers display smectic A phases; the first-generation dendrimer shows a nematic phase and an unidentified phase. Interestingly, we found that the dyes remain highly fluorescent in the mesophases. Moreover, aggregates of *F*-Bodipy are prominently present in the first-generation dendrimer and the second- and third-generation dendrimers favor dispersion of the dye moieties, preventing the formation of aggregates. The red shift of the emitted light above 700 nm is in favor of *J*-aggregates. Our results show that highly fluorescent dendritic mesomorphic materials can be adequately produced and that the aggregation tendency of *F*-Bodipy can be adjusted by the choice of the dendrimer generation. We believe that this research is helpful for the design of multicolored liquid crystals for which adequate mixing of mesogenic dyes with different colors might favor excitonic energy transfer processes strongly dependent on the nature of the mesophases. Even though a significant amount of knowledge is available in the design of fluorescent mesogens, the control of energy transfer processes in a few nanometers scale length and their application in organic electronic devices are still challenges, in particular within the context of the emerging areas of supramolecular electronics and nanodevices.

Experimental part

Transition temperatures (onset point) and enthalpies were determined with a differential scanning Mettler DSC DSC822° calorimeter, under N₂/He, at a rate of 10 °C/min. Optical studies were conducted using a Zeiss-Axioskop polarizing microscope equipped with a Linkam-THMS-600 variable-temperature stage. The XRD patterns were obtained with a pinhole camera (Anton-Paar) operating with a point-focused Ni-filtered Cu Kα beam. The samples were held in Lindemann glass

capillaries (1 mm diameter) located perpendicular to the X-ray beam and heated, when necessary, with a variable-temperature attachment. The patterns were collected on flat photographic film perpendicular to the X-ray beam. The *d*-layer spacings were obtained via Bragg's law.

The 300.1 (¹H) and 75.5 MHz (¹³C) spectra were recorded at room temperature using perdeuterated solvents as internal standards. FT-IR spectra were recorded using a Perkin-Elmer "spectrum one" spectrometer equipped with an ATR "diamond" apparatus. UV-vis spectra were recorded using a Shimadzu UV-3600 dual-beam grating spectrophotometer with a 1 cm quartz cell. Fluorescence spectra were recorded on a HORIBA Jobin-Yvon fluoromax 4P spectrofluorimeter with a 1 cm quartz cell for solutions or an optical fiber for solids. All fluorescence spectra were corrected. The fluorescence quantum yield (ϕ_{exp}) was calculated from eq 1. Here, *F* denotes the integral of the corrected fluorescence spectrum, *A* is the absorbance at the excitation wavelength, and *n* is the refractive index of the medium. The reference system used was rhodamine 6G in methanol ($\phi_{\text{ref}} = 0.78$, $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm).

$$\Phi_{\text{exp}} = \Phi_{\text{ref}} \frac{F\{1 - \exp(-A_{\text{ref}} \ln 10)\}n^2}{F_{\text{ref}}\{1 - \exp(-A \ln 10)\}n_{\text{ref}}^2} \quad (1)$$

Luminescence lifetimes were measured on a PTI QuantaMaster spectrofluorimeter using TimeMaster software with time-correlated single photon mode coupled to a Stroboscopic system. The excitation source was a thyatron-gated flash lamp filled with nitrogen gas. No filter was used for the excitation. An interference filter centered at 550 nm selected the emission wavelengths. The instrument response function was determined by using a light-scattering solution (LUDOX). Chromatographic purification was conducted using 40–63 μm silica gel. Thin layer chromatography (TLC) was performed on silica gel plates coated with fluorescent indicator. All mixtures of solvents are given in v/v ratio.

General Procedure for the Synthesis of BOD-G_n Compounds (Scheme 1). To a stirred solution of **Acid-G_n** (1 equiv) in dry CH₂Cl₂ were added sequentially **B-amino** (10-[4-aminophenyl]-2,8-diethyl-5,5-difluoro-1,3,7,9-tetramethyldipyrrolo[1,2-*c*:2,1-*f*][1,3,2]diazaborinin-4-ium-5-uide), 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide (EDC·HCl) (3 equiv), and 2,2-dimethylaminopyridine (DMAP) (3 equiv). The reaction mixture was stirred at room temperature until TLC (SiO₂; CH₂Cl₂/MeOH 99:1) indicated no more evolution of the reaction (about 48 h). The reaction mixture was evaporated to dryness, and the residue was dissolved in CH₂Cl₂ (20 mL) and washed with water (3 × 15 mL). The organic layer was dried (MgSO₄) and filtered and the solvent evaporated. The crude product was purified by chromatography on a column packed with silica gel using CH₂Cl₂/MeOH (100/0 to 99.7/0.3) as eluent. Recrystallization from CH₂Cl₂/CH₃CN afforded the desired **BOD-G_n** compounds as red powders.

Compound BOD-G₁. **BOD-G₁** was prepared from **Acid-G₁** (0.112 g, 0.07 mmol), **B-amino** (0.033 g, 0.08 mmol), EDC·HCl (0.040 g, 0.21 mmol), DMAP (0.026 g, 0.21 mmol), and CH₂Cl₂ (20 mL) to give 0.080 g (57%) of **BOD-G₁** after crystallization from CH₂Cl₂/CH₃CN. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) = 8.59 (t, 1H, arom. H), 8.22–8.08 (m, 8H, arom. H), 8.05 (d, 2H, arom. H), 8.03–7.93 (m, 3H, NH + AB sys.), 7.82 (d, 2H, AB sys.), 7.76–7.57 (m, 12H, arom. H), 7.32 (d, 6H, arom. H), 7.02–6.93 (m, 6H, arom. H), 4.42–4.28 (m, 6H, CO₂CH₂), 4.11–3.94 (m, 6H, CH₂O), 2.53 (s, 6H, CH₃–BOD), 2.30 (q, 4H, CH₂–ethylBOD), 1.89–1.70 (m, 12 H, CO₂CH₂CH₂ and CH₂CH₂O), 1.54–1.23 (m, 42 H, CH₂ + CH₃–BOD), 0.98

(t, 6H, CH₃-ethylBOD). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ (ppm) = 165.70, 165.09, 164.85, 164.56, 163.88, 163.72, 151.61, 144.86, 136.69, 132.83, 132.64, 132.43, 132.34, 130.00, 129.21, 128.33, 127.68, 127.30, 127.16, 122.55, 121.22, 120.36, 118.86, 114.46, 114.39, 111.01, 68.36, 65.75, 65.63, 30.90, 29.44, 29.40, 29.31, 29.21, 29.08, 28.65, 25.95, 17.07, 14.60, 12.51, 11.93; IR (KBr, cm⁻¹): ν = 2926, 2853, 2227, 1725, 1680, 1605, 1579, 1540, 1511, 1494, 1475, 1422, 1400, 1319, 1259, 1193, 1166, 1113, 1066, 1015, 1006, 980, 918, 878, 844, 819. MALDI-TOF (nature of peak): 1891.4 ([M], 100). Anal. Calcd for C₁₁₆H₁₂₂BF₂N₅O₁₆: C, 73.68; H, 6.50; N, 3.70. Found: C, 73.45; H, 6.25; N, 3.49.

Compound BOD-G₂. BOD-G₂ was prepared from Acid-G₂ (0.082 g, 0.03 mmol), B-amino (0.031 g, 0.08 mmol), EDC·HCl (0.017 g, 0.09 mmol), DMAP (0.011 g, 0.09 mmol), and CH₂Cl₂ (20 mL) to give 0.052 g (56%) of BOD-G₂ after crystallization from CH₂Cl₂/CH₃CN. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) = 8.93 (t, 1H, arom. H), 8.63 (t, 2H, arom. H), 8.35 (d, 2H, arom. H), 8.21–8.04 (m, 16H, arom. H), 7.97 (d, 2H, AB sys.), 7.82 (d, 2H, AB sys.), 7.76–7.55 (m, 25 H, arom. H + NH), 7.35–7.22 (m, 10 H, arom. H), 7.03–6.90 (m, 10H, arom. H), 4.36 (t, 10H, CO₂CH₂), 4.03 (t, 10H, CH₂O), 2.53 (s, 6H, CH₃-BOD), 2.30 (q, 4H, CH₂-ethylBOD), 1.90–1.69 (m, 20 H, CO₂CH₂CH₂ and CH₂CH₂O), 1.54–1.22 (m, 66H, CH₂ + CH₃-BOD), 0.98 (t, 6H, CH₃-ethylBOD). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ (ppm) = 164.87, 164.81, 163.70, 163.06, 151.60, 150.55, 144.85, 136.69, 132.64, 132.54, 132.33, 131.14, 130.02, 129.24, 129.03, 128.32, 127.67, 127.14, 126.99, 122.55, 121.23, 120.34, 118.85, 114.56, 114.37, 111.02, 68.43, 68.34, 65.87, 29.45, 29.41, 29.31, 29.21, 29.08, 28.64, 25.96, 25.94, 17.07, 14.60, 11.93. IR (KBr, cm⁻¹): ν = 2926, 2854, 2226, 1724, 1675, 1603, 1579, 1540, 1510, 1493, 1475, 1439, 1422, 1391, 1315, 1248, 1194, 1163, 1109, 1060, 1018, 1005, 979, 923, 881, 843. MALDI-TOF (nature of peak): 3126.5

([M], 100). Anal. Calcd for C₁₉₂H₁₉₂BF₂N₇O₃₀: C, 73.76; H, 6.19; N, 3.14. Found: C, 73.42; H, 5.87; N, 2.88.

Compound BOD-G₃. BOD-G₃ was prepared from Acid-G₃ (0.130 g, 0.025 mmol), B-amino (0.012 g, 0.03 mmol), EDC·HCl (0.014 g, 0.075 mmol), DMAP (0.009 g, 0.075 mmol), and CH₂Cl₂ (40 mL) to give 0.085 g (61%) of BOD-G₃ after crystallization from CH₂Cl₂/CH₃CN. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) = 8.98–8.94 (m, 3H, arom. H), 8.62 (t, 4H, arom. H), 8.39 (d, 6H, arom. H), 8.16–8.07 (m, 26H, arom. H), 7.97 (d, 2H, AB sys.), 7.81 (d, 2H, AB sys.), 7.75–7.56 (m, 51H, arom. H + NH), 7.35–7.21 (m, 18H, arom. H), 7.02–6.90 (m, 18H, arom. H), 4.35 (t, 18H, CO₂CH₂), 4.02 (t, 18H, CH₂O), 2.53 (s, 6H, CH₃-BOD), 2.30 (q, 4H, CH₂-ethylBOD), 1.87–1.69 (m, 36H, CO₂CH₂CH₂ and CH₂CH₂O), 1.52–1.21 (m, 114H, CH₂ + CH₃-BOD), 0.98 (t, 6H, CH₃-ethylBOD). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ (ppm) = 164.83, 164.77, 163.68, 151.58, 150.50, 144.82, 136.68, 132.63, 132.32, 128.31, 127.66, 126.96, 122.53, 121.24, 118.83, 114.36, 111.03, 68.33, 65.88, 30.90, 29.44, 29.41, 29.31, 29.21, 29.08, 28.64, 25.96, 25.92, 14.60. IR (KBr, cm⁻¹): ν = 2925, 2853, 2226, 1725, 1678, 1603, 1578, 1538, 1510, 1493, 1474, 1436, 1422, 1392, 1315, 1253, 1196, 1163, 1112, 1064, 1005, 980, 909, 881, 842. MALDI-TOF (nature of peak): 5596.8 ([M], 100). Anal. Calcd for C₃₄₄H₃₃₂BF₂N₁₁O₅₈: C, 73.82; H, 5.98; N, 2.75. Found: C, 73.53; H, 5.77; N, 2.49.

Acknowledgment. R.D. thanks the Swiss National Foundation (Grant 200020-119648) for financial support. Financial support from the MICINN-FEDER Spanish project CTQ2006-15611-C02-01 is gratefully acknowledged. The Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) is also acknowledged for partial financial support and research facilities.

7. Synthèse d'hexa-adduits du fullerène

7.1. Introduction

Les propriétés physiques et chimiques des fullerènes, troisième forme allotropique du carbone, ont conduit le C₆₀, forme la plus abondante, à être l'objet d'intenses recherches dès sa découverte en 1985,^[1] et surtout dès sa disponibilité en quantité appréciable en 1990.^[2]

Il existe plusieurs possibilités de fonctionnaliser le fullerène qui permettent de conserver ses propriétés physicochimiques tout en augmentant sa solubilité. Le C₆₀, fort accepteur d'électrons,^[3] réagit comme une oléfine déficitaire en électron et est donc attaqué par des espèces nucléophiles sur les jonctions 6,6, qui possèdent une plus grande densité électronique.

La cyclopropanation du C₆₀, conduisant à la formation d'un méthano fullerène, a été obtenue pour la première fois par Wudl et *al.* en 1991, par un mécanisme de cycloaddition du diazométhane,^[4-6] puis par Bingel en 1993, par un mécanisme d'addition/élimination d'un bromo-malonate sur le C₆₀ (Figure 7.1.).^[7]

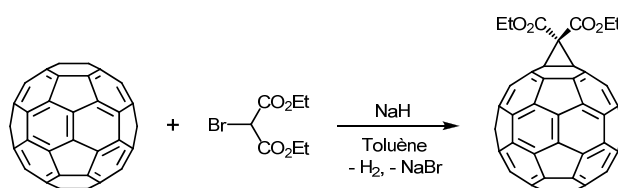


Figure 7.1. Réaction de Bingel : synthèse d'un méthano fullerène.

Un autre mode de liaison, devenu très populaire, a été décrit par Prato et *al.* en 1998.^[8] La cycloaddition 1,3-dipolaire sur une double liaison du fullerène d'un α -amino acide et d'un aldéhyde mène à la formation d'une fulléropyrrolidine (Figure 7.2.).

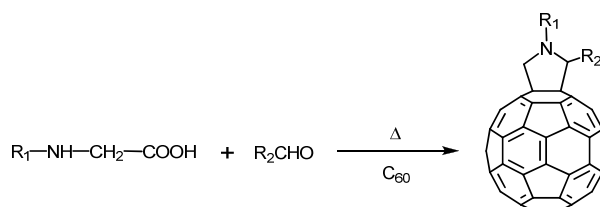


Figure 7.2. Cycloaddition 1,3-dipolaire : synthèse d'une fulléropyrrolidine.

L'utilisation de dérivés liquides-cristallins a permis d'ordonner le fullerène et de contrôler l'orientation des molécules. L'incorporation du C_{60} dans des cristaux liquides a de plus offert l'avantage de pouvoir combiner les propriétés électroattractives du C_{60} à l'anisotropie des cristaux liquides.^[9]

Le premier cristal liquide contenant du C_{60} a été synthétisé en 1996 par Deschenaux et *al.*^[10] Il s'agit d'un cristal liquide thermotrope contenant deux unités cholestériques, attachées de manière covalente à un méthanofullerène. Ce composé présente une phase smectique A monotrope entre 190 et 140°C et une bonne stabilité thermique (Figure 7.3.).

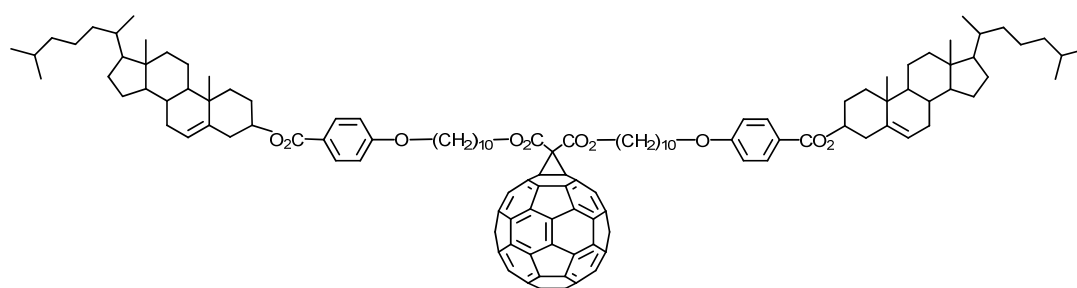


Figure 7.3. Premier dérivé liquide-cristallin du fullerène.

Quatre méthodes principales ont été mises au point pour la synthèse de cristaux liquides contenant du fullerène : 1) l'addition de malonates liquides-cristallins au C_{60} ,^[11, 12] aboutissant à des dérivés méthanofullerènes, selon la synthèse décrite par Bingel, 2) la cycloaddition 1,3-dipolaire d'aldéhydes liquides-cristallins et de sarcosine (ou d'un autre acide α -aminé) au C_{60} ,^[13] conduisant à la formation de fulléropyrrolidines, 3) la formation d'un complexe à partir de cyclotrivrétrylènes (CTV) mésomorphes et de C_{60} ,^[14] et 4) l'addition, autour d'un pentagone du C_{60} , de cinq groupes aromatiques supportant des chaînes alkoxy, conduisant à la formation de molécules coniques, dont la forme rappelle celle d'un volant de badminton.^[15]

La première méthode a notamment permis à Deschenaux et *al.*, en 1999, de synthétiser un hexa-adduit du C_{60} de symétrie T_h , à partir de six malonates mésomorphes contenant chacun deux unités cyanobiphényles, le produit final présentant une phase smectique A énantiotrope de 80 à 133°C.^[16] Selon le modèle proposé, les unités cyanobiphényles sont orientées de part et d'autre du fullerène, remplissant ainsi les conditions requises pour générer le mésomorphisme et favorisant la formation de couches (Figure 7.4.).

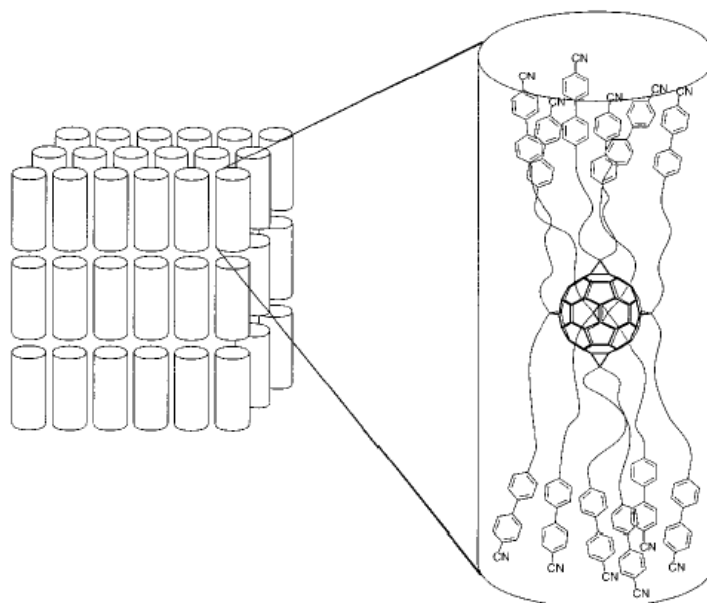


Figure 7.4. Modèle proposé pour l'organisation de l'hexa-adduit synthétisé par Deschenaux et *al.* en 1999.^[16]

Les hexa-adduits du fullerène sont des molécules de choix pour la synthèse de cristaux liquides.^[16-20] Jusqu'à ce jour, la méthode la plus couramment utilisée pour la synthèse d'hexa-adduits du fullerène est celle dérivée de la réaction de Bingel,^[7] qui a été développée par Hirsch et *al.*^[21] et ensuite améliorée par Sun et *al.*^[22, 23] Si cette méthode s'avère efficace avec des malonates relativement simples, ses rendements peuvent rapidement chuter avec des malonates structurellement plus encombrés.

Pour éviter ce problème, la méthode utilisée dans ce chapitre est celle proposée par Nierengarten et *al.*^[24] : préparation d'un hexa-adduit du fullerène comportant douze fonctions azotures, suivie de la fonctionnalisation de ces douze groupes terminaux par une réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen (« Click Chemistry »).^[25] L'hexa-adduit de départ sera fonctionnalisé par le mésogène cyanobiphényle **1** et par les dendrons de première et deuxième génération **6** et **11**, préalablement estérifiés par l'acide heptynoïque, afin d'obtenir les alcynes correspondants, **64**, **65** et **66**, nécessaires à la cycloaddition 1,3-dipolaire. Ces dendrons ont été choisis dans le but d'obtenir des phases liquides-cristallines lamellaires générées par les mésogènes cyanobiphényles.

7.2. Synthèse

Les composés de ce chapitre ont été synthétisés en collaboration avec le groupe du Prof. Jean-François Nierengarten de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg.

Pour permettre la fixation des dendrimères à sa surface, un hexa-adduit du fullerène comportant douze fonctions azotures doit préalablement être préparé (Figure 7.5.).^[24]

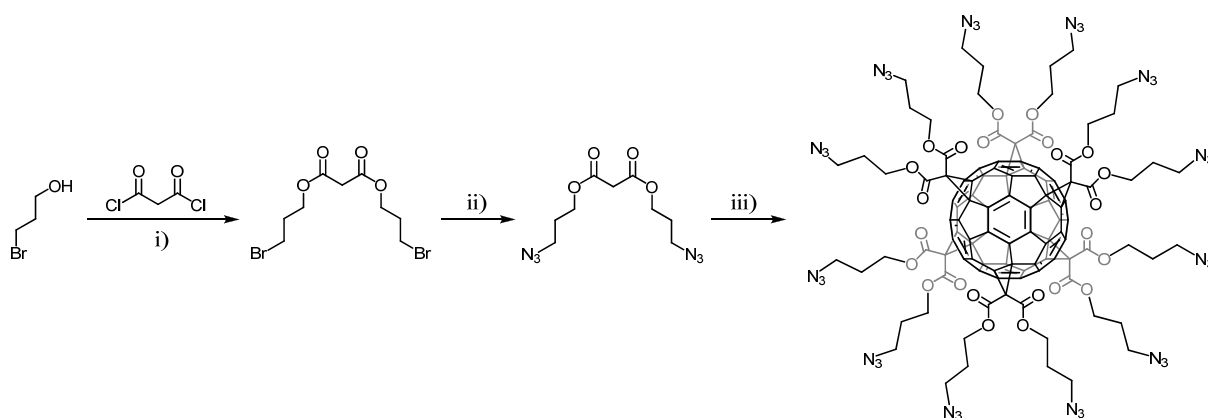


Figure 7.5. Synthèse de l'hexa-adduit comportant douze fonctions azotures. i) CH₂Cl₂, pyridine, de 0°C à t.a. 18 h, 83%. ii) DMF, NaN₃, t.a. 16 h, 95%. iii) ODCB, C₆₀, DBU, CBr₄, t.a. 72 h, 62%.^[24]

Le mésogène et les dendrons alcools poly(aryl ester) **1**, **6** et **11** ont été estérifiés avec l'acide 6-heptynoïque. Les alcynes **64**, **65** et **66** ont ainsi été obtenus (Figure 7.6.).

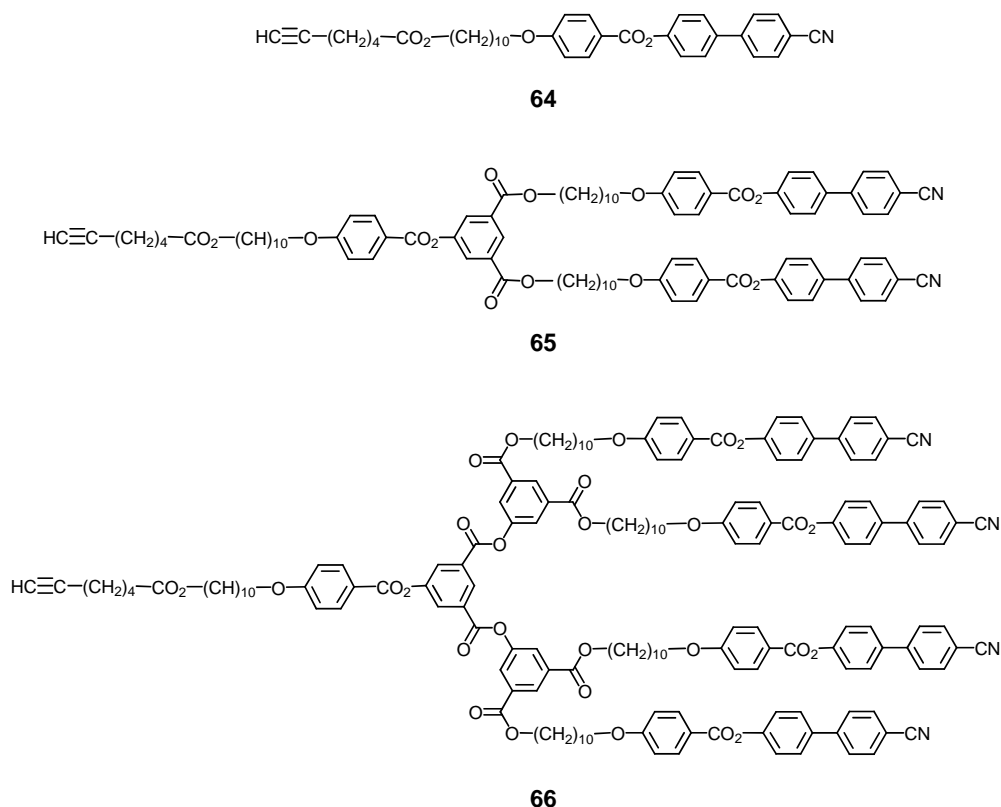


Figure 7.6. Mésogène (**64**) et dendrons poly(aryl ester) alcynes de première (**65**) et deuxième génération (**66**).

Les alcynes **64** à **66** ont ensuite été utilisés pour la synthèse d'hexa-adduits du fullerène, *via* une réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen (« Click Chemistry »).^[25] L'hexa-adduit azoture et le dendron alcyne sont agités à température ambiante pendant 12 heures dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$, en présence de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ et d'ascorbate de sodium.^[24] Après traitement et purification, les hexa-adduits **67** à **69** sont obtenus (Figure 7.7.).

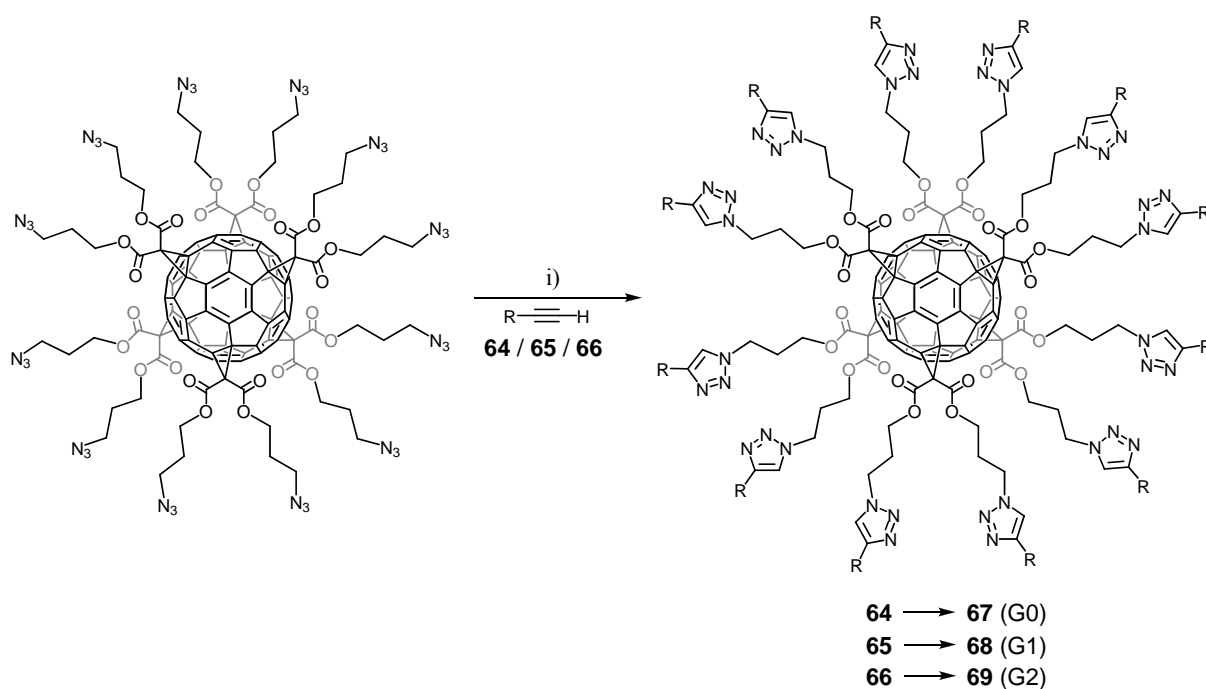


Figure 7.7. Synthèse des hexa-adduits **67** à **69**. i) CH_2Cl_2 , H_2O , $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, ascorbate de sodium, t.a. 12 h.

7.3. Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des alcynes intermédiaires **64** à **66** et des hexa-adduits **67** à **69** ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée (MLP) et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Les mésophases ont été identifiées à partir de textures caractéristiques. Les mesures par DSC ont été effectuées à $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les températures et enthalpies de transition des composés sont rassemblées dans le Tableau 7.1.

Tableau 7.1. Températures et enthalpies de transition des alcynes **64** à **66** et des hexa-adduits **67** à **69**.

Composé	T _g [°C]	Transition ^a	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
64		Cr → SmA	112	72,6
		SmA → N	157	1,5
		N → I	159	0,6
65		Cr → SmA	107	56,3
		(SmC → SmA)	68	0,2
		SmA → N	151	0,2
		N → I	162	1,4
66	70	SmA → N	170	6,0
		N → I	175	0,9
67	^b	M → D	191	834,0
68	41	SmC → SmA	113	11,5
		SmA → I	186	100,4
69		Cr → M	50 ^c	16,0
		M → D	207 ^c	114,5

^a Cr : solide ou solide cristallin ; SmA : phase smectique A ; N : phase nématique ; I : liquide isotrope ; SmC : phase smectique C ; M : phase non-identifiée ; D : décomposition.

^b Non déterminée.

^c Premier chauffage.

Le mésogène alcyne **64** développe une phase smectique A entre 112 et 157°C et une phase nématique sur une petite plage de température, entre 157 et 159°C (Figures 7.8. et 7.9.).

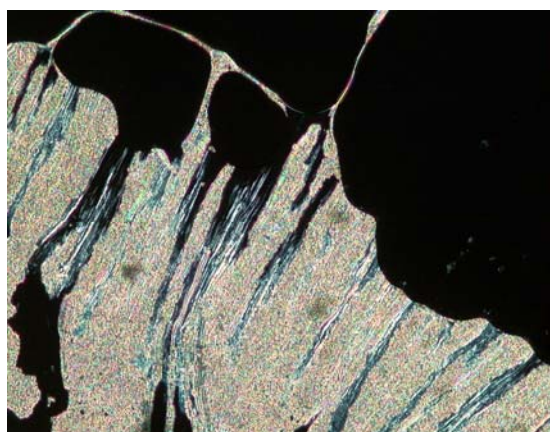


Figure 7.8. Texture de la phase smectique A de **64** à 112°C.

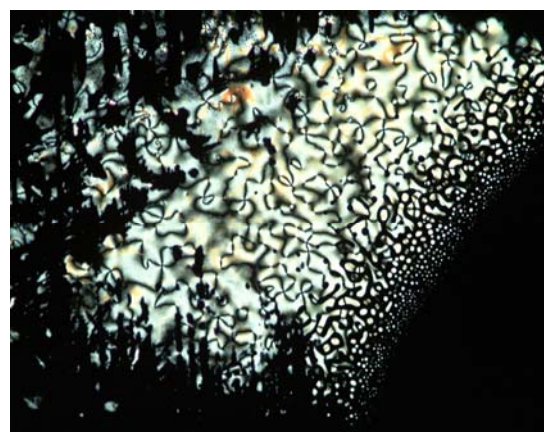


Figure 7.9. Texture de la phase nématique de **64** à 150°C.

L'alcyne de première génération **65** forme également une phase smectique A et nématique, mais il développe en plus, au refroidissement, une phase smectique C monotrope en dessous de 68°C (Figures 7.10. à 7.12.).

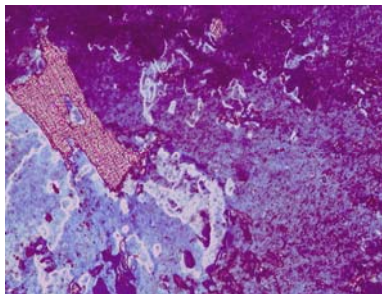


Figure 7.10. Texture de la phase smectique C de **65** à 66°C.

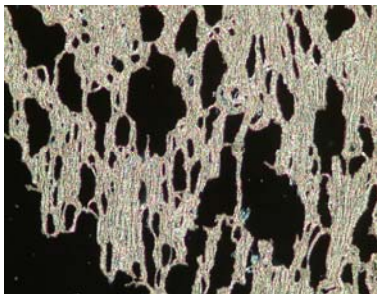


Figure 7.11. Texture de la phase smectique A de **65** à 109°C.



Figure 7.12. Texture de la phase nématique de **65** à 157°C.

Le dendron alcyne de deuxième génération **66** développe, quant à lui, une phase smectique A entre 70 et 170°C et une phase nématique entre 170 et 175°C (Figures 7.13. et 7.14.).

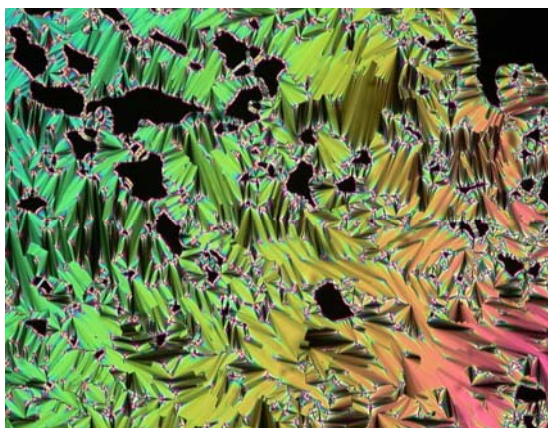


Figure 7.13. Texture de la phase smectique A de **66** à 164°C.

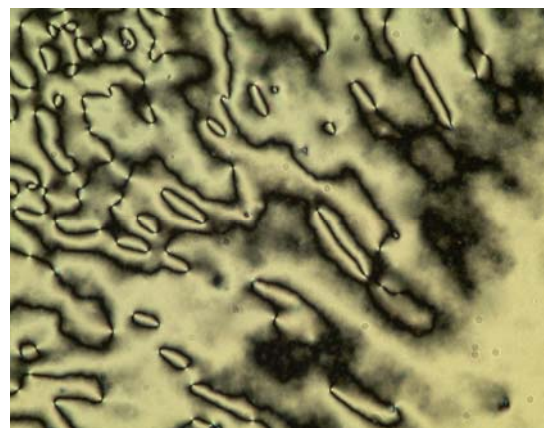


Figure 7.14. Texture de la phase nématique de **66** à 171°C.

La température d'isotropisation des trois alcynes **64** à **66** s'accroît avec la génération du dendron, la mésophase formée étant stabilisée par les interactions entre les mésogènes cyanobiphényles qui sont multipliés par deux à chaque génération (Figure 7.15.).

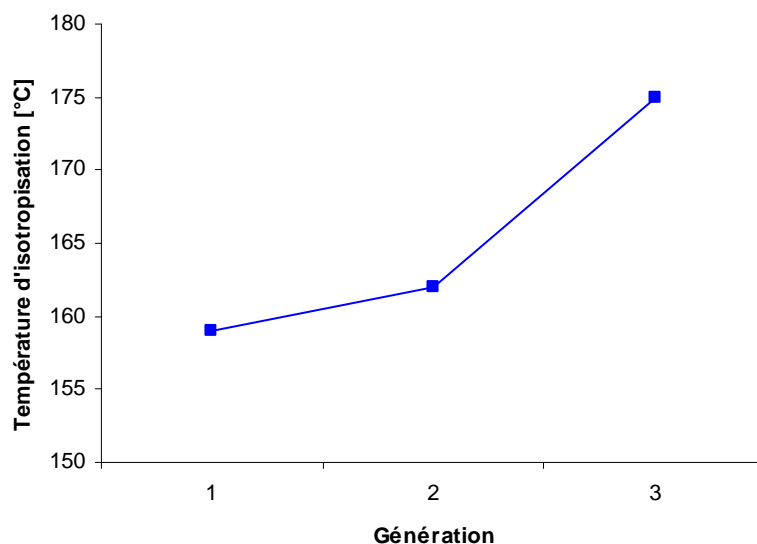


Figure 7.15. Représentation de la variation de la température d'isotropisation en fonction de la génération pour les composés alcynes **64** à **66**.

A 160°C, l'hexa-adduit **67**, comportant douze mésogènes, semble être mésomorphe, mais sa phase n'a pas pu être identifiée au MLP. Sa température de décomposition est confondue avec sa température d'isotropisation, à 191°C. L'hexa-adduit de première génération **68** développe, quant à lui, une phase smectique C entre 41 et 113°C et une phase smectique A entre 113 et 186°C. Ces phases sont parfaitement visibles au MLP (Figures 7.16. et 7.17.). Finalement, l'hexa-adduit de deuxième génération **69** est mésomorphe sur une large plage de température s'étalant de 50 à 207°C. Sa phase n'a pas pu être identifiée par MLP. Une caractérisation par rayons X sera nécessaire pour déterminer le mésomorphisme de ces produits.

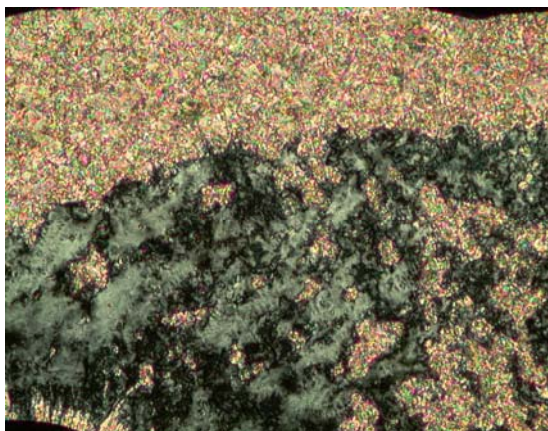


Figure 7.16. Texture de la phase smectique C de **68** à 103°C.

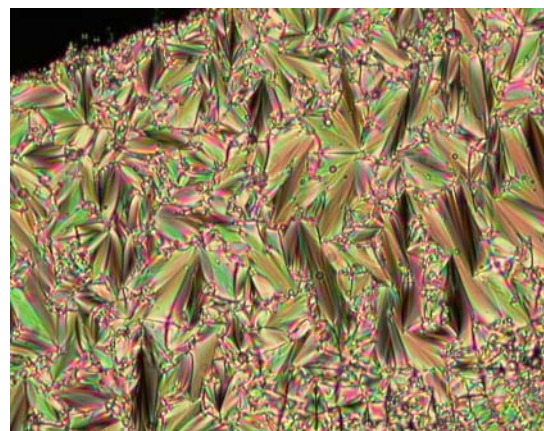


Figure 7.17. Texture de la phase smectique A de **68** à 176°C.

7.4. Conclusion

A partir du mésogène cyanobiphényle alcool **1** et des dendrons poly(aryl ester) alcools de première et deuxième génération **6** et **11**, trois nouveaux dendrons comportant une fonction alcyne ont été synthétisés par estérification avec l'acide 6-heptynoïque. Ces trois composés sont mésomorphes, ils développent des phases nématiques ou lamellaires. Ils ont ensuite été utilisés pour fonctionnaliser un hexa-adduit du fullerène comportant douze fonctions azotures, *via* une réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen (« Click Chemistry »).^[25]

Trois nouveaux hexa-adduits du fullerène ont ainsi été obtenus, comportant respectivement douze mésogènes cyanobiphényles ou dendron poly(aryl ester) de première ou deuxième génération. Ces trois produits semblent développer des phases mésomorphes, mais elles n'ont pu être caractérisées au MLP que pour l'hexa-adduit de première génération, qui développe des phases smectiques C et A, en accord avec les propriétés du dendrimère. Pour les deux autres composés, une caractérisation par rayons X est nécessaire. Les mesures sont en cours.

7.5. Références

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162.
- [2] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 354.
- [3] D. M. Guldi, *Chem. Commun.* **2000**, 321.
- [4] F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 157.
- [5] F. Diederich, L. Isaacs, D. Philp, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 243.
- [6] T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson, *Science* **1991**, 254, 1186.
- [7] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1957.
- [8] M. Prato, M. Maggini, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 519.
- [9] T. Chuard, R. Deschenaux, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1944.
- [10] T. Chuard, R. Deschenaux, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 736.
- [11] R. Deschenaux, M. Even, D. Guillon, *Chem. Commun.* **1998**, 537.

- [12] M. Even, B. Heinrich, D. Guillon, D. M. Guldi, M. Prato, R. Deschenaux, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2595.
- [13] S. Campidelli, R. Deschenaux, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 589.
- [14] D. Felder, B. Heinrich, D. Guillon, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3501.
- [15] M. Sawamura, K. Kawai, Y. Matsuo, K. Kanie, T. Kato, E. Nakamura, *Nature* **2002**, *419*, 702.
- [16] T. Chuard, R. Deschenaux, A. Hirsch, H. Schönberger, *Chem. Commun.* **1999**, 2103.
- [17] D. Felder-Flesch, L. Rupnicki, C. Bourgogne, B. Donnio, D. Guillon, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 304.
- [18] S. Campidelli, T. Brandmüller, A. Hirsch, I. M. Saez, J. W. Goodby, R. Deschenaux, *Chem. Commun.* **2006**, 4282.
- [19] H. Mamlouk, B. Heinrich, C. Bourgogne, B. Donnio, D. Guillon, D. Felder-Flesch, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2199.
- [20] S. Gottis, C. Kopp, E. Allard, R. Deschenaux, *Helv. Chim. Acta* **2007**, *90*, 957.
- [21] A. Hirsch, I. Lamparth, T. Grösser, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9385.
- [22] H. Li, A. Kitaygorodskiy, R. A. Carino, Y.-P. Sun, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 859.
- [23] H. Li, S. A. Haque, A. Kitaygorodskiy, M. J. Meziani, M. Torres-Castillo, Y.-P. Sun, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5641.
- [24] J. Iehl, R. P. d. Freitas, B. Delavaux-Nicot, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **2008**, 2450.
- [25] R. Huisgen, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 403.

8. Fonctionnalisation de nanotubes de carbone

8.1. Résumé

Ce chapitre présente, sous forme de publication, le couplage entre un dendrimère poly(ary ester) de seconde génération et des nanotubes de carbone. Les nanotubes de carbone sont actuellement l'objet d'un vif intérêt tant d'un point de vue fondamental que pour leurs applications potentielles. Ils demeurent néanmoins des espèces très peu solubles et difficiles à manipuler. Le greffage de dendrimères liquides-cristallins à leur surface a pour but de contrecarrer ces désagréments tout en permettant de contrôler l'organisation de l'espèce finale.

Pour permettre cette fonctionnalisation, des nanotubes à paroi unique (Single Wall Carbon Nanotubes, SWNTs) et des nanotubes à parois multiples (Multi Wall Carbon Nanotubes, MWNTs) ont subi une première modification afin d'obtenir, *via* une cycloaddition 1,3-dipolaire, un nombre élevé de groupes aminés terminaux, servant ensuite, dans une seconde étape, de point d'ancrage au dendrimère. Les résultats montrent que le dendrimère a été attachée de manière covalente à la fonction amine précédemment formée. Morphologiquement, le dendrimère attaché, avec une longueur moléculaire théorique de 6,4 nm, forme une enveloppe de 8 nm d'épaisseur autour du nanotube de carbone.

Synthesis of dendrimer–carbon nanotube conjugates

A. García^{1,2}, M. A. Herrero², S. Frein³, R. Deschenaux³, R. Muñoz¹, I. Bustero¹, F. Toma², and M. Prato^{*,2}

¹ Department of Biomaterials and Nanotechnologies, Inasmet Foundation, Mikeletegi Pasealekua 1, Teknologi Parkea, 20009 San Sebastián, Spain

² Dipartimento di Scienze Farmaceutiche, Università di Trieste, Piazzale Europa 1, 34127 Trieste, Italy

³ Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Av. de Bellevaux 51, Case postale 158, 2009 Neuchâtel, Switzerland

Received 1 October 2007, revised 16 January 2008, accepted 16 January 2008

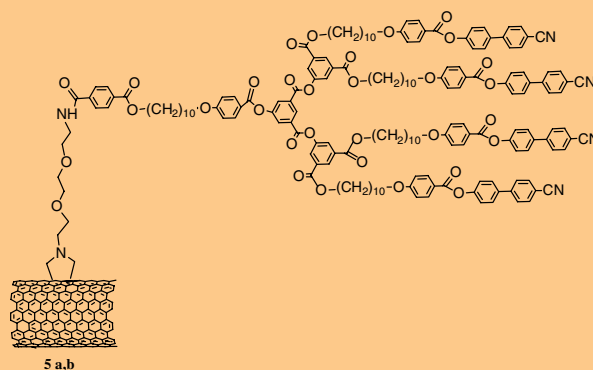
Published online 6 May 2008

PACS 81.05.Zx, 81.07.De, 81.07.Pr, 81.70.Pg

* Corresponding author: e-mail prato@units.it

We describe the coupling between Carbon Nanotubes (CNTs) and a second-generation cyanophenyl-based dendrimer. The goal of our work is the synthesis of highly functionalized CNTs without provoking damage to the conjugated π -system. One approach is the attachment of dendrimers with a high density of functional groups to the CNTs. These groups serve as anchor points for further reactions. With this aim, we have carried out a primary modification on CNTs by the use of 1,3 dipolar cycloaddition reaction. We have employed Single Wall Carbon Nanotubes (SWNTs) as well as Multi Wall Carbon Nanotubes (MWNTs) obtaining 238 μmol and 511 μmol of pyrrolidine groups per gram, respectively. The amount of amino groups introduced in the system was measured by the Kaiser test as well as thermogravimetric analyses. As a second step, dendrimer incorporation was performed by carbodiimide chemistry. Thermogravimetric Analysis, Raman Spectroscopy and Atomic Force Microscopy characterization techniques are reported for the characterization of the final CNT–dendrimer conjugate.

The results show that the dendrimer has been attached covalently to the previously generated amine groups. Morphologically, the attached dendrimer with an estimated theoretical molecular length of 6.4 nm, generates a wrapping of 8 nm thick around the CNTs walls.



Scheme of the synthesized CNT–dendrimer conjugate.

© 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction Since Carbon Nanotubes (CNTs) were discovered in 1991 by Ijima et al. [1], a great interest has been developed from a fundamental point of view and for potential applications [2]. However, the lack of solubility and the difficult manipulation in any solvents have imposed great limitations to the use of CNTs. Several research groups are currently engaged in the chemical modification of CNTs [3–5]. Unfortunately, surface modification of these nanomaterials involves a change in their properties such as the π -conjugation of the system. For this reason, the researchers are aimed at the synthesis of new

highly functionalised CNTs whose physical properties remain unaltered after chemical modification [6].

We have developed a 1,3 dipolar cycloaddition reaction of azomethine ylides generated in-situ by thermal condensation of aldehydes and α -amino acids [7, 8]. This reaction gives rise of soluble CNTs due to the high number of pyrrolidine moieties attached at the CNTs sidewalls. Addition of nitrenes [9] and carbenes [10–12] or aryl radicals generated by electrochemical reduction of the diazonium salts [13] are other examples of addition reactions at CNTs sidewalls.

The attachment of macromolecules at CNTs such as polymers or dendrimers is another strategy used to improve the solubility of these nanomaterials. While many studies are developed for the attachment of polymers at CNTs [14], the decoration of CNTs sidewalls with dendrimers is an emerging area [15–19].

Dendrimers, a unique class of polymers, are highly branched macromolecules, whose size and shape can be precisely controlled. The well-defined structure, a mono-disperse size distribution, surface functionalization capability, and stability are properties of dendrimers that make them attractive drug carrier candidates [20].

The synthesis of the second-generation dendrimer used in the present work is reported in previous works [21–23]. The procedure is based on the condensation of the phenol based dendrimer to give the corresponding aldehyde derivative and a final oxidation to carboxylic terminal second generation cyanobiphenyl-based dendrimer with liquid crystalline promoter property. Applying the 1,3 dipolar cycloaddition reaction, this synthesized dendrimer was attached at fulleropyrrolidines.

Our study focuses on the preparation of CNT-dendrimer conjugates. We have obtained CNTs with high amount of pyrrolidine moieties by means of 1,3 dipolar cycloaddition reaction. The amino terminal groups of the attached functionalities serve as anchor point to obtain CNTs-dendrimer conjugates. We show the versatility of the proposed mechanism that serves for both types of CNTs: (Single Wall Carbon Nanotubes) SWNTs and (Multi Wall Carbon Nanotubes) MWNTs. The final highly hyperbranched CNT products possess a high number of terminal functional groups for further interesting attachments without damaging the CNTs network.

2 Experimental

2.1 Materials and equipments

HiPCO Single Wall Carbon Nanotubes (SWNTs) were purchased from Carbon Nanotechnologies Incorporated, CNI[®] and were purified for further reactions. Multi Wall Carbon Nanotubes (MWNTs), 20–40 nm diameter, were purchased from NanoAmor, Nanostructured and Amorphous Materials, Inc. and used as received. All the reagents were used as purchased from Sigma-Aldrich.

The thermogravimetric analyses were performed with a TGA Q500 TA Instruments at 10 °C/min under N₂.

Raman experiments were performed in a RENISHAW In Via Raman Microscope. The laser light wavelength was 785 nm.

For the TEM analyses a small amount of nanotubes was dissolved in DMF and a drop of the solution was placed on Cu grids or lacey carbon grids. After drying, the sample was investigated with a Philips EM 208 with an accelerating voltage of 100 kV.

For the AFM analyses, a small amount of nanotubes was dissolved in DMF and a drop of the solution was placed on a freshly cleaved mica slide. After drying, the

sample was investigated with a MultiMode[™] Atomic Force Microscope from Digital Instruments.

2.2 Experimental procedure

2.2.1 1,3-dipolar cycloaddition and amino acid deprotection SWNTs (100 mg) were purified by 2.6 M nitric acid treatment (100 ml) stirring overnight at 120 °C. After this treatment, the nanotubes were separated from the residue by filtration over a Millipore membrane (GTFP 0.2 μm) and extensively washed with water and dried. In two round-bottom flasks purified SWNTs (**1a**) (50 mg) and pristine MWNTs (**1b**) (50 mg) were suspended in DMF (100 ml) adding paraformaldehyde and a previously synthesized amino acid derivative [24] in portions (100 mg of each compound every 24 h). The mixture was refluxed 5 days at 115 °C with sonication of 10 min after each addition. At the end of the reaction, the suspension was centrifuged and the supernatant was set aside. Fresh DMF was added to the black solid and sonicated-centrifuged until the supernatant solution remained colourless. All the supernatant solutions were collected together. Functionalized SWNTs (**2a**) and MWNTs (**2b**) (see Fig. 1), were recovered from the supernatant by filtration over a Millipore employing 0.22 μm fluoropore membrane, extensively washed with dimethylformamide (DMF), dichloromethane (DCM) and diethylether (Et₂O) and dried under high vacuum. Modified SWNTs (**2a**) and MWNTs (**2b**) (10 mg) were suspended in anhydrous DMF (20 ml) and the Boc protecting group was removed by bubbling gaseous HCl through the suspension. The mixture was stirred during 1 hour at room temperature under inert atmosphere. The corresponding ammonium chloride salts **3a** and **3b** precipi-

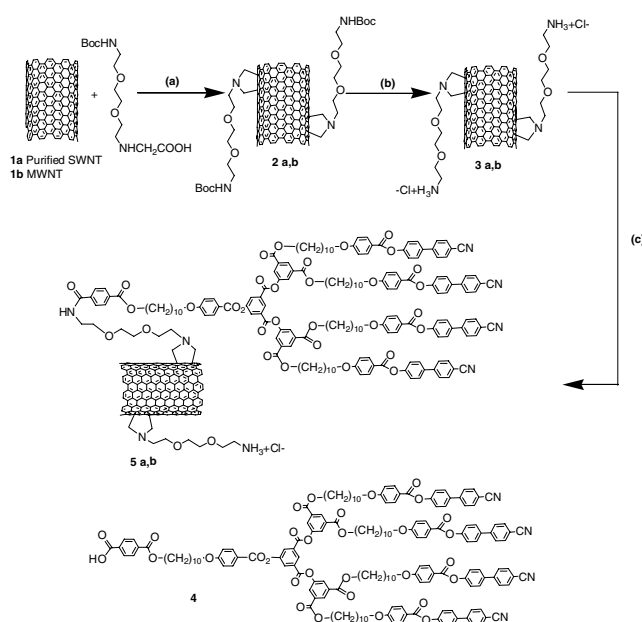


Figure 1 Reagents and conditions: (a) paraformaldehyde, DMF, 115 °C, 5 days; (b) gaseous HCl, DMF, RT, 1 h; (c) EDC, HOBT, Et₃N, dendrimer **4**, CH₂Cl₂, RT, 12 h.

tated during the acid treatment were recovered by vacuum filtration over a Millipore 0.22 μm fluoropore membrane and extensively washed with DMF, DCM and Et_2O and dried under high vacuum.

2.2.2 Synthesis of the dendrimer–CNT derivatives The dendrimer coupling was performed employing 6 mg and 2.5 mg of functionalized SWNTs (**3a**) and MWNTs (**3b**), respectively. These values correspond to 1.3 μmol of amino groups based on the loading calculated with the quantitative Kaiser test. In both cases, dendrimer **4** (11 mg, 4 μmol) in distilled DCM (15 ml) was added. N-[3-(dimethylamino)propyl]-N-ethylcarbodiimide (EDC, 0.5 mg, 2.6 μmol), hydroxybenzotriazole (HOBt, 0.35 mg, 2.6 μmol) and anhydrous triethylamine (1 ml) were added as coupling agents. The mixture was stirred 12 h under inert atmosphere at RT. The product was recovered by vacuum filtration over a Millipore 0.22 μm fluoropore membrane and extensively washed with DMF, DCM and Et_2O and dried under high vacuum.

3 Results and discussion The well-known cycloaddition reaction was performed on the purified SWNTs and on the MWNTs. Once we obtained the amino group free by the deprotection of the *N*-Boc group, the dendrimer was attached by a simple coupling at room temperature. All the synthesized products were characterized.

3.1 Thermogravimetric analysis (TGA) The amount of functional groups in the functionalized nanotubes was determined by TGA. It is calculated by the correlation between the loss of weight at the degradation temperature of the attached functional groups to the CNTs and their molecular weight. Compounds **2** and **5** have been characterized as SWNT as well as MWNT derivatives. Consequently, the yield of coupling reaction between the dendrimer and the CNT can be estimated comparing the functional groups concentration in the two compounds **2** and **5**.

Table 1 summarizes the obtained results. The loss of weight of compound **2** at 500 $^{\circ}\text{C}$ and compound **5** at 800 $^{\circ}\text{C}$ in both, MWNTs and SWNTs was calculated. In the case of the MWNTs (see Fig. 2), the starting pristine MWNTs (**1b**) did not present any loss of weight at these temperatures hence the loss percentage can be assigned directly to the organic functionalities. In compound **2b** there is one pyrrolidine moiety per 140 C atoms, which means,

Table 1 Thermogravimetric results.

	compound	loss of weight (%)	$\mu\text{mol/g}$	reaction (c) yield (%)
MWNT	2b	14 _{T=500 $^{\circ}\text{C}$}	511	24
	5b	34 _{T=800 $^{\circ}\text{C}$}	116	
SWNT	2a	19 _{T=500 $^{\circ}\text{C}$}	238	18
	5a	36 _{T=800 $^{\circ}\text{C}$}	42	

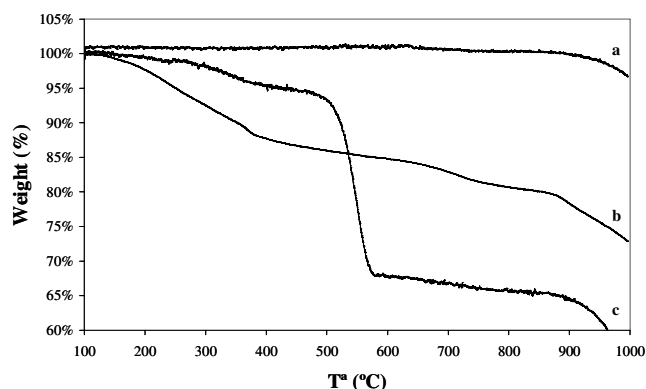


Figure 2 TGA of pristine MWNT **1b** (a), functionalized **2b** (b) and **5b** (c).

511 μmol of pyrrolidine groups/g. In compound **5b** one dendrimer molecule per 472 C atoms can be calculated. This corresponds to 116 μmol of dendrimer/g. Consequently, nearly 24% of the amines present on the compound **3b** have reacted with the dendrimer in the reaction (c) of Fig. 1.

In the case of SWNTs, the loss of weight of the starting purified SWNTs (**1a**) at 500 $^{\circ}\text{C}$ and at 800 $^{\circ}\text{C}$ is 14% and 27%, respectively (see Fig. 3). Taking into account the obtained percentages, an easy correlation gives one pyrrolidine group per 327 C atoms in compound **2a**, which means, 238 μmol of pyrrolidine groups/g. In the same way, the calculations establish one dendrimer molecule per 1732 C atoms in compound **5a** giving about 42 μmol of dendrimer/g. Then the dendrimer is covalently attached to 18% of the amines present in compound **3a**. Either on the 1,3 dipolar cycloaddition or the consequent attachment of the dendrimer, the reactivity of the MWNTs is shown to be higher than on SWNTs. This fact could be due to the better dispersion of the MWNTs in the reaction medium enhancing the contact of the nanotubes reactive sites with the reacting molecules and the presence of a higher number of defects.

3.2 Kaiser test The Kaiser test [25, 26] is a useful tool to quantify the amount of amino terminal groups of deprotected CNT derivatives **3**. In the case of MWNTs de-

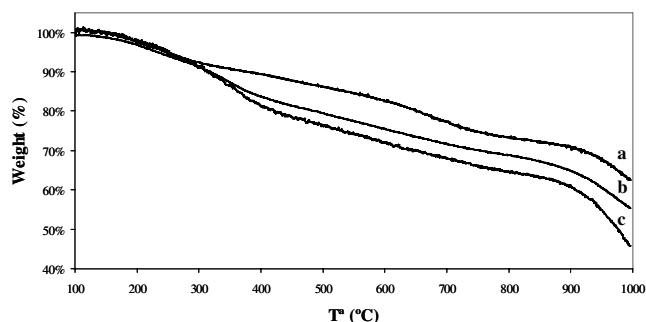


Figure 3 TGA of purified SWNT **1a** (a), functionalized **2a** (b) and **5a** (c).

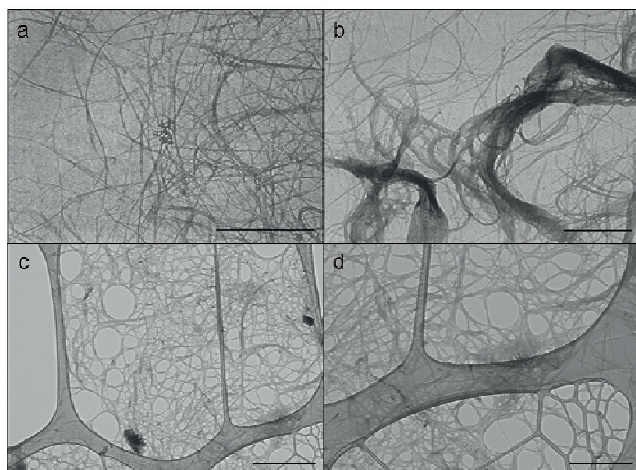


Figure 4 TEM images of SWNT derivative **2a** (a), the non functionalized SWNT separated as by product (b) both of them obtained employing Cu grids and SWNT derivative **5a** (c and d) obtained employing lacy carbon grids. Scale bars: (a) and (b) 500 nm, (c) and (d) 1000 nm.

ivative **3b**, we found an amine loading of 518 $\mu\text{mol/g}$. On SWNTs derivative **3a**, the amine loading is 210 $\mu\text{mol/g}$. These results are in excellent agreement with the TGA.

3.3 Microscopy characterization We have characterized SWNTs derivative **2a** by Transmission Electron

Microscopy (TEM). As explained in the experimental procedure, we have separated the functionalized CNTs from the non-functionalized ones after the 1,3 dipolar cycloaddition reaction. TEM is a useful tool to qualitatively analyze both samples and to study morphological differences. In fact, as the images of Fig. 4 show, the functionalized SWNTs **2a** have a higher degree of purity and dispersability compared with the separated non-functionalized CNTs. In Fig. 4 TEM images of the derivative **5a** can also be observed. In this case the SWNTs are supported on lacy carbon films.

3.4 Atomic force microscopy The diameter of the samples corresponding to compounds **2a** and **5a** in SWNTs were measured by Atomic Force Microscopy (AFM). The analysis of 49 nanotubes in the sample corresponding to compound **2a** resulted on a diameter distribution in the range of 2–4 nm. In the case of compound **5a**, the average diameter gives 10–12 nm on a statistics of 42 nanotubes. According to these measurements, covalently attached dendrimer generates a wrapping of 8 nm thick around the SWNTs. In a previous work [21] the molecular length of the dendrimer was estimated for the fully extended conformation obtained by means of HyperChem software. This value corresponds to 6.4 nm. Hence, the obtained dendrimer wrapping is a slightly small than the theoretical prediction.

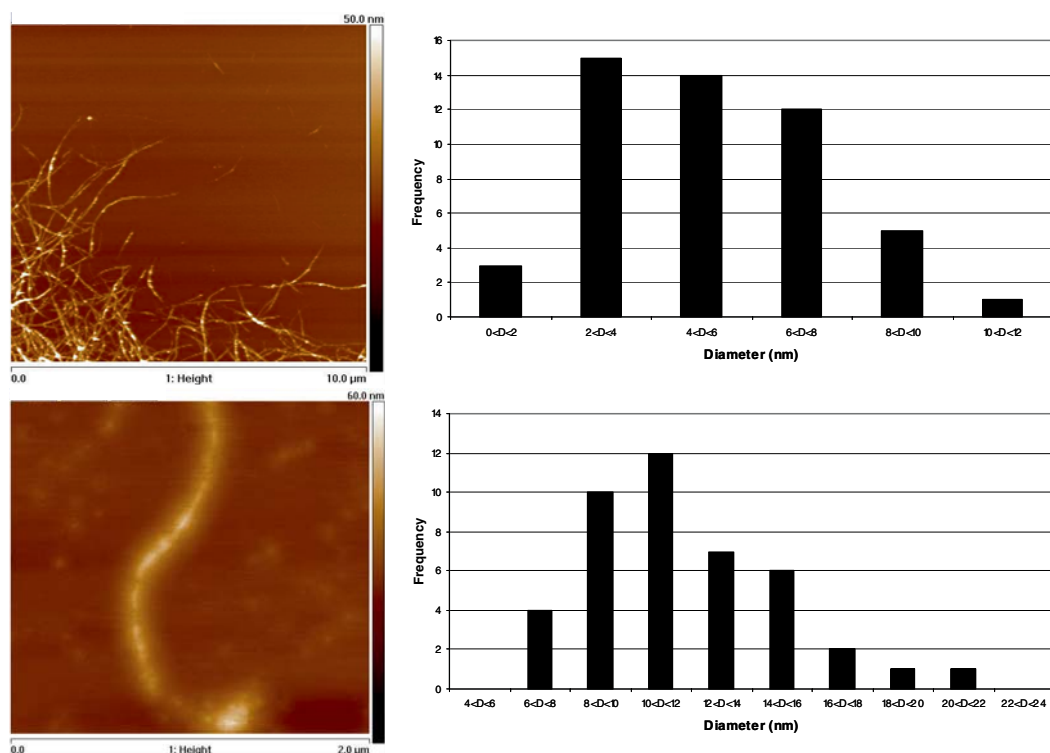


Figure 5 (online colour at: www.pss-a.com) AFM image of compound **2a** and diameter distribution of the sample (top) and that of the compound **5a** (bottom).

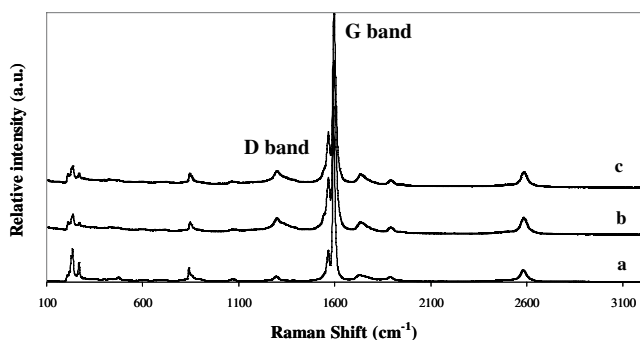


Figure 6 Raman spectra of pristine SWNT (a), compound **2a** (b) and compound **5a** (c) of modified SWNTs.

3.5 Raman spectroscopy Raman Spectroscopy is a valuable characterization method of CNTs because it provides information about the structure and properties [27]. Figure 6 shows the Raman spectra of derivatives **2a** and **5a** in comparison with the Raman spectra of pristine SWNTs. In all cases, three important features of SWNTs can be observed, the tangential G-band (at 1595 cm^{-1}) which is derived from the in-plane Raman active mode in graphite, the disorder-induced D-band (at 1290 cm^{-1}) and the Radial Breathing Mode (RBM) peaks at low Raman shifts. Changes in the D-band can be used for materials characterization to probe and monitor structural modifications of the nanotubes sidewalls that come for the increment on the carbon sp^3 due to the attachment of different chemical species. The D/G intensity ratio in pristine SWNTs is 2.6%. However in compounds **2a** and **5a** the D/G intensity relation increases and in both cases is 8.9%. As expected, the D-band intensity is lower in the pristine SWNTs compared to the functionalized SWNTs (**2a**, **5a**). The functionalization increases, the sp^3 hybridization in the SWNT lattice and consequently the disorder induced D-band intensity. Nevertheless, the D/G intensity relation on compound **2a** and compound **5a** has the same value. This means that the dendrimer is attached to amino terminal groups and no further reactions on the SWNTs sidewalls take place, therefore non-specific adsorption is ruled out. Furthermore, the low increase of D/G intensity relation comparing with the pristine SWNTs demonstrates a low degree of functionalization.

4 Conclusions We have described the covalent attachment between Carbon Nanotubes (CNTs) and a second-generation cyanobiphenyl-based dendrimer with both types of CNTs: SWNTs and MWNTs. 1,3 dipolar cycloaddition reaction was employed as a primary modification of the CNTs sidewalls. The pyrrolidine functional group concentration has been estimated in SWNTs and MWNTs after the reaction with two different methods: Thermogravimetric Analysis and Kaiser quantitative test. Both of them confirm a pyrrolidine concentration of $238\text{ }\mu\text{mol/g}$ and $511\text{ }\mu\text{mol/g}$ in SWNTs and MWNTs, respectively. The dendrimer attachment at the deprotected amino terminal groups of modified CNTs has been carried out by car-

bodiimide chemistry. Also in this coupling reaction, a higher reaction yield on MWNTs with respect to SWNTs has been demonstrated. In the former, 24% of the amines reacted with the dendrimer and in the latter, 18% of the amines. Moreover, Raman Spectroscopy confirms the attachment of the dendrimer to the amine groups on SWNTs instead of the direct reaction with the SWNTs lattice. This covalently attached dendrimer (molecular length of 6.4 nm) is wrapped around the SWNTs with a thickness around 8 nm. The high density of anchor points in comparison with the low damage caused in the conjugated π system on CNTs makes the conjugate very interesting for further applications. Besides, we have demonstrated the versatility of the proposed mechanism since it works with both, MWNTs and SWNTs.

Acknowledgements This work was supported by the “Programa de Formación de Doctores en la Red Vasca de Ciencia, Tecnología e Innovación de los Departamentos de Industria, Comercio y Turismo y del Departamento de Educación, Universidades, Investigación”, “Fundación Centros Tecnológicos Iñaki Goenaga”, ETORTEK NANOMATERIALES Program of the Basque Government, “Junta de comunidades de Castilla La Mancha”, the University of Trieste, INSTM, and MUR (PRIN 2006, prot. 200634372 and Firb, prot. RBNE033KMA). We are also grateful to Stéphane Campidelli for fruitful discussions.

References

- [1] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [2] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, *Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications* (Springer-Verlag, Berlin, 2001).
- [3] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, and M. Prato, *Chem. Rev.* **106**, 1105 (2006).
- [4] J. L. Bahr and J. M. Tour, *J. Mater. Chem.* **12**, 1952 (2002).
- [5] D. Tasis, N. Tagmatarchis, V. Georgakilas, and M. Prato, *Chem. Eur. J.* **9**, 4000 (2003).
- [6] A. Hirsch, *Angew. Chem., Int. Ed.* **41**, 1853 (2002).
- [7] V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D. M. Guldi, M. Holzinger, and A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 760 (2002).
- [8] V. Georgakilas, N. Tagmatarchis, D. Pantarotto, A. Bianco, J.-P. Briand, and M. Prato, *Chem. Commun.* **24**, 3050 (2002).
- [9] M. Holzinger, J. Abraham, P. Whelan, R. Graupner, L. Ley, F. Henrich, M. Kappes, and A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8566 (2003).
- [10] Y. Chen, R. C. Haddon, S. Fang, A. M. Rao, W. H. Lee, E. C. Dickey, E. A. Grulke, J. C. Pendergrass, A. Chavan, B. E. Haley, and R. E. Smalley, *J. Mater. Res.* **13**, 2423 (1998).
- [11] H. Hu, B. Zhao, M. A. Hamon, K. Kamaras, M. E. Itkis, and R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14893 (2003).
- [12] M. Holzinger, O. Vostrowsky, A. Hirsch, F. Henrich, M. Krappes, R. Weiss, and F. Jellen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **40**, 4002 (2001).
- [13] J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6536 (2001).

- [14] P. Liu, *Eur. Polym. J.* **41**, 2693 (2005).
- [15] S. Campidelli, C. Soambar, E. Lozano Diz, C. Ehli, D. M. Guldi, and M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12544 (2006).
- [16] Y. P. Sun, W. Huang, Y. Lin, K. Fu, A. Kitaygorodskiy, L. A. Riddle, Y. Joy Yu, and D. L. Carroll, *Chem. Mater.* **13**, 2864 (2001).
- [17] L. Cao, W. Yang, J. W. Yang, C. C. Wang, and S. K. Fu, *Chem. Lett.* **33**, 490 (2004).
- [18] G. H. Jiang, L. Wang, C. Chen, X. Dong, T. Chen, and H. Yu, *Mater. Lett.* **59**, 2085 (2005).
- [19] S. H. Hwang, C. N. Moorefield, P. Wang, K. U. Jeong, S. Z. D. Cheng, K. K. Kotta, and G. R. Newkome, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 7505 (2006).
- [20] H. L. Crampton and E. E. Simanek, *Polym. Int.* **56**, 489 (2007).
- [21] S. Campidelli, J. Lenoble, J. Barberá, F. Paolucci, M. Marcaccio, D. Paolucci, and R. Deschenaux, *Macromolecules* **38**, 7915 (2005).
- [22] S. Campidelli, E. Vázquez, D. Milic, J. Lenoble, C. Atienza Castellanos, G. Sarova, D. M. Guldi, R. Deschenaux, and M. Prato, *J. Org. Chem.* **71**, 7603 (2006).
- [23] J. Lenoble, S. Campidelli, N. Maringa, B. Donnio, D. Guillon, N. Yevlampieva, and R. Deschenaux, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 9941 (2007).
- [24] K. Kordatos, T. Da Ros, S. Bosi, E. Vázquez, M. Bergamin, C. Cusan, F. Pellarini, V. Tomberli, B. Baiti, D. Pandarotto, V. Georkilas, G. Spalluto, and M. Prato, *J. Org. Chem.* **66**, 4915 (2001).
- [25] D. Pantarotto, C. D. Partidos, R. Graff, J. Hoebeke, J.-P. Briand, M. Prato, and A. Bianco, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 6160 (2003).
- [26] V. Georkilas, N. Tagmatarchis, D. Pantarotto, A. Bianco, J.-P. Briand, and M. Prato, *Chem. Commun.* **24**, 3050 (2002).
- [27] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Science* **275**, 187 (1997).

9. Conclusion et perspectives

Trois dendrimères liquides-cristallins de structure différente, poly(aryl ester), poly(benzyl éther) et chiral, ont été synthétisés, respectivement jusqu'à la troisième génération pour les deux premiers et jusqu'à la deuxième génération pour le troisième. Différents groupes fonctionnels leur ont été adjoints, thiol, disulfure, alcool, acide et alcyne, afin de permettre la fonctionnalisation de différents cœurs organiques et inorganiques.

Les dendrimères synthétisés ont été utilisés pour la fonctionnalisation de nanoparticules d'or, donnant vraisemblablement lieu à une organisation supramoléculaire et à des phases mésomorphes, mais non définies. Après la fonctionnalisation de nanoparticules d'or par synthèse directe, échange et estérification, la prochaine perspective à donner à ce sujet sera donc d'essayer de greffer le dendrimère à la surface de l'or par une quatrième voie de synthèse. Un dendrimère poly(aryl ester) de génération zéro, une et deux (composés **2**, **5** et **10**, Figure 9.1.) et un dendrimère chiral de deuxième génération (composé **23**, Figure 9.2.) ont déjà été synthétisés dans ce but. Ces dendrons comportent un groupe fonctionnel alcyne suite à l'estérification de leur précurseurs alcools par l'acide 4-pentynoïque, ce qui leur permettra de réagir avec des fonctions azotures présentes à la surface de l'or, *via* une réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen (« Click Chemistry ») (Figure 9.3.).

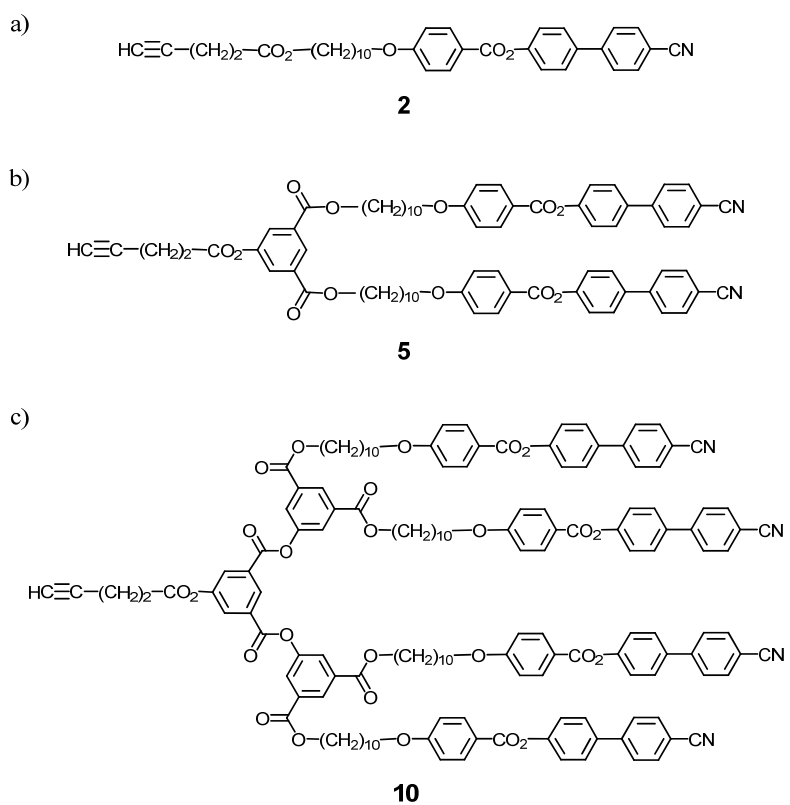


Figure 9.1. Dendrimère alcyne poly(aryl ester) de génération a) zéro (**2**), b) une (**5**) et c) deux (**10**).

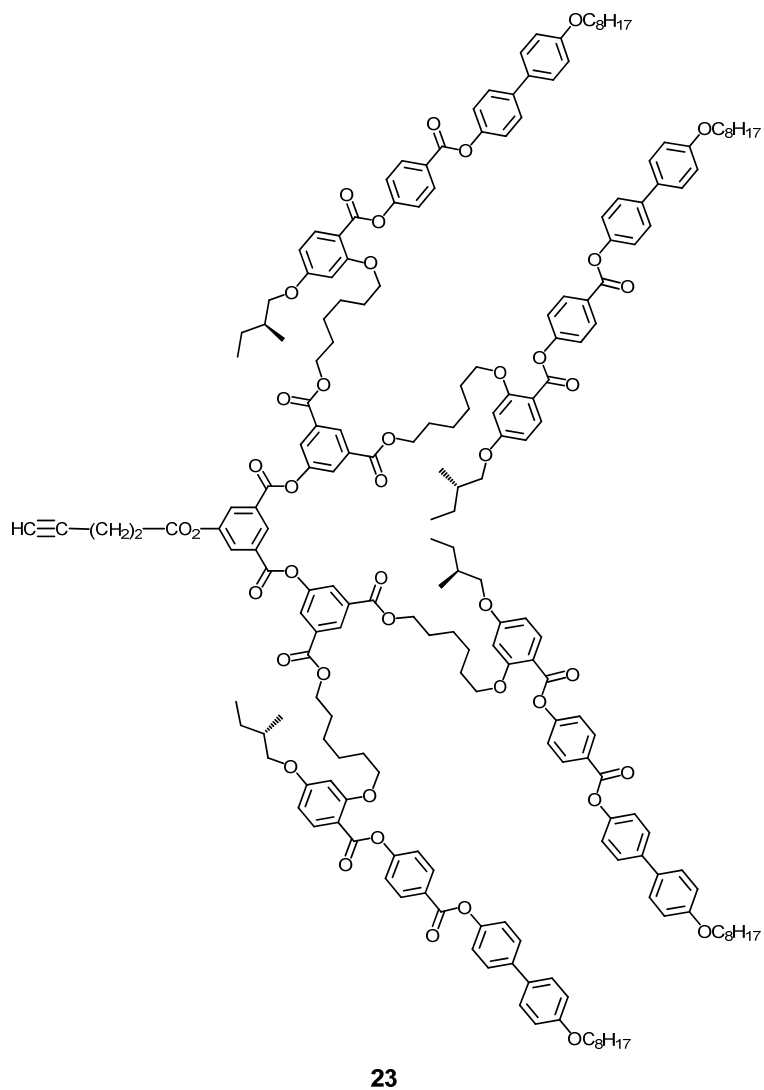


Figure 9.2. Dendrimère alcyné chirale de deuxième génération **23**).

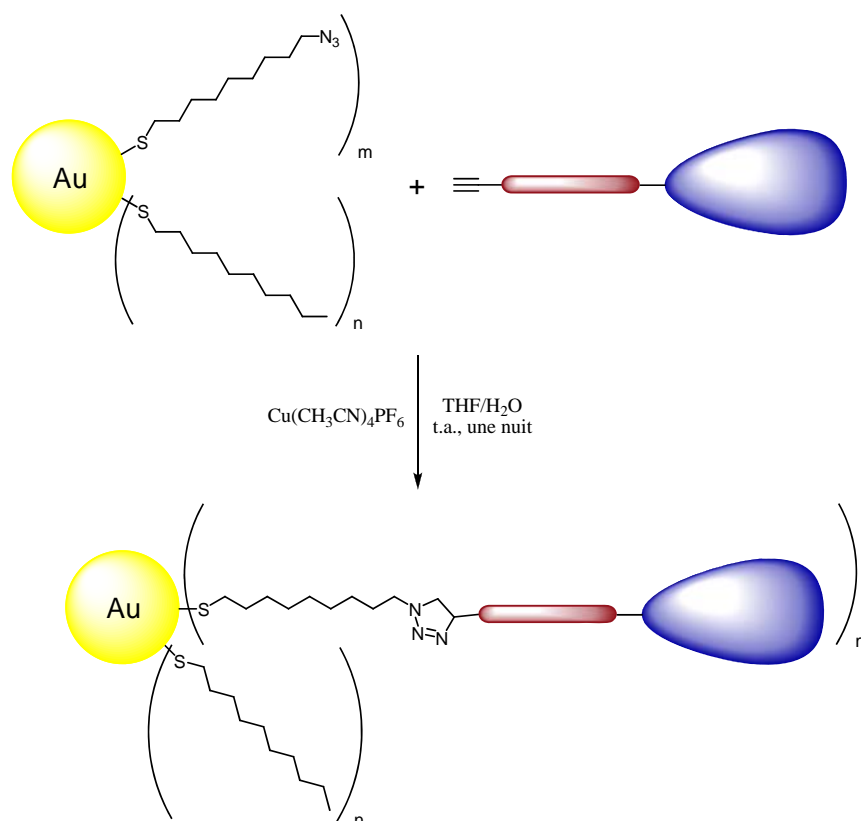


Figure 9.3. Schéma représentatif de la fonctionnalisation d'une nanoparticule d'or par réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen (« Click Chemistry »).

Les dendrimères ont également été greffés sur un complexe di-ruthénium de type chevalet, sur un dérivé dipyrrométhène de bore fluorescent, sur un hexa-adduit du fullerène et sur des nanotubes de carbone. Tous les produits sont mésomorphes, leurs propriétés liquides-cristallines et organisations supramoléculaires étant en accord avec celles générées par les dendrimères les fonctionnalisant. Pour tous ces produits, les propriétés des composés finaux sont donc dictées par celles des dendrimères.

Une suite peut également être donnée à la fonctionnalisation du composé fluorescent du chapitre 6, en greffant le même dendrimère sur d'autres dérivés luminescents. Les composés **70** à **72** ont ainsi déjà été synthétisés (Figure 9.4.), leur caractérisation étant actuellement en cours. Il pourrait, d'autre part, être également intéressant de greffer le dendrimère chiral à ces composés luminescents, afin de les introduire dans une phase chirale. Le composé **73** a déjà été synthétisé dans ce but (Figure 9.5.), sa caractérisation est en cours.

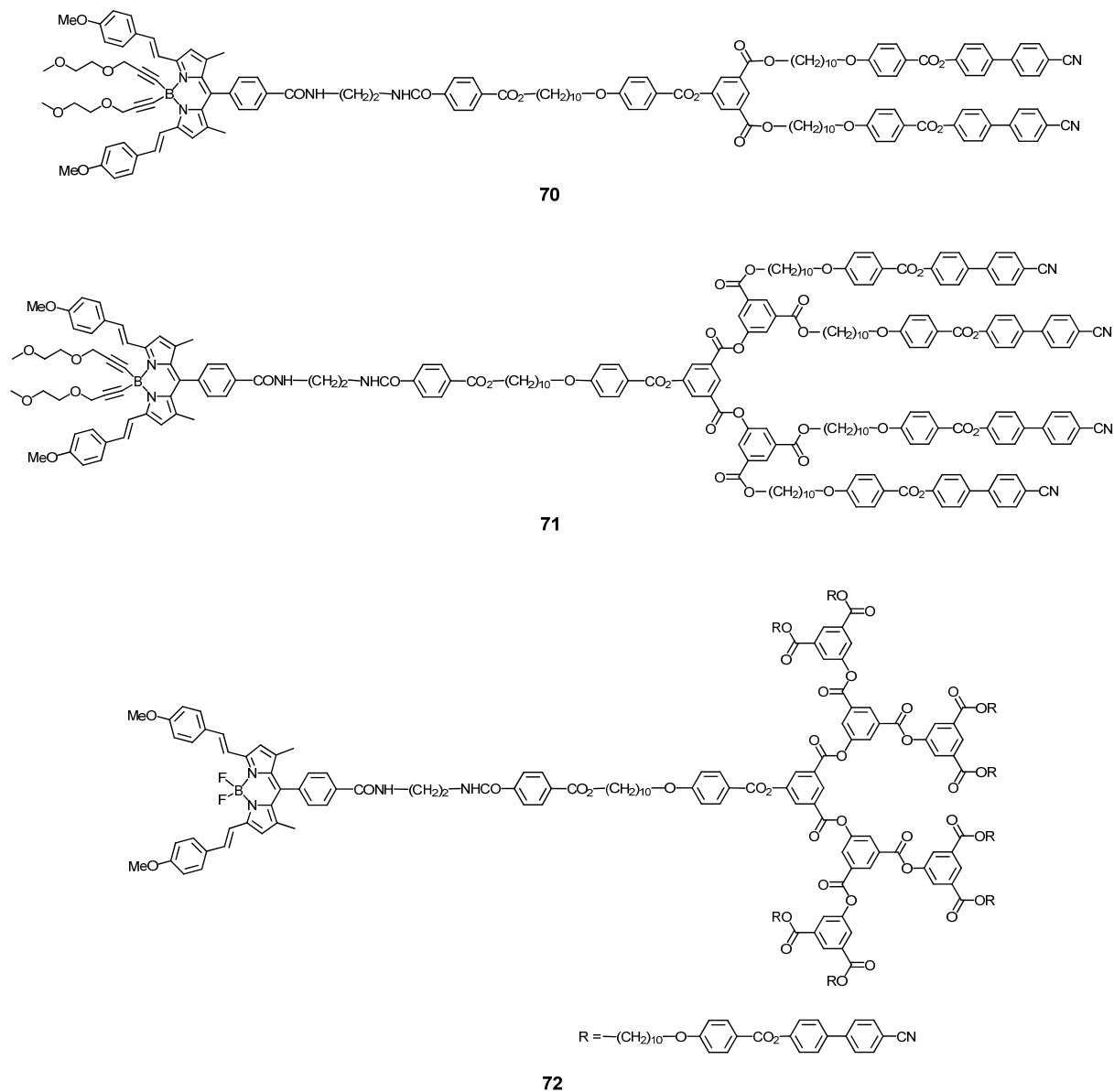


Figure 9.4. Exemples d'autres dérivés luminescents fonctionnalisés par les dendrimères poly(aryl ester) de première (70), deuxième (71) et troisième (72) génération.

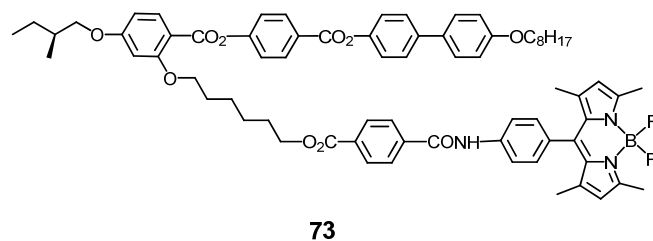


Figure 9.5. Exemple d'un dérivé luminescent fonctionnalisé par le mésogène chiral.

10. Partie expérimentale

10.1. Réactifs, gaz et solvants*Réactifs*

Substances	Abréviations	Provenance	Qualité	N° référence fournisseur	N° CAS
Acide acétique glacial		Carlo Erba	99,9%	401391	64-19-7
Acide 4-benzyl- oxybenzoïque		Aldrich	99%	512354-5G	1486-51-7
Acide bromhydrique		Acros	48%	123170010	10035-10-6
Acide 4-hydroxy- benzoïque		Acros	99%	120991000a	99-96-7
Acide 5-hydroxy- isophtalique		Acros	99%	271390250	618-83-7
Acide lipoïque		Aldrich	≥ 99%	T5625-5G	1077-28-7
Acide 11-mercapto- undécanoïque		Aldrich	95%	450561-5G	71310-21-9
Acide <i>para</i> -toluène sulfonique monohydraté	<i>p</i> -TsOH	Acros	99%	139025000	6192-52-5
Acide 4-pentynoïque		Aldrich		232211	6089-09-4
1-Bromodécane		Fluka	≥ 97%	16850	112-29-8
6-Bromohexanol		Acros	95%	270090025	4286-55-9
(<i>S</i>)-(+)-1-Bromo-2- méthylbutane		Aldrich	99%	250023-5G	534-00-9
Bromure de benzyle		Fluka	≥ 98%	13250	100-39-0
4-Carboxy- benzaldéhyde		Aldrich		12491-5	619-66-9
Chlorure de <i>tert</i> - butyldiméthylsilyle	TBDMSCl	Fluka	97%	19905	18162-48-6
Chlorure de thionyle		Fluka	≥ 99%	88950	7719-09-7
1,10-Décane-1,10-diol		Fluka	≥ 95%	30580	112-47-0

2,4-Dihydroxy- benzoate de méthyle		Aldrich	97%	M4250-5	2150-47-2
3,5-Dihydroxy- benzoate de méthyle		Aldrich	97%	15,960-3	2150-44-9
4,4'-Dihydroxy- biphényle		Fluka	≥ 98%	37625	92-88-6
<i>N,N'</i> -Diméthyl- aminopyridine	DMAP	Fluka	99%	29224	1122-58-3
Ether couronne	18C6	Acros	99%	181560250	17455-13-9
4-Hydroxybenzoate de méthyle		Fluka	≥ 99%	54750	99-76-3
4-Hydroxy-4'- cyanobiphényle		Aldrich	97%	37,478-4	19812-93-2
5-Hydroxy- isophtalate de diméthyle		Aldrich	98%	37,178-5	13036-02-7
<i>N,N'</i> -Dicyclohexyl- carbodiimide	DCC	Fluka	99%	36650	538-75-0
Fluorure de tétrabutyl ammonium	TBAF	Acros	1M dans THF, 5% d'eau	201951000	429-41-4
Gallate de méthyle		Fluka	≥ 98%	48690	99-24-1
Iodure de potassium		Fluka	> 98%	60405	7681-11-0
Palladium(0) sur charbon actif 10%		Fluka	10%(Pd)	75990	
4-Pyrrolidino- pyridine	4-ppy	Acros	98%	200010050	2456-81-7
Tétrafluoroborate de zinc(II)		Aldrich		33,387-5	27860-83-9
Di- <i>tert</i> -butylpyridine	DTPB	Acros	97%	204640250	585-48-8
Triéthylamine		Fluka	99,5%	90335	121-44-8

Les acides, bases et autres sels non cités, mais utilisés dans les réactions, sont de qualité technique.

Gaz

L'argon (type 46), l'azote (type 45) et l'hydrogène (technique, 99,99%) proviennent de la société Carbagas.

Solvants non distillés

Butanone : Acros, 99+%, extra pure

CH₂Cl₂ : Acros, stabilisé avec aniline

Ethanol : Acros, p.a.

Méthanol : Acros, p.a.

DMF : Acros, p.a.

Solvants distillés

CH₂Cl₂ : préséché sur CaCl₂, puis distillé sur P₂O₅

THF : préséché sur KOH, puis distillé sur K/benzophénone

Solvants deutérés

CDCl₃ : CIL (Cambridge Isotope Laboratories) D : 99,8%

CD₂Cl₂ : CIL (Cambridge Isotope Laboratories) D : 99,9%

10.2. Techniques expérimentales

Chromatographie sur couche mince (CCM)

Les CCM sont effectuées au moyen de couches minces (0,2 mm d'épaisseur) avec gel de silice 60F₂₅₄ sur aluminium (Merck).

Chromatographie sur colonne (CC)

Gel de silice Brunschwig 0,063 – 0,200 mm. L'éluant et les proportions utilisés sont décrits pour chaque produit dans la partie expérimentale. Toutes les CC sont réalisées à

pression ambiante avec des solvants non séchés. Pour les produits UV actifs, un détecteur UV Detector K-2000 Knauer muni d'un traceur Kipp et Zonen est utilisé.

Chromatographie d'exclusion de taille (GPC)

Les chromatographies sont effectuées avec une pompe HPLC Waters 510 équipée d'un four thermostatisable, d'un détecteur à réfractométrie différentielle Waters 410 et d'un détecteur UV Waters 2487 Dual λ Absorption Detection. La colonne contient une phase stationnaire Ultrastyrigel 500 Å. Le solvant d'élution est le THF (qualité HPLC). Chaque injection est effectuée avec un débit de 1 ml/min pour des échantillons de 20 μ l. Les chromatogrammes sont enregistrés par les logiciels Baseline 810 (Waters) ou Empower software (Waters). Les poids moléculaires et les indices de polydispersité sont déterminés par rapport aux temps de rétention de standards polystyrènes Shoedex (Showa Denko K.K) de masses moléculaires connues.

Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les mesures RMN pour les spectres ^1H à 200 MHz sont effectuées avec un spectromètre Gemini XL-200 de Varian. Les spectres ^1H à 400 MHz sont effectués avec un spectromètre Bruker Avance-400 à 298K. La fréquence de mesure et le solvant sont précisés entre parenthèses dans chaque cas. Les solvants deutérés sont pris comme standards interne. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm dans l'ordre décroissant. La multiplicité des signaux est exprimée par les abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplet) et m (multiplet).

Spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres IR ont été réalisés avec des pastilles de KBr analysées par un spectromètre Perkin-Elmer 1720X FT-IR.

Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires sont effectuées par le laboratoire de microanalyses de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zürich (Microelementarisches Laboratorium, ETH Zürich).

Microscope à lumière polarisée (MLP)

Les observations sont réalisées à l'aide d'un microscope Axioscope Zeiss équipé d'une platine chauffante Linkam THMS 600 raccordée au processeur Linkam TMS 91. Les photos sont réalisées à l'aide d'une caméra Fujix Digital Camera HC-300Z.

Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

Les DSC sont effectuées dans une cellule de mesure Mettler Toledo DSC822e. L'étalonnage est vérifié avant chaque série de mesures avec un échantillon d'indium ($F = 156,6^\circ\text{C}$, $\Delta H_{\text{fusion}} = 28,45 \text{ kJ/mol}$). Les échantillons sont analysés dans des creusets en aluminium 40 μl sous atmosphère d'hélium et sous courant d'azote. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Une mesure consiste en trois séries de chauffages et de refroidissements.

Spectrométrie de masse (MS)

Les mesures de spectrométrie de masse sont effectuées au Service Analytique Facultaire de l'Université de Neuchâtel (spectromètre LCQ^{IT} – Finnigan avec ionisation électro-spray (ESI), débit de gaz principal : 70%, débit de gaz auxiliaire : 15%, tension appliquée sur le spray : 4,5 kV, température du capillaire : 230°C , tension appliquée sur le capillaire : 45 V) et à l'Université de Fribourg (spectromètre Bruker FTMS 4.7T BioAPEX II, ionisation électro-spray (ESI), source : Bruker Combi-Source). Toutes les mesures sont effectuées par introduction directe.

10.3. Synthèses

Synthèse des produits de départ

Préparation du DPTS : de la DMAP (19,27 g ; 157,71 mmol) et du *p*-TsOH (30,00 g ; 157,71 mmol) sont ajoutés à du toluène (400 ml) dans un ballon recouvert d'un Dien-Stark et d'un réfrigérant. La solution est chauffée à reflux pendant 24 heures, en éliminant l'eau du milieu. Cette solution est ensuite refroidie, puis filtrée sur Büchner. Le solide est recristallisé

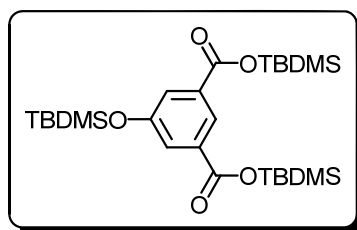
dans du dichlorométhane pour donner le DPTS avec un rendement quantitatif (46,40 g ; 157,71 mmol) sous forme d'aiguilles blanches qui sont séchées à la pompe pendant 48 heures.

Point de fusion : 165°C.

Synthèse du 10-bromodécanol : de la ligroïne (10 ml) est introduite dans un extracteur liquide-liquide. Du HBr 48% (250 ml) et du 1,10-décane-1,10-diol (55,00 g ; 315,57 mmol) sont ajoutés. Le mélange est fortement agité, puis de la ligroïne (250 ml) est ajoutée. La tige frittée et le réfrigérant sont placés sur le montage. De la ligroïne (500 ml) et une pierre ponce sont introduites dans le ballon de l'extracteur et chauffées à reflux. Dès l'apparition du reflux, le bain de l'extracteur est chauffé à 55°C pendant 3 jours. Après évaporation de la ligroïne, le 10-bromodécanol est obtenu sous forme d'un liquide incolore avec un rendement de 55% (41,00 g ; 172,86 mmol) et est utilisé sans autre purification.

RMN-¹H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl₃) : 3,64 (t, 2H, CH₂OH) ; 3,41 (t, 2H, CH₂Br) ; 1,86 (quint, 2H, CH₂CH₂Br) ; 1,57 (quint, 2H, CH₂CH₂OH) ; 1,45-1,30 (m, 12H, chaîne aliphatique).

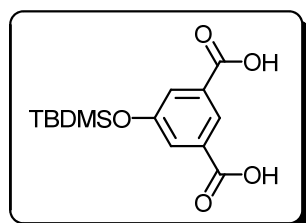
Synthèse du dendrimère poly(aryl ester)



24

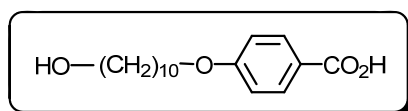
A une solution d'acide 5-hydroxyisophtalique (4,08 g ; 22,41 mmol), de DMAP (une pointe de spatule) et de triéthylamine (9,41 ml ; 6,84 g ; 67,59 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (250 ml), une solution de TBDMSCl (11,20 g ; 74,30 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (125 ml) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange est agité à température ambiante pendant 24 heures. La solution est lavée avec une solution de NaCl saturée. La phase aqueuse est extraite à l'heptane. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO₄ et évaporées. Le produit **24** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 92% (10,81 g ; 20,59 mmol) et est utilisé pour l'étape suivante sans autre purification.

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,27 (t, 1H, H_{arom}) ; 7,70 (d, 2H, H_{arom}) ; 1,03 (s, 18H, *t*-But éther silylé) ; 0,99 (s, 9H, *t*-But éther silylé) ; 0,38 (s, 12H, Me éther silylé) ; 0,23 (s, 6H, Me éther silylé).

**25**

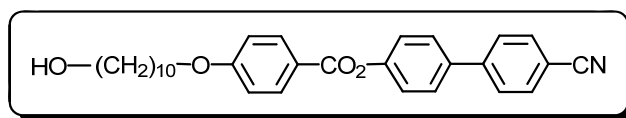
Un mélange de **24** (23,18 g ; 44,17 mmol), d'acide acétique glacial (271 ml), d'eau déminéralisée (93 ml) et de THF (93 ml) est agité à température ambiante pendant 3 heures. Le milieu réactionnel est dilué avec de l'eau déminéralisée (3 l), puis refroidi vers 5°C. Le précipité est filtré sur Büchner, puis séché sous vide. Le produit **25** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 87% (11,39 g ; 38,43 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl₃, 2 gouttes de DMSO-d₆) : 8,14 (t, 1H, H_{arom}) ; 7,50 (d, 2H, H_{arom}) ; 0,82 (s, 9H, *t*-But éther silylé) ; 0,05 (s, 6H, Me éther silylé).

**26**

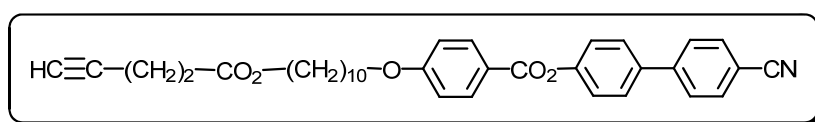
Un mélange d'acide 4-hydroxybenzoïque (31,18 g ; 225,72 mmol), d'éthanol (550 ml) et d'une solution aqueuse de NaOH 4N (114 ml) est chauffé à reflux. Une solution de 10-bromodécanol (40,90 g ; 172,44 mmol) dans de l'éthanol (150 ml) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange est agité à reflux pendant 24 heures, refroidi à température ambiante, acidifié avec une solution aqueuse de HCl 3N (150 ml) et dilué dans de l'eau à 5°C (2 l). La purification du précipité par recristallisation dans de l'isopropanol (600 ml) donne **26** sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 61% (30,78 g ; 104,55 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl₃) : 8,04 (d, 2H, H_{arom}) ; 6,93 (d, 2H, H_{arom}) ; 4,02 (t, 2H, CH₂OH) ; 3,65 (t, 2H, CH₂O) ; 1,84-1,74 (m, 2H, CH₂CH₂O) ; 1,57-1,32 (m, 14H, chaîne aliphatique).

**1**

Un mélange de **26** (25,00 g ; 84,92 mmol), de 4-hydroxycyanobiphényle (16,99 g ; 87,04 mmol), de DPTS (25,61 g ; 87,04 mmol) et de DCC (28,91 g ; 140,12 mmol) dans du CH₂Cl₂ (1 l) est agité à température ambiante pendant 24 heures, puis évaporé à sec. Après purification du résidu solide par CC (éluant CH₂Cl₂/AcOEt 10:0,0 à 10:0,2), **1** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 76 % (30,56 g ; 64,80 mmol).

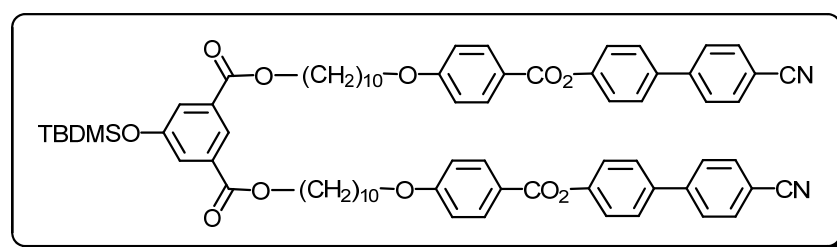
RMN-¹H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl₃) : 8,16 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,75 et 7,72 (2d, système AB, 4H, H_{arom}) ; 7,64 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,33 (d, 2H, H_{arom}) ; 6,99 (d, 2H, H_{arom}) ; 4,06 (t, 2H, CH₂O) ; 3,65 (t, 2H, CH₂OH) ; 1,87-1,76 (m, 2H, CH₂CH₂O) ; 1,58-1,33 (m, 14H, chaîne aliphatique).

**2**

Une solution de **1** (1,00 g ; 2,12 mmol) et d'acide 4-pentynoïque (250 mg ; 2,54 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (200 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis du DPTS (624 mg ; 2,12 mmol), de la DCC (1,31 g ; 6,36 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant 24 heures. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant CH₂Cl₂). Après dissolution dans un minimum de CH₂Cl₂ et précipitation dans du méthanol, **2** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 79% (925 mg ; 1,68 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,16 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,73 et 7,71 (2d, système AB, 4H, H_{arom}) ; 7,64 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,33 (d, 2H, H_{arom}) ; 6,99 (d, 2H, H_{arom}) ; 4,11 (t, 2H, CH₂O₂C) ; 4,06 (t, 2H, CH₂O) ; 2,58-2,49 (m, 4H, CH₂CO₂ et C≡CCH₂) ; 1,98 (t, 1H, HC≡C) ; 1,87-1,80 (m, 2H, CH₂CH₂O) ; 1,66-1,33 (m, 14H, chaîne aliphatique).

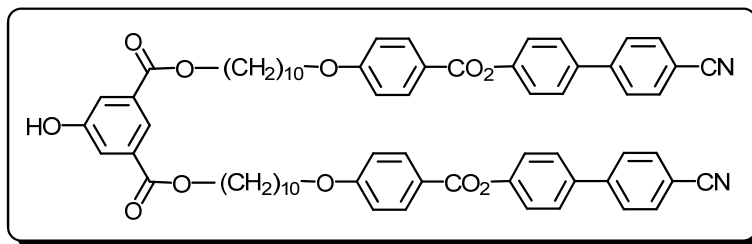
Anal. calc. pour C₃₅H₃₇NO₅ (551,68 g·mol⁻¹) : C, 76,20 ; H, 6,76 ; N, 2,54. Trouvé : C, 76,09 ; H, 6,66 ; N, 2,54.



27

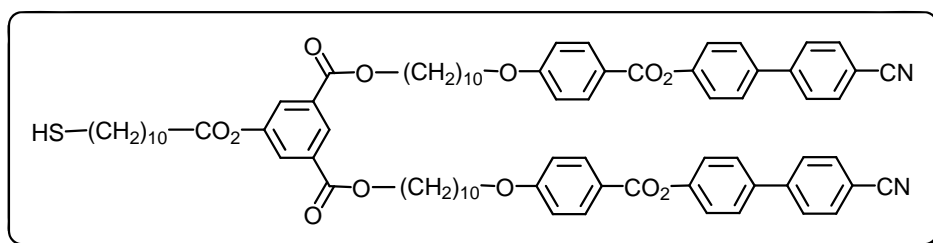
Une solution de **25** (7,23 g ; 24,84 mmol) et de **1** (23,00 g ; 48,77 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (750 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis du DPTS (7,18 g ; 24,39 mmol), de la DCC (25,16 g ; 121,93 mmol) et de la 4-ppy (une pointe de spatule) sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant 40 heures. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant CH₂Cl₂). Le produit **27** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 81% (23,87 g ; 19,83 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl₃) : 8,28 (t, 1H, H_{arom}) ; 8,15 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,76-7,61 (m, 14H, H_{arom}) ; 7,32 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,98 (d, 4H, H_{arom}) ; 4,33 (t, 4H, CH₂O₂C) ; 4,04 (t, 4H, CH₂O) ; 1,86-1,75 (m, 4H, CH₂CH₂O) ; 1,59-1,35 (m, 28H, chaînes aliphatiques) ; 1,00 (s, 9H, *t*-But éther silylé) ; 0,24 (s, 6H, Me éther silylé).

**28**

Une solution de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7 \text{ H}_2\text{O}$ (5,96 g ; 24,93 mmol) dans de l'eau déminéralisée (40 ml) est ajoutée à une solution de **27** (5,00 g ; 4,15 mmol) dans du THF (200 ml). Le mélange est agité à 50°C pendant 24 heures. Le THF est évaporé sous pression réduite, le précipité est filtré sur Büchner et lavé abondamment à l'eau déminéralisée. Le produit **28** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement quantitatif (4,52 g ; 4,15 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 8,26 (t, 1H, H_{arom}) ; 8,16 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,77-7,62 (m, 14H, H_{arom}) ; 7,32 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,98 (d, 4H, H_{arom}) ; 4,33 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 4,05 (t, 4H, CH_2O) ; 1,86-1,79 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 1,59-1,26 (m, 24H, chaînes aliphatiques).

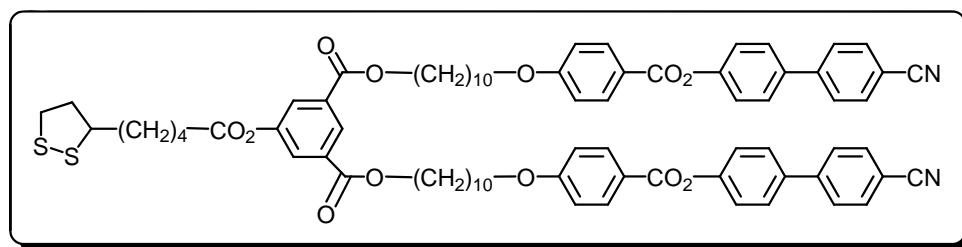
**3**

Une solution de **28** (4,85 g ; 4,45 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (250 ml) est chauffée à 40°C, puis du DPTS (655 mg ; 2,23 mmol), de la DCC (2,30 g ; 11,13 mmol) et de la 4-ppy (une pointe de spatule) sont ajoutés. Lorsque **28** est totalement dissous, une solution d'acide 11-mercaptoundécanoïque (486 mg ; 2,23 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (20 ml) est ajoutée goutte à goutte. La solution est agitée à 40°C pendant 20 heures. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant CH_2Cl_2). Après précipitation dans le méthanol, **3** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 46% (1,32 g ; 1,02 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,55 (t, 1H, H_{arom}) ; 8,16 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,92 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,73 et 7,70 (2d, système AB, 8H, H_{arom}) ; 7,64 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,33 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,98 (d, 4H, H_{arom}) ; 4,35 (t, 4H, CH₂O₂C) ; 4,05 (t, 4H, CH₂O) ; 2,60 (t, 2H, CH₂CO₂) ; 2,52 (q, 2H, CH₂SH) ; 1,82-1,79 (m, 12H, CH₂CH₂O₂C, CH₂CH₂O, CH₂CH₂CO₂ et CH₂CH₂SH) ; 1,59-1,26 (m, 36H, chaînes aliphatiques).

Anal. calc. pour C₇₉H₈₈N₂O₁₂S (1289,62 g·mol⁻¹) : C, 73,58 ; H, 6,88 ; N, 2,17 ; S, 2,49. Trouvé : C, 73,48 ; H, 6,68 ; N, 2,31 ; S, 2,33.

MS (ESI, mode positif) pour C₇₉H₈₈N₂O₁₂S [M+H]⁺ : 1289,13 g·mol⁻¹.



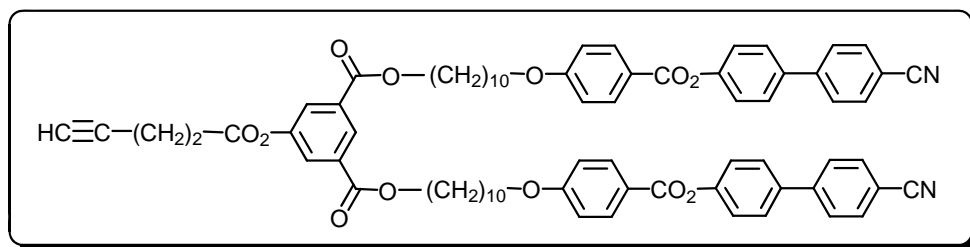
4

Une solution de **28** (1,63 g ; 1,49 mmol) et d'acide lipoïque (0,32 g ; 1,49 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (250 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis du DPTS (0,445 g ; 1,49 mmol), de la DCC (1,55 g ; 7,48 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant 24 heures. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant CH₂Cl₂). Après dissolution dans un minimum de CH₂Cl₂ et précipitation dans du méthanol, **4** est obtenu sous forme d'un solide jaunâtre avec un rendement de 75% (1,44 g ; 1,13 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,50 (t, 1H, H_{arom}) ; 8,11 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,91 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,75-7,64 (m, 12H, H_{arom}) ; 7,31 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,98 (d, 4H, H_{arom}) ; 4,32 (t, 4H, CO₂CH₂) ; 4,03 (t, 4H, CH₂O) ; 3,62-3,55 (m, 1H, CH) ; 3,20-3,07 (m, 2H, SCH₂) ; 2,61 (t, 2H, CH₂CO₂) ; 2,49-2,41 (m, 1H, SCH₂CH_a) ; 1,95-1,88 (m, 1H, SCH₂CH_b) ; 1,82-1,68 (m, 12H, CO₂CH₂CH₂, CH₂CH₂O et SCHCH₂) ; 1,46-1,30 (m, 26H, chaînes aliphatiques).

Anal. calc. pour C₇₆H₈₀N₂O₁₂S₂ (1277,59 g·mol⁻¹) : C, 71,45 ; H, 6,31 ; N, 2,19 ; O, 15,03 ; S, 5,02. Trouvé : C, 71,27 ; H, 6,40 ; N, 2,24 ; S, 5,03.

MS (ESI, mode positif) pour C₇₆H₈₀N₂O₁₂S₂ [M+Na]⁺ : 1299,40 g·mol⁻¹.

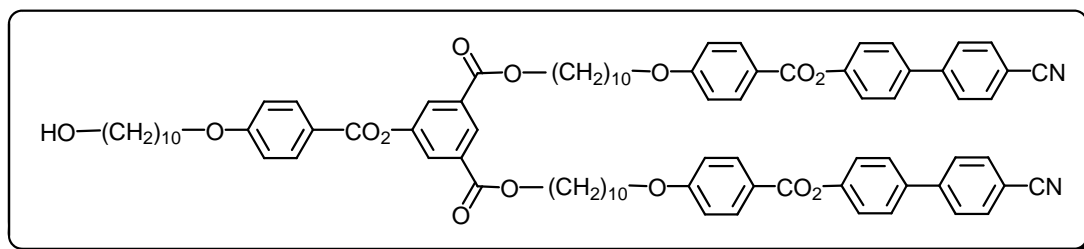


5

Une solution de **28** (1,00 g ; 0,92 mmol) et d'acide 4-pentynoïque (108 mg ; 1,10 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (150 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis du DPTS (270 mg ; 0,92 mmol), de la DCC (569 mg ; 2,76 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant 24 heures. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant CH_2Cl_2). Après dissolution dans un minimum de CH_2Cl_2 et précipitation dans du méthanol, **5** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 62% (670 mg ; 0,57 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 8,57 (t, 1H, H_{arom}) ; 8,16 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,95 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,73 et 7,70 (2d, système AB, 8H, H_{arom}) ; 7,64 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,33 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,98 (d, 4H, H_{arom}) ; 4,35 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 4,05 (t, 4H, CH_2O) ; 2,86 (t, 2H, CH_2CO_2) ; 2,65 (td, 2H, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$) ; 2,06 (t, 1H, $\text{HC}\equiv\text{C}$) ; 1,86-1,75 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 1,50-1,35 (m, 24H, chaînes aliphatiques).

Anal. calc. pour $\text{C}_{73}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_{12}$ (1169,38 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : C, 74,98 ; H, 6,21 ; N, 2,40. Trouvé : C, 74,93 ; H, 6,12 ; N, 2,37.

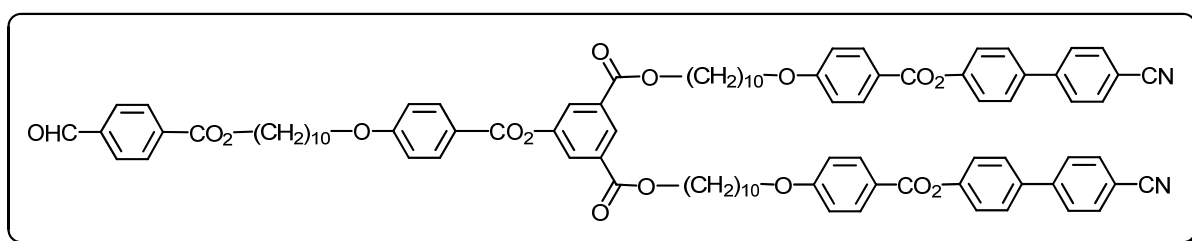


6

Une solution de **26** (3,05 g ; 10,36 mmol) et de **28** (11,29 g ; 10,36 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (600 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis du DPTS (3,05 g ; 10,36 mmol), de la DCC (10,69 g ; 51,82 mmol) et de la 4-ppy (une pointe de spatule) sont ajoutés. La

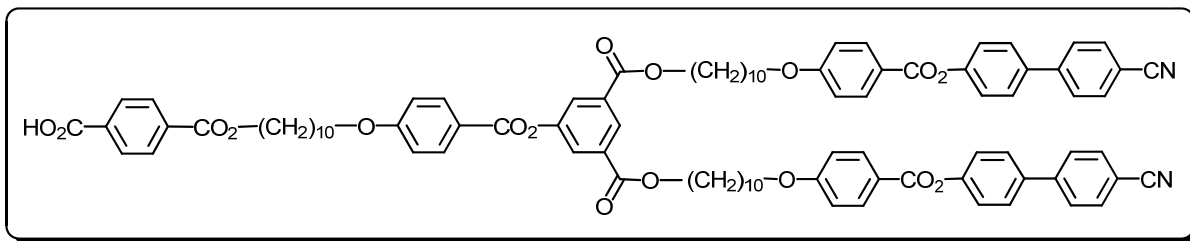
solution est agitée à température ambiante pendant 48 heures. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10:0,0 à 10:0,3). Le produit **6** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 70% (9,88 g ; 7,23 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 8,60 (t, 1H, H_{arom}) ; 8,15 (d, 6H, H_{arom}) ; 8,06 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,75 et 7,71 (2d, système AB, 8H, H_{arom}) ; 7,64 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,32 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,98 (d, 6H, H_{arom}) ; 4,35 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 4,04 (t, 6H, CH_2O) ; 3,65 (t, 2H, CH_2OH) ; 1,86-1,75 (m, 10H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 1,59-1,34 (m, 38H, chaînes aliphatiques).

**29**

Une solution de 4-carboxybenzaldéhyde (0,97 g ; 6,50 mmol) et de **6** (9,73 g ; 6,50 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (800 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis du DPTS (1,91 g ; 6,50 mmol), de la DCC (6,70 g ; 32,48 mmol) et de la 4-ppy (une pointe de spatule) sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant 24 heures. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant CH_2Cl_2). Le produit **29** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 75% (7,26 g ; 4,49 mmol).

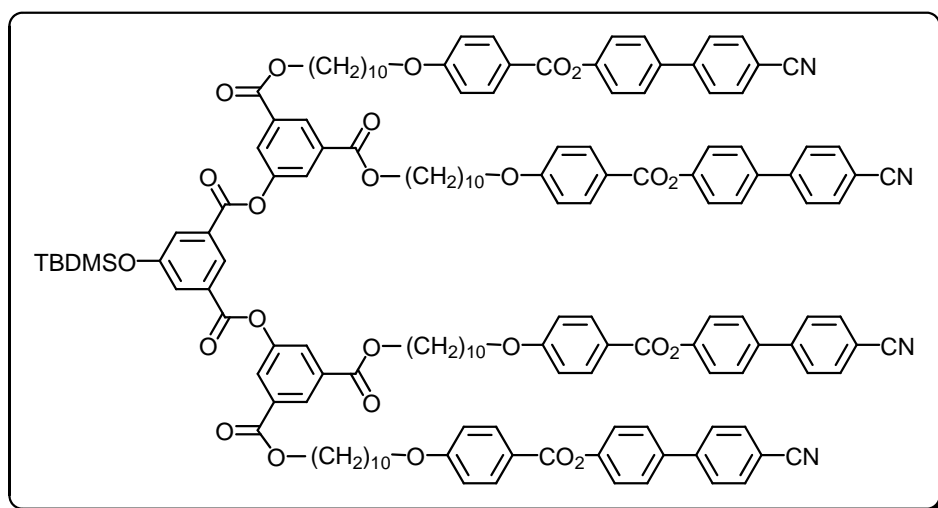
RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 10,10 (s, 1H, CHO) ; 8,59 (t, 1H, H_{arom}) ; 8,22-8,13 (série de d, 8H, H_{arom}) ; 8,06 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,95 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,72 et 7,70 (2d, système AB, 8H, H_{arom}) ; 7,64 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,32 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,98 (d, 6H, H_{arom}) ; 4,35 (t, 6H, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 4,04 (t, 6H, CH_2O) ; 1,82-1,75 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 1,59-1,34 (m, 36H, chaînes aliphatiques).



7

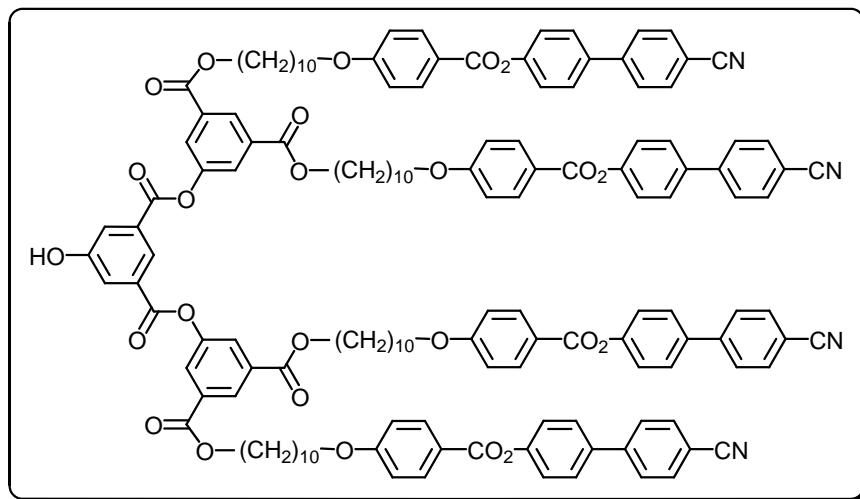
A une solution de **29** (7,12 g ; 4,75 mmol) dans un mélange de THF (350 ml) et d'eau déminéralisée (70 ml), du NaClO₂ (0,86 g ; 9,51 mmol) et du H₂NSO₃H (0,92 g ; 9,51 mmol) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 2 heures. Le THF est évaporé sous pression réduite et la solution aqueuse résultante est diluée dans de l'eau (500 ml). Le produit est extrait au CH₂Cl₂. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO₄, puis évaporées à sec sous pression réduite. Le résidu est dissous dans un minimum de CH₂Cl₂, puis précipité dans du méthanol. Le produit **7** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 86% (6,17 g ; 4,08 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl₃) : 8,60 (t, 1H, H_{arom}) ; 8,19-8,12 (m, 10H, H_{arom}) ; 8,07 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,77 et 7,69 (2d, système AB, 8H, H_{arom}) ; 7,64 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,32 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,98 (d, 6H, H_{arom}) ; 4,36 (t, 6H, CH₂O₂C) ; 4,04 (t, 6H, CH₂O) ; 1,86-1,75 (m, 12H, CH₂CH₂O et CH₂CH₂O₂C) ; 1,59-1,35 (m, 36H, chaînes aliphatiques).

**30**

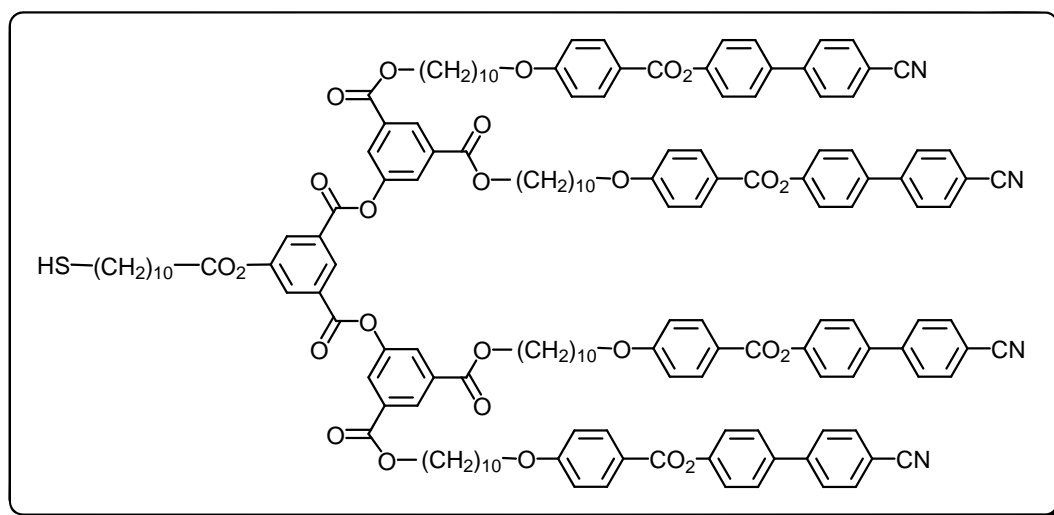
Une solution de **25** (3,65 g ; 12,31 mmol) et de **28** (26,82 g ; 24,35 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (650 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis du DPTS (3,62 g ; 12,31 mmol), de la DCC (12,70 g ; 61,56 mmol) et de la 4-ppy (une pointe de spatule) sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant 24 heures. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant CH₂Cl₂/AcOEt 10:0,0 à 10:0,1). Le produit **30** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 67% (20,27 g ; 8,31 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl₃) : 8,63 (t, 3H, H_{arom}) ; 8,15 (d, 8H, H_{arom}) ; 8,10 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,91 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,72 et 7,70 (2d, système AB, 16H, H_{arom}) ; 7,63 (d, 8H, H_{arom}) ; 7,32 (d, 8H, H_{arom}) ; 6,97 (d, 8H, H_{arom}) ; 4,36 (t, 8H, CH₂O₂C) ; 4,03 (t, 8H, CH₂O) ; 1,90-1,70 (m, 16H, CH₂CH₂O et CH₂CH₂O₂C) ; 1,57-1,22 (m, 48H, chaînes aliphatiques) ; 1,03 (s, 9H, *t*-But éther silylé) ; 0,30 (s, 6H, Me éther silylé).

**31**

Une solution de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6-7 \text{H}_2\text{O}$ (21,71 g ; 90,84 mmol) dans de l'eau déminéralisée (100 ml) est ajoutée à une solution de **30** (20,14 g ; 8,26 mmol) dans du THF (900 ml). Le mélange est agité à 50°C pendant 24 heures. Le THF est évaporé sous pression réduite, le précipité est filtré sur Büchner et lavé abondamment à l'eau déminéralisée. Le produit **31** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 95% (18,28 g ; 7,86 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 8,63 (t, 2H, H_{arom}) ; 8,58 (t, 1H, H_{arom}) ; 8,15 (d, 8H, H_{arom}) ; 8,09 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,94 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,73 et 7,68 (2d, système AB, 16H, H_{arom}) ; 7,63 (d, 8H, H_{arom}) ; 7,32 (d, 8H, H_{arom}) ; 6,97 (d, 8H, H_{arom}) ; 6,48 (s, 1H, OH) ; 4,36 (t, 8H, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 4,04 (t, 8H, CH_2O) ; 1,85-1,76 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 1,59-1,25 (m, 48H, chaînes aliphatiques).

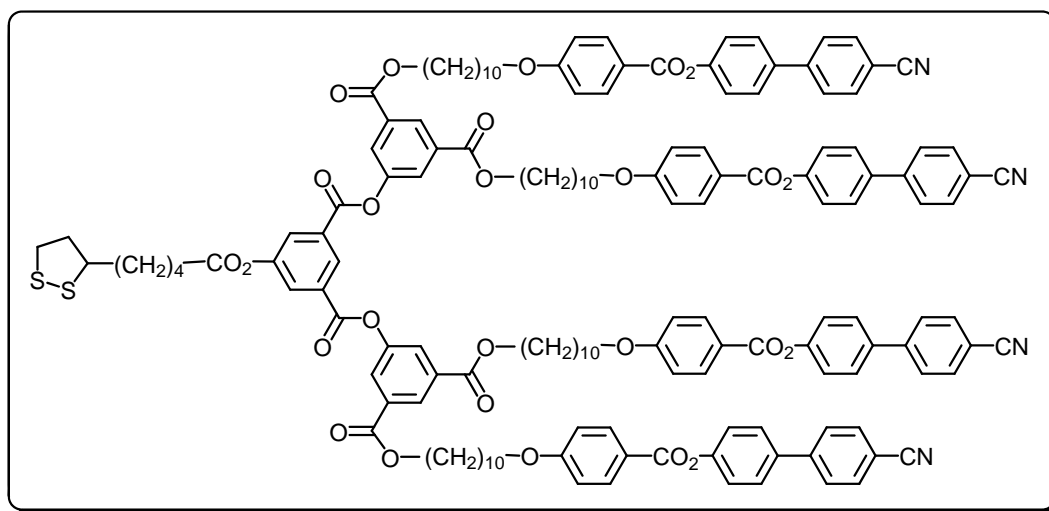
**8**

Une solution de **31** (1,00 g ; 0,43 mmol) et d'acide 11-mercaptoundécanoïque (47 mg ; 0,21 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (100 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis du DPTS (63 mg ; 0,21 mmol), de la DCC (222 mg ; 1,07 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant 2 heures. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant CH₂Cl₂). Après dissolution dans un minimum de CH₂Cl₂ et précipitation dans du méthanol, **8** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 31% (169 mg ; 0,07 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,89 (t, 1H, H_{arom}) ; 8,59 (t, 2H, H_{arom}) ; 8,22 (d, 2H, H_{arom}) ; 8,12 (d, 8H, H_{arom}) ; 8,10 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,76-7,71 (m, 16H, H_{arom}) ; 7,67 (d, 8H, H_{arom}) ; 7,32 (d, 8H, H_{arom}) ; 6,98 (d, 8H, H_{arom}) ; 4,35 (t, 8H, CH₂O₂C) ; 4,04 (t, 8H, CH₂O) ; 2,64 (t, 2H, CH₂CO₂) ; 2,49 (q, 2H, CH₂SH) ; 1,84-1,75 (m, 20H, CH₂CH₂O₂C, CH₂CH₂O, CH₂CH₂CO₂ et CH₂CH₂SH) ; 1,59-1,26 (m, 60H, chaînes aliphatiques).

Anal. calc. pour C₁₅₅H₁₅₈N₄O₂₆S (2525,03 g·mol⁻¹) : C, 73,73 ; H, 6,31 ; N, 2,22 ; S, 1,27. Trouvé : C, 73,35 ; H, 6,35 ; N, 2,17 ; S, 1,43.

MS (ESI, mode positif) pour C₁₅₅H₁₅₈N₄O₂₆S [M+3MeOH+2K]²⁺ : 1348,47 g·mol⁻¹.

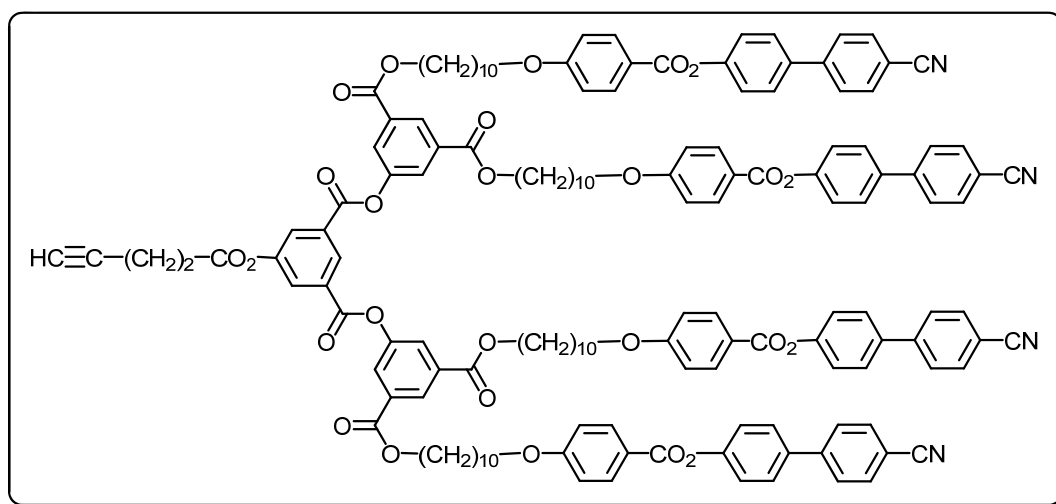


9

Une solution de **31** (500 mg ; 0,21 mmol) et d'acide lipoïque (49 mg ; 0,24 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (50 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis du DPTS (70 mg ; 0,24 mmol), de la DCC (146 mg ; 0,71 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant 24 heures. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant CH_2Cl_2). Après dissolution dans un minimum de CH_2Cl_2 et précipitation dans du méthanol, **9** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 68% (368 mg ; 0,15 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,89 (t, 1H, H_{arom}) ; 8,59 (t, 2H, H_{arom}) ; 8,23 (d, 2H, H_{arom}) ; 8,12 (d, 8H, H_{arom}) ; 8,10 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,76-7,71 (m, 16H, H_{arom}) ; 7,67 (d, 8H, H_{arom}) ; 7,32 (d, 8H, H_{arom}) ; 6,98 (d, 8H, H_{arom}) ; 4,35 (t, 8H, CO_2CH_2) ; 4,04 (t, 8H, CH_2O) ; 3,64-3,57 (m, 1H, CH) ; 3,20-3,08 (m, 2H, SCH_2) ; 2,67 (t, 2H, CH_2CO_2) ; 2,50-2,42 (m, 1H, SCH_2CH_a) ; 1,96-1,87 (m, 1H, SCH_2CH_b) ; 1,82-1,76 (m, 18H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et SCHCH_2) ; 1,46-1,30 (m, 52H, chaînes aliphatiques).

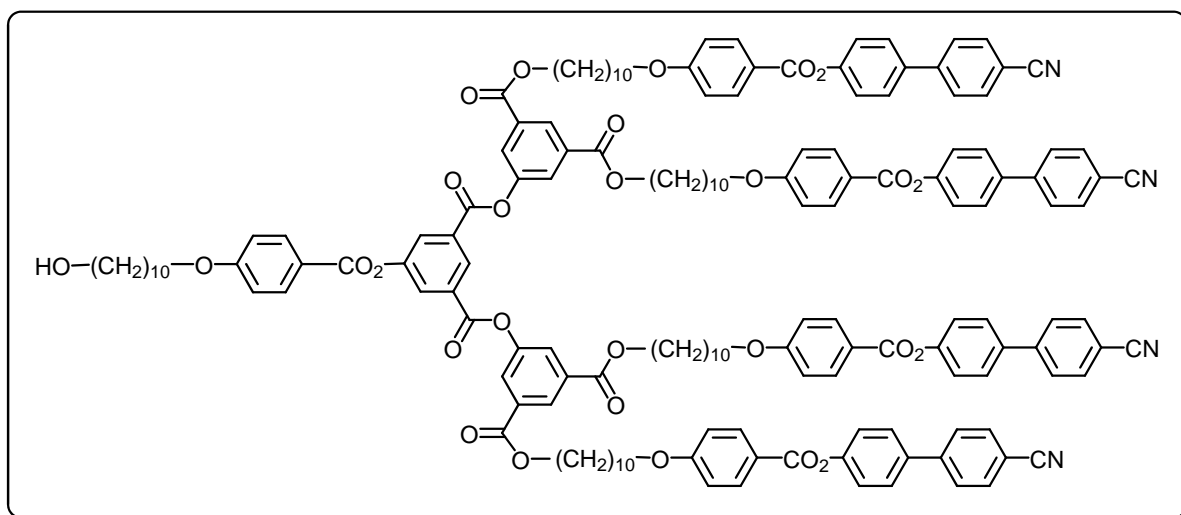
Anal. calc. pour $\text{C}_{152}\text{H}_{150}\text{N}_4\text{O}_{26}\text{S}_2$ ($2513,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : C, 72,65 ; H, 6,02 ; N, 2,23 ; S, 2,55.
 Trouvé : C, 72,37 ; H, 6,07 ; N, 2,21 ; S, 2,60.

**10**

Une solution de **31** (1,00 g ; 0,43 mmol) et d'acide 4-pentynoïque (46 mg ; 0,47 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (100 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis du DPTS (139 mg ; 0,47 mmol), de la DCC (293 mg ; 1,42 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant 24 heures. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant CH_2Cl_2). Le produit **10** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 63% (650 mg ; 0,27 mmol).

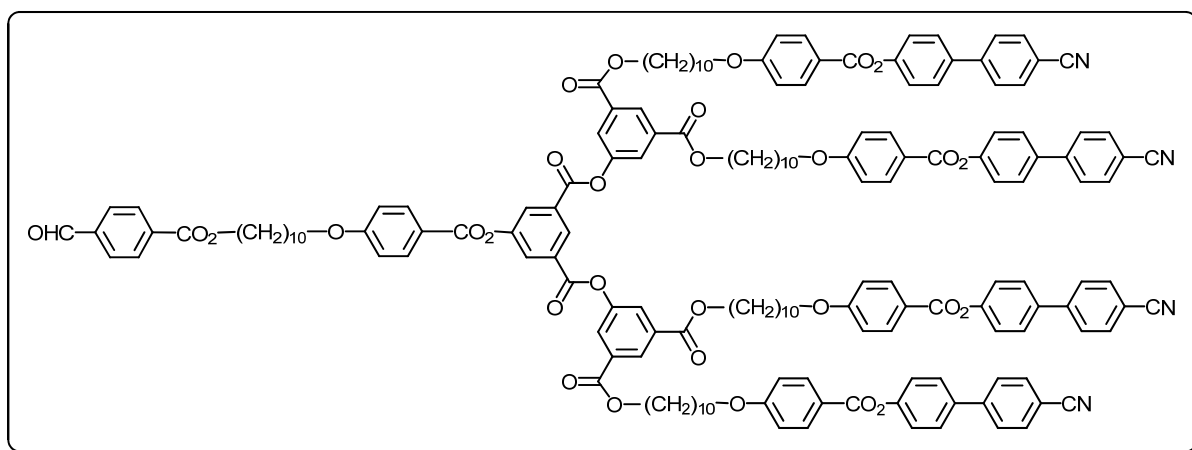
RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 8,91 (t, 1H, H_{arom}) ; 8,64 (t, 2H, H_{arom}) ; 8,24 (d, 2H, H_{arom}) ; 8,14 (d, 8H, H_{arom}) ; 8,10 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,72 et 7,70 (2d, système AB, 16H, H_{arom}) ; 7,63 (d, 8H, H_{arom}) ; 7,32 (d, 8H, H_{arom}) ; 6,97 (d, 8H, H_{arom}) ; 4,36 (t, 8H, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 4,04 (t, 8H, CH_2O) ; 2,90 (t, 2H, CH_2CO_2) ; 2,68 (td, 2H, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$) ; 2,08 (t, 1H, $\text{HC}\equiv\text{C}$) ; 1,83-1,78 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 1,47-1,34 (m, 48H, chaînes aliphatiques).

Anal. calc. pour $\text{C}_{149}\text{H}_{142}\text{N}_4\text{O}_{26}$ (2404,77 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : C, 74,42 ; H, 5,95 ; N, 2,33. Trouvé : C, 74,26 ; H, 5,99 ; N, 2,31.

**11**

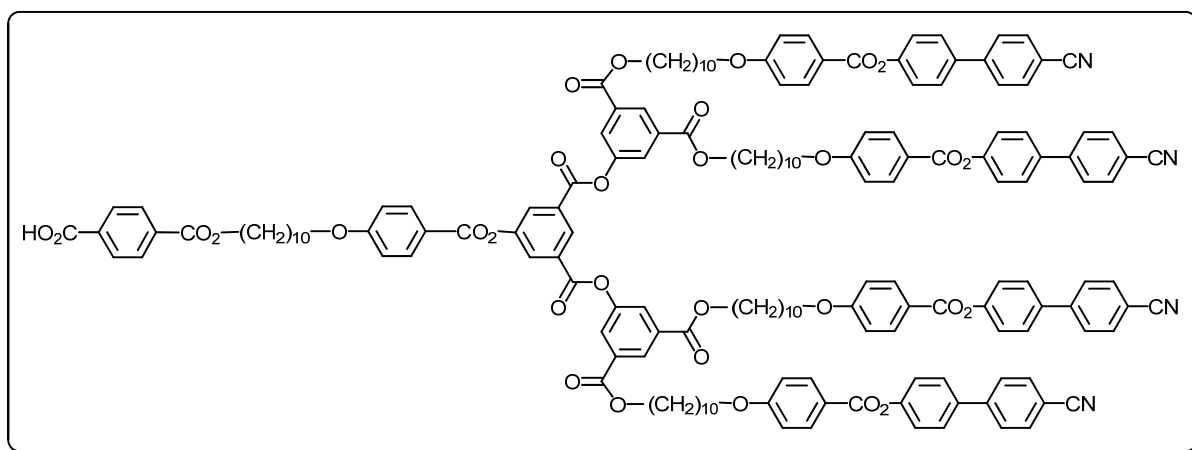
Une solution de **26** (0,17 g ; 0,56 mmol) et de **31** (1,30 g ; 0,56 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (100 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis du DPTS (0,17 g ; 0,56 mmol), de la DCC (0,58 g ; 2,80 mmol) et de la 4-ppy (une pointe de spatule) sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant 24 heures. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant CH_2Cl_2 à $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10:0,3). Après dissolution dans un minimum de CH_2Cl_2 et précipitation dans du méthanol, **11** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 59% (0,85 g ; 0,33 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 8,93 (t, 1H, H_{arom}) ; 8,64 (t, 2H, H_{arom}) ; 8,36 (d, 2H, H_{arom}) ; 8,17-8,10 (m, 14H, H_{arom}) ; 7,74 et 7,71 (2d, système AB, 16H, H_{arom}) ; 7,63 (d, 8H, H_{arom}) ; 7,32 (d, 8H, H_{arom}) ; 6,97 (d, 10H, H_{arom}) ; 4,36 (t, 8H, CO_2CH_2) ; 4,03 (t, 10H, CH_2O) ; 3,64 (t, 2H, CH_2OH) ; 1,82-1,79 (m, 18H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ; 1,46-1,35 (m, 62H, chaînes aliphatiques).

**32**

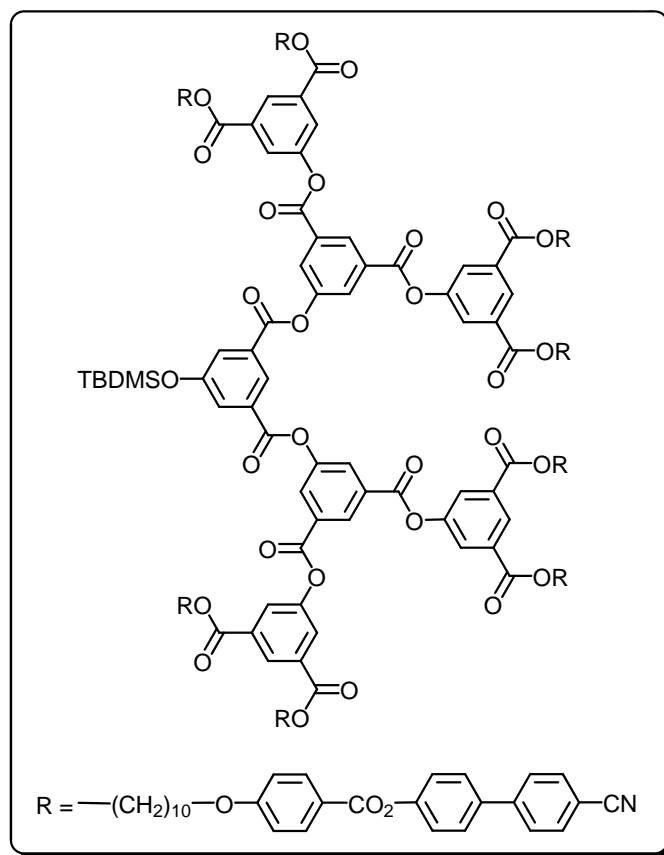
Une solution de 4-carboxybenzaldéhyde (58 mg ; 0,38 mmol) et de **11** (1,00 g ; 0,38 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (100 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis du DPTS (0,11 g ; 0,38 mmol), de la DCC (0,40 g ; 1,92 mmol) et de la 4-ppy (une pointe de spatule) sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant 24 heures. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant CH_2Cl_2 à $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{ACOEt}$ 10:0,3), puis précipité dans du méthanol. Le produit **32** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 62% (0,65 g ; 0,24 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 10,09 (s, 1H, CHO) ; 8,93 (t, 1H, H_{arom}) ; 8,63 (t, 2H, H_{arom}) ; 8,35 (d, 2H, H_{arom}) ; 8,17-8,10 (m, 16H, H_{arom}) ; 7,95 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,72 et 7,70 (2d, système AB, 16H, H_{arom}) ; 7,63 (d, 8H, H_{arom}) ; 7,32 (d, 8H, H_{arom}) ; 6,97 (d, 10H, H_{arom}) ; 4,36 (t, 10H, CO_2CH_2) ; 4,03 (t, 10H, CH_2O) ; 1,81-1,78 (m, 20H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ; 1,46-1,34 (m, 60H, chaînes aliphatiques).

**12**

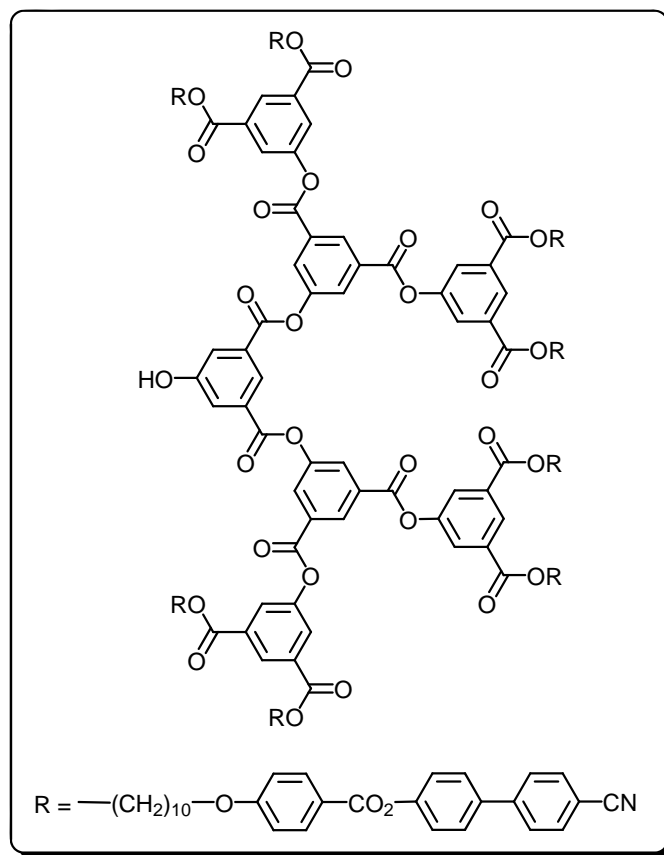
A une solution de **32** (0,15 g ; 0,06 mmol) dans du THF (10 ml) et de l'eau déminéralisée (4 ml), du NaClO₂ (10 mg ; 0,11 mmol) et du H₂NSO₃H (11 mg ; 0,11 mmol) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité pendant 4 heures à température ambiante. Le THF est évaporé sous pression réduite et la solution aqueuse résultante est diluée dans de l'eau (10 ml). Le produit est extrait au CH₂Cl₂. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO₄, puis évaporées à sec sous pression réduite. Le résidu est dissous dans un minimum de CH₂Cl₂, puis précipité dans du méthanol. Le produit **12** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 98% (0,15 g ; 0,05 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,93 (t, 1H, H_{arom}) ; 8,63 (t, 2H, H_{arom}) ; 8,35 (d, 2H, H_{arom}) ; 8,18-8,11 (m, 16H, H_{arom}) ; 7,73 et 7,68 (2d, système AB, 16H, H_{arom}) ; 7,63 (d, 8H, H_{arom}) ; 7,32 (d, 10H, H_{arom}) ; 6,97 (d, 10H, H_{arom}) ; 4,36 (t, 10H, CO₂CH₂) ; 4,03 (t, 10H, CH₂O) ; 1,83-1,78 (m, 20H, CH₂CH₂O et CO₂CH₂CH₂) ; 1,47-1,34 (m, 60H, chaînes aliphatiques).

**33**

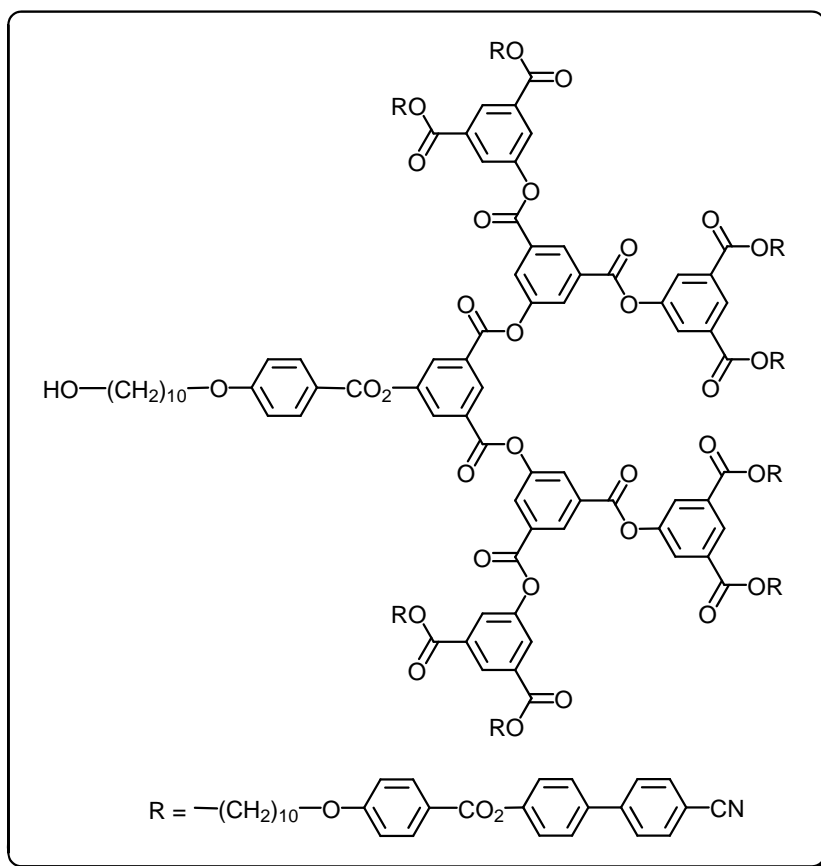
Une solution de **25** (268 mg ; 0,90 mmol) et de **31** (4,20 g ; 1,81 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (200 ml) est refroidie à 0°C , puis du DPTS (266 mg ; 0,90 mmol) et de la DCC (933 mg ; 4,52 mmol) sont ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante pendant 24 heures. Le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC (éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10:0,1 à 10:0,3). Le produit **33** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 69% (3,05 g ; 0,62 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CD_2Cl_2) : 8,97 (t, 2H, H_{arom}) ; 8,68 (t, 1H, H_{arom}) ; 8,63 (t, 4H, H_{arom}) ; 8,39 (d, 4H, H_{arom}) ; 8,16-8,11 (m, 24H, H_{arom}) ; 7,96 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,76-7,69 (2d, système AB, 32H, H_{arom}) ; 7,62 (d, 16H, H_{arom}) ; 7,31 (d, 16H, H_{arom}) ; 6,96 (d, 16H, H_{arom}) ; 4,36 (t, 16H, CO_2CH_2) ; 4,03 (t, 16H, CH_2O) ; 1,84-1,74 (m, 32H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,49-1,26 (m, 96H, chaînes aliphatiques) ; 1,04 (s, 9H, *t*-But éther silylé) ; 0,31 (s, 6H, Me éther silylé).

**34**

Une solution de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7 \text{ H}_2\text{O}$ (1,43 g ; 6,01 mmol) dans de l'eau déminéralisée (30 ml) est ajoutée à une solution de **33** (2,95 g ; 0,60 mmol) dans du THF (150 ml). Le mélange est ensuite agité à 50°C pendant 24 heures. Le THF est évaporé sous pression réduite. Le précipité est dissous dans 175 ml de CH_2Cl_2 et la phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le produit est purifié par CC (éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10:0,3 à 10:0,4). Le produit **34** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 84% (2,43 g ; 0,51 mmol).

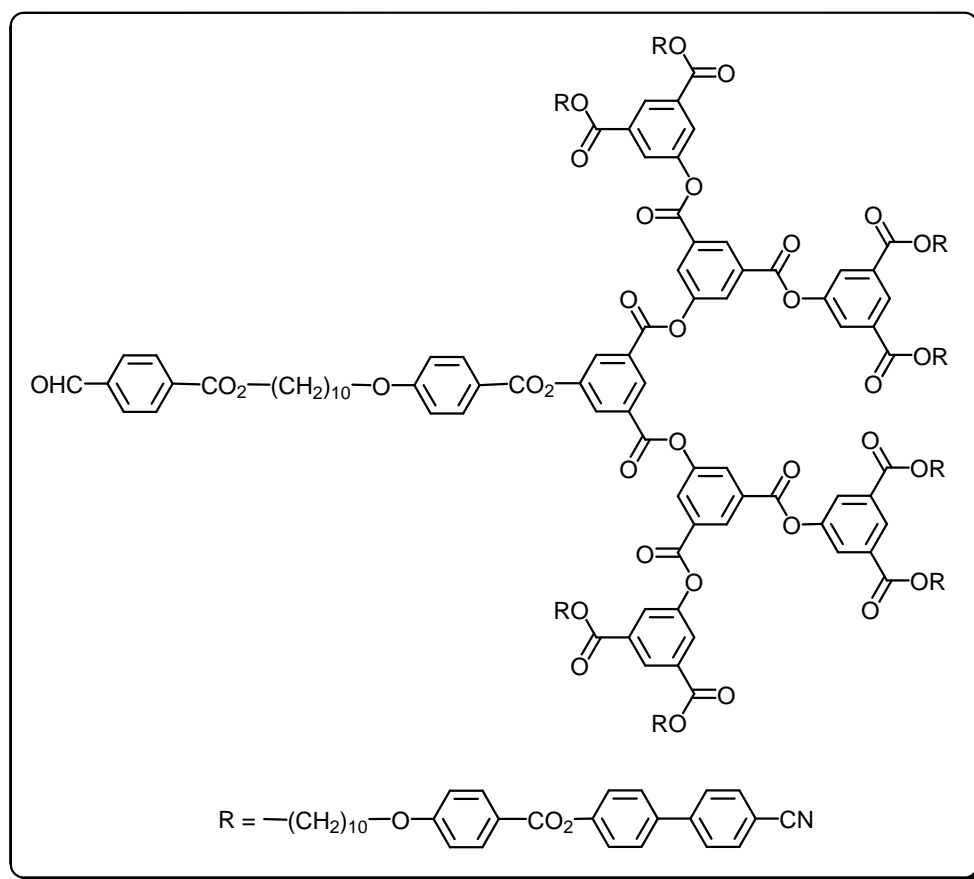
RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 8,97 (t, 2H, H_{arom}) ; 8,63 (t, 4H, H_{arom}) ; 8,59 (t, 1H, H_{arom}) ; 8,36 (d, 4H, H_{arom}) ; 8,16-8,11 (m, 24H, H_{arom}) ; 7,95 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,75-7,69 (2d, système AB, 32H, H_{arom}) ; 7,62 (d, 16H, H_{arom}) ; 7,31 (d, 16H, H_{arom}) ; 6,96 (d, 16H, H_{arom}) ; 4,36 (t, 16H, CO_2CH_2) ; 4,02 (t, 16H, CH_2O) ; 1,84-1,72 (m, 32H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,46-1,26 (m, 96H, chaînes aliphatiques).



13

Une solution de **26** (213 mg ; 0,72 mmol) et de **34** (2,33 g ; 0,49 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (160 ml) est refroidie à 0°C , puis du DPTS (215 mg ; 0,73 mmol) et de la DCC (520 mg ; 2,52 mmol) sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant 72 heures. Le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC (éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10:0,2 à 10:0,4). Après dissolution dans un minimum de CH_2Cl_2 et précipitation dans le méthanol, **13** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 52% (1,29 g ; 0,25 mmol).

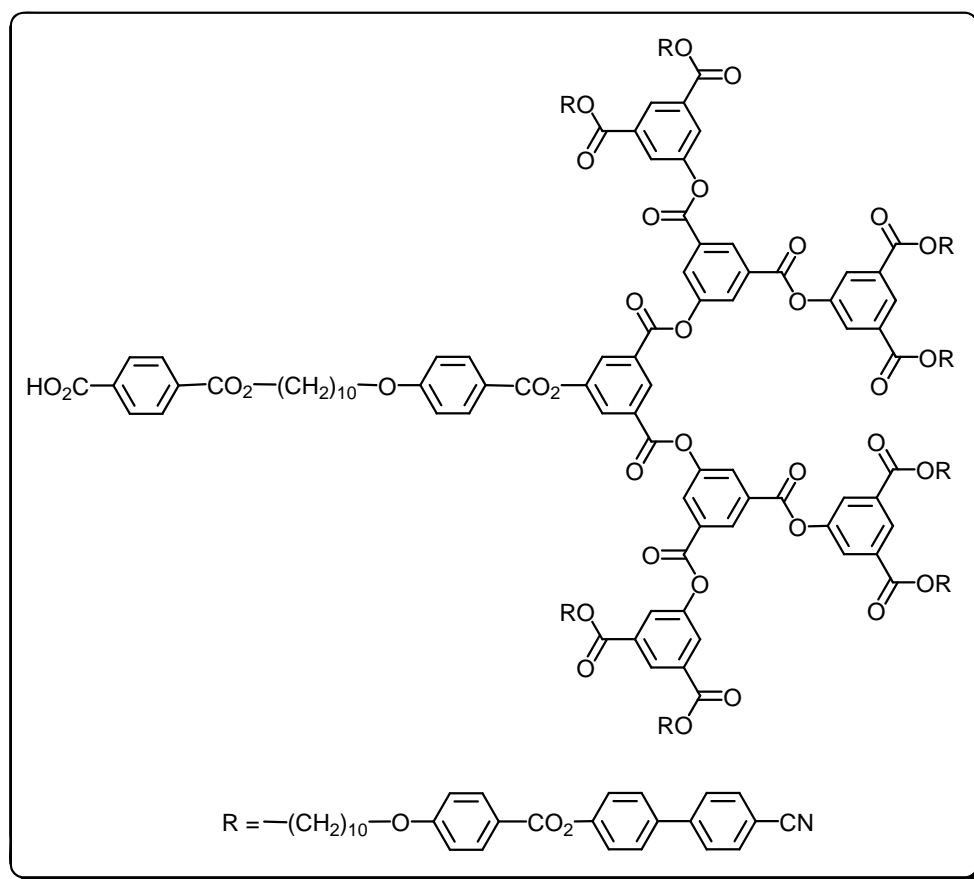
RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CD_2Cl_2) : 8,97 (m, 3H, H_{arom}) ; 8,63 (t, 4H, H_{arom}) ; 8,40 (d, 6H, H_{arom}) ; 8,16-8,11 (m, 26H, H_{arom}) ; 7,71 et 7,69 (2d, système AB, 32H, H_{arom}) ; 7,62 (d, 16H, H_{arom}) ; 7,31 (d, 16H, H_{arom}) ; 6,96 (d, 18H, H_{arom}) ; 4,36 (t, 16H, CO_2CH_2) ; 4,03 (t, 18H, CH_2O) ; 3,64 (t, 2H, CH_2OH) ; 1,84-1,76 (m, 34H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,46-1,26 (m, 110H, chaînes aliphatiques).



35

Une solution de 4-carboxybenzaldéhyde (40 mg ; 0,27 mmol) et de **13** (800 mg ; 0,16 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (80 ml) est refroidie à 0°C , puis du DPTS (78 mg ; 0,27 mmol) et de la DCC (180 mg ; 0,89 mmol) sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant 48 heures. Le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC (éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10:0,3). Le produit **35** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 74% (680 mg ; 0,13 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 10,09 (s, 1H, CHO) ; 8,98 (m, 3H, H_{arom}) ; 8,63 (t, 4H, H_{arom}) ; 8,40 (d, 6H, H_{arom}) ; 8,20-8,11 (m, 28H, H_{arom}) ; 7,95 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,71-7,69 (2d, système AB, 32H, H_{arom}) ; 7,62 (d, 16H, H_{arom}) ; 7,31 (d, 16H, H_{arom}) ; 6,96 (d, 18H, H_{arom}) ; 4,36 (t, 18H, CO_2CH_2) ; 4,03 (t, 18H, CH_2O) ; 1,84-1,75 (m, 36H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,46-1,34 (m, 108H, chaînes aliphatiques).

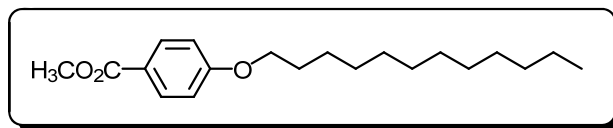


14

A une solution de **35** (650 mg ; 0,13 mmol) dans un mélange de THF (35 ml) et d'eau déminéralisée (7 ml) sont ajoutés du NaClO_2 (23 mg ; 0,25 mmol) et du $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ (25 mg ; 0,25 mmol). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 48 heures. Le THF est évaporé sous pression réduite. La solution résultante est diluée dans de l'eau (80 ml). Le produit est extrait au CH_2Cl_2 . Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO_4 et évaporées. Après dissolution dans un minimum de CH_2Cl_2 et précipitation dans le méthanol, **14** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 61% (400 mg ; 0,08 mmol).

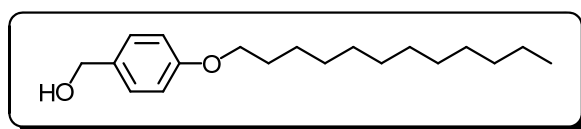
RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 8,97 (t, 2H, H_{arom}) ; 8,96 (t, 1H, H_{arom}) ; 8,63 (t, 4H, H_{arom}) ; 8,40 (d, 6H, H_{arom}) ; 8,17-8,10 (m, 30H, H_{arom}) ; 7,71 et 7,69 (2d, système AB, 32H, H_{arom}) ; 7,62 (d, 16H, H_{arom}) ; 7,31 (d, 16H, H_{arom}) ; 6,96 (d, 18H, H_{arom}) ; 4,36 (t, 18H, CO_2CH_2) ; 4,02 (t, 18H, CH_2O) ; 1,84-1,75 (m, 36H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,46-1,34 (m, 108H, chaînes aliphatiques).

Anal. calc. pour $\text{C}_{321}\text{H}_{306}\text{N}_8\text{O}_{59}$ (5219,97 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : C, 73,86 ; H, 5,91 ; N, 2,15. Trouvé : C, 73,66 ; H, 5,97 ; N, 2,18.

Synthèse du dendrimère poly(benzyl éther)**36**

Une solution de 4-hydroxybenzoate de méthyle (30,00 g ; 197,17 mmol), de K_2CO_3 (50,00 g ; 361,77 mmol) et de 18C6 (une pointe de spatule) dans de l'acétone (300 ml) est agitée 30 minutes sous atmosphère d'argon. Du 1-bromodécane (95 ml ; 97,85 g ; 392,61 mmol) est ajouté, et le mélange est porté à reflux pendant 24 heures. La solution est filtrée (afin d'éliminer le K_2CO_3) et le précipité est lavé à l'éther. Le solvant est évaporé. De l'eau (300 ml) est ensuite ajoutée, et le produit est extrait à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. Le produit est recristallisé dans l'heptane (450 ml). Le produit **36** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 70% (44,27 g ; 138,14 mmol).

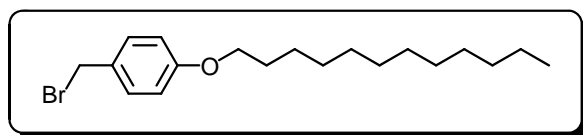
RMN- 1H (δ en ppm, 200 MHz, $CDCl_3$) : 7,98 (d, 2H, H_{arom}) ; 6,90 (d, 2H, H_{arom}) ; 4,00 (t, 2H, CH_2O) ; 3,88 (s, 3H, CO_2CH_3) ; 1,83-1,73 (m, 2H, CH_2CH_2O) ; 1,49-1,27 (m, 18H, chaîne aliphatique) ; 0,88 (t, 3H, CH_2CH_3).

**37**

Une solution de $LiAlH_4$ (5,36 g ; 141,27 mmol) dans du THF sec (150 ml) est refroidie à $0^\circ C$ sous atmosphère d'argon. Une solution de **36** (44,17 g ; 137,83 mmol) dans du THF sec (250 ml) est ajoutée goutte à goutte. A la fin de l'addition, la solution est agitée 2 heures à température ambiante. L'excès d'hydrure est détruit par addition d'eau jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d' H_2 . La solution est diluée avec de l'eau (260 ml) et acidifiée avec une solution de HCl 3N. Le produit est extrait à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau,

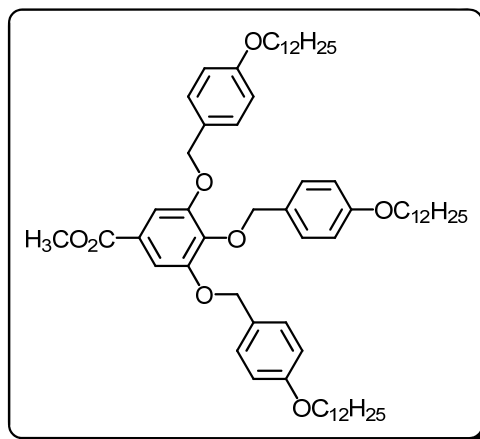
séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le produit **37** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 71% (28,57 g ; 97,69 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 7,28 (d, 2H, H_{arom}) ; 6,89 (d, 2H, H_{arom}) ; 4,62 (s, 2H, CH_2OH) ; 3,95 (t, 2H, CH_2O) ; 1,85-1,71 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,49-1,27 (m, 18H, chaîne aliphatique) ; 0,88 (t, 3H, CH_3).

**38**

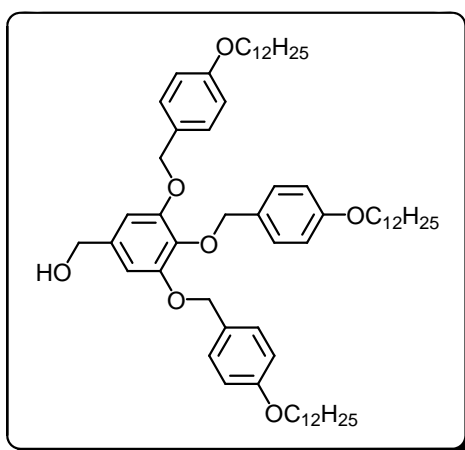
Une solution de **37** (28,47 g ; 97,35 mmol) et de PBr_3 (13,31 g ; 49,16 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (300 ml) est chauffée 24 heures à reflux. Le PBr_3 en excès est ensuite détruit par addition d'eau et d'une solution saturée de NaCl (150 ml). Le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le produit **38** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 85% (29,41 g ; 82,76 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 7,31 (d, 2H, H_{arom}) ; 6,85 (d, 2H, H_{arom}) ; 4,51 (s, 2H, CH_2Br) ; 3,95 (t, 2H, CH_2O) ; 1,81-1,70 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,49-1,27 (m, 18H, chaîne aliphatique) ; 0,88 (t, 3H, CH_3).

**39**

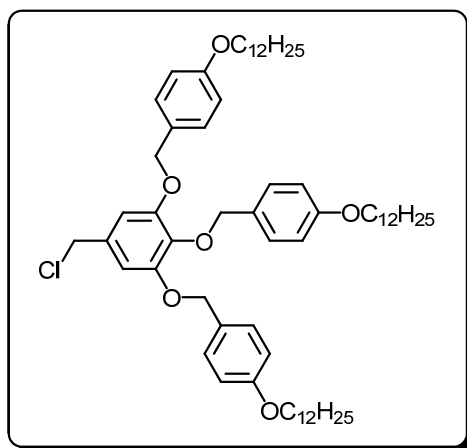
Une solution de gallate de méthyle (3,80 g ; 20,61 mmol), de K_2CO_3 (22,79 g ; 164,91 mmol) et de 18C6 (une pointe de spatule) dans de l'acétone (250 ml) est agitée 30 minutes sous atmosphère d'argon. Une solution de **38** (29,30 g ; 82,45 mmol) dans de l'acétone (375 ml) est ajoutée. La solution devient rose vif et le mélange est porté à reflux pendant 24 heures. La solution est filtrée (afin d'éliminer le K_2CO_3) et le précipité est lavé au CH_2Cl_2 . Le solvant est évaporé. De l'eau (125 ml) est ensuite ajoutée, et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. Le produit est recristallisé dans l'acétone (375 ml). Le produit **39** est obtenu sous forme d'un solide jaune pâle avec un rendement de 64% (13,29 g ; 13,19 mmol).

RMN- 1H (δ en ppm, 200 MHz, $CDCl_3$) : 7,36 (s, 2H, H_{arom}) ; 7,34 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,24 (d, 2H, H_{arom}) ; 6,89 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,75 (d, 2H, H_{arom}) ; 5,04 (s, 4H, OCH_2) ; 5,00 (s, 2H, OCH_2) ; 3,96 (t, 4H, OCH_2CH_2) ; 3,92 (t, 2H, OCH_2CH_2) ; 3,89 (s, 3H, CO_2CH_3) ; 1,82-1,73 (m, 6H, OCH_2CH_2) ; 1,48-1,27 (m, 54H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 9H, CH_2CH_3).

**40**

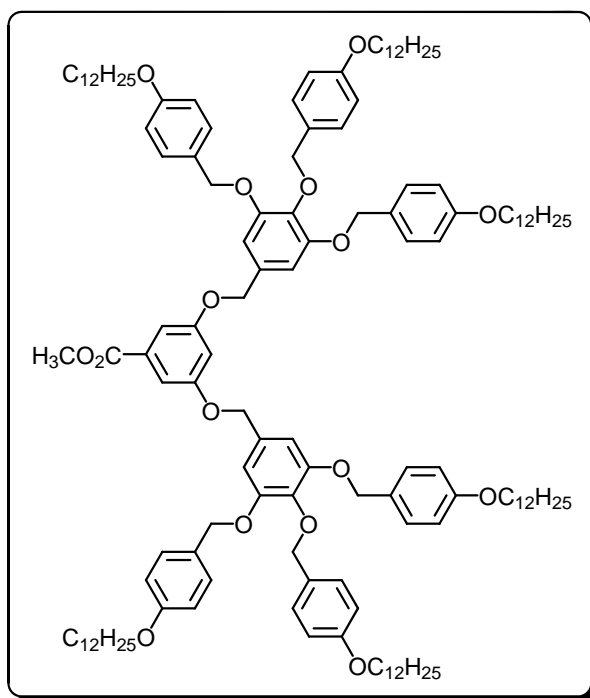
Une solution de LiAlH_4 (1,81 g ; 47,64 mmol) dans du THF sec (150 ml) est refroidie à 0°C sous atmosphère d'argon. Une solution de **39** (23,90 g ; 23,72 mmol) dans du THF sec (230 ml) est ajoutée goutte à goutte. A la fin de l'addition, la solution est agitée 2 heures à température ambiante. L'excès d'hydrure est détruit par addition d'eau jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d' H_2 . La solution est diluée avec de l'eau (150 ml) et acidifiée avec une solution de HCl 3 N. Le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le produit est recristallisé dans un mélange acétone/ CH_2Cl_2 9:1 (240 ml). Le produit **40** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 81% (18,90 g ; 19,30 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 7,32 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,28 (d, 2H, H_{arom}) ; 6,90 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,77 (d, 2H, H_{arom}) ; 6,66 (s, 2H, H_{arom}) ; 5,02 (s, 4H, OCH_2) ; 4,94 (s, 2H, OCH_2) ; 4,58 (s, 2H, CH_2OH) ; 3,96 (t, 4H, OCH_2CH_2) ; 3,92 (t, 2H, OCH_2CH_2) ; 1,83-1,74 (m, 6H, OCH_2CH_2) ; 1,50-1,27 (m, 54H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 9H, CH_2CH_3).

**41**

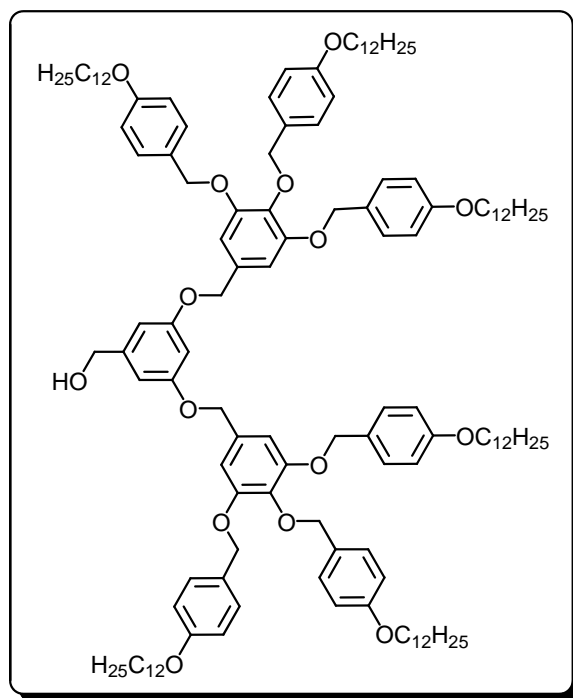
A une solution de **40** (18,75 g ; 19,14 mmol) et de DTBP (5,49 g ; 28,71 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (300 ml) est ajoutée goutte à goutte une solution de SOCl_2 (1,46 ml ; 2,39 g ; 20,10 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (24 ml). La solution est agitée 30 minutes à température ambiante, puis lavée deux fois avec une solution de HCl 0,5 N et une fois à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le produit **41** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement quantitatif (18,98 g ; 19,02 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 7,31 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,29 (d, 2H, H_{arom}) ; 6,89 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,76 (d, 2H, H_{arom}) ; 6,67 (s, 2H, H_{arom}) ; 5,02 (s, 4H, OCH_2) ; 4,93 (s, 2H, OCH_2) ; 4,49 (s, 2H, CH_2Cl) ; 3,97 (t, 4H, OCH_2CH_2) ; 3,93 (t, 2H, OCH_2CH_2) ; 1,83-1,73 (m, 6H, OCH_2CH_2) ; 1,50-1,27 (m, 54H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 9H, CH_2CH_3).

**42**

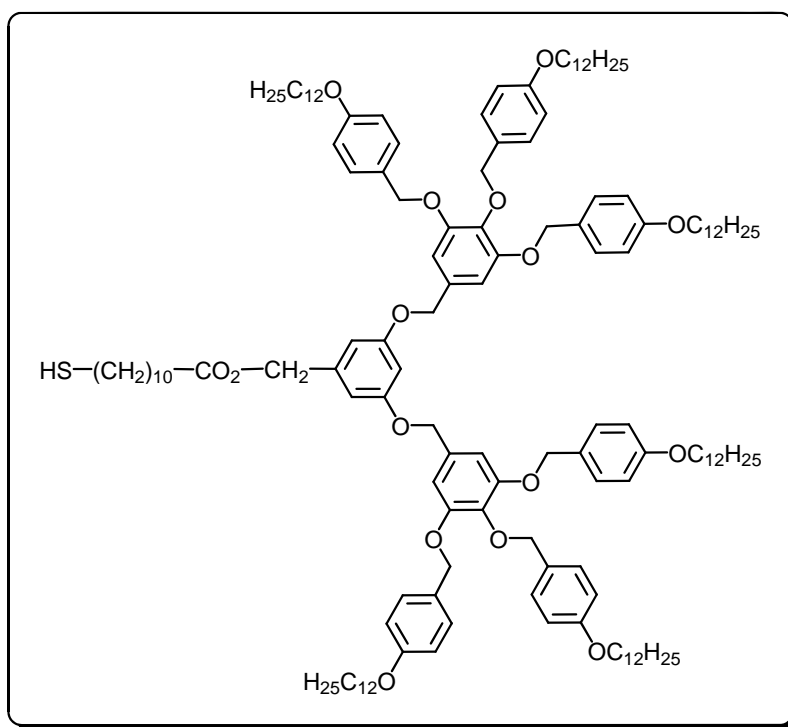
Une solution de 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle (1,34 g ; 7,97 mmol) et de K_2CO_3 (11,01 g ; 79,69 mmol) dans du DMF (340 ml) est agitée 45 minutes sous atmosphère d'argon. Une solution de **41** (19,88 g ; 19,92 mmol) dans du THF sec (65 ml) est ajoutée. La solution est chauffée à 70°C pendant 24 heures. De l'eau (650 ml) est ensuite ajoutée, et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. Le produit est purifié par CC (éluant CH_2Cl_2 /heptane 5:1 à 1:0). Le produit **42** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 69% (11,42 g ; 5,46 mmol).

RMN- 1H (δ en ppm, 200 MHz, $CDCl_3$) : 7,32 (d, 8H, H_{arom}) ; 7,30 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,28 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,88 (d, 8H, H_{arom}) ; 6,78 (t, 1H, H_{arom}) ; 6,76 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,73 (s, 4H, H_{arom}) ; 5,02 (s, 8H, OCH_2) ; 4,96 (s, 4H, OCH_2) ; 4,93 (s, 4H, OCH_2) ; 3,98-3,89 (m, 15H, OCH_2CH_2 et CO_2CH_3) ; 1,84-1,71 (m, 12H, OCH_2CH_2) ; 1,45-1,27 (m, 108H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 18H, CH_2CH_3).

**43**

A une solution de LiAlH_4 (165 mg ; 4,35 mmol) dans du THF sec (30 ml) refroidie à 0°C est ajoutée goutte à goutte une solution de **42** (3,92 g ; 1,87 mmol) dans du THF sec (40 ml). A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est agité 2 heures à température ambiante sous atmosphère d'argon. L'excès d'hydrure est détruit par addition d'eau déminéralisée, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'hydrogène. La solution est diluée avec de l'eau déminéralisée (50 ml) et acidifiée avec une solution de HCl 3N. Le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le produit est purifié par CC (éluant CH_2Cl_2 à CH_2Cl_2 /éther 10:0,1). Le produit **43** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 88% (3,42 g ; 16,58 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 7,32 (d, 8H, H_{arom}) ; 7,28 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,87 (d, 8H, H_{arom}) ; 6,77 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,72 (s, 4H, H_{arom}) ; 6,60 (d, 2H, H_{arom}) ; 6,53 (t, 1H, H_{arom}) ; 5,02 (s, 8H, OCH_2Ph) ; 4,93 (s, 8H, OCH_2Ph) ; 4,61 (d, 2H, CH_2OH) ; 3,99-3,89 (m, 12H, OCH_2CH_2) ; 1,81-1,72 (m, 12H, OCH_2CH_2) ; 1,44-1,27 (m, 108H, chaînes aliphatiques) ; 0,89 (t, 18H, CH_3).

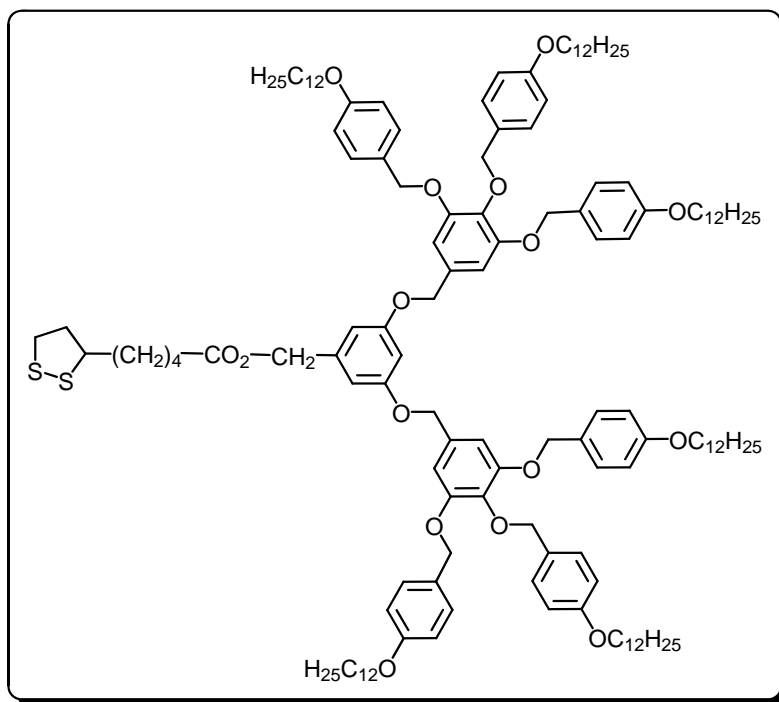
**15**

Une solution de **43** (1,40 g ; 0,68 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (100 ml) est refroidie à 0°C , puis du DPTS (200 mg ; 0,68 mmol) et de la DCC (700 mg ; 3,39 mmol) sont ajoutés. Lorsque **43** est entièrement dissous, une solution d'acide 11-mercaptoundécanoïque (148 mg ; 0,68 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (50 ml) est ajoutée goutte à goutte très lentement. La solution est agitée à température ambiante pendant 24 heures. Le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC (éluant CH_2Cl_2 /heptane 5:1 à CH_2Cl_2). Le produit **15** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 34% (530 mg ; 0,23 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CD_2Cl_2) : 7,31 (d, 8H, H_{arom}) ; 7,29 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,88 (d, 8H, H_{arom}) ; 6,78-6,73 (m, 8H, H_{arom}) ; 6,60 (d, 2H, H_{arom}) ; 6,56 (t, 1H, H_{arom}) ; 5,06-5,02 (m, 10H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ et OCH_2Ph) ; 4,93 (m, 8H, OCH_2Ph) ; 3,97-3,86 (m, 12H, OCH_2) ; 2,56-2,32 (m, 4H, CH_2SH et CH_2CO_2) ; 1,81-1,72 (m, 14H, OCH_2CH_2 et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$) ; 1,44-1,27 (m, 122H, chaînes aliphatiques) ; 0,89 (t, 18H, CH_3).

Anal. calc. pour $\text{C}_{146}\text{H}_{220}\text{O}_{16}\text{S}$ (2263,40 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : C, 77,48 ; H, 9,80 ; S, 1,42. Trouvé : C, 77,18 ; H, 9,84 ; S, 1,56.

MS (ESI, mode positif) pour $\text{C}_{146}\text{H}_{220}\text{O}_{16}\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}+\text{H}_2\text{O}+\text{MeOH}]^+$: 2312,50 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

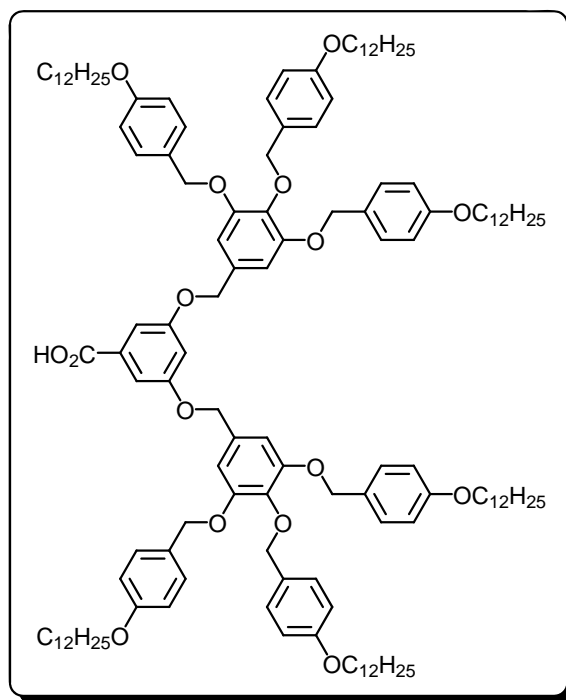
**16**

Une solution de **43** (1,70 g ; 0,82 mmol) et d'acide lipoiq̃ue (172 mg ; 0,82 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (150 ml) est refroidie à 0°C, puis du DPTS (243 mg ; 0,82 mmol), de la DCC (865 mg ; 4,12 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant 24 heures. Le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC (éluant CH₂Cl₂/heptane 5:1 à 10:0,5). Après dissolution dans un minimum de CH₂Cl₂ et précipitation dans le méthanol, **16** est obtenu sous forme d'un solide jaunâtre avec un rendement de 67% (1,25 g ; 0,56 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 200 MHz, CD₂Cl₂) : 7,31 (d, 8H, H_{arom}) ; 7,27 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,87 (d, 8H, H_{arom}) ; 6,76 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,73 (s, 4H, H_{arom}) ; 6,59 (d, 2H, H_{arom}) ; 6,56 (t, 1H, H_{arom}) ; 5,06 (s, 2H, CO₂CH₂Ph) ; 5,02 (s, 8H, OCH₂Ph) ; 4,92 (s, 4H, OCH₂Ph) ; 4,91 (s, 4H, OCH₂Ph) ; 3,97-3,90 (m, 12H, OCH₂CH₂) ; 3,53-3,48 (m, 1H, CH) ; 3,15-3,03 (m, 2H, SCH₂) ; 2,42-2,30 (m, 3H, CH₂CO₂ et SCH₂CH_a) ; 2,04 (m, 1H, SCH₂CH_b) ; 1,81-1,72 (m, 16H, OCH₂CH₂, CH₂CH₂CO₂ et SCHCH₂) ; 1,44-1,27 (m, 110H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 18H, CH₃).

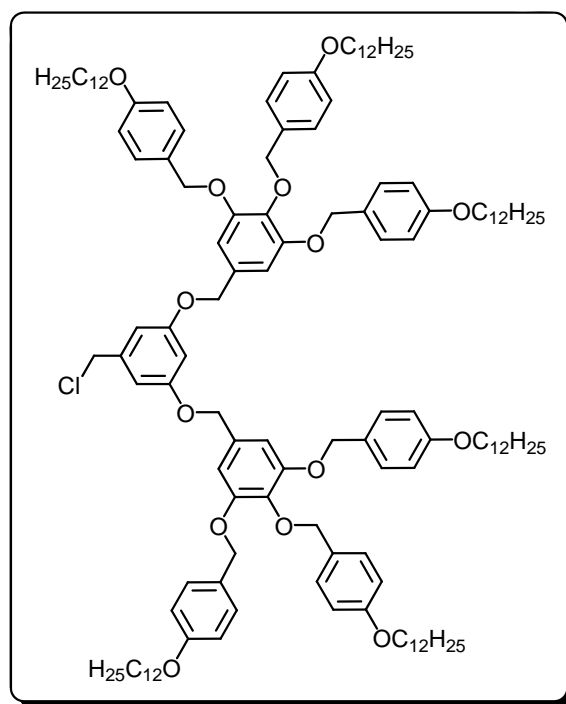
Anal. calc. pour C₁₄₃H₂₁₂O₁₆S₂ (2251,37 g·mol⁻¹) : C, 76,29 ; H, 9,49 ; O, 11,37 ; S, 2,85. Trouvé : C, 76,26 ; H, 9,34 ; S, 2,74.

MS (ESI, mode positif) pour C₁₄₃H₂₁₂O₁₆S₂ [M+H+2H₂O]⁺ : 2286,38 g·mol⁻¹.

**44**

Une solution de **42** (2,81 g ; 1,35 mmol) et de NaOH (0,52 g ; 13,00 mmol) dans un mélange THF/éthanol 3:1 (80 ml) est chauffée à reflux pendant 3h30. Le THF est évaporé. Après filtration, le précipité est dissous dans du CH₂Cl₂. La solution est acidifiée à pH 1 avec une solution de HCl 0,5 N et séchée sur MgSO₄. Le solvant est évaporé et le produit est précipité dans du méthanol. Le produit **44** est obtenu sous forme d'une poudre jaune avec un rendement de 86% (2,42 g ; 1,16 mmol).

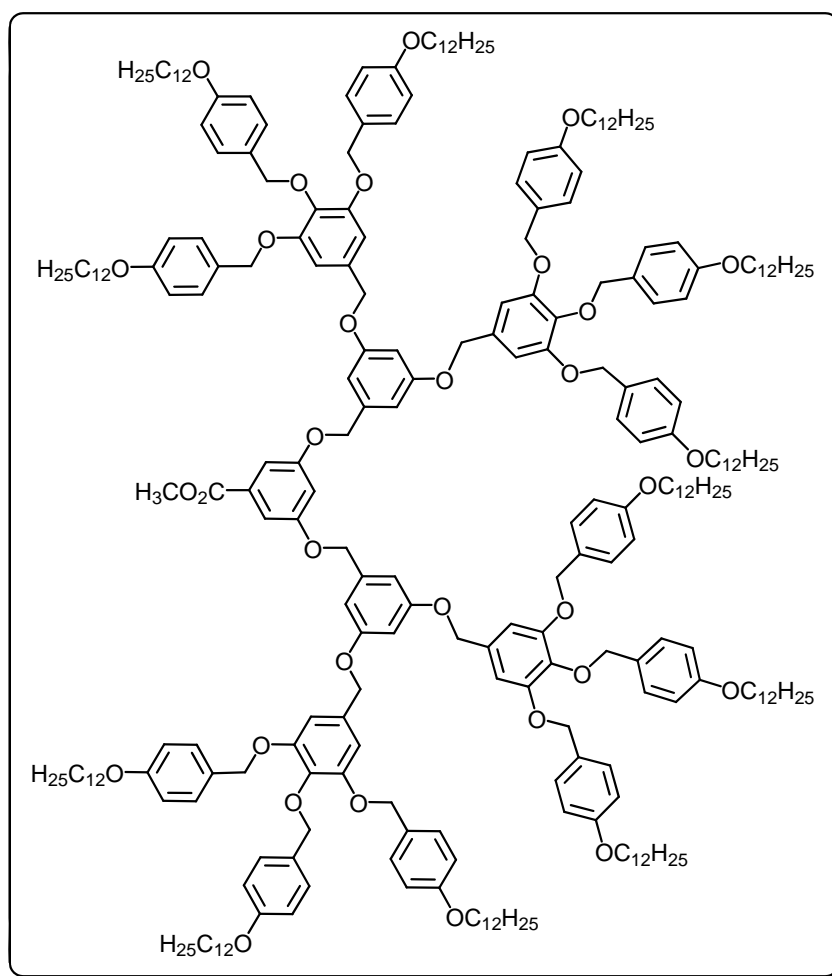
RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 7,34 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,30 (d, 8H, H_{arom}) ; 7,28 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,87 (d, 8H, H_{arom}) ; 6,83 (t, 1H, H_{arom}) ; 6,78 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,73 (s, 4H, H_{arom}) ; 5,02 (s, 8H, OCH₂) ; 4,96 (s, 4H, OCH₂) ; 3,95 (t, 8H, OCH₂CH₂) ; 3,92 (t, 4H, OCH₂CH₂) ; 1,77-1,74 (m, 12H, OCH₂CH₂) ; 1,44-1,26 (m, 108H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 18H, CH₂CH₃).



45

A une solution de **43** (2,01 g ; 0,97 mmol) et de DTPB (0,43 ml ; 366 mg ; 1,99 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (50 ml) est ajoutée goutte à goutte une solution de SOCl₂ (84 µl ; 137 mg ; 1,16 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (5 ml). Le mélange réactionnel est agité 45 minutes à température ambiante. Il est ensuite lavé avec une solution de HCl 1N, puis avec de l'eau déminéralisée, séché sur MgSO₄ et évaporé. Le produit est purifié par CC (éluant CH₂Cl₂/heptane 4:1). Le produit **45** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 37% (750 mg ; 0,36 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl₃) : 7,32 (d, 8H, H_{arom}) ; 7,28 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,88 (d, 8H, H_{arom}) ; 6,77 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,72 (s, 4H, H_{arom}) ; 6,63 (d, 2H, H_{arom}) ; 6,54 (t, 1H, H_{arom}) ; 5,02 (s, 8H, OCH₂Ph) ; 4,94 (s, 4H, OCH₂Ph) ; 4,92 (s, 4H, OCH₂Ph) ; 4,52 (s, 2H, CH₂Cl) ; 3,99-3,89 (m, 12H, OCH₂CH₂) ; 1,81-1,72 (m, 12H, OCH₂CH₂) ; 1,44-1,27 (m, 108H, chaînes aliphatiques) ; 0,89 (t, 18H, CH₃).

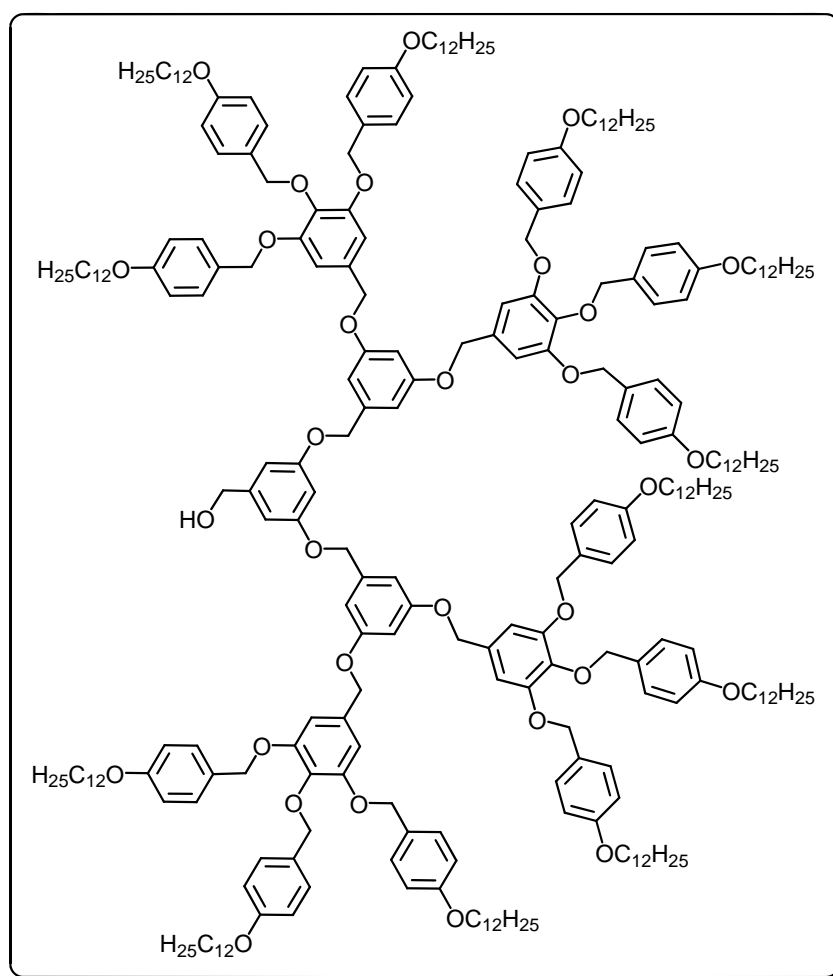


46

Une solution de 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle (23 mg ; 0,14 mmol) et de K_2CO_3 (190 mg ; 1,360 mmol) dans du DMF (70 ml) est agitée 45 minutes à température ambiante sous atmosphère d'argon. Une solution de **45** (710 mg ; 0,34 mmol) dans du THF sec (15 ml) est ajoutée. Le mélange réactionnel se colore légèrement en rose et il est chauffé à 80°C pendant 24 heures. Après refroidissement, la solution est diluée avec de l'eau déminéralisée (30 ml) et du CH_2Cl_2 (50 ml). Le mélange est décanté et la phase aqueuse est extraite au CH_2Cl_2 . Les phases organiques rassemblées sont lavées à l'eau déminéralisée, séchées sur MgSO_4 et évaporées. Le produit est purifié par CC (éluant CH_2Cl_2 /heptane 9:1). Le produit **46** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 81% (470 mg ; 0,11 mmol).

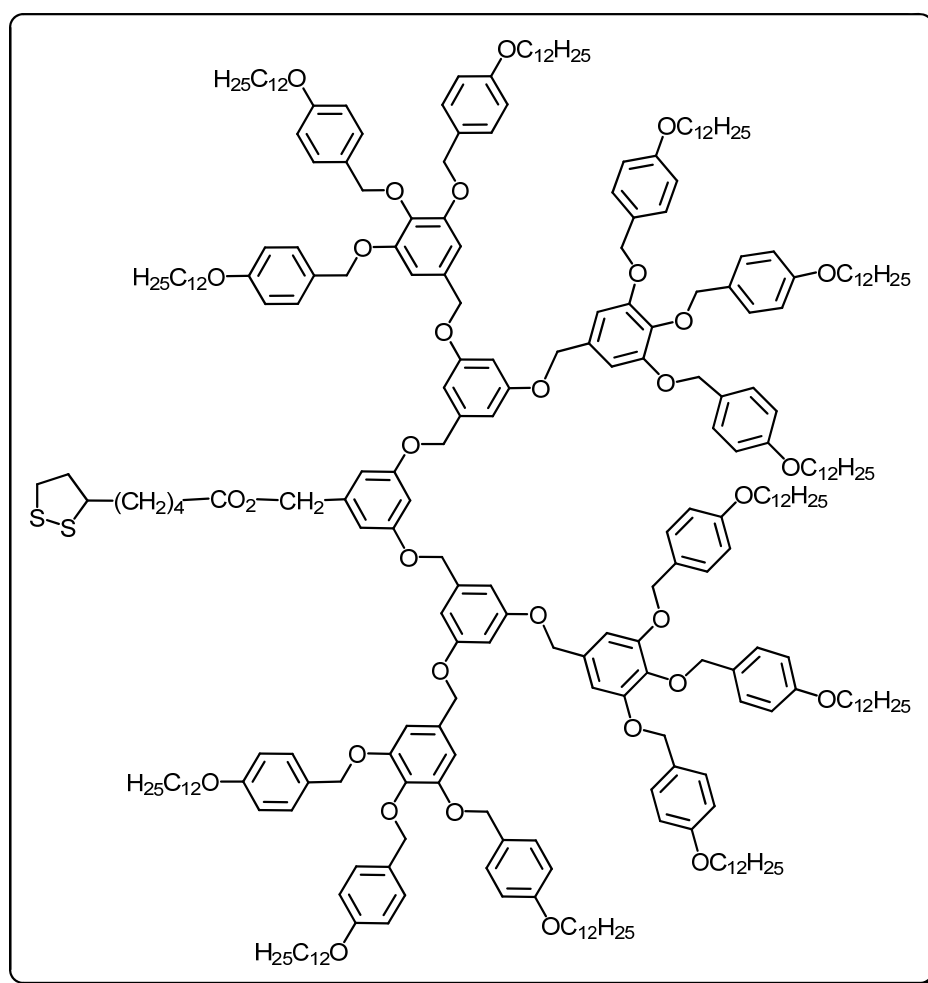
RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,29 (d, 16H, H_{arom}) ; 7,27 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,21 (d, 8H, H_{arom}) ; 6,85 (d, 16H, H_{arom}) ; 6,82 (t, 1H, H_{arom}) ; 6,73 (s, 8H, H_{arom}) ; 6,71 (d, 8H, H_{arom}) ; 6,68 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,54 (t, 2H, H_{arom}) ; 5,03 (s, 4H, OCH_2Ph) ; 4,96 (s, 16H, OCH_2Ph) ; 4,92 (s, 8H, OCH_2Ph) ; 4,85 (s, 8H, OCH_2Ph) ; 3,93-3,87 (m, 24H, OCH_2CH_2) ;

3,83 (s, 3H, CO₂CH₃) ; 1,78-1,70 (m, 24H, OCH₂CH₂) ; 1,44-1,25 (m, 216H, chaînes aliphatiques) ; 0,86 (t, 36H, CH₂CH₃).

**47**

A une solution de LiAlH₄ (23 mg ; 0,61 mmol) dans du THF sec (10 ml) refroidie à 0°C est ajoutée goutte à goutte une solution de **46** (310 mg ; 0,07 mmol) dans du THF sec (15 ml). A la fin de l'addition, la solution est agitée 2 heures à température ambiante sous atmosphère d'argon. L'excès d'hydrure est détruit par addition d'eau déminéralisée (25 ml) et la solution est acidifiée avec une solution de HCl 3N. Le produit est extrait au CH₂Cl₂. La phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le produit est purifié par CC (éluant CH₂Cl₂/éther 10:0,05). Le produit **47** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 23 % (70 mg ; 0,02 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,29 (d, 16H, H_{arom}) ; 7,20 (d, 8H, H_{arom}) ; 6,85 (d, 16H, H_{arom}) ; 6,72 (s, 8H, H_{arom}) ; 6,71 (d, 8H, H_{arom}) ; 6,65 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,55 (d, 2H, H_{arom}) ; 6,53 (t, 2H, H_{arom}) ; 6,50 (t, 1H, H_{arom}) ; 4,98 (s, 4H, OCH₂Ph) ; 4,95 (s, 16H, OCH₂Ph) ; 4,92 (s, 8H, OCH₂Ph) ; 4,85 (s, 8H, OCH₂Ph) ; 4,53 (d, 2H, CH₂OH) ; 3,92-3,87 (m, 24H, OCH₂CH₂) ; 1,75-1,70 (m, 24H, OCH₂CH₂) ; 1,43-1,24 (m, 216H, chaînes aliphatiques) ; 0,85 (t, 36H, CH₃).



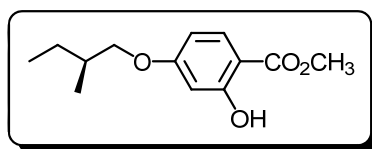
17

Une solution de **47** (65 mg ; 0,02 mmol) et d'acide lipoïque (3,2 mg ; 0,02 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (10 ml) est refroidie à 0°C, puis du DPTS (4,5 mg ; 0,02 mmol) et de la DCC (15,9 mg ; 0,08 mmol) sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant 72 heures. Le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC (éluant CH₂Cl₂). Le produit **17** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 79% (53 mg ; 0,01 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,29 (d, 16H, H_{arom}) ; 7,20 (d, 8H, H_{arom}) ; 6,85 (d, 16H, H_{arom}) ; 6,72 (s, 8H, H_{arom}) ; 6,71 (d, 8H, H_{arom}) ; 6,67 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,58-6,57 (m, 3H, H_{arom}) ; 6,54 (t, 2H, H_{arom}) ; 5,00 (s, 2H, CO₂CH₂Ph) ; 4,98 (s, 4H, OCH₂Ph) ; 4,95 (s, 16H, OCH₂Ph) ; 4,92 (s, 8H, OCH₂Ph) ; 4,84 (s, 8H, OCH₂Ph) ; 3,92-3,87 (m, 24H, OCH₂CH₂) ; 3,52-3,45 (m, 1H, CH) ; 3,10-2,97 (m, 2H, SCH₂) ; 2,38-2,35 (m, 3H, SCH₂CH_a et CH₂CO₂) ; 1,82-1,79 (m, 1H, SCH₂CH_b) ; 1,77-1,69 (m, 24H, OCH₂CH₂) ; 1,65-1,57 (m, 4H, SCHCH₂ et CH₂CH₂CO₂) ; 1,45-1,24 (m, 218H, chaînes aliphatiques) ; 0,85 (t, 36H, CH₃).

Anal. calc. pour C₂₈₅H₄₁₆O₃₂S₂ (4418,53 g·mol⁻¹) : C, 77,47 ; H, 9,49 ; O, 11,59 ; S, 1,45. Trouvé : C, 77,47 ; H, 9,50 ; S, 1,38.

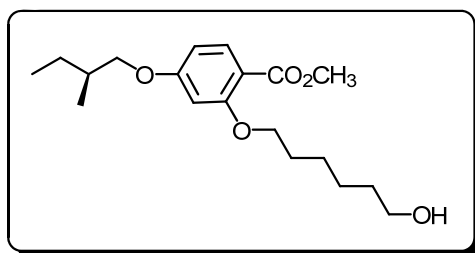
Synthèse du dendrimère chiral



48

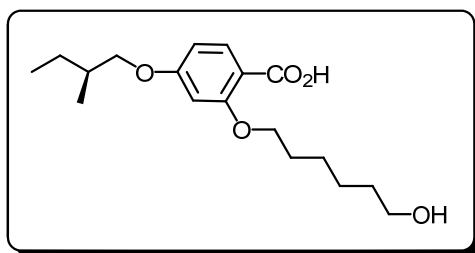
Un mélange de (*S*)-(+)-1-bromo-2-méthylbutane (5,00 g ; 33,10 mmol), de 2,4-dihydroxybenzoate de méthyle (6,12 g ; 36,41 mmol), de K₂CO₃ (22,87 g ; 165,51 mmol) et de 18C6 (une pointe de spatule) dans de la butanone (150 ml) est agité à reflux pendant 36 heures. Le mélange est refroidi à température ambiante et filtré. Le K₂CO₃ est lavé au CH₂Cl₂, et la solution est évaporée à sec. Le résidu est dissous dans du CH₂Cl₂ et lavé successivement avec une solution saturée de NaCl, une solution de NaOH 5% et à l'eau déminéralisée. Les phases aqueuses sont rassemblées et extraites avec du CH₂Cl₂. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO₄, évaporées, puis purifiées par CC (éluant CH₂Cl₂/heptane 1:4). Le produit **48** est obtenu sous forme d'une huile translucide avec un rendement de 56% (4,43 g ; 18,59 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl₃) : 10,95 (s, 1H, OH) ; 7,72 (d, 1H, H_{arom}) ; 6,46-6,40 (m, 2H, H_{arom}) ; 3,91 (s, 3H, CO₂CH₃) ; 3,85-3,71 (m, 2H, CH₂O) ; 1,95-1,78 (m, 1H, CH) ; 1,63-1,45 (m, 1H, CH₃CH_{2a}) ; 1,33-1,19 (m, 1H, CH₃CH_{2b}) ; 1,01 (d, 3H, CHCH₃) ; 0,94 (t, 3H, CH₃CH₂).

**49**

A une solution de **48** (4,27 g ; 17,92 mmol) et de 6-bromohexanol (4,87 g ; 26,88 mmol) dans du DMF (30 ml), du K_2CO_3 (12,38 g ; 89,60 mmol), du KI (une pointe de spatule) et du 18C6 (une pointe de spatule) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à 120°C pendant 24 heures. La solution est ensuite versée dans un mélange eau/glace (300 ml), puis extraite à l'éther. La phase étherée est lavée avec une solution de NaOH 1N, puis avec de l'eau déminéralisée. Elle est ensuite séchée sur $MgSO_4$, évaporée et purifiée par CC (éluant CH_2Cl_2 /heptane 8:2, puis CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 /éther 96:4 et finalement CH_2Cl_2 /AcOEt 9:1). Le produit **49** est obtenu sous forme d'une huile translucide avec un rendement de 60% (3,65 g ; 10,76 mmol).

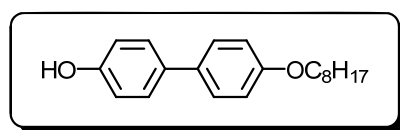
RMN- 1H (δ en ppm, 200 MHz, $CDCl_3$) : 7,80 (d, 1H, H_{arom}) ; 6,46-6,43 (m, 2H, H_{arom}) ; 3,99 (t, 2H, OCH_2CH_2) ; 3,82 (s, 3H, CO_2CH_3) ; 3,79-3,73 (m, 2H, $CHCH_2O$) ; 3,63 (t, 2H, CH_2OH) ; 1,87-1,77 (m, 3H, CH et OCH_2CH_2) ; 1,62-1,42 (m, 8H, CH_3CH_2 et chaîne aliphatique) ; 1,00 (d, 3H, $CHCH_3$) ; 0,93 (t, 3H, CH_3CH_2).

**50**

A une solution de **49** (3,55 g ; 10,46 mmol) dans du méthanol (45 ml) est ajoutée une solution de NaOH (7,00 g ; 15 ml). Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 3 heures. La solution est ensuite refroidie à température ambiante, diluée dans de l'eau déminéralisée (150 ml) et acidifiée à pH 1 avec une solution de HCl concentré. Le précipité

formé est filtré sur millipore et séché à la pompe à vide pendant une nuit à 50°C. Le produit **50** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 97% (3,30 g ; 10,17 mmol).

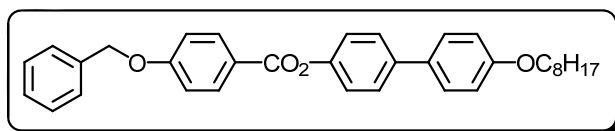
RMN-¹H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl₃) : 8,12 (d, 1H, H_{arom}) ; 6,63 (dd, 1H, H_{arom}) ; 6,51 (d, 1H, H_{arom}) ; 4,22 (t, 2H, OCH₂CH₂) ; 3,92-3,75 (m, 2H, CHCH₂O) ; 3,67 (t, 2H, CH₂OH) ; 1,97-1,83 (m, 3H, CH et OCH₂CH₂) ; 1,65-1,47 (m, 8H, CH₃CH₂ et chaîne aliphatique) ; 1,03 (d, 3H, CHCH₃) ; 0,96 (t, 3H, CH₃CH₂).



51

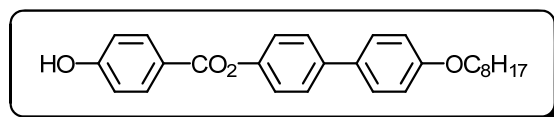
A une solution de 4-4'-dihydroxybiphényle (24,00 g ; 128,89 mmol) dans de l'éthanol (600 ml) est ajoutée une solution de KOH (15,91 g ; 283,55 mmol) dans de l'eau (60 ml). Du 1-bromooctane (22,4 ml ; 24,89 g ; 128,89 mmol) est ensuite ajouté. Le mélange est porté à reflux pendant 24 heures. Le milieu réactionnel est filtré à chaud. Le liquide est refroidi à 0°C et acidifié à pH 1. Le précipité formé est filtré et recristallisé dans l'éthanol. Le filtrat de la recristallisation est acidifié et le précipité obtenu est filtré. Ces deux solides sont purifiés par CC (éluant CH₂Cl₂/heptane 8:2). Le produit **51** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 43% (16,55 g ; 55,46 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl₃) : 7,47 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,45 (d, 2H, H_{arom}) ; 6,96 (d, 2H, H_{arom}) ; 6,90 (d, 2H, H_{arom}) ; 4,72 (s, 1H, OH) ; 4,00 (t, 2H, CH₂O) ; 1,80 (q, 2H, CH₂CH₂O) ; 1,51-1,32 (m, 10H, chaîne aliphatique) ; 0,91 (t, 3H, CH₃).

**52**

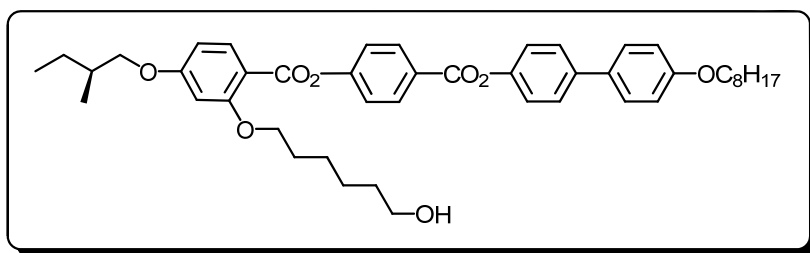
Une solution d'acide 4-benzyloxybenzoïque (10,00 g ; 43,82 mmol) et de **51** (13,08 g ; 43,82 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (800 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis du DPTS (12,89 g ; 43,82 mmol) et de la DCC (27,12 g ; 131,46 mmol) sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant 48 heures. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant CH₂Cl₂/heptane 1:1). Le produit **52** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 90% (20,16 g ; 39,63 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl₃) : 8,18 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,59 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,51 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,45 (m, 5H, H_{arom}) ; 7,24 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,08 (d, 2H, H_{arom}) ; 6,98 (d, 2H, H_{arom}) ; 5,18 (s, 2H, CH₂O) ; 4,00 (t, 2H, OCH₂CH₂) ; 1,85-1,78 (m, 2H, OCH₂CH₂) ; 1,55-1,32 (m, 10H, chaîne aliphatique) ; 0,92 (t, 3H, CH₃).

**53**

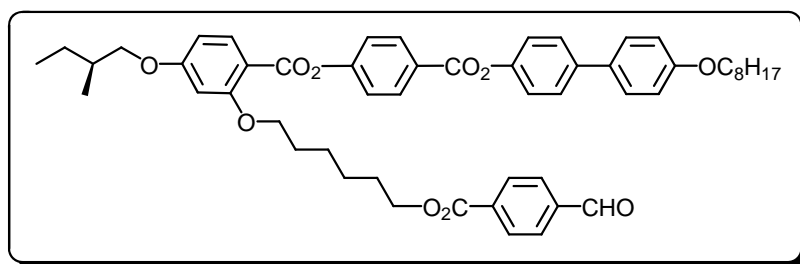
A une solution de **52** (3,00 g ; 5,28 mmol) dans un mélange de CH₂Cl₂ (250 ml) et d'éthanol (20 ml) est ajouté du Pd/C (0,60 g). Le mélange réactionnel est agité sous pression d'H₂ (4 bars) pendant 5h30, puis filtré sur célite et évaporé. Le produit **53** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement quantitatif (2,21 g ; 5,28 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl₃) : 8,15 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,59 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,51 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,24 (d, 2H, H_{arom}) ; 6,97 (d, 2H, H_{arom}) ; 6,93 (d, 2H, H_{arom}) ; 4,00 (t, 2H, OCH₂CH₂) ; 1,85-1,74 (m, 2H, OCH₂CH₂) ; 1,35-1,30 (m, 10H, chaîne aliphatique) ; 0,90 (t, 3H, CH₃).

**18**

Une solution de **53** (4,20 g ; 10,03 mmol) et de **50** (3,19 g ; 9,83 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (500 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis du DPTS (2,89 g ; 9,83 mmol), de la DCC (10,14 g ; 49,17 mmol) et de la 4-ppy (une pointe de spatule) sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant 24 heures. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant CH₂Cl₂). Le solide récupéré est finalement recristallisé dans de l'acétate d'éthyle. Le produit **18** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 83% (5,91 g ; 8,16 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl₃) : 8,29 (d, 2H, H_{arom}) ; 8,06 (d, 1H, H_{arom}) ; 7,60 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,52 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,36 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,26 (d, 2H, H_{arom}) ; 6,98 (d, 2H, H_{arom}) ; 6,58-6,51 (m, 2H, H_{arom}) ; 4,07 et 4,00 (2t, 4H, OCH₂CH₂) ; 3,91-3,78 (m, 2H, CHCH₂O) ; 3,62 (m, 2H, CH₂OH) ; 1,98-1,74 (m, 5H, CH et OCH₂CH₂) ; 1,47-1,26 (m, 19H, chaînes aliphatiques) ; 1,05 (d, 3H, CHCH₃) ; 0,98 (t, 3H, CH₃CH₂CH) ; 0,90 (t, 3H, CH₃CH₂CH₂).

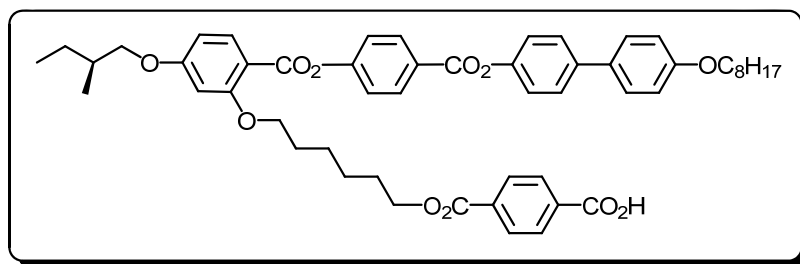
**54**

Une solution de 4-carboxybenzaldéhyde (0,34 g ; 2,26 mmol) et de **18** (1,64 g ; 2,26 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (250 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis du DPTS (0,67 g ; 2,26 mmol), de la DCC (2,33 g ; 11,31 mmol) et de la 4-ppy (une pointe de spatule) sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant 24 heures. Le solvant est

élevaporé et le brut est purifié par CC (éluant CH_2Cl_2). Le produit **54** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 72% (1,40 g ; 1,63 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 10,04 (s, 1H, CHO) ; 8,24 (d, 2H, H_{arom}) ; 8,14 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,99 (d, 1H, H_{arom}) ; 7,89 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,60 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,52 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,34 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,24 (d, 2H, H_{arom}) ; 6,96 (d, 2H, H_{arom}) ; 6,57-6,52 (m, 2H, H_{arom}) ; 4,29 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 4,06 et 3,99 (2t, 4H, OCH_2CH_2) ; 3,91-3,79 (m, 2H, CHCH_2O) ; 1,90-1,72 (m, 5H, CH et OCH_2CH_2) ; 1,61-1,24 (m, 19H, chaînes aliphatiques) ; 1,02 (d, 3H, CHCH_3) ; 0,95 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}$) ; 0,88 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$).

Anal. calc. pour $\text{C}_{53}\text{H}_{60}\text{O}_{10}$ ($857,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : C, 74,28 ; H, 7,06. Trouvé : C, 74,41 ; H, 7,15.



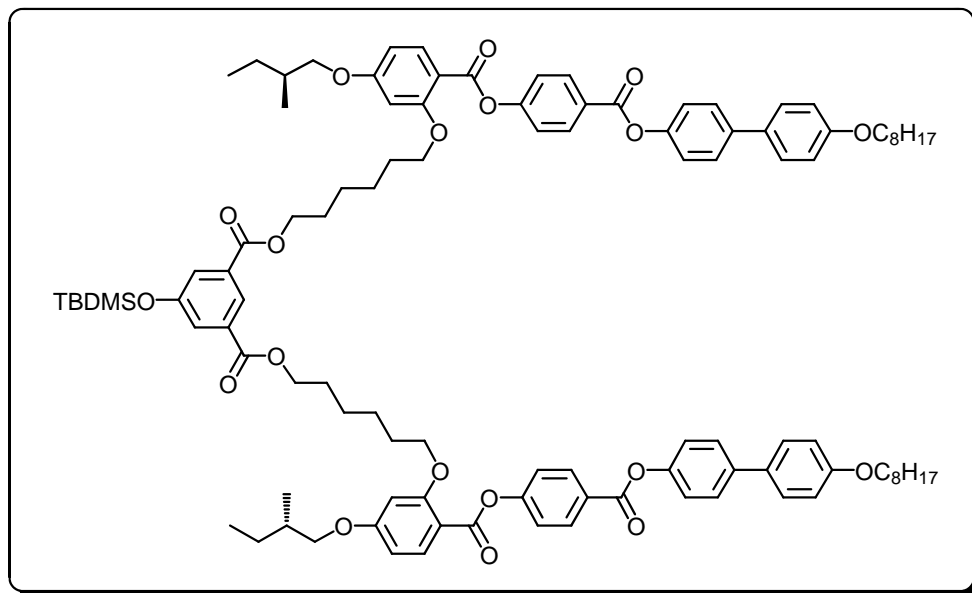
19

A une solution de **54** (1,27 g ; 1,48 mmol) dans du THF (60 ml) et de l'eau déminéralisée (12 ml), du NaClO_2 (0,27 g ; 2,96 mmol) et du $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ (0,29 g ; 2,96 mmol) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité pendant 4 heures à température ambiante. Le THF est évaporé sous pression réduite et la solution aqueuse résultante est diluée dans de l'eau (90 ml). Le produit est extrait au CH_2Cl_2 . Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO_4 , puis évaporées à sec sous pression réduite. Le résidu est dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 , puis précipité dans du méthanol. Le produit **19** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 82% (1,06 g ; 1,21 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,24 (d, 2H, H_{arom}) ; 8,12-8,06 (m, 4H, H_{arom}) ; 7,99 (d, 1H, H_{arom}) ; 7,59 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,52 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,34 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,24 (d, 2H, H_{arom}) ; 6,95 (d, 2H, H_{arom}) ; 6,57-6,53 (m, 2H, H_{arom}) ; 4,29 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$) ; 4,07 et 3,98 (2t, 4H, OCH_2CH_2) ; 3,94-3,79 (m, 2H, CHCH_2O) ; 1,90-1,74 (m, 5H, CH et

OCH₂CH₂) ; 1,62-1,28 (m, 19H, chaînes aliphatiques) ; 1,07 et 1,02 (2d, 3H, CHCH₃) ; 0,95 (t, 3H, CH₃CH₂CH) ; 0,88 (t, 3H, CH₃CH₂CH₂).

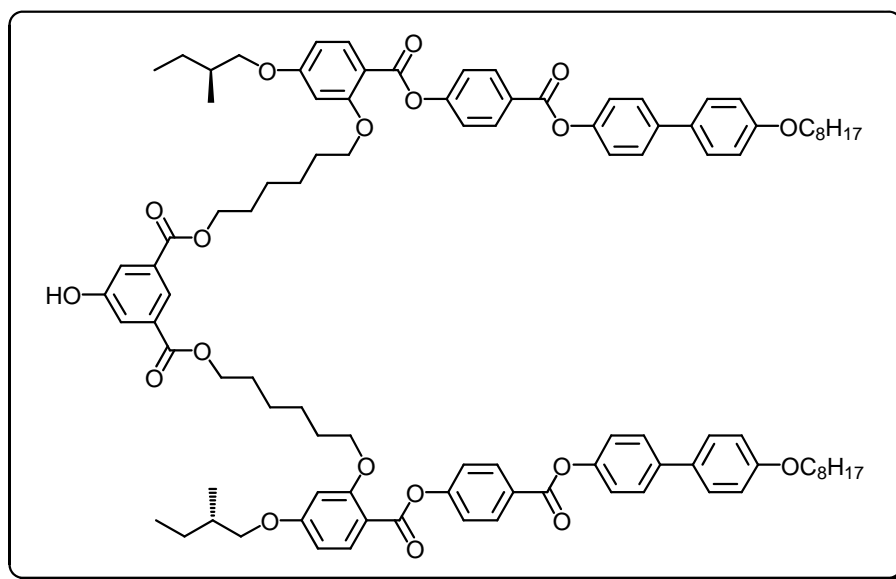
MS (ESI, mode positif) pour C₅₃H₆₀O₁₁ [M+Na]⁺ : 895,4 g·mol⁻¹.



55

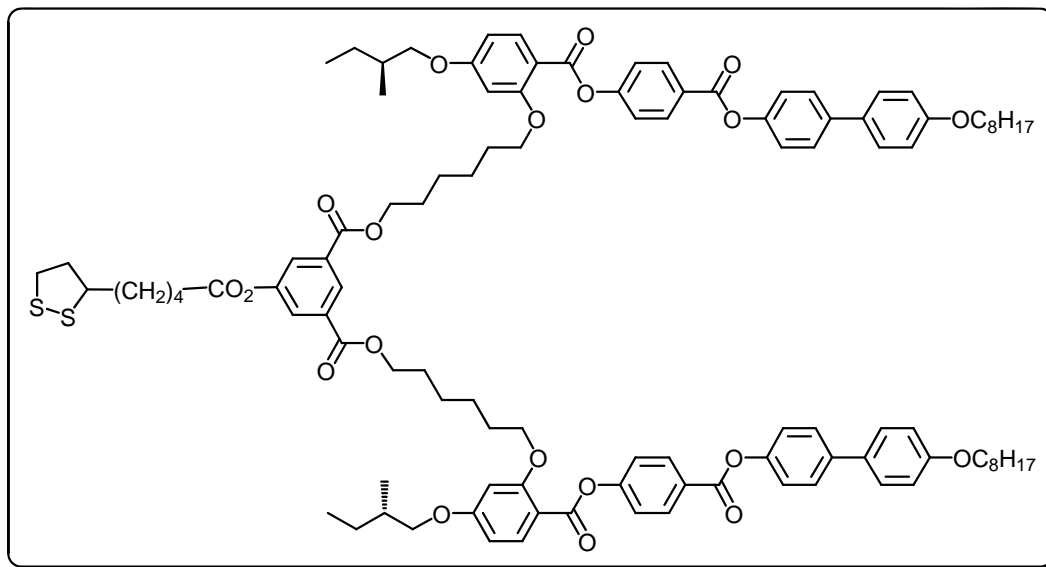
Une solution de **25** (0,58 g ; 1,97 mmol) et de **18** (2,86 g ; 3,94 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (300 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis du DPTS (1,28 g ; 4,34 mmol), de la DCC (4,07 g ; 19,73 mmol) et de la 4-ppy (une pointe de spatule) sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant 24 heures. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant CH₂Cl₂/heptane 8:2, puis CH₂Cl₂, CH₂Cl₂/AcOEt 10:0,1 et finalement CH₂Cl₂/AcOEt 10:0,2). Le produit **55** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 73% (2,46 g ; 1,44 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 200 MHz, CD₂Cl₂) : 8,22 (d, 4H, H_{arom}) ; 8,18 (t, 1H, H_{arom}) ; 7,98 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,61 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,58 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,51 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,33 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,22 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,95 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,56-6,51 (m, 4H, H_{arom}) ; 4,24 (t, 4H, CO₂CH₂) ; 4,03 et 3,97 (2t, 8H, OCH₂CH₂) ; 3,92-3,75 (m, 4H, CHCH₂O) ; 1,87-1,70 (m, 14H, CH et OCH₂CH₂) ; 1,56-1,30 (m, 32H, chaînes aliphatiques) ; 1,01 (d, 6H, CHCH₃) ; 0,98-0,94 (m, 15H, CH₃CH₂CH et *t*-But éther silylé) ; 0,87 (t, 6H, CH₃CH₂CH₂) ; 0,18 (s, 6H, Me éther silylé).

**56**

De l'acide acétique glacial (1,18 ml) est ajouté à une solution de **55** (1,83 g ; 1,07 mmol) dans du THF (100 ml). La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis du TBAF (1,18 ml ; 1,18 mmol) est ajouté. La solution est encore agitée 5 minutes à 0°C, puis une heure à température ambiante. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu est dissous dans du CH₂Cl₂, puis lavé successivement avec des solutions saturées de NaCl et de NH₄Cl. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO₄, puis évaporées. Le brut est purifié par CC (éluant CH₂Cl₂ à CH₂Cl₂/AcOEt 10:0,3). Le produit **56** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 90% (1,54 g ; 0,96 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl₃) : 8,27 (d, 4H, H_{arom}) ; 8,21 (t, 1H, H_{arom}) ; 8,03 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,62 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,58 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,51 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,35 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,24 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,97 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,57-6,51 (m, 4H, H_{arom}) ; 6,36 (s, 1H, OH) ; 4,27 (t, 4H, CO₂CH₂) ; 4,07 et 4,00 (2t, 8H, OCH₂CH₂) ; 3,90-3,77 (m, 4H, CHCH₂O) ; 1,91-1,72 (m, 14H, CH et OCH₂CH₂) ; 1,52-1,26 (m, 32H, chaînes aliphatiques) ; 1,04 (d, 6H, CHCH₃) ; 0,97 (t, 6H, CH₃CH₂CH) ; 0,90 (t, 6H, CH₃CH₂CH₂).

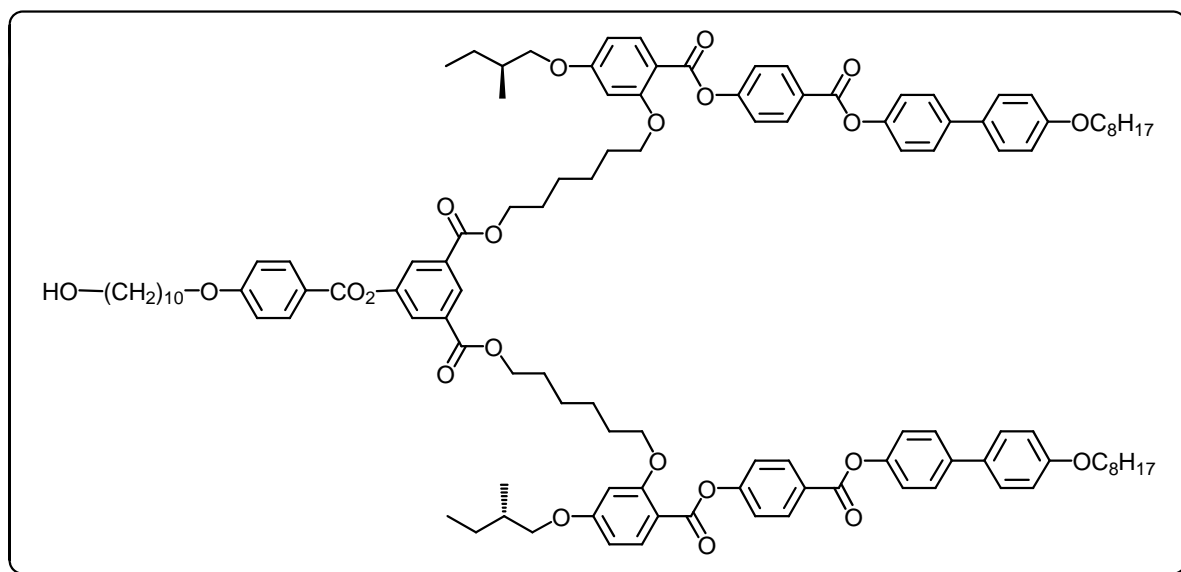
**20**

Une solution de **56** (100 mg ; 0,06 mmol) et d'acide lipophile (14 mg ; 0,07 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (20 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis du DPTS (20 mg ; 0,07 mmol), de la DCC (43 mg ; 0,21 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant 24 heures. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant CH₂Cl₂). Le produit **20** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 71% (80 mg ; 0,04 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,48 (t, 1H, H_{arom}) ; 8,25 (d, 4H, H_{arom}) ; 8,00 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,88 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,61 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,54 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,35 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,25 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,97 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,57-6,53 (m, 4H, H_{arom}) ; 4,28 (t, 4H, CO₂CH₂) ; 4,06 et 4,00 (2t, 8H, OCH₂CH₂) ; 3,92-3,80 (m, 4H, CHCH₂O) ; 3,61-3,54 (m, 1H, CH) ; 3,20-3,06 (m, 2H, SCH₂) ; 2,57 (t, 2H, CH₂CO₂) ; 2,48-2,40 (m, 1H, SCH₂CH_a) ; 1,90-1,69 (m, 19H, CO₂CH₂CH₂, CH₂CH₂O, CH, SCHCH₂ et SCH₂CH_b) ; 1,60-1,46 (m, 34H, chaînes aliphatiques) ; 1,03 (d, 6H, CHCH₃) ; 0,96 (t, 6H, CH₃CH₂CH) ; 0,90 (t, 6H, CH₃CH₂CH₂).

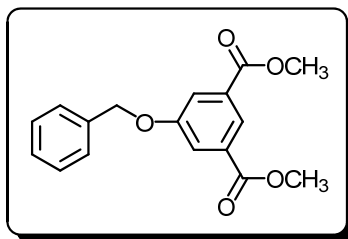
Anal. calc. pour C₁₀₆H₁₂₆O₂₀S₂ (1784,28 g·mol⁻¹) : C, 71,35 ; H, 7,12 ; S, 3,59. Trouvé : C, 71,09 ; H, 7,14 ; S, 3,41.

MS (ESI, mode positif) pour C₁₀₆H₁₂₆O₂₀S₂ [M+Na]⁺ : 1805,80 g·mol⁻¹.

**21**

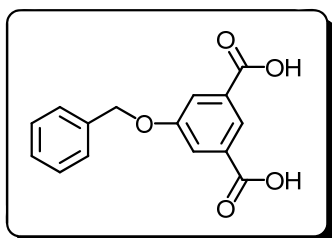
Une solution de **26** (0,42 g ; 1,43 mmol) et de **56** (2,28 g ; 1,43 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (250 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis du DPTS (0,42 g ; 1,43 mmol), de la DCC (1,47 g ; 7,14 mmol) et de la 4-ppy (une pointe de spatule) sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant 48 heures. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC (éluant CH_2Cl_2 à $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10:0,3). Le produit **21** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 78% (2,08 g ; 1,11 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 8,56 (t, 1H, H_{arom}) ; 8,26 (d, 4H, H_{arom}) ; 8,11 (d, 2H, H_{arom}) ; 8,06-8,02 (m, 4H, H_{arom}) ; 7,58 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,50 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,34 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,24 (d, 4H, H_{arom}) ; 6,99-6,93 (m, 6H, H_{arom}) ; 6,55-6,51 (m, 4H, H_{arom}) ; 4,31 (t, 4H, CO_2CH_2) ; 4,09-3,96 (m, 10H, OCH_2CH_2) ; 3,92-3,75 (m, 4H, CHCH_2O) ; 3,68-3,58 (m, 2H, CH_2OH) ; 1,90-1,74 (m, 16H, CH et OCH_2CH_2) ; 1,50-1,32 (m, 46H, chaînes aliphatiques) ; 1,03 (d, 6H, CHCH_3) ; 0,96 (t, 6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}$) ; 0,90 (t, 6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$).

**58**

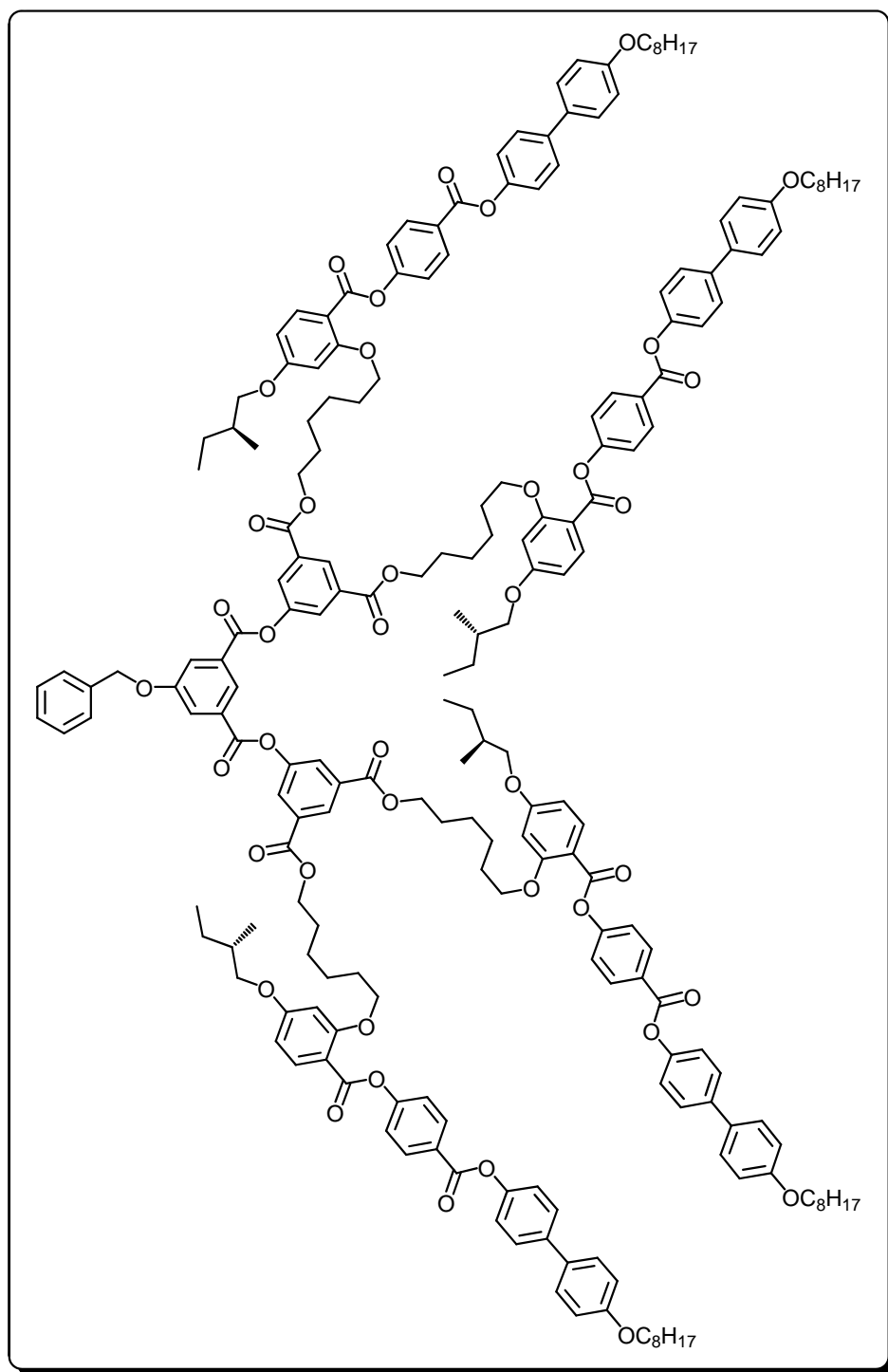
Un mélange de 5-hydroxyisophthalate de diméthyle (10,00 g ; 47,58 mmol), de bromure de benzyle (7,35 ml ; 10,58 g ; 61,85 mmol) et de K_2CO_3 (13,15 g ; 95,15 mmol) dans de l'acétone (200 ml) est agité à reflux pendant 12 heures. Le mélange est refroidi à température ambiante et filtré. La solution est évaporée à sec et le résidu est recristallisé dans un mélange AcOEt/heptane 1:1. Le produit **58** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 73% (10,36 g ; 34,50 mmol).

RMN- 1H (δ en ppm, 400 MHz, $CDCl_3$) : 8,30 (t, 1H, H_{arom}) ; 7,84 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,47-7,35 (m, 5H, H_{arom}) ; 5,15 (s, 2H, CH_2) ; 3,94 (s, 6H, CH_3).

**59**

Un mélange de **58** (10,26 g ; 34,16 mmol) et de KOH (19,17 g ; 341,65 mmol) dans de l'eau (40 ml) et du méthanol (600 ml) est agité à reflux pendant 2 heures, puis refroidi à température ambiante et acidifié avec une solution de HCl 2N (180 ml). Le solvant est en grande partie évaporé et la solution résultante est précipitée dans un mélange eau/glace. Le solide blanc obtenu est filtré, lavé à l'eau déminéralisée, puis recristallisé dans de l'éthanol. Le produit **59** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 64% (6,00 g ; 22,04 mmol).

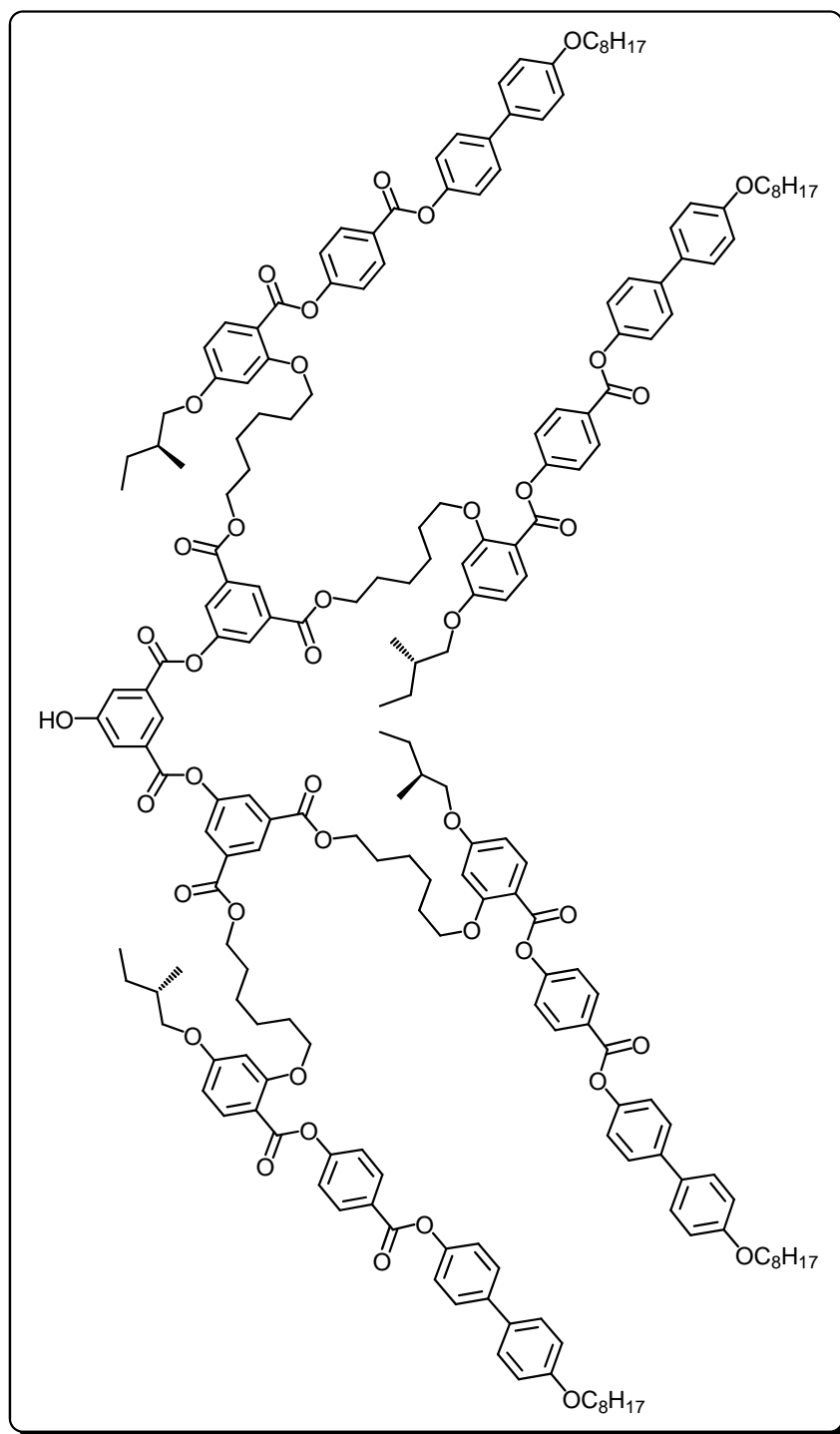
RMN- 1H (δ en ppm, 400 MHz, $CDCl_3$, 2 gouttes de $DMSO-d_6$) : 8,27 (t, 1H, H_{arom}) ; 7,77 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,38-7,27 (m, 5H, H_{arom}) ; 5,06 (s, 2H, CH_2).

**60**

Une solution de **59** (129 mg ; 0,47 mmol) et de **56** (1,49 g ; 0,93 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (150 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis du DPTS (277 mg ; 0,94 mmol), de la DCC (578 mg ; 2,80 mmol) et de la 4-ppy (une pointe de spatule) sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant 24 heures. Le solvant est évaporé et le brut

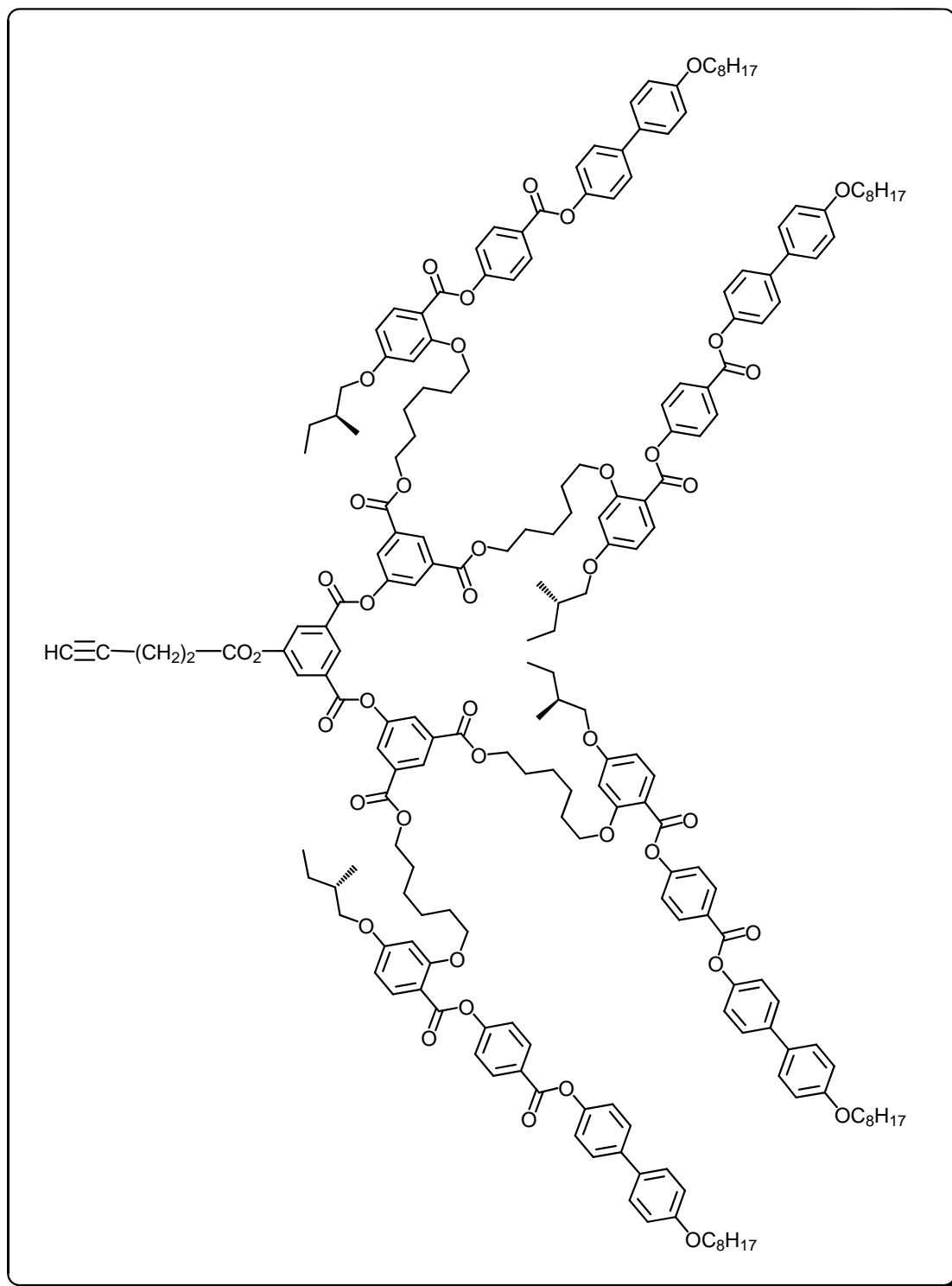
est purifié par CC (éluant CH_2Cl_2 à $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10:0,2). Le produit **60** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 81% (1,32 g ; 0,38 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,57-8,53 (m, 3H, H_{arom}) ; 8,23 (d, 8H, H_{arom}) ; 8,06 (d, 4H, H_{arom}) ; 8,03-7,97 (m, 6H, H_{arom}) ; 7,58 (d, 8H, H_{arom}) ; 7,51 (d, 8H, H_{arom}) ; 7,47-7,37 (m, 5H, H_{arom}) ; 7,33 (d, 8H, H_{arom}) ; 7,23 (d, 8H, H_{arom}) ; 6,95 (d, 8H, H_{arom}) ; 6,55-6,51 (m, 8H, H_{arom}) ; 5,17 (s, 2H, CH_2Ph) ; 4,29 (t, 8H, CO_2CH_2) ; 4,04 et 3,98 (2t, 16H, OCH_2CH_2) ; 3,90-3,77 (m, 8H, CHCH_2O) ; 1,89-1,74 (m, 28H, CH et OCH_2CH_2) ; 1,55-1,27 (m, 64H, chaînes aliphatiques) ; 1,01 (d, 12H, CHCH_3) ; 0,95 (t, 12H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}$) ; 0,89 (t, 12H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$).

**61**

A une solution de **60** (1,22 g ; 0,36 mmol) dans un mélange de CH₂Cl₂ (75 ml) et d'éthanol (50 ml) est ajouté du Pd/C (0,50 g). Le mélange réactionnel est agité sous pression d'H₂ (4 bars) pendant 24 heures, puis filtré sur célite et évaporé. Le brut est purifié par CC (éluant CH₂Cl₂ à CH₂Cl₂/AcOEt 10:0,4). Le produit **61** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 80% (0,95 g ; 0,285 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,51 (t, 2H, H_{arom}) ; 8,47 (t, 1H, H_{arom}) ; 8,21 (d, 8H, H_{arom}) ; 8,02 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,97 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,83 (d, 2H, H_{arom}) ; 7,56 (d, 8H, H_{arom}) ; 7,49 (d, 8H, H_{arom}) ; 7,32 (d, 8H, H_{arom}) ; 7,21 (d, 8H, H_{arom}) ; 6,93 (d, 8H, H_{arom}) ; 6,53-6,50 (m, 8H, H_{arom}) ; 4,27 (t, 8H, CO₂CH₂) ; 4,02 et 3,96 (2t, 16H, OCH₂CH₂) ; 3,88-3,76 (m, 8H, CHCH₂O) ; 1,87-1,70 (m, 28H, CH et OCH₂CH₂) ; 1,58-1,26 (m, 64H, chaînes aliphatiques) ; 1,00 (d, 12H, CHCH₃) ; 0,93 (t, 12H, CH₃CH₂CH) ; 0,87 (t, 12H, CH₃CH₂CH₂).



23

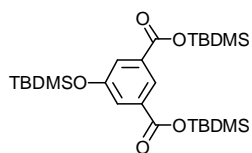
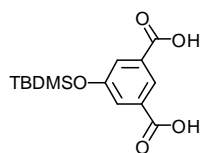
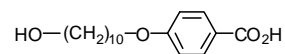
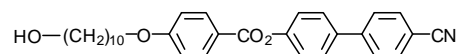
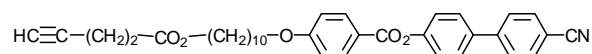
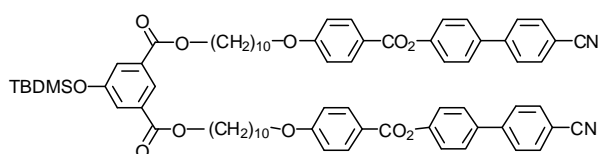
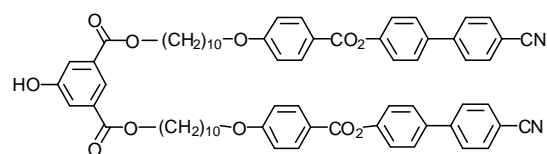
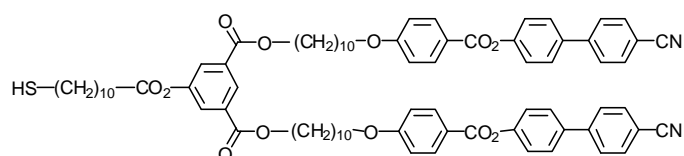
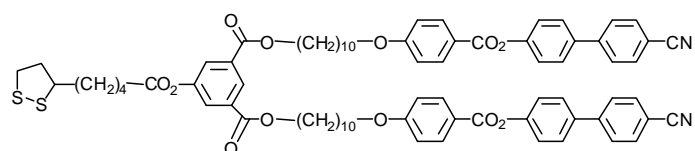
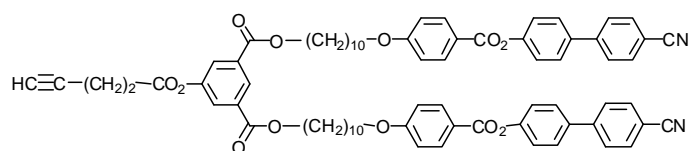
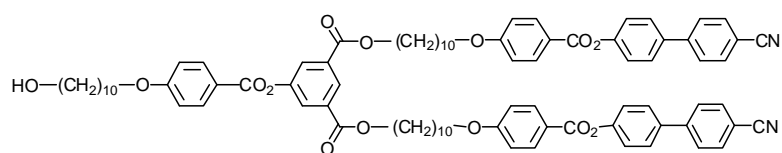
Une solution de **61** (100 mg ; 0,03 mmol) et d'acide 4-pentynoïque (3,23 mg ; 0,03 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (10 ml) est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis du DPTS (9,72 mg ; 0,03 mmol), de la DCC (20,40 mg ; 0,10 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant 24 heures. Le solvant est

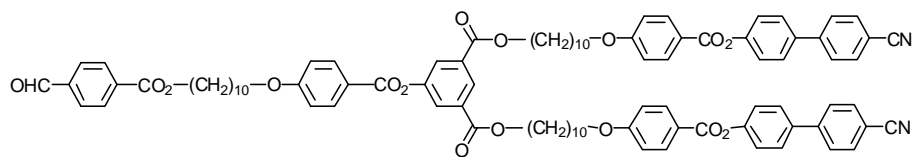
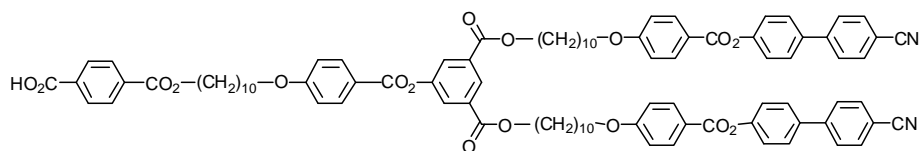
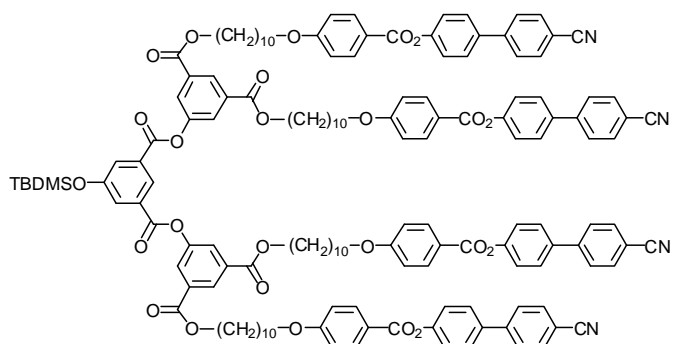
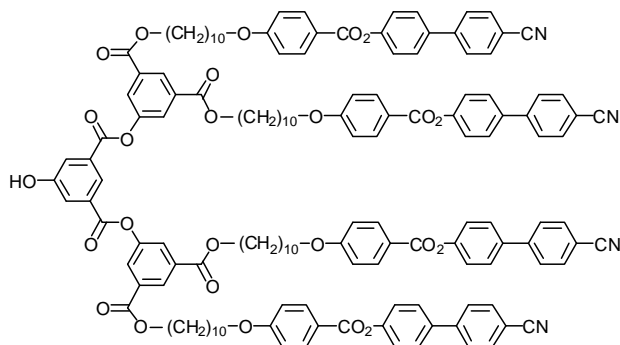
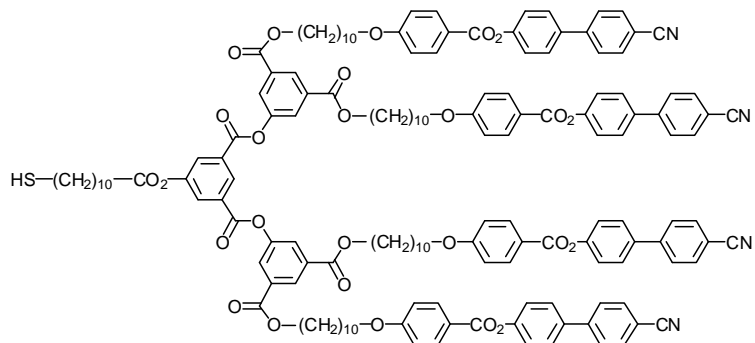
évaporé et le brut est purifié par CC (éluant CH_2Cl_2). Le produit **23** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 90% (92 mg ; 0,03 mmol).

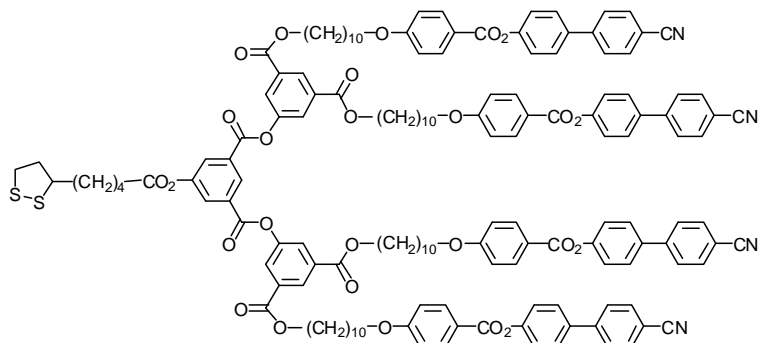
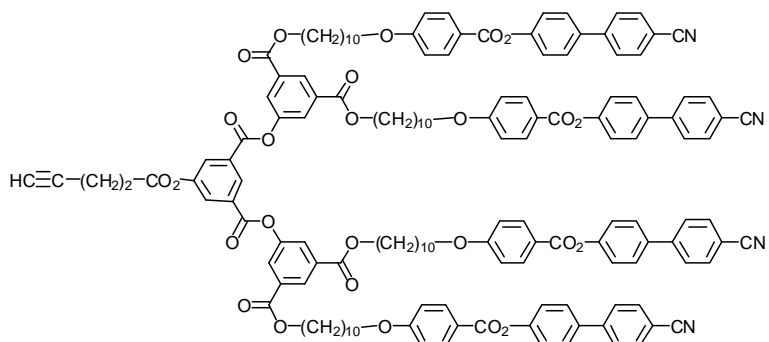
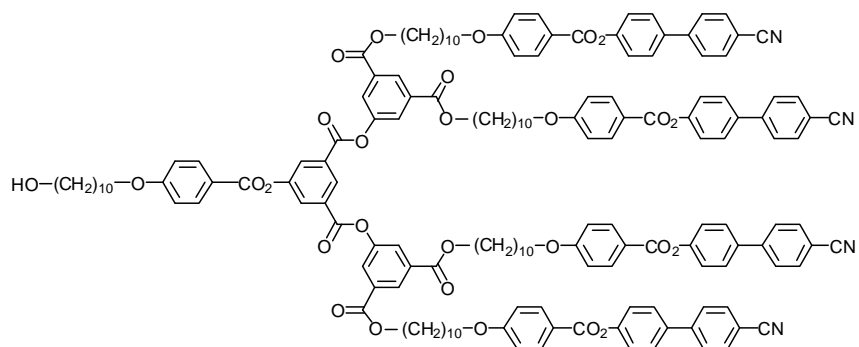
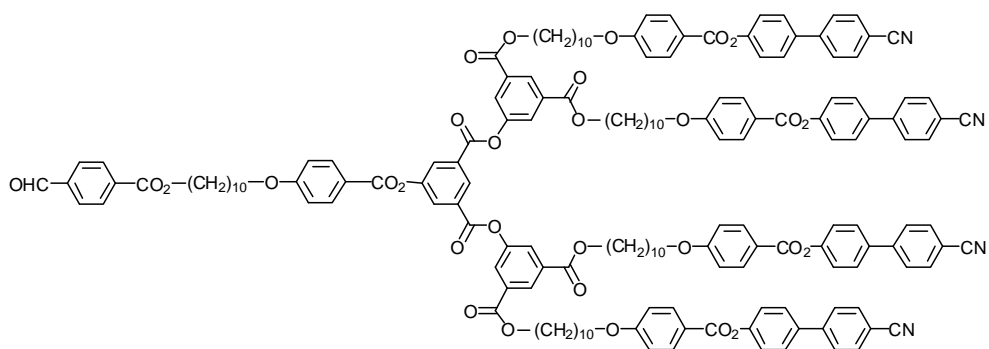
RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 8,85 (t, 1H, H_{arom}) ; 8,58 (t, 2H, H_{arom}) ; 8,25 (d, 8H, H_{arom}) ; 8,20 (d, 2H, H_{arom}) ; 8,06 (d, 4H, H_{arom}) ; 8,03 (d, 4H, H_{arom}) ; 7,57 (d, 8H, H_{arom}) ; 7,49 (d, 8H, H_{arom}) ; 7,34 (d, 8H, H_{arom}) ; 7,23 (d, 8H, H_{arom}) ; 6,96 (d, 8H, H_{arom}) ; 6,54-6,49 (m, 8H, H_{arom}) ; 4,31 (t, 8H, CO_2CH_2) ; 4,05 et 3,99 (2t, 16H, OCH_2CH_2) ; 3,89-3,77 (m, 8H, CHCH_2O) ; 2,86 (t, 2H, CH_2CO_2) ; 2,64 (td, 2H, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$) ; 2,05 (t, 1H, $\text{HC}\equiv\text{C}$) ; 1,89-1,75 (m, 28H, CH et OCH_2CH_2) ; 1,59-1,26 (m, 64H, chaînes aliphatiques) ; 1,02 (d, 12H, CHCH_3) ; 0,96 (t, 12H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}$) ; 0,89 (t, 12H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$).

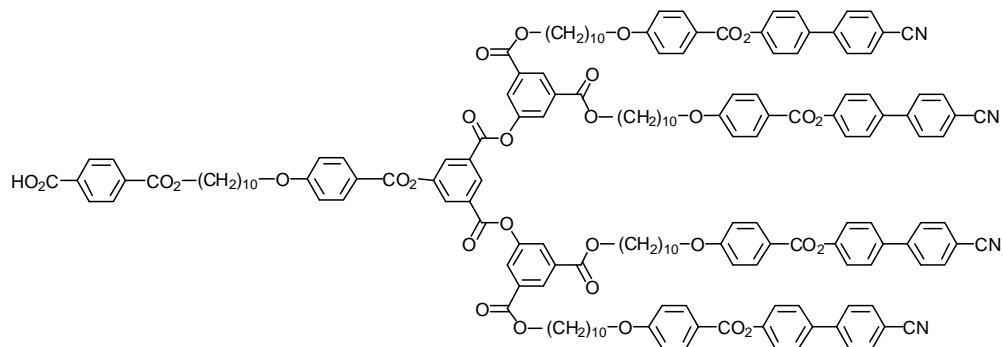
Anal. calc. pour $\text{C}_{209}\text{H}_{234}\text{O}_{42}$ ($3418,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : C, 73,44 ; H, 6,90. Trouvé : C, 73,38 ; H, 6,98.

11. Annexes

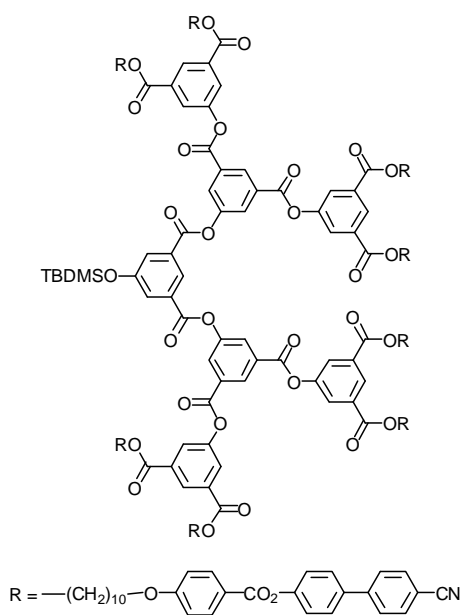
**24****25****26****1****2****27****28****3****4****5****6**

**29****7****30****31****8**

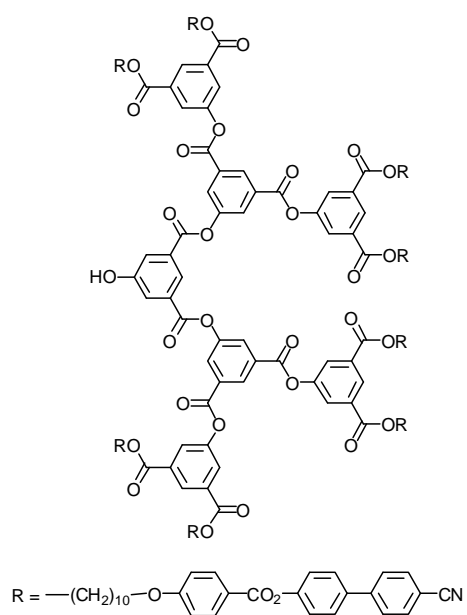
**9****10****11****32**



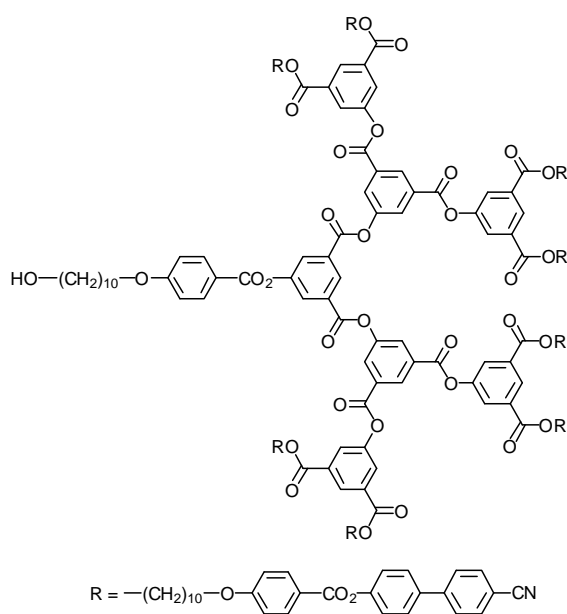
12



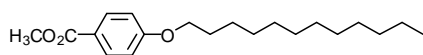
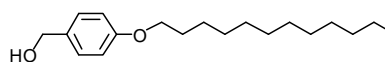
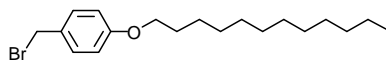
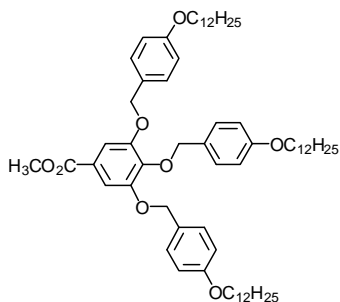
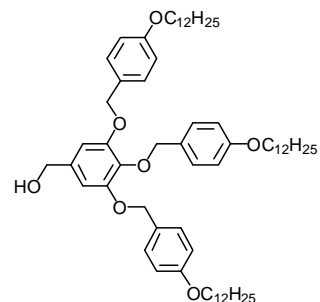
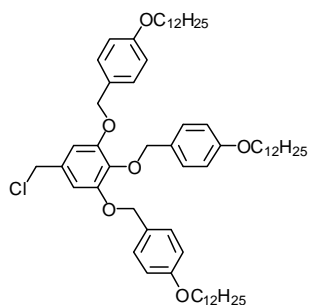
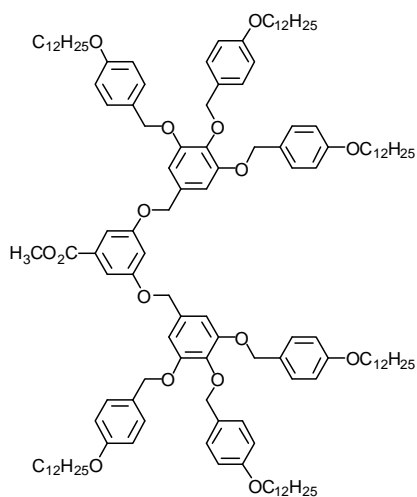
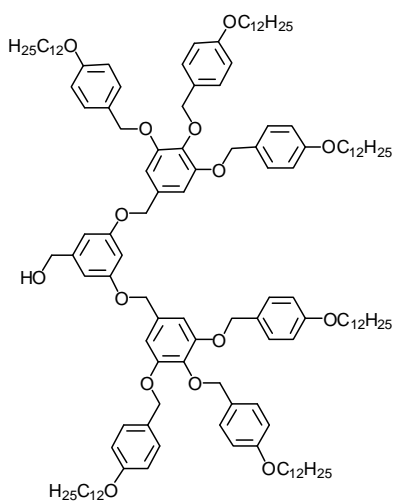
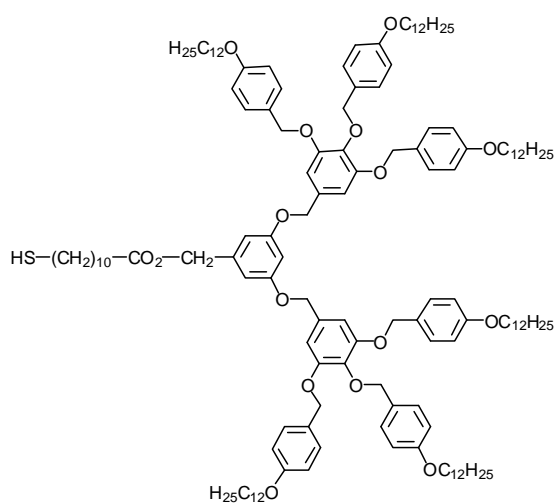
33

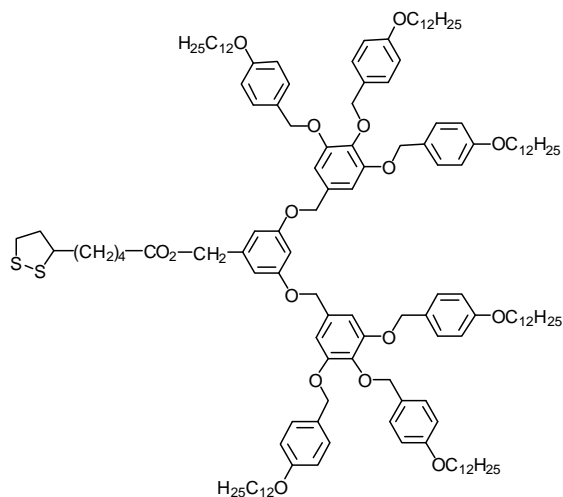


34

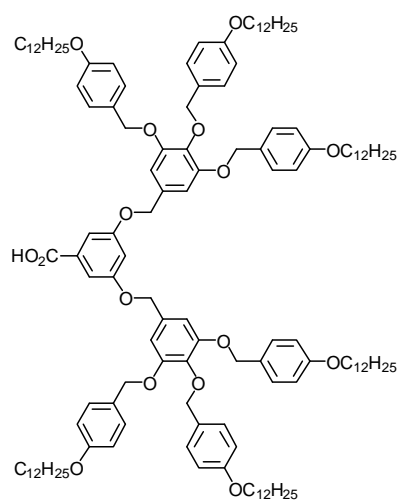


13

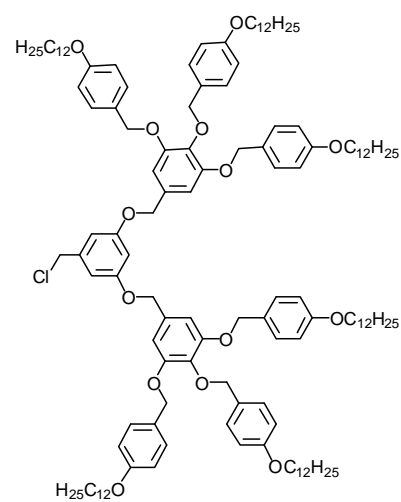
**36****37****38****39****40****41****42****43****15**



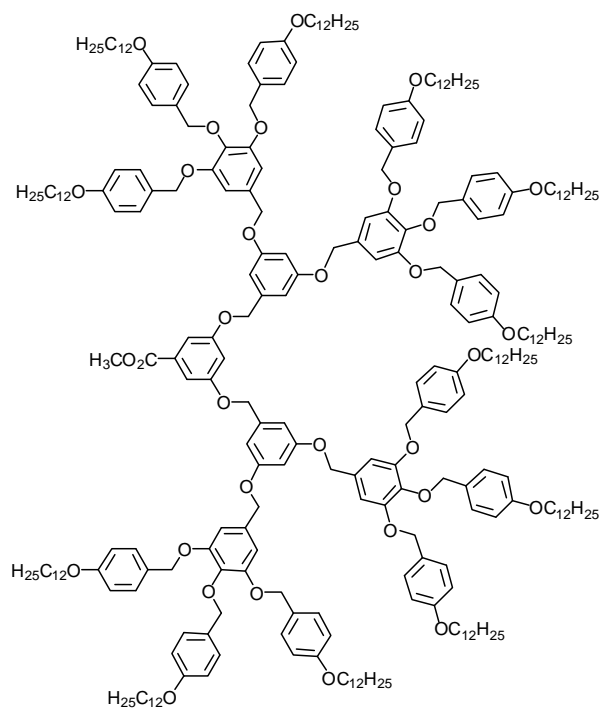
16



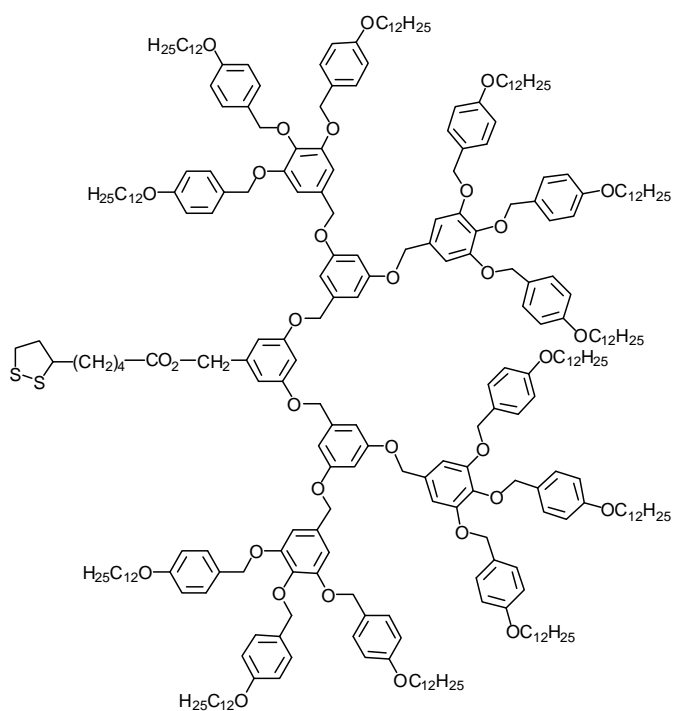
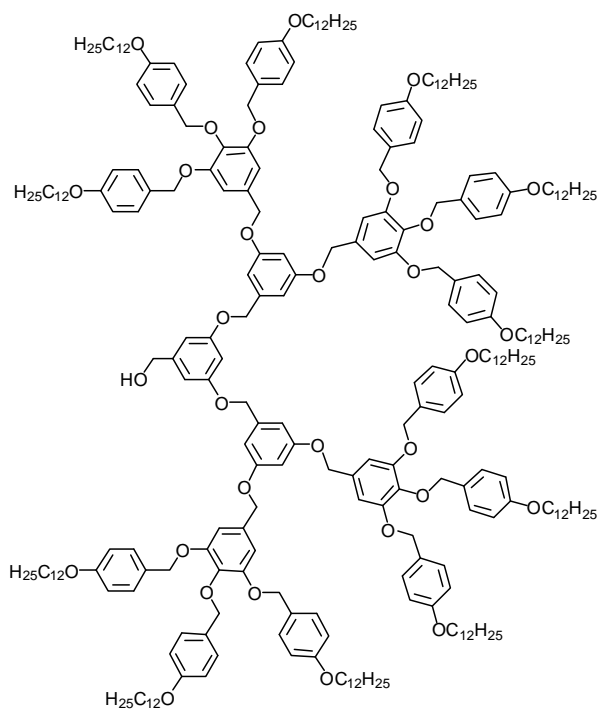
44

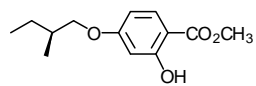


45

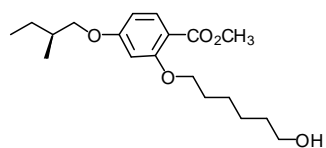


46

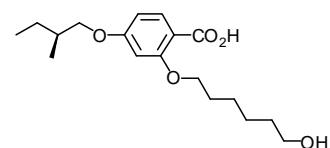




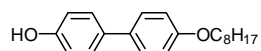
48



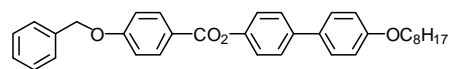
49



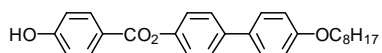
50



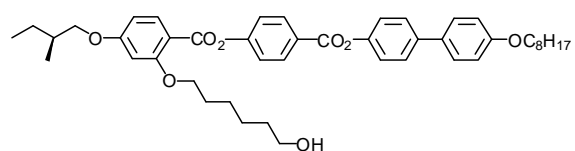
51



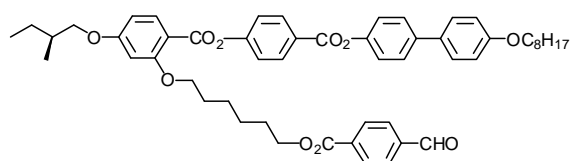
52



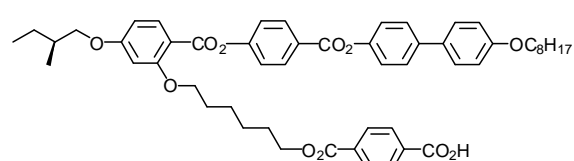
53



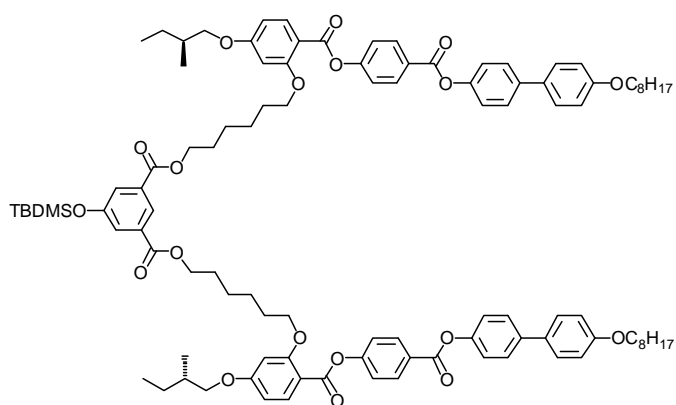
18



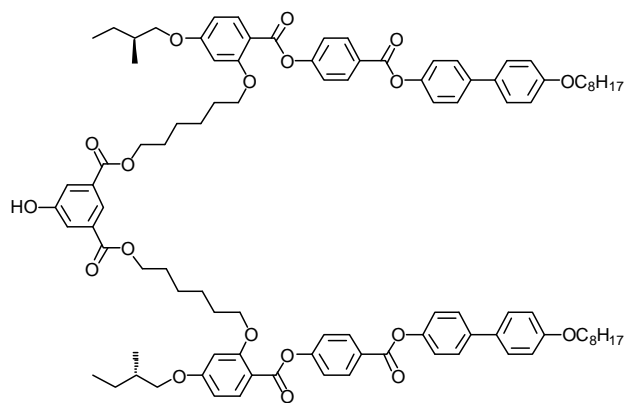
54



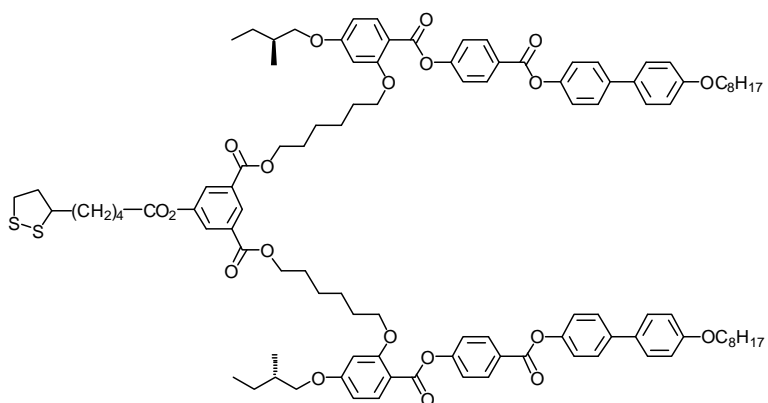
19



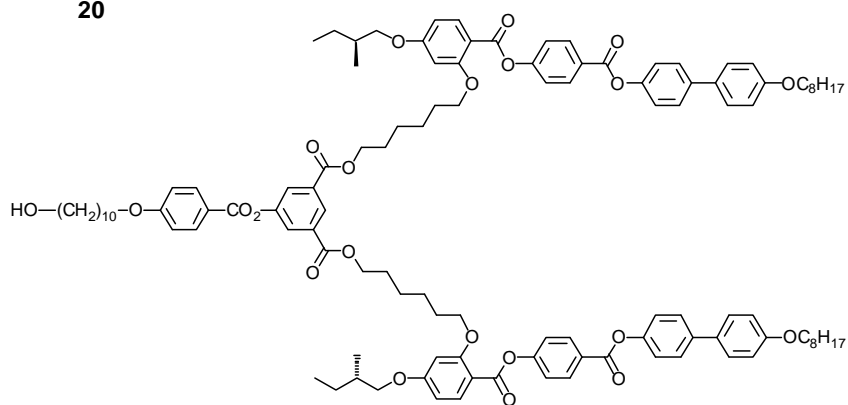
55



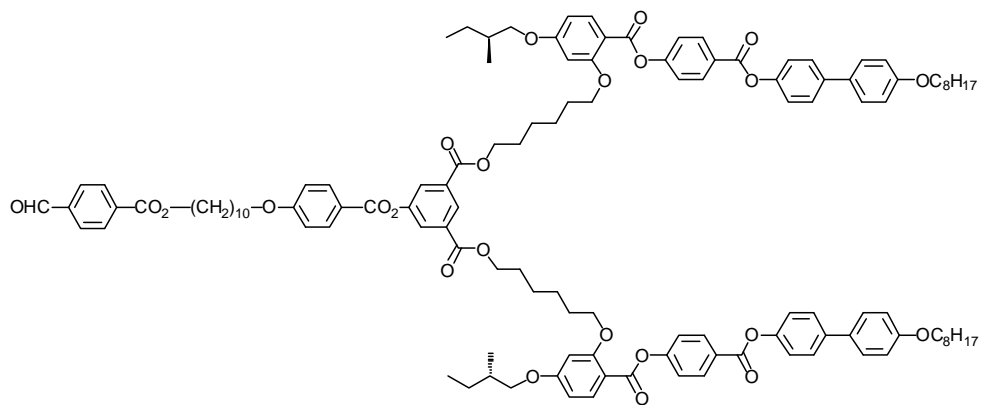
56



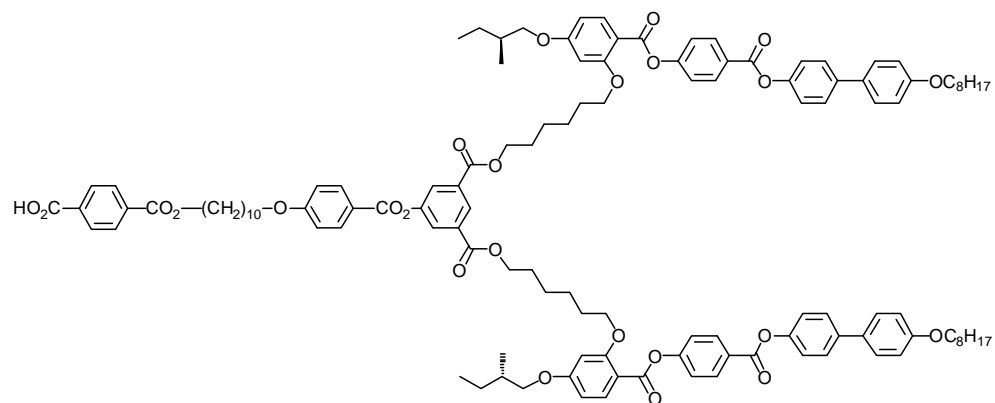
20



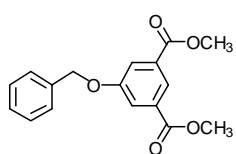
21



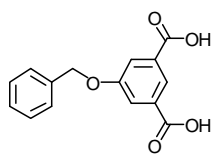
57



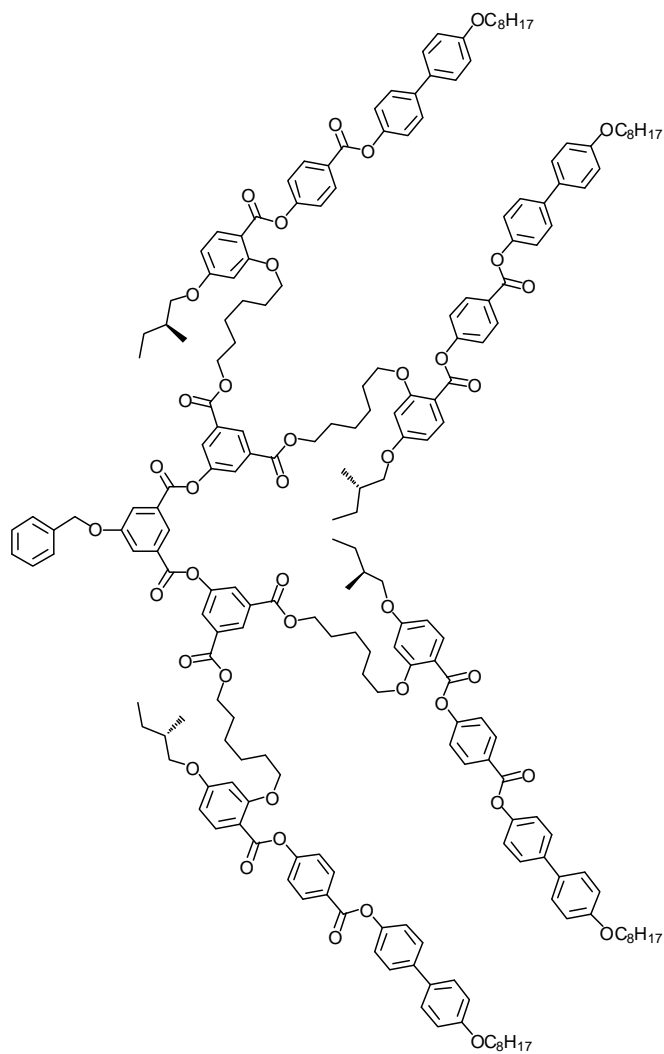
22



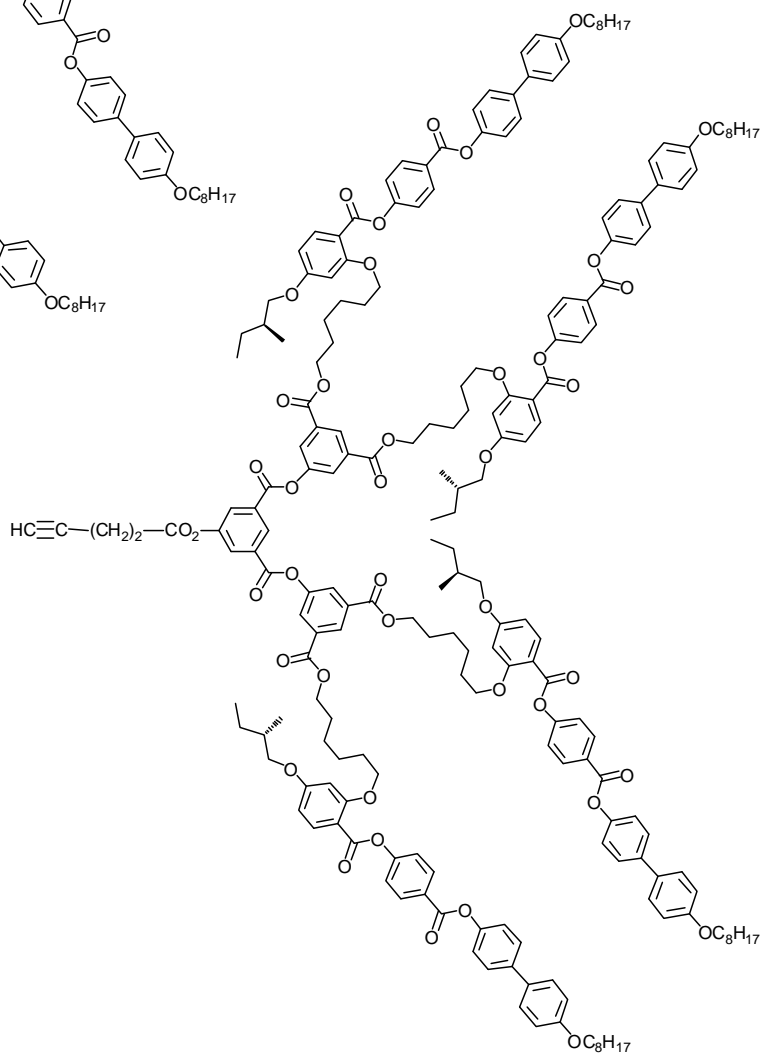
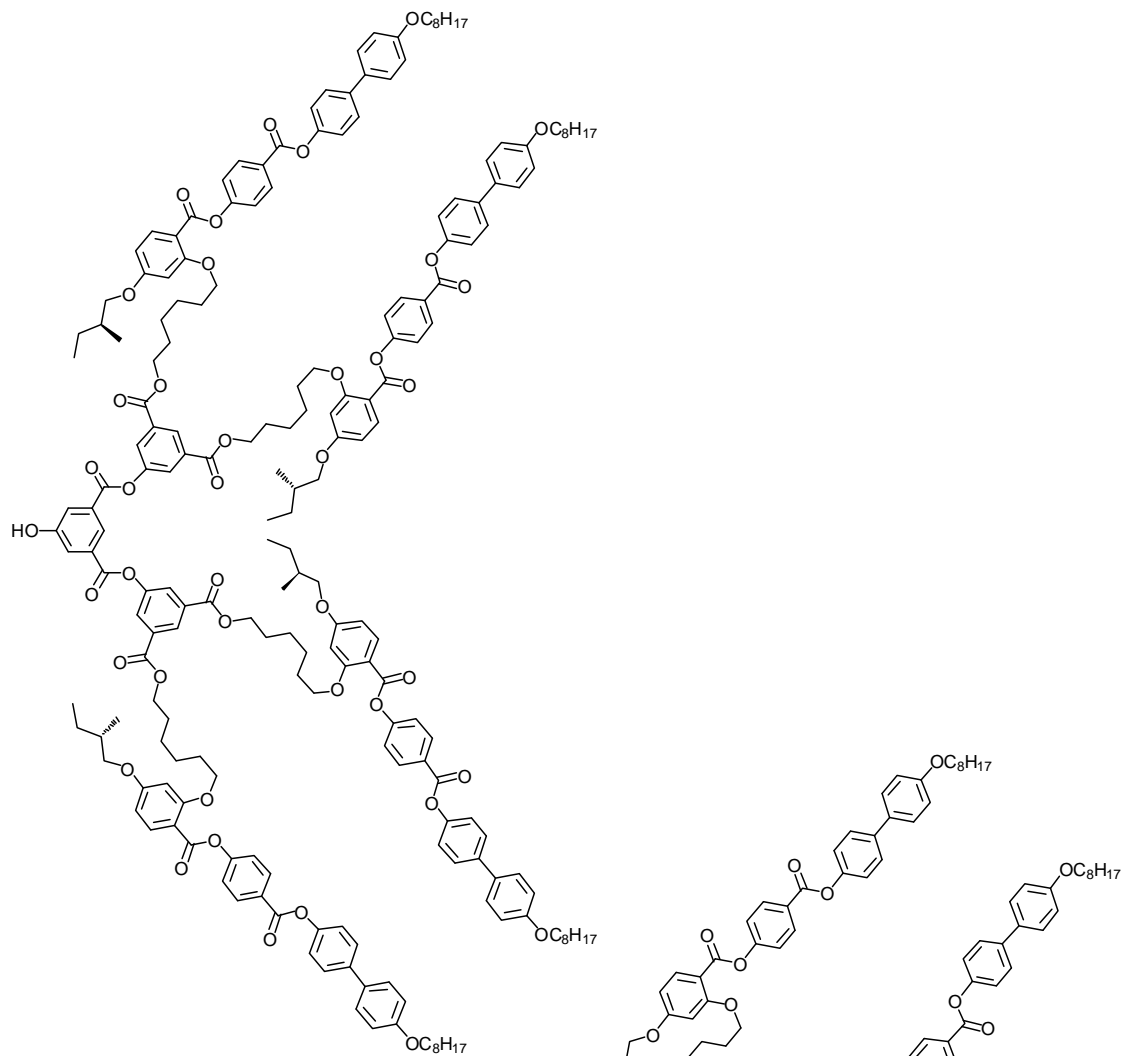
58

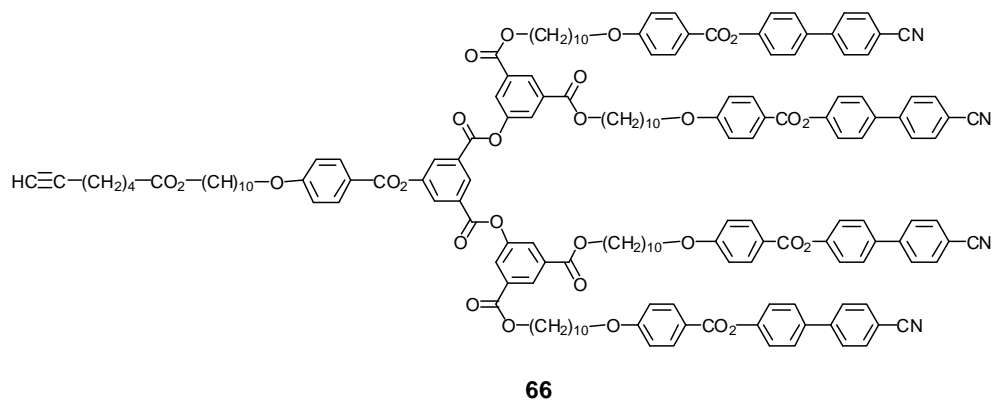
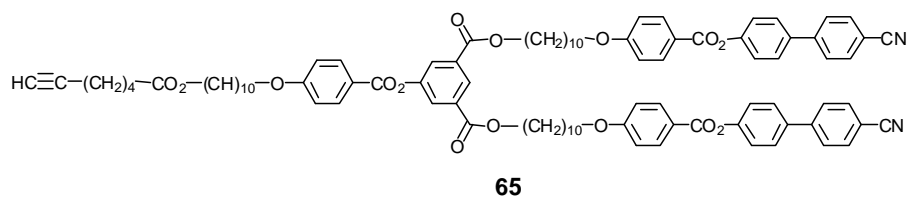
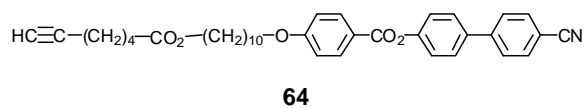
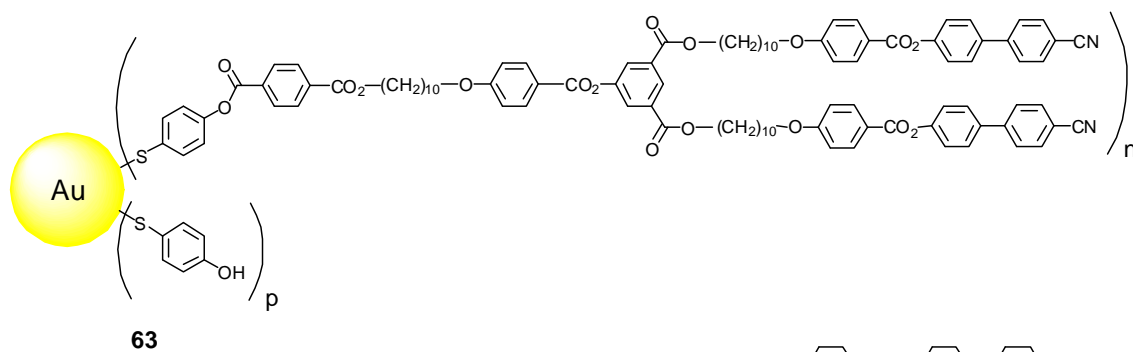
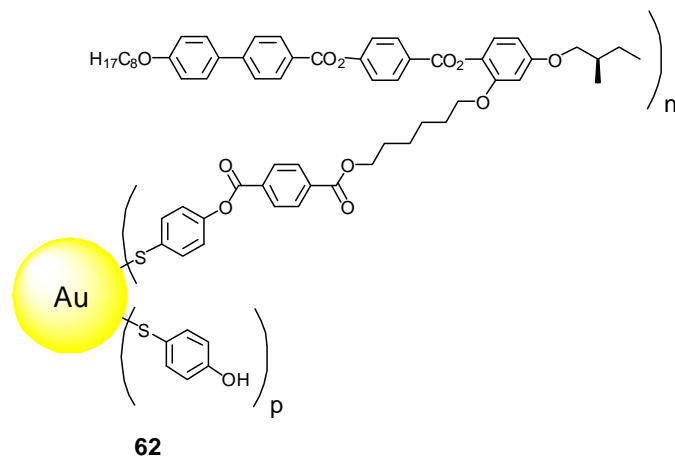


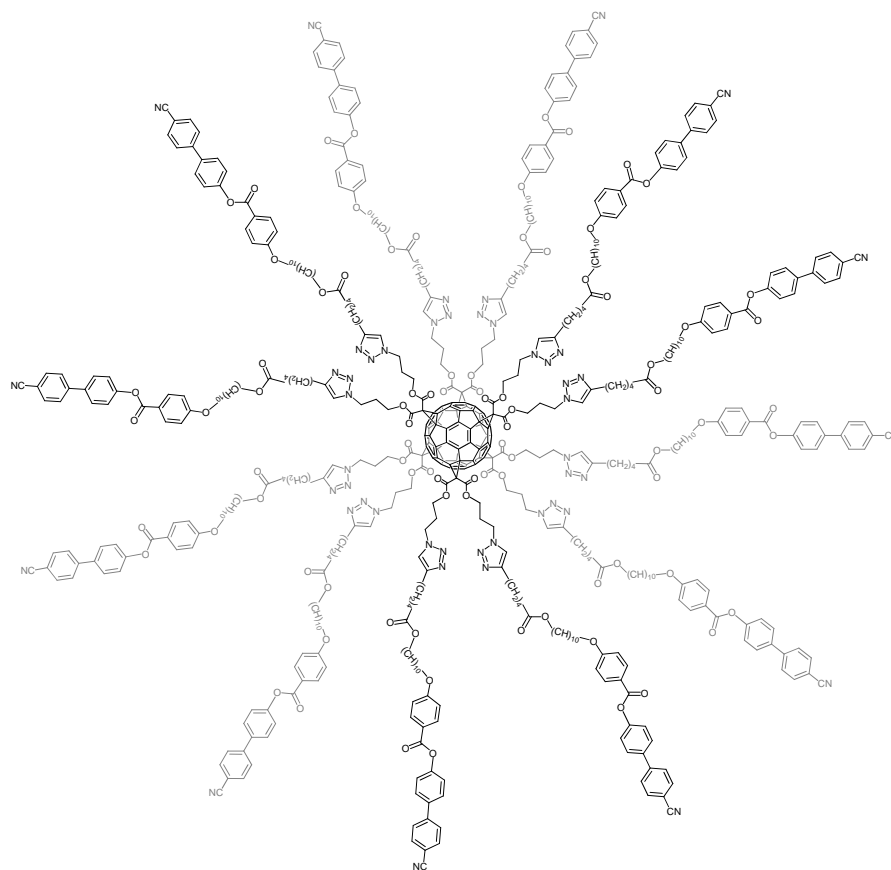
59



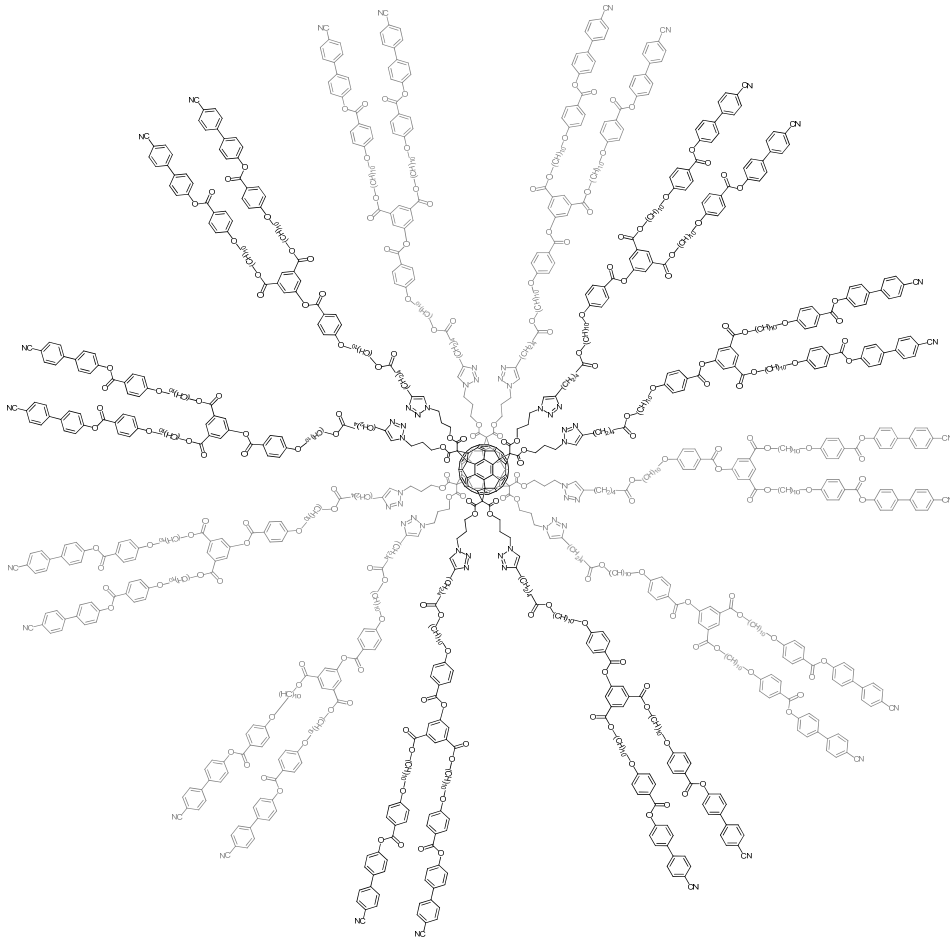
60

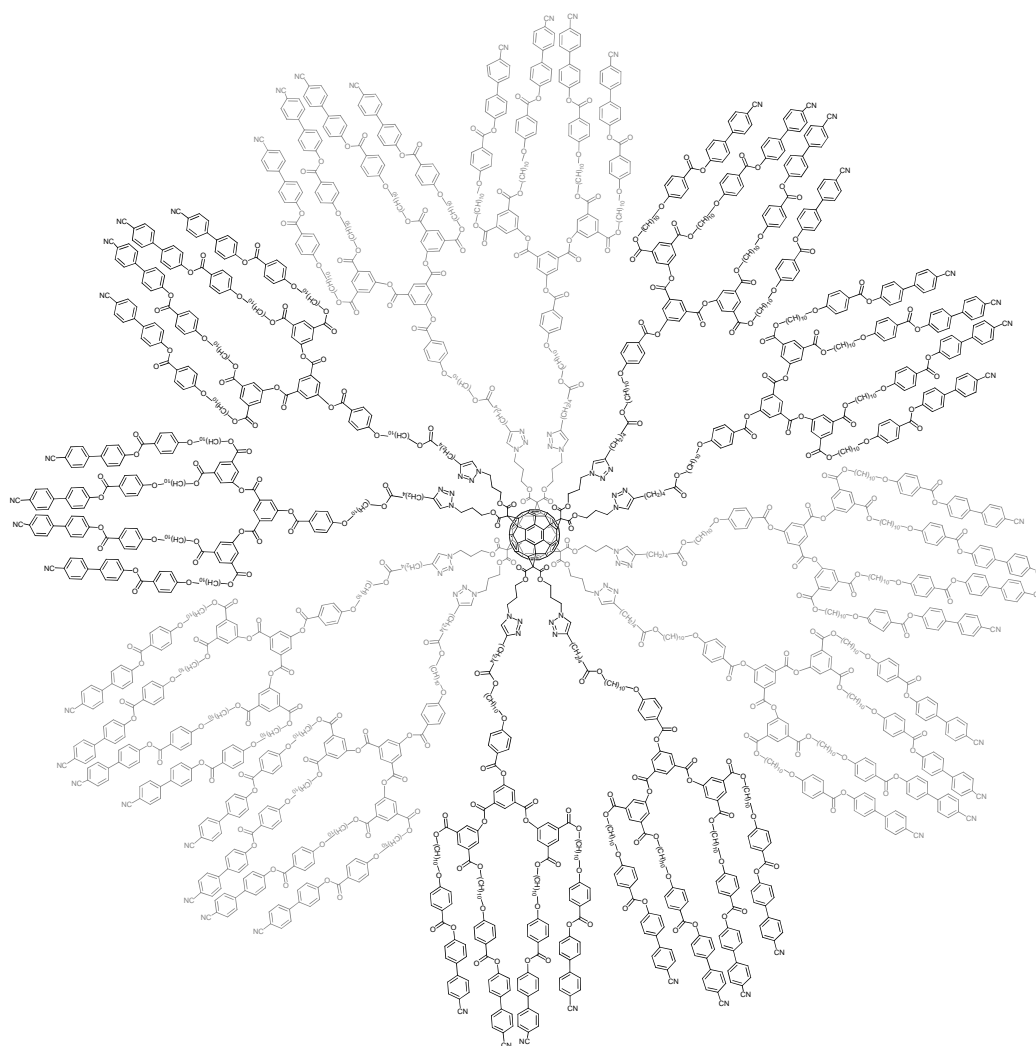


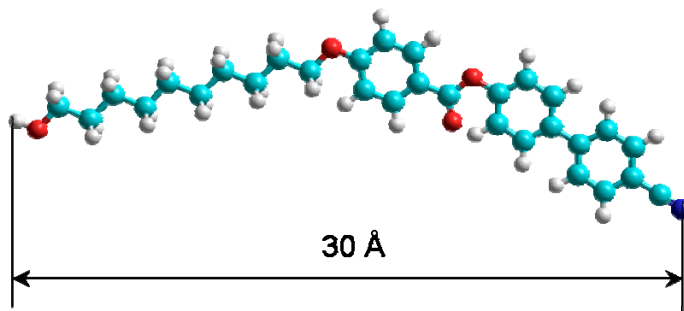




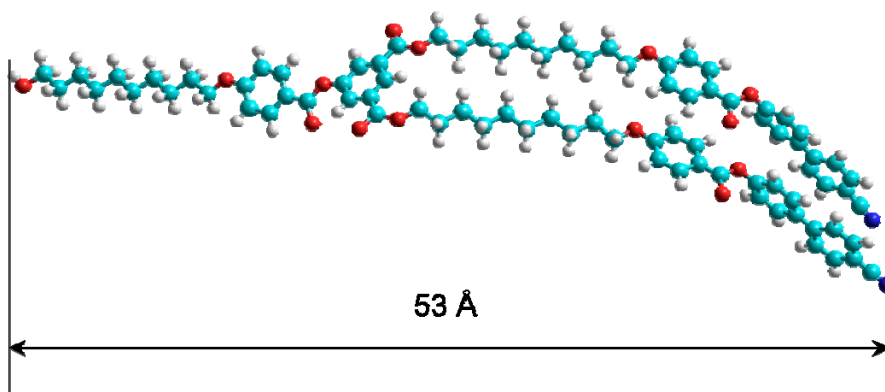
67



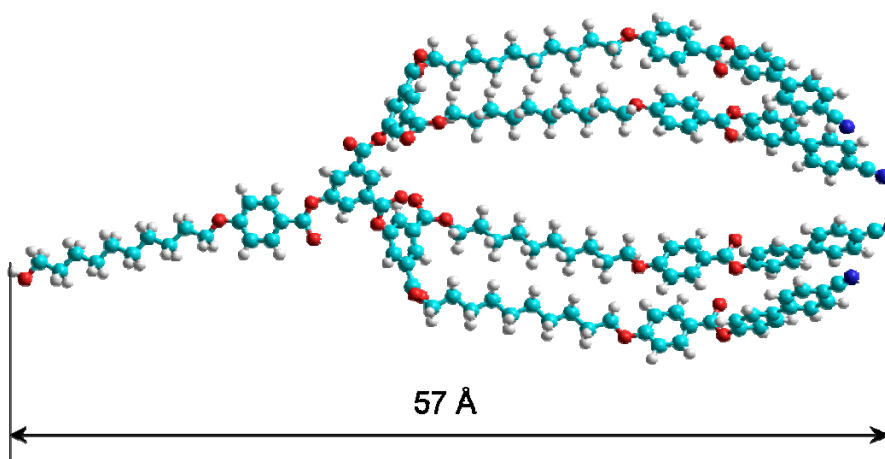




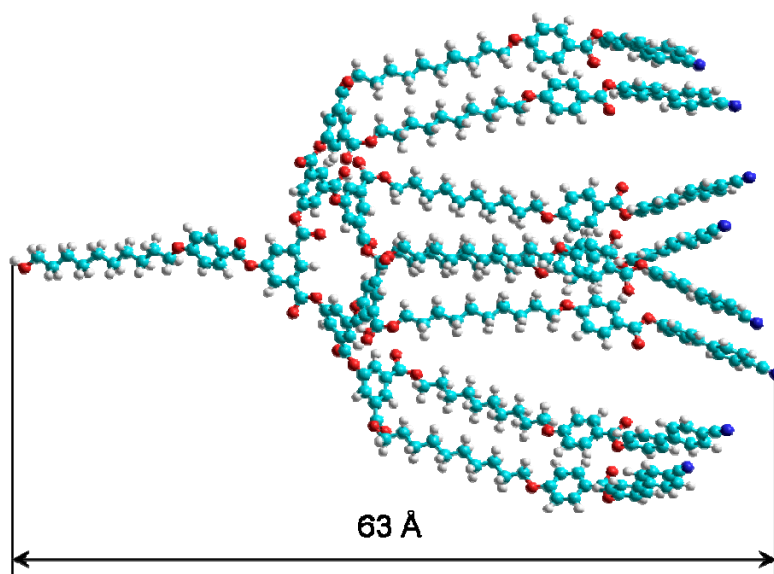
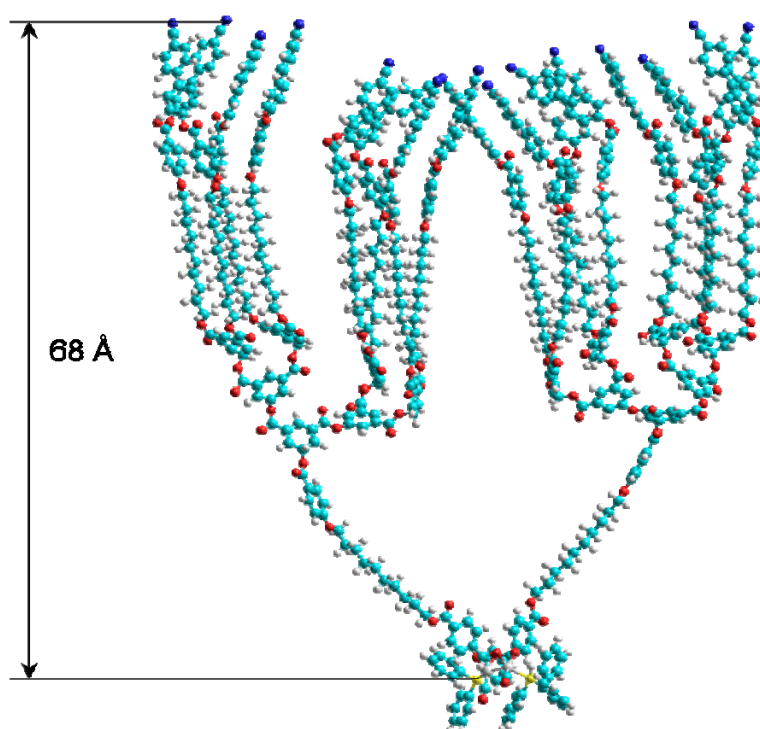
Modélisation HyperChem du composé **1**.



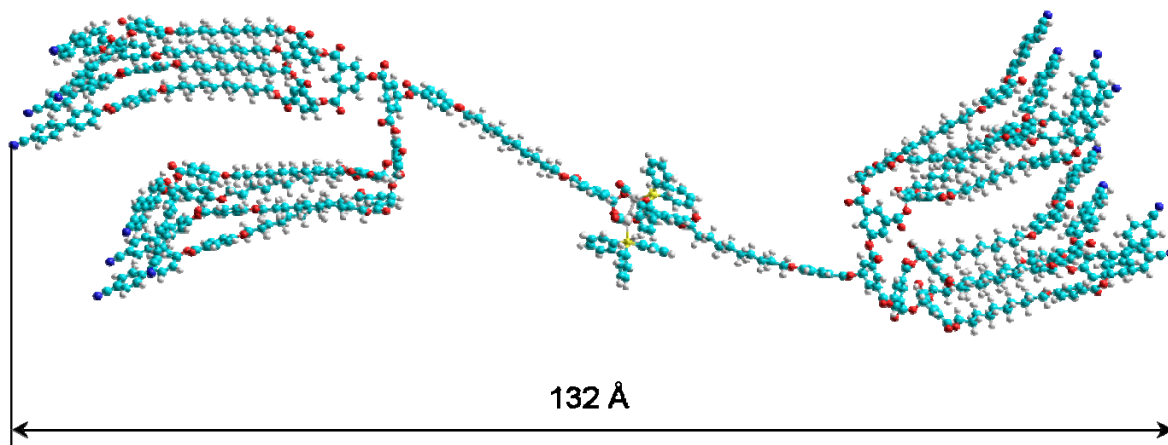
Modélisation HyperChem du composé **6**.



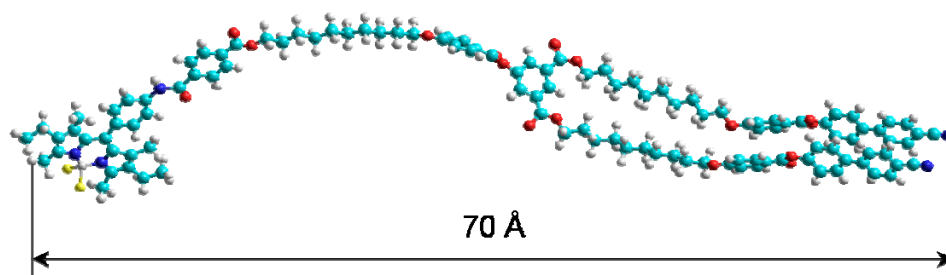
Modélisation HyperChem du composé **11**.

Modélisation HyperChem du composé **13**.

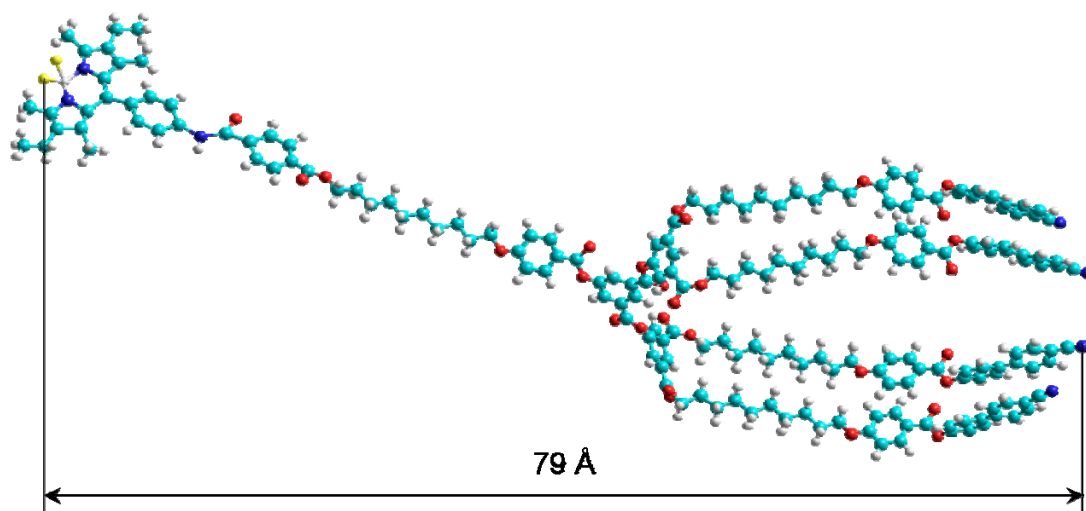
Modélisation HyperChem du complexe chevalet di-ruthénium de troisième génération.



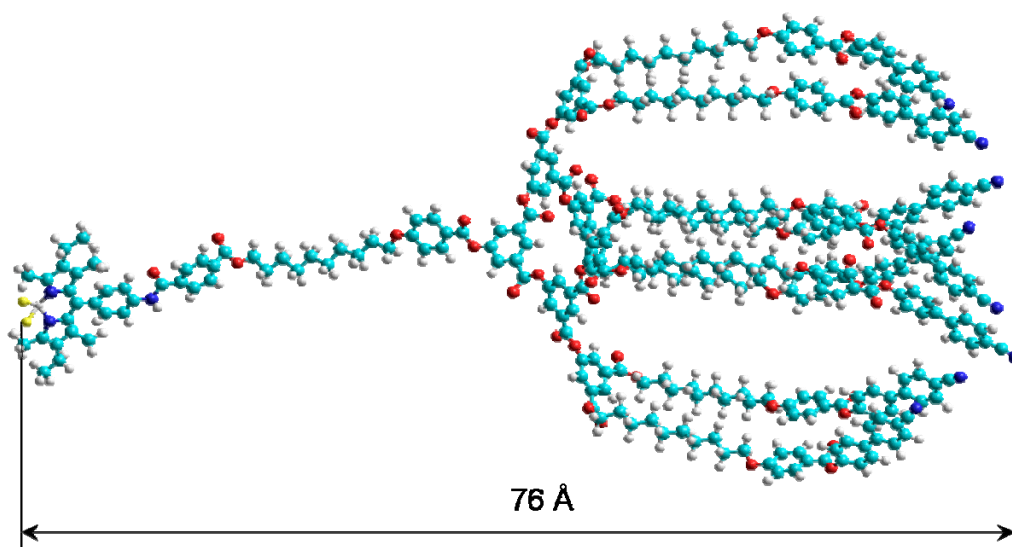
Modélisation HyperChem du complexe chevalet di-ruthénium de troisième génération.



Modélisation HyperChem du complexe dipyrrométhène de bore de première génération.



Modélisation HyperChem du complexe dipyrrométhène de bore de deuxième génération.



Modélisation HyperChem du complexe dipyrrométhène de bore de troisième génération.