

**Dendrimères liquides-cristallins du fullerène :  
contrôle de l'organisation supramoléculaire  
dans les phases colonnaires et chirales.**

Thèse présentée à l'Institut de Chimie de la Faculté des Sciences  
de l'Université de Neuchâtel  
pour l'obtention du titre de docteur ès sciences par

**Natacha MARINGA**

Chimiste diplômé de l'Université Joseph Fourier de Grenoble

Acceptée sur proposition du jury :

Prof. Robert Deschenaux	Université de Neuchâtel, Directeur de thèse
Prof. Reinhard Neier	Université de Neuchâtel, Rapporteur
Prof. Thomas Bürgi	Université de Neuchâtel, Rapporteur
Dr. Daniel Guillon	Université de Strasbourg, Rapporteur

28 Avril 2006

**IMPRIMATUR POUR LA THESE**

**Dendrimères liquides-cristallins du  
fullerène : contrôle de l'organisation  
supramoléculaire dans les phases  
colonnaires et chirales**

**Natacha MARINGA**

---

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

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

MM. R. Deschenaux (directeur de thèse),  
R. Neier, T. Bürgi  
et D. Guillon (Strasbourg)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 5 mai 2006

Le doyen :



J.-P. Derendinger

## Remerciements

Ce travail a été effectué d'octobre 2002 à avril 2006 à l'Institut de Chimie de Neuchâtel sous la direction du Professeur Robert Deschenaux.

En premier lieu, j'aimerais exprimer toute ma gratitude au Prof. Robert Deschenaux, directeur de thèse, qui m'a donné l'opportunité de réaliser cette thèse. Je le remercie chaleureusement de la confiance qu'il m'a toujours accordée durant ces quatre années. Je le remercie également pour ses encouragements, sa disponibilité, ses conseils et ses grandes qualités humaines.

Je remercie également les Professeurs Reinhard Neier et Thomas Bürgi et le Docteur Daniel Guillon pour avoir accepté d'être membres du jury de thèse.

Je remercie le Dr. Daniel Guillon et le Dr. Bertrand Donnio de l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg pour les mesures de diffraction des rayons X réalisées sur mes produits.

Mes remerciements vont également au Dr. Saturnin Claude et M. Heinz Bursian pour les mesures de spectres RMN.

J'exprime également ma sincère reconnaissance à l'ensemble de mes collègues du groupe (Marjorie, Stéphane C., Julie L., Julie B., Anton, David, Stéphane F., Frédéric, Emmanuel, Philippe) pour leur soutien tout au long de ces années.

Un grand merci à mon mari Jean-Paul pour son infailible soutien, qui a toujours cru en moi et qui a toujours été présent dans les moments difficiles.

Merci à mes parents : Eloïse et Paulin Maringa pour tout l'amour et le soutien que vous m'avez apportés à tous les moments de ma vie. Vous avez toujours été une source et un modèle de travail, de sagesse et d'humilité. A mes deux sœurs, Manuella et Didière et à mon frère Gaël.

## Liste des abréviations

4-ppy	4-pyrrolidinopyridine
18C6	18-crown-6
$\Delta H$	Variation d'enthalpie
$\varepsilon$	Coefficient d'extinction molaire
$\lambda$	Longueur d'onde
Anal.	Analyse élémentaire
Bn	Benzyle
C <sub>60</sub>	Fullerène
CDCl <sub>3</sub>	Chloroforme deutéré
CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Diclorométhane deutéré
Col	Colonnaire
Col <sub>h</sub>	Colonnaire hexagonale
Col <sub>r</sub>	Colonnaire rectangulaire
Cr	Solide
Cub	Cubique
DBU	1,8-diazabicyclo[5,4,0]undéc-7-ène
DCC	<i>N,N'</i> -dicyclohexylcarbodiimide
DEAD	Azodicarboxylate de diéthyle
DMAP	4-Diméthylamino-pyridine
DMF	<i>N,N</i> -diméthylformamide
<i>d</i> <sub>8</sub> -DMSO	Diméthylsulfoxyde- <i>d</i> <sub>8</sub>
DPTS	<i>p</i> -toluènesulfonate de diméthylaminopyridinium
DSC	Calorimétrie à balayage différentiel
DTBP	2,6-di- <i>tert</i> -butylpyridine
ESI	Electrospray ionisation
GPC	Chromatographie par perméation de gel
I	Liquide isotrope
IR	Indice de réfraction
<i>L</i>	Longueur moléculaire
M	Mésophase non identifiée
Me	Méthyle
M <sub>n</sub>	Nombre moyen de masse moléculaire
M <sub>w</sub>	Masse moléculaire moyenne
N	Nématique
N*	Nématique chiral (cholestérique)
NEt <sub>3</sub>	Triéthylamine
PDC	Dichromate de pyridinium
PPI	poly(propylène)imine
PANAM	poly(amido)amine
PPh <sub>3</sub>	Triphénylphosphine
RMN	Résonance magnétique nucléaire
S <sub>A</sub>	Smectique A
S <sub>A</sub> *	Smectique A chiral
S <sub>C</sub>	Smectique C
S <sub>C</sub> *	Smectique C chiral
SEC	Chromatographie par exclusion stérique

t. a.	Température ambiante
T <sub>g</sub>	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
UV-Visible.	UV-Visible

## Résumé

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux matériaux dendritiques mésomorphes contenant du fullerène, et avons étudié leurs propriétés liquides-cristallines, ainsi que leur organisation supramoléculaire. Ce travail est divisé en trois parties :

➤ Dans la première partie, nous avons décrit la synthèse de méthanofullerènes qui développent des phases colonnaires (Figure 1 : exemple du méthanofullerène symétrique de troisième génération). Ces méthanofullerènes sont obtenus à partir de précurseurs malonates polybenzyléthers mésomorphes. Les études par diffraction des rayons X ont permis de déterminer l'organisation supramoléculaire des composés au sein des phases colonnaires. Ce chapitre montre qu'il est possible de contrôler le mésomorphisme à partir de précurseurs malonates définis. Un des intérêts majeurs de développer ce type de dendrimères est leur potentielle application en optique-électronique.

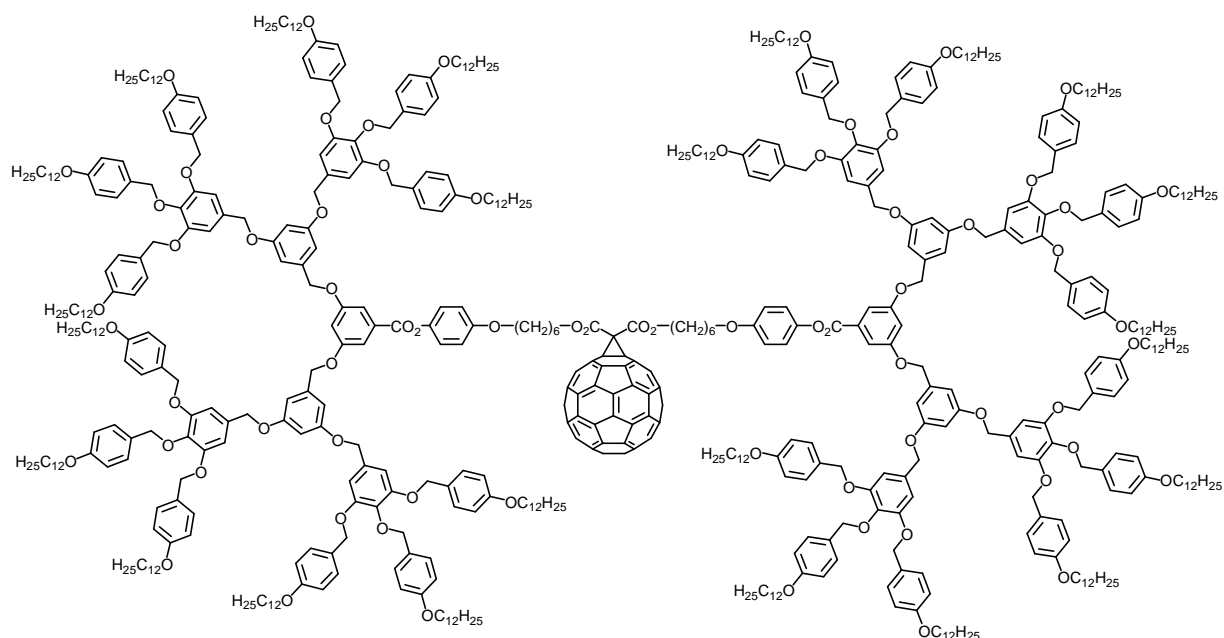


Figure 1 : Structure du méthanofullerène symétrique de troisième génération.

➤ Dans la seconde partie, nous avons synthétisé des méthanofullerènes smectiques C chiraux, à partir de précurseurs malonates polymorphes (phases smectique A chirale, smectique C chirale, cholestérique) possédant un dendron à chaînes alkyles chirales (Figure 2 : exemple du méthanofullerène de l'hémidendrimère de quatrième génération). Dans le cas des dendrimères symétriques (de générations 1 et 2) et des hémidendrimères (de générations 1, 2 et 3), une phase smectique A chirale est obtenue. Ces résultats montrent que le C<sub>60</sub> régit au moins en partie l'organisation supramoléculaire des unités mésomorphes dans l'état liquide-cristallin. Seul le dendrimère symétrique de troisième génération et l'hémidendrimère de quatrième génération développent une texture smectique C chirale. Ainsi, l'emploi d'une structure dendritique qui englobe le fullerène permet de minimiser, voir de supprimer les effets de la sphère C<sub>60</sub>.



## **Mots clés en français**

Dendrimère ; méthanofullerène ; phase colonnaire ; phase smectique C chirale ; ferroélectricité ; polarisation spontanée ; organisation supramoléculaire.

## **Mots clés en anglais**

Dendrimer ; methanofullerene ; columnar phase ; chiral smectic C phase ; ferroelectricity ; spontaneous polarization ; supramolecular organisation.

## Table des matières

<b>Chapitre 1 : Introduction</b>	<b>3</b>
1.1 Les cristaux liquides	4
1.1.1 Historique	4
1.1.2 Les différentes phases liquides-cristallines	4
1.2 Les dendrimères	7
1.2.1 Généralités	7
1.2.2 Les dendrimères cristaux liquides	11
1.2.3 Les dendrimères ferroélectriques	14
1.3 Le fullerène	18
1.3.1 Généralités	18
1.3.2 Les fullérodendrimères	21
1.3.3 Les dendrimères cristaux liquides du fullerène	25
1.4 Conclusion	29
<b>Chapitre 2 : But du travail</b>	<b>30</b>
<b>Chapitre 3 : Méthanofullerènes contenant des dendrons polybenzyléthers</b>	<b>32</b>
3.1 Introduction	33
3.2 Synthèses et caractérisations	33
3.2.1 Synthèse du dendron polybenzyléther de deuxième génération	35
3.2.2 Synthèse du méthanofullerène symétrique de deuxième génération	37
3.2.3 Synthèse du dendron polybenzyléther de troisième génération	39
3.2.4 Synthèse du méthanofullerène symétrique de troisième génération	40
3.2.5 Synthèse du méthanofullerène mixte de deuxième et troisième génération	42
3.2.6 Synthèse de l'hémidendrimère de deuxième génération	43
3.2.7 Synthèse de l'hémidendrimère de troisième génération	45
3.2.8 Spectroscopie UV-Visible	47
3.2.9 Analyse par SEC	48
3.3 Propriétés mésomorphes	50
3.4 Etudes des malonates et méthanofullerènes par diffraction des rayons X	56
3.4.1 Malonate symétrique de deuxième génération	57
3.4.2 Malonate symétrique de troisième génération	59
3.4.3 Méthanofullerène du malonate symétrique de troisième génération	59
3.4.4 Malonate mixte de deuxième et troisième génération	60
3.4.5 Méthanofullerène du malonate mixte de deuxième et troisième génération	61
3.4.6 Hémidendrimère de deuxième génération	62
3.4.7 Méthanofullerène de l'hémidendrimère de deuxième génération	63
3.4.6 Hémidendrimère de troisième génération	66
3.4.7 Méthanofullerène de l'hémidendrimère de troisième génération	66
3.5 Organisation supramoléculaire	67
3.6 Conclusion	69
<b>Chapitre 4 : Méthanofullerènes contenant des dendrons chiraux</b>	<b>70</b>
4.1 Introduction	71
4.2 Synthèses et caractérisations	74
4.2.1 Synthèse de l'unité mésogène	74

4.2.2 Synthèse des dendrimères de première, deuxième, troisième et quatrième génération	76
4.2.3 Synthèse du méthanofullerène symétrique de première génération	78
4.2.4 Synthèse du méthanofullerène symétrique de deuxième génération	79
4.2.5 Synthèse du méthanofullerène symétrique de troisième génération	80
4.2.6 Synthèse du méthanofullerène symétrique de quatrième génération	81
4.2.7 Synthèse du méthanofullerène mixte de première et deuxième générations	83
4.2.8 Synthèse de l'hémidendrimère de première génération	83
4.2.9 Synthèse de l'hémidendrimère de deuxième génération	84
4.2.10 Synthèse de l'hémidendrimère de troisième génération	84
4.2.11 Synthèse de l'hémidendrimère de quatrième génération	85
4.2.12 Spectroscopie UV-Visible	87
4.2.13 Analyse par SEC	89
4.3 Activité optique	92
4.4 Propriétés mésomorphes	93
4.5 Organisation supramoléculaire	102
4.6 Conclusion	104
<b>Chapitre 5 : Méthanofullerènes mixtes contenant un dendron polybenzyléther et un dendron chiral</b>	<b>105</b>
5.1 Introduction	106
5.2 Synthèses et caractérisations	108
5.3 Spectroscopie UV-Visible	113
5.4 Analyse par SEC	114
5.5 Activité optique	116
5.6 Propriétés mésomorphes	116
5.7 Organisation supramoléculaire	122
5.8 Conclusion	123
<b>Chapitre 6 : Conclusion et perspectives</b>	<b>124</b>
6.1 Conclusion	125
6.2 Perspectives	125
<b>Chapitre 7 : Partie expérimentale</b>	<b>127</b>
7.1 Réactifs et solvants	128
7.2 Techniques expérimentales	129
7.3 Synthèses	131
<b>Chapitre 8 : Bibliographie</b>	<b>184</b>
<b>Chapitre 9 : Annexe</b>	<b>189</b>

# Introduction

## 1.1 Les cristaux liquides

### 1.1.1 Historique

La matière se présente sous trois états : solide, liquide ou gazeux. Cette classification est cependant incomplète : de nombreuses substances ne présentent pas uniquement un changement d'état (ou transition de phase) entre l'état solide cristallin et l'état liquide isotrope, mais une série de transitions faisant apparaître des états (ou phases), dont les propriétés physiques sont intermédiaires entre ces deux états. Ces états de la matière sont appelés **cristaux liquides (mésomorphes ou mésophases)**.

Un cristal se caractérise par un empilement régulier d'unités de base (atomes, ions ou molécules) sur un réseau périodique tridimensionnel. La définition du motif de base (ou maille) suffit à déterminer la position de tous les atomes, ions ou molécules d'un cristal parfait : les corrélations de position sont dites à longue portée. Un liquide au contraire n'a pas d'ordre à longue distance, sa symétrie est infinie. Un liquide peut donc se déformer sans se casser. Les cristaux liquides sont des états intermédiaires possédant un ordre de position ou d'orientation à longue portée, mais pour lesquels le désordre de type liquide subsiste dans une direction spatiale au moins.

C'est le 14 mars 1888 que le botaniste Autrichien Friedrich Reinitzer, en étudiant les cristaux de benzoate de cholestérol, remarqua que ceux-ci fondaient à 145°C, pour donner un fluide laiteux, qui se transformait en un liquide translucide à 178,5°C. De cette observation, il émit l'hypothèse d'un nouvel état de la matière thermodynamiquement stable.<sup>1</sup> En collaboration avec Reinitzer, le physicien Allemand Otto Lehman analysa les cristaux au moyen d'un microscope à lumière polarisée équipé d'une platine chauffante de sa propre conception. De cette étude, ils publièrent un article en 1889, dans lequel le terme *cristaux couulants* apparut.<sup>2</sup> Des observations approfondies de diverses substances aussi bien naturelles que synthétisées ont permis de définir en 1900 le terme de *cristaux liquides*.<sup>3</sup>

La classification des différents cristaux liquides fut décrite par le cristallographe français en 1922, Georges Friedel, dans son article "*Les états mésomorphes de la matière*".<sup>4</sup> Il proposa l'appellation *phase mésomorphe* (du grec *mesos*-intermédiaire et *morphe*-forme) et énuméra trois classes de cristaux liquides : smectique, nématique et cholestérique.

### 1.1.2 Les différentes phases liquides-cristallines

#### a) Les phases nématiques et smectiques

Les molécules allongées en forme de bâtonnets, dites calamitiques, produisent généralement des phases nématiques et smectiques. La phase nématique (N) (Figure 1) est la moins ordonnée. Les molécules ne présentent pas d'ordre de position mais un ordre d'orientation. L'ordre orientationnel donne au système des propriétés optiques anisotropes (biréfringence) alors que le manque d'ordre de position autorise une grande fluidité.

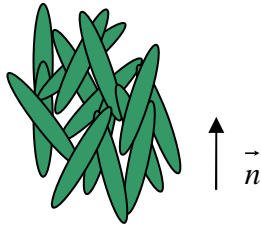


Figure 1 : Représentation schématique d'une phase nématique.

Les phases smectiques A (SmA) (Figure 2a) et C (SmC) (Figure 2b) sont caractérisées par un ordre de position ainsi qu'un ordre d'orientation. Les molécules sont organisées en formant des empilements réguliers de couches. La différence entre SmA et SmC est définie par la normale  $\mathbf{N}$  aux couches, normale qui est parallèle au vecteur directeur  $\mathbf{n}$  dans le premier cas (le milieu est uniaxe), et inclinée d'un angle  $\Theta$  par rapport au vecteur directeur  $\mathbf{n}$  dans le deuxième cas (le milieu est optiquement biaxe).

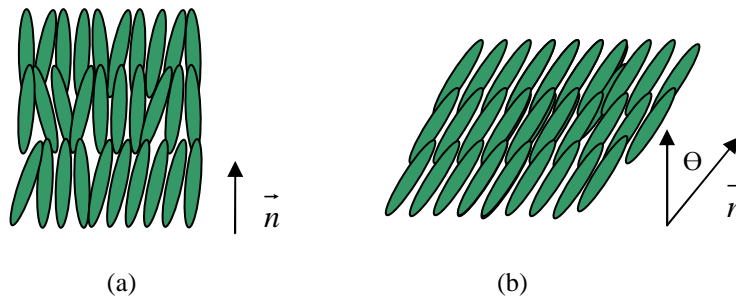


Figure 2 : Représentations schématiques des phases SmA (a) et SmC (b).

### b) Les phases nématiques et smectiques chirales

La phase nématique chirale  $N^*$  (phase cholestérique) présente une torsion spontanée d'axe perpendiculaire au vecteur directeur (Figure 3). Dans ce cas, la direction de l'alignement moyen tourne de façon hélicoïdale le long de l'axe z. Le pas P (distance entre plans équivalents) dépend de la concentration et du degré de chiralité des molécules.

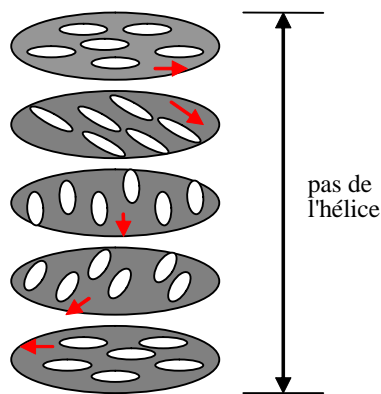


Figure 3 : Représentation schématique de la phase  $N^*$ .

Dans une phase SmA chirale ( $SmA^*$ ), la normale aux couches  $\mathbf{N}$  est confondue avec le vecteur directeur  $\mathbf{n}$  et la période  $d$  des couches est constante. La torsion et la courbe ne peuvent pas se développer à une échelle macroscopique.

Dans une phase smectique C chirale ( $SmC^*$ ) (Figure 4), la normale aux couches n'est pas confondue avec le vecteur directeur. Ce degré de liberté permet une torsion macroscopique : le vecteur directeur développe une structure hélicoïdale d'axe perpendiculaire aux couches.

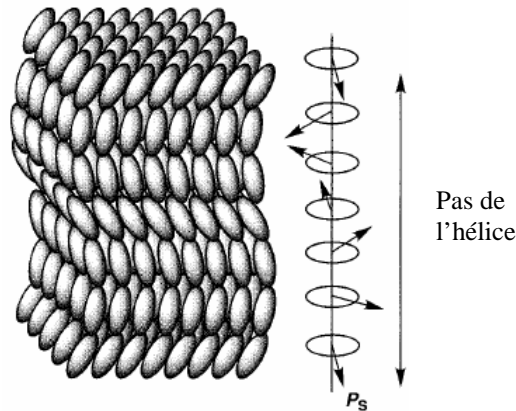


Figure 4 : Représentation schématique de la phase  $SmC^*$ .

### c) Les phases colonnaires

Les phases colonnaires sont obtenues par exemple à partir de molécules discotiques. On distingue deux types de phases :

- La phase nématique discotique ( $N_D$ ) qui est la plus désordonnée et présente uniquement un ordre orientationnel (Figure 5).

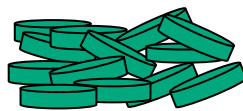


Figure 5 : Représentation schématique d'une phase nématique discotique.

- La phase colonnaire qui résulte de l'empilement des molécules en colonnes. Les colonnes elles-mêmes peuvent être organisées en rangées rectangulaires ( $Col_r$ ) (figure 6a), oblique ( $Col_{ob}$ ) ou hexagonales ( $Col_h$ ) (Figure 6b).

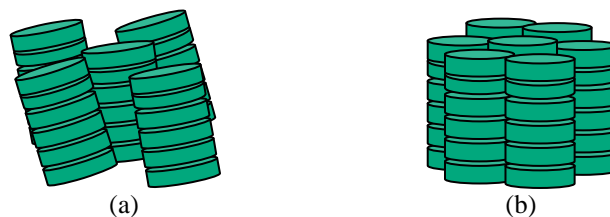


Figure 6 : Schémas d'organisation d'une phase colonnaire rectangulaire (a) et colonnaire hexagonale (b).

## 1.2 Les dendrimères

### 1.2.1 Généralités

Les dendrimères sont des molécules géantes et hyperbranchées constituées d'un coeur central multivalent, de branches, de cavités internes et de fonctions terminales. Ils sont synthétisés par la répétition d'une même séquence de réactions jusqu'à l'obtention, à la fin de chaque cycle réactionnel, d'une nouvelle génération et d'un nombre croissant de branches identiques. Chaque génération est délimitée par des points de jonction. Après quelques générations, le dendrimère prend généralement une forme sphérique, hautement ramifiée et multifonctionnelle grâce aux nombreux groupes présents en périphérie (Figure 7).

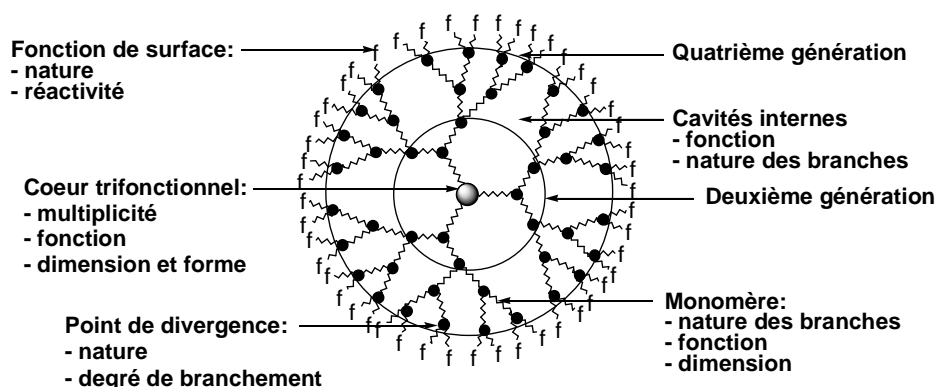


Figure 7 : Architecture dendritique

Contrairement aux polymères conventionnels, les dendrimères sont des systèmes bien définis structurellement par leur symétrie, la haute régularité de leurs branches et leur caractère multifonctionnel strictement contrôlé. Ils possèdent un indice de polydispersité très faible (monodisperse). Cependant, la croissance des dendrimères n'est pas infinie et est limitée par des phénomènes de congestion stérique décrits théoriquement par de Gennes.<sup>5</sup>

Dans les années 1940, Flory<sup>6</sup> a conceptualisé le premier dendrimère. Mais ce n'est qu'en 1978 que Vögtle et *al.*<sup>7</sup> proposent la première synthèse divergente en cascade en synthétisant des amines ramifiées. Cependant, du fait de la formation de produits secondaires et du faible rendement de l'étape de réduction de la fonction nitrile, la synthèse du dendrimère s'arrête à la deuxième génération. Par la suite, en 1985, Tomalia et *al.*<sup>8</sup> ont mis au point une stratégie de synthèse divergente permettant la construction d'un dendrimère PAMAM de onzième génération. Puis, Mülhaupt<sup>9</sup> et Tomalia,<sup>10</sup> en se référant aux travaux de Vögtle, ont synthétisé des dendrimères poly(propylène)imines (PPI). Leur méthode consiste à construire le dendrimère de façon croissante et progressive à partir du coeur vers la périphérie par répétition successive d'une même séquence réactionnelle (Figure 8b). Elle permet une augmentation rapide de la taille et du nombre de fonctions terminales du dendrimère, celui-ci pouvant atteindre des générations d'ordre élevé. C'est la première stratégie utilisée pour la préparation des dendrimères. Pourtant, cette méthode présente des inconvénients du fait des défauts apparaissant avec l'augmentation du nombre de générations. En effet, certains groupements fonctionnels ne réagissent pas à cause de l'encombrement stérique généré dans les générations élevées car elles possèdent de nombreux sites réactionnels. De plus, du fait de

leurs structures ramifiées, il est pratiquement impossible de séparer les molécules finales des composés incomplets (ou lacunaires).

L'autre stratégie de synthèse, dite convergente (Figure 8a) a été développée par Fréchet et Hawker en 1990.<sup>11</sup> Ils ont développé la synthèse de polybenzyléthers jusqu'à la sixième génération. Cette méthode évolue de la périphérie vers le coeur et consiste à rattacher, lors d'une étape finale, des fragments dendritiques appelés dendrons à un coeur multifonctionnel. Par cette méthode, un faible nombre de sites réactifs est mis en jeu à chaque étape, ce qui limite le risque de réactions secondaires ou incomplètes et facilite la caractérisation des produits.

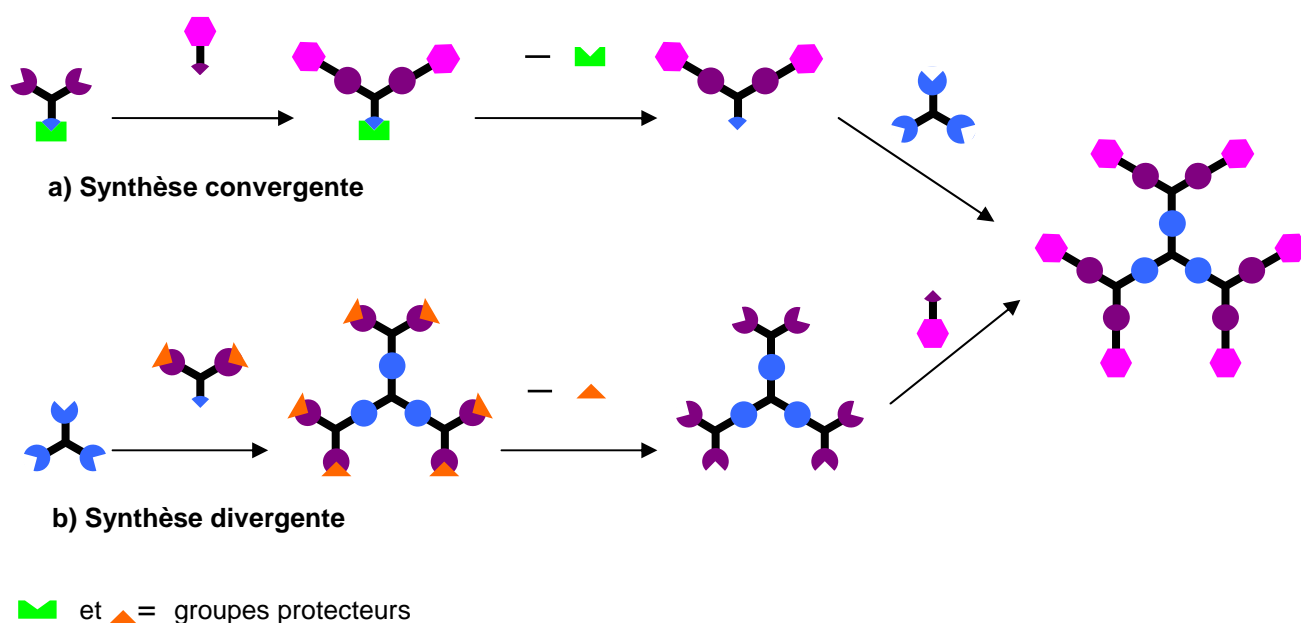


Figure 8 : Schémas de la synthèse divergente<sup>8</sup> et convergente<sup>11</sup> d'un dendrimère de première génération.

La croissance convergente aurait dû être la réponse aux problèmes de la synthèse divergente. Cependant, du fait de la diminution du nombre de fonctions activées, cette méthode ne conduit pas à des dendrimères de générations aussi élevées que ceux obtenus par l'approche divergente. La synthèse convergente s'avère donc être la méthode de choix pour la préparation de dendrimères monodisperses mais, néanmoins, de petites générations.

Une des méthodes alternatives réalisée par Wooley, Hawker et Fréchet est l'utilisation d'un hypercoeur et d'hypermonomères.<sup>12</sup> Cette méthode consiste dans un premier temps à brancher indépendamment les dendrons au coeur afin d'obtenir des hypercoeurs et au monomère pour obtenir un hypermonomère. Et dans un deuxième temps de les combiner de façon traditionnelle dans le contexte des dendrimères (Figure 9). Ceci permet de diminuer le nombre d'étapes nécessaires, d'augmenter les rendements et permettre la synthèse de dendrimères de hautes générations.

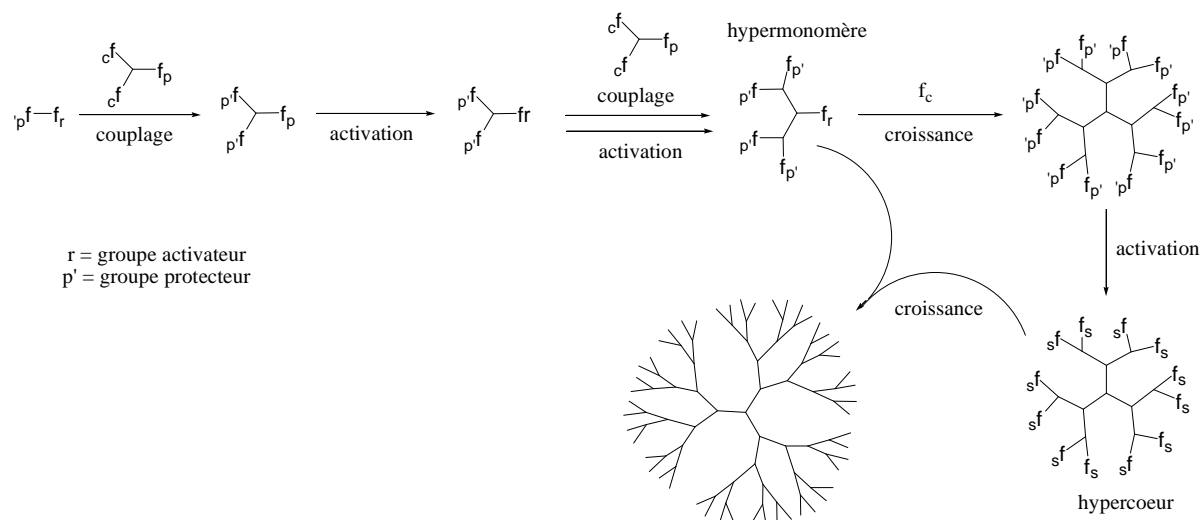


Figure 9 : Méthode de synthèse développée par Wooley, Hawker et Fréchet.<sup>12</sup>

D'autres techniques ont été proposées tel que la croissance exponentielle double décrite par Kawaguchi et *al.*<sup>13</sup>, ainsi que la stratégie orthogonale développée par Splinder et Fréchet.<sup>14</sup>

Les deux familles de dendrimères les plus couramment utilisées sont les poly(amido)amines (PAMAM) et les poly(propylène)imines (PPI) (Figure 10). Ces deux types de dendrimères sont commerciaux au moins jusqu'à la cinquième génération. Ils sont fonctionnalisés à leur surface par des amines primaires et possèdent des unités de branchement azotées.

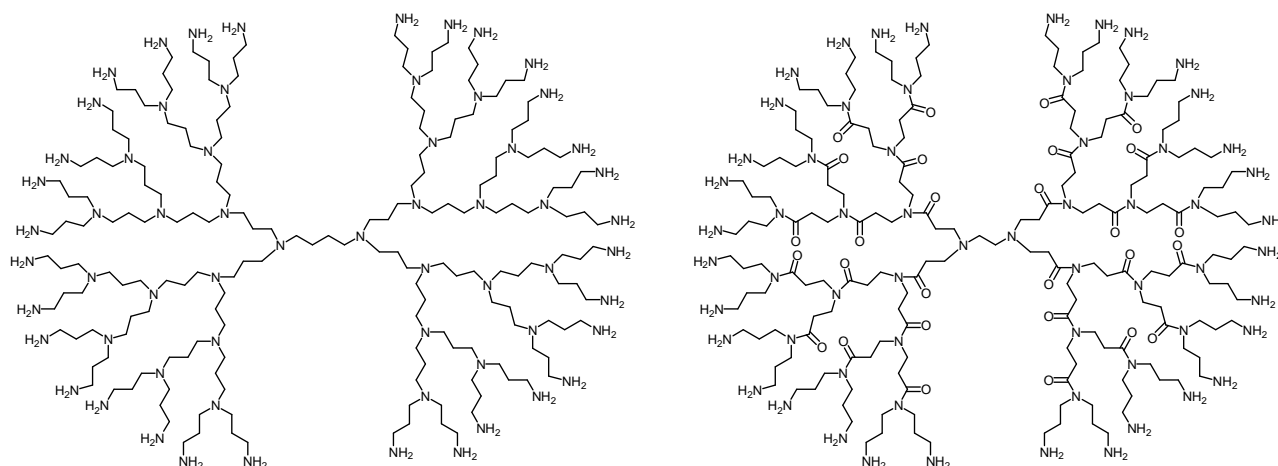
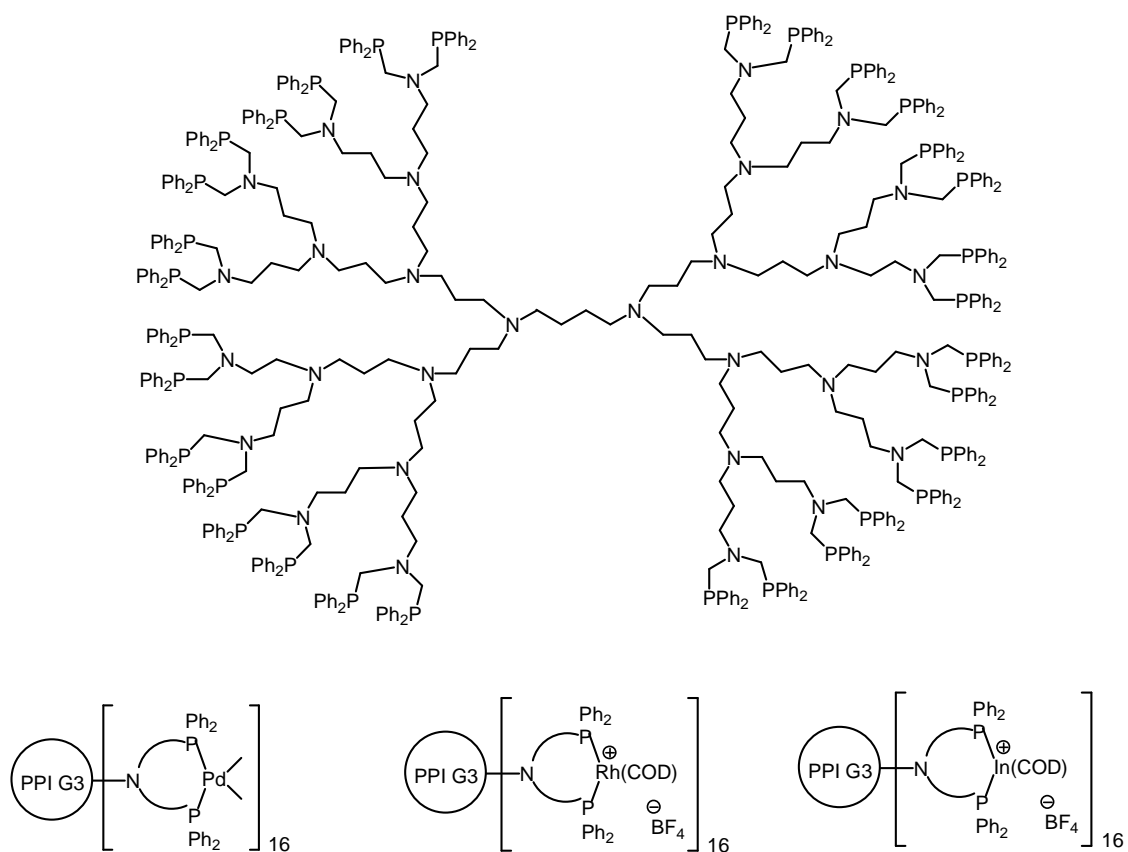


Figure 10 : Dendrimères poly(propylène)imine (PPI) (à gauche) et poly(amido)amine (PAMAM) (à droite) de troisième génération possédant chacun 32 amines primaires à la surface.

Depuis quelques années, les scientifiques s'intéressent aux applications potentielles des dendrimères dans de multiples domaines : transport de matériel biochimique vers des cibles biologiques pour la thérapie,<sup>15-19</sup> imagerie médicale par RMN,<sup>20</sup> catalyse,<sup>21,22</sup> reconnaissance moléculaire,<sup>23,24</sup> micelles<sup>25</sup> et convertisseur d'énergie.<sup>26-28</sup> Les recherches sur les dendrimères sont en croissance exponentielle, car d'autres applications tout aussi diversifiées sont à l'étude.

Reetz et coll.<sup>29</sup> ont mis au point une fonctionnalisation très directe de dendrimères commerciaux possédant des amines primaires à la périphérie pour l'obtention de phosphines dendritiques (Figure 11). Ces dendrimères ont été ensuite complexés avec différents métaux (palladium, rhodium et iridium). La réaction d'hydroformylation catalysée par des complexes de rhodium(I) et de couplage de Heck catalysé par des complexes de palladium(0) a été réalisée afin de tester ces complexes métalliques en catalyse. Pour ces deux réactions catalytiques, une activité similaire ou légèrement supérieure du système dendritique par rapport au complexe de référence a été observée. Ce gain d'activité serait dû à une plus grande stabilité du complexe une fois greffé sur le dendrimère.



PPI G3 : poly(propylèneimine) de troisième génération

Figure 11 : Diphosphine dendritique de Reetz et exemples de complexes métalliques.<sup>29</sup>

## 1.2.2 Les dendrimères cristaux liquides

Dans la littérature, une variété de dendrimères mésomorphes a été décrite, tels que les dendrimères possédant des unités mésogènes terminales (les PANAM,<sup>30-34</sup> les DAB,<sup>32,33,35-38</sup> les carbosilazanes<sup>39,40</sup> et les dendrimères carbosilanes de Shibaev<sup>41,42</sup>) ainsi que les dendrimères de Percec<sup>43-45</sup> qui contiennent un ou plusieurs noyaux aromatiques au niveau des points de branchement et des chaînes alkyles en périphérie.

Percec et *al.*<sup>44</sup> furent les premiers à obtenir des dendrimères mésomorphes en 1995. Ils ont synthétisé de manière convergente des dendrimères cristaux liquides thermotropes de la première à la quatrième génération. Quand ils augmentent la génération, ils observent une diminution de la vitesse de cristallisation, une augmentation de la température d'isotropisation et une plus grande tendance à la formation de mésophase. Tous les mésogènes possèdent dans l'état liquide-cristallin une conformation "anti" qui a pour effet d'étirer la molécule (Figure 12). Des phases smectiques et nématiques sont développées par tous les composés, ce qui est inadapté avec une structure globulaire.

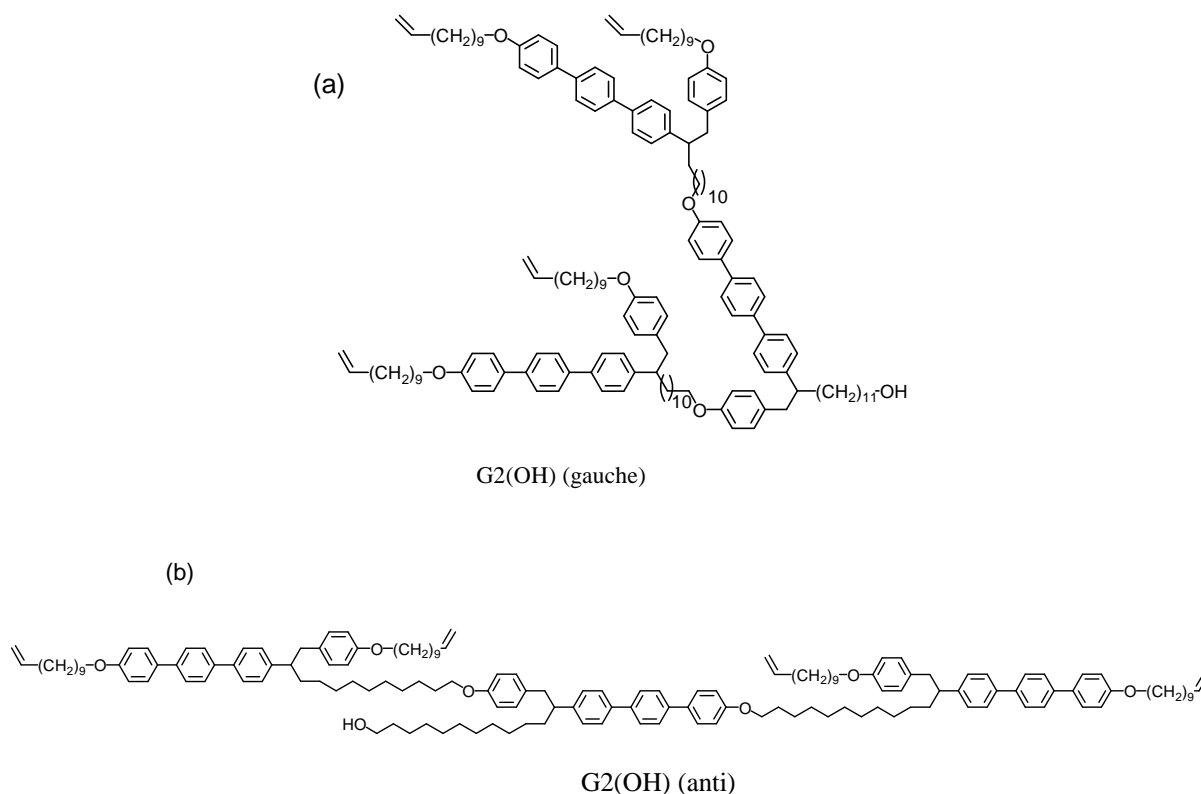


Figure 12 : Exemple d'un dendron de deuxième génération (a) conformation gauche et (b) conformation anti.<sup>44</sup>

Par la suite, ils ont développé trois familles de dendrons contenant des unités internes de répétition de l'éther 3,4-dibenzylique (AB<sub>2</sub>), l'éther 3,5-dibenzylique (AB<sub>2</sub>) et de l'éther 3,4,5-tribenzylique (AB<sub>3</sub>).<sup>46,47</sup> Ils ont également montré que le degré de substitution du benzyle externe (monosubstitué, disubstitué ou trisubstitué par une chaîne alkyle à la périphérie), la génération,<sup>48</sup> la température, ainsi que la nature chimique du point focal<sup>46</sup> (fonctions : alcool, ester ou acide) permettent de moduler la forme des dendrons et de ce fait

l'auto-assemblage en dendrimères supramoléculaires. Ces dendrimères développent alors des phases colonnaires et/ou cubiques (Figure 13).

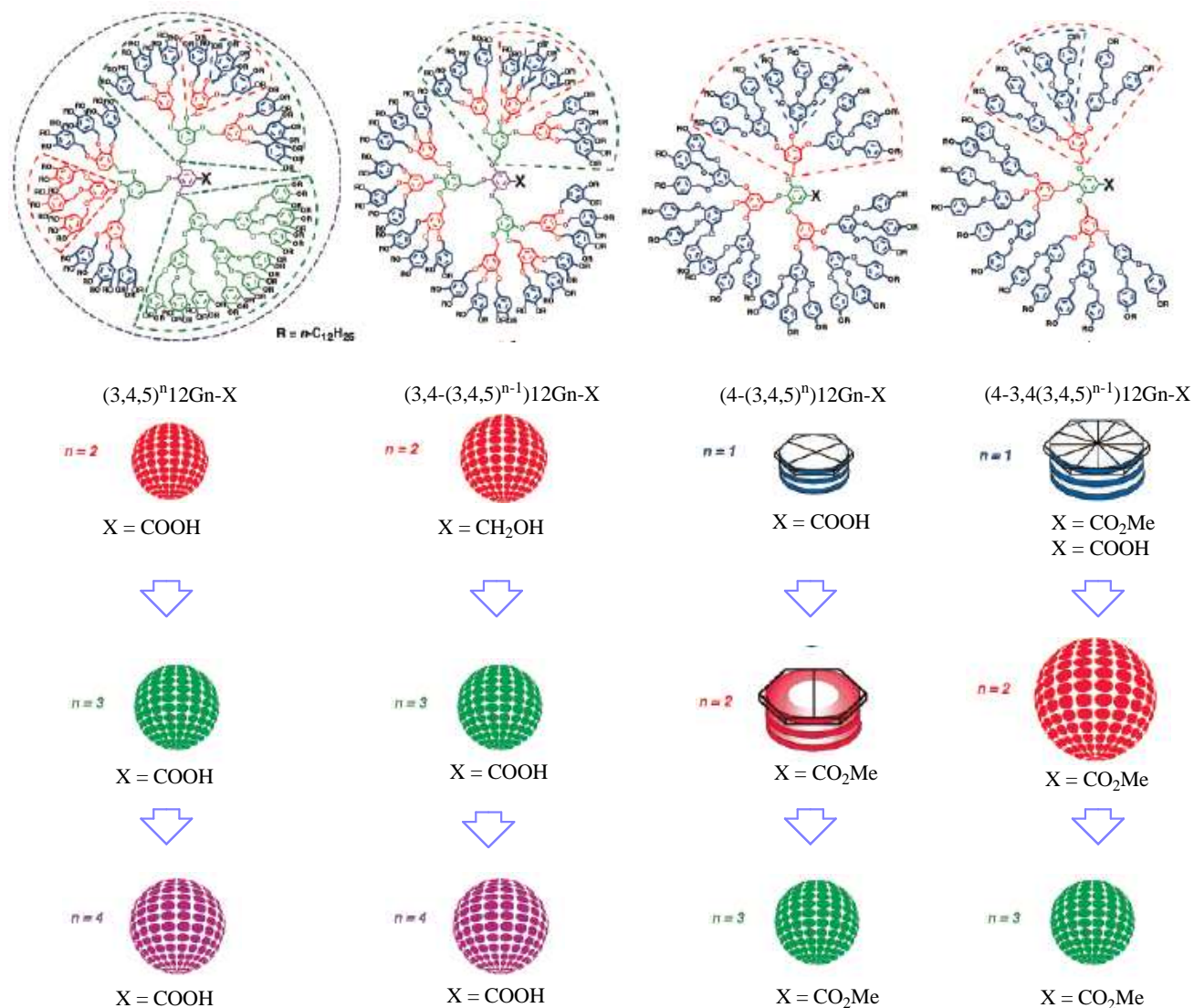


Figure 13 : Exemples de changement de conformation du dendrimère supramoléculaire  $AB_3$  3,4,5-trisubstitué en fonction du nombre de génération et du degré de substitution du benzyle externe.<sup>46</sup>

Percec<sup>46</sup> proposa un schéma représentatif de l'auto-assemblage des monodendrons en forme de disques plats ou coniques, en dendrimères supramoléculaires développant des phases colonnaires hexagonales ou cubiques (Figure 14).

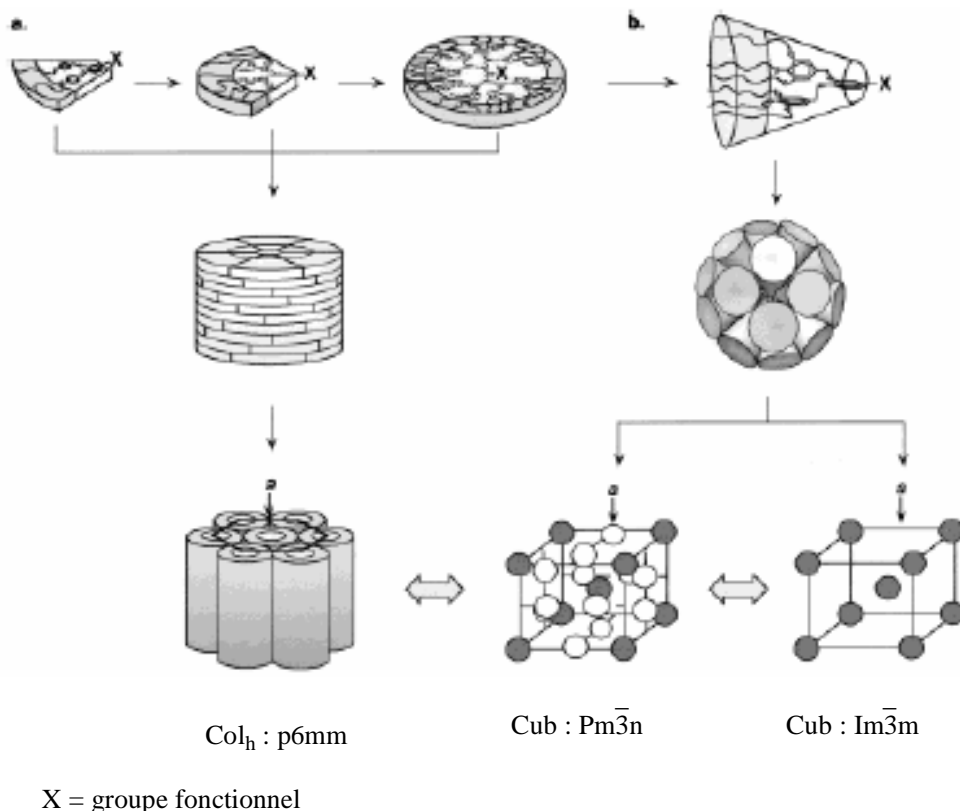


Figure 14 : Représentation schématique de l'auto-assemblage des dendrons en phases colonnaires (a) ou cubiques (b).<sup>46</sup>

Meijer et *al.*<sup>49</sup> ont obtenu des phases smectiques A en fonctionnalisant des dendrimères poly(propylène)imines. Ils ont constaté que la taille de la molécule double en augmentant la génération, mais que la distance interlamellaire reste inchangée. Ils ont proposé le modèle d'organisation illustré dans la Figure 15.

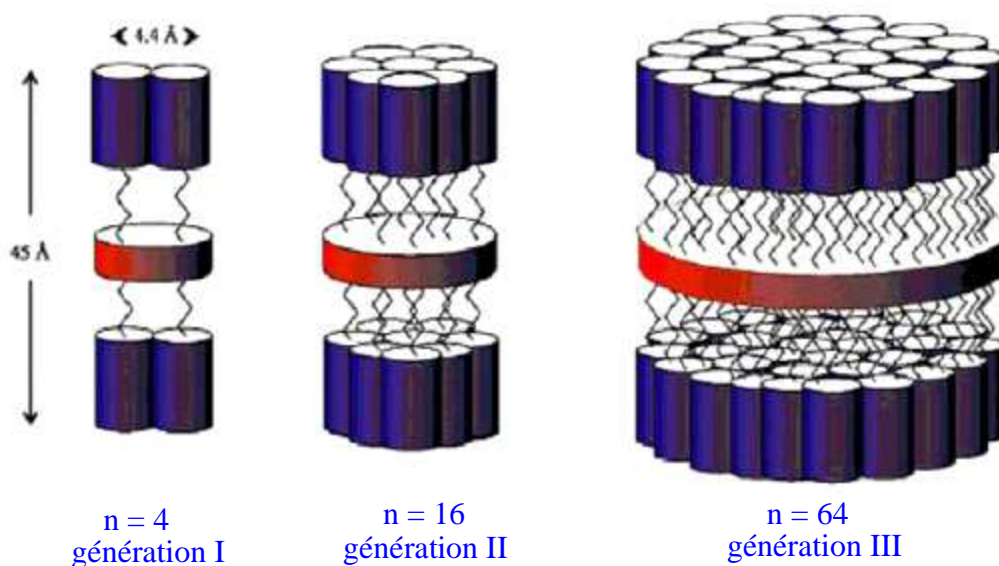


Figure 15 : Modèles d'organisation de dendrimères PPI mésomorphes proposés par Meijer et *al.*<sup>49</sup>

La Figure 15 montre que l'échafaudage dendritique est flexible et que la partie périphérique de par les interactions entre groupes mésogènes induit une déformation du coeur conduisant à la forme finale du dendrimère. Cette proposition a été validée par des calculs d'aires moléculaires<sup>31,33</sup> réalisés par Donnio et Serrano sur les dendrimères de type PAMAM fonctionnalisés par des groupements esters.<sup>30</sup> Des mesures aux rayons X ont permis de confirmer l'arrangement lamellaire de la phase smectique A. Le modèle d'organisation de ces molécules est présenté sur la Figure 16.

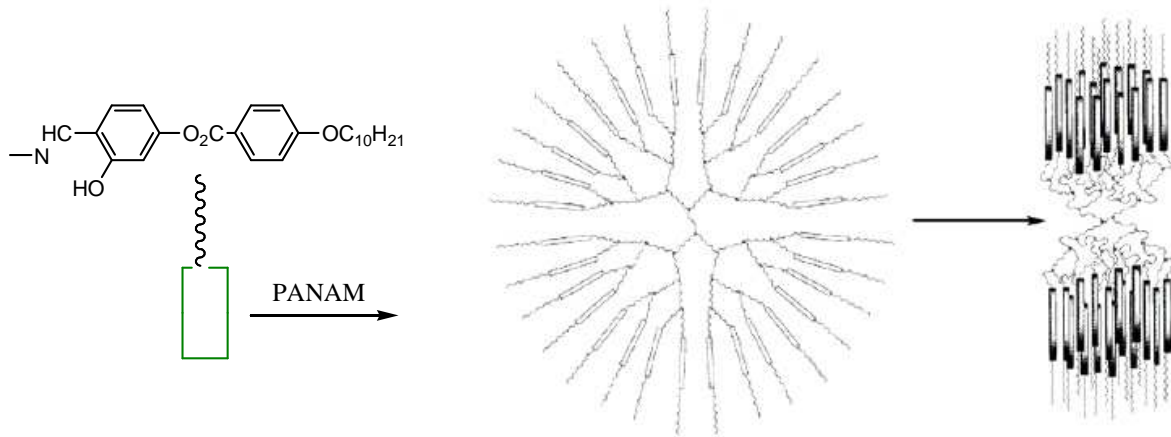
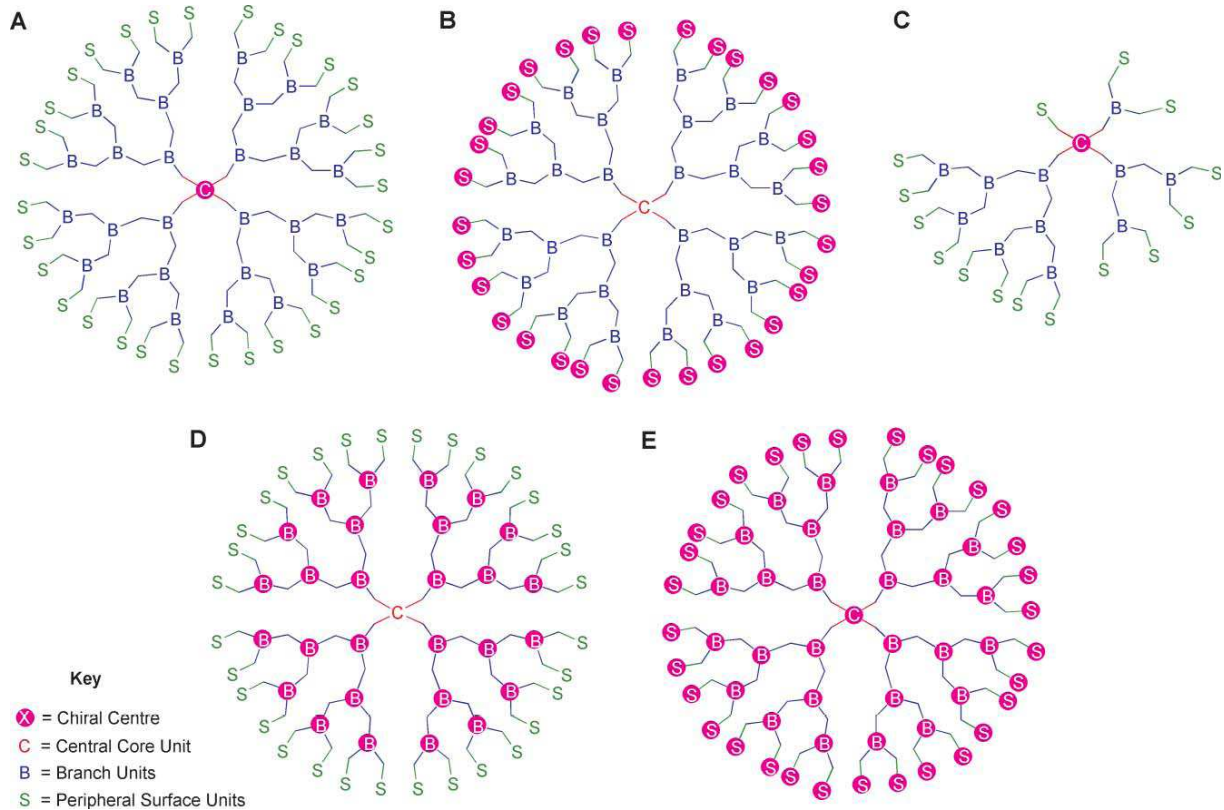


Figure 16 : Modèle de l'organisation lamellaire du dendrimère PAMAM possédant une chaîne aliphatique en périphérie.

### 1.2.3 Les dendrimères ferroélectriques

Dans la littérature, les dendrimères chiraux sont classés dans les catégories suivantes (Figure 17) :<sup>50</sup>

- (a) les dendrimères possédant un noyau chiral et des branches achirales
- (b) les dendrimères possédant des groupes extérieurs périphériques chiraux
- (c) les dendrimères possédant un noyau substitué de différentes branches
- (d) les dendrimères comportant des unités embranchées chirales
- (e) les dendrimères incorporant un noyau chiral, des unités embranchées chirales et des groupes extérieurs périphériques optiquement actifs.



**Figure 17 : Représentations schématiques des divers types de dendrimères chiraux : (A) un noyau central chiral, (B) unités chirales sur la surface, (C) noyau achiral couplé aux branches constitutionnellement différentes, (D) unités à embranchement chirales et (E) unités chirales au noyau, aux branches et à la surface périphérique.<sup>50</sup>**

La découverte de la ferroélectricité dans les phases  $SmC^*$  en 1975 a conduit à un nouvel effet électrooptique induit par un couplage linéaire entre la polarisation électrique permanente des molécules et le champ électrique d'adressage. Les cristaux liquides ferroélectriques permettent une réduction d'au moins 3 ordres de grandeur du temps de commutation par rapport aux nématiques traditionnels, et permettent l'obtention d'états stables permanents utilisés pour des effets à mémoire (stabilisation par effet de surface pour les cellules de faible épaisseur et stabilisation en courant alternatif pour les cellules de faible et moyenne épaisseur). Un tel ordre polaire fait d'eux des candidats potentiels pour l'obtention de propriétés en optique non-linéaire (applications dans les télé-communications).

Hult *et al.* furent les premiers à obtenir des dendrimères ferroélectriques  $SmC^*$  en 1998.<sup>51,52</sup> Ils ont synthétisé des dendrimères jusqu'à la troisième génération en utilisant des unités mésogènes chirales liquides-cristallines à la périphérie (Figure 18a). La première génération présente uniquement une phase  $SmC^*$  tandis que la deuxième ainsi que la troisième génération présentent quatre mésophases ( $SmA^*$ ,  $SmC^*$  et deux phases smectiques non identifiées). Ils montrèrent que les propriétés ferroélectriques sont indépendantes de la génération. Par la suite, ils ont synthétisé des dendrimères de deuxième génération avec des unités mésogènes qui possèdent un groupe nitro accepteur d'électron placé perpendiculairement à l'axe de la molécule (Figure 18b).<sup>53</sup> Des phases  $SmA^*$  et  $SmC^*$  ainsi que des propriétés d'optiques non-linéaires ont été observées.

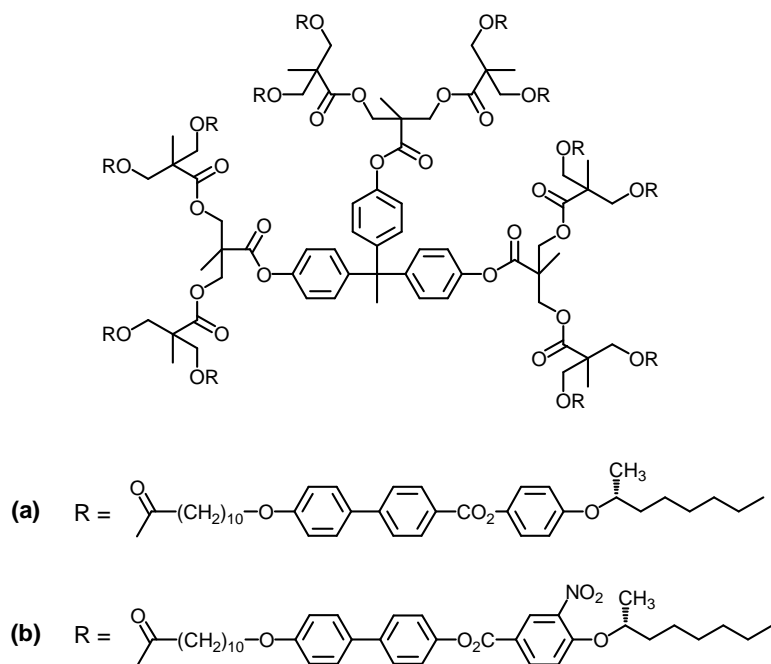
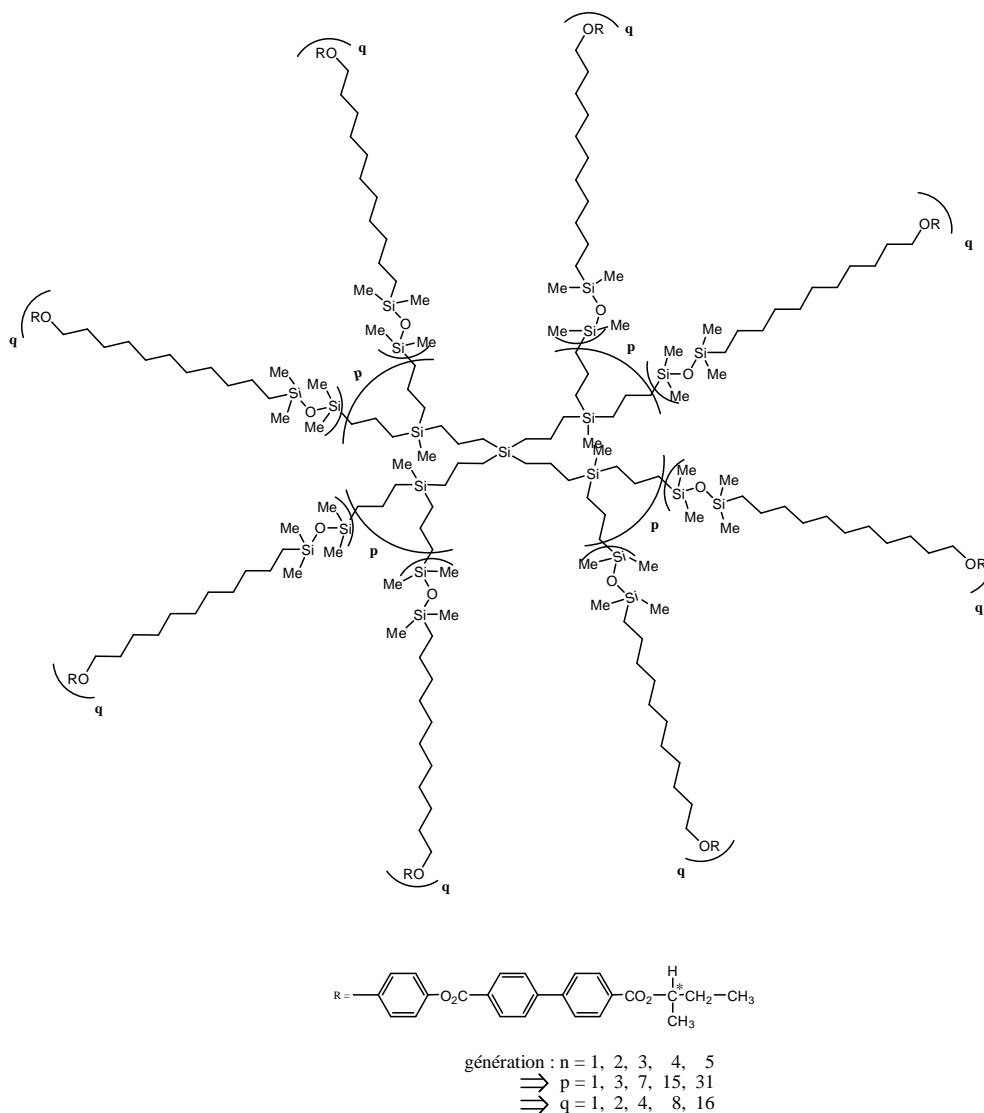


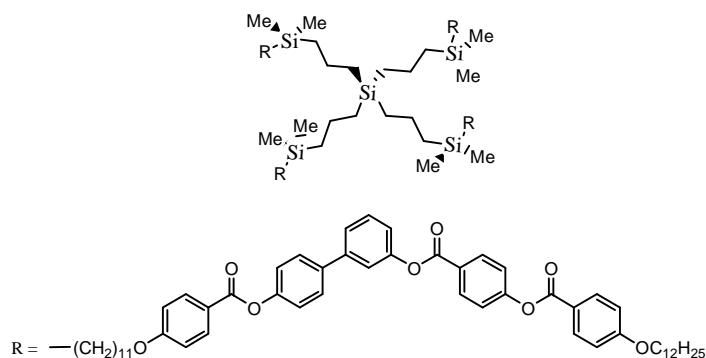
Figure 18 : Dendrimères liquides-cristallins ferroélectriques synthésés par Hult *et al.*<sup>52, 53</sup>

En 2001, Shibaev *et al.*<sup>54</sup> ont synthésés des dendrimères carbosilanes fonctionnalisés avec des unités mésogènes dérivées de l'éthyle (S)-lactate contenant trois phényles en position terminale (Figure 19). De la première à la troisième génération, des phases SmA\* et SmC\* ont été observées, tandis que la quatrième et la cinquième génération forment des phases colonnaires rectangulaires. L'accroissement de la génération conduit à une diminution de la polarisation spontanée et à une augmentation du temps de commutation, attribuant à ces dendrimères des propriétés d'interrupteurs similaires à celles des polymères classiques.<sup>55</sup>



**Figure 19 : Dendrimères carbosilanes liquides-cristallins ferroélectriques synthésés par Shibaev *et al.*<sup>54</sup>**

Tschierske *et al.*<sup>56</sup> furent les premiers à synthétiser un dendrimère ferroélectrique possédant des unités mésogènes coudées fixées à un coeur dendritique carbosilane (Figure 20).



**Figure 20 : Dendrimères carbosilanes liquides-cristallins ferroélectriques synthésés par Tschierske *et al.*<sup>56</sup>**

Des codendrimères dérivés de DAB et fonctionnalisés avec des unités mésogènes chirales et achirales en position terminale ont été étudiés par Serrano *et al.*<sup>57</sup> (Figure 21a). Ils ont constaté que l'introduction d'un nombre limité de chaînes terminales chirales permet la stabilisation de la phase SmC\*, et qu'un grand nombre de chaînes (à partir de 75%) provoque la disparition de la mésophase (Figure 21b). Ces composés développent aussi une phase SmA\* à haute température. Les codendrimères chiraux présentent des propriétés ferroélectriques faibles dues à la haute viscosité de la phase SmC\*. La commutation a été détectée seulement dans les codendrimères ayant un nombre restreint d'unités mésogènes chirales.

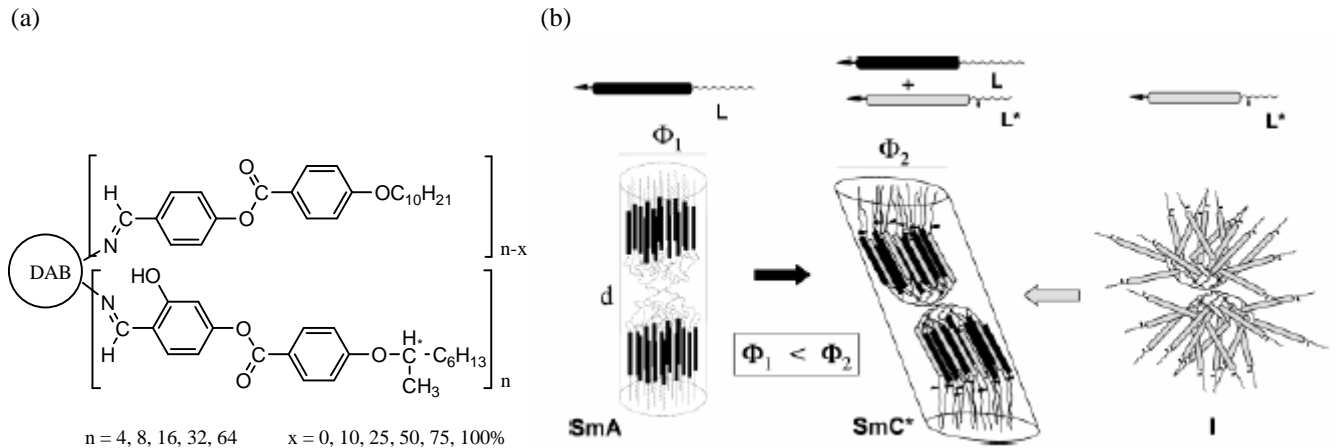


Figure 21 : (a) Dendrimères liquides-cristallins ferroélectriques dérivés de DAB et (b) représentation schématique des phases SmA\*, SmC\* et I (liquide isotrope) des codendrimères synthétisés par Serrano *et al.*<sup>57</sup>

## 1.3 Le fullerène

### 1.3.1 Généralités

Jusqu'à la découverte des fullerènes, on ne connaissait que deux formes allotropiques du carbone : le diamant et le graphite. En 1985, Kroto, Curl et Smalley découvrent une molécule constituée de 60 atomes de carbone ( $\text{C}_{60}$ ). En raison de sa ressemblance avec les dômes géodésiques réalisés par l'architecte Richard Buckminsterfullerène dans les années 60, ils nommèrent le  $\text{C}_{60}$  "buckminsterfullerène". Les fullerènes présentent une grande variété de tailles et de morphologies. Ainsi, il existe diverses molécules carbonées dont le  $\text{C}_{60}$ , le  $\text{C}_{70}$ , le  $\text{C}_{76}$ , le  $\text{C}_{78}$ , le  $\text{C}_{80}$  et le  $\text{C}_{84}$ .<sup>58,59</sup> Le  $\text{C}_{60}$  est le plus stable et le plus abondant des fullerènes (85%). Il est formé de 12 pentagones et de 20 hexagones, chaque pentagone étant entouré de 5 hexagones. La faible délocalisation des électrons  $\pi$  permet l'existence de deux types de liaisons bien distinctes (Figure 22) :

- Les liaisons doubles (au nombre de 30), appelées aussi liaisons [6,6] qui sont situées à la jonction de deux hexagones et ont une longueur de 1,355 Å.
- Les liaisons simples (au nombre de 60), appelées [5,6] qui sont situées à la jonction d'un pentagone et d'un hexagone et ont une longueur de 1,467 Å.

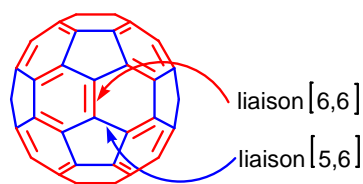


Figure 22 : Fullerène  $C_{60}$ .

Le  $C_{60}$  a un diamètre interne d'environ  $7,14 \text{ \AA}$ .<sup>60</sup> Cette localisation des doubles liaisons dicte la réactivité chimique du  $C_{60}$ . Chaque hexagone possède le caractère d'un cyclohexatriène alors que chaque pentagone peut être assimilé au [5]radialène (Figure 23).

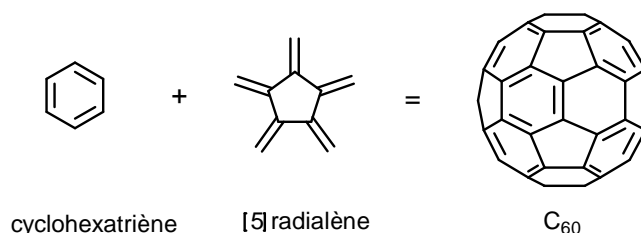


Figure 23 : Le  $C_{60}$  en tant que combinaison de cyclohexadiène et de [5] radialène.

Une des propriétés intéressantes du  $C_{60}$  est sa capacité d'accepter jusqu'à 6 électrons et ceci par étapes distinctes et électrochimiquement réversibles.<sup>61</sup> Le  $C_{60}$  est donc un bon électrophile et peut être le siège de réactions d'additions nucléophiles. Cependant, le  $C_{60}$  est insoluble dans les solvants polaires (tels que l'acétonitrile, l'acétone, les alcools) et très faiblement soluble dans les alcanes comme le pentane et l'hexane. Par contre, les dérivés aromatiques sont relativement de bons solvants.<sup>62</sup> Depuis les années 90, les chimistes se sont intéressés à sa fonctionnalisation afin de contourner tous ces problèmes (Figure 24).

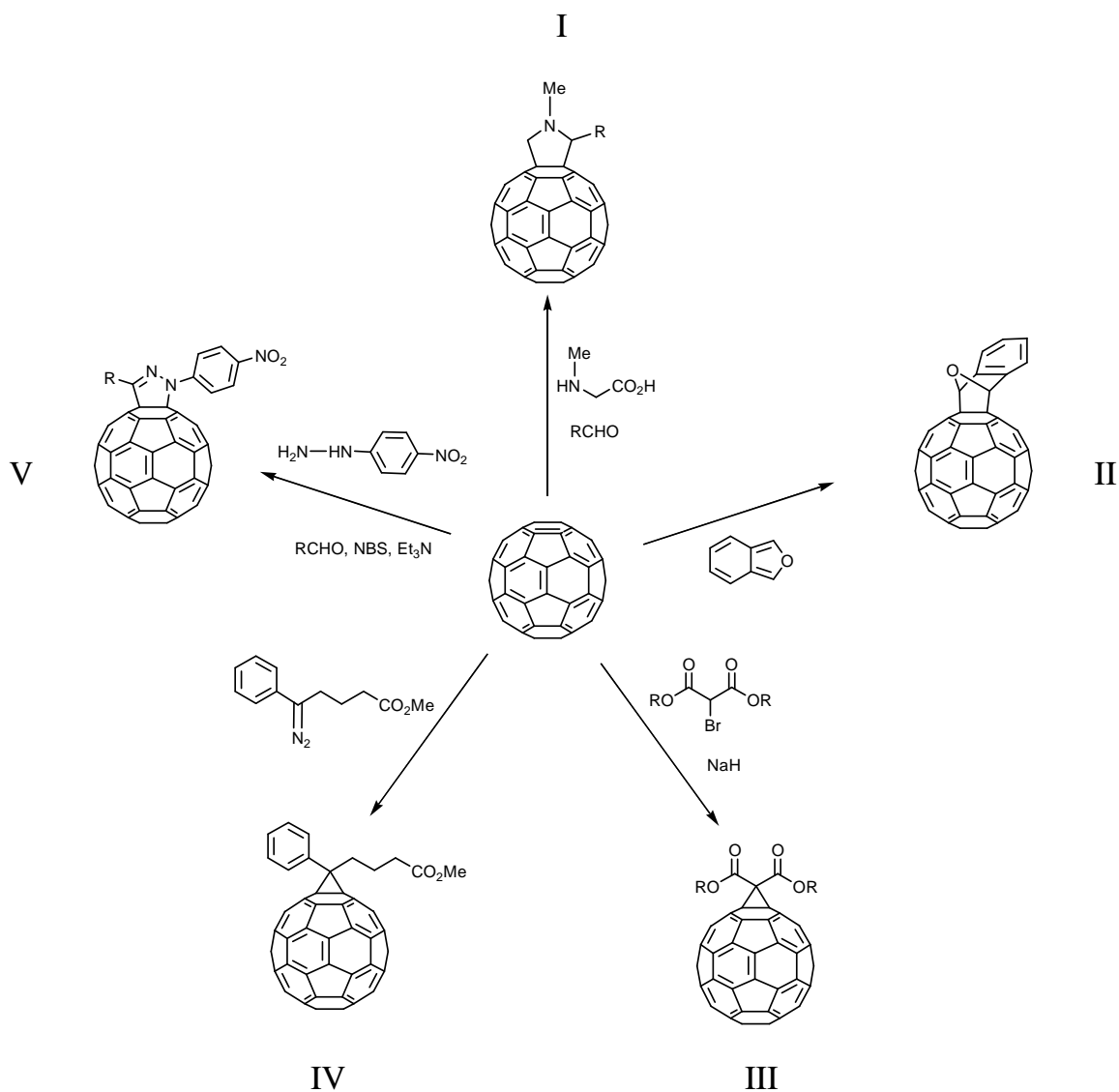


Figure 24 : Exemples de fonctionnalisation du  $C_{60}$ .<sup>63-64</sup>

La réaction de Prato (réaction I) est une réaction de cycloaddition [3+2] à partir des ylures d'azométhine qui sont des dipôles-1,3 très réactifs.<sup>63,65</sup> Ces ylures sont générés in situ après décarboxylation de sels d'imminium formés par condensation d'acides aminés sur des aldéhydes. Ces derniers vont réagir sur le  $C_{60}$  pour former des fulléropyrrolidines (Figure 25).

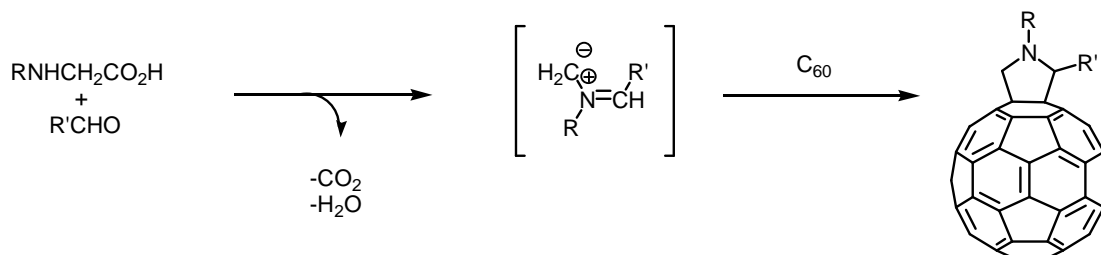


Figure 25 : Réaction de Prato.<sup>63,65</sup>

Les réactions II<sup>66</sup> et IV<sup>67</sup> sont respectivement des cycloadditions [4+2] et 1,3-dipolaire.

La réaction de Bingel (réaction III) est une addition nucléophile sur une double liaison suivie d'une élimination ; elle conduit à des méthanofullerènes.<sup>68</sup> La déprotonation par NaH ou DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) d'un haloester ou d'une halocétone génère in situ la formation d'un carbanion. Le carbanion s'additionne sur le C<sub>60</sub> pour donner un intermédiaire de type RC<sub>60</sub><sup>-</sup> qui après une réaction de substitution nucléophile intramoléculaire suivie du départ de l'ion halogénure conduit à un méthanofullerène. L'addition nucléophile se fait sur une liaison [6-6] (Figure 26).

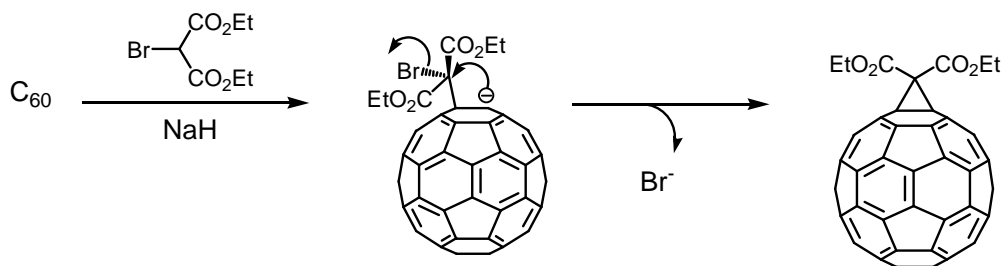


Figure 26 : Réaction de Bingel.<sup>68</sup>

La réaction de Langa [2+3] (réaction V) est l'une des réactions de cycloaddition qui connaît un essor important.<sup>64</sup>

Une étude détaillée de la réactivité du fullerène fut réalisée par Hirsch.<sup>69</sup>

De nombreuses applications biologiques<sup>70-75</sup> sont en cours sur l'utilisation du fullerène. De plus, du fait de sa structure sphérique, le C<sub>60</sub> présente une grande réactivité dont l'enjeu est le contrôle de sa mono- ou polyfonctionnalisation. L'un des objectifs majeur dans la chimie du C<sub>60</sub> est l'obtention d'adduits bien définis, stables et complètement caractérisés.

### 1.3.2 Les fullérodendrimères

Les dendrimères contenant des fullerènes sont appelés fullérodendrimères. Le greffage d'un dendron sur le C<sub>60</sub> empêche l'agrégation et permet de ce fait une meilleure solubilité du C<sub>60</sub>.

En 1993, Wooley et *al.*<sup>76</sup> ont décrit la synthèse du premier dendrimère porteur d'un fullerène (Figure 27). La monoaddition permet non seulement de conserver les propriétés électroniques du C<sub>60</sub>, mais aussi d'en augmenter la solubilité.

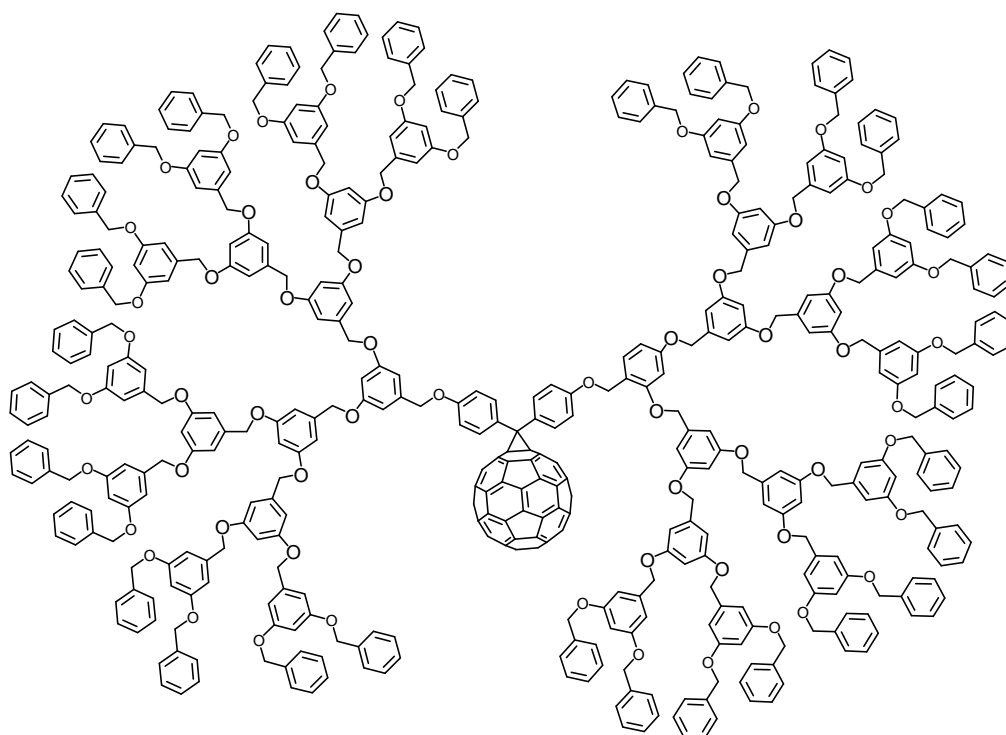


Figure 27 : Le premier dendrimère contenant du C<sub>60</sub>.<sup>76</sup>

Nierengarten *et al.* ont synthétisé des bis-méthanofullerènes mixtes contenant un dendron polybenzyléther de deuxième génération avec des chaînes alkoxy sur les benzyles externes et des dendrons polybenzyléthers contenant des chaînes éthylèneglycoles à la périphérie jusqu'à la quatrième génération (Figure 28).<sup>77</sup> Ils ont modifié l'équilibre hydrophobe-hydrophile de ces dendrimères en changeant la taille des têtes polaires afin d'étudier l'amphiphilie à l'interface air-eau. L'étude des films de Langmuir-Blodgett donne lieu à des étapes de compression et de décompression réversibles, et a indiqué un changement de conformation de la structure dendritique en fonction de la taille des têtes polaires. En augmentant la taille de ces dernières, les composés adoptent une structure plus compacte, les branches dendritiques enveloppant le fullerène.

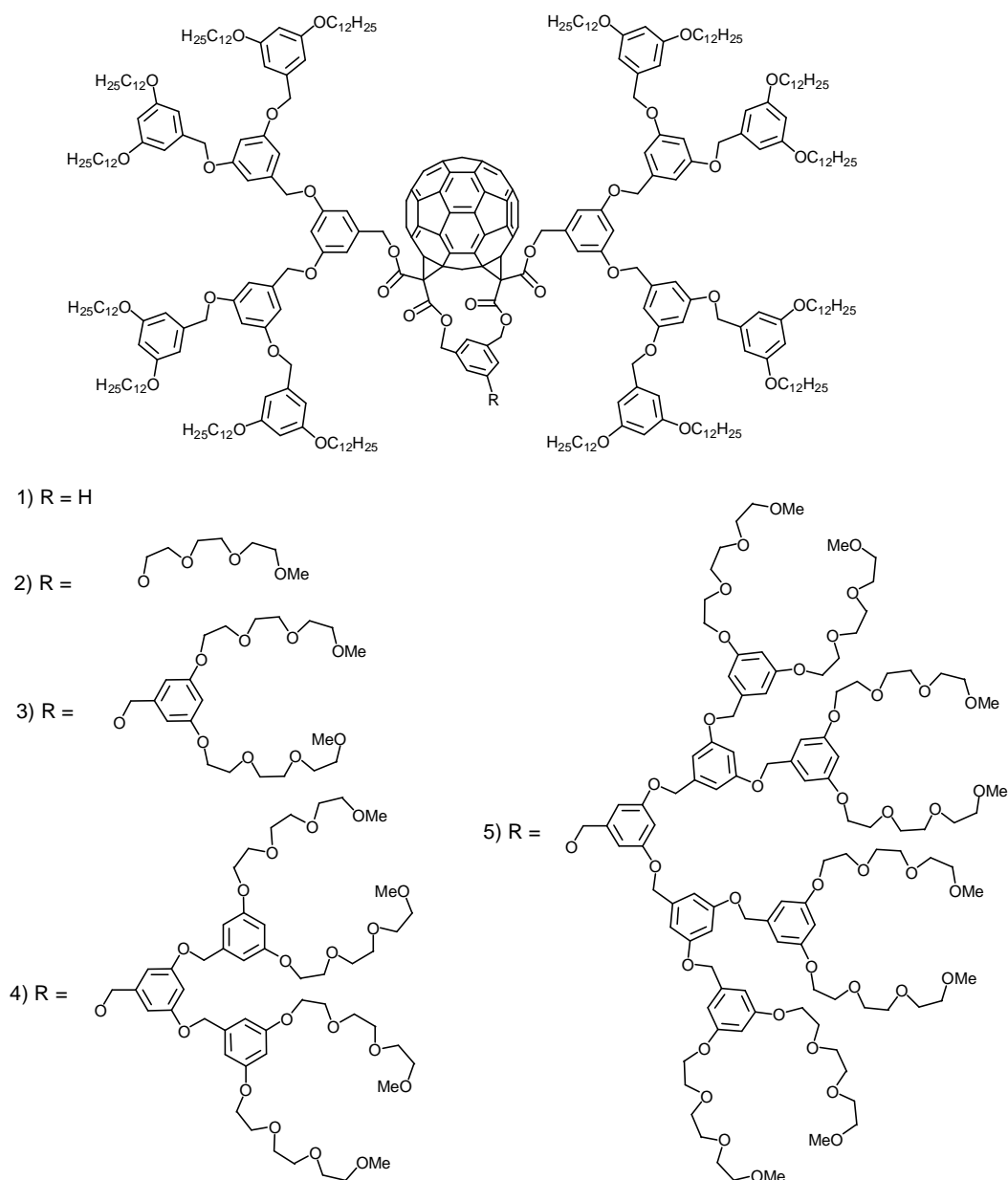
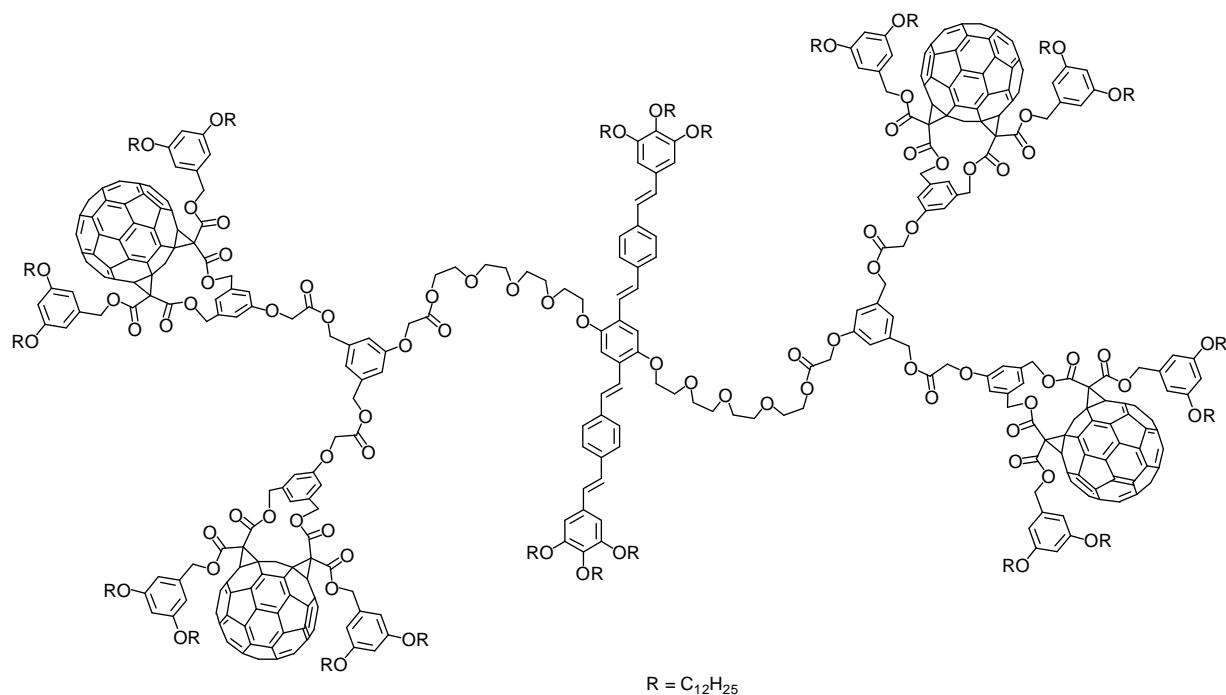


Figure 28 : Fullerodendrimères synthétisés par Nierengarten *et al.*<sup>77</sup>

Ce même groupe a étudié les propriétés photophysiques de dendrimères jusqu'à la quatrième génération dans des solvants de polarité croissante (toluène, dichlorométhane et benzonitrile).<sup>78</sup> Ces dendrimères présentent des branches dendritiques polaires contenant des unités bis-méthanofullerènes à leur périphérie et au coeur un oligophénylènevinylène (OPV) (Figure 29). Quelque soit le solvant, un transfert d'énergie de l'état singulet de l'OPV vers l'état singulet du C<sub>60</sub> a lieu pour tous les dendrimères. Cependant, en augmentant la taille des dendrimères, le transfert d'électron devient plus difficile à cause de l'isolement du noyau central d'OPV par les branches dendritiques. L'architecture dendritique peut donc non seulement isoler l'unité centrale mais elle peut également influencer ses propriétés. Pour un solvant donné, le transfert d'électron diminue lorsque la taille du dendrimère augmente du fait de l'isolement progressif du donneur d'électron.



**Figure 29 : Fullerodendrimère de deuxième génération synthétisé par Nierengarten et al.<sup>78</sup>**

Ils ont aussi préparé des dimères de première et de deuxième générations de fullerodendrons liés par quatre liaisons hydrogènes, permettant de ce fait d'obtenir des structures supramoléculaires contenant deux ou dix fullerènes (Figure 30).<sup>79</sup> Grâce au choix judicieux de ces composés moléculaires, de nouvelles propriétés intéressantes peuvent être envisagées comme par exemple des processus photoinduits entre dimères.

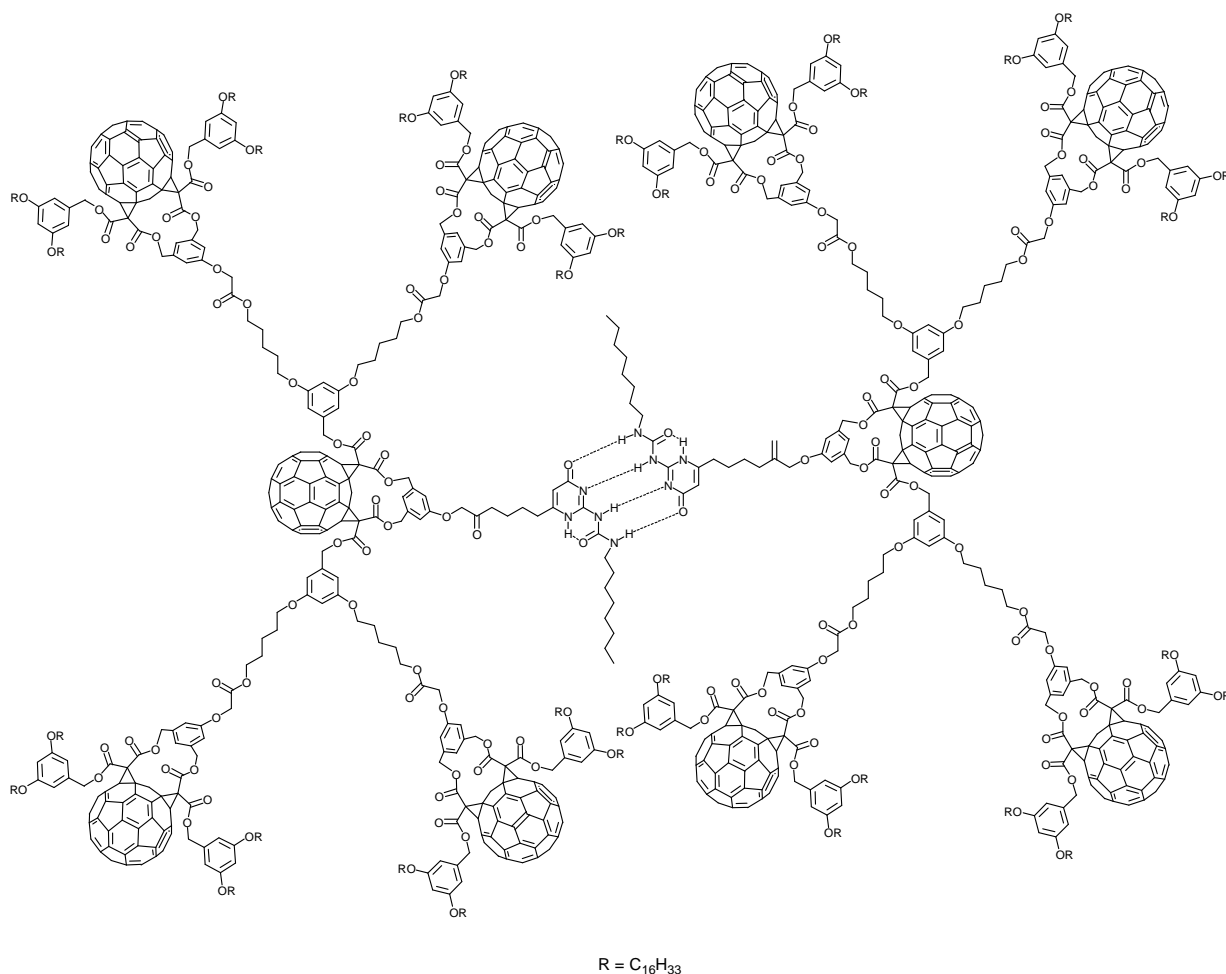


Figure 30 : Auto-assemblage de deux fullerodendrimères de deuxième génération.<sup>79</sup>

### 1.3.3 Les dendrimères cristaux liquides du fullerène

Le premier exemple de cristal liquide thermotrope contenant du fullerène a été décrit par Deschenaux et Chuard<sup>80</sup> en 1996 (Figure 31). Ils ont fonctionnalisé le C<sub>60</sub> avec un malonate mésomorphe contenant deux groupements cholestéryles via une réaction de Bingel. Le malonate présente des phases smectique A, nématique chirale et une phase bleue, tandis que le méthanofullerène présente uniquement une phase smectique A monotrope.

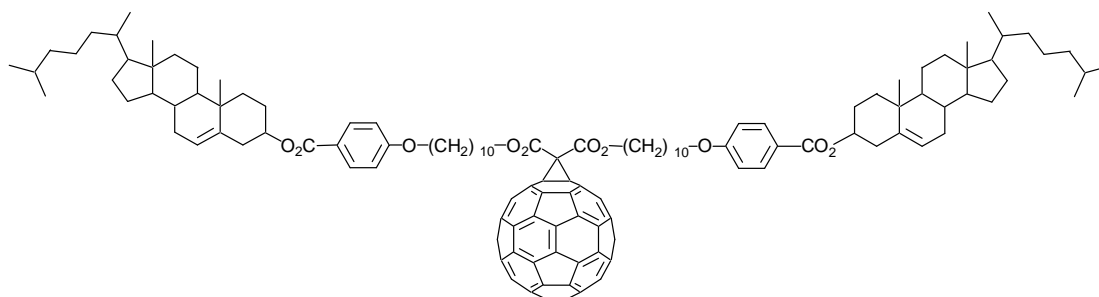


Figure 31 : Premier méthanofullerène mésomorphe synthétisé par Deschenaux.<sup>80</sup>

En utilisant deux molécules du dérivé cyclotrivéatrylène (CTV), Nierengarten et *al.*<sup>81</sup> ont formé un complexe d'inclusion avec le C<sub>60</sub> (Figure 32). Des phases nématique et cubique ont été mises en évidence.

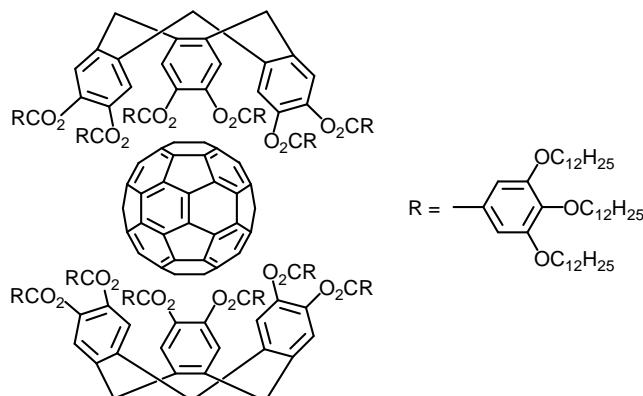


Figure 32 : Dérivé mésomorphe CTV formant un complexe liquide-cristallin avec le C<sub>60</sub>.<sup>81</sup>

Nakurama et *al.*<sup>82,83</sup> ont attaché cinq groupements aromatiques contenant des chaînes alkoxy de différentes longueurs autour d'un pentagone d'une molécule de fullerène. La molécule acquiert ainsi une cavité avec un intérieur aromatique (rouge et bleu, Figure 33-b et c) et une périphérie aliphatique au dessus (gris, Figure 33-d). Des interactions attractives entre le fullerène et les aromatiques d'une molécule voisine favorisent l'empilement des molécules pour former des colonnes. Ces composés présentent des propriétés liquides-cristallines thermotropes (phase colonnaire hexagonale) et lyotropes (phase colonnaire hexagonale et nématique discotique).

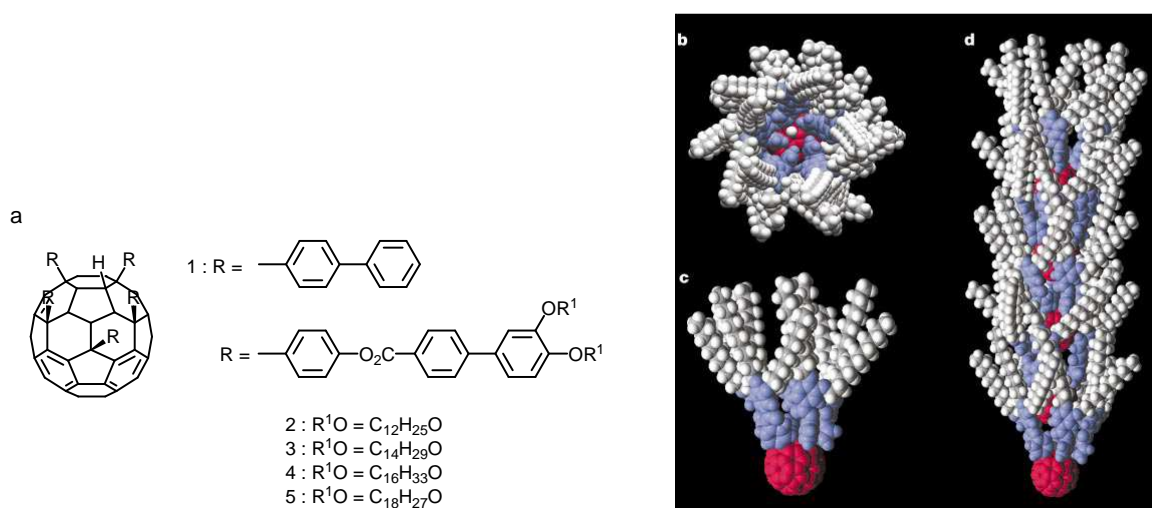


Figure 33 : a : Structure et organisation des fullerènes liquides-cristallins synthétisés par Nakurama et *al.* b : vue de dessus de 2. c : vue de côté de 2. d : vue de face. Code de couleur : rouge : noyau du fullerène; bleu : aromatiques, et gris : chaînes alkyles.<sup>82</sup>

Récemment, Busby et *al.*<sup>84</sup> ont obtenu des phases colonnaires hexagonales avec le C<sub>60</sub> à partir de composés non-mésomorphes. Pour ce faire, le C<sub>60</sub> attaché de manière covalente via la réaction de Bingel à un hexaalkoxytriphenylène est mis en présence de l'hexakis(4-nonylphényl)dipyrazino[2,3-f : 2'3'-h]quinoxalène (PDQ9) en quantité stoechiométrique (Figure 34a). Dans le système colonnaire formé, les composés sont empilés de façon alternative. Chaque colonne étant constituée de quatre dimères et contenant un fullerène situé à l'extérieur (Figure 34b).

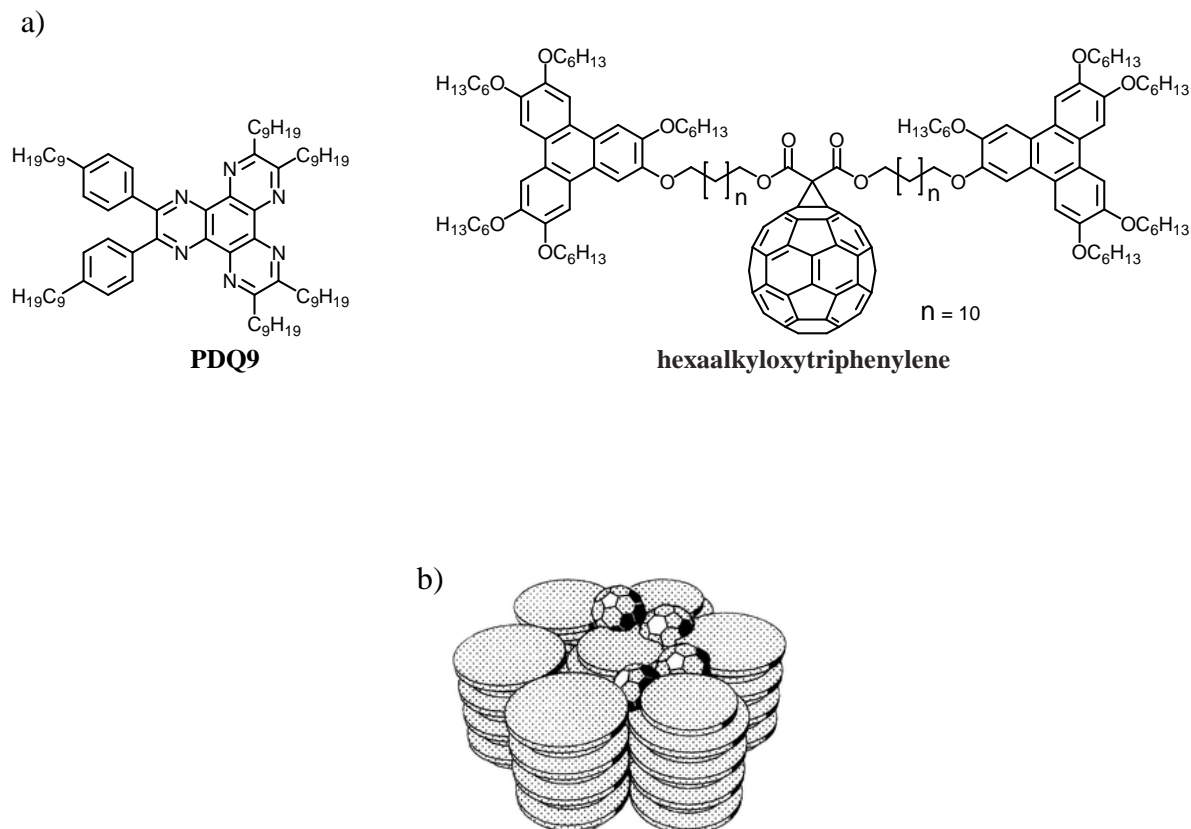
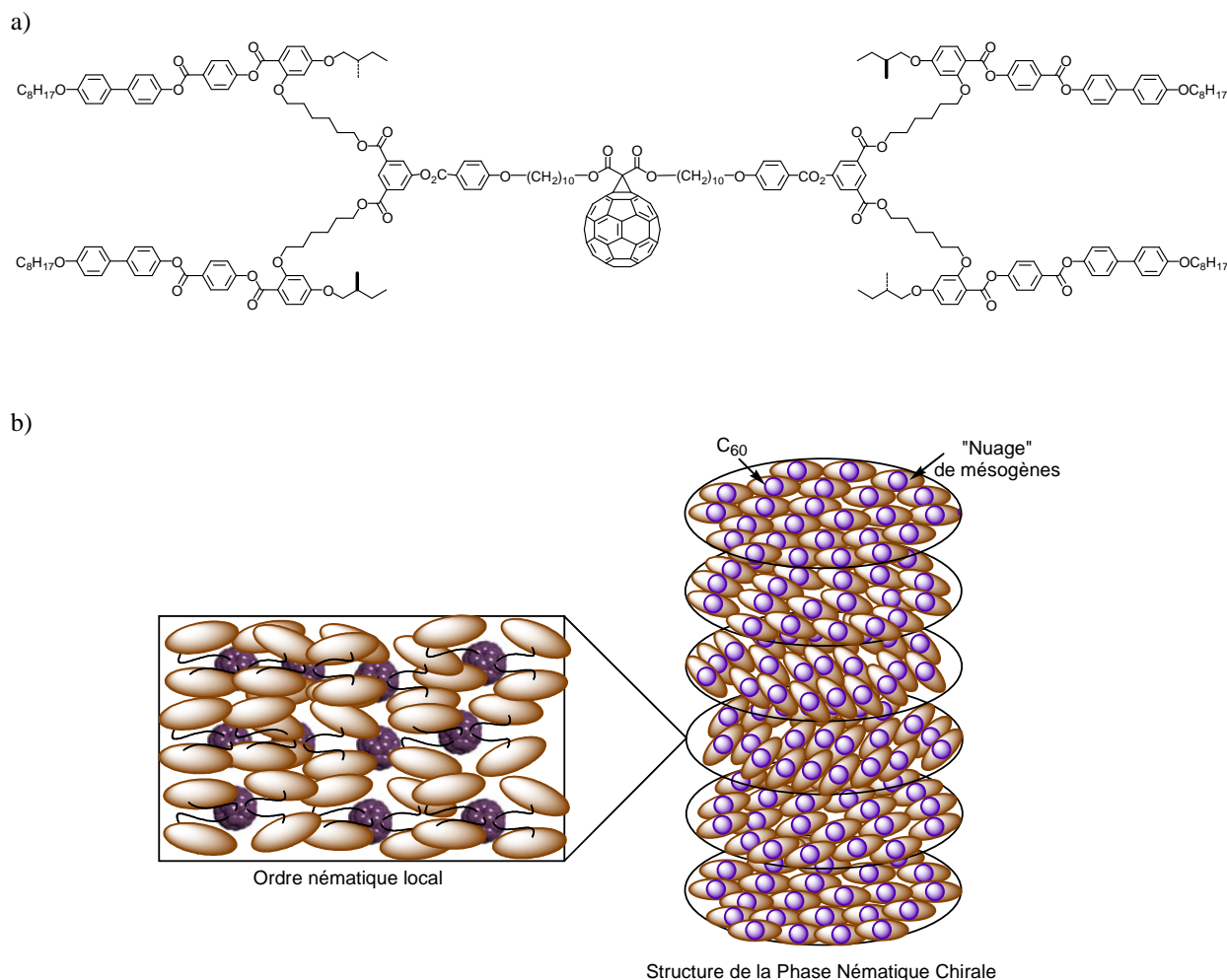


Figure 34 : (a) Structures moléculaires de PDQ9 et de l'hexaalkoxytriphenylene , et (b) organisation de la phase colonnaire hexagonale.<sup>84</sup>

Les premiers cristaux liquides cholestériques contenant du fullerène ont été synthétisés par Deschenaux et *al.*<sup>85,86</sup> Le C<sub>60</sub> a été fonctionnalisé avec un malonate contenant des unités mésogènes chirales à branchements latéraux via une réaction de Bingel (Figure 35). Les méthanofullerènes obtenus jusqu'à la troisième génération possèdent un mésomorphisme identique aux malonates, ce qui démontre que le C<sub>60</sub> composé non-mésogène peut être incorporé sans perturber la structure hélicoïdale.



**Figure 35 : (a) Représentation du méthano fullerène et (b) organisation de la phase  $N^*$  développée par le dendrimère de première génération.**<sup>85</sup>

En 2005, ce même groupe a décrit la synthèse convergente d'une famille de fulléropyrrolidines jusqu'à la quatrième génération en utilisant des groupements cyanobiphényles comme mésogènes (Figure 36).<sup>87</sup> A l'exception de la première génération qui n'est pas mésomorphe, tous les dendrimères ont présenté des phases smectiques A. Les études par diffraction des rayons X ont montré que l'organisation supramoléculaire dépendait de la génération. Pour le dendrimère de deuxième génération, l'organisation au sein des couches smectiques est essentiellement gouvernée par des facteurs stériques : tous les cyanobiphényles d'une même molécule pointent dans la même direction et permettent ainsi l'arrangement des molécules en bicouches (Figure 36a). Pour les dendrimères de hautes générations (troisième et quatrième), l'organisation est gouvernée par le dendrimère, ceci est en accord avec les modèles décrits par Meijer<sup>49</sup> et Guillon<sup>32</sup> : le  $C_{60}$  et le cœur du dendrimère vont se placer au centre de la couche et les unités mésogènes vont s'étendre de part et d'autre (Figures 36b et 36c). Des mesures électrochimiques ont montré que l'utilisation d'un noyau pyrrolidine comme moyen de fixer un dendrimère mésomorphe sur le fullerène permet d'obtenir des composés stables électrochimiquement.

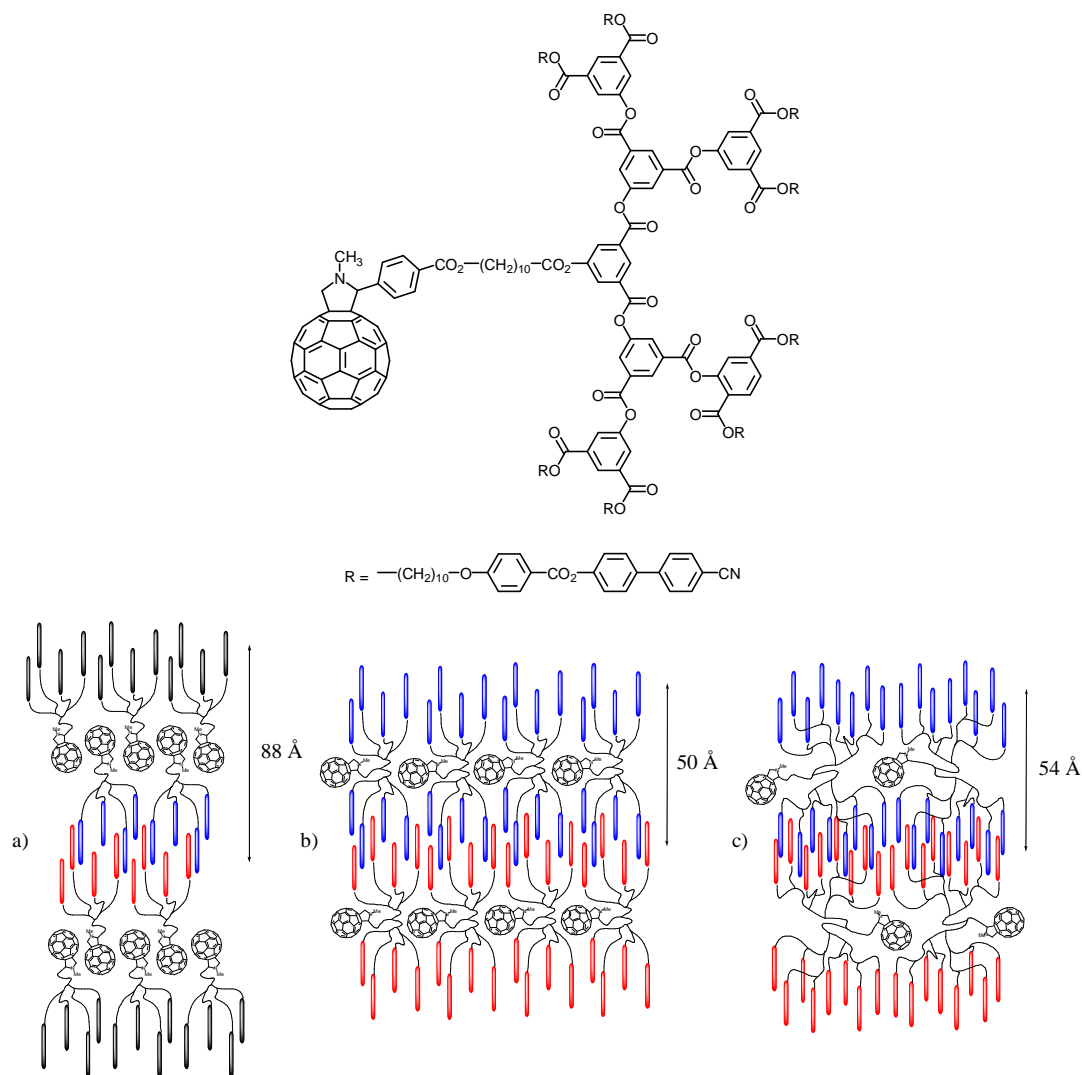


Figure 36 : Représentation du fulléropyrrolidine de troisième génération et organisations des fulléropyrrolidines G2 (a), G3 (b) et G4 (c) dans la phase  $S_A$ .<sup>87</sup>

## 1.4 Conclusion

Depuis la découverte des dendrimères, de nombreuses études ont été consacrées à l'obtention d'une variété de molécules aux propriétés et aux applications diverses (électrochimie, photochimie, pharmacologie, de molécules bioactives utiles dans la biologie et de cristaux liquides). L'architecture dendritique fait d'eux des macromolécules particulières au niveau du comportement mésomorphe. En effet, les propriétés mésomorphes peuvent être contrôlées en modifiant les composants dendritiques à différents niveaux : cœur, branches et point focal.

L'incorporation du fullerène dans des dendrimères a permis non seulement d'augmenter sa solubilité dans divers solvants, mais aussi de le fonctionnaliser. La fonctionnalisation du  $C_{60}$  reste un enjeu majeur en raison des nombreuses et importantes propriétés manifestées par les dérivés organiques obtenus dans divers domaines tels que les matériaux organiques, l'utilisation de l'énergie solaire (photovoltaïque), la biologie et la médecine.

## 2 But du travail

Le but de cette thèse est la conception de nouveaux dendrimères mésomorphes contenant du fullerène, ainsi que l'étude de leurs propriétés thermiques et mésomorphes. Ce travail est divisé en trois parties :

Dans la première partie, nous allons synthétiser des dendrons polybenzyléthers selon la méthode convergente. Notre objectif sera d'obtenir des méthanofullerènes colonnaires à partir de précurseur malonate mésomorphes. Pour ce travail, nous nous sommes basés sur les travaux de Percec et *al.*, qui ont obtenu des dendrons polybenzyléthers colonnaires et/ou cubiques.

Dans la deuxième partie, notre objectif sera de synthétiser des méthanofullerènes qui présentent des propriétés ferroélectriques. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes référés aux travaux de Hult et *al.* Ils ont obtenu des dendrimères ferroélectriques à partir d'unités mésogènes chirales liquides-cristallines à la périphérie.

Dans la troisième partie, nous allons synthétiser des méthanofullerènes non-symétriques contenant un dendron polybenzyléther et un dendron à chaînes alkyles chirales. Ces molécules sont obtenues à partir des travaux réalisés dans les deux premiers chapitres. Nous analyserons les relations entre la structure et les propriétés liquides-cristallines en fonction de la génération.

Toutes les molécules ont été caractérisées par RMN. L'analyse élémentaire ainsi que la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ont permis de vérifier la pureté. Les mesures d'absorption UV-Visible ont été réalisées sur tous les méthanofullerènes synthétisés, afin de confirmer l'addition du C<sub>60</sub> sur les précurseurs malonates. Trois méthodes d'analyse ont permis l'identification des propriétés des cristaux liquides :

- ❖ le microscope à lumière polarisée.
- ❖ l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).
- ❖ la diffraction des rayons X aux petits angles de Bragg (SAXS).

### **3 Méthanofullerènes contenant des dendrons polybenzyléthers**

### 3.1 Introduction

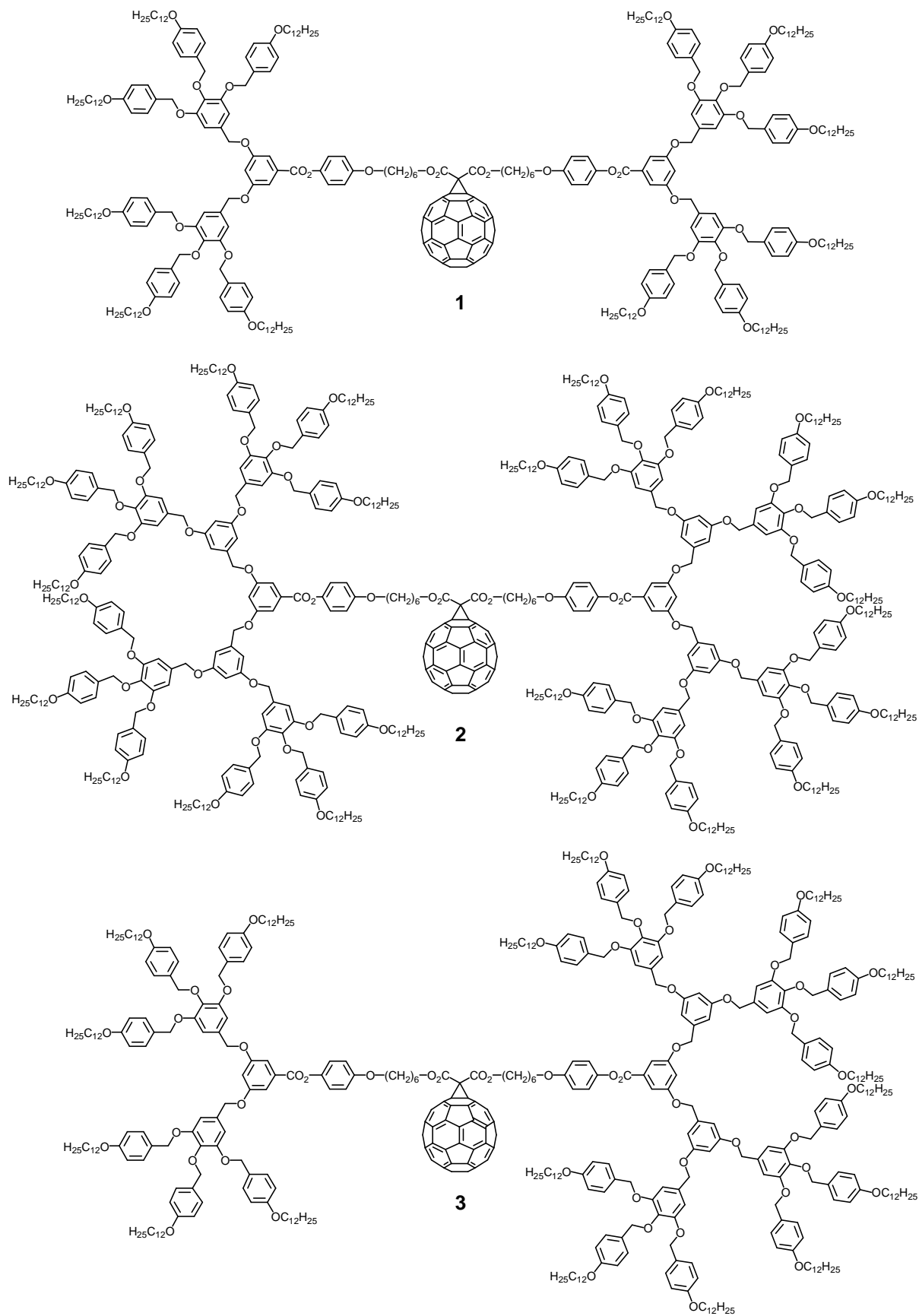
Dans la littérature, trois synthèses de cristaux liquides thermotropes colonnaires contenant du fullerène ont été décrites. Les phases colonnaires ont été obtenues par :

- 1) inclusion du fullerène dans des porphyrines dendritiques mésomorphes.<sup>88</sup>
- 2) empilement alternatif de deux composés non-mésomorphes (Introduction, paragraphe 1.3.3).<sup>84</sup>
- 3) interactions covalentes, sans précurseurs dendritiques (Introduction, paragraphe 1.3.3).<sup>82, 83</sup>

A ce jour, il n'existe aucun fullerène colonnaire synthétisé à partir de précurseurs dendritiques mésomorphes.

Nous nous sommes donc intéressés à la synthèse de dendrimères colonnaires thermotropes contenant du fullerène. Nous avons utilisé comme précurseurs liquides-cristallins des malonates. La synthèse des malonates a été réalisée à partir de dendrons polybenzyléthers  $[4-3,4,5-(3,5)^n-1]12G_n$  de deuxième et troisième génération ( $n = 2, 3$ ), qui forment des phases colonnaires et/ou cubiques. Ces dendrons ont été décrits par Percec<sup>46</sup> (Introduction, paragraphe 1-2-2). La notation mise au point par Percec est la suivante : le composé **1** (Figure 3.1), par exemple, porte un dendron  $(4-3,4,5-(3,5)^1)12G_2$ . Les chiffres « 4 », « 3,4,5 » et « 3,5 » indiquent la substitution sur les cycles aromatiques en partant de la périphérie jusqu'au cœur du dendron. L'exposant indique le nombre de fois où il y a une même substitution (il peut être omis quand il est égal à 1). Le chiffre 12 indique la longueur des chaînes terminales et enfin G2 indique qu'il s'agit du dendron de deuxième génération. Les dendrons ont été préparés selon la méthode convergente. Le fullerène a été greffé sur le malonate via la réaction de Bingel.<sup>68</sup>

L'étude d'hémidendrimères (Figure 3.2) et de dendrimères symétriques de deuxième et troisième génération, ainsi que d'un dendrimère non symétrique (Figure 3.1) permettra de comprendre l'influence du fullerène et des adduits dendritiques sur les propriétés liquides-cristallines de telles molécules.



**Figure 3.1 : Structures des dendrimères symétriques de deuxième génération (1), troisième génération (2) et du dendrimère mixte de deuxième et troisième générations (3).**

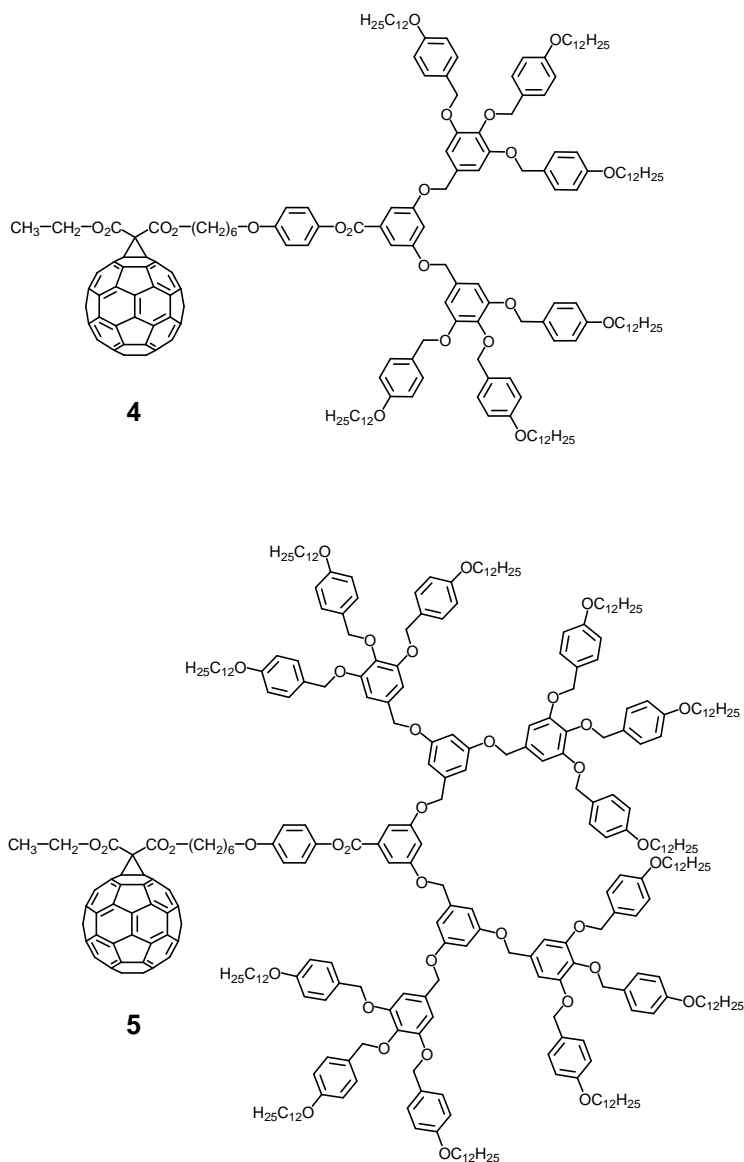


Figure 3.2 : Structures des hémidendrimères de deuxième (4) et troisième (5) génération.

## 3.2 Synthèses et caractérisations

### 3.2.1 Synthèse du dendron polybenzyléther de deuxième génération.

L'éthérification de Williamsom entre le 4-hydroxybenzoate de méthyle et le 1-bromodécanol en présence de  $K_2CO_3$  et de l'éther couronne 18C6 conduit au composé **6**. La fonction méthyle ester de ce dernier est réduite par  $LiAlH_4$  en alcool **7**. L'halogénéation de l'alcool par  $PBr_3$  donne le composé **8** qui en réagissant avec le méthyle de gallate, en présence de  $K_2CO_3$  et de l'éther couronne 18C6, engendre le composé **9**. L'alcool **10** est obtenu par réduction de l'ester avec  $LiAlH_4$  (Schéma 3.1).

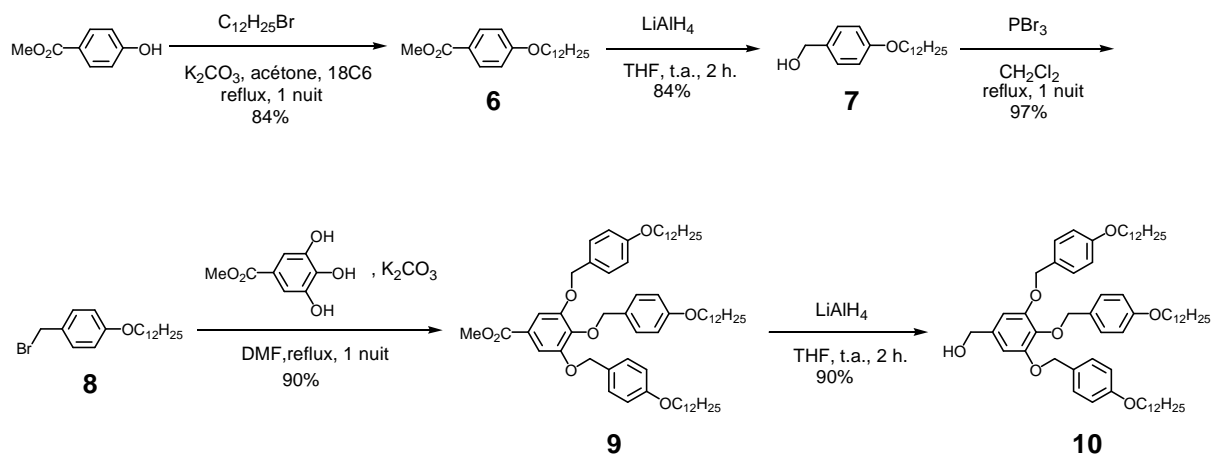


Schéma 3.1

La chloration de l'alcool **10** par  $\text{SOCl}_2$  et 2,6-di-tert-butylpyridine (DTBP) permet d'obtenir le composé **11**. L'éthérisation de Williamson entre le composé **11** et le méthyle 3,5-dihydroxybenzoate en présence de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  dans un mélange de DMF/THF (5 : 1) fournit le composé **12**. La saponification de l'ester **12** par  $\text{NaOH}$  dans un mélange THF/EtOH (5 : 1) conduit à l'acide **13** qui sera utilisé pour la synthèse du dendrimère symétrique et de l'hémidendrimère de deuxième génération tandis que le méthyle ester **12** permettra la synthèse du dendron de troisième génération (Schéma 3.2).

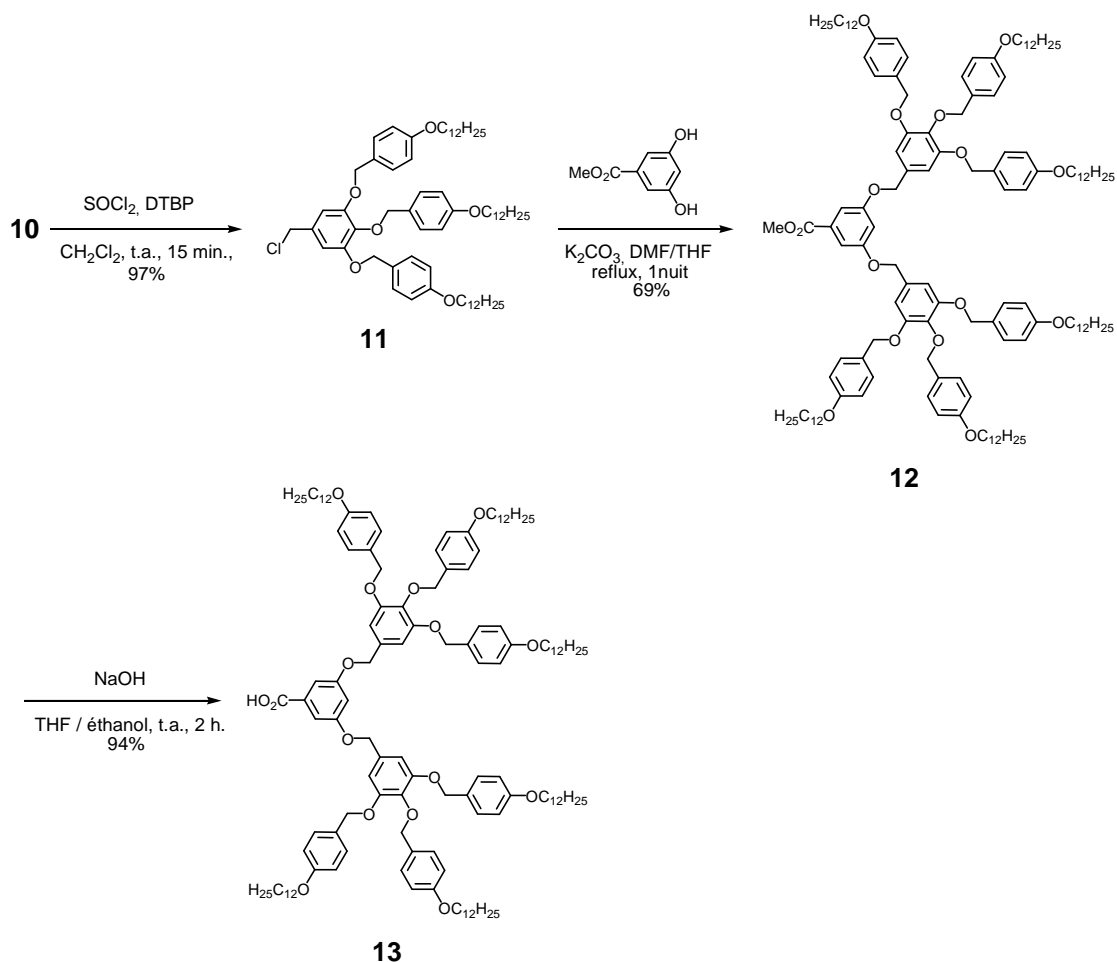


Schéma 3.2

### 3.2.2 Synthèse du méthanofullerène symétrique de deuxième génération.

La réaction entre l'éther monobenzyle de l'hydroquinone et le 6-bromohexan-1-ol en présence de  $K_2CO_3$  et de l'éther couronne 18C6 engendre le composé **14**. L'hydrogénation catalytique avec du palladium sur charbon actif à une pression de 4 bars permet l'élimination du groupement benzyle pour conduire à **15** (Schéma 3.3).

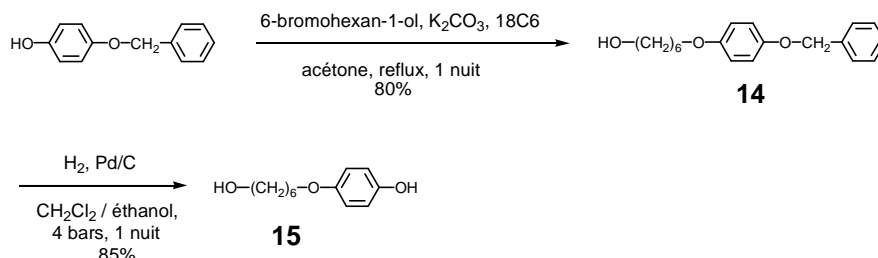


Schéma 3.3

L'estérification de l'acide **13** et de l'alcool **15** en présence de DCC, DPTS et de 4-ppy donne l'alcool **16** (Schéma 3.4).

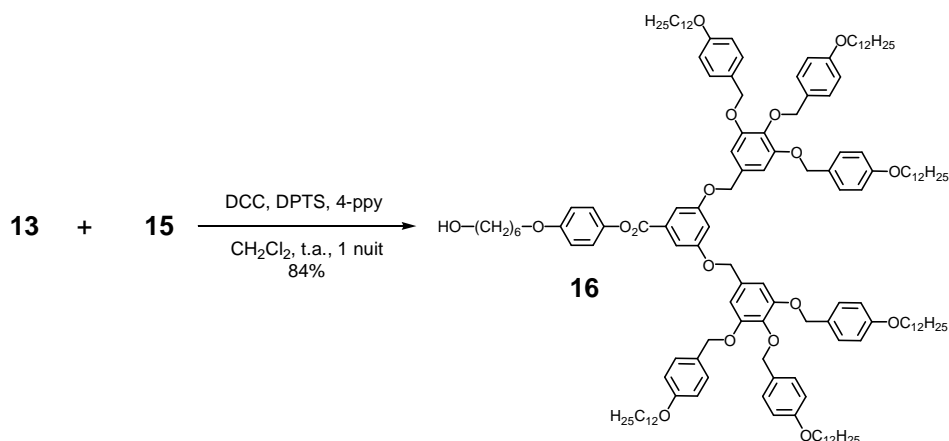


Schéma 3.4

Le dendrimère symétrique de deuxième génération **17** est obtenu par estérification du chlorure de malonyle avec **16**. L'addition du fullerène par la réaction de Bingel à l'aide de DBU et d'iode dans le toluène permet d'obtenir le méthanofullerène **1** (Schéma 3.5).

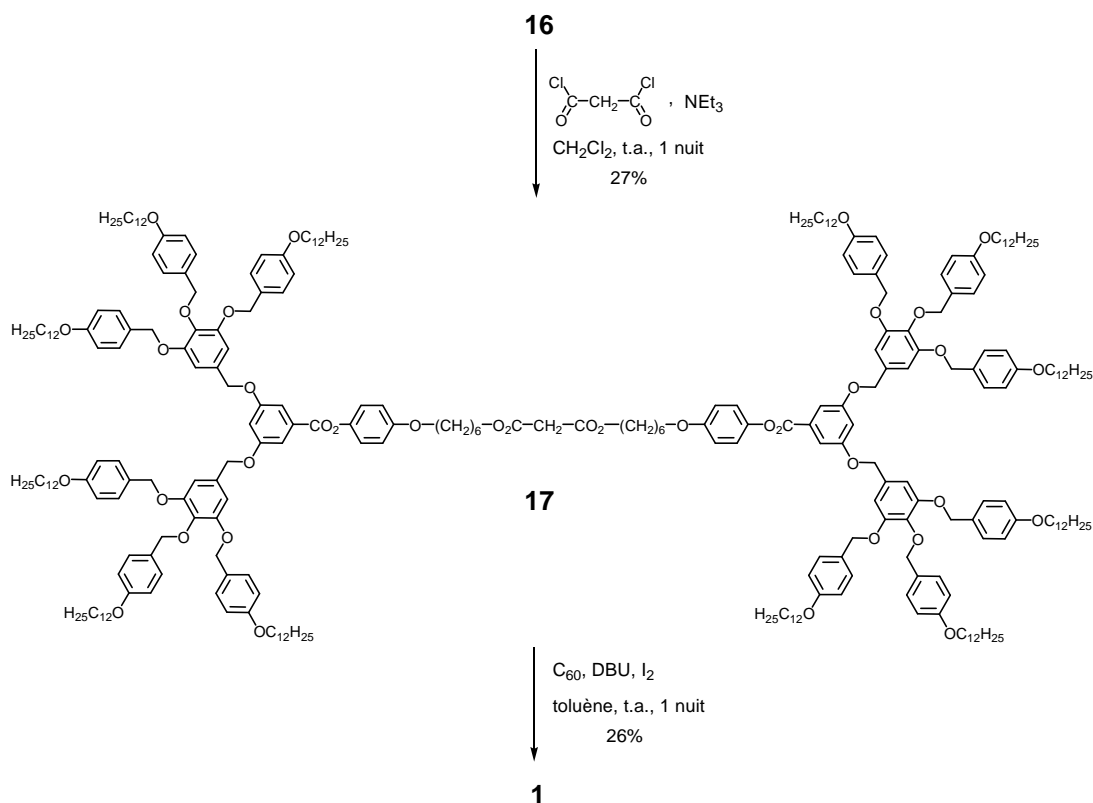


Schéma 3.5

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du méthanofullerène **1** entre 3,50 et 7,50 ppm est présenté sur la Figure 3.3. Les protons aromatiques 14, 14', 15, 15', 25, 29 et 30 apparaissent chacun sous la forme d'un doublet dans la zone située entre 7,45 ppm et 6,76 ppm. Le triplet à 6,89 ppm correspond au proton 23 et celui à 4,55 ppm aux protons 37. Le proton en position 20 résonne sous la forme d'un singulet à 6,80 ppm. L'absence à 3,40 ppm du singulet caractéristique des protons maloniques confirme l'addition du fullerène sur le malonate.

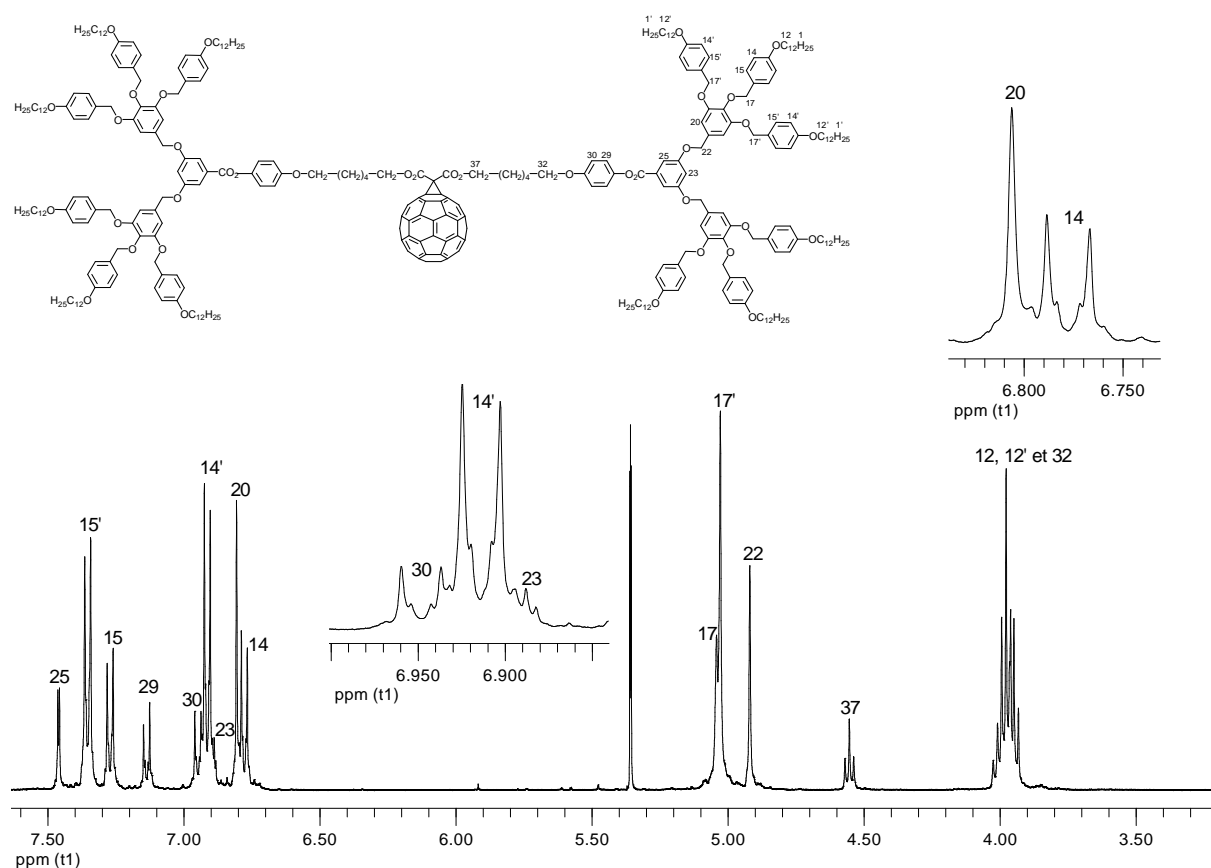


Figure 3.3 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz) du methanofullerène **1** entre 3,50 et 7,50 ppm.

### 3.2.3 Synthèse du dendron polybenzyléther de troisième génération.

La réduction par  $\text{LiAlH}_4$  du méthyle ester **12** conduit à l'alcool **18** qui est chloré par  $\text{SOCl}_2$  en présence de DTBP pour donner **19**. L'éthérisation de Williamson entre le composé **19** et le méthyle 3,5-dihydroxybenzoate en présence de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  dans un mélange de DMF/THF (5 : 1) conduit au composé **20**. L'hydrolyse de la fonction méthyle ester de ce dernier par  $\text{NaOH}$  dans un mélange THF/EtOH (5 : 1) mène à l'acide **21** qui sera utilisé pour la synthèse de l'hémidendrimère et du dendrimère symétrique de troisième génération ainsi que du dendrimère mixte contenant un dendron polybenzyléther de deuxième et de troisième génération (Schéma 3.6).

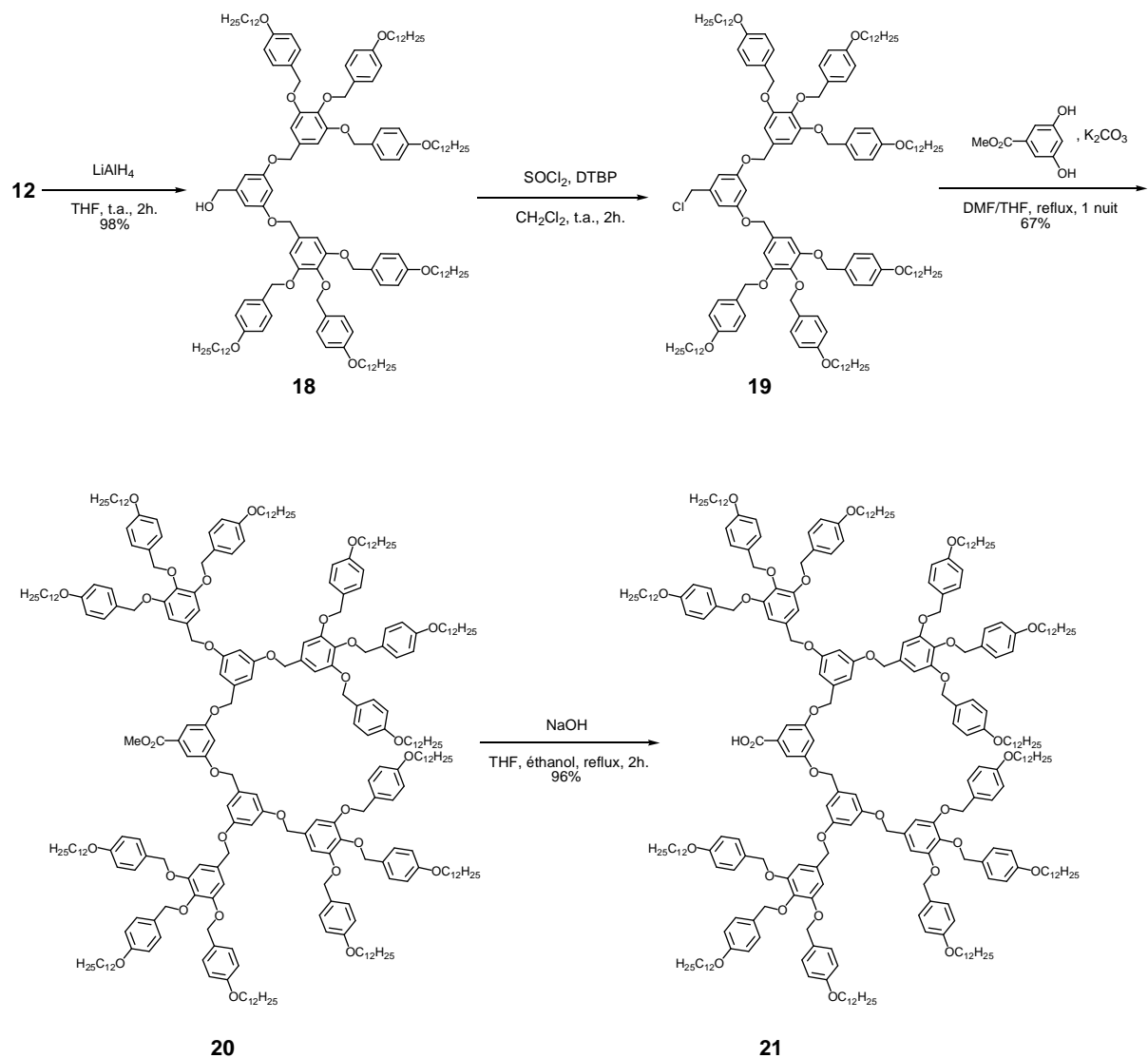


Schéma 3.6

### 3.2.4 Synthèse du méthanofullerène symétrique de troisième génération.

L'estérification de l'acide **21** et de l'alcool **15** en présence de DCC, DPTS et 4-ppy conduit à **22** qui sera utilisé pour la synthèse du dendrimère symétrique et de l'hémidendrimère de troisième génération (Schéma 3.7).

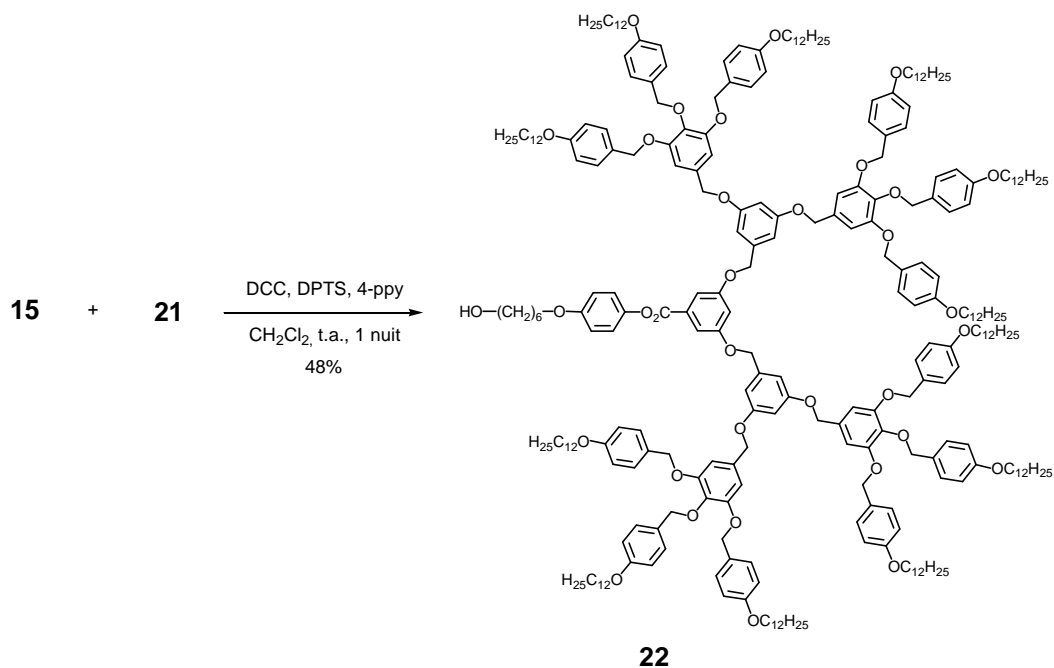


Schéma 3.7

Le composé **22** mis en présence de l'acide de Meldrum génère l'acide **23** qui sera utilisé pour la synthèse du dendrimère symétrique (Schéma 3.8).

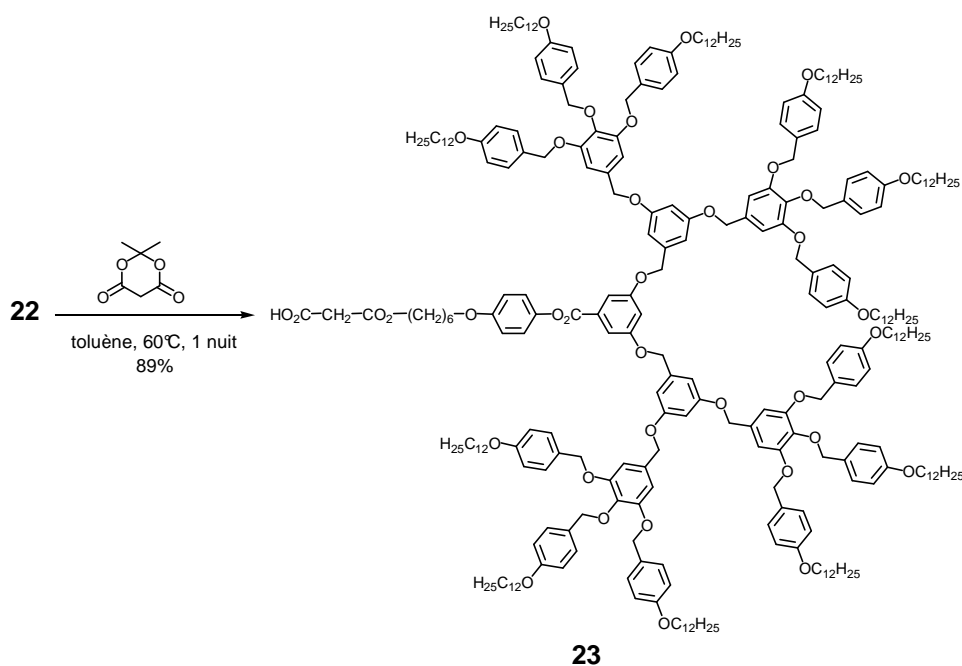


Schéma 3.8

L'acide **23** mis en présence de l'alcool **22**, DPTS, DCC et 4-ppy engendre le malonnate symétrique de troisième génération **24**. La réaction de Bingel permet de greffer le fullerène sur **24**, ce qui conduit au méthanofullerène **2** (Schéma 3.9).

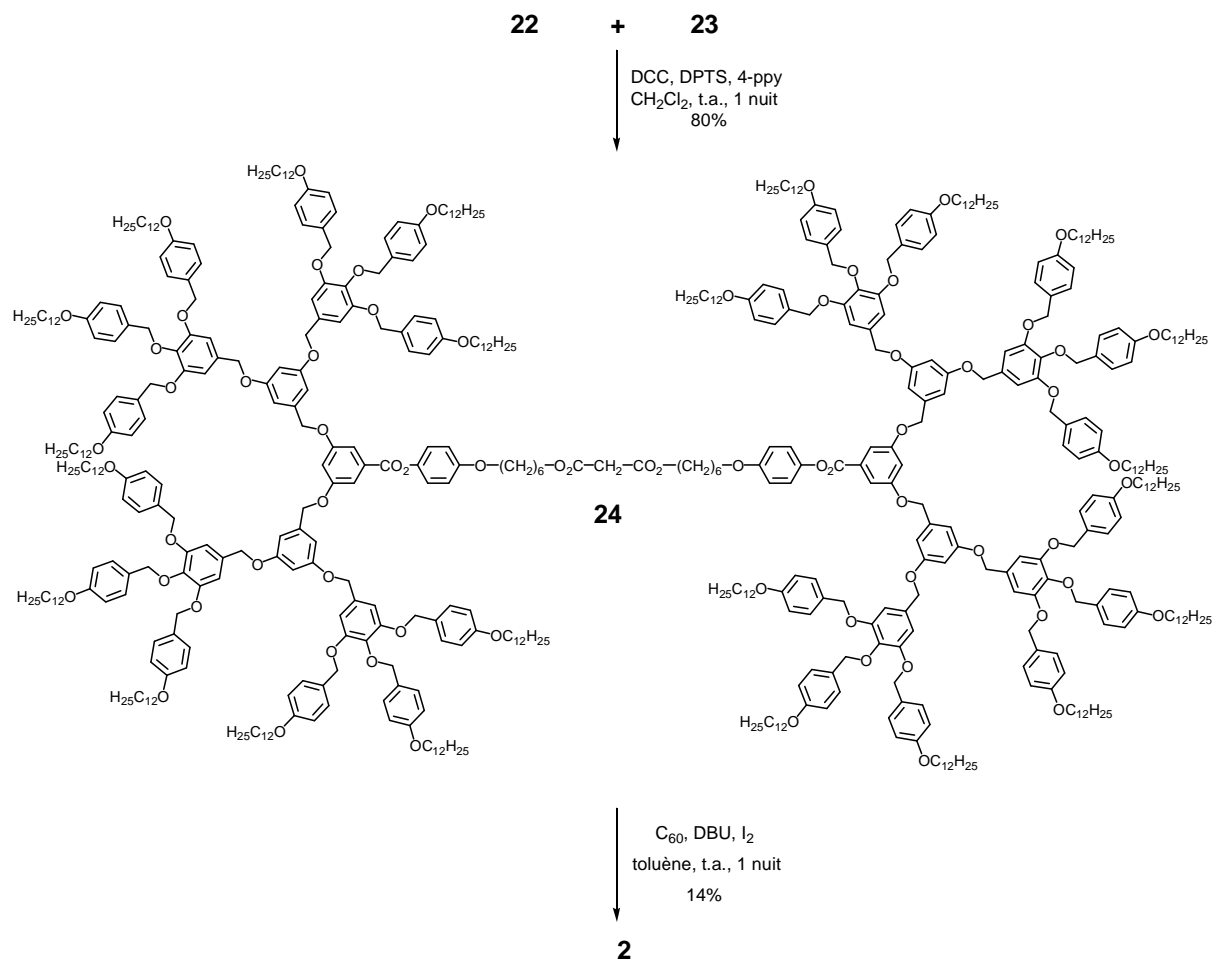


Schéma 3.9

### 3.2.5 Synthèse du méthanofullerène mixte de deuxième et troisième générations.

Le composé **16** réagit avec l'acide de Meldrum pour donner l'acide **25** (Schéma 3.10).

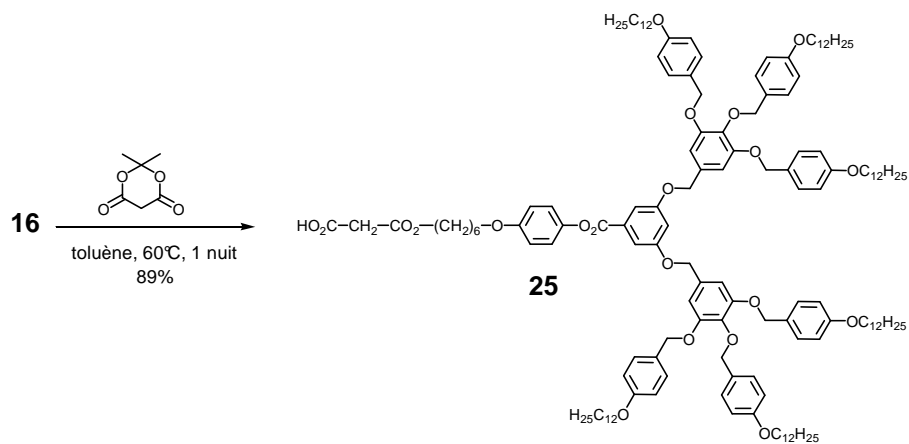


Schéma 3.10

La réaction d'estérification de l'acide de deuxième génération **25** et de l'alcool de troisième génération **22** mène au malonate mixte **26**. Le greffage du fullerène selon la réaction de Bingel sur **26** permet d'obtenir le méthanofullerène mixte **3** (Schéma 3.11).

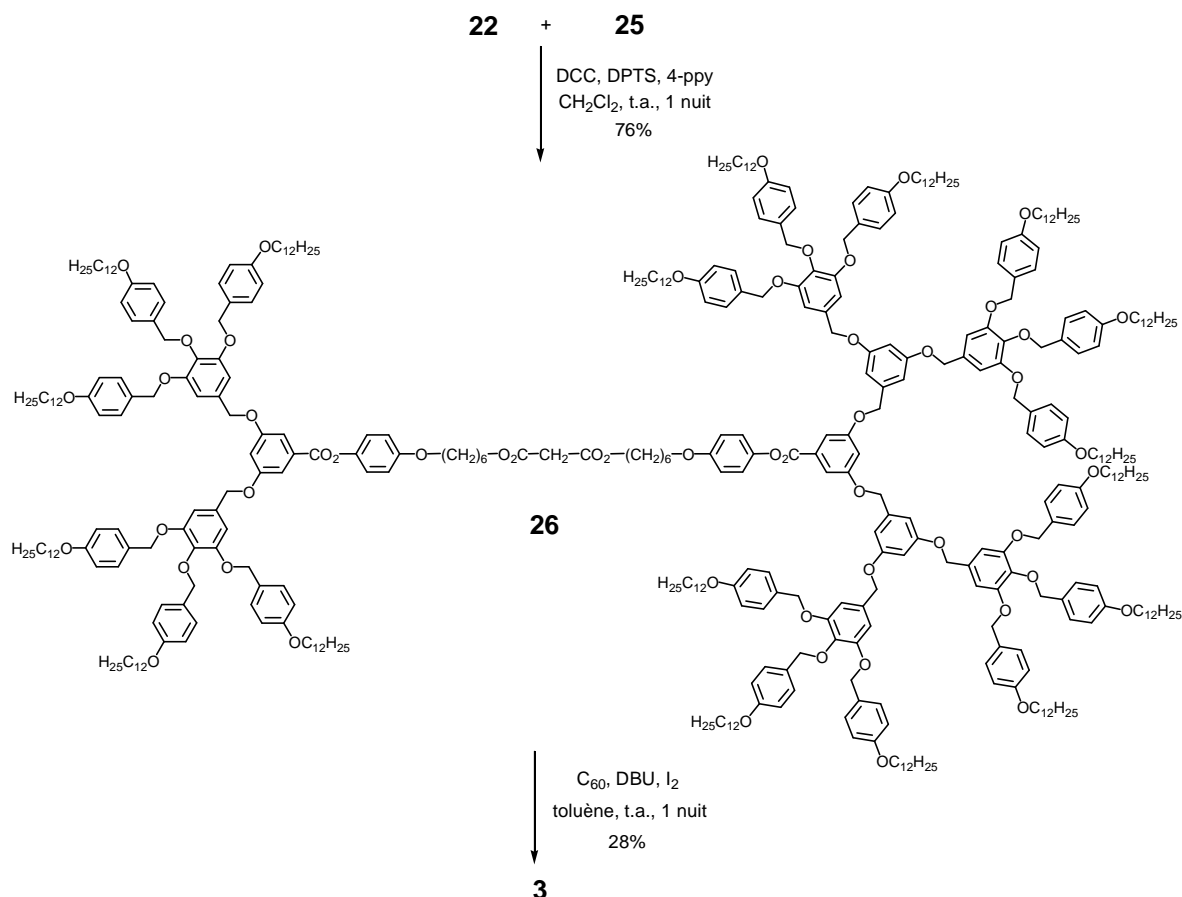


Schéma 3.11

### 3.2.6 Synthèse de l'hémidendrimère de deuxième génération.

La réaction d'estérification de **16** avec le 3-chloro-3-oxopropionate d'éthyle et la triéthylamine conduit à l'hémidendrimère de deuxième génération **27**. L'addition du fullerène via la réaction de Bingel à l'aide de DBU et d'iode dans le toluène permet d'obtenir le méthanofullerène **4** (Schéma 3.12).

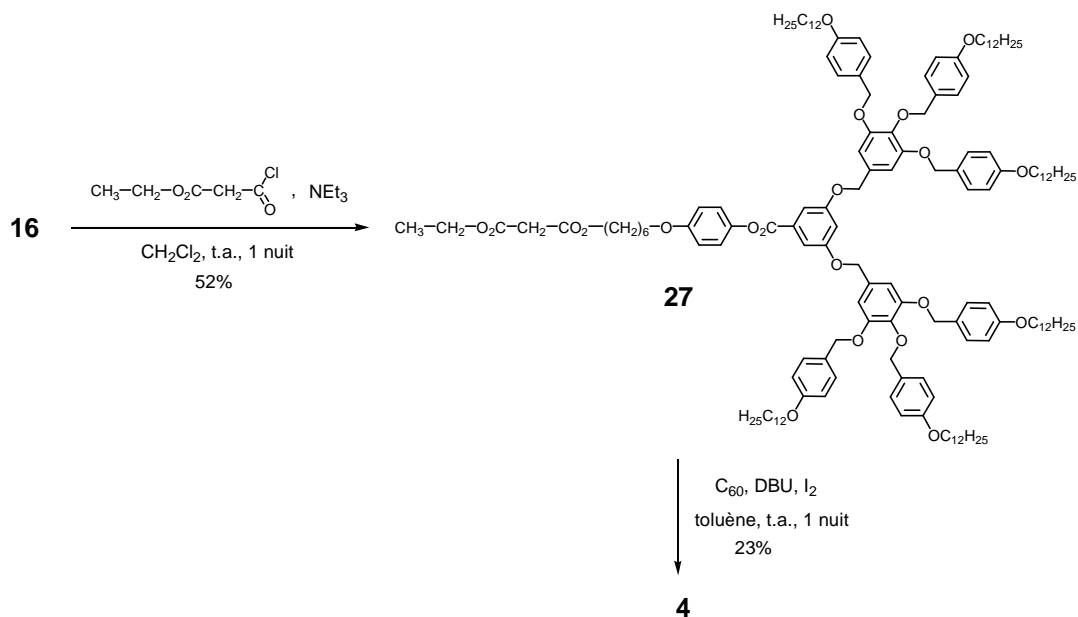


Schéma 3.12

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'hémidendrimère **27** entre 3,50 et 7,50 ppm est représenté sur la Figure 3.4. Nous observons un triplet pour le proton en position 23 à 6,98 ppm. Les protons 25 apparaissent sous la forme d'un doublet à 7,47 ppm. Les protons benzyliques 17, 17' et 22 apparaissent chacun sous la forme d'un singulet entre 5,05 ppm et 4,96 ppm. Le quadruplet à 4,24 ppm représente les protons 41 et le triplet à 4,20 ppm les protons 37. Les deux protons maloniques 39 résonnent sous la forme d'un singulet à 3,41 ppm.

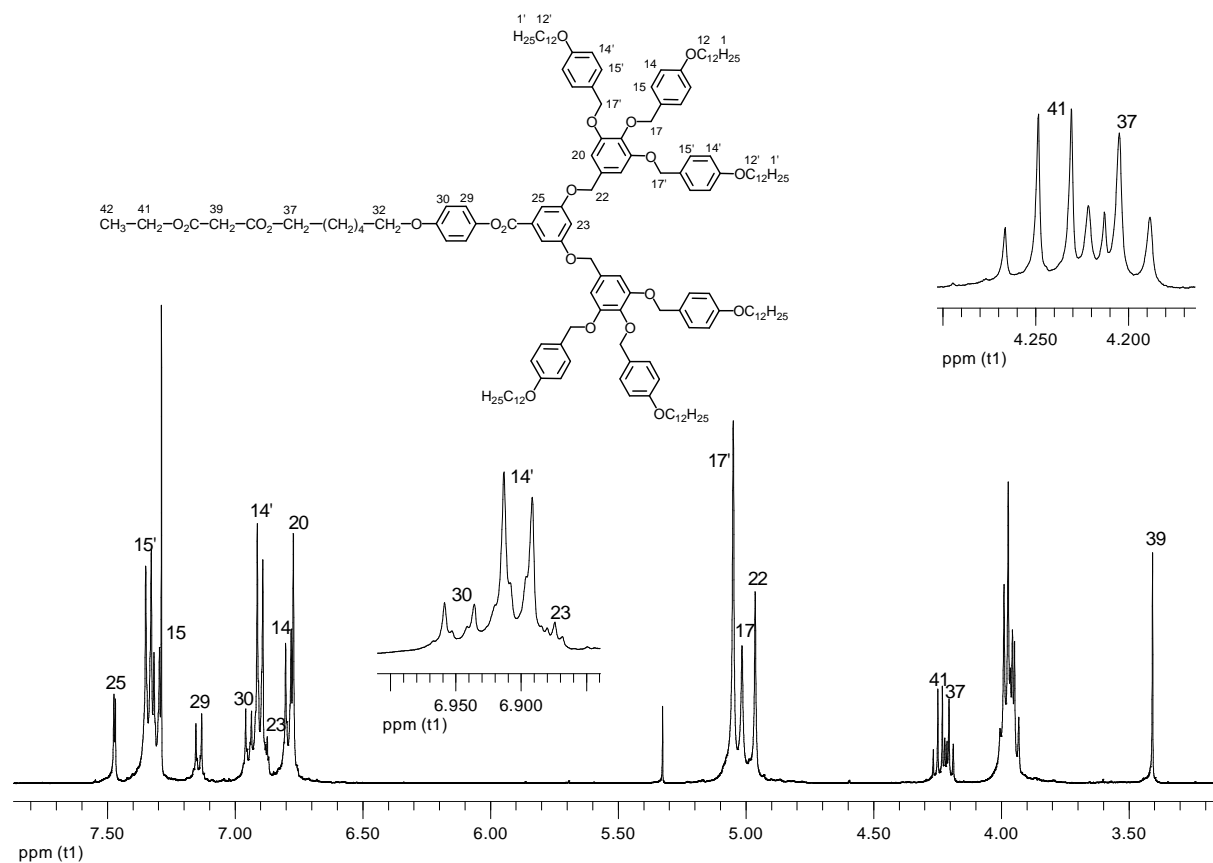


Figure 3.4 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) de l'hémidendrimère **27** entre 3,50 et 7,50 ppm.

### 3.2.7 Synthèse de l'hémidendrimère de troisième génération.

L'alcool **22** mis en présence du 3-chloro-3-oxopropionate d'éthyle et de la triéthylamine permet l'obtention de l'hémidendrimère de troisième génération **28**. L'addition du fullerène via la réaction de Bingel sur **28** donne le méthanofullerène **5** (Schéma 3.13).

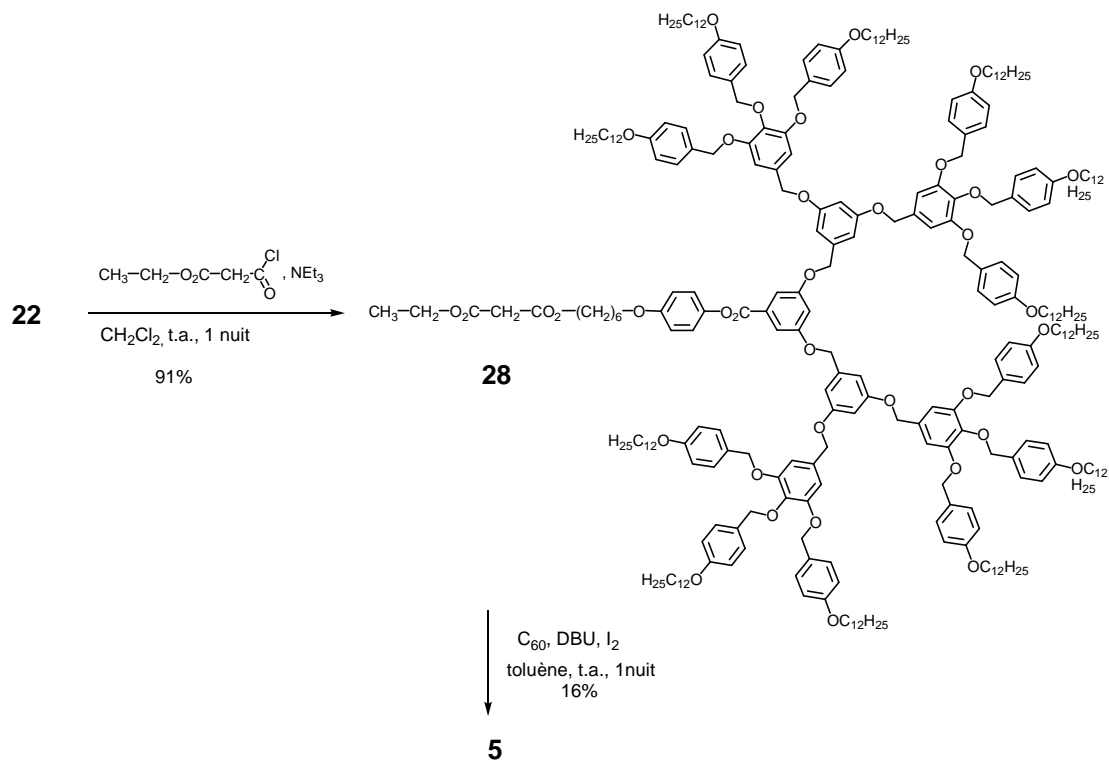


Schéma 3.13

L'analyse du spectre RMN protons du composé **28** a été réalisée dans deux solvants deutérés : le dichlorométhane (Figure 3.5) et le toluène (Figure 3.6). Le spectre effectué dans le dichlorométhane deutéré ne permet pas de caractériser les protons en positions 37, 42 et 46. Cependant, ces protons sont distinctement visibles dans le toluène deutéré : les protons 37 et 42 apparaissent sous la forme d'un triplet et le proton 46 sous la forme d'un quadruplet. Les protons en position 27, 17', 17 et 22 résonnent distinctement sous la forme de singulets dans le dichlorométhane. Tandis que dans le toluène, seul les protons 22 sont identifiables.

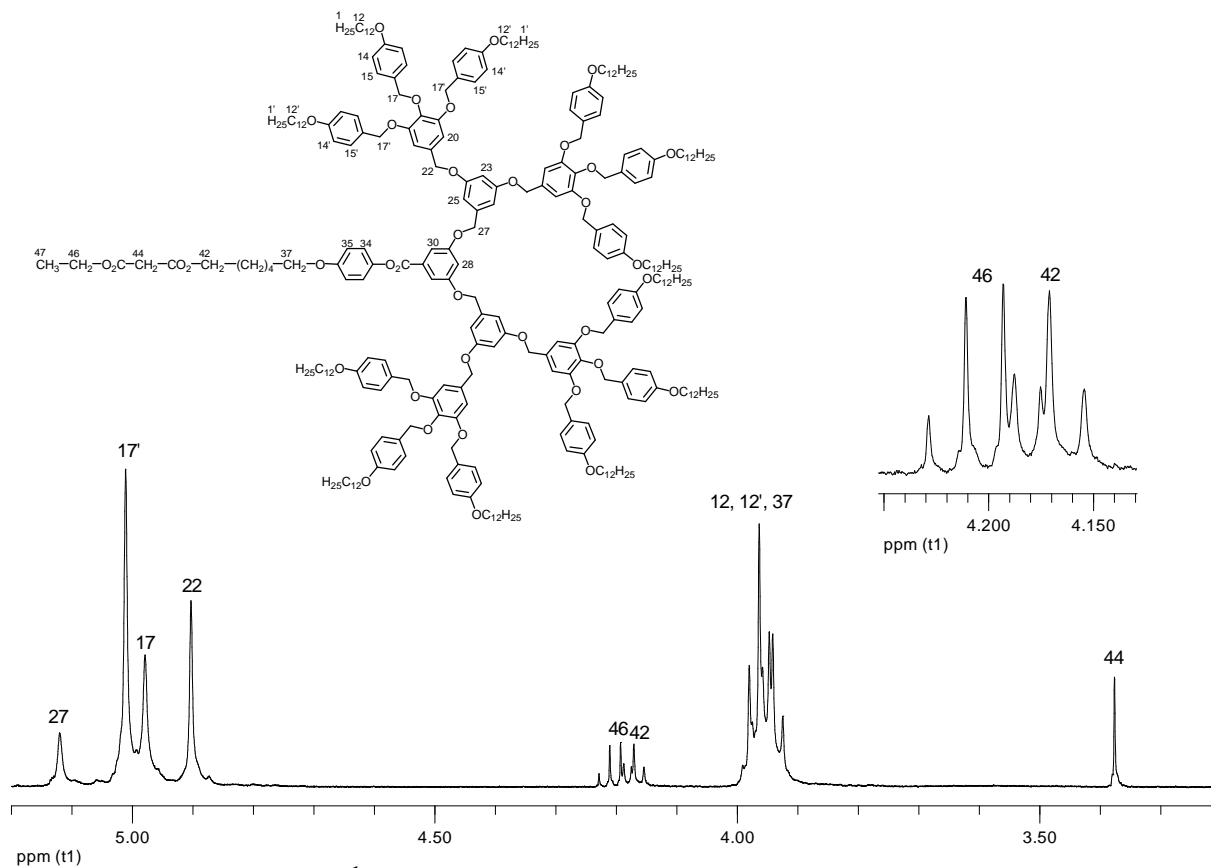


Figure 3.5 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) entre 3,30 et 5,20 ppm de l'hémidendrimer 28 dans le dichlorométhane deutéré.

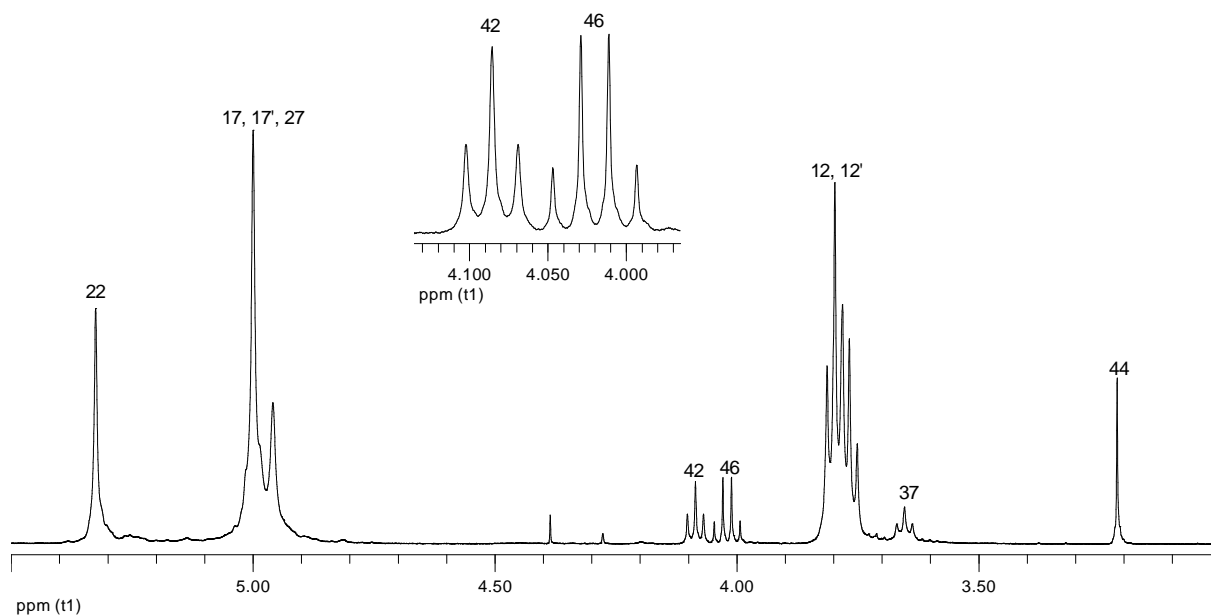


Figure 3.6 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) entre 3,20 et 5,50 ppm de l'hémidendrimer 28 dans le toluène deutéré.

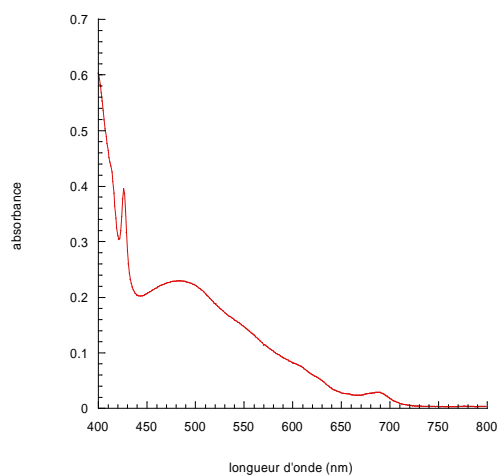
### 3.2.8 Spectroscopie UV-Visible.

La présence du C<sub>60</sub> dans les composés synthétisés a été confirmée par spectroscopie UV-Visible. Les mesures d'absorbance ont été réalisées dans le dichlorométhane. Les  $\lambda$  max et les  $\epsilon$  correspondants sont indiqués dans le tableau 3.1.

**Tableau 3.1 : Bandes d'absorption UV-Visibles des méthanofullerènes.**

Composés	$\lambda$ max (nm)	$\epsilon$ (l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> )
<b>1</b>	426	2935
	488	1737
	687	274
<b>2</b>	426	3055
	484	1778
	688	225
<b>3</b>	426	2649
	491	1526
	688	202
<b>4</b>	426	2787
	488	1605
	687	206
<b>5</b>	426	2616
	488	1546
	688	236

Les spectres des composés sont en accord avec une structure méthanofullerène fermée [6-6] avec trois bandes d'absorption : un petit pic vers 688 nm, un pic large vers 491 et un pic étroit intense vers 427 nm.<sup>89</sup> Le spectre d'adsorption de **2** est représenté dans la Figure 3.7.



**Figure 3.7 : Spectre UV-Vis. du méthanofullerène 2 dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.**

### 3.2.9 Analyse par SEC

Les masses moléculaires moyennes et les indices de polydispersité des dendrimères ont été déterminés par chromatographie par exclusion stérique (SEC). Le chromatographe est équipé de deux colonnes Ultrastyrigel 500 et  $10^4$  Å, d'un détecteur UV et d'un réfractomètre. Les mesures ont été effectuées dans le THF à 35°C. La polydispersité est le rapport de  $M_w/M_n$ .  $M_n$  correspond à la masse moléculaire moyenne en nombre et  $M_w$  à la masse moléculaire moyenne en poids.

Les données SEC des méthanofullerènes, des malonates ainsi que des produits intermédiaires sont regroupées dans le tableau 2.2. Les valeurs de la première ligne correspondent à celles obtenues par le détecteur UV et celles de la seconde par le réfractomètre. Le chromatogramme du composé **2** est présenté comme exemple sur la Figure 3.8.

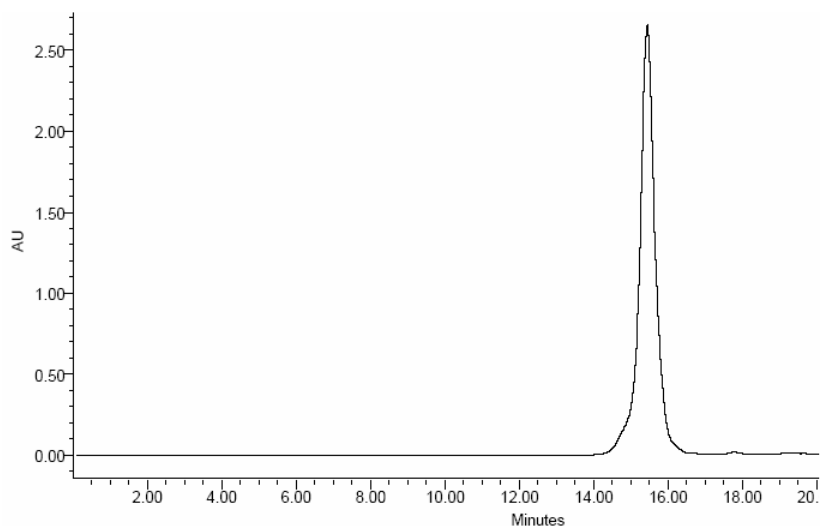


Figure 3.8 : Chromatogramme de l'UV de **2**.

**Tableau 3.2 :  $M_w$ ,  $M_n$  et indices de polydispersité des malonates, des méthanofullerène et des intermédiaires.**

Composés	$M_w$	$M_n$	Polydispersité
<b>16</b>	2859	2811	1,01
	2855	2807	1,01
<b>17</b>	4795	4717	1,01
	4756	4674	1,01
<b>1</b>	6273	5884	1,06
	6180	5852	1,05
<b>22</b>	5294	5110	1,03
	5286	5103	1,03
<b>23</b>	14178	13879	1,02
	14402	14118	1,02
<b>24</b>	4899	4751	1,03
	4817	4668	1,03
<b>2</b>	9321	8938	1,04
	9406	9000	1,04
<b>25</b>	2972	2918	1,01
	2962	2917	1,01
<b>26</b>	8114	7878	1,02
	8098	7887	1,02
<b>3</b>	7713	7447	1,03
	7985	7635	1,04
<b>27</b>	1503	1450	1,03
	1430	1397	1,02
<b>4</b>	2669	2626	1,01
	2657	2620	1,01
<b>28</b>	4559	4442	1,02
	4521	4404	1,02
<b>5</b>	5030	4814	1,02
	4995	4884	1,02

Les indices de polydispersités sont très proches de 1, ce qui confirme la pureté des composés.

### 3.3 Propriétés mésomorphes

Comme dans le cadre de ce travail, nous avons synthétisé une partie des dendrons décrite par Percec et *al.*<sup>46</sup>, nous avons donc reporté les propriétés des composés en commun avec ce groupe dans le Tableau 3.3. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux dendrons contenant des unités internes de répétition de l'éther 3,5-dibenzyle (AB<sub>2</sub>) et monosubstitué en position 4 par une chaîne alkyle sur le benzyle externe. Ils ont montré que :

- les composés **12** et **20** présentent une phase colonnaire hexagonale de symétrie  $p6mm$ .
- les composés **18** et **21** présentent une phase colonnaire hexagonale de symétrie  $p6mm$ , et une phase cubique de symétrie  $Pm\bar{3}n$ .
- le composé **13** présente une phase cubique de symétrie  $Im\bar{3}m$ .

Tableau 3.3 : Températures de transition de phases et enthalpies des composés décrits par Percec.<sup>46</sup>

Composés	T <sub>g</sub> (°C)	Transitions <sup>a</sup>	T (°C)	ΔH (KJ/mol)
<b>12</b>		Cr → <sup>b</sup> Col <sub>h</sub>	19	8,0
		Col <sub>h</sub> → I	71	2,1
<b>13</b>		Cr → <sup>c</sup> Cub	75	3,3
		Cub → I	195	0,5
<b>18</b>	28	<sup>b</sup> Col <sub>h</sub> → <sup>d</sup> Cub	87	0,6
		Cub → I	101	0,2
<b>20</b>		Cr → <sup>b</sup> Col <sub>h</sub>	17	44,5
		Col <sub>h</sub> → I	108	3,4
<b>21</b>		Cr → <sup>b</sup> Col <sub>h</sub>	21	23,4
		Col <sub>h</sub> → <sup>d</sup> Cub	151	2,0
		Cub → I	164	3,1

<sup>a</sup>Cr = état semi-cristallin, T<sub>g</sub> = transition vitreuse, <sup>b</sup>Col<sub>h</sub> = phase colonnaire hexagonale de symétrie  $p6mm$ , <sup>c</sup>Cub = phase cubique de symétrie  $Im\bar{3}m$ , <sup>d</sup>Cub = phase cubique de symétrie  $Pm\bar{3}n$ , I = liquide isotrope. Les températures sont données comme l'onset des pics au deuxième chauffage. Les T<sub>g</sub> sont déterminées durant le premier refroidissement.

Les propriétés thermiques et mésomorphes des produits ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée (POM), par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et ont été confirmées par une étude de diffraction des rayons X. Les mésophases ont été identifiées à partir de textures caractéristiques. Les mesures par DSC ont été réalisées à 10°C/min. Le thermogramme (premier refroidissement et deuxième chauffage) du composé **2** est présenté comme exemple sur la Figure 3.9.

Les températures de transition de phase et enthalpies des composés prises au premier chauffage sont présentées dans le tableau 3.4.

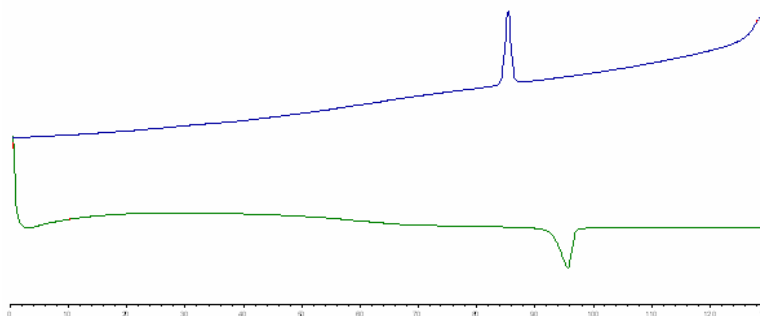


Figure 3.9 : Thermogramme (premier refroidissement : vert et deuxième chauffage : bleu) du composé 2.

Tableau 3.4 : Températures de transition de phases et enthalpies des malonates, des méthanofullerène et des intermédiaires.

Composés	$T_g$ (°C)	Transitions <sup>a</sup>	T (°C)	$\Delta H$ (KJ/mol)
16		Cr $\rightarrow$ I	69	3,5
17		Cr $\rightarrow$ <sup>d</sup> Col <sub>h</sub> Col <sub>h</sub> $\rightarrow$ I	42 73	10,0 7,8
1		Cr $\rightarrow$ I	52 <sup>c</sup>	18,8
22	62	<sup>e</sup> Col $\rightarrow$ I	115	11,3
23	80	<sup>e</sup> Col $\rightarrow$ I	112	11,6
24	b	<sup>d</sup> Col <sub>h</sub> $\rightarrow$ I	109	21,3
2	56	<sup>d</sup> Col <sub>h</sub> $\rightarrow$ I	93	15,8
25		Cr $\rightarrow$ I	72 <sup>c</sup>	1,9
26	56	<sup>d</sup> Col <sub>h</sub> $\rightarrow$ I	105	18,1
3	64	<sup>d</sup> Col <sub>h</sub> $\rightarrow$ I	74	10,9
27		Cr $\rightarrow$ M M $\rightarrow$ <sup>d</sup> Col <sub>h</sub> Col <sub>h</sub> $\rightarrow$ I	40 56 86	0,7 5,1 8,1
4	39	<sup>d</sup> Col <sub>r</sub> $\rightarrow$ I	68	6,8
28	56	<sup>d</sup> Col <sub>h</sub> $\rightarrow$ I	114	11,1
5	42	<sup>d</sup> Col <sub>h</sub> $\rightarrow$ I	85	7,8

<sup>a</sup>Cr = état semi-cristallin,  $T_g$  = transition vitreuse, Col = phase colonnaire, Col<sub>h</sub> = phase colonnaire hexagonale, Col<sub>r</sub> = phase colonnaire rectangulaire de symétrie  $C2mm$ , I = liquide isotrope, M = phase non identifiée. Les températures sont données comme l'onset des pics au deuxième chauffage. Les  $T_g$  sont déterminées durant le premier refroidissement. <sup>b</sup>Non détectée. <sup>c</sup>Température déterminée au premier chauffage. <sup>d</sup>Phase caractérisée par diffraction aux rayons X. <sup>e</sup>Phase identifiée par microscopie à lumière polarisée.

Les composés intermédiaires **16** et **25** ainsi que le méthanofullerène symétrique de deuxième génération **1** ne sont pas mésomorphes. La variation des températures d'isotropisation en fonction de la génération ( $n = 2$  et  $3$ ) est reportée sur la Figure 3.10 pour les malonates et les méthanofullerènes.

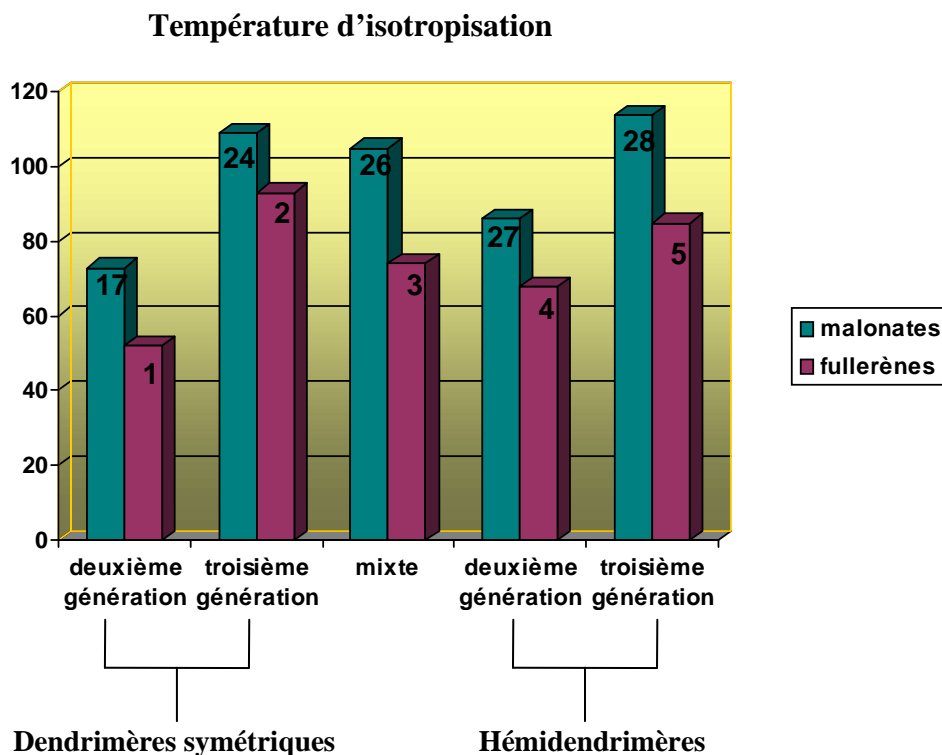


Figure 3.10 : Variation de la température d'isotropisation en fonction de la génération.

Dans un premier temps, nous constatons une augmentation de la température d'isotropisation en fonction de la génération. Et, dans un deuxième temps, une diminution de la température d'isotropisation des méthanofullerènes par rapport aux précurseurs malonates correspondants. Ces résultats sont en accord avec ceux décrits dans la littérature.<sup>90,91</sup> Le fullerène déstabilise la mésophase d'une plage de température d'environ 20 degrés.

Le faible domaine mésomorphe du malonate symétrique **17** pourrait expliquer la disparition du mésomorphisme une fois le  $C_{60}$  greffé.

#### a) Observations au microscope à lumière polarisée

Un microscope à lumière polarisée est composé d'une source lumineuse, d'un polariseur, d'un porte échantillon, d'une platine chauffante, d'un polariseur perpendiculaire au premier nommé également *analyseur* et enfin d'un dispositif classique de microscopie optique (Figure 3.11). La lumière passe tout d'abord par le premier polariseur, puis par l'échantillon disposé sur une platine chauffante et maintenu serré entre lame et lamelle et enfin par le deuxième polariseur perpendiculaire au premier. Le liquide isotrope ne possède qu'un seul indice de réfraction. Le plan de polarisation de la lumière reste donc inchangé lorsque la

lumière polarisée traverse l'échantillon et au final cette dernière est absorbée par l'analyseur. L'état isotrope apparaît donc noir entre polariseur et analyseur croisés. Bien sûr, il en est de même pour toutes les phases isotropes telles que la phase cubique.

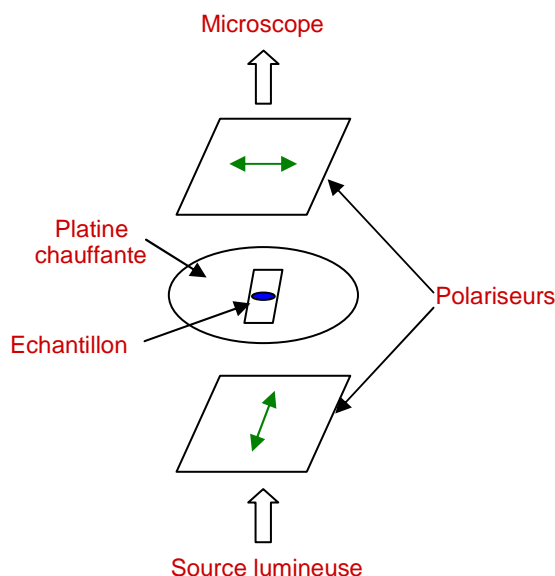


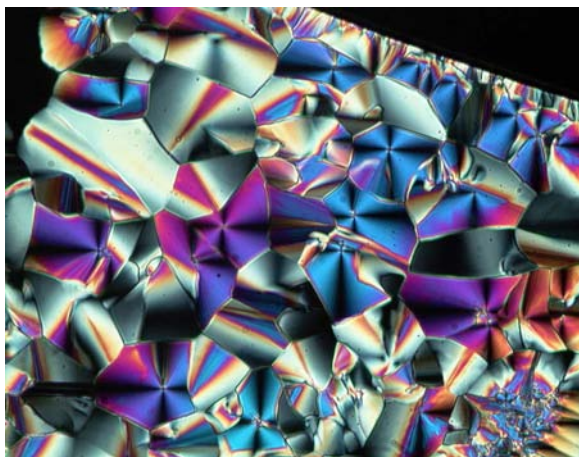
Figure 3.11 : Représentation schématique d'un microscope optique muni de polariseur et analyseur croisés

Dans le cas de l'observation d'un échantillon possédant une phase liquide-cristalline, on observe que le plan de polarisation de la lumière tourne en même temps que le vecteur directeur des molécules du cristal liquide – les rayons réfractés se déplacent à des vitesses différentes en générant une différence de phase entre les deux ondes et pas conséquent une onde polarisée elliptiquement; et par conséquent, une image éclairée et colorée se crée. Cette dernière est appelée *texture*.

### b) Textures

La *texture optique* rend possible l'identification de la mésophase car elle peut être spécifique de l'organisation des molécules qui génère des défauts particuliers. On distingue des signes caractéristiques pour chaque mésophase. La croissance de *textures optiques naturelles* est réalisée par refroidissement lent à partir du liquide isotrope jusque dans la mésophase.

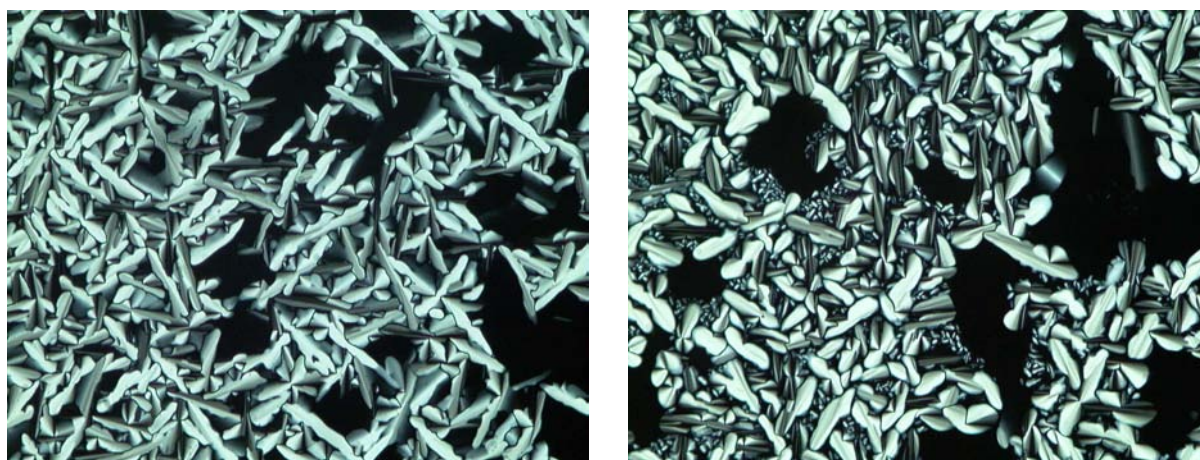
Au microscope à lumière polarisée, le malonate symétrique de deuxième génération **17** développe rapidement des pseudo-coniques focales (Photographie 3.1). On constate la présence de zones homéotropes. Cette phase est caractéristique d'une phase colonnaire.



**Photographie 3.1:** Texture de la phase colonnaire hexagonale présentée par 17 à 79 °C.

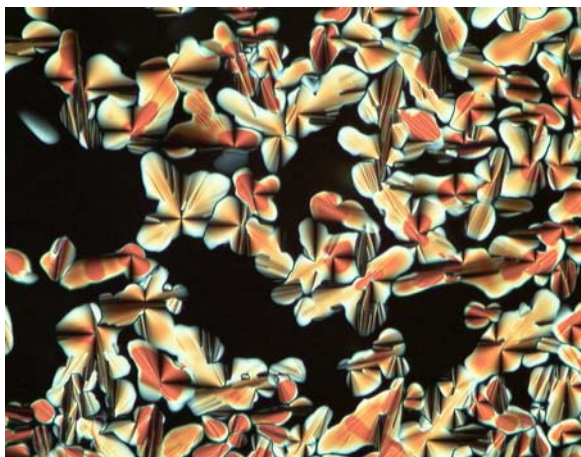
Les composés intermédiaires **22** et **23** présentent une phase colonnaire identifiée par microscopie. Les photographies des textures ne sont pas représentées.

Le malonate symétrique de troisième génération **24** et le malonate mixte **26** présentent des pseudo-coniques focales qui se développent difficilement dans les deux cas. La présence de zones homéotropes permet d'identifier ces phases comme étant colonnaires (Photographie 3.2).



**Photographie 3.2 :** Textures de la phase colonnaire hexagonale présentée par 24 à 110 °C (à gauche) et 26 à 103 °C (à droite).

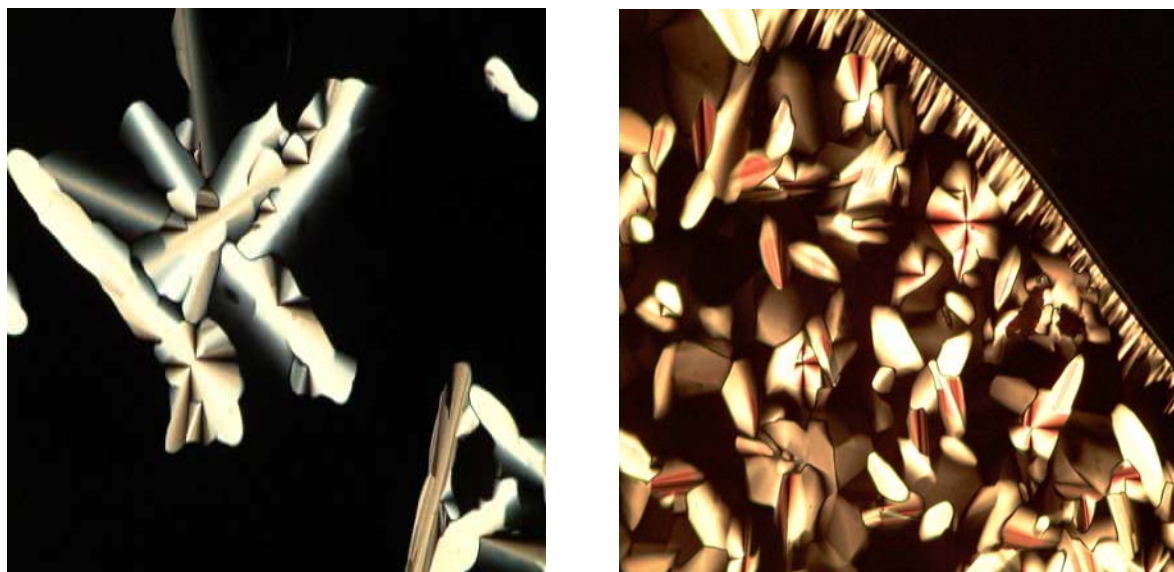
L'hémidendrimère **27** développe une phase colonnaire. De grandes pseudo-coniques focales se développent facilement (Photographie 3.3). Une seconde phase a été détectée à la DSC à partir de 40°C. Cependant, les observations au microscope ainsi que les analyses aux rayons X n'ont pas permis d'identifier cette phase.



**Photographie 3.3 : Texture de la phase colonnaire hexagonale présentée par 27 à 86 °C.**

La texture des mésophases développées par les méthanofullerènes **2**, **3** et **4** n'a pu être identifiée par microscopie.

L'hémidendrimère de troisième génération **28** ainsi que le méthanofullerène correspondant **5** montrent tous les deux au microscope une phase colonnaire (Photographie 3.4).



**Photographie 3.4 : Textures de la phase colonnaire hexagonale présentée par 28 à 116 °C (à gauche) et 5 à 86 °C (à droite).**

### 3.4 Etudes des malonates et méthanofullerènes par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode qui permet de recueillir l'information structurale nécessaire pour caractériser une phase mésomorphe. La méthode consiste à soumettre l'échantillon à un faisceau de rayons X et à enregistrer l'intensité des rayons X diffusés selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux. L'intensité présente donc des maxima dans certaines directions; on parle de phénomène de «diffraction». Un film sensible aux rayons X ou un compteur électronique placé après l'échantillon enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  du faisceau, produisant un diagramme de diffraction appelé *diffractogramme* (Figure 3.12).

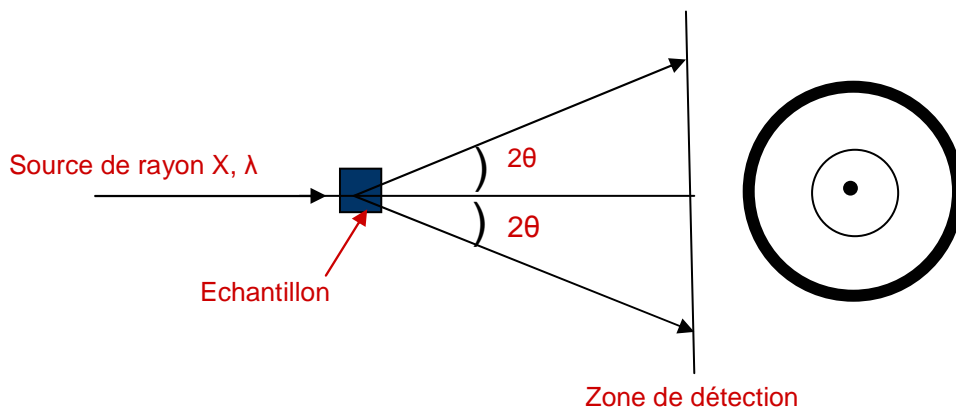


Figure 3.12 : Représentation schématique d'une expérience de diffraction des rayons X.

La diffraction des rayons X est effectuée sur des échantillons sous forme de poudre (on parle de ce fait de «méthode des poudres») contenus dans des capillaires scellés en verre. La gamme angulaire de Bragg explorée s'étend de  $2\theta = 1^\circ$  à  $40^\circ$  de part et d'autre du faisceau direct. Le chauffage se fait par un four porte capillaire. Les molécules dans la mésophase sont arrangées périodiquement avec une certaine régularité et chaque mésophase possède sa propre symétrie. Ainsi, les règles standard de la cristallographie peuvent être appliquées. Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est à dire que la différence de marche (Figure 3.13) des rayons réfléchis par ces plans soit égale à un nombre entier ( $n$ ) de fois la longueur d'onde incidente.

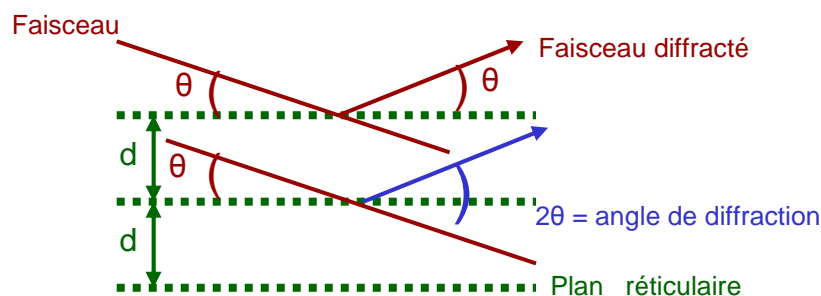


Figure 3.13 : Schéma élémentaire de diffraction par des plans réticulaires équidistants.

Dans ce cas, l'angle suivant lequel le faisceau de rayons X est dévié est égal à l'angle d'incidence  $\theta$  et est caractéristique de la distance interplanaire  $d$ . Connaissant la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau de rayons X, on peut mesurer, à partir de l'angle  $\theta$ , l'équidistance  $d$  selon la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Les petits espacements  $d$  correspondent à la région des grands angles de diffraction (WAXS de l'anglais *Wide-Angle X-Ray Scattering*), alors que les grands espacements  $d$  correspondent aux petits angles (SAXS de l'anglais *Small-Angle X-Ray Scattering*). Pour une phase mésomorphe, un large halo est généralement observé aux grands angles de Bragg, ( $2\theta \approx 20^\circ$ ,  $d \approx 4.5 \text{ \AA}$ ) associé à la fusion des chaînes aliphatiques. Aux petits angles de Bragg, une série d'interférences constructives ou plus couramment appelées *réflexions* permet le plus souvent de caractériser de façon univoque la mésophase. Rappelons toutefois que le désordre intrinsèque à toute mésophase ne permet que de déterminer l'arrangement supramoléculaire et à la limite inter-moléculaire, mais ne permet en aucun cas de déterminer les positions atomiques comme dans toute expérience de cristallographie classique sur un monocristal.

### 3.4.1 Malonate symétrique de deuxième génération 17

Les réflexions observées sur image plate appartiennent à des familles différentes (Figure 3.14). La bande très intense à  $39,1 \text{ \AA}$  serait la réflexion fondamentale de la phase  $\text{Col}_h$  (en s'appuyant sur la texture), alors que les autres correspondent à la phase M qui précède. Cette distinction est possible quand on regarde les profils d'intensité des pics, qui sont différents. En DSC, nous voyons bien un pic exothermique vers  $62\text{-}64^\circ\text{C}$  qui pourrait être une sorte de "cristallisation froide" de la phase  $\text{Col}_h$ . Les paramètres de la phase  $\text{Col}_h$  à  $62^\circ\text{C}$  sont  $a = 45,15 \text{ \AA}$ ,  $S = 1765 \text{ \AA}^2$  et  $V = 7945 \text{ \AA}^3$ . En conclusion, nous avons une phase  $\text{Col}_h$  de paramètre  $39,1$  co-existant avec une autre phase M.

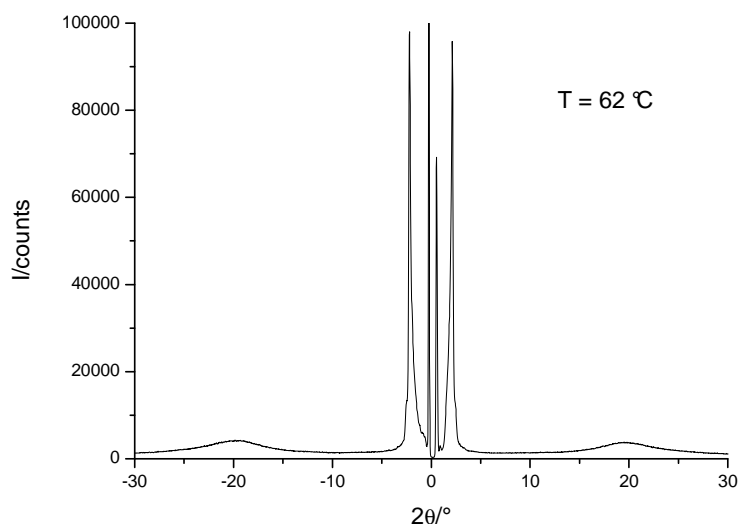


Figure 3.14 : Diffractogramme enregistré à  $62^\circ\text{C}$  pour le composé 17.

La représentation de la structure colonnaire hexagonale est donnée sur la Figure 3.15.

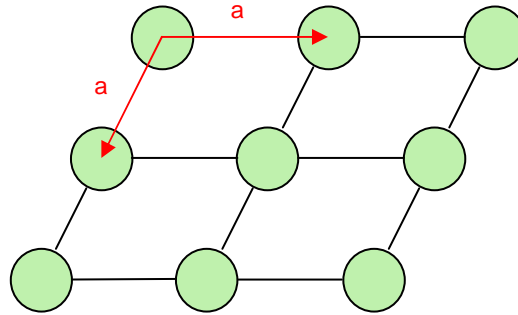


Figure 3.15 : Représentation schématique de la phase Col<sub>h</sub> présentée par 17.

A partir de la première réflexion de Bragg “ $d_{10}$ ”, on peut calculer certains paramètres qui permettent de proposer un modèle d’organisation des molécules au sein de la colonne. La réflexion “ $d_{10}$ ” est déterminée à partir de toutes les réflexions détectées sur le cliché de diffraction des rayons X suivant l’équation :

$$\langle d_{10} \rangle = \frac{\sum_{hk} d_{hk} \sqrt{h^2 + k^2 + hk}}{N_{hk}}$$

$N_{hk}$  est le nombre de réflexions  $hk$ .

Le paramètre  $a$  est obtenue par la relation :

$$a = \frac{2\langle d_{10} \rangle}{\sqrt{3}}$$

A partir de  $a$ , on peut déterminer le deuxième paramètre, la surface de la maille hexagonale  $S$  :

$$S = a \times \langle d_{10} \rangle$$

Le volume d’une maille hexagonale  $V_{maille}$  est ensuite obtenu en effectuant le produit de la surface  $S$  par la hauteur de la maille hexagonale  $h$  qui correspond à une distance moyenne entre les mésogènes :

$$V_{maille} = S \times h$$

De ces paramètres, nous en déduisons le nombre moyen de molécules  $N$  contenues dans une maille de hauteur  $h$  :

$$N = \frac{V_{maille}}{V_{mol}^T}$$

### 3.4.2 Malonate symétrique de troisième génération 24

Ce composé, après une transition d'un système faiblement organisé donne une phase  $Col_h$  caractérisée par la présence de trois réflexions fines aux petits angles (40,3, 23,25, et 20,15 Å) et de deux halos diffus vers 8,0 et 4,6 Å (Figure 3.16). Ces réflexions ont été indexées dans un réseau colonnaire. Nous pouvons considérer une périodicité intra-colonnaire de l'ordre de  $h = 8,3$  Å ( $h = 2V_{Mol} / S$ ) pour une molécule. Aucune variation dans les dimensions de la maille hexagonale n'a été détectée entre 70 et 110°C. Les calculs sont résumés dans le Tableau 3.5.

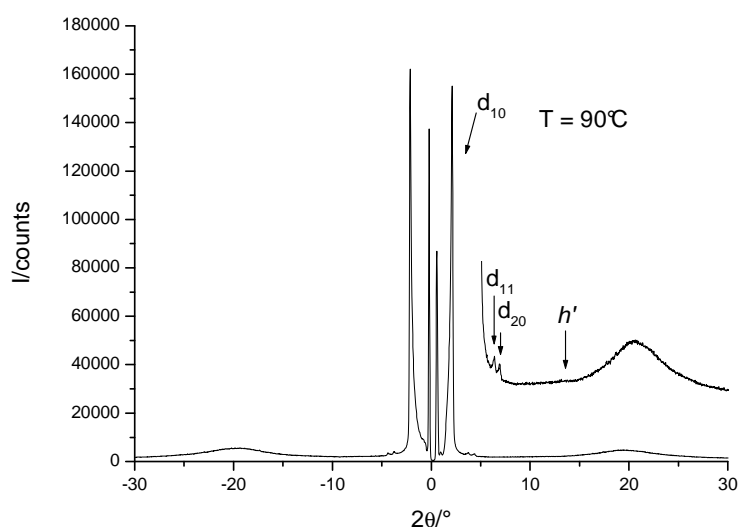


Figure 3.16 : Diffractogramme enregistré à 90°C pour le composé 24.

Tableau 3.5 : Paramètres de la phase colonnaire du composé 24.

Température (°C)	Périodicité mesurée (Å)	Périodicité calculée (Å)	Paramètres $Col_h$
90°C	$d_{10} = 40,30$ $d_{11} = 23,25$ $d_{20} = 20,15$	40,27 23,25 20,14	$a = 46,5$ Å $S = 1875$ Å <sup>2</sup> $V_{Mol} = 15570$ Å <sup>3</sup>

### 3.4.3 Méthanofullerène du malonate symétrique de troisième génération 2

Comme son parent sans  $C_{60}$ , ce composé après une transition d'un système faiblement organisé s'organise en phase  $Col_h$  caractérisée par la présence de trois réflexions (40,75, 23,55, et 20,35) fines aux petits angles et de deux halos diffus vers 8,0 et 4,6 Å (Figure 3.17). Nous pouvons considérer une périodicité intra-colonnaire de l'ordre de  $h = 8,4$  Å, pour une

molécule. Aucune variation dans les dimensions de la maille hexagonale n'a été détectée entre 60 et 90°C. Les calculs sont résumés dans le Tableau 3.6.

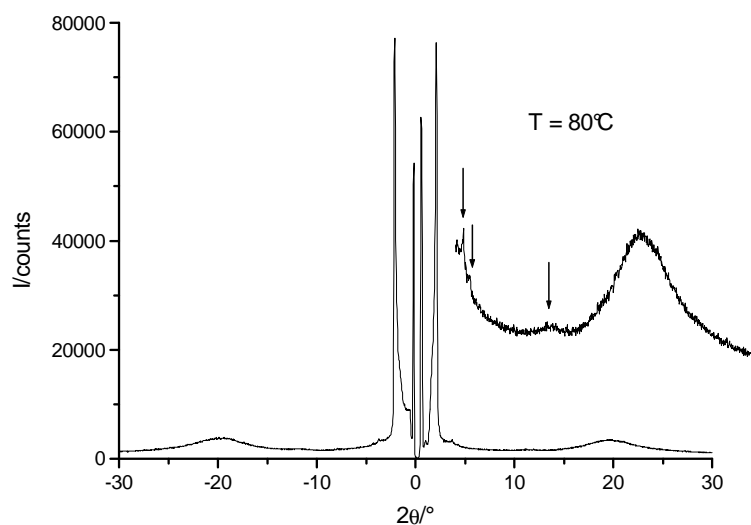


Figure 3.17 : Diffractogramme enregistré à 80°C pour le composé 2.

Tableau 3.6 : Paramètres de la phase colonnaire du composé 2.

Température (°C)	Périodicité mesurée (Å)	Périodicité calculée (Å)	Paramètres Col <sub>h</sub>
80°C	d <sub>10</sub> = 40,75 d <sub>11</sub> = 23,55 d <sub>20</sub> = 20,35	40,75 23,53 20,37	a = 47,05 Å S = 1920 Å <sup>2</sup> V <sub>Mo1</sub> = 16160 Å <sup>3</sup>

### 3.4.4 Malonate mixte de deuxième et troisième générations 26

A partir de 55°C, le composé s'organise en phase Col<sub>h</sub>. En dessous de cette température, il existe sous une forme solide. La phase Col<sub>h</sub> a été caractérisée par la présence de trois réflexions fines aux petits angles (39,75, 22,95, et 19,90 Å) et de deux halos diffus vers 8,0 et 4,6 Å (Figure 3.18). Nous pouvons considérer une périodicité intra-colonnaire de l'ordre de  $h = 6,4$  Å pour une molécule. Les calculs sont résumés dans le Tableau 3.7.

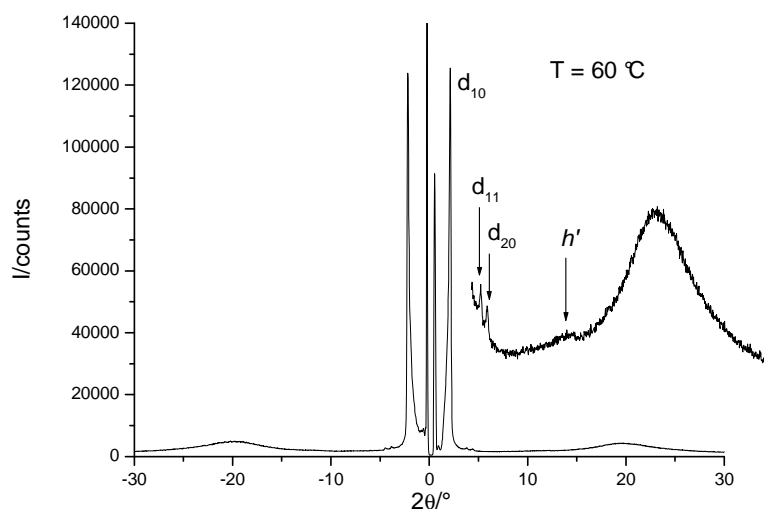


Figure 3.18 : Diffractogramme enregistré à 60°C pour le composé 26.

Tableau 3.7 : Paramètres de la phase colonnaire du composé 26.

Température (°C)	Périodicité mesurée (Å)	Périodicité calculée (Å)	Paramètres Col <sub>h</sub>
60°C	$d_{10} = 39,75$ $d_{11} = 22,95$ $d_{20} = 19,90$	39,75 22,95 19,88	$a = 45,9 \text{ Å}$ $S = 1825 \text{ Å}^2$ $V_{\text{Mol}} = 11710 \text{ Å}^3$

### 3.4.5 Méthanofullerène du dendrimère mixte de deuxième et troisième générations 3

Le composé **3** s'organise en une phase Col<sub>h</sub> vers 55°C. Elle est caractérisée par la présence de deux réflexions fines aux petits angles (40,45 et 23,30 Å) et d'un halo diffus vers 4,6 Å (Figure 3.19). Une périodicité de l'ordre de  $h = 6,5 \text{ Å}$  peut être considérée pour une molécule. Aucune variation dans les dimensions de la maille hexagonale n'a été détectée entre 70 et 110°C. Les calculs sont résumés dans le Tableau 3.8.

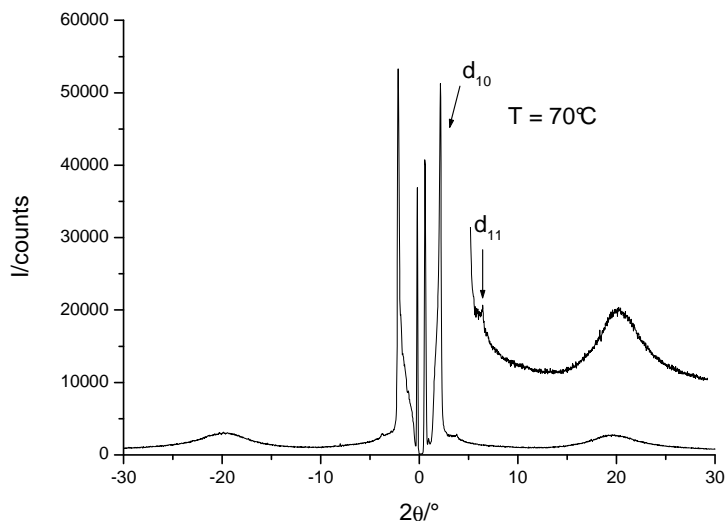


Figure 3.19 : Diffractogramme enregistré à 70°C pour le composé 3.

Tableau 3.8 : Paramètres de la phase colonnaire du composé 3.

Température (°C)	Périodicité mesurée (Å)	Périodicité calculée (Å)	Paramètres Col <sub>h</sub>
70°C	$d_{10} = 40,45$ $d_{11} = 23,30$	40,40 23,33	$a = 46,65 \text{ \AA}$ $S = 1885 \text{ \AA}^2$ $V_{\text{Mol}} = 12320 \text{ \AA}^3$

### 3.4.6 Hémidendrimère de deuxième génération 27

Une première transition vers 40°C a été détectée par un affinement de la réflexion aux petits angles. En dessous de 40°C, les chaînes sont fondues, mais la raie intense des petits angles est élargie, indiquant très certainement une organisation, mais à très courte distance. En s'aidant de la DSC, il pourrait s'agir d'un verre. Au-delà de la  $T_g$ , nous observons un net affinement de cette réflexion à sa base, ainsi qu'une augmentation assez importante de l'intensité de ce pic. La partie des grands angles n'ayant pas évolué lors de cette transition. Ces observations indiquent une augmentation de la distance de corrélation de cette organisation. Nous avons cependant pu mesurer qu'une seule réflexion, à 40,75 Å, et de ce fait nous ne pouvons pas identifier la nature de cette phase. A 70 et 80°C, en plus du halo diffus vers 4,5 Å, correspondant aux chaînes fondues, nous observons trois réflexions fines aux petits angles dans un rapport 1,  $\sqrt{3}$ , et 2 (Figure 3.20). Les positions angulaires de chaque réflexion restent inchangées avec la température. Ces réflexions ont été indexées dans un réseau colonnaire hexagonal. Nous sommes obligés alors de considérer une périodicité intra-colonnaire de l'ordre de  $h = 5,75 \text{ \AA}$  afin d'y loger deux dendrons en positions faciales dans le but de remplir la surface de la colonne. Dans ce cas, nous voyons que le dimère reste

le motif de base dans l'organisation supramoléculaire. Les calculs sont résumés dans le Tableau 3.9.

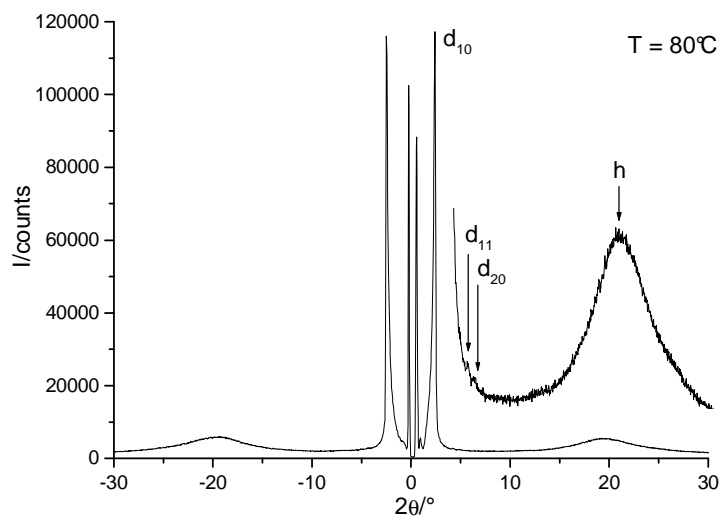


Figure 3.20 : Diffractogramme enregistré à 80°C pour le composé 27.

Tableau 3.9 : Paramètres de la phase colonnaire du composé 27.

Température (°C)	Périodicité mesurée (Å)	Périodicité calculée (Å)	Paramètres Col <sub>h</sub>
80°C	d <sub>10</sub> = 35,25 d <sub>11</sub> = 20,50 d <sub>20</sub> = 17,50	35,25 20,35 17,62	a = 40,70 Å S = 1435 Å <sup>2</sup> V <sub>Mo1</sub> = 4120 Å <sup>3</sup>

### 3.4.7 Méthanofullerène de l'hémidendrimère de deuxième génération 4

Une structuration de la mésophase du composé 4 est observée en augmentant la température (de nombreuses réflexions aux petits angles). Au dessous de 55°C, le système est très désorganisé. A 70°C par exemple, nous voyons une série de neuf pics fins aux petits angles (75,15, 66,85, 45,50, 39,90, 37,50, 33,35, 29,60, 25,10 et 22,30 Å), et trois bandes diffuses à 8,8, 4,5 et 4,2 Å (Figure 3.21). Ces réflexions ont été indexées dans un réseau rectangulaire de type Col<sub>r</sub>-c2mm. Les calculs sont résumés dans le Tableau 3.10.

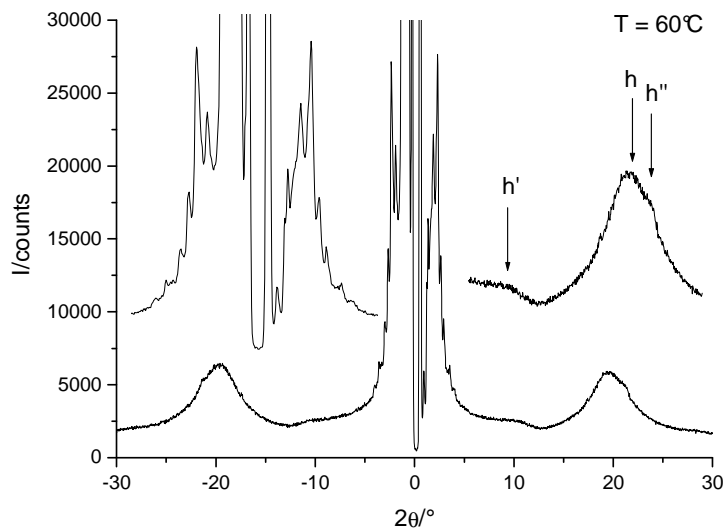


Figure 3.21 : Diffractogramme enregistré à 60°C pour le composé 4.

La structure de la phase colonnaire rectangulaire  $C2mm$  est représentée dans la Figure 3.22.

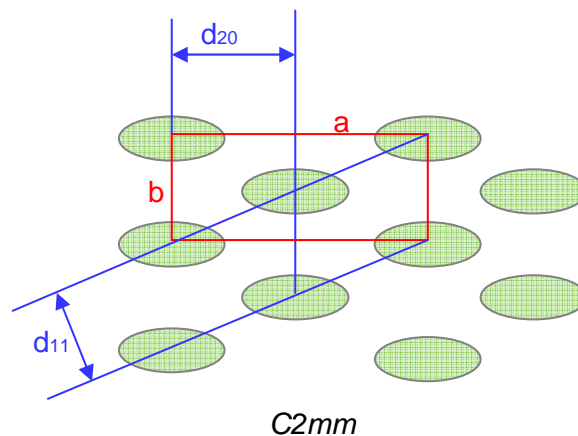


Figure 3.22 : Représentation schématique de la phase Col<sub>r</sub> de symétrie  $C2mm$  développée par 4.

Les deux distances  $d_{11}$  et  $d_{20}$  permettent de calculer les paramètres  $a$  et  $b$  de la maille rectangulaire :

$$a = 2 \times d_{20} \text{ et } b = \sqrt{2 / \left( \frac{1}{d_{11}^2} + \frac{1}{d_{\bar{1}\bar{1}}^2} + \frac{1}{2d_{20}^2} \right)}$$

Ces paramètres permettent de déterminer la surface de la maille rectangulaire ( $S_{\text{maille}}$ ) :

$$S_{\text{maille}} = a \times b$$

Cependant, pour définir la section d'une colonne, il faut diviser la surface de la maille par deux car il y a deux colonnes dans une maille ( $S_{Col}$ ) :

$$S_{col} = \frac{a \times b}{2}$$

Considérant une périodicité entre plateaux au sein d'une colonne de 4,5 Å, nous pouvons déterminer le nombre théorique de mésogènes par plateau (N) :

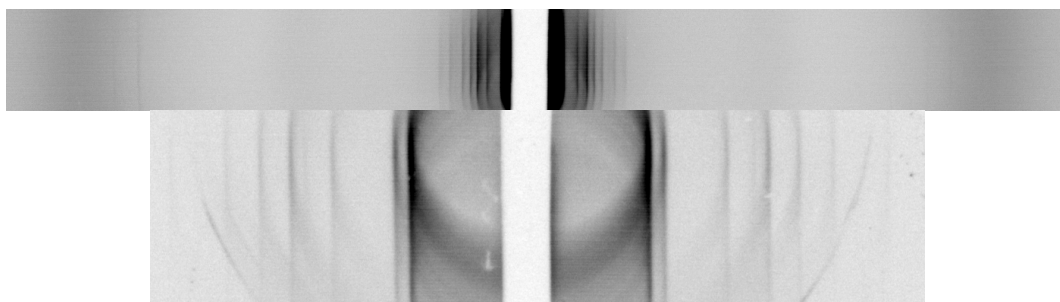
$$N = \frac{h \times S}{V_{mol}}$$

Nous obtenons 11 molécules par plateau pour le composé 4.

**Tableau 3.10 : Paramètres de la phase colonnaire du composé 4.**

Température (°C)	Périodicité mesurée (Å)	Périodicité calculée (Å)	Intensité	Paramètres Col <sub>r</sub> -c2mm
60°C	$d_{11} = 75,15$	75,34	très intense	$a = 133,7 \text{ \AA}$ $b = 91,2 \text{ \AA}$ $S = 12190 \text{ \AA}^2$ $S_{Col} = 6100 \text{ \AA}^2$ $V_{Mol} = 4760 \text{ \AA}^3$
	$d_{20} = 66,85$	66,85	très intense	
	$d_{02} = 45,50$	45,60	intense	
	$d_{31} = 39,90$	39,10	très intense	
	$d_{22} = 37,50$	37,70	intense	
	$d_{40} = 33,35$	33,40	moyen	
	$d_{13} = 29,60$	29,65	moyen	
	$d_{33} = 25,10$	25,10	moyen	
	$d_{60} = 22,30$	60,00	faible	

Le diffractogramme de la phase Col<sub>r</sub> à 60°C est représenté sur la Figure 3.23.



**Figure 3.23 : Cliché de diffraction de 4 à 60°C.**

### 3.4.8 Hémidendrimère de troisième génération 28

La phase  $\text{Col}_h$  a été détectée dès la température ambiante. La température d'isotropisation a été détectée vers  $110^\circ\text{C}$ , ce qui est en accord avec la DSC. A  $60^\circ\text{C}$ , trois réflexions ont été observées à 41,3, 23,9, et 20,6 Å (Figure 3.24). Ces réflexions ont été indexées dans un réseau hexagonal. Les paramètres de la phase  $\text{Col}_h$  à  $60^\circ\text{C}$  restent inchangés dans le domaine de stabilité de la mésophase. Nous calculons dans ce cas une périodicité intra-colonnaire de l'ordre de  $h = 4,0$  pour une molécule par plateau. Les calculs sont résumés dans le Tableau 3.11.

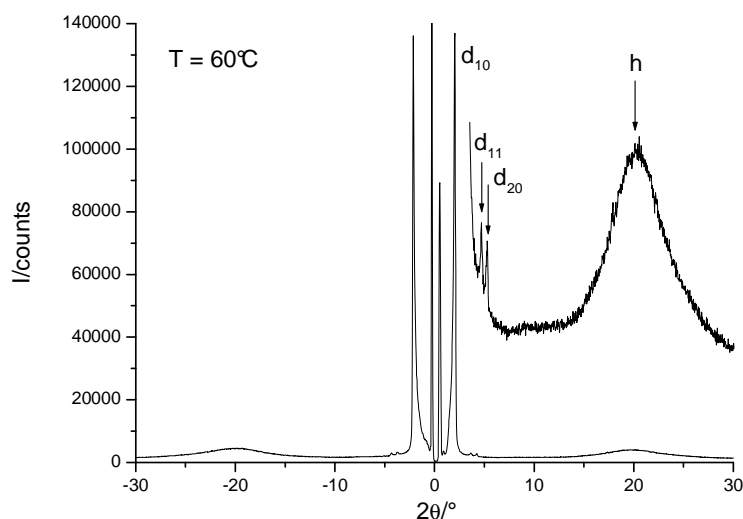


Figure 3.24 : Diffractogramme enregistré à  $60^\circ\text{C}$  pour le composé 28.

Tableau 3.11 : Paramètres de la phase colonnaire du composé 28.

Température ( $^\circ\text{C}$ )	Périodicité mesurée (Å)	Périodicité calculée (Å)	Paramètres $\text{Col}_h$
$60^\circ\text{C}$	$d_{10} = 41,3$ $d_{11} = 23,9$ $d_{20} = 20,6$	41,3 23,9 20,7	$a = 47,7 \text{ \AA}$ $S = 1970 \text{ \AA}^2$ $V_{\text{Mol}} = 7750 \text{ \AA}^3$

### 3.4.9 Méthanofullerène de l'hémidendrimère de troisième génération 5

Une transition vitreuse est détectée vers  $50^\circ\text{C}$  aux rayons X, en bon accord avec la DSC. Le verre est isotrope. Deux réflexions (à  $70$  et  $80^\circ\text{C}$ ) aux petits angles ( $39,8$  et  $22,8 \text{ \AA}$ ) dans un rapport  $1, \sqrt{3}$  ont été détectées (Figure 3.25). Ces réflexions ont été indexées dans un réseau hexagonal (Tableau 2.12). Deux halos ont été observés :

- $4,5 \text{ \AA}$ , assez large correspondant à l'état fondu des chaînes
- $8,0 \text{ \AA}$ , ramassé et aplati qui pourrait correspondre à une périodicité moyenne le long des colonnes.

Les calculs sont résumés dans le Tableau 3.12.

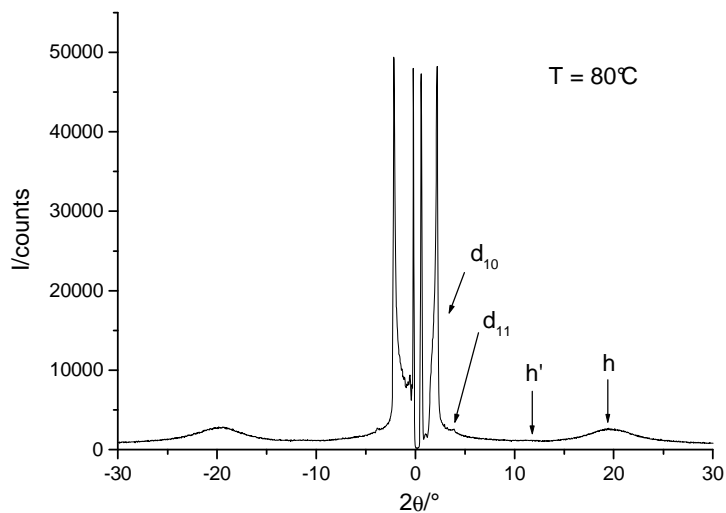


Figure 3.25 : Diffractogramme enregistré à 80°C pour le composé 5.

Tableau 3.12 : Paramètres de la phase colonnaire du composé 5.

Température (°C)	Périodicité mesurée (Å)	Périodicité calculée (Å)	Paramètres Col <sub>h</sub>
80°C	d <sub>10</sub> = 39,8 d <sub>11</sub> = 22,8	39,7 22,9	a = 45,8 Å S = 1810 Å <sup>2</sup> V <sub>Mol</sub> = 8570 Å <sup>3</sup>

### 3.5 Organisation supramoléculaire

La longueur moléculaire L des méthanofullerènes a été déterminée par simulation à l'aide du logiciel HyperChem (un exemple de modélisation de **5** sur la Figure 3.26). Les mesures sont représentées dans le Tableau 3.13.

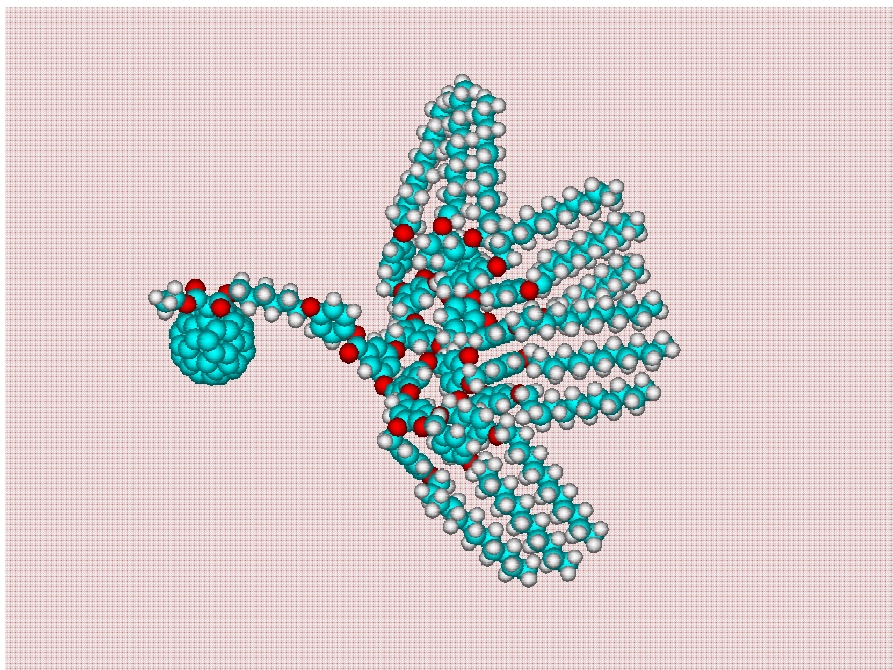


Figure 3.26 : méthanofullerène 5 simulé par le logiciel HyperChem.

Tableau 3.13 : longueur moléculaire<sup>a</sup> et nombre estimé de molécules par disque<sup>b</sup>.

Composés	L (Å)	N
<b>2</b>	89,76	1
<b>3</b>	87,04	1
<b>4</b>	49,50	11
<b>5</b>	54,30	1

<sup>a</sup> Mesurer par Hyper-Chem. <sup>b</sup> Calculer à partir de la diffraction des rayons X.

Les mesures par diffraction aux rayons X ont permis d'identifier une phase colonnaire hexagonale dans le cas des composés **1**, **3** et **5**. Pour chacun de ces composés, un disque est constitué d'une molécule.

Le composé **4** contient environ 11 molécules qui sont superposées les unes au dessus des autres pour former une colonne. Les parties dendritiques sont organisées autour du C<sub>60</sub> de telle sorte qu'elles remplissent la surface de la colonne. Les colonnes s'organisent en un réseau colonnaire rectangulaire (Figure 3.27).

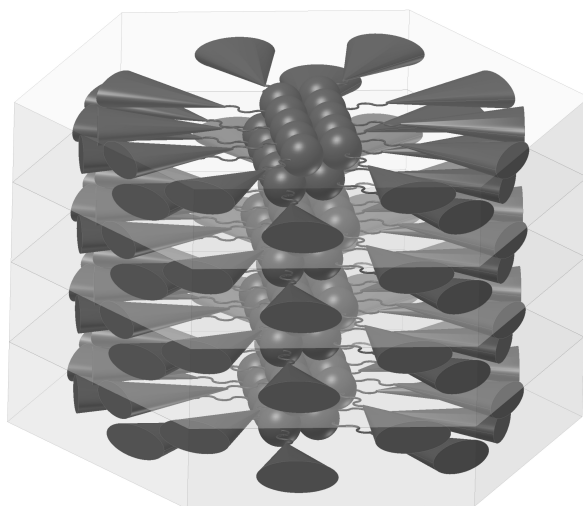


Figure 3.27 : Modèle d'organisation supramoléculaire d'une colonne proposé pour le composé **4**.

### 3.6 Conclusion

Nous avons synthétisé et décrit les propriétés de méthanofullerènes mésomorphes thermotropes obtenus à partir de précurseurs malonates polybenzyléthers jusqu'à la troisième génération. Tous les malonates ainsi que les méthanofullerènes présentent des phases colonnaires, à l'exception du méthanofullerène symétrique de deuxième génération **1** qui n'est pas liquide-cristallin. Les études par diffraction des rayons X ont permis d'identifier la symétrie des phases colonnaires développées par **2**, **3** et **5** ( $Col_h-p6mm$ ) et par **4** ( $Col_r-C2mm$ ).

## **4 Méthanofullerènes contenant des dendrons chiraux**

## 4.1 Introduction

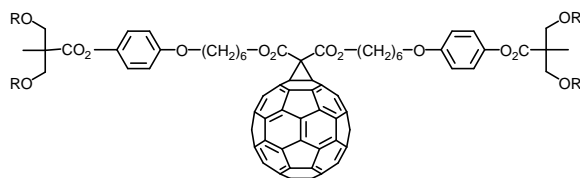
Depuis la découverte du premier cristal liquide thermotrope contenant du fullerène, quelques fullerodendrimères mésomorphes ont été synthétisés. Des phases smectiques A, smectiques B, nématiques, ainsi que cholestériques ont été obtenues. Cependant, aucun fullerodendrimère smectique C chiral n'a été reporté.

Dans ce chapitre, nous nous sommes donc intéressés à la synthèse de méthanofullerènes thermotropes conduisant à la formation d'une phase SmC\*. Pour se faire, des précurseurs malonates de la première jusqu'à la quatrième génération ont été synthétisés à partir d'une unité mésogénique qui développe une phase SmC\*. Les propriétés liquides-cristallines du mésogène ont été décrites par Hult et al.<sup>51,52</sup> Cependant, le groupe mésogène que nous avons utilisé diffère en un point : leur espaceur contient onze carbones tandis que le notre en contient dix.

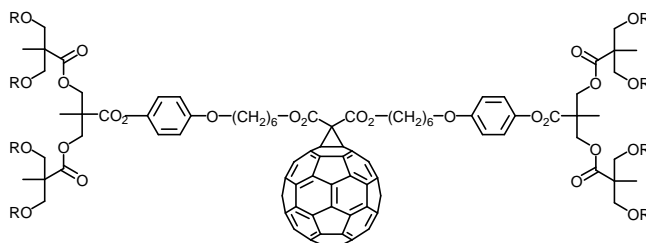
Trois types de structures ont été élaborés :

- des dendrimères symétriques (**29** à **32**) (Figure 4.1).
- un dendrimère mixte de première et deuxième génération (**33**) (Figure 4.2).
- des héli-dendrimères (**34** à **37**) (Figure 4.3).

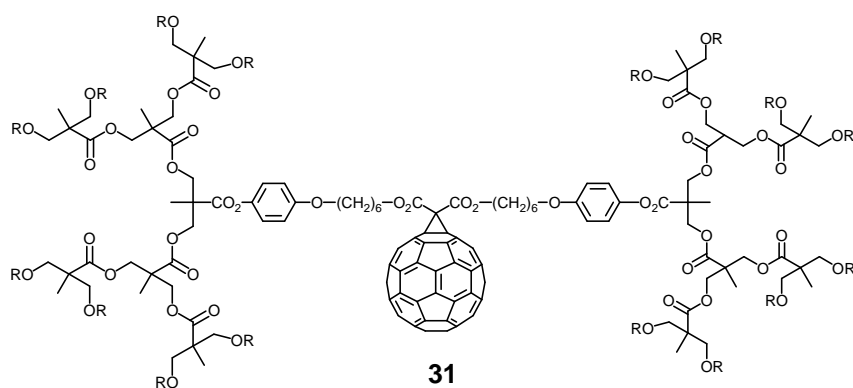
La synthèse d'une nouvelle famille de méthanofullerènes mésomorphes contenant du fullerène permettra de mettre en évidence l'influence de la génération du dendrimère sur les propriétés liquides-cristallines, d'analyser l'influence du fullerène sur l'organisation supramoléculaire mais aussi d'étudier les propriétés ferroélectriques de tels composés.



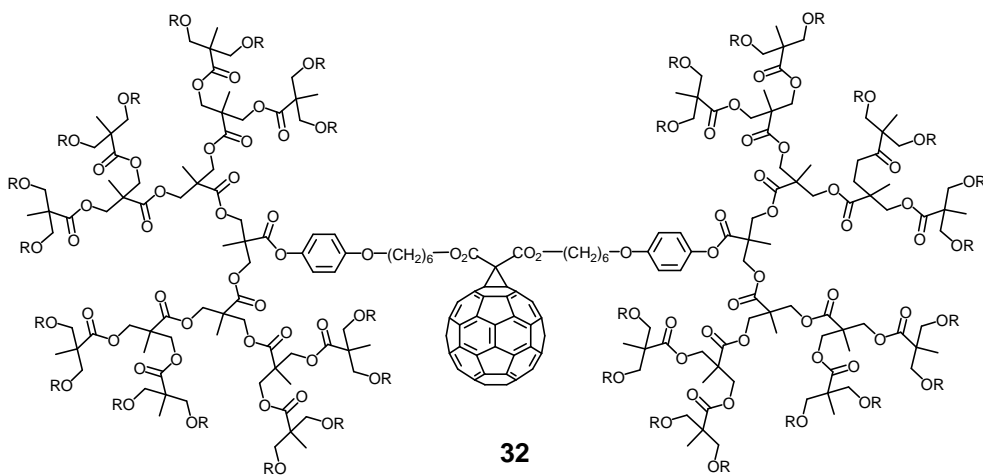
29



30



31



32

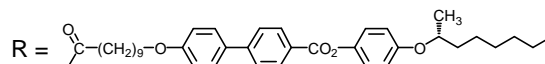
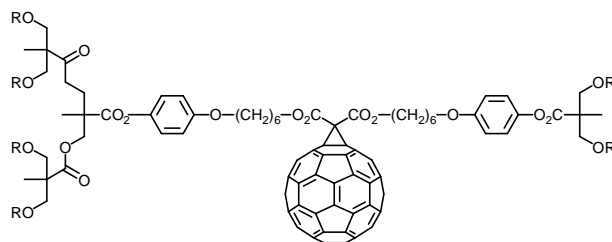
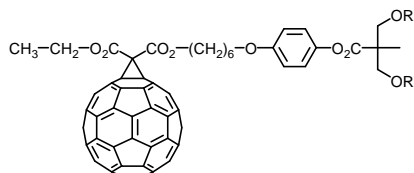


Figure 4.1 : Structures des dendrimères symétriques de première (29), deuxième (30), troisième (31) et quatrième (32) génération.

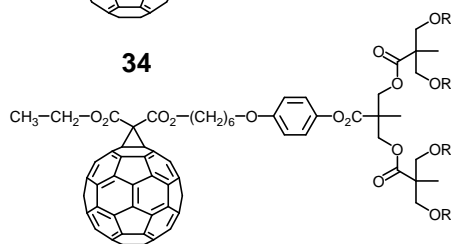


33

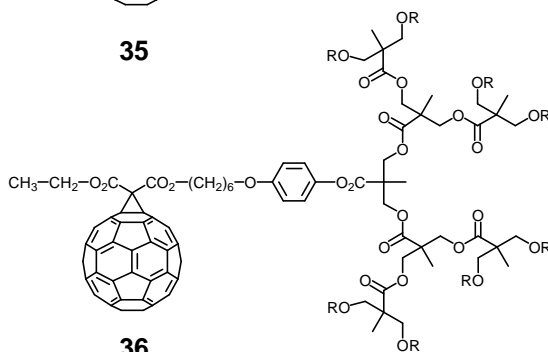
Figure 4.2 : Structure du dendrimère mixte de première et deuxième générations.



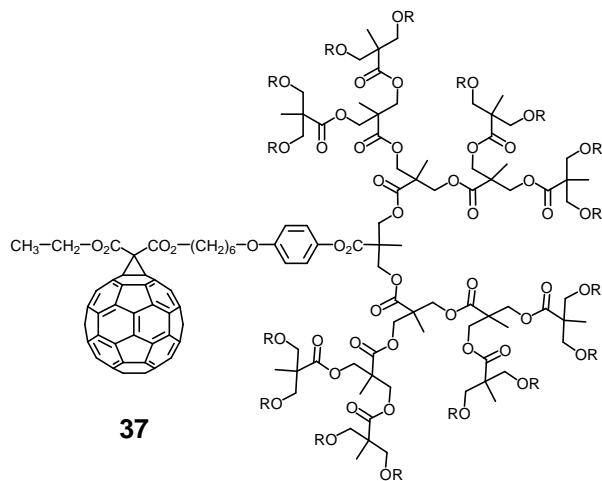
34



35



36



37

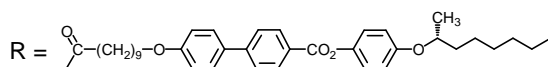


Figure 4.3 : Structures des hémidendrimères de première (33), deuxième (34), troisième (35) et quatrième (36) génération.

## 4.2 Synthèses et caractérisations

### 4.2.1 Synthèse de l'unité mésogène

Cette synthèse diverge en deux points de celle de Hult et *al.* :

- leur espaceur est constitué de onze carbones tandis que le notre en contient dix.
- la voie de synthèse est différente et présente une étape de moins.

La protection de la fonction acide de l'acide 4'-hydroxybiphényl-4-carboxylique en présence d'acide sulfurique et de méthanol permet d'obtenir le composé **38**. Ce dernier est étherifié avec le 10-bromo-1-décanol en présence de  $K_2CO_3$ , pour donner **39**. La déprotection en milieu basique (KOH) de **39** fournit le composé **40**. Parallèlement, la réaction de Mitsunobu<sup>92,93</sup> entre le S (+)-2-octanol et l'éther monobenzyle de l'hydroquinone en présence de DEAD et de  $PPh_3$  conduit au composé **41**. La réaction de Mitsunobu permet la conversion directe "one-pot" d'un alcool en éther. Cette dernière se déroule avec une inversion de configuration du carbone asymétrique. **41** est par la suite déprotégé par hydrogénation catalytique pour donner **42**. Une réaction d'estérification de **40** avec **42** en présence de DPTS, DCC et 4-ppy fournit **43**. L'utilisation de PDC dans la DMF permet l'oxydation de la fonction alcool en acide **44**. La fonction acide activée par le chlorure d'oxalyle donne le chlorure d'acide **45** (Schéma 4.1).

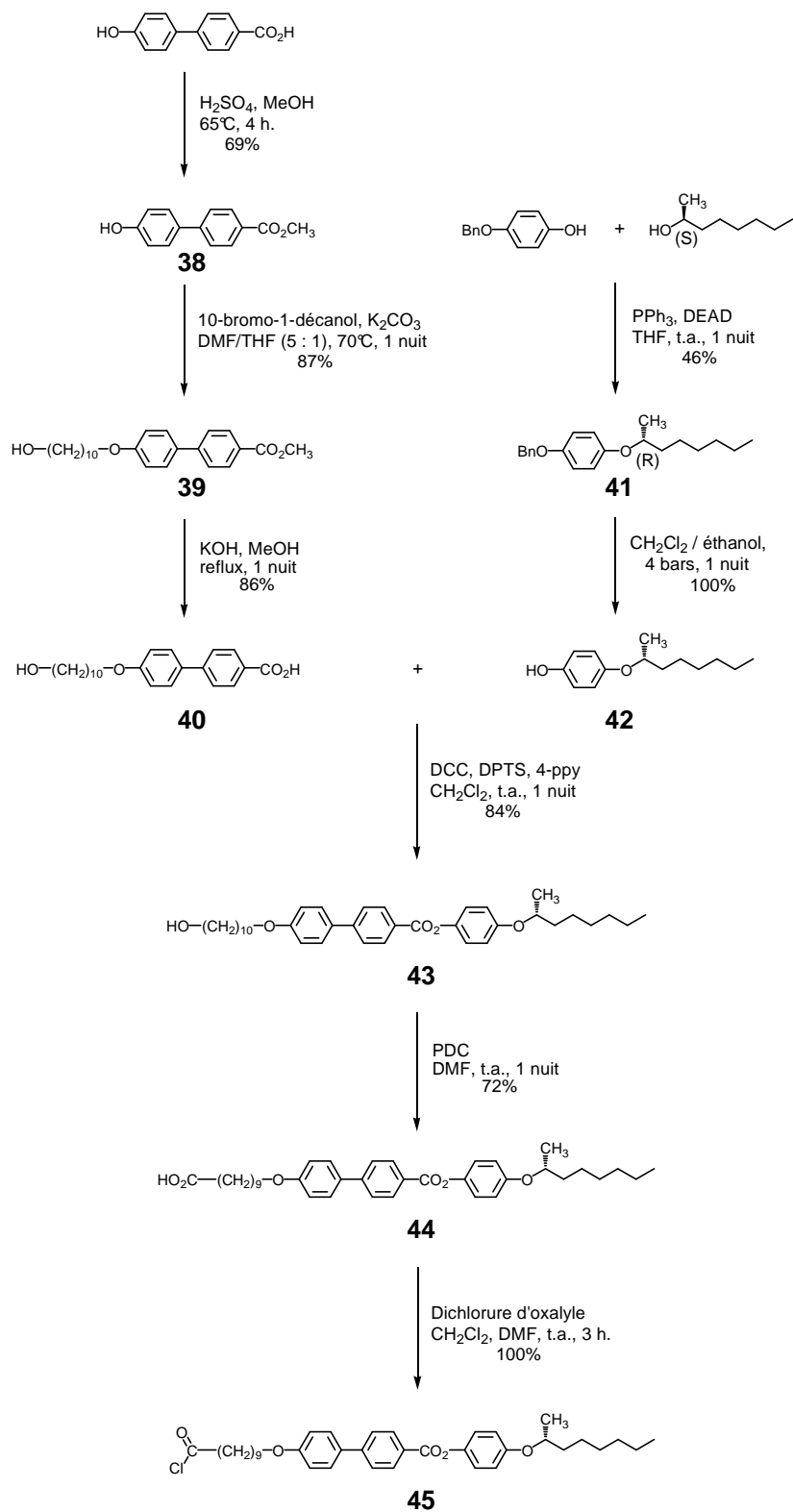


Schéma 4.1

### 4.2.2 Synthèse des dendrimères de première, deuxième, troisième et quatrième génération.<sup>94</sup>

La fonction acide de l'acide 2,2-bis-(hydroxyméthyl)-propionique protégée par le bromure de benzyle en milieu basique (KOH) permet d'obtenir le composé **46**. Parallèlement, les fonctions alcool de l'acide 2,2-bis-(hydroxyméthyl)-propionique sont protégées par le 2,2-diméthoxypropane en milieu acide (TsOH) pour donner l'acide **47**. La réaction d'estérification entre **46** et **47** avec de la DCC, de la 4-ppy et du DPTS conduit au composé **48**. Dans un premier temps, les fonctions alcools du composé **48** sont déprotégées en milieu acide (Dowex-H<sup>+</sup>) pour conduire à **50** qui sera utilisé pour la synthèse du dendrimère symétrique et de l'hémidendrimère de deuxième génération. **50** mis en présence de **47**, de DCC, de DPTS et de 4-ppy mène à **51**. La déprotection des fonctions alcools en milieu acide (Dowex-H<sup>+</sup>) engendre le composé **52** qui permettra la synthèse du dendrimère symétrique et de l'hémidendrimère de troisième génération. Dans un deuxième temps, l'hydrogénation catalytique de **48** en présence de palladium sur charbon actif donne le composé **49**. La réaction d'estérification entre **50** et **49** en présence de DCC, DPTS et 4-ppy conduit au composé **53**. L'hydrogénolyse de **53** donne **54** qui sera utilisé pour la synthèse du dendrimère symétrique et de l'hémidendrimère de quatrième génération (Schéma 4.2).

# Chapitre 4

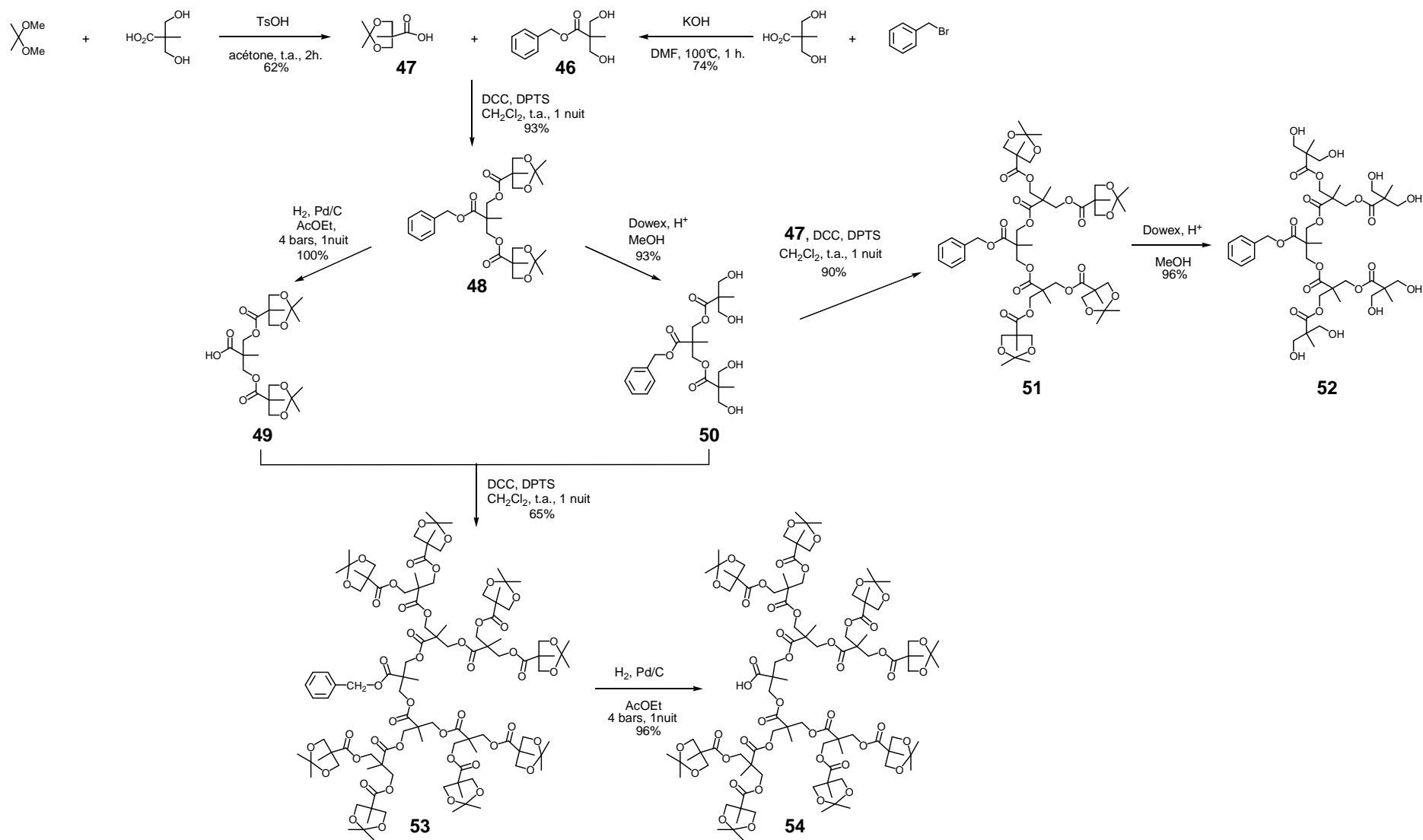


Schéma 4.2

### 4.2.3 Synthèse du méthanofullerène symétrique de première génération.

La réaction d'estérification de **14** avec le chlorure de malonyle en présence de  $\text{NEt}_3$  conduit au composé **55**, qui est déprotégé par hydrogénation catalytique pour donner le diphenol **56** (Schéma 4.3).

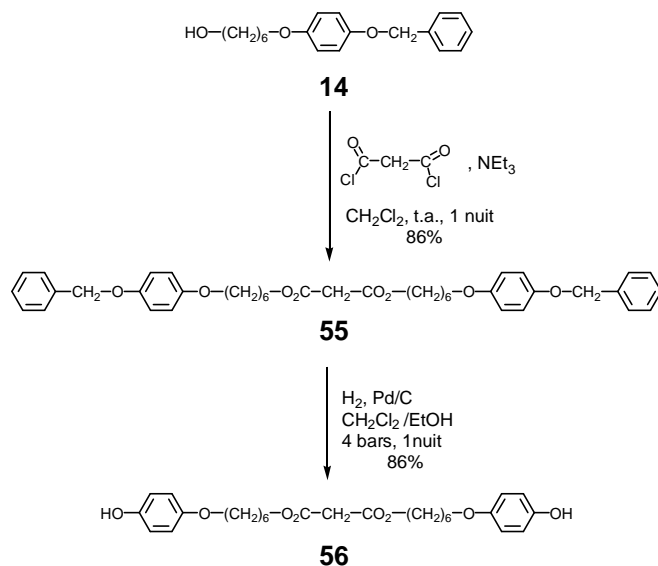


Schéma 4.3

L'estérification de **46** avec **45** en présence de DMAP et  $\text{NEt}_3$  conduit au composé **57**. Ce dernier est déprotégé par hydrogénation catalytique pour donner **58**, puis estérifié avec **56** en utilisant du DPTS, de la DCC et de la 4-ppy pour donner le malonate symétrique de première génération **59**. Le méthanofullerène correspondant **29** est obtenu via la réaction de Bingel (Schéma 4.4).



Schéma 4.4

#### 4.2.4 Synthèse du méthanofullerène symétrique de deuxième génération.

L'estérification de **50** avec **45** en présence de DMAP et  $\text{NEt}_3$  donne **60**, qui est ensuite déprotégé par hydrogénolyse pour fournir l'acide **61**. Le composé **61** est estérifié avec **15** en présence de DCC, DPTS et 4-ppy pour donner l'alcool **62**. Le composé **62** mis en présence de l'acide de Meldrum conduit à l'acide **63**. Le couplage de **62** et **63** suivant une réaction d'estérification en présence de DCC, DPTS et 4-ppy donne le malonate symétrique de deuxième génération **64**. Le greffage du  $\text{C}_{60}$  sur **64** selon la réaction de Bingel fournit le méthanofullerène **30** (Schéma 4.5).

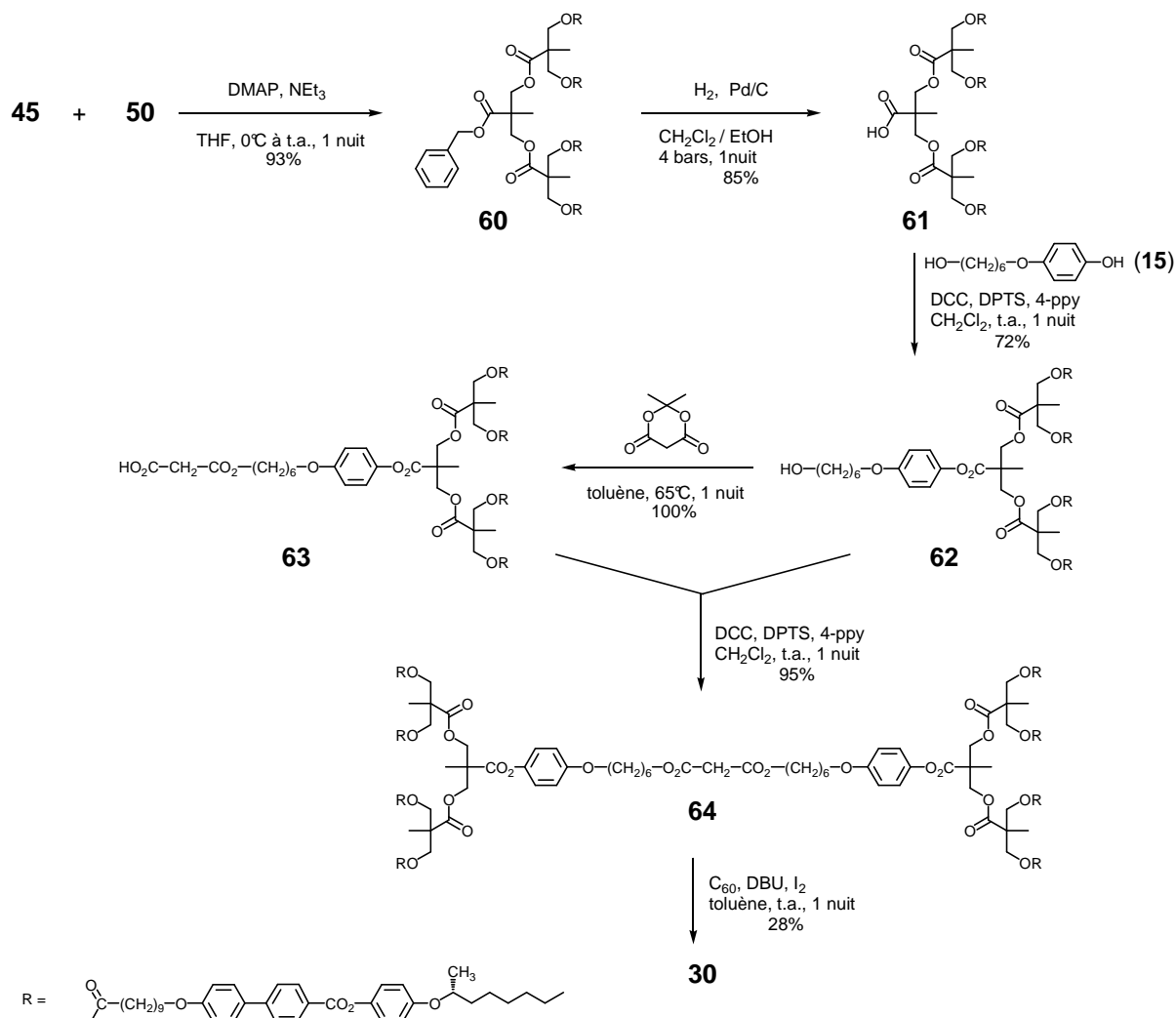


Schéma 4.5

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du méthanofullerène **30** est représenté sur la Figure 4.4. Les protons aromatiques apparaissent chacun sous la forme d'un doublet dans la zone aromatique située entre 8,40 et 6,80 ppm. Le triplet à 4,50 ppm correspond au proton 49, celui à 3,99 ppm aux protons 22, et celui à 3,91 ppm aux protons 44. Les protons en position 36 résonnent sous la forme d'un singulet à 4,40 ppm. Le sextuplet à 4,32 ppm correspond au proton 7. Les protons en position 32 résonnent sous la forme d'un multiplet entre 4,26 et 4,19 ppm.

L'absence à 3,32 ppm du singulet caractéristique des protons maloniques confirme l'addition du fullerène sur le malonate.

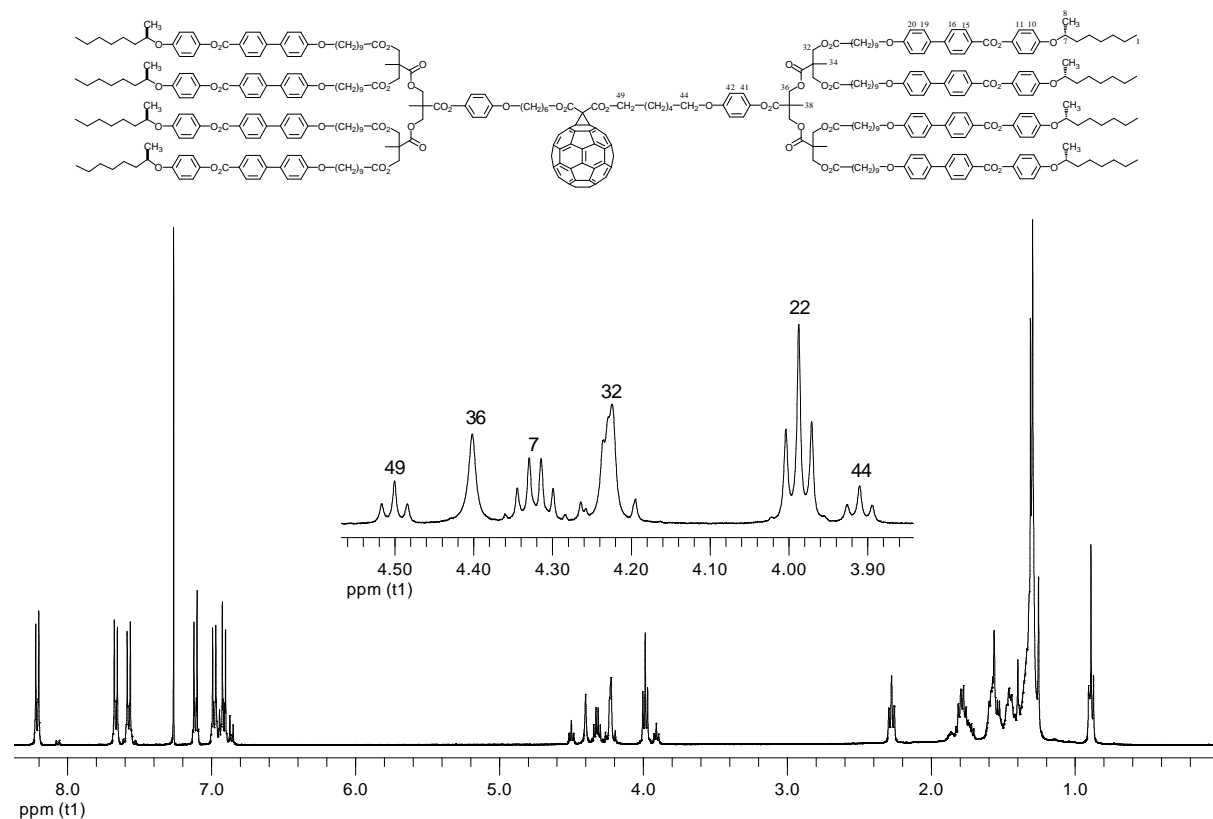


Figure 4.4 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) du méthanofullerène **30** et un agrandissement de la zone située entre 4,56 et 3,88 ppm.

#### 4.2.5 Synthèse du méthanofullerène symétrique de troisième génération.

L'estérification de **52** avec **45** en présence de DMAP et  $\text{NEt}_3$  donne **65**. L'hydrogénation catalytique de **65** donne l'acide déprotégé **66**, qui est estérifié avec **15** en présence de DCC, DPTS et 4-ppy pour fournir l'alcool **67**. La réaction d'estérification de **67** avec l'acide de Meldrum donne l'acide **68**. Le couplage de **67** et **68** en présence de DCC, DPTS et 4-ppy mène au dendrimère symétrique de deuxième génération **69**. L'incorporation du  $\text{C}_{60}$  sur le malonate **69** via la réaction de Bingel conduit au méthanofullerène **31** (Schéma 4.6).

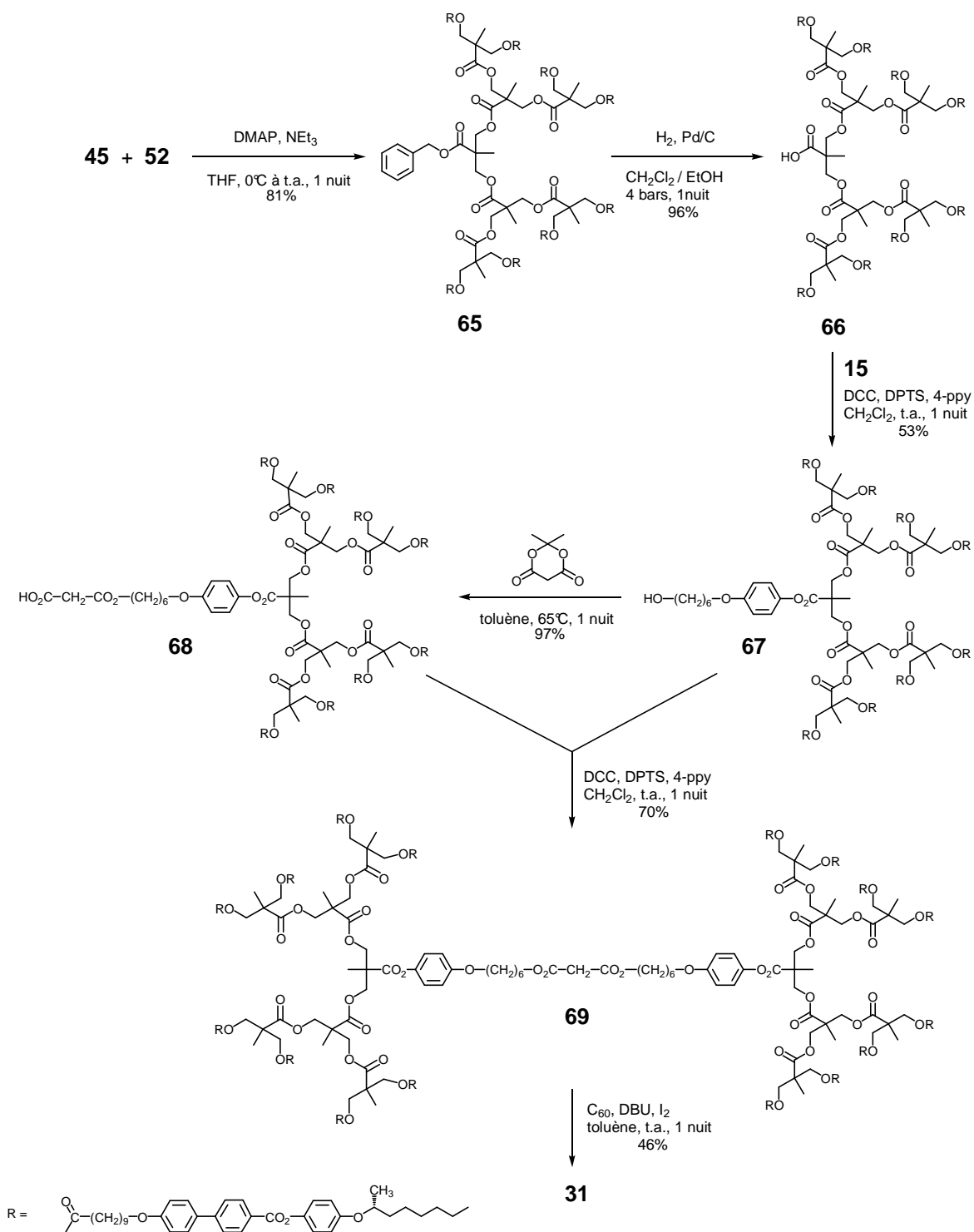


Schéma 4.6

#### 4.2.6 Synthèse du méthanofullerène symétrique de quatrième génération.

La réaction d'estérification de **56** avec **54** en présence de DCC, DPTS et 4-ppy donne le composé **70**. La déprotection des fonctions alcools de ce dernier en milieu acide (Dowex-H<sup>+</sup>) fournit **71**. L'emploi du DMAP et de la NEt<sub>3</sub> permet l'estérification des 32 fonctions alcools de **71** pour donner le malonnate symétrique de quatrième génération **72**. Le C<sub>60</sub> est greffé sur le malonnate via la réaction de Bingel, ce qui conduit au méthanofullerène **32** (Schéma 4.7).

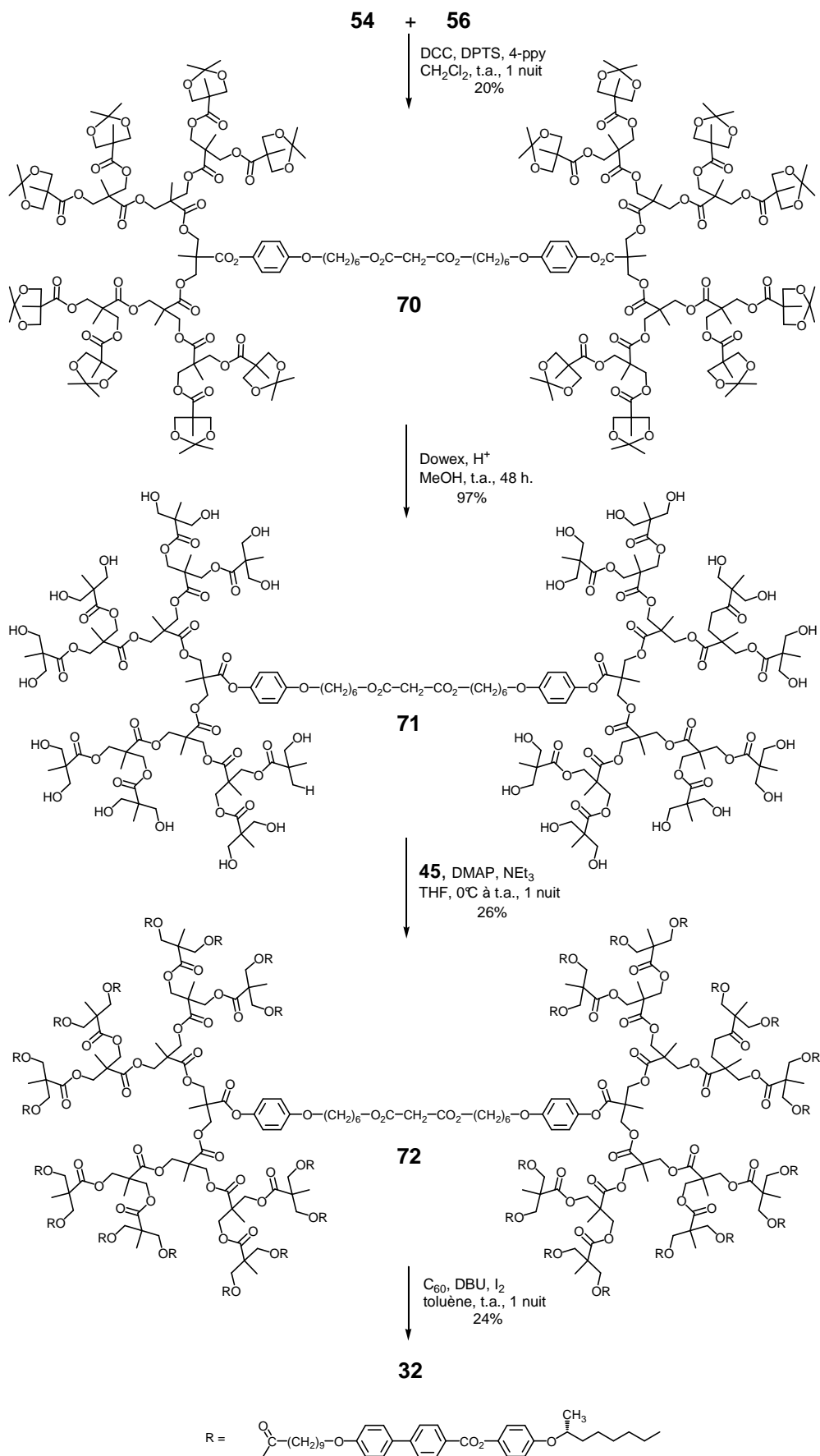


Schéma 4.7

### 4.2.7 Synthèse du méthanofullerène mixte de première et deuxième générations.

L'estérification de **15** avec **58** en présence de DCC, DPTS et 4-ppy donne **73**. Une seconde réaction d'estérification en présence de l'acide de Meldrum conduit à l'acide **74**. Ce dernier mis en présence de **62**, DCC, DPTS, 4-ppy donne le dendrimère mixte **75**. L'addition du fullerène par la réaction de Bingel à l'aide de DBU et d'iode dans le toluène permet d'obtenir le méthanofullerène **33** (Schéma 4.8).

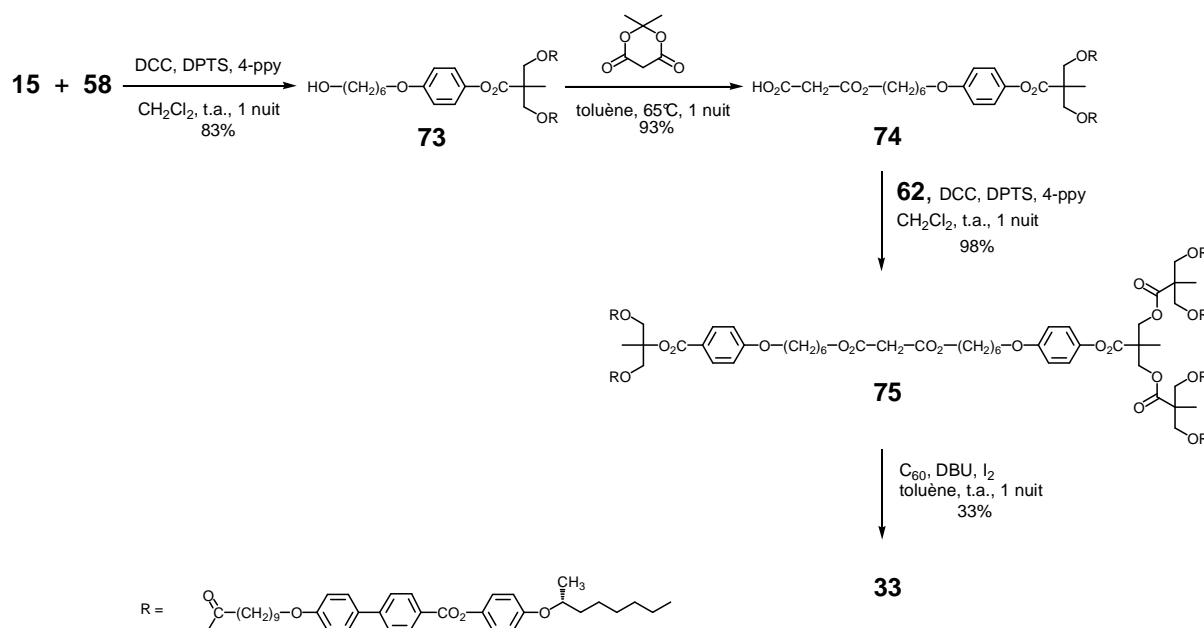


Schéma 4.8

### 4.2.8 Synthèse de l'hémidendrimère de première génération.

L'hémidendrimère de première génération **76** est obtenu par estérification de **73** avec le chlorure d'éthyle malonyle en présence de NEt<sub>3</sub>. Le C<sub>60</sub> additionné sur **76** via la réaction de Bingel permet d'obtenir le méthanofullerène **34** (Schéma 4.9).

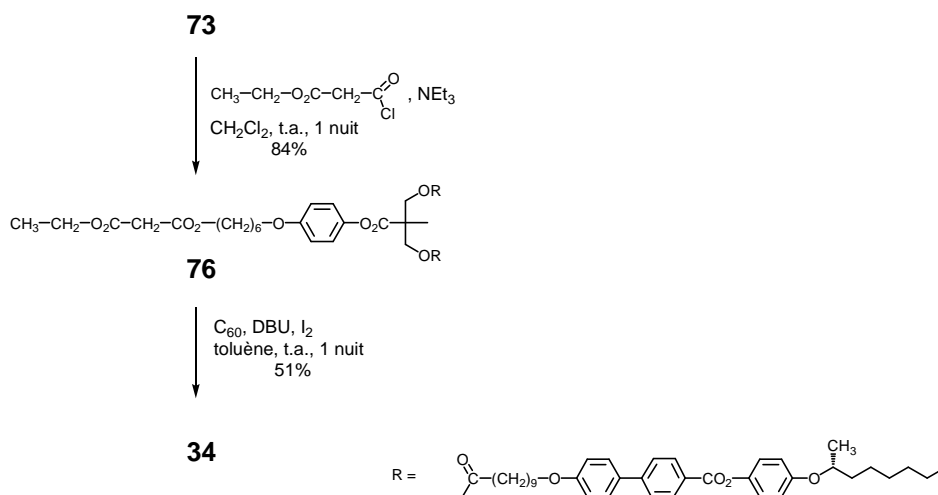


Schéma 4.9

#### 4.2.9 Synthèse de l'hémidendrimère de deuxième génération.

L'hémidendrimère de deuxième génération **77** est obtenu par estérification de **62** avec le chlorure d'éthyle malonyle en présence de NEt<sub>3</sub>. Le C<sub>60</sub> additionné sur **77** via la réaction de Bingel permet d'obtenir le méthanofullerène **35** (Schéma 4.10).

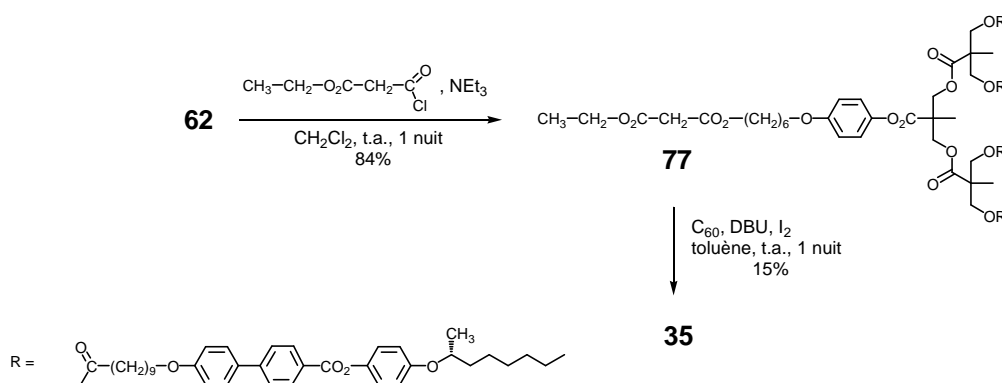


Schéma 4.10

#### 4.2.10 Synthèse de l'hémidendrimère de troisième génération.

L'hémidendrimère de troisième génération **78** est obtenu par estérification de **67** avec le chlorure d'éthyle malonyle en présence de NEt<sub>3</sub>. Le C<sub>60</sub> additionné sur **78** via la réaction de Bingel permet d'obtenir le méthanofullerène **36** (Schéma 4.11).

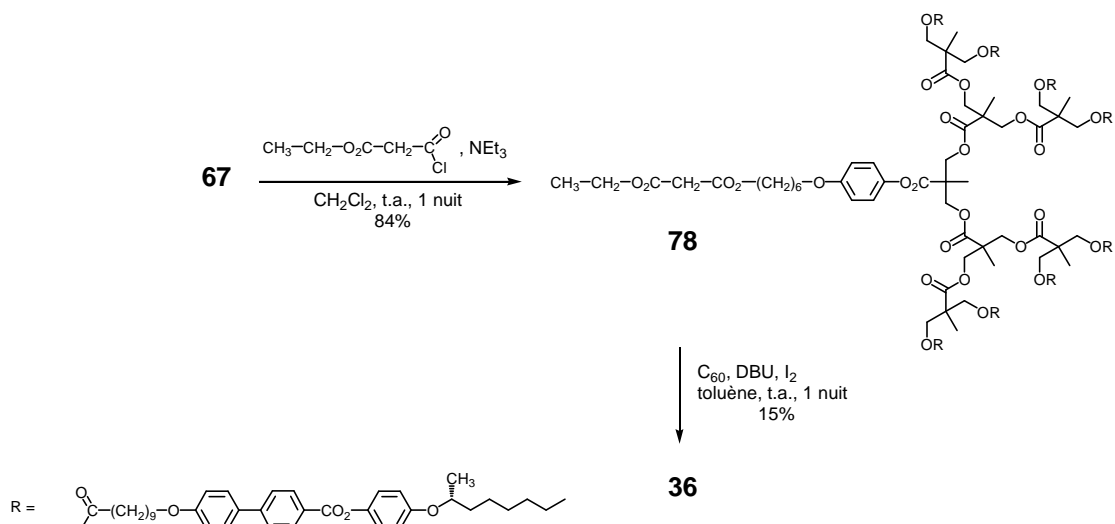


Schéma 4.11

#### 4.2.11 Synthèse de l'hémidendrimère de quatrième génération.

La réaction d'estérification du composé **14** avec le chlorure d'éthyle malonyle en présence de NEt<sub>3</sub> donne le composé **79**. L'hydrogénation catalytique de **79** permet la déprotection du groupe benzyle pour fournir le phénol **80** (Schéma 4.12).

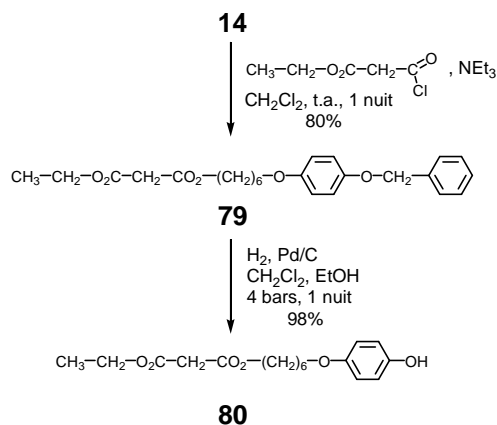


Schéma 4.12

L'acide **54** est estérifié avec l'alcool **80** en présence de DCC, DPTS et 4-ppy pour fournir **81**. La déprotection des 16 fonctions alcools en milieu acide (Dowex-H<sup>+</sup>) conduit au composé **82** (Schéma 4.13).

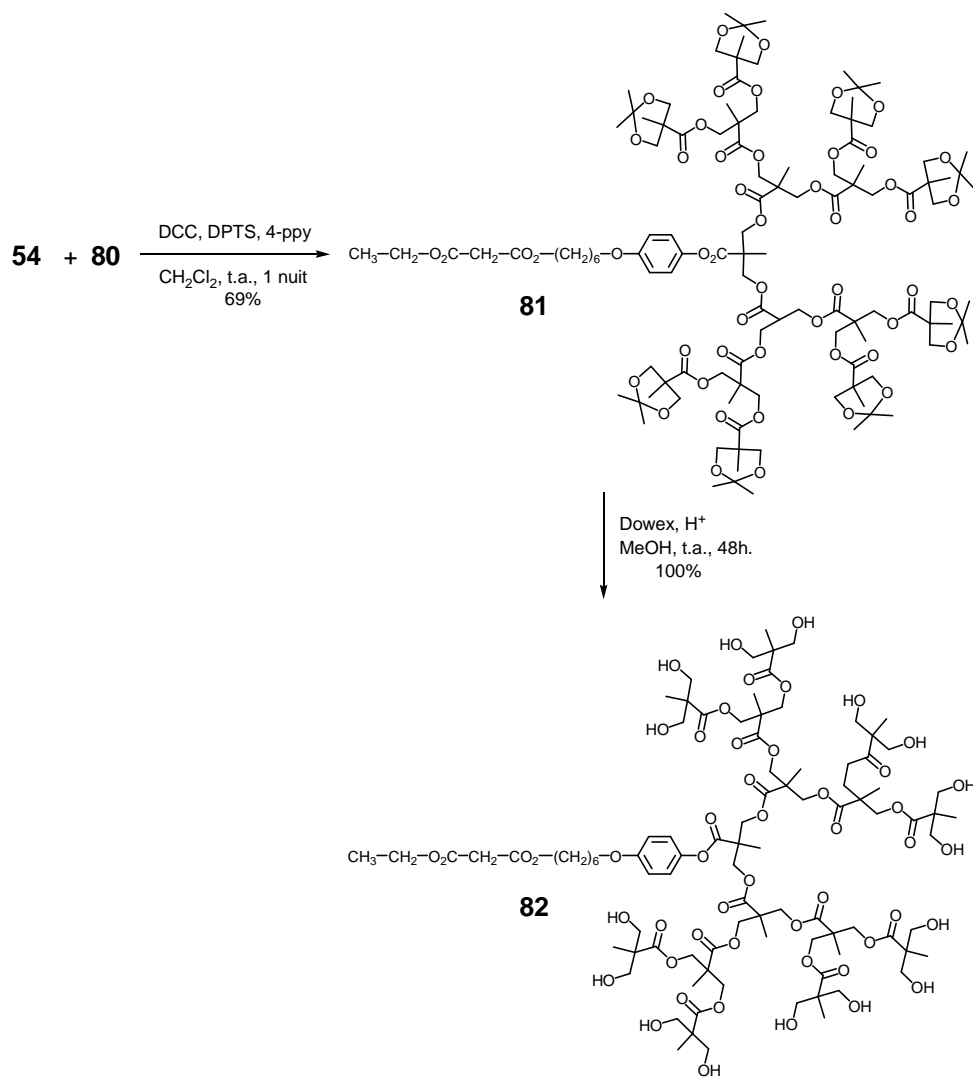


Schéma 4.13

L'hémidendrimère de quatrième génération **83** est obtenu à partir d'une réaction d'estérification des 16 fonctions alcools du composé **82** avec le composé **45** en présence de DMAP et de  $\text{NEt}_3$ . La réaction de Bingel permet de greffer le  $\text{C}_{60}$  sur **83**, ce qui conduit au méthanofullerène **37** (Schéma 4.14).

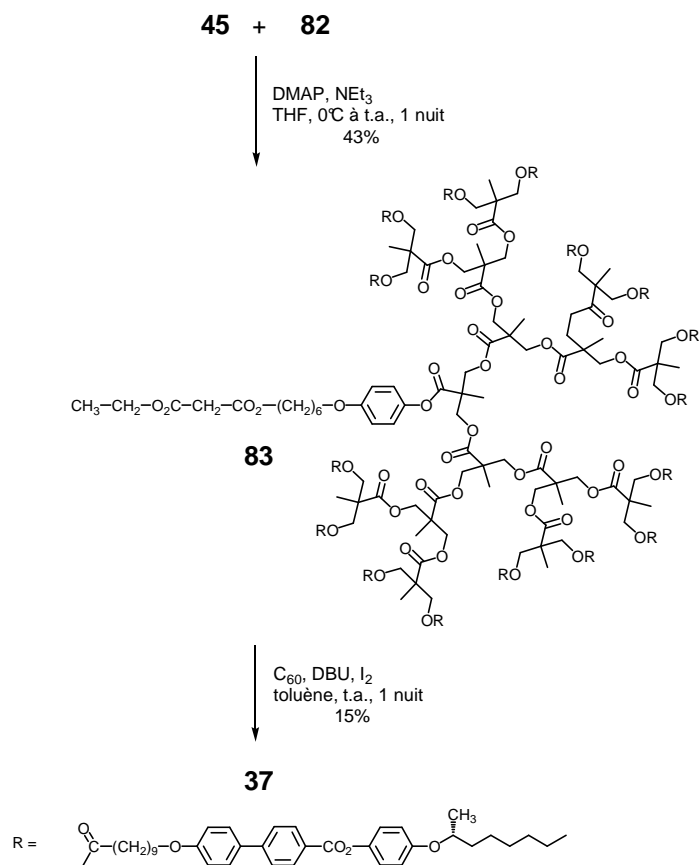


Schéma 4.14

### 4.2.12 Spectroscopie UV-Visible.

La présence du C<sub>60</sub> sur les malonates a été contrôlée par spectroscopie UV-Visible. Les mesures d'absorbance ont été réalisées dans le dichlorométhane. Les  $\lambda$  max et les  $\epsilon$  correspondants sont indiqués dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Bandes d'absorption UV-Visibles des méthanofullerènes.

Composés	$\lambda$ max (nm)	$\epsilon$ (l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> )
<b>29</b>	426	2644
	489	1536
	688	200
<b>30</b>	426	2724
	486	1568
	688	184
<b>31</b>	426	2866
	483	1642
	688	186
<b>32</b>	426	3393
	481	1808
	688	132
<b>33</b>	426	2634
	489	1540
	688	200
<b>34</b>	426	2497
	490	1448
	688	193
<b>35</b>	426	5021
	488	2935
	688	376
<b>36</b>	426	3055
	481	1859
	688	198
<b>37</b>	426	2098
	481	1228
	688	115

Les méthanofullerènes présentent trois bandes d'absorption : un petit pic vers 688 nm, un pic large vers 491 et un pic étroit intense vers 427 nm.<sup>89</sup> Les spectres des composés **29** à **37** sont en accord avec la présence du C<sub>60</sub> sur les malonates. Les spectres d'adsorption de **31** et **37** sont représentés comme exemples dans la Figure 4.5.

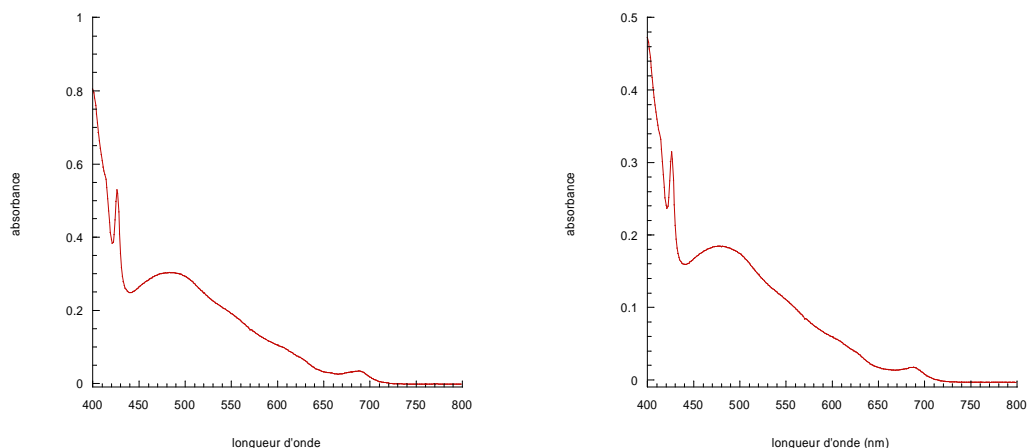


Figure 4.5 : Spectres UV-Vis. des méthanofullérènes **31** (à gauche) et **37** (à droite) dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

### 4.2.13 Analyse par SEC

Les masses moléculaires moyennes et les indices de polydispersité des dendrimères ont été déterminés par chromatographie par exclusion stérique (SEC). Le chromatographe est équipé de deux colonnes Ultrastaygel 500 et  $10^4 \text{ \AA}$ , d'un détecteur UV et d'un réfractomètre. Les mesures ont été effectuées dans le THF à  $35^\circ\text{C}$ .

Les données SEC des méthanofullérènes, des malonates ainsi que des produits intermédiaires sont regroupés dans le tableau 4.2. Les valeurs de la première ligne correspondent à l'UV et celles de la deuxième ligne à l'indice de réfraction. Le chromatogramme SEC des méthanofullérènes **31** et **37** est représenté comme exemple dans la Figure 4.6.

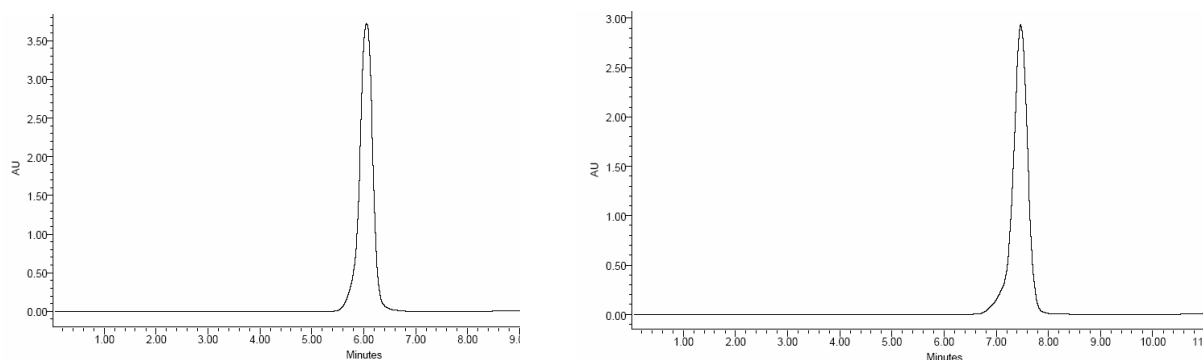


Figure 4.6 : Chromatogrammes des méthanofullérènes **31** (à gauche) et **37** (à droite).

Tableau 4.2 :  $M_w$ ,  $M_n$  et indices de polydispersité des malonates, des méthanofullerène et des intermédiaires.

Composés	$M_w$	$M_n$	Polydispersité
<b>57</b>	1760	1729	1,01
	1753	1723	1,01
<b>58</b>	1732	1695	1,02
	1722	1689	1,01
<b>59</b>	3781	3687	1,02
	3755	3671	1,02
<b>29</b>	3951	3878	1,01
	3948	3880	1,01
<b>60</b>	3900	3819	1,02
	3901	3822	1,02
<b>61</b>	3859	3777	1,02
	3855	3775	1,02
<b>62</b>	4777	4694	1,01
	4766	4690	1,01
<b>63</b>	4655	4567	1,01
	4658	4573	1,01
<b>64</b>	8699	8567	1,01
	8691	8555	1,01
<b>30</b>	8474	8145	1,04
	8498	8164	1,04
<b>65</b>	7196	7098	1,01
	7207	7089	1,01
<b>66</b>	7506	7375	1,01
	7510	7386	1,01
<b>67</b>	7183	7056	1,01
	7182	7062	1,01
<b>68</b>	7213	7089	1,01
	7105	7221	1,01
<b>69</b>	29391	28676	1,02
	29846	29139	1,02

<b>31</b>	28818	28085	1,02
	29363	28611	1,02
<b>72</b>	7045	6177	1,14
	6879	6019	1,14
<b>32</b>	8131	7519	1,13
	7661	6785	1,12
<b>73</b>	2608	2563	1,01
	2608	2563	1,01
<b>74</b>	2691	2637	1,02
	2682	2638	1,01
<b>75</b>	6757	6640	1,01
	6764	6637	1,01
<b>33</b>	6882	6753	1,01
	6983	6807	1,02
<b>76</b>	2271	2202	1,03
	2259	2191	1,03
<b>34</b>	2174	2149	1,01
	2179	2154	1,01
<b>77</b>	4446	4381	1,01
	4461	4397	1,01
<b>35</b>	1457	1457	1,02
	1406	1379	1,01
<b>78</b>	3288	3220	1,02
	3200	3140	1,01
<b>36</b>	3278	3101	1,05
	3131	3002	1,04
<b>83</b>	5283	5125	1,03
	5155	5005	1,02
<b>37</b>	4500	4313	1,04
	4426	4230	1,04

Tous les indices de polydispersités sont très proches de 1, ce qui confirme la pureté des composés. Pour **72** et **32**, les pics à la base sont un peu plus larges.

### 4.3 Activité optique

Nous avons mesuré le pouvoir rotatoire spécifique des produits intermédiaires et des malonates pour vérifier que les molécules sont bien optiquement actives. Le pouvoir rotatoire spécifique est donné par la relation :

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha \times l}{c}$$

Avec :  $\alpha$  = rotation optique mesurée en degré

$l$  = longueur de la cellule contenant l'échantillon en dm

$c$  = concentration en g/L

Les mesures ont été effectuées dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à température ambiante à 436 nm. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.3.

**Tableau 4.3 : Pouvoir rotatoire spécifique des intermédiaires et des malonates.**

Composés	$[\alpha]_{\lambda}^T$ (en °)
43	-85
44	-62,6
57	-7,1
58	-88,1
59	-8,8
60	-48,6
61	-15
62	-7,1
63	-6,5
64	-9,9
65	-13,3
66	-10
67	-6,1
68	-63,7
69	-8,7
72	-4,9
73	-7,2
74	-33
75	-7,8
76	-7,2
77	-5,8
78	-9,9
83	-5,5

Le fullerène absorbe à 436 nm, de ce fait le pouvoir rotatoire des métnanofullerènes n'a pu être mesuré. Tous les composés sont optiquement actifs, et ont une rotation lévogyre (-

) du plan de polarisation de la lumière. Les malonates symétriques et les hémidendrimères ont un pouvoir rotatoire du même ordre de grandeur. Il en découle des résultats obtenus, que le pouvoir rotatoire des malonates est indépendant de la génération et de la structure dendritique.

#### 4.4 Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des produits ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée (POM) et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Les mésophases ont été identifiées à partir de textures caractéristiques. Les mesures par DSC ont été réalisées à 10°C/min. Tous les composés observés sont énantiotropes et présentent des propriétés liquides-cristallines variées. Les températures de transition de phase et enthalpies des composés sont présentées dans les tableaux 4.4, 4.5 et 4.6. Le thermogramme (deuxième chauffage et deuxième refroidissement) du composé **37** est présenté comme exemple sur la Figure 4.7.

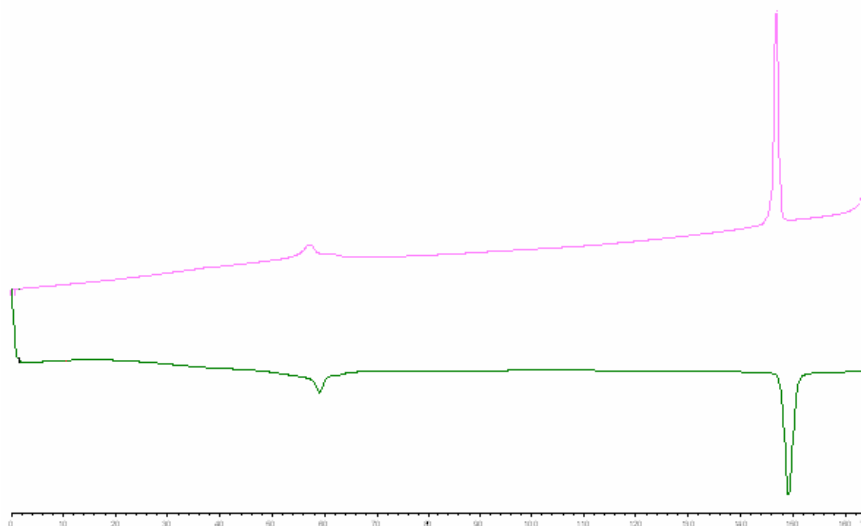


Figure 4.7 : Thermogramme (deuxième chauffage : vert et deuxième refroidissement : rose) du composé **37**.

a) Composés intermédiaires

Tableau 4.4 : Températures de transitions de phases et enthalpies des intermédiaires.

Composés	Transitions <sup>a</sup>	T (°C)	ΔH (KJ/mol)
<b>43</b>	Cr → S <sub>C</sub> *	95	29,9
	S <sub>C</sub> * → S <sub>A</sub>	106	0,3
	S <sub>A</sub> → I	132	4,2
<b>44</b>	Cr → M	90	22,2
	M → S <sub>C</sub> *	100	16,5
	S <sub>C</sub> * → N*	135	0,3
	N* → I	142	5,5
<b>57</b>	Cr → S <sub>C</sub> *	30	12,0
	S <sub>C</sub> * → S <sub>A</sub>	96	2,3
	S <sub>A</sub> → N*	98	0,1
	N* → I	99	2,2
<b>58</b>	Cr → M	23	7,7
	M → S <sub>C</sub> *	57	16,9
	S <sub>C</sub> * → <sup>b</sup> S <sub>A</sub> *	108 <sup>c</sup>	
	S <sub>A</sub> * → I	123	10,1
<b>60</b>	Cr → M	45	1,6
	M → S <sub>C</sub> *	55	9,4
	S <sub>C</sub> * → <sup>b</sup> S <sub>A</sub> *	121 <sup>c</sup>	
	S <sub>A</sub> * → I	122	18,8 <sup>d</sup>
<b>61</b>	Cr → M	28	1,5
	M → S <sub>C</sub> *	60	6,4
	S <sub>C</sub> * → <sup>b</sup> S <sub>A</sub> *	120 <sup>c</sup>	
	S <sub>A</sub> * → I	121	18,7 <sup>d</sup>
<b>62</b>	Cr → M1	33	27,9
	M1 → M2	49	16,3
	M2 → S <sub>C</sub> *	61	32,1
	S <sub>C</sub> * → S <sub>A</sub> *	93	0,5
	S <sub>A</sub> * → N*	106	
	N* → I	110	8,0 <sup>d</sup>
<b>63</b>	Cr → S <sub>C</sub> *	63	43,7
	S <sub>C</sub> * → S <sub>A</sub>	75	0,2
	S <sub>A</sub> → N*	94	0,2
	N* → I	102	3,3
<b>65</b>	Cr → S <sub>C</sub> *	59	13,1
	S <sub>C</sub> * → S <sub>A</sub>	134	2,7

	$S_A \rightarrow I$	139	30,7
<b>66</b>	$Cr \rightarrow S_{C^*}$	62	11,1
	$S_{C^*} \rightarrow S_A$	134	
	$S_A \rightarrow I$	139	37,9 <sup>d</sup>
<b>67</b>	$Cr \rightarrow S_{C^*}$	57	45,3
	$S_{C^*} \rightarrow M$	112	0,4
	$M \rightarrow S_{A^*}$	115	0,6
	$S_{A^*} \rightarrow I$	125	22,4
<b>68</b>	$Cr \rightarrow S_{C^*}$	54	29,1
	$S_{C^*} \rightarrow M$	99	0,3
	$M \rightarrow S_{A^*}$	112	0,8
	$S_{A^*} \rightarrow I$	121	18,7
<b>73</b>	$Cr \rightarrow N^*$	62	36,5
	$N^* \rightarrow I$	92	1,9
<b>74</b>	$Cr \rightarrow S_{A^*}$	63	32,3
	$S_{A^*} \rightarrow N^*$	77	0,5
	$N^* \rightarrow I$	86	1,0

<sup>a</sup>Cr = état semi-cristallin,  $S_A$  = phase smectique A,  $S_{C^*}$  = phase smectique C chirale,  $N^*$  = phase cholestérique, M = phase non identifiée, I = liquide isotrope. Les températures sont données comme l'onset des pics au deuxième chauffage. <sup>b</sup>Transition du second ordre. <sup>c</sup>Déecté au microscope. <sup>d</sup>Somme des enthalpies des deux transitions.

Les dendrons d'une même génération ont quasiment la même température d'isotropisation quelque soit la nature chimique de leur point focal. Tous sont polymorphes, sauf **73** qui présente une phase  $N^*$ . A l'exception des composés **73** et **74**, tous les composés présentent une phase smectique  $C^*$ .

b) Dérivés malonates

Tableau 4.5 : Températures de transitions de phases et enthalpies des malonates.

Composés	Transitions <sup>a</sup>	T (°C)	ΔH (KJ/mol)
<b>59</b>	Cr → S <sub>C</sub> *	64	52,4
	S <sub>C</sub> * → S <sub>A</sub>	73	1,5
	S <sub>A</sub> → I	96	3,5
<b>64</b>	Cr → S <sub>C</sub> *	39	4,3
	S <sub>C</sub> * → M	102	2,5
	M → N*	107	
	N* → I	112	10,2 <sup>b</sup>
<b>69</b>	Cr → S <sub>C</sub> *	40	21,6
	S <sub>C</sub> * → S <sub>A</sub>	120	
	S <sub>A</sub> → I	128	52,2 <sup>b</sup>
<b>72</b>	Cr → M	62	108,0
	M → S <sub>C</sub> *	105	8,5
	S <sub>C</sub> * → S <sub>A</sub> *	130	4,3
	S <sub>A</sub> * → I	153	214,6
<b>75</b>	Cr → S <sub>C</sub> *	34	3,6
	S <sub>C</sub> * → S <sub>A</sub>	55	3,6
	S <sub>A</sub> → N*	86	1,1
	N* → I	106	8,0
<b>76</b>	Cr → M1	59	7,6
	M1 → M2	63	0,1
	M2 → M3	68	0,7
	M3 → I	73	0,8
<b>77</b>	Cr → S <sub>C</sub> *	62	49,8
	S <sub>C</sub> * → S <sub>A</sub> *	75	0,2
	S <sub>A</sub> * → N*	88	0,1
	N* → I	98	3,0
<b>78</b>	Cr → S <sub>C</sub> *	59	44,8
	S <sub>C</sub> * → S <sub>A</sub>	117	2,0
	S <sub>A</sub> → I	126	20,8
<b>83</b>	Cr → M	59	60,5
	M → S <sub>C</sub> *	85	2,5
	S <sub>C</sub> * → S <sub>A</sub> *	131	3,4
	S <sub>A</sub> * → I	145	105,7

<sup>a</sup>Cr = état semi-cristallin, S<sub>A</sub> = phase smectique A, S<sub>C\*</sub> = phase smectique C chirale, N\* = phase cholestérique, M = phase non identifiée, I = liquide isotrope. Les températures sont données comme l'onset des pics au deuxième chauffage. <sup>b</sup>Somme des enthalpies des deux transitions.

A partir des résultats obtenus, nous pouvons en déduire que :

- ❖ la température d'isotropisation augmente avec la génération.
- ❖ les malonates sont polymorphes, et à l'exception de **76**, tous présentent une phase smectique C\* qui a été identifiée. La plage de température de cette dernière augmente avec la génération.

- ❖ pour une génération donnée, le dendrimère symétrique a une température d'isotropisation légèrement supérieure à celle de l'hémidendrimère.

### c) Dérivés fullerènes

Tableau 4.6 : Températures de transitions de phases et enthalpies des méthano-fullerènes.

Composés	Transitions <sup>a</sup>	T (°C)	ΔH (KJ/mol)
<b>29</b>	Cr → S <sub>A*</sub>	55	7,3
	S <sub>A*</sub> → I	62	19,6
<b>30</b>	Cr → S <sub>A*</sub>	24	2,5
	S <sub>A*</sub> → I	124	41,7
<b>31</b>	Cr → <sup>b</sup> S <sub>C*</sub>	56	19,6
	S <sub>C*</sub> → S <sub>A*</sub>	78 <sup>c</sup>	
	S <sub>A*</sub> → I	136	72,8
<b>32</b>	Cr → <sup>b</sup> S <sub>C*</sub>	49	57,2
	S <sub>C*</sub> → S <sub>A</sub>	125 <sup>c</sup>	
	S <sub>A</sub> → I	153	149,0
<b>33</b>	Cr → S <sub>A*</sub>	23	2,0
	S <sub>A*</sub> → I	115	29,2
<b>34</b>	Cr → M1	61	2,9
	M1 → M2	88	18,3
	M2 → M3	98	0,6
	M3 → I	107	7,4
<b>35</b>	Cr → M	55	0,7
	M → S <sub>A*</sub>	65	2,3
	S <sub>A*</sub> → I	104	15,4
<b>36</b>	Cr → S <sub>A*</sub>	53	18,4
	S <sub>A*</sub> → I	126	35,3
<b>37</b>	Cr → <sup>b</sup> S <sub>C*</sub>	57	23,1
	S <sub>C*</sub> → S <sub>A</sub>	86 <sup>c</sup>	
	S <sub>A</sub> → I	148	72,4

<sup>a</sup>Cr = état semi-cristallin, S<sub>A</sub> = phase smectique A, S<sub>C\*</sub> = phase smectique C chirale, M = phase non identifiée, I = liquide isotrope. Les températures sont données comme l'onset des pics au deuxième chauffage. <sup>b</sup>Transition du second ordre. <sup>c</sup>DéTECTÉ au microscope.

On remarque que la température d'isotropisation augmente avec la génération. Contrairement au chapitre précédent, les méthanofullerènes possèdent des températures d'isotropisation similaires, voire légèrement supérieures aux malonates. Les variations des températures d'isotropisation en fonction de la génération (n = 1 à 4) pour les méthanofullerènes **34** à **37** sont reportées sur la Figure 4.8.

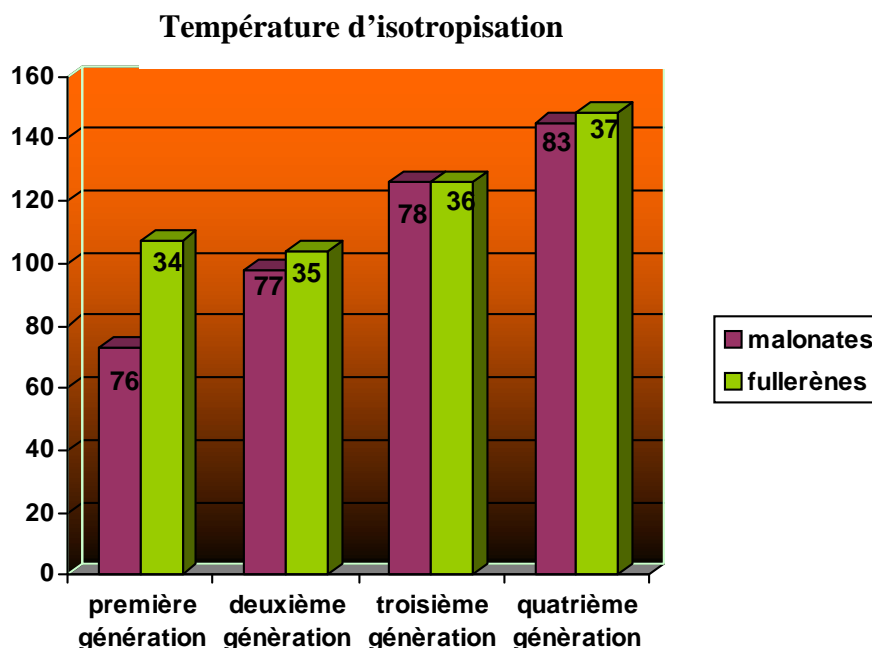


Figure 4.8 : Variation de la température d'isotropisation en fonction de la génération du dendrimère.

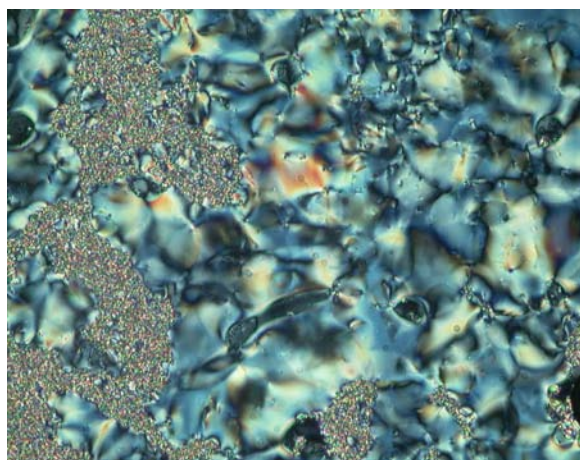
La présence du C<sub>60</sub> modifie le polymorphisme des malonates en faveur de la phase smectique A\*, excepté dans le cas des dendrimères symétriques de troisième génération **31** et quatrième génération **32**, ainsi que de l'hémidendrimère de quatrième génération **37**, qui présentent des phases smectiques C\* et smectique A\*. Ces résultats montrent que le C<sub>60</sub> régit au moins en partie l'organisation supramoléculaire des unités mésomorphes dans l'état liquide-cristallin. Ce comportement est attesté en comparant par exemple le comportement mésomorphe du malonate **64** (S<sub>C\*</sub>, N\* et une phase non identifiée) à celui de son analogue contenant du C<sub>60</sub> **30** (S<sub>A\*</sub>).

L'augmentation de la génération, par conséquent l'accroissement des groupes mésogènes chiraux, favorise la formation de la phase smectique C\*.

#### d) Observations au microscope à lumière polarisée

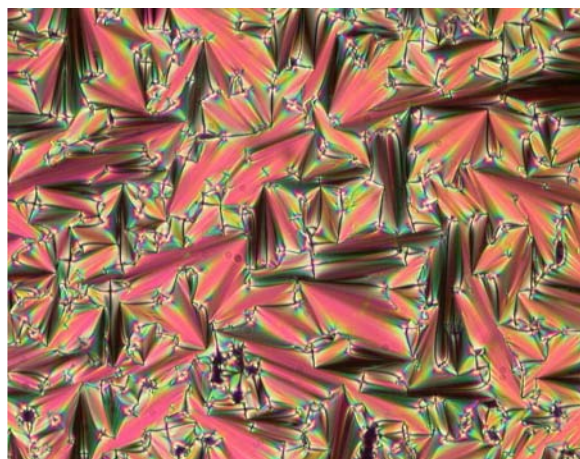
Le malonate symétrique de troisième génération **69** présente une phase S<sub>A\*</sub> et une phase S<sub>C\*</sub>. Au refroidissement, la phase S<sub>A\*</sub> est caractérisée par l'apparition de coniques focales et de zones homéotropes. Elle se forme sur une plage de température de huit degrés, de petites coniques focales ont été observées. La phase S<sub>C\*</sub> est caractérisée par l'apparition

d'une texture schlieren dans les zones homéotropes de la phase précédente (Photographie 4.1).

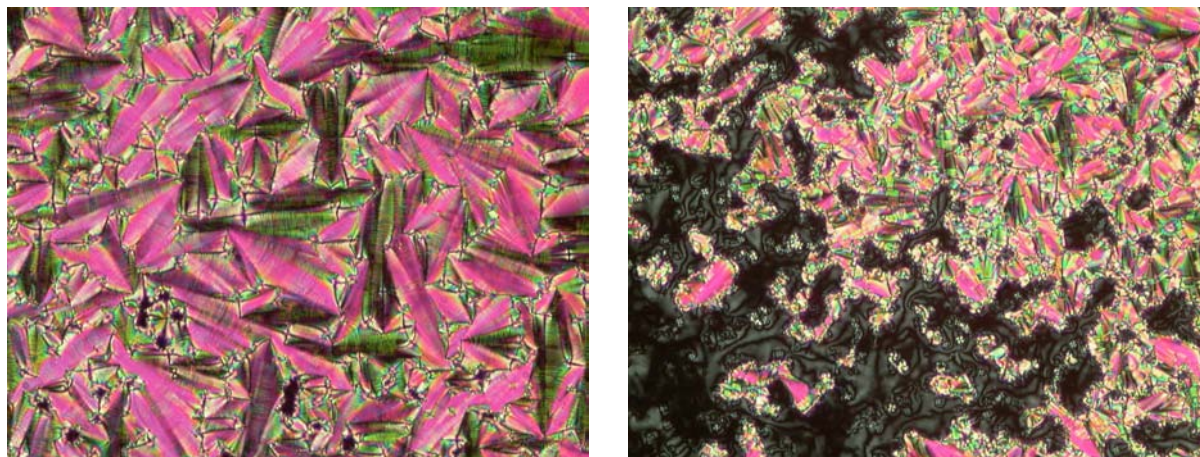


**Photographie 4.1 : Texture de la phase smectique C\* à 81,8 °C présentée par 69.**

Le méthanofullerène **31** développe une phase smectique A\* et une phase smectique C\*. Au refroidissement, la phase  $S_{A^*}$  est caractérisée par l'apparition de coniques focales et de zones homéotropes (Paragraphe 4.2). A partir de 78°C, il apparaît une texture schlieren dans les zones homéotropes et des brisures des coniques focales caractéristiques d'une phase  $S_{C^*}$  (Photographie 4.3). La transition  $S_{A^*}$  à  $S_{C^*}$  est une transition de deuxième ordre (elle n'a pas été détectée par DSC).

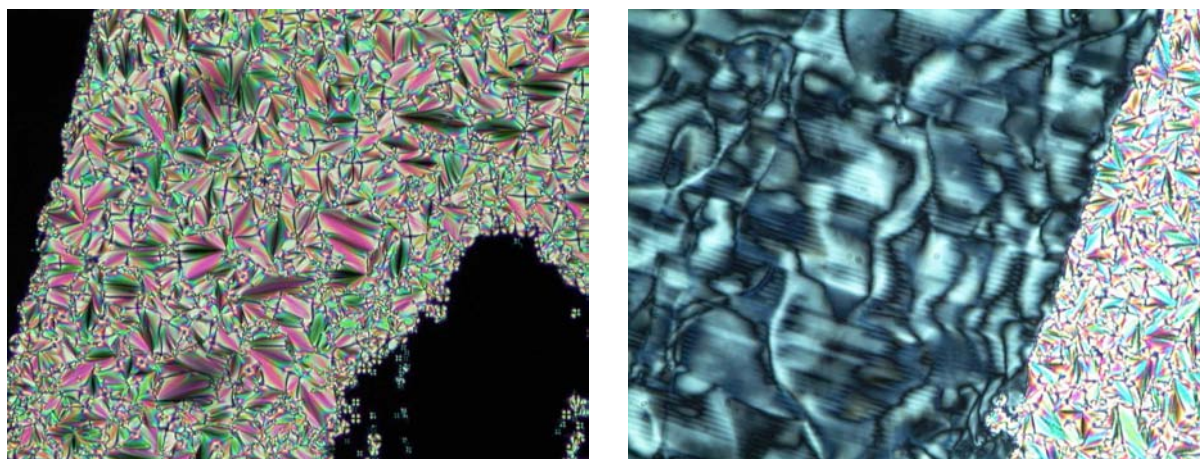


**Photographie 4.2 : Texture de la phase smectique A\* à 125,7 °C présentée par 31.**



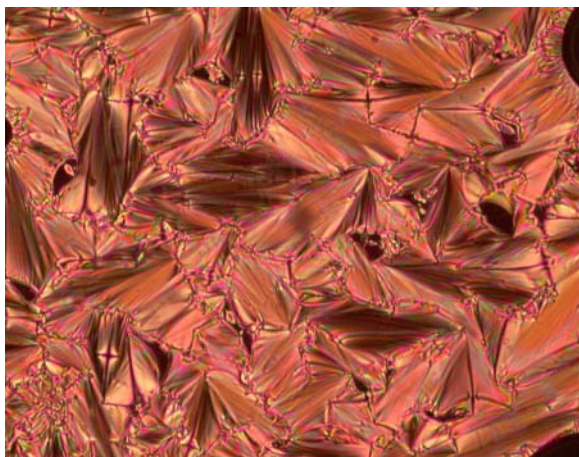
**Photographie 4.3 : Textures de la phase smectique C\* à 71,6 °C (à gauche) et à 61,7 °C (à droite) présentée par 31.**

L'hémidendrimère de troisième génération **78** développe deux phases : une phase  $S_{A^*}$  et une phase  $S_{C^*}$  (Photographie 4.4). La texture de la phase  $S_{C^*}$  est laiteuse et présente des lignes de chiralisation.



**Photographie 4.4 : Textures de la phase smectique A\* à 121,5 °C (à gauche) et de la phase smectique C\* à 105,3 °C (à droite) présentée par 78.**

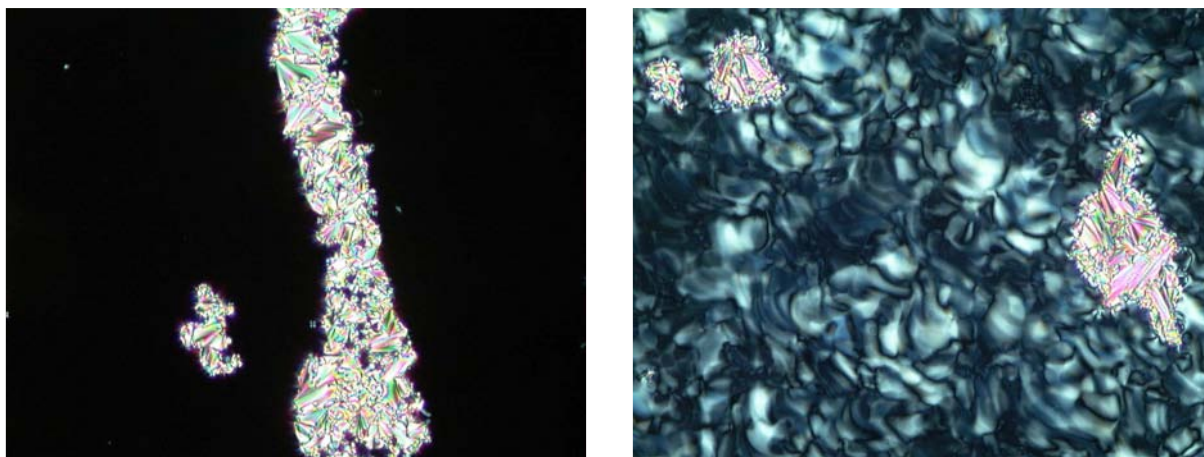
Le méthanofullerène **36** présente une phase  $S_{A^*}$ . Au refroidissement depuis l'état isotrope, il se forme des bâtonnets de Granjean qui se développent facilement (Photographie 4.5).



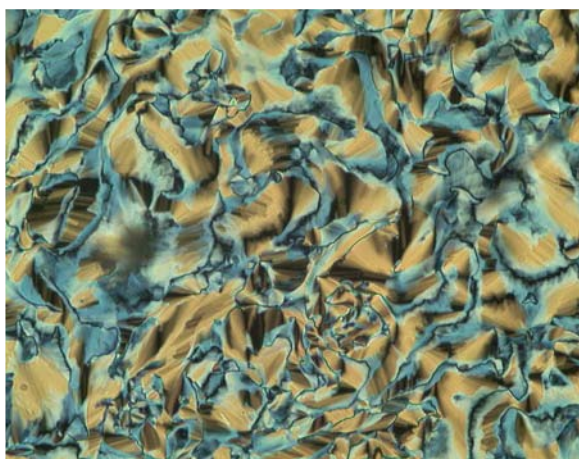
**Photographie 4.5 : Texture de la phase smectique A\* à 118,6 °C présentée par 36.**

L'hémidendrimère de quatrième génération **83** développe trois phases :

- une phase  $S_{A^*}$  (Photographie 4.6).
- une phase  $S_{C^*}$  : la texture est laiteuse et se développe rapidement (Photographie 4.6).
- Une phase non identifiée qui développe des coniques focales (Photographie 4.7).

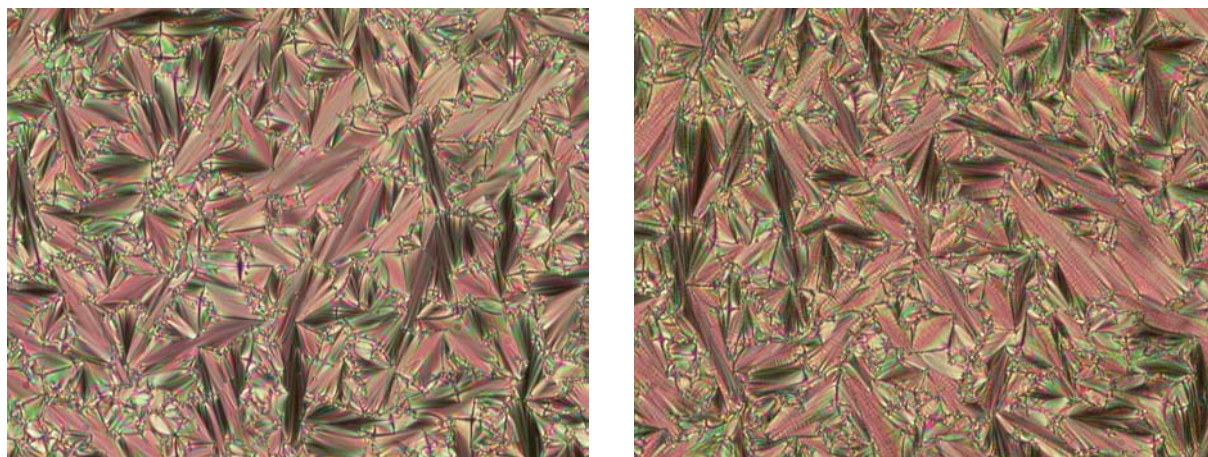


**Photographie 4.6 : Textures de la phase smectique A\* à 138,5 °C (à gauche) et de la phase smectique C\* à 113,9 °C (à droite) présentée par 83.**



**Photographie 4.7 : Texture de la phase non identifiée à 78,2 °C présentée par 83.**

Le méthanofullerène **37** développe une phase smectique A\* et une phase smectique C\* (Paragraphe 4.8). Au refroidissement, la phase S<sub>A\*</sub> est caractérisée par l'apparition de coniques focales et de zones homéotropes. La phase S<sub>C\*</sub> se forme à partir de 86°C, il apparaît une texture schlieren dans les zones homéotropes de la phase précédente et une brisure des coniques focales. La transition S<sub>A\*</sub> à S<sub>C\*</sub> est une transition de deuxième ordre (elle n'a pas été détectée par DSC).



Photographie 4.8 : Texture de la phase smectique A\* à 71,6 °C (à gauche) et de la phase smectique C\* à 62,4 °C (à droite) présentée par **37**.

## 4.5 Organisation supramoléculaire

Les mesures de diffraction des rayons X sont actuellement en cours. Cependant, il est possible d'envisager des modèles d'organisation des méthanofullerènes smectiques A\* à partir des organisations proposées dans la littérature. Deux modèles peuvent être présentés :

- ❖ La molécule pourrait adopter une forme en V (les bras du V étant constitués par des paires de groupes mésogènes) en laissant suffisamment d'espace pour inclure les groupes mésogènes des couches adjacentes. Dans ce type de modèle, on doit tenir compte du fait que le C<sub>60</sub> a une section d'environ 90-100 Å<sup>2</sup>,<sup>95</sup> et que les mésogènes une section d'environ 22-25 Å<sup>2</sup>.<sup>96</sup> Quatre mésogènes chiraux seraient nécessaires pour combler la même surface que le fullerène. Toutes les chaînes alkyles pointent vers la même direction, permettant un arrangement en bicouche des fullerènes. L'organisation supramoléculaire serait principalement dictée par des facteurs stériques.<sup>87, 91</sup> Ce modèle serait valable pour les dendrimères de basses générations tels que **29** et **35** (Figure 4.9 : exemple de **35**).

- ❖ La chaîne à six carbones introduite pour réunir les deux moitiés de la molécule permettraient la présence d'espaces libres entre les groupes mésogènes de chaque côté du C<sub>60</sub> (Figure 4.10). Ce modèle d'organisation proposé par Guillon<sup>32</sup> et Meijer<sup>49</sup> est adopté pour les dendrimères de hautes générations.

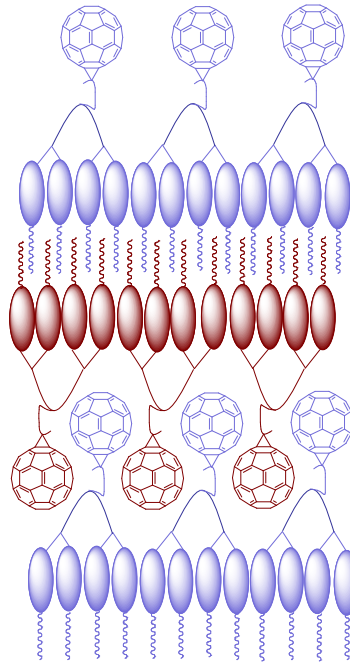


Figure 4.9 : Représentation schématique de l'organisation de 35 dans une couche au sein d'une phase smectique A\*.

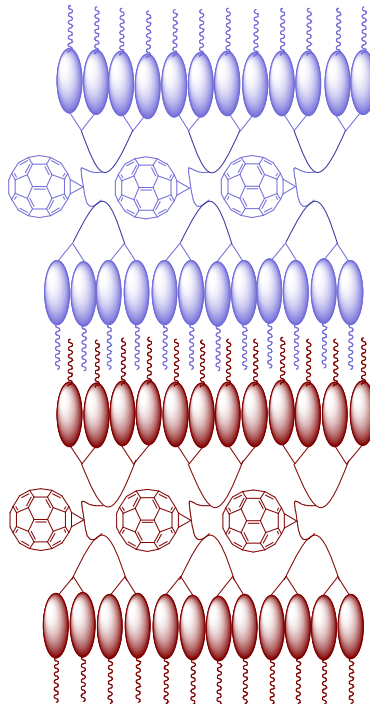


Figure 4.10 : Représentation schématique de l'organisation de 30 dans une couche au sein d'une phase smectique A\*.

Dans la phase smectique C\*, les molécules s'organisent en couche avec une torsion continue. Le directeur des molécules se déplace d'une couche à l'autre en décrivant une hélice (Figure 4.13). Deux modèles d'organisation ont été proposés par Goodby<sup>97</sup> pour l'orientation des molécules au sein d'une couche smectique C\* :

- ❖ Dans la Figure 4.13 (a), le cœur est moins incliné par rapport aux mésogènes.
- ❖ Dans la Figure 4.13 (b), l'inclinaison du cœur est supérieure à celle des mésogènes.

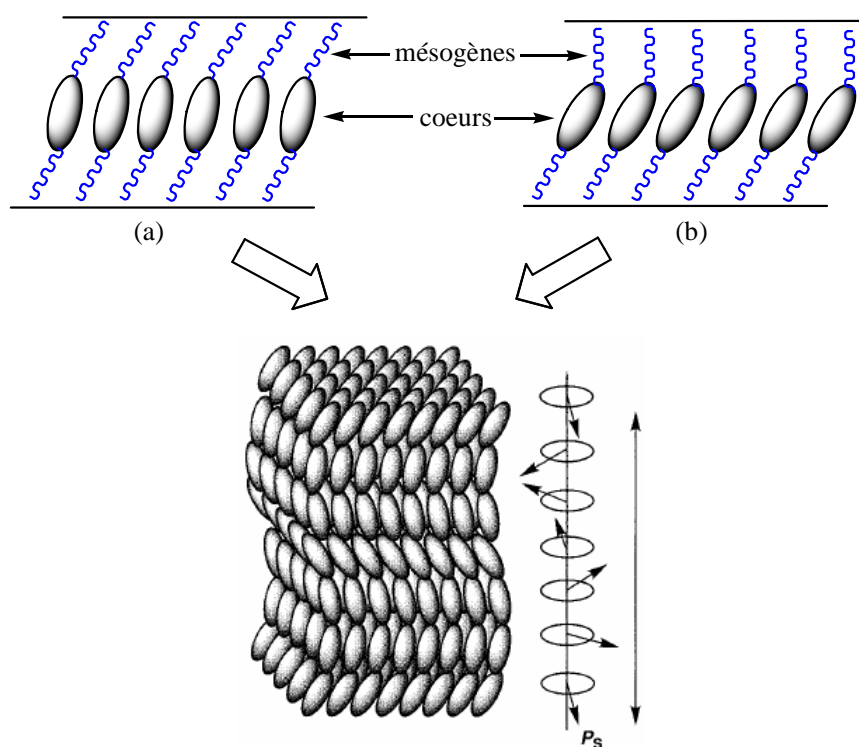


Figure 4.13 : Représentation schématique de l'organisation dans une couche smectique C\*.

## 4.6 Conclusion

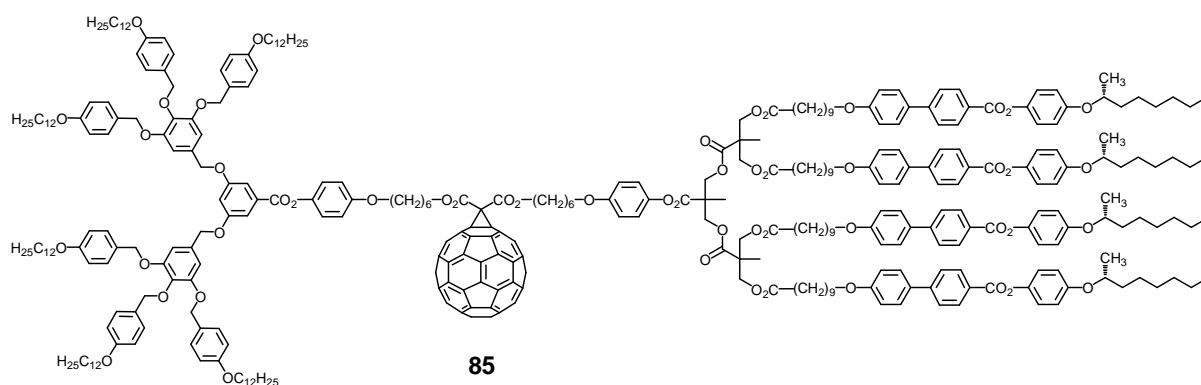
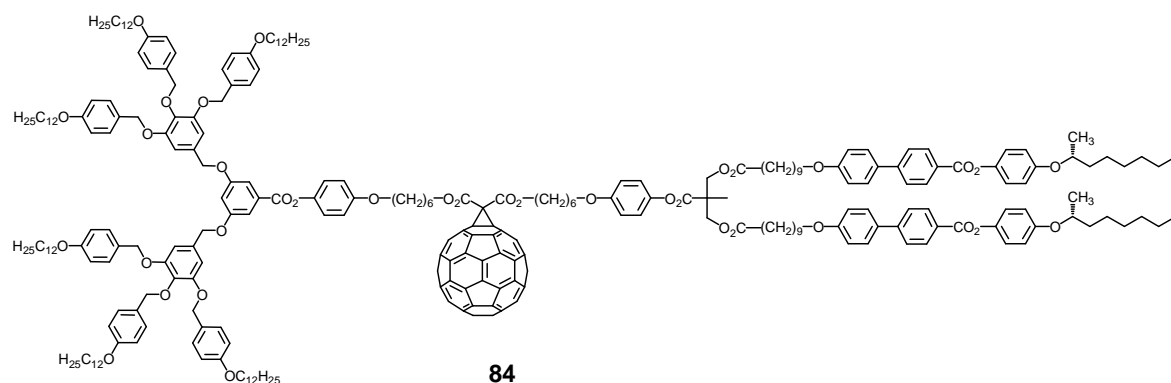
Dans ce chapitre, nous avons synthétisé les premiers dendrimères méthanofullerènes smectiques C\*. Ces dendrimères ont été obtenus à partir de précurseurs malonates possédant un carbone asymétrique à leur périphérie jusqu'à la quatrième génération. Tous les composés, ainsi que leurs intermédiaires sont liquides-cristallins et présentent un mésomorphisme varié. Uniquement les méthanofullerènes **31**, **32** et **37** sont S<sub>C\*</sub>. On peut donc en conclure que le C<sub>60</sub> modifie le mésomorphisme dicté par le malonate pour les basses générations.

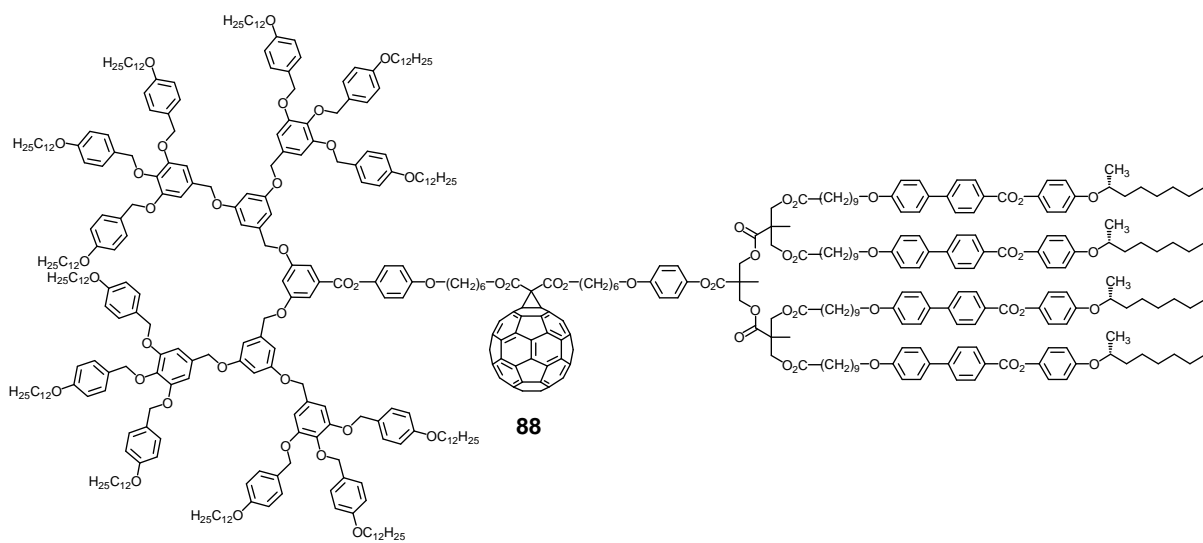
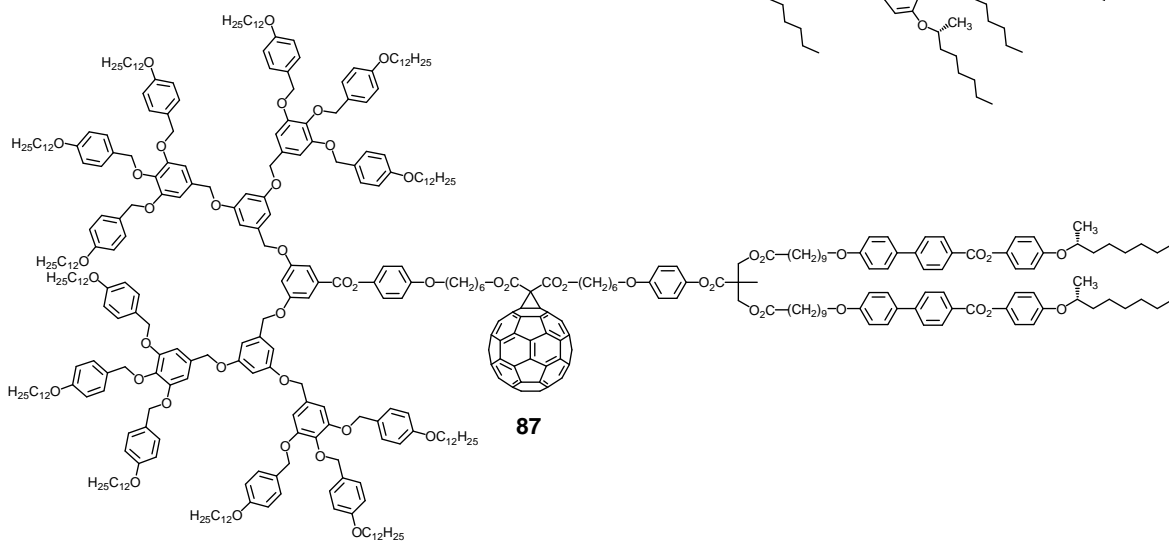
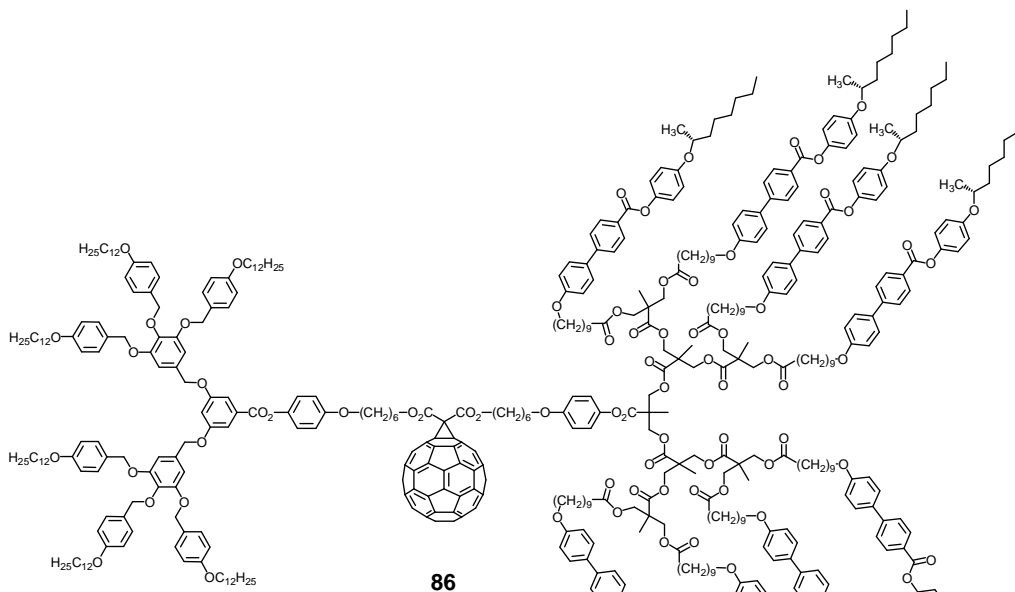
Les mesures de diffraction aux rayons X en cours permettront de recueillir les informations structurales sur l'organisation supramoléculaire. De même, les mesures du pas de l'hélice formée par l'arrangement smectique C\* à partir des lignes de chiralisation visibles dans les textures ainsi que les études de ferroélectricité afin de déterminer la polarisation spontanée sont actuellement en étude. La présence d'une polarisation spontanée donnerait à ces dendrimères des propriétés d'optique non-linéaire.

## **5 Méthanofullerènes mixtes contenant un dendron polybenzyléther et un dendron chiral**

## 5.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence de la désymétrisation sur les propriétés liquides-cristallines. De ce fait, nous avons synthétisé des méthanofullerènes mésomorphes non-symétriques comprenant une partie dendritique polybenzyléther et une partie dendritique contenant des mésogènes chiraux à leur périphérie (Figure 5.1). Ces derniers sont obtenus à partir de précurseurs malonates via la réaction de Bingel. Comme nous l'avons vu dans les deux chapitres précédents, les dendrons polybenzyléthers développent des phases colonnaires tandis que les dendrons à chaînes alkyles chirales sont polymorphes et présentent des phases smectique A\*, smectique C\* et cholestériques en fonction de la génération.





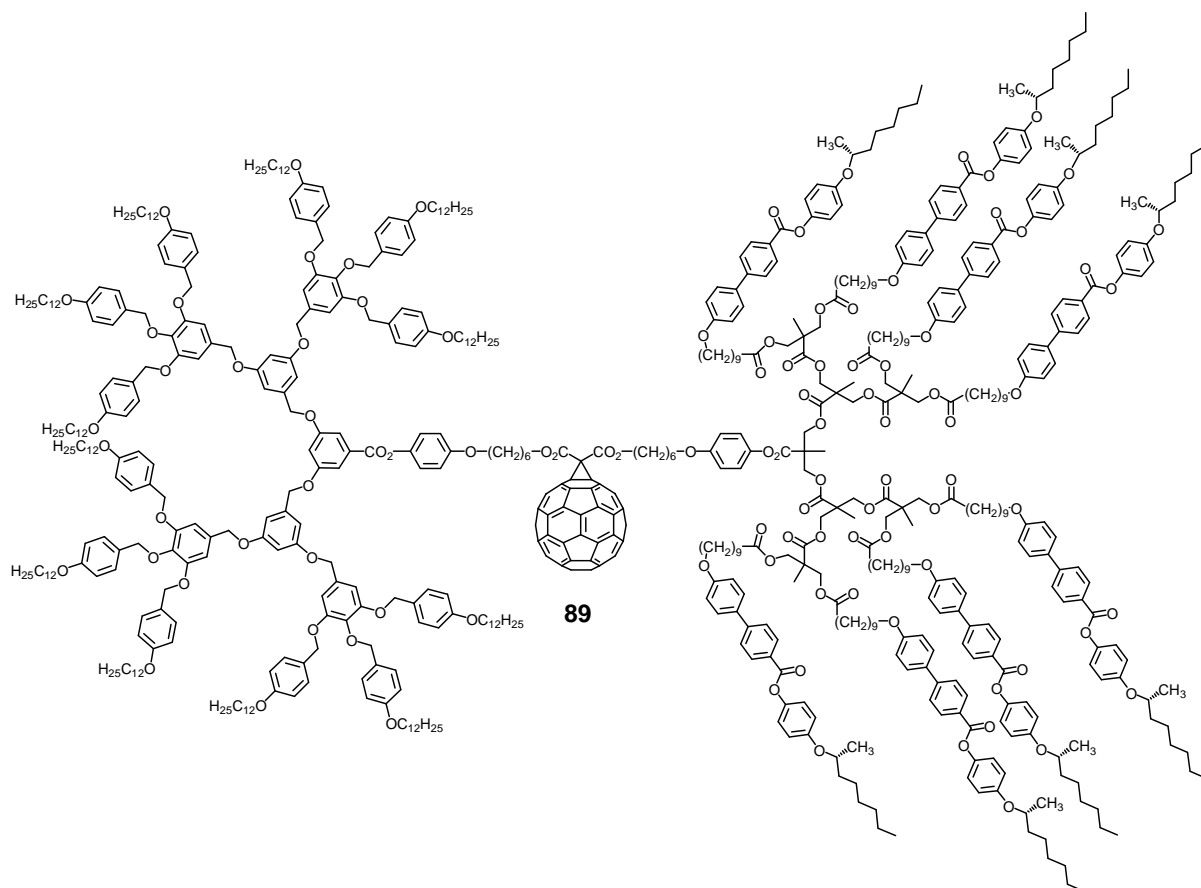


Figure 5.1 : Structures des méthanofullerènes mixtes contenant un dendron polybenzyléther et un dendron chiral.

## 5.2 Synthèses et caractérisations

L'estérification de **16** et **68** en présence de DCC, DPTS et 4-ppy donne le malonate **90** contenant un dendron polybenzyléther de deuxième génération et un dendron chiral de première génération. L'addition de **90** au C<sub>60</sub> conduit à **84** (Schéma 5.1).

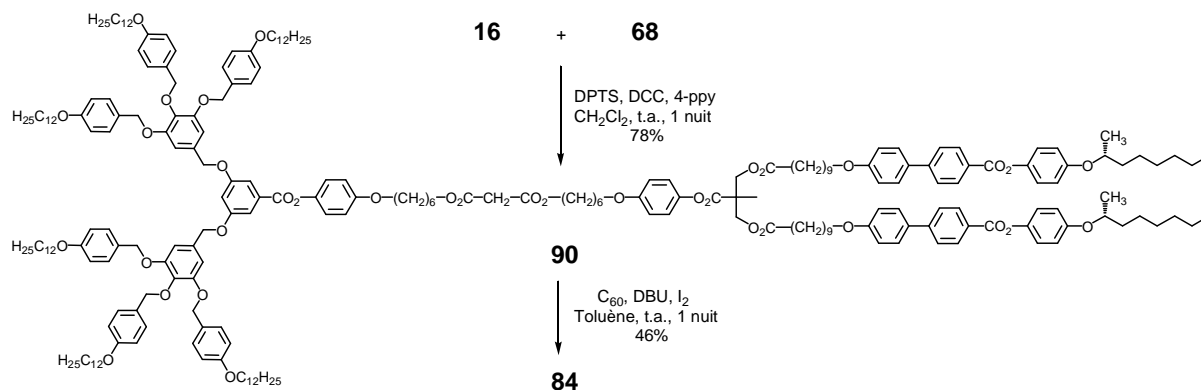


Schéma 5.1

L'estérification de **25** et **62** en présence de DCC, DPTS et 4-ppy donne le malonate **91** contenant un dendron polybenzyléther de deuxième génération et un dendron chiral de deuxième génération. L'addition de **91** au C<sub>60</sub> conduit à **85** (Schéma 5.2).

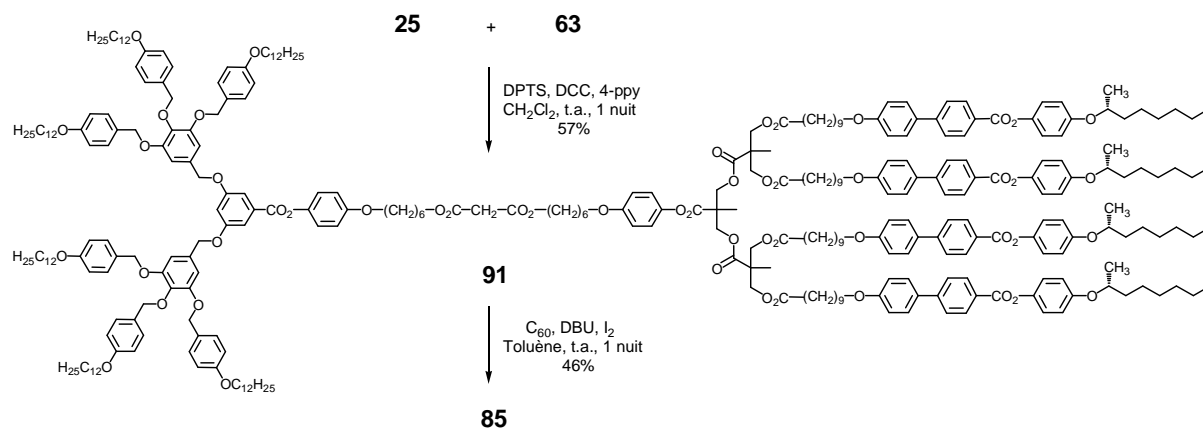
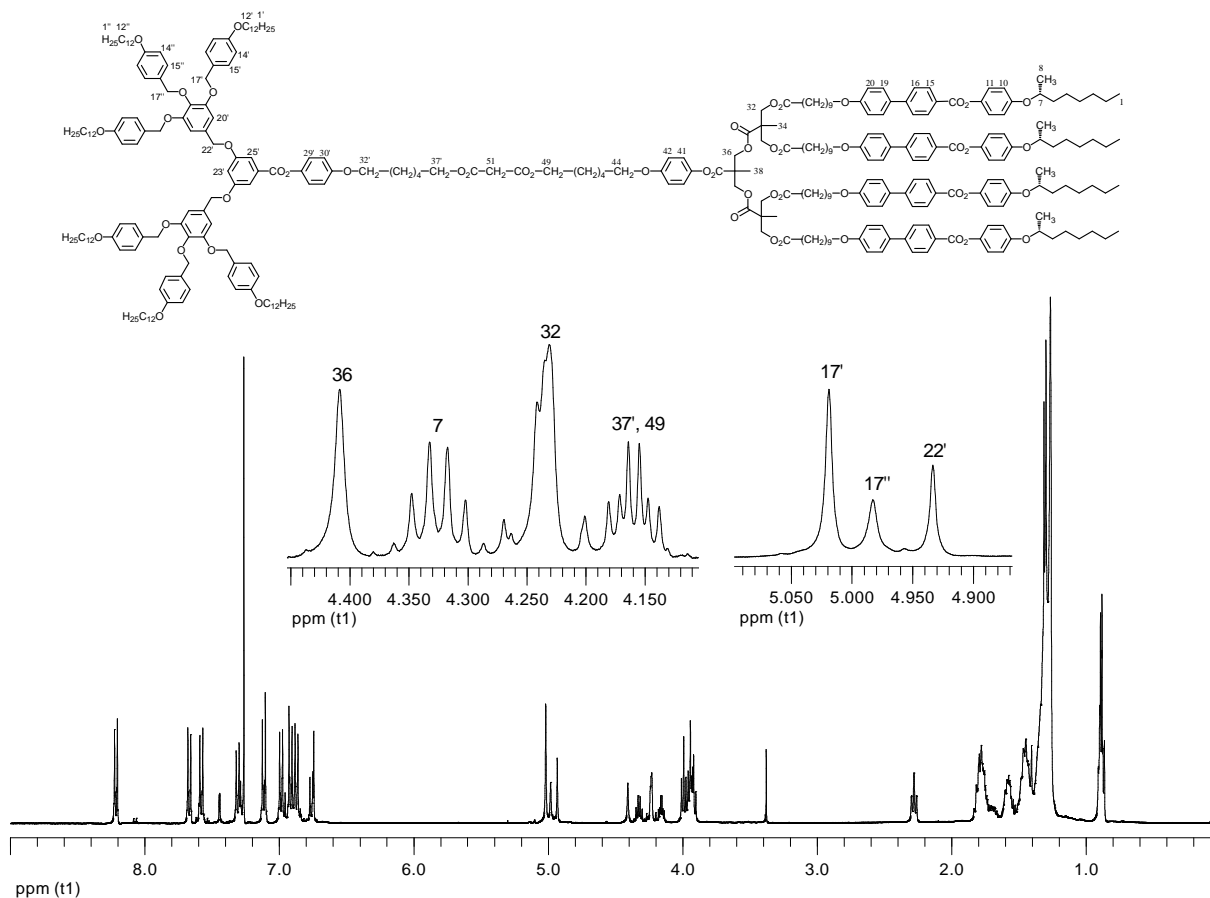


Schéma 5.2

Le spectre RMN <sup>1</sup>H de **91** est représenté sur la Figure 5.2. On remarque les protons aromatiques des groupes polybenzyléthers et biphenyles apparaissent sous la forme de doublet. Le triplet à 6,84 ppm est caractéristique du proton en position 23'. Le proton 25' résonne sous la forme d'un doublet à 7,45 ppm. Les protons benzyliques 17', 17'' et 22' apparaissent sous la forme de singulets. La présence du singulet à 4,41 ppm correspond aux protons 36. Le sextuplet à 4,33 ppm correspond au proton 7 et le multiplet entre 4,29 et 4,20 ppm aux protons 32. Les protons en alpha des esters maloniques (37' et 49) résonnent sous la forme d'un multiplet entre 4,18 et 4,14 ppm. Le CH<sub>2</sub> malonique, les protons 51 apparaissent sous la forme d'un singulet à 3,38 ppm.


 Figure 5.2 : Spectre RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) du malonate **91**.

Le spectre RMN<sup>1</sup>H du méthanofullerène **85** est présenté sur la figure 5.3. L'introduction du fullerène sur le malonate **91** conduit à une modification du déplacement chimique des protons CH<sub>2</sub> en alpha des esters maloniques (multiplet entre 4,52 et 4,51 ppm). Les signaux des autres protons restent inchangés, ce qui montre que le C<sub>60</sub> a une influence déblindante qui s'étend sur une faible distance.

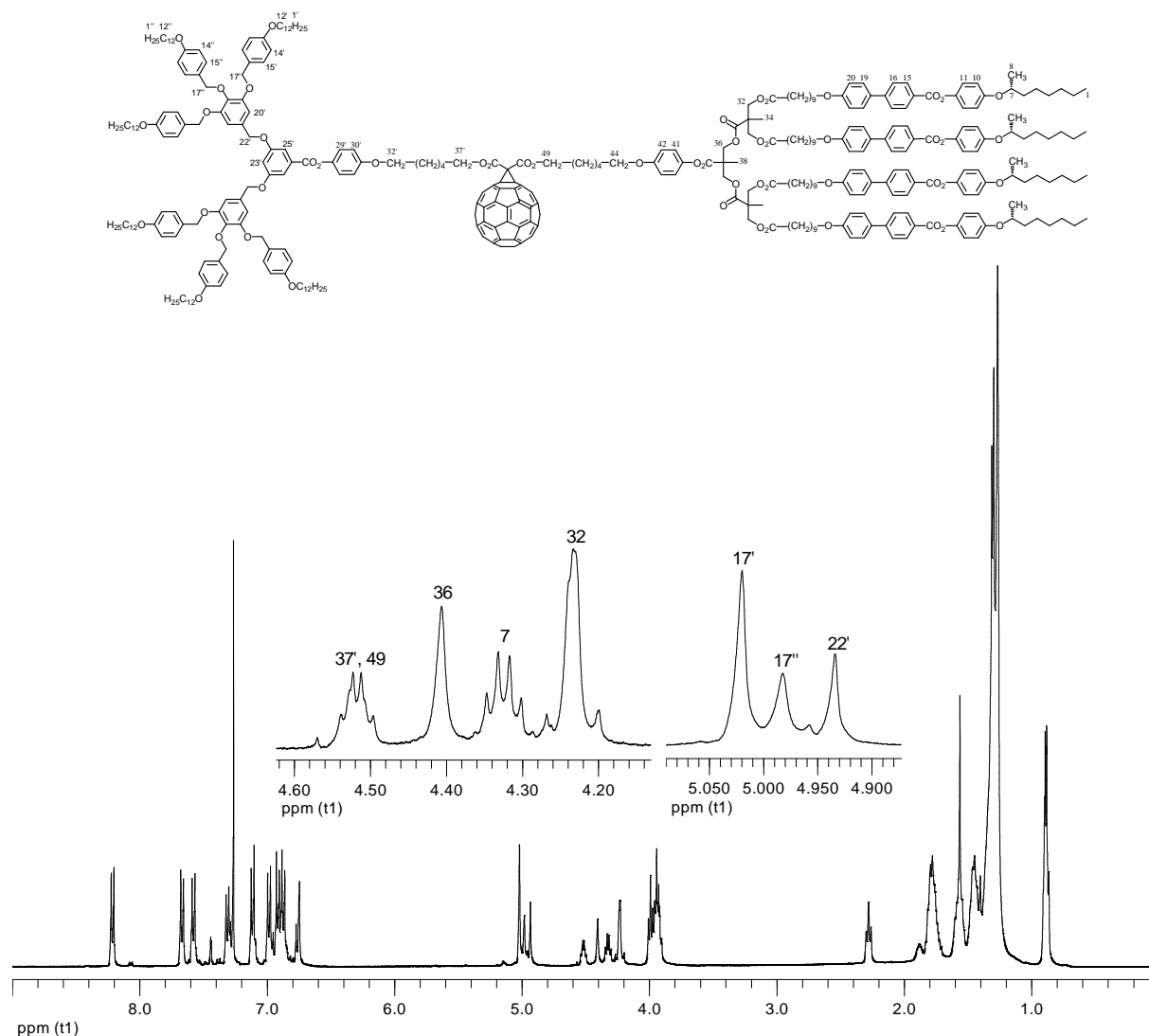


Figure 5.3 : Spectre RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) du méthanofullerène **85**.

L'estérification de **25** et **67** en présence de DCC, DPTS et 4-ppy donne le malonate **92** contenant un dendron polybenzyléther de deuxième génération et un dendron chiral de troisième génération. L'addition de **92** au C<sub>60</sub> conduit à **86** (Schéma 5.3).

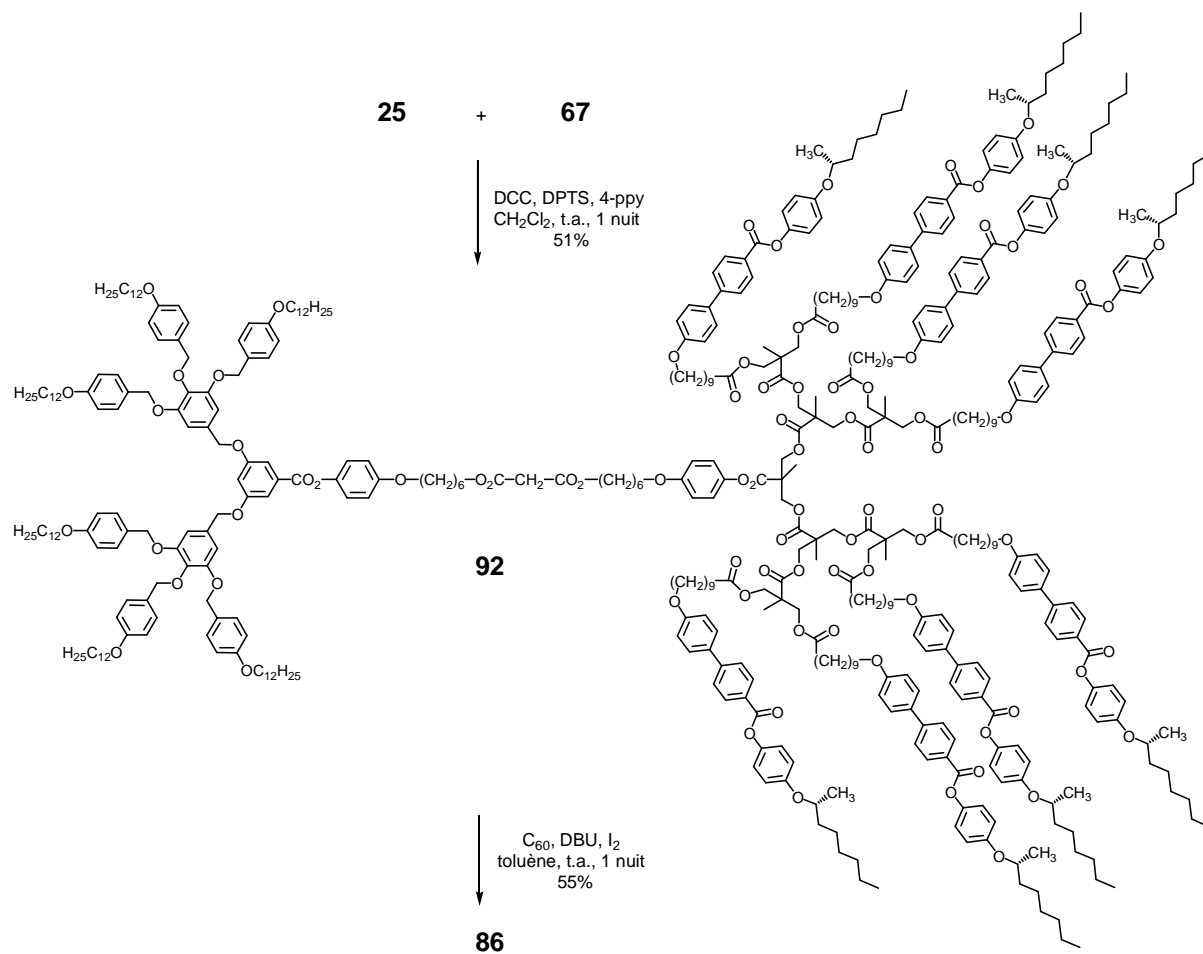


Schéma 5.3

L'estérification de **22** et **74** en présence de DCC, DPTS et 4-ppy donne le malonate **93** contenant un dendron polybenzyléther de troisième génération et un dendron chiral de première génération. L'addition de **93** au C<sub>60</sub> conduit à **87** (Schéma 5.4).

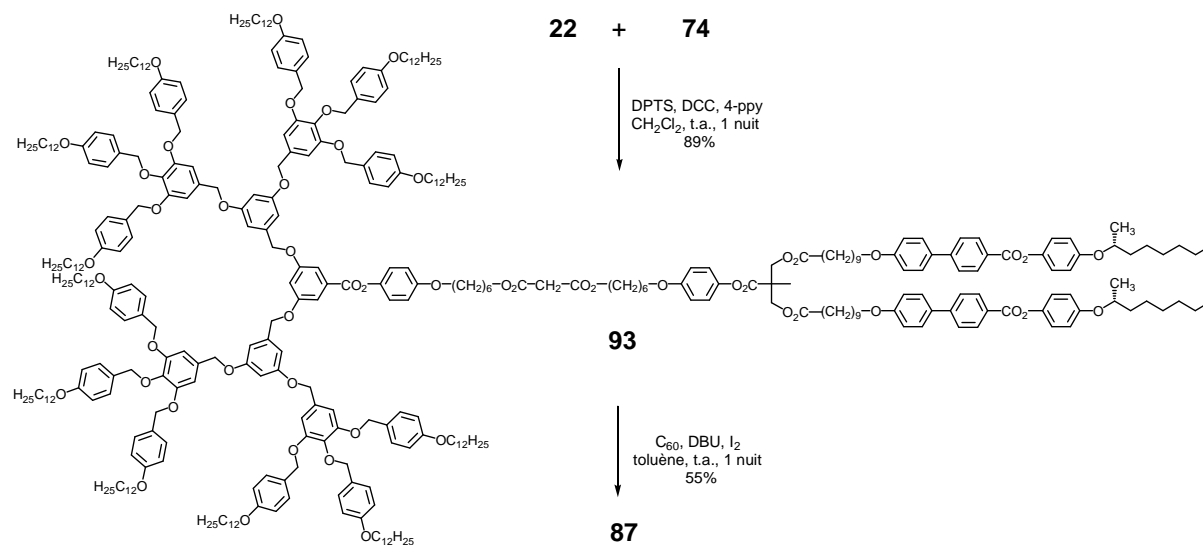


Schéma 5.4

L'estérification de **22** et **63** en présence de DCC, DPTS et 4-ppy donne le malonate **94**

contenant un dendron polybenzyléther de troisième génération et un dendron chiral de deuxième génération. L'addition de **94** au C<sub>60</sub> conduit à **88** (Schéma 5.5).

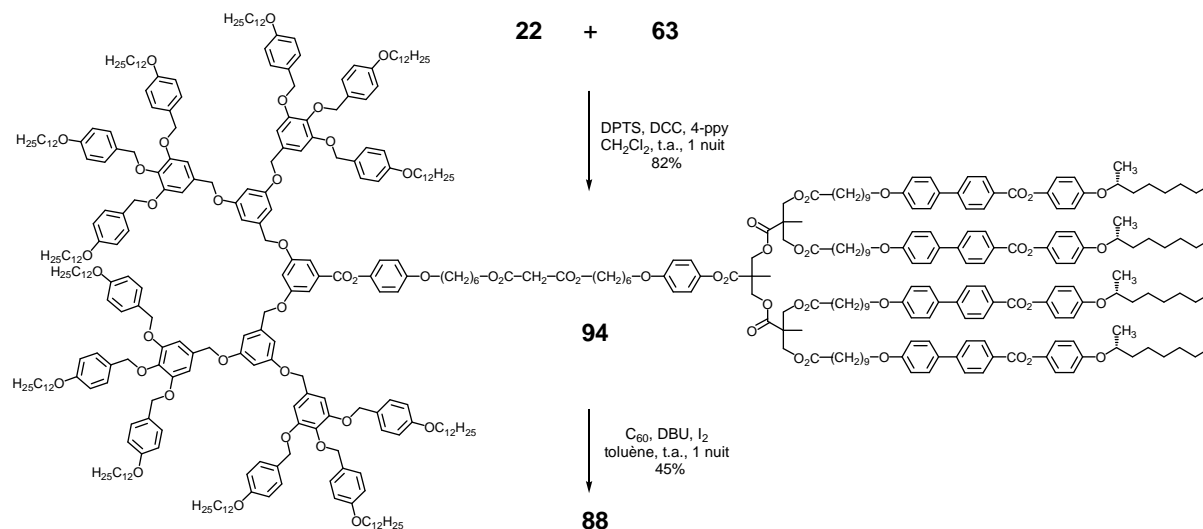


Schéma 5.5

Le spectre RMN<sup>1</sup>H du méthanofullerène **88** est représenté sur la Figure 5.4. L'addition du fullerène sur le malonate est confirmée par la disparition du signal des protons maloniques. Les protons CH<sub>2</sub> en alpha des esters maloniques sont déblindés et résonnent sous la forme d'un multiplet entre 4,53 et 4,93 ppm alors qu'ils apparaissent sous la forme d'un triplet à 4,15 ppm pour le malonate **94**.

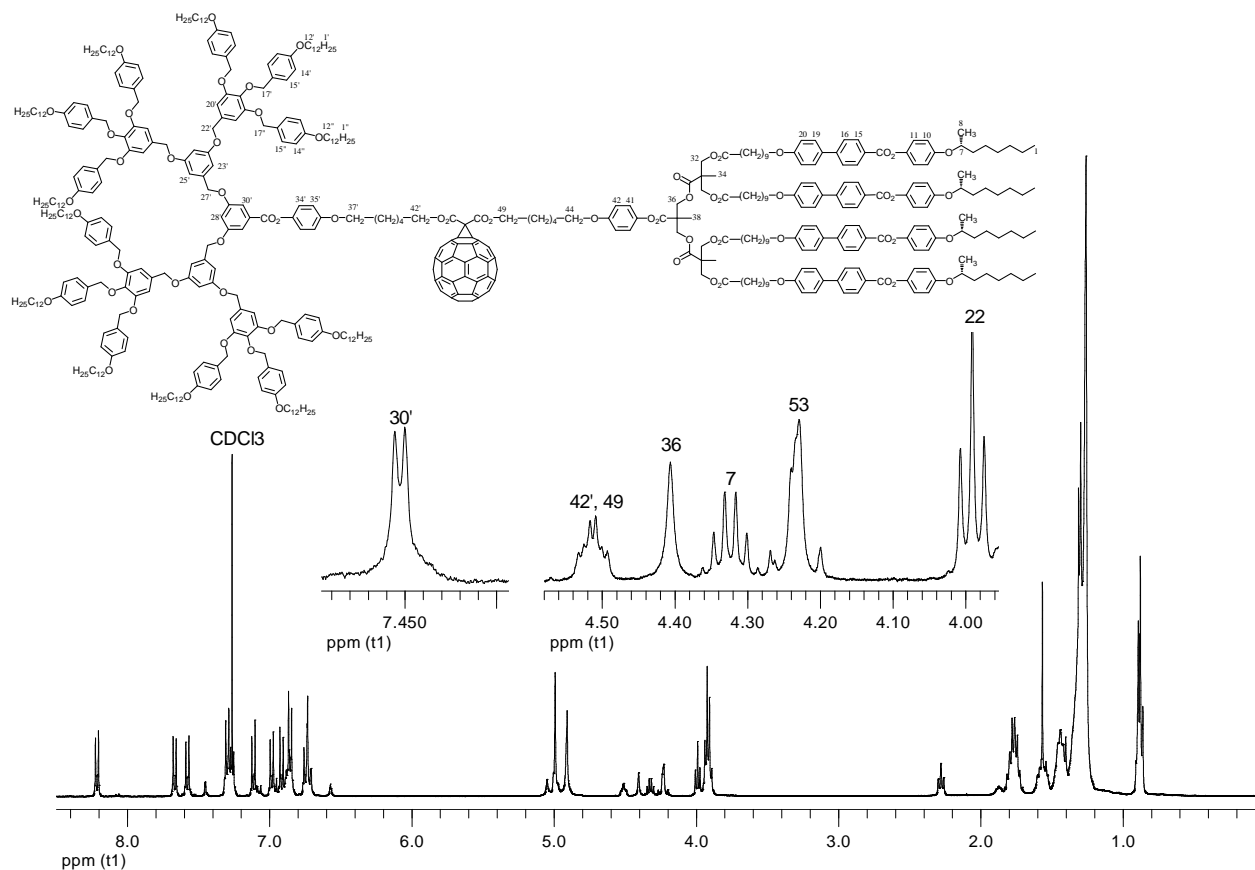


Figure 5.4 : Spectre RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) du méthanofullerène **88**.

L'estérification de **23** et **67** en présence de DCC, DPTS et 4-ppy donne le malonate **95** contenant un dendron polybenzyléther de troisième génération et un dendron chiral de troisième génération. L'addition de **95** au  $C_{60}$  conduit à **89** (Schéma 5.6).

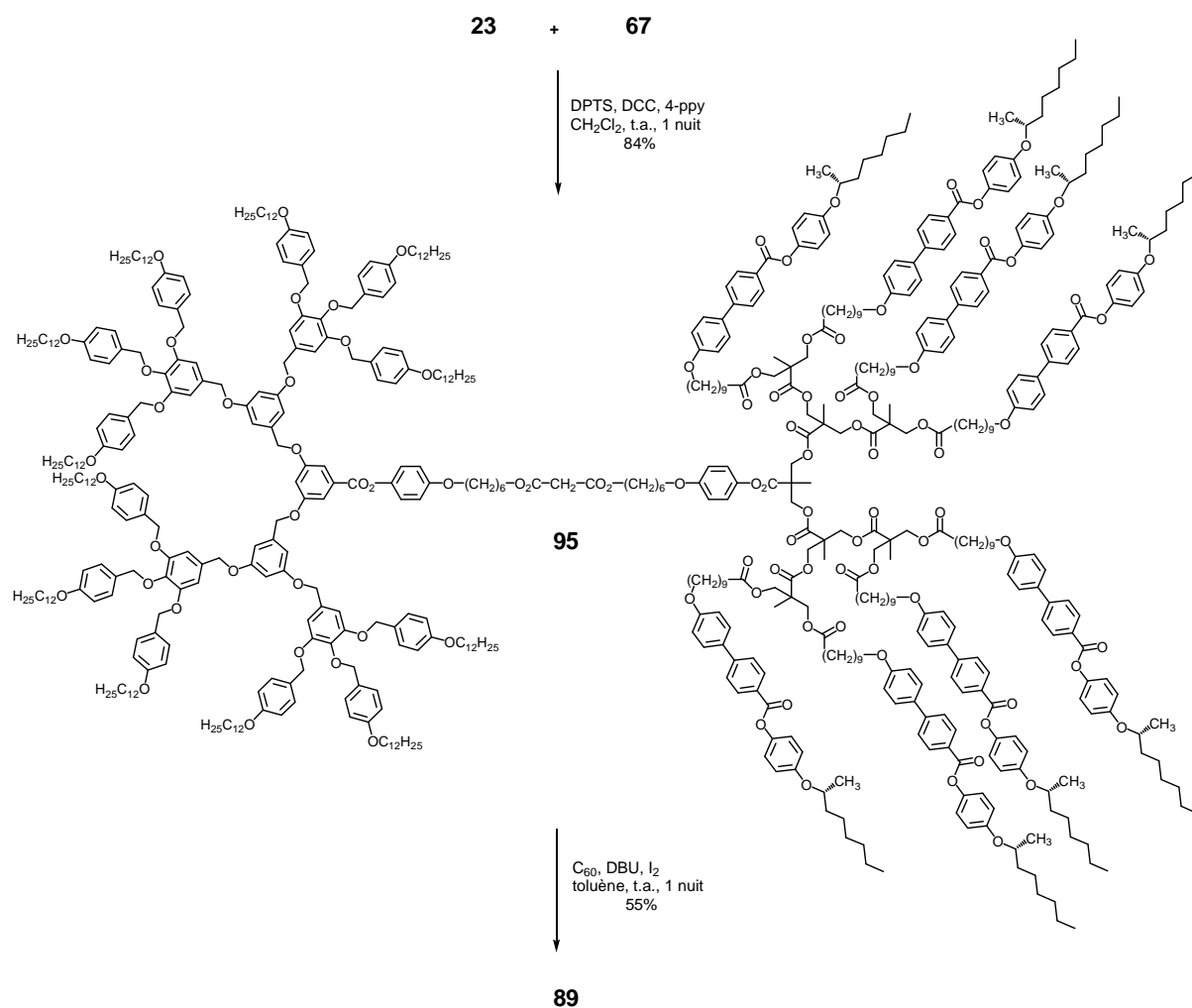


Schéma 5.6

### 5.3 Spectroscopie UV-Visible.

La présence du  $C_{60}$  sur les malonates a été contrôlée par spectroscopie UV-Visible. Les mesures d'absorbance ont été réalisées dans le dichlorométhane. Les  $\lambda_{max}$  et les  $\epsilon$  correspondants sont indiqués dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 : Bandes d'absorption UV-Visibles des méthanofullerènes.

Composés	$\lambda$ max (nm)	$\epsilon$ (l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> )
<b>84</b>	426	2507
	490	1491
	688	193
<b>85</b>	426	2554
	489	1539
	688	192
<b>86</b>	426	2884
	481	1731
	688	188
<b>87</b>	426	2695
	489	1556
	688	207
<b>88</b>	426	2619
	489	1520
	688	186
<b>89</b>	426	2784
	481	1636
	688	183

Les spectres des composés sont en accord avec une structure méthanofullerène fermée [6-6] avec trois bandes d'absorption vers 688, 491 et 427 nm.<sup>89</sup>

## 5.4 Analyse par SEC

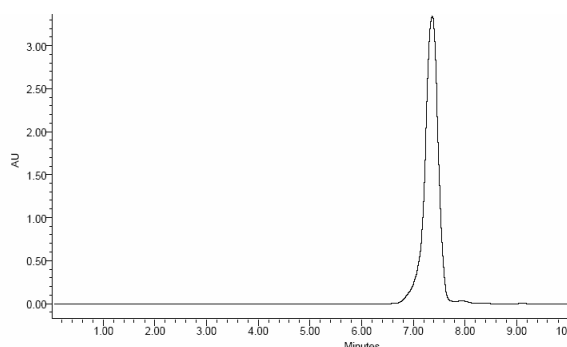
Les indices de polydispersité et la pureté des dendrimères ont été déterminés par chromatographie par exclusion stérique (SEC). La détection des composés est effectuée au moyen d'un détecteur UV et d'un réfractomètre. Les mesures ont été effectuées dans le THF à 35°C. La polydispersité est le rapport de  $M_w/M_n$ .

Les données SEC des méthanofullerènes et des malonates sont regroupées dans le tableau 5.2. Les valeurs de la première ligne correspondent à l'UV et celles de la deuxième ligne à l'indice de réfraction.

Tableau 5.2 :  $M_w$ ,  $M_n$  et indices de polydispersité des malonates, des méthanofullerène et des intermédiaires.

Composés	$M_w$	$M_n$	Polydispersité
<b>90</b>	14459	14278	1,01
	14496	14446	1,01
<b>84</b>	5649	5474	1,03
	5590	5434	1,02
<b>91</b>	7558	7369	1,02
	7534	7343	1,02
<b>85</b>	6997	6722	1,04
	7017	6728	1,04
<b>92</b>	4529	4404	1,02
	4398	4295	1,02
<b>86</b>	4571	4413	1,03
	4466	4309	1,03
<b>93</b>	7195	7039	1,02
	7203	7043	1,02
<b>87</b>	7072	6886	1,02
	6946	6807	1,02
<b>94</b>	8858	8682	1,02
	8905	8728	1,02
<b>88</b>	9548	9240	1,03
	9690	9337	1,03
<b>95</b>	5165	4976	1,03
	5106	4952	1,03
<b>89</b>	5112	4966	1,02
	4940	4819	1,02

Les indices de polydispersité sont très proches de 1, ce qui confirme la pureté des composés. On constate que les méthanofullerènes ont des masses inférieures à celle des malonates. Ce phénomène est dû aux interactions  $\pi$ - $\pi$  entre le fullerène et les phényles du polystyrène de la phase stationnaire.<sup>98</sup> La rétention du fullerène augmente, ce qui diminue leur masse apparente. Le chromatogramme du composé **89** est représenté comme exemple dans la Figure 5.2.



**Figure 5.2 : Chromatogramme de l'UV de 89.**

## 5.5 Activité optique

Nous avons mesuré le pouvoir rotatoire spécifique des malonates. Les mesures ont été effectuées dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à température ambiante à 436 nm. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.3.

**Tableau 5.3 : Pouvoir rotatoire spécifique des malonates.**

Composés	$[\alpha]_D^{25}$ (en °)
<b>90</b>	-3,8
<b>91</b>	-5,1
<b>92</b>	-6,1
<b>93</b>	-4,3
<b>94</b>	-4,4
<b>95</b>	-4,2

Tous les composés sont optiquement actifs. On a une rotation lévogyre (-) du plan de polarisation de la lumière. Le pouvoir rotatoire des méthanofullerène n'a pu être mesuré car le  $\text{C}_{60}$  absorbe à 436 nm. Les malonates mixtes, comme les méthanofullerènes chiraux du chapitre précédent ont un pouvoir rotatoire quasiment similaire. Il en découle des résultats obtenus, que le pouvoir rotatoire des malonates dépend en aucun cas de la génération et la structure dendritique.

## 5.6 Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des produits ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée (POM) et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Les mésophases ont été identifiées à partir de textures caractéristiques. Les mesures par DSC ont été réalisées à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Les températures de transition de phase et enthalpies des composés prises au deuxième chauffage sont présentées dans le tableau 5.4.

Tous les composés observés sont mésomorphes et présentent des propriétés liquides-cristallines variées.

**Tableau 5.4 : Températures de transitions de phases et enthalpies des malonates et des méthanofullerène.**

Composés	T <sub>g</sub> (°C)	Transitions <sup>a</sup>	T (°C)	ΔH (KJ/mol)
<b>90</b>		Cr → Col	45	9,3
		Col → I	70	30,4
<b>84</b>	41	M → I	60	23,5
<b>91</b>		Cr → M	56	0,2
		M → S <sub>A</sub>	62	10,0
		S <sub>A</sub> → I	86	26,9
<b>85</b>		Cr → M	55	1,8
		M → S <sub>A</sub> *	62	10,5
		S <sub>A</sub> * → I	83	44,2
<b>92</b>		Cr → M1	69	6,1
		M1 → M2	74	1,9
		M2 → M3	79	3,5
		M3 → M4	83	0,3
		M4 → S <sub>A</sub> *	87	0,2
		S <sub>A</sub> * → M5	92	0,3
		M5 → I	103	19,5
<b>86</b>		Cr → M1	74	37,9
		M1 → M2	81	1,7
		M2 → M3	86	2,7
		M3 → M4	93	0,4
		M4 → S <sub>A</sub> *	96	1,5
		S <sub>A</sub> * → I	101	41,5
<b>93</b>	54	Col → I	85	29,9
<b>87</b>	52	Col → I	80	27,6
<b>94</b>		Cr → Col	63	5,5
		Col → I	103	54,7
<b>88</b>		Cr → Col	57	8,0
		Col → I	97	89,7
<b>95</b>		Cr → M	65	10,9
		M → S <sub>A</sub>	92	3,0
		S <sub>A</sub> → I	117	45,8

<b>89</b>	Cr →	M	66	12,5
	M →	S <sub>A</sub>	94	2,7
	S <sub>A</sub> →	I	117	54,4

Cr = état semi-cristallin, T<sub>g</sub> = transition vitreuse, S<sub>A\*</sub> = phase smectique A chirale, S<sub>C\*</sub> = phase smectique C chirale, Col = phase colonnaire, M = phase non identifiée, I = liquide isotrope. Les températures sont données comme l'onset des pics au deuxième chauffage. Les T<sub>g</sub> sont déterminées durant le premier refroidissement.

Le thermogramme (deuxième chauffage et deuxième refroidissement) du composé **89** est présenté sur la Figure 5.3.

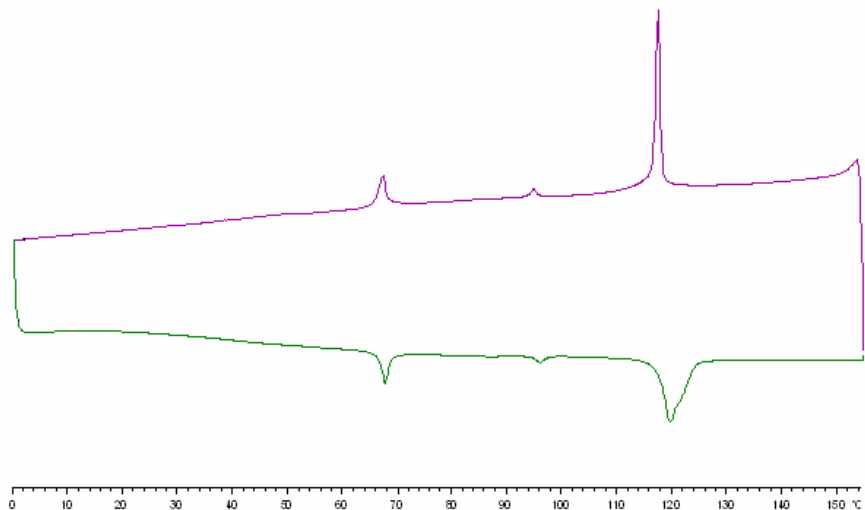
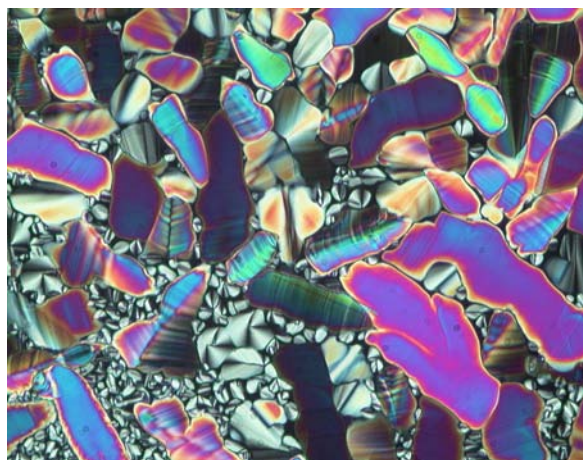


Figure 5.3 : Thermogramme (deuxième chauffage : vert et deuxième refroidissement : rose) de **89**.

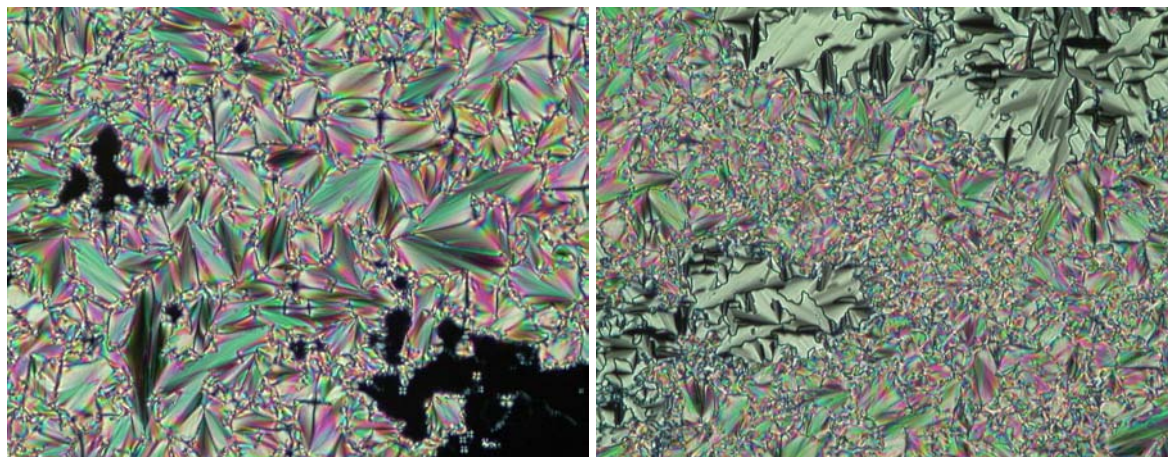
**a) Observations au microscope à lumière polarisée**

Le malonate **90** présente des pseudo-coniques focales qui se développent lentement au refroidissement. La présence de zones homéotropes permet d'identifier cette phase comme étant colonnaire (Photographie 5.1).



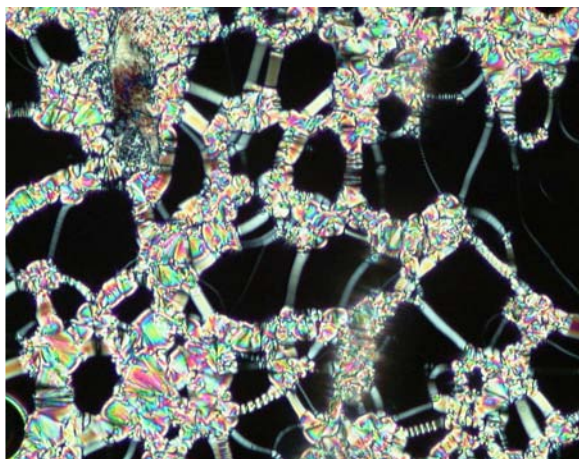
Photographie 5.1 : Texture de la phase colonnaire présentée par **90** à 68,4 °C.

Le composé **91** développe deux phases : une phase smectique A\* caractérisée par la présence de coniques focales et de zones homéotropes, et une phase non identifiée. Cette dernière, selon la texture, laisserait penser à une phase colonnaire (Photographie 5.2).

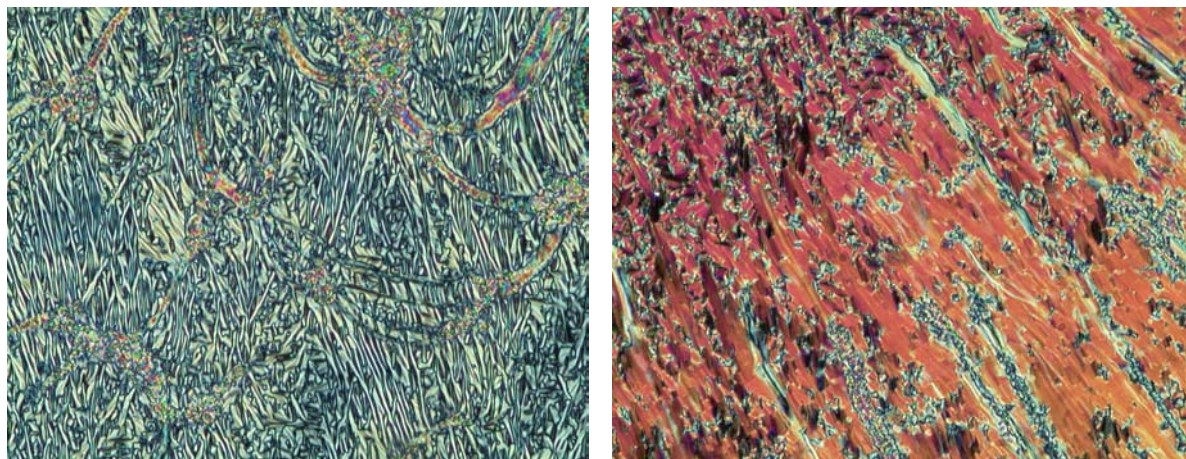


**Photographie 5.2 :** Texture de la phase smectique A\* présentée par **91** à 86,6 °C (à gauche) et de la phase non identifiée à 69,2 °C (à droite).

Le composé **92** présente six phases. Seule la phase smectique A\* a peu être identifiée (Photographie 5.3). Sur les cinq phases restantes seules deux on été observées au microscope (Photographie 5.4).

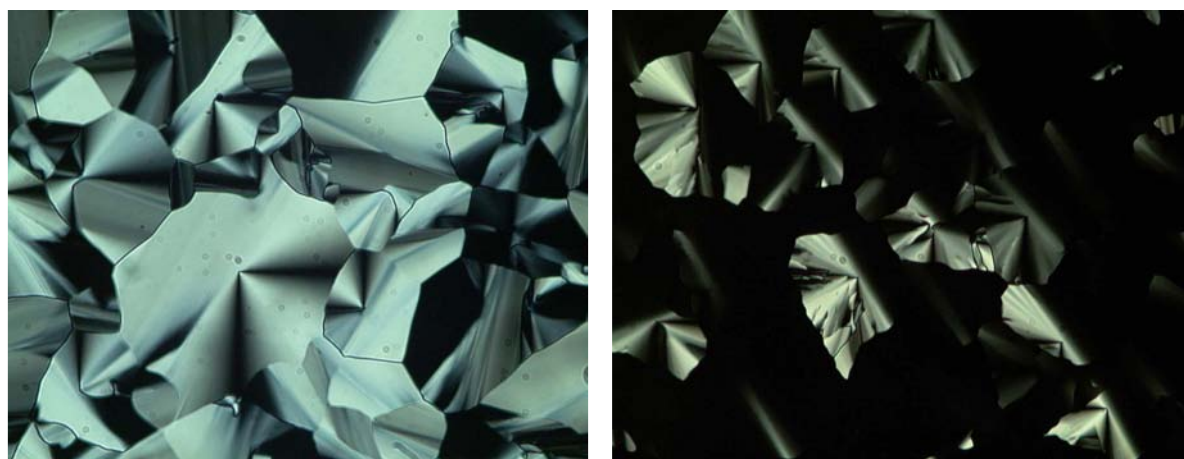


**Photographie 5.3 :** Texture de la phase smectique A présentée par **92** à 97,5 °C.



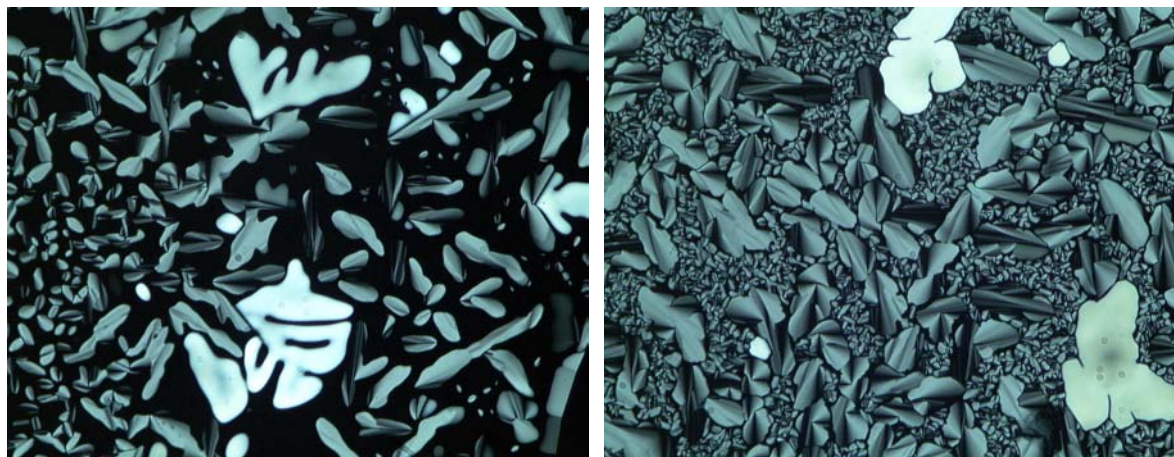
**Photographie 5.4 : Textures des phases non identifiées présentées par 92 à 80 °C (à gauche) et à 74,9 °C (à droite).**

Le malonate **93** ainsi que le méthanofullerène correspondant **87** développe tous les deux une phase colonnaire (Photographie 5.5). De grandes pseudo-coniques focales se développent facilement.

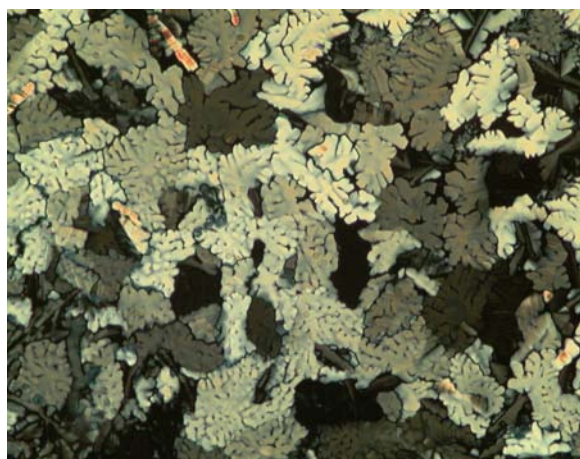


**Photographie 5.5 : Textures de la phase colonnaire présentée par 93 à 81,8 °C (à gauche) et par 87 à 78,4 °C (à droite).**

Les composés **94** (Photographie 5.6) et **88** (Photographie 5.7) développent une texture en fougère ainsi que des coniques focales. Ceci pourrait correspondre à une phase colonnaire.

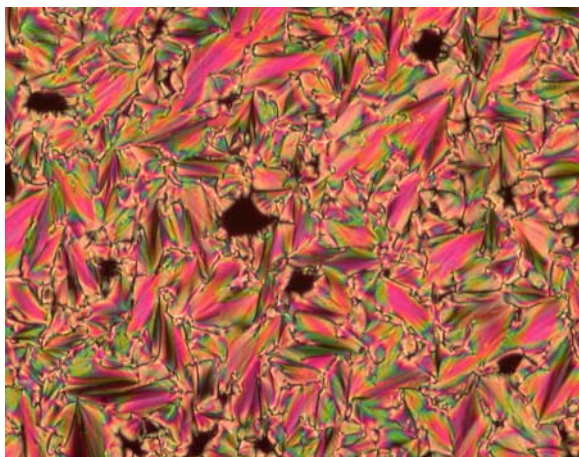


Photographie 5.6 : Textures de la phase colonnaire présentée par 94 à 102,8 °C (à gauche) et à 99,4 °C (à droite).



Photographie 5.7 : Texture présentée par 88 à 97 °C (à droite).

Le composé **89** présente une phase smectique A\* qui a été identifiée par la coexistence de zones homéotropes et de coniques focales (Photographie 5.8). La texture de la deuxième phase observée n'a pas été identifiée.



Photographie 5.8 : Texture de la phase smectique A présentée par 89 à 111,2 °C.

## 5.7 Organisation supramoléculaire

### a) Méthanofullerènes présentant une phase smectique A\*

Les mesures de diffraction des rayons X sont actuellement en cours. Nous pouvons néanmoins proposer un modèle d'organisation des méthanofullerènes dans la phase  $S_{A^*}$ . Dans le modèle envisagé, les dendrons chiraux et polybenzyléthères se trouvent de part et d'autre du  $C_{60}$ . Les dendrons de même nature interagissent entre eux, de sorte à former une bicouche (Figure 5.4).

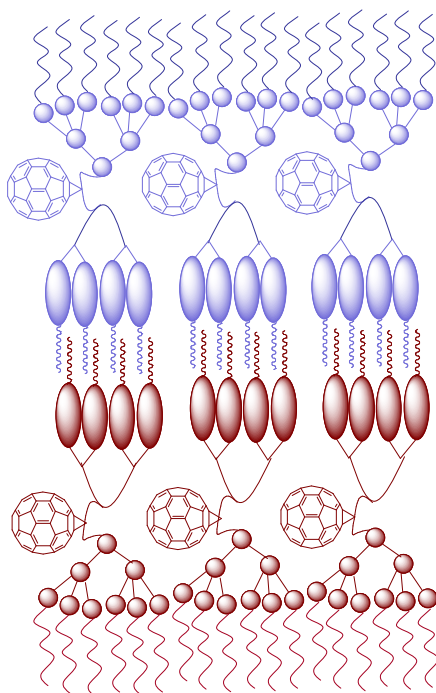


Figure 5.4 : Représentation schématique de l'organisation de 85 dans une couche au sein d'une phase smectique A\*.

## b) Méthanofullerènes présentant une phase colonnaire

Dans le chapitre 3, nous avons vu que les méthanofullerènes polybenzyléthers forment des phases colonnaires. Pour former un disque, les parties dendritiques polybenzyléthers se positionnent à la périphérie et s'organisent autour du  $C_{60}$ , qui est au centre du disque. Dans le cas des méthanofullerènes contenant un dendron chiral, des phases smectiques sont obtenues (Chapitre 4). De ce fait, nous pouvons supposer, que les dendrons polybenzyléthers forment un disque et que les dendrons chiraux pourraient s'organiser à l'intérieur en formant "un ruban de phase smectique A". Par la suite, ces disques s'organisent en colonne.

## 5.8 Conclusion

Nous avons synthétisé des dendrimères mésomorphes non-symétriques contenant du fullerène à partir de précurseurs malonates. Les dendrimères sont constitués d'une partie dendritique polybenzyléther et d'une partie dendritique chirale. Tous les composés sont liquides-cristallins.

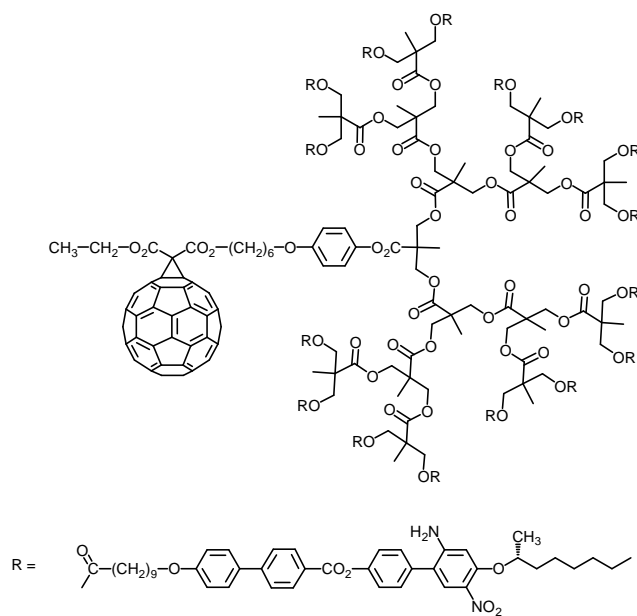
Les composés contenant un dendrimère polybenzyléther de génération supérieure à celle des dendrimères chiraux développent des phases colonnaires. Le mésomorphisme est de ce fait imposé par le dendrimère polybenzyléther. Cependant, lorsque le dendrimère polybenzyléther est de génération inférieure ou égale à celle du dendrimère chiral, des phases smectiques sont observées. Le dendrimère chiral impose son mésomorphisme.

Les études par diffraction des rayons X sont actuellement en cours. Ces analyses permettront une identification de la structure supramoléculaire des composés dans l'état liquide-cristallin.

## 6 Conclusion et perspectives



En ce qui concerne les dendrimères smectiques C\*, on pourrait augmenter la polarité du centre chiral (CN, F, CF<sub>3</sub>), ce qui permettrait d'augmenter la polarisation spontanée. De même, un groupe amine donneur d'électron en position para d'un groupe nitro accepteur d'électron augmenterait la polarisabilité.<sup>99</sup>



## 7 Partie expérimentale

## 7.1 Réactifs, gaz et solvants

## Réactifs

<i>Substances</i>	<i>Abréviations</i>	<i>Provenance</i>	<i>Qualité</i>
2,2'-Diméthoxy-propane		Fluka	~ 98%
Acide 2,2'-bis-(hydroxyméthyl)-propionique		Fluka	≥ 97%
Acide 4'-hydroxybiphényl-4-carboxylique		Aldrich	99%
Acide de Meldrum		Fluka	≥ 97%
Acide toluène-4-sulfonique monohydrate		Acros	99%
Azodicarboxylate de diéthyle	DEAD	Fluka	~ 40% dans le toluène
1-Bromododécane		Acros	98%
6-Bromo-1-hexanol		Acros	95%
Bromure de benzyle		Fluka	≥ 98%
3-Chloro-3-oxopropionate d'éthyle		Fluka	≥ 95%
Chlorure de malonyle		Fluka	≥ 97%
Chlorure de thionyle	SOCl <sub>2</sub>	Fluka	≥ 99%
18-Couonne-6	18C6	Fluka	≥ 99%
1,8-Diazobicyclo[5.4.0]undéc-7-ène	DBU	Fluka	≥ 99%
Chlorure d'oxalyle		Fluka	≥ 96%
Dichromate de pyridinium	PDC	Fluka	≥ 98%
N-N'-Dicyclohexylcarbodiimide	DCC	Fluka	≥ 99%
4-Diméthylamino-pyridine	DMAP	Fluka	≥ 98%
2,6-di-tert-butylpyridine	DTBP	Acros	97%
Dowex 50w × 2		Fluka	p.a ; H <sup>+</sup> form, 200-400 mesh
Ether monobenzyle de l'hydroquinone		Fluka	≥ 99%
Fullerène	C <sub>60</sub>	Strem	≥ 99,9%
Gallate de méthyle		Fluka	
4-Hydroxy-benzoate de méthyle		Fuka	≥ 99%
Hydrure de lithium et aluminium	LiAlH <sub>4</sub>	Fluka	≥ 97%
Iode	I <sub>2</sub>	Fluka	≥ 99,8%

Méthyle 3,5-dihydroxybenzoate		Aldrich	97%
S(+)-2-octanol		Fluka	S : R $\geq$ 95,5%
Palladium sur charbon actif	Pd/C	Fluka	10% (Pd)
4-Pyrrolidino-pyridine	4-PPY	Fluka	$\geq$ 98%
Tribromure de phosphore	PBr <sub>3</sub>	Fluka	$\geq$ 98%
Triéthylamine	NEt <sub>3</sub>	Fluka	$\geq$ 99,5%
Triphénylphosphine	PPh <sub>3</sub>	Fluka	$\geq$ 98,5%

### *Purification des réactifs*

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

### *Réactifs préparés selon la littérature*

Substances	Références
10-Bromo-1-décanol	100
DPTS	101

### *Gaz*

L'azote 45 et l'hydrogène proviennent de la société Carbagas.

### *Solvants*

- Le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est préséché sur MgSO<sub>4</sub> puis distillé sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
- Le THF est préséché sur KOH puis distillé sur K ou Na/benzophénone.
- Le toluène est distillé sur NaH.

Pour les extractions et les purifications (chromatographie sur colonne, cristallisation et précipitation), les réactifs utilisés sont de qualité technique.

## 7.2 Techniques expérimentales

### *Chromatographie sur couche mince (CCM)*

Les chromatographies sur couche minces sont réalisées sur des feuilles d'aluminium recouvertes de 0,2 mm de gel de silice 60F<sub>254</sub>.

### *Chromatographie sur colonne (CC)*

Les chromatographies sur colonne sont effectuées à l'aide de gel de silice Brunswig 0,063-0.200 mm.

Certains produits ont été purifiés par chromatographie d'exclusion moléculaire avec une phase Bio-Beads S-X3 (200-400 mesh) préparée dans du THF technique. Ce gel permet la séparation de molécules ayant une masse moléculaire comprise entre 600 et 14000.

#### *Résonnance magnétique nucléaire (RMN)*

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  sont enregistrés sur un spectromètre Bruker AMX-400 (400 MHz) ou Varian GEMINI (200 MHz). Le standard interne correspond aux solvants résiduels non-deutérés :  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 7,264$  ppm),  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta = 5,32$  ppm),  $\text{d}_6\text{-DMSO}$  ( $\delta = 2,49$  ppm). Les solvants proviennent des Cambridge Isotope Laboratories. La multiplicité des signaux est exprimée par les abréviations suivantes : s (singulet), t (triplet), m (multiplet), q (quadruplet) et st (sextuplet). Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en ppm.

#### *Analyse élémentaire*

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

#### *Spectrométrie de masse (MS)*

Les mesures de spectrométrie de masse ont été effectuées par l'université de Fribourg. Un spectromètre Finnigan LCQ pour l'ionisation electro-spray (ESI) a été utilisé par introduction directe. Les pics sont donnés en  $m/z$  et en pourcentage du pic de base (100%).

#### *Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)*

Les chromatographies sont effectuées avec une pompe HPLC Waters 510 équipé d'un four thermostatisable maintenu à  $35^\circ\text{C}$ , d'un détecteur à réfractométrie différentielle Waters 410 et d'un détecteur UV Waters 2487. Deux colonnes sont connectées en série, l'une contient une phase stationnaire Styragel 500 Å et l'autre  $10^4$  Å. Le solvant d'éluion est le THF de qualité HPLC. Chaque échantillon est injecté avec un débit de 1 ml/min pour des échantillons de 20  $\mu\text{l}$ . Les chromatogrammes sont enregistrés par le logiciel Empower (Waters). Les poids moléculaires et les indices de polydispersité sont déterminés par rapport aux temps de rétention de standards polystyrènes Shoedex (Showa Denko K.K9) de masses moléculaires connues.

#### *Spectrométrie UV-Vis*

Les spectres UV-Vis sont enregistrés avec un spectrophotomètre Uvikon 930 dans des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur. Les échantillons ont une concentration d'environ  $10^{-6}$  mol/l dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de qualité HPLC.

#### *Polarimètre*

Les mesures du pouvoir rotatoire spécifique ont été mesurées avec un polarimètre Perkin-Elmer 241.

*Microscope à lumière polarisée*

Les observations par microscopie à lumière polarisée sont réalisées sur un microscope Axioscope Zeiss équipée d'une platine chauffante Linkam THMS 600 raccordée au processeur Linkam TMS 93. Les photographies sont prises à l'aide d'une caméra Fujix Digital Camera HC-300Z et traitées par le programme Photoshop.

*Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)*

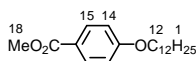
Les mesures de DSC sont effectuées dans une cellule de mesure Mettler Toledo DSC822e. L'étalonnage est vérifié avant chaque série de mesures avec un échantillon d'indium ( $F = 156,6^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_{\text{fusion}} = 28,45 \text{ kJ/mol}$ ). Les échantillons sont analysés dans des creusets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

*Diffraction des rayons X*

Les résultats de l'étude par diffraction des rayons X ont été obtenus avec trois montages différents. Dans les trois cas, la chambre utilisée est traversée par un faisceau linéaire  $\text{Cu-K}\alpha_1$  ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) issu d'un générateur à tube scellé et focalisé par un monochromateur (900W) à lame de quartz courbée. Dans le premier montage, une géométrie de type Guinier en transmission est utilisée, alors qu'une géométrie de type Debye-Scherrer et une géométrie à film plan ont été utilisées dans le deuxième et le troisième montage, respectivement. Dans tous les cas, les échantillons sont placés dans des capillaires en verre de Lindemann de 1 mm de diamètre. L'enregistrement des diffractogrammes est réalisé dans le premier cas sur films photographiques (périodicité jusqu'à 80  $\text{\AA}$  et température de l'échantillon contrôlée à  $0,3^\circ\text{C}$  près), dans le second cas avec un compteur courbe modèle CPS 120 de Inel (périodicité jusqu'à 60  $\text{\AA}$  et température de l'échantillon contrôlée à  $0,05^\circ\text{C}$  près), et dans le troisième cas sur films photographiques (périodicité jusqu'à 350  $\text{\AA}$  et température de l'échantillon contrôlée à  $0,01^\circ\text{C}$  près).

## 7.3 Synthèses

### Composé 6<sup>46</sup>

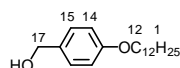


Du 4-hydroxy-benzoate de méthyle (33 g ; 216,89 mmol), du carbonate de potassium (59,46 g ; 433,78 mmol) et une pointe de spatule d'éther couronne 18C6 sont dissous dans 300 ml d'acétone sec et agités à température ambiante pendant 30 minutes sous atmosphère d'azote. Après l'ajout du 1-bromodécane (103,90 ml ; 433,78 mmol), le mélange est porté à reflux pendant une nuit. La solution est refroidie, filtrée (élimination du  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) et le solvant est évaporé. Après dissolution du résidu solide dans 300 ml d'éther et addition de 300 ml d'eau, le mélange est décanté et la phase aqueuse recueillie est lavée avec de l'éther. Les phases organiques rassemblées sont lavées avec de l'eau, séchées sur  $\text{MgSO}_4$  puis évaporées. Après

recristallisation dans l'hexane (800 ml), un solide blanc (58,48 g ; 182,48 mmol) est obtenu avec un rendement de 84%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 7,98 (d, 2H, H15) ; 6,90 (d, 2H, H14) ; 4,00 (t, 2H, H12) ; 3,88 (s, 3H, H18) ; 1,80-1,76 (m, 2H, H11) ; 1,49-1,27 (m, 18H, H2 à H10) ; 0,88 (t, 3H, H1).

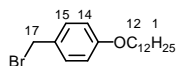
### Composé 7<sup>46</sup>



Du  $\text{LiAlH}_4$  (10,38 g ; 273,72 mmol) dissous dans 500 ml de THF sec est refroidi à 0°C. Après addition goutte à goutte de **6** (58,48 g ; 182,48 mmol) préalablement solubilisé dans 300 ml de THF sec, le mélange réactionnel est agité 2 heures à température ambiante sous atmosphère d'azote. L'excès d'hydrure est détruit par addition d'eau jusqu'à disparition du dégagement gazeux d' $\text{H}_2$ . La solution est diluée avec 200 ml d'eau et acidifiée à  $\text{pH} = 1$  avec  $\text{HCl}$  2 N. Après extraction à l'éther, la phase organique récupérée est lavée à l'eau, séchée sur  $\text{MgSO}_4$  puis évaporée. Un solide blanc (50,16 g ; 171,51 mmol) est obtenu avec un rendement de 84%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 7,29 (d, 2H, H15) ; 6,89 (d, 2H, H14) ; 4,62 (s, 2H, H17) ; 3,95 (t, 2H, H12) ; 1,82-1,76 (m, 2H, H11) ; 1,49-1,27 (m, 18H, H2 à H10) ; 0,88 (t, 3H, H1).

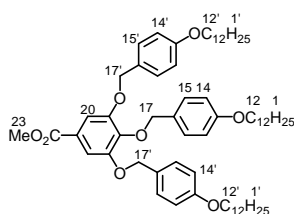
### Composé 8<sup>46</sup>



Du  $\text{PBr}_3$  (8,06 ml ; 85,75 mmol) et **7** (50,16 g ; 171,51 mmol) sont dissous dans 500 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec, puis porté à reflux une nuit. La solution est refroidie et le  $\text{PBr}_3$  en excès est détruit avec 200 ml d'eau et 400 ml d'une solution saturée de  $\text{NaCl}$ . Après extraction au  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , la phase organique récupérée est lavée à l'eau, séchée sur  $\text{MgSO}_4$  puis évaporée. Un solide blanc (59,36 g ; 167,04 mmol) est obtenu avec un rendement de 97%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 7,29 (d, 2H, H15) ; 6,83 (d, 2H, H14) ; 4,51 (s, 2H, H17) ; 3,95 (t, 2H, H12) ; 1,81-1,74 (m, 2H, H11) ; 1,43-1,26 (m, 18H, H2 à H10) ; 0,88 (t, 3H, H1).

### Composé 9<sup>46</sup>

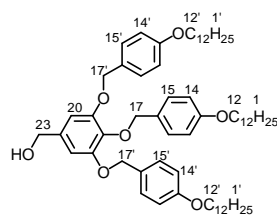


Du gallate de méthyle (4,17 g ; 22,68 mmol), du carbonate de potassium (31,30 g ; 226,80 mmol) et une pointe de spatule d'éther couronne 18C6 sont dissous dans 200 ml d'acétone sec et agités à température ambiante pendant 30 minutes sous atmosphère d'azote. Après l'ajout de **8** (32,24 g ; 90,70 mmol) (la solution devient rose vif), le mélange est porté à reflux

pendant une nuit. La solution est refroidie, filtrée (élimination du  $K_2CO_3$ ) et le solvant est évaporé. Après dissolution du résidu solide dans 200 ml d'éther et addition de 200 ml d'eau, le mélange est décanté et la phase aqueuse recueillie est lavée avec de l'éther. Les phases organiques rassemblées sont lavées avec de l'eau, séchées sur  $MgSO_4$  puis évaporées. Après recristallisation dans l'heptane (600 ml), un solide jaune (20,49 g ; 20,33 mmol) est obtenu avec un rendement de 90%.

RMN  $^1H$  : ( $\delta$  en ppm, 200 MHz,  $CDCl_3$ ) : 7,36 (s, 2H, H20) ; 7,35 (d, 4H, H15') ; 7,24 (d, 2H, H15) ; 6,89 (d, 4H, H14') ; 6,75 (d, 2H, H14) ; 5,04 (s, 4H, H17') ; 5,01 (s, 2H, H17) ; 3,97 (t, 4H, H12') ; 3,92 (t, 2H, H12) ; 3,89 (s, 3H, H23) ; 1,83-1,72 (m, 6H, H11 et H11') ; 1,48-1,27 (m, 54H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 9H, H1 et H1').

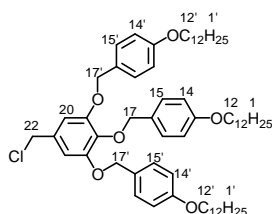
### Composé 10<sup>46</sup>



Du  $LiAlH_4$  (2,48 g ; 65,47 mmol) dissous dans 200 ml de THF sec est refroidi à 0°C. Après addition goutte à goutte de **9** (32,98 g ; 32,73 mmol) préalablement solubilisé dans 200 ml de THF sec, le mélange réactionnel est agité 2 heures à température ambiante sous atmosphère d'azote. L'excès d'hydrure est détruit par addition d'eau jusqu'à disparition du dégagement gazeux d' $H_2$ . La solution est diluée avec 100 ml d'eau et acidifiée à pH = 1 avec HCl 2 N. Après extraction à l'éther, la phase organique récupérée est lavée à l'eau, séchée sur  $MgSO_4$  puis évaporée. Un solide blanc (29 g ; 29,61 mmol) est obtenu avec un rendement de 90%.

RMN  $^1H$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $CDCl_3$ ) : 7,32 (d, 4H, H15') ; 7,28 (d, 2H, H15) ; 6,89 (d, 4H, H14') ; 6,77 (d, 2H, H14) ; 6,66 (s, 2H, H20) ; 5,02 (s, 4H, H17') ; 4,94 (s, 2H, H17) ; 4,58 (s, 2H, H22) ; 3,96 (t, 4H, H12') ; 3,93 (t, 2H, H12) ; 1,83-1,74 (m, 6H, H11 et H11') ; 1,50-1,27 (m, 54H, chaînes aliphatiques) ; 0,89 (t, 9H, H1 et H1').

### Composé 11<sup>46</sup>

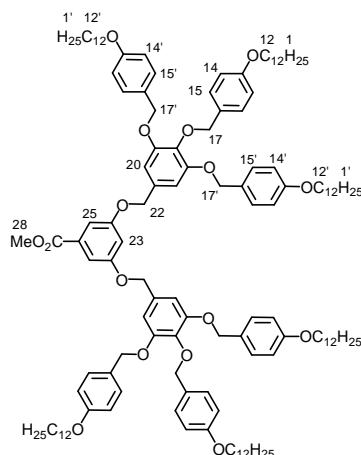


**10** (29 g ; 29,61 mmol) dissous dans 200 ml de  $CH_2Cl_2$  sec est ajouté goutte à goutte à une solution de  $SOCl_2$  (2,15 ml ; 29,61 mmol) et DTBP (13,30 ml ; 59,21 mmol) dans 100 ml de  $CH_2Cl_2$  sec (100 ml). Le mélange réactionnel est agité 15 minutes à température ambiante sous atmosphère d'azote puis lavé 2 fois avec du HCl 0,5 N, une fois avec de l'eau, séché sur  $MgSO_4$  puis évaporé. Un solide blanc (28,70 g ; 28,76 mmol) est obtenu avec un rendement de 97%.

RMN  $^1H$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $CDCl_3$ ) : 7,32 (d, 4H, H15') ; 7,27 (d, 2H, H15) ; 6,89 (d, 4H, H14') ; 6,76 (d, 2H, H14) ; 6,67 (s, 2H, H20) ; 5,02 (s, 4H, H17') ; 4,93 (s, 2H, H17) ;

4,49 (s, 2H, H22) ; 3,97 (t, 4H, H12') ; 3,92 (t, 2H, H12) ; 1,83-1,73 (m, 6H, H11 et H11') ; 1,50-1,27 (m, 54H, chaînes aliphatiques) ; 0,89 (t, 9H, H1 et H1').

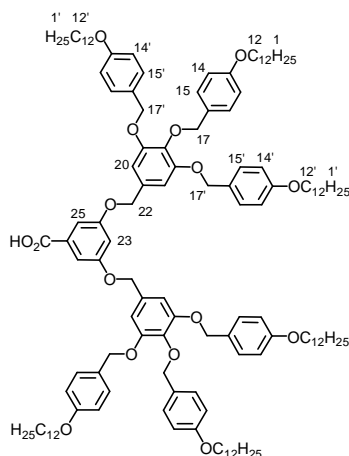
### Composé 12<sup>46</sup>



Du méthyle 3,5-dihydroxybenzoate (2,50 g ; 14,88 mmol), du carbonate de potassium (20,52 g ; 148,71 mmol) sont dissous dans 500 ml de DMF sec et agités à température ambiante pendant 30 minutes sous atmosphère d'azote. Après l'ajout de **11** (37,10 g ; 37,17 mmol) dissout dans 100 ml de THF sec, le mélange est porté à reflux pendant une nuit. Après refroidissement, la solution est diluée dans 300 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et 400 ml d'eau, le mélange est décanté et la phase aqueuse recueillie est lavée avec du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Les phases organiques rassemblées sont lavées avec de l'eau, séchées sur MgSO<sub>4</sub> puis évaporées. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-heptane 5 : 1 pour éliminer le chlorure **12**, puis CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Un solide blanc (21,44 g ; 10,25 mmol) est obtenu avec un rendement de 69%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 7,30 (d, 8H, H15') ; 7,29 (d, 2H, H25) ; 7,26 (d, 4H, H15) ; 6,86 (d, 8H, H14') ; 6,78 (t, 1H, H23) ; 6,75 (d, 4H, H14) ; 6,73 (s, 4H, H20) ; 5,02 (s, 8H, H17') ; 4,95 (s, 4H, H17) ; 4,93 (s, 4H, H22) ; 3,97-3,91 (m, 15H, H12, H12' et H28) ; 1,82-1,73 (m, 12H, H11 et H11') ; 1,47-1,27 (m, 108H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 18H, H1 et H1').

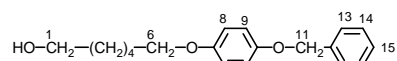
### Composé 13<sup>46</sup>



Du NaOH (2,39 g ; 59,68 mmol) et **12** (12,48 g ; 5,97 mmol) sont dissous dans 50 ml de THF et 16 ml d'éthanol. Le mélange est porté à reflux 2 heures. Après refroidissement, la solution est évaporée et le solide obtenu est dissous dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis acidifiée avec du HCl 2N. Après décantation, la phase organique est extraite, lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis évaporée. Un solide jaune (11,66 g ; 5,61 mmol) est obtenu avec un rendement de 94%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 7,36 (d, 2H, H25) ; 7,31 (d, 8H, H15') ; 7,27 (d, 4H, H15) ; 6,87 (d, 8H, H14') ; 6,84 (t, 1H, H23) ; 6,76 (d, 4H, H14) ; 6,74 (s, 4H, H20) ; 5,03 (s, 8H, H17') ; 4,97 (s, 4H, H17) ; 4,94 (s, 4H, H22) ; 3,97-3,91 (m, 12H, H12 et H12') ; 1,81-1,74 (m, 12H, H11 et H11') ; 1,47-1,27 (m, 108H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 18H, H1 et H1').

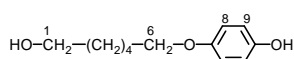
### Composé 14



De l'éther monobenzyle de l'hydroquinone (3,89 g ; 19,44 mmol), du carbonate de potassium (5,37 g ; 38,88 mmol) et une pointe de spatule d'éther couronne 18C6 sont dissous dans 60 ml d'acétone sec et agités à température ambiante pendant 30 minutes sous atmosphère d'azote. Après l'ajout du 6-bromo-1-hexanol (4 ml ; 29,16 mmol), le mélange est porté à reflux pendant une nuit. La solution est refroidie, filtrée (élimination du K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) et la solution est évaporée. Après dissolution du résidu solide dans 50 ml d'éther et addition de 50 ml d'eau, le mélange est décanté et la phase aqueuse recueillie est lavée avec de l'éther. Les phases organiques rassemblées sont lavées avec de l'eau, séchées sur MgSO<sub>4</sub> puis évaporées. Après recristallisation dans l'isopropanol (70 ml), des cristaux blancs (4,65 g ; 15,48 mmol) sont obtenus avec un rendement de 80%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 7,44-7,26 (m, 5H, H13, H14 et H15) ; 6,93-6,81 (dd, 4H, H8 et H9) ; 5,02 (s, 2H, H11) ; 3,91 (t, 2H, H6) ; 3,66 (t, 2H, H1) ; 1,81-1,75 (qt, 2H, H5) ; 1,64-1,56 (qt, 2H, H2) ; 1,54-1,39 (m, 4H, H3 et H4).

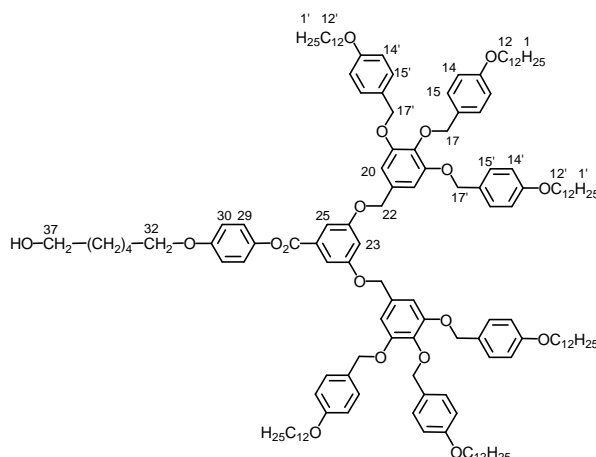
### Composé 15



**14** (4,65 g ; 15,48 mmol) est dissous dans 100 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec et 20 ml d'éthanol. On ajoute à la solution du Pd (10%)/C (460 mg) et le tout est agité sous une pression de 4 bars d'hydrogène à température ambiante pendant une nuit. Le mélange est par la suite filtré sur célite et le solvant est évaporé. Le solide obtenu est recristallisé dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (250 ml). Des cristaux blancs (2,76 g ; 13,13 mmol) sont obtenus avec un rendement de 85%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 6,82-6,74 (m, 4H, H8 et H9) ; 3,92 (t, 2H, H6) ; 3,68 (t, 2H, H1) ; 1,82-1,43 (m, 8H, H2 à H5) ; 1,27 (s, 1H, OH).

## Composé 16



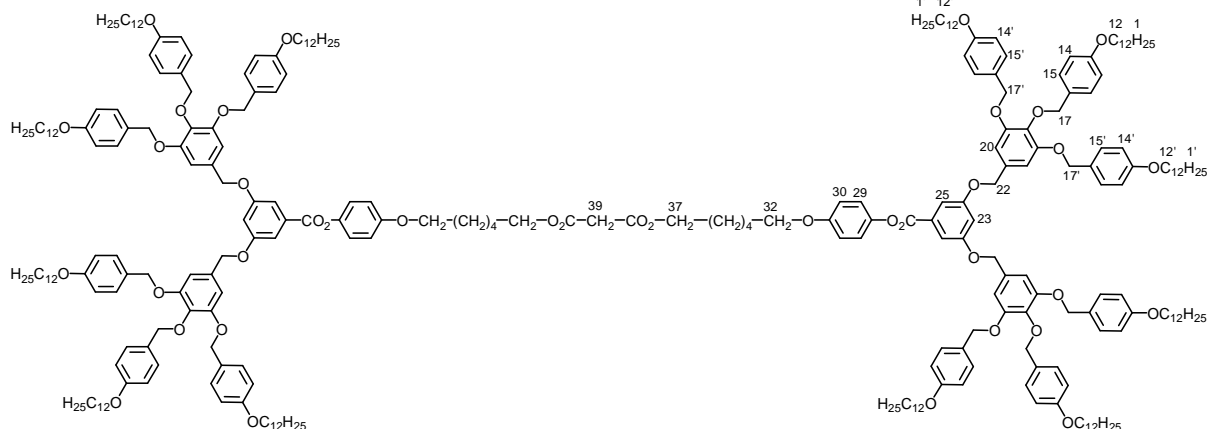
Du DCC (1,23 g ; 5,95 mmol), de la 4-PPY (88 mg ; 0,59 mmol), du DPTS (583 mg ; 1,98 mmol), **15** (500 mg ; 2,38 mmol) et **13** (4,12 g ; 1,98 mmol) sont dissous dans 150 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. La solution est agitée 3 heures à température ambiante sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé et le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-éther 10 : 0,1). Un solide blanc (3,77 g ; 1,66 mmol) est obtenu avec un rendement de 84%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 7,45 (d, 2H, H25) ; 7,32 (d, 8H, H15') ; 7,28 (d, 4H, H15) ; 7,12 (d, 2H, H29) ; 6,93 (d, 2H, H30) ; 6,88 (d, 8H, H14') ; 6,85 (t, 1H, H23) ; 6,77 (d, 4H, H14) ; 6,75 (s, 4H, H20) ; 5,03 (s, 8H, H17') ; 4,99 (s, 4H, H17) ; 4,94 (s, 4H, H22) ; 3,99-3,91 (m, 14H, H12, H12', et H32) ; 3,68 (t, 2H, H37) ; 1,82-1,74 (m, 20H, H11, H11', H33 à H36) ; 1,66-1,27 (m, 108H, chaînes aliphatiques) ; 0,89(t, 18H, H1 et H1').

MS (ESI) : 2291,50 [M+Na]<sup>+</sup>.

Anal. calc. pour C<sub>147</sub>H<sub>214</sub>O<sub>18</sub> (2269,30) : C, 77,80 ; H, 9,50 ; trouvé : C, 77,75 ; H, 9,56.

## Composé 17



Du chlorure de malonyle (102 μl ; 1,05 mmol) et **16** (2,50 g ; 1,26 mmol) sont dissous dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. On ajoute goutte à goutte la triéthylamine (175 μl ; 1,26 mmol) diluée dans 10 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'azote. Après évaporation du solvant, le solide récupéré est purifié par chromatographie sur

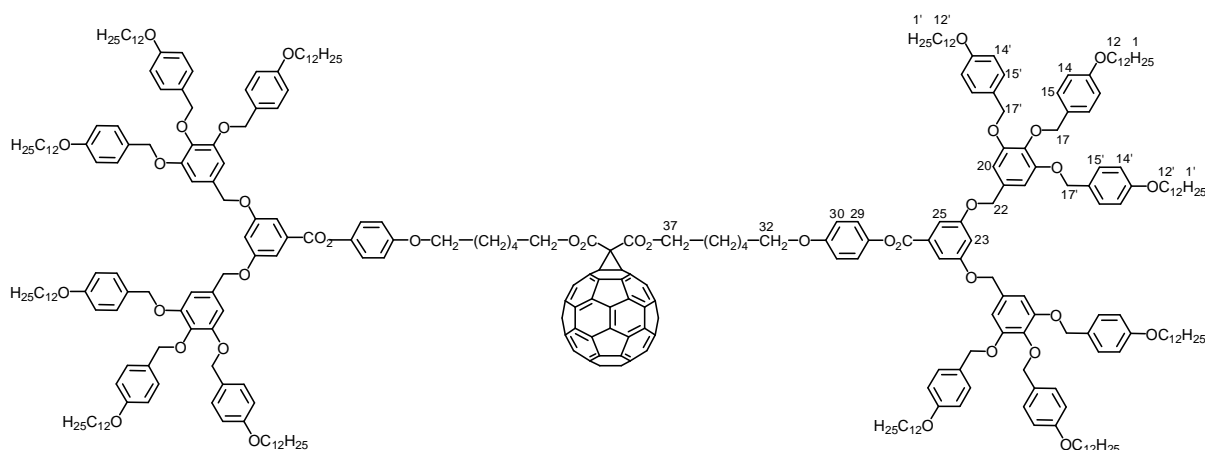
gel de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-éther 10 : 0,15). Un solide blanc (789 mg ; 0,17 mmol) est obtenu avec un rendement de 27%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 7,44 (d, 4H, H25) ; 7,31 (d, 16H, H15') ; 7,21 (d, 8H, H15) ; 7,11 (d, 4H, H29) ; 6,92 (d, 4H, H30) ; 6,87 (d, 16H, H14') ; 6,84 (t, 2H, H23) ; 6,75 (d, 8H, H14) ; 6,74 (s, 8H, H20) ; 5,02 (s, 16H, H17') ; 4,98 (s, 8H, H17) ; 4,93 (s, 8H, H22) ; 4,18 (t, 4H, H37) ; 3,98-3,91 (m, 28H, H12, H12', et H32) ; 3,40 (s, 2H, H39) ; 1,83-1,70 (m, 40H, H11, H11', H33 à H36) ; 1,54-1,27 (m, 206H, chaînes aliphatiques) ; 0,89 (t, 36H, H1 et H1').

MS (ESI) : 2326,05 ([M+2Na]<sup>2+</sup>).

Anal. calc. pour C<sub>297</sub>H<sub>428</sub>O<sub>38</sub> (4606,63) : C, 77,44 ; H, 9,36 ; trouvé : C, 77,40 ; H, 9,35.

### Composé 1

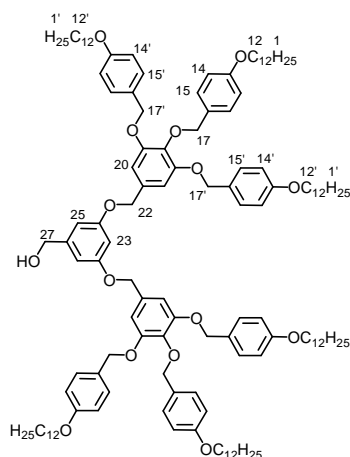


Du C<sub>60</sub> (288 mg ; 0,40 mmol) est dissous dans 200 ml de toluène sec et agité à température ambiante pendant une heure sous atmosphère d'azote. Puis on ajoute I<sub>2</sub> (50,74 mg ; 0,20 mmol), DBU (59 µl ; 0,40 mmol) et **17** (921 mg ; 0,20 mmol). Le mélange est agité une nuit à température ambiante. Après évaporation du solvant, le produit est purifié dans un premier temps par chromatographie sur gel de silice (toluène pour éliminer le C<sub>60</sub>, puis CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) et dans un deuxième temps par chromatographie par gel d'exclusion dans du toluène. Le solide obtenu est dilué dans un minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et précipité dans du méthanol. Un solide marron (281 mg ; 0,05 mmol) est obtenu avec un rendement de 26%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 7,46 (d, 4H, H25) ; 7,35 (d, 16H, H15') ; 7,27 (d, 8H, H15) ; 7,14 (d, 4H, H29) ; 6,95 (d, 4H, H30) ; 6,91 (d, 16H, H14') ; 6,89 (t, 2H, H23) ; 6,80 (s, 8H, H20) ; 6,78 (d, 8H, H14') ; 5,04 (s, 8H, H17) ; 5,03 (s, 16H, H17') ; 4,92 (s, 8H, H22) ; 4,55 (t, 4H, H37) ; 4,03-3,93 (m, 28H, H12, H12', et H32) ; 1,93-1,76 (m, 40H, H11, H11', H33 à H36) ; 1,61-1,31 (m, 206H, chaînes aliphatiques) ; 0,92 (t, 36H, H1 et H1').

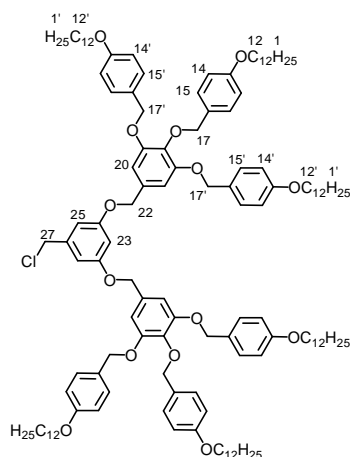
Anal. calc. pour C<sub>357</sub>H<sub>426</sub>O<sub>38</sub> (5325,27) : C, 80,52 ; H, 8,06 ; trouvé : C, 80,37 ; H, 8,10.

(λ<sub>max</sub> en nm (ε en l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 426 (2935), 488 (1737), 687 (274).

Composé 18<sup>46</sup>

Du LiAlH<sub>4</sub> (353 mg ; 9,30 mmol) dissous dans 50 ml de THF sec est refroidi à 0°C. Après addition goutte à goutte de **12** (12,97 g ; 6,20 mmol) préalablement solubilisé dans 100 ml de THF sec, le mélange réactionnel est agité 2 heures à température ambiante sous atmosphère d'azote. L'excès d'hydrure est détruit par addition d'eau jusqu'à disparition du dégagement gazeux d'H<sub>2</sub>. La solution est diluée avec 60 ml d'eau et acidifiée à pH = 1 avec HCl 2 N. Après extraction à l'éther, la phase organique récupérée est lavée à l'eau, séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis évaporée. Un solide blanc (12,50 g ; 6,05 mmol) est obtenu avec un rendement de 98%.

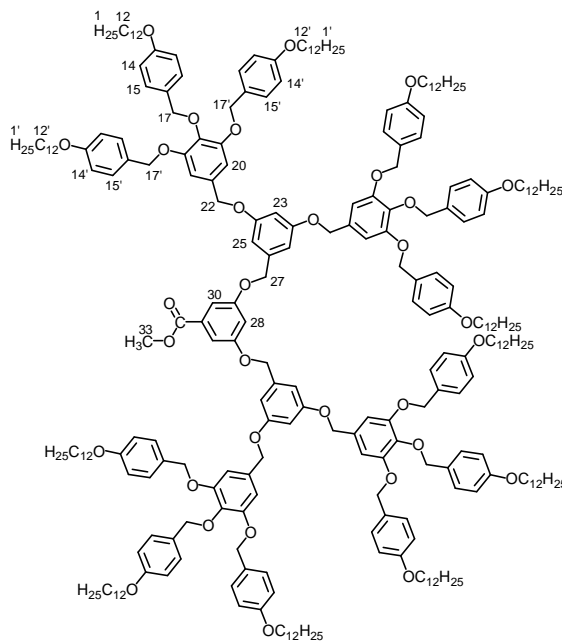
RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 7,30 (d, 8H, H15') ; 7,27 (d, 4H, H15) ; 6,87 (d, 8H, H14') ; 6,76 (d, 4H, H14) ; 6,72 (s, 4H, H20) ; 6,60 (d, 2H, H25) ; 6,53 (t, 1H, H23) ; 5,02 (s, 8H, H17') ; 4,94 (s, 4H, H22) ; 4,92 (s, 4H, H17) ; 4,62 (d, 2H, H27) ; 3,97-3,91 (m, 12H, H12'et H12) ; 1,82-1,74 (m, 12H, H11 et H11') ; 1,47-1,27 (m, 108H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 18H, H1 et H1').

Composé 19<sup>46</sup>

**18** (12,50 g ; 6,05 mmol) dissous dans 200 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec est ajouté goutte à goutte à une solution de SOCl<sub>2</sub> (529 µl ; 7,27 mmol) et DTBMP (2,70 ml ; 12,12 mmol) dans 30 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. Le mélange réactionnel est agité 10 minutes à température ambiante sous atmosphère d'azote puis lavé 2 fois avec du HCl 2N, une fois avec de l'eau, séché sur MgSO<sub>4</sub> puis évaporé. Un solide blanc (13,48 g) est obtenu avec un rendement de quantitatif.

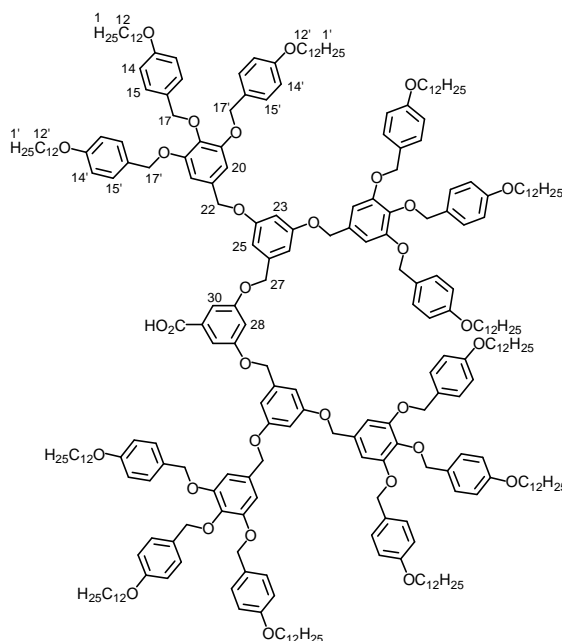
RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 7,31 (d, 8H, H15') ; 7,28 (d, 4H, H15) ; 6,88 (d, 8H, H14') ; 6,76 (d, 4H, H14) ; 6,73 (s, 4H, H20) ; 6,64 (d, 2H, H25) ; 6,56 (t, 1H, H23) ; 5,03 (s, 8H, H17') ; 4,95 (s, 4H, H22) ; 4,93 (s, 4H, H17) ; 4,52 (s, 2H, H27) ; 3,98-2,18 (m, 12H, H12'et H12) ; 1,83-1,75 (m, 12H, H11 et H11') ; 1,48-1,28 (m, 108H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 18H, H1, H1').

### Composé 20<sup>46</sup>



Du méthyle 3,5-dihydroxybenzoate (439 mg ; 2,61 mmol) et du carbonate de potassium (3,60 g ; 26,17 mmol) sont dissous dans 500 ml de DMF sec et agités à température ambiante pendant 30 minutes sous atmosphère d'azote. Après l'ajout de **19** (13,48 g ; 6,53 mmol) dissous dans 100 ml de THF, le mélange est porté à reflux pendant une nuit. Après refroidissement, la solution est diluée dans 200 ml d'eau et 300 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Le mélange est décanté et la phase aqueuse recueillie est lavée avec du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Les phases organiques rassemblées sont lavées avec de l'eau, séchées sur  $\text{MgSO}_4$  puis évaporées. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -heptane 4:2 puis  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - éther 9:1). Un solide jaune (7,84 g ; 1,76 mmol) est obtenu avec un rendement de 67%.

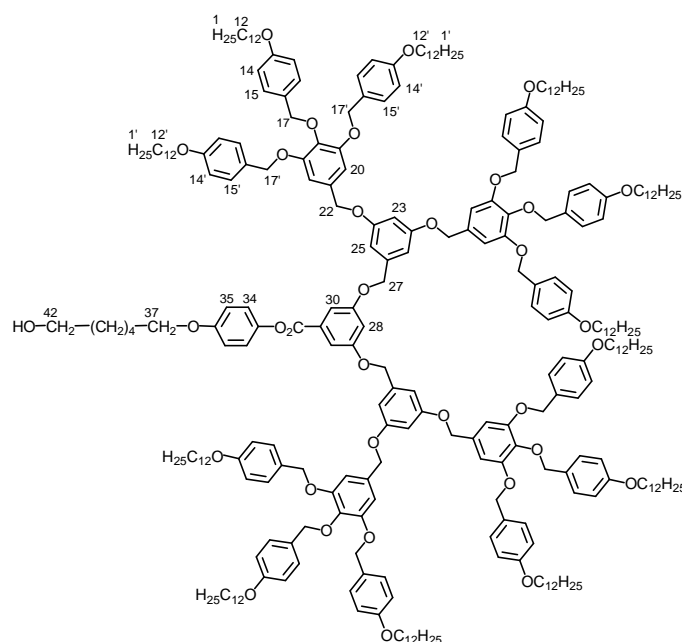
RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 7,31 (d, 16H, H15') ; 7,29 (d, 2H, H30) ; 7,22 (d, 8H, H15') ; 6,86 (d, 16H, H14') ; 6,85 (t, 1H, H28) ; 6,76 (s, 8H, H20) ; 6,73 (d, 8H, H14) ; 6,70 (d, 4H, H25) ; 6,57 (t, 2H, H23) ; 5,06 (s, 4H, H27) ; 4,99 (s, 16H, H17') ; 4,95 (s, 8H, H17) ; 4,88 (s, 8H, H22) ; 3,96-3,87 (m, 24H, H12'et H12) ; 3,86 (s, 3H, H33) ; 1,80-1,73 (m, 24H, H11 et H11') ; 1,45-0,89 (m, 216H, chaînes aliphatiques) ; 0,87 (t, 36H, H1 et H1').

Composé 21<sup>46</sup>

Du NaOH (736,41 mg ; 18,41 mmol) et **20** (7,84 g ; 1,84 mmol) sont dissous dans 150 ml de THF et 50 ml d'éthanol. Le mélange est porté à reflux 2 heures. Après refroidissement, le solvant est évaporé et le solide obtenu est dissous dans 80 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis acidifié à pH = 1 avec du HCl 2 N. Après décantation, la phase organique est extraite, lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis évaporée. Un solide jaune (7,52 g ; 1,77 mmol) est obtenu avec un rendement de 96%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 7,31 (d, 16H, H15') ; 7,27 (d, 8H, H15) ; 6,86 (d, 16H, H14') ; 6,76 (d, 8H, H14) ; 6,74 (s, 8H, H20) ; 6,71 (s large, 1H, H28) ; 6,70 (d, 4H, H25) ; 6,56 (s large, 2H, H23) ; 5,05 (s, 4H, H27) ; 5,01 (s, 16H, H17') ; 4,93 (s, 16H, H22 et H17) ; 3,96-3,91 (m, 24H, H12'et H12) ; 1,82-1,75 (m, 24H, H11 et H11') ; 1,46-1,28 (m, 216H, chaînes aliphatiques) ; 0,90 (t, 36H, H1 et H1').

## Composé 22



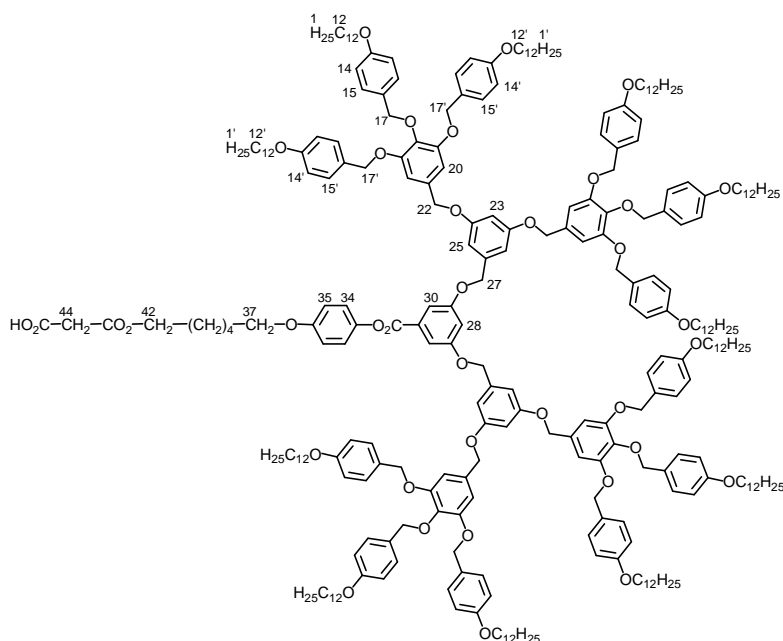
Du DCC (583 mg ; 2,83 mmol), de la 4-PPY (41,90 mg ; 0,28 mmol), du DPTS (277 mg ; 0,94 mmol), **15** (238 mg ; 1,13 mmol) et **21** (4 g, 0,94 mmol) sont dissous dans 150 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. La solution est agitée 3 heures à température ambiante sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé et le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pour éliminer le chlorure **22**, puis CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-éther 10 : 0,1). Un solide jaune (2,01 g ; 0,45 mmol) est obtenu avec un rendement de 48%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 7,48 (d, 2H, H30) ; 7,35 (d, 16H, H15') ; 7,26 (d, 8H, H15) ; 7,12 (d, 2H, H35) ; 6,94-6,89 (m, 19H, H34, H14' et H28) ; 6,79 (s, 8H, H20), 6,78 (d, 8H, H14) ; 6,77 (d, 4H, H25) ; 6,66 (t, 2H, H23) ; 5,12 (s, 4H, H27) ; 5,01 (s, 16H, H17') ; 4,98 (s, 8H, H17) ; 4,90 (s, 8H, H22) ; 3,99-3,93 (m, 26H, H12, H12' et H37) ; 3,64 (t, 2H, H42) ; 1,83-1,76 (m, 32H, H11, H11' et H38 à H41) ; 1,59-1,31 (m, 216H, chaînes aliphatiques) ; 0,92 (t, 36H, H1 et H1').

MS (ESI) : 2241 ([M+2Na]<sup>2+</sup>).

Anal. calc. pour C<sub>289</sub>H<sub>418</sub>O<sub>34</sub> (4550,56) : C, 78,24 ; H, 9,50 ; trouvé : C, 78,04 ; H, 9,56.

### Composé 23



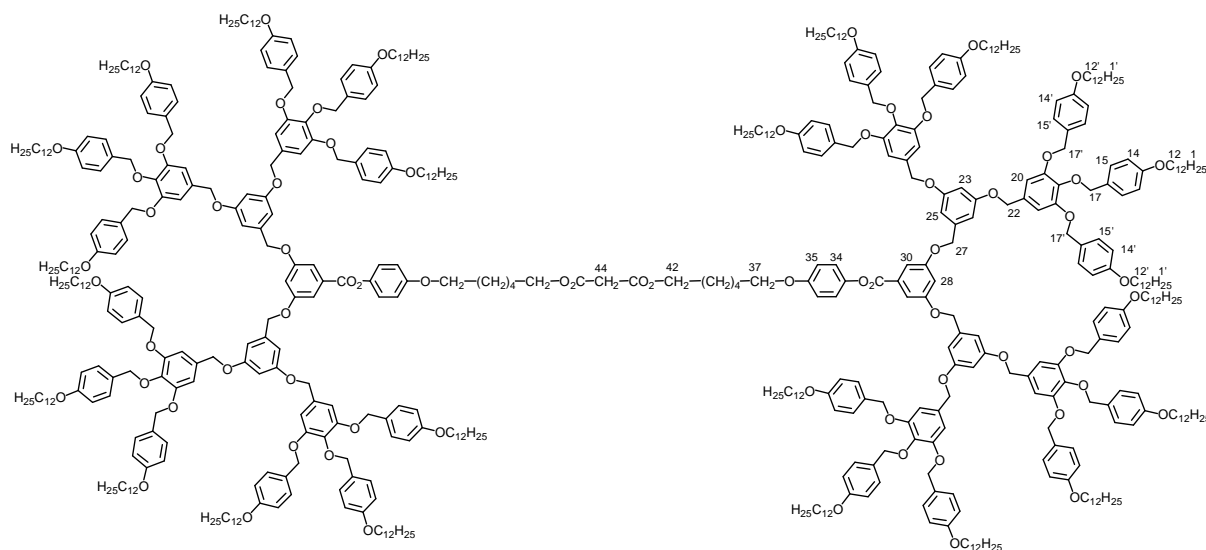
L'acide de Meldrum (325 mg ; 2,25 mmol) et **22** (1 g ; 0,23 mmol) sont dissous dans 200 ml de toluène sec. Le mélange est agité à 65°C pendant 24 heures. Après évaporation du solvant, le solide récupéré est dilué dans un minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et précipité dans du méthanol. Un solide blanc (910 mg ; 0,20 mmol) est obtenu avec un rendement de 89%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 7,48 (d, 2H, H30) ; 7,35 (d, 16H, H15') ; 7,26 (d, 8H, H15) ; 7,12 (d, 2H, H35) ; 6,94-6,89 (m, 19H, H34, H14' et H28) ; 6,79 (s, 8H, H20) ; 6,78-6,75 (m, 12H, H14 et H25) ; 6,61 (t, 2H, H23) ; 5,13 (s, 4H, H27) ; 5,02 (s, 16H, H17') ; 4,98 (s, 8H, H17) ; 4,91 (s, 8H, H17) ; 4,24 (t, 2H, H42) ; 3,99-3,93 (m, 26H, H12, H12' et H37) ; 3,45 (s, 2H, H44) ; 1,81-1,76 (m, 32H, H11, H11', H38 à H41) ; 1,48-1,31 (m, 216H, chaînes aliphatiques) ; 0,92 (t, 36H, H1 et H1').

MS (ESI) : 2284,04 ([M+2Na]<sup>2+</sup>).

Anal. calc. pour C<sub>292</sub>H<sub>420</sub>O<sub>37</sub> (4522,51) : C, 77,55 ; H, 9,36 ; trouvé : C, 77,59 ; H, 9,30.

## Composé 24

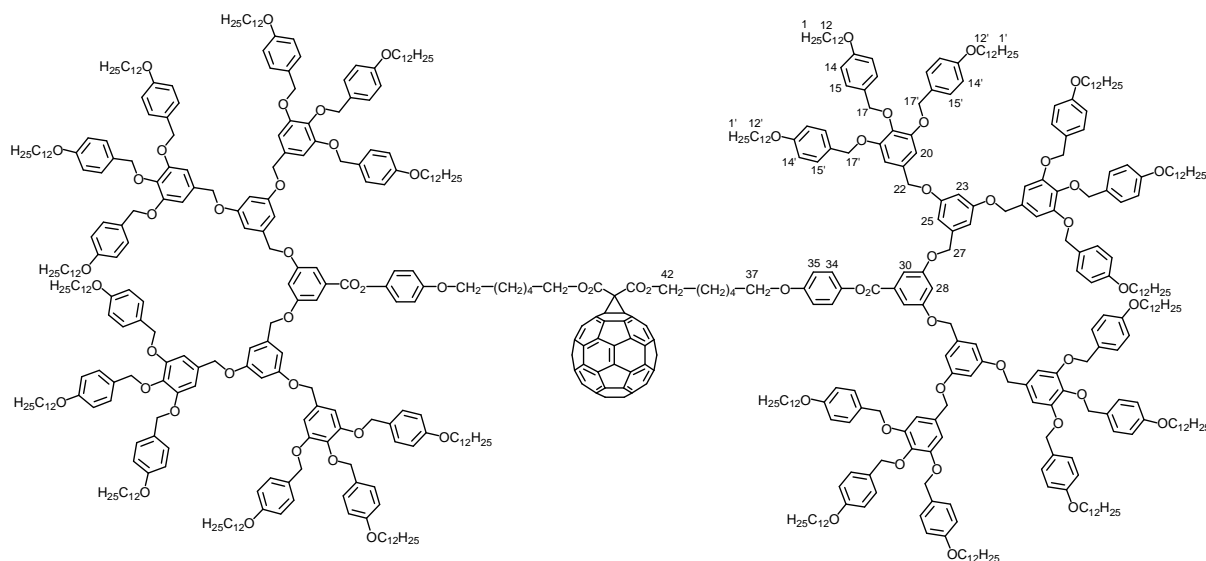


Du DCC (54,74 mg ; 0,26 mmol), de la 4-PPY (3,93 mg, 0,03 mmol), du DPTS (26 mg ; 0,09 mmol), **22** (392 mg ; 0,09 mmol) et **23** (400 mg ; 0,09 mmol) sont dissous dans 80 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé et le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -éther 10 : 0,04). Le solide obtenu est dilué dans un minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et précipité dans du méthanol. Un solide blanc (630 mg ; 0,07 mmol) est obtenu avec un rendement de 80%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 7,47 (s large, 4H, H30) ; 7,33 (d, 32H, H15') ; 7,25 (d, 16H, H15) ; 7,12 (d, 4H, H35) ; 7,06-6,88 (m, 38H, H14', H28 et H34) ; 6,81-6,75 (m, 40 H, H14, H20 et H25) ; 6,60 (s large, 4H, H23) ; 5,10 (s, 8H, H27) ; 5,00 (s, 32H, H17') ; 4,96 (s, 16H, H17) ; 4,90 (s, 16H, H22) ; 4,17 (t, 4H, H42) ; 3,97-3,93 (m, 52H, H12, H12' et H37) ; 3,39 (s, 2H, H44) ; 1,82-1,70 (m, 64H, H11, H11' et H38 à H41) ; 1,47-1,31 (m, 432H, chaînes aliphatiques) ; 0,92 (t, 72H, H1 et H1').

Anal. calc. pour  $\text{C}_{581}\text{H}_{836}\text{O}_{70}$  (8940,95) : C, 78,05 ; H, 9,42 ; trouvé : C, 77,84 ; H, 9,44.

## Composé 2

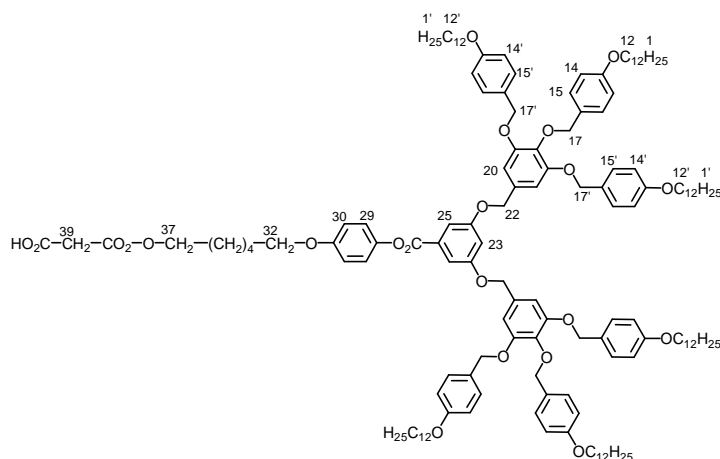


Du  $C_{60}$  (122,51 mg ; 0,17 mmol) est dissous dans 200 ml de toluène sec et agité à température ambiante pendant une heure sous atmosphère d'azote. Puis on ajoute  $I_2$  (21,57 mg ; 0,09 mmol), DBU (0,025 ml ; 0,17 mmol) et **24** (760 mg ; 0,09 mmol). Le mélange est agité toute une nuit à température ambiante. Après évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène pour éliminer le  $C_{60}$ , puis  $CH_2Cl_2$ -éther 10 : 0,02). Le solide obtenu est dilué dans un minimum de  $CH_2Cl_2$  et précipité dans du méthanol. Un solide marron (119 mg ; 0,01 mmol) est obtenu avec un rendement de 14 %.

RMN  $^1H$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) : 7,43 (d, 4H, H30) ; 7,31 (d, 32H, H15') ; 7,23 (d, 16H, H15) ; 7,07 (d, 4H, H35) ; 6,89-6,86 (m, 38H, H14', H28 et H34) ; 6,75 (s, 16H, H20) ; 6,75-6,72 (m, 24 H, H14 et H25) ; 6,58 (s large, 4H, H239) ; 5,07 (s, 8H, H27) ; 4,97 (s, 32H, H17') ; 4,93 (s, 16H, H17) ; 4,87 (s, 16H, H22) ; 4,51 (t, 4H, H42) ; 3,95-3,89 (m, 52H, H12, H12' et H37) ; 1,78-1,66 ( m, 64H, H11, H11' et H38 à H41) ; 1,45-1,28 (m, 432H, chaînes aliphatiques) ; 0,89 (t, 72H, H1 et H1').

Anal. calc. pour  $C_{641}H_{834}O_{70}$  (9659,60) : C, 79,70 ; H, 8,70 ; trouvé : C, 79,74 ; H, 8,69. ( $\lambda_{max}$  en nm ( $\epsilon$  en  $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ),  $CH_2Cl_2$ ) : 426 (3055), 484 (1778), 688 (225).

## Composé 25



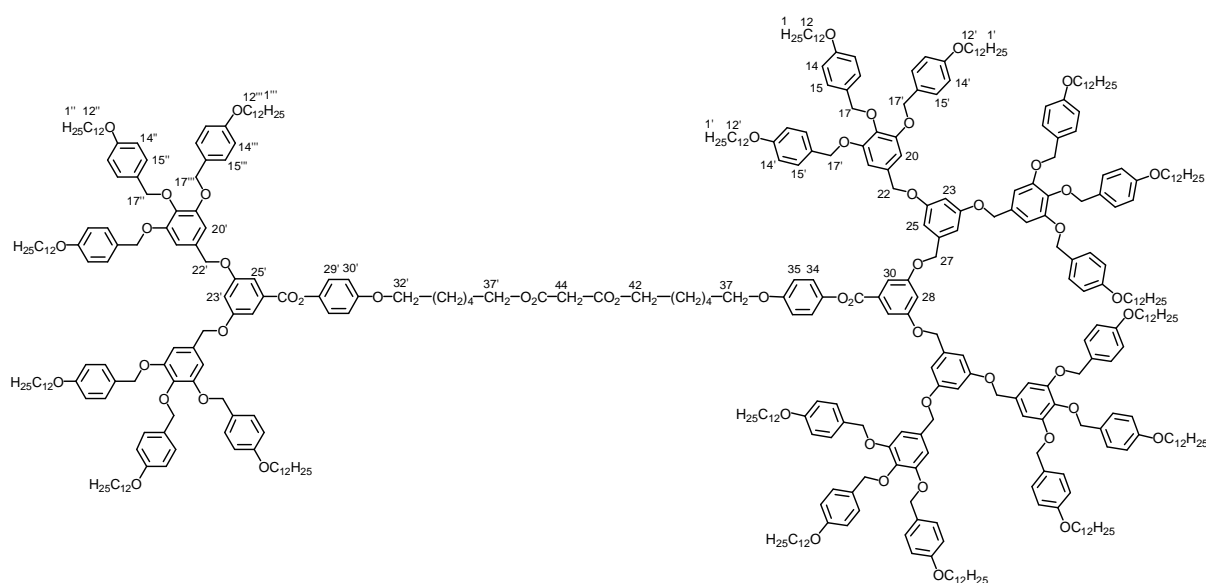
L'acide de Meldrum (635 mg ; 4,41 mmol) et **16** (1 g ; 0,44 mmol) sont dissous dans 40 ml de toluène sec. Le mélange est agité à 65°C pendant 24 heures. Après évaporation du solvant, le solide récupéré est dilué dans un minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et précipité dans du méthanol. Un solide blanc (951 mg ; 0,40 mmol) est obtenu avec un rendement de 92%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 7,47 (d, 2H, H25) ; 7,36 (d, 8H, H15') ; 7,27 (d, 4H, H15) ; 7,15 (d, 2H, H29) ; 6,97 (d, 2H, H30) ; 6,93-6,90 (m, 9H, H14' et H23) ; 6,81 (s, 4H, H20) ; 6,78 (d, 4H, H14) ; 5,07 (s, 4H, H17) ; 5,04 (s, 8H, H17') ; 4,93 (s, 4H, H22) ; 4,25 (t, 2H, H37) ; 4,03-3,94 (m, 14H, H12, H12' et H32) ; 3,47 (s, 2H, H39) ; 1,88-1,74 (m, 20H, H11, H11' et H33 à H36) ; 1,52 -1,31 (m, 108H, chaînes aliphatiques) ; 0,92 (t, 18H, H1 et H1').

MS (ESI) : 2377,58 ([M+Na]<sup>+</sup>).

Anal. calc. pour C<sub>354</sub>H<sub>422</sub>O<sub>37</sub> (2355,34) : C, 76,49 ; H, 9,24 ; trouvé : C, 76,55 ; H, 9,25.

### Composé 26

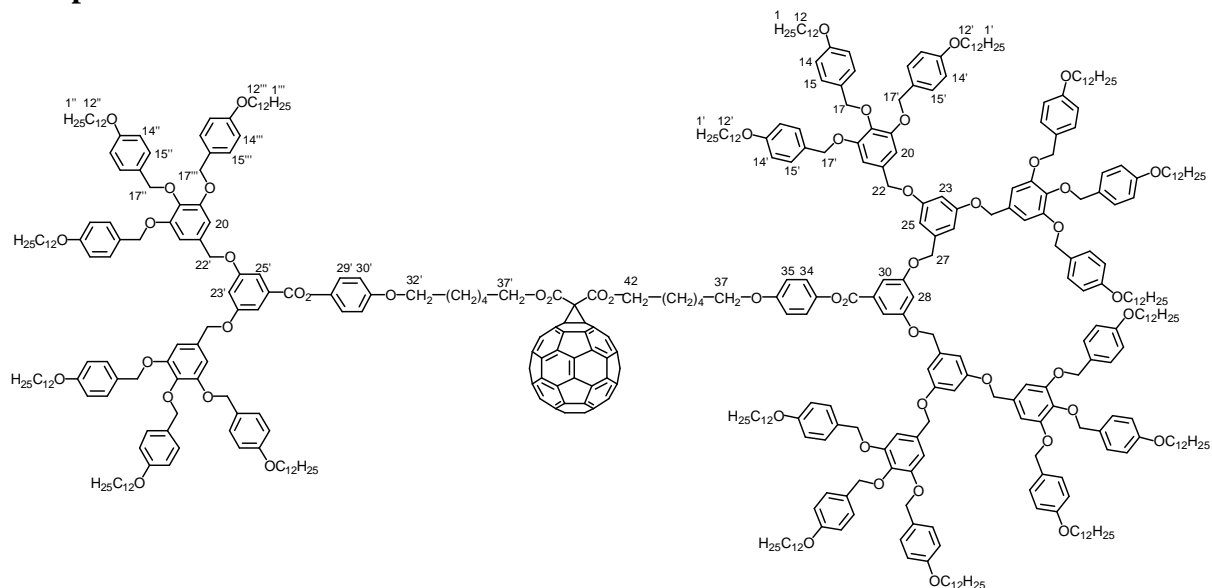


Du DCC (193 mg ; 0,93 mmol), de la 4-PPY (13,80 mg, 0,09 mmol), du DPTS (92 mg ; 0,31 mmol), **25** (733 mg ; 0,31 mmol) et **22** (1,38 g ; 0,31 mmol) sont dissous dans 150 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé et le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-éther 10 : 0,1). Le solide obtenu est dilué dans un minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et précipité dans du méthanol. Un solide blanc (1,60 g ; 0,23 mmol) est obtenu avec un rendement de 76%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 7,46 (t, 4H, H30 et H25') ; 7,35 (d, 8H, H15'''), 7,33 (d, 16H, H15'') ; 7,27 (d, 8H, H15''') ; 7,24 (d, 8H, H15) ; 7,16-6,96 (m, 4H, H29' et H34), 6,94-6,83 (m, 30H, H28, H23', H14', H14'', H30' et H35) ; 6,80-6,75 (m, 32H, H20', H14, H25 H20 et H14'') ; 6,67 (t, 2H, H23) ; 5,10 (s, 4H, H27) ; 5,04 (s, 4H, H17'') ; 5,02 (s, 8H, H17''') ; 5,00 (s, 16H, 17') ; 4,97 (s, 8H, H17) ; 4,92 (s, 4H, 22') ; 4,90 (s, 8H, H22) ; 4,18 (t, 4H, H37' et H42) ; 4,01-3,92 (m, 40H, H12, H12', H32' et H37) ; 3,40 (s, 2H, H44) ; 1,80-1,71 (m, 52H, H11, H11', H33' à H36' et H38 à H41) ; 1,47-1,27 (m, 324H, chaînes aliphatiques) ; 0,91 (t, 54H, H1 et H1').

Anal. calc. pour C<sub>439</sub>H<sub>632</sub>O<sub>54</sub> (6773,79) : C, 77,84 ; H, 9,40 ; trouvé : C, 77,92 ; H, 9,41.

## Composé 3

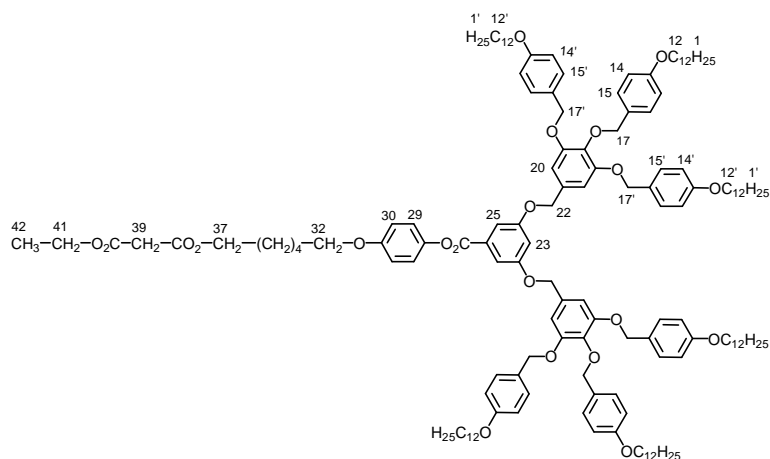


Du C<sub>60</sub> (212 mg ; 0,30 mmol) est dissous dans 300 ml de toluène sec et agité à température ambiante pendant une heure sous atmosphère d'azote. Puis on ajoute I<sub>2</sub> (37,38 mg ; 0,15 mmol), DBU (440 µl ; 0,30 mmol) et **26** (1 g ; 0,15 mmol). Le mélange est agité une nuit à température ambiante. Après évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène pour éliminer le C<sub>60</sub>, puis CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-éther 10 : 0,05). Le solide obtenu est dilué dans un minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et précipité dans du méthanol. Un solide marron (307 mg ; 0,04 mmol) est obtenu avec un rendement de 28%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 7,45 (t, 4H, H30 et H25') ; 7,35 (d, 8H, H15''') ; 7,34 (d, 16H, H15') ; 7,26 (d, 8H, H15'') ; 7,25 (d, 8H, H15) ; 7,14 -7,11 (m, 4H, H29' et H34), 6,92-6,88 (m, 30H, H28, H23', H14', H14'', H30' et H35) ; 6,80-6,75 (m, 32H, H20', H14, H25 H20 et H14'') ; 6,60 (t, 2H, H23) ; 5,10 (s, 4H, H27) ; 5,03 (s, 4H, H17'') ; 5,02 (s, 8H, H17''') ; 5,00 (s, 16H, 17') ; 4,96 (s, 8H, ArCH<sub>2</sub>OAr, H17) ; 4,91 (s, 4H, 22') ; 4,89 (s, 8H, H22) ; 4,54 (t, 4H, H37' et H42) ; 4,00-3,92 (m, 40H, H12, H12', H32' et H37) ; 1,80-1,75 (m, 52H, H11 et H11', H33' à H36' et H38 à 41) ; 1,47-1,30 (m, 324H, chaînes aliphatiques) ; 0,91 (t, 54H, H1 et H1').

Anal. calc. pour C<sub>354</sub>H<sub>422</sub>O<sub>37</sub> (7492,43) : C, 79,99 ; H, 8,47 ; trouvé : C, 80,13 ; H, 8,40. (λ<sub>max</sub> en nm (ε en l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 426 (2649), 491 (1526), 688 (202).

## Composé 27



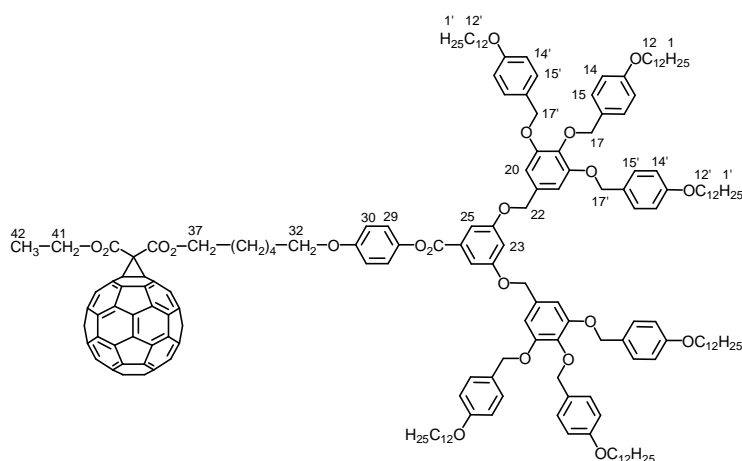
Du 3-chloro-3-oxopropionate d'éthyle (167  $\mu\text{l}$  ; 1,32 mmol) et **16** (1,50 g ; 0,66 mmol) sont dissous dans 100 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. On ajoute goutte à goutte la triéthylamine (184  $\mu\text{l}$  ; 1,32 mmol) diluée dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé et le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -éther 10 : 0,1). Le solide obtenu est dilué dans un minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et précipité dans du méthanol. Une poudre blanche (813 mg ; 0,34 mmol) est obtenue avec un rendement de 52%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 7,47 (d, 2H, H25) ; 7,34 (d, 8H, H15') ; 7,31 (d, 4H, H15) ; 7,14 (d, 2H, H29) ; 6,95 (d, 2H, H30) ; 6,90 (d, 8H, H14') ; 6,87 (t, 1H, H23) ; 6,79 (d, 4H, H14) ; 6,77 (s, 4H, H20) ; 5,05 (s, 8H, H17') ; 5,01 (s, 4H, H17) ; 4,96 (s, 4H, H22) ; 4,24 (q, 2H, H41) ; 4,20 (t, 2H, H37) ; 4,00-3,93 (m, 14H, H12, H12' et H32) ; 3,41 (s, 2H, H39) ; 1,82-1,73 (m, 20H, H11, H11', H33 à H36) ; 1,48-1,29 (m, 108H, chaînes aliphatiques) ; 0,91 (t, 21H, H1, H1' et H40).

MS (ESI) : 2405,49 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ).

Anal. calc. pour  $\text{C}_{152}\text{H}_{220}\text{O}_{21}$  (2383,40) : C, 76,60 ; H, 9,30 ; trouvé : C, 76,45 ; H, 9,51.

### Composé 4



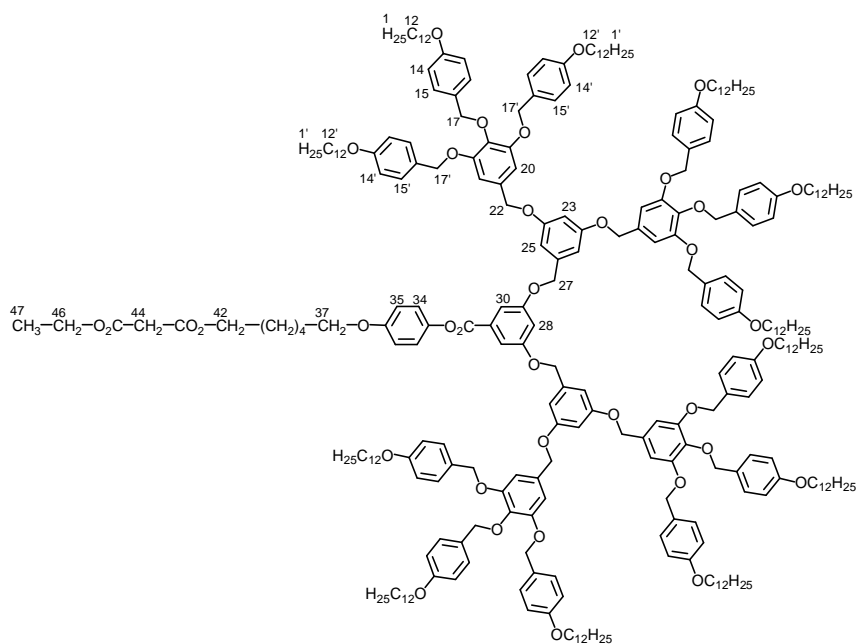
Du  $\text{C}_{60}$  (399 mg ; 0,55 mmol) est dissous dans 250 ml de toluène sec et agité à température ambiante pendant une heure sous atmosphère d'azote. Puis on ajoute  $\text{I}_2$  (70,29 mg ; 0,28 mmol), DBU (83  $\mu\text{l}$  ; 0,55 mmol) et **27** (660 mg ; 0,28 mmol). Le mélange est agité une nuit à température ambiante. Après évaporation du solvant, le produit est purifié dans un premier temps par chromatographie sur gel de silice (toluène pour éliminer le  $\text{C}_{60}$ , puis  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) et dans un deuxième temps par chromatographie par gel d'exclusion dans du toluène. Le solide obtenu est dilué dans un minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et précipité dans du méthanol. Un solide marron (199 mg ; 64,15  $\mu\text{mol}$ ) est obtenu avec un rendement de 23%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 7,47 (d, 2H, H25) ; 7,36 (d, 8H, H15') ; 7,28 (d, 4H, H15) ; 7,14 (d, 2H, H29) ; 6,96 (d, 2H, H30) ; 6,93-6,91 (m, 9H, H14' et H23) ; 6,81 (s, 4H, H20) ; 6,78 (d, 4H, H14) ; 5,06 (s, 4H, H17) ; 5,04 (s, 8H, H17') ; 4,93 (s, 4H, H22) ; 4,60-4,54 (m, 4H, H41 et H37) ; 4,04-3,94 (m, 14H, H12, 12' et H32) ; 1,93-1,77 (m, 20H, H11, H11', H33 à H36) ; 1,63-1,31 (m, 108H, chaînes aliphatiques) ; 0,92 (t, 21H, H1, H1' et H40).

Anal. calc. pour  $\text{C}_{212}\text{H}_{218}\text{O}_{21}$  (3102,04) : C, 82,09 ; H, 7,08 ; trouvé : C, 81,95 ; H, 7,10.

( $\lambda_{\text{max}}$  en nm ( $\epsilon$  en  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) : 426 (2787), 488 (1605), 687 (206).

## Composé 28



Le 3-chloro-3-oxopropionate d'éthyle (73  $\mu$ l ; 0,58 mmol) et **22** (1,71 g ; 0,38 mmol) sont dissous dans 80 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. On ajoute goutte à goutte la triéthylamine (805  $\mu$ l ; 0,58 mmol) diluée dans 10 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé et le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice (chloroforme-acétone 10 : 0,1). Le solide obtenu est dilué dans un minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et précipité dans du méthanol. Un solide blanc (1,60 g ; 0,35 mmol) est obtenu avec un rendement de 91%.

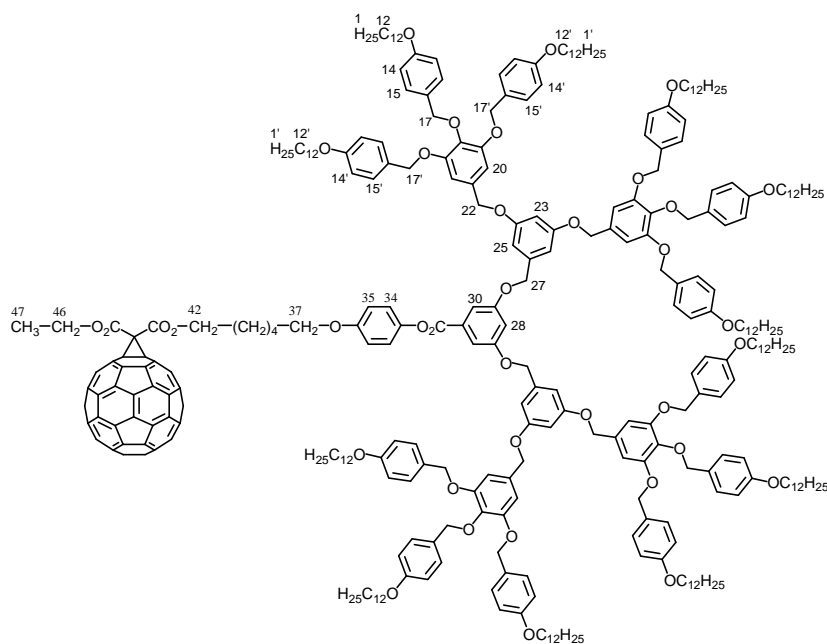
RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 7,49 (d, 2H, H30) ; 7,35 (d, 16H, H15') ; 7,27 (d, 8H, H15) ; 7,04 (d, 2H, H35) ; 6,95-6,90 (m, 18H, H34, H14' et H28) ; 6,90 (s, 8H, H20) ; 6,79-6,76 (m, 12H, H14 et H25) ; 6,61 (t, 2H, H23) ; 5,13 (s, 4H, H27) ; 5,02 (s, 16H, H17') ; 4,99 (s, 8H, H17) ; 4,91 (s, 8H, H22) ; 4,21 (q, 2H, H46) ; 4,18 (t, 2H, H42) ; 4,00-3,93 (m, 26H, H12', H12 et H37) ; 3,39 (s, 2H, H44) ; 1,83-1,70 (m, 32H, H11, H11' et H38 à H41) ; 1,48-1,28 (m, 216H, chaînes aliphatiques) ; 0,92 (t, 39H, H1, H1' et H47).

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz, Toluène deutéré) : 7,98 (d, 2H, H30) ; 7,60 (d, 16H, H15') ; 7,43 (d, 8H, H15) ; 7,22 (d, 2H, H35) ; 7,02-6,93 (m, 39H, H14, H14', H20, H23, H25 et H28) ; 6,88 (d, 2H, H34) ; 5,33 (s, 8H, H22) ; 5,00 (s, 20H, H17' et H27') ; 4,96 (s, 8H, H17) ; 4,09 (t, 2H, H42) ; 3,91 (q, 2H, H46) ; 3,80-3,75 (m, 24H, H12' et H12) ; 3,21 (t, 2H, H44) ; 3,21 (s, 2H, H44) ; 1,81-1,72 (m, 32H, H11, H11' et H38 à H41) ; 1,47-1,25 (m, 216H, chaînes aliphatiques) ; 1,05 (t, 39H, H1, H1' et H47).

MS (ESI) : 2297,97 ( $[\text{M}+2\text{Na}]^{2+}$ ).

Anal. calc. pour  $\text{C}_{294}\text{H}_{424}\text{O}_{37}$  (4550,56) : C, 77,60 ; H, 9,39 ; trouvé : C, 77,75 ; H, 9,31.

## Composé 5

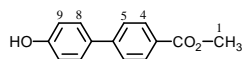


Du C<sub>60</sub> (222 mg ; 0,03 mmol) est dissous dans 300 ml de toluène sec et agité à température ambiante pendant une heure sous atmosphère d'azote. Puis on ajoute I<sub>2</sub> (39 mg ; 0,15 mmol), DBU (459 µl ; 0,03 mmol) et **22** (700 mg ; 0,02 mmol). Le mélange est agité une nuit à température ambiante. Après évaporation du solvant, le produit est purifié dans un premier temps par chromatographie sur gel de silice (toluène pour éliminer le C<sub>60</sub>, puis toluène-AcEt 10 : 0,1) et dans un deuxième temps par chromatographie sur gel d'exclusion dans du toluène. Le solide obtenu est dilué dans un minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et précipité dans du méthanol. Un solide marron (130 mg ; 0,03 mmol) est obtenu avec un rendement de 16%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 7,47 (d, 2H, H30) ; 7,35 (d, 16H, H15') ; 7,26 (d, 8H, H15) ; 7,10 (d, 2H, H35) ; 6,95-6,89 (m, 19H, H34, H14' et H28) ; 6,79 (s, 8H, H20) ; 6,78-6,76 (m, 12H, H14 et H25) ; 6,62 (t, 2H, H23) ; 5,12 (s, 4H, H27) ; 5,01 (s, 16H, H17') ; 4,98 (s, 8H, H17) ; 4,90 (s, 8H, H22) ; 4,59-4,53 (m, 4H, H46 et H42) ; 3,98-3,92 (m, 26H, H12', H12 et H37) ; 1,82-1,59 (m, 32H, H11, H11' et H38 à H41) ; 1,51-1,30 (m, 216H, chaînes aliphatiques) ; 0,91 (t, 39H, H1, H1' et H47).

Anal. calc. pour C<sub>354</sub>H<sub>422</sub>O<sub>37</sub> (5269,21) : C, 80,69 ; H, 8,07 ; trouvé : C, 80,63 ; H, 8,14.

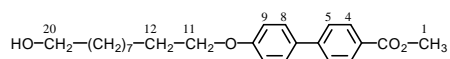
(λ<sub>max</sub> en nm (ε en l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 426 (2616), 488 (1546), 688 (236).

Composé 38<sup>102</sup>

L'acide 4'-hydroxybiphényl-4-carboxylique (10 g ; 46,68 mmol), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré (9,4 ml), MeOH (360 ml) sont agités à 65 °C pendant 4 heures. Après refroidissement, la solution est évaporée et le résidu solide obtenu est lavé avec de l'eau puis filtré. Après recristallisation dans l'AcOEt, des cristaux gris (7,33 g ; 32,11 mmol) sont obtenus avec un rendement de 69%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 7,85 (d, 2H, H4) ; 7,42 (d, 2H, H5) ; 7,29 (d, 2H, H8) ; 6,75 (d, 2H, H9) ; 3,73 (s, 3H, H1).

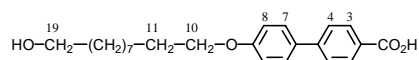
## Composé 39



Du 10-bromo-1-décanol (3,49 g ; 14,72 mmol), **38** (3,36 g ; 14,72 mmol) et du  $K_2CO_3$  (20,31 g ; 147,21 mmol) sont dissous dans 150 ml de DMF et 30 ml de THF. Le mélange réactionnel est agité une nuit à 70 °C. Après refroidissement, la solution est versée sur un mélange eau/glace puis filtrée. Le solide obtenu est recristallisé dans l'acétone et des cristaux jaunes citron (4,78 g ; 12,83 mmol) sont obtenus avec un rendement de 87%.

RMN  $^1H$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $CDCl_3$  et quelques gouttes de DMSO) : 8,03 (d, 2H, H4) ; 7,58 (d, 2H, H5) ; 7,52 (d, 2H, H8) ; 6,94 (d, 2H, H9) ; 3,96 (t, 2H, H11) ; 3,89 (s, 3H, H1) ; 3,57 (t, 2H, H20) ; 1,80-1,73 (qt, 2H, H12) ; 1,53-1,28 (m, 14H, H13 à H19).

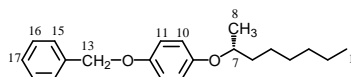
## Composé 40



Un mélange de **39** (19,14 g ; 52,38 mmol), de KOH (28,83 g ; 513,82 mmol) et de MeOH (300 ml) est agité à reflux pendant une nuit. Après refroidissement, le mélange est acidifié à pH = 1 avec une solution aqueuse de HCl 2 N, versé sur un mélange eau/glace puis filtrée. Le solide obtenu est recristallisé dans l'AcOEt et un solide blanc (15,92 g ; 44,41 mmol) est obtenu avec un rendement de 86%.

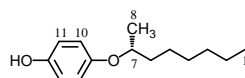
RMN  $^1H$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $CDCl_3$  et quelques gouttes de DMSO) : 8,03 (d, 2H, H3) ; 7,56 (d, 2H, H4) ; 7,50 (d, 2H, H7) ; 6,92 (d, 2H, H8) ; 3,95 (t, 2H, H10) ; 3,55 (t, 2H, H19) ; 1,75 (qt, 2H, H11) ; 1,52-1,26 (m, 14H, H12 à H18).

## Composé 41



Du S (+)-2-octanol (8 g ; 61,42 mmol), de l'éther monobenzyle de l'hydroquinone (12,30 g ; 61,42 mmol) et de la  $PPh_3$  (17,72 g ; 67,57 mmol) sont dissous dans 100 ml de THF sec. Le DEAD (40%) (12,84 g ; 73,71 mmol) est par la suite ajouté et le mélange réactionnel est agité à température ambiante une nuit sous atmosphère d'azote. Après évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice ( $CH_2Cl_2$ -heptane 2 : 8 puis  $CH_2Cl_2$ -heptane 6 : 4). Une huile incolore (8,82 g ; 28,23 mmol) est obtenue avec un rendement de 46%.

RMN  $^1H$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $CDCl_3$ ) : 7,45-7,27 (m, 5H, H15, H16 et H17) ; 7,87 (dd, 4H, H11 et H10) ; 5,02 (s, 2H, H13) ; 4,23 (st, 1H, H7) ; 1,76-1,68 (m, 2H, H6) ; 1,58-1,26 (m, 11H, H8 et H5 à H2) ; 0,89 (t, 3H, H1).

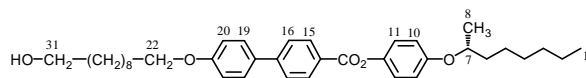
Composé 42<sup>52</sup>

**41** (6,06 g ; 19,39 mmol) est dissous dans 100 ml de  $CH_2Cl_2$  sec et 20 ml d'éthanol. On ajoute à la solution du Pd (10%)/C (606 mg) et le tout est agité sous une pression de 4 bars d'hydrogène à température ambiante une nuit. Le mélange est par la suite filtré sur célite et le

solvant est évaporé. Une huile colorée (4,34 g ; 19,52 mmol) est obtenue avec un rendement de 100%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 6,80 (dd, 4H, H11 et H10) ; 4,23 (st, 1H, H7) ; 1,75-1,66 (m, 2H, H6) ; 1,57-1,25 (m, 11H, H8 et H5 à H2) ; 0,88 (t, 3H, H1).

### Composé 43

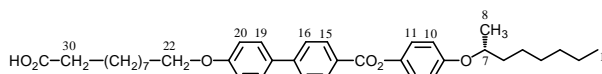


Du DCC (23,57 g ; 114 mmol), de la 4-PPY (1,69 g ; 38,09 mmol), du DPTS (11,21 g ; 138,09 mmol), **42** (8,47 g ; 38,09 mmol) et **40** (13,56 g ; 38,09 mmol) sont dissous dans 250 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé et le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -AcOEt 10 : 0,3). Un solide blanc (18,47 g ; 32,13 mmol) est obtenu avec un rendement de 84%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,23 (d, 2H, H15) ; 7,69 (d, 2H, H16) ; 7,60 (d, 2H, H19) ; 7,12 (d, 2H, H11) ; 7,01 (d, 2H, H20) ; 6,92 (d, 2H, H10) ; 4,33 (st, 1H, H7) ; 4,02 (t, 2H, H22) ; 3,65 (t, 2H, H31) ; 1,85-1,71 (m, 2H, H23) ; 1,60-1,30 (m, 27H, H2 à H6, H8 et H24 à H30) ; 0,89 (t, 3H, H1).

Anal. calc. pour  $\text{C}_{37}\text{H}_{50}\text{O}_5$  (574,80) : C, 77,32 ; H, 8,77 ; trouvé : C, 77,42 ; H, 8,67.

### Composé 44

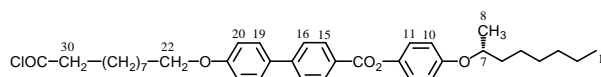


**43** (9,04 g ; 15,73 mmol) et PDC (35,5 g ; 94,36 mmol) sont dissous dans 71 ml de DMF (2 ml / g de PDC). Le mélange réactionnel est agité une nuit à température ambiante. Après addition de 100 ml d'eau, la solution est extraite avec 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 fois). Les phases organiques rassemblées sont lavées avec de l'eau et une solution de NaCl saturée. La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  puis évaporée. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -AcOEt 10 : 4). Un solide blanc (6,67 g ; 111,33 mmol) est obtenu avec un rendement de 72%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,23 (d, 2H, H15) ; 7,68 (d, 2H, H16) ; 7,60 (d, 2H, H19) ; 7,12 (d, 2H, H11) ; 7,00 (d, 2H, H20) ; 6,92 (d, 2H, H10) ; 4,33 (st, 1H, H7) ; 4,02 (t, 2H, H22) ; 2,36 (t, 2H, H30) ; 1,85-1,30 (m, 27H, H2 à H6, H8 et H23 à H29) ; 0,89 (t, 3H, H1).

Anal. calc. pour  $\text{C}_{37}\text{H}_{48}\text{O}_6$  (588,78) : C, 75,48 ; H, 8,22 ; trouvé : C, 75,55 ; H, 8,15.

### Composé 45

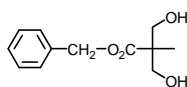


**44** (8 g ; 13,58 mmol) est dissous dans 160 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec auquel on ajoute quelques gouttes de DMF. Le dichlorure d'oxalyle (2,30 ml ; 27,17 mmol) est par la suite ajouté goutte à goutte et la solution est agitée 3 heures à température ambiante, évaporée puis utilisée sans purification. Un solide jaune est obtenu (8,25 g ; 13,58 mmol) avec un rendement de 100%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,23 (d, 2H, H15) ; 7,68 (d, 2H, H16) ; 7,60 (d, 2H, H19) ; 7,12 (d, 2H, H11) ; 7,00 (d, 2H, H20) ; 6,92 (d, 2H, H10) ; 4,31 (st, 1H, H7) ; 4,02 (t,

2H, H22) ; 2,89 (t, 2H, H30) ; 1,82-1,30 (m, 27H, H2 à H6, H8 et H23 à H29) ; 0,88 (t, 3H, H1).

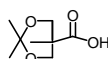
#### Composé 46<sup>94</sup>



Un mélange d'acide 2,2'-bis-(hydroxyméthyl)-propionique (9 g ; 67,09 mmol), KOH (4,14 g ; 73,81 mmol) dissous dans 60 ml de DMF est agité 1 heure à 100°C. Après addition du bromure de benzyle (9,56 ml ; 80,52 mmol), la solution est agitée une nuit à 100°C. Le DMF est par la suite évaporé et le solide obtenu est dissous dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 ml) puis extrait avec de l'eau (50 ml). La phase organique récupérée est séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis évaporée. La recristallisation dans un mélange hexane-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 : 1) permet d'obtenir des cristaux blancs (11,19 g ; 49,90 mmol) avec un rendement de 74%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 7,38-7,32 (m, 5H, ArH) ; 5,20 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-Ar) ; 3,92 (d, 2H, CH<sub>2</sub>O) ; 3,73 (d, 2H, CH<sub>2</sub>O) ; 2,95 (s, 2H, OH) ; 1,09 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

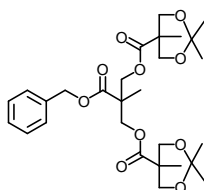
#### Composé 47<sup>94</sup>



L'acide 2,2'-bis-(hydroxyméthyl)-propionique (20 g ; 149,11 mmol), le 2,2-diméthoxypropane (27,60 ml ; 223,66 mmol) et l'acide toluène-4-sulfonique monohydrate (1,42 g ; 7,45 mmol) sont dissous dans de l'acétone (100 ml). Le mélange réactionnel est agité 2 heures à température ambiante, neutralisé avec un mélange NH<sub>3</sub> / EtOH (1 : 1) (2 ml) puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est dissous dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (250 ml) et extrait avec de l'eau (2 fois 50 ml). La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis évaporée. Un solide blanc (16,10 g ; 92,42 mmol) est obtenu avec un rendement de 62%.

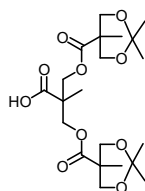
RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 4,19 (d, 2H, CH<sub>2</sub>O) ; 3,68 (d, 2H, CH<sub>2</sub>O) ; 1,45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ; 1,42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ; 1,21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### Composé 48<sup>94</sup>



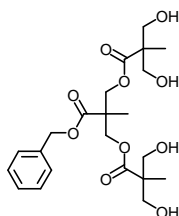
Du DCC (33,12 g ; 160,53 mmol), du DPTS (6,30 g ; 21,40 mmol), **47** (23,30 g ; 133,77 mmol) et **46** (12 g ; 53,51 mmol) sont dissous dans 200 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé à sec et le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-AcOEt 8 : 2). Une huile incolore (26,68 g ; 49,72 mmol) est obtenue avec un rendement de 93%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 7,34 (m, 5H, ArH) ; 5,16 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-Ar) ; 4,34 (s, 4H, CH<sub>2</sub>C) ; 4,10 (d, 2H, CH<sub>2</sub>O) ; 3,58 (d, 2H, CH<sub>2</sub>O) ; 1,41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ; 1,34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ; 1,30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ; 1,09 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

**Composé 49**<sup>94</sup>

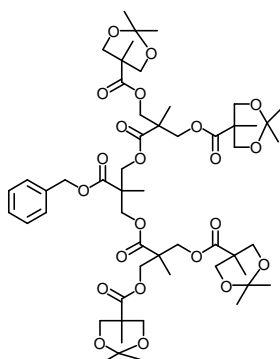
**48** (16,18 g ; 30,15 mmol) est dissous dans 130 ml d'AcOEt. On ajoute à la solution du Pd (10%)/C (1,61 g) et le mélange est agité sous une pression de 4 bars d'hydrogène à température ambiante une nuit. La solution est par la suite filtrée sur célite et le solvant est évaporé. Une huile visqueuse (15,09 g ; 33,80 mmol) est obtenue avec un rendement de 100%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 4,34 (s, 4H, CH<sub>2</sub>C) ; 4,17 (d, 4H, CH<sub>2</sub>O) ; 3,63 (d, 4H, CH<sub>2</sub>O) ; 1,42 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ; 1,36 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ; 1,32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ; 1,17 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

**Composé 50**<sup>94</sup>

**48** (20,57 g ; 38,33 mmol) et de la résine Dowex-H<sup>+</sup> (5 cuillères à café) sont agités dans du méthanol (200 ml) à température ambiante pendant 3 heures. Le mélange est filtré sur verre fritté et le précipité est évaporé. Un solide blanc (16,78 g ; 36,76 mmol) est obtenu avec un rendement de 96%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 7,27 (m, 5H, ArH) ; 5,10 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-Ar) ; 4,37 (d, 2H, CH<sub>2</sub>C) ; 4,20 (d, 2H, CH<sub>2</sub>C) ; 3,74-3,53 (m, 8H, CH<sub>2</sub>OH) ; 1,24 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ; 0,89 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

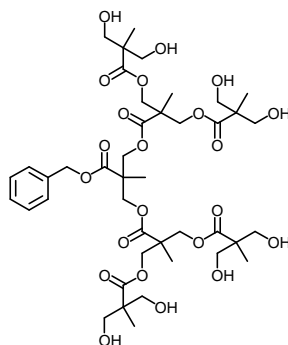
**Composé 51**

Du DCC (33,73 g ; 18,08 mmol), du DPTS (3,27 g ; 11,13 mmol), **47** (2,91 g ; 16,71 mmol) et **50** (1,27 g ; 2,78 mmol) sont dissous dans 30 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est ensuite

éaporé à sec et le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -AcOEt 7 : 3). Un solide blanc (2,72 g ; 2,52 mmol) est obtenu avec un rendement de 90%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 7,35 (m, 5H, ArH) ; 5,16 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ -Ar) ; 4,26-4,25 (m, 12H,  $\text{CH}_2\text{C}$ ) ; 4,14 (d, 8H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 3,61 (d, 8H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,41 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,35 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,28 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,20 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,14 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

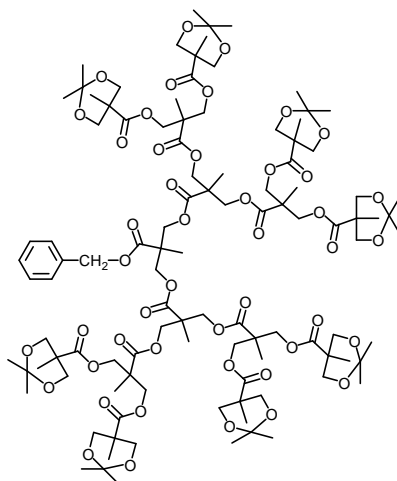
### Composé 52



**51** (2,01 g ; 2,02 mmol) et de la résine Dowex- $\text{H}^+$  (3 cuillères à café) sont agités dans 40 ml de méthanol 3 heures à température ambiante. Le mélange est filtré sur verre fritté et le filtrat est évaporé. Un solide blanc (1,65 g ; 1,94 mmol) est obtenu avec un rendement de 96%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 200 MHz,  $\text{CDCl}_3$  et quelques gouttes de DMSO) : 7,40 (m, 5H, ArH) ; 5,18 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ -Ar) ; 4,24 (d, 4H,  $\text{CH}_2\text{C}$ ) ; 4,11 (s, 8H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 3,52-3,40 (m, 16H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,25 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,39 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,05 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

### Composé 53<sup>94</sup>

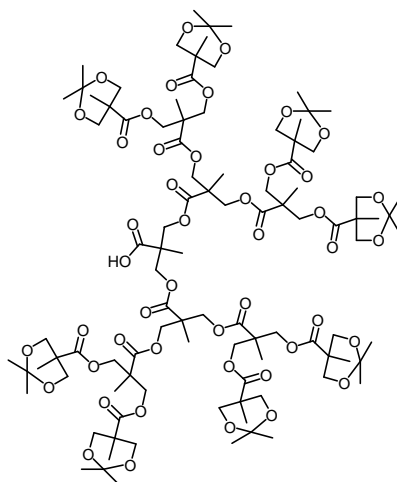


Du DCC (6,93 g ; 33,60 mmol), du 4-PPY (332 mg ; 2,23 mmol), du DPTS (6,59 mg ; 22,40 mmol), **49** (15 g ; 33,60 mmol) et **50** (2,55 g ; 5,60 mmol) sont dissous dans 200 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé à sec et le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -AcOEt 6 : 4). Une huile visqueuse (7,89 g ; 3,63 mmol) est obtenue avec un rendement de 65%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 7,35 (m, 5H, ArH) ; 5,16 (s, 2H,  $\text{ArOCH}_2$ ) ; 4,30-4,19 (m, 28H,  $\text{CH}_2\text{C}$ ) ; 4,14 (d, 16H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 3,61 (d, 16H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 1,41 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ) ;

1,34 (s, 24H, CH<sub>3</sub>) ; 1,29 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ; 1,26 (s, 12H, CH<sub>3</sub>) ; 1,17 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ; 1,14 (s, 24H, CH<sub>3</sub>).

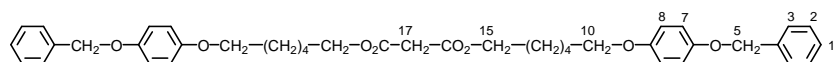
### Composé 54<sup>94</sup>



**53** (7,74 g ; 3,42 mmol) est dissous dans 150 ml d'AcOEt. On ajoute à la solution du Pd (10%)/C (774 mg) et le tout est agité sous une pression de 4 bars d'hydrogène à température ambiante une nuit. Le mélange est par la suite filtré sur célite et le solvant est évaporé. Le résidu récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice (AcOEt-hexane 8 : 2). Une huile visqueuse (7,11 g ; 3,42 mmol) est obtenue avec un rendement de 96%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 4,31-4,27 (m, 28H, CH<sub>2</sub>C) ; 4,15 (d, 16H, CH<sub>2</sub>O) ; 3,62 (d, 16H, CH<sub>2</sub>O) ; 1,41 (s, 24H, CH<sub>3</sub>) ; 1,35 (s, 24H, CH<sub>3</sub>) ; 1,31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ; 1,27 (s, 12H, CH<sub>3</sub>) ; 1,13 (s, 30H, CH<sub>3</sub>).

### Composé 55



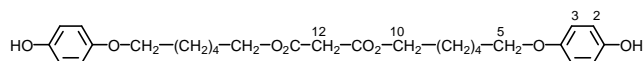
Du chlorure de malonyle (181 μl ; 1,86 mmol) et **14** (1,12 g ; 3,73 mmol) sont dissous dans 75 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. On ajoute goutte à goutte la triéthylamine (519 μl ; 3,73 mmol) diluée dans 3 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé à sec et le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : AcOEt 95 : 5). Un solide blanc (1,08 g ; 1,6 mmol) est obtenu avec un rendement de 86%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 7,44-7,31 (m, 10H, H1 à H3) ; 6,87 (dd, 8H, H7 et H8) ; 5,02 (s, 2H, H6) ; 4,17 (t, 4H, H15) ; 3,90 (t, 4H, H10) ; 3,38 (s, 2H, H17) ; 1,81-1,41 (m, 16H, H11 à H14).

Anal. calc. pour C<sub>41</sub>H<sub>148</sub>O<sub>8</sub> (668,82) : C, 73,63 ; H, 7,23 ; trouvé : C, 73,43 ; H, 7,36.

MS (ESI) : 691,3 ([M+Na]<sup>+</sup>).

### Composé 56



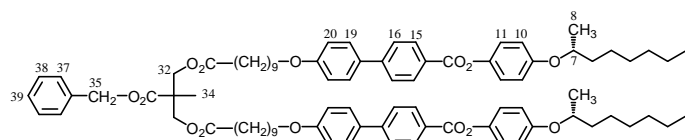
**55** (600 mg ; 0,90 mmol) est dissous dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et 4 ml d'éthanol. On ajoute à la solution du Pd (10%)/C (60 mg) et le tout est agité sous une pression de 4 bars d'hydrogène à température ambiante une nuit. Le mélange est par la suite filtré sur célite et le solvant est évaporé. Le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -AcOEt 9 : 1). Une huile incolore (460 mg ; 0,94 mmol) est obtenue avec un rendement de 100%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 6,76 (m, 8H, H1 et H3) ; 4,69 (s, 2 H, OH) ; 4,15 (t, 4H, H10) ; 3,89 (t, 4H, H5) ; 3,37 (s, 2H, H12) ; 1,79-1,40 (m, 16H, H11 à H14).

Anal. calc. pour  $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_8$  (488,57) : C, 66,38 ; H, 7,43 ; trouvé : C, 66,10 ; H, 7,62.

MS (ESI) : 487 ( $[\text{M}-\text{H}]^-$ ).

### Composé 57



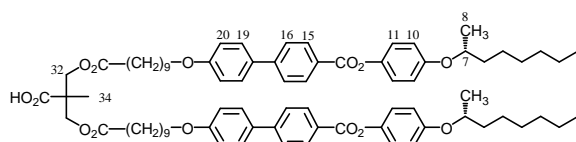
**46** (652 mg ; 2,91 mmol), du DMAP (1,07 g ; 8,72 mmol) et de la  $\text{NEt}_3$  (2,65 g ; 26,17 mmol) sont dissous dans 100 ml de THF sec. La solution est refroidie à  $0^\circ\text{C}$ , puis **45** (4,41 g ; 7,27 mmol) préalablement dissous dans 30 ml de THF sec est ajouté goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant une heure à  $0^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'azote, puis une nuit à température ambiante. Après élimination du solvant, le solide obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -AcOEt 10 : 0,25). Un solide blanc (3,97 g ; 2,90 mmol) est obtenu avec un rendement de 100%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,22 (d, 4H, H15) ; 7,68 (d, 4H, H16) ; 7,59 (d, 4H, H19) ; 7,35-7,32 (m, 5H, H38 à H40) ; 7,12 (d, 4H, H11) ; 7,00 (d, 4H, H20) ; 6,92 (d, 4H, H10) ; 5,17 (s, 2H, H36) ; 4,33 (st, 2H, H7) ; 4,25 (d, 4H, H32) ; 4,01 (t, 4H, H22) ; 2,24 (t, 4H, H30) ; 1,85-1,27 (m, 57H, H2 à H6, H8, H23 à H29 et H34) ; 0,90 (t, 6H, H1).

Anal. calc. pour  $\text{C}_{86}\text{H}_{108}\text{O}_{14}$  (1365,79) : C, 75,63 ; H, 7,97 ; trouvé : C, 75,60 ; H, 7,89.

MS (ESI) : 1387,78 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ).

### Composé 58



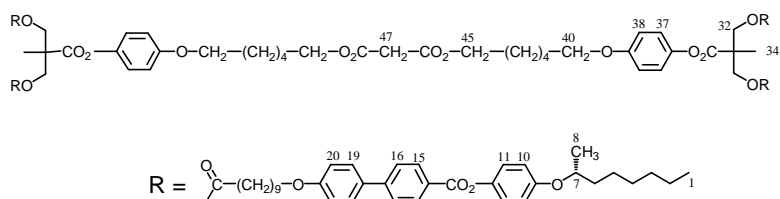
**57** (4,30 g ; 3,15 mmol) est dissous dans 100 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec et 20 ml d'éthanol. On ajoute à la solution du Pd (10%)/C (430 mg) et le tout est agité sous une pression de 4 bars d'hydrogène à température ambiante une nuit. Le mélange est par la suite filtré sur célite et le solvant est évaporé. Un solide blanc (3,87 g ; 2,93 mmol) est obtenu avec un rendement de 93%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,22 (d, 4H, H15) ; 7,68 (d, 4H, H16) ; 7,59 (d, 4H, H19) ; 7,12 (d, 4H, H11) ; 7,00 (d, 4H, H20) ; 6,92 (d, 4H, H10) ; 4,34 (st, 2H, H7) ; 4,25 (d, 4H, H32) ; 4,01 (t, 4H, H22) ; 2,32 (t, 4H, H30) ; 1,83-1,30 (m, 57H, H2 à H6, H8, H23 à H29 et H34) ; 0,89 (t, 6H, H1).

Anal. calc. pour  $\text{C}_{79}\text{H}_{102}\text{O}_{14}$  (1275,67) : C, 74,38 ; H, 8,06 ; trouvé : C, 74,36 ; H, 8,35.

MS (ESI) : 1297,72 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ).

## Composé 59



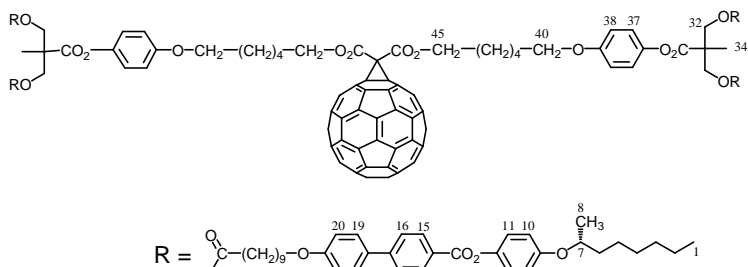
Du DCC (226 mg ; 1,09 mmol), du DPTS (108 mg ; 0,36 mmol), de la 4-PPY (16,15 mg ; 0,11 mmol), **58** (537 mg ; 0,42 mmol) et **56** (94,9 mg ; 0,18 mmol) sont dissous dans 200 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé et le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -AcOEt 8 : 2). Le solide obtenu est dilué dans un minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et précipité dans du méthanol. Un solide blanc (255 mg ; 0,08 mmol) est obtenu avec un rendement de 20%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,22 (d, 8H, H15) ; 7,68 (d, 8H, H16) ; 7,59 (d, 8H, H19) ; 7,12 (d, 8H, H11) ; 7,00 (d, 8H, H20) ; 6,95 (d, 4H, H37) ; 6,92 (d, 8H, H10) ; 6,86 (d, 4H, H38) ; 4,39-4,29 (m, 12H, H7 et H32) ; 4,15 (t, 4H, H45) ; 4,02 (t, 8H, H22) ; 3,90 (t, 4H, H40) ; 3,37 (s, 2H, H47) ; 2,35 (t, 8H, H30) ; 1,84-1,30 (m, 130H, H2 à H6, H8, H23 à H29, H34, H41 à H44) ; 0,89 (t, 12H, H1).

Anal. calc. pour  $\text{C}_{185}\text{H}_{236}\text{O}_{34}$  (3003,88) : C, 73,97 ; H, 7,92 ; trouvé : C, 73,99 ; H, 7,92.

MS (ESI) : 3026,63 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ).

## Composé 29



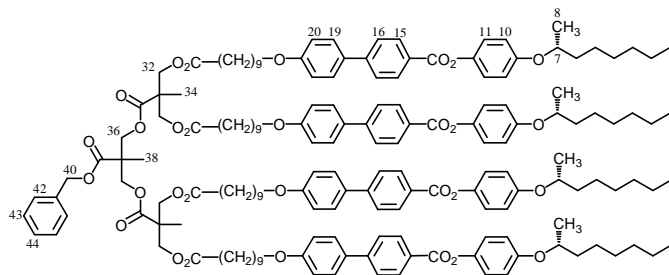
Du  $\text{C}_{60}$  (95,96 mg ; 0,13 mmol) est dissous dans 200 ml de toluène sec et agité à température ambiante pendant une heure sous atmosphère d'azote. Puis on ajoute  $\text{I}_2$  (16,89 mg ; 0,06 mmol), DBU (20  $\mu\text{l}$  ; 0,13 mmol) et **59** (200 mg ; 0,06 mmol). Le mélange est agité une nuit à température ambiante. Après évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène pour éliminer le  $\text{C}_{60}$ , puis  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -AcOEt 10 : 0,15). Le solide obtenu est dilué dans un minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et précipité dans du méthanol. Un solide marron (143 mg ; 0,04 mmol) est obtenu avec un rendement de 58%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,22 (d, 8H, H15) ; 7,67 (d, 8H, H16) ; 7,58 (d, 8H, H19) ; 7,12 (d, 8H, H11) ; 6,99 (d, 8H, H20) ; 6,95-6,91 (m, 12H, H37 et H10) ; 6,86 (d, 4H, H38) ; 4,50 (t, 4H, H45) ; 4,39-4,29 (m, 12H, H7 et H32) ; 4,00 (t, 8H, H22) ; 3,92 (t, 4H, H40) ; 2,34 (t, 8H, H30) ; 1,86-1,30 (m, 130H, H2 à H6, H8, H23 à H29, H34, H41 à H44) ; 0,89 (t, 12H, H1).

Anal. calc. pour  $\text{C}_{249}\text{H}_{234}\text{O}_{34}$  (3770,57) : C, 79,32 ; H, 6,25 ; trouvé : C, 79,09 ; H, 6,45.

( $\lambda_{\text{max}}$  en nm ( $\epsilon$  en  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) : 426 (2644), 489 (1536), 688 (200).

## Composé 60



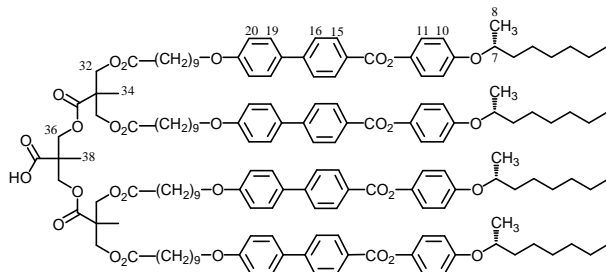
**50** (1,24 g ; 2,71 mmol), DMAP (9,95 mg ; 8,15 mmol) et  $\text{NEt}_3$  (2,47 g ; 24,46 mmol) sont dissous dans 160 ml de THF sec. La solution est refroidie à  $0^\circ\text{C}$ , puis **45** (8,25 g ; 13,58 mmol) préalablement dissous dans 40 ml de THF sec est ajouté goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant une heure à  $0^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'azote, puis une nuit à température ambiante. Après évaporation du solvant, le solide obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -AcOEt 10 : 0,2). Un solide blanc (6,95 g ; 2,53 mmol) est obtenu avec un rendement de 93%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,22 (d, 8H, H15) ; 7,67 (d, 8H, H16) ; 7,58 (d, 8H, H19) ; 7,37-7,34 (m, 5H, H42 à H44) ; 7,12 (d, 8H, H11) ; 6,99 (d, 8H, H20) ; 6,92 (d, 8H, H10) ; 5,16 (s, 2H, H40) ; 4,36-4,25 (m, 8H, H7 et H36) ; 4,20-4,13 (m, 8H, H32) ; 4,00 (t, 8H, H22) ; 2,29 (t, 8H, H30) ; 1,84-1,27 (m, 117H, H2 à H6, H8, H23 à H29, H34 et H38) ; 1,17 (s, 6H, H34) ; 0,89 (t, 12H, H1).

Anal. calc. pour  $\text{C}_{170}\text{H}_{216}\text{O}_{30}$  (2739,56) : C, 74,53 ; H, 7,95 ; trouvé : C, 74,50 ; H, 8,21.

MS (ESI) : 1392,26 ( $[\text{M}+2\text{Na}]^{2+}$ ) et 2761,53 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ).

## Composé 61



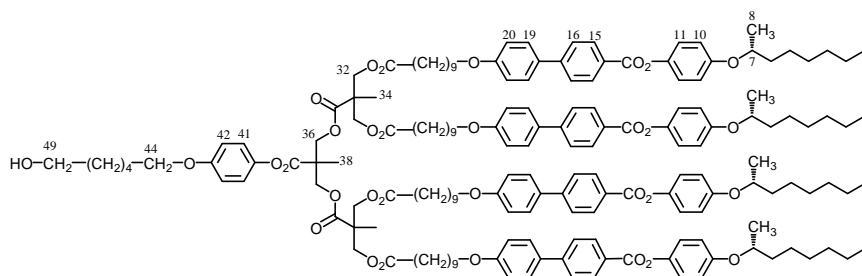
**60** (6,95 g ; 2,53 mmol) est dissous dans 200 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec et 40 ml d'éthanol. On ajoute à la solution du Pd (10%)/C (695 mg) et le tout est agité sous une pression de 4 bars d'hydrogène à température ambiante une nuit. Le mélange est par la suite filtré sur célite et le solvant est évaporé. Le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -AcOEt 10 : 0,5 puis  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -AcOEt 5 : 5). Un solide blanc (5,74 g ; 2,17 mmol) est obtenu avec un rendement de 85%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,22 (d, 8H, H15) ; 7,67 (d, 8H, H16) ; 7,58 (d, 8H, H19) ; 7,11 (d, 8H, H11) ; 6,99 (d, 8H, H20) ; 6,92 (d, 8H, H10) ; 4,35-4,17 (m, 16H, H7, H32 et H36) ; 4,00 (t, 8H, H22) ; 2,31 (t, 8H, H30) ; 1,84-1,25 (m, 123H, H2 à H6, H8, H23 à H29, H34 et H38) ; 0,89 (t, 12H, H1).

Anal. calc. pour  $\text{C}_{163}\text{H}_{210}\text{O}_{30}$  (2649,43) : C, 73,89 ; H, 7,99 ; trouvé : C, 73,82 ; H, 8,11.

MS (ESI) : 1347,21 ( $[\text{M}+2\text{Na}]^{2+}$ ) et 2671,50 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ).

## Composé 62



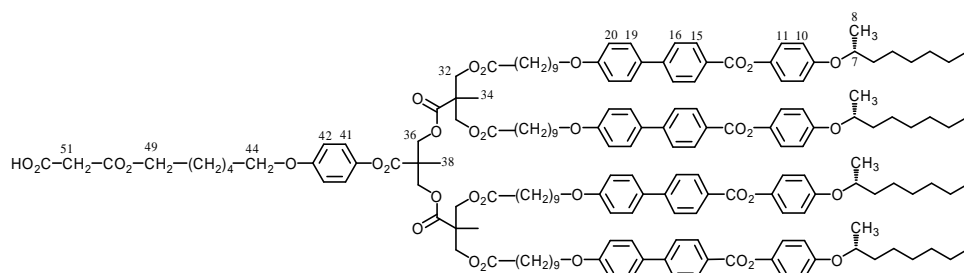
Du DCC (1,34 g ; 6,50 mmol), de la 4-PPY (96 mg, 0,65 mmol), du DPTS (1,91 g ; 6,50 mmol), **15** (547 mg ; 2,60 mmol) et **61** (5,74 g ; 2,17 mmol) sont dissous dans 150 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. Le mélange est agité une nuit à température ambiante sous atmosphère d'azote. La solution est ensuite évaporée et le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-AcOEt 10 : 0,5). Un solide blanc (4,41 g ; 1,55 mmol) est obtenu avec un rendement de 72%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,22 (d, 8H, H15) ; 7,67 (d, 8H, H16) ; 7,58 (d, 8H, H19) ; 7,12 (d, 8H, H11) ; 6,99 (d, 8H, H20) ; 6,96-6,91 (m, 10H, H10 et H41) ; 6,87 (d, 2H, H42) ; 4,41 (s, 4H, H36) ; 4,33 (st, 4H, H7) ; 4,27-4,20 (m, 8H, H32) ; 4,00 (t, 8H, H22) ; 3,92 (t, 2H, H44) ; 3,64 (t, 2H, H49) ; 2,28 (t, 8H, H30) ; 1,84-1,26 (m, 125H, H2 à H6, H8, H23 à H29, H34, H38 et H45 à H48) ; 0,89 (t, 12H, H1).

Anal. calc. pour C<sub>175</sub>H<sub>226</sub>O<sub>32</sub> (2841,69) : C, 73,97 ; H, 8,02 ; trouvé : C, 74,06 ; H, 8,02.

MS (ESI) : 1443,76 ([M+2Na]<sup>2+</sup> et 2863,51 [M+Na]<sup>+</sup>).

## Composé 63



L'acide de Meldrum (507 mg ; 3,52 mmol) et **62** (1 g ; 0,35 mmol) sont dissous dans 80 ml de toluène sec. Le mélange est agité à 65°C pendant 24 heures. Après évaporation du solvant, le solide récupéré est dilué dans un minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et précipité dans du méthanol. Un solide blanc (1,03 g ; 0,35 mmol) est obtenu avec un rendement de 100%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,22 (d, 8H, H15) ; 7,67 (d, 8H, H16) ; 7,58 (d, 8H, H19) ; 7,11 (d, 8H, H11) ; 6,99 (d, 8H, H20) ; 6,95-6,91 (m, 10H, H10 et H41) ; 6,87 (d, 2H, H42) ; 4,41 (s, 4H, H36) ; 4,32 (st, 4H, H7) ; 4,29-4,22 (m, 8H, H32) ; 4,20 (t, 2H, H49) ; 4,00 (t, 8H, H22) ; 3,93 (t, 2H, H44) ; 3,41 (s, 2H, H51) ; 2,28 (t, 8H, H30) ; 1,83-1,26 (m, 125H, H2 à H6, H8, H23 à H29, H34, H38 et H45 à H48) ; 0,89 (t, 12H, H1).

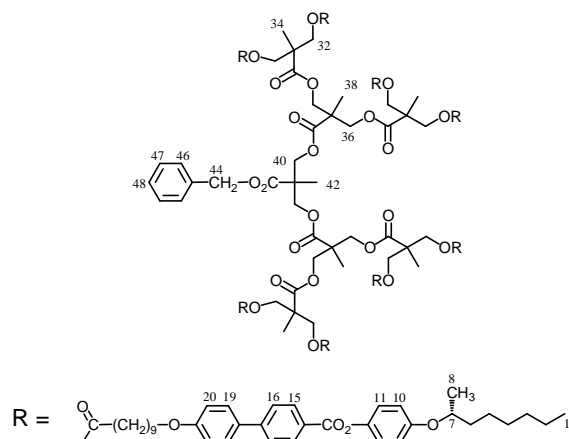
Anal. calc. pour C<sub>175</sub>H<sub>226</sub>O<sub>32</sub> (2841,69) : C, 73,97 ; H, 8,02 ; trouvé : C, 74,06 ; H, 8,02.

MS (ESI) : 2863,51 ([M+Na]<sup>+</sup>).



( $\lambda_{\text{max}}$  en nm ( $\epsilon$  en  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) : 426 (2724), 486 (1568), 688 (184).

### Composé 65

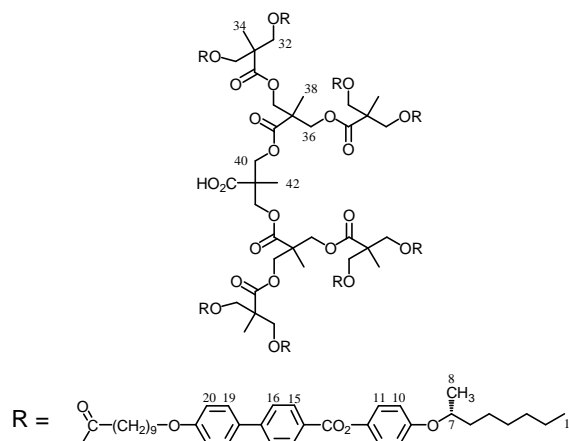


**52** (850 mg ; 1 mmol), du DMAP (1,83 g ; 15,02 mmol) et de la  $\text{NEt}_3$  (2,79 ml ; 20,03 mmol) sont dissous dans 100 ml de THF sec. La solution est refroidie à  $0^\circ\text{C}$ , puis **45** (6,08 g ; 10,01 mmol) préalablement dissous dans 20 ml de THF sec est ajouté goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant une heure à  $0^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'azote, puis une nuit à température ambiante. Après évaporation du solvant, le solide obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -AcOEt 10 : 0,1 puis  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  - AcOEt 10 : 0,3). Un solide jaune (4,46 g ; 0,08 mmol) est obtenu avec un rendement de 81%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,23 (d, 16H, H15) ; 7,68 (d, 16H, H16) ; 7,59 (d, 16H, H19) ; 7,39-7,35 (m, 5H, H46 à H48) ; 7,13 (d, 16H, H11) ; 7,00 (d, 16H, H20) ; 6,93 (d, 16H, H10) ; 5,19 (s, 2H, H44) ; 4,34 (st, 8H, H7) ; 4,25-4,16 (m, 28H, H32, H36 et H40) ; 4,00 (t, 16H, H22) ; 2,32 (t, 16H, H30) ; 1,85-1,19 (m, 237H, H2 à H6, H8, H23 à H29, H34, H38 et H42) ; 0,91 (t, 24H, H1).

Anal. calc. pour  $\text{C}_{338}\text{H}_{432}\text{O}_{62}$  (5487,09) : C, 73,99 ; H, 7,94 ; trouvé : C, 73,74 ; H, 7,84.

### Composé 66



**65** (3,69 g ; 0,67 mmol) est dissous dans 100 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec et 20 ml d'éthanol. On ajoute à la solution du Pd (10%)/C (695 mg) et le tout est agité sous une pression de 4 bars d'hydrogène à température ambiante une nuit. Le mélange est par la suite filtré sur célite et le solvant est évaporé. Un solide blanc (3,48 g ; 0,64 mmol) est obtenu avec un rendement de 96%.

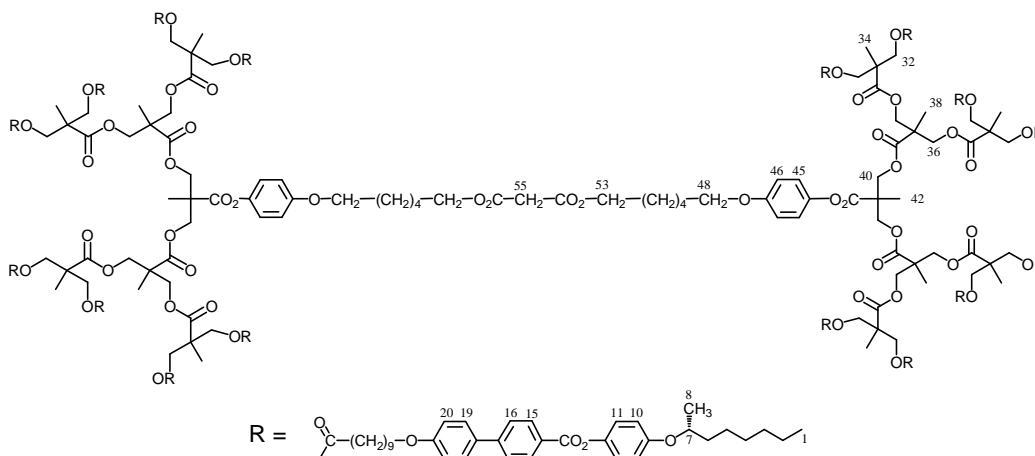


solvant, le solide récupéré est dilué dans un minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et précipité dans du méthanol. Un solide blanc (582 mg ; 0,10 mmol) est obtenu avec un rendement de 97%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,21 (d, 16H, H15) ; 7,66 (d, 16H, H16) ; 7,57 (d, 16H, H19) ; 7,11 (d, 16H, H11) ; 6,98 (d, 16H, H20) ; 6,92-6,90 (m, 18H, H10 et H45) ; 6,87 (d, 2H, H46) ; 4,45-4,17 (m, 38H, H7, H32, H36, H40 et H53) ; 3,98 (t, 16H, H22) ; 3,93 (t, 2H, H48) ; 3,38 (s, 2H, H53) ; 2,30 (t, 16H, H30) ; 1,83-1,22 (m, 249H, H2 à H6, H8, H23 à H29, H34, H38, H42 et H49 à H52) ; 0,89 (t, 24H, H1).

Anal. calc. pour  $\text{C}_{346}\text{H}_{444}\text{O}_{67}$  (5675,27) : C, 73,23 ; H, 7,89 ; trouvé : C, 73,15 ; H, 7,92.

### Composé 69



Du DCC (43 mg ; 0,21 mmol), de la 4-PPY (6,17 mg, 0,04 mmol), du DPTS (61 mg ; 0,21 mmol), **68** (469 mg ; 0,08 mmol) et **67** (384 mg ; 0,07 mmol) sont dissous dans 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. Le tout est agité une nuit à température ambiante sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé et le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -MeOH 10 : 0,08). Un solide jaune (657 mg ; 0,06 mmol) est obtenu avec un rendement de 70%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,20 (d, 32H, H15) ; 7,65 (d, 32H, H16) ; 7,57 (d, 32H, H19) ; 7,11 (d, 32H, H11) ; 6,97 (d, 32H, H20) ; 6,92-6,86 (m, 40H, H10, H46 et H45) ; 4,42-4,12 (m, 76H, H7, H32, H36, H40 et H53) ; 3,98 (t, 32H, H22) ; 3,91 (t, 4H, H48) ; 3,36 (s, 2H, H55) ; 2,30 (t, 32H, H30) ; 1,82-1,22 (m, 498H, H2 à H6, H8, H23 à H29, H34, H38, H42 et H49 à H52) ; 0,89 (t, 48H, H1).

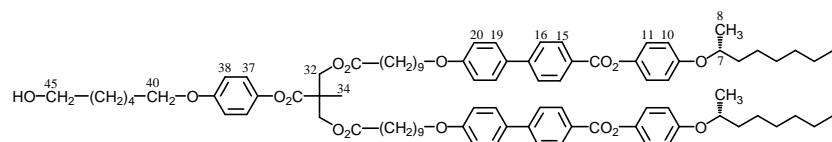
Anal. calc. pour  $\text{C}_{689}\text{H}_{884}\text{O}_{130}$  (11246,48) : C, 73,58 ; H, 7,92 ; trouvé : C, 73,52 ; H, 7,98.







## Composé 73

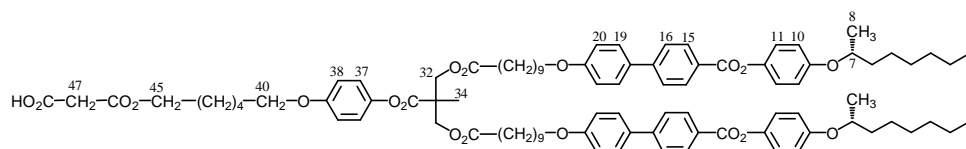


Du DCC (1,88 g ; 9,10 mmol), de la 4-PPY (270 mg, 1,82 mmol), du DPTS (2,68 g ; 9,10 mmol), **15** (765 mg ; 3,64 mmol) et **58** (3,87 g ; 3,03 mmol) sont dissous dans 100 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé et le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -heptane-AcOEt 10 : 2 : 0,5). Un solide blanc (3,67 g ; 1,51 mmol) est obtenu avec un rendement de 83%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,22 (d, 4H, H15) ; 7,68 (d, 4H, H16) ; 7,59 (d, 4H, H19) ; 7,12 (d, 4H, H11) ; 7,00 (d, 4H, H20) ; 6,95 (d, 2H, H37) ; 6,92 (d, 4H, H10) ; 6,87 (d, 2H, H38) ; 4,39-4,31 (m, 6H, H7 et H32) ; 4,01 (t, 4H, H22) ; 3,93 (t, 2H, H40) ; 3,65 (t, 2H, H45) ; 2,35 (t, 4H, H30) ; 1,84-1,30 (m, 65H, H2 à H6, H8, H23 à H29, H34 et H41 à H44) ; 0,89 (t, 6H, H1).

Anal. calc. Pour  $\text{C}_{91}\text{H}_{118}\text{O}_{16}$  (1467,92) : C, 74,46 ; H, 8,10 ; trouvé : C, 74,46 ; H, 8,14.  
MS (ESI) : 1489,84 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ).

## Composé 74

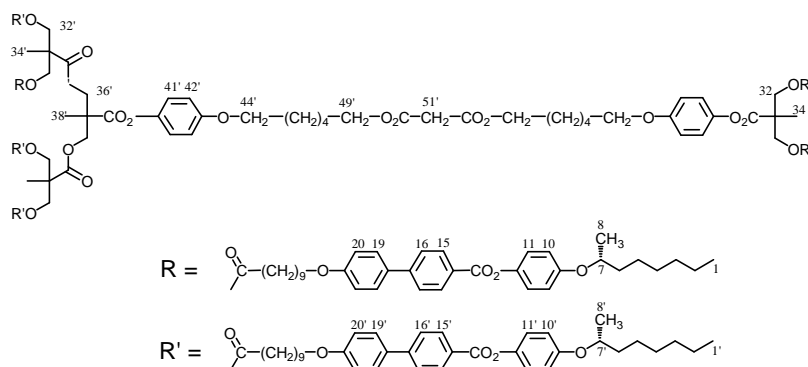


L'acide de Meldrum (993 mg ; 6,88 mmol) et **73** (1 g ; 0,69 mmol) sont dissous dans 80 ml de toluène sec. Le mélange est agité à  $65^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. Après évaporation du solvant, le solide récupéré est dilué dans un minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et précipité dans du méthanol. Un solide blanc (1 g ; 0,64 mmol) est obtenu avec un rendement de 93%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,21 (d, 4H, H15) ; 7,67 (d, 4H, H16) ; 7,58 (d, 4H, H19) ; 7,11 (d, 4H, H11) ; 6,99 (d, 4H, H20) ; 6,94 (d, 2H, H37) ; 6,91 (d, 4H, H10) ; 6,86 (d, 2H, H38) ; 4,39-4,29 (m, 6H, H7 et H32) ; 4,20 (t, 2H, H45) ; 4,01 (t, 4H, H22) ; 3,93 (t, 2H, H40) ; 3,42 (s, 2H, H47) ; 2,35 (t, 4H, H30) ; 1,84-1,30 (m, 65H, H2 à H6, H8, H23 à H29, H34 et H41 à H44) ; 0,89 (t, 6H, H1).

Anal. calc. pour  $\text{C}_{94}\text{H}_{120}\text{O}_{19}$  (1553,97) : C, 72,65 ; H, 7,78 ; trouvé : C, 72,57 ; H, 7,83.  
MS (ESI) : 1576,82 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ).

## Composé 75



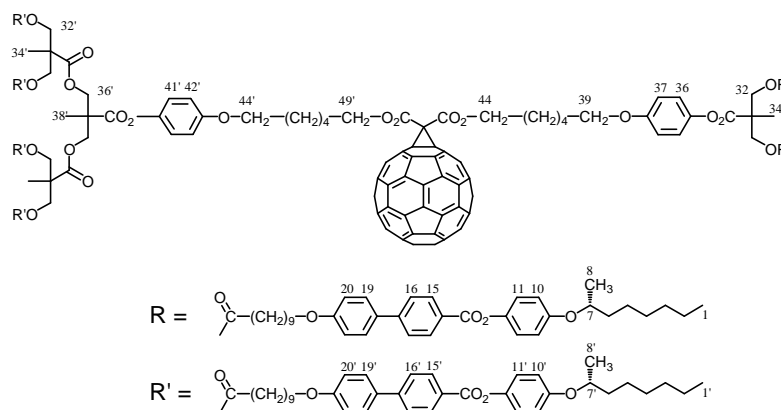
Du DCC (218 mg ; 1,55 mmol), du 4-PPY (31 mg, 0,21 mmol), du DPTS (311 mg ; 1,55 mmol), **62** (1 g ; 0,35 mmol) et **74** (711 mg ; 0,47 mmol) sont dissous dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. Le tout est agité une nuit à température ambiante sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé et le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-AcOEt 10 : 0,25). Le solide obtenu est dilué dans un minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et précipité dans du méthanol. Un solide jaune (1,51 g ; 0,34 mmol) est obtenu avec un rendement de 98%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,22 (d, 4H, H15) ; 8,21 (d, 8H, H15') ; 7,68 (d, 4H, H16) ; 7,67 (d, 8H, H16') ; 7,59 (d, 4H, H19) ; 7,58 (d, 8H, H19') ; 7,12 (d, 4H, H11) ; 7,11 (d, 8H, H11') ; 6,99 (d, 4H, H20) ; 6,99 (d, 8H, H20') ; 6,96-6,85 (m, 20H, H10, H10', H36, H37, H41' et H42') ; 4,41-4,20 (m, 26H, H7, H32, H32' et H36') ; 4,14 (t, 4H, H44 et H49') ; 4,02-3,97 (m, 12H, H22 et H22') ; 3,92 (t, 4H, H39 et H44') ; 3,35 (s, 2H, H51') ; 2,34 (t, 4H, H30) ; 2,28 (t, 8H, H30') ; 1,83-1,26 (m, 190H, H2 à H6, H2' à H6', H8, H8', H23 à H29, H23' à H29', H34, H34', H38', H40 à H43 et H45' à H48') ; 0,89 (t, 18H, H1 et H1').

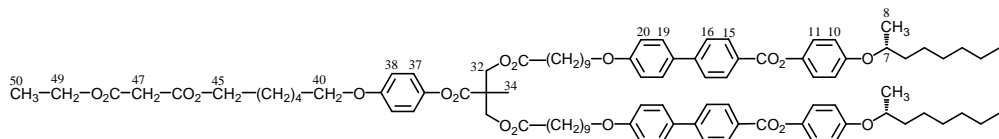
Anal. calc. pour C<sub>269</sub>H<sub>344</sub>O<sub>50</sub> (4377,65) : C, 73,81 ; H, 7,92 ; trouvé : C, 73,79 ; H, 8,12.

MS (ESI) : 2211,68 ([M+2Na]<sup>2+</sup>).

### Composé 33



## Composé 76



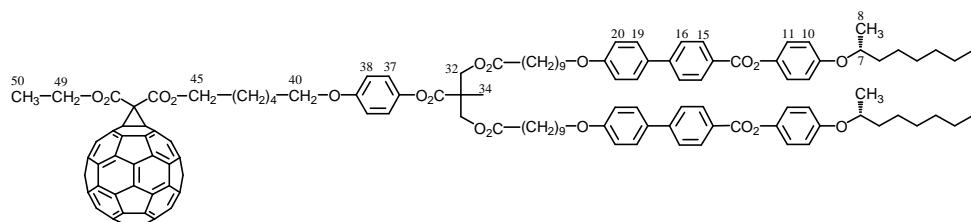
Du 3-chloro-3-oxopropionate d'éthyle (78  $\mu\text{l}$  ; 0,62 mmol) et **73** (600 mg ; 0,41 mmol) sont dissous dans 30 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. On ajoute goutte à goutte la triéthylamine (87  $\mu\text{l}$  ; 0,52 mmol) diluée dans 2 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est agitée toute une nuit à température ambiante sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé à sec et le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Le solide obtenu est dilué dans un minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et précipité dans du méthanol. Un solide blanc (504 mg ; 0,32 mmol) est obtenu avec un rendement de 78%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,22 (d, 4H, H15) ; 7,68 (d, 4H, H16) ; 7,59 (d, 4H, H19) ; 7,12 (d, 4H, H11) ; 7,00 (d, 4H, H20) ; 6,95 (d, 2H, H37) ; 6,92 (d, 4H, H10) ; 6,87 (d, 2H, H38) ; 4,39-4,31 (m, 6H, H7 et H32) ; 4,20 (q, 2H, H49) ; 4,16 (t, 2H, H45) ; 4,01 (t, 4H, H22) ; 3,93 (t, 2H, H40) ; 3,36 (s, 2H, H47) ; 2,35 (t, 4H, H30) ; 1,84-1,26 (m, 68H, H2 à H6, H8, H23 à H29, H34, H41 à H44 et H50) ; 0,89 (t, 6H, H1).

Anal. calc. pour  $\text{C}_{96}\text{H}_{124}\text{O}_{19}$  (1582,02) : C, 72,88 ; H, 7,90 ; trouvé : C, 72,91 ; H, 7,97.

MS (ESI) : 1297,72 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ).

## Composé 34



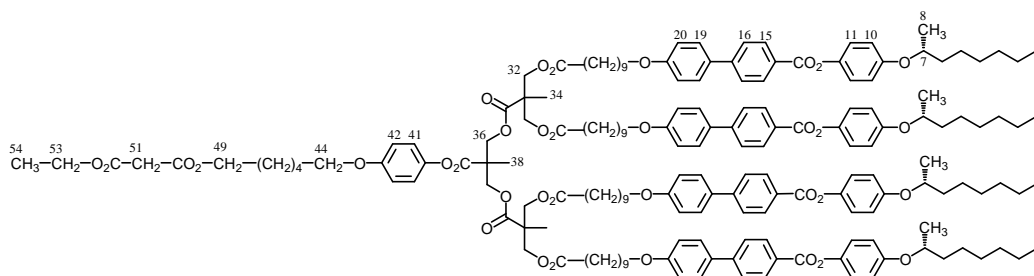
Du  $\text{C}_{60}$  (395 mg ; 0,55 mmol) est dissous dans 450 ml de toluène sec et agité à température ambiante pendant une heure sous atmosphère d'azote. Puis on ajoute  $\text{I}_2$  (72 mg ; 0,28 mmol), DBU (83  $\mu\text{l}$  ; 0,55 mmol) et **76** (430 mg ; 0,28 mmol). Le mélange est agité une nuit à température ambiante. Après évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène pour éliminer le  $\text{C}_{60}$ , puis  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -AcOEt 10 : 0,08). Le solide obtenu est dilué dans un minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et précipité dans du méthanol. Un solide marron (324 mg ; 0,14 mmol) est obtenu avec un rendement de 51%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,22 (d, 4H, H15) ; 7,68 (d, 4H, H16) ; 7,59 (d, 4H, H19) ; 7,12 (d, 4H, H11) ; 7,00 (d, 4H, H20) ; 6,95 (d, 2H, H37) ; 6,92 (d, 4H, H10) ; 6,87 (d, 2H, H38) ; 4,55 (q, 2H, H49) ; 4,51 (t, 2H, H45) ; 4,39-4,29 (m, 6H, H7 et H32) ; 4,01 (t, 4H, H22) ; 3,94 (t, 2H, H40) ; 2,35 (t, 4H, H30) ; 1,90-1,30 (m, 68H, H2 à H6, H8, H23 à H29, H34, H41 à H44 et H50) ; 0,89 (t, 6H, H1).

Anal. calc. pour  $\text{C}_{156}\text{H}_{122}\text{O}_{19}$  (2003,67) : C, 81,44 ; H, 5,34 ; trouvé : C, 81,29 ; H, 5,31.

( $\lambda_{\text{max}}$  en nm ( $\epsilon$  en  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) : 426 (2497), 490 (1448), 688 (193).

## Composé 77



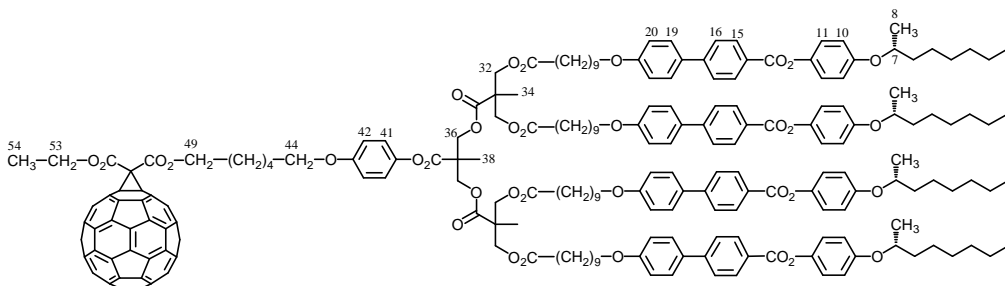
Du 3-chloro-3-oxopropionate d'éthyle (133  $\mu\text{l}$  ; 1,06 mmol) et **62** (2 g ; 0,70 mmol) sont dissous dans 30 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. On ajoute goutte à goutte la triéthylamine (147  $\mu\text{l}$  ; 1,06 mmol) diluée dans 5 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé et le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : AcOEt 10 : 0,2). Le solide obtenu est dilué dans un minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et précipité dans du méthanol. Un solide blanc (1,75 g ; 0,59 mmol) est obtenu avec un rendement de 84%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,22 (d, 8H, H15) ; 7,67 (d, 8H, H16) ; 7,58 (d, 8H, H19) ; 7,11 (d, 8H, H11) ; 6,99 (d, 8H, H20) ; 6,95-6,88 (m, 10H, H10 et H41) ; 6,87 (d, 2H, H42) ; 4,41 (s, 4H, H36) ; 4,32 (st, 4H, H7) ; 4,27-4,13 (m, 12H, H32, H49 et H53) ; 3,99 (t, 8H, H22) ; 3,92 (t, 2H, H44) ; 3,36 (s, 2H, H51) ; 2,28 (t, 8H, H30) ; 1,83-1,26 (m, 128H, H2 à H6, H8, H23 à H29, H34, H38, H45 à H48 et H54) ; 0,89 (t, 12H, H1).

Anal. calc. pour  $\text{C}_{180}\text{H}_{232}\text{O}_{35}$  (2955,79) : C, 73,14 ; H, 7,91 ; trouvé : C, 72,97 ; H, 7,88.

MS (ESI) : 1500,82 ( $[\text{M}+2\text{Na}]^{2+}$  et 2978,65  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ).

## Composé 35

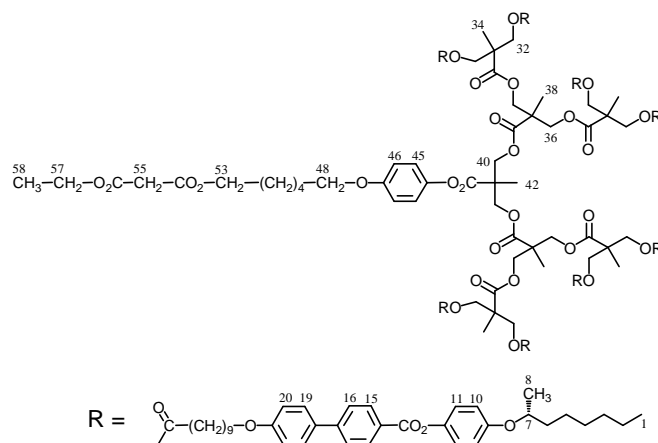


Du  $\text{C}_{60}$  (292 mg ; 0,04 mmol) est dissous dans 350 ml de toluène sec et agité à température ambiante pendant une heure sous atmosphère d'azote. Puis on ajoute  $\text{I}_2$  (51,52 mg ; 0,02 mmol), DBU (63  $\mu\text{l}$  ; 0,04 mmol) et **77** (600 mg ; 0,02 mmol). Le mélange est agité une nuit à température ambiante. Après évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène pour éliminer le  $\text{C}_{60}$ , puis  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -AcOEt 10 : 0,2). Le solide obtenu est dilué dans un minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et précipité dans du méthanol. Un solide marron (115 mg ; 0,03 mmol) est obtenu avec un rendement de 15%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,21 (d, 8H, H15) ; 7,67 (d, 8H, H16) ; 7,58 (d, 8H, H19) ; 7,11 (d, 8H, H11) ; 6,99 (d, 8H, H20) ; 6,95-6,90 (m, 10H, H10 et H41) ; 6,87 (d, 2H, H42) ; 4,56 (q, 2H, H53) ; 4,51 (t, H49, 2H) ; 4,40 (s, 4H, H36) ; 4,32 (st, 4H, H7) ; 4,23-4,20 (m, 8H, H32) ; 3,99 (t, 8H, H22) ; 3,93 (t, 2H, H44) ; 2,28 (t, 8H, H30) ; 1,88-1,26 (m, 128H, H2 à H6, H8, H23 à H29, H34, H38, H45 à H48 et H54) ; 0,89 (t, 12H, H1).

( $\lambda_{\text{max}}$  en nm ( $\epsilon$  en  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) : 426 (5021), 488 (2935), 688 (376).

## Composé 78

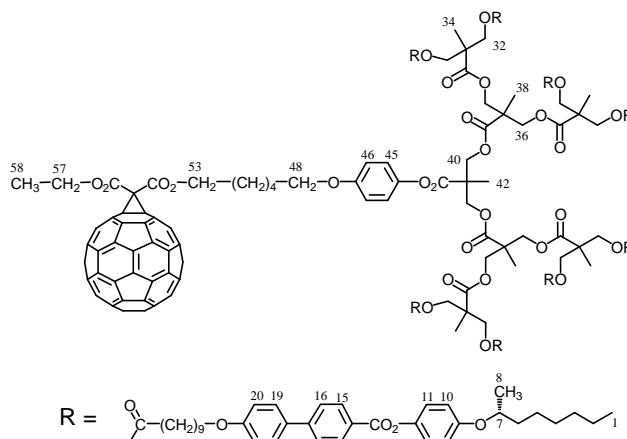


Du 3-chloro-3-oxopropionate d'éthyle (27  $\mu$ l ; 0,21 mmol) et **67** (800 mg ; 0,14 mmol) sont dissous dans 10 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. On ajoute goutte à goutte la triéthylamine (30  $\mu$ l ; 0,21 mmol) diluée dans 1 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé et le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : AcOEt 10 : 0,4). Le solide obtenu est dilué dans un minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et précipité dans du méthanol. Un solide blanc (517 mg ; 0,09 mmol) est obtenu avec un rendement de 64%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,21 (d, 16H, H15) ; 7,66 (d, 16H, H16) ; 7,57 (d, 16H, H19) ; 7,11 (d, 16H, H11) ; 6,98 (d, 16H, H20) ; 6,93-6,90 (m, 18H, H10 et H45) ; 6,88 (d, 2H, H46) ; 4,45-4,13 (m, 40H, H7, H32, H36, H40, H53 et H57) ; 3,98 (t, 16H, H22) ; 3,92 (t, 2H, H48) ; 3,35 (s, 2H, H55) ; 2,30 (t, 16H, H30) ; 1,83-1,15 (m, 252H, H2 à H6, H8, H23 à H29, H34, H38, H42, H49 à H52 et H58) ; 0,89 (t, 24H, H1).

Anal. calc. pour  $\text{C}_{348}\text{H}_{448}\text{O}_{67}$  (5703,33) : C, 73,29 ; H, 7,92 ; trouvé : C, 73,26 ; H, 7,71.

## Composé 36

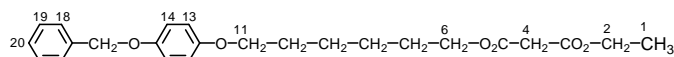


Du  $\text{C}_{60}$  (131 mg ; 0,18 mmol) est dissous dans 250 ml de toluène sec et agité à température ambiante pendant une heure sous atmosphère d'azote. Puis on ajoute  $\text{I}_2$  (23 mg ; 0,09 mmol), DBU (28  $\mu$ l ; 0,18 mmol) et **78** (517 mg ; 0,09 mmol). Le mélange est agité une nuit à température ambiante. Après évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène pour éliminer le  $\text{C}_{60}$ , puis  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Ether 10 : 0,2). Le solide obtenu est dilué dans un minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et précipité dans du méthanol. Un solide marron (269 mg ; 0,04 mmol) est obtenu avec un rendement de 46 %.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,20 (d, 16H, H15) ; 7,66 (d, 16H, H16) ; 7,57 (d, 16H, H19) ; 7,11 (d, 16H, H11) ; 6,97 (d, 16H, H20) ; 6,92-6,87 (m, 20H, H10, H45 et H46) ; 4,55 (q, 2H, H57) ; 4,50 (t, 2H, H53) ; 4,45-4,16 ( 36H, H7, H32, H36 et H40) ; 3,99-3,92 (m, 18H, H22 et H48) ; 2,29 (t, 16H, H30) ; 1,82-1,22 (m, 252H, H2 à H6, H8, H23 à H29, H34, H38, H42, H49 à H52 et H58) ; 0,89 (t, 24H, H1).

Anal. calc. pour  $\text{C}_{408}\text{H}_{446}\text{O}_{67}$  (6421,97) : C, 76,31 ; H, 7,00 ; trouvé : C, 76,29 ; H, 7,11. ( $\lambda_{\text{max}}$  en nm ( $\epsilon$  en  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) : 426 (3055), 481 (1859), 688 (198).

### Composé 79

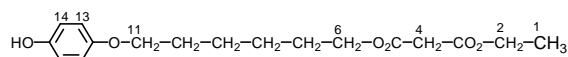


Du 3-chloro-3-oxopropionate d'éthyle (1,7 ml ; 13,32 mmol) et **14** (2 g ; 6,66 mmol) sont dissous dans 40 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. On ajoute goutte à goutte la triéthylamine (1,86 ml ; 13,32 mmol) diluée dans 2 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé à sec et le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Une huile incolore (2,21 g ; 5,33 mmol) est obtenue avec un rendement de 80%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 7,44-7,32 (m, 5H, H18 à H19) ; 6,86 (dd, 4H, H13 et H14) ; 5,02 (s, 2H, H16) ; 4,21 (q, 2H, H2) ; 4,16 (t, 2H, H4) ; 3,90 (t, 2H, H11) ; 3,37 (s, 2H, H4) ; 1,76 (qt, 2H, H7) ; 1,69 (qt, 2H, H10) ; 1,57-1,38 (m, 4H, H8 et H9) ; 1,28 (t, 3H, H1).

Anal. calc. pour  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_6$  (414,50) : C, 69,55 ; H, 7,29 ; trouvé : C, 69,42 ; H, 7,33.

### Composé 80

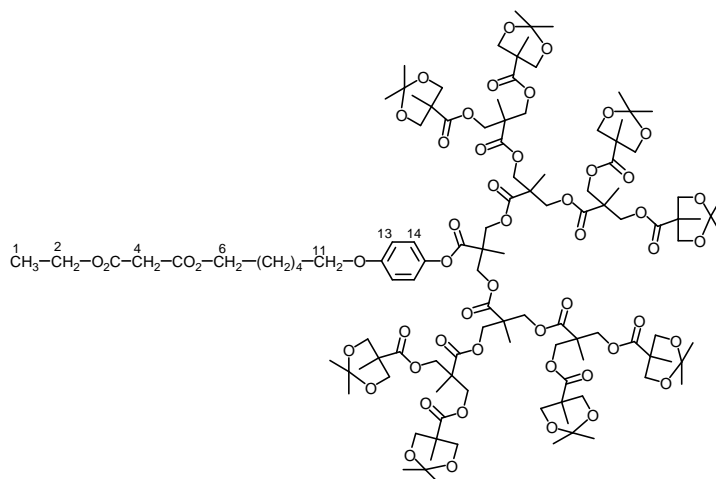


**79** (2 g ; 4,83 mmol) est dissous dans 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et 10 ml d'éthanol. On ajoute à la solution du Pd (10%)/C (200 mg) et le tout est agité sous une pression de 4 bars d'hydrogène à température ambiante une nuit. Le mélange est par la suite filtré sur célite et le solvant est évaporé. Le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -AcOEt 10 : 0,25). Une huile incolore (1,48 g ; 4,74 mmol) est obtenue avec un rendement de 98%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 6,76 (m, 4H, H13 et H14) ; 4,26-4,12 (m, 4H, H2 et H4) ; 3,89 (t, 2H, H11) ; 3,37 (s, 2H, H4) ; 1,75-1,42 (m, 8H, H7 à H10) ; 1,28 (t, 3H, H1).

Anal. calc. pour  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_6$  (324,37) : C, 62,95 ; H, 7,46 ; trouvé : C, 62,77 ; H, 7,41.

## Composé 81

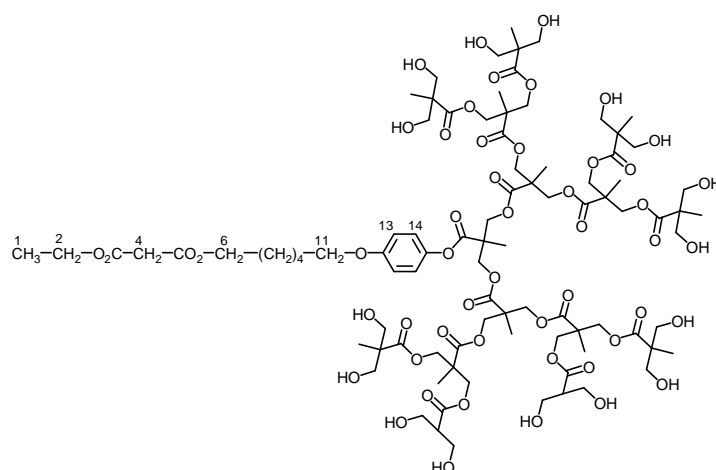


Du DCC (496 mg ; 2,40 mmol), de la 4-PPY (71 mg ; 0,48 mmol), du DPTS (707 mg ; 2,40 mmol), **54** (2,5 g ; 1,20 mmol) et **80** (250 mg ; 0,80 mmol) sont dissous dans 40 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé et le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -MeOH 10 : 0,2). Une huile visqueuse (1,32 g ; 0,56 mmol) est obtenue avec un rendement de 69%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 6,84 (dd, 4H, H13 et H14) ; 4,45-4,12 (m, 48H, H2, H6,  $\text{CH}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_2\text{C}$ ) ; 3,93 (t, 2H, H11) ; 3,61 (d, 16H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 3,37 (s, 2H, H4) ; 1,82-1,67 (m, 8H, H7 à H10) ; 1,40 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,34 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,30-1,25 (24H,  $\text{CH}_3$  et H1) ; 1,31 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ).

Anal. calc. pour  $\text{C}_{116}\text{H}_{176}\text{O}_{51}$  (2386,64) : C, 58,38 ; H, 7,43 ; trouvé : C, 58,13 ; H, 7,44.

## Composé 82



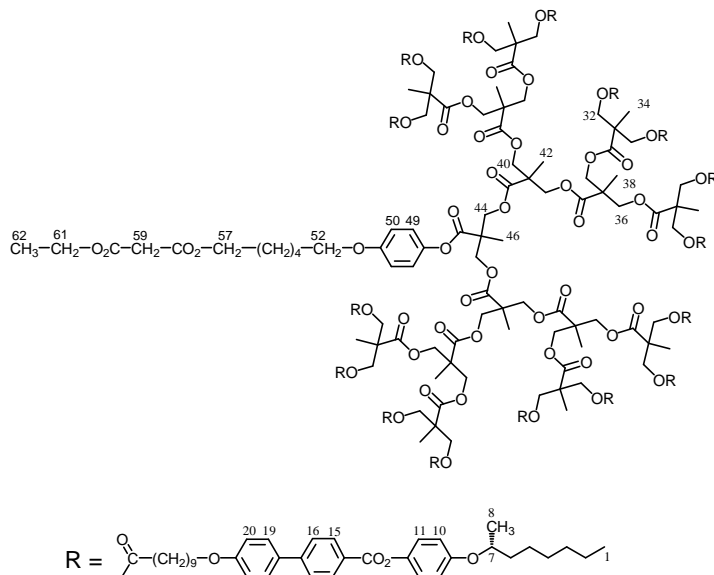
**81** (1,16 g ; 0,49 mmol) et de la résine Dowex- $\text{H}^+$  (3 cuillères à café) sont agités dans 40 ml de méthanol 48 heures à température ambiante. Le mélange est filtré sur verre fritté et le filtrat est évaporé. Une huile visqueuse (1,02 g ; 0,50 mmol) est obtenue avec un rendement de 100%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz, DMSO) : 6,96 (dd, 4H, ArH) ; 4,42-4,06 (m, 48H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_2\text{C}$ ) ; 3,94 (t, 2H,  $\text{ArOCH}_2$ ) ; 3,48-3,36 (m, 18H,

CH<sub>2</sub>O et <sub>2</sub>OCCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>) ; 1,70-1,58 (m, 8H, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>) ; 1,39-1,14 (m, 24H, CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ; 1,00 (s, 24H, CH<sub>3</sub>).

Anal. calc. pour C<sub>92</sub>H<sub>144</sub>O<sub>51</sub> (2066,12) : C, 53,48 ; H, 7,02 ; trouvé : C, 53,25 ; H, 7,21.

### Composé 83



**82** (527 mg ; 0,26 mmol), du DMAP (935 mg ; 7,65 mmol) et de la NEt<sub>3</sub> (1,42 ml ; 10,20 mmol) sont dissous dans 50 ml de THF sec. La solution est refroidie à 0°C, puis **45** (3,10 g ; 5,10 mmol) préalablement dissous dans 20 ml de THF sec est ajouté goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant une heure à 0°C sous atmosphère d'azote, puis une nuit à température ambiante. Le solide obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-AcOEt 10 : 0,1 puis CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> - AcOEt 10 : 0,3). Un solide blanc (1,22 g ; 0,11 mmol) est obtenu avec un rendement de 43%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,19 (d, 32H, H15) ; 7,63 (d, 32H, H16) ; 7,55 (d, 32H, H19) ; 7,10 (d, 32H, H11) ; 6,97-6,89 (m, 68H, H10, H20, H49 et H50) ; 4,37-4,12 (m, 80H, H7, H32, H36, H40, H44, H57 et H61) ; 3,96 (t, 34H, H22 et H52) ; 3,39 (s, 2H, H59) ; 2,29 (t, 32H, H30) ; 1,80-1,23 (m, 490H, H2 à H6, H8, H23 à H29, H34, H38, H42, H46, H53 à H56 et H62) ; 0,89 (t, 48H, H1).

Anal. calc. pour C<sub>684</sub>H<sub>880</sub>O<sub>131</sub> (11198,40) : C, 73,36 ; H, 7,92 ; trouvé : C, 73,39 ; H, 7,97.



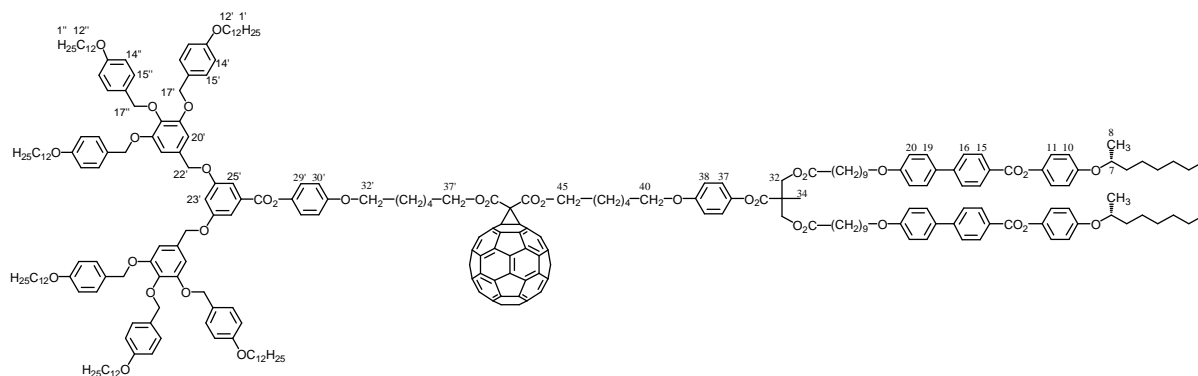
chromatographie sur gel de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Ether 10 : 0,09). Le solide obtenu est dilué dans un minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et précipité dans du méthanol. Un solide blanc (787 mg ; 0,21 mmol) est obtenu avec un rendement de 78%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,22 (d, 4H, H15) ; 7,68 (d, 4H, H16) ; 7,59 (d, 4H, H19) ; 7,45 (d, 2H, H25') ; 7,31 (d, 8H, H15'') ; 7,26 (d, 4H, H15') ; 7,12 (d, 6H, H11 et H30') ; 7,00 (d, 4H, H20) ; 6,98-6,91 (m, 10H, H10, H29', H37 et H38) ; 6,89 (d, 8H, H14'') ; 6,82 (t, 1H, H23') ; 6,76 (d, 4H, H14') ; 6,75 (s, 4H, H20') ; 5,02 (s, 8H, H17'') ; 4,99 (s, 4H, H17') ; 4,94 (s, 4H, H22') ; 4,39-4,31 (m, 6H, H32 et H7) ; 4,18-4,14 (m, 4H, H37' et H45) ; 4,00 (t, 4H, H22) ; 3,96-3,90 (m, 16H, H12', H12'', H32' et H40) ; 3,38 (s, 2H, H47) ; 2,35 (t, 4H, H30) ; 1,79-1,27 (m, 193H, H2 à H6, H8, H11', H11'', H23 à H29, H33' à H36', H34, H41 à H44, chaînes aliphatiques) ; 0,89 (t, 24H, H1, H1' et H1'').

MS (ESI) : 1925,14 ([M+2Na]<sup>2+</sup>).

Anal. calc. pour C<sub>241</sub>H<sub>334</sub>O<sub>36</sub> (3807,27) : C, 76,03 ; H, 8,84 ; trouvé : C, 75,85 ; H, 8,90.

### Composé 84



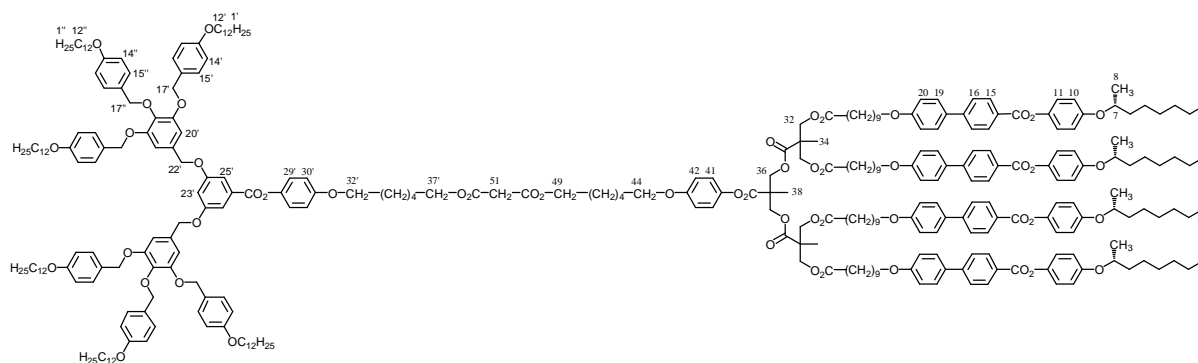
Du C<sub>60</sub> (211 mg ; 0,29 mmol) est dissous dans 250 ml de toluène sec et agité à température ambiante pendant une heure sous atmosphère d'azote. Puis on ajoute I<sub>2</sub> (37,25 mg ; 0,15 mmol), DBU (45 μl ; 0,29 mmol) et **90** (760 mg ; 0,15 mmol). Le mélange est agité une nuit à température ambiante. Après évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène pour éliminer le C<sub>60</sub>, puis CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Ether 10 : 0,1). Le solide obtenu est dilué dans un minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et précipité dans du méthanol. Un solide marron (400 mg ; 0,07 mmol) est obtenu avec un rendement de 46%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,22 (d, 4H, H15) ; 7,68 (d, 4H, H16) ; 7,59 (d, 4H, H19) ; 7,44 (d, 2H, H25') ; 7,31 (d, 4H, H15'') ; 7,28 (d, 4H, H15') ; 7,13-7,09 (m, 6H, H11 et H30') ; 6,99 (d, 4H, H20) ; 6,96-6,85 (m, 19H, H10, H14'', H23', H30', H37 et H38) ; 6,76 (d, 4H, H14') ; 6,75 (s, 4H, H20') ; 5,02 (s, 8H, H17'') ; 4,98 (s, 4H, H17') ; 4,93 (s, 4H, H22') ; 4,52-4,51 (m, 4H, H37' et H45) ; 4,39-4,31 (m, 6H, H32 et H7) ; 4,00 (t, 4H, H22) ; 3,96-3,90 (m, 16H, H12', H12'', H32' et H40) ; 2,35 (t, 4H, H30) ; 1,88-1,27 (m, 193H, H2 à H6, H8, H11', H11'', H23 à H29, H33' à H36', H34, H41 à H44, chaînes aliphatiques) ; 0,89 (t, 24H, H1, H1' et H1'').

Anal. calc. pour C<sub>301</sub>H<sub>332</sub>O<sub>36</sub> (4525,91) : C, 79,88 ; H, 7,39 ; trouvé : C, 79,79 ; H, 7,55.

(λ<sub>max</sub> en nm (ε en l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 426 (2507), 490 (1491), 688 (193).

## Composé 91

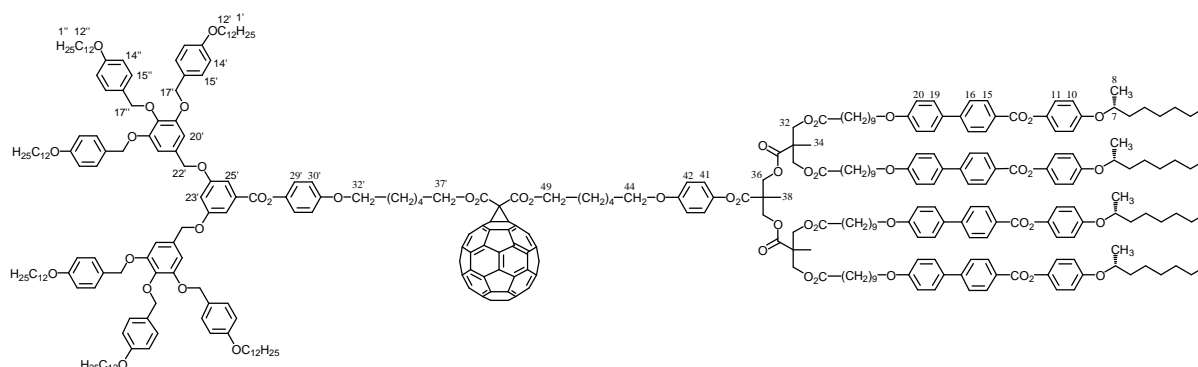


Du DCC (119 mg ; 0,58 mmol), de la 4-PPY (51 mg, 0,12 mmol), du DPTS (170 mg ; 0,58 mmol), **63** (547 mg ; 0,19 mmol) et **25** (544 mg ; 0,23 mmol) sont dissous dans 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé et le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Ether 10 : 0,1). Le solide obtenu est dilué dans un minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et précipité dans du méthanol. Un solide blanc (570 mg ; 0,11 mmol) est obtenu avec un rendement de 57%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,22 (d, 8H, H15) ; 7,67 (d, 8H, H16) ; 7,58 (d, 8H, H19) ; 7,45 (d, 2H, H25') ; 7,31 (d, 8H, H15'') ; 7,28 (d, 4H, H15') ; 7,12 (d, 10H, H11 et H29') ; 6,99 (d, 8H, H20) ; 6,96-6,90 (m, 14H, H10, H30', H41 et H42) ; 6,87 (d, 8H, H14'') ; 6,84 (t, 1H, H23') ; 6,76 (d, 4H, H14') ; 6,74 (s, 4H, H20') ; 5,02 (s, 8H, H17'') ; 4,98 (s, 4H, H17') ; 4,93 (s, 4H, H22') ; 4,41 (s, 4H, H36) ; 4,33 (st, 4H, H7) ; 4,29-4,20 (m, 8H, H32) ; 4,18-4,14 (m, 4H, H37' et H49) ; 3,99 (t, 8H, H22) ; 3,96-3,90 (m, 16H, H12', H12'', H32' et H44) ; 3,38 (s, 2H, H51) ; 2,28 (t, 8H, H30) ; 1,82-1,27 (m, 253H, H2 à H6, H8, H11', H11'', H23 à H29, H33' à H36', H34, H38, H45 à H48, chaînes aliphatiques) ; 0,91-0,86 (m, 30H, H1, H1' et H1'').

Anal. calc. pour  $\text{C}_{325}\text{H}_{440}\text{O}_{52}$  (5179,02) : C, 75,37; H, 8,56 ; trouvé : C, 75,23 ; H, 8,48.

## Composé 85



Du  $\text{C}_{60}$  (211 mg ; 0,29 mmol) est dissous dans 250 ml de toluène sec et agité à température ambiante pendant une heure sous atmosphère d'azote. Puis on ajoute  $\text{I}_2$  (37,25 mg ; 0,15 mmol), DBU (45  $\mu\text{l}$  ; 0,29 mmol) et **86** (760 mg ; 0,15 mmol). Le mélange est agité une nuit à température ambiante. Après évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène pour éliminer le  $\text{C}_{60}$ , puis  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Ether 10 : 0,1).

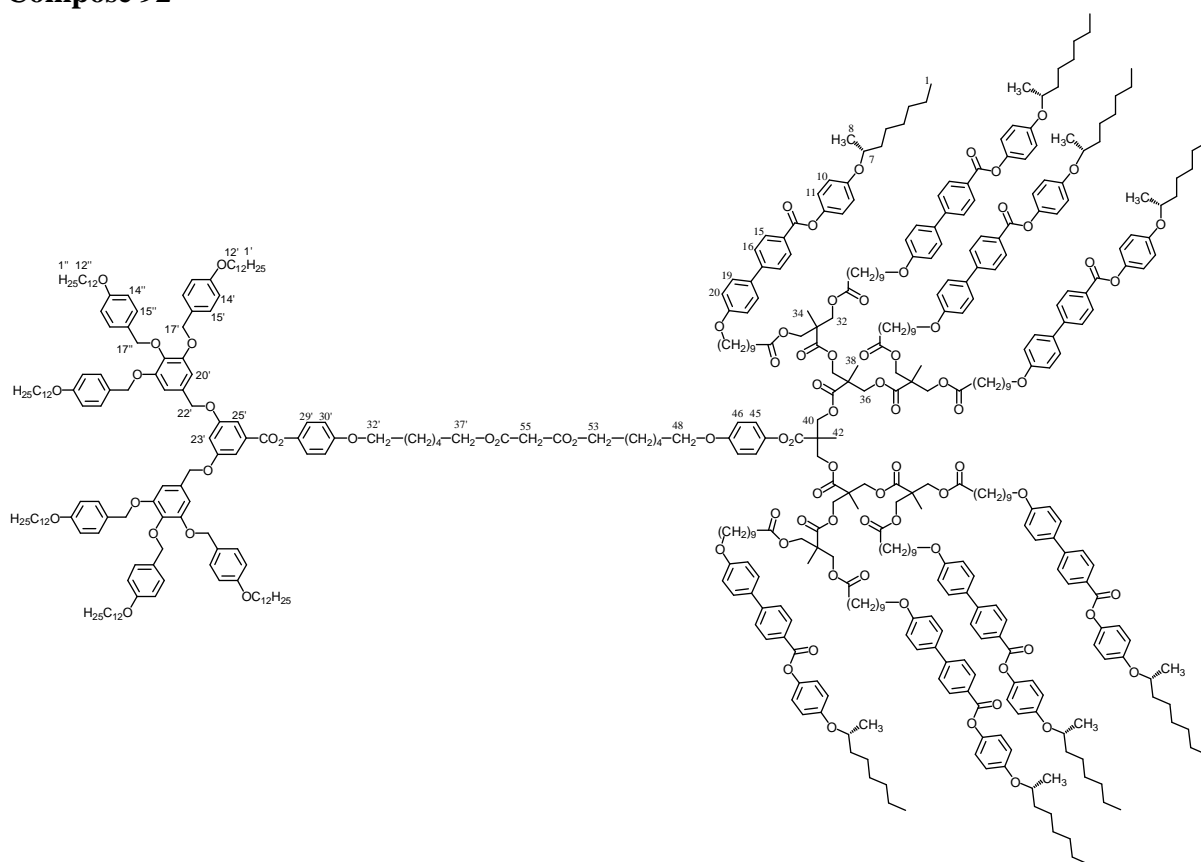
Le solide obtenu est dilué dans un minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et précipité dans du méthanol. Un solide marron (400 mg ; 0,07 mmol) est obtenu avec un rendement de 46%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,21 (d, 8H, H15) ; 7,67 (d, 8H, H16) ; 7,58 (d, 8H, H19) ; 7,44 (d, 2H, H25') ; 7,31 (d, 8H, H15'') ; 7,28 (d, 4H, H15') ; 7,11 (d, 10H, H11 et H29') ; 6,99 (d, 8H, H20) ; 6,95-6,85 (m, 23H, H10, H14'', H23', H30', H41 et H42) ; 6,76 (d, 4H, H14') ; 6,75 (s, 4H, H20') ; 5,02 (s, 8H, H17'') ; 4,98 (s, 4H, H17') ; 4,93 (s, 4H, H22'') ; 4,52-4,51 (m, 4H, H37' et H49) ; 4,41 (s, 4H, H36) ; 4,32 (st, 4H, H7) ; 4,26-4,20 (m, 8H, H32) ; 3,99 (t, 8H, H22) ; 3,96-3,90 (m, 16H, H12', H12'', H32' et H44) ; 2,28 (t, 8H, H30) ; 1,79-1,27 (m, 277H, H2 à H6, H8, H11', H11'', H23 à H29, H33' à H36', H34, H38, H45 à H48, chaînes aliphatiques) ; 0,89-0,87 (m, 30H, H1, H1' et H1'').

Anal. calc. pour  $\text{C}_{385}\text{H}_{438}\text{O}_{52}$  (5897,66) : C, 78,41 ; H, 7,49 ; trouvé : C, 78,48 ; H, 7,70.

( $\lambda_{\text{max}}$  en nm ( $\epsilon$  en  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) : 426 (2554), 489 (1539), 688 (192).

## Composé 92

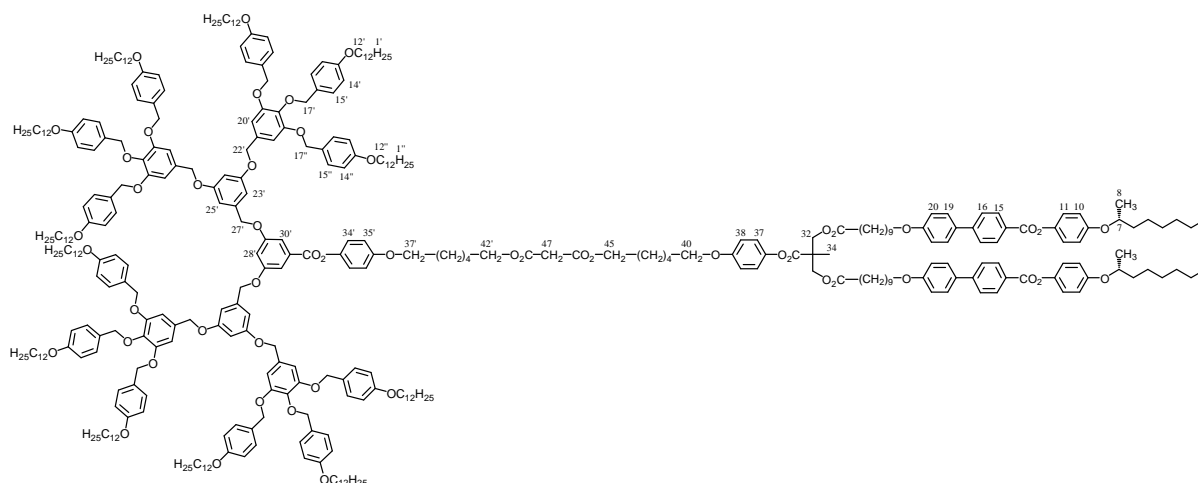


Du DCC (77,27 mg ; 0,38 mmol), de la 4-PPY (11,10 mg ; 0,07 mmol), du DPTS (110 mg ; 0,38 mmol), **25** (588 mg ; 0,25 mmol) et **67** (700 mg ; 0,13 mmol) sont dissous dans 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé et le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Ether 10 : 0,2). Le solide obtenu est dilué dans un minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et précipité dans du méthanol. Un solide blanc (502 mg ; 0,06 mmol) est obtenu avec un rendement de 51%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,20 (d, 16H, H15) ; 7,66 (d, 16H, H16) ; 7,57 (d, 16H, H19) ; 7,44 (d, 2H, H25') ; 7,31 (d, 8H, H15'') ; 7,27 (d, 4H, H15') ; 7,11 (d, 18H, H11 et H29') ; 6,97 (d, 16H, H20) ; 6,92-6,86 (m, 22H, H10, H30', H45 et H46) ; 6,87 (d, 8H, H14'') ; 6,84 (t, 1H, H23') ; 6,76 (d, 4H, H14') ; 6,74 (s, 4H, H20') ; 5,01 (s, 8H, H17'') ; 4,98 (s, 4H, H17') ; 4,93 (s, 4H, H22'') ; 4,45-4,14 (m, 40H, H7, H32, H36, H37', H40 et



## Composé 93

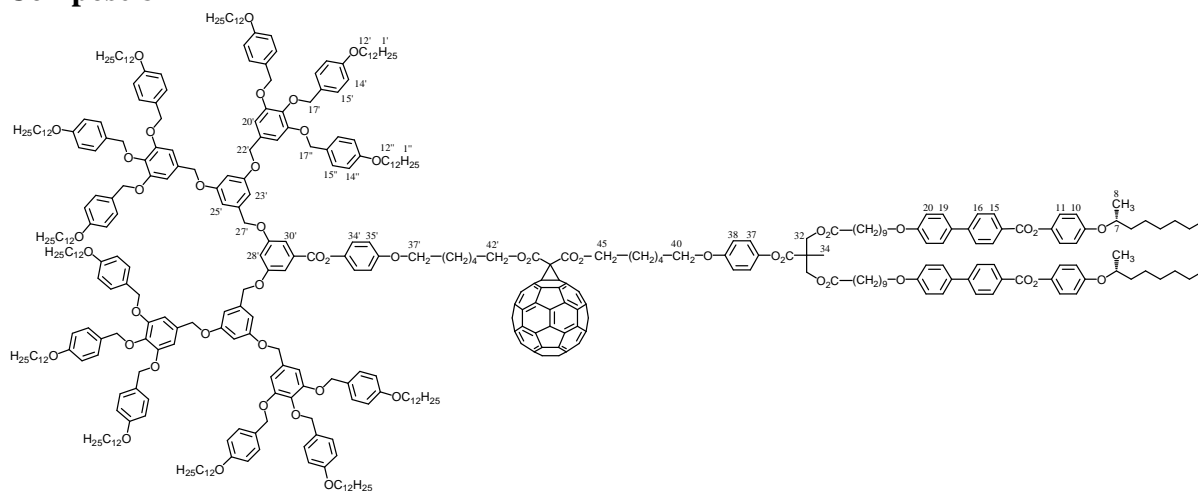


Du DCC (125 mg ; 0,61 mmol), de la 4-PPY (18 mg ; 0,01 mmol), du DPTS (178 mg ; 0,61 mmol), **74** (369 mg ; 0,24 mmol) et **22** (896 mg ; 0,20 mmol) sont dissous dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé et le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Ether 10 : 0,1). Le solide obtenu est dilué dans un minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et précipité dans du méthanol. Un solide blanc (1,07 g ; 0,18 mmol) est obtenu avec un rendement de 89%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,22 (d, 4H, H15) ; 7,68 (d, 4H, H16) ; 7,59 (d, 4H, H19) ; 7,46 (d, 2H, H30') ; 7,30 (d, 16H, H15'') ; 7,27 (d, 8H, H15') ; 7,13 (d, 4H, H11) ; 7,08 (d, 2H, H34') ; 7,00 (d, 4H, H20) ; 6,96 (d, 2H, H37) ; 6,92 (d, 4H, H10) ; 6,90-6,85 (m, 21H, H14'', H28', H35', H38) ; 6,75 (d, 8H, H14') ; 6,73 (s, 8H, H20') ; 6,71 (d, 4H, H25') ; 6,57 (t, 2H, H23') ; 5,05 (s, 4H, H27') ; 5,00 (s, 16H, H17'') ; 4,91 (s, 16H, H17' et H22') ; 4,40-4,31 (m, 6H, H7 et H32) ; 4,16 (t, 4H, H42' et H45) ; 4,00 (t, 4H, H22) ; 3,94-3,89 (m, H12', H12'', H37' et H40) ; 3,38 (s, 2H, H47) ; 2,35 (t, 4H, H30) ; 1,82-1,26 (m, H2 à H6, H8, H11', H11'', H23 à H25, H38' à H41', H34, H41 à H44 et chaînes aliphatiques), 0,88 (t, 42H, H1, H1' et H1'').

Anal. calc. pour C<sub>383</sub>H<sub>536</sub>O<sub>52</sub> (5972,42) : C, 77,02 ; H, 9,05 ; trouvé : C, 77,00 ; H, 8,95. (λ<sub>max</sub> en nm (ε en l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 426 (2695), 489 (1556), 688 (207).

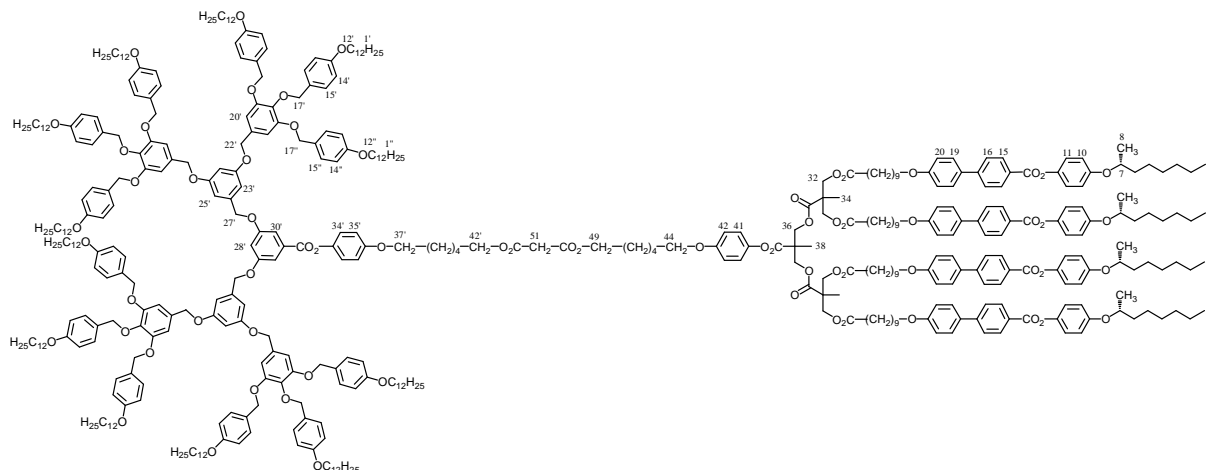
## Composé 87



Du C<sub>60</sub> (185 mg ; 0,26 mmol) est dissous dans 250 ml de toluène sec et agité à température ambiante pendant une heure sous atmosphère d'azote. Puis on ajoute I<sub>2</sub> (33 mg ; 0,13 mmol), DBU (39 µl ; 0,26 mmol) et **92** (770 mg ; 0,13 mmol). Le mélange est agité une nuit à température ambiante. Après évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène pour éliminer le C<sub>60</sub>, puis CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-AcOEt 10 : 0,08). Le solide obtenu est dilué dans un minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et précipité dans du méthanol. Un solide marron (478 mg ; 0,07 mmol) est obtenu avec un rendement de 55%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,22 (d, 4H, H15) ; 7,68 (d, 4H, H16) ; 7,59 (d, 4H, H19) ; 7,45 (d, 2H, H30') ; 7,30 (d, 16H, H15'') ; 7,27 (d, 8H, H15') ; 7,12 (d, 4H, H11) ; 7,08 (d, 2H, H34') ; 7,00 (d, 4H, H20) ; 6,95 (d, 2H, H37) ; 6,92 (d, 4H, H10) ; 6,90-6,85 (m, 21H, H14'', H28', H35', H38) ; 6,75 (d, 8H, H14') ; 6,74 (s, 8H, H20') ; 6,71 (d, 4H, H25') ; 6,58 (t, 2H, H23') ; 5,05 (s, 4H, H27') ; 5,00 (s, 16H, H17'') ; 4,91 (s, 16H, H17' et H22') ; 4,51 (t, 4H, H42' et H45) ; 4,39-4,30 (m, 6H, H7 et H32) ; 4,00 (t, 4H, H22) ; 3,94-3,90 (m, H12', H12'', H37' et H40) ; 2,35 (t, 4H, H30) ; 1,89-1,26 (m, H2 à H6, H8, H11', H11'', H23 à H25, H38' à H41', H34, H41 à H44 et chaînes aliphatiques), 0,88 (t, 42H, H1, H1' et H1'').  
Anal. calc. C<sub>443</sub>H<sub>534</sub>O<sub>52</sub> (6691,06) : C, 79,52 ; H, 8,04 ; trouvé : C, 79,47 ; H, 8,11.

### Composé 94

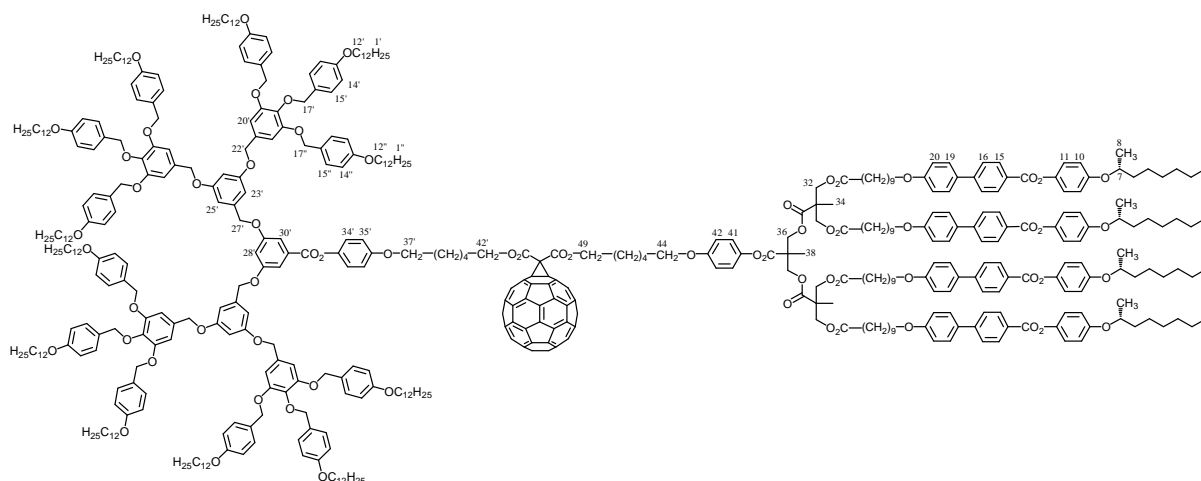


Du DCC (88 mg ; 0,43 mmol), de la 4-PPY (13 mg ; 0,08 mmol), du DPTS (126 mg ; 0,43 mmol), **63** (500 mg ; 0,17 mmol) et **22** (631 mg ; 0,14 mmol) sont dissous dans 40 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé à sec et le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Ether 10 : 0,15). Le solide obtenu est dilué dans un minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et précipité dans du méthanol. Un solide blanc (860 mg ; 0,12 mmol) est obtenu avec un rendement de 82%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,22 (d, 8H, H15) ; 7,67 (d, 8H, H16) ; 7,58 (d, 8H, H19) ; 7,46 (d, 2H, H30') ; 7,30 (d, 16H, H15'') ; 7,26 (d, 8H, H15') ; 7,12 (d, 8H, H11) ; 7,09 (d, 2H, H34') ; 6,99 (d, 8H, H20) ; 6,96-6,85 (m, 31H, H10, H14'', H28', H34', H41 et H42) ; 6,75 (d, 8H, H14') ; 6,73 (s, 4H, H20') ; 6,71 (d, 4H, H25') ; 6,57 (t, 2H, H23') ; 5,05 (s, 4H, H27') ; 4,99 (s, 16H, H17'') ; 4,91 (s, 16H, H17' et H22') ; 4,41 (s, 4H, H36) ; 4,32 (st, 4H, H7) ; 4,27-4,20 (m, 8H, H53) ; 4,15 (t, 4H, H42' et H49) ; 3,99 (t, 8H, H22) ; 3,94-3,89 (m, 28H, H12', H12'', H37' et H44) ; 3,38 (s, 2H, H51) ; 2,28 (t, 8H, H30) ; 1,82-1,26 (m, 373H, H2 à H6, H8, H11', H11'', H23 à H29, H38' à H41', H34, H38, H45 à H48 et chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 48H, H1, H1' et H1'').

Anal. calc. pour C<sub>467</sub>H<sub>644</sub>O<sub>68</sub> (7346,18) : C, 76,35 ; H, 8,84 ; trouvé : C, 76,41 ; H, 8,70.

## Composé 88

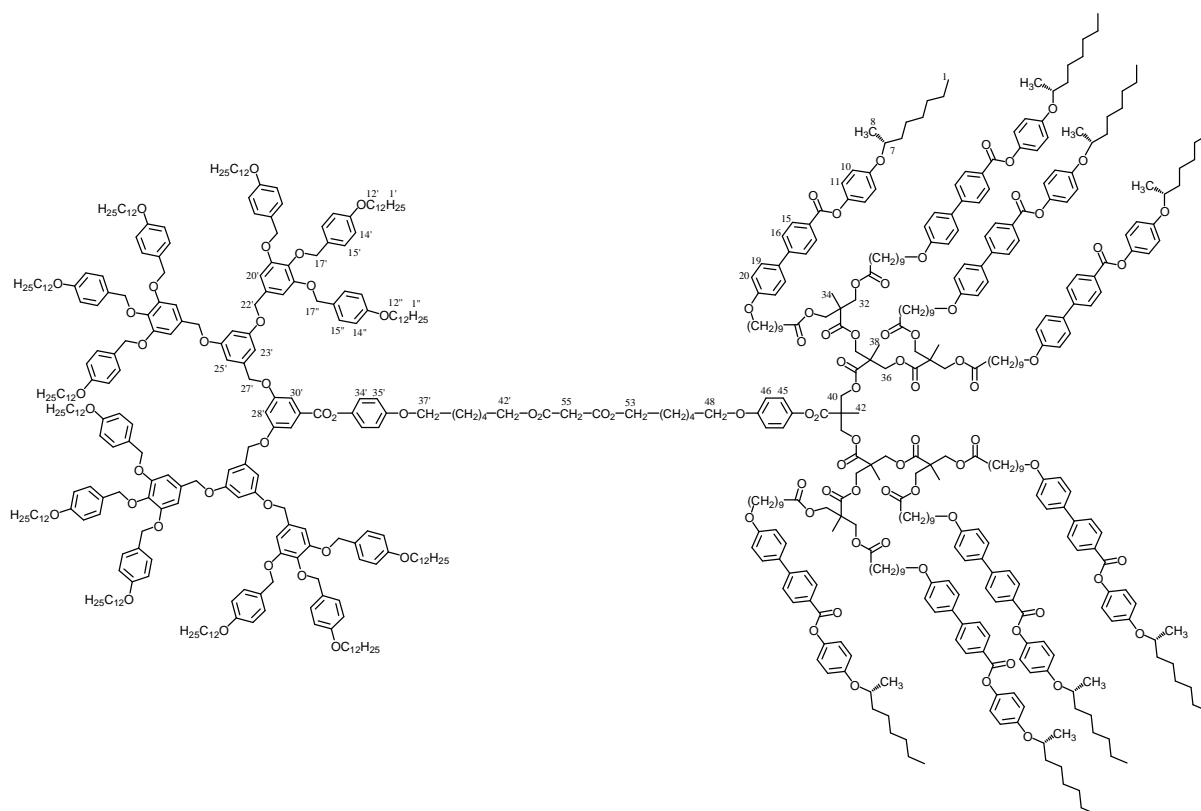


Du C<sub>60</sub> (122 mg ; 0,17 mmol) est dissous dans 250 ml de toluène sec et agité à température ambiante pendant une heure sous atmosphère d'azote. Puis on ajoute I<sub>2</sub> (21 mg ; 0,08 mmol), DBU (26 µl ; 0,17 mmol) et **94** (620 mg ; 0,08 mmol). Le mélange est agité une nuit à température ambiante. Après évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène pour éliminer le C<sub>60</sub>, puis CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-AcOEt 10 : 0,15). Le solide obtenu est dilué dans un minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et précipité dans du méthanol. Un solide marron (308 mg ; 0,04 mmol) est obtenu avec un rendement de 45%.

RMN <sup>1</sup>H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 8,21 (d, 8H, H15) ; 7,67 (d, 8H, H16) ; 7,58 (d, 8H, H19) ; 7,45 (d, 2H, H30') ; 7,30 (d, 16H, H15'') ; 7,26 (d, 8H, H15') ; 7,11 (d, 8H, H11) ; 7,07 (d, 2H, H34') ; 6,99 (d, 8H, H20) ; 6,95-6,85 (m, 31H, H10, H14'', H28', H35', H41 et H42) ; 6,75 (d, 8H, H14') ; 6,73 (s, 4H, H20') ; 6,71 (d, 4H, H25') ; 6,57 (t, 2H, H23') ; 5,05 (s, 4H, H27') ; 4,99 (s, 16H, H17'') ; 4,91 (s, 16H, H17' et H22') ; 4,53-4,93 (m, 4H, H42' et H49) ; 4,41 (s, 4H, H36) ; 4,32 (st, 4H, H7) ; 4,27-4,20 (m, 8H, H53) ; 3,99 (t, 8H, H22) ; 3,94-3,89 (m, 28H, H12', H12'', H37' et H44) ; 2,28 (t, 8H, H30) ; 1,82-1,26 (m, 373H, H2 à H6, H8, H11', H11'', H23 à H29, H38' à H41', H34, H38, H45 à H48 et chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 48H, H1, H1' et H1'').

Anal. calc. pour C<sub>527</sub>H<sub>642</sub>O<sub>68</sub> (8064,83) : C, 78,49 ; H, 8,02 ; trouvé : C, 78,39 ; H, 8,14. (λ<sub>max</sub> en nm (ε en l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 426 (2619), 489 (1520), 688 (186).

## Composé 95

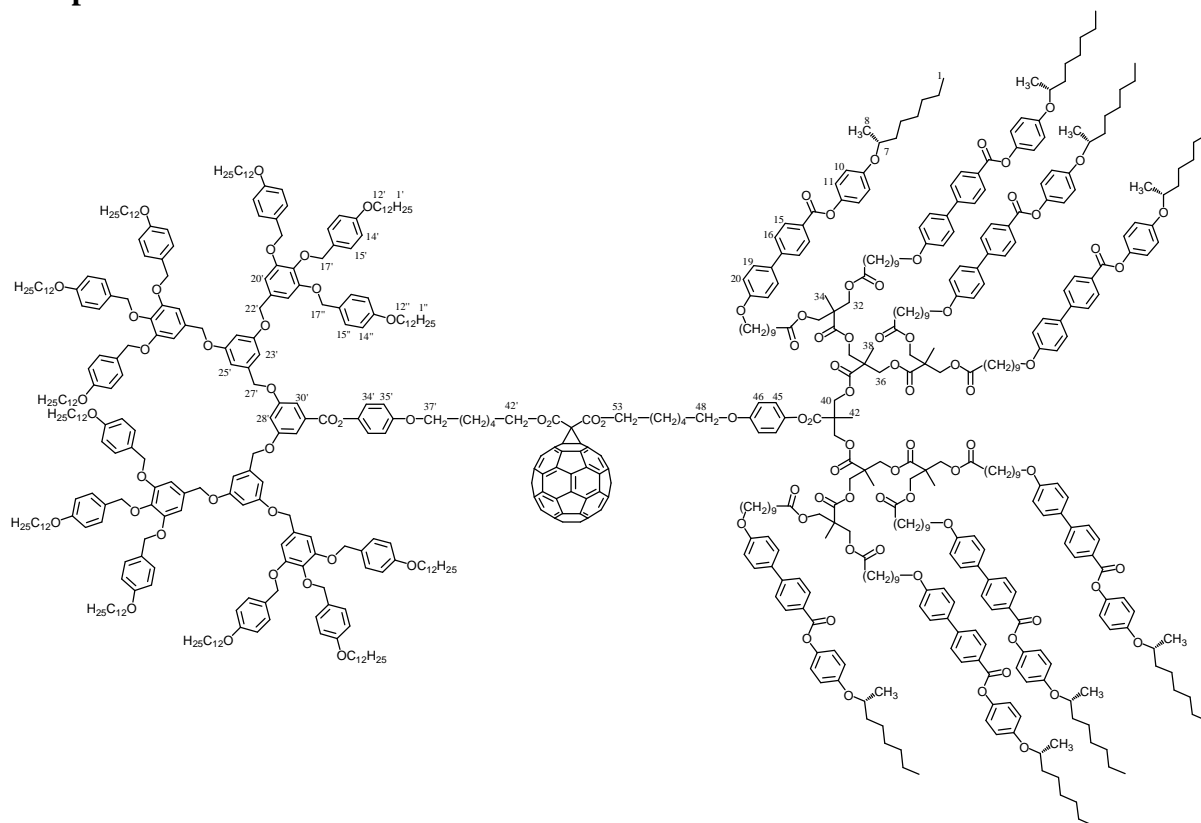


Du DCC (77,27 mg ; 0,38 mmol), de la 4-PPY (11,10 mg ; 0,07 mmol), du DPTS (110 mg ; 0,38 mmol), **23** (983 mg ; 0,22 mmol) et **67** (700 mg ; 0,13 mmol) sont dissous dans 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec. La solution est agitée une nuit à température ambiante sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé et le solide récupéré est purifié par chromatographie sur gel de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Ether 10 : 0,2). Le solide obtenu est dilué dans un minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et précipité dans du méthanol. Un solide blanc (1,06 g ; 0,11 mmol) est obtenu avec un rendement de 84%.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8,20 (d, 16H, H15) ; 7,66 (d, 16H, H16) ; 7,57 (d, 16H, H19) ; 7,46 (d, 2H, H30') ; 7,29 (d, 16H, H15'') ; 7,26 (d, 8H, H15') ; 7,11 (d, 16H, H11) ; 7,08 (d, 2H, H34') ; 6,98 (d, 16H, H20) ; 6,92-6,84 (m, 39H, H10, H14'', H28', H35', H45 et H46) ; 6,74 (d, 8H, H14') ; 6,73 (s, 8H, H20') ; 6,70 (d, 4H, H25') ; 6,56 (t, 2H, H23') ; 5,05 (s, 4H, H27') ; 4,99 (s, 16H, H17'') ; 4,91 (s, 16H, H17' et H22') ; 4,45-4,14 (m, 40H, H7, H32, H36, H40, H42' et H53) ; 3,98 (t, 16H, H22) ; 3,94-3,89 (m, 28H, H12', H12'' H37' et H44) ; 3,37 (s, 2H, H55) ; 2,30 (t, 16H, H30) ; 1,81-1,22 (m, 497H, H2 à H6, H8, H11', H11'', H23 à H29, H34, H38' à H41', H38, H42, H49 à H52 et chaînes aliphatiques) ; 0,91-0,86 (m, 60H, H1, H1' et H1'').

Anal. calc. pour  $\text{C}_{635}\text{H}_{860}\text{O}_{100}$  (10093,72) : C, 75,56; H, 8,59 ; trouvé : C, 75,78 ; H, 8,64.

## Composé 89



Du  $C_{60}$  (85,67 mg ; 0,12 mmol) est dissous dans 250 ml de toluène sec et agité à température ambiante pendant une heure sous atmosphère d'azote. Puis on ajoute  $I_2$  (15,08 mg ; 0,06 mmol), DBU (18  $\mu$ l ; 0,12 mmol) et **95** (600 mg ; 0,06 mmol). Le mélange est agité une nuit à température ambiante. Après évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène pour éliminer le  $C_{60}$ , puis  $CH_2Cl_2$ -AcOEt 10 : 0,2). Le solide obtenu est dilué dans un minimum de  $CH_2Cl_2$  et précipité dans du méthanol. Un solide marron (351 mg ; 0,03 mmol) est obtenu avec un rendement de 55%.

RMN  $^1H$  : ( $\delta$  en ppm, 400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) : 8,21 (d, 16H, H15) ; 7,71 (d, 16H, H16) ; 7,63 (d, 16H, H19) ; 7,47 (d, 2H, H30') ; 7,34 (d, 16H, H15'') ; 7,26 (d, 8H, H15') ; 7,13 (d, 16H, H11) ; 7,10 (d, 2H, H34') ; 7,00 (d, 16H, H20) ; 6,95-6,89 (m, 39H, H10, H14'', H28', H35', H45 et H46) ; 6,79 (s, 8H, H20) ; 6,76 (d, 12H, H14' et H25') ; 6,61 (t, 2H, H23') ; 5,11 (s, 4H, H27') ; 5,01 (s, 16H, H17'') ; 4,98 (s, 8H, H22') ; 4,90 (s, 8H, H22') ; 4,55-4,33 (m, 24H, H7, H36, H40, H42' et H53) ; 4,25-4,18 (m, 16H, H32) ; 4,01 (t, 16H, H22) ; 3,97-3,92 (m, 28H, H12', H12'', H37' et H44) ; 2,33 (t, 16H, H30) ; 1,82-1,25 (m, 489H, H2 à H6, H8, H11', H11'', H23 à H29, H34, H38, H38' à H41, H42, H49 à H52 et chaînes aliphatiques) ; 0,94-0,89 (m, 60H, H1, H1' et H1'').

Anal. calc. pour  $C_{695}H_{858}O_{100}$  (10812,36) : C, 77,20; H, 8,00 ; trouvé : C, 77,08 ; H, 7,96. ( $\lambda_{max}$  en nm ( $\epsilon$  en  $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ),  $CH_2Cl_2$ ) : 426 (2784), 481 (1636), 688 (183).

## 8 Bibliographie

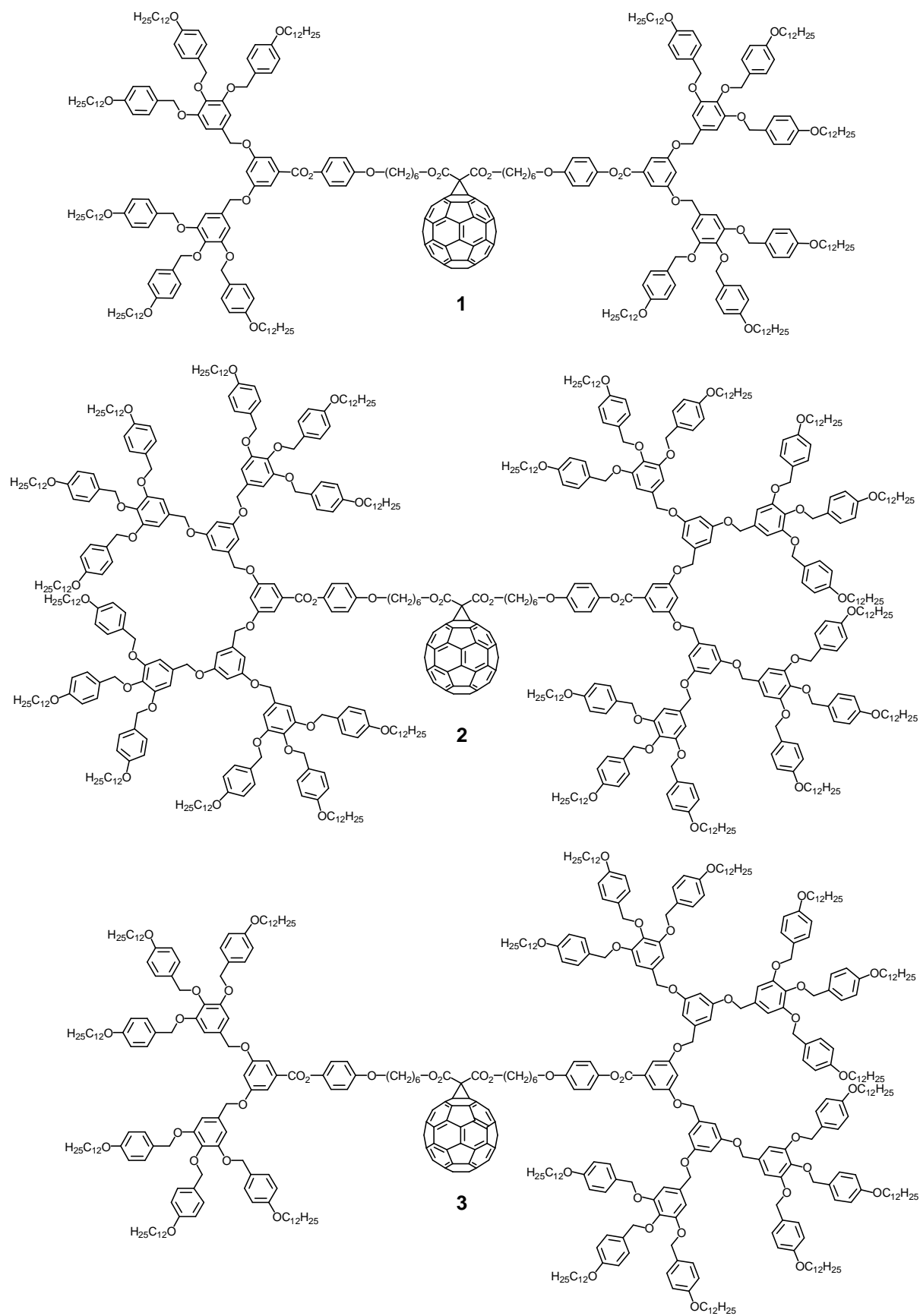
- (1) Reinitzer, F., *Monatsh. Chem.* **1888**, 9, 421.
- (2) Lehmann, O. Z., *Phys. Chem.* **1889**, 4, 462.
- (3) Lehmann, O., *Verhandl.d.Deutschen.Phys.Ges.* **1900**, 16, 1.
- (4) Friedel G., *Ann. de Physique* **1922**, 18, 273.
- (5) de Gennes P.G., H. H. J., *J. Physique-Lett.* **1983**, 44, 351.
- (6) Flory, P. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2718.
- (7) Buhleier, E.; Wehner, W.; Vogtle, F., *Synthesis-Stuttgart* **1978**, 2, 155.
- (8) Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P., *Polymer. J.* **1985**, 17, 117.
- (9) Worner, C.; Mulhaupt, R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32,1306.
- (10) Debrabandervandenbergh, E. M. M.; Meijer, E. W., *Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1308.
- (11) Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638.
- (12) Wooley, K. L.; Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4252.
- (13) Kawaguchi, T.; Walker, K. L.; Wilkins, C. L.; Moore, J. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2159.
- (14) Spindler, R.; Frechet, J. M. J., *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1993**, 8, 913.
- (15) Guo, Y., Sun, Y., Li G., Xu, Y., *Mol. Pharm.* **2004**, 1, 477.
- (16) Kono, K.; Akiyama, H.; Takahashi, T.; Takagishi, T.; Harada, A., *Bioconjugate Chem.* **2005**, 16, 208.
- (17) Haensler, J.; Szoka, F. C., *Bioconjugate Chem.* **1993**, 4, 372.
- (18) Tang, M. X.; Redemann, C. T.; Szoka, F. C., *Bioconjugate Chem.* **1996**, 7, 703.
- (19) Reuter, J. D.; Myc, A.; Hayes, M. M.; Gan, Z. H.; Roy, R.; Qin, D. J.; Yin, R.; Piehler, L. T.; Esfand, R.; Tomalia, D. A.; Baker, J. R., *Bioconjugate Chem.* **1999**, 10, 271.
- (20) Fischer, M.; Vogtle, F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 885.
- (21) Astruc, D.; Chardac, F., *Chem. Rev.* **2001**, 101,2991.
- (22) Oosterom, G. E.; Reek, J. N. H.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1828.
- (23) Valerio, C.; Fillaut, J. L.; Ruiz, J.; Guittard, J.; Blais, J. C.; Astruc, D., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2588.
- (24) Ye, Y. P.; Bloch, S.; Achilefu, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7740.
- (25) Ambade, A. V. S., E. N. ; Thayumanavan, S., *Mol. Pharm.* **2005**, 2, 264.
- (26) Serin, J. M.; Brousmiche, D. W.; Frechet, J. M. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11848.
- (27) Hahn, U.; Gorka, M.; Vogtle, F.; Vicinelli, V.; Ceroni, P.; Maestri, M.; Balzani, V., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3595.
- (28) Adronov, A.; Frechet, J. M. J., *Chem. Commun.* **2000**, 18, 1701.
- (29) Reetz, M. T.; Lohmer, G.; Schwickardi, R., *Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1526.
- (30) Barbera, J.; Marcos, M.; Serrano, J. L., *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1834.
- (31) Marcos, M.; Gimenez, R.; Serrano, J. L.; Donnio, B.; Heinrich, B.; Guillon, D., *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1006.
- (32) Barbera, J.; Donnio, B.; Gimenez, R.; Guillon, D.; Marcos, M.; Omenat, A.; Serrano, J. L., *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2808.
- (33) Donnio, B.; Barbera, J.; Gimenez, R.; Guillon, D.; Marcos, M.; Serrano, J. L., *Macromolecules* **2002**, 35, 370.
- (34) Rueff, J. M.; Barbera, J.; Donnio, B.; Guillon, D.; Marcos, M.; Serrano, J. L., *Macromolecules* **2003**, 36, 8368.
- (35) Precup-Blaga, F. S.; Schenning, A.; Meijer, E. W., *Macromolecules* **2003**, 36, 565.
- (36) Yonetake, K.; Masuko, T.; Morishita, T.; Suzuki, K.; Ueda, M.; Nagahata, R., *Macromolecules* **1999**, 32, 6578.

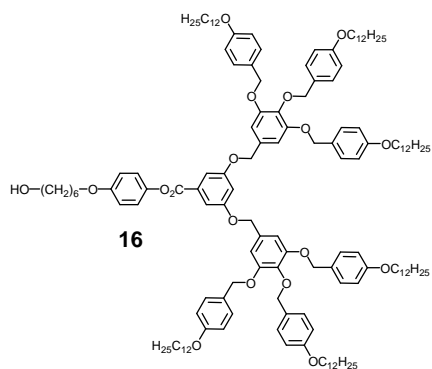
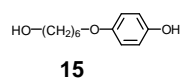
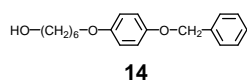
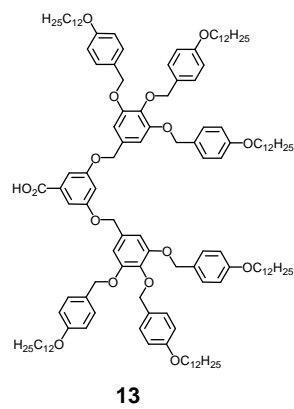
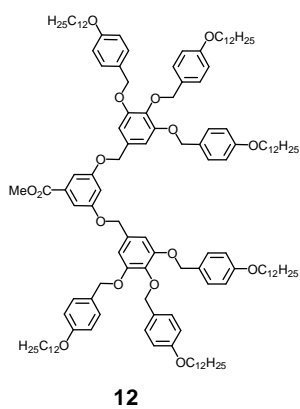
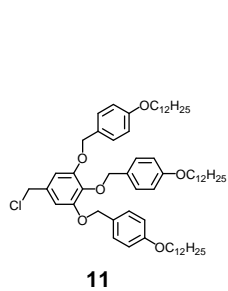
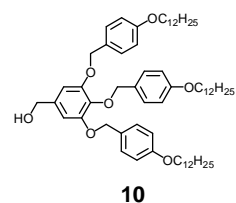
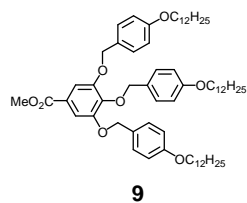
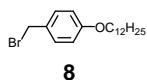
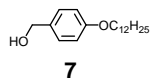
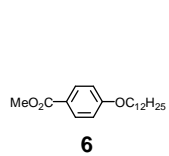
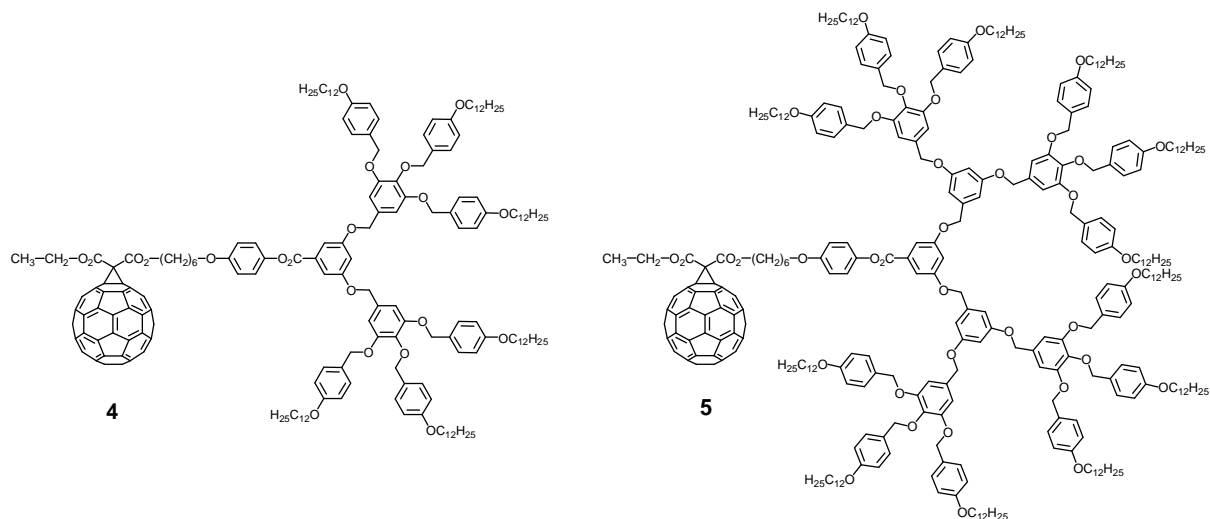
- (37) Martin-Rapun, R.; Marcos, M.; Omenat, A.; Serrano, J. L.; Luckhurst, G. R.; Mainal, A., *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4969.
- (38) Marcos, M.; Martin-Rapun, R.; Serrano, J. L.; Sanchez-Ferrer, A., *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 1604.
- (39) Mehl, G. H.; Elsasser, R.; Goodby, J. W.; Veith, M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, 364, 219.
- (40) Elsasser, R.; Mehl, G. H.; Goodby, J. W.; Veith, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2688.
- (41) Ponomarenko, S. A.; Boiko, N. I.; Shibaev, V. P.; Richardson, R. M.; Whitehouse, I. J.; Rebrov, E. A.; Muzafarov, A. M., *Macromolecules* **2000**, 33, 5549.
- (42) Genson, K. L.; Holzmueller, J.; Leshchiner, I.; Agina, E.; Boiko, N.; Shibaev, V. P.; Tsukruk, V. V., *Macromolecules* **2005**, 38, 8028.
- (43) Balagurusamy, V. S. K.; Ungar, G.; Percec, V.; Johansson, G., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1539.
- (44) Percec, V.; Chu, P. W.; Ungar, G.; Zhou, J. P., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11441.
- (45) Percec, V.; Mitchell, C. M.; Cho, W. D.; Uchida, S.; Glodde, M.; Ungar, G.; Zeng, X. B.; Liu, Y. S.; Balagurusamy, V. S. K.; Heiney, P. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6078.
- (46) Percec, V.; Cho, W. D.; Ungar, G.; Yeardley, D. J. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1302.
- (47) Percec, V.; Ahn, C. H.; Cho, W. D.; Jamieson, A. M.; Kim, J.; Leman, T.; Schmidt, M.; Gerle, M.; Moller, M.; Prokhorova, S. A.; Sheiko, S. S.; Cheng, S. Z. D.; Zhang, A.; Ungar, G.; Yeardley, D. J. P., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8619.
- (48) Percec, V.; Cho, W. D.; Mosier, P. E.; Ungar, G.; Yeardley, D. J. P., **1998**, 120, 11061.
- (49) Baars, M.; Sontjens, S. H. M.; Fischer, H. M.; Peerlings, H. W. I.; Meijer, E. W., *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2456.
- (50) Romagnoli, B.; Hayes, W., *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 767.
- (51) Busson, P.; Ihre, H.; Hult, A., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9070.
- (52) Busson, P.; Ortegren, J.; Ihre, H.; Gedde, U. W.; Hult, A.; Andersson, G., *Macromolecules* **2001**, 34, 1221.
- (53) Busson, P.; Ortegren, J.; Ihre, H.; Gedde, U. W.; Hult, A.; Andersson, G.; Eriksson, A.; Lindgren, M., *Macromolecules* **2002**, 35, 1663.
- (54) Boiko, N.; Zhu, X. M.; Vinokur, R.; Rebrov, E.; Muzafarov, A.; Shibaev, V., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, 352, 777.
- (55) Zhu, X. M.; Boiko, N. I.; Rebrov, E. A.; Muzafarov, A. M.; Kozlovsky, M. V.; Richardson, R. M.; Shibaev, V. P., *Liq. Cryst.* **2001**, 28, 1259.
- (56) Dantlgraber, G.; Baumeister, U.; Diele, S.; Kresse, H.; Luhmann, B.; Lang, H.; Tschierske, C., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14852.
- (57) Serrano, J. L.; Marcos, M.; Martin, R.; Gonzalez, M.; Barbera, J., *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3866.
- (58) Diederich, F.; Whetten, R. L.; Thilgen, C.; Ettl, R.; Chao, I.; Alvarez, M. M., *Science* **1991**, 254, 1768.
- (59) Saunders, M.; Jimenezvazquez, H. A.; Cross, R. J.; Billups, W. E.; Gesenberg, C.; Gonzalez, A.; Luo, W.; Haddon, R. C.; Diederich, F.; Herrmann, A., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9305.
- (60) Liu, S. Z.; Lu, Y. J.; Kappes, M. M.; Ibers, J. A., *Science* **1991**, 254, 408.
- (61) Negri, F.; Orlandi, G.; Zerbetto, F., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2909.
- (62) Ruoff, R. S.; Tse, D. S.; Malhotra, R.; Lorents, D. C., *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 337.
- (63) Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9798.

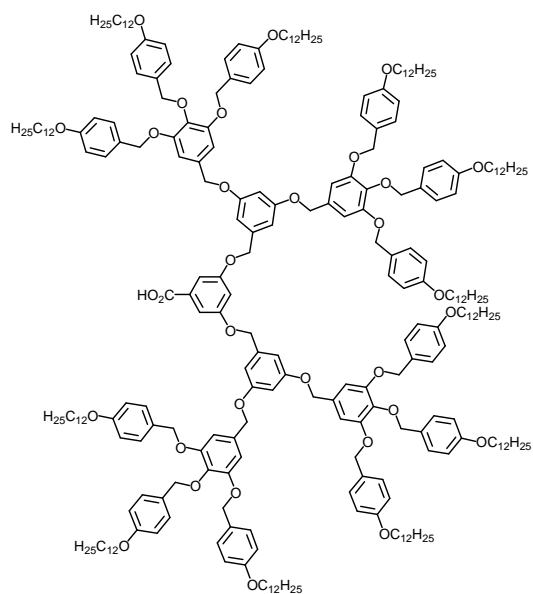
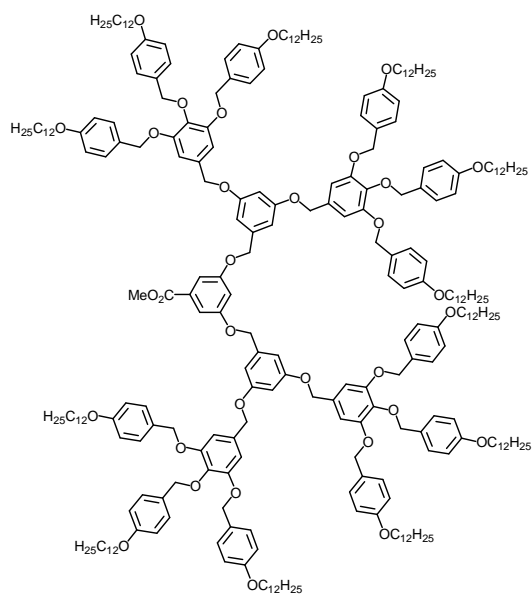
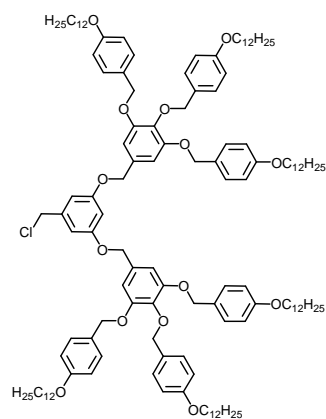
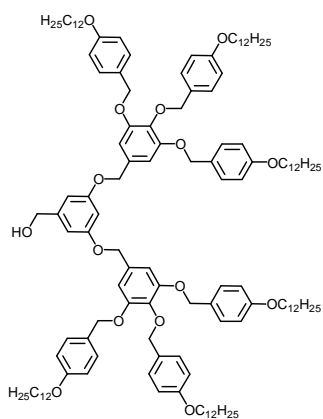
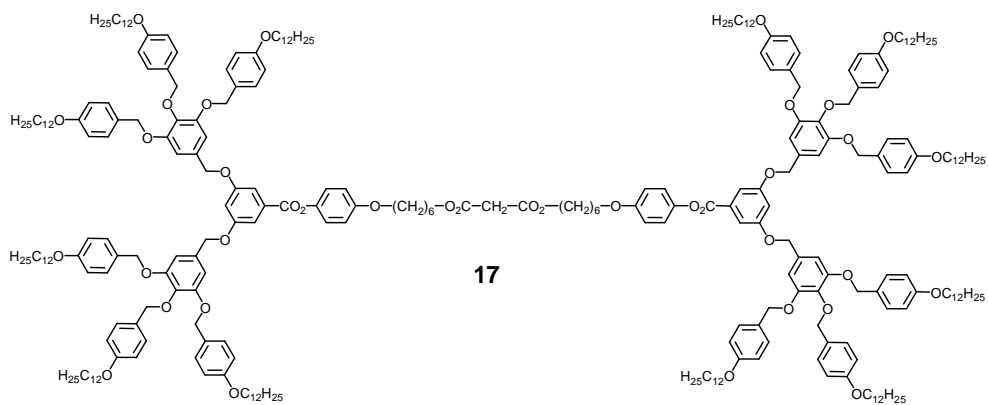
- (64) de la Cruz, P.; Diaz-Ortiz, A.; Garcia, J. J.; Gomez-Escalonilla, M. J.; de la Hoz, A.; Langa, F., *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 1587.
- (65) Prato, M.; Maggini, M., *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 519.
- (66) Prato, M.; Suzuki, T.; Foroudian, H.; Li, Q.; Khemani, K.; Wudl, F.; Leonetti, J.; Little, R. D.; White, T.; Rickborn, B.; Yamago, S.; Nakamura, E., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1594.
- (67) Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; Lepeq, F.; Wudl, F.; Yao, J.; Wilkins, C. L., *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 532.
- (68) Bingel, C., *Chem. Ber.l* **1993**, 126, 1957.
- (69) Hirsch, A., *Synthesis-Stuttgart* **1995**, 8, 895.
- (70) Bianco, A.; Da Ros, T.; Prato, M.; Toniolo, C., *J. Pept. Sci.* **2001**, 7, 208.
- (71) Friedman, S. H.; Decamp, D. L.; Sijbesma, R. P.; Srdanov, G.; Wudl, F.; Kenyon, G. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6506.
- (72) Sijbesma, R.; Srdanov, G.; Wudl, F.; Castoro, J. A.; Wilkins, C.; Friedman, S. H.; Decamp, D. L.; Kenyon, G. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6510.
- (73) Marcorin, G. L.; Da Ros, T.; Castellano, S.; Stefancich, G.; Bonin, I.; Miertus, S.; Prato, M., *Org. Letter.* **2000**, 2, 3955.
- (74) Da Ros, T.; Prato, M., *Chem. Commun.* **1999**, 8, 663.
- (75) Bosi, S.; Da Ros, T.; Spalluto, G.; Prato, M., *Eur. J. Med. Chem.* **2003**, 38, 913.
- (76) Wooley, K. L.; Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J.; Wudl, F.; Srdanov, G.; Shi, S.; Li, C.; Kao, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9836.
- (77) Zhang, S.; Rio, Y.; Cardinali, F.; Bourgoigne, C.; Gallani, J. L.; Nierengarten, J. F., *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 9787.
- (78) Gutierrez-Nava, M.; Accorsi, G.; Masson, P.; Armaroli, N.; Nierengarten, J. F., *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5076.
- (79) Uwe Hahn, J., *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6666.
- (80) Chuard, T.; Deschenaux, R., *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1944.
- (81) Felder, D.; Heinrich, B.; Guillon, D.; Nicoud, J. F.; Nierengarten, J. F., *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3501.
- (82) Sawamura, M.; Kawai, K.; Matsuo, Y.; Kanie, K.; Kato, T.; Nakamura, E., *Nature* **2002**, 419, 702.
- (83) Matsuo, Y.; Muramatsu, A.; Hamasaki, R.; Mizoshita, N.; Kato, T.; Nakamura, E., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 432.
- (84) Bushby, R. J.; Hamley, I. W.; Liu, Q. Y.; Lozman, O. R.; Lydon, J. E., *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 4429.
- (85) Campidelli, S.; Eng, C.; Saez, I. M.; Goodby, J. W.; Deschenaux, R., *Chem. Commun.* **2003**, 13, 1520.
- (86) Saez, I. M.; Goodby, J. W., *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 26.
- (87) Campidelli, S.; Lenoble, J.; Barbera, J.; Paolucci, F.; Marcaccio, M.; Paolucci, D.; Deschenaux, R., *Macromolecules* **2005**, 38, 7915.
- (88) Kimura, M.; Saito, Y.; Ohta, K.; Hanabusa, K.; Shirai, H.; Kobayashi, N., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5274.
- (89) Ma, B.; Bunker, C. E.; Guduru, R.; Zhang, X. F.; Sun, Y. P., *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 5626.
- (90) Dardel, B.; Deschenaux, R.; Even, M.; Serrano, E., *Macromolecules* **1999**, 32, 5193.
- (91) Dardel, B.; Guillon, D.; Heinrich, B.; Deschenaux, R., *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2814.
- (92) Mitsunobu, O., *Synthesis* **1981**, 1.
- (93) Mitsunobu, O.; W. M., Sano, T., *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 94, 679.
- (94) Ihre, H.; Hult, A.; Frechet, J. M. J.; Gitsov, I., *Macromolecules* **1998**, 31, 4061.

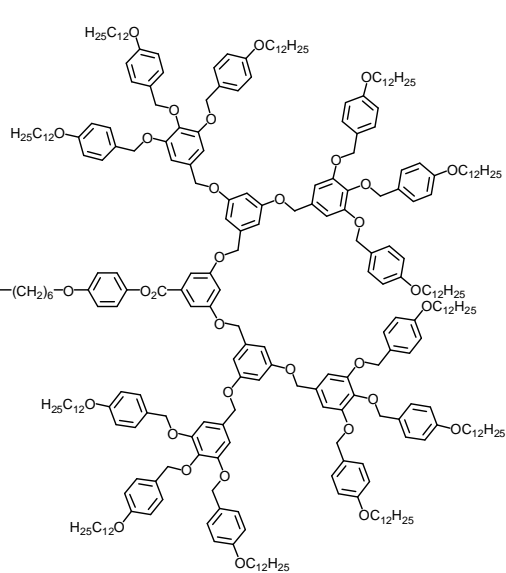
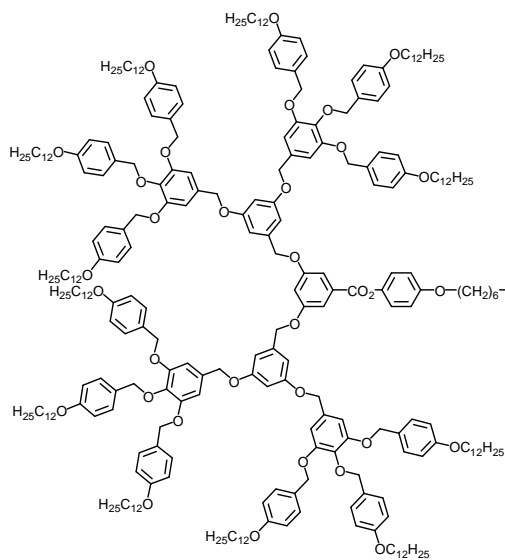
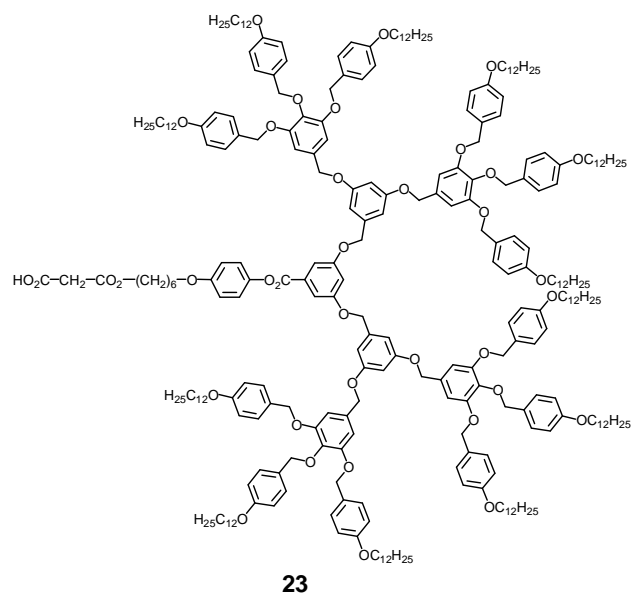
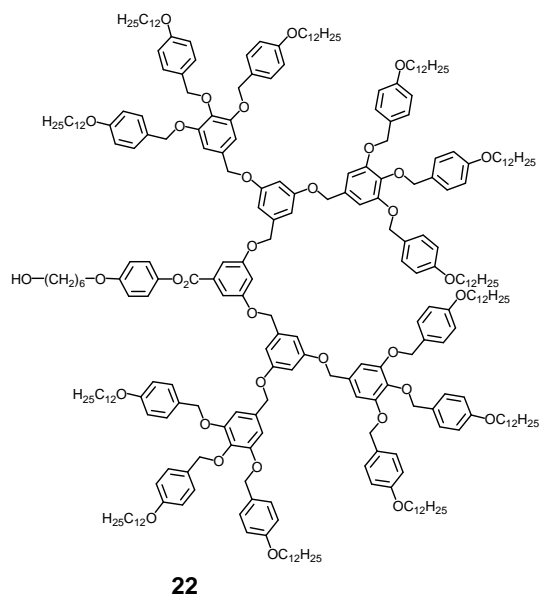
- (95) Jonas, U.; Cardullo, F.; Belik, P.; Diederich, F.; Gugel, A.; Harth, E.; Herrmann, A.; Isaacs, L.; Mullen, K.; Ringsdorf, H.; Thilgen, C.; Uhlmann, P.; Vasella, A.; Waldruff, C. A. A.; Walter, M., *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 243.
- (96) Guillon, D.; Skoulios, A., *Journal De Physique* **1976**, 37, 797.
- (97) Goodby, J. W.; Chin, E.; Leslie, T. M.; Geary, J. M.; Patel, J. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4729.
- (98) Kraus, A.; Mullen, K., *Macromolecules* **1999**, 32, 4214.
- (99) Schmitt, K.; Benecke, C.; Schadt, M.; Funfschilling, J.; Herr, R. P.; Buchecker, R., *Journal De Physique* **1994**, 4, 387.
- (100) Kang, S. K.; Kim, W. S.; Moon, B. H., *Synthesis-Stuttgart* **1985**, 12, 1161.
- (101) Moore, J. S.; Stupp, S. I., *Macromolecules* **1990**, 23, 65.
- (102) Artal, M. C.; Ros, M. B.; Serrano, J. L., *Chem. Mater.* **2001**, 13, 2056.

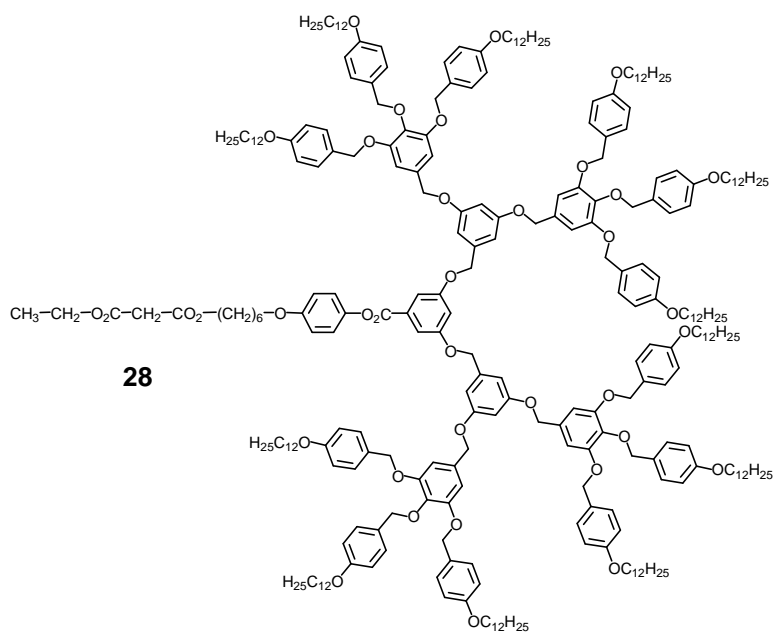
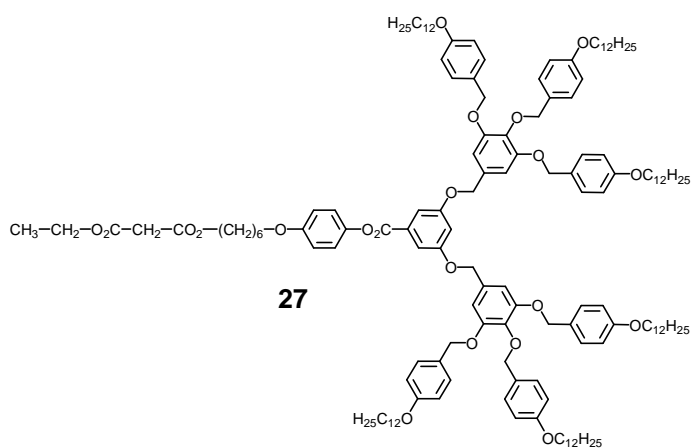
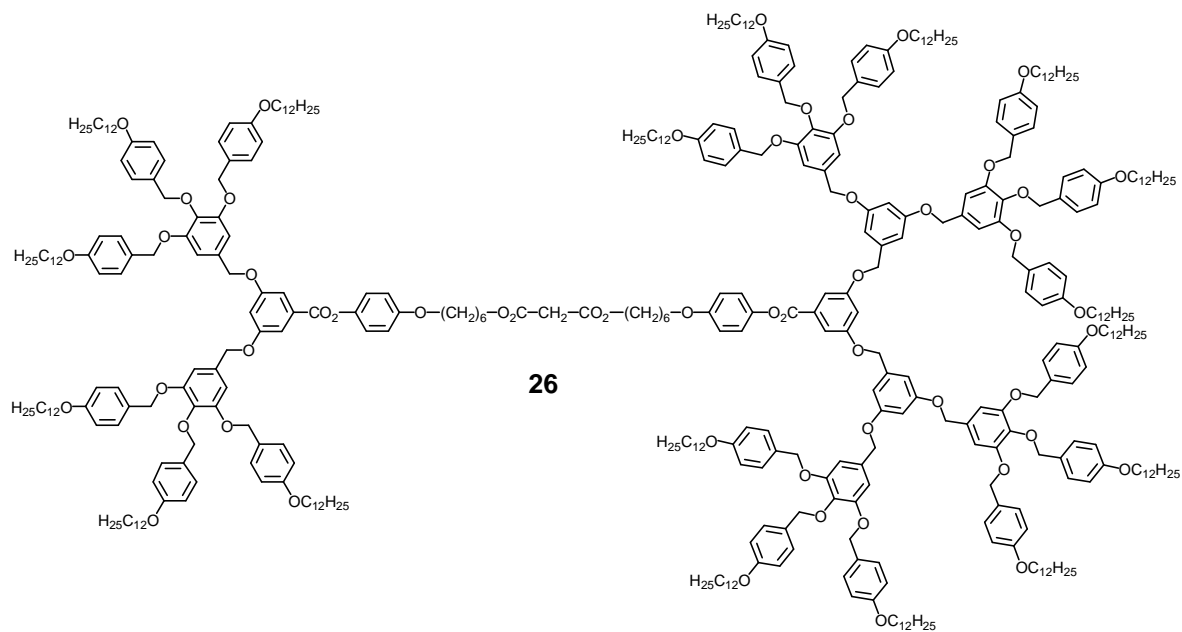
## 9 Annexe

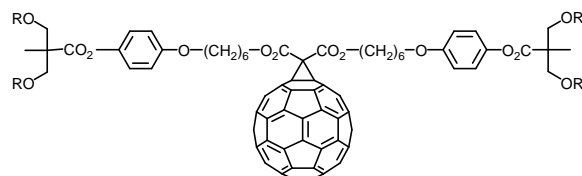




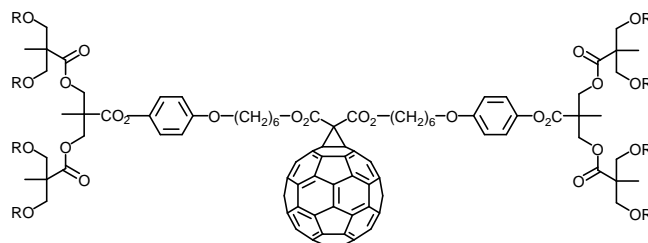




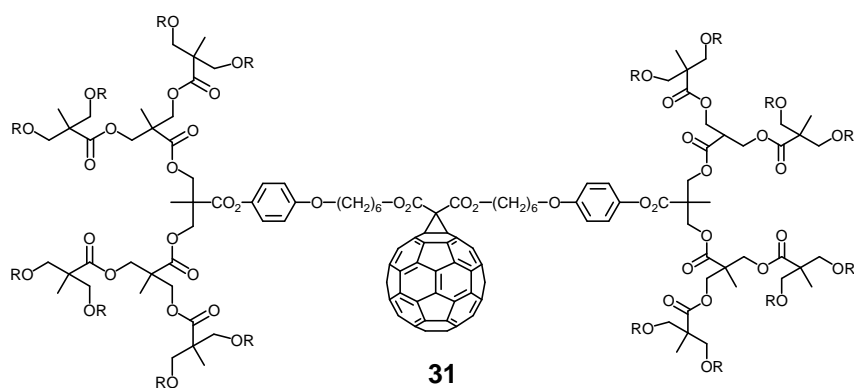




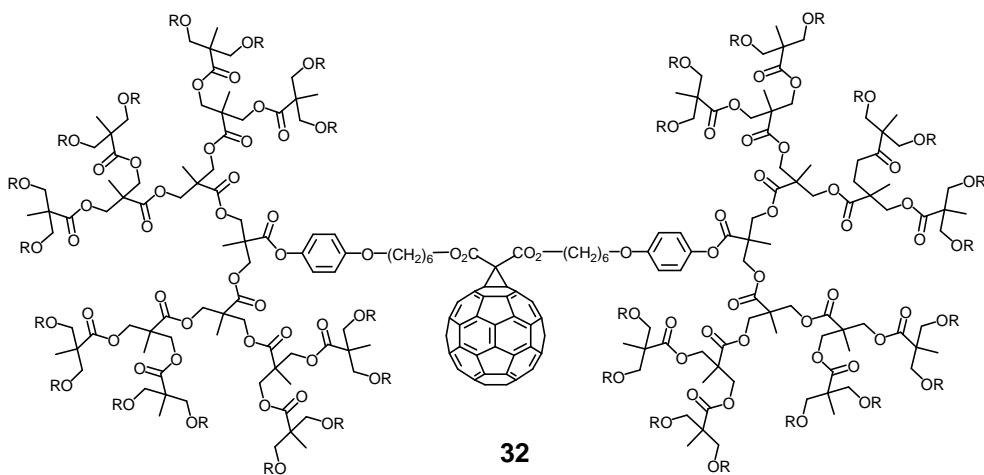
29



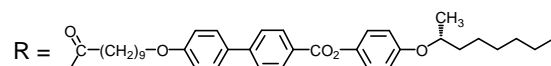
30

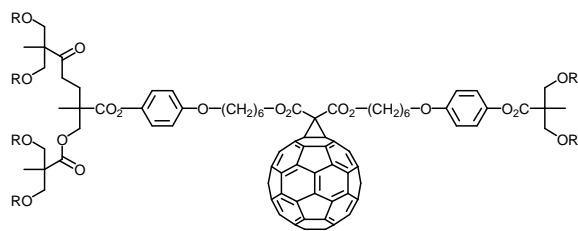


31

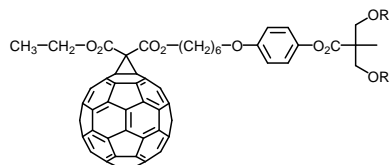


32

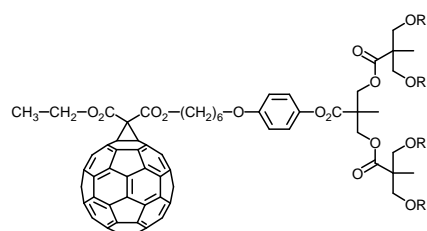




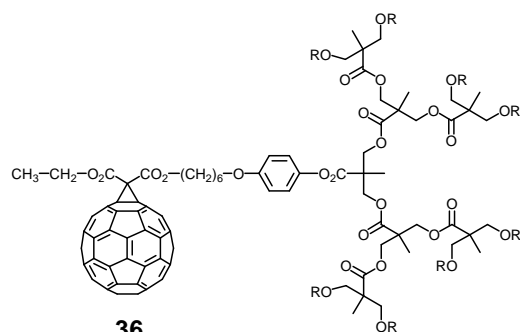
33



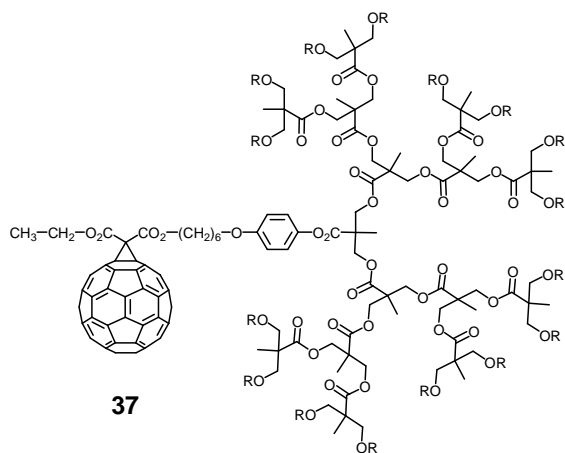
34



35



36



37

