

Synthèse, caractérisation et étude de composés liquides-cristallins du fullerène: poly-adduits et bis-méthanofullerènes chiraux

Thèse présentée le 17 Juin 2008 à l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel pour
l'obtention du titre de Docteur ès Sciences par

Sébastien GOTTIS

Chimiste diplômé de l'Université de Picardie Jules Verne, Amiens (France)

Directeur de thèse :

Professeur Robert Deschenaux – *Laboratoire de Chimie Macromoléculaire*

Rapporteurs :

Professeur Jean-François Nierengarten – *Ecole Européenne de Chimie, Polymères et
Matériaux (ECPM), Université Louis Pasteur de Strasbourg (France)*

Professeur Georg Süss-Fink – *Institut de Chimie, Université de Neuchâtel*

IMPRIMATUR POUR LA THESE

Synthèse, caractérisation et étude de composés
liquides-cristallins du [60]fullerène : poly-adduits et
bis-méthanofullerènes chiraux

Sébastien GOTTIS

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

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

MM. R. Deschenaux, G. Süss-Fink
et Jean-François Nierengarten (ECPM, Strasbourg F)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 25 juin 2008

Le doyen :
F. Kessler

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

*A mes parents et sœurs,
à toi "Mini Schatzi",
à ma famille,
à mes amis !*

*Je n'ai pas de talents particuliers.
Je suis juste passionnément curieux.*

*Je n'ai pas échoué,
j'ai trouvé dix mille moyens
qui ne fonctionnent pas.*

A. Einstein

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel, dirigé par le Professeur Robert Deschenaux, entre octobre 2004 et juin 2008.

Je souhaite d'abord remercier le Professeur Robert Deschenaux, mon directeur de thèse, de m'avoir accueilli et permis de travailler au sein de son groupe. Je le remercie pour sa disponibilité, son écoute, ses conseils et son soutien à tout moment. Je le remercie également pour sa confiance et la liberté accordée pour mener à bien ce travail.

Je tiens également à présenter ma profonde gratitude aux Professeurs Jean-François Nierengarten et Georg Süss-Fink, mes rapporteurs de thèse, et à les remercier pour la discussion scientifique très intéressante que nous avons échangée.

Je remercie tout le personnel de l'Institut pour leur aide, leur gentillesse et leur sourire au quotidien.

Je remercie Julien et M. Bursian pour les nombreuses RMN et leur gentillesse. Je remercie aussi Armelle pour avoir passé énormément de temps pour identifier en masse mes composés. Je remercie aussi Fifi pour sa disponibilité et sa gentillesse.

Je souhaite remercier mes collègues présents et passés. Merci à Manu, Boris, Anton, Natacha, Julie, Jérôme, Ludo, Olha, Stéphane, Sebastiano, Y et Philippe. Merci tout particulièrement à David (et Ingrid) pour toutes ces chouettes soirées et le Sel !!! Et merci aussi à Cyril pour avoir planché avec moi, si durement, sur ce sujet peu évident des hexa-adduits.

Je veux remercier aussi tous mes amis d'ici, Mélanie, Stéphanie, Guillaume, et d'Amiens, Nico, Ludo, Isa, Albert, Camille, Sandrine, Audrey, Pierre Miceul, Vince, PiR (désolé le R n'est pas à l'endroit), ainsi qu'Imane pour sa gentillesse et disponibilité pendant le DEA.

Je souhaite remercier du plus profond de mon cœur mes parents, pour m'avoir laissé trouver ma voie, encouragé dans tout ce que j'entreprenais et soutenu durant toutes ces années. Je remercie aussi le reste de ma famille pour leur soutien, et plus particulièrement mes sœurs, Emilie et Jessica, mes grands-parents paternels, ainsi que mes grands-parents maternels (dont je garde tant de bons souvenirs). Je souhaite aussi adresser mes remerciements à ma marraine et à toute sa petite famille, ainsi qu'aux « Parents-Bouc ».

Mes derniers remerciements, et non les moindres, vont à « Mini Schatzi » de l'Ill, qui partage ma vie depuis ces trois dernières belles années. Merci à toi pour tout ce que tu m'apportes au jour le jour, ton attention, ton soutien, même pendant les moments les plus durs. Merci d'être là pour moi tous les jours et je te promets que je ne lirai plus de la même façon ce conte de Stevenson...

Je remercie le Font National Suisse pour son soutien financier durant cette thèse.

Résumé :

A l'heure actuelle, les cristaux liquides prennent une place prédominante dans les nouvelles technologies. Dans une société où les médias audio et vidéo, les téléseaux numériques (nécessitant une capacité de stockage de données énorme) et par le souci environnemental, les cristaux liquides organiques ont un avenir propice. Les structures comme le [60]-fullerène présentent des propriétés physico-chimiques particulièrement intéressantes pour répondre à ces nouveaux champs d'application et de recherche. Nous nous sommes donc, tout naturellement, intéressés aux cristaux liquides du C_{60} .

Cette thèse est rédigée en trois parties. La première partie présente les connaissances actuelles du C_{60} et de sa chimie, ainsi que les cristaux-liquides et les dernières actualités autour de notre thématique.

La seconde partie est consacré aux hexa-additions sur le C_{60} et au rôle de ce dernier dans la conception de cristaux liquides. Divisé en deux sous-parties, cette étude montre la voie utilisant un *tether* pour orienter les additions sur le C_{60} et une voie plus directe pour faire cinq ou six cycloproprations directement.

La troisième partie est dédié aux composés mésomorphes riches en C_{60} . Les propriétés du C_{60} sont intéressantes pour des applications dans les polymères. Nous avons étudié les propriétés que pourraient avoir les bis-méthanofullerènes chiraux et l'influence des C_{60} dans l'organisation macromoléculaire.

Pour conclure, nous avons démontré que le fullerène, substitué de manière adéquat, permet de générer des propriétés mésomorphes. Ainsi, ce caractère contributif montre que le C_{60} est un support de synthèse ambivalent pour la conception de matériaux supramoléculaires.

Mots clefs :

Cristaux liquides; fullerène; cycloaddition ; poly-adduits ; bis-méthanofullerènes ; chiralité.

Summary :

Liquid crystals play a crucial role in new technologies. Indeed, in a society in which audio and video media are increasingly used by more and more people, organic liquid crystals have a bright future. On the other hand, chemicals like fullerenes, which display unique physical and chemical properties, are appealing compounds for the design of multifunctional liquid-crystalline materials.

In this thesis, two directions are followed. In the first direction, we have developed a synthetic strategy to prepare mixed liquid-crystalline hexa-adducts of fullerene. This strategy is a general one and allows to introduce around the fullerene core different adducts. We could show the role played by the isotropic fullerene unit. In the second direction, we have synthesized liquid-crystalline chiral materials which contain two fullerene units. Such materials are of interest to simulate the thermal behavior of fullerene-based polymers.

In conclusion, we have demonstrated that despite its isotropic shape, fullerene, when adequately functionalized, can generate liquid-crystalline behavior. Therefore, fullerene is a versatile synthetic platform for the design of supramolecular materials.

Keywords :

Organic synthesis; liquid crystals; fullerene; cycloaddition; poly-adducts; bis-methanofullerene; chirality.

Liste des abréviations

Anal.	Analyse élémentaire
Arom.	Aromatique
Bn	Benzyle
Bu	Butyle
18C6	18-crown-6
C ₆₀	Fullerène
Calc.	Calculé
CC	Chromatographie sur colonne
CCM	Chromatographie sur couche mince
Cr	Solide ou solide cristallin
DBU	1,8-diabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
DCC	<i>N,N'</i> -dicyclohexylcarbodiimide
DEC	<i>N</i> -(3-diméthylaminopropyl)- <i>N'</i> -éthylcarbodiimide
ΔH	Différence d'enthalpie
DMA	9,10-diméthylanthracène
DMAD	Acétylènedicarboxylate de méthyle
DMAP	<i>N,N'</i> -diméthylaminopyridine
DMF	<i>N,N'</i> -diméthylformamide
DMSO-d ₆	Diméthylsulfoxyde deutéré
DPTS	4-(diméthylamino)pyridinium <i>p</i> -toluène sulfonate
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (calorimétrie à balayage différentiel)
ε	Coefficient d'extinction molaire
E _{1/2}	Potentiel de demi-vague
ESI	Ionisation électro-spray
Fc	Ferrocène
G1	Première génération
G2	Deuxième génération
G3	Troisième génération
h	Heure
I	Liquide isotrope

λ	Longueur d'onde
LCD	Liquid crystal display (affichage à cristaux liquides)
MALDI	Matrix-assisted laser desorption ionization (désorption-ionisation laser assistée par matrice)
MeOH	Méthanol
min	Minute
MOP	Microscope à lumière polarisée
N	Phase nématique
N*	Phase nématique chirale
<i>p</i> -TsOH	Acide para-toluène sulfonique monohydraté
4-ppy	4-pyrroldinopyridine
RMN	Résonance magnétique nucléaire
Sm	Phase smectique
Sm*	Phase smectique chirale
SmA	Phase smectique A
SmB	Phase smectique B
SmC	Phase smectique C
SmC*	Phase smectique C chirale
SmF	Phase smectique F chirale
SmG	Phase smectique G
SmH	Phase smectique H
SmI	Phase smectique I
SmI*	Phase smectique I chirale
T.A.	Température ambiante
TBAF	Fluorure de tert-butylammonium
<i>t</i> -BuOH	<i>tert</i> -butanol
TBDMSCl	<i>tert</i> -butyldiméthylchlorosilane
TFA	Acide trifluoroacétique
T _g	Transition vitreuse
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -tétraméthyléthylènediamine
TTF	Tétrathiafulvalène
UV	Ultraviolet
Vis	Visible

1. Introduction	3
1.1 Fullerène	5
1.1.1 Introduction	5
1.1.2 Réactivité et fonctionnalisation du C ₆₀	6
1.1.2.1 Fonctionnalisation du C ₆₀	7
1.1.2.2 Objet de symétrie et synthèses orientationnelles	11
1.2 Applications du fullerène C ₆₀	16
1.3 Les fullerènes mésomorphes	17
1.3.1 Les cristaux liquides	17
1.3.1.1 Généralités	17
1.3.1.2 Organisation structurelle	18
1.3.1.3 Applications	23
1.3.2 Les cristaux liquides du fullerène	23
1.4 Les poly-adduits du C ₆₀	26
1.5 Les bis-méthanofullerènes	29
2. But du travail	31
3. Hexa-adduits du fullerène	35
3.1 Introduction	37
3.2 Synthèses	38
3.2.1 Synthèse des mésogènes	38
3.2.2 Synthèse de l'hexa-adduit mixte grâce à un <i>tether</i>	42
3.2.3 Fonctionnalisation directe [6 : 0] et [5 : 1]	42
3.3 Caractérisations et propriétés	47
3.3.1 Caractérisations des produits intermédiaires pour la synthèse de l'hexa-adduit mixte grâce à un <i>tether</i>	47
3.3.2 Caractérisations des produits issus de la synthèse directe pour l'obtention d'hexa-adduits	55
3.4 Propriétés mésomorphes	65
3.5 Conclusion	74
4. Bis-méthanofullerènes chiraux	77
4.1 Introduction	79
4.2 Synthèses	80
4.2.1 Synthèse du mésogène chiral	80
4.2.2 Synthèse des dendrons chiraux	82

4.2.3 Synthèse des bis-méthanofullerènes chiraux – Stratégie multi-étapes.....	87
4.2.4 Synthèse des bis-méthanofullerènes chiraux – Stratégie de dimérisation des dendrons chiraux.....	89
4.2.5 Synthèse des bisméthanofullerènes chiraux – Stratégie de synthèse d'un cœur dimère polyvalent.....	92
4.3 Caractérisations et propriétés.....	94
4.3.1 Caractérisation du mésogène chiral et des produits intermédiaires nécessaires pour sa synthèse.....	94
4.3.2 Caractérisation des dendrons G1*, G2* et G3*.....	97
4.3.3 Caractérisation des composés issus de la stratégie linéaire multi-étapes.....	105
4.3.4 Caractérisation des composés issus de la stratégie de dimérisation des dendrons chiraux.....	107
4.4 Propriétés mésomorphes.....	113
4.5 Conclusion.....	124
5. Conclusions.....	127
6. Perspectives.....	131
7. Partie expérimentale.....	135
7.1 Réactifs, gaz, solvants.....	137
7.2 Techniques expérimentales.....	140
7.3 Synthèses.....	143
7.3.1 Synthèse des mésogènes cyanobiphényle et octyloxybiphényle.....	144
7.3.2 Synthèse du <i>tether</i>	146
7.3.3 Synthèse des hexa-adduits.....	152
7.3.4 Synthèse du mésogène chiral.....	160
7.3.5 Synthèse des dendrons G1*, G2* et G3*.....	163
7.3.6 Synthèse des bis-méthanofullerènes chiraux.....	175
8. Bibliographie.....	185
9. Annexes.....	193

- I -

Introduction

1.1 Fullerène

1.1.1 Introduction

La famille des fullerènes ^[1, 2] représente la troisième forme allotropique du carbone, après le graphite et le diamant. Ces molécules peuvent prendre la forme d'une sphère, d'un ellipsoïde, d'un tube ou d'un anneau. De manière générale, les fullerènes, noté C_{2n} où n représente le nombre de doubles liaisons, sont définis comme des structures fermées composées de $(2n-20)/2$ hexagones et de 12 pentagones. Nous pouvons trouver le C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{80} , C_{84} jusqu'à C_{540} (Figure 1).

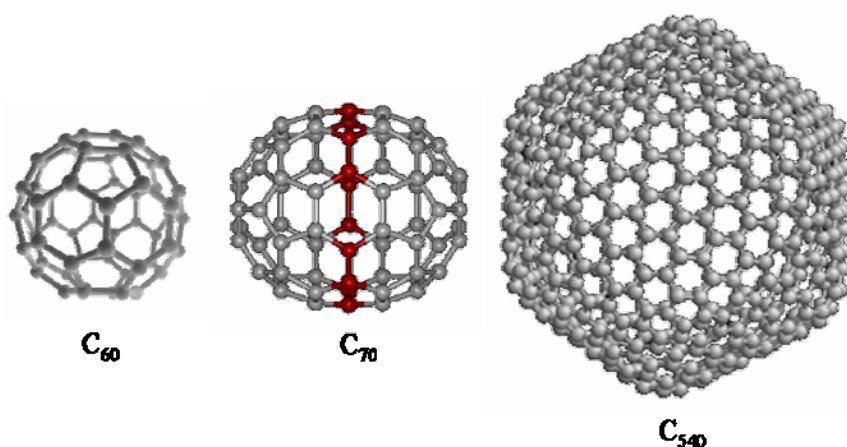


Figure 1 : exemples de fullerènes

En travaillant sur la formation de chaînes carbonées, par action d'un laser sur du graphite, Harold Kroto, Robert Curl et Richard Smalley ^[3] ont découvert des agrégats très stables de carbone, dont le majoritaire contenait 60 atomes. Cette découverte, faite en 1985, leur permit d'obtenir, en 1996, le Prix Nobel de chimie.

Le C_{60} , appelé *buckminsterfullerène* (en hommage à l'architecte Richard Buckminster Fuller) ou encore *footballène*, pour sa forme similaire, est le plus abondant et le plus étudié.

Il existe trois méthodes qui permettent d'obtenir en quantités significatives les fullerènes. Lors de la production, huit fullerènes différents de moins de 100 carbones sont synthétisés, parmi lesquels le C_{60} et le C_{70} qui représentent respectivement 75 et 24% de l'ensemble des fullerènes. La première méthode, dite de Huffman-Krättschmer,^[4] consiste à

faire passer un arc électrique entre deux échantillons de graphite sous atmosphère d'hélium. La seconde méthode, découverte par Howard *et al.*,^[5] consiste en la combustion du benzène en défaut d'oxygène; cette méthode (en continue) permet d'atteindre une production annuelle de 5000 tonnes. La troisième méthode, qui n'a qu'un intérêt mécanistique, est la condensation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques. Cette dernière consiste en la déshydrohalogénéation et la déshydrogénation pyrolytique. En quinze ans, les techniques et méthodes de production ont permis de diviser le prix de 150 à 200 fois, passant de 5000 \$ par gramme, à environ 30 \$ actuellement.

1.1.2 Réactivité et fonctionnalisation du C_{60}

Contrairement à ce que certains scientifiques pensent et même à ce que Kroto pensait lors de sa découverte, le C_{60} n'est pas une super structure aromatique. Ce dernier, d'un diamètre de 10 Å et de symétrie icosaédrique I_h , est composé de 20 hexagones et de 12 pentagones et possède deux liaisons de longueurs différentes.^[6] Les 30 doubles liaisons situées entre deux cycles à 6 (nommées liaisons [6,6]) mesurent 1,355 Å et les liaisons simples entre les cycles à 5 et les cycles à 6 (nommées liaisons [5,6]) mesurent 1,467 Å (Figure 2).

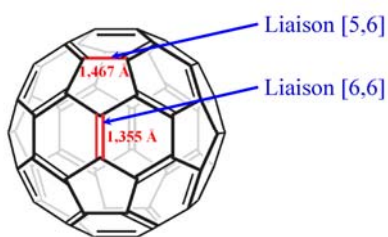


Figure 2 : longueurs des liaisons

Chaque cycle à 6 est composé de trois doubles et trois simples liaisons. Sa structure est donc celle du cyclohexatriène et non pas du benzène. De plus, la structure sphérique du C_{60} contraint les atomes de carbone des doubles liaisons à être pyramidaux et non planaires. Cette contrainte géométrique influence énormément la réactivité, et la fonctionnalisation de ces doubles liaisons permet d'obtenir une hybridation sp^3 et ainsi de diminuer l'énergie de ces atomes.

La solubilité du C_{60} est un facteur important pour les applications de ce dernier. En effet, il est connu pour former des agrégats et être peu soluble. Les études menées pour mesurer sa solubilité ont montré qu'il est insoluble dans les solvants polaires et faiblement soluble dans les alcanes.^[7] Par contre, sa solubilité, même si elle reste faible, est assez significative dans les solvants aromatiques comme le toluène ($2,8 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) et le disulfure de carbone ($7,9 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$). La fonctionnalisation du C_{60} modifie énormément ses interactions solvant-solutés, augmentant ainsi sa solubilité.

Le C_{60} connaît un intérêt dans les applications électroniques, en tant que dopant à trou p , ou dans le domaine du photovoltaïque, en tant que groupe accepteur, grâce à sa capacité à accueillir jusqu'à 6 électrons. Des études d'électrochimie^[8] ont montré que le C_{60} possède six vagues d'oxydoréduction réversibles. Ces mesures de voltamétrie cyclique conduites sous vide, à -10°C , dans un mélange acétonitrile-toluène (1:5) ont permis de mettre en évidence les potentiels d'oxydoréduction du C_{60} à des valeurs de $E_{1/2}$ de -0,98, -1,37, -1,87, -2,35, -2,85, et -3,26 V vs Fc/Fc^+ . La fonctionnalisation du C_{60} modifie grandement les potentiels redox de ce dernier. De plus, chaque réaction sur une double liaison [6,6] diminue la possibilité du fullerène d'accepter un électron.

1.1.2.1 Fonctionnalisation du C_{60}

Depuis que le fullerène peut être produit dans des quantités non-négligeables, la chimie des fullerènes s'est énormément développée. Les 30 doubles liaisons du C_{60} et sa structure font de lui un alcène électrodéficient.^[9] De ce fait, la chimie des alcènes peut être appliquée pour fonctionnaliser les liaisons [6,6]. Des réactions de type addition nucléophile, ou cycloaddition sont développées pour obtenir des structures ouvertes ou cycliques de trois à six sommets (*Figure 3*).

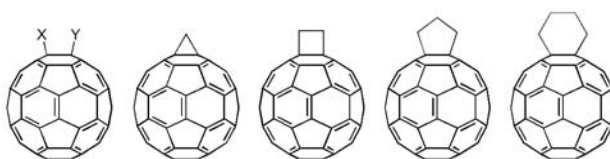


Figure 3 : structure ouverte, cyclopropane, cyclobutane, cyclopentane et cyclohexane

Les travaux sur la réactivité des fullerènes ne sont pas limités à la fonctionnalisation de ces derniers. De nombreuses études ont été menées pour ouvrir ce dernier et y insérer des gaz, tels que l'hélium ou l'hydrogène,^[10] ou des métaux de petite taille.^[11] Seule la fonctionnalisation du fullerène nous a intéressée dans ce travail, c'est pourquoi l'ouverture chimique du C₆₀ ne sera pas plus développée ici.

Parmi toutes les réactions possibles,^[12-14] seules quelques-unes sont présentées dans la *Figure 4*.

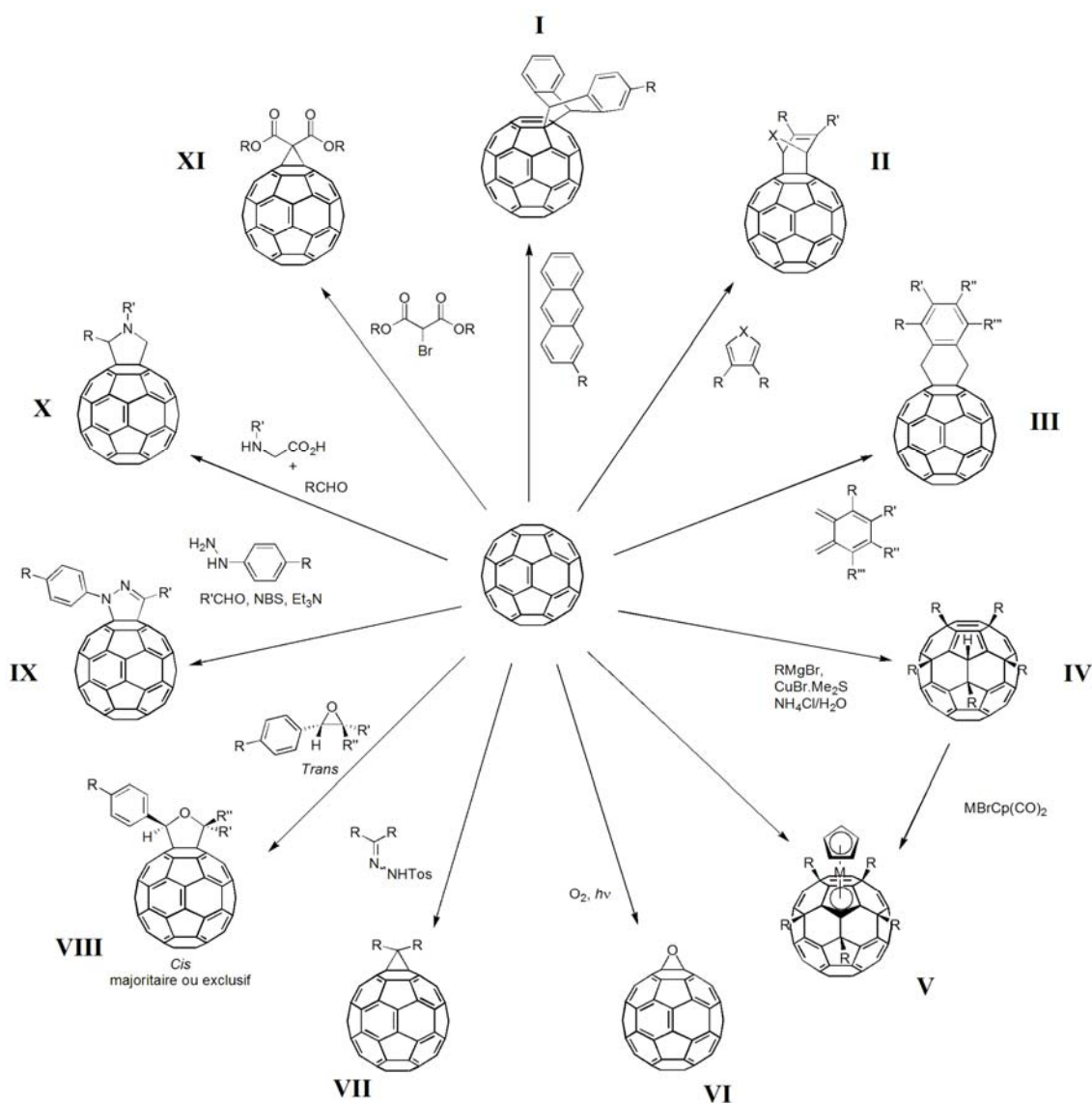


Figure 4 : principales réactions sur la surface du fullerène

Les trois premières réactions, **I**, **II** et **III**, présentées dans la *Figure 4*, sont trois cycloadditions [4+2] de type Diels-Alder. Ces trois réactions se font généralement dans le toluène, à température ambiante ou en chauffant légèrement. La réaction d'un anthracène,^{[15-}

^{21]} thermiquement réversible, **I**, est bien connue depuis quelques années. Cette réaction a permis notamment la synthèse d'un ensemble donneur-accepteur, thermiquement réversible entre le C₆₀ et un hybride DMA-TTF ^[18] ou encore de rendre le C₆₀ soluble dans l'eau.^[15, 16] La réaction **II** fait intervenir des structures proches du cyclopentadiène.^[22-25] La partie X peut être un CH₂ ou un oxygène, comme le décrit Prato *et al.* ^[26] pour la cycloaddition de l'isobenzofurane. La voie de synthèse **III** est une voie plus classique pour une réaction de Diels-Alder. Elle fait intervenir un diène en tant que produit de départ,^[27] ce dernier pouvant être généré *in situ*.^[28-32]

Les voies de synthèse **IV** et **V** ont en commun la première étape. Cette dernière permet d'obtenir, par addition nucléophile, des penta-adduits autour d'un pentagone. Cette réaction peut être soit une réaction de Reformatsky,^[33] soit une réaction mettant en jeu des organocuprates,^[34, 35] obtenus grâce à un Grignard. Des complexes métalliques de fer ^[33, 36] ou de ruthénium ^[33] permettent de former des hybrides métallocène-fullerène.

La voie **VI** offre une des principales fonctionnalisations d'un alcène, aboutissant aux époxydes.^[37-39] D'autres fonctionnalisations ^[38] sont alors possibles grâce à la réactivité des époxydes. En 2002, Tajima *et al.* ^[39] ont publié le premier tris-époxyde *cis-1,cis-1,cis-1* du C₆₀ de symétrie C_{3v}.

La cyclopropanation par la voie **VII** ^[40, 41] est une cyclisation 1,3-dipolaire, qui par réarrangement du cycle à 5 intermédiaire, fournit plusieurs produits. L'obtention théorique de quatre isomères du méthanofullerène est possible par cette réaction,^[40] suivant les conditions cinétiques ou thermodynamiques mises en place; la réaction sur une liaison [6,6] ou [6,5] conduirait à des méthanofullerènes ouverts ou fermés. Expérimentalement, seuls deux isomères sont mis en évidence; la réaction conduit à un méthanofullerène cinétique [6,5]-ouvert et un méthanofullerène thermodynamique [6,6]-fermé (l'équilibre pouvant être déplacé vers le méthanofullerène [6,6]-fermé plus stable).^[14] Il est à noter que dans le cas du produit cinétique [6,5]-ouvert deux isomères sont observables quand les deux groupes « R » ne sont pas identiques.

La voie **VIII** ^[42] est une fonctionnalisation courante sur les alcènes et alcynes. Cette réaction 1,3-dipolaire sur le C₆₀ aboutit à la formation d'un hydrofurane. Les problèmes

relatifs à la réactivité des époxydes conduisent aussi à la formation d'isomères *cis* et *trans* dans le cas de groupes « R » différenciés.

La fonctionnalisation **IX**, décrite par Langa *et al.*,^[43] est une cycloaddition [3+2] très développée depuis un certain temps. Le synthon 1,3-nitrilimine est généré *in situ* en présence de triéthylamine, comme base, avant de réagir avec le fullerène. Cette réaction permet d'obtenir rapidement une fonctionnalisation du C₆₀ avec de bons rendements. Des études électrochimiques sur un composé du fullerène fonctionnalisé avec une pyrazoline^[44] ont montré un transfert d'électron intramoléculaire.

Les voies **X** et **XI** sont les fonctionnalisations les plus courantes et les plus connues du fullerène. La voie **X** est appelée réaction d'addition 1,3-dipolaire.^[45, 46] Cette dernière nécessite de générer *in situ* un ylure d'azométhine, par décarboxylation d'un acide α -aminé, en présence d'un aldéhyde. Le dipôle-1,3 ainsi créé pourra ensuite réagir sur le C₆₀ (Figure 5).

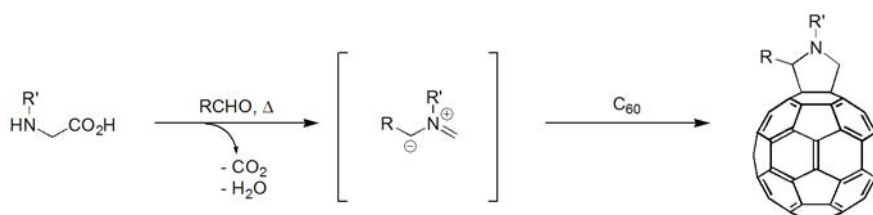


Figure 5 : mécanisme de la réaction d'addition 1,3-dipolaire^[45, 46]

La voie **XI**, tout aussi utilisée que la réaction d'addition 1,3-dipolaire pour la fonctionnalisation du C₆₀, est la cyclopropanation dite de Bingel.^[47] Cette dernière se fait en deux étapes. La première consiste en une addition nucléophile d'un anion α -halogénure d'ester ou de cétone, généré *in situ* par déprotonation sur une double liaison [6,6]. La deuxième étape est la substitution nucléophile de l'halogène qui vient terminer la cyclisation afin d'obtenir un méthanofullerène (Figure 6).

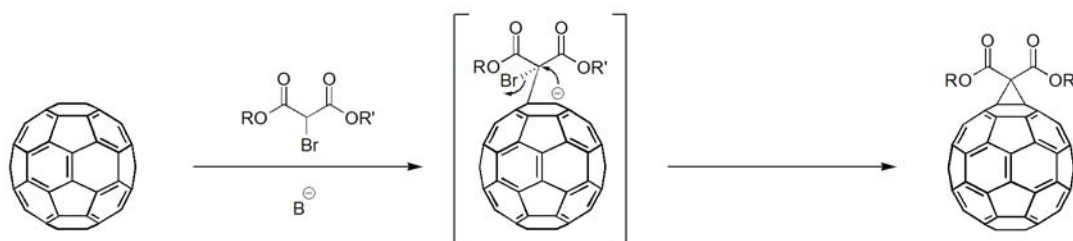


Figure 6 : mécanisme de la réaction de Bingel^[47]

Actuellement, lors de la cyclopropanation du C_{60} , la bromation du malonate, de l'exemple ci-dessus, se fait *in situ*.^[48] Une multiple cyclopropanation, en vue d'obtenir des poly-adduits du C_{60} , est basée en partie sur la méthodologie de Bingel et sera développée plus loin dans ce travail.

1.1.2.2 Objet de symétrie et synthèses orientationnelles

De par sa structure icosaédrique et l'influence de la première fonctionnalisation, un mono-adduit de C_{60} devient un objet de symétrie difficile à contrôler pour les additions suivantes. Les 29 doubles liaisons restantes n'ont plus la même réactivité. Neuf régioisomères théoriques peuvent être obtenus lors de l'addition d'un motif de symétrie C_{2v} sur un mono-adduit possédant lui-même une symétrie C_{2v} . Dans le cas où les deux motifs additionnés sur le C_{60} sont identiques, les régioisomères ne sont plus qu'au nombre de huit. De part cette complexité et le nombre d'isomères possibles, une nomenclature^[49] a été établie (*Figure 7*).



Figure 7 : nom des positions relatives pour une double addition

En 1994, Hirsch *et al.*^[50] ont montré la symétrie de bis- et tris-adduits de malonate de diéthyle. Diederich *et al.*,^[51] en 1999, ont réussi à obtenir sept régioisomères, suite à une double réaction de Bingel (*Figure 8*).

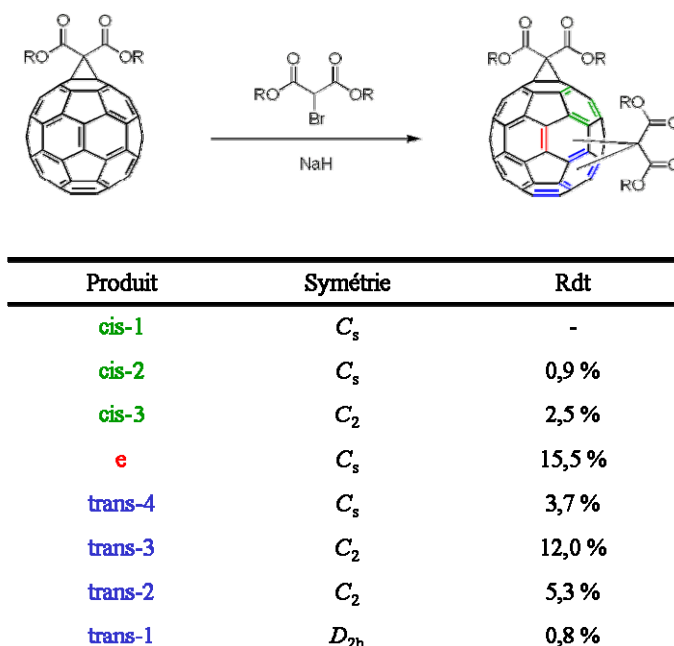


Figure 8 : symétrie et réactivité relative des régioisomères lors d'une double addition

Le nombre de régioisomères augmente avec le nombre d'additions sur le fullerène. Ainsi, Djojo *et al.* ^[49] montrent qu'en fonctionnalisant trois motifs de symétrie C_{2v} , c'est-à-dire un synthon symétrique comme le malonate de diéthyle, les modèles théoriques prévoient 46 régiosomères. Dans le cas où la cyclopropanation se fait sur un composé pur isolé, comme le bis-adduit en position e,e' , 14 régiosomères sont obtenus lors de cette troisième addition.

Les propriétés des matériaux découlent de la fonctionnalisation aussi bien dans son aspect chimique que structural. C'est pourquoi, depuis la deuxième moitié des années 1990 jusqu'à nos jours, une grande quantité de molécules dénommées téthers a été synthétisée et étudiée. La stratégie mise en œuvre consiste à conférer à ce *tether* une architecture et une rigidité contrôlées afin de contraindre les réactions sur une zone précise du C_{60} (Figure 9). L'idéal étant d'obtenir un seul et unique produit après réaction.

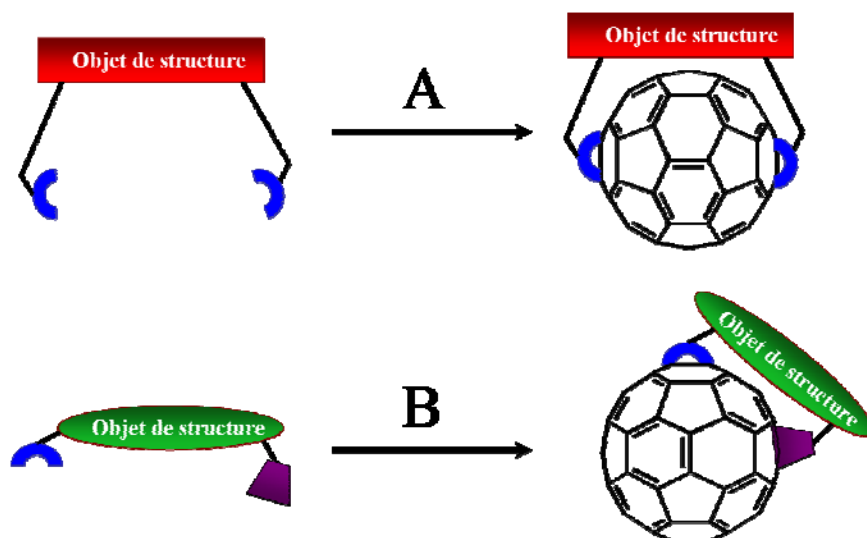


Figure 9 : simplification schématique des téthers

Il existe deux types de téthers. La voie **A** (Figure 9) présente un motif structural possédant deux « accroches » chimiques identiques alors que la voie **B** présente un *tether* possédant des « accroches » chimiques différentes. La fonctionnalisation du C₆₀ par un tel *tether* se fait en deux temps. Les téthers peuvent être chiraux ou non. Le premier exemple de fonctionnalisation du C₆₀ par un *tether* chiral a été donné par Diedrich *et al.*^[52] Une fois le C₆₀ fonctionnalisé par ce type de composés, il est possible de fonctionnaliser d'autres positions et de limiter les régioisomères grâce à l'encombrement stérique provoqué par le *tether*.

Grâce au développement d'« accroches » réversibles ou clivables, les téthers jouent le rôle de « groupes protecteurs » ou de « promoteurs » de une, deux, trois ou plusieurs positions du C₆₀. Ainsi, la fonctionnalisation des autres positions désirées puis le clivage du *tether* permettent la synthèse de structures mixtes.

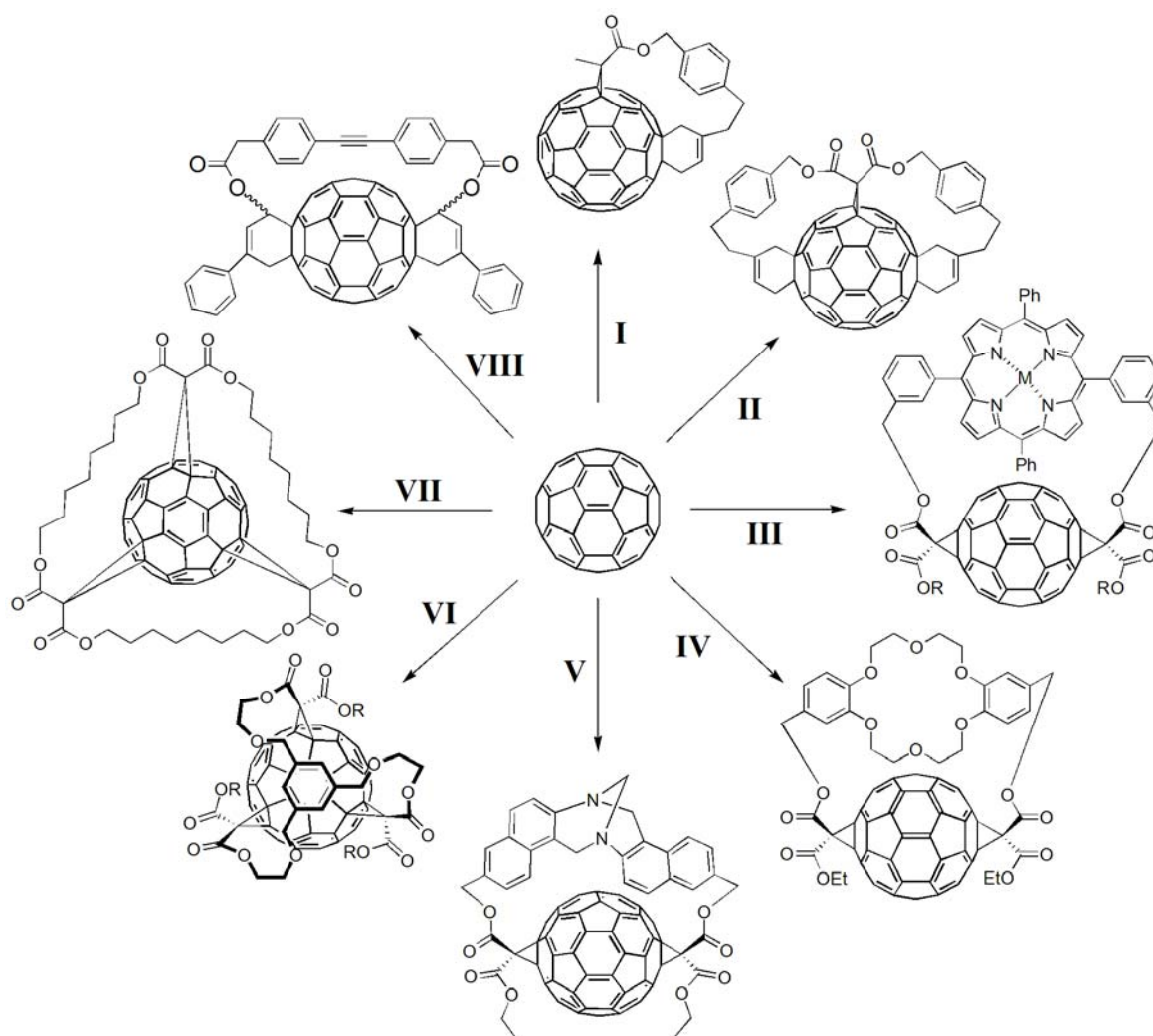


Figure 10 : quelques exemples de C_{60} fonctionnalisés par un *tether*

La Figure 10 présente quelques fonctionnalisations de fullerènes par un *tether*. La voie **I** est réalisée par l'équipe de Diederich ^[53, 54] en trois étapes. La première est une cyclopropanation qui permet d'ajouter, ce qu'ils ont appelé « l'attache » (*anchor*), sur le C_{60} . La deuxième étape est une estérification de la partie portant un diène. Enfin, la dernière étape est une réaction de Diels-Alder. Cette stratégie leur a permis d'obtenir un unique bis-adduit *e,e'* avec un rendement de 23 %.

La voie **II**, ^[53, 54] décrite par la même équipe se fait en deux étapes. La première consiste en une cyclopropanation d'un malonate portant de chaque côté le diène nécessaire à la deuxième étape, la réaction de Diels-Alder. Ce tris-adduit *e,e,trans-1* est obtenu pur avec un rendement de 48 % sur les deux étapes. Une multiple cyclopropanation sur ce produit et une rétro-Diels-Alder ^[55, 56] ont permis la synthèse de tétra- et d'hexa-adduits à géométrie variable.

La voie **III** présente un *tether* porphyrine régiosélectif.^[57] De part la structure de la porphyrine, la double réaction de Bingel est orientée en *trans-1* avec un rendement de 17%. L'incorporation de zinc dans la structure n'a montré aucune influence sur la régiosélectivité et la fonctionnalisation du C₆₀.

Le *tether* présenté dans la synthèse **IV** ^[58] date de la même période que le précédent. Dans cette étude, il s'agit de synthétiser un *tether* possédant un motif éther couronne 18C6, pour vérifier un modèle mathématique indiquant que ce type de composé peut être régiosélectif de la position *trans-1*. Lors de la double cyclopropanation, le bis-adduit *trans-1*, très majoritaire, a été obtenu avec des rendements d'environ 30%, mais a aussi conduit au bis-adduit *trans-2* avec un rendement d'environ 2%.

La voie **V** présente un *tether* greffé grâce à deux méthano fullerènes sur le C₆₀.^[59] Ce *tether* a montré une excellente régiosélectivité ainsi qu'un rendement élevé de 58%. Il est à noter également que ce travail montre un fullerène rendu chiral grâce à son substituant possédant une base de Tröger.

Le *tether* présenté à la voie **VI** est un *tether* tripodal,^[60] qui se greffe par une triple cyclopropanation. Les trois composés étudiés dans ce travail ont montré une régiosélectivité exceptionnelle donnant un tris-adduit unique *e,e,e* avec des rendements compris entre 25 et 35%. Un traitement approprié de ce tris-adduit permet de libérer, soit un alcool, soit un acide, en bout de chaîne sur le malonate.

Dans l'étude d'où est tirée la voie **VII**, Hirsch ^[61, 62] et son équipe ont étudié plusieurs téthers issus d'une seule synthèse. Ils ont fait réagir le dichlorure de malonyl sur l'octane-diol, et ont isolé quatre macrocycles différents portant deux à cinq malonates. Dans la *Figure 10*, le trimalonate d'octyle cyclique a montré une régiosélectivité de 94% pour le tris-adduit *e,e,e* (de symétrie C₃), les 6% restants étant le tris-adduit *trans-4, trans-4, trans-4* (de symétrie C_{3v}).

La voie **VIII**, décrite par Rubin *et al.*,^[63-65] montre un *tether* extrêmement polyvalent qui permet de différencier toutes les positions *e* dans un hexa-adduit *tout-e*. Issu d'une synthèse multi-étape convergente,^[63] ce *tether* permet de fonctionnaliser le fullerène en *trans-1* et *trans-2* par une double réaction de Diels-Alder. Lors de la synthèse, Rubin *et al.*

décrivent un rendement de 25% pour le trans-1 et d'environ 40% pour le *trans*-2. Ce *tether* ayant été choisi pour notre étude sur les hexa-adduits, il fera l'objet d'explications plus détaillées dans les prochains chapitres.

1.2 Applications du fullerène C₆₀

Depuis que le C₆₀ est accessible en quantités raisonnables, les études sur ce support se sont multipliées. La chimie du fullerène s'est développée, allant des études théoriques aux études pratiques, pour des applications biomédicales ou électro-physiques. Sa capacité à accepter réversiblement six électrons, et ses propriétés optiques non-linéaires, lui ont permis de trouver des applications et des domaines de recherches nouveaux. Ainsi, des études très variées ont été menées pour des applications dans la science des matériaux ou dans le domaine médical.

Les propriétés physico-chimiques du C₆₀ lui donnent un avantage certain pour la réalisation de nouveaux matériaux.^[66] Le C₆₀ semble aussi avoir un bel avenir dans la conception de matériaux pour la nanolithographie grâce à sa résistance aux radiations.^[67] Ses propriétés photo-physiques font de lui un excellent motif accepteur dans la conception de matériaux photo-actifs, pour la réalisation de panneaux solaires photovoltaïques. Le transfert d'électrons photo-induit est un processus essentiel dans la nature, il régit la croissance des bactéries et des plantes par la photosynthèse. Le C₆₀ a donc été associé à des chromophores tels que le ferrocène,^[68, 69] le tétratiafulvalène (TTF),^[70] des dérivés porphyriniques^[71-74] ou d'autres groupes électroactifs.^[75]

Dans le domaine médical, le C₆₀, de part sa toxicité comme antibactérien, s'est vu ouvrir de vastes domaines d'activité biologique.^[76] Des dérivés du C₆₀ ont montré une activité dans la thérapie photo-dynamique^[77] par leur action sur les brins d'ADN. Certains dérivés du C₆₀ ont eu une activité inhibitrice de la HIV-1 protéase^[78-80] et d'autres présentent des propriétés neuroprotectrices.^[81] D'autres dérivés ont présenté des activités intéressantes pour l'imagerie médicale.^[75, 82, 83]

1.3 Les fullerènes mésomorphes

1.3.1 Les cristaux liquides

1.3.1.1 Généralités

C'est la collaboration entre le botaniste Friedrich Reinitzer^[84] et le physicien Otto Lehman,^[85] à la fin du XIX^{ème} siècle, qui a permis la découverte d'un état intermédiaire entre un solide et un liquide. Ils nommeront cet état « cristal liquide ».^[86] Cet état possède des propriétés propres qui résultent des solides pour son caractère ordonné et organisé, et des liquides pour son caractère fluide et désorganisé.

Les cristaux liquides sont répartis dans deux grandes familles :

- ✓ les cristaux liquides *thermotropes* dont les propriétés mésomorphes s'observent en modifiant la température,
- ✓ les cristaux liquides *lyotropes* dont les propriétés sont influencées par la température de l'échantillon et par la concentration dans un solvant ou un mélange de solvants.
- ✓ Certains composés présentent des propriétés thermotropes et lyotropes, ils sont alors appelés cristaux liquides *amphotropes*.

De plus, les composés présentant un caractère liquide-cristallin ne se comportent pas toujours de la même manière, c'est ainsi que nous trouvons deux sous-classes : les cristaux liquides présentant des phases *monotropes* et les cristaux liquides présentant des phases *énantiotropes* (Figure 11). Les phases monotropes sont des phases métastables observées uniquement lors du refroidissement de l'échantillon alors que les phases énantiotropes sont thermodynamiquement stables et sont observées au chauffage et au refroidissement.

❖ Comportement énantiotrope :



❖ Comportement monotrope :

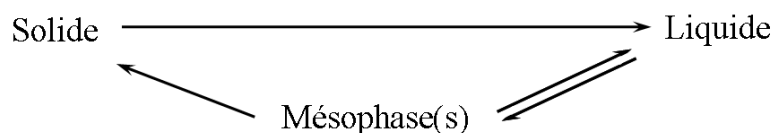


Figure 11 : comportement énantiotrope ou monotrope des cristaux liquides

1.3.1.2 Organisation structurale

Les phases liquides-cristallines observables, pour des composés thermotropes, peuvent être partagées en plusieurs classes. Cette classification est étroitement liée à la forme générale de la molécule (Figure 12). Ainsi, des composés ayant une forme semblable à un bâtonnet sont dits *calamitiques*, les molécules assimilables à la forme d'un disque sont dites *discotiques* et les molécules ayant une forme comparable à un boomerang sont appelées *bananes*.

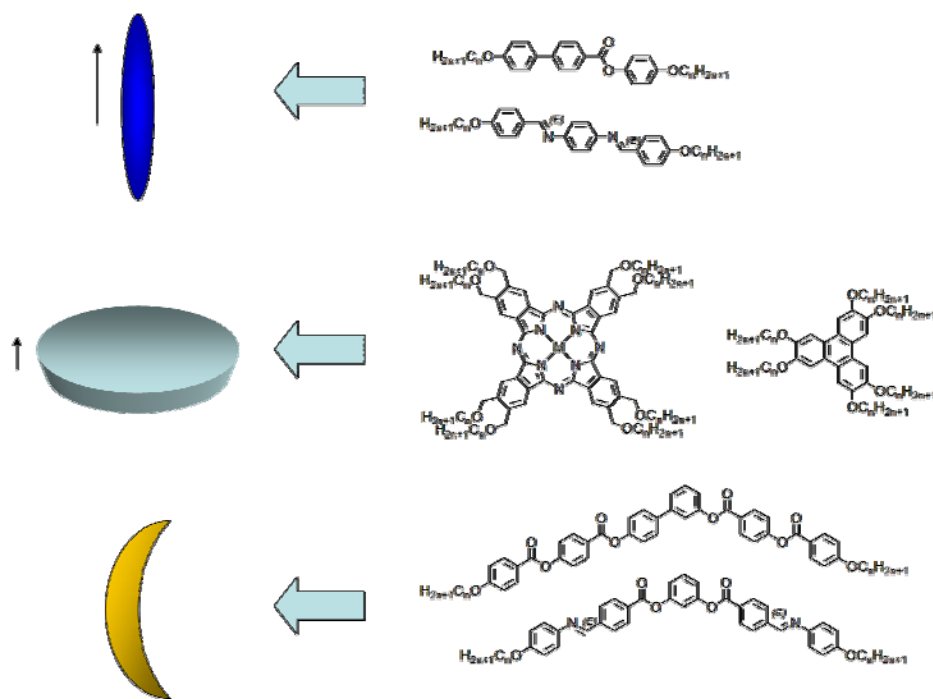


Figure 12 : grandes classes de cristaux liquides thermotropes

Les cristaux liquides, de part leur caractère ordonné, sont caractérisés par un degré d'ordre orientationnel et/ou positionnel. Pour un liquide, nous parlons d'état *isotrope*, car aucune organisation de position ou d'orientation n'est visible. Ainsi, les mésophases peuvent être classées selon le degré d'organisation des molécules.

Dans ce travail, seuls des composés de type calamitiques ont été étudiés, c'est pourquoi, seules leurs descriptions seront détaillées par la suite.

Les cristaux liquides de molécules calamitiques

Pendant longtemps, seules des molécules de forme allongée comme des bâtonnets étaient considérées comme des composés pouvant présenter un caractère liquide-cristallin thermotrope.

Les phases formées par des composés calamitiques sont regroupées dans deux catégories :

- ✓ les phases *nématiques* notées N, du grec *Nématos* = *fil*
- ✓ les phases *smectiques* notées Sm, du grec *Smegma* = *savon*

La phase nématique (N) est la mésophase liquide-cristalline la moins ordonnée et celle qui se rapproche le plus de l'état isotrope des liquides. Les molécules, dans cette mésophase, n'ont aucun ordre positionnel; cela signifie que leur centre de gravité est posé aléatoirement dans l'espace. Le seul reliquat de la structure des solides est une orientation préférentielle dans une direction de l'espace, définie par le vecteur directeur $\vec{n}$, mais reste libre de se déplacer dans l'espace. Ceci se traduit par une grande fluidité de cette phase (*Figure 13*).

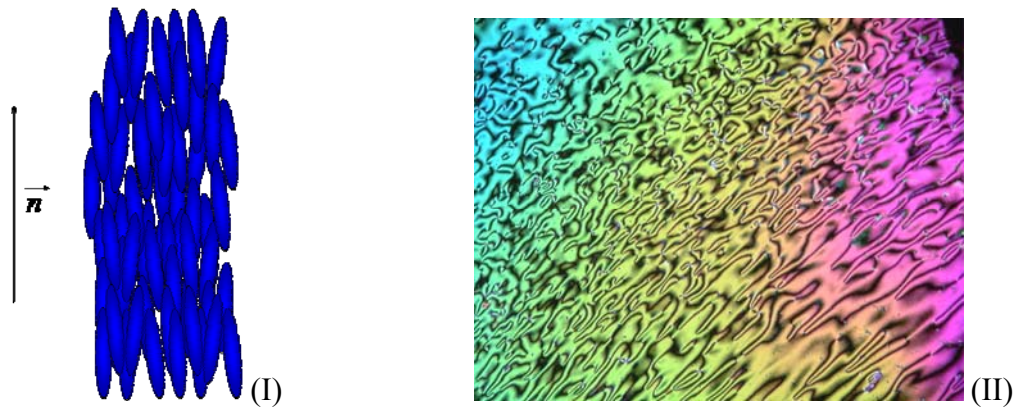


Figure 13 : représentation schématique d'une phase nématique (I)
et photographie au MOP d'une phase nématique présentant une texture de type schlieren (II)

Les phases smectiques (Sm) sont des phases de type lamellaire organisées en forme de couches. Il existe une grande variété de phases smectiques (SmA, SmB, SmC, etc...) où chacune se distingue des autres phases lamellaires par la position des molécules les unes par rapport aux autres dans la couche. Ces mésophases présentent un degré d'organisation supérieur à la phase nématique.

Dans la *phase smectique A (SmA)*, les molécules sont placées aléatoirement dans des couches équidistantes les unes des autres, de manière à avoir l'orientation préférentielle du vecteur directeur $\vec{n}$ perpendiculaire à la couche (*Figure 14*).

Dans la *phase smectique C (SmC)*, contrairement à la phase SmA, les molécules ne sont pas orientées perpendiculairement aux couches mais sont inclinées d'un angle Ψ par rapport au vecteur directeur $\vec{n}$ (*Figure 14*).

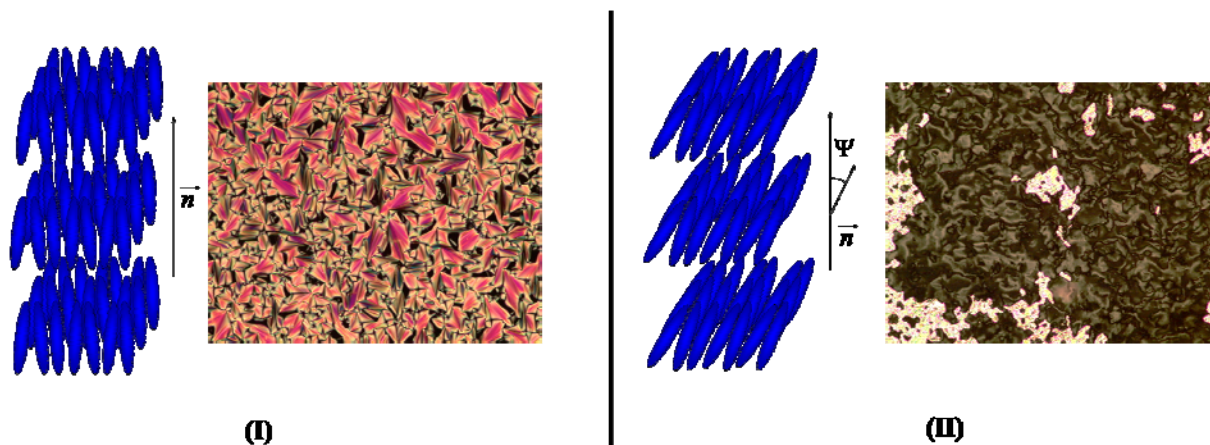


Figure 14 : représentations schématiques et photographies au MOP d'une phase smectique A (I) et d'une phase smectique C (II)

Les *phases smectiques B (SmB)*, *smectiques I (SmI)* et *smectiques F (SmF)* sont trois autres types de phases lamellaires. Elles ont en commun le fait d'être caractérisées par un ordre positionnel au sein des couches, contrairement aux deux exemples précédents. En effet, les molécules calamitiques s'organisent selon les arrêtes d'un hexagone dans la couche (Figure 15). Les phases SmI et SmF découlent de la SmB en présentant une inclinaison de cette position en hexagone.

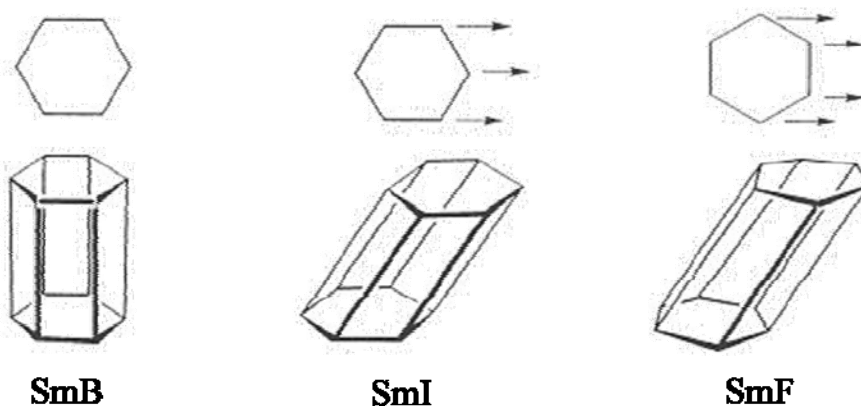


Figure 15 : représentations schématiques des phases smectiques B, I et F

Les cinq phases smectiques présentées ci-dessus sont considérées comme les cinq « vraies » phases liquides-cristallines smectiques. Il existe d'autres phases smectiques telles que la phase smectique G (SmG) ou encore la phase smectique H (SmH), qui sont considérées plus comme des cristaux désordonnés. Ces phases ne seront pas plus détaillées.

Les cristaux liquides de molécules chirales

Les molécules portant un centre de chiralité montrent, lorsqu'elles forment des mésophases, que ce carbone asymétrique influence l'organisation macroscopique et les propriétés physiques qui en découlent.

Ainsi, pour les molécules calamitiques, nous pouvons trouver la *phase nématique chirale*, notée N^* (anciennement appelées phase cholestérique) et des *phases smectiques chirales*, notées Sm^* . L'organisation macroscopique de ces phases chirales est différente de leurs homologues non chirales, à l'exception des SmA et SmB dont l'organisations ne peut pas varier, mais où des différences s'observent au niveau de leurs propriétés physico-chimiques.

Dans le cas où les différences d'organisations sont possibles, nous pouvons observer la répartition des molécules qui tend à former, à longue distance, des hélices. Chaque couche est légèrement décalée par rapport à la précédente. Le vecteur directeur de chaque couche décrit ainsi une hélice (*Figure 16*).

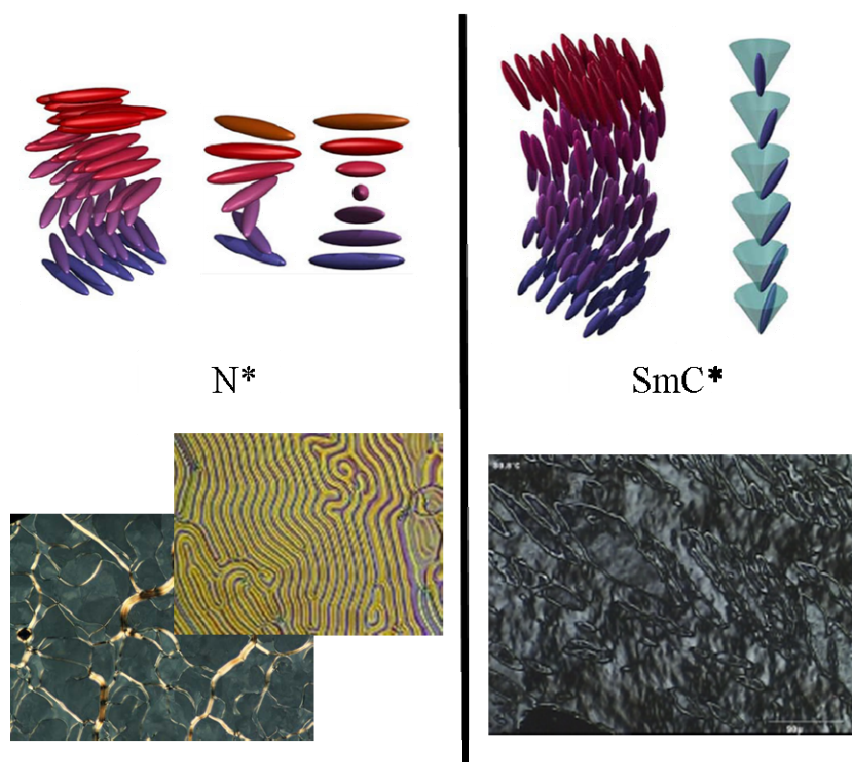


Figure 16 : représentations schématisques des phases nématique N^* et smectique SmC^* et leur texture observable au MOP

Les phases SmI* et SmF* subissent les mêmes modifications d'organisation, par rapport aux phases SmI et SmF correspondantes, que la phase SmC* par rapport à la phase SmC. Il existe aussi d'autres types de phases chirales particulières dites « frustrées », les *phases bleues* (entre une N* et l'isotropisation) et les *phases à torsion de joint de grains* (entre une Sm et N* ou l'isotropisation).

1.3.1.3 Applications

Il faudra attendre les années 1970 pour qu'apparaissent le premier intérêt industriel pour cet état de la matière, avec la découverte de Gray ^[87] de cristaux liquides cyanobiphényles et leur utilisation dans la conception d'unités d'affichage nématique torsadé. Depuis cette époque, et de plus en plus de nos jours, les cristaux liquides représentent un marché mondial colossal et un intérêt croissant auprès du grand public. Cela est dû à la multiplication des appareils électroniques tels que les montres, les calculatrices, pour les premières applications, puis la multiplication des systèmes d'affichage LCD,^[88] des appareils photographiques, des téléphones portables, des diodes DELO (*angl.* : OLED) et des ordinateurs portables. Leurs propriétés thermo-optiques permettent de modifier une couleur en fonction de la température par l'incorporation de ces derniers dans des peintures ou encres, de mesurer la température ou encore de rendre des vitrages opaques ou translucides. De plus, la prise de conscience environnementale, la flambée du coût de l'énergie pétrolière et la raréfaction des métaux précieux augurent de belles découvertes et applications telles que les cellules photovoltaïques organiques.

1.3.2 Les cristaux liquides du fullerène

Le premier C₆₀ mésomorphe a été publié par Deschenaux *et al.* ^[89] en 1996. Il s'agit d'un malonate greffé par cyclopropanation.^[47] Ce malonate symétrique porte de chaque côté un ester de cholestéryle (*Figure 17*).

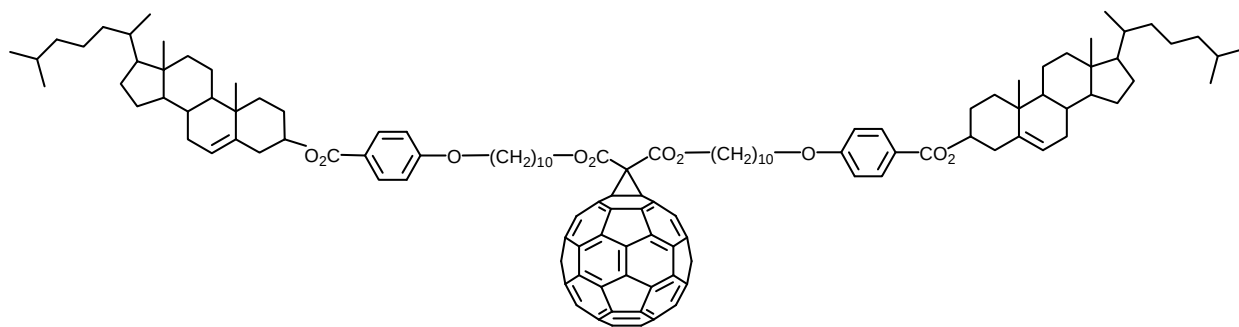


Figure 17 : premier dérivé liquide-cristallin du fullerène (I $\rightarrow$ SmA (190°C) $\rightarrow$ Cr (146°C))

Contrairement au malonate qui présente trois mésophases (phase bleue, N* et SmA), ce premier C₆₀ mésomorphe ne présente qu'une phase SmA monotrope. A partir de ce moment, Deschenaux *et al.* ont synthétisé et décrit un grand nombre de dendrimères mésomorphes^[90, 91] pour contrer le caractère du C₆₀ à former des agrégats et pour stabiliser les mésophases (Figure 18). Les dendrimères ont aussi permis de donner le caractère mésomorphe désiré aux composés synthétisés.^[91-93]

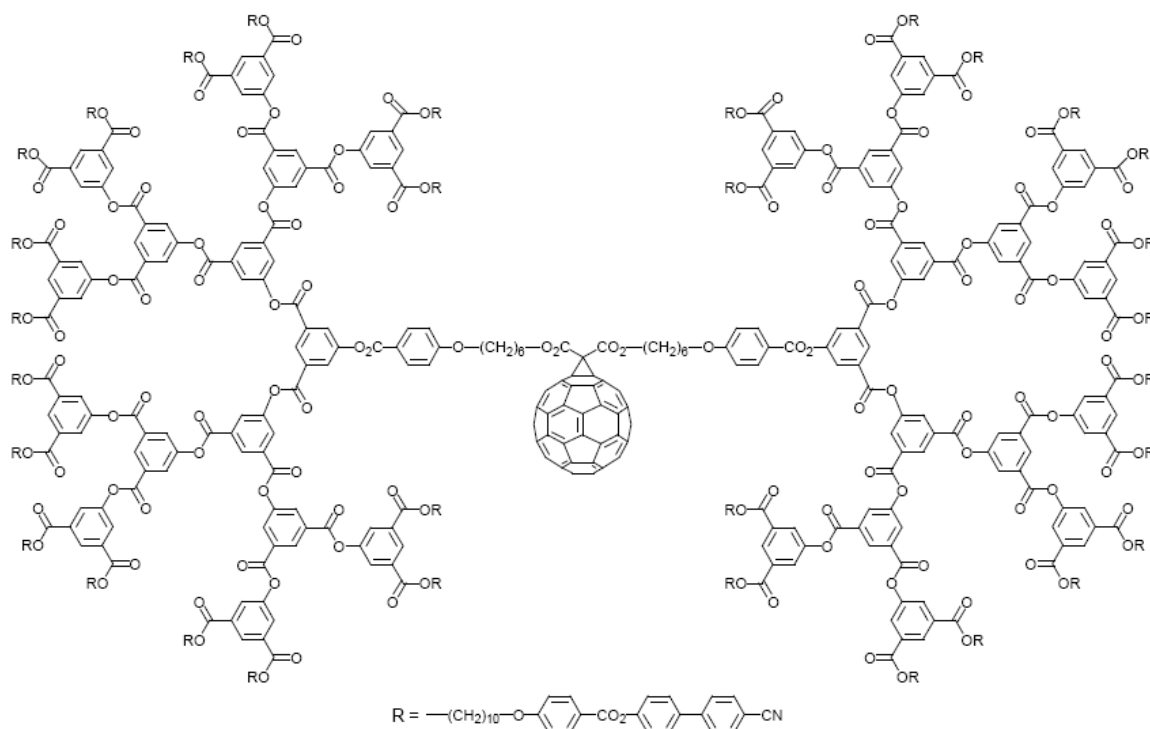


Figure 18 : exemple de dendrimère cyanobiphényle développé par Deschenaux *et al.*^[91] pour le C₆₀ (SmA $\rightarrow$ I (252°C); T_g : 54°C)

En 2000, un autre concept a été utilisé par l'équipe de Nierengarten.^[94] Un fullerène a été incorporé entre deux unités cyclotrivratriylènes (CTV) substituées par un aromatique, portant trois dodécyloxy sur toutes les positions. Ce composé (*Figure 19*) a montré une phase nématique ainsi qu'une phase cubique.

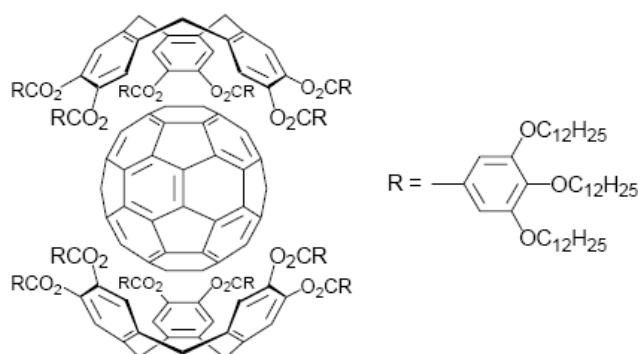


Figure 19 : composé CTV- C_{60} de Nierengarten *et al.* ^[94]

En 2002, Nakamura *et al.* ^[35] ont choisi d'utiliser le C_{60} comme unité rigide du mésogène (*Figure 20*). Ils ont pu observer la formation de mésophases thermotropes (colonnaire hexagonale) et lyotrope (nématique colonnaire et colonnaire hexagonale dans le dodécane).

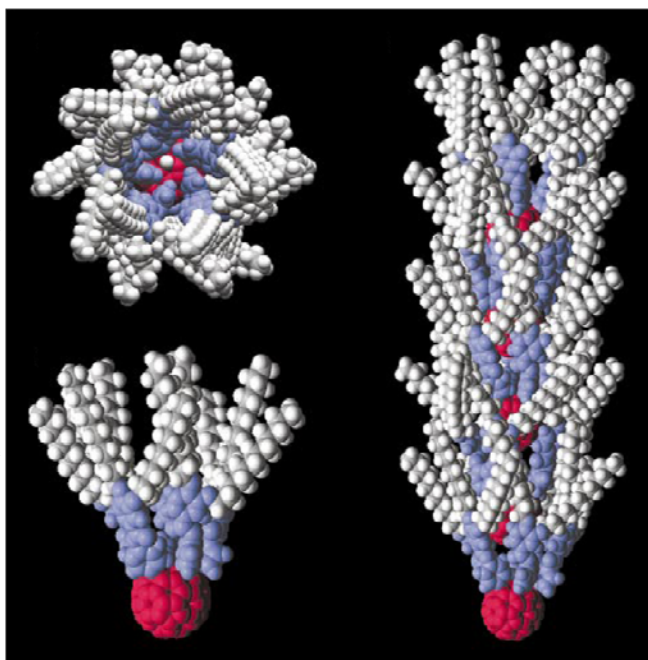
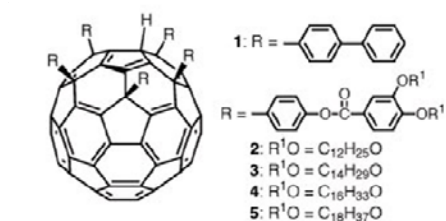


Figure 20 : fullerènes conique de Nakamura

1.4 Les poly-adduits du C_{60}

Comme nous avons pu le voir précédemment, l'étude des poly-adduits du C_{60} a commencé avec la séparation des régioisomères formés lors de plusieurs additions.^[50, 51] Un grand nombre d'hexa-adduits sont décrits dans la littérature. La conception et le développement de téthers directeurs ont permis de diminuer le nombre de régioisomères possibles et ainsi d'influencer, par l'encombrement, les additions successives. Ainsi, par l'utilisation du *tether* utilisé dans les voies **I** et **II** vues précédemment (*Figure 10*), Diederich *et al.*^[53, 54] ont synthétisé plusieurs poly-adduits du fullerène en contrôlant les orientations des additions.

En 1994, Hirsch *et al.* ont cherché à étudier la régiosélectivité « naturelle » d'un poly-adduit.^[95] Ils sont partis d'un tris-adduit *e,e,e* et ont observé une augmentation de la sélectivité en augmentant une par une le nombre de cyclopropanation sur le C_{60} . Le tétra-adduit de symétrie C_s avec quatre cyclopropanes en position *e,e,e,trans-1* est largement majoritaire avec un rendement de 64%. A partir de la cinquième cyclopropanation, un seul composé est formé. Le penta-adduit de symétrie C_{2v} portant tous les malonates sur une seule face du C_{60} en position *e* est isolé. La sixième cyclopropanation n'a formé, elle aussi, qu'un seul hexa-adduit *tout-e*, avec une symétrie T_h . Deux années plus tard, Hirsch *et al.*^[96] mettent au point une nouvelle méthodologie de synthèse, qui permet, par l'intermédiaire de la 9,10-diméthylantracène (DMA), d'orienter régiosélectivement six cyclopropanations simultanées, à partir du C_{60} nu, avec un rendement d'environ 50%.

Cette nouvelle méthode de synthèse, nommée *Bingel-Hirsch*, a permis de synthétiser le premier hexa-adduit mésomorphe du C_{60} . En 1999, une collaboration entre Deschenaux et Hirsch a permis de rendre un C_{60} liquide-cristallin non pas par l'ajout d'un dendrimère sur ce dernier, mais par la multiplication de cyclopropanations de petites unités cyanobiphényles, conduisant à un hexa-adduit *tout-e* (*Figure 21*).^[97] Cet hexa-adduit a montré une phase SmA énantiotrope entre 80 et 133°C.

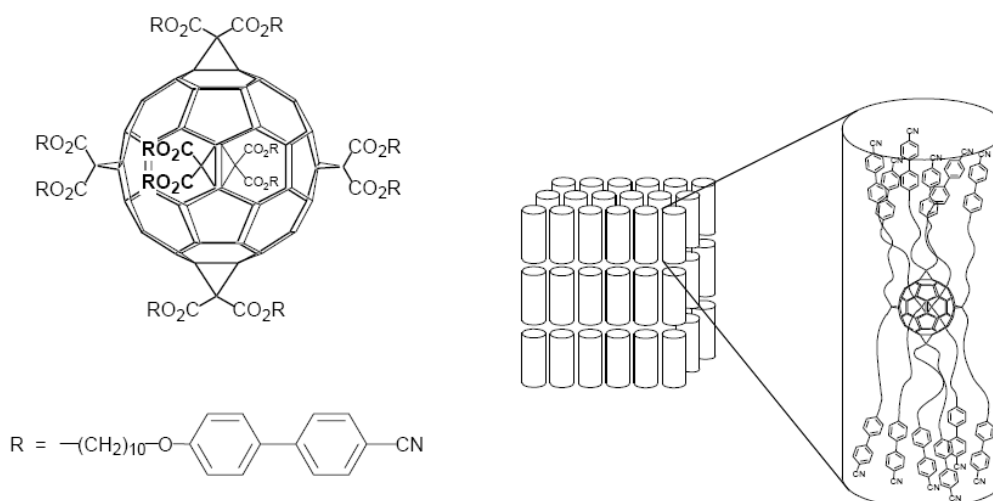


Figure 21 : hexa-adduit mésomorphe de Deschenaux et Hirsch

En cette même année 1999, Diedrich *et al.* explorent les propriétés mésomorphes des poly-adduits ^[56] et montrent qu'en augmentant le nombre de mésogènes sur la structure, le mésomorphisme est généré. Ainsi, avec deux mésogènes cyanobiphényle, aucun mésomorphisme n'apparaît, avec quatre mésogènes, seule une phase nématique est observée lors du premier chauffage, alors qu'à partir de six mésogènes, une mésophase non-identifiée stable est obtenue.

Un an plus tard, Rubin *et al.* ^[65] réussissent, grâce au *tether* qu'ils ont décrit peu avant, à différencier toutes les positions équatoriales d'un hexa-adduit. Ils arrivent ainsi, en protégeant le C₆₀ par ce *tether* et en clivant la partie rigide supérieure de ce dernier (sans toucher aux « attaches » issues de la Diels-Alder), à additionner six motifs différents.

Depuis, de nombreux travaux publiés dans la littérature montrent la synthèse d'hexa-adduits du C₆₀. Quelques travaux, comme ceux de Sun *et al.* ^[98, 99] cherchent à améliorer la méthodologie de Hirsch. Sur l'ensemble des poly-adduits, très peu étaient mésomorphes jusqu'à récemment, où Felder-Flesch *et al.* ^[100-102] ont publié trois nouveaux hexa-adduits mésomorphes, dont un peut aussi former des films de Langmuir-Blodgett. D'autre part, Deschenaux *et al.* ^[103] ont synthétisé le premier hexa-adduit mésomorphe optiquement-actif formant une phase nématique chirale (Figure 22).

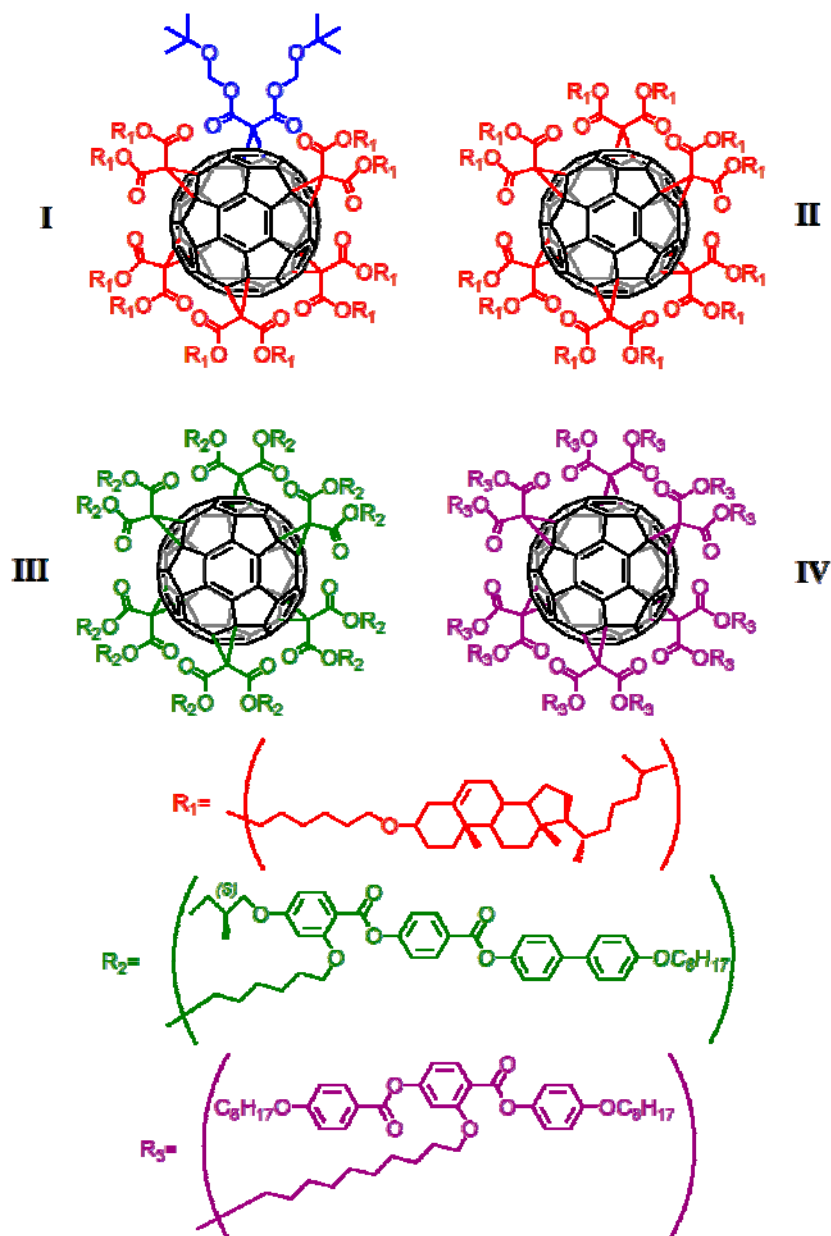


Figure 22 : les quatre hexa-adduits mésomorphes de la littérature

Les composés **I** et **II** ont été synthétisés par Felder-Flesch *et al.* en utilisant la méthodologie de Hirsch. Les hexa-adduits **I** et **II** ont montré une phase SmA énantiotrope, respectivement entre 40 et 180°C, et entre 45 et 165°C.^[101] Le composé **I** est ensuite traité pour déprotéger l'acide carboxylique^[102] et montre des propriétés amphiphiles intéressantes pour la formation de films de Langmuir-Blodgett; par contre, ce composé acide n'a pas montré de biréfringence lors de la formation des films.

Le composé **III** est le premier hexa-adduit montrant une phase autre qu'une SmA. Il a été synthétisé par Deschenaux *et al.*^[103] en utilisant la méthodologie de Hirsch et a montré

une phase N* entre 47 et 103°C. C'est le premier exemple d'une hexa-addition montrant qu'il est possible d'obtenir des mésophases sans dendrimère sur le C₆₀.

Le composé **IV**, synthétisé par le même procédé ^[100] que les précédents, renforce et confirme le principe selon lequel les hexa-additions sont une bonne alternative aux dendrimères. Le produit **IV** a ainsi développé une phase énantiotrope N à température ambiante (entre 13 et 60°C).

1.5 Les bis-méthanofullerènes

Actuellement, dans la littérature, il existe quelques exemples de bis-fullerènes (*Figure 23*),^[104-106] mais très peu d'études portent sur le mésomorphisme des composés portant plusieurs C₆₀. La plupart des travaux cherchent à augmenter la densité du C₆₀ dans la structure pour étudier les propriétés physico-chimiques. Cette augmentation de la quantité du C₆₀ dans la structure peut se faire notamment par la synthèse de fullerodendrimères.^[107-110]

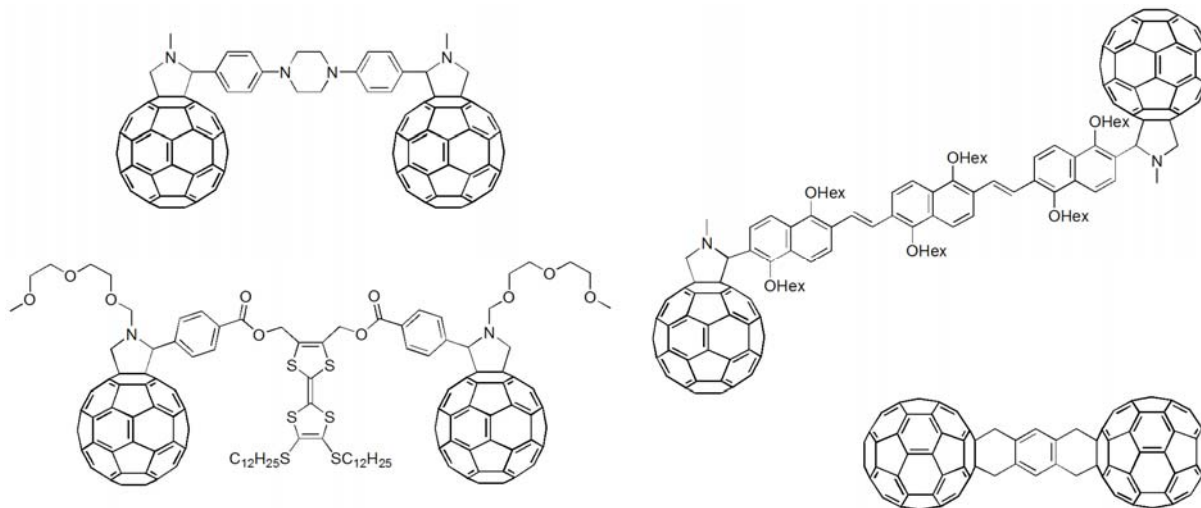


Figure 23 : quelques exemples de bis-fullerènes

Peu d'études cherchent à comprendre les interactions qui peuvent survenir dans des composés riches en fullerènes et les modifications que cela entraîne sur l'organisation des mésophases.

Deux thèses ^[111, 112] ont cherché à augmenter la quantité de fullerènes dans les composés mésomorphes synthétisés; dans un premier temps, pour comprendre et mieux appréhender les interactions fullerène-fullerène pour des applications dans les polymères, et dans un deuxième temps, pour étudier le transfert d'électrons d'un ferrocène entre deux C₆₀.

- II -

But du travail

Le but de cette thèse est la synthèse et la conception de nouveaux composés contenant du C_{60} , et l'étude de l'influence de ce dernier sur l'organisation liquide-cristalline de matériaux thermotropes. Ce travail a été divisé en deux parties :

Dans un premier temps, notre objectif a été la conception et l'étude de la synthèse d'hexa-adduits du C_{60} avec deux idées directrices. La première était la synthèse d'un *tether* clivable pour orienter et contrôler les cyclopropanations sur le C_{60} afin de synthétiser des hexa-adduits mixtes [3 : 3]. La seconde était l'utilisation de la réaction de *Bingel-Hirsch* ^[96] pour la conception d'hexa-adduits [6 : 0] et [5 : 1]. Nous avons souhaité montrer par cette étude qu'il est possible de générer du mésomorphisme en ajoutant de petites structures malonyles sur le C_{60} sans passer par la synthèse de dendrimères.

Dans un deuxième temps, nous avons souhaité comprendre le comportement de plusieurs C_{60} dans une structure présentant des propriétés mésomorphes, et étudier l'influence de cette structure icosaédrique sur l'organisation. Nous avons pour cela choisi de synthétiser des composés chiraux mésomorphes portant deux C_{60} . Cette étude permettra de mieux comprendre les propriétés physico-chimiques des composés riches en C_{60} , et par analogie, d'aborder ce que pourrait être l'organisation et le mésomorphisme de composés contenant des nanotubes.

- III -

Hexa-adduits du fullerène

3.1 Introduction

Comme nous avons pu le constater dans le premier chapitre, depuis quelques années, la fonctionnalisation régiosélective du C_{60} est un enjeu majeur. De nombreuses études cherchent à améliorer la sélectivité et à contrôler le site de chaque addition. Lorsque trois positions équatoriales sont « protégées » en *e*, *e*, et *trans-1*, les trois dernières positions équatoriales sont différenciables car elles n'ont plus la même réactivité.^[53, 54] Rubin *et al.*^[65] ont montré la possibilité de contrôler l'addition de six motifs différents sur toutes les positions équatoriales, grâce au *tether* qu'ils ont mis au point (Figure 24).

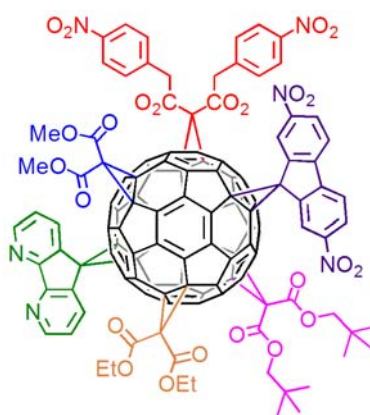


Figure 1 : hexa-adduit de Rubin possédant toutes les positions *e* différenciées

Nous nous sommes intéressés, avec l'aide du Dr. Allard, à la synthèse et à l'étude des propriétés des hexa-adduits « homogènes » et des hexa-adduits « mixtes ». Nous nous sommes fixés trois types d'hexa-adduits à synthétiser :

- ✓ Un hexa-adduit [6 : 0], où les six mésogènes identiques sont ajoutés sur le C_{60} selon la méthode de Hirsch.
- ✓ Un hexa-adduit [5 : 1], où deux mésogènes différents sont utilisés. Une penta-addition sur un mono-adduit conduira à l'hexa-adduit souhaité.
- ✓ Un hexa-adduit [3 : 3], où deux mésogènes différents sont utilisés en proportion égale. C'est à cette fin que nous nous sommes intéressés au *tether* synthétisé par Rubin, pour orienter et contrôler les trois premières additions avant les trois autres cyclopropanations.

Nous avons ainsi opté pour deux stratégies différentes, afin d'explorer la synthèse de ces trois types d'hexa-adduits; les voies de synthèses seront expliquées après la synthèse des mésogènes choisis.

3.2 Synthèses

3.2.1 Synthèse des mésogènes

Le choix des deux mésogènes, pour la synthèse des hexa-adduits, a été fait en souhaitant que ces deux malonates soient simples et qu'ils n'aient pas de domaine mésomorphe trop marqué, le but étant de générer du mésomorphisme en utilisant le C₆₀ comme point focal. Ainsi, le mésomorphisme serait généré par l'addition de six mésogènes et non en noyant le C₆₀ dans un ensemble possédant un caractère mésomorphe forçant ce dernier à être un élément dans un composé liquide-cristallin. Le choix s'est donc porté sur le cyanobiphényle, déjà exploité par Deschenaux *et al.* ^[113] lors de la synthèse du premier hexa-adduit mésomorphe, et sur un octyloxybiphényle pas encore présent dans la littérature.

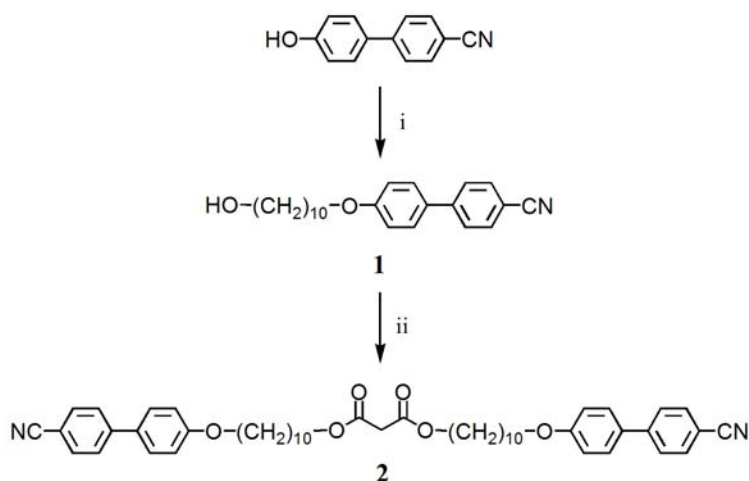


Schéma 1 : i) 10-bromodécane-1-ol, K₂CO₃, DMF, 70°C, 48 h, 86%;

ii) chlorure de malonyle, Et₃N, CH₂Cl₂, T.A., 24 h, 93%

Le malonate cyanobiphényle **2** (Schéma 1) est synthétisé en deux étapes. La première consiste à réaliser une étherification de Williamson, dans le DMF, entre le 4-hydroxy-4'-cyanobiphényle et le 10-bromodécane-1-ol, en présence de K₂CO₃, pour obtenir le mésogène **1**.

Le malonate **2** est ensuite obtenu par précipitation dans le cyclohexane du composé issu de l'estérification de l'alcool **1** avec le chlorure de malonyl en présence de Et₃N dans le CH₂Cl₂.

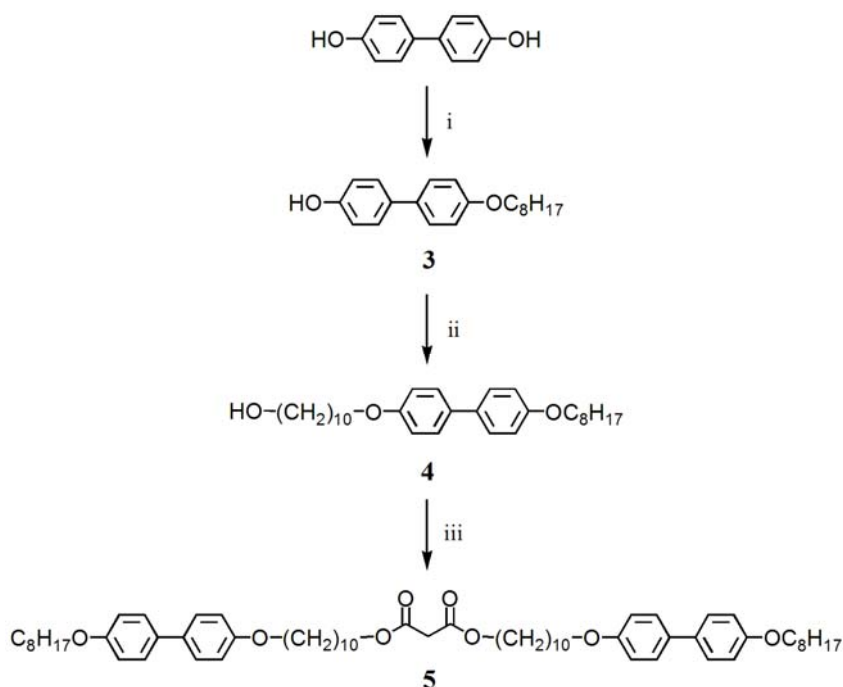


Schéma 2 : i) 1-bromooctane, KOH, éthanol, reflux, 40 h, 59%; ii) 10-bromodécane-1-ol, K₂CO₃, DMF, 70°C, 48 h, 73%; iii) chlorure de malonyl, Et₃N, CH₂Cl₂, T.A., 24 h, 86%

Le malonate octyloxybiphényle **5** (Schéma 2) est synthétisé en trois étapes. La première consiste à réaliser une étherification de Williamson, dans l'éthanol, entre le 4,4'-dihydroxybiphényle et le 1-bromooctane en présence de KOH, pour obtenir le composé **3** avec 59% de rendement. Le mésogène **4** est obtenu par une seconde étherification de Williamson entre **3** et le 10-bromodécane-1-ol en présence de K₂CO₃ dans le DMF. Le malonate **5** est obtenu par précipitation dans le cyclohexane du composé issu de l'estérification de l'alcool **4** avec le chlorure de malonyl en présence de Et₃N dans le CH₂Cl₂.

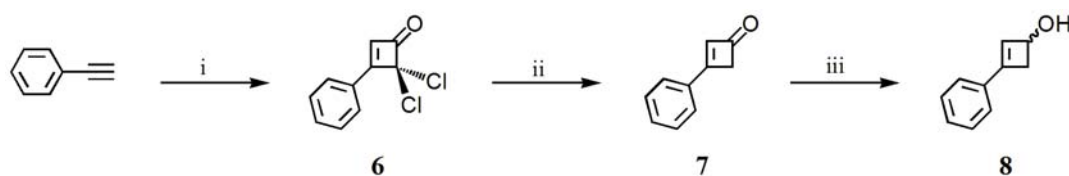


Schéma 3 : i) Zn(Cu), éther, POCl₃, chlorure de trichloroacétyle, Ar, reflux, 14 h, 97%; ii) Zn(Ag), TMEDA, AcOH, EtOH, Ar, T.A., 6 h, 85%; iii) CeCl₃·7H₂O, NaBH₄, MeOH, 0 °C, 1 h, 79%

La synthèse du *tether* se fait en neuf étapes semi-convergentes. La première partie (Schéma 3) correspond à la synthèse de la partie inférieure qui servira d'accroche sur le C₆₀ et la seconde partie (Schéma 4) correspond à la partie supérieure qui sert d'étai directeur rigide.

La synthèse i) du Schéma 3 est une cycloaddition [2+2] en présence de trichlorure de phosphore et d'un amalgame de zinc, Zn(Cu), aboutissant à la formation de la dichlorocyclobuténone correspondante. La déchloration de **6** pour obtenir **7** se fait en présence d'un autre amalgame de zinc. Cet amalgame a fait l'objet d'études pour améliorer les rendements médiocres. Initialement, l'amalgame Zn(Ag) était préparé par addition de 100 mg d'acétate d'argent sur 100 g de poudre de zinc à reflux dans 200 ml d'acide acétique. Le mélange est agité 30 secondes avant d'être rapidement refroidi puis décanté et lavé avec de l'éther. Or, selon l'étude de Clark *et al.*,^[114] l'utilisation d'un amalgame avec un rapport 30 mg d'acétate d'argent par gramme de zinc conduit à de meilleurs rendements. C'est cet amalgame, Zn(Ag), en présence de TMEDA et d'acide acétique dans l'éthanol, qui permet d'atteindre 85% de rendement pour la synthèse de **7**. La dernière réaction mise en œuvre pour obtenir la partie inférieure du *tether* est une réduction du carbonyl de **7**, par NaBH₄, en présence de CeCl₃, dans le méthanol, permettant d'obtenir **8**.

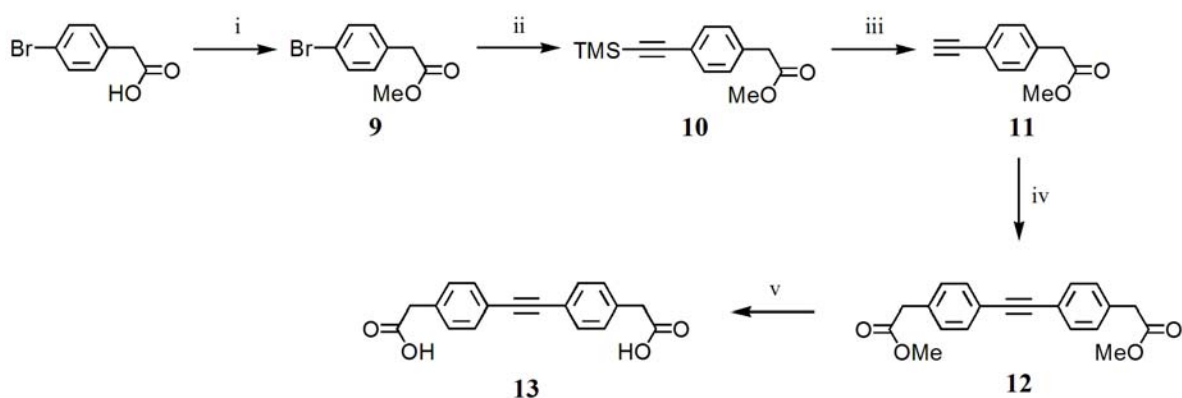


Schéma 4 : i) MeOH, DPTS, DCC, CH₂Cl₂, 0°C, 30 min puis T.A., 24 h, 98%; ii) triméthylsilylacétylène, Pd(PPh₃)₂Cl₂, PPh₃, CuI, Et₃N, 85°C, 1 nuit, 98%; iii) K₂CO₃, MeOH, T.A., 1 h, 88%; iv) Pd(PPh₃)₂Cl₂, PPh₃, CuI, Et₃N, 90°C, 1 nuit, 76%; v) KOH, H₂O, reflux, 3h, 96%

La partie supérieure du *tether* (Schéma 4) se fait en cinq étapes. Partant de l'acide 4-bromophénylacétique, nous obtenons sans difficulté l'ester de méthyle **9** correspondant, en présence de méthanol, de DCC et de DPTS dans le dichlorométhane. Le couplage de Sonogashira de la triméthylsilylacétylène sur **9** en présence de triphénylphosphine, de iodure de cuivre et de chlorure de bis(triphénylphosphine) de palladium(II), dans la triéthylamine,

conduit au composé **10**. Le clivage du groupe silyle, grâce au carbonate de potassium dans le méthanol, permet d'obtenir l'acétylène **11**. Ce dernier, grâce à un second couplage de Sonogashira sur **9**, permet d'obtenir la partie supérieure du *tether* **12** dont les acides sont protégés par des esters de méthyle. La saponification de **12** par l'hydroxyde de potassium fournit le diacide **13** correspondant.

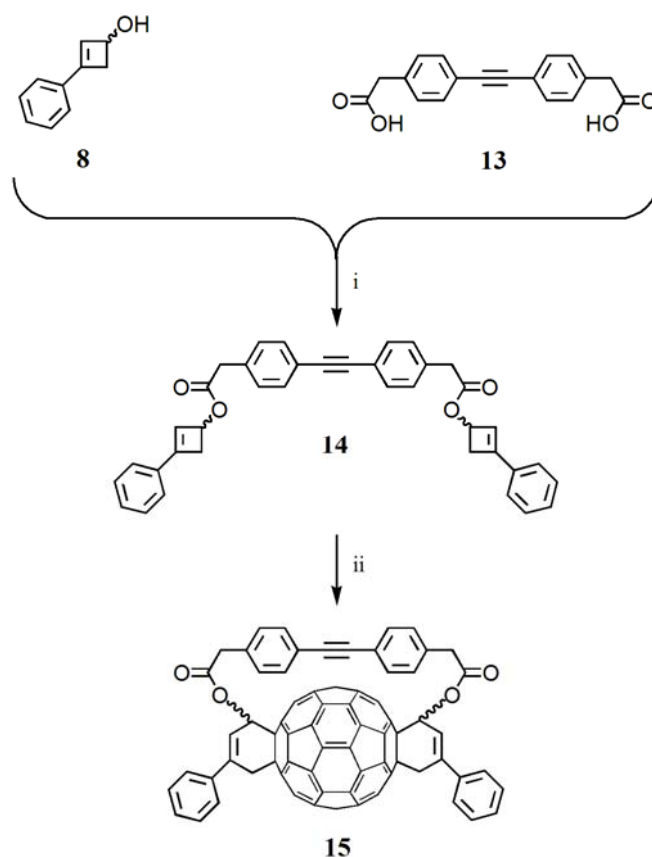


Schéma 5 : i) 1) **13**, chlorure d'oxalyle, THF, 0°C → T.A., 16 h; 2) **8**, pyridine, CH₂Cl₂, Ar, 0°C, 2 h, 54%; ii) toluène, C₆₀, Ar, reflux, 24 h, 13% de *trans*-1 et env. 40% de *trans*-2

Le *tether* **14** est obtenu en deux étapes (Schéma 5). La première étape est la formation du chlorure d'acide correspondant au diacide **13** par action du chlorure d'oxalyle dans le THF. Le chlorure d'acide ainsi formé, en présence de **8** et de pyridine dans le dichlorométhane, donne le *tether* **14**. La réaction de ce dernier et du C₆₀ dans du toluène à reflux permet d'obtenir les fullérotéthers *trans*-1 et *trans*-2 **15**. Lors de cette réaction de Diels-Alder, nous ne pouvons pas influencer les rapports conduisant aux *trans*-1 et *trans*-2. Ainsi le fullérotéther **15** *trans*-1 désiré est minoritaire avec un rendement avoisinant les 15%. De plus, nous pouvons observer que la réaction conduit à la formation de trois isomères (un composé *méso*)

fullérotéthers *trans*-1 et quatre isomères *trans*-2. Nous avons pour chacun les isomères (*R,R*), (*S,S*), (*R,S*) et (*S,R*).

3.2.2 Synthèse de l'hexa-adduit mixte grâce à un téther

Grâce au C₆₀ « protégé » par le *tether* comme il est décrit ci-dessus, il est alors envisageable de fonctionnaliser sélectivement trois positions équatoriales sur les quatre positions libres (dont une position est masquée) (Schéma 6).

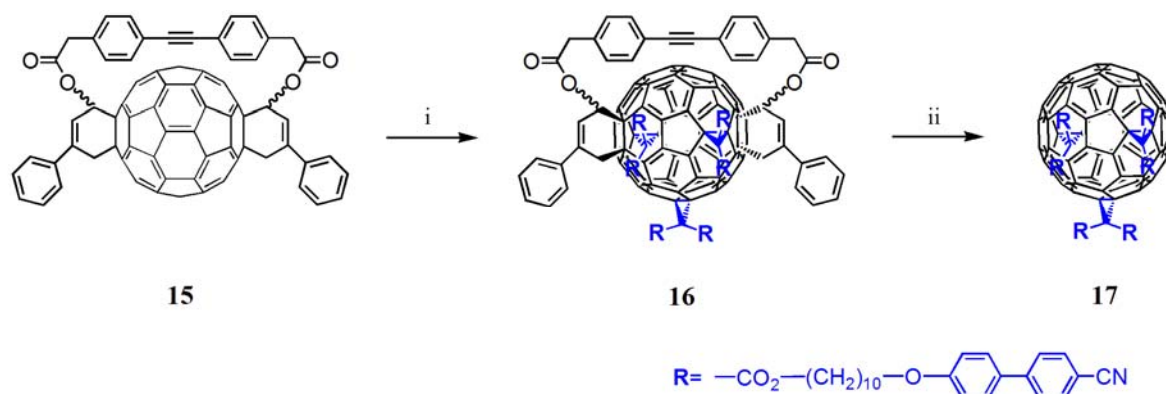


Schéma 6 : i) **2**, CBr₄, DBU, toluène, Ar, T.A., 24 h, 64%;

ii) DMAD, *p*-TsOH, toluène, N₂, reflux, 1 nuit, 21%

L'ajout de trois malonates cyanobiphényles sur le fullérotéther *trans*-1 **15** est réalisé de manière classique. La synthèse *in-situ* du dérivé bromé à partir du malonate et la cyclopropanation se font dans le toluène en présence de CBr₄ et de DBU pour donner le composé penta-adduit **16** avec un bon rendement. Une rétro-Diels-Alder sur le penta-adduit en présence de DMAD et de *p*-TsOH dans le toluène conduit au tris-adduit **17** avec un faible rendement. La succession des étapes, l'instabilité des produits intermédiaires du *tether* et l'enchaînement des faibles rendements en fin de parcours ne nous ont pas permis d'aller au-delà de cette étape.

3.2.3 Fonctionnalisations directes [6 : 0] et [5 : 1]

Une seconde méthode possible pour la synthèse d'hexa-adduits est la méthode de Bingel-Hirsch.^[96] Utilisée uniquement pour la synthèse d'hexa-adduits symétriques au début de ce travail, elle nous a permis d'obtenir des hexa-adduits mixtes.

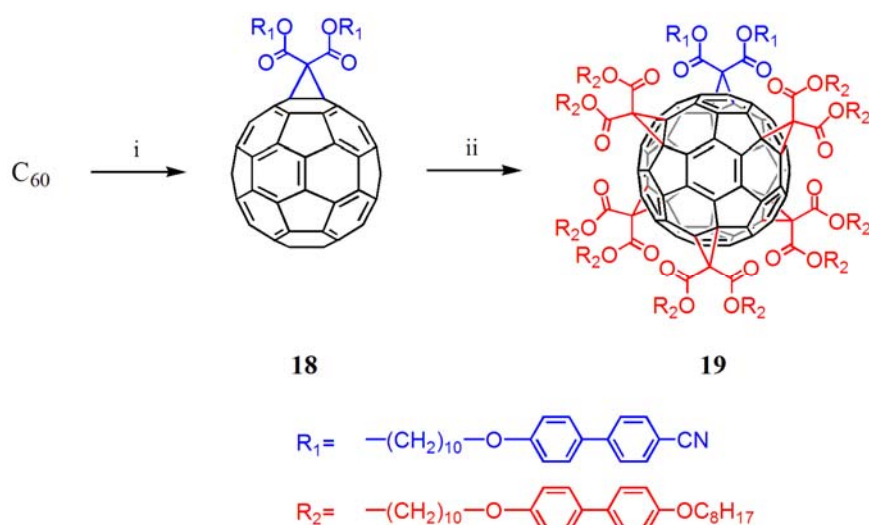


Schéma 7 : i) **2**, I₂, DBU, toluène, Ar, T.A., 19 h, 92%;

ii) DMA, toluène, Ar, T.A., 2 h; **5**, CBr₄, DBU, toluène, Ar, T.A., 1 nuit

La synthèse de l'hexa-adduit mixte **19** (Schéma 7) s'effectue en deux étapes. Le malonate **2** est mis en solution en présence de C₆₀, de DBU et d'iode (I₂) dans le toluène, pour générer *in situ* l'iodure de malonyle nécessaire à la cyclopropanation de Bingel, aboutissant au mono-adduit **18** avec un très bon rendement. La seconde étape s'effectue en deux temps. En premier lieu, le mono-adduit **18** est mis en solution en présence de DMA dans le toluène pour former l'hexa-adduit **18**(DMA)₅ avec une entité anthracène sur chaque position équatoriale du C₆₀. Dans un deuxième temps, le malonate **5**, le CBr₄ et la DBU sont ajoutés. L'hexa-adduit mixte [5 : 1] **19** est ainsi obtenu après de multiples chromatographies sur colonnes de gel de silice, plaques semi-préparatives, colonnes de gel d'exclusion stérique et injections en HPLC. Une analyse par spectrométrie de masse nous a permis d'observer un seul et unique pic correspondant à l'hexa-adduit mixte [5 : 1] **19**.

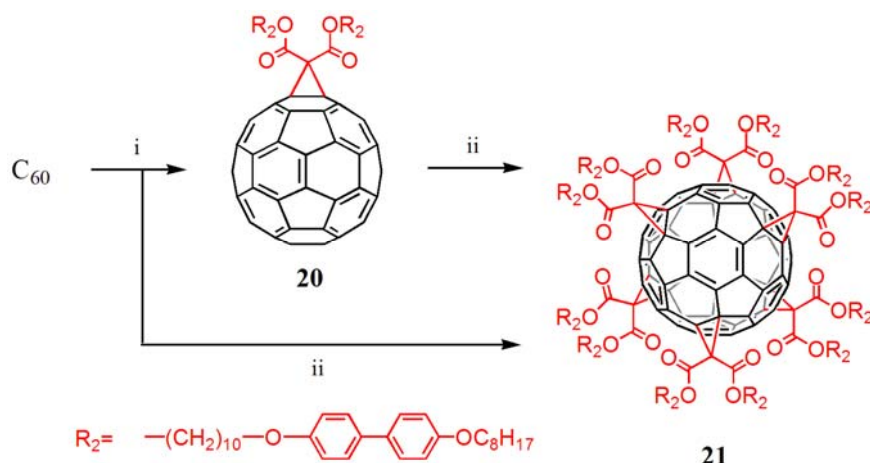


Schéma 8 : i) **15**, I₂, DBU, toluène, Ar, T.A., 19 h, 51%;

ii) DMA, toluène, Ar, T.A., 2 h; **15**, CBr₄, DBU, toluène, Ar, T.A., 1 nuit

La synthèse de l'hexa-adduit **21** (Schéma 8) peut être réalisée en une ou deux étapes. Le mono-adduit **20** est synthétisé grâce à la réaction de *Bingel* en générant, comme précédemment, le iodure de malonate *in situ* à partir de **5** en présence de CBr₄ et de DBU, dans le toluène. L'hexa-adduit symétrique [6 : 0] **21** peut alors être synthétisé à partir de **20**, par une penta-addition, ou à partir du C₆₀ directement. Dans les deux cas, la réaction est réalisée en deux temps, le premier étant la réaction de la DMA pour former le poly-adduit *tout-e* correspondant, le second étant la réaction du bromure de malonyle, formé *in situ*, à partir de **5** en présence de CBr₄ et de DBU, dans le toluène sur ce poly-adduit afin d'aboutir à l'hexa-adduit **21**. Dans les deux cas, l'hexa-adduit octyloxybiphényle [6 : 0] n'a pas pu être entièrement purifié, quelque soit la méthode utilisée. Les analyses par spectrométrie de masse ont révélé, non seulement l'obtention de l'hexa-adduit [6 : 0] **21** désiré, mais aussi la présence de traces de penta-adduit.

Devant les difficultés rencontrées pour obtenir les hexa-adduits **19** et **21** purs et en quantité suffisante, nous avons essayé de reproduire les résultats de la synthèse publiés par Deschenaux *et al.* en 1999.^[113] La seule modification que nous avons apportée est l'utilisation du mono-adduit cyanobiphényle **18** comme produit de départ au lieu du C₆₀ (Schéma 9).

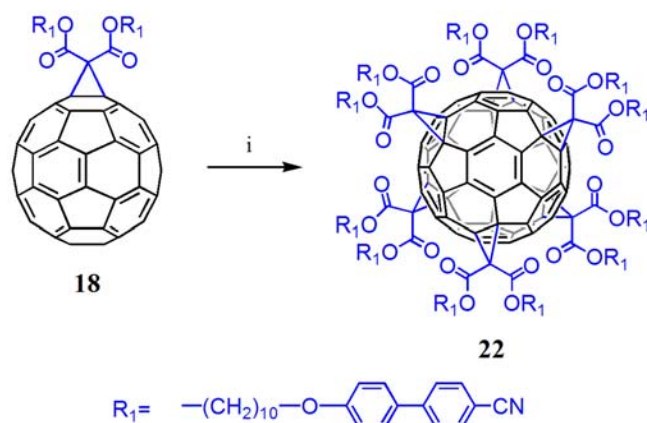


Schéma 9 : i) DMA, toluène, Ar, T.A., 2 h; **12**, CBr₄, DBU, toluène, Ar, T.A., 1 nuit

L'hexa-adduit [6 : 0] **22** cyanobiphényle décrit par Deschenaux *et al.* a donc été synthétisé en deux temps, comme dans les cas précédents, à partir du mono-adduit. Il s'est avéré que la purification de ce composé est beaucoup plus aisée. Ainsi, de simples colonnes de gel de silice et des plaques préparatives successives ont permis de le rendre rapidement plus propre que les hexa-adduits **19** et **21**. Une très grande différence de polarité est observée entre le C₆₀ seul, le mono-adduit **18** et l'hexa-adduit **22**, alors que très peu de différence de polarité est observée entre le C₆₀ seul, le mono-adduit **20** et les hexa-adduits **19** et **21**, bien que **19** soit légèrement plus polaire que **20** et **21**. Ceci a rendu la purification de l'hexa-adduit [6 : 0] **22** plus facile que pour les composés [5 : 1] **19** ou [6 : 0] **21**.

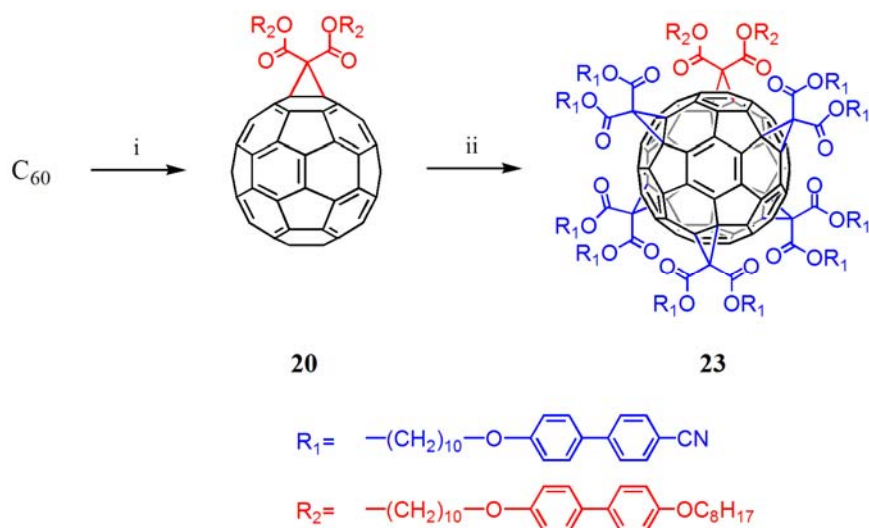


Schéma 10 : i) **5**, I₂, DBU, toluène, Ar, T.A., 19 h, 51%;
 ii) DMA, toluène, Ar, t.a., 2 h; **2**, CBr₄, DBU, toluène, Ar, T.A., 1 nuit, 7%

L'hexa-adduit mixte [5 : 1] **23** ^[115] (Schéma 10) est synthétisé de la même manière que **19**. Le mono-adduit **20** est mis en solution dans le toluène en présence de DMA afin d'obtenir l'hexa-adduit *tout-e* **20**(DMA)₅, non isolé, avant de générer, *in situ*, le bromure de malonyle à partir du malonate **2**, de CBr₄ et de DBU. La substitution des motifs anthracène par une cyclopropanation irréversible donne un mélange de poly-adduits. L'ensemble est ensuite purifié par colonne de gel de silice suivie de chromatographies sur plaques semi-préparatives. Cette étape de purification par couches épaisses (CE) a été l'étape déterminante pour la séparation des poly-adduits afin d'obtenir l'hexa-adduit mixte [5 : 1] **23** désiré. Elle nous a permis de purifier le mélange des différents poly-adduits présents et d'isoler la plus grande quantité possible d'hexa-adduit. La fraction contenant le produit recherché est reconnaissable sur plaque par sa couleur jaune intense. Une fois cette fraction isolée, elle a été précipitée dans le méthanol puis contrôlée par les différentes analyses effectuées et décrites ultérieurement dans ce document. Une dernière purification par HPLC semi-préparative a été nécessaire à l'issue de ces purifications par couches épaisses afin d'obtenir **23** avec 7% de rendement.

Nous avons eu, pour ce sujet d'étude, deux grosses difficultés de synthèse et de purification. En effet, pour la synthèse des hexa-adduits mixtes [3 : 3], le grand nombre d'étapes pour la synthèse du fullerotéther *trans-1* et la rétro-Diels-Alder après avoir ajouté les trois premiers malonates ont été les facteurs limitants pour l'aboutissement de cette voie. La très faible quantité du tris-adduit **17** ne nous a pas permis d'aller au-delà de cette étape et a été tout juste suffisante pour les caractérisations. Par contre, l'obtention d'un seul et unique produit à chaque étape permet d'envisager, dans le cas de réactions plus efficaces, d'obtenir une grande quantité d'hexa-adduits mixtes [3 : 3] différents. Cette voie de synthèse a l'avantage de contrôler l'orientation de chaque addition sur le C₆₀. Dans le cas des hexa-adduits [5 : 1] et [6 : 0], mis-à-part les faibles rendements des hexa-additions, le problème majeur a été le manque de différenciation au niveau de la polarité des hexa-adduits portant cinq ou six malonates octyloxybiphényle. L'obtention des hexa-adduits **19** et **21** purs s'est révélée être particulièrement difficile mais les analyses de masses réalisées ont montré la présence du poly-adduit désiré. Toutefois, nous n'avons pas pu isoler une quantité significative pour d'autres analyses. L'obtention de l'hexa-adduit mixte **23** en quantité suffisante a, en revanche, été possible grâce à l'utilisation du malonate cyanobiphényle ayant une polarité beaucoup plus prononcée. Malgré cela, cette deuxième stratégie de synthèse, plus

rapide d'un point de vue synthétique, est une bonne alternative et un outil supplémentaire pour la conception de poly-adduits mixtes.

3.3 Caractérisations et propriétés

3.3.1 Caractérisations des produits intermédiaires pour la synthèse d'hexa-adduit mixte grâce à un téther

Tous les composés nouveaux, ou déjà décrits dans la littérature, ont été caractérisés par RMN ^1H . Les RMN du carbone n'ont pas été réalisées, sauf à de rares exceptions. Seuls les spectres du proton les plus intéressants seront décrits dans cette partie. De plus, des analyses élémentaires, des spectres UV-Vis et des analyses de masse ont été effectués sur les composés clefs de la synthèse. Dans de plus rares cas, nous avons aussi effectué une analyse HPLC des produits.

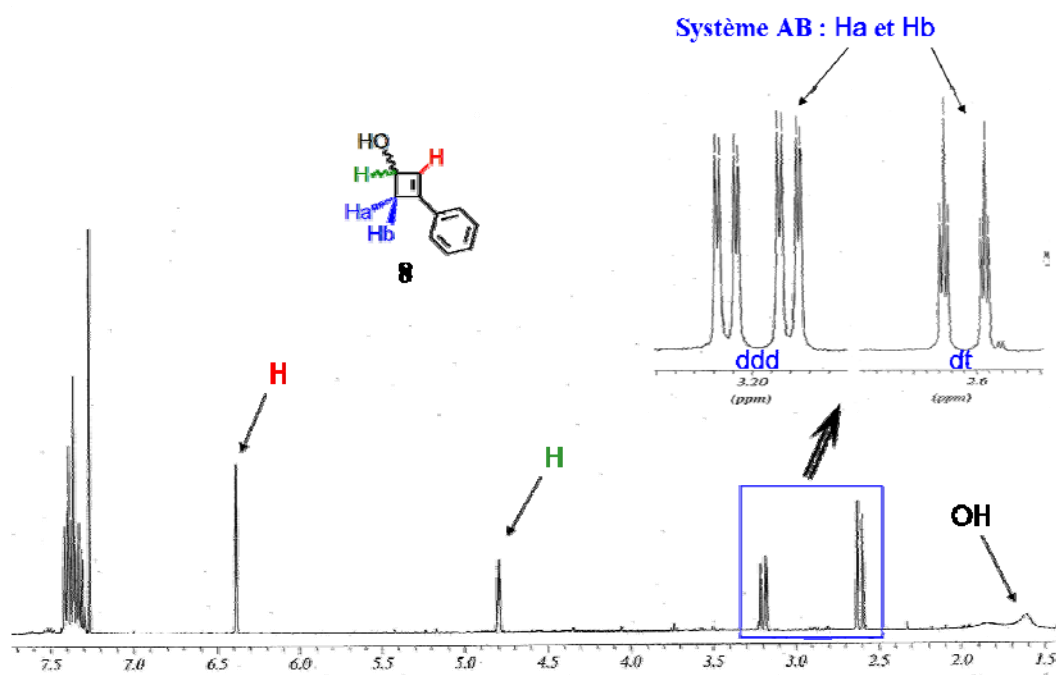


Figure 2 : RMN ^1H 400MHz (CDCl_3) de **8**

Le spectre de l'alcool **8** (Figure 25) présente cinq signaux caractéristiques. Tout d'abord, le singlet à 6,38 ppm correspond au proton **H** présent sur l'alcène du cyclobuténol. Le proton **H**, en α de la fonction alcool, apparaît sous forme d'un doublet à 4,79 ppm. Nous pouvons aussi remarquer un pic large et aplati à 1,61 ppm correspondant au proton de la

fonction OH. Les deux derniers ensembles de pics caractéristiques se situent entre 2,6 et 3,3 ppm. Cet ensemble, composé d'un *ddd* et d'un *dt*, correspond au système AB de la cyclobuténol, en β de la fonction alcool, et présente les déplacements respectifs à 3,20 et à 2,61 ppm.

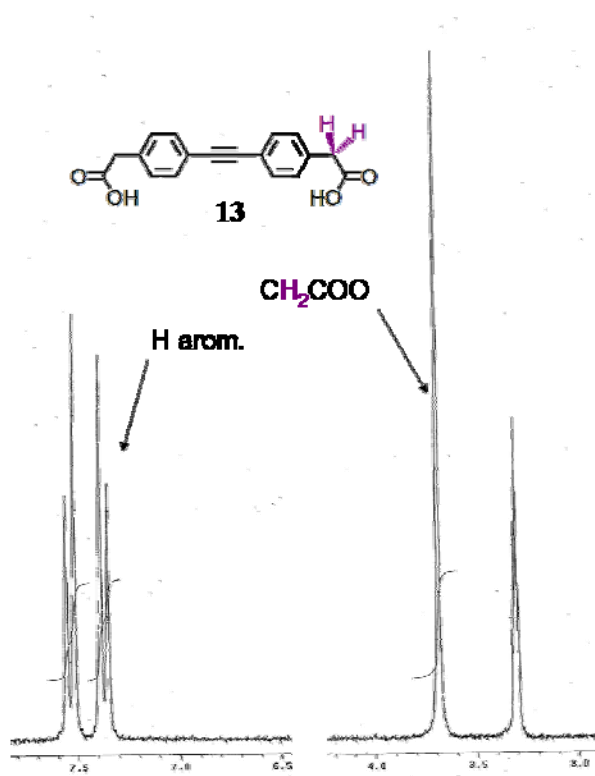


Figure 3 : RMN ^1H 400MHz ($\text{CD}_3\text{OD}+\text{DMSO-d}_6$) de **13**

Le spectre RMN du diacide **13** (Figure 26) est très simple et ne présente qu'un seul signal intéressant. Il s'agit du singulet à 3,62 ppm qui correspond aux deux CH_2 en α des acides carboxyliques.

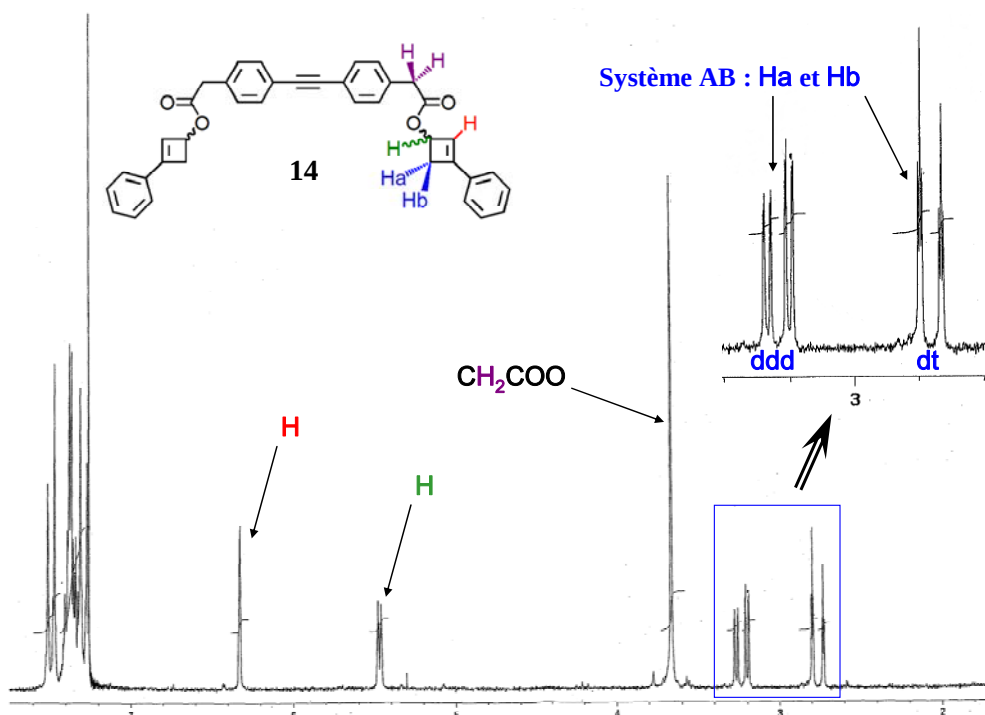


Figure 4 : RMN ^1H 400MHz (CDCl_3) de **14**

Pour le *tether* **14** (Figure 27), quatre signaux sont caractéristiques. Tout d'abord, deux singulets se distinguent dans un rapport 4 pour 2 entre les 2 CH_2COO à 3,66 ppm et les 2 $\text{C}=\text{CH}$ à 6,33 ppm. Nous pouvons aussi observer un doublet correspondant au H de la cyclobuténone en α de l'ester. Ce proton a un déplacement à 5,47 ppm alors que ce même proton, dans le cas de l'alcool **8**, un déplacement à 4,79 ppm. Les derniers signaux caractéristiques sont un ensemble de signaux aux alentours de 3 ppm. Cet ensemble, composé d'un *ddd* et d'un *dt*, correspond au système AB de la cyclobuténone en β de l'ester. Ils ont pour déplacements respectifs 3,27 et 2,76 ppm et intègrent chacun pour deux protons.

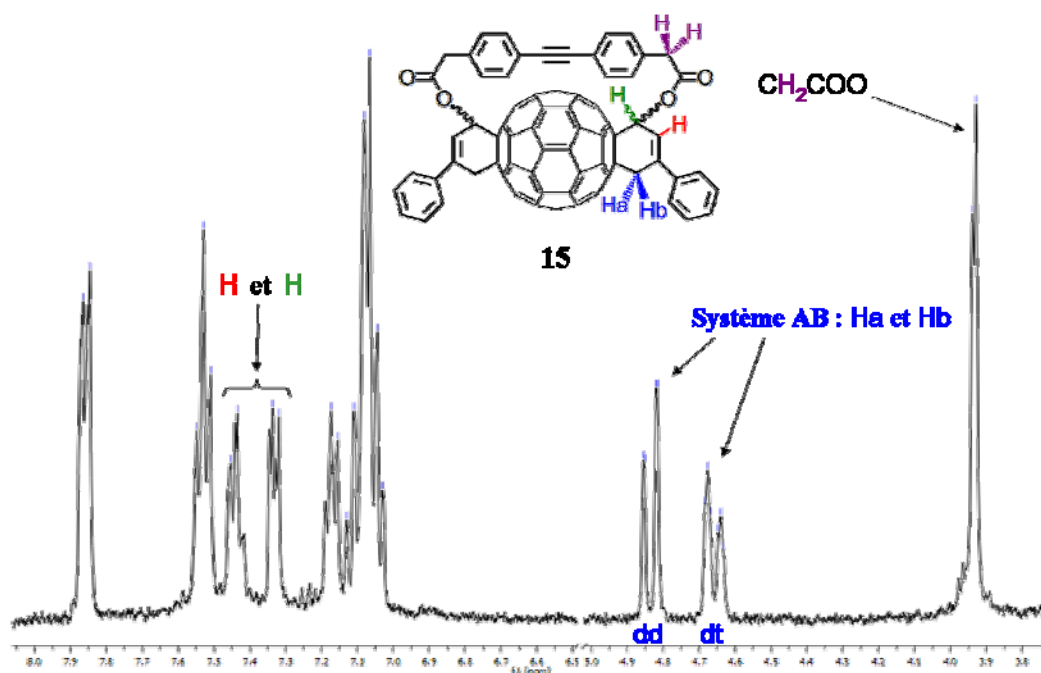


Figure 5 : RMN ^1H 400MHz (CD_2Cl_2) de **15**

Les quatre isomères du fullérotéther **15** (Figure 28) présentent un spectre RMN complexe. La proximité du fullerène influence grandement les protons du *tether*. La partie aromatique est étalée en plusieurs massifs entre 7,0 et 8,0 ppm. Les protons **H** et **H'** sont déplacés dans cette partie, sous forme de massifs, alors qu'ils étaient respectivement sous forme d'un singulet et d'un doublet pour le *tether*, à 6,33 et 5,47 ppm. Un second ensemble de pics, celui correspondant aux deux protons du **système AB**, est déplacé de plus de 1 ppm. Cet ensemble de pic présente un *dd* à 4,84 ppm (initialement à 3,27 pour **14**) et un *dt* à 4,66 ppm (initialement à 2,76 pour **14**). Les deux CH_2 en α des esters sortent en deux singulets à 3,93 et 3,94 ppm.

Une analyse de masse donnant une masse exacte $[\text{M}+\text{Na}]^+$ de $1293,20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a été obtenue pour les fullérotéthers **15** *trans*-1. Des analyses UV/Vis ont également été réalisées sur les deux fullérotéthers synthétisés afin de nous permettre d'identifier les deux isomères *trans*-1 et *trans*-2. Ainsi, l'isomère *trans*-1 doit présenter une bande d'absorption fine et intense vers les 498 nm conformément à la littérature.^[31, 55] L'isomère *trans*-2 présente une bande large^[31] vers 470 nm, telle que l'on peut en observer sur les mono-adduits du C_{60} , ainsi qu'une petite bande peu intense vers 720 nm. Nous avons ainsi pu certifier par l'observation de ce pic intense à 474 nm dans le dichlorométhane (Figure 29) que nous avons obtenu les isomères *trans*-1 du fullérotéther **15**.

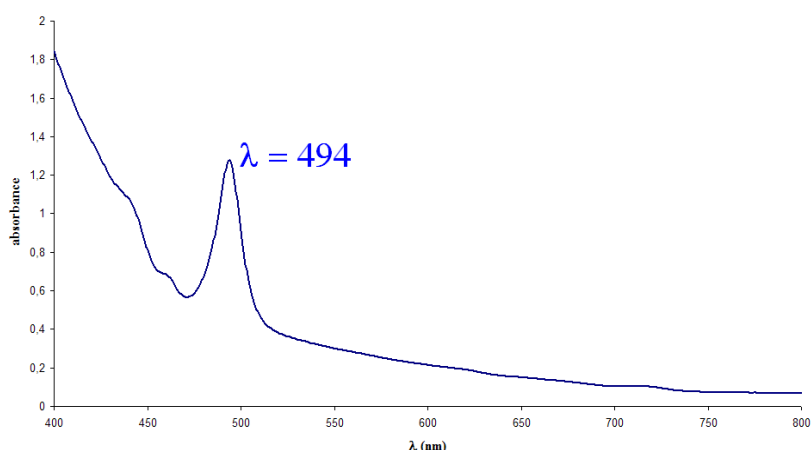


Figure 6 : spectre d'absorption des fullérotéthers *trans*-1 **15** dans le CH₂Cl₂

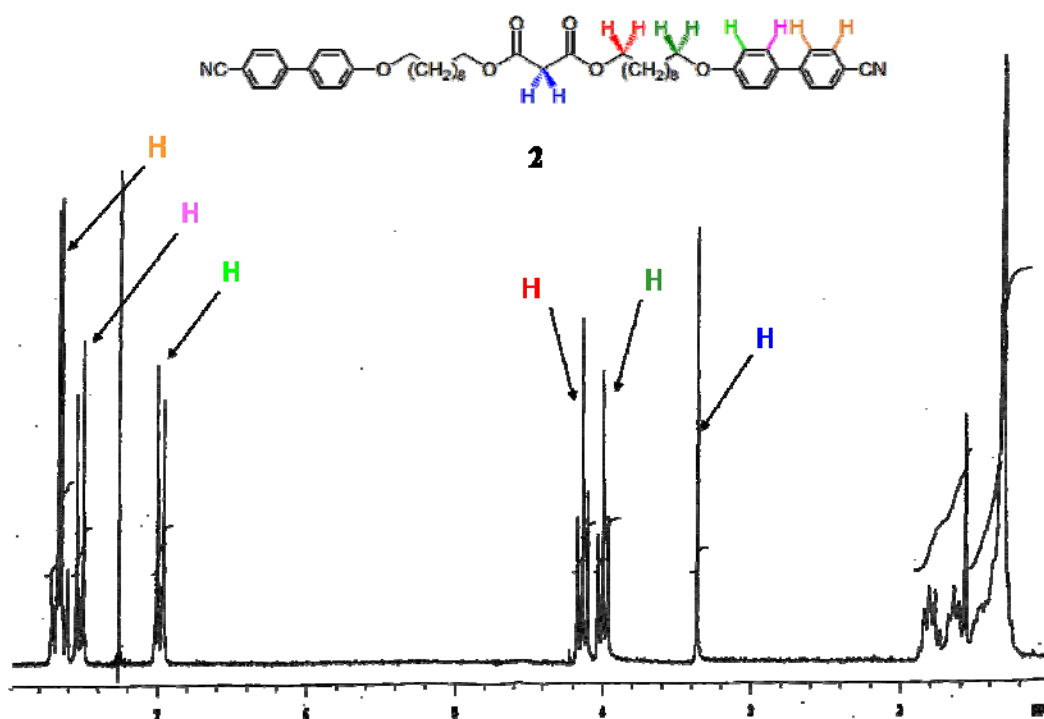


Figure 7 : RMN ¹H 400MHz (CDCl₃) de **2**

Le spectre du malonate **2** (Figure 30) présente six signaux caractéristiques. Un singulet à 3,37 ppm intégrant pour deux protons correspond au CH₂ du malonate. A 4,00 et 4,14 ppm, nous trouvons deux triplets correspondant respectivement au CH₂ en α du cyanobiphényle et au CH₂ en α de l'ester. Les signaux des protons aromatiques présentent deux doublets à 7,68 et 7,65 ppm, partiellement recouverts, formant un massif pour les 8 H du cycle aromatique portant la fonction nitrile. Deux autres doublets intégrant chacun pour 4 protons correspondent à H et à H à 7,52 et 6,98 ppm, respectivement.

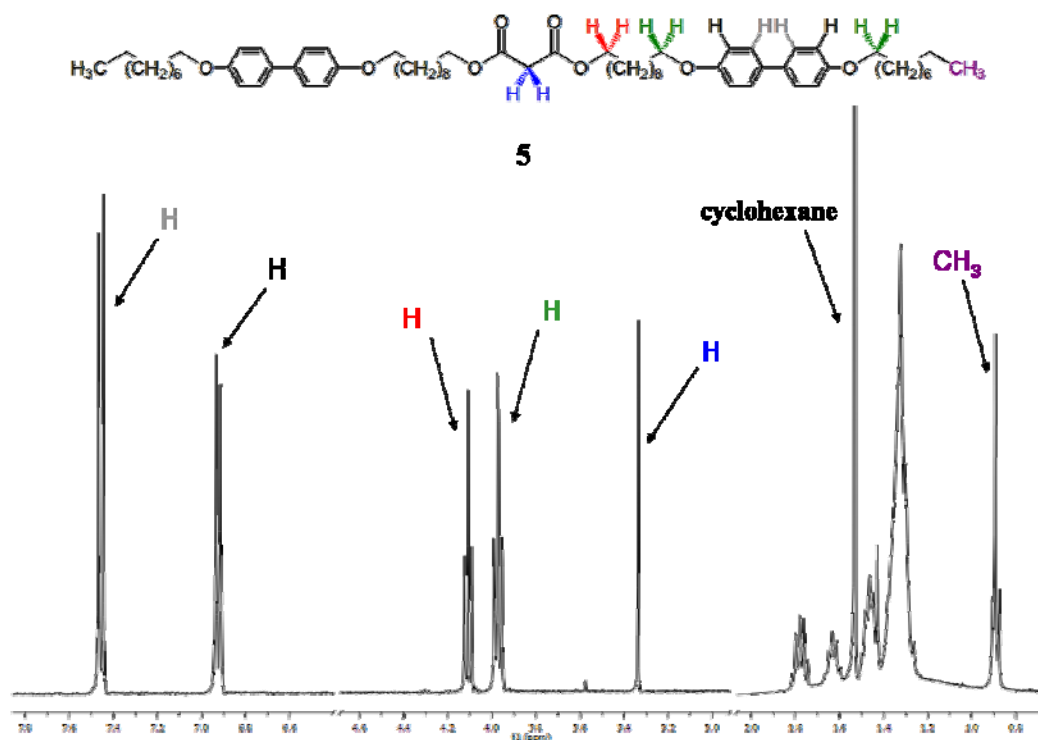
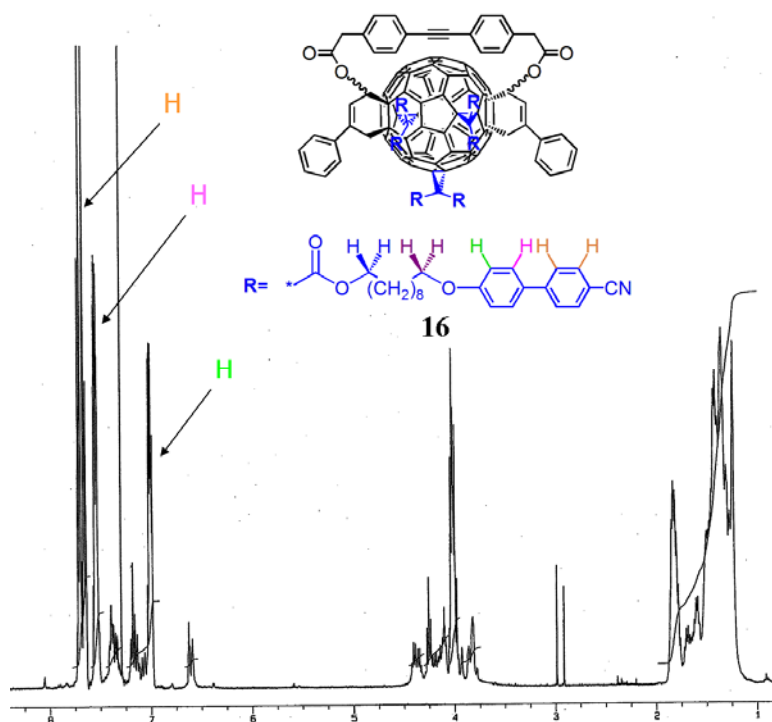


Figure 8 : RMN ^1H 400MHz (CD_2Cl_2) de 5

Le spectre du malonate 5 (Figure 31) présente cinq signaux caractéristiques. Un singulet intégrant pour deux protons à 3,37 ppm correspond au CH_2 du malonate. A 3,97 et 4,14 ppm, nous trouvons deux triplets et un triplet correspondant respectivement aux deux CH_2 en α du biphenyle et au CH_2 en α de l'ester. Les signaux des protons aromatiques présentent deux doublets à 7,46 et 7,45 ppm, partiellement recouverts, formant un massif pour les 8 H « internes » du biphenyle, ainsi que deux autres doublets à 6,95 et 6,93 ppm intégrant chacun pour les 8 H « externes » du biphenyle. En plus de l'analyse élémentaire, une analyse en HPLC analytique a été effectuée afin de contrôler la pureté du produit. Cette analyse montre que le produit est pur à plus de 99,5%.

Figure 9 : RMN ¹H 400MHz (CDCl₃) de **16**

Le spectre RMN (Figure 32) du penta-adduit *tether*-trismalonate cyanobiphényle **16** est d'une grande complexité due à la très forte influence du C₆₀ sur tous les protons environnant. Toutefois, il est possible de discerner les 3 signaux caractéristiques des protons aromatiques du cyanobiphényle **H**, **H** et **H**, avec un rapport 2-1-1. Nous pouvons aussi remarquer que nous n'avons plus de singulet à 3,37 ppm correspondant au CH₂ du malonate **2**. Une analyse par spectrométrie de masse sur ce produit, nous a permis de déterminer une masse exacte [M+Na+MeOH]⁺ de 3630,75 g·mol⁻¹. De plus, une analyse en HPLC analytique nous a permis de déterminer, pour **16**, une pureté de 94%.

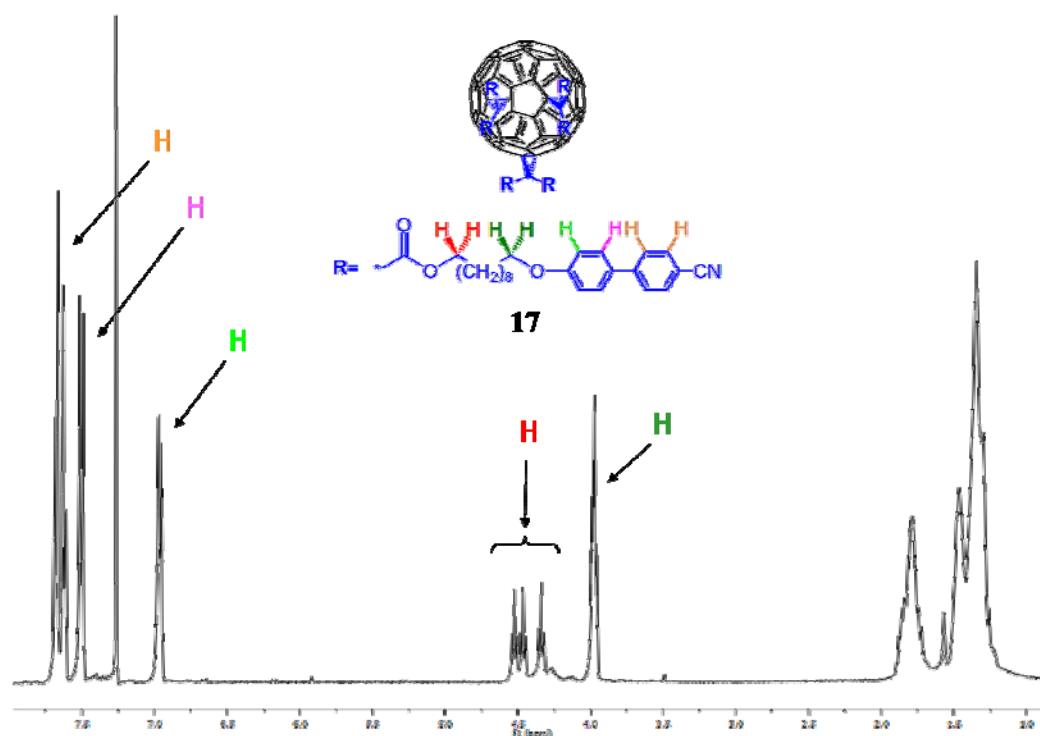


Figure 10 : RMN ^1H 400MHz (CDCl_3) de **17**

Pour le tris-adduit cyanobiphényle **17** (Figure 33), nous observons les 3 signaux caractéristiques des protons aromatiques du cyanobiphényle **H**, **H** et **H** à, respectivement, 7,69, 7,50 et 6,96 ppm. Nous retrouvons pour ce produit un signal sous forme de multiplet pour les CH_2 non-équivalents en α de l'oxygène du cyanobiphényle. Les signaux les plus intéressants pour ce tris-adduit correspondent aux trois triplets que nous pouvons observer entre 4,30 et 4,60 ppm. Les protons formant ces trois triplets sont les 6 CH_2 en α des esters. L'observation de trois triplets en RMN n'est pas aberrante. En effet, de part la symétrie du tris-adduit **17**, nous pouvons remarquer que nous avons deux plans de symétrie perpendiculaires, dans lesquels sont disposés les malonates. Le malonate « central » est seul dans le premier plan alors que les deux autres malonates, en *trans-1* l'un par rapport à l'autre, sont dans le second plan. Ainsi, nous pouvons observer trois groupes de 2 CH_2 donnant ces trois triplets. L'analyse UV-Vis n'a pas pu être réalisée à cause du peu de quantité de tris-adduit obtenu. Une analyse par spectrométrie de masse a permis de déterminer une masse exacte $[\text{M}+\text{K}+\text{THF}]^+$ de $3136,38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Une analyse en HPLC analytique a également été réalisée et nous a permis de déterminer une pureté de 96%.

3.3.2 Caractérisations des produits issus de la fonctionnalisation directe pour l'obtention d'hexa-adduits [6 : 0] et [5 : 1]

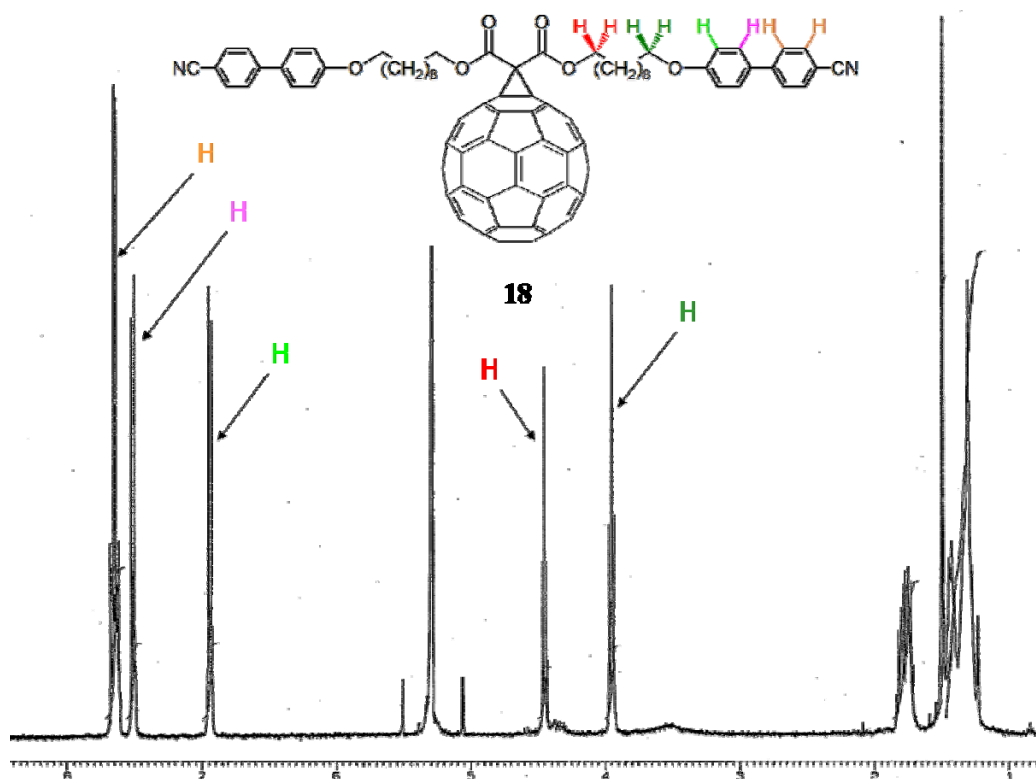


Figure 11 : RMN ^1H 400MHz (CD_2Cl_2) de **18**

Le spectre du mono-adduit **18** (Figure 34) présente cinq signaux caractéristiques. A 3,96 et 4,46 ppm, nous trouvons deux triplets correspondant respectivement aux CH_2 en α de l'oxygène du cyanobiphényle et aux CH_2 en α de l'ester. Nous pouvons aussi observer pour ce CH_2 un léger déblindage d'environ 0,3 ppm par rapport aux mêmes CH_2 présent sur le malonate **2** dû à la proximité du C_{60} . Les signaux des protons aromatiques se trouvent sous forme d'un multiplet, dû à un recouvrement partiel de deux doublets, à 7,68 ppm pour les 8 H du benzène portant la fonction nitrile. Un doublet et un multiplet intégrant chacun pour 4 protons se situant respectivement à 7,52 et à 6,98 ppm correspondent à H et à H .

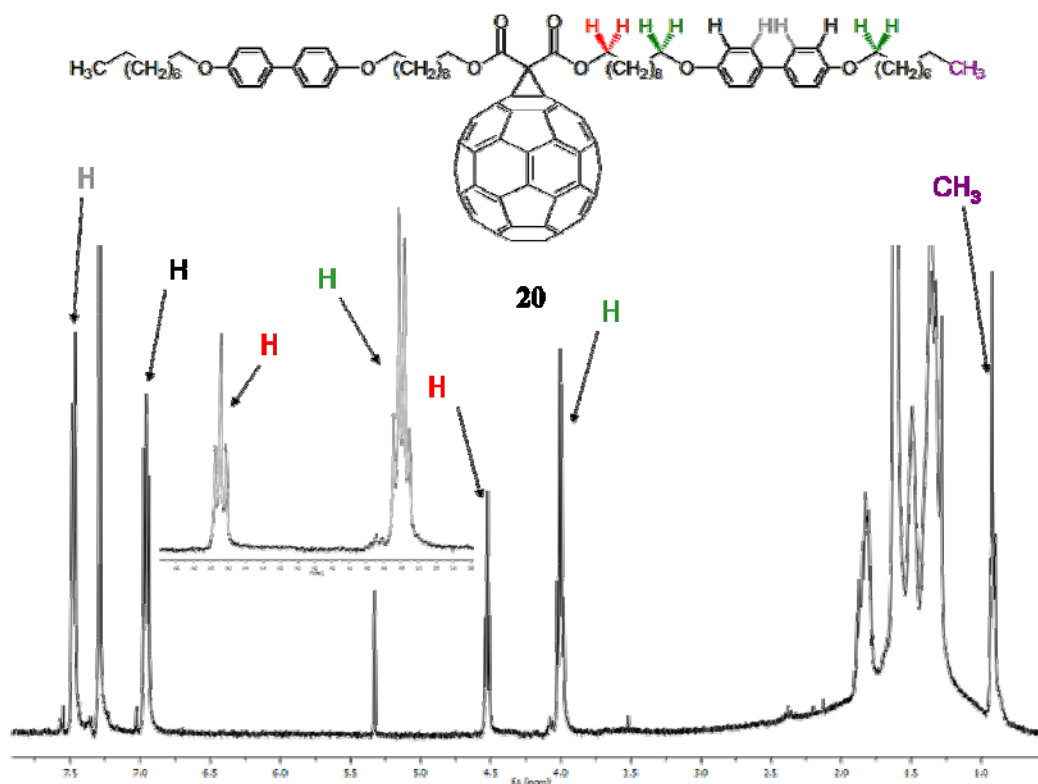


Figure 12 : RMN ^1H 400MHz (CDCl_3) de **20**

Le spectre du mono-adduit **20** (Figure 35) présente quatre signaux caractéristiques. Entre 4,00-3,95 et 4,50 ppm, nous trouvons un multiplet et un triplet correspondant respectivement aux deux CH_2 en α de l'oxygène du biphenyle et au CH_2 en α de l'ester. De plus, nous observons un déblindage des protons du CH_2 par rapport aux mêmes CH_2 présents sur le malonate **5** dû à la proximité du C_{60} . Les signaux des protons aromatiques présentent deux doublets à 7,46 et 7,44 ppm formant un massif pour les 8 H « internes » du biphenyle, ainsi que deux autres doublets à 6,95 et 6,92 ppm intégrant chacun pour les 8 H « externes » du biphenyle.

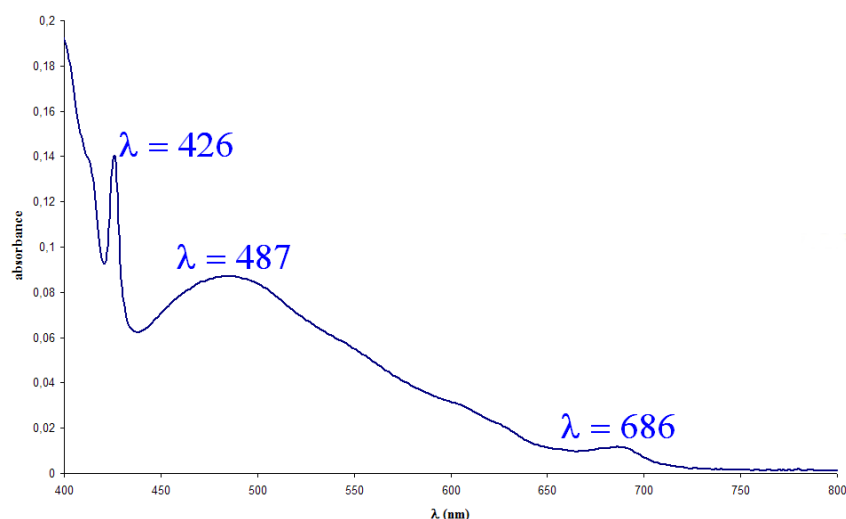


Figure 13 : spectre d'absorption du mono-adduit **20** dans le CH₂Cl₂

En plus de l'analyse par spectrométrie de masse donnant une masse exacte $[M+H]^+$ de 1695,67 g·mol⁻¹ et d'une analyse élémentaire, le spectre UV-Vis de ce composé a été mesuré. Cette analyse montre les trois bandes caractéristiques d'un mono-adduit du fullerène décrit dans la littérature.^[116] Nous avons donc observé (*Figure 36*) un pic fin et intense à 426 nm ($\epsilon = 2935$), une bande large et intense à 487 nm ($\epsilon = 1820$) et une bande large et faible à 686 nm ($\epsilon = 243$). De plus une analyse en HPLC analytique a permis d'observer une pureté supérieure à 99,5 %.

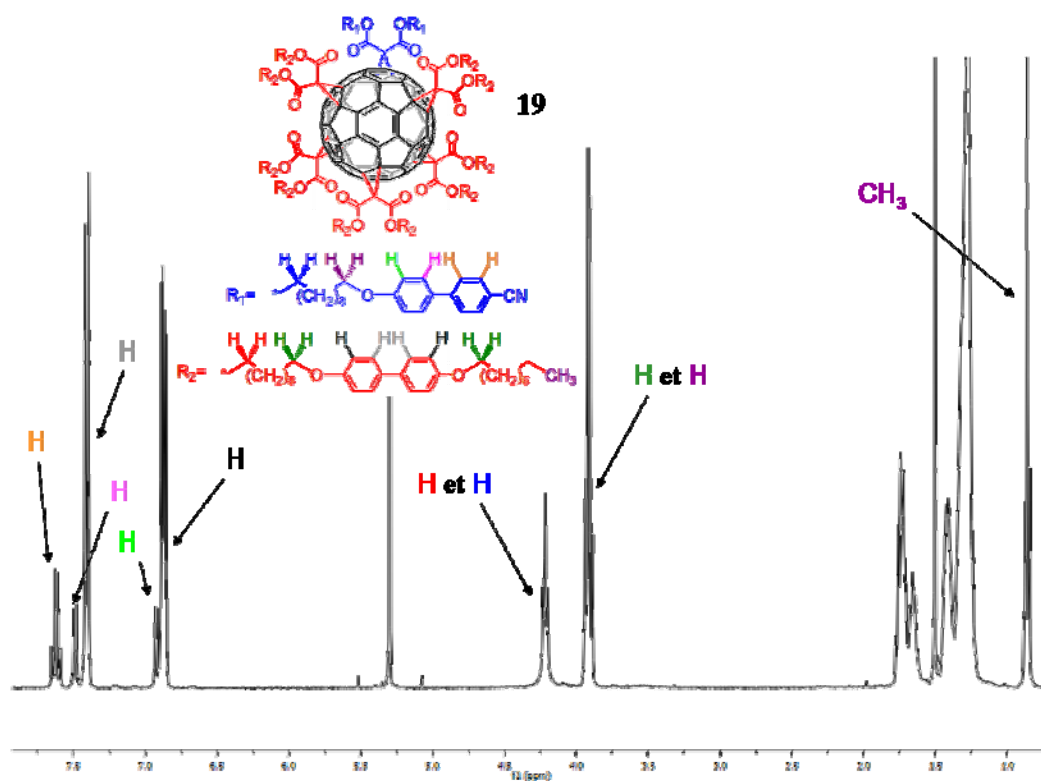


Figure 14 : RMN ^1H 400MHz (CD_2Cl_2) de **19**

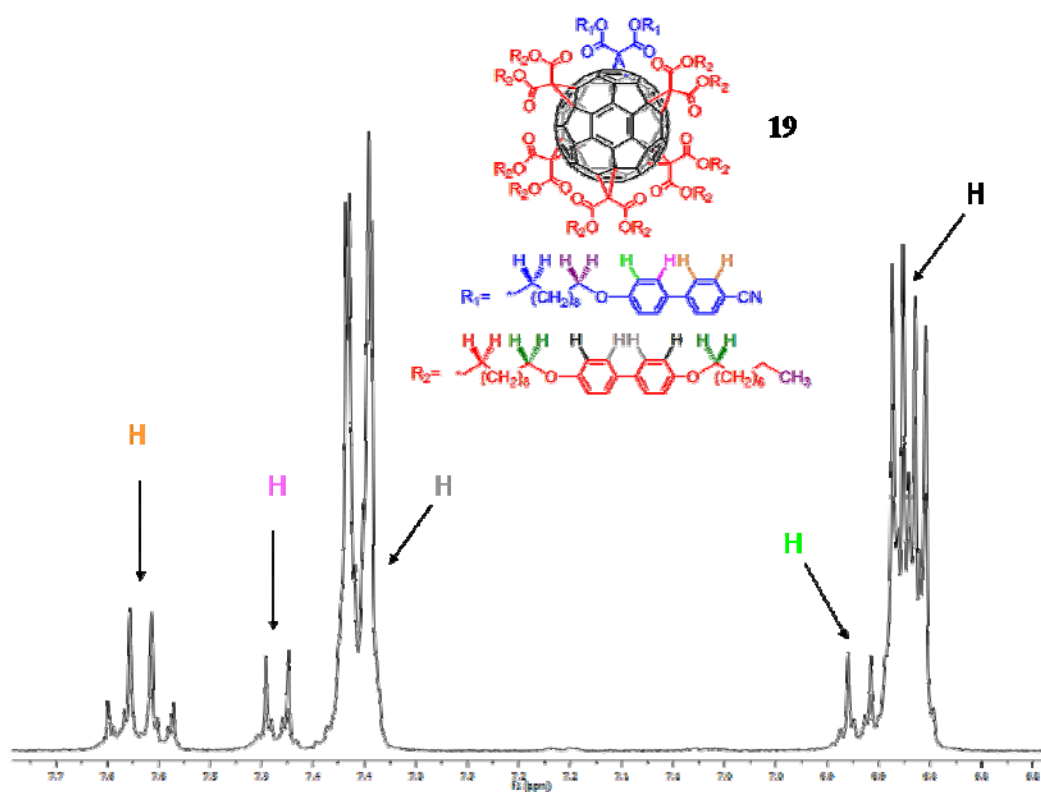


Figure 15 : agrandissement des signaux aromatiques de **19**

Les *Figures 14* et *15* présentent le spectre RMN de l'hexa-adduit mixte [5 : 1] cyano-octyloxy-biphényle **19**. Dans la région entre 3,8 et 4,3 ppm (*Figure 37*), deux massifs sont observés. L'un est un triplet à 4,21 ppm, d'une valeur de 24 protons correspondant aux 5 CH_2 et aux 2 CH_2 en α des esters des malonates **2** et **5**. Le second massif correspond au recouvrement partiel des deux triplets à 3,92 et 3,90 ppm, le premier intégrant pour les 12 CH_2 en α des oxygènes du biphényle, dont 4 H et 20 H , et le deuxième pour les 12 CH_2 restants, soit les 24 derniers H . La partie du spectre qui donne le plus d'informations durant la purification de l'hexa-adduit mixte [5 : 1] est l'ensemble des pics correspondant aux protons aromatiques. Comme nous avons pu le voir précédemment, les composés ayant une unité cyanobiphényle présentent trois massifs intégrant avec un rapport 2-1-1 et les composés ayant une unité octyloxybiphényle possèdent deux massifs avec un rapport 1-1. Lors de la synthèse et de la purification, les spectres RMN des bruts et des différentes étapes d'isolation de l'hexa-adduit, nous ont montré ces cinq signaux caractéristiques de manière parfaitement séparée. Il a alors été aisé de calculer les rapports entre ces cinq signaux jusqu'au moment où nous avons obtenu le rapport adéquat entre les dix unités cyanobiphényle et les deux unités octyloxybiphényle. Nous avons ainsi (*Figure 38*) un multiplet, dû à un recouvrement partiel de deux doublets, à 7,63-7,59 ppm pour les 8 H du benzène portant la fonction nitrile, un doublet intégrant pour 4 protons à 7,48 ppm correspondant à H et un second doublet à 6,92 ppm correspondant aux 4 derniers protons H du cyanobiphényle. Les signaux des protons aromatiques présentent un doublet de doublets à 7,40 ppm pour les 8 H « internes » du biphényle, ainsi que deux autres doublets à 6,95 et 6,92 ppm intégrant chacun pour les 8 H « externes » du biphényle. Une analyse par spectrométrie de masse a permis de déterminer une masse exacte $[(\text{M-OC}_8\text{H}_{17})+\text{H}+\text{K}+\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ de $3145,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

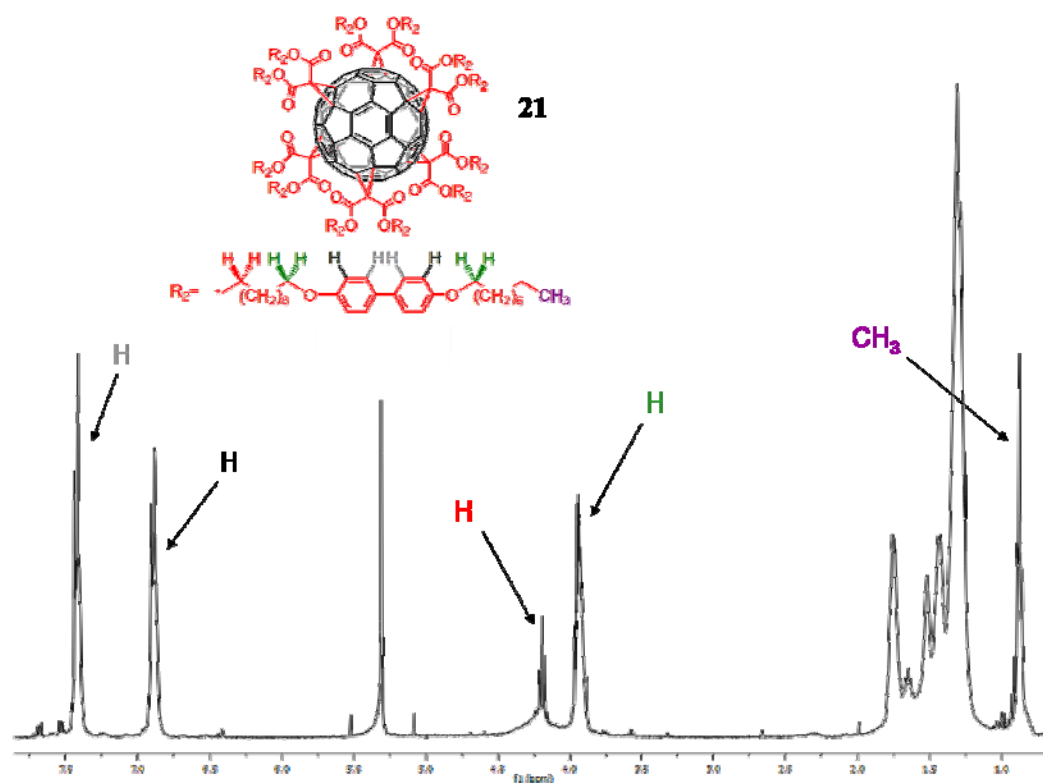


Figure 16 : RMN ^1H 400MHz (CD_2Cl_2) de **21**

Le spectre de l'hexa-adduit [6 : 0] **21** (Figure 39) présente, tout comme celui du mono-adduit **20**, quatre signaux caractéristiques. Entre 3,91-3,96 et 4,19 ppm, nous trouvons un multiplet et un triplet correspondant respectivement aux 24 CH_2 en α de l'oxygène du biphenyle et aux 12 CH_2 en α de l'ester. Les signaux des protons aromatiques présentent deux multiplets entre 7,45-7,37 ppm et 6,95-6,88 ppm pour les 48 H « internes » du biphenyle, ainsi que pour les 48 H « externes » du biphenyle. Une analyse par spectrométrie de masse a permis de déterminer une masse exacte $[(\text{M}-\text{OC}_8\text{H}_{17})+\text{Na}+\text{K}+\text{MeOH}]^{2+}$ de 3265, 8 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

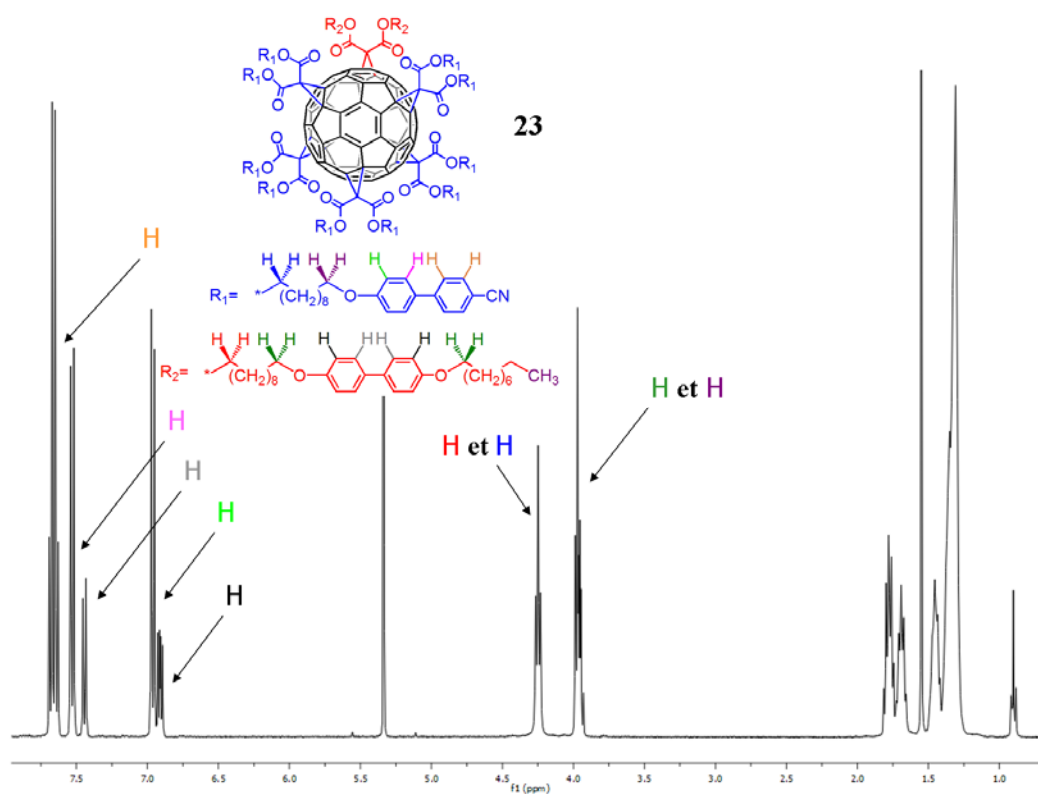


Figure 17 : RMN ^1H 400MHz (CD_2Cl_2) de **23**

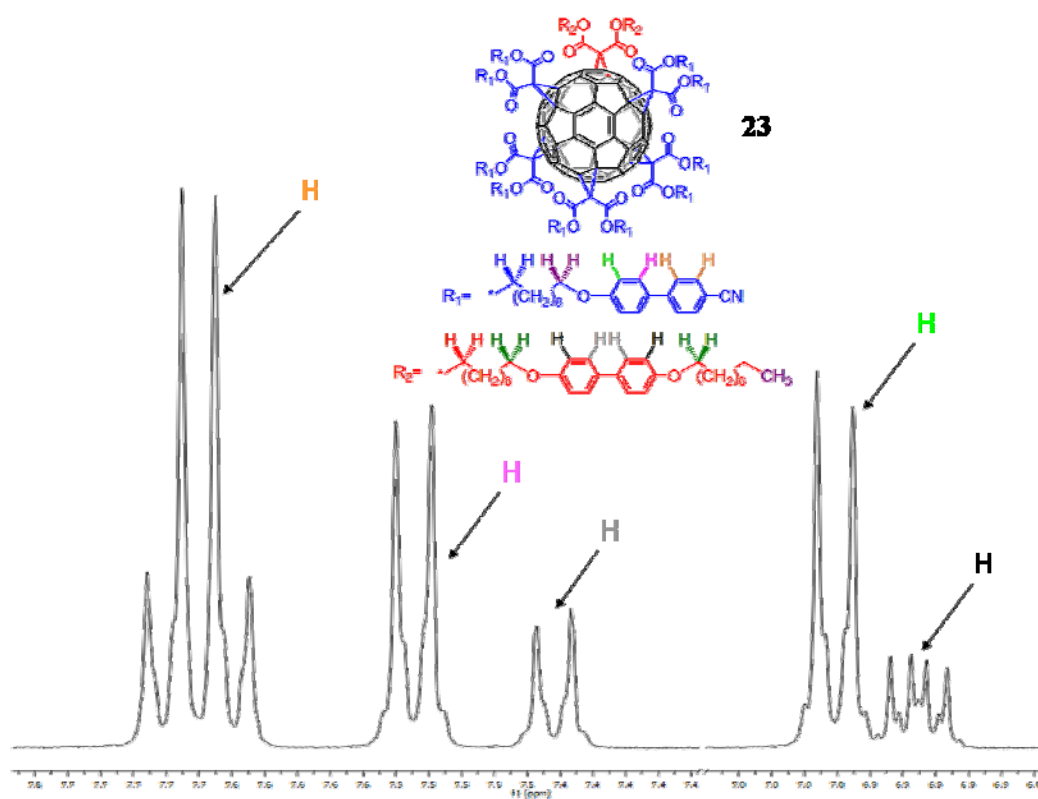


Figure 18 : agrandissement des signaux aromatiques de **23**

Les *Figures 17 et 18* présentent le spectre RMN de l'hexa-adduit mixte [5 : 1] cyano-octyloxy-biphényle **23**. Dans la région entre 3,8 et 4,3 ppm (*Figure 40*), deux massifs sont observés. L'un est un triplet, à 4,21 ppm, d'une valeur de 24 protons correspondant aux 2 CH_2 et aux 5 CH_2 en α des esters des malonates **2** et **5**. Le second massif correspond au recouvrement partiel des deux triplets à 3,92 et 3,91 ppm, le premier intégrant pour les 12 CH_2 en α des oxygènes du biphényle, dont 20 H et 4 H , et le deuxième pour les 2 CH_2 restants, soit les 4 derniers H . Tout comme pour l'hexa-adduit mixte [5 : 1] **19**, la partie du spectre qui nous a donné le plus d'informations durant la purification est l'ensemble des pics correspondant aux protons aromatiques. Nous retrouvons comme précédemment trois massifs intégrant avec un rapport 2-1-1 pour l'unité cyanobiphényle et deux massifs avec un rapport 1-1 pour l'unité octyloxybiphényle. Nous avons ainsi (*Figure 41*) un multiplet, dû à un recouvrement partiel de deux doublets, à 7,64-7,60 ppm pour les 40 H du benzène portant la fonction nitrile, un doublet intégrant pour 20 protons à 7,49 ppm correspondant à H et un second doublet à 6,92 ppm correspondant aux 20 derniers protons H du cyanobipényle. Les signaux des protons aromatiques présentent un doublet à 7,40 ppm pour les 8 H « internes » du biphényle, ainsi que deux autres doublets à 6,88 et 6,86 ppm intégrant pour les 8 H « externes » du biphényle.

L'analyse UV-Vis de l'hexa-adduit **23** n'a donné aucune information sur la symétrie de la molécule car aucune bande caractéristique n'a été détectée. Selon la littérature, les hexa-adduits présentent cinq bandes caractéristiques^[117] à 244, 271, 281, 315 et 335 nm.

Une purification finale de l'hexa-adduit mixte [5 : 1] **23** a été effectuée par HPLC semi-préparative (*Figure 42*). L'évolution de la purification a ensuite été contrôlée par HPLC analytique. La disparition du pic possédant le temps de rétention de 16,86 minutes dans le deuxième chromatogramme (*Figure 43*) montre bien l'obtention d'un hexa-adduit pur.

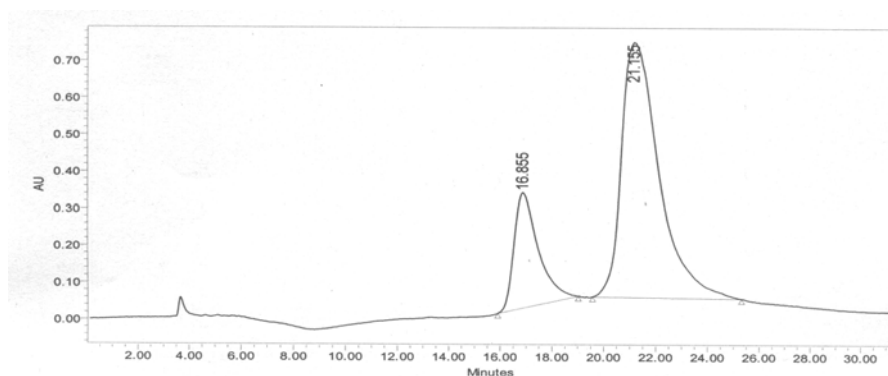


Figure 19 : chromatogramme HPLC de l'hexa-adduit **23** avant purification HPLC semi-préparative

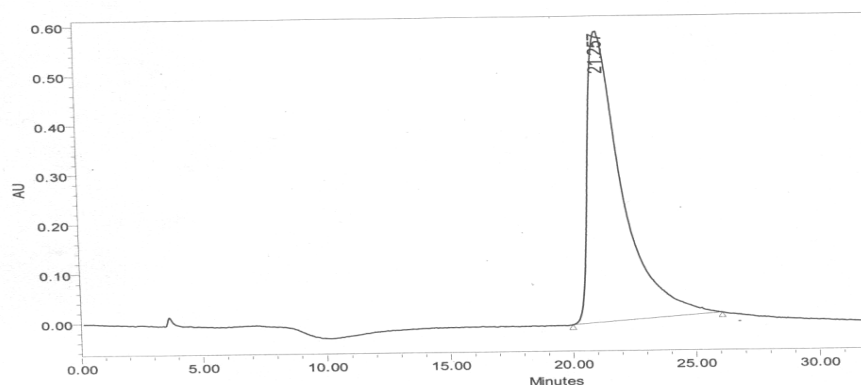


Figure 20 : chromatogramme HPLC de l'hexa-adduit **23** après purification HPLC semi-préparative

Lors de la purification de **23**, nous avons aussi cherché à voir la pureté de nos échantillons à chaque étape. Nous avons, pour ce faire, effectué des mesures en GPC. Les mesures ont été effectuées dans le THF, en utilisant un détecteur à indice de réfraction (IR) et un détecteur d'absorption UV. Ces mesures ont permis de déterminer la pureté grâce à l'indice de polydispersité. Celui-ci ne peut nous donner qu'un ordre de grandeur, l'appareil étant calibré avec des polystyrènes qui n'interagissent pas de la même manière que nos produits avec la phase solide. Les valeurs obtenues pour **23** sont regroupées dans le *Tableau 1*.

Tableau 1 : temps de rétention et polydispersité du produit **23**

Détecteur	Temps de rétention (min)	Nombre moyen de masse moléculaire	Masse moléculaire moyenne	Polydispersité
IR	6,820	7144	7262	1,016
UV	6,753	7048	7180	1,018

L'indice de polydispersité obtenu par une analyse GPC est inférieur à 1,02; le produit **23** est donc bien pur (*Figure 44*).

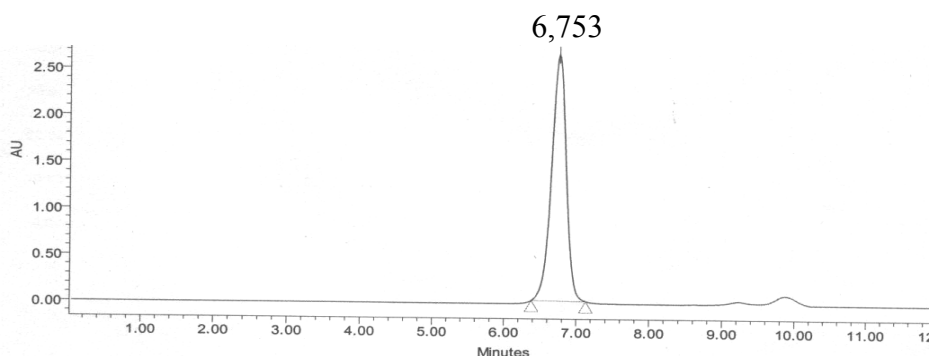


Figure 21 : chromatogramme UV obtenu en GPC du produit **23**

Enfin, une analyse élémentaire a permis de valider définitivement la pureté de l'hexa-adduit **23**. Les éléments dosés sont **C**, **H** et **N**. La molécule **23** a une masse molaire de 5541,01 g·mol⁻¹ et possède la formule brute C₃₆₈H₃₇₀N₁₀O₃₈. La différence entre chaque élément ne dépassant pas 0,2%, le produit est alors considéré comme pur (*Tableau 2*).

Tableau 2 : résultats de l'analyse élémentaire de **23**

Analyse	% en C	% en H	% en N
Calculé	79,77	6,73	2,53
Trouvé	79,64	6,82	2,54
Différence en %	0,13	0,09	0,01

3.4 Propriétés mésomorphes

Les propriétés mésomorphes des malonates cyanobiphényle et octyloxybiphényle, du méthanofullerène octyloxybiphényle et des hexa-adduits ont été étudiées par microscope à lumière polarisée (MOP) et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC).

Les produits **1**, **3** et **4** ne présentent aucune propriété mésomorphe.

Le penta-adduit **16** ne présente aucune propriété mésomorphe, seule une fusion a été observée lors du passage à l'état isotrope pendant le premier chauffage (Cr → I : 97°C, $\Delta H = 3,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). De même, le tris-adduit cyanobiphényle **17** ne présente pas non plus de propriété mésomorphe. Toutefois, nous avons pu observer une température de fusion lors du premier chauffage inférieure à celle du penta-adduit **16**. La température de fusion de l'échantillon est observée à 81°C (Cr → I : 81°C, $\Delta H = 17,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Au refroidissement, nous trouvons une cristallisation à 79°C, avec l'observation d'une légère surfusion.

Même si le tris-adduit **17** possède six mésogènes, tout comme le penta-adduit **16**, ces deux composés ne vérifient donc pas les observations faites par Diederich *et al.*^[56] Ces derniers observent une phase monotrope au premier chauffage pour quatre mésogènes cyanobiphényles sur le C₆₀ et une phase énantiotrope, avec six unités cyanobiphényle sur ce dernier.

Le malonate cyanobiphényle **2** a déjà fait l'objet d'une étude complète des propriétés mésomorphes dans le cadre de la synthèse de l'hexa-adduit symétrique [6 : 0] publié par Deschenaux *et al.*^[113] Le malonate cyanobiphényle **2** présente une isotropisation à 80°C (*Figure 45*). Au refroidissement, il montre une phase monotrope nématique identifiée au MOP (I → N : 87°C, $\Delta H = 2,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; N → Cr : 57°C, $\Delta H = 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). On peut observer la présence d'une texture schlieren typique des phases nématiques (*Figure 46*).

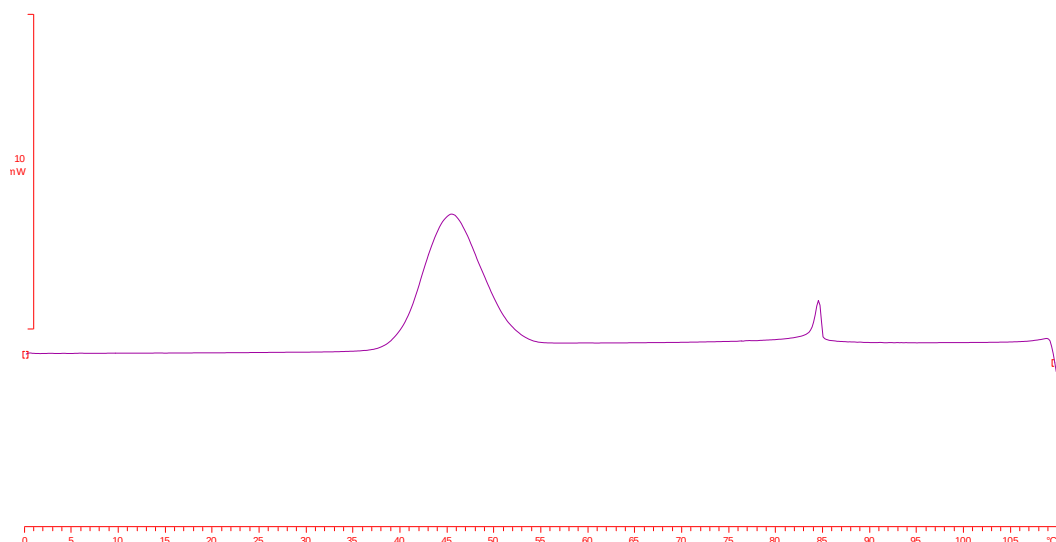


Figure 22 : DSC du produit 2 lors du 2ème refroidissement

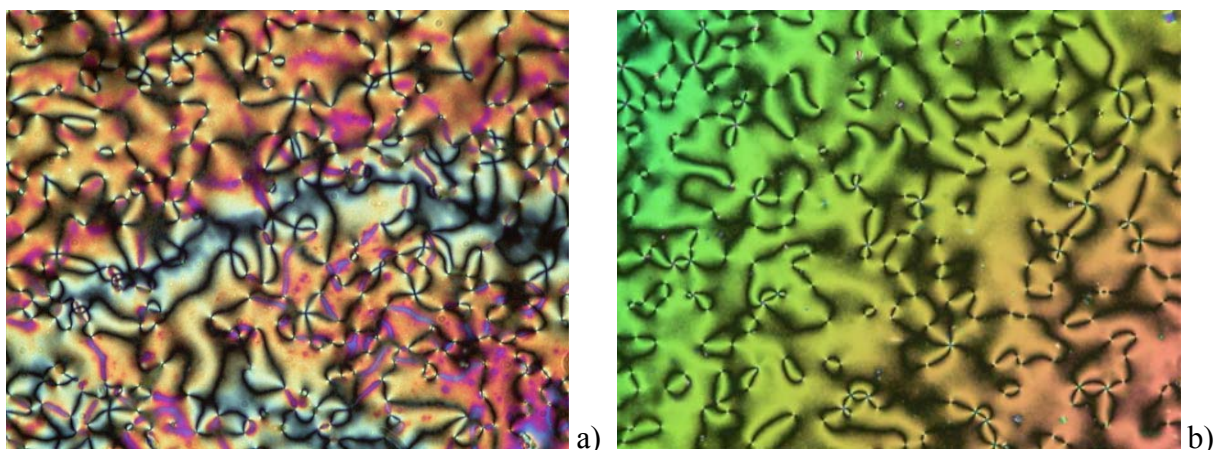


Figure 23 : texture de la phase nématique de 2 à 80°C (a) et 82°C (b)

Le composé 5 présente une isotropisation à 115°C (Figure 47). Au refroidissement, il développe une phase monotrope smectique A, identifiée au MOP par la formation de coniques focales (Figure 48), suivie par deux cristallisations ($I \rightarrow \text{SmA} : 115^\circ\text{C}, \Delta H = 21,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{SmA} \rightarrow \text{Cr} : 114^\circ\text{C}, \Delta H = 12,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}' : 111^\circ\text{C}, \Delta H = 37,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

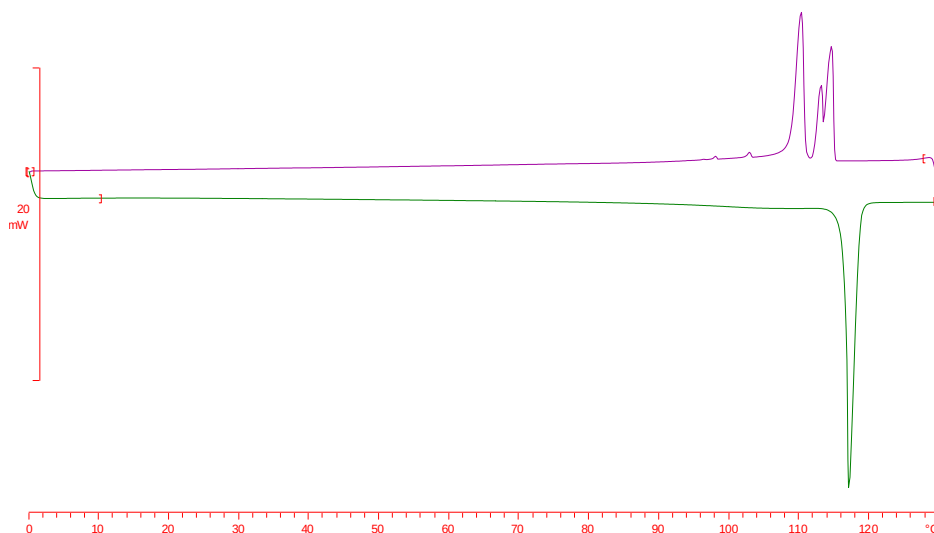


Figure 24 : DSC du produit 5 lors du 2ème chauffage (vert) et du 2ème refroidissement (violet)

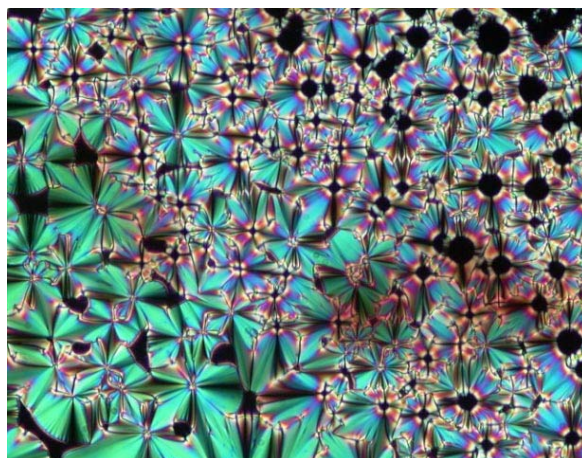


Figure 25 : texture de la phase SmA du produit 5 à 115°C

Malgré un intervalle de température très restreint (entre 115 et 114°C), il est toutefois possible d'observer la phase smectique A par MOP et de noter la présence de zones homéotropes et de coniques focales permettant de la caractériser avec certitude.

Le méthanofullerène **18** est lui aussi déjà décrit dans la littérature.^[113] Il ne présente pas de propriété mésomorphe, seule une fusion a été observée lors du passage à l'état isotrope pendant le premier chauffage (Cr → I : 114°C, $\Delta H = 31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Le composé **20** ne présente pas de propriété mésomorphe. Toutefois, nous avons pu remarquer un réarrangement dans le cristal grâce à l'observation d'une fusion partielle, suivie d'une cristallisation froide, lors du chauffage. Ce changement intervient à une température avoisinant les 98°C. La température de fusion de l'échantillon est observée à 112°C (Cr → I : 112°C, $\Delta H = 43,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Au refroidissement, nous trouvons une cristallisation à 93°C (*Figure 49*).

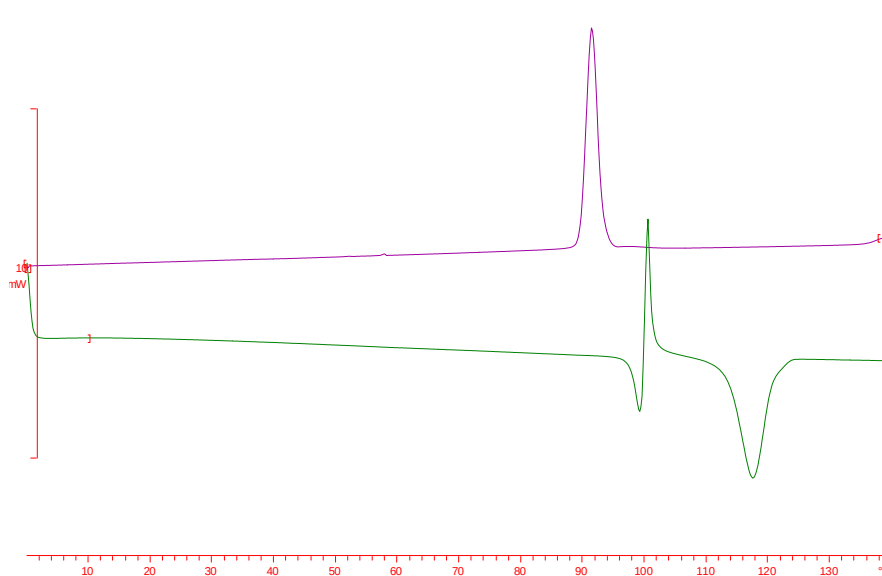


Figure 26 : DSC du produit **20** lors du 2ème chauffage (vert) et du 2ème refroidissement (violet)

Ces résultats sont en accord avec les précédentes études montrant que l'unité tridimensionnelle C_{60} engendre des effets stériques, ces derniers faisant du C_{60} un dopant non-mésomorphe.^[103, 113]

L'hexa-adduit mixte [5 : 1] **19** a montré, au premier chauffage en DSC, une endotherme à 137°C, correspondant à l'isotropisation (*Figure 50*). Durant tous les cycles de chauffage et de refroidissement, cette transition est réversible. De même, nous avons pu observer par MOP la formation d'une mésophase entre 114°C et 137°C. Le refroidissement lent de l'échantillon, depuis l'état isotrope, nous a permis de mettre en évidence l'apparition de coniques focales caractéristique d'une phase SmA (*Figure 51*) (SmA → I : 137°C, $\Delta H = 60,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Le produit présente une transition vitreuse, déterminée par DSC, à une température de 113°C.

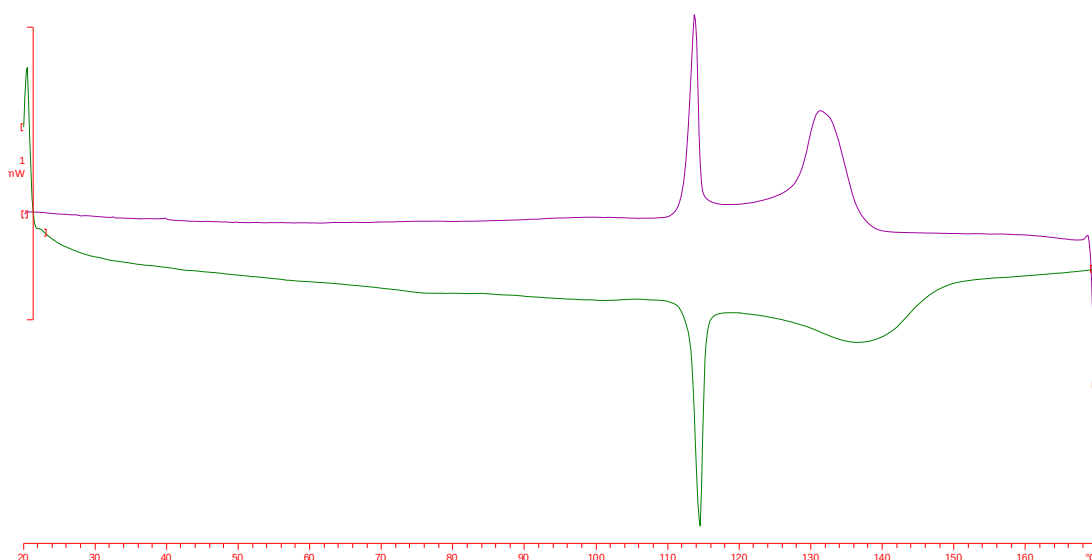


Figure 27 : DSC du produit **19** lors du 2ème chauffage (vert) et du 2ème refroidissement (violet)

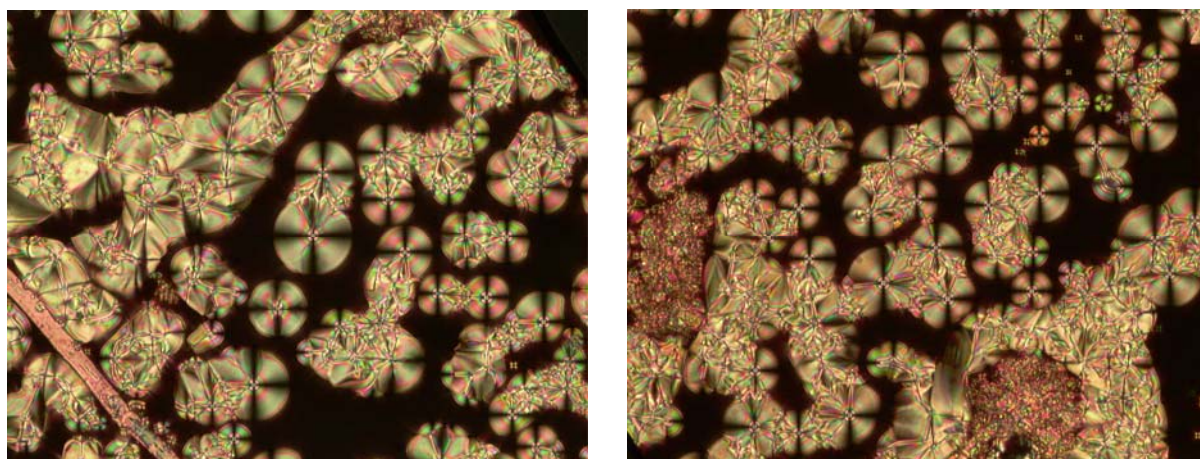


Figure 28 : texture de la phase SmA de l'hexa-adduit mixte [5 : 1] **19** à 126°C

Pour le composé **21**, nous avons pu observer par DSC, à 120°C, pendant le premier chauffage, une endotherme correspondant à l'isotropisation (Figure 52). Cette transition s'est révélée être réversible sur l'ensemble des cycles de chauffage et refroidissement effectués. La formation d'une phase liquide-cristalline, entre environ 113°C et 120°C, a été observée par MOP. Un lent refroidissement de l'échantillon, depuis l'état isotrope, nous a permis d'observer la formation d'une phase smectique A, identifiée par MOP, grâce à la texture homéotrope et aux coniques focales (Figure 53) (SmA $\rightarrow$ I : 120°C, $\Delta H = 13,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Le produit présente une transition vitreuse, qui a pu être déterminée par DSC, à une température de 113°C.

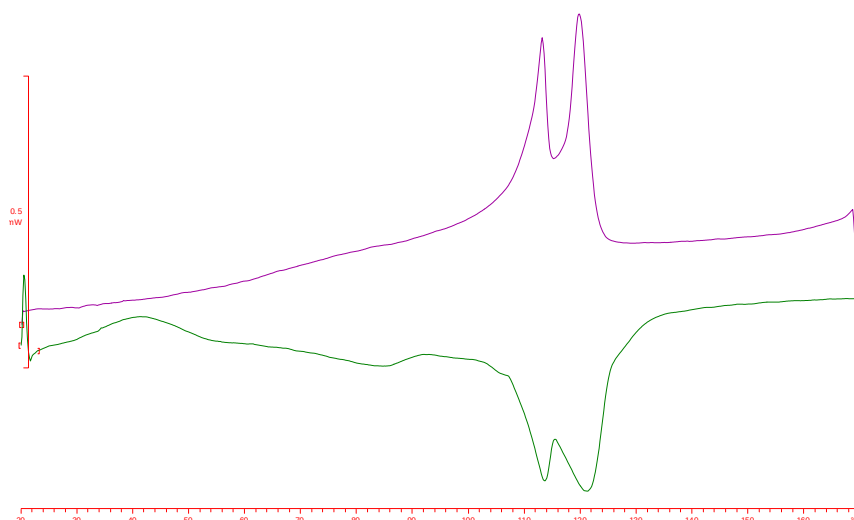


Figure 29 : DSC du produit **21** lors du 2ème chauffage (vert) et du 2ème refroidissement (violet)

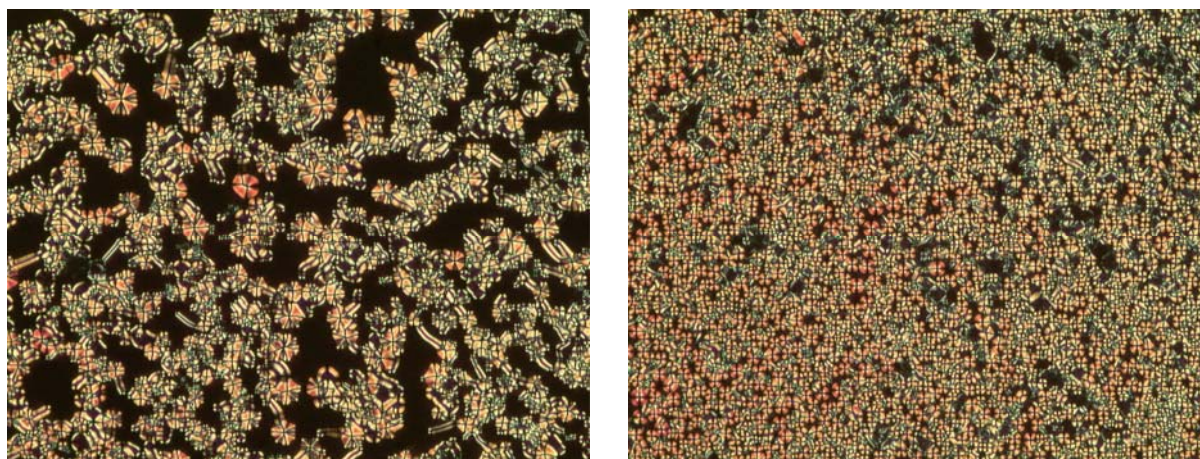


Figure 30 : textures de la phase SmA de l'hexa-adduit mixte [5 : 1] **21** à 118°C

L'hexa-adduit cyanobiphényle [6 : 0] **22** a été le premier hexa-adduit mésomorphe du C_{60} obtenu par Deschenaux *et al.*^[113] L'hexa-adduit **22** présente une phase SmA énantiotrope entre 80°C et 133°C. Le produit présente une endotherme à 133°C correspondant à l'isotropisation et une transition vitreuse à une température avoisinant les 80°C (SmA $\rightarrow$ I : 133°C, $\Delta H = 42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Lors de l'observation de cet échantillon par MOP, ce composé a révélé l'apparition de coniques focales typiques des phases SmA (Figure 54).

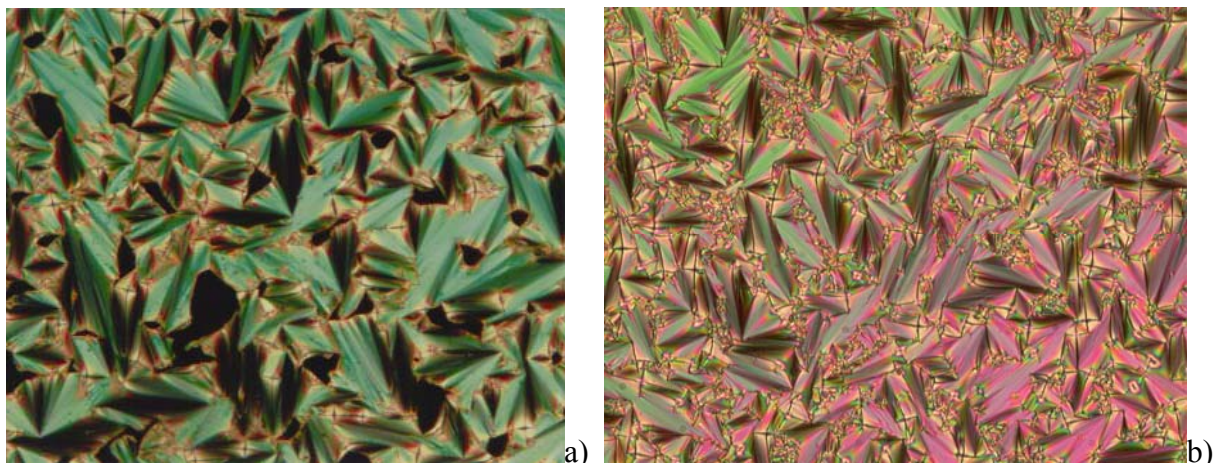


Figure 31 : textures de la phase SmA de l'hexa-adduit mixte [5 : 1] **22** à 129°C (a) et 127°C (b)

Par DSC, une endotherme correspondant à l'isotropisation du composé **23**, pendant le premier chauffage, a été détectée à 151°C (Figure 55). Cette transition s'est révélée être réversible sur l'ensemble des cycles de chauffage et refroidissement effectués. La formation d'une phase liquide-cristalline, entre environ 80 et 151°C, a été observée par MOP. Un lent refroidissement de l'échantillon depuis l'état isotrope nous a permis d'observer la formation d'une phase smectique A, identifiée par MOP, grâce à la texture homéotrope et aux coniques focales (Figure 56) ($\text{SmA} \rightarrow \text{I}$: 151 °C, $\Delta H = 55,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Le produit présente une transition vitreuse, qui n'a pas pu être déterminée par DSC, à une température avoisinant 80°C. Cette dernière a été estimée par MOP.

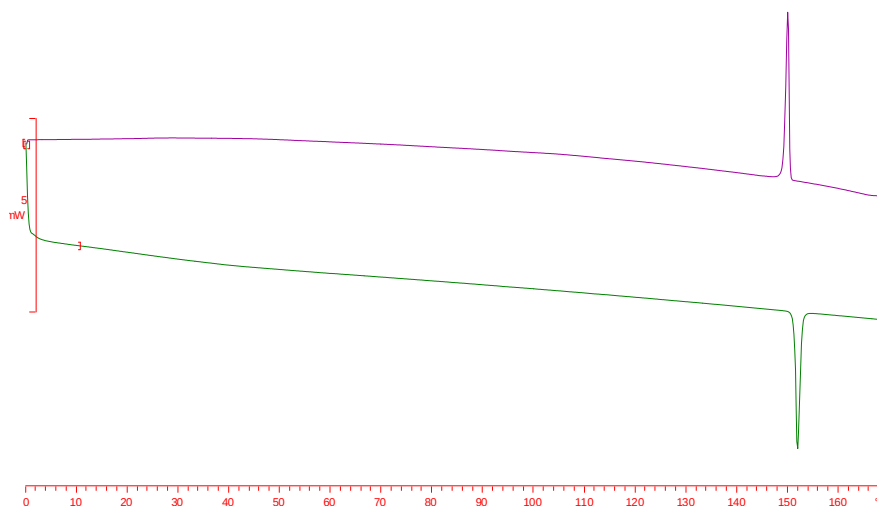


Figure 32 : DSC du produit **23** lors du 2ème chauffage (vert) et du 2ème refroidissement (violet)

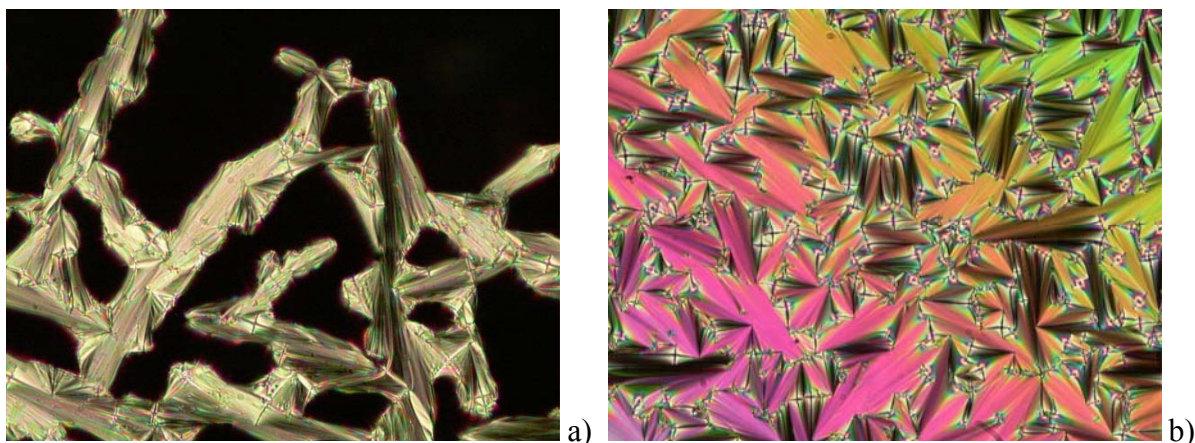


Figure 33 : textures observées de la phase SmA lors du refroidissement de **23** à 150°C, textures type coniques focales et zones homéotropes (a) et coniques focales développées (b)

Le composé **23** illustre bien le rôle de point focal joué par le C_{60} dans les hexa-adduits. La poly-addition de six unités maloniques, possédant deux mésogènes différents, avec un rapport 5 : 1, sur le C_{60} , amène suffisamment d'interactions intermoléculaires et une structure suffisamment anisotrope pour rendre un hexa-adduit mésomorphe. Dans ce type de matériaux, les mésogènes des hexa-adduits s'organisent de telle sorte qu'ils amènent l'ensemble à prendre une forme cylindrique. Cette forme est propice à l'auto-assemblage conduisant à des phases lamellaires (*Figure 57*).

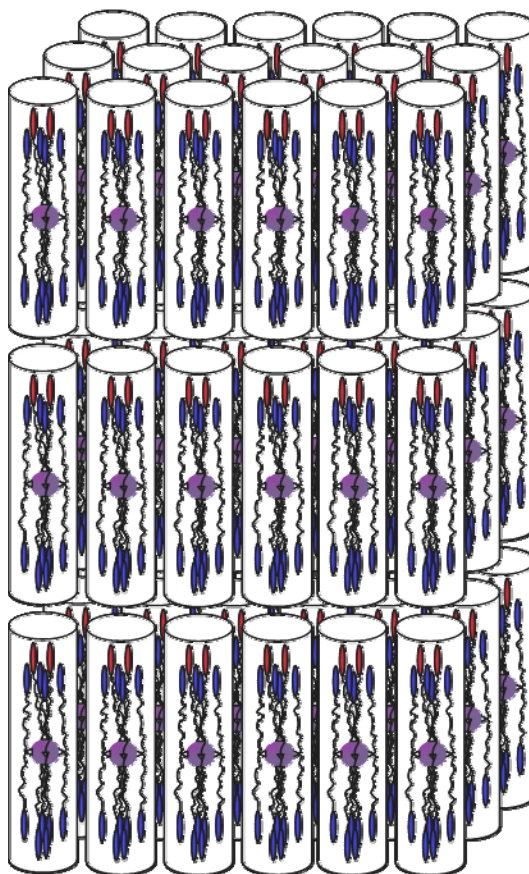


Figure 34 : modèle proposé pour l'organisation structurale de **23** dans la phase SmA

Il est aussi intéressant de noter que les deux malonates usités lors de cette synthèse présentent des phases monotropes, alors que l'hexa-adduit **23** montre un mésomorphisme énantiotrope. L'ensemble des propriétés mésomorphes des composés est regroupé dans le *Tableau 3*. Ce modèle s'applique également aux composés **19** et **21**.

Tableau 3 : températures de transition et enthalpies d'échange des différents composés

Composé	Température (°C) ^a	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	Transition ^b	T_g (°C) ^c
2 ^[113]	87	2,7	(I → N)	—
	57	50	(N → Cr)	—
5	115	21,6	(I → SmA)	—
	114	12,3	(SmA → Cr)	—
	111	37,7	(Cr → Cr')	—
16	97	3,3	Cr → I	—
17	81	17,1	Cr → I	—
18 ^[113]	114	31	Cr → I	—
19	137 ^d	60,5	SmA → I	114 ^d
20	112	43,1	Cr → I	—
21	120 ^d	13,9	SmA → I	113 ^d
22 ^[113]	133	42	SmA → I	80
23	151	55,5	SmA → I	80

^a Les températures de transition sont données à l'onset des pics. ^b I = liquide isotrope, N = phase nématique, SmA = phase smectique A, Cr = solide; les transitions monotropes sont données entre parenthèses. ^c Température de transition vitreuse. ^d Température de transition donnée au sommet du pic.

3.5 Conclusion

Nous avons synthétisé et isolé trois nouveaux poly-adduits du C₆₀, en utilisant deux voies de synthèse différentes, chacune possédant ses avantages et ses inconvénients.

Dans un premier temps, nous avons opté pour la voie de synthèse la plus esthétique, celle passant par la synthèse d'un *tether*, dans le but de faire du C₆₀ une plateforme entièrement modulable pour la conception d'hexa-adduits mixtes [3 : 3]. Il s'est avéré que cette modulabilité s'est faite au détriment de la quantité de produit nécessaire à l'aboutissement du sujet. L'allongement de cette synthèse multi-étapes, avec des réactions

critiques donnant une infime quantité de produit en milieu de parcours, a été un facteur limitant. Néanmoins, il nous a été permis de synthétiser un penta-adduit et un tris-adduit du C_{60} , respectivement **16** et **17**, ces derniers ne présentant pas de propriétés mésomorphes. De plus, une étude plus approfondie des étapes limitantes permettrait de contrôler les additions pour la conception de nouveaux hexa-adduits portant plus de deux mésogènes.

Dans un deuxième temps, la voie de synthèse utilisant la méthode de *Hirsch-Bingel* nous a permis d'obtenir quatre hexa-adduits dont trois nouveaux. Malgré les difficultés majeures de séparation des hexa-adduits possédant six malonates identiques et des hexa-adduits mixtes, il nous a été permis, grâce à des analyses de masse, de valider la méthodologie de synthèse. Ces hexa-adduits contenant une majorité ou uniquement le malonate octyloxybiphényle ont été difficiles à séparer à cause du peu de modification de la polarité lors de l'ajout de ces derniers, par rapport au C_{60} . Malgré cela, trois nouveaux hexa-adduits mésomorphes **19**, **21** et **23** ont été obtenus. Ils ont montré chacun une phase SmA et ont démontré le rôle focal du C_{60} pour former, à partir de petites unités mésogéniques, des structures mésomorphes énantiotropes. Le seul hexa-adduit obtenu en quantité suffisante pour une pleine caractérisation est le poly-adduit mixte [5 : 1] **23**. Il forme une phase SmA énantiotropes, entre 80 et 151°C. Le composé **23**, de part son caractère polaire plus prononcé que le malonate octyloxybiphényle, a été plus facile à isoler. Cette nouvelle méthode simple de synthèse, en deux étapes, a montré son efficacité.

Dans les deux orientations qui ont été prises dans ce sujet, nous avons démontré que de nouvelles méthodes synthétiques permettent d'orienter et d'accéder à des structures complexes du C_{60} tout en limitant, dans un cas, les produits secondaires ou, dans le deuxième cas, les intermédiaires.

- IV -

Bis-méthanofullerènes chiraux

4.1 Introduction

Comme nous avons pu le voir précédemment dans l'introduction, à l'heure actuelle, aucune étude n'a été publiée sur les propriétés mésomorphes de composés contenant plusieurs fullerènes. Deux études ^[111, 112] ont été réalisées ces dernières années, au sein de notre laboratoire (*Figure 58*). La première consistait à synthétiser des bis-méthanofullerènes et de les comparer avec les composés de même génération sans C₆₀, pour observer s'il est possible de garder des propriétés mésomorphes en augmentant la quantité de C₆₀. La seconde étude consistait à synthétiser des triades C₆₀-Fc-C₆₀ mésomorphes, et de comparer les échanges électroniques entre le ferrocène (donneur) et deux C₆₀ (accepteur), avec les échanges observés entre un ferrocène et un seul C₆₀.

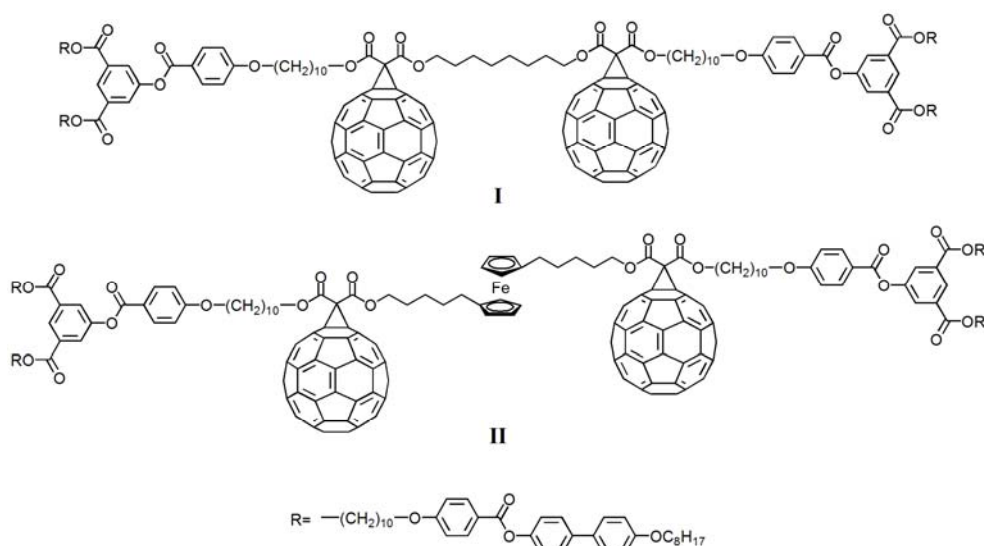


Figure 1 : représentation des générations 1 des composés cibles synthétisés par Oswald (**I**) et Scanu (**II**)

Nous avons cherché à mieux comprendre les propriétés mésomorphes de composés riches en C₆₀ et l'influence de ces derniers dans les mésophases chirale (*Figure 59*). Nous avons, pour cela, cherché un mésogène chiral ayant déjà servi à rendre mésomorphe le C₆₀. Notre choix s'est porté sur le mésogène décrit par Goodby *et al.* ^[118]

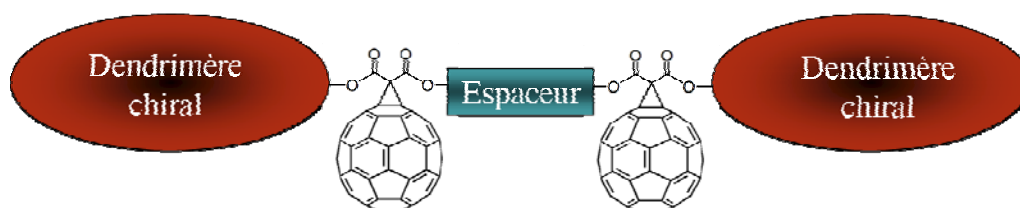


Figure 2 : schéma général des bis-méthanofullerènes cibles

4.2 Synthèses

Le mésogène chiral choisi a la particularité de posséder une attache latérale, pour la synthèse des générations ou pour être attaché directement sur le support étudié.^[93, 103] Ce mésogène est constitué de quatre cycles aromatiques successifs. Le premier porte une chaîne possédant le carbone asymétrique ainsi que une chaîne alcool qui sert d'attache latérale, et le dernier possède une chaîne octyloxy.

4.2.1 Synthèse du mésogène chiral

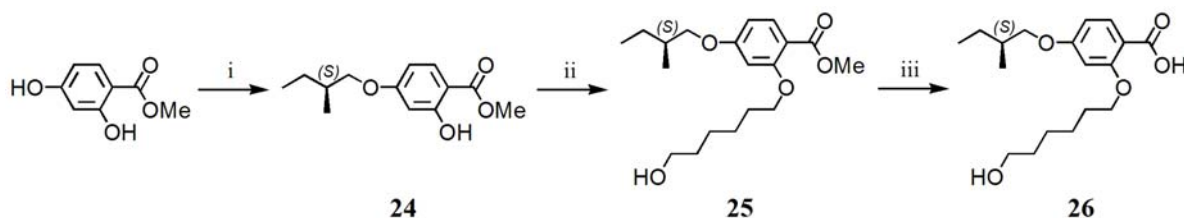


Schéma 1 : i) (S)-(+)-1-bromo-2-méthylbutane, K₂CO₃, 18C6, butan-2-one, reflux, Ar, 36h, 70%; ii) 6-bromo-hexan-1-ol, K₂CO₃, KI, 18C6, DMF, Ar, 120°C, 24h, 76%; iii) NaOH, H₂O, MeOH, reflux, 3h, 96%

La synthèse de l'acide carboxylique chiral **26** est réalisée en trois étapes à partir du 2,4-dihydroxybenzoate de méthyle (Schéma 11). La première étape est une réaction de Williamson faisant réagir le (S)-(+)-1-bromo-2-méthylbutane sur l'alcool situé en *para* de la fonction méthyle ester, en présence de carbonate de potassium et de 18C6 dans la butanone à reflux. Cette étape donne le produit **24** avec un rendement de 70%. Dans notre cas, et contrairement à la méthode décrite par Goodby et Campidelli, sachant que l'alcool en *para* est plus réactif, nous avons placé la copule chirale en défaut afin d'éviter la synthèse d'un produit secondaire portant une chaîne chirale sur chaque groupe hydroxyle. La seconde étape est une deuxième étherification de Williamson permettant de greffer, à partir du 6-bromo-hexanol, la chaîne latérale du mésogène. Cette réaction est réalisée dans le DMF en présence d'iodure de potassium, de 18C6 et de carbonate de potassium à 120°C. Nous obtenons ainsi **25** avec un rendement de 76%. La dernière étape pour obtenir l'acide carboxylique chiral **26** est la saponification de **25** dans du méthanol en présence de soude.

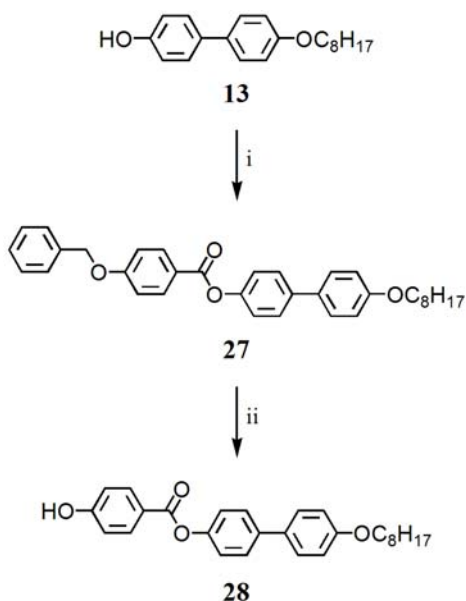


Schéma 2 : i) acide 4-benzyloxybenzoïque, DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, T.A., 1 nuit, 78%; ii) H₂ (4 bars), Pd/C 10%, Et₂OH, CH₂Cl₂, 6h, 98%

La synthèse de la partie achirale du mésogène se fait en trois étapes à partir du 4,4'-dihydroxybiphényle (Schéma 12). La première étape, déjà décrite dans le chapitre 3, conduit au produit **13**. Une estérification dans le dichlorométhane de l'acide 4-benzyloxy-benzoïque sur l'alcool **13** est ensuite réalisée en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy à température ambiante pendant une nuit. Le composé **27** est obtenu avec 78% de rendement. Le composé **28** est ensuite obtenu par hydrogénation sous 4 bars d'H₂ en présence de palladium sur charbon actif dans un mélange d'éthanol et de dichlorométhane. L'alcool **28** est obtenu avec un rendement de 98%. La dernière étape pour la synthèse du mésogène **29** (Schéma 13) est estérification.

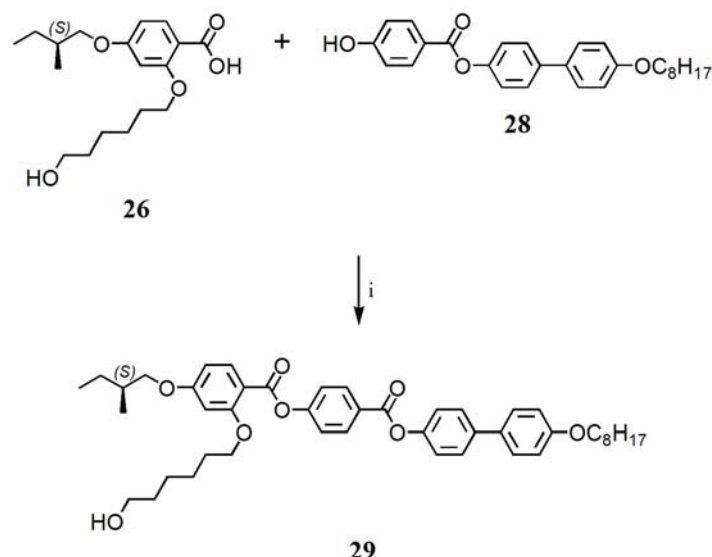


Schéma 3 : i) DPTS, DCC, 4-ppy, 0°C→T.A., 24h, 93%

L'estérification de **26** avec **28** est réalisée dans le dichlorométhane en présence de DCC et de DPTS ainsi qu'une quantité catalytique de 4-ppy. Le milieu réactionnel est laissé à température ambiante pendant 24h afin d'obtenir **29** avec 93% de rendement.

4.2.2 Synthèse des dendrons chiraux

Nous avons essayé de synthétiser les dendrimères en utilisant deux nœuds différents présents dans la littérature. Il s'agit de l'acide 4-hydroxy-isophtalique dont l'alcool est protégé, soit par un groupe silyle, de type *tert*-butyl-di-méthylsilyle, soit par un groupe benzylique.

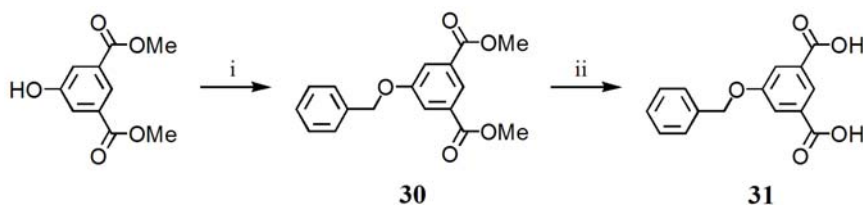


Schéma 4 : bromure de benzyle, K₂CO₃, acétone, reflux, Ar, 1 nuit, 99%; ii) KOH, éthanol, reflux, 18h, 90%

Le nœud dendritique protégé par un groupe benzylique est synthétisé en deux étapes (Schéma 14). La substitution nucléophile du bromure de benzyle par l'alcoolate, généré par la réaction du carbonate de potassium en présence du 4-hydroxy-isophtalate de méthyle, conduit

après une nuit à reflux dans l'acétone, au composé **30** avec 99% de rendement. Le nœud **31** est obtenu, avec 90% de rendement, par saponification de **30** par de l'hydroxyde de potassium dans l'éthanol à reflux. Ce nœud a été choisi car la déprotection du benzyle sur les petites générations ne nécessite, en théorie, pas de purification par colonne de gel. Mais ce groupe protecteur fut aussi un inconvénient car il s'est avéré ne pas être déprotégé en totalité par hydrogénation à partir de la G2* de notre dendrimère nécessitant alors des chromatographies sur colonne.

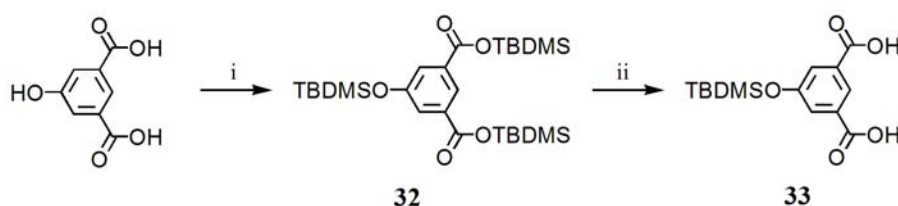


Schéma 5 : i) TBDMSCl, Et₃N, DMAP, CH₂Cl₂, 0°C→T.A., 24h, 92%; ii) AcOH, THF/H₂O, T.A., 3h, 87%

Le nœud dendritique silylé est également synthétisé en deux étapes (Schéma 15). Le groupe protecteur TBDMS est un groupe très répandu pour la protection des fonctions acides carboxyliques et alcools. La mise en solution de chlorure de *tert*-butyl-diméthylsilyle en présence de triéthylamine et de DMAP, dans le dichlorométhane à température ambiante pendant 24h, permet d'obtenir le composé **32**, entièrement protégé par un groupe TBDMS sur les deux positions acides ainsi que l'alcool avec 92% de rendement. La mise en solution dans un mélange THF/H₂O (1/1) de **32** en présence d'acide acétique glacial permet d'obtenir, à température ambiante, le clivage sélectif des groupes silylés sur les fonctions acides avec 87% de rendement.

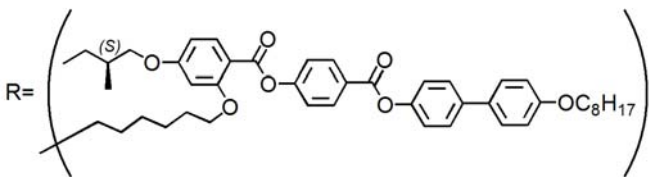
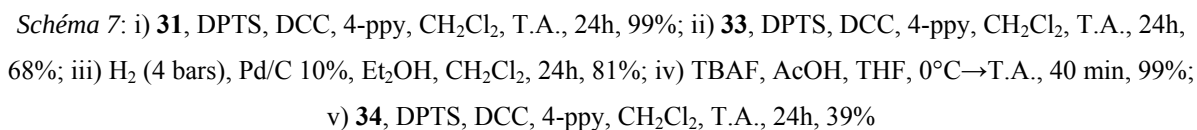


Schéma 6 : i) **31**, DPTS, DCC, 4-ppy, CH₂Cl₂, T.A., 24h, 98%; ii) **33**, DPTS, DCC, 4-ppy, CH₂Cl₂, T.A., 24h, 99%; iii) H₂ (4 bars), Pd/C 10%, Et₂OH, CH₂Cl₂, 6h, 99%; iv) TBAF, AcOH, THF, 0°C→T.A., 40 min, quantitatif; v) **34**, DPTS, DCC, 4-ppy, CH₂Cl₂, T.A., 24h, 74%

La synthèse du dendron de première génération est présentée dans le *Schéma 16*. L'estérification du dérivé de l'acide isophtalique **31** ou **33** sur le mésogène **29** est réalisée dans les mêmes conditions. Le mésogène ainsi que **31** ou **33** sont solubilisés dans du dichlorométhane à 0°C avant d'ajouter la DCC, le DPTS ainsi que la 4-ppy en quantité catalytique. Les G1* protégées, **35** et **36**, sont obtenues avec respectivement 98 et 99% de rendement. La déprotection du groupe benzylique (voie iii) est réalisée de manière classique dans un mélange éthanol/dichlorométhane en présence de palladium sur charbon actif avec 4 bars d'hydrogène. Le composé **37** est ainsi obtenu avec 99% de rendement sans qu'une purification colonne soit nécessaire. La déprotection du groupe silyle est réalisée (voie iv) dans le THF en présence de TBAF et d'acide acétique glacial en quantité volumique égale. Le composé **37** est obtenu de manière quantitative. Contrairement à la voie iii, cette méthode de déprotection nécessite une purification par colonne de gel. Deux autres méthodes de déprotection du silyle ont été testées avant la mise au point de celle présentée ici. La première consistait à ajouter ZnBF_4 en poudre dans une solution de **36** dans un mélange THF/ H_2O , mais nous n'avons eu qu'une déprotection très partielle, voir aucune déprotection de **36**. La deuxième méthode consistait à utiliser le TBAF, sans acide acétique. Une dégradation totale



85

d'hydrogène. Le composé **41** est obtenu avec 81% de rendement, mais à partir de la G2*, la déprotection n'est plus totale et une purification par gel de silice est nécessaire. La déprotection du groupe silyle est réalisée (voie iv) dans le THF en présence de TBAF et d'acide acétique glacial, en quantité volumique égale. Le composé **41** est obtenu de manière quasi quantitative. Le dendron **42** est obtenu par estérification de **34** en présence de DCC, de DPTS et une quantité catalytique de 4-ppy dans le dichlorométhane pendant 24h à température ambiante. Le composé **42** est obtenu avec 39% de rendement, les deux alcools **41** et **42** étant relativement difficiles à séparer.

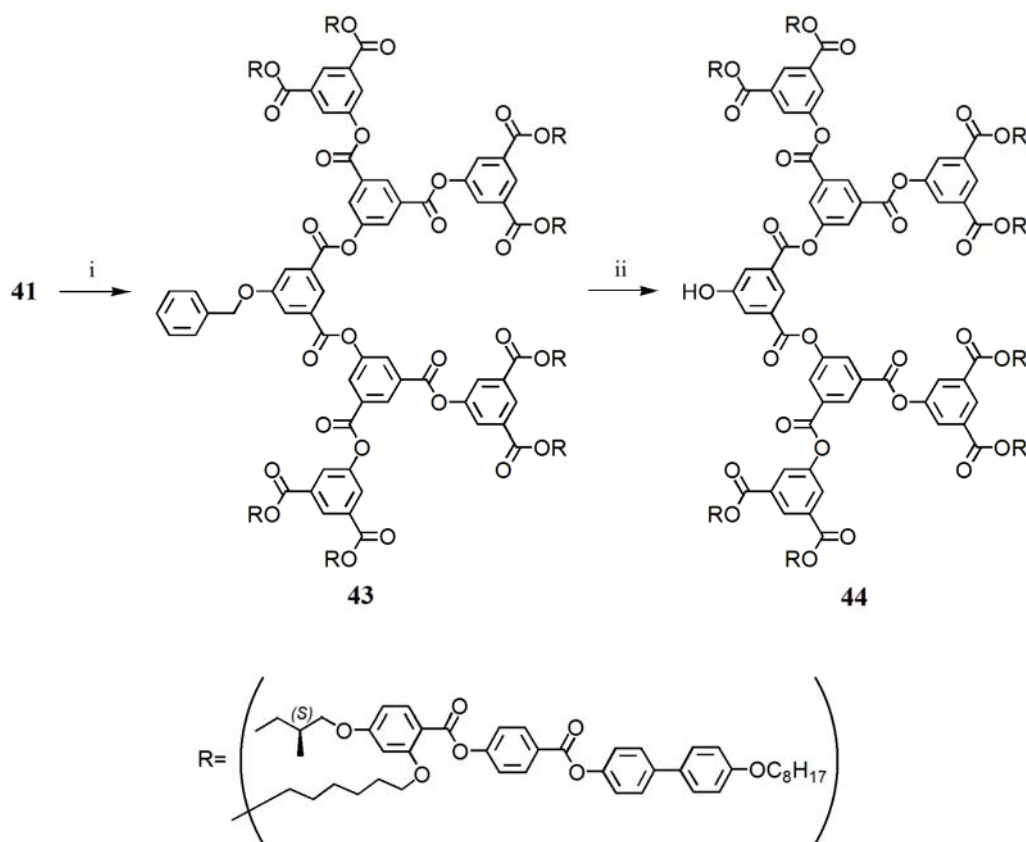


Schéma 8 : i) **31**, DPTS, DCC, 4-ppy, CH₂Cl₂, T.A., 24h, 30%;
ii) H₂ (4 bars), Pd/C 10%, Et₂OH, CH₂Cl₂, 24h, 42%

La synthèse du dendron de troisième génération est présentée dans le Schéma 18. Le composé **41** ainsi que **31** sont solubilisés dans du dichlorométhane à 0°C avant d'ajouter la DCC, le DPTS ainsi que la 4-ppy en quantité catalytique. La G3* protégée **43** est obtenue avec 30% de rendement. Ce faible rendement est expliqué par les difficultés de séparation entre la G2* **41** et la G3* **43**. La déprotection du groupe benzylique (voie iii) est réalisée de manière classique dans un mélange éthanol/dichlorométhane en présence de palladium sur

charbon actif avec 4 bars d'hydrogène. Le composé **41** est obtenu avec 42% de rendement; la déprotection n'étant pas totale, une purification par gel de silice est nécessaire.

4.2.3 Synthèse des bisméthanofullerènes chiraux – Stratégie linéaire multi-étapes

Cette stratégie de synthèse est la première que nous ayons testée. Cette stratégie est une méthode analogue à celle présente dans les travaux précédents au sein du laboratoire.^{[11], [12]} Il s'agit d'une synthèse multi-étapes. Le malonate est synthétisé par estérification entre les dendrons possédant un bras alcool et un dérivé de l'acide de Meldrum. Ce malonate est ensuite greffé sur le C₆₀, la dernière étape étant la dimérisation en présence d'un diol.

Le dérivé d'acide de Meldrum est obtenu (Schéma 19) par réaction du *tert*-butanol sur le malonate cyclo-isopropylidène dans le toluène à 80°C pendant 2 jours. Nous obtenons ainsi le malonate de *tert*-butyle **45** avec 75% de rendement.

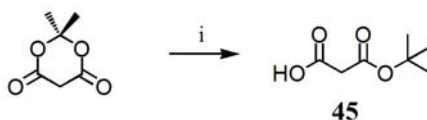


Schéma 9 : i) *tert*-butanol, toluène, 80°C, 48h, 75%.

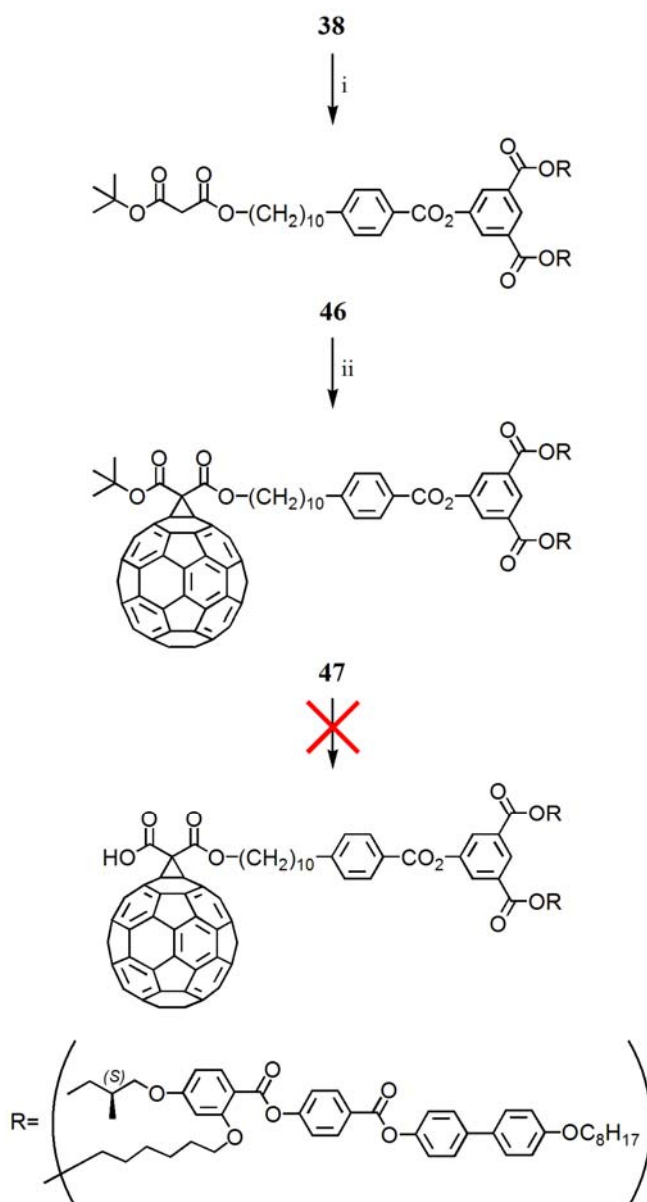


Schéma 10 : i) **45**, DPTS, DCC, CH₂Cl₂, T.A., 24h, 52%;

ii) C₆₀, I₂, DBU, toluène, T.A., 24h, 22%

Cette stratégie multi-étapes (Schéma 20) commence par l'estérification, sur le dendron **38**, du dérivé de l'acide de Meldrum **45**. Cette réaction est effectuée dans le dichlorométhane en présence de DCC et de DPTS pendant 24h à température ambiante. Le dendron malonate **46**, protégé par un groupe *t*-butyle, est obtenu avec 52% de rendement. L'étape qui suit est une réaction de Bingel. Cette cyclopropanation est réalisée dans le toluène en présence de I₂ et de DBU à température ambiante pendant 24h. Le composé **47** est obtenu avec 22% de rendement. La suite de cette stratégie de synthèse aurait dû nous conduire à la déprotection du groupe *t*-butyle, afin d'obtenir le C₆₀ sur lequel est greffé un malonate, avec une fonction acide carboxylique libre. Cinq méthodes de synthèse différentes ont été testées. La première,

utilisée dans les travaux de thèse de Scanu^[112] et Oswald,^[111] met en présence le composé protégé, ici **47**, avec du TFA en excès, dans le dichlorométhane à température ambiante durant une nuit. Nous avons alors observé, dans notre cas, une dégradation complète du produit. Cette expérience a été renouvelée, mais en diminuant le temps d'expérience à 1h. Une nouvelle fois, une dégradation totale du produit a été observée. Nous avons alors décidé de reconduire cette manipulation à 0°C pendant 1h. Dans ce cas, aucune réaction n'est observée. Cette expérience a été prolongée pendant 8h, à 0°C, sans aucune modification du milieu. Lors du retour à température ambiante, il est apparu que le composé **47** commençait à se dégrader à une température avoisinant les 10°C. Suite à ces différentes expériences non concluantes, nous avons changé d'acide et opté pour l'acide *para*-toluènesulfonique (*p*-TsOH). Dans la littérature^[119], cet acide est décrit comme étant moins sélectif au niveau des esters. Nous avons alors mis en présence le *p*-TsOH et le composé **47** dans le toluène pendant 8h. Aucune déprotection n'est observée dans ce cas. Nous avons alors tenté de chauffer le milieu réactionnel à reflux, mais encore une fois une dégradation du composé est observée. L'analyse des produits de dégradation par RMN permet de conclure que ce sont les liaisons au niveau de l'ester en *ortho* du bras latéral qui se brisent. Une nouvelle voie de synthèse, passant par la dimérisation des dendrons chiraux, puis par la cyclopropanation sur deux C₆₀, a alors été mise en œuvre.

4.2.4 Synthèse des bisméthanofullerènes chiraux – Stratégie de dimérisation des dendrons chiraux

Cette stratégie est la seconde mise en place pour obtenir les bis-méthanofullerènes chiraux. Cette méthodologie est dictée par l'obligation de faire intervenir la cyclopropanation sur un malonate di-esterifié. Il a été montré dans la littérature^[120] que la mise en place de cette réaction, sur un malonate portant une fonction acide carboxylique libre, conduit à la décarboxylation de cette fonction et à sa substitution par un halogène. Cette contrainte synthétique nous amène à la première difficulté, apparue avec la double réaction de Bingel. Nos malonates étant éloignés l'un de l'autre par une chaîne aliphatique de huit atomes de carbone, il est fort probable que nous ayons une double cyclopropanation sur un seul C₆₀. Nous avons alors testé cette voie de synthèse en utilisant le plus petit alcool mésomorphe à notre disposition.

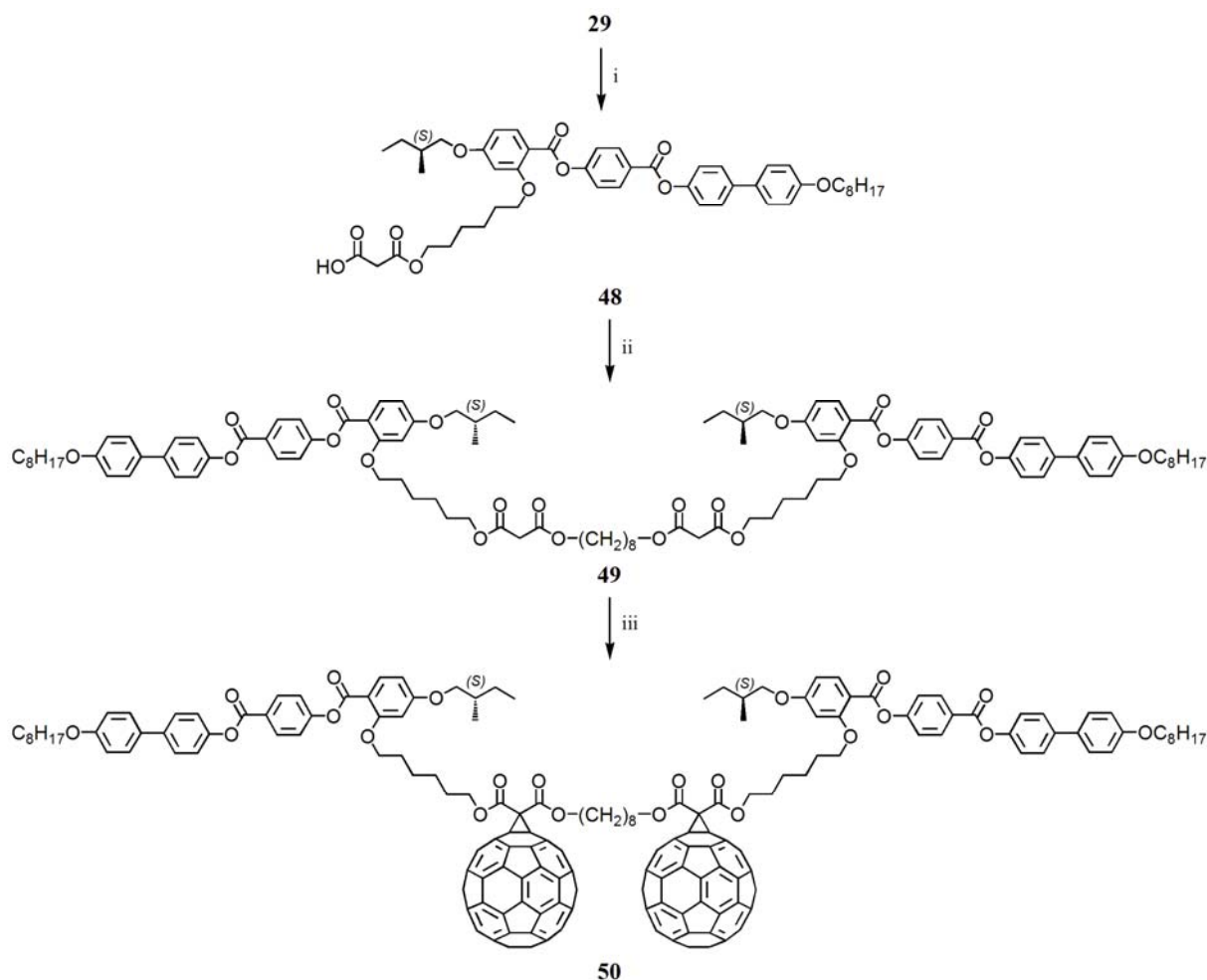


Schéma 11 : i) acide de Meldrum, toluène, 65°C, 48h, quant.; ii) 1,8-octane-diol, DPTS, DCC, CH₂Cl₂, T.A., 24h, 61%; iii) C₆₀, I₂, DBU, toluène, T.A., 20h, 40%

Cette stratégie de synthèse (Schéma 21) est mise au point en utilisant le mésogène chiral **29**, comme alcool de départ. Ce mésogène est mis en présence d'acide de Meldrum dans du toluène à 65°C pendant 48h afin d'obtenir le composé acide **48** de manière quantitative. Etant donné que la cyclopropanation n'est pas possible sur ce type de composé, nous avons effectué la dimérisation. Cette double estérification met en présence le 1,8-octane-diol et l'acide **48** dans le dichlorométhane avec de la DCC, du DPTS et de la 4-ppy. Le dimère G0* **49** est ainsi obtenu au bout de 24h à température ambiante, avec 61% de rendement. La double réaction de Bingel est ensuite effectuée dans une solution saturée en C₆₀ dans le toluène en présence de I₂ et de DBU à température ambiante pendant 20h. Deux produits contenant du C₆₀ sont ainsi obtenus. Le premier, minoritaire, contient un seul C₆₀, sur lequel est greffé deux fois le dimère **49**. Le second produit, majoritaire, est le bisméthanofullerène **50** souhaité, obtenu avec 40% de rendement.

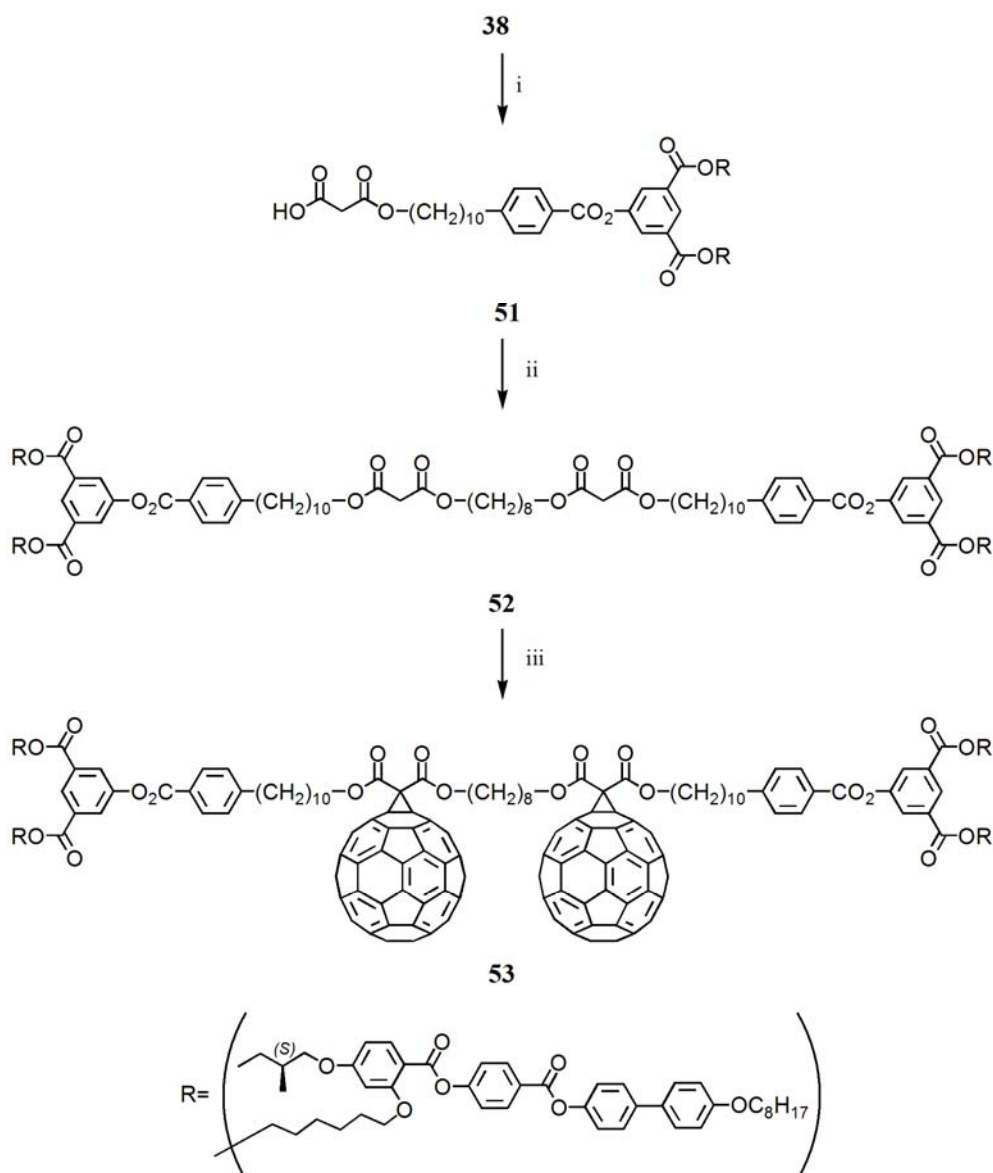


Schéma 12 : i) acide de Meldrum, toluène, 65°C, 48h, 76%; ii) 1,8-octane-diol, DPTS, DCC, CH₂Cl₂, T.A., 24h, 70%; iii) C₆₀, I₂, DBU, toluène, T.A., 20h, 60%

La synthèse du bisméthanofullerène G1* (Schéma 22) suit la méthode mise au point pour la synthèse du bisméthanofullerène G0*. L'alcool **38** est solubilisé, en présence d'acide de Meldrum, dans du toluène avant d'être porté à 65°C pendant 48h afin d'obtenir, le composé acide **51** avec 76% de rendement. La dimérisation est effectuée en mettant en présence le 1,8-octane-diol et l'acide **51** dans le dichlorométhane avec de la DCC, du DPTS et de la 4-ppy. Le dimère G1* **52** est ainsi obtenu, au bout de 24h à température ambiante, avec 70% de rendement. La double cyclopropanation est ensuite effectuée dans une solution saturée en C₆₀, dans le toluène en présence de I₂ et de DBU à température ambiante pendant 20h. Deux produits contenant du C₆₀ sont ainsi obtenus, comme dans le cas de la synthèse du

bisméthanofullérène G0*. Le premier, minoritaire, contient un seul C₆₀ sur lequel est greffé deux fois le dimère **52**. Le second produit, majoritaire, est le bisméthanofullérène **53** souhaité, obtenu avec 60% de rendement.

4.2.5 Synthèse des bisméthanofullérènes chiraux – Stratégie de synthèse d'un cœur dimère polyvalent

Vu les difficultés rencontrées lors de la séparation de l'alcool **42** et du phénol **41**, nous avons dans un dernier temps cherché à mettre au point une nouvelle stratégie pour aboutir aux dimères G2* et G3*. Pour cela, nous sommes partis sur l'idée de construire toute la partie intérieure, qui accueillera les C₆₀, afin de greffer directement les G2* **41** et G3* **44**. De plus, ce « cœur dimère polyvalent » permettrait d'aboutir plus simplement et plus rapidement à des bisméthanofullérènes en réduisant au maximum la longueur de ces synthèses multi-étapes.

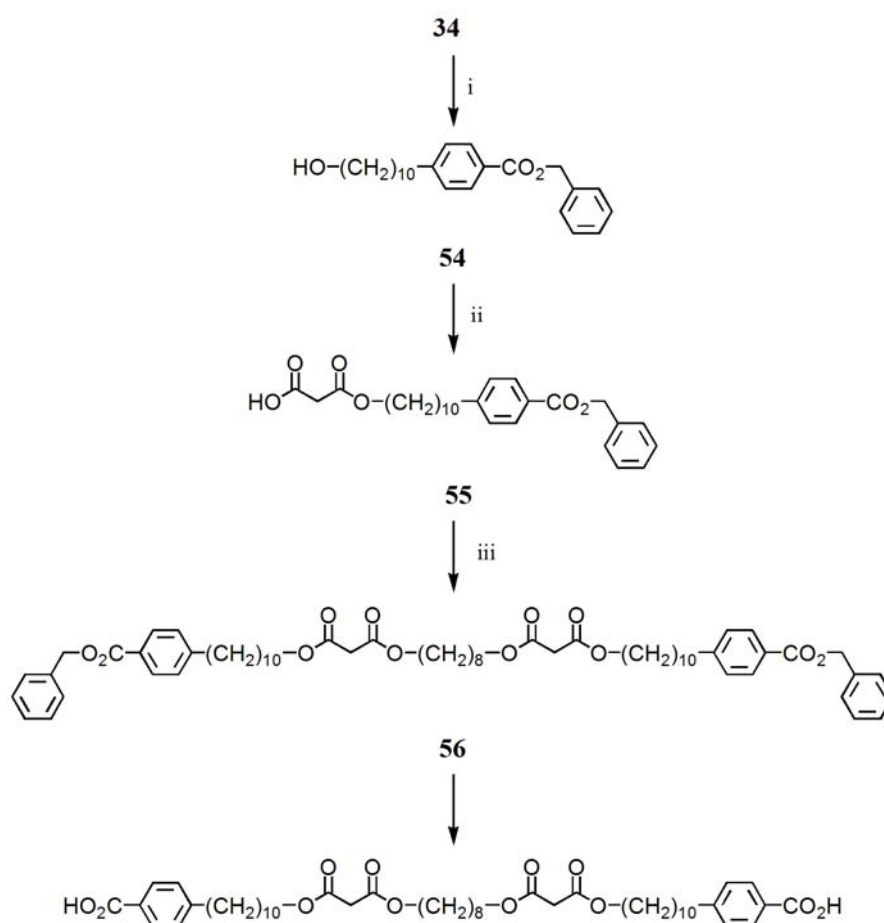


Schéma 13 : i) BnBr, K₂CO₃, 18C₆, éthanol, reflux, 8h, 73%; ii) acide de Meldrum, toluène, 65°C, 24h, quant.;
ou ii) Acide de Meldrum, 120°C, 4h, quant.; iii) 1,8-octane-diol, DPTS, DCC, CH₂Cl₂, T.A., 24h

Pour construire ce « cœur dimère polyvalent », il fallait protéger l'acide carboxylique **34** par un groupe facilement clivable. Notre choix s'est porté sur le groupe benzyle pouvant être retiré par hydrogénation. Pour ce faire, la première étape mise en œuvre a été une estérification de **34** avec l'alcool benzylique en présence de DCC et de DMAP. Lors de la synthèse, il s'est avéré que le produit désiré **54** a la même polarité que l'alcool benzylique. Nous n'avons donc pas pu les séparer.

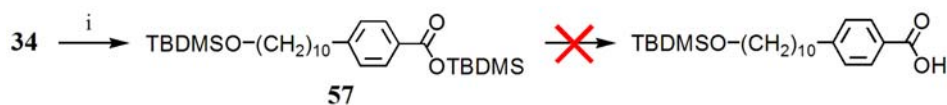


Schéma 14 : i) TBDMSCl, Et₃N, DMAP, CH₂Cl₂, 0°C→T.A., 24h, 92%

La première idée (Schéma 24) que nous avons eue afin d'amener plus de différence de polarité entre les produits de départ et le produit **54** désiré, fut de reproduire le principe employé pour le nœud **33**, protégé sélectivement par un groupe silyle. L'alcool et la fonction acide carboxylique ont ainsi été protégés, en mettant en présence le composé **34** avec du TBDMSCl dans du dichlorométhane avec de la triéthylamine et de la DMAP. Le produit **54** a ainsi été obtenu avec 92% de rendement. La seconde étape, qui consistait à déprotéger sélectivement l'acide, en présence d'acide acétique, comme pour **33**, n'a pas permis d'obtenir le produit souhaité, c'est le composé **34** de départ qui a été retrouvé.

La seconde idée (Schéma 23) fut d'utiliser le bromure de benzyle, dont la polarité est différente de l'alcool, pour synthétiser l'ester. Le bromure de benzyle a donc été dilué dans une solution de **34** dans l'éthanol en présence de carbonate de potassium et de l'éther couronne 18C6 pour obtenir après 8h à reflux le composé **54** avec 73% de rendement. Les réactions suivantes n'ont été testées que sur le mélange alcool benzylique/composé **54**. L'ouverture de l'acide de Meldrum a été réalisée selon la méthode classique, déjà décrite précédemment, dans le toluène, mais aussi en utilisant les deux réactifs sans solvant à 120°C pendant 4h. Par le suivi CCM des réactions, la disparition complète de **54** et l'obtention de **55** a pu être observée. L'avantage de la seconde méthode est la rapidité d'exécution. Malheureusement, en plus du composé **55**, un composé résultant de l'ouverture de l'acide de Meldrum avec l'alcool benzylique de la première étape a été formé. Ces deux composés n'ont pas pu être séparés. La dernière étape que nous avons effectuée, faute de temps sur cette stratégie, est la double estérification de **55** sur le 1,8-octane-diol en présence de DCC et de DPTS dans le dichlorométhane. Cette réaction conduit, à cause des produits secondaires, à

quatre composés, dont le composé **56** recherché. Les trois produits secondaires obtenus ont montré suffisamment de différence de polarité pour être séparés sur colonne de silice et ainsi obtenir **56** pur.

Malgré les nombreuses difficultés de synthèse ou de purification que nous avons rencontrées lors de ce sujet, nous avons à chaque fois rebondi sur une nouvelle stratégie, apportant à la fois une nouvelle pierre à l'édifice mais aussi de nouvelles limites. Ainsi, nous avons montré avec la stratégie de dimérisation que la double cyclopropanation n'est pas un véritable obstacle pour l'obtention des bisméthanofullerènes. De plus, la dernière stratégie mise au point, consistant à synthétiser le « cœur dimère », est une méthodologie prometteuse vu qu'il est possible d'obtenir **54** pur, par l'utilisation du bromure de benzyle. Ainsi, le « cœur dimère » possédant deux acides peut être un bon support de base à la synthèse de plusieurs bisméthanofullerènes en changeant, de façon itérative, les dendrons et les générations.

4.3 Caractérisations et propriétés

4.3.1 Caractérisations du mésogène chiral et des produits intermédiaires nécessaires pour sa synthèse

Tous les composés nouveaux, ou déjà décrits dans la littérature, ont été caractérisés par RMN ^1H . Les RMN du carbone n'ont pas été réalisées. Seuls les spectres proton les plus intéressants seront décrits dans cette partie. De plus, des analyses élémentaires, des analyses UV-Vis et de masse ont été effectuées sur les composés clefs de la synthèse.

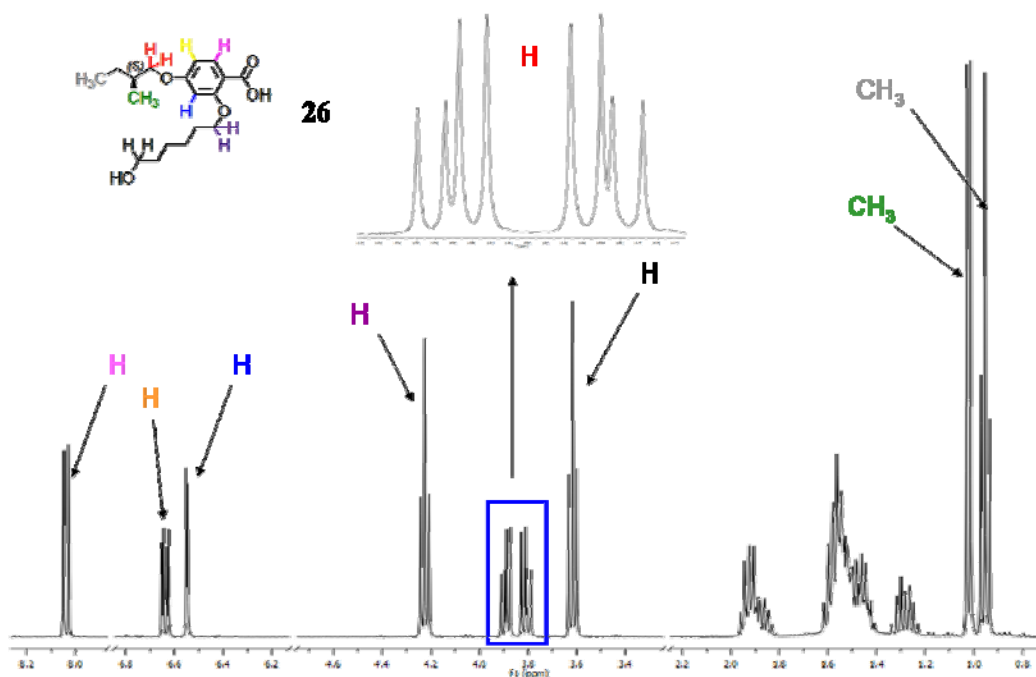


Figure 3 : RMN ^1H 400MHz (CD_2Cl_2) de **26**

La Figure 60 présente le spectre RMN de l'acide chiral **26**. Dans la région entre 3,7 et 4,0 ppm, nous pouvons observer un signal correspondant aux deux protons du CH_2 en α de l'oxygène et du carbone asymétrique. Nous apercevons, dans cette région, un triplet correspondant au CH_2 portant l'alcool, ainsi qu'un triplet à 4,22 ppm pour le CH_2 en α de l'oxygène. Dans la partie des protons aliphatiques, nous pouvons apercevoir les deux groupes méthyles CH_3 et CH_3 de la partie chirale, respectivement sous forme de doublet à 1,02 ppm et de triplet à 0,95 ppm. Dans la partie correspondant aux protons aromatiques, nous trouvons trois signaux, un doublet à 8,03 ppm pour H , un dd à 6,64 ppm pour H et un doublet pour H à 6,55 ppm. Il est à noter que ces deux derniers signaux ne sont pas recouverts ou partiellement recouverts.

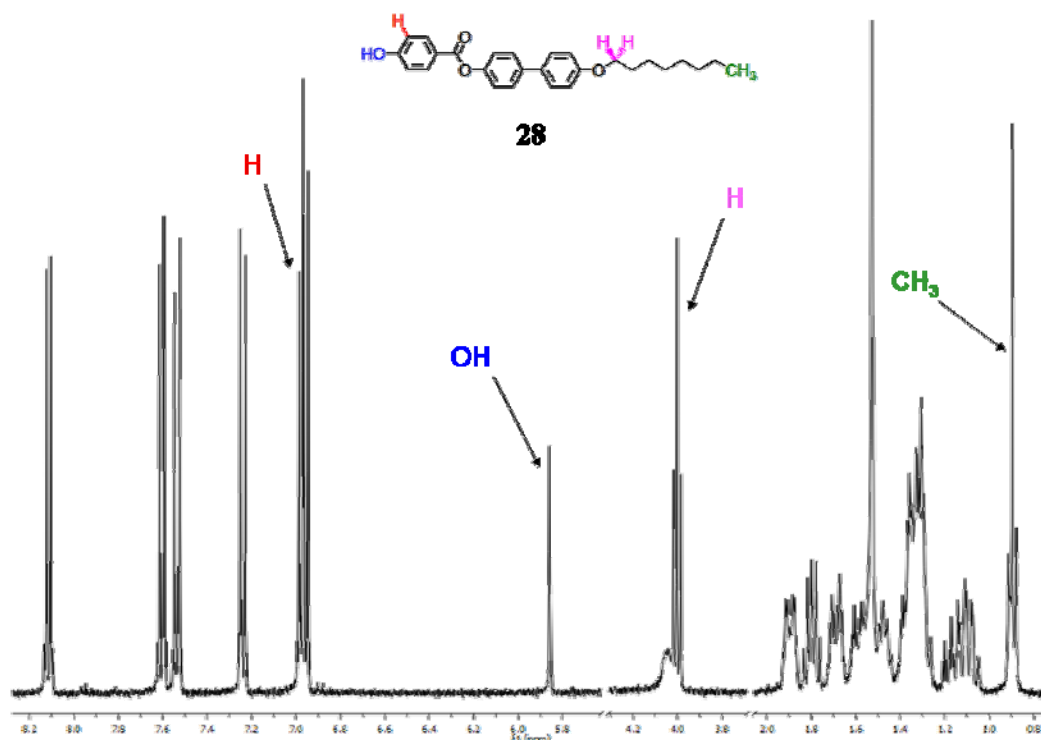


Figure 4 : RMN ^1H 400MHz (CD_2Cl_2) de **28**

La Figure 61 présente le spectre RMN de la partie achirale **28** du mésogène. A 4,0 ppm, nous pouvons observer un triplet correspondant aux deux protons H en α de l'oxygène du biphenyle. Nous apercevons un singulet à 5,57 ppm correspondant au H de l'alcool. Dans la partie des protons aliphatiques, nous pouvons apercevoir le méthyle CH_3 en bout de chaîne, sous forme d'un triplet à 0,90 ppm. Dans la partie correspondant aux protons aromatiques, nous trouvons six signaux sous forme de doublet. Entre 6,9 et 7,0 ppm, nous trouvons deux doublets, dont le plus déblindé à 6,97 ppm correspond au H en *ortho* de la fonction alcool.

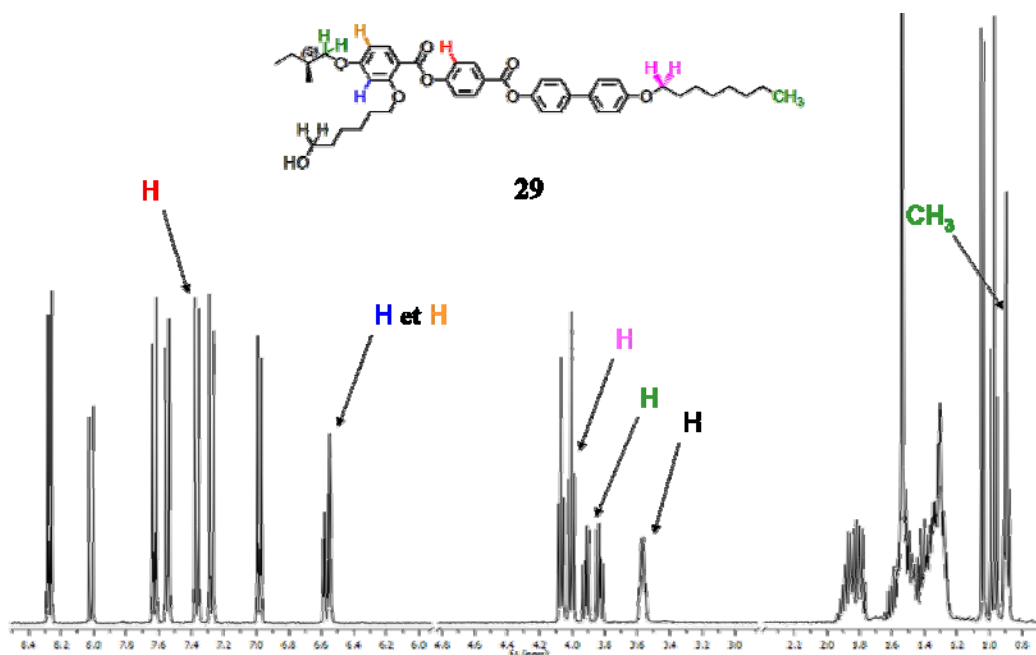


Figure 5 : RMN ^1H 400MHz (CD_2Cl_2) de **29**

La Figure 62 présente le spectre RMN du mésogène **29**. A 4,0 ppm, nous pouvons observer un triplet correspondant aux deux protons **H** en α de l'oxygène du biphenyle. Entre 3,81 et 3,94 ppm, nous pouvons apercevoir les deux protons **H** en α du carbone asymétrique. Le CH_2 portant l'alcool en bout de chaîne forme un multiplet à 3,56 ppm. Dans la partie des protons aliphatiques, nous pouvons remarquer le méthyle **CH₃** en bout de chaîne sous forme d'un triplet à 0,90 ppm. Dans la partie correspondant aux protons aromatiques, nous trouvons plusieurs signaux sous forme de doublet. Entre 6,54 et 6,58 ppm, nous trouvons un *dd* et un doublet partiellement recouvert correspondant aux protons **H** et **H** en *ortho* de la partie chirale. A 7,36 ppm, nous trouvons un doublet déblindé de 0,4 ppm qui se trouvait à 6,97 ppm pour **28** et qui correspond au **H** en *ortho* de la fonction ester faisant le lien entre la partie chirale et la partie achirale.

4.3.2 Caractérisations des dendrons G1*, G2* et G3*

Dans les paragraphes suivants, le mésogène chiral sera abrégé par la lettre R dans les figures des RMN.

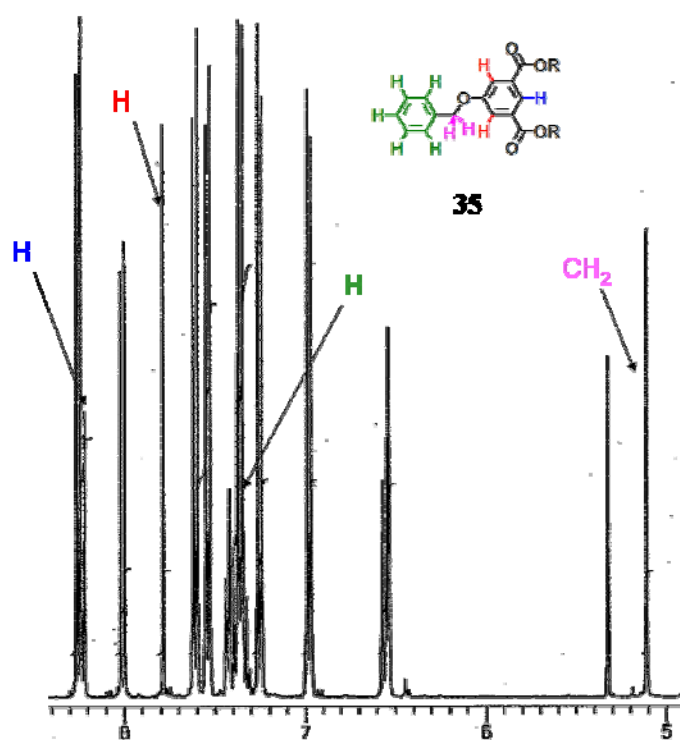


Figure 6 : RMN ^1H 400MHz (CD_2Cl_2) de **35**

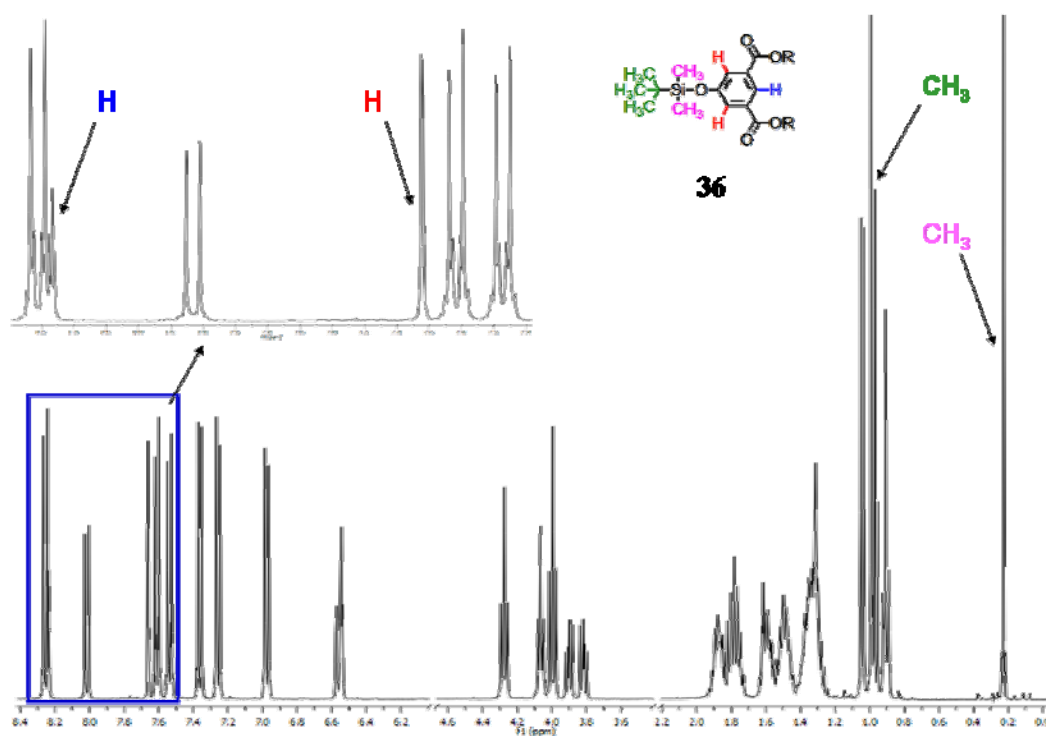


Figure 7 : RMN ^1H 400MHz (CD_2Cl_2) de **36**

Le composé **35** montre (Figure 63) en RMN du proton quatre signaux caractéristiques. Tout d'abord, nous pouvons observer la superposition d'un doublet issu du mésogène à 8,25 ppm et du triplet à 8,21 ppm issus du proton **H**. Le doublet à 7,78 ppm correspond aux deux protons **H** du dérivé de l'acide isophtalique. Les deux derniers signaux, correspondant au groupe benzyle, se trouvent sous la forme d'un singulet à 5,11 ppm, correspondant au CH_2 , et d'un multiplet entre 7,32 et 7,43 correspondant aux **H** aromatiques du benzyle.

Tout comme **35**, le composé **36** montre (Figure 64) en RMN du proton quatre signaux caractéristiques. Tout d'abord, à 8,24 ppm, nous trouvons un triplet correspondant au proton **H**. Le doublet à 7,66 ppm correspond au deux protons **H** du dérivé de l'acide isophtalique. Nous trouvons aussi un singulet à 0,24 ppm correspondant aux deux groupes méthyles CH_3 et un second singulet à 1,00 ppm correspondant aux trois groupes méthyles CH_3 du *tert*-butyle.

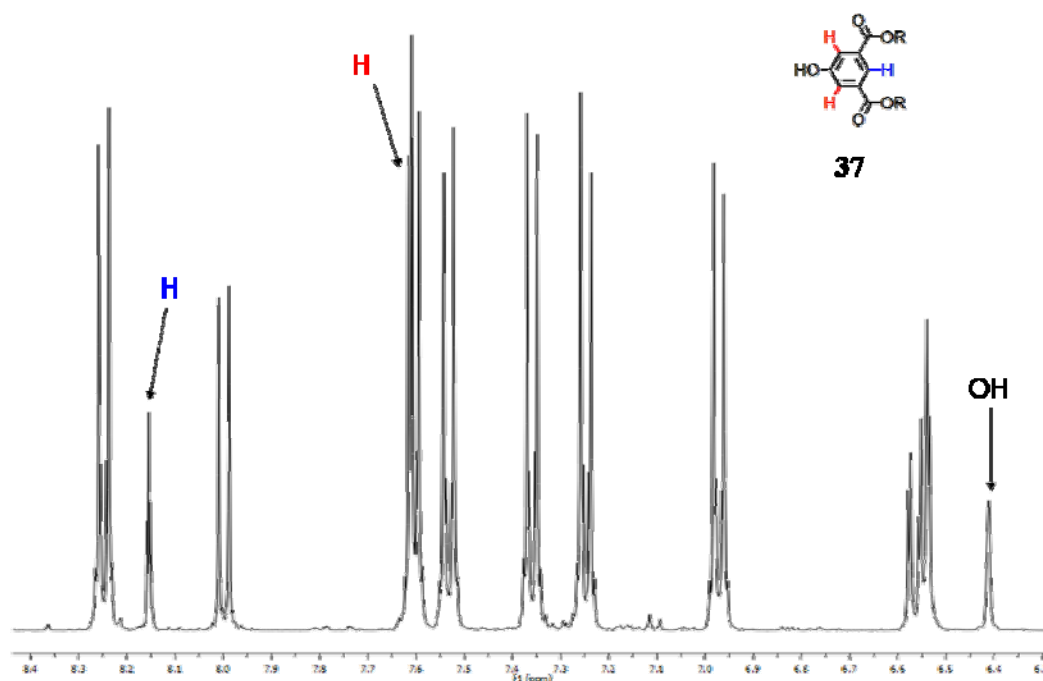


Figure 8 : RMN ^1H 400MHz (CD_2Cl_2) de **37**

Dans le spectre RMN proton (Figure 65) de l'alcool G1* **37**, nous détaillerons uniquement les signaux caractéristiques supplémentaires par rapport au spectre du composé précédent. Tout d'abord, les signaux correspondant aux protections utilisées sur l'alcool (TBDMS ou Bn) n'apparaissent plus sur le spectre. A 8,15 ppm, nous trouvons le triplet correspondant au proton **H**. Dans le multiplet à 7,60 ppm, nous pouvons distinguer un doublet

correspondant aux deux protons **H**. Le dernier signal, à 6,41 ppm, correspond au proton de l'alcool OH.

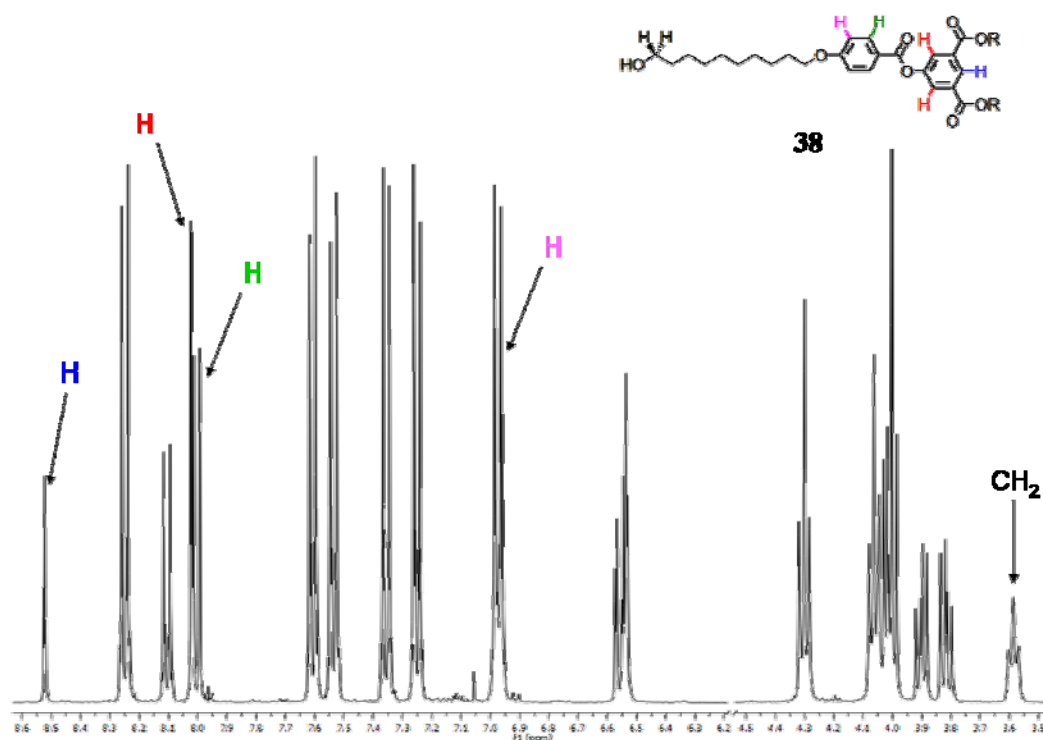


Figure 9 : RMN ¹H 400MHz (CD₂Cl₂) de **38**

Dans le spectre RMN de **38** (Figure 66), nous pouvons remarquer les signaux à 8,52 et 8,02 ppm correspondant respectivement aux signaux des protons **H** et **H**. Nous pouvons discerner l'apparition de deux autres signaux aromatiques, sous forme de doublets, le premier, à 8,00 ppm pour les protons **H**, et le second entre 6,99 et 6,96 pour les protons **H**. Le dernier signal correspond aux protons du CH₂ portant l'alcool.

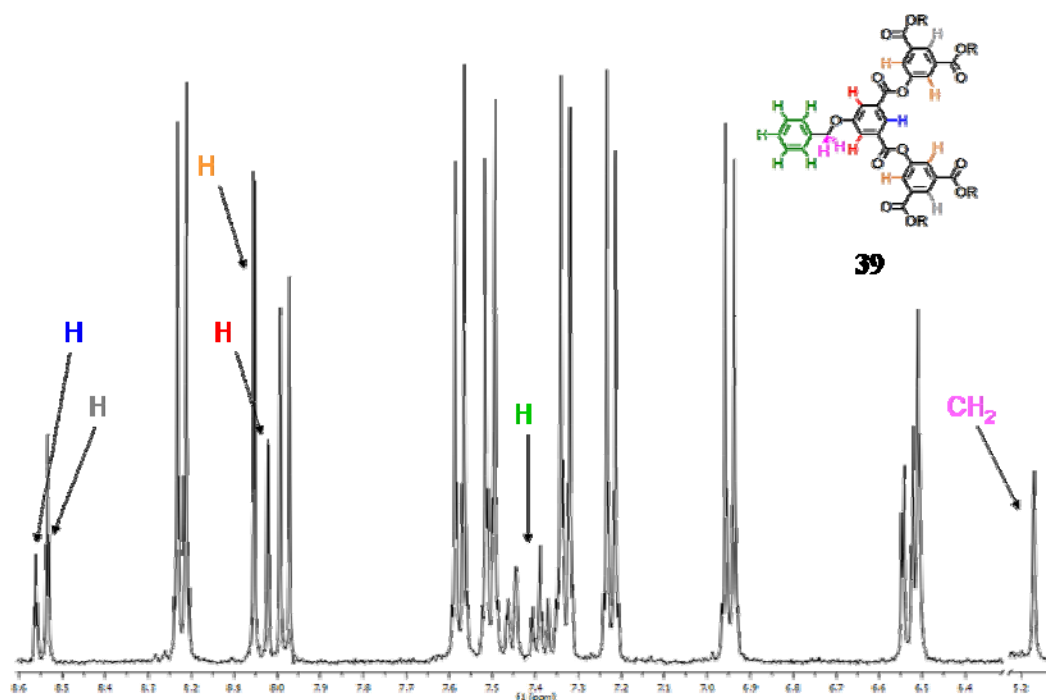


Figure 10 : RMN ^1H 400MHz (CD_2Cl_2) de **39**

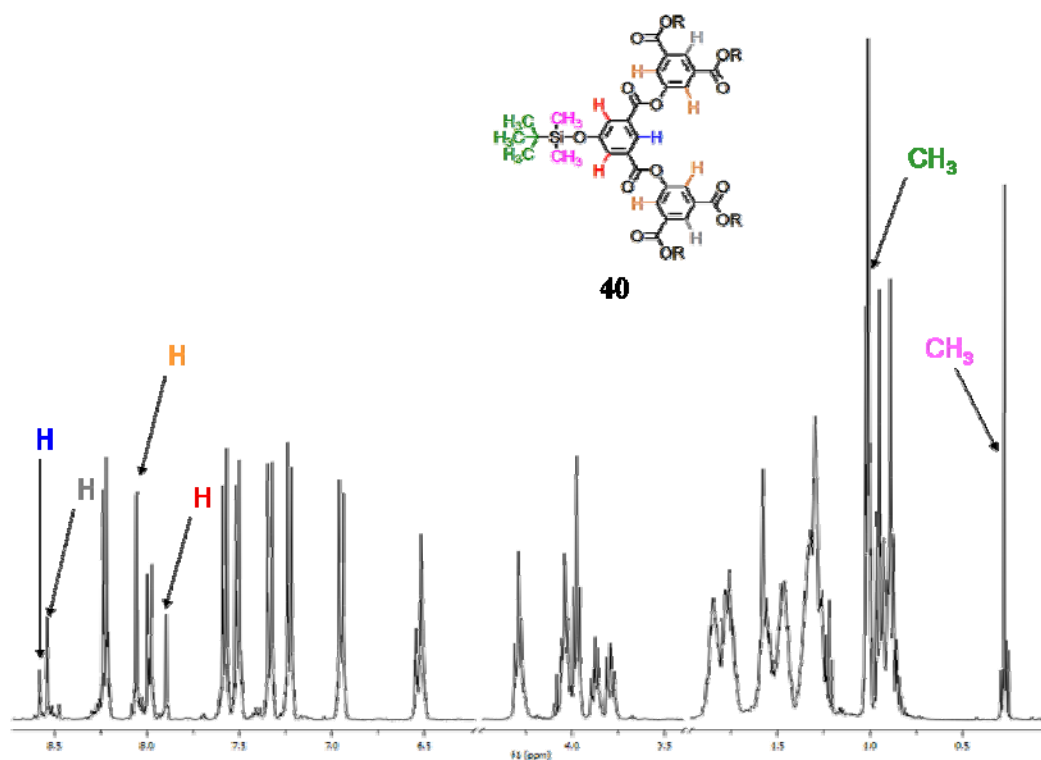


Figure 11 : RMN ^1H 400MHz (CD_2Cl_2) de **40**

Le composé **39** montre (Figure 67) six signaux caractéristiques. Tout d'abord, à 8,56 et 8,53 ppm, nous pouvons observer deux triplets correspondant aux signaux caractéristiques

d'une G2 possédant des nœuds isophtalates. Ces derniers correspondent respectivement aux protons **H** et **H**. Les deux doublets à 8,05 et 8,02 ppm correspondent aux deux autres signaux caractéristiques d'une G2, à savoir les protons **H** et **H**. Les deux derniers signaux intéressants correspondent au groupe benzyle. Nous trouvons un singlet à 5,17 ppm correspondant au **CH₂** et un multiplet entre 7,37 et 7,47 correspondant aux **H** aromatiques du groupe protecteur.

Tout comme **39**, le composé **40** montre (Figure 68) en RMN du proton six signaux caractéristiques. Tout d'abord, les deux triplets caractéristiques d'une G2 apparaissent à 8,56 ppm pour **H**, et à 8,52 ppm pour **H**. Ensuite, nous trouvons les deux doublets à 8,04 et 7,88 ppm pour respectivement les protons **H** et **H**. Nous trouvons aussi un singlet à 0,25 ppm correspondant aux deux groupes méthyles **CH₃** et un second singlet à 1,01 ppm correspondant aux trois groupes méthyles **CH₃** du *tert*-butyle.

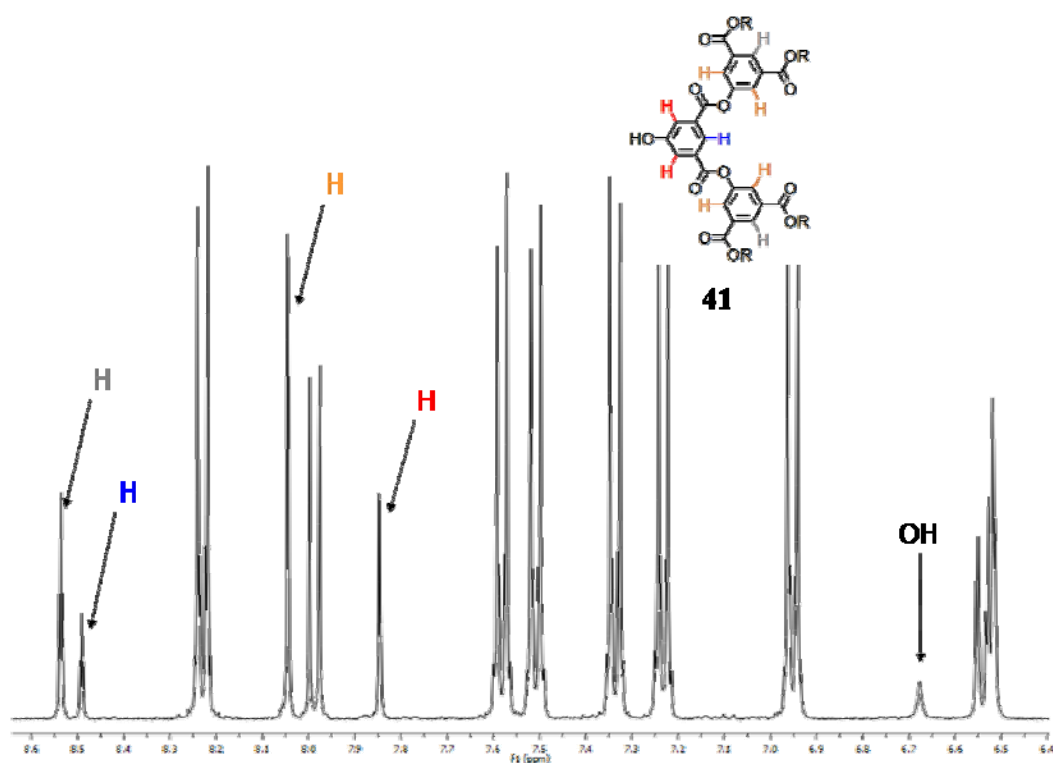


Figure 12 : RMN ¹H 400MHz (CD₂Cl₂) de **41**

Pour le composé **41**, (Figure 69) nous retrouvons les signaux des protons **H** et **H**, respectivement à 8,47 et 8,52 ppm, sous forme de triplet, ainsi que les signaux des protons **H** et **H**, sous forme de doublets à 8,02 et 7,83 ppm. Le dernier nouveau signal que nous pouvons apercevoir à 6,67 ppm, correspond au proton porté par l'alcool G2*.

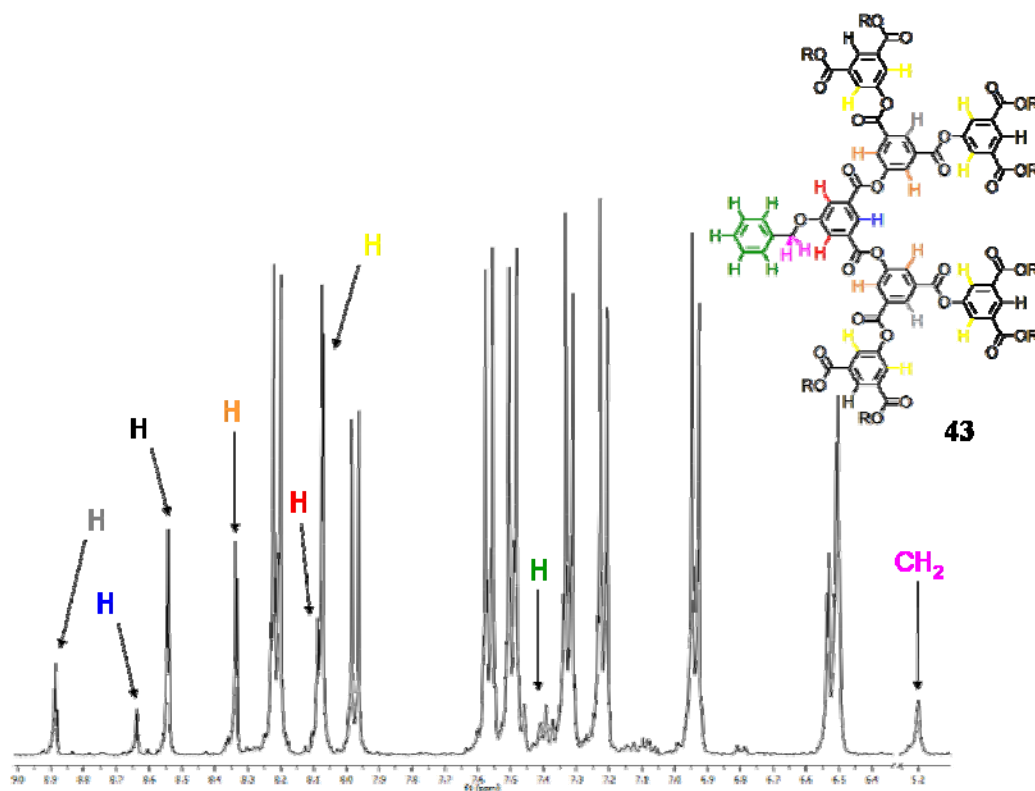


Figure 13 : RMN ^1H 400MHz (CD_2Cl_2) de **43**

Le composé **43** montre (Figure 70) tous les signaux caractéristiques d'une G3 construite avec un cœur isophtalate. Tout d'abord, nous pouvons observer trois triplets intégrant pour 1, 2 et 4 protons ainsi que trois doublets intégrant pour 2, 4 et 8 protons. Ces trois triplets à 8,86, 8,62 et 8,52 ppm correspondent respectivement aux protons H, H et H. Les trois doublets qui ont un déplacement chimique à 8,32, 8,06 et 8,05 ppm correspondent respectivement aux protons H, H et H. Les derniers signaux correspondant au groupe benzyle se trouvent sous forme d'un singulet à 5,18 ppm correspondant au CH_2 et d'un multiplet entre 7,35 et 7,43 correspondant aux H aromatiques.

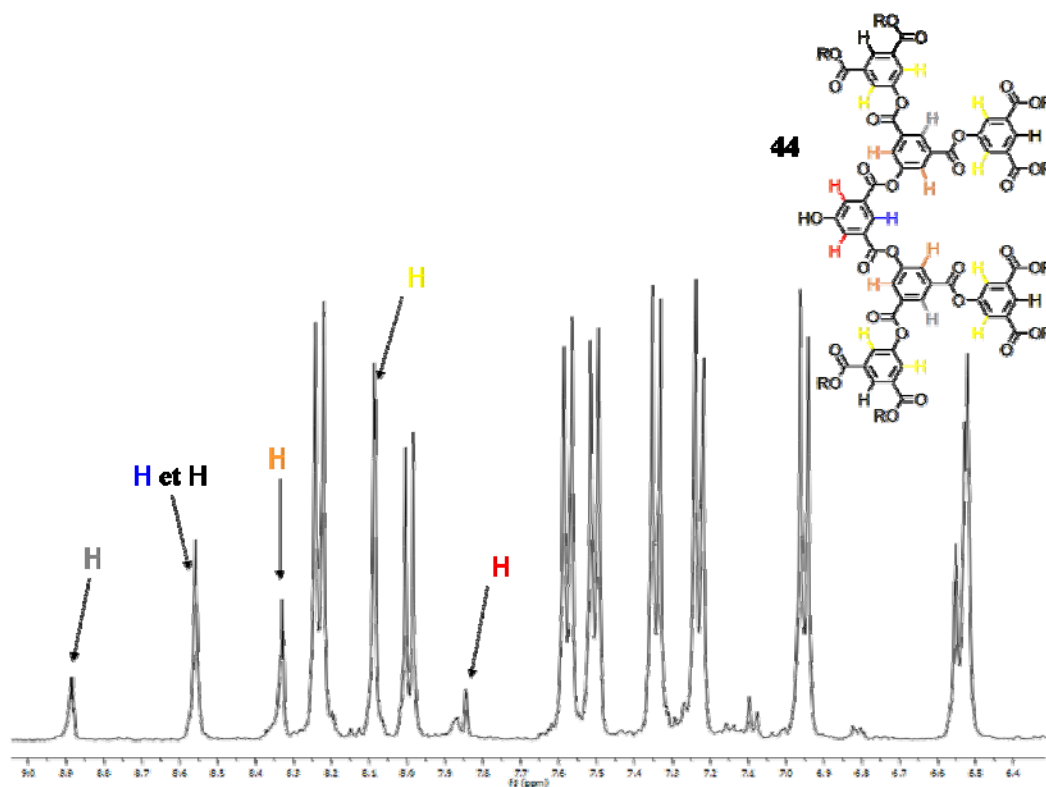
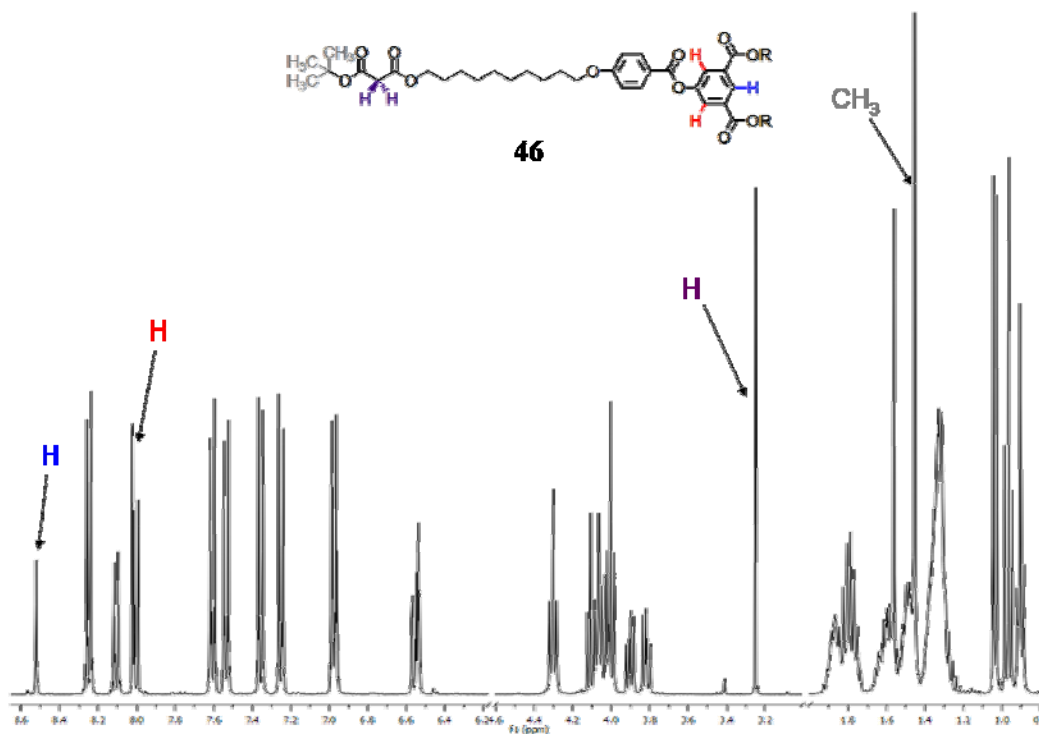


Figure 14 : RMN ^1H 400MHz (CD_2Cl_2) de **44**

Le spectre du composé **44** montre (Figure 71) des déplacements des signaux caractéristiques d'une G3 après déprotection du groupe benzyle. En premier lieu, nous pouvons observer un triplet et un massif intégrant pour 2 et 5 protons, ainsi que trois doublets intégrant pour 2, 4 et 8 protons. Le triplet à 8,89 ppm et le massif à 8,56 ppm correspondent respectivement au proton **H** seul et à l'ensemble formé par **H** et les 4 **H**. Les deux doublets ont un déplacement chimique à 8,33, 8,08 et 7,84 ppm et correspondent respectivement aux protons **H**, **H** et **H**.

4.3.3 Caractérisations des composés issus de la stratégie linéaire multi-étapes

Figure 15 : RMN ^1H 400MHz (CD_2Cl_2) de **46**

Pour le composé **46** (Figure 72), nous retrouvons les signaux caractéristiques d'une G1 à savoir un triplet et un doublet à 8,52 et 8,02 ppm, correspondant respectivement aux signaux des protons **H** et **H**. Nous pouvons remarquer l'apparition de deux autres signaux sous forme de singulets, à 3,23 ppm pour les protons **H** et entre 1,64 et 1,22 pour les trois groupes méthyles CH_3 du tert-butyle.

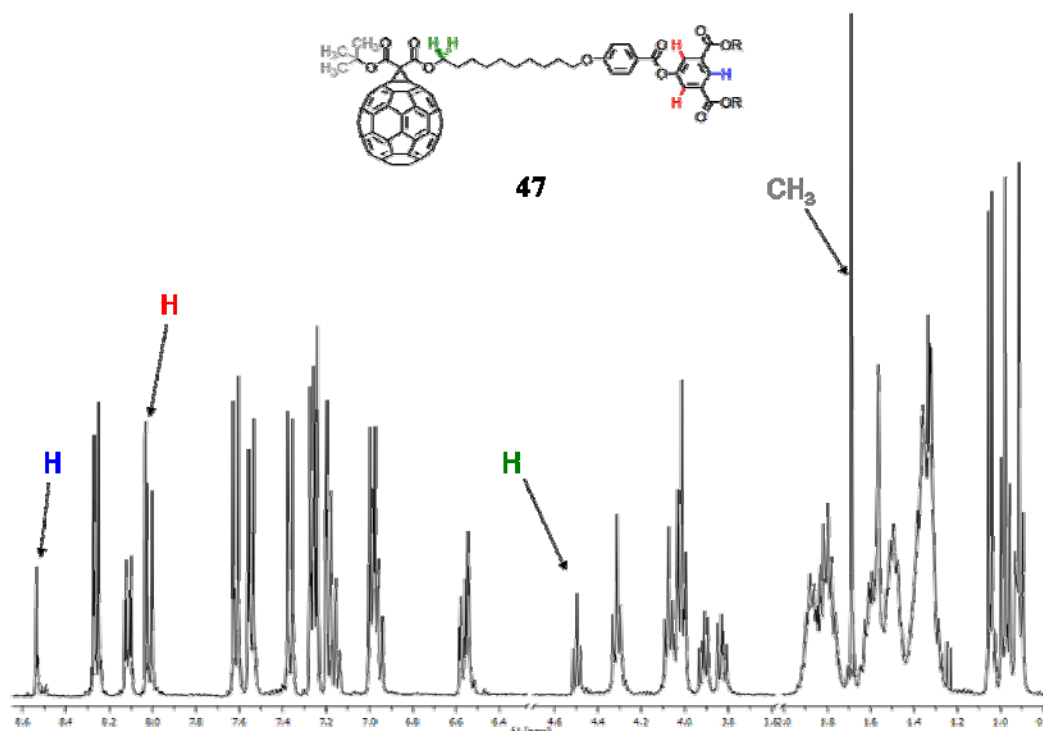


Figure 16 : RMN ^1H 400MHz (CD_2Cl_2) de **47**

Pour le composé **47** (Figure 73), nous retrouvons les signaux caractéristiques du composé **46**, à l'exception du singulet à 3,23 ppm qui correspondait au CH_2 du malonyle. Nous retrouvons un triplet et un doublet à 8,51 et 8,01 ppm, correspondant respectivement aux signaux des protons **H** et **H**. Nous pouvons remarquer un effet de déblindage sur l'environnement proche du malonate dû à la présence du C_{60} . Ainsi, nous observons que les protons **H** sont légèrement déblindés à 4,48 ppm. Les trois groupes méthyles CH_3 du tert-butyle sont eux aussi déblindés.

En plus de l'analyse de spectrométrie de masse donnant une masse exacte $[\text{M}+\text{Na}]^+$ de $2753,80 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et d'une analyse élémentaire, le spectre UV-Vis de ce composé a été mesuré. Cette analyse montre les trois bandes caractéristiques d'un mono-adduit du fullerène décrit dans la littérature.^[116] Nous avons donc observé (Figure 74) un pic fin et intense à 426 nm ($\epsilon = 2948$), une bande large et intense à 471 nm ($\epsilon = 1697$) et une bande large et faible à 683 nm ($\epsilon = 184$).

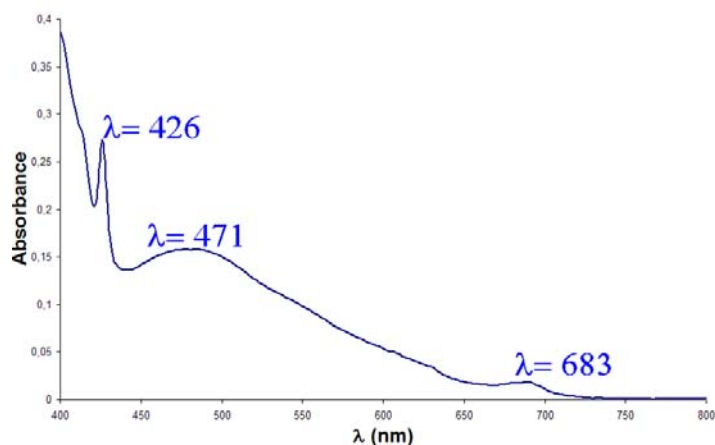


Figure 17 : spectre d'absorption de **47** dans le CH₂Cl₂

4.3.4 Caractérisations des composés issus de la stratégie de dimérisation des dendrons chiraux

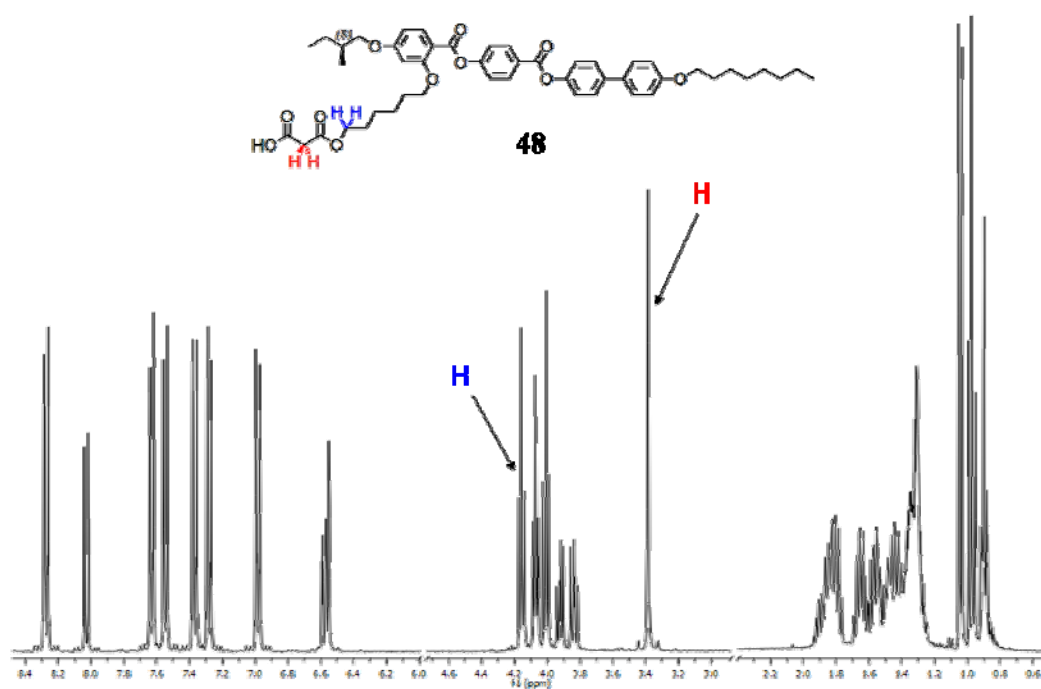


Figure 18 : RMN ¹H 400MHz (CD₂Cl₂) de **48**

Pour le composé **48** (Figure 75), nous retrouvons les signaux caractéristiques du mésogène. Seuls les protons en α de l'alcool du mésogène ont été déblindés à cause de la présence du malonate. Nous trouvons donc un triplet pour ces protons **H** à 4,16 ppm. Nous

avons par contre l'apparition d'un nouveau signal sous forme de singulet pour les protons **H** du malonyle à 3,38 ppm.

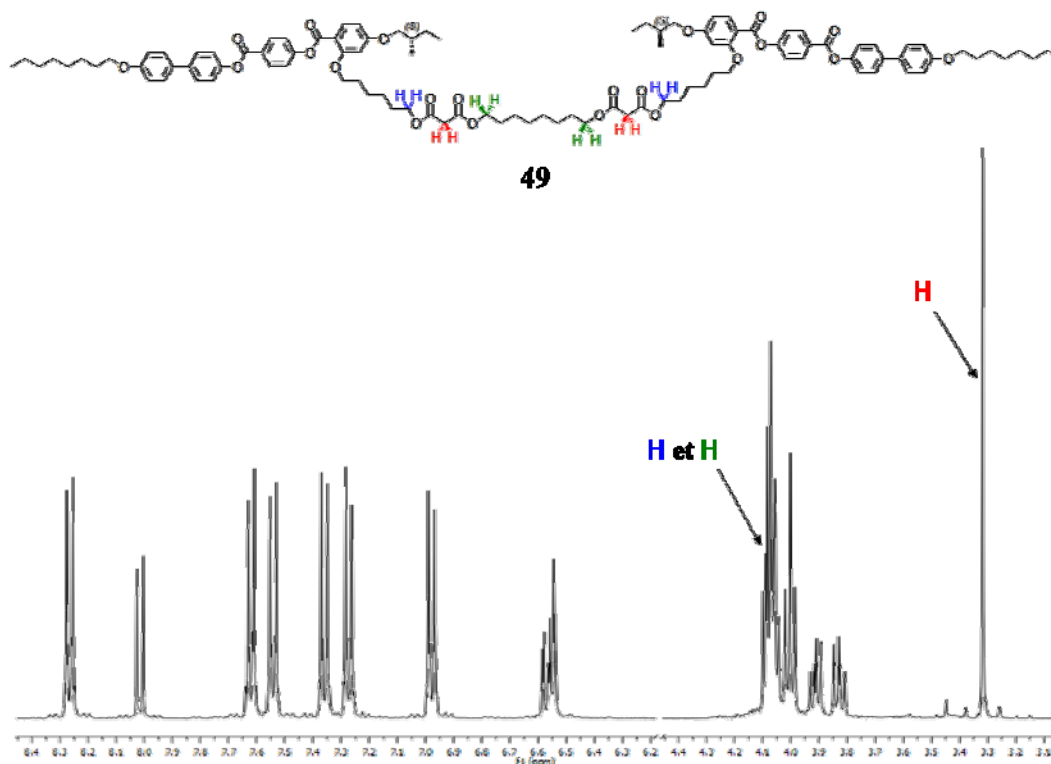


Figure 19 : RMN ^1H 400MHz (CD_2Cl_2) de **49**

Pour le composé **49** (Figure 76), nous retrouvons les signaux de l'acide **48** précédent. Nous trouvons un ensemble de triplets pour les protons **H** et **H** entre 4,10 et 4,04 ppm en α de l'ester du malonate. Nous pouvons aussi toujours observer le singulet pour les protons **H** du malonyle à 3,32 ppm.

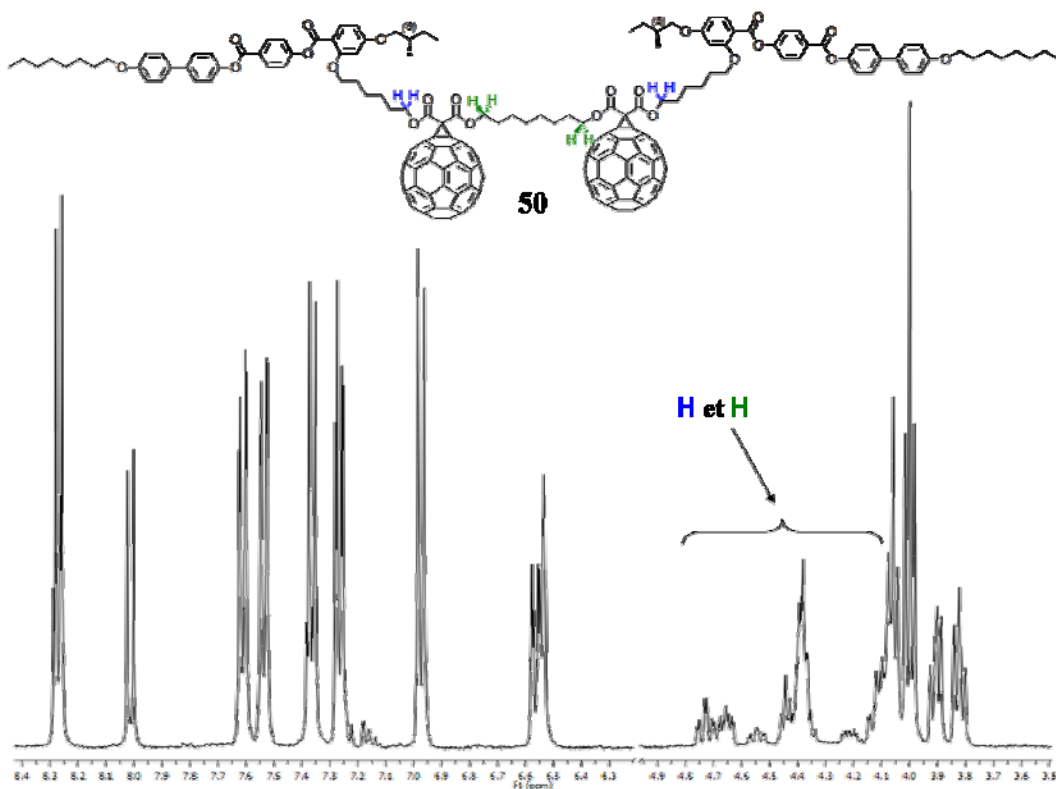


Figure 20 : RMN ^1H 400MHz (CD_2Cl_2) de **50**

Pour le composé **50** (Figure 77), nous retrouvons les signaux caractéristiques du composé **49**, à l'exception du singulet à 3,32 ppm qui correspondait au CH_2 du malonyle. Un effet de déblindage peut être observé sur l'environnement proche du malonate dû à la présence du C_{60} . Ainsi, nous observons que les protons **H** et **H** sont légèrement déblindés entre 4,3 et 4,8 ppm.

En plus de l'analyse de spectrométrie de masse donnant une masse exacte $[\text{M}+\text{H}+6\text{H}_2\text{O}]^+$ de 3278,63 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le spectre UV-Vis de ce composé a été mesuré. Cette analyse montre les trois bandes caractéristiques d'un mono-adduit du fullerène décrit dans la littérature.^[116] Nous avons donc observé (Figure 78) un pic fin et intense à 421 nm ($\epsilon = 3383$), une bande large et intense à 472 nm ($\epsilon = 3295$) et une bande large et faible à 683 nm ($\epsilon = 83$).

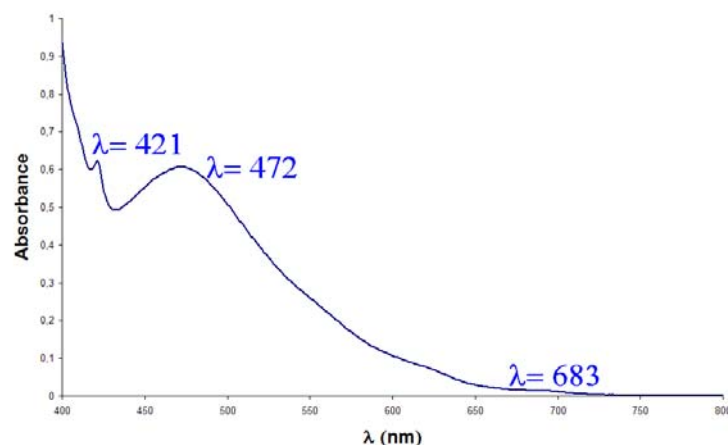


Figure 21 : spectre d'absorption de **50** dans le CH₂Cl₂

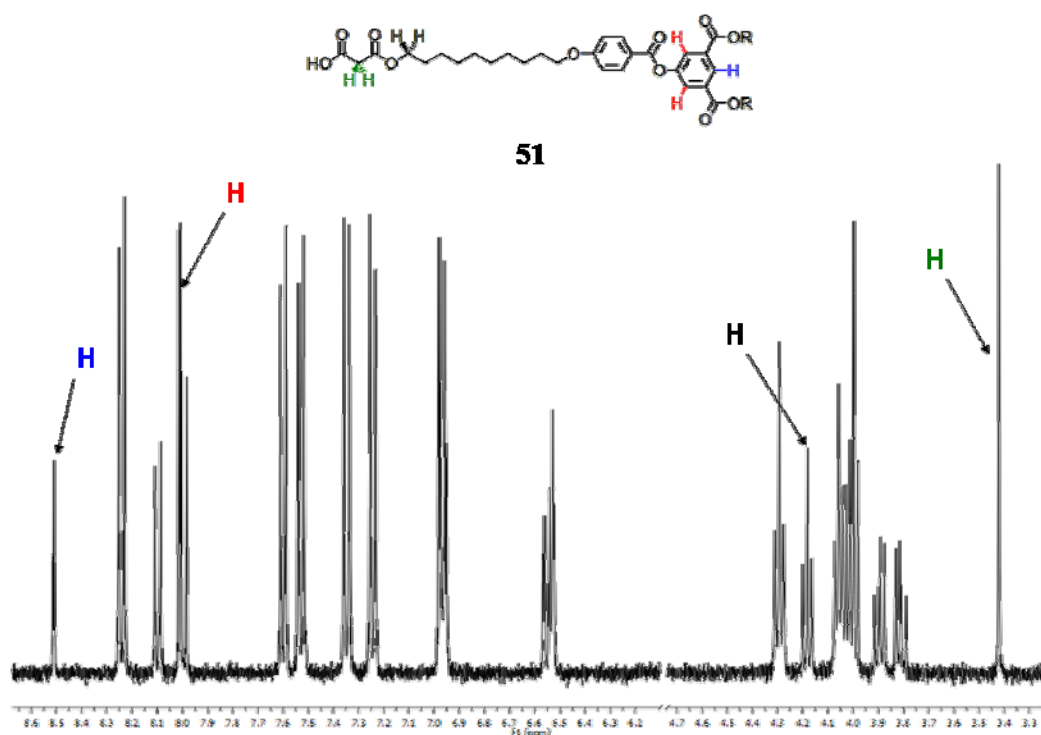


Figure 22 : RMN ¹H 400MHz (CD₂Cl₂) de **51**

Le spectre RMN de **51** (Figure 79) nous montre les signaux **H** et **H** caractéristiques de la G1*. Seuls les protons en α de l'alcool du dendron **38** ont été déblindés à cause de la présence du malonate. Nous trouvons donc un triplet pour ces protons **H** à 4,18 ppm. Nous avons par contre l'apparition d'un nouveau signal sous forme de singulet pour les protons **H** du malonyle à 3,24 ppm.

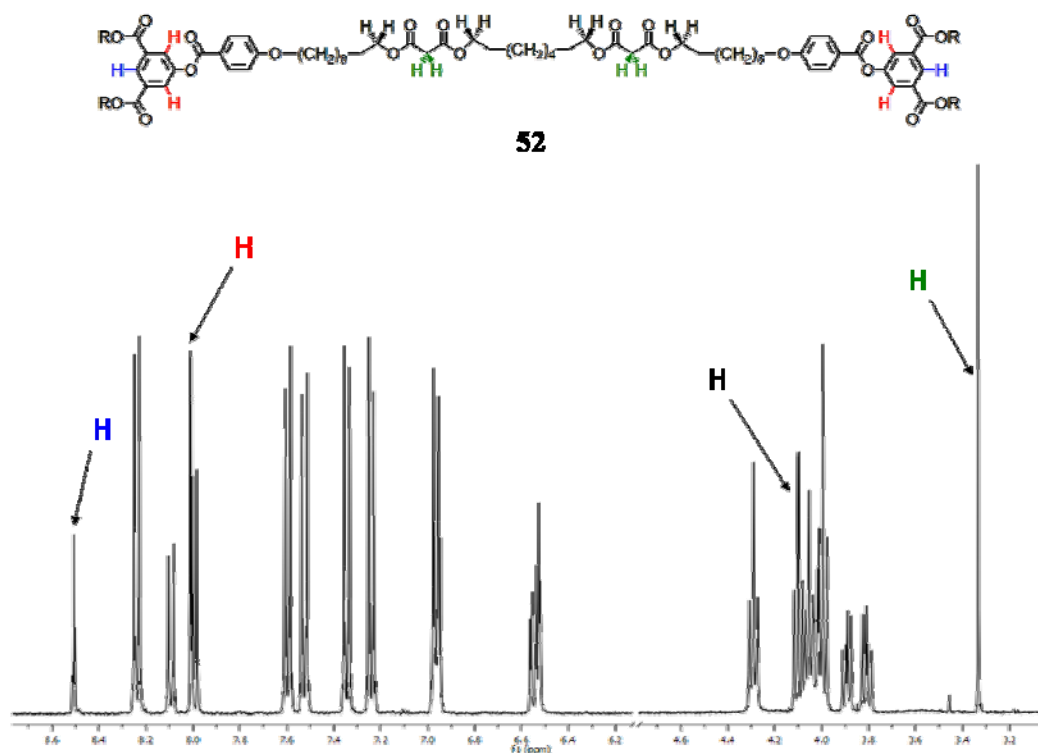


Figure 23 : RMN ^1H 400MHz (CD_2Cl_2) de **52**

Le spectre RMN de **52** (Figure 80) nous montre, comme pour **51**, les signaux **H** et **H** caractéristiques de la G1*. Seuls les protons en α du malonate ont été déplacés. Nous trouvons un triplet supplémentaire pour les protons **H** à 4,10 ppm, donnant deux triplets partiellement recouverts. Le signal sous forme de singulet pour les protons **H** du malonyle à 3,33 ppm est toujours présent.

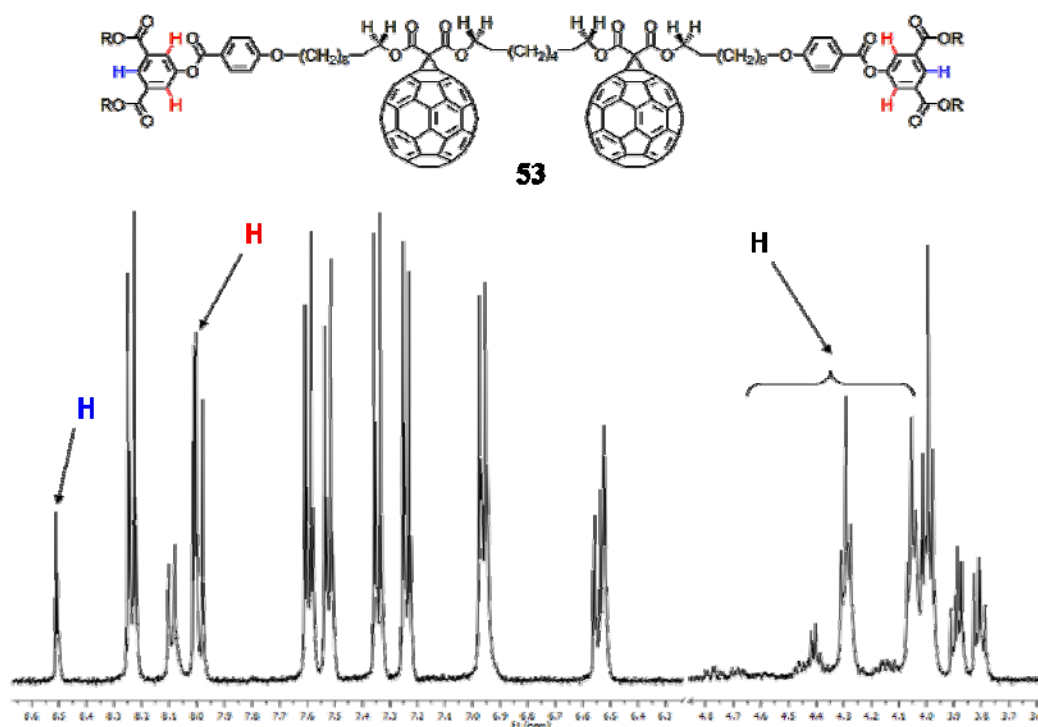


Figure 24 : RMN ^1H 400MHz (CD_2Cl_2) de **53**

Pour le composé **53** (Figure 81), nous retrouvons tous les signaux caractéristiques du composé **52**, à l'exception du singulet à 3,23 ppm qui correspondait au CH_2 du malonyle. Nous retrouvons un triplet et un doublet à 8,51 et 8,01 ppm, correspondant respectivement aux signaux des protons **H** et **H**. Nous pouvons remarquer un effet de déblindage sur l'environnement proche du malonate dû à la présence du C_{60} . Ainsi, nous observons que les protons **H** sont légèrement déblindés entre 4,1 et 4,5 ppm.

En plus de l'analyse de spectrométrie de masse donnant une masse exacte $[\text{M}+2\text{DMF}+2\text{H}+\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ de $2811,88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le spectre UV-Vis de ce composé a été mesuré. Cette analyse montre les trois bandes caractéristiques d'un mono-adduit du fullerène décrit dans la littérature.^[116] Nous avons donc observé (Figure 82) un pic fin et intense à 421 nm ($\epsilon = 3347$), une bande large et intense à 471 nm ($\epsilon = 3383$) et une bande large et faible à 692 nm ($\epsilon = 76$).

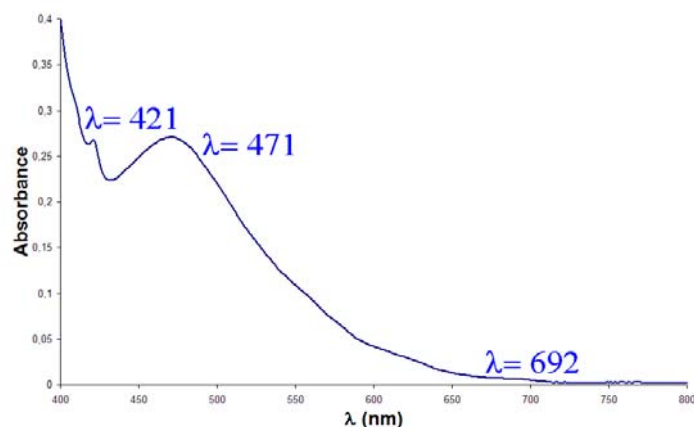


Figure 25 : spectre d'absorption de **53** dans le CH₂Cl₂

4.4 Propriétés mésomorphes

Tous les composés de cette étude possédant des propriétés mésomorphes ont été étudiés par microscope à lumière polarisée (MOP) et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC).

Les produits **26** et **28** ainsi que leurs intermédiaires de synthèse ne présentent pas de propriétés mésomorphes.

Plusieurs études des propriétés mésomorphes du mésogène chiral **29** ont été réalisées par Goodby *et al.* ^[118] et par Deschenaux *et al.* ^[93, 103] Le mésogène chiral **29** présente une isotropisation à 137,8°C (*Figure 83*). Les analyses de calorimétrie ainsi que les observations au microscope à lumière polarisée montrent que le mésogène **29** présente une phase nématique chirale énantiotrope (Cr → N* : 100,2°C, $\Delta H = 77,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; N* → I: 137,8°C, $\Delta H = 1,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les observations au MOP (*Figure 84*) nous ont permis de mettre en évidence, au refroidissement, des petites coniques focales et une texture plane de type Grandjean ainsi que une texture dite « fingerprint » sur certaines zones. Cette texture bleue de Grandjean est caractéristique d'une phase nématique chirale.

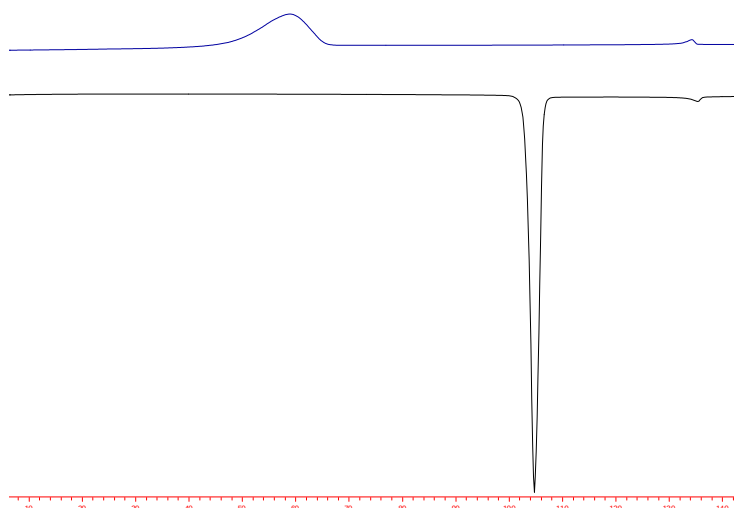


Figure 26 : DSC du produit **29** lors du 1er chauffage (noir) et du 1er refroidissement (bleu)

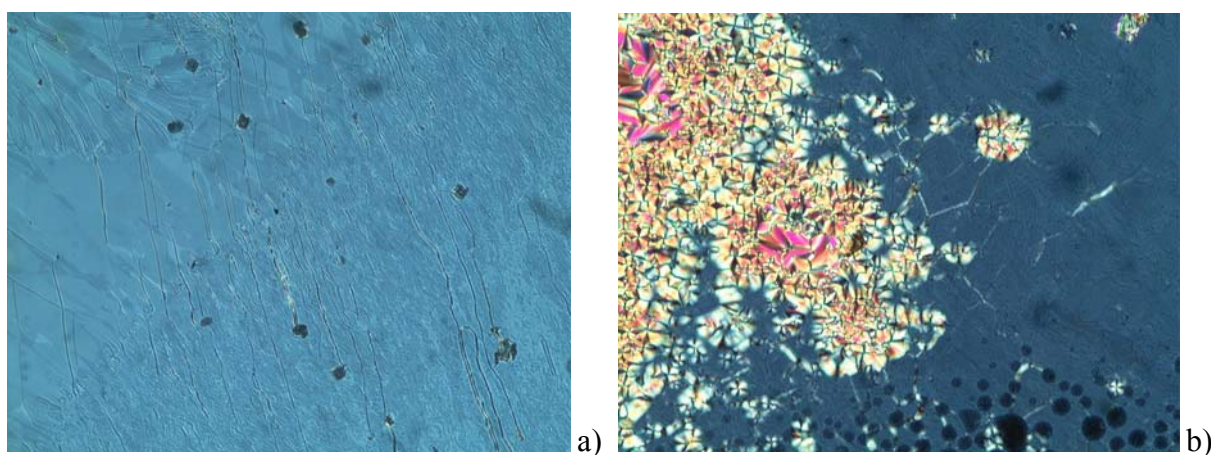


Figure 27 : Textures développée par le mésogène chiral **29** à 102°C (a) et 132°C (b)

Tous les composés de cette catégorie ont déjà été étudiés, dans le cadre d'une thèse effectuée au sein du laboratoire par le Dr. Campidelli.^[121] Ils présentent tous, sans exception, des phases énantiotropes nématiques chirales. Les propriétés mésomorphes de ces composés sont résumées dans le *Tableau 4*.

Tableau 4 : *température de transition et enthalpie d'échange des différents composés du le Dr. Campidelli*

Composé	Température (°C) ^a	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	Transition ^b	T_g (°C) ^c
35	102	1,4	N* → I	6
37	129	1,8	N* → I	23
38	103	1,9	N* → I	12
39	99	2,7	N* → I	33
41	101	1,7	N* → I	37
42	88	1,7	N* → I	31
43	92	2,5	N* → I	44
44	87	2,3	N* → I	41

^a Les températures de transition sont données à l'onset des pics. ^b I = liquide isotrope, N* = phase nématique chirale. ^c Température de transition vitreuse.

Les composés **36** et **40** silylés présentent eux aussi des phases nématiques chirales énantiotropes.

Le composé **36** a montré, par observation au MOP, une phase nématique chirale énantiotrope. Lors du premier chauffage, en DSC (*Figure 85*), l'échantillon est passé de l'état solide à l'état mésomorphe à 55,0°C puis est devenu liquide à 91,4°C (Cr → N* : 55,0°C, $\Delta H = 51,8$ kJ·mol⁻¹; N* → I: 91,4°C, $\Delta H = 0,7$ kJ·mol⁻¹). Le produit montre, lors du refroidissement, en DSC, une transition vitreuse vers 11°C. Lors du refroidissement de l'échantillon au MOP (*Figure 86*), nous avons pu observer la formation d'une phase nématique chirale présentant une texture de type schlieren ainsi qu'une texture plane de type Grandjean.

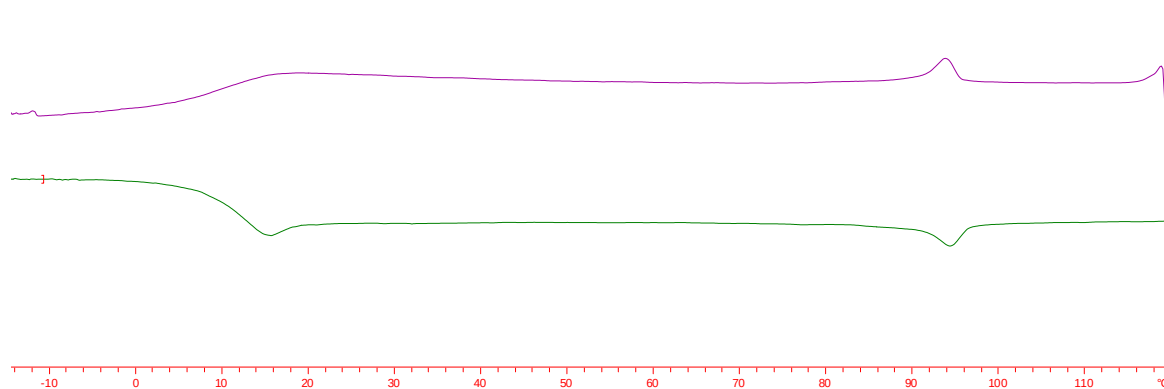


Figure 28 : DSC du produit **36** lors du 2ème chauffage (vert) et du 2ème refroidissement (violet)

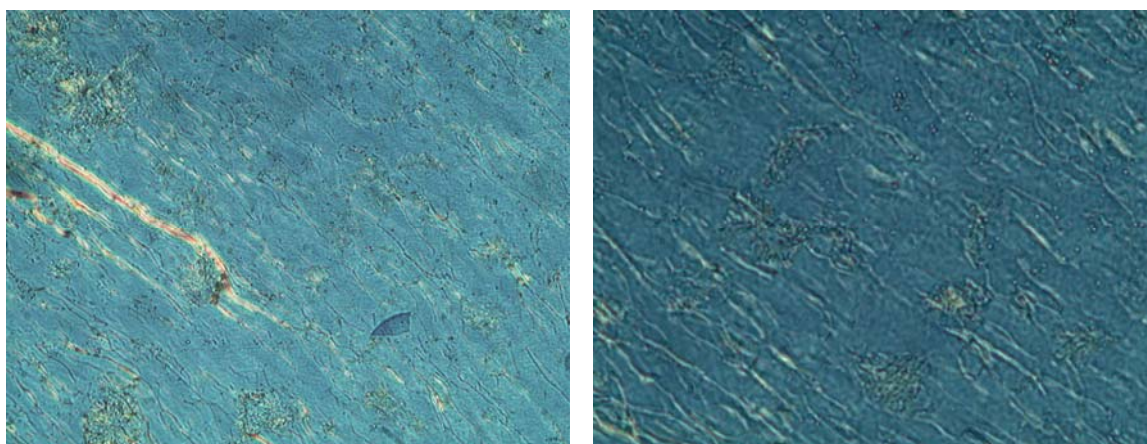


Figure 29 : Texture développée par la G1* **36** à 88°C

Le composé **40** a montré une phase nématique chirale énantiotrope, lors de son observation au MOP. Lors du premier chauffage, en DSC (*Figure 87*), l'échantillon a fondu à 32,5°C avant que d'observer le point de clarification à 92,8°C ($\text{Cr} \rightarrow \text{N}^*$: 32,5°C, $\Delta H = 3,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{N}^* \rightarrow \text{I}$: 92,8°C, $\Delta H = 1,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Le produit montre, lors du refroidissement, en DSC, une transition vitreuse vers 34°C. Lors du refroidissement de l'échantillon au MOP (*Figure 88*), nous avons pu observer la formation d'une phase nématique chirale présentant une texture de type schlieren ainsi qu'une texture plane de type Grandjean.

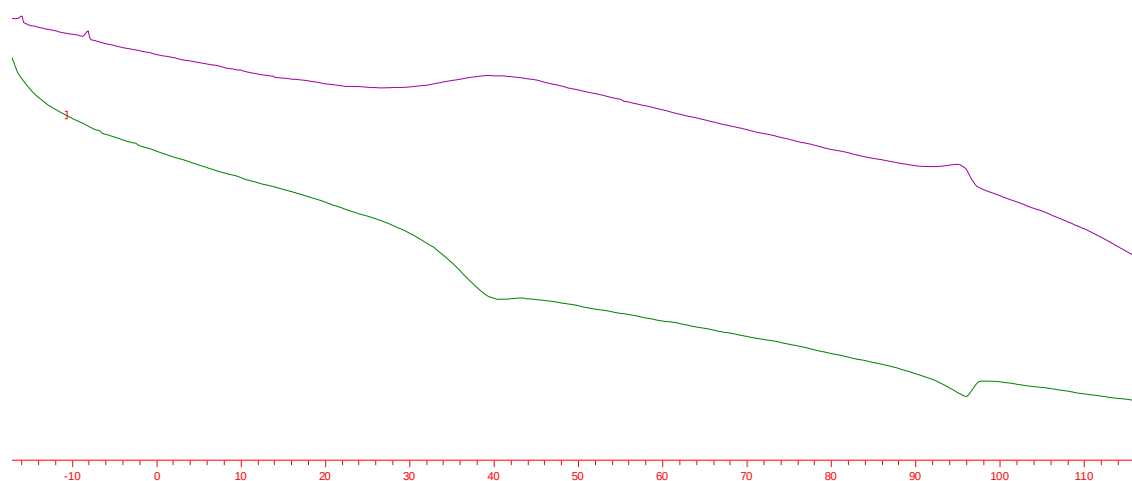


Figure 30 : DSC du produit **40** lors du 2ème chauffage (vert) et du 2ème refroidissement (violet)

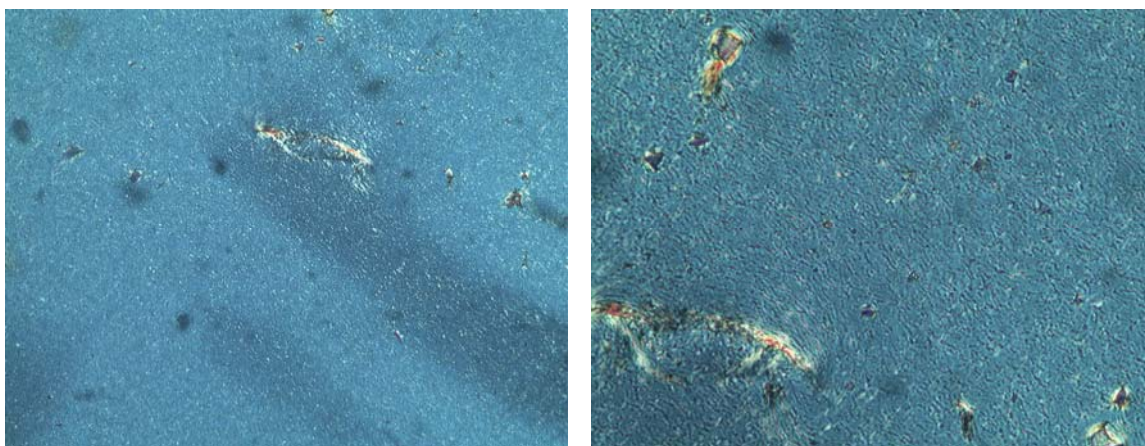


Figure 31 : Texture développée par la G2* **40** à 92°C

Le composé malonylé **46**, avec une des fonctions acides protégée par un *tert*-butanol, a montré, par observation au MOP, une phase nématique chirale énantiotrope. Lors du premier chauffage, en DSC (Figure 89), l'échantillon est passé de l'état solide à l'état mésomorphe à 47,5°C puis est devenu liquide à 83,4°C (Cr → N* : 47,5°C, $\Delta H = 70,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; N* → I: 83,4°C, $\Delta H = 1,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Le produit montre, lors du refroidissement, en DSC, une transition vitreuse vers 1°C. Lors du refroidissement de l'échantillon au MOP (Figure 90), nous avons pu observer la formation d'une phase nématique chirale présentant une texture de type schlieren ainsi qu'une texture plane de type Grandjean. Sur certaines zones de l'échantillon, nous avons pu observer la formation d'une texture dite « fingerprint ».

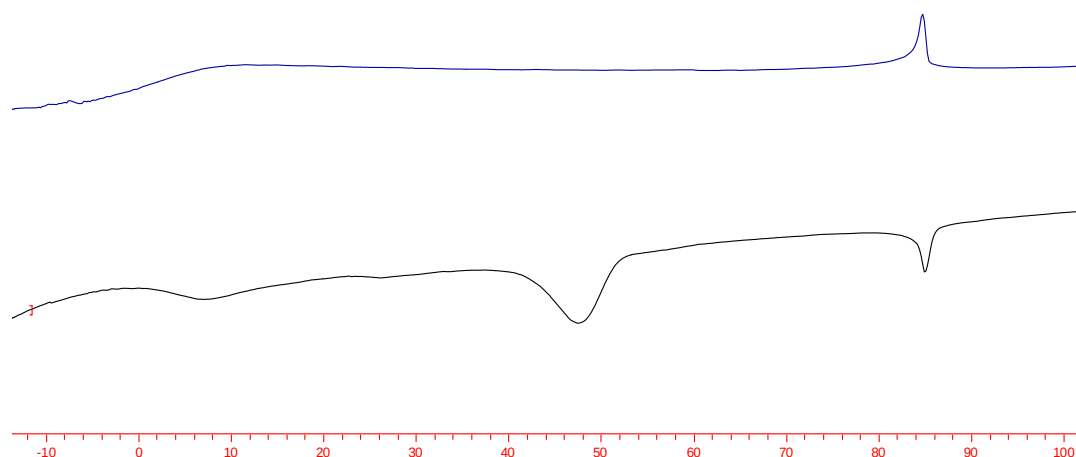


Figure 32 : DSC du produit **46** lors du 1^{er} chauffage (noir) et du 1^{er} refroidissement (bleu)

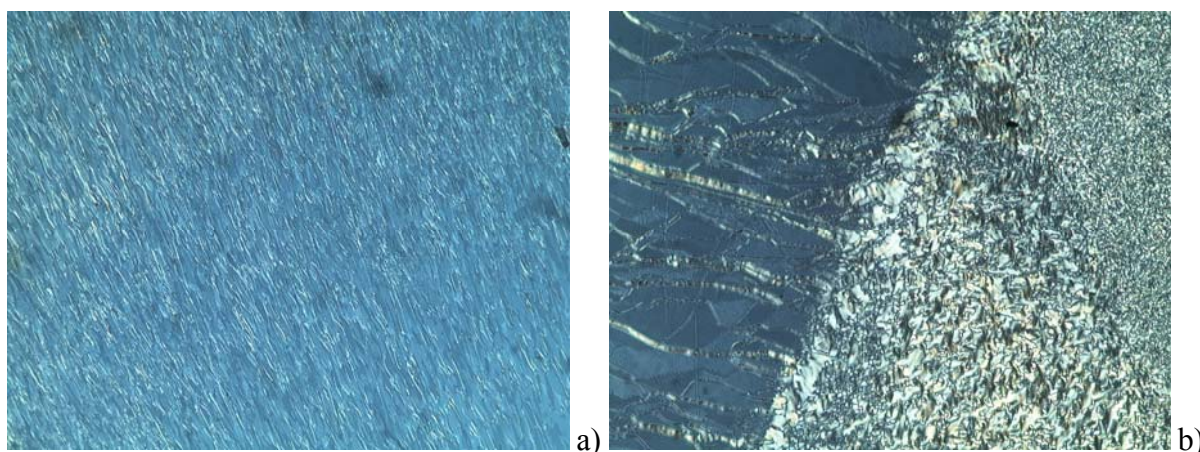


Figure 33 : Textures développées par le composé **46** à 72°C (a) et 82°C (b)

Le composé **47**, ne présente aucune propriété mésomorphe. Ce résultat était attendu, car il présente sur sa structure uniquement deux mésogènes, ce qui n'est pas suffisant pour rendre liquide-cristallin un tel composé du C_{60} . Des analyses en DSC et une observation au MOP, nous permis de déterminer un point de fusion à 58°C (Cr $\rightarrow$ I: 58,0°C, $\Delta H = 8,9$ kJ·mol⁻¹).

Le composé **48**, lors du premier chauffage en DSC (Figure 91), est passé de l'état solide à l'état mésomorphe à 79,3°C puis est devenu liquide à 106,3°C (Cr $\rightarrow$ N* : 79,3°C, $\Delta H = 48,6$ kJ·mol⁻¹; N* $\rightarrow$ I: 106,3°C, $\Delta H = 0,5$ kJ·mol⁻¹). Le produit montre lors du refroidissement, en DSC, une transition vitreuse vers -11°C. Lors du refroidissement de l'échantillon au MOP (Figure 92), nous avons pu observer la formation d'une phase

nématique chirale présentant une texture de type schlieren ainsi qu'une texture plane de type Grandjean. De plus, sur certaines zones, nous avons pu observer la formation d'une texture dite « fingerprint ».

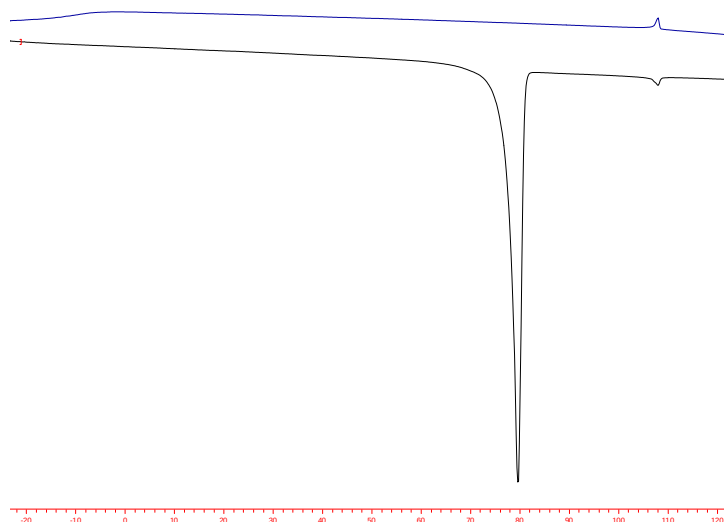


Figure 34 : DSC du produit **48** lors du 1^{er} chauffage (noir) et du 1^{er} refroidissement (bleu)

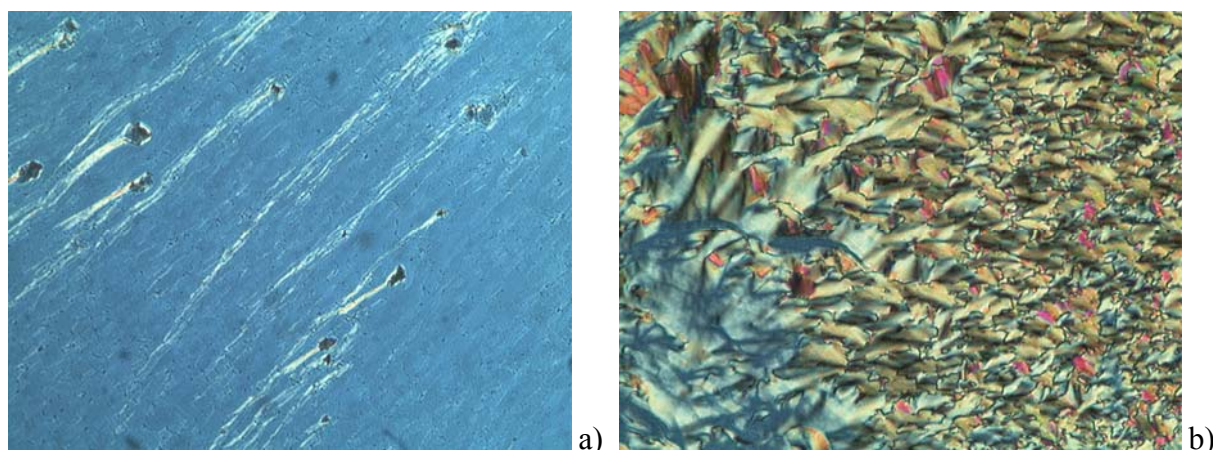


Figure 35 : Textures développées par le composé **48** à 83°C (a) et 105°C (b)

Le dimère **49** présente lui aussi une phase nématique chirale énantiotrope. Lors du premier chauffage, nous observons une fusion de l'échantillon à 58,4°C puis une isotropisation à 93,3°C ($\text{Cr} \rightarrow \text{N}^*$: 58,4°C, $\Delta H = 10,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{N}^* \rightarrow \text{I}$: 93,3°C, $\Delta H = 1,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Figure 93). Le produit montre lors du refroidissement, en DSC, une transition vitreuse vers -10°C. Lors du refroidissement, nous avons pu observer au MOP (Figure 94), la formation d'une phase nématique chirale présentant une texture de type schlieren ainsi qu'une texture plane de type Grandjean.

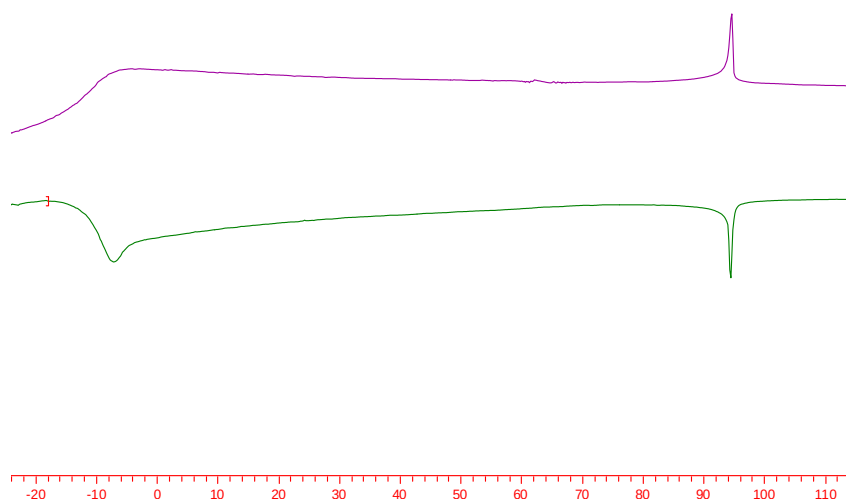


Figure 36 : DSC du produit **49** lors du 2ème chauffage (vert) et du 2ème refroidissement (violet)

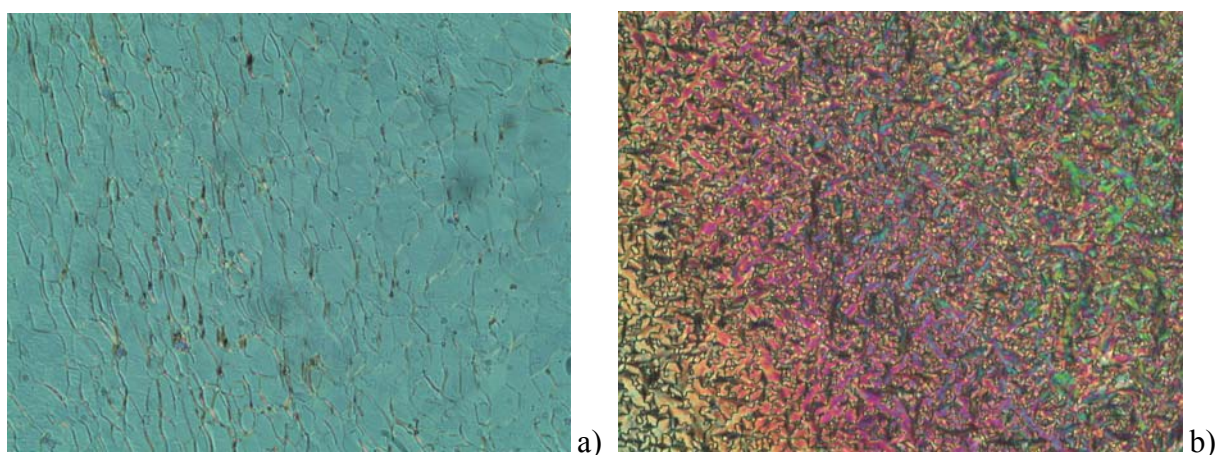


Figure 37 : Textures développées par le composé **49** à 82°C (a) et 94°C (b)

Le composé **50** ne présente pas de propriété mésomorphe. Le composé ne possédant que deux mésogènes pour deux C_{60} , il ne peut pas montrer de caractère liquide-cristallin. Des analyses en DSC et une observation au MOP, nous permis de déterminer un point de fusion à 73,1°C (Cr $\rightarrow$ I: 73,1°C, $\Delta H = 20,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Le composé **51**, lors du premier chauffage de l'analyse DSC (Figure 95), est passé de l'état solide à l'état mésomorphe à 60,3°C puis est devenu liquide à 103,3°C (Cr $\rightarrow$ N* : 60,3°C, $\Delta H = 48,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; N* $\rightarrow$ I: 103,3°C, $\Delta H = 1,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Le produit montre lors du refroidissement, en DSC, une transition vitreuse vers 15°C. Lors de l'observation au MOP (Figure 96), le composé **51** a montré la formation d'une phase nématique chirale énantiotrope présentant une texture plane de type Grandjean.

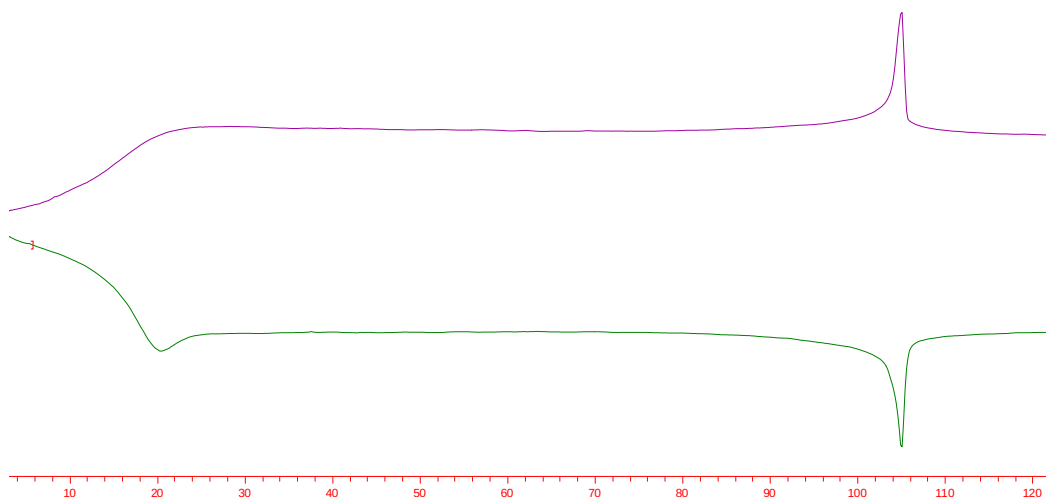


Figure 38 : DSC du produit **51** lors du 2ème chauffage (vert) et du 2ème refroidissement (violet)

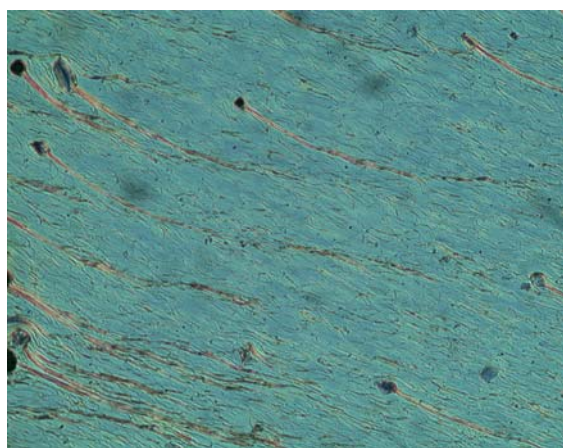


Figure 39 : Texture développée par le composé **51** à 92°C

Le bismalonate **52** a montré une phase nématique chirale énantiotrope. Lors du premier chauffage en DSC (Figure 97), le dimère **52** a révélé un point de fusion à 51,0°C puis un point de clarification à 96,2°C (Cr $\rightarrow$ N* : 51,0°C, $\Delta H = 5,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; N* $\rightarrow$ I: 96,2°C, $\Delta H = 3,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Une phase nématique chirale énantiotrope a été déterminée pour le composé **52** lors de l'observation au MOP (Figure 98) de textures plane de type Grandjean et schlieren et de zones dites « fingerprint ».

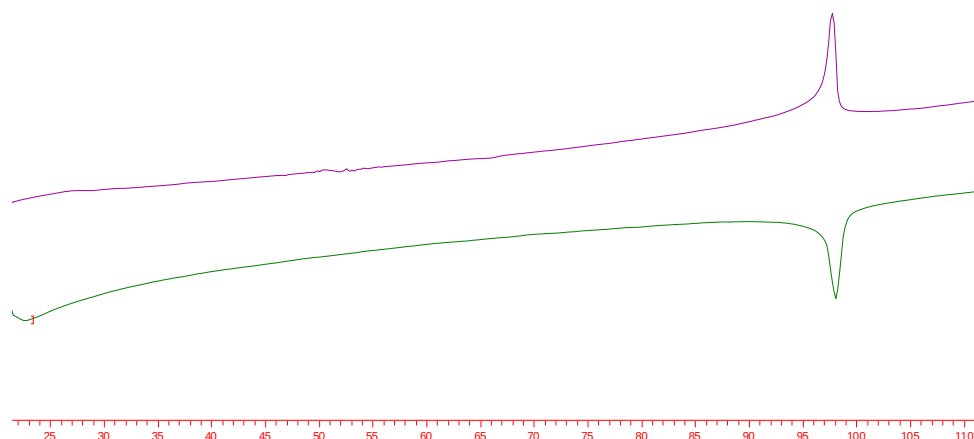


Figure 40 : DSC du produit **52** lors du 2ème chauffage (vert) et du 2ème refroidissement (violet)

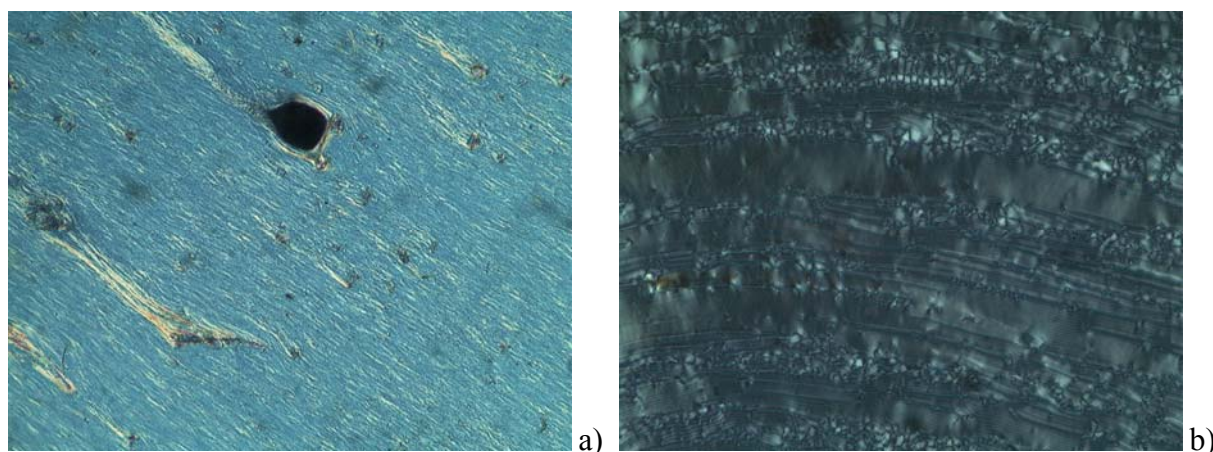


Figure 41 : Textures développées par le composé **52** à 96°C (a) et 97°C (b)

Alors que nous nous attendions, avec le bisméthanofullerène G1* **53**, à ne pas obtenir de propriétés liquides cristallines, ce composé **53** a développé une phase nématique chirale énantiotrope. Lors du premier chauffage en DSC (Figure 99), **53** a montré un point de fusion à 57,1°C puis un point de clarification à 81,2°C ($\text{Cr} \rightarrow \text{N}^*$: 57,1°C, $\Delta H = 22,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{N}^* \rightarrow \text{I}$: 81,2°C, $\Delta H = 24,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Au refroidissement **53** a montré une température de transition vitreuse à environ 50°C. Lors de l'observation au MOP (Figure 100), le composé **52** a montré la formation d'une phase nématique chirale énantiotrope présentant une texture plane de type Grandjean.

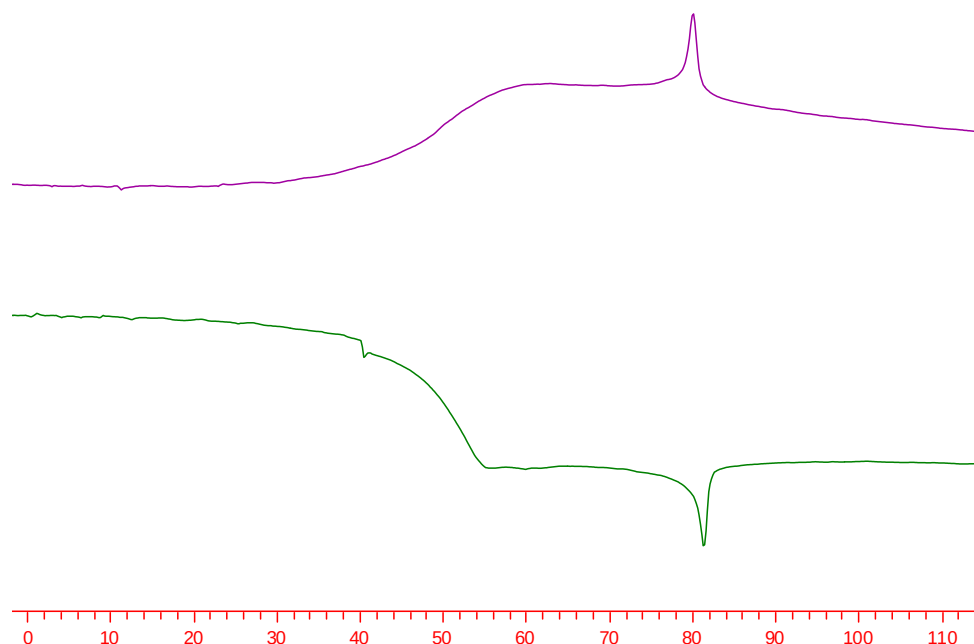


Figure 42 : DSC du produit **53** lors du 2ème chauffage (vert) et du 2ème refroidissement (violet)

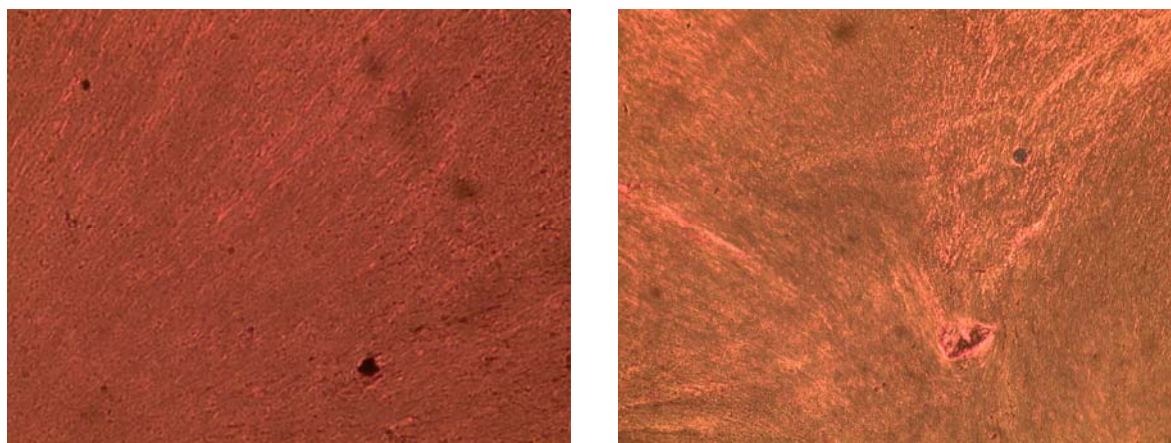


Figure 43 : Textures développées par le composé **53** à 74°C

En commençant ce sujet d'étude, nous pensions qu'il s'ensuivrait nécessaire d'avoir deux mésogènes par C_{60} pour rendre le composé mésomorphe. Or, il s'avère ici que dans le cas de deux méthanofullerènes, cela n'est pas nécessaire. Le méthanofullerène **47** n'est pas mésomorphe et n'a pas du tout le même comportement que le composé **53**. Alors que le composé **47** peut être considéré comme une moitié de **53**, une grande différence est observée dans son comportement. **47** possède un comportement proche du C_{60} portant deux mésogènes sur une unité malonyl publié par Deschenaux *et al.*^[93, 103] Il semble donc apparaître ici pour la première fois un comportement contributif des deux C_{60} permettant l'existence de propriétés liquides-cristallines. L'ensemble des propriétés mésomorphes des composés est regroupé dans le *Tableau 5*.

Tableau 5 : température de transition et enthalpie d'échange des différents composés

Composé	Température (°C) ^a	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	Transition ^b	T_g (°C) ^c
29 ^[118]	137,8	—	N* → I	—
	100,2	—	Cr → N*	
36	91,4	0,7	N* → I	11
40	92,8	1,2	N* → I	34
46	83,4	1,4	N* → I	1
47	58,0	8,9	Cr → I	—
48	106,3	0,5	N* → I	-11
49	93,3	1,6	N* → I	-10
50	73,1 ^d	20,6	Cr → I	—
51	103,3	1,9	N* → I	15
52	96,2	3,7	N* → I	12
53	81,2 ^d	24,4	N* → I	50

^a Les températures de transition sont données à l'onset des pics. ^b I = liquide isotrope, N* = phase nématique chirale, Cr = solide. ^c Température de transition vitreuse. ^d Température de transition donnée au sommet du pic.

4.5 Conclusion

Nous avons synthétisé et isolé deux nouveaux bisméthanofullerènes chiraux. Les voies de synthèse qui ont été nécessaires à l'aboutissement de ces résultats sont aux nombres de deux, chacune montrant ses avantages et ses inconvénients. De plus, vers la fin de cette étude un des inconvénients de la seconde voie nous a permis de chercher une voie de synthèse alternative et rapide aboutissant à un « cœur dimère » de base pouvant accepter n'importe quel dendron alcool avec la cyclopropanation.

Dans un premier temps, nous avons opté pour la stratégie de synthèse déjà usitée au sein du laboratoire. Cette stratégie multi-étapes nous a permis de construire le

méthanofullérène **47** non-mésomorphe. Comme il a été dit précédemment, ce composé est la moitié du bisméthanofullérène G1* **53** désiré. Malheureusement, l'élimination du *t*-butanol sur la malonate a conduit à chaque fois à une dégradation des mésogènes. Cette difficulté nous a permis de nous pencher sur une nouvelle stratégie : la dimérisation.

Dans un deuxième temps, cette stratégie de dimérisation a été pensée et mise au point pour greffer les deux C₆₀ en même temps. La difficulté fut alors de trouver les conditions afin de permettre la synthèse du bisméthanofullérènes souhaité, de manière majoritaire, et limiter une double addition sur le C₆₀. Les conditions étant mise au point, nous avons pu obtenir deux nouveaux bisméthanofullérène chiraux, les composés **50** et **53**. Alors que nous nous attendions à ce que ces deux composés ne soient pas mésomorphes, le bisméthanofullérène **53** présente une phase nématique chirale énantiotrope entre 50 et 81,2 °C. C'est la première fois, à notre connaissance, qu'un effet contributif de la part de deux C₆₀ permettant l'accès à des propriétés mésomorphes est observé. Les deux C₆₀ semblent s'organiser de telle sorte que les interactions induites par ce bisméthanofullérène ne correspondent pas à la somme des interactions de deux C₆₀. Nous pouvons donc déduire que, dans certains cas, les interactions forcées, créées en ajoutant une chaîne, de manière covalente, entre ces deux unités, participent à la création d'une organisation macromoléculaire induisant du mésomorphisme.

Dans les différentes orientations qui ont été prises dans ce sujet, nous avons démontré que de nouvelles stratégies de synthèse sont possibles afin d'obtenir les bisméthanofullérènes désirés. Cette étude nous permet d'avancer l'idée que dans le cas de polymères mésomorphes du C₆₀, le mésomorphisme peut être induit *in fine* par l'organisation inter- et intra-moléculaire sans que les unités monomériques soient forcément elles-mêmes liquide-cristallines.

- V -

Conclusion

Dans ce travail, nous avons montré différentes synthèses liées au C_{60} , pour la conception de matériaux mésomorphes. Deux thématiques ont été développées dans ce but, tout d'abord, l'hexa-addition sur un C_{60} , puis l'augmentation de la quantité de C_{60} au sein d'un composé présentant des propriétés liquide-cristallines.

Dans la première partie, relative aux hexa-adduits, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir ces composés de deux manières synthétiques différentes. La première consiste en l'utilisation d'un *tether* directeur permettant de contrôler l'orientation des réactions de cyclopropanation à partir de malonate. Malgré l'arrêt de cette voie de synthèse à cause de la difficulté à obtenir en quantité suffisante un tris-adduit tel que **17**, nous avons montré qu'elle permettrait d'atteindre des hexa-adduits mixtes [3 : 3]. La seconde voie permet d'obtenir des hexa-adduits [6 : 0] ou mixtes [5 : 1] en utilisant la méthodologie décrite par Hirsch. Cette méthode nous a permis d'obtenir trois nouveaux hexa-adduits mésomorphes et de montrer qu'il est possible d'utiliser le C_{60} en temps que point focal pour générer des propriétés mésomorphes.

Dans la deuxième partie, relative à l'étude des propriétés mésomorphes de composés contenant plusieurs C_{60} , nous avons montré, pour la première fois, qu'un deuxième C_{60} a un rôle contributif qui aide à générer du mésomorphisme. Malgré des difficultés de synthèse, nous avons pu atteindre le but du sujet, en changeant la méthode de synthèse. Nous avons notamment effectué une double cyclopropanation de Bingel sur deux C_{60} et présenter une nouvelle voie de synthèse afin de rendre itératives les études des bis-méthanofullerènes.

- VI -
Perspectives

Les perspectives sur de tels sujets sont immenses. Les poly-adduits mésomorphes sont encore peu présents dans la littérature et peu de choses sont connues à l'heure actuelle. Il est possible d'envisager de moduler les propriétés liquide-cristallines de ces composés en changeant les mésogènes autour du C_{60} . Il serait également intéressant d'envisager l'étude de la chiralité sur les hexa-adduits mixtes, possédant un mésogène chiral et un achiral ou deux mésogènes chiraux différents. La voie passant par les téthers est une voie des plus intéressantes pour le contrôle de la cyclopropanation et pour l'obtention *in fine* des hexa-adduits possédant trois types de mésogènes pour une substitution [3 : 2 : 1] (Figure 101).

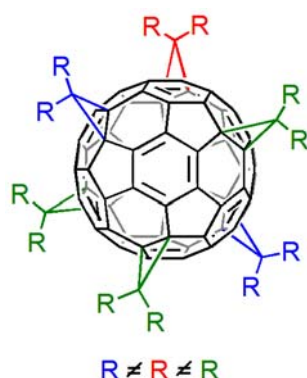


Figure 1 : Hexa-adduit [3 : 2 : 1]

Dans le cadre du deuxième sujet, des propriétés intéressantes au niveau du mésomorphisme ont été observées. Dans certains cas, le C_{60} n'est plus gênant pour générer des propriétés liquide-cristallines. Il serait intéressant de regarder ce que pourrait amener un monomère dérivé de **47** dans un polymère. Est-ce que l'accumulation de C_{60} au sein du polymère permettrait de le rendre mésomorphe ? La dernière voie de synthèse utilisée, passant par un cœur dimère, pourrait aussi être utilisée pour élaborer une étude rapide sur plusieurs dendrimères différents.

- VII -
Partie expérimentale

7.1 Réactifs, gaz et solvants*Réactifs*

Substances	Abréviations	Provenance	Qualité	N° référence fournisseur
Acétate d'argent(I)		Fluka	99%	71180
Acide acétique glacial		Carlo Erba	99,9%	401391
Acide (4-bromophényl)acétique		Acros	99%	160520250
Acide 4-benzyloxybenzoïque		Aldrich	99%	512354-5G
Acide 4-hydroxybenzoïque		Acros	99%	120991000a
Acide 5-hydroxyisophtalique		Acros	99%	271390250
Acide para-toluène sulfonique monohydraté	<i>p</i> -TsOH	Acros	99%	139025000
Acide trifluoroacétique	TFA	Acros	99%	139720250
6-Bromohexanol		Acros	95%	270090025
1-Bromo-octane		Fluka	≥ 98%	17810
(S)-(+)-1-Bromo-2-méthylbutane		Aldrich	99%	250023-5G
Bromure de benzyle		Fluka	≥ 98%	13250
<i>tert</i> -Butanol	<i>t</i> -BuOH	Fluka	≥ 99,7%	19460
chlorure de <i>tert</i> -Butyldiméthylsilyle	TBDMSCl	Fluka	97%	19905
Chlorure de bis(triphénylphosphine) de palladium(II)		Fluka	≥ 98%	15253
Chlorure de cérium(III) heptahydraté		Aldrich	99,9%	22,893-1
Chlorure de malonyle		Aldrich	97%	M160-1
Chlorure d'oxalyle		Fluka	≥ 96%	75760
Chlorure de trichloroacétyle		Fluka	> 98%	23901
Trichlorure de phosphoryle		Aldrich	99%	20,117-0
Cyanoborohydrure de sodium		Fluka	95%	71435
1,8-Diabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène	DBU	Fluka	99%	33482

<i>N,N'</i> -Dicyclohexylecarbodiimide	DCC	Fluka	99%	36650
4,4'-Dihydroxybiphényle		Fluka	≥ 98%	37625
9,10-Diméthylanthracène	DMA	Aldrich	99%	29224
Acéthylènedicarboxylate de diméthyle	DMAD	Acros	98%	115710250
<i>N</i> -(3-Diméthylaminopropyl)- <i>N'</i> -éthylcarbodiimide	DEC	Fluka	≥ 97%	39391
<i>N,N'</i> -Diméthylaminopyridine	DMAP	Fluka	99%	29224
Ether couronne	18C6	Acros	99%	181560250
Fluorure de <i>tert</i> -butylammonium	TBAF	Acros	1M dans THF, 5% d'eau	201951000
[60]Fullerène		MER Corp.	99,9%	
4-Hydroxy-4'cyanobiphényle		Aldrich	97%	37,478-4
Iode		Fluka	99,8%	57650
Iodure de cuivre(I)		Riedel-de-Haën	> 99%	03140
Iodure de potassium		Fluka	> 98%	60405
Malonate de cycl-isopropylidène	Acide de Meldrum	Fluka	97%	63395
1,8-Octane-di-ol		Fluka	≥ 98%	74840
Palladium(0) sur charbon actif 10%		Fluka	10%(Pd)	75990
Phénylacétylène		Acros	98%	152460250
4-Pyrrolidinopyridine	4-ppy	Acros	98%	200010050
Pyridine		Fluka	99,8%	82702
Sulfate de cuivre(II) anhydre		Fluka	≥ 99%	61230
Tétrabromure de méthyle		Fluka	> 98%	86770
Tétrafluoroborate de zinc(II)		Aldrich		33,387-5
Triéthylamine		Fluka	99,5%	90335
<i>N,N,N',N'</i> -Tétraméthyléthylènediamine	TMEDA	Acros	99%	138450500
Triméthylsilylacétylène		Acros	98%	203570250

Triphénylphosphine	Fluka	> 98,5%	93090
Zinc(0) (poudre)	Fluka		96454

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

Gaz

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

Solvants non distillés

Butanone : Acros, 99+%, extra pure

CH₂Cl₂ : Acros, stabilisé avec aniline

Cyclohexane : SDS, pur pour synthèse

Ethanol : Acros, p.a.

ortho-Dichlorobenzène : Acros, 99%

Méthanol : Acros, p.a.

DMF : Acros, p.a.

Solvants distillés

CH₂Cl₂ : préséché sur CaCl₂, puis distillé sur P₂O₅

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

Toluène : distillé sur NaH

Solvants deutérés

Acétone-d₆ : CIL (Cambridge Isotope Laboratories) D : 99,9%

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

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

D₂O : CIL (Cambridge Isotope Laboratories) D : 99,9%

DMSO-d₆ : CIL (Cambridge Isotope Laboratories) D : 99,9%

7.2 Techniques expérimentales

Chromatographie sur couche mince (CCM)

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

Chromatographie sur plaques semi-préparatives

Dans le cas de produits colorés, les plaques semi-préparatives sont préparées manuellement avec du gel de silice G (Macherey-Nagel). Dans le cas de produits incolores mais UV-Visible, les purifications sont effectuées au moyen de plaques semi-préparatives (Merck) avec du gel de silice 60F254 (2 mm d'épaisseur) sur plaques de verre.

Chromatographie sur colonne (CC)

Les CC sont réalisées avec du gel de silice (Brunschwig) 0,063-0,200 mm et du gel de silice (SDS) 60A 40-63 μ m (sauf indications contraires). Les différents éluants et leurs proportions respectives sont décrits pour chaque produit dans la partie expérimentale.

Chromatographie colonne sur gel d'exclusion Bio-Rad

Les colonnes sur gel sont réalisées avec du gel d'exclusion Bio-Beads S-X1 (Bio-Rad Laboratories) 200-400 mesh comme phase stationnaire. Le solvant d'élution est le toluène ou le THF.

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C sont enregistrés sur un spectromètre *Bruker AMX-400* (400 et 100 MHz) ou *Varian GEMINI* (200 et 50 MHz). La fréquence de mesure et le solvant sont précisés entre parenthèses. Les solvants deutérés sont pris comme standard interne. La multiplicité des signaux est exprimée par les abréviations suivantes : *s* (singulet), *d* (doublet), *t* (triplet), *q* (quadruplet), *quint.* (quintuplet), *m* (multiplet) et *br* (large).

Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires sont effectuées par les Laboratoires de Microanalyse de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zürich (Microelementarisches Laboratorium, ETH Zürich) et le Laboratoire de Chimie Pharmaceutique de l'Université de Genève (Service de Microchimie)

Spectrométrie UV-Visible

Les spectres UV-Visible sont enregistrés avec un spectrophotomètre *Uvikon 930* dans des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur. Les échantillons ont une concentration d'environ 10^{-4} mol·l⁻¹ dans le CH₂Cl₂ de qualité HPLC.

Microscopie à lumière polarisée (POM)

Les observations sont réalisées à l'aide d'un microscope *Axioscope Zeiss* équipé d'une platine chauffante *Linkam THMS 600* commandée par un boîtier *Linkam 93*. Les photographies sont prises à l'aide d'une caméra *Fujix Digital Camera HC-300Z*.

Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

Les mesures de DSC ont été effectuées dans une cellule de mesure *METTLER DSC 822*. L'étalonnage est vérifié avant chaque série de mesures avec un échantillon d'Indium ($T_f = 156,6^\circ\text{C}$, $\Delta H_f = 28,45$ kJ/mol). Les échantillons sont analysés dans des creusets en aluminium de 40 µl, sous atmosphère d'hélium et sous courant d'azote. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sauf indications contraires. Une mesure consiste en trois séries de chauffages et de refroidissements. Les températures de transition sont déterminées par la méthode des tangentes (onset) et les enthalpies de transition sont données par l'intégration des pics.

Spectrométrie de masse (MS)

Les mesures de spectroscopie de masse sont effectuées au Service Analytique Facultaire de l'Université de Neuchâtel sur un spectromètre *LCQ^{IT} - Finnigan* avec ionisation électro-spray (ESI). Débit de gaz principale : 70%, débit de gaz auxiliaire : 15%, tension appliqué sur le

spray : 4,5kV, température du capillaire : 230°C, tension appliqué sur le capillaire : 45V. Toutes les mesures ont été effectuées par introduction directe.

Chromatographie liquide haute pression (HPLC)

Les mesures HPLC sont effectuées avec une *Waters 600 Controler* équipée d'une pompe *HPLC Waters Delta 600* et d'un détecteur *Waters 2487 Dual λ absorbance detector*. La colonne analytique est de type *μ Porasil Silica* (3,9×300 mm ; 10 μ m ; 125Å) ; la colonne semi-préparative est de type *μ Porasil Silica* (7,8×300 mm ; 10 μ m). Les chromatogrammes sont enregistrés par le logiciel Empower software (Waters).

7.3 Synthèses

Préparation des réactifs pour les synthèses

Zinc activé, Zn(Cu) : 80 ml d'eau désionnisée sont dégazés sous azote pendant 5 min avant d'y ajouter 20 g de poudre de zinc. Cette suspension est dégazée sous azote pendant 15 min ; 1,5 g de CuSO₄ anhydre est ajouté au milieu réactionnel puis le tout est agité sous azote pendant 45 min. Un maximum d'eau est alors retiré sans que la poudre soit au contact de l'air, puis 100 ml d'eau dégazée sont ajoutés afin de laver le solide. Cette eau est à nouveau retirée sans que la poudre soit à l'air libre. Le solide est lavé trois fois de cette manière avec 100 ml d'acétone dégazés. Le produit est ensuite séché à la pompe pendant 2 h avant de le conserver sous atmosphère d'argon.

Zinc activé, Zn(Ag) : 24 ml d'une solution d'HCl 10% sont ajoutés à 5 g de poudre de zinc dans un ballon sous argon. Le mélange est agité 5 min avant de laver la poudre de zinc avec de l'acétone (2 x 25 ml) et de l'éther (1 x 25 ml) de la même manière que pour l'amalgame Zn(Cu) précédent. La poudre de zinc est ensuite séchée puis jetée dans de l'acide acétique à reflux, contenant 150 mg d'acétate d'argent. Le mélange est agité une minute sous argon puis lavé avec de l'acide acétique (1 x 15 ml) et de l'éther (4 x 25 ml) comme précédemment. Le zinc ainsi obtenu est séché à la pompe avant de le conserver sous argon.

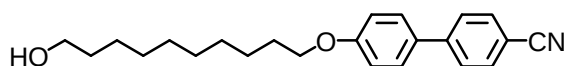
Préparation du DPTS : 19,2 g de DMAP et 30 g de *p*-TsOH sont ajoutés à 400 ml de toluène dans un ballon recouvert d'un Dien-Starck et d'un réfrigérant. La solution est chauffée à reflux pendant 24 h, en éliminant l'eau du milieu. Cette solution est ensuite refroidie puis filtrée sur Büchner. Le filtrat est ensuite recristallisé dans du dichlorométhane pour donner du DPTS sous forme d'aiguilles blanches qui seront ensuite séchées à la pompe pendant 48 h. Point de fusion : 165°C.

Synthèse du 10-bromodécane-1-ol : 10 ml de ligroïne sont introduits dans l'extracteur liquide-liquide avant d'y ajouter 250 ml de HBr (48%) et 55 g (314 mmol) de 1,10-décandiol. Le mélange est agité fortement avant d'ajouter 250 ml de ligroïne. La tige frittée et le réfrigérant sont alors disposés dans le montage. 500 ml de ligroïne

ainsi qu'une pierre ponce sont introduits dans le ballon de l'extracteur avant d'être chauffés. Dès l'apparition du reflux, le bain de l'extracteur est chauffé à 55°C pendant 3 jours. Une fois la réaction terminée, le 10-bromodécane-1-ol (41 g, 55%) est obtenu sous forme d'un liquide incolore après évaporation de la ligroïne et est utilisé sans autre purification. RMN ^1H (200MHz, CDCl_3 , δ en ppm) : 3,64 (t, 2H, CH_2OH); 3,41 (t, 2H, CH_2Br); 1,86 (quint., 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$); 1,57 (quint., 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 1,45-1,30 (m, 12H, H aliph.).

7.3.1 Synthèse des mésogènes cyanobiphényle et octyloxybiphényle

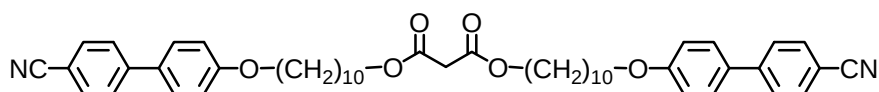
Synthèse du mésogène cyanobiphényle



1

Synthétisé selon ^[113]

Dans 400 ml de DMF sont ajoutés 6,4 g (27 mmol) de 10-bromodécane-1-ol sous argon et 5 g (25,6 mmol) de 4'-cyano-biphén-4-ol. A cette solution sont ajoutés 7,43 g (53,8 mmol) de carbonate de potassium sec en poudre. Le mélange est chauffé à 70°C pendant 48 h. Après filtration et évaporation du solvant, le résidu est repris dans du CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée avant d'être purifiée par CC (éluant : CH_2Cl_2) pour donner 7,774 g (86%) de **1** sous la forme d'un solide blanc. RMN ^1H (400MHz, CDCl_3 , δ en ppm) : 7,69 (d, 2H, H arom.); 7,64 (d, 2H, H arom.); 7,52 (d, 2H, H arom.); 6,99 (d, 2H, H arom.); 4,00 (t, 2H, CH_2O); 3,64 (t, 2H, CH_2OH); 1,81 (quint., 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1,60-1,32 (m, 14H, H aliph.).



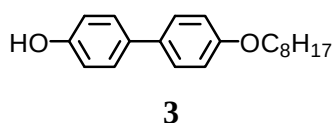
2

Synthétisé selon ^[113]

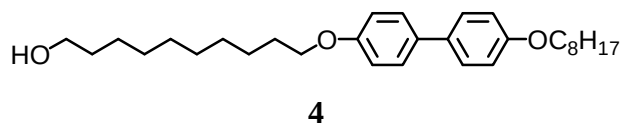
A une solution de 2 g (5,69 mmol) de **1** et de 0,27 ml de chlorure de malonyle (2,78 mmol) dans 100 ml de CH_2Cl_2 distillé est ajoutée une solution de 0,80 ml (5,75 mmol) de triéthylamine diluée dans un peu de CH_2Cl_2 . Le mélange est agité, à température ambiante,

pendant 24 h. Le milieu réactionnel est évaporé avant d'être purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂) puis par recristallisation dans le cyclohexane pour donner 1,99 g (93%) de **2** sous la forme d'un solide blanc. RMN ¹H (400MHz, CDCl₃, δ en ppm) : 7,68 (d, 4H, H arom.); 7,65 (d, 4H, H arom.); 7,52 (d, 4H, H arom.); 6,98 (d, 4H, H arom.); 4,14 (t, 4H, CO₂CH₂); 4,00 (t, 4H, CH₂O); 3,37 (s, 2H, O₂CCH₂CO₂); 1,81 (quint., 4H, CH₂CH₂O); 1,68-1,31 (m, 28H, H aliph.).

Synthèse du mésogène octyloxybiphényle

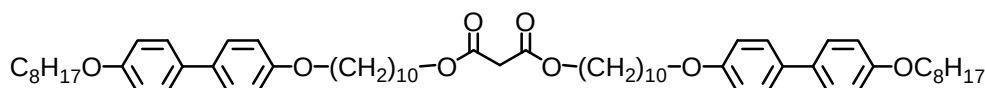


A une solution de 12 g (64,4 mmol) de 4,4'-dihydroxybiphényle dans 300 ml d'éthanol, sont ajoutés 11,2 ml (64,4mmol) de 1-bromo-octane et 8 g (142,6 mmol) d'hydroxyde de potassium. Le mélange est agité à reflux pendant 40 h. Le milieu réactionnel est filtré à chaud. Le filtrat obtenu est refroidi à 0°C puis acidifié jusqu'à un pH 1 avec une solution de HCl 1N jusqu'à l'obtention d'un précipité. Ce dernier est ensuite filtré et le solide obtenu purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/ heptane 8:2) pour donner 11,13 g (58%) de **3** sous la forme d'un solide blanc. RMN ¹H (400MHz, CDCl₃, δ en ppm) : 7,46 (d, 2H, H arom.); 7,43 (d, 2H, H arom.); 6,95 (d, 2H, H arom.); 6,88 (d, 2H, H arom.); 3,99 (t, 2H, CH₂O); 1,80 (quint., 2H, CH₂CH₂O); 1,49-1,29 (m, 10H, H aliph.); 0,89 (t, 3H, CH₃). HPLC analytique (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 98:2 ; 1 ml·min⁻¹) t_R = 13,35 min.



Dans 90 ml de DMF sont ajoutés sous argon 1,252 g (5,28 mmol) de 10-bromodécane-1-ol et 1,5 g (5,03 mmol) de **3**. A ce mélange sont ensuite ajoutés 1,459 g (10,56 mmol) de carbonate de potassium sec en poudre. Le milieu est chauffé à 70°C pendant 48 h avant d'être filtré, évaporé puis repris dans du CH₂Cl₂. Cette phase organique est lavée trois fois à l'eau puis séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le résidu obtenu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/heptane 8:2) pour donner 1,666 g (73%) de **4** sous la forme d'un solide blanc. RMN ¹H (400MHz, CDCl₃, δ en ppm) : 7,47 (d, 2H, H arom.); 7,45(d, 2H, H arom.); 6,95 (d, 2H, H arom.); 6,93

(*d*, 2H, H arom.); 3,98 (*t*, 4H, CH₂O); 3,65 (*t*, 2H, CH₂OH); 1,80 (*quint.*, 4H, CH₂CH₂O); 1,59-1,30 (*m*, 24H, H aliph.); 0,89 (*t*, 3H, CH₃). HPLC analytique (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 98:2 ; 1 ml·min⁻¹) *t*_R = 30,91 min.

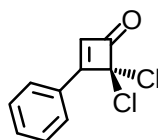


5

A une solution de 2 g (4,40 mmol) de **4** et de 0,22 ml (2,19 mmol) de chlorure de malonyle dans 100 ml de CH₂Cl₂ distillé est ajoutée une solution de 0,62 ml (4,40 mmol) de triéthylamine diluée dans un peu de CH₂Cl₂. Le mélange est agité à température ambiante pendant 24 h. Le résidu obtenu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂) puis par recristallisation dans le cyclohexane pour donner 1,848 g (86%) de **5** sous la forme d'un solide blanc. RMN ¹H (400MHz, CDCl₃, δ en ppm) : 7,46 (*d*, 4H, H arom.); 7,45 (*d*, 4H, H arom.); 6,95 (*d*, 4H, H arom.); 6,93 (*d*, 4H, H arom.); 4,14 (*t*, 4H, CO₂CH₂); 3,99-3,96 (*m*, 8H, CH₂O); 3,37 (*s*, 2H, O₂CCH₂CO₂); 1,80 (*quint.*, 8H, CH₂CH₂O); 1,66-1,61 (*m*, 4H, CO₂CH₂CH₂); 1,50-1,29 (*m*, 44H, H aliph.); 0,89 (*t*, 6H, CH₃). Anal. calc. pour C₆₃H₉₂O₈ (977,4 g·mol⁻¹) : C, 77,42 ; H, 9,49 ; O, 13,10. Trouvé : C, 77,27 ; H, 9,49. HPLC analytique (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 98:2 ; 1 ml·min⁻¹) *t*_R = 9,32 min.

7.3.2 Synthèse du téther

Partie inférieure du téther

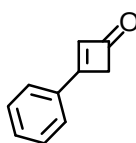


6

Synthétisé selon ^[122]

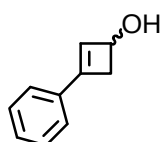
Un mélange de 0,66 ml (6 mmol) de phénylacétylène et de 1,18 g (18 mmol) de zinc activé, Zn(Cu), dans 50 ml d'éther distillé est dégazé et placé sous atmosphère inerte d'argon. Une solution contenant 1,1 ml (12 mmol) de trichlorure de phosphore (POCl₃) et 1,34 ml (12 mmol) de chlorure de trichloroacétyle est ensuite ajoutée goutte à goutte. Le milieu

réactionnel est porté à reflux pendant 14 h. Le mélange est filtré sur Celite puis, lavé à l'eau, avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 5% en masse et enfin avec une solution de saumure. La phase organique est alors séchée sur K_2CO_3 puis évaporée. Le résidu obtenu est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 /heptane 2:1) pour donner 1,242 g (97 %) de **6** sous forme de cristaux jaune pâle à conserver sous argon, à l'abri de la lumière et au réfrigérateur. RMN 1H (400MHz, $CDCl_3$, δ en ppm) : 7,93 (*dd*, 2H, H arom.); 7,57-7,67 (*m*, 3H, H arom.); 6,62 (*s*, 1H, C=CHCO).



7

A une solution dégazée d'éthanol contenant 500 mg (2,34 mmol) de **6** et 3 g (47 mmol) de zinc activé à l'argent, Zn(Ag), sont ajoutés goutte à goutte 1,76 ml (11,7 mmol) de TMEDA et 0,67 ml (11,7 mmol) d'acide acétique glacial avec deux ampoules distinctes, à l'abri de la lumière. Ce mélange est agité durant 6 h, sous atmosphère inerte d'argon, à température ambiante et à l'abri de la lumière. La solution jaune-vert est ensuite filtrée sur Celite puis évaporée. Le résidu obtenu est repris dans de l'éther puis lavé avec de l'eau, une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 5% en masse puis une solution de saumure et enfin séché sur $MgSO_4$ et évaporé. L'huile jaune obtenue est purifiée par CC (éluants : CH_2Cl_2 /heptane 1:1 puis 2:1) pour donner 287,6 mg (85%) de **7** qui doit être stocké au congélateur sous argon à l'abri de la lumière (*conservation 10 jours maximum*). RMN 1H (400MHz, $CDCl_3$, δ en ppm) : 7,62-7,59 (*m*, 2H, H arom.); 7,51-7,48 (*m*, 3H, H arom.); 6,36 (*s*, 1H, C=CHCO); 3,51 (*s*, 2H, CCH_2CO).



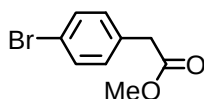
8

Synthétisé selon ^[31]

A une solution de 20 ml de méthanol contenant 500 mg (3,47 mmol) de **7**, sont ajoutés 1,292 g de $CeCl_3 \cdot 7H_2O$. Le mélange est refroidi dans un bain de glace, puis 147,0 mg de $NaBH_4$ sont ajoutés par petites fractions, à 0°C. La solution est agitée ainsi, à 0°C, pendant 1 h. Le

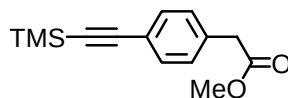
milieu réactionnel est évaporé à température ambiante. Le résidu obtenu est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2) pour donner 400,6 mg (79%) de **8**. RMN ^1H (400MHz, CDCl_3 , δ en ppm) : 7,29-7,40 (*m*, 5H, H arom.); 6,38 (*s*, 1H, $\text{C}=\text{CHCHOH}$); 4,79 (*d*, 1H, CHOH); 3,20 (système AB, *ddd*, 1H, CCHHCO); 2,61 (système AB, *dt*, 1H, CCHHCO); 1,61 (*br*, OH).

Partie supérieure du téther



9

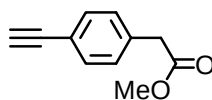
A une solution de 100 ml de dichlorométhane contenant 10,0 g (46,5 mmol) d'acide 4-bromophénylacétique et 2,5 ml (61,7 mmol) de méthanol sont ajoutés, à 0°C, 10,0 g (48,5 mmol) de DCC et 14,3 g (48,5 mmol) de DPTS par petites portions. La solution est agitée pendant 30 min à 0°C, puis 24 h à température ambiante. Les solvants sont alors évaporés. La purification du résidu solide par CC, éluant CH_2Cl_2 /heptane 1:1, donne **9** (10,48 g, 98%) sous forme d'une huile incolore. RMN ^1H (400MHz, CDCl_3 , δ en ppm) : 7,45 (*d*, 2H, H arom.); 7,15 (*d*, 2H, H arom.); 3,69 (*s*, 3H, COOCH_3); 3,58 (*s*, 2H, CH_2COO).



10

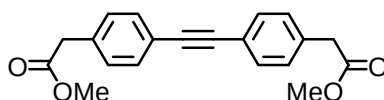
Synthétisé selon ^[31]

Une solution contenant 1 g (4,36 mmol) de **9**, 100 mg (0,155 mmol) de chlorure de bis(triphénylphosphine) de palladium(II), ainsi que 114 mg (0,1 mmol) de triphénylphosphine et 22 mg (0,118 mmol) d'iodure de cuivre(I) dans 100 ml de triéthylamine est dégazée pendant 15 min. A ce mélange sont ajoutés 3 ml (21,8 mmol) de triméthylsilylacétylène. Le milieu est ensuite chauffé à 85°C pendant une nuit. Après retour à température ambiante, la solution est filtrée puis évaporée. Le résidu obtenu est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 /heptane 1:1) pour donner 1,05 g (98%) de **10** sous la forme d'un solide blanc. RMN ^1H (400MHz, CDCl_3 , δ en ppm) : 7,42 (*d*, 2H, H arom.); 7,21 (*d*, 2H, H arom.); 3,69 (*s*, 3H, COOCH_3); 3,61 (*s*, 2H, CH_2COO); 0,24 (*s*, 9H, 3 CH_3Si).

**11**

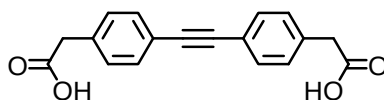
Synthétisé selon ^[31]

Un mélange de 800 mg (3,24 mmol) de **10** et 900 mg (6,51 mmol) de carbonate de potassium est agités dans 20 ml de méthanol à température ambiante pendant 1 h. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu obtenu est purifié par filtration sur bouchon de silice (éluant : CHCl₃) pour donner 497,7 mg (88%) de **11** sous forme d'une huile jaune. RMN ¹H (400MHz, CDCl₃, δ en ppm) : 7,46 (d, 2H, H arom.); 7,24 (d, 2H, H arom.); 3,70 (s, 3H, COOCH₃); 3,63 (s, 2H, CH₂COO); 3,07 (s, 1H, CH).

**12**

Synthétisé selon ^[31]

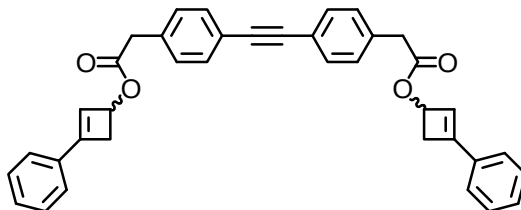
Une solution contenant 815,0 mg (4,68 mmol) de **11**, 1087,0 mg (4,75 mmol) de **9**, 117,0 mg (0,16 mmol) de chlorure de bis(triphénylphosphine) de palladium(II), 117,0 mg (0,45 mmol) de triphénylphosphine et 24,5 mg (0,13 mmol) d'iodure de cuivre(I) dans de la triéthylamine dégazée est chauffée à 90°C pendant une nuit. Le milieu réactionnel est refroidi, filtré et évaporé à sec. La purification du résidu solide par CC (éluant : CH₂Cl₂/heptane 8:2), donne 1,25 g (76%) de **12** sous forme d'un solide blanc après recristallisation dans le cyclohexane. RMN ¹H (400MHz, CDCl₃, δ en ppm) : 7,46 (d, 4H, H arom.); 7,24 (d, 4H, H arom.); 3,65 (s, 6H, 2 COOCH₃); 3,61 (s, 4H, 2 CH₂COO).

**13**

Synthétisé selon ^[31]

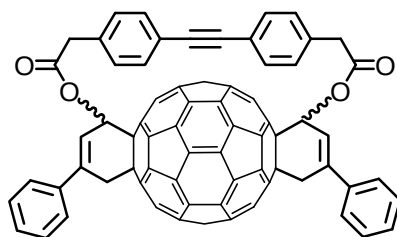
Un mélange de 500 mg (1,55 mmol) de **12** est ajouté à 45 ml d'une solution aqueuse de KOH 2M. Le mélange réactionnel est porté à reflux jusqu'à clarification de la solution (env. 3 h). La solution est refroidie à température ambiante puis filtrée. Le filtrat est ensuite neutralisé avec une solution de HCl 2N (env. 39 ml) et acidifié à pH 3. Le précipité ainsi formé est récupéré par filtration pour fournir 439 mg (96%) de **13** sous forme d'un solide blanc. RMN

^1H (400MHz, $\text{CD}_3\text{OD}+\text{DMSO}-d_6$, δ en ppm) : 7,49 (*d*, 4H, H arom.); 7,31 (*d*, 4H, H arom.); 3,62 (*s*, 4H, 2 CH_2COOH). MS (ESI, mode négatif) calc. pour $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$ $[\text{M}-\text{H}]^-$: 293,08, trouvé : 292,9.

**14**

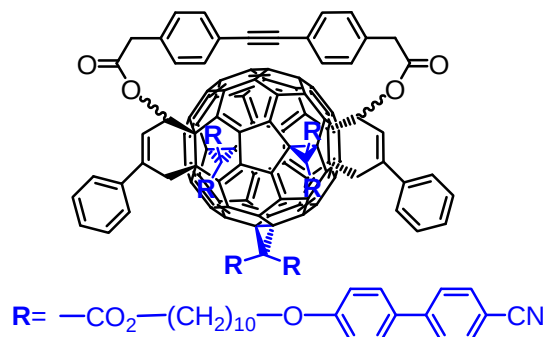
Synthétisé selon ^[31]

A une solution à 0°C de 466,5 mg (1,59 mmol) de **13**, dans 30 ml de THF distillé, sont ajoutés goutte à goutte 5,25 ml (27,57 mmol) de chlorure d'oxalyle. Le mélange est ensuite ramené à température ambiante et agité sous argon pendant 16 h. L'excès de chlorure d'oxalyle et le THF sont évaporés à sec puis le résidu obtenu est séché à la pompe pendant 2 h avant d'être refroidi à 0°C. Au Chlorure d'acide ainsi préparé, sont ajoutés 440,3 mg (3,01 mmol) de **8**, solubilisés dans 30 ml de CH_2Cl_2 fraîchement distillé, ainsi que 1 ml (12,36 mmol) de pyridine. Le milieu réactionnel est agité sous argon, à 0°C, pendant 2 h avant d'être évaporé et séché sous vide. La purification du résidu obtenu par CC (éluant : CH_2Cl_2) donne 447,8 mg (54%) de **14** sous forme d'un solide blanc. RMN ^1H (400MHz, CDCl_3 , δ en ppm) : 7,26-7,51 (*m*, 18H, H arom.); 6,33 (*s*, 2H, 2 $\text{C}=\text{CHCHO}$); 5,47 (*d*, 2H, 2 CHOCO); 3,66 (*s*, 4H, 2 CH_2COO); 3,27 (système AB, *ddd*, 2H, 2 CCHHCO); 2,76 (système AB, *dt*, 2H, 2 CCHHCO).

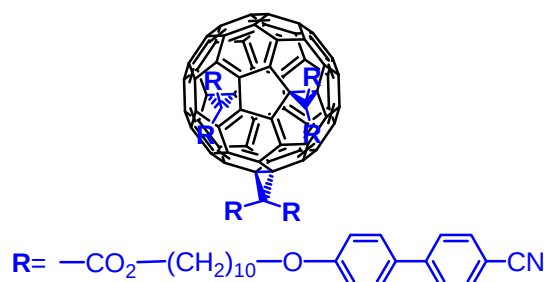
Synthèse du fullérotéther *trans*-1**15**Synthétisé selon ^[31]

A 366,5 mg (0,51 mmol) de C₆₀ dissous dans 1 l de toluène distillé et dégazé, sont ajoutés 280 mg (0,51 mmol) de **14**. Le mélange est porté à reflux, sous argon, pendant 24 h. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu purifié par CC (éluant : toluène/hexane 4:1 puis toluène/heptane 10:1), pour donner deux fractions marron foncé. La première fraction est évaporée puis solubilisée dans un minimum de chloroforme avant d'être précipitée dans le méthanol pour donner 87 mg (13%) de *trans*-1 **15** sous forme d'un solide brun. La deuxième fraction majoritaire donne le produit *trans*-2 (env. 40%) sous forme d'un solide brun; ce produit n'a pas été plus étudié. RMN ¹H (400MHz, CD₂Cl₂, δ en ppm) : 7,87-7,85 (*m*, 4H, H arom.); 7,56-7,51 (*m*, 4H, H arom.); 7,46-7,44 (*m*, 2H, H arom.); 7,35-7,32 (*m*, 2H, H arom.); 7,18-7,04 (*m*, 6H, H arom.); 4,84 (*dd*, 2H, CHH_a); 4,66 (*dt*, 2H, CHH_b); 3,94 (*s*, 2H, CH₂COO); 3,93 (*s*, 2H, CH₂COO). MS (ESI, mode positif) calc. pour C₉₈H₃₀O₄ [M+Na]⁺: 1293,20, trouvé : 1293,20.

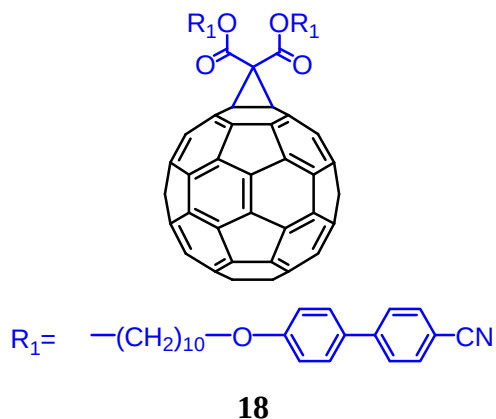
7.3.3 Synthèse des hexa-adduits

Synthèse à partir du fullérotéther *trans*-1**16**

Dans 100 ml de toluène distillé sont solubilisés 85,5 mg ($6,73 \cdot 10^{-5}$ mol) de **10** avant d'ajouter 311,1 mg ($4,04 \cdot 10^{-4}$ mol) de malonate **12**. Ce mélange est dégazé, sous argon, pendant 30 min avant d'y ajouter 134 mg ($4,04 \cdot 10^{-4}$ mol) de CBr_4 et 121 μl ($8,07 \cdot 10^{-4}$ mol) de DBU. La solution est laissée sous agitation, à température ambiante et à l'abri de la lumière pendant 24 h avant d'être évaporée à sec. La purification du résidu solide par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 100:1 et $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 100:2) suivie de chromatographie sur plaques semi-préparatives (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 100:1) ainsi qu'une colonne de gel Bio-Rad dans le toluène donne 154 mg (64%) de **16** sous forme d'un solide rouge après précipitation dans le méthanol. RMN ^1H (400MHz, CDCl_3 , δ en ppm) : 7,70-7,61 (*m*, 24H, H arom.); 7,54-7,48 (*m*, 16H, H arom.); 7,38-7,29 (*m*, 6H, H arom.); 7,17-7,96 (*m*, 20H, H arom.); 6,61-6,56 (*m*, 2H, H arom.); 4,42-3,77 (*m*, 32H, CHH_a , CHH_b , CH_2COO , PhCH_2COO , CH_2O); 1,48-1,22 (*m*, 72H, H aliph.). MS (ESI, mode positif) calc. pour $\text{C}_{245}\text{H}_{198}\text{O}_{22}\text{N}_6$ $[\text{M}+\text{Na}+\text{MeOH}]^+$: 3630,49, trouvé : 3630,75. HPLC analytique (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 98:2 ; $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) $t_R = 11,91 \text{ min}$.

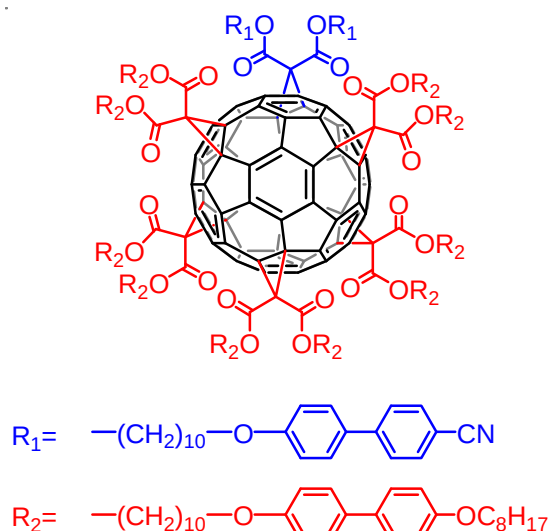
**17**

Dans 50 ml de toluène distillé sont solubilisés 73,8 mg ($2,06 \cdot 10^{-5}$ mol) de **16** avant d'ajouter 0,36 ml ($2,9 \cdot 10^{-3}$ mol) de DMAD ainsi que 20 mg ($9,75 \cdot 10^{-5}$ mol) de *p*-TsOH. La solution est laissée sous agitation, à reflux, à l'abri de la lumière et sous courant d'azote pendant une nuit avant d'être évaporée à sec. La purification du résidu solide par CC (éluant : CH_2Cl_2/Et_2O 99:1) suivie d'une colonne de gel Bio-Rad dans le toluène donne 13 mg (21%) de **17** sous forme d'un solide orangé après précipitation dans le méthanol. RMN 1H (400MHz, $CDCl_3$, δ en ppm) : 7,69 (*m*, 24H, H arom.); 7,50 (*d*, 12H, H arom.); 6,96 (*m*, 12H, H arom.); 4,52 (*t*, 4H, CO_2CH_2); 4,46 (*t*, 4H, CO_2CH_2); 4,34 (*t*, 4H, CO_2CH_2); 3,99-3,96 (*m*, 12H, CH_2O); 1,89-1,70 (*m*, 24H, CH_2CH_2O et $CO_2CH_2CH_2$); 1,48-1,22 (*m*, 72H, H aliph.). MS (ESI, mode positif) calc. pour $C_{207}H_{168}O_{18}N_6$ $[M+K+THF]^+$: 3136,45, trouvé : 3136,38. HPLC analytique (éluant : $CH_2Cl_2/AcOEt$ 98:2 ; $1\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) $t_R = 13,95$ min.

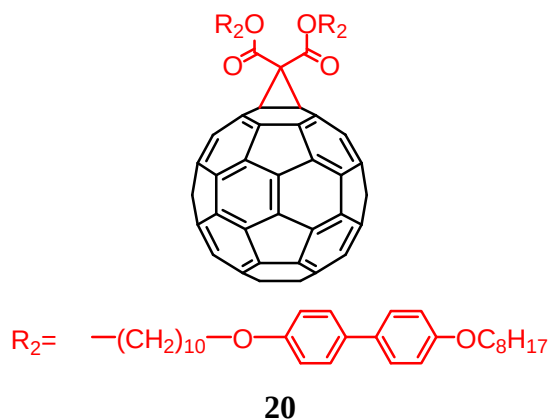
Synthèse directe des hexa-adduits

Synthétisé selon ^[113]

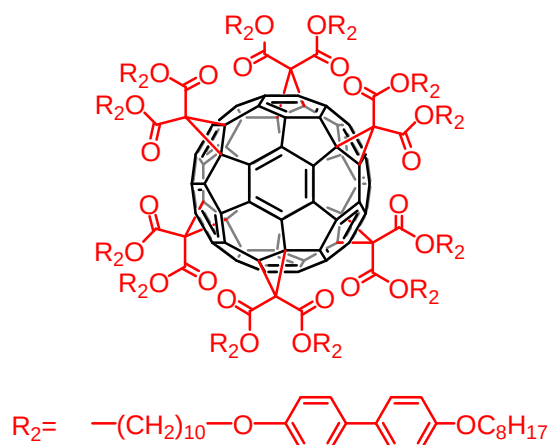
Dans 600 ml de toluène distillé sont solubilisés 374,9 mg (0,518 mmol) de C₆₀ avant d'y ajouter 200,0 mg (0,259 mmol) de malonate **12**, 65,8 mg (0,259 mmol) d'iode (I₂) et 79 µl (0,518 mmol) de DBU. La solution est agitée, à température ambiante, pendant 19 h, sous argon et à l'abri de la lumière. Le brut est ensuite évaporé avant d'être purifié par CC (éluants : toluène/heptane 1:1 à toluène pur) pour donner 356 mg (92%) de **20** sous forme d'un solide brun après précipitation dans 40 ml de méthanol. RMN ¹H (400MHz, CDCl₃, δ en ppm) : 7,68 (*m*, 8H, H arom.); 7,51 (*d*, 4H, H arom.); 6,95 (*m*, 4H, H arom.); 4,46 (*t*, 4H, CO₂CH₂); 3,96 (*m*, 4H, CH₂O); 1,88-1,72 (*m*, 8H, CH₂CH₂O et CO₂CH₂CH₂); 1,47-1,24 (*m*, 24H, H aliph.). MS (ESI, mode positif) calc. pour C₁₀₉H₅₆O₆ [M+H₂O+H]⁺: 1507,41, trouvé : 1507,80.

**19**

A une solution de 70 mg ($4,70 \cdot 10^{-5}$ mol) de **18** dans 50 ml de toluène distillé sont ajoutés 96,9 mg ($4,70 \cdot 10^{-4}$ mol) de DMA. Ce mélange est agité durant 2 h, à température ambiante, sous argon et à l'abri de la lumière. Au milieu réactionnel sont ensuite ajoutés 459,3 mg ($4,70 \cdot 10^{-4}$ mol) de malonate **15**, 156 mg ($4,70 \cdot 10^{-4}$ mol) de CBr_4 et 142 μl ($9,40 \cdot 10^{-4}$ mol) de DBU. La solution est laissée la nuit, sous agitation, à température ambiante et à l'abri de la lumière avant d'être évaporée à sec. La purification du résidu solide par CC (éluant : toluène/heptane 1:1, toluène puis toluène/AcOEt 99:1) suivie de chromatographie sur plaques semi-préparatives (éluant : toluène/AcOEt 99:1) ainsi que plusieurs colonnes de gel Bio-Rad et précipitation dans le méthanol n'ont pas permis d'obtenir **19** pur, cet hexa-adduit étant toujours en présence du penta-adduit. RMN ^1H (400MHz, CD_2Cl_2 , δ en ppm) : 7,63 (*d*, 4H, H arom.); 7,59 (*d*, 4H, H arom.); 7,48 (*d*, 4H, H arom.); 7,40 (*dd*, 40H, H arom.); 6,92 (*d*, 4H, H arom.); 6,87 (*dd*, 40H, H arom.); 6,86 (*d*, 4H, H arom.); 4,22 (*t*, 24H, CO_2CH_2); 3,92 (*t*, 24H, CH_2O); 3,90 (*t*, 20H, CH_2O); 1,78-1,24 (*m*, 312H, H aliph.); 0,86 (*t*, 30H, CH_3). MS (ESI, mode positif) calc. pour $\text{C}_{424}\text{H}_{506}\text{O}_8\text{N}_2 [(\text{M-OC}_8\text{H}_{17})+\text{H}+\text{K}+\text{H}_2\text{O}]^{2+}$: 3145,4, trouvé : 3145,3.

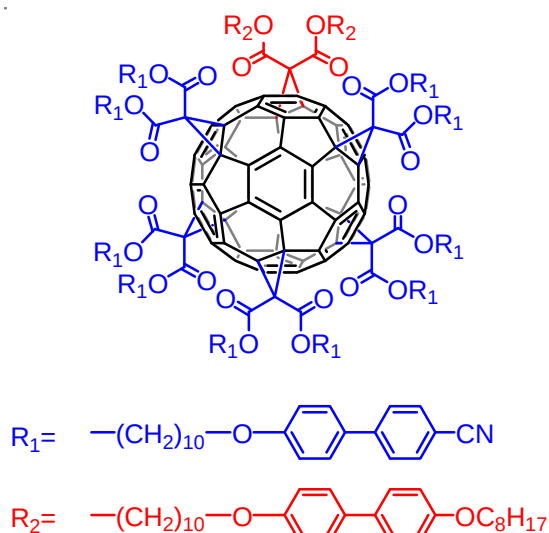


Dans 1 l de toluène distillé sont solubilisés 531,0 mg (0,737 mmol) de C₆₀ avant d'y ajouter 360,0 mg (0,368 mmol) de malonate **5**, 93,5 mg (0,368 mmol) d'iode (I₂) et 110 µl (0,737 mmol) de DBU. La solution est agitée, à température ambiante, pendant 19 h, à l'abri de la lumière. Le brut est ensuite évaporé avant d'être purifié par CC (éluants : de toluène/heptane 1:1 à toluène/heptane 7:3) pour donner 320 mg (51%) de **20** sous forme d'un solide brun après précipitation dans 40 ml de méthanol. RMN ¹H (400MHz, CDCl₃, δ en ppm) : 7,46 (*d*, 4H, H arom.); 7,44 (*d*, 4H, H arom.); 6,95 (*d*, 4H, H arom.); 6,92 (*d*, 4H, H arom.); 4,50 (*t*, 4H, CO₂CH₂); 4,00-3,95 (*m*, 8H, CH₂O); 1,88-1,75 (*m*, 12H, CH₂CH₂O et CO₂CH₂CH₂); 1,47-1,30 (*m*, 44H, H aliph.); 0,89 (*t*, 6H, CH₃). RMN ¹³C (100MHz, CDCl₃, δ en ppm) : 164,15; 158,64; 145,77; 145,66; 145,57; 145,27; 145,08; 145,04; 145,01; 144,27; 143,49; 143,40; 142,60; 142,31; 141,36; 139,39; 133,70; 128,08; 115,12; 68,50; 68,44; 67,88; 32,26; 29,98; 29,86; 29,81; 29,74; 29,69; 29,66; 29,02; 26,50; 26,43; 23,10; 14,55. MS (MALDI-TOF) calc. pour C₁₂₃H₉₁O₈ [M+H]⁺: 1695,67, trouvé : 1695,67. Anal. calc. pour C₁₂₃H₉₀O₈ (1696,06 g·mol⁻¹) : C, 87,10 ; H, 5,35 ; O, 7,55. Trouvé : C, 87,03 ; H, 5,51 ; O, 7,46. HPLC analytique (éluant : CH₂Cl₂/Hept 6:4 ; 1 ml·min⁻¹) t_R = 17,08 min.



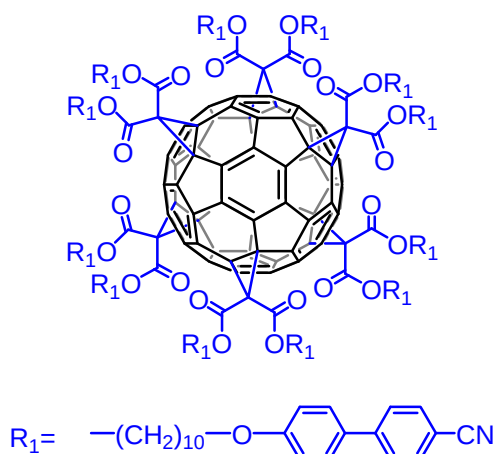
21

A une solution de 70 mg (0,041 mmol) de **20** dans 46 ml de toluène distillé sont ajoutés 85 mg (0,410 mmol) de DMA. Ce mélange est agité, pendant 2 h, à température ambiante, sous argon et à l'abri de la lumière. Sont ensuite ajoutés à la solution, 403 mg (0,410 mmol) de malonate **15**, 137 mg (0,410 mmol) de CBr_4 et 127 μl (0,820 mmol) de DBU. Le milieu est agité pendant une nuit, à température ambiante, à l'abri de la lumière. Pour finir, le mélange est évaporé à sec avant d'être purifié par CC (éluants : de toluène/heptane 1:1 à toluène 100%) puis par chromatographie sur plaques semi-préparatives (éluant : toluène/AcOEt 99:1) ainsi que par plusieurs colonnes de gel Bio-Rad et précipitation dans le méthanol. Nous avons ainsi obtenu **21**. Cet hexa-adduit étant toujours en présence de trace de penta-adduit. RMN ^1H (400MHz, CD_2Cl_2 , δ en ppm) : 7,45-7,37 (*m*, 48H, H arom.); 6,95-6,88 (*m*, 48H, H arom.); 4,19 (*t*, 24H, CO_2CH_2); 3,91-3,96 (*m*, 48H, CH_2O); 1,80-1,72 (*m*, 72H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,60-1,25 (*m*, 264H, H aliph.); 0,88 (*dt*, 36H, CH_3). MS (ESI, mode positif) calc. pour $\text{C}_{438}\text{H}_{540}\text{O}_{48} [(\text{M-OC}_8\text{H}_{17})+\text{Na}+\text{K}+\text{MeOH}]^{2+}$: 3266,5, trouvé : 3265,8.



23

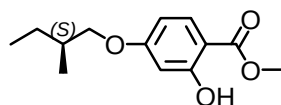
A une solution de 100 mg (0,059 mmol) de **20** dans 70 ml de toluène distillé sont ajoutés 122 mg (0,590 mmol) de DMA. Ce mélange est agité, durant 2 h, à température ambiante, sous argon et à l'abri de la lumière. Sont ensuite ajoutés au milieu, 455 mg (0,590 mmol) de malonate **12**, 196 mg (0,590 mmol) de CBr_4 et 181 μl (1,180 mmol) de DBU. La solution est laissée la nuit sous agitation, à température ambiante et à l'abri de la lumière avant d'être évaporée à sec. La purification du résidu solide par CC (éluants : toluène/heptane 1:1 puis toluène/AcOEt 96:4) suivie de chromatographie sur plaques semi-préparatives (éluants : [toluène/AcOEt 94:6]/heptane 8:2), et pour finir par HPLC semi-préparative (éluant : toluène/heptane/AcOEt 88:10:2 ; 3 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$) donne 23,3 mg (7%) de **23** sous forme d'un solide jaune après précipitation dans 30 ml de méthanol. RMN ^1H (400MHz, CD_2Cl_2 , δ en ppm) : 7,64 (*d*, 20H, H arom.); 7,60 (*d*, 20H, H arom.); 7,49 (*d*, 20H, H arom.); 7,40 (*d*, 8H, H arom.); 6,92 (*d*, 20H, H arom.); 6,88 (*d*, 4H, H arom.); 6,86 (*d*, 4H, H arom.); 4,21 (*t*, 24H, CO_2CH_2); 3,92 (*t*, 24H, CH_2O); 3,91 (*t*, 4H, CH_2O); 1,74 (*quint.*, 28H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1,65 (*quint.*, 24H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,41-1,24 (*m*, 164H, H aliph.); 0,86 (*t*, 6H, CH_3). RMN ^{13}C (100MHz, CD_2Cl_2 , δ en ppm) : 164,03; 160,23; 146,06; 145,41; 141,58; 132,94; 131,46; 128,64; 127,81; 127,30; 119,37; 115,33; 115,04; 114,09; 110,42; 69,60; 68,55; 67,44; 29,91; 29,66; 28,85; 28,66; 26,43; 26,26; 23,06. Anal. calc. pour $\text{C}_{368}\text{H}_{370}\text{N}_{10}\text{O}_{38}$ (5541,01 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : C, 79,77 ; H, 6,73 ; N, 2,53 ; O, 10,97. Trouvé : C, 79,64 ; H, 6,82 ; N, 2,54 ; O, 11,00. HPLC analytique (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 98:2 ; 1 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$) t_R = 16,86 min.

**22**

Synthétisé selon ^[113]

A une solution de 60 mg ($4,03 \cdot 10^{-5}$ mol) de **18** dans 50 ml de toluène distillé sont ajoutés 83,09 mg ($4,03 \cdot 10^{-4}$ mol) de DMA. Ce mélange est agité durant 2 h, à température ambiante, sous argon et à l'abri de la lumière. Au milieu réactionnel sont ensuite ajoutés 310,5 mg ($4,03 \cdot 10^{-4}$ mol) de malonate **5**, 134 mg ($4,03 \cdot 10^{-4}$ mol) de CBr_4 et 122 μl ($8,1 \cdot 10^{-4}$ mol) de DBU. La solution est laissée la nuit, sous agitation, à température ambiante et à l'abri de la lumière avant d'être évaporée à sec. La purification du résidu solide par CC (éluant : toluène/heptane 1:1 puis toluène/AcOEt 96:4) suivie de chromatographie sur plaques semi-préparatives (éluant : [toluène/AcOEt 94:6]/heptane 8:2), donne 58 mg (27%) de **22** sous forme d'un solide jaune après précipitation dans 30 ml de méthanol. RMN ^1H (400MHz, CDCl_3 , δ en ppm) : 7,66 (*d*, 24H, H arom.); 7,60 (*d*, 24H, H arom.); 7,50 (*d*, 24H, H arom.); 6,95 (*m*, 24H, H arom.); 4,23 (*t*, 24H, CO_2CH_2); 3,96 (*m*, 24H, CH_2O); 1,88-1,72 (*m*, 48H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,47-1,24 (*m*, 144H, H aliph.). MS (ESI, mode positif) calc. pour $\text{C}_{354}\text{H}_{336}\text{O}_{36}\text{N}_{12}$ $[\text{M}+\text{K}+\text{H}+\text{DMSO}]^{2+}$: 2724,2, trouvé : 2723,4.

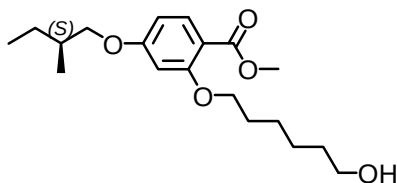
7.3.4 Synthèse du mésogène chiral



24

Synthétisé selon ^[118]

Dans 200 ml de butan-2-one sont dilués 5,000 g (33,10 mmol) de (S)-(+)-1-bromo-2-méthylbutane avant d'y dissoudre 6,122 g (36,41 mmol) de 2,4-dihydroxybenzoate de méthyle. A cette solution sont ajoutés 25,153 g (182,00 mmol) de carbonate de potassium sec ainsi qu'une pointe de spatule d'éther couronne 18C6. Le mélange est agité à reflux pendant 36 h puis évaporé. Le résidu obtenu est repris dans du CH₂Cl₂ avant d'être lavé 3 fois avec une solution de NaCl saturée puis 3 fois avec une solution de NaOH 5% et 2 fois avec de l'eau déminéralisée. La phase organique est séchée sur MgSO₄ avant d'être évaporée puis purifiée par CC (éluant: CH₂Cl₂/heptane 1:4) pour donner 5,474g (70%) de **24** sous forme d'une huile incolore. RMN ¹H (400MHz, CD₂Cl₂, δ en ppm) : 10,92 (s, 1H, OH); 7,73 (d, 1H, H arom.); 6,46-6,42 (m, 2H, H arom.); 3,89 (s, 3H, COOCH₃); 3,80 (ddd, 2H, C*HCH₂O); 1,86 (m, 1H, C*H); 1,54 (système AB, m, 1H, CH₃CHHC*H); 1,26 (système AB, m, 1H, CH₃CHHC*H); 1,00 (d, 3H, CH₃C*H); 0,94 (t, 3H, CH₃CH₂C*H).

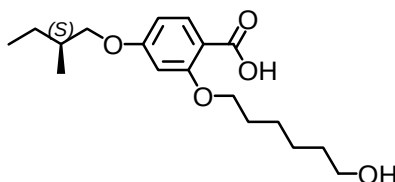


25

Synthétisé selon ^[118]

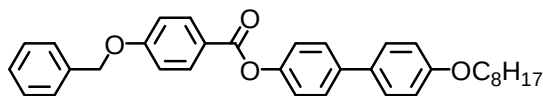
Dans 50 ml de DMF p.a. dégazés sont dissous 5,242 g (22 mmol) de **24** et 5,976 g (33 mmol) de 6-bromo-hexan-1-ol. A ce mélange sont ajoutés 15,20 g (110 mmol) de carbonate de potassium sec broyé ainsi qu'une pointe de spatule de KI et de 18C6. Ce mélange est agité sous argon à 120°C durant 24 h puis évaporé. Le résidu obtenu est repris dans 300 ml d'éther diéthylique puis lavé 2 fois avec une solution de NaOH 1 N et 2 fois avec de l'eau déminéralisée. La phase organique est séchée sur MgSO₄ avant d'être évaporée. Le résidu obtenu est purifié par CC (éluants : CH₂Cl₂/heptane 8:2, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂/Et₂O 96:4) pour donner 5,672 g (76%) de **25** sous forme d'une huile incolore. RMN ¹H (400MHz, CD₂Cl₂, δ

en ppm) : 7,82 (*d*, 1 H, H arom.); 6,47 (*d*, 1 H, H arom.); 6,45 (*s*, 1 H, H arom.); 4,14 (*br*, 1H, OH); 4,02 (*t*, 2H, OCH₂); 3,84 (*s*, 3H, COOCH₃); 3,80 (*ddd*, 2H, C*HCH₂O); 3,66 (*m*, 2H, CH₂OH); 1,92-1,81 (*m*, 3H, C*H et CH₂CH₂OPh); 1,67-1,40 (*m*, 7H, CH₃CHHC*H et 6H aliph.); 1,27 (système AB, *m*, 1H, CH₃CHHC*H); 1,02 (*d*, 3H, CH₃C*H); 0,95 (*t*, 3H, CH₃CH₂C*H).

**26**

Synthétisé selon ^[118]

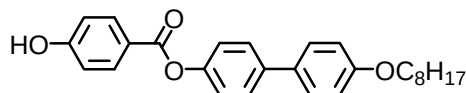
Dans 30 ml de méthanol, sont solubilisés 2,51 g (7,40 mmol) de **25** puis sont ajoutés 5,00 g (125 mmol) de soude dissous dans 10 ml d'eau sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité à reflux pendant 3 h puis refroidi avant d'être dilué dans 150 ml d'eau déminéralisée. Ce mélange est acidifié jusqu'à pH 1 avec de l'acide chlorhydrique concentré. Le précipité ainsi formé est filtré puis séché sous vide pour donner 2,29 g (96%) de **26** sous forme d'un solide blanc. RMN ¹H (400MHz, CD₂Cl₂, δ en ppm) : 8,04 (*d*, 1H, H arom.); 6,64 (*dd*, 1H, H arom.); 6,55 (*d*, 1H, H arom.); 4,22 (*t*, 2H, CH₂O); 3,85 (*ddd*, 2H, C*HCH₂O); 3,62 (*t*, 2H, CH₂OH); 1,96-1,83 (*m*, 5H, C*H et 2 CH₂CH₂O); 1,62-1,42 (*m*, 5H, CH₃CHHC*H et H aliph.); 1,28 (système AB, *m*, 1H, CH₃CHHC*H); 1,02 (*d*, 3H, CH₃C*H); 0,95 (*t*, 3H, CH₃CH₂C*H).

**27**

Synthétisé selon ^[118]

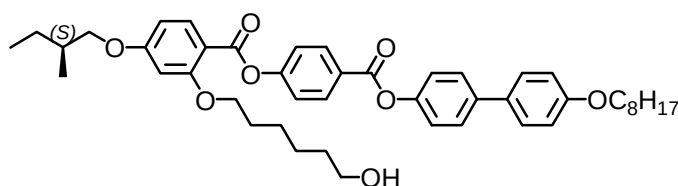
Dans 500 ml de CH₂Cl₂ sec, sont dissous 6,54 g (21,9 mmol) de **13** et 5,00 g (21,9 mmol) d'acide 4-benzyloxybenzoïque. Cette solution est refroidie à 0°C à l'aide d'un bain de glace. A ce mélange, sont ajoutés 6,45 g (21,9 mmol) de DPTS, 13,56 g (65,7 mmol) de DCC ainsi qu'une pointe de spatule de 4-ppy. Le milieu est agité à température ambiante durant une nuit. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu obtenu purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/heptane 1:1) pour donner 8,66 g (78%) de **27** sous forme d'un solide blanc. RMN ¹H (400MHz, CD₂Cl₂, δ en ppm) : 8,13 (*d*, 2H, H arom.); 7,57 (*d*, 2H, H arom.); 7,50 (*d*, 2H, H arom.); 7,45-7,30 (*m*,

5H, H arom.); 7,21 (*d*, 2H, H arom.); 7,06 (*d*, 2H, H arom.); 6,94 (*d*, 2H, H arom.); 5,14 (*s*, 2H, CH₂O); 3,97 (*t*, 2H, CH₂CH₂O); 1,77 (*quint.*, 2H, OCH₂CH₂); 1,48-1,23 (*m*, 10H, H aliph.); 0,86 (*t*, 3H, CH₃).

**28**

Synthétisé selon ^[118]

A une solution de 250 ml de CH₂Cl₂ et de 20 ml d'éthanol absolu contenant 3,0 g (5,9 mmol) de **27** sont ajoutés 0,6 g de Pd/C 10%. Cette solution est agitée sous une pression de 4 bars d'hydrogène pendant 6 h. Le Pd/C est filtré sur Celite puis le solvant est évaporé pour donner 2,42 g (98%) de **28**. RMN ¹H (400MHz, CD₂Cl₂, δ en ppm) : 8,14 (*d*, 2H, H arom.); 7,58 (*d*, 2H, H arom.); 7,51 (*d*, 2H, H arom.); 7,24 (*d*, 2H, H arom.); 6,97 (*d*, 2H, H arom.); 6,93 (*d*, 2H, H arom.); 5,57 (*br*, 2H, OH); 4,00 (*t*, 2H, CH₂CH₂O); 1,81 (*quint.*, 2H, OCH₂CH₂); 1,48 (*quint.*, 2H, OCH₂CH₂CH₂); 1,40-1,23 (*m*, 8H, H aliph.); 0,90 (*t*, 3H, CH₃).

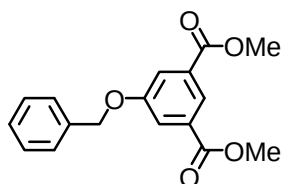
**29**

Synthétisé selon ^[118]

Dans 400 ml de CH₂Cl₂ sec sont solubilisés 2,29 g (7,06 mmol) de **26** ainsi que 3,07 g (7,34 mmol) de **28**. Ce mélange est refroidi à 0°C à l'aide d'un bain de glace. A cette solution sont ajoutés 2,17 g (7,39 mmol) de DPTS, 4,57 g (22,15 mmol) de DCC ainsi qu'une pointe de spatule de 4-ppy. Le milieu réactionnel est ensuite agité à température ambiante, pendant 24 h avant d'être évaporé puis purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/Et₂O 99:1). Le produit obtenu est ensuite recristallisé dans un minimum d'acétate d'éthyle pour donner 4,75 g (93%) de **29** sous forme de cristaux blancs. RMN ¹H (400MHz, CD₂Cl₂, δ en ppm) : 8,27 (*d*, 2H, H arom.); 8,02 (*d*, 1H, H arom.); 7,63 (*d*, 2H, H arom.); 7,56 (*d*, 2H, H arom.); 7,37 (*d*, 2H, H arom.); 7,27 (*d*, 2H, H arom.); 6,98 (*d*, 2H, H arom.); 6,57 (*dd*, 1H, H arom.); 6,54 (*d*, 1H, H arom.); 4,07 (*t*, 2H, CH₂O); 4,00 (*t*, 2H, CH₂O); 3,87 (*ddd*, 2H, C*HCH₂O); 3,57 (*dt* non résolu / *t* dans D₂O, 2H, CH₂OH); 1,93-1,76 (*m*, 5H, C*H et 2 CH₂CH₂O); 1,63-1,26 (*m*, 18H, H aliph.);

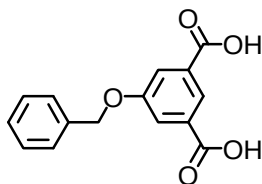
1,04 (*d*, 3H, CH₃C*H); 0,97 (*t*, 3H, CH₃CH₂C*H); 0,90 (*t*, 3H, CH₃). MS (ESI, mode positif) calc. pour C₄₅H₅₆O₈ [M+Na]⁺: 747,4, trouvé : 747,40.

7.3.5 Synthèse des dendrons G1*, G2* et G3*



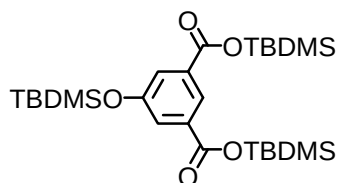
30

Dans 100 ml d'acétone, sont ajoutés, sous argon, 5,00 g (0,02 mol) de diméthyl-5-hydroxyisophthalate et 6,60 g (0,05 mol) de K₂CO₃. A cette solution sont d'ajoutés 2,83 ml (4,07 g ; 0,02 mol) de bromure de benzyle. Le milieu est chauffé à reflux pendant une nuit. La solution est versée sur de la glace puis acidifiée jusqu'à pH 2. Le précipité ainsi obtenu est filtré et purifié par CC (éluant : hexane/AcOEt 2:1) pour donner 7,05 g (99%) de **30** sous forme d'un solide blanc. RMN ¹H (400MHz, acétone-d₆, δ en ppm) : 8,20 (*t*, 1H, H arom.); 7,83 (*d*, 2H, H arom.); 7,56-7,34 (*m*, 5H, H arom.); 5,28 (*s*, 2H, CH₂O); 3,93 (*s*, 6H, COOCH₃).

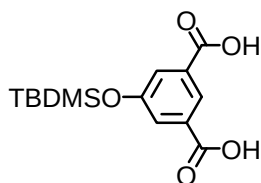


31

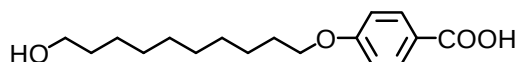
Dans 500 ml d'éthanol, sont dissous 7,05 g de **30** (0,02 mol) et 26,30 g (0,46 mol) de KOH. Cette solution est chauffée à reflux pendant 18 h. Le précipité obtenu est filtré, mis en suspension dans l'eau, acidifié jusqu'à pH 2 et filtré à nouveau pour fournir 5,73 g (90%) de **31** sous forme d'un solide blanc. RMN ¹H (400MHz, acétone-d₆, δ en ppm) : 8,31 (*t*, 1H, H arom.); 7,88 (*d*, 2H, H arom.); 7,57-7,34 (*m*, 5H, H arom.); 5,31 (*s*, 2H, CH₂O).

**32**

A une solution à 0°C contenant 3,66 g (20,10 mmol) d'acide 5-hydroxyisophtalique, deux pointes de spatule de DMAP et 9,55 ml (66,54 mmol) de triéthylamine dans 100 ml de dichlorométhane sec est ajoutée goutte à goutte une solution de 10 g (66,34 mmol) de TBDMSCl dans 40 ml de dichlorométhane sec. Le mélange est agité 24 h à température ambiante avant d'être lavé avec une solution saturée en NaCl. La phase aqueuse est extraite à l'heptane. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO₄ puis évaporées pour donner 8,53 g (92%) de **32** sous forme d'un solide blanc. Le composé **32** est utilisé pour l'étape suivante sans autre purification. RMN ¹H (200MHz, CDCl₃, δ en ppm) : 8,27 (t, 1H, H arom.); 7,70 (d, 2H, H arom.); 1,03 (s, 18H, 2 *t*-But, H aliph.); 0,99 (s, 9H, *t*-But, H aliph.); 0,38 (s, 12H, 4 Me, H aliph.); 0,23 (s, 6H, 2 Me, H aliph.).

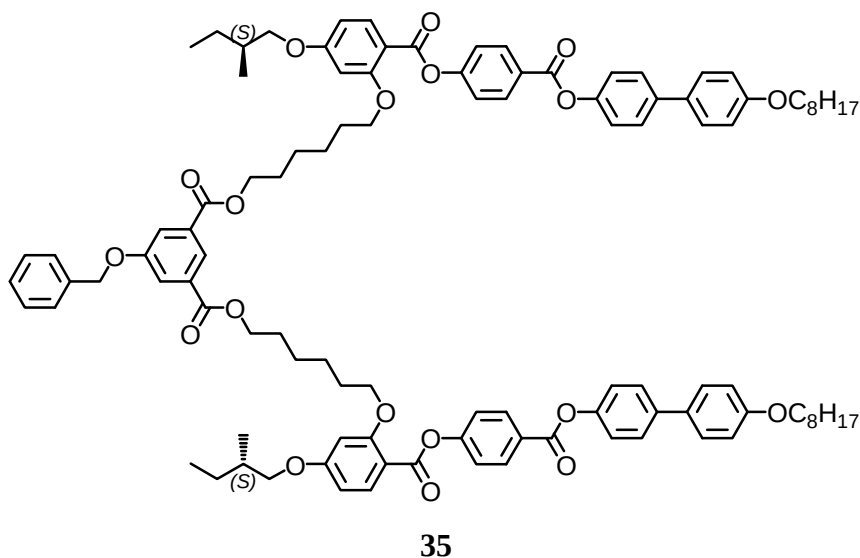
**33**

Dans 11 ml de THF, sont solubilisés 2,74 g (5,22 mmol) de **32** puis 32 ml d'acide acétique glacial et 11 ml d'eau déminéralisée sont ajoutés. La solution est agitée 3 h à température ambiante avant d'être jetée dans 100 ml d'eau déminéralisée, puis refroidi à 0°C. Le précipité est filtré sur Büchner afin d'obtenir 1,34 g (87%) de **33** sous forme d'une poudre blanche. RMN ¹H (200MHz, CDCl₃ + 2 gouttes de DMSO-d₆, δ en ppm) : 8,14 (t, 1H, H arom.); 7,49 (d, 2H, H arom.); 0,82 (s, 9H, *t*-But, H aliph.); 0,05 (s, 6H, 2 Me, H aliph.).

**34**

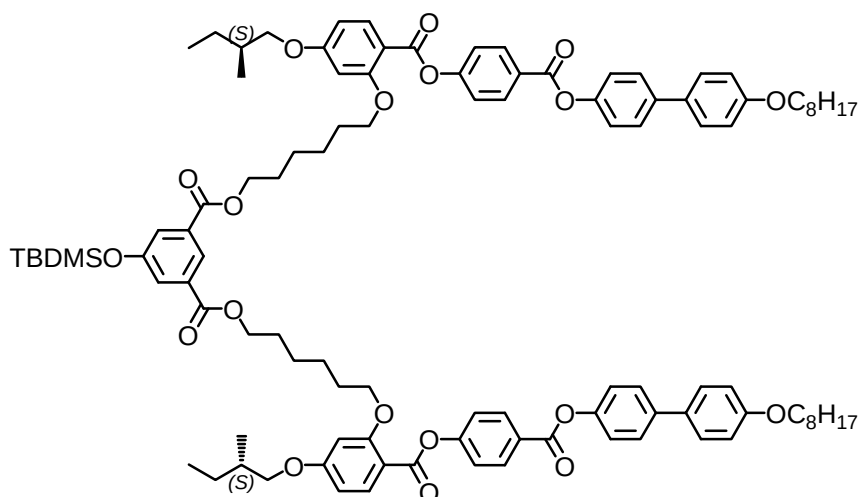
Dans 500 ml d'éthanol sont solubilisés 23,75 g (171,95 mmol) d'acide 4-hydroxybenzoïque et 25 g (105,40 mmol) de 10-bromodécanol. A cette solution sont ajoutés 86 ml de NaOH 4N, puis le mélange est chauffé à reflux pendant 22 h. Le mélange est ensuite refroidi à

température ambiante, acidifié avec une solution aqueuse d'HCl 3N jusqu'à pH 1 avant d'être filtré sur Büchner. La purification du précipité par recristallisation dans l'isopropanol donne 16,76 g (54%) de **34** sous forme d'un solide blanc. RMN ^1H (200MHz, CDCl_3 + 2 gouttes de DMSO-d_6 , δ en ppm) : 7,87 (*d*, 2H, H arom.); 6,78 (*d*, 2H, H arom.); 5,05 (*br*, 1H, COOH); 3,89 (*t*, 2H, CH_2OH); 3,47 (*t*, 2H, CH_2O); 1,68-1,64 (*m*, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1,43-1,19 (*m*, 14H, H aliph.).

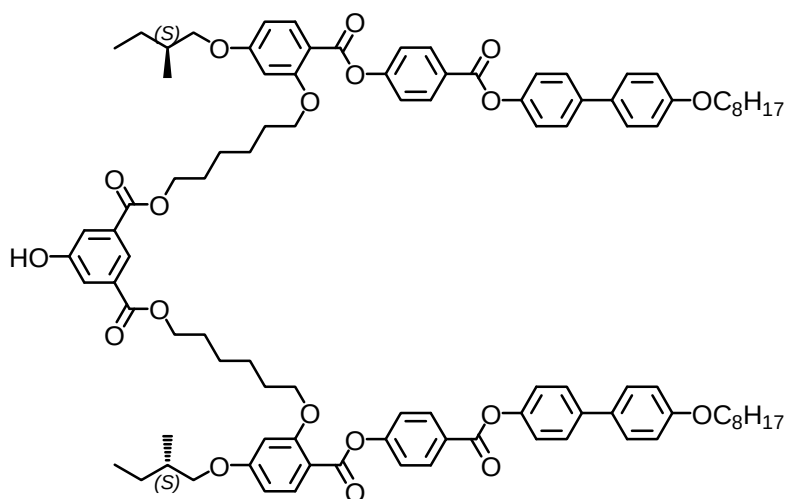


Synthétisé selon ^[121]

Dans 400 ml de CH_2Cl_2 sec sont solubilisés 3,0 g (4,14 mmol) de **29** ainsi que 563,3 mg (2,07 mmol) de **31**. Cette solution est refroidie à 0°C, à l'aide d'un bain de glace, puis 1,34 g (4,56 mmol) de DPTS, 2,56 g (12,41 mmol) de DCC ainsi qu'une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Le milieu réactionnel est ensuite agité à température ambiante pendant 24 h avant d'être évaporé puis purifié par CC (éluants : CH_2Cl_2 puis $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 99:1) pour donner 3,42 g (98%) de **35** sous forme d'un film blanc. RMN ^1H (400MHz, CD_2Cl_2 , δ en ppm) : 8,25 (*d*, 4H, H arom.); 8,21 (*t*, 1H, H arom.); 8,00 (*d*, 2H, H arom.); 7,78 (*d*, 2H, H arom.); 7,60 (*d*, 4H, H arom.); 7,53 (*d*, 4H, H arom.); 7,43-7,32 (*m*, 9H, H arom.); 7,24 (*d*, 4H, H arom.); 6,97 (*d*, 4H, H arom.); 6,57-6,53 (*m*, 4H, H arom.); 5,11 (*s*, 2H, CH_2O); 4,27 (*t*, 4H, CH_2OCO); 4,06 (*t*, 4H, CH_2O); 3,99 (*t*, 4H, CH_2O); 3,86 (*ddd*, 4H, $\text{C}^*\text{HCH}_2\text{O}$); 1,92-1,71 (*m*, 14H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1,63-1,24 (*m*, 32H, H aliph.); 1,03 (*d*, 6H, $\text{CH}_3\text{C}^*\text{H}$); 0,97 (*t*, 6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*\text{H}$); 0,90 (*t*, 6H, CH_3).

**36**

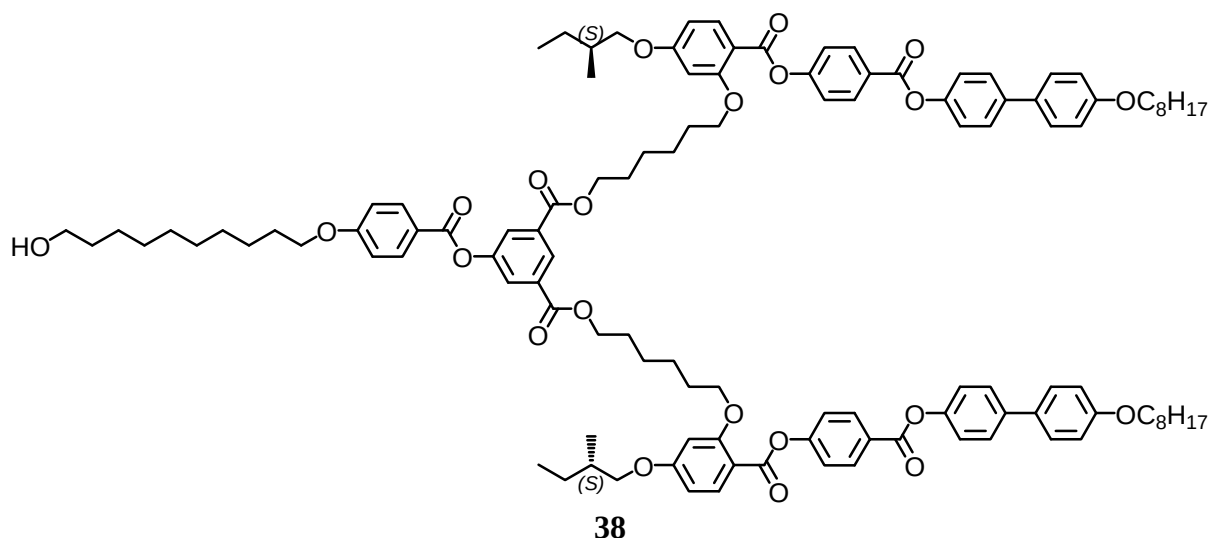
Dans 200 ml de CH_2Cl_2 sec sont solubilisés 2,0 g (2,76 mmol) de **29** ainsi que 408,8 mg (1,38 mmol) de **33**. Cette solution est refroidie à 0°C , à l'aide d'un bain de glace, puis 891 mg (3,035 mmol) de DPTS, 1,71 g (8,277 mmol) de DCC ainsi qu'une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Le milieu réactionnel est ensuite agité à température ambiante pendant 24 h avant d'être évaporé puis purifié par CC (éluants : CH_2Cl_2 /heptane 8:2 puis CH_2Cl_2) pour donner 2,35 g (99%) de **36** sous forme d'un film blanc. RMN ^1H (400MHz, CD_2Cl_2 , δ en ppm) : 8,26 (d, 4H, H arom.); 8,24 (t, 1H, H arom.); 8,02 (d, 2H, H arom.); 7,66 (d, 2H, H arom.); 7,62 (d, 4H, H arom.); 7,55 (d, 4H, H arom.); 7,37 (d, 4H, H arom.); 7,27 (d, 4H, H arom.); 6,98 (d, 4H, H arom.); 6,57 (dd, 2H, H arom.); 6,55 (d, 2H, H arom.); 4,29 (t, 4H, CH_2OCO); 4,07 (t, 4H, CH_2O); 4,00 (t, 4H, CH_2O); 3,87 (ddd, 4H, $\text{C}^*\text{HCH}_2\text{O}$); 1,92-1,74 (m, 14H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1,65-1,27 (m, 32H, H aliph.); 1,05 (d, 6H, $\text{CH}_3\text{C}^*\text{H}$); 1,00 (s, 9H, *t*-But, H aliph.); 0,98 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*\text{H}$); 0,92 (t, 6H, CH_3); 0,24 (s, 6H, 2 Me, H aliph.).

**37**

A partir de **35** : Synthétisé selon ^[121]. Dans 150 ml de CH₂Cl₂ sont solubilisés 3,315 g (19,66 mmol) de **35**. Une solution de 1 g de Pd/C 10% dans 100 ml d'éthanol est ensuite ajoutée. Ce mélange est agité sous 4 bars d'hydrogène pendant une nuit. Le solvant est ensuite évaporé afin d'obtenir 3,11 g (99%) de **37** sous forme d'un film blanc.

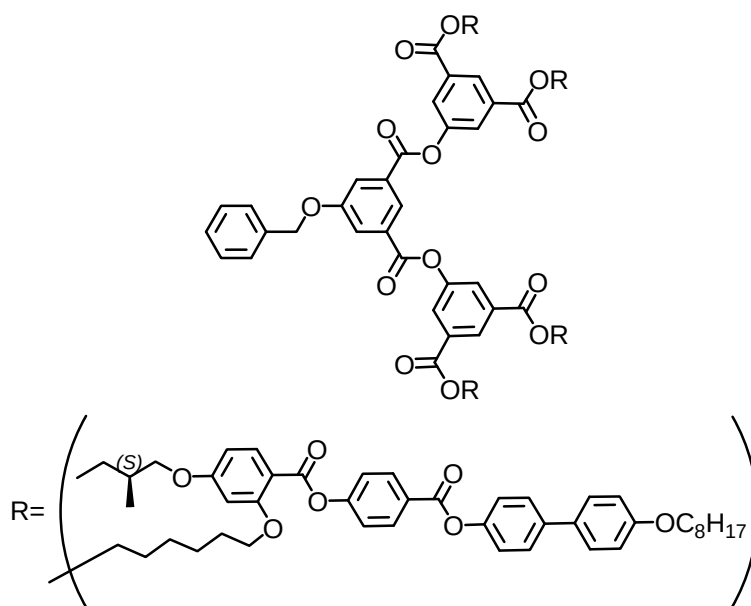
A partir de **36** : A une solution de 20 ml de THF contenant 1 g (5,8 mmol) de **36** refroidi à 0°C sont ajoutés 0,6 ml d'acide acétique glacial puis 0,6 ml de TBAF. La solution est agitée 40 min à température ambiante avant d'être jetée dans 100 ml de saumure puis lavée avec du CH₂Cl₂. La phase organique est ensuite lavée avec une solution de NH₄Cl (20%), séchée sur MgSO₄ puis évaporée. Le résidu obtenu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/Et₂O 99:1) afin d'obtenir 0,93 g (quant.) de **37** sous forme d'un film blanc.

RMN ¹H (400MHz, CD₂Cl₂, δ en ppm) : 8,25 (*d*, 4H, H arom.); 8,15 (*t*, 1H, H arom.); 8,00 (*d*, 2H, H arom.); 7,60 (*m*, 6H, H arom.); 7,53 (*d*, 4H, H arom.); 7,36 (*d*, 4H, H arom.); 7,25 (*d*, 4H, H arom.); 6,97 (*d*, 4H, H arom.); 6,58-6,53 (*m*, 4H, H arom.); 6,41 (*br*, 1H, OH); 4,25 (*t*, 4H, CH₂OCO); 4,07 (*t*, 4H, CH₂O); 4,00 (*t*, 4H, CH₂O); 3,86 (*ddd*, 4H, C*HCH₂O); 1,89-1,70 (*m*, 14H, CH₂CH₂O); 1,68-1,26 (*m*, 32H, H aliph.); 1,04 (*d*, 6H, CH₃C*H); 0,97 (*t*, 6H, CH₃CH₂C*H); 0,90 (*t*, 6H, CH₃).



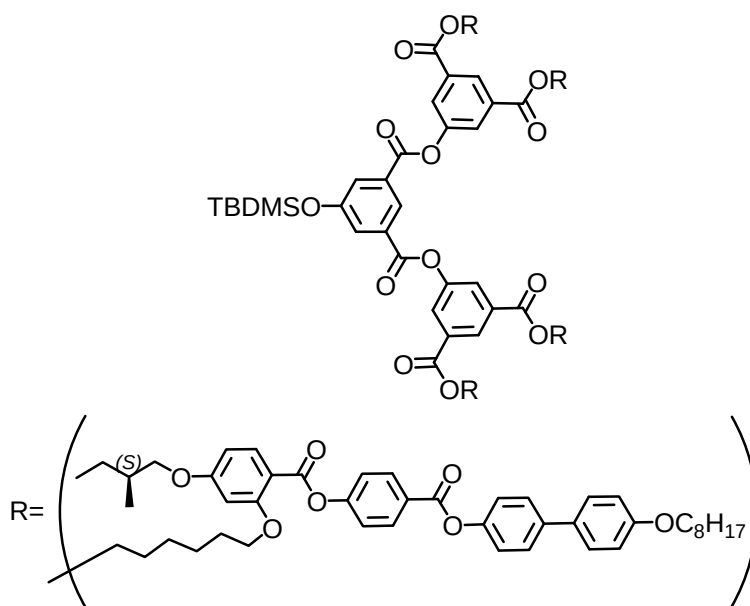
Synthétisé selon ^[121]

Dans 50 ml de CH₂Cl₂ sec sont solubilisés 1,1885 g (0,745 mmol) de **37** ainsi que 219,2 mg (7,45 mmol) de **34**. Cette solution est refroidie à 0°C dans un bain de glace, puis 220 mg (0,749 mmol) de DPTS, 461,14 mg (2,236 mmol) de DCC ainsi qu'une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Le milieu réactionnel est ensuite agité à température ambiante pendant 24 h avant d'être évaporé puis purifié par CC (éluants : CH₂Cl₂ ; CH₂Cl₂/Et₂O 99:1 puis CH₂Cl₂/Et₂O 98:2) pour donner 1,03 g (74%) de **38** sous forme d'un film blanc. RMN ¹H (400MHz, CD₂Cl₂, δ en ppm) : 8,52 (t, 1H, H arom.); 8,25 (d, 4H, H arom.); 8,10 (d, 2H, H arom.); 8,02 (d, 2H, H arom.); 8,00 (d, 2H, H arom.); 7,61 (d, 4H, H arom.); 7,54 (d, 4H, H arom.); 7,36 (d, 4H, H arom.); 7,25 (d, 4H, H arom.); 6,99-6,96 (2d, 6H, H arom.); 6,57-6,53 (m, 4H, H arom.); 4,30 (t, 4H, CH₂OCO); 4,08-3,98 (m, 10H, CH₂O); 3,86 (ddd, 4H, C*HCH₂O); 3,58 (t, 2H, CH₂OH); 1,91-1,73 (m, 16H, CH₂CH₂O); 1,63-1,26 (m, 46H, H aliph.); 1,04 (d, 6H, CH₃C*H); 0,97 (t, 6H, CH₃CH₂C*H); 0,90 (t, 6H, CH₃).

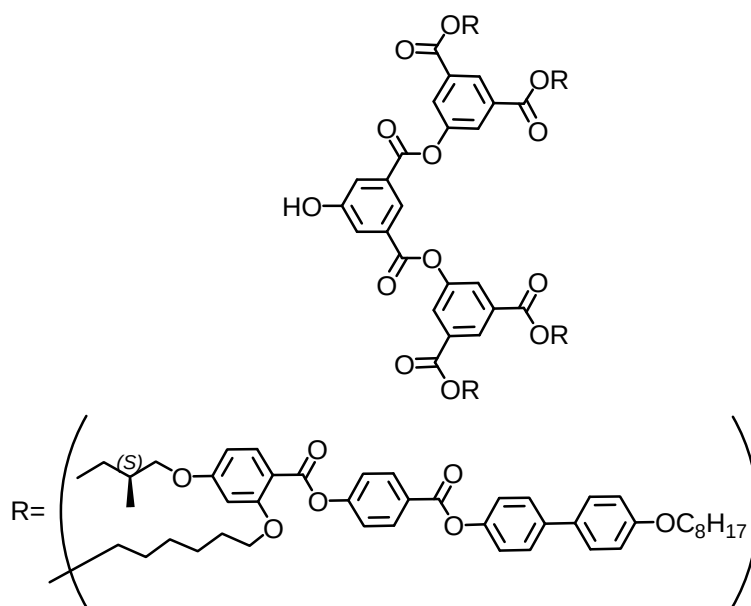
**39**

Synthétisé selon ^[121]

Dans 100 ml de CH₂Cl₂ sec sont solubilisés 2,75 g (1,72 mmol) de **37** ainsi que 236,9 mg (0,870 mmol) de **31**. Cette solution est refroidie à 0°C dans un bain de glace, puis 556,45 mg (1,895 mmol) de DPTS, 1,07 mg (5,19 mmol) de DCC ainsi qu'une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Le milieu réactionnel est ensuite agité à température ambiante pendant 24 h avant d'être évaporé puis purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂ puis CH₂Cl₂/Et₂O 99:1) pour donner 2,92 g (99%) de **39** sous forme d'un film blanc. RMN ¹H (400MHz, CD₂Cl₂, δ en ppm) : 8,56 (t, 1H, H arom.); 8,53 (t, 2H, H arom.); 8,22 (d, 8H, H arom.); 8,05 (d, 4H, H arom.); 8,02 (d, 2H, H arom.); 7,98 (d, 4H, H arom.); 7,58 (d, 8H, H arom.); 7,51 (d, 8H, H arom.); 7,47-7,37 (m, 5H, H arom.); 7,33 (d, 8H, H arom.); 7,22 (d, 8H, H arom.); 6,95 (d, 8H, H arom.); 6,53 (dd, 4H, H arom.); 6,51 (d, 4H, H arom.); 5,17 (s, 2H, CH₂O); 4,23 (t, 8H, CH₂OCO); 4,04 (t, 8H, CH₂O); 3,98 (t, 8H, CH₂O); 3,84 (ddd, 8H, C*HCH₂O); 1,90-1,72 (m, 28H, CH₂CH₂O); 1,61-1,21 (m, 64H, H aliph.); 1,01 (d, 12H, CH₃C*H); 0,94 (t, 12H, CH₃CH₂C*H); 0,89 (t, 12H, CH₃).



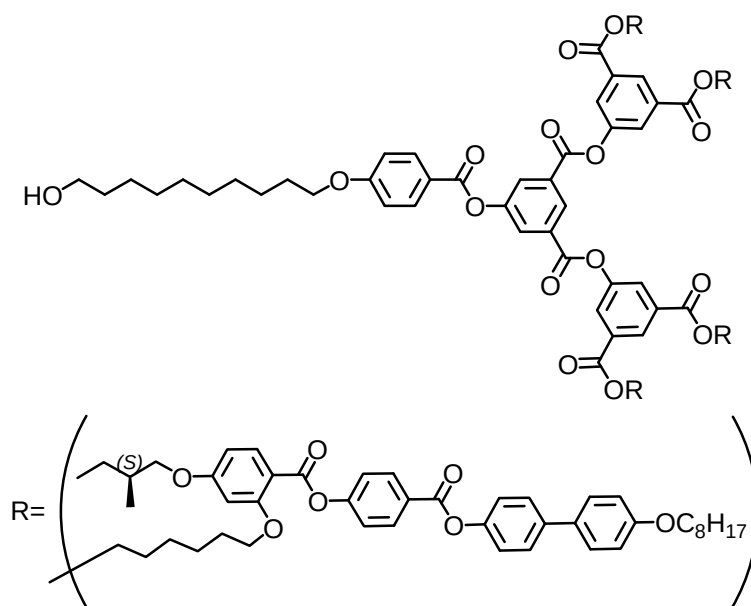
Dans 50 ml de CH_2Cl_2 sec sont solubilisés 809 mg (0,569 mmol) de **37** ainsi que 85,15 mg (0,287 mmol) de **33**. Cette solution est refroidie à 0°C dans un bain de glace, puis 183,7 mg (0,626 mmol) de DPTS, 352,1 mg (1,707 mmol) de DCC ainsi qu'une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Le milieu réactionnel est ensuite agité à température ambiante pendant 24 h avant d'être évaporé puis purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 puis $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 99:1) pour donner 668 mg (68%) de **40** sous forme d'un film blanc. RMN ^1H (400MHz, CD_2Cl_2 , δ en ppm) : 8,56 (t, 1H, H arom.); 8,52 (t, 2H, H arom.); 8,21 (d, 8H, H arom.); 8,04 (d, 4H, H arom.); 7,97 (d, 4H, H arom.); 7,88 (d, 2H, H arom.); 7,57 (d, 8H, H arom.); 7,49 (d, 8H, H arom.); 7,32 (d, 8H, H arom.); 7,21 (d, 8H, H arom.); 6,94 (d, 8H, H arom.); 6,52 (dd, 4H, H arom.); 6,49 (d, 4H, H arom.); 4,27 (t, 8H, CH_2OCO); 4,02 (t, 8H, CH_2O); 3,96 (t, 8H, CH_2O); 3,82 (ddd, 8H, $\text{C}^*\text{HCH}_2\text{O}$); 1,86-1,70 (m, 28H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1,59-1,21 (m, 64H, H aliph.); 1,01 (d, 21H, $\text{CH}_3\text{C}^*\text{H}$); 0,95 (t, 12H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*\text{H}$); 0,87 (t, 12H, CH_3); 0,25 (s, 6H, 2 Me, H aliph.).

**41**

A partir de **39** : Synthétisé selon ^[121]. Dans 150 ml de CH₂Cl₂ sont solubilisés 1,75 g (0,511 mmol) de **39**. Une solution de 660 mg de Pd/C 10% dans 100 ml d'éthanol est ensuite ajoutée. Ce mélange est agité sous 4 bars d'hydrogène pendant 24 h. Le solvant est ensuite évaporé puis le résidu obtenu purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂ ; CH₂Cl₂/Et₂O 99:1 puis CH₂Cl₂/Et₂O 98:2) pour donner 1,37 g (81%) de **41** sous forme d'un film blanc.

A partir de **40** : A une solution de 20 ml de THF contenant 650 mg (0,188 mmol) de **40** refroidie à 0°C sont ajoutés 0,4 ml d'acide acétique glacial puis 0,3 ml de TBAF. La solution est agitée 40 min à température ambiante avant d'être jetée dans 100 ml de saumure puis lavée avec du CH₂Cl₂. La phase organique est lavée avec une solution de NH₄Cl (20%), séchée sur MgSO₄ puis évaporée. Le résidu obtenu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/Et₂O 99:1 puis CH₂Cl₂/Et₂O 98:2) afin d'obtenir 620 mg (99%) de **41** sous forme d'un film blanc.

RMN ¹H (400MHz, CD₂Cl₂, δ en ppm) : 8,52 (t, 2H, H arom.); 8,47 (t, 1H, H arom.); 8,21 (d, 8H, H arom.); 8,02 (d, 4H, H arom.); 7,97 (d, 4H, H arom.); 7,83 (d, 2H, H arom.); 7,56 (d, 8H, H arom.); 7,49 (d, 8H, H arom.); 7,32 (d, 8H, H arom.); 7,21 (d, 8H, H arom.); 6,93 (d, 8H, H arom.); 6,52 (dd, 4H, H arom.); 6,49 (d, 4H, H arom.); 4,27 (t, 8H, CH₂OCO); 4,02 (t, 8H, CH₂O); 3,96 (t, 8H, CH₂O); 3,83 (ddd, 8H, C*HCH₂O); 1,86-1,70 (m, 28H, CH₂CH₂O); 1,59-1,22 (m, 64H, H aliph.); 1,00 (d, 12H, CH₃C*H); 0,93 (t, 12H, CH₃CH₂C*H); 0,87 (t, 12H, CH₃).

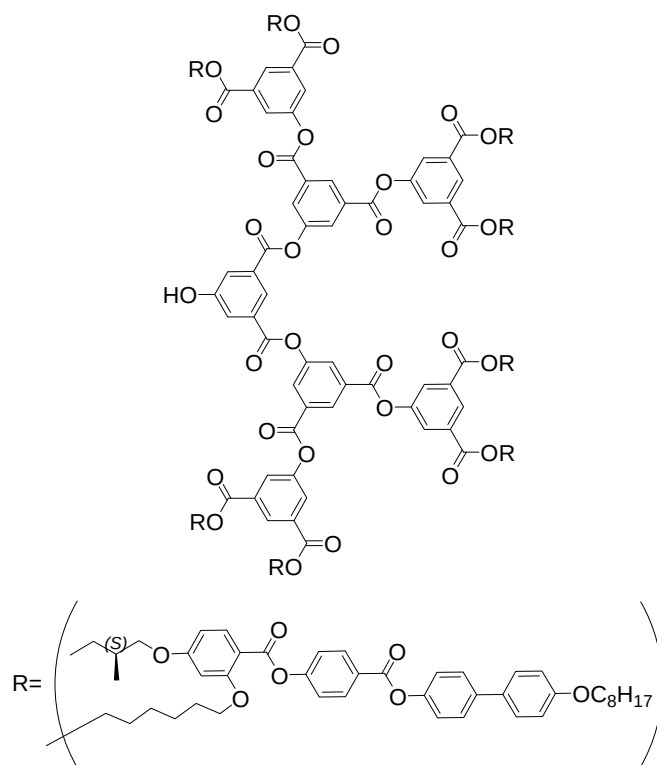
**42**

Synthétisé selon ^[121]

Dans 100 ml de CH₂Cl₂ sec sont solubilisés 1,458 g (0,437 mmol) de **41** ainsi que 141,4 mg (0,480 mmol) de **34**. Cette solution est refroidie à 0°C dans un bain de glace, puis 153,9 mg (0,524 mmol) de DPTS, 255 µl (1,441 mmol) de DEC ainsi qu'une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Le milieu réactionnel est ensuite agité à température ambiante pendant 24 h avant d'être évaporé puis purifié par CC (éluants : CH₂Cl₂ ; CH₂Cl₂/Et₂O 99:1 puis CH₂Cl₂/Et₂O 98:2) pour donner 614 mg (39%) de **42** sous forme d'un film blanc. RMN ¹H (400MHz, CD₂Cl₂, δ en ppm) : 8,88 (t, 1H, H arom.); 8,59 (t, 2H, H arom.); 8,31 (d, 2H, H arom.); 8,25 (d, 8H, H arom.); 8,15 (d, 2H, H arom.); 8,07 (d, 4H, H arom.); 8,03 (d, 4H, H arom.); 7,55 (d, 8H, H arom.); 7,49 (d, 8H, H arom.); 7,35 (d, 8H, H arom.); 7,23 (d, 8H, H arom.); 6,96 (2 d, 10H, H arom.); 6,53 (dd, 4H, H arom.); 6,50 (d, 4H, H arom.); 4,32 (t, 8H, CH₂OCO); 4,06-4,03 (m, 10H, CH₂O); 3,99 (t, 8H, CH₂O); 3,83 (ddd, 8H, C*HCH₂O); 3,64 (t, 2H, CH₂OH); 1,89-1,73 (m, 30H, CH₂CH₂O); 1,62-1,22 (m, 78H, H aliph.); 1,03 (d, 12H, CH₃C*H); 0,95 (t, 12H, CH₃CH₂C*H); 0,89 (t, 12H, CH₃).



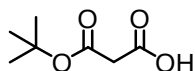
Dans 100 ml de CH₂Cl₂ sec sont solubilisés 1,1 g (0,330 mmol) de **41** ainsi que 44,85 mg (0,165 mmol) de **31**. Cette solution est refroidie à 0°C dans un bain de glace, puis 106,4 mg (0,363 mmol) de DPTS, 203,9 mg (0,990 mmol) de DCC ainsi qu'une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Le milieu réactionnel est ensuite agité à température ambiante pendant 24 h avant d'être évaporé puis purifié par CC (éluateurs : CH₂Cl₂ ; CH₂Cl₂/Et₂O 99:1 puis CH₂Cl₂/Et₂O 98:2) pour donner 343 mg (30%) de **43** sous forme d'un film blanc. RMN ¹H (400MHz, CD₂Cl₂, δ en ppm) : 8,86 (t, 2H, H arom.); 8,62 (t, 1H, H arom.); 8,52 (t, 4H, H arom.); 8,32 (d, 4H, H arom.); 8,19 (d, 16H, H arom.); 8,06 (d, 2H, H arom.); 8,05 (d, 8H, H arom.); 7,95 (d, 8H, H arom.); 7,54 (d, 16H, H arom.); 7,47 (d, 16H, H arom.); 7,43-7,35 (m, 5H, H arom.); 7,30 (d, 16H, H arom.); 7,19 (d, 16H, H arom.); 6,91 (d, 16H, H arom.), 6,50 (dd, 8H, H arom.); 6,48 (d, 8H, H arom.); 5,18 (s, 2H, CH₂O); 4,26 (t, 16H, CH₂OCO); 4,00 (t, 16H, CH₂O); 3,94 (t, 16H, CH₂O); 3,80 (ddd, 16H, C*HCH₂O); 1,87-1,69 (m, 56H, CH₂CH₂O); 1,58-1,20 (m, 128H, H aliph.); 0,98 (d, 24H, CH₃C*H); 0,92 (t, 24H, CH₃CH₂C*H); 0,87 (t, 24H, CH₃).

**44**

Synthétisé selon ^[121]

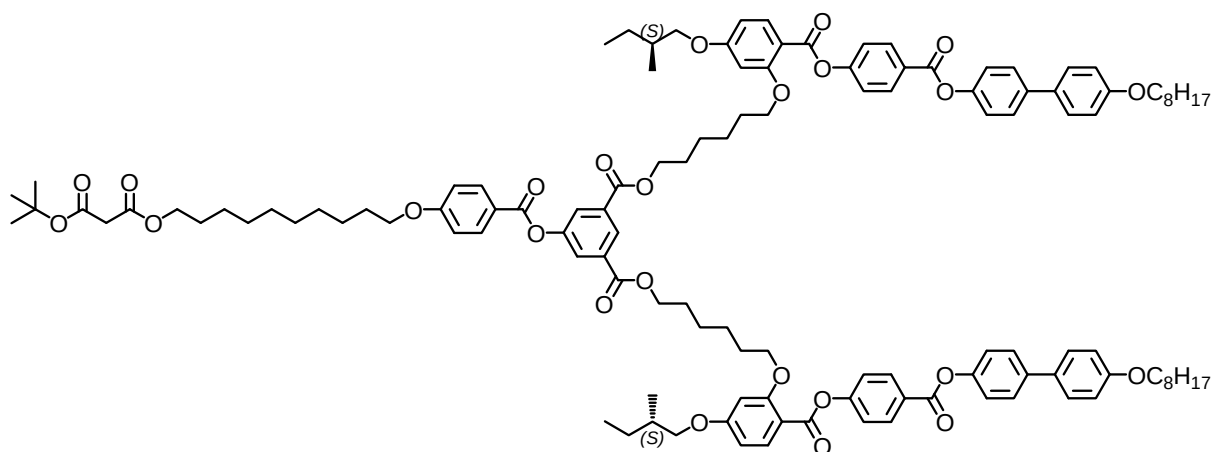
A une solution de 343 mg ($4,96 \cdot 10^{-5}$ mol) de **43** dans 100 ml de CH_2Cl_2 est ajouté un mélange de 100 mg de Pd/C 10% dans 50 ml d'éthanol. Le milieu réactionnel est agité sous 4 bars d'hydrogène pendant 24 h. Le solvant est ensuite évaporé puis le résidu obtenu purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 ; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 99:1 ; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 98:2 puis $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 97:3) pour donner 142 mg (42%) de **44** sous forme d'un film blanc. RMN ^1H (400MHz, CD_2Cl_2 , δ en ppm) : 8,89 (t, 2H, H arom.); 8,56 (t, 5H, H arom.); 8,33 (d, 4H, H arom.); 8,23 (d, 16H, H arom.); 8,08 (d, 8H, H arom.); 7,99 (d, 8H, H arom.); 7,84 (d, 2H, H arom.); 7,57 (d, 16H, H arom.); 7,50 (d, 16H, H arom.); 7,34 (d, 16H, H arom.); 7,23 (d, 16H, H arom.); 6,95 (d, 16H, H arom.); 6,54 (dd, 8H, H arom.); 6,52 (d, 8H, H arom.); 4,30 (t, 16H, CH_2OCO); 4,04 (t, 16H, CH_2O); 3,98 (t, 16H, CH_2O); 3,84 (ddd, 16H, $\text{C}^*\text{HCH}_2\text{O}$); 1,91-1,72 (m, 56H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1,62-1,22 (m, 128H, H aliph.); 1,02 (d, 24H, $\text{CH}_3\text{C}^*\text{H}$); 0,95 (t, 24H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*\text{H}$); 0,90 (t, 24H, CH_3).

7.3.6 Synthèse des bis-méthanofullerènes chiraux

**45**

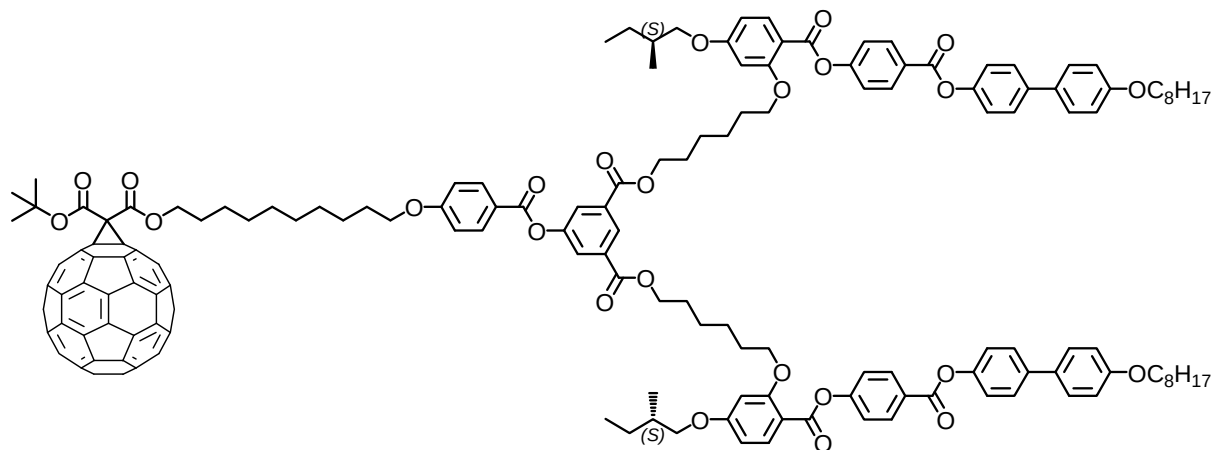
Dans 200 ml de toluène sont solubilisés 7,0 g (48,47 mmol) d'acide de Meldrum et 3 g (40,47 mmol) de *tert*-butanol. Ce mélange est chauffé à 80°C pendant 48 h. Le milieu réactionnel est ensuite refroidi à température ambiante, puis le solvant est évaporé. Le résidu est purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/Et₂O 9:1) pour donner 4,86 g (75%) de **45** sous forme d'une huile incolore. RMN ¹H (200MHz, CDCl₃, δ en ppm) : 3,27 (s, 2H, CH₂); 1,39 (s, 9H, 3 CH₃).

Stratégie linéaire multi-étapes

**46**

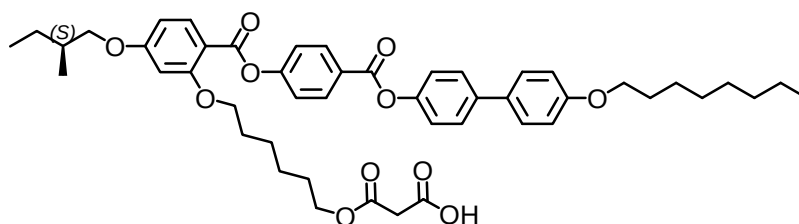
Dans 100 ml de CH₂Cl₂ sec sont solubilisés 1,006 g (0,537 mmol) de **38** ainsi que 129,0 mg (0,806 mmol) de **45**. Cette solution est refroidie à 0°C dans un bain de glace, puis 157,7 mg (0,537 mmol) de DPTS, 221,6 mg (1,074 mmol) de DCC sont ajoutés. Le milieu réactionnel est ensuite agité à température ambiante pendant 24 h avant d'être évaporé puis purifié par CC (éluants : CH₂Cl₂ puis CH₂Cl₂/Et₂O 99:1) pour donner 559 mg (52%) de **46** sous forme d'un film blanc. RMN ¹H (400MHz, CD₂Cl₂, δ en ppm) : 8,50 (t, 1H, H arom.); 8,23 (d, 4H, H arom.); 8,08 (d, 2H, H arom.); 8,00 (d, 2H, H arom.); 7,98 (d, 2H, H arom.); 7,58 (d, 4H, H arom.); 7,51 (d, 4H, H arom.); 7,33 (d, 4H, H arom.); 7,23 (d, 4H, H arom.); 6,97-6,94 (2d, 6H, H arom.); 6,53 (dd, 2H, H arom.); 6,51 (d, 2H, H arom.); 4,28 (t, 4H, CH₂OCO); 4,10-3,97 (m, 12H, CH₂O); 3,84 (ddd, 4H, C*HCH₂O); 3,23 (s, 2H, OCOCH₂COO); 1,90-1,71 (m,

16H, CH₂CH₂O); 1,64-1,22 (*m*, 55H, *t*-Bu et H aliph.); 1,01 (*d*, 6H, CH₃C*H); 0,95 (*t*, 6H, CH₃CH₂C*H); 0,88 (*t*, 6H, CH₃). MS (ESI, mode positif) calc. pour C₁₂₂H₁₄₈O₂₅ [M+2Na+H₂O]²⁺: 1047,52, trouvé : 1038,25.

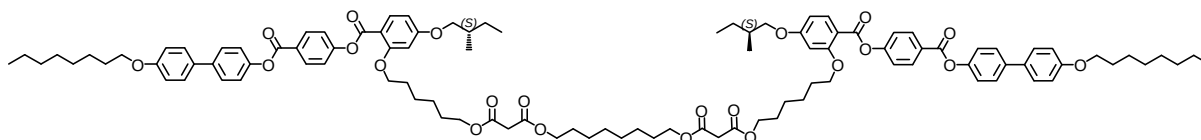
**47**

A une solution de 400,0 mg (0,556 mmol) de C₆₀ dans 600 ml de toluène distillé sont ajoutés 559,0 mg (0,278 mmol) de malonate **46**, 71 mg (0,278 mmol) d'iode (I₂) et 84 µl (0,556 mmol) de DBU. La solution est agitée à température ambiante pendant 24 h à l'abri de la lumière. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu obtenu purifié par CC (éluant : toluène puis CH₂Cl₂/Et₂O 99:1) pour donner 168 mg (22%) de **47** sous forme d'un solide brun après précipitation dans 30 ml de méthanol. RMN ¹H (400MHz, CD₂Cl₂, δ en ppm) : 8,51 (*t*, 1H, H arom.); 8,24 (*d*, 4H, H arom.); 8,09 (*d*, 2H, H arom.); 8,01 (*d*, 2H, H arom.); 7,99 (*d*, 2H, H arom.); 7,60 (*d*, 4H, H arom.); 7,52 (*d*, 4H, H arom.); 7,35 (*d*, 4H, H arom.); 7,24 (*d*, 4H, H arom.); 6,98-6,94 (2*d*, 6H, H arom.); 6,55 (*dd*, 2H, H arom.); 6,52 (*d*, 2H, H arom.); 4,48 (*t*, 2H, CH₂OCO); 4,28 (*t*, 4H, CH₂OCO); 4,07-3,98 (*m*, 10H, CH₂O); 3,85 (*ddd*, 4H, C*HCH₂O); 1,90-1,73 (*m*, 16H, CH₂CH₂O); 1,67 (*s*, 9H, *t*-Bu); 1,60-1,25 (*m*, 46H, H aliph.); 1,03 (*d*, 6H, CH₃C*H); 0,96 (*t*, 6H, CH₃CH₂C*H); 0,90 (*t*, 6H, CH₃). MS (ESI, mode positif) calc. pour C₁₈₂H₁₄₆O₂₅ [M+Na]⁺: 2754,02, trouvé : 2753,80. Anal. calc. pour C₁₈₂H₁₄₆O₂₅ (2733,092 g·mol⁻¹) : C, 79,98; H, 5,38. Trouvé : C, 79,82; H, 5,40.

Stratégie de dimérisation des dendrons chiraux

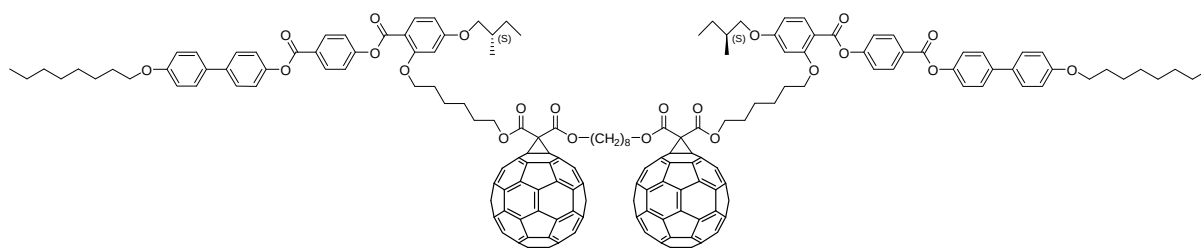
**48**

Dans 30 ml de toluène sec sont solubilisés 500 mg (0,69 mmol) de **29** ainsi que 199 mg (1,38 mmol) d'acide de Meldrum. Le milieu réactionnel est agité à 65°C pendant 48 h avant d'être évaporé puis purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/Et₂O 99:1 puis CH₂Cl₂/MeOH 9:1) pour donner 559 mg (quantitatif) de **48** sous forme d'un film blanc. RMN ¹H (400MHz, CD₂Cl₂, δ en ppm) : 8,27 (d, 2H, H arom.); 8,03 (d, 1H, H arom.); 7,63 (d, 2H, H arom.); 7,55 (d, 2H, H arom.); 7,37 (d, 2H, H arom.); 7,28 (d, 2H, H arom.); 6,98 (d, 2H, H arom.); 6,58 (dd, 1H, H arom.); 6,55 (d, 1H, H arom.); 4,16 (t, 2H, CH₂OCO); 4,07 (t, 2H, CH₂O); 4,01 (t, 2H, CH₂O); 3,88 (ddd, 2H, C*HCH₂O); 3,38 (s, 2H, OOCCH₂COOH); 1,94-1,77 (m, 5H, C*H et 2 CH₂CH₂O); 1,63-1,26(m, 18H, H aliph.); 1,04 (d, 3H, CH₃C*H); 0,97 (t, 3H, CH₃CH₂C*H); 0,90 (t, 3H, CH₃). MS (ESI, mode positif) calc. pour C₄₈H₅₈O₁₁ [M+Na]⁺: 833,40, trouvé : 833,33. Anal. calc. pour C₄₈H₅₈O₁₁ (810,968 g·mol⁻¹) : C, 71,09 ; H, 7,21. Trouvé : C, 71,17; H, 7,18.

**49**

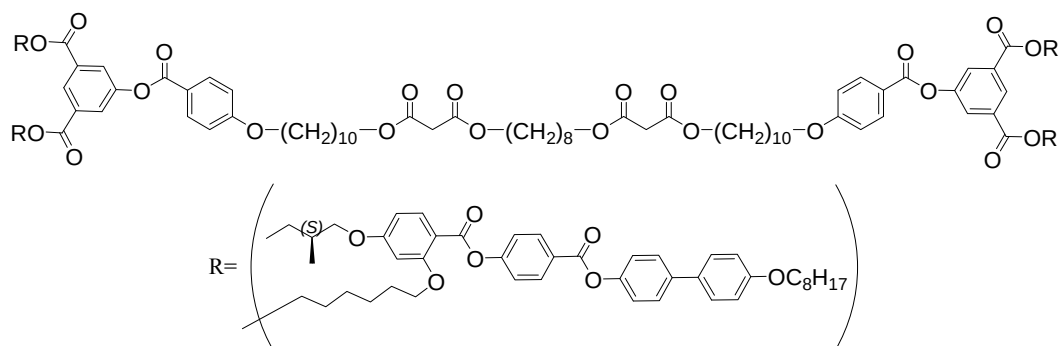
Dans 80 ml de CH₂Cl₂ sec sont solubilisés 500 mg (0,62 mmol) de **48** ainsi que 45,1 mg (0,31 mmol) de 1,8-octane-diol. Ce mélange est refroidi à 0°C à l'aide d'un bain de glace. A cette solution sont ajoutés 191,1 mg (0,65 mmol) de DPTS, 383,7 mg (1,24 mmol) de DCC ainsi qu'une pointe de spatule de 4-ppy. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 h avant d'être évaporé puis purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/Et₂O 99:1) pour donner 325,7 mg (61%) de **49** sous forme d'un film blanc. RMN ¹H (400MHz, CD₂Cl₂, δ en ppm) : 8,26 (d, 4H, H arom.); 8,01 (d, 2H, H arom.); 7,63 (d, 4H, H arom.); 7,54 (d, 4H, H arom.); 7,36 (d, 4H, H arom.); 7,27 (d, 4H, H arom.); 6,98 (d, 4H, H arom.); 6,57 (dd, 2H, H arom.); 6,54 (d, 2H, H arom.); 4,10-4,04 (m, 12H, 2 CH₂OCO et CH₂O); 4,00 (t, 4H, CH₂O);

3,87 (*ddd*, 4H, C*HCH₂O); 3,32 (*s*, 4H, 2 OOCCH₂COO); 1,93-1,76 (*m*, 10H, C*H et 2 CH₂CH₂O); 1,66-1,20 (*m*, 48H, H aliph.); 1,04 (*d*, 6H, CH₃C*H); 0,97 (*t*, 6H, CH₃CH₂C*H); 0,90 (*t*, 6H, CH₃). MS (ESI, mode positif) calc. pour C₁₀₄H₁₃₀O₂₂ [M+Na]⁺: 1753,90, trouvé : 1753,87. Anal. calc. pour C₁₀₄H₁₃₀O₂₂ (1732,132 g·mol⁻¹): C, 72,11; H, 7,56. Trouvé : C, 72,07; H, 7,53.

**50**

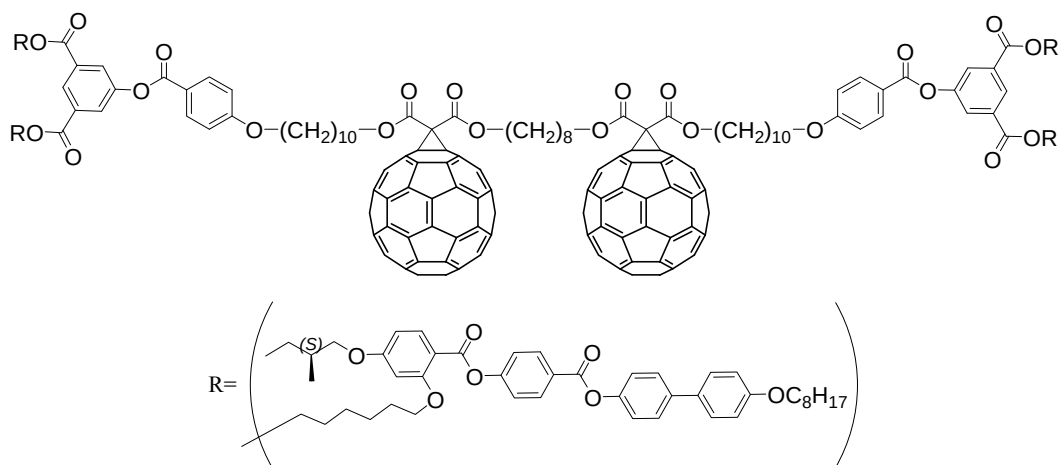
Dans un minimum de toluène sec (env. 300 ml) sont solubilisés, à l'abri de la lumière, 249,6 mg ($3,46 \cdot 10^{-4}$ mol) de C₆₀ avant d'y ajouter 100 mg ($5,8 \cdot 10^{-5}$ mol) de dimère **49**, solubilisés dans un minimum de toluène sec. Sont ajoutés ensuite au mélange, 29,31 mg ($1,15 \cdot 10^{-4}$ mol) d'iode (I₂) et 35 µl ($2,31 \cdot 10^{-4}$ mol) de DBU. L'ensemble est agité à température ambiante et à l'abri de la lumière pendant 20 h avant d'être évaporé puis purifié par 2 CC (éluants 1 : toluène puis toluène/Et₂O 99:1 ; éluants 2 : CH₂Cl₂/heptane 9:1, CH₂Cl₂ puis CH₂Cl₂/Et₂O 99:1). Les deux taches brunes 1 et 2 ainsi obtenues sont ensuite purifiées sur colonne de gel Bio-Rad, pour donner respectivement le produit secondaire **50'** et le produit désiré **50**. Le produit **50** est ensuite repris dans un minimum de CH₂Cl₂ avant d'être précipité dans le méthanol pour donner 73 mg (40%) de **50** sous forme d'une poudre brune. RMN ¹H (400MHz, CD₂Cl₂, δ en ppm) : 8,26 (*d*, 4H, H arom.); 8,01 (*d*, 2H, H arom.); 7,61 (*dd*, 4H, H arom.); 7,53 (*dd*, 4H, H arom.); 7,36 (*d*, 4H, H arom.); 7,26 (*dd*, 4H, H arom.); 6,97 (*d*, 4H, H arom.); 6,56 (*dd*, 2H, H arom.); 6,53 (*d*, 2H, H arom.); 4,76-4,63 (*m*, 2H, CH₂OCO); 4,46-4,35 (*m*, 4H, 2 CH₂OCO); 4,14-4,04 (*m*, 6H, CH₂OCO et CH₂O); 4,00 (*t*, 4H, CH₂O); 3,86 (*ddd*, 4H, C*HCH₂O); 1,92-1,74 (*m*, 10H, C*H et 2 CH₂CH₂O); 1,63-1,12 (*m*, 48H, H aliph.); 1,03 (*d*, 6H, CH₃C*H); 0,96 (*t*, 6H, CH₃CH₂C*H); 0,89 (*t*, 6H, CH₃). MS (ESI, mode positif) calc. pour C₂₂₄H₁₂₆O₂₂ [M+H+6H₂O]⁺: 3278,6, trouvé : 3278,63.

Dans 100 ml de toluène sec sont solubilisés 824,9 mg (0,441 mmol) de **38** ainsi que 635 mg (4,41 mmol) d'acide de Meldrum. Le milieu réactionnel est agité à 65°C pendant 24 h avant d'être évaporé puis purifié par CC (éluants : CH₂Cl₂/Et₂O 98:2 puis CH₂Cl₂/MeOH 9:1) pour donner 677,5 mg (76%) de **51** sous forme d'un film blanc. RMN ¹H (400MHz, CD₂Cl₂, δ en ppm) : 8,51 (t, 1H, H arom.); 8,24 (d, 4H, H arom.); 8,09 (d, 2H, H arom.); 8,01 (d, 2H, H arom.); 7,99 (d, 2H, H arom.); 7,60 (d, 4H, H arom.); 7,52 (d, 4H, H arom.); 7,35 (d, 4H, H arom.); 7,24 (d, 4H, H arom.); 6,98-6,95 (2d, 6H, H arom.); 6,55 (dd, 2H, H arom.); 6,52 (d, 2H, H arom.); 4,29 (t, 4H, CH₂OCO); 4,18 (t, 2H, CH₂OCO); 4,07-3,98 (m, 10H, CH₂O); 3,85 (ddd, 4H, C*HCH₂O); 3,24 (s, 2H, OCOCH₂COOH); 1,90-1,73 (m, 16H, CH₂CH₂O); 1,61-1,23 (m, 46H, H aliph.); 1,02 (d, 6H, CH₃C*H); 0,96 (t, 6H, CH₃CH₂C*H); 0,90 (t, 6H, CH₃). MS (ESI, mode positif) calc. pour C₁₁₈H₁₄₀O₂₅ [M-(COCH₂CO₂H)+Na+H₂O]⁺: 1910,97, trouvé : 1910,63. Anal. calc. pour C₁₁₈H₁₄₀O₂₅ (1958,359 g·mol⁻¹) : C, 72,37; H, 7,21. Trouvé : C, 72,21; H, 7,25.



Dans 50 ml de CH₂Cl₂ sec sont solubilisés 200 mg (0,102 mmol) de **51** ainsi que 7,47 mg (0,051 mmol) de 1,8-octane-di-ol. Cette solution est refroidie à 0°C dans un bain de glace,

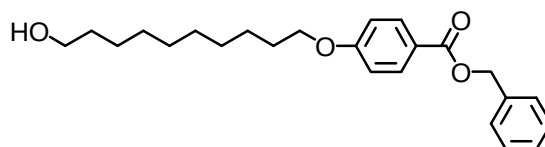
puis 33 mg (0,112 mmol) de DPTS, 63,2 mg (0,306 mmol) de DCC sont ajoutés. Le milieu réactionnel est ensuite agité à température ambiante pendant 24 h avant d'être évaporé puis purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 puis $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 99:1) pour donner 144,5 mg (70%) de **52** sous forme d'un film blanc. RMN ^1H (400MHz, CD_2Cl_2 , δ en ppm) : 8,51 (t, 2H, H arom.); 8,24 (d, 8H, H arom.); 8,09 (d, 4H, H arom.); 8,01 (d, 4H, H arom.); 7,99 (d, 4H, H arom.); 7,60 (d, 8H, H arom.); 7,52 (d, 8H, H arom.); 7,35 (d, 8H, H arom.); 7,24 (d, 8H, H arom.); 6,98-6,95 (2d, 12H, H arom.); 6,55 (dd, 4H, H arom.); 6,52 (d, 4H, H arom.); 4,29 (t, 8H, CH_2OCO); 4,10 (dt, 8H, CH_2OCO); 4,07-3,98 (m, 20H, CH_2O); 3,85 (ddd, 8H, $\text{C}^*\text{HCH}_2\text{O}$); 3,33 (s, 4H, $\text{OCOCH}_2\text{COOH}$); 1,91-1,72 (m, 32H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1,64-1,23 (m, 92H, H aliph.); 1,02 (d, 12H, $\text{CH}_3\text{C}^*\text{H}$); 0,96 (t, 12H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*\text{H}$); 0,89 (t, 12H, CH_3). Anal. calc. pour $\text{C}_{244}\text{H}_{294}\text{O}_{50}$ (4026,915 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : C, 72,78; H, 7,36. Trouvé : C, 72,65; H, 7,42. MS (ESI, mode positif) calc. pour $\text{C}_{244}\text{H}_{294}\text{O}_{50} [\text{M}+2\text{Na}+3\text{isopropanol}]^{2+}$: 2125,02, trouvé : 2125,00.

**53**

Dans un minimum de toluène sec (env. 150 ml) sont solubilisés, à l'abri de la lumière, 138,3 mg ($1,92\cdot 10^{-4}$ mol) de C_{60} avant d'y ajouter 128,8 mg ($3,198\cdot 10^{-5}$ mol) de dimère **52** solubilisés dans un minimum de toluène sec. Sont ensuite ajoutés au mélange, 17,86 mg ($7,05\cdot 10^{-5}$ mol) d'iode (I_2) et 20 μl ($1,28\cdot 10^{-4}$ mol) de DBU. L'ensemble est agité à température ambiante et à l'abri de la lumière pendant 20 h avant d'être évaporé puis purifié par CC (éluant : toluène ; CH_2Cl_2 ; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 99:1 puis $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 98:2). Les deux taches brunes 1 et 2 ainsi obtenues sont ensuite purifiées sur colonne de gel Bio-Rad, pour donner respectivement le produit secondaire **53'** et le produit désiré **53**. Le produit **53** est ensuite repris dans un minimum de CH_2Cl_2 avant d'être précipité dans le méthanol pour donner 105 mg (60%) de **53** sous forme de poudre brune. RMN ^1H (400MHz, CD_2Cl_2 , δ en

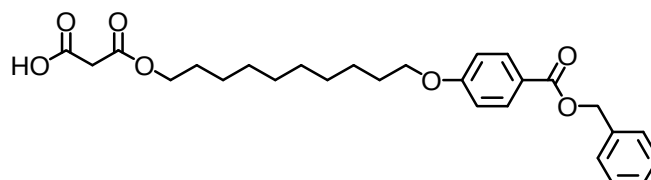
ppm) : 8,51 (t, 2H, H arom.); 8,24 (d, 8H, H arom.); 8,09 (d, 4H, H arom.); 8,01 (d, 4H, H arom.); 7,99 (d, 4H, H arom.); 7,59 (d, 8H, H arom.); 7,52 (d, 8H, H arom.); 7,35 (d, 8H, H arom.); 7,24 (d, 8H, H arom.); 6,98-6,95 (2d, 12H, H arom.); 6,55 (dd, 4H, H arom.); 6,52 (d, 4H, H arom.); 4,40-4,07 (m, 8H, CH₂OCO); 4,29 (t, 8H, CH₂OCO); 4,07-3,98 (m, 20H, CH₂O); 3,85 (ddd, 8H, C*HCH₂O); 1,91-1,72 (m, 32H, CH₂CH₂O); 1,62-1,25 (m, 92H, H aliph.); 1,03 (d, 12H, CH₃C*H); 0,96 (t, 12H, CH₃CH₂C*H); 0,89 (t, 12H, CH₃). MS (ESI, mode positif) calc. pour C₃₆₄H₂₉₀O₅₀ [M+2DMF+2H+H₂O]²⁺: 2813, trouvé : 2811,88.

Stratégie de synthèse d'un cœur dimère polyvalent



54

Dans 100 ml d'éthanol sont solubilisés 1,5 g (5,08 mmol) de **34** auxquels sont ajoutés 702 mg de K₂CO₃. A cette solution sont ajoutés 1,26 ml (6,10 mmol) de bromure de benzyle ainsi qu'une pointe de spatule de 18C6, puis le mélange est chauffé à reflux pendant 8 h. Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante avant d'être évaporé puis purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂ ; CH₂Cl₂/Et₂O 99:1 puis CH₂Cl₂/Et₂O 98:2) pour fournir 1,42 g (73%) de **54** sous forme d'une huile incolore. RMN ¹H (400MHz, acétone-d₆, δ en ppm) : 7,99 (d, 2H, H arom.); 7,50-7,29 (m, 5H, H arom.); 7,02 (d, 2H, H arom.); 5,34 (s, 2H, CH₂O); 4,08 (t, 2H, CH₂O); 3,52 (q, 2H, CH₂OH); 3,37 (t, 1H, OH); 1,83-1,76 (m, 2H, CH₂CH₂O); 1,53-1,29 (m, 14H, H aliph.).

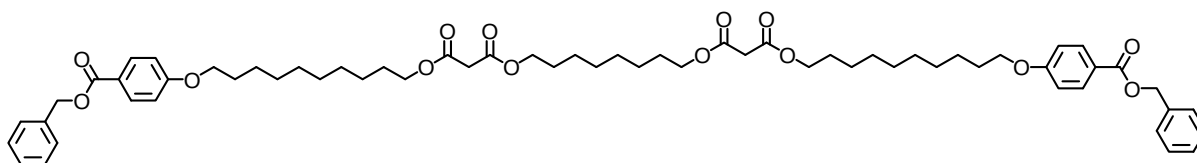


55

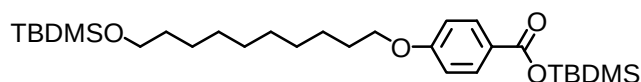
1^{er} cas : Dans 50 ml de toluène sec sont solubilisés 270 mg (0,702 mmol) de **54** ainsi que 202 mg (1,404 mmol) d'acide de Meldrum. Le milieu réactionnel est agité à 65°C pendant 24 h avant d'être évaporé puis purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/Et₂O 98:2; CH₂Cl₂/AcOEt/Heptane

3:1:1 puis CH₂Cl₂/MeOH 9:1) pour donner 330,4 mg (quantitatif) de **55** sous forme d'une huile incolore.

2^{ème} cas : Dans un ballon sont placés, sans solvant, 288 mg (0,749 mmol) de **54** ainsi que 108 mg (0,749 mmol) d'acide de Meldrum. Le milieu réactionnel est agité à 120°C pendant 4h avant d'être évaporé pour retirer l'acétone formé lors de la réaction. Le résidu est ensuite purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/Et₂O 98:2; CH₂Cl₂/AcOEt/heptane 3:1:1 puis CH₂Cl₂/MeOH 9:1) pour donner 352,4 mg (quantitatif) de **55** sous forme d'une huile incolore. RMN ¹H (400MHz, acétone-d₆, δ en ppm) : 7,99 (*d*, 2H, H arom.); 7,50-7,32 (*m*, 5H, H arom.); 7,02 (*d*, 2H, H arom.); 5,34 (*s*, 2H, CH₂O); 4,12-4,07 (2*t*, 4H, CH₂O et COOCH₂); 3,38 (*s*, 2H, OCOCH₂COO); 1,83-1,76 (*m*, 2H, CH₂CH₂O); 1,67-1,60 (*m*, 2H, CH₂CH₂OCO); 1,52-1,45 (*m*, 2H, CH₂CH₂CH₂O); 1,42-1,29 (*m*, 10H, H aliph.).

**56**

Dans 50 ml de CH₂Cl₂ sec sont solubilisés 137 mg (0,290 mmol) de **55** ainsi que 21,3 mg (0,145 mmol) de 1,8-octane-di-ol. Cette solution est refroidie à 0°C dans un bain de glace, puis 43 mg (0,350 mmol) de DMAP, 180,2 mg (0,874 mmol) de DCC sont ajoutés. Le milieu réactionnel est ensuite agité à température ambiante pendant 24 h avant d'être évaporé puis purifié par CC (éluant : CH₂Cl₂/Et₂O 99:1 puis CH₂Cl₂/MeOH 9:1) pour donner **56** sous forme d'une huile incolore. RMN ¹H (400MHz, acétone-d₆, δ en ppm) : 7,99 (*d*, 4H, H arom.); 7,50-7,32 (*m*, 10H, H arom.); 7,02 (*d*, 4H, H arom.); 5,33 (*s*, 4H, CH₂O); 4,12-4,06 (*m*, 12H, CH₂O et COOCH₂); 3,39 (*s*, 2H, OCOCH₂COO); 1,83-1,76 (*m*, 4H, CH₂CH₂O); 1,66-1,60 (*m*, 8H, CH₂CH₂OCO); 1,51-1,44 (*m*, 4H, CH₂CH₂CH₂O); 1,42-1,28 (*m*, 28H, H aliph.). MS (ESI, mode positif) calc. pour C₆₂H₈₂O₁₄ [M+Na]⁺: 1073,6, trouvé : 1074,40.

**57**

A une solution à 0°C de 2,0 g (6,794 mmol) de **34**, d'une pointe de spatule de DMAP et de 2,09 ml (15,01 mmol) de triéthylamine dans 100 ml de CH₂Cl₂ sec est ajoutée goutte à goutte une solution de 2,253 g (14,95 mmol) de TBDMSCl dans 20 ml de CH₂Cl₂ sec. Le mélange

est agité 24 h à température ambiante avant d'être lavé avec une solution saturée en NaCl. La phase aqueuse est extraite à l'heptane. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO_4 puis évaporées pour donner 3,553 g (quantitatif) de **57** sous forme d'un solide blanc. Le composé **57** est utilisé pour l'étape suivante sans autre purification. RMN ^1H (400MHz, CD_2Cl_2 , δ en ppm) : 7,95 (*d*, 2H, H arom.); 6,90 (*d*, 2H, H arom.); 4,01 (*t*, 2H, CH_2O); 3,59 (*t*, 2H, CH_2O); 1,82-1,75 (*m*, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1,55-1,19 (*m*, 14H, H aliph.); 1,01 (*s*, 9H, *t*-Bu); 0,88 (*s*, 9H, *t*-Bu); 0,34 (*s*, 6H, *t*-Bu); 0,04 (*s*, 6H, *t*-Bu).

- VIII -
Bibliographie

- [1] F. Diederich, R. L. Whetten, C. Thilgen, R. Ettl, I. Chao, M. M. Alvarez, *Science* **1991**, 254, 1768.
- [2] F. Diederich, R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 119.
- [3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162.
- [4] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 354.
- [5] J. B. Howard, J. T. Mckinnon, Y. Makarovsky, A. L. Lafleur, M. E. Johnson, *Nature* **1991**, 352, 139.
- [6] S. Z. Liu, Y. J. Lu, M. M. Kappes, J. A. Ibers, *Science* **1991**, 254, 408.
- [7] W. A. Scrivens, J. M. Tour, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1207.
- [8] L. Echegoyen, L. E. Echegoyen, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 593.
- [9] A. Hirsch, M. Bühl, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1153.
- [10] K. Komatsu, M. Murata, Y. Murata, *Science* **2005**, 307, 238.
- [11] H. Funasaka, K. Sugiyama, K. Yamamoto, T. Takahashi, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 1826.
- [12] M. A. Yurovskaya, I. V. Trushkov, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2002**, 51, 367.
- [13] A. Hirsch, *Synthesis* **1995**, 895.
- [14] F. Diederich, C. Thilgen, *Science* **1996**, 271, 317.
- [15] Y. Takaguchi, T. Tajima, K. Ohta, J. Motoyoshiya, H. Aoyama, T. Wakahara, T. Akasaka, M. Fujitsuka, O. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 817.
- [16] Y. Takaguchi, Y. Sako, Y. Yanagimoto, S. Tsuboi, J. Motoyoshiya, H. Aoyama, T. Wakahara, T. Akasaka, *Tet. Lett.* **2003**, 44, 5777.
- [17] B. Kräutler, T. Müller, A. Duarte-Ruiz, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3223.
- [18] M. A. Herranz, N. Martin, J. Ramey, D. M. Guldi, *Chem. Comm.* **2002**, 2968.
- [19] M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kurono, M. Ohashi, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1993**, 1296.
- [20] J. A. Schlueter, J. M. Seaman, S. Taha, H. Cohen, K. R. Lykke, H. H. Wang, J. M. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 972.
- [21] K. Komatsu, Y. Murata, N. Sugita, K. Takeuchi, T. S. M. Wan, *Tet. Lett.* **1993**, 34, 8473.
- [22] M. F. Meidine, A. G. Avent, A. D. Darwish, H. W. Kroto, O. Ohashi, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 1189.
- [23] S. R. Wilson, M. E. Yurchenko, D. I. Schuster, A. Khong, M. Saunders, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 2619.

- [24] H. Takeshita, J. F. Liu, N. Kato, A. Mori, R. Isobe, *Chem. Lett.* **1995**, 377.
- [25] V. M. Rotello, J. B. Howard, T. Yadav, M. M. Conn, E. Viani, L. M. Giovane, A. L. Lafleur, *Tet. Lett.* **1993**, 34, 1561.
- [26] M. Prato, T. Suzuki, H. Foroudian, Q. Li, K. Khemani, F. Wudl, J. Leonetti, R. D. Little, T. White, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1594.
- [27] M. Diekers, A. Hirsch, S. Pyo, J. Rivera, L. Echegoyen, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1111.
- [28] A. Kraus, A. Gugel, P. Belik, M. Walter, K. Mullen, *Tetrahedron* **1995**, 51, 9927.
- [29] B. M. Illescas, N. Martin, C. Seoane, E. Orti, P. M. Viruela, R. Viruela, A. delaHoz, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7585.
- [30] U. M. Fernandez-Paniagua, B. Illescas, N. Martin, C. Seoane, P. de la Cruz, A. de la Hoz, F. Langa, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3705.
- [31] W. Y. Qian, Y. Rubin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2356.
- [32] M. Iyoda, S. Sasaki, F. Sultana, M. Yoshida, Y. Kuwatani, S. Nagase, *Tet. Lett.* **1996**, 37, 7987.
- [33] T. Nakae, Y. Matsuo, E. Nakamura, *Org. Lett.* **2008**, 10, 621.
- [34] M. Sawamura, H. Iikura, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12850.
- [35] M. Sawamura, K. Kawai, Y. Matsuo, K. Kanie, T. Kato, E. Nakamura, *Nature* **2002**, 419, 702.
- [36] M. Sawamura, Y. Kuninobu, M. Toganoh, Y. Matsuo, M. Yamanaka, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9354.
- [37] K. M. Creegan, J. L. Robbins, W. K. Robbins, J. M. Millar, R. D. Sherwood, P. J. Tindall, D. M. Cox, J. P. McCauley, D. R. Jones, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1103.
- [38] Y. Tajima, T. Hara, T. Honma, S. Matsumoto, K. Takeuchi, *Org. Lett.* **2006**, 8, 3203.
- [39] Y. Tajima, K. Takeuchi, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1696.
- [40] F. Diederich, L. Isaacs, D. Philp, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 243.
- [41] R. Gomez, J. L. Segura, N. Martin, *Org. Lett.* **2005**, 7, 717.
- [42] G. W. Wang, H. T. Yang, P. Wu, C. B. Miao, Y. Xu, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 4346.
- [43] P. de la Cruz, A. Díaz-Ortiz, J. J. García, M. J. Gómez-Escalonilla, A. de la Hoz, F. Langa, *Tet. Lett.* **1999**, 40, 1587.
- [44] Y. Matsubara, H. Tada, S. Nagase, Z. Yoshida, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 5372.
- [45] M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9798.
- [46] M. Prato, M. Maggini, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 519.

- [47] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1957.
- [48] R. Deschenaux, M. Even, D. Guillon, *Chem. Comm.* **1998**, 537.
- [49] F. Djojo, A. Hirsch, S. Grimme, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3027.
- [50] A. Hirsch, I. Lamparth, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 437.
- [51] F. Diederich, R. Kessinger, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 537.
- [52] Jean-François Nierengarten, Volker Gramlich, Francesca Cardullo, F. Diederich, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **1996**, 35, 2101.
- [53] L. Isaacs, R. F. Haldimann, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 2339.
- [54] L. Isaacs, F. Diederich, R. F. Haldimann, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 317.
- [55] F. Cardullo, P. Seiler, L. Isaacs, J. F. Nierengarten, R. F. Haldimann, F. Diederich, T. MordasiniDenti, W. Thiel, C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 343.
- [56] N. Tirelli, F. Cardullo, T. Habicher, U. W. Suter, F. Diederich, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 193.
- [57] J. P. Bourgeois, F. Diederich, L. Echegoyen, J. F. Nierengarten, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 1835.
- [58] J. P. Bourgeois, L. Echegoyen, M. Fibbioli, E. Pretsch, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2118.
- [59] S. Sergeev, M. Schar, P. Seiler, O. Lukoyanova, L. Echegoyen, F. O. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 2284.
- [60] F. Beuerle, N. Chronakis, A. Hirsch, *Chem. Comm.* **2005**, 3676.
- [61] U. Reuther, T. Brandmuller, W. Donaubaue, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2261.
- [62] A. Hirsch, *Chem. Rec.* **2005**, 5, 196.
- [63] W. Qian, Y. Rubin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 2356.
- [64] W. Qian, Y. Rubin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 3133.
- [65] W. Qian, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 9564.
- [66] Y. H. Hu, E. Ruckenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11277.
- [67] V. V. Shnitov, K. M. Mikoushkin, Y. S. Gordeev, *Microelectron. Eng.* **2003**, 69, 429.
- [68] D. M. Guldi, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 974.
- [69] L. Perez, J. C. Garcia-Martinez, E. Diez-Barra, P. Atienzar, H. Garcia, J. Rodriguez-Lopez, F. Langa, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5149.
- [70] J. Baffreau, F. Dumur, P. Hudhomme, *Org. Lett.* **2006**, 8, 1307.

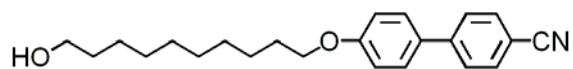
- [71] F. D'Souza, P. M. Smith, M. E. Zandler, A. L. McCarty, M. Itou, Y. Araki, O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7898.
- [72] G. De la Torre, F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martin, D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 1267.
- [73] M. Isosomppi, N. V. Tkachenko, A. Efimov, K. Kaunisto, K. Hosomizu, H. Imahori, H. Lemmetyinen, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 4546.
- [74] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res* **2001**, 34, 40.
- [75] N. Martin, *Chem. Comm.* **2006**, 2093.
- [76] T. Da Ros, M. Prato, *Chem. Comm.* **1999**, 8, 663.
- [77] H. Tokuyama, S. Yamago, E. Nakamura, T. Shiraki, Y. Sugiura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7918.
- [78] S. H. Friedman, D. L. DeCamp, R. P. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6506.
- [79] R. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, J. A. Castoro, C. Wilkins, S. H. Friedman, D. L. DeCamp, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6510.
- [80] S. Bosi, T. Da Ros, G. Spalluto, J. Balzarini, M. Prato, *Bioorg. and Med. Chem. Lett.* **2003**, 13, 4437.
- [81] L. L. Dungan, D. M. Turetsky, C. Du, D. Lobner, M. Wheeler, C. R. Almlı, C. K.-F. Shen, T.-Y. Luh, D. W. Choi, T.-S. Lin, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1997**, 94, 9434.
- [82] M. Mikawa, H. Kato, M. Okumura, M. Narazaki, Y. Kanazawa, N. Miwa, H. Shinohara, *Bioconjugate Chem.* **2001**, 12, 510.
- [83] H. Kato, Y. Kanazawa, M. Okumura, A. Taninaka, T. Yokawa, H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 125, 4391.
- [84] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **1888**, 9, 421.
- [85] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **1889**, 4, 462.
- [86] O. Lehmann, *Verhandl. d. Deutschen. Phys. Ges.* **1900**, 16, 1.
- [87] D. Coates, G. W. Gray, *Microscope* **1976**, 24, 117.
- [88] G. W. Gray, S. M. Kelly, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2037.
- [89] T. Chuard, R. Deschenaux, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 76, 736.
- [90] D. Guillon, R. Deschenaux, *Cur. Op. Sol. Stat. Mat. Sci.* **2002**, 6, 515.
- [91] B. Dardel, D. Guillon, B. Heinrich, R. Deschenaux, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2814.
- [92] J. Lenoble, S. Campidelli, N. Maringa, B. Donnio, D. Guillon, N. Yevlampieva, R. Deschenaux, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9941.

- [93] S. Campidelli, C. Eng, I. M. Saez, J. W. Goodby, R. Deschenaux, *Chem. Comm.* **2003**, 1520.
- [94] D. Felder, B. Heinrich, D. Guillon, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3501.
- [95] A. Hirsch, I. Lamparth, T. Groesser, H. R. Karfunkel, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9385.
- [96] I. Lamparth, A. Herzog, A. Hirsch, *Tetrahedron* **1996**, 52, 5065.
- [97] T. Chuard, R. Deschenaux, A. Hirsch, H. Schonberger, *Chem. Commun.* **1999**, 2103.
- [98] H. P. Li, S. A. Haque, A. Kitaygorodskiy, M. J. Mezziani, M. Torres-Castillo, Y. P. Sun, *Org. Lett.* **2006**, 8, 5641.
- [99] H. P. Li, A. Kitaygorodskiy, R. A. Carino, Y. P. Sun, *Org. Lett.* **2005**, 7, 859.
- [100] H. Mamlouk, B. Heinrich, C. Bourgoigne, B. Donnio, D. Guillon, D. Felder-Flesch, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 2199.
- [101] D. Felder-Flesch, L. Rupnicki, C. Bourgoigne, B. Donnio, D. Guillon, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 304.
- [102] D. Felder-Flesch, C. Bourgoigne, J. L. Gallani, D. Guillon, *Tet. Lett.* **2005**, 46, 6507.
- [103] S. Campidelli, T. Brandmuller, A. Hirsch, I. M. Saez, J. W. Goodby, R. Deschenaux, *Chem. Comm.* **2006**, 4282.
- [104] J. L. Segura, N. Martin, *Tet. Lett.* **1999**, 40, 3239.
- [105] A. I. de Lucas, N. Martin, L. Sanchez, C. Seoane, *Tet. Lett.* **1996**, 37, 9391.
- [106] P. Belik, A. Gügel, J. Spikermann, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 78.
- [107] J. A. Camerano, M. A. Casado, U. Hahn, J. F. Nierengarten, E. Maisonhaute, C. Amatore, *New J. Chem.* **2007**, 31, 1395.
- [108] U. Hahn, E. Maisonhaute, C. Amatore, J. F. Nierengarten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 951.
- [109] U. Hahn, F. Cardinali, J. F. Nierengarten, *New J. Chem.* **2007**, 31, 1128.
- [110] K. Hosomizu, H. Imahori, U. Hahn, J. F. Nierengarten, A. Listorti, N. Armaroli, T. Nemoto, S. Isoda, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 2777.
- [111] F. Oswald, *Thèse de doctorat, Neuchâtel* **2002**.
- [112] D. Scanu, *Thèse de doctorat, Neuchâtel* **2006**.
- [113] T. Chuard, R. Deschenaux, A. Hirsch, H. Schonberger, *Chem. Comm.* **1999**, 2103.
- [114] R. D. Clark, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.* **1976**, 4, 636.
- [115] S. Gottis, C. Kopp, E. Allard, R. Deschenaux, *Helv. Chim. Acta* **2007**, 90, 957.
- [116] R. A. J. Janssen, J. C. Hummelen, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 544.

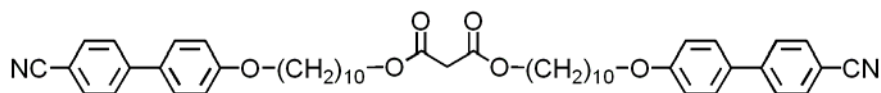
- [117] I. Lamparth, C. Maichle-Mössmer, A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1607.
- [118] R. A. Lewthwaite, J. W. Goodby, K. J. Toyne, *J. Mater. Chem.* **1993**, 3, 241.
- [119] R. Kessiger, C. Thilgen, T. Mordasini, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 3069.
- [120] J. F. Nierengarten, J.-F. Nicoud, *Tet. Lett.* **1997**, 38, 7737.
- [121] S. Campidelli, *Thèse de doctorat, Neuchâtel* **2004**.
- [122] A. Hassner, J. L. Dillon Jr., *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 3382.

- IX -
Annexes

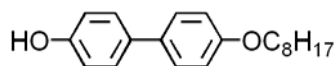
Molécules synthétisées



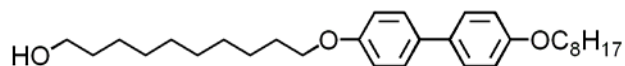
1^[113]



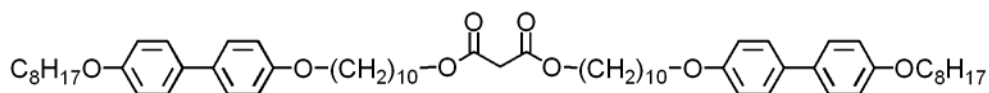
2^[113]



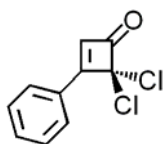
3



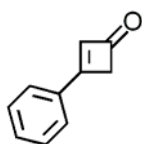
4



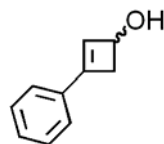
5



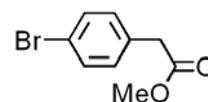
6^[122]



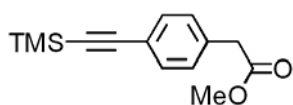
7



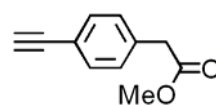
8^[31]



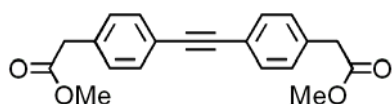
9



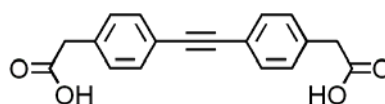
10^[31]



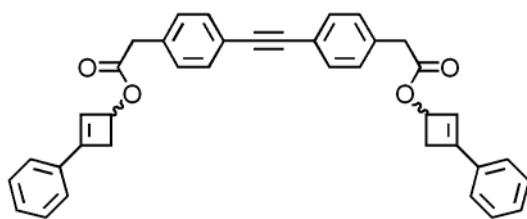
11^[31]



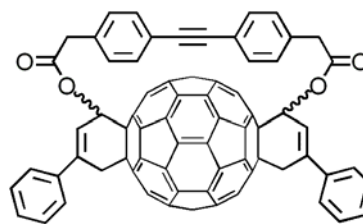
12^[31]



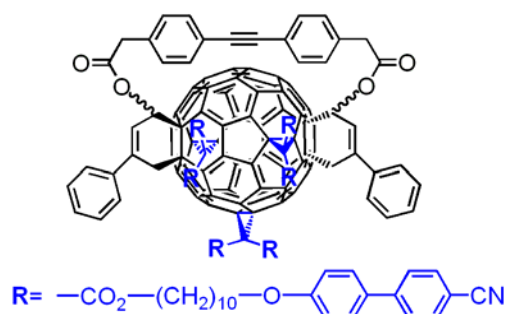
13^[31]



14^[31]



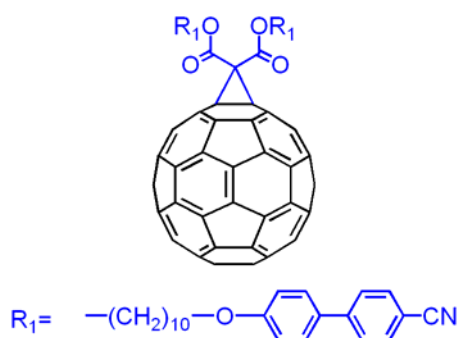
15^[31]



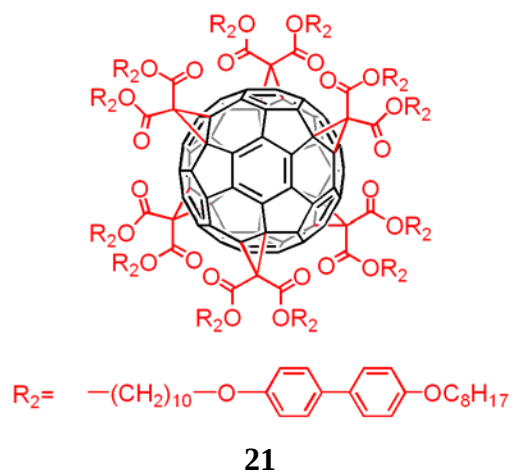
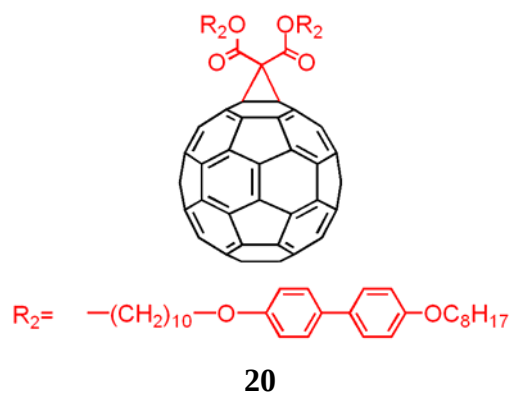
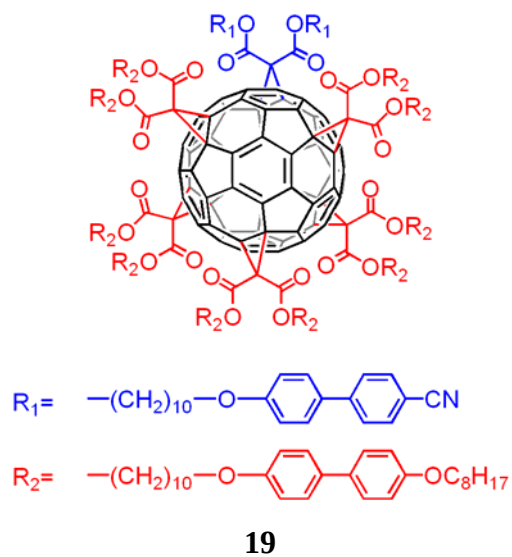
16

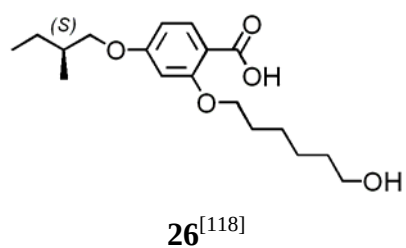
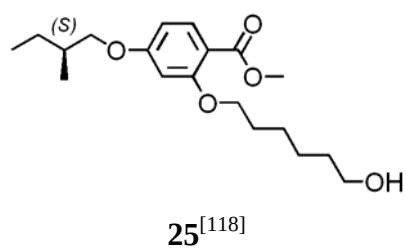
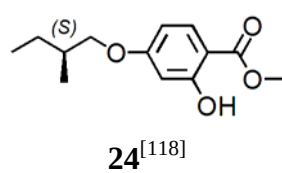
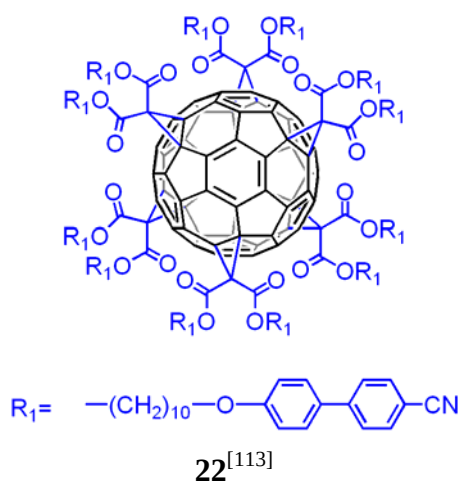
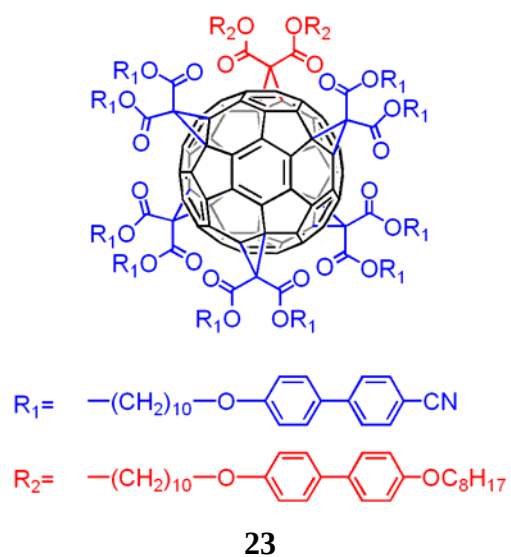


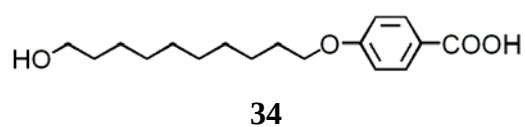
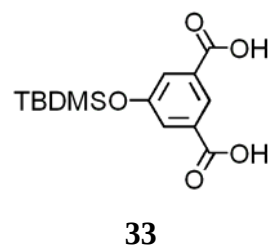
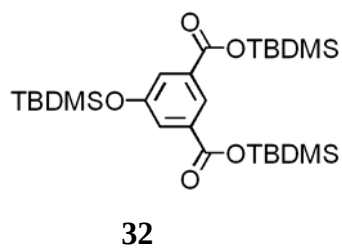
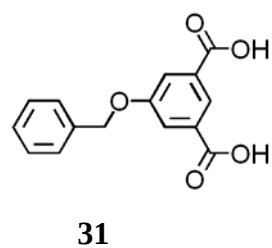
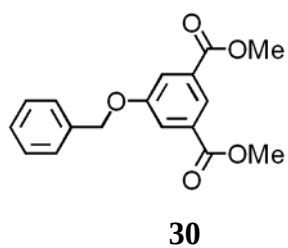
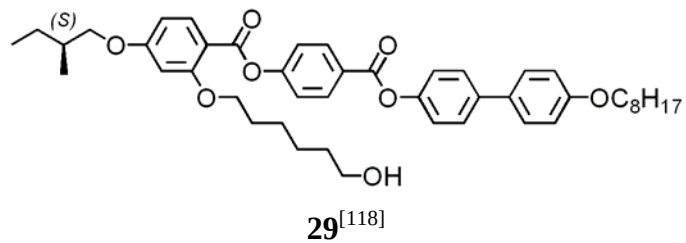
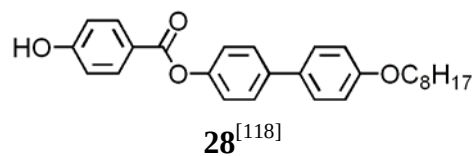
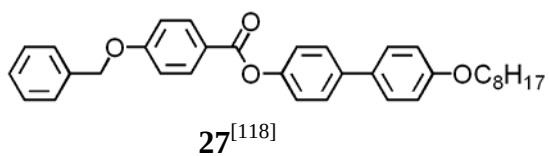
17

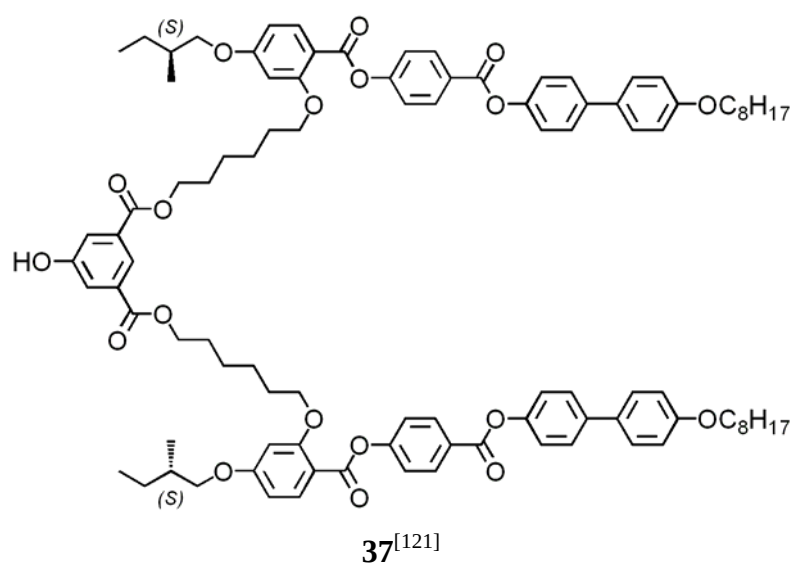
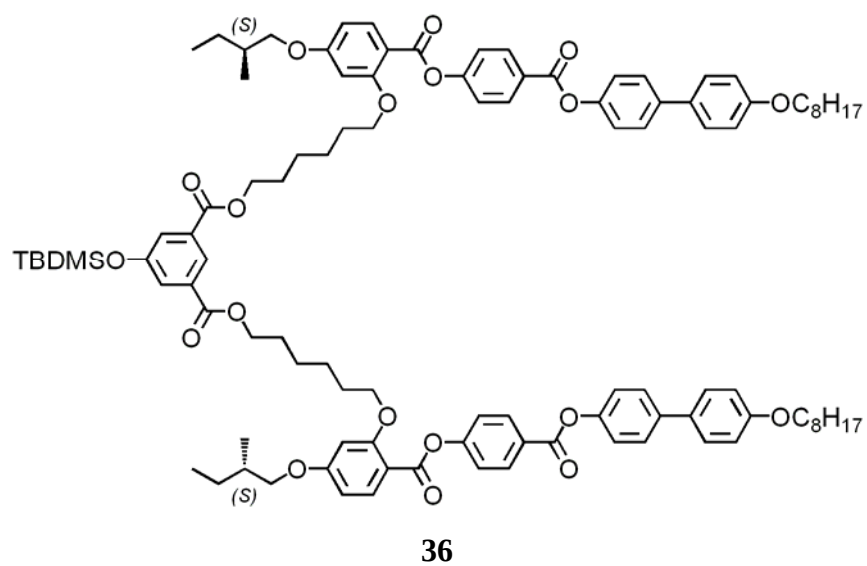
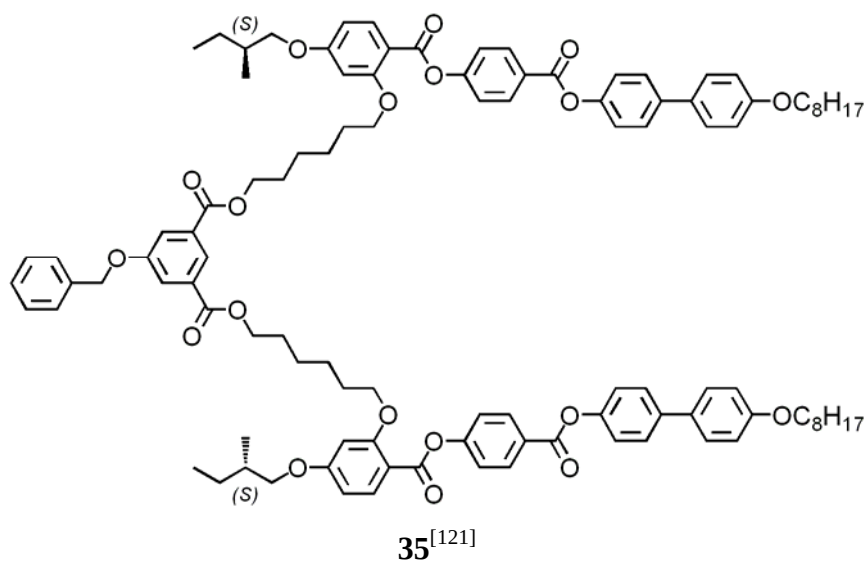


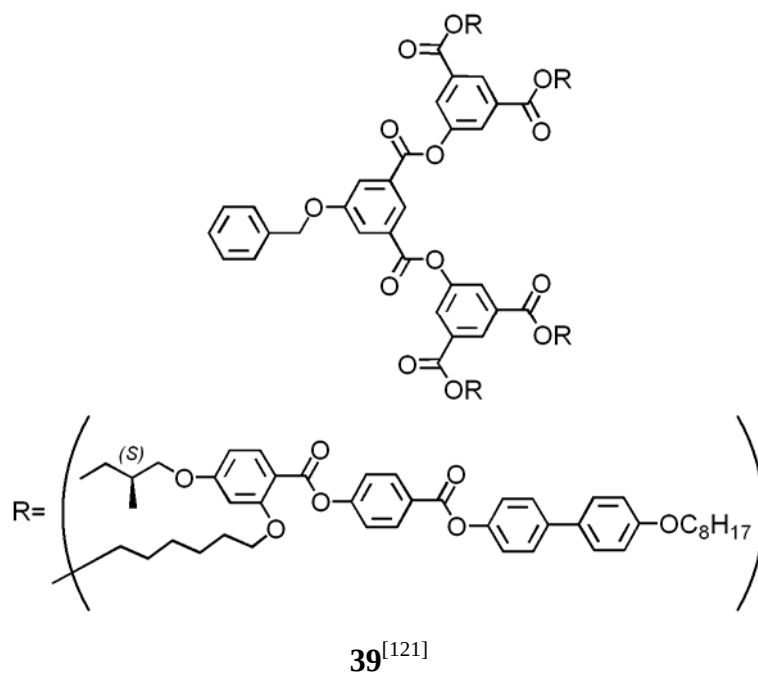
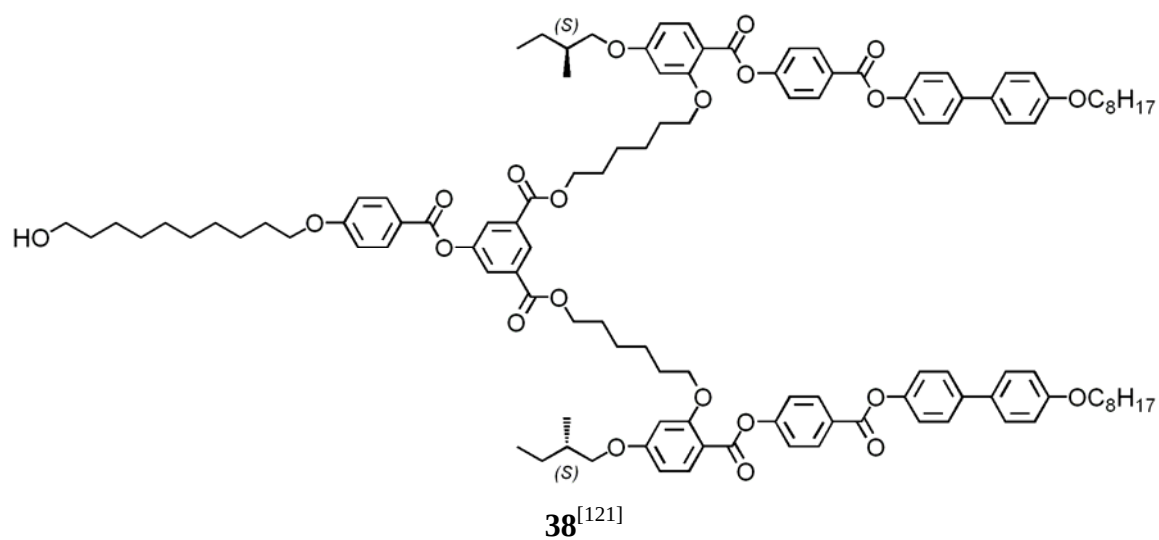
18^[113]

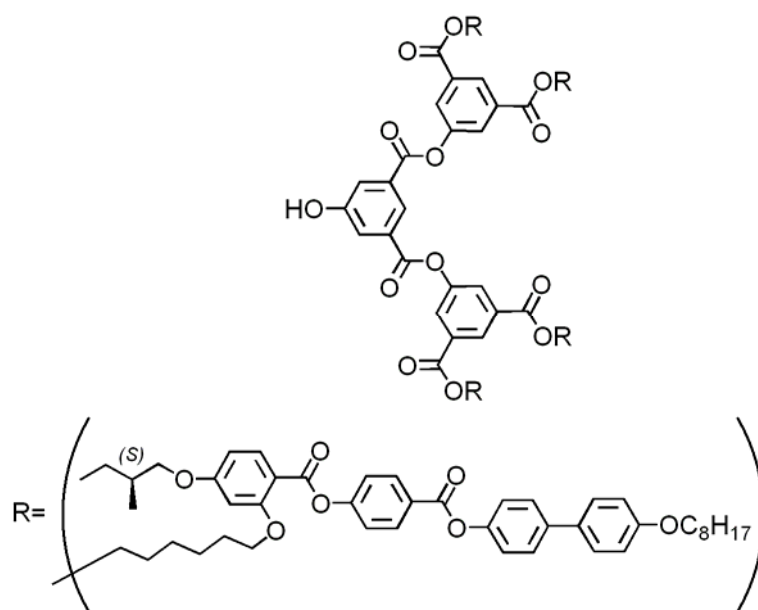
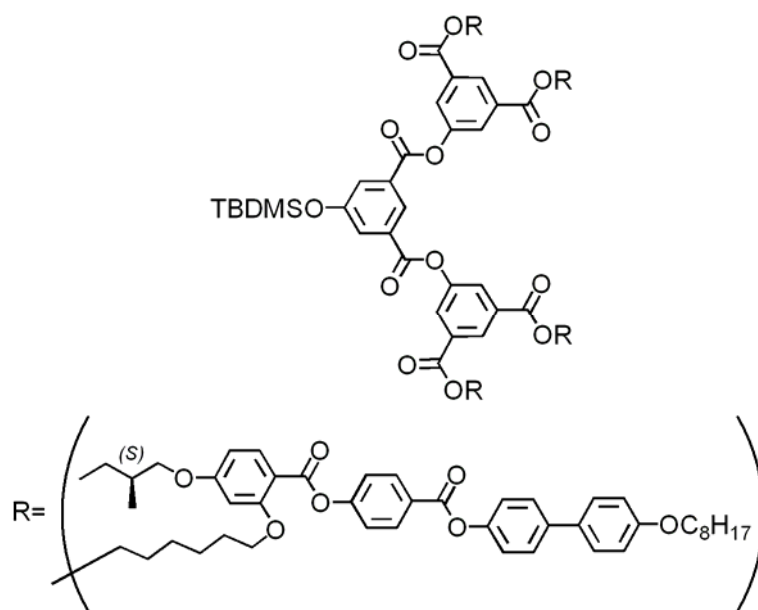


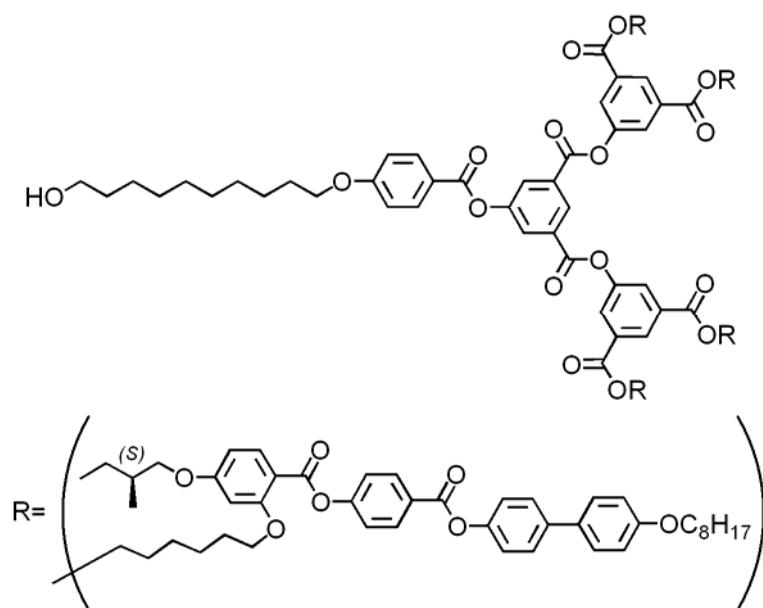




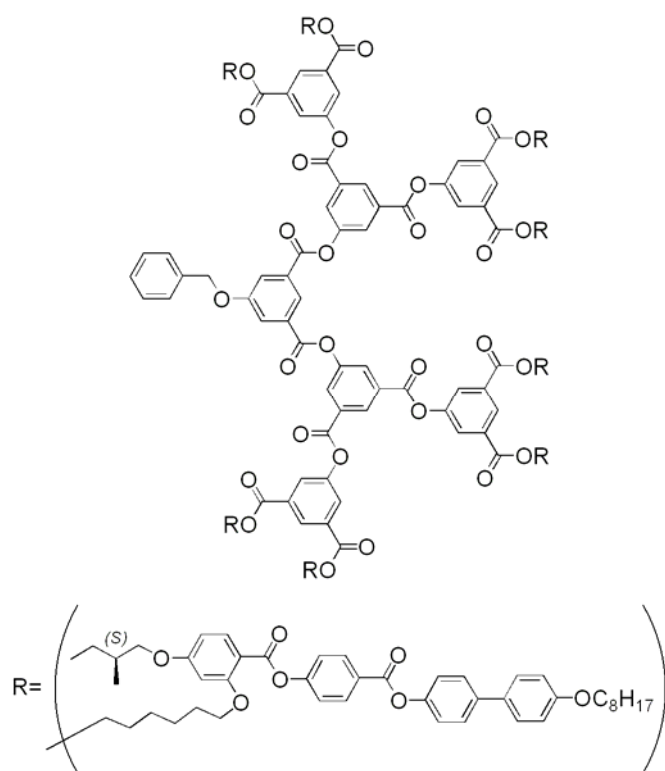




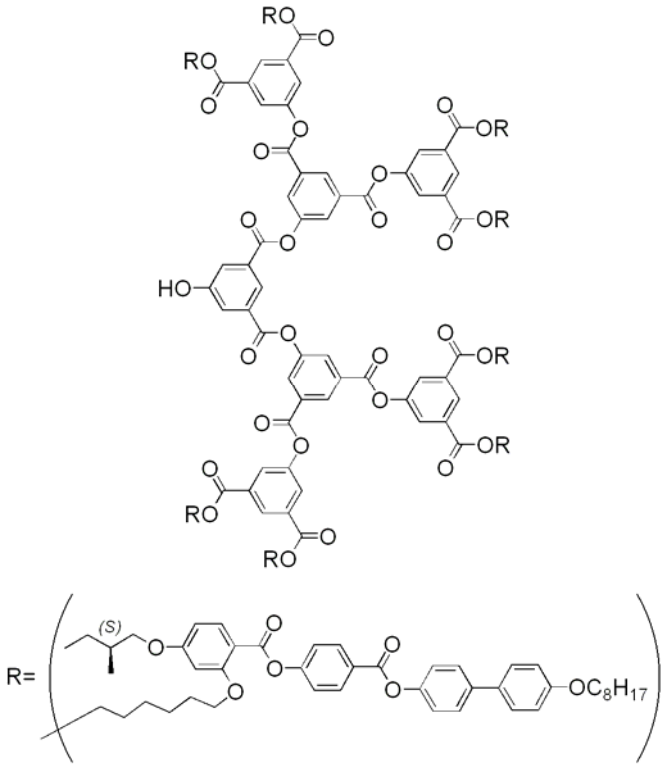
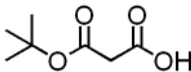




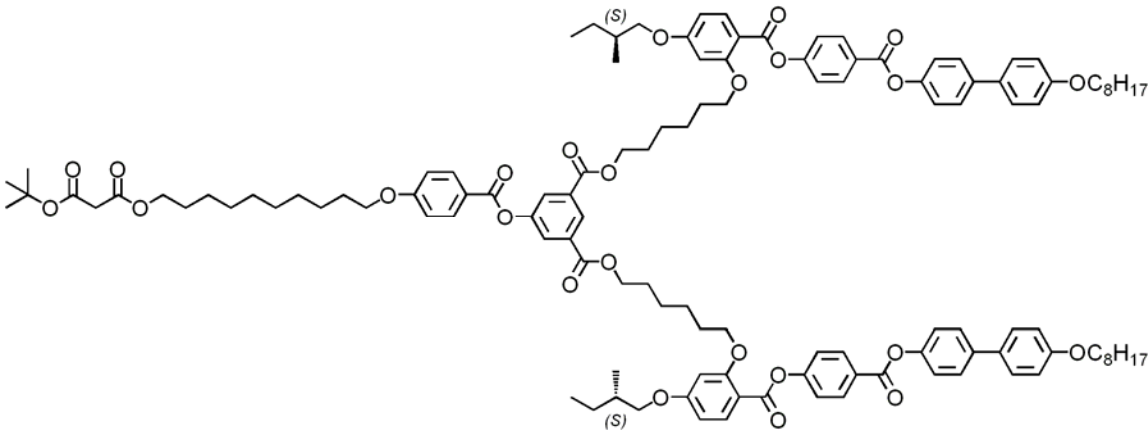
42^[121]



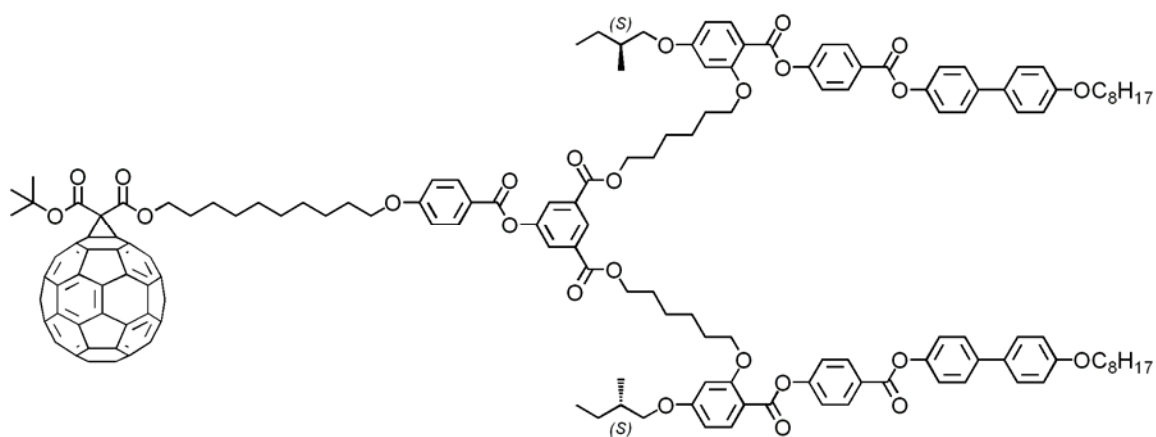
43^[121]

44^[121]

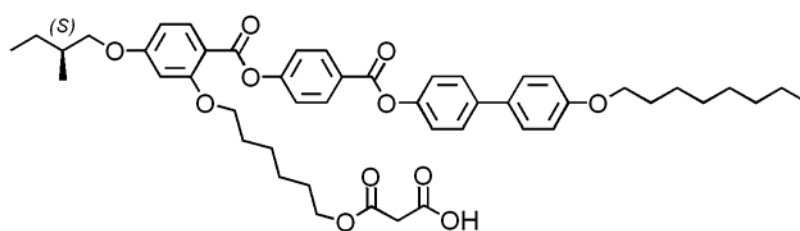
45



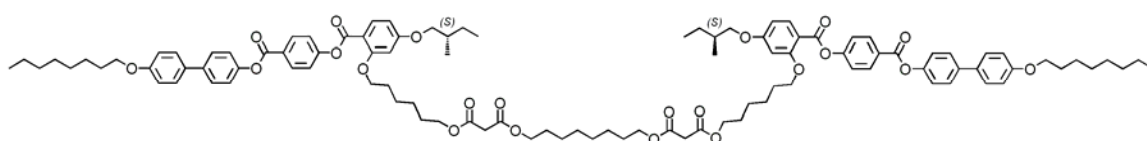
46



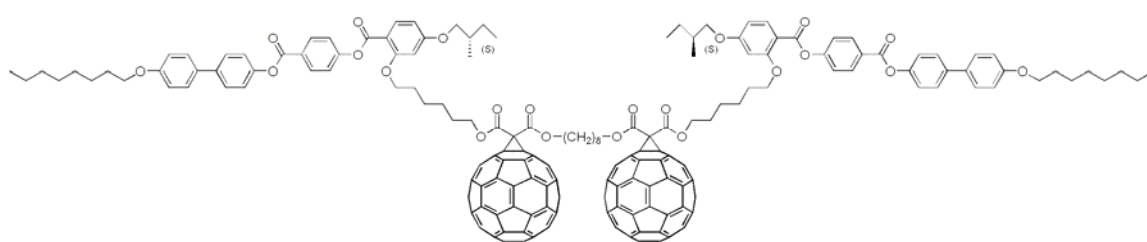
47



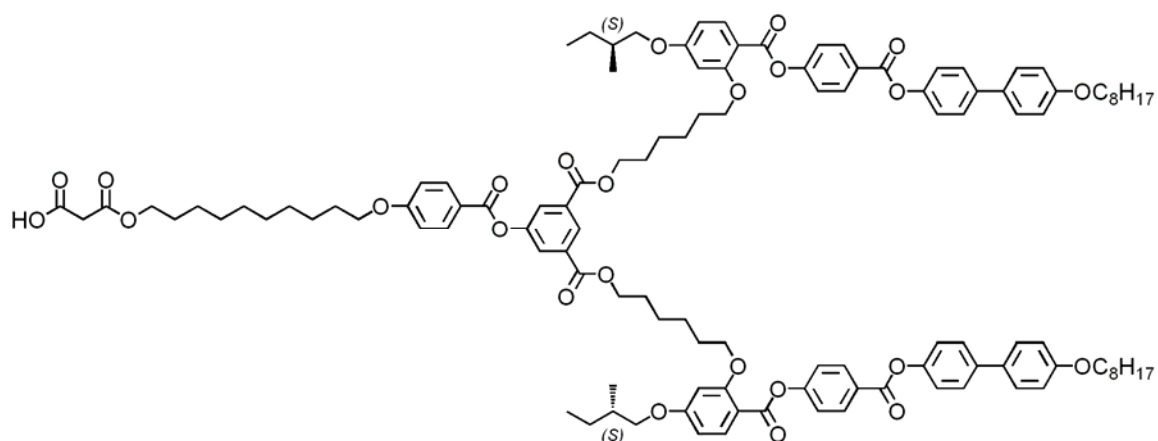
48



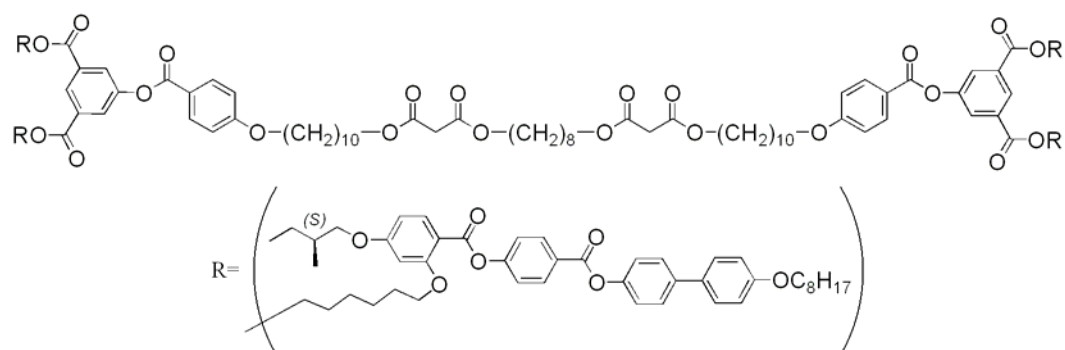
49



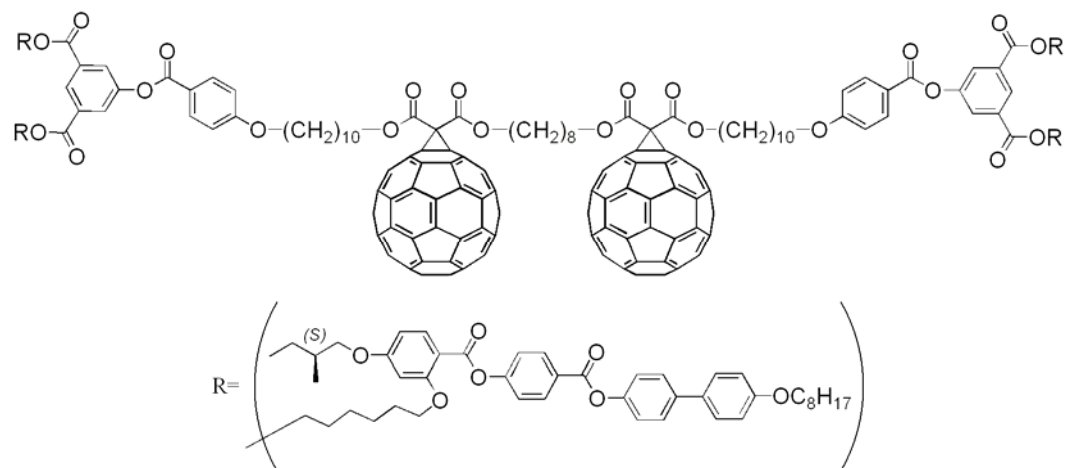
50



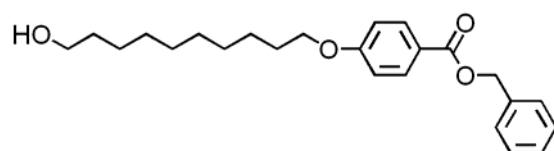
51



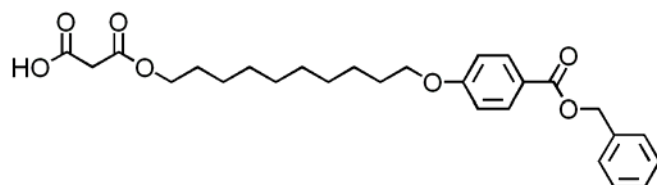
52



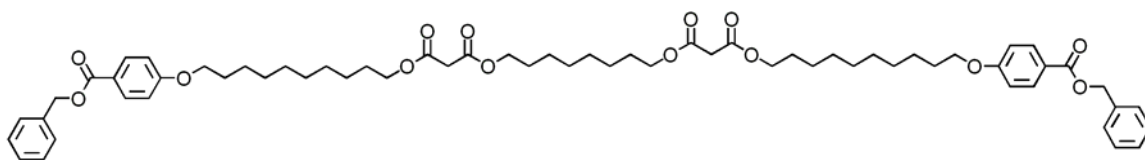
53



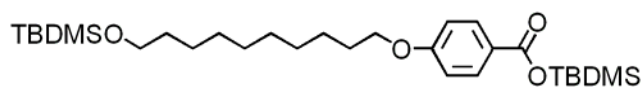
54



55



56



57