

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

DENDRIMÈRES LIQUIDES-CRISTALLINS DU
FULLERÈNE :

Synthèse, propriétés et organisation supramoléculaire

Thèse

présentée à la faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel

pour l'obtention du grade de docteur ès Sciences

par

Blaise Dardel

de Saint-Blaise (NE)

Chimiste diplômé de l'Université de Neuchâtel

Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel

Octobre 2002

A mes parents.

Ce travail a été effectué sous la direction du Prof. Robert Deschenaux entre novembre 1998 et octobre 2002 à l'Institut de Chimie de Neuchâtel.

J'aimerais remercier le

Prof. Robert Deschenaux

mon directeur de thèse, pour sa confiance, sa disponibilité, pour m'avoir laissé une grande liberté dans mon travail et pour m'avoir offert l'opportunité de travailler dans son groupe.

Je remercie également le Dr. Daniel Guillon et le Prof. Raphael Tabacchi d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

Je remercie le Dr. Daniel Guillon pour sa collaboration à ce travail sous la forme des mesures de diffraction des rayons X de mes produits.

Mes remerciements s'adressent aussi au Dr. Saturnin Claude et M. Heinz Bursian pour les mesures de spectres RMN.

Et je remercie l'ensemble de mes collègues du groupe et de l'Institut de Chimie qui ont permis que ce travail s'effectue dans une bonne ambiance.

Abréviations :

AcOEt	Acétate d'éthyle
Bn	Benzyle
C ₆₀	Fullerène[60]
CC	Chromatographie sur colonne
Cr	Phase cristalline
<i>d</i>	Epaisseur de couche
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimide
DMAP	4-Diméthylaminopyridine
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DPTS	<i>p</i> -Toluènesulfonate de 4-(diméthylamino)pyridinium
EtOH	Ethanol
Et ₃ N	Triéthylamine
I	Liquide isotrope
MeOH	Méthanol
MM	Masse moléculaire
N	Phase nématique
Ph	Phényle
4-PPy	4-Pyrrolidinopyridine
PTsOH	Acide <i>p</i> -toluènesulfonique
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
SmA	Phase smectique A
SmC	Phase smectique C
T _f	Température de fusion
T _g	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
T _i	Température d'isotropisation
ϵ	Coefficient d'extinction molaire
λ	Longueur d'onde

DENDRIMÈRES LIQUIDES-CRISTALLINS DU FULLERÈNE :

Synthèse, propriétés et organisation supramoléculaire

Table des matières

Chapitre 1. Introduction	1
1.1. Généralités sur les cristaux liquides	1
1.2. Les dendrimères	4
1.2.1. Introduction.....	4
1.2.2. Généralités	6
1.2.3. Utilisation	8
1.3. Le fullerène dans les dendrimères.....	9
1.3.1. Généralités	9
1.3.2. Composés covalents fullerène-dendrimère	10
1.4. Les dendrimères liquides-cristallins.....	16
1.4.1. Introduction.....	16
1.4.2. Premiers dendrimères liquides-cristallins	17
1.4.3. Premiers dendrimères modifiés avec des mésogènes à la périphérie	18
1.4.4. Dendrimères liquides-cristallins colonnaires hexagonaux	20
1.4.4. Modèles d'organisation des dendrimères liquides-cristallins.....	21
1.4.5. Dendrimères liquides-cristallins nématiques	26
1.4.6. Dendrimères liquides-cristallins ferroélectriques	28
1.4.7. Dendrimères liquides-cristallins auto-assemblés.....	30
1.5. Conclusions	33
Chapitre 2. But du travail	34
Chapitre 3. Dendrimères cyanobiphényles mésomorphes contenant du fullerène	35
3.1. Introduction	35
3.2. Synthèses	38
3.2.1. Promoteur liquide-cristallin.....	38
3.2.2. Composés modèles.....	40

3.2.3. Structures dendritiques	44
3.2.4. Structures hémidendritiques	52
3.3. Spectrométrie UV-visible	57
3.4. Propriétés mésomorphes.....	59
3.4.1. Composés intermédiaires	59
3.4.2. Dérivés malonates.....	60
3.4.3. Dérivés fullerènes.....	60
3.5. Conclusions	64
Chapitre 4. Dendrimères non-symétriques cyanobiphényles et à chaînes alkyles	65
4.1. Introduction	65
4.2. Synthèses	68
4.3. Spectrométrie UV-visible	77
4.4. Propriétés mésomorphes.....	78
4.4.1. Composés intermédiaires	78
4.4.2. Dérivés malonates.....	79
4.4.3. Dérivés du fullerène	83
4.5. Conclusions	84
Chapitre 5. Dendrimères racémiques	86
5.1. Introduction	86
5.2. Synthèses	88
5.2.1. Promoteur liquide-cristallin.....	88
5.2.2. Structures dendritiques	90
5.2.3. Structure quasi-dendritique.....	94
5.3. Spectrométrie UV-visible	98
5.4. Propriétés mésomorphes.....	100
5.4.1. Composés intermédiaires	100
5.4.2. Dérivés malonates.....	101
5.4.3. Dérivés fullerènes.....	101
5.5. Conclusions	105
Chapitre 6. Organisation supramoléculaire.....	106
6.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	106
6.1.1. Composé 2 (dendrimère de génération zéro, n = 0).....	107

6.1.2. Composé 3 (dendrimère de première génération, n = 1)	109
6.1.3. Composé 4 (dendrimère de deuxième génération, n = 2).....	111
6.1.4. Composé 5 (dendrimère de troisième génération, n = 3) et 6 (dendrimère de quatrième génération, n = 4).....	112
6.1.4. Composé 7 (hémidendrimère de première génération) et 8 (hémidendrimère de deuxième génération).....	115
6.2. Dendrimères non-symétriques cyanobiphényles et à chaînes alkyles.....	116
6.3. Dendrimères racémiques.....	117
Chapitre 7. Conclusions et perspectives	118
Chapitre 8. Partie expérimentale.....	123
8.1. Généralités.....	123
8.1.1. Réactifs, gaz et solvants	123
8.1.2 Techniques expérimentales	126
8.2. Synthèse	128
Chapitre 9. Bibliographie	181
Annexes	187

Chapitre 1. Introduction

1.1. Généralités sur les cristaux liquides

Une phase liquide-cristalline est un état de la matière qui existe entre le solide organisé et le liquide isotrope. L'état liquide-cristallin est défini comme l'état de la matière où les molécules ont une orientation ordonnée, mais sont en mouvement dynamique. Dans le processus de fusion d'un cristal liquide, il y a une brisure par étapes de l'ordre rotationnel, positionnel, et orientationnel. Les étapes de cette brisure se passent à mesure que la température augmente, produisant une variété d'états intermédiaires thermodynamiquement stables, entre le solide et le liquide. Cette collection de phases constitue l'état mésomorphe thermotrope liquide-cristallin [1].

Les mésophases qui sont formées au chauffage et au refroidissement sont thermodynamiquement stables et sont appelées phases énantiotropes, tandis que les phases formées au refroidissement sont métastables et sont appelées phases monotropes.

Les phases liquides-cristallines thermotropes sont principalement divisées en trois groupes : (i) dans les cristaux plastiques (cristaux mous) désordonnés ou anisotropes, les molécules ont un ordre positionnel à longue portée, mais montrent aussi un rapide mouvement dynamique ; (ii) dans les phases smectiques et colonnaires, les molécules ne possèdent pas d'ordre translationnel à longue portée, bien qu'elles conservent une organisation par couches (dans le cas des smectiques) ou par colonnes (dans le cas des discotiques), et les molécules sont à nouveau en rapide mouvement dynamique ; (iii) dans les phases nématiques, les molécules ne sont qu'orientationnellement ordonnées et montrent un mouvement moléculaire rapide et diffus (Figures 1 et 2).

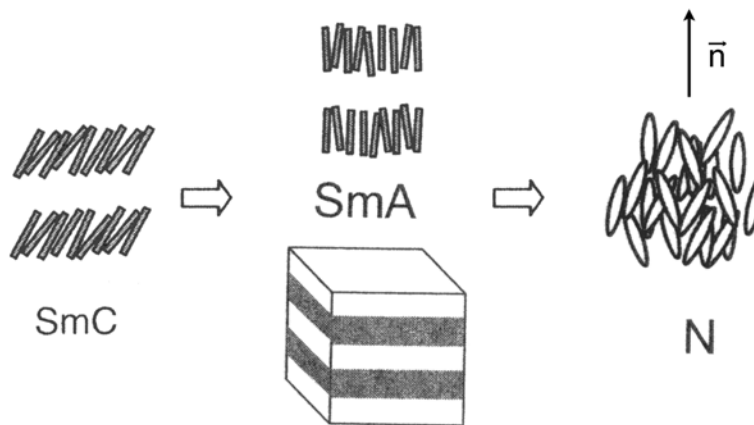


Figure 1. Représentation schématique des différentes phases calamitiques avec l'augmentation de la température [2]

Le type de phases liquides-cristallines formées par un matériau mésomorphe est essentiellement dépendant des propriétés moléculaires de la substance. Un facteur important pour la formation de phases liquides-cristallines est la structure de la substance. Trois sortes de formes de volumes rotationnels moléculaires peuvent être identifiées : sphéroïde, ellipsoïde et discoïde. Les matériaux mésomorphes sphéroïdaux donnent généralement des cristaux plastiques. Les molécules ellipsoïdales ou en forme de bâtonnets donnent naissance à des cristaux liquides calamitiques, ce qui inclut les cristaux liquides nématiques et smectiques (Figure 1), ainsi que les cristaux plastiques anisotropes. Les matériaux discoïdaux produisent des cristaux liquides nématiques discotiques et colonnaires discotiques (Figure 2). Il existe, de plus, d'autres formes (par exemple dimères, caténares), donnant des propriétés liquides-cristallines souvent complexes [1].

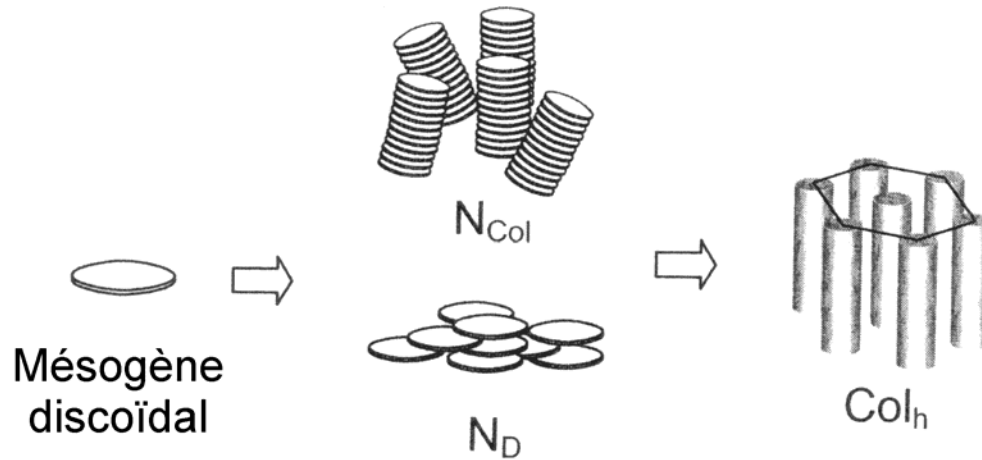


Figure 2. Représentation schématique des différentes phases discotiques avec la diminution de la température [2]

La phase nématique (N) est essentiellement un fluide élastique unidimensionnellement ordonné dans lequel les molécules sont ordonnées orientationnellement, mais où il n'y a pas d'arrangement positionnel à longue portée (Figure 1). Cette phase est la plus désordonnée des mésophases et est entièrement définie par le vecteur directeur (\vec{n}).

Il existe plusieurs phases smectiques. Les structures de ces phases sont dépendantes de l'arrangement local des molécules en bâtonnets. Les molécules s'organisent en couches diffuses où leurs longs axes sont, soit inclinés, soit orthogonaux, par rapport aux plans des couches. Dans les phases smectiques A (SmA) et C (SmC), l'organisation positionnelle des molécules est à faible portée (Figure 1). La phase smectique A est orthogonale et la phase smectique C est inclinée.

Les phases liquides-cristallines combinent l'ordre et la mobilité au niveau moléculaire et supramoléculaire. Cette combinaison unique permet à de tels systèmes de répondre à des stimuli externes (magnétiques, électriques, chimiques ou mécaniques) en trouvant une nouvelle configuration d'énergie minimale. Les matériaux liquides-cristallins sont, par conséquent, d'une grande importance pour de multiples applications [2].

1.2. Les dendrimères

1.2.1. Introduction

Il y a un demi-siècle, dans des études théoriques, Flory fut parmi les premiers à examiner le rôle des motifs branchés dans les architectures macromoléculaires [3], mais ce n'est qu'au milieu des années 80 que les méthodes de préparation de ces polymères ont été suffisamment développées pour permettre leur étude pratique.

En 1978, Vögtle développa une méthode en cascade itérative pour la synthèse d'amines branchées de faible poids moléculaire [4]. Tomalia *et al.* dévoilèrent, en 1984-1985, la synthèse et la caractérisation de la première famille de dendrimères : les dendrimères poly(amidoamines) (PAMAM) (Figure 3) [5].

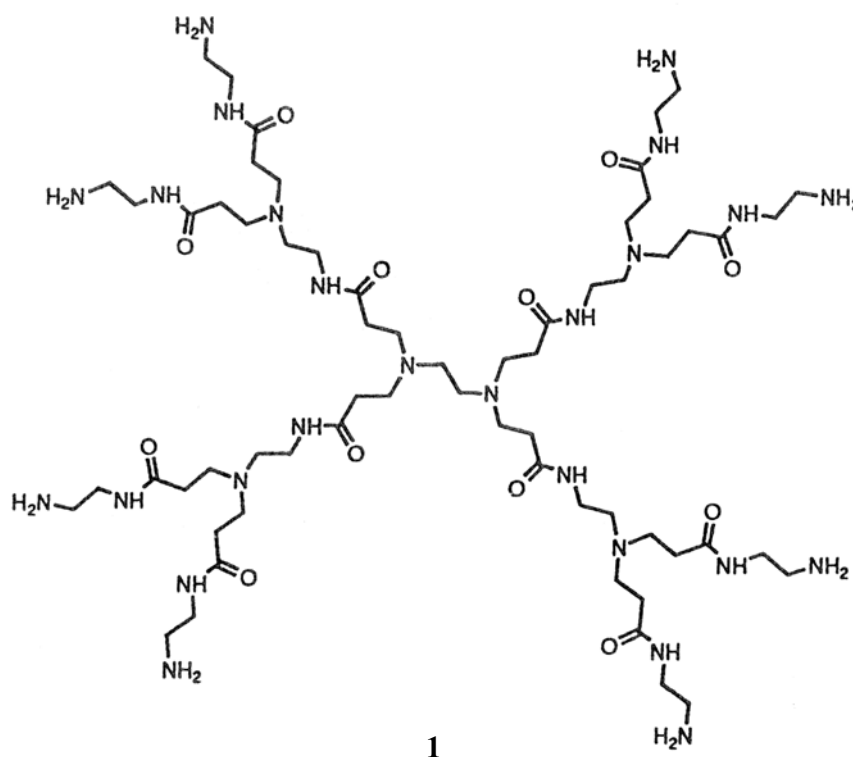


Figure 3. Dendrimère PAMAM de deuxième génération [6]

En 1985, Newkome reporta des résultats préliminaires annonçant une autre famille de dendrimères polyamides tribranchés [7], et, en 1993, des améliorations à la synthèse originale de Vögtle par Meijer et Mülhaupt permirent la production de dendrimères poly(propylène imines) (PPI) [8, 9] (Figure 4). En 1989-1990, Hawker et Fréchet introduisirent la synthèse convergente de dendrimères [10], l'autre route générale utilisée jusqu'alors étant une croissance divergente (Figure 5). Depuis ces premiers cas, de nombreux articles ont été écrits sur la synthèse, les propriétés, et les applications des dendrimères, et une grande palette de macromolécules complexes a été assemblée, mettant à profit l'architecture unique des molécules dendritiques et les propriétés qu'elles confèrent [11].

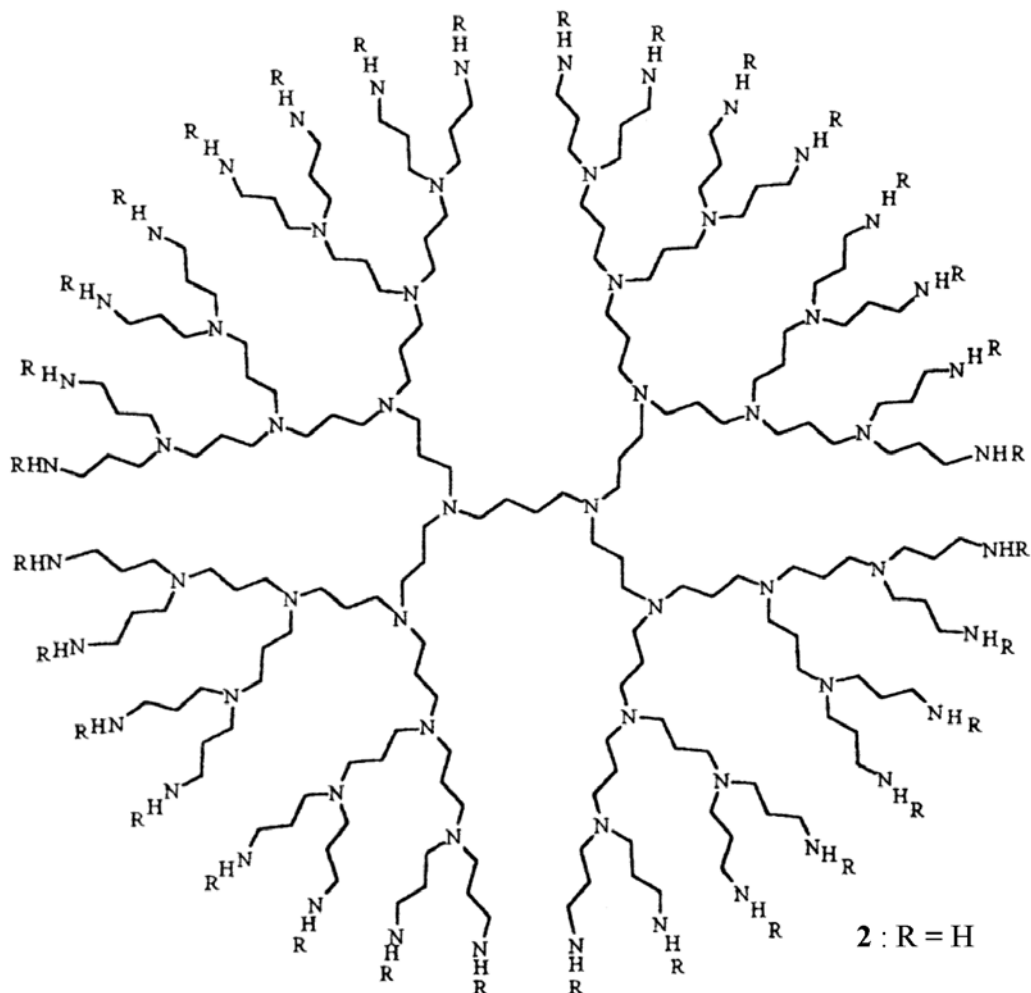


Figure 4. Dendrimer PPI de quatrième génération [12]

1.2.2. Généralités

Il y a deux types de polymères qui consistent entièrement en motifs répétitifs branchés: les dendrimères et les polymères hyperbranchés. Les polymères hyperbranchés sont le produit d'une procédure de polymérisation non-itérative [13] et présentent une architecture irrégulière, avec des points de branchements n'ayant pas réagi à travers la structure. Les dendrimères, d'un autre côté, sont des macromolécules globulaires hautement ordonnées et régulièrement branchées, préparées par une approche itérative. Leur structure est divisée en trois régions architecturales distinctes: (i) un cœur ou partie focale, (ii) des couches d'unités répétitives branchées émanant du cœur, et (iii) des groupes terminaux sur la couche externe des unités répétitives (Figure 5).

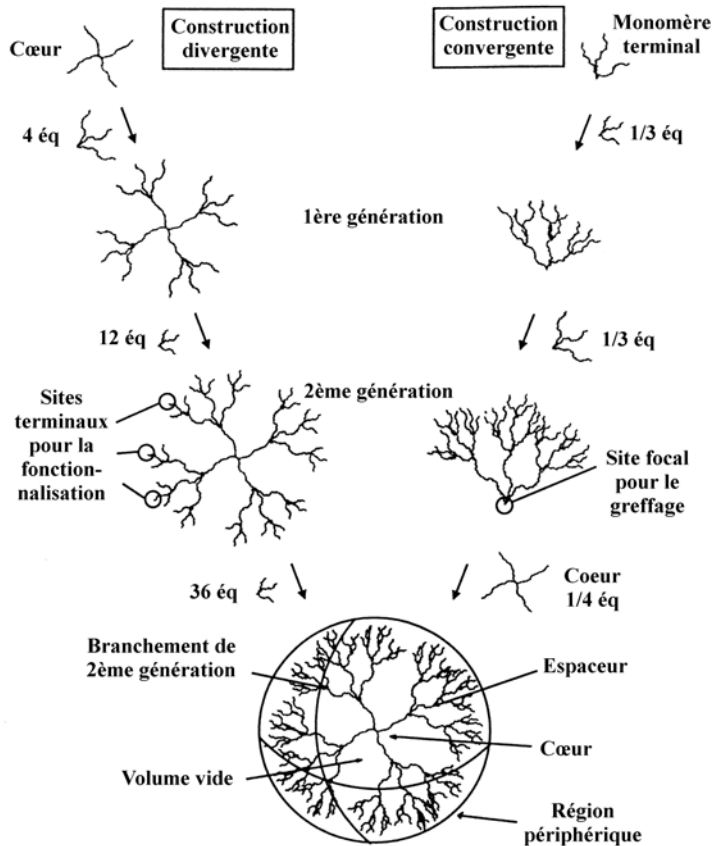


Figure 5. Représentation schématique de la structure d'un dendrimère et de sa synthèse de manière divergente et convergente [14]

Les dendrimères sont différenciés des polymères hyperbranchés par leur perfection structurelle, conduisant à un nombre exact de couches concentriques de points de branchements, ou générations. Au moins trois aspects caractéristiques des dendrimères sont en contraste avec ceux des polymères linéaires traditionnels :

(i) Un dendrimère peut être isolé en tant que composé monodisperse, contrairement à la plupart des polymères linéaires, dont la synthèse donne une gamme d'espèces moléculaires différant en poids moléculaire. La monodispersité de taille résulte d'une synthèse itérative bien définie qui permet aux réactions d'être conduites à complétude, aux réactions secondaires d'être évitées, et dans quelques cas, aux produits dendritiques d'être purifiés lors de leur croissance.

(ii) Lorsque leur poids moléculaire augmente, les propriétés des dendrimères (p.ex., la solubilité, la réactivité chimique, la température de transition vitreuse) sont dominées par la nature des groupes terminaux. Contrairement aux polymères linéaires qui contiennent seulement deux groupes terminaux, le nombre de groupes terminaux des dendrimères croît exponentiellement avec la génération, et donc, les groupes terminaux deviennent l'interface primaire entre le dendrimère et son environnement.

(iii) En contraste avec la croissance des polymères linéaires qui, théoriquement, peut continuer à l'infini à moins de problèmes de solubilité, la croissance dendritique est mathématiquement limitée. Durant la croissance d'un dendrimère, le nombre d'unités monomères augmente exponentiellement avec la génération, tandis que le volume disponible pour le dendrimère ne croît que proportionnellement au cube de son rayon. Résultat de cette limitation physique, les molécules dendritiques développent une conformation plus globulaire à mesure que la génération augmente. A une certaine génération, une limite stérique à la croissance régulière, appelée empilement dense de de Gennes, est atteinte [15]. La croissance peut être continuée après l'empilement dense de de Gennes, mais conduit à des dendrimères irréguliers comportant des défauts structuraux.

1.2.3. Utilisation

Du fait de leur structure macromoléculaire bien définie, les dendrimères sont d'attirants échafaudages pour une variété d'applications de haute technologie (Figure 6). Leur architecture globulaire donne naissance à nombre de propriétés intéressantes qui contrastent avec celles des polymères linéaires de poids moléculaires analogues. Comparés à leurs analogues linéaires, les dendrimères montrent une augmentation significative de la solubilité, qui peut être facilement réglée en dérivant la périphérie, et ils possèdent des viscosités intrinsèques très basses [16]. Contrairement aux polymères linéaires, les dendrimères de haute génération possèdent un intérieur distinct qui est stériquement encapsulé au sein du dendrimère, permettant des applications comme conteneurs unimoléculaires. Par exemple, Meijer *et al.* ont décrit une "boîte dendritique" qui peut encapsuler diverses molécules organiques et contrôler leur libération en modifiant l'encombrement stérique de la périphérie dendritique [17]. Des approches synthétiques ont été développées pour permettre la fonctionnalisation, à la fois de l'intérieur et de l'extérieur de ces macromolécules, leur donnant la possibilité d'opérer comme catalyseurs [18]. L'encapsulation de fonction fournie par les dendrimères a été utilisée entre autres applications dans la récolte de lumière, son émission et son amplification [19], ainsi que composant dans la délivrance de médicaments ou de gènes.

La croissance vers l'intérieur employée dans la synthèse convergente convient idéalement à l'attachement de diverses parties centrales. Dans la méthode divergente, puisque le cœur est utilisé pour initier la croissance dendritique, il doit être stable aux conditions d'activations et de couplages. La synthèse convergente, d'un autre côté, installe le cœur dans l'étape finale, permettant l'incorporation de fonctionnalités qui pourraient ne pas résister aux conditions requises à la croissance du dendrimère. La synthèse convergente a ainsi été exploitée pour la construction d'une large gamme de dendrimères fonctionnels. Les premiers cœurs de dendrimères étaient de simples molécules bi- ou trifonctionnelles capables de couplage avec des dendrons en utilisant une chimie identique à celle de la croissance du dendron. Depuis une dizaine d'années, une part significative de la recherche sur les dendrimères a été l'incorporation de molécules centrales fonctionnelles qui contribuent aux propriétés des dendrimères.

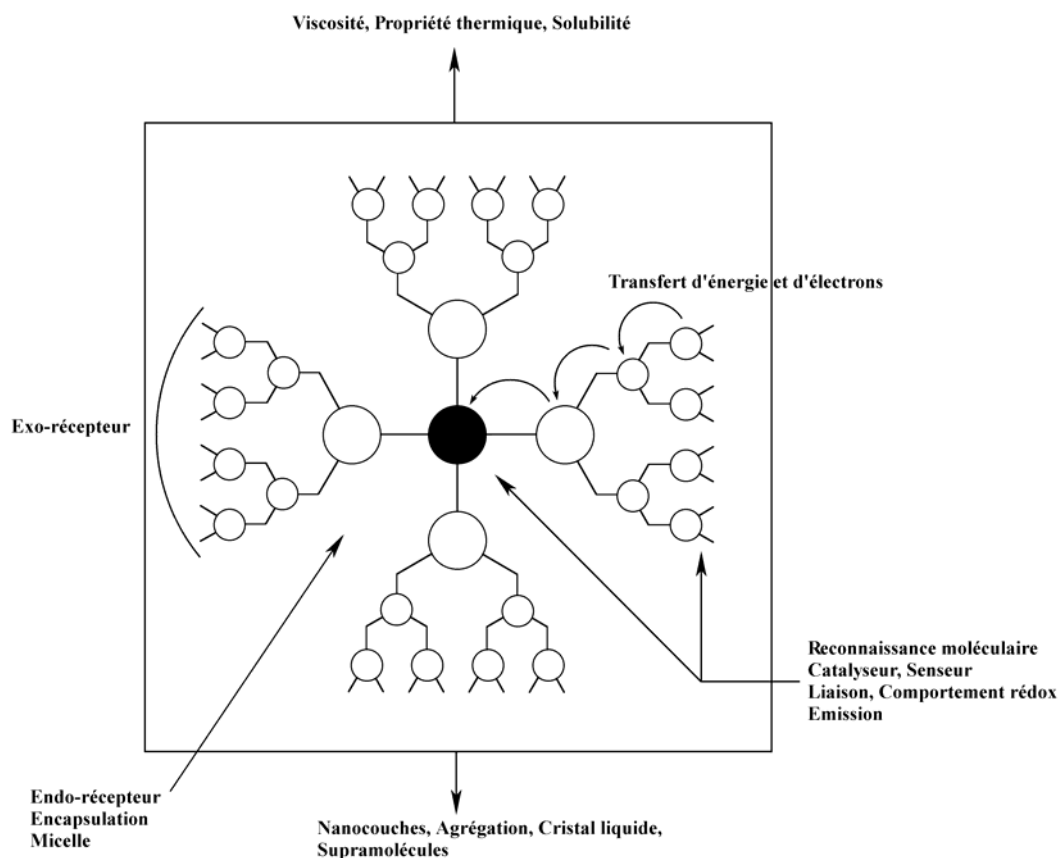


Figure 6. Représentation schématique des propriétés des dendrimères et de leur potentiel en tant que macromolécules fonctionnelles [12]

1.3. Le fullerène dans les dendrimères

1.3.1. Généralités

Les caractéristiques structurales suivantes du C_{60} sont attirantes pour une utilisation comme cœur de dendrimère: (i) la forme sphérique conduit à des systèmes globulaires même pour des dendrons de basses générations, (ii) la possibilité de réaliser divers degrés d'addition sur le cœur fullerène par cycloadditions, (iii) la possibilité de réaliser des régioisomères suivant le motif d'addition des adduits, (iv) la possibilité d'obtenir des motifs d'addition menant à une chiralité inhérente au fullerène (quelle que soit la nature des adduits), et (v) la possibilité de

l'addition d'adduits similaires ou non d'une manière stéréochimiquement contrôlée pour permettre la combinaison de différents dendrons [20, 21]. Ces caractéristiques ne sont pas les seules à être intéressantes : les fullerènes possèdent des propriétés électro- et photochimiques qui en font des composants de choix pour de nouveaux matériaux [22].

1.3.2. Composés covalents fullerène-dendrimère

Depuis la première préparation de dendrimères avec un cœur C_{60} par Fréchet *et al.* (Figure 7) [23], plusieurs autres exemples ont été décrits.

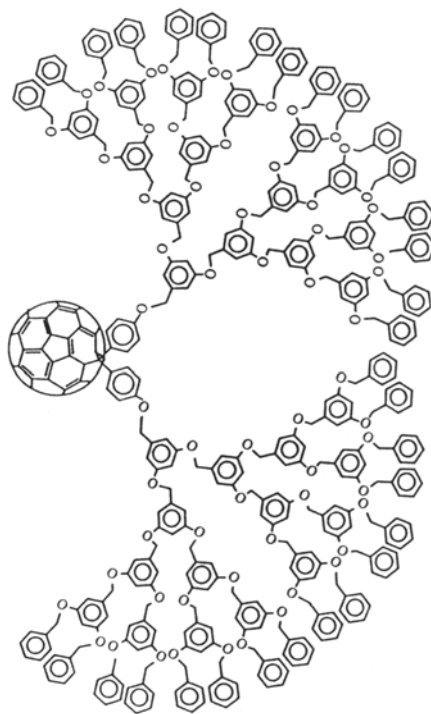
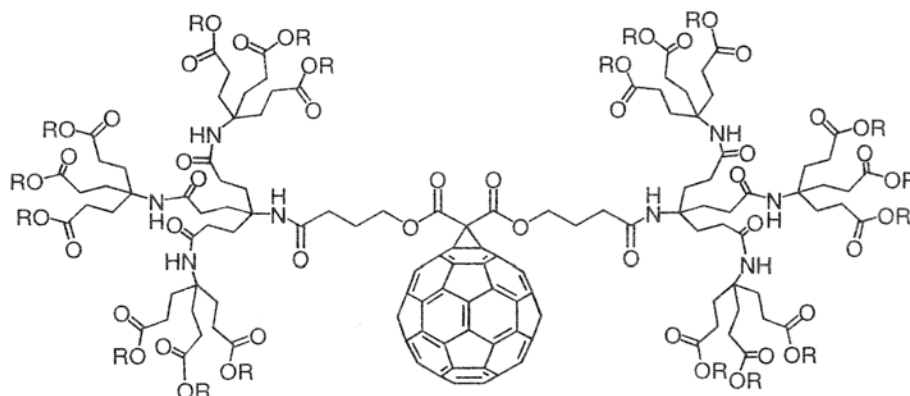


Figure 7. Fullerodendrimère de Fréchet [23]

La fonctionnalisation du C_{60} avec un nombre contrôlé de dendrons augmente la solubilité des fullerènes (même dans l'eau, comme pour **4**, Figure 8) et fournit une couche isolante compacte autour de la sphère de carbone [24].



4 R = H

Figure 8. Fullerodendrimère soluble dans l'eau [24]

Des fullerènes amphiphiles avec différents dendrons sont capables de former des couches monomoléculaires ordonnées stables à l'interface air-eau et montrent un comportement réversible dans les cycles successifs de compression et d'expansion [25-27]. La partie dendritique est efficace pour empêcher l'agrégation irréversible habituellement observée pour les dérivés amphiphiles du fullerène.

Il est à noter que Nierengarten *et al.* ont préparé des dendrons avec des unités périphériques C_{60} (Figure 9a), ou avec une sphère C_{60} à chaque embranchement. Ces fullerodendrons ne sont pas seulement d'intéressantes briques de construction pour la préparation de macromolécules riches en fullerène, ils sont aussi des composés amphiphiles capables de former des films de Langmuir stables [28]. Il faut cependant former le dendrimère globulaire comprenant seize chaînes triéthylène glycol de la Figure 9b pour que les films soient stables dans le cas de C_{60} se trouvant aux embranchements [29].

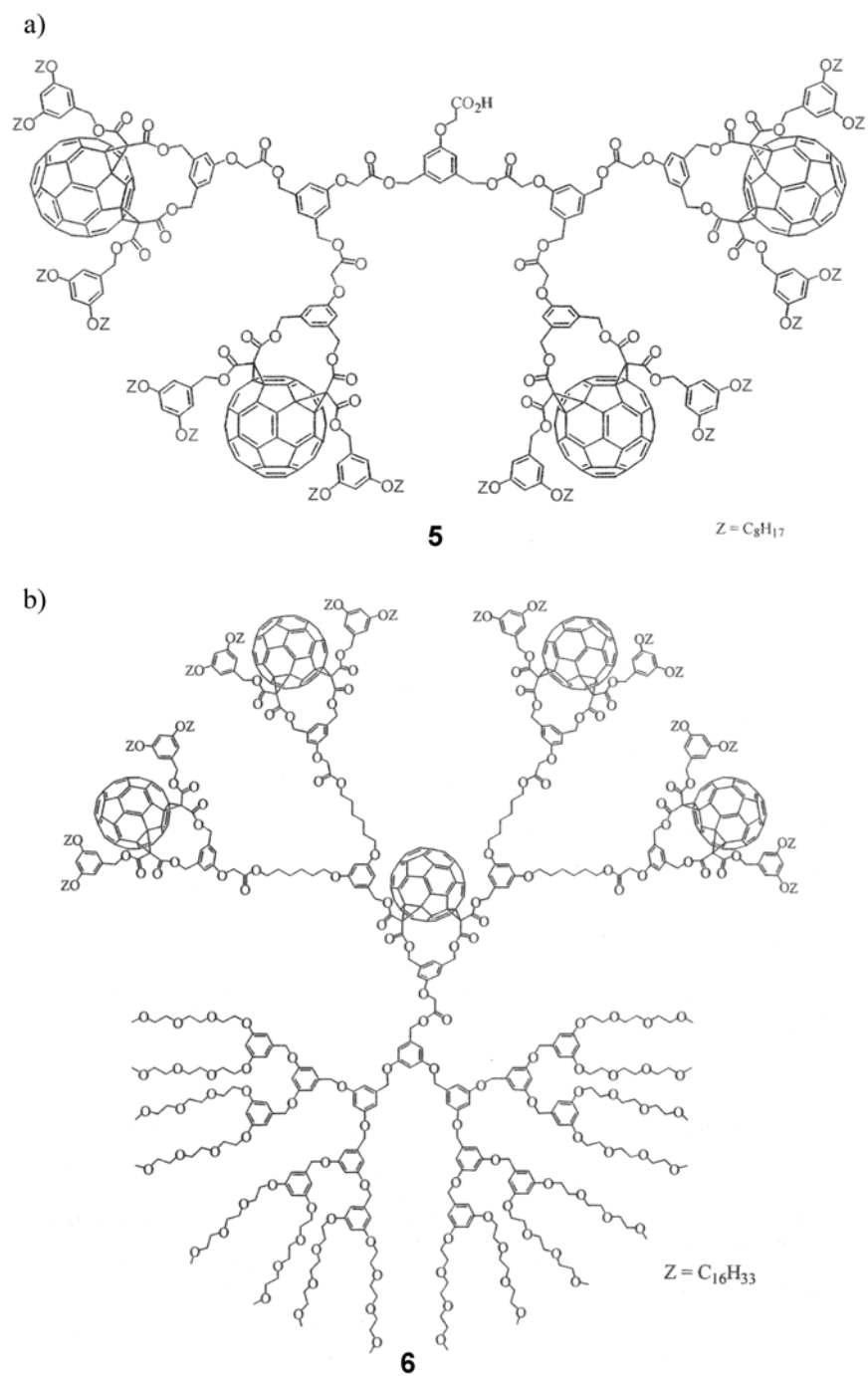
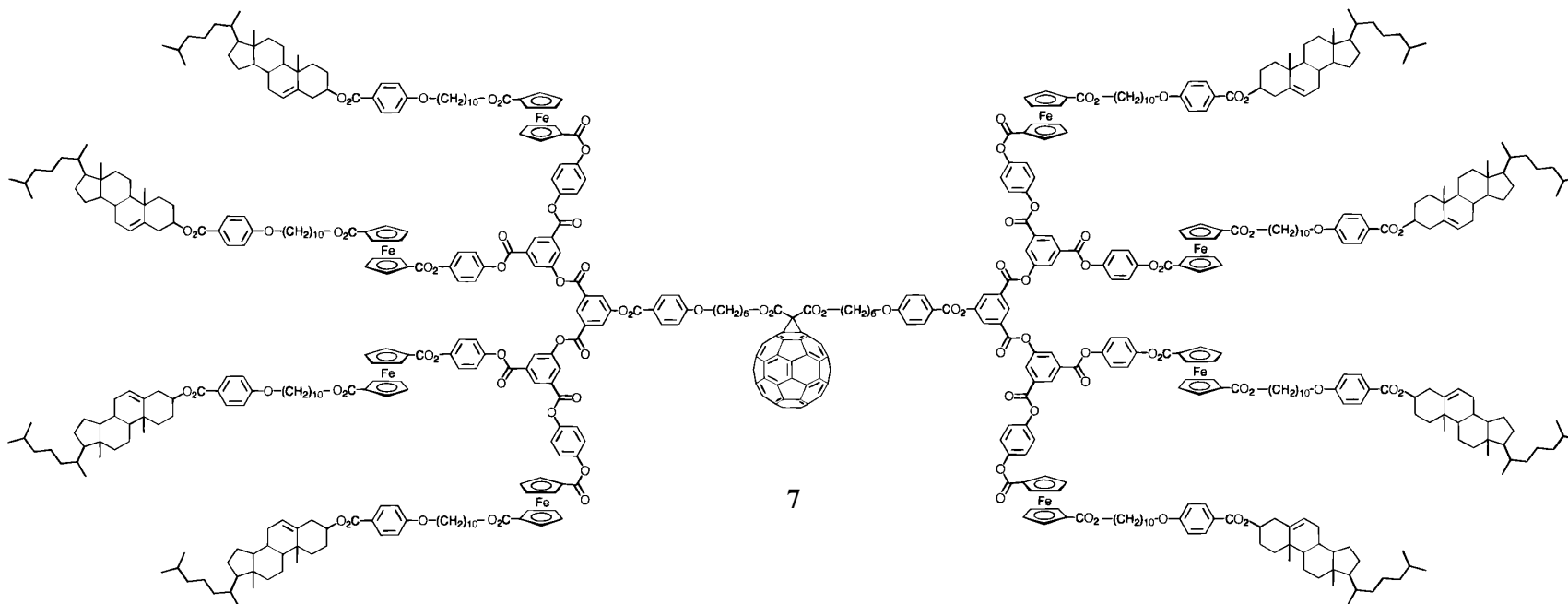


Figure 9. a) Dendron avec des unités périphériques de C_{60} [30], b) dendrimère non-symétrique avec une partie dans laquelle le C_{60} se trouve aux embranchements [29]

La possibilité d'organiser des dérivés de fullerène en films amène à se demander si des produits similaires pourraient posséder des propriétés d'auto-organisation, liquides-cristallines, par exemple.

La sphère de C_{60} ne se comporte pas comme une unité mésogène, et la préparation de cristaux liquides contenant du fullerène apparaît difficile. Deschenaux *et al.* ont montré que la fonctionnalisation du C_{60} avec un ester malonique mésomorphe portant deux unités de cholestérol résulte en un dérivé de fullerène avec des propriétés liquides-cristallines [31]. Cependant, le comportement mésomorphe de ce dérivé est limité en comparaison de celui du précurseur ester malonique, à cause de la présence du cœur C_{60} qui agit comme un espaceur volumineux entre les deux unités mésogènes. Le même groupe a montré qu'un dendrimère fonctionnalisé avec du fullerène exhibe des propriétés mésomorphes similaires à celles de l'adduit dendritique [32] : le C_{60} de **7** (Figure 10) est enfui au milieu de la structure dendritique, ce qui, par conséquent, empêche les effets dévaforables de l'unité C_{60} , tels que l'agrégation ou l'empêchement stérique. Donc, l'incorporation de fullerènes en structures ordonnées peut être accomplie et de tels fullerodendrimères semblent être des composés prometteurs pour des applications en sciences des matériaux.

Un premier pas a été effectué dans cette direction par ce même groupe en greffant des dendrons mésomorphes cyanobiphényles au C_{60} par pont pyrrolidine (**8**, Figure 11) [33]. Une telle fonction, contrairement au malonate, supporte les applications électrochimiques. Récemment, de telles molécules ont été fonctionnalisées avec des oligophénylènevinylènes (**9a** et **9b**, Figure 11), pour entrer dans la formation de cellules photovoltaïques [34].



7

Figure 10. Fullerodendrimère liquide-cristallin smectique A contenant du ferrocène [32]

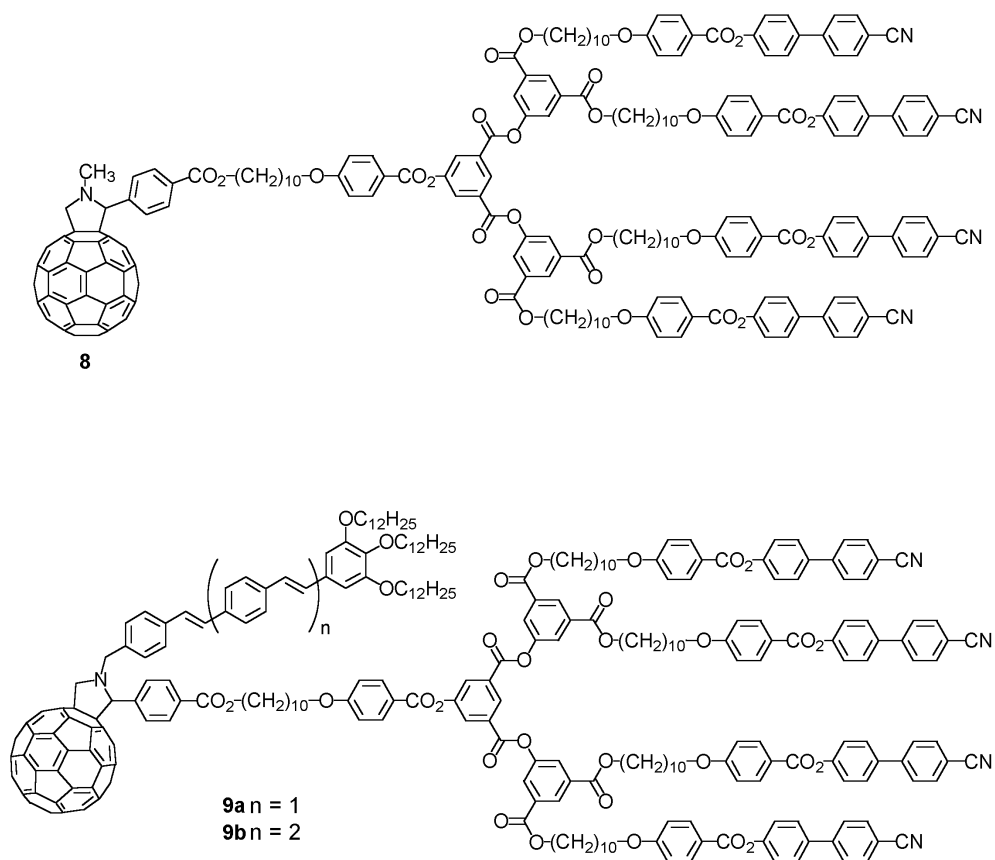


Figure 11. Fulleropyrrolidines liquides-cristallins [33, 34]

Ces fullerodendrimères **8** et **9** donnent une phase smectique A. Les cyanobiphényles ont également été utilisés par Diederich *et al.* pour synthétiser le bis-malonate **10** (Figure 12). Ce composé présente une phase nématique [35].

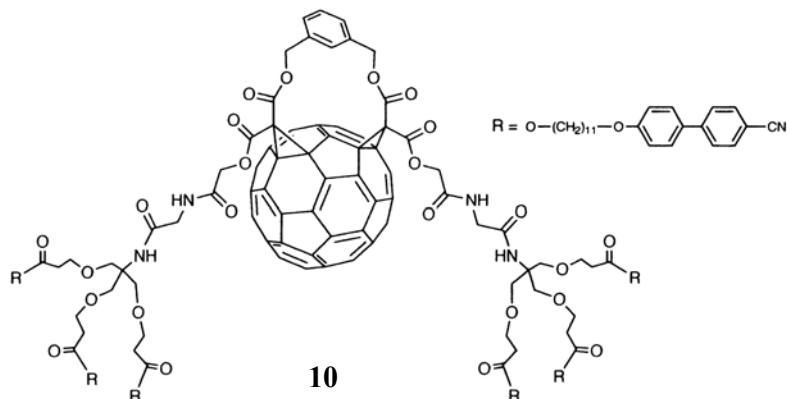


Figure 12. Fullerodendrimère liquide-cristallin nématique [35]

Une alternative à la liaison covalente du C_{60} à une partie organique pour obtenir une phase liquide-cristalline a été développée par Nierengarten *et al.* Le C_{60} forme un complexe d'inclusion avec deux molécules du dérivé cyclotrivratriylène (CTV) **11** (Figure 13) [36]. Ce complexe montre une phase nématique et une phase cubique.

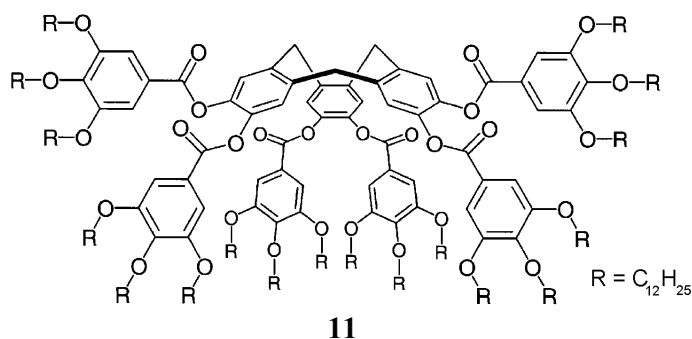


Figure 13. Dérivé mésomorphe CTV formant un complexe liquide-cristallin avec le C_{60} [36]

1.4. Les dendrimères liquides-cristallins

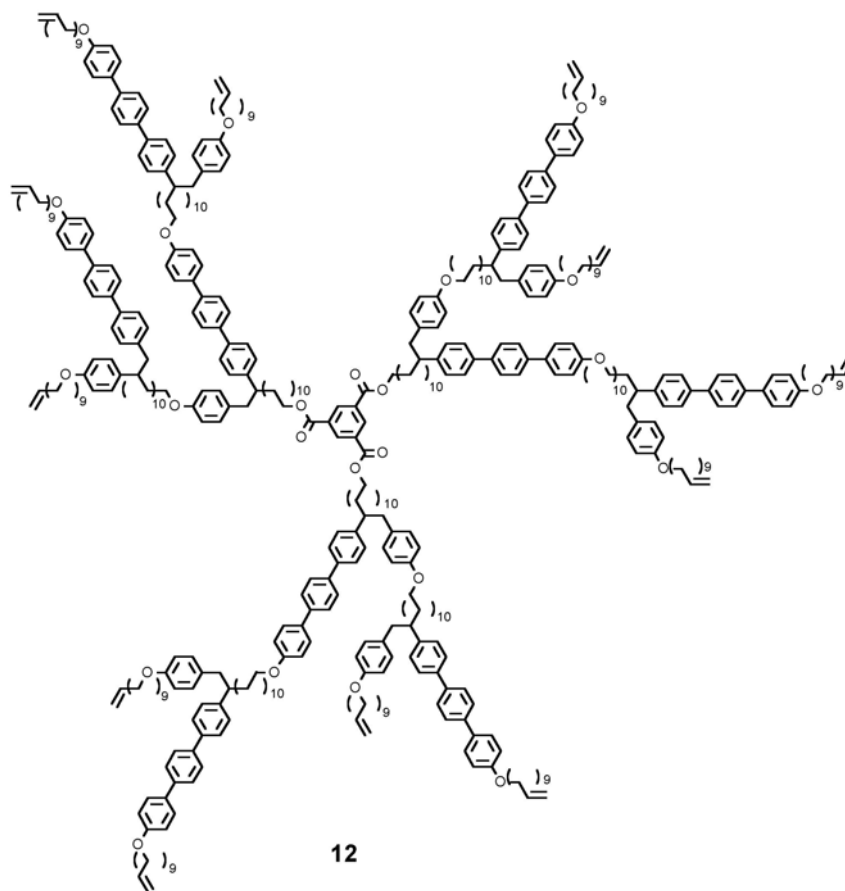
1.4.1. Introduction

Les phases liquides-cristallines thermotropes sont habituellement formées par des molécules calamitiques ou discotiques. Les dendrimères sphéroïdaux devraient donc être incapables de former de telles mésophases à moins d'être flexibles, ce qui leur permettrait de se déformer et de pouvoir ainsi s'aligner dans une orientation préférentielle. Des dendrimères poly(éthylène

imines) ont été reportés par Tomalia *et al.* comme pouvant servir de solvant dans des systèmes liquides-cristallins lyotropes dès 1988 [37].

1.4.2. Premiers dendrimères liquides-cristallins

Il faut attendre 1991 pour que deux groupes approchent à nouveau, indépendamment, la question du mésomorphisme dans les molécules dendritiques. Ces travaux ne portent pas sur de vrais dendrimères mais sur des polymères hyperbranchés. Kim obtient un cristal liquide lyotrope nématique avec un polyamide hyperbranché [38], alors que Percec *et al.* obtiennent un cristal liquide thermotrope nématique [39]. Ces résultats préliminaires poussent Percec *et al.* à synthétiser, de façon convergente, les premiers dendrimères liquides-cristallins thermotropes, de la première à la quatrième génération, de même architecture chimique que leurs polymères hyperbranchés (Figure 14) [40]. Ces dendrimères flexibles, à branchements non symétriques, possédant des mésogènes AB₂ dans les branches, montrent des phases cybotactiques nématiques et smectiques. Il apparaît, de plus, que contrairement aux polymères hyperbranchés, certains dendrons et dendrimères cristallisent et qu'ils ont une plus faible viscosité. La viscosité des dendrons diminue encore lorsqu'ils sont assemblés pour former les dendrimères. Dans l'état liquide-cristallin, ces dendrimères possèdent une conformation *anti* de leur motif structural répétitif (Figure 15), et n'ont donc pas une forme sphérique. En augmentant la génération, il est observé une plus grande tendance à la formation de mésophases, une plus faible vitesse de cristallisation, et une augmentation de la température d'isotropisation. Il est intéressant de noter une étroitesse des pics de transitions de phases ainsi qu'un faible degré de surfusion, qui tranchent avec les polymères traditionnels. Il a été ensuite montré que leurs transitions N-I étaient similaires aux transitions analogues dans les matériaux à faibles poids moléculaires [41].



12

Figure 14. Exemple de dendrimère liquide-cristallin thermotrope de Percec [40]

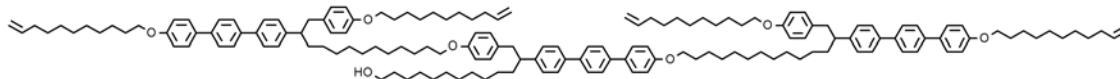


Figure 15. Conformation *anti* dans la phase nématique pour le dendron de deuxième génération [40]

1.4.3. Premiers dendrimères modifiés avec des mésogènes à la périphérie

De nombreux groupes ont exploré la fonctionnalisation de la surface des dendrimères par des unités mésomorphes. Frey *et al.* ont décoré des dendrimères carbosilanes de deuxième génération avec des cholestéryles et des cyanobiphényles (Figure 16), obtenant des phases smectiques A et C [42]. Leurs dendrimères possèdent des propriétés similaires aux dendrimères de Percec. Frey *et al.* ont aussi fonctionnalisé leurs dendrimères carbosilanes

avec des groupes terminaux perfluoroalkyles (Figure 16) [43]. Bien que la première génération forme une phase smectique, les deuxième et troisième générations ne forment pas de mésophase mais un assemblage local de colonnes ordonnées de façon hexagonale. Dans tous les cas de phases smectiques, une déformation par étirement des dendrimères pour s'ajuster à la superstructure imposée par les mésogènes est observée. La réduction de la taille de l'espaceur entre le mésogène et la partie dendritique ainsi que l'accroissement de la génération ont pour effet de compliquer la formation de phases smectiques.

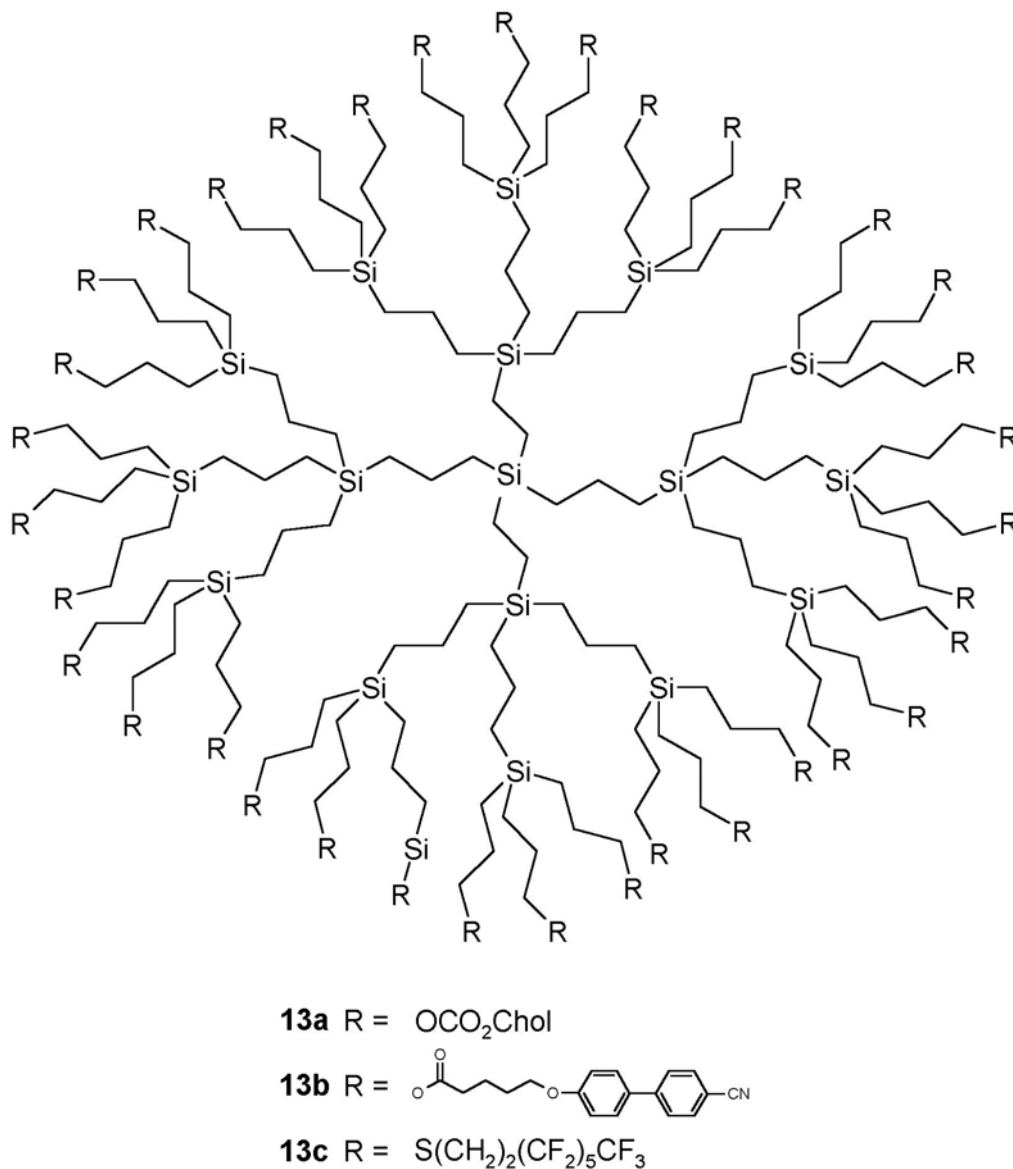


Figure 16. Dendrimères carbosilanes liquides-cristallins de deuxième génération de Frey *et*

al. [42, 43]

1.4.4. Dendrimères liquides-cristallins colonnaires hexagonaux

Un effet de génération comparable a été remarqué par Lattermann *et al.* qui ont fonctionnalisé des dendrimères poly(propylèneimines) de la première à la cinquième génération avec des mésogènes possédant deux chaînes alkyles (groupes 3,4-bis(décyloxy)benzoyls) (Figure 17) [44]. Alors que les générations une à quatre montrent des phases colonnaires hexagonales, dans lesquelles les dendrimères adoptent une conformation cylindrique, la cinquième génération n'est pas mésomorphe. Il est présumé que pour cette dernière génération, le dendrimère adopte une structure sphérique avec une carapace apolaire fermée et que son incapacité à former un segment cylindrique entraîne la perte du mésomorphisme.

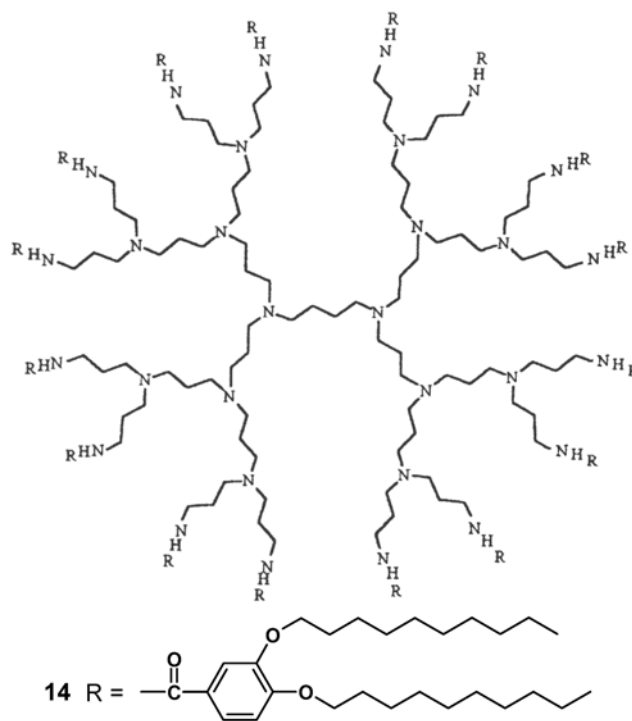


Figure 17. Dendrimère PPI liquide-cristallin colonnaire hexagonal [44]

Une phase colonnaire hexagonale a aussi été observée par Moore *et al.* dans le cas de molécules dendritiques à forme persistante (Figure 18). Alors que la première et la deuxième génération peuvent adopter une conformation entièrement planaire, le modelage moléculaire

suggère que ce n'est plus le cas pour la troisième génération, qui semble pourtant s'organiser de manière similaire [45].

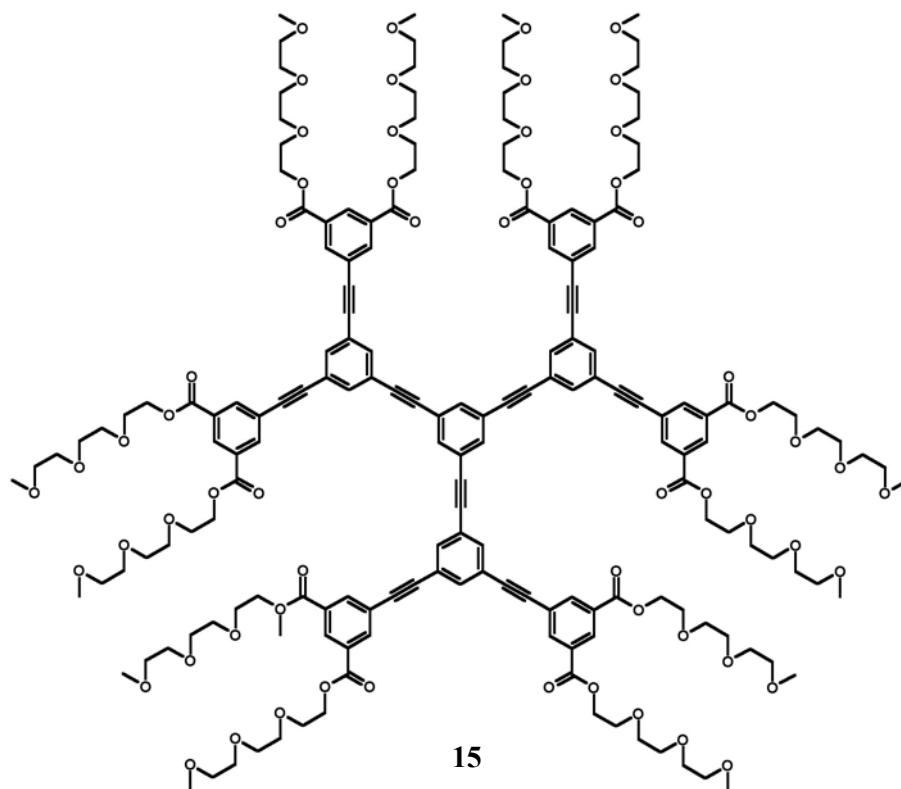


Figure 18. Dendrimère liquide-cristallin à forme persistante de deuxième génération [45]

1.4.4. Modèles d'organisation des dendrimères liquides-cristallins

1.4.4.1. Modèle de Meijer

Meijer *et al.*, reprenant l'unité cyanobiphényle sur des dendrimères poly(propylène imines) de différentes générations, ont obtenu des phases smectiques A, et ont proposé un modèle d'organisation (Figure 19) établissant que les groupes terminaux influencent considérablement la conformation de l'intérieur du dendrimère et que la flexibilité des dendrimères fonctionnalisés est plus importante que l'on croyait [46]. Crooks *et al.* ont aussi montré la grande flexibilité des dendrimères dans des monocouches auto-assemblées de dendrimères [47]. Leur modèle est basé sur l'observation que la distance interlamellaire est indépendante de la génération, quelle que soit la longueur de l'espaceur, ce qui indique que la partie dendritique est complètement déformée, même pour les hautes générations. Ils montrent, en

comparant un espaceur pentyloxy avec un espaceur décylloxy, que plus l'espaceur est long, plus l'unité mésogène est découplée du squelette dendritique. Le fait que leurs dendrimères ont un mésomorphisme ne dépendant pas de la génération, contrairement à ceux de Lattermann, montre bien que leur structure est différente, les dendrimères cyanobiphényles s'orientant en un arrangement antiparallèle, ce qui donne des bicouches interdigitées.

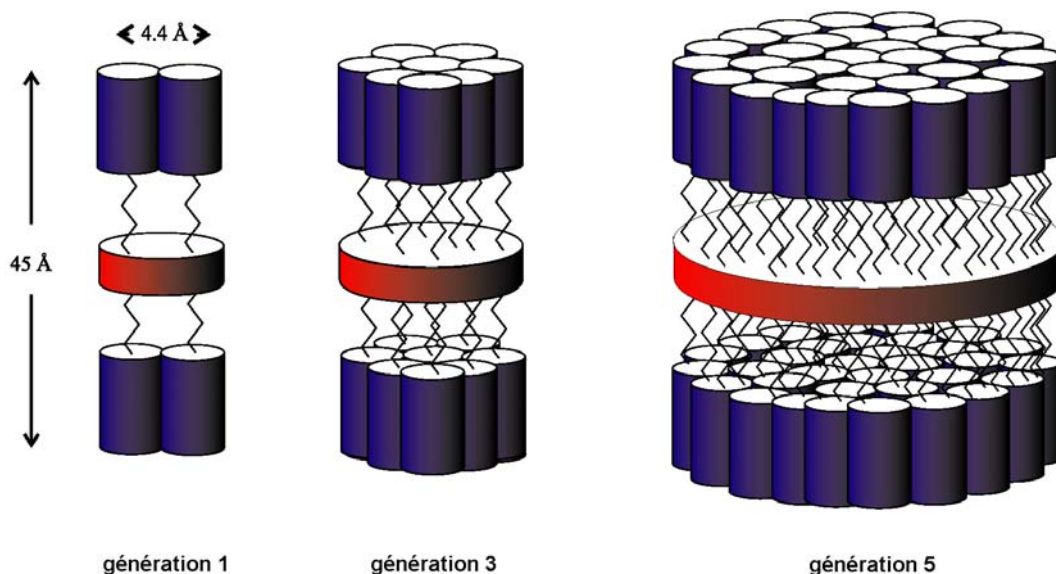


Figure 19. Modèle d'arrangement des dendrimères dans la phase smectique A [46]

1.4.4.2. Modèle de Shibaev

Shibaev *et al.* ont synthétisé des dendrimères carboxilanes similaires à celui de Frey, mais sont allés jusqu'à la cinquième génération **19** (Figure 20), plus rigide et sphérique que les précédentes. Ils ont observé le passage d'une structure lamellaire à une structure colonnaire pour cette génération. Les observations au microscope optique polarisé et les informations de diffraction de rayons-X aux petits angles (SAXS) leur ont permis de présenter un modèle d'organisation (Figure 21). Dans la phase smectique A, les dendrimères ont la même forme allongée et le même arrangement que celui postulé par Meijer. Le chauffage conduit à la formation d'une structure colonnaire, lorsque les molécules de couches adjacentes forment des colonnes afin que leurs unités mésogènes puissent mieux interagir. Cela conduit à la réalisation d'une maille rectangulaire, dans laquelle les molécules adoptent une forme plus sphérique [48, 49].

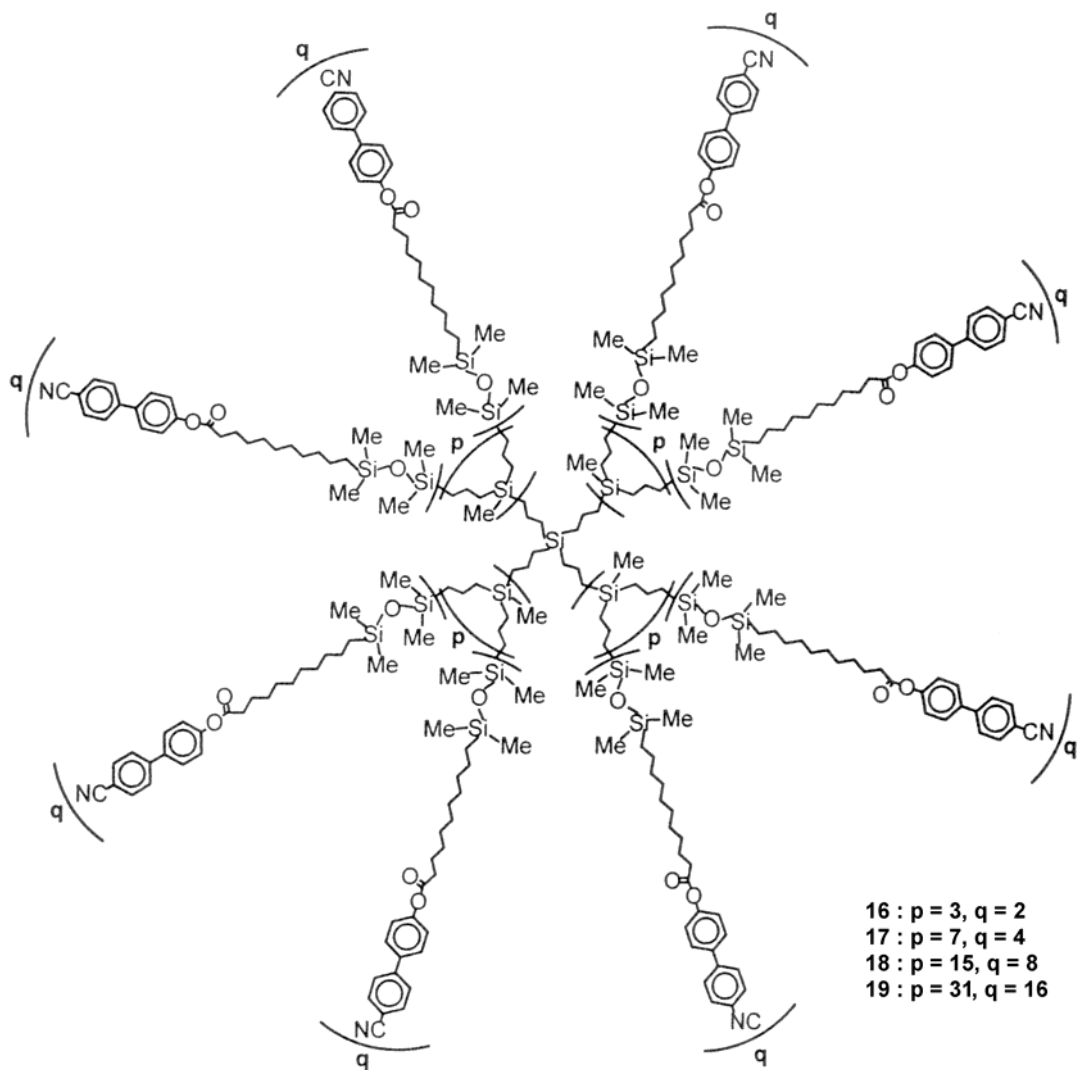


Figure 20. Dendrimères carbosilanes liquides-cristallins de la deuxième à la cinquième génération de Shibaev *et al.* [49]

Ce changement de forme est sans doute responsable de la brisure de l'arrangement lamellaire, comme il réduit les interactions attractives entre les mésogènes de la même couche. De même, la formation de colonnes pourrait être forcée par la tendance à maximiser les interactions entre les mésogènes de couches adjacentes, lorsque les molécules deviennent moins allongées. Une continuation du chauffage conduit à la perte des couches, comme les colonnes deviennent plus mobiles, et seul un réseau hexagonal, plutôt désordonné, persiste dans la plus haute mésophase. Pour justifier la formation de colonnes, il est supposé que les groupements mésogènes polaires sont situés uniquement à la surface des colonnes, la partie interne consistant en cœurs dendritiques apolaires carbosilanes, un peu comme dans le modèle de

Latterman. Dans la phase colonnaire hexagonale, il n'y a pas d'interactions fortes entre les groupes mésogènes ; donc, ils occupent toutes les orientations de l'espace dans les limites de la surface de la colonne. Cela conduit à la forme arrondie des colonnes. Dans le cas de la phase colonnaire rectangulaire, il y a de fortes interactions entre les groupements mésogènes, ce qui conduit à une certaine orientation des groupes mésogènes et est la raison de l'élongation des molécules. Davantage de refroidissement conduit au renforcement des interactions intermésogènes, et résulte en une forme encore plus allongée; ce qui donne naissance à une transformation des colonnes en lamelles. Les deuxième et troisième générations montrent des phases SmC et SmA et la quatrième génération une seule phase SmA.

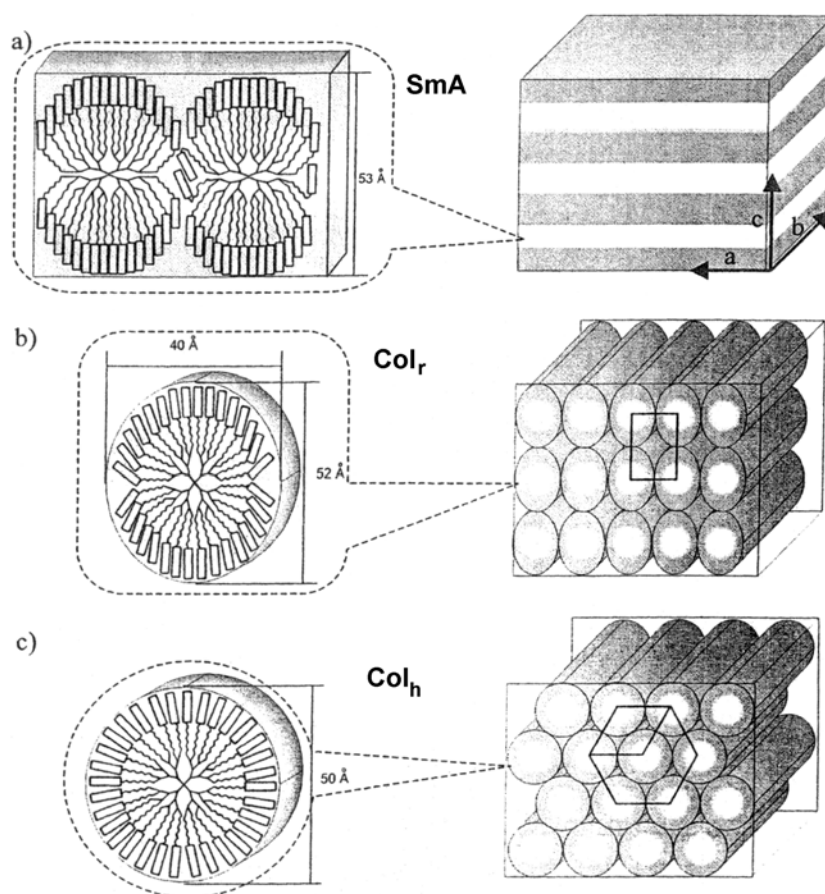


Figure 21. Modèles d'organisations du dendrimère carboxilane de cinquième génération avec l'augmentation de la température. a) Smectique A, b) colonnaire rectangulaire, et c) colonnaire hexagonal [49]

1.4.4.3. Modèle de Serrano-Guillon

Serrano *et al.* ont synthétisé des dendrimères PAMAM jusqu'à la quatrième génération, dérivatisés avec des unités mésogènes esters (4-(4'-décyloxybenzyloxy)salicylaldehydes) (Figure 22) qui montrent aussi des phases smectiques A [50]. Leur modèle moléculaire, pour expliquer ce comportement, est identique à celui de Meijer. Par contre, ils ont observé qu'en passant d'un squelette dendritique PAMAM à PPI pour la deuxième génération, il apparaissait une phase smectique C, et que l'introduction d'un métal complexant, tel que le cuivre, cassait l'arrangement parallèle, occasionnant l'ouverture des branches de chaque molécule [51]. Ce fait permet l'interdigitation des branches mésogènes des molécules situées dans des couches voisines. En conséquence, la formation de mésophases est empêchée, à moins que la chaîne alkyle terminale soit assez longue. Ce même groupe a, de plus, montré que le simple ajout d'une chaîne alkyle terminale, en ortho de celle de leurs premiers dendrimères PAMAM, suffisait pour induire la formation d'une phase hexagonale colonnaire (Figure 23) [52, 53], confirmant ainsi les résultats de Lattermann.

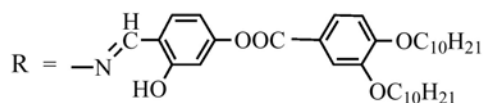


Figure 22. Unité mésogène ester (4-(4'-décyloxybenzyloxy)salicylaldehyde)

Les liaisons hydrogènes entre les groupes amides contribuent à produire un cœur plutôt rigide. Les interactions entre les unités promésogènes polarisables combinées avec des effets de microségrégation contribuent aussi à la stabilisation du cœur colonnaire. Finalement, une haute densité de chaînes aliphatiques impose une interface incurvée avec les unités promésogènes, et donc, la structure colonnaire. Ces chaînes désordonnées assurent en même temps le glissement des colonnes les unes par rapport aux autres, et ainsi, la fluidité et la nature liquide-cristalline de la phase.

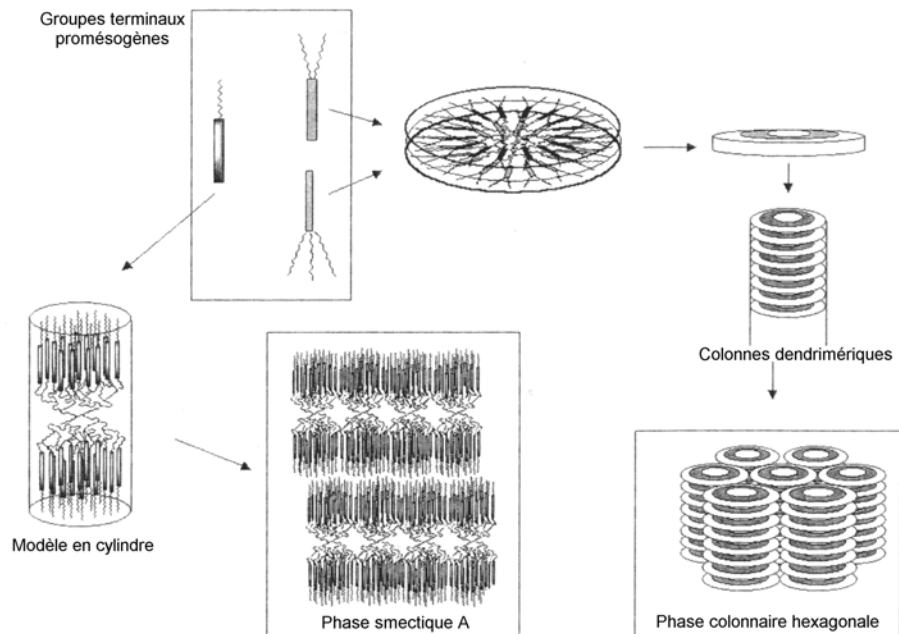


Figure 23. Modèles d'organisation de Serrano selon les groupes terminaux [53]

1.4.5. Dendrimères liquides-cristallins nématiques

Comme la viscosité des dendrimères lamellaires est habituellement élevée, Serrano *et al.* ont développé une méthode, préalablement appliquée aux dendrimères par Mehl *et al.* [54], pour obtenir des dendrimères nématiques. Ils ont utilisé une approche employée pour les polymères liquides-cristallins à chaînes latérales, qui consiste en l'introduction d'unités mésogènes attachées latéralement (Figure 24). Ces dernières rendent difficile l'arrangement moléculaire côte à côte typique des phases lamellaires, favorisant donc l'organisation nématique.

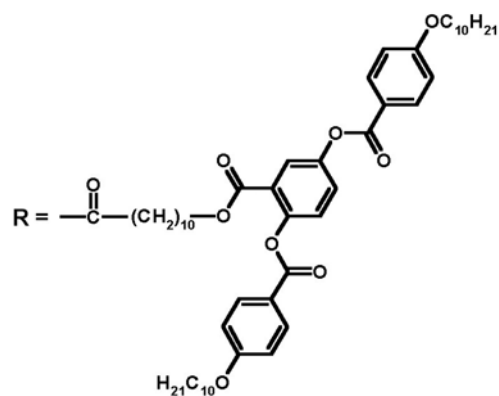
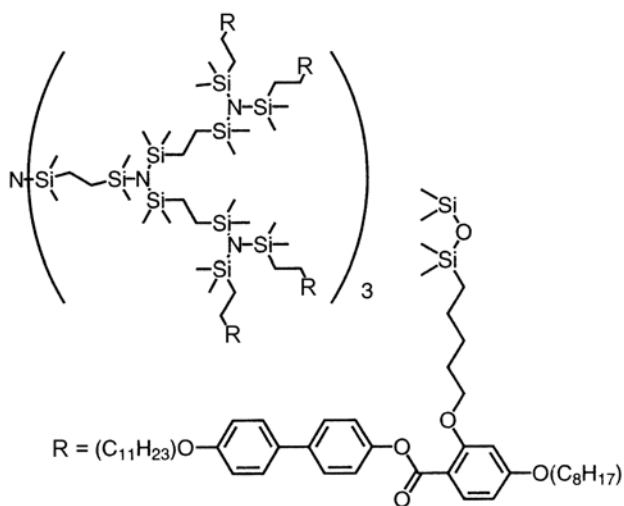


Figure 24. Unité mésogène attachée latéralement sur un dendrimère PPI [54]

Des dendrimères PPI de la première à la cinquième génération ont été synthétisés ; tous montrent une phase nématique et smectique \tilde{C} modulée. Seuls les dendrimères de troisième et de quatrième génération sont énantiotropes [55].

Le dendrimère carbosilazane de deuxième génération **20**, Figure 25, de Mehl *et al.* ne montre pas de polymorphisme mais une plage nématique relativement large de $-22,3$ °C à $40,9$ °C [54].



20

Figure 25. Dendrimère carbosilazane nématique de Mehl *et al.* [54]

1.4.6. Dendrimères liquides-cristallins ferroélectriques

Les polymères liquides-cristallins ferroélectriques sont considérés comme des matériaux intéressants pour des applications d'interrupteurs optiques et en électrooptique, par exemple en optique non-linéaire. Leur viscosité élevée pose cependant de sérieux problèmes pour certaines applications. Hult *et al.* ont donc synthétisé le premier dendrimère possédant une phase ferroélectrique SmC* (Figure 26), pour profiter de la viscosité moindre de cette architecture polymère [56]. Leur dendrimère montre trois mésophases au-dessus de la phase SmC* (SmA* et deux phases smectiques non déterminées). Ce même groupe a préparé récemment un dendrimère fonctionnalisé avec des mésogènes terminaux montrant des propriétés optiques non-linéaires [57]. Bien que les coefficients de la seconde génération harmonique mesurés soient faibles, les dendrimères mésomorphes offrent une nouvelle alternative pour la préparation de matériaux actifs en optique non-linéaire.

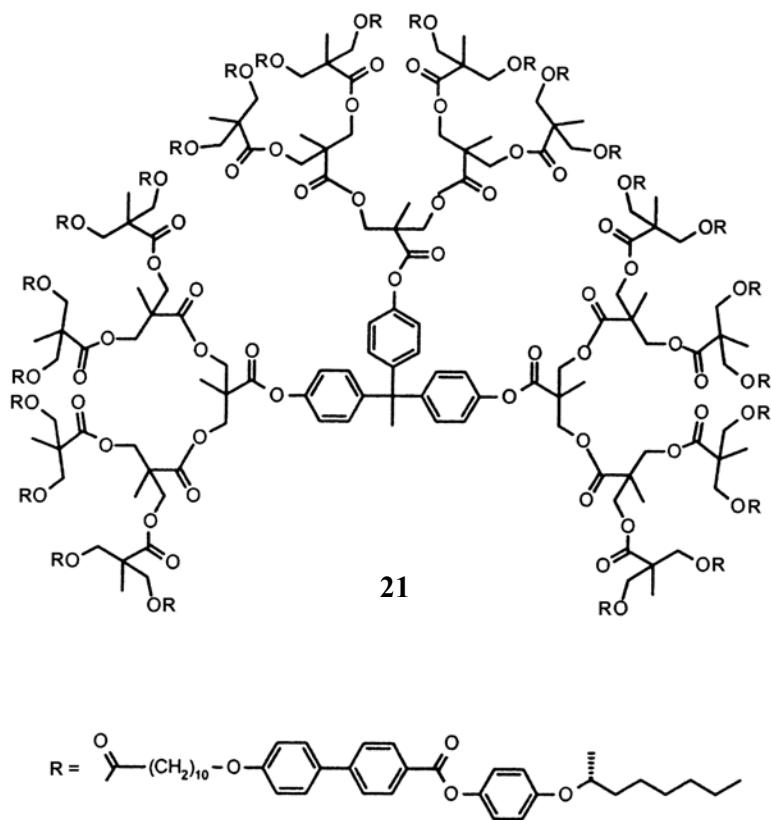


Figure 26. Premier dendrimère liquide-cristallin ferroélectrique [56]

Shibaev *et al.* ont aussi synthétisé des dendrimères possédant des phases SmC*. Leurs dendrimères carbosilanes ont été fonctionnalisés avec des unités terminales mésogènes dérivées d'éthyle (S)-lactate contenant trois phényles (Figure 27). Jusqu'à la troisième génération, ils forment des phases lamellaires, tandis que les quatrième et cinquième générations forment des phases colonnaires rectangulaires. La phase ferroélectrique SmC* est observée sur un large intervalle de température [58]. Il est constaté une diminution de la polarisation spontanée ainsi qu'une augmentation du temps de commutation avec la génération, conférant à ces dendrimères des propriétés d'interrupteurs similaires à celles des polymères classiques [59].

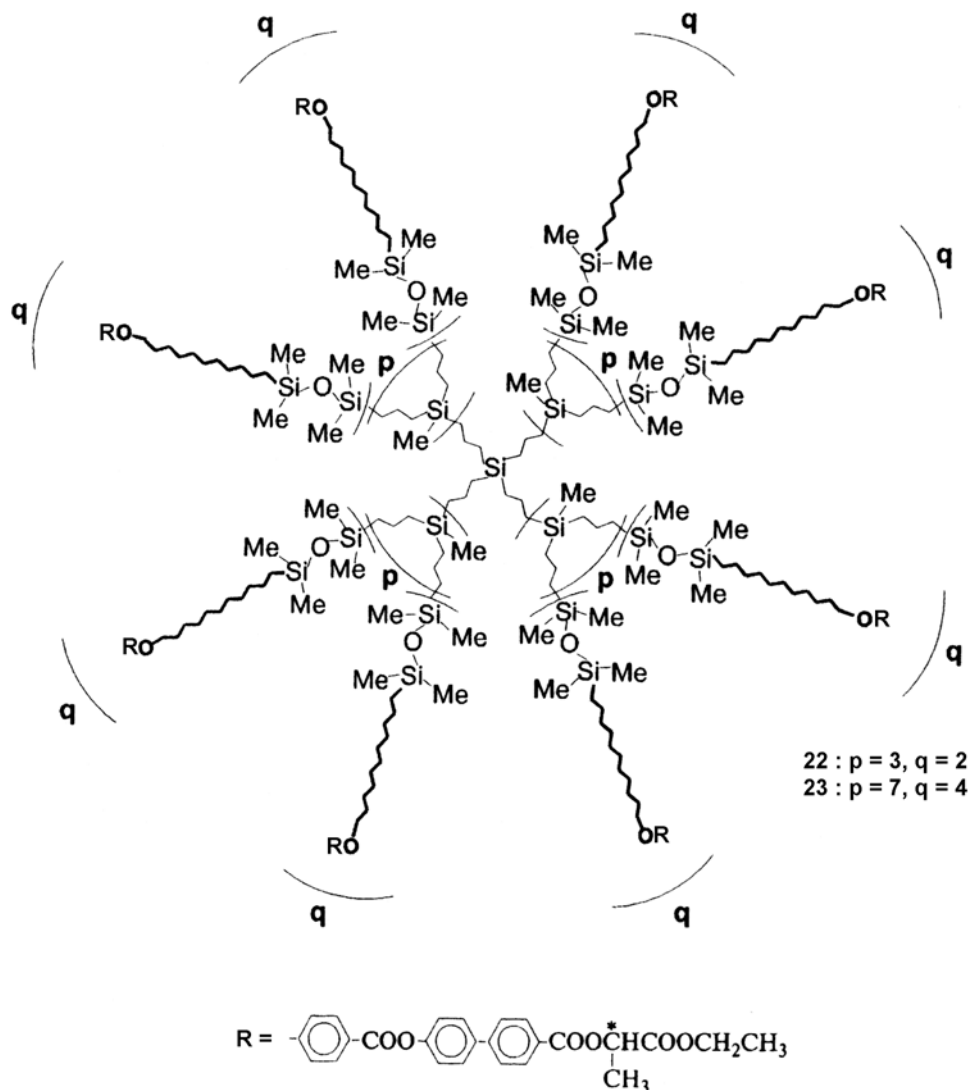


Figure 27. Dendrimères carbosilanes liquides-cristallins ferroélectriques synthétisés par Shibaev *et al.* [58]

1.4.7. Dendrimères liquides-cristallins auto-assemblés

Percec *et al.* ont étudié le comportement de dendrons qui s'auto-assemblent pour former des dendrimères supramoléculaires cylindriques ou sphériques, qui, à leur tour, s'organisent respectivement en mailles liquides-cristallines colonnaires hexagonales ($p6mm$) ou cubiques ($Pm\bar{3}n$ et $Im\bar{3}m$) (Figures 28 et 29). Le nombre de monodendrons qui s'auto-assemblent en un dendrimère supramoléculaire détermine l'angle solide du monodendron. L'angle solide (α')

du monodendron détermine la forme du monodendron et du dendrimère supramoléculaire, ainsi, finalement, que le diamètre du dendrimère supramoléculaire. Quelle que soit la forme du monodendron et du dendrimère, l'angle solide du monodendron augmente avec l'accroissement de la génération. De cette façon, la forme du monodendron passe du fragment d'un disque à un disque, puis à un cône, à un hémisphère, et finalement à une sphère [60-62].

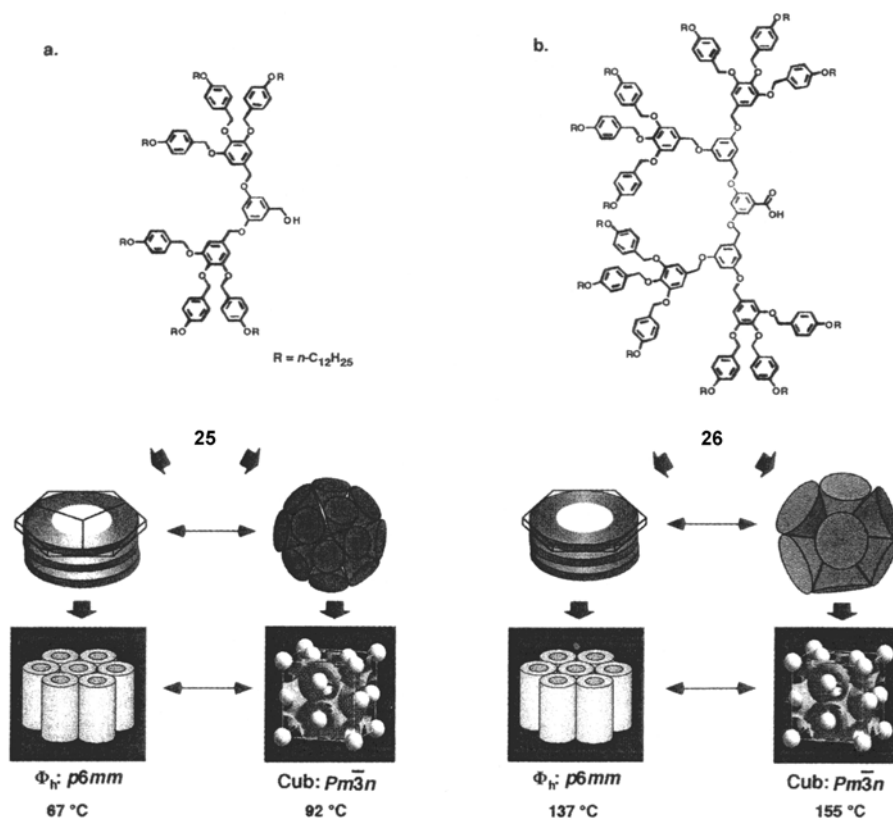


Figure 28. Dendrons pouvant s'auto-assembler en colonnes ou en sphères en fonction de la température [62]

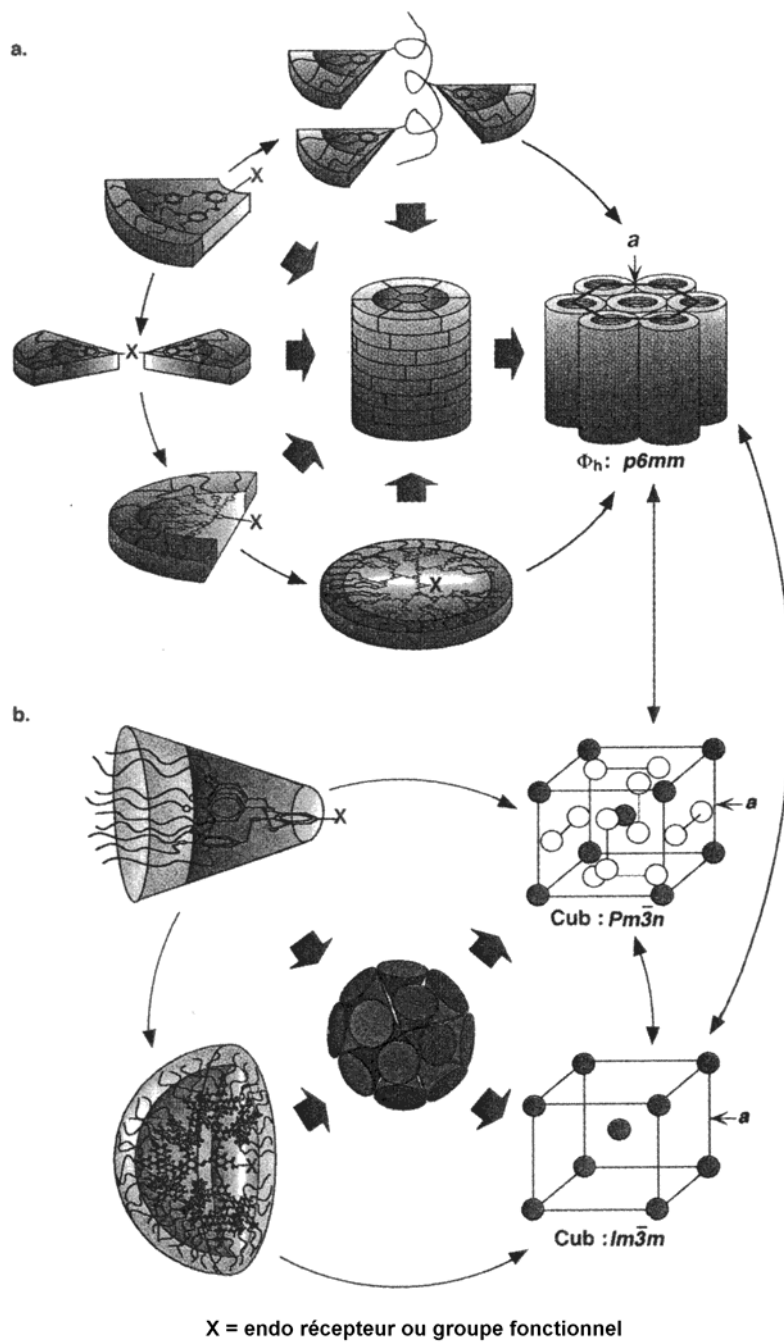


Figure 29. Modèle d'arrangement des dendrimères auto-assemblés selon la forme adoptée par les dendrons. a) Les dendrons plats forment des colonnes, et b) les dendrons coniques forment des sphères [61]

1.5. Conclusions

Depuis leur découverte, les dendrimères et les fullerènes ont été testés et utilisés dans de nombreux domaines (voir Figure 6, page 9). Afin de mettre au mieux leurs propriétés à profit, il est, entre autre, utile de pouvoir contrôler leur organisation. Les films moléculaires de Langmuir-Blodgett ont constitué la base de l'étude structurelle des dendrimères et les premières tentatives d'utilisation de l'organisation des dérivés du fullerène. Ces observations ont permis de proposer des modèles d'organisations moléculaire et macromoléculaire dans les dendrimères liquides-cristallins.

La connaissance des facteurs gouvernant l'organisation permet un contrôle de celle-ci. A mesure que les connaissances de ces systèmes supramoléculaires augmentent, il devrait être possible, à terme, d'inclure les propriétés du fullerène dans des systèmes liquides-cristallins contrôlés.

Chapitre 2. But du travail

Le but de ce travail est la synthèse de dendrimères mésomorphes contenant du fullerène C₆₀ et l'étude de la relation entre leurs propriétés liquides-cristallines et leur structure. Ce travail est divisé en trois parties :

i) La première partie porte sur l'étude de dendrimères aryles polyesters à chaînes terminales contenant du cyanobiphényle. L'objectif a été de préparer des matériaux dendritiques en se basant sur les dendrimères contenant du fullerène précédemment synthétisés dans notre groupe [32]. En remplaçant le groupement cholestéryle par le cyanobiphényle, l'idée a été d'étendre le concept de dendrimères liquides-cristallins à d'autres groupements mésogènes afin de le généraliser. La synthèse de plusieurs générations successives de dendrimères a eu pour but de mettre en évidence une relation entre les propriétés liquides-cristallines et la structure moléculaire. La méthode de synthèse choisie a été la méthode convergente, en utilisant comme unité de greffage un cœur de type malonate. La préparation des dendrimères jusqu'à la quatrième génération nous a permis d'étudier les relations entre la structure et les propriétés en fonction du degré de ramification.

ii) La deuxième partie présente la synthèse et l'étude de dendrimères non-symétriques contenant des groupes cyanobiphényles et des chaînes terminales alkyles. L'objectif a été de préparer des molécules non-symétriques en se basant sur les dendrimères de la première partie de ce travail, et d'en étudier les propriétés liquides-cristallines en fonction du nombre de génération des dendrons greffés sur le cœur.

iii) La troisième partie porte sur la synthèse et l'étude des propriétés liquides-cristallines de dendrimères contenant du fullerène dans le cœur ainsi qu'un carbone asymétrique dans les chaînes terminales. L'objectif a été, pour commencer cette étude, de synthétiser des dendrimères racémiques en se basant sur les travaux de Hult *et al.* [56], et d'en étudier les propriétés liquides-cristallines en fonction de la structure et de la génération.

Chapitre 3. Dendrimères cyanobiphényles mésomorphes contenant du fullerène

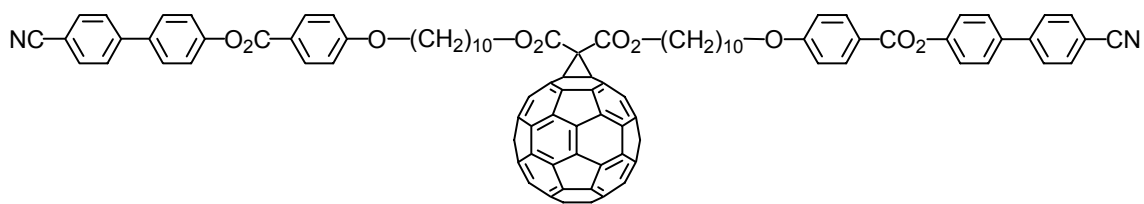
3.1. Introduction

Le concept développé dans ce chapitre est la dépendance des propriétés liquides-cristallines de dendrimères cyanobiphényles contenant du fullerène en fonction de la génération, ainsi que l'influence du fullerène sur ces propriétés.

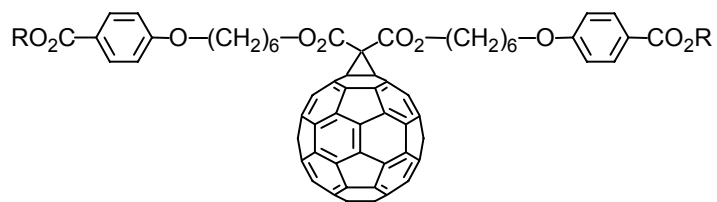
L'intérêt d'utiliser des dendrons mésomorphes pour former des cristaux liquides contenant du fullerène a été mis en évidence par Deschenaux *et al.* [32]. Il a été montré que l'incorporation du C₆₀ dans un malonate dendritique choléstéryle de deuxième génération ne modifiait guère ses propriétés liquides-cristallines.

Nous avons décidé d'étudier l'influence du mésomorphisme en fonction de la génération pour des systèmes ressemblants mais comportant un groupement mésogène différent. Le squelette dendritique aryle polyester [63, 64] a été conservé pour des raisons de commodité analytiques et synthétiques, ainsi que pour pouvoir comparer les produits entre eux. La rigidité de ce squelette n'en fait peut-être pas le meilleur candidat pour l'obtention de phases liquides-cristallines, mais il a été montré que la flexibilité des dendrimères était grande. Le groupe cyanobiphényle a été choisi comme premier groupe mésomorphe.

Nous avons préparé trois types de structures : i) les composés modèles **1** et **2** (Figure 30), ii) les structures dendritiques **3-6** (Figure 31), et iii) les structures hémidendritiques **7** et **8** (Figure 32). Ces composés ont été conçus pour mettre en évidence, i) l'influence du nombre de chaînes alkyles incluses dans le promoteur mésomorphe (deux chaînes dans **1** et quatre chaînes dans **2**), et ii) l'influence de la génération du dendrimère (**3** et **7** : première génération, **4** et **8** : deuxième génération, **5** : troisième génération, **6** : quatrième génération) sur les propriétés thermiques et liquides-cristallines. A noter que le nombre de génération zéro est assigné au composé modèle **2**. Les dendrimères ont été préparés en appliquant une méthode synthétique convergente [10].



1



2

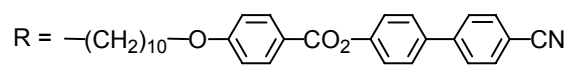


Figure 30. Structures des composés modèles **1** et **2**

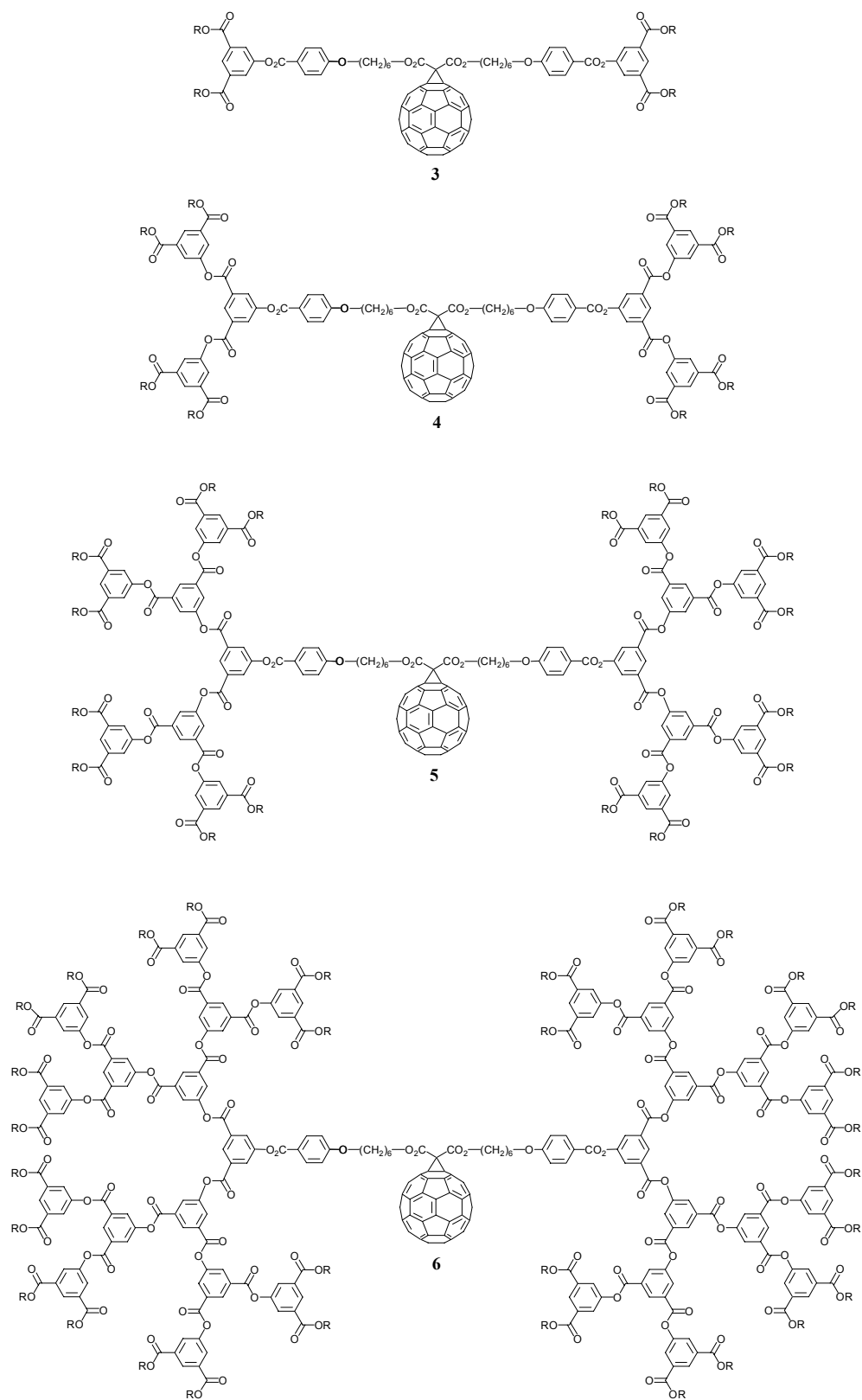


Figure 31. Structures de dendrimères 3-6. Pour R, voir Figure 30

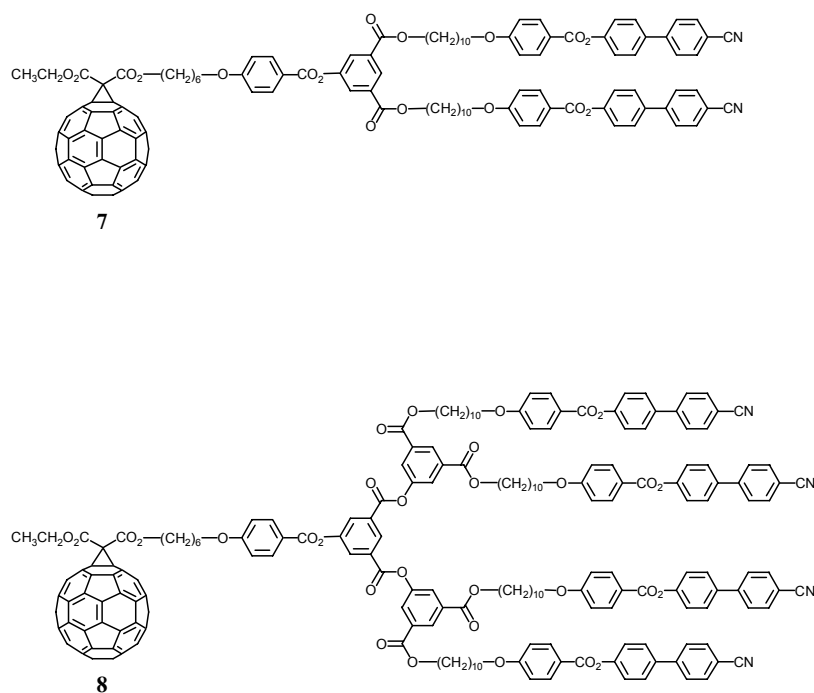


Figure 32. Structures des hémidendrimères **7** et **8**

3.2. Synthèses

3.2.1. Promoteur liquide-cristallin

Le Schéma 1 montre la synthèse du promoteur liquide-cristallin **9**. Le traitement du 10-bromodécane-1-ol (**10**) [32] avec l'acide 4-hydroxybenzoïque (**11**), par étherification de Williamson en présence de NaOH, a donné l'intermédiaire **12**, dont la fonction acide carboxylique a été estérifiée avec du 4-hydroxycyanobiphényle (**13**), en présence de DCC et DMAP, pour donner **9**.

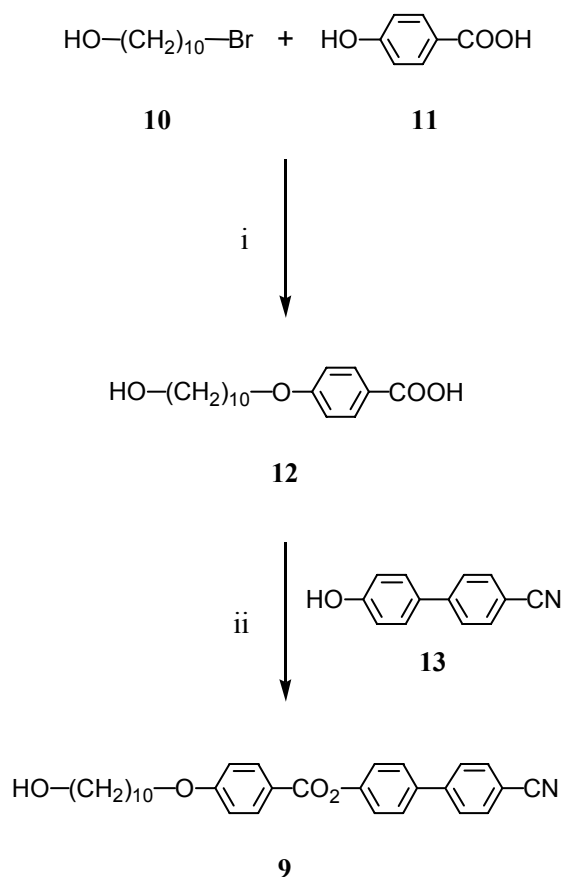


Schéma 1. Réactifs et conditions : i, NaOH aqueux, EtOH, reflux, 66 % ; ii, 4-(diméthylamino)pyridine (DMAP), *N,N'*-dicyclohexylcarboxydiimide (DCC), CH_2Cl_2 , température ambiante, 81 %

Le spectre ^1H RMN de **9** est présenté sur la Figure 33. Nous observons quatre doublets aromatiques bien séparés ainsi qu'un système A_2B_2 , centré à 7,72 ppm, correspondant au signal des protons du phényle portant la fonction carbonitrile. Le CH_2 en α de la fonction phénoxy apparaît sous la forme d'un triplet à 4,06 ppm et le CH_2 portant le groupement hydroxyle sous celle d'un triplet à 3,65 ppm. Les signaux des autres protons aliphatiques résonnent entre 1,2 et 1,9 ppm. Nous observons le signal du carbone du nitrile, par ^{13}C RMN, à 118,94 ppm.

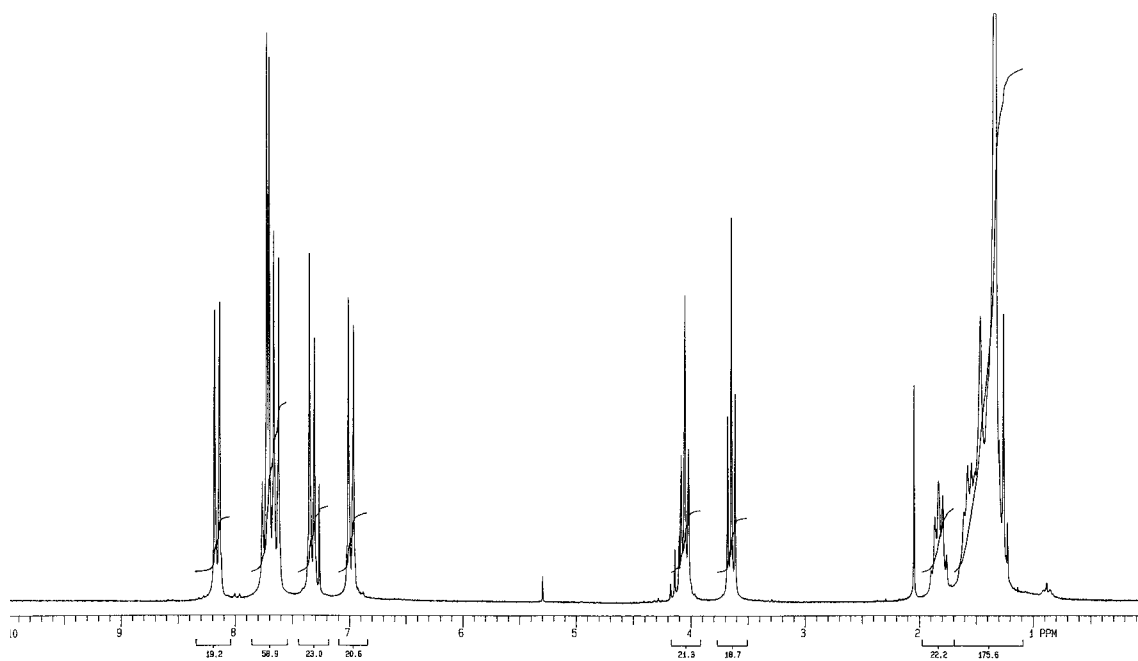


Figure 33. Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200 MHz) du composé **9**

3.2.2. Composés modèles

La synthèse de **1** est présentée dans le Schéma 2. La condensation de **9** avec un demi-équivalent de chlorure de malonyle (**14**), en présence de Et_3N , a donné le dérivé malonate **15**. L'addition de ce dernier au C_{60} , par la réaction de Bingel [65] modifiée de Diederich [66], a conduit à **1**.

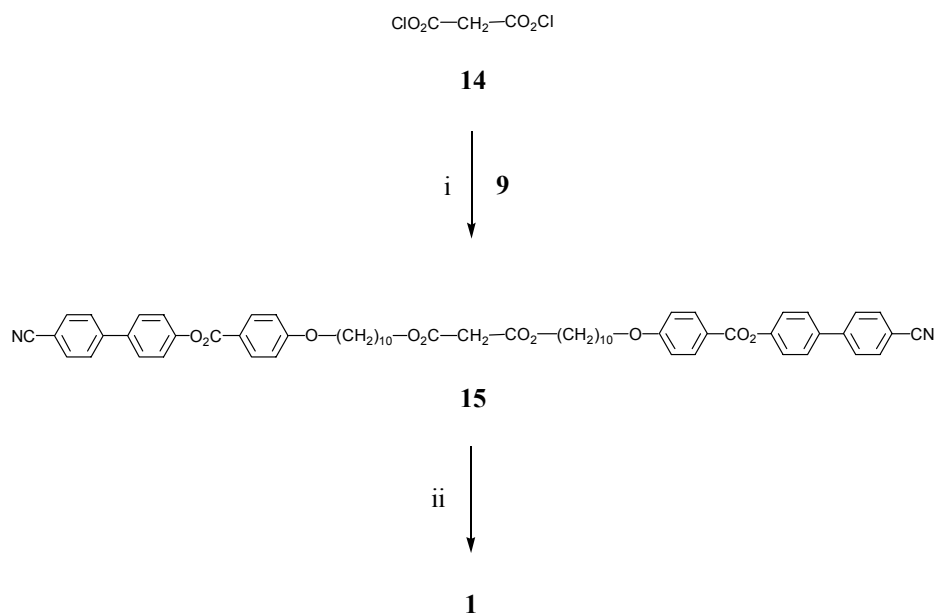


Schéma 2. Réactifs et conditions : i, Et_3N , CH_2Cl_2 , température ambiante, 92 % ; ii, C_{60} , I_2 , 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU), toluène, température ambiante, 22 %

La synthèse de **2** est illustrée dans le Schéma 3. L'estérification du diacide **16** [32] avec **9**, en présence de DCC, de DPTS [67] et de 4-PPy, a donné le malonate **17**, dont l'addition au C_{60} a fourni **2**.

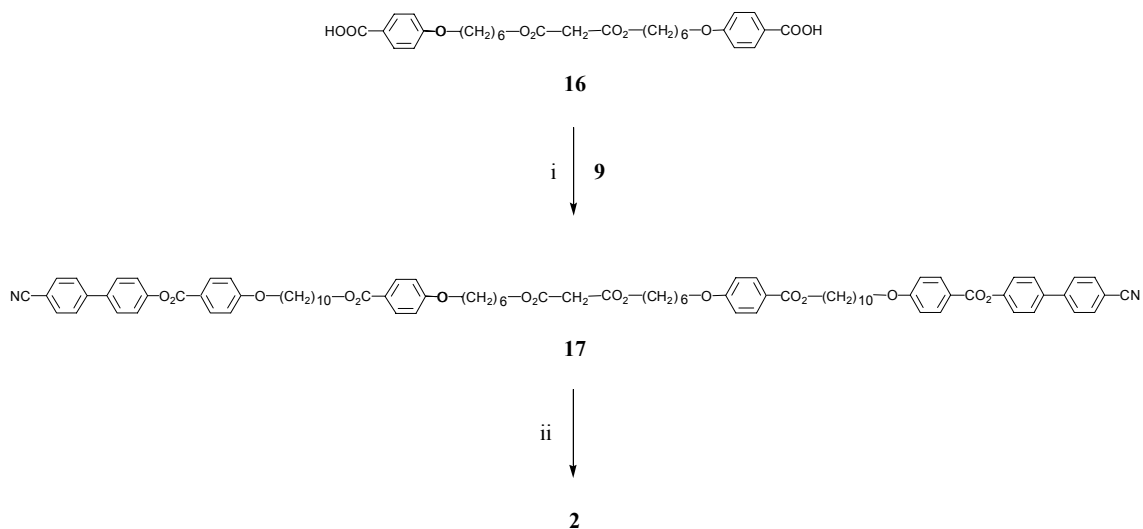


Schéma 3. Réactifs et conditions : i, toluène-*p*-sulfonate de 4-(diméthylamino)pyridinium (DPTS), DCC, 4-pyrrolidinopyridine (4-PPy), CH_2Cl_2 , 0 °C et ensuite température ambiante, 51 % ; ii, C_{60} , I_2 , DBU, toluène, température ambiante, 50 %

Le spectre ^1H RMN de **15** est présenté sur la Figure 34. La partie aromatique est semblable à celle de **9**. Le signal du CH_2 en α de la fonction phénoxy apparaît pratiquement à la même place que pour **9**, mais le CH_2 en α de la fonction ester apparaît sous la forme d'un nouveau triplet à 4,15 ppm. Le CH_2 malonique apparaît sous la forme d'un singulet à 3,38 ppm. La région aliphatique en dessous de 2 ppm est assez semblable à celle de **9**. Nous observons le signal du carbone malonique, par ^{13}C RMN, à 41,65 ppm.

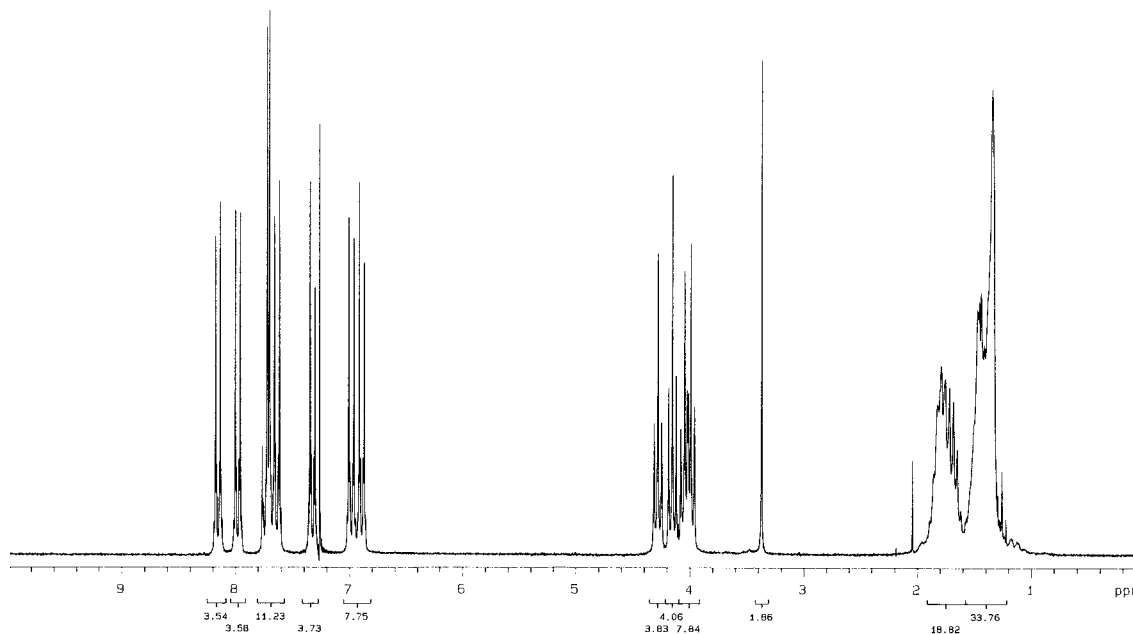


Figure 34. Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200 MHz) du malonate **15**

Le spectre ^1H RMN de **1** est présenté sur la Figure 35. La présence du C_{60} n'affecte pas la majeure partie des signaux, donnant un spectre similaire à celui de **15**. Par contre, le signal du CH_2 en α de la fonction ester apparaît à 4,51 ppm, fortement déblindé par le C_{60} proche. Le signal des protons maloniques a évidemment disparu. Nous observons le déplacement assez important du signal du carbone malonique dans les champs élevés, par ^{13}C RMN, à 52,45 ppm. La présence du C_{60} est reflétée par l'apparition de signaux entre 145,34 et 138,95 ppm, ainsi que d'un signal à 71,64 ppm correspondant aux deux carbones du C_{60} formant le pont cyclopropyle avec le carbone malonique.

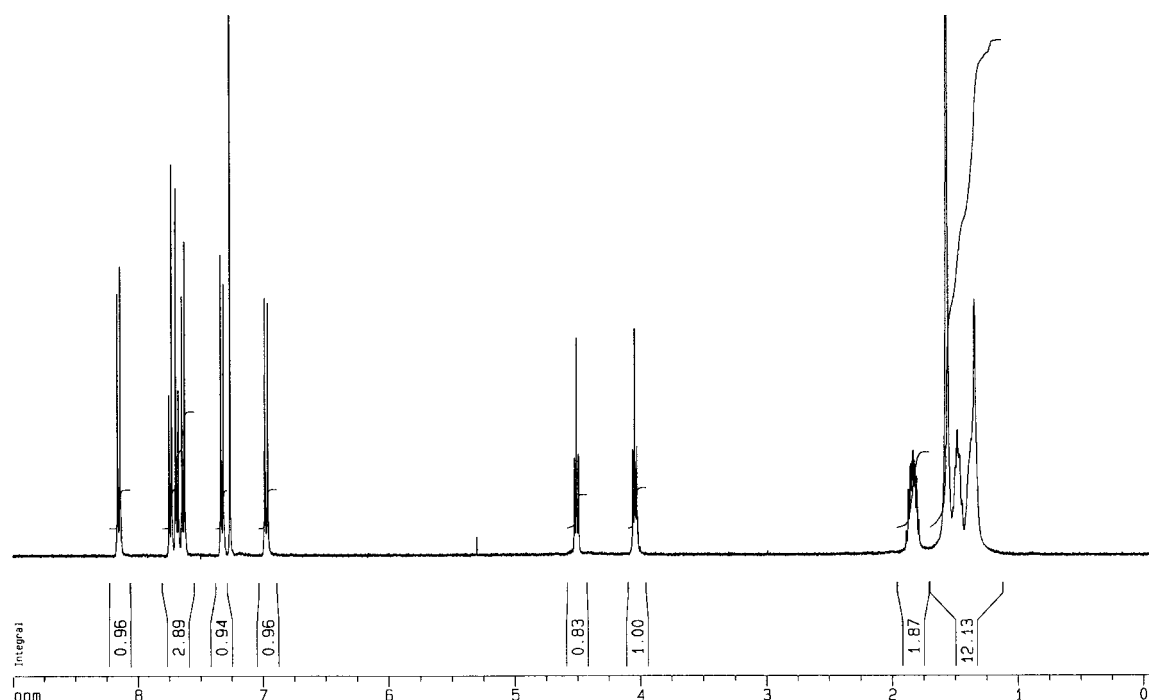


Figure 35. Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz) du fullerène **1**

Le spectre ^1H RMN de **2** est présenté sur la Figure 36. Par rapport à celui de **1**, deux doublets aromatiques apparaissent. Les deux triplets des CH_2 en α des phénoxy, vers 4 ppm, sont très proches. Le CH_2 en α de l'ester malonique apparaît sous la forme d'un signal équivalent à celui de **1**, alors que le CH_2 en α de l'ester aromatique apparaît sous la forme d'un nouveau triplet à 4,28 ppm. Le spectre ^1H RMN de **17** diffère de celui de **2** de la même façon que celui de **15** diffère de celui de **1** et n'est donc pas illustré.

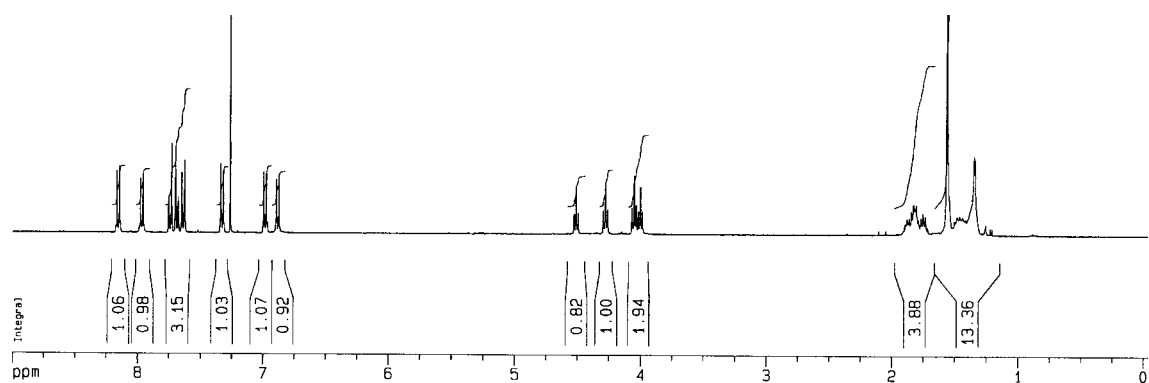


Figure 36. Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz) du fullerène **2**

3.2.3. Structures dendritiques

La synthèse du dendrimère de première génération **3** est illustrée dans le Schéma 4. L'estérification du diacide **18** [64] avec **9** a donné la branche protégée **19**. L'enlèvement du groupe protecteur silyle avec $Zn(BF_4)_2$ a donné le phénol intermédiaire **20**, qui a été condensé avec **16** [32] pour donner le malonate **21**. L'addition de **21** au C_{60} a fourni **3**.

Le groupe protecteur t-butyldiméthylsilyle a été choisi car il existe une méthode particulièrement douce pour l'enlever, développée en 1999 par Ranu *et al.* [68]. Plusieurs sortes de groupes protecteurs dérivés du benzyle ont été testés avec de médiocres résultats sur les composés comprenant le cyanobiphényle. Ce silyle a déjà été utilisé pour des molécules semblables mais avec d'autres méthodes de déprotection [63, 64]. La méthode avec $Zn(BF_4)_2$ étant plus douce, elle a été préférée pour ne pas courir de risque de dégradation ; l'obligation d'effectuer la réaction à chaud, selon la qualité variable du sel de zinc, durcit un peu les conditions de déprotection, et ne constitue peut-être plus la meilleure méthode.

La synthèse du dendrimère de deuxième génération **4** (Schéma 5), de troisième génération **5** (Schéma 6), et de quatrième génération **6** (Schéma 7), est basée sur la croissance convergente du dérivé phénol intermédiaire, qui est préparé en faisant réagir le diacide **18** [64] avec le phénol obtenu à partir du dendron de génération précédente, suivie par la déprotection du substituant silyle avec $Zn(BF_4)_2$. L'estérification du dérivé phénol avec le diacide **16** [32] a donné le malonate correspondant, qui a été utilisé dans la réaction d'addition avec C_{60} .

La déprotection du groupe phénolique dépend de la qualité du $Zn(BF_4)_2$ utilisé. Si la réaction ne se produit pas à température ambiante (comme décrit dans la partie expérimentale), elle peut être accomplie entre 50 et 60 °C [68].

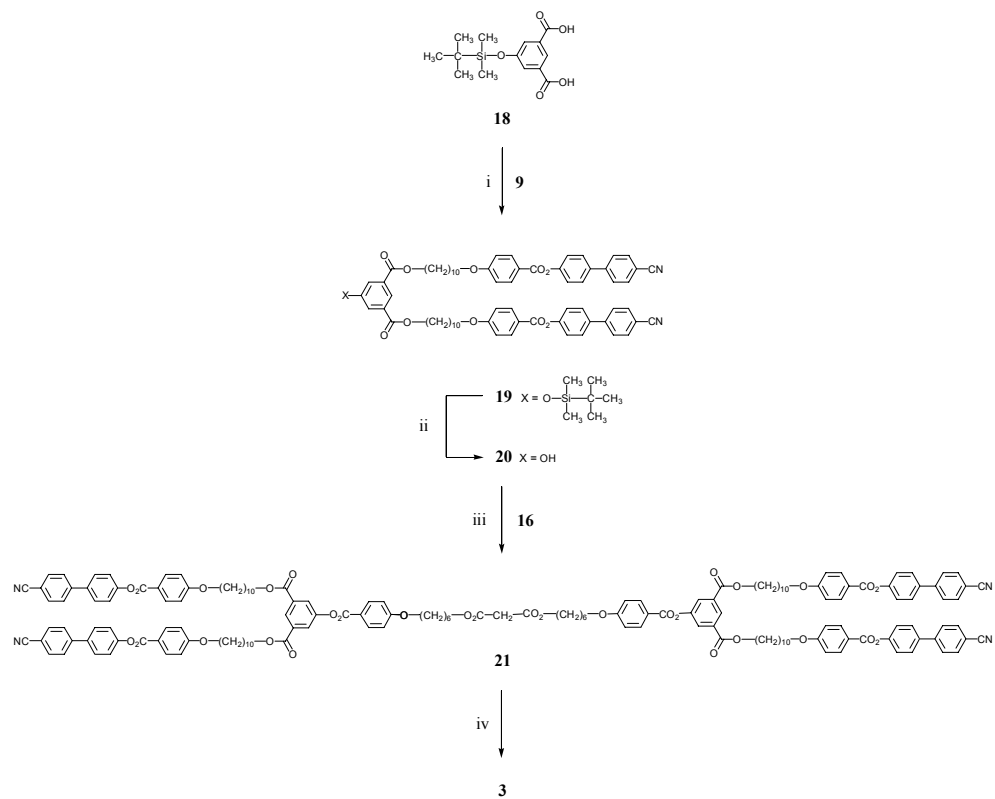


Schéma 4. Réactifs et conditions : i, DPTS, DCC, 4-PPy, CH_2Cl_2 , $0\text{ }^\circ\text{C}$ et ensuite température ambiante, 95 % ; ii, $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$, H_2O , THF, température ambiante, 91 % ; iii, DPTS, DCC, 4-PPy, CH_2Cl_2 , $0\text{ }^\circ\text{C}$ et ensuite température ambiante, 53 % ; iv, C_{60} , I_2 , DBU, toluène, température ambiante, 29 %

Les spectres ^1H RMN de tous les composés dendritiques sont semblables à ceux décrits précédemment, à part les signaux dus aux protons isophtaliques, entre 8 et 9 ppm, et au groupe focal des dendrons, silyle ou phénol. La Figure 37 montre le spectre ^1H RMN de **3** et la Figure 38 celui de **6**. Nous observons bien que les seules différences entre ceux deux spectres proviennent des signaux isophtaliques supplémentaires pour **6**, et du rapport des intégrales entre les protons du cœur et de la périphérie, fonction du nombre de groupes terminaux. Malgré la similarité de l'environnement chimique des protons isophtaliques centraux de deuxième et troisième génération de **6**, il est intéressant de noter que les protons apparaissant sous la forme de triplets ne sont pas magnétiquement équivalents, alors que les doublets ne sont pas séparés.

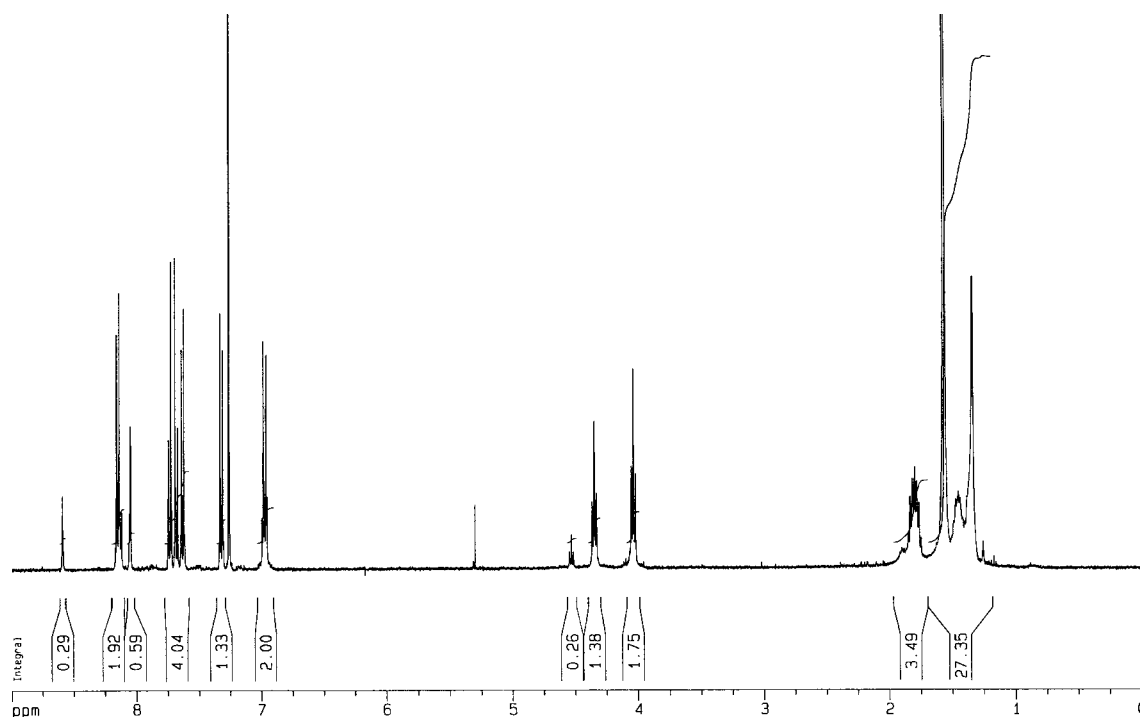


Figure 37. Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz) du fullerène **3**

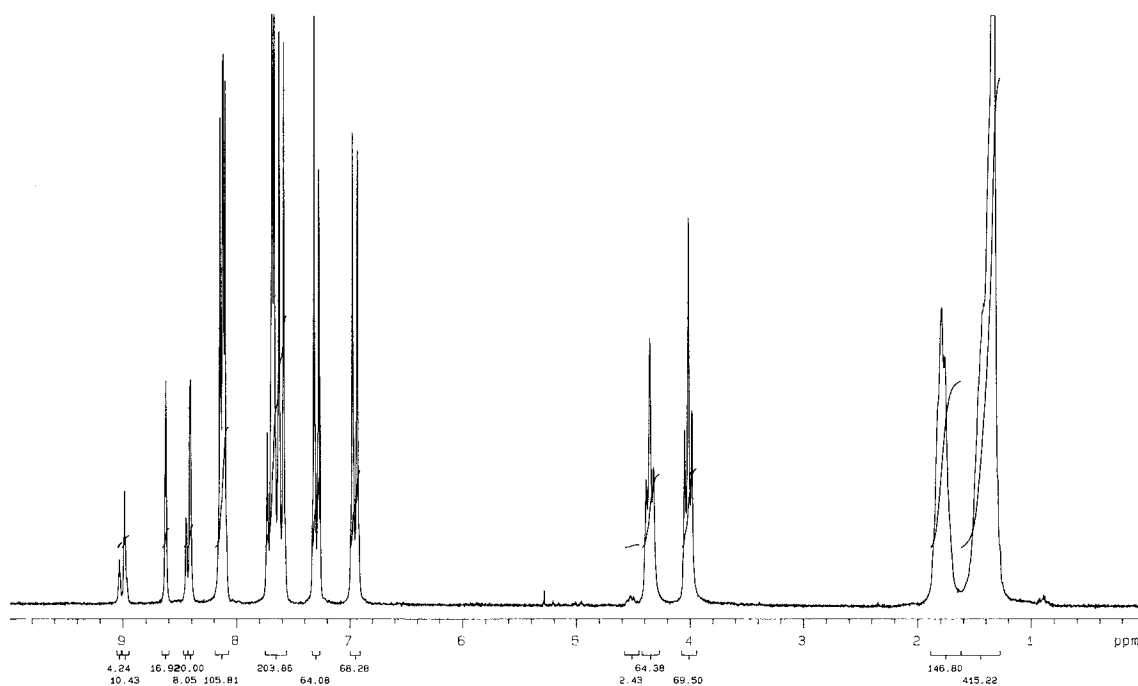


Figure 38. Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200 MHz) du fullerène **6**

La Figure 39 montre le spectre ^1H RMN du dendron silyle **19** et la Figure 40 celui du dendron phénol **20**. Nous observons la disparition des deux signaux singulets à 0,24 et 1,00 ppm provenant des CH_3 du silyle après déprotection de **19** pour former **20**, alors que l'enlèvement du groupe protecteur n'a que peu d'effet sur les signaux isophtaliques.

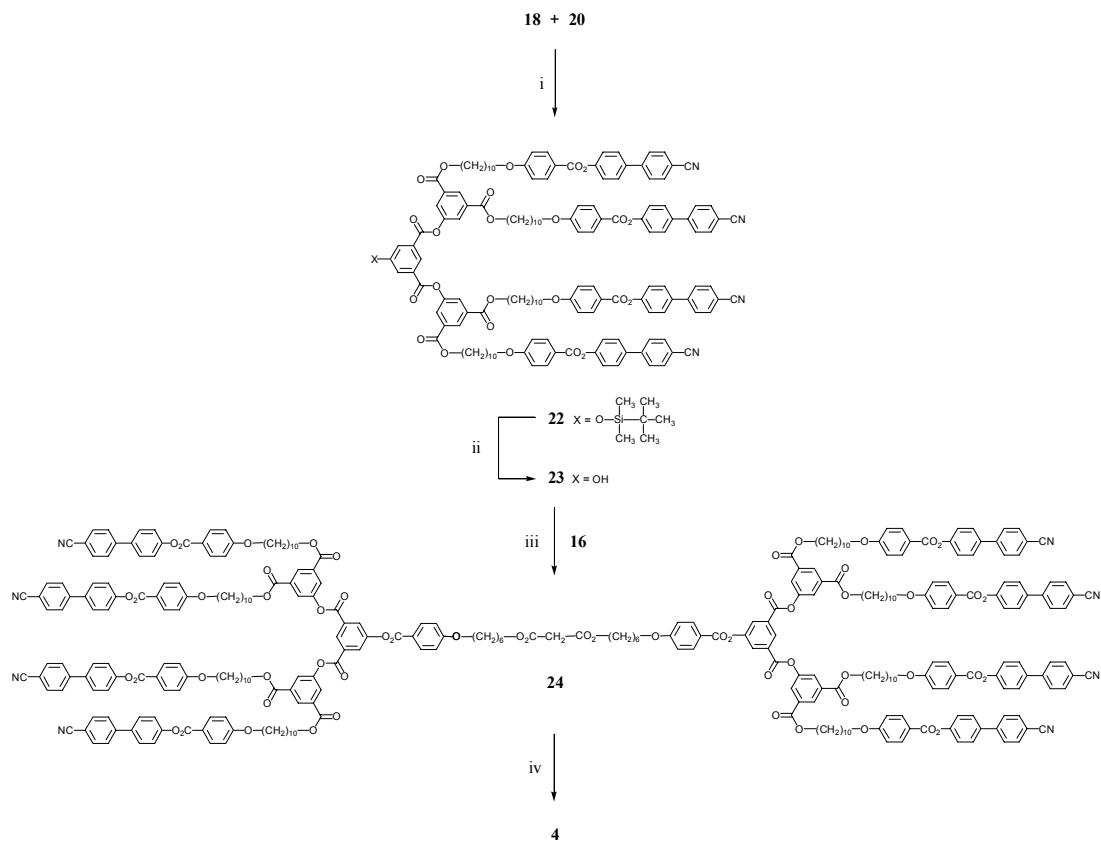


Schéma 5. Réactifs et conditions : i, DPTS, DCC, 4-PPy, CH_2Cl_2 , 0 °C et ensuite température ambiante, 95 % ; ii, $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$, H_2O , THF, température ambiante, 90 % ; iii, DPTS, DCC, 4-PPy, CH_2Cl_2 , 0 °C et ensuite température ambiante, 63 % ; iv, C_{60} , I_2 , DBU, toluène, température ambiante, 43 %

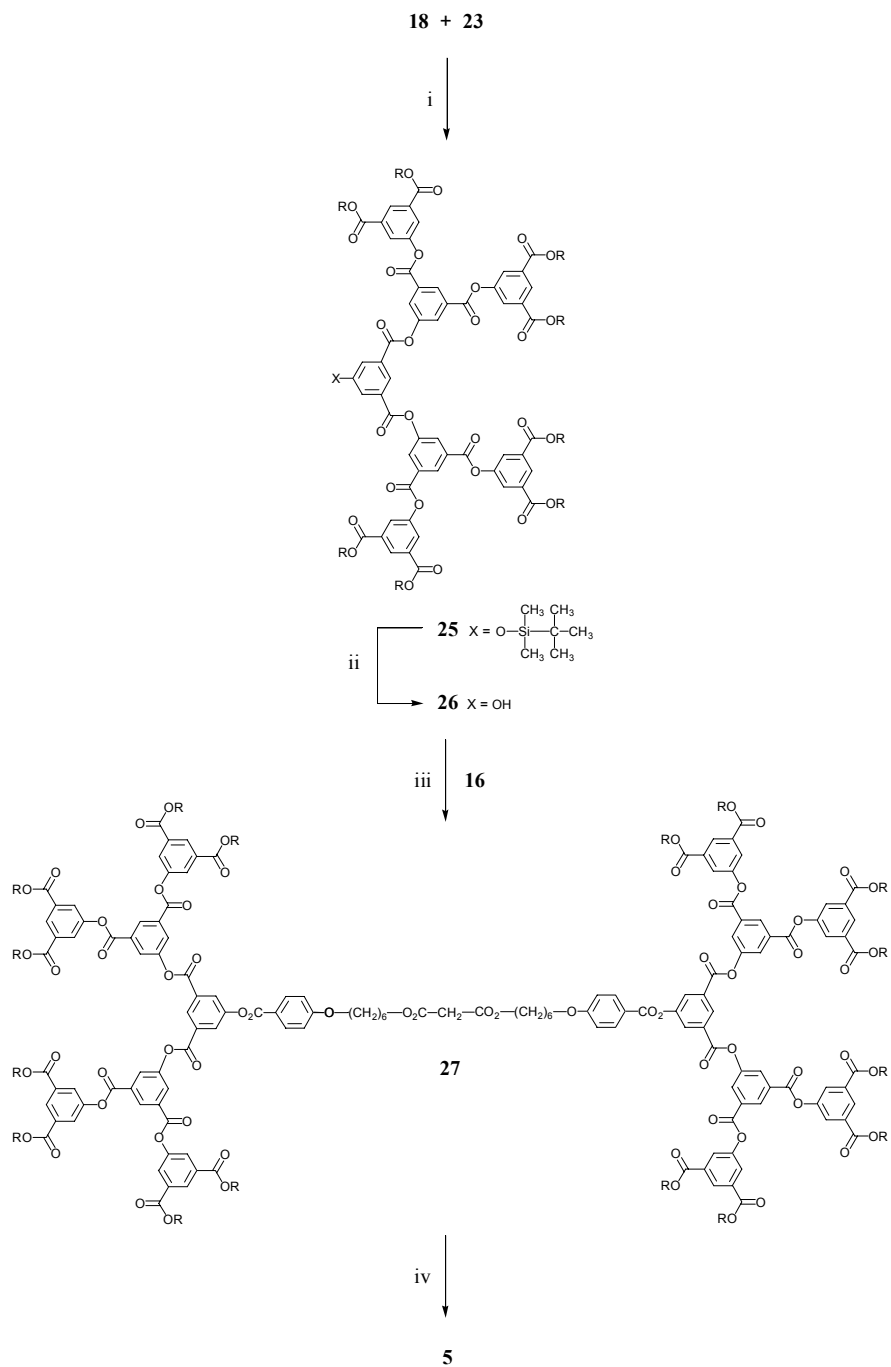


Schéma 6. *Réactifs et conditions* : i, DPTS, DCC, 4-PPy, CH₂Cl₂, 0 °C et ensuite température ambiante, 100 % ; ii, Zn(BF₄)₂, H₂O, THF, température ambiante, 95 % ; iii, DPTS, DCC, 4-PPy, CH₂Cl₂, 0 °C et ensuite température ambiante, 65 % ; iv, C₆₀, I₂, DBU, toluène, température ambiante, 24 %. Pour R, voir Figure 30

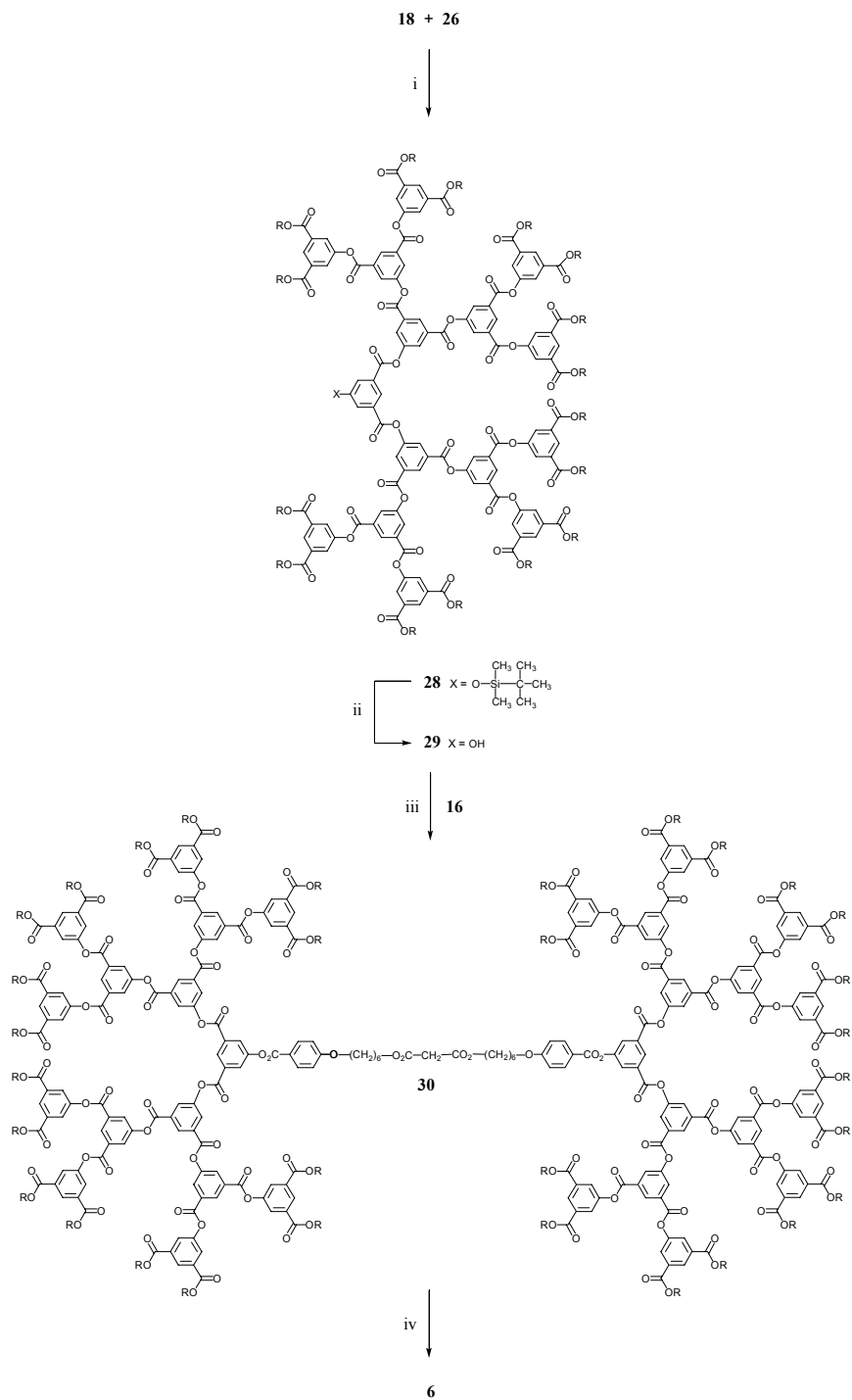


Schéma 7. Réactifs et conditions : i, DPTS, DCC, 4-PPy, CH₂Cl₂, 0 °C et ensuite température ambiante, 65 % ; ii, Zn(BF₄)₂, H₂O, THF, température ambiante, 85 % ; iii, DPTS, DCC, 4-PPy, CH₂Cl₂, 0 °C et ensuite température ambiante, 70 % ; iv, C₆₀, I₂, DBU, toluène, température ambiante, 21 %. Pour R, voir Figure 30

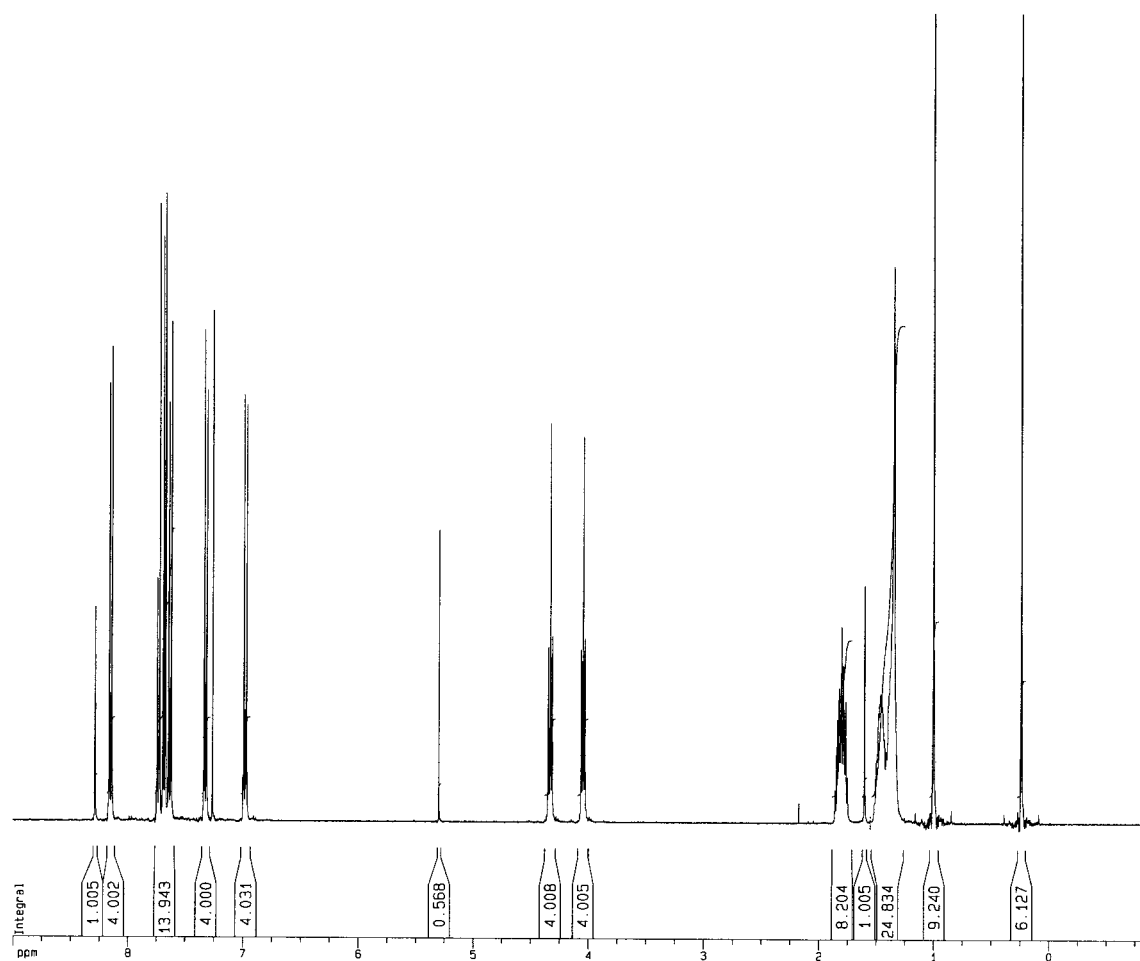


Figure 39. Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz) du dendron silyle **19**

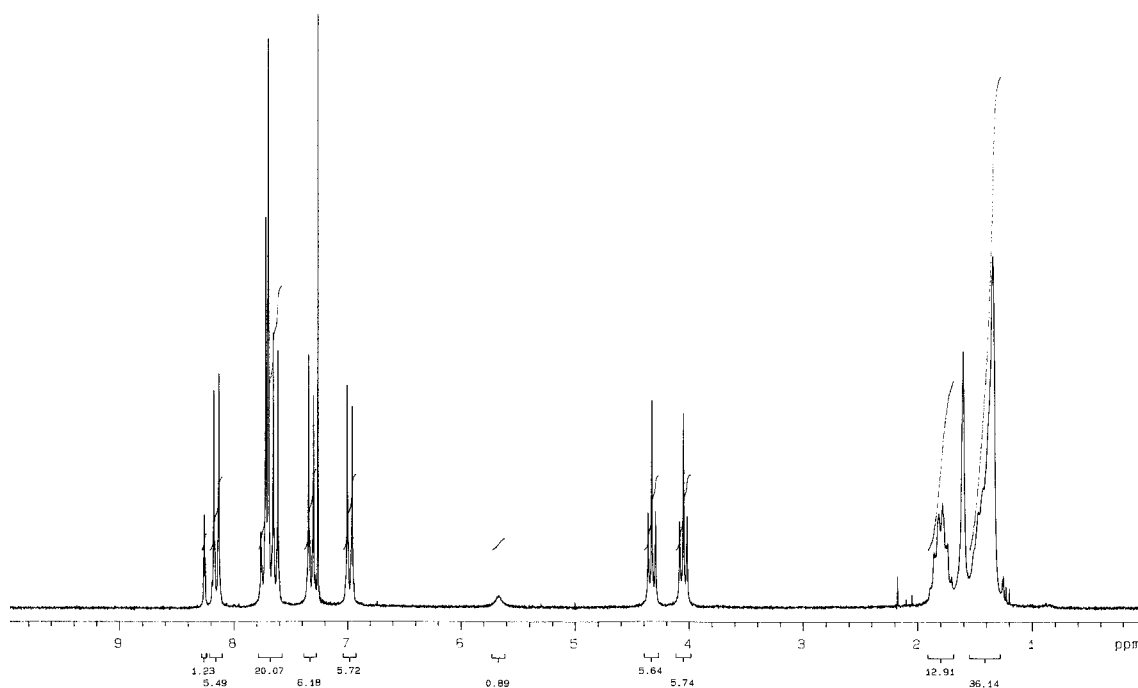


Figure 40. Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz) du dendron phénol **20**

3.2.4. Structures hémidendritiques

La synthèse des hémidendrimères **7** (Schéma 8) et **8** (Schéma 9) a demandé la préparation de **33** (Schéma 8), qui a été obtenu par la condensation du chlorure d'éthylmalonyle (**31**) avec **32** [69]. L'estérification de ce dernier avec **20** ou **23** a donné les dérivés malonates **34** et **35**, respectivement, qui ont été utilisés dans la réaction d'addition avec le C_{60} .

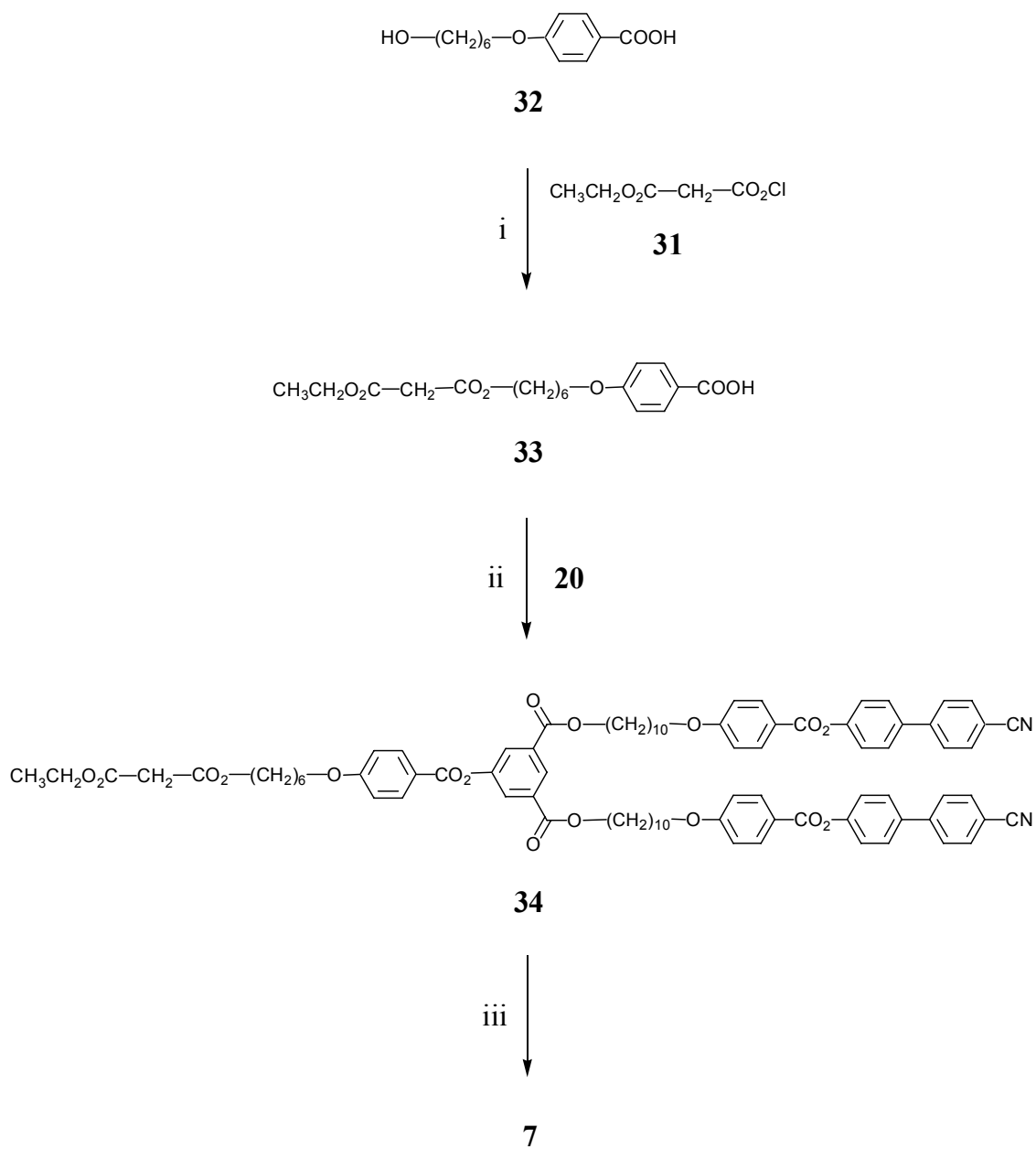


Schéma 8. Réactifs et conditions : i, Et₃N, CH₂Cl₂, température ambiante, 41 % ; ii, DPTS, DCC, 4-PPy, CH₂Cl₂, 0 °C et ensuite température ambiante, 97 % ; iii, C₆₀, I₂, DBU, toluène, température ambiante, 60 %

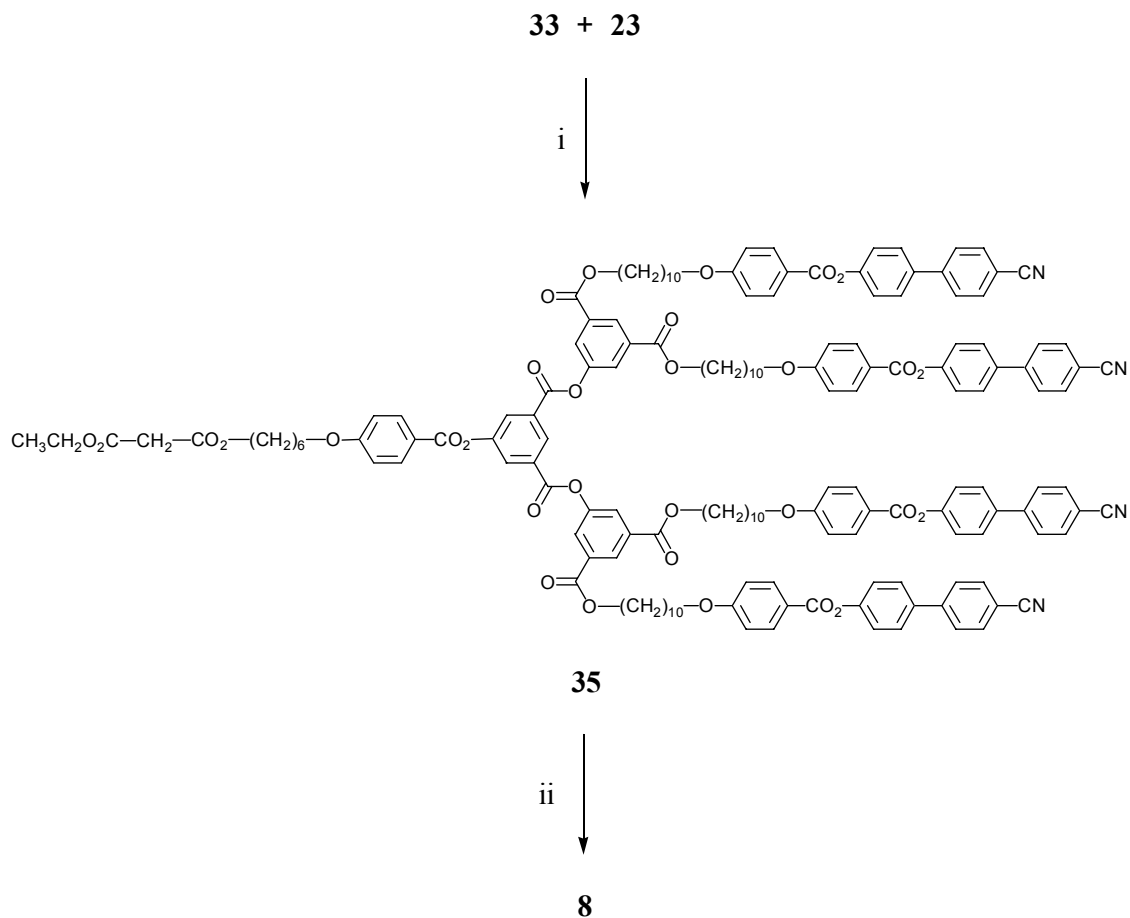


Schéma 9. i, DPTS, DCC, 4-PPy, CH₂Cl₂, 0 °C et ensuite température ambiante, 100 % ; ii, C₆₀, I₂, DBU, toluène, température ambiante, 54 %

Le spectre ¹H RMN de **7** est présenté sur la Figure 41. En comparaison avec le spectre de **3**, les signaux de l'éthyle malonate apparaissent sous la forme d'un quadruplet à 4,57 ppm pour le CH₂ et d'un triplet à 1,49 ppm pour le CH₃. Le reste du spectre est similaire à celui de **3**. Le spectre de **8** suit le même comportement.

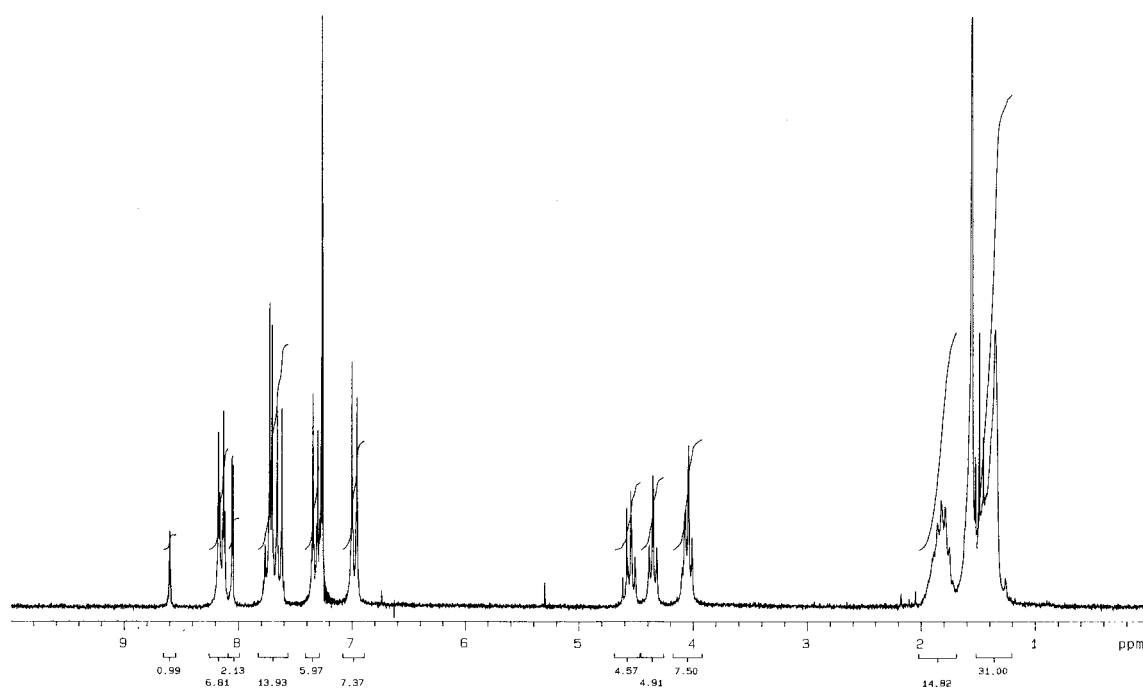


Figure 41. Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200 MHz) du fullerène **7**

Le spectre ^1H RMN de **34** est présenté sur la Figure 42. Les signaux de l'éthyle malonique sans l'influence du fullerène sont déplacés à 4,21 ppm pour le CH_2 et à 1,29 ppm pour le triplet du CH_3 . Cet exemple montre que l'influence déblindante du C_{60} s'étend sur plusieurs liaisons mais faiblit avec la distance.

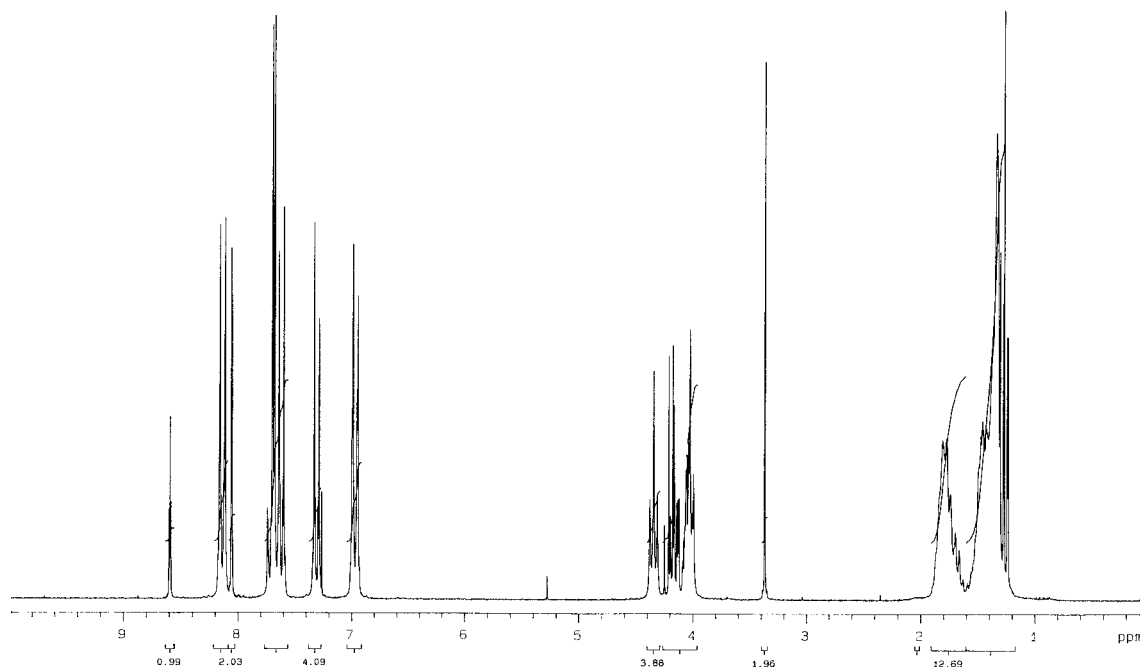


Figure 42. Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200 MHz) du malonate **34**

Des dendrimères ne contenant pas de *p*-hydroxybenzoate lié au cyanobiphényle ont été synthétisés, mais montrent des mésophases peu stables à des températures plus basses où la viscosité est importante, donc la caractérisation plus difficile.

Les masses moléculaires et les indices de polydispersité des malonates et des fullerènes ont été mesurés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) (sur un appareil équipé d'un réfractomètre) et sont reportés dans le Tableau 1.

Les indices de polydispersité sont tous très proches de 1, qui est la valeur normale théorique pour un dendrimère pur. Nous observons une grande différence entre les valeurs de masses moléculaires obtenues par SEC et les masses moléculaires réelles du fait de la calibration de l'appareil par des standards polystyrènes ne se comportant pas de la même façon que ces dendrimères. La masse moléculaire apparemment inférieure des dérivés du fullerène par rapport à leurs analogues malonates est principalement due aux interactions entre la sphère du fullerène et la matrice polystyrène [74].

Tableau 1. Masses moléculaires (M_w et M_n) et indices de polydispersité des malonates et des fullerènes déterminés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)^a par réfractométrie, ainsi que leurs masses moléculaires réelles (MM)

Composé	M_w	M_n	M_w / M_n	MM
21	4100	4100	1,00	2687
3	3400	3400	1,00	3406
24	7300	7300	1,00	5158
4	6500	6500	1,00	5877
27	12400	11300	1,10	10100
5	9200	9200	1,00	10818
30	17900	16600	1,08	19983
6	17000	15600	1,09	20701
35	3900	3900	1,01	2659
8	3200	3200	1,00	3378

^a THF, Ultrastyrigel 10^3 - 10^4 Å, standards polystyrène.

3.3. Spectrométrie UV-visible

Les dérivés du fullerène ont été caractérisés par spectrométrie UV-visible (Tableau 2). Le spectre d'absorption dans le visible de **6** est présenté dans la Figure 43. Les spectres sont en accord avec une structure méthanofullerène [6-6] fermée [70] avec trois bandes d'absorption vers 690, 490 et 426 nm. Le C_{60} se trouvant sur le cœur, le nombre de génération n'a aucune influence sur le coefficient d'absorption molaire. Par contre, la couleur brun foncé des dérivés fullerène à faible poids moléculaire sous forme de poudre s'éclaircit avec l'augmentation du nombre de génération pour devenir beige clair. Il s'agit d'un simple effet de dilution du fullerène dans la masse de la partie dendritique. L'absorption de la partie dendritique pourrait expliquer les coefficients d'absorption plus élevés pour les deux premières bandes dans les dendrimères de troisième et quatrième génération, ainsi que le déplacement hypsochrome du maximum de la deuxième bande.

Tableau 2. Bandes d'absorption dans le visible pour les dérivés du fullerène

composé	λ (nm) (ϵ ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$))		
1	426 (2680)	486 (1610)	688 (210)
2	426 (2780)	489 (1620)	687 (210)
3	426 (2780)	488 (1640)	687 (210)
4	426 (2910)	489 (1700)	687 (200)
5	426 (4390)	462 (2900)	688 (210)
6	426 (4390)	456 (2300)	687 (190)
7	426 (2680)	486 (1550)	687 (220)
8	426 (2800)	489 (1630)	687 (210)

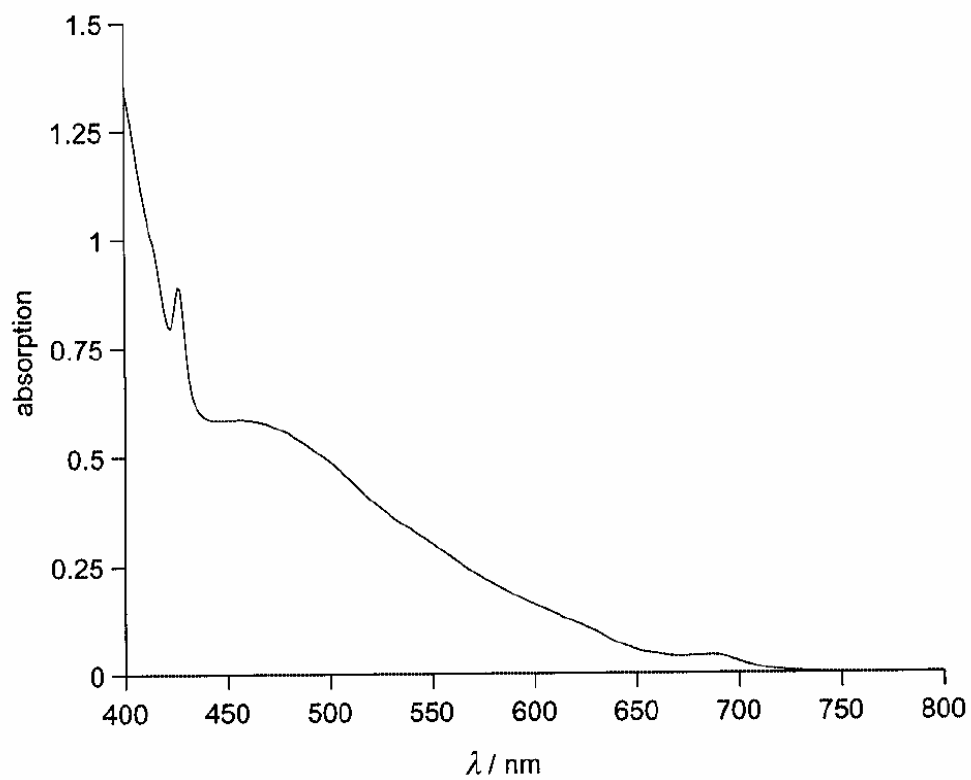


Figure 43. Spectre visible du fullerodendrimère 6

3.4. Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des dendrimères et des intermédiaires ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Des mesures de diffraction des rayons X ont également été effectuées sur certains composés, et seront présentées dans le Chapitre 6.

Les observations au microscope à lumière polarisée permettent de confirmer le comportement mésomorphe des composés, et les mésophases ont été identifiées à partir de textures caractéristiques : i) les phases smectiques A font apparaître une coexistence de zones homéotropes et de coniques focales ; ii) les phases nématiques montrent des zones homéotropes ou schlieren qui peuvent coexister, et une légère pression sur la préparation fait apparaître un "flash" coloré.

3.4.1. Composés intermédiaires

Tous les produits décrits utilisent le dérivé cyanobiphényle **9** comme mésogène. Ce composé montre une phase nématique de 122 à 224 °C au premier chauffage (Tableau 3). Il semble se décomposer après le premier chauffage, la température d'isotropisation diminuant et les pics des transitions s'élargissant à chaque cycle. Ce comportement est observé pour la plupart des intermédiaires phénoliques et silylés étudiés mais ne se retrouve pas sur les dérivés malonates et fullerènes, il est donc dû à la réactivité de la fonction hydroxy et du groupe silyle à ces hautes températures.

Les propriétés mésomorphes des composés intermédiaires sont résumées dans le Tableau 4. Pour les raisons données ci-dessus, toutes les températures sont mesurées au premier chauffage.

Nous observons une augmentation linéaire de la température d'isotropisation des dendrons protégés en fonction du nombre de génération. Cette tendance ne se retrouve pas tout à fait dans le cas des dendrons déprotégés. Alors que tous les dendrons silylés sont exclusivement smectiques A, **20** ne montre qu'une phase nématique et **23** laisse apparaître une phase nématique sur quelques degrés au-dessus de la phase smectique A. Le comportement mésomorphe des dendrons aux hautes températures est cependant à considérer avec

précaution du fait de leur dégradation.

3.4.2. Dérivés malonates

Les températures de transition de phase et les changements d'enthalpies sont reportés dans le Tableau 3.

Les malonates ont donné naissance à des phases nématiques (**21**), smectiques A (**27**, **30** et **35**), ou smectiques A et nématiques (**15**, **17**, **24** et **34**). Le composé modèle **15** a donné une plus haute température d'isotropisation que le composé modèle **17**. Ceci est la conséquence des chaînes alkyles additionnelles dans **17**, qui ajoutent de la flexibilité. Pour les composés dendritiques, la stabilité de l'état liquide-cristallin croît avec la génération du dendrimère : plus le nombre d'unités mésomorphes est grand, plus la température d'isotropisation est élevée. Les hémidendrimères **34** et **35** suivent aussi cette tendance.

3.4.3. Dérivés fullerènes

Les températures de transition de phase et les changements d'enthalpies sont reportés dans le Tableau 3.

Deux particularités rencontrées dans le cas des malonates ont été trouvées pour les dérivés du fullerène : le composé **1**, avec deux chaînes flexibles, a montré une plus haute température d'isotropisation que **2**, qui possède quatre chaînes flexibles, et la température d'isotropisation augmente avec la génération.

Une importante différence entre les fullerènes et les malonates de basse génération réside dans les phases liquides-cristallines observées : les dérivés du fullerène ne montrent qu'une phase smectique A, à l'exception du dendrimère de deuxième génération **4**, qui possède une phase nématique et une phase smectique A. Ce résultat est une indication du fait que l'unité sphéroïde C₆₀ gouverne, du moins en partie, l'organisation supramoléculaire des unités mésomorphes dans l'état liquide-cristallin. Ce comportement est clairement mis en évidence en comparant les propriétés mésomorphes du malonate **21** (phase nématique) avec celles de son analogue fullerène **3** (phase smectique A). Finalement, les dérivés du fullerène ont donné des températures d'isotropisation plus basses que celles de leurs analogues malonates.

La phase nématique étroite de **4** a été clairement détectée par DSC (Figure 44) et observée au microscope à lumière polarisée (Figure 45). A partir de la seconde génération, des transitions vitreuses ont été enregistrées par DSC. Ceci est en accord avec le caractère non-cristallin de ces matériaux.

Tableau 3. Températures de transition de phase des malonates et fullerènes

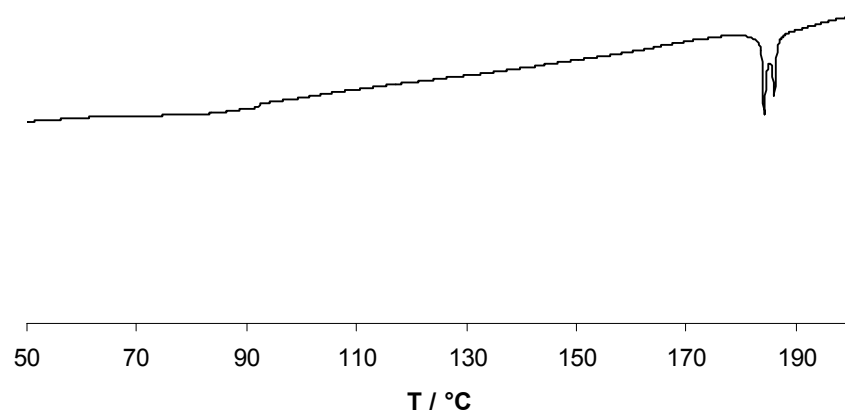
composé	T_g^a (°C)	transition ^b	T (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	$\frac{\Delta H \text{ (kJ·mol}^{-1}\text{)}}{\text{unité mesogène}}$
9		Cr → N	122 ^c	42	0,9
		N → I	224 ^c	0,9	
15		Cr → S _A	129	95	0,95
		S _A → N	225 ^d	1,9	
1	^e	N → I	236	13	6,5
		S _A → I	202		
17		Cr → S _A	97 ^c	83	2,75
		S _A → N	153 ^c	5,5 ^f	
2	29	N → I	162 ^c	13	6,5
		S _A → I	142		
21	^e	N → I	201 ^c	5,4	1,4
3	48	S _A → I	179	18	4,5
24	46	S _A → N	196 ^c	21 ^f	2,6
		N → I	202 ^c		
4	^e	S _A → N	183	16 ^f	2,0
		N → I	184		
27	^e	S _A → I	232	56	3,5
5	^e	S _A → I	212	57	3,6
30	^e	S _A → I	259	198	6,2
6	^e	S _A → I	252 ^c	195	6,1
34	^e	Cr → S _A	71 ^c	51	1,4
		S _A → N	138 ^d	2,8	
7	^e	N → I	176 ^c	11	5,5
		S _A → I	155		
35	34	S _A → I	182	11	2,75
8	50	S _A → I	161	12	3,0

^a T_g = température de transition vitreuse. ^b S_A = phase smectique A, N = phase nématique, I = liquide isotrope. ^c Premier chauffage. ^d Observé par microscopie optique polarisés. ^e Non détecté. ^f Enthalpie totale.

Tableau 4. Températures de transition de phase des dendrons

composé	T_g^a (°C)	transition ^a	T (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	$\frac{\Delta H \text{ (kJ·mol}^{-1}\text{)}}{\text{unité mesogène}}$
19		Cr → S _A	96	64	3,7
		S _A → I	193	7,3	
20		Cr → N	149	73	1,4
		N → I	243	2,7	
22	<i>b</i>	S _A → I	214	18	4,5
23		Cr → S _A	133	67	2,8
		S _A → N	230	11 ^c	
		N → I	233		
25	<i>b</i>	S _A → I	233	43	5,4
26	<i>b</i>	S _A → I	247	44	5,5
28	<i>b</i>	S _A → I	259	99	6,2
29	<i>b</i>	S _A → I	262	132	8,3

^a Premier chauffage. ^b Non détecté. ^c Enthalpie totale.

**Figure 44.** Thermogramme du fullerène 4 enregistré durant le deuxième chauffage

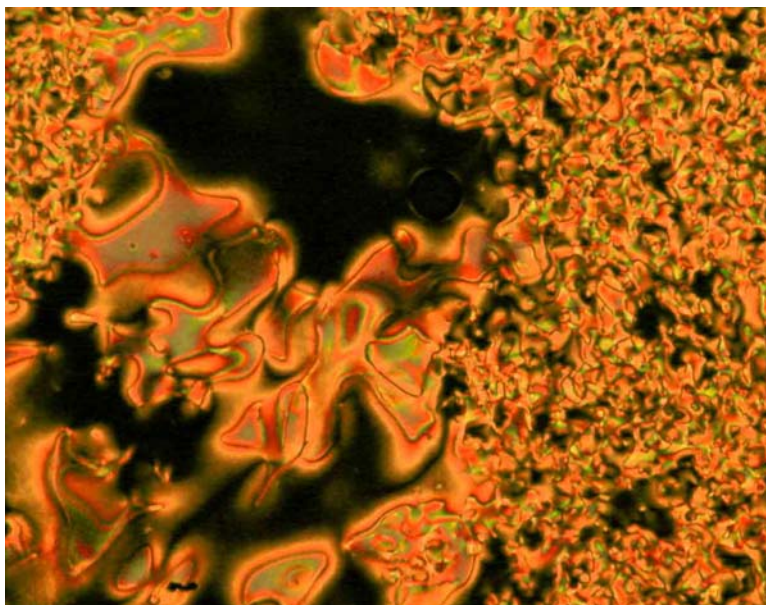


Figure 45. Textures nématiques observées pour **4** à 182,7 °C

3.5. Conclusions

Nous avons synthétisé des dendrimères mésomorphes contenant du C_{60} , à partir de précurseurs malonates, jusqu'à la quatrième génération. Tous ces composés, ainsi que leurs intermédiaires contenant le groupement cyanobiphényle, présentent un comportement mésomorphe énantiotrope. La présence du C_{60} est capable, pour les petites molécules, de modifier le mésomorphisme, alors que son influence semble moindre aux hautes générations.

Chapitre 4. Dendrimères non-symétriques cyanobiphényles et à chaînes alkyles

4.1. Introduction

Le concept développé dans ce chapitre est l'étude de l'influence sur les propriétés liquides-cristallines de la brisure de la symétrie de dendrimères cyanobiphényles du type de ceux du Chapitre 3 par le remplacement d'un dendron cyanobiphényle par un dendron à chaînes terminales alkyles.

Nous avons décidé d'étudier le comportement des dendrimères composés d'une moitié cyanobiphényle et d'une moitié alkyle en variant le nombre de génération de chaque partie de un à deux.

Nous avons préparé les structures dendritiques **36-39** (Figures 46 et 47). Ces composés ont été conçus pour mettre en évidence l'influence du nombre de chaînes alkyles terminales (deux chaînes dans **36** et **38**, et quatre chaînes dans **37** et **39**) sur les propriétés thermiques et liquides-cristallines des dendrimères composés de dendrons cyanobiphényles de première (**36** et **37**) et deuxième génération (**38** et **39**), en maintenant des dendrimères de sensiblement même taille que ceux du Chapitre 3. Les dendrimères ont été préparés en appliquant une méthode synthétique convergente [10].

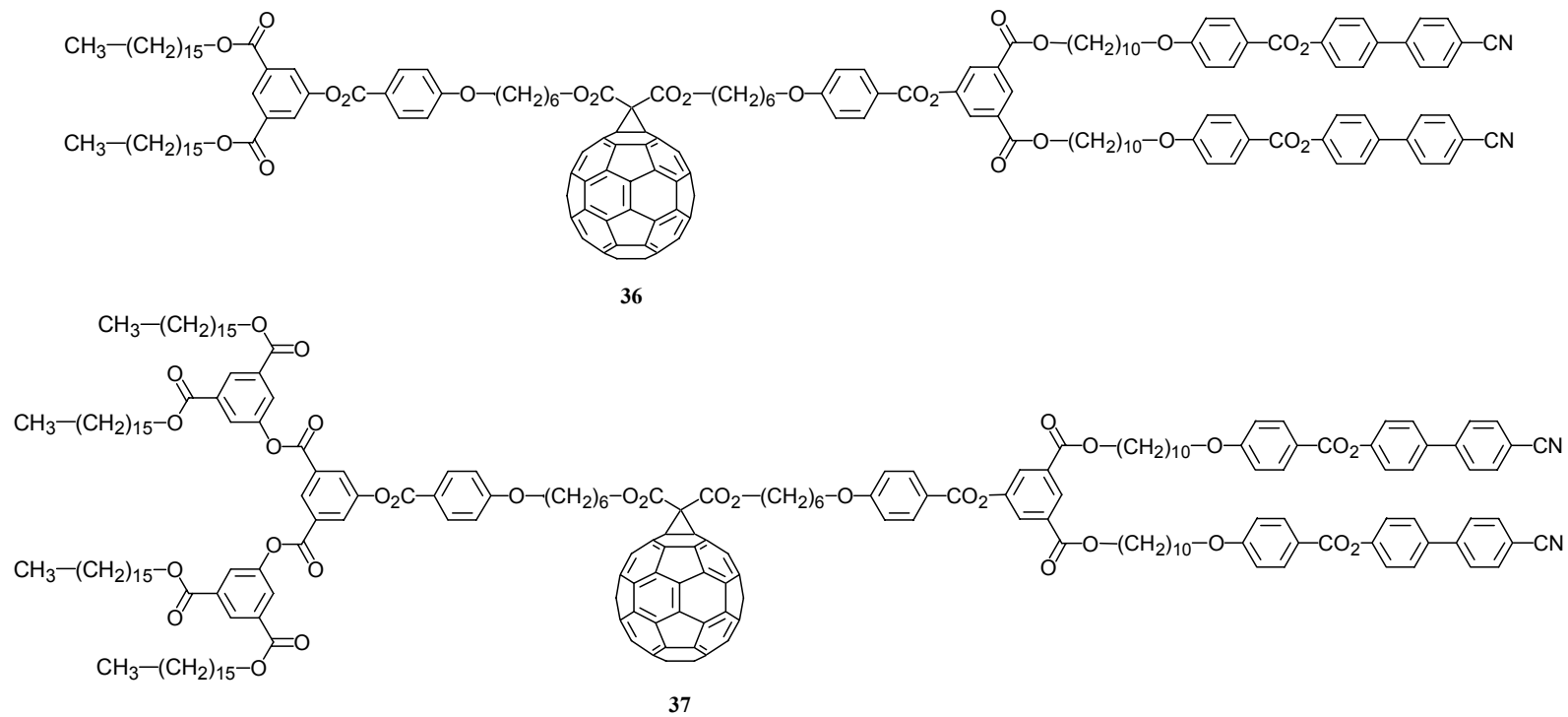


Figure 46. Structures des dendrimères 36 et 37

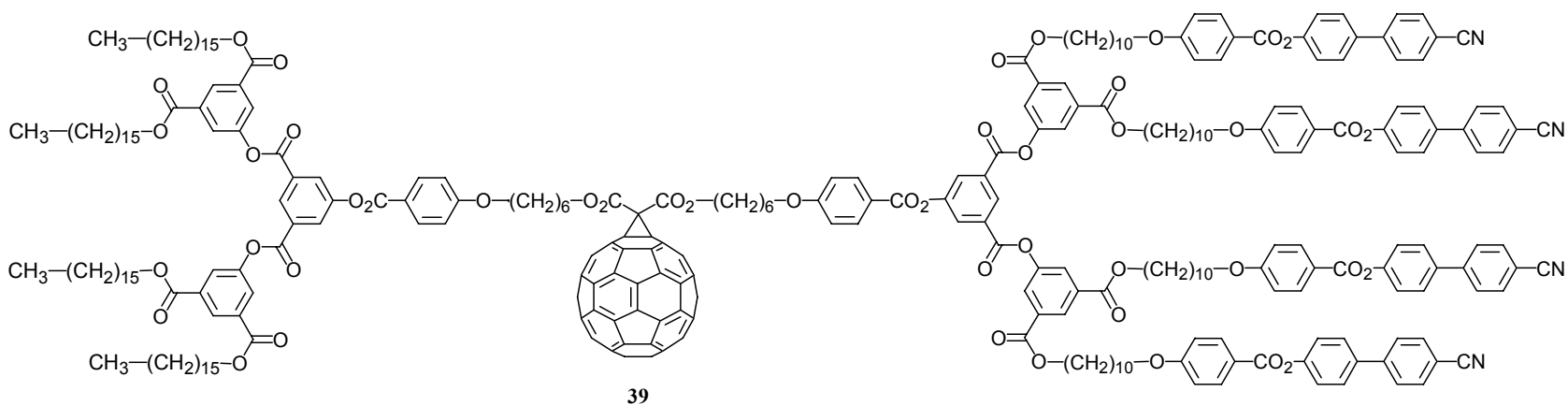
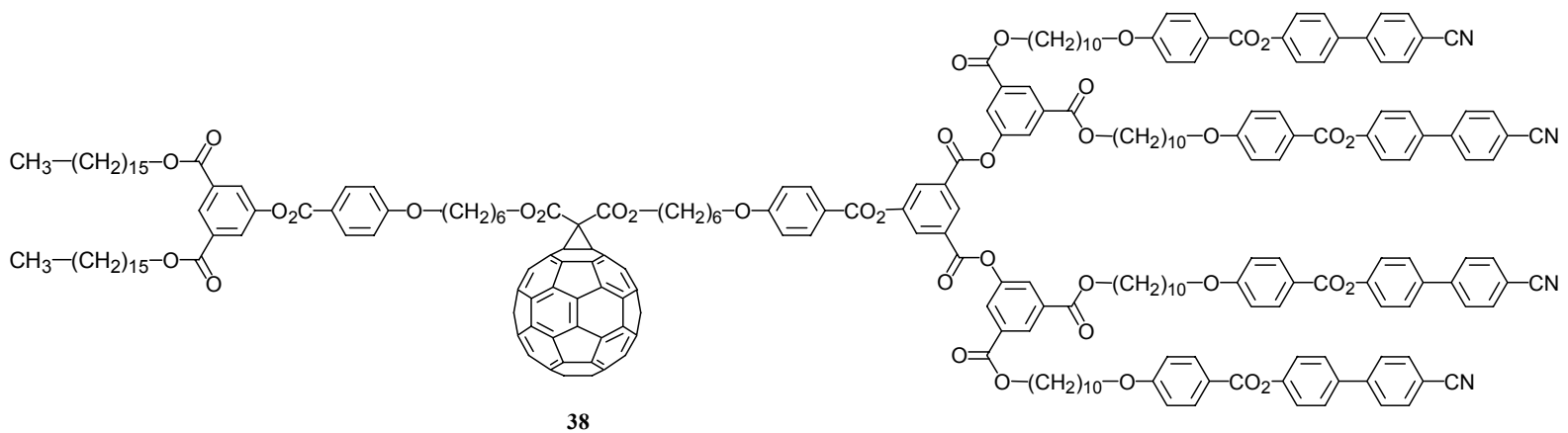


Figure 47. Structures des dendrimères **38** et **39**

4.2. Synthèses

La synthèse de ces dendrimères s'est faite en plusieurs étapes communes ou distinctes. Chaque partie hémidendritique a été synthétisée de façon indépendante et fonctionnalisée pour que sa réaction avec un autre hémidendrimère fournisse les malonates non-symétriques précurseurs des fullerènes **36-39**.

La synthèse des parties hémidendritiques alkyles est décrite dans les Schémas 10 (première génération) et 11 (deuxième génération). Dans le Schéma 10, l'estérification du diacide **40** [71] avec l'hexadécanol (**41**) a donné la branche protégée **42**. L'élimination du groupe protecteur benzyle par hydrogénolyse en présence de palladium sur charbon actif (Pd/C) a donné le phénol intermédiaire **43**, qui a été condensé avec **32** [69] pour donner l'alcool aliphatique **44**. L'ouverture de l'acide de Meldrum **45** par **44** a donné l'hémidendrimère acide carboxylique de première génération **46**. Dans le Schéma 11, la deuxième génération est obtenue en faisant réagir le diacide **40** [71] avec le phénol intermédiaire **43**, suivie de la déprotection du benzyle par hydrogénolyse. L'estérification du dérivé phénol avec l'acide **32** [69] a donné l'alcool aliphatique **49**, qui, par ouverture de l'acide de Meldrum **45**, a donné l'hémidendrimère acide carboxylique de deuxième génération **50**.

Le groupe protecteur benzyle a été préféré pour ces réactions puisque les chaînes alkyles n'entravent nullement sa déprotection contrairement au groupement cyanobiphényle. En outre, la déprotection par hydrogénolyse est simple, efficace, et moins aléatoire que la déprotection du groupe silyle qui dépend de la qualité du sel de zinc utilisé.

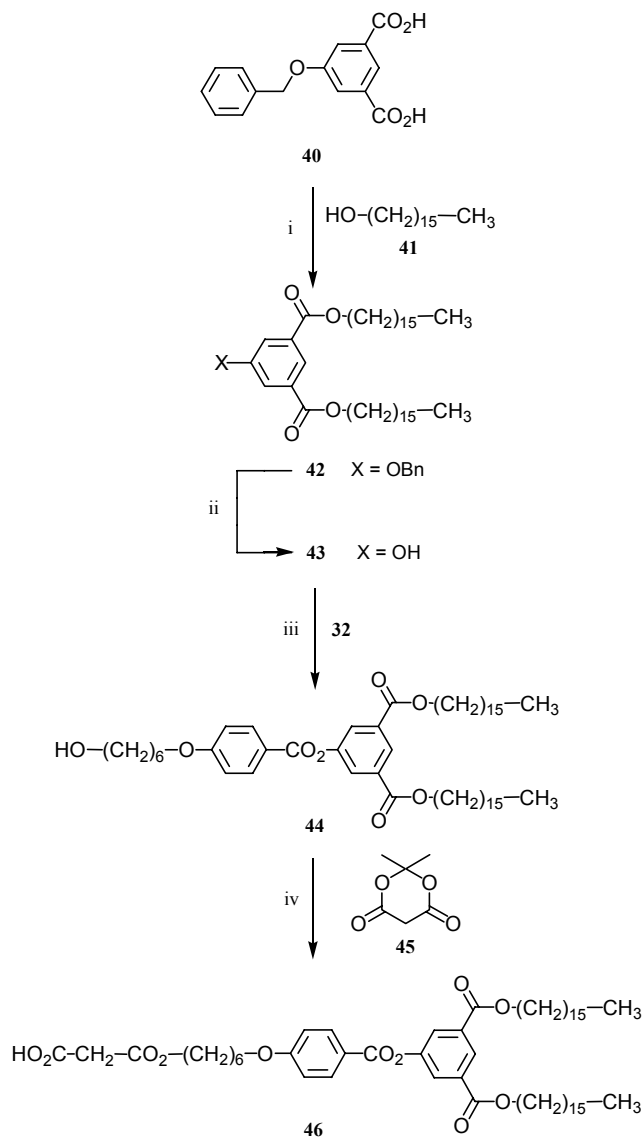


Schéma 10. Réactifs et conditions : i, DPTS, DCC, 4-PPy, CH_2Cl_2 , $0\text{ }^\circ\text{C}$ et ensuite température ambiante, 97 % ; ii, Pd (10 %)/C, H_2 , CH_2Cl_2 , EtOH, température ambiante, 96 % ; iii, DPTS, DCC, 4-PPy, CH_2Cl_2 , $0\text{ }^\circ\text{C}$ et ensuite température ambiante, 74 % ; iv, toluène, $85\text{ }^\circ\text{C}$, 95 %

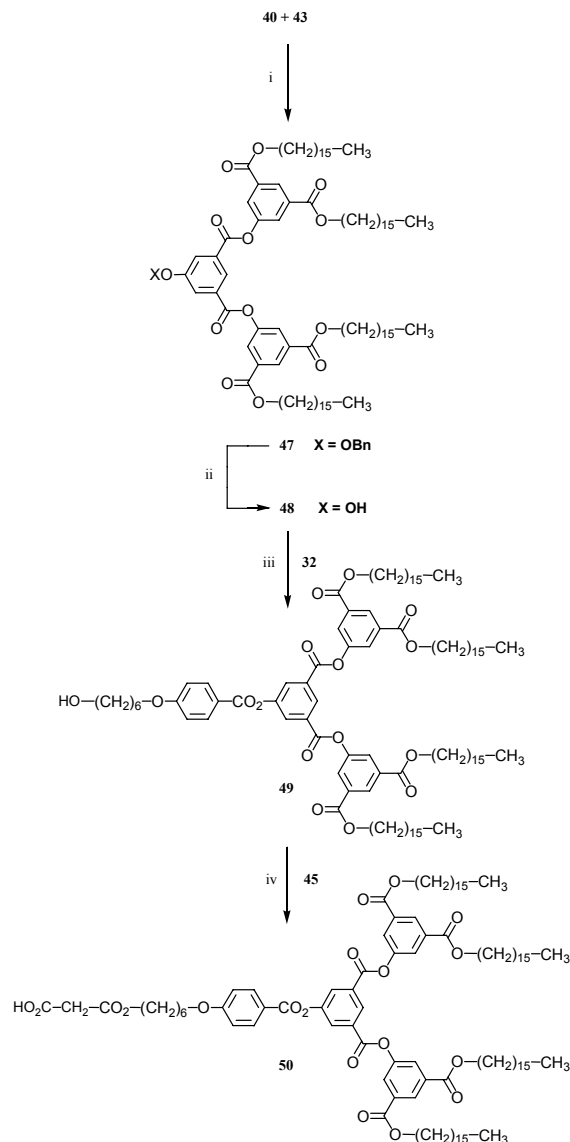


Schéma 11. Réactifs et conditions : i, DPTS, DCC, 4-PPy, CH₂Cl₂, 0 °C et ensuite température ambiante, 96 % ; ii, Pd (10 %)/C, H₂, CH₂Cl₂, EtOH, température ambiante, 93 % ; iii, DPTS, DCC, 4-PPy, CH₂Cl₂, 0 °C et ensuite température ambiante, 83 % ; iv, toluène, 85 °C, 84 %

Le spectre ¹H RMN du dendron à chaînes alkyles protégé de première génération **42** est présenté dans la Figure 48. Les protons isophtaliques apparaissent sous la forme d'un triplet à 8,29 ppm (proton entre les deux esters isophtaliques) et d'un doublet à 7,84 ppm (protons en α de l'hydroxy du phénol). Le triplet a le même déplacement que celui de **19**, composé très proche ayant un silyle comme groupe protecteur, mais le doublet de ce dernier était à 7,67,

montrant bien la différence entre un benzyle éther et un silyle éther dans l'environnement proche sur l'aromatique. La caractéristique principale des produits protégés par un benzyle éther est la présence d'un massif de pics entre 7,3 et 7,5 ppm correspondant aux protons aromatiques ainsi que d'un singulet à 5,15 ppm correspondant au CH₂ lié au phényle. Les trois grandes différences des spectres ¹H RMN des composés terminés par des chaînes alkyles par rapport à ceux des cyanobiphényles sont : i) l'absence de signaux aromatique hormis ceux des isophthalates, ii) l'absence du signal du CH₂ éther portant le cyanobiphényle vers 4,05 ppm, et iii) l'apparition du signal du CH₃ terminal à 0,88 ppm. La déprotection du benzyle simplifie encore le spectre ¹H RMN ne laissant plus que deux signaux aromatiques et ne changeant pas fondamentalement les déplacements des signaux subsistants.

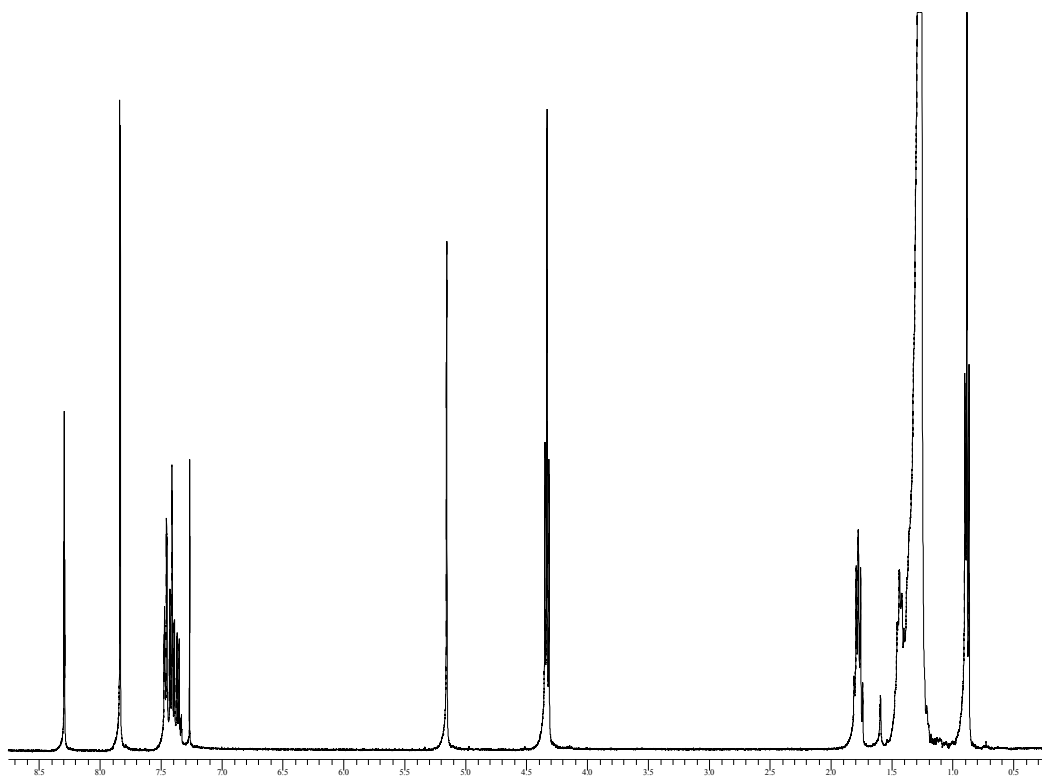


Figure 48. Spectre ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz) de **42**

La Figure 49 montre le spectre ¹H RMN du dérivé d'acide malonique monoester de première génération **46**. Il est très proche de celui de **21**, en dehors des différences générales entre les alkyles et les cyanobiphényles. A noter, toutefois, que le CH₂ malonique apparaît sous la forme d'un singulet à 3,46 ppm, alors qu'il apparaît à 3,39 ppm pour les malonates

disubstitués. Les produits suivants ont tous des spectres ^1H RMN similaires à ceux déjà décrits, ou consistant en la combinaison des spectres des alkyles et des cyanobiphényles, et ne seront donc pas illustrés.

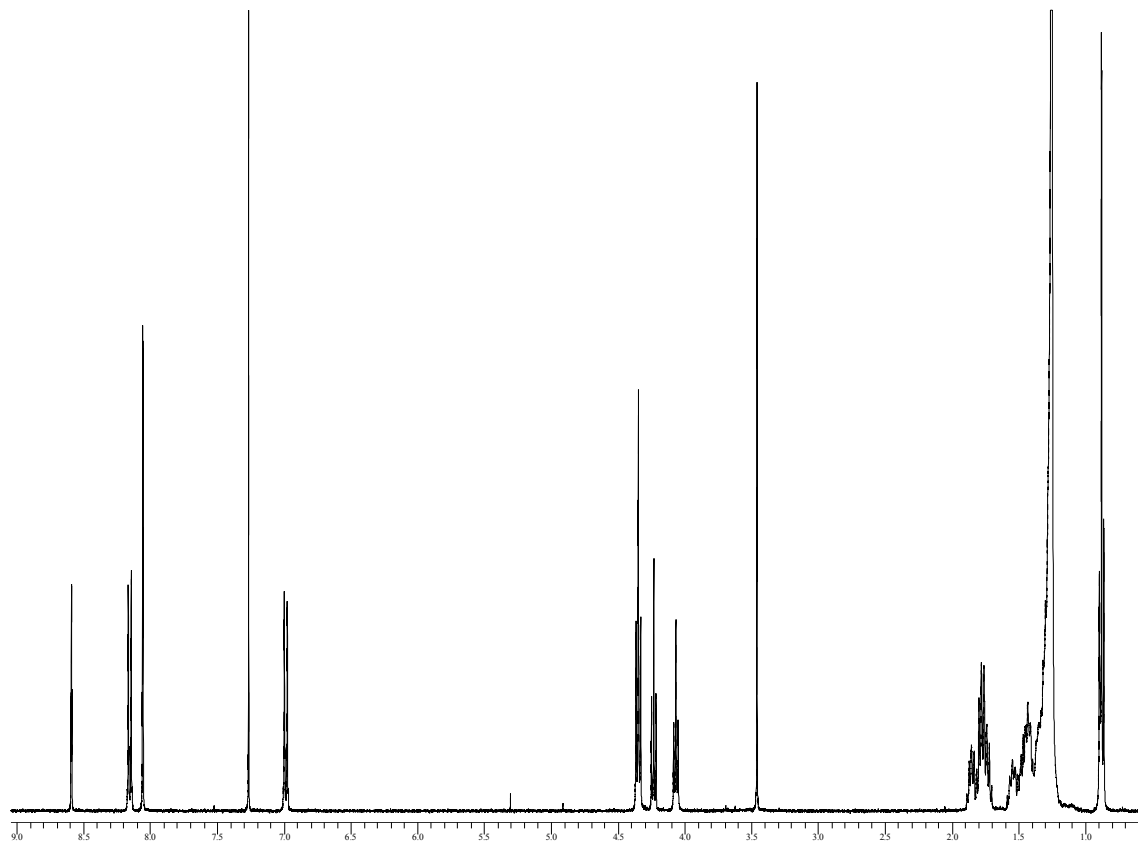


Figure 49. Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz) de **46**

Le Schéma 12 présente la synthèse du dendron cyanobiphényle de deuxième génération. La condensation de la branche cyanobiphényle de deuxième génération **23** avec l'acide **32** a donné l'alcool aliphatique **51**. L'ouverture de l'acide de Meldrum (**45**) par **52** a donné l'hémidendrimère acide carboxylique **52**.

La synthèse de **52** pour la formation des malonates non-symétriques n'était pas nécessaire, comme les hémidendrimères malonates alkyles suffisaient pour tous les former. Cependant, l'histoire synthétique a inclus l'utilisation de **52** dans une des réactions. Le produit final étant le même que si l'hémidendrimère malonate alkyle **50** avait été utilisé, cette réaction n'a pas été refaite.

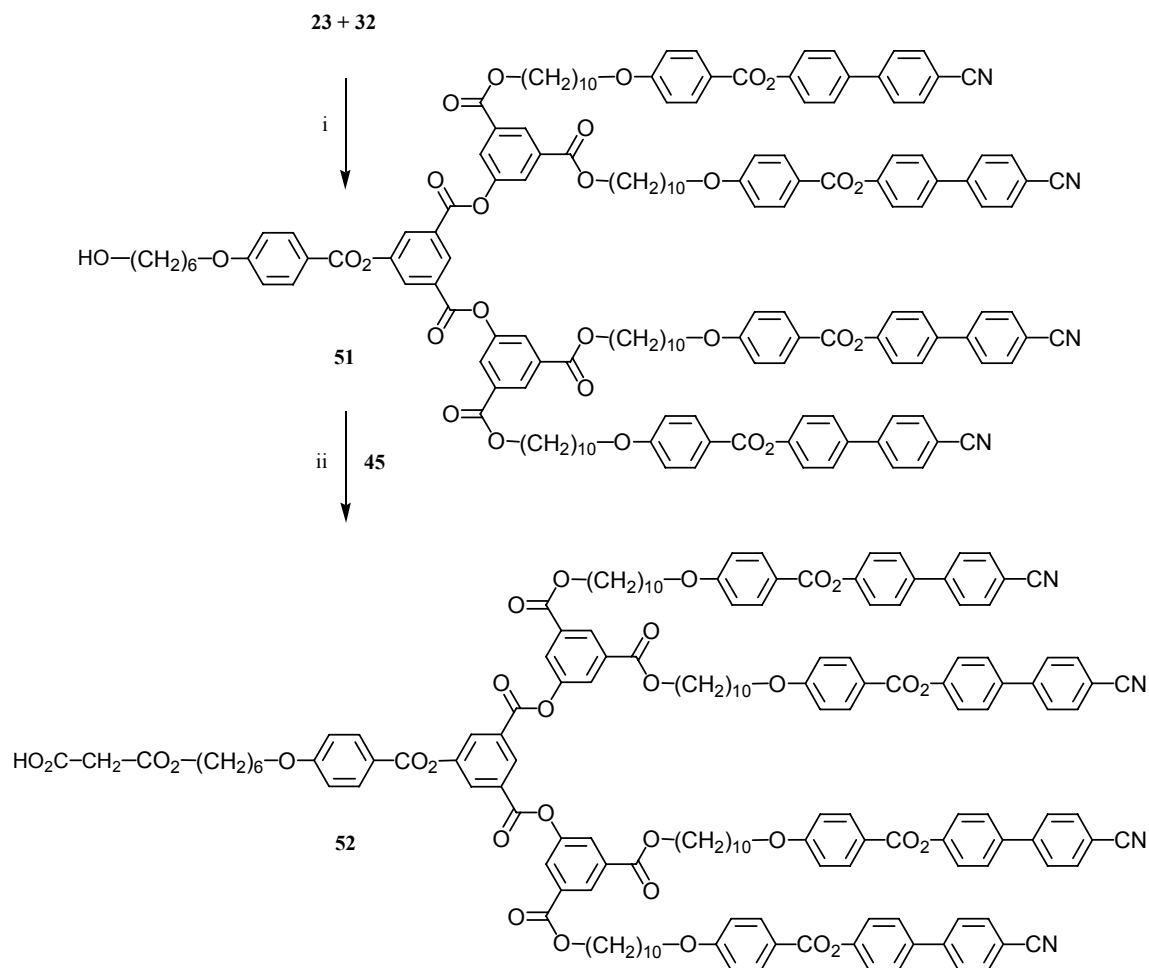


Schéma 12. Réactifs et conditions : i, DPTS, DCC, 4-PPy, CH₂Cl₂, 0 °C et ensuite température ambiante, 85 % ; ii, toluène, 85 °C, 88 %.

La synthèse du dendrimère non-symétrique **36** est illustrée dans le Schéma 13. La condensation du phénol **20** avec l'acide **32** a donné l'alcool aliphatique **53**. L'estérification de **53** avec le dérivé malonique **46** a donné le malonate non-symétrique **54** comprenant deux chaînes alkyles terminales et deux groupes cyanobiphényles. L'addition de **54** au C₆₀ a fourni **36**.

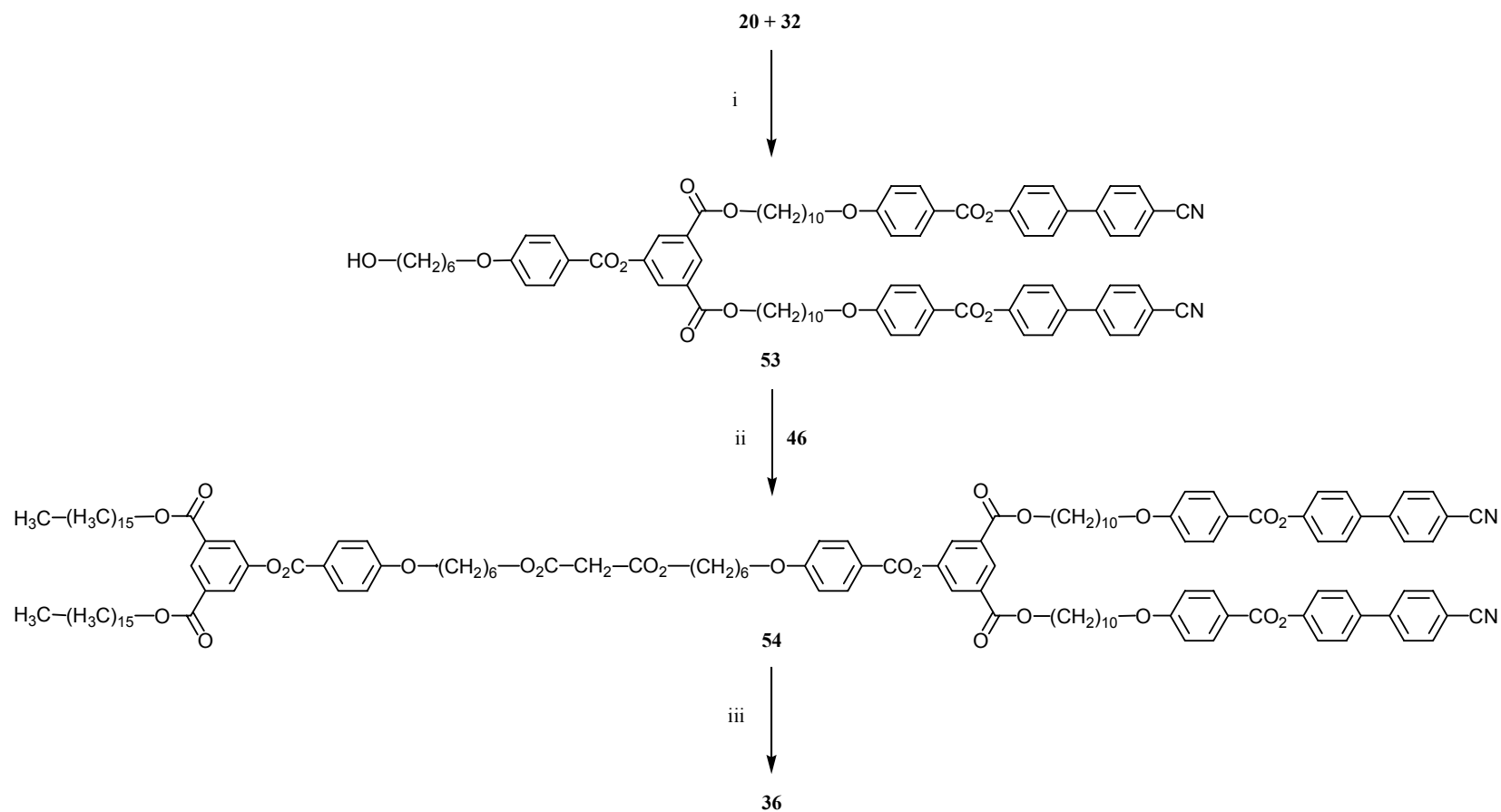


Schéma 13. Réactifs et conditions : i, DPTS, DCC, 4-PPy, CH₂Cl₂, 0 °C et ensuite température ambiante, 93 % ; ii, DPTS, DCC, 4-PPy, CH₂Cl₂, 0 °C et ensuite température ambiante, 95 % ; iv, C₆₀, I₂, DBU, toluène, température ambiante, 62 %.

La synthèse du dendrimère non-symétrique **37** est illustrée dans le Schéma 14. L'estérification de **53** avec le dérivé malonique **50** a donné le malonate non-symétrique **55** comprenant quatre chaînes alkyles terminales et deux groupes cyanobiphényles. L'addition de **55** au C₆₀ a fourni **37**.

La synthèse du dendrimère non-symétrique **38** est illustrée dans le Schéma 15. L'estérification de **51** avec le dérivé malonique **46** a donné le malonate non-symétrique **56** comprenant deux chaînes alkyles terminales et quatre groupes cyanobiphényles. L'addition de **56** au C₆₀ a fourni **38**.

La synthèse du dendrimère non-symétrique **39** est illustrée dans le Schéma 16. L'estérification de **49** avec le dérivé malonique **52** a donné le malonate non-symétrique **58** comprenant quatre chaînes alkyles terminales et quatre groupes cyanobiphényles. L'addition de **58** au C₆₀ a fourni **39**.

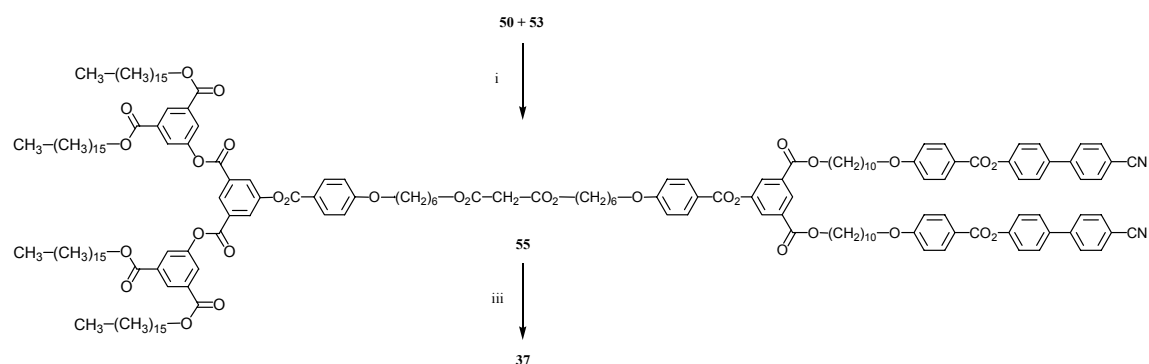


Schéma 14. Réactifs et conditions : i, DPTS, DCC, 4-PPy, CH₂Cl₂, 0 °C et ensuite température ambiante, 34 % ; ii, C₆₀, I₂, DBU, toluène, température ambiante, 51 %.

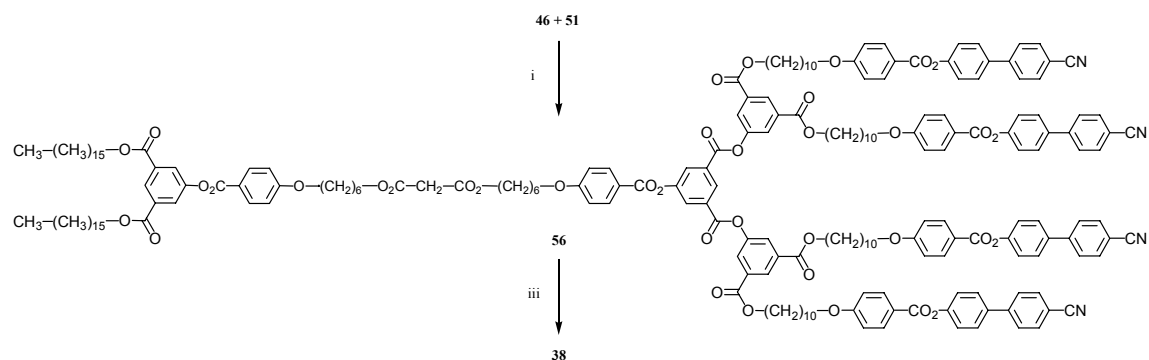


Schéma 15. Réactifs et conditions : i, DPTS, DCC, 4-PPy, CH₂Cl₂, 0 °C et ensuite température ambiante, 54 % ; ii, C₆₀, I₂, DBU, toluène, température ambiante, 55 %.

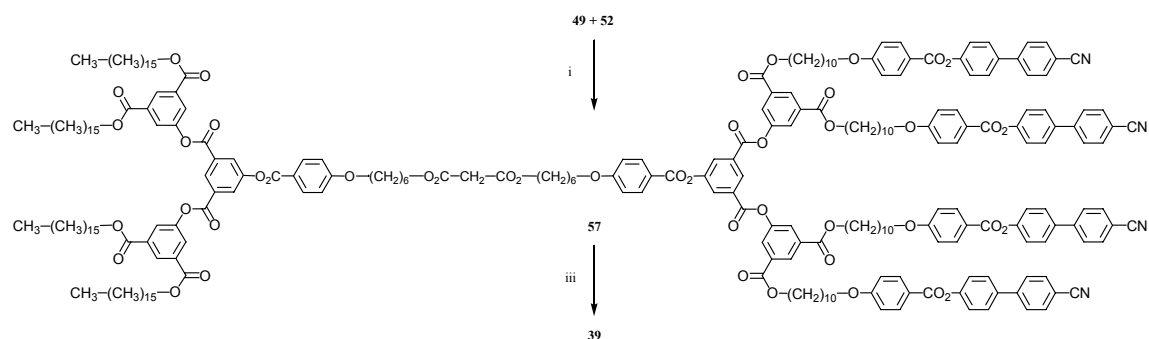


Schéma 16. Réactifs et conditions : i, DPTS, DCC, 4-PPy, CH₂Cl₂, 0 °C et ensuite température ambiante, 40 % ; ii, C₆₀, I₂, DBU, toluène, température ambiante, 67 %.

Les masses moléculaires et les indices de polydispersité des malonates et des fullerènes ont été mesurés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) (sur un appareil équipé d'un réfractomètre) et sont reportés dans le Tableau 5.

Les indices de polydispersité sont tous très proches de 1, qui est la valeur normale théorique pour un dendrimère pur. Nous observons une grande différence entre les valeurs de masses moléculaires obtenues par SEC et les masses moléculaires réelles du fait de la calibration de l'appareil par des standards polystyrènes ne se comportant pas de la même façon que ces dendrimères. La masse moléculaire apparemment inférieure des dérivés du fullerène par rapport à leurs analogues malonates est principalement due aux interactions entre la sphère du fullerène et la matrice polystyrène [74].

Tableau 5. Masses moléculaires (M_w et M_n) et indices de polydispersité des malonates et des fullerènes déterminés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)^a par réfractométrie, ainsi que leurs masses moléculaires réelles (MM)

Composé	M_w	M_n	M_w / M_n	MM
54	4000	3900	1,03	2229
36	3700	3700	1,00	2948
55	4700	4700	1,00	3006
37	4600	4600	1,00	3725
56	6300	6300	1,00	3464
38	5000	5000	1,00	4183
57	7400	7200	1,03	4241
39	6000	6000	1,00	4960

^a THF, Ultrastyrigel 10^3 - 10^4 Å, standards polystyrène.

4.3. Spectrométrie UV-visible

Les dérivés du fullerène ont été caractérisés par spectrométrie UV-visible (Tableau 6). Le spectre d'absorption dans le visible de **39** est présenté dans la Figure 50. Les spectres sont en accord avec une structure méthanofullerène [6-6] fermée [70] avec trois bandes d'absorption vers 690, 490 et 426 nm.

Tableau 6. Bandes d'absorption dans le visible pour les dérivés fullerènes

composé	λ (nm) (ϵ ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$))		
36	426 (2700)	489 (1590)	687 (200)
37	426 (2720)	487 (1620)	687 (200)
38	426 (2930)	483 (1770)	688 (210)
39	426 (3100)	478 (1950)	688 (190)

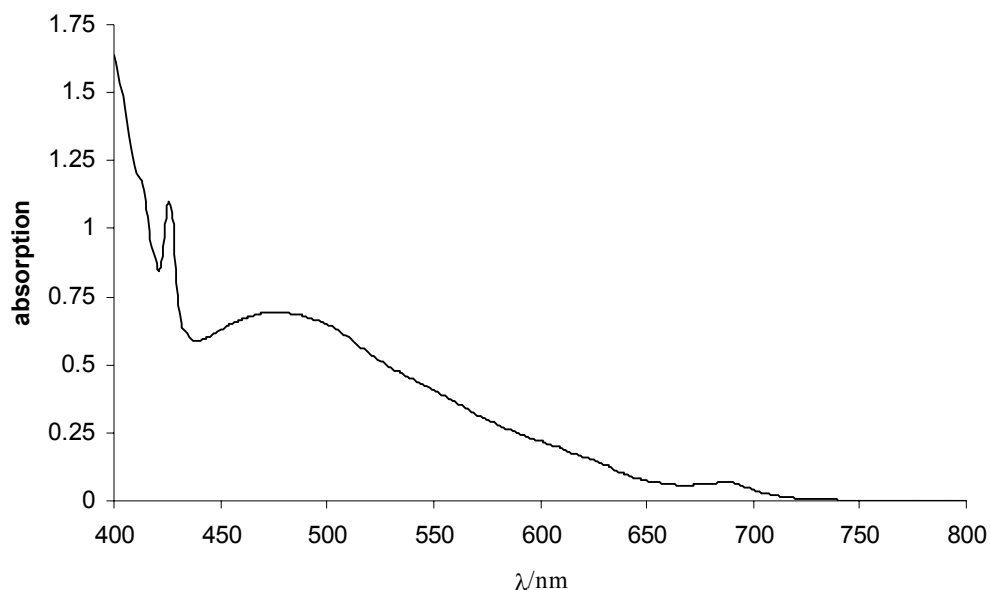


Figure 50. Spectre visible du fullerodendrimère **39**

4.4. Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des dendrimères et dérivés intermédiaires ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC).

Les observations au microscope à lumière polarisée permettent de confirmer le comportement mésomorphe des composés, et les mésophases ont été identifiées à partir de textures caractéristiques : i) les phases smectiques A font apparaître une coexistence de zones homéotropes et de coniques focales ; ii) les phases nématiques montrent des zones homéotropes ou schlieren qui peuvent coexister, et une légère pression sur la préparation fait apparaître un flash coloré ; iii) les phases smectiques C font apparaître une coexistence de zones schlieren et de coniques focales.

4.4.1. Composés intermédiaires

Tous les produits décrits comportant le dérivé cyanobiphényle **9** comme mésogène ont des propriétés mésomorphes, alors que ceux qui en sont dépourvus ne montrent qu'une fusion.

Les propriétés mésomorphes des trois composés intermédiaires mésomorphes **51-53** sont résumées dans le Tableau 7.

Ces trois composés possèdent une large plage liquide-cristalline. Alors que l'alcool aliphatique de première génération **53** présente une phase nématique, les deux composés de deuxième génération **51** et **52** sont smectiques A. Ce comportement est comparable à celui des dendrons phénols pour lesquels on observe une disparition progressive de la phase nématique avec l'accroissement du nombre de génération. Il est intéressant de constater que l'ajout d'une fonction acide malonique à **51** pour former **52** ne change pratiquement pas les propriétés mésomorphes. On remarquera cependant, que l'addition du segment aliphatique diminue assez fortement la température d'isotropisation, comparé aux dendrons phénols de même génération (**20** et **23**), de la même façon que la formation des malonates **21** et **24**.

Tableau 7. Températures de transition de phase des composés intermédiaires

composé	T_g^a (°C)	transition	T (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	$\frac{\Delta H \text{ (kJ·mol}^{-1}\text{)}}{\text{unité mesogène}}$
51	43	S _A → I	196	13	3,3
52	41	S _A → I	200	15	3,8
53	^b	N → I	202	2,9	1,5

^a T_g = température de transition vitreuse. ^b Non détecté.

4.4.2. Dérivés malonates

Les températures de transition de phase et les changements d'enthalpies sont reportés dans le Tableau 8.

Les malonates ont donné naissance à des phases smectiques A (**57**), ou smectiques A et smectiques C (**54**, **55** et **56**). Nous observons une augmentation de la température d'isotropisation avec l'accroissement du nombre d'unité cyanobiphényles (123 et 114 °C pour **54** et **55** qui comprennent deux unités, et 153 et 166 °C pour **56** et **57** qui comprennent quatre

unités). L'influence des groupes alkyles terminaux est plus complexe : lorsqu'ils sont en nombre différent des groupes mésogènes cyanobiphényles (**55** possédant deux groupes cyanobiphényles et quatre groupes terminaux alkyles, et **56** possédant quatre groupes cyanobiphényles et deux groupes alkyles), ils ont tendance à déstabiliser la phase liquide-cristalline (**55** possédant deux groupes cyanobiphényles et quatre groupes terminaux alkyles isotropise à 114 °C alors que **54**, composé de deux groupes de chaque sorte isotropise à 123 °C ; **56** possédant quatre groupes cyanobiphényles et deux groupes alkyles isotropise à 153 °C alors que **57**, composé de quatre groupes de chaque sorte isotropise à 166 °C. Cette tendance peut s'expliquer par la différence de volume propre occupé par des dendrons à chaînes alkyles de différentes générations et tend à montrer que de tels dendrons occupent à peu près le même volume que leurs analogues cyanobiphényles. Il est intéressant de noter que ces malonates ont des températures d'isotropisation beaucoup plus basses que leurs homologues entièrement cyanobiphényles, ainsi qu'un comportement mésomorphe très différent. Ce fait sera discuté dans le Chapitre 6. Un exemple de phase smectique C observée est illustré dans la Figure 51, où la zone homéotrope de la phase smectique A a été remplacée par du schlieren. Cette transition n'est pas détectée par DSC. La transition smectique C – smectique A peut être détectée mais elle est beaucoup plus faible que l'isotropisation, comme par exemple dans le cas de **56** où l'on détecte une transition par DSC à 81 °C (Figure 52).

Tableau 8. Températures de transition de phase des malonates et fullerènes

composé	T_g^a (°C)	transition ^b	T (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	$\frac{\Delta H \text{ (kJ·mol}^{-1}\text{)}}{\text{unité mesogène}}$
54		Cr → S _A	83		
		S _C → S _A	94 ^c		
		S _A → I	123	9,5	4,3
36	35	S _A → I	104	7,6	3,8
55		Cr → S _C	31		
		S _C → S _A	83 ^c		
		S _A → I	114	4,1	2,1
37	34	S _{X1} → S _{X2}	84 ^d	0,4	0,2
		S _{X2} → S _A	89 ^d	0,4	0,2
		S _A → I	108	9,9	5,0
56	^e	S _C → S _A	81	0,7	0,2
		S _A → I	153	12	3,0
38	40	S _A → I	142	16	4,0
57	21	S _A → I	166	24	6,0
39	44	S _A → I	159	27	6,8

^a T_g = température de transition vitreuse. ^b S_A = phase smectique A, S_C = phase smectique C, I = liquide isotrope.

^c Observé par microscopie optique polarisée. ^d Premier chauffage. ^e Non détecté.

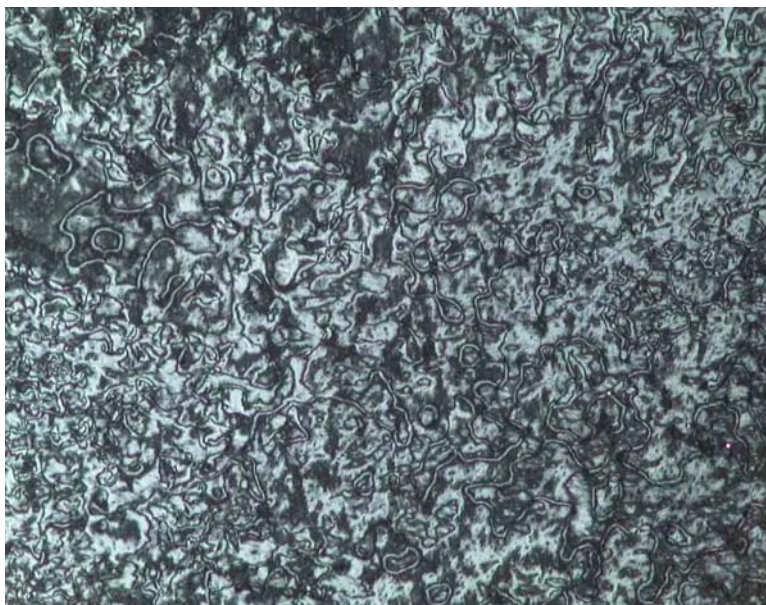


Figure 51. Texture schlieren observée pour le malonate **54** à 88,9 °C

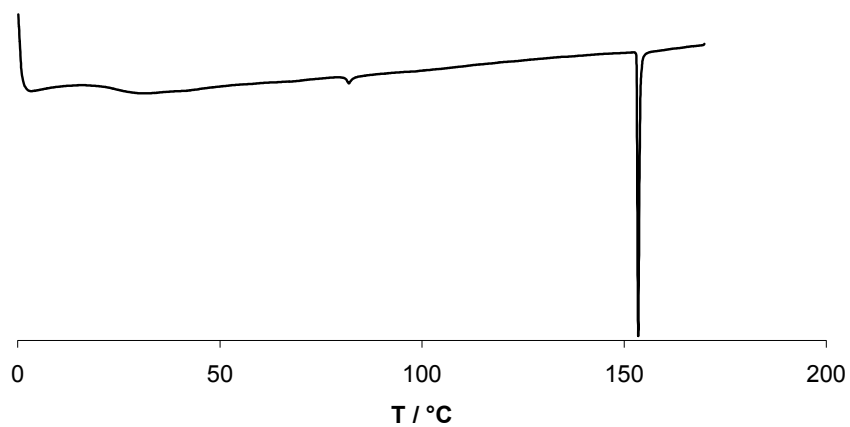


Figure 52. Thermogramme du malonate **56** enregistré durant le deuxième chauffage

4.4.3. Dérivés du fullerène

Les températures de transition de phase et les changements d'enthalpies sont reportés dans le Tableau 8.

Comme pour les dérivés du fullerène uniquement composés de groupes terminaux cyanobiphényles, les températures d'isotropisation des dérivés du fullerène non-symétriques sont plus faibles que celles de leurs homologues malonates d'une dizaine de degrés environ. Nous confirmons que l'addition du fullerène a tendance à simplifier le comportement mésomorphe en favorisant la formation de la phase smectique A. Le composé **37** comprenant quatre chaînes alkyles et deux groupes cyanobiphényles semble, cependant, faire montre d'un plus grand polymorphisme : nous observons, par DSC (Figure 53), deux faibles transitions à 84 et 89 °C, dont la seconde, confirmée au microscope optique à lumière polarisée, est caractérisée par l'apparition d'une sorte de schlieren grossier à la place des zones homéotropes de la phase smectique A (Figures 54 et 55). La première transition n'a pas d'effets visibles au microscope, et seule une analyse par rayons X permettrait de déterminer le type de changement d'organisation qui a lieu.

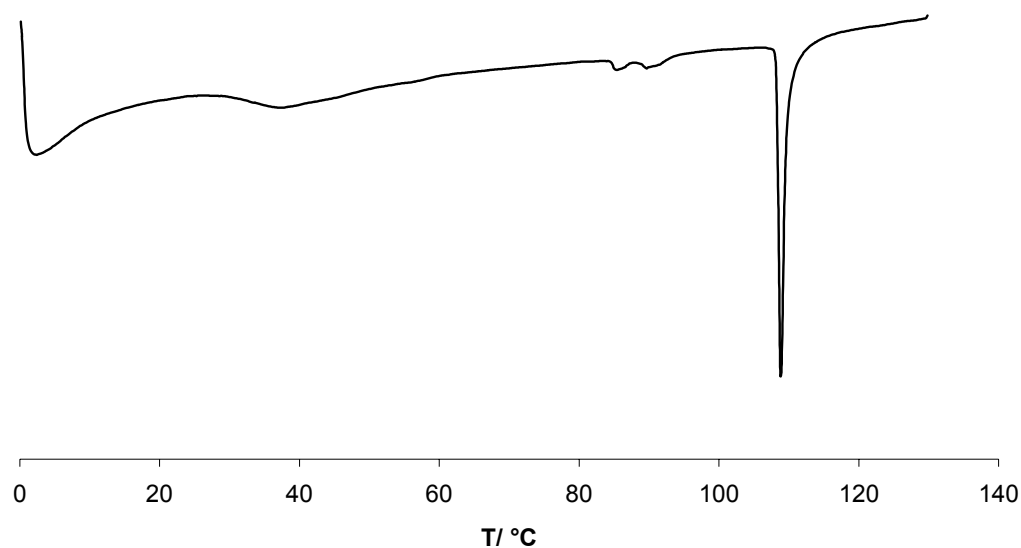


Figure 53. Thermogramme du fullerène **37** enregistrée durant le premier chauffage

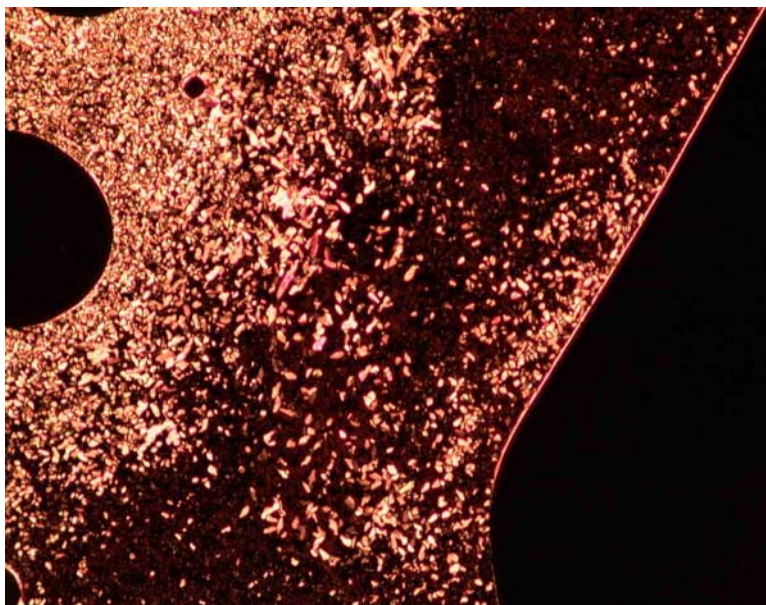


Figure 54. Texture développée par le fullerène 37 à 100, 0 °C

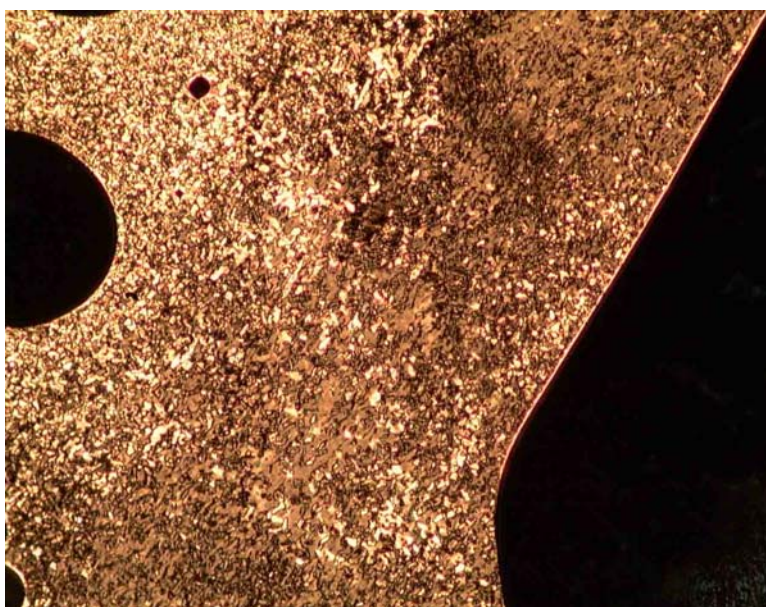


Figure 55. Texture développée par le fullerène 37 à 89,3 °C

4.5. Conclusions

Nous avons synthétisé des dendrimères mésomorphes non-symétriques comprenant une partie dendritique cyanobiphényle et une partie dendritique à chaînes alkyles terminales contenant du C₆₀, à partir de précurseurs malonates, pour les générations une et deux. Tous ces

composés, ainsi que leurs intermédiaires contenant le groupement cyanobiphényles présentent un comportement mésomorphe énantiotrope.

Ces composés constituent un exemple du concept de dendrimères liquides-cristallins non-symétriques et ouvrent la voie à de nombreuses possibilités de variations fonctionnelles des dendrons. L'utilisation de dendrons possédant des fonctions complémentaires (par exemple formant une liaison hydrogène) pourrait induire des organisations spécifiques ainsi que des comportements thermotropes ou lyotropes intéressants.

Chapitre 5. Dendrimères racémiques

5.1. Introduction

Le concept développé dans ce chapitre est l'étude de l'influence d'un groupement mésogène chiral sur les propriétés liquides-cristallines de dendrimères aryles esters, ainsi que l'influence d'un changement de structure dans le branchement. Pour des raisons pratiques, ce travail a été effectué avec des composés racémiques, ce qui permet déjà de se rendre compte de l'intérêt potentiel de ces produits.

Nous avons décidé d'utiliser le même groupe mésogène que Hult *et al.* [56, 57] dans le but de voir si nous observerions aussi des phases smectiques C. Nous avons, de plus, voulu savoir si l'introduction d'un défaut structurel dans le branchement aryle, sous forme de l'absence d'un groupe mésogène par aryle terminal, pouvait induire une déstabilisation suffisante pour provoquer l'apparition d'un mésomorphisme différent de celui des composés réguliers.

Nous avons préparé deux types de structures : i) les structures dendritiques **58-60** (Figure 56), et ii) une structure quasi-dendritique hybride, à mi-chemin entre la première et la deuxième génération **61** (Figure 56). Ces composés ont été conçus pour mettre en évidence, i) l'influence de la génération du dendrimère (**58** : première génération, **59** : deuxième génération, **60** : troisième génération) sur les propriétés thermiques et liquides-cristallines, et ii) l'influence de l'introduction d'une sorte de défaut dans la structure dendritique. Les dendrimères ont été préparés en appliquant une méthode synthétique convergente [10].

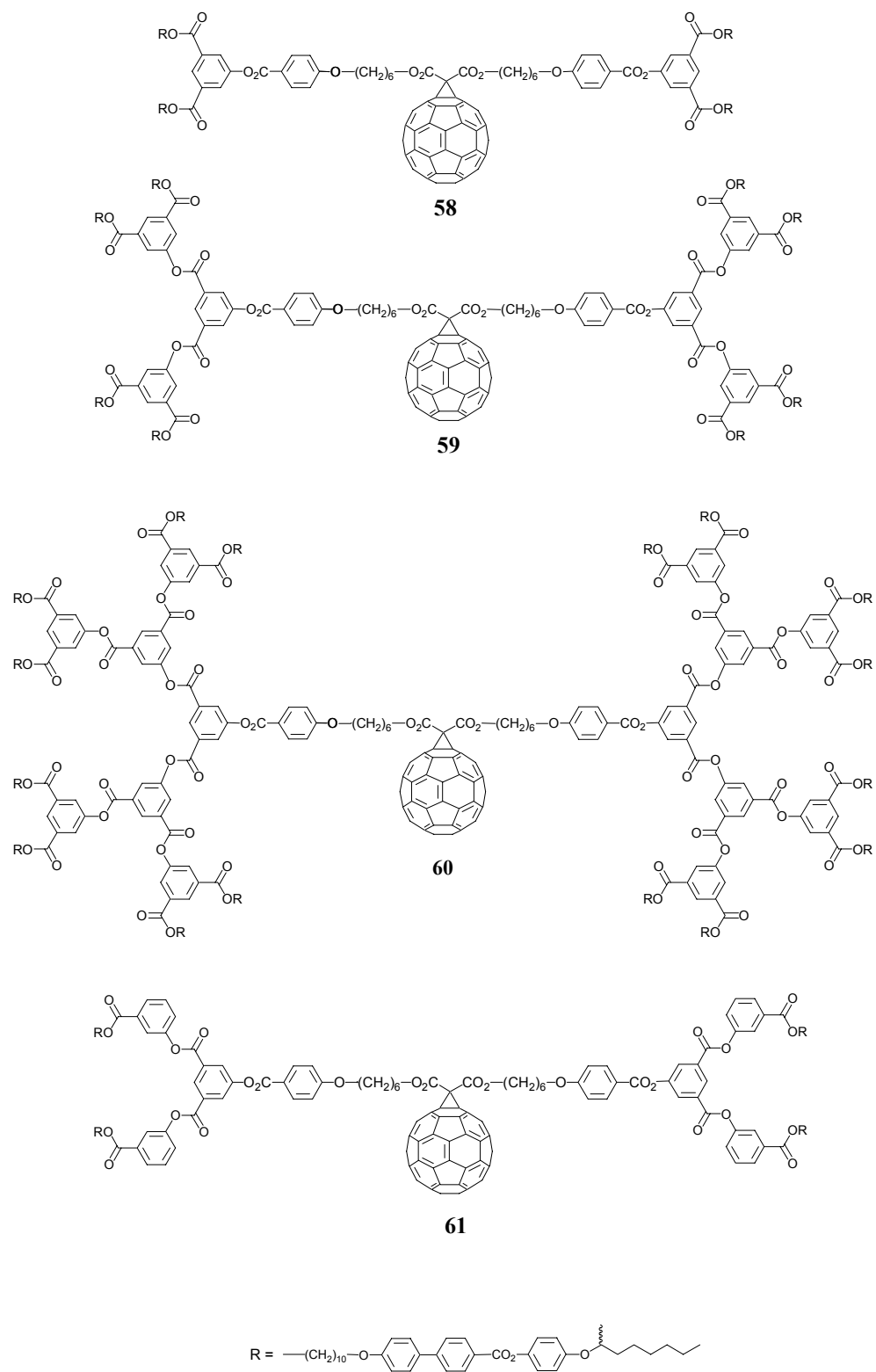


Figure 56. Structures des dendrimères **58-61**

5.2. Synthèses

5.2.1. Promoteur liquide-cristallin

Le Schéma 17 montre la synthèse du promoteur liquide-cristallin **62** en deux voies parallèles : i) la protection de la fonction acide carboxylique de l'acide 4'-hydroxybiphényl-4-carboxylique (**63**) avec du méthanol, en présence d'acide *p*-toluènesulfonique (PtsOH), a donné l'intermédiaire **64**, dont l'éthérisation de Williamson avec **10** en présence de K₂CO₃ a donné l'alcool aliphatique **65**, lequel a été déprotégé en milieu basique (KOH) pour fournir l'acide carboxylique **66**, et ii) le traitement du 4-benzyloxyphénol (**67**) avec l'octan-2-ol racémique (**68**), par éthérisation de Mitsunobu, a donné l'intermédiaire **69**, dont la déprotection par hydrogénolyse a fourni le phénol **70**. Le couplage de **66** et **70**, en présence de DCC, DPTS et 4-PPy, a donné le promoteur liquide-cristallin **62**.

Il est à noter que cette synthèse diffère quelque peu de celle de Hult *et al.* [57], puisqu'elle a été effectuée alors que les détails de leur synthèse n'étaient pas encore publiés. De plus, leur promoteur liquide-cristallin est terminé par une fonction acide carboxylique, contrairement au nôtre qui est un alcool aliphatique, comme leurs esters sont inversés par rapport aux nôtres dans les branchements. En outre, bien que notre synthèse comporte deux étapes de moins, le rendement total est inférieur de 10 % à cause du mauvais rendement de l'éthérisation de Williamson.

Le spectre ¹H RMN de **62** est présenté sur la Figure 57. Le signal le plus caractéristique est le multiplet qui correspond au H porté par le carbone asymétrique à 4,33 ppm. La partie aromatique du spectre est bien résolue et ressemble à celle de **9**. La principale différence entre les parties aromatiques est la fonction terminale carbonitrile dans **9** et la fonction 2-oxyoctyle dans **62**. Ceci se traduit dans le spectre par la présence d'un doublet à 7,74 ppm pour **9**, qui est remplacé par un doublet à 6,92 ppm pour **62**. Un autre signal caractéristique du spectre de **62** est celui dû au CH₃ de la chaîne aliphatique qui apparaît sous la forme d'un triplet à 0,88 ppm; le doublet correspondant au CH₃ lié au carbone asymétrique apparaît malheureusement au milieu des autres signaux aliphatiques entre 1,2 et 1,4 ppm.

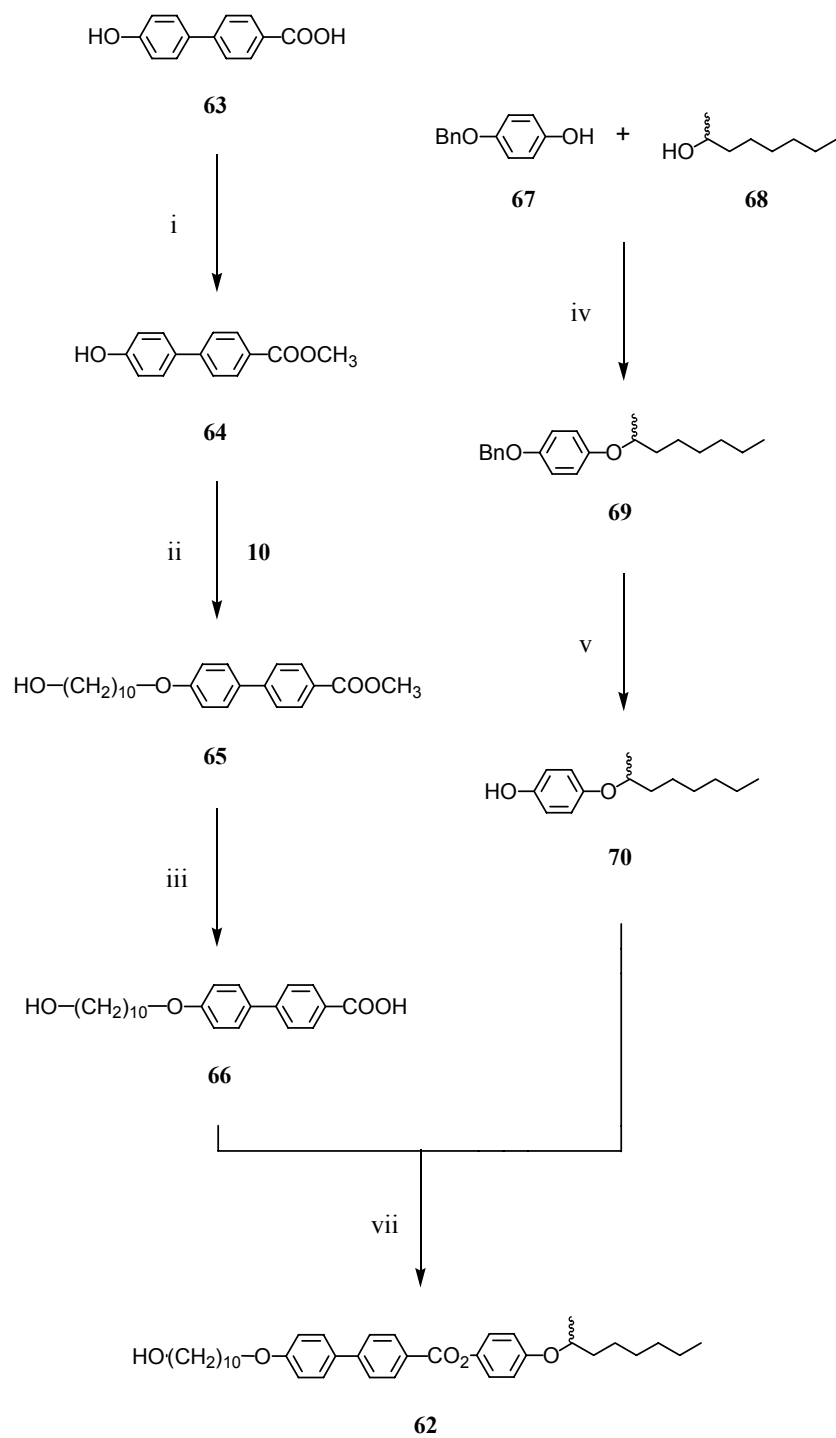


Schéma 17. Réactifs et conditions : i, MeOH, PTsOH, toluène, 80 °C, 81 % ; ii, K₂CO₃, DMF, THF, 70 °C, 55 % ; iii, KOH, MeOH, 96 % ; iv, PPh₃, DEAD, toluène, CH₂Cl₂, température ambiante, 85 % ; v, Pd (10 %)/C, H₂, CH₂Cl₂, EtOH, température ambiante, 89 % ; vi, DPTS, DCC, 4-PPy, CH₂Cl₂, 0 °C et ensuite température ambiante, 91 %

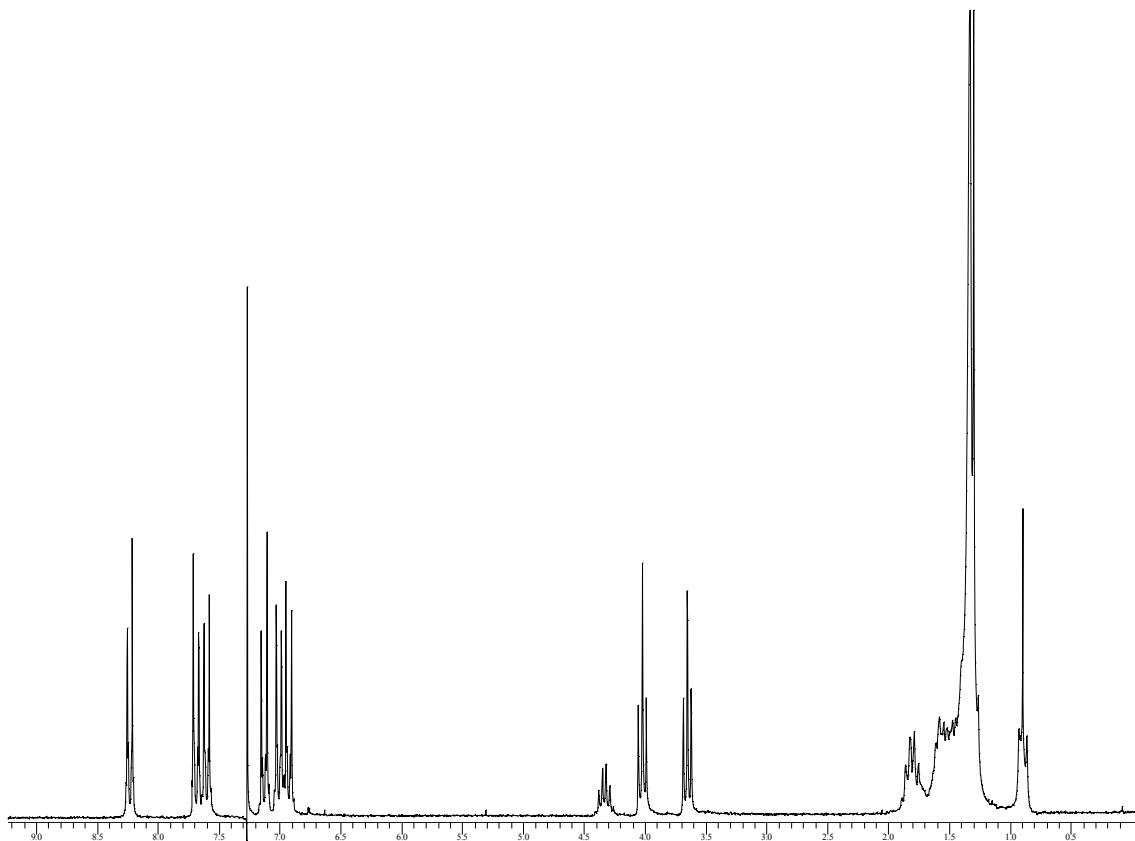


Figure 57. Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 200 MHz) de **62**

5.2.2. Structures dendritiques

La synthèse du dendrimère de première génération **58** est illustrée dans le Schéma 18. L'estérification du diacide **18** [64] avec **62** a donné la branche protégée **71**. L'enlèvement du groupe protecteur silyle avec $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ a donné le phénol intermédiaire **72**, qui a été condensé avec **16** [32] pour donner le malonate **73**. L'addition de **73** au C_{60} a fourni **58**.

La synthèse du dendrimère de deuxième génération **59** (Schéma 19), et de troisième génération **60** (Schéma 20) est basée sur la croissance convergente du dérivé phénol intermédiaire, qui est préparé en faisant réagir le diacide **18** [64] avec le phénol obtenu à partir du dendron de génération précédente, suivie par la déprotection du substituant silyle avec $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$. L'estérification du dérivé phénol avec le diacide **16** [32] a donné le malonate correspondant, qui a été utilisé dans la réaction d'addition avec le C_{60} .

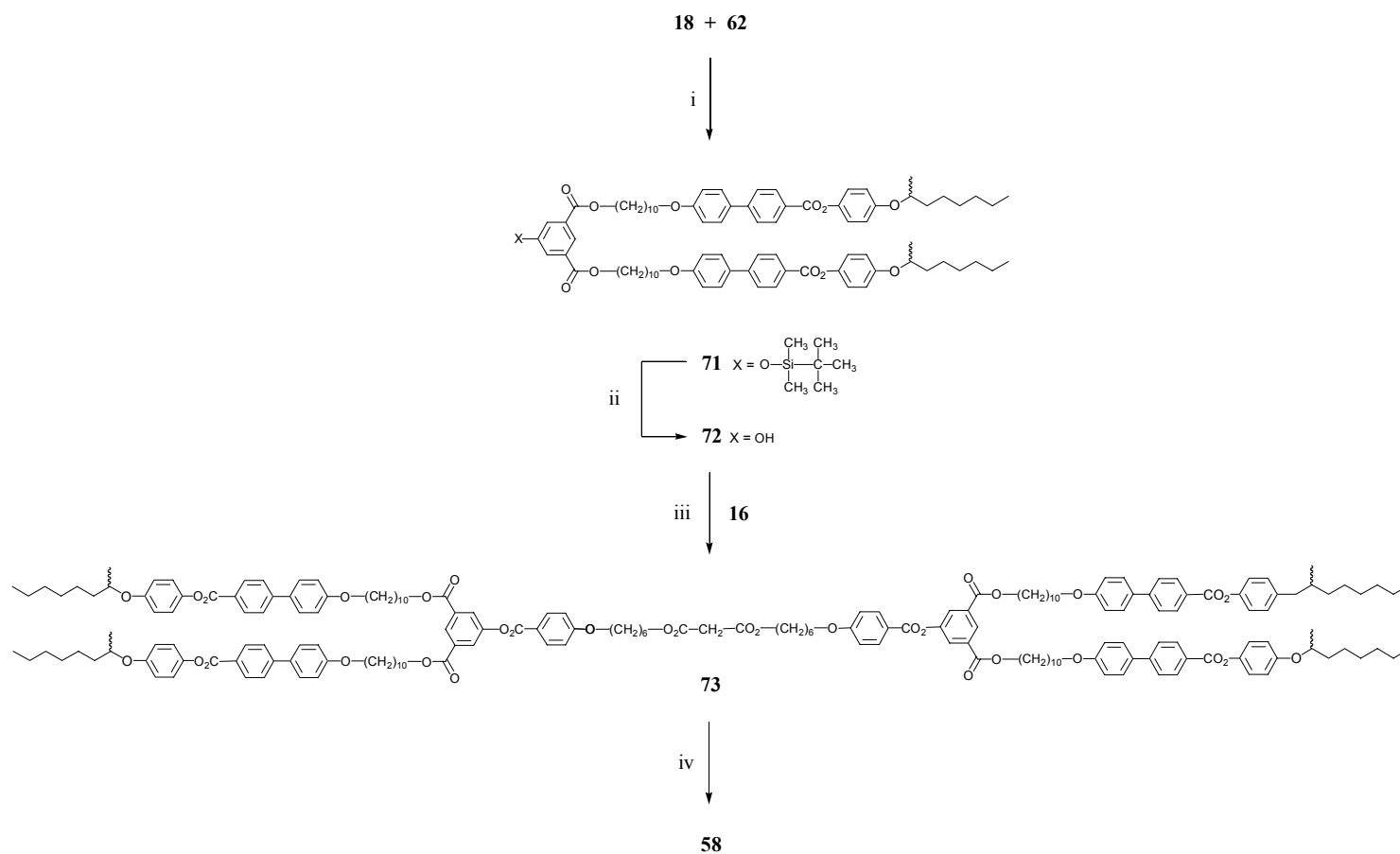


Schéma 18. Réactifs et conditions : i, DPTS, DCC, 4-PPy, CH₂Cl₂, 0 °C et ensuite température ambiante, 92 % ; ii, Zn(BF₄)₂, H₂O, THF, température ambiante, 90 % ; iii, DPTS, DCC, 4-PPy, CH₂Cl₂, 0 °C et ensuite température ambiante, 92 % ; iv, C₆₀, I₂, DBU, toluène, température ambiante, 30 %

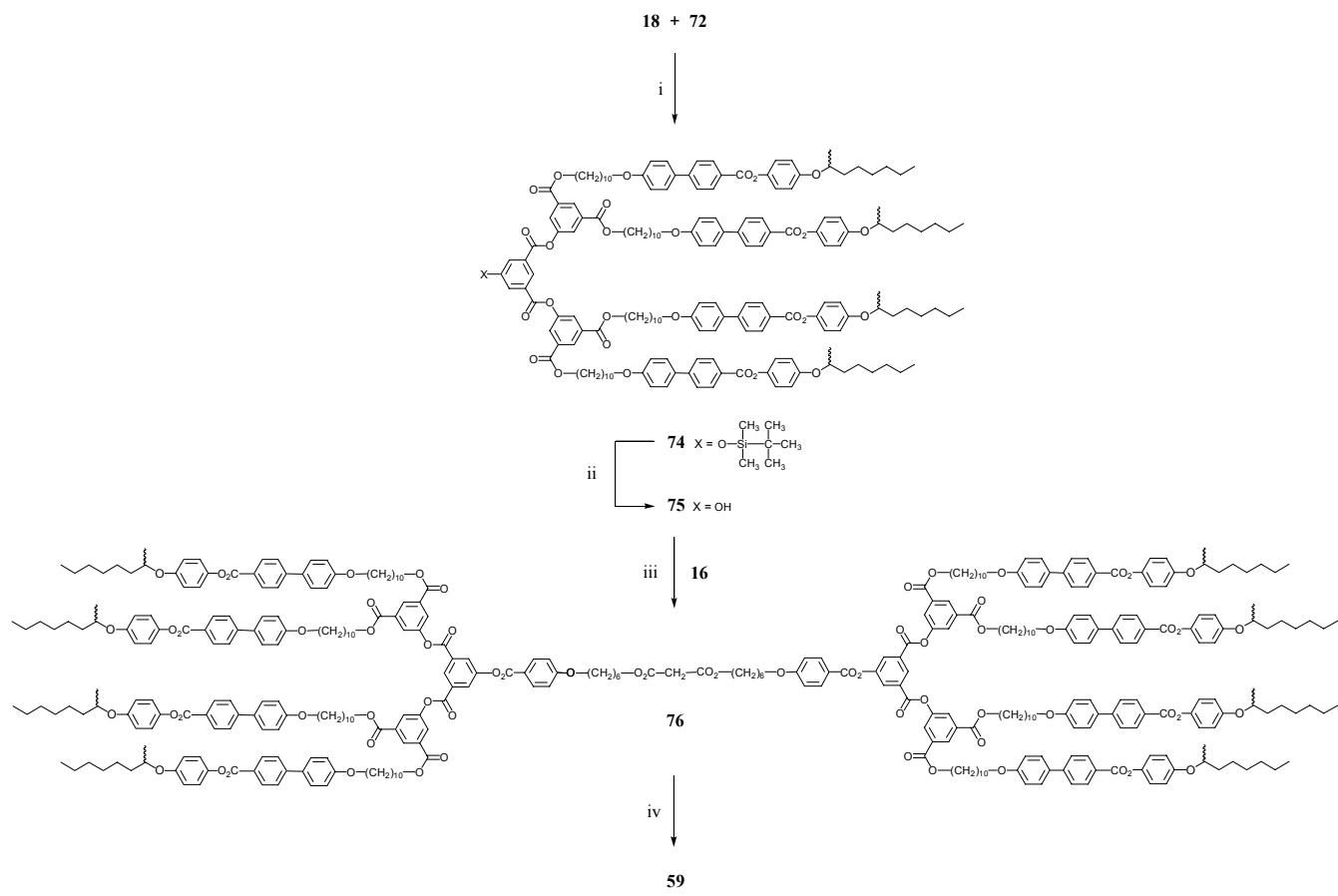


Schéma 19. *Réactifs et conditions* : i, DPTS, DCC, 4-PPy, CH₂Cl₂, 0 °C et ensuite température ambiante, 85 % ; ii, Zn(BF₄)₂, H₂O, THF, température ambiante, 91 % ; iii, DPTS, DCC, 4-PPy, CH₂Cl₂, 0 °C et ensuite température ambiante, 76 % ; iv, C₆₀, I₂, DBU, toluène, température ambiante, 69 %

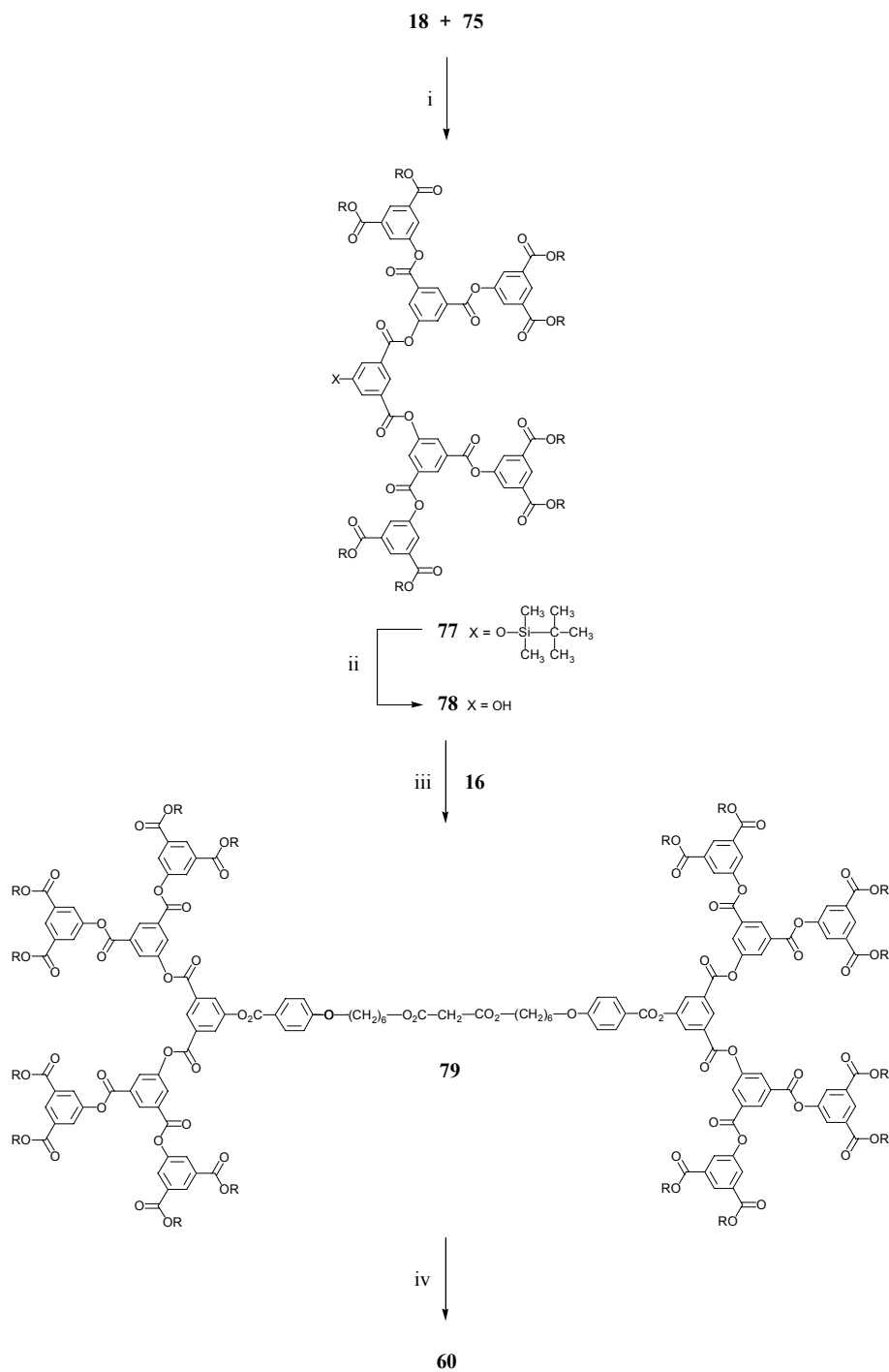


Schéma 20. Réactifs et conditions : i, DPTS, DCC, 4-PPy, CH₂Cl₂, 0 °C et ensuite température ambiante, 83 % ; ii, Zn(BF₄)₂, H₂O, THF, température ambiante, 73 % ; iii, DPTS, DCC, 4-PPy, CH₂Cl₂, 0 °C et ensuite température ambiante, 67 % ; iv, C₆₀, I₂, DBU, toluène, température ambiante, 38 %. Pour R, voir Figure 56

5.2.3. Structure quasi-dendritique

La synthèse du quasi-dendrimère de deuxième génération **61** s'est déroulée de manière similaire à celle d'un dendrimère normal de deuxième génération.

La synthèse du quasi-dendron phénol de première génération **80** est illustrée dans le Schéma 21. La protection de la fonction phénol de l'acide 3-hydroxybenzoïque (**81**) par le bromure de benzyle (**82**), en présence de NaOH, a donné l'acide carboxylique **83**, dont le couplage avec **62**, en présence de DCC, DPTS et 4-PPy, a fourni l'ester **84**, qui a été déprotégé par hydrogénolyse pour donner le phénol **80**, comportant un seul groupe mésogène.

Le spectre ^1H RMN de **80** est présenté sur la Figure 58. La présence du phénol disubstitué en 1,3 complique la partie correspondant aux signaux des protons aromatiques : ces signaux apparaissent, pour certains, au milieu des doublets aromatiques du groupe mésogène, et possèdent une haute multiplicité. Pour **84**, cette partie du spectre est encore compliquée par la présence du benzyle. Contrairement à un isophthalate protégé, le déplacement des signaux des protons en ortho de l'éther du phényle substitué en 1,3 est assez différent de celui de son analogue déprotégé : la différence entre le composé benzylé et le phénol est environ de 0,05 ppm pour un isophthalate, alors qu'elle atteint 0,14 ppm entre **80** et **84**.

La synthèse du quasi-dendrimère de deuxième génération **61** est illustrée dans le Schéma 22. Elle est semblable à celle du dendrimère **59**, le dendron phénol de première génération **72** étant simplement remplacé par le quasi-dendron **80**.

Le spectre ^1H RMN de **61** est présenté sur la Figure 59. Mis à part les caractéristiques habituelles des spectres de fullerodendrimères, il est intéressant de noter le changement de déplacement des signaux des protons du phényle diester en 1,3 **61** par rapport au phénol **80** : i) les signaux du proton situé en α des deux fonctions ainsi que du proton situé en α du carboxy subissent un déblindage de 0,38 ppm, ii) le signal du proton situé en β du carboxy subit un déblindage de 0,22 ppm, et iii) le signal du proton situé en α de l'oxy subit un déblindage de 0,41 ppm. L'estérification du phénol de **80** induit un important changement sur tous les signaux de cet aromatique et non plus seulement sur ceux correspondant aux protons en ortho de la fonction ; ce changement correspond à celui auquel on s'attend à partir des tables de valeurs de la littérature [73]. Les déplacements des signaux correspondant aux

protons de ce phényle ne varient pas en passant de **85** à **61**, et le reste des signaux des spectres est similaire aux spectres des composés analogues précédemment décrits.

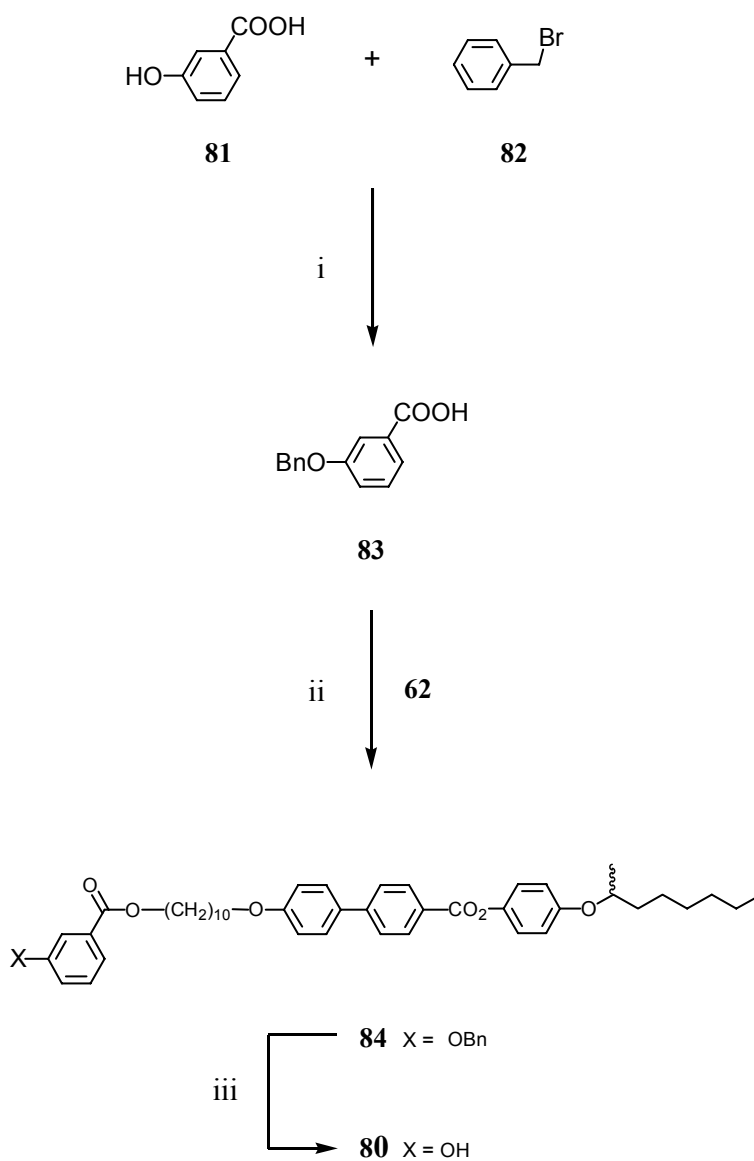


Schéma 21. Réactifs et conditions : i, NaOH, acétone, EtOH, reflux, 63 % ; ii, DPTS, DCC, 4-PPy, CH₂Cl₂, 0 °C et ensuite température ambiante, 84 % ; iii, Pd (10 %)/C, H₂, CH₂Cl₂, EtOH, température ambiante, 81 %

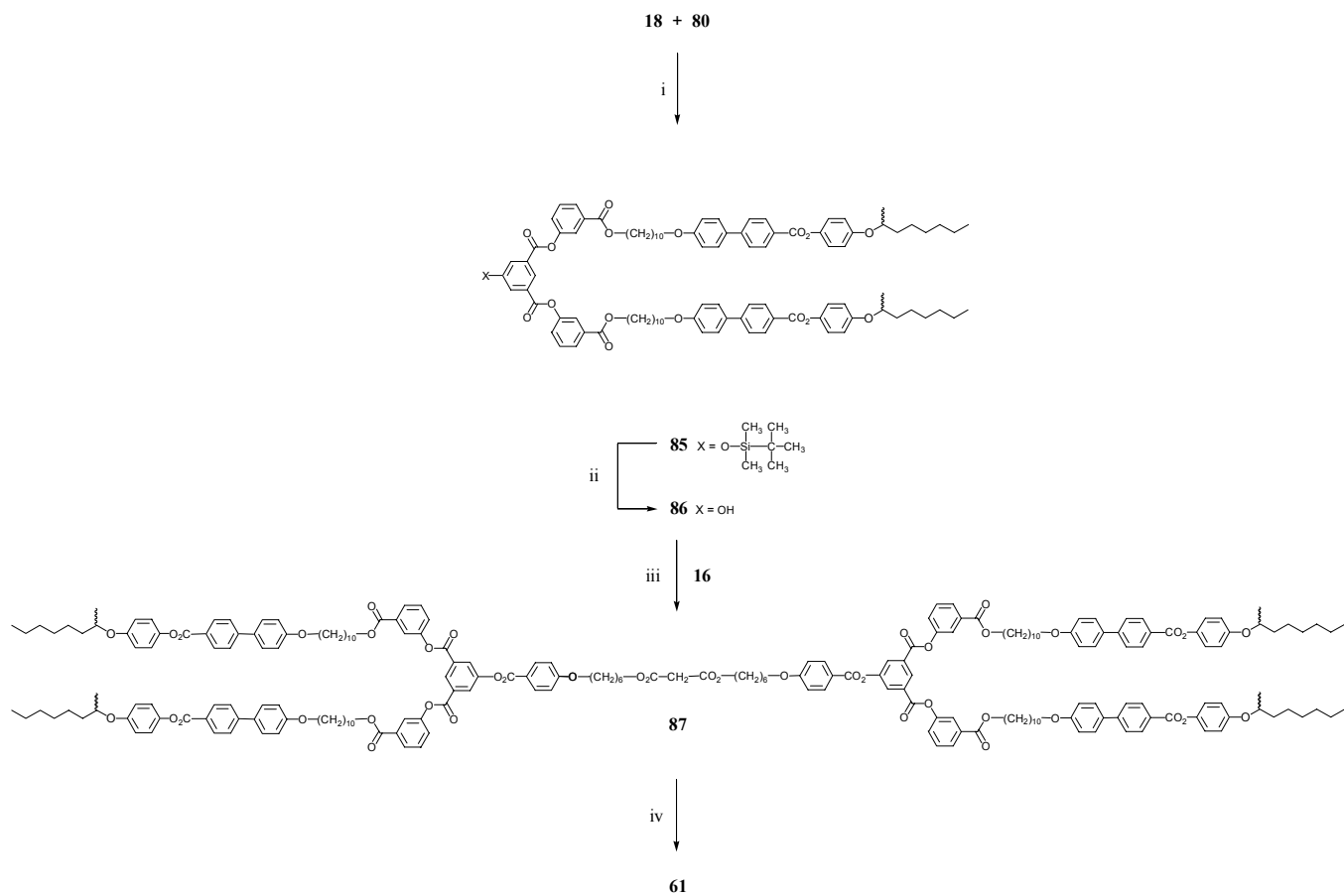


Schéma 22. Réactifs et conditions : i, DPTS, DCC, 4-PPy, CH_2Cl_2 , 0°C et ensuite température ambiante, 78 % ; ii, $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$, H_2O , THF, température ambiante, 99 % ; iii, DPTS, DCC, 4-PPy, CH_2Cl_2 , 0°C et ensuite température ambiante, 88 % ; iv, C_{60} , I_2 , DBU, toluène, température ambiante, 20 %

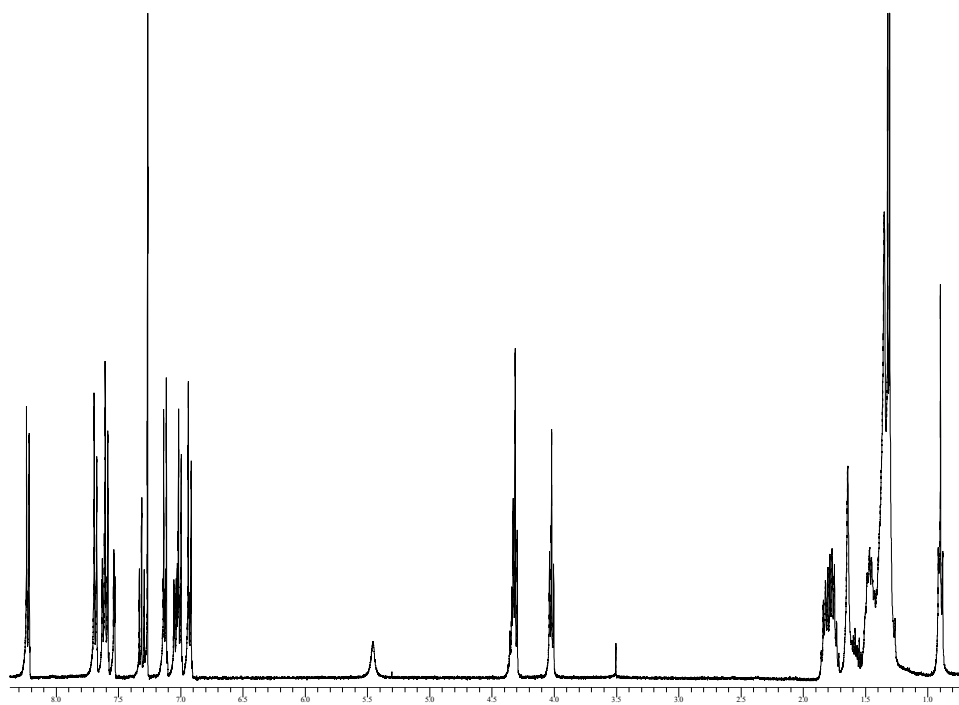


Figure 58. Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz) de **80**

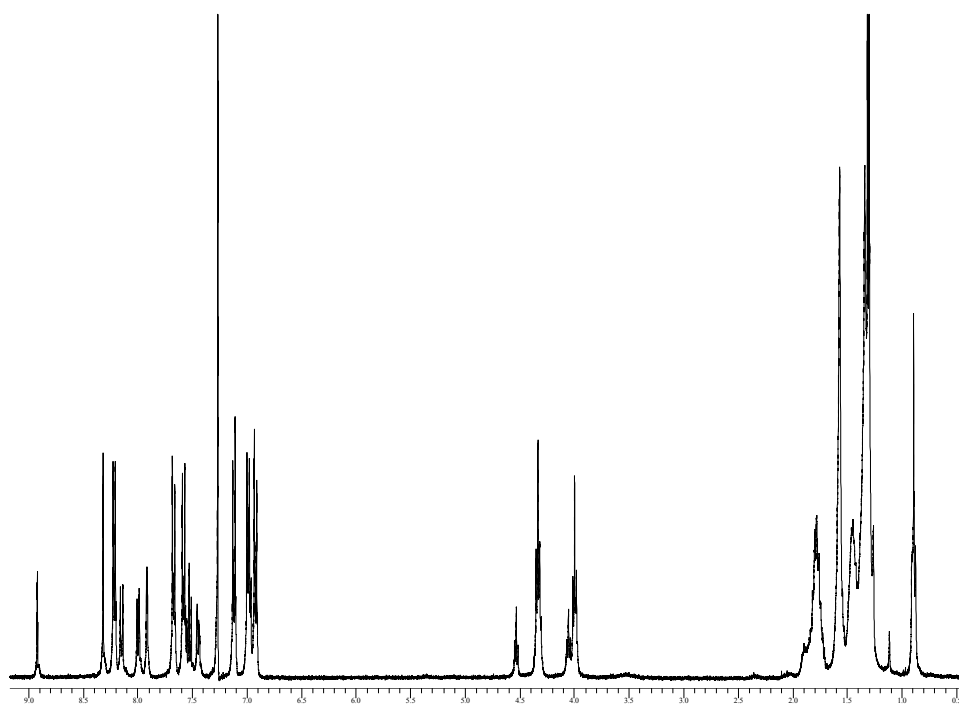


Figure 59. Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz) de **61**

Les masses moléculaires et les indices de polydispersité des malonates et des fullerènes ont été mesurés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) (sur un appareil équipé d'un réfractomètre) et sont reportés dans le Tableau 9.

Les indices de polydispersité sont tous très proches de 1, qui est la valeur normale théorique pour un dendrimère pur. Nous observons une grande différence entre les valeurs de masses moléculaires obtenues par SEC et les masses moléculaires réelles du fait de la calibration de l'appareil par des standards polystyrènes ne se comportant pas de la même façon que ces dendrimères. La masse moléculaire apparemment inférieure des dérivés du fullerène par rapport à leurs analogues malonates est principalement due aux interactions entre la sphère du fullerène et la matrice polystyrène [74].

Tableau 9. Masses moléculaires (M_w et M_n) et indices de polydispersité des malonates et des fullerènes déterminés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)^a par réfractométrie, ainsi que leurs masses moléculaires réelles (MM)

Composé	M_w	M_n	M_w / M_n	MM
73	6300	6100	1,04	3100
58	5000	5000	1,00	3819
76	9200	9200	1,00	5984
59	8200	8200	1,00	6702
79	14700	14200	1,04	11751
60	14300	14300	1,00	12469
87	6300	6200	1,00	3580
61	4800	4800	1,00	4299

^a THF, Ultrastyrigel 10^3 - 10^4 Å, standards polystyrène.

5.3. Spectrométrie UV-visible

Les dérivés du fullerène ont été caractérisés par spectrométrie UV-visible (Tableau 10). Le spectre d'absorption dans le visible de **60** est présenté dans la Figure 60. Les spectres sont en accord avec une structure méthanofullerène [6-6] fermée [71] avec trois bandes d'absorption vers 690, 490 et 426 nm.

Tableau 10. Bandes d'absorption dans le visible pour les dérivés fullerènes

Composé	λ (nm) (ϵ (dm ³ ·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹))		
58	426 (2770)	483 (1740)	685 (190)
59	426 (2740)	482 (1720)	688 (190)
60	426 (3100)	485 (1870)	688 (190)
61	426 (2660)	487 (1670)	687 (190)

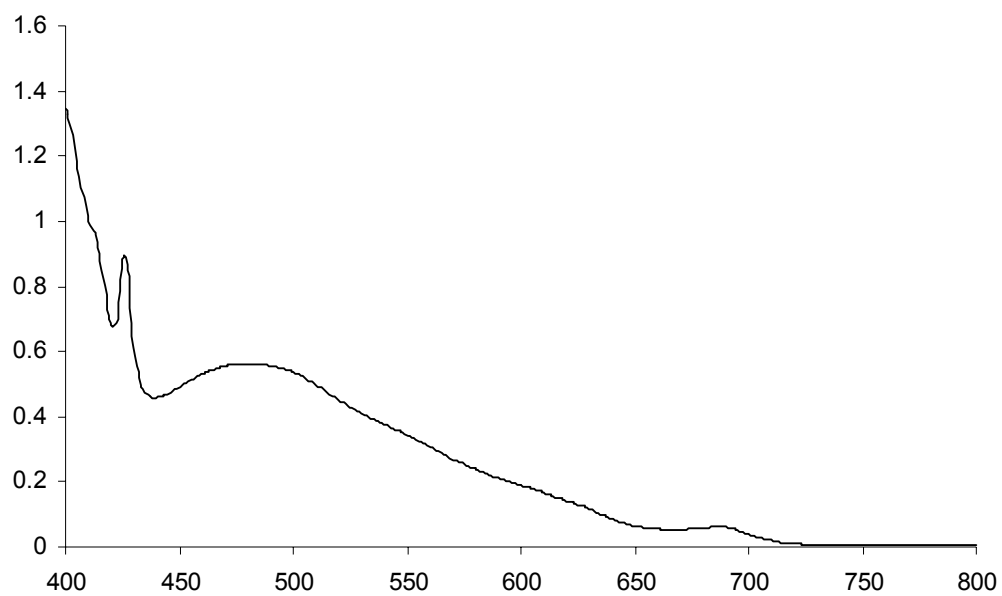


Figure 60. Spectre visible du fullerodendrimère **60**

5.4. Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des dendrimères et dérivés intermédiaires ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC).

Les observations au microscope à lumière polarisée permettent de confirmer le comportement mésomorphe des composés, et les mésophases ont été identifiées à partir de textures caractéristiques : i) les phases smectiques A font apparaître une coexistence de zones homéotropes et de coniques focales ; ii) les phases nématiques montrent des zones homéotropes ou schlieren qui peuvent coexister, et une légère pression sur la préparation fait apparaître un flash coloré ; iii) les phases smectiques C font apparaître une coexistence de zones schlieren et de coniques focales.

5.4.1. Composés intermédiaires

Tous les produits décrits utilisent le dérivé **62** comme mésogène. Ce composé montre une phase smectique C de 90 à 95 °C, suivie d'une phase smectique A de 95 à 133 °C (Tableau 11).

Les propriétés mésomorphes des composés intermédiaires sont résumées dans le Tableau 12. Nous observons une augmentation de la température d'isotropisation en fonction du nombre de génération, et, généralement, une augmentation de cette température après la déprotection. Les quasi-dendrons ont des températures d'isotropisation plus basses que tous les dendrons réguliers, du fait de leur architecture, mais suivent le même comportement si on les considère comme une famille séparée : i) la température d'isotropisation augmente lorsqu'on ajoute un isophtalate, et ii) les composés phénoliques ont une plus haute température d'isotropisation que leurs analogues protégés. Alors que les dendrons phénoliques réguliers (**72**, **75**, et **78**) sont exclusivement smectiques A, les dendrons silylés de première et deuxième génération (**71** et **74**) exhibent une phase smectique C énantiotrope suivie d'une phase smectique A. Les quasi-dendrons font tous montre de polymorphisme, possédant tous une phase smectique A et une phase smectique C (Figures 61 et 62), souvent monotrope ; **84** est le seul à être, en plus, nématique. Le composés silylé **85** possède des mésophases énantiotropes alors que les composés phénoliques et le composé benzylé **84** possèdent une (**80** et **84**) ou deux (**86**) phases monotropes.

5.4.2. Dérivés malonates

Les températures de transition de phase et les changements d'enthalpies sont reportés dans le Tableau 11.

Les malonates ont donné naissance à des phases smectiques A énantiotropes (**79** et **87**), smectique A énantiotrope et smectique C monotrope (**76**), ou smectique A et nématique énantiotropes et smectique C monotrope (**73**) (Figure 63). Nous observons à nouveau une augmentation de la température d'isotropisation avec le nombre de génération. Nous observons aussi une diminution du polymorphisme dans les plus hautes générations. Le malonate **87** est une exception à cette dernière observation, puisqu'il ne possède qu'une phase smectique A, alors que tous les quasi-dendrons exhibent du polymorphisme ; son isotropisation basse s'explique par son architecture différente des autres malonates : i) petit nombre de groupes mésogènes par rapport à la longueur de la molécule, et ii) substitution en 1,3 déstabilisante.

5.4.3. Dérivés fullerènes

Les températures de transition de phase et les changements d'enthalpies sont reportés dans le Tableau 11.

Contrairement à tous les cas cités précédemment, les fullerènes possèdent des températures d'isotropisation similaires à leurs analogues malonates, voire légèrement supérieures pour **59** et **60**. L'augmentation de la température d'isotropisation avec le nombre de génération est semblable à celle des malonates, et nous observons, comme d'habitude, une nette tendance à la perte du polymorphisme en faveur de la seule phase smectique A avec l'introduction du fullerène.

Tableau 11. Températures de transition de phase des malonates et fullerènes

composé	T_g^a (°C)	Transition ^b	T (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	$\frac{\Delta H \text{ (kJ·mol}^{-1}\text{)}}{\text{unité mesogène}}$
62		Cr → S _A	90		
		S _C → S _A	95	0,006	0,006
		S _A → I	133	3,9	3,9
73		Cr → S _A	95		
		(S _A → S _C) ^c	97	1,0	0,3
		S _A → N	114		
		N → I	120 ^d	16 ^e	4,0
58	82	S _A → I	119	20	5,0
76	72	(S _A → S _C) ^c	109 ^d		
		S _A → I	129	42	5,3
59	78	S _A → I	132	50	6,3
79	85	S _A → I	150	106	6,6
60	91	S _A → I	154	114	7,1
87	47	S _A → I	82	10	2,5
61	^e	S _A → I	82	14	3,5

^a T_g = température de transition vitreuse. ^b S_A = phase smectique A, N = phase nématique, I = liquide isotrope. ^c Monotrope, premier refroidissement. ^d Observé par microscopie optique polarisée. ^e Non détecté.

Tableau 12. Températures de transition de phase des dendrons

composé	T_g^a (°C)	Transition ^a	T (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	$\frac{\Delta H \text{ (kJ·mol}^{-1}\text{)}}{\text{unité mesogène}}$
71	79	$S_C \rightarrow S_A$	99	0,2	0,1
		$S_A \rightarrow I$	115	12	5,9
72		$Cr \rightarrow S_A$	123		
		$S_A \rightarrow I$	130	9,0	4,5
74	83	$S_C \rightarrow S_A$	120	0,15	0,04
		$S_A \rightarrow I$	137	32	7,9
75	90	$S_A \rightarrow I$	137	27	6,7
77	92	$S_A \rightarrow I$	153	64	8,0
78	92	$S_A \rightarrow I$	156	64	8,0
84		$(S_A \rightarrow S_C)^d$	46	0,03	0,03
		$Cr \rightarrow S_A$	51		
		$S_A \rightarrow N$	68	1,1	1,1
		$N \rightarrow I$	69	1,0	1,0
80	56	$S_A \rightarrow I$	91	2,5	2,5
		$S_A \rightarrow S_C$	71	0,11	0,11
85	18	$S_C \rightarrow S_A$	34	1,0	0,5
		$S_A \rightarrow I$	89	12	6,0
86		$(S_A \rightarrow S_C)^d$	84	0,10	0,05
		$(I \rightarrow S_A)^d$	103	5,6	2,8
		$Cr \rightarrow I$	113		

^a Premier chauffage. ^b Non détecté. ^c Enthalpie totale. ^d Monotrope, premier refroidissement.

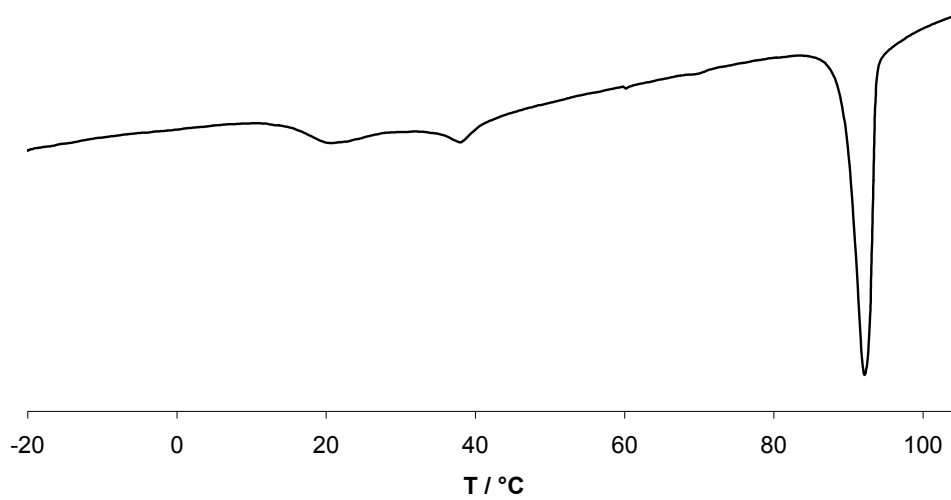


Figure 61. Thermogramme de **85** enregistré durant le deuxième chauffage



Figure 62. Texture schlieren smectique C de **86** à 72,4 °C

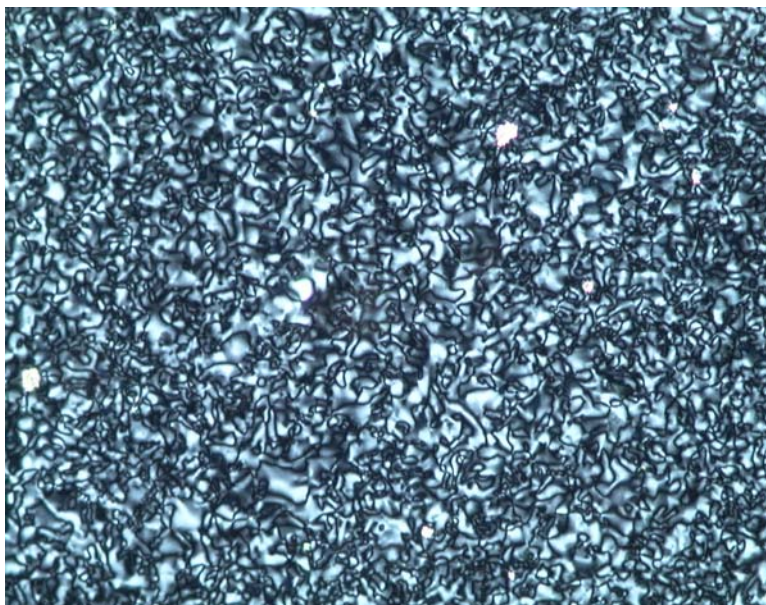


Figure 63. Texture schlieren smectique C de 76 à 98,9 °C

5.5. Conclusions

Nous avons synthétisé des dendrimères mésomorphes contenant du C₆₀, à partir de précurseurs malonates possédant un groupe mésogène contenant un carbone asymétrique sous forme racémique, jusqu'à la troisième génération. Tous ces composés, ainsi que leurs intermédiaires présentent un comportement mésomorphe. Un seul de ces composés n'est pas énantiotrope.

Chapitre 6. Organisation supramoléculaire

Ce chapitre décrit l'organisation supramoléculaire des cristaux liquides étudiés dans les Chapitres 3, 4 et 5. Seuls les composés du Chapitre 3 ont fait l'objet d'études par diffraction des rayons X ; la description sera donc principalement basée sur ces composés.

6.1. Analyse par diffraction des rayons X

Pour décrire l'organisation moléculaire à l'intérieur des couches smectiques A, il est nécessaire de prendre en compte, au moins pour les dendrimères de basse génération et pour un remplissage spatial efficace, le fait que la sphère du fullerène a une section efficace d'environ $90\text{-}100 \text{ \AA}^2$ [75], tandis que les groupes mésogènes possèdent une section efficace d'environ $22\text{-}25 \text{ \AA}^2$ [76]. En plus de ces contraintes stériques, l'organisation moléculaire peut être gouvernée par des interactions spécifiques, telles que : i) de fortes attractions entre les sphères de fullerène qui pourraient résulter en une agrégation des unités C_{60} , ii) des interactions dipolaires par le biais des forts moments de dipôles terminaux des groupes mésogènes, ou iii) la tendance naturelle des groupes mésogènes à former une organisation anisotrope au sein de micro-domaines. Finalement, la nature amphipathique de ces macromolécules peut aussi être considérée, résultant en une micro-ségrégation des parties polarisables et non-polarisables.

Les spectres de diffraction des rayons X enregistrés pour les composés **1-8** sont caractéristiques de phases smectiques désordonnées. Ils contiennent deux réflexions étroites dans la région des petits angles, dont l'espacement correspond à un rapport 1 : 2, et un signal diffus dans les grands angles, correspondant à l'arrangement quasi-liquide des groupes mésogènes. Pour faciliter la comparaison, tous les espacements interlamellaires d (dans la phase smectique A identifiée par microscopie) ont été déterminés à $140 \text{ }^\circ\text{C}$. La variation de l'épaisseur des couches en fonction du nombre de génération est représentée dans la Figure 64. Partant de valeurs aux environs de 80 \AA pour les dendrimères de basse génération, l'espacement entre les couches décroît, et atteint une valeur d'environ 55 \AA pour les dendrimères de haute génération. Deux régimes peuvent être distingués : le premier

correspond à des espacements d'environ 75-80 Å (pour les dendrimères de basse génération), et le second correspond à des espacements d'environ 55-60 Å (pour les dendrimères de haute génération). Pour comprendre ce comportement, nous allons considérer l'organisation supramoléculaire de chacun des composés **1-8** au sein de la phase smectique A.

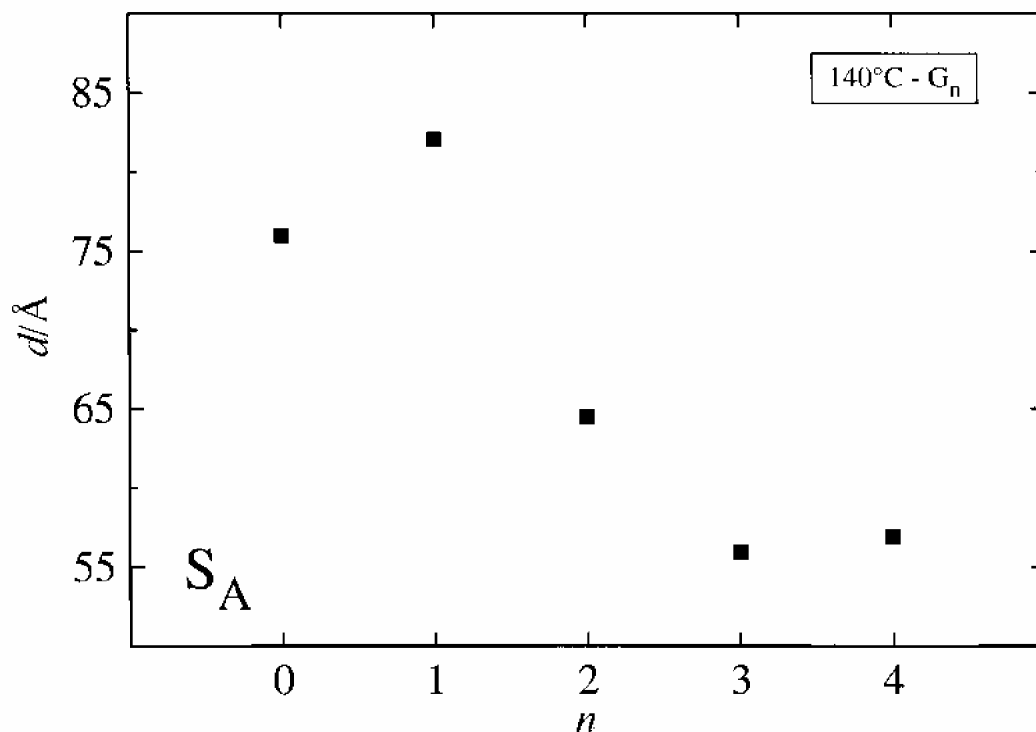


Figure 64. Variation de la distance interlamellaire dans la phase smectique A en fonction du nombre de génération ; $n = 0$: composé **2**, $n = 1$: composé **3**, $n = 2$: composé **4**, $n = 3$: composé **5**, $n = 4$: composé **6**

6.1.1. Composé **2** (dendrimère de génération zéro, $n = 0$)

Le diffractogramme obtenu par rayons X du composé **2** est illustré dans la Figure 65. En plus des réflexions décrites précédemment, il est intéressant de noter la présence d'une bande diffuse correspondant à un espacement de 8,5-9 Å. L'espacement interlamellaire est déterminé comme étant de 76 Å. L'organisation moléculaire à l'intérieur des couches smectiques A est essentiellement gouvernée par des considérations stériques, c'est-à-dire l'adéquation nécessaire entre les sections efficaces du C_{60} et de plusieurs groupes mésogènes. Le modèle

proposé est donc basé sur le fait que les deux bras de la molécule sont repliés dans la même direction et, ensuite, que la structure consiste en un arrangement tête-bêche de tels conformères. La valeur de l'espacement interlamellaire observée est en accord avec les dimensions moléculaires (Figure 66). L'interdigitation n'est pas complète, du fait du volume occupé par les espaceurs repliés à proximité de la sphère du fullerène. La bande diffuse vers 9 Å est attribuée aux interactions latérales entre des paires de groupes mésogènes.

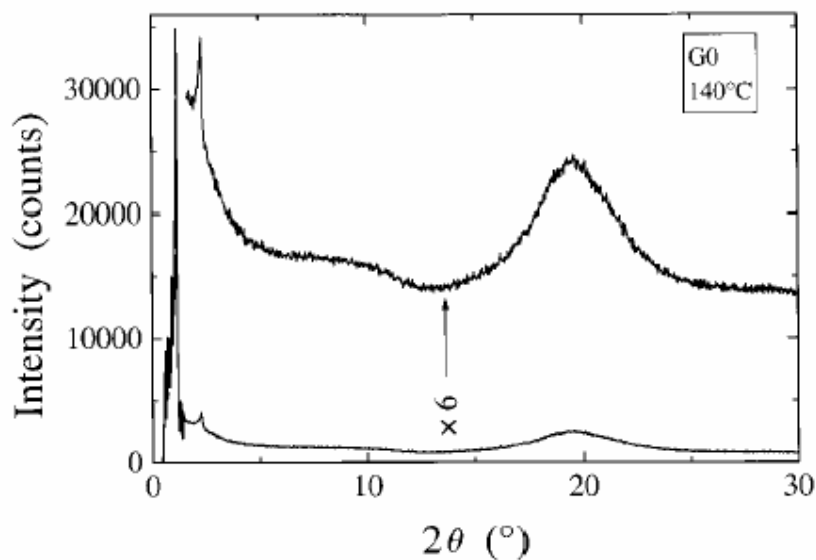


Figure 65. Diffractogramme de rayons X de **2** dans la phase smectique A enregistré à 140 °C

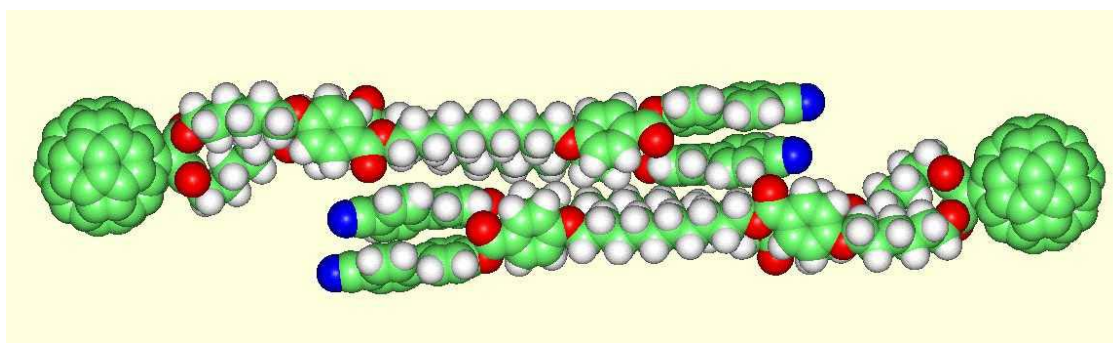


Figure 66. Simulation moléculaire de l'arrangement tête-bêche de **2** au sein de la phase smectique A

En ce qui concerne **1**, pour lequel la longueur des bras attachés au groupe malonate est plus courte de 15 Å comparé à **2**, l'espacement interlamellaire mesuré est de 57 Å. Cette valeur indique que **1** s'organise de la même façon que **2**. Par conséquent, les organisations supramoléculaires de **1** et **2** au sein des couches smectiques A sont similaires, et sont principalement dirigées par des considérations stériques.

6.1.2. Composé **3** (dendrimère de première génération, $n = 1$)

L'espacement interlamellaire est de 82 Å. Cette valeur plutôt élevée est cependant plus petite que celle attendue pour une pure bicouche (105 Å) formée à travers les interactions dipolaires des groupes cyano attachés à l'extrémité des groupes mésogènes (comme, par exemple, dans la phase S_{A2} des composés cyano de basse masse molaire [77]). Si nous considérons que les deux espaceurs attachés directement au groupe malonate tendent à être parallèles, une explication possible peut être trouvée dans la simulation moléculaire de la molécule (Figure 67) : la molécule adopte une forme en V (les bras du V étant constitués par des paires de groupes mésogènes) laissant assez d'espace pour que des groupes mésogènes de couches adjacentes puissent être inclus. Ainsi donc, un plutôt bon remplissage spatial peut être accompli grâce à la concordance raisonnable entre les sections efficaces du fullerène et des groupes mésogènes (Figure 68).

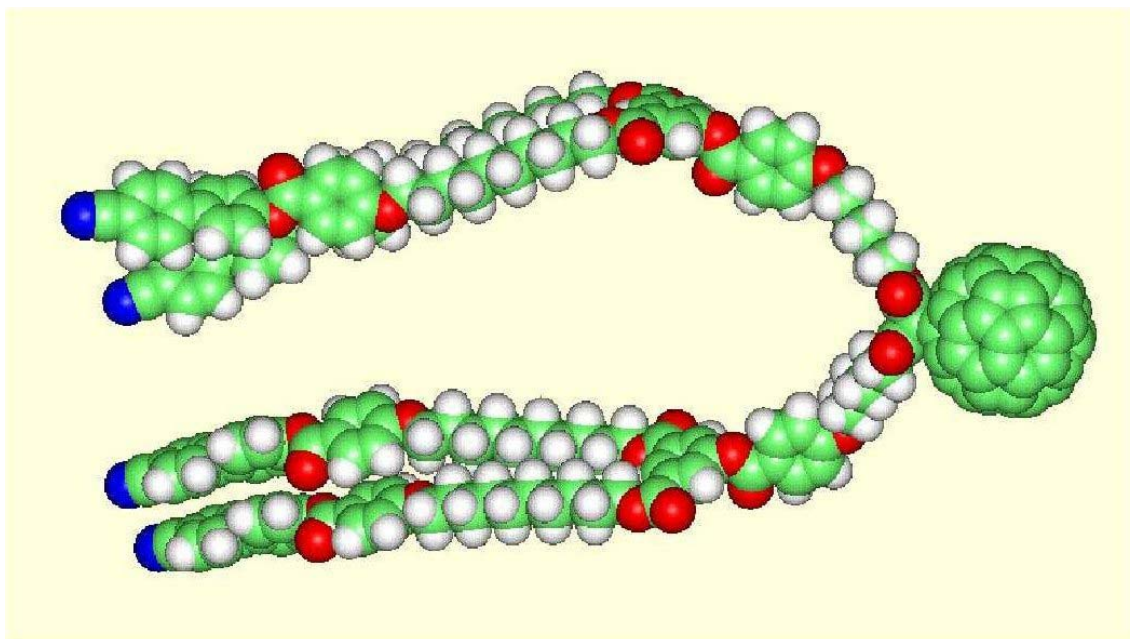


Figure 67. Simulation moléculaire de **3** avec les deux bras pointant dans la même direction et portant une paire de groupes cyanobiphényles

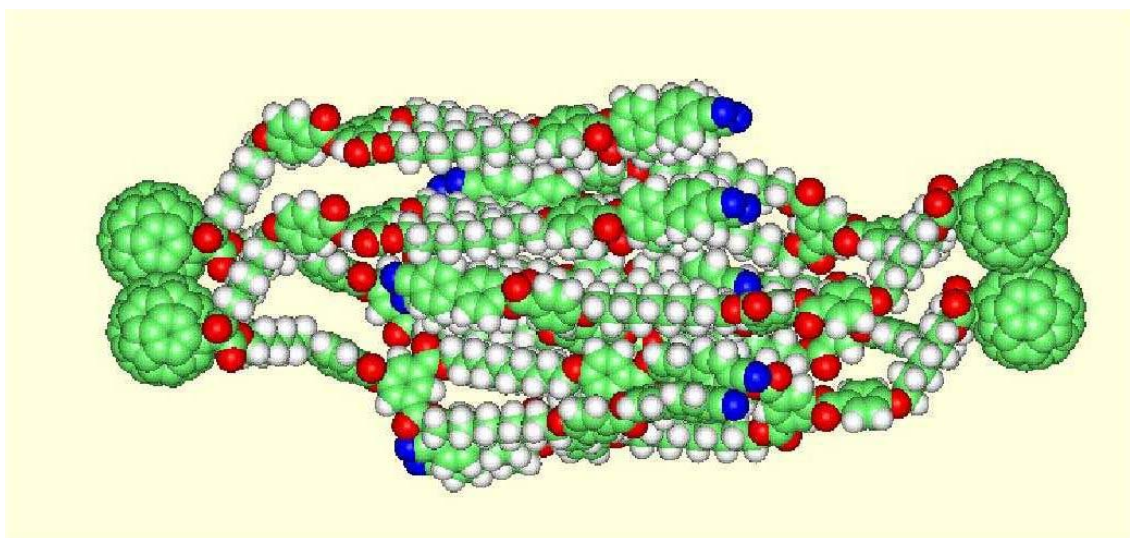


Figure 68. Simulation moléculaire de l'organisation supramoléculaire de **3** au sein des couches smectiques A

6.1.3. Composé 4 (dendrimère de deuxième génération, $n = 2$)

L'espacement interlamellaire mesuré est de 65 Å. Ce résultat est probablement dû à la partie de branchement qui commence à avoir une extension latérale significative par rapport à la normale aux couches, c'est-à-dire à la principale orientation des axes moléculaires des groupes mésogènes (Figure 69). Une telle extension latérale est due à la structure chimique elle-même, qui permet la présence d'espaces libres entre les groupes mésogènes de chaque côté de la sphère du C_{60} . L'interpénétration des couches adjacentes contribue à un bon remplissage spatial et à la stabilisation de la structure smectique A à travers un arrangement latéral efficace des groupes mésogènes. Il est intéressant de noter la présence d'une bande diffuse dans le diffractogramme obtenu par rayons X correspondant à une distance de 18 Å, qui, en accord avec l'organisation proposée, est attribuée à la distance latérale moyenne entre les fullerènes.

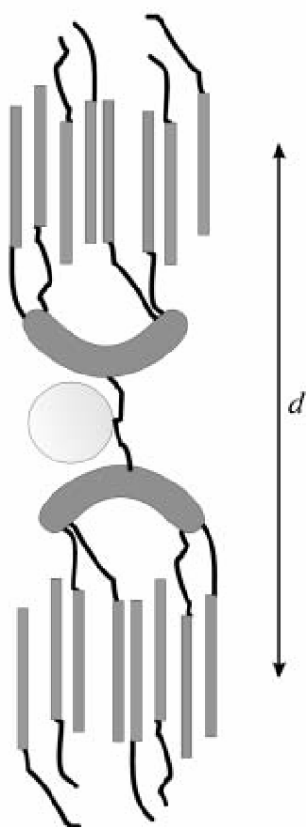


Figure 69. Représentation schématique de l'organisation supramoléculaire de 4 au sein des couches smectiques A

6.1.4. Composé **5** (dendrimère de troisième génération, $n = 3$) et **6** (dendrimère de quatrième génération, $n = 4$)

Pour les deux composés, la distance interlamellaire dans la phase smectique A est similaire et est comprise entre 56 et 57 Å. Cette valeur est plutôt petite comparée à la taille des dendrimères. En plus des signaux de diffraction par rayons X caractéristiques d'une phase smectique A, nous pouvons mentionner la présence d'une bande diffuse correspondant à un espacement de 22 et 29 Å pour **5** et **6**, respectivement. Il est aussi important de remarquer que l'intensité des réflexions de Bragg décroît à mesure que le nombre de génération augmente, et que ces réflexions ne sont pas aussi étroites que pour les dendrimères de basse génération.

Pour décrire l'organisation moléculaire, il est nécessaire de se rendre compte que les dendrimères **5** et **6** sont principalement constitués de nœuds de branchement et des 16 et 32 parties mésogènes incluant les espaceurs aliphatiques ; la sphère du fullerène représente une part mineure. Il est raisonnable d'admettre que la structure est essentiellement gouvernée par les groupes polaires cyano. Ces derniers tendent à former un micro-domaine anisotrope et tendent à être orientés de façon parallèle entre eux. Cependant, comme ces groupes sont attachés à une de leurs extrémités et que les nœuds de branchement sont plutôt volumineux, leur orientation parallèle est loin d'être optimale. Comme il est montré dans une simulation moléculaire pour une moitié du dendrimère **5** contenant 8 groupes mésogènes (Figure 70), de l'espace libre est disponible entre les groupes cyano terminaux. Une telle conformation favorise l'interpénétration de groupes mésogènes de couches adjacentes. L'organisation moléculaire peut donc être schématisée comme illustré dans les Figures 71 et 72 pour le dendrimère **5** (l'organisation moléculaire de **6** est la même ; la seule différence est le nombre de groupes mésogènes). La partie centrale de la couche est constituée par la sphère du fullerène entourée de l'importante partie de branchement, et l'interface de la couche est formée par les groupes mésogènes cyano orientés dans une direction principale et partiellement interdigités d'une couche à la couche adjacente. Cette interdigitation est en accord avec la décroissance de l'intensité des signaux de Bragg et avec leur élargissement simultané ; ceci est similaire aux investigations par rayons X de la transition de smectique A à nématique, où l'interface entre les couches devient de plus en plus diffuse à mesure que l'on s'approche de la température de transition [78]. Une telle organisation et le bon remplissage spatial sont vraisemblablement rendus possibles par la présence de plutôt longs espaceurs aliphatiques et par un grand nombre de groupes esters qui assurent la flexibilité nécessaire du dendrimère.

Finalement, dans une telle structure, les signaux des rayons X diffus correspondant à des espacements de 22 et 29 Å pour **5** et **6**, respectivement, peuvent être attribués à la distance moyenne entre les fullerènes au sein des couches smectiques, cette distance augmentant, comme attendu, avec la taille du dendrimère. Ceci indique que l'expansion du volume dendritique a lieu essentiellement sur deux dimensions, à mesure que la génération du dendrimère augmente.

Les malonates **27** et **30** montrent aussi des phases smectiques A avec une valeur d'espacement interlamellaire de 52 Å dans les deux cas. Cette valeur est similaire à celles trouvées pour **5** et **6** et confirme que la partie fullerène ne joue pas un rôle significatif dans l'organisation supramoléculaire laquelle est gouvernée par le grand nombre de groupes mésogènes.

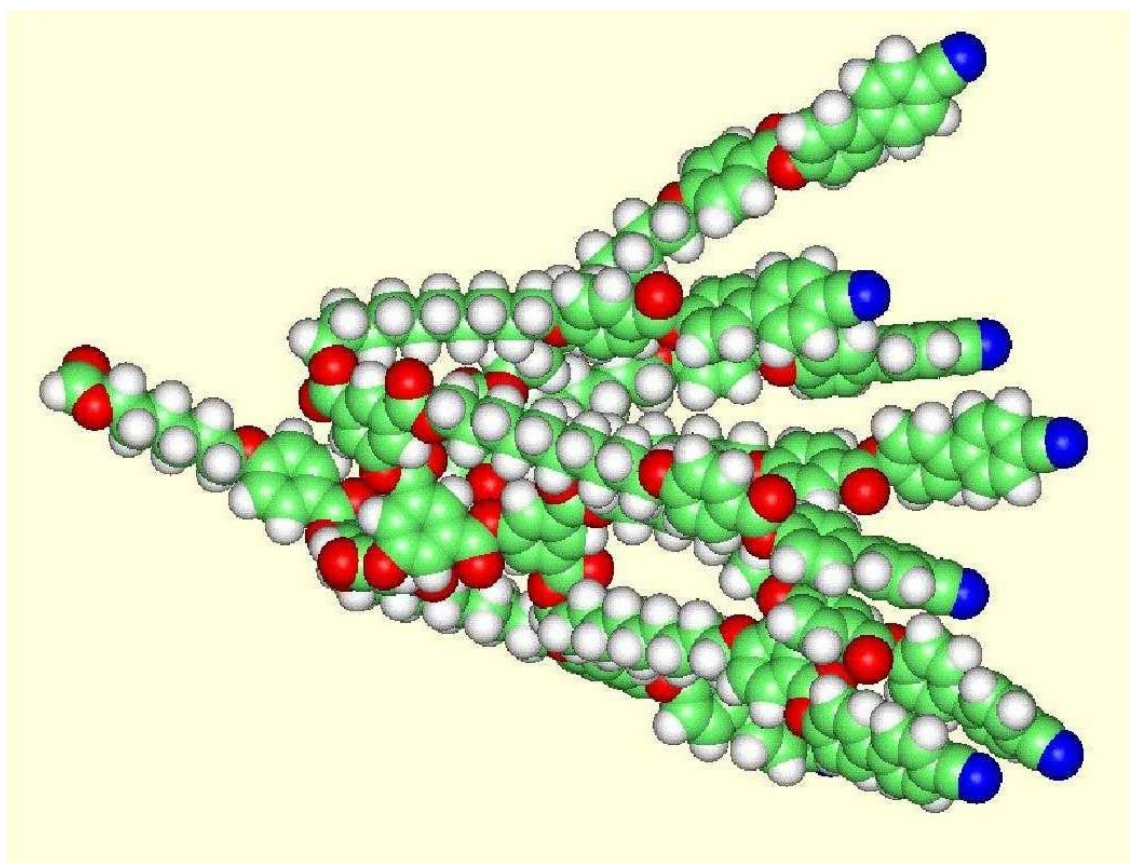


Figure 70. Simulation moléculaire d'une moitié de **5**, montrant l'extension latérale de la partie branchée du dendrimère et les groupes cyanobiphényles pointant dans une direction principale

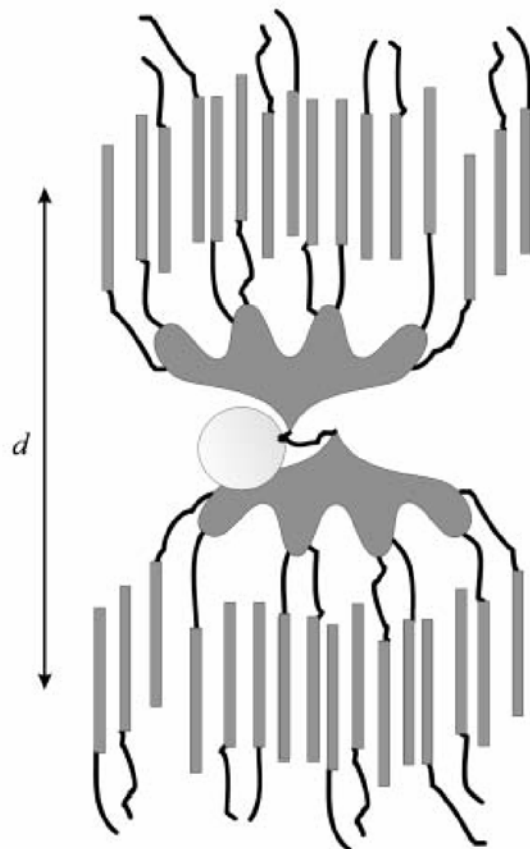


Figure 71. Représentation schématique de l'organisation supramoléculaire de **5** au sein des couches smectiques A

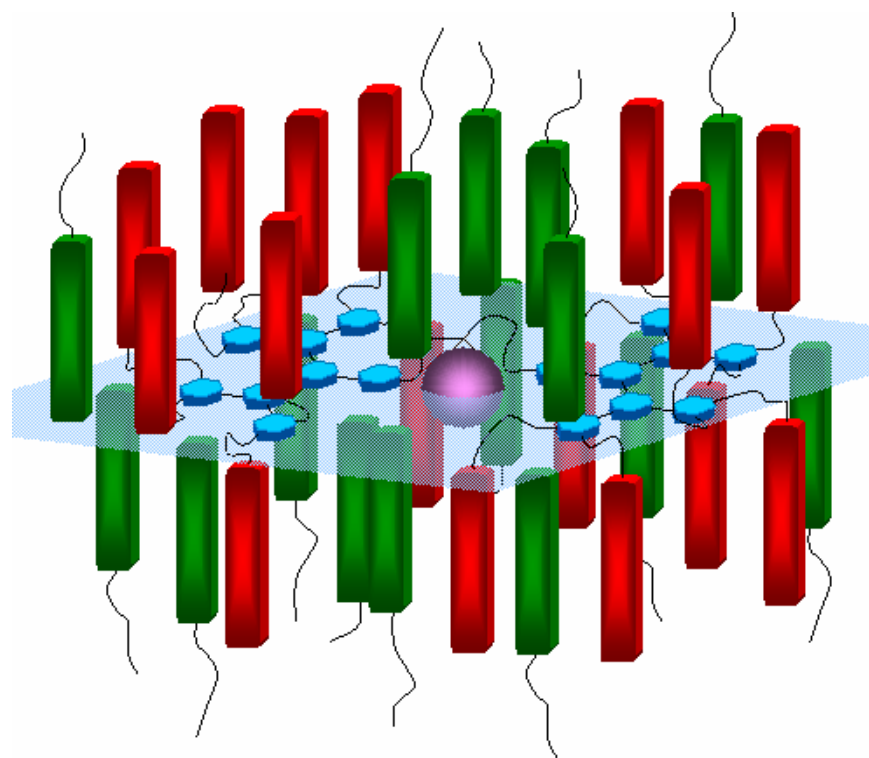


Figure 72. Représentation schématique de l'organisation supramoléculaire de **5** au sein des couches smectiques A

6.1.4. Composé **7** (hémidendrimère de première génération) et **8** (hémidendrimère de deuxième génération)

Les espacements interlamellaires mesurés sont de 58 et 78 Å pour **7** et **8**, respectivement. Considérant que la section efficace de la sphère du fullerène est environ quatre fois celle de l'unité mésogène, l'organisation supramoléculaire de **7** au sein des couches smectiques est triviale et est similaire à celle représentée dans la Figure 66. Elle correspond à un arrangement tête-bêche de molécules individuelles avec une bonne corrélation entre les dimensions moléculaires et l'espacement interlamellaire observé. Il est intéressant de comparer **7** avec **2**, qui comprend le même nombre de groupes mésogènes mais pour lequel l'espacement interlamellaire est beaucoup plus grand ($d = 76$ Å pour **2**). La différence résulte du fait que les deux groupes mésogènes sont portés par un bras dans **7**, tandis qu'ils sont attachés à deux bras dans **2**. Ceci explique pourquoi l'interdigitation est complète dans **7** et incomplète dans **2**, résultant en une différence significative de l'espacement interlamellaire. En ce qui concerne **8**, pour lequel l'espacement interlamellaire est de 78 Å, il est nécessaire de prendre en compte la

structure moléculaire de cet hémidendrimère. De façon similaire à **3**, qui contient le même nombre de groupes mésogènes, la simulation moléculaire suggère une structure en forme de V, dans laquelle de l'espace est disponible entre des paires de groupes mésogènes terminaux, permettant l'interdigitation de couches adjacentes. Dans une telle description, la distance interlamellaire de 78 Å correspond bien aux dimensions moléculaires du modèle. De plus, il existe un bon accord entre les sections efficaces de quatre groupes mésogènes et de la sphère du fullerène. L'organisation moléculaire de **8** au sein des couches smectiques A est donc identique à celle décrite pour **3**.

Les malonates **15**, **17**, **21** et **24** possèdent une phase nématique, en contraste avec leurs dérivés fullerènes (à l'exception de **4** qui montre aussi une phase nématique). Ce comportement indique que i) l'unité fullerène tend à empêcher l'apparition d'ordre nématique, certainement à cause de sa forme isotrope, et ii) l'extension latérale de la partie de branchement est si prononcée qu'aucun glissement longitudinal des groupes mésogènes ne peut avoir lieu dans une direction principale.

6.2. Dendrimères non-symétriques cyanobiphényles et à chaînes alkyles

Ces dendrimères n'ont pas encore été étudiés par diffraction des rayons X. Cela sera nécessaire afin de pouvoir tirer des conclusions fondées. Néanmoins, nous pouvons faire deux remarques : i) ces dendrimères sont structurellement proches des dendrimères symétriques, leurs longueurs caractéristiques sont semblables, et ii) ils comportent des groupements cyanobiphényles sur une seule des deux branches du malonate.

On peut imaginer que l'organisation de ces molécules non-symétriques, aux basses générations (surtout **36** et **54**), ressemble à celle de leurs analogues symétriques (voir Figure 68), les chaînes alkyles jouant un simple rôle de déstabilisateur lorsque la phase est smectique A. Les chaînes alkyles pourraient être intercalées entre les "dimères" cyanobiphényles, ce qui diminuerait la force des interactions intermoléculaires, comme on l'observe avec la diminution des températures d'isotropisation.

A partir de la deuxième génération (surtout **39** et **57**), si les molécules s'organisent de la même façon que leurs analogues cyanobiphényles, il y a trois possibilités : i) les groupements cyanobiphényles d'une branche interagissent avec les chaînes alkyles de la branche d'une molécule voisine, ii) les groupements cyanobiphényles interagissent intermoléculairement entre eux, les chaînes alkyles également, et iii) les groupement cyanobiphényles interagissent avec les cyanobiphényles et les chaînes alkyles des molécules voisines. La diffraction des rayons X permettra sans doute de déterminer le type d'organisation. Les interactions entre groupes de même nature étant plus fortes, il est logique de penser que la deuxième possibilité est plus favorable.

Les dendrimères non-symétriques, dont les branches ne sont pas constituées de dendrons de même génération (**37**, **38**, **55** et **56**), peuvent avoir une organisation différente. Il sera surtout intéressant de voir les diffractogrammes de rayons X de **37** et **55**, qui possèdent plus de chaînes alkyles que de groupement cyanobiphényles.

6.3. Dendrimères racémiques

Ces dendrimères n'ont pas encore été étudiés par diffraction des rayons X.

Le groupement terminal de ces dendrimères étant d'un type différent de ceux qui ont été étudiés par diffraction des rayons X, il est hasardeux de formuler des hypothèses détaillées. Cependant, l'organisation supramoléculaire de dendrimères smectiques semble être généralisable si l'on se réfère à la littérature (voir Chapitre 1).

Les interactions intermoléculaires de ces dendrimères sont moins fortes que pour des cyanobiphényles, ce qui se traduit par une diminution de la température d'isotropisation. Malgré tout, ils devraient s'organiser de manière générale semblable en dépit d'une interdigitation nettement moins marquée ou inexistante. Les résultats de diffraction des rayons X seront indispensables pour commencer à postuler une organisation précise.

Chapitre 7. Conclusions et perspectives

Dans ce travail, nous avons présenté de nouveaux matériaux dendritiques mésomorphes contenant du fullerène C_{60} . Les objectifs fixés ont été atteints pour les trois axes développés durant cette thèse :

- i) Nous avons préparé des dendrimères mésomorphes contenant du C_{60} , à partir de précurseurs malonates cyanobiphényles, jusqu'à la quatrième génération, présentant une bonne stabilité thermique et une bonne solubilité dans les solvants organiques usuels. La méthode générale de synthèse de dendrimères aryles esters peut être appliquée à un grand nombre d'autres composés dendritiques. Un modèle d'organisation pour les phases liquides-cristallines a pu être proposé à l'aide des études réalisées par rayons X. Les propriétés liquides-cristallines des composés mésomorphes du Chapitre 3 sont résumées sur les Figures 73 et 74.
- ii) Nous avons préparé des dendrimères mésomorphes non-symétriques comprenant une partie dendritique cyanobiphényle et une partie dendritique à chaînes alkyles terminales contenant du C_{60} , à partir de précurseurs malonates, pour les générations une et deux. Ce genre de composés non-symétriques ouvre la voie à de nombreuses variations de la partie non mésomorphe, pour accéder à des propriétés physico-chimiques intéressantes. Les propriétés liquides-cristallines des composés mésomorphes du Chapitre 4 sont résumées sur les Figures 75 et 76.
- iii) Nous avons synthétisé des dendrimères mésomorphes contenant du C_{60} , à partir de précurseurs malonates possédant un groupe mésogène contenant un carbone asymétrique sous forme racémique, jusqu'à la troisième génération. Les propriétés liquides-cristallines des composés mésomorphes du Chapitre 5 sont résumées sur les Figures 77 et 78.

L'utilisation de différents mésogènes n'a permis l'apparition de phases différentes de la phase smectique A pour les fullerodendrimères que dans deux cas. Cela montre bien l'importance de la sphère C_{60} dans l'organisation supramoléculaire et la nécessité d'employer d'autres

stratégies pour induire des mésophases différentes de façon plus prononcée dans les fullerodendrimères.

La préparation de nouveaux dendrimères non-symétriques semble la voie la plus prometteuse pour des études complémentaires à cette thèse. Les résultats des analyses de diffraction des rayons X pourraient nous donner des indications sur les possibilités réelles de cette architecture. Potentiellement, les dendrimères non-symétriques offrent une palette infinie de structures et propriétés physico-chimiques.

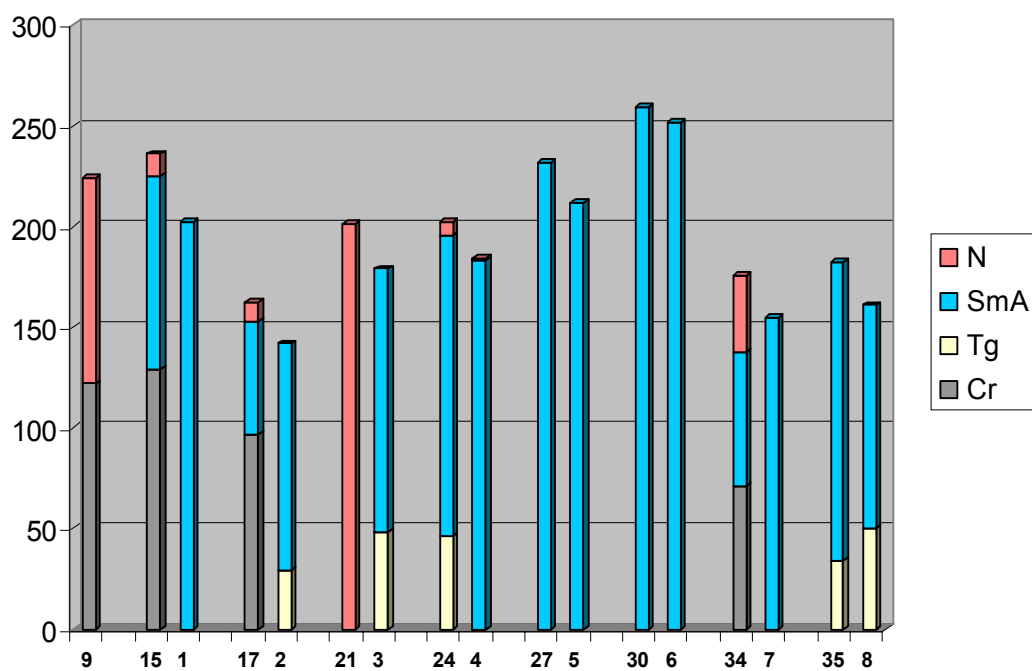


Figure 73. Propriétés liquides-cristallines des malonates et des fullerènes du Chapitre 3

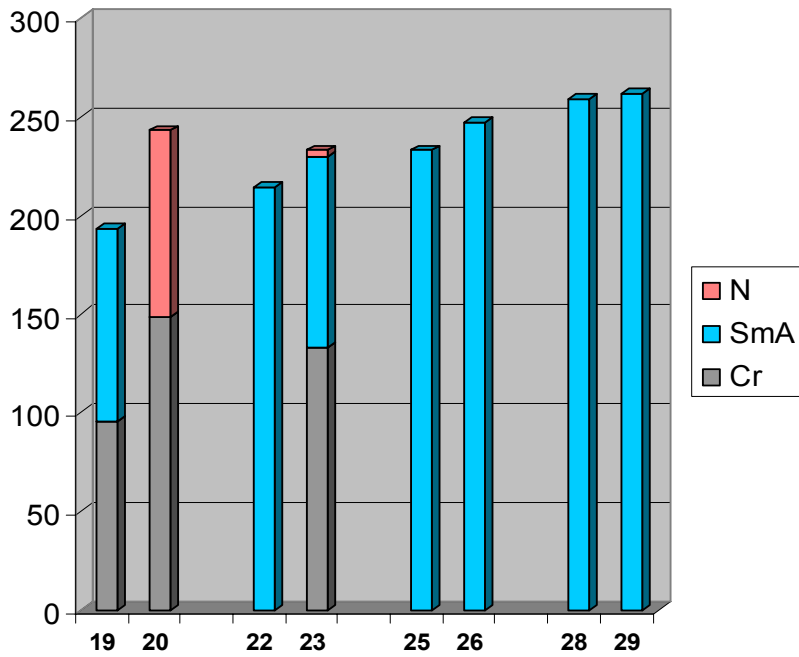


Figure 74. Propriétés liquides-cristallines des dendrons du Chapitre 3

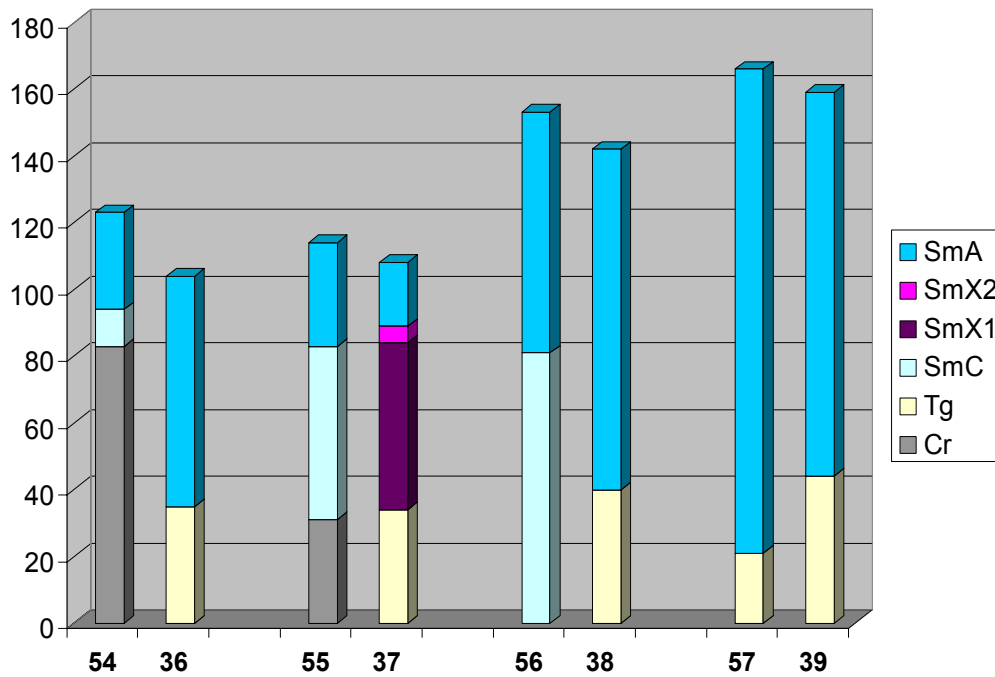


Figure 75. Propriétés liquides-cristallines des malonates et des fullerènes du Chapitre 4

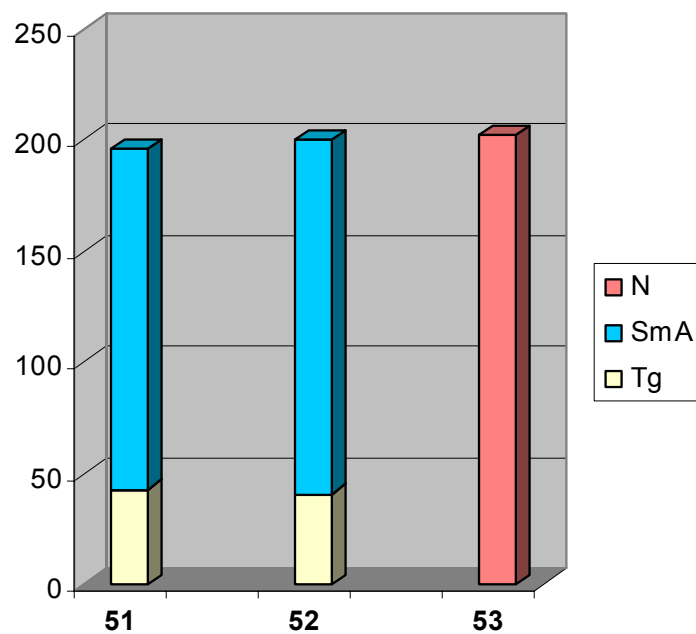


Figure 76. Propriétés liquides-cristallines des dendrons du Chapitre 4

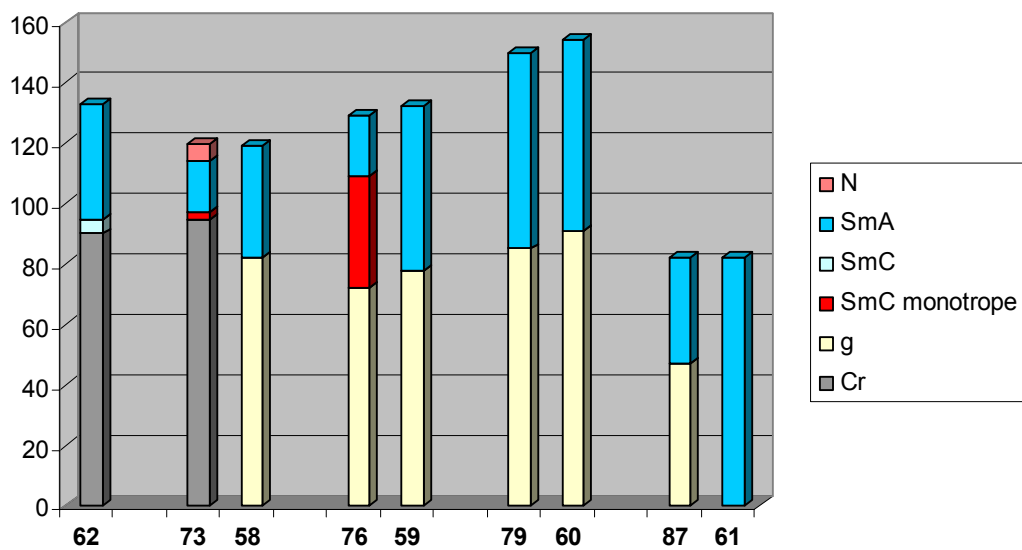


Figure 77. Propriétés liquides-cristallines des malonates et des fullerènes du Chapitre 5

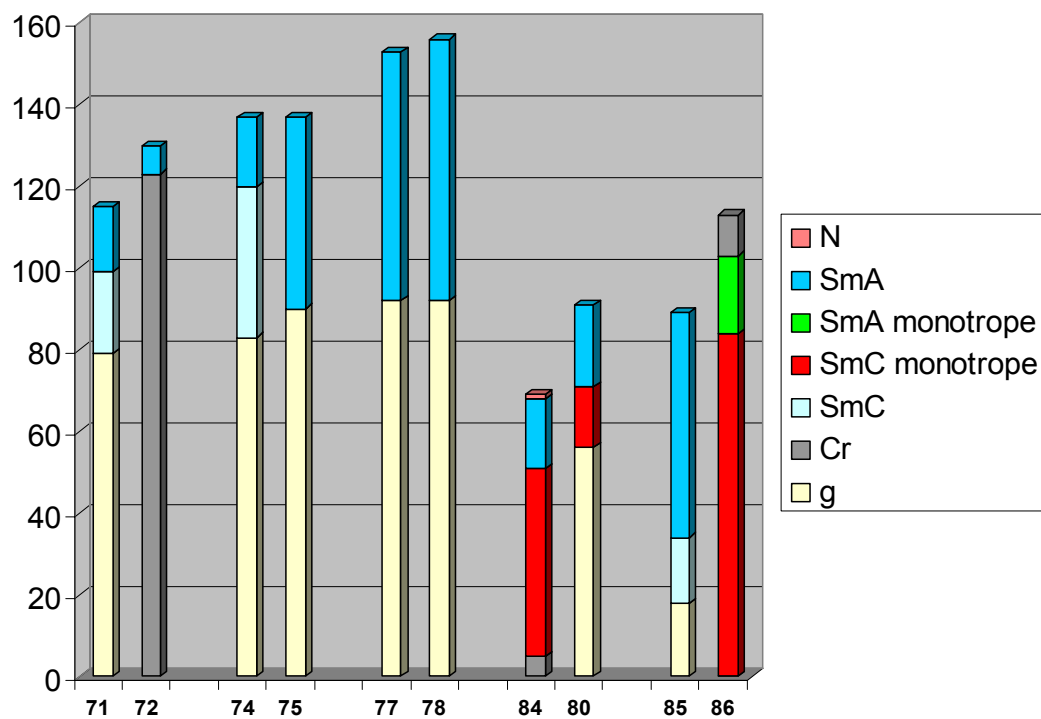


Figure 38. Propriétés liquides-cristallines des dendrons du Chapitre 5

Chapitre 8. Partie expérimentale

8.1. Généralités

8.1.1. Réactifs, gaz et solvants

Réactifs :

Substance	Abréviation	Provenance	Qualité
Acide 3-hydroxybenzoïque		Fluka	99%
Acide 4-hydroxybenzoïque		Fluka	99%
Acide 4'-hydroxybiphényl-4-carboxylique		Aldrich	99%
Acide de Meldrum		Fluka	Purum
Acide <i>p</i> -toluènesulfonique	PTsOH	Fluka	99%
4-Benzyloxyphénol		Fluka	99%
Bromure de benzyle	BrBn	Fluka	98%
Chlorure d'éthylmalonate		Fluka	95%
Chlorure de malonyle		Aldrich	97%
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène	DBU	Fluka	99%
<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimide	DCC	Fluka	99%
Diéthylazodicarboxylate	DEAD	Fluka	40%
<i>N,N'</i> -Diméthyl-4-aminopyridine	DMAP	Fluka	99%

Fullerène[60]	C ₆₀	Lancaster	99,5%
Hexadodécan-1-ol		Fluka	99%
4-Hydroxycyanobiphényle		Aldrich	97%
Iode	I ₂	Fluka	99,8%
Octan-2-ol		Fluka	99,5%
Palladium sur charbon actif	Pd/C	Fluka	Puriss.
4-Pyrrolidino pyridine	4-Ppy	Aldrich	98%
Tétrafluoroborate de zinc	Zn(BF ₄) ₂	Aldrich	
Triéthylamine	NEt ₃	Fluka	99,5%
Triphénylphosphine	PPh ₃	Fluka	97%

Purification des réactifs :

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

Réactifs préparés selon la littérature :

Substances	Préparés selon la littérature (référence)
DPTS (<i>p</i> -toluènesulfonate de 4-(diméthylamino)pyridinium)	[67]
16	[32]
18	[64]
32	[69]
40	[71]

Gaz :

L'argon et l'azote 95 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

(chromatographie sur colonne, cristallisation et précipitation), les solvants utilisés sont de qualité technique.

8.1.2 Techniques expérimentales

Chromatographie sur couche mince

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

Chromatographie sur colonne (CC)

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

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres ¹H-RMN sont enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 400 (400MHz) ou Varian GEMINI (200MHz). Le standard interne correspond au solvant résiduel non-deuté : CDCl₃ ($\delta = 7,264$ ppm). La multiplicité des signaux est exprimée par les abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), qui (quintuplet) et m (multiplet).

Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires sont effectuées par les laboratoires de microanalyse élémentaire de l'école polytechnique fédérale de Zürich (Microelementarisches Laboratorium, ETH Zürich)

et le laboratoire de chimie pharmaceutique de l'université de Genève (service de microchimie).

Spectrométrie UV-Vis

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

Microscopie à lumière polarisée

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

Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

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

Analyse aux rayons X

Les composés analysés par diffraction des rayons X dans le Chapitre 2 ont été étudiés au GMO (Université de Strasbourg) sur deux montages différents :

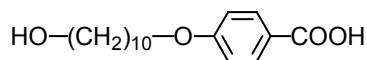
1) la chambre utilisée pour explorer le domaine des grands angles de Bragg est traversée par un faisceau linéaire $\text{CuK}_{\alpha 1}$ issu d'un générateur à tube scellé (modèle XRG 2500 de INEL) et

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.

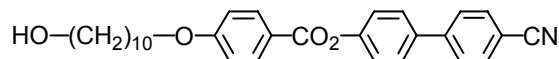
Pour les deux méthodes de mesure, les échantillons sont placés dans des capillaires en verre de Lindemann et la température est régulée avec une précision de 0,3° dans la plage 25 – 300°C.

8.2. Synthèse



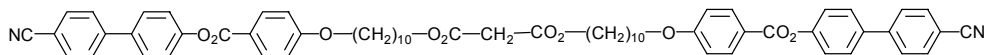
Composé 12

A un mélange d'acide 4-hydroxybenzoïque (**11**) (11,51 g, 83,33 mmol), d'éthanol (200 ml) et d'une solution aqueuse de NaOH 4 N (42 ml) chauffé à reflux, une solution de 10-bromodécanol (**10**) (15,10 g, 63,66 mmol) dans l'éthanol (50 ml) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange est agité à reflux pendant 22 h, refroidi à température ambiante, acidifié avec une solution aqueuse de HCl 3 N (60 ml), et versé dans de la glace. La purification du précipité par recristallisation (isopropanol) donne **12** (12,35 g, 66 %). $T_f = 119$ °C. $^1\text{H-RMN}$ (200 MHz, CDCl_3 et quelques gouttes de d_6 -DMSO): δ 7,92 (*d*, 2 H, H-arom.); 6,82 (*d*, 2 H, H-arom.); 4,76 (*large s*, 1 H, OH); 3,93 (*t*, 2 H, CH_2O); 3,53 (*t*, 2 H, HOCH_2); 1,72 (*qui*, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1,48 (*qui*, 2 H, HOCH_2CH_2); 1,23-1,37 (*m*, 12 H, $(\text{CH}_2)_6$). $^{13}\text{C-RMN}$ (50 MHz, CDCl_3 et quelques gouttes de d_6 -DMSO): δ 168,37; 162,69; 131,67; 122,70; 113,82; 68,00; 62,61; 32,64; 32,77; 29,35; 29,30; 29,16; 28,94; 25,80; 25,63.



Composé 9

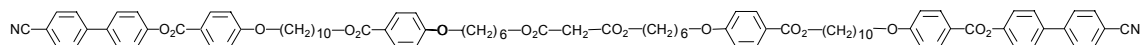
Un mélange de **12** (7,60 g, 25,82 mmol), de 4-hydroxycyanobiphényle (**13**) (5,15 g, 26,38 mmol), de DMAP (3,24 g, 26,52 mmol), de DCC (8,8 g, 43 mmol) et de CH₂Cl₂ (300 ml) est agité à température ambiante pendant 20 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂-AcOEt 10:1) donne **9** (9,82 g, 81%). ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃): δ 8,16 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,74 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,68 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,64 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,33 (*d*, 2 H, H-arom.); 6,99 (*d*, 2 H, H-arom.); 4,05 (*t*, 2 H, CH₂O); 3,65 (*t*, 2 H, HOCH₂); 1,83 (*qui*, 2 H, CH₂CH₂O); 1,57 (*qui*, 2 H, HOCH₂CH₂); 1,33-1,54 (*m*, 12 H, (CH₂)₆). ¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃): δ 164,90; 163,75; 151,63; 144,93; 136,75; 132,70; 132,40; 128,39; 127,74; 122,62; 121,25; 118,94; 114,42; 111,03; 68,40; 63,03; 32,81; 29,56; 29,52; 29,45; 29,38; 29,13; 26,02; 25,79. Anal. Calc. pour C₃₀H₃₃NO₄ (471,60): C, 76,41; H, 7,05; N, 2,97 %. Trouvé: C, 76,37; H, 7,14; N, 3,01 %.



Composé 15

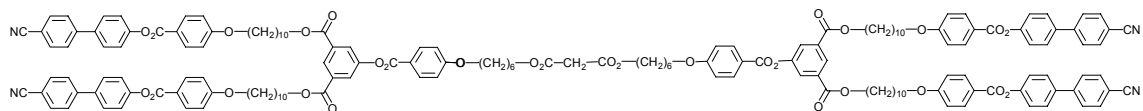
A un mélange de **9** (376 mg, 0,797 mmol), de chlorure de malonyle (**14**) (56 mg, 0,397 mmol) et de CH₂Cl₂ (25 ml), est ajoutée une solution de Et₃N (80 mg, 0,791 mmol) dans le CH₂Cl₂ (5 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h., et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂-AcOEt 10:0,5) donne **15** (368 mg, 92 %). ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃): δ 8,16 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,75 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,68 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,64 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,32 (*d*, 4 H, H-arom.); 6,98 (*d*, 4 H, H-arom.); 4,15 (*t*, 4 H, CO₂CH₂); 4,05 (*t*, 4 H, CH₂O); 3,38 (*s*, 2 H, O₂CCH₂CO₂); 1,76-1,9 (*m*, 4 H, CH₂CH₂O); 1,6-

1,7 (*m*, 4 H, CO₂CH₂CH₂); 1,32-1,5 (*m*, 24 H, (CH₂)₆). ¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃): δ 166,68; 164,78; 163,64; 151,52; 144,80; 136,65; 132,60; 132,31; 128,29; 127,63; 122,51; 121,16; 118,83; 114,30; 110,93; 68,28; 65,59; 41,65; 29,40; 29,28; 29,13; 29,04; 28,40; 25,93; 25,73. Anal. Calc. pour C₆₃H₆₆N₂O₁₀ (1011,22): C, 74,83; H, 6,58; N, 2,77 %. Trouvé: C, 79,95; H, 6,73; N, 2,75 %.



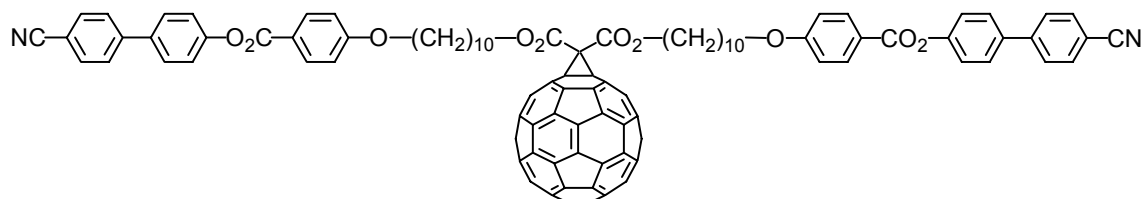
Composé 17

A une solution d'acide 4,4'-(malonyledi-hexyl-1,6-dioxy)dibenzoïque (**16**) (167 mg, 0,307 mmol) dans le CH₂Cl₂ (50 ml) refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (180 mg, 0,615 mmol), de DCC (171 mg, 0,829 mmol) et de 4-PPy (pointe de spatule) dans le CH₂Cl₂ (20 ml), puis une solution de **9** (290 mg, 0,615 mmol) dans le CH₂Cl₂ (80 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂-AcOEt 10:0,5) donne **17** (229 mg, 51 %). ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃): δ 8,16 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,98 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,75 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,68 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,64 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,33 (*d*, 4 H, H-arom.); 6,98 (*d*, 4 H, H-arom.); 6,89 (*d*, 4 H, H-arom.); 4,28 (*t*, 4 H, PhCO₂CH₂); 4,15 (*t*, 4 H, CH₂CO₂CH₂); 4,05 (*t*, 4 H, (CH₂)₉CH₂O); 4,00 (*t*, 4 H, (CH₂)₅CH₂O); 3,39 (*s*, 2 H, O₂CCH₂CO₂); 1,65-1,80 (*m*, 16 H, 2 x CH₂CH₂O et 2 x CO₂CH₂CH₂); 1,35-1,5 (*m*, 32 H, (CH₂)₆ et (CH₂)₂). ¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃): δ 166,63; 166,43; 164,81; 163,66; 162,73; 151,55; 144,83; 136,66; 132,61; 132,32; 131,49; 128,30; 127,65; 122,73; 122,54; 121,16; 118,85; 114,33; 113,95; 110,94; 68,31; 67,87; 65,41; 64,74; 41,57; 29,40; 29,28; 29,22; 29,04; 28,95; 28,73; 28,34; 25,99; 25,93; 25,59; 25,53. Anal. Calc. pour C₈₉H₉₈N₂O₁₆ (1451,76): C, 73,63; H, 6,80; N, 1,93 %. Trouvé: C, 73,74; H, 6,96; N, 1,91 %.



Composé 21

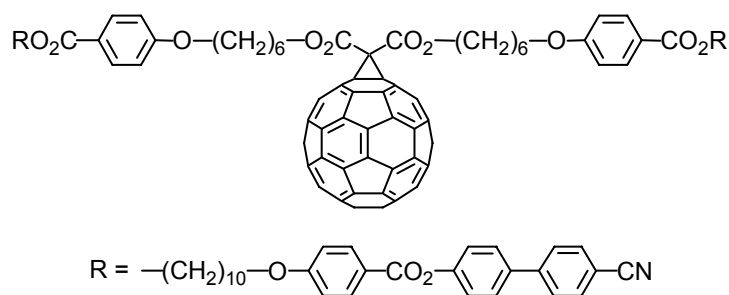
A une solution de **16** (185 mg, 0,340 mmol) dans le CH₂Cl₂ (50 ml), refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (200 mg, 0,679 mmol), de DCC (154 g, 0,746 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule) dans le CH₂Cl₂ (20 ml), puis une solution de **20** (740 g, 0,679 mmol) dans le CH₂Cl₂ (100 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, puis évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂-AcOEt 10:0,25) donne **21** (488 mg (53 %)). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8,60 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,15 (*d*, 12 H, 2 x H-arom.); 8,06 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,73 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,68 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,63 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,32 (*d*, 8 H, H-arom.); 6,98 (*d*, 12 H, 2 x H-arom.); 4,35 (*t*, 8 H, PhCO₂CH₂); 4,17 (*t*, 4 H, CH₂CO₂CH₂); 4,05 (*t*, 4 H, (CH₂)₅CH₂O); 4,04 (*t*, 8 H, (CH₂)₉CH₂O); 3,39 (*s*, 2 H, O₂CCH₂CO₂); 1,67-1,87 (*m*, 24 H, 2 x CH₂CH₂O et 2 x CO₂CH₂CH₂); 1,34-1,57 (*m*, 56 H, (CH₂)₆ et (CH₂)₂). ¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 166,64; 165,03; 164,78; 164,47; 163,70; 163,64; 151,52; 151,01; 144,79; 136,62; 132,59; 132,39; 132,29; 128,28; 127,86; 127,63; 127,26; 122,51; 121,13; 120,79; 118,83; 114,35; 114,30; 110,92; 68,28; 68,06; 65,70; 65,38; 41,55; 29,40; 29,36; 29,26; 29,17; 29,02; 28,91; 28,59; 28,34; 25,90; 25,88; 25,59; 25,52. Anal. Calc. pour C₁₆₅H₁₆₈N₄O₃₀ (2687,15): C, 73,75; H, 6,30; N, 2,08 %. Trouvé: C, 73,59; H, 6,28; N, 2,10 %.



Composé 1

à une solution de C₆₀ (241 mg, 0,335 mmol) dans le toluène (250 ml), sont ajoutées une suspension de **15** (240 mg, 0,237 mmol) dans le toluène (20 ml), une solution d'iode (60 mg, 0,236 mmol) dans le toluène (20 ml) et du DBU (72 mg, 0,473 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 15 h, puis évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (d'abord avec du toluène pour éliminer le C₆₀ non réagi, et ensuite avec toluène-AcOEt 10:0,25) et précipitation (dissolution dans le CH₂Cl₂ suivie de l'ajout de AcOEt) donne **1** (90 mg, 22 %). VIS (λ_{max} en nm (ε en dm³·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂): 426 (2680), 486 (1610), 688 (210). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8,16 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,74 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,69 (*d*,

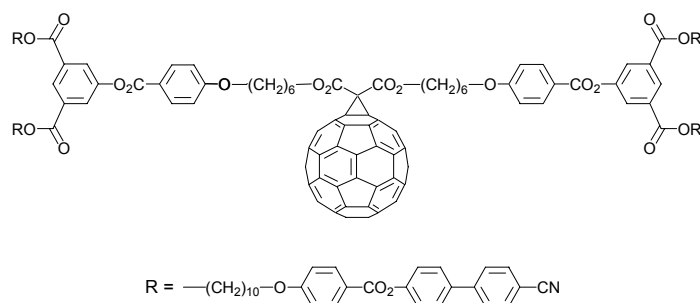
4 H, H-arom.); 7.64 (*d*, 4 H, H-arom.); 7.33 (*d*, 4 H, H-arom.); 6.97 (*d*, 4 H, H-arom.); 4.51 (*t*, 4 H, CO₂CH₂); 4.04 (*t*, 4 H, CH₂O); 1,79-1,89 (*m*, 8 H, CH₂CH₂O et CO₂CH₂CH₂); 1,35-1,49 (*m*, 24 H, (CH₂)₆). ¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃): δ 164,81; 163,69; 163,66; 151,55; 145,34; 145,24; 145,15; 144,84; 144,66; 144,58; 143,84; 143,07; 143,01; 142,94; 142,16; 141,88; 140,93; 138,95; 136,69; 132,64; 132,35; 128,33; 127,68; 122,55; 121,22; 118,86; 114,34; 110,97; 71,64; 68,31; 67,41; 52,45; 29,52; 29,49; 29,37; 29,20; 29,10; 28,58; 25,99. Anal. Calc. pour C₁₂₃H₆₄N₂O₁₀ (1729,87): C, 85,40; H, 3,73; N, 1,62 %. Trouvé: C, 85,49; H, 3,98; N, 1,64 %.



Composé 2

A une solution de C₆₀ (126 mg, 0,175 mmol) dans le toluène (125 ml), sont ajoutées une suspension de **17** (180 mg, 0,124 mmol) dans le toluène (50 ml), une solution d'iode (32 mg, 0,126 mmol) dans le toluène (10 ml) et du DBU (38 mg, 0,250 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 24 h, puis évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (d'abord avec du toluène pour éliminer le C₆₀ non réagi, et ensuite avec toluène-AcOEt 10:0,25) et précipitation (dissolution dans le CH₂Cl₂, et précipitation en versant la solution dans l'acétone) donne **2** (134 mg, 50 %). VIS (λ_{max} en nm (ε en dm³·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂): 426 (2782), 489 (1621), 687 (214). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8,16 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,97 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,74 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,69 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,64 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,33 (*d*, 4 H, H-arom.); 6,98 (*d*, 4 H, H-arom.); 6,88 (*d*, 4 H, H-arom.); 4,51 (*t*, 4 H, C₆₁CO₂CH₂); 4,28 (*t*, 4 H, PhCO₂CH₂); 4,05 (*t*, 4 H, (CH₂)₉CH₂O); 4,00 (*t*, 4 H, (CH₂)₅CH₂O); 1,73-1,89 (*m*, 16 H, 2 x CH₂CH₂O et 2 x CO₂CH₂CH₂); 1,34-1,50 (*m*, 32 H, (CH₂)₆ et (CH₂)₂). ¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃): δ 166,40; 164,81; 163,66; 162,67; 151,55; 145,25; 145,15; 145,05 144,84; 144,64; 144,57; 143,83; 143,05; 142,98; 142,93; 142,14;

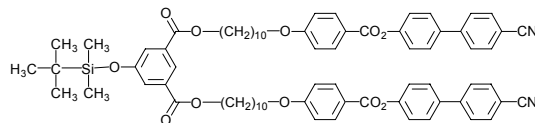
141,82; 140,91; 138,89; 136,66; 132,63; 132,32; 131,52; 128,32; 127,67; 122,79; 122,54; 121,17; 118,86; 114,34; 113,96; 110,94; 71,57; 68,31; 67,81; 67,23; 64,76; 52,45; 29,43; 29,29; 29,23; 29,04; 28,75; 28,51; 25,99; 25,94; 25,65; 25,79. Anal. Calc. pour $C_{149}H_{96}N_2O_{16}$ (2170,40): C, 82,46; H, 4,46; N, 1,29 %. Trouvé: C, 82,54; H, 4,61; N, 1,20 %.



Composé 3

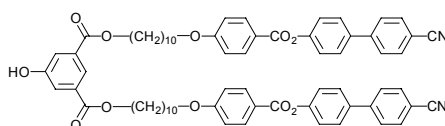
A une solution de C_{60} (147 mg, 0,204 mmol) dans le toluène (150 ml), sont ajoutées une suspension de **21** (450 mg, 0,167 mmol) dans le toluène (50 ml) et une solution d'iode (44 mg, 0,173 mmol) dans le toluène (15 ml) et de DBU (51 mg, 0,335 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 15 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (d'abord avec du toluène pour éliminer le C_{60} non réagi, et ensuite avec toluène-AcOEt 10:0,25) et précipitation (dissolution dans le CH_2Cl_2 , et précipitation en versant la solution dans l'acétone) donne **3** (164 mg, 29 %). VIS (λ_{max} en nm (ϵ en $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), CH_2Cl_2): 426 (2780), 488 (1640), 687 (210). 1H -RMN (200 MHz, $CDCl_3$): δ 8,59 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,15 (*d*, 8 H, H-arom.); 8,13 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,05 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,74 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,68 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,63 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,32 (*d*, 8 H, H-arom.); 6,98 (*d*, 12 H, 2 x H-arom.); 4,53 (*t*, 4 H, $C_{61}CO_2CH_2$); 4,35 (*t*, 8 H, $PhCO_2CH_2$); 4,05 (*t*, 4 H, $(CH_2)_5CH_2O$); 4,04 (*t*, 8 H, $(CH_2)_9CH_2O$); 1,75-2,0 (*m*, 24 H, 2 x CH_2CH_2O et 2 x $CO_2CH_2CH_2$); 1,35-1,5 (*m*, 56 H, $(CH_2)_6$ et $(CH_2)_2$). ^{13}C -RMN (50 MHz, $CDCl_3$): δ 165,02; 164,76; 164,43; 163,64; 151,53; 151,00; 145,24; 145,21; 145,13; 145,02; 144,80; 144,61; 144,55; 144,52; 143,79; 143,05; 142,98; 142,90; 142,11; 141,79; 140,91; 138,88; 136,62; 132,60; 132,43; 132,29; 128,29; 127,88; 127,63; 127,27; 122,52; 121,14; 120,85; 118,83; 114,31; 110,93; 71,55; 68,29; 68,00; 67,21; 65,71; 52,36; 29,37; 29,28; 29,19; 29,02; 28,60;

25,90; 25,62. Anal. Calc. pour C₂₂₅H₁₆₆N₄O₃₀ (3405,80): C, 79,35; H, 4,91; N, 1,65. Trouvé: C, 79,14; H, 5,06; N, 1,62.



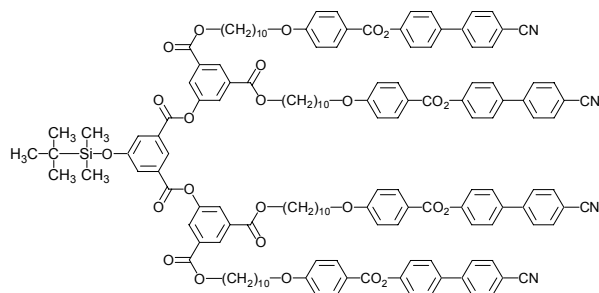
Composé 19

A une suspension de **18** (1,57 g, 5,30 mmol) dans le CH₂Cl₂ (50 ml) refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (0,55 g, 1,87 mmol), de DCC (5,45 g, 26,4 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule) dans le CH₂Cl₂ (40 ml), puis une solution de **9** (5,01 g, 10,6 mmol) dans le CH₂Cl₂ sec (100 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, puis évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂-AcOEt 10:0,5) donne **19** (6,08 g, 95 %). ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃): δ 8,29 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,16 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,75 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,68 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,67 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,64 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,33 (*d*, 4 H, H-arom.); 6,98 (*d*, 4 H, H-arom.); 4,33 (*t*, 4 H, CO₂CH₂); 4,05 (*t*, 4 H, CH₂O); 1,3-2,0 (*m*, 32 H, (CH₂)₈); 1,00 (*s*, 9 H, (CH₃)₃C); 0,24 (*s*, 6 H, (CH₃)₂Si). ¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃): δ 166,40; 164,81; 163,66; 162,67; 151,55; 145,25; 145,15; 145,05; 144,84; 144,64; 144,57; 143,83; 143,05; 142,98; 142,93; 142,14; 141,82; 140,91; 138,89; 136,66; 132,63; 132,33; 131,52; 128,32; 127,67; 122,79; 122,54; 121,17; 118,86; 114,34; 113,96; 110,94; 71,57; 68,31; 67,81; 67,23; 64,76; 52,34; 29,43; 29,29; 29,23; 29,04; 28,75; 28,51; 25,99; 25,94; 25,58; 18,18; -4,47. Anal. Calc. pour C₇₄H₈₂N₂O₁₁ (1203,55): C, 73,85; H, 6,87; N, 2,33 %. Trouvé: C, 73,89; H, 6,90; N, 2,22 %.



Composé 20

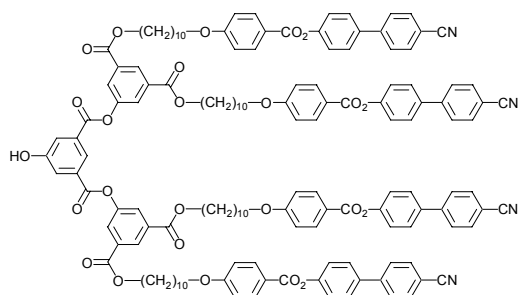
A une solution de **19** (5,85 g, 4,86 mmol) dans le THF (200 ml), sont ajoutés du $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ (4,2 g, 11,8 mmol) et de l' H_2O (10 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et le THF est évaporé. L'addition d'eau (100 ml) conduit à la formation d'un précipité qui est filtré. La trituration du résidu solide avec de l'AcOEt chaud donne **20** (4,80 g, 91 %). ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3): δ 8,27 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,16 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,74 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,69 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,68 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,64 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,33 (*d*, 4 H, H-arom.); 6,99 (*d*, 4 H, H-arom.); 5,36 (*s*, 1 H, PhOH); 4,33 (*t*, 4 H, CO_2CH_2); 4,06 (*t*, 4 H, CH_2O); 1,82 (*qui*, 4 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,79 (*qui*, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1,35-1,50 (*m*, 24 H, $(\text{CH}_2)_6$). Anal. Calc. pour $\text{C}_{68}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_{11}$ (1089,29): C, 74,98; H, 6,29; N, 2,57 %. Trouvé: C, 74,92; H, 6,27; N, 2,60 %.



Composé 22

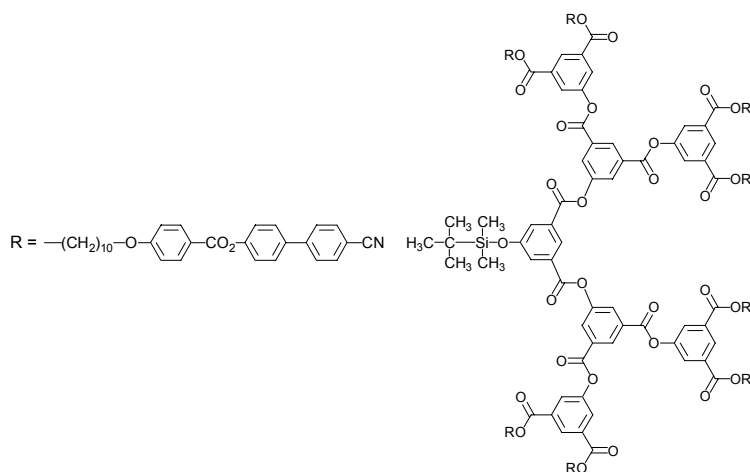
A une suspension de **18** (544 mg, 1,84 mmol) dans le CH_2Cl_2 (10 ml), refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (907 g, 3,08 mmol), de DCC (1,71 g, 8,29 mmol), et d'une spatule de 4-PPy, dans le CH_2Cl_2 (20 ml), puis une solution de **20** (4,01 g, 3,68 mmol) dans le CH_2Cl_2 (100 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH_2Cl_2 -AcOEt 10:0,5) et précipitation (dissolution dans le CH_2Cl_2 , et précipitation en versant la solution dans le MeOH) donne **22** (4,25 g, 95 %). ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3): δ 8,63 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,61 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,12 (*d*, 8 H, H-arom.); 8,09 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,91 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,71 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,65 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,61 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,30 (*d*, 8 H, H-arom.); 6,95 (*d*, 8 H, H-arom.); 4,35 (*t*, 8 H, CO_2CH_2); 4,02 (*t*, 8 H, CH_2O); 1,7-1,9 (*m*, 16 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,3-1,6 (*m*, 48 H, $(\text{CH}_2)_6$); 1,02 (*s*, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 0,29 (*s*, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$). ^{13}C -RMN (50 MHz, CDCl_3): δ 164,83; 164,67; 163,58; 156,45; 151,47; 150,58; 144,69; 136,51; 132,52; 132,43; 132,23;

130,84; 128,21; 127,56; 126,75; 124,62; 122,46; 121,08; 118,77; 114,25; 110,84; 68,21; 65,74; 29,34; 29,22; 29,13; 28,98; 28,54; 25,85; 25,53; 25,47; 18,13; -4,48. Anal. Calc. pour $C_{150}H_{152}N_4O_{25}Si$ (2438,95): C, 73,87; H, 6,28; N, 2,30 %. Trouvé: C, 73,86; H, 6,37; N, 2,33 %.



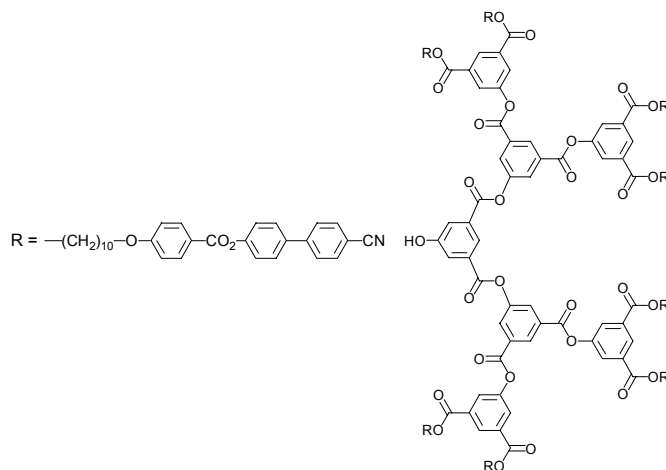
Composé 23

A une solution de **22** (3,60 g, 1,48 mmol) dans le THF (200 ml), sont ajoutés du $Zn(BF_4)_2$ (3,0 g, 8,4 mmol) et de l' H_2O (10 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h. L'évaporation du THF donne un précipité. La purification du résidu solide par CC (CH_2Cl_2 -AcOEt 10:0,25 puis 10:0,5) donne **23** (3,10 g, 90 %). 1H -RMN (200 MHz, $CDCl_3$): δ 8,63 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,58 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,15 (*d*, 8 H, H-arom.); 8,09 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,94 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,74 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,68 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,64 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,32 (*d*, 8 H, H-arom.); 6,97 (*d*, 8 H, H-arom.); 6,40 (*large s*, 1 H, PhOH); 4,36 (*t*, 8 H, CO_2CH_2); 4,04 (*t*, 8 H, CH_2O); 1,82 (*qui*, 8 H, $CO_2CH_2CH_2$); 1,79 (*qui*, 8 H, CH_2CH_2O); 1,3-1,6 (*m*, 48 H, $(CH_2)_6$). ^{13}C -RMN (50 MHz, $CDCl_3$): δ 169,03; 164,99; 163,69; 157,12; 155,95; 151,49; 150,64; 144,80; 136,69; 134,89; 132,63; 132,49; 132,34; 130,82; 128,32; 127,63; 127,06; 122,51; 121,08; 120,50; 118,83; 114,98; 114,34; 112,54; 110,90; 68,29; 65,86; 29,66; 29,39; 29,36; 29,25; 29,17; 29,01; 28,58; 25,90. Anal. Calc. pour $C_{144}H_{138}N_4O_{25}$ (2324,69): C, 74,40; H, 5,98; N, 2,41 %. Trouvé: C, 74,33; H, 6,05; N, 2,41 %.



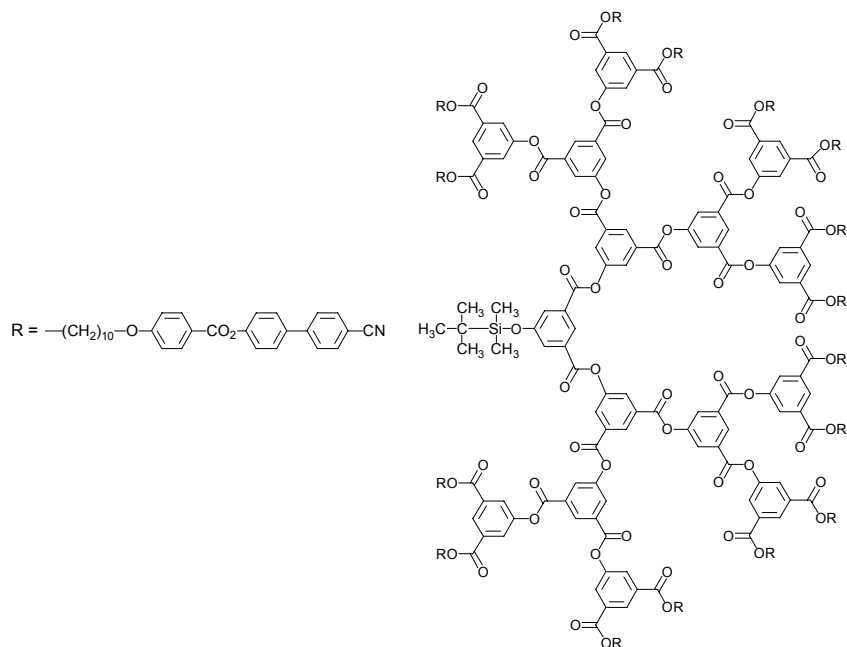
Composé 25

A une suspension de **18** (0,164 g, 0,553 mmol) dans le CH_2Cl_2 (10 ml), refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (0,200 g, 0,679 mmol), de DCC (0,450 g, 2,18 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule), dans le CH_2Cl_2 (10 ml), puis une solution de **23** (2,51 g, 1,08 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH_2Cl_2 -AcOEt 10:0,5) donne **25** (2,65 g, 100 %). ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3): 8,97 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,68 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,63 (*t*, 4 H, H-arom.); 8,39 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,13 (*d*, 16 H, H-arom.); 8,11 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,96 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,73 (*d*, 16 H, H-arom.); 7,67 (*d*, 16 H, H-arom.); 7,62 (*d*, 16 H, H-arom.); 7,31 (*d*, 16 H, H-arom.); 6,96 (*d*, 16 H, H-arom.); 4,36 (*t*, 16 H, CO_2CH_2); 4,03 (*t*, 16 H, CH_2O); 1,7-1,9 (*m*, 32 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,3-1,6 (*m*, 96 H, $(\text{CH}_2)_6$); 1,04 (*s*, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 0,31 (*s*, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$). ^{13}C -RMN (50 MHz, CDCl_3): 164,57; 164,46; 163,43; 163,29; 162,66; 156,48; 151,34; 150,99; 150,29; 144,43; 136,27; 132,38; 132,08; 131,09; 130,47; 128,65; 128,03; 127,36; 126,75; 124,62; 122,31; 120,93; 118,62; 114,13; 110,67; 68,08; 65,65; 29,20; 29,10; 28,99; 28,85; 28,40; 25,71; 25,43; 25,35; 18,02; -4,54. Anal. Calc. pour $\text{C}_{302}\text{H}_{292}\text{N}_8\text{O}_{53}\text{Si}$ (4909,74): C, 73,88; H, 5,99; N, 2,28. Trouvé: C, 73,66; H, 6,19; N, 2,35.



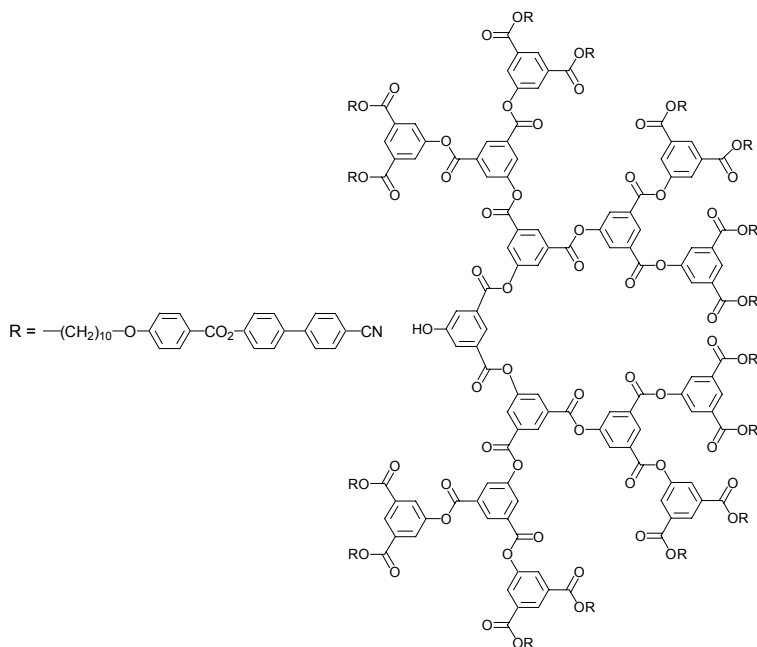
Composé 26

A une solution de **25** (2,65 g, 0,540 mmol) dans le THF (100 ml), sont ajoutés du $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ (2,1 g, 5,9 mmol) et de l' H_2O (5 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et le THF est évaporé. L'évaporation du THF donne un précipité, isolé par filtration. La purification du résidu solide par CC (CH_2Cl_2 -AcOEt 10:0,25) donne **26** (2,46 g, 95 %). ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3): 8,97 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,63 (*t*, 4 H, H-arom.); 8,59 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,36 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,14 (*d*, 16 H, H-arom.); 8,11 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,95 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,73 (*d*, 16 H, H-arom.); 7,66 (*d*, 16 H, H-arom.); 7,62 (*d*, 16 H, H-arom.); 7,31 (*d*, 16 H, H-arom.); 6,96 (*d*, 16 H, H-arom.); 4,36 (*t*, 16 H, CO_2CH_2); 4,02 (*t*, 16 H, CH_2O); 1,7-1,9 (*m*, 32 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,3-1,6 (*m*, 96 H, $(\text{CH}_2)_6$). Anal. Calc. pour $\text{C}_{296}\text{H}_{278}\text{N}_8\text{O}_{53}$ (4795,47): C, 74,14; H, 5,84; N, 2,34. Trouvé: C, 74,01; H, 5,95; N, 2,32.



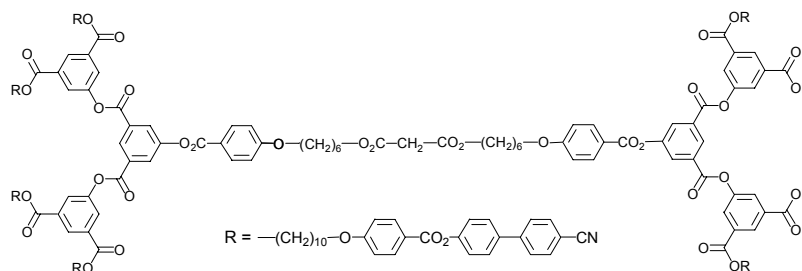
Composé 28

A une suspension de **18** (62 mg, 0,209 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 ml), refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (75 mg, 0,255 mmol), de DCC (186 mg, 0,901 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule), dans le CH_2Cl_2 (5 ml), puis une solution de **26** (2,02 g, 0,421 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH_2Cl_2 -AcOEt 10:1) donne **28** (1,34 g, 65 %). ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3): 9,00 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,97 (*t*, 4 H, H-arom.); 8,67 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,61 (*t*, 8 H, H-arom.); 8,42 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,39 (*d*, 8 H, H-arom.); 8,12 (*d*, 32 H, H-arom.); 8,10 (*d*, 16 H, H-arom.); 7,97 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,72 (*d*, 32 H, H-arom.); 7,65 (*d*, 32 H, H-arom.); 7,61 (*d*, 32 H, H-arom.); 7,29 (*d*, 32 H, H-arom.); 6,95 (*d*, 32 H, H-arom.); 4,34 (*t*, 32 H, CO_2CH_2); 4,01 (*t*, 32 H, CH_2O); 1,7-1,9 (*m*, 64 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,3-1,6 (*m*, 192 H, $(\text{CH}_2)_6$); 1,02 (*s*, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 0,30 (*s*, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$). Anal. Calc. pour $\text{C}_{606}\text{H}_{572}\text{N}_{16}\text{O}_{109}\text{Si}$ (9851,31): C, 74,01; H, 5,78; N, 2,30. Trouvé: C, 73,92; H, 5,94; N, 2,26.



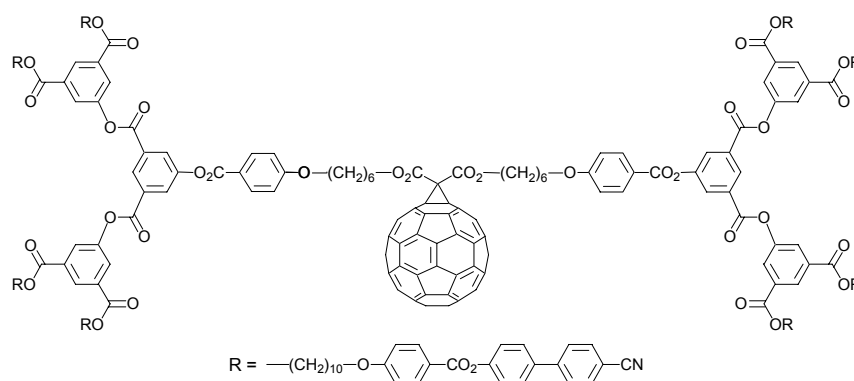
Composé 29

A une solution de **28** (1,34 g, 0,136 mmol) dans le THF (50 ml), sont ajoutés du $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ (0,8 g, 2,2 mmol) et de l' H_2O (3 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et le THF est évaporé. L'évaporation du THF donne un précipité, isolé par filtration. La purification du résidu solide par CC (CH_2Cl_2 -AcOEt 10:0,5) donne **29** (1,12 g, 85 %). ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3): 9,03 (*t*, 2 H, H-arom.); 9,00 (*t*, 4 H, H-arom.); 8,64 (*t*, 8 H, H-arom.); 8,59 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,42 (*d*, 8 H, H-arom.); 8,42 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,13 (*d*, 16 H, H-arom.); 8,13 (*d*, 32 H, H-arom.); 7,97 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,71 (*d*, 32 H, H-arom.); 7,65 (*d*, 32 H, H-arom.); 7,61 (*d*, 32 H, H-arom.); 7,28 (*d*, 32 H, H-arom.); 6,96 (*d*, 32 H, H-arom.); 4,36 (*t*, 32 H, CO_2CH_2); 4,02 (*t*, 32 H, CH_2O); 1,7-1,9 (*m*, 64 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,3-1,6 (*m*, 192 H, $(\text{CH}_2)_6$). Anal. Calc. pour $\text{C}_{600}\text{H}_{558}\text{N}_{16}\text{O}_{109}$ (9737,05): C, 74,01; H, 5,78; N, 2,30. Trouvé: C, 73,92; H, 5,94; N, 2,26.



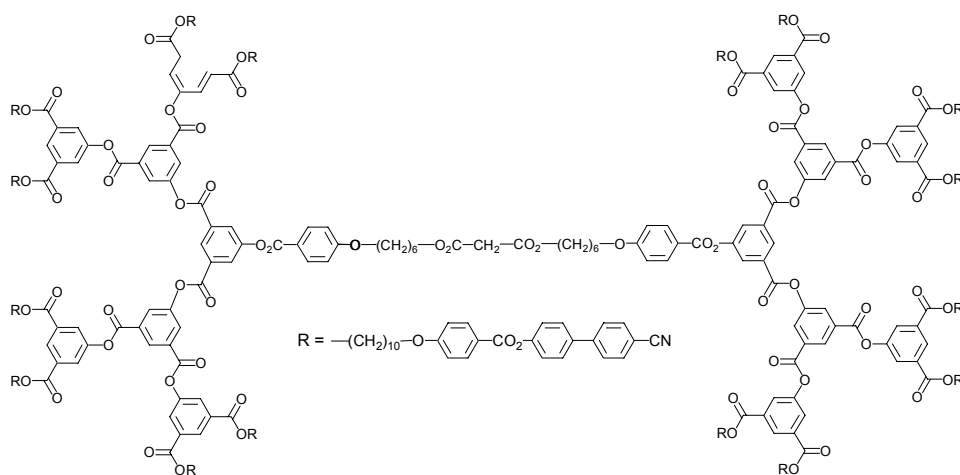
Composé 24

A une solution de **16** (118 mg, 0,217 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 ml), refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (127 mg, 0,431 mmol), de DCC (424 mg, 2,05 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule), dans le CH_2Cl_2 (5 ml), puis une solution de **23** (1,01 g, 0,434 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH_2Cl_2 -AcOEt 10:0,5) donne **24** (0,71 g, 63 %). $^1\text{H-RMN}$ (200 MHz, CDCl_3): 8,93 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,63 (*t*, 4 H, H-arom.); 8,35 (*d*, 8 H, H-arom.); 8,17 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,14 (*d*, 16 H, H-arom.); 8,10 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,74 (*d*, 16 H, H-arom.); 7,67 (*d*, 16 H, H-arom.); 7,63 (*d*, 16 H, H-arom.); 7,31 (*d*, 16 H, H-arom.); 6,99 (*d*, 4 H, H-arom.); 6,97 (*d*, 16 H, H-arom.); 4,36 (*t*, 16 H, PhCO_2CH_2); 4,17 (*t*, 4 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$); 4,03 (*t*, 20 H, 2 x CH_2O); 3,38 (*s*, 2 H, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$); 1,6-1,9 (*m*, 40 H, 2 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et 2 x $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,3-1,6 (*m*, 104 H, $(\text{CH}_2)_6$ et $(\text{CH}_2)_2$). Anal. Calc. pour $\text{C}_{317}\text{H}_{308}\text{N}_8\text{O}_{58}$ (5157,94): C, 73,82; H, 6,02; N, 2,17. Trouvé: C, 73,64; H, 6,15; N, 2,28.



Composé 4

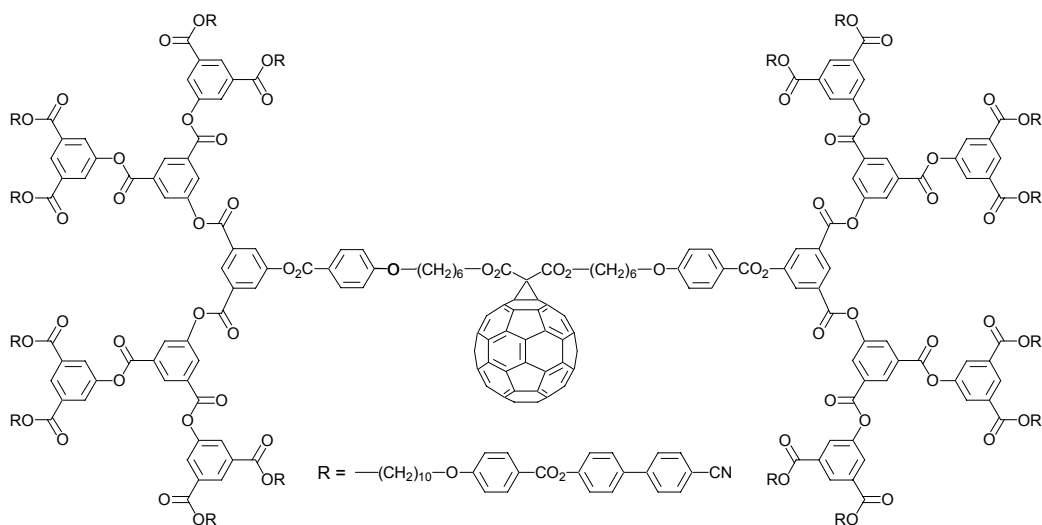
A une solution de C₆₀ (210 mg, 0,291 mmol) dans le toluène (250 ml), sont ajoutées une solution de **24** (581 mg, 0,113 mmol) dans le toluène (5 ml) et une solution d'iode (28 mg, 0,110 mmol) dans le toluène (5 ml) et du DBU (34 mg, 0,223 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (d'abord avec du toluène pour éliminer le C₆₀ non réagi, et ensuite avec du toluène-CH₂Cl₂-AcOEt 10:5:0,5) et précipitation (dissolution dans le CH₂Cl₂, et précipitation en versant la solution dans le MeOH) donne **4** (287 mg, 43 %). VIS (λ_{\max} en nm (ϵ en l·mol⁻¹cm⁻¹), CH₂Cl₂): 426 (2905), 489 (1697), 687 (199). ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃): 8,93 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,63 (*t*, 4 H, H-arom.); 8,34 (*d*, 8 H, H-arom.); 8,14 (*d*, 20 H, 2 x H-arom.); 8,11 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,74 (*d*, 16 H, H-arom.); 7,67 (*d*, 16 H, H-arom.); 7,63 (*d*, 16 H, H-arom.); 7,31 (*d*, 16 H, H-arom.); 6,97 (*d*, 20 H, 2 x H-arom.); 4,53 (*t*, 4 H, C₆₁CO₂CH₂); 4,36 (*t*, 16 H, PhCO₂CH₂); 4,03 (*t*, 20 H, 2 x CH₂O); 1,6-1,9 (*m*, 40 H, 2 x CH₂CH₂O et 2 x CO₂CH₂CH₂); 1,3-1,6 (*m*, 104 H, (CH₂)₆ et (CH₂)₂). Anal. Calc. pour C₃₇₇H₃₀₆N₈O₅₈ (5876,58): C, 77,05; H, 5,25; N, 1,91. Trouvé: C, 77,02; H, 5,49; N, 1,93.



Composé 27

A une solution de **16** (57 mg, 0,105 mmol) dans le CH₂Cl₂ (5 ml), refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (57 mg, 0,194 mmol), de DCC (88 mg, 0,427 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule), dans le CH₂Cl₂ (5 ml), puis une solution de **26** (1,00 g, 0,209 mmol) dans le CH₂Cl₂ (10 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂-AcOEt 10:0,5 puis 10:1) donne **27**

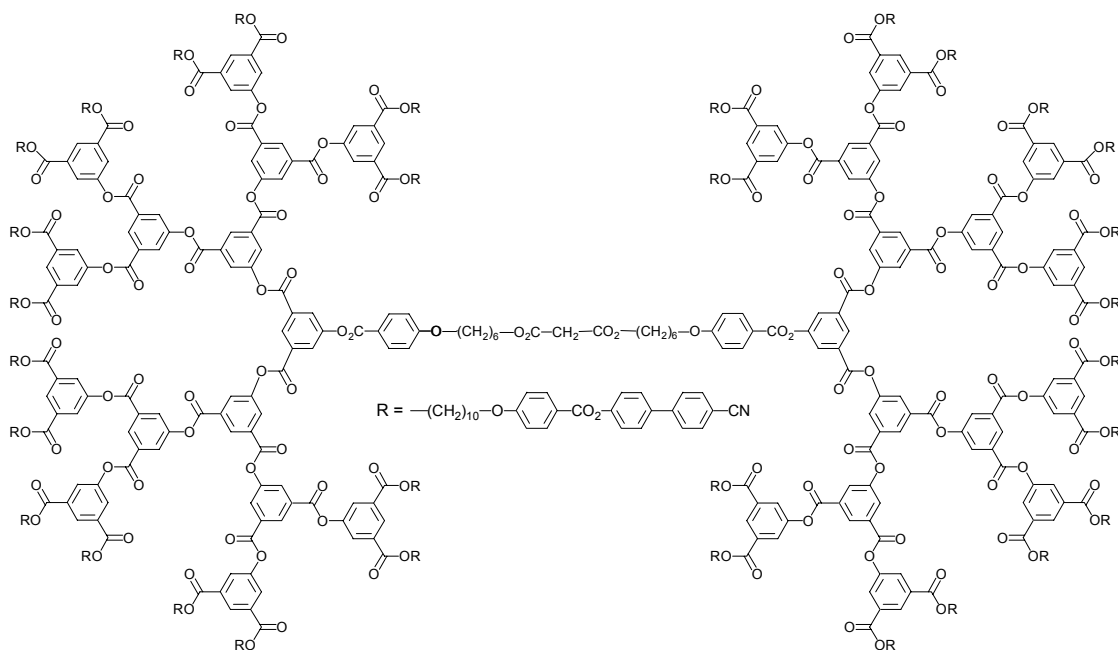
(684 mg, 65 %). $^1\text{H-RMN}$ (200 MHz, CDCl_3): 8,97 (*t*, 6 H, 2 x H-arom.); 8,63 (*t*, 8 H, H-arom.); 8,40 (*d*, 12 H, 2 x H-arom.); 8,13 (*d*, 36 H, 2 x H-arom.); 8,11 (*d*, 16 H, H-arom.); 7,73 (*d*, 32 H, H-arom.); 7,66 (*d*, 32 H, H-arom.); 7,62 (*d*, 32 H, H-arom.); 7,30 (*d*, 32 H, H-arom.); 6,96 (*d*, 36 H, 2 x H-arom.); 4,35 (*t*, 32 H, PhCO_2CH_2); 4,16 (*t*, 4 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$); 4,02 (*t*, 36 H, 2 x CH_2O); 3,38 (*s*, 2 H, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$); 1,7-1,9 (*m*, 72 H, 2 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et 2 x $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,3-1,6 (*m*, 200 H, $(\text{CH}_2)_6$ et $(\text{CH}_2)_2$). Anal. Calc. pour $\text{C}_{621}\text{H}_{588}\text{N}_{16}\text{O}_{114}$ (10099,52): C, 73,85; H, 5,87; N, 2,22. Trouvé: C, 73,69; H, 5,94; N, 2,25.



Composé 5

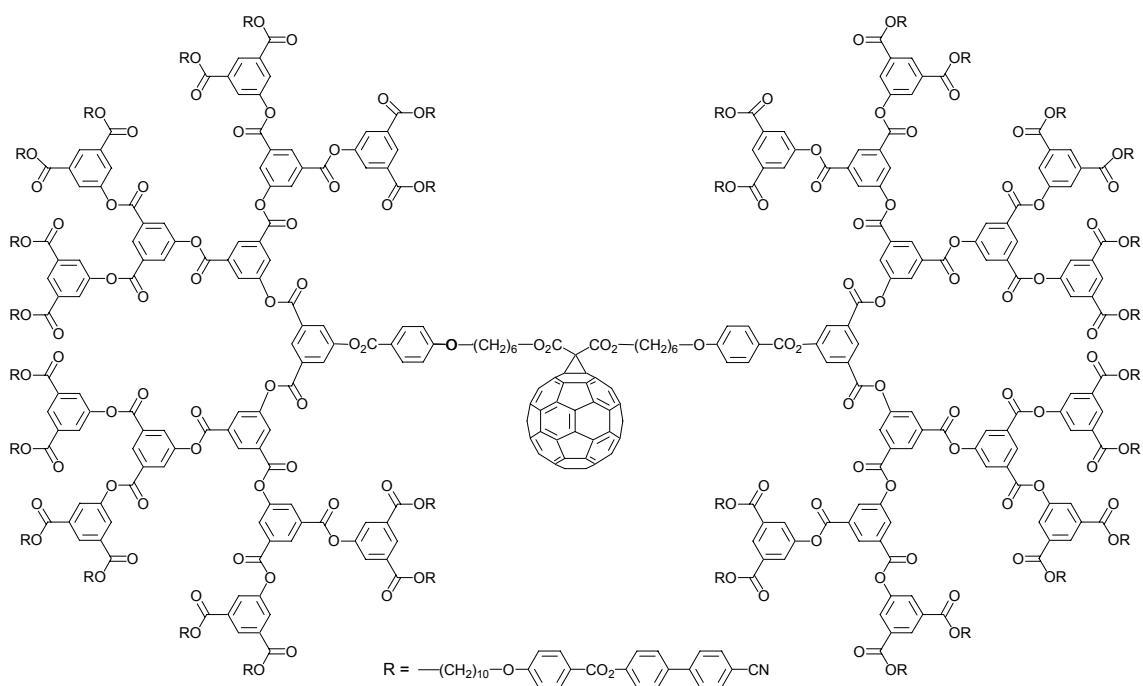
A une solution de C_{60} (65 mg, 0,090 mmol) dans le toluène (100 ml), sont ajoutées une suspension de **27** (451 mg, 0,045 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 ml) et une solution d'iode (11 mg, 0,043 mmol) dans le toluène (5 ml) et du DBU (14 mg, 0,092 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (d'abord avec du toluène pour éliminer le C_{60} non réagi, et ensuite avec du CH_2Cl_2 -AcOEt 10:0,5) et précipitation (dissolution dans le CH_2Cl_2 , et précipitation en versant la solution dans l'acétone) donne **5** (115 mg, 24 %). VIS (λ_{max} en nm (ϵ en $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), CH_2Cl_2): 426 (4394), 462 (2896), 688 (212). $^1\text{H-RMN}$ (200 MHz, CDCl_3): 8,98 (*t*, 6 H, 2 x H-arom.); 8,62 (*t*, 8 H, H-arom.); 8,40 (*d*, 8 H, H-arom.); 8,39 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,13 (*d*, 36 H, 2 x H-arom.); 8,11 (*d*, 16 H, H-arom.); 7,72 (*d*, 32 H, H-arom.); 7,66 (*d*, 32 H, H-arom.); 7,61 (*d*, 32 H, H-arom.); 7,30 (*d*, 32 H, H-arom.); 6,95 (*d*, 36 H, 2 x H-arom.); 4,52 (*t*, 4 H, $\text{C}_{61}\text{CO}_2\text{CH}_2$); 4,35

(*t*, 32 H, PhCO₂CH₂); 4,02 (*t*, 36 H, 2 x CH₂O); 1,7-1,9 (*m*, 72 H, 2 x CH₂CH₂O et 2 x CO₂CH₂CH₂); 1,3-1,6 (*m*, 200 H, (CH₂)₆ et (CH₂)₂). Anal. Calc. pour C₆₈₁H₅₈₆N₁₆O₁₁₄ (10818,16): C, 75,61; H, 5,46; N, 2,07. Trouvé: C, 75,69; H, 5,62; N, 2,08.



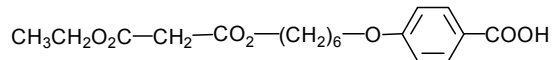
Composé 30

A une solution de **16** (25 mg, 0,046 mmol) dans le CH₂Cl₂ (5 ml), refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (20 mg, 0,068 mmol), de DCC (40 mg, 0,194 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule), dans le CH₂Cl₂ (5 ml), puis une solution de **29** (900 mg, 0,092 mmol) dans le CH₂Cl₂ (10 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂-AcOEt 10:0,5 puis 10:0,7) donne **30** (639 mg, 70 %). ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃): 9,02 (*t*, 4 H, H-arom.); 8,98 (*t*, 8 H, H-arom.); 8,96 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,62 (*t*, 16 H, H-arom.); 8,42 (*d*, 8 H, H-arom.); 8,40 (*d*, 20 H, 2 x H-arom.); 8,12 (*d*, 68 H, 2 x H-arom.); 8,12 (*d*, 32 H, H-arom.); 7,71 (*d*, 64 H, H-arom.); 7,65 (*d*, 64 H, H-arom.); 7,61 (*d*, 64 H, H-arom.); 7,29 (*d*, 64 H, H-arom.); 6,95 (*d*, 68 H, 2 x H-arom.); 4,35 (*t*, 64 H, PhCO₂CH₂); 4,14 (*t*, 4 H, CH₂CO₂CH₂); 4,01 (*t*, 68 H, 2 x CH₂O); 3,38 (*s*, 2 H, O₂CCH₂CO₂); 1,7-1,9 (*m*, 136 H, 2 x CH₂CH₂O et 2 x CO₂CH₂CH₂); 1,3-1,6 (*m*, 392 H, (CH₂)₆ et (CH₂)₂). Anal. Calc. pour C₁₂₂₉H₁₁₄₈N₃₂O₂₂₆ (19982,67): C, 73,87; H, 5,79; N, 2,24. Trouvé: C, 73,88; H, 5,80; N, 2,26.



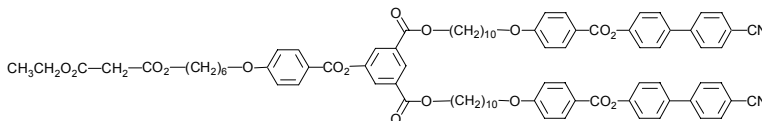
Composé 6

A une solution de C_{60} (52 mg, 0,072 mmol) dans le toluène (100 ml), sont ajoutées une suspension de **30** (481 mg, 0,024 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 ml) et une solution d'iode (6 mg, 0,024 mmol) dans le toluène (5 ml) et du DBU (7 mg, 0,046 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (d'abord avec du toluène pour éliminer le C_{60} non réagi, et ensuite avec du CH_2Cl_2 -AcOEt 10:0,6) et précipitation (dissolution dans le CH_2Cl_2 , et précipitation en versant la solution dans l'acétone) donne **6** (105 mg, 21 %). VIS (λ_{max} en nm (ϵ en $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), CH_2Cl_2): 426 (3492), 456 (2295), 687 (187). ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3): 9,03 (*t*, 4 H, H-arom.); 8,99 (*t*, 8 H, H-arom.); 8,96 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,63 (*t*, 16 H, H-arom.); 8,45 (*d*, 8 H, H-arom.); 8,41 (*d*, 20 H, 2 x H-arom.); 8,13 (*d*, 68 H, 2 x H-arom.); 8,12 (*d*, 32 H, H-arom.); 7,71 (*d*, 64 H, H-arom.); 7,65 (*d*, 64 H, H-arom.); 7,61 (*d*, 64 H, H-arom.); 7,30 (*d*, 64 H, H-arom.); 6,95 (*d*, 68 H, 2 x H-arom.); 4,53 (*t*, 4 H, $\text{C}_{61}\text{CO}_2\text{CH}_2$); 4,36 (*t*, 64 H, PhCO_2CH_2); 4,02 (*t*, 68 H, 2 x CH_2O); 1,7-1,9 (*m*, 136 H, 2 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et 2 x $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,3-1,6 (*m*, 392 H, $(\text{CH}_2)_6$ et $(\text{CH}_2)_2$). Anal. Calc. pour $\text{C}_{1289}\text{H}_{1146}\text{N}_3\text{O}_{226}$ (20701,31): C, 74,79; H, 5,58; N, 2,17. Trouvé: C, 74,69; H, 5,51; N, 2,18.



Composé 33

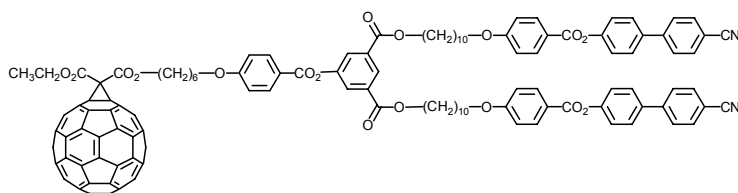
Du chlorure d'éthylmalonate (**31**) (2,39 g, 15,9 mmol) est ajouté à une suspension de **32** (3,86 g, 16,2 mmol) dans le CH_2Cl_2 (50 ml). A ce mélange, est ajoutée une solution de Et_3N (1,60 g, 15,8 mmol) dans le CH_2Cl_2 (10 ml). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH_2Cl_2 -AcOEt 10:0,4) donne **33** (2,27 g, 41 %). ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3): 12,22 (*large s*, 1 H, CO_2H); 8,03 (*d*, 2H, H-arom.); 6,90 (*d*, 2 H, H-arom.); 4,18 (*q*, 2 H, CH_3CH_2); 4,14 (*t*, 2 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5$); 3,99 (*t*, 2 H, CH_2O); 3,36 (*s*, 2 H, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$); 1,79 (*qui*, 2 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,67 (*qui*, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1,4-1,6 (*m*, 4 H, $(\text{CH}_2)_2$); 1,25 (*t*, 3 H, CH_3). ^{13}C -RMN (50 MHz, CDCl_3): 171,85; 166,63; 166,54; 163,44; 132,18; 121,35; 114,02; 67,85; 65,29; 61,40; 41,49; 28,79; 28,23; 25,47; 25,41; 13,92.



Composé 34

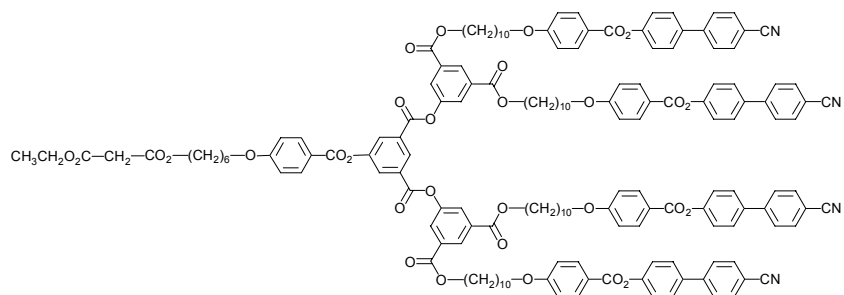
A une solution de **33** (123 mg, 0,349 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 ml), refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (70 mg, 0,238 mmol), de DCC (180 mg, 0,872 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule), dans le CH_2Cl_2 (5 ml), puis une solution de **20** (380 mg, 0,349 mmol) dans le CH_2Cl_2 (10 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH_2Cl_2 -AcOEt 10:0,25) donne **34** (480 mg, 97 %). ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3): 8,60 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,15 (*d*, 6 H, 2 x H-arom.); 8,06 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,75 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,68 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,64 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,33 (*d*, 4 H, H-arom.); 6,98 (*d*, 6 H, 2 x H-arom.); 4,35 (*t*, 4 H, PhCO_2CH_2); 4,21 (*q*, 2 H, CH_3CH_2); 4,18 (*t*, 2 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5$); 4,08 (*t*, 2 H, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{O}$); 4,04 (*t*, 4 H, $(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{O}$); 3,38 (*s*, 2H, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$); 1,7-1,9 (*m*, 12 H, 2 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et 2 x

CO₂CH₂CH₂); 1,3-1,6 (*m*, 28 H, (CH₂)₆ et (CH₂)₂)); 1,29 (*t*, 3 H, CH₃). ¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃): 166,59; 166,51; 164,96; 164,69; 164,42; 163,66; 163,58; 151,46; 150,96; 144,69; 136,51; 132,52; 132,32; 132,22; 128,21; 127,80; 127,54; 127,21; 122,46; 121,05; 120,69; 118,77; 114,31; 114,25; 110,82; 68,21; 68,00; 65,64; 65,27; 61,40; 41,54; 29,34; 29,29; 29,20; 29,11; 28,96; 28,82; 28,52; 28,26; 25,83; 25,50; 25,44; 13,98. Anal. Calc. pour C₈₆H₉₀N₂O₁₇ (1423,66): C, 72,56; H, 6,37; N, 1,97. Trouvé: C, 72,42; H, 6,36; N, 1,95.



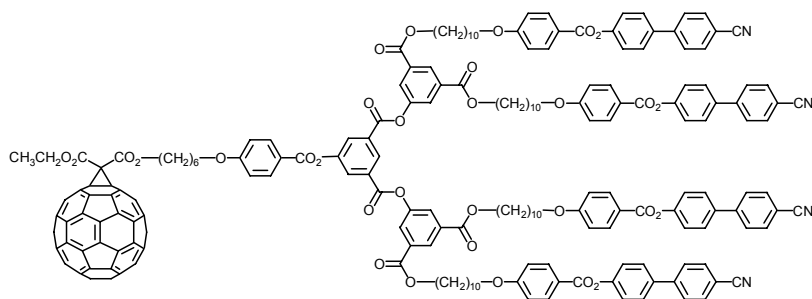
Composé 7

A une solution de C₆₀ (300 mg, 0,416 mmol) dans le toluène (250 ml), sont ajoutées une solution de **34** (297 mg, 0,209 mmol) dans le CH₂Cl₂ (5 ml) et une solution d'iode (53 mg, 0,209 mmol) dans le toluène (5 ml) et du DBU (64 mg, 0,420 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (d'abord avec du toluène pour éliminer le C₆₀ non réagi, et ensuite avec du CH₂Cl₂-AcOEt 10:0,15) et précipitation (dissolution dans le CH₂Cl₂, et précipitation en versant la solution dans l'acétone) donne **7** (269 mg, 60 %). VIS (λ_{max} en nm (ε en l·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂): 426 (2682), 486 (1553), 687 (216). ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃): 8,60 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,15 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,14 (*d*, 2 H, H-arom.); 8,05 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,75 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,68 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,64 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,33 (*d*, 4 H, H-arom.); 6,98 (*d*, 6 H, 2 x H-arom.); 4,57 (*q*, 2 H, CH₃CH₂); 4,54 (*t*, 2 H, C₆₁CO₂CH₂(CH₂)₅); 4,36 (*t*, 4 H, PhCO₂CH₂); 4,07 (*t*, 2 H, (CH₂)₅CH₂O); 4,04 (*t*, 4 H, (CH₂)₉CH₂O); 1,7-2,0 (*m*, 12 H, 2 x CH₂CH₂O et 2 x CO₂CH₂CH₂); 1,49 (*t*, 3 H, CH₃); 1,3-1,6 (*m*, 28 H, (CH₂)₆ et (CH₂)₂)). Anal. Calc. pour C₁₄₆H₈₈N₂O₁₇ (2142,30): C, 81,86; H, 4,14; N, 1,31. Trouvé: C, 81,91; H, 4,32; N, 1,32.



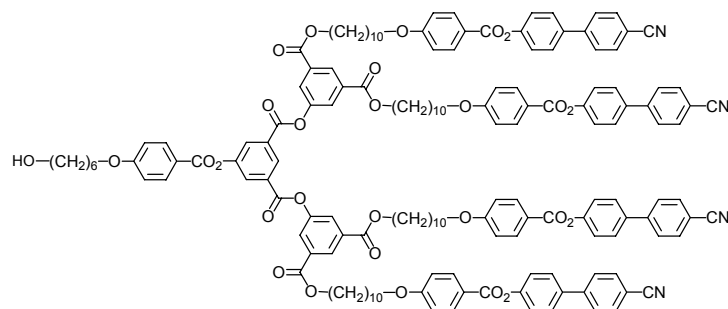
Composé 35

A une solution de **33** (83 mg, 0,236 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 ml), refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (40 mg, 0,136 mmol), de DCC (126 mg, 0,611 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule), dans le CH_2Cl_2 (5 ml), puis une solution de **23** (547 mg, 0,235 mmol) dans le CH_2Cl_2 (10 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH_2Cl_2 -AcOEt 10:0,5) donne **35** (625 mg, 100 %). ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3): 8,94 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,64 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,36 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,18 (*d*, 2 H, H-arom.); 8,14 (*d*, 8 H, H-arom.); 8,12 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,74 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,67 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,63 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,32 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,00 (*d*, 2 H, H-arom.); 6,97 (*d*, 8 H, H-arom.); 4,37 (*t*, 8 H, PhCO_2CH_2); 4,21 (*q*, 2 H, CH_3CH_2); 4,18 (*t*, 2 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5$); 4,04 (*t*, 10 H, 2 x CH_2O); 3,38 (*s*, 2 H, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$); 1,6-1,9 (*m*, 20 H, 2 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et 2 x $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,3-1,6 (*m*, 52 H, $(\text{CH}_2)_6$ et $(\text{CH}_2)_2$); 1,28 (*t*, 3 H, CH_3). ^{13}C -RMN (50 MHz, CDCl_3): 166,65; 164,83; 164,75; 163,61; 151,50; 150,46; 144,77; 136,60; 132,58; 132,54; 132,28; 131,03; 128,27; 127,62; 126,95; 122,51; 121,11; 118,83; 114,28; 110,90; 68,26; 65,82; 61,46; 41,59; 29,36; 29,26; 29,16; 29,01; 28,57; 25,90; 14,03. Anal. Calc. pour $\text{C}_{162}\text{H}_{160}\text{N}_4\text{O}_{31}$ (2659,05): C, 73,18; H, 6,06; N, 2,11. Trouvé: C, 73,29; H, 6,13; N, 2,10.



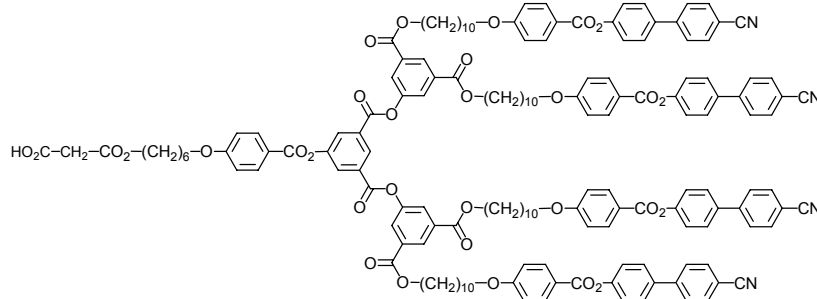
Composé 8

A une solution de C₆₀ (190 mg, 0,264 mmol) dans le toluène (200 ml), sont ajoutées une suspension de **35** (350 mg, 0,132 mmol) dans le CH₂Cl₂ (5 ml) et une solution d'iode (33 mg, 0,130 mmol) dans le CH₂Cl₂ (5 ml) et du DBU (40 mg, 0,263 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (d'abord avec du toluène pour éliminer le C₆₀ non réagi, et ensuite avec du CH₂Cl₂-AcOEt 10:0,15) et précipitation (dissolution dans le CH₂Cl₂, et précipitation en versant la solution dans l'acétone) donne **8** (240 mg, 54 %). VIS (λ_{\max} en nm (ϵ en l·mol⁻¹cm⁻¹), CH₂Cl₂): 426 (2796), 489 (1627), 687 (206). ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃): 8,94 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,64 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,35 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,16 (*d*, 2 H, H-arom.); 8,14 (*d*, 8 H, H-arom.); 8,12 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,73 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,67 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,62 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,31 (*d*, 8 H, H-arom.); 6,99 (*d*, 2 H, H-arom.); 6,97 (*d*, 8 H, H-arom.); 4,60 (*q*, 2 H, CH₃CH₂); 4,54 (*t*, 2 H, C₆₁CO₂CH₂(CH₂)₅); 4,37 (*t*, 8 H, PhCO₂CH₂); 4,03 (*t*, 10 H, 2 x CH₂O); 1,6-2,0 (*m*, 20 H, 2 x CH₂CH₂O et 2 x CO₂CH₂CH₂); 1,48 (*t*, 3 H, CH₃); 1,3-1,6 (*m*, 52 H, (CH₂)₆ et (CH₂)₂). ¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃): 165,02; 164,76; 164,43; 163,64; 151,53; 151,00; 145,24; 145,21; 145,13; 145,02; 144,80; 144,61; 144,55; 144,52; 143,79; 143,05; 142,98; 142,90; 142,11; 141,79; 140,91; 138,88; 136,62; 132,60; 132,43; 132,29; 128,29; 127,63; 127,27; 122,52; 121,14; 120,85; 118,83; 114,31; 110,93; 71,55; 68,29; 68,00; 67,21; 65,71; 52,36; 29,37; 29,28; 29,19; 29,02; 28,60; 25,90; 25,62. Anal. Calc. pour C₂₂₂H₁₅₈N₄O₃₁ (3377,70): C, 78,94; H, 4,71; N, 1,65. Trouvé: C, 79,04; H, 4,81; N, 1,66.



Composé 51

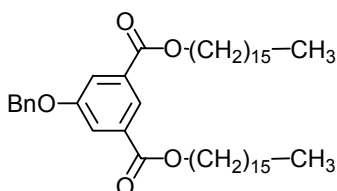
A une solution de **32** (121 mg, 0,508 mmol) dans le CH_2Cl_2 (10 ml), refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (100 mg, 0,340 mmol), de DCC (210 mg, 1,02 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule), dans le CH_2Cl_2 (5 ml), puis une solution de **23** (1,18 g, 0,508 mmol) dans le CH_2Cl_2 (10 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH_2Cl_2 -AcOEt 10:0,4) donne **51** (1,10 g, 85 %). $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): 8,93 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,64 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,36 (*d*, 2 H, H-arom.); 8,17 (*d*, 2 H, H-arom.); 8,14 (*d*, 8 H, H-arom.); 8,11 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,73 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,68 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,63 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,32 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,00 (*d*, 2 H, H-arom.); 6,97 (*d*, 8 H, H-arom.); 4,36 (*t*, 8 H, PhCO_2CH_2); 4,06 (*t*, 2 H, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{O}$); 4,04 (*t*, 8 H, $(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{O}$); 3,67 (*t*, 2 H, HOCH_2); 1,76-1,87 (*m*, 18 H, 2 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,2-1,7 (*m*, 54 H, $(\text{CH}_2)_6$ et $(\text{CH}_2)_3$). Anal. Calc. pour $\text{C}_{157}\text{H}_{154}\text{N}_4\text{O}_{28}$ (2544,95): C, 74,10; H, 6,10; N, 2,20. Trouvé: C, 74,23; H, 6,13; N, 2,17.



Composé 52

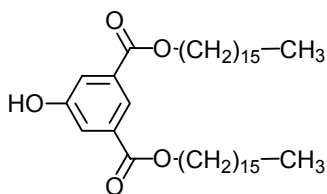
A une solution d'acide de Meldrum (**45**) (350 mg, 2,43 mmol) dans le toluène (30 ml), est ajoutée une solution de **51** (700 mg, 0,275 mmol) dans le toluène (10 ml). Le mélange est

agité à 85 °C pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂-AcOEt 10:0,45 puis 10:1) donne **52** (640 mg, 88 %). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 8,93 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,63 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,36 (*d*, 2 H, H-arom.); 8,17 (*d*, 2 H, H-arom.); 8,14 (*d*, 8 H, H-arom.); 8,11 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,74 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,68 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,63 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,32 (*d*, 8 H, H-arom.); 6,99 (*d*, 2 H, H-arom.); 6,97 (*d*, 8 H, H-arom.); 4,36 (*t*, 8 H, PhCO₂CH₂); 4,23 (*t*, 2 H, CH₂CO₂CH₂); 4,06 (*t*, 2 H, (CH₂)₅CH₂O); 4,03 (*t*, 8 H, (CH₂)₉CH₂O)); 3,44 (*s*, 2 H, HO₂CCH₂CO₂); 1,68-1,86 (*m*, 20 H, 2 x CH₂CH₂O et 2 x CO₂CH₂CH₂); 1,2-1,6 (*m*, 52 H, (CH₂)₆ et (CH₂)₂). Anal. Calc. pour C₁₆₀H₁₅₆N₄O₃₁ (2631,00): C, 73,04; H, 5,98; N, 2,13. Trouvé: C, 73,12; H, 6,06; N, 2,22.



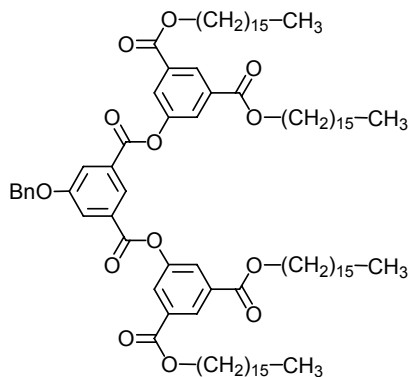
Composé 42

A une suspension d'acide 5-(benzyloxy)isophthalique (**40**) (1,09 g, 4,00 mmol) dans le CH₂Cl₂ (50 ml), refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (0,77 g, 2,62 mmol), de DCC (3,38 g, 16,4 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule), dans le CH₂Cl₂ (20 ml), puis une solution d'hexadodécanol (**41**) (1,90 g, 7,84 mmol) dans le CH₂Cl₂ (50 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂) donne **42** (2,74 g, 97 %). T_f = 55 °C. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 8,29 (*t*, 1 H, H-arom.); 7,84 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,46 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,41 (*t*, 2 H, H-arom.); 7,36 (*t*, 1 H, H-arom.); 5,15 (*s*, 2 H, PhCH₂O); 4,33 (*t*, 4 H, CO₂CH₂); 1,78 (*qui*, 4 H, CO₂CH₂CH₂); 1,2-1,5 (*m*, 52 H, (CH₂)₁₃); 0,88 (*t*, 6 H, CH₃). ¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): 165,73; 158,68; 136,08; 132,15; 128,67; 128,26; 127,62; 123,15; 119,98; 70,48; 65,58; 31,91; 29,68; 29,60; 29,53; 29,35; 29,29; 28,65; 26,00; 22,68; 14,11. Anal. Calc. pour C₄₇H₇₆O₅ (721,12): C, 78,28; H, 10,62. Trouvé: C, 78,33; H, 10,59.



Composé 43

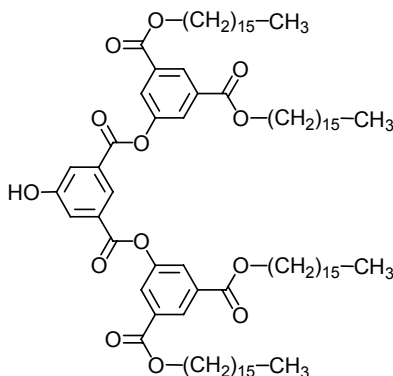
Un mélange de **42** (2,61 g, 3,62 mmol), de Pd (10 %)/C (260 mg), de CH₂Cl₂ (200 ml), et d'éthanol (50 ml) est agité à température ambiante sous 4 bar d'hydrogène pendant 18 h. Le mélange est filtré sur papier et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂) donne **43** (2,20 g, 96 %). T_f = 76 °C. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 8,24 (*t*, 1 H, H-arom.); 7,78 (*d*, 2 H, H-arom.); 6,30 (*large s*, 1 H, OH); 4,34 (*t*, 4 H, CO₂CH₂); 1,78 (*qui*, 4 H, CO₂CH₂CH₂); 1,2-1,5 (*m*, 52 H, (CH₂)₁₃); 0,88 (*t*, 6 H, CH₃). ¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): 165,99; 156,12; 132,16; 122,80; 120,80; 65,76; 31,92; 29,69; 29,60; 29,53; 29,36; 29,28; 28,63; 25,99; 22,69; 14,11. Anal. Calc. pour C₄₀H₇₀O₅ (630,99): C, 76,14; H, 11,18. Trouvé: C, 76,17; H, 11,16.



Composé 47

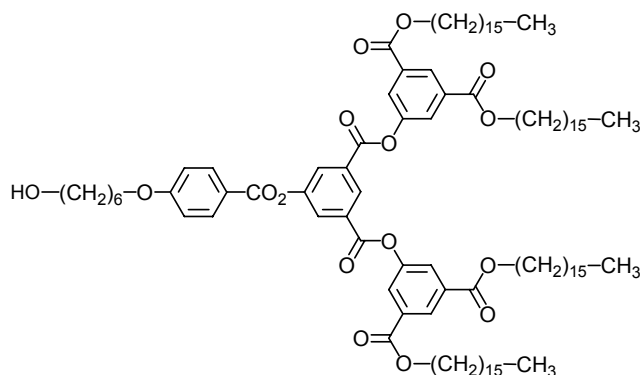
A une solution de **40** (449 mg, 1,65 mmol) dans le CH₂Cl₂ (20 ml), refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (487 mg, 1,65 mmol), de DCC (1,41 g, 6,83 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule), dans le CH₂Cl₂ (10 ml), puis une solution de **43** (2,07 g, 3,28 mmol) dans le CH₂Cl₂ (30 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂) donne **47** (2,37 g, 96 %). T_f = 44 °C. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 8,65 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,63 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,10 (*d*, 4 H, H-

arom.); 8,09 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,50 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,43 (*t*, 2 H, H-arom.); 7,38 (*t*, 1 H, H-arom.); 5,24 (*s*, 2 H, PhCH₂O); 4,36 (*t*, 8 H, CO₂CH₂); 1,77 (*qui*, 8 H, CO₂CH₂CH₂); 1,2-1,5 (*m*, 104 H, (CH₂)₁₃); 0,89 (*t*, 12 H, CH₃). ¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): 164,91; 163,64; 159,18; 150,62; 135,65; 132,55; 130,93; 128,79; 128,47; 128,33; 127,64; 127,04; 124,28; 121,69; 70,76; 65,87; 31,92; 29,69; 29,60; 29,52; 29,36; 29,26; 28,64; 25,94; 22,69; 14,11. Anal. Calc. pour C₉₅H₁₄₈O₁₃ (1498,21): C, 76,16; H, 9,96. Trouvé: C, 76,12; H, 9,96.



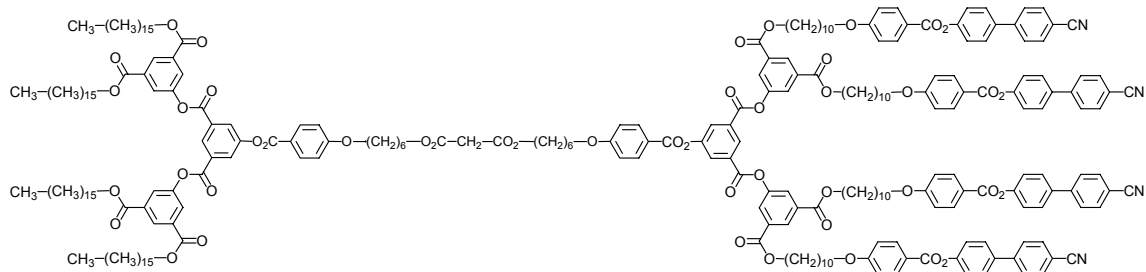
Composé 48

Un mélange de **47** (2,26 g, 1,51 mmol), de Pd (10 %)/C (150 mg), de CH₂Cl₂ (200 ml), et d'éthanol (50 ml) est agité à température ambiante sous 4 bar d'hydrogène pendant 18 h. Le mélange est filtré sur papier et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂) donne **48** (1,97 g, 93 %). T_f = 74 °C. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 8,61 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,58 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,09 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,96 (*d*, 2 H, H-arom.); 6,52 (*large s*, 1 H, OH); 4,36 (*t*, 8 H, CO₂CH₂); 1,79 (*qui*, 8 H, CO₂CH₂CH₂); 1,2-1,5 (*m*, 104 H, (CH₂)₁₃); 0,87 (*t*, 12 H, CH₃). ¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): 165,04; 163,58; 156,67; 150,62; 132,48; 130,96; 128,31; 127,08; 123,98; 122,30; 65,97; 31,91; 29,69; 29,64; 29,59; 29,52; 29,35; 29,27; 28,62; 25,94; 22,68; 14,11. Anal. Calc. pour C₈₈H₁₄₂O₁₃ (1408,09): C, 75,06; H, 10,16. Trouvé: C, 75,00; H, 10,18.



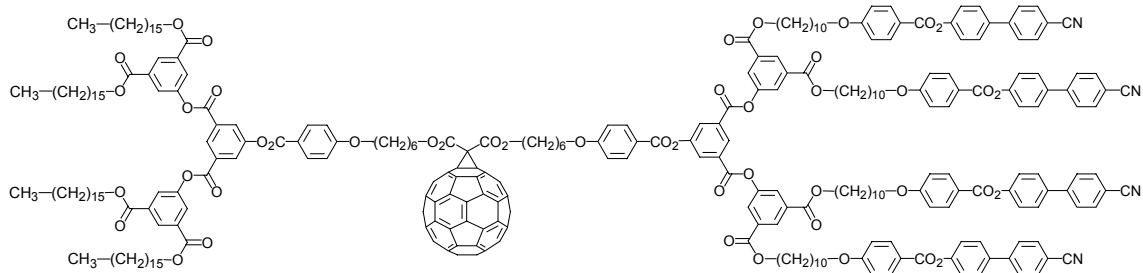
Composé 49

A une solution de **32** (317 mg, 1,33 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 ml), refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (300 mg, 1,02 mmol), de DCC (550 mg, 2,67 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule), dans le CH_2Cl_2 (10 ml), puis une solution de **48** (1,87 g, 1,33 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH_2Cl_2 -AcOEt 10:0,1) donne **49** (1,80 g, 83 %). $T_f = 59$ °C. $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): 8,94 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,63 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,36 (*d*, 2 H, H-arom.); 8,18 (*d*, 2 H, H-arom.); 8,11 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,00 (*d*, 2 H, H-arom.); 4,36 (*t*, 8 H, CO_2CH_2); 4,07 (*t*, 2 H, CH_2O); 3,68 (*t*, 2 H, HOCH_2); 1,86 (*qui*, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1,79 (*qui*, 8 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,63 (*qui*, 2 H, HOCH_2CH_2); 1,2-1,6 (*m*, 108 H, $(\text{CH}_2)_{13}$ et $(\text{CH}_2)_2$); 0,87 (*t*, 12 H, CH_3). $^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3): 164,84; 164,36; 163,95; 163,01; 151,61; 150,47; 132,55; 132,51; 131,08; 129,02; 128,40; 126,96; 120,35; 114,45; 68,20; 65,85; 62,77; 32,59; 31,89; 29,65; 29,62; 29,57; 29,49; 29,33; 29,24; 29,01; 28,60; 25,93; 25,80; 25,50; 22,65; 14,08. Anal. Calc. pour $\text{C}_{101}\text{H}_{158}\text{O}_{16}$ (1628,36): C, 74,50; H, 9,78. Trouvé: C, 74,44; H, 9,76.



Composé 57

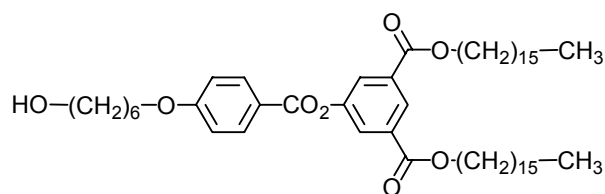
A une solution de **52** (540 mg, 0,205 mmol) dans le CH₂Cl₂ (20 ml), refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (66 mg, 0,224 mmol), de DCC (113 mg, 0,548 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule), dans le CH₂Cl₂ (5 ml), puis une solution de **49** (334 mg, 0,205 mmol) dans le CH₂Cl₂ (10 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂-AcOEt 10:0,2 puis 10:0,25) donne **57** (350 mg, 40 %). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 8,933 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,929 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,630 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,627 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,35 (*d*, 4 H, 2 x H-arom.); 8,18 (*d*, 2 H, H-arom.); 8,17 (*d*, 2 H, H-arom.); 8,14 (*d*, 8 H, H-arom.); 8,11 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,10 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,73 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,68 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,63 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,32 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,00 (*d*, 2 H, H-arom.); 6,99 (*d*, 2 H, H-arom.); 6,97 (*d*, 8 H, H-arom.); 4,36 (*t*, 8 H, PhCO₂CH₂); 4,35 (*t*, 8 H, PhCO₂CH₂); 4,17 (*t*, 2 H, CH₂CO₂CH₂); 4,17 (*t*, 2 H, CH₂CO₂CH₂); 4,06 (*t*, 4 H, 2 x (CH₂)₅CH₂O); 4,03 (*t*, 8 H, (CH₂)₉CH₂O); 3,39 (*s*, 2 H, O₂CCH₂CO₂); 1,68-1,85 (*m*, 32 H, 3 x CH₂CH₂O et 4 x CO₂CH₂CH₂); 1,25-1,50 (*m*, 160 H, (CH₂)₁₃, (CH₂)₆ et 2 x (CH₂)₂); 0,87 (*t*, 12 H, CH₃). Anal. Calc. pour C₂₆₁H₃₁₂N₄O₄₆ (4241,34): C, 73,91; H, 7,41; N, 1,32. Trouvé: C, 73,95; H, 7,38; N, 1,37.



Composé 39

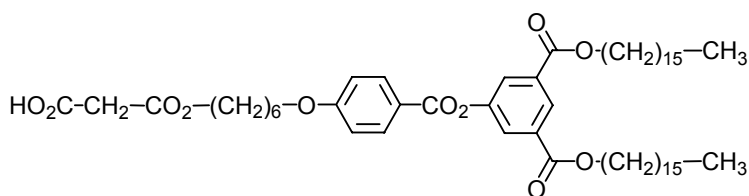
A une solution de C₆₀ (90 mg, 0,125 mmol) dans le toluène (150 ml), sont ajoutées une solution de **57** (265 mg, 0,062 mmol) dans le CH₂Cl₂ (5 ml) et une solution d'iode (16 mg, 0,063 mmol) dans le toluène (5 ml) et du DBU (19 mg, 0,125 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (d'abord avec du toluène pour éliminer le C₆₀ non réagi, et ensuite avec du CH₂Cl₂-AcOEt 10:0,2 puis 10:0,25) et précipitation (dissolution dans le CH₂Cl₂, et précipitation en versant la solution dans le MeOH) donne **39** (207 mg, 67 %). VIS (λ_{max} en nm (ε en dm³·mol⁻¹cm⁻¹), CH₂Cl₂): 426 (3100), 478 (1950), 688 (190). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 8,930 (*t*, 1 H, H-

arom.); 8,926 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,633 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,628 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,34 (*d*, 4 H, 2 x H-arom.); 8,14 (*d*, 12 H, 3 x H-arom.); 8,11 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,10 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,73 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,68 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,63 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,32 (*d*, 8 H, H-arom.); 6,97 (*d*, 12 H, 3 x H-arom.); 4,53 (*t*, 4 H, C₆₁CO₂CH₂); 4,36 (*t*, 8 H, PhCO₂CH₂); 4,35 (*t*, 8 H, PhCO₂CH₂); 4,07 (*t*, 4 H, 2 x (CH₂)₅CH₂O); 4,03 (*t*, 8 H, (CH₂)₉CH₂O); 1,75-1,90 (*m*, 32 H, 3 x CH₂CH₂O et 4 x CO₂CH₂CH₂); 1,25-1,50 (*m*, 160 H, (CH₂)₁₃, (CH₂)₆ et 2 x (CH₂)₂); 0,87 (*t*, 12 H, CH₃). Anal. Calc. pour C₃₂₁H₃₁₀O₄₆N₄ (4959,99): C, 77,73; H, 6,30; N, 1,13. Trouvé: C, 78,00; H, 6,38; N, 1,10.



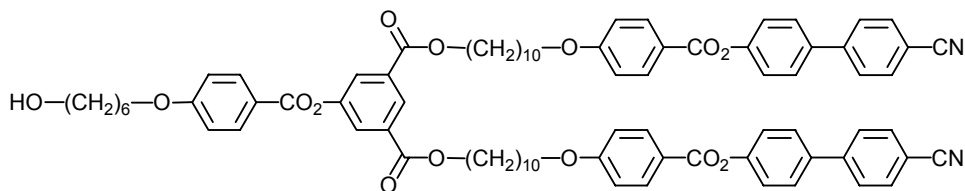
Composé 44

A une solution de **32** (657 mg, 2,76 mmol) dans le CH₂Cl₂ (50 ml), refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (500 mg, 1,70 mmol), de DCC (1,20 g, 5,82 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule), dans le CH₂Cl₂ (20 ml), puis une solution de **43** (1,74 g, 2,76 mmol) dans le CH₂Cl₂ (10 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂-AcOEt 10:0,1) donne **44** (1,74 g, 74 %). T_f = 74 °C. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 8,59 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,15 (*d*, 2 H, H-arom.); 8,05 (*d*, 2 H, H-arom.); 6,98 (*d*, 2 H, H-arom.); 4,35 (*t*, 4 H, CO₂CH₂); 4,06 (*t*, 2 H, CH₂O); 3,68 (*t*, 2 H, HOCH₂); 1,86 (*qui*, 2 H, CH₂CH₂O); 1,78 (*qui*, 4 H, CO₂CH₂CH₂); 1,63 (*qui*, 2 H, HOCH₂CH₂); 1,2-1,6 (*m*, 56 H, (CH₂)₁₃ et (CH₂)₂); 0,88 (*t*, 6 H, CH₃). Anal. Calc. pour C₅₃H₈₆O₈ (851,26): C, 74,78; H, 10,18. Trouvé: C, 74,87; H, 10,25.



Composé 46

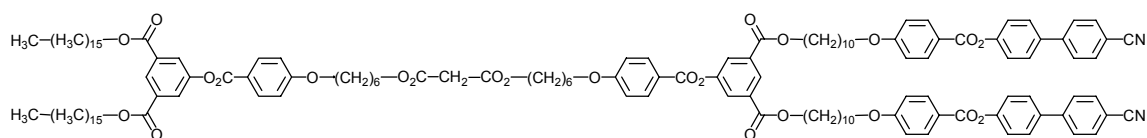
A une solution d'acide de Meldrum (**45**) (2,50 g, 17,35 mmol) dans le toluène (150 ml), est ajoutée une solution de **44** (1,64 g, 1,93 mmol) dans le toluène (50 ml). Le mélange est agité à 85 °C pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂-AcOEt 10:0,45 puis 10:1) donne **46** (1,71 g, 95 %). T_f = 90 °C. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 8,59 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,15 (*d*, 2 H, H-arom.); 8,06 (*d*, 2 H, H-arom.); 6,99 (*d*, 2 H, H-arom.); 4,35 (*t*, 4 H, PhCO₂CH₂); 4,23 (*t*, 2 H, CH₂CO₂CH₂); 4,06 (*t*, 2 H, CH₂O); 3,46 (*s*, 2 H, HO₂CCH₂CO₂); 1,85 (*qui*, 2 H, CH₂CH₂O); 1,78 (*qui*, 4 H, PhCO₂CH₂CH₂); 1,74 (*qui*, 2 H, CH₂CO₂CH₂CH₂); 1,2-1,6 (*m*, 56 H, (CH₂)₁₃ et (CH₂)₂); 0,88 (*t*, 6 H, CH₃). Anal. Calc. pour C₅₆H₈₈O₁₁ (937,31): C, 71,76; H, 9,46. Trouvé: C, 71,69; H, 9,45.



Composé 53

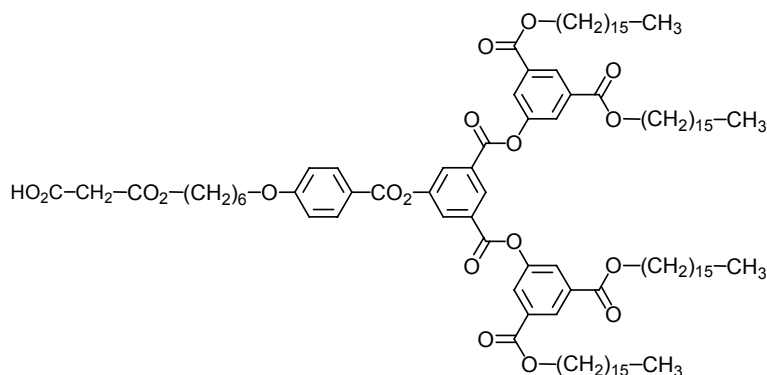
A une solution de **32** (1,08 g, 4,53 mmol) dans le CH₂Cl₂ (50 ml), refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (1,00 g, 3,40 mmol), de DCC (1,86 g, 9,01 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule), dans le CH₂Cl₂ (20 ml), puis une solution de **20** (4,92 g, 4,52 mmol) dans le CH₂Cl₂ (50 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂-AcOEt 10:0,4) donne **53** (5,50 g, 93 %). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8,60 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,15 (*d*, 6 H, 2 x H-arom.); 8,06 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,73 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,68 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,63 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,32 (*d*, 4 H, H-arom.); 6,98 (*d*, 2 H, H-arom.); 6,98 (*d*, 4 H, H-arom.); 4,35 (*t*, 4 H, CO₂CH₂); 4,05 (*t*, 2 H, (CH₂)₅CH₂O); 4,04 (*t*, 4 H, (CH₂)₉CH₂O); 3,67 (*t*, 4 H, HOCH₂); 1,75-1,88 (*m*, 10 H, 2 x

CH_2CH_2O et $CO_2CH_2CH_2$); 1,62 (*qui*, 2 H, $HOCH_2CH_2$); 1,34-1,56 (*m*, 28 H, $(CH_2)_6$ et $(CH_2)_2$). ^{13}C -RMN (100 MHz, $CDCl_3$): δ 165,05; 164,79; 164,51; 163,76; 163,64; 151,52; 151,01; 144,80; 136,63; 132,60; 132,39; 132,30; 128,29; 127,89; 127,63; 127,28; 122,52; 121,12; 120,73; 118,85; 114,37; 114,31; 110,91; 68,29; 68,16; 65,71; 62,78; 32,57; 29,41; 29,37; 29,27; 29,18; 29,03; 28,59; 25,90; 25,78; 25,49. Anal. Calc. pour $C_{81}H_{84}N_2O_{14}$ (1309,56): C, 74,29; H, 6,47; N, 2,14. Trouvé: C, 74,24; H, 6,46; N, 2,18.



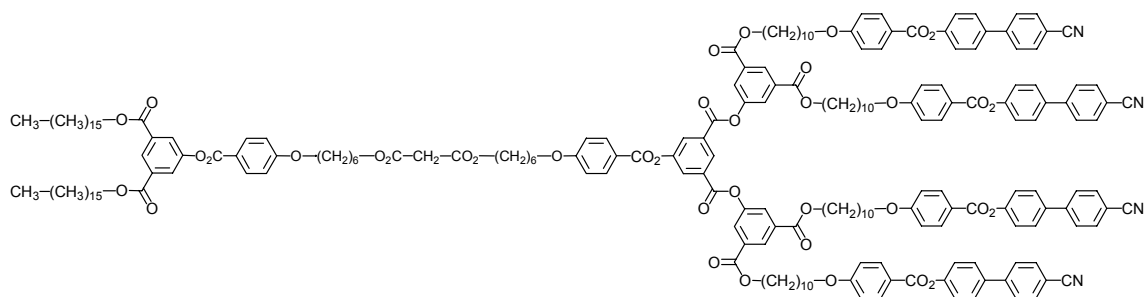
Composé 54

A une solution de **46** (890 mg, 0,950 mmol) dans le CH_2Cl_2 (50 ml), refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (260 mg, 0,883 mmol), de DCC (460 mg, 2,23 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule), dans le CH_2Cl_2 (5 ml), puis une solution de **53** (1,24 g, 0,947 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH_2Cl_2 -AcOEt 10:0,25) donne **54** (2,00 g, 95 %). 1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8,60 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,59 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,15 (*d*, 8 H, 3 x H-arom.); 8,06 (*d*, 2 H, H-arom.); 8,05 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,73 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,68 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,63 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,32 (*d*, 4 H, H-arom.); 6,98 (*d*, 8 H, 3 x H-arom.); 4,35 (*t*, 4 H, $PhCO_2CH_2$); 4,34 (*t*, 4 H, $PhCO_2CH_2$); 4,23 (*t*, 4 H, 2 x $CH_2CO_2CH_2$); 4,05 (*t*, 4 H, 2 x $(CH_2)_5CH_2O$); 4,04 (*t*, 4 H, $(CH_2)_9CH_2O$); 3,39 (*s*, 2 H, $O_2CCH_2CO_2$); 1,68-1,86 (*m*, 20 H, 3 x CH_2CH_2O et 4 x $CO_2CH_2CH_2$); 1,2-1,6 (*m*, 84 H, $(CH_2)_{13}$, $(CH_2)_6$ et 2 x $(CH_2)_2$); 0,88 (*t*, 6 H, CH_3). ^{13}C -RMN (100 MHz, $CDCl_3$): δ 166,65; 165,04; 164,79; 164,46; 163,71; 163,65; 151,53; 151,02; 144,81; 136,63; 132,60; 132,40; 132,30; 128,30; 127,88; 127,64; 127,28; 122,53; 121,13; 120,85; 118,85; 114,34; 114,31; 110,94; 68,28; 68,06; 65,74; 65,40; 41,56; 31,89; 29,66; 29,62; 29,56; 29,49; 29,37; 29,33; 29,28; 29,24; 29,19; 29,04; 28,93; 28,60; 28,36; 25,92; 25,61; 25,54; 22,66; 14,10. Anal. Calc. pour $C_{137}H_{170}N_2O_{24}$ (2228,85): C, 73,83; H, 7,69; N, 1,26. Trouvé: C, 73,97; H, 7,70; N, 1,31.



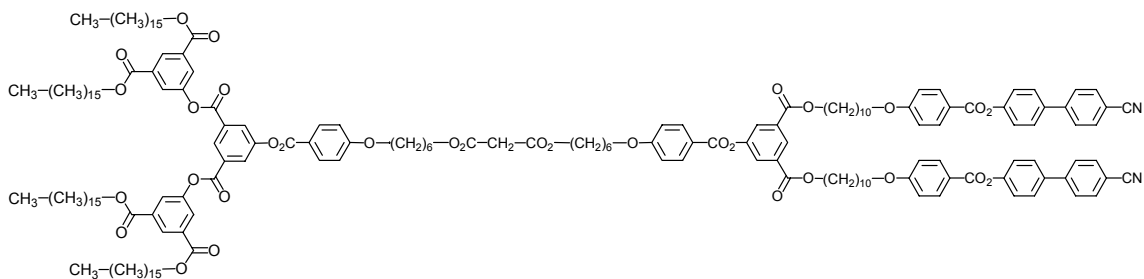
Composé 50

A une solution d'acide de Meldrum (**45**) (200 mg, 1,39 mmol) dans le toluène (20 ml), est ajoutée une solution de **49** (1,59 g, 0,976 mmol) dans le toluène (20 ml). Le mélange est agité à 85 °C pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂-AcOEt 10:0,45 puis 10:1) donne **50** (1,40 g, 84 %). T_f = 42 °C. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 8,94 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,63 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,36 (*d*, 2 H, H-arom.); 8,19 (*d*, 2 H, H-arom.); 8,11 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,01 (*d*, 2 H, H-arom.); 4,36 (*t*, 8 H, PhCO₂CH₂); 4,24 (*t*, 2 H, CH₂CO₂CH₂); 4,08 (*t*, 2 H, CH₂O); 3,46 (*s*, 2 H, HO₂CCH₂CO₂); 1,86 (*qui*, 2 H, CH₂CH₂O); 1,79 (*qui*, 8 H, PhCO₂CH₂CH₂); 1,74 (*qui*, 2 H, CH₂CO₂CH₂CH₂); 1,2-1,6 (*m*, 108 H, (CH₂)₁₃ et (CH₂)₂); 0,87 (*t*, 12 H, CH₃). Anal. Calc. pour C₁₀₄H₁₆₀O₁₉ (1714,40): C, 72,86; H, 9,41. Trouvé: C, 72,74; H, 9,39.



Composé 56

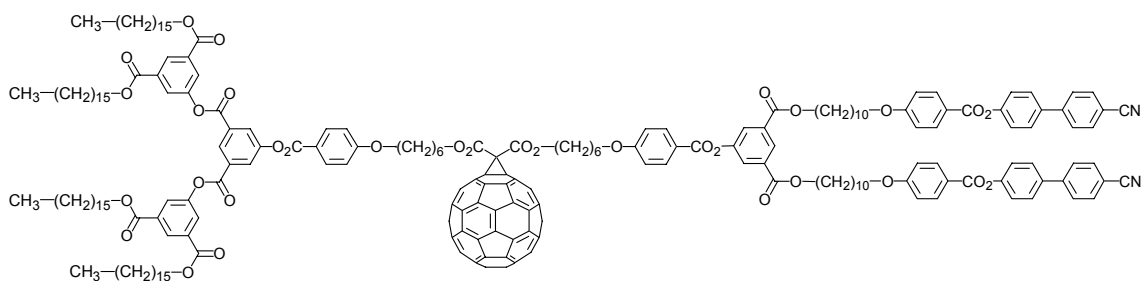
A une solution de **46** (821 mg, 0,876 mmol) dans le CH₂Cl₂ (20 ml), refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (200 mg, 0,679 mmol), de DCC (400 mg, 1,94 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule), dans le CH₂Cl₂ (5 ml), puis une solution de **51** (2,22 g, 0,872 mmol) dans le CH₂Cl₂ (30 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂-AcOEt 10:0,25) donne **56** (1,64 g, 54 %). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8,93 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,63 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,58 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,35 (*d*, 2 H, H-arom.); 8,17 (*d*, 2 H, H-arom.); 8,14 (*d*, 10 H, 2 x H-arom.); 8,06 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,05 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,73 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,68 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,63 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,32 (*d*, 8 H, H-arom.); 6,99 (*d*, 2 H, H-arom.); 6,98 (*d*, 2 H, H-arom.); 6,97 (*d*, 8 H, H-arom.); 4,36 (*t*, 8 H, PhCO₂CH₂); 4,34 (*t*, 4 H, PhCO₂CH₂); 4,18 (*t*, 2 H, CH₂CO₂CH₂); 4,17 (*t*, 2 H, CH₂CO₂CH₂); 4,05 (*t*, 4 H, 2 x (CH₂)₅CH₂O); 4,03 (*t*, 8 H, (CH₂)₉CH₂O); 3,39 (*s*, 2 H, O₂CCH₂CO₂); 1,67-1,86 (*m*, 28 H, 3 x CH₂CH₂O et 4 x CO₂CH₂CH₂); 1,25-1,55 (*m*, 108 H, (CH₂)₁₃, (CH₂)₆ et 2 x (CH₂)₂); 0,87 (*t*, 6 H, CH₃). Anal. Calc. pour C₂₁₃H₂₄₀N₄O₃₈ (3464,24): C, 73,85; H, 6,98; N, 1,62. Trouvé: C, 73,65; H, 6,82; N, 1,67.



Composé 55

A une solution de **50** (1,20 g, 0,700 mmol) dans le CH₂Cl₂ (30 ml), refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (120 mg, 0,408 mmol), de DCC (370 mg, 1,79 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule), dans le CH₂Cl₂ (5 ml), puis une solution de **53** (905 mg, 0,691 mmol) dans le CH₂Cl₂ (20 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂-AcOEt 10:0,25) donne **55** (703 mg, 34 %). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8,94 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,63 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,59 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,35 (*d*, 2 H, H-arom.); 8,18 (*d*, 2 H, H-arom.); 8,15 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,15 (*d*, 2 H, H-arom.); 8,10 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,05 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,74 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,69

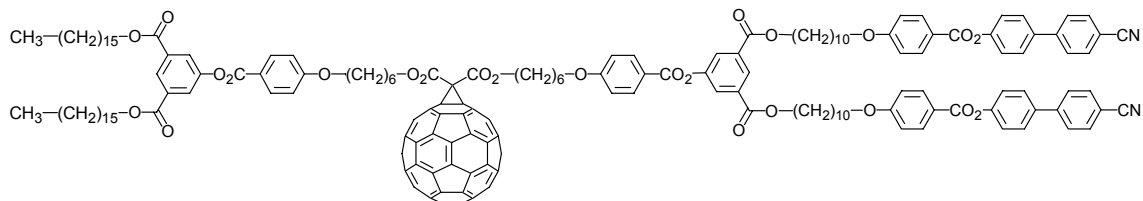
(*d*, 4 H, H-arom.); 7,64 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,32 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,00 (*d*, 2 H, H-arom.); 6,98 (*d*, 6 H, 2 x H-arom.); 4,36 (*t*, 8 H, PhCO₂CH₂); 4,35 (*t*, 4 H, PhCO₂CH₂); 4,18 (*t*, 4 H, 2 x CH₂CO₂CH₂); 4,06 (*t*, 2 H, (CH₂)₅CH₂O); 4,05 (*t*, 2 H, (CH₂)₅CH₂O); 4,04 (*t*, 4 H, (CH₂)₉CH₂); 3,39 (*s*, 2 H, O₂CCH₂CO₂); 1,68-1,85 (*m*, 24 H, 3 x CH₂CH₂O et 4 x CO₂CH₂CH₂); 1,2-1,6 (*m*, 136 H, (CH₂)₁₃, (CH₂)₆ et 2 x (CH₂)₂); 0,87 (*t*, 12 H, CH₃). Anal. Calc. pour C₁₈₅H₂₄₂N₂O₃₂ (3005,94): C, 73,92; H, 8,11; N, 0,93. Trouvé: C, 73,70; H, 7,97; N, 0,98.



Composé 37

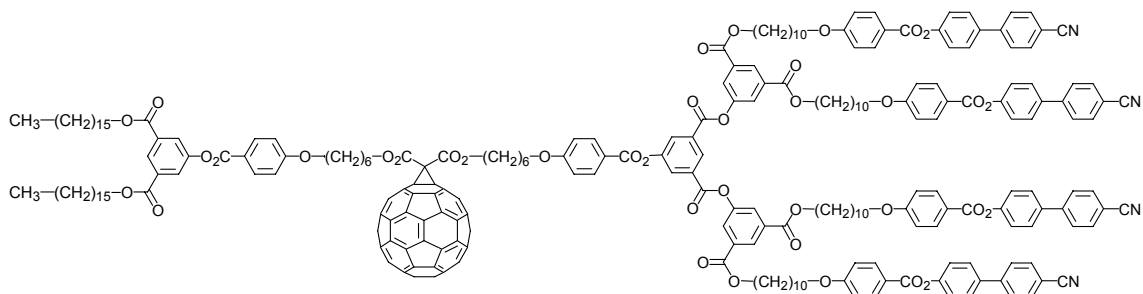
A une solution de C₆₀ (120 mg, 0,167 mmol) dans le toluène (200 ml), sont ajoutées une solution de **55** (251 mg, 0,083 mmol) dans le CH₂Cl₂ (5 ml) et une solution d'iode (22 mg, 0,087 mmol) dans le toluène (5 ml) et du DBU (26 mg, 0,171 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (d'abord avec du toluène pour éliminer le C₆₀ non réagi, et ensuite avec du CH₂Cl₂-AcOEt 10:0,2) et précipitation (dissolution dans le CH₂Cl₂, et précipitation en versant la solution dans l'acétone) donne **37** (160 mg, 51 %). VIS (λ_{max} en nm (ε en dm³·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂): 426 (2720), 487 (1620), 687 (200). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8,93 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,64 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,59 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,34 (*d*, 2 H, H-arom.); 8,16 (*d*, 2 H, H-arom.); 8,15 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,13 (*d*, 2 H, H-arom.); 8,10 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,05 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,74 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,69 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,64 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,32 (*d*, 4 H, H-arom.); 6,984 (*d*, 2 H, H-arom.); 6,977 (*d*, 6 H, H-arom.); 6,97 (*d*, 6 H, H-arom.); 4,54 (*t*, 4 H, 2 x C₆₁CO₂CH₂); 4,36 (*t*, 8 H, PhCO₂CH₂); 4,35 (*t*, 4 H, PhCO₂CH₂); 4,07 (*t*, 2 H, (CH₂)₅CH₂O); 4,05 (*t*, 2 H, (CH₂)₅CH₂O); 4,04 (*t*, 4 H, (CH₂)₉CH₂); 1,75-1,92 (*m*, 24 H, 3 x CH₂CH₂O et 4 x CO₂CH₂CH₂); 1,2-1,6 (*m*, 136 H, (CH₂)₁₃, (CH₂)₆ et 2 x (CH₂)₂); 0,87 (*t*, 12

H, CH₃). Anal. Calc. pour C₂₄₅H₂₄₀O₃₂N₂ (3724,59): C, 78,75; H, 6,65; N, 0,78. Trouvé: C, 79,01; H, 6,49; N, 0,75.



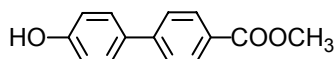
Composé 36

A une solution de C₆₀ (160 mg, 0,222 mmol) dans le toluène (250 ml), sont ajoutées une solution de **54** (252 mg, 0,113 mmol) dans le CH₂Cl₂ (5 ml) et une solution d'iode (29 mg, 0,114 mmol) dans le toluène (5 ml) et du DBU (35 mg, 0,230 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (d'abord avec du toluène pour éliminer le C₆₀ non réagi, et ensuite avec du CH₂Cl₂-AcOEt 10:0,15) et précipitation (dissolution dans le CH₂Cl₂, et précipitation en versant la solution dans l'acétone) donne **36** (205 mg, 62 %). VIS (λ_{max} en nm (ε en dm³·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂): 426 (2700), 489 (1590), 687 (200). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8,60 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,58 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,15 (*d*, 8 H, H-arom.); 8,14 (*d*, 4 H, 2 x H-arom.); 8,05 (*d*, 2 H, H-arom.); 8,05 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,74 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,69 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,64 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,33 (*d*, 4 H, H-arom.); 6,98 (*d*, 4 H, H-arom.); 6,97 (*d*, 4 H, 2 x H-arom.); 4,54 (*t*, 4 H, 2 x C₆₁CO₂CH₂); 4,35 (*t*, 4 H, PhCO₂CH₂); 4,34 (*t*, 4 H, PhCO₂CH₂); 4,06 (*t*, 4 H, 2 x (CH₂)₅CH₂O); 4,04 (*t*, 4 H, (CH₂)₉CH₂O); 1,74-1,92 (*m*, 20 H, 3 x CH₂CH₂O et 4 x CO₂CH₂CH₂); 1,2-1,6 (*m*, 84 H, (CH₂)₁₃, (CH₂)₆ et 2 x (CH₂)₂); 0,88 (*t*, 6 H, CH₃). ¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 165,05; 164,80; 164,44; 163,66; 163,63; 151,54; 151,00; 145,24; 145,16; 145,05; 144,85; 144,65; 144,59; 144,56; 143,83; 143,08; 143,00; 142,93; 142,14; 141,82; 140,93; 138,91; 136,66; 132,63; 132,45; 132,32; 128,32; 127,91; 127,66; 127,27; 122,54; 121,15; 120,92; 120,86; 118,86; 114,37; 114,33; 110,95; 71,57; 68,31; 68,01; 67,24; 65,77; 65,73; 52,37; 31,90; 29,67; 29,65; 29,58; 29,51; 29,44; 29,40; 29,34; 29,31; 29,26; 29,21; 29,06; 28,63; 28,53; 25,94; 25,83; 25,67; 22,67; 14,13. Anal. Calc. pour C₁₉₇H₁₆₈O₂₄N₂ (2947,49): C, 80,17; H, 5,85; N, 0,97. Trouvé: C, 80,28; H, 5,74; N, 0,95.



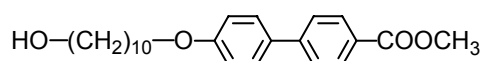
Composé 38

A une solution de C₆₀ (104 mg, 0,144 mmol) dans le toluène (150 ml), sont ajoutées une solution de **56** (251 mg, 0,072 mmol) dans le CH₂Cl₂ (5 ml) et une solution d'iode (19 mg, 0,075 mmol) dans le toluène (5 ml) et du DBU (22 mg, 0,145 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (d'abord avec du toluène pour éliminer le C₆₀ non réagi, et ensuite avec du CH₂Cl₂-AcOEt 10:0,3) et précipitation (dissolution dans le CH₂Cl₂, et précipitation en versant la solution dans l'acétone) donne **38** (167 mg, 55 %). VIS (λ_{max} en nm (ε en dm³·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂): 426 (2930), 483 (1770), 688 (210). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8,93 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,64 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,58 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,34 (*d*, 2 H, H-arom.); 8,15 (*d*, 2 H, H-arom.); 8,14 (*d*, 8 H, H-arom.); 8,13 (*d*, 2 H, H-arom.); 8,11 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,04 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,74 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,68 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,63 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,32 (*d*, 8 H, H-arom.); 6,97 (*d*, 12 H, 3 x H-arom.); 4,53 (*t*, 4 H, 2 x C₆₁CO₂CH₂); 4,36 (*t*, 8 H, PhCO₂CH₂); 4,34 (*t*, 4 H, PhCO₂CH₂); 4,06 (*t*, 2 H, (CH₂)₅CH₂O); 4,05 (*t*, 2 H, (CH₂)₅CH₂O); 4,03 (*t*, 8 H, (CH₂)₉CH₂O); 1,73-1,90 (*m*, 28 H, 3 x CH₂CH₂O et 4 x CO₂CH₂CH₂); 1,25-1,58 (*m*, 108 H, (CH₂)₁₃, (CH₂)₆ et 2 x (CH₂)₂); 0,87 (*t*, 6 H, CH₃). Anal. Calc. pour C₂₇₃H₂₃₈O₃₈N₄ (4182,89): C, 78,45; H, 5,92; N, 1,36. Trouvé: C, 78,39; H, 5,73; N, 1,34.



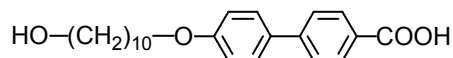
Composé 64

Un mélange d'acide 4'-hydroxybiphényl-4-carboxylique (**63**) (3,96 g, 18,5 mmol), de MeOH (20 ml), de PTsOH (3,52 g, 18,5 mmol), et de toluène (400 ml), est agité à 80 °C pendant 18 h. Le mélange est refroidi à température ambiante, puis évaporé à sec. Le résidu solide est dissous dans l'AcOEt (100 ml) et lavé avec une solution aqueuse de K₂CO₃ (50 ml). La phase organique est séchée sur du MgSO₄, puis évaporée à sec. La purification du résidu solide par cristallisation (AcOEt) donne **64** (3,40 g, 81 %). T_f = 228 °C. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃ et une goutte de d₆-DMSO): δ 7,95 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,51 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,39 (*d*, 2 H, H-arom.); 6,85 (*d*, 2 H, H-arom.); 3,83 (*s*, 3 H, CH₃).



Composé 65

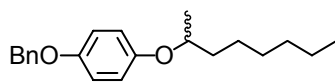
Un mélange de 10-bromodécanol (**10**) (3,43 g, 14,5 mmol), de **64** (3,30 g, 14,5 mmol), de K₂CO₃ (10 g, 72 mmol), de DMF (150 ml), et de THF (30 ml), est agité à 70 °C pendant 18 h. Le mélange est refroidi à température ambiante, versé sur un mélange eau/glace, et filtré. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂-AcOEt 10:0,5) donne **65** (3,56 g, 55 %). T_f = 138 °C. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8,08 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,62 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,56 (*d*, 2 H, H-arom.); 6,99 (*d*, 2 H, H-arom.); 4,01 (*t*, 2 H, CH₂O); 3,94 (*s*, 3 H, CH₃); 3,65 (*t*, 2 H, HOCH₂); 1,81 (*qui*, 2 H, CH₂CH₂O); 1,2-1,6 (*m*, 14 H, (CH₂)₇). Anal. Calc. pour C₂₄H₃₂O₄ (384,52): C, 74,97; H, 8,39. Trouvé: C, 74,76; H, 8,36.



Composé 66

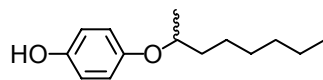
Un mélange de **65** (2,47 g, 6,42 mmol), de KOH (3,6 g, 64,2 mmol), et de MeOH (250 ml), est agité à reflux pendant 18 h. Le mélange est refroidi à température ambiante, acidifié avec une solution aqueuse de HCl, versé sur un mélange eau/glace, et filtré. La purification du précipité par cristallisation (AcOEt) donne **66** (2,28 g, 96 %). ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃ et quelques gouttes de d₆-DMSO): δ 7,66 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,23 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,18 (*d*, 2

H, H-arom.); 6,59 (*d*, 2 H, H-arom.); 3,61 (*t*, 2 H, CH₂O); 3,13 (*t*, 2 H, HOCH₂); 1,40 (*qui*, 2 H, CH₂CH₂O); 0,9-1,3 (*m*, 14 H, (CH₂)₇).



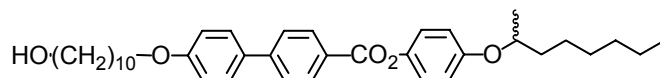
Composé 69

A une solution de 4-benzyloxyphénol (**67**) (6,17 g, 30,8 mmol), d'octan-2-ol (**68**) (4,01 g, 30,8 mmol), et de PPh₃ (8,90 g, 33,9 mmol), dans le CH₂Cl₂ (150 ml), on ajoute une solution (40 %) de DEAD (6,40 g, 36,7 mmol) dans le toluène. Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂) donne **69** (8,20 g, 85 %). ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃): δ 7,2-7,5 (*m*, 5 H, 3 x H-arom.); 6,86 (*système A₂B₂*, 4 H, 2 x H-arom.); 5,01 (*s*, 2 H, PhCH₂O); 4,22 (*m*, 1 H, OCHCH₃); 1,24-1,74 (*m*, 13 H, (CH₂)₅ et OCHCH₃); 0,88 (*t*, 3 H, CH₂CH₃).



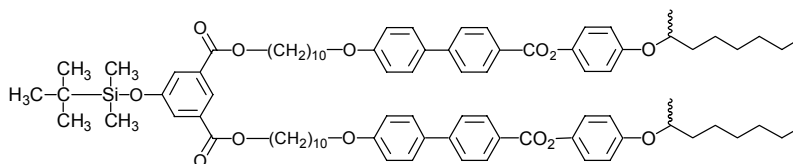
Composé 70

Un mélange de **69** (8,20 g, 26,2 mmol), de Pd (10 %)/C (600 mg), de CH₂Cl₂ (100 ml), et d'éthanol (20 ml) est agité à température ambiante sous 4 bar d'hydrogène pendant 18 h. Le mélange est filtré sur papier et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂) donne **70** (5,17 g, 89 %). ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃): δ 6,76 (*système A₂B₂*, 4 H, 2 x H-arom.); 4,46 (*large s*, 1 H, OH); 4,20 (*m*, 1 H, OCHCH₃); 1,24-1,74 (*m*, 13 H, (CH₂)₅ et OCHCH₃); 0,88 (*t*, 3 H, CH₂CH₃).



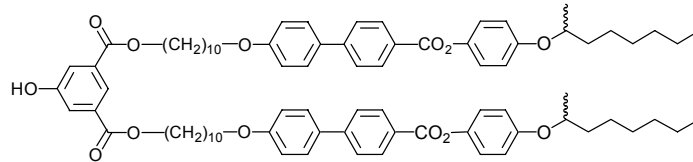
Composé 62

A une solution de **66** (1,42 g, 3,83 mmol) dans le CH₂Cl₂ (150 ml), refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (500 mg, 1,70 mmol), de DCC (1,50 g, 7,27 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule), dans le CH₂Cl₂ (20 ml), puis une solution de **70** (855 mg, 3,85 mmol) dans le CH₂Cl₂ (20 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂-AcOEt 10:0,3) donne **62** (2,02 g, 91 %). ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃): δ 8,23 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,69 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,60 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,13 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,01 (*d*, 2 H, H-arom.); 6,92 (*d*, 2 H, H-arom.); 4,33 (*m*, 1 H, OCHCH₃); 4,02 (*t*, 2 H, CH₂O); 3,65 (*t*, 2 H, HOCH₂); 1,2-1,9 (*m*, 29 H, (CH₂)₈, (CH₂)₅ et OCHCH₃); 0,88 (*t*, 3 H, CH₂CH₃). Anal. Calc. pour C₃₇H₅₀O₅ (574,80): C, 77,32; H, 8,77. Trouvé: C, 77,28; H, 8,74.



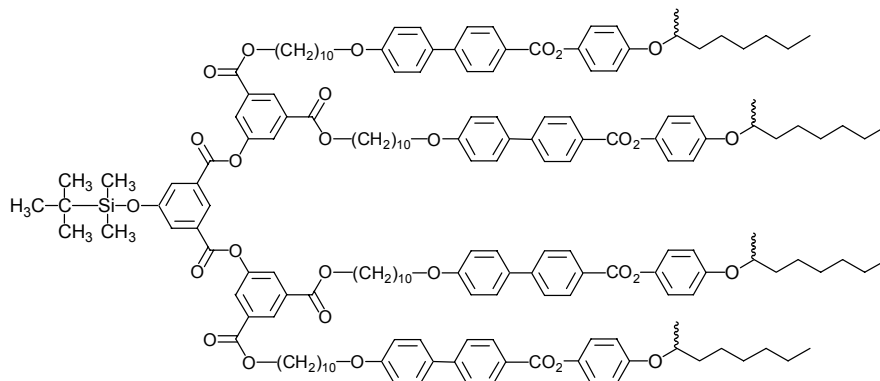
Composé 71

A une solution de **18** (322 mg, 1,09 mmol) dans le CH₂Cl₂ (120 ml), refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (500 mg, 1,70 mmol), de DCC (1,00 mg, 4,85 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule), dans le CH₂Cl₂ (10 ml), puis une solution de **62** (1,25 g, 2,17 mmol) dans le CH₂Cl₂ (20 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂) donne **71** (1,41 g, 92 %). ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃): δ 8,34 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,24 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,73 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,68 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,60 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,15 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,01 (*d*, 4 H, H-arom.); 6,94 (*d*, 4 H, H-arom.); 4,36 (*t*, 4 H, CO₂CH₂); 4,34 (*m*, 2 H, OCHCH₃); 4,01 (*t*, 4 H, CH₂O); 1,2-1,9 (*m*, 58 H, (CH₂)₈, (CH₂)₅ et OCHCH₃); 1,04 (*s*, 9 H, (CH₃)₃C); 0,92 (*t*, 6 H, CH₂CH₃); 0,27 (*s*, 6 H, (CH₃)₂Si). ¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃): δ 165,54; 165,30; 159,42; 155,81; 155,75; 145,65; 144,11; 132,05; 131,78; 130,53; 128,21; 127,50; 126,36; 125,07; 123,42; 122,32; 116,38; 114,81; 74,31; 67,93; 65,32; 36,38; 31,71; 29,37; 29,26; 29,19; 29,14; 28,54; 25,93; 25,88; 25,50; 25,42; 22,51; 19,63; 18,08; 14,00; -4,56. Anal. Calc. pour C₈₈H₁₁₆O₁₃Si (1409,97): C, 74,96; H, 8,29. Trouvé: C, 74,77; H, 8,27.



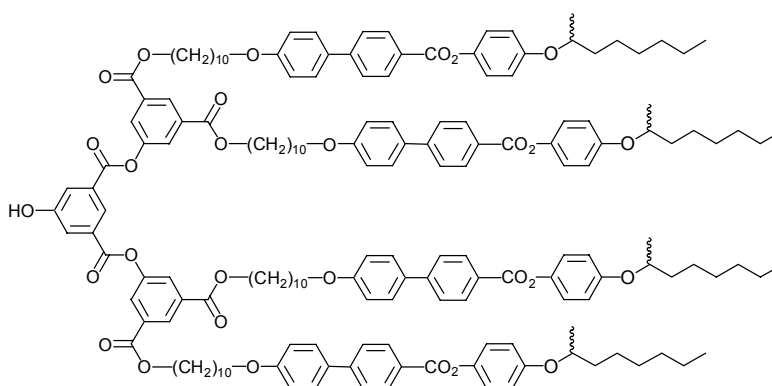
Composé 72

A une solution de **71** (1,40 g, 0,993 mmol) dans le THF (100 ml), sont ajoutés du $Zn(BF_4)_2$ (3,50 g, 9,83 mmol) et de l' H_2O (10 ml). Le mélange est agité à 60 °C pendant 18 h, et le THF est évaporé. La phase aqueuse est extraite avec du CH_2Cl_2 , puis la phase organique est évaporée à sec. La purification du résidu solide par CC (CH_2Cl_2 puis CH_2Cl_2 -AcOEt 10:0,2) donne **72** (1,16 g, 90 %). 1H -RMN (200 MHz, $CDCl_3$): δ 8,25 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,23 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,78 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,68 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,59 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,13 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,00 (*d*, 4 H, H-arom.); 6,93 (*d*, 4 H, H-arom.); 4,34 (*t*, 4 H, CO_2CH_2); 4,33 (*m*, 2 H, $OCHCH_3$); 4,01 (*t*, 4 H, CH_2O); 1,2-1,9 (*m*, 58 H, $(CH_2)_8$, $(CH_2)_5$ et $OCHCH_3$); 0,92 (*t*, 6 H, CH_2CH_3). ^{13}C -RMN (50 MHz, $CDCl_3$): δ 165,95; 165,63; 159,47; 156,34; 155,90; 145,80; 144,14; 132,05; 131,91; 130,64; 128,32; 127,50; 126,48; 122,38; 120,79; 116,53; 114,92; 74,51; 68,06; 65,62; 36,44; 31,77; 29,42; 29,23; 29,19; 28,57; 25,97; 25,50; 22,56; 19,67; 18,08; 14,06. Anal. Calc. pour $C_{82}H_{102}O_{13}$ (1295,70): C, 76,01; H, 7,93. Trouvé: C, 75,94; H, 7,91.



Composé 74

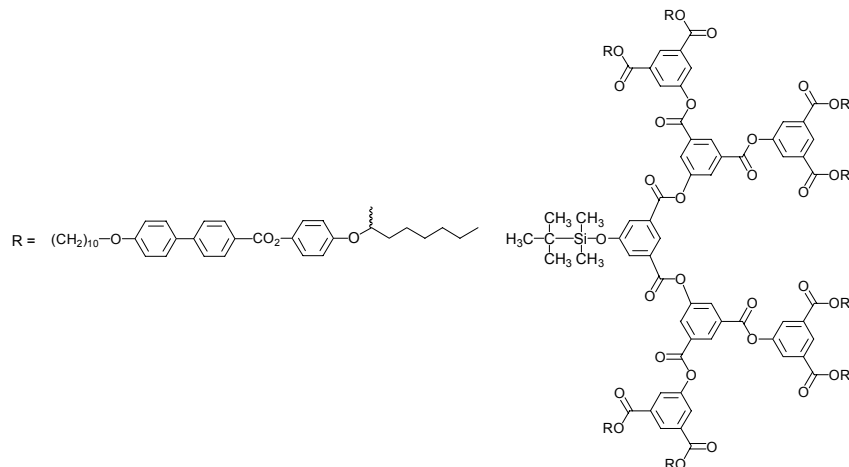
A une solution de **18** (130 mg, 0,439 mmol) dans le CH₂Cl₂ (50 ml), refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (277 mg, 0,941 mmol), de DCC (400 mg, 1,94 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule), dans le CH₂Cl₂ (5 ml), puis une solution de **72** (1,13 g, 0,872 mmol) dans le CH₂Cl₂ (20 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂-AcOEt 10:0,15) donne **74** (1,06 g, 85 %). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8,64 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,63 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,22 (*d*, 8 H, H-arom.); 8,10 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,92 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,67 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,58 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,12 (*d*, 8 H, H H-arom.); 6,99 (*d*, 8 H, H-arom.); 6,92 (*d*, 8 H, H-arom.); 4,36 (*t*, 8 H, CO₂CH₂); 4,33 (*m*, 4 H, OCHCH₃); 4,00 (*t*, 8 H, CH₂O); 1,2-1,9 (*m*, 116 H, (CH₂)₈, (CH₂)₅ et OCHCH₃); 1,03 (*s*, 9 H, (CH₃)₃C); 0,89 (*t*, 12 H, CH₂CH₃); 0,30 (*s*, 6 H, (CH₃)₂Si). Anal. Calc. pour C₁₇₈H₂₂₀O₂₉Si (2851,77): C, 74,97; H, 7,78. Trouvé: C, 74,82; H, 7,76.



Composé 75

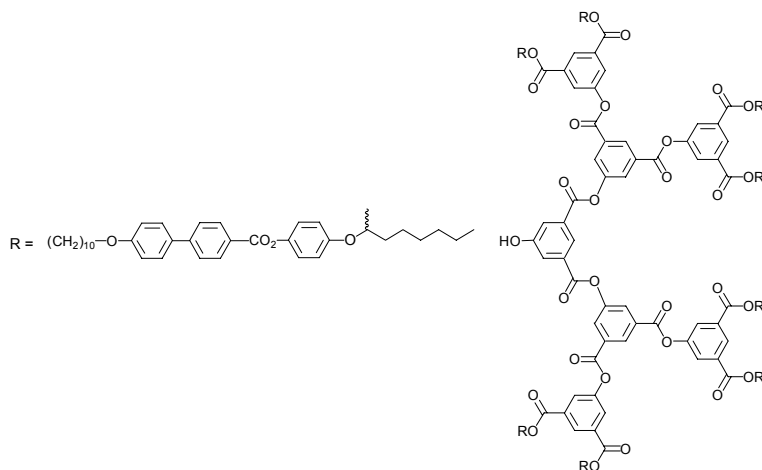
A une solution de **74** (1,06 g, 0,372 mmol) dans le THF (100 ml), sont ajoutés du Zn(BF₄)₂ (1,20 g, 3,37 mmol) et de l'H₂O (10 ml). Le mélange est agité à 60 °C pendant 18 h, et le THF est évaporé. L'évaporation du THF donne un précipité, isolé par filtration. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂ puis CH₂Cl₂-AcOEt 10:1) donne **75** (922 mg, 91 %). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8,63 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,60 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,22 (*d*, 8 H, H-arom.); 8,09 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,95 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,66 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,58 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,12 (*d*, 8 H, H-arom.); 6,99 (*d*, 8 H, H-arom.); 6,92 (*d*, 8 H, H-arom.); 4,36 (*t*, 8 H, CO₂CH₂); 4,33 (*m*, 4 H, OCHCH₃); 4,00 (*t*, 8 H, CH₂O); 1,2-1,9 (*m*, 116 H, (CH₂)₈, (CH₂)₅ et

OCHCH₃); 0,89 (*t*, 12 H, CH₂CH₃). Anal. Calc. pour C₁₇₂H₂₀₆O₂₉ (2737,51): C, 75,47; H, 7,58. Trouvé: C, 75,20; H, 7,59.



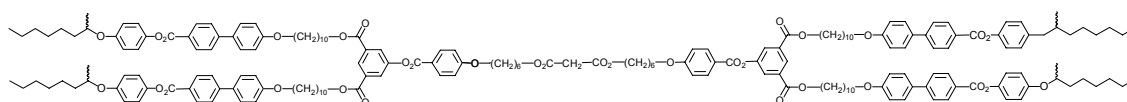
Composé 77

A une solution de **18** (50 mg, 0,169 mmol) dans le CH₂Cl₂ (40 ml), refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (80 mg, 0,272 mmol), de DCC (157 mg, 0,761 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule), dans le CH₂Cl₂ (5 ml), puis une solution de **75** (922 mg, 0,337 mmol) dans le CH₂Cl₂ (10 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂-AcOEt 10:0,15) et précipitation (dissolution dans le CH₂Cl₂, et précipitation en versant la solution dans le MeOH) donne **77** (799 mg, 83 %). ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃): δ 8,98 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,70 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,64 (*t*, 4 H, H-arom.); 8,40 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,21 (*d*, 16 H, H-arom.); 8,12 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,97 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,66 (*d*, 16 H, H-arom.); 7,57 (*d*, 16 H, H-arom.); 7,12 (*d*, 16 H, H-arom.); 6,98 (*d*, 16 H, H-arom.); 6,92 (*d*, 16 H, H-arom.); 4,36 (*t*, 16 H, CO₂CH₂); 4,32 (*m*, 8 H, OCHCH₃); 3,99 (*t*, 16 H, CH₂O); 1,7-1,9 (*m*, 32 H, CH₂CH₂O et CO₂CH₂CH₂); 1,2-1,7 (*m*, 200 H, (CH₂)₆, (CH₂)₅ et OCHCH₃); 1,04 (*s*, 9 H, (CH₃)₃C); 0,89 (*t*, 24 H, CH₂CH₃); 0,32 (*s*, 6 H, (CH₃)₂Si). Anal. Calc. pour C₃₅₈H₄₂₈O₆₁Si (5735,39): C, 74,97; H, 7,52. Trouvé: C, 74,78; H, 7,49.



Composé 78

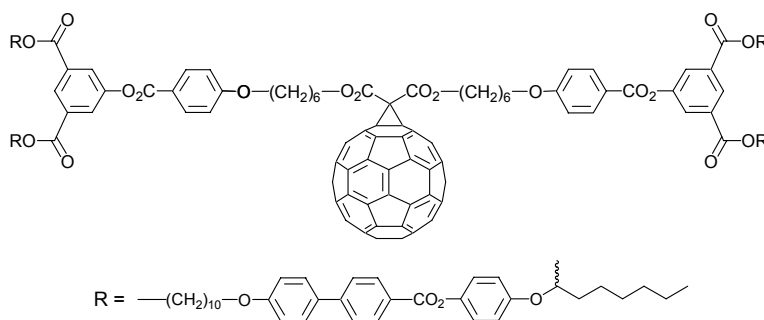
A une solution de **77** (703 mg, 0,123 mmol) dans le THF (100 ml), sont ajoutés du $Zn(BF_4)_2$ (500 mg, 1,40 mmol) et de l' H_2O (10 ml). Le mélange est agité à 60 °C pendant 18 h, et le THF est évaporé. La phase aqueuse est extraite avec du CH_2Cl_2 , puis la phase organique est évaporée à sec. La purification du résidu solide par CC (CH_2Cl_2 puis CH_2Cl_2 -AcOEt 10:0,2) donne **78** (500 mg, 73 %). 1H -RMN (200 MHz, $CDCl_3$): δ 8,97 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,64 (*t*, 4 H, H-arom.); 8,62 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,37 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,22 (*d*, 16 H, H-arom.); 8,12 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,97 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,66 (*d*, 16 H, H-arom.); 7,57 (*d*, 16 H, H-arom.); 7,12 (*d*, 16 H, H-arom.); 6,98 (*d*, 16 H, H-arom.); 6,92 (*d*, 16 H, H-arom.); 4,36 (*t*, 16 H, CO_2CH_2); 4,32 (*m*, 8 H, $OCHCH_3$); 3,99 (*t*, 16 H, CH_2O); 1,7-1,9 (*m*, 32 H, CH_2CH_2O et $CO_2CH_2CH_2$); 1,2-1,7 (*m*, 200 H, $(CH_2)_6$, $(CH_2)_5$ et $OCHCH_3$); 0,89 (*t*, 24 H, CH_2CH_3). Anal. Calc. pour $C_{352}H_{414}O_{61}$ (5621,12): C, 75,21; H, 7,42. Trouvé: C, 74,93; H, 7,41.



Composé 73

A une solution de **16** (74 mg, 0,136 mmol) dans le CH_2Cl_2 (50 ml), refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (80 mg, 0,272 mmol), de DCC (111 mg, 0,534 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule), dans le CH_2Cl_2 (5 ml), puis une solution de **72** (349 mg, 0,269 mmol)

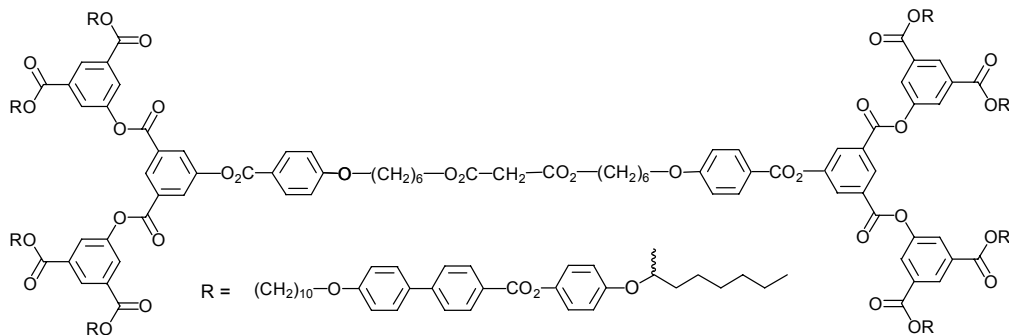
dans le CH_2Cl_2 (5 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH_2Cl_2) donne **73** (385 mg, 92 %). ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 8,60 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,22 (*d*, 8 H, H-arom.); 8,15 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,06 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,68 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,59 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,12 (*d*, 8 H, H-arom.); 6,99 (*d*, 8 H, H-arom.); 6,98 (*d*, 4 H, H-arom.); 6,92 (*d*, 8 H, H-arom.); 4,35 (*t*, 8 H, PhCO_2CH_2); 4,33 (*m*, 4 H, OCHCH_3); 4,17 (*t*, 4 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$); 4,04 (*t*, 4 H, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{O}$); 4,00 (*t*, 8 H, $(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{O}$); 3,39 (*s*, 2 H, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$); 1,2-1,9 (*m*, 132 H, $(\text{CH}_2)_8$, $(\text{CH}_2)_5$, $(\text{CH}_2)_4$ et OCHCH_3); 0,89 (*t*, 12 H, CH_2CH_3). Anal. Calc. pour $\text{C}_{193}\text{H}_{236}\text{O}_{34}$ (3099,98): C, 74,78; H, 7,67. Trouvé: C, 74,78; H, 7,54.



Composé 58

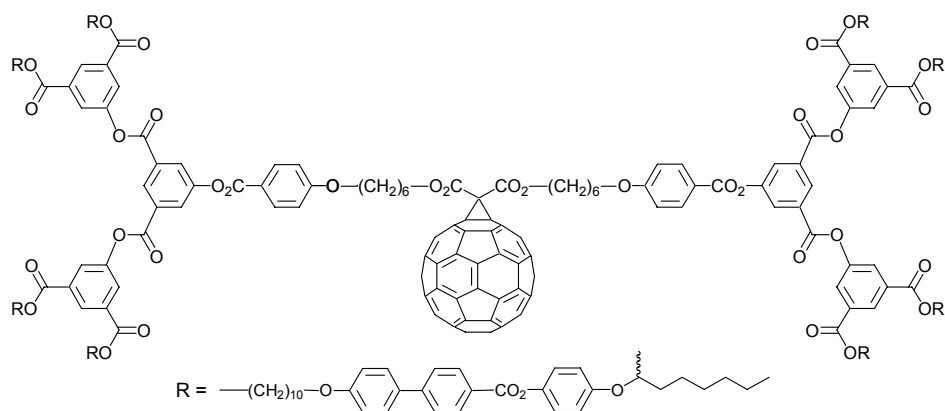
A une solution de C_{60} (130 mg, 0,180 mmol) dans le toluène (200 ml), sont ajoutées une solution de **73** (289 mg, 0,093 mmol) dans le CH_2Cl_2 (10 ml) et une solution d'iode (24 mg, 0,095 mmol) dans le toluène (5 ml) et du DBU (28 mg, 0,184 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (d'abord avec du toluène pour éliminer le C_{60} non réagi, et ensuite avec du CH_2Cl_2 -AcOEt 10:0,1) et précipitation (dissolution dans le CH_2Cl_2 , et précipitation en versant la solution dans le MeOH) donne **58** (107 mg, 30 %). VIS (λ_{max} en nm (ϵ en $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), CH_2Cl_2): 426 (2770), 483 (1740), 685 (190). ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 8,59 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,22 (*d*, 8 H, H-arom.); 8,13 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,05 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,67 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,58 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,12 (*d*, 8 H, H-arom.); 6,99 (*d*, 8 H, H-arom.); 6,97 (*d*, 4 H, H-arom.); 6,92 (*d*, 8 H, H-arom.); 4,53 (*t*, 4 H, $\text{C}_{61}\text{CO}_2\text{CH}_2$); 4,35 (*t*, 8 H, PhCO_2CH_2); 4,33 (*m*, 4 H, OCHCH_3); 4,05 (*t*, 4 H, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{O}$); 4,00 (*t*, 8 H, $(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{O}$); 1,2-1,9 (*m*, 132

H, $(\text{CH}_2)_8$, $(\text{CH}_2)_5$, $(\text{CH}_2)_4$ et OCHCH_3); 0,89 (*t*, 12 H, CH_2CH_3). Anal. Calc. pour $\text{C}_{253}\text{H}_{234}\text{O}_{34}$ (3818,61): C, 79,58; H, 6,18. Trouvé: C, 79,76; H, 6,19.



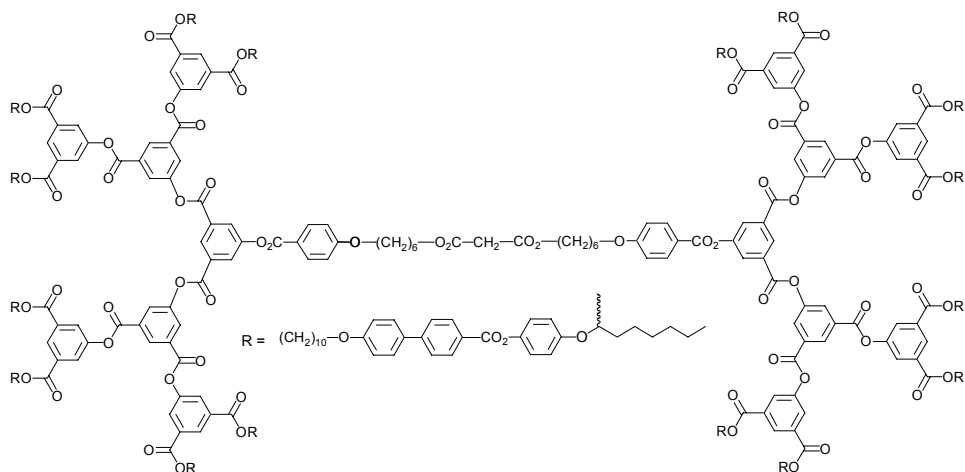
Composé 76

A une solution de **16** (29 mg, 0,053 mmol) dans le CH_2Cl_2 (10 ml), refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (30 mg, 0,102 mmol), de DCC (80 mg, 0,388 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule), dans le CH_2Cl_2 (5 ml), puis une solution de **75** (290 mg, 0,106 mmol) dans le CH_2Cl_2 (10 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC ($\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-AcOEt}$ 10:0,1 puis 10:0,2) donne **76** (242 mg, 76 %). $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8,93 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,63 (*t*, 4 H, H-arom.); 8,35 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,21 (*d*, 16 H, H-arom.); 8,17 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,11 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,66 (*d*, 16 H, H-arom.); 7,57 (*d*, 16 H, H-arom.); 7,11 (*d*, 16 H, H-arom.); 6,98 (*d*, 20 H, 2 x H-arom.); 6,92 (*d*, 16 H, H-arom.); 4,36 (*t*, 16 H, PhCO_2CH_2); 4,32 (*m*, 8 H, OCHCH_3); 4,17 (*t*, 4 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$); 4,04 (*t*, 4 H, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{O}$); 3,99 (*t*, 16 H, $(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{O}$); 3,38 (*s*, 2 H, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$); 1,2-1,9 (*m*, 248 H, $(\text{CH}_2)_8$, $(\text{CH}_2)_5$, $(\text{CH}_2)_4$ et OCHCH_3); 0,89 (*t*, 24 H, CH_2CH_3). Anal. Calc. pour $\text{C}_{373}\text{H}_{444}\text{O}_{66}$ (5983,57): C, 74,87; H, 7,48. Trouvé: C, 74,71; H, 7,29.



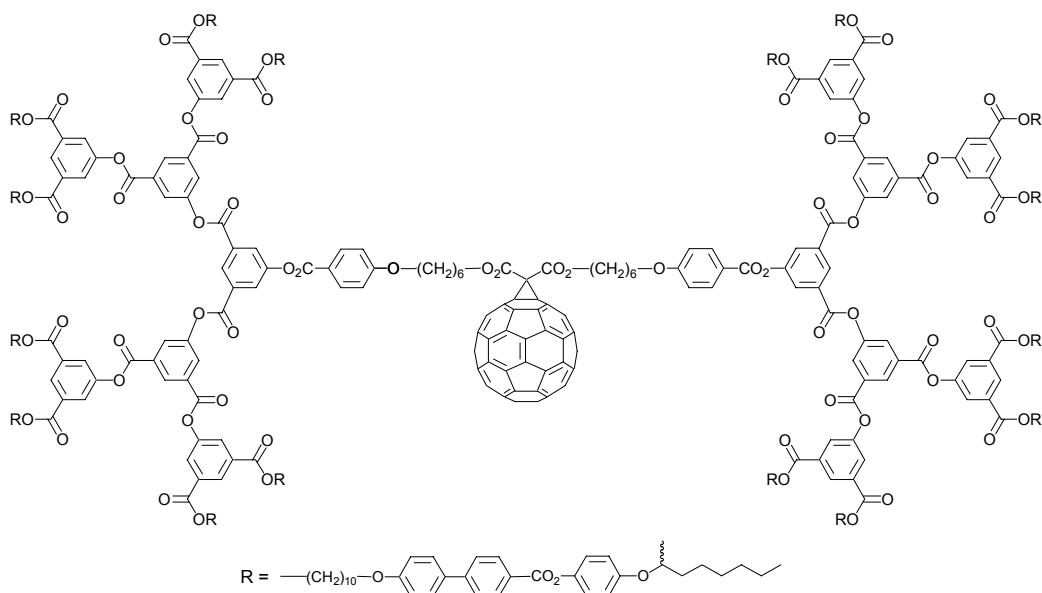
Composé 59

A une solution de C_{60} (48 mg, 0,067 mmol) dans le toluène (100 ml), sont ajoutées une solution de **76** (200 mg, 0,033 mmol) dans le CH_2Cl_2 (10 ml) et une solution d'iode (8,5 mg, 0,033 mmol) dans le toluène (5 ml) et du DBU (11 mg, 0,072 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (d'abord avec du toluène pour éliminer le C_{60} non réagi, et ensuite avec du CH_2Cl_2 -AcOEt 10:0,15) et précipitation (dissolution dans le CH_2Cl_2 , et précipitation en versant la solution dans l'acétone) donne **59** (154 mg, 69 %). VIS (λ_{max} en nm (ϵ en $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), CH_2Cl_2): 426 (2740), 482 (1720), 688 (190). 1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8,93 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,63 (*t*, 4 H, H-arom.); 8,34 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,21 (*d*, 16 H, H-arom.); 8,14 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,11 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,66 (*d*, 16 H, H-arom.); 7,57 (*d*, 16 H, H-arom.); 7,11 (*d*, 16 H, H-arom.); 6,98 (*d*, 20 H, 2 x H-arom.); 6,91 (*d*, 16 H, H-arom.); 4,52 (*t*, 4 H, $C_{61}CO_2CH_2$); 4,36 (*t*, 16 H, $PhCO_2CH_2$); 4,32 (*m*, 8 H, $OCHCH_3$); 4,04 (*t*, 4 H, $(CH_2)_5CH_2O$); 3,99 (*t*, 16 H, $(CH_2)_9CH_2O$); 1,2-1,9 (*m*, 248 H, $(CH_2)_8$, $(CH_2)_5$, $(CH_2)_4$ et $OCHCH_3$); 0,89 (*t*, 24 H, CH_2CH_3). Anal. Calc. pour $C_{433}H_{442}O_{66}$ (6702,22): C, 77,60; H, 6,65. Trouvé: C, 77,39; H, 6,90.



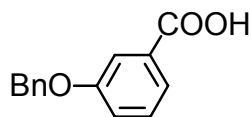
Composé 79

A une solution de **16** (20 mg, 0,037 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 ml), refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (20 mg, 0,068 mmol), de DCC (40 mg, 0,194 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule), dans le CH_2Cl_2 (5 ml), puis une solution de **78** (407 mg, 0,072 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC ($\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-AcOEt 10:0,2}$) donne **79** (287 mg, 67 %). $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8,98 (*t*, 4 H, H-arom.); 8,97 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,63 (*t*, 8 H, H-arom.); 8,40 (*d*, 8 H, H-arom.); 8,39 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,20 (*d*, 32 H, H-arom.); 8,16 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,11 (*d*, 16 H, H-arom.); 7,65 (*d*, 32 H, H-arom.); 7,56 (*d*, 32 H, H-arom.); 7,11 (*d*, 32 H, H-arom.); 6,97 (*d*, 36 H, 2 x H-arom.); 6,91 (*d*, 32 H, H-arom.); 4,35 (*t*, 32 H, PhCO_2CH_2); 4,32 (*m*, 16 H, OCHCH_3); 4,16 (*t*, 4 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$); 4,02 (*t*, 4 H, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{O}$); 3,98 (*t*, 32 H, $(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{O}$); 3,38 (*s*, 2 H, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$); 1,67-1,82 (*m*, 72 H, 2 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et 2 x $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,2-1,6 (*m*, 408 H, $(\text{CH}_2)_6$, $(\text{CH}_2)_5$, $(\text{CH}_2)_2$ et OCHCH_3); 0,89 (*t*, 48 H, CH_2CH_3). Anal. Calc. pour $\text{C}_{733}\text{H}_{860}\text{O}_{130}$ (11750,81): C, 74,92; H, 7,41. Trouvé: C, 75,05; H, 7,28.



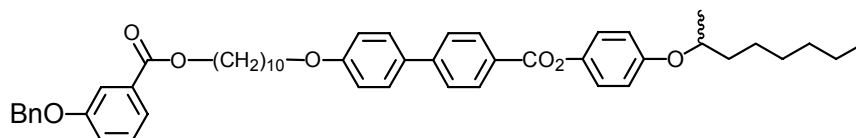
Composé 60

A une solution de C_{60} (30 mg, 0,042 mmol) dans le toluène (70 ml), sont ajoutées une solution de **79** (210 mg, 0,018 mmol) dans le CH_2Cl_2 (10 ml) et une solution d'iode (4,5 mg, 0,018 mmol) dans le toluène (5 ml) et du DBU (6 mg, 0,039 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (d'abord avec du toluène pour éliminer le C_{60} non réagi, et ensuite avec du CH_2Cl_2 -AcOEt 10:0,15 puis 10:0,2) et précipitation (dissolution dans le CH_2Cl_2 , et précipitation en versant la solution dans l'acétone) donne **60** (84 mg, 38 %). VIS (λ_{max} en nm (ϵ en $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), CH_2Cl_2): 426 (3100), 485 (1870), 688 (190). $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8,98 (*t*, 4 H, H-arom.); 8,97 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,63 (*t*, 8 H, H-arom.); 8,40 (*d*, 8 H, H-arom.); 8,38 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,20 (*d*, 32 H, H-arom.); 8,14 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,11 (*d*, 16 H, H-arom.); 7,65 (*d*, 32 H, H-arom.); 7,56 (*d*, 32 H, H-arom.); 7,10 (*d*, 32 H, H-arom.); 6,97 (*d*, 36 H, 2 x H-arom.); 6,91 (*d*, 32 H, H-arom.); 4,51 (*t*, 4 H, $\text{C}_{61}\text{CO}_2\text{CH}_2$); 4,35 (*t*, 32 H, PhCO_2CH_2); 4,31 (*m*, 16 H, OCHCH_3); 4,02 (*t*, 4 H, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{O}$); 3,97 (*t*, 32 H, $(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{O}$); 1,70-1,90 (*m*, 72 H, 2 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et 2 x $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,2-1,6 (*m*, 408 H, $(\text{CH}_2)_6$, $(\text{CH}_2)_5$, $(\text{CH}_2)_2$ et OCHCH_3); 0,88 (*t*, 48 H, CH_2CH_3). Anal. Calc. pour $\text{C}_{793}\text{H}_{858}\text{O}_{130}$ (12469,42): C, 76,38; H, 6,94. Trouvé: C, 76,27; H, 6,95.



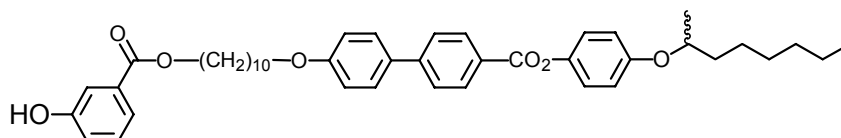
Composé 83

Un mélange d'acide 3-hydroxybenzoïque (**81**) (5,00 g, 36, 2 mmol), de bromure de benzyle (**82**) (6,10 g, 35,7 mmol), de NaOH (3,00 g, 75,0 mmol), d'acétone (200 ml), et d'EtOH (50 ml), est agité à reflux pendant 18 h. Le mélange est refroidi à température ambiante, acidifié avec une solution aqueuse de HCl, versé sur un mélange eau/glace, et filtré. La purification du précipité par cristallisation (EtOH) donne **83** (5,16 g, 63 %). $T_f = 135\text{ °C}$. $^1\text{H-RMN}$ (200 MHz, CDCl_3): δ 7,76 (*td*, 1 H, H-arom.); 7,74 (*d*, 1 H, H-arom.); 7,34-7,50 (*m*, 6 H, 4 x H-arom.); 7,24 (*td*, 1 H, H-arom.); 5,14 (*s*, 2 H, PhCH_2O).



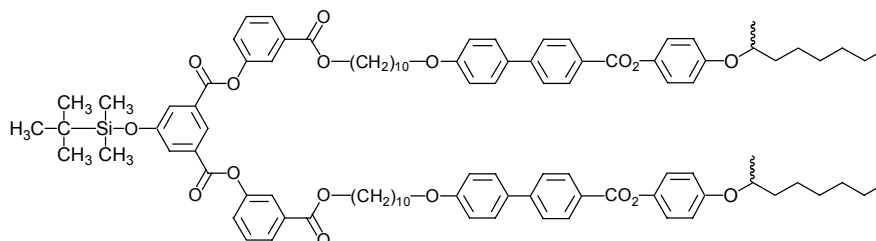
Composé 84

A une solution de **83** (397 mg, 1,74 mmol) dans le CH_2Cl_2 (100 ml), refroidie à 0 °C , sont ajoutées une solution de DPTS (340 mg, 1,16 mmol), de DCC (780 mg, 3,78 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule), dans le CH_2Cl_2 (5 ml), puis une solution de **62** (992 mg, 1,73 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH_2Cl_2 -heptane 10:1,2) donne **84** (1,14 g, 84 %). $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8,23 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,69 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,62 (*td*, 1 H, H-arom.); 7,60 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,53 (*dd*, 1 H, H-arom.); 7,31 (*t*, 1 H, H-arom.); 7,13 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,04 (*ddd*, 1 H, H-arom.); 7,01 (*d*, 2 H, H-arom.); 6,93 (*d*, 2 H, H-arom.); 5,12 (*s*, 2 H, PhCH_2O); 4,33 (*m*, 1 H, OCHCH_3); 4,31 (*t*, 2 H, CO_2CH_2); 4,01 (*t*, 4 H, CH_2O); 1,82 (*qui*, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1,78 (*qui*, 4 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,2-1,7 (*m*, 50 H, $(\text{CH}_2)_6$, $(\text{CH}_2)_5$ et OCHCH_3); 0,92 (*t*, 6 H, CH_2CH_3). Anal. Calc. pour $\text{C}_{51}\text{H}_{60}\text{O}_7$ (785,03): C, 78,03; H, 7,70. Trouvé: C, 77,98; H, 7,67.



Composé 80

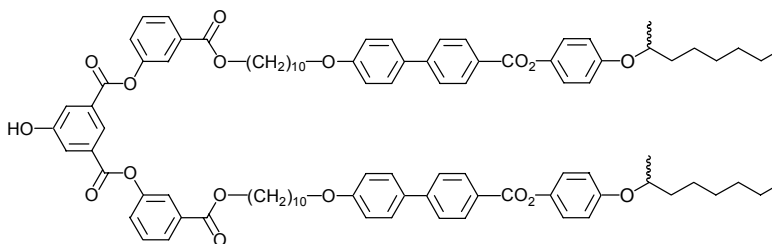
Un mélange de **84** (1,05 g, 1,34 mmol), de Pd (10 %)/C (100 mg), de CH₂Cl₂ (150 ml), et d'EtOH (30 ml) est agité à température ambiante sous 4 bar d'hydrogène pendant 18 h. Le mélange est filtré sur papier et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂-AcOEt 10:0,5) donne **80** (751 mg, 81 %). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8,23 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,68 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,62 (*td*, 1 H, H-arom.); 7,59 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,53 (*dd*, 1 H, H-arom.); 7,31 (*t*, 1 H, H-arom.); 7,12 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,04 (*ddd*, 1 H, H-arom.); 7,01 (*d*, 2 H, H-arom.); 6,93 (*d*, 2 H, H-arom.); 5,45 (*large s*, 1 H, OH); 4,33 (*m*, 1 H, OCHCH₃); 4,31 (*t*, 2 H, CO₂CH₂); 4,02 (*t*, 2 H, CH₂O); 1,71-1,85 (*m*, 4 H, CH₂CH₂O et CO₂CH₂CH₂); 1,2-1,7 (*m*, 25 H, (CH₂)₆, (CH₂)₅ et OCHCH₃); 0,89 (*t*, 6 H, CH₂CH₃). Anal. Calc. pour C₄₄H₅₄O₇ (694,91): C, 76,05; H, 7,83. Trouvé: C, 76,01; H, 7,81.



Composé 85

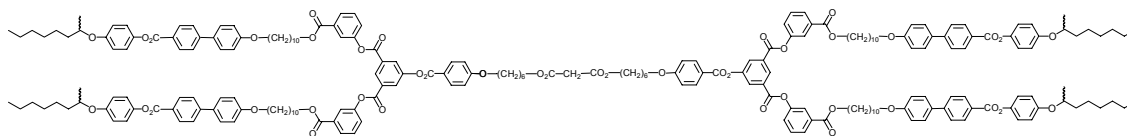
A une solution de **18** (143 mg, 0,482 mmol) dans le CH₂Cl₂ (100 ml), refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (175 mg, 0,594 mmol), de DCC (417 mg, 2,02 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule), dans le CH₂Cl₂ (5 ml), puis une solution de **84** (665 mg, 0,957 mmol) dans le CH₂Cl₂ (20 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂) donne **85** (613 mg, 78 %). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8,63 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,22 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,99 (*td*, 2 H, H-arom.); 7,91 (*t*, 2 H, H-arom.); 7,91 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,68 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,59 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,53 (*t*, 2 H, H-arom.); 7,45 (*ddd*, 2 H, H-arom.); 7,12 (*d*, 4 H, H-arom.); 6,99 (*d*, 4 H, H-

arom.); 6,92 (*d*, 4 H, H-arom.); 4,34 (*t*, 4 H, CO₂CH₂); 4,33 (*m*, 2 H, OCHCH₃); 4,01 (*t*, 4 H, CH₂O); 1,71-1,84 (*m*, 8 H, CH₂CH₂O et CO₂CH₂CH₂); 1,2-1,7 (*m*, 50 H, (CH₂)₆, (CH₂)₅ et OCHCH₃); 1,03 (*s*, 9 H, (CH₃)₃C); 0,89 (*t*, 6 H, CH₂CH₃); 0,30 (*s*, 6 H, (CH₃)₂Si). Anal. Calc. pour C₁₀₂H₁₂₄O₁₇Si (1650,18): C, 74,24; H, 7,57. Trouvé: C, 74,23; H, 7,57.



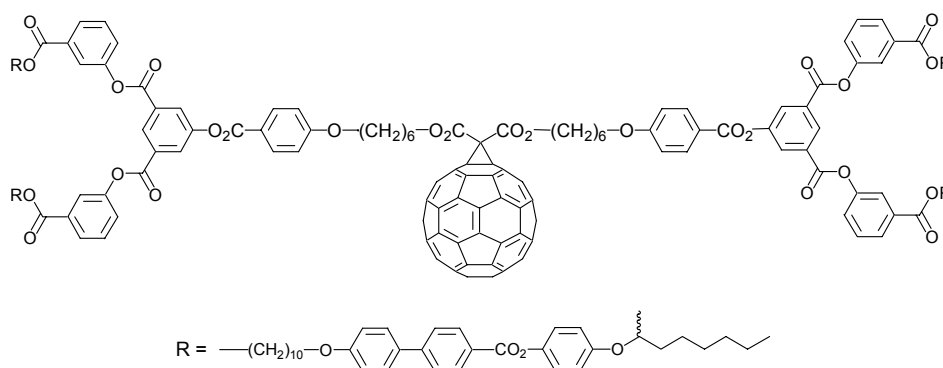
Composé 86

A une solution de **85** (509 mg, 0,308 mmol) dans le THF (100 ml), sont ajoutés du Zn(BF₄)₂ (1,10 g, 3,09 mmol) et de l'H₂O (10 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et le THF est évaporé. La phase aqueuse est extraite avec du CH₂Cl₂, puis la phase organique est évaporée à sec. La purification du résidu solide par CC (CH₂Cl₂ puis CH₂Cl₂-AcOEt 10:0,2) donne **86** (467 mg, 99 %). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8,57 (*t*, 1 H, H-arom.); 8,22 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,99 (*td*, 2 H, H-arom.); 7,93 (*d*, 2 H, H-arom.); 7,91 (*t*, 2 H, H-arom.); 7,67 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,58 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,52 (*t*, 2 H, H-arom.); 7,43 (*ddd*, 2 H, H-arom.); 7,13 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,00 (*d*, 4 H, H-arom.); 6,93 (*d*, 4 H, H-arom.); 4,34 (*t*, 4 H, CO₂CH₂); 4,33 (*m*, 2 H, OCHCH₃); 4,01 (*t*, 4 H, CH₂O); 1,71-1,84 (*m*, 8 H, CH₂CH₂O et CO₂CH₂CH₂); 1,2-1,7 (*m*, 50 H, (CH₂)₆, (CH₂)₅ et OCHCH₃); 0,90 (*t*, 6 H, CH₂CH₃). ¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 165,78; 165,71; 163,89; 156,77; 155,93; 150,59; 145,84; 144,16; 132,12; 131,94; 131,13; 130,64; 129,56; 128,33; 127,49; 127,29; 126,51; 126,21; 123,70; 122,77; 122,39; 122,11; 116,56; 114,95; 74,55; 68,10; 65,56; 36,46; 31,77; 29,41; 29,36; 29,25; 29,17; 28,60; 25,96; 25,51; 22,58; 19,70; 14,07. Anal. Calc. pour C₉₆H₁₁₀O₁₇ (1535,92): C, 75,07; H, 7,22. Trouvé: C, 74,96; H, 7,20.



Composé 87

A une solution de **16** (83 mg, 0,152 mmol) dans le CH_2Cl_2 (50 ml), refroidie à 0 °C, sont ajoutées une solution de DPTS (80 mg, 0,272 mmol), de DCC (125 mg, 0,606 mmol), et de 4-PPy (pointe de spatule), dans le CH_2Cl_2 (5 ml), puis une solution de **86** (466 mg, 0,303 mmol) dans le CH_2Cl_2 (10 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (CH_2Cl_2 -AcOEt 10:0,2) donne **87** (480 mg, 88 %). $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8,92 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,32 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,22 (*d*, 8 H, H-arom.); 8,16 (*d*, 4 H, H-arom.); 7,99 (*td*, 4 H, H-arom.); 7,91 (*t*, 4 H, H-arom.); 7,67 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,58 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,53 (*t*, 4 H, H-arom.); 7,45 (*ddd*, 4 H, H-arom.); 7,12 (*d*, 8 H, H-arom.); 6,99 (*d*, 8 H, H-arom.); 6,98 (*d*, 4 H, H-arom.); 6,92 (*d*, 8 H, H-arom.); 4,33 (*t*, 4 H, PhCO_2CH_2); 4,33 (*m*, 2 H, OCHCH_3); 4,17 (*t*, 4 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2$); 4,05 (*t*, 4 H, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{O}$); 4,00 (*t*, 4 H, $(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{O}$); 3,38 (*s*, 2 H, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2$); 1,69-1,85 (*m*, 24 H, 2 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et 2 x $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,2-1,7 (*m*, 108 H, $(\text{CH}_2)_6$, $(\text{CH}_2)_5$, $(\text{CH}_2)_2$ et OCHCH_3); 0,89 (*t*, 12 H, CH_2CH_3). Anal. Calc. pour $\text{C}_{221}\text{H}_{252}\text{O}_{42}$ (3580,40): C, 74,14; H, 7,09. Trouvé: C, 74,19; H, 6,99.



Composé 61

A une solution de C_{60} (122 mg, 0,169 mmol) dans le toluène (200 ml), sont ajoutées une solution de **87** (317 mg, 0,089 mmol) dans le CH_2Cl_2 (10 ml) et une solution d'iode (23 mg,

0,091 mmol) dans le toluène (5 ml) et du DBU (27 mg, 0,177 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18 h, et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (d'abord avec du toluène pour éliminer le C₆₀ non réagi, et ensuite avec du CH₂Cl₂-AcOEt 10:0,2) et précipitation (dissolution dans le CH₂Cl₂, et précipitation en versant la solution dans l'acétone) donne **61** (77 mg, 20 %). VIS (λ_{\max} en nm (ϵ en dm³·mol⁻¹cm⁻¹), CH₂Cl₂): 426 (2660), 487 (1670), 687 (190). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8,92 (*t*, 2 H, H-arom.); 8,31 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,21 (*d*, 8 H, H-arom.); 8,15 (*d*, 4 H, H-arom.); 8,00 (*td*, 4 H, H-arom.); 7,91 (*t*, 4 H, H-arom.); 7,67 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,58 (*d*, 8 H, H-arom.); 7,53 (*t*, 4 H, H-arom.); 7,45 (*ddd*, 4 H, H-arom.); 7,12 (*d*, 8 H, H-arom.); 6,99 (*d*, 8 H, H-arom.); 6,97 (*d*, 4 H, H-arom.); 6,92 (*d*, 8 H, H-arom.); 4,53 (*t*, 4 H, C₆₁CO₂CH₂); 4,33 (*t*, 4 H, PhCO₂CH₂); 4,33 (*m*, 2 H, OCHCH₃); 4,05 (*t*, 4 H, (CH₂)₅CH₂O); 4,00 (*t*, 4 H, (CH₂)₉CH₂O); 1,69-1,89 (*m*, 24 H, 2 x CH₂CH₂O et 2 x CO₂CH₂CH₂); 1,2-1,7 (*m*, 108 H, (CH₂)₆, (CH₂)₅, (CH₂)₂ et OCHCH₃); 0,89 (*t*, 12 H, CH₂CH₃). Anal. Calc. pour C₂₈₁H₂₅₀O₄₂ (4299,04): C, 78,51; H, 5,86. Trouvé: C, 78,29; H, 6,09.

Chapitre 9. Bibliographie

- [1] A. J. Slaney, K. Takatoh, J. W. Goodby, *The Optics of Thermotropic Liquid Crystals*, (Eds. : S. Elston, R. Sambles) Taylor & Francis, London **1998**.
- [2] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2647.
- [3] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2718.
- [4] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155.
- [5] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polymer Journal* **1985**, *17*, 117.
- [6] S. Uppuluri, S. E. Keinath, D. A. Tomalia, P. R. Dvornic, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4498.
- [7] G. R. Newkome, Z. Q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2003.
- [8] C. Wörner, R. Mülhaupt, *Angew. Chem. , Int. Ed.* **1993**, *32*, 1306.
- [9] E. M. M. Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Angew. Chem. , Int. Ed.* **1993**, *32*, 1308.
- [10] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638.
- [11] S. M. Grayson, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3819.
- [12] K. Inoue, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 453.
- [13] Y. H. Kim, O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4592.
- [14] G. R. Newkome, E. F. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1689.
- [15] P. G. de Gennes, H. Hervet, *J. Phys. Lett.* **1983**, *44*, 351.

- [16] C. J. Hawker, E. E. Malmstrom, C. W. Frank, J. P. Kampf, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9903.
- [17] J. F. G. A. Jansen, E. M. M. Debrabandervandenberg, E. W. Meijer, *Science* **1994**, *266*, 1226.
- [18] D. Astruc, F. Chardac, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2991.
- [19] A. Adronov, J. M. J. Fréchet, *Chem. Commun.* **2000**, 1701.
- [20] X. Camps, H. Schonberger, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 561.
- [21] A. Hirsch, O. Vostrowsky, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 829.
- [22] M. Prato, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1097.
- [23] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, F. Wudl, G. Srdanov, S. Shi, C. Li, M. Kao, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9836.
- [24] M. Brettreich, A. Hirsch, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2731.
- [25] F. Cardullo, F. Diederich, L. Echegoyen, T. Habicher, N. Jayaraman, R. M. Leblanc, J. F. Stoddart, S. P. Wang, *Langmuir* **1998**, *14*, 1955.
- [26] A. P. Maierhofer, M. Brettreich, S. Burghardt, O. Vostrowsky, A. Hirsch, S. Langridge, T. M. Bayerl, *Langmuir* **2000**, *16*, 8884.
- [27] D. Felder, J. L. Gallani, D. Guillon, B. Heinrich, J. F. Nicoud, J. F. Nierengarten, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 201.
- [28] J. F. Nierengarten, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3667.
- [29] J. F. Nierengarten, J. F. Eckert, Y. Rio, M. D. Carreon, J. L. Gallani, D. Guillon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9743.
- [30] J. F. Nierengarten, D. Felder, J. F. Nicoud, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 269.
- [31] T. Chuard, R. Deschenaux, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 736.

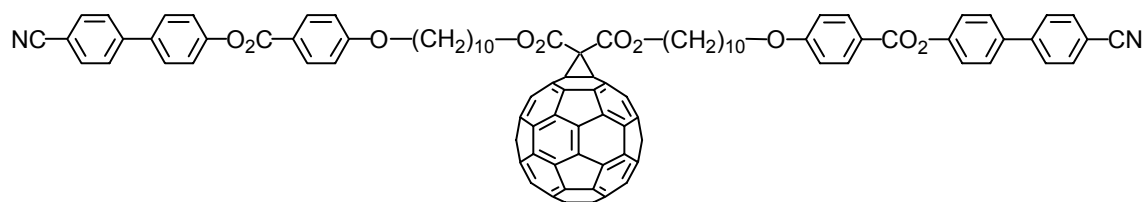
- [32] B. Dardel, R. Deschenaux, M. Even, E. Serrano, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5193.
- [33] S. Campidelli, R. Deschenaux, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 589.
- [34] S. Campidelli, R. Deschenaux, J. F. Eckert, D. Guillon, J. F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **2002**, 656.
- [35] N. Tirelli, F. Cardullo, T. Habicher, U. W. Suter, F. Diederich, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 193.
- [36] D. Felder, B. Heinrich, D. Guillon, J. F. Nicoud, J. F. Nierengarten, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3501.
- [37] S. E. Friberg, M. Podzimek, D. A. Tomalia, D. M. Hedstrand, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *164*, 157.
- [38] Y. H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4947.
- [39] V. Percec, M. Kawasumi, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3843.
- [40] V. Percec, P. W. Chu, G. Ungar, J. P. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11441.
- [41] J. F. Li, K. A. Crandall, P. W. Chu, V. Percec, R. G. Petschek, C. Rosenblatt, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7813.
- [42] K. Lorenz, D. Holter, B. Stuhn, R. Mülhaupt, H. Frey, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 414.
- [43] K. Lorenz, H. Frey, B. Stuhn, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6860.
- [44] J. H. Cameron, A. Facher, G. Lattermann, S. Diele, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 398.
- [45] D. J. Pesak, J. S. Moore, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 1636.
- [46] M. W. P. L. Baars, S. H. M. Sontjens, H. M. Fischer, H. W. I. Peerlings, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2456.
- [47] H. Tokuhsa, M. Q. Zhao, L. A. Baker, V. T. Phan, D. L. Dermody, M. E. Garcia, R. F. Peez, R. M. Crooks, T. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4492.

- [48] R. M. Richardson, S. A. Ponomarenko, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, *Liqu. Cryst.* **1999**, *26*, 101.
- [49] S. A. Ponomarenko, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, R. M. Richardson, I. J. Whitehouse, E. A. Rebrov, A. M. Muzafarov, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5549.
- [50] J. Barberá, M. Marcos, J. L. Serrano, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1834.
- [51] J. Barberá, M. Marcos, A. Omenat, J. L. Serrano, J. I. Martínez, P. J. Alonso, *Liqu. Cryst.* **2000**, *27*, 255.
- [52] M. Marcos, R. Gimenez, J. L. Serrano, B. Donnio, B. Heinrich, D. Guillon, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1006.
- [53] J. Barberá, B. Donnio, R. Gimenez, D. Guillon, M. Marcos, A. Omenat, J. L. Serrano, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2808.
- [54] R. Elsasser, G. H. Mehl, J. W. Goodby, M. Veith, *Angew. Chem. , Int. Ed.* **2001**, *40*, 2688.
- [55] J. Barberá, R. Gimenez, M. Marcos, J. L. Serrano, *Liqu. Cryst.* **2002**, *29*, 309.
- [56] P. Busson, H. Ihre, A. Hult, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9070.
- [57] P. Busson, J. Ortegren, H. Ihre, U. W. Gedde, A. Hult, G. Andersson, A. Eriksson, M. Lindgren, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1663.
- [58] N. Boiko, X. M. Zhu, R. Vinokur, E. Rebrov, A. Muzafarov, V. Shibaev, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, *352*, 777.
- [59] X. M. Zhu, N. I. Boiko, E. A. Rebrov, A. M. Muzafarov, M. V. Kozlovsky, R. M. Richardson, V. P. Shibaev, *Liqu. Cryst.* **2001**, *28*, 1259.
- [60] G. Ungar, V. Percec, M. N. Holerca, G. Johansson, J. A. Heck, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1258.
- [61] V. Percec, W. D. Cho, G. Ungar, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10273.

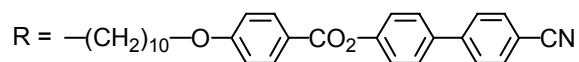
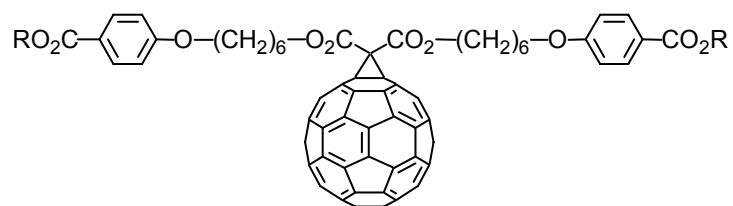
- [62] V. Percec, W. D. Cho, G. Ungar, D. J. P. Yeardley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1302.
- [63] E. W. Kwock, T. X. Neenan, T. M. Miller, *Chem. Mater.*, **1991**, *3*, 775.
- [64] T. M. Miller, E. W. Kwock, T. X. Neenan, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 3143.
- [65] C. Bingel, *Chem. Ber.*, **1993**, *126*, 1957..
- [66] J.-F. Nierengarten, A. Herrmann, R. R. Tykwinski, M. Rüttimann, F. Diederich, C. Doudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta*, **1997**, *80*, 293.
- [67] J. S. Moore, S. I. Stupp, *Macromolecules*, **1990**, *23*, 65.
- [68] B. C. Ranu, U. Jana, A. Majee, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 1985.
- [69] S. B. Sastri, S. I. Stupp, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 5657.
- [70] B. Ma, C. E. Bunker, R. Guduru, X.-F. Zhang, Y.-P. Sun, *J. Phys. Chem A.*, **1997**, *101*, 5626.
- [71] F. Diederich, G. Schürmann, I. Chao, *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 2744.
- [72] T. M. Miller, E. W. Kwock, T. X. Neenan, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 3143.
- [73] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, 2ème édition (Eds. : W. Fresenius, J. F. K. Huber, E. Pungor, G. A. Rechnitz, W. Simon, T. S. West) Springer-Verlag, Berlin **1989**.
- [74] A. Kraus, K. Müllen, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 4214.
- [75] U. Jonas, F. Cardullo, P. Belik, F. Diederich, A. Gügel, E. Harth, A. Herrmann, L. Isaacs, K. Müllen, H. Ringsdorf, C. Thielgen, P. Uhlmann, A. Vasella, C. A. A. Waldraff, M. Walter, *Chem. Eur. J.*, **1995**, *1*, 243.
- [76] D. Guillon, A. Skoulios, *J. Phys.*, **1976**, *37*, 797.

[77] F Hardouin, A.-M. Levelut, M. F. Achard, G. Sigaud, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim, Biol.*, **1983**, 80, 53.

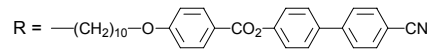
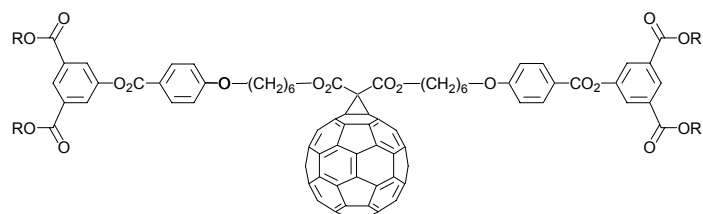
Annexes



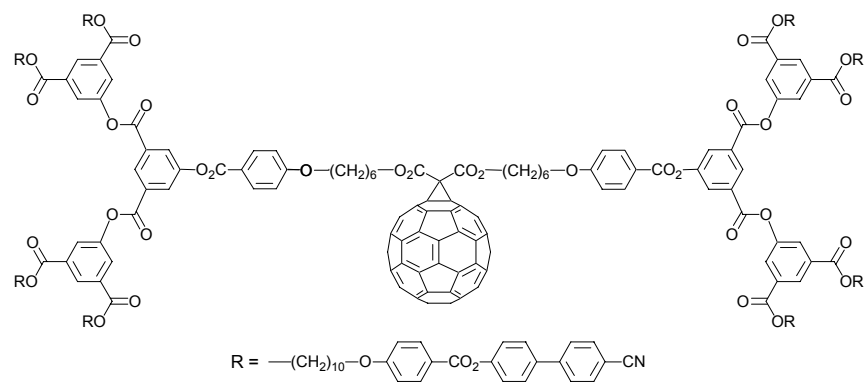
1



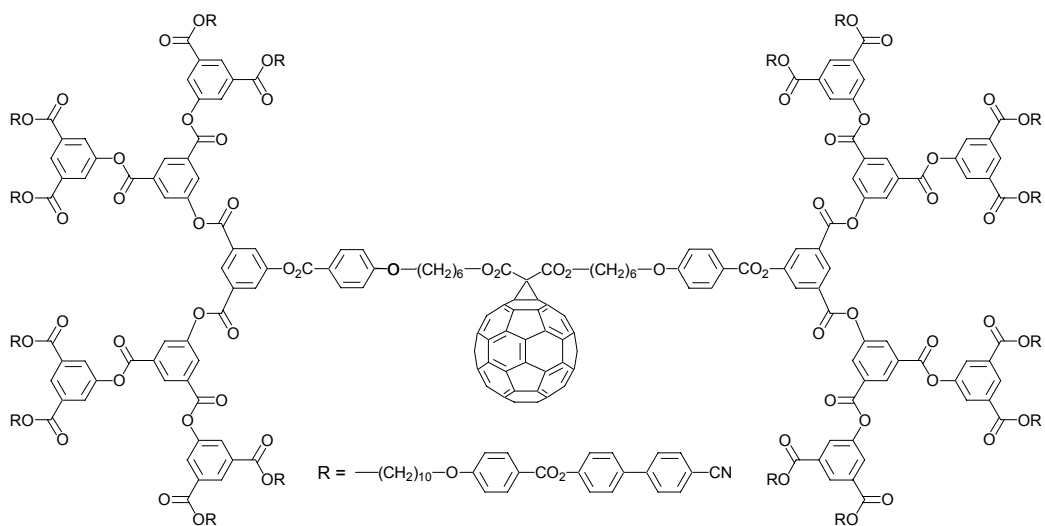
2



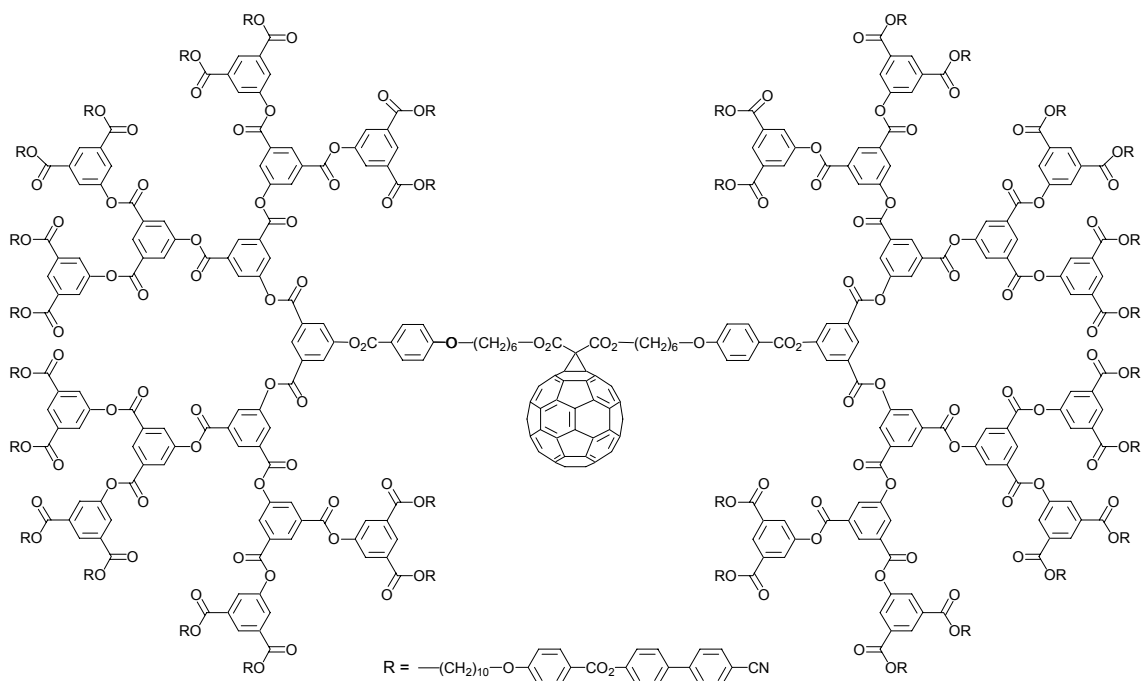
3



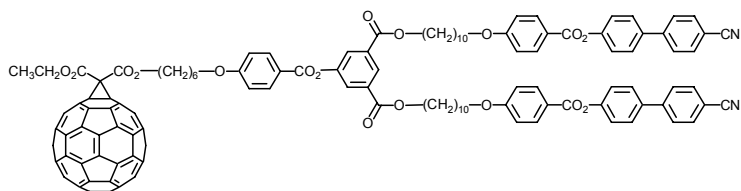
4



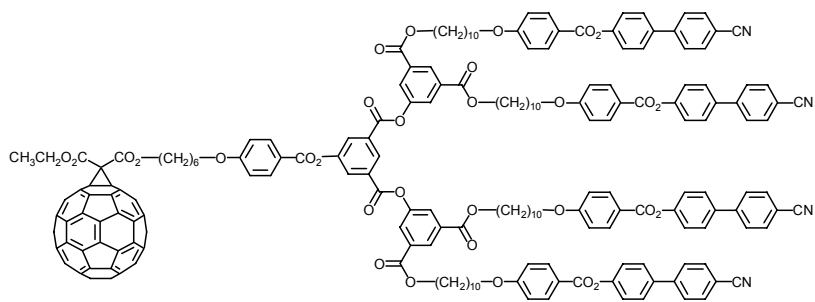
5



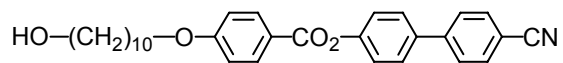
6



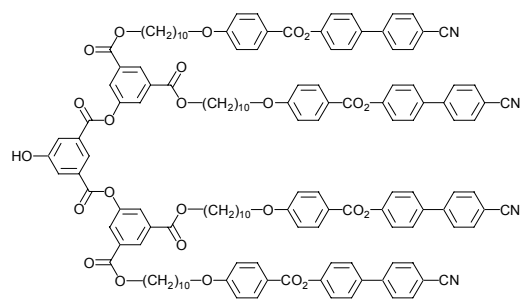
7



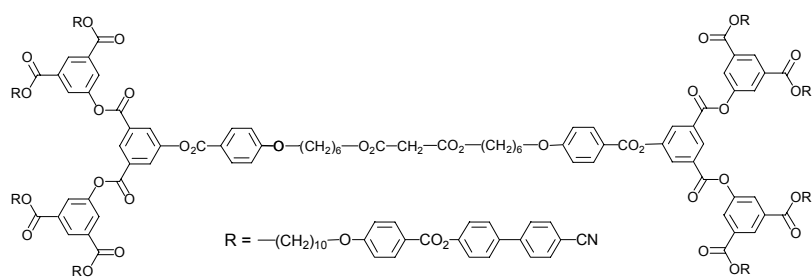
8



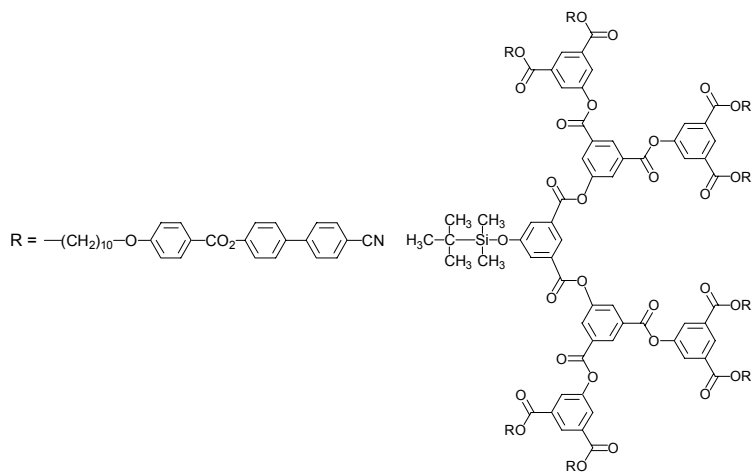
22



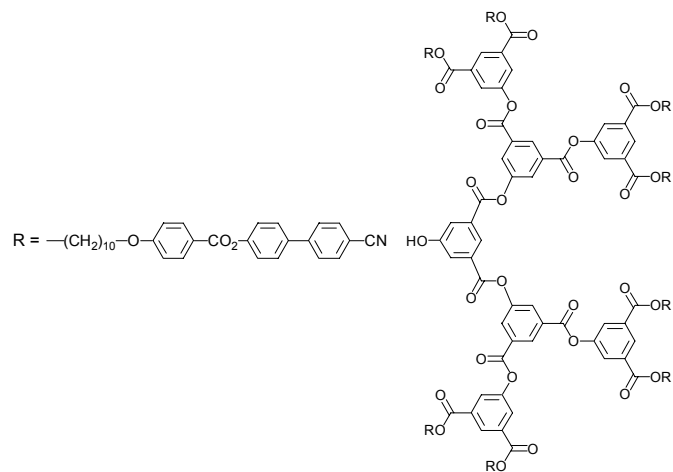
23



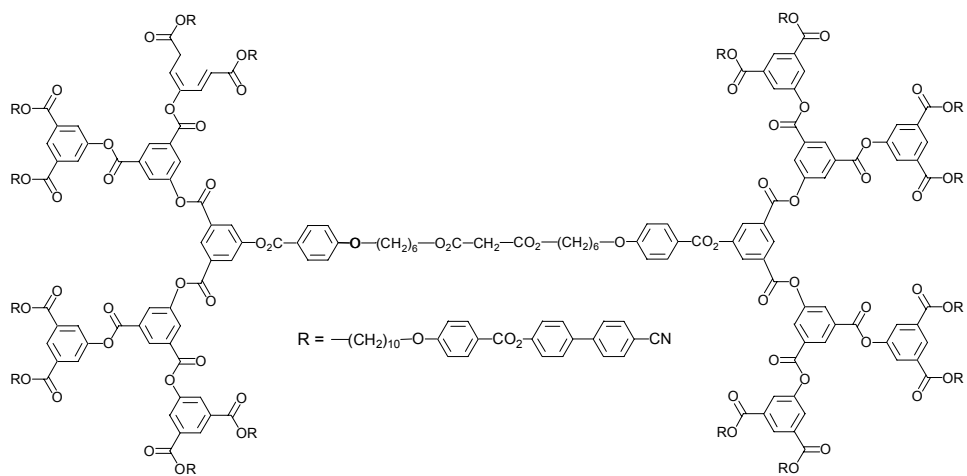
24



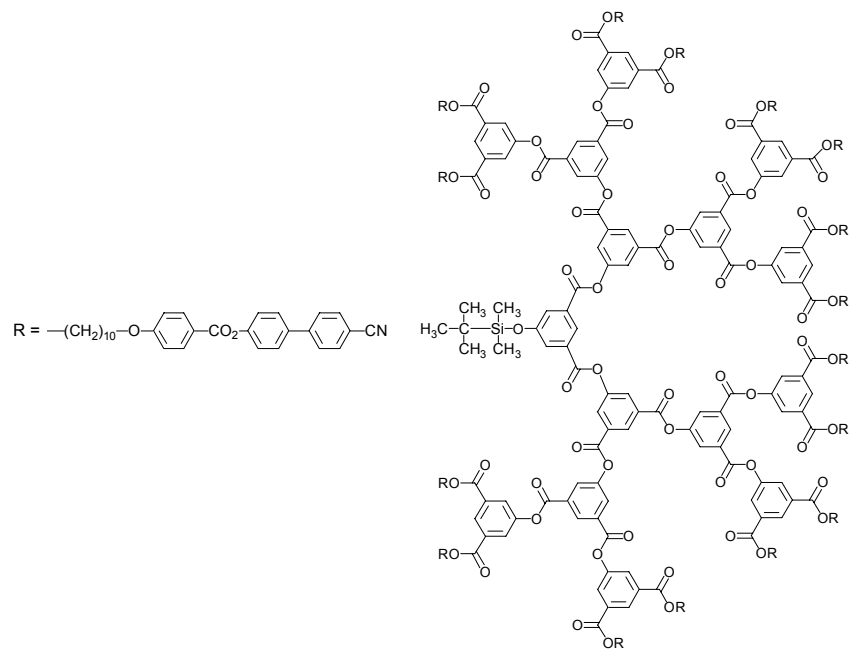
25



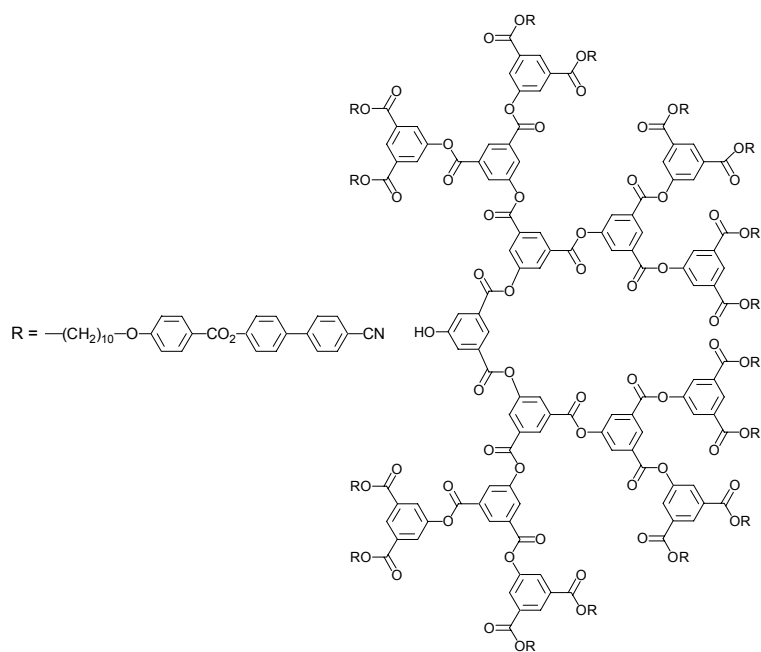
26



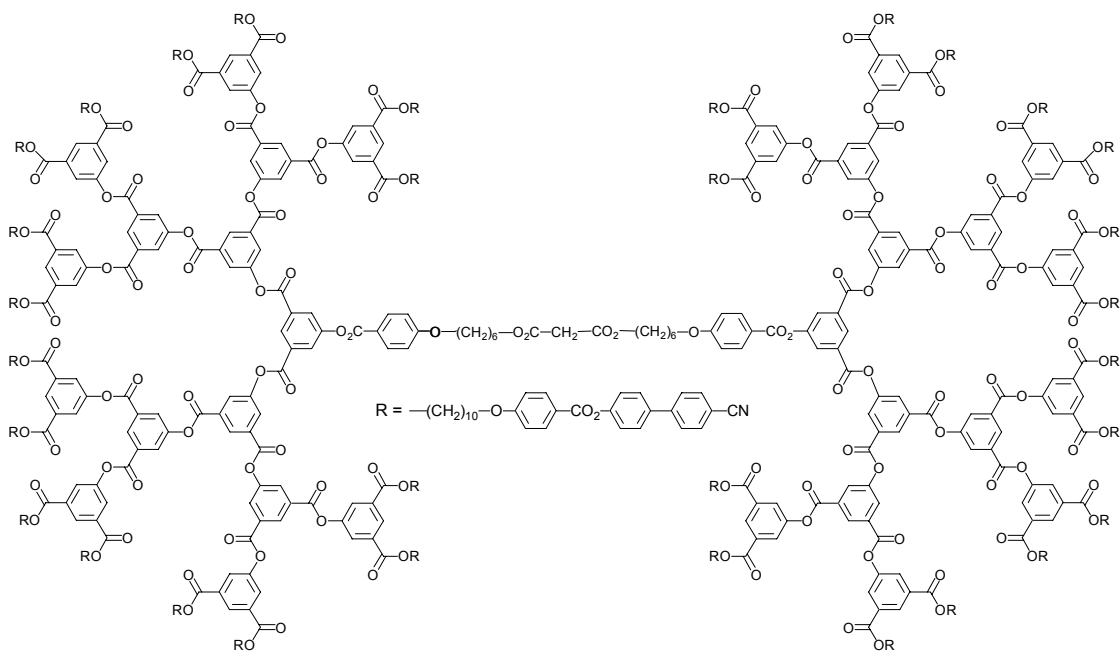
27



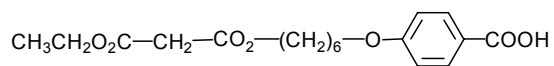
28



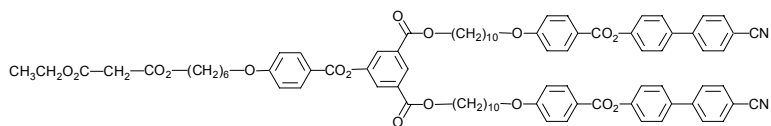
29



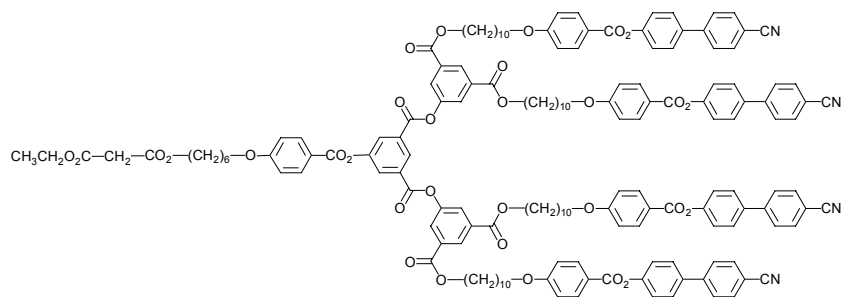
30



33

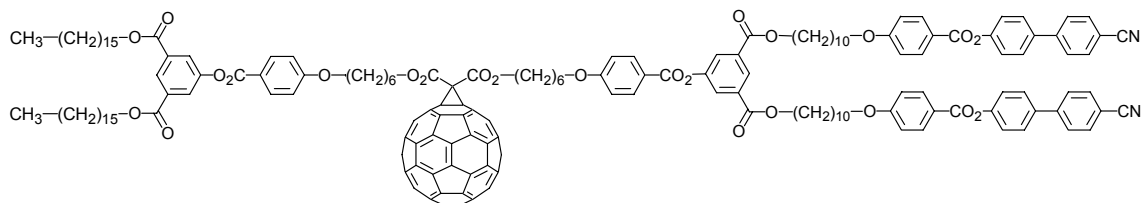


34

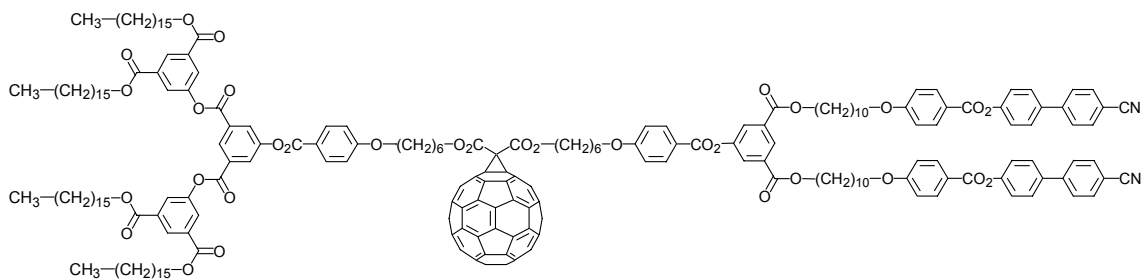


194

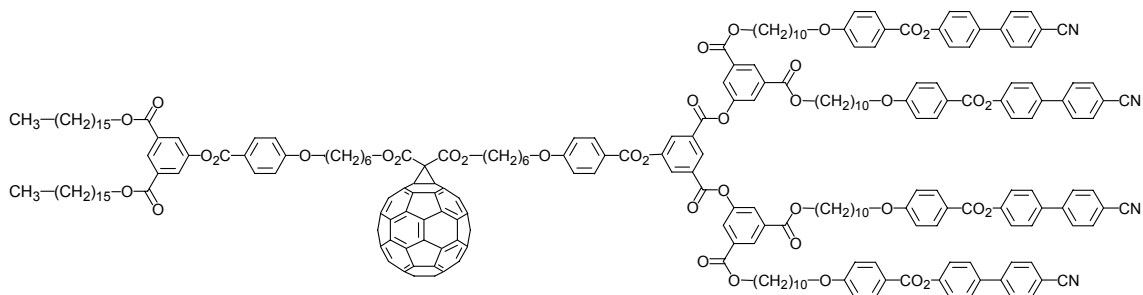
35



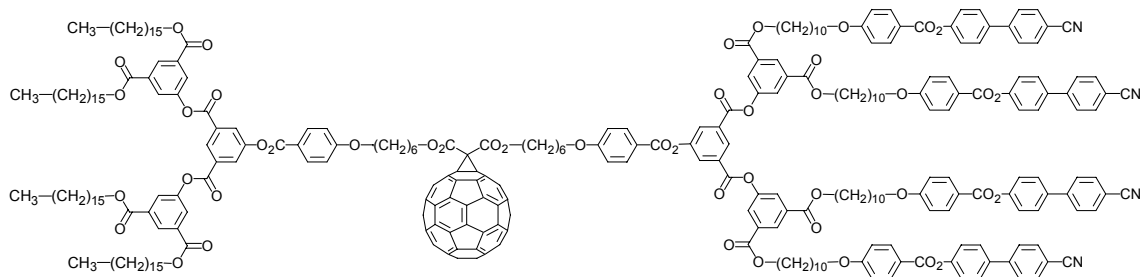
36



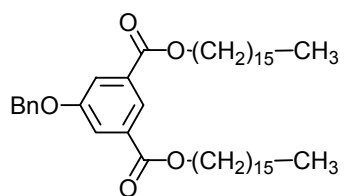
37



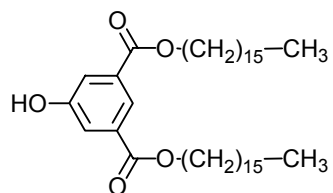
38



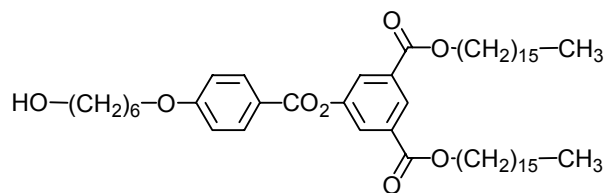
39



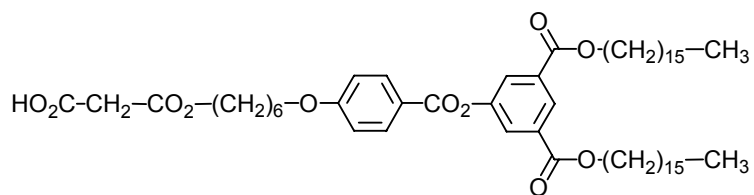
42



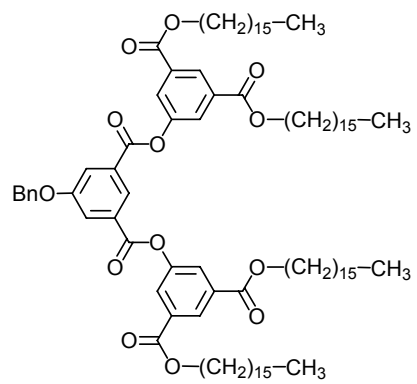
43



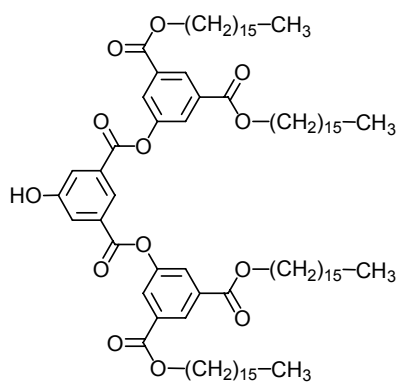
44



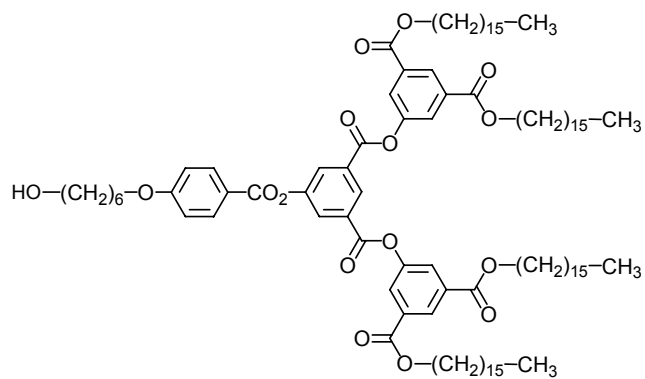
46



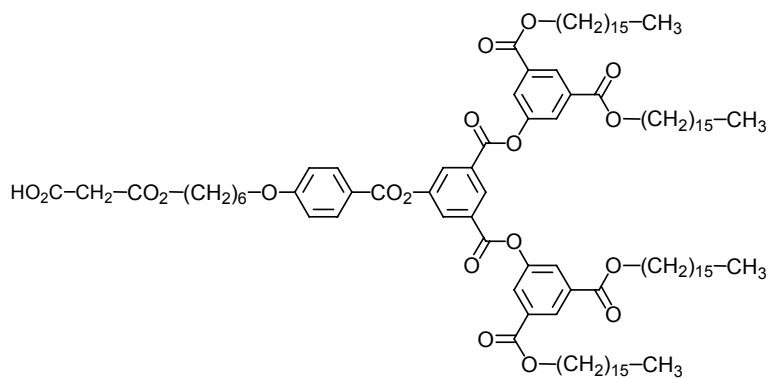
47



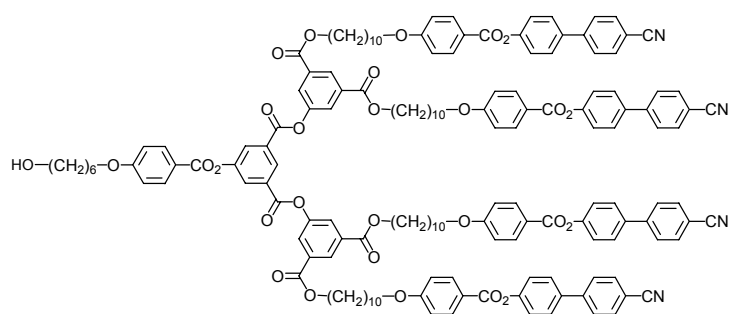
48



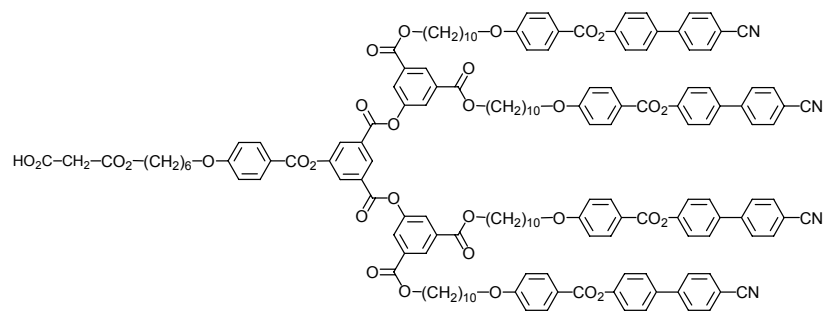
49



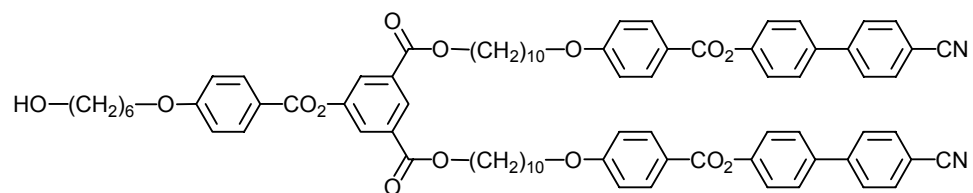
50



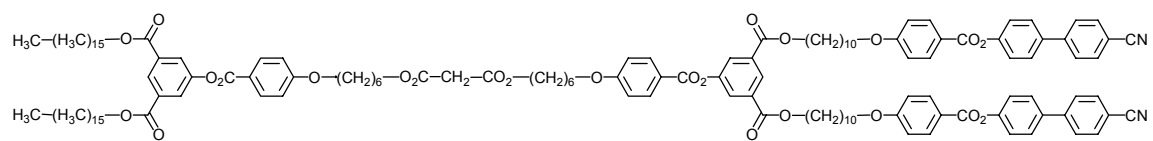
51



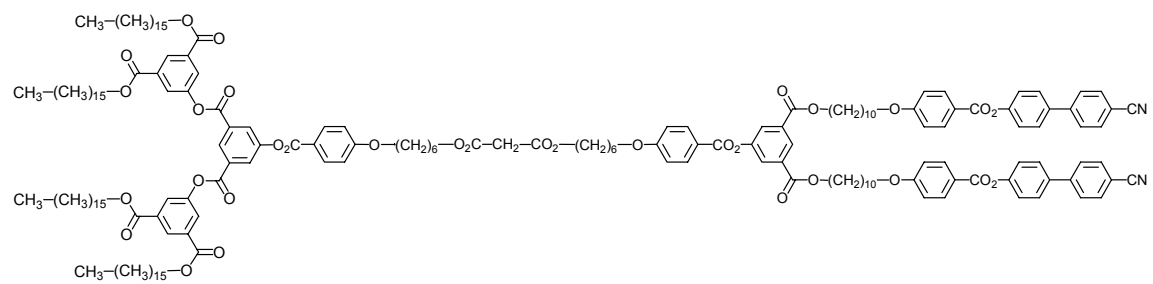
52



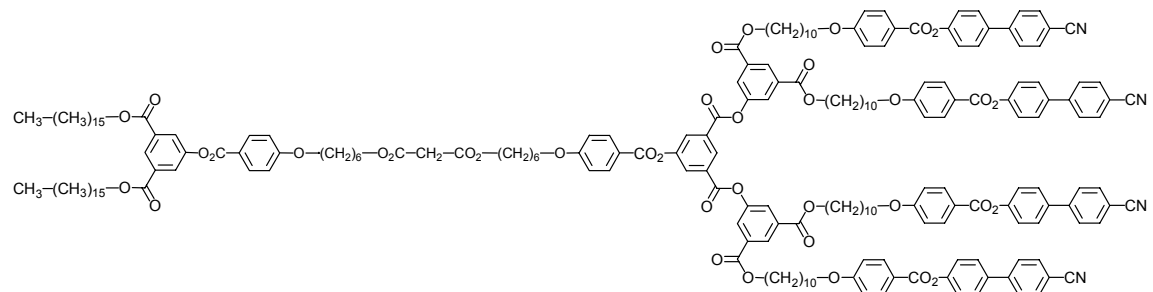
53



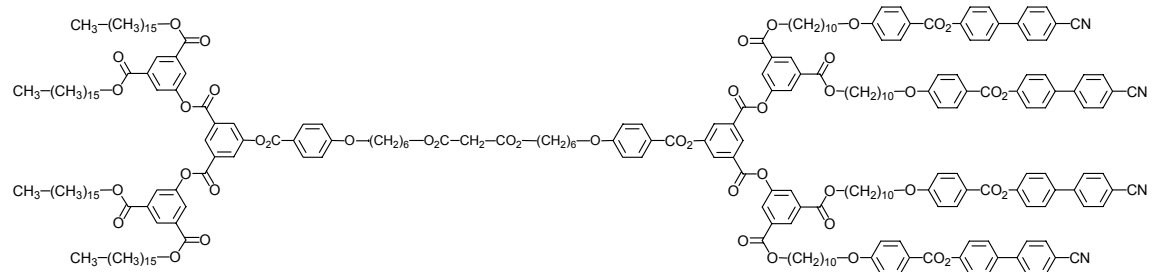
54



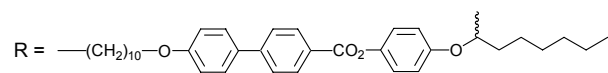
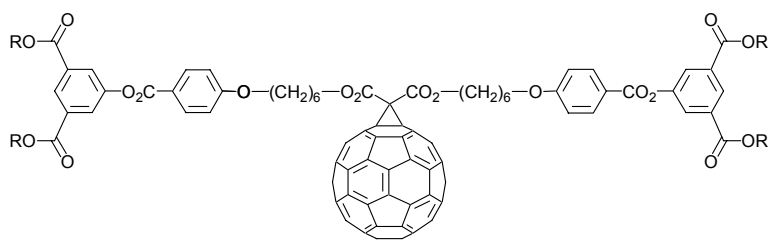
55



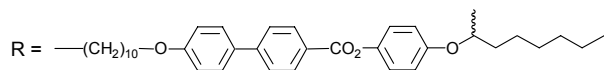
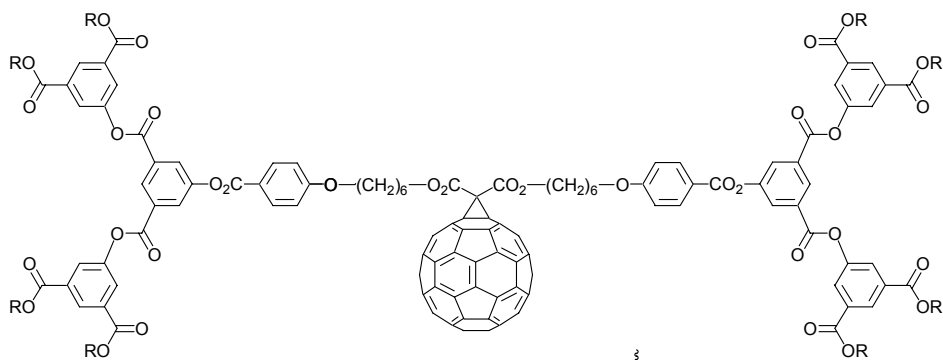
56



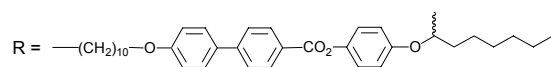
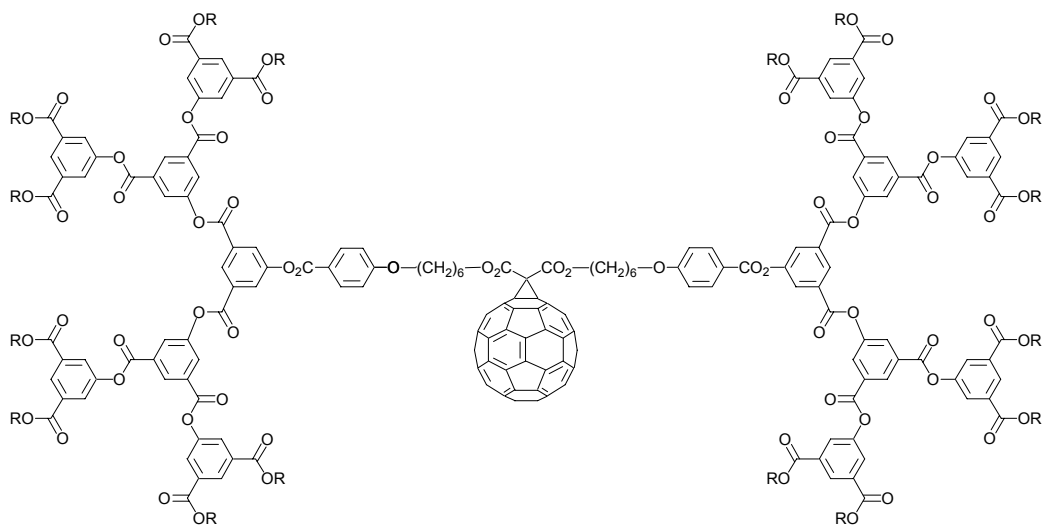
57



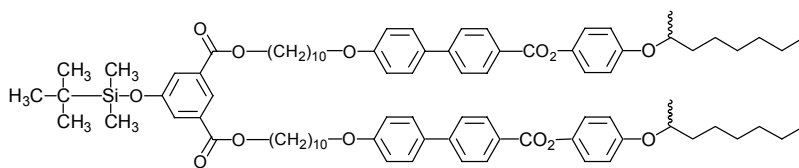
58



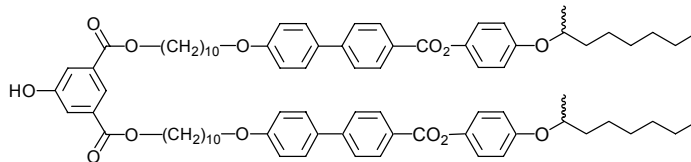
59



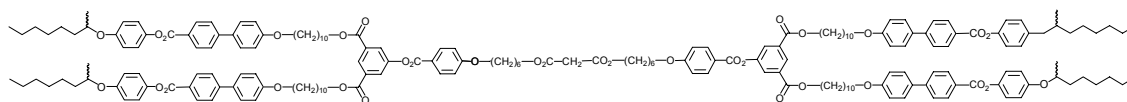
60



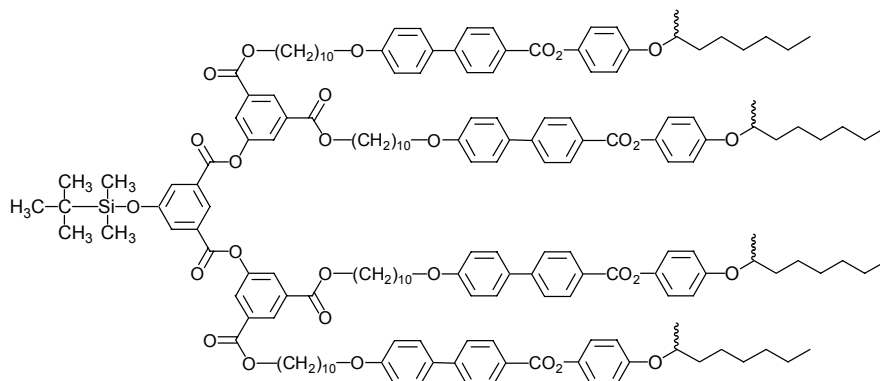
71



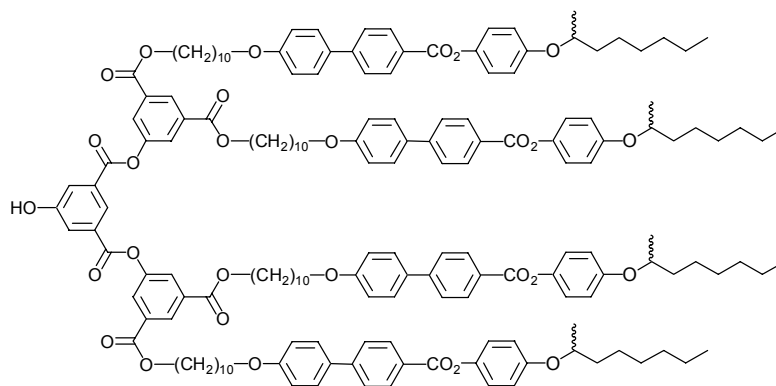
72



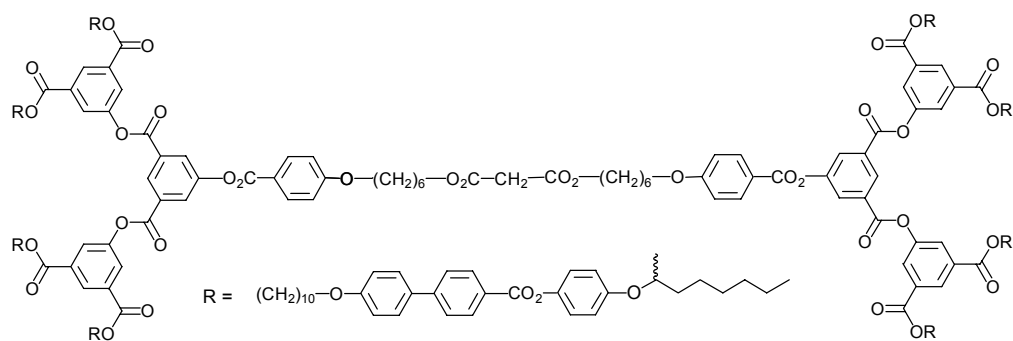
73



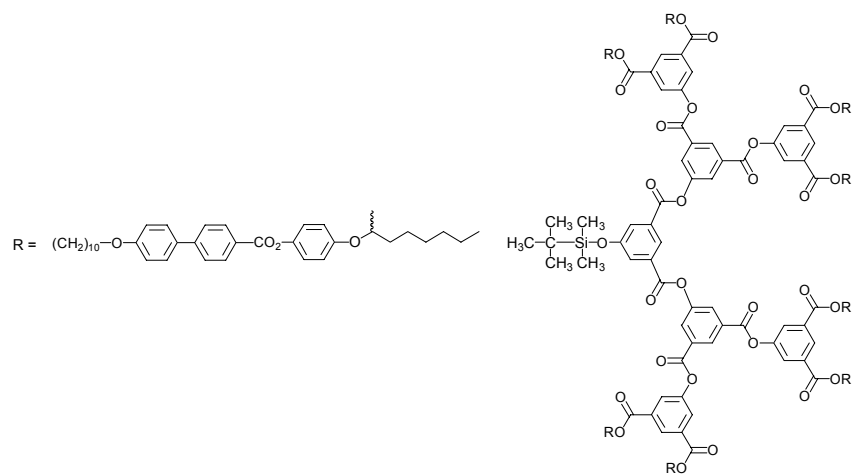
74



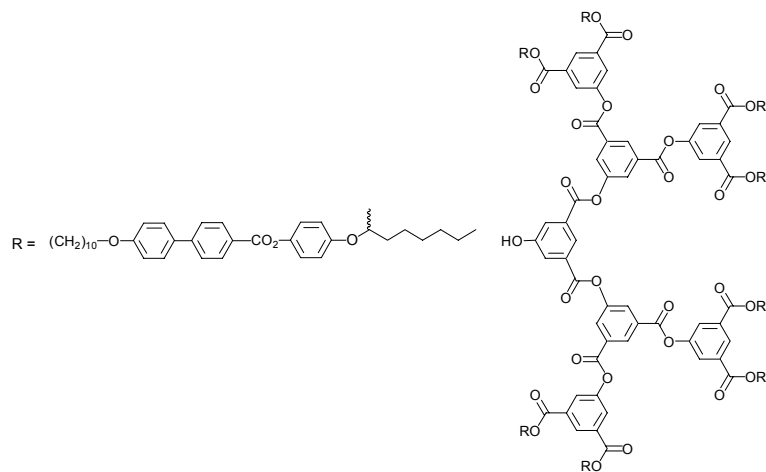
75



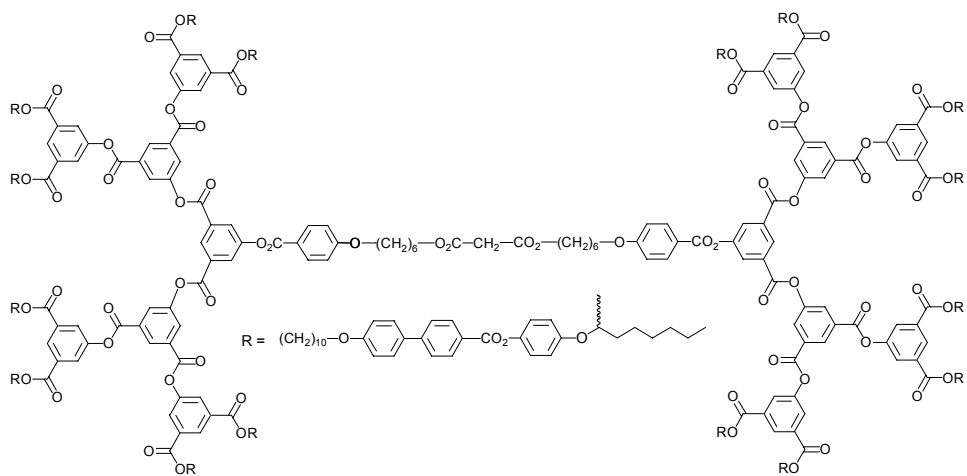
76



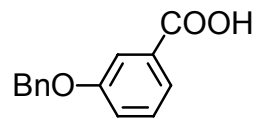
77



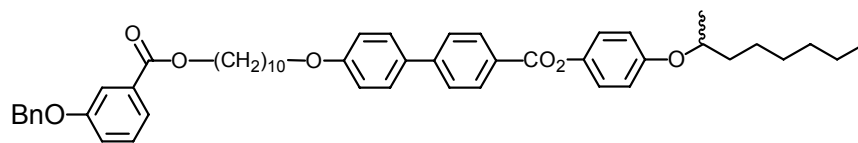
78



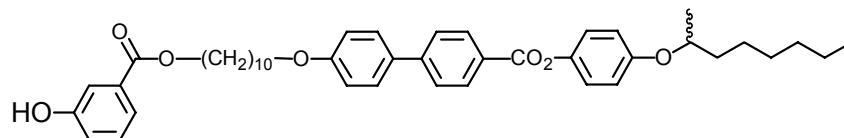
79



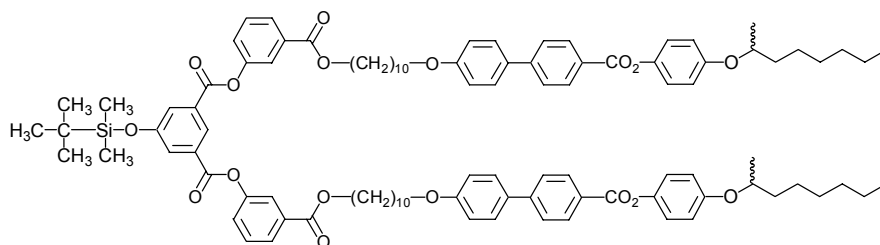
83



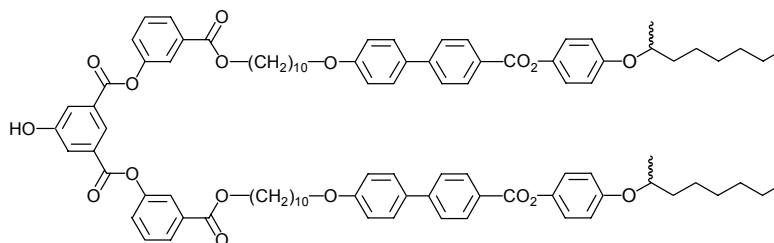
84



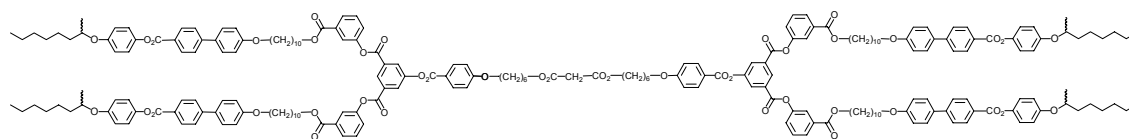
85



85



86



87