

Conception de dyades liquides-cristallines ferrocène-fullerène

Thèse présentée le 5 Mai 2006 à l'Institut de Chimie de la Faculté des Sciences
pour l'obtention du titre de Docteur ès Sciences par

David SCANU

Chimiste diplômé de l'Université d'Aix-Marseille III

Directeur de Thèse :
Prof. Robert Deschenaux

Rapporteurs :
Dr. Daniel Guillon
Prof. Georg Süss-Fink
Prof. Thomas Ward

IMPRIMATUR POUR LA THESE

Conception de dyades liquides- cristallines ferrocène-fullerène

David SCANU

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, T. Ward
et D. Guillon (Strasbourg)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 9 mai 2006

Le doyen :

J.-P. Derendinger

Ce travail a été accompli à l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel dans le groupe du Professeur Robert Deschenaux que je remercie pour son accueil me permettant ainsi de réaliser mon doctorat avec beaucoup de liberté.

Aux Prof. Süss-Fink et Ward, et au Dr. Guillon, rapporteurs de cette thèse, je tiens également à présenter ma profonde gratitude.

Pour m'avoir toujours soutenu et encouragé mes remerciements vont aussi à Ingrid mon épouse qui m'a toujours accordé sa confiance.

Aux Prof. Legouèze et Flohart qui m'ont transmis leur passion des sciences j'aimerais dire un grand merci pour ces quelques années passées.

Je pense aussi aux collègues de l'Institut : Julie (L&B), Stéphane (C&F), à Anton, François, Nat, Manu, Boris, Mouss, Jules, Séb, Sylvain, Marjorie, Ludo, Jérôme, Mathieu, Philippe, Valli, et Maurice pour les discussions scientifiques et aussi pour leur amitié et les bons moments passés ensemble.

Durant mes longues années universitaires, j'ai toujours eu la confiance de mes parents que je remercie vivement.

Lorsque la brume neuchâteuloise était trop épaisse et la Provence trop loin, JM, Sandrine, Cyr, Edern, et Xav étaient là pour me remonter le moral : merci à vous !

Résumé :

Depuis la découverte des cristaux liquides au XIX^{ième} siècle, leur intérêt n'a cessé de croître, menant à des applications toujours plus nombreuses. Très répandue dans la nature, l'architecture dendritique a permis de rendre mésomorphe l'objet anisotrope qu'est le fullerène, celui-ci, dont les propriétés photophysiques sont des plus enthousiasmantes, a souvent été lié à un donneur d'électron, comme le ferrocène. Il paraissait alors intéressant d'assembler les propriétés de transfert d'électron photoinduit observées dans des dyades « donneur-accepteur » avec celles d'auto organisation des cristaux liquides. Ce travail s'est donc intéressé à la synthèse et à la caractérisation de cristaux liquides constitués de dendrimères octyloxybiphényles ou polybenzyléthers, et d'une dyade ferrocène-C₆₀.

Cette thèse contient entre autre un premier chapitre décrivant l'état de l'art dans le domaine des cristaux liquides, des dendrimères, du ferrocène, du fullerène et des dyades donneur-accepteur. Suivent ensuite trois chapitres de discussion et une partie expérimentale.

Le troisième chapitre de cette thèse est dédié à la synthèse et à la caractérisation de méthanofullerènes de dendrimères octyloxybiphényles contenant un ferrocène mono ou peralkylé. Les composés développent tous des phases lamellaires et des organisations supramoléculaires ont été postulées.

Le quatrième chapitre a été consacré à la synthèse et à la caractérisation de méthanofullerènes reliés par un pont ferrocényle permettant ainsi d'augmenter le taux de fullerène dans un composé mésomorphe.

Dans la dernière partie, nous avons voulu obtenir des fulléropyrrolidines constituées de dendrons polybenzyléthers présentant des phases cubiques. Les molécules ciblées ont bien été obtenues mais elles ne présentent pas de mésomorphisme. Des études électrooptiques (polarisation diélectrique et effet Kerr) ont cependant mis en évidence une certaine organisation intrastucturelle.

Mots clés :

Synthèse ; cristal-liquide ; dendrimère ; ferrocène ; fullerène ; dyade ; organisation supramoléculaire ; propriétés électrooptiques.

Summary :

Since liquid-crystal discovery in the XIXth century, their interest does not decrease, leading to many applications. Spread in the nature, dendritic architecture has permit to make mesomorphous anisotropic objects such as fullerene. Fullerene which photophysical properties are one of the more enthusiastic, has often been linked to electron donor like ferrocene. It was interesting to assemble photo induced electron transfer observed in “donor-acceptor” dyads with self organisation properties of liquid crystals. This investigation has been focus on the synthesis and on the characterisation of liquid-crystals constituted of octyloxybiphenyl or polybenzylether dendrimers, and of a C₆₀-ferrocene dyad.

This thesis contains a first chapter concerning state of the art in liquid-crystals, dendrimers, ferrocene, fullerene and in donor-acceptor dyad fields. Three discussion chapters and an experimental part follow.

The third chapter is devoted to the synthesis and the characterisation of octyloxybiphenyl dendrimers containing methanofullerenes linked to one mono or peralkylated ferrocene. All of these compounds develop lamellar phases and supramolecular organisation have been postulated.

The fourth chapter has been dedicated to the synthesis and the characterisation of methanofullerenes connected by a ferrocenyl bridge in order to increase fullerene rate in mesomorphous compounds.

In the last part, we wanted to obtain polybenzylether dendrons containing fulleropyrrolidines presenting cubic phases. The target molecules have been obtained but they don't present any liquid-crystal behaviour. However electrooptic studies (dielectric polarisation and Kerr effect) have shown an intra-structural organisation.

Key words:

Synthesis ; liquid-crystal ; dendrimer ; ferrocene ; fullerene ; dyad ; supramolecular organisation ; electrooptic properties.

Liste des abréviations

| | |
|-----------------------------|--|
| 4-PPy | 4-pyrrolidinopyridine |
| 18C6 | 18-crown-6 |
| ΔH | Variation d'enthalpie |
| ε | Coefficient d'extinction molaire |
| λ | Longueur d'onde |
| AcOEt | Acétate d'éthyle |
| Anal. | Analyse élémentaire |
| ANBC- <i>n</i> | acides 4'- <i>n</i> -alkoxy-3'-nitrobiphényl-4-carboxyliques |
| Bn | Benzyle |
| Bu | Butyle |
| Calc. | Calculé |
| CC | Chromatographie sur colonne |
| Col | Colonnaire |
| Col _h | Colonnaire hexagonale |
| Col _r | Colonnaire rectangulaire |
| Cp | Cyclopentadiényle |
| Cr | Solide |
| Cub | Cubique |
| Cub _I | Cubique micellaire |
| Cub _V | Cubique bicontinu |
| <i>d</i> | Distance interlamellaire |
| DAB | Diaminobutane (abréviation pour le dendrimère polypropylèneimine) |
| DBU | 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undéc-7-ène |
| DCC | <i>N,N'</i> -dicyclohexylcarbodiimide |
| DCTB | <i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -butylphényl)-2-méthyl-2-propénylidène] malononitrile |
| DMF | <i>N,N</i> -diméthylformamide |
| <i>d</i> ₈ -DMSO | Diméthylsulfoxyde- <i>d</i> ₈ |
| DPTS | <i>p</i> -toluènesulfonate de diméthylaminopyridinium |
| DSC | Differential scanning calorimetry (Calorimétrie différentielle à balayage) |
| DTBP | 2,6-di- <i>tert</i> -butylpyridine |
| $E_{1/2}$ | Potentiel de demi-vague |
| EtOH | Ethanol |
| F | Point de fusion |
| Fc | Ferrocène |
| Fc* | Ferrocène perméthylé |
| G1 | Première génération |
| G2 | Deuxième génération |
| G3 | Troisième génération |
| h | heure |
| HOBT | 1-hydroxybenzotriazole |
| I | Liquide isotrope |
| IR | Indice de réfraction |
| <i>L</i> | Longueur moléculaire |
| LCD | Liquid crystal display (affichage à cristaux liquides) |
| M | Mésophase non identifiée |
| MALDI | Matrix-assisted laser désorption ionization (désorption-ionisation laser assistée par matrice) |

| | |
|--------------|--|
| Me | Méthyle |
| MeOH | Méthanol |
| min | minute |
| M_n | Nombre moyen de molécules de masse M_w |
| M_w | Masse moléculaire moyenne |
| N | Nématique |
| OPV | Oligo-phénylènevinylène |
| PAMAM | Polyamidoamine |
| POM | Polarized optical microscopy (microscopie optique à lumière polarisée) |
| RMN | Résonance magnétique nucléaire |
| S_A | Smectique A |
| SAM | Self assembled monolayer (monocouche auto-assemblée) |
| S_C | Smectique C |
| S_C^* | Smectique C chiral |
| SEC | Chromatographie par exclusion stérique |
| T. A. | Température ambiante |
| TBDMS | <i>tert</i> -butyldiméthylsilyle |
| <i>t</i> -Bu | <i>tert</i> -butyle |
| TFA | Acide trifluoroacétique |
| Tg | Température de transition vitreuse |
| THF | Tétrahydrofurane |
| TTF | Tétrathiafulvalène |
| XRD | X-Ray diffraction (diffraction des rayons-X) |

Table des matières

| | | |
|------------|--|-----------|
| I | INTRODUCTION | 1 |
| A | LES CRISTAUX LIQUIDES THERMOTROPES | 2 |
| 1 | <i>Historique</i> | 2 |
| 2 | <i>Organisation structurelle</i> | 3 |
| 2.1 | Cristaux liquides calamitiques | 3 |
| 2.1.1 | Phases nématiques | 4 |
| 2.1.2 | Phases smectiques | 4 |
| 2.2 | Cristaux liquides discotiques | 5 |
| 2.3 | Cristaux liquides amphiphiles | 5 |
| 3 | <i>Applications</i> | 7 |
| B | LES DENDRIMÈRES | 8 |
| 1 | <i>Historique</i> | 8 |
| 2 | <i>Structure et stratégie de synthèse</i> | 9 |
| 3 | <i>Propriétés</i> | 10 |
| 4 | <i>Applications</i> | 10 |
| 5 | <i>Dendrimères liquides-cristallins</i> | 11 |
| 5.1 | Les dendrimères mésomorphes supramoléculaires | 12 |
| 5.2 | Les dendrimères à groupements périphériques | 12 |
| 5.3 | Les dendrimères à chaîne principale | 13 |
| C | LE FERROCÈNE ET LE FULLERÈNE DANS LES CRISTAUX LIQUIDES | 15 |
| 1 | <i>Le ferrocène</i> | 15 |
| 1.1 | Introduction | 15 |
| 1.2 | Structure | 15 |
| 1.3 | Propriétés | 15 |
| 1.4 | Applications | 16 |
| 2 | <i>Les fullerènes</i> | 17 |
| 2.1 | Introduction | 17 |
| 2.2 | Production | 17 |
| 2.3 | Structure et représentation | 18 |
| 2.3.1 | Structure | 18 |
| 2.3.2 | Représentations du C ₆₀ | 18 |
| 2.4 | Propriétés physico-chimiques du C ₆₀ | 18 |
| 2.4.1 | La solubilité | 18 |
| 2.4.2 | Les états électroniques | 19 |
| 2.4.3 | Les propriétés oxydo-réductrices | 19 |
| 2.5 | Fonctionnalisation du C ₆₀ | 19 |
| 2.5.1 | La réaction de Bingel | 20 |
| 2.5.2 | Les cycloadditions d'ylure d'azométhine | 20 |
| 2.6 | Domaines d'applications | 21 |
| 3 | <i>Les ferrocènes et fullerènes mésomorphes</i> | 22 |
| 3.1 | Les cristaux liquides du ferrocène | 22 |
| 3.2 | Les cristaux liquides du fullerène | 23 |
| 3.3 | Les cristaux liquides du ferrocène et du fullerène | 24 |
| D | LES TRANSFERTS D'ÉLECTRONS DANS LES SYSTÈMES DONNEUR-ACCEPTEUR | 25 |
| 1 | <i>Introduction</i> | 25 |
| 2 | <i>La théorie de Marcus</i> | 26 |
| 3 | <i>Exemples de dyades et triades</i> | 27 |
| 3.1 | Dyades C ₆₀ -Donneur | 27 |
| 3.2 | Assemblages C ₆₀ -ferrocènes | 29 |
| E | CONCLUSION | 30 |
| II | BUT DU TRAVAIL | 31 |
| III | DENDRIMÈRES OCTYLOXYBIPHÉNYL MÉTHANOFULLERÈNES CONTENANT DU FERROCÈNE | 33 |
| A | INTRODUCTION | 34 |
| B | SYNTHÈSES | 37 |
| 1 | <i>Dendrimères</i> | 37 |
| 1.1 | Synthèse de l'unité mésogène | 37 |
| 1.2 | Synthèse des dendrimères | 38 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 1.2.1 | Synthèse des dendrons de première génération | 38 |
| 1.2.2 | Synthèse des dendrons de deuxième génération | 39 |
| 1.3 | Synthèse des acides maloniques | 40 |
| 1.3.1 | Synthèse des acides maloniques de première génération | 40 |
| 1.3.2 | Synthèse des acides maloniques de deuxième génération | 41 |
| 1.4 | Comparaisons de rendements de synthèse | 42 |
| 2 | <i>Ferrocènes monoalkylés</i> | 43 |
| 3 | <i>Ferrocènes peralkylés</i> | 44 |
| 4 | <i>Synthèse des molécules cibles</i> | 45 |
| 4.1 | Dendrimères du ferrocène monoalkylé | 45 |
| 4.2 | Dendrimères du ferrocène peralkylé | 48 |
| C | OXYDATION DU FERROCÈNE PERMÉTHYLÉ | 52 |
| D | CARACTÉRISATIONS | 53 |
| 1 | <i>Spectroscopie UV-Visible</i> | 53 |
| 2 | <i>Analyse par SEC</i> | 54 |
| 3 | <i>Spectroscopie RMN</i> | 55 |
| 4 | <i>Spectroscopie de Masse</i> | 57 |
| E | PROPRIÉTÉS MÉSOMORPHES | 59 |
| 1 | <i>Analyses par DSC et POM</i> | 59 |
| 2 | <i>Etudes des fulléropyrrolidines par diffraction des rayons X</i> | 65 |
| 3 | <i>Organisations supramoléculaires</i> | 68 |
| F | CONCLUSION | 71 |
| IV | DENDRIMÈRES BISMÉTHANOFULLÉRÈNES RELIÉS PAR UNE UNITÉ FERROCÈNYLE | 72 |
| A | INTRODUCTION | 73 |
| B | SYNTHÈSES | 75 |
| 1 | <i>Synthèse du premier cœur ferrocényle</i> | 75 |
| 2 | <i>Synthèse du second cœur ferrocényle</i> | 75 |
| 3 | <i>Synthèse des molécules cibles</i> | 75 |
| C | CARACTÉRISATIONS | 78 |
| 1 | <i>Spectroscopie UV-Visible</i> | 78 |
| 2 | <i>Spectroscopie RMN</i> | 79 |
| 3 | <i>Spectroscopie de Masse</i> | 81 |
| D | PROPRIÉTÉS MÉSOMORPHES ET ORGANISATION SUPRAMOLÉCULAIRE | 83 |
| 1 | <i>Propriétés mésomorphes</i> | 83 |
| 2 | <i>Organisations supramoléculaires</i> | 84 |
| E | CONCLUSION | 86 |
| V | DENDRIMÈRES POLY(BENZYLÉTERS) DE FULLÉROPYRROLIDINES | 87 |
| A | INTRODUCTION | 88 |
| B | SYNTHÈSES | 92 |
| 1 | <i>Synthèse du pré-espaceur</i> | 92 |
| 2 | <i>Synthèse de l'unité mésogène</i> | 92 |
| 3 | <i>Synthèse des dendrons</i> | 92 |
| 4 | <i>Synthèse des dendrimères</i> | 94 |
| 4.1 | Synthèse des aldéhydes | 94 |
| 4.2 | Synthèse des acides aminés | 96 |
| 5 | <i>Synthèse des fulléropyrrolidines</i> | 97 |
| C | CARACTÉRISATIONS | 99 |
| 1 | <i>Spectroscopie UV-Visible</i> | 99 |
| 2 | <i>Spectroscopie RMN</i> | 99 |
| D | PROPRIÉTÉS MÉSOMORPHES | 101 |
| E | ÉTUDES ÉLECTROOPTIQUES | 104 |
| 1 | <i>Moment dipolaire</i> | 105 |
| 2 | <i>Effet Kerr</i> | 107 |
| 3 | <i>Conclusion</i> | 108 |
| F | MODÉLISATION MOLÉCULAIRE | 109 |
| G | CONCLUSION | 110 |
| VI | CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES..... | 111 |
| VII | PARTIE EXPÉRIMENTALE | 115 |

| | | |
|-------------|---|------------|
| A | GÉNÉRALITÉS | 116 |
| 1 | <i>Réactifs, gaz et solvants</i> | 116 |
| 2 | <i>Techniques expérimentales</i> | 118 |
| B | SYNTHÈSES | 120 |
| 1 | <i>Composés du chapitre III</i> | 120 |
| 2 | <i>Composés du chapitre IV</i> | 134 |
| 3 | <i>Composés du chapitre V</i> | 137 |
| 4 | <i>Composés non-utilisés ou non-obtenus</i> | 154 |
| VIII | BIBLIOGRAPHIE | 156 |
| IX | ANNEXES | 163 |

I Introduction

A Les cristaux liquides thermotropes

1 Historique

Au milieu du XIX^{ième} siècle, en étudiant une fibre nerveuse sous une lumière polarisée Virchow, Mettenheimer et Valentin ont remarqué qu'elle formait une substance fluide montrant des caractéristiques étranges mais ils ne réalisèrent pas que cet étrange phénomène était la première observation de cristaux liquides. Quant aux premières transitions de phases liquides-cristallines, elles furent observées en 1877 par Lehmann alors qu'il utilisait un microscope à lumière polarisée avec platine chauffante, dont il fut le concepteur, pour observer des transitions liquide/solide. Il remarqua que certaines substances passaient par une phase liquide trouble pendant la transition et que cette phase trouble possédait simultanément la fluidité des liquides et des propriétés de cristal comme l'anisotropie. Lehmann pensa que ceci était simplement dû à une imperfection de la phase. La biréfringence des cristaux liquides, qui en résulte, avait déjà intrigué Lichtenberg au XVIII^{ième} siècle. En effet, celui-ci avait écrit en 1790 « qu'il serait payant de prêter plus d'attention aux liquides artificiels lorsque ceux-ci présentent une double réfraction ; mais Newton a probablement déjà examiné cela ».¹

Enfin en 1888, les botanistes autrichiens Reinitzer et Virchow menèrent des expériences similaires sur le benzoate de cholestéryle et, avec l'aide de Lehmann, furent les premiers à suggérer que cette phase trouble était un nouvel état de la matière. Puis Gatterman et Ritschke synthétisèrent le premier cristal liquide non-naturel: le *p*-azoxyanisole, à la fin du XIX^{ième} siècle. Depuis, de nombreuses substances ont été synthétisées conduisant à des cristaux liquides avec des propriétés bien définies. D'autre part, dès 1922, Friedel définit trois grandes catégories de cristaux liquides (nématique, smectique et cholestérique) et expliqua l'effet d'un champ électrique sur l'orientation des molécules. Ensuite, entre les deux guerres mondiales, Oseen et Zöcher développèrent les bases mathématiques pour l'étude des cristaux liquides et dans les années cinquante, Brown, Chistiakoff, Gray et Frank participèrent au regain d'intérêt pour les cristaux liquides. Maier et Saupe formulèrent une théorie microscopique, Frank, Leslie et Ericksen des théories sur les systèmes statiques et dynamiques.

En 1963, Williams découvrit que la lumière ne passait pas de la même manière à travers un cristal liquide lorsqu'il était stimulé par une charge électrique. Cinq ans plus tard, Heilmeyer conçut un système utilisant ce concept dont le succès marqua le début de la technologie des LCD (affichage à cristaux liquides). Et grâce au biphényle, un matériau stable présentant des propriétés mésomorphes intéressantes, Sharp introduit sur le marché en 1973, le EL8025, la première calculatrice à technologie LCD.²

Alors que jusque là l'intérêt pour cet état de la matière n'était que purement académique, avec l'apparition des LCD, l'engouement pour les cristaux liquides prit des proportions considérables conduisant à des applications nombreuses et variées allant des écrans plats à la médecine.

2 Organisation structurelle

Les cristaux liquides sont un quatrième état de la matière n'entrant alors pas dans la classification habituelle distinguant trois états: solide cristallin, liquide et gaz, mais faisant partie de la grande famille de la matière molle.

Deux catégories de cristaux liquides sont à distinguer : les thermotropes, qui présentent des mésophases dans des intervalles de températures bien déterminés, et les lyotropes, qui forment des phases liquides-cristallines lors de leur dissolution dans un solvant pour des conditions de concentration et de température bien définies. Cet exposé ne s'intéresse qu'aux cristaux liquides thermotropes (Figure 1).

Aujourd'hui, le nombre de mésophases³ connues s'élève à trente cinq dont treize phases smectiques différentes, bien loin des trois classes de Friedel. Ces phases se distinguent par le degré d'organisation des molécules,⁴ c'est-à-dire par la position, l'orientation, la direction et les degrés de liberté des molécules dans la phase considérée. Au sein des phases, l'ordre est régi par des forces inter et intramoléculaires comme celles de van der Waals et les liaisons hydrogène.

En outre, la forme des molécules joue un rôle prépondérant, si bien qu'elle sert à classer les composés selon qu'ils aient une forme de bâtonnet ou de disque, respectivement en cristaux liquides calamitiques et discotiques. Ces différentes organisations conduisent alors à des textures particulières permettant l'identification des phases.⁵

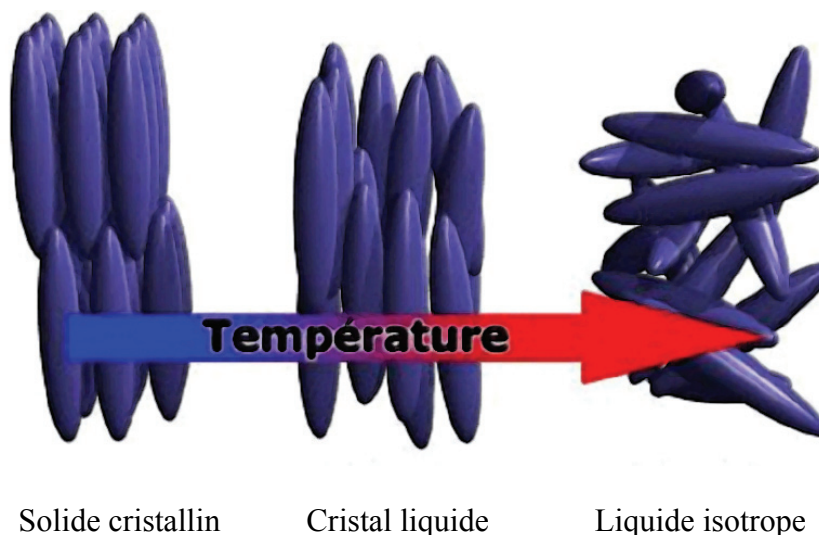


Figure 1 : Organisation de la matière en fonction de la température

2.1 Cristaux liquides calamitiques

Les mésogènes calamitiques sont des molécules de forme allongée, c'est-à-dire plus longue que large de façon significative. En général, ils sont rigides en leur centre et possèdent une partie flexible en leurs extrémités.

2.1.1 Phases nématiques

Dans ce type de phases il n'y a pas d'ordre de position mais les molécules ont en moyenne une orientation privilégiée suivant un vecteur directeur \vec{n} (Figure 2a). Lorsque le mésogène est chiral, la phase est appelée cholestérique ou nématique chirale. Dans ce cas, la direction n'est pas fixée dans l'espace comme dans une phase nématique, mais pivote progressivement à travers l'échantillon. Les directions changeantes décrivent en fait un mouvement hélicoïdal comme le montre la Figure 2b.

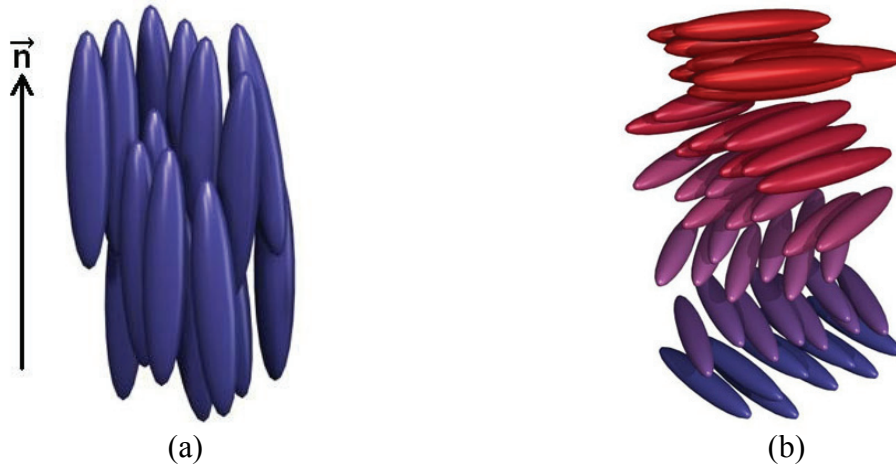


Figure 2 : Organisations de cristaux liquides nématique (a) et cholestérique (b)

2.1.2 Phases smectiques

En plus de l'ordre orientationnel présent dans les phases nématiques, les phases smectiques arborent un arrangement en couches, c'est-à-dire un ordre positionnel. Ainsi, la phase smectique A (SmA) a un vecteur directeur orthogonal au plan des couches (Figure 3a), tandis que pour la phase smectique C (SmC), ce vecteur montre une inclinaison différente avec la normale au plan (Figure 3b). Il existe aussi plusieurs types de phases smectiques dans lesquelles les molécules sont de plus ordonnées dans les plans comme les phases SmB et SmG qui se rapportent respectivement aux phases SmA et SmC avec une disposition hexagonale à l'intérieur des couches. En outre, les analogues chiraux des phases smectiques présentent eux aussi des organisations qui leur sont propres, comme les phases smectiques C chirales dont le vecteur directeur effectue une rotation à travers l'échantillon (Figure 3c).

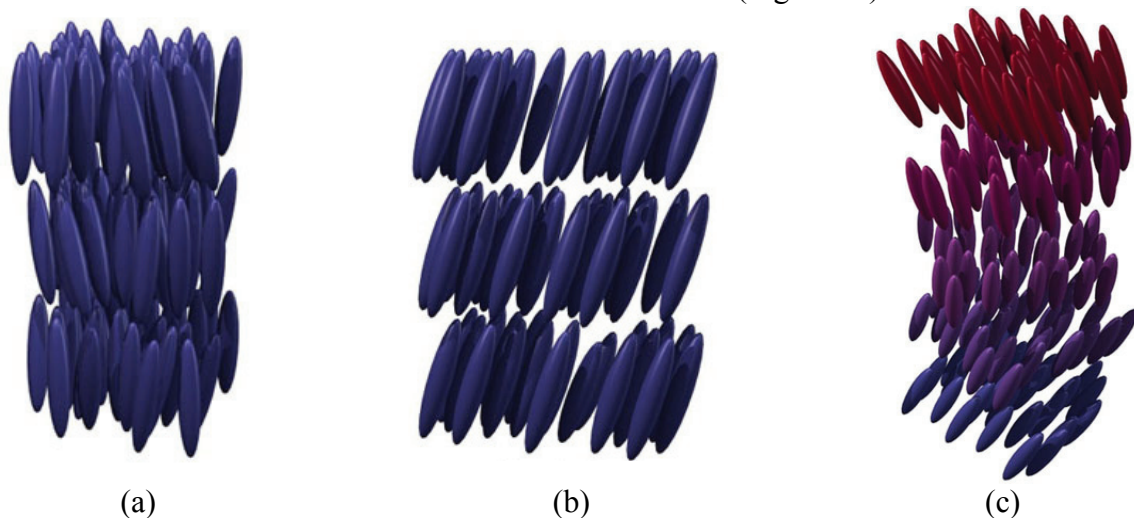


Figure 3 : Organisations de cristaux liquides SmA (a), SmC (b) et SmC* (c)

2.2 Cristaux liquides discotiques

Les cristaux liquides constitués de molécules en forme de disque⁶ ont tendance à former, comme le montrent les Figure 4a et b, des assemblages nématiques ou colonnaires (hexagonal, rectangulaire ou oblique). Les hénabenzocoronènes de Müllen (Figure 5) en sont de bons exemples.⁷

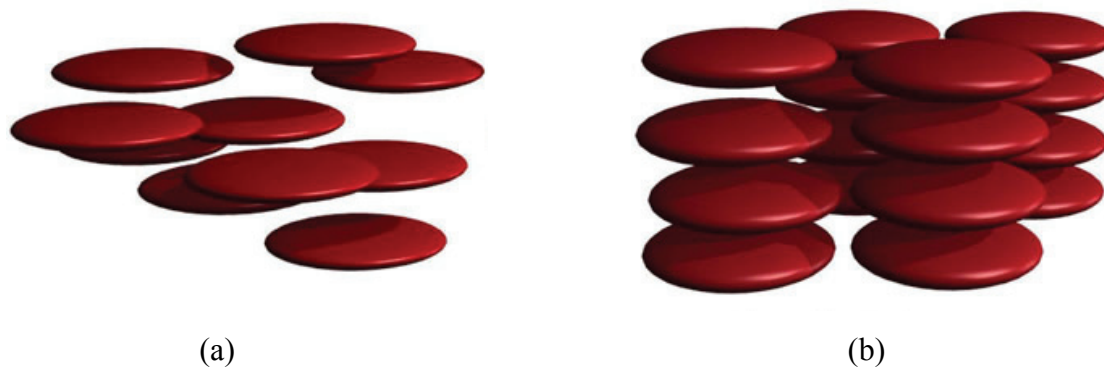


Figure 4 : Organisations de cristaux liquides discotiques nématique (a) et colonnaire (b)

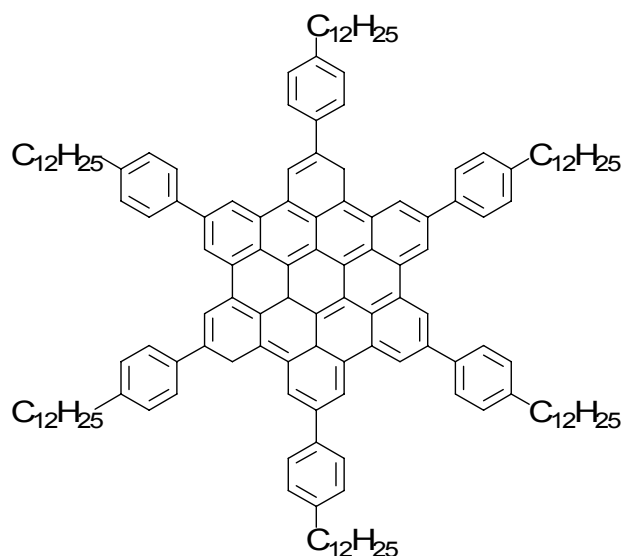


Figure 5 : Exemple d'une molécule discotique présentant une phase colonnaire

2.3 Cristaux liquides amphiphiles

Cette classe de cristaux liquides est constituée de molécules ayant une partie lipophile et une partie hydrophile. Les composés de cette famille peuvent développer des phases nématiques, smectiques, colonnaires ou encore cubiques.⁸

Les phases cubiques, qui sont des organisations périodiques tridimensionnelles très compactes, ont la particularité d'être optiquement isotropes. L'histoire des phases cubiques

thermotropes a commencé en 1957, avec les premières synthèses d'acides 4'-*n*-alkoxy-3'-nitrobiphényl-4-carboxyliques (ANBC-*n*) par Gray.⁹ Mais leur isotropie optique n'a été mise en évidence qu'en 1971 par Pelzl et Sackmann et, en 1970, Luzzati établit la théorie des surfaces minimales périodiques infinies à la base des organisations cubiques. Depuis ces découvertes, leur étude a été approfondie notamment par Goodby et Kutsumizu.

Ces arrangements sont classés en deux catégories : les phases cubiques micellaires (Cub_I), intermédiaires entre les solutions micellaires et les phases colonnaires hexagonales, et les phases cubiques bicontinues (Cub_V), intermédiaires entre les phases colonnaires hexagonales et les phases lamellaires (smectiques). Les phases Cub_V peuvent être de symétrie $Pn\bar{3}m$, $Ia\bar{3}d$ ou $Im\bar{3}m$ (Figure 6a) alors que les phases Cub_I sont de symétrie $Im\bar{3}m$, $Fd\bar{3}m$, $Fm\bar{3}m$ (Figure 6b) ou $Pm\bar{3}n$ (Figure 6c).

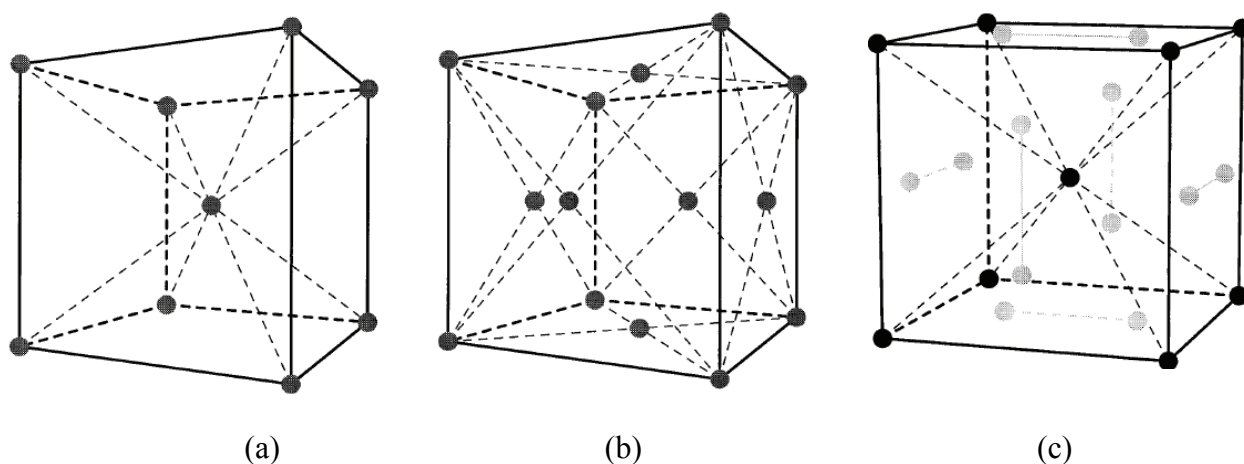


Figure 6 : Exemples de phases cubiques de symétrie $Im\bar{3}m$ (a), $Fm\bar{3}m$ (b) et $Pm\bar{3}n$ (c)

Les composés développant des phases cubiques peuvent être de formes très variées, allant des ANBC-*n* aux dendrimères en passant par les carbohydrates. En effet, Diele a montré, grâce à des études de diffraction des rayons-X, que des glycosides développaient des phases cubiques de symétrie $Ia\bar{3}d$ (Figure 7).¹⁰

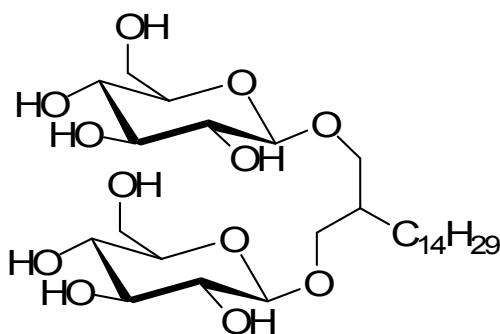


Figure 7 : Composé¹⁰ présentant une phase Cub_V ($Ia\bar{3}d$) de 111°C à 205°C

3 Applications

Les principales applications des cristaux liquides découlent de leurs propriétés optiques : applications allant des affichages LCD¹¹ (Figure 8) aux vidéoprojections et aux vitrages transparents ou translucides (Figure 9).

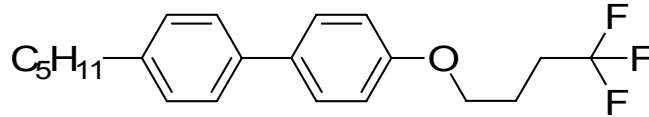


Figure 8 : Exemple d'une molécule pouvant servir dans les affichages LCD



Figure 9 : Véhicule à toit holographique du carrossier suisse Rinspeed

Leurs propriétés thermo-optiques, quant à elles, permettent de les utiliser pour mesurer les températures (thermographie cutanée en médecine) ou encore de transformer une image infrarouge en image colorée ce qui permet de réaliser une carte de températures du corps pour détecter des tumeurs ou pour visualiser le parcours du sang dans l'organisme. D'autre part, les cristaux liquides sont utilisés pour fabriquer des tissus, des peintures ou de l'encre qui changent de couleur en fonction de la température environnante.

B Les dendrimères

1 Historique

Les dendrimères, ou arbres moléculaires (dendron = arbre et meros = partie), sont des macromolécules constituées de monomères qui s'associent de façon arborescente autour d'un coeur. L'architecture dendritique est très répandue dans la nature, aussi bien dans les systèmes non biologiques (cristaux de neige, érosion), que dans le monde du vivant : neurones, systèmes vasculaires, arbres. Cette profusion (Figure 10) a conduit à la création d'outils mathématiques tels que les fractales (ensembles de Julia ou de Mandelbrot). Quant à la présence des dendrimères en chimie, Flory fut le premier à étudier le rôle des motifs branchés sur des architectures macromoléculaires.¹²

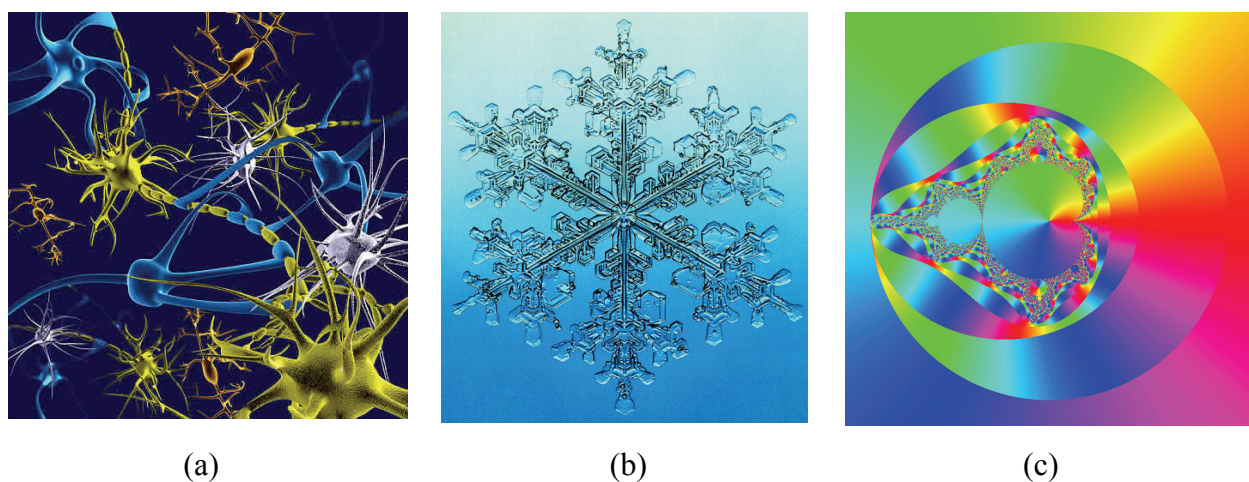


Figure 10 : Arborescences dendritiques de neurones (a), d'un flocon de neige (b) et d'un ensemble de Mandelbrot (c)

Le premier exemple de procédure itérative conduisant à une structure bien définie et branchée est rapporté, en 1976, par Vögtle¹³ sous le nom de «synthèse en cascade». Puis, quelques années plus tard, Denkewalter breveta la synthèse de dendrimères basés sur des *L*-Lysines. Les premières familles de dendrimères étudiées en profondeur sont celles des polyamidoamines (PAMAM) de Tomalia¹⁴ et les « arborols » de Newkome (Figure 11).¹⁵

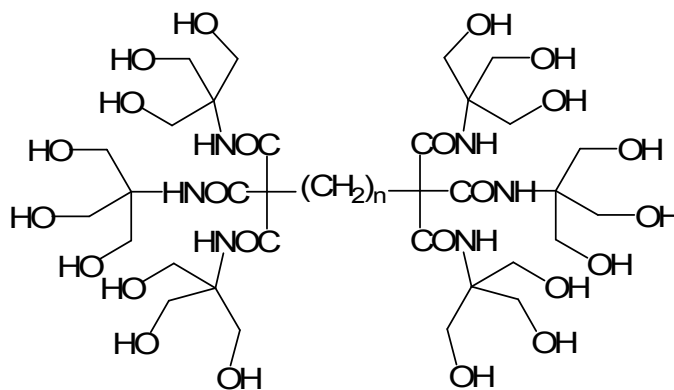


Figure 11 : « Arborol » de Newkome

Puis, Meijer¹⁶ et Mülhaupt¹⁷ améliorèrent la méthode de Vögtle conduisant aux dendrimères polypropylènes imines (DAB) qui ont été largement étudiés (Figure 12). Aujourd'hui, l'intérêt pour ces structures tridimensionnelles est en pleine effervescence et les applications, comme nous le verrons un peu plus loin, sont de plus en plus nombreuses.

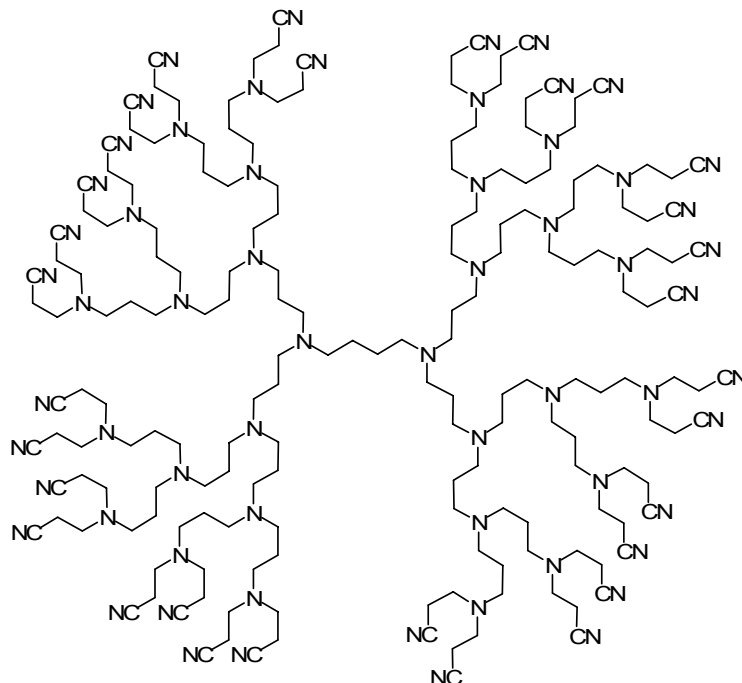


Figure 12 : Dendrimère DAB de De Brabander¹⁸

2 Structure et stratégie de synthèse

Les dendrimères sont constitués de trois régions (Figure 13): un cœur central, des branches dendritiques (comportant des points de branchement) et une périphérie. La croissance de la molécule est alors fonction de la multiplicité du cœur, de la longueur des branches, de la multiplicité des points de branchement ainsi que des volumes de tous ces éléments. Cependant, comme l'a montré de Gennes,¹⁹ la croissance des dendrimères est limitée ce qui contraint le dendrimère à adopter une forme sphérique à mesure que le nombre de générations augmente.

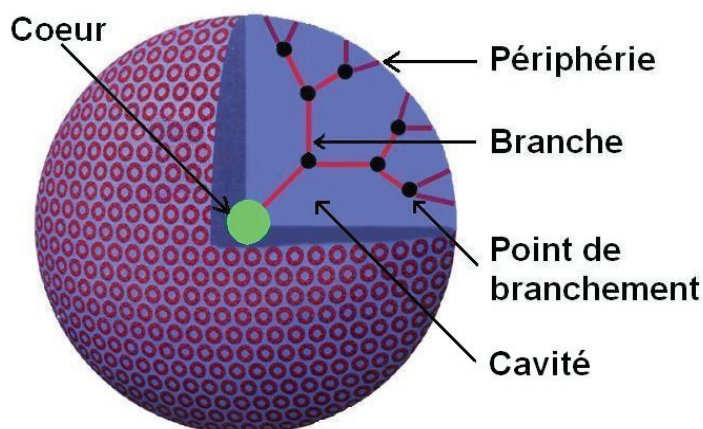


Figure 13 : Structure dendritique

Seuls les éléments suivants ont été utilisés pour la synthèse des dendrimères: carbone, hydrogène, azote, oxygène, silicium, germanium, phosphore, soufre et bore. Différents métaux de transition comme le platine, le palladium, le ruthénium, le fer et le nickel ont aussi été incorporés dans les dendrimères.

Les premières stratégies de synthèses dendritiques étaient divergentes. Il s'agit de synthèses qui s'effectuent du cœur vers la périphérie, en greffant un nombre de plus en plus grand de petites molécules sur la surface multifonctionnalisée du dendrimère. Puis, l'introduction du concept convergent, par Fréchet en 1990,²⁰ permit de réduire les problèmes de défauts dus à des réactions incomplètes car, dans cette première méthode, à chaque nouvelle génération le nombre de fonctions à faire réagir augmente. Ces deux méthodes requièrent l'alternance de protections et de déprotections ce qui augmente considérablement le nombre d'étapes. D'autres approches, plus récentes, comme la synthèse orthogonale²¹ ont permis de réduire le nombre de séquences en échappant à l'utilisation de groupements protecteurs.

3 Propriétés

Beaucoup de travaux ont porté sur la viscosité,²² les transitions vitreuses,¹⁹ la rhéologie²³ ou encore les transferts d'électrons photoinduits.²⁴ Des études électrooptiques ont également été menées sur des dendrimères.²⁵ En outre, tandis que les polymères hyperbranchés sont polydisperses, les dendrimères sont idéalement monodisperses. Les dendrimères sont alors des polymères plurifonctionnels aux propriétés particulières de solubilité, viscosité et stabilité thermique.

Un des phénomènes les plus importants est qu'en augmentant la génération du dendrimère la viscosité augmente jusqu'à un certain point puis décline par opposition aux polymères linéaires dont la viscosité croît toujours (Figure 14).²⁶

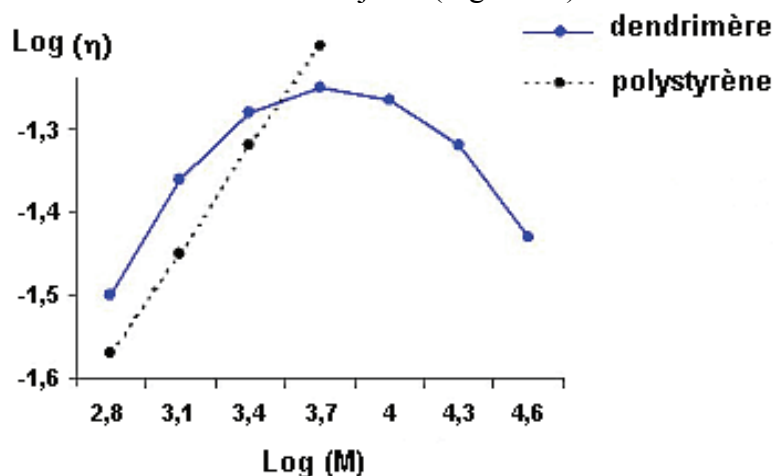


Figure 14 : Représentation du Log de la viscosité en fonction du Log de la masse molaire²⁶

4 Applications

Les dendrimères présentent un large panel d'applications allant de la chimie moléculaire et supramoléculaire à la biologie en passant par les nanosciences et les matériaux. Ces applications découlent des propriétés intrinsèques des dendrimères : fonctions aisément

accessibles en surface, porosité, flexibilité des branches internes, présence de cavités fonctionnalisables, accessibilité au cœur.

Les premières grandes applications des dendrimères sont en médecine,²⁷ comme agents de diagnostic ou agents thérapeutiques : prophylaxie, thérapie anti-cancéreuse, thérapie génique, systèmes de libération lente et contrôlée de substances actives ou encore agents de contrastes en imagerie médicale.

Le domaine de la catalyse²⁸ a aussi de belles perspectives d'applications car il est possible de greffer un grand nombre de métaux (Rh, Ru, Pd, Pt, Au, Fe) à tous les niveaux de la structure macromoléculaire. De plus, ces métallodendrimères sont hydrosolubles et conduisent à des processus de catalyse compatibles avec des contraintes économiques et de préservation de l'environnement, les catalyseurs étant recyclables.

A ces domaines, il faut aussi ajouter d'autres champs d'application comme l'auto-assemblage sur des surfaces,²⁹ l'optoélectronique,³⁰ la lithographie,³¹ les cavités moléculaires (Figure 15),^{32,33} la conversion d'énergie solaire,³⁴ ou encore les sondes chimiques,^{35,36} dont le nombre croissant de recherches reflète bien le grand intérêt pour ces macromolécules.

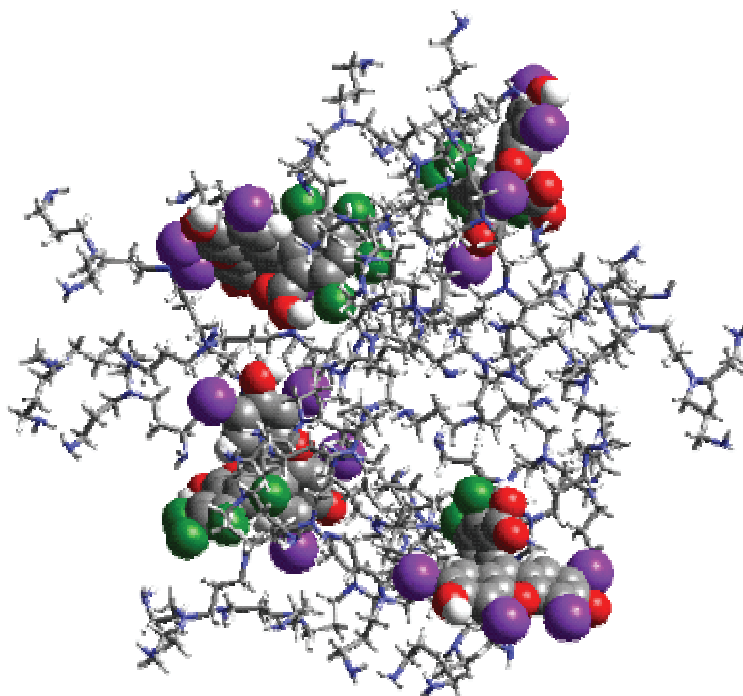


Figure 15 : Rose du Bengal encapsulée dans une cavité dendritique de Meijer³⁷

5 Dendrimères liquides-cristallins

Malgré toutes ces investigations et applications, il a fallu attendre le début des années quatre vingt dix, avec les travaux de Kim³⁸ et de Percec,³⁹ pour voir les premiers dendrimères mésomorphes. Ces travaux ont provoqué un tel engouement qu'il existe maintenant plusieurs familles de dendrimères mésomorphes selon leur architecture, à savoir : les dendrimères mésomorphes supramoléculaires, les dendrimères à groupements périphériques et ceux à chaînes principales.

5.1 Les dendrimères mésomorphes supramoléculaires

Cette classe est surtout représentée par les dendrimères poly(benzyléthers) (Figure 16) et ceux dérivés des cyclotétravératrylènes (CTV) développés par Percec.^{40,41} Ici, la structure toute entière contribue au mésomorphisme, conduisant essentiellement à des phases colonnaires (Figure 17) ou cubiques.

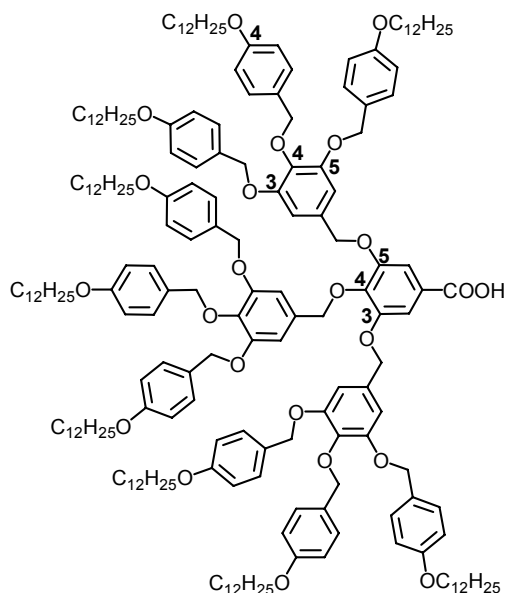


Figure 16 : Dendrimère de Percec et al.⁴² (4-3,4,5-3,4,5)12G2-COOH présentant une phase cubique de 182°C à 195°C

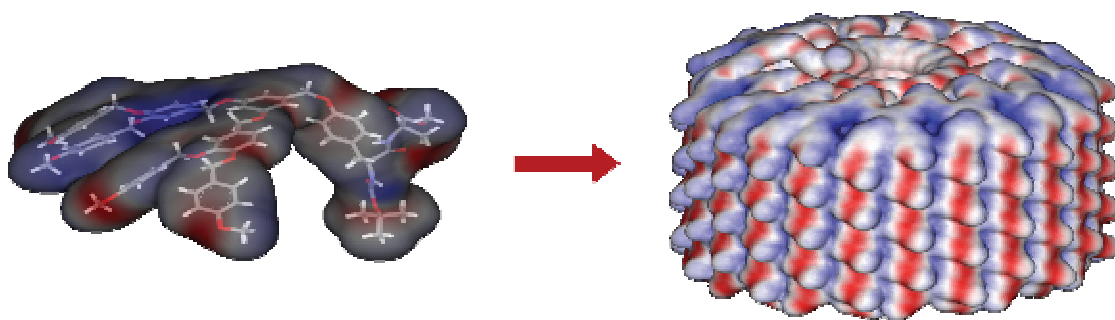


Figure 17 : Modélisation de l'assemblage en colonne de dendrimères de Percec⁴³

5.2 Les dendrimères à groupements périphériques

Par définition, ce type de dendrimer est caractérisé par la présence en périphérie d'arborescence de groupements (mésogènes, pro-mésogènes, non-mésogènes) incompatibles avec le cœur. Il s'agit de la famille de dendrimères mésomorphes la plus étudiée. Elle donne lieu à une grande variété de phases liquides-cristallines lamellaires⁴⁴ ou colonnaires.⁴⁵

Cette classe est notamment représentée par les carboxilanes de Frey⁴⁶ (Figure 18) ou de Shibaev,⁴⁷ fonctionnalisés par des groupements cyanobiphényles et cholestéryles conduisant à

des phases smectiques. Frey a montré, par microscopie de force atomique, qu'il obtenait des films multi-couches homogènes et des films mono-couches irréguliers à partir de dendrimères présentant de 12 à 108 mésogènes cholestéryles.⁴⁸

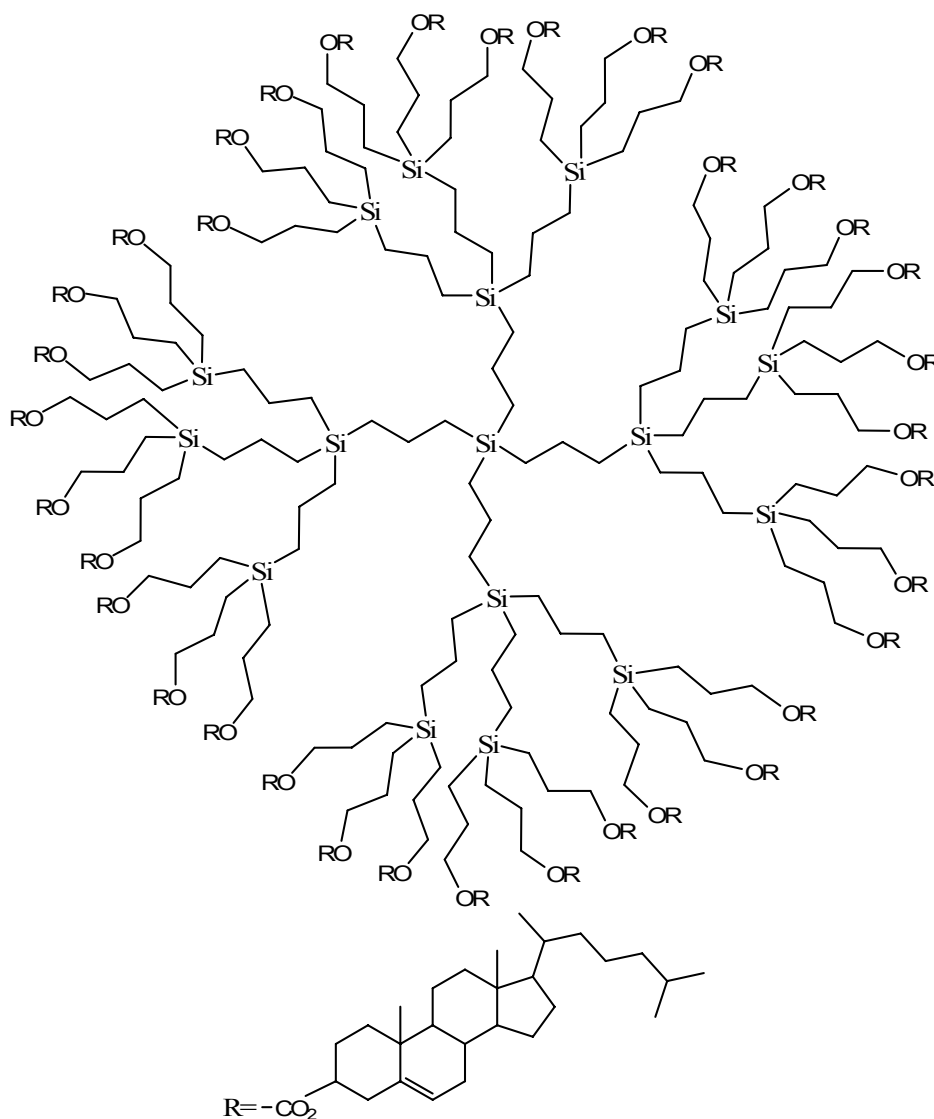


Figure 18 : Dendrimère de Frey⁴⁸ de 2nde génération, à groupements cholestéryles en périphérie, présentant une phase smectic de 80-90°C à 130°C

5.3 Les dendrimères à chaîne principale

Cette catégorie, développée par Donnio et Guillon,⁴⁹ correspond aux dendrimères dont des groupements anisotropes sont présents à tous les niveaux de l'architecture (Figure 19). Elle a conduit à l'obtention de phases colonnaires (Figure 20) avec des structures segmentées intéressantes notamment en optique non-linéaire du fait leur arrangement en oignon dans les colonnes.

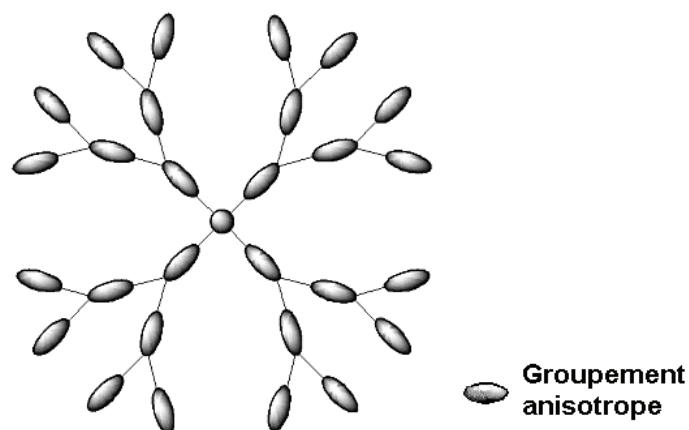


Figure 19 : Structure d'un dendrimère à chaîne principale

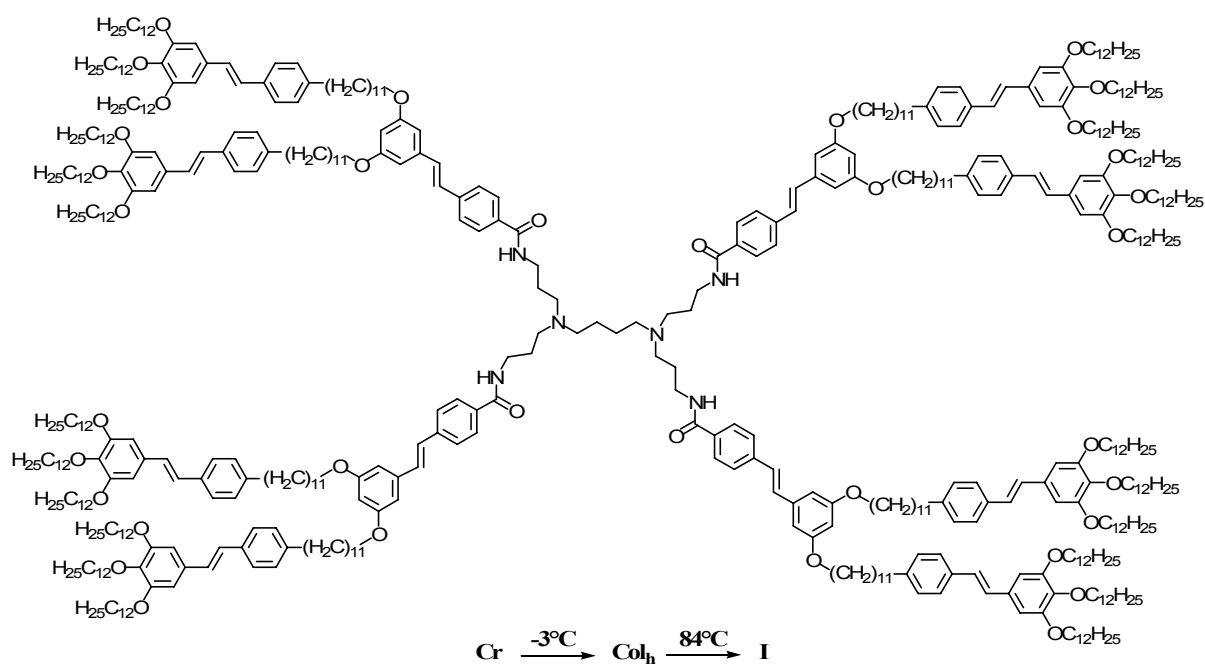


Figure 20 : Dendrimère à chaîne principale de Donnio⁴⁹

Donnio *et al.* utilisent des groupements volumineux, rigides et anisotropes à tous les niveaux de la structure dendritique, ce qui force le dendrimère à adopter une forme régulière. Cela entraîne une amplification et une conjugaison des effets des groupements anisotropes.

C Le ferrocène et le fullerène dans les cristaux liquides

1 Le ferrocène

1.1 Introduction

L'histoire du ferrocène commence il y a un siècle, en 1901, avec la première synthèse de l'anion cyclopentadiényle par Thiele. Il a cependant fallu attendre 1951 pour voir les premières publications sur la synthèse du ferrocène par deux équipes. C'est en essayant de synthétiser du fulvalène que Kealy et Pauson⁵⁰ l'ont obtenu alors que Miller, Tebboth et Tremain⁵¹ essayaient de synthétiser du $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Puis sur des résultats d'analyses aux rayons-X, Fischer⁵² proposa en 1952 une structure en double cône alors que Wilkinson et Woodward⁵³ proposèrent la structure « sandwich » sur la base de données infrarouge et de mesures de polarité donnant ainsi naissance à une nouvelle discipline : la chimie organométallique. Fischer et Wilkinson furent alors récompensés pour leurs travaux pionniers sur les complexes « sandwichs » par le prix Nobel de chimie en 1973.

1.2 Structure

Le ferrocène est constitué de deux anions cyclopentadiényles parallèles complexant un ion Fe^{2+} . Dans le cas du ferrocène l'anion cyclopentadiényle est un ligand qui fournit 6 électrons au complexe métallique ce qui lui confère une grande stabilité. En effet, le fer, qui possède déjà 6 électrons, se retrouve entouré de 18 électrons. Les distances (D) suivantes ont été observées dans le complexe (Figure 21) : $D_{(\text{Cp}-\text{Cp})}$: 3,40 Å ; $D_{(\text{M}-\text{C})}$: 2,07 Å ; $D_{(\text{C}-\text{C})}$: 1,40 Å.

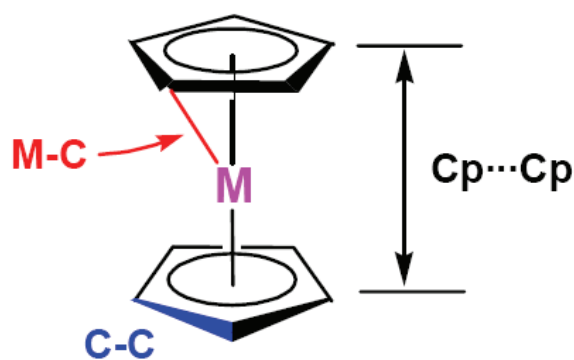


Figure 21 : Représentation du ferrocène

1.3 Propriétés

Cette structure si particulière confère au ferrocène une grande stabilité thermique, des possibilités de substitutions variées et une bonne solubilité dans les solvants organiques.

Le domaine qui nous intéresse le plus est l'électrochimie. En effet, ses propriétés d'oxydo-réduction font du ferrocène un bon donneur d'électrons, caractère qui s'amplifie avec l'alkylation du cyclopentadiène (Figure 22) faisant du ferrocène perméthylé une espèce très sensible à l'oxydation, propriété que nous exploiterons.

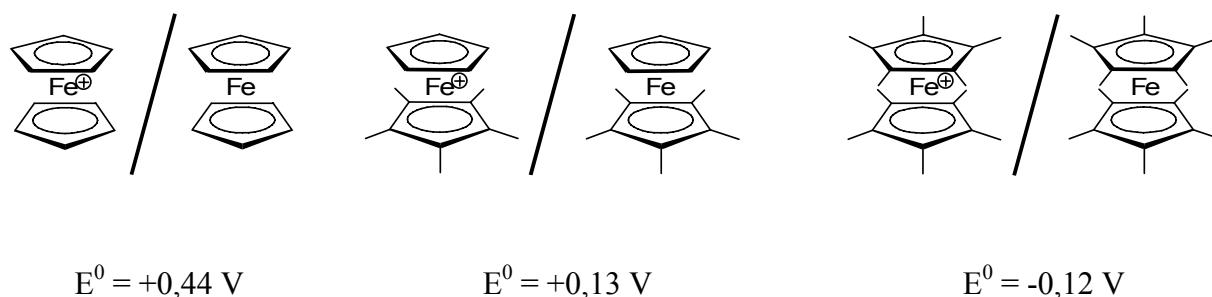


Figure 22 : Potentiels d'oxydo-réduction de couples de ferrocènes/ferroceniums diversement substitués

1.4 Applications

La chimie du ferrocène a été amplement étudiée et plusieurs aspects en ressortent, à savoir, les substitutions électrophiles, facilement réalisables sur les cyclopentadiènes, et les propriétés de donneur d'électron. La diversité des molécules qui en ressort a conduit à de nombreux matériaux ayant des applications en catalyse,⁵⁴ en optique non-linéaire,^{55,56} dans les nanosenseurs,⁵⁷ ou encore dans les semiconducteurs⁵⁸ ainsi qu'en médecine (Figure 24).⁵⁹

Récemment, Johannsen⁶⁰ a développé une famille d'analogues à la DMAP. Ces composés, qui sont basés sur la chiralité planaire du ferrocène, permettent la catalyse nucléophile asymétrique de réactions de réarrangements (Figure 23). Dans une revue très détaillée, Neuse⁵⁷ présente des dérivés du ferrocène utilisés comme modèles de médicaments. Le composé (a) de la Figure 24 montre une activité d'inhibition de croissance à l'égard de la tumeur MCH-11 et le composé (b) de la Figure 24 est un bon analogue du Tamoxifène®, un médicament ayant un effet anti oestrogénique très utilisé dans le traitement du cancer du sein.

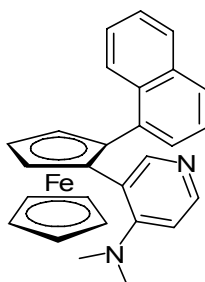


Figure 23 : Analogue de la DMAP ayant une activité catalytique dans des réactions de réarrangements d'azalactones

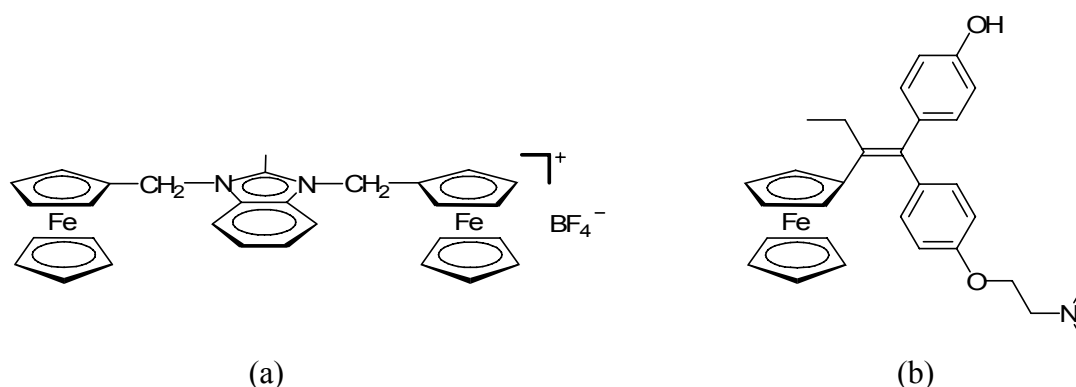


Figure 24 : Dérivés du ferrocène ayant une activité anticancéreuse⁶¹

2 Les fullerènes

2.1 Introduction

Découvert par Kroto, Curl et Smalley⁶² en 1985 lors d'analyse du milieu interstellaire, l'existence des fullerènes (Figure 25) avait en fait déjà été pressentie par Jones⁶³ en 1966. La symétrie icosaédrique, quant à elle, a été suggérée par Osawa en 1970. Ces molécules, exclusivement constituées d'atomes de carbone, doivent leur nom à Richard Buckminster Fuller, un ingénieur connu pour ses dômes géodésiques, des constructions tridimensionnelles de tiges d'acier.

Jusqu'à cette découverte récompensée par le prix Nobel de chimie en 1996, le monde scientifique ne connaissait que deux formes allotropiques du carbone : le graphite, un réseau indéfini d'atomes bidimensionnel, et le diamant, un réseau également indéfini mais tridimensionnel ; tandis que les fullerènes forment des cages, de carbones hybridés sp^2 , plus ou moins sphériques de 60, 70, 76, 78, 80 et 84 atomes pour les plus connus,⁶⁴ le C_{60} reste le plus étudié. Par la suite, nous désignerons par « fullerène » (singulier) le buckminsterfullerène (C_{60}). D'autres structures, en forme de bâtons très allongés, constituées comme les fullerènes classiques, de pentagones et d'hexagones, ont également été mises en évidence. Il s'agit des nanotubes. Ce sont des tubes de dimensions variables (diamètre de quelques dizaines à quelques centaines d'angstroems et longueur de quelques microns) formés d'un plan de graphite enroulé et fermé aux extrémités par des demi-fullerènes.

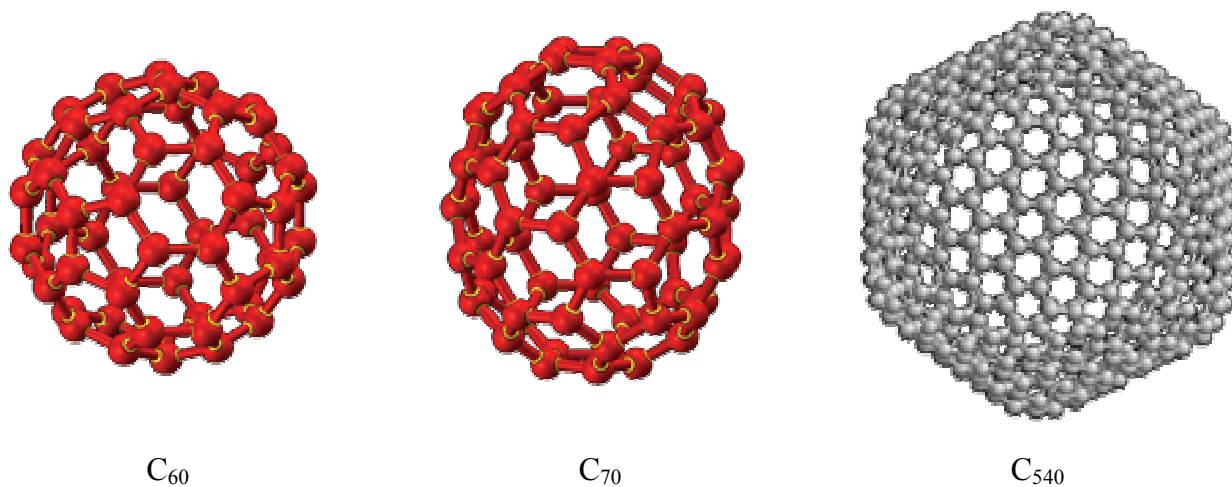


Figure 25 : Exemples de fullerènes

2.2 Production

La principale méthode de production de fullerènes est celle de Krätschmer.⁶⁵ Elle consiste à placer un échantillon de graphite sous un arc électrique et sous atmosphère d'hélium. Le résidu obtenu fournit un ensemble de fullerènes C_n solubles ($n < 100$) et de fullerènes géants ($n > 100$) ainsi que des nanotubes et de la suie. Le mélange est ensuite purifié par sublimation ou par des méthodes chromatographiques. Les techniques de production ayant été bien améliorées, le C_{60} est devenu un réactif au prix modéré (30 \$/g) alors qu'il coûtait 5 000 \$/g il y a quinze ans.

2.3 Structure et représentation

2.3.1 Structure

Au début de sa découverte, Kroto pensait que le C_{60} était le premier exemple de molécule sphérique aromatique. Mais maintenant, la localisation des électrons est bien connue ce qui est d'une haute importance pour expliquer la réactivité des fullerènes. Grâce à des études par diffraction des rayons X, il a été établi l'existence de deux types de liaisons⁶⁶ : les liaisons doubles (au nombre de 30), appelées liaisons [6,6] situées entre deux cycles à 6 qui mesurent 1,355 Å et les liaisons situées à la jonction entre un pentagone et un hexagone (au nombre de 60), appelées liaisons [5,6] et mesurant 1,467 Å.

Le buckminsterfullerène qui possède une forme sphérique (diamètre 10 Å) proche de celle d'un icosaèdre tronqué⁶⁷ appartient au groupe de symétrie I_h dont une relation d'Euler définit la relation entre le nombre de sommets S, d'arrêtes A et de faces F : $S - A + F = 2$.

2.3.2 Représentations du C_{60}

En général, le fullerène est représenté par sa structure chimique (Figure 26a) ou en modèle à boules et bâtons. Mais il y a d'autres représentations comme celle de Schlegel (Figure 26b) ou encore du mathématicien Fajtlowicz (Figure 26c).

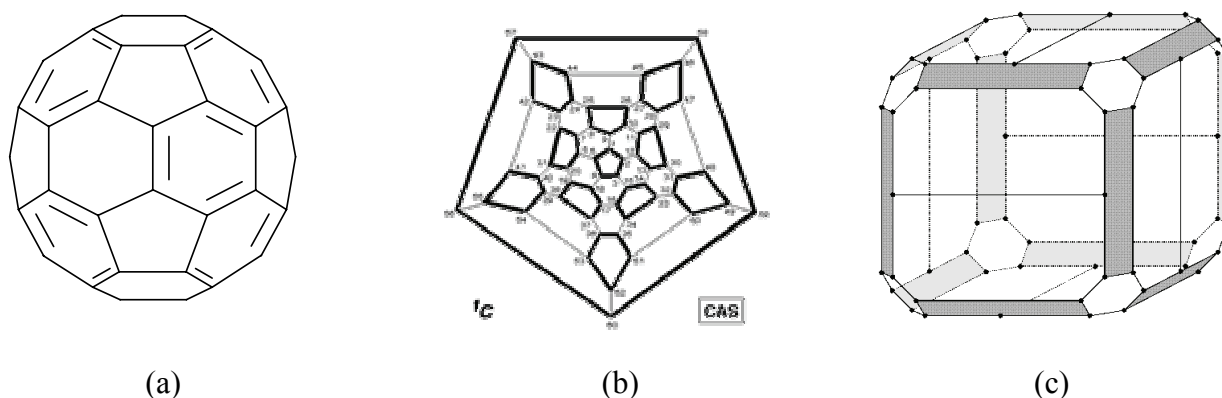


Figure 26 : Représentations du C_{60} (a) structure chimique (b) diagramme de Schlegel (c) schéma de Fajtlowicz

2.4 Propriétés physico-chimiques du C_{60}

2.4.1 La solubilité

La solubilité du C_{60} a été étudiée dans environ 150 solvants⁶⁸. Ainsi, les expériences ont montré qu'il est insoluble dans les solvants polaires comme le THF ou les alcools, faiblement soluble dans les alcanes comme le pentane (0,005 mg/ml) ou l'hexane (0,043 mg/ml) mais assez soluble dans les solvants aromatiques comme le toluène (2,8 mg/ml), et dans le disulfure de carbone (7,9 mg/ml). Cette faible solubilité est alors à l'origine de formations d'agrégats en solution dues aux interactions π - π .

2.4.2 Les états électroniques

Comme la structure du C_{60} l'a montré, celui-ci appartient au groupe de symétrie I_h . Dans ce groupe, il y a séparation des couches f, g et h conformément à la Figure 27, d'où une structure de couche complète avec 10 électrons dans le niveau h_u .⁶⁹

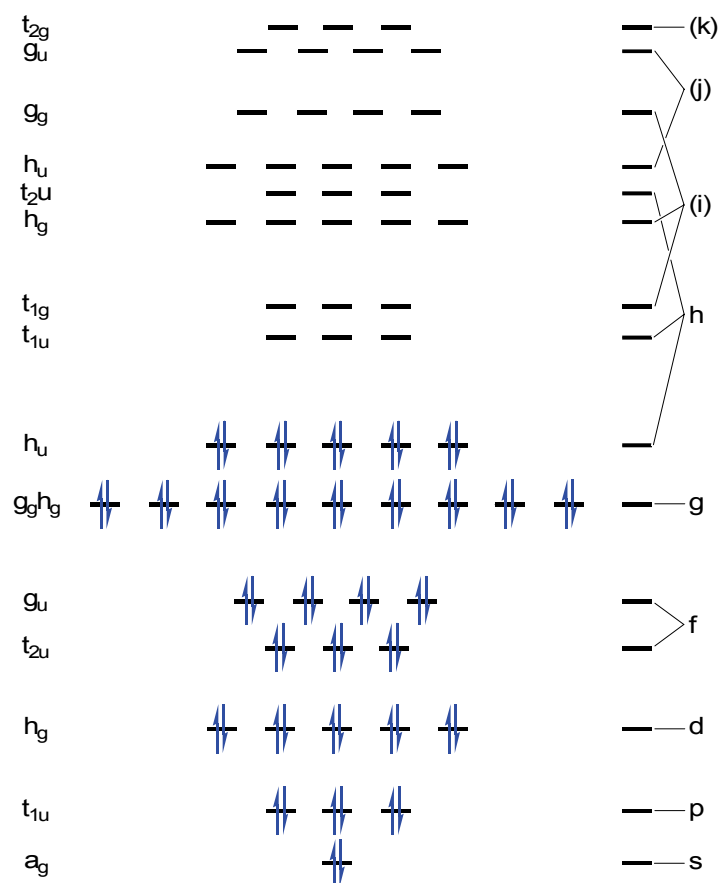


Figure 27 : Diagramme orbitalaire du C_{60}

2.4.3 Les propriétés oxydo-réductrices

Des études électrochimiques^{70,71} ont permis de montrer, en accord avec la triple dégénérescence de la LUMO du C_{60} , que celui-ci peut accepter successivement jusqu'à six électrons de même qu'il peut être oxydé. Ainsi, la voltampérométrie cyclique montre six vagues réversibles dont les potentiels sont -0,98 -1,37 -1,87 -2,35 -2,85 et -3,26 V vs Fc^+/Fc .

En fait, seuls les deux premiers états réduits du fullerène ont une bonne stabilité chimique. De plus, ses propriétés d'oxydo-réduction sont modifiées de manière importante par les liaisons covalentes qu'il peut former avec les groupes fonctionnels.

2.5 Fonctionnalisation du C_{60}

Avec ses trente doubles liaisons, le fullerène se comporte comme un alcène électroniquement déficient⁷² et réagit avec les nucléophiles. Cette réactivité⁷³ ajoutée à la symétrie de la structure conduit à des poly-adduits (six adduits peuvent être introduits) dont le

contrôle de la régiosélectivité est un enjeu important. Deux types de fonctionnalisation sont principalement utilisées : les additions nucléophiles dont la réaction de Bingel (Figure 28) et les cycloadditions d'ylure d'azométhine aussi appelées réactions de Prato (Figure 29). Cependant, il existe de nombreuses réactions de fonctionnalisation du C_{60} (Figure 30).⁷⁴

2.5.1 La réaction de Bingel

Il s'agit d'une réaction de cyclopropanation exploitant un mécanisme de substitution nucléophile intramoléculaire. Ce mécanisme requiert la déprotonation d'un α -halogénoester ou d'une α -halogénocétone qui va s'ajouter à une double liaison du C_{60} . L'intermédiaire, RC_{60}^- ainsi créé, va se réorganiser par substitution nucléophile de l'halogénure en un méthano fullerène sur une liaison [6-6].⁷⁵

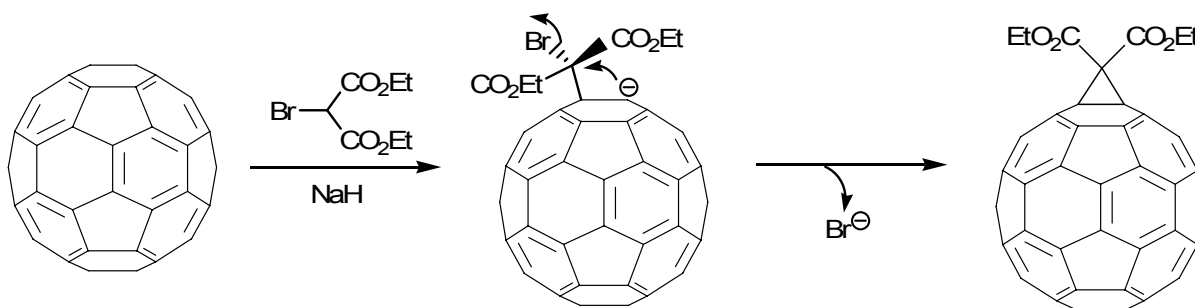


Figure 28 : Réaction de Bingel

2.5.2 Les cycloadditions d'ylure d'azométhine

Cette réaction nécessite la présence d'un dérivé d'acide α -aminé et d'un aldéhyde qui, sous l'effet de la température, généreront un ylure d'azométhine par décarboxylation du sel d'iminium correspondant. L'ylure ainsi formé agira alors en tant que dipôle-1,3 sur le C_{60} par réaction de cycloaddition [3+2].⁷⁶

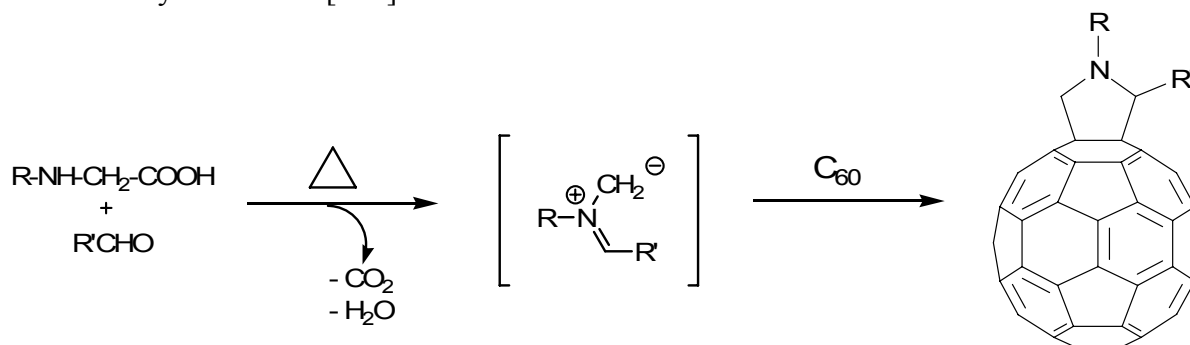
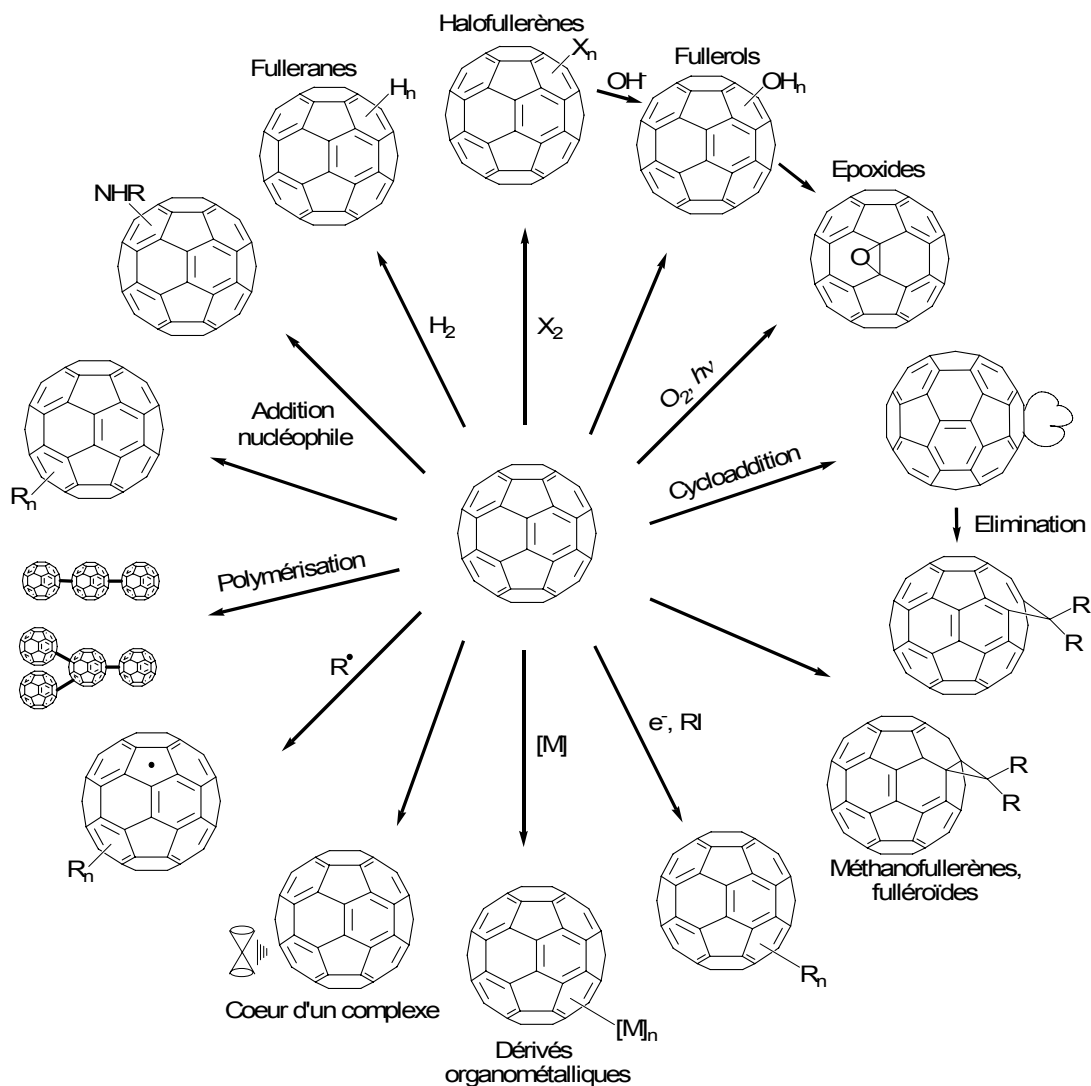


Figure 29 : Réaction de cycloaddition d'ylure d'azométhine

Figure 30 : Principales réactions du C₆₀

2.6 Domaines d'applications

La recherche sur le fullerène a conduit à des utilisations dérivant de ses propriétés physiques et chimiques. Ainsi, sa relativement haute température critique ($T_c(\text{C}_{60}) = 33 \text{ K}$) le rend utilisable comme matériau dans le domaine de la supraconductivité. Des fullerènes dopés par des métaux alcalins ont alors été développés.⁷⁷ Le fullerène et ses dérivés semblent être aussi une bonne alternative aux polymères dans le domaine de la nanolithographie grâce à leurs propriétés de résistance aux irradiations.⁷⁸

Prato a montré dans une revue très détaillée les applications possibles du C₆₀ en médecine avec des rôles possibles dans la thérapie photodynamique, dans l'inhibition de la HIV protéase, dans les maladies neurodégénératives, dans la médecine nucléaire ou encore en tant qu'agent antibactérien.⁷⁹⁻⁸² Le fullerène est aussi utilisé en chimie analytique, par exemple greffé à la silice par un groupement 3-aminopropylsilyl. Ses phases stationnaires ont alors permis la séparation de composés polyaromatiques et halogénoaromatiques.⁸³ Mais les applications les plus attendues sont la conversion d'énergie solaire basée sur les propriétés de transferts d'électrons auxquelles le sous-chapitre suivant est dédié.⁸⁴

3 Les ferrocènes et fullerènes mésomorphes

3.1 Les cristaux liquides du ferrocène

Comme nous l'avons montré précédemment le ferrocène et ses dérivés ont conduit à une diversité d'applications. L'intérêt d'incorporer le ferrocène dans des cristaux liquides est donc évident. C'est à Malthête que l'on doit, en 1976, la première publication de ferrocènes mésomorphes.⁸⁵ Ces composés présentent tous des phases nématiques (Figure 31).

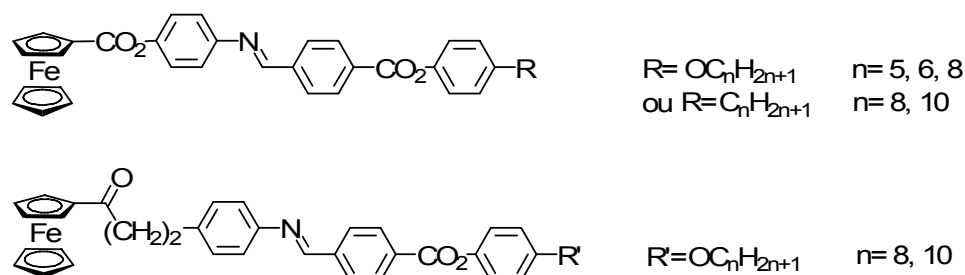


Figure 31 : Premiers ferrocènes mésomorphes⁸⁵

Cependant, il s'est avéré que les ferrocènes monosubstitués avaient une faible capacité à former des matériaux mésomorphes à cause de l'encombrement de l'unité ferrocényle qui déstabilise les mésophases.⁸⁶ Deschenaux et al. ont alors proposé une approche dendritique avec le premier dendrimère mésomorphe comprenant un groupement organométallique (Figure 32).⁸⁷

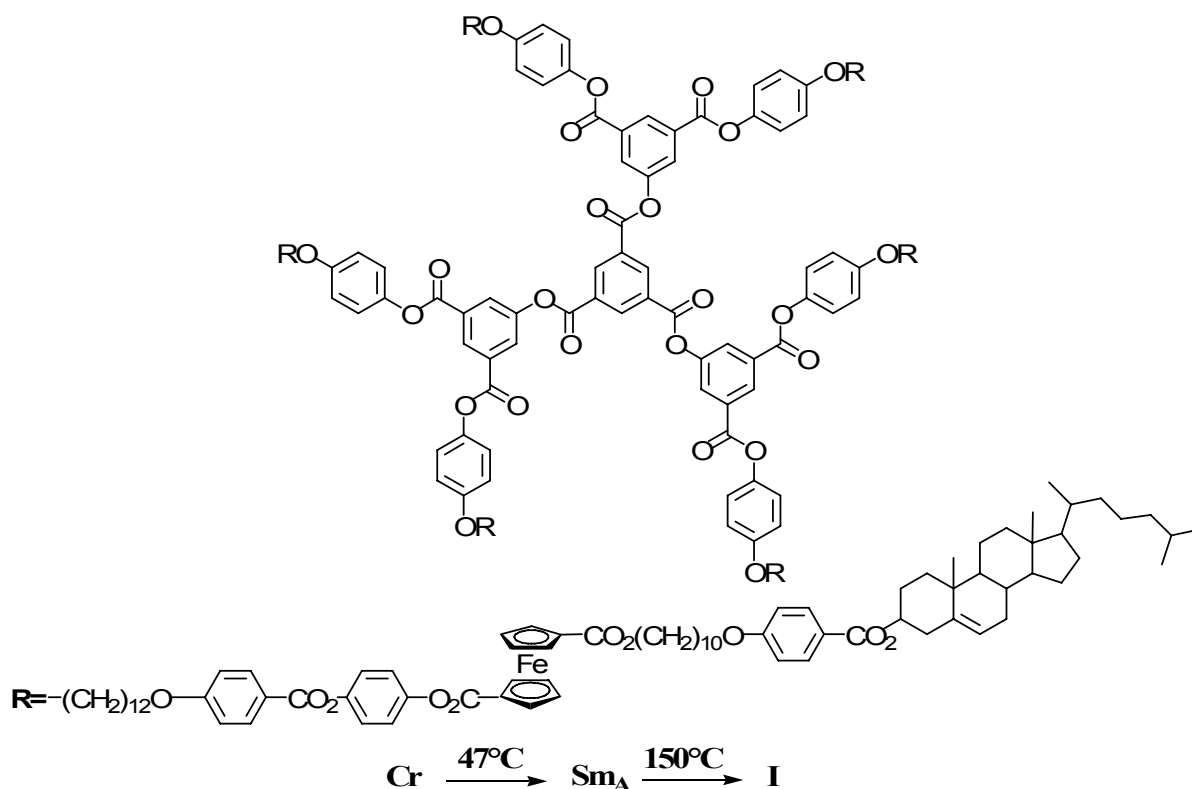


Figure 32 : Premier dendrimère liquide-cristallin du ferrocène⁸⁷

Les ferrocènes monosubstitués et peralkylés ont également été incorporés au sein de polymères mésomorphes. C'est le cas du copolyester de Zentel et al.,⁸⁸ qui présente des phases SmB et SmA. Zentel n'avait cependant incorporé que 9% de ferrocène dans ce polymère (Figure 33).

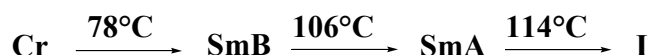
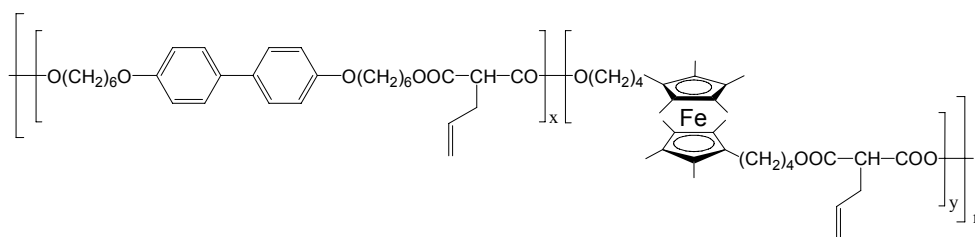


Figure 33 : Polymère mésomorphe contenant du décaméthyl ferrocène

3.2 Les cristaux liquides du fullerène

L'incorporation de façon covalente du fullerène dans une mésophase était aussi un défi de taille. En effet, vue l'isotropie du C₆₀ il fallait contrecarrer la tendance du fullerène à former des agrégats. Deschenaux et al. furent également les premiers à synthétiser un dérivé mésomorphe du fullerène (Figure 34).⁸⁹

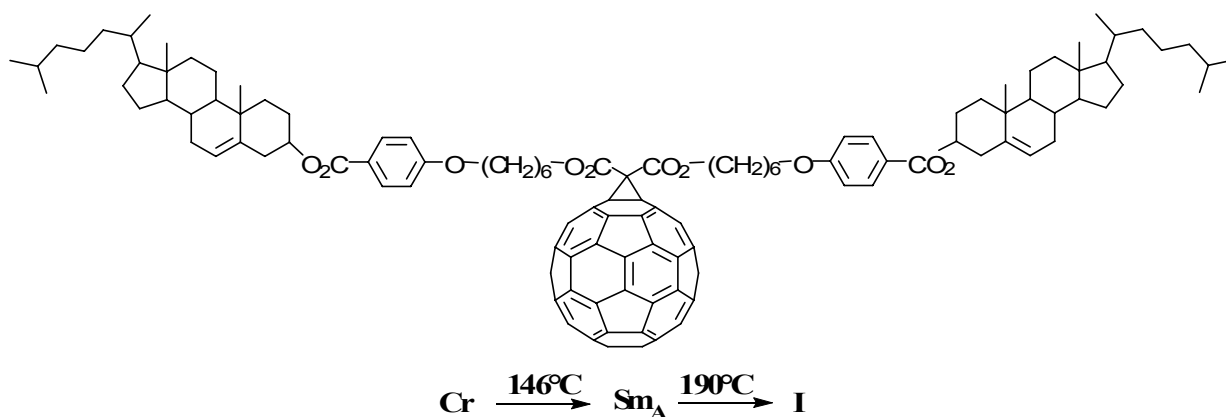


Figure 34 : Premier composé liquide-cristallin du fullerène⁸⁹

Il existe plusieurs exemples de dérivés du fullerène ayant des mésogènes calamitiques ou cholestériques. Ces composés ont conduit à des phases nématiques, smectiques et chirales. Plus récemment, Bushby a montré que le fullerène pouvait aussi développer des phases colonnaires.⁹⁰ Mais il s'agit là d'un mélange équimolaire de composés qui, pris indépendamment, n'ont pas de propriétés mésomorphes (Figure 35).

D Les transferts d'électrons dans les systèmes donneur-accepteur

1 Introduction

La conversion de l'énergie photonique en potentiel électrochimique dans les mécanismes essentiels de la nature que sont la photosynthèse ou la conversion de la lumière en énergie chimique par certaines bactéries est d'une importance et d'une complexité très étendue. Cela a conduit énormément de chercheurs à étudier les concepts de la chimie fondamentale de ces procédés au travers de modèles simplifiés élaborés à partir de chromatophores variés.⁹⁴

Le principe (Figure 38) repose sous l'effet d'une énergie lumineuse $h\nu$ reçue sur la partie « accepteur » (A) de l'architecture moléculaire, qui passe de l'état fondamental S_0 à l'état excité singulet S_1 . Puis, la partie « donneur » (D) fournit un électron à l'accepteur : c'est l'état de charges séparées. Enfin, une recombinaison des charges se produit revenant ainsi à l'état fondamental. Deux phénomènes parasites peuvent être observés : un retour à l'état S_0 depuis l'état S_1 par fluorescence : émission de $h\nu'$ ou encore un transfert d'énergie conduisant à un retour à l'état fondamental de l'accepteur sans transfert de charge. Dans le cas où le donneur serait photoactif, selon les niveaux d'énergie relatifs, le mécanisme peut passer par l'excitation du donneur en son état singulet avant de conduire à l'état de charges séparées.

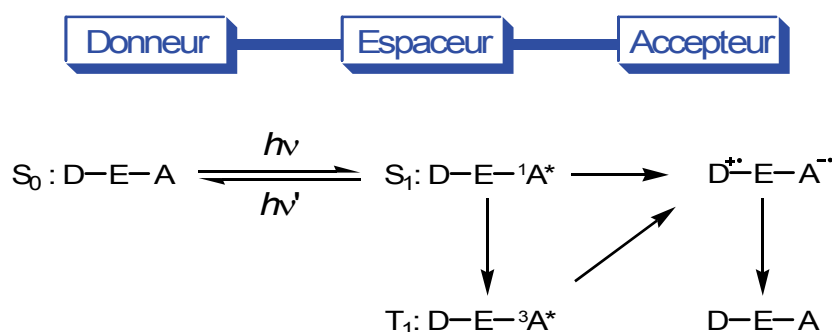
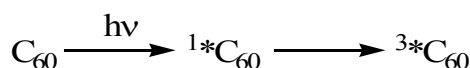


Figure 38 : Principe du transfert d'électron photoinduit

Dans le cas du C_{60} qui nous intéressera pour notre étude, le temps de vie de l'état singulet est tellement court (nanoseconde) qu'il se convertit rapidement en état triplet (selon la nature du donneur) :⁹⁵



Dans ce type d'architecture, il y a alors quatre challenges: promouvoir un transfert d'électron intramoléculaire efficace, générer un état de charges séparées suffisamment long, permettre une récolte de lumière efficace et éviter le transfert d'énergie.

Suivant ce modèle de dyade Donneur-Accepteur (dyade = assemblage constitué d'un donneur et d'un accepteur d'électrons), des assemblages photochimiques, mis en évidence par Imahori, ont été développés en vue d'imiter artificiellement les processus photosynthétiques.⁹⁶ Mais l'intérêt du transfert d'électron photoinduit ne se limite pas là. En effet, la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique par le biais de dispositifs photovoltaïques est un véritable défi.⁹⁷ En outre, la recherche dans ce domaine semble prometteuse en optoelectronique⁹⁸ (interrupteur moléculaires, cibles photoniques) et en médecine⁹⁹.

2 La théorie de Marcus

De façon classique, Marcus donne l'expression de la constante k de la réaction de transfert d'électrons en terme d'énergie libre d'activation ΔG^* :¹⁰⁰

$$k = \rho(r) Z e^{(-\Delta G^*/RT)}$$

avec $\rho(r)$ la probabilité du transfert d'électron

Z la fréquence de collision pour la réaction

Lorsque les vibrations moléculaires du donneur et de l'accepteur sont en harmonique, l'expression de ΔG^* devient :

$$\Delta G^* = (\lambda + \Delta G^0) / 4 \lambda$$

Où λ représente l'énergie totale de réorganisation nucléaire requise par le système.

Il s'en suit de cette expression que le taux de transfert d'électron sera d'autant plus faible que l'énergie de réaction et l'énergie de réorganisation seront élevées. Marcus a aussi montré que λ est fortement dépendant du solvant, de la distance r entre le donneur et l'accepteur et des propriétés diélectriques du milieu. De cette manière, pour un solvant donné, le taux de transfert k est défini de façon empirique en fonction de la distance r comme suit :

$$k(r) = k_0 e^{-\alpha (r-r_0)}$$

r_0 étant la distance entre les contacts de van der Waals

k_0 la fréquence de vibration d'une seule molécule

α une constante fonction du solvant (variant en général de 1 à 2 Å) assimilable à un facteur d'atténuation qui décrit les propriétés électroniques intrinsèques de l'espaceur.¹⁰¹

Différents modèles basés sur des accepteurs d'électrons tels que les dérivés de benzoquinones, de pyromellitimides, de pérylènes, de nitro dicyano fluorènes, de cyano benzènes ou encore de tétra fluoro cyanoquino diméthane ont été élaborés. Mais la structure accepteur la plus étudiée reste un système tridimensionnel : le C_{60} qui comme nous l'avons vu précédemment peut accepter jusqu'à six électrons. Cet engouement pour le fullerène n'est pas dû qu'à sa notoriété. En effet, il possède une faible énergie de réorganisation du transfert d'électron d'où une accélération de l'état de charges séparées photoinduit et une décélération de la recombinaison des charges (par rapport à un système bidimensionnel comme ceux avec de la *p*-benzoquinone).¹⁰²

3 Exemples de dyades et triades

Afin d'étudier les facteurs influents sur le transfert d'électrons que sont l'énergie libre du transfert d'électron, la distance et l'orientation donneur-accepteur ainsi que le solvant, des systèmes simples ont été réalisés.⁹⁴

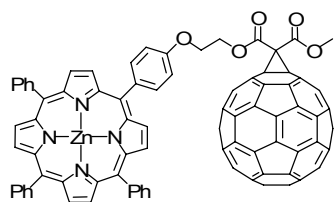
3.1 Dyades C₆₀-Donneur

Depuis la première dyade photophysiquement active¹⁰³ la littérature renferme une variété foisonnante de systèmes donneurs assemblés de façon covalente au C₆₀ et présentant des transferts d'électrons photoinduits (Figure 39). Voici quelques exemples de donneurs d'électrons greffés sur du fullerène :

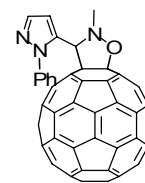
- Porphyrines (Porph)^{104,105}
- Amines aromatiques¹⁰⁶ et hétérocycles azotés¹⁰⁷
- Composés aromatiques polycycliques¹⁰⁸
- Complexes du ruthénium¹⁰⁹
- Caroténoïdes¹¹⁰
- Ferrocènes (Fc)^{105,111}
- Phtalocyanines¹¹²
- Hémiporphyrazines¹¹³
- Tétrathiafulvalènes (TTF)¹¹⁴
- Oligophénylènevinylènes (OPV)¹¹⁵
- Thiophènes¹¹⁶
- L'anion du perchlorotriphénylméthane¹¹⁷
- N,N-dialkylaniline¹¹⁸

Afin de mieux comprendre le déroulement du mécanisme de transfert d'électron dans ces assemblages, Guldi a proposé de classer en 4 catégories les dyades selon la nature de la partie greffée au C₆₀:

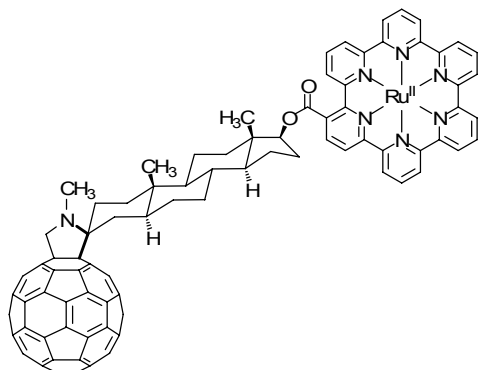
- Electroinactive photoinactive : jonctions méthano, pyrrolidino et iminofullerène
- Electroinactive photoactive : arènes et pyrazines
- Electroactive photoinactive : diméthylaniline, Fc, TTF
- Electroactive photoactive : porphyrine, complexe de Ru^{II}



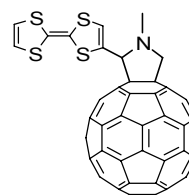
Dyade C₆₀ - Porph



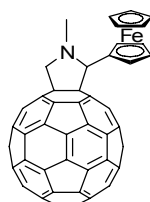
Dyade C₆₀ - hétérocycle azoté



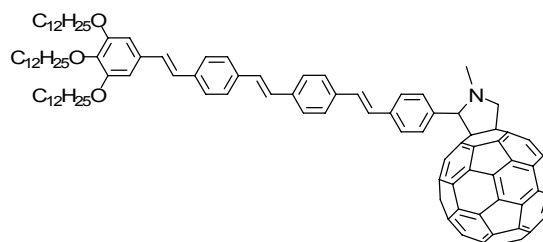
Dyade C₆₀ - complexe de Ru



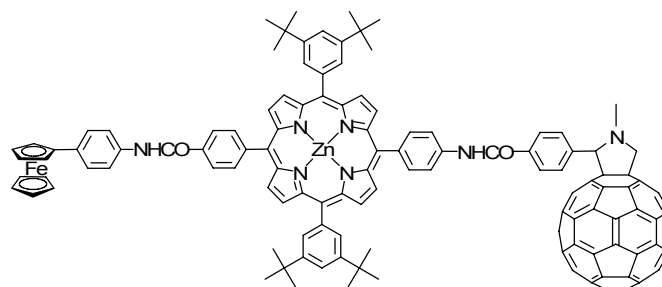
Dyade C₆₀ - TTF



Dyade C₆₀ - Fc



Dyade C₆₀ - OPV



Triade C₆₀ - Porph - Fc

Figure 39 : Assemblages C₆₀-donneurs

3.2 Assemblages C₆₀-ferrocènes

Parmi les différentes familles de donneurs, notre attention s'est arrêtée sur le ferrocène car il présente plusieurs avantages. En effet, c'est un excellent donneur d'électrons, son oxydation est réversible et il est d'une grande stabilité. Outre ces considérations, le potentiel du plus bas état excité singulet du Fc (2,46 eV)⁹² est plus haut que le plus bas état excité des fullerènes monofonctionnalisés (1,76-1,79 et 1,75eV). Ceci élimine les possibilités de transferts d'énergie singulet ou triplet du fullerène vers le ferrocène dont nous avons discuté précédemment (Figure 40).

Guldi a confirmé l'état de charges séparées, dans des assemblages ferrocène-fullerène avec un espaceur flexible, en faisant des études de fluorescence et de photolyse flash (en résolution picoseconde). En effet, il a observé la bande caractéristique du radical anion du fullerène. Il a aussi mis en évidence l'absence d'état triplet du C₆₀ dans des dyades ferrocène-C₆₀, par opposition par exemple aux dyades C₆₀-TTF qui ont montré un état triplet.

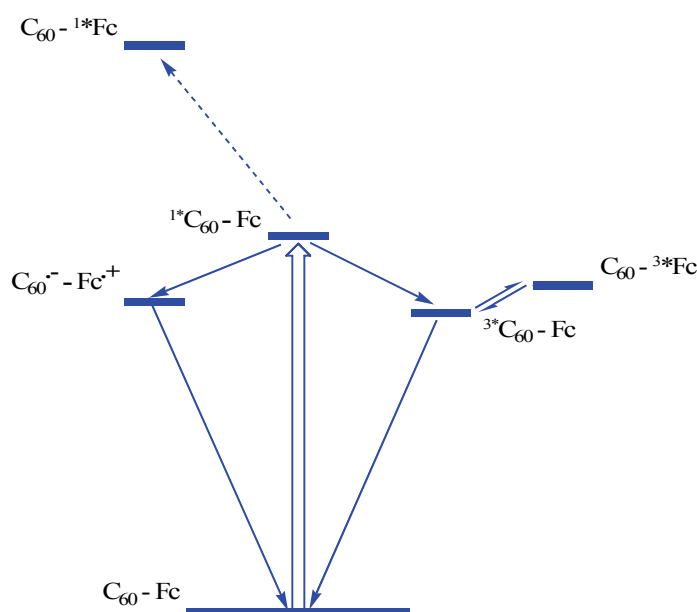
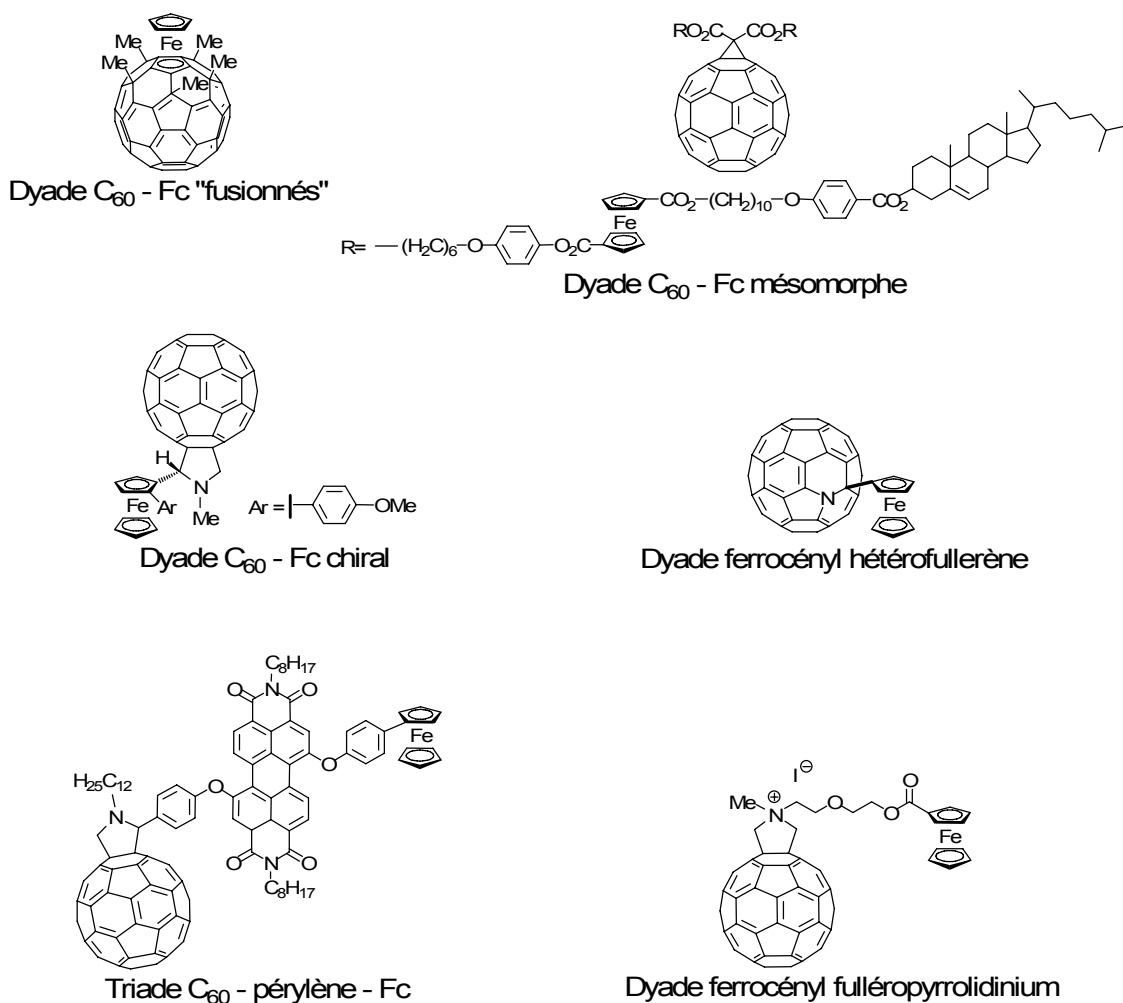


Figure 40 : Diagramme d'énergie des états d'excitation de dyade C₆₀-Fc

En montrant les propriétés oxydo-réductrices de ferrocényl-fulleropyrrolines Prato et al¹¹⁹ ont ouvert la voie à de nombreuses recherches visant à assembler fullerène et ferrocène conduisant à des assemblages (Figure 41) aussi variés qu'intéressants :

- Dyade chirale¹²⁰
- Dyade liquide-cristalline⁹³
- Triade Fc-pérylène-C₆₀¹²¹
- Tétrade ferrocène-2 Porph-C₆₀¹²²
- Dyade ferrocène-C₆₀ « fusionnés »¹²³
- Dyade ferrocène-hétérofullerènes¹²⁴
- Polyferrocénylsilanes mélangés au C₆₀¹²⁵
- Dyade ferrocényl fulléropyrrolidinium (films de LB)¹²⁶

Figure 41 : Assemblages C_{60} -ferrocène

E Conclusion

Depuis les premiers affichages LCD, l'intérêt pour les cristaux liquides n'a cessé de croître, conduisant à des applications toujours plus prometteuses. Grâce à l'approche dendritique, des macromolécules aux propriétés mésomorphes de plus en plus ciblées sont obtenues. Les dendrimères ont également permis l'incorporation de molécules aux propriétés fascinantes, dans des structures organisées, comme ce fut le cas pour le fullerène. En effet, la tendance du C_{60} à former des agrégats a pu être renversée au moyen de dendrimères, qui, en plus de leur implication dans l'auto-organisation, jouent un rôle de protection et de solubilisation du fullerène, ouvrant ainsi la voie à l'obtention de films de Langmuir ou de Langmuir-Blodgett.

II But du travail

L'objectif de cette thèse est la conception de dendrimères liquides-cristallins contenant du ferrocène et du fullerène ainsi que l'étude de leurs propriétés mésomorphes. Les synthèses des dendrons octyloxybiphényles et polybenzyléthers que nous avons utilisés sont effectuées par des méthodes convergentes et itératives dérivant respectivement des dendrimères d'Oswald¹²⁷ et de Campidelli,¹²⁸ ce qui nous permettra de comparer les propriétés de ces nouvelles familles de composés avec d'autres connues dans le groupe. Différentes méthodes d'analyse ont été employées : DSC, POM, XRD et SEC.

Le concept de la première partie de ce travail est de combiner les propriétés d'auto-organisation des cristaux liquides avec celles de transfert d'électron observés dans les dyades donneur-accepteur. L'objectif a alors été de synthétiser des dendrimères octyloxybiphényles reliant un méthanofullerène à un ferrocène monoalkylé ou peralkylé, la paire fullerène-ferrocène jouant ici le rôle d'une dyade « donneur-accepteur ». Nous avons voulu étudier les propriétés photophysiques et mésomorphes de ces assemblages.

La seconde partie a été consacrée à la synthèse de méthanofullerènes reliés par un pont ferrocényle. Ce chapitre s'appuie sur des travaux d'Oswald ayant trait à des bisméthanofullerènes reliés par un pont alkyle. Nous voulions étudier l'influence de la structure macromoléculaire sur le mésomorphisme.

La dernière partie a eu pour finalité la synthèse de fulléropyrrolidines présentant des phases cubiques. Des dendrons polybenzyléthers ont été choisis pour ce travail. Des études électrooptiques, réalisées sur les composés de ce chapitre, ont permis d'élargir le champ de connaissances sur les dendrimères du fullerène en étudiant la polarisation diélectrique et l'effet Kerr.

**III Dendrimères octyloxybiphényl méthanofullerènes
contenant du ferrocène**

A Introduction

Comme nous l'avons montré dans le premier chapitre, le caractère accepteur d'électrons du fullerène, associé à ses propriétés photophysiques, fait du C_{60} un excellent chromophore dans les procédés de transferts d'électrons photo-induits. Dans ce contexte, des efforts considérables ont été faits dans la synthèse de composés dans lesquels le C_{60} est lié de façon covalente à un donneur d'électron. Dans beaucoup de cas, un transfert d'électron et/ou d'énergie ont/a été observé(s). Pour des donneurs dont le niveau énergétique du triplet est bas, comme les rétinoles, les caroténols, les porphyrines, les phtalocyanines ou encore les oligothiophènes, le transfert d'électron est en compétition avec un transfert d'énergie à partir de l'état triplet $^3C_{60}^*$. Parmi tous les donneurs greffés au fullerène, le ferrocène a souvent été utilisé à cause de son potentiel d'oxydation qui facilite les transferts d'électrons. Les dérivés du ferrocène sont même retrouvés dans des triades ferrocène-porphyrine-fullerène et même plus récemment dans des pentades où ils ont permis d'augmenter considérablement les temps de vie de l'état de charges séparées. Ainsi, Imahori, Ito et Fukuzumi ont pu montrer dans de tels composés (Figure 42) des temps de vie de 0,34 s à 0,53 s, ce qui est comparable au temps de vie des radicaux de quinones observés dans les centres photosynthétiques de bactéries.¹²⁹ De plus, les rendements quantiques en solution sont supérieurs à 80%.

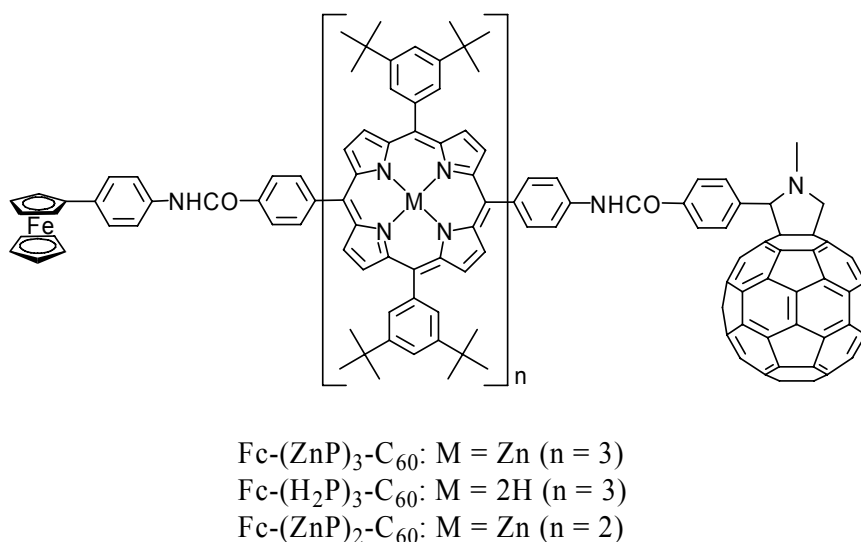


Figure 42 : Tétrade et pentades de Imahori, Ito et Fukuzumi

Nous nous sommes intéressés à l'organisation d'assemblages ferrocène-fullerène. La synthèse et l'étude des propriétés de dyades fullerène-ferrocène mésomorphes a été l'objectif de ce chapitre. Cette idée d'organiser des composés contenant du C_{60} avec une unité ferrocénylène a déjà été envisagée, ce qui a conduit à quelques composés mésomorphes avec des temps de vie d'environ 500 ns (Figure 37, page 24) mais jamais avec du ferrocène peralkylé. Le ferrocène peralkylé présente l'avantage de s'oxyder encore plus facilement que son équivalent mono substitué et surtout d'être stable à l'état oxydé. Notre finalité a donc été l'élaboration de dyades liquides-cristallines incorporant du ferrocène peralkylé et du C_{60} (Figure 43).

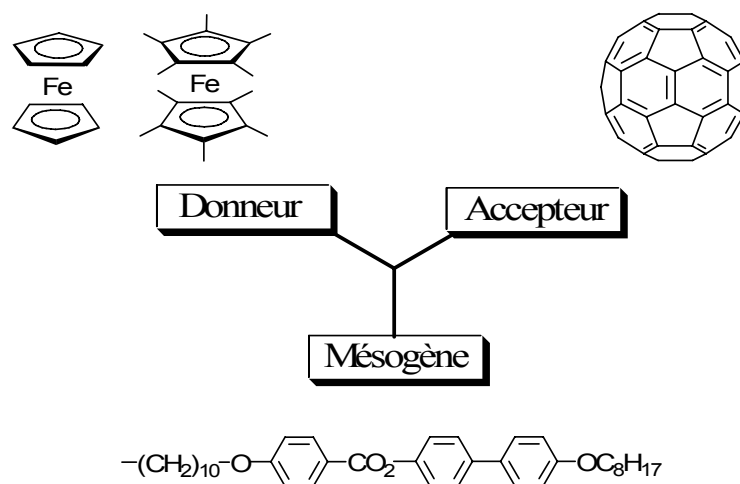


Figure 43 : Représentation schématique du concept de synthèse

L'étude photophysique de ces composés, à l'état réduit et oxydé, devrait permettre de mieux comprendre les mécanismes de transferts d'électrons photo-induits. En effet, selon notre concept les dyades fullerène-ferrocène peralkylé réduites devraient présenter un transfert d'électron photo-induit tandis qu'aucun transfert ne devrait avoir lieu pour les dyades oxydées. En outre, nous avons également voulu étudier l'influence de l'état d'oxydation et de la peralkylation du ferrocène sur le mésomorphisme.

Notre travail s'est donc orienté vers la synthèse de dérivés du ferrocène monoalkylé et peralkylé. Quant aux propriétés mésomorphes permettant l'organisation des dyades, nous nous sommes dirigés vers des dendrimères à chaînes périphériques octyloxybiphényles. Les mésogènes octyloxybiphényles sont connus pour développer des phases smectiques et nématiques. Goodby a même montré dès 1984 les propriétés ferroélectriques de mésogènes chiraux alkyloxybiphényles.¹³⁰

Nous avons donc eu comme cibles de synthèse les composés **25** à **30** (Figure 44) qui varient par la nature de l'unité ferrocényle, la génération dendritique et la présence ou non de fullerène. Par exemple, le composé **26** est un dendrimère de seconde génération comportant un ferrocène monoalkylé, tandis que le composé **29** porte un fullerène, un ferrocène peralkylé et un dendrimère de première génération.

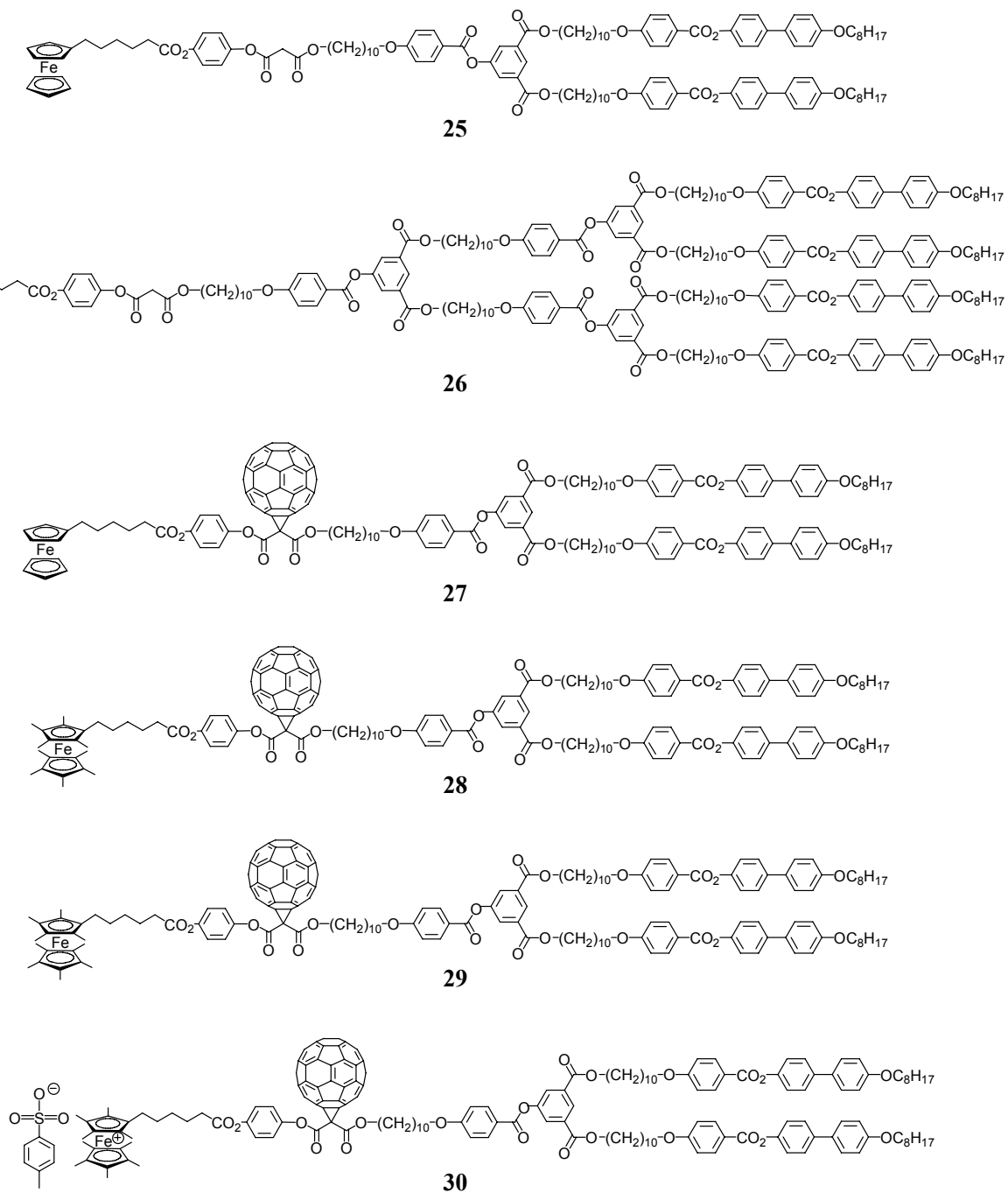


Figure 44 : Composés cibles

B Synthèses

1 Dendrimères

La synthèse de l'unité mésogène **3**, des dendrimères **6** et **9** ainsi que la synthèse des acides maloniques **14** et **18** est adaptée à partir de la thèse d'Oswald.¹²⁷

1.1 Synthèse de l'unité mésogène

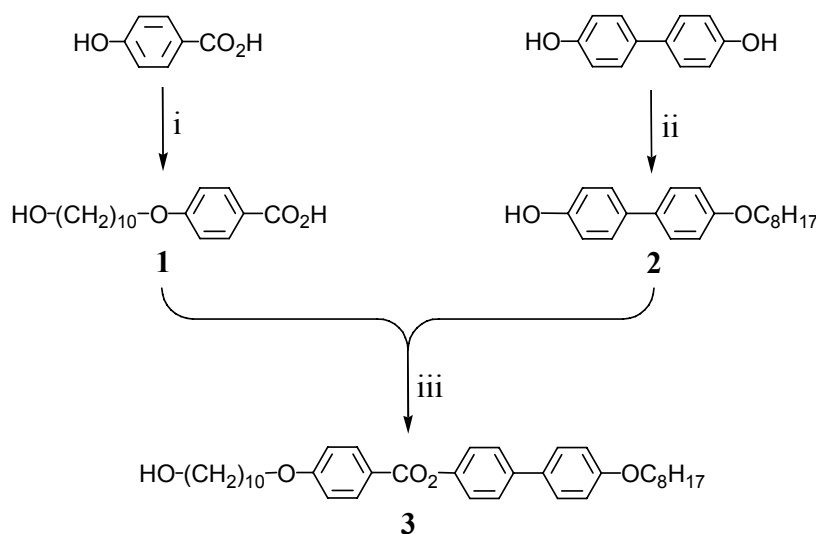


Schéma 1 : i) Bromodécane, NaOH, EtOH, reflux 24 h, 85% ; ii) bromooctane, KOH, EtOH, reflux 24 h, 57% ; iii) DCC, DMAP, CH₂Cl₂, T.A., 24 h, 93%

Le mésogène **3** est obtenu en trois étapes à partir de l'acide 4-hydroxybenzoïque et du 4,4'-dihydroxybiphényle. Une réaction d'éthérisation de Williamson, en milieu basique, entre l'acide 4-hydroxybenzoïque et le bromodécane conduit au composé **1**, tandis qu'en parallèle une autre réaction de Williamson, également en milieu basique entre le 4,4'-dihydroxybiphényle et le bromooctane, fournit le composé **2**. Ensuite, une estérification catalysée par la DCC et le DMAP, entre l'acide **1** et l'alcool **2**, mène au composé **3**.

1.2 Synthèse des dendrimères

1.2.1 Synthèse des dendrons de première génération

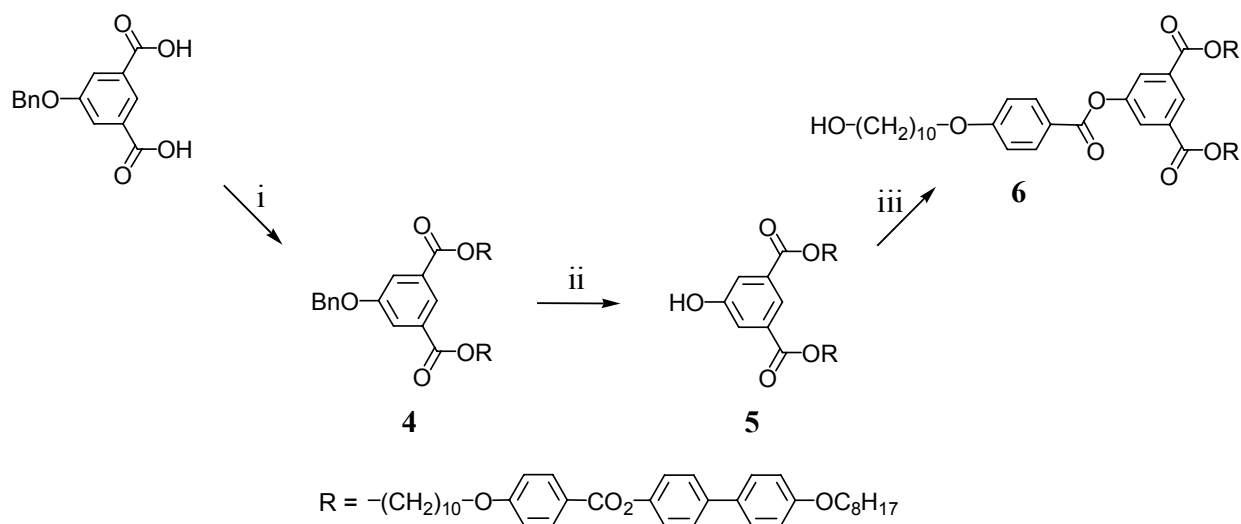


Schéma 2 : i) **3**, DCC, DPTS, CH₂Cl₂, T.A., 24 h, 82% ; ii) H₂ 4 bars, Pd/C, CH₂Cl₂, EtOH, T.A., 6 h, 95% ; iii) **1**, DCC, DPTS, 4-PPy, CH₂Cl₂, T.A., 12 h, 93%

Trois étapes successives conduisent au dendron de première génération **6** à partir de l'unité mésogène **3**. Tout d'abord, une estérification de **3** avec l'acide 5-benzyloxyisophtalique, catalysée par la DCC et le DPTS, mène au phénol protégé **4**. Ensuite, le groupe protecteur benzylique est éliminé par hydrogénolyse en catalyse hétérogène au palladium, ce qui fournit le composé **5**. Finalement, le composé **6** est obtenu par estérification de **5** avec **1** en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy.

1.2.2 Synthèse des dendrons de deuxième génération

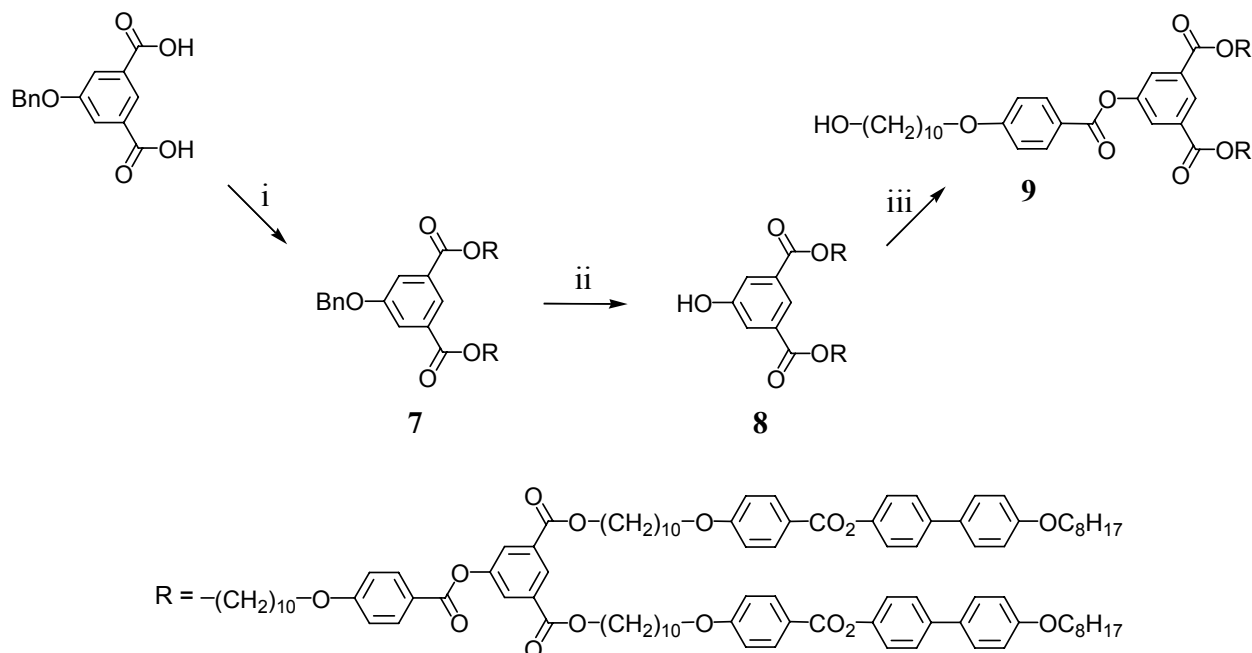


Schéma 3 : i) **6**, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , T.A., 24 h, 80% ; ii) H_2 4 bars, Pd/C, CH_2Cl_2 , EtOH, T.A., 6 h, 82% ; iii) **1**, DCC, DPTS, 4-PPy, CH_2Cl_2 , T.A., 12 h, 99%

De façon similaire à l'obtention de **6**, la synthèse de **9** est réalisée à partir de l'alcool **6**. Ainsi, une estérification de **6** avec l'acide 5-benzyloxyisophthalique, procure **7**. Ce composé est ensuite déprotégé par hydrogénolyse ce qui fournit le composé **8**. Pour achever la synthèse, le composé **9** est obtenu par estérification de **8** avec **1** en présence de DCC, de DPTS et de 4-PPy.

1.3 Synthèse des acides maloniques

1.3.1 Synthèse des acides maloniques de première génération

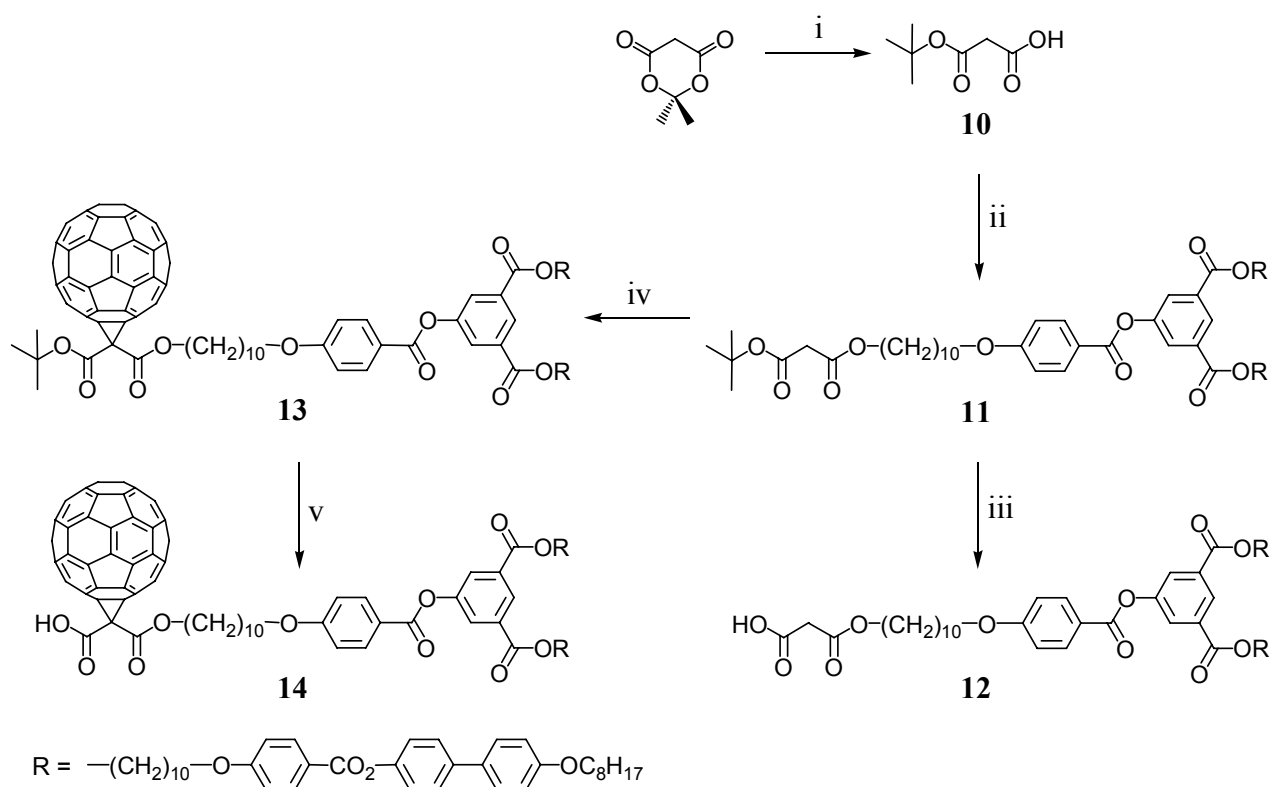


Schéma 4 : i) *t*-BuOH, toluène, 80°C, 48 h, 98% ; ii) 6, DCC, DPTS, 4-PPy, CH₂Cl₂, T.A., 1 h, 98% ; iii) acide trifluoroacétique, CH₂Cl₂, T.A., 48 h, 88% ; iv) DBU, C₆₀, Toluène, T.A., 12 h, 66% ; v) acide trifluoroacétique, CH₂Cl₂, T.A., 24 h, 99%

Les acides maloniques **12** et **14** sont obtenus avec de bons rendements à partir du dendron **6**. Le malonate cyclique 2,2-diméthyl-1,3-dioxan-4,6-dione, aussi appelé acide de Meldrum, est ouvert par le tertio-butanol dans le toluène pour fournir le composé **10**. Ensuite, l'alcool **6** est estérifié avec l'acide **10**, sous catalyse de DCC, DPTS et 4-PPy, pour mener au composé **11**. La déprotection du malonate **11**, par l'acide trifluoroacétique, conduit alors à l'acide malonique **12**. Tandis qu'une réaction de Bingel sur **11**, mettant en jeu du C₆₀, de l'iode et la base DBU, permet l'obtention du fullerène **13**. La présence du fullerène sur **13** est mise en évidence en RMN du proton par la perte du singulet à 3,28 ppm du composé **11** correspondant à la formation des liaisons C-C sur la malonate lors de la réaction de Bingel. Le méthanofullerène **14** est fourni par la déprotection de **13** par l'acide trifluoroacétique. Les déprotections de **11** et **13**, menant aux composés **12** et **14**, sont vérifiées par RMN du proton par la disparition du singulet à 1,47 ppm dues à la perte du groupement *tert*-butyle. Il s'agit là d'une étape clé dont la qualité de l'acide malonique résultant est primordiale car il serait difficile de séparer un éventuel reste de malonate protégé (**11** ou **13**) du produit de l'estérification de l'acide correspondant (**12** ou **14**) avec les phénols **21** et **24**. En effet, les masses molaires et les polarités n'auraient pas de différences assez significatives pour permettre leur séparation par des méthodes classiques.

1.3.2 Synthèse des acides maloniques de deuxième génération

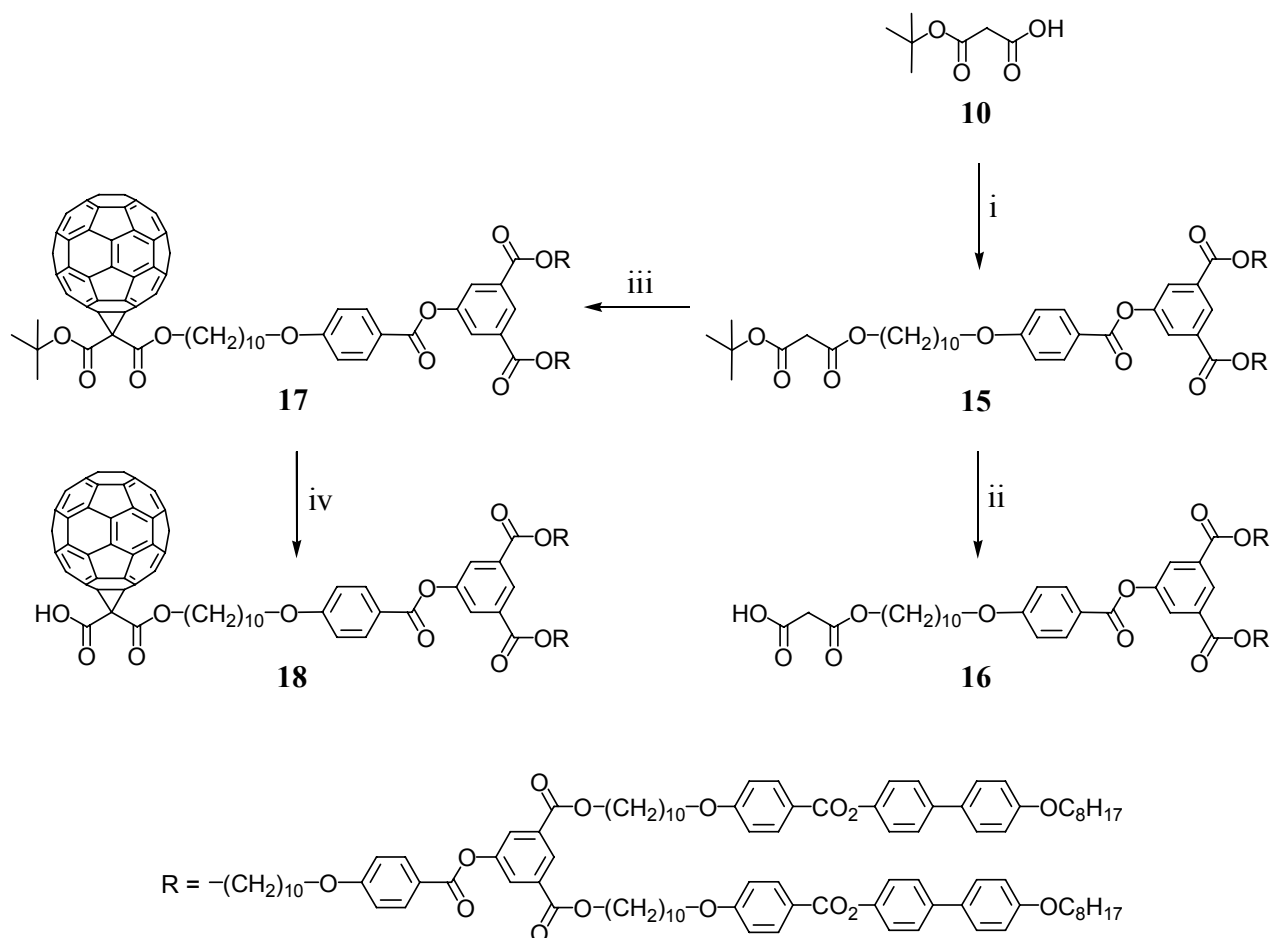


Schéma 5 : i) 9, DCC, DPTS, 4-PPy, CH_2Cl_2 , T.A., 1 h, 97%. ii) acide trifluoroacétique, CH_2Cl_2 , T.A., 24 h, 99% ; iii) DBU, C_{60} , toluène, T.A., 12 h, 54% ; iv) acide trifluoroacétique, CH_2Cl_2 , T.A., 24 h, 91%

Les acides maloniques **16** et **18** sont obtenus de la même manière que les composés **12** et **14** mais à partir du dendron **9**. Ainsi, le malonate **15** obtenu par estérification de l'alcool **9** avec l'acide **10**. Puis, le composé **15** est déprotégé par l'acide trifluoroacétique, ce qui conduit à l'acide malonique **16**. Tandis qu'une réaction de Bingel sur **15** mettant en jeu du C_{60} , de l'iode et la base DBU, permet d'obtenir le fullerène **17**. Finalement, la déprotection de **17** en présence d'acide trifluoroacétique mène à **18**.

1.4 Comparaisons de rendements de synthèse

La synthèse des composés intermédiaires a montré des rendements satisfaisants : de 54 à 99% pour une moyenne de 84,4%. Ces résultats se sont avérés reproductibles et en accord avec ceux observés par Oswald (50 à 99% pour une moyenne de 81,4%) comme le montre la Figure 45.

Rendement (%)

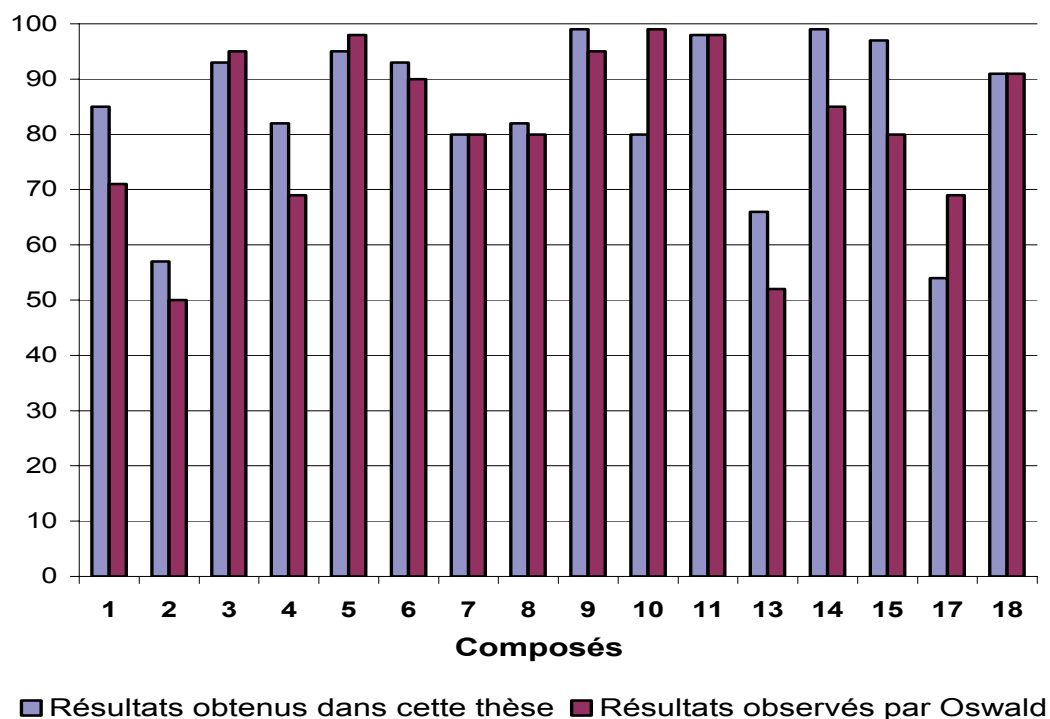


Figure 45 : Rendements observés dans cette thèse et celle d'Oswald pour la synthèse des composés 1 à 18

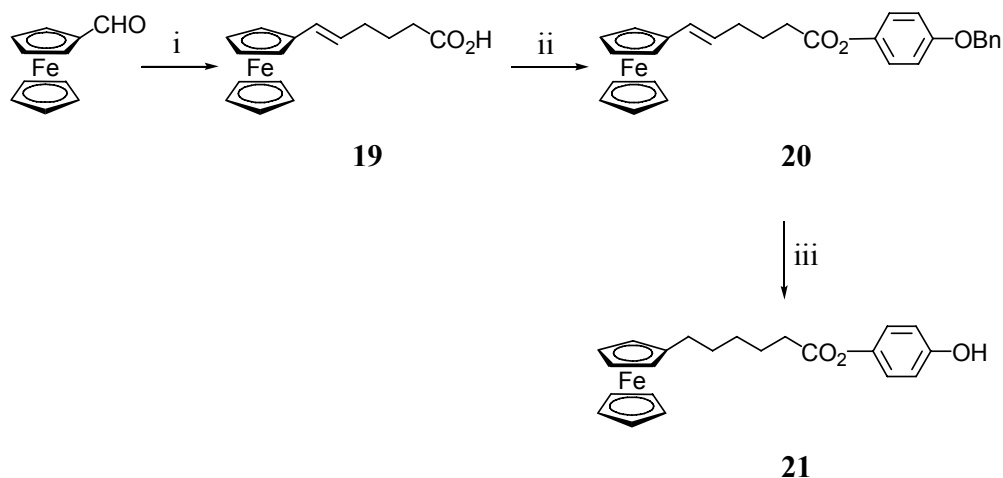
2 Ferrocènes monoalkylés

Schéma 6 : i) Bromure de (4-carboxybutyl)triphénylphosphonium, t-BuOK, THF, reflux, 2 h, 88% ; ii) *p*-hydroxyphényl benzyl éther, DCC, DPTS, CH₂Cl₂, T. A., 2 h, 68% ; iii) H₂ 4 bars, Pd/C, CH₂Cl₂, EtOH, T.A., 6 h, 91%

Le ferrocène monoalkylé **21** est synthétisé en trois étapes successives à partir du ferrocène carboxaldéhyde. Ainsi, une réaction de Wittig a lieu entre cet aldéhyde et le (4-carboxybutyl)triphénylphosphonium en présence de tertio-butylate de potassium pour conduire au composé **19**. Dans cette réaction, l'ylure intermédiaire n'étant pas stabilisé, la stéréochimie de la double liaison est fortement dépendante de la nature du contre ion de la base utilisée. Le potassium permet ici une formation rapide de l'oxaphosphétane. La réaction étant sous contrôle cinétique, l'oléfine majoritaire est alors de configuration *Z*, ce qui est confirmé par RMN (arbitrairement nous avons représenté **19** en configuration *E*). Ensuite, le composé **19** réagit avec le para-hydroxyphényl benzyl éther par une réaction d'estérification catalysée par la DCC et le DPTS pour former le composé **20**. Finalement, le groupement protecteur benzylique est éliminé par hydrogénolyse en catalyse hétérogène au palladium, et la double liaison précédemment créée s'en retrouve réduite, ce qui mène à **21**.

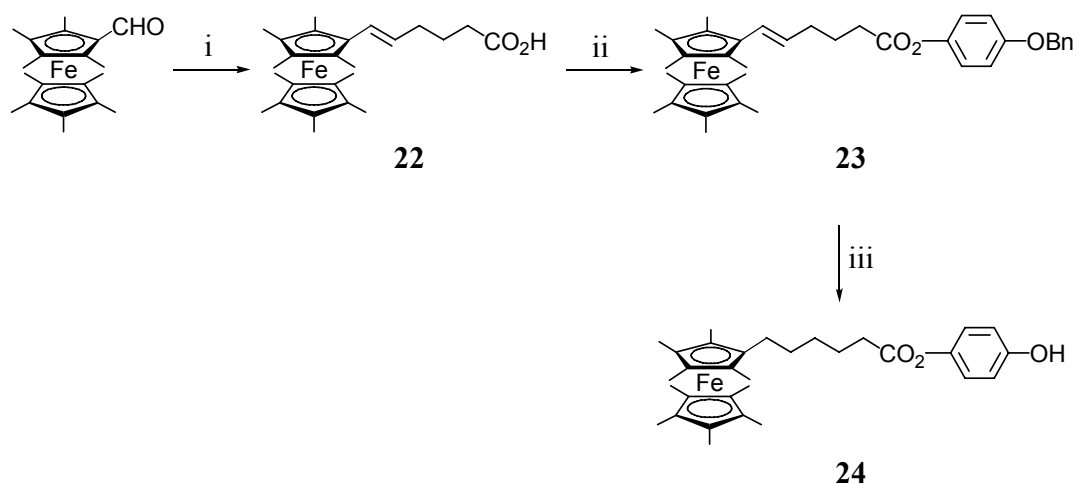
3 Ferrocènes peralkylés

Schéma 7 : i) Bromure de (4-carboxybutyl)triphénylphosphonium, t-BuOK, THF, reflux, 2 h, 99% ; ii) *p*-hydroxyphényl benzyl éther, DCC, DPTS, CH₂Cl₂, T. A., 2 h, 94% ; iii) H₂ 4 bars, Pd/C, CH₂Cl₂, EtOH, T.A., 6 h, 65%

Par une procédure semblable à la synthèse de **21**, le ferrocène peralkylé **24** est obtenu en trois étapes. Ainsi, une réaction de Wittig entre le nonaméthyl ferrocène carboxaldéhyde et le (4-carboxybutyl)triphénylphosphonium en présence de tertio-butylate de potassium conduit au composé **22**. Cette oléfine est aussi retrouvée majoritairement en configuration *Z* (arbitrairement nous avons représenté **22** en configuration *E*). Puis, l'acide **22** réagit avec le *p*-hydroxyphényl benzyl éther par une réaction d'estérification, pour former le composé **23**. Et finalement, le groupement protecteur benzylique est éliminé et la double liaison précédemment créée réduite pour procurer l'alcool **24**.

4 Synthèse des molécules cibles

Bien que notre objectif soit la synthèse de dyades fullerène-ferrocène peralkylé, nous avons d'abord synthétisé une première série de molécules, des dendrimères du ferrocène monoalkylé. Cela nous a permis d'évaluer l'influence de la génération du dendrimère, de l'alkylation du ferrocène et de la présence du fullerène sur les propriétés mésomorphes.

4.1 Dendrimères du ferrocène monoalkylé

Dendrimère de première génération sans fullerène (25)

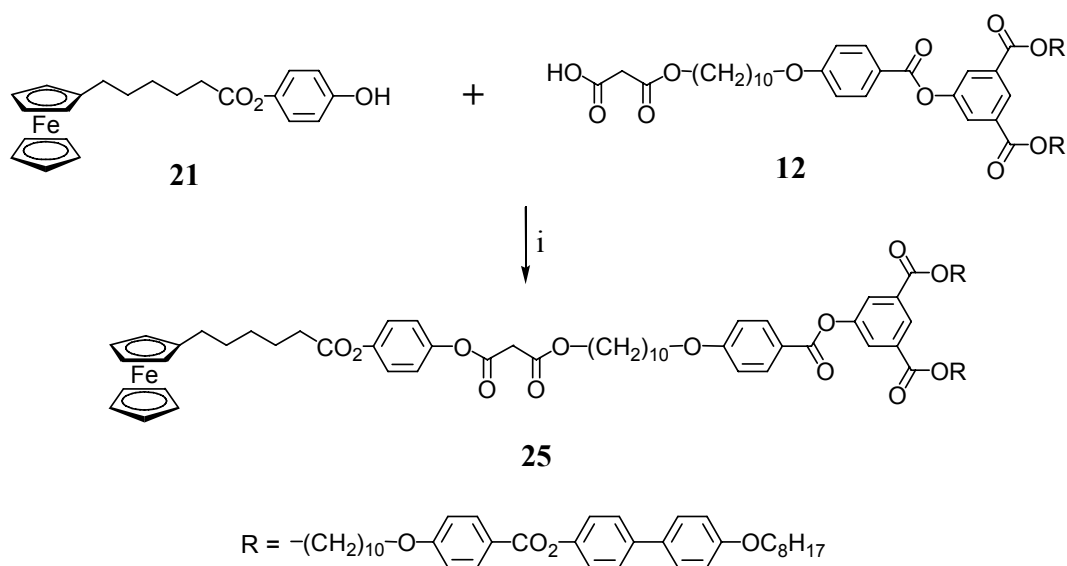
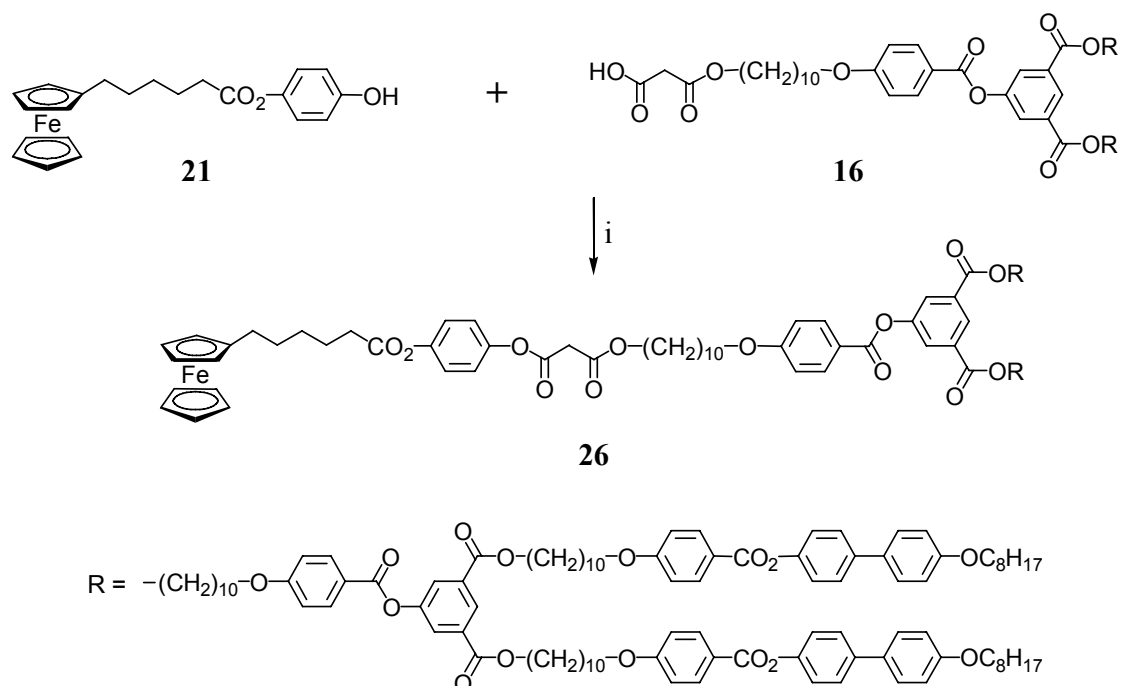


Schéma 8 : i) DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , T. A., 12 h, 50%

Le composé **25** est synthétisé par estérification de l'alcool **21** avec l'acide **12** en présence de DCC et de DPTS. Le solvant utilisé a été distillé et purifié sur une courte colonne d'alumine neutre afin de retirer toute trace d'acidité qui pourrait oxyder le ferrocène. Après purification par colonne chromatographique sur gel de silice et précipitation dans l'acétone, **25** est obtenu sous forme d'un solide jaune pâle. Cette précipitation permet d'éliminer les éventuelles traces d'alcool **21** et les autres sous produits de l'estérification (Schéma 8).

Dendrimère de seconde génération sans fullerène (**26**)Schéma 9 : i) DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , T. A., 24 h, 61%

Le composé **26** est obtenu de façon similaire à la synthèse de **25**. En effet, une estérification catalysée par la DCC et le DPTS conduit à **26** à partir de l'alcool **21** et de l'acide **16**. Cependant, il a fallu doubler le temps de réaction pour atteindre un rendement convenable. Ceci est logique au regard de la structure macromoléculaire de **16** qui doit davantage gêner stériquement la réaction par rapport à l'encombrement occasionné par l'acide de première génération **12** (Schéma 9).

Dyade méthanofullerène-ferrocène monoalkylé de première génération (27)

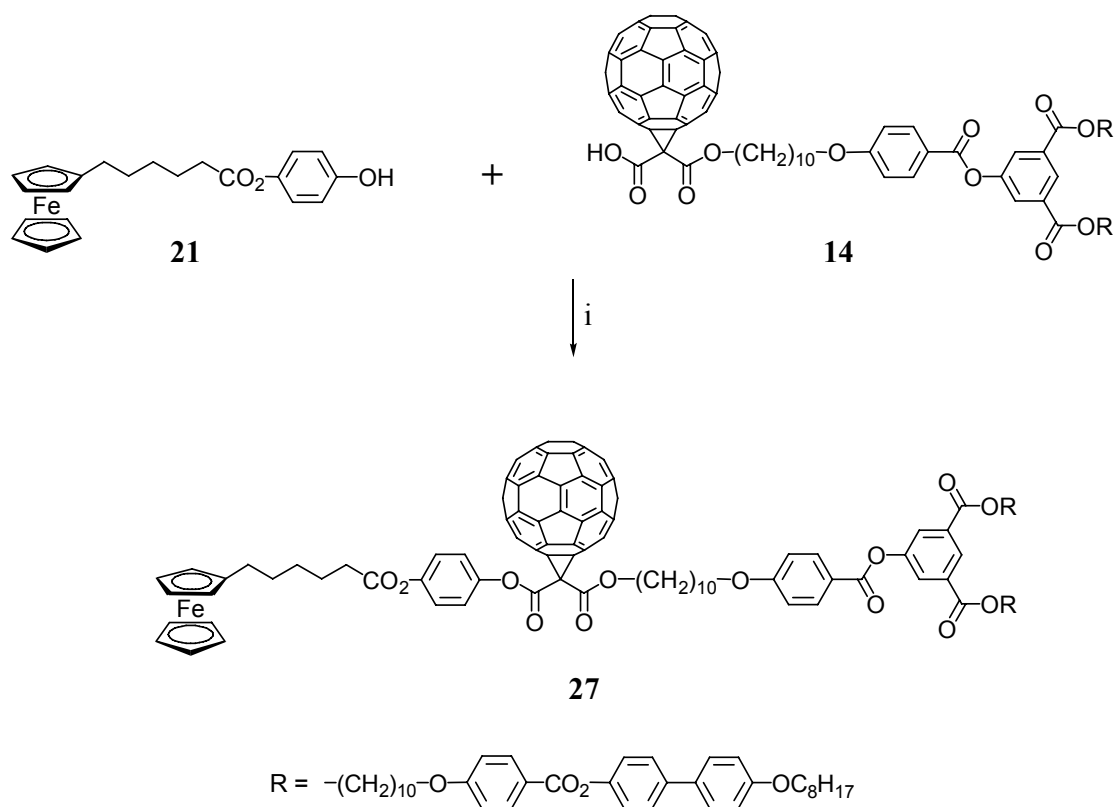
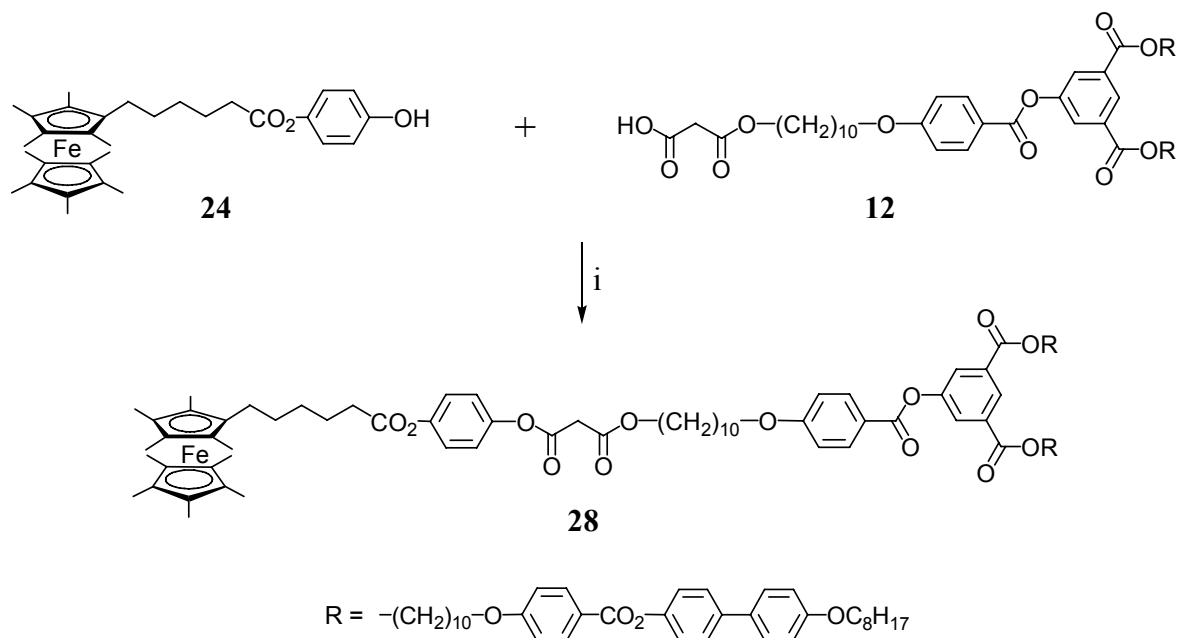


Schéma 10 : i) DCC, DPTS, CH₂Cl₂, T. A., 15 h, 74%

Nous avons réalisé la synthèse du composé **27** par analogie à celles de **25** et **26**. Ainsi, une estérification catalysée par la DCC et le DPTS mène à **27** à partir de l'alcool **21** et de l'acide **14**. Malgré la présence du fullerène à proximité du centre réactionnel, quinze heures ont suffi à la réaction (Schéma 10).

4.2 Dendrimères du ferrocène peralkylé

Dendrimère de première génération sans fullerène (**28**)Schéma 11: i) DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , T. A., 15 h, 76%

Le composé **28** a été synthétisé dans des conditions assez voisines de celles des dyades **25** à **27**. La peralkylation du ferrocène augmentant sa sensibilité aux traces d'acidité, nous avons utilisé de l'alumine basique pour neutraliser le dichlorométhane. En effet, le simple passage du solvant sur alumine neutre n'a pas pu permettre de conserver le ferrocène sous sa forme réduite. Ainsi, après dissolution de l'alcool **24** et de l'acide **12** dans le dichlorométhane préparé avec l'alumine basique, l'estérification catalysée par la DCC et le DPTS a conduit au composé **28** (Schéma 11).

Dyade méthanofullerène-ferrocène peralkylé de première génération (29)

La synthèse de la dyade **29** (Schéma 13) a été la plus problématique. En effet, la présence du ferrocène peralkylé impose l'utilisation d'alumine basique, afin de ne pas oxyder le ferrocène, comme nous l'avons montré lors de la synthèse de **28**. Cependant l'utilisation de ce protocole expérimental n'a pas permis d'obtenir la dyade **29**, mais un autre produit ne comportant pas d'entité ferrocényle. Après analyse RMN et examen des mécanismes possibles de réactions parasites, nous avons conclu à une décarboxylation de l'acide **14**, menant au composé **65** (Figure 46). Cette hypothèse de décarboxylation a pu être vérifiée par spectrométrie de masse. En effet, comme le montre le spectre de masse MALDI (Figure 47) du produit isolé lors de l'estérification de **14** avec **24** dans les conditions de synthèse de **28**, la masse de l'ion moléculaire correspond à celle du composé **65** (plus un atome de sodium).

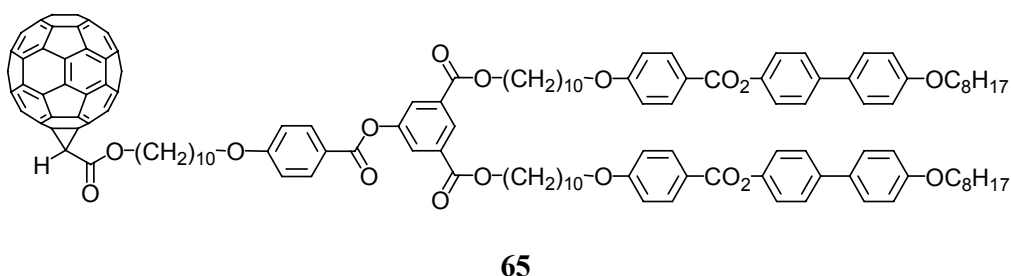


Figure 46 : Composé 65 issu de la décarboxylation de 14 en milieu légèrement basique

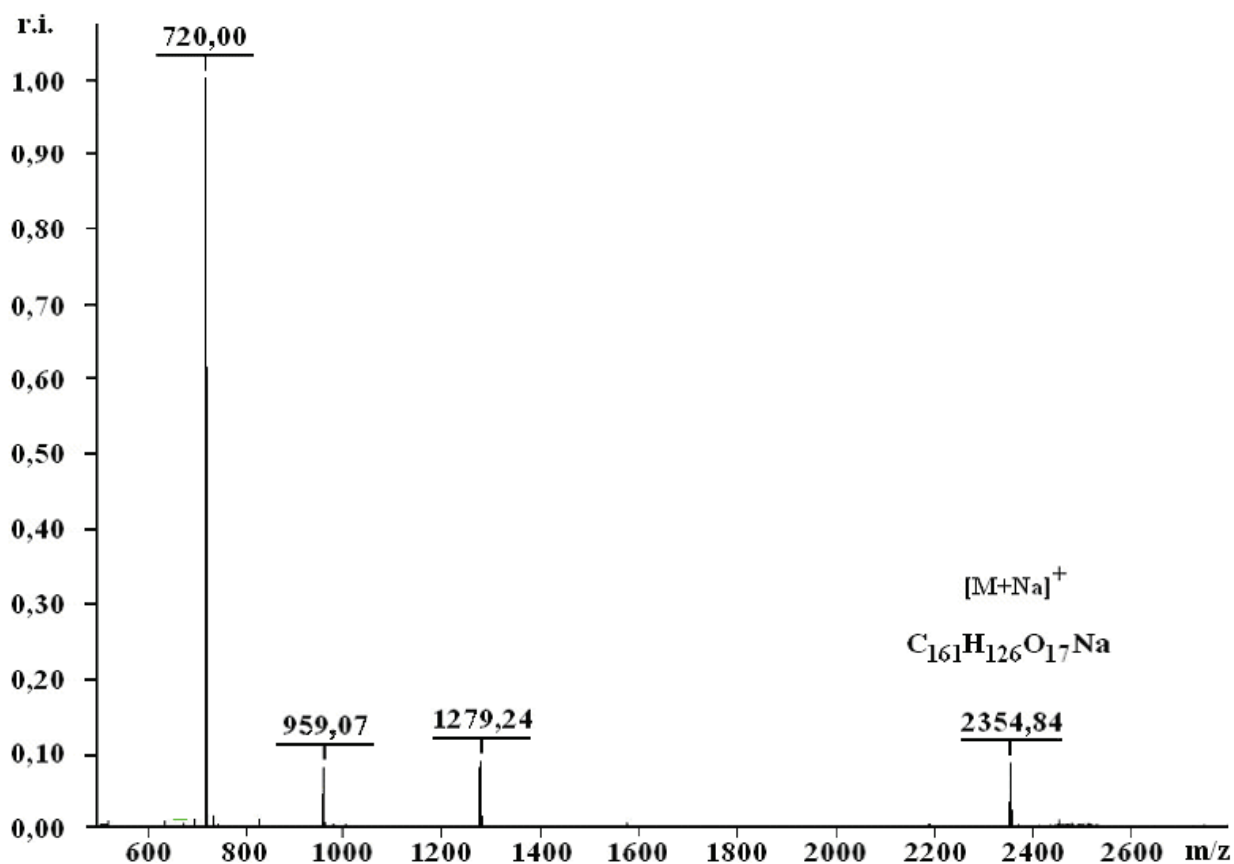


Figure 47 : Spectre de masse MALDI du composé 65

Comme les conditions légèrement basiques mettent en péril l'intégrité de l'acide malonique et les conditions légèrement acides entraînent l'oxydation du ferrocène, nous avons décidé de revenir à l'utilisation d'alumine neutre, avec comme objectif l'obtention d'un mélange de dyades oxydées et réduites qui devraient être purifiables. Cependant, la vitesse d'oxydation s'est avérée plus élevée que la vitesse de la réaction d'estérification, ne permettant donc pas d'isoler le composé réduit. Nous nous sommes alors orientés vers deux stratégies différentes. La première a consisté à essayer d'augmenter la vitesse de réaction par la modification de la nature et du nombre d'équivalents de catalyseurs. La seconde était de réaliser une estérification de **14** avec une hydroquinone mono protégée pour conduire à **66**. Puis, après la déprotection de **66** menant à **67**, celui-ci serait estérifié avec un dérivé de **22**, l'acide **68** afin de mener à la dyade **29** (Schéma 12). Ces deux stratégies n'ont cependant pas pu conduire à des résultats satisfaisants.

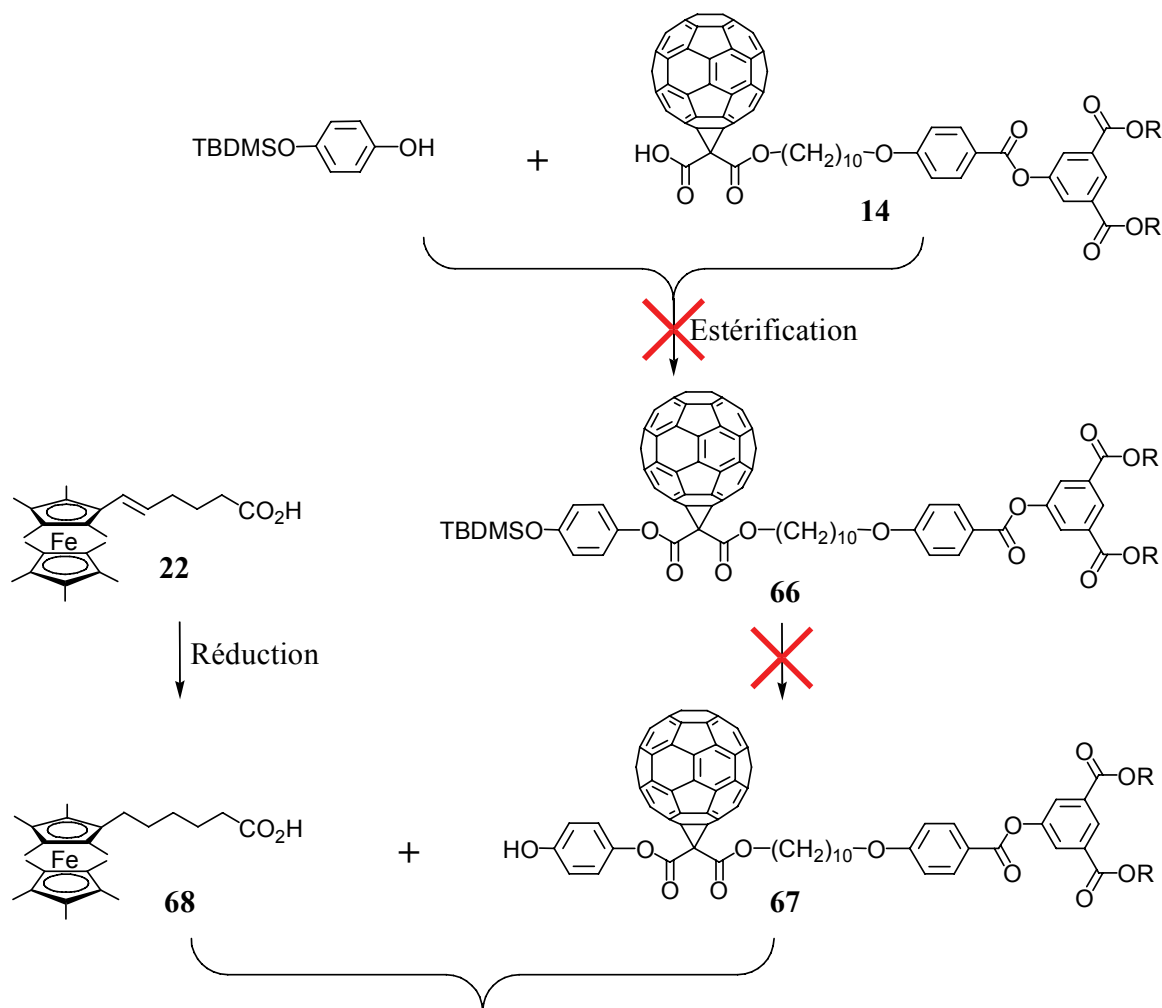


Schéma 12 : Alternative de synthèse du composé 29

La dyade fullerène-ferrocène peralkylé a néanmoins pu être obtenue mais en purifiant le dichlorométhane sur de l'alumine neutre préalablement séchée à l'étuve pendant plusieurs jours à 80°C. L'alcool **24** et l'acide **14** ont été dissous, à -5°C, dans le dichlorométhane ainsi préparé. L'estérification a été catalysée par la DCC et le DPTS et le composé **29** rapidement purifié sur une courte colonne d'alumine basique (Schéma 13).

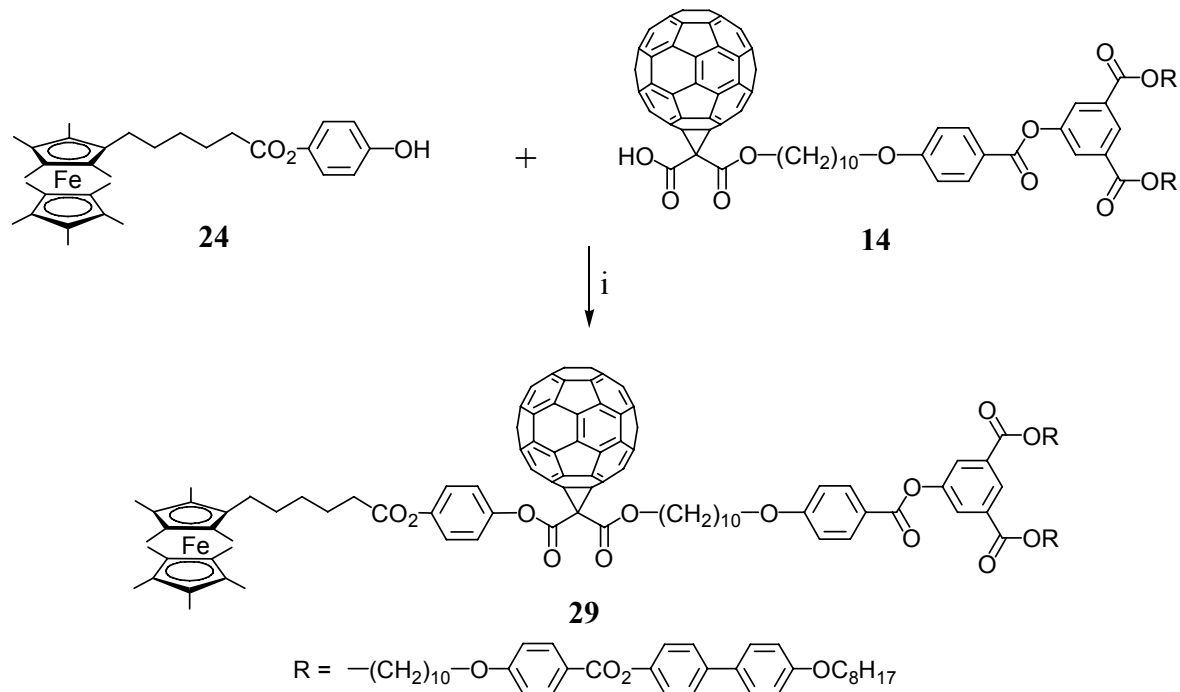


Schéma 13 : i) DCC, DPTS, CH₂Cl₂, T. A., 1 h, 91%

C Oxydation du ferrocène perméthylé

Après dissolution de **29** dans le chloroforme, celui-ci est rapidement oxydé par le tosylate d'argent pour conduire au composé **30** qui est purifié par une colonne chromatographique sur gel de silice.

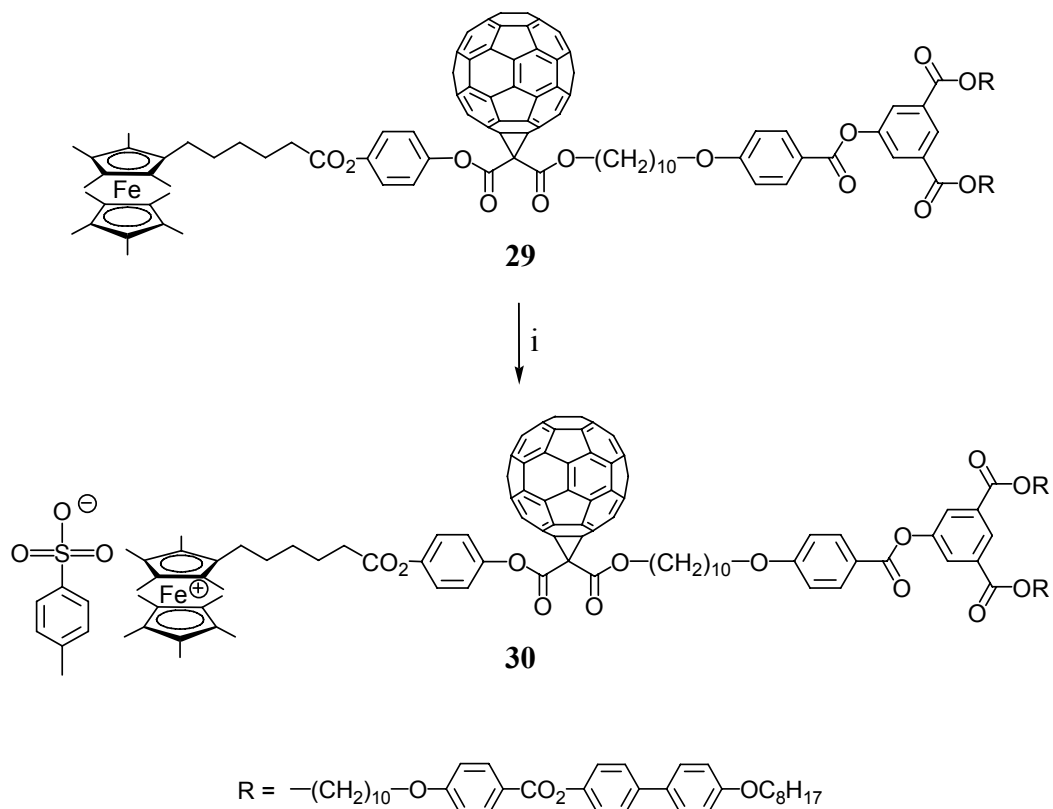


Schéma 14 : i) Tosylate d'argent, CH_3Cl , T. A., 5 h, 57%

D Caractérisations

1 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible a permis de mettre en évidence la présence du fullerène sur nos composés. En effet, le spectre UV-Visible d'un méthanofullerène comporte trois bandes d'absorption caractéristiques : la première très intense aux environs des 430 nm, la deuxième large entre 440 et 650 nm et la dernière, relativement faible, entre 680 et 700 nm. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Valeurs de l'absorption UV-Visible des méthanofullerènes dans le dichlorométhane

| Composé | $\lambda_{\max}(\text{nm})$ | $\epsilon (\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$ |
|-----------|-----------------------------|--|
| 13 | 688 | 210 |
| | 491 | 1540 |
| | 426 | 2630 |
| 14 | 687 | 200 |
| | 489 | 1540 |
| | 426 | 2600 |
| 17 | 688 | 210 |
| | 490 | 1550 |
| | 426 | 2670 |
| 18 | 687 | 200 |
| | 484 | 1640 |
| | 426 | 2830 |
| 27 | 686 | 269 |
| | 481 | 2195 |
| | 426 | 3512 |
| 29 | 686 | 157 |
| | 484 | 1629 |
| | 426 | 2896 |
| 30 | 686 | 408 |
| | 481 | 1854 |
| | 426 | 3259 |

2 Analyse par SEC

Les masses moléculaires moyennes et les indices de polydispersité des composés **25** à **27**, c'est à dire contenant un ferrocène monoalkylé, ont été déterminées par chromatographie par exclusion stérique (SEC), dans le THF à 35°C avec deux colonnes Ultrastyrigel 500 et 10⁴ Å. La détection des composés est effectuée au moyen d'un réfractomètre (IR) et d'un détecteur UV. Les masses moyennes sont calculées par rapport au temps de rétention. La polydispersité est le rapport M_w/M_n .

Le principe de la séparation par exclusion stérique est basé sur le volume hydrodynamique des chaînes en solution. Les standards polystyrènes utilisés pour la calibration étant de nature chimique différente des composés synthétisés, les masses moléculaires mesurées sont à relativiser. Seuls les composés cibles **25** à **27** ont été analysés par SEC, les composés contenant du ferrocène peralkylé n'ont pas été étudiés par exclusion stérique à cause de la grande faculté d'oxydation du ferrocène peralkylé. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : M_w , M_n et polydispersité composés 25 à 27

| Composés | M_w | M_n | Polydispersité |
|-----------|-------|-------|----------------|
| 25 | 2479 | 2443 | 1,01 |
| | 2485 | 2451 | 1,01 |
| 26 | 5665 | 5544 | 1,02 |
| | 5741 | 5606 | 1,02 |
| 27 | 2889 | 2787 | 1,04 |
| | 3062 | 2830 | 1,08 |

M_w représente la masse moléculaire moyenne et M_n le nombre moyen de molécules de masse M_w . Les valeurs sont données dans le THF, d'abord pour l'indice de réfraction (IR) puis pour l'UV.

3 Spectroscopie RMN

La spectroscopie RMN a été un outil très important dans l'analyse des composés. Considérant le nombre relativement important d'atomes des composés cibles, nous ne nous sommes intéressés qu'à la RMN du proton, celle du carbone n'étant pas exploitable.

L'examen des spectres RMN des composés cibles **25** à **29** a pu prouver à chaque fois la condensation des alcools et acides correspondants, en arborant les pics de la partie dendritique et de la partie ferrocényle avec les rapports d'intégration attendus. Par exemple, pour le composé **25** (Figure 48), des agrandissements sont présentés à la Figure 49 et à la Figure 50.

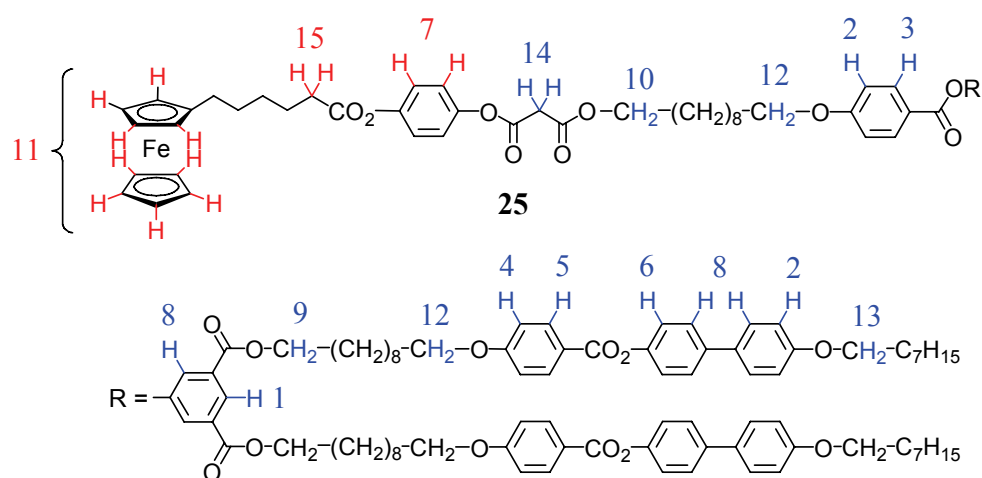


Figure 48 : Numérotation des protons de **25** en accord avec l'analyse RMN (la numérotation est réalisée en fonction des pics des agrandissements du spectre RMN correspondant)

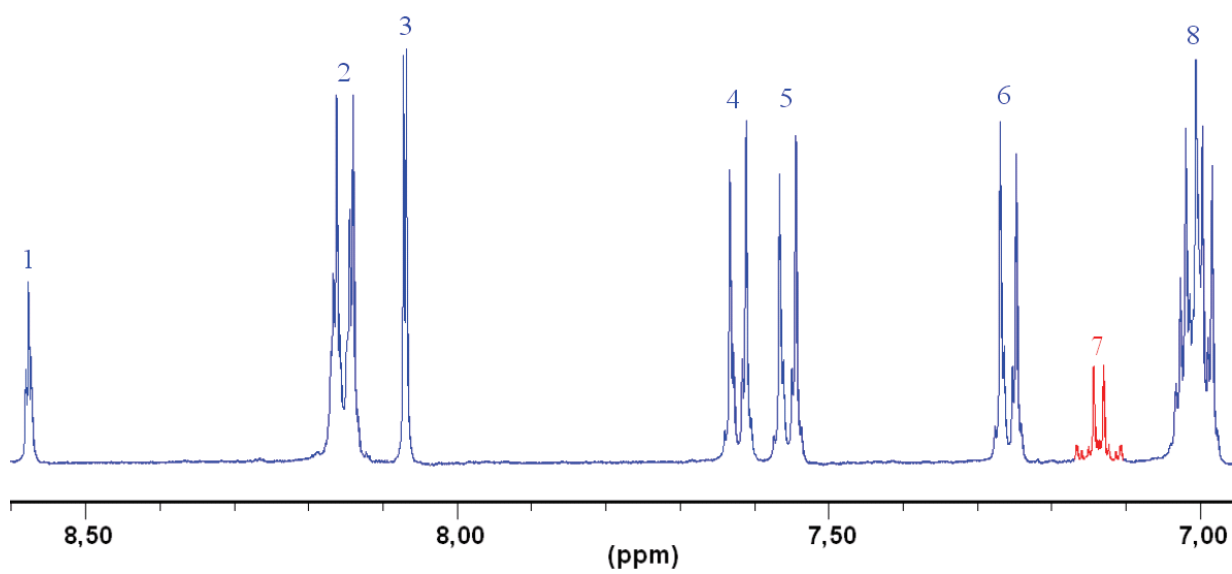


Figure 49 : Premier agrandissement du spectre RMN de 25

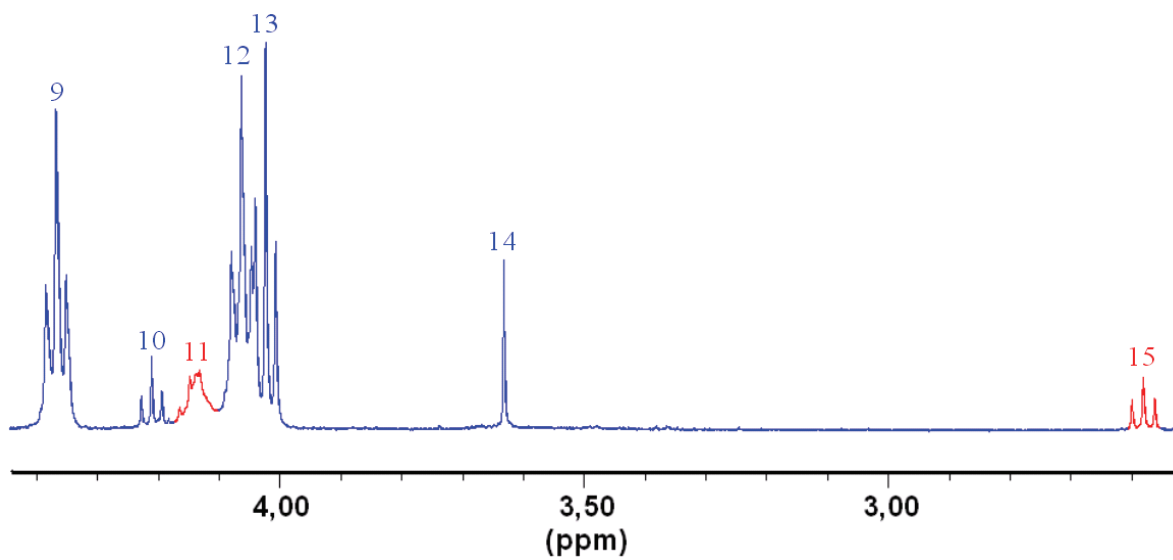


Figure 50 : Second agrandissement du spectre RMN de 25

4 Spectroscopie de Masse

La spectrométrie de masse MALDI a été réalisée sur le composé **29** (Figure 51) en utilisant du dithranol comme matrice. Comme le montre la Figure 51, l'ion moléculaire ($m/z=2876,20$) est bien observé. De plus, l'agrandissement du pic de l'ion moléculaire (Figure 52) est en accord avec la valeur théorique.

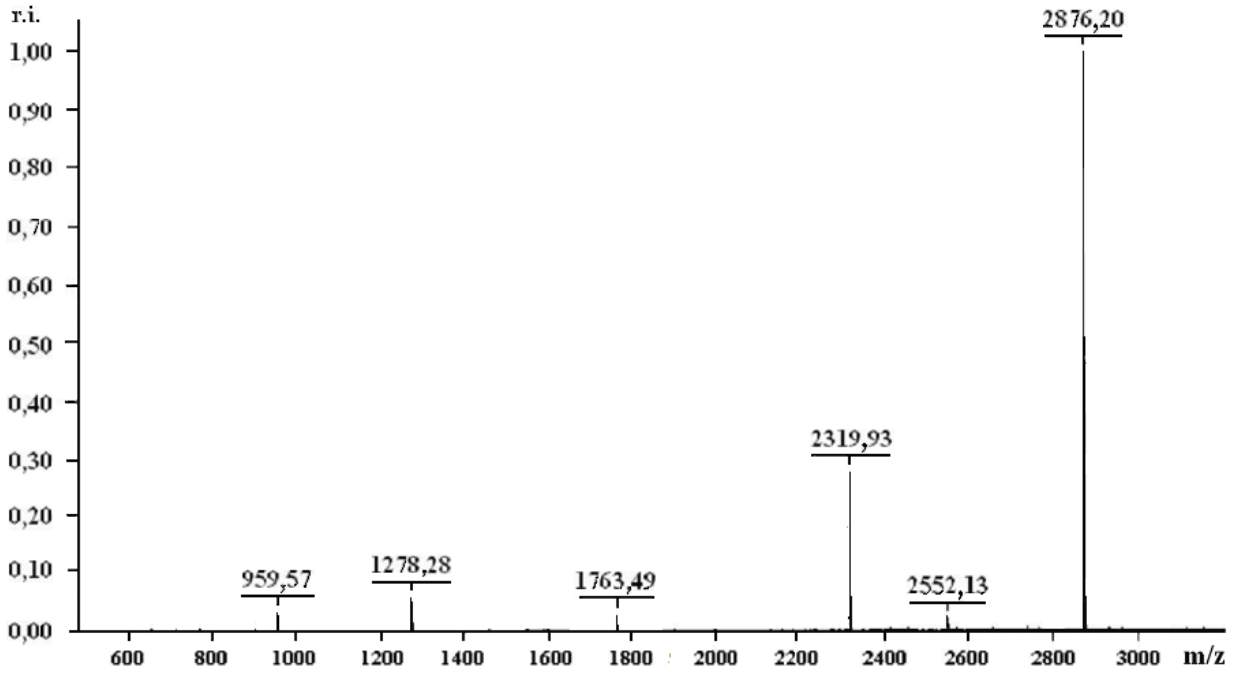


Figure 51 : Spectre de Masse MALDI du composé **29**

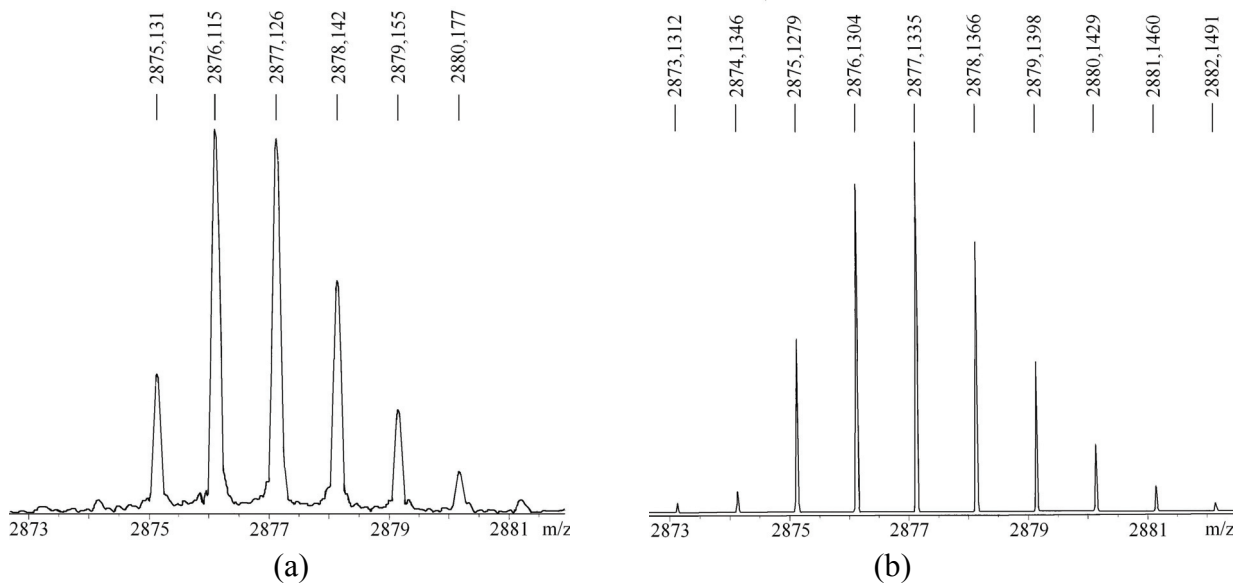


Figure 52 : Agrandissement du pic de l'ion moléculaire (a) et de sa valeur théorique (b)

En outre, tous les fragments du spectre de masse ont pu être interprétés (Figure 53). Le pic à 2552,13 Dalton correspond à la perte de l'unité ferrocényle, le pic à 1278,28 Dalton coïncide avec la cassure au niveau du point de branchement du dendrimère, tandis que les pics à 2319,93 et 1763,49 Dalton se rapportent à la perte de respectivement un et deux mésogènes et enfin, le pic à 959,57 Dalton concorde avec la partie médiane portant le fullerène.

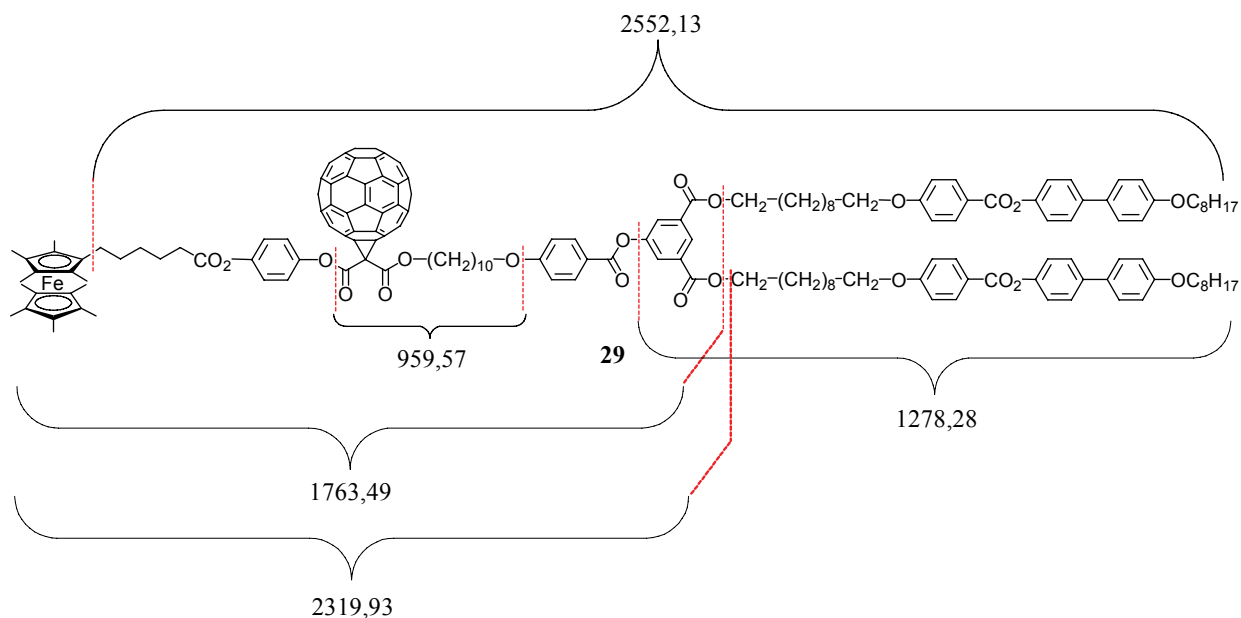


Figure 53 : Interprétation de la fragmentation du composé 29 par spectrométrie de masse MALDI

E Propriétés mésomorphes

1 Analyses par DSC et POM

Les dendrimères octyloxybiphényles ayant été étudiés par Oswald, nous ne détaillerons pas la caractérisation des intermédiaires de synthèse. Leurs propriétés mésomorphes sont résumées dans la Tableau 3 dont les valeurs sont obtenues de la thèse de Oswald¹²⁷ sauf pour les composés **12** et **16**.

Tableau 3 : Températures et enthalpies de transitions des composés intermédiaires mesurées par DSC à 10°C/min

| Composés | Transitions | Températures [°C] | ΔH [kJ·mol ⁻¹] |
|----------------------|-----------------------|-------------------|------------------------------------|
| 3^c | Cr → Cr' | 67 | 3,3 |
| | Cr' → Cr'' | 93 | 1,8 |
| | Cr'' → S _C | 128 | 40,7 |
| | S _C → N | 142 | 0,7 |
| | N → I | 176 | 2,5 |
| 4^c | Cr → S _A | 118 | 19,7 |
| | S _A → N | 156 | |
| | N → I | 163 | 14,7 ^a |
| 5^c | Cr → S _A | 144 | 37,6 |
| | S _A → N | 162 ^b | |
| | N → I | 165 | 14,9 ^a |
| 6^c | Cr → N | 132 | 70,1 |
| | N → I | 164 | 7,1 |
| 7^c | Cr → S _A | 119 | 49,3 |
| | S _A → N | 150 | |
| | N → I | 153 | 33,3 ^a |
| 8^c | Cr → Cr' | 100 | 11,3 |
| | Cr' → Cr'' | 125 | 26,0 |
| | Cr'' → N | 144 | 96,0 |
| | N → I | 166 | 10,8 |

| Composés | Transitions | | Températures [°C] | ΔH [kJ·mol ⁻¹] |
|-----------------------|----------------|------------------|-------------------|------------------------------------|
| 9^c | Cr | → M | 91 | 25,3 |
| | M | → S _A | 126 | 63,8 |
| | S _A | → N | 148 | |
| | N | → I | 150 | 26,0 ^a |
| 11^c | Cr | → S _A | 119 | 8,9 |
| | S _A | → N | 141 | |
| | N | → I | 143 | 15,2 ^a |
| 12 | Cr | → S _A | 92 | 17,7 |
| | S _A | → N | 108 | 7,6 |
| | N | → I | 161 | 5,6 |
| 13^c | Cr | → S _A | 123 | 7,5 |
| | S _A | → I | 139 | 24,0 |
| 14^c | Cr | → S _A | 126 | 6,8 |
| | S _A | → I | 158 | 20,5 |
| 15^c | Cr | → S _A | 114 | 104,5 |
| | S _A | → N | 150 | |
| | N | → I | 152 | 32,3 ^a |
| 16 | Cr | → S _A | 100 | 10,3 |
| | S _A | → N | 140 | 2,1 |
| | N | → I | 158 | 15,5 |
| 17^c | Cr | → M1 | 117 | 15,5 |
| | M1 | → M2 | 136 | 9,0 |
| | M2 | → S _A | 140 | 2,2 |
| | S _A | → I | 145 | 24,1 |
| 18^c | Cr | → M1 | 125 | 7,1 |
| | M1 | → M2 | 135 | |
| | M2 | → S _A | 140 | 24,7 ^a |
| | S _A | → I | 149 | 26,0 |

T_g = température de transition vitreuse (déterminée durant le premier refroidissement). Les températures sont déterminées à partir de l'onset des pics obtenus durant le deuxième chauffage. Cr = solide semi cristallin, S_A = phase smectique A, S_C = phase smectique C, N = phase nématique, I = liquide isotrope, M = mésophase non identifiée. ^aSomme avec l'enthalpie de la transition précédente. ^bTransitions déterminées par microscopie. ^cComposé dont les propriétés mésomorphes sont obtenues d'après la thèse d'Oswald.¹²⁷

Comme le montre le Tableau 3, les intermédiaires de synthèse sont mésomorphes depuis le composé **3** jusqu'au composé **18**. Ils développent tous des phases nématiques et/ou smectiques. Pour exemple, la Figure 54 montre une texture de la phase nématique du composé **12**.

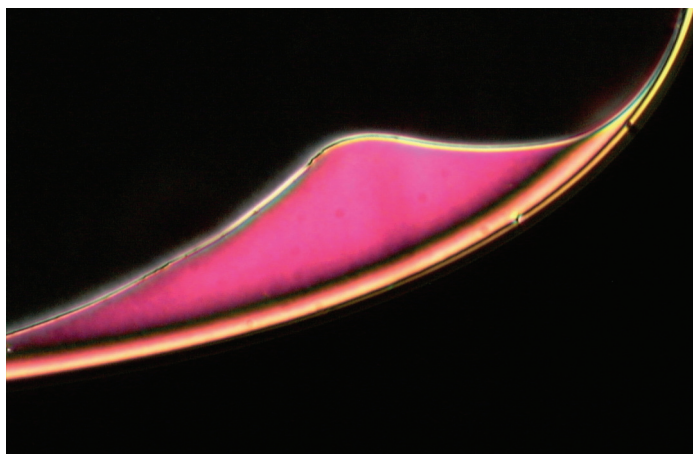


Figure 54 : Texture de la phase nématique du composé 12 à 134°C

La Figure 55 présente l'influence du groupement protecteur des malonates sur les propriétés mésomorphes. La simple perte du groupement *tert*-butyle conduit à une augmentation de la température d'isotropisation et de la plage mésomorphe au profit de la phase nématique. La déprotection de **11** et de **15** mène respectivement aux composés **12** et **16** dont l'acide malonique se retrouve libre. Cela entraîne une augmentation de la plage mésomorphe de **12** et **16** par rapport aux malonates protégés correspondants. Ce phénomène est également observé pour le méthanofullerène de première génération **14** et celui de seconde génération **18**. Néanmoins le composé **18** semble moins influencé. Outre la diminution d'encombrement stérique, cette amélioration observée est sûrement due aux interactions par liaisons hydrogène que permet le malonate déprotégé. En augmentant la génération ou en greffant un fullerène, les interactions par liaison hydrogène sont en compétition avec les interactions C₆₀-C₆₀ et inter-mésogènes, d'où la forte diminution de l'effet stabilisateur pour **18**.

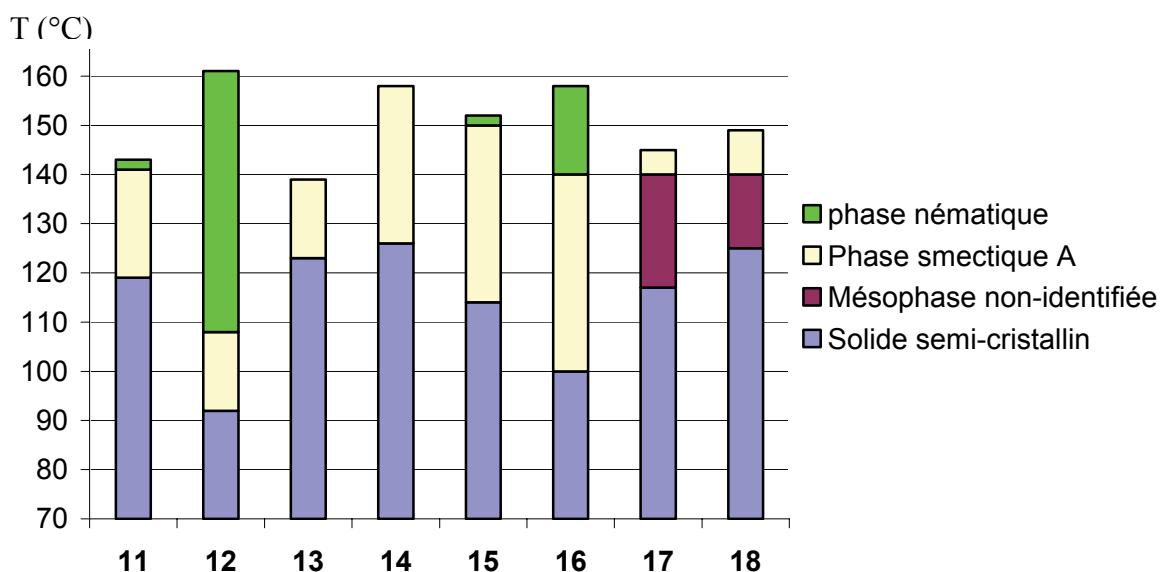


Figure 55 : Propriétés mésomorphes des composés 11 à 18

Les composés cibles présentent tous, eux aussi, des propriétés mésomorphes. Leurs propriétés sont indiquées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Températures et enthalpies de transitions des composés 25 à 30 mesurées par DSC à 10°C/min

| Composés | Transitions | Températures [°C] | ΔH [kJ·mol ⁻¹] |
|-----------|----------------------------------|--------------------|------------------------------------|
| 25 | Cr → S _A | 119 | 70,2 |
| | S _A → N | 135 | 8 |
| | N → I | 149 | 7,1 |
| 26 | Cr → S _A | 131 | 94,2 |
| | S _A → N | 143 | 9,3 |
| | N → I | 145 | 8,2 |
| 27 | Cr → S _A | 126 | 8,3 |
| | S _A → I | 139 | 30,6 |
| 28 | Cr → S _A | 117 | 9,1 |
| | S _A → I | 124 | 19,7 |
| 29 | Cr → S _B ^a | 80-90 ^b | |
| | S _B → S _A | 125 | 7,5 |
| | S _A → I | 134 | 27,9 |
| 30 | Cr → S _B ^a | 80-90 ^b | |
| | S _B → S _A | 121 | 8,7 |
| | S _A → I | 142 | 21,0 |

Les températures sont déterminées à partir de l'onset des pics obtenus durant le deuxième chauffage. Cr = solide semi-cristallin, S_A = phase smectique A, S_B = phase smectique B, N = phase nématique, I = liquide isotrope. ^aPhase déterminée par Rayons-X. ^bTransition non observée par DSC ou POM mais par XRD.

Les observations par POM et analyses par DSC ont montré que les composés **25** à **30** développent tous des phases smectiques A et parfois nématiques, ce qui est en accord avec les propriétés des composés intermédiaires. Cependant, le développement de textures caractéristiques des phases a été assez laborieux pour les méthanofullerènes. En effet, ceux-ci développent essentiellement des textures non caractéristiques similaires à celle de la Figure 56. La Figure 57 dévoile néanmoins des coniques focales de la phase smectique A du composé **27** et la Figure 58 montre une texture de la phase nématique du composé **25**.

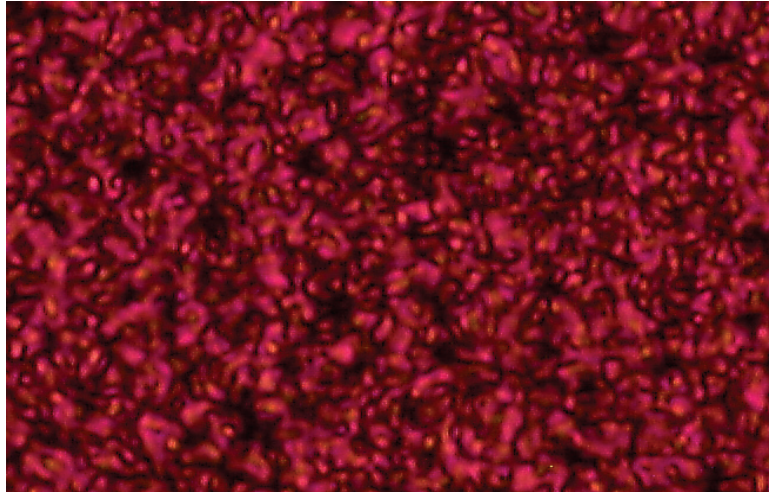


Figure 56 : Texture smectique A du composé 30 à 141°C

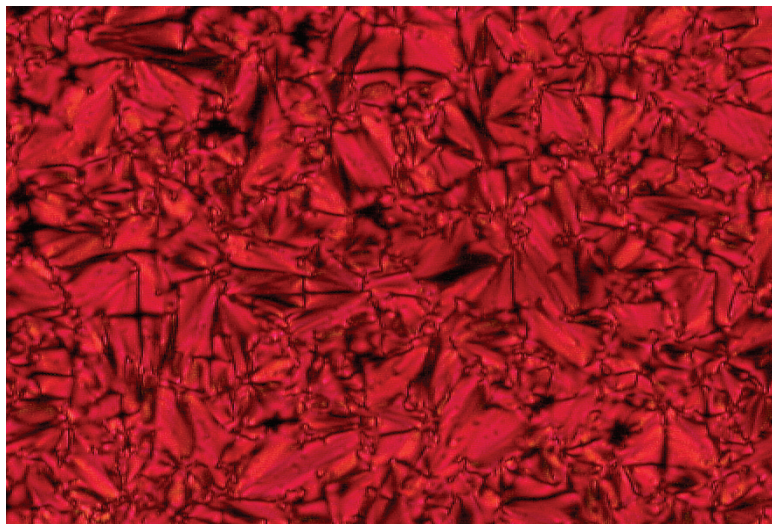


Figure 57 : Coniques focales de la phase smectique A du composé 27 à 134°C

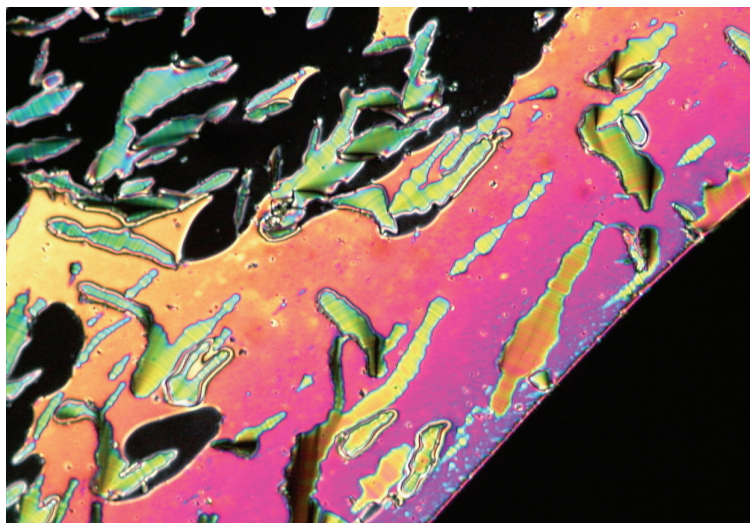


Figure 58 : Texture de la phase nématique du composé 25 à 139°C

La comparaison des propriétés des composés cibles entre eux (Figure 59) et avec les composés intermédiaires **11** à **18** a révélé plusieurs éléments dont tout d'abord l'homogénéité des résultats. Comme attendu le ferrocène monoalkylé déstabilise les mésophases mais moins que le ferrocène peralkylé dont le volume est encore plus grand. Le fullerène diminue également la plage mésomorphe, tandis que l'oxydation la stabilise au profit de la phase smectique A.

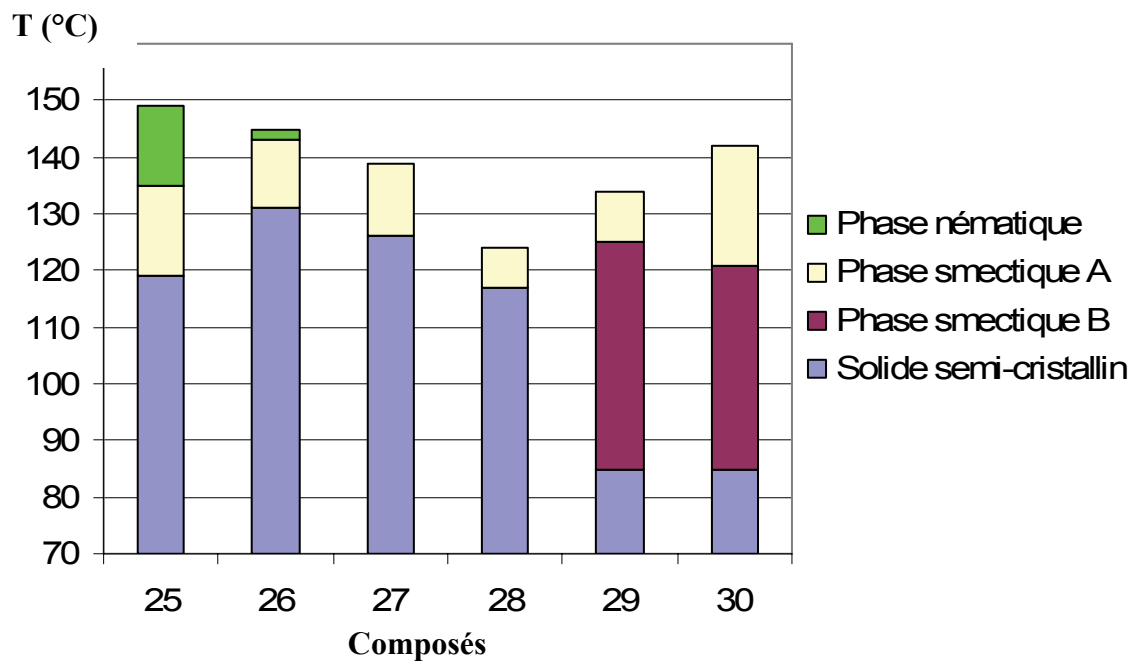


Figure 59 : Propriétés mésomorphes des composés 25 à 30

2 Etudes des fulléropyrrolidines par diffraction des rayons X

L'étude de la diffraction aux rayons-X des composés **29** et **30** a confirmé et complété les résultats obtenus en DSC et POM. Tout d'abord, les composés oxydés et réduits ont des propriétés mésomorphes similaires et se trouvent tous deux dans un état semi-cristallin à température ambiante. Ensuite, **29** et **30** développent bien une phase smectique A, conformément au Tableau 4, ce qui corrobore les observations en microscopie à lumière polarisée.

De plus, l'analyse par XRD a montré qu'il y a une transition de l'état semi-cristallin vers une phase smectique entre 80°C et 90°C pour les composés **29** et **30**. Cette phase lamellaire est d'ailleurs même bien développée, en témoignent les trois ordres de diffraction observés dans la région des petits angles à 120 et 110°C pour respectivement **29** (Figure 60) et **30** (Figure 61). Les distances d_{001} à d_{003} ont bien des rapports 1 : 2 : 3. En outre, cette phase smectique possède un ordre de position à l'intérieur des couches, mis en évidence par le pic $s1$, correspondant à une phase hexagonale. Le halo diffus h_3 indique de plus que les chaînes alkyles sont fluides à l'intérieur de cette phase. Considérant les observations en POM, nous avons conclu qu'il s'agissait d'une phase smectique B.

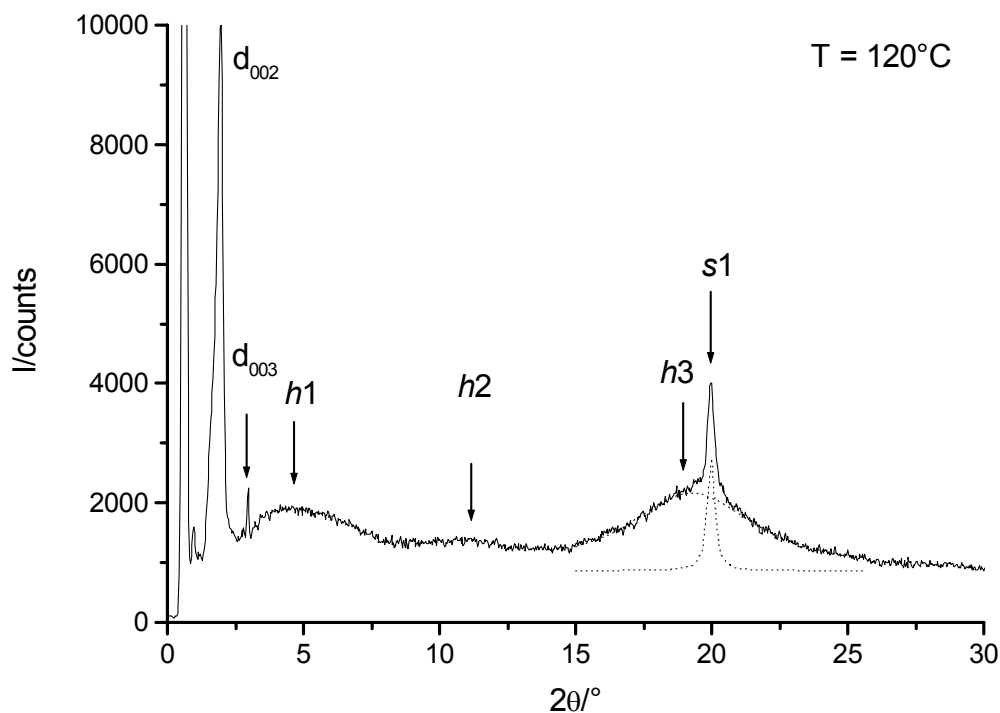


Figure 60 : Diffractogramme enregistré à 120°C pour le composé **29**

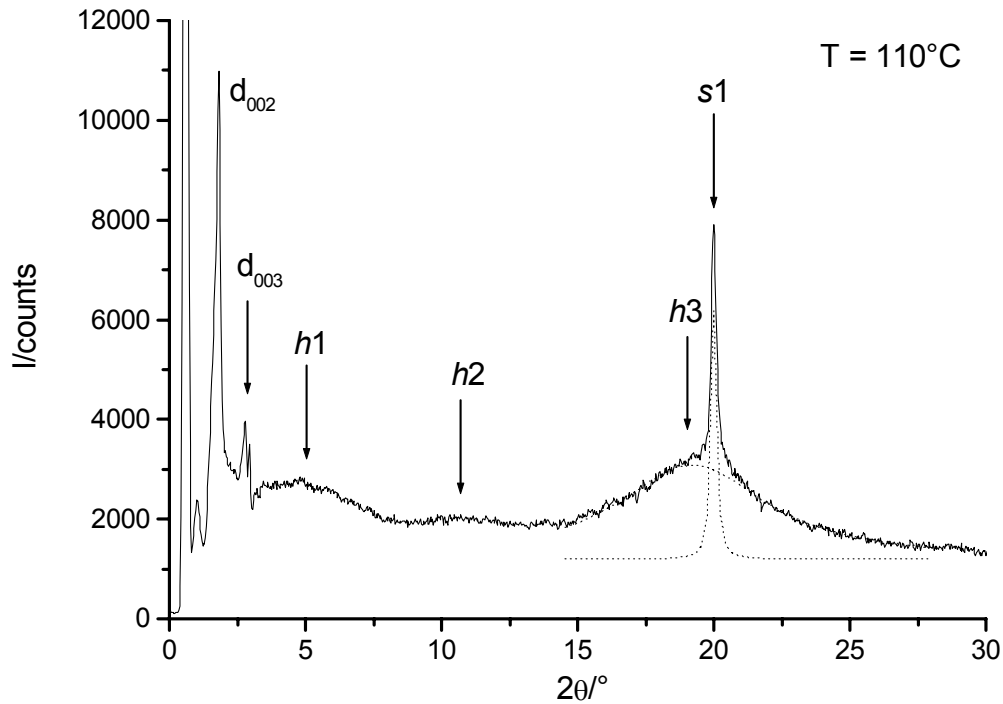


Figure 61 : Diffractogramme enregistré à 110°C pour le composé **30**

Nous avons aussi constaté une quasi invariance de la périodicité des couches lors du passage de la phase smectique B vers la phase smectique A comme le montrent le Tableau 5 et le Tableau 6. Les diffractogrammes ont également mis en évidence des arrangements latéraux intralamellaires identifiés comme étant ceux du C₆₀ et du ferrocène à 16-17 Å (*h1*) et à 8,15 Å (*h2*), à l'intérieur des couches.

L'aire moléculaire (*A*) a été calculée pour le composé **29** :

A 120°C: $V = 4520 \text{ \AA}^3$, $d = 87,35 \text{ \AA}$, ce qui donne $A = 52,0 \text{ \AA}^2$.

A 130°C: $V = 4550 \text{ \AA}^3$, $d = 86,25 \text{ \AA}$, et $A = 52,5 \text{ \AA}^2$

Aire moléculaire (*A*) du composé **30** :

A 110°C: $V = 4795 \text{ \AA}^3$, $d = 91,4 \text{ \AA}$, ce qui donne $A = 52,5 \text{ \AA}^2$.

A 130°C: $V = 4860 \text{ \AA}^3$, $d = 94,0 \text{ \AA}$, et $A = 52,0 \text{ \AA}^2$.

Dans le cas du composé **30**, en augmentant la température, il y a peut être une plus grande ségrégation, correspondant à une augmentation de l'épaisseur lamellaire, et aussi, à une diminution de l'aire moléculaire, la périodicité augmentant plus rapidement que le volume. La différence entre les composés **29** et **30** est due aux interactions électrostatiques. Les molécules oxydées étant porteuses de charges positives (**30** est sous la forme d'un cation Fc⁺) celles-ci vont avoir tendance à se repousser ce qui va augmenter l'épaisseur de la couche par rapport à la forme réduite (**29**).

Tableau 5 : Variation de la périodicité en fonction de la température et diffractogrammes du composé 29

| Température (°C) | Périodicité mesurée (Å) | Périodicité calculée (Å) | Cliché de diffraction |
|-----------------------|---|--|-----------------------|
| 120 (S _B) | d ₀₀₁ = 87,5 d ₀₀₂ = 43,5 d ₀₀₃ = 29,2 | d ₀₀₁ = 87,35 d ₀₀₂ = 43,6 d ₀₀₃ = 29,1 | |
| 130 (S _A) | d ₀₀₁ = 86,55 d ₀₀₂ = 42,8 d ₀₀₃ = 28,85 | d ₀₀₁ = 86,25 d ₀₀₂ = 43,15 d ₀₀₃ = 28,75 | |

Tableau 6 : Variation de la périodicité en fonction de la température et diffractogrammes du composé 30

| Température (°C) | Périodicité mesurée (Å) | Périodicité calculée (Å) | Cliché de diffraction |
|-----------------------|--|--|-----------------------|
| 110 (S _B) | d ₀₀₁ = 92,0 d ₀₀₂ = 45,6 d ₀₀₃ = 30,35 | d ₀₀₁ = 91,4 d ₀₀₂ = 45,7 d ₀₀₃ = 30,45 | |
| 130 (S _A) | d ₀₀₁ = 94,0 d ₀₀₂ = 47,0 d ₀₀₃ = 31,3 | d ₀₀₁ = 94,0 d ₀₀₂ = 47,0 d ₀₀₃ = 31,35 | |

3 Organisations supramoléculaires

L'organisation supramoléculaire dans la couche smectique est essentiellement gouvernée par des facteurs stériques comme la surface projetée du C_{60} ($90\text{-}100 \text{ \AA}^2$), celle du ferrocène ($45\text{-}50 \text{ \AA}^2$) et celle des mésogènes ($22\text{-}25 \text{ \AA}^2$). A 120°C , l'épaisseur des couches mesurée par diffraction des rayons-X est de 87 \AA pour le composé **29**. Comme la longueur de la molécule en conformation étendue est de 86 \AA (Figure 62), nous avons postulé une organisation monomoléculaire dans la couche (Figure 63). Une autre possibilité d'arrangement, en accord avec les résultats observés par diffraction des rayons-X, serait une organisation en bicouches comprenant de fortes interdigitations (Figure 64). Une telle organisation nécessite que la molécule soit non pas dans sa conformation étendue mais repliée partiellement (Figure 65). Cette organisation en bicouche permettrait de placer 4 mésogènes ($4 \times 25 \text{ \AA}^2$), donc deux dendrimères, derrière un C_{60} ce qui ramènerait la section moléculaire à environ 50 \AA^2 comme calculé par diffraction des rayons-X. Dans ce schéma, l'épaisseur de la bicouche serait fonction des interdigitations c'est-à-dire ici du mésogène (L_2) et de la longueur de la molécule repliée (L_1) : $d = 2L_1 - L_2 = 85 \text{ \AA}$. Cet arrangement en bicouche semble le plus réaliste.

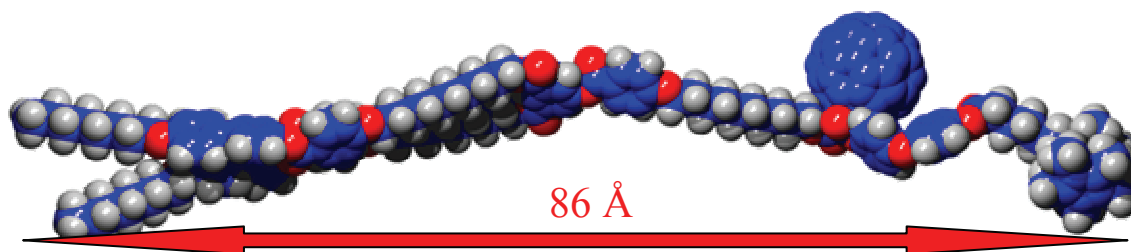


Figure 62 : Modélisation du composé **29** en conformation étendue avec le logiciel Hyperchem

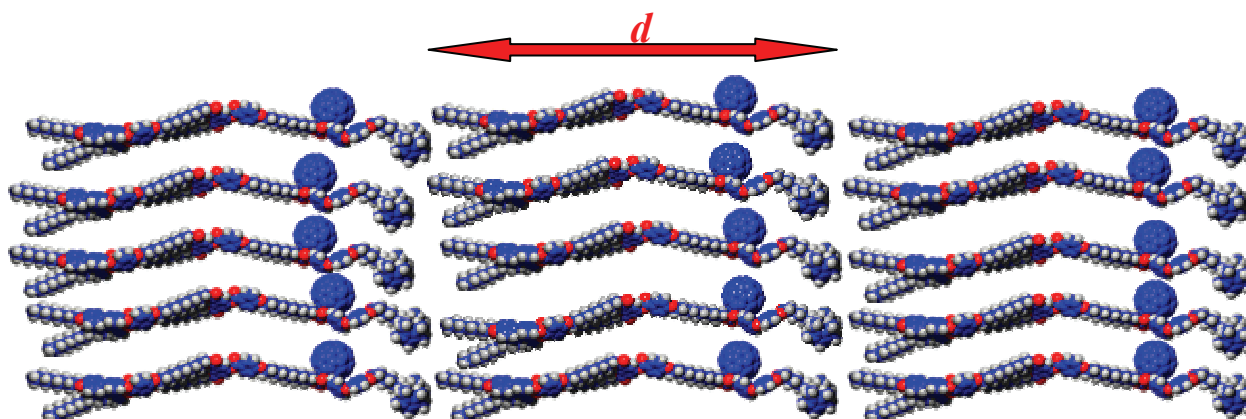


Figure 63 : Représentation schématique d'une organisation en monocouches de **29**

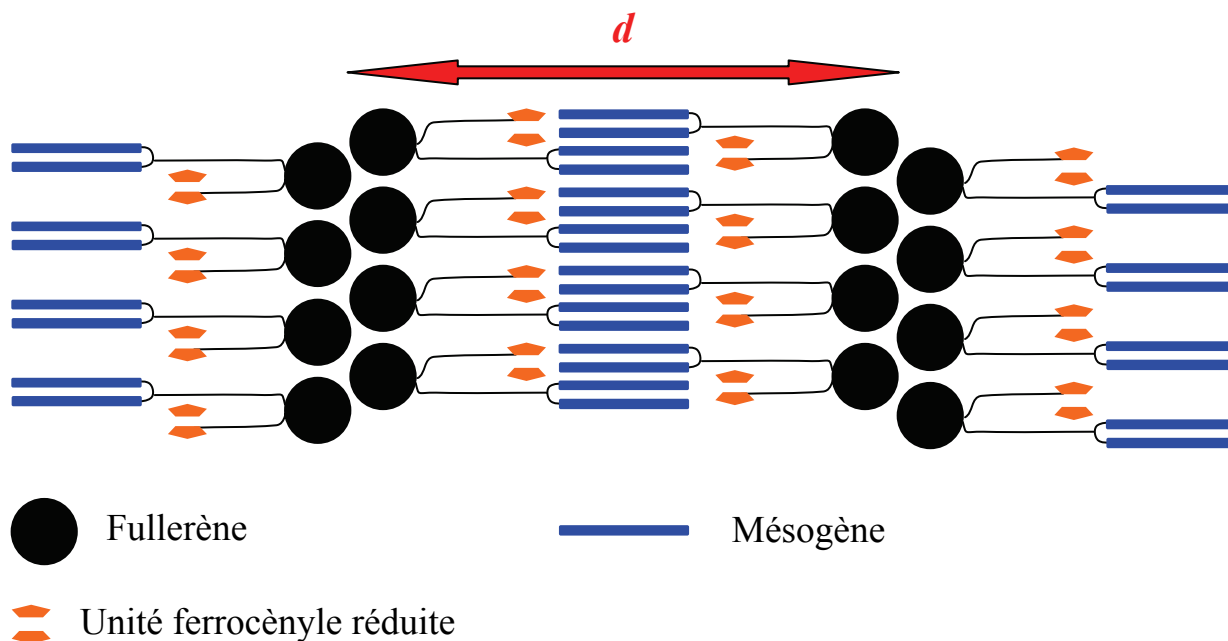


Figure 64 : Représentation schématique d'une organisation en bicouches de 29

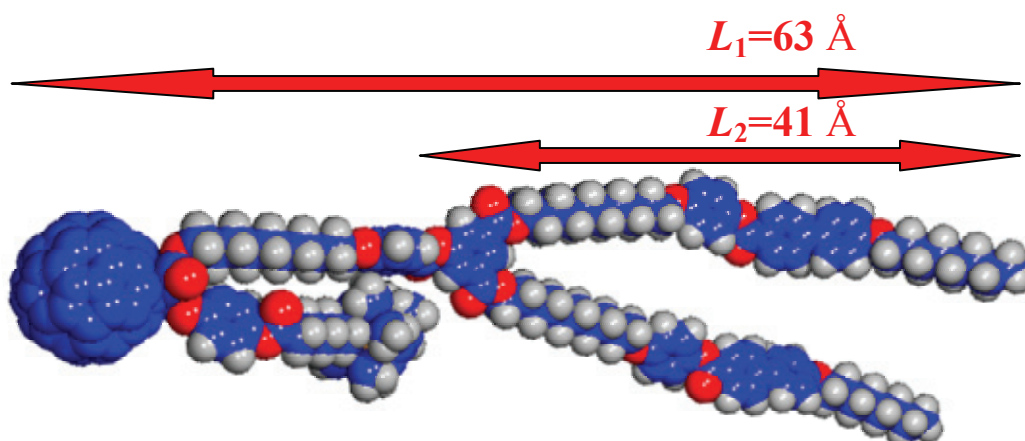


Figure 65 : Modélisation du composé 29 en conformation repliée avec le logiciel Hyperchem

Structuellement, le composé **30** varie de **29** par l'oxydation de l'unité ferrocényle et par la présence d'un anion tosylate (Figure 67). Les analyses par XRD ont montré que le produit oxydé présentait une épaisseur de couche supérieure à celle du composé réduit (4 à 8 Å de plus selon la phase). Cette variation peut s'expliquer si le tosylate se trouve à proximité du ferrocène et du point de branchement du dendrimère, car dans ce cas les interdigitations ne pourront pas être maximales ce qui va augmenter l'épaisseur de la couche (Figure 67).

F Conclusion

Le but de ce chapitre était la synthèse de dyades ferrocène-fullerène mésomorphes. Nous avons obtenu plusieurs dyades contenant du ferrocène monoalkylé ou peralkylé ainsi que leurs homologues sans fullerène. Ces composés développent tous des phases lamellaires. L'étude de la diffraction des rayons-X sur les composés réduits et oxydés contenant le ferrocène peralkylé a permis d'établir un modèle d'organisation supramoléculaire en bicouches. Il a aussi été établi que l'oxydation n'a que peu d'influence sur les propriétés mésomorphes ce qui n'était pas évident. En effet, Deschenaux et al. avaient montré dès 1996 que, sur un composé contenant le ferrocène peralkylé, l'espèce réduite pouvait ne présenter aucune propriété mésomorphe tandis que le composé oxydé développait une phase smectique A monotrope (Figure 68).¹³¹ Plus tard, les mêmes auteurs ont décrit un ferrocène similaire présentant une phase colonnaire rectangulaire monotrope.¹³² Le rôle majeur des interactions électrostatiques sur la génération du mésomorphisme était donc établi. Avec les composés **29** et **30**, nous avons mis en exergue que les interactions dendritiques jouent un rôle plus important que les interactions électrostatiques.

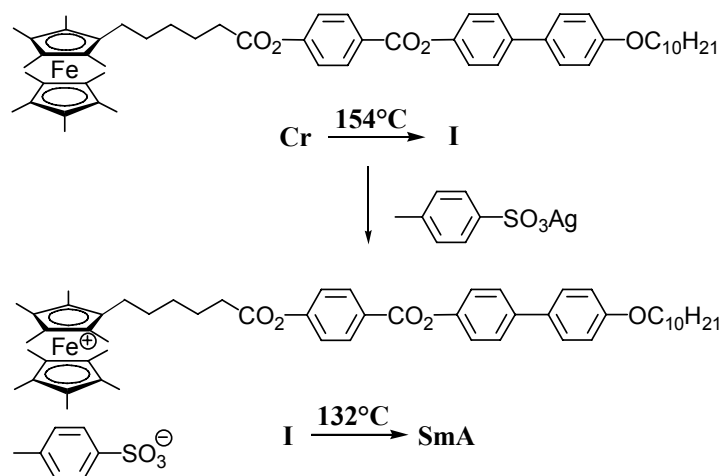


Figure 68 : Première oxydation de ferrocène perméthylé induisant du mésomorphisme

IV Dendrimères bisméthanofullerènes reliés par une unité ferrocényle

A Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons montré les caractéristiques de dyades ferrocène-fullerène. Outre des transferts d'électrons photo-induits, ces assemblages ont montré des propriétés mésomorphes intéressantes modulées par le C₆₀ selon les générations de dendrimères. Il nous est alors paru intéressant d'augmenter la teneur en fullerène des macromolécules, pour en étudier l'influence sur les propriétés mésomorphes. Cette étude a donc eu pour but l'obtention de triades bisfullerène-ferrocène liquides-cristallines. La littérature relate quelques dimères du C₆₀, comme la triade C₆₀-TTF-C₆₀ de Guldi (Figure 69) qui a montré le potentiel d'application des dimères du C₆₀ dans les dispositifs photovoltaïques.¹³³

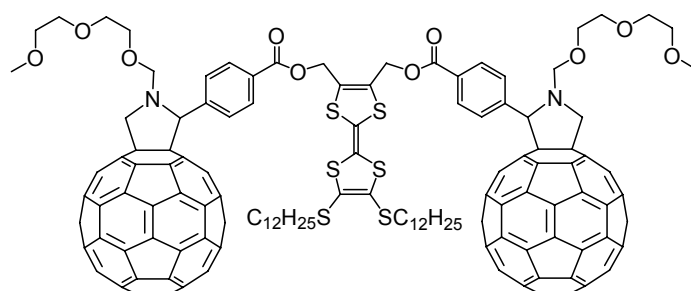


Figure 69 : triade C₆₀-TTF-C₆₀ de Guldi

Nous avons envisagé la synthèse de dérivés du ferrocène substitués par deux dendrimères comportant chacun un fullerène (Schéma 15), avec pour objectif que ces composés soient mésomorphes, ce qui n'a jamais été publié sur ce type de triades. Afin de pouvoir établir des comparaisons pertinentes avec les dendrimères présentés dans le deuxième chapitre, nous avons choisi des dendrimères octyloxybiphényles de première et deuxième génération et un espaceur flexible. Les cibles FcbisFull Gn et FcφbisFull Gn (Figure 70) ont alors été choisies (n = génération du dendrimère ; φ = phényle).

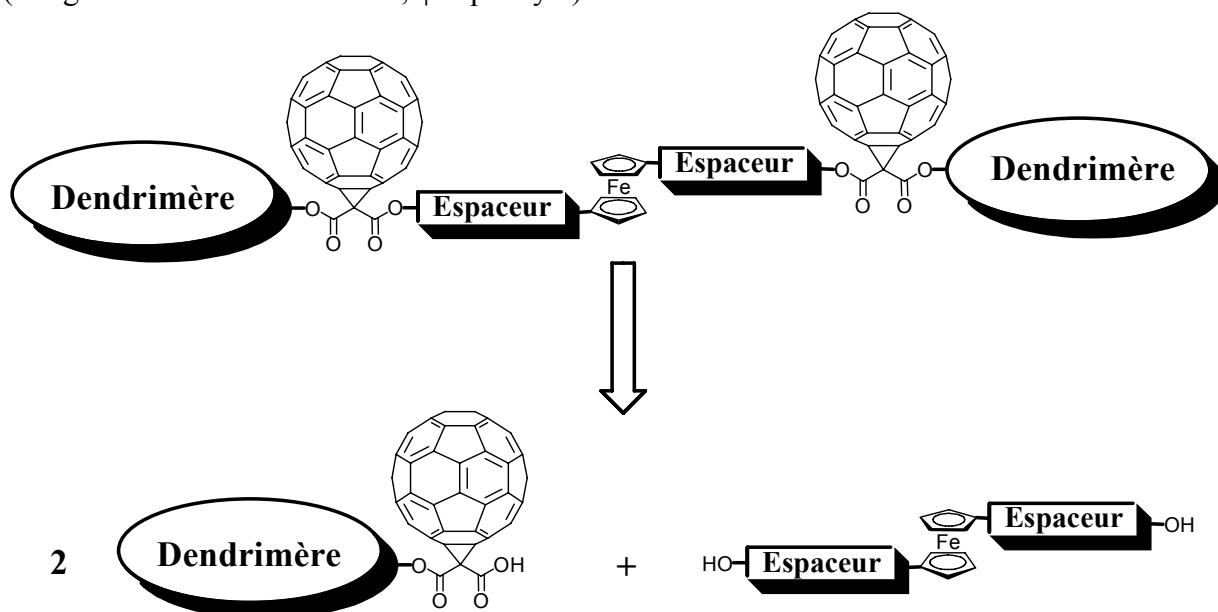
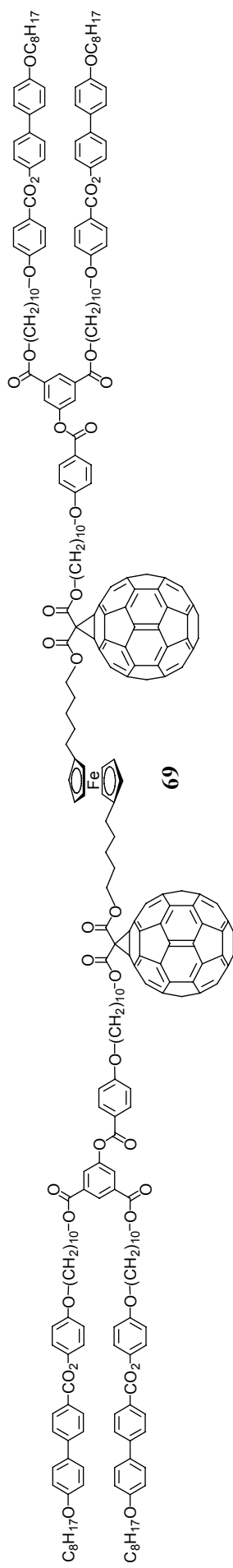
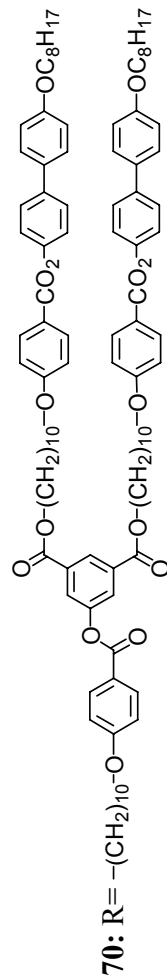
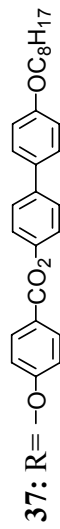
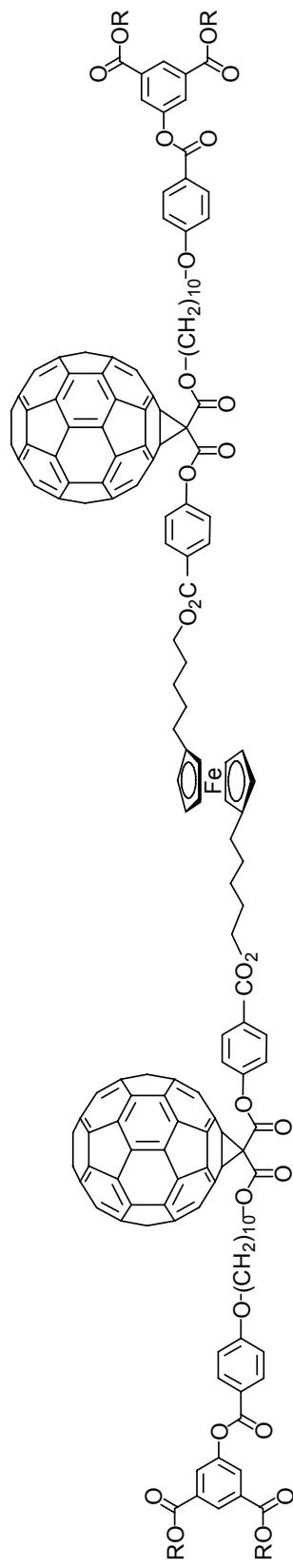


Schéma 15 : Rétrosynthèse schématique des composés cibles



Fc ϕ bisFull G1



Fc ϕ bisFull Gn

Figure 70 : Molécules cibles

B Synthèses

La méthode de synthèse de la partie dendritique étant la même que celle utilisée dans le chapitre précédent, nous ne la redétaillerons pas dans cette partie.

1 Synthèse du premier cœur ferrocényle

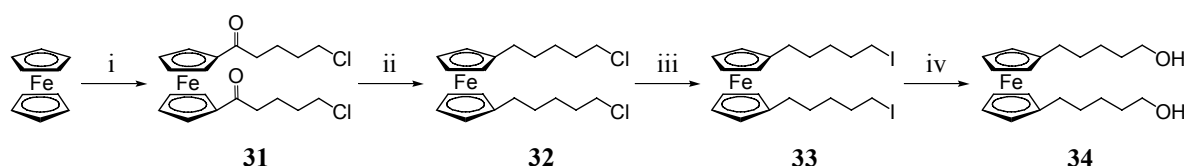


Schéma 16 : i) Chlorure de 5-chlorovaléroyle, AlCl_3 , Zn, CH_2Cl_2 , reflux, 2 jours, 63% ; ii) LiAlH_4 , AlCl_3 , Et_2O , T.A., 2h, 100% ; iii) NaI, Acétone, T.A., 3 jours, 100% ; iv) HMPA/ H_2O , 100°C , 12 h, 79%

Le cœur ferrocényle **34** est obtenu en quatre étapes à partir du ferrocène. Tout d'abord, une acylation de Friedel et Crafts du chlorure de 5-chlorovaléroyle sur le ferrocène, catalysée par le chlorure d'aluminium, conduit à **31**. Les groupements carbonyles du composé **31** sont réduits sous l'action d'un hydrure métallique (LiAlH_4), pour fournir **32**. Puis, une substitution nucléophile sur le dérivé halogéné **32** permet de remplacer les chlorures par des atomes d'iode, par réaction avec l'iodure de sodium, menant ainsi au dérivé **33**. Enfin, la combinaison d'eau avec un solvant polaire aprotique,¹³⁴ l'hexaméthylphosphoramide, a permis la conversion de l'iode **33** en alcool, menant ainsi au composé **34** (Schéma 16).

2 Synthèse du second cœur ferrocényle

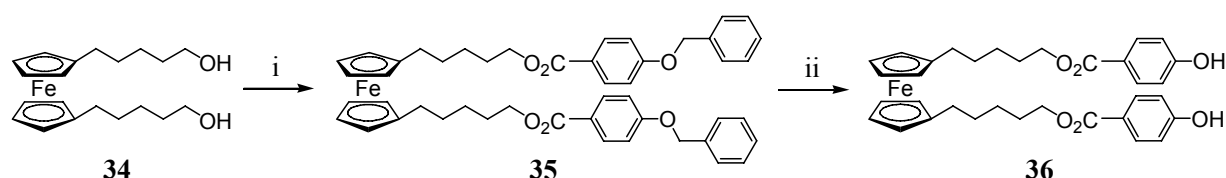


Schéma 17 : i) Acide *p*-benzyloxybenzoïque, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , 0°C , 6 h, 92% ; ii) H_2 4 Bar, Pd/C, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$, T.A., 12 h, 96%

L'estérification de l'alcool **34**, avec deux équivalents d'acide *p*-benzyloxybenzoïque, catalysée par le DCC et le DPTS, conduit au composé **35**. Puis, la déprotection des fonctions phénols, par hydrogénolyse sous pression d'azote, permet d'obtenir le diol **36** (Schéma 17).

3 Synthèse des molécules cibles

Le premier objectif synthétique a été l'obtention de triades bisfullerène-ferrocène à partir du cœur ferrocényl **34**. Ce dérivé du ferrocène possède deux chaînes flexibles terminées par une fonction alcool primaire. La double estérification du diol **34** avec deux équivalents d'acide **14** n'a pu être observée, même en modifiant les conditions standards d'estérification, pourtant bien maîtrisées, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent.

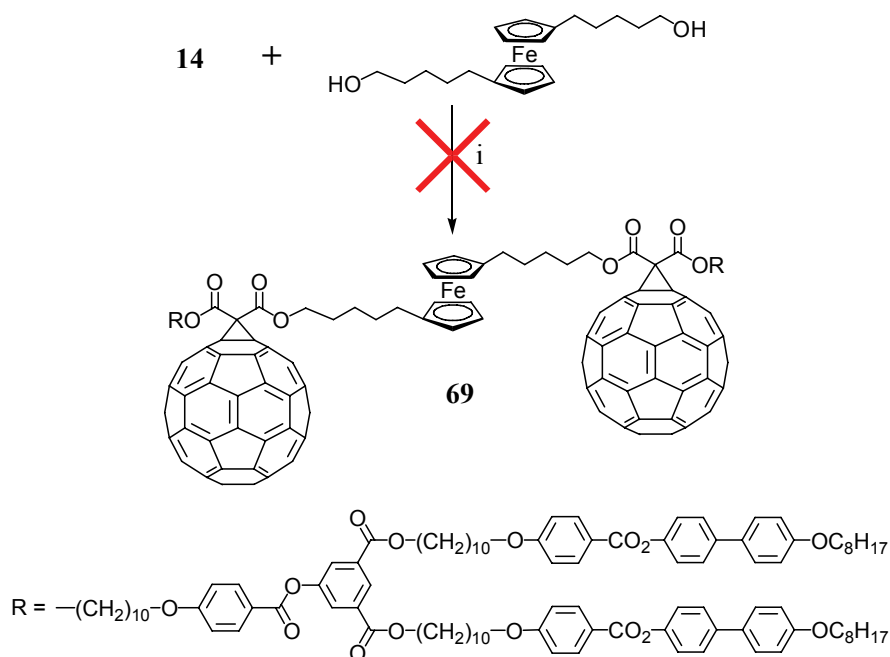


Schéma 18 : i) DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , T.A., 24 h

Nous nous sommes alors orientés vers le second cœur ferrocényle, à savoir, un dérivé du ferrocène ayant des fonctions phénoliques. En effet, les phénols sont connus pour être plus réactifs que les alcools primaires. En outre, le choix de ce nouvel espaceur, par sa grande ressemblance avec celui utilisé dans le chapitre précédent, pourra permettre des comparaisons plus pertinentes. En effet, l'espaceur du ferrocène **36** ne diffère des espaceurs des ferrocènes **21** et **24** que par le sens de la fonction ester. L'espaceur ne faisant pas partie du mésogène, cette différence ne devrait pas influencer sur les propriétés mésomorphes.

La synthèse de la triade **37** est alors obtenue directement à partir du ferrocène **36**. En présence de DCC et de DPTS, la double estérification du diol **36** avec deux équivalents d'acide **14** a conduit au composé **37** (Schéma 19).

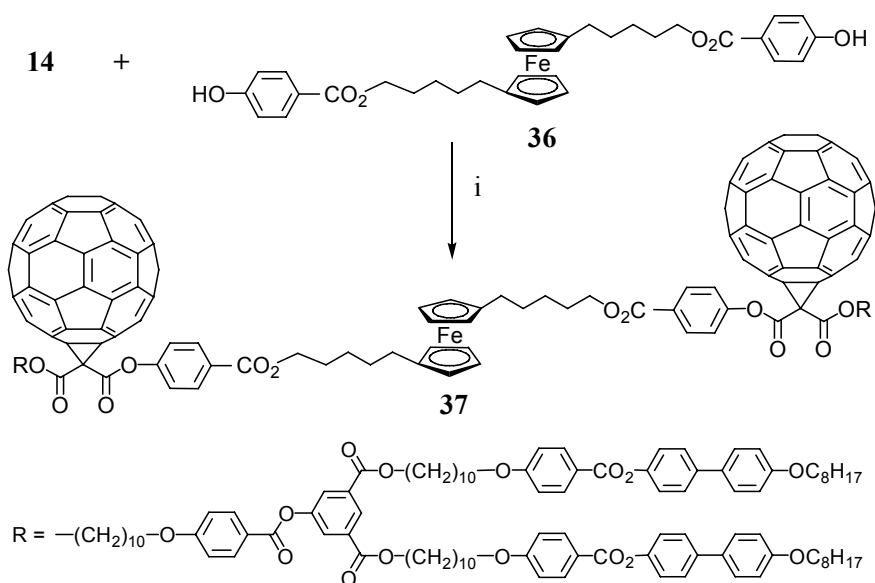


Schéma 19 : i) DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , T.A., 6 h, 78%

De façon similaire à la préparation de **37**, nous avons essayé d'obtenir le bisfullerène de seconde génération (Schéma 20). Cependant, la modulation des conditions expérimentales n'a pas permis d'atteindre cet objectif. En effet, le suivi de la réaction par CCM et l'analyse RMN ne montrent pas d'autre méthanofullerène que le réactif **18**. Le ferrocène **36** est lui aussi retrouvé inchangé, c'est-à-dire avec ces deux fonctions phénols libres. Afin d'activer davantage l'acide **18** pour faciliter l'estérification, nous avons essayé, sans succès, de passer par un chlorure d'acide ou d'utiliser un meilleur groupement partant comme l'hydroxybenzotriazole (HOBT).

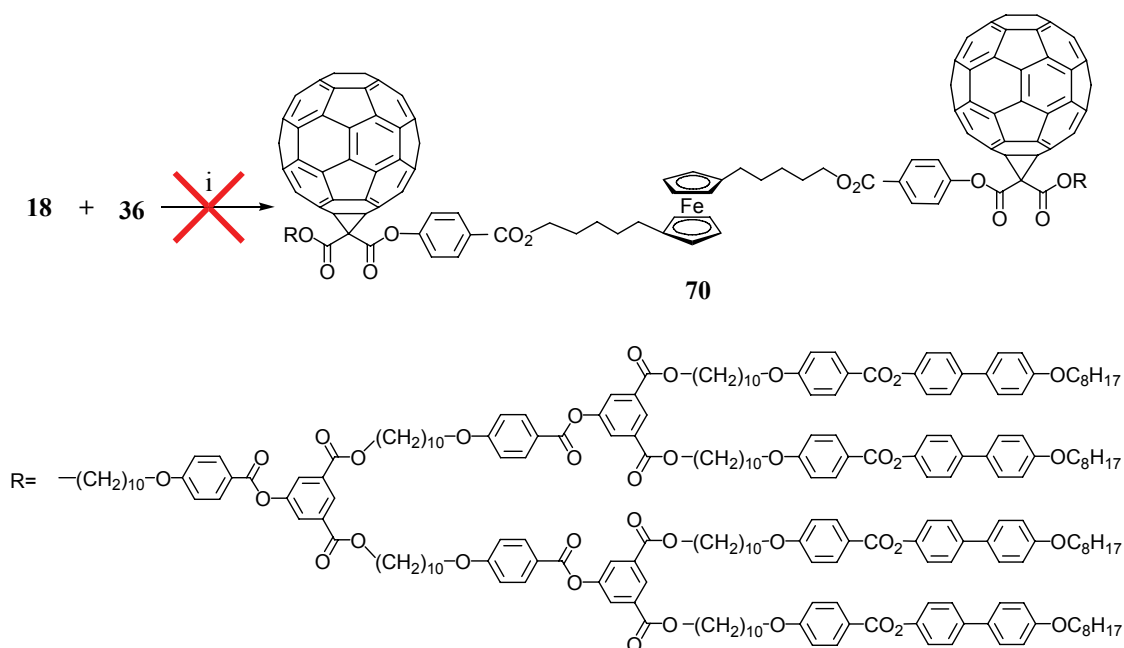


Schéma 20: i) DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , T.A., 24 h

C Caractérisations

La caractérisation des intermédiaires dendritiques est présentée dans le troisième chapitre. Quant aux coeurs ferrocényles **34** et **36**, ils ont été caractérisés par analyse élémentaire et résonance magnétique nucléaire du proton. En plus de ces analyses, le composé **37** a été caractérisé par spectroscopie UV-Visible et spectroscopie de masse. Les résultats concordent avec les structures.

1 Spectroscopie UV-Visible

L'analyse du spectre d'absorption UV-Visible (Figure 71) du composé **37** est bien en accord avec la structure, comme le montre les valeurs de l'absorption présentées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Valeurs de l'absorption UV-Visible du bis fullerène **37**

| Composés | λ max(nm) | ϵ (l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹) |
|-----------|-------------------|---|
| 37 | 686 | 407 |
| | 486 | 3198 |
| | 426 | 5300 |

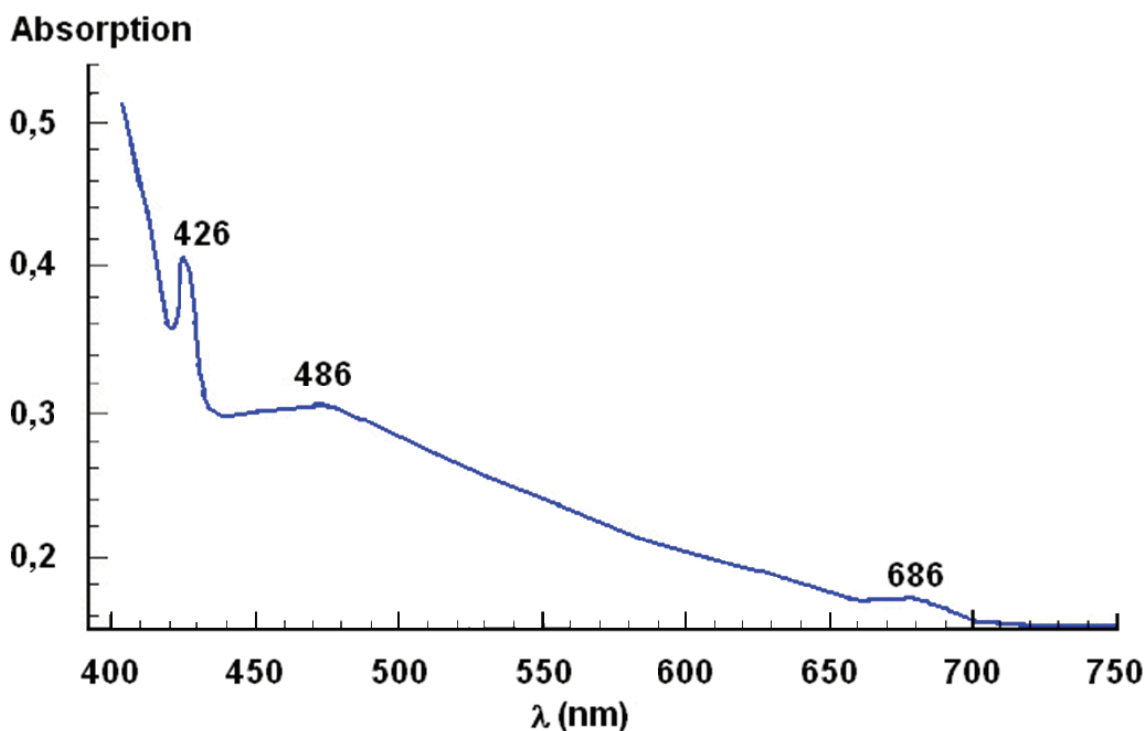


Figure 71 : Spectre UV-Visible du composé **37** enregistré dans le CH₂Cl₂

2 Spectroscopie RMN

La spectroscopie RMN a permis de confirmer la structure des ferrocènes et celle du composé **37**. Les spectres RMN des ferrocènes **31** à **36** varient notamment au niveau des triplets liés aux CH₂ en bout de chaîne (Tableau 8).

Tableau 8 : Déplacements chimiques des triplets liés au CH₂ en bout de chaîne

| Composé | δ du triplet de CH ₂ -X (ppm) | Nature du groupement X |
|-----------|--|------------------------|
| 31 | 3,61 | Cl |
| 32 | 3,54 | Cl |
| 33 | 3,21 | I |
| 34 | 3,63 | OH |
| 35 | 4,30 | O-Phényl-OBn |
| 36 | 4,31 | O-Phénol |

Concernant le composé **37**, son spectre RMN montre bien les pics relatifs aux protons de la partie dendritique et de la partie ferrocényle comme le montrent les agrandissements de la Figure 73 et de la Figure 74. En effet, le spectre présente bien d'une part les pics correspondant à la partie dendritique aromatique (pics 1, 2, 4, 5 et 6) et aliphatique (pics 8, 9, 11 et 12) et d'autre part les pics de la partie ferrocényle (pics 3, 7, 10 et 13).

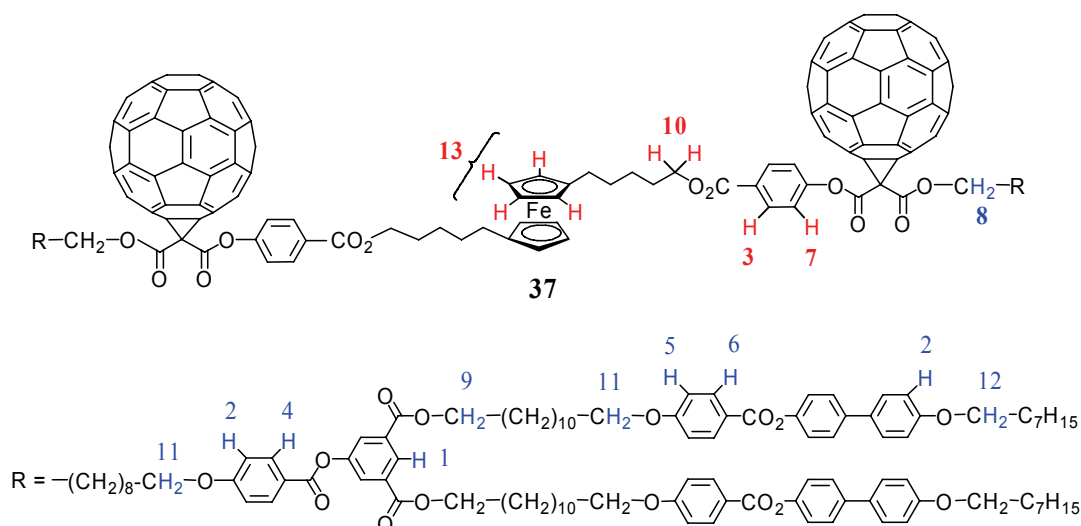


Figure 72 : Numérotation des protons de **37** en accord avec l'analyse RMN (la numérotation est réalisée en fonction des pics des agrandissements du spectre RMN correspondant)

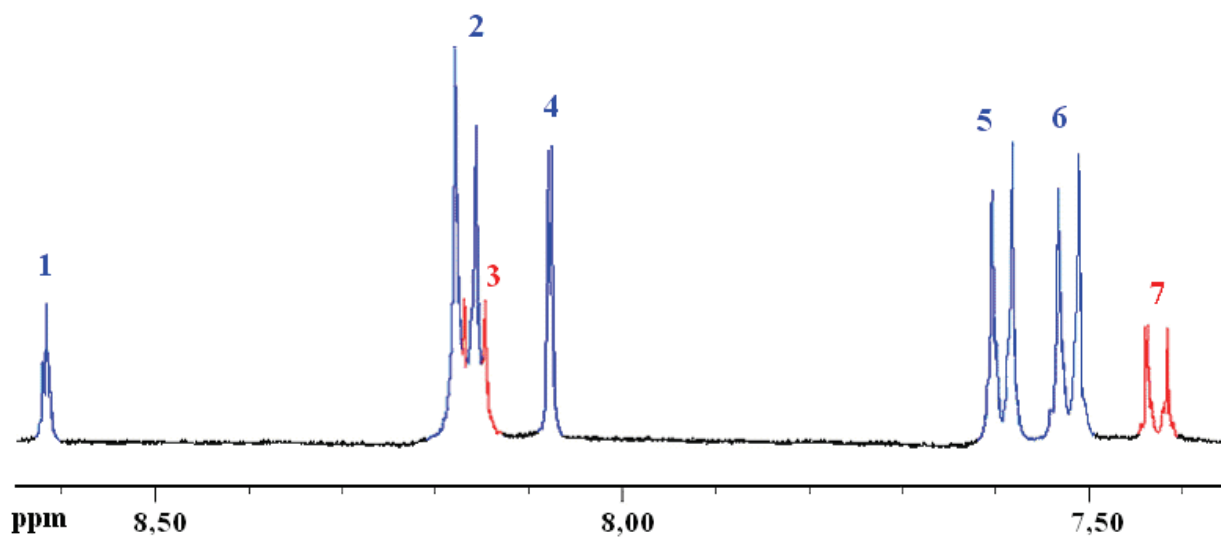


Figure 73 : Premier agrandissement du spectre RMN de 37

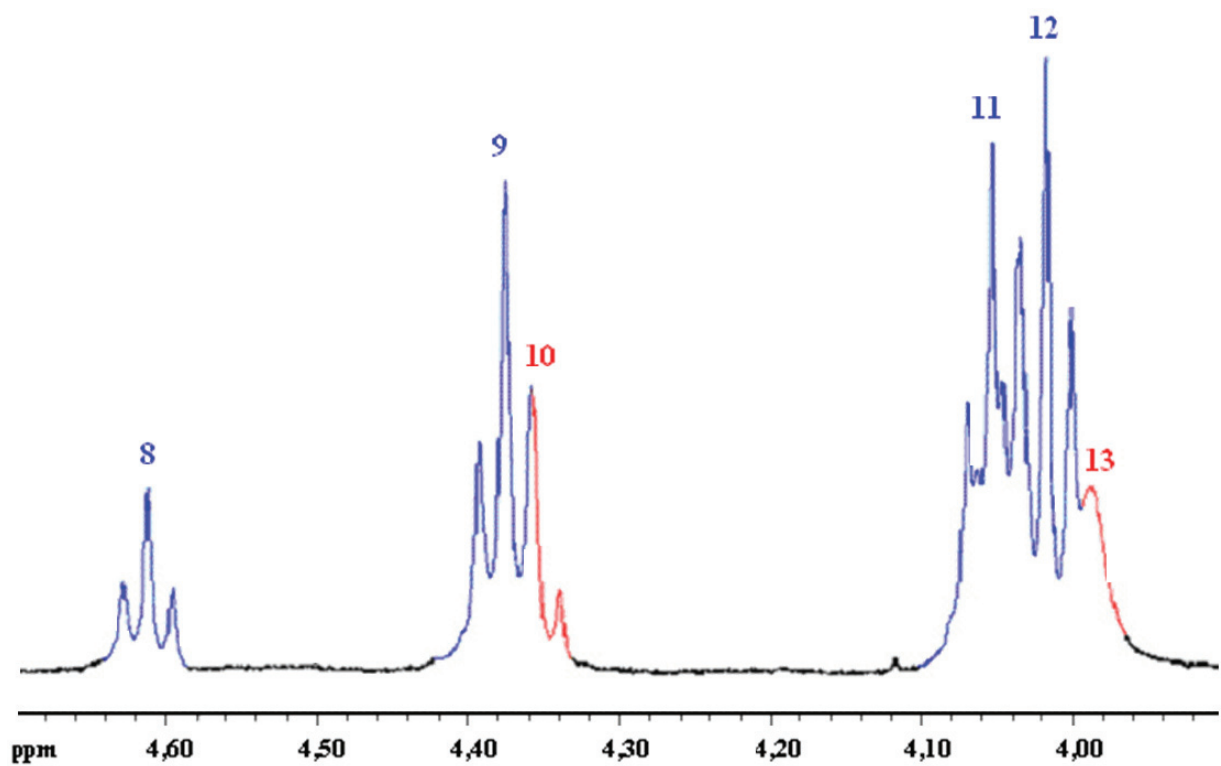


Figure 74 : Second agrandissement du spectre RMN de 37

3 Spectroscopie de Masse

La spectre de masse du composé **37** a été réalisé avec la méthode MALDI en utilisant le DCTB (*trans*-2-[3-(4-*tert*-butylphényl)-2-méthyl-2-propénylidène] malononitrile) comme matrice. Comme le montre la Figure 75, l'ion moléculaire est bien observé. De plus, l'agrandissement du pic de l'ion moléculaire (Figure 76a) est en accord avec sa simulation numérique (Figure 76b).



Figure 75 : Spectre de Masse MALDI du composé **37**

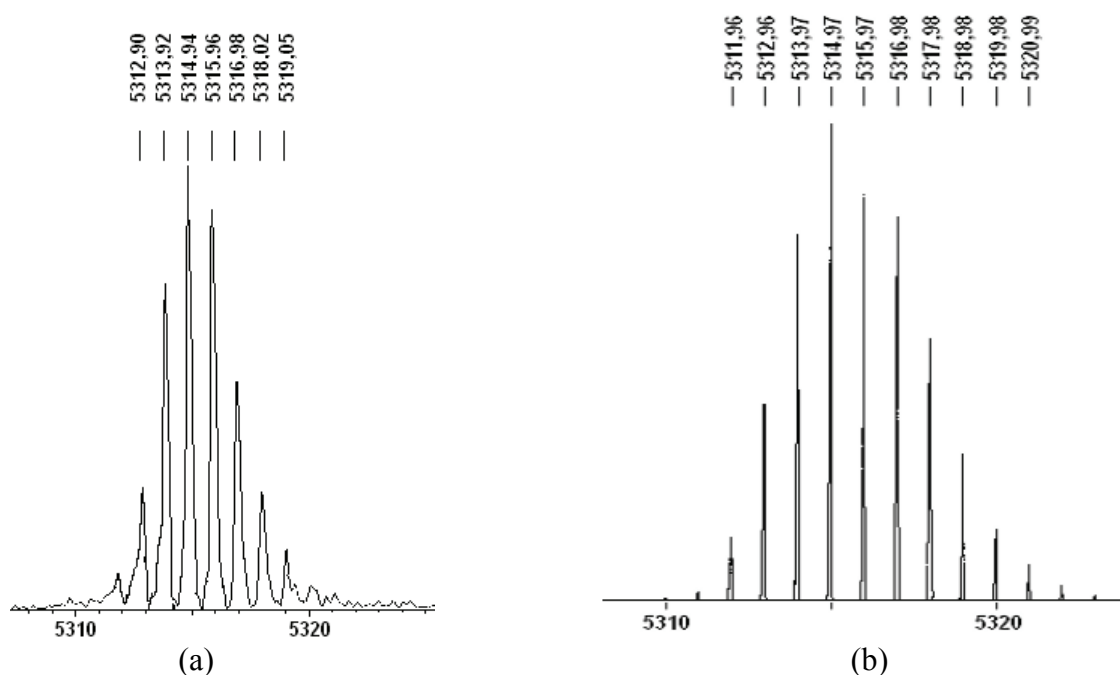


Figure 76 : Agrandissement du pic de l'ion moléculaire (a) et sa simulation numérique (b)

L'interprétation des fragments (Figure 77) est également en accord avec la structure. En effet, le pic à 720 Dalton correspond à la perte d'un fullerène, le pic à 2684,95 Dalton coïncide avec la rupture du « sandwich » métallique et enfin, le pic à 2957,11 Dalton concorde avec la cassure de la fonction ester entre le malonate et l'espaceur.

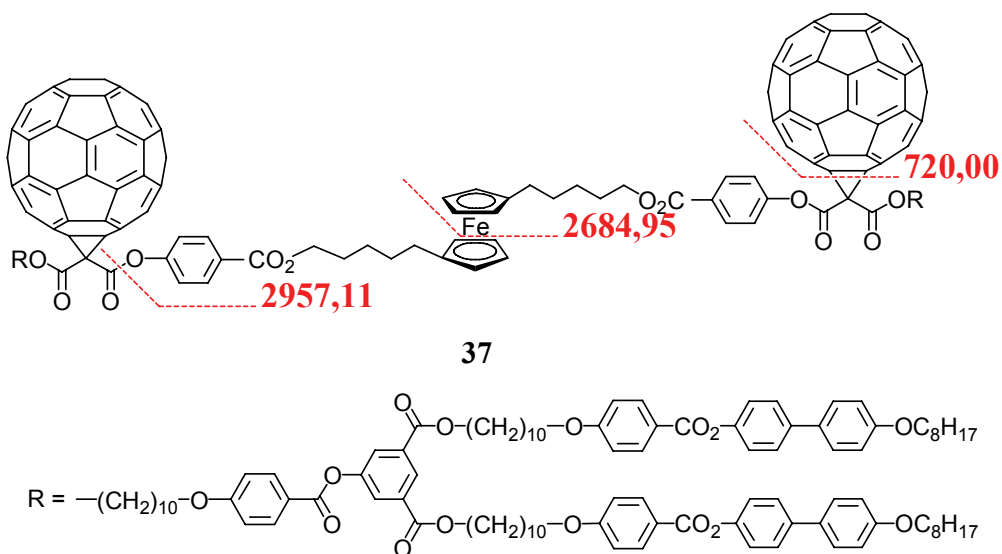


Figure 77 : Fragmentations du composé 37 observées en spectroscopie de masse

D Propriétés mésomorphes et organisation supramoléculaire

1 Propriétés mésomorphes

Les températures et enthalpies de transition des intermédiaires dendritiques sont indiquées dans le Tableau 3 (page 59) du deuxième chapitre. Quant aux intermédiaires ferrocènes, les composés **31** à **36**, ils ne présentent pas de propriétés mésomorphes, conformément à nos attentes. Les propriétés mésomorphes du composé **37** ont été étudiées par microscopie optique à lumière polarisée ainsi que par DSC. Il en ressort que **37** présente une phase smectique A (Tableau 9), en effet il développe des coniques focales (Figure 78) et des zones homéotropes. Nous avons comparé ces propriétés avec celles du composé **27** (Schéma 10 page 47) et avec celles du composé **A** (Figure 79), présenté par Oswald dans sa thèse.

Tableau 9 : Températures et enthalpies de transitions de méthanofullerènes mesurées par DSC à 10°C/min

| Composés | Transitions | Températures [°C] | ΔH [kJ·mol ⁻¹] |
|----------------------|---------------------------------|-------------------|------------------------------------|
| 27 | Cr \rightarrow S _A | 126 | 8,2 |
| | S _A \rightarrow I | 139 | 30,5 |
| A^a | Cr \rightarrow S _A | 127 | 14,5 |
| | S _A \rightarrow I | 158 | 48 |
| 37 | Cr \rightarrow S _A | 126 | 15,1 |
| | S _A \rightarrow I | 147 | 53,3 |

Les températures sont déterminées à partir de l'onset des pics obtenus durant le deuxième chauffage. Cr = solide semi-cristallin, S_A = phase smectique A, I = liquide isotrope. ^aComposé dont les propriétés mésomorphes sont obtenues d'après la thèse d'Oswald.¹²⁷

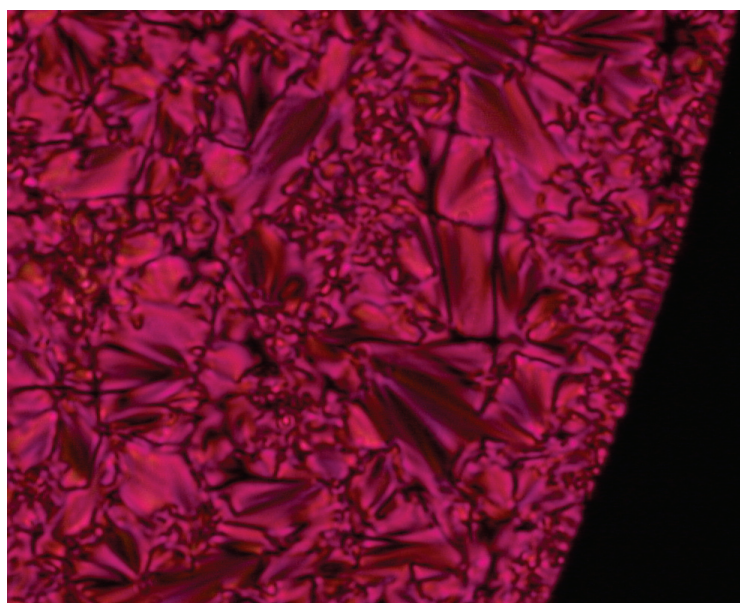


Figure 78 : Coniques focales de la phase Smectique A du composé 37 à 130°C

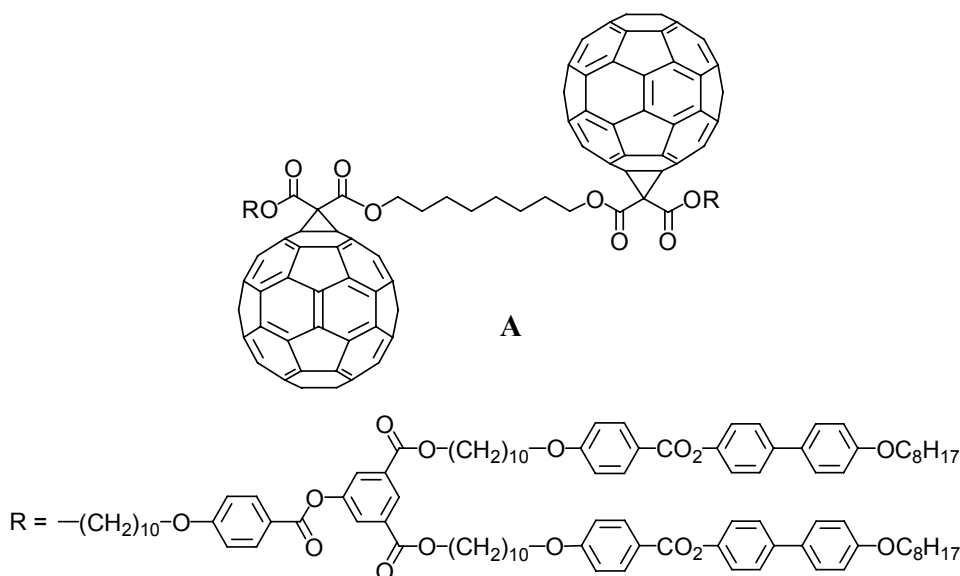


Figure 79 : Bis adduit (A) synthétisé par Oswald

La comparaison de **37** avec **A** et **27** a tout d'abord révélé une homogénéité des résultats. En effet, les trois composés développent des phases smectiques A. Ensuite, les plages de températures des phases smectiques des composés **27** et **37** sont assez voisines, ce qui montre que la dialkylation du ferrocène n'a pas déstabilisé l'organisation en comparaison avec le composé monoalkylé **27**. Au contraire, la mésophase du composé **37** est plus large. La comparaison de **37** avec le composé **A** a permis de voir que le ferrocène diminue le domaine mésomorphe. L'espaceur de **37** étant plus long et plus flexible (à cause de l'unité ferrocényle) que celui du composé **A**, cela donne au composé **37** plus de flexibilité dans l'organisation supramoléculaire, ce qui pourrait justifier le domaine mésomorphe plus réduit de **37** par rapport au composé **A**.

2 Organisations supramoléculaires

Deux modèles d'organisation de la phase lamellaire peuvent être proposés. L'espaceur ferrocényle étant un facteur de flexibilité, il permet une conformation en U du composé **37**. Cette conformation est alors favorable à une organisation en bicouche, de longueur d , comme celle représentée dans la Figure 80.

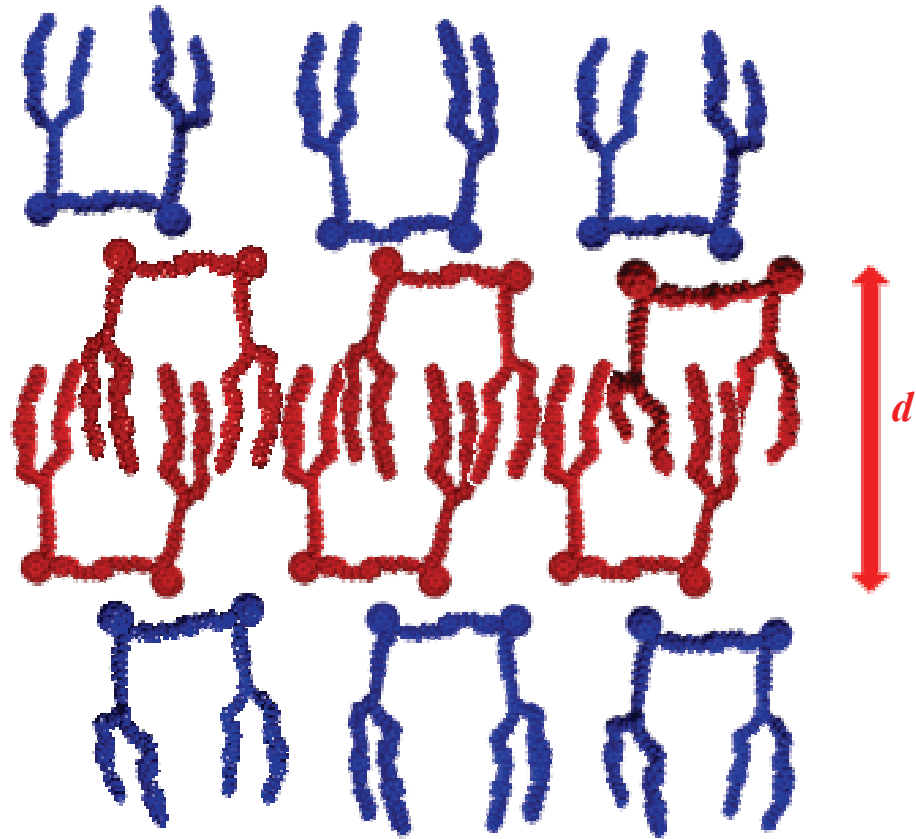


Figure 80 : Représentation schématique d'une organisation en bicouche de 37 (obtenue à partir de la modélisation par Hyperchem du composé 37)

Une conformation étirée du composé 37 est aussi envisageable. Cette conformation conduit à une organisation en monocouche, de longueur d , comme celle représentée dans la Figure 81.

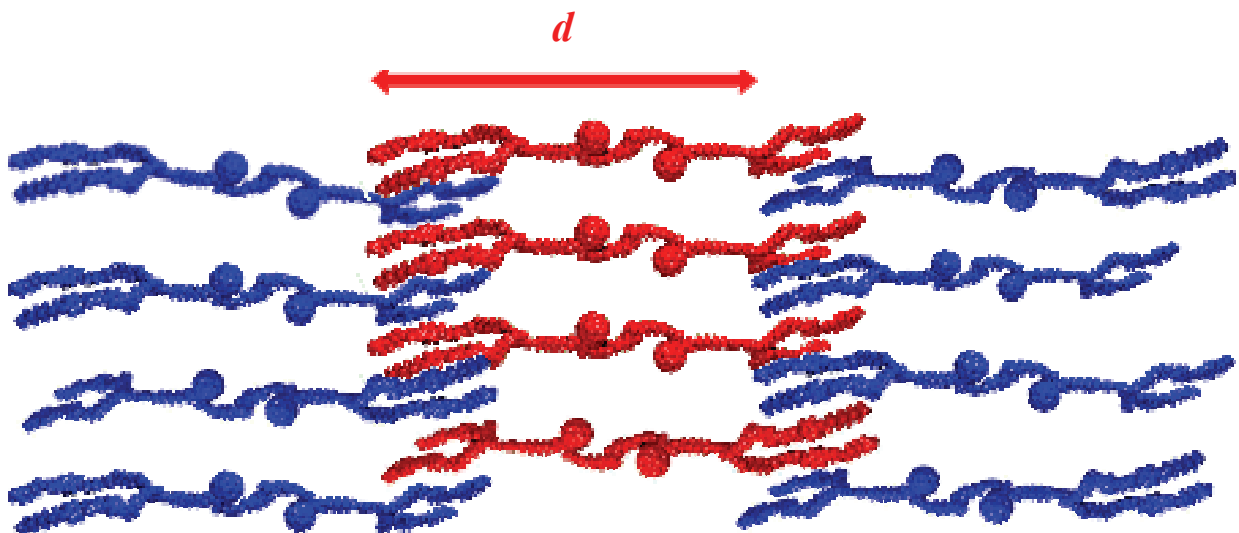


Figure 81 : Représentation schématique d'une organisation en monocouche de 37 (obtenue à partir de la modélisation par Hyperchem du composé 37)

E Conclusion

Le but de ce chapitre était la synthèse de composés mésomorphes contenant deux méthanofullerènes séparés par une unité ferrocényle. Nous avons obtenu un composé répondant à ces critères. Il est constitué d'un cœur ferrocényle dialkylé et de deux dendrimères octyloxybiphényles de première génération ayant chacun un C₆₀ greffé. Ce bis adduit présente une phase smectique A dont le domaine de températures est plus large que le mono adduit correspondant. Avec ce type de composé, une augmentation de l'efficacité du transfert d'électron photo-induit est envisageable.

V Dendrimères poly(benzyléthers) de fulléropyrrolidines

A Introduction

La finalité du travail ayant trait à ce chapitre a été la synthèse de dérivés du fullerène développant des phases cubiques,¹⁰ ce qui n'a jamais été relaté dans la littérature. Outre ce déficit d'ordre académique, il paraissait intéressant de pouvoir bénéficier des propriétés physiques de ces arrangements, qu'ils soient bicontinus ou micellaires.

Le premier dendrimère présentant une phase cubique a été synthétisé par Percec.¹³⁵ Il s'agit d'un poly(benzyléther). Au regard de l'étendue de cette famille de macromolécules,¹³⁶ nous avons décidé de la choisir comme motif dendritique. Pour obtenir un arrangement cubique, Percec a montré la nécessité d'insérer trois mésogènes sur les groupements phényles terminaux de l'arborescence dendritique. La simple greffe conduit à des phases colonnaires, intéressantes également (Schéma 21).

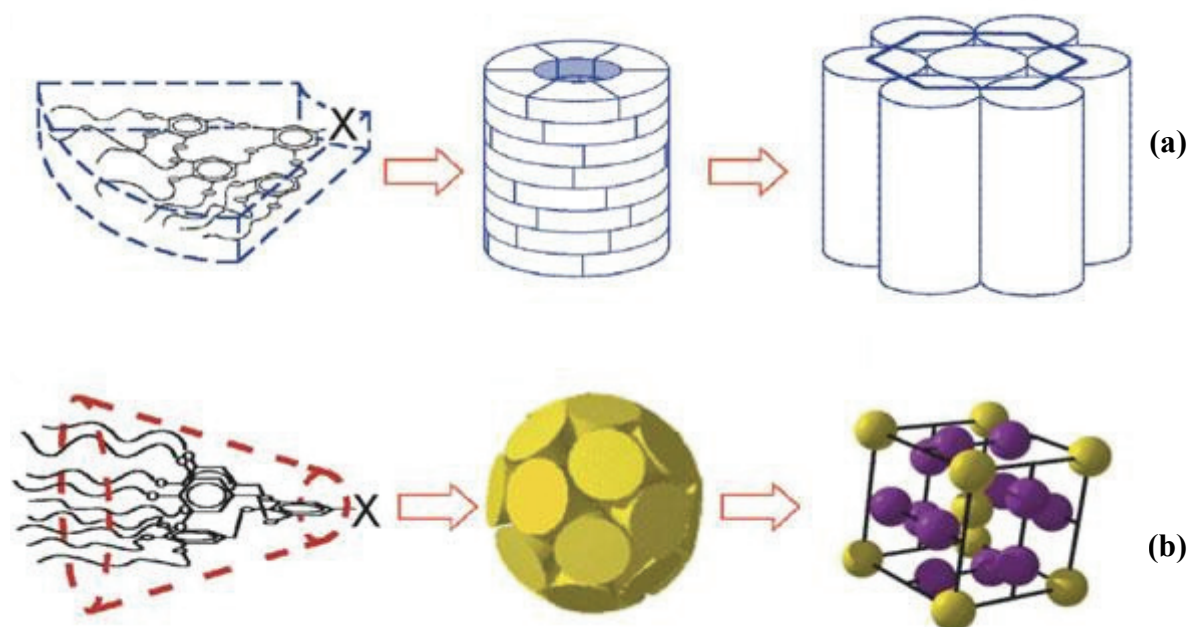


Schéma 21 : Organisations supramoléculaires¹³⁷ Col_h (a) et Cub₁ Pm $\bar{3}$ n (b) de dendrimères poly(benzyl éthers)

Forts de l'expérience de notre groupe sur les dendrimères à un seul groupement OC₁₂H₂₅ par phényle en périphérie, nous avons décidé de conserver cette mono étherification en compensant par l'insertion de deux dendrimères sur le fullerène au moyen d'une réaction de Prato que nous avons déjà discutée dans l'introduction (Schéma 22). De plus, dans sa thèse, Campidelli a décrit une macromolécule (Figure 82) liquide-cristalline, développant une phase colonnaire, qui contient à la fois du fullerène et un dendrimère polybenzyl éther de seconde génération.¹²⁸ C'est sur cette base que nous avons choisi l'espaceur, à savoir le même que celui du composé **B**.

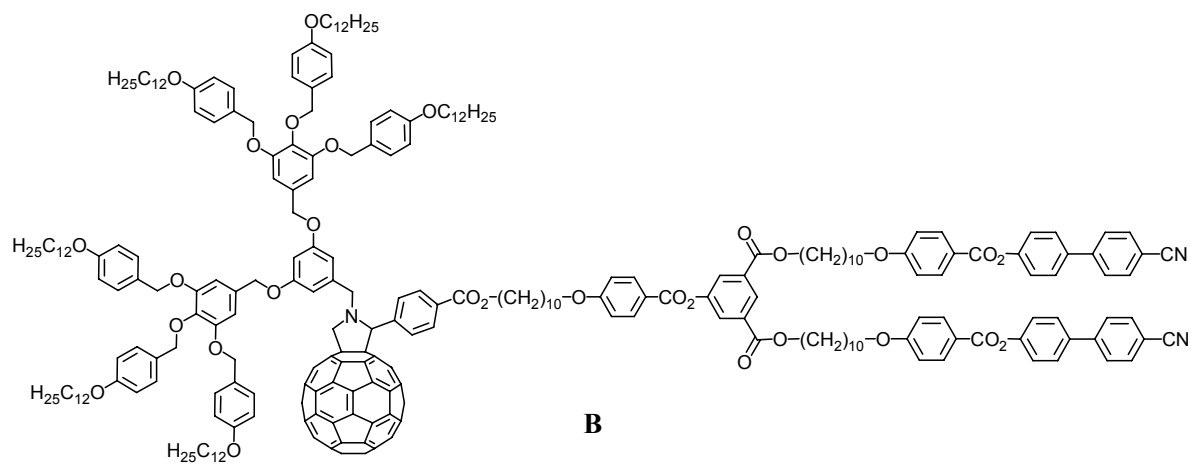


Figure 82 : Composé de Campidelli présentant une phase Col_r.

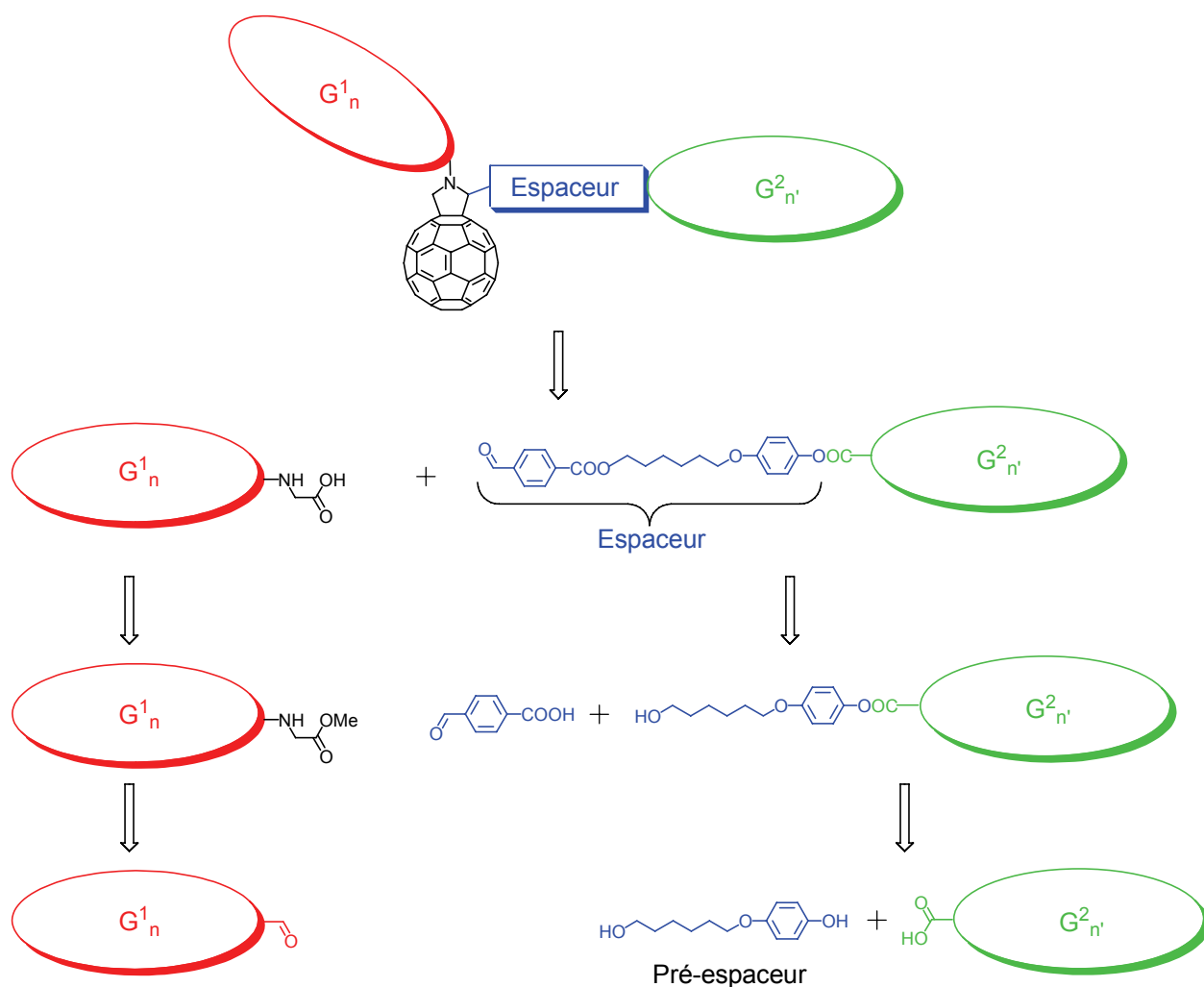


Schéma 22 : Rétrosynthèse des molécules cibles

Avec comme cibles des macromolécules (Figure 83) dont les dendrons (G^1 et G^2) varient de la première à la troisième génération (n et n'), nous attendions des phases colonnaires à faible génération et des phases cubiques à plus haute génération.

Nous avons choisi de placer un espaceur entre le dendrimère $G^2_{n'}$ et le C_{60} afin de limiter d'éventuelles gênes stériques interdendritiques. En outre, il aurait été envisageable par la suite, au regard des résultats du troisième chapitre, de fonctionnaliser cet espaceur par l'adjonction d'un ferrocène pour réaliser des études sur le transfert d'électrons.

Par souci de simplification, nous désignerons les molécules cibles en fonction des générations des dendrimères qu'elles portent. Par exemple, le composé G^2/G^1 porte un dendrimère de seconde génération sur l'azote et un dendrimère de première génération sur son espaceur.

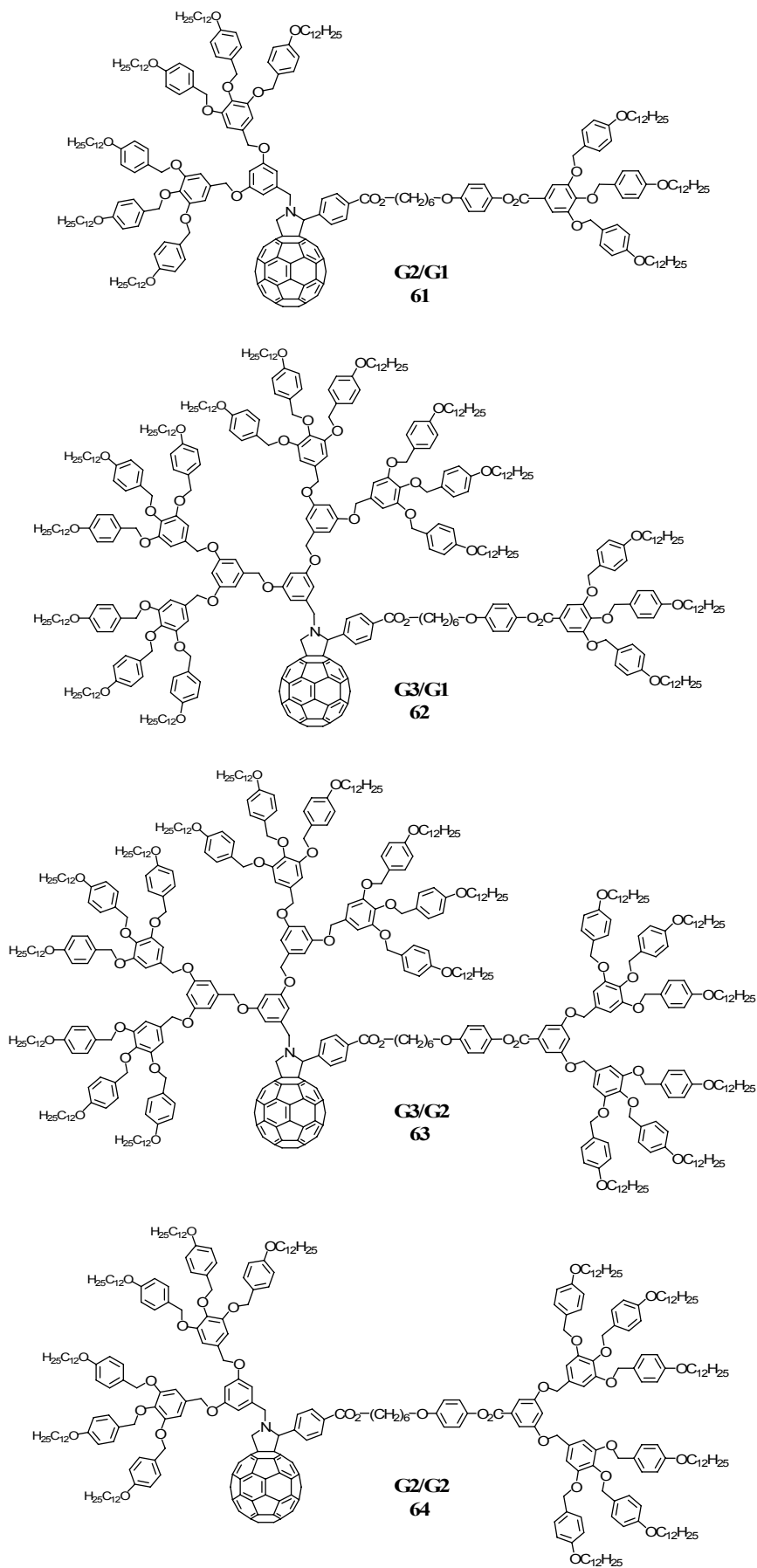


Figure 83 : Molécules cibles

B Synthèses

La synthèse de l'unité mésogène **43** et des dendrons **44**, **48**, **49** et **52** est adaptée de la littérature.¹³⁸ Quant à la synthèse des acides aminés **58** et **60**, elle est ajustée à partir de la thèse de Stéphane Campidelli.¹²⁸

1 Synthèse du pré-espaceur

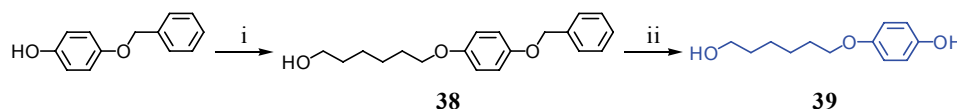


Schéma 23 : i) 1-bromohexanol, K_2CO_3 , 18C6, acétone, reflux, 1 nuit, 83% ; ii) H_2 4 Bar, Pd/C, CH_2Cl_2 , T.A., 20h, 79%

Une étherification de l'hydroquinone monobenzyle avec le 1-bromohexanol conduit au composé **38**. Ensuite, pour éliminer le groupement benzylique, nous avons réalisé une hydrogénolyse en catalyse hétérogène procurant ainsi le composé **39** (Schéma 23).

2 Synthèse de l'unité mésogène

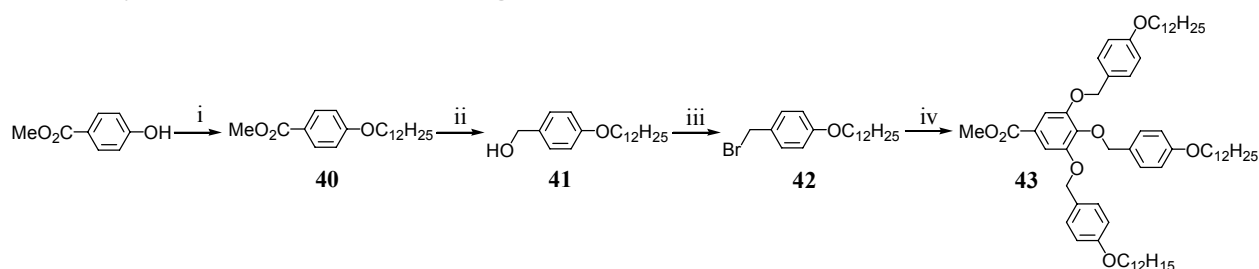


Schéma 24 : i) 1-bromododécane, K_2CO_3 , 18C6, acétone, reflux, 1 nuit, 88% ; ii) $LiAlH_4$, THF, T. A., 2 h, 98% ; iii) PBr_3 , CH_2Cl_2 , reflux, 15 h, 95% ; iv) gallate de méthyle, K_2CO_3 , 18C6, acétone, reflux, 1 nuit, 94%

Le dendron **43** est obtenu en quatre étapes à partir du 4-hydroxybenzoate de méthyle et du 1-bromododécane dont une étherification de Williamson, en milieu basique, conduit au composé **40**. La réduction, par $LiAlH_4$, de la fonction ester de **40**, procure l'alcool **41**, lequel, par substitution nucléophile, fournit le bromure **42** sous l'action de PBr_3 . Trois équivalents de ce dérivé halogéné réagissent enfin avec du gallate de méthyle pour mener au composé **43** (Schéma 24).

3 Synthèse des dendrons

En accord avec le schéma rétrosynthétique et les cibles fixées (Figure 83), nous avons synthétisé les aldéhydes **49** et **52**, conduisant aux acides aminés G_n^1 , ainsi que les acides **44** et **48** qui, après estérification avec **39**, mèneront aux branches dendritiques G_n^2 (Schéma 25).

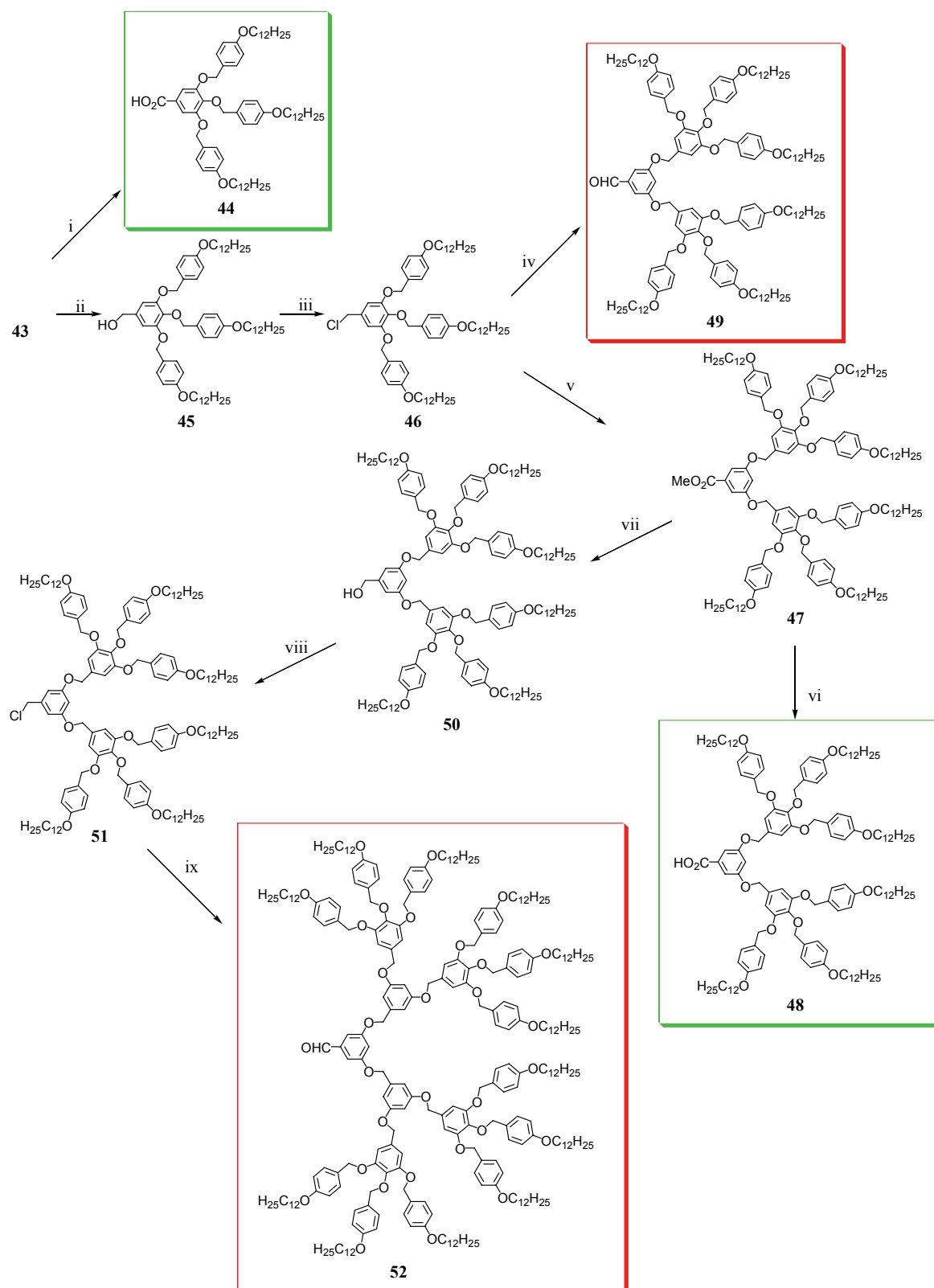


Schéma 25 : i) NaOH, THF/H₂O, reflux, 2 h, 83% ; ii) LiAlH₄, THF, T. A., 2 h, 75% ; iii) SOCl₂, DTBP, CH₂Cl₂, T. A., 45 min, 99% ; iv) 3,5-dihydroxybenzaldéhyde, K₂CO₃, DMF/THF, 70°C, 1 nuit, 71% ; v) 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle, K₂CO₃, DMF/THF, 70°C, 14 h, 77% ; vi) NaOH, THF/H₂O, reflux, 2 h, 96% ; vii) LiAlH₄, THF, T. A., 2 h, 87% ; viii) SOCl₂, DTBP, CH₂Cl₂, T. A., 20 min, 99% ; ix) 3,5-dihydroxybenzaldéhyde, K₂CO₃, DMF/THF, 70°C, 1 nuit, 69%

Préparation des acides 44 et 48 :

Une réaction de déprotection de l'ester **43**, en milieu basique, permet d'obtenir l'acide **44**. Quant à l'acide **48**, il est obtenu en quatre étapes à partir de ce même ester **43**. Celui-ci subit tout d'abord une réduction grâce à un hydrure métallique, LiAlH_4 , conduisant à l'alcool correspondant **45**, lequel, par une substitution nucléophile, est halogéné en présence de chlorure de thionyle et de 2,6-di-*tert*-butylpyridine, amenant au composé chloré **46**. Ce dérivé halogéné est alors condensé sur le 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle, par étherification de Williamson en milieu basique, pour fournir l'ester **47** de seconde génération. Enfin, ce dernier est déprotégé en milieu basique pour donner l'acide **48** désiré.

Préparation des aldéhydes 49 et 52 :

La condensation de deux dérivés chlorés **46** sur le 3,5-dihydroxybenzaldéhyde permet d'obtenir l'aldéhyde de seconde génération **49**. L'aldéhyde **52** est, quant à lui, obtenu en trois étapes à partir du composé **47**. Ainsi, **47** est tout d'abord réduit par LiAlH_4 en **50**, qui à son tour est chloré tout comme nous l'avons vu pour le composé **46**, pour donner le composé halogéné **51**. Finalement, ce dérivé chloré est condensé sur le 3,5-dihydroxybenzaldéhyde permettant ainsi d'atteindre l'aldéhyde **52** de troisième génération.

4 Synthèse des dendrimères

A partir des quatre dendrons (**44**, **48**, **49**, et **52**) précédemment préparés, nous avons synthétisé les aldéhydes et acides aminés correspondants nécessaires pour conduire aux molécules cibles, conformément à notre schéma rétrosynthétique.

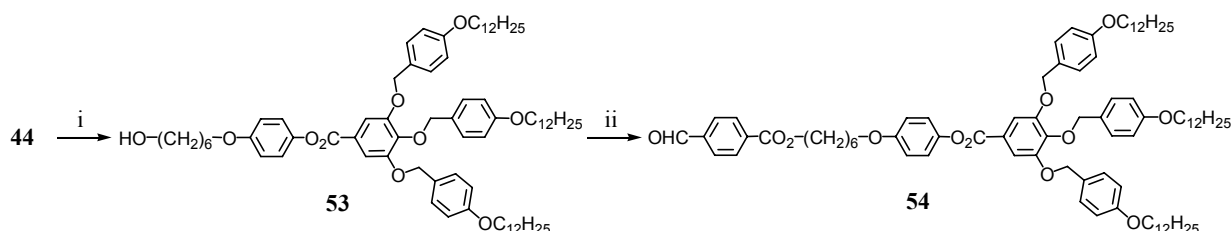
4.1 Synthèse des aldéhydesPréparation de l'aldéhyde 54 :

Schéma 26 : i) **39**, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , T.A., 15 h, 63% ; ii) acide para formylbenzoïque, DCC, DPTS, T.A., 18 h, 76%

Deux estérifications successives, catalysées par le DCC, conduisent au dendrimère de première génération **54**. La première entre **39** et le dendron **44** fournit le composé **53**. La seconde condense cet intermédiaire avec l'acide para formylbenzoïque pour fournir l'aldéhyde **54** (Schéma 26).

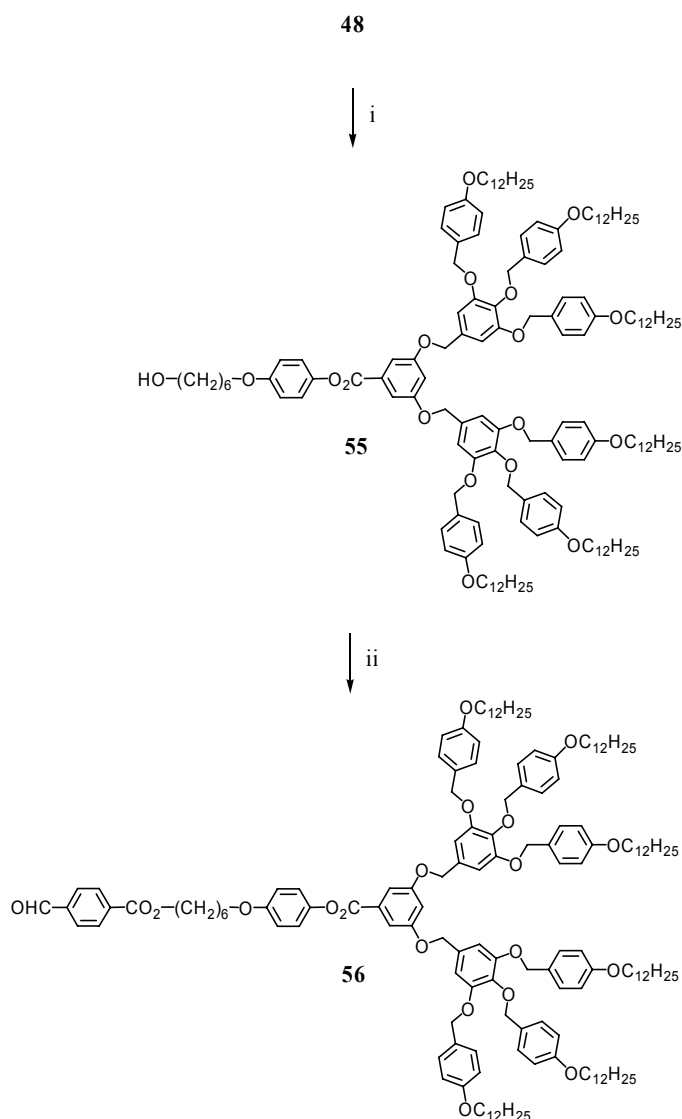
Préparation de l'aldéhyde **56** :

Schéma 27: i) **39**, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , T.A., 15 h, 92% ; ii) acide para formylbenzoïque, DCC, DPTS, T.A., 18 h, 76%

De la même manière que pour la synthèse de **54**, deux estérifications mènent au dendrimère de seconde génération **56**. La première entre **39** et le dendron **48** pour conduire au composé **55**. La seconde a lieu entre l'alcool **55** et l'acide para formylbenzoïque pour fournir l'aldéhyde **56** (Schéma 27).

4.2 Synthèse des acides aminés

Préparation de l'acide aminé **58** :

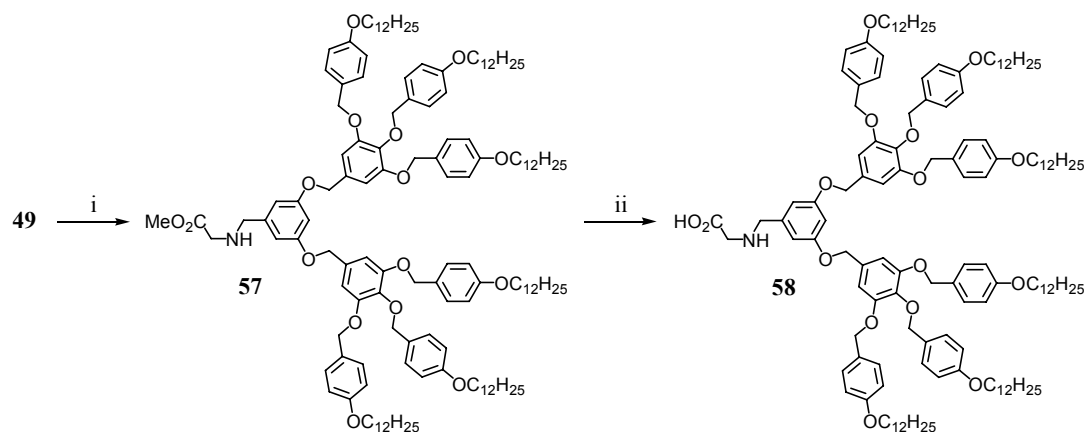


Schéma 28 : i) Chlorhydrate de glycinate de méthyle, Et₃N, THF/MeOH, T. A., 1 h puis NaBH₃CN, 1 nuit, 99% ; ii) NaOH, THF/MeOH, T. A., 1 h, 82%

L'acide aminé **58** est obtenu en deux étapes à partir du composé **49**, qui subit d'abord une amination réductrice avec du chlorhydrate de glycinate de méthyle, en présence de triéthyle amine et de NaBH₃CN pour conduire à l'intermédiaire **57**. Puis, une hydrolyse en milieu fortement basique déprotège l'acide aminé conduisant à **58**, qui est utilisé après précipitation dans le MeOH (Schéma 28).

Préparation de l'acide aminé **60** :

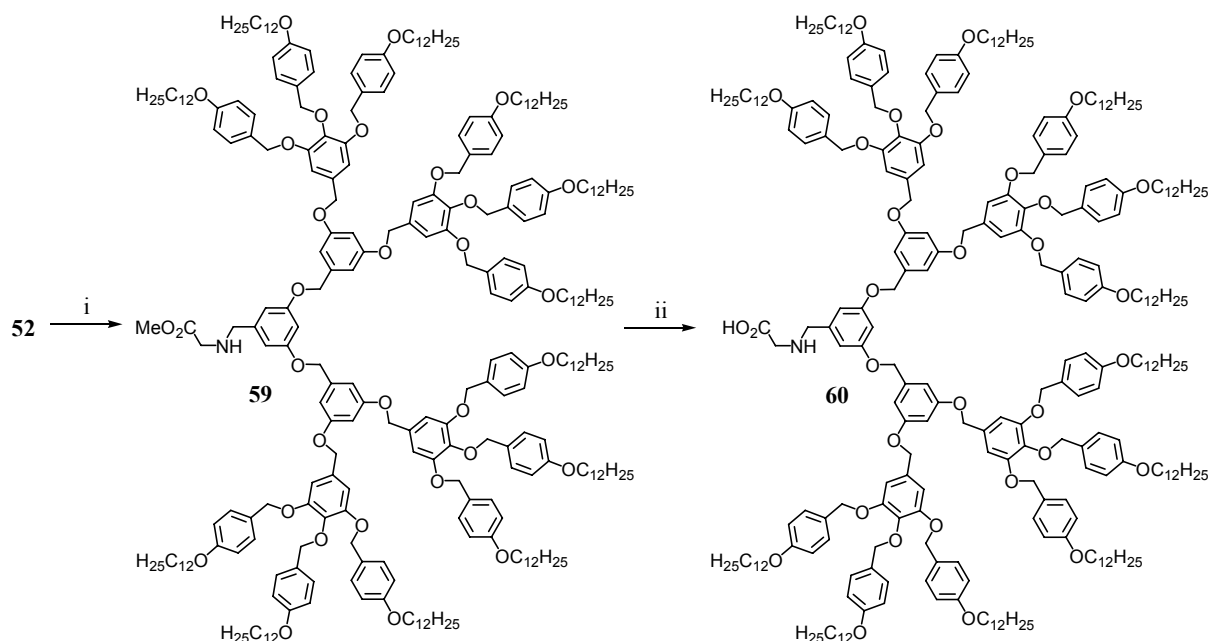


Schéma 29 : i) Chlorhydrate de glycinate de méthyle, Et₃N, THF/MeOH, T. A., 1 h puis NaBH₃CN, 1 nuit, 90% ; ii) NaOH, THF/MeOH, T. A., 1 h, 88%

De façon similaire à la préparation de **58**, l'acide aminé **60** est obtenu en deux étapes à partir du composé **52** qui d'abord subit une amination réductrice, avec du chlorhydrate de glycinate de méthyle, en présence de Et_3N et de NaBH_3CN , pour conduire à l'intermédiaire **59**. Et enfin, une hydrolyse en milieu fortement basique déprotège l'acide aminé conduisant à **60** qui sera aussi utilisé sans autre purification qu'une précipitation dans le MeOH (Schéma 29).

5 Synthèse des fulléropyrrolidines

Nous avons adopté la même stratégie pour chaque molécule cible : une réaction de Prato entre les acides aminés et aldéhydes désirés. Ainsi, sous argon, à une solution de C_{60} dans du toluène sec, sont ajoutés l'aldéhyde et l'acide aminé en excès, puis le mélange est porté à reflux. Les résidus ont ensuite été purifiés par deux colonnes chromatographiques sur gel de silice, avant d'être précipités dans le MeOH, conduisant ainsi aux composés **61** à **64**, correspondant respectivement aux cibles G2/G1 (Schéma 30), G3/G1 (Schéma 31), G3/G2 (Schéma 32) et G2/G2 (Schéma 33).

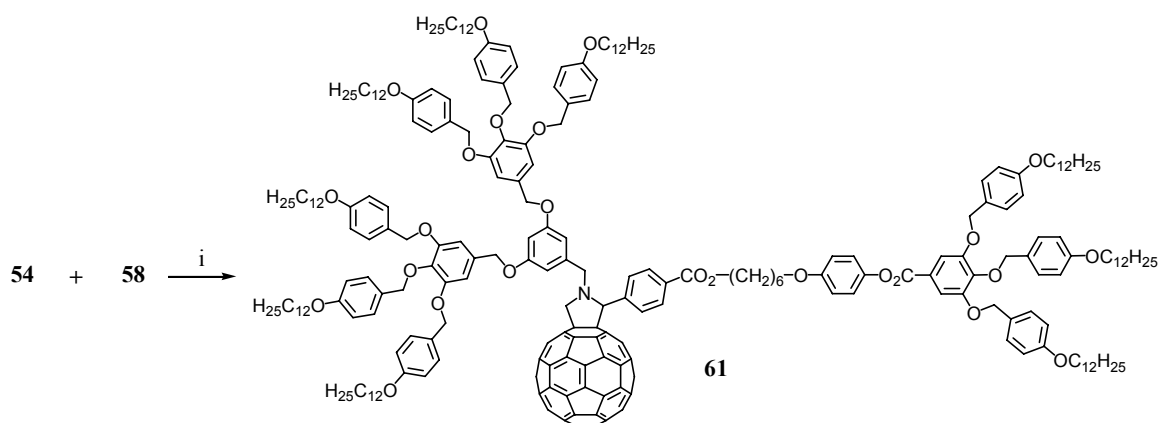


Schéma 30 : i) C_{60} , toluène, reflux, 10 h, 64%

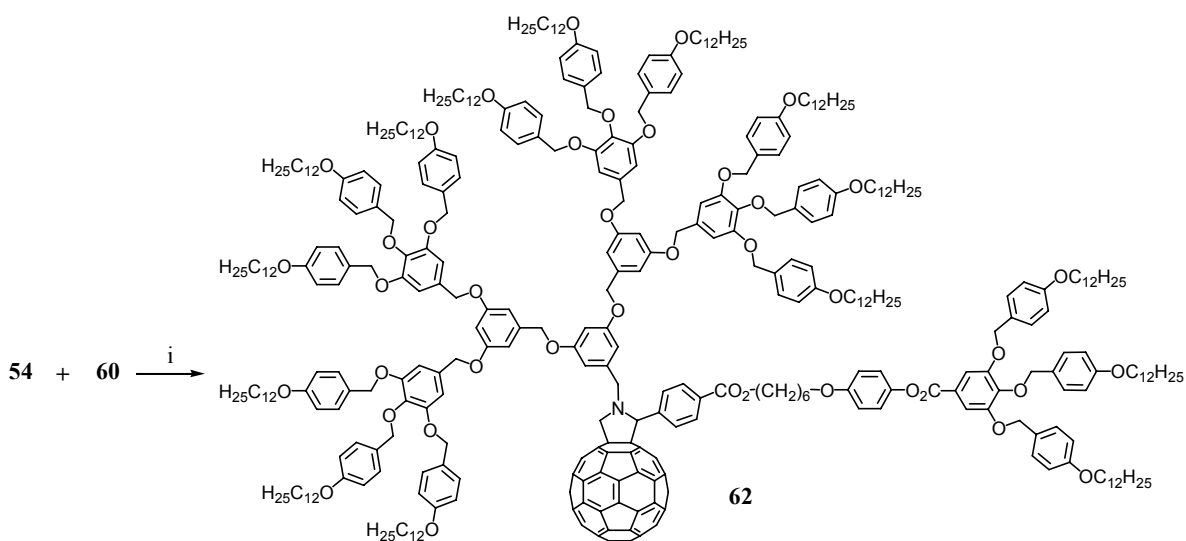


Schéma 31 : i) C_{60} , toluène, reflux, 10 h, 69%

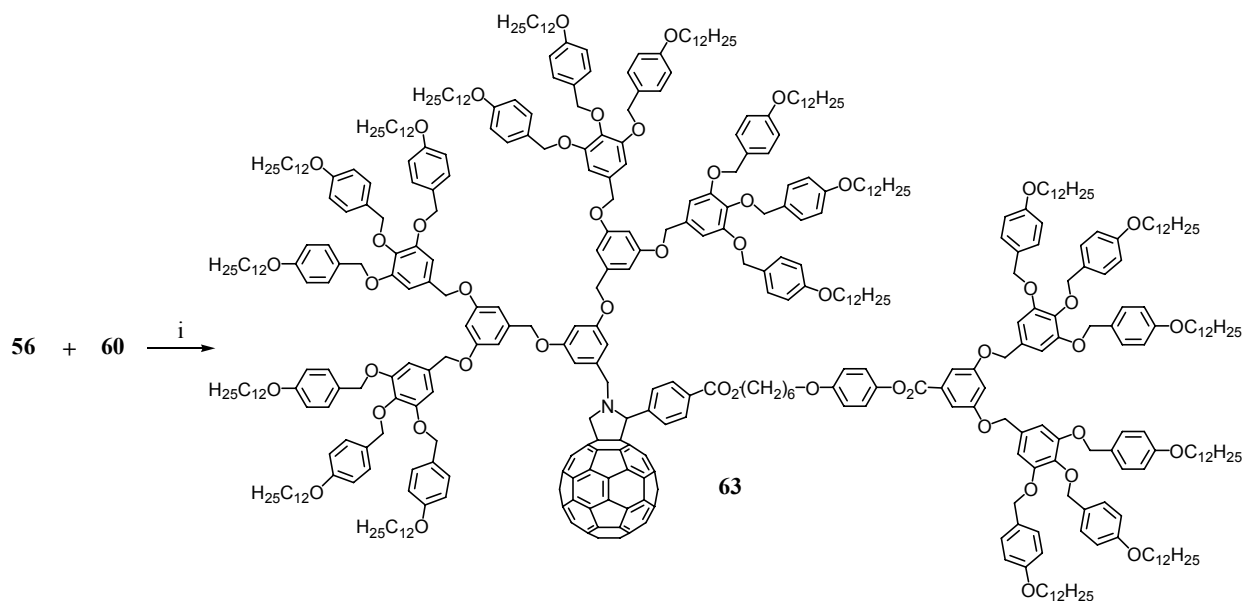


Schéma 32 : i) C₆₀, toluène, reflux, 10 h, 65%

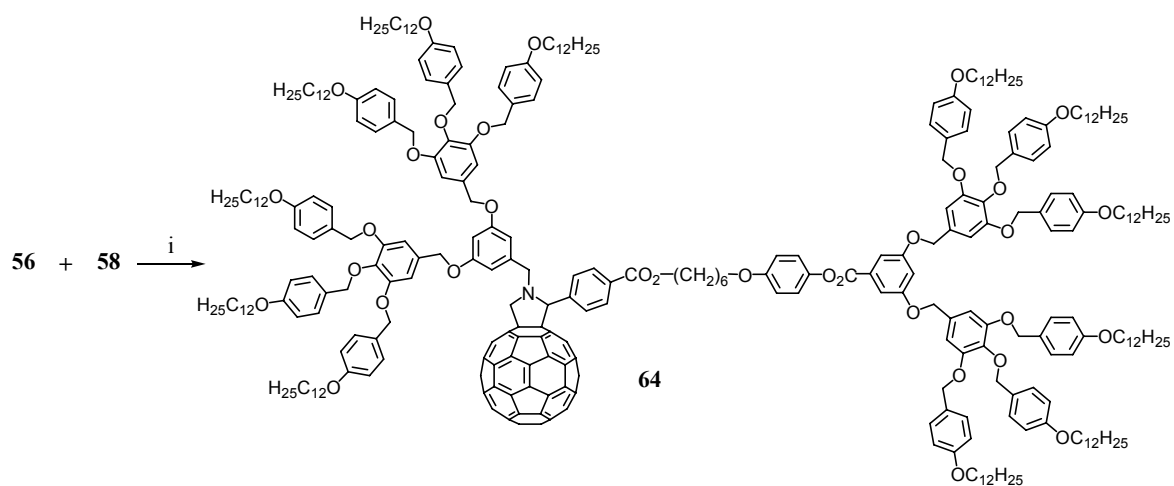


Schéma 33 : i) C₆₀, toluène, reflux, 10 h, 40%

C Caractérisations

Les fulléropyrrolidines ont été caractérisées par résonance magnétique nucléaire du proton, analyse élémentaire et spectroscopie UV-Visible. Les résultats se sont tous révélés être en adéquation avec les structures.

1 Spectroscopie UV-Visible

Le spectre d'absorption UV-Visible des fulléropyrrolidines présente deux bandes caractéristiques : un pic étroit vers 430 nm et une large bande vers 700 nm. L'analyse des composés **61** à **64**, comme le montrent les valeurs du Tableau 7, est bien en accord avec les structures moléculaires.

Tableau 10 : Valeurs de l'absorption UV-Visible des fulléropyrrolidines 61 à 64

| Composé | $\lambda_{\max}(\text{nm})$ | $\varepsilon (\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$ |
|-----------|-----------------------------|---|
| 61 | 431 | 3193 |
| | 700 | 173 |
| 62 | 431 | 3321 |
| | 700 | 198 |
| 63 | 431 | 4178 |
| | 700 | 183 |
| 64 | 431 | 4358 |
| | 700 | 168 |

2 Spectroscopie RMN

Certains détails de l'architecture moléculaire des fulléropyrrolidines (Figure 84) sont à considérer avec attention, pour l'interprétation de la spectroscopie RMN (Figure 85). D'une part, la conformation de la pyrrolidine est figée, du fait du caractère cyclique de celle-ci, et d'autre part, les liaisons σ de l'azote ne sont pas coplanaires. De plus, la méthode de synthèse conduit à un mélange racémique, il s'en suit alors que les protons portés par les carbones 1 et 2 résonnent sous forme de deux doublets chacun. Le carbone 3 étant asymétrique et ne portant qu'un proton, ce dernier se présente sous forme de deux singulets. Un autre phénomène important d'ordre spectroscopique est l'absence de pic caractérisant les protons des carbones 4. En effet, comme l'a montré Campidelli dans sa thèse,¹²⁸ ces derniers n'apparaissent pas quand le spectre est enregistré à température ambiante dans le CDCl_3 , par contre, ils apparaissent sous la forme d'une bosse vers 8,00 ppm dans le toluène deutéré à 50°C.

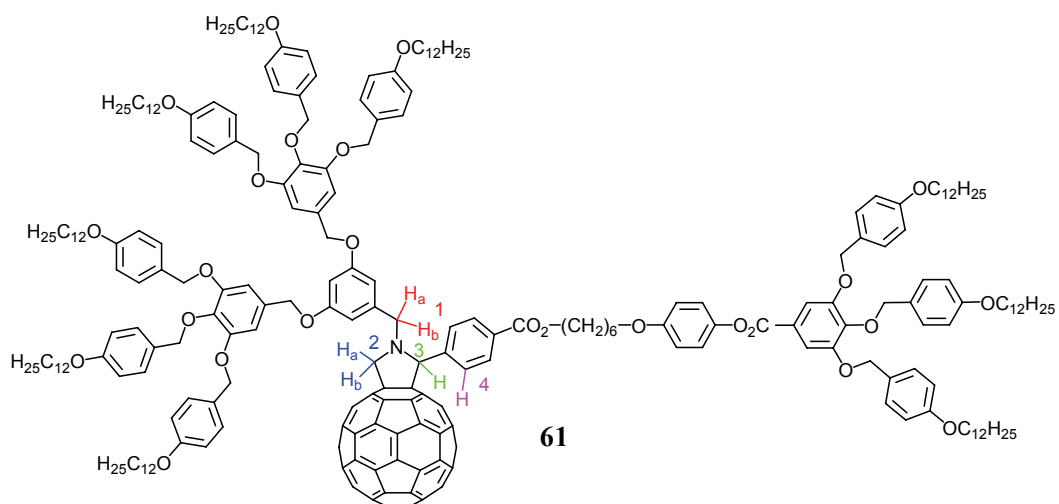


Figure 84 : Numérotation de quelques protons de 61

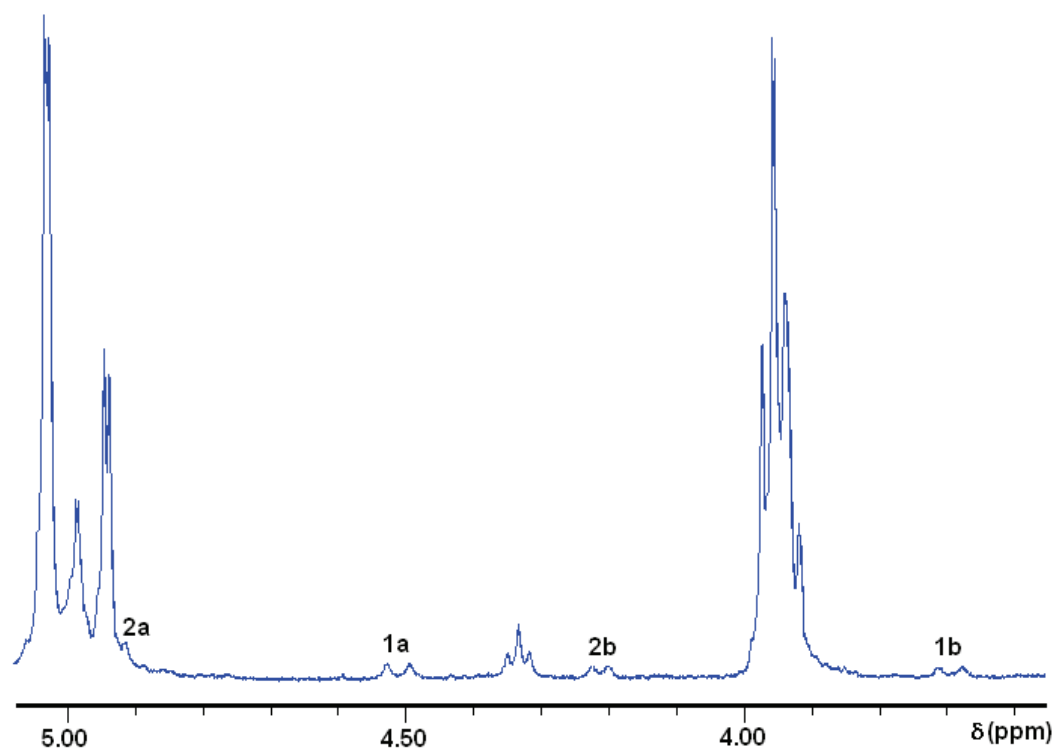


Figure 85 : Interprétation du spectre RMN ^1H de 64 pour les protons environnant la pyrrolidine

D Propriétés mésomorphes

Les dendrimères poly(benzyléthers) ayant été développés par Percec,¹³⁸ nous ne détaillerons pas la caractérisation des intermédiaires de synthèse. Le Tableau 3 résume leurs propriétés mésomorphes. A l'exception du dendrimère de première génération **54**, les dendrimères nécessaires à la réaction de Prato montrent tous des propriétés liquides-cristallines.

Tableau 11 : Températures et enthalpies de transitions des intermédiaires mesurées par DSC à 10°C/min

| Composés | T _g (°C) | Transitions | Températures (°C) | ΔH (kJ·mol ⁻¹) |
|-----------------------|---------------------|------------------------|-------------------|----------------------------|
| 43^e | | Cr → I | 66 | 29,00 |
| 44^f | | Cr → Col _h | 70 | 11,8 |
| | | Col _h → I | 145 | 3,9 |
| 45^e | | I → Col _h | 82 ^a | 2,3 |
| | | Col _h → M | 55 ^a | 2,5 |
| | | M → I | 36 ^a | 27,2 |
| 47^e | 12 | Col _h → I | 71 | 5,1 |
| 48^f | | Cr → Cub | 181 | 0,2 |
| | | Cub → I | 64 | 1,3 |
| 49^e | <i>b</i> | Col → I | 90 | 6,0 |
| 50^e | 24 | Col _h → Cub | 88 | 2,2 |
| | | Cub → I | 100 | 0,6 |
| 52^e | 49 | Col → I | 105 | 6,0 |
| 53 | | Cr → I | 65 | 2,1 |
| 54 | | Cr → I | 60 | 2,2 |
| 55 | | (I → Cub) ^c | <i>g</i> | |
| | | Cr → I | 67 | 2,8 |
| 56 | <i>b</i> | Cub → Col | 61 | 2,2 |
| | | Col → I | 85 | 2,9 |

| | | | | |
|-----------------------|-----------------|------------------------|-----|-----|
| 57^e | <i>b</i> | Col _h → Cub | 58 | 2,4 |
| | | Cub → I | 74 | 2,2 |
| 59^e | 39 ^d | Col → I | 107 | 8,4 |

T_g = température de transition vitreuse (déterminée durant le premier refroidissement). Les températures sont déterminées à partir de l'onset des pics obtenus durant le deuxième chauffage. Cr = solide semi-cristallin, Col_h = phase colonnaire hexagonale, I = liquide isotrope, M = mésophase non identifiée, Cub = phase cubique. ^aValeur obtenue au 1^{ier} refroidissement. ^bTransition non détectée. ^cTransition monotrope. ^dValeur prise au point d'inflexion au 2^{ième} chauffage. ^eComposé dont les propriétés mésomorphes sont obtenues d'après la thèse de Campidelli.¹²⁸ ^fComposé dont les propriétés mésomorphes ont été décrites par Percec.¹³⁸ ^gTransition déterminée par XRD.

Par contre, aucune des molécules cibles n'a présenté de mésomorphisme, que ce soit par DSC (Figure 86) ou par observation au microscope à lumière polarisée. En effet, les analyses par DSC n'ont montré aucune transition de phase.

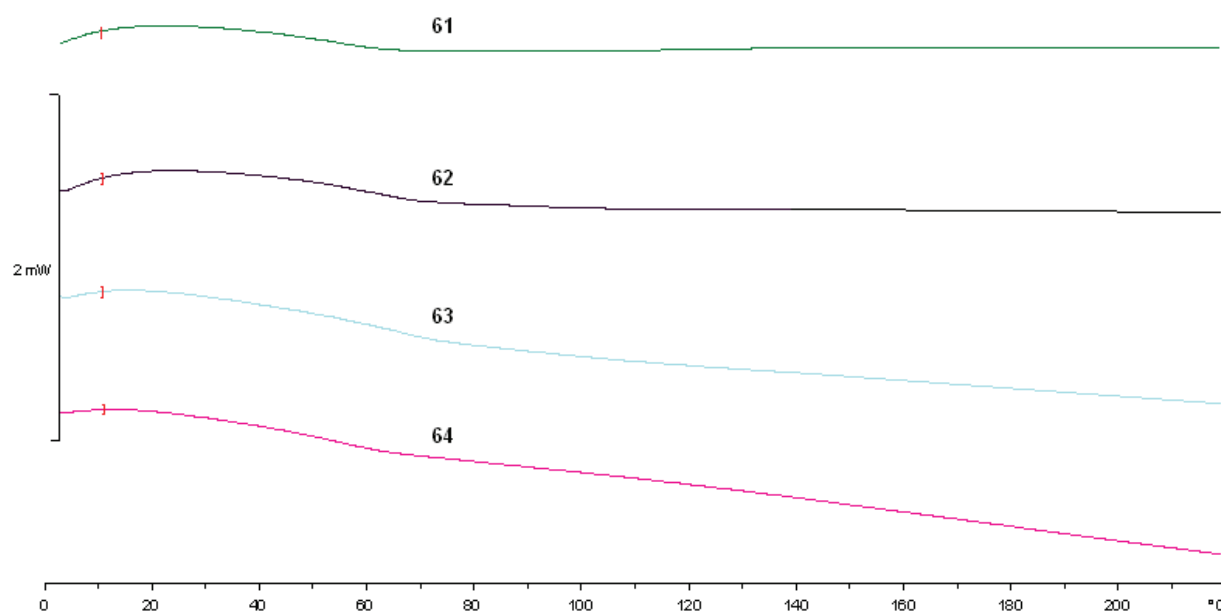


Figure 86 : Deuxième chauffage (DSC) des composés 61 à 64

Assurément, la présence du fullerène déstabilise l'organisation des dendrons. Cette absence d'organisation liquide-cristalline ne peut être imputée uniquement au C₆₀. Au regard des structures **C** et **D** non mésomorphes que Campidelli a également obtenues (Figure 87), nous avons déjà senti que les propriétés mésomorphes étaient fortement influencées par la nature du groupement accroché en α de l'azote.

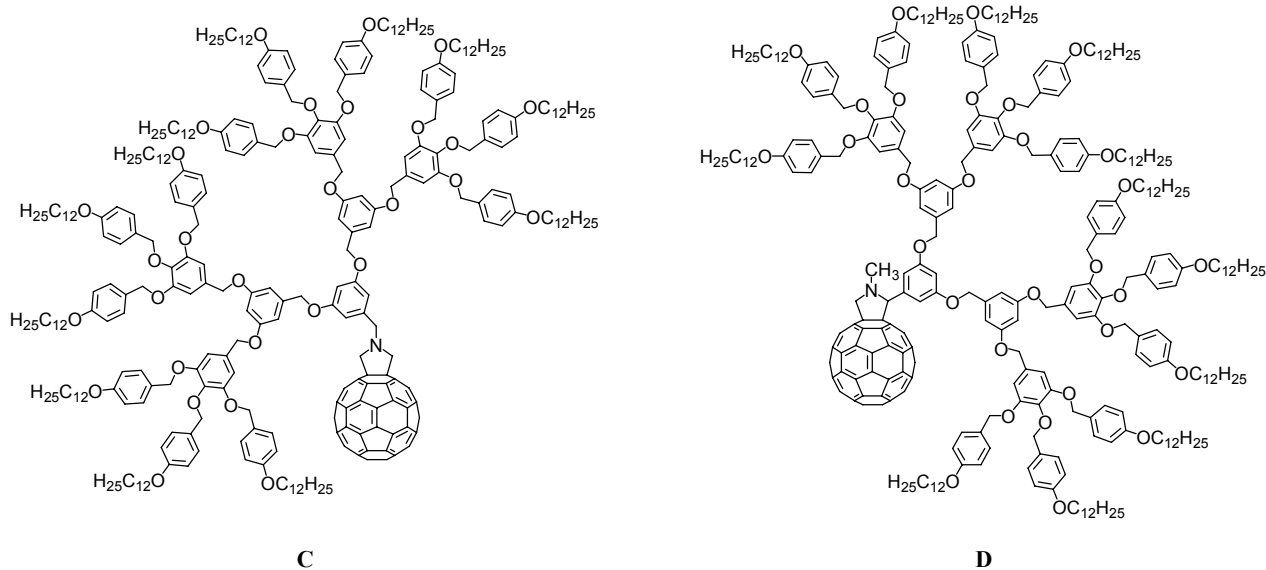


Figure 87 : Dendrimères poly(benzyléthers) du fullerène ne présentant pas de mésomorphisme

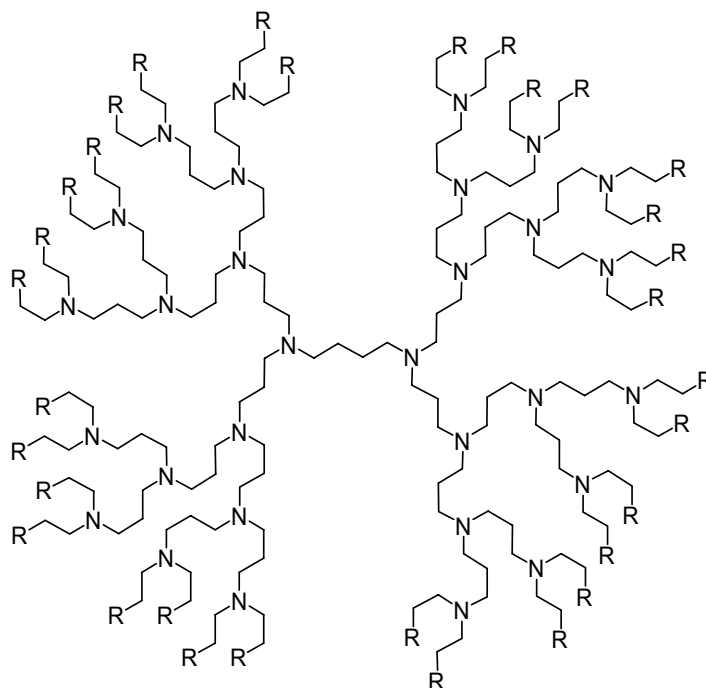
Connaissant les propriétés du composé **B** (Figure 82), notre première cible fut le dendrimère **64**, c'est-à-dire une structure macromoléculaire portant deux dendrimères de seconde génération. Son absence de mésomorphisme nous a alors conduit à augmenter la génération du dendrimère branché sur l'azote de la fulléropyrrolidine. Nous avons alors synthétisé le composé **63**. Ce nouvel échec nous a alors amené à conclure que, certes la nature du groupement lié en α de l'azote était importante, mais que le volume du dendron, greffé en α de l'azote, pourrait avoir une influence néfaste (contraintes stériques). Nous nous sommes alors orientés vainement vers deux autres structures, où nous avons diminué la génération du dendron situé en α de l'azote, menant aux composés **61** et **62**. Ces composés portent, d'une part et respectivement, un dendrimère de deuxième et troisième génération sur l'azote, et d'autre part pour chacun d'eux, un dendrimère de première génération sur l'espaceur.

A ce stade, l'objectif de ce chapitre n'ayant pu être atteint, nous avons conclu que l'influence de l'espaceur devait être bien plus subtile et ne pourrait se révéler que de façon empirique, en testant une multitude d'espaceur ce qui demanderait énormément de synthèse. Afin de tirer parti de notre investissement synthétique et toujours dans l'optique de mieux percevoir les phénomènes d'organisation des cristaux liquides, notre attention s'est alors focalisée vers des études électrooptiques des composés **61** à **64**.

E Etudes électrooptiques

Les propriétés électrooptiques des fulléropyrrolidines ont été étudiées, l'intérêt y étant double. En effet, d'une part ces propriétés permettent une estimation de la symétrie, de l'architecture moléculaire en solution, ce qui peut donner un élément de réponse à l'absence de mésomorphisme constatée. Et d'autre part, malgré l'intérêt croissant pour les dendrimères du fullerène, très peu d'études électrooptiques ont été entreprises sur de telles macromolécules: uniquement sur des dendrimères mésomorphes substitués à la périphérie par des groupements polaires, en l'occurrence des unités cyanobiphényles jouant le rôle de mésogène.²⁵

Dans de précédentes études, Yevlampieva avait démontré que des variations dans la polarité et dans la symétrie de la structure moléculaire pouvaient être responsables de changements dans les interactions intramoléculaires. Cependant, elle a aussi montré que le fullerène ne dérangeait pas de façon significative la conformation originelle de la macromolécule dendritique et que le C₆₀ ne modifiait que faiblement la polarité, la polarisation diélectrique et l'équilibre électrooptique. Les études électrooptiques n'ont donc pas été comparées avec les dendrimères correspondants sans fullerène, mais avec des structures dendritiques classiques, que sont les dendrimères poly-propylène imines (Figure 88) polaires (DAB-CN) et apolaires (DAB-C15).¹³⁹ Nous avons alors sélectionné des méthodes diélectriques et électrooptiques à effet Kerr. Le choix était basé sur la sensibilité aux détails structuraux: les valeurs de la polarité, de la polarisabilité diélectrique et les propriétés électrooptiques sont corrélées à la structure et à la conformation des macromolécules.^{140,141} Cela nous a permis d'étudier la relation entre la structure et les propriétés physiques.



DAB-CN: R= -CN

DAB-C15: R= -CH₂NHCO(CH₂)₁₅-CH₃

Figure 88 : Structures DAB-CN et DAB-C15

1 Moment dipolaire

Les moments dipolaires permanents $\bar{\mu}$ ont été mesurés par la méthode de Guggenheim-Smith,¹⁴⁰ une méthode basée sur la détermination expérimentale de la permittivité diélectrique et des indices de réfraction. La technique est basée sur la mesure de la capacité d'une cuve contenant la solution à étudier. En effet, la capacité est proportionnelle à la constante diélectrique, et la constante de proportionnalité ne dépend que de la géométrie de la cuve. Le moment dipolaire des molécules est ensuite obtenu en répétant les mesures à plusieurs concentrations. Quant à la polarisation diélectrique, il s'agit de l'effet observé dans un matériau diélectrique soumis à un champ électrique statique ou alternatif. Ce phénomène est lié au déplacement des charges positives et négatives, et permet au matériau d'emmagasiner de l'énergie fournie par le champ électrique appliqué.

Les moments dipolaires et les valeurs de polarisations diélectriques spécifiques sont alors donnés par l'équation 1:

$$\mu^2/M = 27kT[(\epsilon - \epsilon_0)/c - (n^2 - n_0^2)/c] / [4\pi N_A(\epsilon_0^2 + 2)^2] \quad (1)$$

Dans cette équation, ϵ et ϵ_0 sont les permittivités diélectriques respectivement de la solution de concentration c et celle du solvant, n et n_0 les indices de réfraction de la solution et du solvant, N_A le nombre d'Avogadro, M la masse molaire du soluté, k la constante de Boltzmann et T la température en degré Kelvin.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 12 et la représentation graphique dans la Figure 89. Conformément à nos attentes, les valeurs de polarisations diélectriques spécifiques sont proches de celles des dendrimères apolaires DAB-C15.

Tableau 12 : Valeurs des polarisations diélectriques et des constantes Kerr pour les composés 61 à 64

| Composé | M g/mol | Périphérie ^a % massique | ($\epsilon - \epsilon_0$)/c | ($n^2 - n_0^2$)/c | μ (D) | (μ^2/M)x10 ³⁶ CGS | Kx10 ¹⁰ CGS |
|-----------|------------|---------------------------------------|-------------------------------|---------------------|--------------|---------------------------------------|---------------------------|
| 61 | 4096,60 | 39,32 | 2,11 | 0,10 | 8,06 | 0,016 | 0,9±0,1 |
| 62 | 6263,78 | 42,86 | 1,57 | 0,11 | 8,50 | 0,012 | 0,7 |
| 63 | 7347,37 | 43,85 | 1,35 | 0,10 | 8,52 | 0,010 | 0,5 |
| 64 | 5180,19 | 41,46 | 1,72 | 0,10 | 8,14 | 0,013 | 0,6 |

^aLa périphérie représente la proportion massique des chaînes alkyles (OC₁₂H₂₅) greffées en périphérie d'arborescence par rapport à la masse totale du composé. ϵ et ϵ_0 = permittivités diélectriques respectivement de la solution de concentration c et celle du solvant, n et n_0 = indices de réfraction de la solution et du solvant, M = masse molaire du soluté, μ = moment dipolaire, μ^2/M = polarisation diélectrique spécifique et K = constante Kerr.

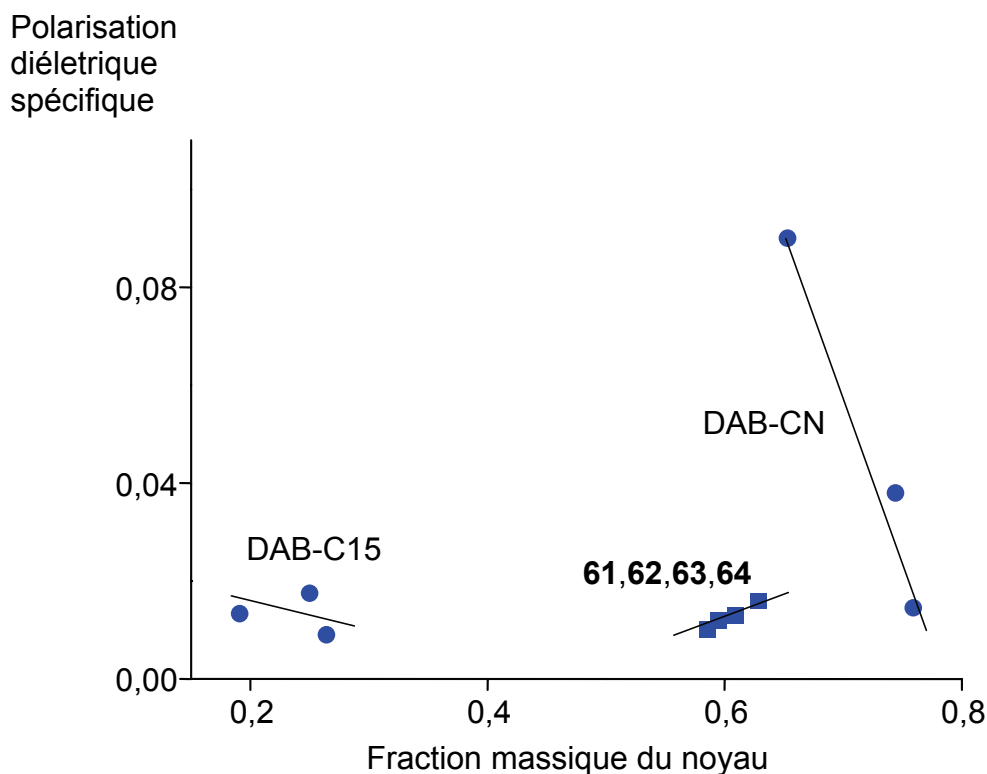


Figure 89 : Polarisation diélectrique spécifique des composés DAB et 61 à 64

Les résultats montrent que la polarité des composés cibles croît sensiblement avec la masse molaire, tandis que la polarisation diélectrique décroît légèrement quand la masse molaire augmente (Tableau 12). Les valeurs de la polarité μ et de la polarisation diélectrique spécifique μ^2/M sont toutes très proches pour les composés 61 à 64, ce qui témoigne d'une grande similarité de symétrie par opposition aux séries de dendrimères DAB-CN et DAB-C15 (Tableau 13) dont le moment dipolaire total est fortement influencé par la génération du dendrimère.

Tableau 13 : Valeurs des polarisations diélectriques et des constantes Kerr pour les composés DAB

| n | DAB-CN | | | | DAB-C15 | | | |
|---|--------|----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|---------|----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| | M | μ $\times 10^{18}$ CGS | $(\mu^2/M) \times 10^{36}$ CGS | $K \times 10^{10}$ CGS | M* | μ $\times 10^{18}$ CGS | $(\mu^2/M) \times 10^{36}$ CGS | $K \times 10^{10}$ CGS |
| 1 | 300 | 5,2 | 0,09 | 2 | 1325 | 4,2 | 0,013 | 3,8 |
| 2 | 741 | - | - | 1,5 | 2789 | - | - | 3,8 |
| 3 | 1622 | 7,8 | 0,04 | - | 5719 | 10,0 | 0,018 | 3,8 |
| 4 | 3385 | - | - | 1,0 | 11578 | - | - | 3,9 |
| 5 | 6910 | 10,0 | 0,015 | 0,5 | 23296 | 14,0 | 0,009 | 3,8 |

n = génération du dendrimère DAB, M = masse molaire du soluté, μ = moment dipolaire, μ^2/M = polarisation diélectrique spécifique et K = constante Kerr.

2 Effet Kerr

La biréfringence optique des composés a été mesurée en solution de façon à déterminer la constante Kerr spécifique selon la relation suivante:

$$K = \lim_{\substack{E \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} (\Delta n / E^2 c) \quad (2)$$

Avec $\Delta n = \Delta n_s - \Delta n_o$, où Δn_s est la biréfringence optique de la solution de concentration c et Δn_o celle du solvant, et E le champ électrique.

Les valeurs de l'effet Kerr, pour les composés **61** à **64**, sont présentées dans le Tableau 12 ainsi que dans la représentation graphique dans la Figure 90.

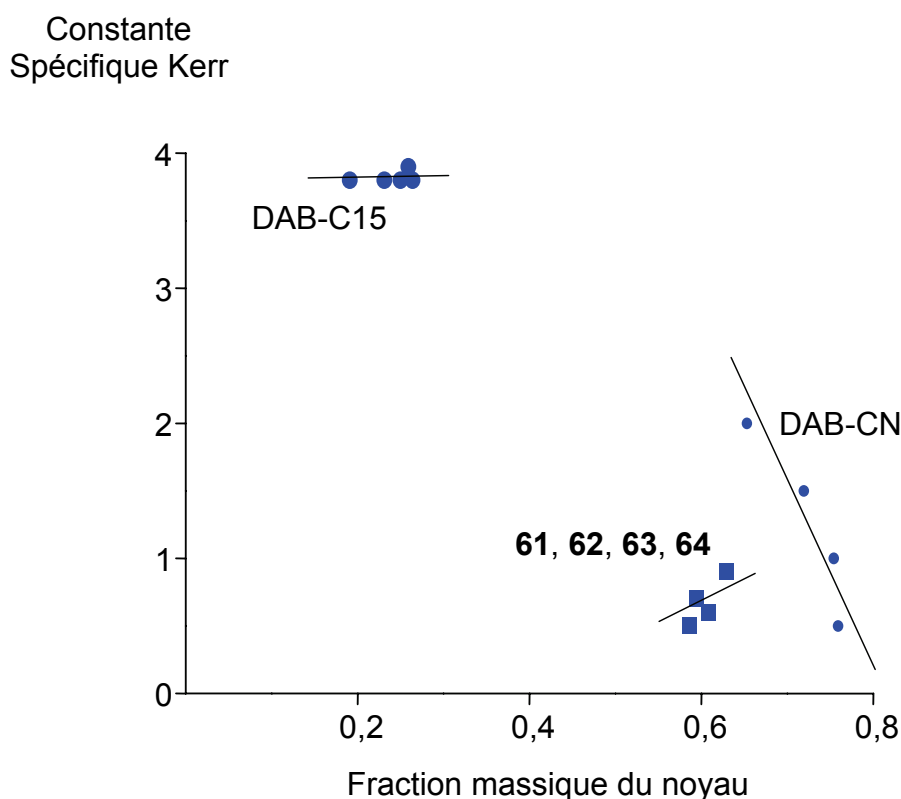


Figure 90 : Constante spécifique Kerr des composés DAB et 61 à 64

La forte similitude de structure et de symétrie indiquée pour les valeurs de polarité est confirmée par le peu de variation dans les constantes Kerr. En outre, pour nos molécules, les valeurs de ces constantes sont voisines de celles des DAB-CN, ce qui indique que pour une molécule prise individuellement l'orientation des chaînes alkyles n'est pas « totalement » aléatoire. En effet, la constante spécifique Kerr est corrélée à l'anisotropie optique de polarisabilité (Δa) selon la relation suivante :

$$K = \pi N_A (n_o^2 + 2)^2 (\epsilon_o + 2)^2 \Delta a (\mu^2 / M) (3 \cos^2 \beta - 1) / (1215 k^2 T^2 n_o) \quad (3)$$

Avec $\Delta\alpha$ l'anisotropie optique de polarisabilité, β l'angle entre l'axe optique et le moment dipolaire permanent, N_A le nombre d'Avogadro, k la constante de Boltzmann, n_0 l'indice de réfraction du solvant.

L'anisotropie optique étant fortement liée à l'anisométrie,¹⁴² de faibles valeurs, comme c'est le cas pour les dendrimères DAB-CN et les composés **61** à **64**, sont la preuve d'une certaine organisation intra-moléculaire.

3 Conclusion

Les études électrooptiques ont montré plusieurs propriétés. Tout d'abord, l'homogénéité des résultats et la faible polarité des composés **61** à **64** sont en accord avec les structures. Ensuite, les résultats de polarisabilité diélectrique et d'effet Kerr ont montré que les structures présentent un certain degré d'organisation intra-moléculaire en solution.

F Modélisation moléculaire

Considérant d'une part l'absence de mésomorphisme et d'autre part la symétrie structurale en solution des composés **61** à **64**, nous avons pensé qu'une modélisation moléculaire pourrait amener un élément de réponse, au fait que nos molécules cibles ne soient pas liquides-cristallines. A l'aide du logiciel de modélisation Hyperchem, nous avons choisi de modéliser le composé **61** (Figure 91).

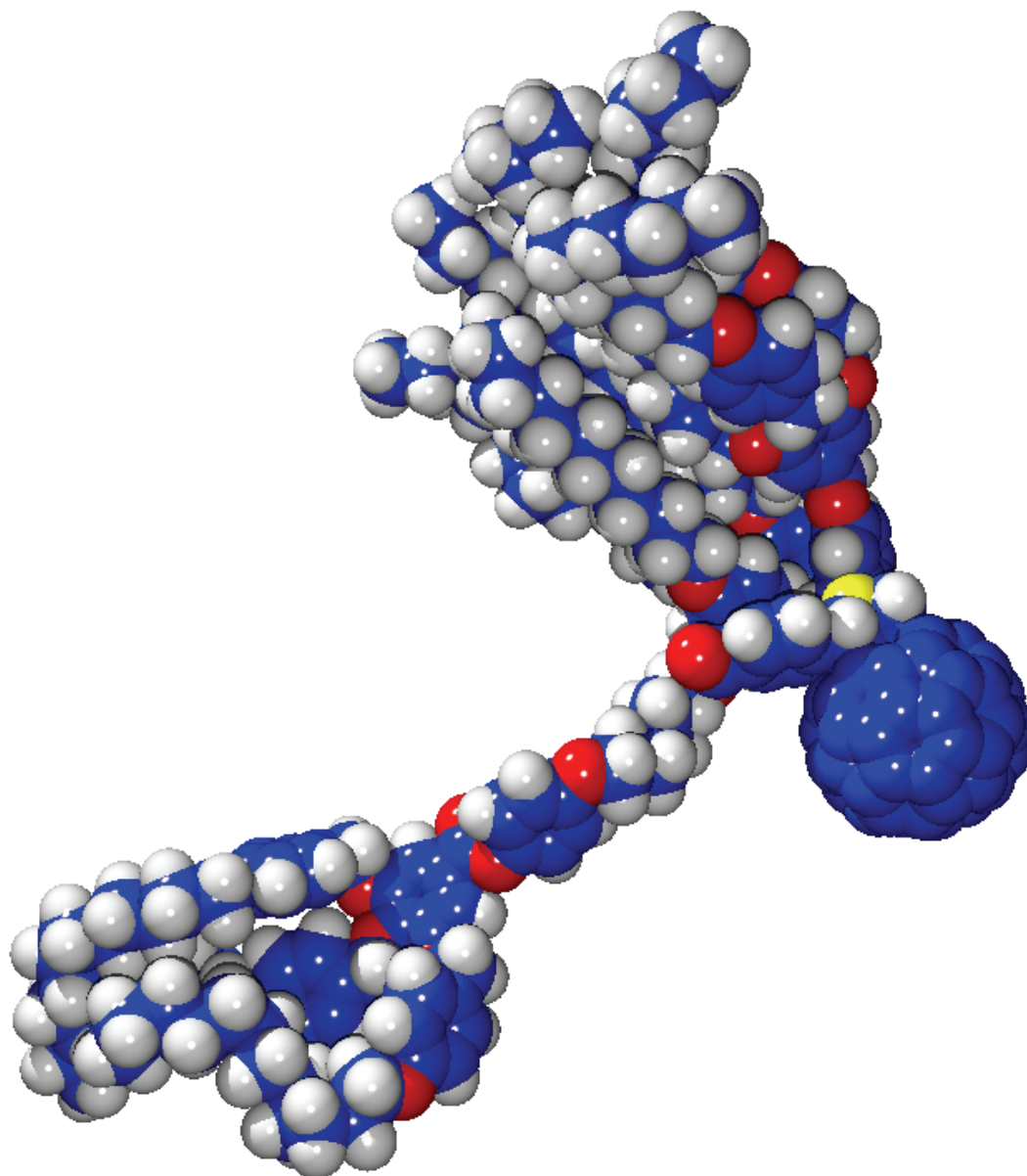


Figure 91 : Modélisation du composé **61** par la dynamique de Langevin

Compte tenu du nombre important d'atomes de cette molécule, nous ne pouvions pas utiliser de méthode quantique. Notre choix s'est orienté vers la dynamique moléculaire au moyen de la méthode de Langevin qui, aux équations de Newton, rajoute un terme stochastique (apport d'énergie) et un terme de friction (perte d'énergie) simulant ainsi un bain extérieur.

Il résulte tout d'abord de cette étude une organisation relative de la structure moléculaire corroborant les résultats observés en électrooptique, à savoir l'alignement du dendron de seconde génération avec le fullerène, et l'arrangement en « vis-à-vis » des trois noyaux aromatiques constituant les groupements périphériques. De plus, conformément à nos attentes et au pré-requis (Schéma 21), le dendrimère de première génération forme une tranche cylindrique et celui de deuxième génération s'arrange en cône.

Ensuite, il ressort que les dendrons se positionnent quasi-perpendiculairement l'un par rapport à l'autre, ce qui ne permet pas l'organisation supramoléculaire suivant le modèle colonnaire ou cubique de Percec (voir page 88). De plus, la partie dendritique comprenant l'espaceur est positionnée tangentiellement à la fulléropyrrolidine sous l'influence du cycle aromatique de cet espaceur (le plus proche de la pyrrolidine). En outre, ce même noyau aromatique semble perturber l'organisation du dendron directement lié à l'azote de la fulléropyrrolidine.

G Conclusion

Le but de ce chapitre était la synthèse de macromolécules du fullerène comportant deux dendrimères poly(benzyléthers) présentant des phases cubiques. Bien que cet objectif n'ait pu être atteint, nous avons réussi la synthèse des quatre nouvelles fulléropyrrolidines désirées, avec les multiples intermédiaires nécessaires, et ce, avec des rendements tout à fait corrects.

La combinaison de deux dendrimères du type poly(benzyléthers) sur un fullerène n'a pas conduit à des matériaux mésomorphes malgré le fait que les dendrons soient liquides-cristallins. Ce résultat montre à quel point il est difficile de concevoir des matériaux présentant des propriétés liquides-cristallines, en tout cas pour le C₆₀.

En outre, au moyen d'études électrooptiques, nous avons augmenté les connaissances sur les études de polarité des dendrimères du fullerène. Nous avons également montré la symétrie structurelle des composés cibles en solution. Ce début d'organisation intra-structurelle, observée en solution, est pour nous le signe que l'absence de mésomorphisme est sûrement subordonnée à un changement structurel peu significatif, peut-être à la présence du groupement phényle de l'espaceur comme le suggère la dynamique moléculaire.

VI Conclusions et perspectives

Plusieurs objectifs ont pu être atteints dans ce travail, que ce soit au niveau de la synthèse des composés désirés ou pour l'intérêt théorique qu'apporte l'étude des propriétés physiques des différentes familles de composés obtenus.

Les synthèses des composés du troisième chapitre ont été menées avec succès. Il s'agissait d'élaborer des dendrimères contenant du ferrocène et de synthétiser des dyades fullerène-ferrocène (monoalkylé et peralkylé). Tous les composés obtenus présentent des propriétés mésomorphes. Les études par diffraction des rayons-X sur les composés réduits et oxydés contenant le ferrocène peralkylé ont permis d'établir des modèles d'organisation supramoléculaires et de montrer que l'oxydation ne conduit pas à de grandes modifications dans les propriétés mésomorphes. Il reste cependant à analyser les résultats des études photophysiques effectuées sur ces composés. Ces investigations menées en solution devraient permettre de mieux comprendre les mécanismes de transferts d'électrons observés dans des macromolécules. La prochaine étape devrait être la fabrication de films constitués par ces dyades pour en réaliser l'examen des propriétés photophysiques à l'état mésomorphe ou semi-cristallin. Les résultats seront ensuite comparés à ceux obtenus en solution. Ensuite, au regard de ces résultats, il serait intéressant de faire varier le type de dendrons (Figure 92) et/ou de générations afin de moduler la viscosité, les températures de transition ou le type de mésophases car, comme nous l'avons montré, ce sont les interactions dendritiques qui dominent dans ce type de structures macromoléculaire. En effet, que ce soit avec ou sans fullerène et avec un ferrocène monoalkylé ou un ferrocène peralkylé, les composés ont développé des phases lamellaires. Deschenaux et al. ont également montré qu'ils obtenaient des phases smectiques A et B pour un composé analogue dont le groupement donneur d'électron est un TTF.¹¹⁴

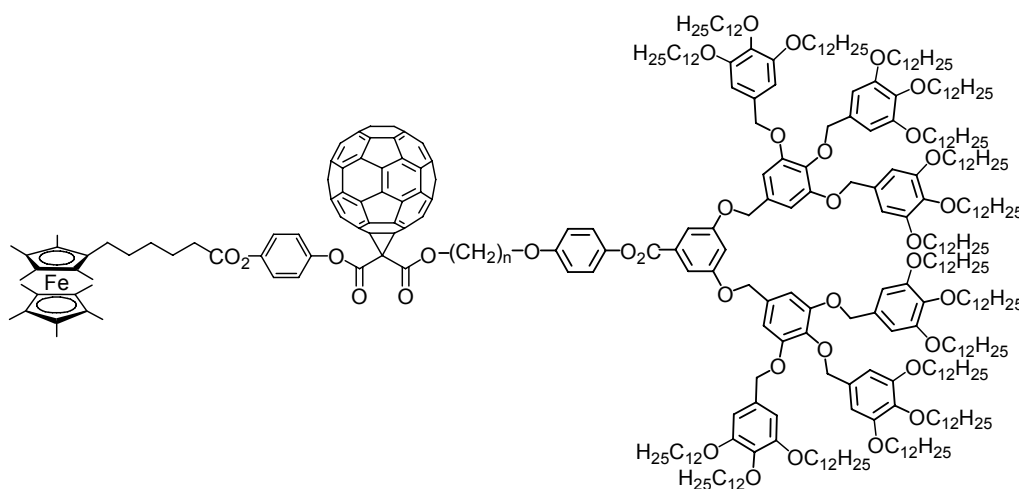


Figure 92 : Proposition de dyade ferrocène-fullerène contenant un dendrimère poly(benzylethers)

Le composé mésomorphe **37**, constitué de deux méthanofullerènes reliés par une unité ferrocényle, a montré, dans le quatrième chapitre, la possibilité d'augmenter le taux de fullerène au sein de composés liquides-cristallins. Ce travail a également montré la flexibilité conformationnelle du ferrocène. Il serait intéressant d'étudier les propriétés mésomorphes de ferrocènes reliant non plus deux méthanofullerènes mais trois voire quatre (Figure 93).

Le cinquième chapitre a été dédié à la synthèse de fulléropyrrolidines contenant deux dendrimères de poly(benzyléthers). Les composés ciblés ont pu être synthétisés mais ils n'ont pas présenté de phase cubique ni même de propriétés mésomorphes. Les résultats des études de polarisabilité diélectrique et d'effet Kerr menées sur les composés, ont cependant montré que les structures présentent un certain degré d'organisation intra-moléculaire en solution. Il semblerait que l'absence de mésomorphisme soit due à de faibles changements structuraux, comme la présence du phényle suggérée par la modélisation moléculaire. Il serait donc intéressant, pour vérifier cette hypothèse, de synthétiser en premier lieu une fulléropyrrolidine mono-dendritique ne comportant pas de phényle sur l'espaceur à proximité du C₆₀ (Figure 94). Une autre possibilité serait d'augmenter le nombre de groupements OC₁₂H₂₅ portés par les phényles situés à l'extrémité de l'arborescence du dendrimère car c'est avec ce type de structure que Percec a obtenu le plus de phases cubiques (Figure 94).

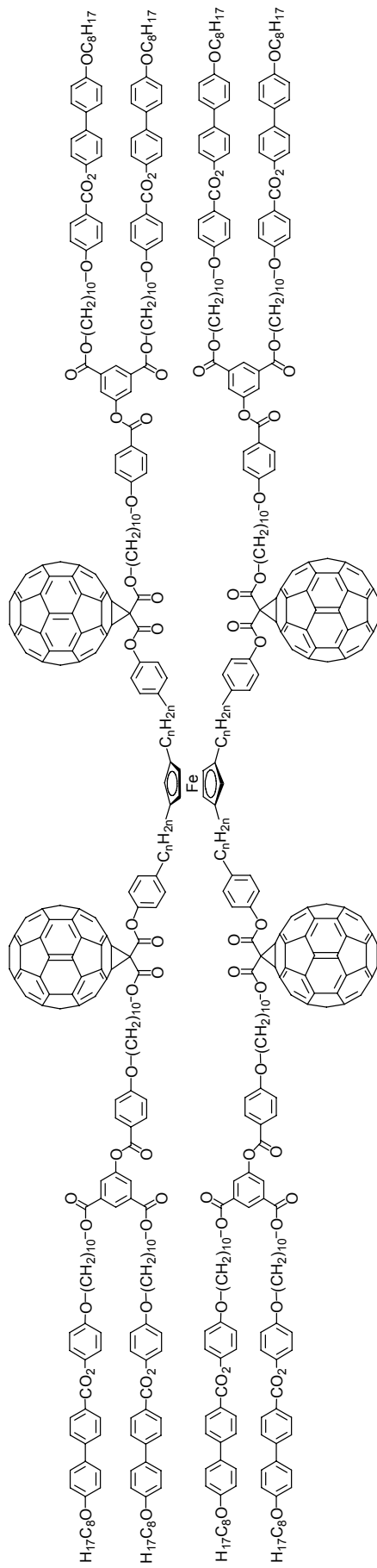


Figure 93 : Dérivé de ferrocène tétra-substitué par des méthanofullérènes

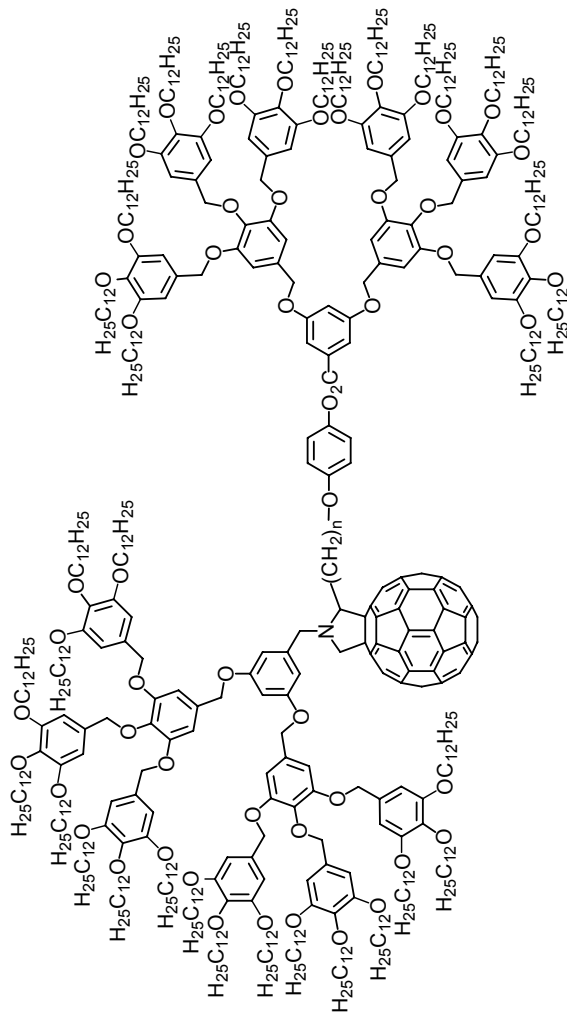


Figure 94 : Proposition de fulleropyrrolidines supposées mésomorphes

VII Partie expérimentale

A Généralités

1 Réactifs, gaz et solvants

Réactifs :

| Substances | Abréviations | Provenance | Qualité | N° référence |
|--|--------------|----------------|---------|--------------|
| acide 4-carboxybenzaldéhyde | | Fluka | >97% | 21873 |
| acide 4-hydroxybenzoïque | | Fluka | 99% | 54630 |
| acide 5-hydroxyisophtalique | | Aldrich | 97% | 31,127-8 |
| acide bromhydrique | | Fluka | ≥48% | 18730 |
| acide de Meldrum | | Fluka | purum | 63395 |
| acide trifluoroacétique | | Riedel de Haën | 98% | 61030 |
| 6-bromohexanol | | Fluka | ≥97% | 17330 |
| 1-bromooctane | | Fluka | ≥98% | 17810 |
| bromure de (4-carboxybutyl) triphénylphosphonium | | Fluka | ≥99% | 21875 |
| chlorhydrate de glycinate de méthyle | | Aldrich | 99% | G660-0 |
| chlorure d'aluminium | | Fluka | ≥ 99% | 6220 |
| chlorure de 5-chlorovaleroyl | | Fluka | ≥97% | 26585 |
| chlorure de thionyle | | Fluka | ≥99% | 88950 |
| cyanoborohydrure de sodium | | Fluka | 95% | 71435 |
| décaméthyl ferrocène | Fc* | Acros | | 12126-50-0 |
| 1,10-décane-1,10-diol | | Fluka | ≥95% | 30580 |
| 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène | DBU | Fluka | 99% | 33482 |
| diméthylformamide | DMF | Acros | purum | 68-12-2 |
| 3,5-dihydroxybenzaldéhyde | | Aldrich | 98% | 36,811-3 |

| | | | | |
|--|------------------|--------------------------|---------|------------|
| 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle | | Aldrich | 97% | 15,960-3 |
| 4,4'-dihydroxybiphényle | | Fluka | >98% | 37625 |
| di- <i>tert</i> -butylpyridine | DTBP | Aldrich | 97% | 21,958-4 |
| éther couronne 18C6 | 18C6 | Fluka | ≥99% | 28125 |
| ferrocène | Fc | chemische betriebe pluto | | 102-54-5 |
| fullerène C ₆₀ | C ₆₀ | Mer Corp | 99,5% | 99685-96-8 |
| gallate de méthyle | | Fluka | ≥99% | 48690 |
| hexaméthyl phosphore amide | HMPA | Fluka | ≥98% | 52730 |
| hydroquinone monobenzyl éther | | Fluka | ≥99% | 54029 |
| 4-hydroxybenzoate de méthyle | | Fluka | ≥99% | 54750 |
| hydrure de lithium aluminium | | Fluka | ≥97% | 62420 |
| iode | I ₂ | Fluka | 99,80% | 57650 |
| iodure de sodium | | Fluka | Puriss. | 71640 |
| <i>N,N'</i> -dicyclohexyl carbodiimide | DCC | Fluka | 99% | 36650 |
| <i>N,N'</i> -diméthylaminopyridine | DMAP | Fluka | >99% | 29224 |
| 1,8-octanediol | | Fluka | >98% | 78840 |
| palladium sur charbon activé | Pd/C | Fluka | Puriss. | 75990 |
| permanganate de barium | | Fluka | ≥90% | 61030 |
| 4-pyrrolidinopyridine | 4-PPy | Aldrich | 98% | 21,337-3 |
| sarcosine | | Fluka | ≥99% | 84530 |
| <i>tert</i> -butoxyde de potassium | <i>t</i> -BuOK | Acros | ≥98% | 865-47-4 |
| <i>tert</i> -butanol | <i>t</i> -BuOH | Fluka | >99,7% | 19460 |
| tosylate d'argent | | Fluka | >96% | 85320 |
| tribromure de phosphore | | Fluka | ≥98% | 79660 |
| triéthylamine | NEt ₃ | Fluka | 99,5% | 90330 |

Purification des réactifs :

Les réactifs sont utilisés sans purification préalable.

Réactifs préparés selon la littérature

| Substances | Préparées selon la littérature (références) |
|--|---|
| acide 5-benzyloxyisophtalique | 143 |
| 10-bromodécane-1-ol | 144 |
| ferrocène carboxaldéhyde | 145 |
| nonaméthyl ferrocène carboxaldéhyde | 146 |
| <i>p</i> -toluène sulfonate de 4-(diméthylamino)pyridinium | 147 |

Gaz :

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

Solvants :

Le CH₂Cl₂ est préséché sur MgSO₄ puis distillé sur P₂O₅. Le THF est préséché sur KOH puis distillé sur K/benzophénone. L'éther est distillé sur NaH. Pour les réactions, les solvants sont utilisés directement après purification. Pour les extractions et les purifications, par chromatographie sur colonne et par cristallisation, les solvants utilisés sont de qualité technique mais distillés à l'évaporateur rotatif, quant à ceux utilisés pour les précipitations, ils sont de qualité puriss.

2 Techniques expérimentales

Chromatographies sur couches minces :

Les chromatographies sur couches minces sont effectuées sur des feuilles d'aluminium recouvertes de 0,2 mm de gel de silice 60F₂₅₄ de la société Merck.

Chromatographies sur colonne (CC)

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

Chromatographie d'exclusion de taille (SEC)

Les chromatographies sont effectuées avec une pompe HPLC Waters 510 équipée d'un four thermostatisable et d'un détecteur à réfractométrie différentielle waters 410. Deux colonnes sont connectées en série, dont l'une contient une phase stationnaire Ultrastyrigel 10³ Å et l'autre 10⁴ Å. Le solvant d'élution est du THF maintenu à 40°C. Chaque injection est effectuée avec un débit de 1 ml/min pour des échantillons de 20 µl, d'une concentration d'environ 10⁻³ g/mol de dendrimère dans le THF. Les chromatogrammes sont enregistrés par le logiciel Baseline 810 (Waters).

Résonance magnétique nucléaire (RMN) :

Les spectres ^1H -RMN sont enregistrés sur un spectromètre Bruker AMX-400 (400MHz) ou Varian GEMINI (200MHz). Le standard interne correspond aux solvants résiduels non-deutérés : CDCl_3 ($\delta = 7,264$ ppm), CD_2Cl_2 ($\delta = 5,32$ ppm). La multiplicité des signaux est exprimée par les abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quintuplet) et m (multiplet).

Analyses élémentaires :

Les analyses élémentaires ont été réalisées aux laboratoire de microanalyse élémentaire de l'école polytechnique fédérale de Zürich (Microelementarisches Laboratorium, ETH Zürich) et au laboratoire de chimie pharmaceutique de l'université de Genève (service de microchimie).

Spectrométrie UV-Visible :

Les spectres UV-Visibles ont été enregistrés avec un appareil Hewlett Packard HC 8452 dans des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur, pour une concentration d'environ 10^{-6} mol/l dans le CH_2Cl_2 de qualité HPLC (Riedel de Haën).

Microscopie à lumière polarisée :

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

Calorimétrie à balayage différentiel (DSC) :

Les mesures de DSC ont été effectuées dans une cellule de mesure METTLER DSC 822. Avant chaque mesure l'étalonnage du système est vérifié avec un échantillon d'indium. Les échantillons (2-4 mg) sont placés dans un creuset en aluminium sous un courant d'azote et d'hélium comme gaz de balayage. Les températures de transition sont déterminées par la méthode des tangentes (onset) et les enthalpies de transition sont données par l'intégration des pics.

Analyse aux rayons X (XRD) :

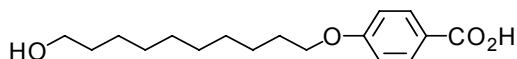
Les composés analysés par diffraction des rayons X ont été étudiés au GMO (Université de Strasbourg) sur deux montages différents :

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

2) la chambre utilisée pour explorer le domaine des petits angles de Bragg est traversée par un faisceau linéaire $\text{CuK}_{\alpha 1}$ issu d'un générateur à tube scellé (modèle 1009 PHILIPS) et focalisé par un monochromateur à lame de quartz courbée (géométrie du type Guinier en transmission). Les diffractogrammes sont enregistrés sur films photographiques dans la fenêtre 80 - 2,0 Å. Les échantillons sont placés dans des capillaires en verre de Lindemann et la température est réglée avec une précision de 0,3° dans la plage 25 - 300°C.

B Synthèses

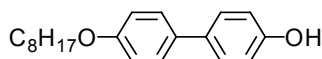
1 Composés du chapitre III



1

Dans 500 ml d'éthanol, 25,00 g (105,40 mmol) de bromodécanol et 23,75 g (171,95 mmol) d'acide 4-hydroxybenzoïque sont mis en solution. Puis, 86 ml d'une solution 4 N de NaOH sont additionnés et le mélange est porté à reflux sous agitation. Après 24 h, la solution est acidifiée jusqu'à pH=1 avec une solution d'HCl 1N. Le précipité est filtré puis recristallisé dans l'éthanol pour fournir 25,00 g (85%) de **1**.

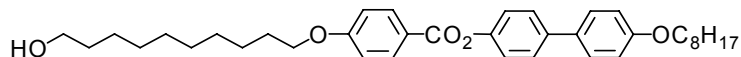
¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) : 8,04 (d, 2H, Ar) ; 6,93 (d, 2H, Ar) ; 4,02 (t, 2H, CH₂O) ; 3,65 (t, 2H, CH₂OH) ; 1,90-1,15 (m, 16H, CH₂).



2

Dans 500 ml d'éthanol, 24,00 g (128,8 mmol) de 4,4'-dihydroxybiphényl et 24,8 g (128,4 mmol) de bromooctane sont mis en solution. Puis, 18,00 g (71,30 mmol) de KOH dans 60 ml d'eau sont ajoutés. Le mélange est agité à reflux durant 24 h. Le précipité formé est filtré à chaud. Le filtrat est refroidi à 0°C puis acidifié jusqu'à pH=1 avec une solution d'HCl 1N. Le solide est filtré et recristallisé dans l'éthanol pour fournir 22,00 g (57%) de **2** sous forme d'aiguilles blanches. F : 151 °C.

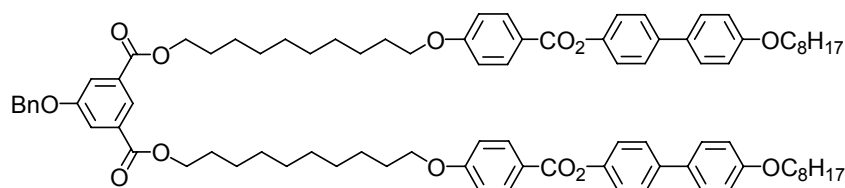
¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) : 7,46 (d, 2H, Ar) ; 7,42 (d, 2H, Ar) ; 6,95 (d, 2H, Ar) ; 6,88 (d, 2H, Ar) ; 3,99 (t, 2H, CH₂O) ; 1,81 (q, 2H, CH₂CH₂O) ; 1,50-1,20 (m, 10H, CH₂) ; 0,90 (t, 3H, CH₃).



3

Dans 600 ml de CH₂Cl₂ sec, sous atmosphère d'argon, 10,00 g (33,50 mmol) de **2** et 10,8 g (36,67 mmol) de **1** sont dissous. La solution est refroidie à 0°C puis 11,00 g (53,30 mmol) de DCC et 6,5 g (53,20 mmol) de DMAP sont ajoutés. Le mélange est agité 24 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le résidu solide est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/éther 98:2) pour fournir 18,00 g (93%) de **3**.

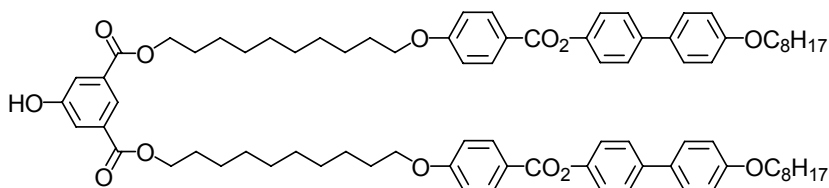
¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) : 8,16 (d, 2H, Ar) ; 7,59 (d, 2H, Ar) ; 7,51 (d, 2H, Ar) ; 7,25 (d, 2H, Ar) ; 6,98 (d, 2H, Ar) ; 6,97 (d, 2H, Ar) ; 4,05 (t, 2H, OCH₂) ; 4,00 (t, 2H, OCH₂) ; 3,65 (t, 2H, CH₂OH) ; 2,00-1,30 (m, 28H, CH₂) ; 0,90 (t, 3H, CH₃).



4

Dans 250 ml de CH_2Cl_2 sec, sous atmosphère d'argon, 1,90 g (6,98 mmol) d'acide 5-benzyloxyisophthalique et 8,00 g (13,94 mmol) de **3** sont mis en solution. La solution est refroidie à 0°C puis 3,2 g (15,61 mmol) de DCC et 6 g (20,41 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante pendant 24 h puis le solvant est évaporé. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2) pour fournir 8,00 g (82%) de **4**.

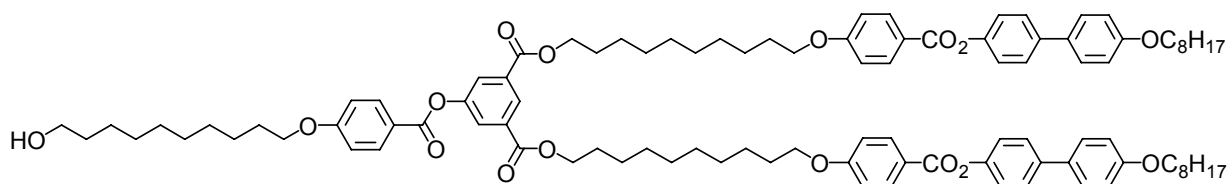
$^1\text{H-RMN}$ (200 MHz, CDCl_3) : 8,30 (t, 1H, Ar) ; 8,16 (d, 4H, Ar) ; 7,84 (d, 2H, Ar) ; 7,58 (d, 4H, Ar) ; 7,51 (d, 4H, Ar) ; 7,55-7,32 (m, 5H, Bn) ; 7,24 (d, 4H, Ar) ; 6,97 (d, 8H, Ar) ; 5,15 (s, 2H, CH_2Bn) ; 4,34 (t, 4H, CO_2CH_2) ; 4,04 (t, 4H, CH_2O) ; 4,00 (t, 4H, OCH_2) ; 1,90-1,65 (m, 12H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,60-1,20 (m, 44H, CH_2) ; 0,90 (t, 6H, CH_3).



5

Dans un réacteur d'hydrogénation, 2,30 g (1,66 mmol) de **4** sont dissous dans 150 ml de CH_2Cl_2 et 15 ml d'éthanol. Puis 300 mg de palladium sur charbon activé sont ajoutés. Le mélange est agité sous 4 bars d'hydrogène pendant 6 h puis le solvant est évaporé à sec. Le solide est dissous dans du THF puis filtré sur célite pour fournir 2,00 g (95%) de **5**.

$^1\text{H-RMN}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$) : 8,08 (t, 1H, Ar) ; 8,07 (d, 4H, Ar) ; 7,63 (d, 2H, Ar) ; 7,50 (d, 4H, Ar) ; 7,43 (d, 4H, Ar) ; 7,16 (d, 4H, Ar) ; 6,90 (d, 4H, Ar) ; 6,89 (d, 4H, Ar) ; 4,23 (t, 4H, CO_2CH_2) ; 3,97 (t, 4H, CH_2O) ; 3,92 (t, 4H, OCH_2) ; 1,80-1,60 (m, 12H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,50-1,10 (m, 44H, CH_2) ; 0,82 (t, 6H, CH_3).

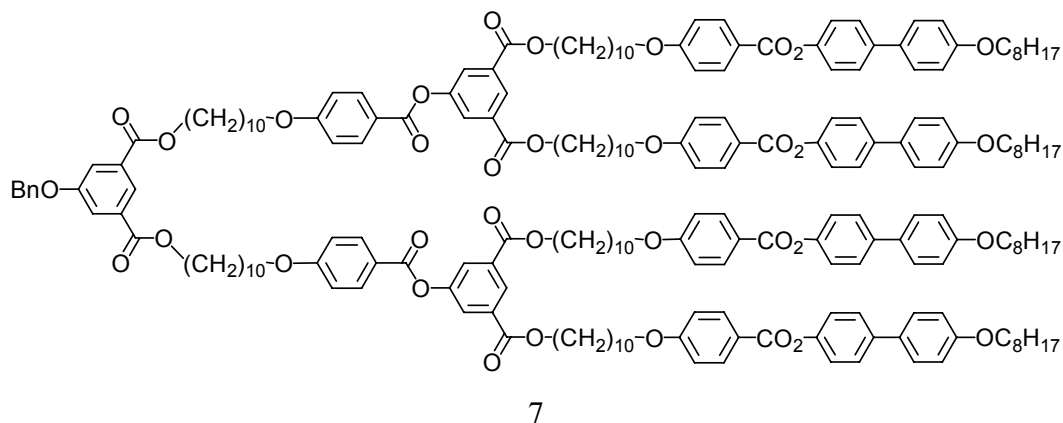


6

Dans 500 ml de CH_2Cl_2 sec, sous atmosphère d'argon, 3,90 g (3 mmol) de **5** et 850 mg (2,9 mmol) de **1** sont dissous. La solution est refroidie à 0°C puis 710 mg (3,4 mmol) de DCC, 1,02

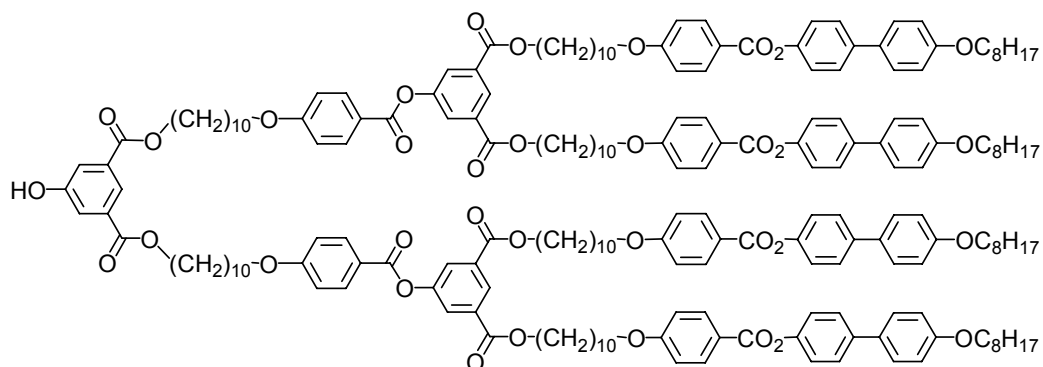
g (3,4 mmol) de DPTS et 50 mg (0,3 mmol) de 4-PPy sont ajoutés. Le mélange est agité une nuit à température ambiante, puis le solvant est évaporé et le solide purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/éther 99:1) pour fournir 4,30 g (93%) de **6**.

¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) : 8,60 (t, 1H, Ar) ; 8,16 (d, 6H, Ar) ; 8,10 (d, 2H, Ar) ; 7,58 (d, 4H, Ar) ; 7,51 (d, 4H, Ar) ; 7,24 (d, 4H, Ar) ; 6,99 (d, 2H, Ar) ; 6,97 (d, 8H, Ar) ; 4,36 (t, 4H, CO₂CH₂) ; 4,04 (t, 6H, CH₂O) ; 4,00 (t, 4H, OCH₂) ; 3,65 (t, 2H, CH₂OH) ; 1,90-1,65 (m, 16H, CO₂CH₂CH₂ et CH₂CH₂O) ; 1,60-1,20 (m, 56H, CH₂) ; 0,90 (t, 6H, CH₃).

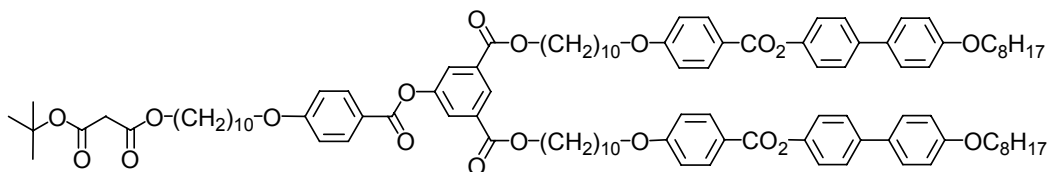


Dans 50 ml de CH₂Cl₂ sec, sous atmosphère d'argon, 122 mg (0,45 mmol) d'acide 5-benzyloxyisophthalique et 1,410 g (0,90 mmol) de **6** sont mis en solution. La solution est refroidie à 0°C puis 277 mg (1,34 mmol) de DCC et 395 mg (1,34 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante pendant 48 h puis le solvant est évaporé. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/éther 400 : 1 puis 24 : 1) pour fournir 1,20 g (80%) de **7**.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : 8,60 (t, 2H, Ar) ; 8,30 (t, 1H, Ar) ; 8,15 et 8,14 (d et d, 12H, Ar) ; 8,06 (d, 4H, Ar) ; 7,83 (d, 2H, Ar) ; 7,57 (d, 8H, Ar) ; 7,50 (d, 8H, Ar) ; 7,48-7,30 (m, 5H, Bn) ; 7,24 (d, 8H, Ar) ; 6,97 (d, 4H, Ar) ; 6,96 (d, 16H, Ar) ; 5,14 (s, 2H, CH₂Bn) ; 4,35 (t, 8H, CO₂CH₂) ; 4,33 (t, 4H, CO₂CH₂) ; 4,02 (t, 12H, CH₂O) ; 3,99 (t, 8H, OCH₂) ; 1,85-1,75 (m, 32H, CO₂CH₂CH₂ et CH₂CH₂O) ; 1,50-1,20 (m, 112H, CH₂) ; 0,90 (t, 12H, CH₃).



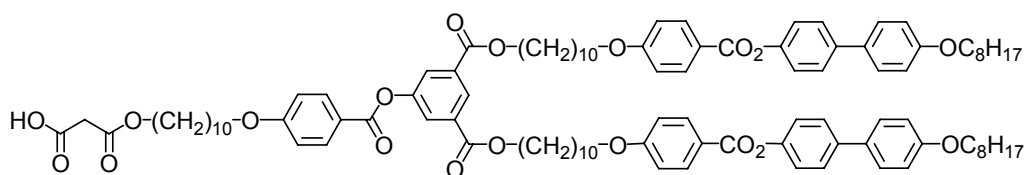
Dans un réacteur d'hydrogénation 4,00 g (1,17 mmol) de **7** sont dissous dans 50 ml de CH₂Cl₂ et 10 ml d'éthanol. Puis 150 mg de palladium sur charbon activé sont ajoutés. Le mélange est



11

Dans 400 ml de CH_2Cl_2 sec, sous atmosphère d'argon, 520 mg (3,25 mmol) de **10** sont dissous. La solution est refroidie à 0°C puis 3,50 g (2,2 mmol) de **6**, 915 mg (4,45 mmol) de DCC, 650 mg (2,2 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-PPy sont ajoutés. Le mélange est agité 1 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 /éther 198:2) pour fournir 3,75 mg (98%) de **11**.

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) : 8,60 (t, 1H, Ar) ; 8,15 (d, 6H, Ar) ; 8,06 (d, 2H, Ar) ; 7,58 (d, 4H, Ar) ; 7,51 (d, 4H, Ar) ; 7,24 (d, 4H, Ar) ; 6,99 (d, 2H, Ar) ; 6,97 (d, 8H, Ar) ; 4,36 (t, 4H, CO_2CH_2) ; 4,13 (t, 2H, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$) ; 4,04 (t, 6H, CH_2O) ; 4,00 (t, 4H, OCH_2) ; 3,28 (s, 2H, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$) ; 1,85-1,75 (m, 16H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,66-1,26 (m, 65H, CH_2 dont s à 1,47 ppm 9H tBu) ; 0,90 (t, 6H, CH_3).

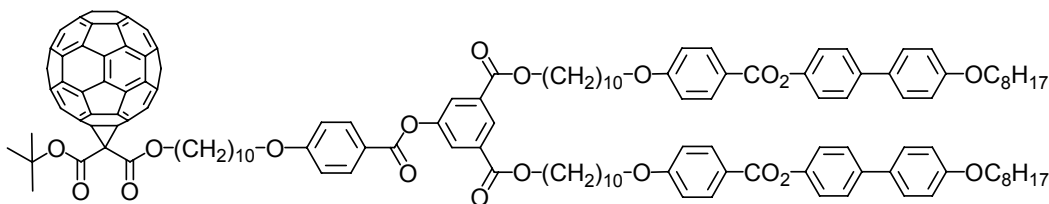


12

Dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec, sous atmosphère d'argon, 200 mg (mmol) de **11** sont mis en solution puis 2 ml d'acide trifluoroacétique sont ajoutés. Après 48 h d'agitation à température ambiante, la solution est lavée à l'eau. La phase organique est séchée sur MgSO_4 puis le solvant évaporé. Le solide obtenu est redissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans l'acétone pour fournir 170 mg (88%) de **12**.

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) : 8,60 (t, 1H, Ar) ; 8,14 (d, 6H, Ar) ; 8,06 (d, 2H, Ar) ; 7,57 (d, 4H, Ar) ; 7,49 (d, 4H, Ar) ; 7,24 (d, 4H, Ar) ; 6,99 (d, 2H, Ar) ; 6,97 (d, 8H, Ar) ; 4,36 (t, 4H, CO_2CH_2) ; 4,19 (t, 2H, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$) ; 4,03 (t, 6H, CH_2O) ; 4,00 (t, 4H, OCH_2) ; 3,44 (s, 2H, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$) ; 1,85-1,75 (m, 16H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,66-1,26 (m, 56H, CH_2) ; 0,90 (t, 6H, CH_3).

Anal. calc. pour $\text{C}_{102}\text{H}_{128}\text{O}_{19}$ (1658,32) : C 73,89 H 7,78 ; trouvé : C 73,59 H 7,80.

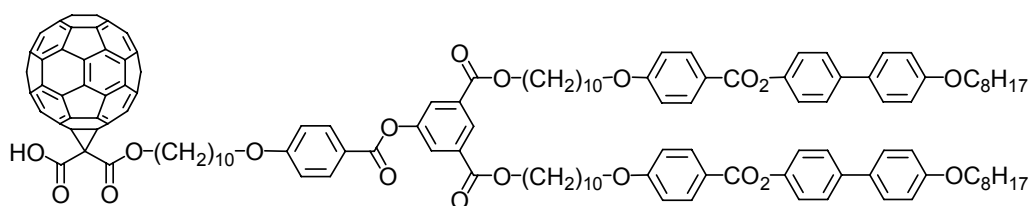


13

Dans 250 ml de toluène sec, sous atmosphère d'argon, 250 mg (0,35 mmol) de fullerène C₆₀ sont dissous. Puis 400 mg (0,23 mmol) de **11**, 59 mg (0,23 mmol) d'iode et finalement 71 mg (0,47 mmol) de DBU sont ajoutés. Le mélange est agité une nuit à température ambiante, puis le solvant est évaporé. Le solide est purifié par CC (éluant : toluène, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂/éther 198:2), puis précipité dans l'acétone pour fournir 365 mg (66%) de **13**.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : 8,60 (t, 1H, Ar) ; 8,15 (d, 6H, Ar) ; 8,06 (d, 2H, Ar) ; 7,58 (d, 4H, Ar) ; 7,50 (d, 4H, Ar) ; 7,24 (d, 4H, Ar) ; 6,98 (d, 2H, Ar) ; 6,97 (d, 8H, Ar) ; 4,50 (t, 2H, O₂CCCO₂CH₂) ; 4,36 (t, 4H, CO₂CH₂) ; 4,04 (t, 6H, CH₂O) ; 4,00 (t, 4H, OCH₂) ; 1,89-1,75 (m, 16H, CO₂CH₂CH₂ et CH₂CH₂O) ; 1,69 (s, 9H, tBu) ; 1,54-1,25 (m, 56H, CH₂) ; 0,90 (t, 6H, CH₃).

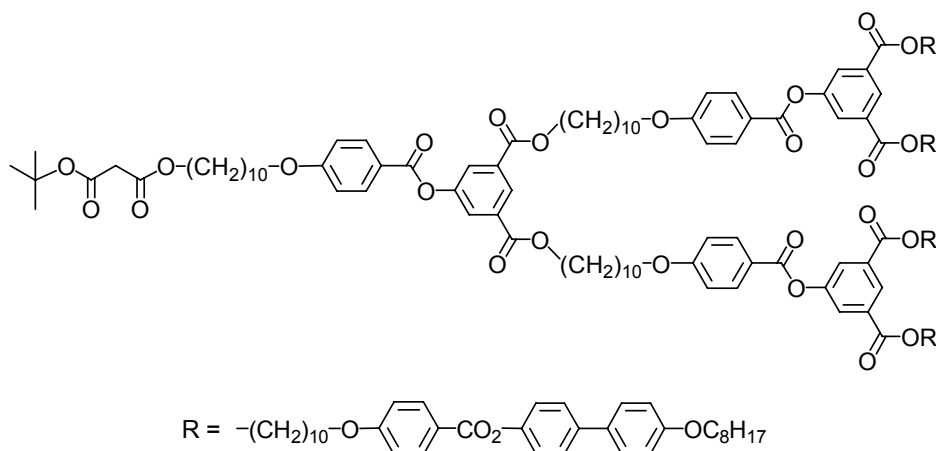
Anal. calc. pour C₁₆₆H₁₃₄O₁₉ (2432,87) : C 81,95 H 5,55 ; trouvé : C 81,68 H 5,79.



14

Dans 10 ml de CH₂Cl₂ sec, sous atmosphère d'argon, 100 mg (0,040 mmol) de **13** sont dissous puis 2 ml d'acide trifluoroacétique sont ajoutés. Après 24 h d'agitation à température ambiante, la solution est lavée à l'eau. La phase organique est séchée sur MgSO₄ puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est redissous dans un minimum de CH₂Cl₂ puis précipité dans l'acétone pour fournir 96 mg (99%) de **14**.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : 8,61 (t, 1H, Ar) ; 8,15 (d, 6H, Ar) ; 8,07 (d, 2H, Ar) ; 7,58 (d, 4H, Ar) ; 7,51 (d, 4H, Ar) ; 7,24 (d, 4H, Ar) ; 6,97 (d, 2H, Ar) ; 6,97 (d, 8H, Ar) ; 4,52 (t, 2H, O₂CCCO₂CH₂) ; 4,36 (t, 4H, CO₂CH₂) ; 4,03 (t, 6H, CH₂O) ; 4,00 (t, 4H, OCH₂) ; 1,87-1,68 (m, 16H, CO₂CH₂CH₂ et CH₂CH₂O) ; 1,47-1,05 (m, 56H, CH₂) ; 0,90 (t, 6H, CH₃).

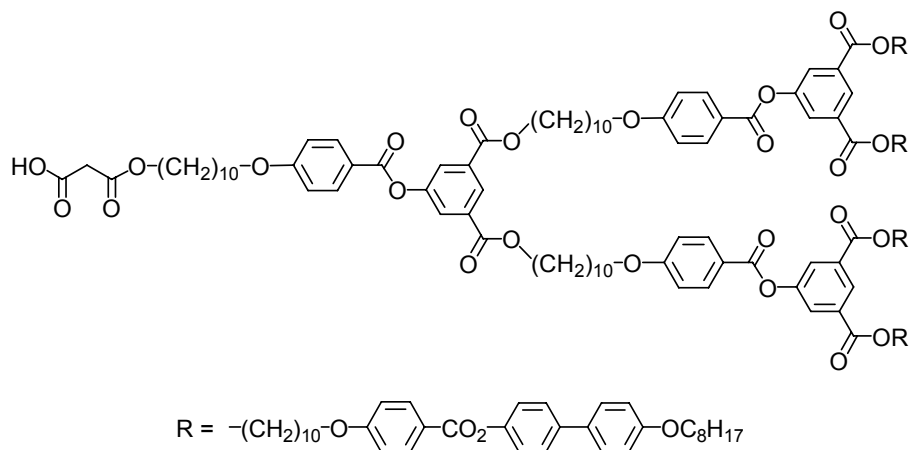


15

Dans 70 ml de CH₂Cl₂ sec, sous atmosphère d'argon, 62 mg (0,39 mmol) de **10** sont dissous. La solution est refroidie à 0°C puis 700 mg (0,20 mmol) de **9**, 81 mg (0,39 mmol) de DCC, 58 mg (0,20 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-PPy sont ajoutés. Le mélange est agité

12 h à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂, CH₂Cl₂/éther 250:2) pour fournir 710 mg (97%) de **15**.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : 8,60 (t, 3H, Ar) ; 8,15 (d, 14H, Ar) ; 8,06 (d, 6H, Ar) ; 7,58 (d, 8H, Ar) ; 7,50 (d, 8H, Ar) ; 7,24 (d, 8H, Ar) ; 6,97 (d, 6H, Ar) ; 6,97 (d, 16H, Ar) ; 4,35 (t, 12H, CO₂CH₂) ; 4,13 (t, 2H, O₂CCH₂CO₂CH₂) ; 4,03 (t, 14H, CH₂O) ; 4,00 (t, 8H, OCH₂) ; 3,28 (s, 2H, O₂CCH₂CO₂) ; 1,85-1,75 (m, 36H, CO₂CH₂CH₂ et CH₂CH₂O) ; 1,65-1,20 (m, 133H, CH₂ dont s à 1,47 ppm 9H tBu) ; 0,90 (t, 12H, CH₃).

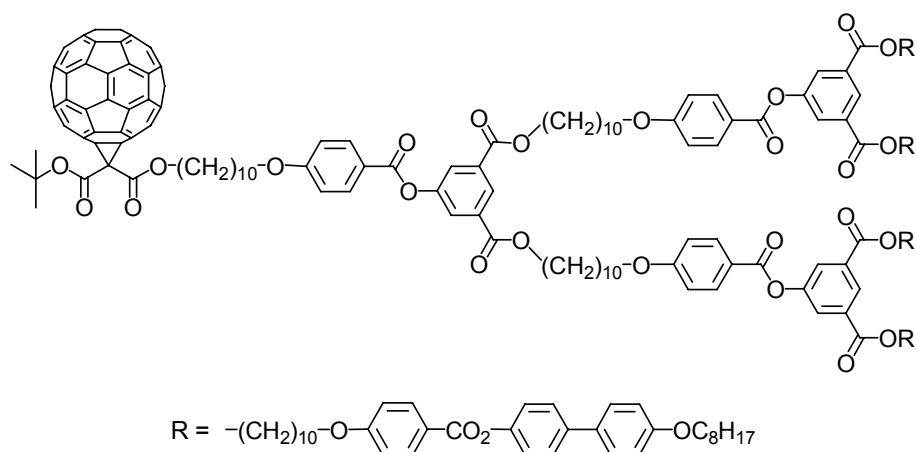


16

Dans 10 ml de CH₂Cl₂ sec, sous atmosphère d'argon, 100 mg (0,027 mmol) de **15** sont dissous puis 2 ml d'acide trifluoroacétique sont ajoutés. Après 24 h d'agitation à température ambiante, la solution est lavée à l'eau. La phase organique est séchée sur MgSO₄ puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est redissous dans du CH₂Cl₂ puis précipité dans l'acétone pour fournir 98 mg (99%) de **16**.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : 8,59 (t, 3H, Ar) ; 8,15 (d, 14H, Ar) ; 8,05 (d, 6H, Ar) ; 7,58 (d, 8H, Ar) ; 7,50 (d, 8H, Ar) ; 7,24 (d, 8H, Ar) ; 6,97 (d, 6H, Ar) ; 6,97 (d, 16H, Ar) ; 4,35 (t, 12H, CO₂CH₂) ; 4,19 (t, 2H, O₂CCH₂CO₂CH₂) ; 4,03 (t, 14H, CH₂O) ; 3,99 (t, 8H, OCH₂) ; 3,49 (s, 2H, O₂CCH₂CO₂) ; 1,85-1,75 (m, 36H, CO₂CH₂CH₂ et CH₂CH₂O) ; 1,65-1,20 (m, 124H, CH₂) ; 0,90 (t, 12H, CH₃).

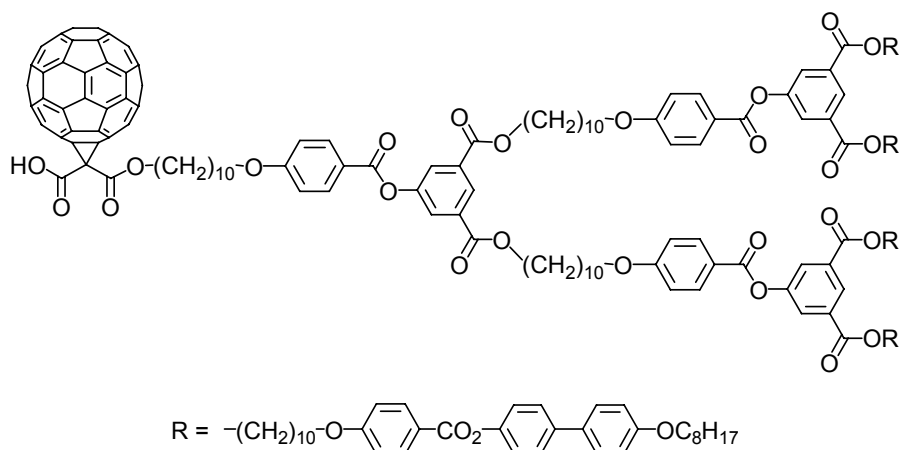
Anal. calc. pour C₁₀₂H₁₂₈O₁₉ (3652,70) : C 74,32 H 7,73 ; trouvé : C 73,72 H 7,70.



17

Dans 75 ml de toluène sec, sous atmosphère d'argon, 72 mg (0,10 mmol) de fullerène C₆₀ sont dissous. Puis 250 mg (0,065 mmol) de **15**, 17 mg (0,065 mmol) d'iode et finalement 20 mg (0,13 mmol) de DBU sont ajoutés. Le mélange est agité une nuit à température ambiante, puis le solvant est évaporé. Le solide est purifié par CC (éluant : toluène, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂/éther 250:2), puis précipité dans l'acétone pour fournir 162 mg (54%) de **17**.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : 8,60 (t, 3H, Ar) ; 8,14 (d, 14H, Ar) ; 8,06 (d, 6H, Ar) ; 7,58 (d, 8H, Ar) ; 7,50 (d, 8H, Ar) ; 7,24 (d, 8H, Ar) ; 6,97 (d, 6H, Ar) ; 6,96 (d, 16H, Ar) ; 4,50 (t, 2H, O₂CCCCO₂CH₂) ; 4,35 (t, 12H, CO₂CH₂) ; 4,03 (t, 14H, CH₂O) ; 4,00 (t, 8H, OCH₂) ; 1,85-1,72 (m, 36H, CO₂CH₂CH₂ et CH₂CH₂O) ; 1,69 (s, 9H, tBu) ; 1,48-1,20 (m, 124H, CH₂) ; 0,90 (t, 12H, CH₃).

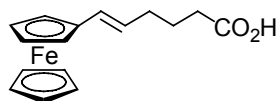


18

Dans 15 ml de CH₂Cl₂ sec, sous atmosphère d'argon, 150 mg (0,034 mmol) de **17** sont dissous puis 1 ml d'acide trifluoroacétique est ajouté. Après 48 h d'agitation à température ambiante, la solution est lavée à l'eau. La phase organique est séchée sur MgSO₄ puis évaporée. Le solide obtenu est redissous dans du CH₂Cl₂ puis précipité dans l'acétone pour fournir 137 mg (91%) de **18**.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : 8,60 (t, 3H, Ar) ; 8,15 (d, 14H, Ar) ; 8,06 (d, 6H, Ar) ; 7,58 (d, 8H, Ar) ; 7,50 (d, 8H, Ar) ; 7,24 (d, 8H, Ar) ; 6,96 (d, 22H, Ar) ; 4,51 (t, 2H, O₂CCCCO₂CH₂) ;

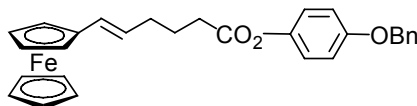
4,36 (t, 12H, CO₂CH₂) ; 4,03 (t, 14H, CH₂O) ; 4,00 (t, 8H, OCH₂) ; 1,85-1,75 (m, 36H, CO₂CH₂CH₂ et CH₂CH₂O) ; 1,46-1,25 (m, 124H, CH₂) ; 0,90 (t, 12H, CH₃).



19

Dans 20 ml de THF sec, sous atmosphère d'argon, 9,79 g (22 mmol) de bromure de (4-carboxybutyl)triphenylphosphonium sont mis en solution. Une solution de 4,96 g (44 mmol) de *t*-BuOK dissous dans 20 ml de THF est ajoutée. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante durant 30 minutes. Ensuite une solution de 2,36 g (11 mmol) de ferrocène carboxaldéhyde dans 20 ml de THF est rajoutée goutte à goutte au milieu réactionnel. Après 1 h d'agitation à température ambiante le solvant est évaporé à sec puis 150 ml d'eau ainsi que 150 ml d'éther éthylique sont ajoutés. La phase aqueuse est séparée et la phase organique lavée deux fois avec 100 ml d'eau. Les phases aqueuses rassemblées sont acidifiées avec une solution aqueuse de HCl 2N jusqu'à formation d'un précipité, lequel est extrait par 3 fois 100 ml d'AcOEt. Les phases organiques réunies sont lavées avec 100 ml d'eau puis séchées sur MgSO₄. Après évaporation du solvant le résidu est purifié par CC (éluant : hexane/acétone 2 :1) pour conduire à 2,90 g (88%) de **19** sous forme d'un solide orange foncé. F : 78 °C.

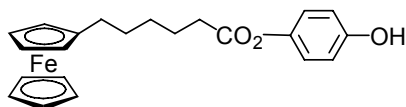
¹H-RMN (200 MHz, acétone-*d*₆) : 6,18-6,08 (dd, 1H, CH=CH) ; 5,89-5,76 (dt, 1H, CH=CH) ; 5,47-5,37 (dt, 1H, CH=CH) ; 4,36 (t, 2H, Cp-H) ; 4,19 (t, 2H, Cp-H) ; 4,14 (t, 2H, Cp-H) ; 4,08 (s, 5H, Cp-H) ; 4,07 (s, 5H, Cp-H) ; 2,42-2,25 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂CO₂ et CH₂CO₂) ; 2,13-2,05 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂CO₂) ; 1,82-1,71 (m, 2H, CH₂CH₂CO₂).



20

Dans 20 ml de CH₂Cl₂, sous atmosphère d'argon, 1,1 g (3,57 mmol) de **19**, 857 mg (4,3 mmol) de para-hydroxyphényl benzyl éther et 441 mg (4,3 mmol) de DCC sont ajoutés. Après dissolution 63 mg (0,05 mmol) de 4-PPy sont ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante pendant 4 h puis le solvant est évaporé et le résidu purifié par CC (éluant: CH₂Cl₂). La recristallisation du résidu dans l'acétone conduit alors à 1,2 g (68%) de **20**. F : 72 °C.

¹H-RMN (200 MHz, acétone-*d*₆) : 7,50-7,32 (m, 4H, Ar) ; 7,03 (s, 5H, Ar) ; 6,16 (dd, 1H, CH=CH) ; 5,89-5,73 (dt, 1H, CH=CH) ; 5,55-5,41 (dt, 1H, CH=CH) ; 5,12 (s, 2H, OCH₂Ph) ; 4,38 (t, 2H, Cp-H) ; 4,20 (t, 2H, Cp-H) ; 4,14 (t, 2H, Cp-H) ; 4,10 (s, 5H, Cp-H) ; 2,6 (t, 2H, CH₂CO₂) ; 2,41-2,33 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂CO₂) ; 1,91-1,83 (m, 2H, CH₂CH₂CO₂).

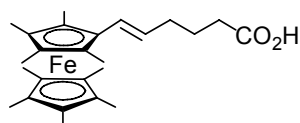


21

Dans un réacteur d'hydrogénation 1,20 g (2,49 mmol) de **20** et 120 mg de Pd/C sont ajoutés à 50 ml de CH₂Cl₂ sec et 8 ml d'EtOH. Le mélange est agité pendant 6 h sous 4 bars d'hydrogène. Après filtration sur papier le solvant est évaporé puis le mélange est purifié par CC (éluant : hexane/acétate d'éthyle 3 :1). Une recristallisation dans l'éthanol permet enfin d'obtenir 890 mg (91%) de **21** sous forme d'un solide orange. F : 128 °C.

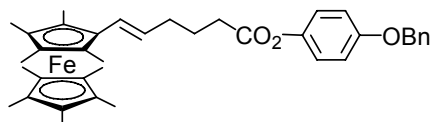
¹H-RMN (400 MHz, acétone-*d*₆) : 8,35 (s, 1H, OH) ; 6, 93-6,79 (m, 4H, Ar) ; 4,09 (s, 7H, Cp-H) ; 4,02 (t, 2H, Cp-H) ; 2,53 (t, 2H, CH₂CO₂) ; 2,38 (t, 2H, Cp-CH₂) ; 1,8-1,4 (m, 6H, (CH₂)₃COO).

Anal. calc. pour C₂₂H₂₄O₃Fe (392,363) : C 67,35 H 6,16 ; trouvé : C 67,22 H 6,24.

**22**

Dans 10 ml de THF sec, sous atmosphère d'argon, 1,55 g (3,5 mmol) de bromure de (4-carboxybutyl)triphenylphosphonium sont dissous. Une solution de 0,98 g (8,9 mmol) de *t*-BuOK dissous dans 10 ml de THF est ajoutée. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante durant 1 h. Ensuite une solution de 0,6 g (11 mmol) de nonaméthyl ferrocène carboxaldéhyde dans 10 ml de THF est rajoutée goutte à goutte au milieu réactionnel. Après 1 h d'agitation à température ambiante le solvant est évaporé à sec et 30 ml d'une solution aqueuse de soude 4N ainsi que 30 ml d'éther éthylique sont ajoutés. La phase aqueuse est séparée et la phase organique extraite avec deux fois 100 ml d'eau. Les phases aqueuses rassemblées sont acidifiées avec une solution aqueuse d'HCl 2N jusqu'à pH=2 et extraites par 3 fois 100 ml d'AcOEt. Les phases organiques réunies sont lavées avec 100 ml d'eau puis séchées sur MgSO₄. Après évaporation du solvant le résidu est purifié par CC (éluant : hexane/acétate d'éthyle 3 :1) pour conduire à 740 g (99%) de **22** sous forme d'un solide orange foncé. F : 120 °C.

¹H-RMN (200 MHz, acétone-*d*₆) : 6,09 (d, 1H, CH=CH) ; 5,70 (dt, 1H, CH=CH) ; 2,37 (t, 2H, CH₂) ; 2,18 (m, 2H, CH₂) ; 1,78 (m, 2H, CH₂) ; 1,78 (s, 6H, CH₃) ; 1,69 (s, 6H, CH₃) ; 1,63 (s, 15H, CH₃).

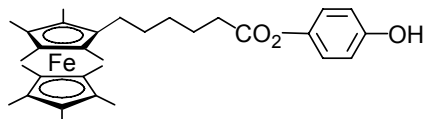
**23**

Dans 20 ml de dichlorométhane, sous atmosphère d'argon, 350 mg (0,825 mmol) de **22**, 198 mg (1 mmol) d'alcool et 206 mg (1 mmol) de DCC sont ajoutés. Après dissolution 15 mg (0,1 mmol) de 4Ppy sont additionnés. Le mélange est agité à température ambiante pendant 2 h puis le solvant est évaporé et le résidu purifié sur une courte colonne d'alumine basique (éluant : CH₂Cl₂) conduit ensuite à 470 mg de **23** (94%) sous forme d'un solide jaune-orange. F : 76 °C.

¹H-RMN (200 MHz, acétone-*d*₆) : 7,51-7,33 (m, 4H, Ar) ; 7,03 (s, 5H, Ar) ; 6,16 (d, 1H, CH=CH) ; 5,80-5,69 (dt, 1H, CH=CH) ; 5,13 (s, 2H, OCH₂Ph) ; 2,65 (t, 2H, CH₂CO₂) ; 2,45-

2,27 (dt, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$) ; 1,98-1,8 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$) ; 1,82 (s, 6H, Cp- CH_3) ; 1,72 (s, 6H, Cp- CH_3) ; 1,67 (s, 15H, Cp- CH_3).

Anal. calc. pour $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{O}_3\text{Fe}$ (606,63) : C 75,24 H 7,64 ; trouvé : C 75,08 H 7,51.

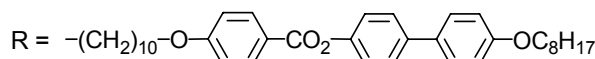
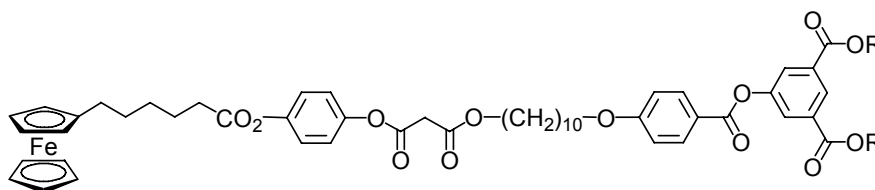


24

Dans un réacteur d'hydrogénation 700 mg (1,15 mmol) de **23** et 70 mg de Pd/C sont ajoutés à 50 ml de CH_2Cl_2 sec passé sur alumine basique et 5 ml d'EtOH passés sur alumine basique. Le mélange est agité pendant 3 h sous 4 bars d'hydrogène. Après filtration sur papier le solvant est évaporé puis le mélange est purifié par CC (éluant : hexane/acétate d'éthyle 3 :1). Une recristallisation dans l'éthanol permet enfin d'obtenir 390 mg (65%) de **24** sous forme d'un solide jaune. F : 128 °C.

^1H -RMN (200 MHz, acétone- d_6) : 6,91-6,78 (m, 4H, Ar) ; 2,51 (t, 2H, CH_2CO_2) ; 2,3-2,1 (m, 2H, Cp- CH_2) ; 1,8-1,5 (m, 27H, Cp- CH_3) ; 1,5-1,3 (m, 8H, CH_2).

Anal. calc. pour $\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{O}_3\text{Fe}$ (518,52) : C 71,81 H 8,16 ; trouvé : C 71,89 H 8,35.

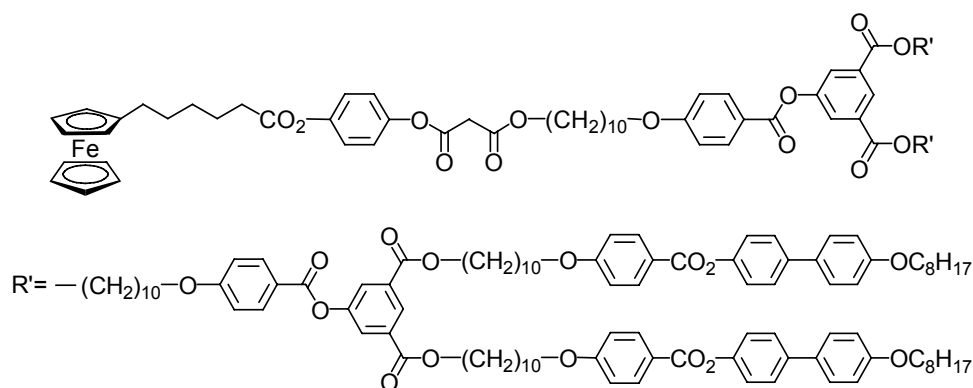


25

Dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec passés sur alumine neutre, sous atmosphère d'argon, 300 mg (0,18 mmol) d'acide **12** et 84 mg (0,22 mmol) l'alcool **21** sont dissous puis 72 mg (0,36 mmol) de DCC et 213 mg (0,72 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange est agité 12 h à température ambiante puis le solvant est évaporé, après quoi le résidu est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2) puis précipité dans l'acétone pour conduire à 180 mg (50%) de **25** sous forme d'un solide jaune.

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) : 8,60 (t, 1H, Ar) ; 8,15 (d, 6H, Ar) ; 8,06 (d, 2H, Ar) ; 7,58 (d, 4H, Ar) ; 7,51 (d, 4H, Ar) ; 7,24 (d, 4H, Ar) ; 7,14-7,08 (m, 4H, $\text{ArO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$) ; 6,99 (d, 2H, Ar) ; 6,97 (d, 8H, Ar) ; 4,35 (t, 4H, CO_2CH_2) ; 4,20 (t, 2H, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$) ; 4,09-4,02 (m, 9H, Cp-H) ; 4,04 (t, 6H, CH_2O) ; 4,00 (t, 4H, OCH_2) ; 3,60 (s, 2H, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$) ; 2,53 (t, 2H, CH_2CO_2) ; 1,90-1,75 (m, 18H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et Cp- CH_2) ; 1,8-1,4 (m, 6H, $(\text{CH}_2)_3\text{COO}$) ; 1,66-1,26 (m, 56H, CH_2 Aliphatiques) ; 0,90 (t, 6H, CH_3).

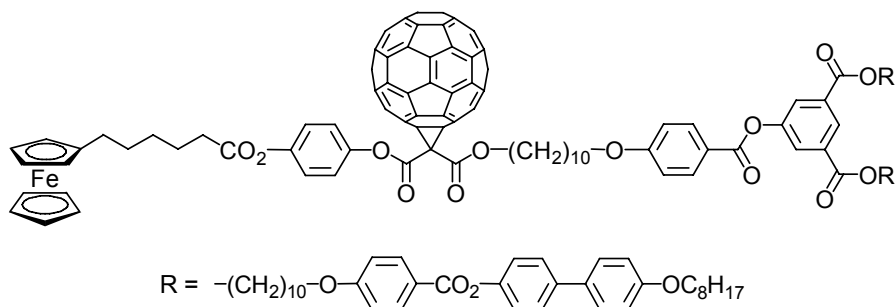
Anal. calc. pour $\text{C}_{124}\text{H}_{150}\text{O}_{21}\text{Fe}$ (2032,39) : C 73,28 H 7,44 ; trouvé : C 73,28 H 7,42.



Dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec passé sur alumine neutre, sous atmosphère d'argon, 380 mg (0,10 mmol) d'acide **16** et 49 mg (0,12 mmol) l'alcool **21** sont dissous puis 42 mg (0,21 mmol) de DCC et 122 mg (0,41 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange est agité 24 h à température ambiante puis le solvant est évaporé, après quoi le résidu est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2) puis précipité dans l'acétone pour conduire à 210 mg de **26** (61%) sous forme d'un solide jaune.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) : 8,60 (t, 3H, Ar) ; 8,15 (d, 14H, Ar) ; 8,05 (d, 6H, Ar) ; 7,58 (d, 8H, Ar) ; 7,50 (d, 8H, Ar) ; 7,24 (d, 8H, Ar) ; 7,14-7,08 (m, 4H, $\text{ArO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$) ; 6,99 (d, 6H, Ar) ; 6,97 (d, 14H, Ar) ; 4,35 (t, 12H, CO_2CH_2) ; 4,20 (t, 2H, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$) ; 4,09-4,02 (m, 9H, Cp-H) ; 4,04 (t, 14H, CH_2O) ; 4,00 (t, 8H, OCH_2) ; 3,60 (s, 2H, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$) ; 2,55 (t, 2H, CH_2CO_2) ; 1,90-1,70 (m, 38H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et Cp- CH_2) ; 1,6-1,2 (m, 130H, CH_2) ; 0,90 (t, 12H, CH_3).

Anal. calc. pour $\text{C}_{248}\text{H}_{302}\text{O}_{43}\text{Fe}$ (4026,96) : C 73,97 H 7,56 ; trouvé : C 73,96 H 7,65.

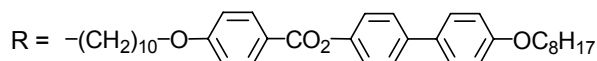
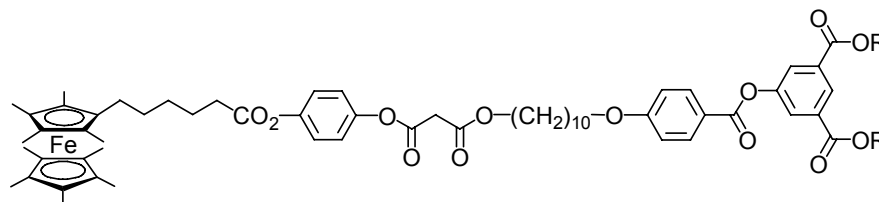


Dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec passé sur alumine neutre, sous atmosphère d'argon, 70 mg (0,03 mmol) d'acide **14** et 28 mg (0,03 mmol) l'alcool **21** sont dissous puis 12 mg (0,06 mmol) de DCC et 17 mg (0,06 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange est agité 15 h à température ambiante puis le solvant est évaporé, après quoi le résidu est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2) puis précipité dans l'acétone pour conduire à 60 mg de **27** (74%) sous forme d'un solide marron.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,53 (t, 1H, Ar) ; 8,10 (d, 6H, Ar) ; 8,03 (d, 2H, Ar) ; 7,58 (d, 4H, Ar) ; 7,51 (d, 4H, Ar) ; 7,24 (d, 4H, Ar) ; 7,32 (d, 2H, $\text{ArO}_2\text{CCCO}_2$) ; 7,21 (d, 4H, Ar) ; 7,18 (d, 4H, $\text{ArO}_2\text{CCCO}_2$) ; 6,99 (d, 2H, Ar) ; 6,97 (d, 8H, Ar) ; 4,55 (t, 2H, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$) ; 4,32 (t, 4H, CO_2CH_2) ; 4,06 (s, 5H, Cp-H) ; 4,05-4,03 (m, 4H, Cp-H) ; 4,03

(t, 6H, CH₂O) ; 4,01 (t, 4H, OCH₂) ; 2,56 (t, 2H, CH₂CO₂) ; 2,34 (t, 2H, Cp-CH₂) ; 1,90-1,73 (m, 16H, CO₂CH₂CH₂, CH₂CH₂O) ; 1,66-1,26 (m, 62H, CH₂) ; 0,87 (t, 6H, CH₃).

Anal. calc. pour C₁₈₄H₁₄₈O₂₁Fe (2751,05) : C 80,33 H 5,42 ; trouvé : C 80,37 H 5,29.

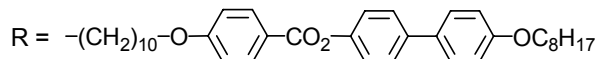
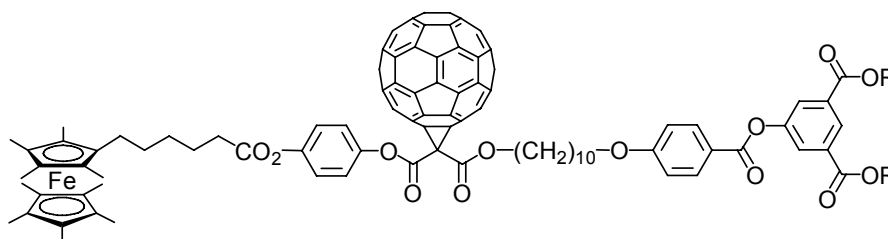


28

Dans 10 ml de CH₂Cl₂ sec passé sur alumine basique, sous atmosphère d'argon, 120 mg (0,07 mmol) d'acide **12** et 40 mg (0,07 mmol) l'alcool **24** sont dissous. Puis, le milieu réactionnel est refroidi à 0°C et de 34 mg (0,12 mmol) DPTS sont introduits. Après dissolution, 30 mg (0,14 mmol) de DCC sont ajoutés. Le mélange est agité 15 h à température ambiante puis le solvant est évaporé, après quoi le résidu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂) et précipité dans l'acétone pour conduire à 120 mg de **28** (76%) sous forme d'un solide jaune.

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,59 (t, 1H, Ar) ; 8,16 (d, 6H, Ar) ; 8,08 (d, 2H, Ar) ; 7,64 (d, 4H, Ar) ; 7,57 (d, 4H, Ar) ; 7,27 (d, 4H, Ar) ; 7,17-7,10 (m, 4H, ArO₂CCH₂CO₂) ; 7,03 (d, 2H, Ar) ; 7,00 (d, 8H, Ar) ; 4,38 (t, 4H, CO₂CH₂) ; 4,22 (t, 2H, O₂CCH₂CO₂CH₂) ; 4,08 (t, 6H, CH₂O) ; 4,04 (t, 4H, OCH₂) ; 3,64 (s, 2H, O₂CCH₂CO₂) ; 2,55 (t, 2H, CH₂CO₂) ; 1,90-1,25 (m, 80H, CO₂CH₂CH₂, CH₂CH₂O, Cp-CH₂, CH₂) ; 0,90 (t, 6H, CH₃).

Anal. calc. pour C₁₃₃H₁₆₈O₂₁Fe (2158,64) : C 74,00 H 7,84 ; trouvé : C 73,87 H 7,71.



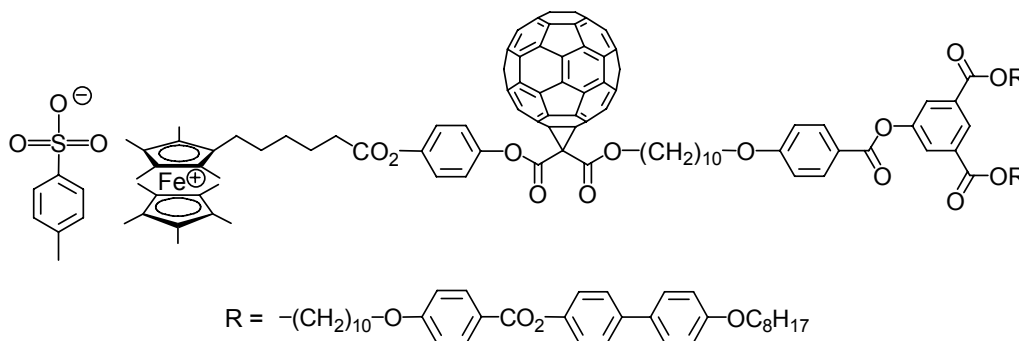
29

Dans 10 ml de CH₂Cl₂ sec passé sur alumine neutre séchée à l'étuve, et sous atmosphère d'argon, 120 mg (0,05 mmol) d'acide **14** et 26 mg (0,05 mmol) l'alcool **24** sont dissous puis, à 0°C, 46 mg (0,15 mmol) de DPTS et 20 mg (0,10 mmol) de DCC sont ajoutés. Le mélange est agité 30 min à -5°C suivis de 30 min à température ambiante puis le solvant est évaporé, après quoi le résidu est purifié par sur une courte colonne d'alumine basique (éluant : CH₂Cl₂) puis précipité dans l'acétone pour conduire à 132 mg de **29** (91%) sous forme d'un solide marron.

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,59 (t, 1H, Ar) ; 8,16 (d, 6H, Ar) ; 8,08 (d, 2H, Ar) ; 7,63 (d, 4H, Ar) ; 7,57 (d, 4H, Ar) ; 7,39 (d, 2H, ArO₂CCH₂CO₂) ; 7,27 (d, 4H, Ar) ; 7,25 (d, 2H,

$ArO_2CCH_2CO_2$) ; 7,02 (d, 2H, Ar) ; 7,00 (d, 8H, Ar) ; 4,61 (t, 2H, $O_2CCH_2CO_2CH_2$) ; 4,38 (t, 4H, CO_2CH_2) ; 4,08 (t, 6H, CH_2O) ; 4,04 (t, 4H, OCH_2) ; 3,64 (s, 2H, $O_2CCH_2CO_2$) ; 2,68 (t, 2H, CH_2CO_2) ; 1,97-1,80 (m, 16H, $CO_2CH_2CH_2$, CH_2CH_2O) ; 1,70-1,26 (m, 89H, CH_2 Aliphatiques et Cp- CH_3) ; 0,87 (t, 6H, CH_3).

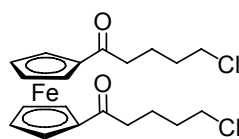
Anal. calc. pour $C_{193}H_{166}O_{21}Fe$ (2877,29) : C 80,57 H 5,81 ; trouvé : C 80,59 H 5,63.



30

Dans 20 ml de $CHCl_3$ sec passé sur alumine basique, sous atmosphère d'argon, 80 mg (0,03 mmol) de **29** sont mis en solution puis 80 mg (0,29 mmol) de tosylate d'argent sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation pendant 5 h puis le solvant est évaporé et le résidu est purifié par CC (éluant : $CH_2Cl_2/AcOEt$ 98 :2 puis $CH_2Cl_2/MeOH$ 9 : 1) avant d'être précipité dans l'acétone pour conduire à 46 mg (57%) de **30**.

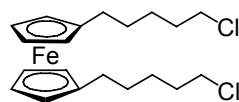
L'analyse RMN n'a pu être exploitée du fait même de la structure moléculaire.

2 Composés du chapitre IV

31

Dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec, sous atmosphère d'argon, 1 g (6,45 mmol) de chlorure de 5-chlorovaleroyle est mis en solution puis 850 mg (6,45 mmol) d' AlCl_3 sont ajoutés. Le mélange est agité 10 minutes puis 6,7 g (103 mmol) de zinc en poudre sont ajoutés. Sous agitation rapide 600 mg (3,22 mmol) de ferrocène en solution dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec sont ajoutés au goutte à goutte pendant une durée de 3 h. Le milieu réactionnel est alors porté à reflux pendant 48 h. Après refroidissement à 0 °C, 100 ml d'eau glacée sont ajoutés au goutte à goutte sur le milieu réactionnel. Après extraction au dichlorométhane et séchage sur MgSO_4 une colonne de silice au dichlorométhane permet d'obtenir 4,3 g (63%) de **31** sous forme de cristaux orangés. F : 80 °C.

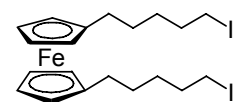
^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) : 4,77 (t, 4H, Cp-H) ; 4,50 (t, 4H, Cp-H) ; 3,61 (t, 4H, CH_2Cl) ; 2,69 (t, 4H, COCH_2) ; 1,9-1,85 (m, 8H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Cl}$).



32

Dans 50 ml d'éther sec, sous azote et à 0°C, sont mis en solution 810 mg (21 mmol) d'hydrure de lithium aluminium puis 2,83 g (21 mmol) de AlCl_3 sont ajoutés doucement. Puis, est ajoutée au goutte à goutte une solution de 510 mg (10 mmol) de **31** et 2,83 g (21 mmol) d' AlCl_3 dans 40 ml de THF sec. Le milieu réactionnel est ensuite agité 2 h à température ambiante puis refroidi à zéro degré Celsius et enfin jeté sur 100 ml d'eau glacée. Après extraction à l'éther et séchage sur MgSO_4 le produit est purifié très rapidement par CC (éluant : Hexane/ Et_2O 90 :10) pour conduire à 4 g de **32** (100%) sous forme d'une huile jaune marron.

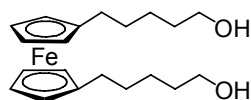
^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) : 3,99 (s, 8H, Cp-H) ; 3,54 (t, 4H, CH_2Cl) ; 2,32 (t, 4H, Cp- CH_2) ; 1,79 (q, 4H, Cp- CH_2CH_2). 1,6-1,4 (m, 8H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Cl}$).



33

Dans 70 ml d'acétone, 2 g (5 mmol) de **32** et 6 g (40 mmol) de NaI sont dissous. Le mélange est porté à reflux et agité pendant 3 jours. Puis le solvant est évaporé et après extraction à l'éther, lavage à l'eau et séchage sur MgSO_4 , 3 g de **33** (100%) sont obtenus sous forme d'une huile jaune marron.

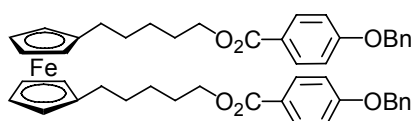
^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) : 4,24 (s, 8H, Cp-H) ; 3,21 (t, 4H, CH_2I) ; 2,17 (t, 4H, Cp- CH_2) ; 1,85 (q, 4H, Cp- CH_2CH_2). 1,55-1,4 (m, 8H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{I}$).

**34**

Dans 10 ml de HMPA et 1,5 ml d'eau 2,34 g (4 mmol) de **33** sont dissous. Le mélange est chauffé à 100°C pendant 12 h puis refroidi à température ambiante. Ensuite le mélange est étendu avec 100 ml d'eau et extrait à l'éther. La phase organique est alors lavée à l'eau puis séchée sur MgSO₄ et le solvant évaporé pour conduire à 1,15 g (79%) de **34**.

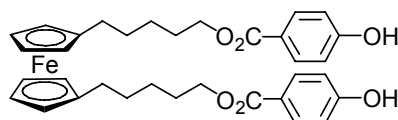
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : 4,04 (s, 8H, Cp-H) ; 3,63 (t, 4H, CH₂OH) ; 2,28 (t, 4H, Cp-CH₂) ; 1,7-1,3 (m, 12H, Cp-CH₂CH₂ et (CH₂)₂CH₂OH).

Anal. calc. pour C₂₀H₃₀O₂Fe (358,30) : C 67,32 H 8,44 ; trouvé : C 67,28 H 8,49.

**35**

Dans 30 ml de CH₂Cl₂ sec passé sur alumine neutre, sous atmosphère d'argon, successivement 100 mg (0,28 mmol) d'alcool **34**, 150 mg (0,67 mmol) d'acide *p*- benzyloxybenzoïque et 160 mg (0,56 mmol) de DPTS sont mis en solution. Puis à 0°C, 206 mg (1 mmol) de DCC sont ajoutés. Après 6 h d'agitation, le solvant est évaporé et le résidu purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂) pour conduire à 200 mg (92%) de **35** sous forme d'un solide jaune. F : 73 °C.

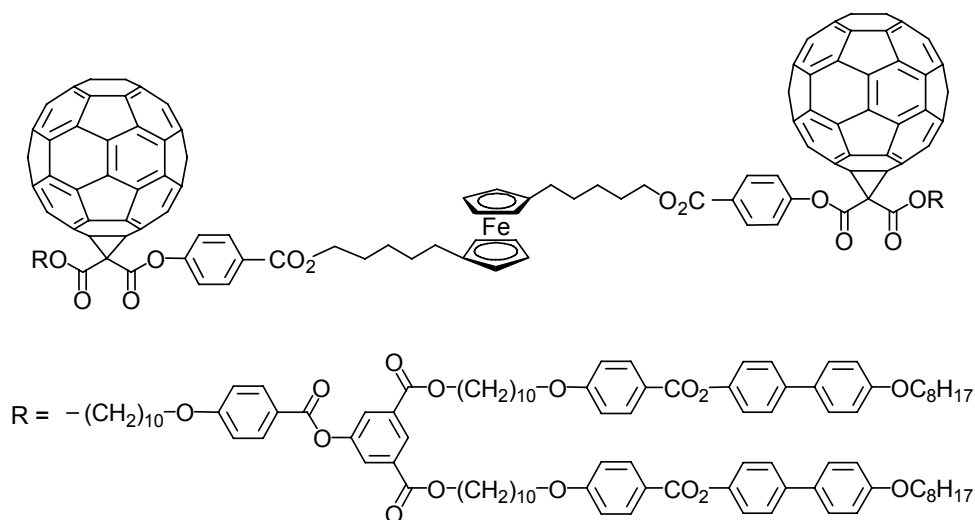
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : 7,97 (d, 2H, Ar) ; 7,42 (s, 5H, Ar) ; 6,90 (d, 2H, Ar) ; 5,12 (s, 4H, CH₂Ar) ; 4,30 (t, 4H, CH₂OOC) ; 3,96 (s, 8H, Cp-H) ; 2,32 (t, 4H, Cp-CH₂) ; 1,9-1,2 (m, 12H, Cp-CH₂CH₂ et (CH₂)₂CH₂OOC).

**36**

Dans un réacteur d'hydrogénation 200 mg (0,25 mmol) de **35** et 20 mg de Pd/C sont ajoutés à 30 ml de CH₂Cl₂ sec et 3 ml d'EtOH. Le mélange est agité pendant 12 h sous 4 bars d'hydrogène. Après filtration sur papier le solvant est évaporé puis le mélange est purifié par CC (éluant : hexane/acétate d'éthyle 3 : 1). Ensuite, une recristallisation dans l'éthanol permet d'obtenir 150 mg (96%) de **36** sous forme d'une poudre jaune. F : 125 °C.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : 7,97 (d, 2H, Ar) ; 6,90 (d, 2H, Ar) ; 6,14 (s, 2H, OH) ; 4,31 (t, 4H, CH₂OOC) ; 3,96 (s, 8H, Cp-H) ; 2,32 (t, 4H, Cp-CH₂) ; 1,8-1,4 (m, 12H, Cp-CH₂CH₂ et (CH₂)₂CH₂OOC).

Anal. calc. pour C₃₄H₃₈O₆Fe (598,52) : C 68,23 H 6,40 ; trouvé : C 68,49 H 6,57.

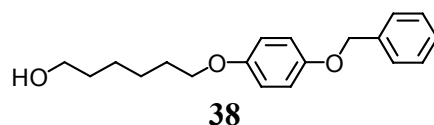


Dans 30 ml de CH_2Cl_2 sec passé sur alumine neutre, sous atmosphère d'argon, successivement 12 mg (0,02 mmol) d'alcool **36**, 100 mg (0,04 mmol) d'acide **14** et 23 mg (0,08 mmol) de DPTS sont mis en solution. Puis à 0°C , 17 mg (0,08 mmol) de DCC sont ajoutés. Après 6 h d'agitation le solvant est évaporé et le résidu purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 /Ether 99 : 1) avant d'être précipité dans l'acétone pour conduire à 79 mg (78%) de **37**.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,59 (t, 2H, Ar) ; 8,17 (d, 12H, Ar) ; 8,16 (d, 4H, $\text{ArO}_2\text{CCCO}_2$) ; 8,08 (d, 4H, Ar) ; 7,57 (d, 8H, Ar) ; 7,50 (d, 8H, Ar) ; 7,41 (d, 4H, $\text{ArO}_2\text{CCCO}_2$) ; 7,24 (d, 8H, Ar) ; 7,21 (d, 8H, Ar) ; 7,18 (d, 4H, $\text{ArO}_2\text{CCCO}_2$) ; 6,99 (d, 4H, Ar) ; 6,97 (d, 16H, Ar) ; 4,59 (t, 4H, $\text{O}_2\text{CCCO}_2\text{CH}_2$) ; 4,35 (t, 8H, CO_2CH_2) ; 4,33 (t, 4H, CO_2CH_2) ; 4,08-3,96 (m, 8H, Cp-H) ; 4,03 (t, 12H, CH_2O) ; 4,01 (t, 8H, OCH_2) ; 2,35 (t, 2H, CH_2CO_2) ; 1,85-1,75 (m, 32H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ; 1,66-1,30 (m, 74H, CH_2) ; 0,87 (t, 12H, CH_3).

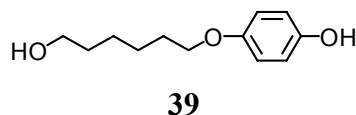
Anal. calc. pour $\text{C}_{358}\text{H}_{286}\text{O}_{42}\text{Fe}$ (5316,02) : C 80,89,23 H 5,42 ; trouvé : C 80,71 H 5,51.

3 Composés du chapitre V



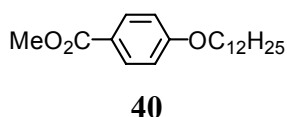
Dans 50 ml d'acétone sont ajoutés 2 g (10 mmol) d'hydroquinone monobenzylether, 2 ml (2,64 g 15 mmol) de bromohexanol et 4 g (29 mmol) de K_2CO_3 ainsi qu'une pointe de spatule d'éther couronne 18C6. Puis le mélange est porté à reflux pendant 60 h avant d'être filtré. Le résidu solide est lavé au dichlorométhane. Après évaporation du solvant, le solide blanc obtenu est recristallisé avec 50 ml d'isopropanol pour conduire à 2,5 g (83 %) de **38**.

1H -RMN (200 MHz, $CDCl_3$) : 7,45-7,25 (m, 5H, Ar) ; 6,95-6,82 (m, 4H, Ar) ; 5,02 (s, 2H, CH_2Ar) ; 3,91 (t, 2H, OCH_2) ; 3,68 (t, 2H, CH_2OH) ; 1,82-1,43 (m, 8H, CH_2) ; 1,27 (s, 1H, OH).



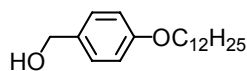
Dans un réacteur d'hydrogénation 2,5 g (8,3 mmol) de **38** et 150 mg de palladium sur charbon activé sont ajoutés à 60 ml de CH_2Cl_2 et 30 ml d'éthanol. Puis le mélange est agité sous 4 bars d'hydrogène pendant 20 h. Le résidu est alors filtré et recristallisé dans 110 ml de CH_2Cl_2 , pour conduire à 1,73 g (79%) de **39** sous forme de fines aiguilles blanches.

1H -RMN (200 MHz, $CDCl_3$) : 6,82-6,74 (m, 4H, Ar) ; 3,92 (t, 2H, OCH_2) ; 3,68 (t, 2H, CH_2OH) ; 1,82-1,43 (m, 8H, CH_2) ; 1,27 (s, 1H, OH).



Dans 100 ml d'acétone, sous atmosphère d'argon, 9,50 g (62,438 mmol) de 4-hydroxybenzoate de méthyle, 21,00 g (151,954 mmol) de K_2CO_3 et une pointe de spatule de 18C6 sont dissous. La solution est agitée 30 min puis 30 ml (31,12 g, 124,865 mmol) de 1-bromododécane sont ajoutés. Le mélange est porté à reflux pendant une nuit puis la solution est filtrée (afin d'éliminer le K_2CO_3) et le précipité est lavé à l'éther. Ensuite, le solvant est évaporé, 100 ml d'eau déminéralisée sont ajoutés et le produit est extrait à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ puis le solvant est évaporé. Le produit est recristallisé dans 200 ml d'hexane pour conduire à 17,41 g (88%) de **40** sous forme d'un solide blanc.

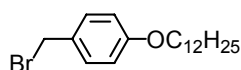
1H -RMN(200 MHz, $CDCl_3$) : 7,98 (d, 2H, Ar) ; 6,90 (d, 2H, Ar) ; 4,00 (t, 2H, OCH_2) ; 3,88 (s, 3H, MeO) ; 1,80-1,76 (m, 2H, OCH_2CH_2) ; 1,49-1,27 (m, 18H, CH_2) ; 0,88 (t, 3H, CH_3).



41

Dans 200 ml de THF sec, sous atmosphère d'argon, 6 g (158 mmol) de LiAlH₄ sont dissous. La solution est refroidie à 0°C puis une solution de 50 g (156 mmol) de **40** dans 200 ml de THF sec est ajoutée goutte à goutte. A la fin de l'addition, la solution est agitée 2 h à température ambiante. L'excès d'hydrure est détruit par addition d'eau déminéralisée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'H₂. La solution est diluée avec 150 ml d'eau et acidifiée avec une solution de HCl 2N jusqu'à pH=1. Le produit est extrait à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et le solvant évaporé pour fournir 45 g (98%) de **41**.

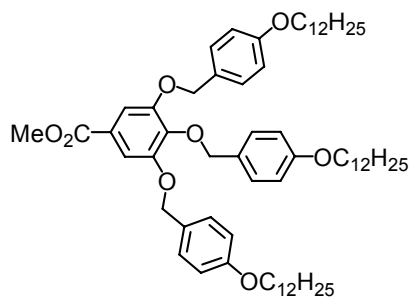
¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) : 7,29 (d, 2H, Ar) ; 6,89 (d, 2H, Ar) ; 4,62 (s, 2H, CH₂OH) ; 3,95 (t, 2H, OCH₂) ; 1,82-1,76 (m, 2H, OCH₂CH₂) ; 1,49-1,27 (m, 18H, CH₂) ; 0,88 (t, 3H, CH₃).



42

Dans 300 ml de CH₂Cl₂ sec, sous atmosphère d'argon, 30,60 g (104,65 mmol) de **41** et 2,80 ml (14,39 g, 53,17mmol) de PBr₃ sont chauffés 15 h à reflux. Le PBr₃ en excès est détruit avec 100 ml d'eau et 200 ml d'une solution saturée de NaCl. Le résidu est extrait au CH₂Cl₂ et la phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et le solvant évaporé pour conduire à 33,6 g (95%) de **42**.

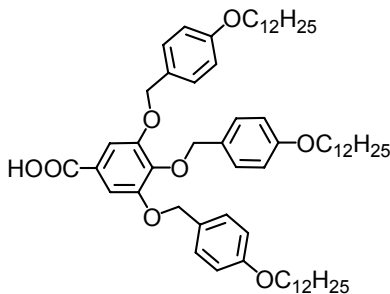
RMN ¹H : (200 MHz, CDCl₃) : 7,31 (d, 2H, Ar) ; 6,85 (d, 2H, Ar) ; 4,51 (s, 2H, CH₂Br) ; 3,95 (t, 2H, H1 OCH₂) ; 1,82-1,72 (m, 2H, OCH₂CH₂) ; 1,49-1,27 (m, 18H, CH₂) ; 0,88 (t, 3H, CH₃).



43

Dans 300 ml d'acétone, sous atmosphère d'argon, 3,68 g (20,000 mmol) de gallate de méthyle, 28 g de K₂CO₃ (200 mmol) et une pointe de spatule de 18C6 sont dissous. Le mélange est agité 30 min puis une solution de 28,4 g (80 mmol) de **42** dans 80 ml d'acétone est ajoutée. La solution devient rose vif, le mélange est alors chauffé une nuit à reflux puis la solution est filtrée (afin d'éliminer le K₂CO₃) et le précipité est lavé au CH₂Cl₂. Ensuite, le solvant est évaporé et 100 ml d'eau sont ajoutés et le résidu est extrait au CH₂Cl₂. Après, la phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et le solvant évaporé. Et finalement, la recristallisation du résidu dans 200 ml d'heptane permet d'obtenir 19 g (94%) de **43** sous forme d'un solide blanc.

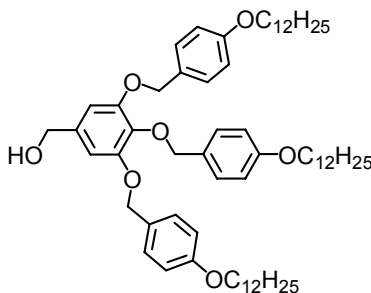
$^1\text{H-RMN}$ (200 MHz, CDCl_3) : 7,36 (s, 2H, Ar) ; 7,35 (d, 4H, Ar) ; 7,24 (d, 2H, Ar) ; 6,89 (d, 4H, Ar) ; 6,75 (d, 2H, Ar) ; 5,04 (s, 4H, Ar) ; 5,01 (s, 2H, Ar CH_2) ; 3,97 (t, 4H, OCH_2) ; 3,92 (t, 2H, OCH_2) ; 3,89 (s, 3H, CH_3O) ; 1,83-1,72 (m, 6H, OCH_2CH_2) ; 1,48-1,27 (m, 54H, CH_2) ; 0,88 (t, 9H, CH_3).



44

Dans un mélange de 10 ml d'éthanol et 50 ml de THF 1 g (1 mmol) d'ester **43** est dissous puis 600 mg (15 mmol) de NaOH dans un minimum d'eau sont ajoutés. Le mélange est porté à reflux 2 h puis après évaporation des solvants le résidu est extrait au CH_2Cl_2 , séché sur MgSO_4 et enfin précipité dans le MeOH pour conduire à 820 mg (83%) d'acide **44**.

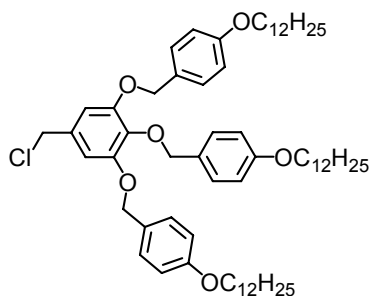
L'analyse RMN n'a pu être exploitée.



45

Sous argon, dans 50 ml de THF sec, 1,230 g (32,41 mmol) de LiAlH_4 sont dissous. La solution est refroidie à 0°C . Une solution de 17 g (16,87 mmol) de **43** dans 50 ml de THF sec est ajoutée goutte à goutte. A la fin de l'addition, la solution est agitée 2 h 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 30 ml d'eau et acidifiée avec une solution d' HCl 2N. Puis, le produit est extrait au CH_2Cl_2 , la phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO_4 et le solvant évaporé. Ensuite, le produit est recristallisé dans 100 ml d'un mélange acétone/ CH_2Cl_2 9 : 1. pour conduire à 12 g (75%) de **45** sous forme d'un solide blanc.

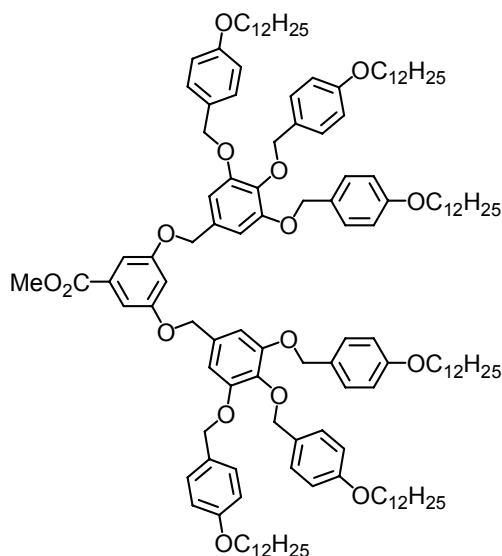
$^1\text{H-RMN}$: (400 MHz, CDCl_3) : 7,32 (d, 4H, Ar) ; 7,28 (d, 2H, Ar) ; 6,89 (d, 4H, Ar) ; 6,77 (d, 2H, Ar) ; 6,66 (s, 2H, Ar) ; 5,02 (s, 4H, CH_2Ar) ; 4,94 (s, 2H, CH_2Ar) ; 4,58 (s, 2H, CH_2OH) ; 3,96 (t, 4H, OCH_2) ; 3,93 (t, 2H, OCH_2) ; 1,83-1,74 (m, 6H, OCH_2CH_2) ; 1,50-1,27 (m, 54H, CH_2) ; 0,89 (t, 9H, CH_3).



46

Sous argon, 10 g (10,21 mmol) de **45** et 3,88 g, (20,29 mmol) de DTBP sont dissous dans 150 ml de CH_2Cl_2 sec. Une solution de 770 μl (1,22 g, 1,512 mmol) de SOCl_2 dans 2 ml de CH_2Cl_2 sec est ajoutée goutte à goutte. La solution est agitée 45 min à température ambiante, puis le mélange est lavé deux fois avec une solution de HCl 0,5 N et une fois à l'eau avant d'être séché sur MgSO_4 . Après évaporation du solvant, 10,2 g (99%) de **46** sont obtenus.

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) : 7,32 (d, 4H, Ar) ; 7,27 (d, 2H, Ar) ; 6,89 (d, 4H, Ar) ; 6,76 (d, 2H, Ar) ; 6,67 (s, 2H, Ar) ; 5,02 (s, 4H, CH_2Ar) ; 4,93 (s, 2H, CH_2Ar) ; 4,49 (s, 2H, CH_2Cl) ; 3,97 (t, 4H, OCH_2) ; 3,92 (t, 2H, OCH_2) ; 1,83-1,73 (m, 6H, OCH_2CH_2) ; 1,50-1,27 (m, 54H, CH_2) ; 0,89 (t, 9H, CH_3).



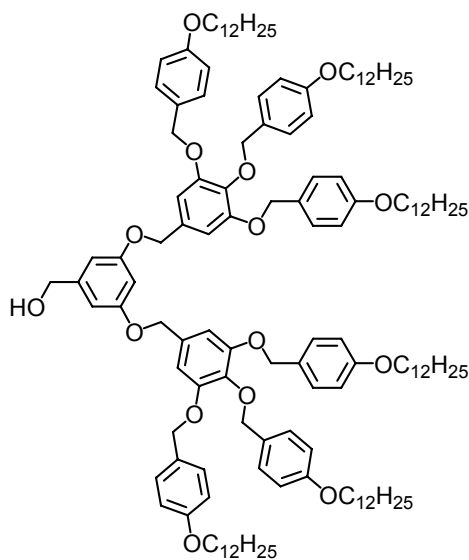
47

Dans 200 ml de DMF, sous atmosphère d'argon, 673 mg (4 mmol) de 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle et 5,6 g de K_2CO_3 (40 mmol) sont dissous. La solution est agitée pendant 45 min puis une solution de 10 g (10 mmol) de **46** dans 40 ml de THF sec est ajoutée. Le mélange est chauffé à 70°C pendant 14 h puis 100 ml d'eau sont ajoutés et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2) pour conduire à 3,34 g (39%) de **47** après précipitation dans l'acétone.

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) : 7,31 (d, 8H, Ar) ; 7,30 (d, 2H, Ar) ; 7,28 (d, 4H, Ar) ; 6,88 (d, 8H, Ar) ; 6,79 (t, 1H, Ar) ; 6,76 (d, 4H, Ar) ; 6,73 (s, 4H, Ar) ; 5,02 (s, 8H, CH_2Ar) ; 4,96 (s, 4H, CH_2Ar) ; 4,93 (s, 4H, CH_2Ar) ; 3,97-3,91 (m, 15H, COOMe et OCH_2) ; 1,82-1,73 (m, 12H, OCH_2CH_2) ; 1,45-1,27 (m, 108H, CH_2) ; 0,88 (t, 18H, CH_3).

CH₂Cl₂. La phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO₄ et les solvants évaporés. Le produit est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂) pour conduire à 1,38 g de **49** (71%) après précipitation dans le MeOH.

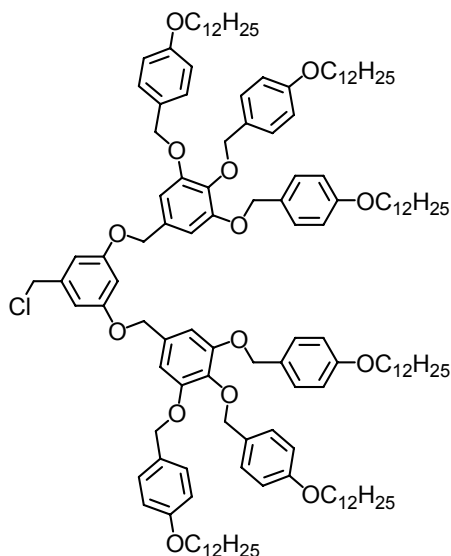
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : 9,90 (s, 1H, CHO) ; 7,31 (d, 8H, Ar) ; 7,28 (d, 4H, Ar) ; 7,09 (d, 2H, Ar) ; 6,88 (d, 8H, Ar) ; 6,84 (t, 1H, Ar) ; 6,76 (d, 4H, Ar) ; 6,72 (s, 4H, Ar) ; 5,02 (s, 8H, CH₂Ar) ; 4,97 (s, 4H, CH₂Ar) ; 4,94 (s, 4H, CH₂Ar) ; 3,95 (t, 8H, CH₂O) ; 3,92 (t, 4H, OCH₂) ; 1,82-1,74 (m, 12H, OCH₂CH₂) ; 1,47-1,27 (m, 108H, CH₂) ; 0,88 (t, 18H, CH₃).



50

Dans 30 ml de THF sec, sous atmosphère d'argon, 92 mg (2,43 mmol) de LiAlH₄ sont dissous. La solution est refroidie à 0°C et une solution de 3,3 g (1,58 mmol) de **47** dans 40 ml de THF sec est ajoutée goutte à goutte. A la fin de l'addition, la solution est agitée 2 h. 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'H₂. La solution est diluée avec 50 ml d'eau déminéralisée et acidifiée avec HCl 2N. Le produit est extrait au CH₂Cl₂. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ puis le solvant est évaporé. Le résidu résultant est recristallisé dans un mélange de 40 ml de CH₂Cl₂ et 20 ml d'acétone pour conduire à 2,83 g (87%) de **50** sous forme d'une poudre blanche.

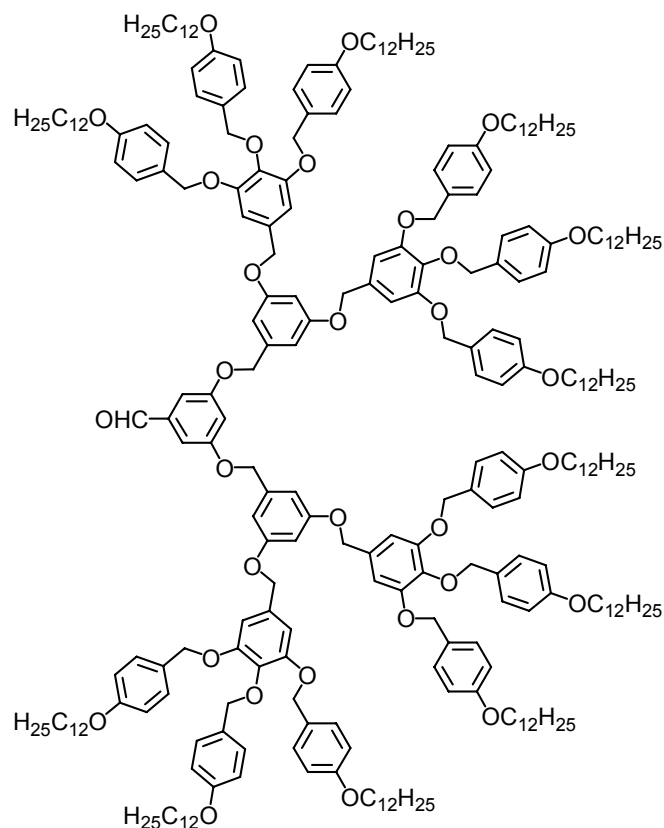
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : 7,31 (d, 8H, Ar) ; 7,28 (d, 4H, Ar) ; 6,87 (d, 8H, Ar) ; 6,76 (d, 4H, Ar) ; 6,72 (s, 4H, Ar) ; 6,60 (d, 2H, Ar) ; 6,53 (t, 1H, Ar) ; 5,02 (s, 8H, CH₂Ar) ; 4,93 (s, 4H, CH₂Ar) ; 4,92 (s, 4H, CH₂Ar) ; 4,63 (s, 2H, CH₂OH) ; 3,95 (t, 8H, OCH₂) ; 3,92 (t, 4H, OCH₂) ; 1,82-1,72 (m, 12H, OCH₂CH₂) ; 1,47-1,27 (m, 108H, CH₂) ; 0,88 (t, 18H, CH₃).



51

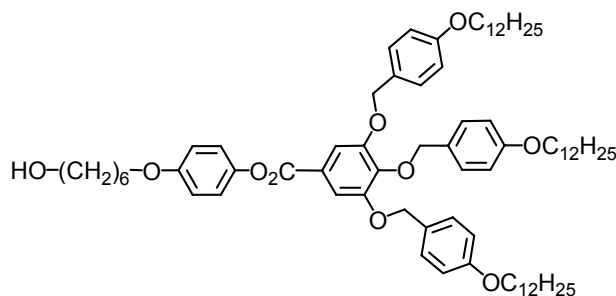
A une solution de 120 μ l (200 mg, 1,68 mmol) de SOCl_2 et 600 μ l (640 mg, 2,68 mmol) de DTBP dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec, est ajoutée goutte à goutte 2,8 g (1,36 mmol) de **50** dissous dans 50 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est agitée 20 min à température ambiante puis lavée deux fois avec une solution de HCl 0,5 N, une fois à l'eau, séchée sur MgSO_4 et le solvant est évaporé. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 /heptane 2 : 1) pour conduire à 2,83 g (99%) de **51**.

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) : 7,31 (d, 8H, Ar) ; 7,28 (d, 4H, Ar) ; 6,88 (d, 8H, Ar) ; 6,76 (d, 4H, Ar) ; 6,72 (s, 4H, Ar) ; 6,63 (d, 2H, Ar) ; 6,55 (t, 1H, Ar) ; 5,02 (s, 8H, CH_2Ar) ; 4,93 (s, 4H, CH_2Ar) ; 4,92 (s, 4H, CH_2Ar) ; 4,51 (s, 2H, CH_2Cl) ; 3,95 (t, 8H, CH_2O) ; 3,92 (t, 4H, CH_2O) ; 1,82-1,73 (m, 12H, OCH_2CH_2) ; 1,45-1,27 (m, 108H, CH_2) ; 0,88 (t, 18H, CH_3).

**52**

Dans 25 ml de DMF sous atmosphère d'argon, 29 mg (0,21 mmol) de 3,5-dihydroxybenzaldéhyde et 290 mg de K_2CO_3 (2,93 mmol) sont dissous. La solution est agitée 45 min et une solution de 1,1 g (0,53 mmol) de **51** dans 10 ml de THF sec est ajoutée. Le mélange est chauffé 12 h à 80°C. Puis, 100 ml d'eau sont ajoutés et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ et le solvant est évaporé. Le produit est ensuite purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 /heptane 8 : 2 puis CH_2Cl_2 et CH_2Cl_2 /éther 99 : 1) pour conduire après précipitation dans le MeOH à 750 mg (69%) de **52**.

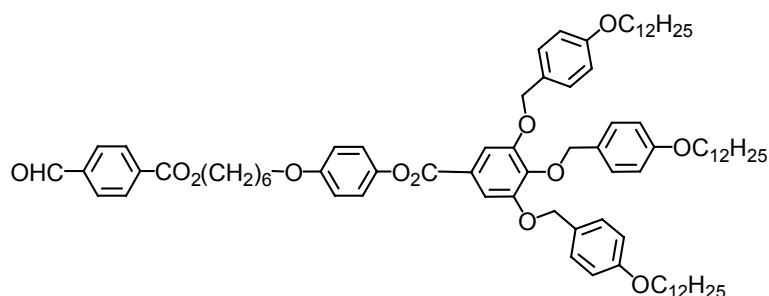
1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$) : 9,88 (s, 1H, CHO) ; 7,30 (d, 16H, Ar) ; 7,27 (d, 8H, Ar) ; 7,10 (d, 2H, Ar) ; 6,89-6,83 (m, 17H, Ar) ; 6,75 (d, 8H, Ar) ; 6,73 (s, 8H, Ar) ; 6,68 (d, 4H, Ar) ; 6,57 (t, 2H, Ar) ; 5,04 (s, 4H, CH_2Ar) ; 5,00 (s, 16H, CH_2Ar) ; 4,92 (s, 16H, CH_2Ar) ; 3,93 (t, 16H, CH_2O) ; 3,91 (t, 8H, CH_2O) ; 1,80-1,73 (m, 24H, OCH_2CH_2) ; 1,46-1,27 (m, 216H, CH_2) ; 0,88 (t, 36H, CH_3).

**53**

Dans 100 ml de CH_2Cl_2 sec, sous atmosphère d'argon, 494 mg (2,39 mmol) de DCC, 224 mg, (0,76 mmol) de DPTS, 800 mg, (0,80 mmol) d'acide **44** et 204 mg, (0,97 mmol) d'alcool **39** sont dissous. Le mélange est agité 15 h à température ambiante. Ensuite, le solvant est évaporé à sec et le solide récupéré est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2) pour conduire à 600 mg (63%) de **53**.

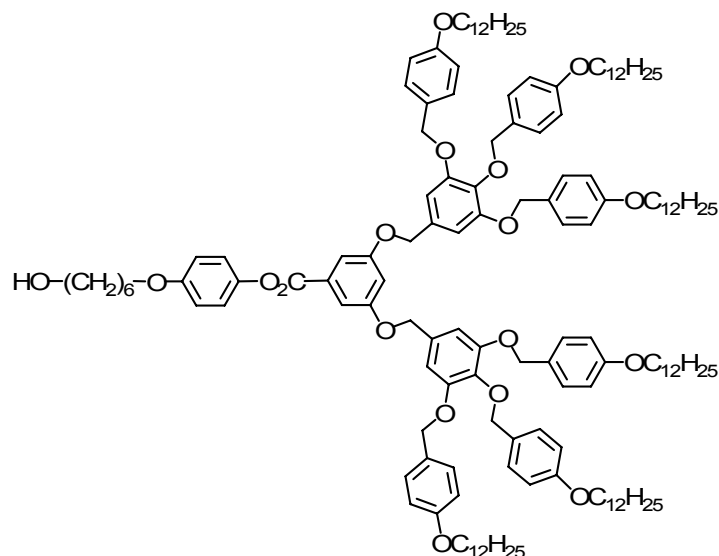
$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): 7,50 (d, 2H, Ar) ; 7,34 (d, 4H, Ar) ; 7,27 (d, 2H, Ar) ; 7,09 (d, 2H, Ar) ; 6,92 (d, 2H, Ar) ; 6,89 (d, 4H, Ar) ; 6,77 (d, 4H, Ar); 5,03 (s, 4H, CH_2Ar) ; 5,04 (s, 2H, CH_2Ar) ; 3,99-3,91 (m, 8H, OCH_2) ; 3,68 (t, 2H, CH_2OH) ; 1,84-1,70 (m, 8H, OCH_2CH_2) ; 1,65-1,25 (m, 62H, CH_2) ; 0,89(t, 9H, CH_3).

Anal. calc. pour $\text{C}_{76}\text{H}_{112}\text{O}_{10}$ (1185,72) : C 76,99,23 H 9,52 ; trouvé : C 76,98,23 H 9,53.

**54**

Dans 100 ml de CH_2Cl_2 sec 173 mg (0,84 mmol) de DCC, 248 mg, (0,84 mmol) de DPTS, 63 mg, (0,42 mmol) d'acide para-formylbenzoïque et 500 mg, (0,42 mmol) d'alcool **53** sont dissous. Le mélange est agité 18 h à température ambiante. Ensuite, le solvant est évaporé à sec et le solide résiduel est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 /Ether 99 :1) pour conduire à 420 mg (76%) de **54**.

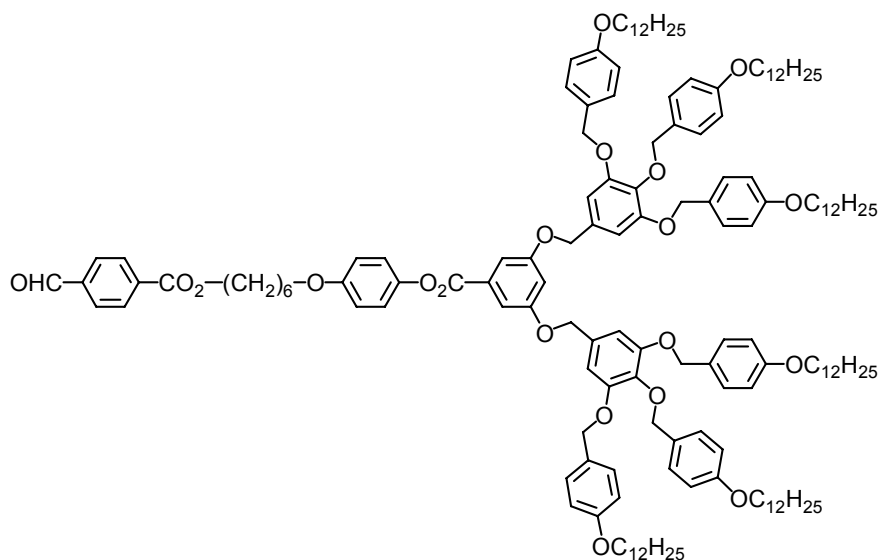
$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): 10,10 (s, 1H, CHO) ; 8,20 (d, 2H, Ar) ; 7,95 (d, 2H, Ar) ; 7,50 (d, 2H, Ar) ; 7,34 (d, 4H, Ar) ; 7,27 (d, 2H, Ar) ; 7,09 (d, 2H, Ar) ; 6,92 (d, 2H, Ar) ; 6,89 (d, 4H, Ar) ; 6,77 (d, 4H, Ar); 5,03 (s, 4H, CH_2Ar) ; 5,04 (s, 2H, CH_2Ar) ; 4,39 (t, 2H, CO_2CH_2) ; 3,99-3,91 (m, 8H, OCH_2) ; 3,68 (t, 2H, CH_2OH) ; 1,84-1,70 (m, 8H, OCH_2CH_2) ; 1,65-1,25 (m, 62H, CH_2) ; 0,89(t, 9H, CH_3).



55

Dans 100 ml de CH_2Cl_2 sec, sous atmosphère d'argon, 900 mg (2,39 mmol) de DCC, 434 mg, (1,48 mmol) de DPTS, 2,850 mg, (1,37 mmol) d'acide **48** et 365 mg, (1,74 mmol) d'alcool **39** sont dissous. Le mélange est agité 15 h à température ambiante. Ensuite, le solvant est évaporé à sec et le solide récupéré est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2) pour conduire à 2,87 g (92%) de **55**.

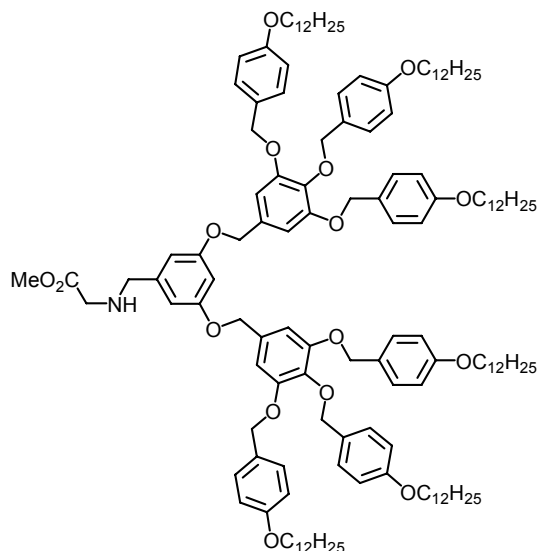
^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): 7,47 (d, 2H, Ar) ; 7,35 (d, 8H, Ar) ; 7,27 (d, 4H, Ar) ; 7,14 (d, 2H, Ar) ; 6,95 (d, 2H, Ar) ; 6,91 (d, 8H, Ar) ; 6,82 (m, 5H, Ar) ; 6,77 (d, 4H, Ar) ; 5,06 (s, 4H, CH_2Ar) ; 5,03 (s, 8H, CH_2Ar) ; 4,92 (s, 4H, CH_2Ar) ; 4,02-3,94 (m, 12H, OCH_2) ; 3,68 (t, 2H, CH_2OH) ; 1,84-1,70 (m, 12H, OCH_2CH_2) ; 1,65-1,25 (m, 16H, CH_2) ; 0,89 (t, 18H, CH_3).



56

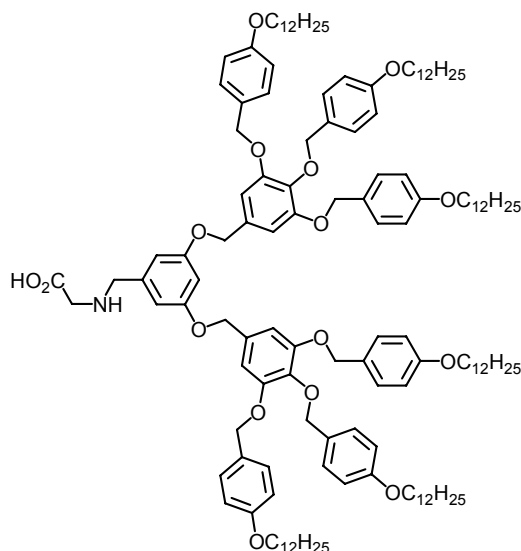
Dans 100 ml de CH_2Cl_2 sec, sous atmosphère d'argon, 330 mg (1,60 mmol) de DCC, 310 mg, (1,05 mmol) de DPTS, 160 mg, (1,06 mmol) d'acide para-formylbenzoïque et 2,4 g, (1,05 mmol) d'alcool **55** sont dissous. Le mélange est agité 18 h à température ambiante. Finalement, le solvant est évaporé à sec et le solide récupéré est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 /Ether 99 :1) pour conduire à 1,9 g (76%) de **56**.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): 10,11 (s, 1H, CHO) ; 8,21 (d, 2H, Ar) ; 7,97 (d, 2H, Ar) ; 7,47 (d, 2H, Ar) ; 7,35 (d, 8H, Ar) ; 7,27 (d, 4H, Ar) ; 7,14 (d, 2H, Ar) ; 6,95 (d, 2H, Ar) ; 6,91 (d, 8H, Ar) ; 6,82 (m, 5H, Ar); 6,77 (d, 4H, Ar); 5,06 (s, 4H, CH_2Ar) ; 5,03 (s, 8H, CH_2Ar) ; 4,92 (s, 4H, CH_2Ar) ; 4,39 (t, 2H, CO_2CH_2) ; 4,02-3,94 (m, 12H, OCH_2) ; 1,84-1,70 (m, 12H, OCH_2CH_2) ; 1,65-1,25 (m, 16H, CH_2) ; 0,89 (t, 18H, CH_3).

**57**

Dans 10 ml de THF sec, sous atmosphère d'argon, 1,200 g (0,583 mmol) de **49** sont dissous. Puis, 590 mg (5,83 mmol) de NEt_3 , 426 mg (3,39 mmol) de chlorhydrate de glycinate de méthyle et 2 ml de MeOH sec sont ajoutés. La solution est agitée 1 h à température ambiante puis 74 mg (0,82 mmol) de NaBH_3CN sont ajoutés. Le mélange est alors agité une nuit à température ambiante et 30 ml d'eau déminéralisée sont ajoutés puis le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 /éther 10 :0,1 puis 10 :0,5). Finalement, 1,23 g (99%) de **57** sont obtenus après précipitation dans l'acétone.

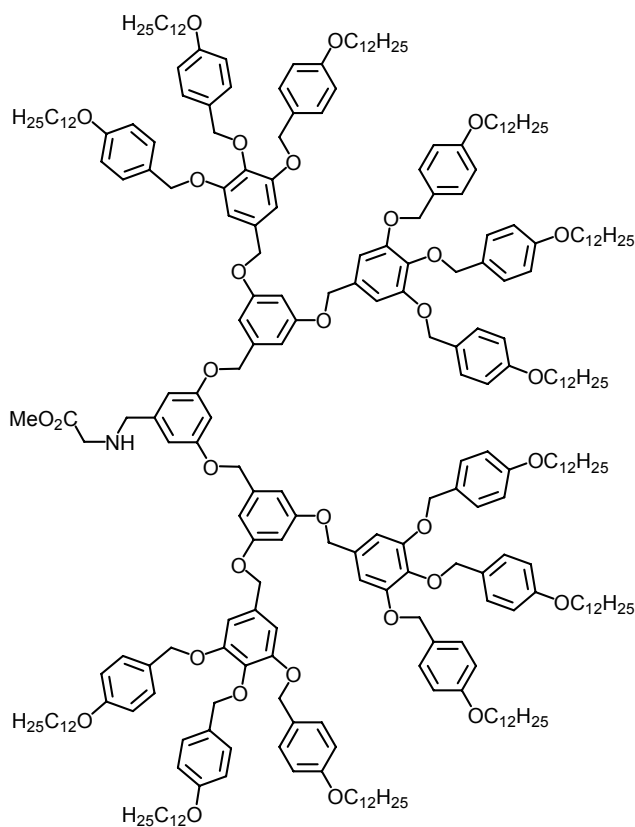
$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) : 7,32 (d, 8H, Ar) ; 7,28 (d, 4H, Ar) ; 6,88 (d, 8H, Ar) ; 6,76 (d, 4H, HAr) ; 6,74 (s, 4H, Ar) ; 6,64 (d, 2H, Ar) ; 6,53 (t, 1H, Ar) ; 5,02 (s, 8H, CH_2Ar) ; 4,93 (s, 8H, CH_2Ar) ; 3,95 (t, 8H, OCH_2) ; 3,92 (t, 4H, OCH_2) ; 3,82 (s, 2H, $\text{MeOOCCH}_2\text{NH}$) ; 3,73 (s, 3H, COOMe) ; 3,44 (s, 2H, NHCH_2Ar) ; 1,82-1,73 (m, 12H, OCH_2CH_2) ; 1,47-1,27 (m, 108H, CH_2) ; 0,88 (t, 18H, CH_3).



58

Dans 40 ml de THF, 1,02 g (0,478 mmol) de **57** sont dissous puis 6 ml de MeOH et 20 ml d'une solution de NaOH 4N sont ajoutés et le mélange est agité 1 h à température ambiante. Puis, 100 ml d'eau sont ajoutés et le mélange est neutralisé par une solution d'HCl 2N. Le produit est filtré et lavé à l'eau pour fournir 831 mg (82%) de **58** après précipitation dans le MeOH.

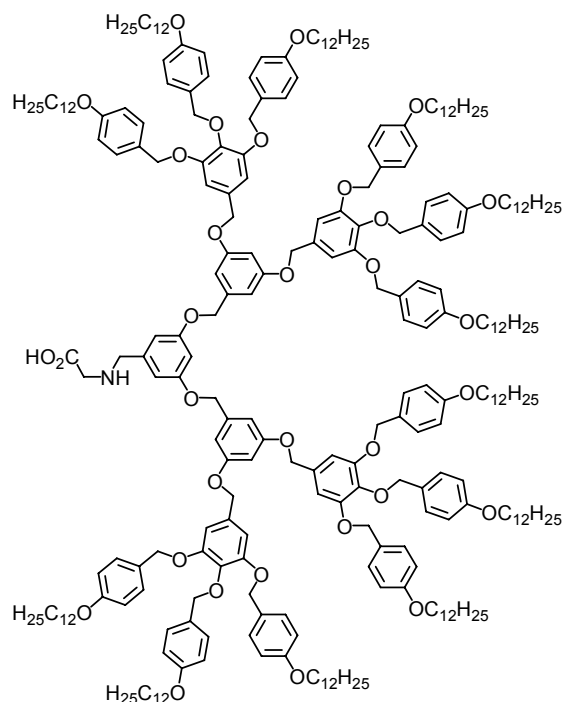
L'analyse RMN n'a pu être exploitée.



59

Dans 15 ml de THF sec 740 mg (0,175 mmol) de **52** sont dissous puis 180 mg (1,75 mmol) de NEt_3 , 220 mg (1,75 mmol) de chlorhydrate de glycinate de méthyle et 2 ml de MeOH sec sont ajoutés. La solution est agitée 1 h à température ambiante. Ensuite, 22 mg (0,35 mmol) de NaBH_3CN sont ajoutés. Après une nuit d'agitation 30 ml d'eau sont ajoutés et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur MgSO_4 et le solvant évaporé. Le résidu est finalement précipité dans le MeOH pour fournir 680 mg (90%) de **59**.

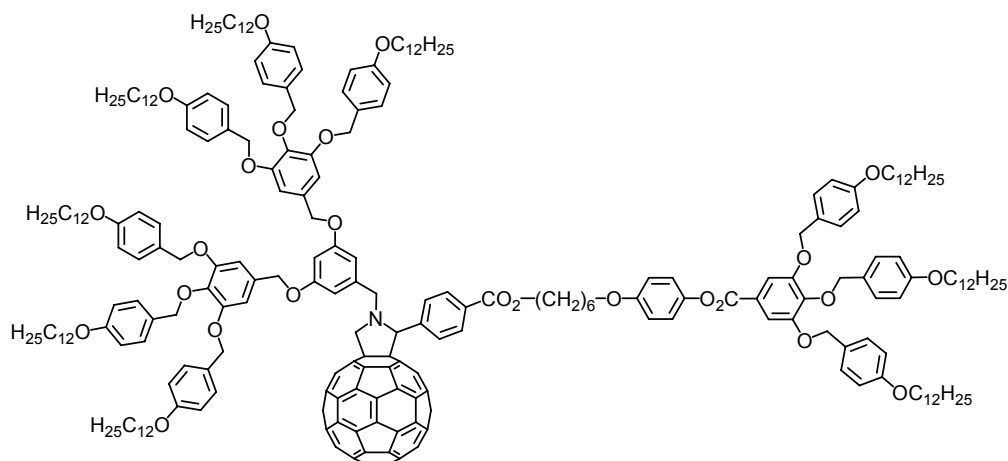
$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) : 7,30 (d, 16H, Ar) ; 7,27 (d, 8H, Ar) ; 6,86 (d, 16H, Ar) ; 6,75 (d, 8H, Ar) ; 6,74 (s, 8H, Ar) ; 6,69 (d, 4H, Ar) ; 6,63 (d, 2H, Ar) ; 6,58-6,52 (m, 3H, Ar) ; 5,00 (s, 20H, CH_2Ar) ; 4,91 (s, 16H, CH_2Ar) ; 3,93 (t, 16H, OCH_2) ; 3,91 (t, 8H, OCH_2) ; 3,77 (s, 2H, $\text{MeOOCCH}_2\text{NH}$) ; 3,70 (s, 3H, COOMe) ; 3,41 (s, 2H, NHCH_2Ar) ; 1,80-1,73 (m, 24H, OCH_2CH_2) ; 1,44-1,26 (m, 216H, CH_2) ; 0,88 (t, 36H, CH_3).



60

Dans 30 ml de THF 650 mg (0,15 mmol) de **59** sont dissous puis 3 ml de MeOH et 10 ml d'une solution de NaOH 4N sont ajoutés. Le mélange est agité 45 min à température ambiante, ensuite 100 ml d'eau sont ajoutés et le mélange est neutralisé par une solution de HCl 2N. Le résidu filtré et lavé à l'eau fournit 570 mg (88%) de **60** après précipitation dans le MeOH.

L'analyse RMN n'a pu être exploitée.

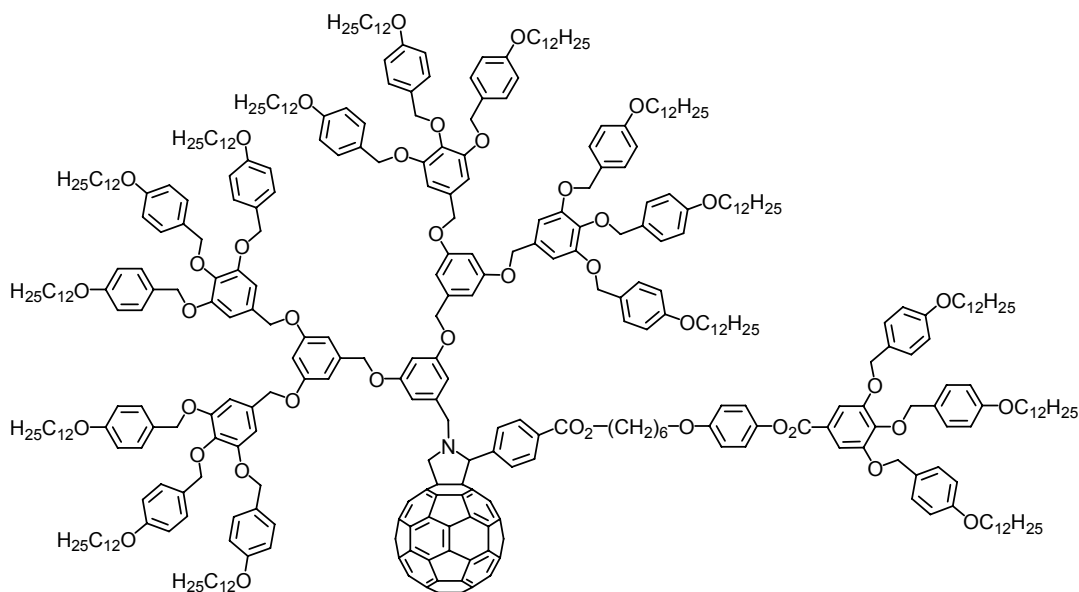


61

Sous argon, à une solution de 82 mg (0,114 mmol) de C₆₀ dans 100 ml de toluène sec, sont ajoutés 50 mg, (0,038 mmol) de l'aldéhyde **46** et 161 mg (0,076 mmol) d'acide aminé **51**. Le mélange est porté à reflux durant 10 h puis le solvant est évaporé à sec. Le résidu est purifié par deux CC (éluant: toluène puis CH₂Cl₂) puis précipité dans le MeOH pour conduire à 100 mg (64%) de **61** sous forme d'une poudre marron.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.14 (d, 2H, Ar), 7.50 (s, 2H, Ar), 7.34 (d, 4H, Ar), 7.31-7.28 (m, 2H, Ar), 7.30 (d, 8H, Ar), 7.27 (d, 4H, Ar), 7.06 (d, 2H, Ar), 6.95 (d, 2H, Ar), 6.89 (d, 2H, Ar), 6.89 (d, 4H, Ar), 6.86 (d, 8H, Ar), 6.81 (s, 4H, Ar), 6.76 (d, 2H, Ar), 6.75 (d, 4H, Ar), 6.65 (t, 1H, Ar), 5.29 (s, 1H, NCH), 5.05 (s, 4H, OCH₂), 5.02 (s, 14H, OCH₂), 4.92 (s, 4H, OCH₂), 4.90 (d, 1H, C₆₀CH₂N), 4.48 (d, 1H, NCH₂), 4.31 (t, 2H, CO₂CH₂), 4.17 (d, 1H, C₆₀CH₂N), 3.95 (t, 4H, OCH₂), 3.94 (t, 8H, OCH₂), 3.93 (t, 2H, OCH₂), 3.92 (t, 2H, OCH₂), 3.91 (t, 4H, OCH₂), 3.65 (d, 1H, NCH₂), 1.82-1.72 (m, 18H, OCH₂CH₂), 1.44-1.26 (m, 170H, CH₂), 0.87 (t, 27H, CH₃).

Anal. calc. pour C₂₈₀H₃₁₇NO₂₅ (4096,60): C 82,09 H 7,80 N 0,34 ; trouvé: C 82,27 H, 8,09 N 0,43.

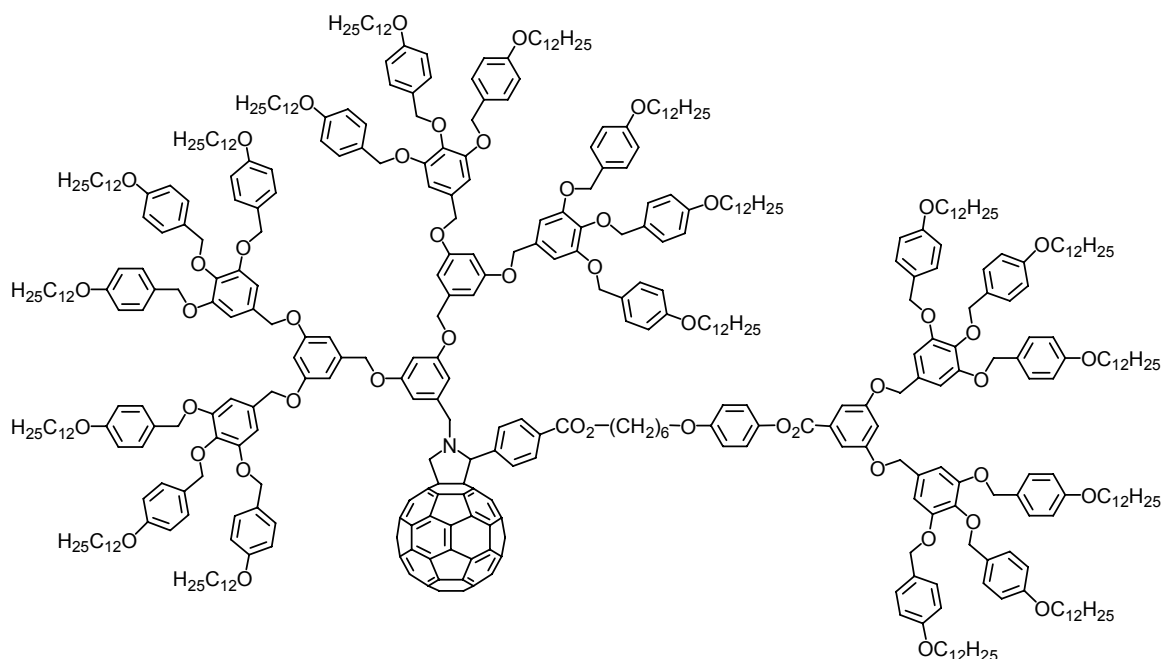


62

Sous argon, à une solution de 49 mg (0,068 mmol) de C_{60} dans 100 ml de toluène sec, sont ajoutés 30 mg, (0,023 mmol) de l'aldéhyde **46** et 192 mg (0,045 mmol) d'acide aminé **57**. Le mélange est porté à reflux durant 10 h puis le solvant est évaporé à sec. Le résidu est purifié par deux CC (éluant: toluène puis CH_2Cl_2) puis précipité dans le MeOH pour conduire à 100 mg (69%) de **62** sous forme d'une poudre marron.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.13 (d, 2H, Ar), 7.50 (s, 2H, Ar), 7.32 (d, 4H, Ar), 7.30-7.23 (m, 2H, Ar), 7.27 (d, 16H, Ar), 7.25 (d, 8H, Ar), 7.04 (d, 2H, Ar), 6.92 (d, 2H, Ar), 6.87 (d, 2H, Ar), 6.87 (d, 4H, Ar), 6.84 (d, 16H, Ar), 6.77-6.73 (m, 5H, Ar), 6.75 (d, 2H, Ar), 6.74 (d, 8H, Ar), 6.71 (s, 8H, Ar), 6.57 (t, 2H, Ar), 5.22 (s, 1H, NCH), 5.11 (s, 4H, OCH_2), 5.04 (s, 4H, OCH_2), 5.01 (s, 2H, OCH_2), 4.95 (s, 16H, OCH_2), 4.89 (s, 16H, OCH_2), 4.81 (d, 1H, $C_{60}CH_2N$), 4.41 (d, 1H, NCH_2), 4.26 (t, 2H, CO_2CH_2), 4.05 (d, 1H, $C_{60}CH_2N$), 3.97 (t, 2H, OCH_2), 3.95 (t, 20H, OCH_2), 3.93 (t, 10H, OCH_2), 3.41 (d, 1H, NCH_2), 1.82-1.72 (m, 30H, OCH_2CH_2), 1.44-1.26 (m, 278H, CH_2), 0.88 (t, 45H, CH_3).

Anal. calc. pour $C_{422}H_{521}NO_{41}$ (6263,78): C 80,92 H 8,38 N 0,22 ; trouvé: C 80,83 H 8,54 N 0,29.

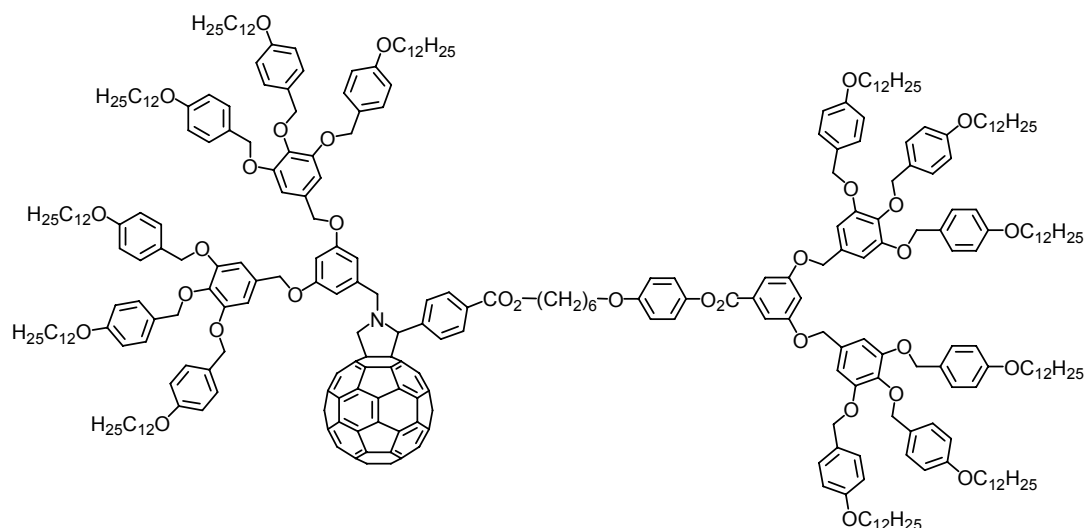


63

Sous argon, à une solution de 54 mg (0,075 mmol) de C₆₀ dans 100 ml de toluène sec, sont ajoutés 60 mg, (0,025 mmol) de l'aldéhyde **60** et 214 mg (0,050 mmol) d'acide aminé **57**. Le mélange est porté à reflux durant 10 h puis le solvant est évaporé à sec. Le résidu est purifié par deux CC (éluant: toluène puis CH₂Cl₂) puis précipité dans le MeOH pour conduire à 120 mg (65%) de **63** sous forme d'une poudre marron.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.10 (d, 2H, Ar), 7.44 (s, 2H, Ar), 7.34-7.22 (m, 36H, Ar), 7.07 (d, 2H, Ar), 6.91 (d, 2H, Ar), 6.90-6.83 (m, 26H, Ar), 6.70 (s, 8H, Ar), 6.57 (t, 2H, Ar), 5.22 (s, 1H, NCH), 5.10 (s, 4H, OCH₂), 5.00-4.86 (m, 48H, OCH₂), 4.81 (d, 1H, C₆₀CH₂N), 4.57 (d, 1H, NCH₂), 4.26 (t, 2H, CO₂CH₂), 4.09 (d, 1H, C₆₀CH₂N), 3.80-4.00 (m, 38H, OCH₂), 3.97 (t, 2H, OCH₂), 3.95 (t, 20H, OCH₂), 3.93 (t, 10H, OCH₂), 3.55 (d, 1H, NCH₂), 1.82-1.72 (m, 30H, OCH₂CH₂), 1.44-1.26 (m, 278H, CH₂), 0.88 (t, 18H, CH₃).

Anal. calc. pour C₄₉₃H₆₂₃NO₄₉ (7347,37): C 80,59 H 8,55 N 0,19; trouvé: C 80,83 H 8,67 N 0,22.

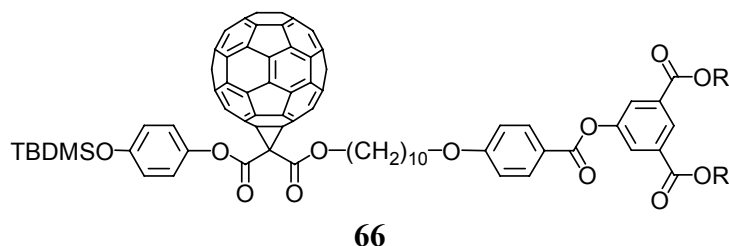
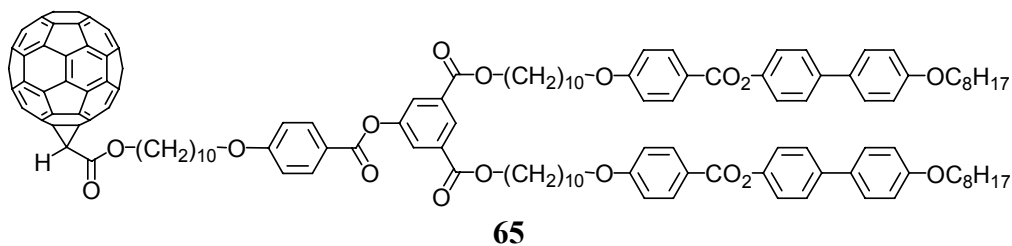


64

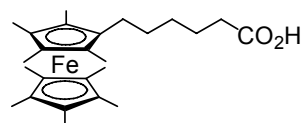
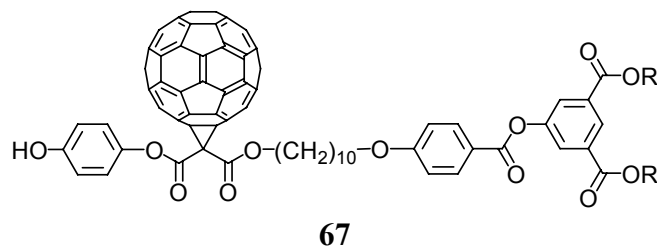
Sous argon, à une solution de 100 mg (0,139 mmol) de C_{60} dans 100 ml de toluène sec, sont ajoutés 113 mg (0,047 mmol) de l'aldéhyde **60** et 200 mg (0,094 mmol) d'acide aminé **51**. Le mélange est porté à reflux durant 10 h puis le solvant est évaporé à sec. Le résidu est purifié par deux CC (éluant: toluène puis CH_2Cl_2) puis précipité dans le MeOH pour conduire à 98 mg (40%) de **64** sous forme d'une poudre marron.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.11 (d, 2H, Ar), 7.44 (d, 2H, Ar), 7.29 (d, 16H, Ar), 7.30-7.23 (m, 8H, Ar), 7.07 (d, 2H, Ar), 6.93 (d, 2H, Ar), 6.88 (d, 2H, Ar), 6.85 (d, 8H, Ar), 6.85 (d, 8H, Ar), 6.83-6.79 (m, 1H, Ar), 6.75 (d, 4H, Ar), 6.73 (d, 4H, Ar), 6.78 (s, 4H, Ar), 6.64 (t, 2H, Ar), 5.29 (s, 1H, CHN), 5.00 (s, 8H, OCH_2), 4.99 (s, 4H, OCH_2), 4.98-4.91 (m, 8H, OCH_2), 4.91 (s, 4H, OCH_2), 4.90 (s, 4H, OCH_2), 4.87 (d, 1H, $C60CH_2N$), 4.47 (d, 1H, NCH_2), 4.30 (t, 2H, CO_2CH_2), 4.18 (d, 1H, $C60CH_2N$), 3.95-3.85 (m, 26H, OCH_2), 3.66 (d, 1H, NCH_2), 1.80-1.72 (m, OCH_2CH_2), 1.48-1.20 (m, 224H, CH_2), 0.87 (t, 36H, CH_3).

Anal. calc. pour $C_{351}H_{419}NO_{33}$ (5180,19): C 80,38 H 8,15 N 0,27; trouvé: C 80,49 H 8,24 N 0,29.

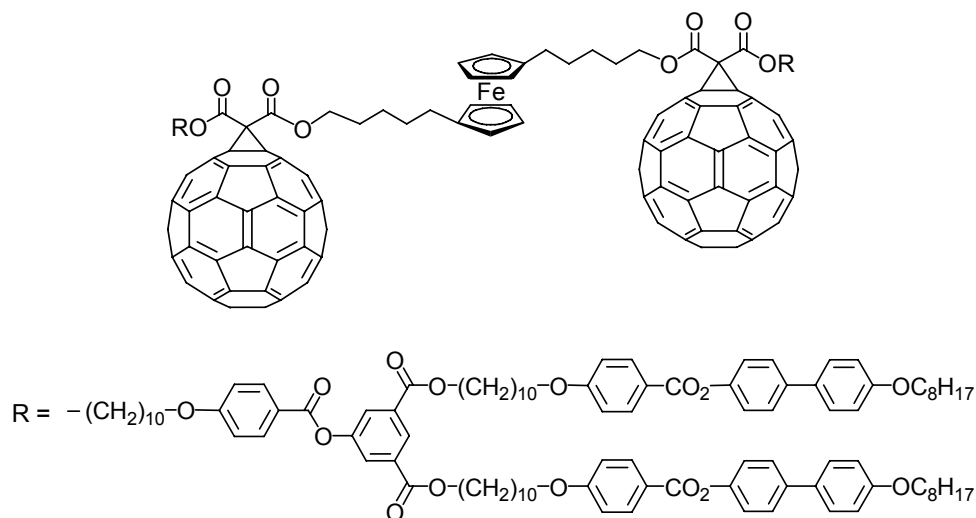
4 Composés non-utilisés ou non-obtenus

Dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec et sous atmosphère d'argon, 120 mg (0,05 mmol) d'acide **14** et 13 mg (0,06 mmol) de 4-(*tert*-butyldiméthylsiloxy)phénol sont dissous puis, à 0°C , 46 mg (0,15 mmol) de DPTS et 20 mg (0,10 mmol) de DCC sont ajoutés. Le mélange est agité 30 min à 0°C puis 48 h à température ambiante. Ensuite, le solvant est évaporé, mais le résidu n'a pas pu être purifié par CC.



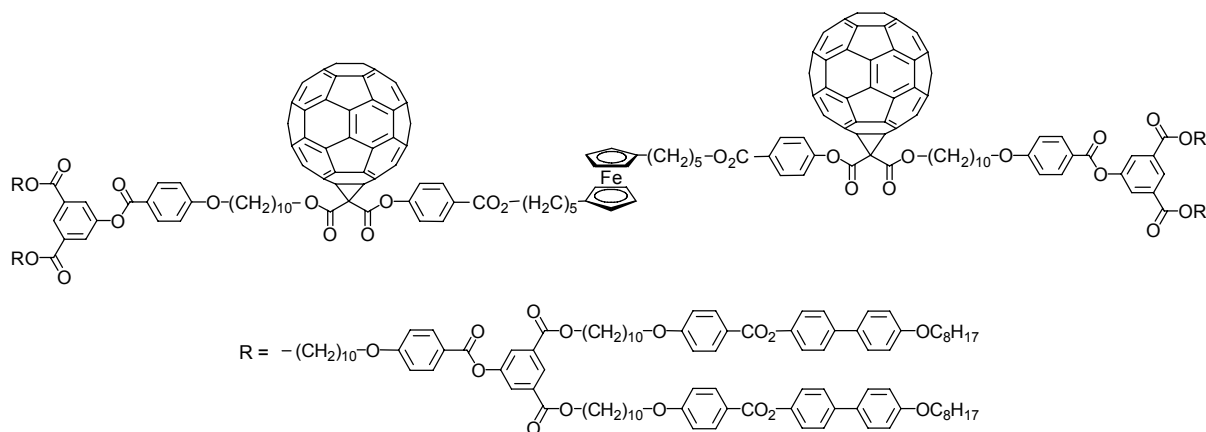
Dans un réacteur d'hydrogénation 350 mg (0,825 mmol) de **22** et 35 mg de Pd/C sont ajoutés à 50 ml de CH_2Cl_2 sec passé sur alumine basique et 5 ml d'EtOH passé sur alumine basique. Le mélange est agité pendant 12 h sous 4 bars d'Hydrogène. Après filtration sur papier le solvant est évaporé. Une recristallisation dans l'éthanol permet enfin d'obtenir 330 mg (91%) de **68**.

^1H -RMN (200 MHz, acétone- d_6) ; 2,37 (t, 2H, CH_2) ; 2,18 (m, 2H, CH_2) ; 1,84-1,68 (m, 6H, CH_2) ; 1,78 (s, 6H, CH_3) ; 1,69 (s, 6H, CH_3) ; 1,63 (s, 15H, CH_3).



69

Dans 30 ml de CH_2Cl_2 sec passé sur alumine neutre, sous atmosphère d'argon, successivement 7 mg (0,02 mmol) d'alcool **34**, 100 mg (0,04 mmol) d'acide **14** et 23 mg (0,08 mmol) de DPTS sont mis en solution. Puis à 0°C , 17 mg (0,08 mmol) de DCC sont ajoutés. Après 48 h d'agitation aucune réaction n'a eu lieu.



70

Dans 30 ml de CH_2Cl_2 sec passé sur alumine neutre, sous atmosphère d'argon, successivement 12 mg (0,02 mmol) d'alcool **36**, 175 mg (0,04 mmol) d'acide **18** et 23 mg (0,08 mmol) de DPTS sont mis en solution. Puis à 0°C , 17 mg (0,08 mmol) de DCC sont ajoutés. Après 48 h d'agitation aucune réaction n'a eu lieu.

VIII Bibliographie

- (1) Kelker, H.; Knoll, P. M. *Liq. Cryst.* **1989**, *5*, 19-42.
- (2) Schadt, M. *Liq. Cryst.* **1989**, *5*, 57-71.
- (3) Madhusudana, N. V. *Current Science* **2001**, *80*, 1018-1025.
- (4) Baron, M. *Pure and Applied Chemistry* **2001**, *73*, 845-895.
- (5) Dierking, I. *Textures of liquid crystals*; Wiley-vch, 2003.
- (6) Kouwer, P. H. J.; Jager, W. F.; Mijs, W. J.; Picken, S. J. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 458-469.
- (7) Schmidt-Mende, L.; Fechtenkotter, A.; Mullen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D. *Science* **2001**, *293*, 1119-1122.
- (8) Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1485-1508.
- (9) Kutsumizu, S. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 537-543.
- (10) Fischer, S.; Fischer, H.; Diele, S.; Pelzl, G.; Jankowski, K.; Schmidt, R. R.; Vill, V. *Liq. Cryst.* **1994**, *17*, 855-861.
- (11) Gray, G. W.; Kelly, S. M. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2037-2050.
- (12) Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2718.
- (13) Buhleier, E.; Wehner, W.; Vögtle, F. *Synthesis* **1978**, 155.
- (14) Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J. R.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Polym. J.* **1985**, *17*, 117-132.
- (15) Newkome, G. R. Y., Z.-Q. ; Baker, G. R. and Gupta, V. K. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2003-2004.
- (16) De Brabander-van den Berg, E. M. M.; Meijer, E. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1308-1311.
- (17) Wörner, C.; Mülhaupt, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1306-1308.
- (18) De Brabander, E. M. M.; Brackman, J.; Mure-Mak, M.; de Man, H.; Hogeweg, M.; Keulen, J.; Scherrenberg, R.; Coussens, B.; Mengerink, Y.; van der Wal, S. *Macromolecular Symposia* **1996**, *102*, 9-17.
- (19) De Gennes, P. G.; Hervet, H. *J. Physique-Lett.* **1983**, *44*, 351.
- (20) Hawker, C.; Frechet, M. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, *15*, 1010-1013.
- (21) In, I.; Kim, S. Y. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9399-9401.
- (22) Scherrenberg, R.; Coussens, B.; van Vliet, P.; Edouard, G.; Brackman, J.; de Brabander, E.; Mortensen, K. *Macromolecules* **1998**, *31*, 456-461.
- (23) Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2466-2468.
- (24) Lor, M.; Viaene, L.; Pilot, R.; Fron, E.; Jordens, S.; Schweitzer, G.; Weil, T.; Muellen, K.; Verhoeven, J. W.; Van der Auweraer, M. V.; De Schryver, F. C. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10721-10731.
- (25) Yevlampieva, N. P.; Dardel, B.; Lavrenko, P.; Deschenaux, R.; *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *382*, 32-40.
- (26) Fréchet, J. M. J.; Hawker, C. J.; Wooley, K. L. *J. M. S. Pure Appl. Chem.* **1994**, *A31*, 1627-1645.

- (27) Twyman, L. J.; Beezer, A. E.; Esfand, R.; Hardy, M. J.; Mitchell, J. C. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1743-1746.
- (28) Kreiter, R.; Kleij, A. W.; Gebbink, R. J. M. K.; van Koten, G. *Top. Curr. Chem.* **2001**, *217*, 163-199.
- (29) Schenning, A. P. H. J.; Elissen-Roman, C.; Weener, J. W.; Baars, M. W. P. L.; van der Gaast, S. J.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8199-8208.
- (30) Yokoyama, S.; Otomo, A.; Nakahama, T.; Okuno, Y.; Mashiko, S. *Top. Curr. Chem.* **2003**, *228*, 205-226.
- (31) Tully, D. C.; Wilder, K.; Frechet, J. M. J.; Trimble, A. R.; Quate, C. F. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 314-318.
- (32) Jansen, J. F. G. A.; de Brabander van den Berg, E. M. M.; Meijer, E. W. *Science* **1994**, *266*, 1226-1229.
- (33) Onclin, S.; Huskens, J.; Ravoo, B. J.; Reinhoudt, D. N. *Small* **2005**, *1*, 852-857.
- (34) Satoh, N.; Nakashima, T.; Yamamoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13030-13038.
- (35) Valério, C.; Jaime, R.; Ester, A.; Blais, J.-C.; Astruc, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1747-1751.
- (36) Imaoka, T.; Tanaka, R.; Arimoto, S.; Sakai, M.; Fujii, M.; Yamamoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13896-13905.
- (37) Miklis, P.; Cagin, T.; Goddard, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7458-7462.
- (38) Kim, Y. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4947-4948.
- (39) Percec, V.; Kawasumi, M. *Macromolecules* **1992**, *25*, 3843-3850.
- (40) Percec, V.; Johansson, G.; Heck, J.; Ungar, G.; Batty, S. V. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 1411-1420.
- (41) Percec, V.; Cho, C. G.; Pugh, C.; Tomazos, D. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1164-1176.
- (42) Percec, V.; Cho, W.-D.; Ungar, G.; Yeardley, D. J. P. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2011-2025.
- (43) Percec, V.; Dulcey, A. E.; Balagurusamy, V. S. K.; Miura, Y.; Smidrkal, J.; Peterca, M.; Nummelin, S.; Edlund, U.; Hudson, S. D.; Heiney, P. A.; Duan, H.; Magonov, S. N.; Vinogradov, S. A. *Nature* **2004**, *430*, 764-768.
- (44) Dardel, B.; Guillon, D.; Heinrich, B.; Deschenaux, R. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2814-2831.
- (45) Cameron, J. H.; Facher, A.; Lattermann, G.; Diele, S. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 398-403.
- (46) Lorenz, K.; Muelhaupt, R.; Frey, H.; Rapp, U.; Mayer-Posner, F. J. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6657-6661.
- (47) Ponomarenko, S. A.; Boiko, N. I.; Shibaev, V. P.; Richardson, R. M.; Whitehouse, I. J.; Rebrov, E. A.; Muzafarov, A. M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5549-5558.
- (48) Coen, M. C.; Lorenz, K.; Kressler, J.; Frey, H.; Muelhaupt, R. *Macromolecules* **1996**, *29*, 8069-8076.
- (49) Gehringer, L.; Guillon, D.; Donnio, B. *macromolecules* **2003**, *36*, 5593-5601.
- (50) Kealy, T. J.; Pauson, P. L. *Nature* **1951**, *168*, 1040.

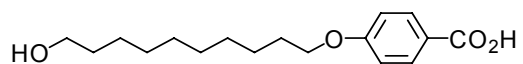
- (51) Miller, S. A.; Tebboth, J. A.; Tremain, J. F. *J. Chem. Soc.* **1952**, 49, 632.
- (52) Fischer, E. O.; Pfab, W. *Z. Naturforsch. B* **1952**, 7, 377.
- (53) Wilkinson, G.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C.; Woodward, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125.
- (54) Kromm, K.; Zwick, B. D.; Meyer, O.; Hampel, F.; Gladysz, J. A. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2015.
- (55) Di Bella, S. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 355.
- (56) Stankovic, E.; Toma, S.; Van Boxel, R.; Asselberghs, I.; Persoons, A. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637-639, 426-434.
- (57) Astruc, D.; Blais, J.-C.; Daniel, M.-C.; Gatard, S.; Nlate, S.; Ruiz, J. C. *R. Chimie* **2003**, 6, 1117-1127.
- (58) Li, Q.; Mathur, G.; Homsy, M.; Surthi, S.; Misra, V.; Malinovskii, V.; Schweikart, K.-H.; Yu, L.; Lindsey, J. S.; Liu, Z.; Dabke, R. B.; Yasserli, A.; Bocian, D. F.; Kuhr, W. *G. Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 1494-1496.
- (59) Togni, A.; Hayashi, T. *Ferrocenes*; VCH, 1995.
- (60) Seitzberg, J. G.; Dissing, C.; Sotofte, I.; Norrby, P.-O.; Johannsen, M. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 8332-8337.
- (61) Neuse, E. W. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2005**, 15, 3-32.
- (62) Kroto, H. W.; Heath, S. C. O. B.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, 318, 162-163.
- (63) Jones, D. E. H. *New Scientist* **1966**, 35, 245.
- (64) Diederich, F.; Whetten, R. L.; Thilgen, C.; Etti, R.; Chao, I.; Alvarez, M. M. *Science* **1991**, 254, 1768-1770.
- (65) Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Nature* **1990**, 347, 354-358.
- (66) Liu, S.; Lu, J.; Kappes, M. M.; Ibers, J. A. *Nature* **1991**, 254, 408.
- (67) Haymet, A. D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 319-321.
- (68) Scrivens, W. A.; Tour, J. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1207-1209.
- (69) Haddon, R. C.; Brus, L. E.; Raghavachari, K. *Chemical Physics letter* **1986**, 125, 459-464.
- (70) Ohsawa, Y.; Saji, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 781.
- (71) Echegoyen, L.; Echegoyen, L. E. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 593-601.
- (72) Hirsch, A.; Bühl, M. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1153.
- (73) Tokuyama, H.; Isobe, H.; Nakamura, E. *Bulletin of the Chemical society of Japan* **1995**, 68, 935-941.
- (74) Taylor, R.; Walton, D. R. M. *Nature* **1993**, 363, 685-693.
- (75) Bingel, C. *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1957-1959.
- (76) Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9798-9799.
- (77) Hu, Y. H.; Ruckenstein, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11277-11282.

- (78) Shnitov, V. V.; Mikoushkin, V. M.; Gordeev, Y. S. *Microelectron. Eng.* **2003**, *69*, 429-434.
- (79) Da Ros, T.; Prato, M. *Chem. Commun.* **1999**, *8*, 663-669.
- (80) Cagle, D. W.; Thrash, T. P.; Alford, M.; Chibante, L. P. F.; Ehrhardt, G. J.; Wilson, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8043-8047.
- (81) Yamakoshi, Y.; Umezawa, N.; Ryu, A.; Arakane, K.; Miyata, N.; Goda, Y.; Masumizu, T.; Nagano, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12803-12809.
- (82) Zakharian, T. Y.; Seryshev, A.; Sitharaman, B.; Gilbert, B. E.; Knight, V.; Wilson, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12508-12509.
- (83) Baena, J. R.; Gallego, M.; Valcarcel, M. *Trends Anal. Chem.* **2002**, *21*, 187-197.
- (84) Konishia, T.; Ikedab, A.; Shinkai, S. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 4881-4899
- (85) Malthête, J.; Billard, J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1976**, *34*, 117.
- (86) Bhatt, J.; Fung, B. M.; Nicholas, K. M.; Poon, C.-D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1439.
- (87) Deschenaux, R.; Serrano, E.; Levelut, A.-M. *Chem. Commun.* **1997**, *16*, 1577-1578.
- (88) Wilbert, G.; Wiesemann, A.; Zentel, R. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 3771-3788.
- (89) Chuard, T.; Deschenaux, R. *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 736-741.
- (90) Bushby, R. J.; Hamley, I. W.; Liu, Q.; Lozman, O. R.; Lydon, J. E. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4429-4434.
- (91) Deschenaux, R.; Even, M.; Guillon, D. *Chem. Commun.* **1998**, 537.
- (92) Even, M.; Heinrich, B.; Guillon, D.; Guldi, D. M.; Maurizio Prato; Deschenaux, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *7*, 2595-2604.
- (93) Campidelli, S.; Vazquez, E.; Milic, D.; Prato, M.; Barbera, J.; Guldi, D. M.; Marcaccio, M.; Paolucci, D.; Paolucci, F.; Deschenaux, R. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1266-1272.
- (94) Wasielewski, M. R. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435-461.
- (95) Guldi, D. M.; Prato, M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 695-703.
- (96) Imahori, H.; Sakata, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2445-2457.
- (97) Jolliffe, K. A.; Langford, S. J.; Ranasinghe, M. G.; Shephard, M. J.; Paddon-Row, M. N. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1238-1246.
- (98) Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1-25.
- (99) Okuda, k.; Abeta, C.; Hirota, T.; Mochizuki, M.; Mashino, T. *Chen. Pharm. Bull.* **2002**, *50*, 985-987.
- (100) Marcus, R. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1111-1121.
- (101) Vail, S. A.; Krawczuk, P. J.; Guldi, D. M.; Palkar, A.; Echegoyen, L.; Tomé, J. P. C.; Fazio, M. A.; Schuster, D. I. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *11*, 3375-3388.
- (102) Guldi, D. M. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 22-36.
- (103) Williams, R. M.; Zwier, J. M.; Verhoeven, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4093-4099.

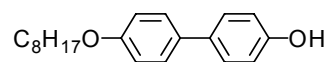
- (104) D'Souza, F.; Deviprasad, G. R.; El-Khouly, M. E.; Fujitsuka, M.; Ito, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5268-5276.
- (105) Imahori, H.; Tamaki, K.; Guldi, D. M.; Luo, C.; Fujitsuka, M.; Ito, O.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2607-2617.
- (106) Diekers, M.; Hirsch, A.; Luo, C.; Guldi, D. M.; Bauer, K.; Nickel, U. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2741-2744.
- (107) Langa, F.; de la Cruz, P.; Espildora, E.; González-Cortés, A.; de la Hoz, A.; López-Arza, V. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8675-8684.
- (108) Torres-Garcia, G.; Luftmann, H.; Wolff, C.; Mattay, J. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2752-2756.
- (109) Maggini, M.; Guldi, D. M.; Mondini, S.; Scorrano, G.; Paolucci, F.; Ceroni, P.; Roffia, S. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *10*, 1992-2000.
- (110) Liddell, P. A.; Kuciauskas, D.; Sumida, J. P.; Nash, B.; Nguyen, D.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1400-1405.
- (111) Guldi, D. M.; Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 974-980.
- (112) Linssen, T. G.; Dürr, K.; Hanack, M.; Hirsch, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, *1*, 103-104.
- (113) Dürr, K.; Fiedler, S.; Linßen, T.; Hirsch, A.; Hanack, M. *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1375-1378.
- (114) Allard, E.; Oswald, F.; Donnio, B.; Guillon, D.; Delgado, J. L.; Langa, F.; Deschenaux, R. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 383-386.
- (115) Accorsi, G.; Armaroli, N.; Eckert, J.-F.; Nierengarten, J.-F. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 65-68.
- (116) Guldi, D. M.; Luo, C.; Swartz, A.; Gómez, R.; Segura, J. L.; Martín, N.; Brabec, C.; Sariciftci, S. N. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1141-1152.
- (117) Chopin, S.; Cousseau, J.; Levillain, E.; Rovira, C.; Veciana, J.; Sandanayaka, A. S. D.; Araki, Y.; Ito, O. *J. Mater. Chem.* **2006**.
- (118) Kamat, P. V.; Barazzouk, S.; Hotchandani, S.; Thomas, G. K. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *6*, 3914-3921.
- (119) Maggini, M.; Karlsson, A.; Scorrano, G.; Sandonà, G.; Farnia, G.; Prato, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, *5*, 589-590.
- (120) Mamane, V.; Riant, O. *Tetrahedron* **2001**, *47*, 2555-2561.
- (121) Li, Y.; Wang, N.; He, X.; Wang, S.; Liu, H.; Li, Y.; Li, X.; Zhuang, J.; Zhu, D. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1563-1569.
- (122) Guldi, D. M.; Imahori, H.; Tamaki, K.; Kashiwagi, Y.; Hiroko, Y.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 541-548.
- (123) Sawamura, M.; Kuninobu, Y.; Toganoh, M.; Matsuo, Y.; Yamanaka, M.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9354-935.
- (124) Hauke, F.; Hirsch, A.; Liu, S.-G.; Echegoyen, L.; Swartz, A.; Luo, C.; Guldi, D. M. *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 195-205.

- (125) Cyr, P. W.; Klem, E. J. D.; Sargent, E. H.; Manners, I. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5770-5773.
- (126) Guldi, D. M.; Chuping Luo; Koktysh, D.; Kotov, N. A.; Da Ros, T.; Bosi, S.; Prato, M. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 775-780.
- (127) Oswald, F. Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 2002.
- (128) Campidelli, S. Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 2003.
- (129) Imahori, H.; Sekiguchi, Y.; Kashiwagi, Y.; Sato, T.; Araki, Y.; Ito, O.; Yamada, H.; Fukuzumi, S. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3184-3196.
- (130) Goodby, J. W.; Leslie, T. M. *Liq. Cryst. Ordered Fluids* **1984**, *4*, 1-32.
- (131) Deschenaux, R.; Schweissguth, M.; Levelut, A.-M. *Chem. Commun.* **1996**, *11*, 1275-1276.
- (132) Deschenaux, R.; Schweissguth, M.; Vilches, M.-T.; Levelut, A.-M.; Hautot, D.; Long, G. J.; Luneau, D. *Organometallics* **1999**, *18*, 5553-5559.
- (133) Segura, J. L.; Priego, E. M.; Martin, N.; Luo, C.; Guldi, D. M. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4021-4025.
- (134) Hutchins, R. O.; Taffer, I. M. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1360-1362.
- (135) Balagurusamy, V. S. K.; Ungar, G.; Percec, V.; Johansson, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1539-1555.
- (136) Ungar, G.; Percec, V.; Holerca, M. N.; Johansson, G.; Heck, J. A. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1258-1266.
- (137) Zeng, X.; Ungar, G.; Liu, Y.; Percec, V.; Dulcey, A. E.; Hobbs, J. K. *Nature* **2004**, *428*, 157-160.
- (138) Percec, V.; Cho, W.-D.; Ungar, G.; Yeardeley, D. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1302 - 1315.
- (139) Pavlov, G. M.; Korneeva, E. V.; Meijer, E. W. *Colloid. Polym. Sci.* **2002**, *280*, 416-423.
- (140) Oehme, F. *Dielectriche Messmethoden zur quatitativev Analyse und fur Chemische Structurbestimmungen; Chemie: Weinheim* **1962**.
- (141) Tsvetkov, V. N. *Rigid-chain polymer; Plenum, Consultants Bureau: New York* **1989**.
- (142) O'Konski, C. T. *Molecular Electro-Optics* **1978**, *1*, Marcel Dekker INC: New York.
- (143) Diederich, F.; Schürmann, G.; Chao, I. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2744-2745.
- (144) Lacoudre, N.; Le Borgne, A.; Spassky, N.; Vairon, J. P. *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **1985**, *155*, 113.
- (145) Hobi, M.; Ruppert, O.; Gramlich, V.; Togn, A. *Organometallics* **1997**, *16*, 1384-1391.
- (146) Stankovic, E.; Toma, S.; Van Boxel, R.; Asselberghs, I.; André, P. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637-639*, 426-434.
- (147) Moore, J. S.; Stupp, S. I. *Macromolecules* **1990**, *23*, 65-70.

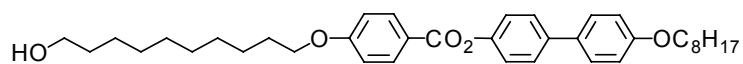
IX Annexes



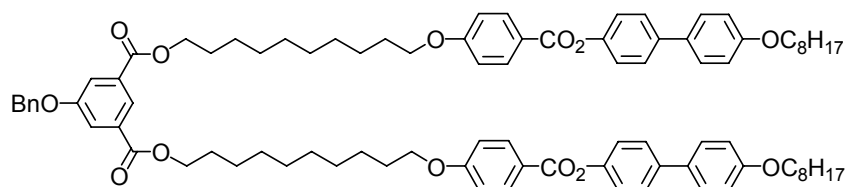
1



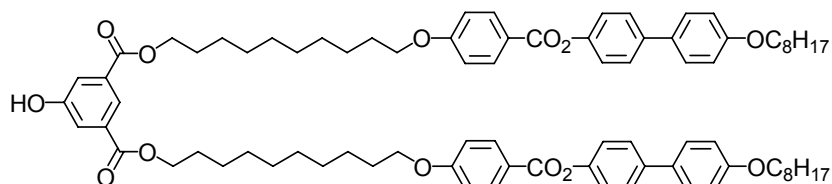
2



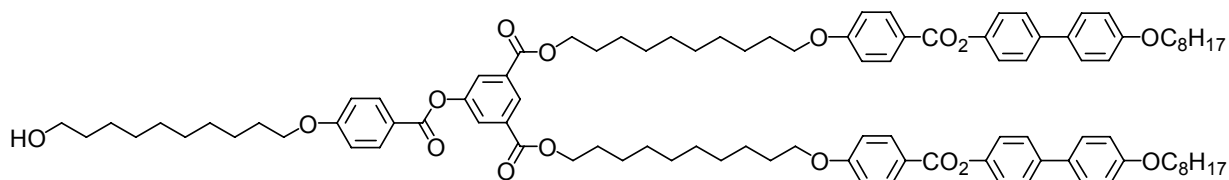
3



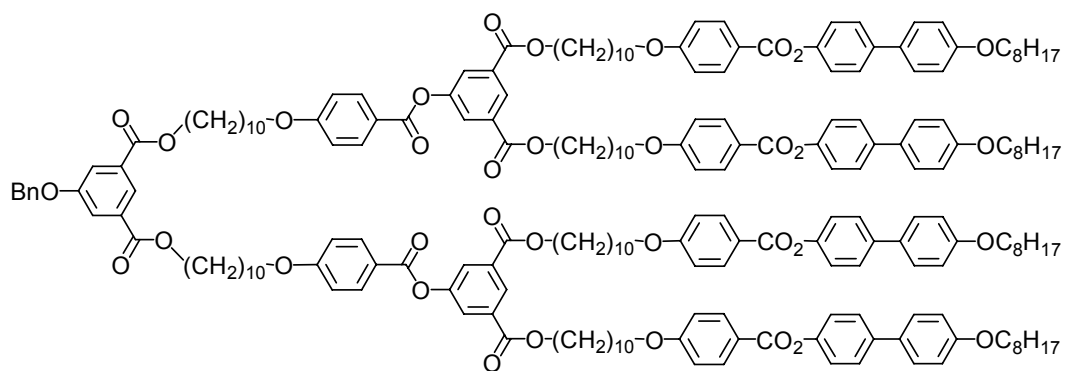
4



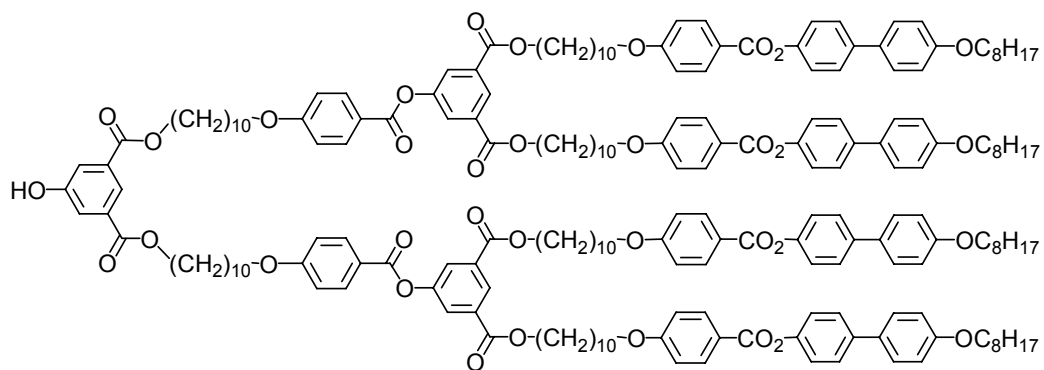
5



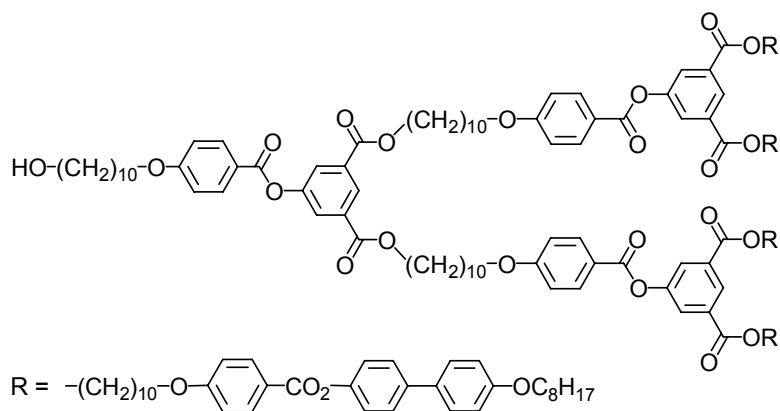
6



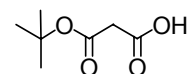
7



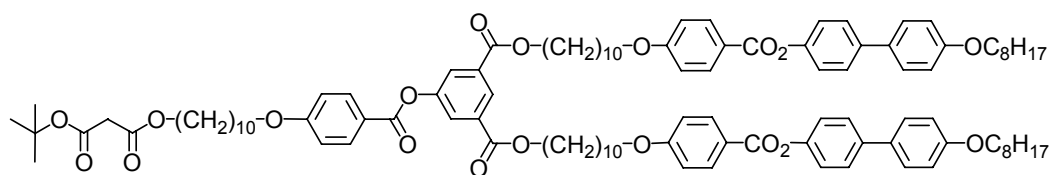
8



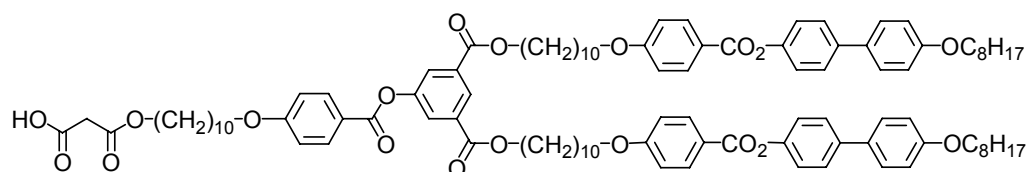
9



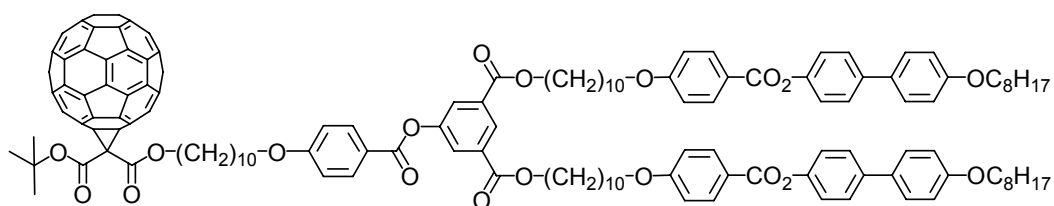
10



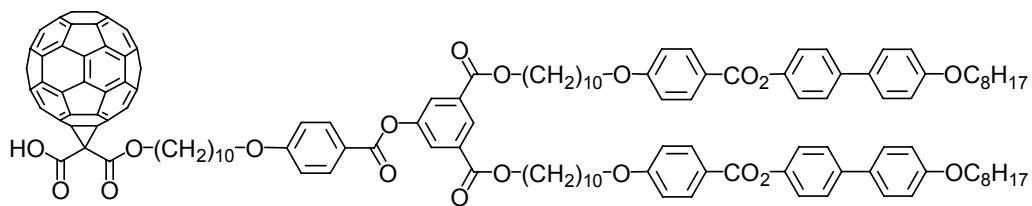
11



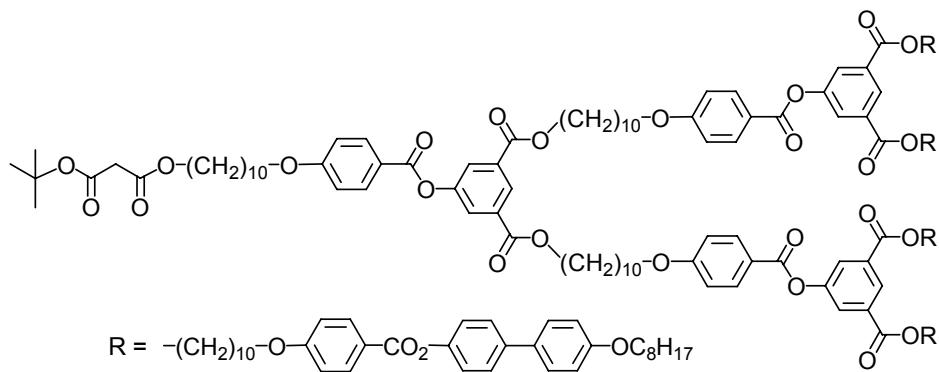
12



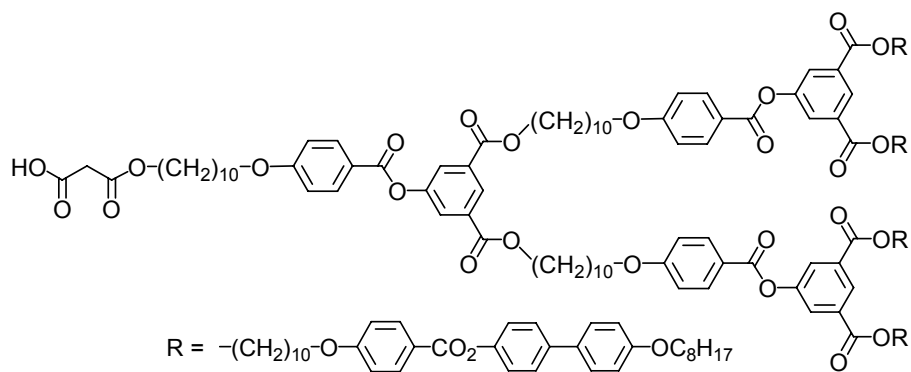
13



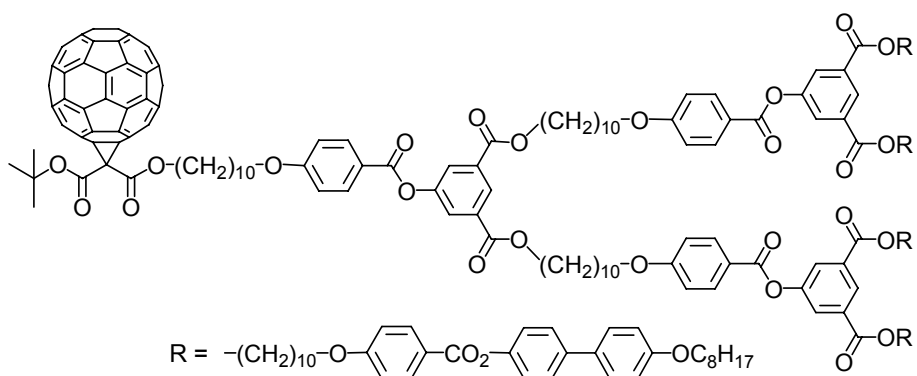
14



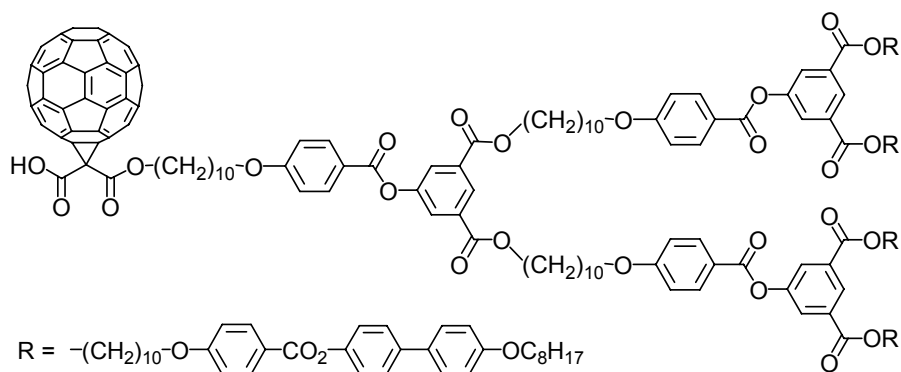
15



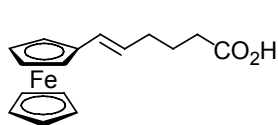
16



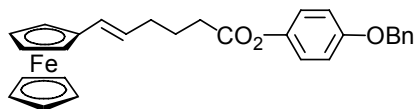
17



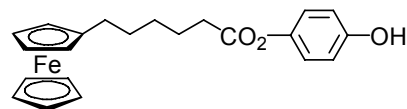
18



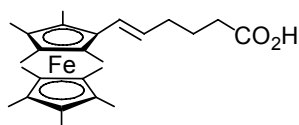
19



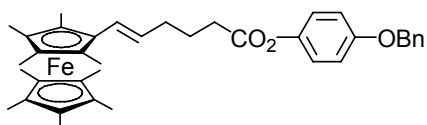
20



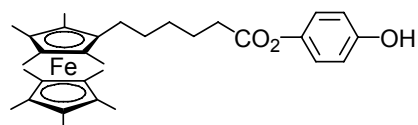
21



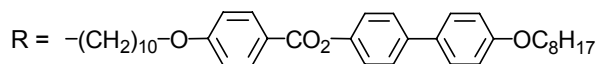
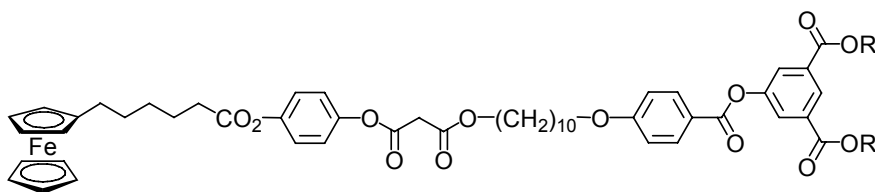
22



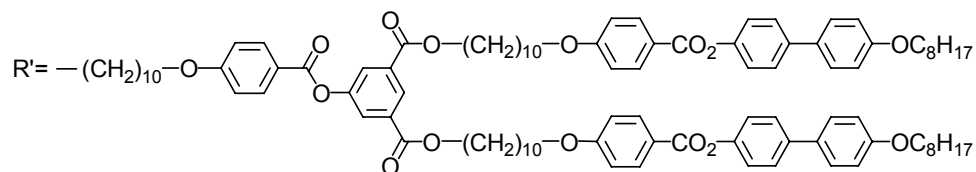
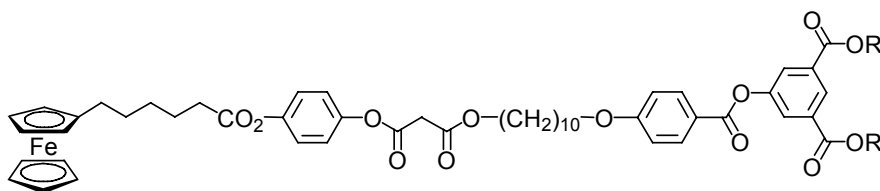
23



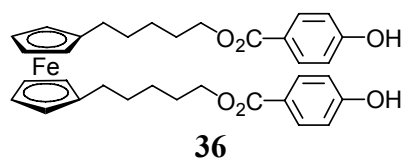
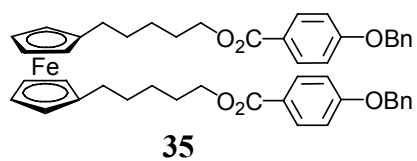
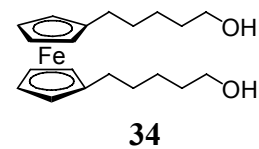
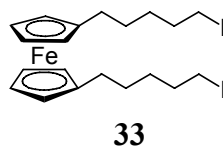
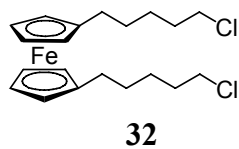
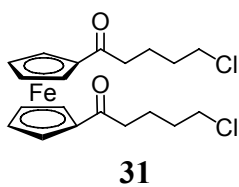
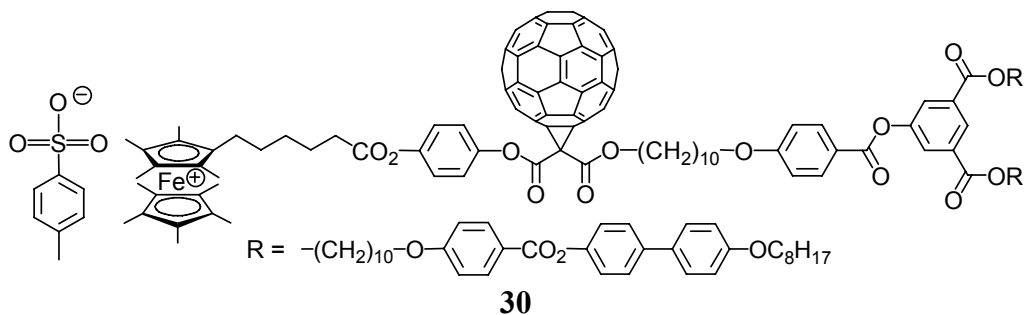
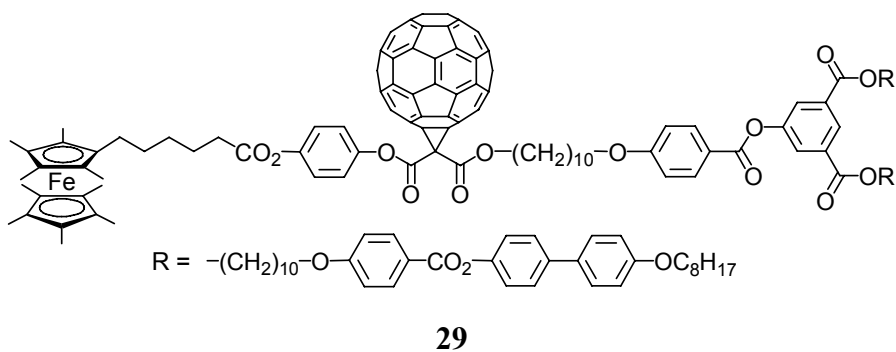
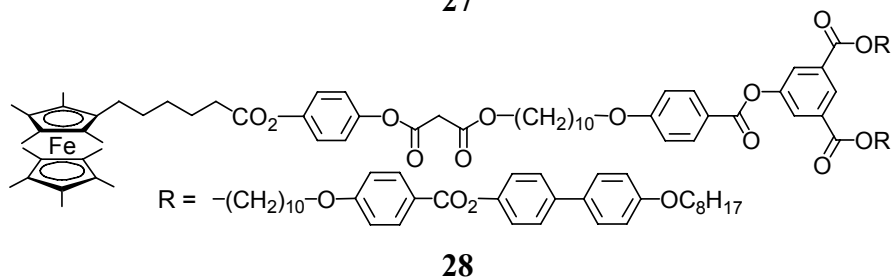
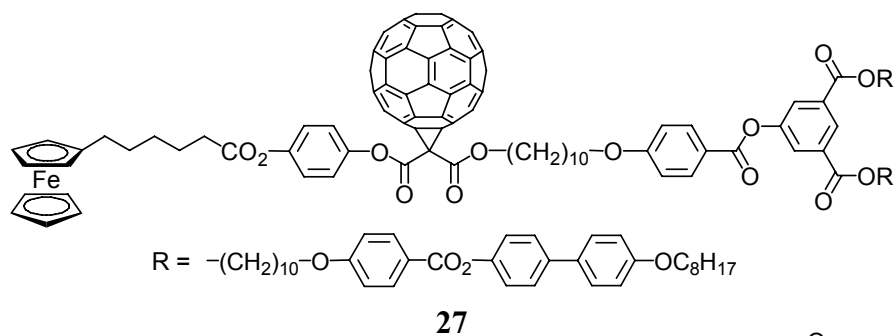
24

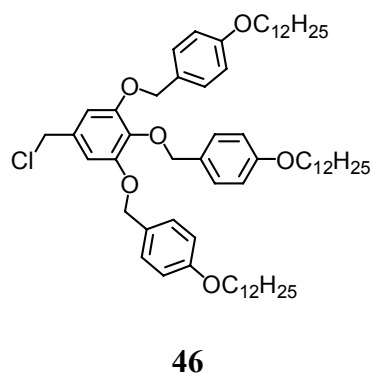
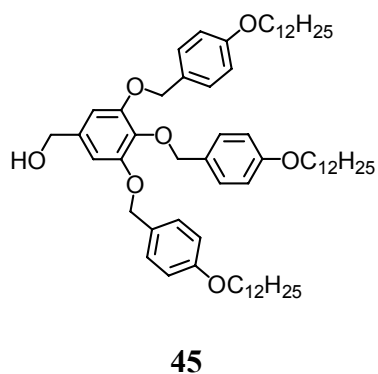
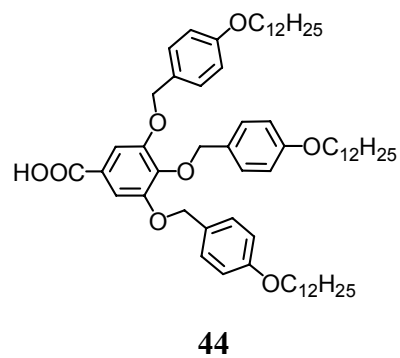
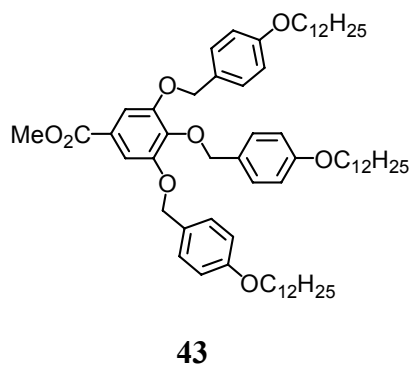
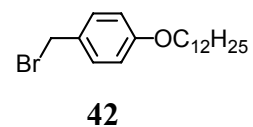
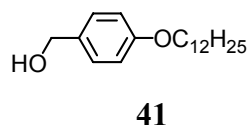
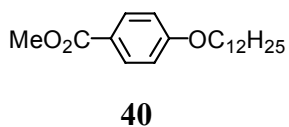
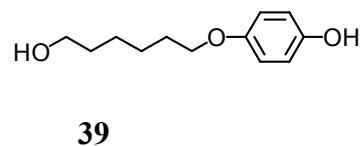
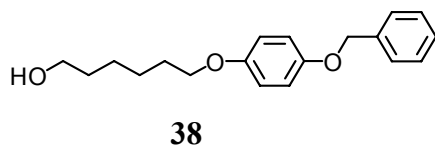
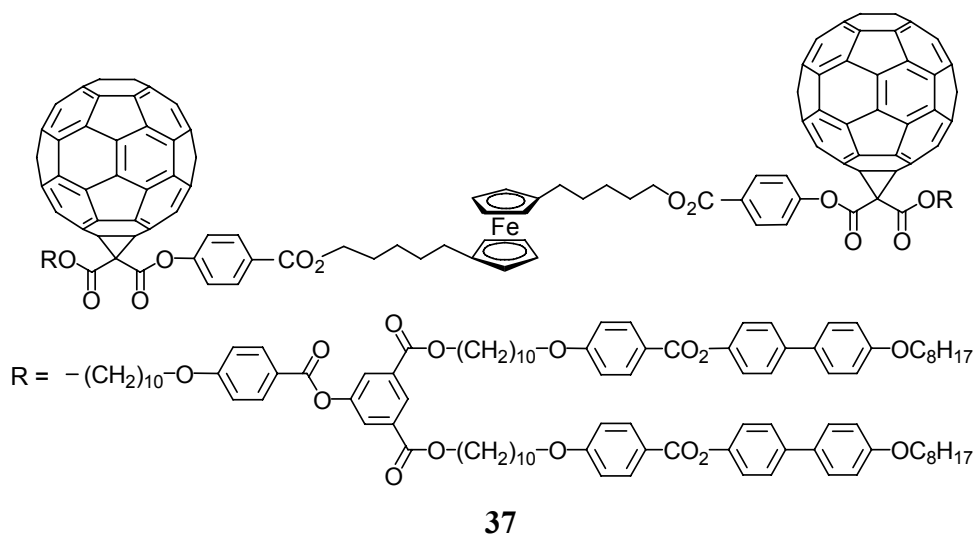


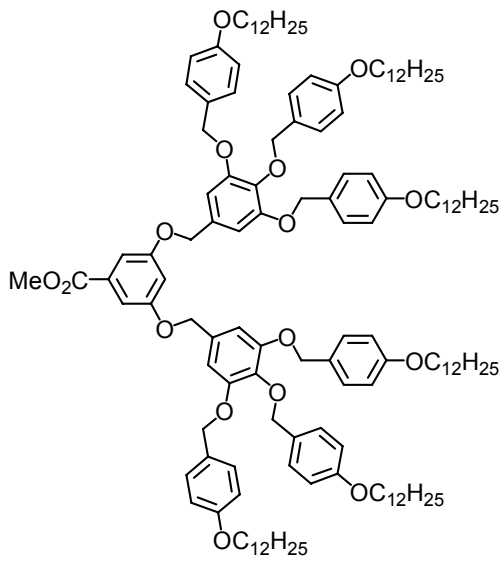
25



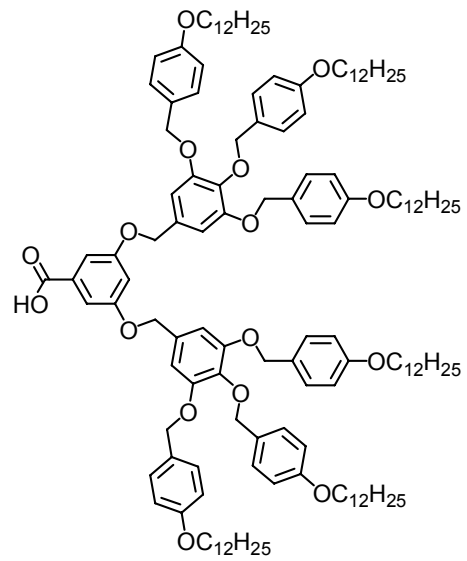
26



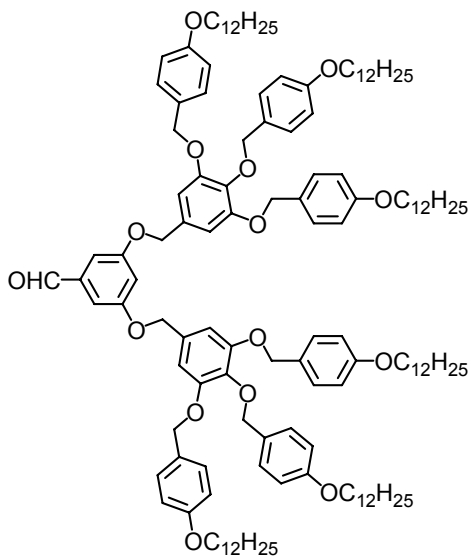




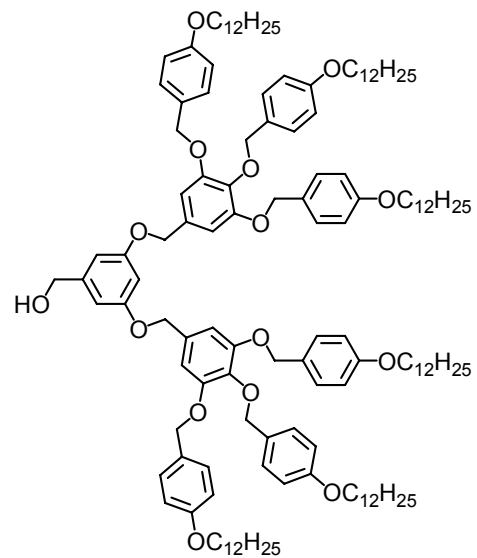
47



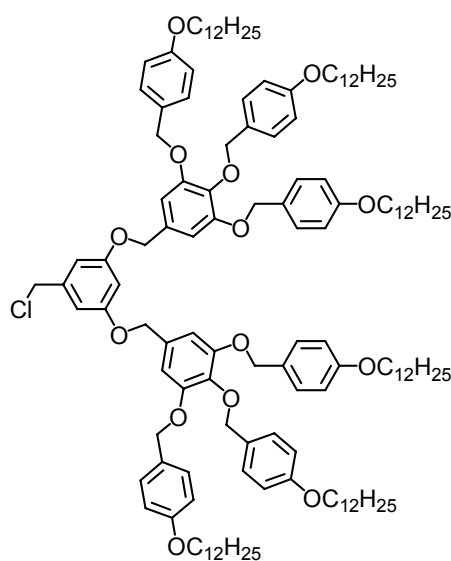
48



49



50



51

