

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

**Fullerène fonctionnalisé par des dendrimères
liquides-cristallins : synthèses, propriétés et
organisations supramoléculaires**

Thèse présentée à la faculté des sciences par

Stéphane CAMPIDELLI

Chimiste diplômé de l'Université d'Aix-Marseille III
pour l'obtention du titre de docteur ès sciences

Institut de Chimie
Université de Neuchâtel

Novembre 2003

IMPRIMATUR POUR LA THESE

**Fullerène fonctionnalisé par des
dendrimères liquides cristallins:
synthèse, propriétés et organisation
supramoléculaire**

M. Stéphane CAMPIDELLI

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 et D. Guillon (Strasbourg F)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 2 décembre 2003

La doyenne:



Martine Rahier

Remerciements

Ce travail a été effectué sous la direction du Prof. Robert Deschenaux entre avril 2000 et novembre 2003 à l'institut de chimie de Neuchâtel.

J'aimerais remercier le Prof. Robert Deschenaux, mon directeur de thèse, pour m'avoir offert l'opportunité de travailler dans son groupe. Je tiens à le remercier également pour sa disponibilité et surtout pour la confiance qu'il m'a accordée, ainsi que pour m'avoir permis de faire connaissance avec les personnes avec qui nous avons collaboré. J'espère avoir encore, avec lui, dans l'avenir, beaucoup de discussions professionnelles et non professionnelles !

Je remercie le Dr. Daniel Guillon et le Prof. Reinhard Neier d'avoir accepté d'être membre de mon jury de thèse et d'avoir pris du temps pour lire mon manuscrit.

Je remercie le Dr. Bertrand Donnio du Groupe des Matériaux Organiques à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg ainsi que le Prof. Joaquín Barberá de l'université de Saragosse pour les mesures de diffraction des rayons X effectuées sur mes produits.

Je souhaite également remercier le Dr. Jean-François Nierengarten, le Dr. Nicola Armaroli, le Dr. Dirk Guldi, le Prof. Francesco Paolucci, le Prof. Maurizio Prato, le Prof. Andreas Hirsch, le Prof. Fernando Langa, le Prof. John W. Goodby ainsi que leur collaborateurs pour les analyses complémentaires qu'ils ont réalisées ainsi que pour les produits qu'ils nous ont fournis.

Je remercie l'ensemble des mes collègues du groupe : Marjorie pour la relecture de cette thèse, Natacha, Julie, Fred, Blaise, Philippe, Emmanuel, David, Anton, ainsi que tous ceux qui ont permis que ce travail s'effectue dans une bonne ambiance. Un grand merci à Julie et Carine qui ont participé à cette thèse pendant leur travail de diplôme.

Un grand merci à Alice et Camille qui m'apportent beaucoup de joie chaque jour et qui m'ont supporté pendant la rédaction.

Et enfin un merci à Thierry et Mireille pour le support technique.

Liste des abréviations

4-ppy	4-pyrrolidinopyridine
18C6	18-crown-6
ΔG	Variation d'enthalpie libre
ΔH	Variation d'enthalpie
ε	Coefficient d'extinction molaire
λ	Longueur d'onde
Anal.	Analyse élémentaire
Bn	Benzyle
Calc.	Calculé
CC	Chromatographie sur colonne
Col	Colonnaire
Col _h	Colonnaire hexagonale
Col _{hr}	Colonnaire pseudo-hexagonale
Col _{ob}	Colonnaire oblique
Col _r	Colonnaire rectangulaire
Cr	Solide
Cub	Cubique
<i>d</i>	Distance interlamellaire
DAB	Diaminobutane (abréviation pour le dendrimère polypropylèneimine)
DBU	1,8-diazabicyclo[5,4,0]undéc-7-ène
DCC	<i>N,N'</i> -dicyclohexylcarbodiimide
DMF	<i>N,N</i> -diméthylformamide
<i>d</i> ₈ -DMSO	Diméthylsulfoxyde- <i>d</i> ₈
DPTS	<i>p</i> -toluènesulfonate de diméthylaminopyridinium
DSC	Differential scanning calorimetry
DTBP	2,6-di- <i>tert</i> -butylpyridine
$E_{1/2}$	Potentiel de demi-vague
EDC	1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthylcarbodiimide
EtOH	Ethanol
ESI	Electrospray ionisation
G	Solide semi-cristallin
G1	Première génération
G2	Deuxième génération
G3	Troisième génération
G4	Quatrième génération
GPC	Chromatographie par perméation de gel
HOBT	1-hydroxybenzotriazole
I	Liquide isotrope
IR	Indice de réfraction
ISC	Croisement intersystème
ITO	Indium tin oxyde (oxyde d'indium et d'étain)
<i>L</i>	Longueur moléculaire
M	Mésophase non identifiée
Me	Méthyle
MeOH	Méthanol
M_n	Nombre moyen de masse moléculaire
M_w	Masse moléculaire moyenne

N	Nématique
N*	Nématique chiral (cholestérique)
N _{Col}	Nématique colonnaire
N _D	Nématique discotique
OPV	Oligo-phénylènevinylène
PAMAM	Polyamidoamine
PEDOT:PSS	poly(éthylène dioxythiophène) dopé avec du polystyrène acide sulfonique
POM	Polarized optical microscopy
RMN	Résonance magnétique nucléaire
S _A	Smectique A
SAM	Self assembled monolayer (monocouche auto-assemblée)
S _C	Smectique C
S _C *	Smectique C chiral
SEC	Chromatographie par exclusion stérique
T. A.	Température ambiante
TBAH	Hydroxyde de tétrabutylammonium
TBDMS	<i>tert</i> -butyldiméthylsilyle
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butyle
TFA	Acide trifluoroacétique
T _g	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
TTF	Tétrathiafulvalène
UV-Vis.	UV-Visible

1	Introduction	3
1.1	Les cristaux liquides	4
1.1.1	Historique	4
1.1.2	Les phases liquides-cristallines	4
1.1.2.1	<i>Les phases constituées par des molécules calamitiques</i>	5
1.1.2.2	<i>Les phases constituées par des molécules discotiques</i>	5
1.1.2.3	<i>Les phases chirales</i>	6
1.2	Les dendrimères	7
1.2.1	Historique	7
1.2.2	Applications des dendrimères	8
1.2.3	Les dendrimères liquides-cristallins	9
1.2.3.1	<i>Dendrimères à unités mésogènes terminales</i>	9
1.2.3.2	<i>Dendrimères de Percec</i>	12
1.2.4	Conclusion	15
1.3	Le fullerène	15
1.3.1	Généralités	15
1.3.2	Les dendrimères contenant du fullerène	16
1.3.3	Les fullerènes mésomorphes	19
1.3.4	Les fulléropyrrolidines	23
1.3.5	Conclusion	28
2	But du travail	29
3	Fulléropyrrolidines contenant des dendrimères cyanobiphényles mésomorphes	31
3.1	Introduction	32
3.2	Synthèses	33
3.2.1	Dendrimères de la première à la quatrième génération	33
3.2.2	Variations autour de la deuxième génération	39
3.2.3	Analyses	40
3.3	Propriétés mésomorphes	42
3.4	Organisation supramoléculaire	45
3.5	Electrochimie	48
3.6	Conclusion	51
4	Fulléropyrrolidines mésomorphes contenant des groupes oligophénylènevinylènes : vers une application dans le photovoltaïque	52
4.1	Introduction	53
4.2	Synthèses	53
4.2.1	Analyses	54
4.3	Propriétés mésomorphes	56
4.4	Organisation supramoléculaire	58
4.5	Propriétés photophysiques et photovoltaïques	59
4.6	Conclusion	60
5	Fulléropyrrolidines contenant des dendrons cyanobiphényles et polybenzyléthers	61
5.1	Introduction	62
5.2	Synthèses et caractérisations	65
5.2.1	Synthèse du dendron de Percec de deuxième génération.	65

5.2.2	Synthèse des fulléropyrrolidines contenant un dendrimère de Percec de deuxième génération.	66
5.2.3	Synthèse du dendron de Percec de troisième génération.	67
5.2.4	Synthèse des fulléropyrrolidines contenant un dendrimère de Percec de troisième génération.	69
5.2.5	Analyses	71
5.2.5.1	<i>Spectroscopie RMN</i>	71
5.2.5.2	<i>Spectroscopie UV-Vis.</i>	74
5.2.5.3	<i>Analyse par SEC</i>	75
5.3	Propriétés mésomorphes	76
5.4	Etudes des fulléropyrrolidines par diffraction des rayons X	82
5.4.1	Fulléropyrrolidines présentant des phases smectiques	82
5.4.2	Fulléropyrrolidines présentant des phases colonnaires	86
5.5	Organisation supramoléculaire	89
5.5.1	Fulléropyrrolidines présentant des phases smectiques	89
5.5.2	Fulléropyrrolidines présentant des phases colonnaires	92
5.5.2.1	<i>Premier modèle</i>	92
5.5.2.2	<i>Second modèle</i>	94
5.6	Conclusion	97
6	Méthanofullerènes et fulléropyrrolidines contenant des mésogènes chiraux	98
6.1	Introduction	99
6.2	Synthèses	102
6.2.1	Synthèse du mésogène	102
6.2.2	Synthèse des méthanofullerènes	103
6.2.3	Synthèse des fulléropyrrolidines	106
6.3	Analyses	108
6.4	Propriétés mésomorphes	109
6.5	Organisation supramoléculaire	112
6.6	Conclusion	113
7	Etudes diverses	114
7.1	Introduction	115
7.2	Propriétés mésomorphes des composés 90 à 96	117
7.3	Etude du composé 89	121
7.3.1	Synthèse	121
7.3.2	Propriétés mésomorphes	122
7.3.3	Organisation supramoléculaire	123
7.3.4	Electrochimie	124
7.3.5	Photophysique	124
7.4	Conclusion	129
8	Conclusion et perspectives	130
9	Partie expérimentale	134
9.1	Réactifs, gaz et solvants	135
9.2	Techniques expérimentales	136
9.3	Synthèses	138
10	Bibliographie	195
11	Annexe	203

1 Introduction

1.1 Les cristaux liquides

1.1.1 Historique

En plus des trois états de la matière que nous avons l'habitude de rencontrer : solide, liquide et gazeux, il existe des produits qui possèdent une phase entre l'état solide et l'état liquide. Cet état est l'état liquide-cristallin et les composés qui présentent ces phases sont appelés cristaux liquides.

C'est en 1888 que le botaniste autrichien Friederich Reinitzer¹ rapporte pour la première fois le comportement étrange du benzoate de cholestéryle. Ce composé présente en effet deux points de fusion, le premier à 145,5°C qui conduit à un liquide opaque et le second à 178,5°C qui amène à l'état liquide à proprement parler. Reinitzer, qui connaissait les travaux du physicien allemand Otto Lehmann sur la cristallisation lui envoya un échantillon de benzoate de cholestéryle. Lehmann, qui avait mis au point un microscope à lumière polarisée avec lequel il pouvait contrôler la température, observa la phase opaque et démontra que celle-ci présentait une texture uniforme. Remarquant que le composé possédait à la fois la fluidité des liquides et la biréfringence des solides, il proposa de le nommer cristal liquide.²

Les recherches et les découvertes sur les cristaux liquides se sont alors succédées mais c'est seulement depuis ces trente dernières années que ces derniers ont trouvé de nombreuses applications dans notre vie courante et notamment pour l'affichage : montres, jeux vidéos, écrans TV et d'ordinateurs, téléphones portables...

Le terme « cristal liquide » permet de regrouper les matériaux qui présentent une mésophase (phase liquide-cristalline). Il existe deux types de cristaux liquides : les lyotropes et les thermotropes.

- Les lyotropes sont des molécules amphiphiles qui possèdent un groupement hydrophile à une extrémité et un groupement hydrophobe à l'autre extrémité. Ils forment des mésophases par dissolution dans un solvant approprié à une concentration donnée.
- Les thermotropes sont des cristaux liquides qui présentent une phase stable dans un intervalle de températures ; ils forment donc des mésophases par chauffage. Les molécules formant ces phases peuvent être calamitiques ou discotiques.

Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons seulement aux cristaux liquides thermotropes.

1.1.2 Les phases liquides-cristallines

L'état cristallin est caractérisé par un ordre tridimensionnel. Les molécules qui composent le cristal ont une position précise et une orientation bien définie. Dans l'état liquide toute notion d'ordre est perdue et les molécules peuvent se déplacer dans toutes les directions de l'espace, l'état liquide est appelé état isotrope.

Les cristaux liquides sont des composés qui combinent à la fois certaines propriétés de l'état solide et de l'état liquide. Ils présentent des mésophases que l'on peut caractériser et classer selon le degré d'organisation des molécules.

1.1.2.1 Les phases constituées par des molécules calamitiques

Les molécules calamitiques ont une forme allongée. Les phases formées par ces molécules sont subdivisées en deux groupes : les phases nématiques et smectiques. La phase nématique (N) est la moins ordonnée : dans une telle phase, il n'existe pas d'ordre à courte distance mais les molécules sont alignées en moyenne selon une direction privilégiée appelée directeur. Les phases smectiques (S), quant à elles, se caractérisent par un arrangement en couches ou lamelles, on parle alors de phases lamellaires. Il existe plusieurs types de phases smectiques (smectique A, B, C, etc...), chacune se caractérise par l'organisation des molécules les unes par rapport aux autres à l'intérieur des couches. Dans la phase smectique A (S_A), les molécules sont arrangées perpendiculairement au plan des couches. Il n'y a pas d'ordre particulier à l'intérieur des couches, les molécules sont simplement orientées selon la direction préférentielle. Dans la phase smectique C (S_C), les molécules sont inclinées d'un angle Ψ par rapport à la normale aux couches (Figure 1.1).

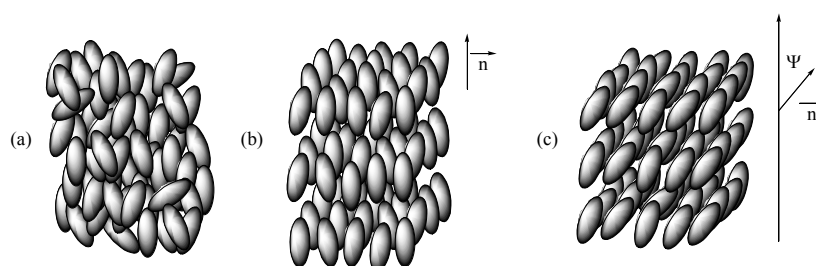


Figure 1.1 Représentation schématique d'une phase nématique (a), smectique A (b) et smectique C (c).

1.1.2.2 Les phases constituées par des molécules discotiques

Les molécules discotiques ont une forme de disque. Les phases formées par ces molécules sont subdivisées en deux groupes : les phases nématiques et colonnaires. Dans la phase nématique discotique (N_D), les molécules ont un arrangement similaire à celui rencontré dans le cas des molécules calamitiques. Les phases colonnaires résultent de l'empilement des molécules en colonne. Ces colonnes forment un réseau bidimensionnel donnant naissance à plusieurs types d'arrangement : colonnaire hexagonale (Col_h), rectangulaire (Col_r) ou oblique (Col_{ob}) (Figure 1.2). Il est à noter que les colonnes peuvent aussi donner naissance à des phases nématiques (N_{col}).

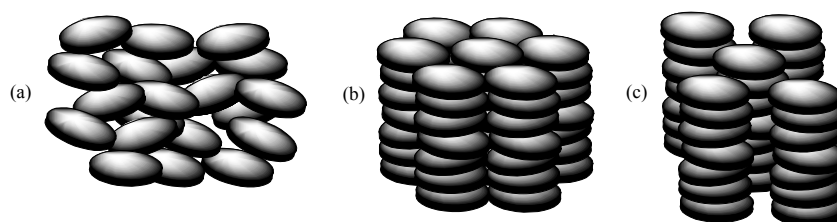


Figure 1.2 Représentation schématique d'une phase nématique discotique (a), colonnaire hexagonale (b) et colonnaire rectangulaire (c).

1.1.2.3 Les phases chirales

Dans certaines phases liquides-cristallines, la chiralité des molécules induit une chiralité macroscopique. Les molécules s'organisent dans une structure chirale en forme d'hélice. Cette structure a la propriété de réfléchir sélectivement la lumière de longueur d'onde égale au pas de l'hélice.

Une phase nématique chirale ou cholestérique (N^*) peut être vue comme la superposition de fines couches nématiques. Chaque couche est décalée par rapport à la précédente de sorte que les vecteurs directeurs des couches successives forment une hélice continue (Figure 1.3).

Dans une phase smectique C chirale (S_C^*) les molécules s'arrangent dans chaque couche comme dans une S_C classique. La différence est que les vecteurs directeurs de deux couches successives ne sont pas colinéaires mais présentent un léger angle (Figure 1.3). Les phases S_C^* présentent en outre des propriétés ferroélectriques.

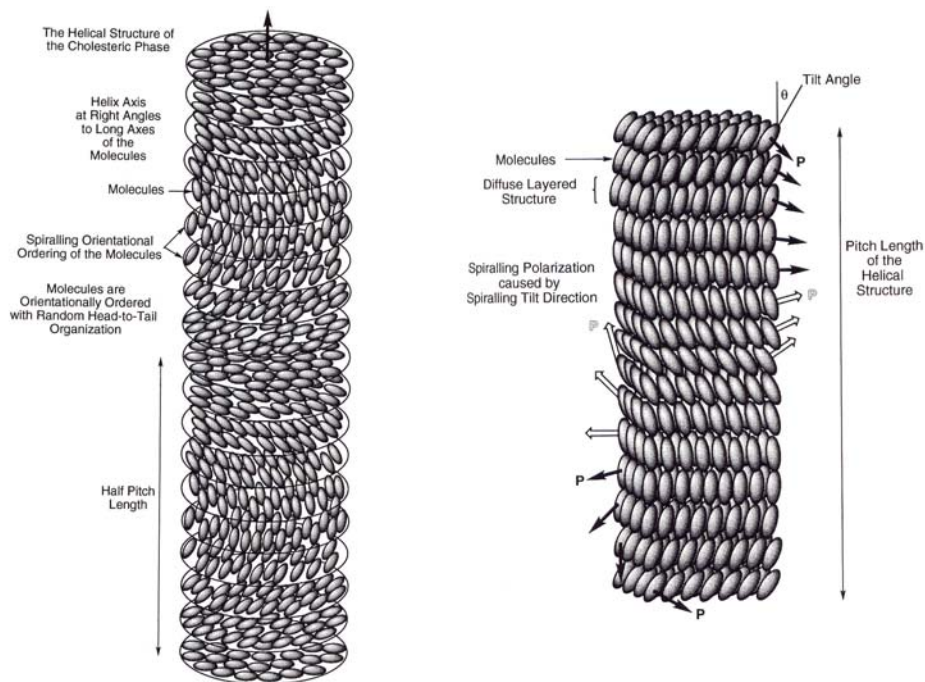


Figure 1.3 Représentation de la structure hélicoïdale d'une phase N^* (à gauche) et d'une phase S_C^* (à droite).

Enfin, il existe des phases chirales dites « frustrées » :

- Les phases bleues (*blue phase*, BP) peuvent apparaître entre une phase cholestérique et l'isotropisation, elles présentent une structure complexe à double torsion. Plusieurs types de phases bleues BPI, BPII et BPIII sont connus.
- Les phases à torsion de joint de grains (*twist-grain boundary*, TGB) sont des phases smectiques « frustrées », elles peuvent apparaître entre une phase smectique et cholestérique ou entre une phase smectique et l'isotropisation. Les TGBA, par

exemple, ont été décrites pour la première fois par Goodby et *al.*³ La structure de la phase peut être vue comme la superposition de blocs S_A , chaque bloc étant décalé d'un léger angle par rapport au précédent.

1.2 Les dendrimères

1.2.1 Historique

Depuis l'origine de la chimie des polymères jusqu'à ces vingt dernières années, ce sont la synthèse et la caractérisation des polymères linéaires qui ont attiré le plus d'attention. Bien que les interactions moléculaires entre les chaînes polymériques entraînent une structure tridimensionnelle, la construction de ces chaînes est un procédé strictement unidimensionnel.

Les dendrimères⁴⁻⁶ sont des macromolécules tridimensionnelles régulières et hautement ramifiées avec des points de jonction sur chaque monomère. A haute génération, les dendrimères adoptent une structure globulaire. Ils sont caractérisés par la présence d'un grand nombre de groupes fonctionnels sur la surface qui vont influencer sur les propriétés. Ils sont aussi caractérisés par la présence de cavités internes et par un cœur qui porte ou non des groupes fonctionnels (Figure 1.4).

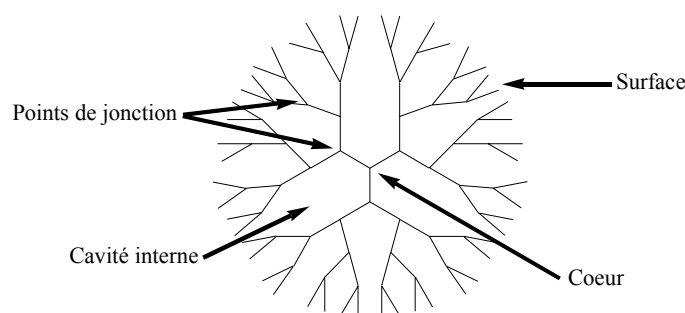


Figure 1.4 Représentation schématique d'un dendrimère

Contrairement aux polymères classiques, la croissance d'un dendrimère est limitée.⁷ Alors que le nombre de sites réactionnels augmente exponentiellement avec les générations, le volume disponible n'augmente qu'en r^3 . Cette contrainte stérique force le dendrimère à adopter une conformation sphérique à mesure que sa taille augmente.

Historiquement, c'est Flory, il y a cinquante ans environ, qui fut l'un des premiers à examiner le rôle potentiel d'unités branchées dans l'architecture macromoléculaire,⁸ mais ce n'est qu'en 1978 que Vögtle et *al.*⁹ préparent des amines ramifiées via une synthèse en cascade. La synthèse du dendrimère s'arrête malheureusement à la deuxième génération à cause de la formation de sous produits et du faible rendement de l'étape de réduction de la fonction nitrile. Les premières structures dendritiques à avoir réellement attiré l'attention sont les dendrimères polyamidoamine (PAMAM) de Tomalia¹⁰ et les "arborol" de Newkome.¹¹ Un peu plus tard, et à partir du travail original de Vögtle, la synthèse d'un dendrimère polypropylène imine (DAB) a été reportée par Mülhaupt¹² et par Meijer.¹³ Ces premiers dendrimères ont été synthétisés selon une méthode divergente.¹⁴ Cette méthode permet de construire le dendrimère couche après couche à partir du cœur mais elle conduit souvent à des défauts sur la surface du dendrimère. En effet, lorsque la génération augmente, le nombre de

sites réactifs augmente très vite et la possibilité d'observer des défauts dans la structure devient considérable.¹⁵

En 1990, Hawker et Fréchet¹⁶ introduisent l'approche convergente pour la fabrication des dendrimères. Ils réalisent la synthèse de polybenzyléthers jusqu'à la sixième génération. La méthode convergente⁶ tire partie de la nature symétrique des dendrimères. La synthèse commence par la périphérie et progresse vers ce qui va devenir l'intérieur du dendrimère. Les fragments dendritiques appelés dendrons ainsi obtenus sont ensuite greffés sur le cœur. Cette méthode permet de diminuer le risque de réactions incomplètes car le nombre de fonctions réactives mises en jeu à chaque étape est moins important que dans le cas de la synthèse divergente. Cependant l'accroissement du dendrimère va être limité par l'encombrement stérique du point focal du dendron.

1.2.2 Applications des dendrimères

Grâce à leur structure et à leurs propriétés étonnantes, les dendrimères ont trouvé de nombreuses applications, notamment dans le domaine médical où des dendrimères contenant du gadolinium (III) ont été utilisés comme agent de contraste en imagerie par résonance magnétique (IRM).¹⁷ Les études ont montré que l'utilisation d'un complexe de gadolinium de faible masse moléculaire a le désavantage suivant : après injection intraveineuse, le produit se diffuse hors du système circulatoire. Pour prévenir ce problème, des complexes de Gd(III) ont été attachés à des substrats plus gros tels que l'albumine ou des polymères polylysines. Cependant, ces composés présentent une mauvaise élimination au niveau des reins. Plusieurs groupes de recherche se sont donc intéressés à l'utilisation de dendrimères et notamment l'équipe de Schering AG qui a développé un dendrimère polylysine contenant 24 ions gadolinium.¹⁸ Les tests effectués sur l'animal ont montré un bon temps de rétention dans le système vasculaire et une élimination quantitative au niveau rénal.

Dans le domaine médical, les dendrimères ont aussi été utilisés comme amplificateur de réponse immunitaire¹⁹ ou dans le traitement du cancer par thérapie par capture de neutron par le bore.²⁰ Des dendrimères de type PAMAM ont même été testés en tant que vecteur pour la transfection de gènes alors que cette technique fait appel d'habitude à des virus ou à des liposomes.²¹

L'emploi de dendrimères en catalyse semble être un champ de recherche très prometteur.²² En effet, à cause de leur dimension nanoscopique et de leur solubilité, ils se trouvent à la frontière entre les catalyseurs homogènes et hétérogènes et peuvent combiner les avantages de ces types de catalyseurs : action en solution et séparation par ultrafiltration ou par dialyse. La topologie du dendrimère a une grande influence sur la sélectivité et l'activité catalytique. Les diverses possibilités de localisation du métal dans les métallodendrimères sont résumées sur la Figure 1.5.²²

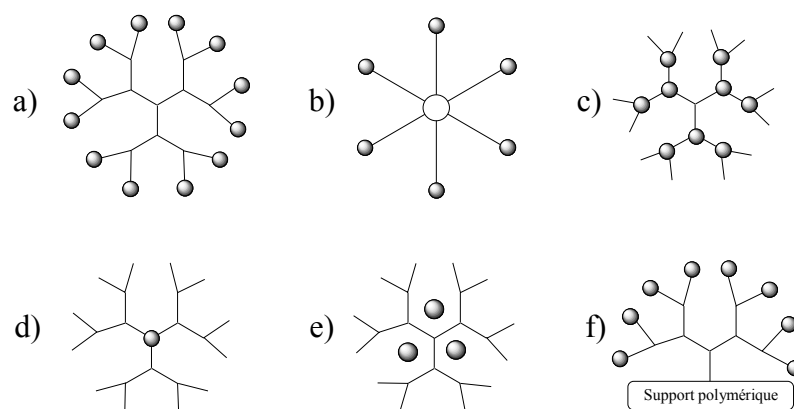


Figure 1.5 Représentation schématique des différents types de métallodendrimères utilisés en catalyse : (a) métal localisé à la périphérie du dendrimère ; (b) métal localisé à la périphérie d'un dendrimère branché en étoile ; (c) métal localisé sur ou à proximité des points de branchements du dendrimère ; (d) métal localisé au cœur du dendrimère ; (e) agrégat métallique localisé dans les cavités du dendrimères ; (f) dendrons attachés sur un support polymérique avec le métal localisé en surface.

Récemment, Tully et Fréchet ont passé en revue l'utilisation des dendrimères pour les traitements de surface.²³ Des monocouches de Langmuir formées par des dendrimères amphiphiles ont été utilisées par plusieurs groupes en vue d'explorer les propriétés de telles structures comme la compressibilité et la localisation des groupes périphériques. Des études similaires réalisées sur les monocouches auto-assemblées (SAMs) de dendrimères ont augmenté notre compréhension des nouvelles propriétés qui ne sont accessibles qu'en phase solide. Enfin, leur forme globulaire et leur fonctionnalisation périphérique font des dendrimères des objets adaptés pour la construction de matériaux nanocomposites.

1.2.3 Les dendrimères liquides-cristallins

Dans la famille des dendrimères, les dendromésogènes ont un intérêt particulier. En effet, ce sont des objets macromoléculaires capables de s'auto-assembler en édifice supramoléculaire.

En fonction de la position des groupements mésomorphes dans la molécule, deux classes de dendrimères liquides-cristallins peuvent être considérées :

- les dendrimères contenant un ou plusieurs noyaux aromatiques au niveau des points de branchement et des chaînes alkyles en périphérie, c'est-à-dire les dendrimères décrits par Percec.^{24;25}
- les dendrimères avec des mésogènes terminaux tels que les dendrimères carbosilanes de Shibaev²⁶⁻²⁸ et Frey,^{29;30} les carbosilazanes,^{31;32} les PAMAM³³⁻³⁶ et les DAB.³⁵⁻⁴¹

1.2.3.1 Dendrimères à unités mésogènes terminales

En plus de leur attractivité dans le domaine des matériaux, les dendrimères à unités mésogènes terminales ont un intérêt académique certain car ils combinent deux tendances opposées : premièrement, la tendance des mésogènes à créer une anisotropie et, deuxièmement, la tendance isotropique de l'architecture dendritique dans laquelle les branches vont pointer radialement vers l'extérieur. Les dendrimères liquides-cristallins

peuvent donc être considérés « comme des assemblages de sous unités » dans lesquels le squelette dendritique et les mésogènes vont se séparer en microphases du fait de leur nature chimique incompatible.

Les propriétés mésomorphes du dendrimère dépendent d'un grand nombre de facteurs comme le degré d'incompatibilité entre le corps et les mésogènes, la taille relative des sous unités et la structure du mésogène lui-même. Mais en général, comme dans le cas des autres dendrimères, ce sont les unités périphériques qui vont déterminer les propriétés de l'ensemble du composé et donc de son mésomorphisme.

Meijer et *al.*³⁸ ont synthétisé en 1998 des dendrimères DAB jusqu'à la cinquième génération contenant l'unité cyanobiphényle et ont obtenu des phases smectiques A. Après avoir étudié la distance interlamellaire pour chaque dendrimère et avoir montré que celle-ci est indépendante de la génération, ils ont proposé un modèle d'organisation dans lequel le corps du dendrimère se place dans un plan parallèle au milieu de la couche avec les mésogènes de part et d'autre (Figure 1.6).

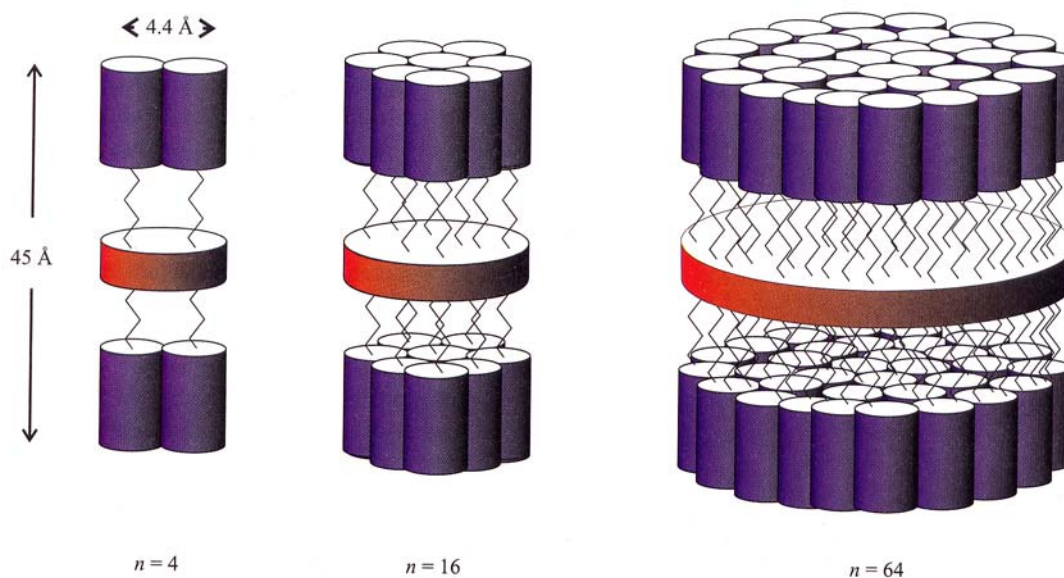


Figure 1.6 Modèles d'organisation des dendrimères dans la phase smectique A.³⁸

En 2001, Barberá et *al.*³⁵ ont fonctionnalisé des dendrimères PAMAM et DAB de troisième génération avec plusieurs mésogènes de structures relativement proches (Figure 1.7). Les dendrimères qui contiennent le mésogène R1 donnent naissance à des phases smectiques A ; ceci est en accord avec le modèle proposé par Meijer,³⁸ alors que la présence d'une ou plusieurs chaînes supplémentaires sur le mésogène (R2 et R3) conduit à la formation de phases colonnaires. L'augmentation du nombre de chaînes requiert plus d'espace si bien que la molécule ne peut plus s'accommoder d'une morphologie cylindrique. Les chaînes sont obligées de s'étendre autour du corps dendritique ce qui conduit à une conformation moléculaire en forme de disque. L'arrangement en colonne résulte de l'empilement de ces disques (Figure 1.8).

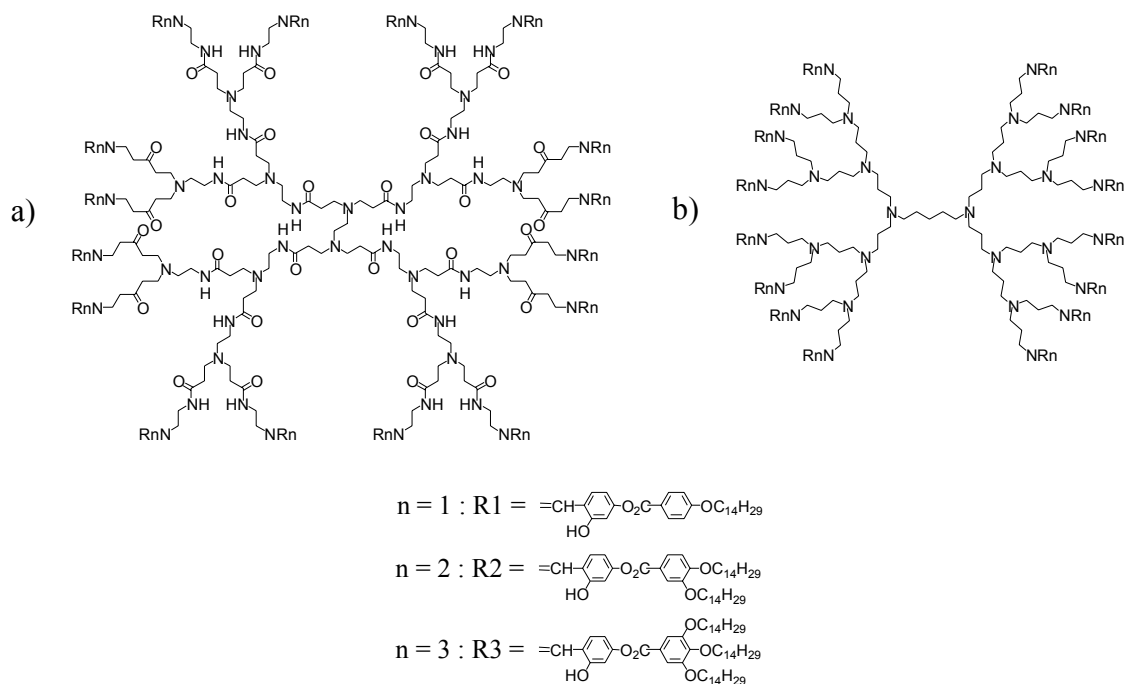


Figure 1.7 Dendrimères G3 PAMAM (a) et DAB (b) étudiés par Barberá et al.³⁵

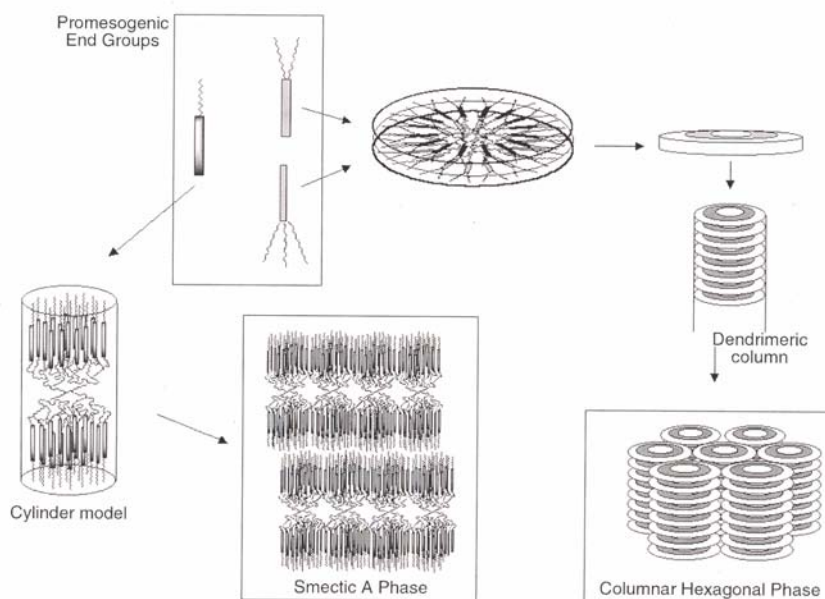


Figure 1.8 Représentation schématique des dendrimères et modèles d'organisation supramoléculaire dans les phases smectiques A et colonnaires hexagonales.³⁵

Il est connu que l'utilisation d'un mésogène à branchement latéral permet d'obtenir, dans le cas des polymères, des phases nématiques.⁴² En 2001, le groupe de Goodby a fonctionnalisé des dendrimères carbosilazanes jusqu'à la seconde génération avec des mésogènes à chaînes latérales contenant trois³¹ ou quatre³² noyaux aromatiques. Il a obtenu exclusivement des phases nématiques dans le premier cas et des phases nématiques et smectiques C dans le cas des dendrimères contenant le mésogène avec quatre aromatiques. Pour la phase nématique, il a proposé un modèle d'organisation dans lequel le squelette dendritique serait au centre de l'édifice moléculaire et les mésogènes autour de ce corps agissant de manière relativement indépendante les uns des autres (Figure 1.9).

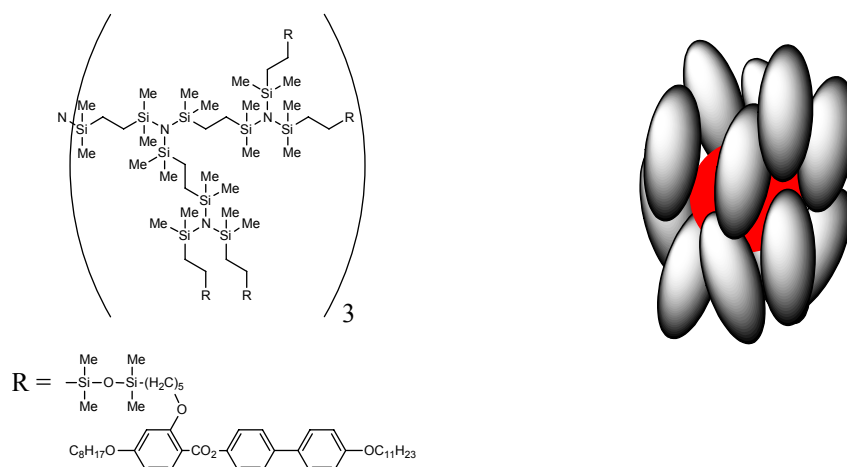


Figure 1.9 Dendrimère de seconde génération décrit par Goodby et *al.*³¹ et représentation schématique du dendrimère dans la phase nématique (corps dendritique en rouge et mésogènes en gris).

Reprenant ce principe, ce même groupe a fonctionnalisé un corps octavinylsilsesquioxane avec un mésogène chiral.⁴³ Il a ainsi observé des phases cholestériques et colonnaires.⁴⁴ En 2001, Barberá et *al.*⁴⁰ ont également obtenu des phases nématiques en fonctionnalisant des dendrimères DAB jusqu'à la cinquième génération avec des mésogènes à chaînes latérales.

1.2.3.2 Dendrimères de Percec

En 1995, Percec et *al.*²⁴ décrivent la synthèse convergente de monodendrons et de dendrimères liquides-cristallins jusqu'à la quatrième génération dans lesquels le mésogène se trouve dans les branches du dendron. Ces composés présentent des phases smectiques et nématiques ce qui est incompatible avec une structure globulaire. Ils ont montré que les mésogènes adoptaient une conformation anti, ce qui a pour effet d'étirer la molécule (Figure 1.10). Celle-ci se comporte donc comme une molécule calamitique « géante ».

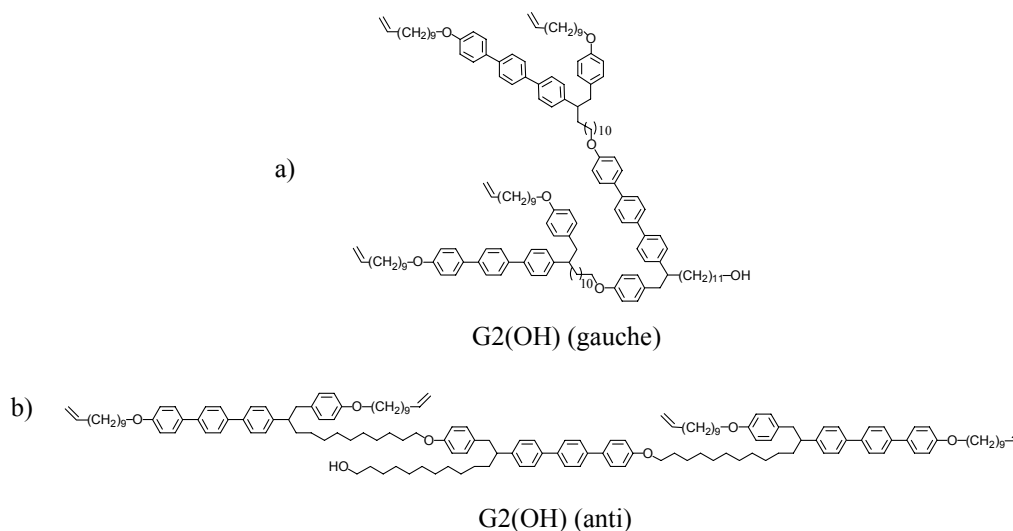


Figure 1.10 Exemple de dendron de deuxième génération présentant une phase smectique et nématique, (a) conformation gauche et (b) conformation anti.

Parallèlement aux dendrimères non symétriques, Percec et *al.*⁴⁵ s'intéressent depuis 1993 au mésomorphisme développé par les dendrons polybenzyléthers contenant un ou plusieurs groupements alkoxy sur les benzyles externes. Ils ont montré que le dendron **12-ABG** présente une phase colonnaire hexagonale de symétrie $p6mm$.⁴⁶ Plus tard, en fonctionnalisant les benzyles périphériques par trois groupements alkoxy au lieu d'un (dendron **12G2-AG**), ils ont obtenu une phase cubique de symétrie $Pm\bar{3}n$ ²⁵ (Figure 1.11). La modélisation moléculaire du dendron **12-ABG** montre que la monosubstitution permet une libre rotation autour de la liaison benzyléther. En conséquence, le monodendron peut prendre la forme « d'une part de tarte ». Dans le cas de **12G2-AG**, les chaînes alkyles n'autorisent plus la libre rotation et forcent les benzyles en position 3 et 5 à se placer presque perpendiculaires à celui du milieu. Le monodendron adopte une structure conique.

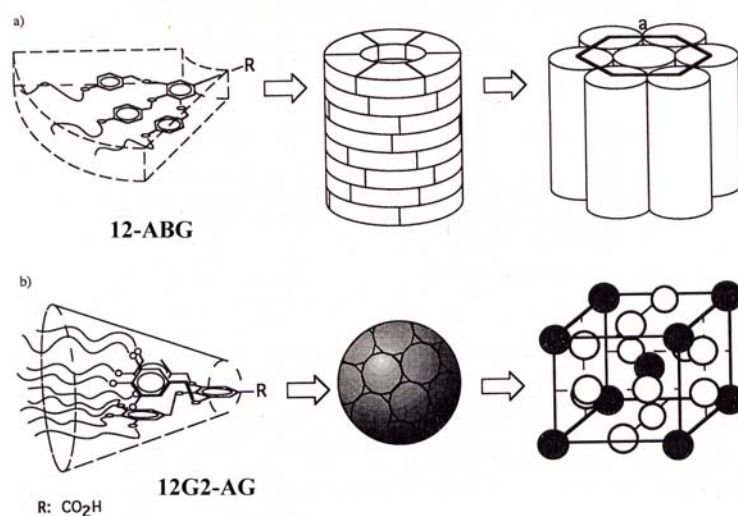


Figure 1.11 Représentation schématique de l'auto-assemblage du dendron **12-ABG** (a) et du dendron **12G2-AG** (b).

L'approche développée par Percec est basée sur l'auto-assemblage des dendrons en dendrimères supramoléculaires de formes cylindriques ou sphériques capables de former des phases colonnaires ou cubiques. La structure de la périphérie, c'est-à-dire le nombre de chaînes lipophiles sur le benzyle terminal, permet de contrôler le mésomorphisme.

Attaché sur des polymères, le dendron **12G2-AG** permet le contrôle de la conformation de ces derniers.⁴⁷ Les polymères obtenus présentent des phases colonnaires ou cubiques selon le degré de polymérisation. Ce groupe a calculé le nombre de monomères nécessaires par chaîne polymérique pour former une sphère, ce nombre est de 15 dans le cas d'un polyacrylate et de 20 dans le cas d'un polystyrène. Avec un degré de polymérisation bas (inférieur au nombre de monomères par sphère) le polymère développe une phase cubique. Passé ce chiffre, on observe une phase colonnaire (Figure 1.12).

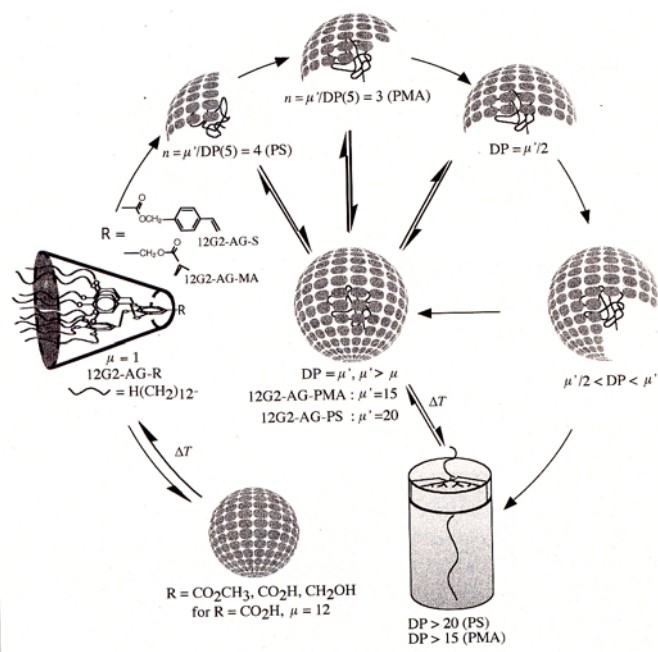


Figure 1.12 Mécanisme de formation d'une sphère ou d'une colonne par auto-assemblage d'un polymère contenant le dendron 12G2-AG.⁴⁷

Percec *et al.* ont créé ces dernières années une véritable librairie de dendrons basés sur des branches 3,4 ; 3,5 et 3,4,5 hydroxybenzyle.^{48;49} Ils ont montré qu'en plus du degré de substitution du benzyle externe, la génération,⁵⁰ la température et la nature chimique du point focal⁴⁹ permettent de moduler la forme du dendron et donc l'assemblage supramoléculaire (Figure 1.13).

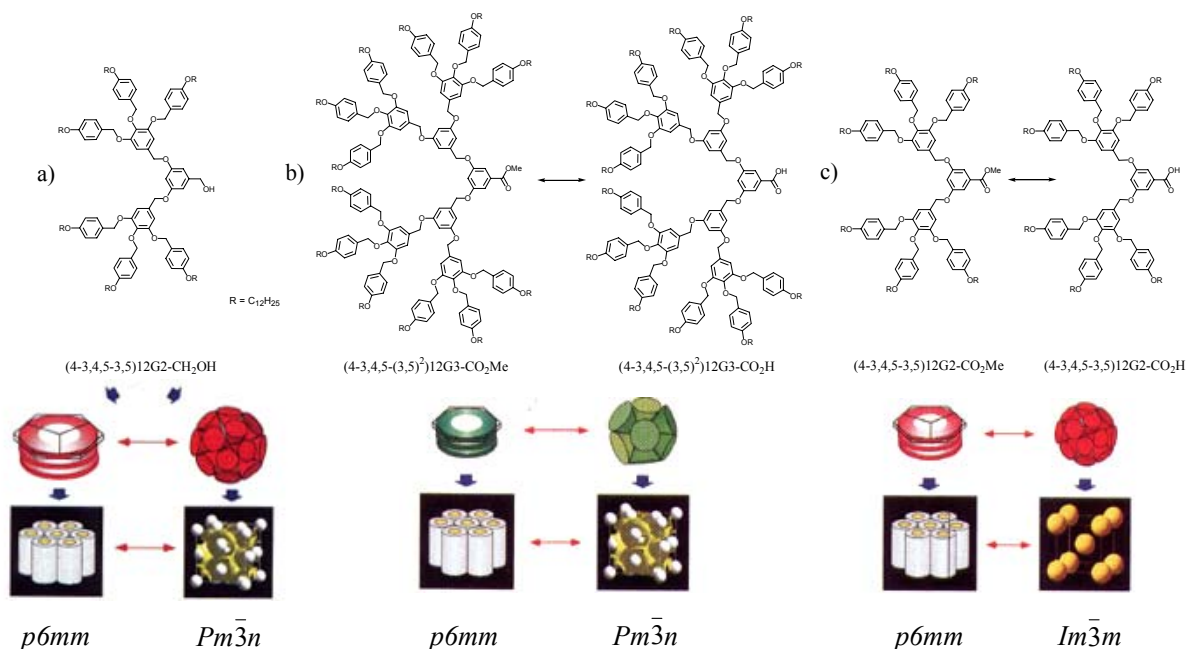


Figure 1.13 Exemples de changement de conformation du dendrimere supramoléculaire en fonction de la température (a) et de la nature chimique du point focal (b) et (c).⁴⁹

1.2.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons vu que la chimie des dendrimères est un domaine en pleine expansion. Plusieurs dendrimères sont actuellement commercialisés. De nombreux groupes de recherche s'intéressent à leur fonctionnalisation et les étudient en vue d'applications dans des domaines aussi variés que la catalyse, les matériaux et la chimie médicale.

Un peu moins de vingt ans après leur première description, beaucoup de caractéristiques comme la monodispersité et la flexibilité de ces macromolécules ont été révélées. Finalement, il a été établi qu'à haute génération les dendrimères ont des propriétés spécifiques différentes de celles des plus basses générations mais aussi différentes de celles des polymères de composition chimique semblable. Tout ceci fait des dendrimères des composés uniques avec un potentiel énorme pour des applications variées.

1.3 Le fullerène

1.3.1 Généralités

Les fullerènes sont des molécules exclusivement constituées de carbone. Il en existe plusieurs dont le C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{80} et le C_{84} . Le plus abondant et donc le plus étudié est le fullerène C_{60} .⁵¹ Il a une géométrie icosaédrique (I_h) et est formé de 12 pentagones et de 20 hexagones. Le C_{60} est accepteur d'électrons, par électrochimie il est capable d'en capter réversiblement jusqu'à six.⁵² Les études par diffraction des rayons X ont montré qu'il existe deux types de liaisons dans le C_{60} : les liaisons entre deux cycles à 6 mesurent 1,355 Å et les liaisons entre un cycle à 5 et un cycle à 6 mesurent 1,467 Å.⁵³ Chaque hexagone a donc une structure de cyclohexatriène et non pas de benzène. La géométrie sphérique du C_{60} est telle que les doubles liaisons ne sont pas planes. La forme pyramidale des atomes de carbone confère à la molécule une grande énergie de contrainte qui est responsable de sa réactivité. La fonctionnalisation du fullerène permet de diminuer cette énergie en faisant passer les atomes de carbone concernés à l'état d'hybridation sp^3 .

Le fullerène possède des propriétés d'optique non linéaire⁵⁴ et est susceptible de donner lieu à des transferts d'électrons.⁵⁵ Cependant, il est très peu soluble et a une forte tendance à former des agrégats. Depuis qu'il est possible de le préparer en quantité raisonnable,⁵⁶ les chimistes se sont intéressés à sa fonctionnalisation. Plusieurs méthodes ont été mises au point pour cela, les plus couramment rencontrées dans la littérature sont présentées Figure 1.14.

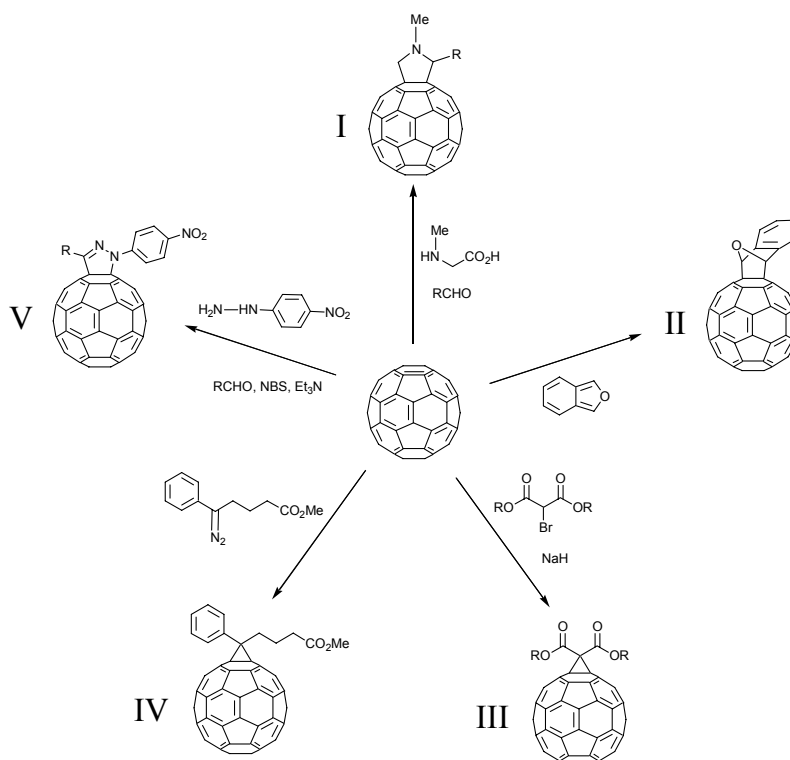


Figure 1.14 Exemples de fonctionnalisation du C_{60} .⁵⁷⁻⁶²

La réaction de Prato^{57;58} (réaction I) est une cycloaddition 1,3-dipolaire ; elle permet l'obtention de fulléropyrrolidines. Les réactions II⁵⁹ et IV⁶² sont respectivement des cycloadditions [4+2] et 1,3-dipolaire ; elles ont été décrites par l'équipe du professeur Wudl. La réaction de Bingel⁶⁰ (réaction III) est une addition nucléophile sur une double liaison suivie d'une élimination ; elle conduit à des méthanofullerènes. Enfin, une réaction qui prend de l'importance est la cycloaddition [2+3] (réaction V) décrite par Langa.⁶¹ D'autres méthodes de fonctionnalisation existent⁶³ ; elles ne seront pas détaillées car le but n'était pas ici de donner une liste exhaustive, mais plutôt les réactions les plus utilisées.

1.3.2 Les dendrimères contenant du fullerène

A cause de sa forme sphérique, le C_{60} est un cœur de choix pour la synthèse de dendrimères.^{64;65} Sa structure facilite la construction de dendrimères globulaires même lors du greffage de dendrons de basses générations. En 1993, Fréchet et *al.*⁶⁶ rapportent la synthèse du premier dendrimère contenant du fullerène. L'ajout d'un dendron sur le C_{60} permet d'augmenter considérablement la solubilité du produit. D'un autre côté, la monoaddition permet de conserver les propriétés électroniques du C_{60} .

En 1998, Brettreich et Hirsch⁶⁷ décrivent la synthèse d'un dendrofullerène hydrosoluble. Ils fonctionnalisent la sphère avec un malonate dendritique contenant 18 acides carboxyliques (Figure 1.15). A pH 7,4, la solubilité de leur produit atteint 34 mg par ml ce qui correspond à une solubilité de 8,7 mg de C_{60} par ml d'eau. Il a été montré que le fullerène pourrait être utilisé contre les maladies neurodégénératives et, compte tenu de sa solubilité en milieu aqueux, le dendrimère décrit par Hirsch pourrait s'avérer intéressant.

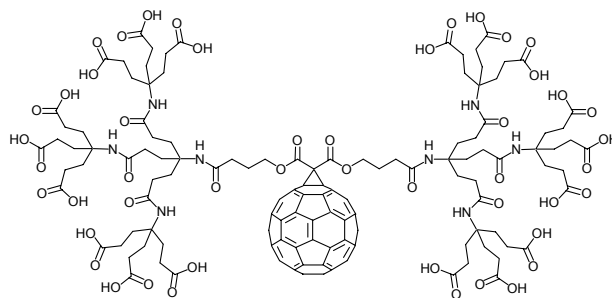


Figure 1.15 Dendrofullerène hydrosoluble synthétisé par Brettreich et Hirsch.⁶⁷

Dans une très belle revue parue en 2001, Hirsch et Vostrowsky⁶⁸ s'intéressent aux polyadditions sur le C₆₀ et montrent que l'addition multiple et régiosélective de dendrimères sur le fullerène est possible et peut conduire à des isomères chiraux ou à des composés mixtes.

Récemment, Komatsu et *al.*⁶⁹ ont introduit des dendrimères de type Fréchet jusqu'à la quatrième génération sur le C₆₀ par addition nucléophile d'alcynures dendritiques sur une double liaison (Figure 1.16). En étudiant le piégeage (quenching) de l'état triplet du C₆₀, ils ont montré que celui-ci diminue lorsque la taille du dendrimère augmente du fait de la meilleure encapsulation du cœur fullerène par le dendrimère.⁷⁰

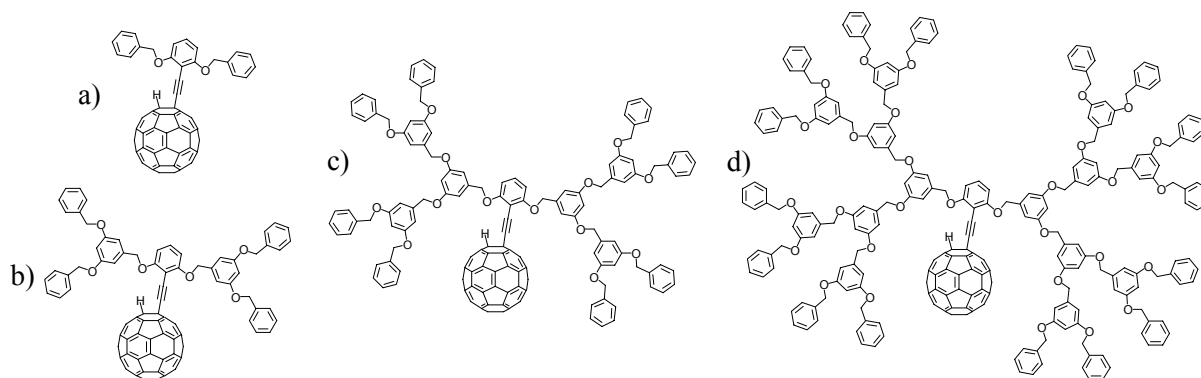


Figure 1.16 Dendrimères de génération 1 (a), 2 (b), 3 (c) et 4 (d) synthétisés par Komatsu et *al.*⁶⁹

Nierengarten et *al.* ont synthétisé des dendrons polybenzyléthers contenant des chaînes éthylèneglycoles à la périphérie jusqu'à la quatrième génération. Ils ont introduit ces dendrons sur des fulléropyrrolidines⁷¹ et des bis-méthanofullerènes⁷² (Figure 1.17) et ont étudié l'état triplet du C₆₀ en solution. La durée de vie (τ) de l'état triplet augmente avec l'accroissement du dendrimère. Ce comportement est indépendant du solvant (toluène, dichlorométhane ou acétonitrile). Comme cela avait été remarqué par Komatsu et *al.*, le dendrimère est capable d'isoler, du moins partiellement, le fullerène et ainsi empêcher les molécules qui peuvent piéger l'état triplet, comme l'oxygène de l'air par exemple, de s'approcher du C₆₀.

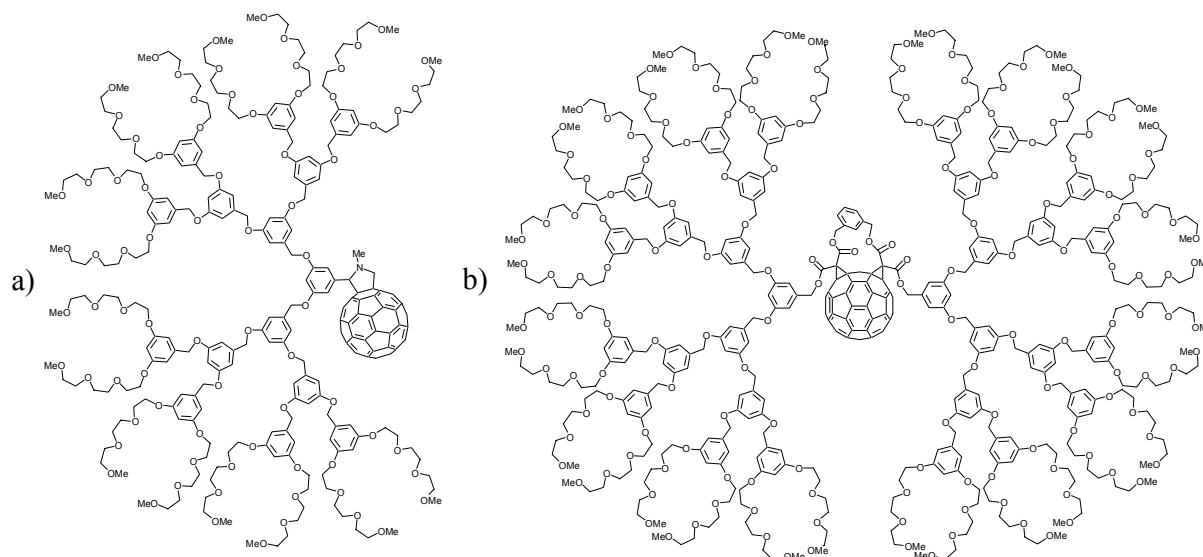


Figure 1.17 Fulléropyrroline (a) et bis-méthanofullère (b) de quatrième génération décrits par Nierengarten *et al.*^{71;72}

Le fullerène est connu pour ses propriétés de limitation optique. Cependant, la formation d'agrégat à l'état solide limite considérablement ses applications. L'encapsulation du fullerène dans un dendrimère permet de prévenir la formation d'agrégat. Nierengarten *et al.*⁷³ ont testé leurs fulléropyrrolidines dendritiques (Figure 1.17 a) comme limitateur optique. Les travaux sont encore en cours, mais ils ont montré que ces composés sont des candidats potentiels pour de telles applications.

L'utilisation de dendrimères a permis d'incorporer le fullerène dans des films de Langmuir. En 1998, Diederich *et al.*⁷⁴ ont synthétisé des dérivés du fullerène amphiphiles contenant un glycodendron comme partie polaire (Figure 1.18). Ils ont montré que ces composés forment des monocouches stables et ne forment pas d'agrégat.

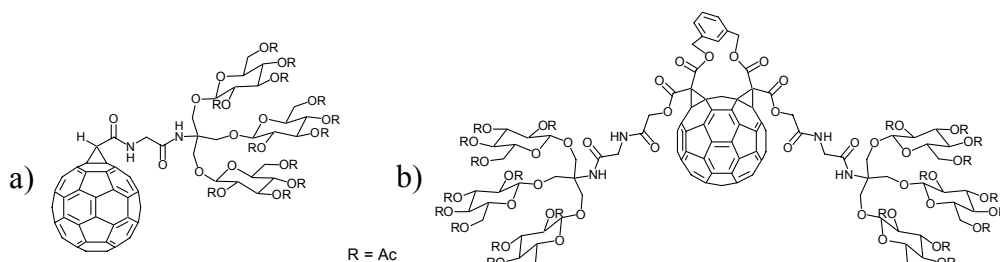


Figure 1.18 Exemples de glycodendrons synthétisé par Diederich *et al.*⁷⁴ et utilisés pour former des films de Langmuir.

Le groupe de Nierengarten s'est également intéressé aux films de Langmuir et Langmuir-Blodgett. En 2000, ils ont rapporté la formation de films contenant des dendrimères riches en fullerène.⁷⁵ Les étapes de compression et de décompression de ces films sont totalement réversibles. Cependant, la différence de taille entre la partie apolaire et la partie polaire n'a pas permis de transférer ces monocouches sur un substrat solide de manière convenable. Pour résoudre ce problème, en 2001, ils ont attaché à un dendrimère riche en fullerène, proche du précédent, une tête polaire dendritique (Figure 1.19).⁷⁶ La balance parfaite entre la taille des parties hydrophile et hydrophobe permet au dendrimère de former

un film de Langmuir parfaitement stable. Le transfert de cette monocouche a même permis d'obtenir un film de Langmuir-Blodgett de bonne qualité.

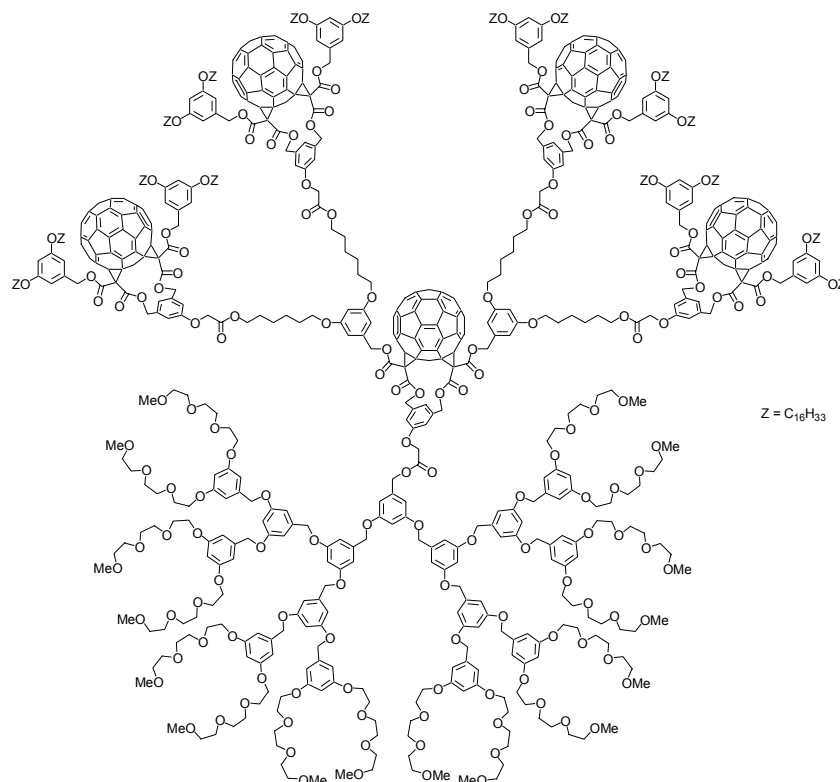


Figure 1.19 Dendrimère amphiphile synthétisé par Nierengarten et *al.*⁷⁶

1.3.3 Les fullerènes mésomorphes

Nous venons de voir que les films de Langmuir et Langmuir-Blodgett sont des moyens efficaces d'incorporer le fullerène au sein d'un matériau organisé. Les cristaux liquides⁷⁷ offrent également cette possibilité.

Le premier cristal liquide contenant du fullerène a été synthétisé par Chuard et Deschenaux.⁷⁸ Le C₆₀ a été fonctionnalisé avec un malonate mésomorphe contenant deux groupements cholestéryles via une réaction de Bingel⁶⁰ (Figure 1.20). Ce méthano fullerène présente une phase smectique A monotrope alors que le malonate possède un mésomorphisme beaucoup plus riche (phases smectique A, nématique chirale et une phase bleue). Cela montre que le fullerène agit comme un espaceur volumineux qui diminue les interactions entre les mésogènes.

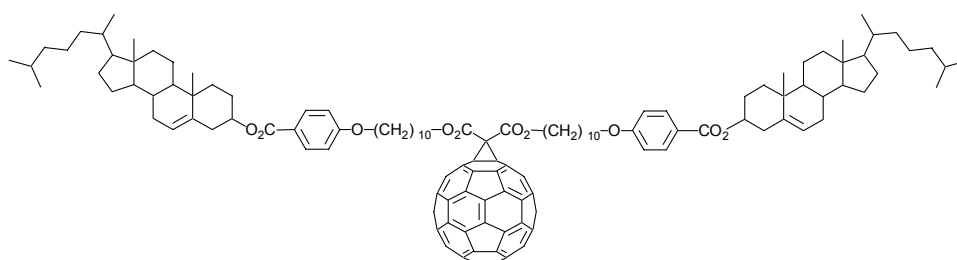


Figure 1.20 Premier méthano fullerène mésomorphe synthétisé par Chuard et Deschenaux.⁷⁸

Un peu plus tard, Deschenaux et *al.*^{79;80} incorporent du ferrocène dans un malonate mésomorphe puis greffent ce dernier sur le C₆₀ (Figure 1.21). Le dérivé du fullerène présente une phase smectique A énantiotrope comme le malonate de départ. La combinaison de fullerène et de ferrocène dans une même molécule a permis d'observer un transfert d'électrons en solution,⁸¹ c'est aussi le cas ici.⁸⁰ De tels composés liquides-cristallins contenant plusieurs sous unités électroactives différentes pourraient être des candidats intéressants pour la fabrication d'interrupteurs moléculaires.

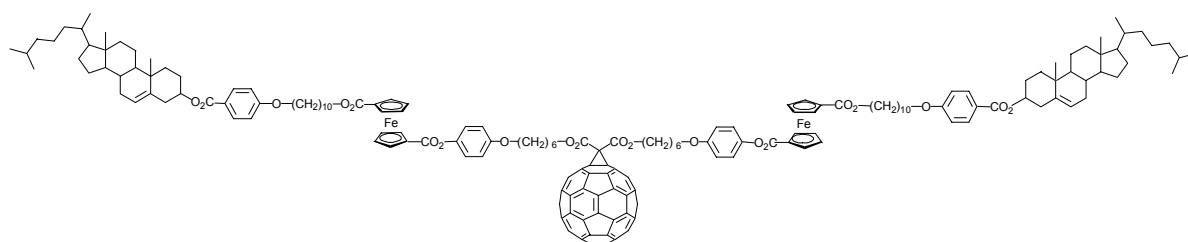


Figure 1.21 Méthanofullerène mésomorphe contenant du ferrocène synthétisé par Deschenaux et *al.*^{79;80}

Dans ces premiers exemples de cristaux liquides contenant du fullerène, ce dernier n'agit pas comme une unité mésogène. Au contraire, l'emploi d'un malonate relativement volumineux est nécessaire pour permettre de contrer l'effet du C₆₀ et d'observer des propriétés liquides-cristallines.

Très récemment, Nakamura et *al.*⁸² ont utilisé un concept relativement nouveau dans lequel le fullerène fait partie intégrante du mésogène. Ils ont attaché, autour d'un pentagone, cinq groupes aromatiques contenant des chaînes alkoxy de différentes longueurs. Les molécules ainsi obtenues sont de forme conique et peuvent s'empiler pour donner naissance à des colonnes (Figure 1.22). Cet assemblage est la conséquence des interactions attractives entre les fullerènes. Le C₆₀ d'une molécule se place à l'intérieur du cône creux formé par les cinq groupes aromatiques de la molécule voisine. Le composé contenant les chaînes dodecyloxy, par exemple, présente des propriétés liquides-cristallines thermotropes (phase colonnaire hexagonale) et lyotropes (phase colonnaire hexagonale et nématique colonnaire dans le dodécane).

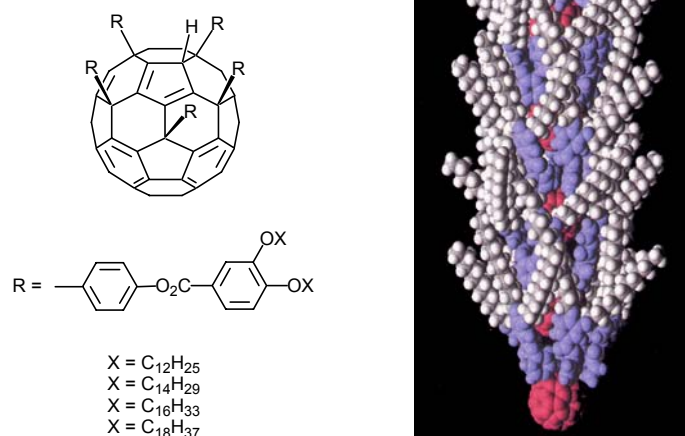


Figure 1.22 Structure et organisation en colonne des fullerènes liquides-cristallins synthétisés par Nakamura *et al.*⁸²

La participation du C_{60} au mésomorphisme avait déjà été explorée par Deschenaux en collaboration avec Hirsch.⁸³ Ils ont en effet synthétisé en 1999 un hexa-adduit contenant douze groupements cyanobiphényles (Figure 1.23). Le malonate précurseur présente une phase nématique monotrope alors que le fullerène montre une phase smectique A énantiotrope. Le C_{60} joue ici le rôle de point focal autour duquel les mésogènes s'assemblent pour créer une structure anisotrope.

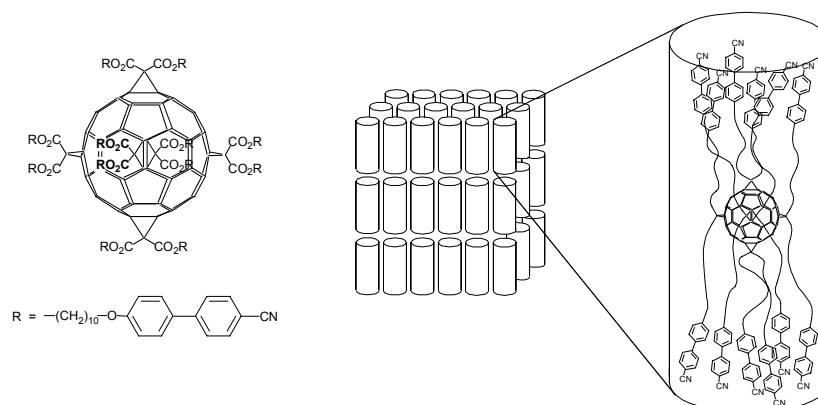


Figure 1.23 Structure et organisation de l'hexa-adduit synthétisé par Deschenaux et Hirsch.⁸³

Nierengarten *et al.*⁸⁴ se sont intéressés à un autre concept. Ils ont complexé le fullerène avec un cyclotrivrétrilène mésomorphe. Le produit formé présente une phase nématique jusqu'à 70°C puis une phase cubique de symétrie $I4_132$ au-delà de cette température. Ce composé n'est pas stable à haute température et aucune isotropisation n'a pu être détectée.

L'utilisation d'un dendrimère mésomorphe pour fonctionnaliser le C_{60} pourrait ouvrir la voie vers des fullerènes liquides-cristallins avec des propriétés dites « sur mesure ». En 1999, Deschenaux *et al.*⁸⁵ ont rapporté la synthèse et les propriétés d'un dendrimère

mésomorphe de deuxième génération contenant du fullerène (Figure 1.24). Le dérivé du C_{60} et le malonate précurseur ont un comportement similaire. Ils présentent tous deux une phase S_A .

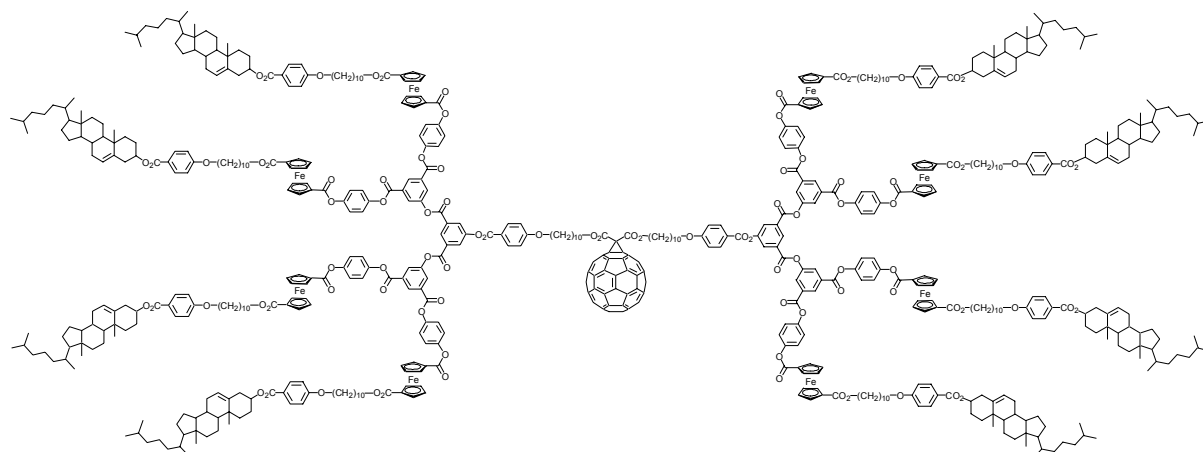


Figure 1.24 Dendrimère de deuxième génération décrit par Deschenaux et *al.*⁸⁵

En 2001, ce même groupe a décrit la synthèse convergente d'une famille de dendromésogènes basée sur un cœur isophthalate et contenant des groupements cyanobiphényles comme mésogènes.⁸⁶ Les dendrimères ont été synthétisés jusqu'à la quatrième génération. Ils présentent tous des phases smectiques A. Le dendrimère de deuxième génération présente en plus une petite plage nématique juste avant l'isotropisation. Les études par diffraction des rayons X ont montré que l'organisation supramoléculaire au sein des couches smectiques est essentiellement gouvernée par des facteurs stériques pour les dendrimères de basses générations : tous les cyanobiphényles pointent vers la même direction et on assiste à un arrangement des fullerènes en bicouches. Les hautes générations, quant à elles, respectent les modèles décrits par Meijer³⁸ et par Guillon,³⁵ les branches s'étendent de chaque côté du C_{60} , perpendiculairement au plan des couches (Figure 1.25).

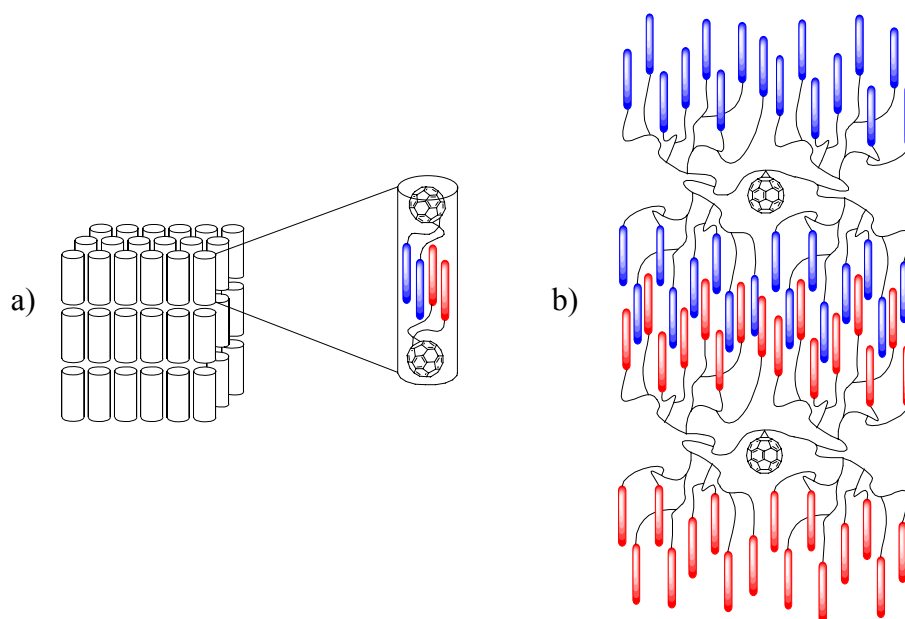


Figure 1.25 Représentation schématique de l'organisation du dendrimère de génération « 0 » (a) et de quatrième génération (b) synthétisés par Deschenaux et *al.*⁸⁶

1.3.4 Les fulléropyrrolidines

La cycloaddition 1,3-dipolaire d'un ylure d'azométhine, formé par décarboxylation d'un sel d'imminium, sur une double liaison du fullerène conduit à des fulléropyrrolidines.^{57;58} Le champ d'application de cette réaction est très important car le sel d'imminium est lui-même formé par condensation d'un aldéhyde avec un acide α -aminé. L'utilisation de divers aldéhydes conduira donc à des fulléropyrrolidines substituées en position 2 et la condensation de glycines *N*-substituées permettra l'obtention de fulléropyrrolidines fonctionnalisées sur l'azote (Figure 1.26). Cette réaction a donc plusieurs avantages :

- Une grande variété d'aldéhydes (même de cétones) et acides α -aminés sont disponibles et peuvent être utilisés
- Deux substituants peuvent être introduits simultanément.

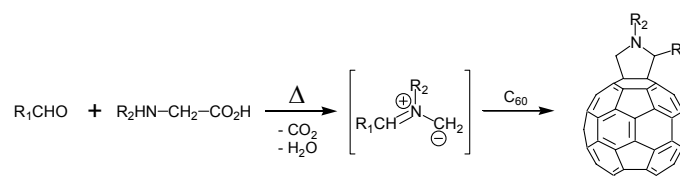


Figure 1.26 Schéma général de formation des fulléropyrrolidines.

Un inconvénient de cette méthode est la création d'un centre asymétrique en position 2 lorsqu'on utilise un aldéhyde différent du formaldéhyde. La réaction fournit un mélange d'énantiomères et cela peut conduire à des diastéréoisomères si les substituants introduits sur la fulléropyrrolidine contiennent des groupements chiraux.

Le C_{60} peut capter réversiblement jusqu'à six électrons.⁵² Pour les fulléropyrrolidines, les études électrochimiques montrent un léger décalage des potentiels de réduction vers les valeurs négatives et seulement cinq vagues de réduction sont observées.⁵⁸ Les fulléropyrrolidines sont stables électrochimiquement ; c'est un grand avantage qu'elles ont sur les adduits de Bingel⁶⁰ car ceux-ci peuvent donner lieu à des rétro-additions par réduction chimique⁸⁷ ou électrochimique.⁸⁸⁻⁹⁰

Prato et al.⁹¹ ont montré que l'azote de la fulléropyrrolidine est 10^6 fois moins basique que celui d'une pyrrolidine équivalente et 1000 fois moins réactive vis-à-vis des substitutions nucléophiles. Ils ont expliqué ceci grâce à des calculs d'orbitales moléculaires. La HOMO de la *N*-méthylfulléropyrrolidine est presque exclusivement localisée sur le fullerène. Seule l'orbitale HOMO (-4) présente une densité électronique sur l'azote. Ceci montre que la paire libre de l'azote se trouve dans une orbitale plus basse en énergie. Elle est donc moins accessible.

Une attention considérable est portée à l'utilisation du fullerène pour des applications biologiques.⁹²⁻⁹⁷ Cependant pour être efficace et sélectivement délivré sur la cible, les dérivés du fullerène doivent être solubles en milieu aqueux et conjugués à des molécules possédant une affinité biologique avec la cible.

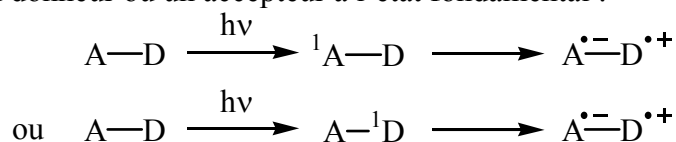
L'état triplet du fullerène est un bon photosensibilisateur de l'oxygène singulet.⁹⁸ Ce dernier peut causer des dommages biologiques importants comme le clivage de l'ADN.⁹⁹⁻¹⁰¹

Le groupe de Prato a synthétisé plusieurs dérivés du fullerène portant un groupe triméthoxyindole et un oligonucléotide,^{102;103} et a étudié leur complexation avec un fragment d'ADN proviral du HIV en vue d'un futur clivage photoinduit. Les composés ne présentent pas encore une efficacité suffisante mais les recherches sur le design de nouveaux dérivés continuent.

Un inconvénient majeur des dérivés du fullerène est leur solubilité limitée dans l'eau. Pour améliorer cela, Prato *et al.*¹⁰⁴ ont synthétisé un ensemble de nouveaux composés portant une chaîne polyéthylène glycol et/ou un sel d'ammonium. Ces composés sont suffisamment solubles pour permettre des essais biologiques. Ce même groupe a aussi synthétisé plusieurs α -aminoacides non naturels contenant du C₆₀.¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ Ils ont montré que de tels acides aminés pouvaient être utilisés en synthèse sur phase solide. Le polypeptide qu'ils ont obtenu a en outre été testé et a présenté une certaine activité antibactérienne.

Ses propriétés font du fullerène un accepteur d'électrons prometteur pour des applications dans des systèmes photosynthétiques artificiels ou pour la fabrication de cellules photovoltaïques.¹⁰⁸⁻¹¹² Les recherches dans ce domaine sont excessivement riches et nous allons nous concentrer ici sur quelques travaux et concepts importants.

Tout d'abord, le transfert d'électron photoinduit a lieu entre un accepteur ou un donneur excité et un donneur ou un accepteur à l'état fondamental :



Dans le cas où le donneur est une porphyrine, c'est elle qui sera excitée et le fullerène se contentera de jouer le rôle d'accepteur d'électrons à l'état fondamental.^{108;109;111} Dans le cas où le donneur est un dérivé du ferrocène ou du tétrathiafulvalène (TTF), c'est le fullerène qui sera excité.^{81;113;114}

Prato *et al.*^{81;115} ont synthétisé plusieurs dyades fullerène-ferrocène (Figure 1.27) et ont décrit le transfert d'électrons photoinduit entre l'unité ferrocényle et le C₆₀. Ils ont montré que deux mécanismes de transfert pouvaient intervenir selon que l'espacement entre les deux unités électroactives était conjugué et donc rigide ou saturé et donc flexible. Dans le premier cas, le transfert électronique se fait à travers les liaisons et dans le second cas il y a création d'un exciplex intramoléculaire puis transfert d'électrons.

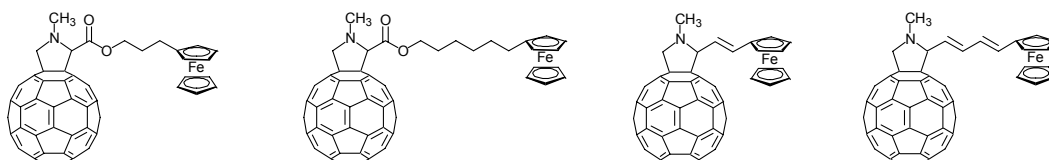


Figure 1.27 Dyades fullerène-ferrocène décrites par Prato *et al.*^{81;115}

L'assemblage covalent de fullerènes et d'oligomères conjugués a attiré l'attention de plusieurs groupes de recherche dont celui de Nierengarten¹¹⁶⁻¹²¹ et celui de Martín.¹²²⁻¹²⁶ Nierengarten *et al.* ont synthétisé et étudié les propriétés photovoltaïques de dyades fullerène-oligophénylènevinylène (OPV) (Figure 1.28).^{116;118} Les études photophysiques en solution ont montré un transfert d'énergie photoinduit de l'état singulet de l'OPV vers l'état singulet du

C_{60} et aucun effet photovoltaïque n'a été détecté dans ce cas. Par contre, les cellules fabriquées à partir de ces composés ont montré un léger effet. En apparence contradictoire, ces résultats peuvent s'expliquer par une légère différence de propriétés en solution et à l'état solide ou par le fait que le transfert d'électrons se produit aussi en solution mais est masqué par les incertitudes de mesures.

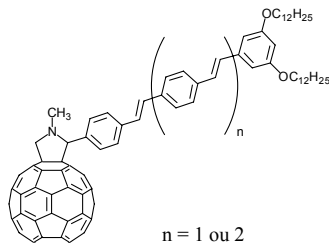


Figure 1.28 Fulléropyrrolidines présentant des propriétés photovoltaïques décrites par Nierngarten et *al.*^{116;118}

En 2002, deux groupes ont rapporté les propriétés photovoltaïques de dyades fullerène-thiophène. L'efficacité de ces deux systèmes va d'environ 0,2% pour les cellules contenant le composé décrit par Guldi et *al.*¹²⁶ (Figure 1.29 a) à 0,37% pour celles contenant le composé décrit par Maggini et *al.*¹²⁷ (Figure 1.29 b). Ces systèmes sont encore loin de pouvoir rivaliser avec les cellules solaires commerciales basées sur le silicium mais ils montrent que des molécules relativement simples permettent déjà d'observer des propriétés photovoltaïques.

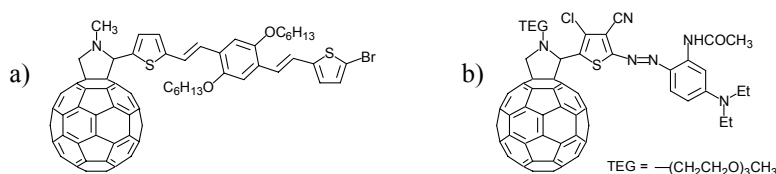
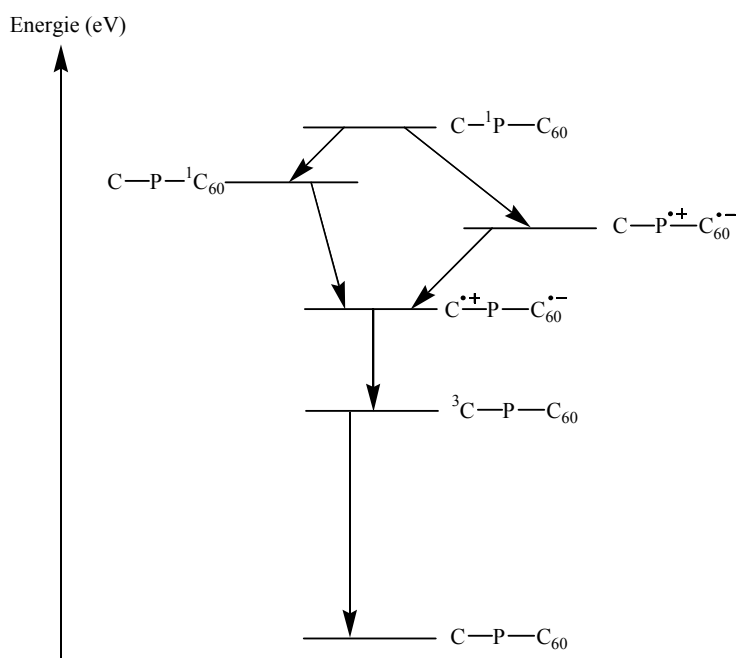


Figure 1.29 Composés décrits par Guldi et *al.*¹²⁶ (a) et par Maggini et *al.*¹²⁷ (b)

Un autre concept intéressant est la synthèse de dithiophène contenant du C_{60} développé par Sariciftci et *al.*^{128;129} L'électropolymérisation de ce composé conduit à un polythiophène avec des fullerènes pendants. Un transfert d'électrons a été observé entre les unités thiophényles et le C_{60} et ce polymère pourrait représenter un candidat intéressant pour des applications photovoltaïques.

L'efficacité du transfert d'électrons dans les dyades contenant du fullerène a été démontrée. L'étape suivante est l'incorporation du C_{60} dans des structures plus complexes en vue de mimer les systèmes photosynthétiques naturels. En 1997, Gust et *al.* ont décrit la synthèse et les propriétés d'une triade composée d'un caroténoïde (C), d'une porphyrine (P) et du C_{60} (Figure 1.30).¹³⁰⁻¹³² Les études photophysiques à température ambiante et à 77 K dans le 2-méthyltetrahydrofurane ont montré un transfert d'électrons photoinduit de la porphyrine vers le C_{60} puis une séparation de charge via un second transfert d'électrons du caroténoïde à la porphyrine et finalement une recombinaison des charges pour conduire à l'état triplet du caroténoïde :



Les auteurs ont montré sur deux faits importants : d'une part, le transfert d'électrons a lieu aussi bien à température ambiante qu'à 77 K et, d'autre part, la recombinaison des charges conduit à l'état triplet du caroténoïde plutôt qu'à l'état fondamental.

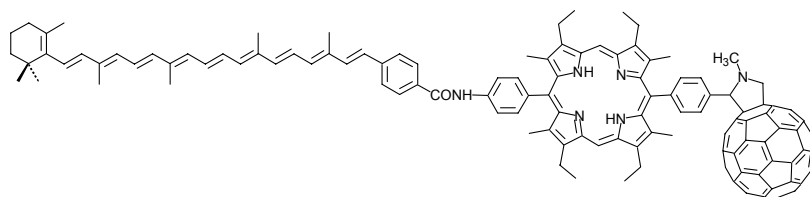
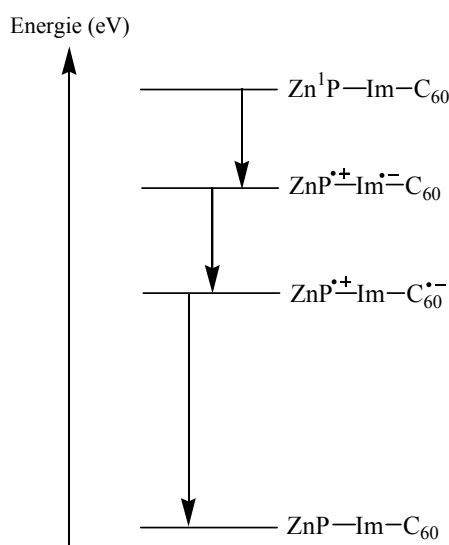


Figure 1.30 Triade contenant un caroténoïde, une porphyrine et du C_{60} décrite par Gust, Moore et *al.*¹³⁰⁻¹³²

Imahori et *al.* se sont également intéressés aux systèmes photosynthétiques artificiels. En 1997, ils ont décrit une triade contenant cette fois deux accepteurs : le C_{60} et une unité pyromellitimide (Im), et un donneur ; une porphyrine complexée avec du zinc (ZnP) (Figure 1.31).¹³³ Ils ont observé un transfert d'électrons entre la porphyrine et la pyromellitimide suivi par une séparation de charges par transfert d'électrons entre cette dernière et le fullerène :



Il est intéressant de noter que le transfert d'électrons de la pyromellitimide vers le C_{60} est capable d'entrer en compétition avec la recombinaison des charges malgré la faible différence d'énergie (0,08 eV) entre les deux états de charges séparés.

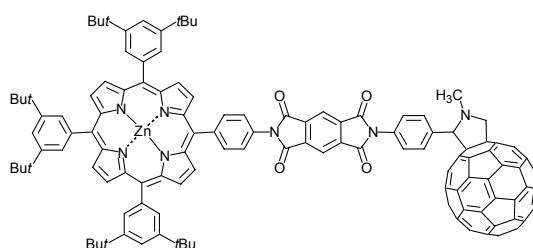


Figure 1.31 Triade contenant une porphyrine, une unité pyromellitimide et du C_{60} décrite par Imahori et *al.*¹³³

Les exemples précédents ont montré que les assemblages de fullerènes et de porphyrines sont de bons candidats pour la création de systèmes photosynthétiques artificiels. Cependant, pour convertir l'état de séparation de charges en photocourant ou en énergie chimique, il convient de fabriquer un édifice moléculaire unidirectionnel. Plusieurs techniques peuvent être utilisées comme les films de Langmuir-Blodgett ou les cristaux liquides. Récemment les monocouches autoassemblées (SAMs) ont reçu beaucoup d'attention comme nouvelle méthode pour créer des assemblages moléculaires.¹³⁴

Ces dernières années, le groupe d'Imahori a synthétisé plusieurs dyades ou triades contenant du C_{60} et les a organisées en monocouches sur des surfaces d'or¹³⁵⁻¹⁴⁴ ou d'oxyde d'indium et d'étain (ITO).¹⁴⁵ Un exemple intéressant est la triade contenant un fullerène, une porphyrine et un ferrocène portant un groupe alkylthiol.¹³⁸⁻¹⁴⁰ Il a réalisé une cellule photosynthétique à partir de cette triade (Figure 1.32) et a observé un courant cathodique lorsque l'électrode d'or modifiée est irradiée. Il a expliqué la formation de ce courant par un transfert d'électrons photoinduit de l'état singulet de la porphyrine vers le fullerène. Le radical anion $C_{60}^{\bullet-}$ résultant cède un électron au transporteur (O_2 ou méthylviologène) qui cède à son tour l'électron à l'électrode de platine. De l'autre côté, une migration d'électrons de l'électrode d'or vers le radical cation de la porphyrine via le ferrocène ramène le système à son état d'origine.

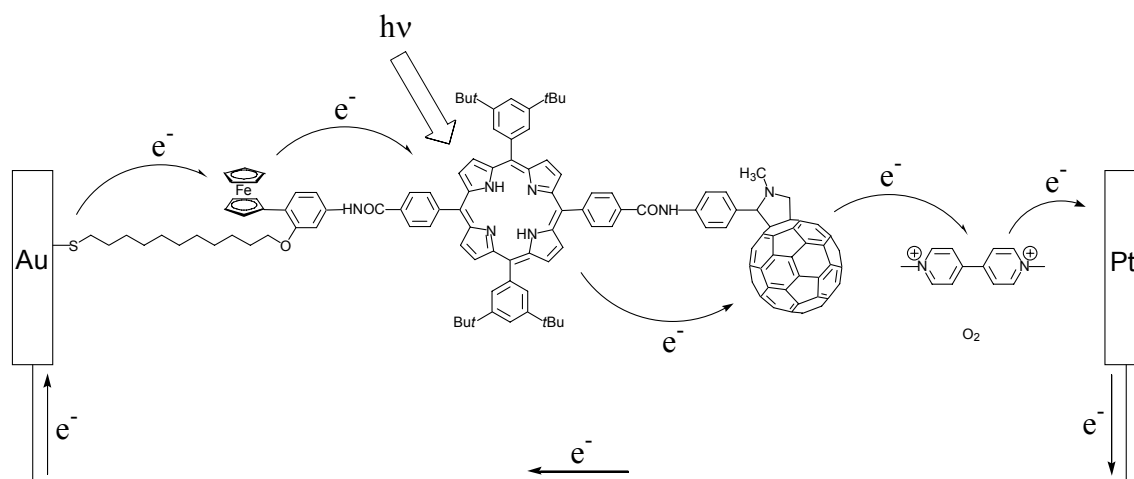


Figure 1.32 Schéma de la cellule photosynthétique fabriquée par Imahori et al.¹³⁸⁻¹⁴⁰

1.3.5 Conclusion

Depuis sa découverte, le fullerène a suscité la curiosité de nombreux chercheurs. Sa structure tridimensionnelle et ses propriétés font du C_{60} une brique de construction de choix pour la réalisation de nouveaux assemblages moléculaires.

L'incorporation du fullerène dans des dendrimères permet d'augmenter sa solubilité dans les solvants classiques et même dans l'eau, mais ouvre aussi la possibilité de créer des matériaux organisés contenant du C_{60} . La combinaison de fullerène avec un dendrimère contenant des groupes hydrophiles peut conduire à la formation de films de Langmuir et Langmuir-Blodgett.

Il a été montré que la fonctionnalisation du C_{60} par un dendrimère liquide-cristallin permet d'obtenir des mésophases. Des travaux récents ont même révélé que des cristaux liquides pouvaient être obtenus en utilisant le fullerène en temps qu'unité promésogène. Que ce soit par des moyens covalents ou par complexation, la formation de cristaux liquides contenant du C_{60} est un domaine en pleine expansion car il ouvre de nombreuses possibilités d'organisation du fullerène dans des édifices supramoléculaires.

Enfin, l'assemblage du C_{60} avec divers donneurs d'électrons comme les porphyrines, le ferrocène, les oligomères conjugués ou les analogues du TTF permet d'exploiter les propriétés électroniques du fullerène et d'explorer des champs d'application comme la fabrication de cellules photovoltaïques ou la création de systèmes pouvant mimer la photosynthèse.

2 But du travail

Le but de cette thèse est la synthèse de dendrimères mésomorphes contenant du C₆₀ et l'étude de leurs propriétés thermiques et mésomorphes. La synthèse des dendrons cyanobiphényles et polybenzyléthers, que nous avons choisis, est basée sur une méthode convergente et itérative nous permettant, à chaque étape, de surveiller la croissance et la monodispersité des dendrimères.

A l'aide des études par diffraction des rayons X et de la modélisation moléculaire, nous allons examiner l'organisation supramoléculaire des produits au sein des mésophases mais aussi tenter de comprendre l'influence des dendrons (nature, génération) sur l'organisation de l'ensemble. Nous allons, en plus, examiner les possibilités offertes par la cycloaddition 1,3-dipolaire^{57;58} du point de vue synthétique et par les fulléropyrrolidines du point de vue électrochimique et photophysique (transfert d'énergie et/ou d'électrons entre le C₆₀ et des groupements donneurs d'électrons) pour élaborer des commutateurs moléculaires.

Dans un premier temps, nous avons voulu synthétiser des fulléropyrrolidines mésomorphes par cycloaddition 1,3-dipolaire d'aldéhydes dendritiques liquides-cristallins avec la *N*-méthylglycine sur le C₆₀. Les aldéhydes utilisés dérivent des dendrimères synthétisés par Dardel⁸⁶ ce qui nous permettra de comparer les propriétés de cette nouvelle famille de fulléropyrrolidines avec les méthanofullerènes déjà connus dans le groupe.

Dans un deuxième temps, nous allons explorer les propriétés de deux fulléropyrrolidines contenant un dendron cyanobiphényle de deuxième génération et un groupement oligophénylènevinylène (OPV). Cette étude s'appuie sur les résultats obtenus par Nierengarten et al.^{116;118} qui ont examiné les propriétés photovoltaïques développées par des dyades C₆₀-OPV.

Dans un troisième temps, nous allons synthétiser des fulléropyrrolidines contenant deux dendrons de nature différente (polybenzyléthers et cyanobiphényles) via la cycloaddition 1,3-dipolaire d'aldéhydes et de glycines *N*-substituées sur le C₆₀. Nous examinerons en détail la relation structure-propriétés mésomorphes pour ce type de composés.

Dans la quatrième partie, nous allons nous intéresser à des dérivés du fullerène contenant des mésogènes chiraux. Cette étude fait suite aux résultats obtenus par Goodby et al.⁴⁴ Ils ont observé des phases cholestériques et colonnaires par attachement d'une unité mésogène chirale à chaîne latérale⁴³ sur un silsesquioxane dendritique de première génération. L'idée est d'incorporer le C₆₀ dans un environnement liquide-cristallin chiral.

Enfin, un dernier chapitre sera consacré à l'étude de plusieurs fulléropyrrolidines. Nous nous intéresserons aux propriétés mésomorphes de ces composés ainsi qu'aux propriétés électrochimiques et photophysiques développées par une dyade fullerène-ferrocène.

3 Fulléropyrrolidines contenant des dendrimères cyanobiphényles mésomorphes

3.1 Introduction

Deschenaux et *al.*⁸⁶ ont rapporté la synthèse et les propriétés d'une famille de dendrimères mésomorphes contenant du fullerène. La stratégie adoptée pour leur préparation a été la synthèse convergente de dendrons arylesters contenant des unités mésogènes cyanobiphényles terminales. Les dendrons ont été attachés sur un malonate et celui-ci a été greffé sur le fullerène via la réaction de Bingel.⁶⁰

A deux exceptions près (voir Introduction),^{82;84} tous les cristaux liquides contenant du fullerène ont été obtenus à partir d'un malonate. Nous avons voulu explorer la capacité des fulléropyrrolidines à former des mésophases. Pour cela, nous avons modifié la synthèse des dendrons pour obtenir des aldéhydes dendritiques afin de réaliser des cycloadditions 1,3-dipolaires avec la *N*-méthylglycine sur le C₆₀. Nous avons obtenu quatre fulléropyrrolidines de la première à la quatrième génération (**1** à **4**) (Figure 3.1).

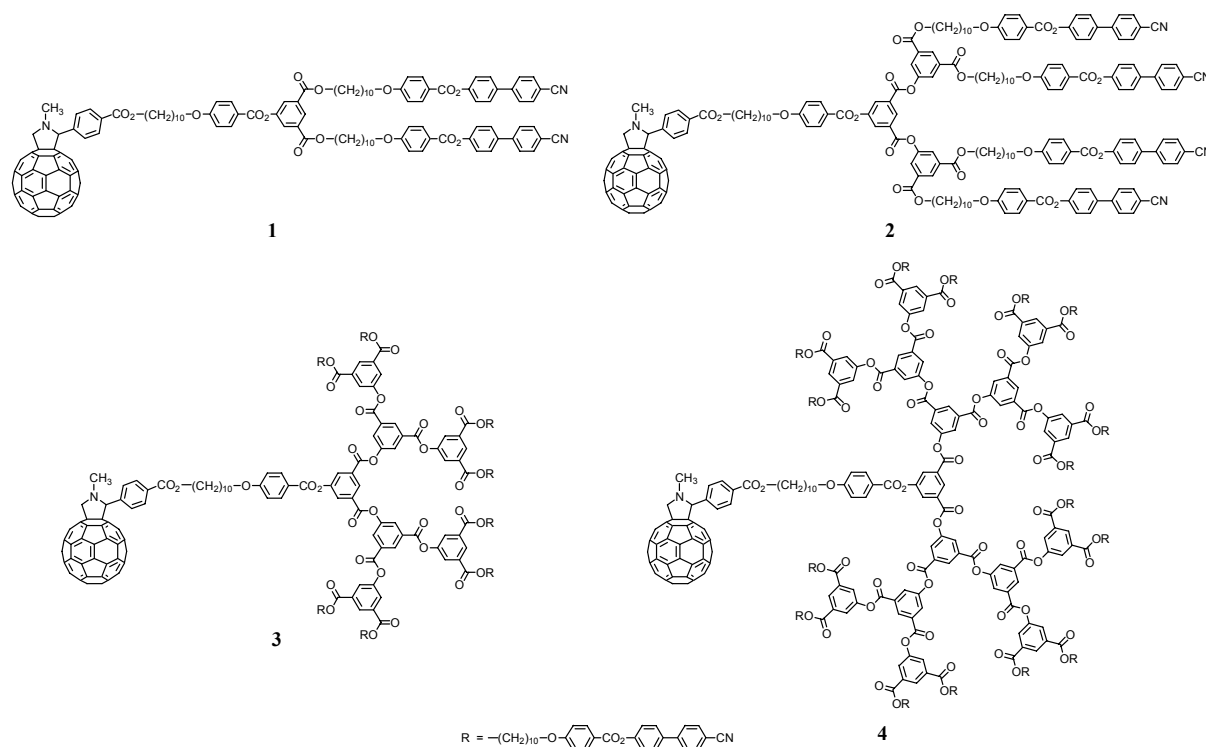


Figure 3.1 Fulléropyrrolidines de première (**1**), deuxième (**2**), troisième (**3**), et quatrième (**4**) génération.

Dans un deuxième temps, nous avons modifié la longueur de l'espaceur entre le dendron de deuxième génération et le fullerène pour observer son influence sur le mésomorphisme (**5** et **6**) et enfin nous avons préparé la *NH*-fulléropyrrolidine de deuxième génération (**7**) en vue d'obtenir un composé contenant un site réactif susceptible d'être fonctionnalisé ultérieurement (Figure 3.2).

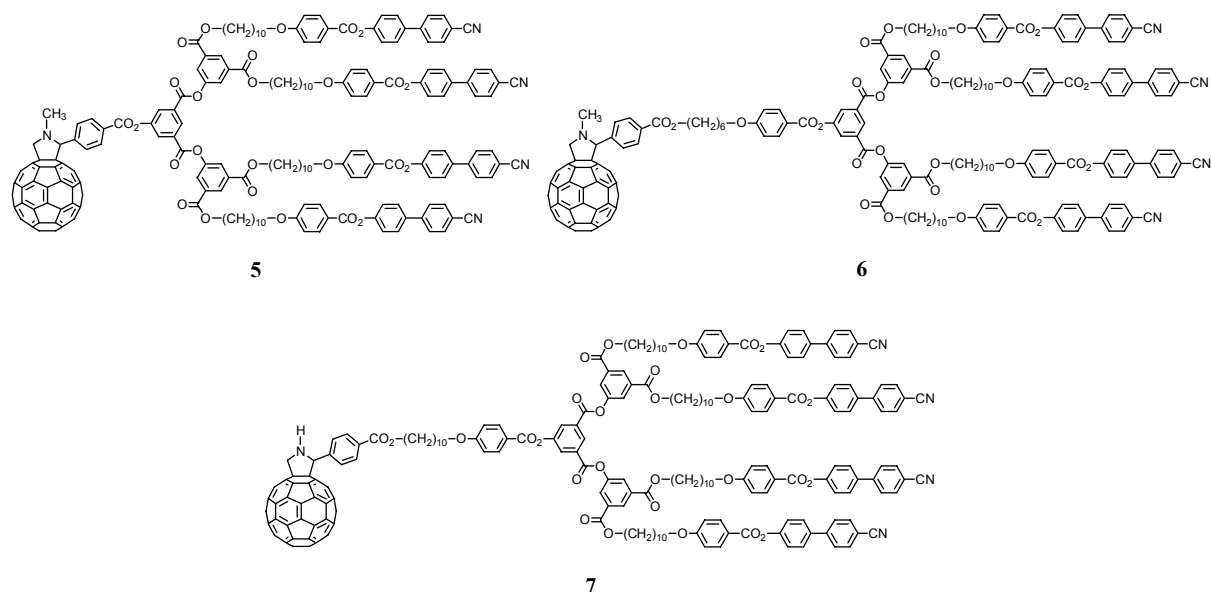


Figure 3.2 Modifications apportées à la deuxième génération (5-7).

3.2 Synthèses

3.2.1 Dendrimères de la première à la quatrième génération

La synthèse de l'acide 5-hydroxyisophthalique *O*-protégé **8**¹⁴⁶ et de la branche mésomorphe **9**⁸⁶ a déjà été décrite et ne sera pas rapportée ici.

La synthèse de **1** est présentée sur le Schéma 3.1. L'estérification du diacide **8** avec la branche cyanobiphényle **9** dans le CH₂Cl₂ à température ambiante en présence de dicyclohexylcarbodiimide (DCC), de *p*-toluènesulfonate de 4-diméthylaminopyridinium (DPTS)¹⁴⁷ et de 4-pyrrolidinopyridine (4-ppy) conduit au dendron protégé de première génération **10**. La déprotection du phénol avec Zn(BF₄)₂ dans un mélange THF/eau à 50°C¹⁴⁸ donne **11**. L'estérification de **11** avec l'acide 4-(10-hydroxydécyl)benzoïque⁸⁶ dans les mêmes conditions que précédemment fournit l'alcool **12** qui par estérification avec le 4-carboxybenzaldéhyde forme l'aldéhyde **13**. Enfin, la réaction de **13** avec la *N*-méthylglycine (sarcosine) sur le C₆₀ dans le toluène à reflux conduit à la fulléropyrrolidine de première génération **1**.

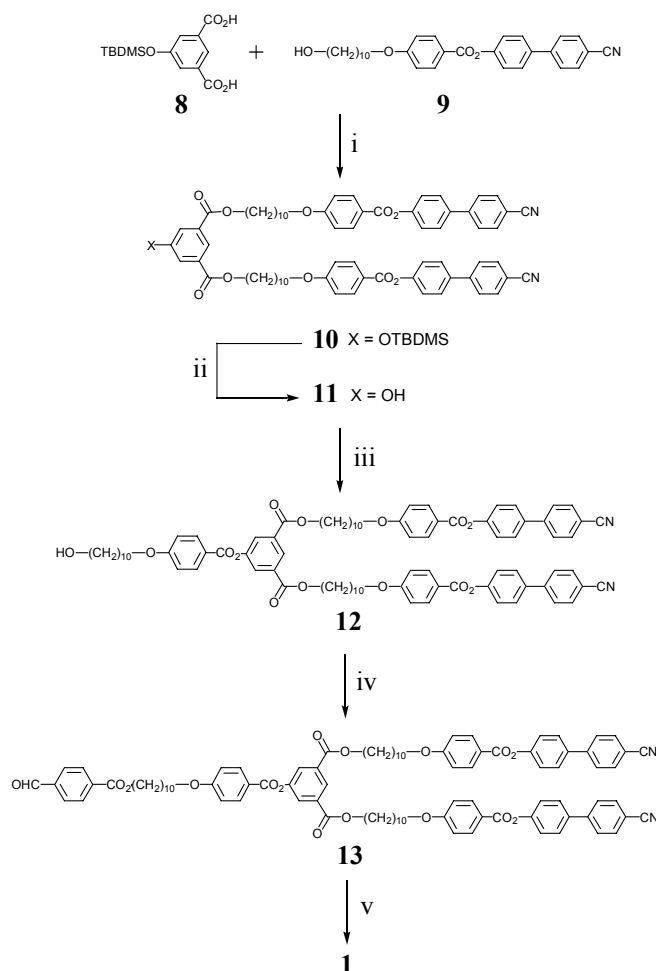


Schéma 3.1 i) DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, T. A., 20 h., 82% ; ii) Zn(BF₄)₂, THF/eau, 50°C, 24 h., 97% ; iii) acide 4-(10-hydroxydécuoxyl)benzoïque, DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, T. A., 15 h., 78% ; iv) 4-carboxybenzaldehyde, DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, T. A., 17 h., 80% ; v) C₆₀, sarcosine, toluène, reflux, 17 h., 28%.

La synthèse des composés **2**,¹⁴⁹ **3** et **4** est réalisée de façon similaire à la synthèse de **1** et est présentée dans les Schéma 3.2, 3.3 et 3.4. La croissance du dendrimère est basée sur une méthode convergente. Les dendrons protégés de génération *n* (*n* = 2-4) sont obtenus par estérification de **8** avec les dendrons phénols de génération *n*-1. Après déprotection, les phénols obtenus sont estérifiés avec l'acide 4-(10-décuoxyl)benzoïque puis avec le 4-carboxybenzaldehyde pour fournir les aldéhydes Gn (*n* = 2-4). La cycloaddition 1,3-dipolaire des aldéhydes en présence de sarcosine sur le C₆₀ conduit aux fulléropyrrolidines **2**, **3** et **4**.

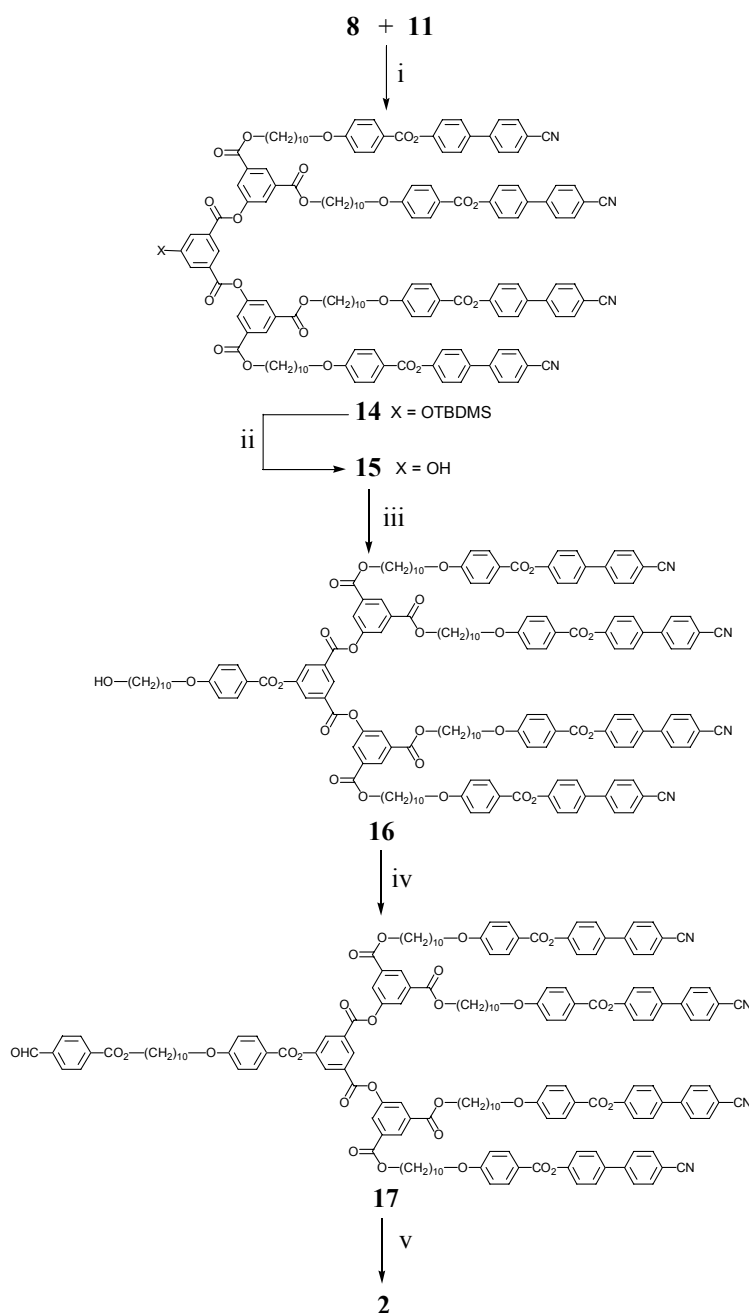


Schéma 3.2 i) DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, T. A., 24 h., 94% ; ii) Zn(BF₄)₂, THF/eau, 50°C, 20 h., 90% ; iii) acide 4-(10-hydroxydécyl)benzoïque, DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, T. A., 24 h., 83% ; iv) 4-carboxybenzaldéhyde, DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, T. A., 15 h., 91% ; v) C₆₀, sarcosine, toluène, reflux, 20 h., 53%.

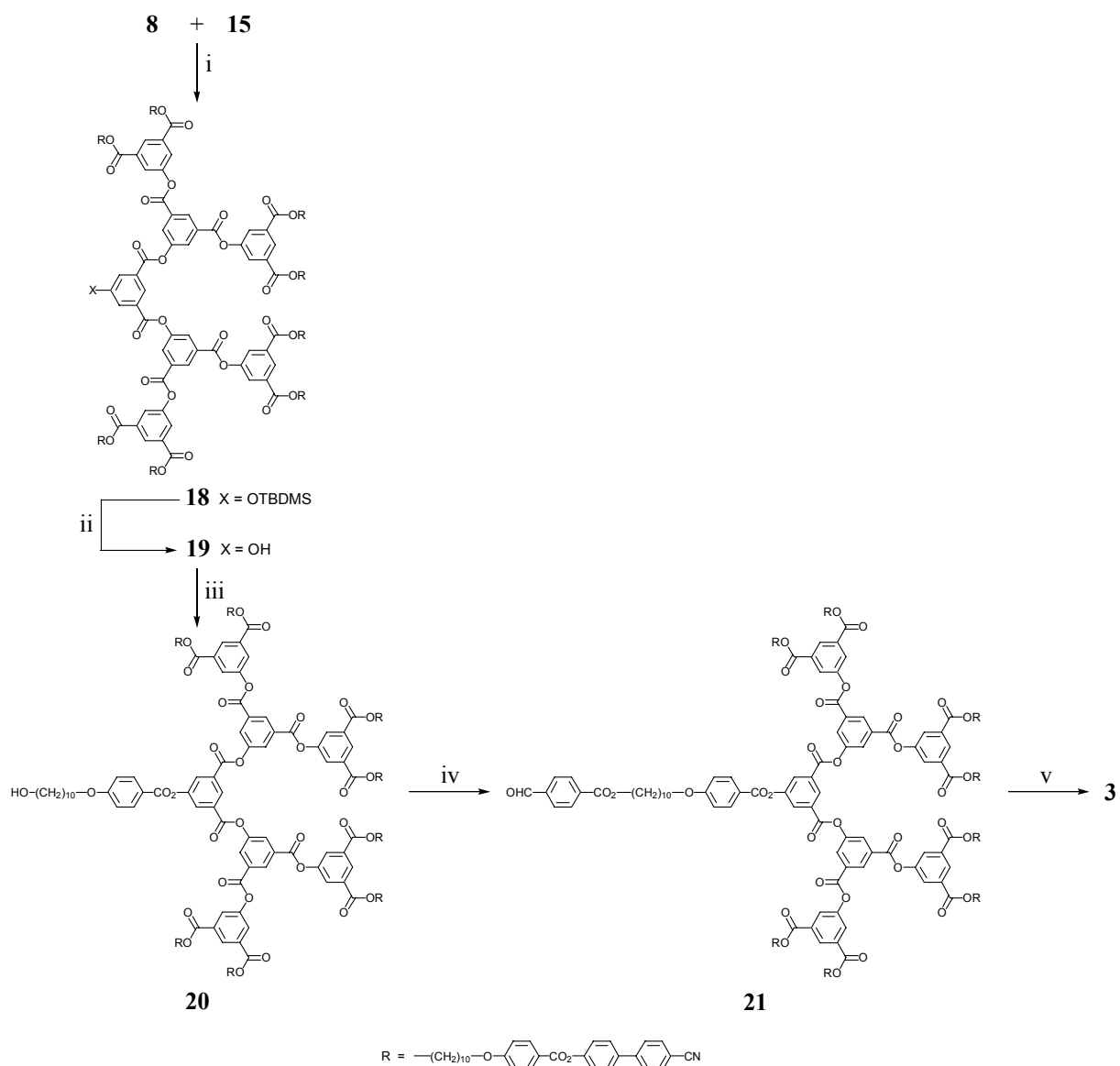


Schéma 3.3 i) DCC, DPTS, 4-ppy, CH_2Cl_2 , T. A., 24 h., 95% ; ii) $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$, THF/eau, 50°C , 24 h., 87% ; iii) acide 4-(10-hydroxydécyl)benzoïque, DCC, DPTS, 4-ppy, CH_2Cl_2 , T. A., 20 h., 68% ; iv) 4-carboxybenzaldéhyde, DCC, DPTS, 4-ppy, CH_2Cl_2 , T. A., 48 h., 66% ; v) C_{60} , sarcosine, toluène, reflux, 15 h., 48%.

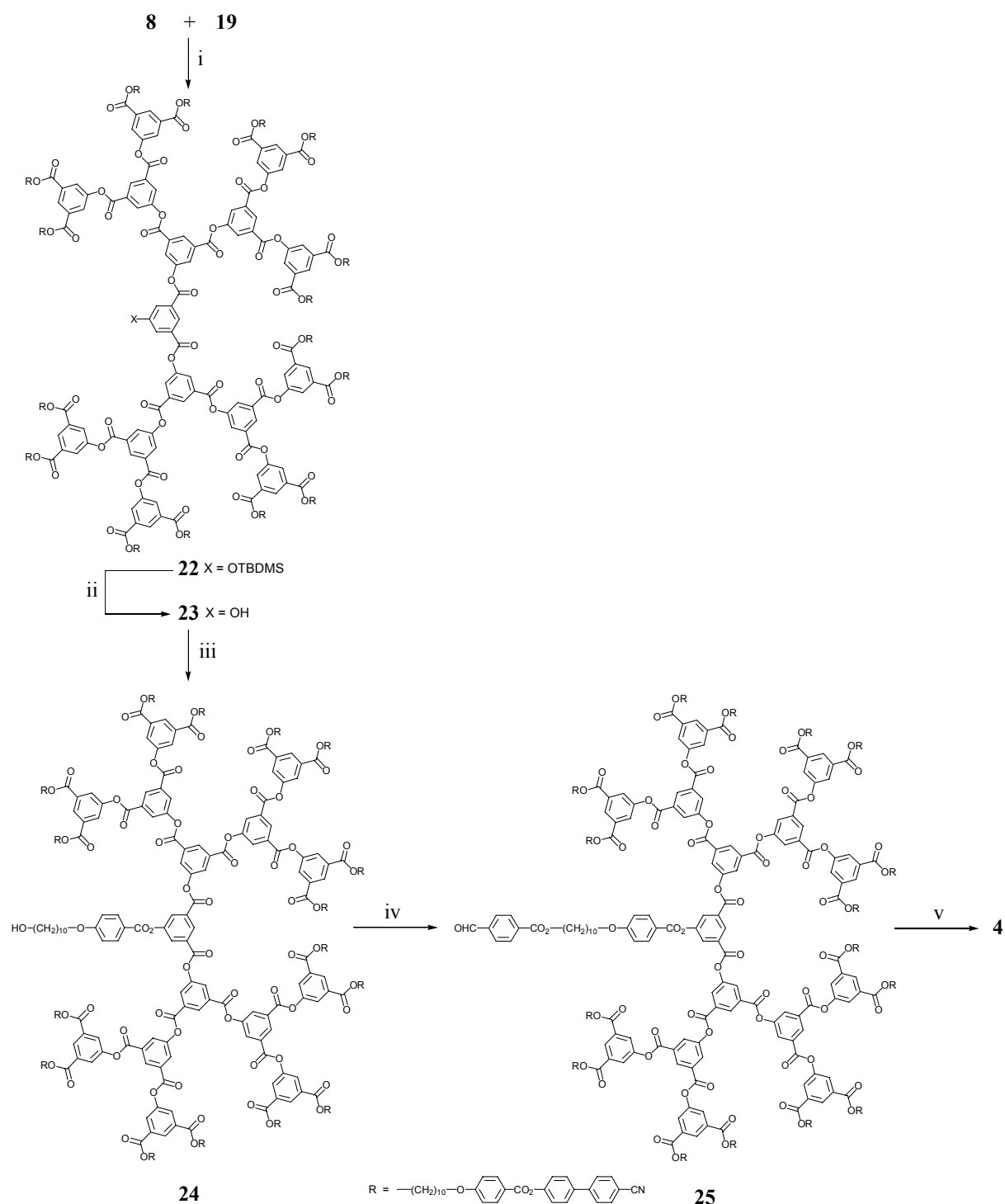
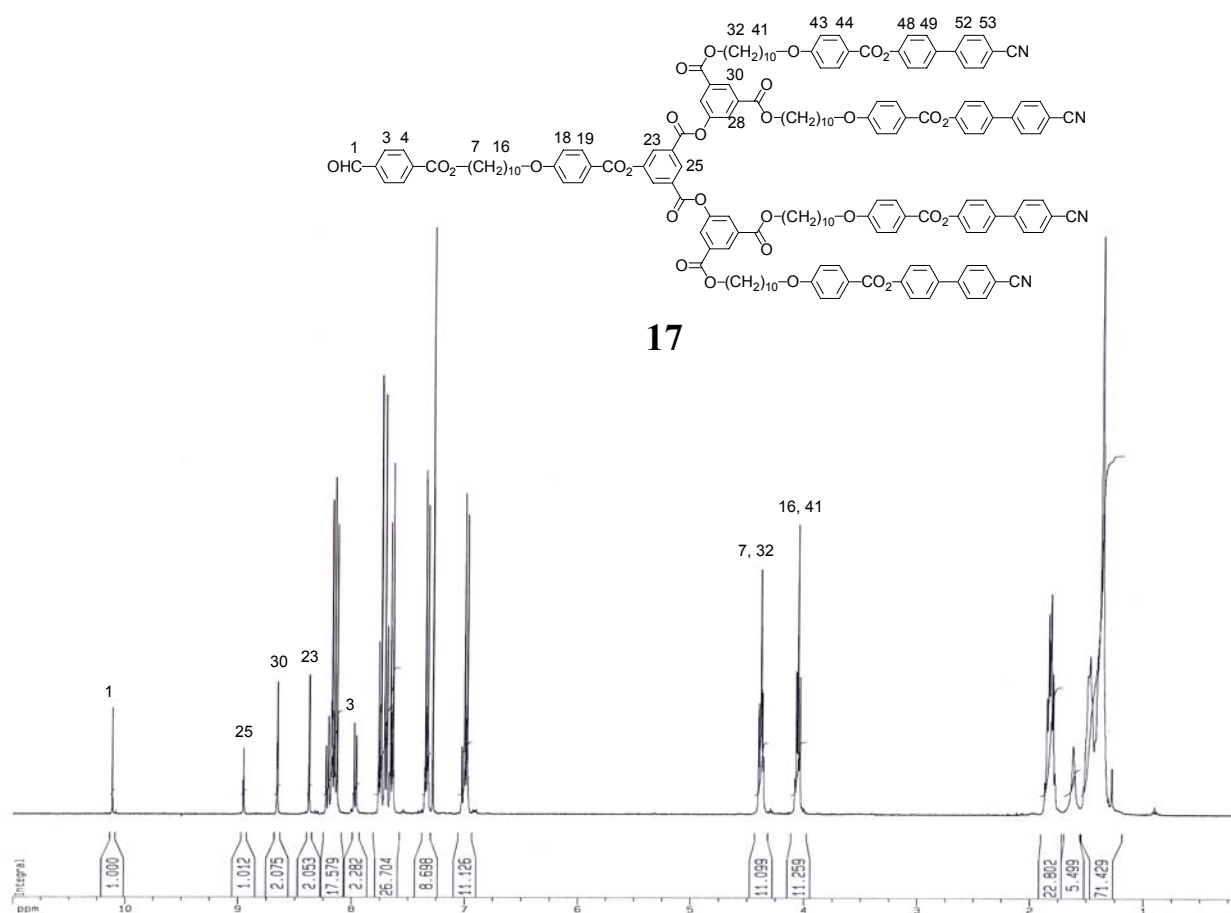


Schéma 3.4 i) DCC, DPTS, 4-ppy, CH_2Cl_2 , T. A., 20 h., 92% ; ii) $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$, THF/eau, 50°C , 15 h., 82% ; iii) acide 4-(10-hydroxydécyl-oxy)benzoïque, DCC, DPTS, 4-ppy, CH_2Cl_2 , T. A., 24 h., 95% ; iv) 4-carboxybenzaldéhyde, DCC, DPTS, 4-ppy, CH_2Cl_2 , T. A., 20 h., 77% ; v) C_{60} , sarcosine, toluène, reflux, 20 h., 41%.

La structure et la pureté des produits sont vérifiées seulement par RMN ^1H pour les composés déjà décrits⁸⁶ et par RMN ^1H , ^{13}C , analyse élémentaire, GPC pour les alcools, aldéhydes et en plus par spectroscopie UV-Vis. pour les fulléropyrrolidines.

Les spectres RMN ^1H de **17** et de **2** sont représentatifs de ce que l'on observe dans cette famille de produits et sont analysés dans la Figure 3.3. Plusieurs différences peuvent être notées en comparant les deux spectres. On remarque, tout d'abord, sur le spectre du composé **2**, la disparition du singulet de l'aldéhyde à 10,10 ppm ; dans **2**, ce proton fait partie de la pyrrolidine et apparaît à 5,00 ppm superposé avec un doublet centré à 4,99 ppm représentant un des protons du CH_2 de la pyrrolidine. Le second proton résonne lui aussi sous forme d'un doublet centré à 4,28 ppm. Dans le composé **17**, les protons 3 apparaissent sous forme d'un doublet à 7,95 ppm alors que dans **2**, ils apparaissent sous forme de bosse entre 7,90 et 8,00 ppm. Un signal supplémentaire est observé dans la fulléropyrrolidine, il s'agit du CH_3 porté par l'azote qui apparaît sous forme d'un singulet à 2,80 ppm. Enfin, une dernière différence est à noter : les protons 7 subissent l'influence du C_{60} , ils résonnent à 4,30 ppm sous la forme d'un triplet au lieu de 4,37 ppm dans **17**.



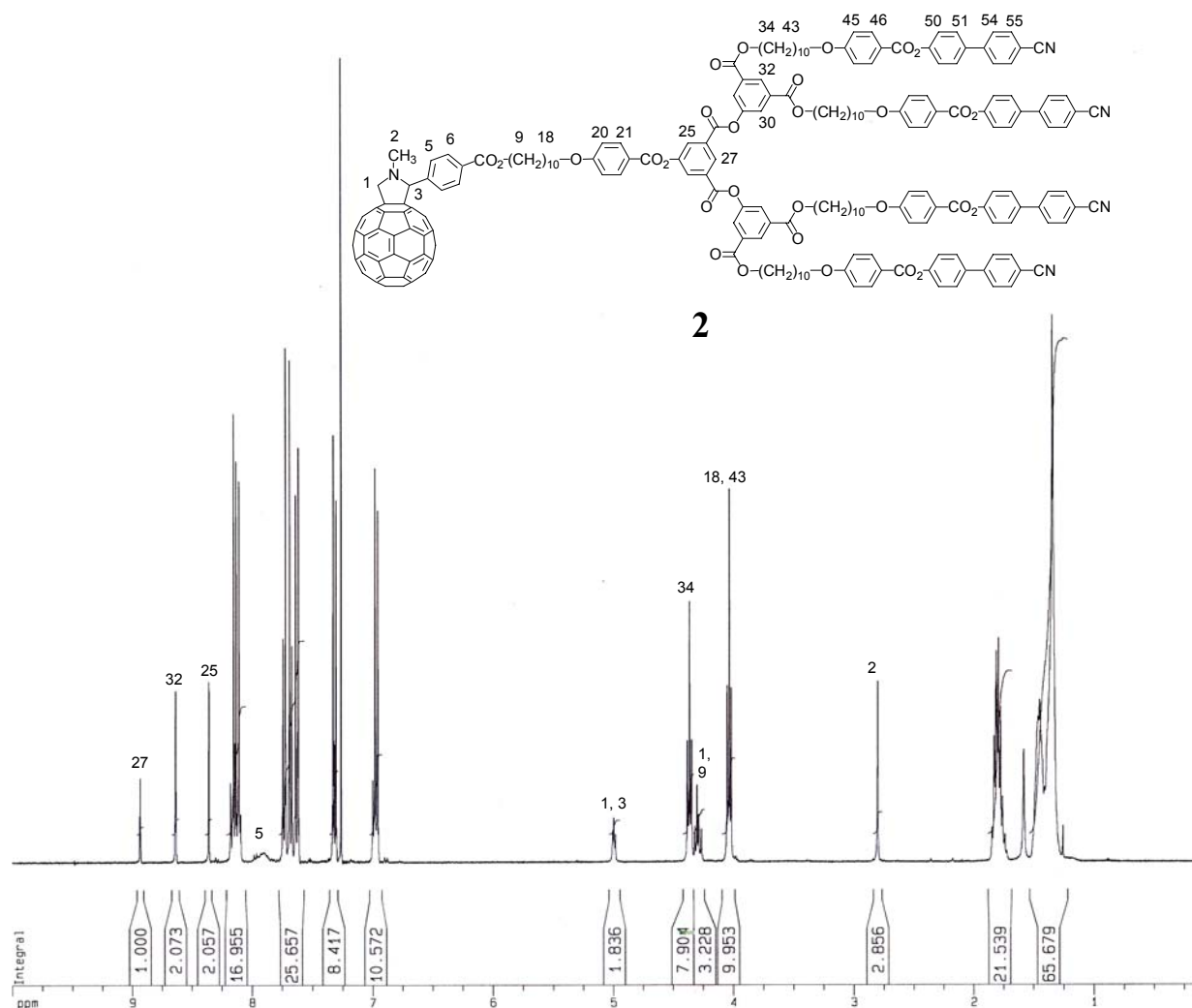


Figure 3.3 Spectres RMN ^1H de l'aldéhyde 17 et de la fulléropyrrolidine 2.

3.2.2 Variations autour de la deuxième génération

Afin d'étudier l'influence de la longueur de l'espaceur entre le dendron et le fullerène sur le mésomorphisme, deux fulléropyrrolidines supplémentaires ont été synthétisées : la première (**5**) ne comporte pas de chaîne flexible entre la pyrrolidine et le fullerène, et la seconde (**6**) contient une chaîne en C6.

Pour **5**, le phénol de deuxième génération **15** est estérifié avec le 4-carboxybenzaldéhyde et conduit à l'aldéhyde **26** qui réagit avec la sarcosine et le C₆₀ pour former le composé **5**. Pour **6**, l'estérification **15** avec l'acide 4-(6-hydroxyhexyloxy)benzoïque¹⁵⁰ conduit à l'alcool **27**. Celui-ci est transformé en aldéhyde **28** et enfin la réaction de ce dernier avec la sarcosine et le C₆₀ mène au composé **6** (Schéma 3.5).

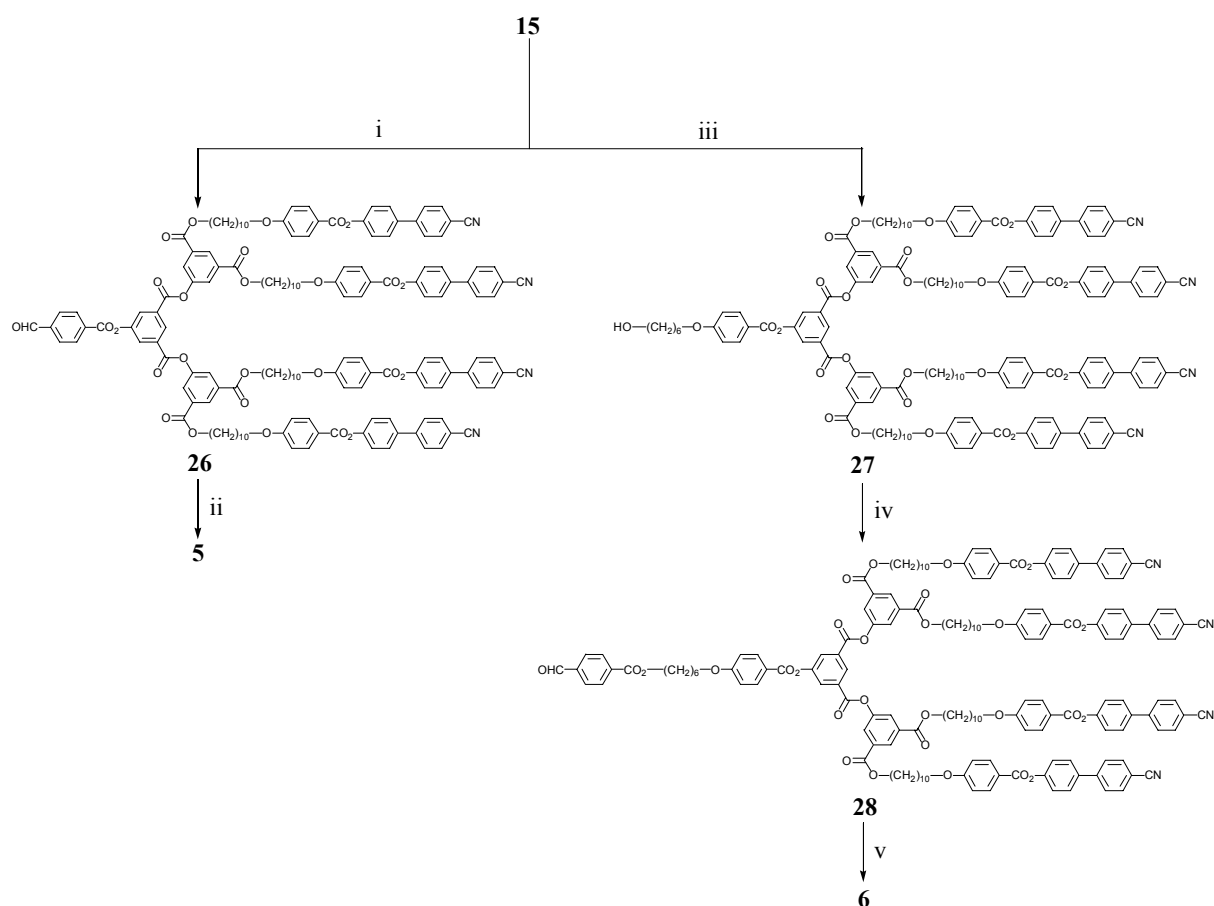


Schéma 3.5 i) 4-carboxybenzaldéhyde, DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, T. A., 6 h., 57% ; ii) C₆₀, sarcosine, toluène, reflux, 20 h., 52% ; iii) acide 4-(6-hydroxyhexyloxy)benzoïque, DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, T. A., 20 h., 90% ; iv) 4-carboxybenzaldéhyde, DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, T. A., 48 h., 72% ; v) C₆₀, sarcosine, toluène, reflux, 20 h., 53%.

Enfin, nous avons voulu synthétiser un dérivé mésomorphe du fullerène contenant un site fonctionnalisable. Ceci pourrait conduire à l'obtention d'une sorte de plate-forme qui permettrait de créer rapidement, par fonctionnalisation de l'azote, de nombreux composés liquides-cristallins du fullerène portant des groupes électrodonneurs par exemple. Pour cela, l'aldéhyde de deuxième génération **17** réagit avec le C₆₀ en présence de glycine pour former la *NH*-fulléropyrrolidine **7** (Schéma 3.6). Malheureusement, les essais de fonctionnalisation ont confirmé d'une part que l'azote est très peu réactif⁶¹ et, d'autre part, il semble que l'encombrement généré par le dendron empêche l'approche de l'électrophile sur l'azote.

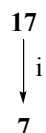


Schéma 3.6 i) C₆₀, glycine, toluène, reflux, 40 h., 47%.

3.2.3 Analyses

En plus de la RMN ¹H et ¹³C, la présence du fullerène dans les molécules est contrôlée par la mesure de l'absorption UV-Vis. dans le CH₂Cl₂. Les fulléropyrrolidines présentent

deux bandes caractéristiques (Figure 3.4) : un pic étroit et intense à 430 nm et une bande large et peu intense vers 700 nm.⁵⁸ Les spectres des composés **1** à **7** sont en accord avec la présence de la pyrrolidine sur le C₆₀. Les λ max et les ϵ correspondants sont reportés dans le Tableau 3.1.

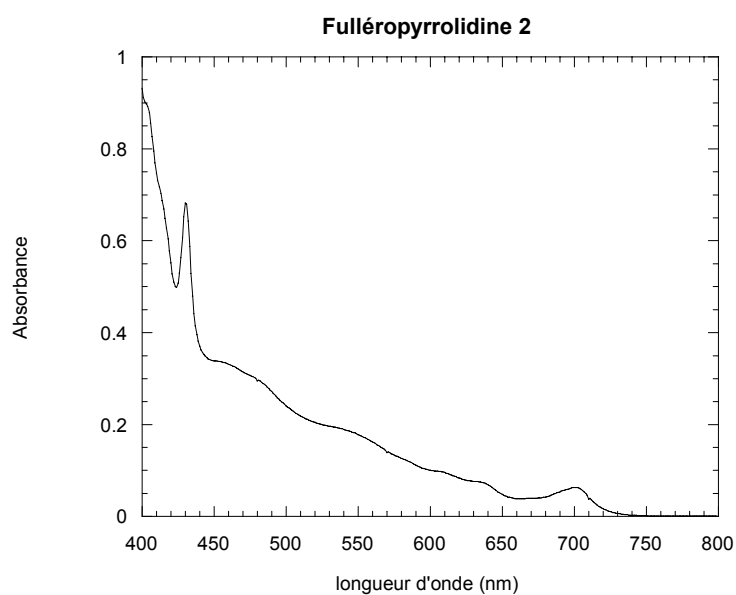


Figure 3.4 Spectre UV-Vis. dans le CH₂Cl₂ de la fulléropyrrolidine 2.

Tableau 3.1 Données UV-Vis. des fulléropyrrolidines dans le CH₂Cl₂.

Composés	λ max(nm)	ϵ (l·mol ⁻¹ cm ⁻¹)
1	430	3830
	701	360
2	430	3740
	701	350
3	431	3670
	701	330
4	431	3670
	702	320
5	430	3830
	701	350
6	431	3840
	701	360
7	430	3620
	700	320

Les masses moléculaires moyennes et les indices de polydispersité des dendrimères ont été déterminés par chromatographie par exclusion stérique (SEC) dans le THF à 35°C

avec deux colonnes Ultrastyrigel 500 et 10^4 Å. La détection des composés est effectuée au moyen d'un réfractomètre.

Les données SEC des fulléropyrrolidines et de leurs aldéhydes précurseurs sont reportées dans le Tableau 3.2. On remarque que les dérivés contenant le C_{60} ont des masses inférieures à celle des aldéhydes. Ce phénomène est certainement dû aux interactions π - π entre le fullerène et les phényles du polystyrène de la phase stationnaire.¹⁵¹ Les fullerènes étant retenus plus longtemps, leur masse apparente diminue.

Tableau 3.2 : M_w , M_n et polydispersité des aldéhydes et fulléropyrrolidines.

Composés	M_w	M_n	Polydispersité
13	2129	2129	1,00
1	1913	1913	1,00
17	3738	3738	1,00
2	3659	3659	1,00
21	7149	7149	1,00
3	6156	6156	1,00
25	11199	11199	1,00
4	11360	11360	1,00
26	3531	3531	1,00
5	3151	3151	1,00
28	3819	3819	1,00
6	3288	3288	1,00
7	3531	3531	1,00

3.3 Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des alcools, aldéhydes et fulléropyrrolidines 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 effectuées à $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les thermogrammes (premier refroidissement et deuxième chauffage) des composés **2** et **17** sont présentés sur la Figure 3.5.

Les températures de transition de phases ainsi que les changements d'enthalpie sont reportées dans le Tableau 3.3. Tous les composés observés à l'exception du fullerène de première génération **1** présentent une phase smectique A (S_A). L'alcool G1 **12** présente en plus une petite plage nématique. Les phases S_A ont été identifiées par microscopie à lumière polarisée par la formation de coniques focales et de zones homéotropes. Un exemple de texture S_A est donné dans le cas de la fulléropyrrolidine de deuxième génération **2** (Photographie 3.1).

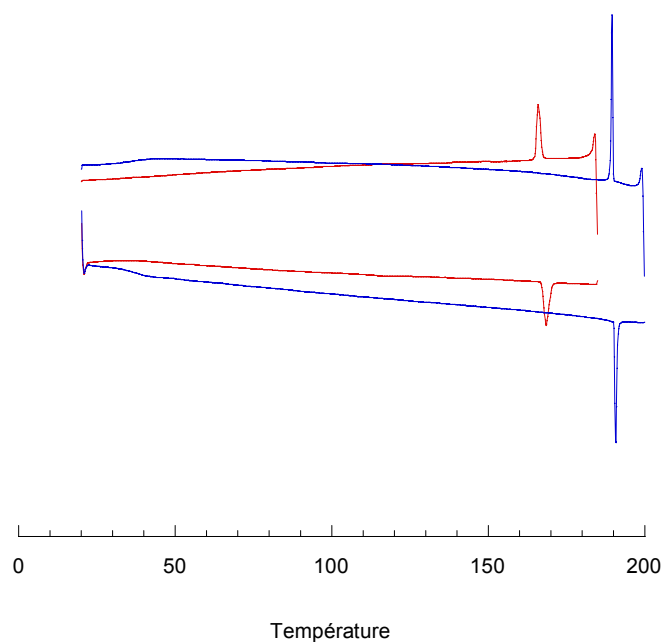
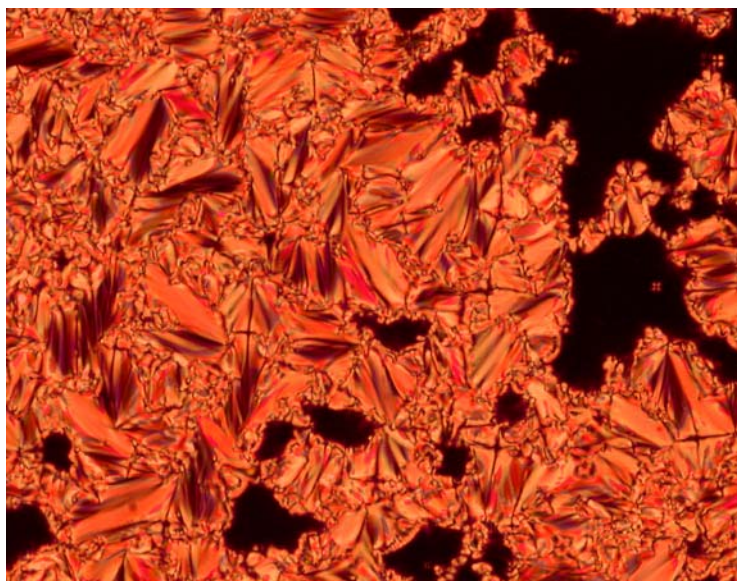


Figure 3.5 Thermogramme (premier refroidissement et deuxième chauffage) des composés 2 (rouge) et 17 (bleu).

Tableau 3.3 Températures de transition de phases^a et changements d'enthalpie des alcools et aldéhydes intermédiaires et des fulléropyrrolidines.

Composés	T _g (°C)	Transitions	Températures (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)
12	29	S _A → N	188	
		N → I	190	3,0 ^b
13	24	S _A → I	179	3,7
1	-	G → I	178	23,0
16	38	S _A → I	185	13,7
17	35	S _A → I	185	12,8
2	44	S _A → I	168	13,5
20	41	S _A → I	231 ^c	42,7
21	47	S _A → I	223	43,8
3	51	S _A → I	196	22,8
24	45	S _A → I	256 ^c	97,1
25	36	S _A → I	250 ^d	97,6
4	36	S _A → I	231 ^d	81,5

^aG = solide semi-cristallin, T_g = température de transition vitreuse, S_A = phase smectique A, N = phase nématique, I = liquide isotrope. Les températures sont données comme l'onset des pics obtenus durant le deuxième chauffage. Les T_g sont déterminées durant le premier refroidissement. ^bSomme des enthalpies des deux transitions. ^cDéterminé comme le maximum du pic au premier chauffage. ^dDéterminé comme l'onset du pic au premier chauffage.



Photographie 3.1 Texture de la phase smectique A de 2 à 167,5°C

Les variations des températures d'isotropisation en fonction de la génération ($n = 2$ à 4) sont reportées sur la Figure 3.6 pour les alcools, aldéhydes et fulléropyrrolidines. On remarque que la température d'isotropisation augmente avec la génération. Les alcools et aldéhydes ont un comportement similaire comparés aux composés contenant le fullerène qui isotropisent environ 20°C plus bas que leurs précurseurs. Ceci est en accord avec les observations déjà effectuées.^{85;86} Le C₆₀ déstabilise légèrement la mésophase.

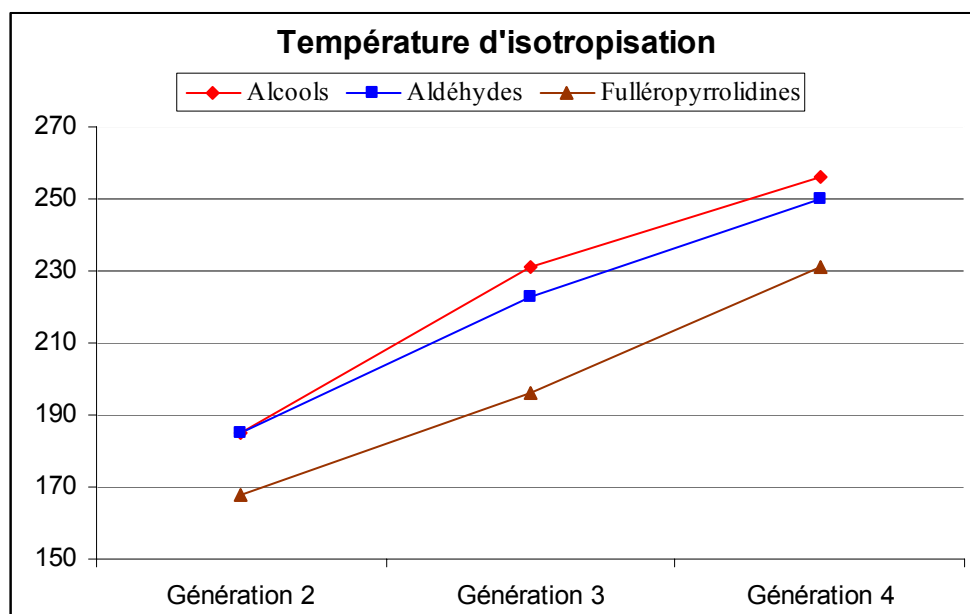


Figure 3.6 Variations de la température d'isotropisation en fonction de la génération

Il est intéressant de noter que les méthanofullérènes synthétisés par Deschenaux⁸⁶ (Figure 3.7) présentent un mésomorphisme alors que **1** n'en présente pas. En comparant notamment le composé (b) de la Figure 3.7 avec **1**, on se rend compte que la pyrrolidine, qui fait la liaison entre le C₆₀ et le dendron, est responsable de la disparition des propriétés

liquides-cristallines. Cela pourrait être expliqué par le fait que la pyrrolidine génère un coude dans la molécule, ce qui rend l'arrangement tête-bêche des molécules dans les couches smectiques impossible.

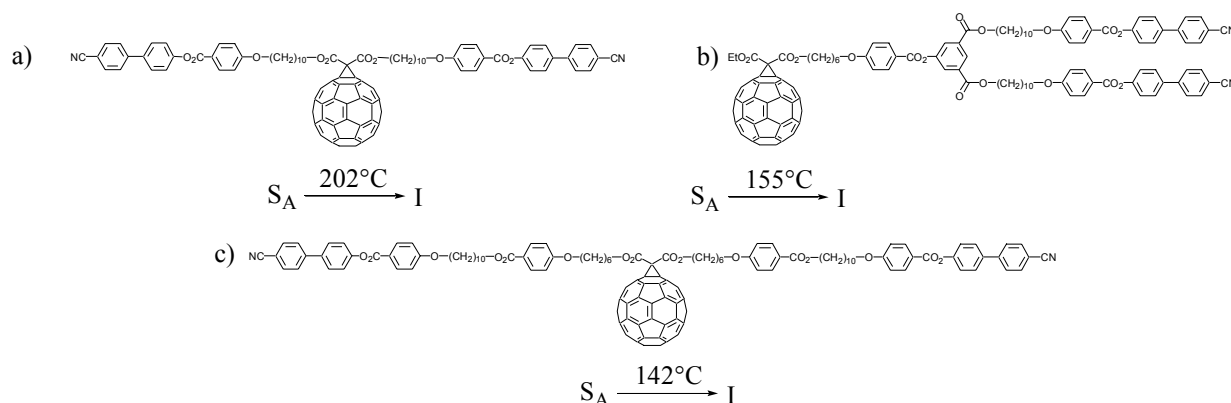


Figure 3.7 Méthanofullerènes contenant deux groupes cyanobiphényles.⁸⁶

Les propriétés mésomorphes de la deuxième série de composés sont reportées dans le Tableau 3.4. Tous les dérivés présentent uniquement des phases smectiques A identifiées par microscopie à lumière polarisée par la formation de coniques focales et de zones homéotropes. Les composés **5**, **6** et **7** ont donc un comportement similaire à **2**. Seul **5** montre une température d'isotropisation d'environ 20°C plus haute que les autres fulléropyrrolidines de deuxième génération.

Tableau 3.4 : Températures de transition de phases^a et changements d'enthalpie des intermédiaires et des fulléropyrrolidines de deuxième génération.

Composés	Tg (°C)	Transitions	Températures (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)
26	45	S _A → I	219	16,6
5	43	S _A → I	189	16,3
27	44	S _A → I	203	14,7
28	37	S _A → I	195	13,8
6	49	S _A → I	171	13,7
7	48	S _A → I	162	10,7

^aTg = température de transition vitreuse, S_A = phase smectique A, I = liquide isotrope. Les températures sont données comme l'onset des pics obtenus durant le deuxième chauffage. Les Tg sont déterminées durant le premier refroidissement.

3.4 Organisation supramoléculaire

Les mesures de diffraction des rayons X dans la mésophase ont été réalisées, par l'équipe de Joaquín Barberá à Saragosse, sur les aldéhydes et les fulléropyrrolidines. Les diagrammes des composés contiennent des anneaux de diffractions aux petits angles caractéristiques de l'ordre smectique, et aussi une bande diffuse vers 4,4 Å. Les résultats

obtenus sont compatibles avec les observations réalisées par microscopie. Les distances interlamellaires sont décrites dans le Tableau 3.5.

Tableau 3.5 Distances interlamellaires et longueurs moléculaires approximatives calculées pour les aldéhydes et fulléropyrrolidines.

Aldéhydes	d (Å)	L (Å)	d/L	Fulléropyrrolidines	d (Å) à 150°C	L (Å)	d/L
17	55	64	0,9	2	88	68	1,3
21	55	68	0,8	3	50 ou 75 ^a	73	0,7 ^b
25	55	74	0,7	4	54	77	0,7
26	53	45	1,2	5	67	50	1,3
28	54	59	0,9	6	84	64	1,3
-	-	-	-	7	88	68	1,3

^aLa valeur trouvée est de 25 Å à 150°C et correspond au deuxième ou troisième ordre de réflexion. ^bCalculé à partir d'une valeur de d égale à 50 Å.

On remarque, tout d'abord, que les distances interlamellaires sont semblables pour tous les aldéhydes et notamment ne varient pas avec la génération (G2 = **17**, G3 = **21** et G4 = **25**). Par contre, les simulations réalisées à l'aide du logiciel HyperChem (Figure 3.8) montrent que les longueurs moléculaires L (calculées en conformation étendue) augmentent. Les aldéhydes **17**, **21** et **25** présentent un rapport d/L inférieur à 1. Les plans smectiques sont constitués d'une monocouche de molécules et il y a interdigitation entre une couche et les couches adjacentes (Figure 3.9). Cela signifie que lorsque la génération augmente, le cœur du dendrimère croît dans le plan des couches et les mésogènes se placent latéralement de part et d'autre de celui-ci. Ces résultats sont parfaitement en accord avec les modèles proposés par Guillon,³⁵ Meijer³⁸ et Deschenaux.⁸⁶

Les aldéhydes **26** et **28** présentent une distance interlamellaire de 53 et 54 Å respectivement alors que leurs longueurs diminuent par rapport à celle de **17**. L'organisation supramoléculaire est indépendante de la longueur de la molécule. Les aldéhydes **26** et **28** ont un comportement similaire à celui de **17**.

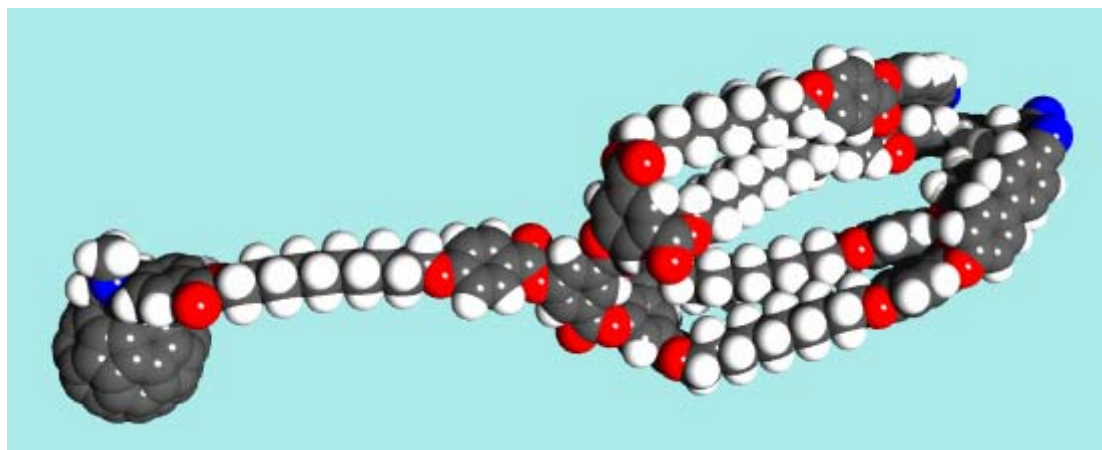


Figure 3.8 Fulléropyrrolidine 2 simulée par le logiciel HyperChem.

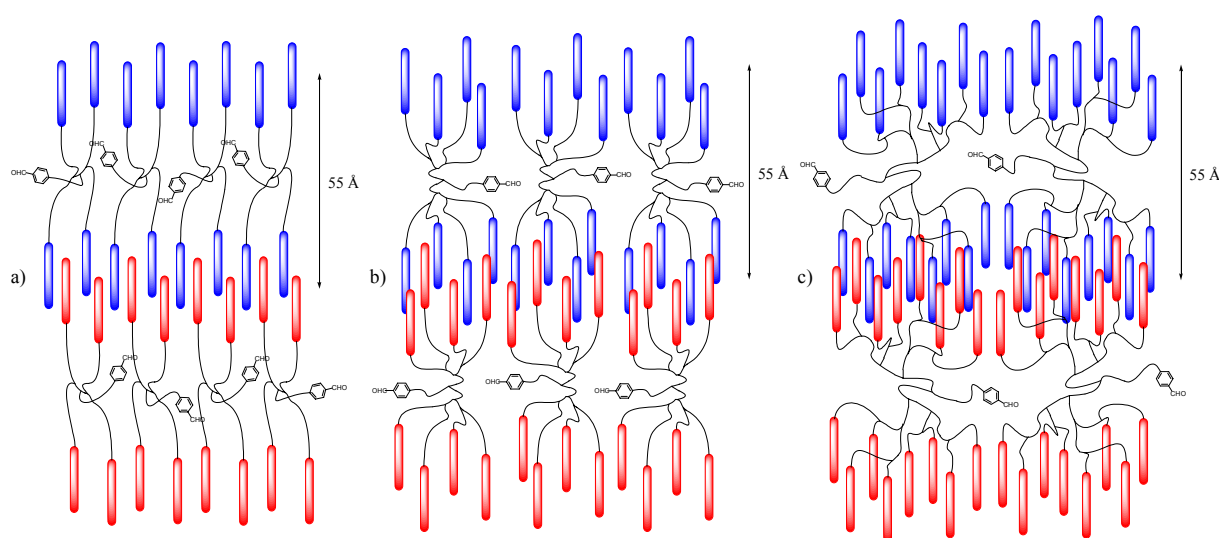


Figure 3.9 Représentation schématique de l'organisation des aldéhydes G2 (a), G3 (b) et G4 (c) dans la phase S_A .

L'organisation supramoléculaire des fulléropyrrolidines est similaire à celle des méthanofullérènes décrit par Deschenaux et *al.*⁸⁶ Elle dépend de la génération. En effet, on remarque que la distance interlamellaire diminue lorsque la génération augmente. De plus, les composés de deuxième génération **2**, **5**, **6** et **7** présentent un rapport d/L d'environ 1,3 alors que ceux de troisième et quatrième génération ont un rapport de 0,7.

Pour **2**, la distance interlamellaire (d) vaut 88 Å. Le rapport d/L vaut 1,3, ceci indique que l'épaisseur de la couche est supérieure à la longueur de la molécule. L'organisation supramoléculaire au sein des couches smectiques est essentiellement gouvernée par des facteurs stériques. La section du C_{60} vaut environ 90-100 Å² et celle d'un mésogène environ 22-25 Å². Quatre groupements cyanobiphényles sont donc nécessaires pour combler la même surface que le fullerène. Le modèle que nous proposons est basé sur le fait que tous les cyanobiphényles d'une molécule pointent vers la même direction et ainsi on assiste à l'arrangement des molécules en bicouches (Figure 3.10 a).

Pour **4**, la distance interlamellaire vaut 54 Å. On retrouve une valeur de d ainsi qu'un rapport d/L (0,7) similaires à ceux des aldéhydes. Cela signifie que pour les hautes

génération, l'organisation supramoléculaire est gouvernée par le dendrimère : le C₆₀ et le cœur du dendrimère vont se placer au centre de la couche et les unités mésogènes vont s'étendre de part et d'autres (Figure 3.10 c).

Pour **3**, le diagramme de diffraction présente un pic correspondant à une distance de 25 Å qui pourrait correspondre au deuxième ou troisième ordre de réflexion sur les plans smectiques. L'épaisseur de la couche doit donc être d'environ 50 Å (2x25 Å) ou 75 Å (3x25 Å). Une épaisseur de 75 Å conduirait à une organisation en bicouche similaire à **2**, par contre, si la distance interlamellaire est de 50 Å, on a alors un arrangement similaire à celui de **4**. Compte tenu des résultats obtenus dans le cas des méthanofullerènes,⁸⁶ il est probable que la fulléropyrrolidine de troisième génération **3** ait le même comportement que celle de quatrième génération **4** (Figure 3.10 b).

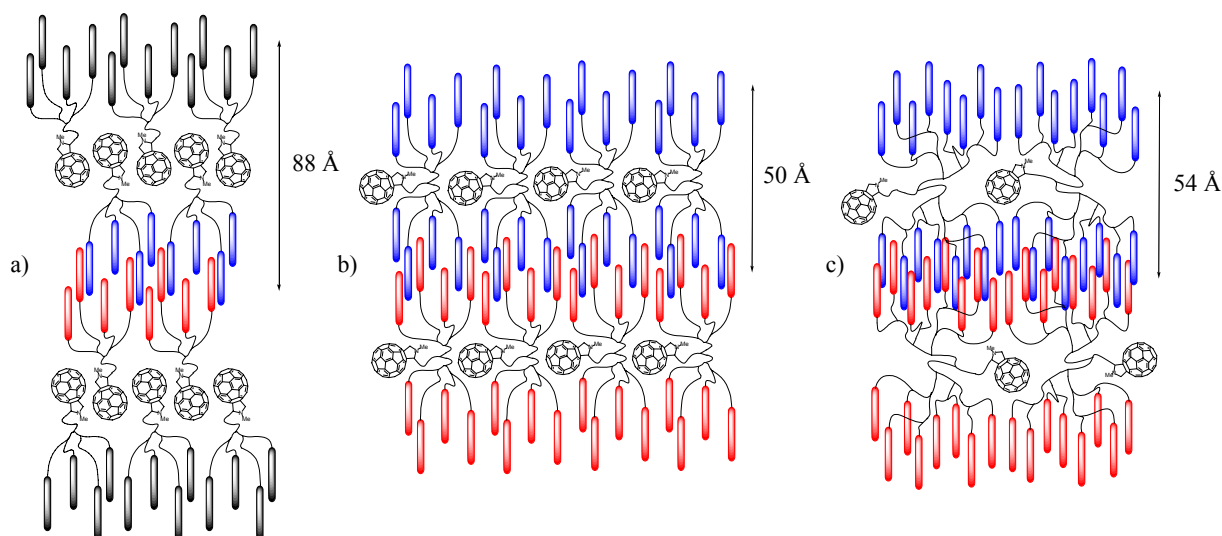


Figure 3.10 Représentation schématique de l'organisation des fulléropyrrolidines G2 (a), G3 (b) et G4 (c) dans la phase S_A.

Les trois autres fulléropyrrolidines de deuxième génération **5** ($d = 67$ Å, $d/L = 1,3$), **6** ($d = 84$ Å, $d/L = 1,3$) et **7** ($d = 88$ Å, $d/L = 1,3$) ont une organisation supramoléculaire identique à **2**. Seule l'épaisseur des couches est légèrement différente dans le cas **5** et **6**. Ceci s'explique par la diminution de longueur de la chaîne entre le dendron et le fullerène.

3.5 Electrochimie

Les composés **17** et **2** ont été étudiés par voltammétrie cyclique par l'équipe de Francesco Paolucci à Bologne. Les mesures ont été réalisées avec une solution de **17** ou de **2** à 0,5 mM dans un mélange THF/TBAH à 0,05 M, à 25°C, avec une électrode de platine et à une vitesse de 500 mV·s⁻¹. Les courbes sont représentées sur la Figure 3.11.

L'aldéhyde **17** présente une première vague de réduction à -1,64 V suivie de quatre autres à -2,04 ; -2,30 ; -2,60 et -2,70 V (Figure 3.11 b). La forme de la courbe montre également que si le premier processus est monoélectronique, les suivants font intervenir un nombre plus élevé d'électrons.

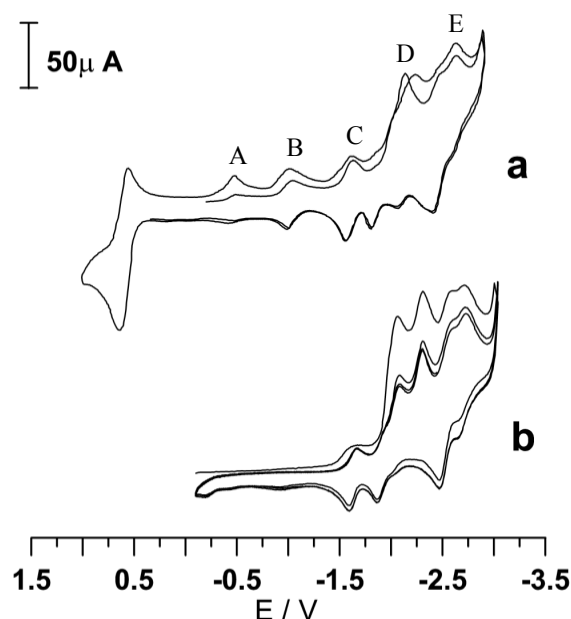
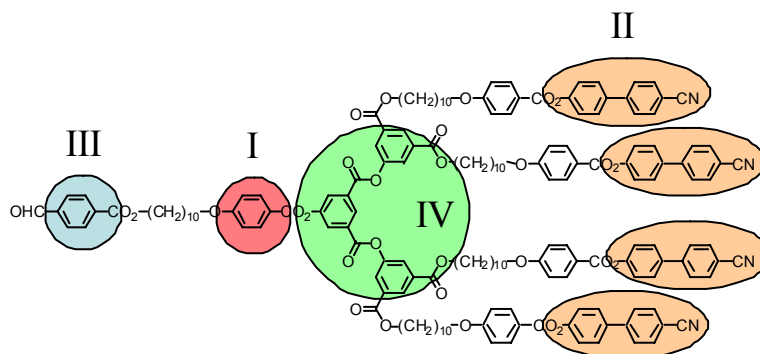


Figure 3.11 Courbes voltammétriques cycliques de la fulléropyrrolidine **2** (a) et de l'aldéhyde **17** (b).

Afin de déterminer le nombre d'électrons échangés et d'attribuer les processus redox, dans le cas du composé **17**, l'intégrale de convolution a été calculée à partir de la courbe voltammétrique :

$$I(t) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \int_0^t \frac{i(\vartheta)}{\sqrt{t-\vartheta}} d\vartheta$$

La courbe $I(t)$ en fonction de E (Figure 3.12 a) montre que les transferts d'électrons successifs ont un rapport 1 : 4 : 1 : 3. Si on considère que le premier processus est monoélectronique alors le nombre d'électrons échangé n est : $n(\text{I}) = 1$, $n(\text{II}) = 4$, $n(\text{III}) = 1$ et $n(\text{IV}) = 3$. La troisième vague de réduction (III) n'apparaît pas sur la courbe CV de **2** (Figure 3.11 a), elle correspond certainement à la réduction de l'aldéhyde aromatique. Le deuxième processus met en jeu 4 électrons et correspond à la réduction des groupements cyanobiphényles (II). La dernière vague de réduction à 3 électrons est due aux isophthalates du cœur du dendrimère (IV). Enfin, il semblerait que le premier transfert monoélectronique corresponde à la réduction de l'ester benzoïque (I) faisant le lien entre le dendron et la chaîne alkyle.



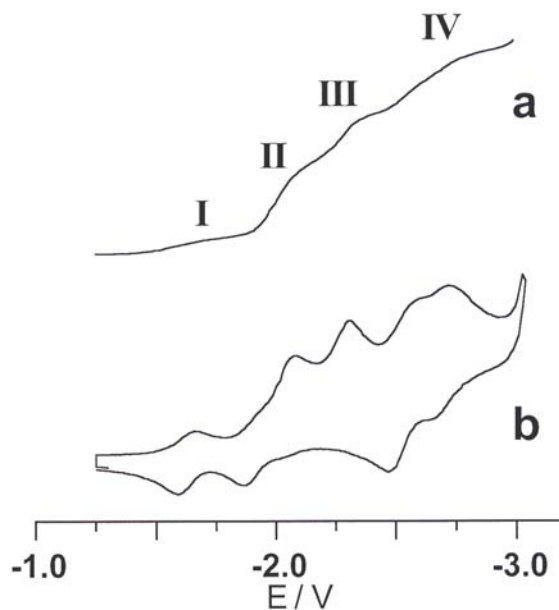


Figure 3.12 Courbe voltammétrique cyclique de l'aldéhyde 17 (b) et la représentation de l'intégrale de convolution (a).

Les courbes voltammétriques cycliques de **2** sont représentées sur la Figure 3.11 a et sur la Figure 3.13. Le signal observé au potentiel positif correspond à l'oxydation du ferrocène utilisé comme standard interne. La Figure 3.13 a, obtenue par limitation du potentiel à -1,50 V montre deux vagues de réductions réversibles $E_{1/2} = -0,46$ et $-1,04$ V provenant de la fulléropyrrolidine. A titre de comparaison, la *N*-méthylfulléropyrrolidine présente dans les mêmes conditions cinq vagues de réductions à $-0,47$; $-1,05$; $-1,70$; $-2,16$ et $-2,93$ V.¹⁵²

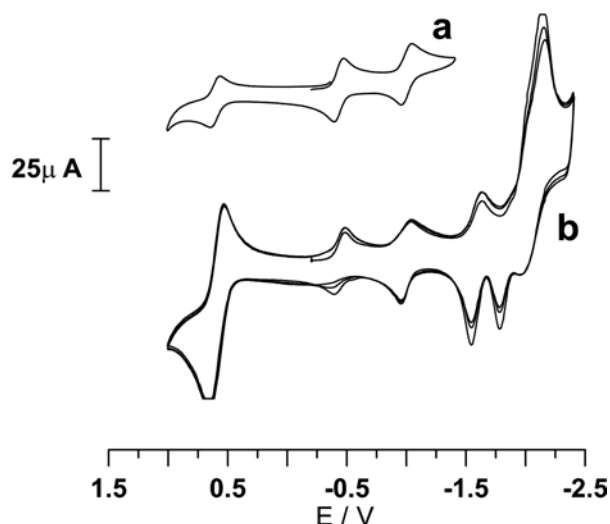


Figure 3.13 Courbes voltammétriques cycliques de la fulléropyrrolidine **2** avec limitation du potentiel à -1,50 V (a) et à -2,50 V (b).

L'analyse par convolution montre que les deux premiers processus A et B sont monoélectroniques (Figure 3.11 a), ils correspondent à la réduction de la fulléropyrrolidine. C est biélectronique et provient de la superposition de la troisième réduction de la

fulléropyrrolidine avec la première du dendrimère et enfin les processus D et E mettent en jeu un nombre important d'électrons et correspondent à la superposition des autres réductions du dendrimère avec les quatrième et cinquième réductions de la fulléropyrrolidine. Le comportement électrochimique de **2** peut donc être vu comme la superposition des processus de réduction du dendrimère avec ceux de la *N*-méthylfulléropyrrolidine.

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse, les propriétés mésomorphes et l'organisation supramoléculaire d'une nouvelle famille de dendrimères liquides-cristallins contenant du fullerène. Les dendrons ont été préparés selon une méthode convergente,¹⁶ convertis en aldéhydes puis attachés sur le C₆₀. Tous les composés : alcools, aldéhydes et fulléropyrrolidines, excepté **1**, présentent une phase smectique A. L'alcool de première génération **12** présente en plus une petite phase nématique.

L'étude par diffraction des rayons X réalisée sur les aldéhydes et les fulléropyrrolidines a permis de déterminer les distances interlamellaires et de connaître l'organisation supramoléculaire de ces dérivés au sein des phases smectiques A. Les résultats obtenus viennent confirmer ceux obtenus dans le cas des méthanofullerènes⁸⁶ et sont accord avec les modèles décrits par Guillon³⁵ et Meijer.³⁸

Nous avons 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 comme le montre les courbes voltammétriques. Ceci n'est pas le cas des adduits de Bingel⁶⁰ qui sont susceptibles de subir des rétroadditions par voie chimique⁸⁷ ou électrochimique.⁸⁸⁻⁹⁰

4 Fulléropyrrolidines mésomorphes contenant des groupes oligophénylènevinylènes : vers une application dans le photovoltaïque

4.1 Introduction

En 1999, Nierengarten et *al.* ont synthétisé des fulléropyrrolidines contenant des groupements oligophénylènevinylènes (OPV) et ont développé des cellules photovoltaïques à partir de ces composés.^{116;118} Cette approche moléculaire est attractive pour deux raisons : la première est une meilleure compréhension des systèmes photovoltaïques et la seconde est la possibilité de contrôler la morphologie du film organique qui compose la cellule.

Nous avons synthétisé des *N*-méthylfulléropyrrolidines présentant des propriétés liquides-cristallines (chapitre 3). Aussi, nous avons eu l'idée de reprendre le composé **2** et d'incorporer un oligomère conjugué au niveau de l'azote (Figure 4.1). La stratégie employée consiste à synthétiser une glycine *N*-substituée puis de réaliser la cycloaddition 1,3-dipolaire^{57;58} avec l'aldéhyde **17** (chapitre 3) et le C₆₀. La réalisation d'une dyade C₆₀-OPV mésomorphe pourrait s'avérer très intéressante car ce produit est susceptible de former des assemblages organisés pouvant être orientés et conduire à des films organiques de haute performance.

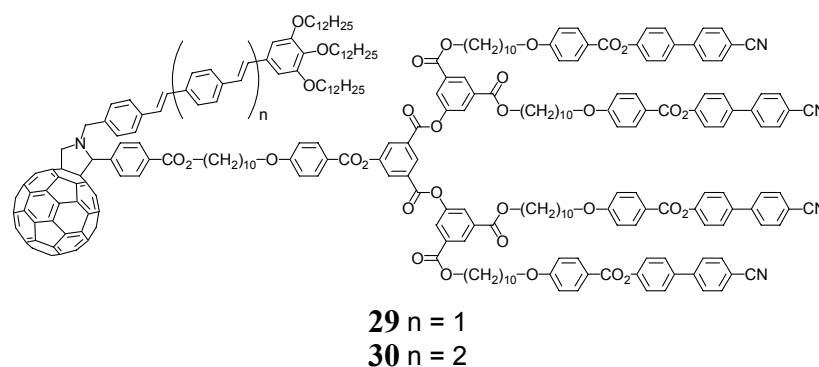


Figure 4.1 Fulléropyrrolidines de deuxième génération portant des groupes oligophénylènevinylènes sur l'azote.

4.2 Synthèses

La synthèse des composés **29** et **30** est présentée sur le Schéma 4.1.¹⁵³ Les aldéhydes **31** et **32** ont été préparés par l'équipe de Jean-François Nierengarten à Strasbourg. Ces aldéhydes réagissent avec le chlorhydrate de glycinate d'éthyle en présence de triéthylamine dans un mélange THF/EtOH pour former les imines correspondantes qui sont réduites in situ par action du borohydrure de sodium. Les amino esters **33** et **34** sont traités par une solution de soude 3M dans un mélange THF/EtOH et conduisent aux glycines *N*-substituées **35** et **36**. Enfin, la réaction de **17** avec les composés **35** et **36** en présence de C₆₀ dans le toluène à reflux conduit aux fulléropyrrolidines de deuxième génération *N*-substituées **29** et **30**, respectivement.

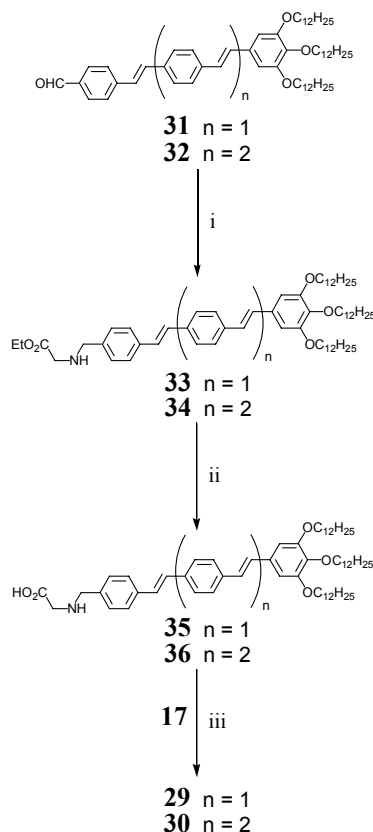


Schéma 4.1 i) chlorhydrate de glycinate d'éthyle, Et_3N , THF/EtOH, T. A., 20 h. puis NaBH_4 , 0°C , 1 h., **33** : 60%, **34** : 56% ; ii) NaOH 3M, THF/EtOH, T. A., 1 h., **35** : 63%, **36** : 92% ; iii) C_{60} , toluène, reflux, une nuit, **29** : 46%, **30** : 31%.

4.2.1 Analyses

Le spectre RMN ^1H de **29** est présenté sur la Figure 4.2. Il est représentatif de cette famille de produits. On remarque que les protons 54 et 55 apparaissent sous la forme de quatre doublets. La conformation de la pyrrolidine est bloquée à cause du C_{60} et aucun proton n'est équivalent. Un agrandissement du spectre RMN ^1H de **29**, entre 3,80 et 5,30 ppm, permet de voir ces 4 doublets. Les deux protons 54 résonnent à 4,96 et 4,26 ppm et les protons 55 à 4,58 et 3,82 ppm (Figure 4.3). Ce comportement est visible pour les deux fullérypyrrolidines **29** à **30**.

Une autre particularité des spectres RMN ^1H de ces fullérypyrrolidines est l'absence des protons 2 du cycle aromatique le plus proche du C_{60} . En effet, ces derniers n'apparaissent pas quand les spectres sont mesurés à température ambiante dans le CDCl_3 . Par contre, ils apparaissent sous la forme d'une bosse vers 8,00 ppm dans le toluène deutéré à 50°C (voir partie expérimentale).

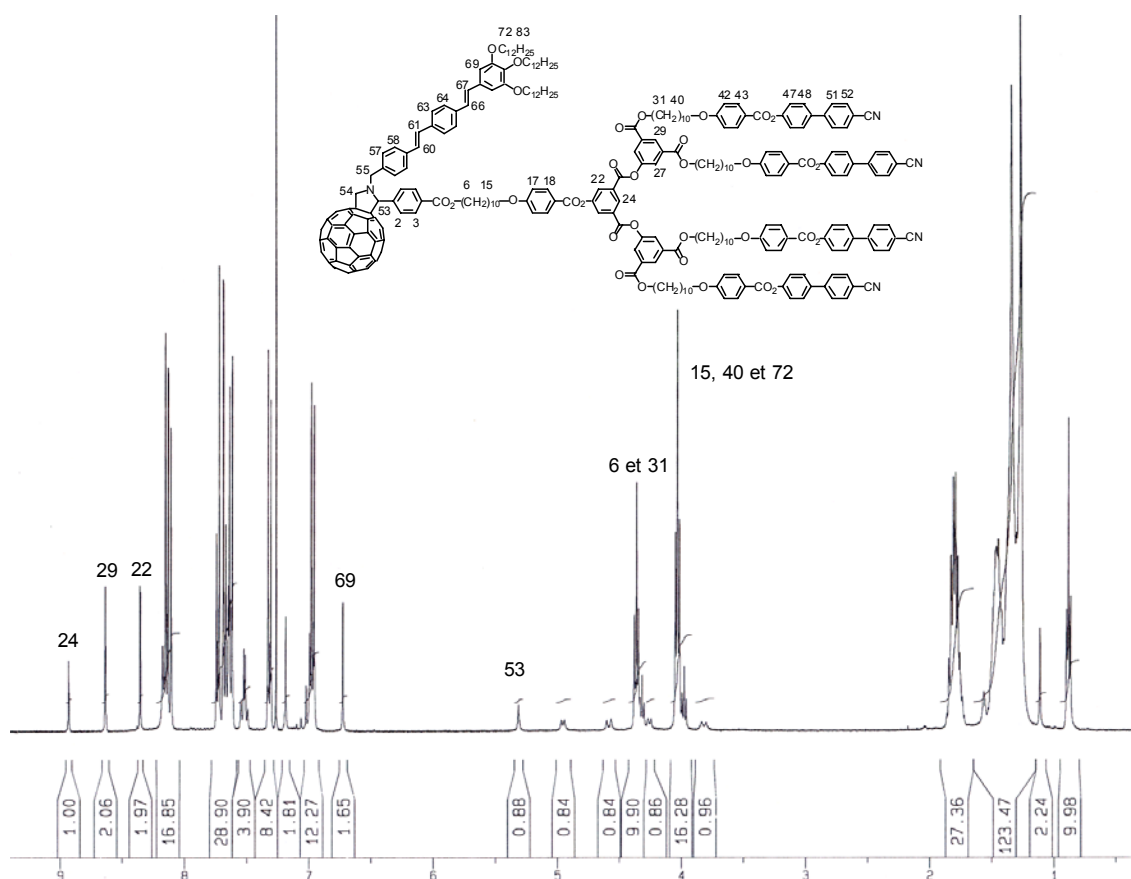


Figure 4.2 Spectre RMN ^1H de 29.

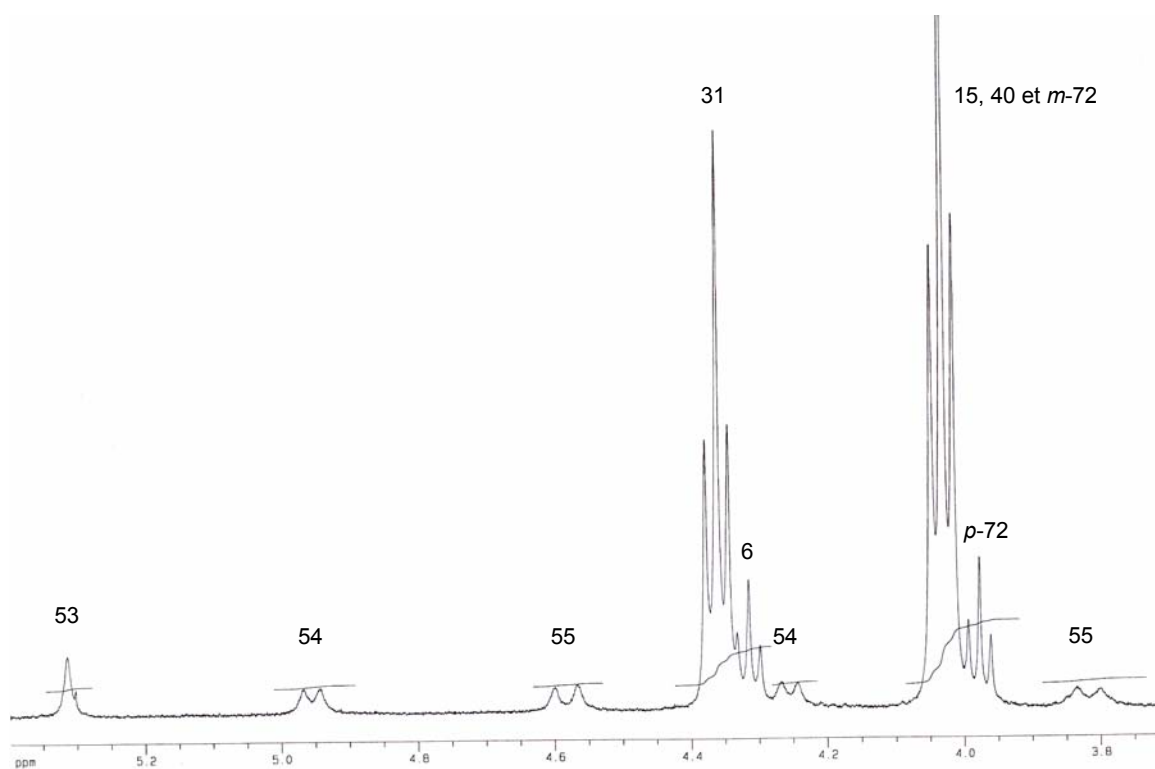


Figure 4.3 Agrandissement du spectre RMN ^1H de 29.

Les spectres d'absorption UV-Vis. permettent de prouver la présence du C₆₀ dans les composés **29** et **30**. Les λ max et les ϵ correspondants sont reportés dans le Tableau 4.1. On remarque que le pic fin aux alentours de 430 nm caractéristique de la fulléropyrrolidine n'est pas visible dans le spectre de **30**. Ce pic est masqué par l'absorption de la partie OPV.

Tableau 4.1 Données UV-Vis. des fulléropyrrolidines **29** et **30** dans le CH₂Cl₂.

Composés	λ max (nm)	ϵ (l·mol ⁻¹ cm ⁻¹)
29	271	288000
	367	78600
	430	4150
	701	330
30	272	322100
	389	108400
	701	380

Les masses moléculaires moyennes et les indices de polydispersité des dendrimères ont été déterminés par chromatographie par exclusion stérique (SEC) dans le THF à 35°C avec deux colonnes Ultrastyrigel 500 et 10⁴ Å. La détection des composés est effectuée au moyen d'un réfractomètre. Les données SEC des fulléropyrrolidines sont reportées dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2 : M_w, M_n et polydispersité des fulléropyrrolidines **29** et **30**.

Composés	M _w	M _n	Polydispersité
29	5376	5376	1,00
30	6025	6025	1,00

4.3 Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des fulléropyrrolidines ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée (POM) et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Les mesures par DSC ont été effectuées à 10°C/min. Les thermogrammes (premier refroidissement et deuxième chauffage) des composés **29** et **30** sont présentés sur la Figure 4.4. Les températures de transition de phases ainsi que les changements d'enthalpie sont reportées dans le Tableau 4.3.

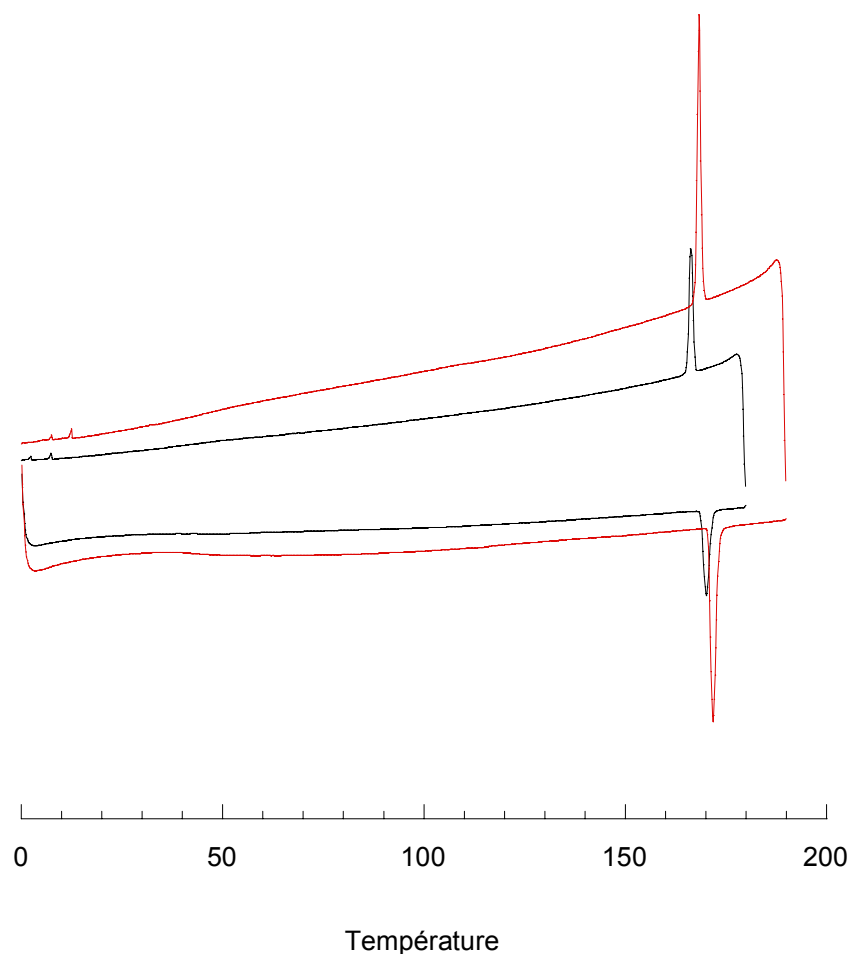


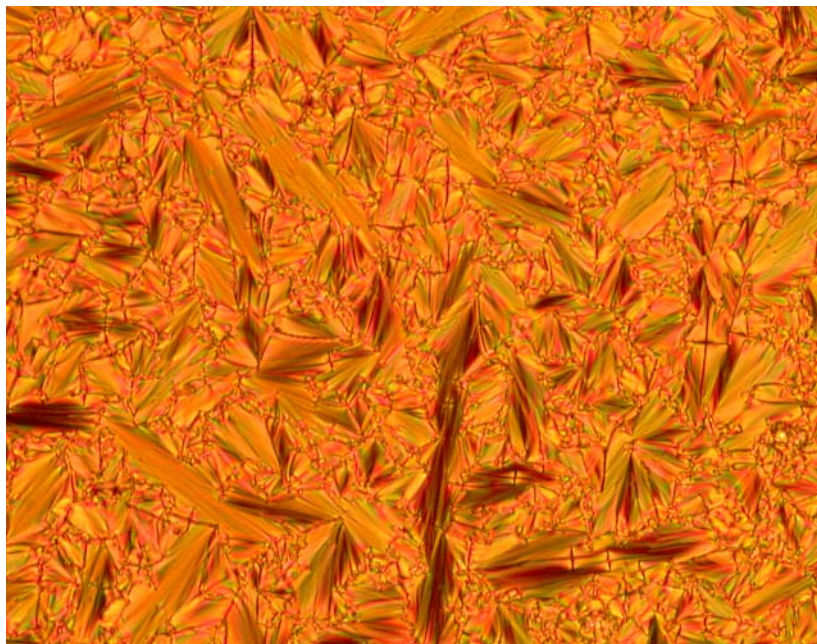
Figure 4.4 Thermogrammes (premier refroidissement et deuxième chauffage) des composés **29** (rouge) et **30** (noir).

Tableau 4.3 Températures de transition de phases^a et changements d'enthalpie des fulléropyrrolidines **29** et **30**.

Composés	T _g (°C)	Transitions	Températures (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)
29	44	S _A → I	171	21,7
30	45	S _A → I	169	19,1

^aT_g = température de transition vitreuse, S_A = phase smectique A, I = liquide isotrope. Les températures sont données comme l'onset des pics obtenus durant le deuxième chauffage. Les T_g sont déterminées durant le premier refroidissement.

Les phases S_A ont été identifiées par microscopie à lumière polarisée par la formation de coniques focales et de zones homéotropes. Les fulléropyrrolidines **29** et **30** ont un comportement similaire. Un exemple de texture S_A est donné dans le cas de la fulléropyrrolidine **30** (Photographie 4.1).



Photographie 4.1 Texture de la phase smectique A présentée par **30** à 160°C.

4.4 Organisation supramoléculaire

Les études par diffraction des rayons X ont été réalisées par l'équipe de Daniel Guillon à Strasbourg. Le diagramme de diffraction de **30** présente une bande diffuse dans la région des grands angles à 4,5 Å et trois pics fins dans la région des petits angles. Ceci confirme la présence de la phase smectique observée par microscopie. Le diagramme de diffraction de **29** présente bien le bande diffuse à 4,5 Å mais dans la région des petits angles, on observe une série de fines réflexions qui indiquent une organisation supramoléculaire plus complexe que celle du composé **30**. Des mesures additionnelles sont en cours afin d'identifier clairement l'arrangement de **29** au sein de la mésophase.

La distance interlamellaire déterminée pour **30** est de 142 Å. On remarque que cette distance est largement supérieure à celle présentée par le composé **2** du chapitre 3 (88 Å). L'organisation supramoléculaire est donc différente.

La longueur moléculaire L de **30** a été déterminée par simulation à l'aide du logiciel HyperChem (Figure 4.5). Cette longueur est d'environ 101,5 Å ce qui conduit à un rapport d/L d'environ 1,4. Ceci indique que les molécules s'organisent en bicouches partielles et qu'il y a interdigitation entre les couches.

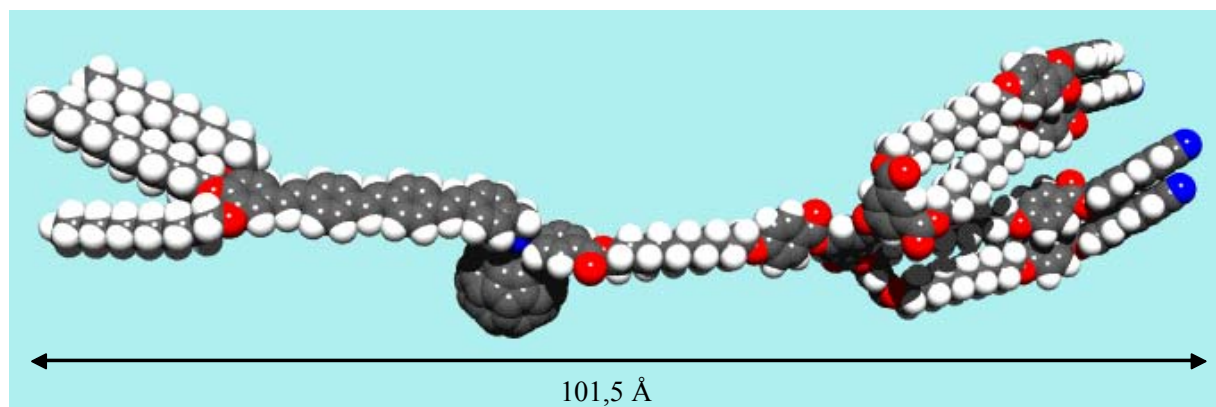


Figure 4.5 Fulléropyrrolidine **30** simulée par le logiciel HyperChem.

Le dendron cyanobiphényle et l'unité OPV se trouvent de part et d'autre du C_{60} . Les interactions entre les sous unités de même nature créent une bicouche. Nous proposons, dans la Figure 4.6, un modèle d'organisation de **30** au sein de la phase S_A .

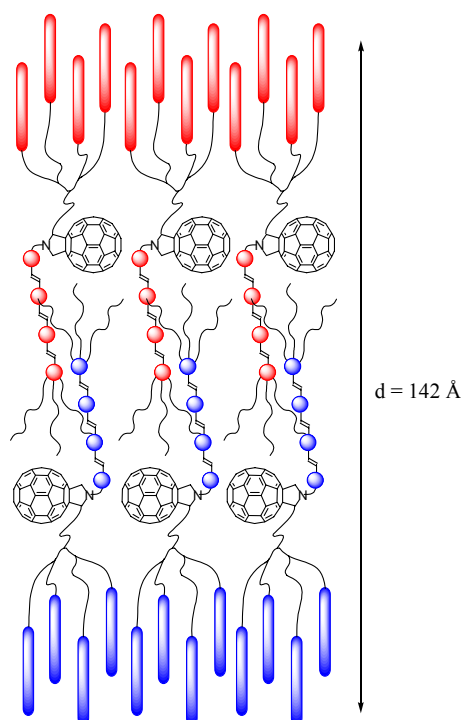


Figure 4.6 Modèle d'organisation proposé pour **30** au sein de la phase S_A .

4.5 Propriétés photophysiques et photovoltaïques

Les études photophysiques et la fabrication des cellules photovoltaïques ont été réalisées par les équipes de Nicola Armaroli à Bologne et de Victor Krasnikov à Strasbourg.

Photophysique (mesures préliminaires)

Les spectres d'absorption et d'excitation des composés **29** et **30** ainsi que de la fulléropyrrolidine **2**, utilisée comme référence, ont été obtenus dans le CH_2Cl_2 . Les spectres

d'émission et les durées de vie de fluorescence ont été, en plus, déterminés dans le benzonitrile. La comparaison entre les spectres d'absorptions de **29** et **30** et la somme des spectres de **2** et des unités OPV seules présente une bonne superposition, ce qui montre qu'il y a très peu d'interactions à l'état fondamental. On peut noter qu'il est possible d'exciter les trois chromophores avec un bon degré de sélectivité : cyanobiphényle (274 nm, ~ 70%), OPV (366 nm, ~ 80%) et C₆₀ (460 nm, 100%).

Les spectres d'émission et la durée de vie de la fluorescence des composés **29** et **30** montrent qu'aucun transfert d'électrons n'a lieu ni dans le CH₂Cl₂ ni dans un solvant plus polaire comme le benzonitrile. Les mesures n'ont pas permis de détecter une diminution de la fluorescence du C₆₀ dans **29** et **30** par rapport à **2**. Par contre, on observe un piégeage (quenching) de la fluorescence des unités OPV, ce qui met en évidence un transfert d'énergie entre les oligomères conjugués et le C₆₀.

Cellules photovoltaïques (mesures préliminaires)

Les cellules produites à partir des composés **29** et **30** ont une structure ITO/PEDOT:PSS/couche organique/Al (PEDOT:PSS : poly(éthylène dioxythiophène) dopé avec du polystyrène acide sulfonique). La couche organique a été déposée à partir d'une solution à 2% en masse du composé dans le chloroforme. Les résultats ne sont pas concluants. Les composés **29** et **30** présentent un très faible effet photovoltaïque ce qui indique une séparation de charge inefficace dans le matériau.

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse et les propriétés mésomorphes de deux dyades C₆₀-OPV contenant un dendron cyanobiphényle de deuxième génération. Les oligomères conjugués **31** et **32** ont été liés à la glycine via une amination réductrice. Ces glycines *N*-substituées ont ensuite réagi avec l'aldéhyde **17** (chapitre 3) en présence de C₆₀ pour former les composés **29** et **30**.

Ces derniers présentent chacun une phase smectique A identifiée par microscopie. L'étude par diffraction des rayons X nous a permis de déterminer l'organisation supramoléculaire de **30** au sein de la phase S_A. Le composé **29** présente un diagramme de diffraction quelque peu différent de celui de **30** et son organisation supramoléculaire n'est pas encore clairement identifiée.

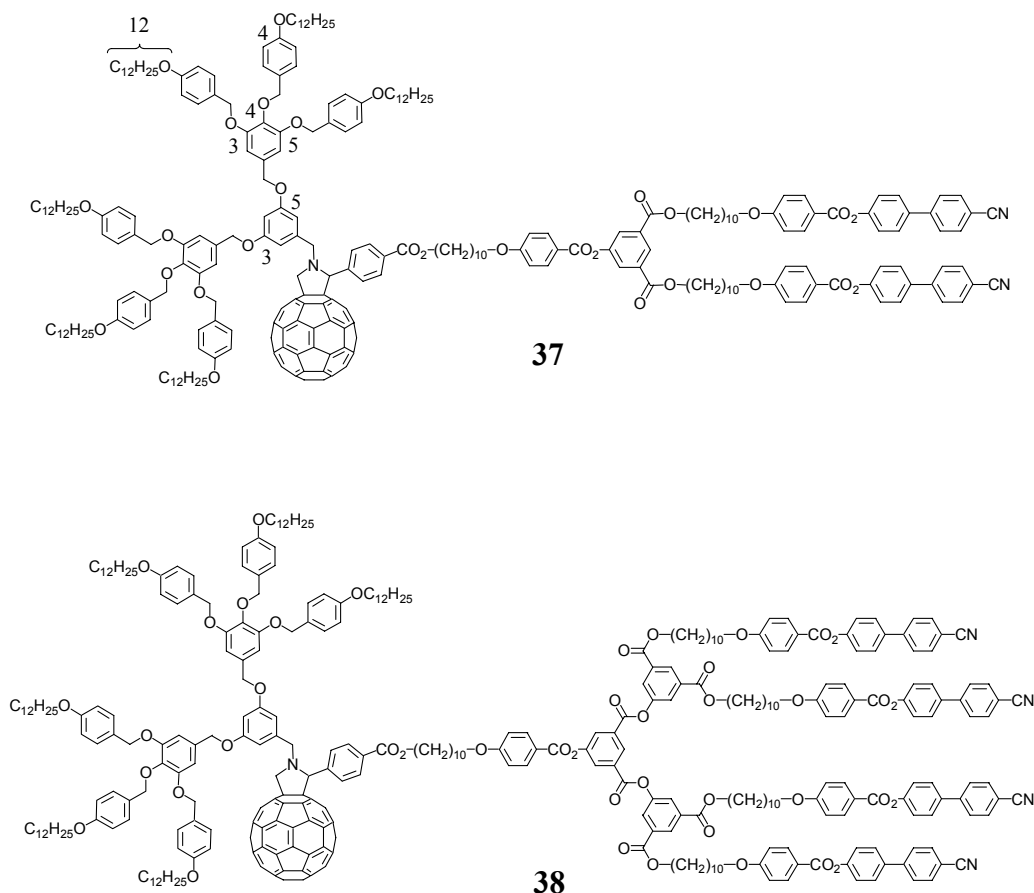
Les études des propriétés photophysiques et photovoltaïques des composés **29** et **30** ont été réalisées. Malheureusement, elles ont montré que ces dyades ne présentaient pas les propriétés attendues. Il reste cependant un concept intéressant qui est la synthèse de dérivés susceptibles de donner lieu à des transferts d'électrons et/ou d'énergie photoinduits au sein d'un matériau organisé.

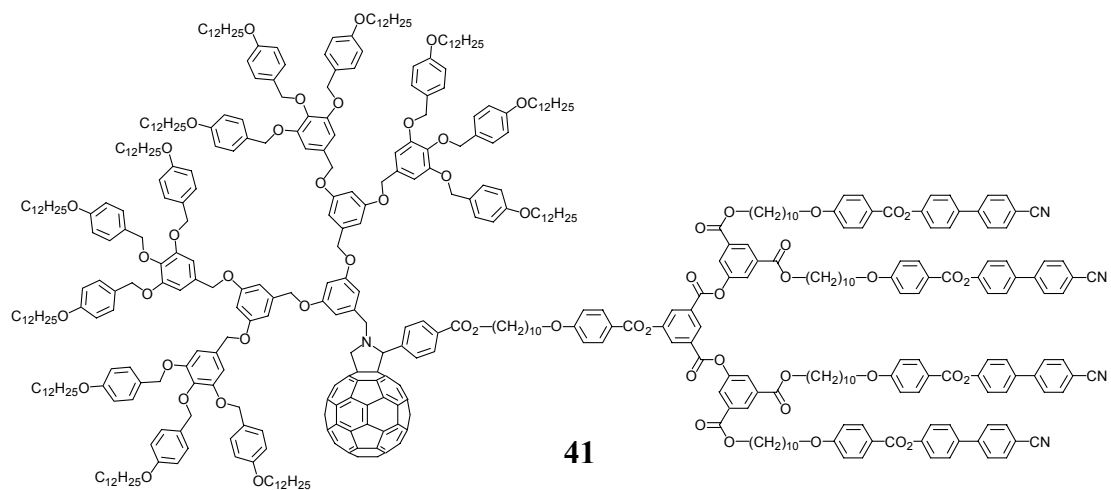
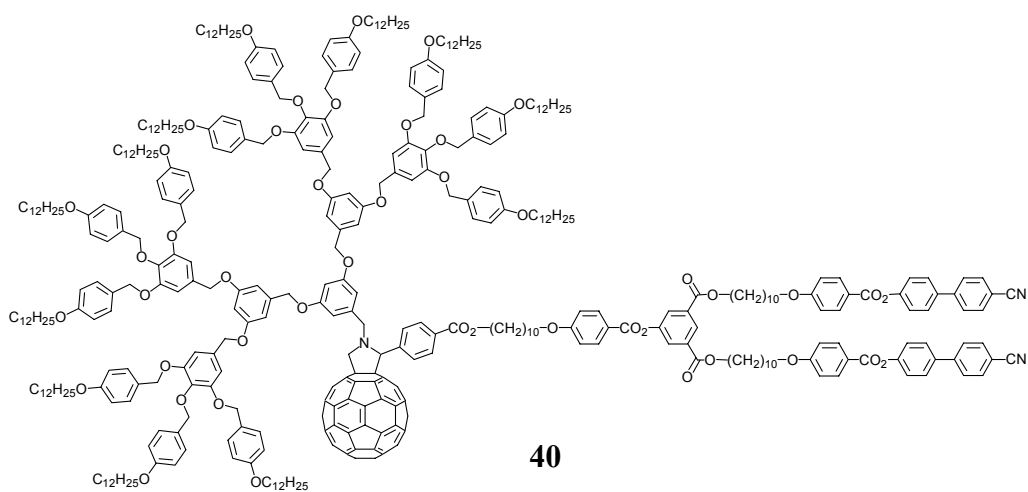
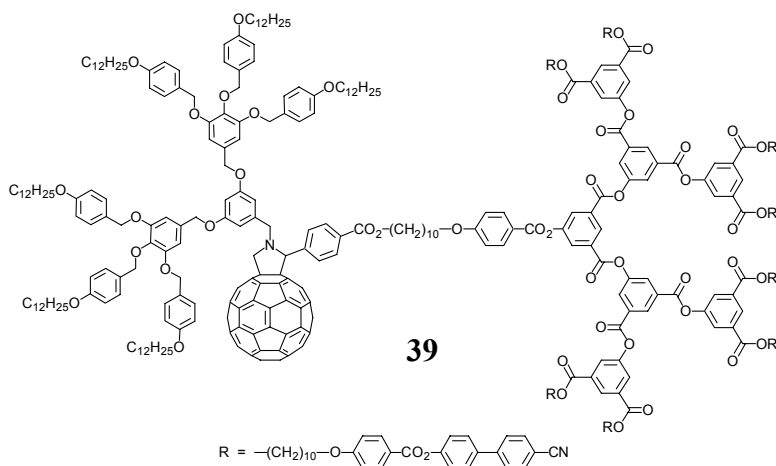
5 Fulléropyrrolidines contenant des dendrons cyanobiphényles et polybenzyléthers

5.1 Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la cycloaddition 1,3-dipolaire⁵⁸ permet, par l'intermédiaire d'une glycine *N*-substituée et d'un aldéhyde, d'incorporer deux groupements sur le C₆₀. Nous avons voulu synthétiser des fulléropyrrolidines contenant un dendrimère cyanobiphényle en position 2 et, sur l'azote, un dendrimère qui développe des mésophases différentes et qui soit suffisamment volumineux pour perturber l'arrangement supramoléculaire dicté par les cyanobiphényles. Notre but est d'obtenir des composés présentant des phases colonnaires et/ou cubiques.

Les dendrimères de Percec^{25;48;49} (chapitre 1 Introduction, paragraphe 1.2.3.2) répondent à ces critères. Ils sont accessibles par synthèse convergente et forment des phases colonnaires et/ou cubiques. Nous avons choisi d'utiliser les dendrons (4-3,4,5-(3,5)ⁿ⁻¹)₁₂Gn de deuxième et troisième génération⁴⁹ et de synthétiser les six fulléropyrrolidines présentées sur la Figure 5.1. La notation mise au point par Percec pour décrire ses dendrimères doit être comprise de la façon suivante : Le composé **37**, par exemple, porte un dendron (4-3,4,5-(3,5)¹)₁₂G2. 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.





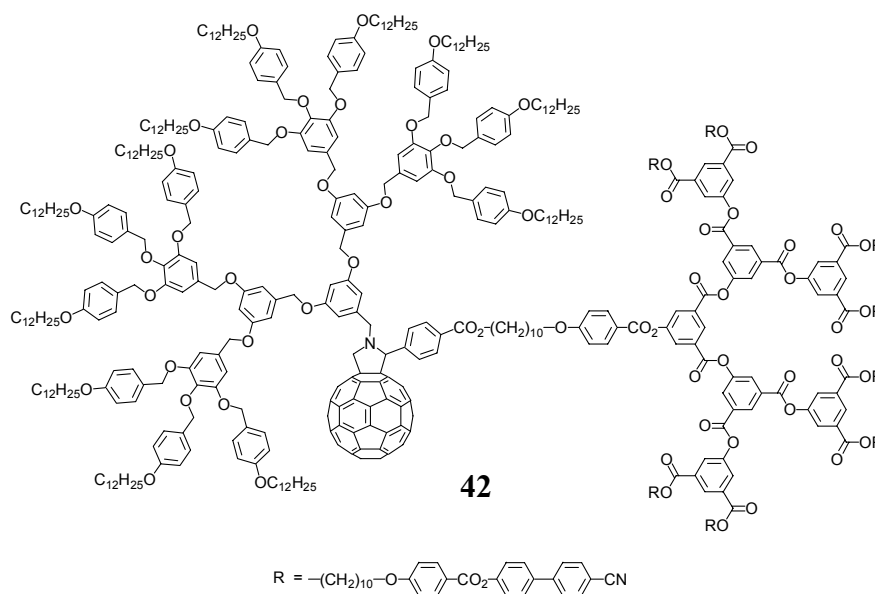


Figure 5.1 Fulléropyrrolidines contenant à la fois un dendron cyanobiphényle et un dendron de Percec.

Enfin, dans le but d'examiner l'influence du dendrimère de Percec, nous avons synthétisé deux fulléropyrrolidines contenant seulement le dendrimère polybenzyléther (Figure 5.2).

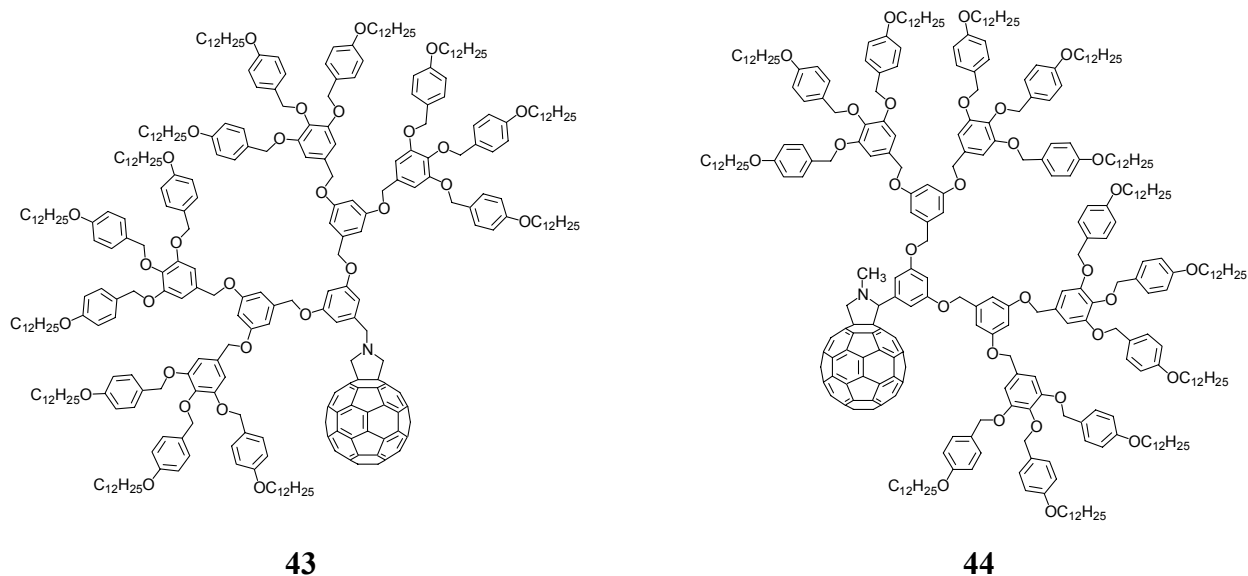


Figure 5.2 Fulléropyrrolidines contenant un dendrimère de Percec (4-3,4,5-(3,5)²)12G3 sur l'azote (43) et en position 2 (44).

5.2 Synthèses et caractérisations

5.2.1 Synthèse du dendron de Percec de deuxième génération.⁴⁹

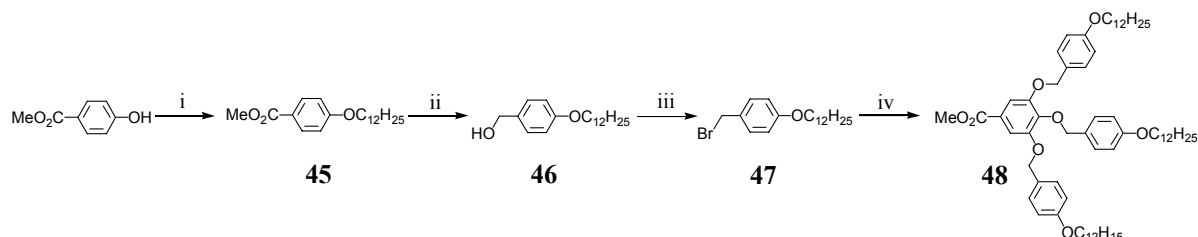


Schéma 5.1 i) 1-bromododécane, K_2CO_3 , 18C6, acétone, reflux, 1 nuit, 87% ; ii) $LiAlH_4$, THF, T. A., 2 h., 94% ; iii) PBr_3 , CH_2Cl_2 , reflux, 15 h., 93% ; iv) gallate de méthyle, K_2CO_3 , 18C6, acétone, reflux, 1 nuit, 95%.

Le composé **45** est obtenu par étherification de Williamson entre le 4-hydroxybenzoate de méthyle et le 1-bromododécane en présence de K_2CO_3 dans l'acétone à reflux. La réduction du méthyle ester par $LiAlH_4$ dans le THF mène à l'alcool **46**, qui est transformé en bromure **47** par l'action de PBr_3 dans CH_2Cl_2 à reflux. Enfin, la réaction du gallate de méthyle avec **47** en présence de K_2CO_3 dans l'acétone à reflux conduit au composé **48** (Schéma 5.1).

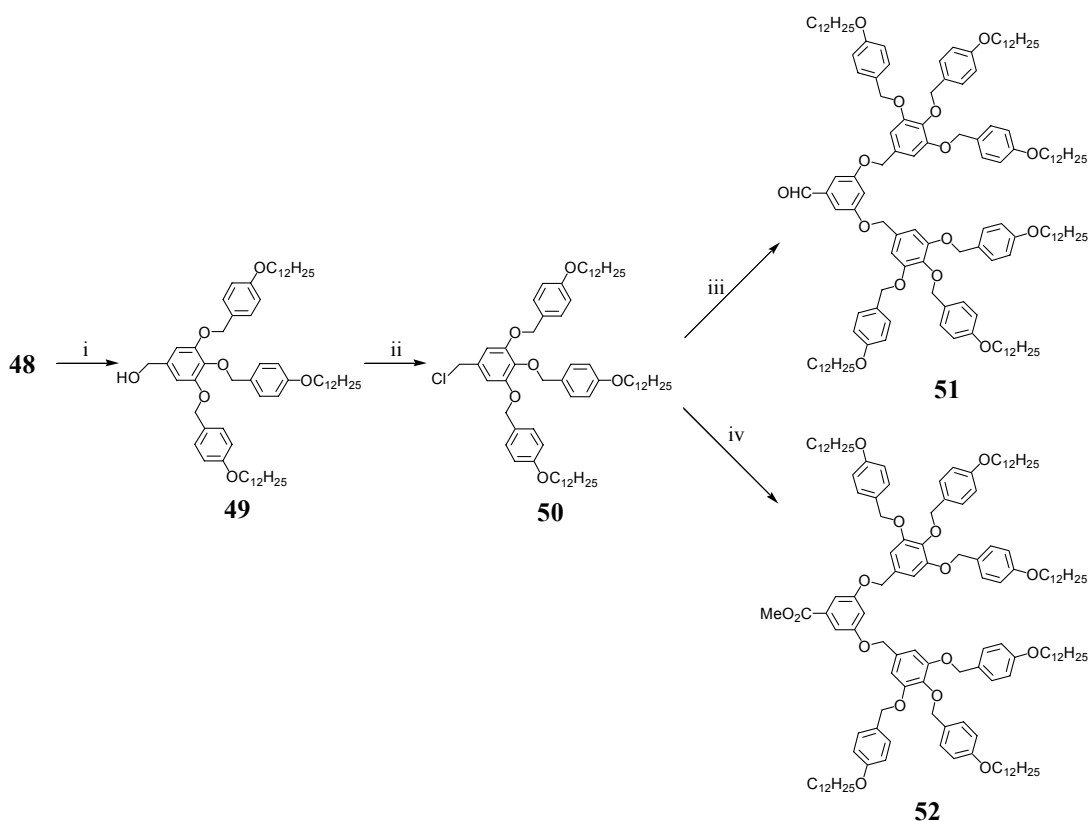


Schéma 5.2 i) $LiAlH_4$, THF, T. A., 2 h., 81% ; ii) $SOCl_2$, DTBP, CH_2Cl_2 , T. A., 45 min., 100% ; iii) 3,5-dihydroxybenzaldéhyde, K_2CO_3 , DMF/THF, 70°C, 1 nuit, 82% ; iv) 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle, K_2CO_3 , DMF/THF, 70°C, 7 h., 77%.

La réduction de **48** par LiAlH_4 dans le THF mène au composé **49**. La chloration de cet alcool par SOCl_2 en présence de 2,6-di-*tert*-butylpyridine (DTBP) dans le CH_2Cl_2 à température ambiante conduit à **50**. Les composés **51** et **52** sont obtenus par étherification de Williamson entre le 3,5-dihydroxybenzaldéhyde ou le 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle respectivement et le chlorure **50** en présence de K_2CO_3 dans un mélange DMF/THF à 70°C (Schéma 5.2). L'aldéhyde **51** sera utilisé pour la synthèse des fulléropyrrolidines **37**, **38** et **39** alors que le méthyle ester **52** sera utilisé pour la synthèse du dendron de troisième génération.

5.2.2 Synthèse des fulléropyrrolidines contenant un dendrimère de Percec de deuxième génération.

L'amination réductrice de **51** avec du chlorhydrate de glycinate de méthyle en présence de Et_3N et de NaBH_3CN dans un mélange THF/MeOH à température ambiante mène au composé **53**. L'ester est hydrolysé par une solution de NaOH 4N dans un mélange THF/MeOH à température ambiante. L'acide aminé **54** précipite après neutralisation. Il est récupéré par filtration et est utilisé directement pour la cycloaddition (Schéma 5.3).

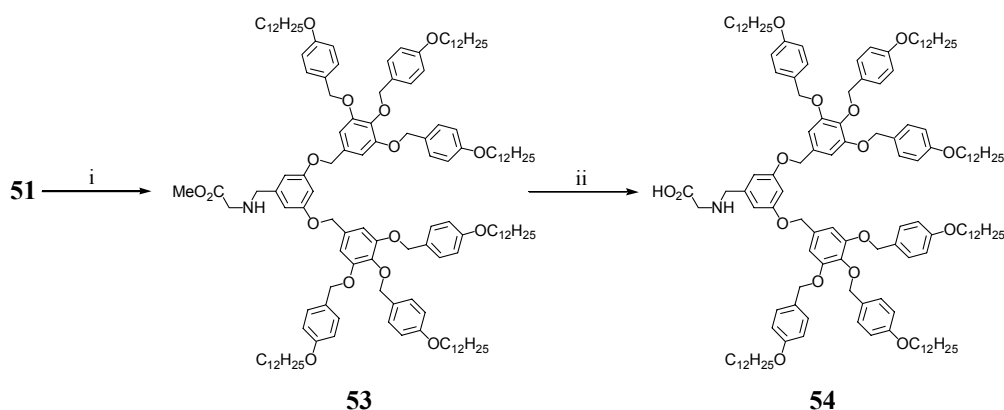


Schéma 5.3 i) chlorhydrate de glycinate de méthyle, Et_3N , THF/MeOH, T. A., 1 h, puis NaBH_3CN , 1 nuit, 70% ; ii) NaOH 4N, THF/MeOH, T. A., 1 h., 98%.

La réaction de l'aldéhyde **13** avec la glycine *N*-substituée **54** sur le C_{60} dans le toluène à reflux conduit à la fulléropyrrolidine **37** contenant un dendron cyanobiphényle de première génération et un dendron de Percec de deuxième génération (Schéma 5.4).

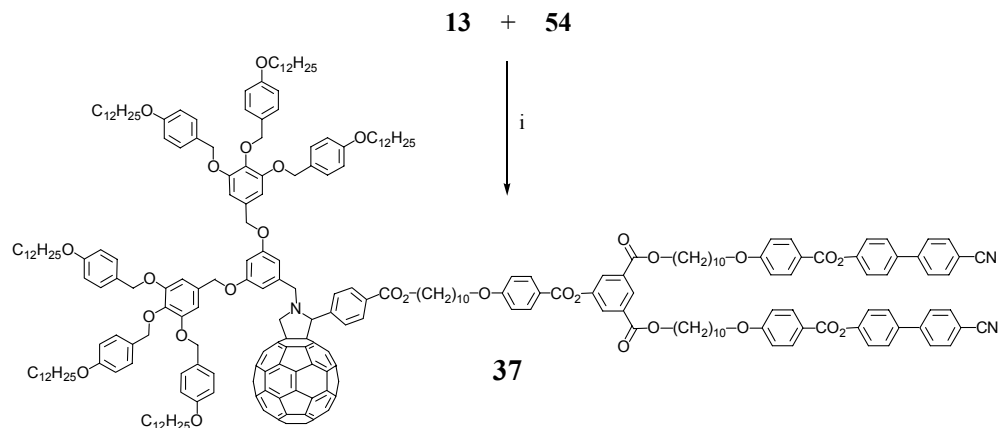


Schéma 5.4 i) C_{60} , toluène, reflux, 1 nuit, 52%.

La réaction de l'aldéhyde **17** avec la glycine *N*-substituée **54** sur le C₆₀ dans le toluène à reflux conduit à la fulléropyrrolidine **38** contenant des dendrons de Percec et cyanobiphényle de deuxième génération (Schéma 5.5).

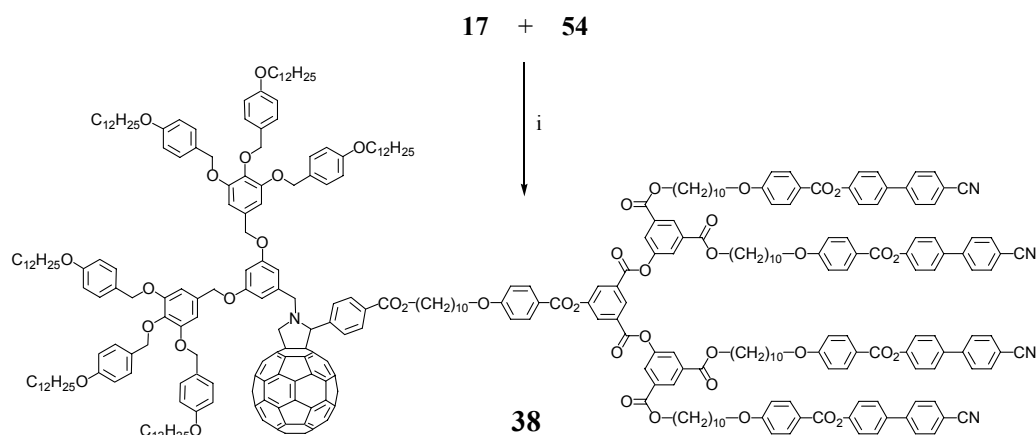


Schéma 5.5 i) C₆₀, toluène, reflux, 1 nuit, 70%.

La réaction de l'aldéhyde **21** avec la glycine *N*-substituée **54** sur le C₆₀ dans le toluène à reflux conduit à la fulléropyrrolidine **39** contenant un dendron cyanobiphényle de troisième génération et un dendron de Percec de deuxième génération (Schéma 5.6).

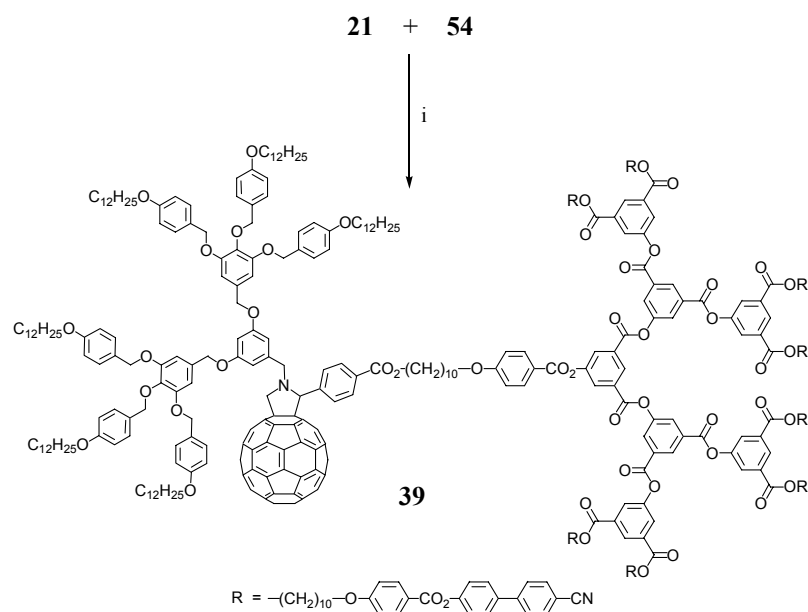


Schéma 5.6 i) C₆₀, toluène, reflux, 1 nuit, 68%.

5.2.3 Synthèse du dendron de Percec de troisième génération.⁴⁹

La réduction du méthyle ester **52** par LiAlH₄ dans le THF conduit à l'alcool **55**. Celui-ci est transformé en chlorure **56** par l'action de SOCl₂ en présence de DTBP dans CH₂Cl₂ à température ambiante. Enfin, la réaction du 3,5-dihydroxybenzaldéhyde avec **56** en présence de K₂CO₃ dans un mélange DMF/THF à 80°C conduit au composé **57** (Schéma 5.7).

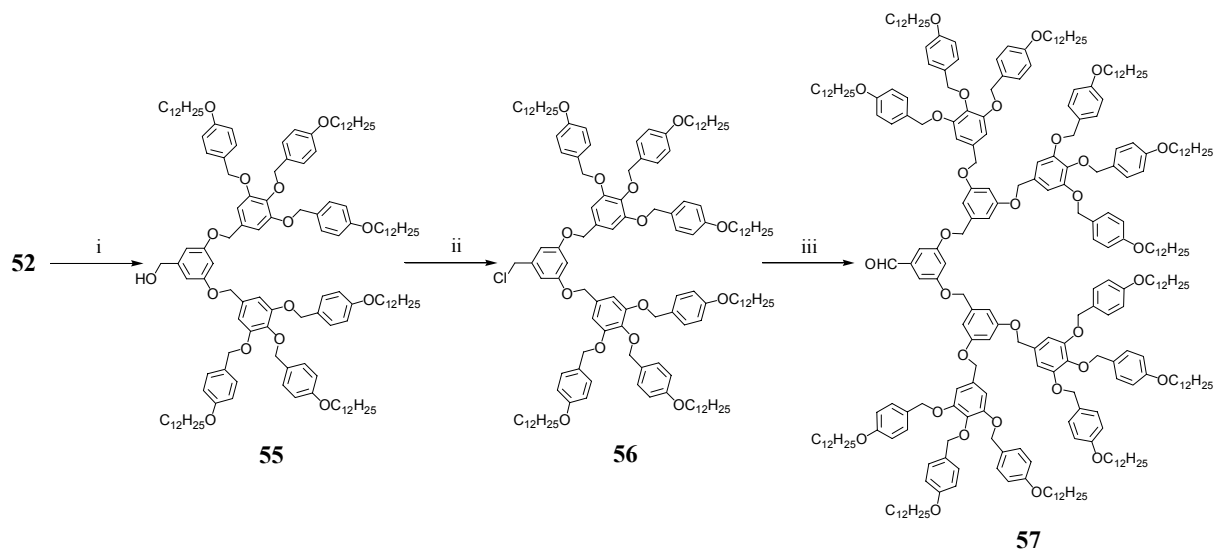


Schéma 5.7 i) LiAlH_4 , THF, T. A., 2 h., 76% ; ii) SOCl_2 , DTBP, CH_2Cl_2 , T. A., 20 min., 100% ; iii) 3,5-dihydroxybenzaldéhyde, K_2CO_3 , DMF/THF, 80°C , 6 h., 49%.

L'amination réductrice de **57** avec du chlorhydrate de glycinate de méthyle en présence de Et_3N et de NaBH_3CN dans un mélange THF/MeOH à température ambiante mène au composé **58**. L'ester est hydrolysé par une solution de NaOH 4N dans un mélange THF/MeOH à température ambiante. L'acide aminé **59** précipite après neutralisation. Il est récupéré par filtration et est utilisé directement pour la cycloaddition (Schéma 5.8).

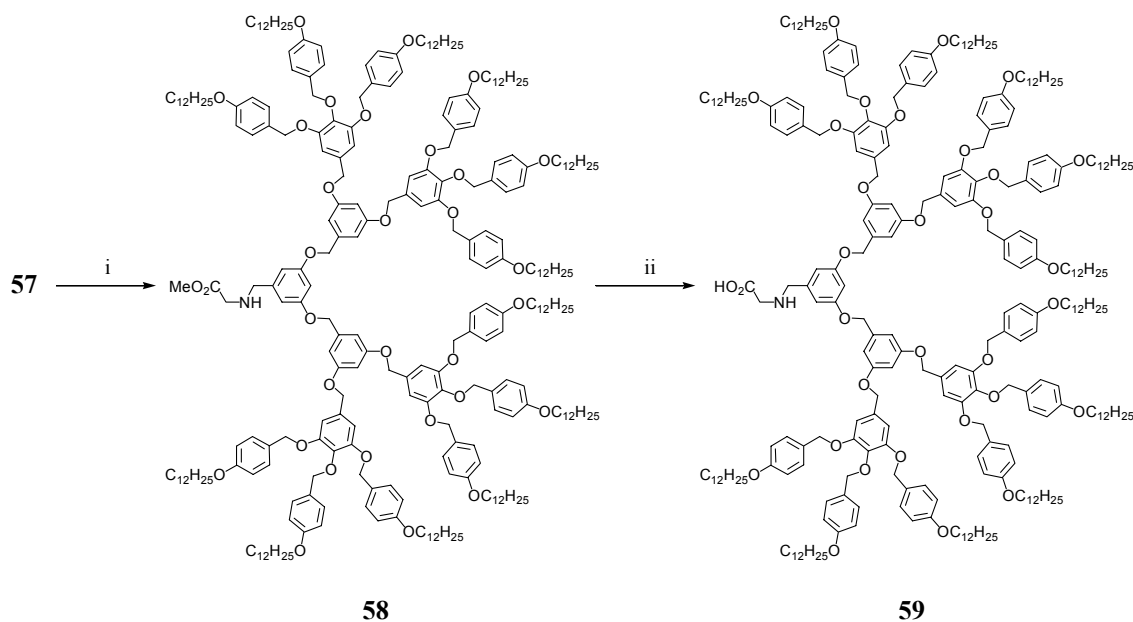


Schéma 5.8 i) chlorhydrate de glycinate de méthyle, Et_3N , THF/MeOH, T. A., 1 h. puis NaBH_3CN , 1 nuit, 72% ; ii) NaOH 4N, THF/MeOH, T. A., 45 min., 95%.

5.2.4 Synthèse des fulléropyrrolidines contenant un dendrimère de Percec de troisième génération.

La réaction de l'aldéhyde **13** avec la glycine *N*-substituée **59** sur le C₆₀ dans le toluène à reflux conduit à la fulléropyrrolidine **40** contenant un dendron cyanobiphényle de première génération et un dendron de Percec de troisième génération (Schéma 5.9).

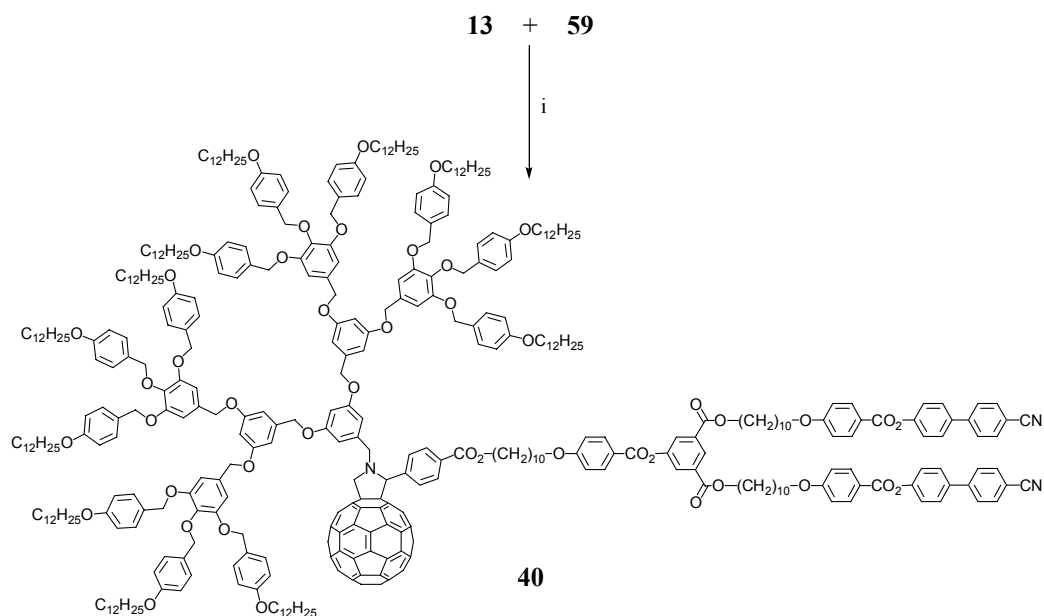


Schéma 5.9 i) C₆₀, toluène, reflux, 1 nuit, 51%.

La réaction de l'aldéhyde **17** avec la glycine *N*-substituée **59** sur le C₆₀ dans le toluène à reflux conduit à la fulléropyrrolidine **41** contenant un dendron cyanobiphényle de deuxième génération et un dendron de Percec de troisième génération (Schéma 5.10).

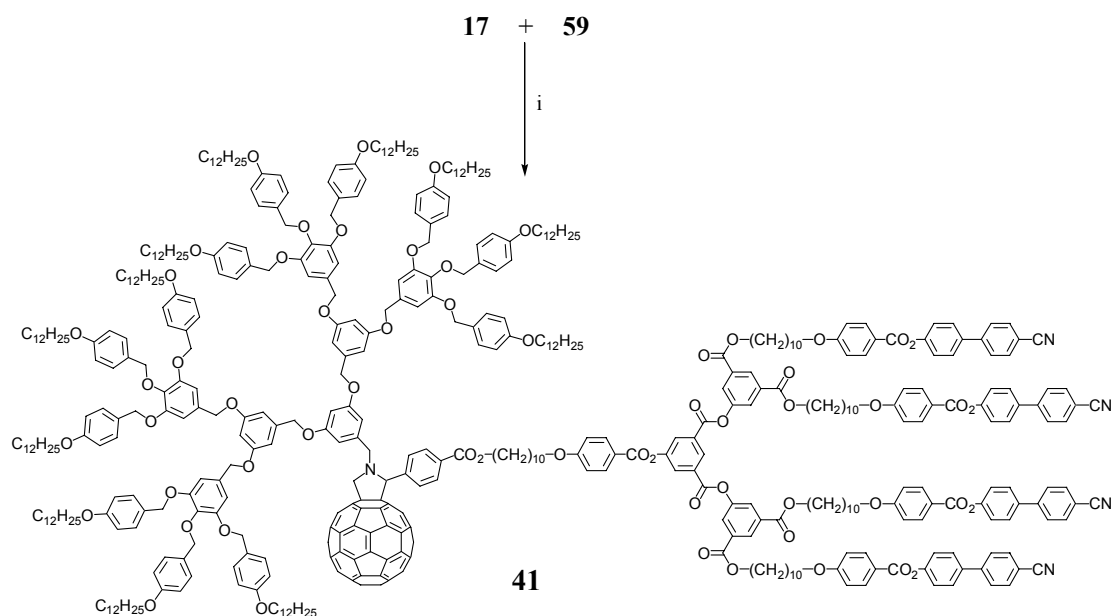


Schéma 5.10 i) C₆₀, toluène, reflux, 1 nuit, 32%.

La réaction de l'aldéhyde **21** avec la glycine *N*-substituée **59** sur le C₆₀ dans le toluène à reflux conduit à la fulléropyrrolidine **42** contenant des dendrons de Percec et cyanobiphényle de troisième génération (Schéma 5.11).

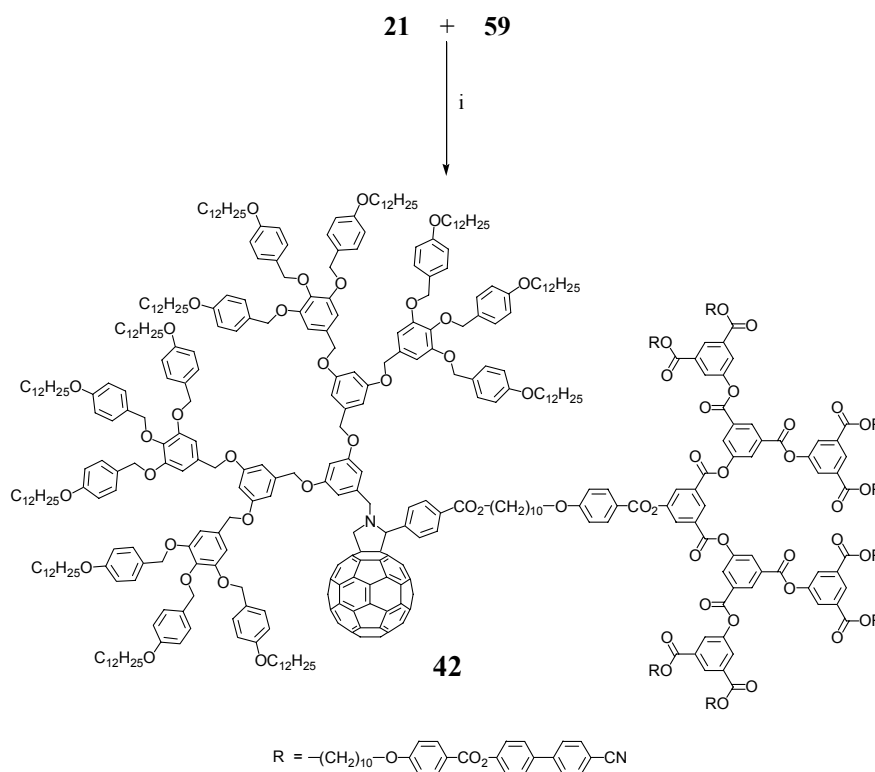


Schéma 5.11 i) C₆₀, toluène, reflux, 1 nuit, 50%.

La réaction du paraformaldéhyde avec la glycine *N*-substituée **59** sur le C₆₀ dans le toluène à reflux conduit à la fulléropyrrolidine **43** (Schéma 5.12).

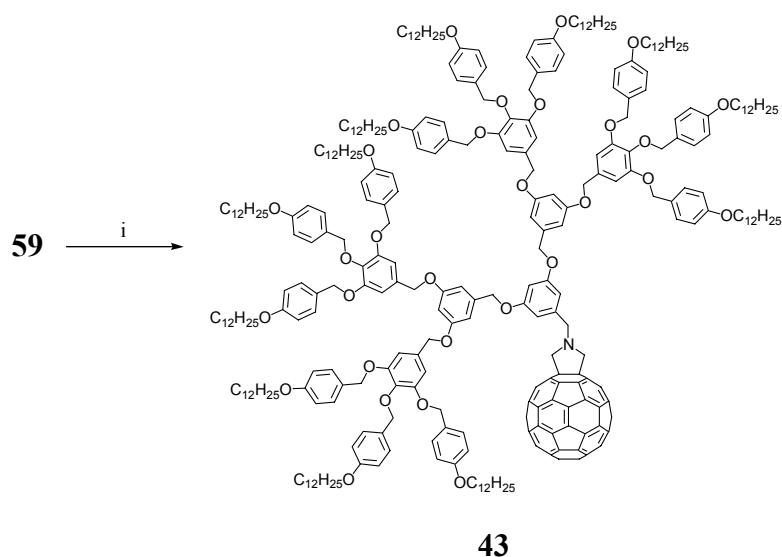


Schéma 5.12 i) C₆₀, paraformaldéhyde, toluène, reflux, 1 nuit, 36%.

La réaction de l'aldéhyde **57** avec la *N*-méthylglycine sur le C₆₀ dans le toluène à reflux conduit à la fulléropyrrolidine **44** (Schéma 5.13).

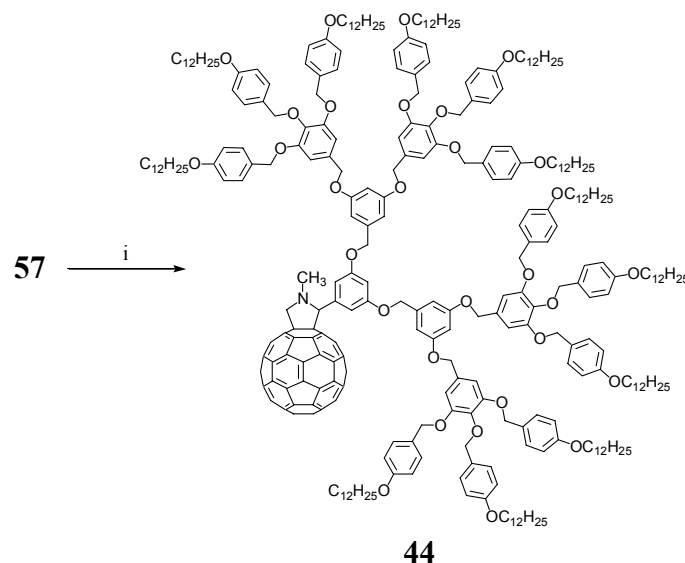


Schéma 5.13 i) C₆₀, toluène, reflux, 1 nuit, 70%.

5.2.5 Analyses

La structure et la pureté des produits déjà décrits sont vérifiées par RMN ¹H et par RMN ¹H, ¹³C, analyse élémentaire, GPC pour les nouveaux composés et spectroscopie UV-Vis. en plus pour les fulléropyrrolidines.

5.2.5.1 Spectroscopie RMN

Dans les fulléropyrrolidines *N*-substituées, on remarque que les protons 27 et 28 (Figure 5.3) apparaissent sous la forme de quatre doublets. La conformation de la pyrrolidine est donc bloquée à cause du C₆₀. Un agrandissement de la zone de 3,50 à 5,40 ppm du spectre RMN ¹H de **38** permet de voir ces 4 doublets. Les deux protons 27 résonnent à 4,47 et 3,63 ppm et les protons 28 à 4,90 et 4,17 ppm (Figure 5.4). Ce dédoublement est visible pour les six fulléropyrrolidines **37** à **42**. Par conséquent, la RMN ¹H est un outil puissant pour confirmer la structure et la pureté de nos fulléropyrrolidines.

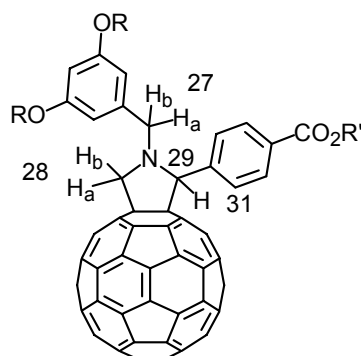


Figure 5.3 Protons pyrrolidiniques de **38**.

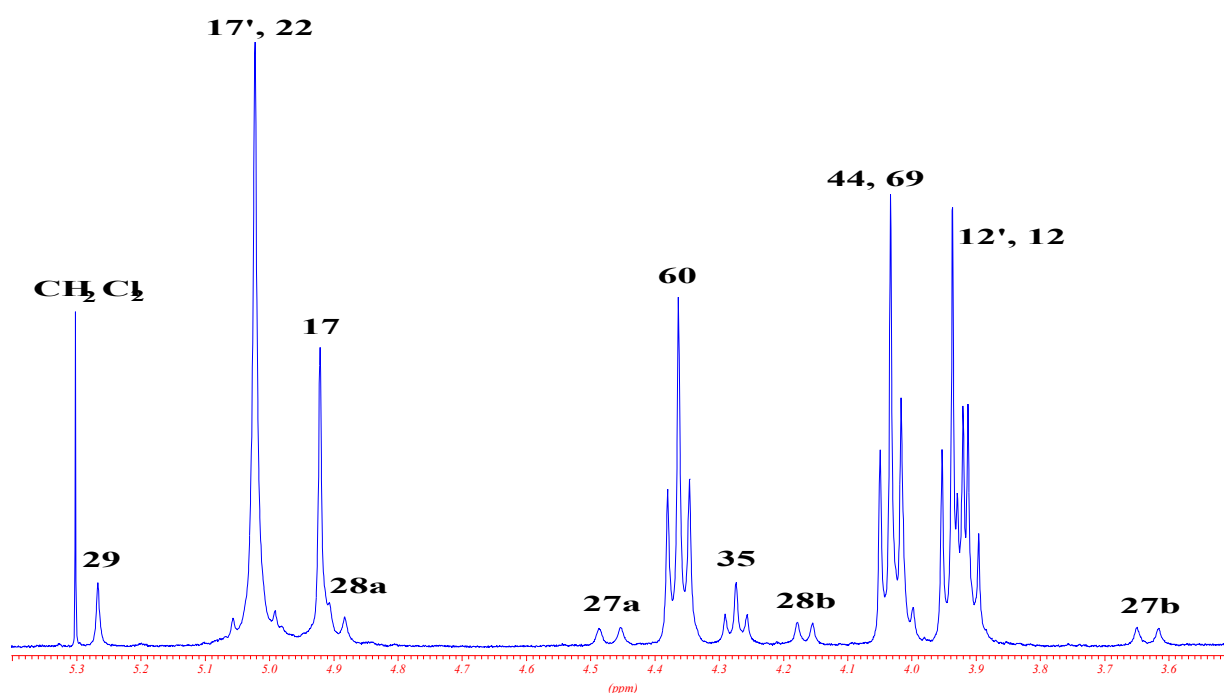
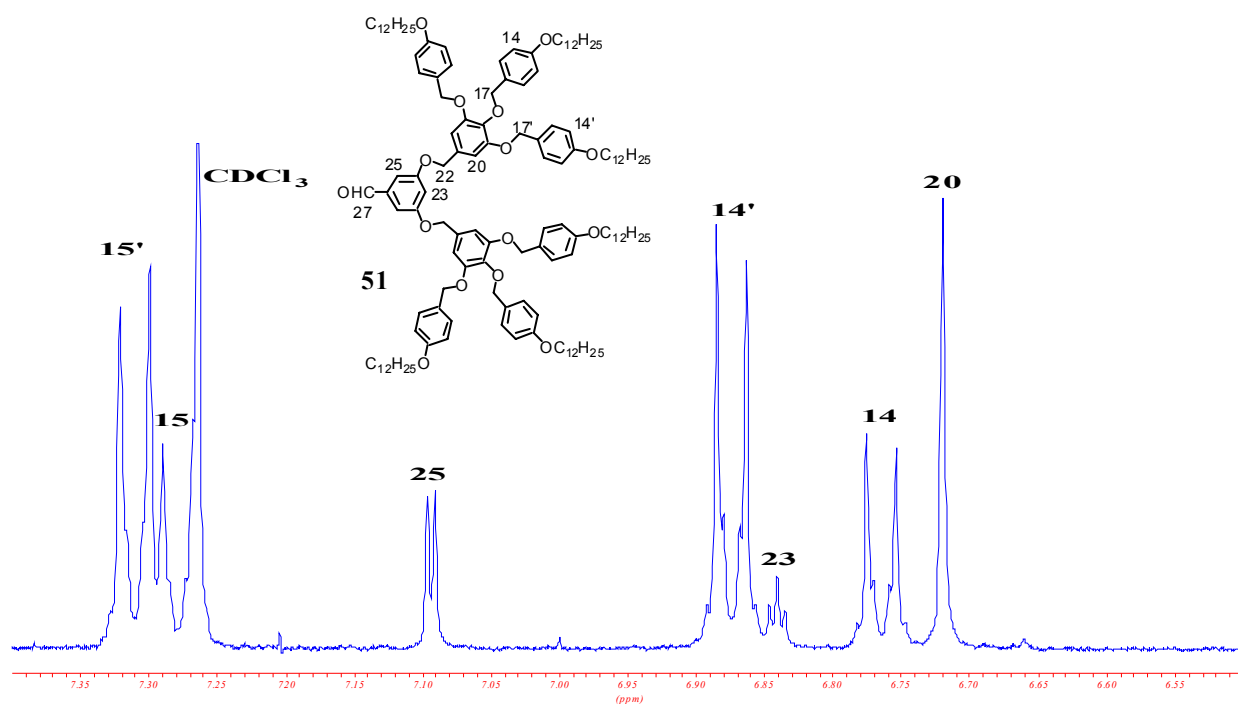
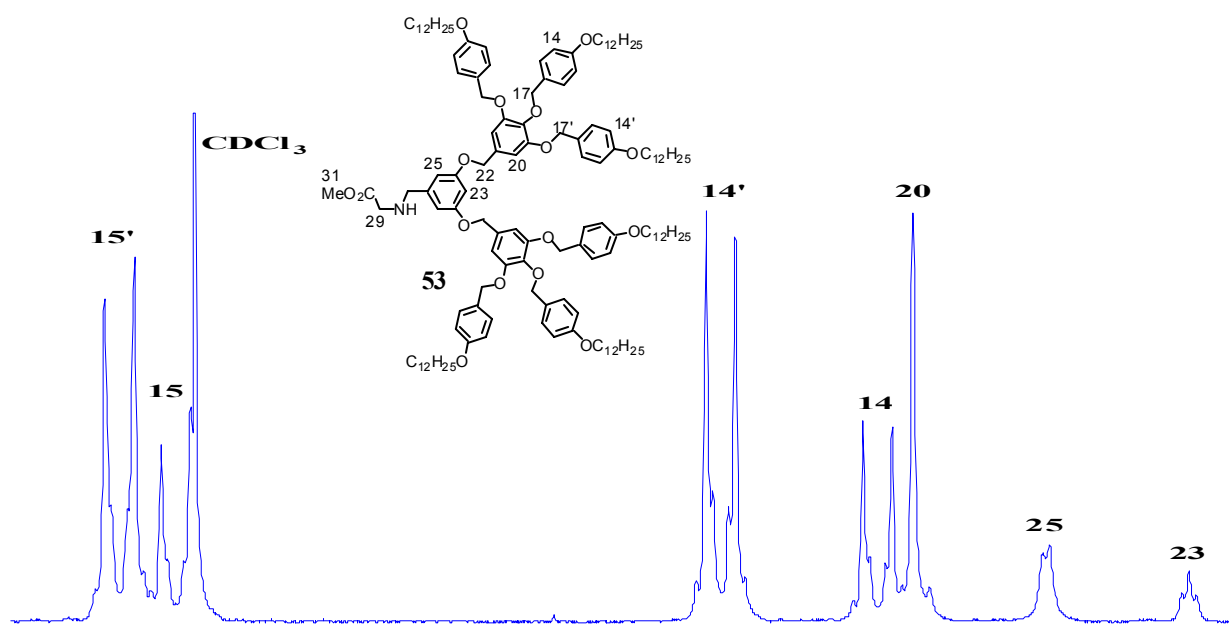


Figure 5.4 Agrandissement du spectre RMN ^1H de **38**.

Une autre particularité des spectres RMN ^1H de ces fulléropyrrolidines est l'absence des protons **31** du cycle aromatique le plus proche du C_{60} . En effet, ces derniers n'apparaissent pas quand le spectre est réalisé à température ambiante dans le CDCl_3 , par contre, ils apparaissent sous la forme d'une bosse vers 8,00 ppm dans le toluène deutéré à 50°C.

La comparaison des spectres RMN ^1H des composés **51**, **53** et **38** permet d'observer les modifications qui ont lieu au cours de l'amination réductrice et de la cycloaddition au niveau du dendrimère polybenzyléther. Les protons **23**, **25** et **27** subissent les plus grands changements lors de ces deux réactions. Un agrandissement de la zone de 7,40 à 6,50 ppm permet d'observer le déplacement des signaux de **23** et **25**.

Lors de l'amination réductrice, le doublet représentant les protons **25** passe de 7,09 à 6,64 ppm et le triplet représentant le proton **23** passe de 6,84 à 6,53 ppm (Figure 5.5 et Figure 5.6). De plus, le signal du proton **27** (9,90 ppm) disparaît et un nouveau singulet valant deux protons apparaît à 3,44 ppm. De même, dans la fulléropyrrolidine **38**, les protons **23** et **25** présentent des déplacements chimiques différents. Le proton **23** résonne à 6,66 ppm et les protons **25** ne sont plus visibles mais, d'après le calcul des intégrales, leur signal se trouve dans le multiplet situé entre 6,94 et 7,00 ppm (Figure 5.6 et Figure 5.7). Enfin, le signal des protons **27** se dédouble et passe d'un singulet à 3,44 ppm à deux doublets à 3,63 et 4,47 ppm.

Figure 5.5 Agrandissement du spectre RMN ^1H de 51.Figure 5.6 Agrandissement du spectre RMN ^1H de 53.

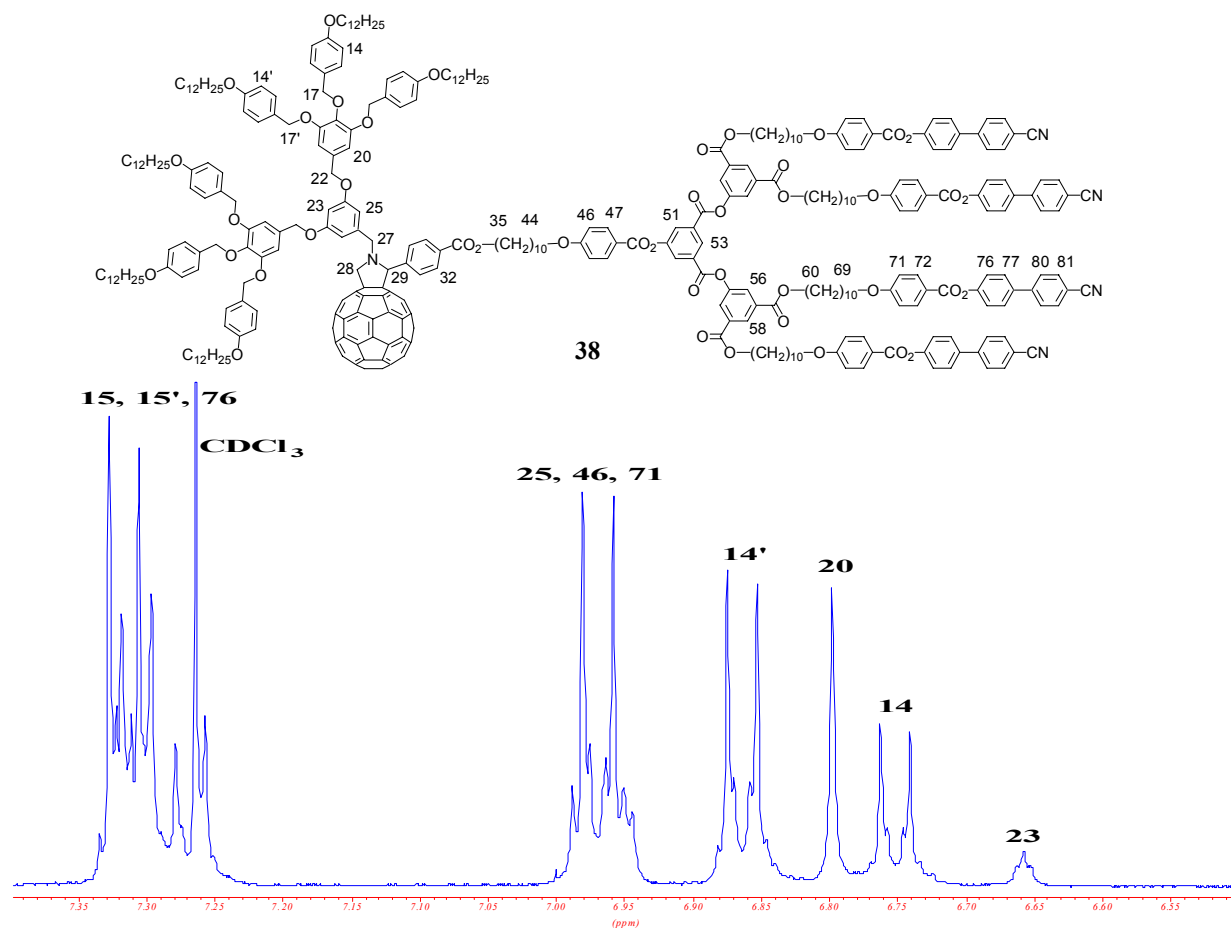


Figure 5.7 Agrandissement du spectre RMN ^1H de **38**.

5.2.5.2 Spectroscopie UV-Vis.

Les mesures de l'absorption UV-Vis. dans le CH_2Cl_2 permettent de montrer la présence du C_{60} . Les spectres des composés **37** à **44** sont en accord avec la présence de la pyrrolidine sur le C_{60} . Les λ_{max} et les ϵ correspondants sont reportés dans le Tableau 5.1.

Tableau 5.1 Données UV-Vis. des fulléropyrrolidines dans le CH₂Cl₂.

Composés	λ max(nm)	ϵ (l·mol ⁻¹ cm ⁻¹)
37	431	3850
	701	350
38	431	3730
	701	320
39	431	3680
	701	310
40	431	4070
	702	390
41	431	3710
	702	330
42	431	3740
	702	340
43	431	4060
	703	350
44	431	4200
	705	320

5.2.5.3 Analyse par SEC

Les masses moléculaires moyennes et les indices de polydispersité des dendrimères ont été déterminés par chromatographie par exclusion stérique (SEC) dans le THF à 35°C avec deux colonnes Ultrastyrigel 500 et 10⁴ Å. La détection des composés est effectuée au moyen d'un réfractomètre et d'un détecteur UV. La polydispersité est le rapport de M_w/M_n.

Les données SEC des fulléropyrrolidines, des glycines *N*-substituées et de ses précurseurs sont reportées dans le Tableau 5.2. Les valeurs sont données d'abord pour l'indice de réfraction (IR) puis pour l'UV.

Tableau 5.2 M_w , M_n et polydispersité des aldéhydes et fulléropyrrolidines.

Composés	M_w	M_n	Polydispersité
51	3212	3107	1,03
	3247	3132	1,04
53	3293	3182	1,03
	3327	3225	1,03
54	3293	3085	1,07
	3098	2688	1,15
37	4708	4648	1,01
	4683	4630	1,01
38	8305	7804	1,06
	8451	7878	1,07
39	11007	10343	1,06
	11121	10391	1,07
57	6034	5755	1,05
	6044	5755	1,05
58	5745	5464	1,05
	5807	5518	1,05
59	6014	5758	1,04
	6087	5827	1,04
40	8597	8157	1,05
	8486	8087	1,05
41	9474	8961	1,06
	9661	9204	1,05
42	11895	11282	1,05
	12158	11580	1,05
43	6563	6350	1,03
	6538	6334	1,03
44	6261	6012	1,04
	6181	5948	1,04

On remarque que les polydispersités des produits varient entre 1,01 et 1,07 (excepté pour l'acide **54**, mais ce dernier n'a pas été purifié), ce qui indique qu'il s'agit bien à chaque fois d'un produit unique et pur.

5.3 Propriétés mésomorphes

Nous avons repris, dans ce travail, une partie des dendrons synthétisés par Percec et *al.* Nous allons nous intéresser aux dérivés que nous avons en commun avec ce groupe. Percec et *al.* n'ont pas étudié les propriétés de l'alcool de première génération **49** ainsi que des dendrons chlorés **50** et **56**. Par contre, ils ont montré que le composé **48** n'est pas mésomorphe⁵⁰ et que les dendrons **52** et **55** présentent des phases colonnaires hexagonales de symétrie $p6mm$. Le composé **55** présente, en plus, une phase cubique de symétrie $Pm\bar{3}n$.⁴⁹ Les températures de transition de phases sont reportées dans le Tableau 5.3.

Tableau 5.3 Températures de transition de phases^a et changements d'enthalpie des composés décrits par Percec.^{49;50}

Composés	Tg (°C)	Transitions	Températures (°C)	ΔH (kcal·mol ⁻¹)
48	-	Cr → I	66	29,00
52	-	Cr → Col _h	19	7,95
		Col _h → I	71	2,13
55	28	Col _h → Cub	87	0,59
		Cub → I	101	0,18

^aCr = solide, Tg = température de transition vitreuse, Col_h = phase colonnaire hexagonale, I = liquide isotrope. Les températures sont données au deuxième chauffage.

Percec et *al.*⁴⁹ ont calculé le nombre de dendrons qui composent le dendrimère supramoléculaire. Ils ont trouvé, pour les phases colonnaires, que trois dendrons vont s'assembler pour donner naissance à un disque. Pour la phase cubique, vingt cinq dendrons **55** vont s'assembler pour donner naissance à une sphère.

Le comportement de **55** est très intéressant car on voit que lorsque la température augmente (vers 87°C) le dendron change de forme, il passe d'un tiers de cercle à un cône. Ceci entraîne le changement de forme du dendrimère supramoléculaire qui passe d'un cylindre à une sphère et donc transforme la phase colonnaire de symétrie $p6mm$ en phase cubique de symétrie $Pm\bar{3}n$ (Figure 5.8).

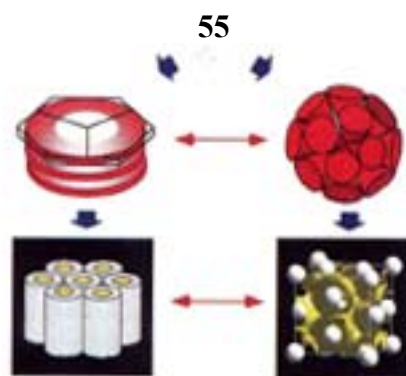


Figure 5.8 Changement de conformation du dendrimère supramoléculaire dans le cas de **55**.

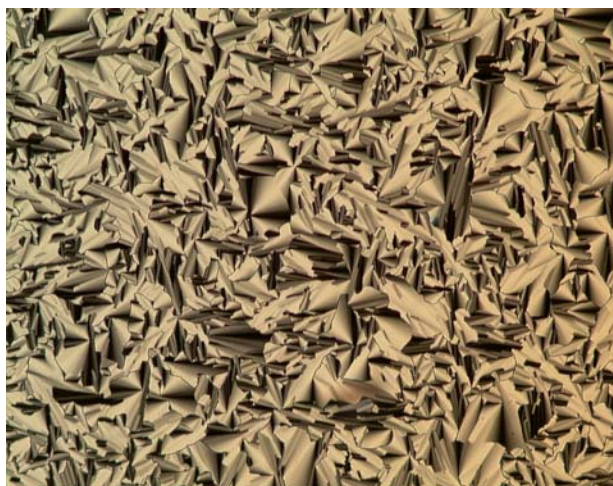
Les propriétés thermiques et mésomorphes des aldéhydes, glycinates de méthyle et fulléropyrrolidines ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée (POM) et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Les glycines *N*-substituées n'ont pas été purifiées et leurs propriétés ne seront pas discutées. Les températures de transition de phase ainsi que les enthalpies sont reportées dans le Tableau 5.4.

Tableau 5.4 Températures de transition de phases^a et changements d'enthalpie des intermédiaires et des fulléropyrrolidines.

Composés	Tg (°C)	Transitions	Températures (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)
51	^b	Col → I	90	6,0
53	^b	Col → Cub	58	2,4
		Cub → I	74	2,2
37	31	Col _r (<i>c2mm</i>) → I'	104 ^c	
		I' → I	107 ^d	11,6 ^e
38	^b	S _C → S _A	116 ^f	
		S _A → I	155	21,7
39	^b	S _A → I	210	46,5
57	49	Col → I	105	6,0
58	39 ^g	Col → I	107	8,4
40	^b	Col _{hr} (<i>p2gg</i>) → I	109	16,4
41	^b	Col _r (<i>c2mm</i>) → I	152	23,7
42	-	G → S _A	139	6,7
		S _A → I	209	34,7
43	64 ^g	-	-	-
44	65 ^g	-	-	-

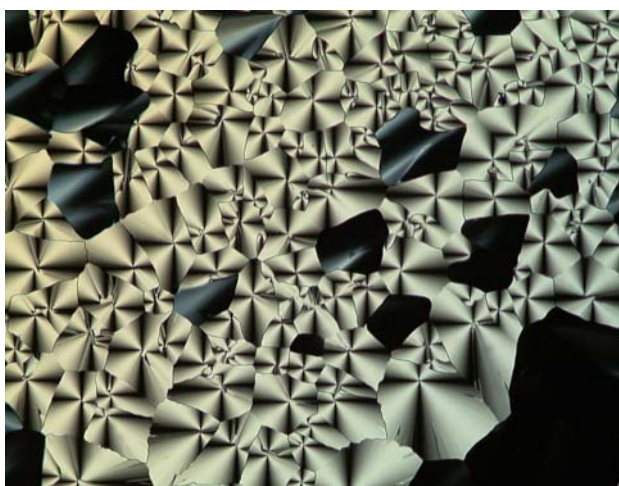
^aG = solide semi-cristallin, Tg = température de transition vitreuse, S_A = phase smectique A, Col = phase colonnaire, Col_r = phase colonnaire rectangulaire, Col_{hr} = phase colonnaire pseudo hexagonale, I et I' = liquides isotropes. Les températures sont données comme l'onset des pics obtenus durant le deuxième chauffage. Les Tg sont déterminées durant le premier refroidissement. ^bNon détectée. ^cDéterminé comme l'onset du pic au premier refroidissement. ^dDéterminé comme le maximum du pic au premier refroidissement. ^eSomme des enthalpies. ^fDéterminé par microscopie. ^gDéterminé au deuxième chauffage.

L'aldéhyde **51** développe une phase colonnaire (Col) en dessous de 90°C (Photographie 5.1). Lors du refroidissement depuis l'état isotrope, de grandes pseudo coniques focales apparaissent permettant d'identifier cette mésophase.



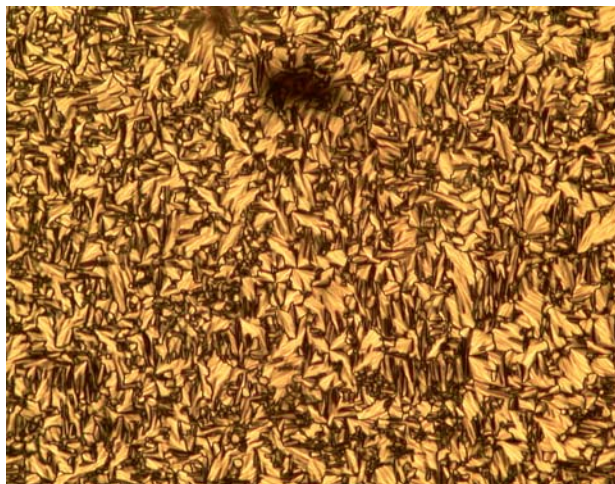
Photographie 5.1 Texture de la phase colonnaire présentée par 51 à 48°C.

Par DSC, le glycinat de méthyle **53** présente deux transitions au chauffage à 58 et 74°C. Au refroidissement, on observe une bosse large contenant deux maxima à 55 et 56°C. Ceci explique que par microscopie, au refroidissement, on observe seulement une phase colonnaire (Photographie 5.2). La seconde phase est certainement une phase cubique.



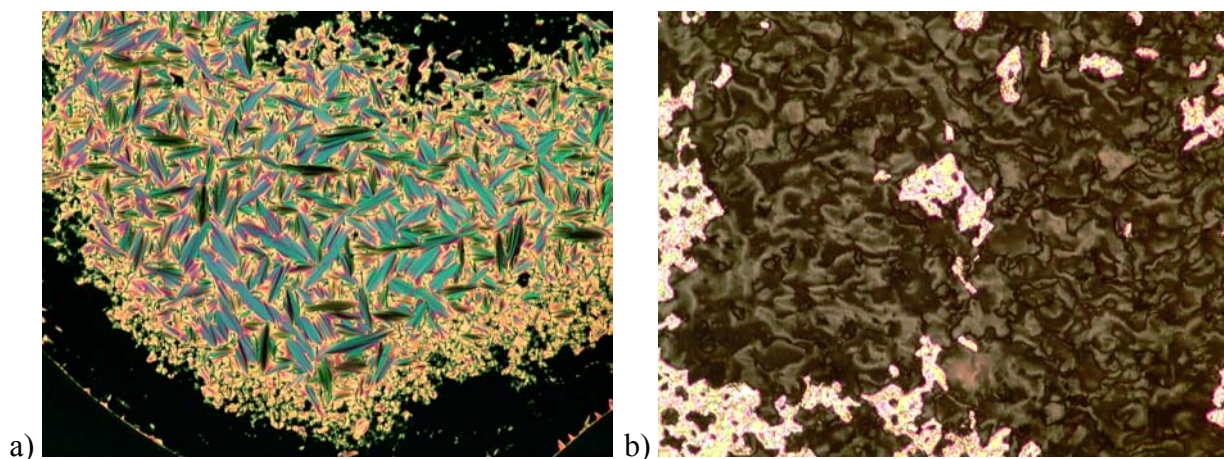
Photographie 5.2 Texture de la phase colonnaire présentée par 53 à 52°C.

Par microscopie, **37** présente au refroidissement une mésophase qui se développe difficilement même quand la préparation est laissée pendant plusieurs heures un peu en dessous de l'isotropisation. On obtient, cependant, une texture qui fait penser à une phase colonnaire (Photographie 5.3). Au chauffage, vers 105°C, on observe la disparition de cette phase et l'apparition d'une texture visqueuse et complètement isotrope. L'isotropisation est ensuite repérée à 107°C. L'examen de cette dernière phase par diffraction des rayons X a montré qu'il ne s'agissait pas d'une phase cubique, mais vraisemblablement d'un liquide isotrope. L'hypothèse la plus probable consiste à dire qu'il existe une transition liquide-liquide, comme cela a déjà été observé par Goodby *et al.*¹⁵⁴



Photographie 5.3 Texture de la phase colonnaire présentée par 37 à 97°C.

La fulléropyrrolidine **38** développe une phase smectique A et une phase smectique C (Photographie 5.4). Au refroidissement, la phase S_A est caractérisée par l'apparition de coniques focales et de zones homéotropes. En dessous de 116°C, il apparaît une texture schlieren dans les zones homéotropes faisant penser à une phase S_C . La transition smectique A à smectique C est une transition de deuxième ordre (elle n'a pas été détectée par DSC).



Photographie 5.4 Texture des phases S_A à 150 °C (a) et S_C à 114°C (b) présentées par 38.

La fulléropyrrolidine **39** présente une phase S_A . Au refroidissement, la phase est caractérisée par l'apparition de coniques focales et de zones homéotropes.

L'aldéhyde **57** présente une phase colonnaire. Lorsqu'on refroidit lentement depuis le liquide isotrope, il se forme de grandes pseudo-coniques focales. On constate aussi la présence de zones homéotropes (Photographie 5.5).

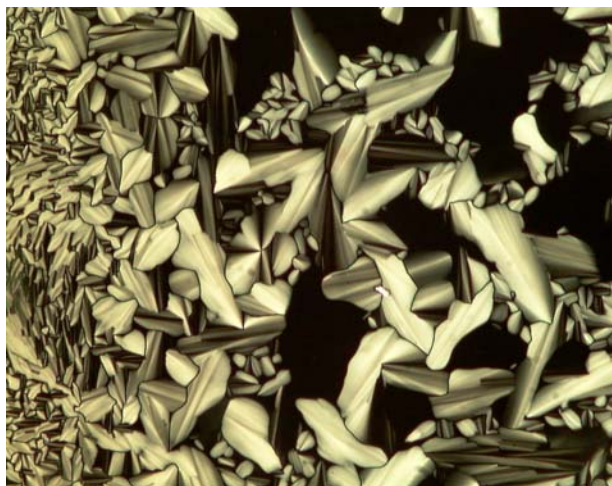


Photographie 5.5 Texture de la phase colonnaire présentée par 57 à 103°C.

Le glycinate de méthyle **58** a un comportement semblable à l'aldéhyde **57**, il développe la même phase et isotropise à une température très proche.

Par microscopie, le composé **40** ne présente pas de texture caractéristique, on obtient seulement une phase isotrope visqueuse. A partir de 110°C, le produit se met à couler et plus aucun changement n'est ensuite observé. Cette transition est aussi repérée par DSC.

La fulléropyrrolidine **41** présente une phase colonnaire en dessous de 152°C caractérisée par l'apparition de pseudo-coniques focales (Photographie 5.6).



Photographie 5.6 Texture de la phase colonnaire présentée par 41 à 145°C.

La fulléropyrrolidine **42** présente une phase S_A . En refroidissant depuis l'état isotrope, la mésophase commence à se former alors que le produit est encore très fluide et par conséquent, il est difficile d'obtenir une texture. De plus, on remarque que le produit se dégrade à haute température, rendant difficile le développement des textures.

Les composés **43** et **44** ne sont pas mésomorphes.

Conclusion

Il est intéressant de noter que les composés ne contenant que des dendrimères de Percec ne sont pas mésomorphes alors que ceux contenant à la fois un dendrimère de Percec et un dendrimère cyanobiphényle présentent des propriétés liquides-cristallines variées.

Nous pouvons dire que les composés contenant un dendrimère cyanobiphényle de génération supérieure ou égale à celle du dendrimère de Percec présentent des phases smectiques. Le dendrimère cyanobiphényle impose son mésomorphisme mais l'organisation supramoléculaire va aussi être influencée par le dendrimère de Percec car les distances interlamellaires des composés **38**, **39** et **42** (voir ci-dessous) sont très différentes de celles des fulléropyrrolidines décrites au chapitre 3. Les composés **37**, **40** et **41**, dans lesquels les dendrimères de Percec sont de générations supérieures à celles des dendrimères cyanobiphényles, présentent des phases colonnaires. Le mésomorphisme est donc imposé par le dendrimère de Percec.

5.4 Etudes des fulléropyrrolidines par diffraction des rayons X

Les études par diffraction des rayons X ont été réalisées par l'équipe de Daniel Guillon à Strasbourg et ont été menées sur les fulléropyrrolidines seulement.

5.4.1 Fulléropyrrolidines présentant des phases smectiques

Le diagramme de diffraction du composé **38** confirme les observations faites par POM (Figure 5.9). Jusqu'à quatre ordres de diffraction ont pu être observés dans la région des petits angles ainsi que le halo diffus des chaînes fondues (4,5 Å), attestant bien d'une mésophase de type smectique (Tableau 5.5). Les distances d_{001} à d_{004} ont des rapports 1 : 2 : 3 : 4. Par diffraction des rayons X, la quasi invariance de la périodicité lamellaire en fonction de la température n'a pas permis de mettre en évidence la phase S_C observée par microscopie (Photographie 5.4 b).

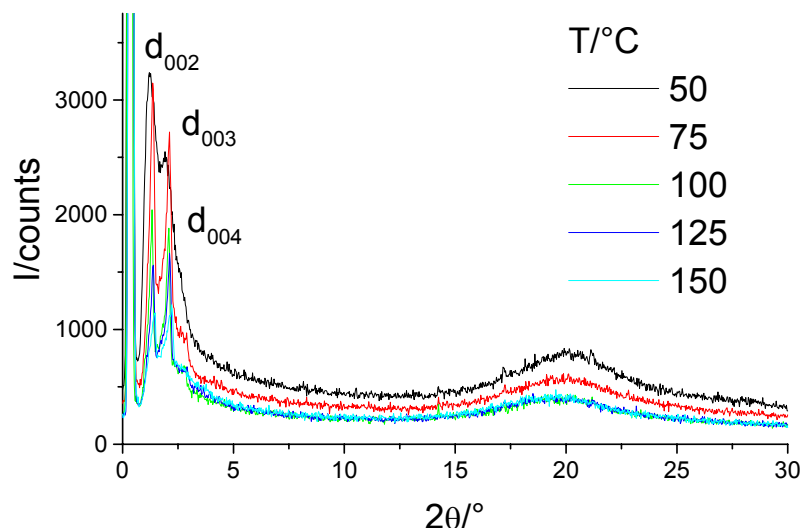


Figure 5.9 Diffractogrammes enregistrés à différentes températures pour le composé 38.

Tableau 5.5 Variation de la distance interlamellaire et diffractogrammes du composé 38.

Température (°C)	Périodicité (mesurée) (Å)	Périodicité (calculée) (Å)	Clichés de diffraction
75	$d_{001} = 121,50$	$d_{001} = 121,00$	
	$d_{002} = 60,50$	$d_{002} = 60,50$	
	$d_{003} = 40,25$	$d_{003} = 40,35$	
	$d_{004} = 30,20$	$d_{004} = 30,25$	
100	$d_{001} = 121,50$	$d_{001} = 121,80$	
	$d_{002} = 60,40$	$d_{002} = 60,40$	
	$d_{003} = 40,20$	$d_{003} = 40,25$	
	$d_{004} = 30,10$	$d_{004} = 30,20$	
125	$d_{001} = 121,35$	$d_{001} = 121,70$	
	$d_{002} = 60,25$	$d_{002} = 60,35$	
	$d_{003} = 40,20$	$d_{003} = 40,20$	
	$d_{004} = 30,10$	$d_{004} = 30,15$	
150	$d_{001} = 117,40$	$d_{001} = 116,90$	
	$d_{002} = 58,30$	$d_{002} = 58,45$	
	$d_{003} = 38,905$	$d_{003} = 39,00$	

Le diagramme de diffraction du composé **39** est comparable à celui de **38** et confirme la phase S_A observée par POM (Figure 5.10). Jusqu'à cinq ordres de diffraction ont pu être observés (Tableau 5.6). Les distances d_{001} à d_{005} ont des rapports 1 : 2 : 3 : 4 : 5. Quand la température augmente les pics d'ordres supérieurs s'affinent de plus en plus. L'organisation s'étend donc sur des distances relativement grandes. On observe également un halo diffus correspondant aux chaînes fondues à 4,5 Å. L'évolution de la distance interlamellaire en fonction de la température est donnée sur la Figure 5.11, elle est en accord avec la nature de la phase S_A .

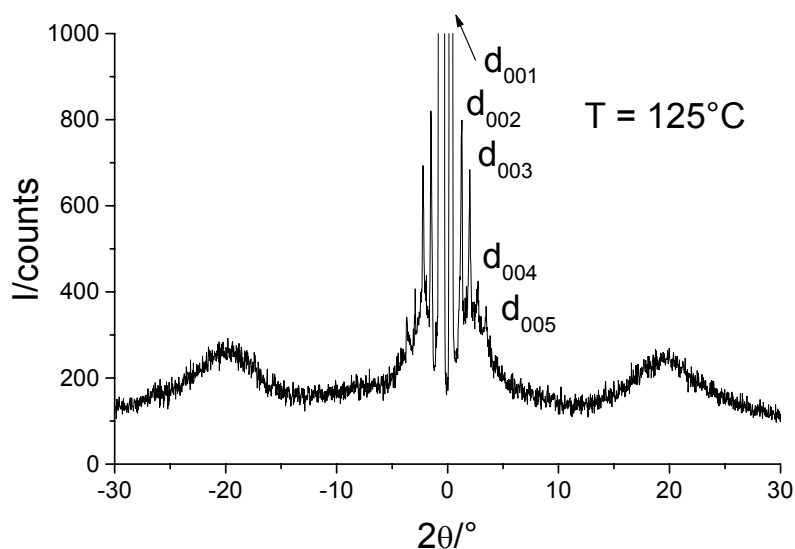


Figure 5.10 Diffractogramme enregistré à 125°C pour le composé 39.

Tableau 5.6 Variation de la distance interlamellaire et diffractogrammes du composé 39.

Température (°C)	Périodicité (mesurée) (Å)	Périodicité (calculée) (Å)	Clichés de diffraction
75	$d_{001} = 128,60$	$d_{001} = 128,05$	
	$d_{002} = 63,90$	$d_{002} = 64,00$	
	$d_{003} = 42,60$	$d_{003} = 42,70$	
	$d_{004} = 32,00$	$d_{004} = 32,00$	
100	$d_{001} = 125,90$	$d_{001} = 125,80$	
	$d_{002} = 62,95$	$d_{002} = 62,90$	
	$d_{003} = 41,90$	$d_{003} = 41,95$	
125	$d_{001} = 124,15$	$d_{001} = 124,15$	
	$d_{002} = 62,00$	$d_{002} = 62,10$	
	$d_{003} = 41,60$	$d_{003} = 41,40$	
	$d_{004} = 31,20$	$d_{004} = 31,00$	
	$d_{005} = 24,60$	$d_{005} = 24,80$	
150	$d_{001} = 122,30$	$d_{001} = 122,60$	
	$d_{002} = 61,70$	$d_{002} = 61,30$	
	$d_{003} = 40,50$	$d_{003} = 40,90$	
	$d_{004} = 30,70$	$d_{004} = 30,65$	
	$d_{005} = 24,30$	$d_{005} = 24,50$	
175	$d_{001} = 122,05$	$d_{001} = 122,05$	
	$d_{002} = 61,70$	$d_{002} = 61,00$	
	$d_{003} = 40,60$	$d_{003} = 40,70$	
	$d_{004} = 30,50$	$d_{004} = 30,50$	
	$d_{005} = 24,20$	$d_{005} = 24,40$	
200	$d_{001} = 121,40$	$d_{001} = 121,40$	
	$d_{002} = 61,30$	$d_{002} = 60,70$	
	$d_{003} = 40,10$	$d_{003} = 40,45$	
	$d_{005} = 24,25$	$d_{005} = 24,30$	

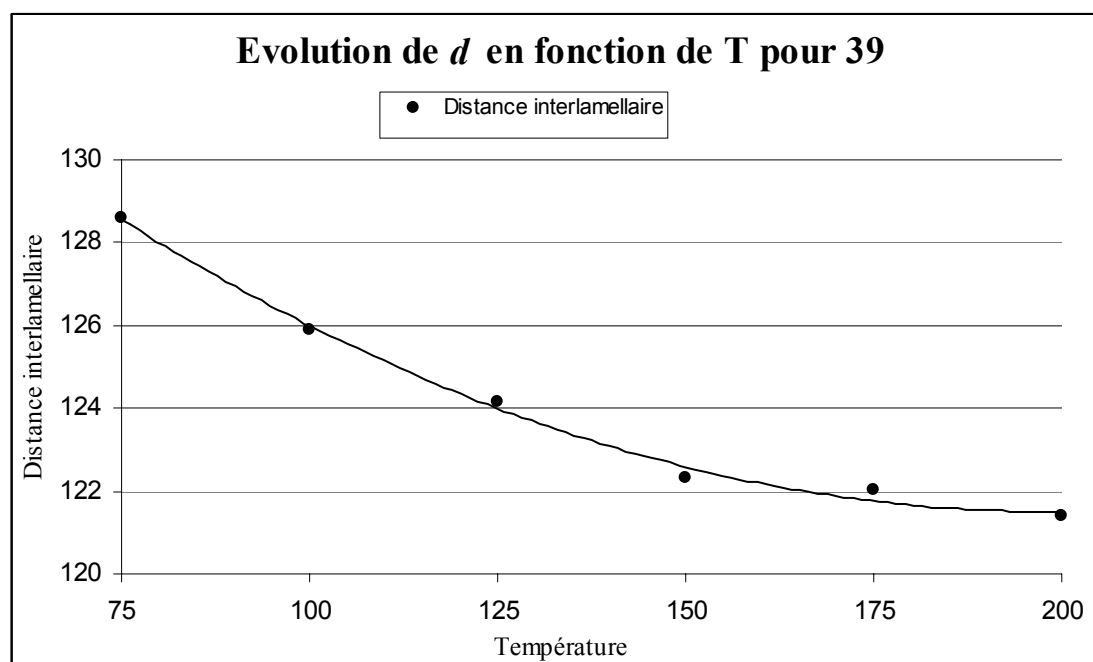


Figure 5.11 Evolution de la distance interlamellaire en fonction de la température pour 39.

Le composé 42 présente un diagramme de diffraction comparable à ceux de 38 et 39. L'analyse confirme la phase S_A observée par POM (Figure 5.12). Jusqu'à six ordres de diffraction ont pu être observés (Tableau 5.7) et également un halo diffus correspondant aux chaînes fondues à 4,5 Å. Les distances d_{001} à d_{006} ont des rapports 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6.

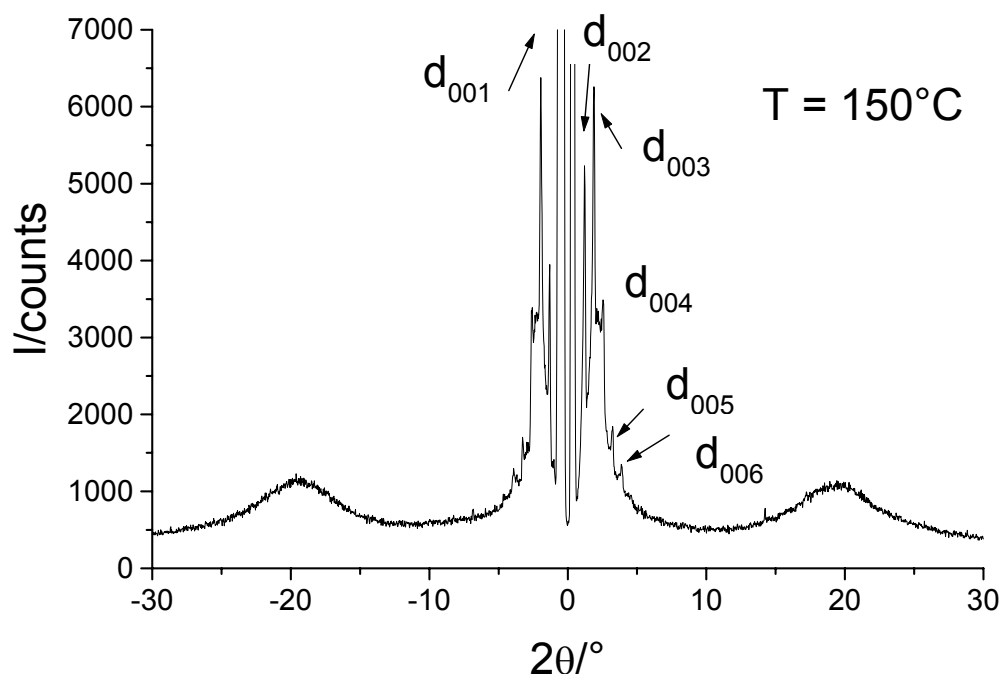
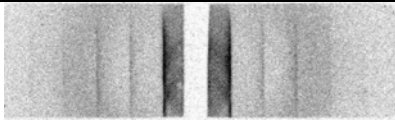


Figure 5.12 Diffractogramme enregistré à 150°C pour le composé 42.

Tableau 5.7 Variation de la distance interlamellaire et diffractogramme du composé 42.

Température (°C)	Périodicité (mesurée) (Å)	Périodicité (calculée) (Å)	Cliché de diffraction
150	$d_{001} = 136,00$	$d_{001} = 135,70$	
	$d_{002} = 68,00$	$d_{002} = 67,85$	
	$d_{003} = 45,25$	$d_{003} = 45,25$	
	$d_{004} = 33,80$	$d_{004} = 33,90$	
	$d_{005} = 27,15$	$d_{005} = 27,15$	
	$d_{006} = 22,60$	$d_{006} = 22,60$	
200	$d_{001} = 133,70$	$d_{001} = 133,90$	
	$d_{002} = 67,00$	$d_{002} = 69,95$	
	$d_{003} = 44,50$	$d_{003} = 44,60$	

5.4.2 Fulléropyrrolidines présentant des phases colonnaires

Jusqu'à environ 55-60°C, le composé **37** est amorphe. Au-delà, une mésophase colonnaire rectangulaire de symétrie $c2mm$ ^{155,156} est identifiée, vu la position des réflexions (Figure 5.13 et Tableau 5.8). Cette mésophase persiste jusqu'à 104°C, où une phase isotrope visqueuse apparaît. Cependant, il ne s'agit pas d'une phase cubique, mais vraisemblablement d'un liquide isotrope I', car les clichés de diffraction n'ont rien révélé. L'hypothèse la plus probable consiste à dire qu'il existe une transition liquide-liquide, comme l'a démontré Goodby et al.¹⁵⁴ dans des cas de systèmes présentant des phases cubiques et TGB. Cela est en accord avec la DSC, qui montre un pic plutôt aplati après le pic fin de la transition mésophase-isotrope I'.

Sur le diffractogramme réalisé à 100°C, nous obtenons quatre raies correspondant aux indices (20), (11), (31) et (51). La relation permettant de relier les valeurs des raies mesurées et les paramètres de maille Col_r a et b est la suivante :

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}$$

La première raie (20) donne accès à a . Connaissant a , la deuxième raie donne b et nous pouvons ensuite obtenir les valeurs d_{hk} calculées. Ces calculs sont résumés dans le Tableau 5.8. La représentation de la structure de cette mésophase est donnée sur la Figure 5.14.

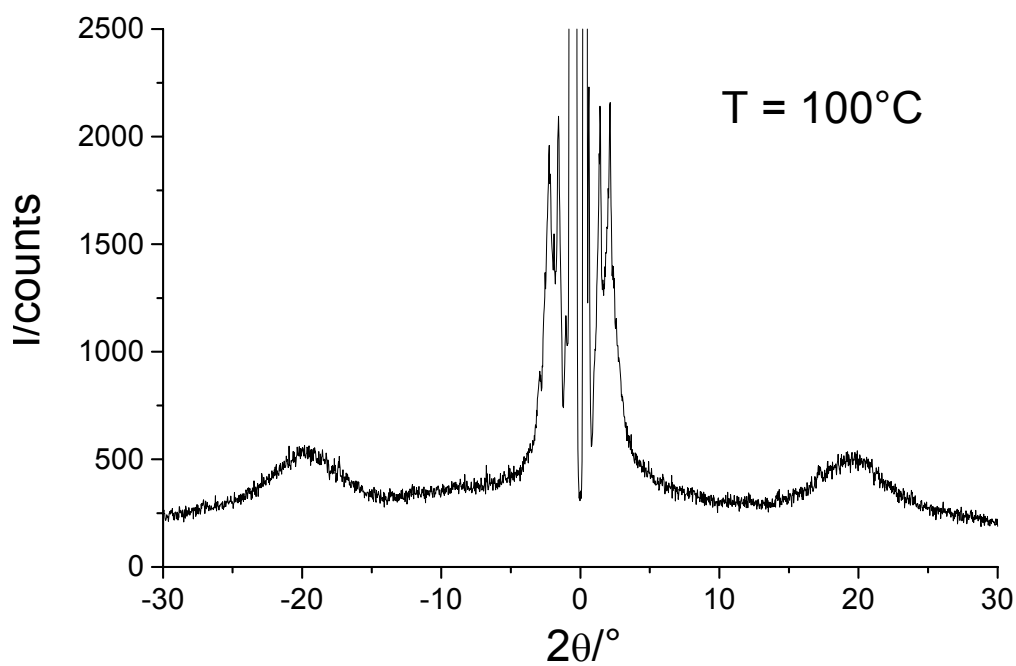


Figure 5.13 Diffractogramme enregistré à 100°C pour le composé 37.

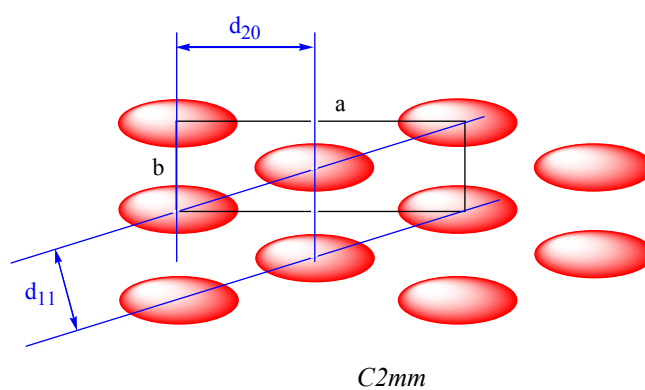


Figure 5.14 Représentation schématique de la phase Col_r de symétrie $c2mm$ présentée par 37.

Tableau 5.8 Paramètres de la phase colonnaire et diffractogrammes du composé 37.

Température (°C)	Périodicité mesurée (calculée) (Å)	Paramètres Col _r <i>c2mm</i>	Clichés de diffraction
75	d ₂₀ = 107,60 d ₁₁ = 81,75 d ₃₁ = 55,80 (55,70) d ₄₀ = 53,70 (53,80) d ₅₁ = 38,70 (38,70) d ₆₀ = 35,75 (35,90) d ₄₂ = 34,00 (34,15)	a = 215,20 Å b = 88,35 Å S = 19000 Å ²	
100	d ₂₀ = 114,30 d ₁₁ = 82,15 d ₃₁ = 57,60 (57,60) d ₅₁ = 40,40 (40,60)	a = 228,60 Å b = 88,05 Å S = 20100 Å ²	
102	d ₂₀ = 116,15 d ₁₁ = 83,00 d ₄₀ = 57,90 (58,00) d ₅₁ = 40,80 (41,20)	a = 232,30 Å b = 88,90 Å S = 20700 Å ²	
104	d ₂₀ = 116,60 d ₁₁ = 83,05 d ₄₀ = 58,00 (58,30) d ₅₁ = 40,80 (41,30) d ₆₀ = 38,25 (38,90)	a = 233,20 Å b = 88,90 Å S = 20700 Å ²	

A 50°C, le composé **40** est amorphe et isotrope. A partir de 75°C, une structure commence à se dessiner. A cette température, deux réflexions sont observées à 99,85 et 41,45 Å. A 80 et 90°C, le nombre de réflexions fines augmente. La meilleure indexation, compatible avec ces réflexions, correspond à une phase colonnaire pseudo-hexagonale (Col_{hr}) de symétrie *p2gg*.^{155;156}

La première raie (20) donne accès à *a*. Connaissant *a*, nous pouvons accéder à *b* par la relation $a = \sqrt{3} \cdot b$.^{157;158} Enfin, nous pouvons calculer les valeurs *d_{hk}* par la relation ci-dessous. Ces calculs sont résumés dans le Tableau 5.9. La représentation de la structure de cette mésophase est donnée sur la Figure 5.15.

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}$$

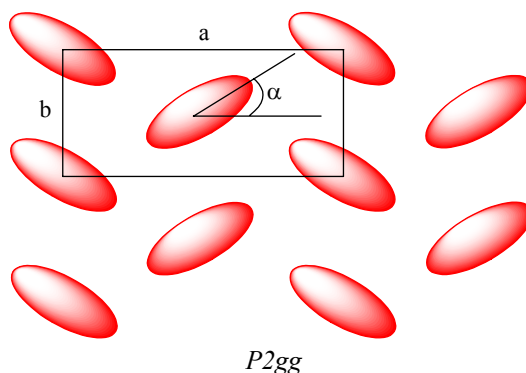
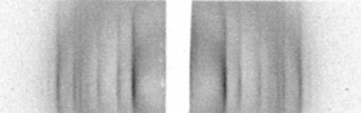
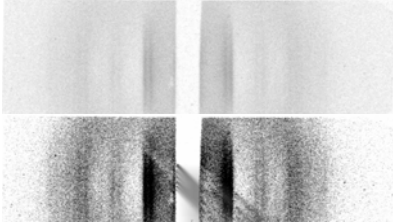
Figure 5.15 Représentation schématique de la phase Col_{hr} de symétrie *p2gg* présentée par **40**.

Tableau 5.9 Paramètres de la phase colonnaire et diffractogramme du composé 40.

Température (°C)	Périodicité mesurée (calculée) (Å)	Paramètres Col _{hr} p2gg	Cliché de diffraction
80	d ₁₁ = d ₂₀ = 98,20 d ₂₁ = 74,55 (74,25) d ₃₁ = d ₀₂ = 57,00 (56,70) d ₄₀ = d ₂₂ = 49,10 (49,10) d ₃₂ = 43,60 (42,90) d ₅₁ = d ₄₂ = d ₁₃ = 37,10 (37,10)	a = 196,40 Å b = 113,40 Å S = 22300 Å ²	
90	d ₁₁ = d ₂₀ = 98,60 d ₂₁ = 74,00 (74,50) d ₃₁ = d ₀₂ = 56,50 (56,90) d ₄₁ = 45,60 (45,25) d ₃₂ = 42,90 (40,00) d ₅₁ = d ₄₂ = d ₁₃ = 37,10 (37,30)	a = 197,20 Å b = 113,85 Å S = 22500 Å ²	

Le composé **41** a un comportement similaire à **37**. A 100°C, le diffractogramme montre des pics de Bragg élargis bien que le produit soit déjà dans la mésophase. A 120°C par contre, les pics s'affinent nettement et se séparent. Sur le cliché, nous observons trois paires de pics de Bragg. L'indexation proposée est compatible avec une phase colonnaire rectangulaire de symétrie *c2mm* (Figure 5.14).^{155;156} Les paramètres de la phase colonnaire sont donnés dans le Tableau 5.10.

Tableau 5.10 Paramètres de la phase colonnaire et diffractogrammes du composé 41.

Température (°C)	Périodicité mesurée (calculée) (Å)	Paramètres Col _r c2mm	Clichés de diffraction
120	d ₂₀ = 120,10 d ₁₁ = 104,25 d ₃₁ = 65,40 (65,80) d ₄₀ = 59,75 (60,00) d ₅₁ = 44,20 (44,40) d ₄₂ = 40,80 (41,60)	a = 240,20 Å b = 115,70 Å S = 27800 Å ²	

5.5 Organisation supramoléculaire

5.5.1 Fulléropyrrolidines présentant des phases smectiques

Les fulléropyrrolidines **38**, **39** et **42** présentent des phases smectiques. Les distances interlamellaires valent 117,4 Å pour **38**, 122,3 Å pour **39** et 136,0 Å pour **42** à 150°C. On remarque que ces distances augmentent avec la génération ce qui n'était pas le cas pour la première série de composés du chapitre 3 (2-7).

Les longueurs moléculaires *L* ont été déterminées par simulation à l'aide du logiciel HyperChem (Figure 5.16). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 5.11. Les composés

présentent un rapport d/L supérieur à 1. Ceci indique qu'on a une bicouche partielle et qu'il y a interdigitation entre les couches. Nous pouvons proposer deux modèles d'organisation pour **38**, **39** et **42**.

Dans le premier modèle, les dendrons de Percec et cyanobiphényle pointent dans la même direction (le dendron de Percec se place le long de l'espaceur entre la pyrrolidine et le dendron cyanobiphényle). Il y a alors formation d'une bicouche similaire à celle observée dans le cas du composé **2** (chapitre 3). Dans le second modèle, les dendrons de Percec et cyanobiphényle se trouve de part et d'autre du C_{60} . Les interactions entre les dendrons de même nature créent une sorte de bicouche (Figure 5.17 et Figure 5.18).

Il semble que l'organisation la plus réaliste soit la deuxième car, dans le premier cas, on va se heurter à un problème d'encombrement au fur et à mesure que les dendrons grandissent.

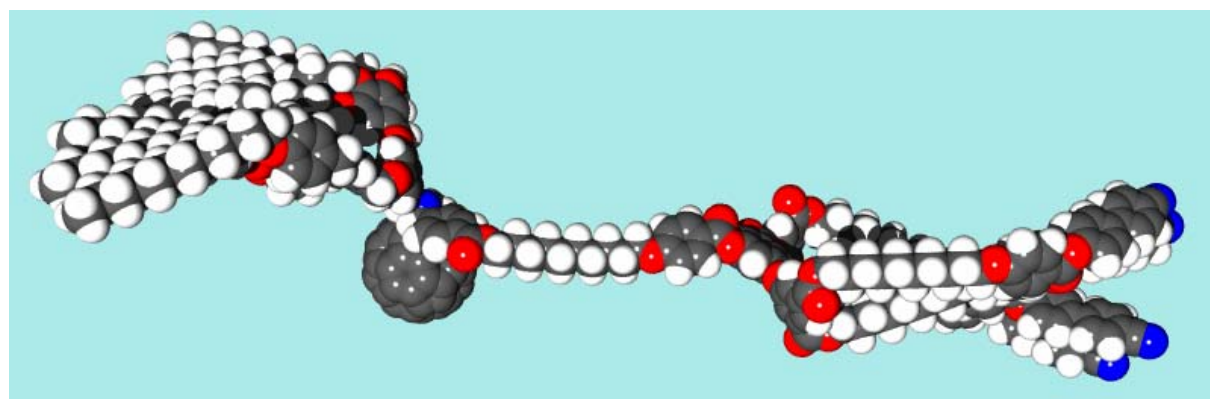


Figure 5.16 Fulléropyrrolidine **38** simulée par le logiciel HyperChem.

Tableau 5.11 Distances interlamellaires et longueurs moléculaires calculées.

Composés	d (Å) à 150°C	L (Å)	d/L
38	117,4	91	1,3
39	122,3	98	1,2
42	136	101	1,3

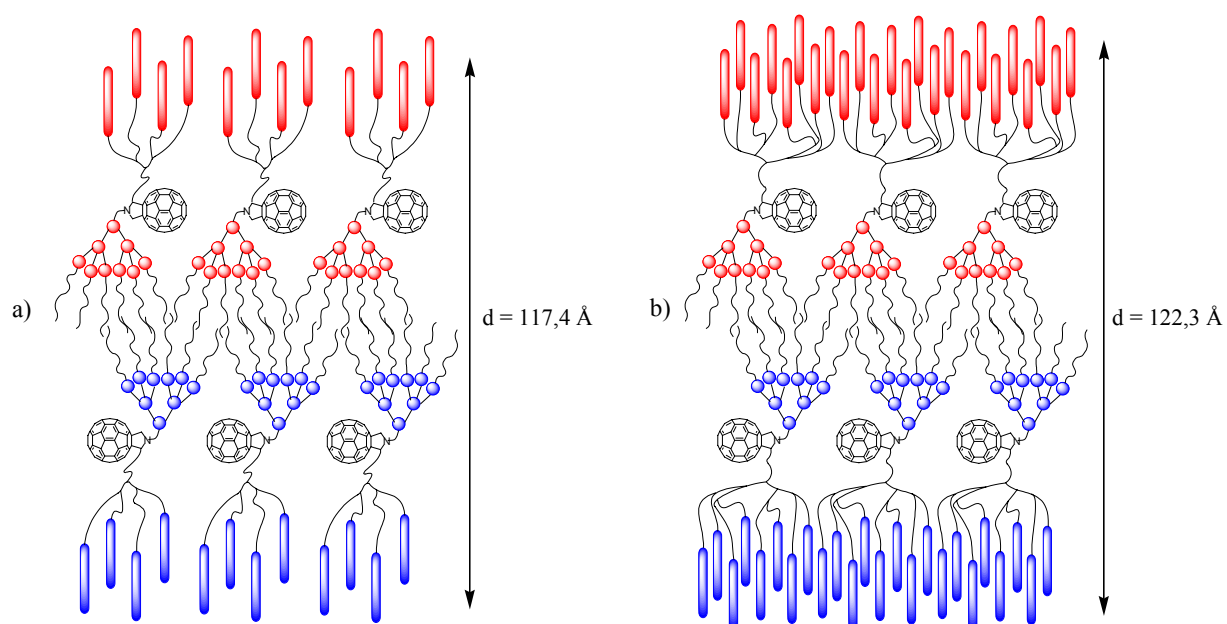


Figure 5.17 Modèle d'organisation proposé pour **38** (a) et **39** (b) au sein des phases smectiques A.

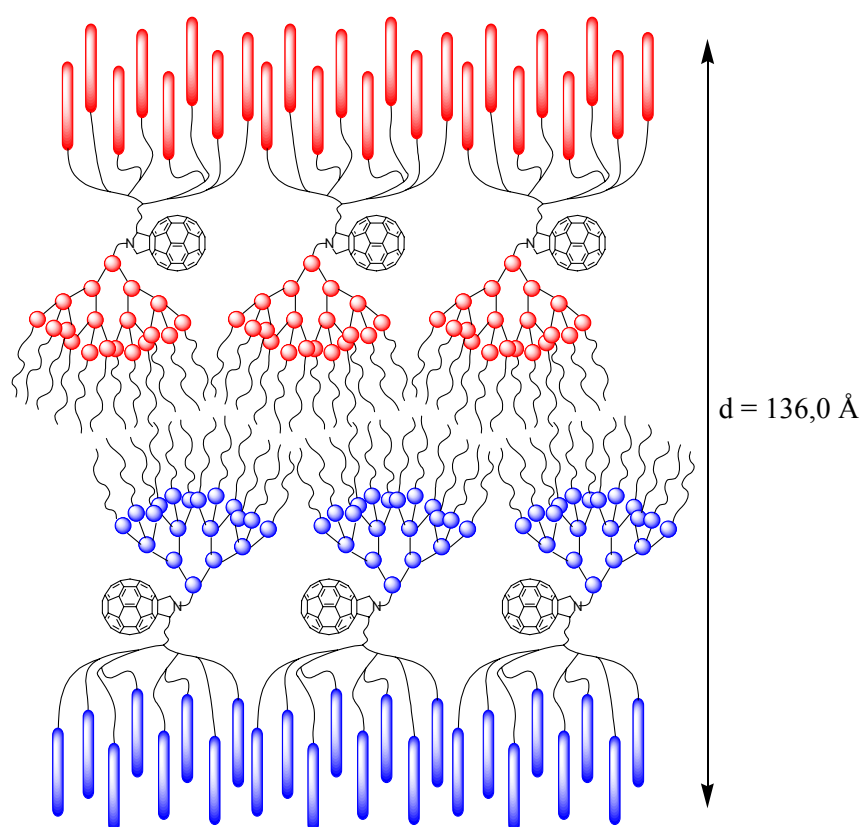


Figure 5.18 Modèle d'organisation proposé pour **42** au sein de la phase smectique A.

Les observations faites par microscopie montrent que **38** présente une phase S_C . Il est possible qu'à « basse température », les molécules ou les groupements cyanobiphényles s'ordonnent en s'inclinant dans les couches et donnent naissance à une phase S_C (Figure 5.19).¹⁵⁹ De ces deux organisations, il semble que la plus réaliste soit celle décrite sur la

Figure 5.19 (a) car nous n'avons jamais observé, dans le groupe, des phases S_C avec les composés ne contenant que des dendrimères cyanobiphényles.^{86,149}

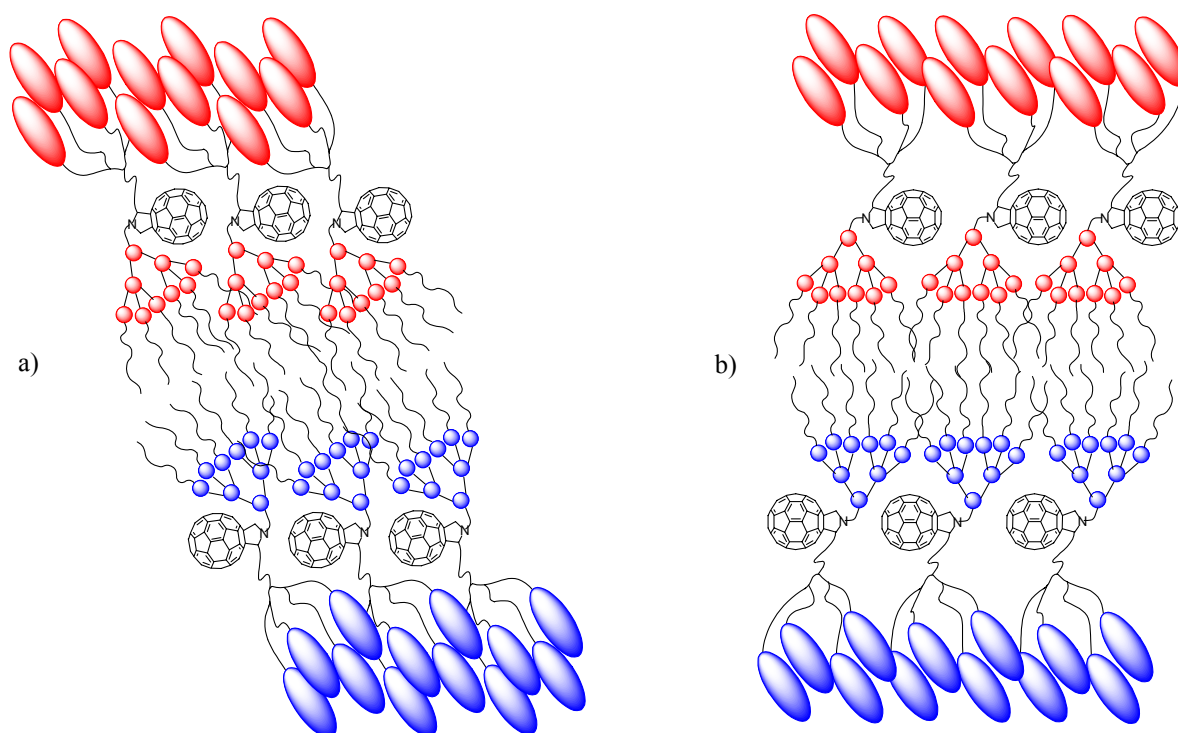


Figure 5.19 Modèles d'organisations, molécules inclinées (a) et cyanobiphényles inclinés (b), proposés pour 38 au sein de la phase smectique C.

5.5.2 Fulléropyrrolidines présentant des phases colonnaires

Les composés **37** et **41** présentent des phases colonnaires rectangulaires de symétrie $c2mm$ et le composé **40** une phase colonnaire pseudo-hexagonale de symétrie $p2gg$. Nous pouvons proposer deux modèles pour l'organisation des molécules au sein des colonnes.

5.5.2.1 Premier modèle

Pour former des colonnes, plusieurs fulléropyrrolidines doivent tout d'abord s'assembler en disque. On peut penser que le dendron de Percec devenant prépondérant, les dendrons cyanobiphényles vont se trouver isolés et avoir tendance à se rapprocher. De ce fait, les dendrons polybenzyléthers sont écartés vers la périphérie de l'assemblage. Cette hypothèse est renforcée par le fait que les fulléropyrrolidines ne contenant que le dendrimère de Percec **43** et **44** ne présentent pas de phase colonnaire. L'intérieur des colonnes n'est donc pas constitué par du C_{60} mais bien par les cyanobiphényles qui stabilisent l'édifice supramoléculaire par leurs interactions dipolaires (Figure 5.20 et Figure 5.21).

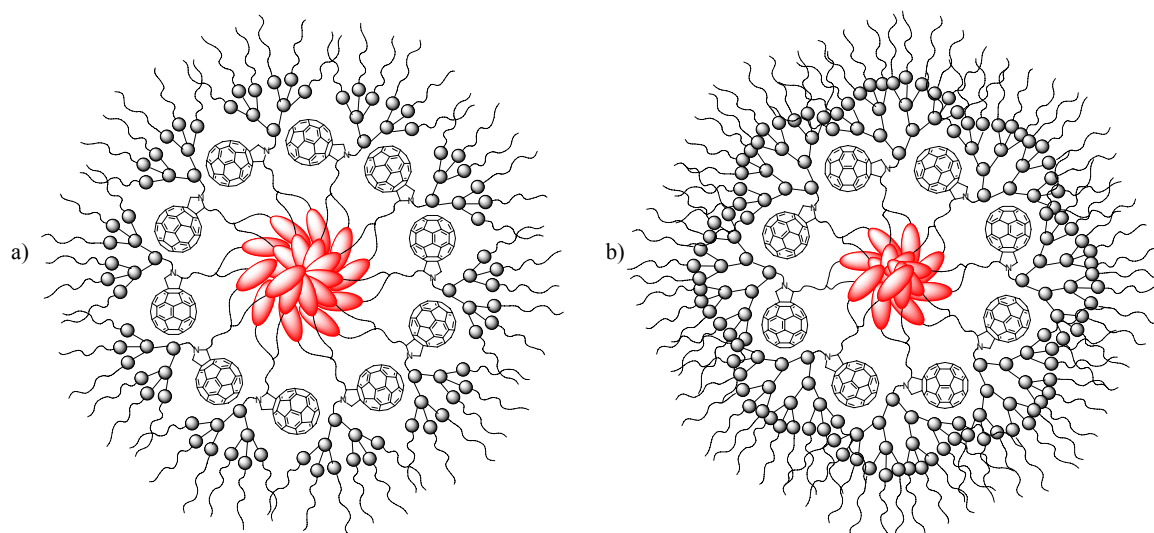


Figure 5.20 Représentation schématique de l'assemblage en disque des fulléropyrrolidines **37** (a) et **40** (b).

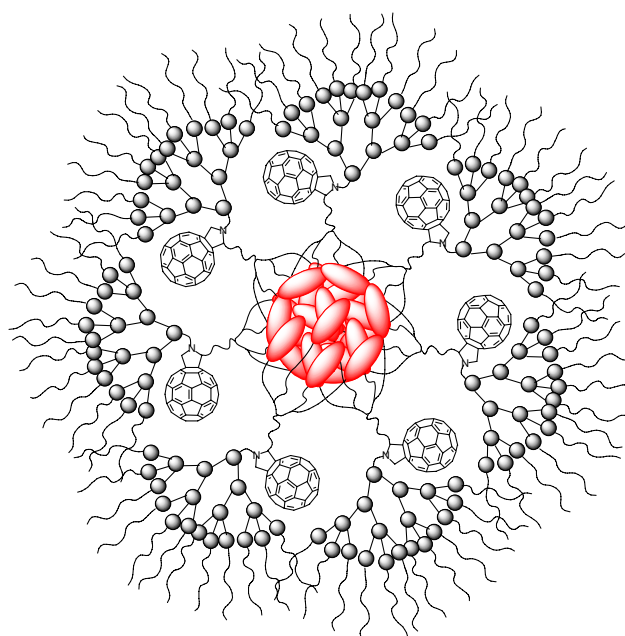


Figure 5.21 Représentation schématique de l'assemblage en disque de la fulléropyrrolidine **41**.

Nous avons estimé le nombre de molécules qui composent un disque par modélisation moléculaire. En calculant l'angle approximatif formé par une molécule (Figure 5.22) on peut déterminer le nombre de fulléropyrrolidines nécessaires pour arriver à 360° . Compte tenu de l'interdigitation des cyanobiphényles au centre, nous avons déterminé deux angles α_1 et α_2 qui conduisent à un nombre minimum et maximum de molécules par disque (Tableau 5.12).

Par cette méthode, nous avons pu estimer qu'un disque est composé de 8 à 11 molécules dans le cas de **37** et de 5 à 8 molécules dans le cas des composés **40** et **41**.

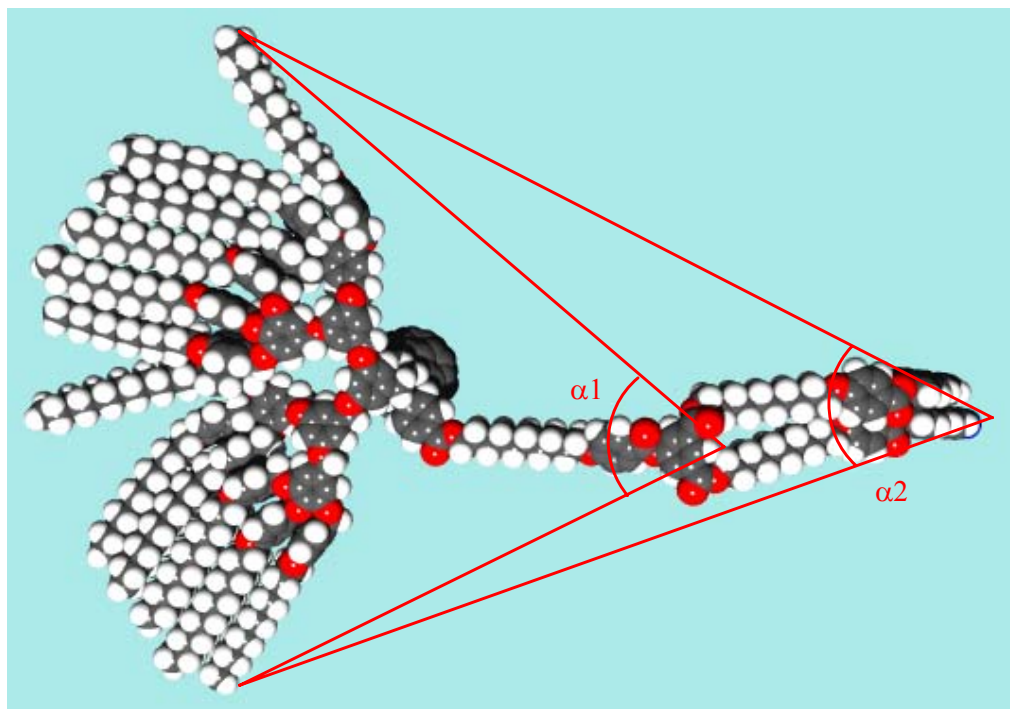


Figure 5.22 Modélisation du composé 40 contenant un dendron de Percec de troisième génération et un dendron cyanobiphényle de première génération.

Tableau 5.12 Angles formés par les molécules et nombre estimé de molécules par disque.

Composés	$\alpha 1$	$\alpha 2$	Nb min.	Nb max.
37	47	32	8	11
40	69	45	5	8
41	69	43	5	8

Ce modèle est basé sur le fait que plusieurs fulléropyrrolidines s'assemblent pour former un disque. Vu de l'extérieur, ces disques sont donc identiques (à la taille et au nombre de molécules près). Ce modèle a une faiblesse : la disposition des cyanobiphényles au centre de la colonne. L'épaisseur du cœur pourrait ne pas être en adéquation avec l'épaisseur de la périphérie. Ceci nous a poussé à imaginer une autre organisation dans laquelle la différence de génération entre les dendrons de Percec et cyanobiphényles va jouer un rôle sur la forme « des disques ».

5.5.2.2 Second modèle

Le passage de phases smectiques à des phases colonnaires a été décrit par Tschierske et *al.*^{156;160} dans le cas de molécules bolaamphiphiles constituées par un biphenyle portant des groupes polaires aux extrémités et substituées latéralement par une chaîne alkyle. Avec une chaîne courte, les molécules présentent des phases S_A . Au fur et à mesure que la chaîne

grandit, les composés développent des phases S_A désordonnées, colonnaires rectangulaires de symétrie $c2mm$ puis $p2gg$ et enfin des phases colonnaires hexagonales de symétrie $p6mm$ (Figure 5.23). Ils ont montré que dans le cas des phases colonnaires rectangulaires, les colonnes ne sont pas inclinées (comme c'est en principe le cas) mais sont constituées par les zones de microségrégation des chaînes alkyles de formes ovoïde.

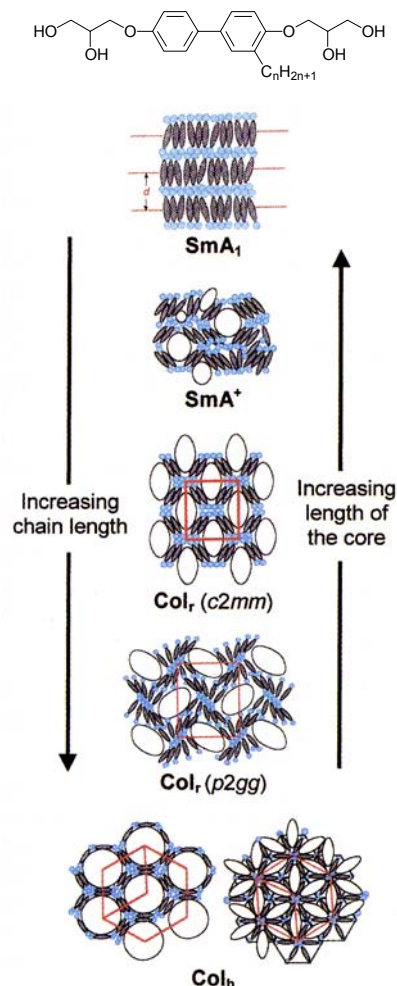


Figure 5.23 Représentation de l'évolution des mésophases en fonction de la longueur de la chaîne alkyle dans les composés décrits par Tschierske et *al.*¹⁵⁶

Nous avons vu que les cyanobiphényles ont une très forte tendance à donner des phases smectiques (chapitre 3). En s'appuyant sur les travaux de Tschierske,^{156;160} on peut imaginer que lorsque le dendron de Percec devient prépondérant dans la molécule, la mésophase va subir l'influence de ce changement et des « morceaux de ruban de phase S_A » vont se trouver isolés par le repliement du dendron polybenzyléther donnant ainsi naissance à des « disques allongés » (Figure 5.24). Ces disques, en s'empilant, forment des colonnes de sections ovales qui conduisent à des phases colonnaires rectangulaires.

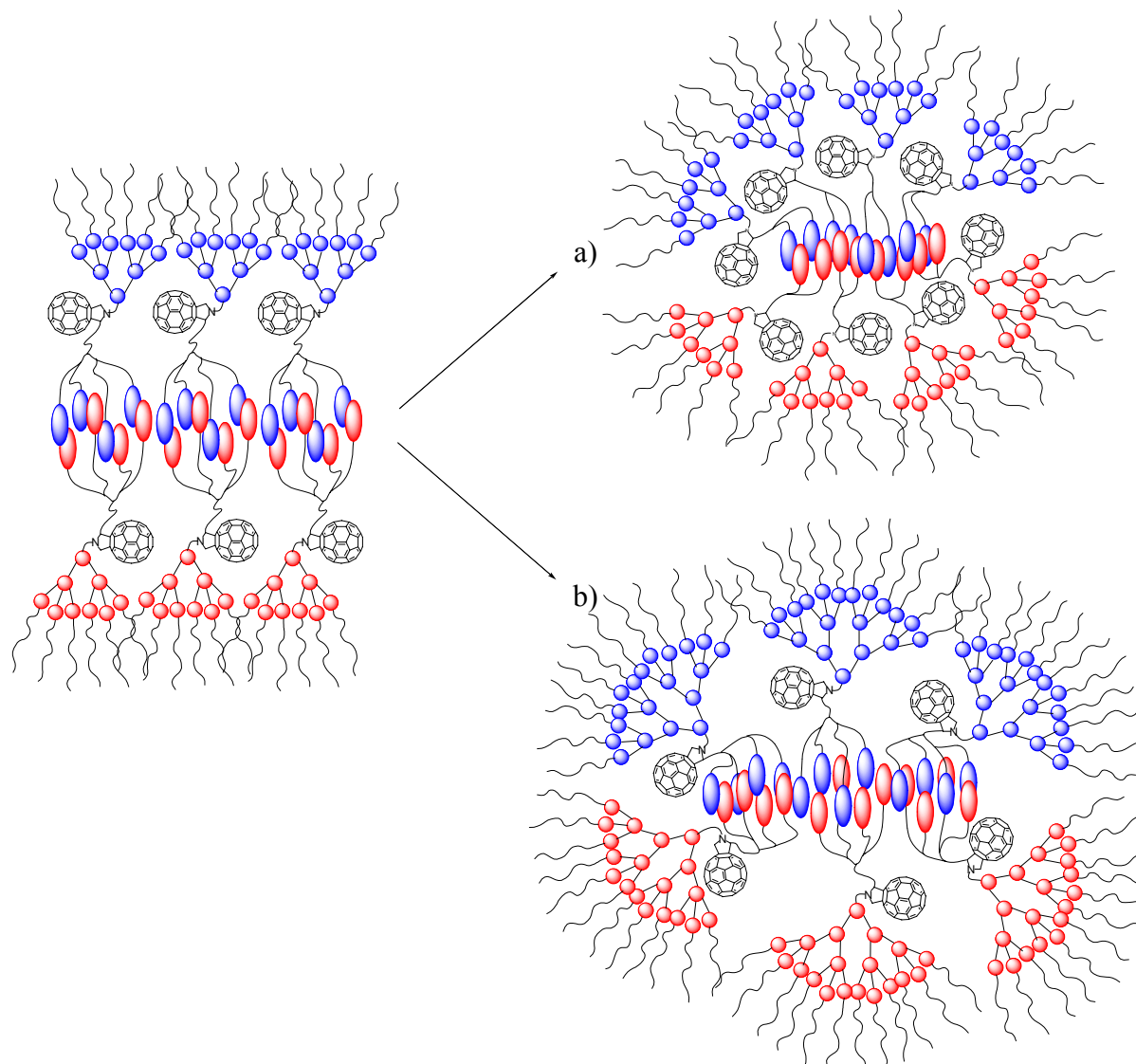


Figure 5.24 Modèle expliquant la structure ovoïde des disques : organisation supramoléculaire du composé **37** (a) et du composé **41** (b).

De même, la diminution du nombre de groupements cyanobiphényles au centre du « disque », lorsqu'on passe de la fulléropyrrolidine **41** (G2 cyanobiphényle-G3 Percec) à la fulléropyrrolidine **40** (G1 cyanobiphényle-G3 Percec), a pour effet de modifier la forme du dendrimère supramoléculaire (Figure 5.25). De ce fait, la structure et la forme des colonnes sont modifiées et donc la phase colonnaire est susceptible de changer de symétrie.

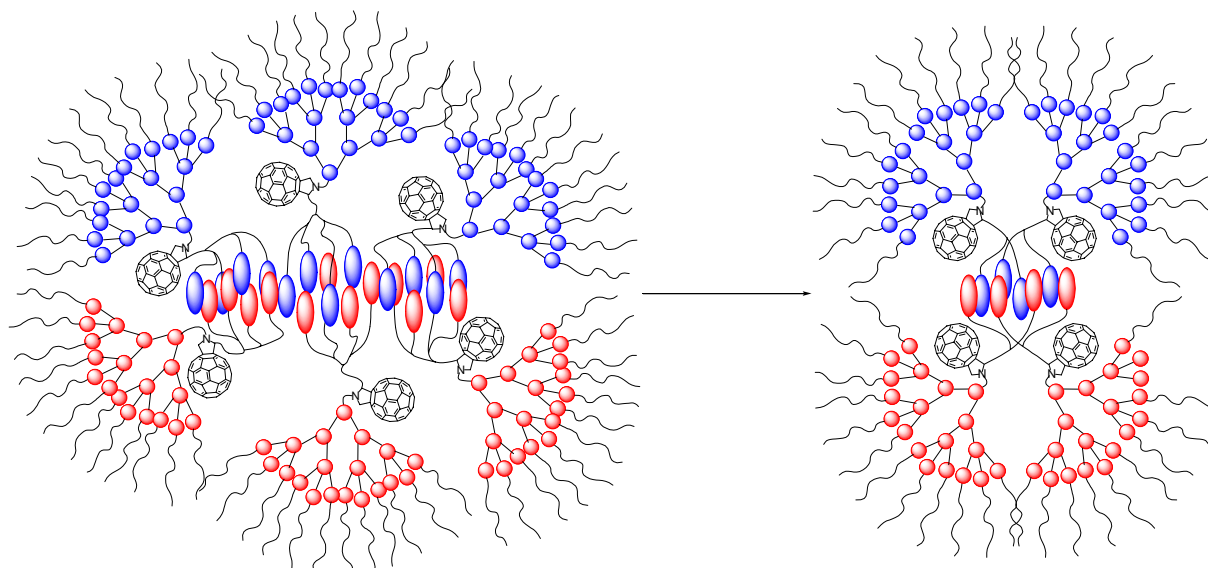


Figure 5.25 Représentation du changement de forme causé « au dendrimère supramoléculaire » par la diminution du nombre de groupements cyanobiphényles au centre de l'édifice : organisation supramoléculaire du composé **40** (à droite).

Par ce modèle, nous pouvons expliquer la formation de disques et de colonnes de formes différents. La modification de la structure du dendrimère supramoléculaire entraînée par l'augmentation de génération du dendron de Percec permet d'expliquer le changement de symétrie des phases colonnaires lorsqu'on passe de **41** à **40**. Il semble donc que ce modèle soit le plus plausible.

5.6 Conclusion

Nous avons synthétisé huit nouvelles fulléropyrrolidines : six contenant des dendrons de nature différente et présentant un mésomorphisme et deux ne contenant qu'un dendron de type Percec et qui ne sont pas liquides-cristallines.

L'étude des propriétés mésomorphes des composés **37** à **42** a montré que les fulléropyrrolidines contenant un dendrimère cyanobiphényle de génération supérieure ou égale à celle du dendrimère de Percec présentent des phases smectiques. Le dendrimère cyanobiphényle impose son mésomorphisme mais l'organisation supramoléculaire va aussi être influencée par le dendrimère de Percec car les distances interlamellaires des composés **38**, **39** et **42** sont très différentes de celles trouvées pour les fulléropyrrolidines décrites au chapitre 3. Par contre, lorsque les dendrimères de Percec sont de générations supérieures à celles des dendrimères cyanobiphényles, les composés présentent des phases colonnaires. Le mésomorphisme est donc imposé par le dendron polybenzyléther mais la forme des colonnes est vraisemblablement assez fortement influencée par les interactions entre les cyanobiphényles.

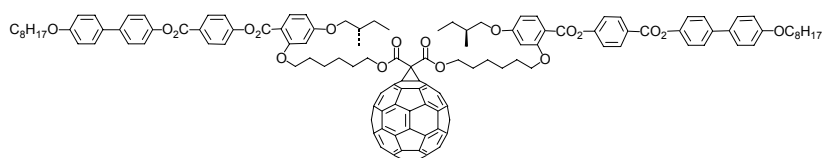
Les mesures par diffraction des rayons X ont permis d'identifier la symétrie des phases colonnaires développées par **37** et **41** (Col_r-c2mm) et par **40** ($Col_{hr}-p2gg$). Les paramètres de mailles sont très grands, cela indique que les colonnes ont une surface très importantes et donc que chaque « disque » est formé d'un nombre relativement important de fulléropyrrolidines.

6 Méthanofullerènes et fulléropyrrolidines contenant des mésogènes chiraux

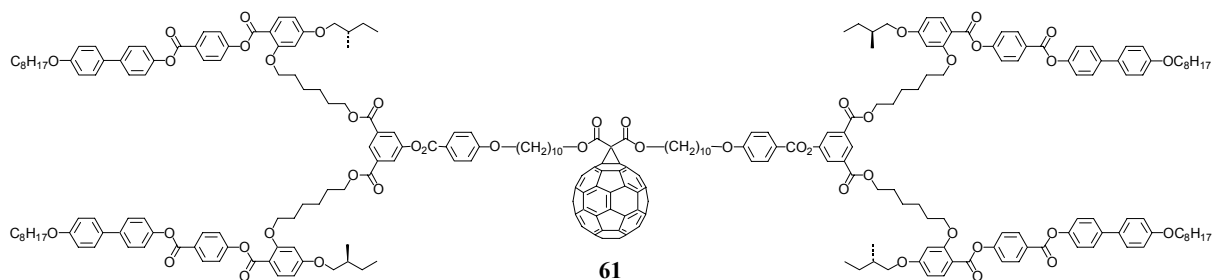
6.1 Introduction

En 2001, Goodby *et al.*⁴⁴ ont obtenu des phases cholestériques (nématique chirale : N^*) et colonnaires par attachement d'un mésogène chiral à chaîne latérale⁴³ sur les fonctions vinyles d'un silsesquioxane de première génération. Il est en effet connu que l'utilisation d'un mésogène à branchement latéral permet d'obtenir, dans le cas des polymères, des phases nématiques.⁴² Le corps silsesquioxane présente une structure tridimensionnelle relativement volumineuse. Nous avons donc voulu savoir si le fullerène était capable d'être inséré, comme le silsesquioxane, dans ce type de mésophases.

Comme cela a été fait dans le cas des fullerènes contenant des dendrons cyanobiphényles, nous avons voulu comparer les différences de propriétés entre les méthanofullerènes et les fulléropyrrolidines. De plus, pour tenter de moduler les propriétés liquides-cristallines en fonction de la génération, nous avons synthétisé par voie convergente des malonates et des aldéhydes dendritiques. Dans ce chapitre, nous allons décrire deux familles de fullerène : les méthanofullerènes (Figure 6.1) et les fulléropyrrolidines (Figure 6.2) contenant le mésogène décrit par Goodby.⁴³



60



61

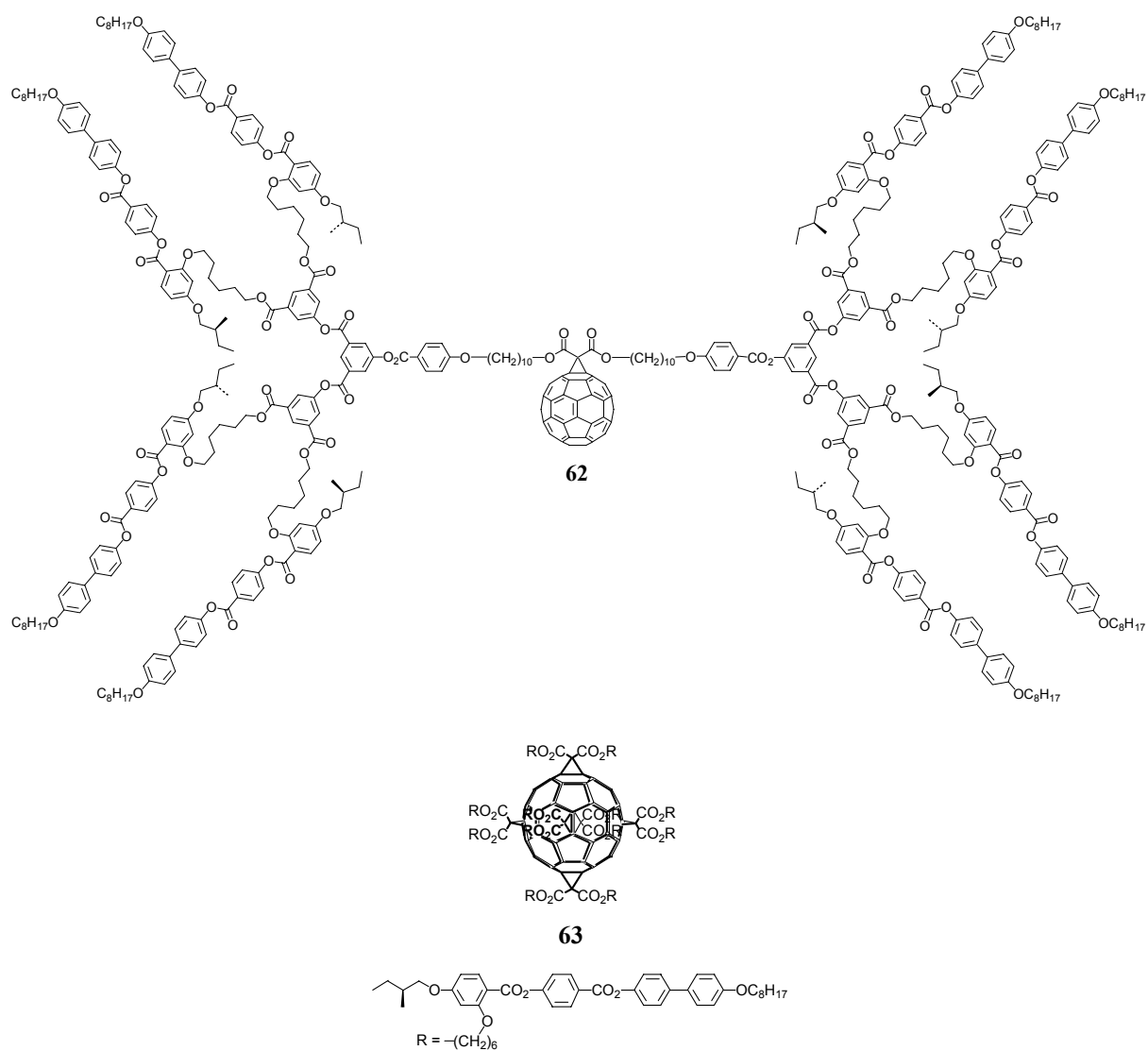


Figure 6.1 Représentation des méthanofullérènes dendritiques 60, 61 et 62 et de l'hexa-adduit 63.

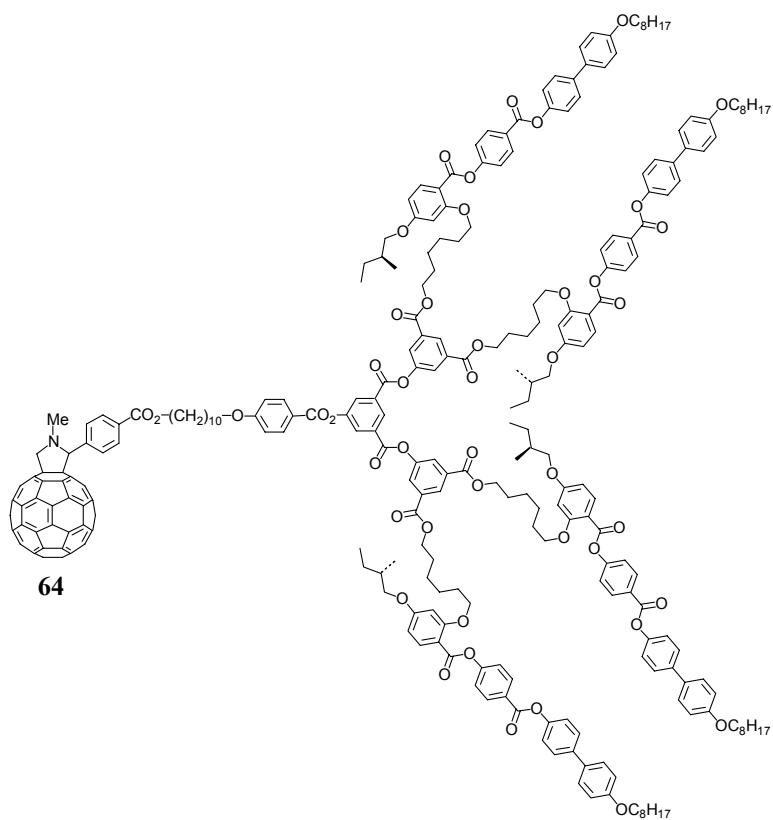
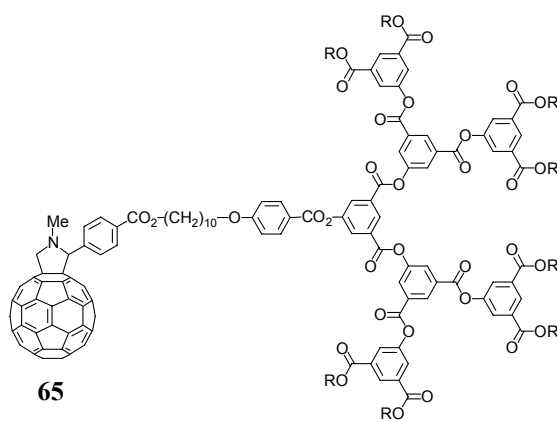
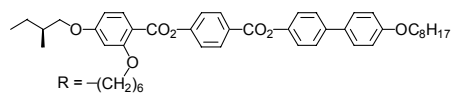
**64****65**R = $-(\text{CH}_2)_6$

Figure 6.2 Représentation des fulléropyrrolidines dendritiques 64 et 65.

6.2 Synthèses

6.2.1 Synthèse du mésogène

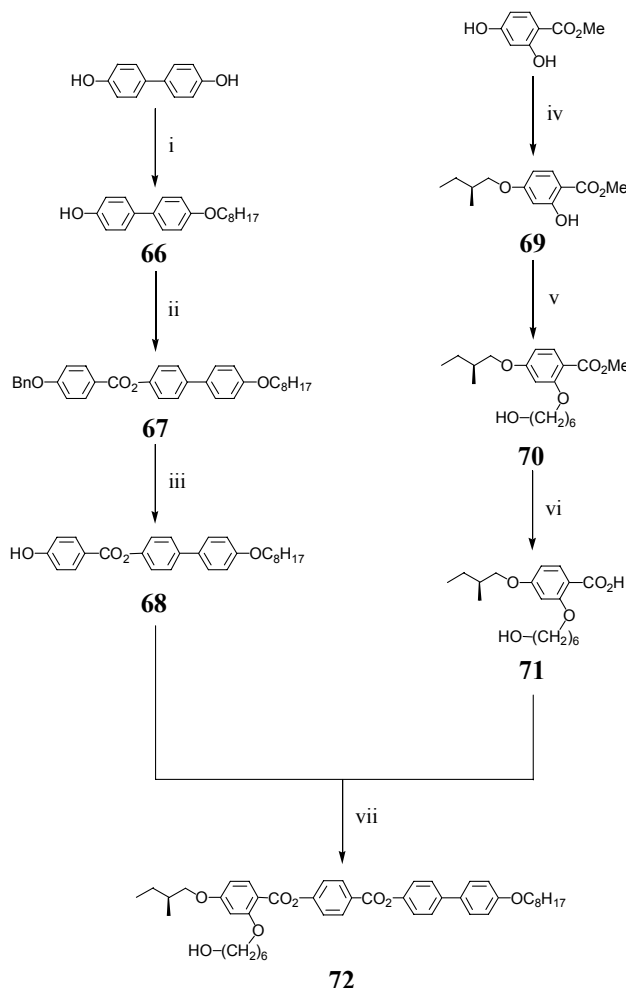


Schéma 6.1 i) 1-bromooctane, KOH, EtOH, reflux, une nuit, 43% ; ii) acide 4 benzyloxybenzoïque, DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, T. A., une nuit, 74% ; iii) H₂ 4 bars, Pd/C, CH₂Cl₂/EtOH, T. A., 4 h., 78% ; iv) (S)-(+)-1-bromo-2-méthylbutane, K₂CO₃, 18C6, butanone, reflux, 7 h., 78% ; v) 6-bromoheanol, K₂CO₃, KI, DMF, 120°C, une nuit, 59% ; vi) NaOH 11M, EtOH, reflux, 2 h., 84% ; vii) DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, T. A., une nuit, 96%.

La synthèse du mésogène est présentée sur le Schéma 6.1. L'éthérisation entre le 1-bromooctane et le 4,4'-dihydroxybiphényle en présence de KOH dans l'éthanol à reflux conduit au composé **66** qui est estérifié avec l'acide 4-benzyloxybenzoïque en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy à température ambiante pour donner **67**. La déprotection de la fonction phénol par l'hydrogène en présence de Pd/C dans un mélange CH₂Cl₂/EtOH conduit à **68**. Parallèlement, **69** est obtenu par éthérisation entre le 2,4-dihydroxybenzoate de méthyle et le (S)-(+)-1-bromo-2-méthylbutane en présence de K₂CO₃ et de 18C6 dans la butanone à reflux. L'éthérisation de la deuxième fonction phénol par le 6-bromoheanol en présence de K₂CO₃ et de KI dans le DMF à 120°C mène à **70**. Le composé **71** est obtenu par saponification de l'ester avec une solution de soude 11M dans l'éthanol à reflux. Enfin, **72** est

obtenu par estérification entre **68** et **71** en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy dans le CH_2Cl_2 à température ambiante.

6.2.2 Synthèse des méthanofullerènes

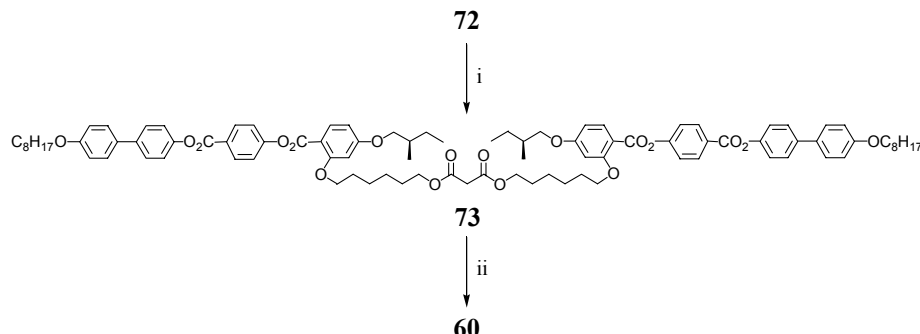


Schéma 6.2 i) chlorure de malonyle, Et_3N , CH_2Cl_2 , T. A., une nuit, 63 % ; ii) C_{60} , I_2 , DBU, toluène, T. A., une nuit, 64%.

Le malonate **73** est obtenu par estérification de **72** avec le chlorure de malonyle en présence de Et_3N dans le CH_2Cl_2 à température ambiante. Le composé **73** réagit avec le C_{60} en présence de I_2 et de DBU dans le toluène à température ambiante pour donner le produit de « génération 0 » **60** (Schéma 6.2).

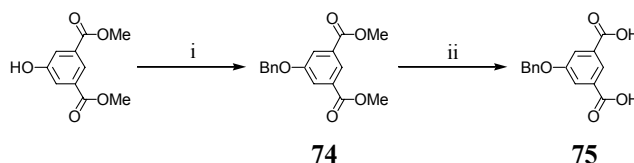


Schéma 6.3 i) bromure de benzyle, K_2CO_3 , acétone, reflux, 12 h., 73%; ii) KOH 9M, MeOH, reflux, 2 h., 71%.

L'éthérisation de Williamson entre le 5-hydroxyisophthalate de méthyle et le bromure de benzyle en présence de K_2CO_3 dans l'acétone conduit à **74**. La saponification des esters par une solution de potasse 9M dans le MeOH à reflux conduit à **75** (Schéma 6.3).

La synthèse de **61**¹⁶¹ est décrite sur le Schéma 6.4. L'estérification du diacide **75** avec **72** en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy dans le CH_2Cl_2 à température ambiante conduit à la branche de première génération **76**. La déprotection du phénol par hydrogénéolyse en présence de Pd/C dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ donne **77** qui réagit avec l'acide 4-(10-hydroxydécyl)benzoïque en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy dans le CH_2Cl_2 à température ambiante pour donner **78**. Le malonate **79** est obtenu par estérification de l'alcool précédent avec le chlorure de malonyle en présence de Et_3N dans le CH_2Cl_2 température ambiante. Enfin, il est attaché sur le C_{60} via la réaction de Bingel⁶⁰ pour former le méthanofullerène **61**.

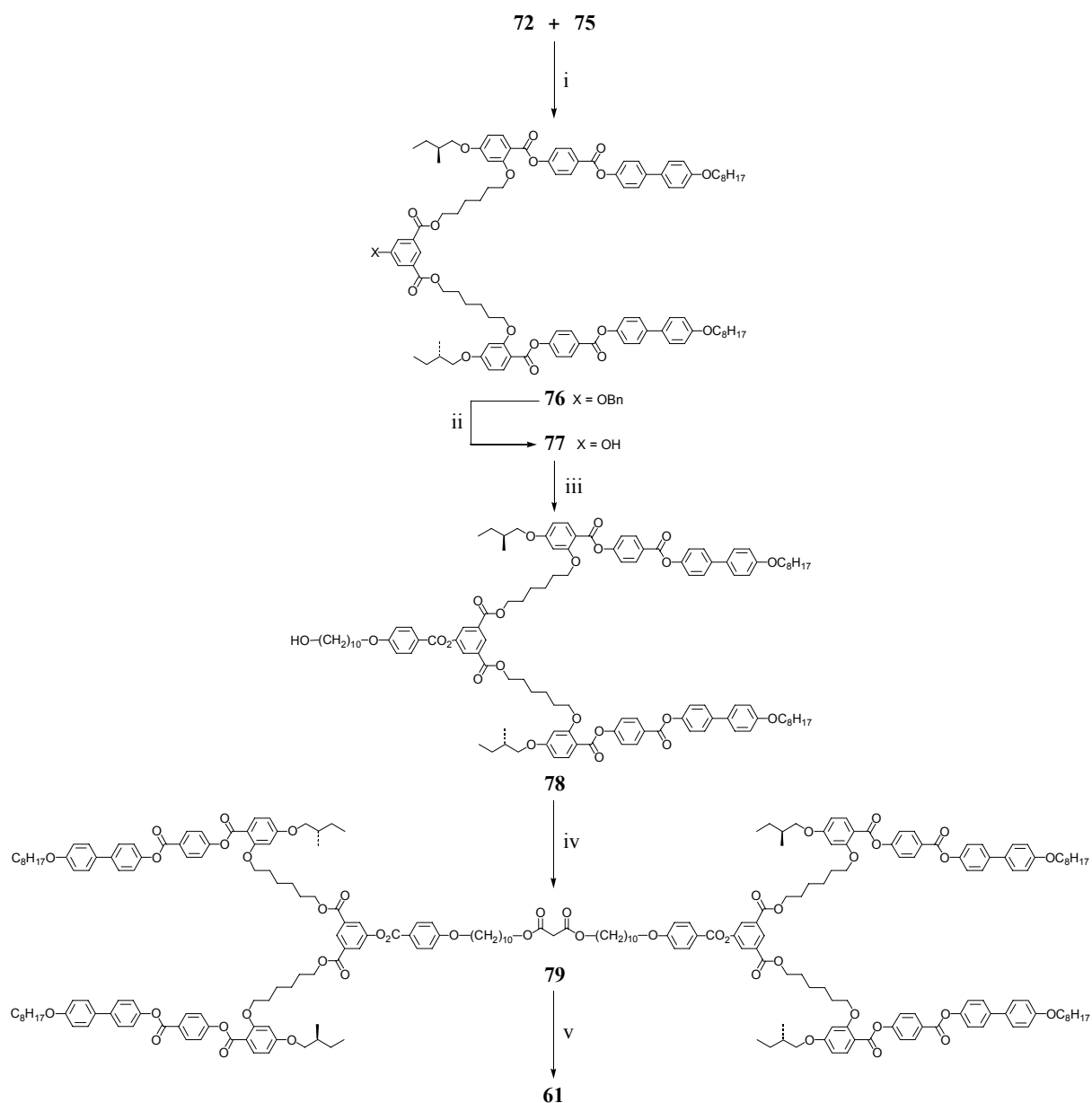


Schéma 6.4 i) DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, T. A., une nuit, 85% ; ii) H₂ 4 bars, Pd/C, CH₂Cl₂/EtOH, T. A., 6 h., 89% ; iii) acide 4-(10-hydroxydécyl)benzoïque, DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, T. A., une nuit, 80% ; iv) chlorure de malonyle, Et₃N, CH₂Cl₂, T. A., une nuit, 79% ; v) C₆₀, I₂, DBU, toluène, T. A., une nuit, 57%.

La synthèse du composé **62** est réalisée de façon similaire à celle de **61**. Elle est présentée dans le Schéma 6.5. L'estérification de **75** avec **77** conduit à la branche de deuxième génération **80** qui est déprotégée par hydrogénolyse pour donner **81**. L'estérification de **81** avec l'acide 4-(10-hydroxydécyl)benzoïque mène au composé **82** qui est ensuite transformé en malonate **83**. L'addition de ce malonate sur le C₆₀ conduit au méthanofullène de deuxième génération **62**.

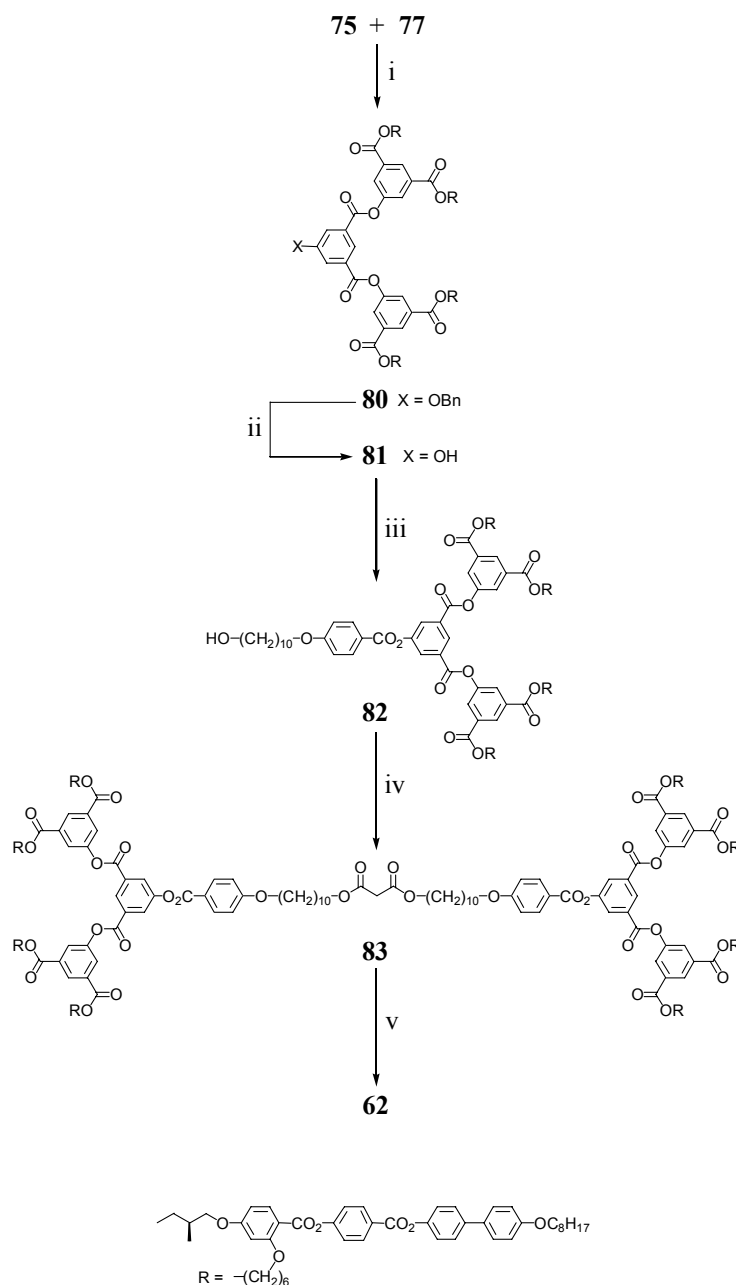


Schéma 6.5 i) DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, T. A., une nuit, 85% ; ii) H₂ 4 bars, Pd/C, CH₂Cl₂/EtOH, T. A., 24 h., 81% ; iii) acide 4-(10-hydroxydécyl)benzoïque, DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, T. A., une nuit, 60% ; iv) chlorure de malonyle, Et₃N, CH₂Cl₂, T. A., une nuit, 49% ; v) C₆₀, I₂, DBU, toluène, T. A., une nuit, 47%.

L'hexa-adduit **63** a été synthétisé par Hirsch et ses collaborateurs à Erlangen (Schéma 6.6). La réaction débute par l'addition de six 9,10-diméthylantracène sur le C₆₀. Cette cycloaddition de Diels-Alder est réversible. Lorsque l'équilibre est atteint, le malonate **73**, le tétrabromométhane (CBr₄) et la DBU sont ajoutés.¹⁶² Le composé **63** est purifié par HPLC préparative. Nous ne discuterons, dans ce chapitre, que des propriétés mésomorphes de ce composé.

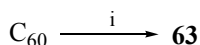


Schéma 6.6 i) 9,10-diméthylantracène, toluène, T. A., 6 h. puis **73**, CBr₄, DBU, 5 jours.

6.2.3 Synthèse des fulléropyrrolidines

L'estérification du 4-carboxybenzaldéhyde avec **82** en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy dans le CH₂Cl₂ à température ambiante conduit à l'aldéhyde **84** qui réagit avec le C₆₀ et la sarcosine dans le toluène à reflux pour donner la fulléropyrrolidine **64** (Schéma 6.7).

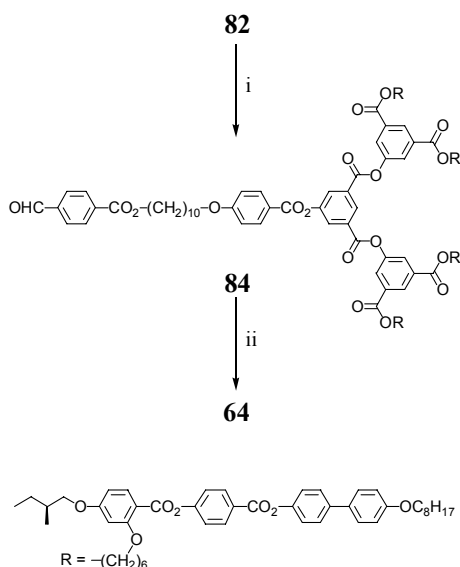


Schéma 6.7 i) 4-carboxybenzaldéhyde, DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, T. A., 4 h., 56% ; ii) C₆₀, sarcosine, toluène, reflux, une nuit, 52%.

La synthèse de **65** est décrite sur le Schéma 6.8. L'estérification du diacide **75** avec **81** en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy dans le CH₂Cl₂ à température ambiante conduit à la branche protégée de troisième génération **85**. La déprotection du phénol par hydrogénéolyse en présence de Pd/C dans un mélange CH₂Cl₂/EtOH donne **86** qui réagit avec l'acide 4-(10-hydroxydécyloxy)benzoïque en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy dans le CH₂Cl₂ à température ambiante pour donner **87**. L'estérification du 4-carboxybenzaldéhyde avec **87** en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy dans le CH₂Cl₂ à température ambiante conduit à l'aldéhyde **88** qui réagit avec le C₆₀ et la sarcosine dans le toluène à reflux pour donner la fulléropyrrolidine **65**.

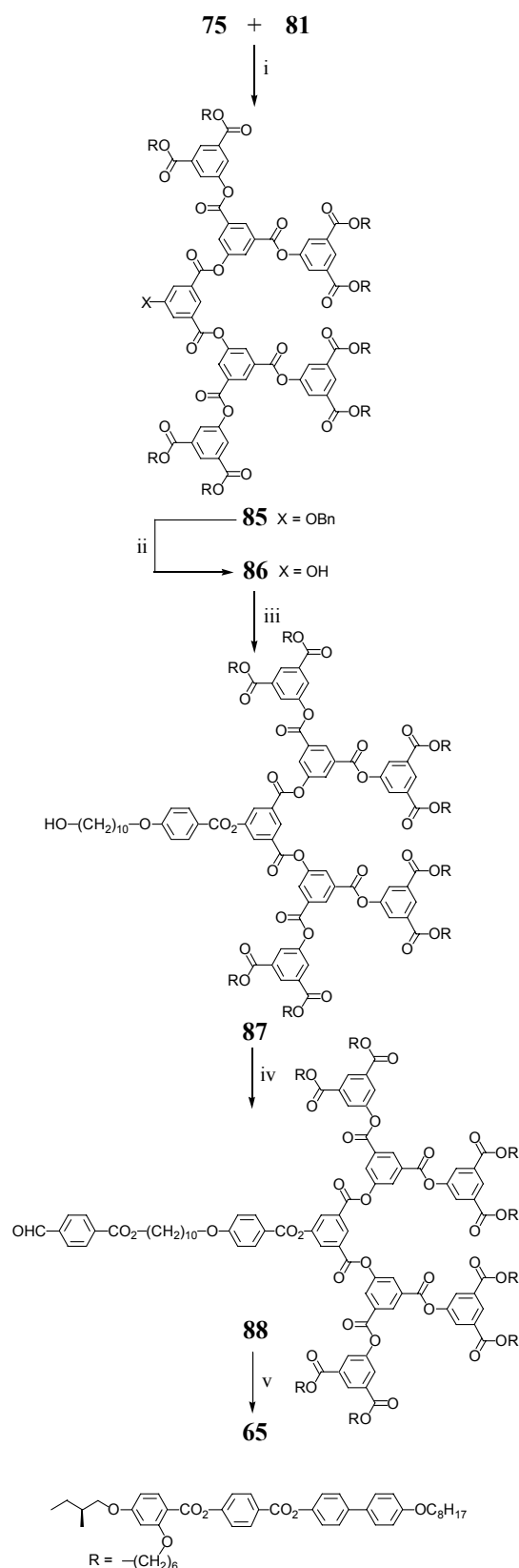


Schéma 6.8 i) DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, T. A., une nuit, 76% ; ii) H₂ 4 bars, Pd/C, CH₂Cl₂/EtOH, T. A., 5 h., 62% ; iii) acide 4-(10-hydroxydécyl)benzoïque, DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, T. A., une nuit, 83% ; iv) 4-carboxybenzaldéhyde, DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, T. A., une nuit, 53% ; v) C₆₀, sarcosine, toluène, reflux, une nuit, 55%.

6.3 Analyses

La présence du C₆₀ dans les composés synthétisés est prouvée par spectroscopie UV-Vis. dans le dichlorométhane. Les bandes d'absorption caractéristiques du méthanofullerène [6,6] fermé sont un petit pic vers 688 nm, un pic large vers 491 nm ainsi qu'un pic étroit mais intense vers 427 nm (Figure 6.3 a).¹⁶³ Les fulléropyrrolidines présentent, quant à elles, deux bandes caractéristiques : un pic étroit et intense à 430 nm et une bande large et peu intense vers 700 nm (Figure 6.3 b).⁵⁸ Les λ max et les ϵ correspondants des méthanofullerène et des fulléropyrrolidines sont reportés dans le Tableau 6.1.

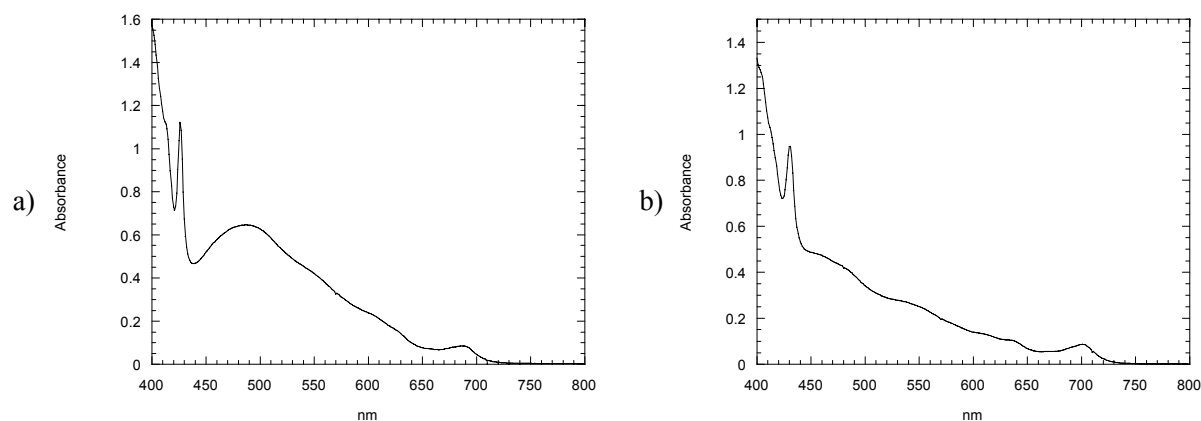


Figure 6.3 Spectre UV-Vis. du méthanofullerène 61 (a) et de la fulléropyrrolidine 64 (b).

Tableau 6.1 Données UV-Vis. des méthanofullerènes et des fulléropyrrolidines dans le CH₂Cl₂.

Composés	λ max(nm)	ϵ (l·mol ⁻¹ cm ⁻¹)
60	426	2300
	491	1350
	688	180
61	426	2430
	486	1400
	688	190
62	426	2420
	485	1440
	688	190
64	431	3850
	701	360
65	431	3080
	701	360

La pureté et la polydispersité des dendrimères ont été contrôlées par chromatographie par exclusion stérique (SEC) dans le THF à 35°C. La détection des composés est effectuée au moyen d'un réfractomètre. Les valeurs de M_w , M_n ainsi que les indices de polydispersité sont donnés dans le Tableau 6.2.

Tableau 6.2 M_w , M_n et polydispersité des produits synthétisés.

Composés	M_w	M_n	Polydispersité
73	1913	1913	1,00
60	1647	1647	1,00
76	2206	2206	1,00
77	2175	2175	1,00
78	2599	2599	1,00
79	5188	5188	1,00
61	4695	4695	1,00
80	4220	4220	1,00
81	4280	4280	1,00
82	4629	4629	1,00
83	9239	9239	1,00
62	8482	8482	1,00
84	4695	4695	1,00
64	4318	4286	1,01
85	6998	6998	1,00
86	6948	6948	1,00
87	7408	7408	1,00
88	7787	7787	1,00
65	7899	7899	1,00

Les polydispersités des produits sont de 1,00, ce qui indique qu'il s'agit bien à chaque fois d'un produit unique et pur. Les produits contenant le C_{60} présentent, à l'exception du composé **65**, une masse apparente inférieure à leurs malonates ou aldéhydes précurseurs. Ce comportement a déjà été observé précédemment (voir le chapitre 3).

6.4 Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des composés synthétisés ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée (POM) et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC).

Les températures de transition de phase ainsi que les enthalpies sont reportées dans le Tableau 6.3.

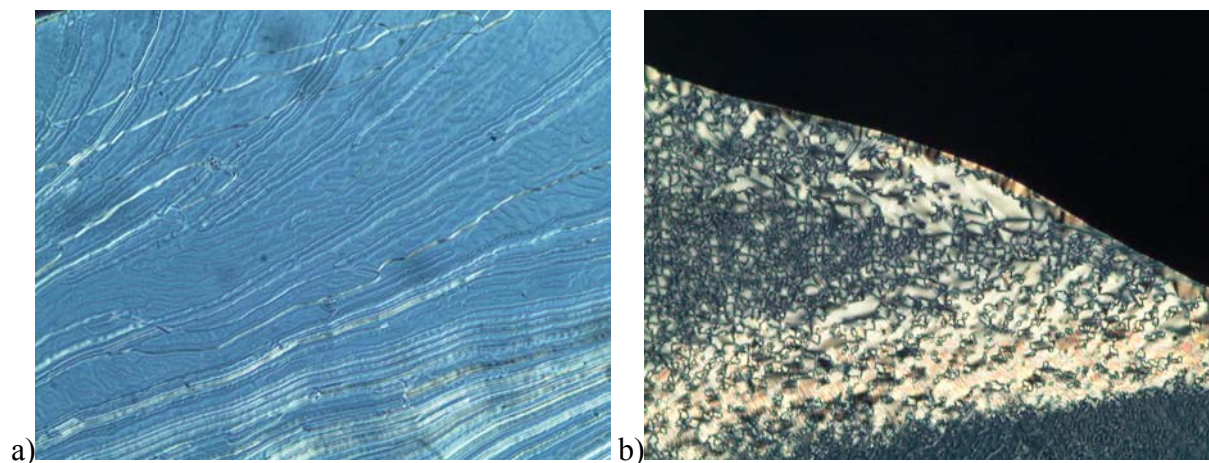
Les intermédiaires (branches de génération n protégées et déprotégées et alcools) présentent tous une phase cholestérique identifiée par la formation d'une texture plane de Granjean et parfois par la présence de coniques focales.

Tableau 6.3 Températures de transition de phases^a et changements d'enthalpie des intermédiaires, des méthanofullérènes et des fulléropyrrolidines.

Composés	Tg (°C)	Transitions	Températures (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)
72	-	Cr \rightarrow N*	100,2 ^b	-
		N* \rightarrow I	137,8 ^b	-
73	-1	N* \rightarrow I	133	1,8
60	49	-	-	-
76	6	N* \rightarrow I	102 ^c	1,4
77	23	N* \rightarrow I	129	1,8
78	12	N* \rightarrow I	103	1,9
79	20	N* \rightarrow I	113	3,7
61	26	N* \rightarrow I	69 ^c	1,9
80	33	N* \rightarrow I	99	2,7
81	37	N* \rightarrow I	101	1,7
82	31	N* \rightarrow I	88 ^c	1,7
83	27	N* \rightarrow I	74	3,6
62	29	N* \rightarrow I	63 ^c	2,2
63	47	N* \rightarrow I	106 ^c	3,0
84	30	N* \rightarrow I	90	1,8
64	55	-	-	-
85	44	N* \rightarrow I	92	2,5
86	41	N* \rightarrow I	87 ^c	2,3
87	42	N* \rightarrow I	88	2,9
88	41	N* \rightarrow I	86	3,0
65	55	M \rightarrow I	73 ^c	1,4

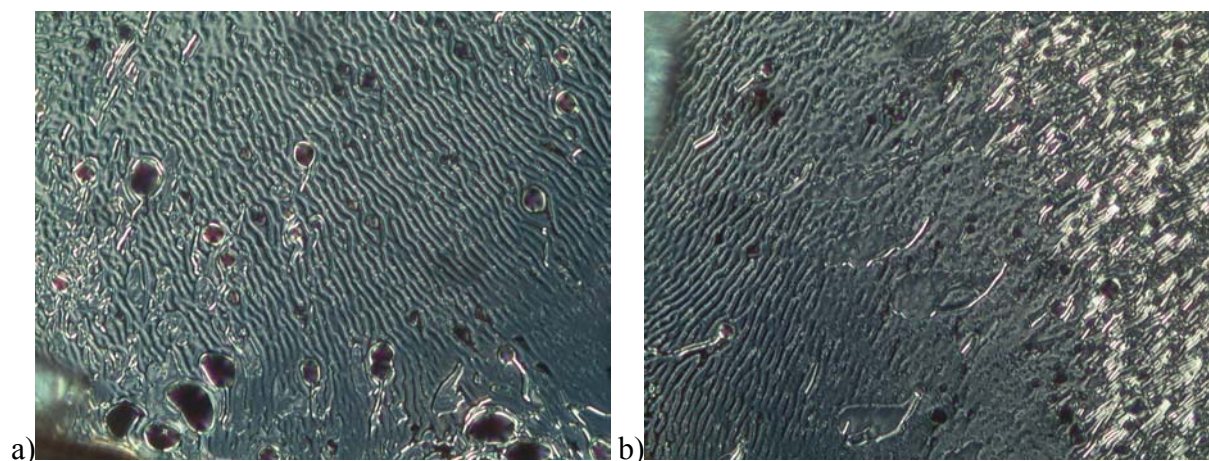
^aTg = température de transition vitreuse, Cr = solide, N* = phase cholestérique, M = phase non identifiée, I = liquide isotrope. Les températures sont données comme l'onset des pics obtenus durant le deuxième chauffage. Les Tg sont déterminées durant le premier refroidissement. ^bDéterminé par Goodby et *al.*⁴³ ^cDéterminé comme le maximum du pic au deuxième chauffage.

Les malonates **73**, **79** et **83** présentent, au refroidissement, la formation de petites coniques focales qui évoluent plus ou moins rapidement, selon la masse moléculaire du produit, en texture plane de Granjean. Cette texture bleu iridescente est caractéristique d'une phase cholestérique (Photographie 6.1).



Photographie 6.1 Texture de la phase N* présentée par **79** à 104°C (a) et 114°C.(b).

Le méthanofullerène **60** ne présente pas de propriétés liquides-cristallines. Les composés **61** et **62** développent des phases cholestériques. Ils présentent une augmentation de viscosité par rapport aux malonates précurseurs. Ceci est en accord avec les observations déjà effectuées⁷⁷ et provoque des difficultés pour obtenir des textures typiques. Néanmoins, lorsque les échantillons sont laissés au repos à une température proche de l'isotropisation pendant 24 heures pour **61** et plusieurs jours pour **62**, on observe l'apparition d'une texture plane de Granjean avec des lignes de chiralisation ainsi que des zones montrant une texture « fingerprint » (Photographie 6.2).



Photographie 6.2 Texture de la phase N* présentée par **61** à 64°C (a) et 69°C (b).

L'hexa-adduit **63** présente une phase cholestérique alors que le monoadduit **60** ne possède pas de propriétés liquides-cristallines. Ce résultat n'est pas sans rappeler celui obtenu, il y a quelques années, par Deschenaux et Hirsch.⁸³ Ils ont montré que l'hexaaddition d'un malonate contenant deux groupements cyanobiphényles sur le C₆₀ conduit à un composé présentant une phase S_A énantiotrope alors que le malonate de départ était nématique monotrope et que le monoadduit n'était pas mésomorphe. Ici, comme dans le cas de l'hexa-

adduit contenant des cyanobiphényles, le C₆₀ joue le rôle de point focal qui permet aux malonates de s'organiser.

Les aldéhydes **84** et **88** ont le même comportement. Ils présentent une phase cholestérique. Au refroidissement depuis l'isotropisation, on observe l'apparition de petites coniques focales qui évolue ensuite vers une texture plane de Granjean comportant des zones « fingerprint » et des lignes de chiralisation.

La fulléropyrrolidine de deuxième génération **64** ne présente pas de propriété mésomorphe et par DSC, seul une transition vitreuse est détectée. Par contre, pour le composé de troisième génération **65**, deux transitions ont été repérées. La première est associée à la transition de la phase solide à la mésophase et la seconde correspond à l'isotropisation. Cette dernière est très large et montre que le produit est très visqueux. A 66°C, **65** présente une texture hautement biréfringente. Cependant, même quand l'échantillon est laissé au repos un peu en dessous de l'isotropisation pendant plusieurs jours, il ne développe pas une texture caractéristique d'une phase N*. Par conséquent, ce composé est clairement mésomorphe, mais la phase n'a pas pu être identifiée.

Aux vus des résultats précédents, il est possible que **65** possède une phase cholestérique. Cependant, la cycloaddition 1,3-dipolaire^{58;97} conduit à la création d'un centre asymétrique au niveau de la pyrrolidine. Le composé **65** est donc obtenu sous la forme d'un mélange de deux diastéréoisomères qui peuvent avoir des propriétés différentes causant des perturbations au sein de la mésophase et notamment au niveau de l'enroulement de l'hélice si ce composé présente une phase N*. Cela peut expliquer pourquoi la mésophase ne donne pas une texture classique.

6.5 Organisation supramoléculaire

La phase cholestérique donne lieu à une organisation supramoléculaire typique (voir l'introduction). Goodby a proposé un modèle d'organisation moléculaire pour des dendrimères carbosilazanes³¹ présentant une phase nématique. Le squelette dendritique se place au centre de l'édifice et les mésogènes se disposent autour de ce corps agissant de manière relativement indépendante les uns des autres. On peut penser qu'on a le même type de comportement dans le cas de nos composés.

Dans le but d'examiner l'influence du C₆₀ sur l'organisation supramoléculaire, des analyses complémentaires ont été réalisées sur le malonate et le méthanofullerène de première génération **79** et **61**.¹⁶¹

Par microscopie, l'équipe de Goodby a déterminé le pas de l'hélice formée par l'arrangement cholestérique à partir des lignes de chiralisation visibles dans les textures. Pour **79**, il est de $2,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$ à 95,3°C et pour **61**, il est de $5,0 \pm 0,5 \mu\text{m}$ juste en dessous de l'isotropisation. Ces valeurs doivent être interprétées avec précaution car la méthode de détermination entraîne beaucoup d'erreur. En plus, si on considère ces produits comme des assemblages de groupements mésogènes chiraux « dilués » dans une structure dendritique contenant ou non du C₆₀, on peut calculer le « helical twisting power » (β_M). On trouve pour **79** $\beta_M = 0,52$ et pour **61** $\beta_M = 0,31 \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, ces valeurs sont très similaires

On peut dire que le fullerène ne perturbe donc pas outre mesure l'arrangement hélicoïdal dicté par les mésogènes. Il est donc intéressant de voir que l'on peut incorporer un composé non-mésogène comme le C_{60} dans ce type de structure sans changer énormément les propriétés liquides-cristallines. Une représentation de la phase N^* développée par **61** est donnée sur la Figure 6.4.

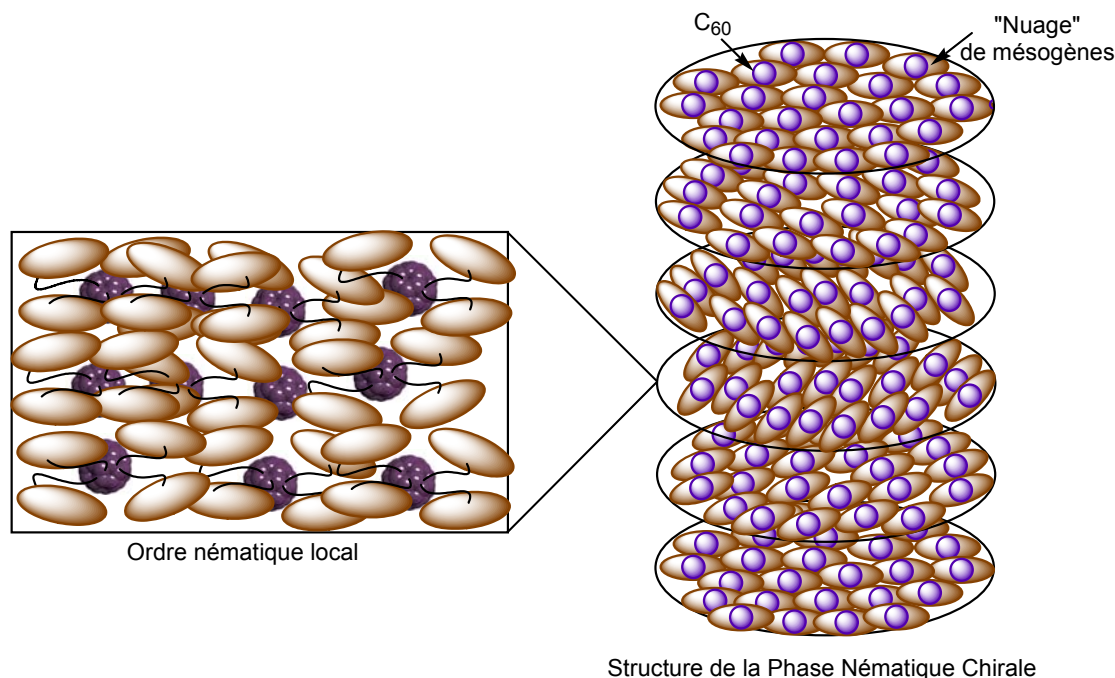


Figure 6.4 Représentation de la phase N^* développée par **61**.

6.6 Conclusion

Nous avons décrit la synthèse convergente ainsi que les propriétés mésomorphes de plusieurs dendrimères contenant des mésogènes chiraux à branchements latéraux. Les intermédiaires, les malonates et aldéhydes présentent tous des phases cholestériques ainsi que les méthanofullerènes de première et deuxième génération de même que l'hexa-adduit. La fulléropyrrolidine de troisième génération **65** présente une mésophase vraisemblablement cholestérique mais cette dernière n'a pas pu être clairement identifiée. Enfin, les composés **60** et **64** ne sont pas mésomorphes.

Nous pouvons remarquer que les fulléropyrrolidines sont moins propices à la formation de mésophases et que la création d'un centre asymétrique lors de la cycloaddition 1,3-dipolaire peut être un inconvénient.

Ce travail montre que l'on peut camoufler un composé tridimensionnel comme le C_{60} au sein d'une structure hélicoïdale (comme le sont les phases cholestériques) sans la perturber trop fortement. Pour la première fois, nous avons pu incorporer le C_{60} dans une mésophase possédant des propriétés de réflexion sélective de la lumière pouvant servir dans le domaine de l'affichage.¹⁶⁴ Ce type de composé pourrait donc ouvrir la voie vers des matériaux combinant les propriétés du fullerène avec celles des phases nématiques chirales.

7 Etudes diverses

7.1 Introduction

L'aldéhyde de deuxième génération **17** (chapitre 3) s'est montré particulièrement efficace, malgré sa taille relativement modeste, pour rendre mésomorphe des fulléropyrrolidines portant des groupements oligophénylènevinylènes (OPV).¹⁵³ Ce comportement a intéressé le groupe de Prato et celui de Langa. En collaboration avec le groupe de Prato, nous avons synthétisé plusieurs fulléropyrrolidines portant le dendron cyanobiphényle en position 2 et des groupements électrodonneurs au niveau de l'azote (Figure 7.1).

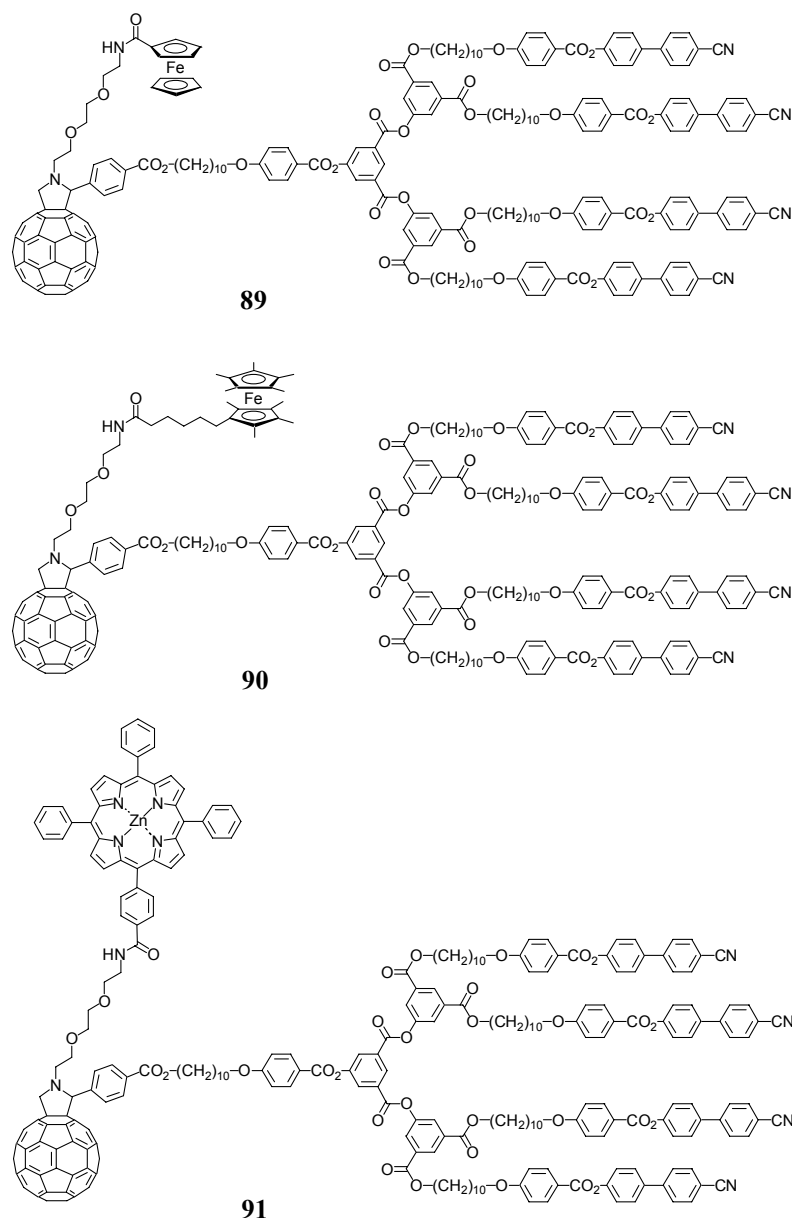


Figure 7.1 Fulléropyrrolidines de deuxième génération contenant un ferrocène **89**, un ferrocène peralkylé **90** et une porphyrine de zinc **91**.

En plus, Prato et *al.* ont synthétisé des bis-fulléropyrrolidines *trans*-3¹⁶⁵ contenant les dendrons cyanobiphényles de deuxième génération (Figure 7.2).

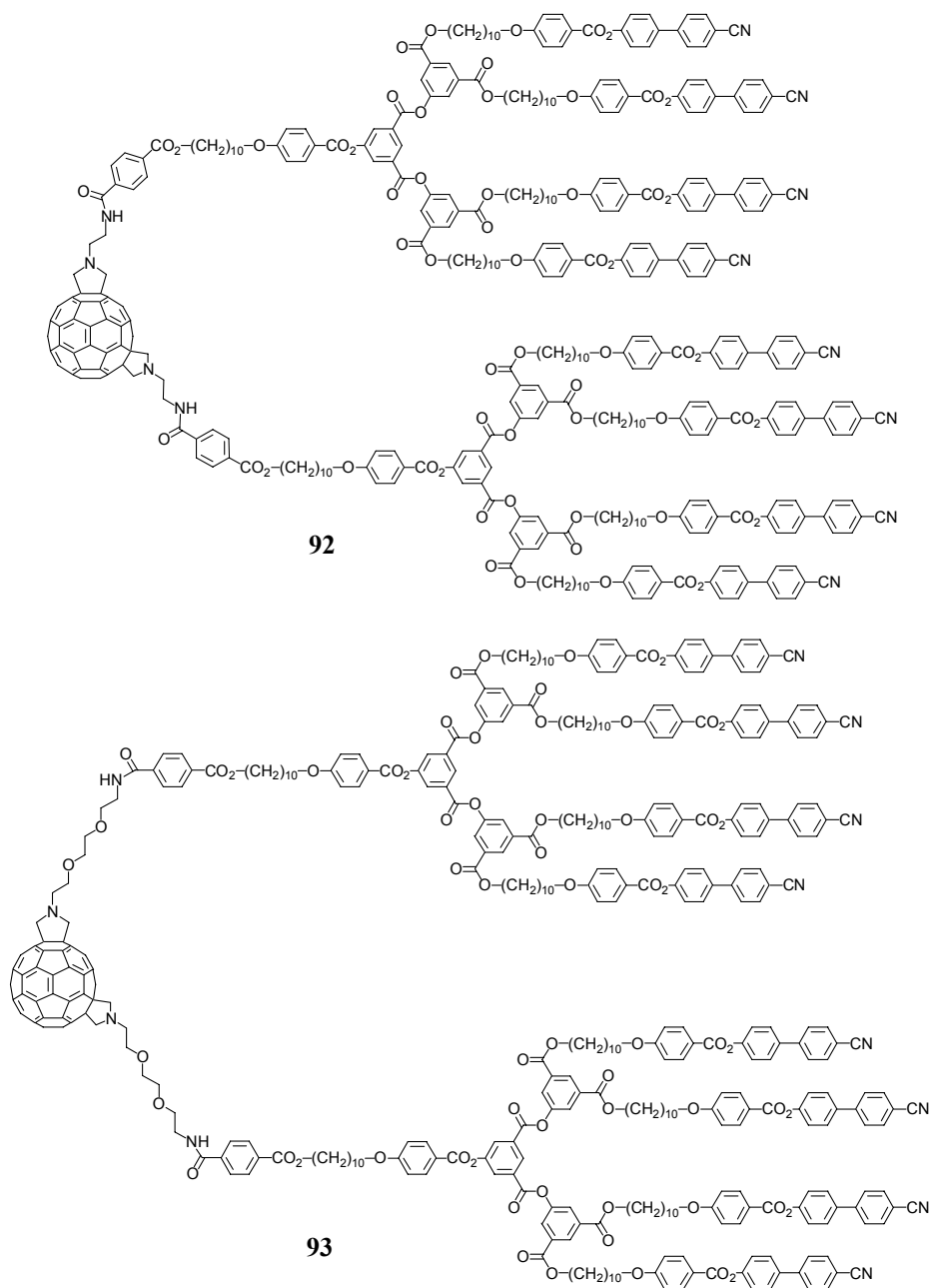


Figure 7.2 Bis-fulléropyrrolidines *trans*-3 92 et 93 contenant des dendrons cyanobiphényles de deuxième génération.

Enfin, des fulléropyrrolidines contenant les dendrons cyanobiphényles de deuxième génération sur l'azote et des dendrons de première et deuxième génération contenant du ferrocène en position 2 ont été synthétisées par le groupe de Langa (Figure 7.3).

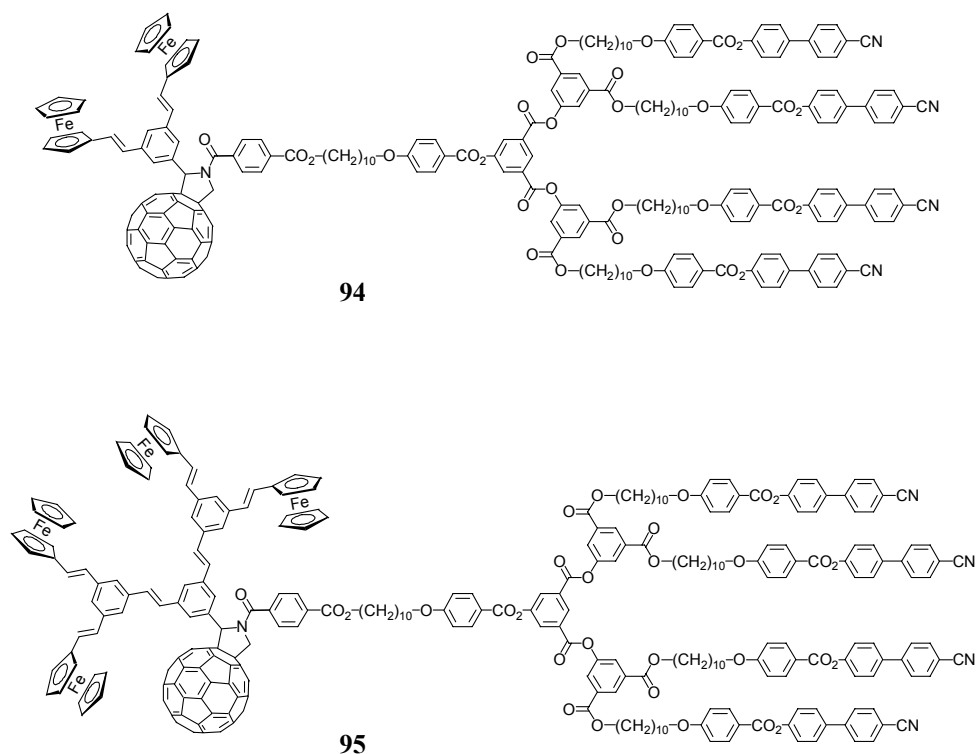


Figure 7.3 Fulléropyrrolidines contenant des dendrons cyanobiphényles et des dendrons de première et deuxième génération contenant du ferrocène **94** et **95**.

Pour ces collaborations, nous avons fourni l'aldéhyde **17** et l'acide **96** dérivé de ce dernier. Toutes les caractérisations ont été effectuées dans le groupe de Prato pour les composés **89** à **93** et dans le groupe de Langa pour les composés **94** et **95**. Nous allons nous intéresser, ici, seulement aux propriétés mésomorphes de ces composés. La dyade **89** a été l'objet d'études approfondies qui seront reportées ci-dessous.

7.2 Propriétés mésomorphes des composés **90** à **96**

Les composés **92** à **95** ont été synthétisés à partir de l'acide **96**. Ce dernier a été obtenu par oxydation de l'aldéhyde **17** par NaClO_2 et $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ dans un mélange THF/eau à température ambiante (Schéma 7.1).

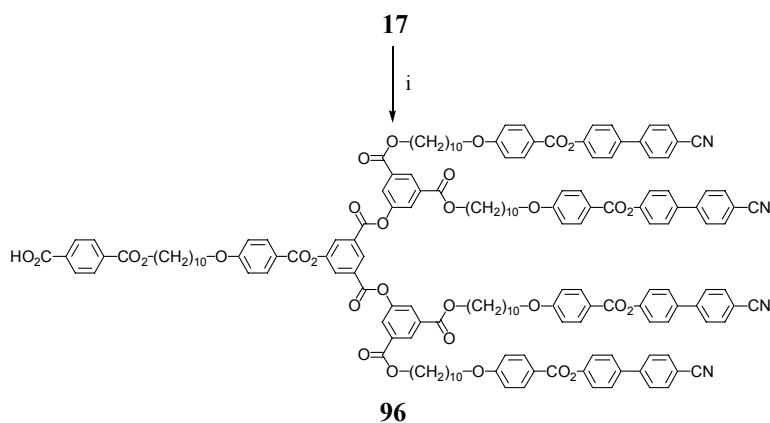


Schéma 7.1 i) NaClO_2 , $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$, THF/eau, T. A., 2 h., rendement quantitatif.

Les propriétés thermiques et mésomorphes de l'aldéhyde **17** (données ici pour rappel), de l'acide **96** ainsi que des fulléropyrrolidines **90** à **95** ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée (POM) et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Les températures de transition de phases ainsi que les enthalpies sont reportées dans le Tableau 7.1.

Tableau 7.1 Températures de transition de phases^a et changements d'enthalpie de l'aldéhyde **17**, de l'acide **96** et des fulléropyrrolidines **90** à **95**.

Composés	Tg (°C)	Transitions	Températures (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)
17	35	S _A → I	185	12,8
96	45	S _A → I	203	18,6
90	57	S _A → I	155	14,9
91	-	G → I	169	12,9
92	61	S _A → I	169	13,4
93	52	S _A → I	161	15,8
94	47	S _A → I	171 ^b	7,3
95	34	S _A → I	168 ^b	13,3

^aTg = température de transition vitreuse, G = solide semi-cristallin, S_A = phase smectique A, I = liquide isotrope. Les températures sont données comme l'onset des pics obtenus durant le deuxième chauffage. Les Tg sont déterminées durant le premier refroidissement. ^bDéterminé comme le maximum du pic au deuxième chauffage.

Tous les composés observés, excepté **91**, présentent une phase S_A identifiée par la présence de coniques focales et de zones homéotropes. L'acide **96** a un comportement similaire à l'aldéhyde **17** duquel il dérive. Cependant, il isotropise environ 20°C plus haut que ce dernier, ceci est peut être dû à la formation de liaisons hydrogènes.

Le composé **90**, contenant le ferrocène peralkylé, présente une phase S_A et isotropise à 155°C. Son comportement n'est pas très différent de celui de la fulléropyrrolidine de deuxième génération **2** (chapitre 3). Cela montre que le dendron permet de « camoufler » des structures relativement volumineuses comme un ferrocène. La Figure 7.4 propose un modèle d'organisation pour **90** au sein de la phase S_A. Par contre, la dyade **91**, contenant la porphyrine, n'est pas mésomorphe. On peut penser que les porphyrines vont se placer entre les C₆₀, créant des interactions relativement fortes qui vont contrer l'effet du dendron cyanobiphényle, causant ainsi la perte des propriétés liquides-cristallines.

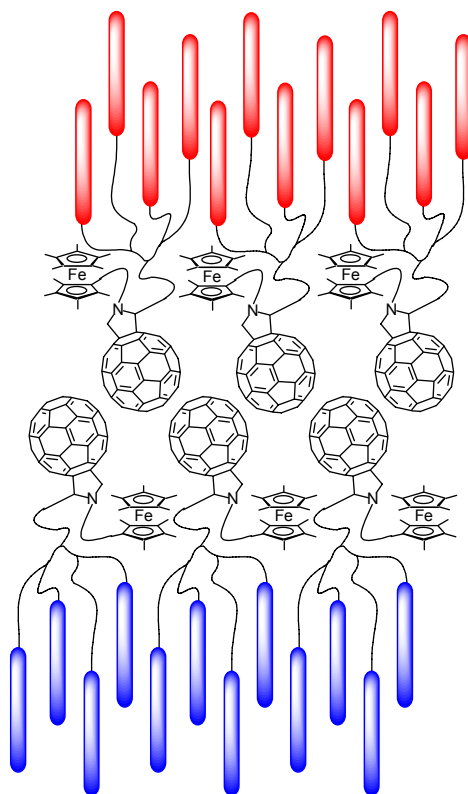


Figure 7.4 Modèle d'organisation supramoléculaire proposé pour **90** au sein de la phase S_A .

Les composés **92** et **93** ont un comportement similaire. Par DSC, pour les deux composés, on observe une transition vitreuse et un pic correspondant à l'isotropisation (Figure 7.5). Aucune étude par diffraction des rayons X n'a été réalisée. Cependant, on peut penser que les molécules sont organisées en monocouches au sein de la phase S_A . Le C_{60} doit se trouver au centre de la couche avec les dendrons cyanobiphényles de part et d'autres (Figure 7.6).

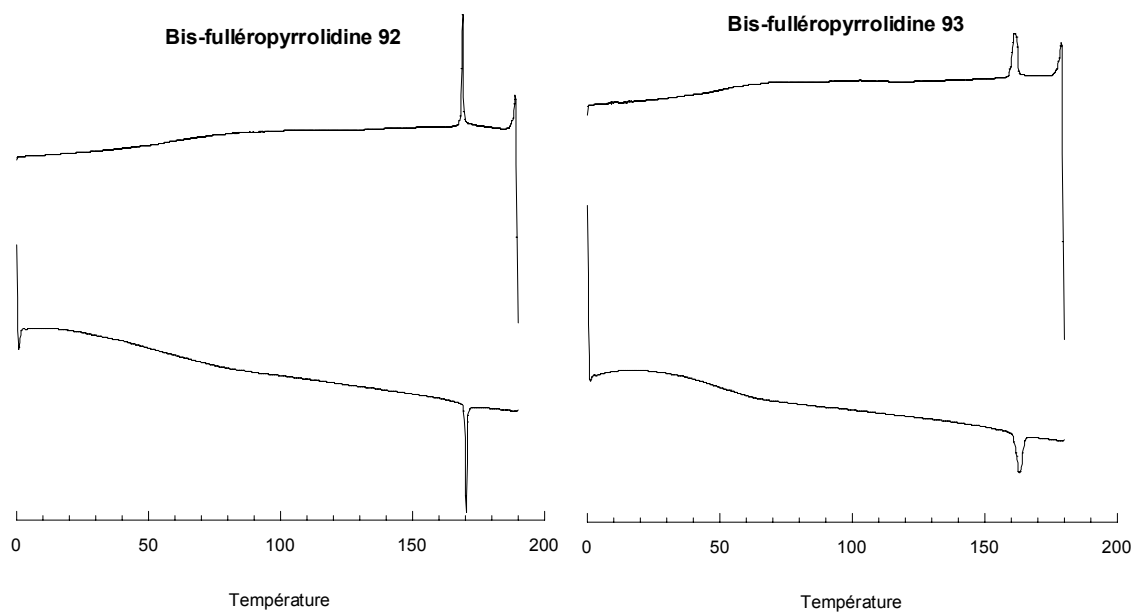


Figure 7.5 Thermogrammes (premier refroidissement et deuxième chauffage) des composés **92** (a) et **93** (b).

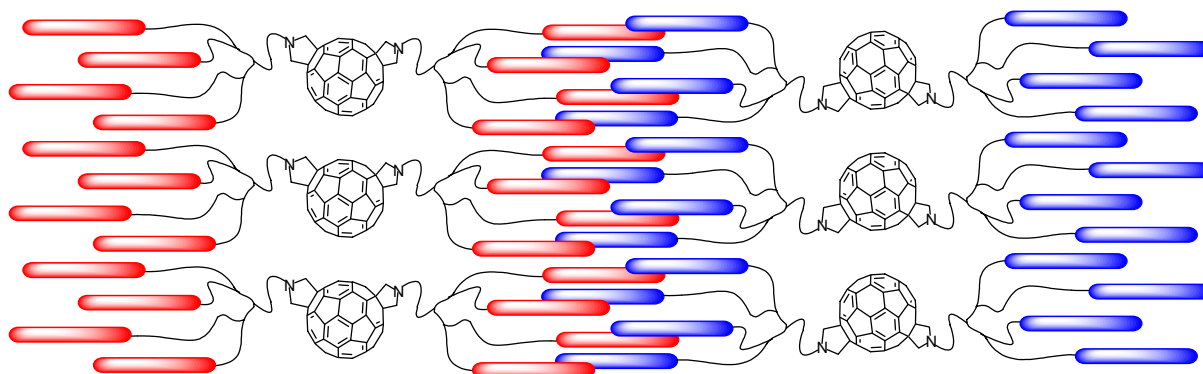


Figure 7.6 Modèle d'organisation supramoléculaire proposé pour 92 et 93 au sein des phases S_A .

Les composés **94** et **95** ont un comportement semblable. Ils présentent tous deux une transition vitreuse et une isotropisation large (Figure 7.7). De plus, ils montrent une tendance à se solidifier s'ils sont laissés plusieurs heures à une température inférieure à l'isotropisation. Ceci rend les observations par POM un peu difficiles. Cependant, ils présentent clairement une phase S_A caractérisée par la formation de petites coniques focales et de zones homéotropes. Cette tendance à se solidifier est due, très certainement, à la présence des dendrons contenant les ferrocènes. Ces derniers étant relativement volumineux et rigides, ils peuvent être responsables d'interactions qui déstabilisent la mésophase. Il est cependant remarquable que de tels composés puissent présenter des mésophases vu la taille du C_{60} et des dendrons contenant les ferrocènes par rapport au dendron cyanobiphényle. L'étude par diffraction des rayons X est en cours et pourra permettre de comprendre l'organisation supramoléculaire de ces composés et notamment la position du dendron contenant les ferrocènes.

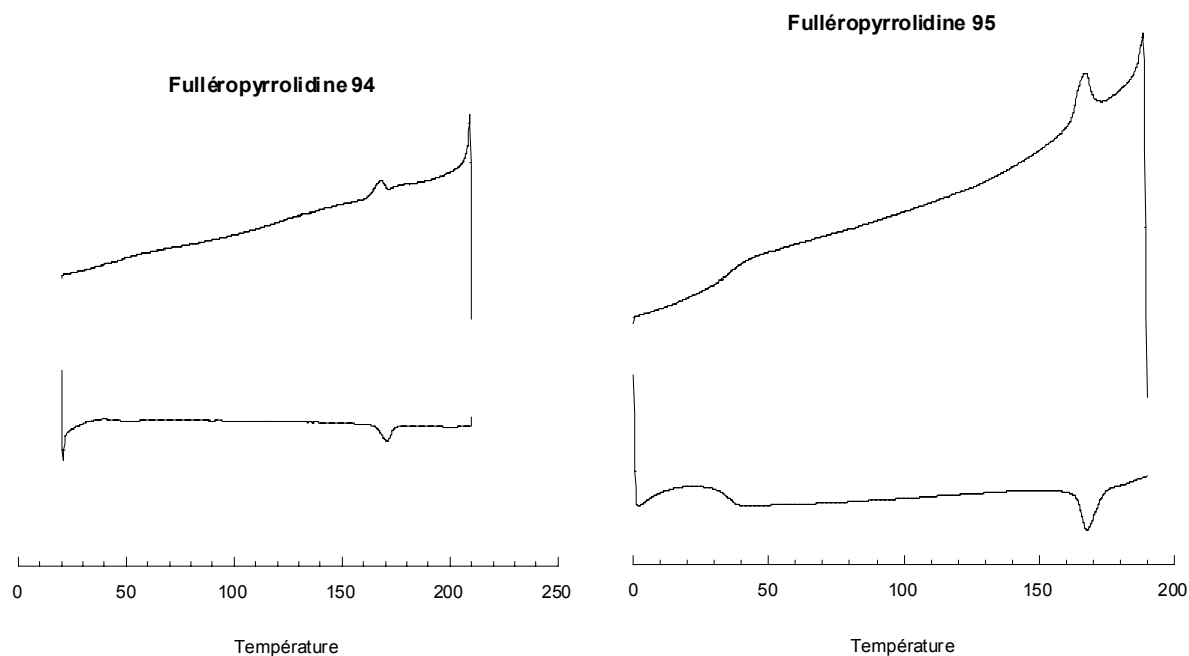


Figure 7.7 Thermogrammes (premier refroidissement et deuxième chauffage) des composés 94 et 95.

7.3 Etude du composé **89**

Prato et *al.*^{81;115} ont synthétisé des dyades fullerène-ferrocène et ont décrit le transfert d'électrons photoinduit entre l'unité ferrocényle et le C₆₀. Un peu plus tard, Deschenaux et *al.*^{79;80} ont incorporé du ferrocène dans un malonate mésomorphe, puis ont greffé ce dernier sur le C₆₀. Le dérivé du fullerène présente une phase smectique A. Les études photophysiques ont permis d'observer un transfert d'électrons photoinduit en solution. De tels composés pourraient être des candidats intéressants pour la fabrication d'interrupteurs moléculaires.

Les composés **89**, **90** et **91** ont été synthétisés par l'équipe de Maurizio Prato à Trieste. Le but était d'étudier les transferts d'énergie et/ou d'électrons entre le C₆₀ et des donneurs (un ferrocène, un ferrocène peralkylé et une porphyrine de zinc) dans un assemblage liquide-cristallin. Le composé **91** n'est pas mésomorphe et **90** s'est avéré difficile à synthétiser et relativement instable à cause de la présence du ferrocène peralkylé facilement oxydable. Les études se sont donc concentrées sur le composé **89**.

7.3.1 Synthèse

La fulléropyrrolidine est synthétisée en trois étapes. La réaction de **17** avec la glycine *N*-substituée **97**¹⁰⁴ sur le C₆₀ dans le toluène à reflux conduit à la fulléropyrrolidine **98**. La déprotection de la fonction amine par l'acide trifluoroacétique dans le CH₂Cl₂ à température ambiante donne le sel d'ammonium **99**. Enfin, la réaction de **99** avec l'acide ferrocènes-carboxylique en présence de triéthylamine, de 1-hydroxybenzotriazole (HOBT), de chlorhydrate de 1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthylcarbodiimide (EDC) dans le CH₂Cl₂ à température ambiante mène au composé **89**.

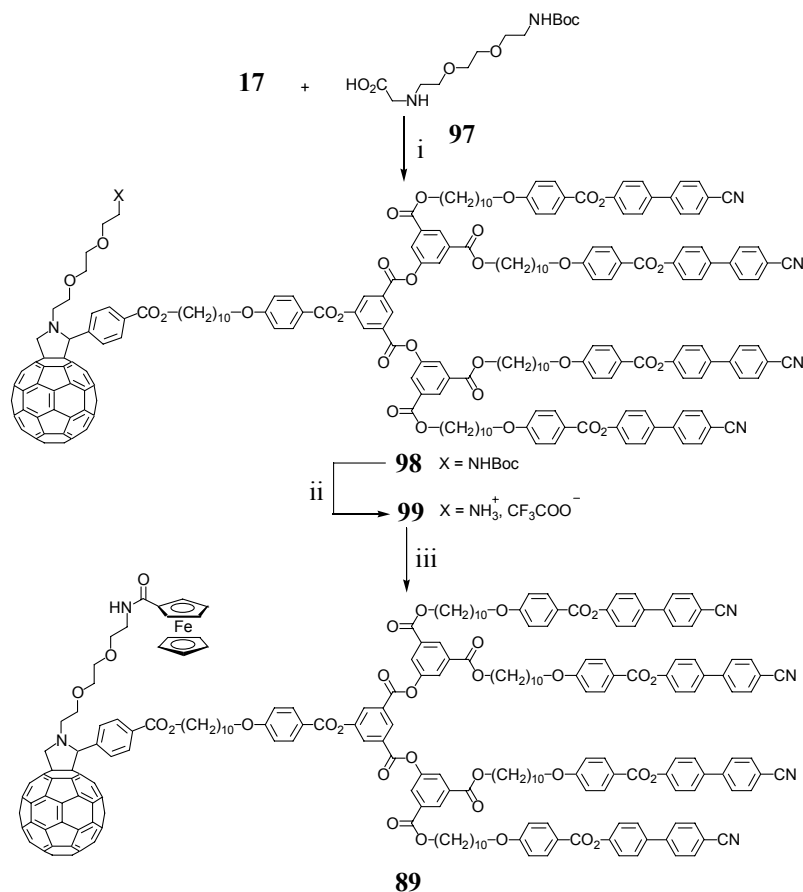


Schéma 7.2 i) C₆₀, toluène, reflux, 1 h., 79% (basé sur l'aldéhyde de départ) ; ii) Acide trifluoroacétique (TFA), CH₂Cl₂, T. A., 1 h., 95% ; iii) Acide ferrocèncarboxylique, Et₃N, HOBT, EDC, CH₂Cl₂, T. A., 1 nuit, 39%.

7.3.2 Propriétés mésomorphes

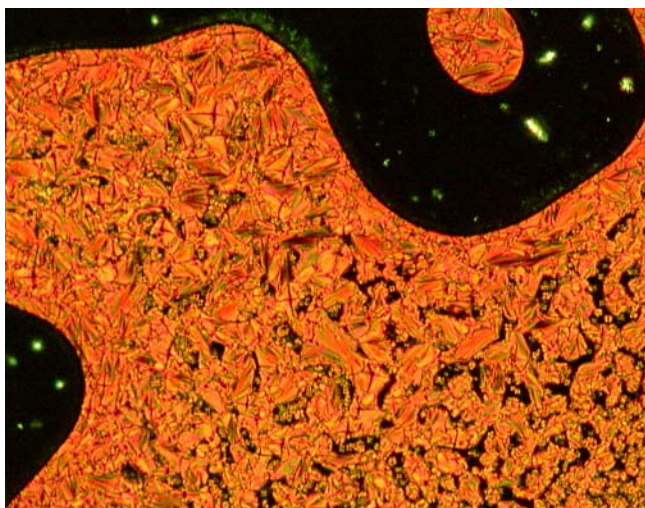
Les propriétés thermiques et mésomorphes du composé **89** ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée (POM) et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Les températures de transition de phase ainsi que le changement d'enthalpie sont reportées dans le Tableau 7.2.

Tableau 7.2 Températures de transition de phases^a et changement d'enthalpie du composé **89**.

Composés	Tg (°C)	Transitions	Températures (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)
89	40	S _A → I	135	12,9

^aTg = température de transition vitreuse, S_A = phase smectique A, I = liquide isotrope. La température est donnée comme le maximum du pic au deuxième chauffage. La Tg est déterminée durant le premier refroidissement.

Par DSC, le composé **89** présente une transition vitreuse et un pic large correspondant à l'isotropisation. Par microscopie, on observe la formation de coniques focales et de zones homéotropes permettant d'identifier une phase S_A (Photographie 7.1).



Photographie 7.1 Texture de la phase S_A développée par **89** à 134°C.

7.3.3 Organisation supramoléculaire

Les mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées par l'équipe de Joaquín Barberá à Saragosse. Les diffractogrammes ont confirmé la phase S_A observée par POM et ont permis de déterminer la distance interlamellaire. Cette distance vaut environ 95 Å et est indépendante de la température. D'autre part, la longueur moléculaire L de **89** a été déterminée par simulation à l'aide du logiciel HyperChem. Cette longueur est de 68 Å ce qui mène à un rapport d/L de 1,4. Ceci indique que le composé **89** s'organise en bicouche partielle et qu'il y a interdigitation entre les couches adjacentes. Un modèle d'organisation supramoléculaire est proposé sur la Figure 7.8.

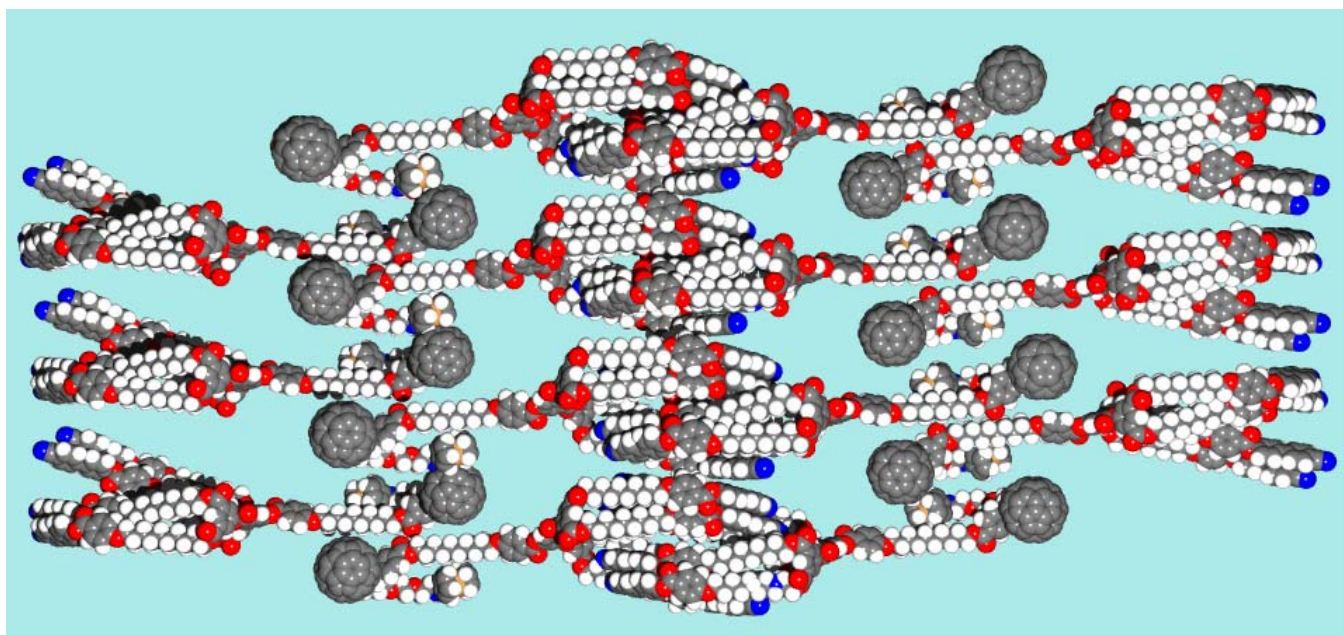


Figure 7.8 Modèle d'organisation supramoléculaire de **89** au sein de la phase S_A .

7.3.4 Electrochimie

Les études électrochimiques ont été menées par l'équipe de Francesco Paolucci à Bologne. Les mesures ont été réalisées avec une solution de **17** ou de **89** à 0,5 mM dans un mélange THF/TBAH à 0,05 M, à 25°C, avec une électrode de platine et à une vitesse de 1 V·s⁻¹. Les courbes sont représentées sur la Figure 7.9.

La courbe CV de **17** est identique à celle présentée dans le chapitre 3. La courbe CV de **89** (Figure 7.9 b) montre tout d'abord un pic anodique (A) correspondant à l'oxydation du ferrocène ($E_{1/2} = 0,70$ V). Les pics I, II et III ($E_{1/2} = -0,46, -1,04$ et $-1,65$ V) sont attribués aux trois premières réductions monoélectroniques de la fulléropyrrolidine.¹⁶⁶ On peut remarquer que le pic III est plus grand que les deux précédents. Ceci indique la présence de processus de réductions supplémentaires à un potentiel proche de celui de la troisième réduction de la fulléropyrrolidine. Il s'agit de la première réduction de la partie dendritique ($E_{1/2} = -1,64$ V voir chapitre 3). Enfin, aux plus bas potentiels, on observe un pic de réduction multiélectronique correspondant à la superposition de la quatrième réduction de la fulléropyrrolidine ($E_{1/2} = -2,16$ V)¹⁶⁶ avec les processus de réduction du dendron.

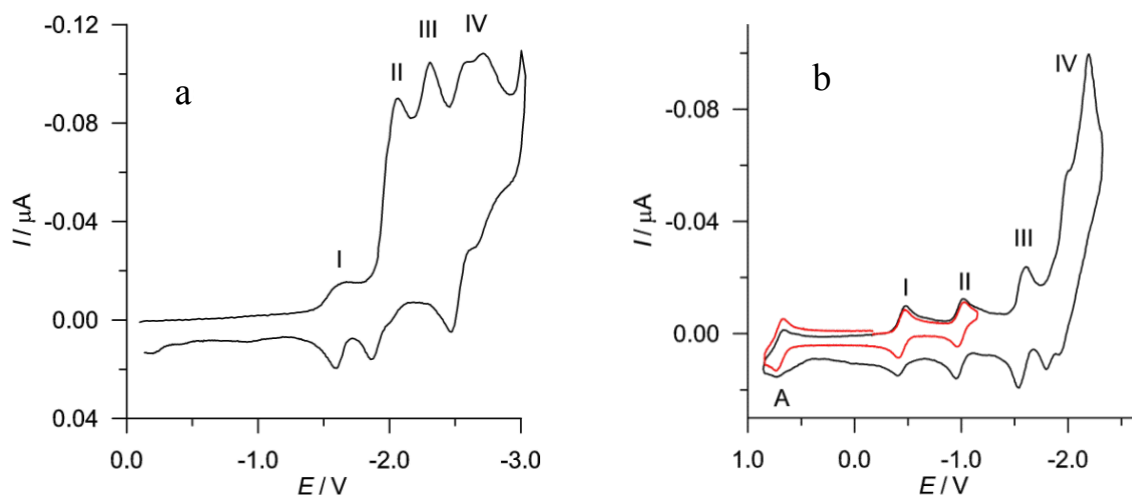


Figure 7.9 Courbe voltammétrique cyclique de l'aldéhyde **17** (a) et de la fulléropyrrolidine **89** (b).

7.3.5 Photophysique

Le composé **89** ainsi que la fulléropyrrolidine **2** (chapitre 3), utilisée comme référence, ont été étudiés par fluorescence à l'état stationnaire et résolue en temps (steady-state et time-resolved fluorescence) et par mesure d'absorption transitoire (transient absorption measurements). Ce travail a été réalisé par Dirk Guldi.

Les mesures de fluorescence à l'état stationnaire ont été réalisées dans trois solvants : toluène, THF et benzonitrile. L'énergie de l'état singulet excité est de 1,76 eV. Par rapport à la fulléropyrrolidine **2** (chapitre 3) prise comme référence et qui présente un rendement quantique de fluorescence similaire à celui de la *N*-méthylfulléropyrrolidine ($6,0 \cdot 10^{-4}$),¹¹⁰ la fluorescence de la fulléropyrrolidine **89** est piégée (Figure 7.10). Elle diminue d'environ 50% et vaut environ $2,9 \cdot 10^{-4}$ (Tableau 7.3).

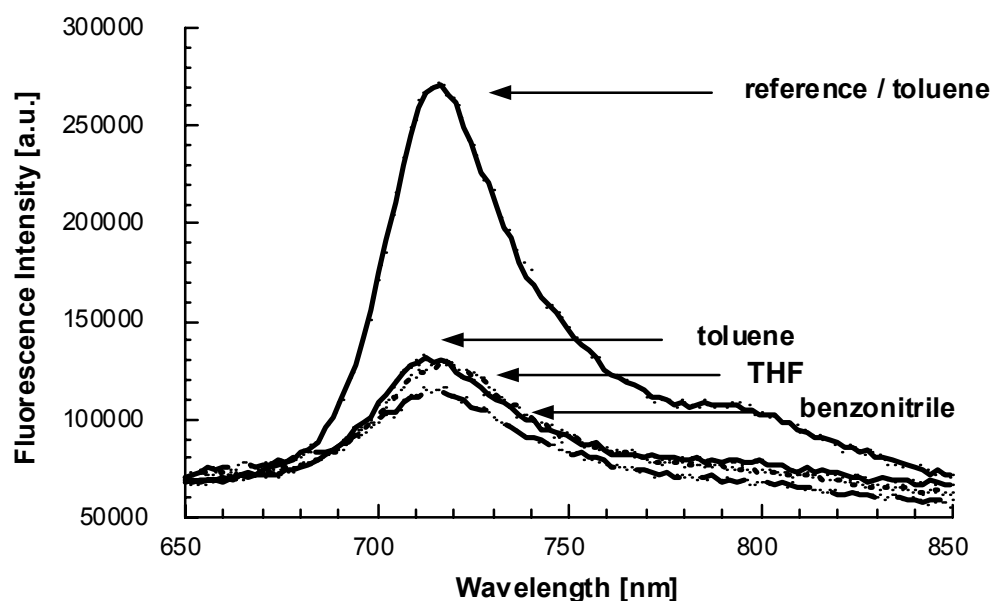


Figure 7.10 Spectres d'émissions de la fulléropyrrolidine 2 (référence) dans le toluène et de **89** dans différents solvants (excitation à 350 nm).

Tableau 7.3 Propriétés photophysiques de **89**.

	Rendements quantique de fluorescence (Φ)	Durée de vie de la fluorescence (τ) (ns)	Durée de vie de l'état singulet (τ) (ns)	Rendements du transfert d'électrons (Φ)	Durée de vie de l'état de charges séparées (τ) (ns)
toluene	2.9×10^{-4}	0.79	0.82		
THF	2.8×10^{-4}	0.84	0.77	0.15	560
benzonitrile	2.9×10^{-4}	0.82	0.84	0.15	490

Le transfert d'électrons photoinduit entre le ferrocène et le C_{60} excité peut être un des moyens de désactivation de l'état excité pour **89**. Sur la base de l'étude électrochimique, l'énergie de l'état de charges séparées comprenant le ferrocène oxydé et la fulléropyrrolidine réduite a été calculé dans chacun des solvants (Tableau 7.4). L'énergie de l'état de charges séparées ($-\Delta G_{CR}^\circ$) vaut 1,25 eV dans le toluène, 0,84 eV dans le THF et 0,71 eV dans le benzonitrile. On remarque que la stabilité de cet état augmente avec la polarité du solvant.

Tableau 7.4 Différence d'énergie (ΔG_S , $-\Delta G_{CR}^0$, $-\Delta G_{CS}^0$) pour le transfert d'électrons intramoléculaire dans 89.

solvant	ΔG_S^a (eV)	$-\Delta G_{CR}^{ob}$ (eV)	$-\Delta G_{CS}^{oc}$ (eV)
toluène	+0.09	1.25	0.51
THF	-0.32	0.84	0.92
benzonitrile	-0.45	0.71	1.05

^aDéterminé par la relation suivante :

$$\Delta G_S = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\left(\frac{1}{2R_+} + \frac{1}{2R_-} - \frac{1}{R_{D-A}} \right) \frac{1}{\epsilon_S} - \left(\frac{1}{2R_+} + \frac{1}{2R_-} \right) \frac{1}{\epsilon_R} \right]$$

R_+ : rayon du donneur (3,7 Å)

R_- : rayon de l'accepteur (4,4 Å)

R_{D-A} : distance entre le donneur et l'accepteur (6,406 Å)

ϵ_S : constante diélectrique du solvant (toluène = 2,39 ; THF = 7,6 et benzonitrile = 24,8)

ϵ_R : constante diélectrique du solvant pour les mesures électrochimiques (7,6)

ΔG_S est un terme de correction qui tient compte de l'effet de la polarité du solvant et des interactions coulombiques entre le donneur oxydé et l'accepteur réduit. R_+ , R_- et R_{D-A} ont été déterminés à partir des modèles moléculaires CPK.

^bDéterminé par la relation suivante :

$$-\Delta G_{CR}^0 = E_{1/2}(D^{\bullet+}/D) - E_{1/2}(A/A^{\bullet-}) + \Delta G_S$$

$E_{1/2}(D^{\bullet+}/D)$: potentiel d'oxydation du donneur (0,7 V dans le THF)

$E_{1/2}(A/A^{\bullet-})$: potentiel de réduction de l'accepteur (-0,46 V dans le THF)

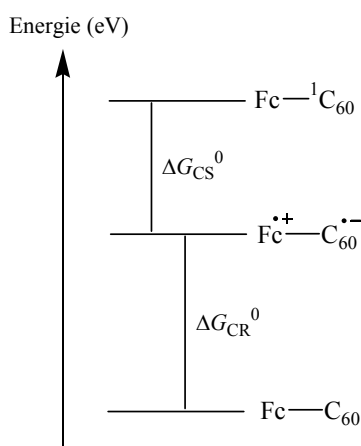
ΔG_{CR}^0 : énergie de l'état de charge séparée

^cDéterminé par la relation suivante :

$$-\Delta G_{CS}^0 = \Delta E_{0-0} - (-\Delta G_{CR}^0)$$

ΔE_{0-0} : énergie de l'état singulet excité du chromophore (1,76 eV)

ΔG_{CS}^0 : énergie de séparation de charges



Parallèlement à ces mesures, les durées de vie de la fluorescence des composés **2** et **89** ont été déterminées (excitation à 337 nm) (Figure 7.11). La fluorescence de la fulléropyrrolidine de référence **2** a un temps de vie de 1,8 ns et est indépendante du solvant. Pour le composé **89**, cette durée de vie est réduite d'environ 60%, elle varie entre 0,79 et 0,84 ns (Tableau 7.3).

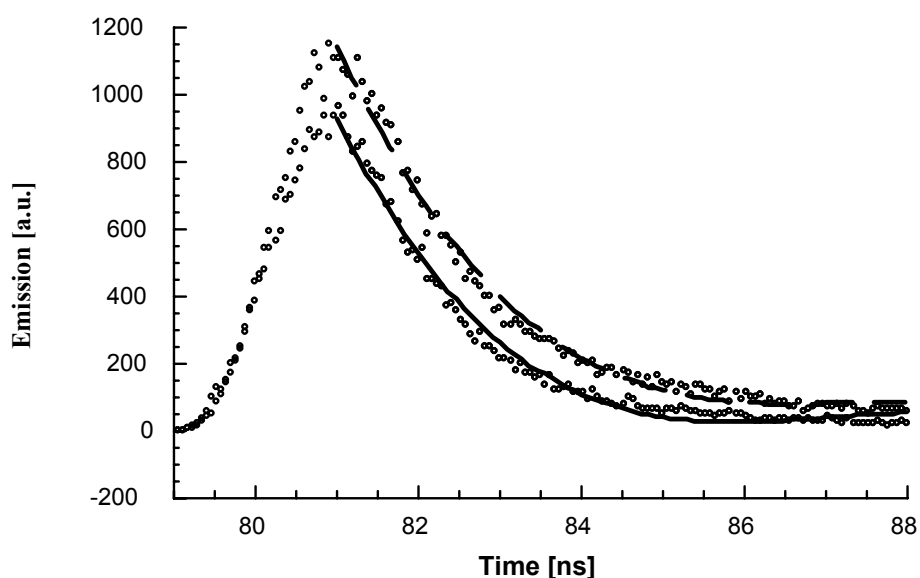


Figure 7.11 Courbes de décroissance de la fluorescence pour la référence **2** dans le toluène désoxygéné (pointillé) et du composé **89** dans le dichlorométhane désoxygéné (trait plein).

Finalement, une dernière série d'expérience a été réalisée. Il s'agit d'exciter le composé par une courte impulsion laser (picosecond laser flash photolysis : 18 ps à 355 nm ; nanosecond laser flash photolysis : 8 ns à 337,1 nm) et d'enregistrer après un certain temps le spectre d'absorption de l'état excité. Pour la fulléropyrrolidine de référence **2**, après 20 ps, la courbe en trait plein montre un maximum d'absorption vers 900 nm caractéristique de l'état singulet excité du C₆₀.¹¹⁰ La durée du vie de cet état est courte et le système évolue par ISC (croisement intersystème) vers l'état triplet avec une constante de $7,4 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. La courbe pointillée, enregistrée après 5000 ps présente un maximum vers 700 nm et un épaulement vers 800 nm caractéristiques de cet état triplet du C₆₀ (Figure 7.12).¹¹⁰

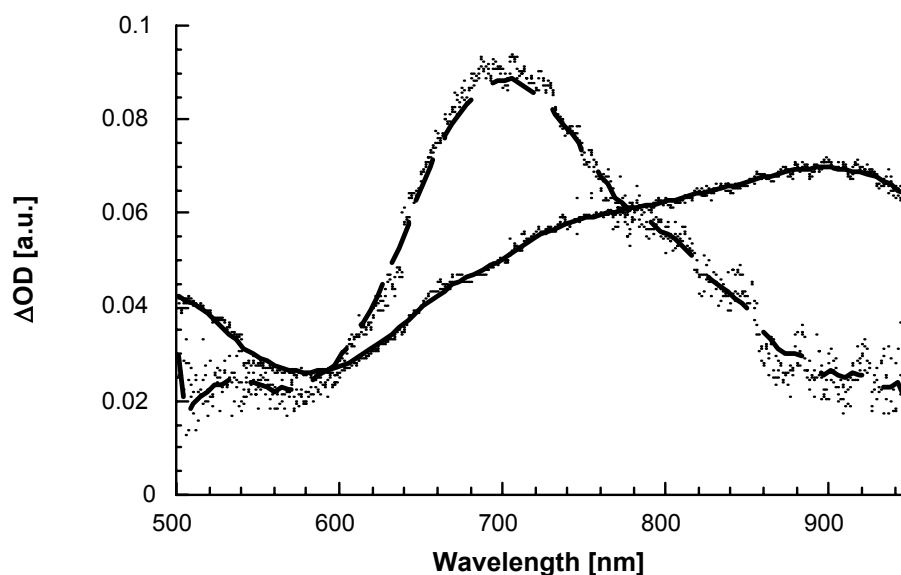


Figure 7.12 Spectres d'absorption obtenus après excitation à 355 nm d'une solution de la référence 2 ($\sim 1,0 \cdot 10^{-5}$ M) dans le toluène saturé en N_2 après un temps d'attente de 20 ps (trait plein) et après 5000 ps (pointillé).

Le spectre d'absorption de l'état excité de **89** enregistré dans les mêmes conditions que précédemment présente un maximum autour de 900 nm caractéristique de l'état singulet excité du C_{60} . Les mesures montrent que cet état se forme instantanément en une seule étape mais se désactive plus vite que celui de la fulléropyrrolidine de référence **2**.

Le spectre d'absorption de l'état excité (après excitation à 337,1 nm) enregistré après 50 ns montre un profil différent de celui de l'état triplet. On observe un nouveau maximum à 1000 nm qui persiste plusieurs centaines de nanosecondes. Ce pic est caractéristique de la forme réduite de la fulléropyrrolidine (Figure 7.13).¹¹⁰ La durée de vie de l'état de charges séparées a pu être déterminée, elle est de l'ordre de 560 ns dans le THF et 490 ns dans le benzonitrile (Tableau 7.3).

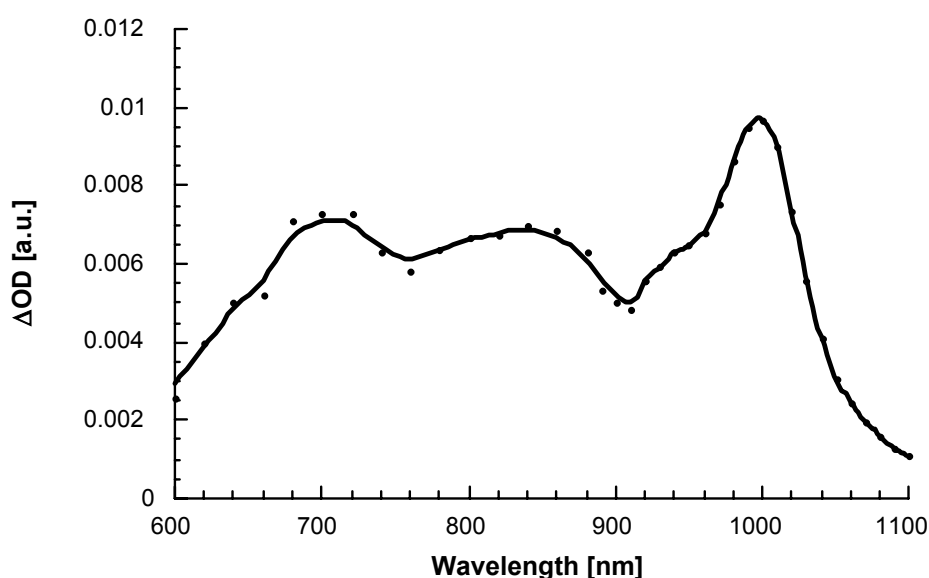


Figure 7.13 Spectre d'absorption obtenu après excitation à 337,1 nm d'une solution de **89** ($\sim 1,0 \cdot 10^{-5}$ M) dans le THF saturé en N_2 après un temps d'attente de 50 ns.

La question est maintenant de connaître le mécanisme du transfert d'électrons dans **89**. L'espaceur entre l'accepteur (C₆₀) et le donneur (ferrocène) est une chaîne polyéthylèneglycol susceptible de changer de conformation. Par conséquent, le transfert d'électrons doit se faire « à travers l'espace », **89** adopte alors une conformation dans laquelle le C₆₀ et le ferrocène sont très proches.

7.4 Conclusion

Ce chapitre présente des fulléropyrrolidines synthétisées en collaboration avec le groupe de Prato (composés **89** à **93**) et avec le groupe de Langa (composé **94** et **95**). Nous avons étudié, ici, les propriétés mésomorphes et nous avons proposé une organisation supramoléculaire pour certains produits sur la base des résultats que nous avons obtenus auparavant. Tous les composés excepté la dyade C₆₀-porphyrine **91** présentent une phase smectique A.

Les mesures de diffraction des rayons X réalisées sur la dyade C₆₀-ferrocène **89** ont permis de déterminer la distance interlamellaire et de proposer un modèle d'organisation pour **89** au sein de la phase S_A. De plus, les propriétés électrochimiques et photophysiques de ce composé ont été étudiées en détail. Il a été montré que **89** est stable électrochimiquement et qu'il peut subir en solution un transfert d'électrons photoinduit. La durée de vie (τ) de l'état de charges séparées est de 560 ns dans le THF et de 490 ns dans le benzonitrile. La fulléropyrrolidine **89** combine donc des propriétés liquides-cristallines et électroniques uniques. L'utilisation de cette dyade C₆₀-ferrocène mésomorphe pourrait s'avérer particulièrement intéressante, car comme dans le cas des composés **29** et **30**¹⁵³ (chapitre 4), ce matériau pourrait former spontanément des assemblages organisés susceptibles de conduire à la production de films de hautes performances.

Contrairement au composé synthétisé par Deschenaux et *al.*,^{79;80} dans lequel le ferrocène faisait partie intégrante du groupement mésogène, le ferrocène est, ici, découplé de la partie liquide-cristalline ce qui permettrait par modification chimique de ce donneur de moduler les propriétés électroniques du système.

8 Conclusion et perspectives

Dans ce travail, nous avons tout d'abord décrit une nouvelle famille de fullerènes liquides-cristallins. Nous avons montré que la cycloaddition 1,3-dipolaire^{57,58} est une alternative intéressante à la réaction de Bingel.⁶⁰ Les fulléropyrrolidines obtenues présentent des phases smectiques A et sont stables électrochimiquement. Les études par diffraction des rayons X ont permis de déterminer l'organisation supramoléculaire de ces composés au sein des phases S_A. Les résultats obtenus confirment ceux obtenus par Deschenaux⁸⁶ et sont en accord avec les modèles décrits par Guillon³⁵ et par Meijer.³⁸

Nous avons ensuite synthétisé des fulléropyrrolidines contenant des dendrons cyanobiphényles en position 2 et divers groupements au niveau de l'azote. Le design particulier des composés du chapitre 4 a été réalisé dans le but de combiner les propriétés liquides-cristallines de la fulléropyrrolidine de deuxième génération **2** avec les propriétés photovoltaïques des dyades synthétisées par Nierengarten et *al.*^{116;118} Malheureusement, les études photophysiques ont montré que les fulléropyrrolidines ne présentent pas les propriétés attendues. Les groupements cyanobiphényles donnent lieu à des réactions photochimiques parasites. Il reste cependant un concept intéressant qui est la synthèse de dérivés susceptibles de donner lieu à des transferts d'électrons photoinduits et capables de former des matériaux organisés grâce aux propriétés mésomorphes.

Il convient de reprendre cette étude en changeant tout d'abord l'unité mésogène dans le dendrimère. Dans un premier temps, l'utilisation d'un groupement octyloxybiphényle permettrait de contourner le problème dû au cyanobiphényle et ne changerait que très peu la structure de l'ensemble (Figure 8.1).

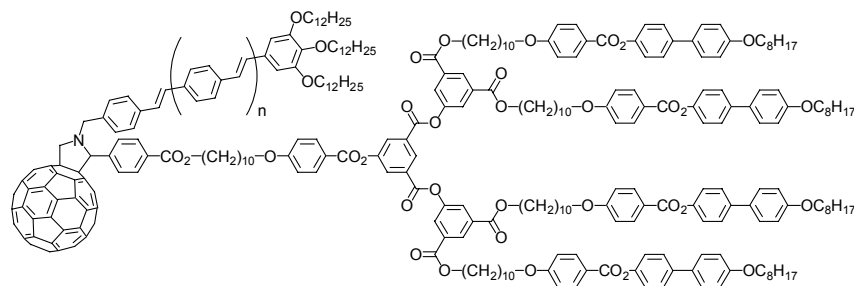


Figure 8.1

D'un autre côté, l'introduction d'un dendron de Percec au niveau de l'azote a permis d'obtenir des résultats inattendus. Les fulléropyrrolidines contenant un dendrimère cyanobiphényle de génération supérieure ou égale à celle du dendrimère de Percec présentent des phases smectiques. Par contre, lorsque les dendrimères de Percec sont de générations supérieures à celles des dendrimères cyanobiphényles, les composés présentent des phases colonnaires. Le passage de phases smectiques à des phases colonnaires peut être expliqué par le fait que lorsque le dendron de Percec devient prépondérant, les dendrons cyanobiphényles vont se trouver isolés et avoir tendance à se rapprocher. De ce fait, les dendrons polybenzyléthers sont écartés vers la périphérie de l'assemblage. Cette organisation conduit à des disques ou à des ovales, puis à des colonnes.

Il est possible de coupler de nombreux dendrons de nature différentes sur le C₆₀ et, pourquoi pas, de contrôler le mésomorphisme en fonction de la substitution. La synthèse et l'étude de dendrimères mixtes sont à poursuivre dans le but d'améliorer la compréhension que nous avons de ces systèmes. Pour compléter cette étude, on pourrait envisager d'augmenter la

génération du dendron de Percec ou de modifier la substitution des benzyles périphériques (Figure 8.2).

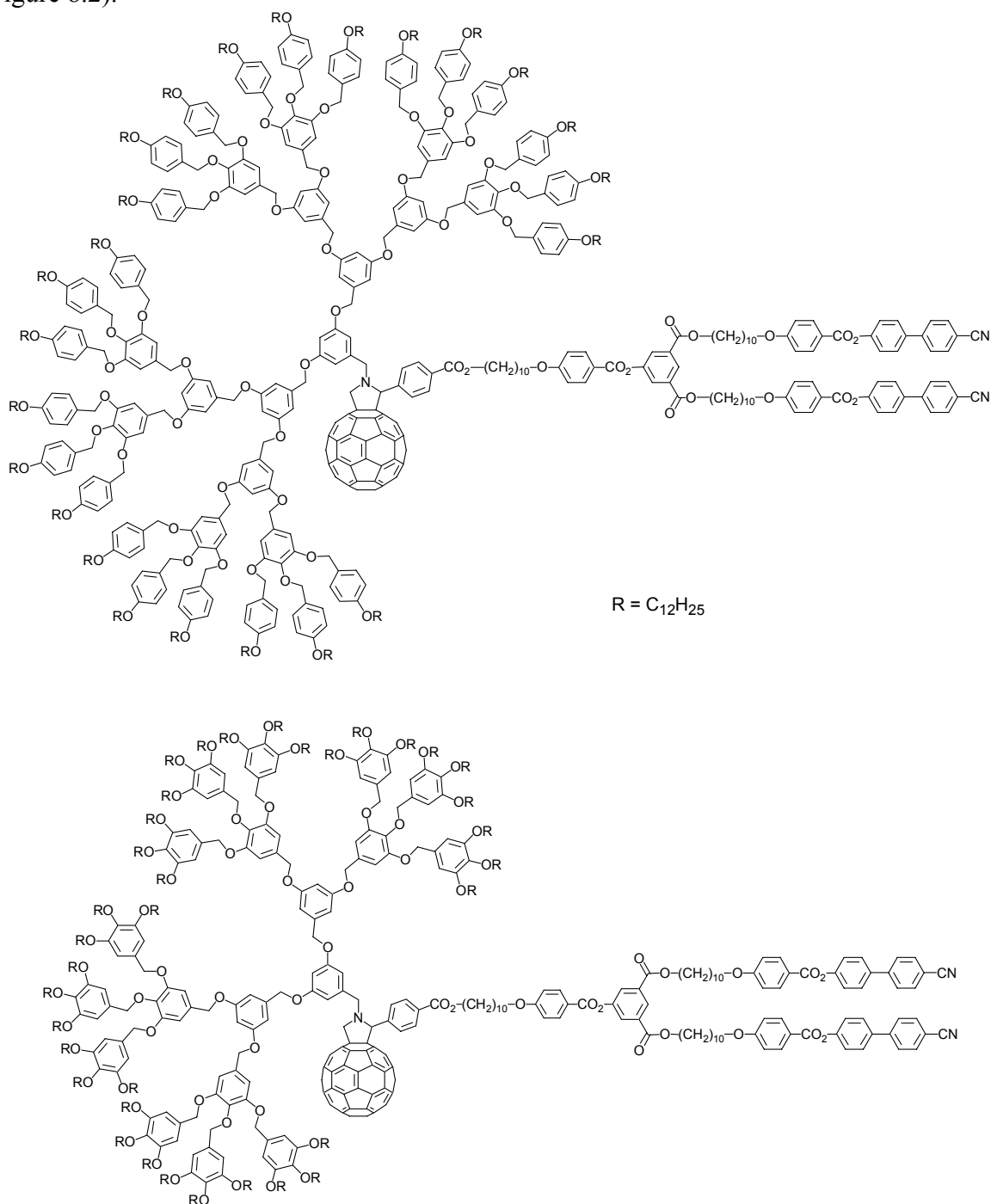


Figure 8.2

Nous avons aussi décrit la synthèse et les propriétés mésomorphes de plusieurs dérivés du C_{60} contenant des mésogènes chiraux. Les méthanofullerènes de première et deuxième génération ainsi que l'hexa-adduit présentent des phases cholestériques. Nous avons vu, par contre, que les fulléropyrrolidines sont moins propices à la formation de mésophases.

Il serait intéressant, pour poursuivre cette étude, mais aussi d'une façon générale, de trouver une méthode pour séparer les deux énantiomères créés pendant la cycloaddition et

d'obtenir ainsi des fulléropyrrolidines optiquement actives. Un autre défi serait la fonctionnalisation du trisadduit *e,e,e* de symétrie C_3 ^{167;168} qui est lui même chiral (Figure 8.3).

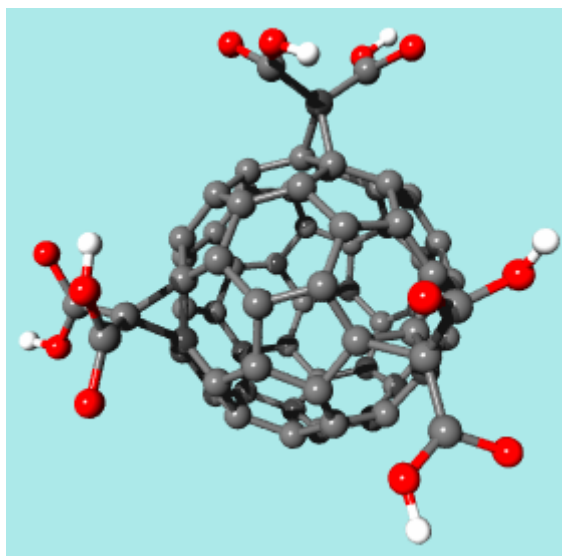


Figure 8.3

Enfin, nous avons vu que plusieurs groupes se sont intéressés aux fulléropyrrolidines mésomorphes que nous avons développées en vue d'introduire, sur ces dernières, des groupements électrodonneurs comme des dérivés du ferrocène tout en conservant des propriétés d'auto-organisation. Dans ce domaine, les possibilités sont immenses : la nature du mésogène, la génération du dendron, la nature du donneur d'électrons et même l'ajout d'une troisième sous unité électroactive pourraient permettre une optimisation des propriétés.

Il ressort de ce travail plusieurs points importants :

- le premier est que les synthèses fonctionnent et permettent d'accéder à des produits variés en quantité appréciable. La cycloaddition 1,3-dipolaire a montré son potentiel en nous permettant de coupler simultanément deux sous unités indépendantes.
- Le deuxième est que nous avons enrichi la collection des mésophases présentées par les dérivés du C_{60} et, grâce aux études par diffraction des rayons X et à la modélisation moléculaire, l'organisation supramoléculaire des produits est comprise dans la majorité des cas. Quelques questions subsistent néanmoins sur la formation des phases colonnaires.
- Enfin le troisième est que nous avons montré qu'il est possible d'associer le fullerène à des groupements électrodonneurs au sein de mésophases.

9 Partie expérimentale

9.1 Réactifs, gaz et solvants

Réactifs

Substances	Abréviations	Provenance	Qualité	N° référence (fournisseur)
acide bromhydrique		Fluka	≥48%	18730
acide 4-carboxybenzaldéhyde		Fluka	>97%	21873
acide 4-hydroxybenzoïque		Fluka	~99%	54630
acide 5-hydroxyisophthalique		Acros	99%	27139-0250
acide sulfamique		Fluka	≥99,3%	86040
5-aminopentanol		Fluka	≥97%	09100
borohydrure de sodium		Fluka	≥96%	71320
bromoacétate de benzyle		Fluka	≥97%	17030
1-bromododécane		Fluka	~97%	16970
6-bromohexanol		Fluka	≥97%	17330
(S)-(+)-1-bromo-2-méthylbutane		Aldrich	99%	25,002-3
1-bromooctane		Fluka	≥98%	17810
bromure de benzyle	BnBr	Fluka	≥98%	13250
<i>tert</i> -butyldiméthylchlorosilane	TBDMSCl	Fluka	~97%	19905
chlorhydrate de glycinate d'éthyle		Fluka	≥98%	50061
chlorhydrate de glycinate de méthyle		Aldrich	99%	G660-0
chlorite de sodium		Fluka	80%	71388
chlorure de malonyle		Aldrich	97%	M160-1
chlorure de thionyle		Fluka	≥99%	88950
cyanoborohydrure de sodium		Fluka	~95%	71435
1,10-décane diol		Fluka	≥95%	30580
1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène	DBU	Fluka	≥99%	33482
di- <i>tert</i> -butylpyridine	DTBP	Aldrich	97%	21,958-4
<i>N,N'</i> -dicyclohexylecarbodiimide	DCC	Fluka	≥99%	36650
3,5-dihydroxybenzaldéhyde		Aldrich	98%	36,811-3
2,4-dihydroxybenzoate de méthyle		Aldrich	97%	M4,250-5
3,5-dihydroxybenzoate de méthyle		Aldrich	97%	15,960-3
4,4'-dihydroxybiphényle		Fluka	≥98%	37625
<i>N,N</i> -diméthylaminopyridine	DMAP	Fluka	≥99%	29224
éther couronne 18C6	18C6	Fluka	≥99%	28125
fullerène		Strem	≥99,9%	06-502
gallate de méthyle		Fluka	≥99%	48690

glycine		Riedel-de-Haën	≥99,7%	33226
4-hydroxybenzoate de méthyle		Fluka	≥99	54750
4-hydroxy-4'cyanobiphényle		Aldrich	97%	37,478-4
5-hydroxyisophthalate de diméthyle		Fluka	≥97%	55440
hydrure de lithium et d'aluminium		Fluka	≥97%	62420
iode		Fluka	≥99,8%	57650
palladium sur charbon actif 10%	Pd/C	Fluka	10% (Pd)	75990
paraformaldéhyde		Fluka	~95%	76240
4-pyrrolidinopyridine	4-ppy	Fluka	≥98%	83275
sarcosine		Fluka	≥99	84530
tétrafluoroborate de zinc		Aldrich		33,387-5
tribromure de phosphore		Fluka	≥98%	79660
triéthylamine		Fluka	≥99,5%	90340

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

Gaz

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

Solvants

Les solvants secs utilisés pour les réactions sont obtenus de la manière suivante :

- Le CH₂Cl₂ est préséché sur MgSO₄ puis distillé sur P₂O₅.
- Le THF est préséché sur KOH puis distillé sur K/benzophénone.
- Le toluène est distillé sur NaH.
- Le méthanol et l'éthanol sont distillés sur Na.

La butanone et le DMF sont de qualité puriss et sont utilisés directement. Pour les extractions, les purifications et certaines réactions, les solvants utilisés sont de qualité technique.

9.2 Techniques expérimentales

Chromatographie sur couche mince (CCM) :

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

Chromatographie sur colonne (CC)

Les CC sont réalisées avec du gel de silice Brunschwig 0,063-0,200 mm. Les différents éluants et leurs proportions respectives sont décrits pour chaque produit dans la partie expérimentale.

Chromatographie d'exclusion de taille (GPC)

Les chromatographies sont effectuées avec une pompe HPLC Waters 510 équipée d'un four thermostatisable, d'un détecteur à réfractométrie différentielle Waters 410 et d'un détecteur UV Waters 2487 Dual λ Absorbption Detection. Deux colonnes, dont l'une contient une phase stationnaire Ultrastaygel 500 Å et l'autre 10⁴ Å, sont connectées en série. Le solvant d'élution est le THF (qualité HPLC). Chaque injection est effectuée avec un débit de 1 ml/min. pour des échantillons de 20 μ l. Les chromatogrammes sont enregistrés par les logiciels Baseline 810 (Waters) ou Empower software (Waters). Les poids moléculaires et les indices de polydispersité sont déterminés par rapport aux temps de rétention de standards polystyrènes Shoedex (Showa Denko K.K) de masses moléculaires connues.

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

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

Analyse élémentaire

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

Spectrométrie UV-Vis.

Les spectres UV-Vis. sont enregistrés avec un spectromètre 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 CH₂Cl₂ de qualité HPLC.

Microscopie à lumière polarisée

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

Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

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

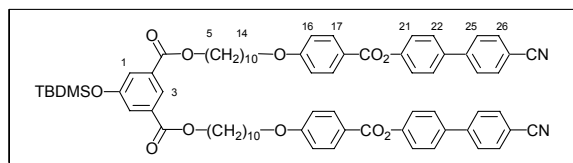
Spectrométrie de masse (MS)

Les mesures de spectroscopie de masse sont effectuées sur un spectromètre Finnigan LCQ pour l'ionisation electro-spray (ESI). Les pics sont donnés en m/z et en pourcent du pic de base (100 %). Toutes les mesures ont été effectuées par introduction directe.

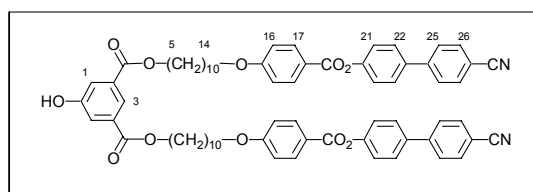
Diffraction des rayons X

Les composés du chapitre 5 ont été analysés par diffraction des rayons X sur trois montages différents. Dans les trois cas, la chambre utilisée est traversée par un faisceau linéaire Cu-K α_1 ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) issu d'un générateur à tube scellé et focalisé par un monochromateur à lame de quartz courbée. 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 \AA et température de l'échantillon contrôlée à 0,3°C près), dans le second cas avec un compteur courbe modèle CPS 120 de INEL (périodicité jusqu'à 60 \AA et température de l'échantillon contrôlée à 0,05°C près) et dans le troisième cas sur films photographiques (périodicité jusqu'à 350 \AA et température de l'échantillon contrôlée à 0,01°C près).

9.3 Synthèses

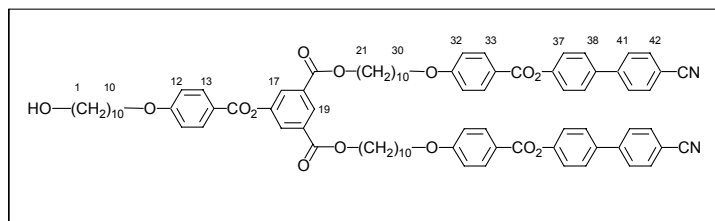
**10**

628 mg (2,119 mmol) d'acide 5-hydroxyisophtalique protégé **8** sont dissous dans 25 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace. On ajoute ensuite 624 mg (2,120 mmol) de DPTS, 2,19 g (10,614 mmol) de DCC et une pointe de spatule de 4-ppy. On ajoute enfin 2,00 g (4,241 mmol) de **9** dans 50 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est agitée à température ambiante pendant 20 h. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10/0,0 à 10/0,3). **10** est obtenu avec un rendement de 82% (2,10 g). RMN ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 8,29 (t, 1H, H3) ; 8,16 (d, 4H, H17) ; 7,77-7,62 (série de d, 14H, 2H1, 4H22, 25 et 26) ; 7,33 (d, 4H, H21) ; 6,98 (d, 4H, H16) ; 4,33 (t, 4H, H5) ; 4,05 (t, 4H, H14) ; 1,82-1,75 (m, 4H, H13) ; 1,56-1,20 (m, 28H, chaînes aliphatiques) ; 1,00 (s, 9H, *t*-Bu éther silylé) ; 0,24 (s, 6H, Me éther silylé).

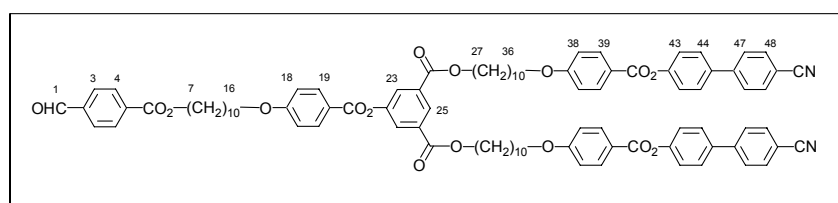
**11**

2,10 g (1,745 mmol) de **10** sont dissous dans 100 ml de THF. On ajoute ensuite 3,72 g (10,450 mmol) de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7 \text{ H}_2\text{O}$ dans 20 ml d'eau déminéralisée. Le mélange est agité à 50°C pendant 24 h. Le THF est évaporé sous pression réduite, le précipité est filtré sur

Büchner et lavé abondamment à l'eau déminéralisée. **11** est obtenu avec un rendement de 97% (1,84 g). RMN ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 8,26 (t, 1H, H3) ; 8,15 (d, 4H, H17) ; 7,77-7,61 (série de d, 14H, 2H1, 4H22, 25 et 26) ; 7,32 (d, 4H, H21) ; 6,98 (d, 4H, H16) ; 5,58 (s, 1H, OH) ; 4,33 (t, 4H, H5) ; 4,05 (t, 4H, H14) ; 1,90-1,70 (m, 8H, H6 et 13) ; 1,50-1,25 (m, 24H, chaînes aliphatiques).

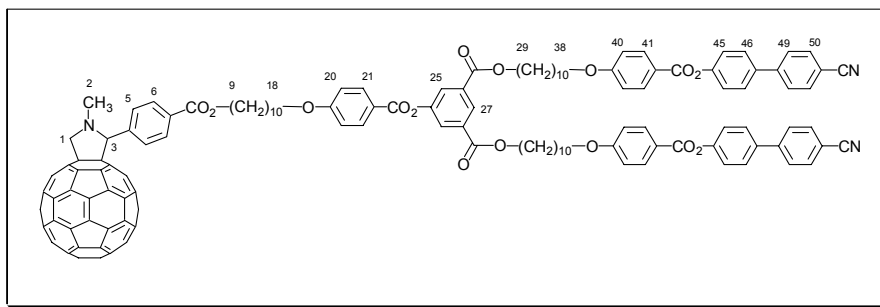
**12**

81 mg (0,275 mmol) d'acide 4-(10-hydroxydécyl)benzoïque et 300 mg (0,275 mmol) de **11** sont dissous dans 50 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace puis on ajoute 81 mg (0,275 mmol) de DPTS, 170 mg (0,824 mmol) de DCC et une pointe de spatule de 4-ppy. La solution est agitée à température ambiante pendant 15 h. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10/0,1 à 10/0,3). **12** est obtenu avec un rendement de 78% (293 mg). RMN ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 8,60 (t, 1H, H19) ; 8,15 (d, 6H, H13 et 33) ; 8,06 (d, 2H, H17) ; 7,77-7,62 (série de d, 12H, 4H38, 41 et 42) ; 7,33 (d, 4H, H37) ; 6,98 (d, 6H, H12 et 32) ; 4,35 (t, 4H, H21) ; 4,04 (t, 6H, H10 et 30) ; 3,65 (t, 2H, H1) ; 1,90-1,70 (m, 10H, H9, 22 et 29) ; 1,57-1,34 (m, 38H, chaînes aliphatiques). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 165,07 ; 164,82 ; 164,55 ; 163,83 ; 163,66 ; 151,54 ; 151,05 ; 144,84 ; 136,66 ; 132,63 ; 132,40 ; 132,32 ; 128,31 ; 127,91 ; 127,66 ; 127,31 ; 122,54 ; 121,14 ; 120,68 ; 118,87 ; 114,40 ; 114,33 ; 110,93 ; 68,31 ; 65,72 ; 63,02 ; 32,74 ; 29,68 ; 29,48 ; 29,43 ; 29,38 ; 29,29 ; 29,20 ; 29,04 ; 28,61 ; 25,92 ; 25,70. Anal. calc. pour $\text{C}_{85}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_{14}$ (1365,67) : C, 74,76 ; H, 6,79 ; N, 2,05% ; trouvé C, 74,66 ; H, 6,88 ; N, 2,09%. m/z 1382,3 ($\text{M}+\text{H}_2\text{O}-1$)⁻.

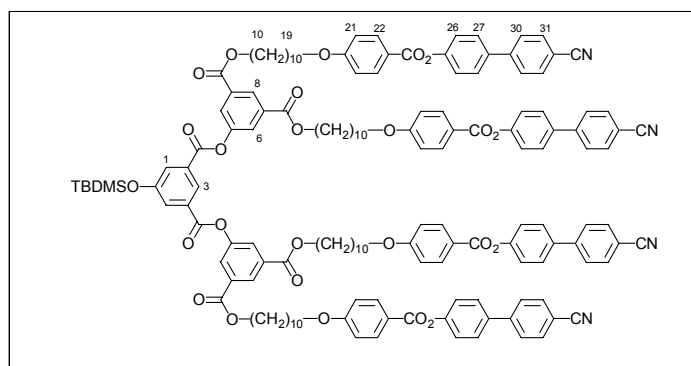
**13**

48 mg (0,320 mmol) de 4-carboxybenzaldéhyde et 400 mg (0,293 mmol) de **12** sont dissous dans 100 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace puis on ajoute 88 mg (0,299 mmol) de DPTS, 204 mg (0,990 mmol) de DCC et une pointe de spatule de 4-ppy. La solution est agitée à température ambiante pendant 17 h. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10/0,2). **13** est précipité dans le méthanol et est obtenu avec un rendement de 80% (350 mg). RMN ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 10,10 (s, 1H, H1) ; 8,60 (t, 1H, H25) ; 8,15 (d, 8H, H4, 19 et 39) ; 8,06 (d, 2H, H23) ; 7,95 (d, 2H, H3) ; 7,77-7,62 (série de d, 12H, 4H44, 47 et 48) ; 7,33 (d, 4H, H43) ; 6,98 (d, 6H, H18 et 38) ; 4,36 (t, 6H, H7 et 27) ; 4,04 (t, 6H, H16 et 36) ; 1,90-1,70 (m, 12H, H8, 15, 28 et 35) ; 1,58-1,30 (m, 36H, chaînes aliphatiques). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 191,63 ; 165,59 ; 165,05 ; 164,80 ; 164,51 ; 163,81 ; 163,65 ; 151,52 ; 151,03 ; 144,81 ; 139,03 ; 136,63 ; 135,41 ; 132,60 ; 132,39 ; 132,30 ; 130,10 ; 129,99 ; 129,46 ; 128,29 ; 127,88 ; 127,64 ; 127,29 ; 122,52 ; 121,13 ; 120,70 ; 118,84 ; 114,38 ; 114,32 ; 110,92 ; 68,30 ; 65,71 ; 29,66 ; 29,40 ; 29,38 ; 29,28 ; 29,18 ; 29,04 ; 28,59 ; 25,91. Anal. calc. pour $\text{C}_{93}\text{H}_{96}\text{N}_2\text{O}_{16}$

(1497,78) : C, 74,58 ; H, 6,46 ; N, 1,87% ; trouvé C, 74,40 ; H, 6,55 ; N, 1,91%. m/z 1515,3 ($M+H_2O$)⁺.

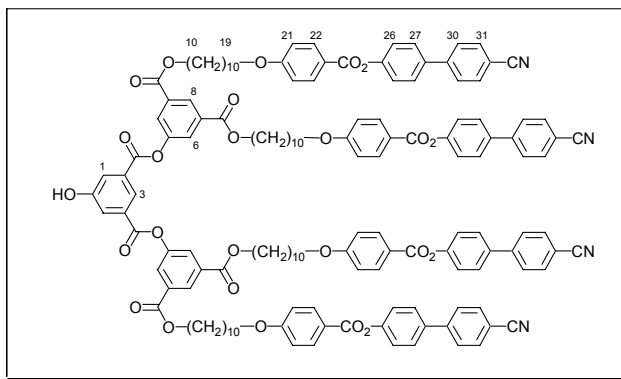
**1**

Dans un ballon, on introduit 125 mg (0,173 mmol) de C₆₀ et 125 ml de toluène sec. Une fois le fullerène dissous, on ajoute 36 mg (0,404 mmol) de sarcosine et 200 mg (0,134 mmol) de **13**. La solution est chauffée à reflux avec un bain d'huile pendant 17 h. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le brut est purifié par CC, éluant toluène pour éliminer l'excès de C₆₀ puis toluène/AcOEt (10/0,5). **1** est précipité dans l'acétone et est obtenu avec un rendement de 28% (83 mg). RMN ¹H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl₃) : 8,60 (t, 1H, H27) ; 8,15 (d, 4H, H41) ; 8,14 (d, 2H, H21) ; 8,11 (d, 2H, H6) ; 8,06 (d, 2H, H25) ; 8,00-7,85 (br d, 2H, H5) ; 7,77-7,62 (série de d, 12H, 4H46, 49 et 50) ; 7,33 (d, 4H, H45) ; 6,98 (d, 6H, H20 et 40) ; 5,02 (s, 1H, H3) ; 5,01 (d, 1H, H1) ; 4,36 (t, 4H, H29) ; 4,31 (t + d superposés, 3H, H9 et H1) ; 4,04 (t, 6H, H18 et 38) ; 2,82 (s, 3H, H2) ; 1,85-1,73 (m, 12H, H10, 17, 30 et 37) ; 1,45-1,34 (m, 36H, chaînes aliphatiques). RMN ¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 166,41 ; 165,08 ; 164,82 ; 164,54 ; 163,84 ; 163,67 ; 151,55 ; 151,05 ; 147,31 ; 147,28 ; 146,45 ; 146,29 ; 146,20 ; 146,16 ; 146,11 ; 145,93 ; 145,78 ; 145,69 ; 145,53 ; 145,33 ; 145,24 ; 145,20 ; 145,16 ; 144,85 ; 144,68 ; 144,50 ; 144,37 ; 144,31 ; 143,11 ; 142,97 ; 142,69 ; 142,57 ; 142,53 ; 142,18 ; 142,12 ; 142,05 ; 142,02 ; 141,97 ; 141,93 ; 141,84 ; 141,78 ; 141,67 ; 141,51 ; 140,19 ; 139,86 ; 139,48 ; 136,98 ; 136,67 ; 136,43 ; 135,92 ; 135,60 ; 132,63 ; 132,42 ; 132,33 ; 130,66 ; 129,89 ; 129,31 ; 128,33 ; 127,92 ; 127,67 ; 127,31 ; 122,55 ; 121,17 ; 120,71 ; 118,87 ; 114,42 ; 114,34 ; 110,96 ; 83,10 ; 69,00 ; 68,32 ; 65,73 ; 65,25 ; 39,98 ; 29,44 ; 29,40 ; 29,30 ; 29,21 ; 29,06 ; 28,66 ; 28,63 ; 25,99 ; 25,94. Anal. calc. pour C₁₅₅H₁₀₁N₃O₁₅ (2245,51) : C, 82,91 ; H, 4,53 ; N, 1,87% ; trouvé C, 82,88 ; H, 4,66 ; N, 1,91%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ε en l.mol⁻¹.cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 430 (3825) ; 701 (355). m/z 2244,1 ($M-1$)⁻.

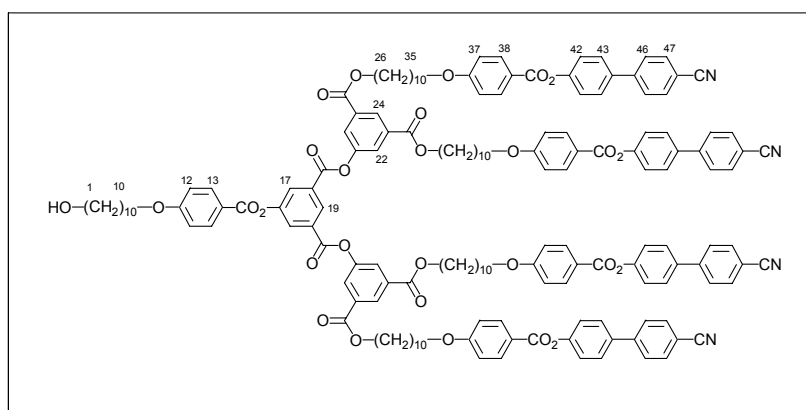
**14**

204 mg (0,688 mmol) d'acide 5-hydroxyisophthalique protégé **8** et 1,50 g (1,377 mmol) de **11** sont dissous dans 50 ml de CH₂Cl₂ sec. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace puis on ajoute 203 mg (0,690 mmol) de DPTS, 710 mg (3,441 mmol) de DCC et une pointe

de spatule de 4-ppy. La solution est agitée à température ambiante pendant 24 h. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/AcOEt (10/0,1 à 10/0,4). **14** est obtenu avec un rendement de 94% (1,57 g). RMN ¹H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl₃) : 8,64 (m, 3H, H3 et 8) ; 8,15 (d, 8H, H22) ; 8,10 (d, 4H, H6) ; 7,92 (d, 2H, H1) ; 7,76-7,61 (série de d, 24H, H27, 30 et 31) ; 7,32 (d, 8H, H26) ; 6,97 (d, 8H, H21) ; 4,36 (t, 8H, H10) ; 4,04 (t, 8H, H19) ; 1,90-1,70 (m, 16H, H11 et 18) ; 1,60-1,26 (m, 48H, chaînes aliphatiques) ; 1,03 (s, 9H, *t*-Bu éther silylé) ; 0,30 (s, 6H, Me éther silylé)

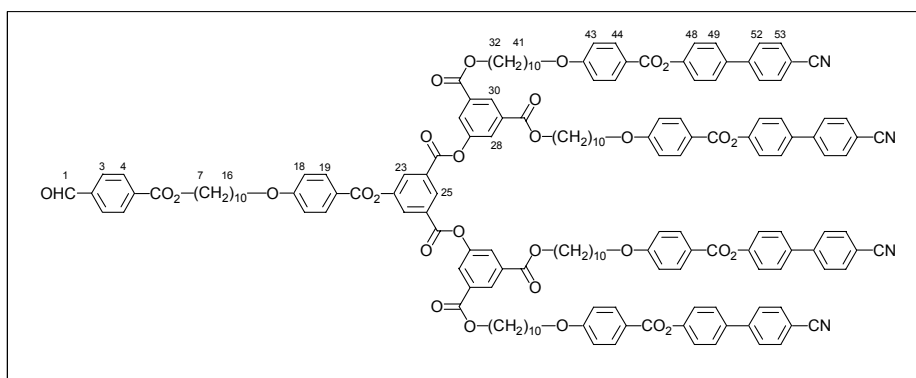
**15**

1,50 g (0,615 mmol) de **14** sont dissous dans 100 ml de THF. On ajoute ensuite 2,41 g (6,770 mmol) de Zn(BF₄)₂ · 6-7 H₂O dans 10 ml d'eau déminéralisée. Le mélange est agité à 50°C pendant 20 h. Le THF est alors évaporé sous pression réduite, le précipité est filtré sur Büchner et lavé abondamment à l'eau déminéralisée, séché puis purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/AcOEt (10/0,1 à 10/0,5). **15** est obtenu avec un rendement de 90% (1,29 g). RMN ¹H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl₃) : 8,63 (t, 2H, H8) ; 8,58 (t, 1H, H3) ; 8,15 (d, 8H, H22) ; 8,09 (d, 4H, H6) ; 7,94 (d, 2H, H1) ; 7,76-7,61 (série de d, 24H, H27, 30 et 31) ; 7,32 (d, 8H, H26) ; 6,97 (d, 8H, H21) ; 6,38 (s, 1H, OH) ; 4,36 (t, 8H, H10) ; 4,04 (t, 8H, H19) ; 1,90-1,70 (m, 16H, H11 et 18) ; 1,57-1,26 (m, 48H, chaînes aliphatiques).

**16**

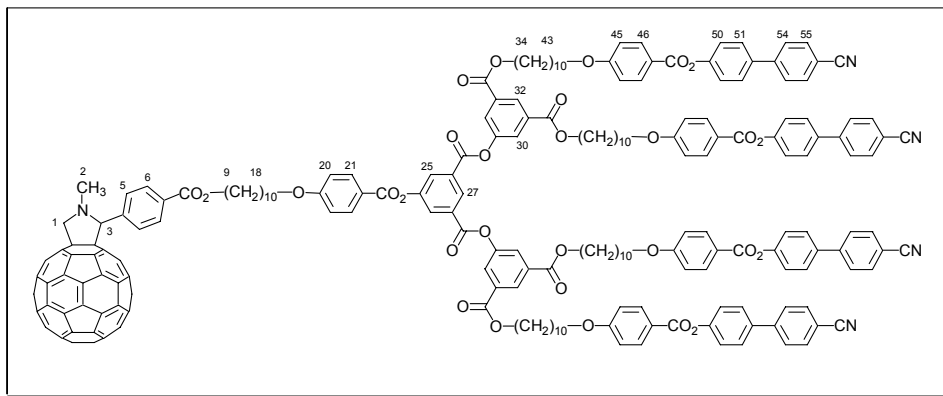
158 mg (0,537 mmol) d'acide 4-(10-hydroxydécyl)benzoïque et 1,25 g (0,538 mmol) de **15** sont dissous dans 100 ml de CH₂Cl₂ sec. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace puis on ajoute 158 mg (0,537 mmol) de DPTS, 555 mg (2,690 mmol) de DCC et une pointe de spatule de 4-ppy. La solution est agitée à température ambiante pendant 24 h. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/AcOEt (10/0,2 à 10/0,5). **16** est précipité dans l'acétone et est obtenu avec un rendement de 83% (1,16 g). RMN ¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,93 (t, 1H, H19) ; 8,64 (t, 2H, H24) ; 8,36 (d, 2H, H17) ; 8,19-8,10 (m, 14H, H13, 22 et 38) ; 7,76-7,61 (série de d, 24H, H43, 46 et 47) ; 7,32 (d, 8H, H42) ; 6,97

(d, 10H, H12 et 37) ; 4,36 (t, 8H, H26) ; 4,04 (t, 10H, H10 et 35) ; 3,64 (t, 2H, H1 : H1) ; 1,85-1,76 (m, 18H, H9, 24 et 35) ; 1,58-1,29 (m, 62H, chaînes aliphatiques). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 164,87 ; 164,80 ; 164,44 ; 164,09 ; 163,66 ; 163,05 ; 151,65 ; 151,55 ; 150,51 ; 144,84 ; 136,68 ; 132,64 ; 132,59 ; 132,53 ; 132,33 ; 131,09 ; 129,07 ; 128,43 ; 128,32 ; 127,67 ; 126,99 ; 122,54 ; 121,18 ; 120,26 ; 118,87 ; 114,53 ; 114,33 ; 110,97 ; 68,31 ; 65,86 ; 63,04 ; 32,76 ; 31,91 ; 29,69 ; 29,45 ; 29,40 ; 29,31 ; 29,21 ; 29,06 ; 28,61 ; 25,94 ; 25,71. Anal. calc. pour $\text{C}_{161}\text{H}_{162}\text{N}_4\text{O}_{28}$ (2601,06) : C, 74,35 ; H, 6,28 ; N, 2,15% ; trouvé C, 74,50 ; H, 6,52 ; N, 2,08%.



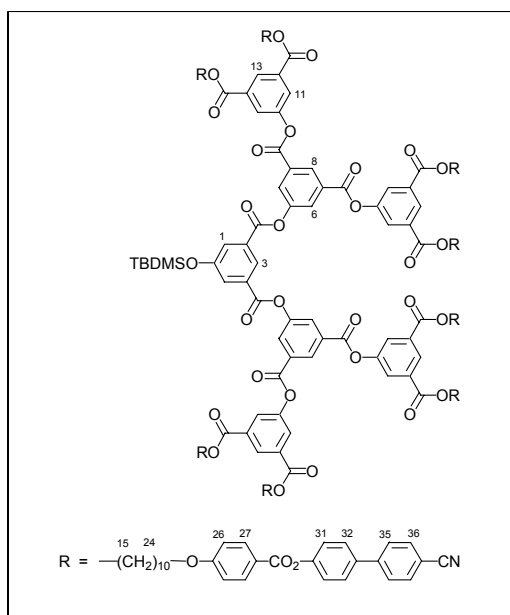
17

41 mg (0,273 mmol) de 4-carboxybenzaldéhyde et 640 mg (0,246 mmol) de **16** sont dissous dans 100 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace puis on ajoute 72 mg (0,245 mmol) de DPTS, 254 mg (1,231 mmol) de DCC et une pointe de spatule de 4-ppy. La solution est agitée à température ambiante pendant 15 h. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10/0,2 à 10/0,4). **17** est précipité dans l'acétone et est obtenu avec un rendement de 91% (610 mg). RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 10,10 (s, 1H, H1) ; 8,93 (t, 1H, H25) ; 8,64 (t, 2H, H30) ; 8,36 (d, 2H, H23) ; 8,22-8,11 (m, 16H, H4, 19, 28 et 44) ; 7,95 (d, 2H, H3) ; 7,76-7,61 (série de d, 24H, H49, 52 et 53) ; 7,32 (d, 8H, H48) ; 6,97 (d, 10H, H18 et 43) ; 4,37 (t, 10H, H7 et 32) ; 4,04 (t, 10H, H16 et 41) ; 1,85-1,76 (m, 20H, H8, 15, 33 et 40) ; 1,47-1,29 (m, 60H, chaînes aliphatiques). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 191,63 ; 165,61 ; 164,86 ; 164,80 ; 164,07 ; 163,66 ; 163,05 ; 151,65 ; 151,55 ; 150,51 ; 144,83 ; 139,06 ; 136,67 ; 135,44 ; 132,63 ; 132,59 ; 132,53 ; 132,32 ; 131,10 ; 130,12 ; 129,48 ; 129,06 ; 128,42 ; 128,31 ; 127,66 ; 126,99 ; 122,54 ; 121,18 ; 120,29 ; 118,86 ; 114,52 ; 114,33 ; 110,97 ; 68,40 ; 68,31 ; 65,86 ; 65,71 ; 29,44 ; 29,40 ; 29,31 ; 29,20 ; 29,06 ; 28,61 ; 25,95. Anal. calc. pour $\text{C}_{169}\text{H}_{166}\text{N}_4\text{O}_{30}$ (2733,18) : C, 74,27 ; H, 6,12 ; N, 2,05% ; trouvé C, 74,18 ; H, 6,24 ; N, 2,07%.

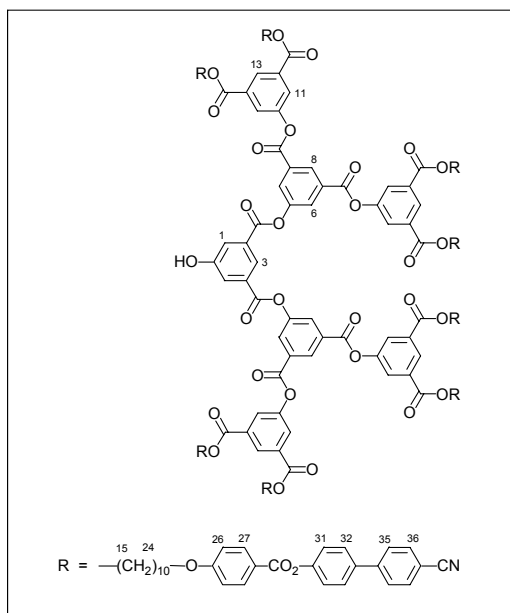


2

Dans un ballon, on introduit 137 mg (0,190 mmol) de C₆₀ et 130 ml de toluène sec. Une fois le fullerène dissous, on ajoute 39 mg (0,438 mmol) de sarcosine et 300 mg (0,110 mmol) de **17**. La solution est chauffée à reflux avec un bain d'huile pendant 20 h. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le brut est purifié par CC, éluant toluène pour éliminer l'excès de C₆₀ puis toluène/AcOEt (10/0,3 à 10/0,7) et enfin sur une dernière CC, éluant CH₂Cl₂/AcOEt (10/0,5). **2** est précipité dans l'acétone et est obtenu avec un rendement de 53% (204 mg). RMN ¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,93 (t, 1H, H27) ; 8,64 (t, 2H, H32) ; 8,36 (d, 2H, H25) ; 8,18-8,13 (m, 12H, H6, 21 et 46) ; 8,11 (d, 4H, H30) ; 7,98-7,90 (br d, 2H, H5) ; 7,74-7,61 (série de d, 24H, H51, 54 et 55) ; 7,32 (d, 8H, H50) ; 6,97 (d, 10H, H20 et 45) ; 5,00 (s, 1H, H3) ; 4,99 (d, 1H, H1) ; 4,36 (t, 8H, H34) ; 4,30 (t, 2H, H9) ; 4,28 (d, 1H, H1) ; 4,04 (t, 10H, H18 et 43) ; 2,80 (s, 3H, H2) ; 1,85-1,73 (m, 20H, H10, 17, 35 et 42) ; 1,46-1,26 (m, 60H, chaînes aliphatiques). RMN ¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 166,40 ; 164,86 ; 164,79 ; 164,42 ; 164,08 ; 163,66 ; 163,05 ; 151,65 ; 151,56 ; 150,51 ; 147,30 ; 146,26 ; 146,19 ; 146,11 ; 145,92 ; 145,79 ; 145,68 ; 145,52 ; 145,33 ; 145,24 ; 145,19 ; 144,84 ; 144,68 ; 144,49 ; 144,38 ; 144,30 ; 143,11 ; 142,67 ; 142,55 ; 142,19 ; 142,12 ; 142,04 ; 141,92 ; 141,84 ; 141,77 ; 141,66 ; 141,51 ; 140,18 ; 139,85 ; 139,46 ; 136,67 ; 135,93 ; 135,61 ; 132,63 ; 132,60 ; 132,33 ; 131,10 ; 129,06 ; 128,44 ; 128,32 ; 127,67 ; 127,00 ; 122,54 ; 121,19 ; 120,28 ; 118,86 ; 114,54 ; 114,34 ; 110,98 ; 83,11 ; 69,04 ; 68,32 ; 65,86 ; 65,24 ; 39,98 ; 29,45 ; 29,41 ; 29,31 ; 29,21 ; 29,07 ; 28,63 ; 25,96 ; 25,93. Anal. calc. pour C₂₃₁H₁₇₁N₅O₂₉ (3480,91) : C, 79,71 ; H, 4,95 ; N, 2,01% ; trouvé C, 79,46 ; H, 5,22 ; N, 2,02%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ε en l.mol⁻¹.cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 430 (3743) ; 701 (347).

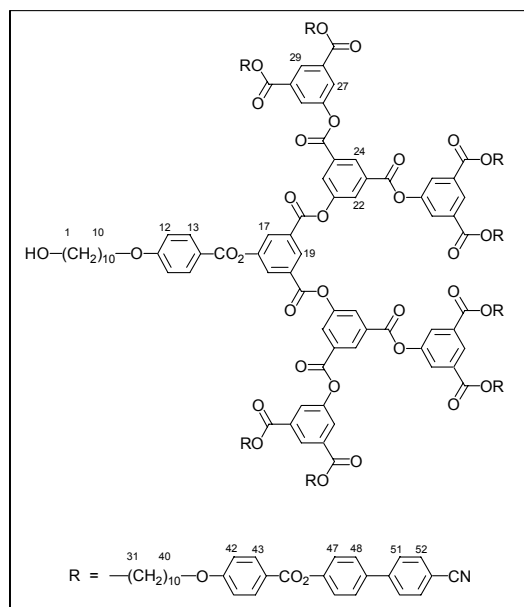
**18**

83 mg (0,280 mmol) d'acide 5-hydroxyisophthalique protégé **8** et 1,30 g (0,559 mmol) de **15** sont dissous dans 50 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace puis on ajoute 165 mg (0,561 mmol) de DPTS, 577 mg (2,796 mmol) de DCC et une pointe de spatule de 4-ppy. La solution est agitée à température ambiante pendant 24 h. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10/0,1 à 10/0,4). **18** est obtenu avec un rendement de 95% (1,30 g). RMN ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 8,97 (t, 2H, H8) ; 8,68 (t, 1H, H3) ; 8,63 (t, 4H, H13) ; 8,39 (d, 4H, H6) ; 8,16-8,11 (m, 24H, H11 et 27) ; 7,96 (d, 2H, H1) ; 7,76-7,60 (série de d, 48H, H32, 35 et 36) ; 7,31 (d, 16H, H31) ; 6,96 (d, 16H, H26) ; 4,36 (t, 16H, H15) ; 4,03 (t, 16H, H24) ; 1,90-1,70 (m, 32H, H16 et 23) ; 1,60-1,26 (m, 96H, chaînes aliphatiques) ; 1,04 (s, 9H, *t*-Bu éther silylé) ; 0,31 (s, 6H, Me éther silylé).

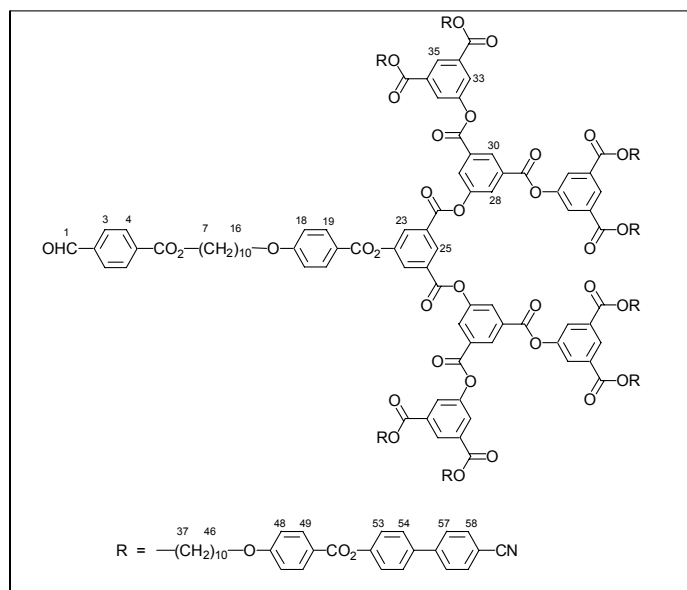
**19**

1,30 g (0,265 mmol) de **18** sont dissous dans 50 ml de THF. On ajoute ensuite 942 mg (2,646 mmol) de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7 \text{H}_2\text{O}$ dans 10 ml d'eau déminéralisée. Le mélange est agité à 50°C pendant 24 h. Le THF est évaporé sous pression réduite, le précipité est dissous dans 50 ml de

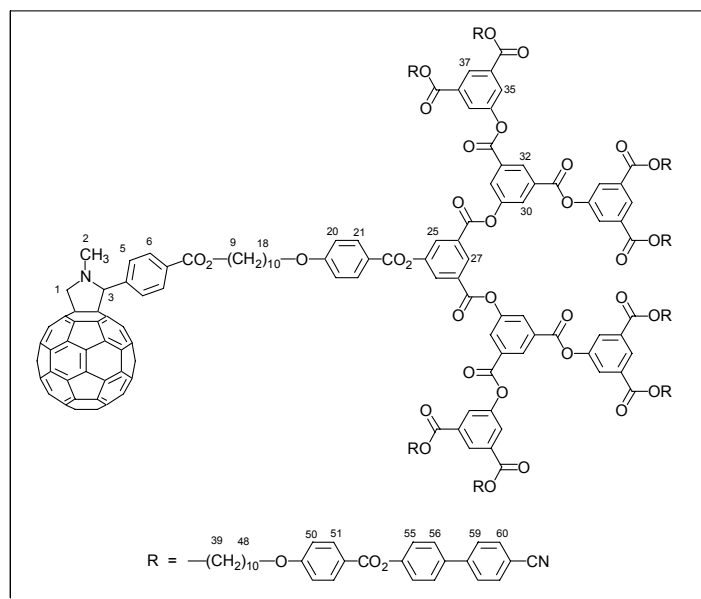
CH_2Cl_2 , la solution est lavée avec 4 fois 50 ml d'eau déminéralisée puis séchée sur MgSO_4 anhydre. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le brut est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10/0,2 à 10/0,5). **19** est obtenu avec un rendement de 87% (1,10 g). RMN ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 8,97 (t, 2H, H8) ; 8,63 (t, 4H, H13) ; 8,59 (t, 1H, H3) ; 8,36 (d, 4H, H6) ; 8,16-8,11 (m, 24H, H11 et 27) ; 7,95 (d, 2H, H1) ; 7,75-7,60 (série de d, 48H, H32, 35 et 36) ; 7,31 (d, 16H, H31) ; 6,96 (d, 16H, H26) ; 4,36 (t, 16H, H15) ; 4,02 (t, 16H, H24) ; 1,90-1,70 (m, 32H, H16 et 23) ; 1,60-1,26 (m, 96H, chaînes aliphatiques).



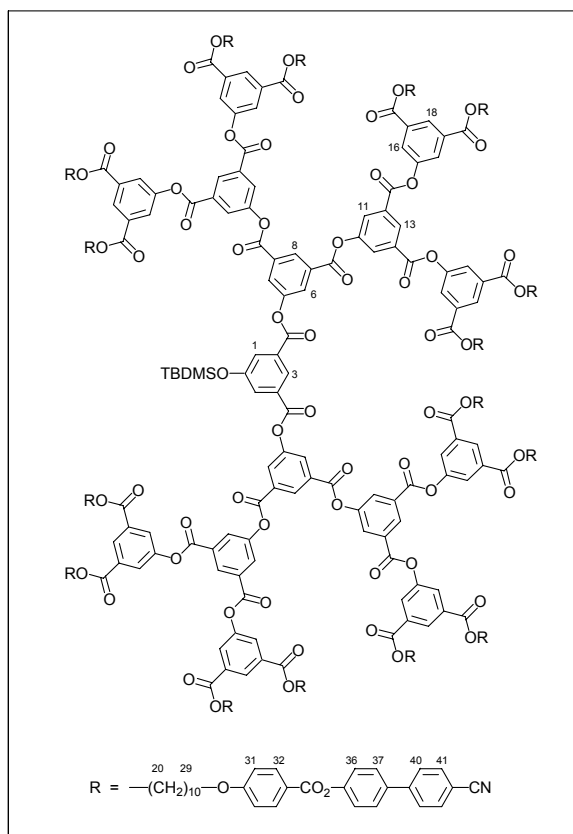
67 mg (0,227 mmol) d'acide 4-(10-hydroxydécyl)benzoïque et 1,09 g (0,227 mmol) de **19** sont dissous dans 60 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace puis on ajoute 67 mg (0,227 mmol) de DPTS, 234 mg (1,134 mmol) de DCC et une pointe de spatule de 4-ppy. La solution est agitée à température ambiante pendant 20 h. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10/0,1 à 10/0,5). Après plusieurs CC, **20** est précipité dans l'acétone et est obtenu avec un rendement de 68% (780 mg). RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 8,97 (t, 2H, H24) ; 8,96 (t, 1H, H19) ; 8,63 (t, 4H, H29) ; 8,40 (d, 6H, H17 et 22) ; 8,18-8,12 (m, 18H, H13 et 43) ; 8,11 (d, 8H, H27) ; 7,73-7,60 (série de d, 48H, H48, 51 et 52) ; 7,31 (d, 16H, H47) ; 6,96 (d, 18H, H12 et 42) ; 4,36 (t, 16H, H31) ; 4,02 (t, 18H, H10 et 40) ; 3,63 (t, 2H, H1) ; 1,82-1,75 (m, 34H, H9, 32 et 39) ; 1,61-1,26 (m, 110H, chaînes aliphatiques). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 165,26 ; 165,21 ; 164,78 ; 164,56 ; 164,07 ; 163,32 ; 163,26 ; 152,19 ; 151,96 ; 151,46 ; 150,87 ; 145,23 ; 137,09 ; 133,05 ; 132,74 ; 131,81 ; 131,23 ; 129,19 ; 128,86 ; 128,73 ; 128,08 ; 127,39 ; 126,31 ; 122,95 ; 121,60 ; 120,57 ; 119,28 ; 117,35 ; 114,98 ; 114,74 ; 111,39 ; 68,72 ; 66,31 ; 63,43 ; 33,17 ; 29,86 ; 29,83 ; 29,73 ; 29,63 ; 29,48 ; 29,04 ; 26,37 ; 26,34 ; 26,13. Anal. calc. pour $\text{C}_{313}\text{H}_{302}\text{N}_8\text{O}_{56}$ (5071,85) : C, 74,12 ; H, 6,00 ; N, 2,21% ; trouvé C, 73,94 ; H, 6,25 ; N, 2,18%.



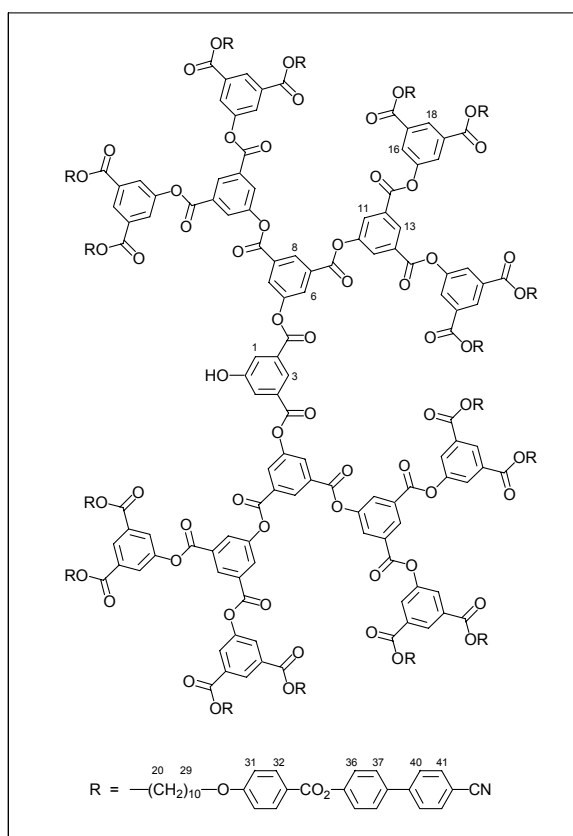
23 mg (0,153 mmol) de 4-carboxybenzaldéhyde et 700 mg (0,138 mmol) de **20** sont dissous dans 50 ml de CH₂Cl₂ sec. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace puis on ajoute 144 mg (0,700 mmol) de DCC, 41 mg (0,139 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-ppy. La solution est agitée à température ambiante pendant 48 h. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/AcOEt (10/0,1 à 10/0,4). Après plusieurs CC, **21** est précipité dans l'acétone. **19** est obtenu avec un rendement de 66% (473 mg). RMN ¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 10,09 (s, 1H, H1) ; 8,98-8,96 (m, 3H, H25 et 30) ; 8,63 (t, 4H, H35) ; 8,40 (d, 6H, H23 et 28) ; 8,29-8,11 (m, 28H, H4, 19, 33 et 49) ; 7,95 (d, 2H, H3) ; 7,73-7,61 (série de d, 48H, H54, 57 et 58) ; 7,32 (d, 16H, H53) ; 6,97 (d, 18H, H18 et 48) ; 4,37 (t, 18H, H7 et 37) ; 4,04 (t, 18H, H16 et 46) ; 1,82-1,75 (m, 36H, H8, 15, 38 et 45) ; 1,46-1,28 (m, 108H, chaînes aliphatiques). RMN ¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 191,62 ; 164,82 ; 164,77 ; 164,33 ; 163,63 ; 162,82 ; 151,75 ; 151,53 ; 151,02 ; 150,44 ; 144,78 ; 139,05 ; 136,65 ; 132,61 ; 132,30 ; 131,37 ; 130,79 ; 130,10 ; 129,47 ; 128,75 ; 128,41 ; 128,29 ; 127,64 ; 126,96 ; 122,51 ; 121,16 ; 120,16 ; 118,84 ; 114,53 ; 114,31 ; 110,95 ; 68,28 ; 65,87 ; 65,69 ; 60,37 ; 29,42 ; 29,39 ; 29,30 ; 29,19 ; 29,04 ; 28,60 ; 25,94 ; 25,90 ; 21,04. Anal. calc. pour C₃₂₁H₃₀₆N₈O₅₈ (5203,97) : C, 74,09 ; H, 5,93 ; N, 2,15% ; trouvé C, 74,09 ; H, 6,09 ; N, 2,15%.



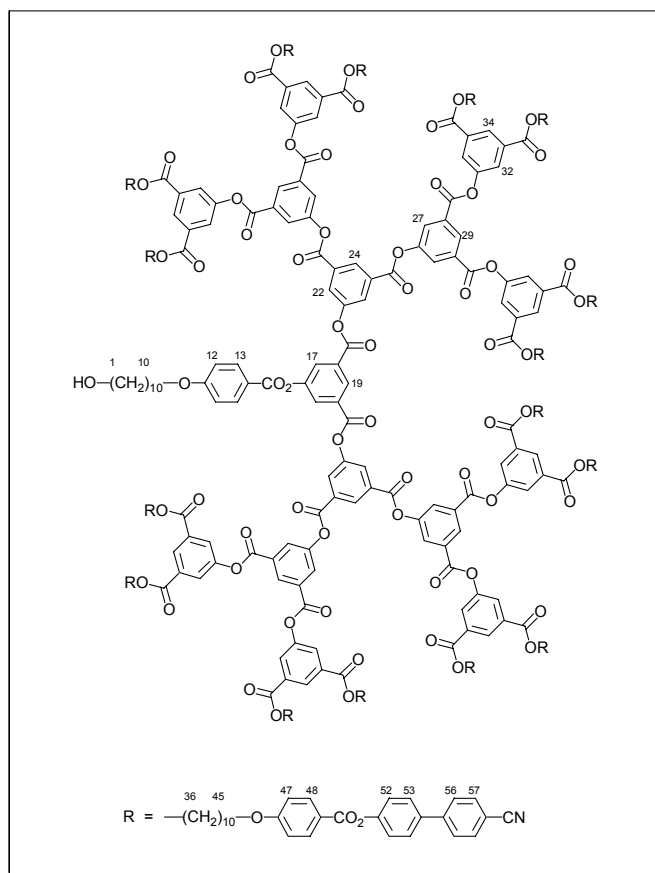
On dissout 54 mg (0,075 mmol) de C_{60} dans 50 ml de toluène sec. Une fois le fullerène dissous, on ajoute 15 mg (0,173 mmol) de sarcosine et 300 mg (0,058 mmol) de **21** dans 3ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est chauffée à reflux avec un bain d'huile pendant 15 h. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le brut est purifié par CC, éluant toluène pour éliminer l'excès de C_{60} puis toluène/AcOEt (10/0,3 à 10/0,7) et enfin sur une dernière CC, éluant CH_2Cl_2 /AcOEt (10/0,3 à 10/0,5). **3** est précipité dans l'acétone et est obtenu avec un rendement de 48% (165 mg). RMN 1H (δ en ppm, 400 MHz, $CDCl_3$) : 8,98-8,97 (m, 3H, H27 et 32) ; 8,63 (t, 4H, H37) ; 8,40 (d, 6H, H25 et 30) ; 8,17-8,09 (m, 28H, H6, 21, 35 et 51) ; 7,97-7,91 (br d, 2H, H5) ; 7,74-7,61 (série de d, 48H, H56, 59 et 60) ; 7,31 (d, 16H, H55) ; 6,96 (d, 18H, H20 et 50) ; 5,01 (s, 1H, H3) ; 4,99 (d, 1H, H1) ; 4,36 (t, 16H, H39) ; 4,31-4,27 (t + d superposés, 3H, H1 et H9) ; 4,04 (t, 18H, H18 et 48) ; 1,84-1,75 (m, 36H, H10, 17, 40 et 47) ; 1,50-1,30 (m, 108H, chaînes aliphatiques). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, $CDCl_3$) : 166,38 ; 164,82 ; 164,76 ; 164,31 ; 164,11 ; 163,63 ; 162,82 ; 151,53 ; 151,02 ; 150,44 ; 147,23 ; 146,23 ; 146,12 ; 145,87 ; 145,65 ; 145,49 ; 145,28 ; 145,20 ; 144,78 ; 144,33 ; 142,92 ; 142,62 ; 142,52 ; 142,07 ; 141,47 ; 140,13 ; 139,82 ; 139,44 ; 136,65 ; 135,57 ; 132,61 ; 132,31 ; 131,37 ; 130,79 ; 130,66 ; 129,91 ; 129,55 ; 129,32 ; 128,76 ; 128,44 ; 128,30 ; 127,64 ; 126,97 ; 122,52 ; 121,16 ; 118,85 ; 114,55 ; 114,31 ; 110,95 ; 68,29 ; 65,87 ; 39,95 ; 29,44 ; 29,40 ; 29,30 ; 29,20 ; 29,05 ; 28,61 ; 25,94 ; 25,90. Anal. calc. pour $C_{383}H_{311}N_9O_{57}$ (5951,70) : C, 77,29 ; H, 5,27 ; N, 2,12% ; trouvé C, 77,10 ; H, 5,41 ; N, 2,12%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ϵ en $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), CH_2Cl_2) : 431 (3672) ; 701 (326).



41 mg (0,138 mmol) d'acide 5-hydroxyisophthalique protégé **8** et 1,35 g (0,282 mmol) de **19** sont dissous dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace puis on ajoute 83 mg (0,282 mmol) de DPTS, 145 mg (0,703 mmol) de DCC et une pointe de spatule de 4-ppy. La solution est agitée à température ambiante pendant 20 h. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10/0,2 à 10/0,6). **22** est obtenu avec un rendement de 92% (1,27 g). RMN ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 9,00 (t, 2H, H8) ; 8,98 (t, 4H, H13) ; 8,67 (t, 1H, H3) ; 8,61 (t, 8H, H18) ; 8,42 (d, 4H, H6) ; 8,39 (d, 8H, H11) ; 8,16-8,10 (m, 48H, H16 et 32) ; 7,97 (d, 2H, H1) ; 7,74-7,57 (série de d, 96H, H37, 40 et 41) ; 7,29 (d, 32H, H36) ; 6,95 (d, 32H, H31) ; 4,34 (t, 32H, H20) ; 4,01 (t, 32H, H29) ; 1,90-1,60 (m, 64H, H21 et 28) ; 1,50-1,29 (m, 192H, chaînes aliphatiques) ; 1,02 (s, 9H, *t*-Bu éther silylé) ; 0,30 (s, 6H, Me éther silylé).

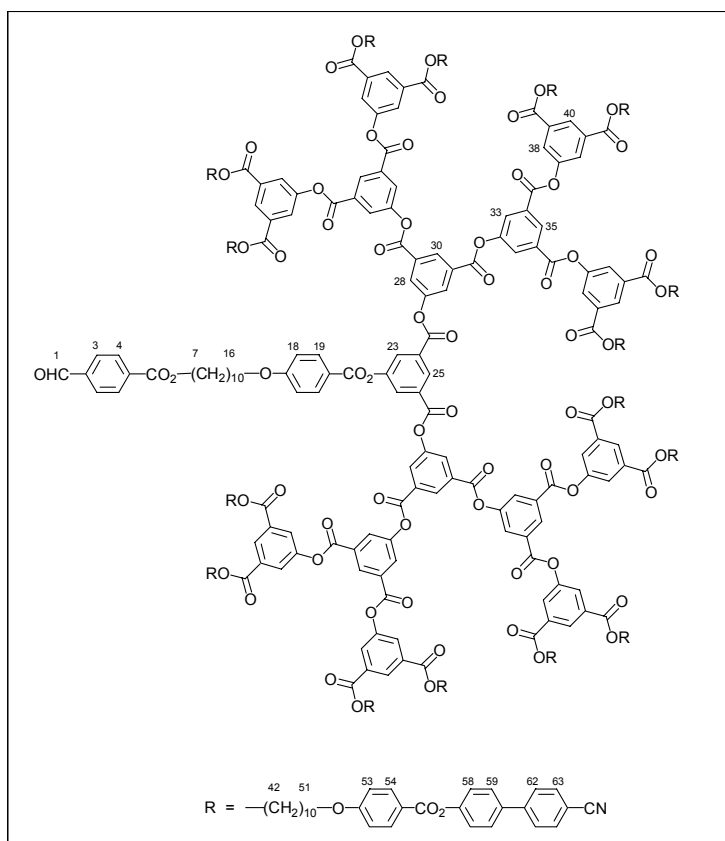
**23**

1,25 g (0,127 mmol) de **22** sont dissous dans 50 ml de THF. On ajoute ensuite 505 mg (1,419 mmol) de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$, 6-7 H_2O dans 15 ml d'eau déminéralisée. Le mélange est agité à 50°C pendant 15 h. Le THF est alors évaporé sous pression réduite, le résidu est dissous dans 100 ml de CH_2Cl_2 , la solution est lavée avec 3 fois 50 ml d'eau déminéralisée puis séchée sur MgSO_4 anhydre. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le brut est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10/0,3 à 10/0,7). **23** est obtenu avec un rendement de 82% (1,02 g). RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 9,00 (t, 2H, H8) ; 8,97 (t, 4H, H13) ; 8,61 (t, 8H, H18) ; 8,55 (t, 1H, H3) ; 8,38 (d, 8H, H11) ; 8,37 (d, 4H, H6) ; 8,17-8,10 (m, 48H, H16 et 32) ; 7,97 (d, 2H, H1) ; 7,72-7,59 (série de d, 96H, H37, 40 et 41) ; 7,29 (d, 32H, H36) ; 6,94 (d, 32H, H31) ; 4,34 (t, 32H, H20) ; 4,01 (t, 32H, H29) ; 1,82-1,74 (m, 64H, H21 et 28) ; 1,45-1,30 (m, 192H, chaînes aliphatiques).

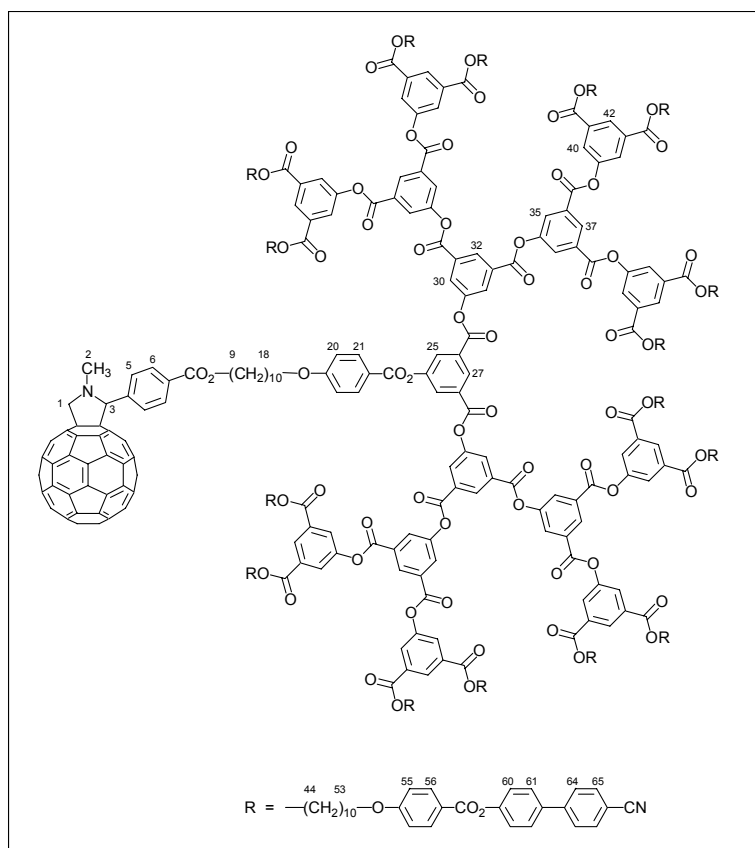


24

30 mg (0,103 mmol) d'acide 4-(10-hydroxydécyl)benzoïque et 1,00 g (0,103 mmol) de **23** sont dissous dans 50 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace puis on ajoute 30 mg (0,103 mmol) de DPTS, 64 mg (0,310 mmol) de DCC et une pointe de spatule de 4-ppy. La solution est agitée à température ambiante pendant 24 h. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10/0,2 à 10/0,7). **24** est précipité dans l'acétone et est obtenu avec un rendement de 95% (974 mg). RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 9,01 (t, 2H, H24) ; 8,97 (t, 4H, H29) ; 8,94 (t, 1H, H19) ; 8,61 (t, 8H, H34) ; 8,43 (d, 4H, H22) ; 8,41 (d, 2H, H17) ; 8,39 (d, 8H, H27) ; 8,16-8,11 (m, 50H, H13, 32 et 48) ; 7,72-7,59 (série de d, 96H, H53, 56 et 57) ; 7,30 (d, 32H, H52) ; 6,95 (d, 34H, H12 et 47) ; 4,34 (t, 32H, H36) ; 4,01 (t, 34H, H10 et 45) ; 3,62 (t, 2H, H1) ; 1,81-1,74 (m, 66H, H9, 37 et 44) ; 1,55-1,26 (m, 206H, chaînes aliphatiques). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 164,77 ; 164,72 ; 163,60 ; 162,77 ; 162,66 ; 151,49 ; 150,94 ; 150,42 ; 144,73 ; 136,60 ; 132,59 ; 132,28 ; 131,38 ; 131,07 ; 128,71 ; 128,26 ; 127,60 ; 126,93 ; 122,49 ; 121,15 ; 118,82 ; 114,29 ; 110,94 ; 68,26 ; 65,85 ; 62,93 ; 32,71 ; 30,92 ; 29,42 ; 29,39 ; 29,28 ; 29,18 ; 29,03 ; 28,58 ; 25,92 ; 25,88. Anal. calc. pour $\text{C}_{617}\text{H}_{582}\text{N}_{16}\text{O}_{112}$ (10013,26) : C, 74,01 ; H, 5,86 ; N, 2,24% ; trouvé C, 73,79 ; H, 5,96 ; N, 2,21%.

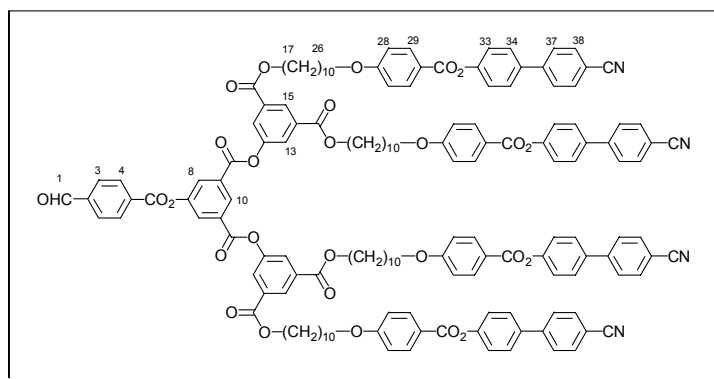


15 mg (0,100 mmol) de 4-carboxybenzaldéhyde et 917 mg (0,092 mmol) de **24** sont dissous dans 30 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace puis on ajoute 57 mg (0,276 mmol) de DCC, 27 mg (0,092 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-ppy. La solution est agitée à température ambiante pendant 20 h. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10/0,2 à 10/0,7). **25** est précipité dans l'acétone et est obtenu avec un rendement de 77% (712 mg). RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 10,07 (s, 1H, H1) ; 9,01 (t, 2H, H30) ; 8,98 (t, 4H, H35) ; 8,95 (t, 1H, H25) ; 8,62 (t, 8H, H40) ; 8,44 (d, 4H, H28) ; 8,42 (d, 2H, H23) ; 8,40 (d, 8H, H33) ; 8,19-8,09 (m, 52H, H4, 19, 38 et 54) ; 7,93 (d, 2H, H3) ; 7,72-7,59 (série de d, 96H, H59, 62 et 63) ; 7,30 (d, 32H, H58) ; 6,95 (d, 34H, H18 et 53) ; 4,35 (t, 34H, H7 et 42) ; 4,01 (t, 34H, H16 et 51) ; 1,83-1,75 (m, 68H, H8, 15, 43 et 50) ; 1,45-1,26 (m, 204H, chaînes aliphatiques). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 191,58 ; 165,55 ; 164,76 ; 164,70 ; 164,33 ; 164,12 ; 163,58 ; 162,76 ; 162,64 ; 151,70 ; 151,48 ; 151,10 ; 150,93 ; 150,40 ; 144,71 ; 139,01 ; 136,58 ; 135,36 ; 132,87 ; 132,58 ; 132,26 ; 131,96 ; 131,37 ; 131,06 ; 130,71 ; 130,06 ; 129,54 ; 129,44 ; 129,02 ; 128,71 ; 128,36 ; 128,25 ; 127,85 ; 127,59 ; 127,27 ; 126,92 ; 122,80 ; 122,48 ; 122,12 ; 121,13 ; 120,05 ; 118,81 ; 114,51 ; 114,27 ; 110,92 ; 68,25 ; 65,84 ; 65,65 ; 29,40 ; 29,38 ; 29,27 ; 29,17 ; 29,02 ; 28,57 ; 25,91 ; 25,87. Anal. calc. pour $\text{C}_{625}\text{H}_{586}\text{N}_{16}\text{O}_{114}$ (10145,38) : C, 73,99 ; H, 5,82 ; N, 2,21% ; trouvé C, 74,01 ; H, 5,95 ; N, 2,24%.

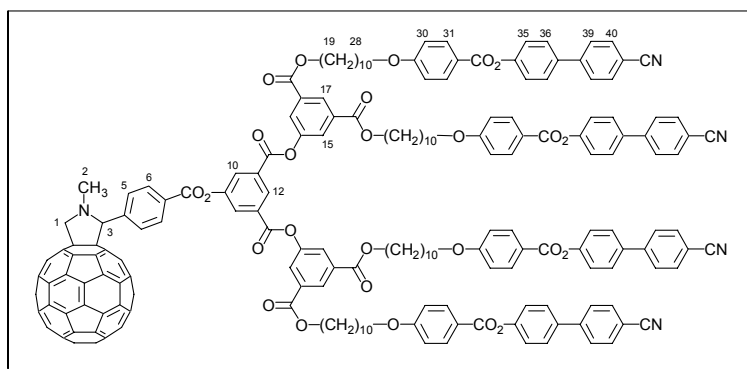


4

On dissout 57 mg (0,079 mmol) de C_{60} dans 50 ml de toluène sec. Une fois le fullerène dissous, on ajoute 14 mg (0,157 mmol) de sarcosine et 200 mg (0,019 mmol) de **25**. La solution est chauffée à reflux avec un bain d'huile pendant 20 h. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le brut est purifié par CC, éluant toluène pour éliminer l'excès de C_{60} puis $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10/0,0 à 10/0,5). **4** est précipité dans l'acétone et est obtenu avec un rendement de 41% (87 mg). RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 9,02 (t, 2H, H32) ; 8,98 (t, 4H, H37) ; 8,96 (t, 1H, H27) ; 8,62 (t, 8H, H42) ; 8,44 (d, 4H, H30) ; 8,42 (d, 2H, H25) ; 8,40 (d, 8H, H35) ; 8,14-8,09 (m, 52H, H6, 21, 40 et 56) ; 7,98-7,91 (br d, 2H, H5) ; 7,72-7,60 (série de d, 96H, H61, 64 et 65) ; 7,30 (d, 32H, H60) ; 6,95 (d, 34H, H20 et 55) ; 4,98-4,95 (bosse, 2H, H3 et H1) ; 4,35 (t, 32H, H44) ; 4,31-4,25 (m, 3H, H9 et H1) ; 4,02 (t, 34H, H18 et 53) ; 1,83-1,75 (m, 68H, H10, 17, 45 et 52) ; 1,45-1,33 (m, 204H, chaînes aliphatiques). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 164,74 ; 164,69 ; 164,30 ; 164,11 ; 163,57 ; 162,74 ; 162,63 ; 151,47 ; 151,09 ; 150,91 ; 150,39 ; 147,13 ; 146,21 ; 146,14 ; 146,05 ; 146,02 ; 145,97 ; 145,77 ; 145,70 ; 145,57 ; 145,39 ; 145,19 ; 145,10 ; 145,02 ; 144,69 ; 144,54 ; 144,38 ; 144,19 ; 142,83 ; 142,52 ; 142,42 ; 142,07 ; 141,97 ; 141,92 ; 141,87 ; 141,73 ; 141,67 ; 141,39 ; 140,03 ; 139,74 ; 139,36 ; 136,56 ; 135,52 ; 132,57 ; 132,25 ; 131,36 ; 131,04 ; 130,71 ; 129,51 ; 129,25 ; 128,71 ; 128,35 ; 128,24 ; 127,58 ; 126,92 ; 122,47 ; 121,12 ; 120,03 ; 118,80 ; 114,53 ; 114,26 ; 113,91 ; 110,89 ; 68,24 ; 65,83 ; 53,40 ; 39,87 ; 29,39 ; 29,36 ; 29,26 ; 29,16 ; 29,01 ; 28,56 ; 25,90 ; 25,87. Anal. calc. pour $\text{C}_{687}\text{H}_{591}\text{N}_{17}\text{O}_{113}$ (10893,09) : C, 75,75 ; H, 5,47 ; N, 2,19% ; trouvé C, 75,66 ; H, 5,59 ; N, 2,28%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ϵ en $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), CH_2Cl_2) : 431 (3671) ; 702 (318).

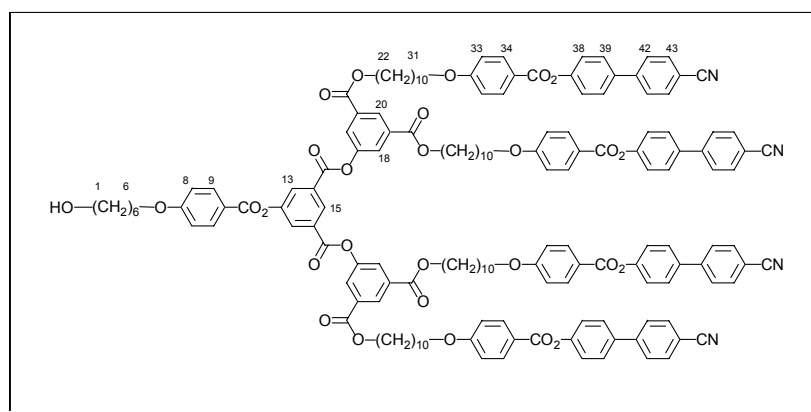
**26**

57 mg (0,379 mmol) de 4-carboxybenzaldéhyde et 880 mg (0,379 mmol) de **15** sont dissous dans 60 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace puis on ajoute 111 mg (0,379 mmol) de DPTS, 234 mg (1,134 mmol) de DCC et une pointe de spatule de 4-ppy. La solution est agitée à température ambiante pendant 6 h. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10/0,0 à 10/0,4). **26** est précipité dans l'acétone et est obtenu avec un rendement de 57% (526 mg). RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 10,16 (s, 1H, H1) ; 8,98 (t, 1H, H10) ; 8,64 (t, 2H, H15) ; 8,41 (d, 2H, H4) ; 8,39 (d, 2H, H8) ; 8,14 (d, 8H, H29) ; 8,12 (d, 4H, H13) ; 8,06 (d, 2H, H3) ; 7,75-7,61 (série de d, 24H, H34, 37 et 38) ; 7,32 (d, 8H, H33) ; 6,97 (d, 8H, H28) ; 4,37 (t, 8H, H17) ; 4,04 (t, 8H, H26) ; 1,85-1,76 (m, 16H, H18 et 25) ; 1,47-1,30 (m, 48H, chaînes aliphatiques). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 191,29 ; 164,84 ; 164,80 ; 163,76 ; 163,66 ; 162,88 ; 151,54 ; 151,16 ; 150,45 ; 144,83 ; 136,69 ; 133,26 ; 132,64 ; 132,33 ; 131,36 ; 130,95 ; 129,79 ; 128,77 ; 128,48 ; 128,33 ; 127,67 ; 126,95 ; 122,54 ; 121,19 ; 118,87 ; 114,33 ; 110,98 ; 68,31 ; 65,89 ; 29,45 ; 29,41 ; 29,31 ; 29,22 ; 29,07 ; 28,63 ; 25,96 ; 25,93. Anal. calc. pour $\text{C}_{152}\text{H}_{142}\text{N}_4\text{O}_{27}$ (2456,80) : C, 74,31 ; H, 5,83 ; N, 2,28% ; trouvé C, 74,26 ; H, 6,00 ; N, 2,27%. m/z 2474,3 ($\text{M}+\text{H}_2\text{O}$) $^+$.

**5**

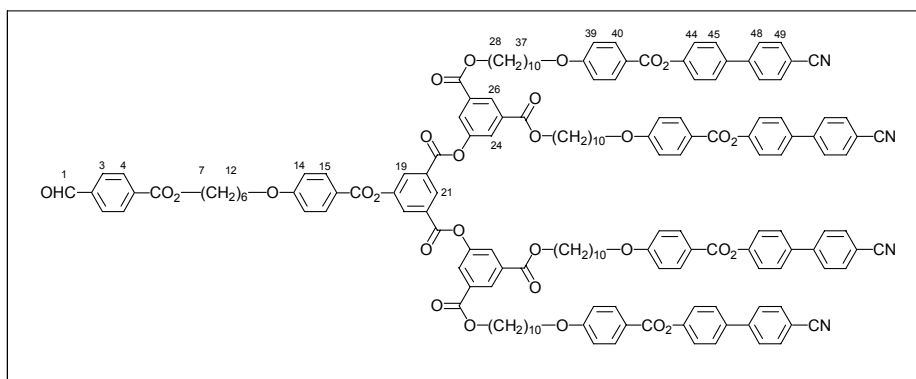
Dans un ballon, on introduit 100 mg (0,139 mmol) de C_{60} et 100 ml de toluène sec. Une fois le fullerène dissous, on ajoute 25 mg (0,278 mmol) de sarcosine et 227 mg (0,092 mmol) de **26**. La solution est chauffée à reflux avec un bain d'huile pendant 20 h. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le brut est purifié par CC, éluant toluène pour éliminer l'excès de C_{60} puis $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10/0,0 à 10/0,4). **5** est précipité dans l'acétone et est obtenu avec un rendement de 52% (154 mg). RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 8,94 (t, 1H, H12) ; 8,63 (t, 2H, H17) ; 8,37 (d, 2H, H10) ; 8,32 (d, 2H, H6) ; 8,15 (d, 8H, H31) ; 8,10 (d, 4H, H15) ; 8,10-8,00 (br d, 2H, H5) ; 7,74-7,61 (série de d, 24H, H36, 39 et 40) ; 7,32 (d, 8H, H35) ; 6,97 (d, 8H, H30) ; 5,08 (s, 1H, H3) ; 5,04 (d, 1H, H1) ; 4,37-4,31 (t + d superposés, 9H, H1 et 19) ; 4,03 (t, 8H, H28) ; 2,85 (s, 3H, H2) ; 1,85-1,75 (m, 16H, H20 et 27) ; 1,47-

1,25 (m, 48H, chaînes aliphatiques). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 164,83 ; 164,79 ; 164,42 ; 163,64 ; 162,93 ; 153,60 ; 151,54 ; 151,38 ; 150,45 ; 147,34 ; 147,26 ; 146,27 ; 146,21 ; 146,11 ; 145,95 ; 145,67 ; 145,64 ; 145,56 ; 145,46 ; 145,36 ; 145,30 ; 145,27 ; 145,16 ; 144,81 ; 144,70 ; 144,44 ; 144,41 ; 144,27 ; 143,13 ; 142,71 ; 142,60 ; 142,54 ; 142,17 ; 142,02 ; 141,97 ; 141,87 ; 141,83 ; 141,74 ; 141,71 ; 141,53 ; 140,24 ; 139,89 ; 139,48 ; 137,08 ; 136,66 ; 136,35 ; 136,04 ; 135,63 ; 132,58 ; 132,33 ; 131,20 ; 128,92 ; 128,53 ; 128,43 ; 128,31 ; 127,66 ; 126,94 ; 122,54 ; 121,16 ; 118,86 ; 114,33 ; 110,96 ; 82,98 ; 69,03 ; 68,30 ; 65,85 ; 40,00 ; 29,44 ; 29,39 ; 29,30 ; 29,20 ; 29,06 ; 28,60 ; 25,94 ; 25,90. Anal. calc. pour $\text{C}_{214}\text{H}_{147}\text{N}_5\text{O}_{26}$ (3204,53) : C, 80,21 ; H, 4,62 ; N, 2,19% ; trouvé C, 80,08 ; H, 4,72 ; N, 2,18%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ϵ en $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), CH_2Cl_2) : 430 (3829) ; 701 (347).

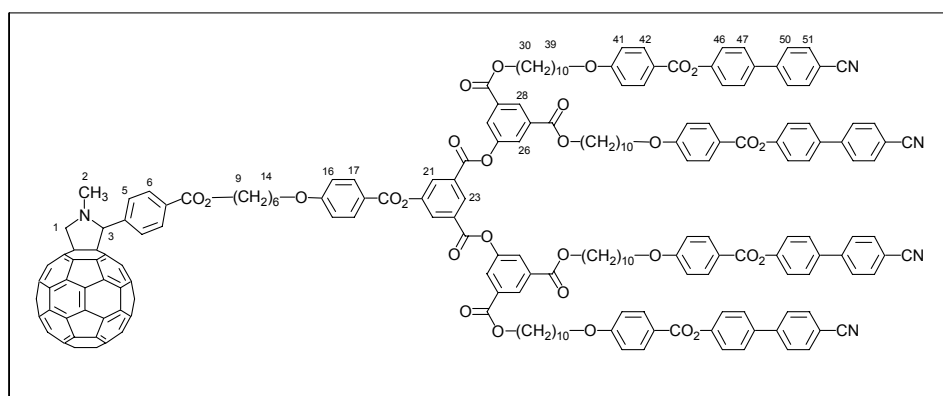


27

102 mg (0,430 mmol) d'acide 4-(6-hydroxyhexyloxy)benzoïque et 1,00 g (0,430 mmol) de **15** sont dissous dans 100 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace puis on ajoute 127 mg (0,430 mmol) de DPTS, 266 mg (1,289 mmol) de DCC et une pointe de spatule de 4-ppy. La solution est agitée à température ambiante pendant 20 h. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10/0,2 à 10/0,7). **27** est précipité dans l'acétone et est obtenu avec un rendement de 90% (983 mg). RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 8,94 (t, 1H, H15) ; 8,64 (t, 2H, H20) ; 8,36 (d, 2H, H13) ; 8,17 (d, 2H, H9) ; 8,14 (d, 8H, H34) ; 8,11 (d, 4H, H18) ; 7,74-7,61 (série de d, 24H, H39, 42 et 43) ; 7,32 (d, 8H, H38) ; 6,97 (d, 10H, H8 et 33) ; 4,37 (t, 8H, H22) ; 4,06 (t, 2H, H6) ; 4,04 (t, 8H, H31) ; 3,67 (t, 2H, H1) ; 1,87-1,76 (m, 18H, H5, 23 et 30) ; 1,65-1,30 (m, 54H, chaînes aliphatiques). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 164,85 ; 164,80 ; 164,42 ; 164,08 ; 163,65 ; 163,04 ; 151,63 ; 151,53 ; 150,49 ; 144,81 ; 136,66 ; 132,63 ; 132,58 ; 132,53 ; 132,31 ; 131,08 ; 129,05 ; 128,42 ; 128,31 ; 127,66 ; 126,98 ; 122,53 ; 121,15 ; 120,30 ; 118,86 ; 114,51 ; 114,32 ; 110,95 ; 68,30 ; 68,24 ; 65,85 ; 62,80 ; 32,58 ; 29,44 ; 29,39 ; 29,30 ; 29,20 ; 29,05 ; 29,01 ; 28,60 ; 25,94 ; 25,91 ; 25,80 ; 25,50. Anal. calc. pour $\text{C}_{157}\text{H}_{154}\text{N}_4\text{O}_{28}$ (2544,95) : C, 74,10 ; H, 6,10 ; N, 2,20% ; trouvé C, 74,07 ; H, 6,22 ; N, 2,20%.

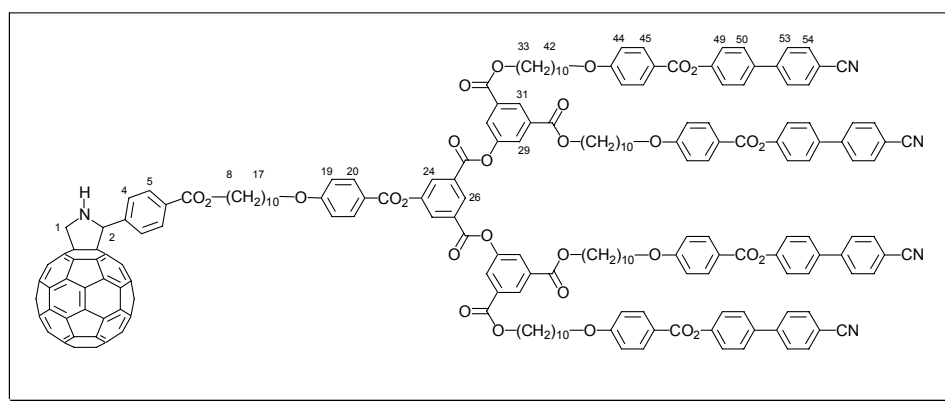
**28**

41 mg (0,275 mmol) de 4-carboxybenzaldéhyde et 700 mg (0,275 mmol) de **27** sont dissous dans 60 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace puis on ajoute 81 mg (0,275 mmol) de DPTS, 170 mg (0,825 mmol) de DCC et une pointe de spatule de 4-ppy. La solution est agitée à température ambiante pendant 48 h. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10/0,2 à 10/0,4). **28** est précipité dans l'acétone et est obtenu avec un rendement de 72% (527 mg). RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 10,10 (s, 1H, H1) ; 8,94 (t, 1H, H21) ; 8,64 (t, 2H, H26) ; 8,36 (d, 2H, H19) ; 8,19 (d, 2H, H4) ; 8,15 (d, 10H, H15 et 40) ; 8,11 (d, 4H, H24) ; 7,94 (d, 2H, H3) ; 7,74-7,61 (série de d, 24H, H45, 48 et 49) ; 7,32 (d, 8H, H44) ; 6,97 (d, 10H, H14 et 39) ; 4,40-4,35 (2 t superposés, 10H, H7 et 28) ; 4,07 (t, 2H, H12) ; 4,04 (t, 8H, H37) ; 1,89-1,76 (m, 20H, H8, 11, 29 et 36) ; 1,58-1,30 (m, 52H, chaînes aliphatiques). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 191,58 ; 165,56 ; 164,83 ; 164,77 ; 164,37 ; 163,92 ; 163,63 ; 163,03 ; 151,61 ; 151,53 ; 150,48 ; 144,79 ; 139,08 ; 136,63 ; 135,30 ; 132,60 ; 132,57 ; 132,52 ; 132,30 ; 131,07 ; 130,09 ; 129,47 ; 129,04 ; 128,29 ; 127,63 ; 126,97 ; 122,51 ; 121,15 ; 120,37 ; 118,84 ; 114,47 ; 114,30 ; 110,94 ; 68,28 ; 68,11 ; 65,83 ; 65,44 ; 30,90 ; 29,42 ; 29,38 ; 29,28 ; 29,18 ; 29,04 ; 28,92 ; 28,59 ; 28,53 ; 25,93 ; 25,90 ; 25,72 ; 25,67. Anal. calc. pour $\text{C}_{165}\text{H}_{158}\text{N}_4\text{O}_{30}$ (2677,07) : C, 74,03 ; H, 5,95 ; N, 2,09% ; trouvé C, 74,18 ; H, 6,13 ; N, 2,08%.

**6**

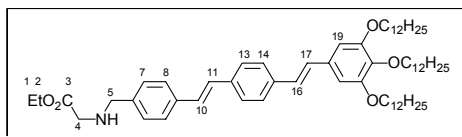
Dans un ballon, on introduit 100 mg (0,139 mmol) de C_{60} et 100 ml de toluène sec. Une fois le fullerène dissous, on ajoute 25 mg (0,278 mmol) de sarcosine et 248 mg (0,093 mmol) de **28**. La solution est chauffée à reflux avec un bain d'huile pendant 20 h. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le brut est purifié par CC, éluant toluène pour éliminer l'excès de C_{60} puis $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10/0,0 à 10/0,4). **6** est précipité dans l'acétone et est obtenu avec un rendement de 53% (168 mg). RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 8,94 (t, 1H, H23) ; 8,64 (t, 2H, H28) ; 8,36 (d, 2H, H21) ; 8,17-8,10 (m, 16H, H6, 17, 26 et 42) ; 7,98-7,90 (br d, 2H, H5) ; 7,74-7,61 (série de d, 24H, H47, 50 et 51) ; 7,32 (d, 8H, H46) ; 6,97 (d, 10H, H16 et

41) ; 5,01-4,99 (s + d superposés, 2H, H1 et 3) ; 4,36 (t, 8H, H30) ; 4,33 (t, 2H, H9) ; 4,28 (d, 1H, H1) ; 4,03 (t, 10H, H14 et 39) ; 2,81 (s, 3H, H2) ; 1,85-1,76 (m, 20H, H10, 13, 31 et 38) ; 1,56-1,26 (m, 52H, chaînes aliphatiques). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 166,34 ; 164,83 ; 164,77 ; 164,37 ; 163,94 ; 163,63 ; 163,02 ; 151,61 ; 151,52 ; 150,48 ; 147,27 ; 147,22 ; 146,41 ; 146,24 ; 146,16 ; 146,13 ; 146,06 ; 145,89 ; 145,75 ; 145,65 ; 145,49 ; 145,43 ; 145,29 ; 145,20 ; 145,16 ; 145,11 ; 144,79 ; 144,64 ; 144,46 ; 144,34 ; 144,26 ; 143,08 ; 142,94 ; 142,64 ; 142,52 ; 142,15 ; 142,09 ; 141,98 ; 141,94 ; 141,88 ; 141,80 ; 141,73 ; 141,63 ; 141,47 ; 140,15 ; 139,82 ; 139,41 ; 136,95 ; 136,63 ; 136,38 ; 135,92 ; 135,57 ; 132,61 ; 132,57 ; 132,31 ; 131,07 ; 130,52 ; 129,05 ; 128,42 ; 128,29 ; 127,64 ; 126,99 ; 122,53 ; 121,14 ; 120,32 ; 118,85 ; 114,49 ; 114,31 ; 110,94 ; 83,05 ; 68,29 ; 68,14 ; 65,84 ; 64,99 ; 39,95 ; 29,44 ; 29,39 ; 29,29 ; 29,20 ; 29,04 ; 28,89 ; 28,60 ; 25,93 ; 25,80 ; 25,67. Anal. calc. pour $\text{C}_{227}\text{H}_{163}\text{N}_5\text{O}_{29}$ (3424,80) : C, 79,61 ; H, 4,80 ; N, 2,04% ; trouvé C, 79,46 ; H, 4,94 ; N, 2,04%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ϵ en $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), CH_2Cl_2) : 431 (3843) ; 701 (357).

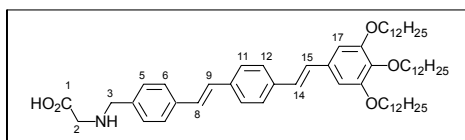


7

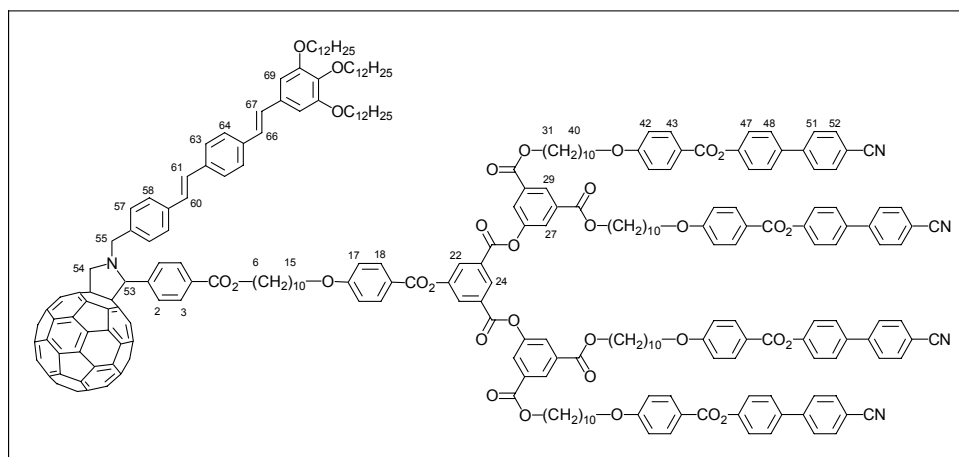
Dans un ballon, on introduit 105 mg (0,146 mmol) de C_{60} et 100 ml de toluène sec. Une fois le fullerène dissous, on ajoute 22 mg (0,293 mmol) de glycine et 200 mg (0,073 mmol) de **17**. La solution est chauffée à reflux avec un bain d'huile pendant 40 h. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le brut est purifié par CC, éluant toluène pour éliminer l'excès de C_{60} puis $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10/0,0 à 10/0,5) et enfin sur une dernière CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10/0,3 à 10/0,5). **7** est précipité dans l'acétone et est obtenu avec un rendement de 47% (119 mg). RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,92 (t, 1H, H26) ; 8,59 (t, 2H, H31) ; 8,36 (d, 2H, H24) ; 8,17-8,07 (m, 16H, H5, 20, 29 et 45) ; 7,91 (d, 2H, H4) ; 7,76-7,62 (série de d, 24H, H50, 53 et 54) ; 7,31 (d, 8H, H49) ; 6,98 (d, 10H, H16 et 41) ; 5,84 (s, 1H, H2) ; 5,09 (d, 1H, H1) ; 4,86 (d, 1H, H1) ; 4,35 (t, 8H, H33) ; 4,27 (t, 2H, H8) ; 4,03 (t, 10H, H17 et 42) ; 3,39 (br s, 1H, NH) ; 1,83-1,70 (m, 20H, H7, 16, 32 et 41) ; 1,45-1,26 (m, 60H, chaînes aliphatiques). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2) : 166,48 ; 165,14 ; 165,08 ; 164,74 ; 164,51 ; 164,13 ; 163,54 ; 156,62 ; 154,67 ; 153,66 ; 152,97 ; 152,13 ; 152,06 ; 151,06 ; 147,48 ; 147,08 ; 146,85 ; 146,57 ; 146,53 ; 146,41 ; 146,36 ; 146,24 ; 146,03 ; 145,80 ; 145,76 ; 145,66 ; 145,59 ; 145,52 ; 145,49 ; 145,04 ; 144,76 ; 144,65 ; 143,46 ; 143,28 ; 143,01 ; 142,92 ; 142,85 ; 142,65 ; 142,53 ; 142,44 ; 142,36 ; 142,29 ; 142,27 ; 142,13 ; 142,06 ; 141,90 ; 140,48 ; 140,21 ; 139,75 ; 137,23 ; 137,05 ; 136,48 ; 136,34 ; 136,24 ; 133,12 ; 133,05 ; 132,83 ; 132,58 ; 131,59 ; 131,05 ; 130,09 ; 129,34 ; 129,21 ; 128,67 ; 128,57 ; 128,49 ; 128,03 ; 127,24 ; 122,95 ; 121,63 ; 120,81 ; 119,20 ; 114,93 ; 114,73 ; 111,41 ; 78,06 ; 77,03 ; 73,18 ; 68,91 ; 68,83 ; 66,26 ; 65,58 ; 62,09 ; 29,86 ; 29,83 ; 29,72 ; 29,64 ; 29,54 ; 29,48 ; 29,42 ; 29,02 ; 26,37 ; 26,34 ; 26,27. Anal. calc. pour $\text{C}_{230}\text{H}_{169}\text{N}_5\text{O}_{29}$ (3480,91) : C, 79,68 ; H, 4,91 ; N, 2,02% ; trouvé C, 79,53 ; H, 5,11 ; N, 2,05%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ϵ en $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), CH_2Cl_2) : 430 (3624) ; 700 (315).

**33**

65 mg (0,464 mmol) de chlorhydrate de glycinate d'éthyle, 200 mg (0,232 mmol) d'aldéhyde **31**, 65 μ l (0,464 mmol) de triéthylamine sont dissous dans 10 ml de THF et 10 ml d'éthanol secs. La solution est agitée à température ambiante sous atmosphère d'argon en présence de tamis moléculaire 3 Å pendant 20 h. Le mélange est ensuite refroidi à 0°C à l'aide d'un bain de glace puis on ajoute 18 mg (0,464 mmol) de NaBH₄. La solution est alors agitée pendant 1 h. La réaction est stoppée par l'ajout de 20 ml d'eau déminéralisée, le brut est extrait avec 3 fois 30ml de CH₂Cl₂. Les phases organiques sont rassemblées et séchées sur MgSO₄. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/AcOEt (10/0,0 à 10/0,5) pour éliminer les sous produits puis CH₂Cl₂/AcOEt (10/3) pour obtenir le produit. **33** est obtenu avec un rendement de 60% (132 mg). RMN ¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 7,50 (d, 2H, H8) ; 7,49 (s, 4 H, H13 et 14) ; 7,37 (d, 2H, H7) ; 7,10 (s, 2H, H vinyl.) ; 7,03 (d, 1H, H vinyl.) ; 6,97 (d, 1H, H vinyl.) ; 6,72 (s, 2H, H19) ; 4,21 (q, 2H, H2) ; 4,03 (t, 4H, 2 CH₂ éther en méta) ; 3,98 (t, 2H, CH₂ éther en para) ; 3,89 (s, 2H, H5) ; 3,45 (s, 2H, H4) ; 1,87-1,70 (m, 6H, 3 CH₂ en β sur les chaînes en C12) ; 1,53-1,20 (m, 57H, H1 et chaînes aliphatiques) ; 0,89 (t, 9H, 3 CH₃). RMN ¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 153,29 ; 138,35 ; 136,80 ; 136,69 ; 136,42 ; 132,49 ; 128,97 ; 128,82 ; 128,30 ; 128,01 ; 127,24 ; 126,82 ; 126,67 ; 105,18 ; 73,54 ; 69,17 ; 61,04 ; 31,93 ; 30,34 ; 29,75 ; 29,70 ; 29,66 ; 29,44 ; 29,38 ; 26,12 ; 22,69 ; 14,19 ; 14,11. Anal. calc. pour C₆₃H₉₉NO₅ (950,48) : C, 79,61 ; H, 10,50 ; N, 1,47% ; trouvé C, 79,52 ; H, 10,35 ; N, 1,37%. *m/z* 950,2 (M)⁺.

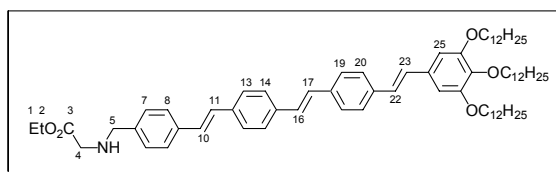
**35**

95 mg (0,100 mmol) de **33** sont dissous dans un mélange de 10 ml de THF et 5 ml d'éthanol. On ajoute 5 ml d'une solution de NaOH 3M et la solution est agitée à température ambiante pendant 1 h. La réaction est neutralisée par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique diluée et le produit précipite. Le mélange est filtré, le solide est lavé à l'eau déminéralisée puis séché à 50°C sous vide. **35** est obtenu avec un rendement de 63% (58 mg). **35** est insoluble dans les solvants classiques ce qui rend impossible sa caractérisation par RMN.

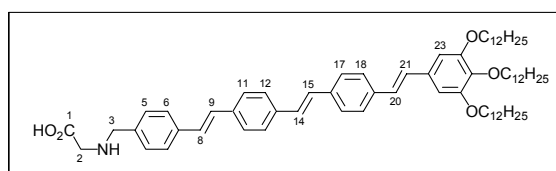


29

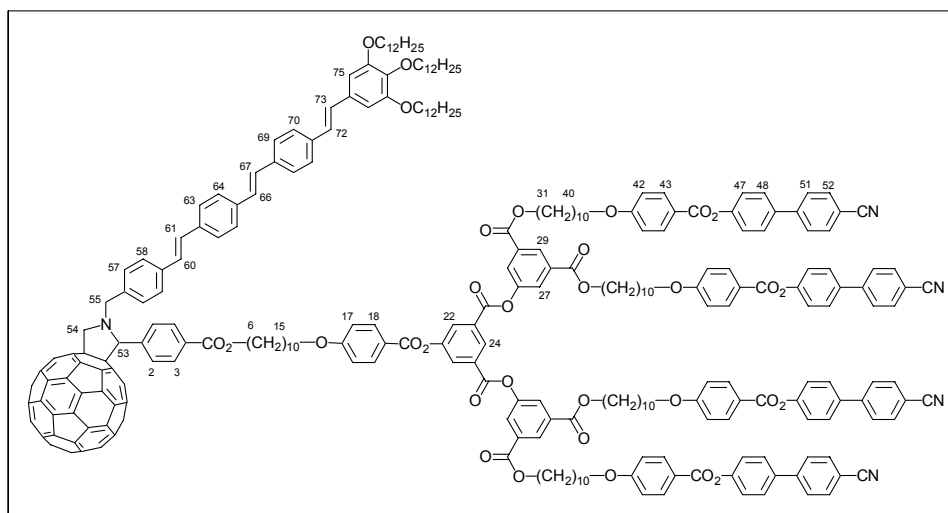
Dans un ballon, on introduit 68 mg (0,094 mmol) de C₆₀ et 70 ml de toluène sec. Une fois le fullerène dissous, on ajoute 58 mg (0,063 mmol) de **35**, 172 mg (0,063 mmol) de **17**. La solution est chauffée à reflux avec un bain d'huile pendant 15 h. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le brut est purifié par CC, éluant toluène pour éliminer l'excès de C₆₀ puis CH₂Cl₂/AcOEt (10/0,0 à 10/0,2) et enfin sur une dernière CC, éluant CH₂Cl₂/AcOEt (10/0,1 à 10/0,3). **29** est précipité dans l'acétone et est obtenu avec un rendement de 46% (124 mg). RMN ¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,93 (t, 1H, H24) ; 8,64 (t, 2H, H29) ; 8,35 (d, 2H, H22) ; 8,18-8,13 (m, 12H, H3, 18 et 43) ; 8,11 (d, 4H, H27) ; 8,05-7,95 (br d, 2H, H2, d₈-toluene, 60°C) ; 7,74-7,61 (m, 28H, H48, 51, 52 et 4H des phényles de l'OPV) ; 7,55-7,49 (m, 4H, H des phényles de l'OPV) ; 7,32 (d, 8H, H47) ; 7,19 (s, 2H, H vinyliques) ; 7,06-6,96 (m, 12H, H17, 42 et 2H vinyliques) ; 6,73 (s, 2H, H69) ; 5,31 (s, 1H, H53) ; 4,96 (d, 1H, H54) ; 4,58 (d, 1H, H55) ; 4,36 (t, 8H, H31) ; 4,32 (t, 2H, H6) ; 4,26 (d, 1H, H54) ; 4,03 (t, 14H, H15, 40 et 2CH₂ éther en méta) ; 3,98 (t, 2H, CH₂ éther en para) ; 3,82 (d, 1H, H55) ; 1,85-1,72 (m, 26H, H7, 14, 32, 39 et CH₂ en β sur les chaînes en C12) ; 1,47-1,27 (m, 114H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 9H, CH₃). RMN ¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 166,36 ; 164,85 ; 164,79 ; 164,41 ; 164,06 ; 163,64 ; 163,04 ; 155,90 ; 153,69 ; 153,29 ; 152,70 ; 152,54 ; 151,63 ; 151,53 ; 150,49 ; 147,25 ; 146,45 ; 146,25 ; 146,16 ; 146,09 ; 145,90 ; 145,76 ; 145,65 ; 145,52 ; 145,49 ; 145,43 ; 145,26 ; 145,22 ; 145,18 ; 145,13 ; 144,81 ; 144,67 ; 144,49 ; 144,36 ; 144,28 ; 143,11 ; 142,95 ; 142,65 ; 142,54 ; 142,24 ; 142,14 ; 142,09 ; 142,03 ; 141,96 ; 141,90 ; 141,81 ; 141,76 ; 141,62 ; 141,51 ; 140,13 ; 139,85 ; 139,45 ; 138,36 ; 137,03 ; 136,90 ; 136,65 ; 136,36 ; 135,99 ; 135,58 ; 132,63 ; 132,58 ; 132,44 ; 132,32 ; 131,08 ; 130,80 ; 129,36 ; 129,06 ; 128,90 ; 128,57 ; 128,43 ; 128,31 ; 127,92 ; 127,66 ; 127,17 ; 127,00 ; 126,86 ; 126,71 ; 122,53 ; 121,16 ; 120,26 ; 118,86 ; 114,52 ; 114,32 ; 110,95 ; 105,17 ; 73,52 ; 69,15 ; 68,59 ; 68,41 ; 68,30 ; 65,85 ; 65,28 ; 53,42 ; 31,92 ; 30,33 ; 29,68 ; 29,65 ; 29,41 ; 29,36 ; 29,31 ; 29,21 ; 29,06 ; 28,61 ; 26,12 ; 25,94 ; 25,92 ; 22,68 ; 14,11. Anal. calc. pour C₂₈₉H₂₅₉N₅O₃₂ (4314,24) : C, 80,46 ; H, 6,05 ; N, 1,62% ; trouvé C, 80,67 ; H, 6,15 ; N, 1,63%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ε en l.mol⁻¹.cm⁻¹), CH₂Cl₂): 271 (288000), 367 (78600), 430 (4150), 701 (330).

**34**

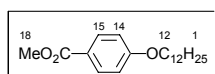
57,8 mg (0,414 mmol) de chlorhydrate de glycinate d'éthyle, 200 mg (0,207 mmol) d'aldéhyde **32**, 57,7 μ l (0,414 mmol) de triéthylamine sont dissous dans 10 ml de THF et 10 ml d'éthanol secs. La solution est agitée à température ambiante sous atmosphère d'argon en présence de tamis moléculaire 3 Å pendant 20 h. Le mélange est ensuite refroidi à 0°C à l'aide d'un bain de glace puis on ajoute 15,6 mg (0,414 mmol) de NaBH₄. La solution est alors agitée pendant 1 h. La réaction est stoppée par l'ajout de 50 ml d'eau déminéralisée, le brut est extrait avec 3 fois 50ml de CH₂Cl₂. Les phases organiques sont rassemblées et séchées sur MgSO₄. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/AcOEt (10/0,0 à 10/0,5) pour éliminer les sous produits puis CH₂Cl₂/AcOEt (10/3) pour obtenir le produit. **34** est obtenu avec un rendement de 56% (121 mg). RMN ¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 7,52-7,48 (m, 10H, H aromatiques) ; 7,37 (br d, 2H, H7) ; 7,13 (s, 2H, H vinyl.) ; 7,11 (s, 2H, H vinyl.) ; 7,04 (d, 1H, H vinyl.) ; 6,97 (d, 1H, H vinyl.) ; 6,73 (s, 2H, H25) ; 4,21 (q, 2H, H2) ; 4,03 (t, 4H, 2 CH₂ éther en méta) ; 3,98 (t, 2H, CH₂ éther en para) ; 3,89 (s, 2H, H5) ; 3,46 (s, 2H, H4) ; 1,87-1,68 (m, 6H, 3 CH₂ en β sur les chaînes en C12) ; 1,53-1,20 (m, 57H, H1 et chaînes aliphatiques) ; 0,89 (t, 9H, 3 CH₃). RMN ¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 153,29 ; 138,35 ; 137,04 ; 136,81 ; 136,55 ; 132,50 ; 129,33 ; 128,83 ; 128,21 ; 127,96 ; 127,24 ; 126,84 ; 126,77 ; 126,71 ; 105,17 ; 73,54 ; 69,17 ; 61,32 ; 53,42 ; 31,93 ; 30,34 ; 29,75 ; 29,66 ; 29,44 ; 29,38 ; 26,13 ; 22,69 ; 14,16 ; 14,12. Anal. calc. pour C₇₁H₁₀₅NO₅ (1052,61) : C, 81,02 ; H, 10,05 ; N, 1,33% ; trouvé C, 80,81 ; H, 10,01 ; N, 1,20%. *m/z* 1053,1 (M)⁺.

**36**

110 mg (0,104 mmol) de **34** sont dissous dans un mélange de 15 ml de THF et 5 ml d'éthanol. On ajoute 5 ml d'une solution de NaOH 3M et la solution est agitée à température ambiante pendant 1 h. La réaction est neutralisée par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique diluée et le produit précipite. Le mélange est dilué avec 250 ml d'eau déminéralisée puis le précipité est filtré sur Büchner, le solide est lavé à l'eau déminéralisée puis séché à 50°C sous vide. **36** est obtenu avec un rendement de 92% (98 mg). **36** est très peu soluble dans les solvants classiques ce qui rend impossible sa caractérisation par RMN.

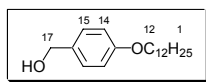
**30**

Dans un ballon, on introduit 127 mg (0,176 mmol) de C₆₀ et 130 ml de toluène sec. Une fois le fullerène dissous, on ajoute 90 mg (0,088 mmol) de **36** et 240 mg (0,088 mmol) de **17**. La solution est chauffée à reflux avec un bain d'huile pendant 20 h. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le brut est purifié par CC, éluant toluène pour éliminer l'excès de C₆₀ puis CH₂Cl₂/éther (10/0,0 à 10/0,15). **30** est précipité dans le méthanol et est obtenu avec un rendement de 31% (120 mg). RMN ¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,93 (t, 1H, H24) ; 8,64 (t, 2H, H30) ; 8,35 (d, 2H, H22) ; 8,18-8,13 (m, 12H, H3, 18 et 43) ; 8,11 (d, 4H, H27) ; 7,95-7,85 (br d, 2H, H2, d₈-toluene, 60°C) ; 7,74-7,62 (m, 30H, H48, 51, 52 et 6H des phényles de l'OPV) ; 7,56-7,50 (m, 6H, H des phényles de l'OPV) ; 7,32 (d, 8H, H47) ; 7,19 (s, 2H, H vinyl.) ; 7,13 (s, 2H, H vinyl.) ; 7,06-6,96 (m, 12H, H17, 42 et 2H vinyl.) ; 6,73 (s, 2H, H75) ; 5,26 (s, 1H, H53) ; 4,89 (d, 1H, H54) ; 4,53 (d, 1H, H55) ; 4,36 (t, 8H, H31) ; 4,31 (t, 2H, H6) ; 4,20 (d, 1H, H54) ; 4,03 (t, 14H, H15, 40 et 2CH₂ éther en méta) ; 3,98 (t, 2H, CH₂ éther en para) ; 3,71 (d, 1H, H55) ; 1,87-1,76 (m, 26H, H7, 14, 32, 39 et CH₂ en β sur les chaînes en C12) ; 1,46-1,27 (m, 114H, chaînes aliphatiques) ; 0,87 (t, 9H, CH₃). RMN ¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 166,38 ; 164,86 ; 164,79 ; 164,41 ; 164,07 ; 163,67 ; 163,04 ; 156,05 ; 153,80 ; 153,31 ; 152,80 ; 152,71 ; 151,65 ; 151,56 ; 150,52 ; 147,30 ; 147,27 ; 146,51 ; 146,26 ; 146,17 ; 146,10 ; 145,92 ; 145,81 ; 145,65 ; 145,46 ; 145,27 ; 145,19 ; 145,13 ; 144,82 ; 144,68 ; 144,38 ; 144,30 ; 143,13 ; 142,96 ; 142,66 ; 142,55 ; 142,27 ; 142,17 ; 142,11 ; 141,98 ; 141,91 ; 141,84 ; 141,76 ; 141,63 ; 141,52 ; 140,15 ; 139,87 ; 139,46 ; 136,96 ; 136,85 ; 136,66 ; 136,44 ; 136,33 ; 136,02 ; 135,60 ; 132,63 ; 132,55 ; 132,33 ; 131,10 ; 130,78 ; 129,28 ; 129,06 ; 128,43 ; 128,31 ; 127,97 ; 127,66 ; 127,23 ; 127,00 ; 126,85 ; 126,70 ; 122,53 ; 121,19 ; 120,29 ; 118,85 ; 114,54 ; 114,35 ; 110,98 ; 105,24 ; 73,54 ; 69,19 ; 68,68 ; 68,42 ; 68,32 ; 65,86 ; 65,27 ; 31,92 ; 30,34 ; 29,70 ; 29,66 ; 29,45 ; 29,40 ; 29,36 ; 29,31 ; 29,21 ; 29,07 ; 28,63 ; 26,13 ; 25,93 ; 22,68 ; 14,11. Anal. calc. pour C₂₉₇H₂₆₅N₅O₃₂ (4416,37) : C, 80,77 ; H, 6,05 ; N, 1,59% ; trouvé C, 80,69 ; H, 6,00 ; N, 1,56%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ε en l.mol⁻¹.cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 272 (322100), 389 (108400), 701 (380).

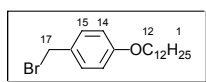
**45**

9,50 g (62,438 mmol) de 4-hydroxybenzoate de méthyle, 21,00 g (151,954 mmol) de K₂CO₃ et une pointe de spatule de 18C6 sont dissous dans 100 ml d'acétone. La solution est agitée 30 min. sous atmosphère d'argon. 30 ml (31,12 g, 124,865 mmol) de 1-bromododécane sont

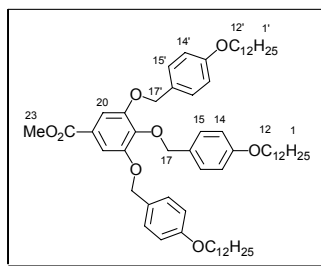
ajoutés. Le mélange est porté à reflux pendant une nuit. La solution est filtrée (afin d'éliminer le K_2CO_3) et le précipité est lavé à l'éther. Le solvant est évaporé, 100 ml d'eau déminéralisée sont ajoutés et le produit est extrait à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. Le produit est recristallisé dans 200 ml d'hexane. **45** est obtenu avec un rendement de 87% (17,41 g) RMN 1H : (δ en ppm, 200 MHz, $CDCl_3$) : 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 10) ; 0,88 (t, 3H, H1).

**46**

2,40 g (63,241 mmol) de $LiAlH_4$ sont dissous dans 100 ml de THF sec sous atmosphère d'argon. La solution est refroidie à $0^\circ C$ avec un bain de glace. Une solution de 20,02 g (62,471 mmol) de **45** dans 100 ml de THF sec est ajoutée goutte à goutte. A la fin de l'addition, la solution est agitée 2 h. à température ambiante. L'excès d'hydrure est détruit par addition d'eau déminéralisée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d' H_2 . La solution est diluée avec 150 ml d'eau déminéralisée et acidifiée avec HCl 2N. Le produit est extrait à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. **46** est obtenu avec un rendement de 94% (17,14 g). RMN 1H : (δ en ppm, 200 MHz, $CDCl_3$) : 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 10) ; 0,88 (t, 3H, H1).

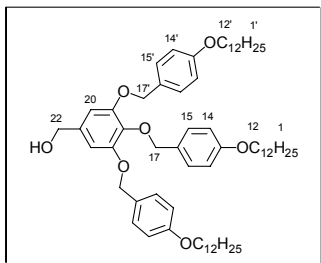
**47**

17,14 g (58,606 mmol) de **46** et 2,80 ml (8,06 g, 29,776 mmol) de PBr_3 sont chauffés 15 h. à reflux dans 300 ml de CH_2Cl_2 sec. Le PBr_3 en excès est détruit avec 100 ml d'eau déminéralisée et 200 ml d'une solution saturée de NaCl. Le produit est extrait au CH_2Cl_2 et la phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. **47** est obtenu avec un rendement de 93% (19,41 g). RMN 1H : (δ en ppm, 200 MHz, $CDCl_3$) : 7,31 (d, 2H, H15) ; 6,85 (d, 2H, H14) ; 4,51 (s, 2H, H17) ; 3,95 (t, 2H, H12) ; 1,82-1,72 (m, 2H, H11) ; 1,49-1,27 (m, 18H, H2 à 10) ; 0,88 (t, 3H, H1).

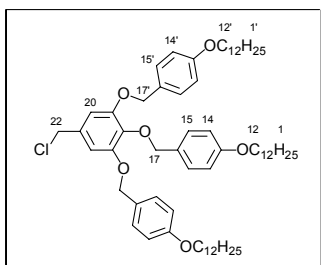
**48**

920 mg (5,000 mmol) de gallate de méthyle, 6,90 g de K_2CO_3 (49,928 mmol) et une pointe de spatule de 18C6 sont dissous dans 70 ml d'acétone. La solution est agitée 30 min. sous atmosphère d'argon. Une solution de 7,10 g (19,980 mmol) de **47** dans 80 ml d'acétone est ajoutée. La solution devient rose vif, le mélange est alors chauffé une nuit à reflux. La solution est filtrée (afin d'éliminer le K_2CO_3) et le précipité est lavé au CH_2Cl_2 . Le solvant est évaporé et 100ml d'eau déminéralisée sont ajoutés et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. Le produit est recristallisé dans 200 ml d'heptane. **48** est obtenu avec un rendement de 95% (4,80 g). RMN

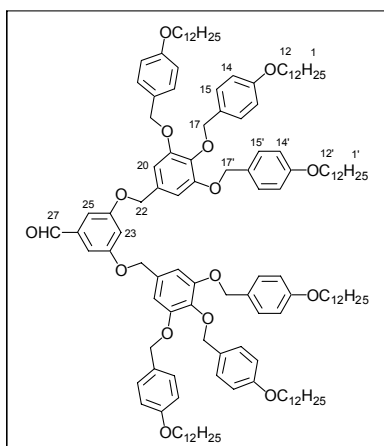
^1H : (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 7,36 (s, 2H, H20) ; 7,35 (d, 4H, H15') ; 7,24 (d, 2H, H15) ; 6,89 (d, 4H, H14') ; 6,75 (d, 2H, H14) ; 5,04 (s, 4H, H17') ; 5,01 (s, 2H, H17) ; 3,97 (t, 4H, H12') ; 3,92 (t, 2H, H12) ; 3,89 (s, 3H, H23) ; 1,83-1,72 (m, 6H, H11, 11') ; 1,48-1,27 (m, 54H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 9H, H1, 1').

**49**

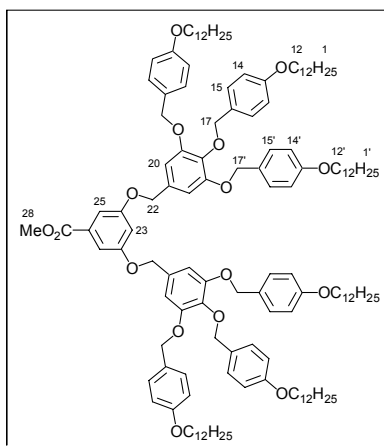
410 mg (10,804 mmol) de LiAlH_4 sont dissous dans 50 ml de THF sec sous atmosphère d'argon. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace. Une solution de 6,17 g (6,124 mmol) de **48** dans 50 ml de THF sec est ajoutée goutte à goutte. A la fin de l'addition, la solution est agitée 2 h. à température ambiante. L'excès d'hydrure est détruit par addition d'eau déminéralisée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d' H_2 . La solution est diluée avec 30 ml d'eau déminéralisée et acidifiée avec HCl 2N. Le produit est extrait au CH_2Cl_2 , la phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le produit est recristallisé dans 100 ml d'un mélange acétone/ CH_2Cl_2 9 : 1. **49** est obtenu avec un rendement de 81% (4,87 g). RMN ^1H : (δ 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, 11') ; 1,50-1,27 (m, 54H, chaînes aliphatiques) ; 0,89 (t, 9H, H1, 1').

**50**

1,47 g (1,501 mmol) de **49** et 670 μl (571 mg, 2,984 mmol) de DTBP sont dissous dans 25 ml de CH_2Cl_2 sec. Une solution de 110 μl (180 mg, 1,512 mmol) de SOCl_2 dans 2 ml de CH_2Cl_2 sec est ajoutée goutte à goutte. La solution est agitée 45 min. à température ambiante, puis lavée deux fois avec du HCl 0,5 N et une fois à l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO_4 et évaporée. **50** est obtenu avec un rendement quantitatif (1,51 g). RMN ^1H : (δ 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, 11') ; 1,50-1,27 (m, 54H, chaînes aliphatiques) ; 0,89 (t, 9H, H1, 1').

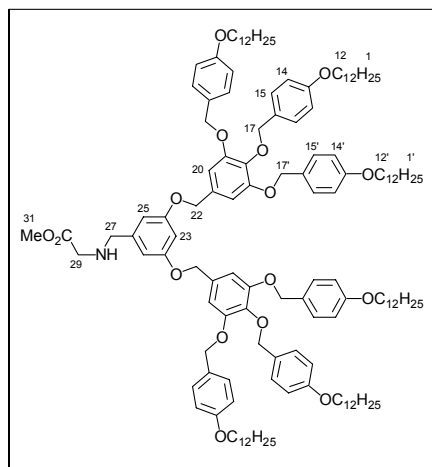
**51**

113 mg (0,817 mmol) de 3,5-dihydroxybenzaldéhyde et 1,12 g de K_2CO_3 (8,104 mmol) sont dissous dans 40 ml de DMF sous atmosphère d'argon. La solution est agitée pendant 45 min. puis 2,00 g (2,004 mmol) de **50** dans 8 ml de THF sec sont ajoutés. Le mélange est chauffé à $70^\circ C$ pendant 1 nuit. 50 ml d'eau déminéralisée sont ajoutés et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. Le produit est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 . **51** est obtenu avec un rendement de 82% (1,38 g). RMN 1H : (δ en ppm, 400 MHz, $CDCl_3$) : 9,90 (s, 1H, H27) ; 7,31 (d, 8H, H15') ; 7,28 (d, 4H, H15) ; 7,09 (d, 2H, H25) ; 6,88 (d, 8H, H14') ; 6,84 (t, 1H, H23) ; 6,76 (d, 4H, H14) ; 6,72 (s, 4H, H20) ; 5,02 (s, 8H, H17') ; 4,97 (s, 4H, H17) ; 4,94 (s, 4H, H22) ; 3,95 (t, 8H, H12') ; 3,92 (t, 4H, H12) ; 1,82-1,74 (m, 12H, H11, 11') ; 1,47-1,27 (m, 108H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 18H, H1, 1'). Anal. calc. pour $C_{135}H_{198}O_{15}$ (2061,04) : C, 78,67 ; H, 9,68% ; trouvé : C, 78,69 ; H, 9,50%.

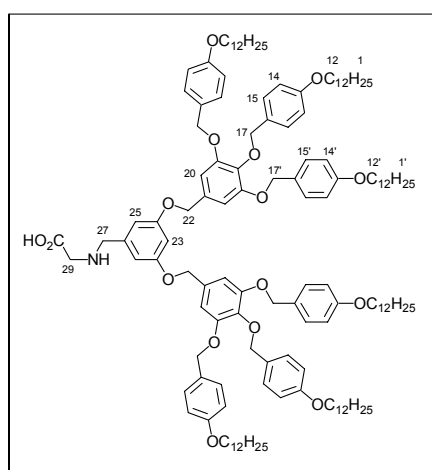
**52**

505 mg (3,003 mmol) de 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle et 4,13 g de K_2CO_3 (29,88 mmol) sont dissous dans 150 ml de DMF sous atmosphère d'argon. La solution est agitée pendant 45 min. et une solution de 7,46 g (7,476 mmol) de **50** dans 30 ml de THF sec est ajoutée. Le mélange est chauffé à $70^\circ C$ pendant 7 h. 100 ml d'eau déminéralisée sont ajoutés et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. Le produit est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 . **52** est obtenu avec un rendement de 77% (4,84 g). RMN 1H : (δ en ppm, 400 MHz, $CDCl_3$) : 7,31 (d, 8H, H15') ; 7,30 (d, 2H, H25) ; 7,28 (d, 4H, H15) ; 6,88 (d, 8H, H14') ; 6,79 (t, 1H, H23) ; 6,76 (d, 4H, H14) ; 6,73 (s, 4H, H20) ; 5,02 (s, 8H, H17') ; 4,96 (s, 4H, H22) ; 4,93 (s, 4H, H17) ; 3,97-

3,91 (m, 15H, H12, 12' et 28) ; 1,82-1,73 (m, 12H, H11, 11') ; 1,45-1,27 (m, 108H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 18H, H1, 1').

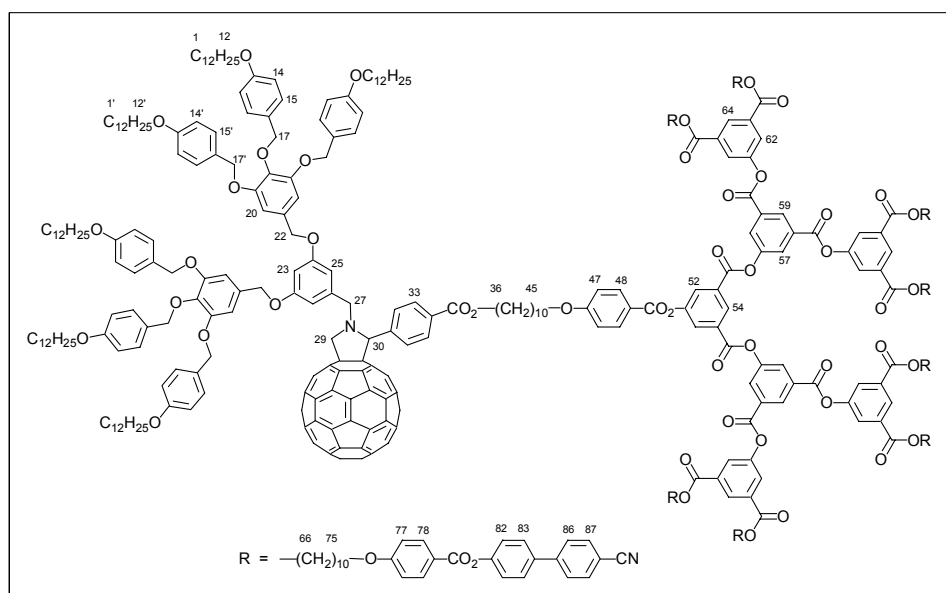
**53**

700 mg (0,340 mmol) de **51** sont dissous dans 10 ml de THF sec. 344 mg (3,400 mmol) de NEt_3 , 426 mg (3,393 mmol) de chlorhydrate de glycinate de méthyle et 2 ml de MeOH sec sont ajoutés. La solution est agitée sous atmosphère d'argon 1 h. à température ambiante. 43 mg (0,480 mmol) de NaBH_3CN sont ajoutés. Le mélange est agité une nuit à température ambiante. 30 ml d'eau déminéralisée sont ajoutés et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le produit est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /éther (10/0,1 à 10/0,5). **53** est obtenu avec un rendement de 70% (510 mg). RMN ^1H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 7,32 (d, 8H, H15') ; 7,28 (d, 4H, H15) ; 6,88 (d, 8H, H14') ; 6,76 (d, 4H, H14) ; 6,74 (s, 4H, H20) ; 6,64 (d, 2H, H25) ; 6,53 (t, 1H, H23) ; 5,02 (s, 8H, H17') ; 4,93 (s, 8H, H17 et 22) ; 3,95 (t, 8H, H12') ; 3,92 (t, 4H, H12) ; 3,82 (s, 2H, H29) ; 3,73 (s, 3H, H31) ; 3,44 (s, 2H, H27) ; 1,82-1,73 (m, 12H, H11, 11') ; 1,47-1,27 (m, 108H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 18H, H1, 1'). Anal. calc. pour $\text{C}_{138}\text{H}_{205}\text{NO}_{16}$ (2134,13) : C, 77,67 ; H, 9,68 ; N, 0,66% ; trouvé : C, 77,68 ; H, 9,52 ; N, 0,65%.

**54**

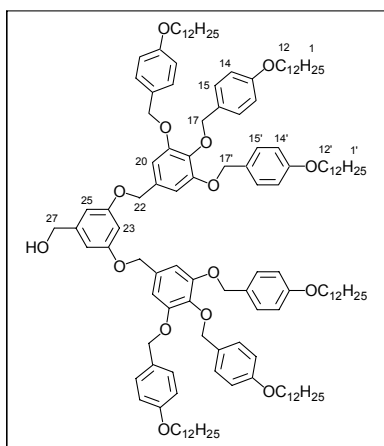
510 mg (0,239 mmol) de **53** sont dissous dans 20 ml de THF. 3 ml de MeOH et 10 ml d'une solution de NaOH 4N sont ajoutés et le mélange est agité 1 h. à température ambiante. 100 ml d'eau déminéralisée sont ajoutés et le mélange est neutralisé par HCl 2N. Le produit est filtré

chauffé 5 h. à reflux. 70 mg (0,033 mmol) de **54** sont rajoutés et le mélange est chauffé une nuit à reflux. Le toluène est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant toluène pour éliminer l'excès de C₆₀, puis CH₂Cl₂/éther (10/0,0 à 10/0,2). **38** est précipité dans le méthanol et est obtenu avec un rendement de 70% (121 mg). RMN ¹H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,93 (t, 1H, H54) ; 8,64 (t, 2H, H59) ; 8,35 (d, 2H, H52) ; 8,17-8,12 (m, 12H, H33, 48 et 73) ; 8,11 (d, 4H, H57) ; 7,99-7,92 (br s, 2H, H32) dans le toluène-d₈, 50°C) ; 7,73 (d, 8H, H81) ; 7,68 (d, 8H, H82) ; 7,63 (d, 8H, H78) ; 7,33-7,26 (m, 20H, H15, 15' et 77) ; 7,00-6,94 (m, 12H, H25, 47 et 72) ; 6,86 (d, 8H, H14') ; 6,80 (s, 4H, H20) ; 6,75 (d, 4H, H14) ; 6,66 (t, 1H, H23) ; 5,27 (s, 1H, H30) ; 5,02 (s, 12H, H17' et 22) ; 4,92 (s, 4H, H17) ; 4,90 (d, 1H, H29) ; 4,47 (d, 1H, H27) ; 4,36 (t, 8H, H61) ; 4,27 (t, 2H, H36) ; 4,17 (d, 1H, H29) ; 4,03 (t, 10H, H45 et 70) ; 3,94 (t, 8H, H12') ; 3,91 (t, 4H, H12) ; 3,63 (d, 1H, H27) ; 1,85-1,72 (m, 32H, H11, 11', 37, 44, 62 et 69) ; 1,45-1,26 (m, 168H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 18H, H1, 1'). Anal. calc. pour C₃₆₅H₃₆₇N₅O₄₃ (5511,92) : C, 79,54 ; H, 6,71 ; N, 1,27% ; trouvé : C, 79,49 ; H, 6,76 ; N, 1,24%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ε en l.mol⁻¹.cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 431 (3726) ; 701 (324).

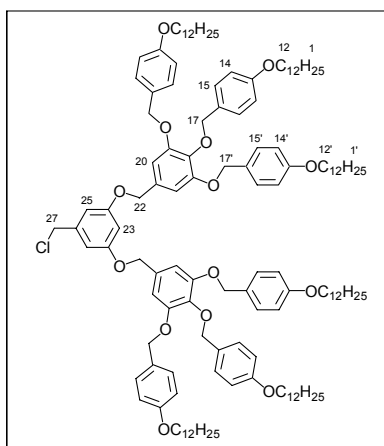


39

102 mg (0,142 mmol) de C₆₀ sont dissous dans 100 ml de toluène sec. Après dissolution totale, 245 mg (0,047 mmol) de **21** et 200 mg (0,094 mmol) de **54** sont ajoutés. Le mélange est chauffé 5 h. à reflux. 100 mg (0,048 mmol) de **54** sont rajoutés et le mélange est chauffé une nuit à reflux. Le toluène est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant toluène pour éliminer l'excès de C₆₀, puis CH₂Cl₂/éther (10/0,0 à 10/0,3). **39** est précipité dans le méthanol et est obtenu avec un rendement de 68% (257 mg). RMN ¹H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,98-8,96 (m, 3H, H54 et 55) ; 8,63 (t, 4H, H64) ; 8,40 (d, 6H, H52 et 57) ; 8,16-8,11 (m, 28H, H33, 48, 62 et 78) ; 7,72 (d, 16H, H86) ; 7,67 (d, 16H, H87) ; 7,62 (d, 16H, H83) ; 7,32-7,25 (m, 28H, H15, 15' et 82) ; 6,96 (d, 20H, H25, 47 et 77) ; 6,86 (d, 8H, H14') ; 6,79 (s, 4H, H20) ; 6,75 (d, 4H, H14) ; 6,66 (t, 1H, H23) ; 5,27 (s, 1H, H30) ; 5,02 (s, 12H, H17' et 22) ; 4,92 (s, 4H, H17) ; 4,90 (d, 1H, H29) ; 4,48 (d, 1H, H27) ; 4,35 (t, 16H, H66) ; 4,27 (t, 2H, H36) ; 4,17 (d, 1H, H29) ; 4,02 (t, 18H, H45 et 75) ; 3,93 (t, 8H, H12') ; 3,91 (t, 4H, H12) ; 3,65 (d, 1H, H27) ; 1,83-1,73 (m, 48H, H11, 11', 37, 44, 67 et 74) ; 1,45-1,26 (m, 216H, chaînes aliphatiques) ; 0,87 (t, 18H, H1, 1'). Anal. calc. pour C₅₁₇H₅₀₇N₉O₇₁ (7982,71) : C, 77,79 ; H, 6,40 ; N, 1,58% ; trouvé : C, 77,75 ; H, 6,62 ; N, 1,55%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ε en l.mol⁻¹.cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 431 (3680) ; 701 (312).

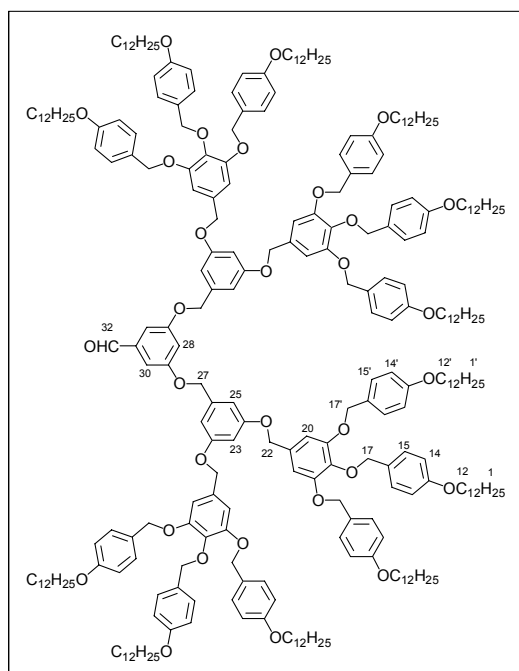
**55**

140 mg (3,689 mmol) de LiAlH_4 sont dissous dans 30 ml de THF sec sous atmosphère d'argon. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace. Une solution de 5,02 g (2,401 mmol) de **52** dans 40 ml de THF sec est ajoutée goutte à goutte. A la fin de l'addition, la solution est agitée 2 h. à température ambiante. L'excès d'hydrure est détruit par addition d'eau déminéralisée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d' H_2 . La solution est diluée avec 50 ml d'eau déminéralisée et acidifiée avec HCl 2N. Le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le produit est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /éther (10/0,2). **55** est obtenu avec un rendement de 76% (3,75 g). RMN ^1H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 7,31 (d, 8H, H15') ; 7,28 (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') ; 4,93 (s, 4H, H22) ; 4,92 (s, 4H, H17) ; 4,63 (s, 2H, H27) ; 3,95 (t, 8H, H12') ; 3,92 (t, 4H, H12) ; 1,82-1,72 (m, 12H, H11, 11') ; 1,47-1,27 (m, 108H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 18H, H1, 1').

**56**

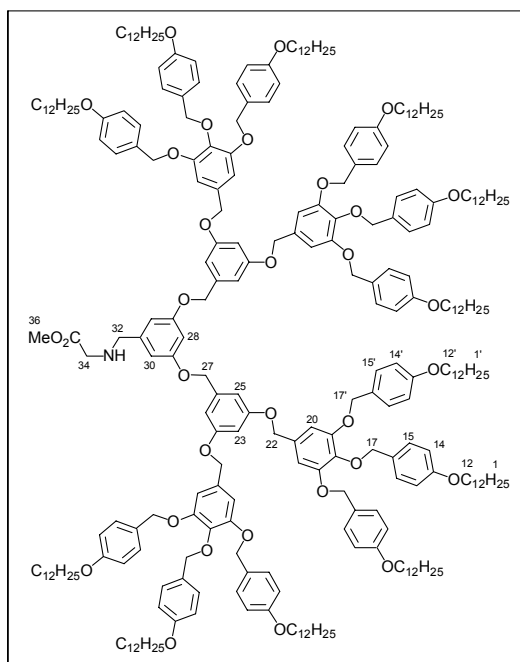
A une solution de 150 μl (250 mg, 2,101 mmol) de SOCl_2 et 750 μl (640 mg, 3,345 mmol) de DTBP dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec, est ajoutée goutte à goutte 3,52 g (1,706 mmol) de **55** dissous dans 50 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est agitée 20 min. à température ambiante. La solution est lavée deux fois avec une solution de HCl 0,5 N et une fois à l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO_4 et évaporée. **56** est obtenu avec un rendement quantitatif (3,54 g). Un échantillon a été purifié par CC (CH_2Cl_2 /heptane 3 : 1) pour faciliter le traitement du spectre RMN ^1H , le reste est utilisé sans autre purification. RMN ^1H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 7,31 (d, 8H, H15') ; 7,28 (d, 4H, H15) ; 6,88 (d, 8H, H14') ; 6,76 (d, 4H, H14) ; 6,72 (s, 4H, H20) ; 6,63 (d, 2H, H25) ; 6,55 (t, 1H, H23) ; 5,02 (s, 8H, H17') ; 4,93 (s, 4H, H22) ; 4,92 (s,

4H, H17) ; 4,51 (s, 2H, H27) ; 3,95 (t, 8H, H12') ; 3,92 (t, 4H, H12) ; 1,82-1,73 (m, 12H, H11, 11') ; 1,45-1,27 (m, 108H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 18H, H1, 1').

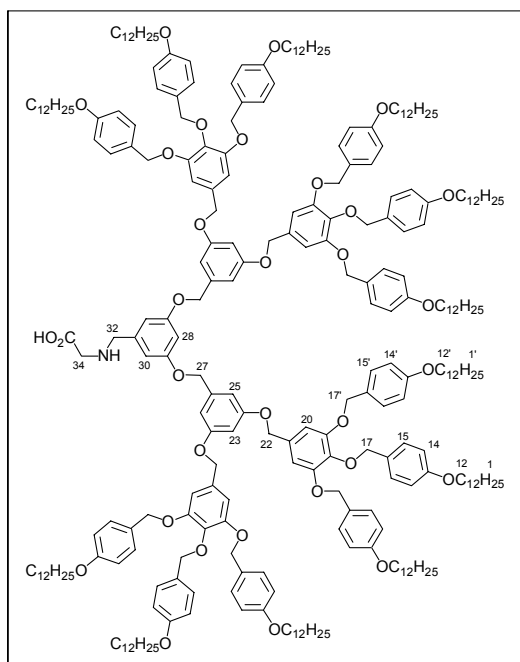


57

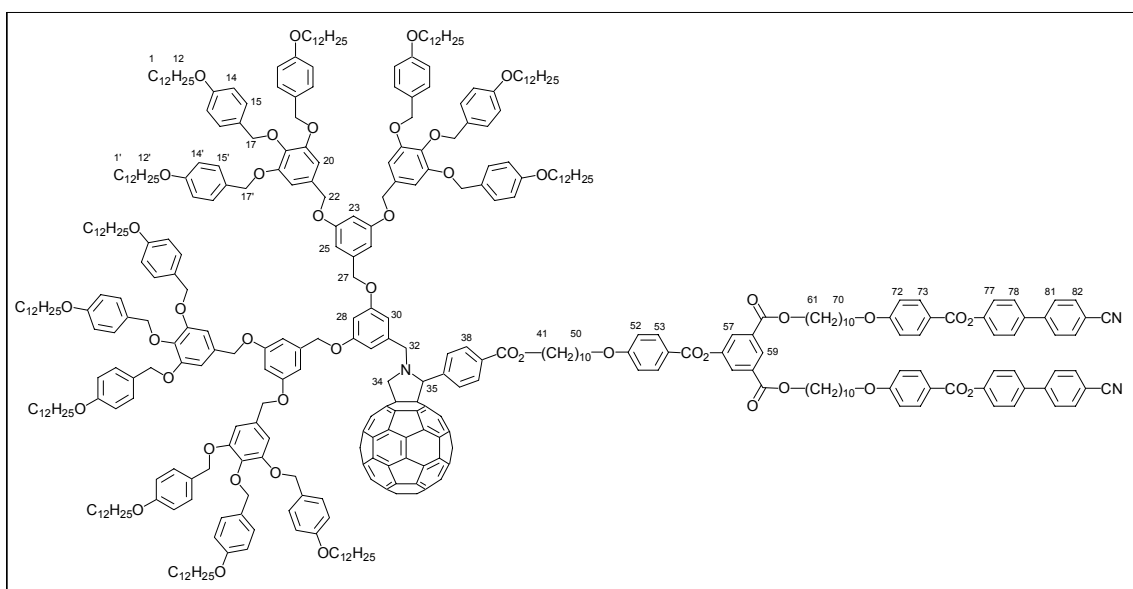
88 mg (0,636 mmol) de 3,5-dihydroxybenzaldéhyde et 880 mg de K_2CO_3 (6,368 mmol) sont dissous dans 75 ml de DMF sous atmosphère d'argon. La solution est agitée 45 min. et une solution de 3,33 g (1,600 mmol) de **56** dans 15 ml de THF sec est ajoutée. Le mélange est chauffé 6 h. à 80°C. 100 ml d'eau déminéralisée sont ajoutés et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. Le produit est purifié par deux CC, la première avec CH_2Cl_2 /éther (10/0,0 à 10/0,1) pour éliminer l'alcool **55** et la deuxième avec CH_2Cl_2 /heptane (10/2,0 à 10/0,0) pour éliminer le chlorure **56**. **57** est obtenu avec un rendement de 49% (1,33 g). RMN 1H : (δ en ppm, 400 MHz, $CDCl_3$) : 9,88 (s, 1H, H32) ; 7,30 (d, 16H, H15') ; 7,27 (d, 8H, H15) ; 7,10 (d, 2H, H30) ; 6,89-6,83 (m, 17H, H14' et 28) ; 6,75 (d, 8H, H14) ; 6,73 (s, 8H, H20) ; 6,68 (d, 4H, H25) ; 6,57 (t, 2H, H23) ; 5,04 (s, 4H, H27) ; 5,00 (s, 16H, H17') ; 4,92 (s, 16H, H17, 22) ; 3,93 (t, 16H, H12') ; 3,91 (t, 8H, H12) ; 1,80-1,73 (m, 24H, H11, 11') ; 1,46-1,27 (m, 216H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 36H, H1, 1'). Anal. calc. pour $C_{277}H_{402}O_{31}$ (4228,20) : C, 78,69 ; H, 9,58 % ; trouvé : C, 78,72 ; H, 9,41%.

**58**

1,21 g (0,286 mmol) de **57** sont dissous dans 15 ml de THF sec. 291 mg (2,874 mmol) de NEt₃, 359 mg (2,859 mmol) de chlorhydrate de glycinate de méthyle et 2 ml de MeOH sec sont ajoutés. La solution est agitée sous atmosphère d'argon 1 h. à température ambiante. 36 mg (0,573 mmol) de NaBH₃CN sont ajoutés. Le mélange est agité une nuit à température ambiante. 30 ml d'eau déminéralisée sont ajoutés et le produit est extrait au CH₂Cl₂. La phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le produit est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/éther (10/0,0 à 10/0,1). **58** est obtenu avec un rendement de 72% (884 mg). RMN ¹H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 7,30 (d, 16H, H15') ; 7,27 (d, 8H, H15) ; 6,86 (d, 16H, H14') ; 6,75 (d, 8H, H14) ; 6,74 (s, 8H, H20) ; 6,69 (d, 4H, H25) ; 6,63 (d, 2H, H30) ; 6,58-6,52 (m, 3H, H23 et 28) ; 5,00 (s, 20H, H17' et 27) ; 4,91 (s, 16H, H17 et 22) ; 3,93 (t, 16H, H12') ; 3,91 (t, 8H, H12) ; 3,77 (s, 2H, H34) ; 3,70 (s, 3H, H36) ; 3,41 (s, 2H, H32) ; 1,80-1,73 (m, 24H, H11, 11') ; 1,44-1,26 (m, 216H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 36H, H1, 1'). Anal. calc. pour C₂₈₀H₄₀₉NO₃₂ (4301,30) : C, 78,19 ; H, 9,58 ; N, 0,33% ; trouvé : C, 78,28 ; H, 9,40 ; N, 0,46%.

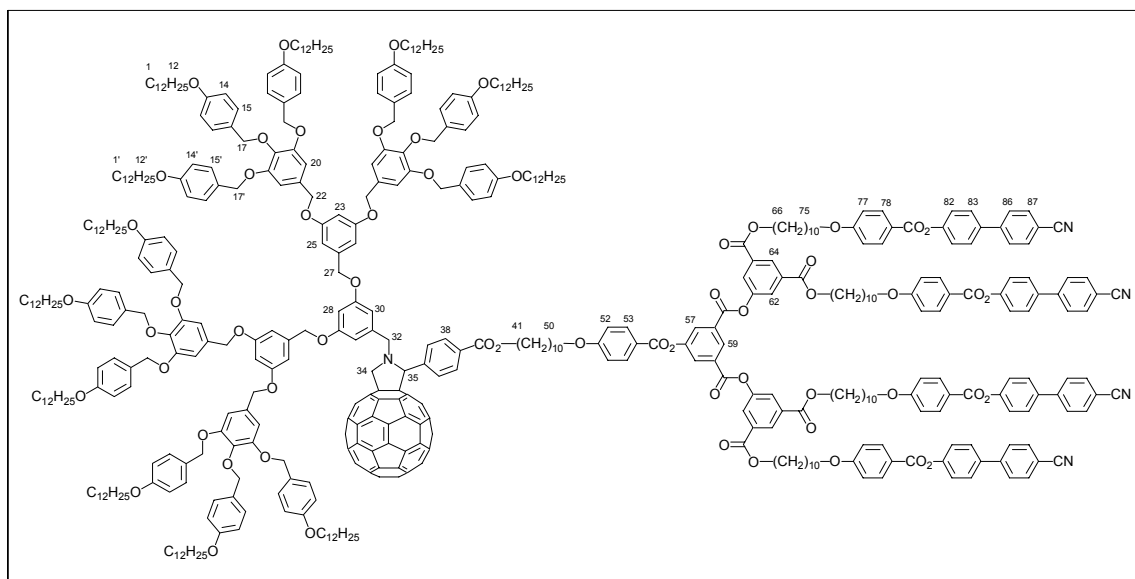
**59**

774 mg (0,180 mmol) de **58** sont dissous dans 30 ml de THF. 3 ml de MeOH et 10 ml d'une solution de NaOH 4N sont ajoutés. Le mélange est agité 45 min. à température ambiante. 100 ml d'eau déminéralisée sont ajoutés et le mélange est neutralisé par HCl 2N. Le produit est filtré et lavé à l'eau déminéralisée. **59** est obtenu avec un rendement de 95% (731 mg). Le spectre RMN ^1H s'avère inexploitable, le produit est caractérisé par analyse élémentaire. Anal. calc. pour $\text{C}_{279}\text{H}_{407}\text{NO}_{32}$ (4287,27) : C, 78,16 ; H, 9,57 ; N, 0,33 % ; trouvé : C, 78,17 ; H, 9,65 ; N, 0,38%.

**40**

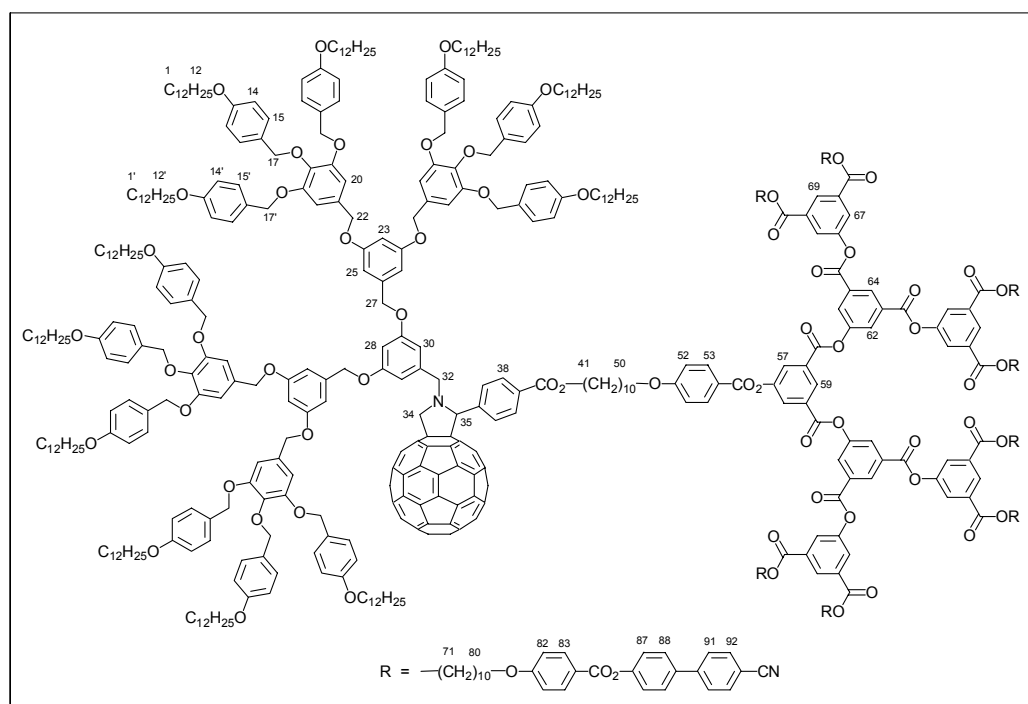
50 mg (0,069 mmol) de C_{60} sont dissous dans 50 ml de toluène sec. Après dissolution totale, 300 mg (0,070 mmol) de **59** et 70 mg (0,047 mmol) **13** sont ajoutés. Le mélange est chauffé une nuit à reflux. Le toluène est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant toluène pour éliminer l'excès de C_{60} , puis CH_2Cl_2 /éther (10/0,0 à 10/0,1). **40** est précipité dans le méthanol et est obtenu avec un rendement de 51% (154 mg). RMN ^1H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 8,60 (t, 1H, H59) ; 8,16-8,12 (m, 8H, H38, 53 et 73) ; 8,05 (d, 2H, H57) ; 7,74-7,65 (série de

d, 8H, H81 et 82) ; 7,63 (d, 4H, H78) ; 7,32 (d, 4H, H77) ; 7,29 (d, 16H, H15') ; 7,25 (d, 8H, H15) ; 6,98 (d, 6H, H52 et 72) ; 6,92 (br. d, 2H, H30) ; 6,85 (d, 16H, H14') ; 6,77-6,73 (m, 13H, H14, 25 et 28) ; 6,71 (s, 8H, H20) ; 6,57 (br. t, 2H, H23) ; 5,23 (s, 1H, H35) ; 5,12 (s, 4H, H27) ; 4,96 (s, 16H, H17') ; 4,90 (s, 16H, H17 et 22) ; 4,83 (d, 1H, H34) ; 4,40 (d, 1H, H32) ; 4,35 (t, 4H, H61) ; 4,24 (t, 2H, H41) ; 4,09 (d, 1H, H34) ; 4,04 (t, 4H, H70) ; 4,00 (t, 2H, H50) ; 3,92 (t, 16H, H12') ; 3,91 (t, 8H, H12) ; 3,60 (d, 1H, H32) ; 1,85-1,73 (m, 36H, H11, 11', 42, 49, 62 et 69) ; 1,44-1,26 (m, 252H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 36H, H1, 1'). Anal. calc. pour $C_{431}H_{501}N_3O_{45}$ (6443,69) : C, 80,34 ; H, 7,84 ; N, 0,65% ; trouvé : C, 80,41 ; H, 7,94 ; N, 0,68%. UV-Vis. (λ_{\max} en nm (ϵ en $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), CH_2Cl_2) : 431 (4065) ; 702 (391).



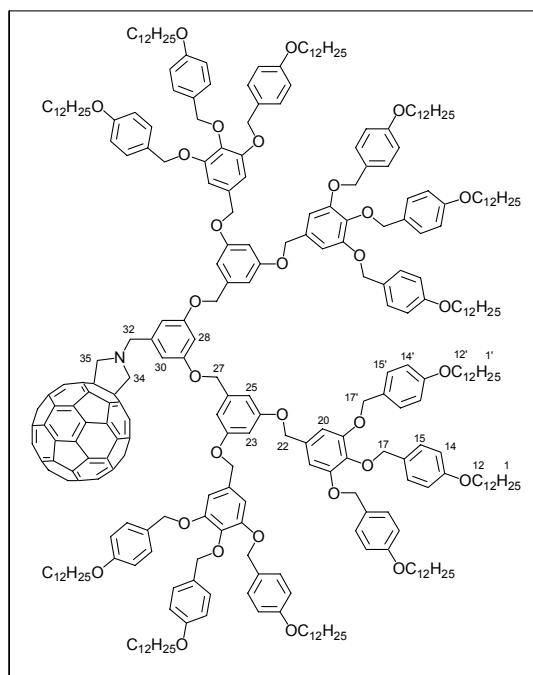
41

50 mg (0,069 mmol) de C_{60} sont dissous dans 50 ml de toluène sec. Après dissolution totale, 64 mg (0,023 mmol) de **17** et 200 mg (0,047 mmol) de **59** sont ajoutés. Le mélange est chauffé 6 h. à reflux. 100 mg (0,023 mmol) de **59** sont rajoutés et le mélange est chauffé une nuit à reflux. Le toluène est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant toluène pour éliminer l'excès de C_{60} , puis CH_2Cl_2 /éther (10/0,0 à 10/0,15). **41** est précipité dans le méthanol et est obtenu avec un rendement de 32% (57 mg). RMN 1H : (δ en ppm, 400 MHz, $CDCl_3$) : 8,93 (t, 1H, H59) ; 8,63 (t, 2H, H64) ; 8,35 (d, 2H, H57) ; 8,16-8,12 (m, 12H, H38, 53 et 78) ; 8,11 (d, 4H, H62) ; 7,73 (d, 8H, H86) ; 7,67 (d, 8H, H87) ; 7,62 (d, 8H, H83) ; 7,33-7,24 (m, 32H, H15, 15' et 82) ; 6,97 (d, 10H, H77 et 52) ; 6,91 (br. d, 2H, H30) ; 6,85 (d, 16H, H14') ; 6,76-6,70 (m, 20H, H14, 20, 25) ; 6,57 (br. t, 3H, H23 et 28) ; 5,25 (s, 1H, H35) ; 5,11 (s, 4H, H27) ; 4,96 (s, 16H, H17') ; 4,89 (s, 16H, H17 et 22) ; 4,84 (d, 1H, H34a) ; 4,42 (d, 1H, H32a) ; 4,36 (t, 8H, H66) ; 4,23 (t, 2H, H41) ; 4,11 (d, 1H, H34b) ; 4,03 (t, 8H, H75) ; 4,00 (t, 2H, H50) ; 3,92 (t, 16H, H12') ; 3,90 (t, 8H, H12) ; 3,57 (d, 1H, H32b) ; 1,85-1,72 (m, 44H, H11, 11', 42, 49, 67 et 74) ; 1,44-1,26 (m, 276H, chaînes aliphatiques) ; 0,87 (t, 36H, H1, 1'). Anal. calc. pour $C_{507}H_{571}N_5O_{59}$ (7679,09) : C, 79,30 ; H, 7,49 ; N, 0,91% ; trouvé : C, 79,13 ; H, 7,63 ; N, 0,88%. UV-Vis. (λ_{\max} en nm (ϵ en $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), CH_2Cl_2) : 431 (3709) ; 702 (326).

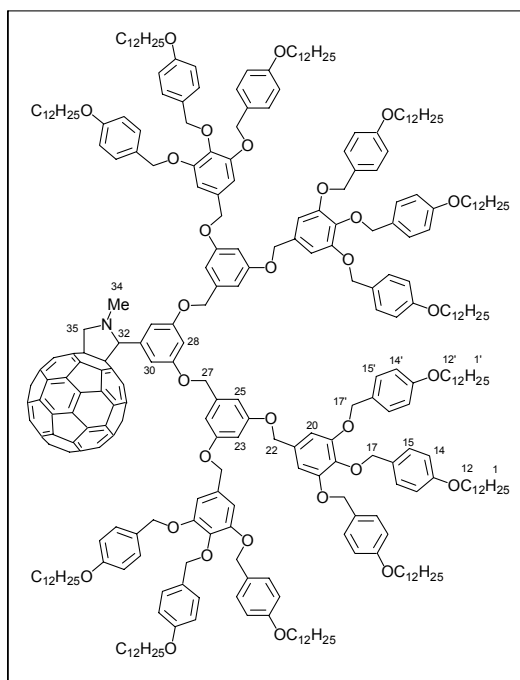


42

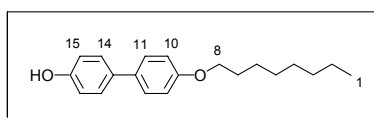
50 mg (0,069 mmol) de C_{60} sont dissous dans 50 ml de toluène sec. Après dissolution totale, 121 mg (0,023 mmol) de **21** et 200 mg (0,047 mmol) de **59** sont ajoutés. Le mélange est chauffé 6h à reflux. 100 mg (0,023 mmol) de **59** sont rajoutés et le mélange est chauffé une nuit à reflux. Le toluène est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant toluène pour éliminer l'excès de C_{60} , puis $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éther}$ (10/0,0 à 10/0,3). **42** est précipité dans le méthanol et est obtenu avec un rendement de 50% (119 mg). RMN ^1H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 8,97-8,96 (m, 3H, H59 et 64) ; 8,62 (t, 4H, H69) ; 8,40 (d, 6H, H57 et 62) ; 8,16-8,11 (m, 28H, H38, 53, 67 et 83) ; 7,72 (d, 16H, H91) ; 7,66 (d, 16H, H92) ; 7,61 (d, 16H, H88) ; 7,31-7,24 (m, 40H, H15, 15' et 87) ; 6,95 (d, 18H, H52 et 82) ; 6,91 (br. d, 2H, H30) ; 6,85 (d, 16H, H14') ; 6,76-6,70 (m, 20H, H14, 20 et 25) ; 6,58-6,55 (m, 3H, H23 et 28) ; 5,24 (s, 1H, H35) ; 5,11 (s, 4H, H27) ; 4,96 (s, 16H, H17') ; 4,89 (s, 16H, H17 et 22) ; 4,81 (d, 1H, H34a) ; 4,41 (d, 1H, H32a) ; 4,35 (t, 16H, H71) ; 4,23 (t, 2H, H41) ; 4,10 (d, 1H, H34b) ; 4,02 (t, 18H, H50 et 80) ; 3,92 (t, 16H, H12') ; 3,90 (t, 8H, H12) ; 3,62 (d, 1H, H32b) ; 1,83-1,72 (m, 60H, H11, 11', 42, 49, 72 et 79) ; 1,44-1,25 (m, 324H, chaînes aliphatiques) ; 0,87 (t, 36H, H1, 1'). Anal. calc. pour $\text{C}_{659}\text{H}_{711}\text{N}_9\text{O}_{87}$ (10149,87) : C, 77,98 ; H, 7,06 ; N, 1,24% ; trouvé : C, 78,02 ; H, 7,24 ; N, 1,19%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ϵ en $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), CH_2Cl_2) : 431 (3736) ; 702 (336).

**43**

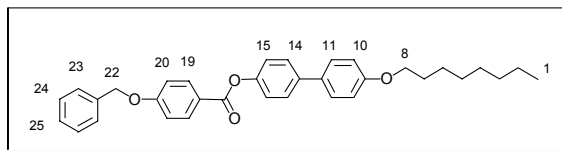
84 mg (0,117 mmol) de C_{60} sont dissous dans 90 ml de toluène sec. Après dissolution totale, 250 mg (0,058 mmol) de **59** et 18 mg (0,599 mmol) de paraformaldéhyde sont ajoutés. Le mélange est chauffé une nuit à reflux. Le toluène est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant toluène pour éliminer l'excès de C_{60} , puis CH_2Cl_2 . **43** est précipité dans le méthanol et est obtenu avec un rendement de 36% (103 mg). RMN 1H : (δ en ppm, 400 MHz, $CDCl_3$) : 7,30 (d, 16H, H15') ; 7,26 (d, 4H, H15) ; 6,96 (br d, 2H, H30) ; 6,86 (d, 16H, H14') ; 6,76-6,72 (m, 12H, H14 et 25) ; 6,72 (s, 8H, H20) ; 6,68 (br t, 1H, H28) ; 6,54 (br t, 2H, H23) ; 5,10 (s, 4H, H27) ; 4,99 (s, 16H, H17') ; 4,91 (s, 8H, H17) ; 4,90 (s, 8H, H22) ; 4,34 (s, 4H, H34 et 35) ; 4,19 (s, 2H, H32) ; 3,93 (t, 16H, H12') ; 3,91 (t, 8H, H12) ; 1,80-1,73 (m, 24H, H11, 11') ; 1,46-1,26 (m, 216H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 36H, H1, 1'). Anal. calc. pour $C_{339}H_{407}NO_{30}$ (4975,93) : C, 81,83 ; H, 8,24 ; N, 0,28% ; trouvé : C, 82,00 ; H, 8,33 ; N, 0,32%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ϵ en $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), CH_2Cl_2) : 431 (4064) ; 703 (352).

**44**

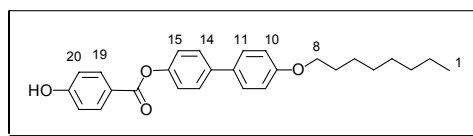
77 mg (0,107 mmol) de C_{60} sont dissous dans 100 ml de toluène sec. Après dissolution totale, 300 mg (0,071 mmol) de **57** et 63 mg (0,707 mmol) de sarcosine sont ajoutés. Le mélange est chauffé une nuit à reflux. Le toluène est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant toluène pour éliminer l'excès de C_{60} , puis CH_2Cl_2 . **44** est précipité dans le méthanol et est obtenu avec un rendement de 70% (248 mg). RMN 1H : (δ en ppm, 400 MHz, $CDCl_3$) : 7,31-7,25 (m, 24H, H15 et 15') ; 6,89-6,85 (m, 17H, H14' et 28) ; 6,75 (d, 8H, H14) ; 6,70 (s, 8H, H20) ; 6,68-6,60 (br signal, 4H, H25) ; 6,52-6,47 (br signal, 2H, H23) ; 5,20-4,80 (m, 38H, H17, 17', 22, 27, 32 et 35) ; 4,18 (br d, 1H, H35) ; 3,97-3,89 (m, 24H, H12 et 12') ; 2,82 (br s, 3H, H34) ; 1,79-1,75 (m, 24H, H11, 11') ; 1,45-1,27 (m, 216H, chaînes aliphatiques) ; 0,88 (t, 36H, H1, 1'). Anal. calc. pour $C_{339}H_{407}NO_{30}$ (4975,93) : C, 81,83 ; H, 8,24 ; N, 0,28% ; trouvé : C, 81,74 ; H, 8,26 ; N, 0,40%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ϵ en $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), CH_2Cl_2) : 431 (4198) ; 705 (321).

**66**

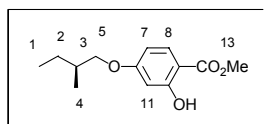
25,00 g (134,257 mmol) de 4,4'-dihydroxybiphényle et 25,93 g (134,269 mmol) de 1-bromooctane sont mis en solution dans 500 ml d'éthanol. 16,67 g (297,095 mmol) de KOH dans 63 ml d'eau déminéralisée sont ajoutés. Le mélange est porté à reflux pendant la nuit. Le précipité qui s'est formé est filtré à chaud et le filtrat refroidi à $0^\circ C$ avec un bain de glace puis acidifié à pH 1. Le solide est filtré et recristallisé dans de l'éthanol. **66** est obtenu avec un rendement de 43 % (17,13 g). RMN 1H (δ en ppm, 200 MHz, $CDCl_3$) : 7,46 (d, 2H, H11) ; 7,42 (d, 2H, H14) ; 6,95 (d, 2H, H10) ; 6,88 (d, 2H, H15) ; 3,99 (t, 2H, H8) ; 1,78 (q, 2H, H7) ; 1,51-1,30 (m, 10H, H2 à 6) ; 0,88 (t, 3H, H1).

**67**

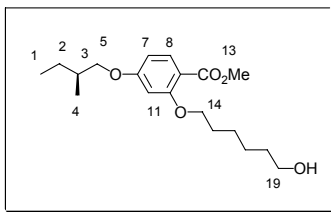
6,54 g (21,915 mmol) de **66** et 5,00 g (21,907 mmol) d'acide 4-benzyloxybenzoïque sont dissous dans 500 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis 13,56 g (65,720 mmol) de DCC, 6,45 g (21,911 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante pendant la nuit. Le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /heptane (10/1). **67** est obtenu avec un rendement de 74% (8,21 g). RMN ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 8,18 (d, 2H, H19) ; 7,59 (d, 2H, H11) ; 7,52 (d, 2H, H14) ; 7,45 (m, 5H, Bn) ; 7,23 (d, 2H, H15) ; 7,08 (d, 2H, H20) ; 6,98 (d, 2H, H10) ; 5,17 (s, 2H, H22) ; 4,01 (t, 2H, H8) ; 1,88-1,75 (m, 2H, H7) ; 1,56-1,26 (m, 10H, H2 à 6) ; 0,90 (t, 3H, H1).

**68**

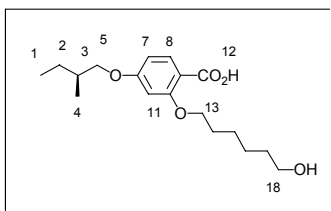
10,39 g (20,427 mmol) de **67** sont dissous dans 900 ml de CH_2Cl_2 et 45 ml d'éthanol. 1,5 g de Pd/C 10 % sont ajoutés et le mélange est agité sous une pression de 4 bar d'hydrogène pendant 4 h. Le Pd/C est filtré sur célite. Le solvant est évaporé, **68** est ainsi obtenu avec un rendement de 78% (6,90 g). RMN ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 8,15 (d, 2H, H19) ; 7,59 (d, 2H, H11) ; 7,51 (d, 2H, H14) ; 7,23 (d, 2H, H15) ; 6,96 (2 d, 4H, H10 et 20) ; 5,38 (br s, 1H, OH) ; 4,00 (t, 2H, H8) ; 1,88-1,74 (m, 2H, H7) ; 1,59-1,25 (m, 10H, H2 à 6) ; 0,90 (t, 3H, H1).

**69**

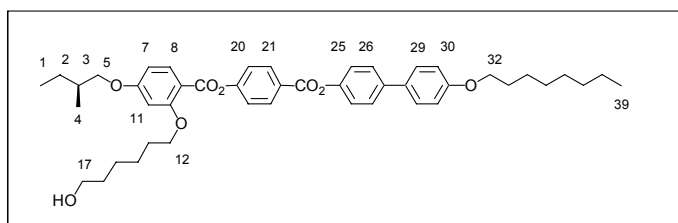
Un mélange de 1,37 g (9,070 mmol) de (S)-(+)-1-bromo-2-méthylbutane, 1,00 g (5,947 mmol) de 2,4-dihydroxybenzoate de méthyle, 4,35 g (31,476 mmol) de K_2CO_3 et une pointe de spatule de 18C6 dans 25 ml de butanone est agité à reflux pendant 7 h. Le mélange est refroidi à température ambiante. 50 ml d'une solution aqueuse saturée en NaCl sont ajoutés, le mélange réactionnel est extrait avec trois fois 30 ml d'éther, les phases organiques sont lavées avec une solution aqueuse de NaOH 5 % (40ml) et deux fois avec 30 ml d'eau déminéralisée et séché avec MgSO_4 . Le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /heptane (10/2,5). **69** est obtenu avec un rendement de 78% (1,11 g). RMN ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 10,98 (s, 1H, OH) ; 7,75 (d, 1H, H8) ; 6,49-6,43 (m, 2H, H7 et 11) ; 3,93 (s, 3H, H13) ; 3,90-3,73 (m, 2H, H5) ; 1,94-1,50 (m, 2H, H3 et 2) ; 1,39-1,18 (m, 1H, H2) ; 1,03 (d, 3H, H4) ; 0,97 (t, 3H, H1).

**70**

4,70 g (19,725 mmol) de **69** sont ajoutés à un mélange de 5,36 g (29,602 mmol) de 6-bromohexanol, 12,64 g (91,462 mmol) de K_2CO_3 et une pointe de spatule de KI dans 40 ml de DMF. Le mélange est agité à 120°C pendant la nuit. Le mélange est versé dans un mélange eau/glace (300 ml) et le produit est extrait avec trois fois 250 ml d'éther. Les phases organiques réunies sont lavées avec 200 ml d'une solution aqueuse de NaOH 1N et deux fois avec 200 ml d'eau déminéralisée, séchées avec $MgSO_4$. Le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /éther (10/0,2 à 10/1,5). **70** est obtenu avec un rendement de 59% (3,96 g). RMN 1H (δ en ppm, 200 MHz, $CDCl_3$) : 7,83 (d, 1H, H8) ; 6,50-6,45 (m, 2H, (7 et 11)) ; 4,02 (t, 2H, H14) ; 3,84 (s, 3H, H13) ; 3,81-3,72 (m, 2H, H5) ; 3,67 (t, 2H, H19) ; 1,90-1,83 (m, 3H, H3 et 15) ; 1,69-1,20 (m, 8H, H2, 16-18) ; 1,02 (d, 3H, H4) ; 0,95 (t, 3H, H1).

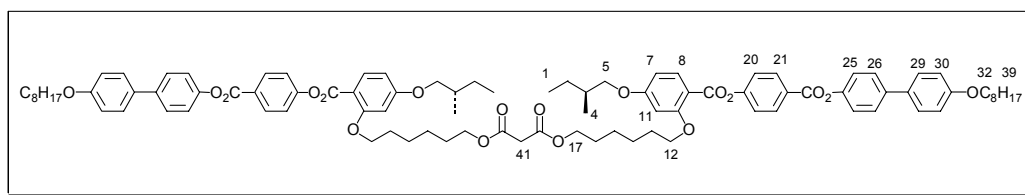
**71**

A une solution de 1,60 g (4,728 mmol) de **70** dans 30 ml d'éthanol, est ajoutée une solution de 3 g (75,000 mmol) de NaOH dans 7 ml d'eau déminéralisée. Le tout est mis à reflux pendant 2 h. Le mélange est refroidi, 150 ml d'eau déminéralisée sont ajoutés, et on acidifie à pH 2 avec HCl concentré, il se forme un précipité blanc, celui-ci est filtré et recristallisé dans du toluène pour fournir **71** avec un rendement de 84% (1,29 g). RMN 1H (δ en ppm, 200 MHz, $CDCl_3$) : 8,12 (d, 1H, H8) ; 6,63 (dd, 1H, H7) ; 6,52 (d, 1H, H11) ; 4,22 (t, 2H, H13) ; 3,92-3,75 (m, 2H, H5) ; 3,68 (t, 2H, H18) ; 1,97-1,83 (m, 3H, H3, 14) ; 1,65-1,47 (m, 8H, H2, 15-17) ; 1,03 (d, 3H, H4) ; 0,96 (t, 3H, H1).

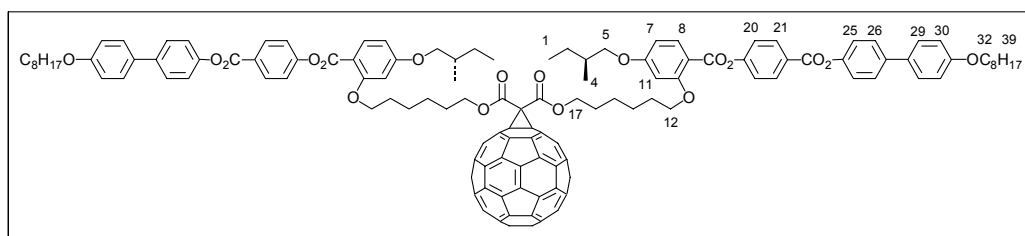
**72**

2,80 g (6,690 mmol) de **68** et 2,08 g (6,412 mmol) de **71** sont dissous dans 400 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis 4,15 g (20,113 mmol) de DCC, 1,97 g (6,692 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante pendant la nuit. Le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /AcOEt (10/0,3). **72** est obtenu avec un rendement de 96% (4,46 g). RMN 1H (δ en ppm, 400 MHz, $CDCl_3$) : 8,29 (d, 2H, H21) ; 8,06 (d, 1H, H8) ; 7,60 (d, 2H, H26) ; 7,52 (d, 2H, H29) ; 7,36 (d, 2H, H20) ; 7,28 (d, 2H, H25) ; 6,98 (d, 2H, H30) ; 6,55 (dd, 1H, H7) ; 6,52 (d, 1H, H11) ; 4,07 (t, 2H, H12) ; 4,01 (t, 2H, H32) ; 3,92-3,80 (m, 2H,

H5) ; 3,62 (t, 2H, H17) ; 1,93-1,78 (m, 5H, H3, 13, 33) ; 1,63-1,21 (m, 19H, CH₂ aliphatiques) ; 1,05 (d, 3H, H4) ; 0,98 (t, 3H, H1) ; 0,90 (t, 3H, H39).

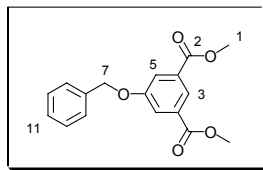
**73**

502 mg (0,693 mmol) de **72** sont dissous dans 50 ml de CH₂Cl₂ sec sous atmosphère d'argon, 32,5 µl (0,335 mmol) de chlorure de malonyle et 132 µl (0,948 mmol) de triéthylamine sont ajoutés successivement. Le mélange est agité à température ambiante pendant la nuit. Le produit est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/AcOEt (10/0,2), puis il est précipité dans du méthanol. **73** est obtenu avec un rendement de 63% (334 mg). RMN ¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,27 (d, 4H, H21) ; 8,05 (d, 2H, H8) ; 7,59 (d, 4H, H26) ; 7,51 (d, 4H, H29) ; 7,35 (d, 4H, H20) ; 7,30 (d, 4H, H25) ; 6,97 (d, 4H, H30) ; 6,55 (dd, 2H, H7) ; 6,51 (d, 2H, H11) ; 4,10 (t, 4H, H17) ; 4,04 (t, 4H, H12) ; 4,00 (t, 4H, H32) ; 3,91-3,79 (m, 4H, H5) ; 3,34 (s, 2H, H41) ; 1,92-1,77 (m, 10H, H3, 13 et 33) ; 1,66-1,24 (m, 36H, CH₂ aliphatiques) ; 1,04 (d, 6H, H4) ; 0,97 (t, 6H, H1) ; 0,90 (t, 6H, H39). RMN ¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 166,66 ; 164,94 ; 164,65 ; 163,17 ; 161,83 ; 158,77 ; 155,56 ; 149,80 ; 138,73 ; 134,57 ; 132,70 ; 131,75 ; 128,10 ; 127,72 ; 126,60 ; 122,23 ; 121,89 ; 114,79 ; 110,40 ; 105,49 ; 100,09 ; 73,13 ; 68,61 ; 68,09 ; 65,43 ; 41,55 ; 34,66 ; 31,82 ; 29,37 ; 29,29 ; 29,25 ; 28,98 ; 28,34 ; 26,06 ; 25,60 ; 25,48 ; 22,66 ; 16,50 ; 14,11 ; 11,32. Anal. calc. pour C₉₃H₁₁₂O₁₈ (1517,90) : C, 73,59 ; H, 7,44% ; trouvé : C, 73,43 ; H, 7,46%. *m/z* 1540,8 (M+Na)⁺.

**60**

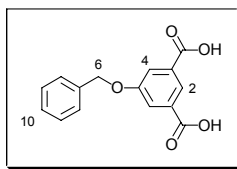
108 mg (0,150 mmol) de C₆₀ sont mis en solution dans 200 ml de toluène sec à l'abri de la lumière. 150 mg (0,104 mmol) de **73**, 26 mg (0,104 mmol) de I₂ et 30 µl (0,201 mmol) de DBU sont ajoutés successivement. Le mélange est agité à température ambiante à l'abri de la lumière pendant la nuit. Le toluène est évaporé et le produit purifié par CC, toluène pour éliminer l'excès de C₆₀ puis toluène/AcOEt (10/0,1). Le produit est précipité dans le méthanol, **60** est obtenu avec un rendement de 64 % (142 mg). RMN ¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,23 (d, 4H, H21) ; 7,98 (d, 2H, H8) ; 7,58 (d, 4H, H26) ; 7,51 (d, 4H, H29) ; 7,33 (d, 4H, H20) ; 7,24 (d, 4H, H25) ; 6,95 (d, 4H, H30) ; 6,53 (dd, 2H, H7) ; 6,49 (d, 2H, H11) ; 4,42 (t, 4H, H17) ; 4,02-3,96 (m, 8H, H12 et 32) ; 3,89-3,76 (m, 4H, H5) ; 1,98-1,74 (m, 14H, H3, 13, 18 et 33) ; 1,58-1,19 (m, 32H, CH₂ aliphatiques) ; 1,01 (d, 6H, H4) ; 0,94 (t, 6H, H1) ; 0,88 (t, 6H, H39). RMN ¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 165,38 ; 164,93 ; 163,88 ; 163,51 ; 162,11 ; 159,32 ; 156,07 ; 150,33 ; 145,92 ; 145,55 ; 145,49 ; 145,44 ; 145,19 ; 144,99 ; 144,90 ; 144,19 ; 143,38 ; 143,28 ; 142,52 ; 142,18 ; 141,26 ; 139,27 ; 139,01 ; 134,80 ; 132,81 ; 131,99 ; 128,41 ; 127,94 ; 127,06 ; 122,67 ; 122,41 ; 115,16 ; 110,85 ; 105,99 ; 100,42 ; 73,58 ; 72,17 ; 68,53 ; 67,75 ; 60,62 ; 35,10 ; 32,24 ; 30,08 ; 29,78 ; 29,67 ; 29,48 ; 28,88 ; 26,44 ; 26,19 ; 25,98 ; 23,07 ; 16,63 ; 14,38 ; 14,28 ; 11,52. Anal. calc. pour

$C_{153}H_{110}O_{18}$ (2236,54) : C, 82,17 ; H, 4,96% ; trouvé : C, 81,85 ; H, 5,11%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ϵ en $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), CH_2Cl_2) : 426 (2302) ; 491 (1349) ; 688 (180). m/z 2258,9 ($M+Na$)⁺.



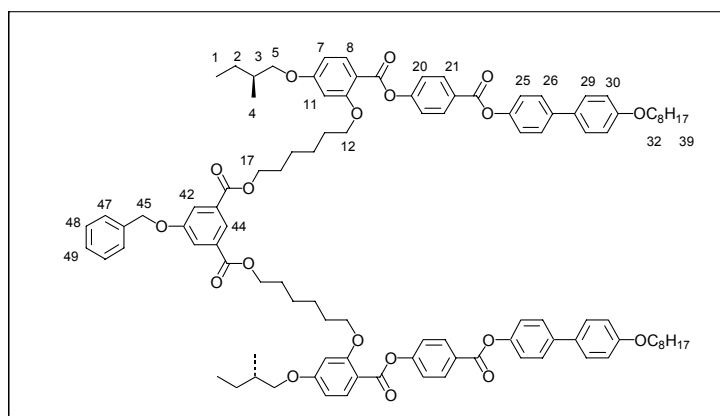
74

Un mélange de 5,07 g (24,122 mmol) de 5-hydroxyisophthalate de diméthyle, 5,24 g (30,638 mmol) de bromure de benzyle et 6,66 g (48,191 mmol) de K_2CO_3 dans 100 ml d'acétone est agité à reflux pendant 12 h. Le mélange est refroidi à température ambiante et filtré. Le solide est recristallisé dans un mélange AcOEt/heptane (1/1). **74** est obtenu avec un rendement de 73% (5,29 g). RMN 1H (200 MHz, $CDCl_3$) : 8,30 (t, 1H, H3) ; 7,85 (d, 2H, H5) ; 7,32-7,47 (m, 5H, H9 à 11) ; 5,15 (s, 2H, H7) ; 3,94 (s, 6H, H1).



75

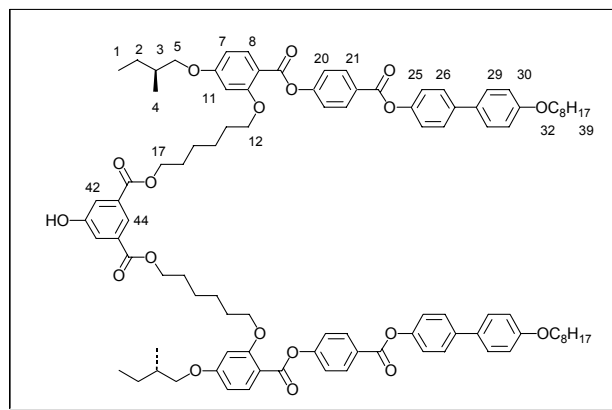
Un mélange de 5,25 g (17,482 mmol) de **74** et 9,81 g (174,835 mmol) de KOH dans 20 ml d'eau dans 300 ml de méthanol est agité à reflux pendant 2 h., puis refroidi à température ambiante et acidifié avec 90 ml de HCl 2N. L'évaporation d'une grande partie du solvant suivi d'une précipitation dans un mélange eau/glace donne un solide blanc. Après filtration et lavage à l'eau déminéralisée, le solide est recristallisé dans de l'éthanol. **75** est obtenu avec un rendement de 71% (3,37 g). RMN 1H (δ en ppm, 200 MHz, $CDCl_3$ + 1 goutte de $DMSO-d_6$) : 8,25 (t, 1H, H2) ; 7,75 (d, 2H, H4) ; 7,30-7,34 (m, 5H, H8 à 10) ; 5,05 (s, 2H, H6).



76

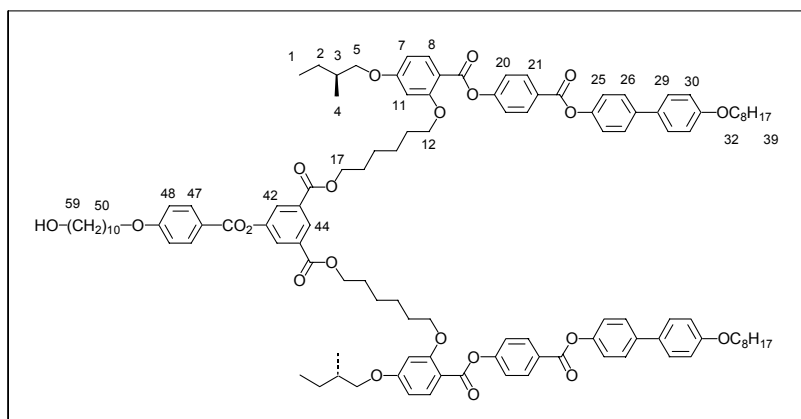
8,00 g (11,036 mmol) de **72** et 1,50 g (5,510 mmol) de **75** sont dissous dans 500 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est refroidie à $0^\circ C$ avec un bain de glace, puis 6,83 g (33,102 mmol) de DCC, 3,25 g (11,041 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante pendant la nuit. Le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant $CH_2Cl_2/AcOEt$ (10/0,1). **76** est obtenu avec un rendement de 85% (7,89 g). RMN 1H (δ en ppm, 400 MHz, $CDCl_3$) : 8,28-8,26 (m, 5H, H21 et 44) ; 8,05 (d, 2H, H8) ; 7,80 (d, 2H, H42) ; 7,58(d, 4H, H26) ; 7,51 (d, 4H, H29) ; 7,56-7,30 (m, 5H, H47 à 49) ;

7,35 (d, 4H, H20) ; 7,26 (d, 4H, H25) ; 6,97 (d, 4H, H30) ; 6,54 (dd, 2H, H7) ; 6,51 (d, 2H, H11) ; 5,20 (s, 1H, H45) ; 4,30 (t, 4H, H17) ; 4,06 (t, 4H, H12) ; 4,00 (t, 4H, H32) ; 3,90-3,79 (m, 4H, H5) ; 1,92-1,73 (m, 14H, H en β des CH_2O) ; 1,62-1,24 (m, 32H, CH_2 aliphatiques) ; 1,04 (d, 6H, H4) ; 0,97 (t, 6H, H1) ; 0,90 (t, 6H, H39). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 165,63 ; 164,92 ; 164,61 ; 163,18 ; 161,82 ; 158,75 ; 155,55 ; 149,78 ; 138,69 ; 136,06 ; 134,56 ; 132,69 ; 132,03 ; 131,73 ; 128,64 ; 128,22 ; 128,08 ; 127,68 ; 127,61 ; 126,58 ; 123,10 ; 122,20 ; 121,87 ; 119,99 ; 114,78 ; 110,40 ; 105,48 ; 100,07 ; 73,11 ; 70,43 ; 68,62 ; 68,08 ; 65,30 ; 34,65 ; 31,90 ; 31,80 ; 29,68 ; 29,36 ; 29,28 ; 29,23 ; 28,99 ; 28,53 ; 26,05 ; 25,64 ; 22,65 ; 16,48 ; 14,18 ; 14,10 ; 11,30. Anal. calc. pour $\text{C}_{105}\text{H}_{120}\text{O}_{19}$ (1686,09) : C, 74,80 ; H, 7,17% ; trouvé : C, 74,63 ; H, 7,21%. m/z 1708,7 ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$.



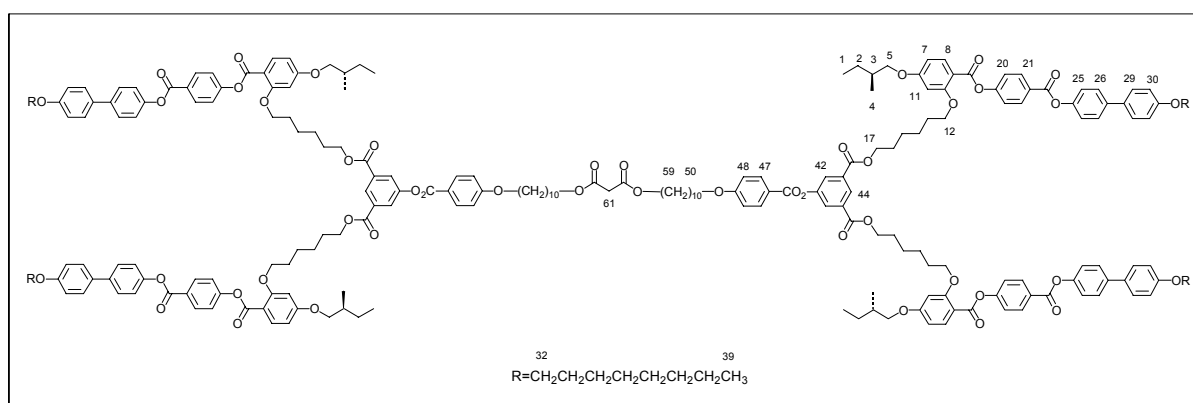
77

4,16 g (2,467 mmol) de **76** sont dissous 200 ml de CH_2Cl_2 et 100 ml d'éthanol. 1,2 g de Pd/C 10 % est ajouté et le mélange est agité sous une pression de 4 bars d'hydrogène pendant 6 h. Le Pd/C est filtré sur célite. Le solvant est évaporé, le produit est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10/0,3). **77** est obtenu avec un rendement de 89% (3,51g). RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 8,27 (d, 4H, H21) ; 8,21 (t, 1H, H44) ; 8,03 (d, 2H, H8) ; 7,62 (d, 2H, H42) ; 7,58 (d, 4H, H26) ; 7,51 (d, 4H, H29) ; 7,36 (d, 4H, H20) ; 7,24 (d, 4H, H25) ; 6,97 (d, 4H, H30) ; 6,55 (dd, 2H, H7) ; 6,51 (d, 2H, H11) ; 6,45 (br s, 1H, OH) ; 4,27 (t, 4H, H17) ; 4,07 (t, 4H, H12) ; 4,00 (t, 4H, H32) ; 3,91-3,79 (m, 4H, H5) ; 1,93-1,69 (m, 14H, H en β des CH_2O) ; 1,62-1,24 (m, 32H, CH_2 aliphatiques) ; 1,04 (d, 6H, H4) ; 0,97 (t, 6H, H1) ; 0,90 (t, 6H, H39). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 165,63 ; 164,98 ; 164,88 ; 163,68 ; 161,72 ; 158,77 ; 156,28 ; 155,58 ; 149,71 ; 138,78 ; 134,58 ; 132,66 ; 132,05 ; 131,80 ; 128,09 ; 127,71 ; 126,55 ; 122,21 ; 121,86 ; 120,56 ; 114,80 ; 110,43 ; 105,58 ; 100,09 ; 73,14 ; 68,63 ; 68,09 ; 65,25 ; 34,65 ; 31,82 ; 29,37 ; 29,28 ; 29,25 ; 29,01 ; 28,53 ; 26,06 ; 25,78 ; 25,70 ; 22,66 ; 16,49 ; 14,11 ; 11,32. Anal. calc. pour $\text{C}_{98}\text{H}_{114}\text{O}_{19}$ (1595,97) : C, 73,75 ; H, 7,20% ; trouvé : C, 73,57 ; H, 7,30%. m/z 1618,7 ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$.



78

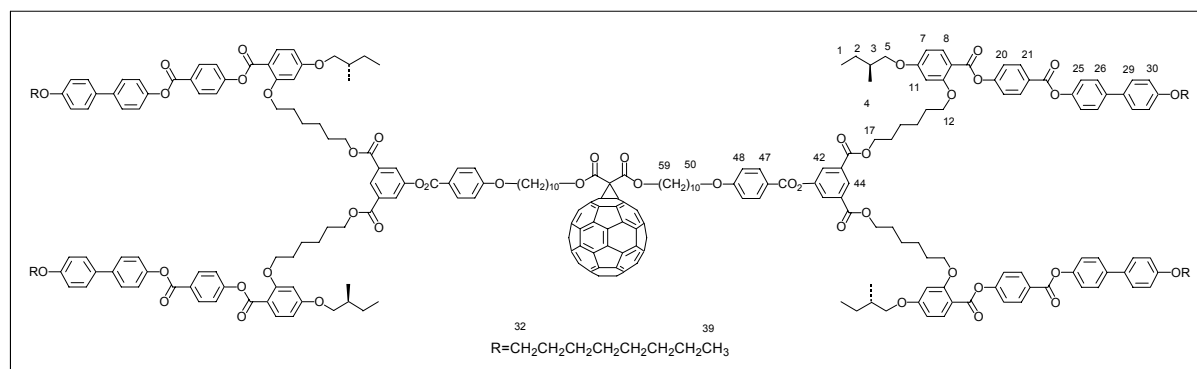
185 mg (0,626 mmol) d'acide 4-(10-hydroxydécyl)benzoïque et 1,00 g (0,626 mmol) de **77** sont dissous dans 50 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis 388 mg (1,880 mmol) de DCC, 185 mg (0,626 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante pendant la nuit. Le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /éther (10/0,1 à 10/0,25). **78** est obtenu avec un rendement de 80% (941 mg). RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 8,56 (t, 1H, H44) ; 8,26 (d, 4H, H21) ; 8,12 (d, 2H, H47) ; 8,05-8,03 (m, 4H ; H42 et 8) ; 7,58 (d, 4H, H26) ; 7,51 (d, 4H, H29) ; 7,35 (d, 4H, H20) ; 7,24 (d, 4H, H25) ; 6,96-6,98 (m, 6H, H30 et 48) ; 6,54 (dd, 2H, H7) ; 6,51 (d, 2H, H11) ; 4,31 (t, 4H, H17) ; 4,06 (t, 4H, H12) ; 4,02 (t, 2H, H50) ; 4,00 (t, 4H, H32) ; 3,90-3,78 (m, 4H, H5) ; 3,64 (t, 2H, H59) ; 1,93-1,75 (m, 16H, H en β des CH_2O) ; 1,62-1,27 (m, 46H, CH_2 aliphatiques) ; 1,04 (d, 6H, H4) ; 0,97 (t, 6H, H1) ; 0,90 (t, 6H, H39). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 165,01 ; 164,93 ; 164,64 ; 164,51 ; 163,80 ; 163,20 ; 161,83 ; 158,75 ; 155,56 ; 151,03 ; 149,79 ; 138,69 ; 134,56 ; 132,71 ; 132,42 ; 132,21 ; 131,74 ; 128,09 ; 127,69 ; 127,29 ; 126,58 ; 122,21 ; 121,89 ; 120,71 ; 114,78 ; 114,38 ; 110,38 ; 105,52 ; 100,06 ; 73,12 ; 68,63 ; 68,32 ; 68,09 ; 65,50 ; 63,06 ; 34,65 ; 32,77 ; 31,91 ; 31,82 ; 31,42 ; 30,17 ; 30,02 ; 29,69 ; 29,50 ; 29,36 ; 29,29 ; 29,25 ; 28,98 ; 28,53 ; 26,06 ; 25,94 ; 25,71 ; 25,62 ; 22,69 ; 16,49 ; 14,11 ; 11,32. Anal. calc. pour $\text{C}_{115}\text{H}_{138}\text{O}_{22}$ (1872,34) : C, 73,77 ; H, 7,43% ; trouvé : C, 73,75 ; H, 7,35%. m/z 1895,4 ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$.



79

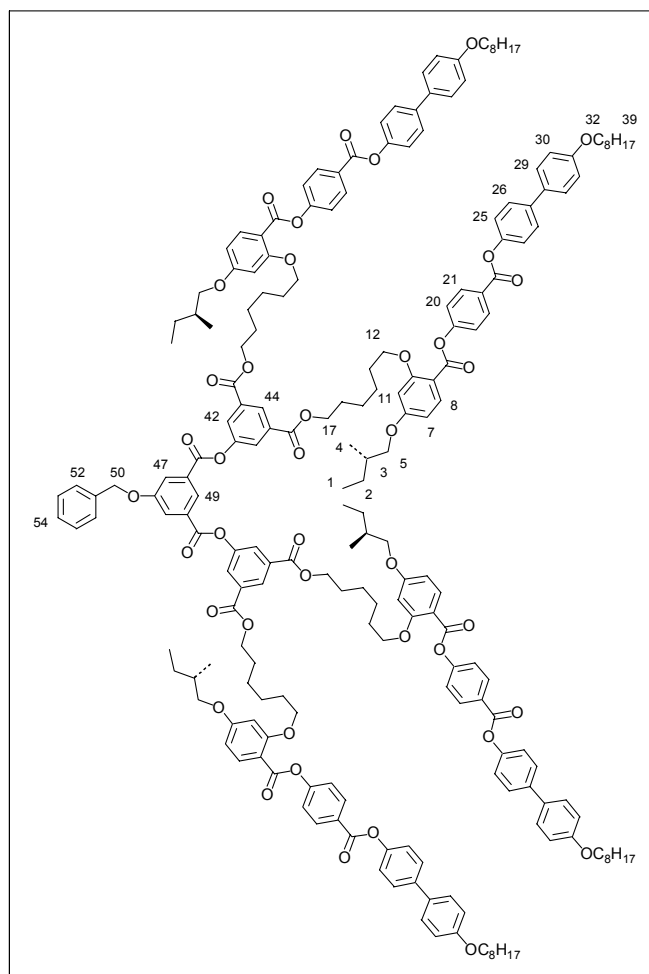
898 mg (0,480 mmol) de **78** sont dissous dans 50 ml de CH_2Cl_2 sec sous atmosphère d'argon. 23 μl (0,235 mmol) de chlorure de malonyle et 100 μl (0,720 mmol) de triéthylamine sont ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante pendant la nuit. Le produit est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /éther (10/0,2). **79** est obtenu avec un rendement de 79% (720 mg). RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 8,55 (t, 2H, H44) ; 8,26 (d, 8H, H21) ; 8,12 (d, 4H,

H47) ; 8,03-8,05 (m, 8H ; H42 et 8) ; 7,58(d, 8H, H26) ; 7,50 (d, 8H, H29) ; 7,35 (d, 8H, H20) ; 7,24 (d, 8H, H25) ; 6,98-6,94 (m, 12H, H30 et 48) ; 6,53 (dd, 4H, H7) ; 6,51 (d, 4H, H11) ; 4,31 (t, 8H, H17) ; 4,14 (t, 4H, H59) ; 4,06 (t, 8H, H12) ; 4,03-3,98 (m, 12H, H50 et 32) ; 3,89-3,78 (m, 8H, H5) ; 3,37 (s, 2H, H61) ; 1,90-1,73 (m, 32H, H en β des CH₂O) ; 1,63-1,28 (m, 92H, CH₂ aliphatiques) ; 1,03 (d, 12H, H4) ; 0,97 (t, 12H, H1) ; 0,90 (t, 12H, H39). RMN ¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 165,01 ; 164,93 ; 164,63 ; 164,50 ; 163,80 ; 163,19 ; 161,83 ; 158,75 ; 155,56 ; 151,04 ; 149,80 ; 138,68 ; 134,56 ; 132,71 ; 132,41 ; 132,22 ; 131,74 ; 128,09 ; 127,69 ; 127,30 ; 126,58 ; 122,21 ; 121,89 ; 120,73 ; 114,78 ; 114,37 ; 110,39 ; 105,52 ; 100,07 ; 73,12 ; 68,63 ; 68,33 ; 68,09 ; 65,65 ; 65,51 ; 41,65 ; 34,65 ; 31,92 ; 31,82 ; 29,69 ; 29,44 ; 29,37 ; 29,29 ; 29,25 ; 29,19 ; 29,09 ; 28,98 ; 28,53 ; 28,45 ; 26,06 ; 25,98 ; 25,77 ; 25,62 ; 22,69 ; 22,66 ; 16,49 ; 14,11 ; 11,32. Anal. calc. pour C₂₃₃H₂₇₆O₄₆ (3812,72) : C, 73,40 ; H, 7,30% ; trouvé : C, 73,33 ; H, 7,21%. *m/z* 3833,8 (M+Na)⁺.

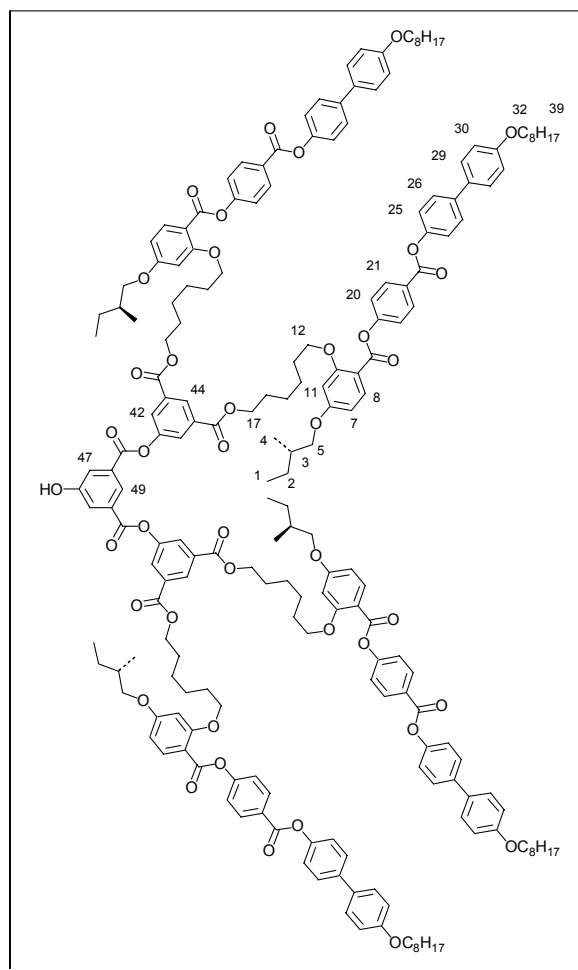


61

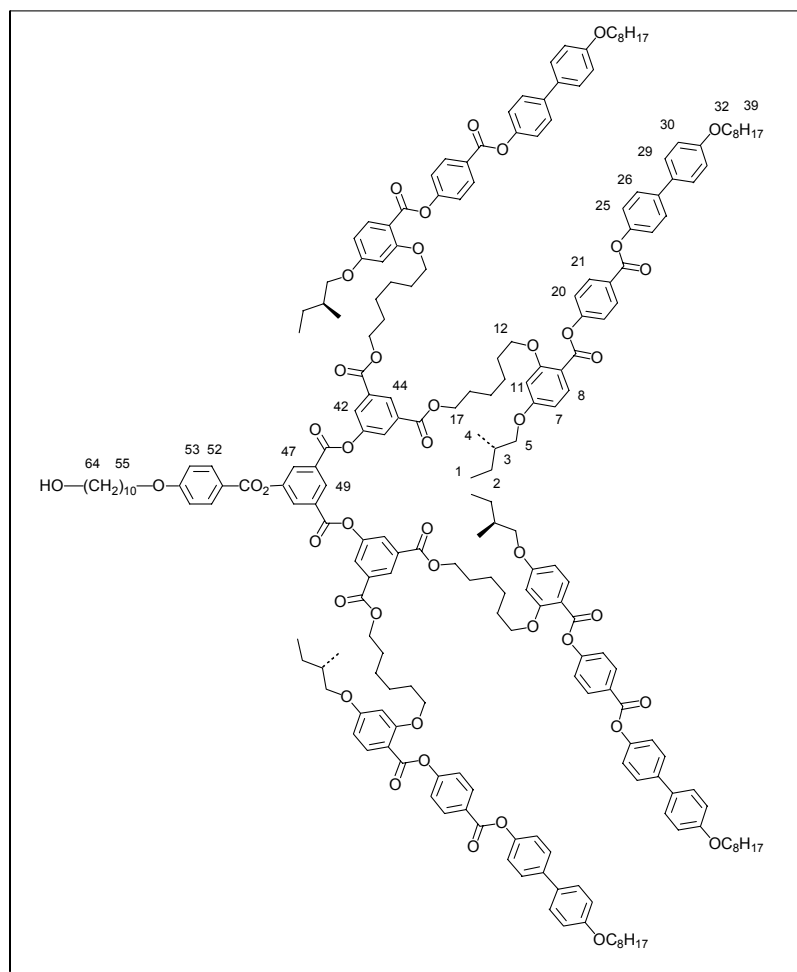
189 mg (0,262 mmol) de C₆₀ sont mis en solution dans 250 ml de toluène sec à l'abri de la lumière. 500 mg (0,131 mmol) de **79**, 33 mg (0,131 mmol) de I₂ et 39 μ l (0,262 mmol) de DBU sont ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante à l'abri de la lumière pendant la nuit. Le toluène est évaporé et le produit purifié par CC, éluant toluène pour éliminer l'excès de C₆₀ puis toluène/AcOEt (10/0,1). Le produit est séché *vide* pendant 3 jours à 40°C. **61** est obtenu avec un rendement de 57% (336 mg). RMN ¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,55 (t, 2H, H44) ; 8,26 (d, 8H, H21) ; 8,11 (d, 4H, H47) ; 8,05-8,03 (m, 8H ; H42 et 8) ; 7,58(d, 8H, H26) ; 7,50 (d, 8H, H29) ; 7,35 (d, 8H, H20) ; 7,24 (d, 8H, H25) ; 6,97 (d, 8H, H30) ; 6,94 (d, 4H, H48) ; 6,55 (dd, 4H, H7) ; 6,50 (d, 4H, H11) ; 4,50 (t, 4H, H59) ; 4,31 (t, 8H, H17) ; 4,06 (t, 8H, H12) ; 4,00 (t, 4H, H50) ; 3,99 (t, 8H, H32) ; 3,90-3,78 (m, 8H, H5) ; 1,92-1,73 (m, 36H, H en β des CH₂O) ; 1,61-1,26 (m, 88H, CH₂ aliphatiques) ; 1,03 (d, 12H, H4) ; 0,96 (t, 12H, H1) ; 0,90 (t, 12H, H39). RMN ¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 164,99 ; 164,93 ; 164,63 ; 164,48 ; 163,78 ; 163,69 ; 163,17 ; 161,84 ; 158,75 ; 155,56 ; 151,03 ; 149,80 ; 145,35 ; 145,21 ; 145,13 ; 144,64 ; 144,56 ; 143,81 ; 143,05 ; 142,98 ; 142,93 ; 142,13 ; 141,86 ; 140,92 ; 138,93 ; 138,68 ; 132,70 ; 132,44 ; 132,23 ; 131,75 ; 128,09 ; 127,69 ; 127,31 ; 126,58 ; 122,21 ; 121,89 ; 114,78 ; 114,38 ; 110,38 ; 105,51 ; 100,07 ; 73,12 ; 68,63 ; 68,09 ; 65,52 ; 34,65 ; 31,92 ; 31,82 ; 29,69 ; 29,55 ; 29,50 ; 29,37 ; 29,29 ; 29,26 ; 28,99 ; 58,54 ; 26,07 ; 25,63 ; 22,68 ; 16,50 ; 14,12 ; 11,33. Anal. calc. pour C₂₉₃H₂₇₄O₄₆ (4531,36) : C, 77,66 ; H, 6,09% ; trouvé : C, 77,44 ; H, 6,23%. UV-Vis. (λ_{\max} en nm (ϵ en l.mol⁻¹.cm⁻¹), CH₂Cl₂) : 426 (2430) ; 486 (1399) ; 688 (186).

**80**

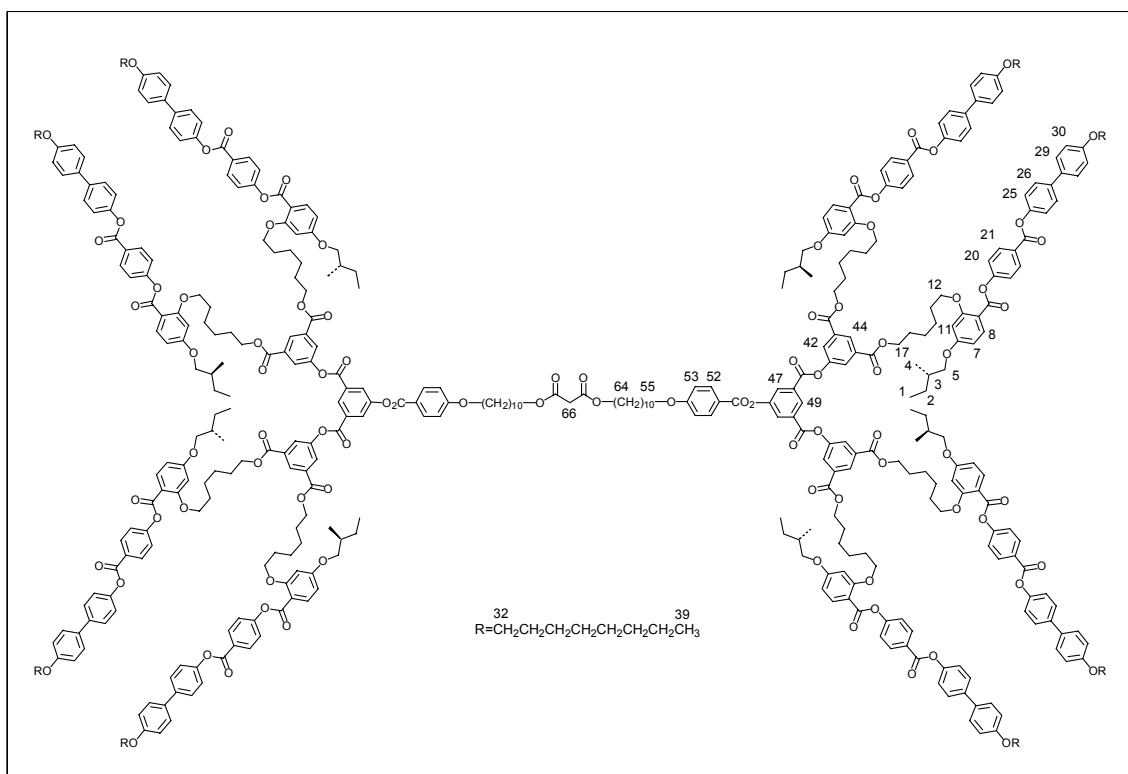
3,00 g (1,880 mmol) de **77** et 260 mg (0,955 mmol) de **75** sont dissous dans 300 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis 1,18 g (5,719 mmol) de DCC, 560 mg (1,902 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante pendant la nuit. Le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10/0,1 à 10/0,2). **80** est obtenu avec un rendement de 85% (2,79 g). RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 8,59-8,58 (m, 3H, H49 et 44) ; 8,25 (d, 8H, H21) ; 8,07(d, 4H, H42) ; 8,04-8,02 (m, 6H, H8, 47) ; 7,57 (d, 8H, H26) ; 7,49 (d, 8H, H29) ; 7,47-7,32 (m, 5H, H52 à 54) ; 7,34 (d, 8H, H20) ; 7,23 (d, 8H, H25) ; 6,97 (d, 8H, H30) ; 6,53 (dd, 4H, H7) ; 6,50 (d, 4H, H11) ; 5,17 (s, 1H, H50) ; 4,32 (t, 8H, H17) ; 4,05 (t, 8H, H12) ; 3,99 (t, 8H, H32) ; 3,89-3,77 (m, 8H, H5) ; 1,89-1,73 (m, 28H, H en β des CH_2O) ; 1,62-1,24 (m, 64H, CH_2 aliphatiques) ; 1,03 (d, 12H, H4) ; 0,96 (t, 12H, H1) ; 0,90 (t, 12H, H39). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 164,93 ; 164,83 ; 164,61 ; 163,58 ; 163,14 ; 161,83 ; 159,12 ; 158,75 ; 155,55 ; 150,61 ; 149,78 ; 138,67 ; 135,66 ; 134,56 ; 132,66 ; 132,42 ; 131,73 ; 130,84 ; 128,75 ; 128,42 ; 128,25 ; 128,07 ; 127,67 ; 127,04 ; 126,58 ; 122,21 ; 121,88 ; 121,63 ; 114,77 ; 110,37 ; 105,49 ; 100,08 ; 73,11 ; 68,61 ; 68,08 ; 65,60 ; 34,65 ; 31,82 ; 29,69 ; 29,37 ; 29,28 ; 29,25 ; 28,98 ; 28,52 ; 26,06 ; 25,60 ; 22,66 ; 16,48 ; 14,11 ; 11,32. Anal. calc. pour $\text{C}_{211}\text{H}_{236}\text{O}_{41}$ (3428,16) : C, 73,93 ; H, 6,94% ; trouvé : C, 74,05 ; H, 6,80%. m/z 3449,1 ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$.

**81**

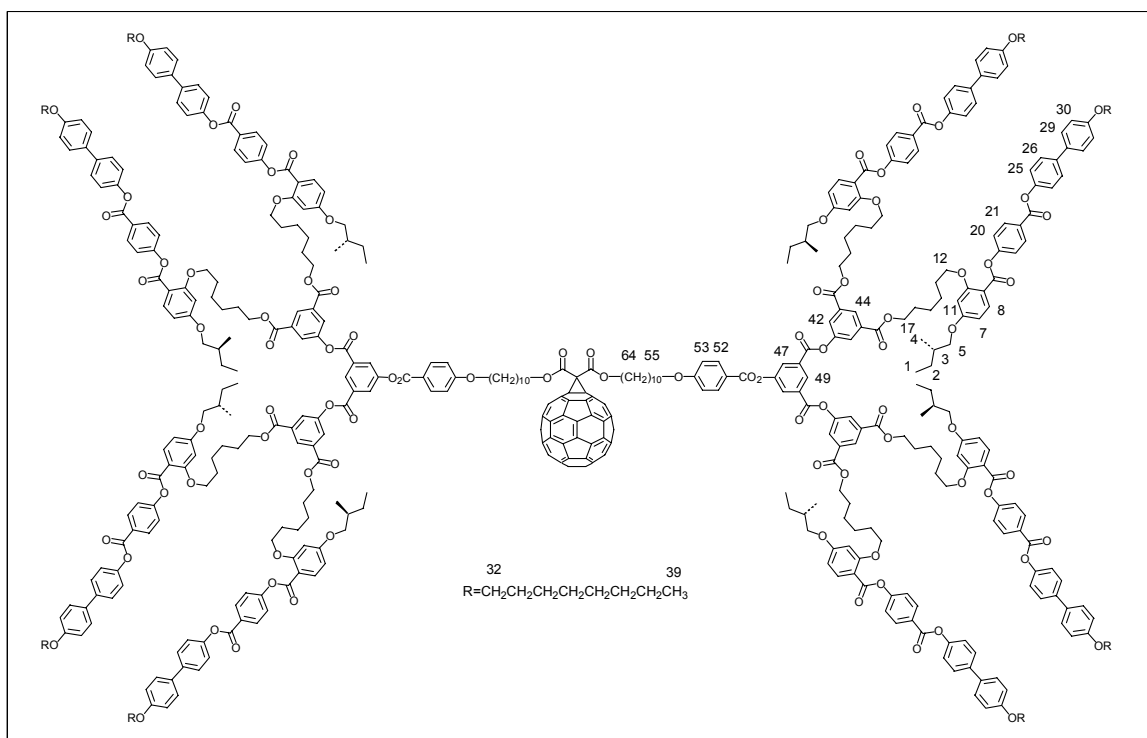
2,66 g (0,774 mmol) de **80** sont dissous 150 ml de CH_2Cl_2 et 100 ml d'éthanol. 1,00 g de Pd/C 10 % est ajouté. Le mélange est agité sous une pression de 4 bars d'hydrogène pendant 24 h. Le Pd/C est filtré sur célite. Le solvant est évaporé, le produit est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10/0,3). **81** est obtenu avec un rendement de 81% (2,11 g). RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 8,58 (t, 2H, H44) ; 8,51 (t, 1H, H49) ; 8,25 (d, 8H, H21) ; 8,05(d, 4H, H42) ; 8,03 (d, 4H, H8) ; 7,85 (d, 2H, H47) ; 7,57(d, 8H, H26) ; 7,49 (d, 8H, H29) ; 7,34 (d, 8H, H20) ; 7,23 (d, 8H, H25) ; 6,96 (d, 8H, H30) ; 6,53 (dd, 4H, H7) ; 6,50 (d, 4H, H11) ; 4,31 (t, 8H, H17) ; 4,05 (t, 8H, H12) ; 3,98 (t, 8H, H32) ; 3,88-3,77 (m, 8H, H5) ; 1,92-1,73 (m, 28H, H en β des CH_2O) ; 1,62-1,24 (m, 64H, CH_2 aliphatiques) ; 1,03 (d, 12H, H4) ; 0,96 (t, 12H, H1) ; 0,89 (t, 12H, H39). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 164,95 ; 164,86 ; 163,58 ; 163,25 ; 161,83 ; 159,16 ; 158,75 ; 156,89 ; 155,59 ; 150,61 ; 149,72 ; 138,73 ; 134,55 ; 132,63 ; 132,38, 131,77 ; 130,79 ; 128,07 ; 127,69 ; 127,01 ; 126,51 ; 122,24 ; 121,86 ; 114,78 ; 110,34 ; 105,52 ; 100,08 ; 73,13 ; 68,63 ; 68,08 ; 65,59 ; 34,64 ; 31,82 ; 29,69 ; 29,37 ; 29,28 ; 29,25 ; 28,98 ; 28,50 ; 26,06 ; 25,65 ; 22,66 ; 16,48 ; 14,11 ; 11,31. Anal. calc. pour $\text{C}_{204}\text{H}_{230}\text{O}_{41}$ (3338,04) : C, 73,40 ; H, 6,94% ; trouvé : C, 73,21 ; H, 7,03%. m/z 3359,0 ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$.

**82**

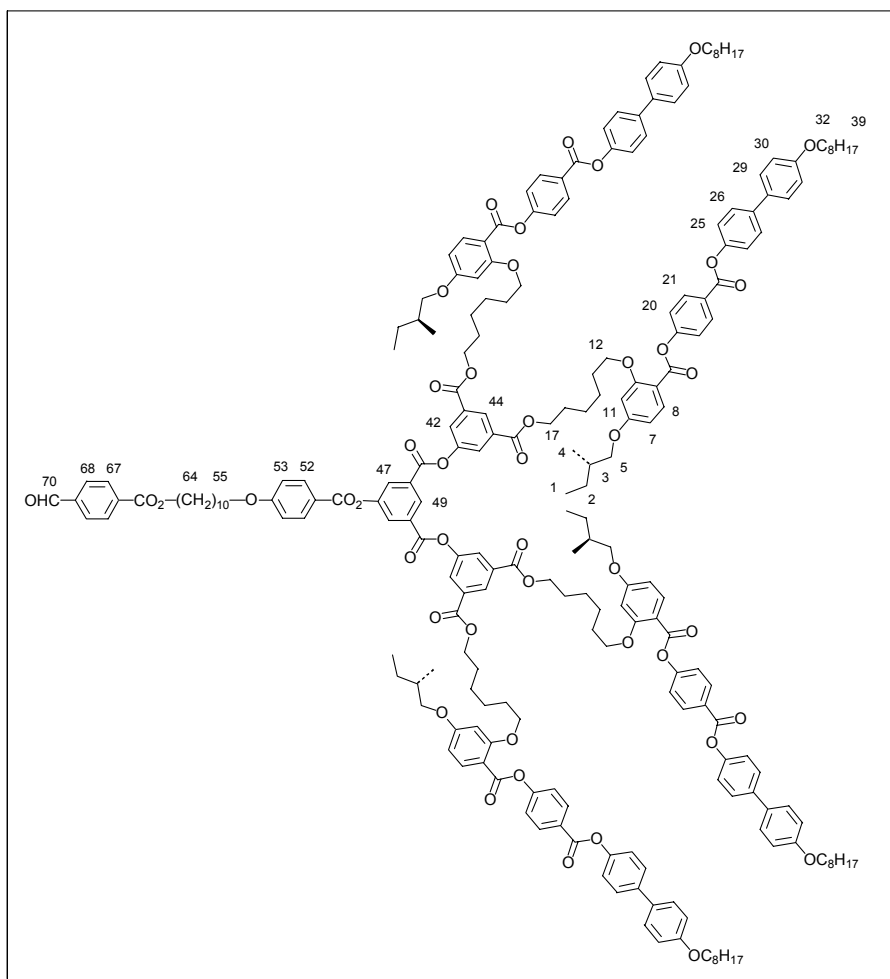
180 mg (0,611 mmol) d'acide 4-(10-hydroxydécyl)benzoïque et 2,00 g (0,599 mmol) de **81** sont dissous dans 200 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis 380 mg (1,842 mmol) de DCC, 180 mg (0,611 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante pendant la nuit. Le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10/0,15 à 10/0,4). **82** est obtenu avec un rendement de 60% (1.30 g). RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 8,88 (t, 1H, H49) ; 8,59 (t, 2H, H44) ; 8,31 (d, 2H, H47) ; 8,25 (d, 8H, H21) ; 8,15 (d, 2H, H52) ; 8,07(d, 4H, H42) ; 8,03 (d, 4H, H8) ; 7,55(d, 8H, H26) ; 7,49 (d, 8H, H29) ; 7,35 (d, 8H, H20) ; 7,23 (d, 8H, H25) ; 6,96 (2 d, 10H, H30 et 53) ; 6,53 (dd, 4H, H7) ; 6,50 (d, 4H, H11) ; 4,32 (t, 8H, H17) ; 4,06-4,03 (m, 10H, H12 et 55) ; 3,99 (t, 8H, H32) ; 3,89-3,77 (m, 8H, H5) ; 3,64 (t, 2H, H64) ; 1,89-1,73 (m, 30H, H en β des CH_2O) ; 1,62-1,22 (m, 78H, CH_2 aliphatiques) ; 1,03 (d, 12H, H4) ; 0,95 (t, 12H, H1) ; 0,89 (t, 12H, H39). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 164,92 ; 164,79 ; 164,61 ; 163,15 ; 161,83 ; 158,74 ; 155,56, 149,78 ; 138,66 ; 132,66 ; 132,46 ; 131,73 ; 128,07 ; 126,57 ; 122,21 ; 121,88 ; 114,77 ; 110,36 ; 105,48 ; 100,07 ; 73,11 ; 68,06 ; 65,61 ; 34,64 ; 31,82 ; 29,38 ; 29,28 ; 29,25 ; 28,96 ; 28,51 ; 26,06 ; 25,60 ; 22,66 ; 21,05 ; 16,48 ; 14,19 ; 11,32. Anal. calc. pour $\text{C}_{221}\text{H}_{254}\text{O}_{44}$ (3614,41) : C, 73,44 ; H, 7,08% ; trouvé : C, 73,18 ; H, 7,07%.

**83**

630 mg (0,174 mmol) de **82** sont dissous dans 50 ml de CH₂Cl₂ sec sous atmosphère d'argon. 8 μl (0,082 mmol) de chlorure de malonyle et 34 μl (0,244 mmol) de triéthylamine sont ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante pendant la nuit. Le solvant est évaporé à sec et le produit est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/AcOEt (10/0,2 à 10/0,3). **83** est obtenu avec un rendement de 49% (310 mg). RMN ¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,88 (t, 2H, H49) ; 8,59 (t, 4H, H44) ; 8,31 (d, 4H, H47) ; 8,25 (d, 16H, H21) ; 8,14 (d, 4H, H52) ; 8,07 (d, 8H, H42) ; 8,03 (d, 8H, H8) ; 7,56 (d, 16H, H26) ; 7,49 (d, 16H, H29) ; 7,34 (d, 16H, H20) ; 7,23 (d, 16H, H25) ; 6,96-6,94 (m, 20H, H30 et 53) ; 6,53 (dd, 8H et H7) ; 6,50 (d, 8H, H11) ; 4,31 (t, 16H, H17) ; 4,13 (t, 4H, H64) ; 4,10-4,02 (m, 20H, H12 et 55) ; 3,98 (t, 16H, H32) ; 3,87-3,77 (m, 16H, H5) ; 3,36 (s, 2H, H66) ; 1,95-1,73 (m, 60H, H en β des CH₂O) ; 1,64-1,22 (m, 156H, CH₂ aliphatiques) ; 1,03 (d, 24H, H4) ; 0,95 (t, 24H, H1) ; 0,89 (t, 24H, H39). RMN ¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 164,92 ; 164,78 ; 164,60 ; 163,14 ; 162,99 ; 161,83 ; 158,74 ; 155,55 ; 149,78 ; 138,66 ; 134,55 ; 132,66 ; 132,52 ; 132,46 ; 131,73 ; 128,07 ; 127,66 ; 126,99 ; 126,57 ; 122,21 ; 121,88 ; 114,76 ; 110,36 ; 105,49 ; 100,06 ; 73,10 ; 68,60 ; 68,07 ; 65,61 ; 34,63 ; 31,92 ; 31,82 ; 29,69 ; 29,37 ; 29,28 ; 29,25 ; 28,96 ; 28,50 ; 26,05 ; 25,60 ; 22,69 ; 22,66 ; 16,48 ; 14,11 ; 11,32. Anal. calc. pour C₄₄₅H₅₀₈O₉₀ (7296,85) : C, 73,25 ; H, 7,03% ; trouvé : C, 73,39 ; H, 7,03%.

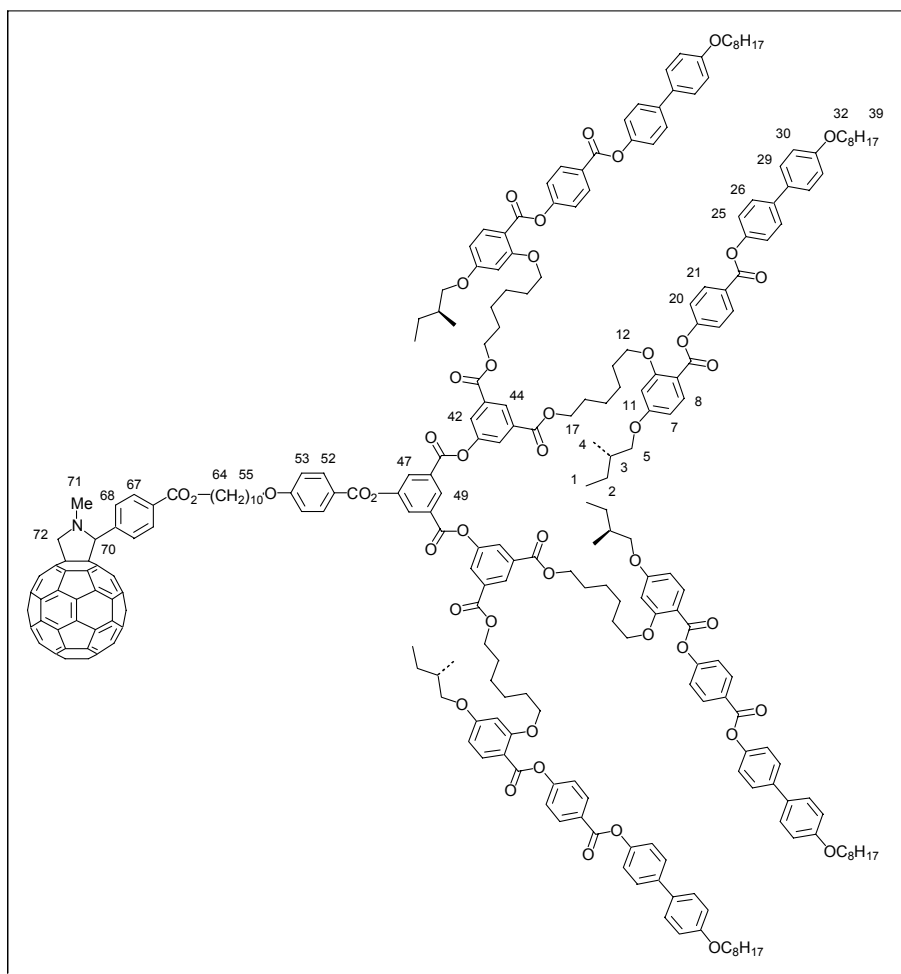


118 mg (0,164 mmol) de C_{60} sont mis en solution dans 200 ml de toluène sec à l'abri de la lumière. 600 mg (0,082 mmol) de **83**, 21 mg (0,082 mmol) de I_2 et 24,5 μl (0,164 mmol) de DBU sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante à l'abri de la lumière pendant la nuit. Le toluène est évaporé et le produit purifié par CC, éluant toluène pour éliminer l'excès de C_{60} puis CH_2Cl_2 /éther (10/0,0 à 10/0,2). **62** est obtenu avec un rendement de 47% (313 mg). RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 8,88 (t, 2H, H49) ; 8,59 (t, 4H, H44) ; 8,31 (d, 4H, H47) ; 8,25 (d, 16H, H21) ; 8,14 (d, 4H, H52) ; 8,08 (d, 8H, H42) ; 8,03 (d, 8H, H8) ; 7,56 (d, 16H, H26) ; 7,49 (d, 16H, H29) ; 7,34 (d, 16H, H20) ; 7,23 (d, 16H, H25) ; 6,95 (m, 20H, H30 et 53) ; 6,53 (dd, 8H, H7) ; 6,50 (d, 8H, H11) ; 4,49 (t, 4H, H64) ; 4,31 (t, 16H, H17) ; 4,05 (t, 16H, H12) ; 4,01-3,97 (m, 20H, H32 et 55) ; 3,87-3,77 (m, 16H, H5) ; 1,89-1,73 (m, 64H, H en β des CH_2O) ; 1,62-1,24 (m, 152H, CH_2 aliphatiques) ; 1,02 (d, 24H, H4) ; 0,95 (t, 24H, H1) ; 0,89 (t, 24H, H39). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 164,92 ; 164,77 ; 164,60 ; 163,12 ; 161,83 ; 158,74 ; 155,56 ; 149,78 ; 145,33 ; 145,09 ; 142,94 ; 138,66 ; 134,55 ; 132,66 ; 132,47 ; 131,73 ; 128,07 ; 127,66 ; 126,57 ; 122,21 ; 121,88 ; 114,76 ; 110,36 ; 105,49 ; 100,07 ; 73,11 ; 68,60 ; 68,07 ; 65,61 ; 34,64 ; 31,92 ; 31,82 ; 29,69 ; 29,66 ; 29,36 ; 29,29 ; 29,25 ; 28,96 ; 28,52 ; 26,06 ; 25,60 ; 22,69 ; 16,49 ; 14,12 ; 11,32. Anal. calc. pour $\text{C}_{505}\text{H}_{506}\text{O}_{90}$ (8015,50) : C, 75,67 ; H, 6,36% ; trouvé : C, 75,81 ; H, 6,18%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ϵ en $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), CH_2Cl_2) : 426 (2424) ; 485 (1439) ; 688 (191).



84

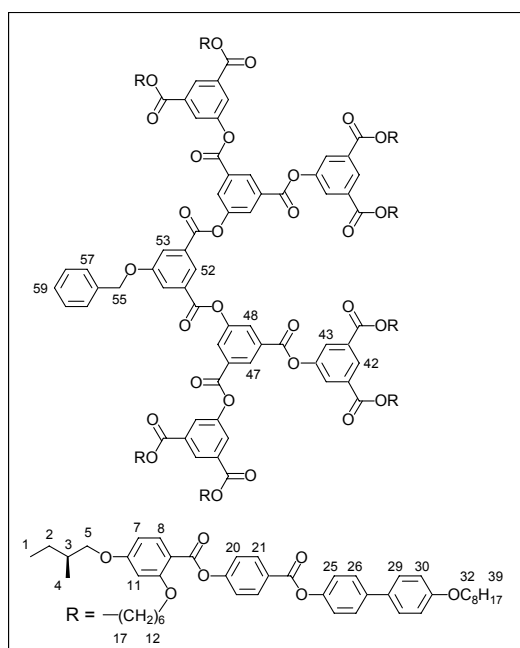
500 mg (0,138 mmol) de **82** et 21 mg (0,138 mmol) de 4-carboxybenzaldéhyde sont mis en solution dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis 86 mg (0,415 mmol) de DCC, 41 mg (0,138 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante pendant 4 h. Le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /éther (10/0,1 à 10/0,25). **84** est obtenu avec un rendement de 56% (292 mg). RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 10,11 (s, 1H, H70) ; 8,89 (t, 1H, H49) ; 8,59 (t, 2H, H44) ; 8,34 (d, 2H, H47) ; 8,27 (d, 8H, H21) ; 8,22 (d, 2H, H67) ; 8,18 (d, 2H, H52) ; 8,12 (d, 4H, H42) ; 8,03 (d, 4H, H8) ; 7,98 (d, 2H, H68) ; 7,62 (d, 8H, H26) ; 7,55 (d, 8H, H29) ; 7,38 (d, 8H, H20) ; 7,27 (d, 8H, H25) ; 7,03 (d, 2H, H53) ; 6,99 (d, 8H, H30) ; 6,58 (dd, 4H, H7) ; 6,56 (d, 4H, H11) ; 4,37 (t, 2H, H64) ; 4,34 (t, 8H, H17) ; 4,08 (t, 8H, H12) ; 4,05-4,00 (m, 10H, H32 et 55) ; 3,94-3,82 (m, 8H, H5) ; 1,93-1,76 (m, 32H, H en β des CH_2O) ; 1,65-1,26 (m, 76H, CH_2 aliphatiques) ; 1,06 (d, 12H, H4) ; 0,99 (t, 12H, H1) ; 0,93 (t, 12H, H39). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 192,02 ; 165,88 ; 165,34 ; 165,08 ; 164,90 ; 164,70 ; 164,46 ; 163,56 ; 163,47 ; 162,12 ; 159,30 ; 156,05 ; 152,02 ; 151,01 ; 150,30 ; 139,55 ; 138,95 ; 135,92 ; 134,74 ; 132,97 ; 132,77 ; 131,94 ; 131,49 ; 130,39 ; 129,77 ; 129,25 ; 128,37 ; 127,88 ; 127,21 ; 127,02 ; 122,63 ; 122,37 ; 120,83 ; 115,13 ; 114,86 ; 110,82 ; 105,96 ; 100,35 ; 73,55 ; 69,07 ; 68,88 ; 68,50 ; 66,07 ; 66,01 ; 35,08 ; 32,24 ; 29,85 ; 29,78 ; 29,67 ; 29,48 ; 29,40 ; 29,02 ; 28,90 ; 26,43 ; 26,34 ; 26,00 ; 23,08 ; 16,60 ; 14,28 ; 11,49. Anal. calc. pour $\text{C}_{229}\text{H}_{258}\text{O}_{46}$ (3746,53) : C, 73,42 ; H, 6,94% ; trouvé : C, 73,37 ; H, 6,93%.



64

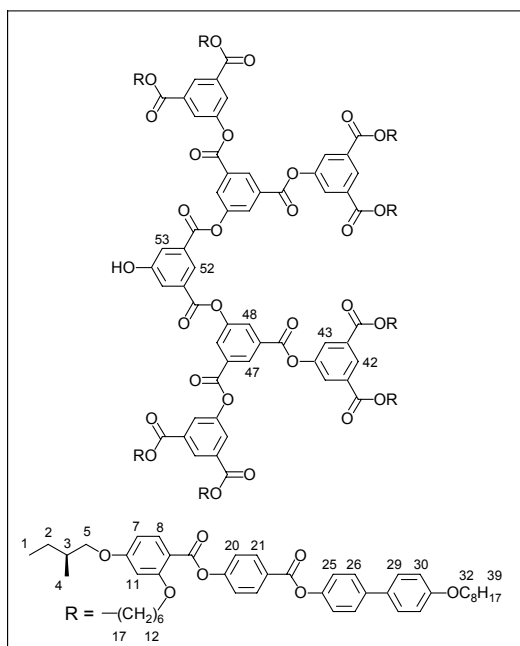
65 mg (0,091mmol) de C_{60} sont mis en solution dans 70 ml de toluène sec à l'abri de la lumière. 170 mg (0,045 mmol) de **84** et 20 mg (0,222 mmol) de sarcosine sont ajoutés. Le mélange est mis à reflux à l'abri de la lumière pendant la nuit. Le toluène est évaporé et le produit purifié par CC, éluant toluène pour éliminer l'excès de C_{60} puis CH_2Cl_2 /éther (10/0,0 à 10/0,2). **64** est précipité dans le méthanol et est obtenu avec un rendement de 52% (106 mg). RMN 1H (δ en ppm, 400 MHz, $CDCl_3$) : 8,86 (t, 1H, H49) ; 8,55 (t, 2H, H44) ; 8,30 (d, 2H, H47) ; 8,23 (d, 8H, H21) ; 8,13 (d, 2H, H52) ; 8,09 (d, 2H, H67) ; 8,07 (d, 4H, H42) ; 7,99 (d, 4H, H8) ; 7,91 (br d, 2H, H68) ; 7,58(d, 8H, H26) ; 7,51 (d, 8H, H29) ; 7,34 (d, 8H, H20) ; 7,23 (d, 8H, H25) ; 6,99 (d, 2H, H53) ; 6,95 (d, 8H, H30) ; 6,54 (dd, 4H, H7) ; 6,52 (d, 4H, H11) ; 4,99 (s, 1H, H70) ; 4,97 (d, 1H, H72) ; 4,31- 4,25 (m, 11H, H72, 64 et 17)) ; 4,06-4,02 (m, 10H, H12 et 55) ; 3,98 (t, 8H, H32) ; 3,89-3,78 (m, 8H, H5) ; 2,77 (s, 3H, H71) ; 1,89-1,71 (m, 32H, H en β des CH_2O) ; 1,62-1,24 (m, 76H, CH_2 aliphatiques) ; 1,02 (d,12H, H4) ; 0,95 (t, 12H, H1) ; 0,90 (t, 12H, H39). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, $CDCl_3$) : 166,56 ; 165,35 ; 165,07 ; 164,90 ; 164,69 ; 164,46 ; 163,54 ; 163,46 ; 162,13 ; 159,30 ; 156,70 ; 156,05 ; 154,38 ; 153,49 ; 153,32 ; 151,01 ; 150,31 ; 147,63 ; 147,60 ; 146,98 ; 146,82 ; 146,59 ; 146,52 ; 146,42 ; 146,30 ; 146,25 ; 146,06 ; 145,87 ; 145,83 ; 145,64 ; 145,52 ; 145,03 ; 144,85 ; 144,74 ; 144,66 ; 143,44 ; 143,31 ; 143,00 ; 142,89 ; 142,84 ; 142,73 ; 142,60 ; 142,48 ; 142,40 ; 142,34 ; 142,25 ; 142,07 ; 142,01 ; 141,89 ; 140,47 ; 140,18 ; 138,95 ; 136,69 ; 136,42 ; 136,06 ; 134,76 ; 132,98 ; 132,82 ; 132,77 ; 131,94 ; 131,50 ; 131,09 ; 130,09 ; 128,38 ; 127,88 ; 127,24 ; 127,02 ; 122,64 ; 122,37 ; 120,83 ; 115,14 ; 114,89 ; 110,83 ; 105,98 ; 100,36 ; 83,36 ; 77,41 ; 73,55 ; 70,31 ; 69,58 ; 69,08 ; 68,51 ; 66,02 ; 40,06 ; 35,09 ; 32,24 ; 29,80 ; 29,68 ; 29,56 ; 29,40 ; 29,05 ; 28,91 ; 26,44 ; 26,29 ;

26,01 ; 23,08 ; 16,62 ; 14,30 ; 11,50. Anal. calc. pour $C_{291}H_{263}N O_{45}$ (4494,26) : C, 77,77 ; H, 5,90 ; N, 0,31% ; trouvé : C, 77,69 ; H, 6,15 ; N 0,36%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ϵ en $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), CH_2Cl_2) : 431 (3853) ; 701 (358).

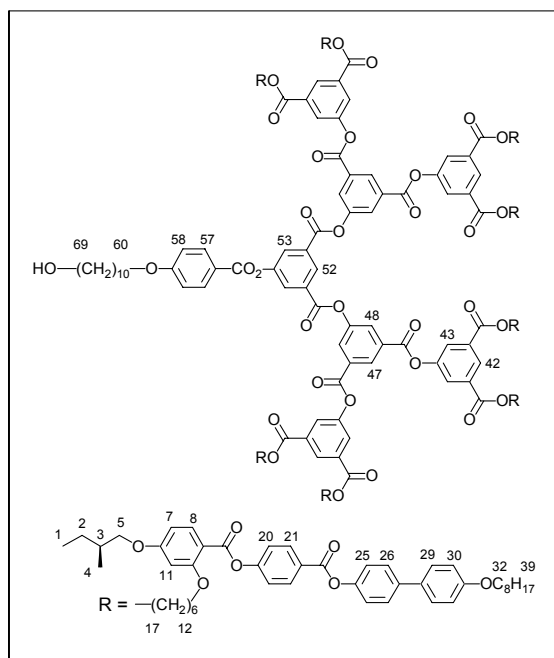


85

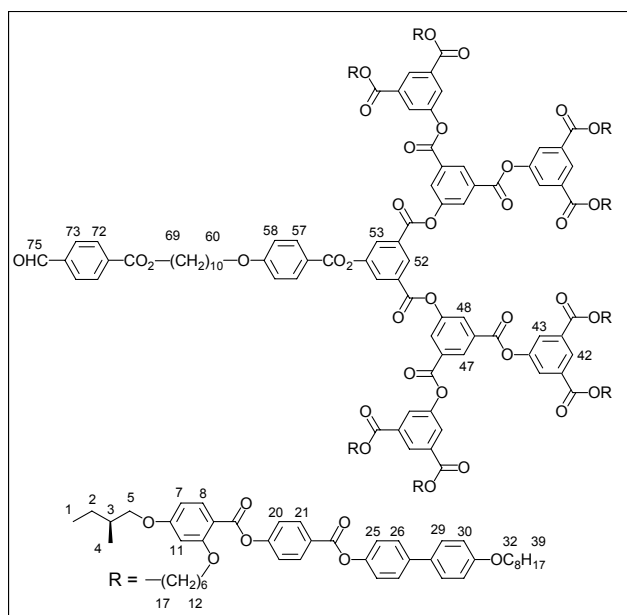
2,80 g (0,839 mmol) de **81** et 114 mg (0,419 mmol) de **75** sont dissous dans 150 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est refroidie à $0^\circ C$ avec un bain de glace, puis 433 mg (2,100 mmol) de DCC, 247 mg (0,839 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante pendant la nuit. Le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /éther (10/0,2 à 10/0,25). **85** est obtenu avec un rendement de 76% (2,21 g). RMN 1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,89 (t, 2H, H47) ; 8,64 (t, 1H, H52) ; 8,55 (t, 4H, H42) ; 8,34 (d, 4H, H48) ; 8,22 (d, 16H, H21) ; 8,09 (d, 2H, H53), 8,08 (d, 8H, H43) ; 7,97 (d, 8H, H8) ; 7,57 (d, 16H, H26) ; 7,50 (d, 16H, H29) ; 7,47-7,36 (m, 5H, H57 à 59) ; 7,32 (d, 16H, H20) ; 7,22 (d, 16H, H25) ; 6,94 (d, 16H, H30) ; 6,53 (dd, 8H, H7) ; 6,50 (d, 8H, H11) ; 5,20 (s, 1H, H55) ; 4,29 (t, 16H, H17) ; 4,03 (t, 16H, H12) ; 3,96 (t, 16H, H32) ; 3,88-3,76 (m, 16H, H5) ; 1,89-1,71 (m, 56H, H en β des CH_2O) ; 1,60-1,21 (m, 128H, CH_2 aliphatiques) ; 1,00 (d, 24H, H4) ; 0,94 (t, 24H, H1) ; 0,89 (t, 24H, H39). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2) : 165,33 ; 165,05 ; 164,88 ; 163,86 ; 163,50 ; 163,32 ; 162,11 ; 159,29 ; 156,05 ; 151,57 ; 150,97 ; 150,30 ; 138,93 ; 136,31 ; 134,75 ; 132,99 ; 132,74 ; 131,93 ; 131,69 ; 131,18 ; 129,08 ; 128,75 ; 128,35 ; 128,04 ; 127,86 ; 127,19 ; 127,01 ; 122,62 ; 122,36 ; 115,12 ; 110,81 ; 105,94 ; 100,36 ; 73,54 ; 69,05 ; 68,49 ; 66,02 ; 35,07 ; 32,24 ; 29,78 ; 29,67 ; 29,39 ; 28,89 ; 26,43 ; 25,99 ; 23,08 ; 16,60 ; 14,29 ; 11,49. Anal. calc. pour $C_{423}H_{468}O_{85}$ (6912,19) : C, 73,50 ; H, 6,82% ; trouvé : C, 73,43 ; H, 6,92%.

**86**

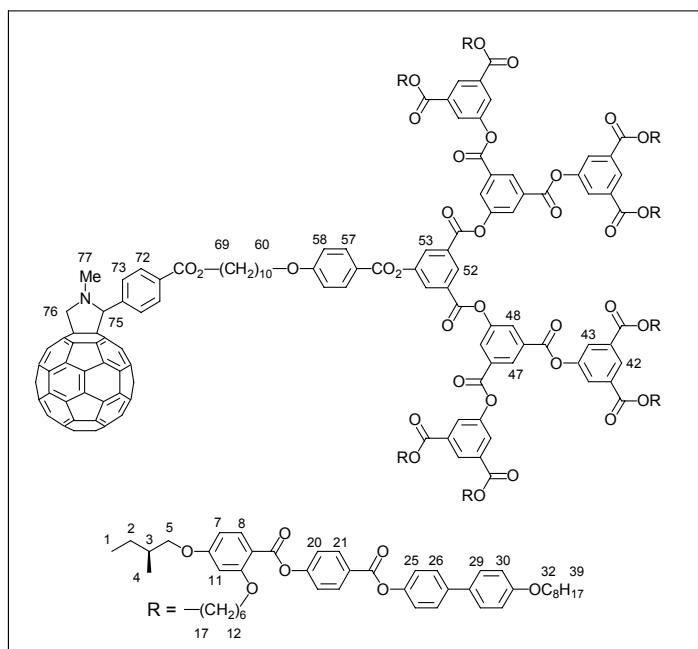
2,10 g (0,304 mmol) de **85** sont dissous 100 ml de CH_2Cl_2 et 50 ml d'éthanol. 0,50 g de Pd/C 10 % sont ajoutés. Le mélange est agité sous une pression de 4 bars d'hydrogène pendant 5 h. Le Pd/C est filtré sur célite. Le solvant est évaporé, le produit est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /éther (10/0,25 à 10/0,35). **86** est obtenu avec un rendement de 62% (1,29 g). RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,91 (t, 2H, H47) ; 8,58 (t, 4H, H42) ; 8,57 (t, 1H, H52) ; 8,35 (d, 4H, H48) ; 8,25 (d, 16H, H21) ; 8,11 (d, 8H, H43) ; 8,02 (d, 8H, H8) ; 7,87 (d, 2H, H53) ; 7,56 (d, 16H, H26) ; 7,53 (d, 16H, H29) ; 7,37 (d, 16H, H20) ; 7,25 (d, 16H, H25) ; 6,97 (d, 16H, H30) ; 6,57 (dd, 8H, H7) ; 6,54 (d, 8H, H11) ; 4,32 (t, 16H, H17) ; 4,07 (t, 16H, H12) ; 4,00 (t, 16H, H32) ; 3,92-3,80 (m, 16H, H5) ; 1,93-1,75 (m, 56H, H en β des CH_2O) ; 1,64-1,25 (m, 128H, CH_2 aliphatiques) ; 1,04 (d, 24H, H4) ; 0,98 (t, 24H, H1) ; 0,93 (t, 24H, H39). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2) : 165,37 ; 165,03 ; 164,96 ; 163,88 ; 163,62 ; 163,27 ; 162,13 ; 159,29 ; 156,05 ; 151,57 ; 150,97 ; 150,27 ; 138,94 ; 134,76 ; 132,97 ; 132,74 ; 131,94 ; 131,68 ; 131,04 ; 129,02 ; 128,35 ; 127,86 ; 127,14 ; 127,00 ; 122,63 ; 122,33 ; 115,14 ; 110,79 ; 105,98 ; 100,36 ; 73,55 ; 69,07 ; 68,51 ; 66,07 ; 35,07 ; 32,23 ; 29,78 ; 29,66 ; 29,39 ; 28,90 ; 26,42 ; 26,01 ; 23,06 ; 16,59 ; 14,27 ; 11,47. Anal. calc. pour $\text{C}_{416}\text{H}_{462}\text{O}_{85}$ (6822,07) : C, 73,24 ; H, 6,83% ; trouvé : C, 73,19 ; H, 6,95%.



52 mg (0,176 mmol) d'acide 4-(10-hydroxydécyl)benzoïque et 1,20 g (0,176 mmol) de **86** sont dissous dans 100 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis 109 mg (0,528 mmol) de DCC, 52 mg (0,176 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante pendant la nuit. Le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /éther (10/0,25 à 10/0,35). **87** est obtenu avec un rendement de 83% (1,04 g). RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 8,93-8,91 (m, 3H, H47 et 52) ; 8,58 (t, 4H, H42) ; 8,37 (d, 2H, H53) ; 8,34 (d, 4H, H48) ; 8,24 (d, 16H, H21) ; 8,15 (d, 2H, H57) ; 8,08 (d, 8H, H43) ; 8,02 (d, 8H, H8) ; 7,55 (d, 16H, H26) ; 7,48 (d, 16H, H29) ; 7,33 (d, 16H, H20) ; 7,22 (d, 16H, H25) ; 6,95 (d, 18H, H30 et 58) ; 6,51 (dd, 8H, H7) ; 6,49 (d, 8H, H11) ; 4,31 (t, 16H, H17) ; 4,04 (t, 18H, H12 et 60) ; 3,97 (t, 16H, H32) ; 3,88-3,76 (m, 16H, H5) ; 3,63 (t, 2H, H69) ; 1,88-1,74 (m, 58H, H en β des CH_2O) ; 1,59-1,20 (m, 142H, CH_2 aliphatiques) ; 1,01 (d, 24H, H4) ; 0,94 (t, 24H, H1) ; 0,89 (t, 24H, H39). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2) : 165,33 ; 165,05 ; 164,87 ; 163,50 ; 163,34 ; 163,28 ; 162,12 ; 159,30 ; 156,05 ; 151,46 ; 150,98 ; 150,31 ; 138,93 ; 134,74 ; 132,99 ; 132,75 ; 131,92 ; 131,75 ; 131,30 ; 128,35 ; 127,86 ; 127,19 ; 127,02 ; 122,62 ; 122,35 ; 115,14 ; 110,84 ; 105,96 ; 100,37 ; 73,55 ; 69,07 ; 68,50 ; 66,01 ; 35,07 ; 32,24 ; 29,78 ; 29,67 ; 29,39 ; 28,89 ; 26,43 ; 25,99 ; 23,07 ; 16,60 ; 14,28 ; 11,49. Anal. calc. pour $\text{C}_{433}\text{H}_{486}\text{O}_{88}$ (7098,44) : C, 73,27 ; H, 6,90% ; trouvé : C, 73,29 ; H, 7,07%.

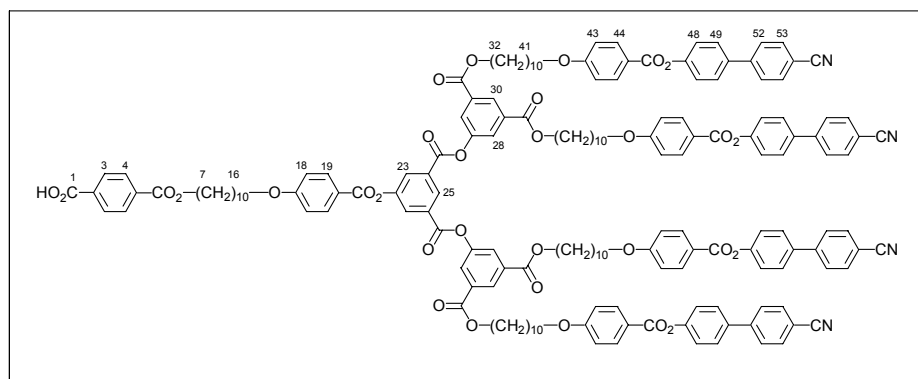


940 mg (0,132 mmol) de **87** et 20 mg (0,133 mmol) de 4-carboxybenzaldéhyde sont dissous dans 30 ml de CH_2Cl_2 sec. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace, puis 82 mg (0,397 mmol) de DCC, 39 mg (0,132 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante pendant la nuit. Le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éther}$ (10/0,2 à 10/0,3). **88** est précipité dans le méthanol et est obtenu avec un rendement de 53% (505 mg). RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 10,11 (s, 1H, H75) ; 8,96 (t, 1H, H52) ; 8,94 (t, 2H, H47) ; 8,59 (t, 4H, H42) ; 8,41 (d, 2H, H53) ; 8,39 (d, 4H, H48) ; 8,25 (d, 16H, H21) ; 8,22 (d, 2H, H72) ; 8,19 (d, 2H, H57) ; 8,12 (d, 8H, H43) ; 8,02 (d, 8H, H8) ; 7,97 (d, 2H, H73) ; 7,61 (d, 16H, H26) ; 7,54 (d, 16H, H29) ; 7,37 (d, 16H, H20) ; 7,26 (d, 16H, H25) ; 7,03 (d, 2H, H58) ; 6,98 (d, 16H, H30) ; 6,56 (dd, 8H, H7) ; 6,55 (d, 8H, H11) ; 4,37 (t, 2H, H69) ; 4,33 (t, 16H, H17) ; 4,07 (t, 18H, H12 et 60) ; 4,01 (t, 16H, H32) ; 3,93-3,80 (m, 16H, H5) ; 1,91-1,78 (m, 60H, H en β des CH_2O) ; 1,64-1,25 (m, 140H, CH_2 aliphatiques) ; 1,05 (d, 24H, H4) ; 0,98 (t, 24H, H1) ; 0,93 (t, 24H, H39). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2) : 191,99 ; 165,33 ; 165,05 ; 164,86 ; 164,66 ; 163,50 ; 163,34 ; 163,28 ; 162,12 ; 159,30 ; 156,05 ; 151,46 ; 150,98 ; 150,31 ; 138,93 ; 134,74 ; 132,99 ; 132,75 ; 131,92 ; 131,75 ; 131,31 ; 130,38 ; 129,75 ; 128,97 ; 128,35 ; 127,86 ; 127,19 ; 127,02 ; 122,62 ; 122,35 ; 115,14 ; 114,89 ; 110,85 ; 105,97 ; 100,38 ; 73,55 ; 69,07 ; 68,50 ; 66,01 ; 35,07 ; 32,24 ; 29,78 ; 29,68 ; 29,39 ; 29,02 ; 28,89 ; 26,43 ; 25,99 ; 23,07 ; 16,60 ; 14,28 ; 11,48. Anal. calc. pour $\text{C}_{441}\text{H}_{490}\text{O}_{90}$ (7230,56) : C, 73,26 ; H, 6,83% ; trouvé : C, 73,13 ; H, 6,90%.



65

75 mg (0,104mmol) de C_{60} sont mis en solution dans 70 ml de toluène sec à l'abri de la lumière. 250 mg (0,035 mmol) de **88** et 31 mg (0,348 mmol) de sarcosine sont ajoutés. Le mélange est mis à reflux à l'abri de la lumière pendant la nuit. Le toluène est évaporé et le produit purifié par CC, éluant toluène pour éliminer l'excès de C_{60} puis CH_2Cl_2 /éther (10/0,0 à 10/0,25). **65** est précipité dans le méthanol et est obtenu avec un rendement de 55% (152 mg). RMN 1H (δ en ppm, 400 MHz, $CDCl_3$) : 8,94-8,92 (m, 3H, H47 et 52) ; 8,59 (t, 4H, H42) ; 8,38 (d, 2H, H53) ; 8,36 (d, 4H, H48) ; 8,25 (d, 16H, H21) ; 8,16 (d, 2H, H57) ; 8,11 (d, 2H, H72) ; 8,09 (d, 8H, H43) ; 8,03 (d, 8H, H8) ; 7,95-7,85 (br d, 2H, H73) ; 7,56 (d, 16H, H26) ; 7,49 (d, 16H, H29) ; 7,34 (d, 16H, H20) ; 7,23 (d, 16H, H25) ; 6,95 (d, 18H, H30 et 58) ; 6,52 (dd, 8H, H7) ; 6,50 (d, 8H, H11) ; 5,03-4,96 (br m, 2H, H75 et 76) ; 4,34-4,22 (m, 19H, H17, 69 et 76) ; 4,0 (t, 18H, H12 et 60) ; 3,98 (t, 16H, H32) ; 3,89-3,77 (m, 16H, H5) ; 2,80 (s, 3H, H77) ; 1,89-1,75 (m, 60H, H en β des CH_2O) ; 1,64-1,22 (m, 140H, CH_2 aliphatiques) ; 1,02 (d, 24H, H4) ; 0,95 (t, 24H, H1) ; 0,90 (t, 24H, H39). RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, $CDCl_3$) : 166,33 ; 164,88 ; 164,71 ; 164,53 ; 164,23 ; 164,02 ; 163,06 ; 162,73 ; 161,79 ; 158,71 ; 155,52 ; 151,65 ; 150,94 ; 150,42 ; 149,75 ; 147,20 ; 146,19 ; 146,08 ; 146,00 ; 145,83 ; 145,71 ; 145,62 ; 145,44 ; 145,38 ; 145,23 ; 145,16 ; 145,11 ; 145,06 ; 144,41 ; 144,29 ; 144,22 ; 143,03 ; 142,89 ; 142,59 ; 142,48 ; 142,10 ; 142,04 ; 141,97 ; 141,89 ; 141,71 ; 141,57 ; 141,43 ; 140,09 ; 139,41 ; 138,59 ; 135,85 ; 135,54 ; 134,50 ; 132,59 ; 132,45 ; 131,67 ; 131,26 ; 130,76 ; 129,20 ; 128,68 ; 128,34 ; 128,01 ; 127,59 ; 126,93 ; 126,53 ; 122,16 ; 121,83 ; 120,22 ; 114,74 ; 114,49 ; 110,35 ; 105,47 ; 100,06 ; 73,06 ; 68,57 ; 68,03 ; 65,58 ; 39,89 ; 34,59 ; 31,77 ; 29,33 ; 29,25 ; 29,20 ; 28,93 ; 28,61 ; 28,47 ; 26,01 ; 25,55 ; 22,61 ; 16,44 ; 14,07 ; 11,27. Anal. calc. pour $C_{503}H_{495}O_{89}$ (7978,27) : C, 75,72 ; H, 6,25 ; N, 0,18% ; trouvé : C, 75,83 ; H, 6,35 ; N, 0,20%. UV-Vis. (λ_{max} en nm (ϵ en $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), CH_2Cl_2) : 431 (3081) ; 701 (363).

**96**

1,00 g (0,366 mmol) de **17** est dissous dans un mélange de 50 ml de THF et 20 ml d'eau déminéralisée. 50mg (0,553 mmol) de NaClO₂ et 53 mg (0,546 mmol) de H₂NSO₃H sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant 2 h. Le mélange réactionnel est dilué avec 100 ml d'eau déminéralisée puis extrait avec 3 fois 100 ml de CH₂Cl₂. La phase organique est séchée sur MgSO₄ puis le solvant est évaporé. **96** est précipité dans le méthanol et est obtenu avec un rendement quantitatif (1,00 g). RMN ¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,93 (t, 1H, H25) ; 8,64 (t, 2H, H30) ; 8,36 (d, 2H, H23) ; 8,18-8,13 (m, 14H, H3, 4, 19 et 44) ; 8,11 (d, 4H, H28) ; 7,77-7,61 (m, 24H, H49, 52 et 53) ; 7,32 (d, 8H, H48) ; 6,99 (d, 2H, H18) ; 6,97 (d, 8H, H43) ; 4,37 (t, 10H, H7 et 32) ; 4,03 (t, 10H, H16 et 41) ; 1,85-1,76 (m, 20H, H8, 15, 33 et 40) ; 1,47-1,26 (m, 60H, chaînes aliphatiques). RMN ¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 166,15 ; 165,32 ; 165,25 ; 164,86 ; 164,50 ; 164,09 ; 163,49 ; 152,08 ; 151,97 ; 150,94 ; 145,25 ; 137,10 ; 135,34 ; 133,24 ; 133,06 ; 133,01 ; 132,96 ; 132,75 ; 131,51 ; 130,51 ; 130,00 ; 129,49 ; 128,85 ; 128,75 ; 128,08 ; 127,43 ; 122,97 ; 121,59 ; 120,70 ; 119,29 ; 114,95 ; 114,76 ; 111,39 ; 68,82 ; 68,74 ; 66,31 ; 66,05 ; 29,88 ; 29,83 ; 29,73 ; 29,64 ; 29,49 ; 29,04 ; 26,36. Anal. calc. pour C₁₆₉H₁₆₆N₄O₃₁ (2749,18) : C, 73,84 ; H, 6,09 ; N, 2,04% ; trouvé C, 73,72 ; H, 6,07 ; N, 2,15%.

10 Bibliographie

- (1) Reinitzer, F. *Monatsh. Chem.*, **1888**, *9*, 421.
- (2) Lehmann, O. *Z. Phys. Chem.*, **1889**, *4*, 462.
- (3) Goodby, J. W. ; Waugh, M. A. ; Stein, S. M. ; Chin, E. ; Pindak, R. and Patel, J. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 8119.
- (4) Majoral, J.-P. and Caminade, A.-M. *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 845.
- (5) Bosman, A. W. ; Janssen, H. M. and Meijer, E. W. *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 1665.
- (6) Grayson, S. M. and Fréchet, J. M. J. *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 3819.
- (7) de Gennes, P. G. and Hervet, H. *J. Phys. Lett.*, **1983**, *44*, 351.
- (8) Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 2718.
- (9) Buhleier, E. ; Wehner, W. and Vögtle, F. *Synthesis*, **1978**, 155.
- (10) Tomalia, D. A. ; Baker, H. ; Dewald, J. R. ; Hall, M. ; Kallos, G. ; Martin, S. ; Roeck, J. ; Ryder, J. and Smith, P. *Polym. J.*, **1985**, *17*, 117.
- (11) Newkome, G. R. ; Yao, Z.-Q. ; Baker, G. R. and Gupta, V. K. *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 2003.
- (12) Wörner, C. and Mülhaupt, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 1306.
- (13) De Brabander van den Berg, E. M. M. and Meijer, E. W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 1308.
- (14) Tomalia, D. A. ; Naylor, A. and Goddard, W. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 138.
- (15) Hummelen, J. C. ; Van Dongen, J. L. J. and Meijer, E. W. *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3*, 1489.
- (16) Hawker, C. J. and Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 7638.
- (17) Fischer, M. and Vögtle, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 884.
- (18) Misselwitz, B. ; Schmitt-Willich, H. ; Ebert, W. ; Frenzel, T. and Weinmann, H.-J. *Magma*, **2001**, *12*, 128.
- (19) Posnett, D. N. ; McGrath, H. and Tam, J. P. *J. Biol. Chem.*, **1988**, *263*, 1719.
- (20) Qualmann, B. ; Kessels, M. M. ; Musiol, H.-J. ; Sierralta, W. D. ; Jungblut, P. W. and Moroder, L. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 909.
- (21) Tang, M. X. ; Redemann, C. T. and Szoka Jr., F. C. *Bioconjugate Chem.*, **1996**, *7*, 703.
- (22) Astruc, D. and Chardac, F. *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 2991.
- (23) Tully, D. C. and Fréchet, J. M. J. *Chem. Commun.*, **2001**, 1229.
- (24) Percec, V. ; Chu, P. ; Ungar, G. and Zhou, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11441.
- (25) Balagurusamy, V. S. K. ; Ungar, G. ; Percec, V. and Johansson, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 1539.
- (26) Ponomarenko, S. A. ; Boiko, N. I. ; Shibaev, V. P. ; Richardson, R. M. ; Whitehouse, I. J. ; Rebrov, E. A. and Muzafarov, A. M. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 5549.
- (27) Boiko, N. I. ; Zhu, X. ; Vinokur, R. ; Rebrov, E. A. ; Muzafarov, A. M. and Shibaev, V. P. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2000**, *352*, 343.

-
- (28) Zhu, X. ; Boiko, N. I. ; Rebrov, E. A. ; Muzafarov, A. M. ; Kozlovsky, M. V. ; Richardson, R. M. and Shibaev, V. P. *Liq. Cryst.*, **2001**, 28, 1259.
- (29) Lorenz, K. ; Hölter, D. ; Stühn, B. ; Mülhaupt, R. and Frey, H. *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 414.
- (30) Lorenz, K. ; Frey, H. ; Stühn, B. and Mülhaupt, R. *Macromolecules*, **1997**, 30, 6860.
- (31) Elsässer, R. ; Mehl, G. H. ; Goodby, J. W. and Veith, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2001**, 40, 2688.
- (32) Mehl, G. H. ; Elsässer, R. ; Goodby, J. W. and Veith, M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2001**, 364, 219.
- (33) Barberá, J. ; Marcos, M. and Serrano, J. L. *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 1834.
- (34) Marcos, M. ; Giménez, R. ; Serrano, J. L. ; Donnio, B. ; Heinrich, B. and Guillon, D. *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 1006.
- (35) Barberá, J. ; Donnio, B. ; Giménez, R. ; Guillon, D. ; Marcos, M. ; Omenat, A. and Serrano, J. L. *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 2808.
- (36) Donnio, B. ; Barberá, J. ; Giménez, R. ; Guillon, D. ; Marcos, M. and Serrano, J. L. *Macromolecules*, **2002**, 35, 370.
- (37) Cameron, J. H. ; Facher, A. ; Lattermann, G. and Diele, S. *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 398.
- (38) Baars, M. W. P. L. ; Söntjens, S. H. M. ; Fischer, H. M. ; Peerlings, H. W. I. and Meijer, E. W. *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 2456.
- (39) Precup-Bлага, F. S. ; Schenning, A. P. H. J. and Meijer, E. W. *Macromolecules*, **2003**, 36, 565.
- (40) Barberá, J. ; Giménez, R. ; Marcos, M. and Serrano, J. L. *Liq. Cryst.*, **2002**, 29, 309.
- (41) Yonetake, K. ; Masuko, T. ; Morishita, T. ; Suzuki, K. ; Ueda, M. and Nagahata, R. *Macromolecules*, **1999**, 32, 6578.
- (42) Gray, G. W. ; Hill, J. S. and Lacey, D. *Angew. Chem. Adv. Mater.*, **1989**, 101, 1146.
- (43) Lewthwaite, R. A. ; Goodby, J. W. and Toyne, K. J. *J. Mater. Chem.*, **1993**, 3, 241.
- (44) Saez, I. M. ; Goodby, J. W. and Richardson, R. M. *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 2758.
- (45) Percec, V. ; Johansson, G. ; Heck, J. ; Ungar, G. and Batty, S. V. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1993**, 1411.
- (46) Percec, V. ; Johansson, G. ; Ungar, G. and Zhou, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 9855.
- (47) Percec, V. ; Ahn, C.-H. ; Ungar, G. ; Yeardley, D. J. P. ; Möller, M. and Sheiko, S. S. *Nature*, **1998**, 391, 161.
- (48) Percec, V. ; Ahn, C.-H. ; Cho, W.-D. ; Jamieson, A. M. ; Kim, J. ; Leman, T. ; Schmidt, M. ; Gerle, M. ; Möller, M. ; Prokhorova, S. A. ; Sheiko, S. S. ; Cheng, S. Z. D. ; Zhang, A. ; Ungar, G. and Yeardley, D. J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8619.
- (49) Percec, V. ; Cho, W.-D. ; Ungar, G. and Yeardley, D. J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 1302.
- (50) Percec, V. ; Cho, W.-D. ; Mosier, P. E. ; Ungar, G. and Yeardley, D. J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11061.
- (51) Kroto, H. W. ; Heath, J. R. ; O'Brien, S. C. ; Curl, R. F. and Smalley, R. E. *Nature*, **1985**, 318, 162.

-
- (52) Echegoyen, L. and Echegoyen, L. E. *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 593.
- (53) Liu, S. ; Lu, Y. J. ; Kappes, M. M. and Ibers, J. A. *Science*, **1991**, *254*, 408.
- (54) Brusatin, G. and Signorini, R. *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 1964.
- (55) Martín, N. ; Sánchez, L. ; Illescas, B. and Pérez, I. *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 2527.
- (56) Krätschmer, W. ; Lamb, L. D. ; Fostiropoulos, K. and Huffman, D. R. *Nature*, **1990**, *347*, 354.
- (57) Maggini, M. ; Scorrano, G. and Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9798.
- (58) Prato, M. and Maggini, M. *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 519.
- (59) Prato, M. ; Suzuki, T. ; Foroudian, H. ; Li, Q. ; Khemani, K. ; Wudl, F. ; Leonetti, J. ; Little, R. D. ; White, T. ; Rickborn, B. ; Yamago, S. and Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 1594.
- (60) Bingel, C. *Chem. Ber.*, **1993**, *126*, 1957.
- (61) de la Cruz, P. ; Díaz-Ortiz, A. ; García, J. J. ; Gómez-Escalonilla, M. J. ; de la Hoz, A. and Langa, F. *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 1587.
- (62) Hummelen, J.-C. ; Knight, B. W. ; Le Peq, F. ; Wudl, F. ; Yao, J. and Wilkins, C. L. *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 532.
- (63) Hirsch, A. *Synthesis*, **1995**, 895.
- (64) Nierengarten, J.-F. *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 3667.
- (65) Nierengarten, J.-F. ; Armaroli, N. ; Accorsi, G. ; Rio, Y. and Eckert, J.-F. *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 36.
- (66) Wooley, K. L. ; Hawker, C. J. ; Fréchet, J. M. J. ; Wudl, F. ; Srdanov, G. ; Shi, S. ; Li, C. and Kao, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9836.
- (67) Brettreich, M. and Hirsch, A. *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 2731.
- (68) Hirsch, A. and Vostrowsky, O. *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 829.
- (69) Murata, Y. ; Ito, M. and Komatsu, K. *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 2009.
- (70) Kunieda, R. ; Fujitsuka, M. ; Ito, O. ; Ito, M. ; Murata, Y. and Komatsu, K. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 7193.
- (71) Rio, Y. ; Nicoud, J.-F. ; Rehspringer, J.-L. and Nierengarten, J.-F. *Tetrahedron Lett.*, **2000**, *41*, 10207.
- (72) Rio, Y. ; Accorsi, G. ; Nierengarten, H. ; Bourgogne, C. ; Strub, J.-M. ; Van Dorsselaer, A. ; Armaroli, N. and Nierengarten, J.-F. *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 3833.
- (73) Rio, Y. ; Accorsi, G. ; Nierengarten, H. ; Rehspringer, J.-L. ; Hönerlage, B. ; Kopitkovas, G. ; Chugreev, A. ; Van Dorsselaer, A. ; Armaroli, N. and Nierengarten, J.-F. *New J. Chem.*, **2002**, *26*, 1146.
- (74) Cardullo, F. ; Diederich, F. ; Echegoyen, L. ; Habicher, T. ; Jayaraman, N. ; Leblanc, R. M. ; Stoddart, J. F. and Wang, S. *Langmuir*, **1998**, *14*, 1955.
- (75) Felder, D. ; Gallani, J.-L. ; Guillon, D. ; Heinrich, B. ; Nicoud, J.-F. and Nierengarten, J.-F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 201.
- (76) Nierengarten, J.-F. ; Eckert, J.-F. ; Rio, Y. ; del Pilar Carreon, M. ; Gallani, J.-L. and Guillon, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 9743.

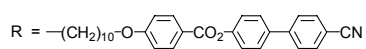
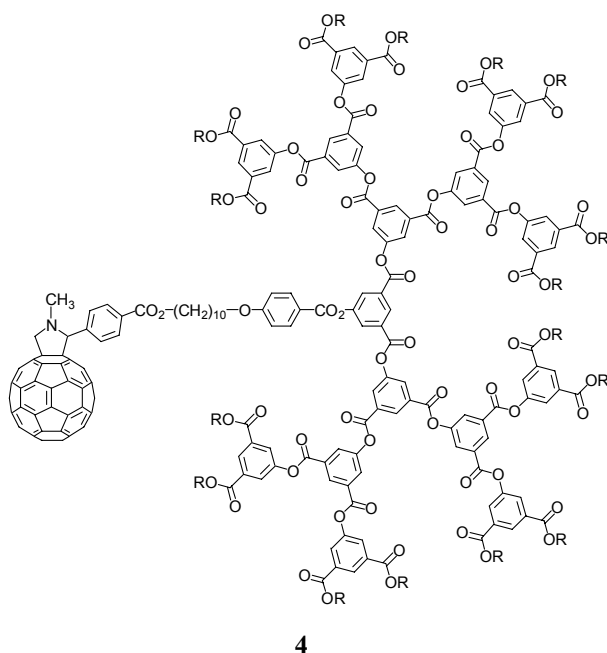
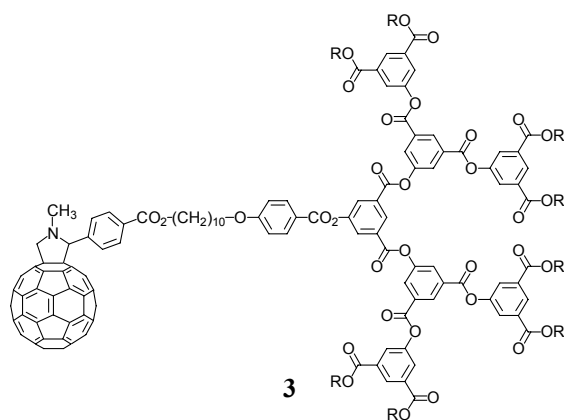
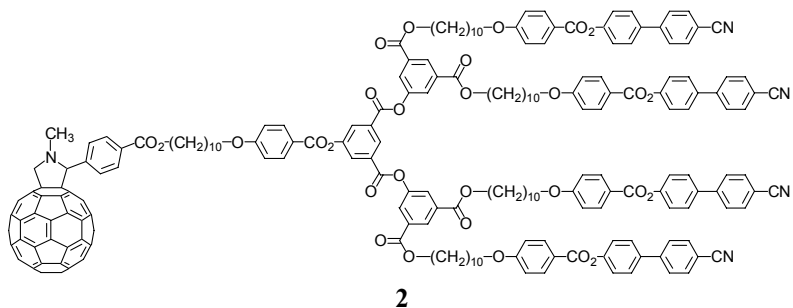
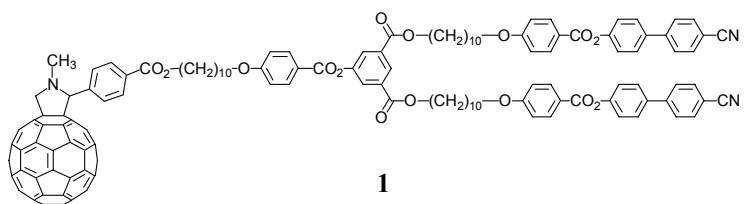
-
- (77) Chuard, T. and Deschenaux, R. *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 1944.
- (78) Chuard, T. and Deschenaux, R. *Helv. Chim. Acta*, **1996**, *79*, 736.
- (79) Deschenaux, R. ; Even, M. and Guillon, D. *Chem. Commun.*, **1998**, 537.
- (80) Even, M. ; Heinrich, B. ; Guillon, D. ; Guldi, D. M. ; Prato, M. and Deschenaux, R. *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 2595.
- (81) Guldi, D. M. ; Maggini, M. ; Scorrano, G. and Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 974.
- (82) Sawamura, M. ; Kawai, K. ; Matsuo, Y. ; Kanie, K. ; Kato, T. and Nakamura, E. *Nature*, **2002**, *419*, 702.
- (83) Chuard, T. ; Deschenaux, R. ; Hirsch, A. and Schönberger, H. *Chem. Commun.*, **1999**, 2103.
- (84) Felder, D. ; Heinrich, B. ; Guillon, D. ; Nicoud, J.-F. and Nierengarten, J.-F. *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 3501.
- (85) Dardel, B. ; Deschenaux, R. ; Even, M. and Serrano, E. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 5193.
- (86) Dardel, B. ; Guillon, D. ; Heinrich, B. and Deschenaux, R. *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 2814.
- (87) Moonen, N. N. P. ; Thilgen, C. ; Echegoyen, L. and Diederich, F. *Chem. Commun.*, **2000**, 335.
- (88) Kessinger, R. ; Crassous, J. ; Herrmann, A. ; Rüttimann, M. ; Echegoyen, L. and Diederich, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 1919.
- (89) Kessinger, R. ; Fender, N. S. ; Echegoyen, L. E. ; Thilgen, C. ; Echegoyen, L. and Diederich, F. *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 2184.
- (90) Fender, N. S. ; Nuber, B. ; Schuster, D. I. ; Wilson, S. R. and Echegoyen, L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2000**, 1924.
- (91) Bagno, A. ; Claeson, S. ; Maggini, M. ; Martini, M. L. ; Prato, M. and Scorrano, G. *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 1015.
- (92) Bianco, A. ; Da Ros, T. ; Prato, M. and Toniolo, C. *J. Peptide Sci.*, **2001**, *7*, 208.
- (93) Friedman, S. H. ; De Camp, D. L. ; Sijbesma, R. P. ; Srdanov, G. ; Wudl, F. and Kenyon, G. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6506.
- (94) Sijbesma, R. P. ; Srdanov, G. ; Wudl, F. ; Castoro, J. A. ; Wilkins, C. ; Friedman, S. H. ; De Camp, D. L. and Kenyon, G. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6510.
- (95) Marcorin, G. L. ; Da Ros, T. ; Castellano, S. ; Stefancich, G. ; Bonin, I. ; Miertus, S. and Prato, M. *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 3955.
- (96) Da Ros, T. and Prato, M. *Chem. Commun.*, **1999**, 663.
- (97) Tagmatarchis, N. and Prato, M. *Synlett*, **2003**, 768.
- (98) Arbogast, J. W. ; Darmany, A. P. ; Foote, C. S. ; Rubin, Y. ; Diederich, F. ; Alvarez, M. M. ; Anz, S. J. and Whetten, R. L. *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 11.
- (99) Yamakoshi, Y. N. ; Yamagi, T. ; Sueyoshi, S. and Miyata, N. *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 7236.
- (100) Takenaka, S. ; Yamashita, K. ; Takagi, M. ; Hatta, T. and Tsuge, O. *Chem. Lett.*, **1999**, 321.
- (101) Nakanishi, I. ; Fukuzumi, S. ; Konishi, T. ; Ohkubo, K. ; Fujitsuka, M. ; Ito, O. and Miyata, N. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 2372.

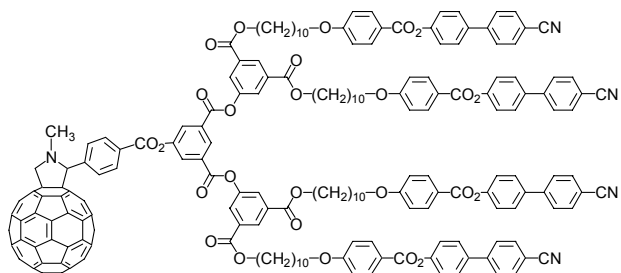
-
- (102) Bergamin, M. ; Da Ros, T. ; Spalluto, G. ; Boutorine, A. and Prato, M. *Chem. Commun.*, **2001**, 17.
- (103) Da Ros, T. ; Bergamin, M. ; Vázquez, E. ; Spalluto, G. ; Baiti, B. ; Moro, S. ; Boutorine, A. and Prato, M. *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 405.
- (104) Kordatos, K. ; Da Ros, T. ; Bosi, S. ; Vázquez, E. ; Bergamin, M. ; Cusan, C. ; Pellarini, F. ; Tomberli, V. ; Baiti, B. ; Pantarotto, D. ; Georgakilas, V. ; Spalluto, G. and Prato, M. *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 4915.
- (105) Bianco, A. ; Maggini, M. ; Scorrano, G. ; Toniolo, C. ; Marconi, G. ; Villani, C. and Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 4072.
- (106) Pellarini, F. ; Pantarotto, D. ; Da Ros, T. ; Giangaspero, A. ; Tossi, A. and Prato, M. *Org. Lett.*, **2001**, 3, 1845.
- (107) Pantarotto, D. ; Bianco, A. ; Pellarini, F. ; Tossi, A. ; Giangaspero, A. ; Zelezetsky, I. ; Briand, J.-P. and Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12543.
- (108) Imahori, H. and Sakata, Y. *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 2445.
- (109) Guldi, D. M. *Chem. Commun.*, **2000**, 321.
- (110) Guldi, D. M. and Prato, M. *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 695.
- (111) Guldi, D. M. *Chem. Soc. Rev.*, **2002**, 31, 22.
- (112) Gust, D. ; Moore, T. A. and Moore, A. L. *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 40.
- (113) Díaz, M. C. ; Herranz, M. A. ; Illescas, B. ; Martín, N. ; Godbert, N. ; Bryce, M. R. ; Luo, C. ; Swartz, A. ; Anderson, G. and Guldi, D. M. *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 7711.
- (114) Herranz, M. A. ; Illescas, B. ; Martín, N. ; Luo, C. and Guldi, D. M. *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 5728.
- (115) Prato, M. ; Maggini, M. ; Giacometti, C. ; Scorrano, G. ; Sandonà, G. and Farina, G. *Tetrahedron*, **1996**, 52, 5221.
- (116) Nierengarten, J.-F. ; Eckert, J.-F. ; Nicoud, J.-F. ; Ouali, L. ; Krasnikov, V. and Hadziioannou, G. *Chem. Commun.*, **1999**, 617.
- (117) Accorsi, G. ; Armaroli, N. ; Eckert, J.-F. and Nierengarten, J.-F. *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 65.
- (118) Eckert, J.-F. ; Nicoud, J.-F. ; Nierengarten, J.-F. ; Liu, S.-G. ; Echevoyen, L. ; Barigelletti, F. ; Armaroli, N. ; Ouali, L. ; Krasnikov, V. and Hadziioannou, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7467.
- (119) Armaroli, N. ; Barigelletti, F. ; Ceroni, P. ; Eckert, J.-F. ; Nicoud, J.-F. and Nierengarten, J.-F. *Chem. Commun.*, **2000**, 599.
- (120) Gu, T. and Nierengarten, J.-F. *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 3175.
- (121) Gu, T. ; Tsamouras, D. ; Melzer, C. ; Krasnikov, V. ; Gisselbrecht, J.-P. ; Gross, M. ; Hadziioannou, G. and Nierengarten, J.-F. *ChemPhysChem.*, **2002**, 124.
- (122) Segura, J. L. and Martín, N. *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 3239.
- (123) Segura, J. L. ; Gómez, R. ; Martín, N. ; Luo, C. and Guldi, D. M. *Chem. Commun.*, **2000**, 701.
- (124) Segura, J. L. ; Gómez, R. ; Martín, N. ; Luo, C. ; Swartz, A. and Guldi, D. M. *Chem. Commun.*, **2001**, 707.

-
- (125) Guldi, D. M. ; Swartz, A. ; Luo, C. ; Gómez, R. ; Segura, J. L. and Martín, N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 10875.
- (126) Guldi, D. M. ; Luo, C. ; Swartz, A. ; Gómez, R. ; Segura, J. L. ; Martín, N. ; Brabec, C. and Sariciftci, N. S. *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 1141.
- (127) Maggini, M. ; Possamai, G. ; Menna, E. ; Scorrano, G. ; Camaioni, N. ; Ridolfi, G. ; Casalbore-Miceli, G. ; Franco, L. ; Ruzzi, M. and Corvaja, C. *Chem. Commun.*, **2002**, 2028.
- (128) Cravino, A. ; Zerza, G. ; Maggini, M. ; Bucella, S. ; Svensson, M. ; Anderson, M. R. ; Neugebauer, A. and Sariciftci, N. S. *Chem. Commun.*, **2000**, 2487.
- (129) Cravino, A. ; Zerza, G. ; Neugebauer, A. ; Maggini, M. ; Bucella, S. ; Menna, E. ; Svensson, M. ; Anderson, M. R. ; Brabec, C. J. and Sariciftci, N. S. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 70.
- (130) Liddell, P. A. ; Kuciauskas, D. ; Sumida, J. P. ; Nash, B. ; Nguyen, D. ; Moore, A. L. ; Moore, T. A. and Gust, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 1400.
- (131) Carbonera, D. ; Di Valentin, M. ; Corvaja, C. ; Agostini, G. ; Giacometti, G. ; Liddell, P. A. ; Kuciauskas, D. ; Moore, A. L. ; Moore, T. A. and Gust, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4398.
- (132) Kuciauskas, D. ; Liddell, P. A. ; Moore, A. L. ; Moore, T. A. and Gust, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 10880.
- (133) Imahori, H. ; Yamada, K. ; Hasegawa, M. ; Taniguchi, S. ; Okada, T. and Sakata, Y. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 2626.
- (134) Ulman, A. *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 1533.
- (135) Akiyama, T. ; Imahori, H. ; Ajavakom, A. and Sakata, Y. *Chem. Lett.*, **1996**, 907.
- (136) Imahori, H. ; Azuma, T. ; Ozawa, S. ; Yamada, H. ; Ushida, K. ; Ajavakom, A. ; Norieda, H. and Sakata, Y. *Chem. Commun.*, **1999**, 557.
- (137) Imahori, H. ; Azuma, T. ; Ajavakom, A. ; Norieda, H. ; Yamada, H. and Sakata, Y. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 7233.
- (138) Imahori, H. ; Yamada, H. ; Ozawa, S. ; Ushida, K. and Sakata, Y. *Chem. Commun.*, **1999**, 1165.
- (139) Fujitsuka, M. ; Ito, O. ; Imahori, H. ; Yamada, K. ; Yamada, H. and Sakata, Y. *Chem. Lett.*, **1999**, 721.
- (140) Imahori, H. ; Yamada, H. ; Nishimura, Y. ; Yamazaki, I. and Sakata, Y. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 2099.
- (141) Hirayama, D. ; Yamashiro, T. ; Takimiya, K. ; Aso, Y. ; Otsubo, T. ; Norieda, H. ; Imahori, H. and Sakata, Y. *Chem. Lett.*, **2000**, 570.
- (142) Imahori, H. ; Norieda, H. ; Yamada, H. ; Nishimura, Y. ; Yamazaki, I. ; Sakata, Y. and Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 100.
- (143) Yamada, H. ; Imahori, H. and Fukuzumi, S. *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 2034.
- (144) Hirayama, D. ; Takimiya, K. ; Aso, Y. ; Otsubo, T. ; Hasode, T. ; Yamada, H. ; Imahori, H. ; Fukuzumi, S. and Sakata, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 532.
- (145) Yamada, H. ; Imahori, H. ; Nishimura, Y. ; Yamazaki, I. ; Ahn, T. K. ; Kim, S. K. ; Kim, D. and Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 9129.
- (146) Miller, T. M. ; Kwock, E. W. and Neenan, T. X. *Macromolecules*, **1992**, *25*, 3143.

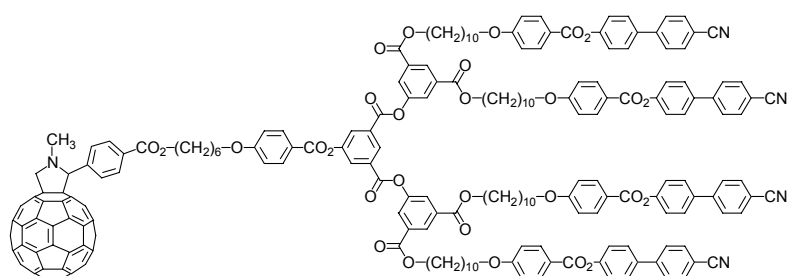
-
- (147) Moore, J. S. and Stupp, S. I. *Macromolecules*, **1990**, *23*, 65.
- (148) Ranu, B. C. ; Jana, U. and Majee, A. *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 1985.
- (149) Campidelli, S. and Deschenaux, R. *Helv. Chim. Acta*, **2001**, *84*, 589.
- (150) Sastri, S. B. and Stupp, S. I. *Macromolecules*, **1993**, *26*, 5657.
- (151) Kraus, A. and Müllen, K. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 4214.
- (152) Guldi, D. M. ; Maggini, M. ; Menna, E. ; Scorrano, G. ; Ceroni, P. ; Marcaccio, F. ; Paolucci, F. and Roffia, S. *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 1597.
- (153) Campidelli, S. ; Deschenaux, R. ; Eckert, J.-F. ; Guillon, D. and Nierengarten, J.-F. *Chem. Commun.*, **2002**, 656.
- (154) Nishiyama, I. ; Yamamoto, J. ; Goodby, J. W. and Yokoyama, H. *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 2690.
- (155) Heinrich, B. ; Praefcke, K. and Guillon, D. *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 1363.
- (156) Kölbel, M. ; Beyersdorff, T. ; Cheng, X. H. ; Tschierke, C. ; Kain, J. and Diele, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 6809.
- (157) Zniber, R. ; Achour, R. ; Cherkaoui, M. Z. ; Donnio, B. ; Gehringer, L. and Guillon, D. *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 2208.
- (158) Barberá, J. ; Giménez, R. ; Gimeno, N. ; Marcos, M. ; Del Carmen Pina, M. and Serrano, J. L. *Liq. Cryst.*, **2003**, *30*, 651.
- (159) Saez, I. M. and Goodby, J. W. *Liq. Cryst.*, **1999**, *26*, 1101.
- (160) Cheng, X. ; Prehm, M. ; Das, M. K. ; Kain, J. ; Baumeister, U. ; Diele, S. ; Leine, D. ; Blume, A. and Tschierke, C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 10977.
- (161) Campidelli, S. ; Eng, C. ; Saez, I. M. ; Goodby, J. W. and Deschenaux, R. *Chem. Commun.*, **2003**, 1520.
- (162) Lamparth, I. ; Maichle-Mössmer, C. and Hirsch, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1607.
- (163) Ma, B. ; Bunker, C. E. ; Guduru, R. ; Zhang, X.-F. and Sun, Y.-P. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 5626.
- (164) Tamaoki, N. *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 1135.
- (165) Kordatos, K. ; Bosi, S. ; Da Ros, T. ; Zambon, A. ; Lucchini, V. and Prato, M. *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 2802.
- (166) Da Ros, T. ; Prato, M. ; Carano, M. ; Ceroni, P. ; Paolucci, F. and Roffia, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11643.
- (167) Hirsch, A. ; Lamparth, I. and Karfunkel, H. R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 437.
- (168) Gross, B. ; Schurig, V. ; Lamparth, I. ; Herzog, A. ; Djojo, F. and Hirsch, A. *Chem. Commun.*, **1997**, 1117.

11 Annexe

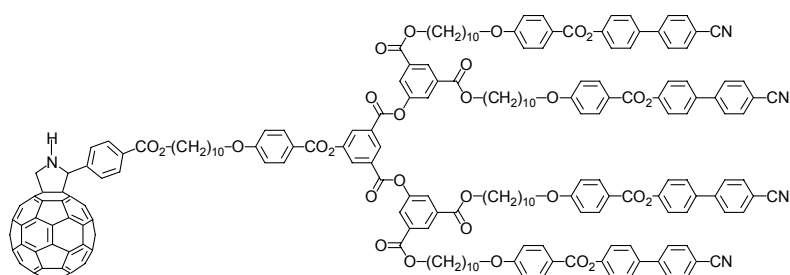




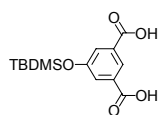
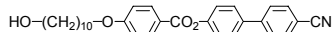
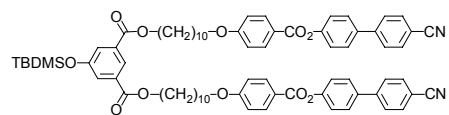
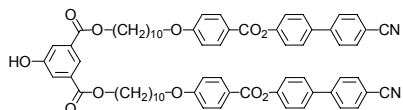
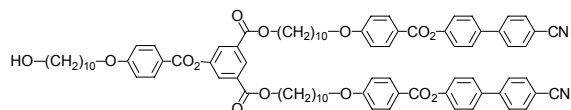
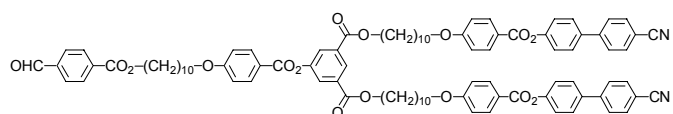
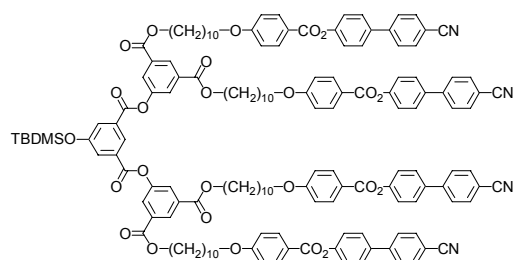
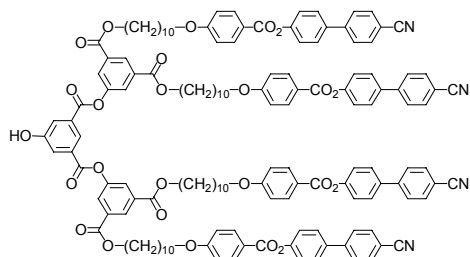
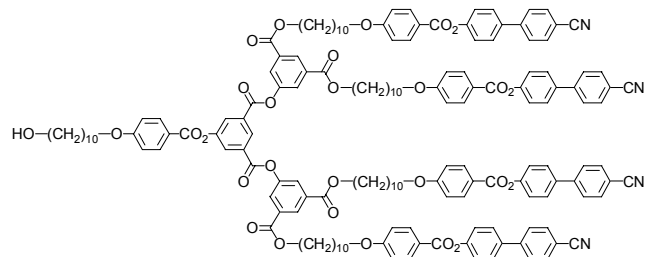
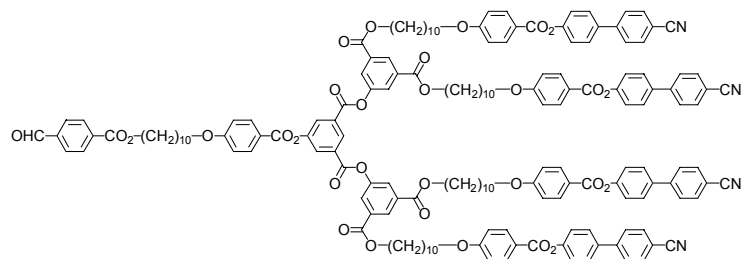
5

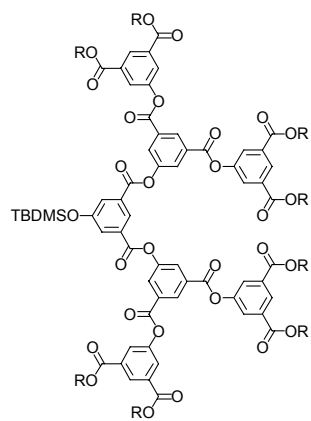


6

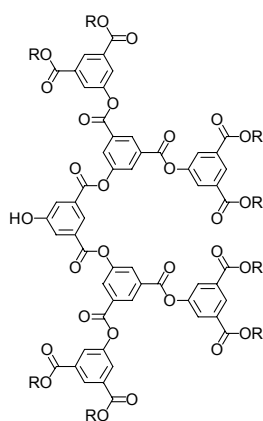


7

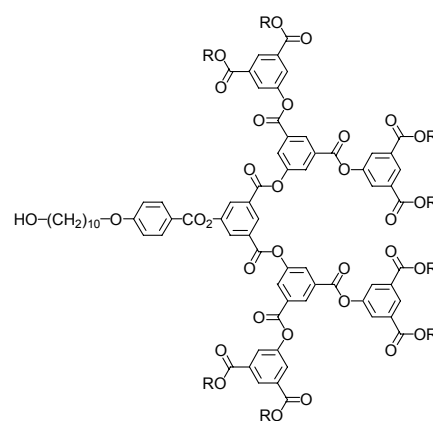
**8****9****10****11****12****13****14****15****16****17**



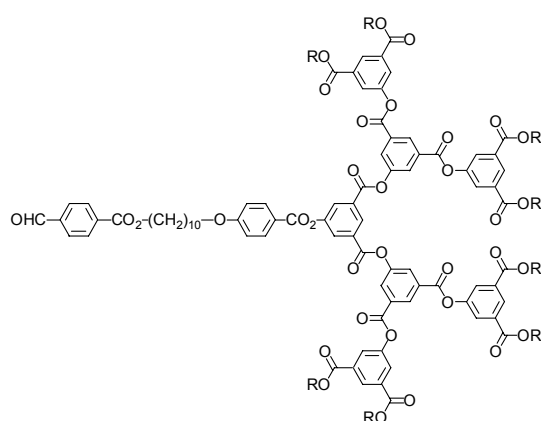
18



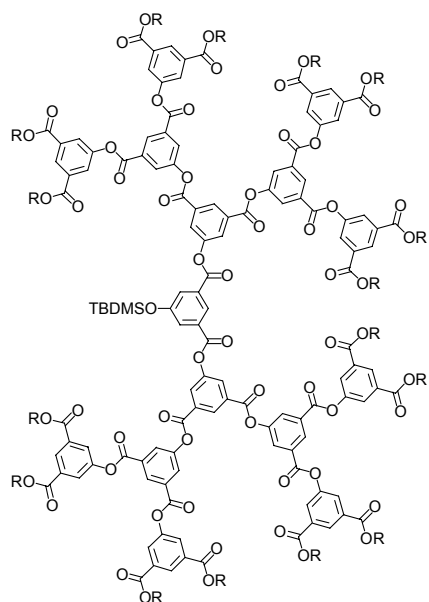
19



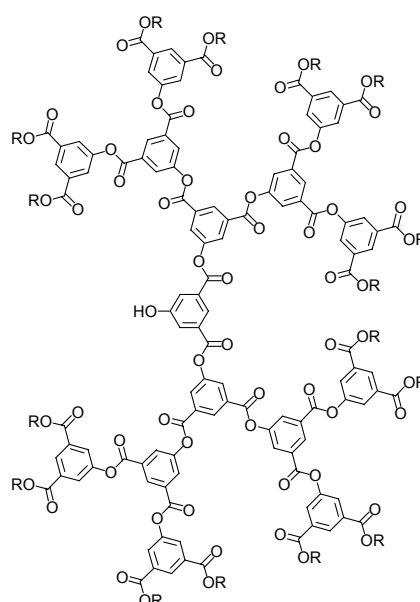
20



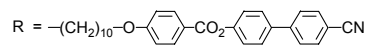
21

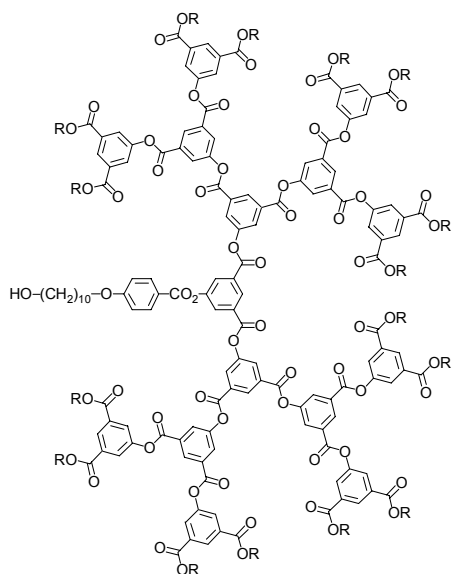


22

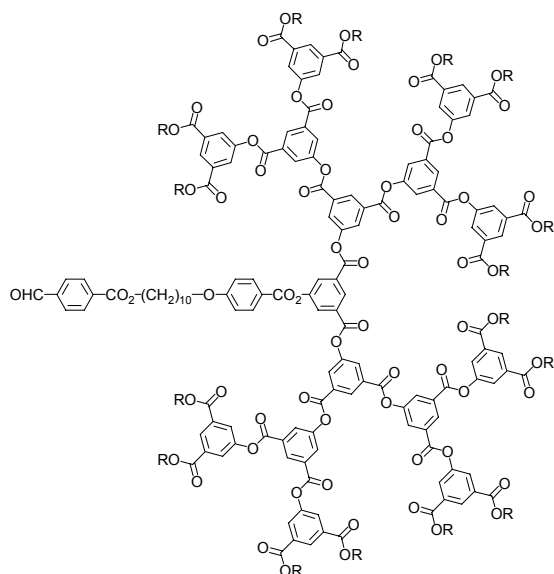


23

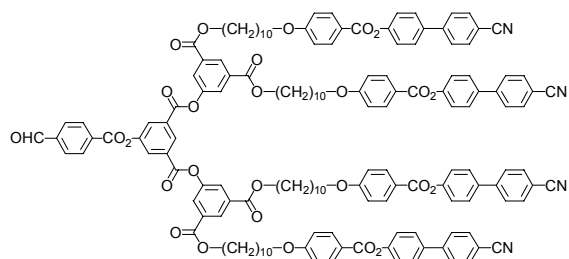




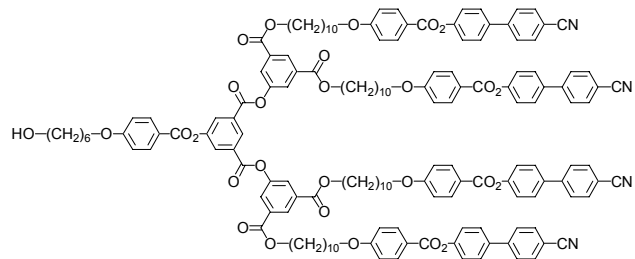
24



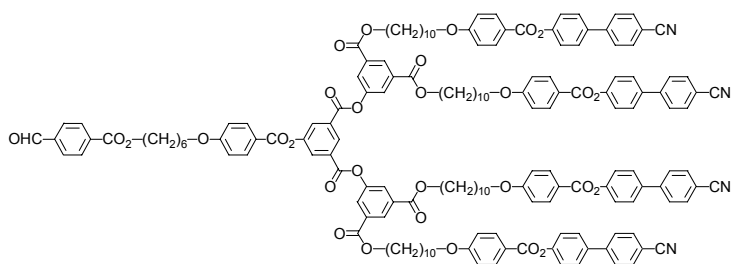
25



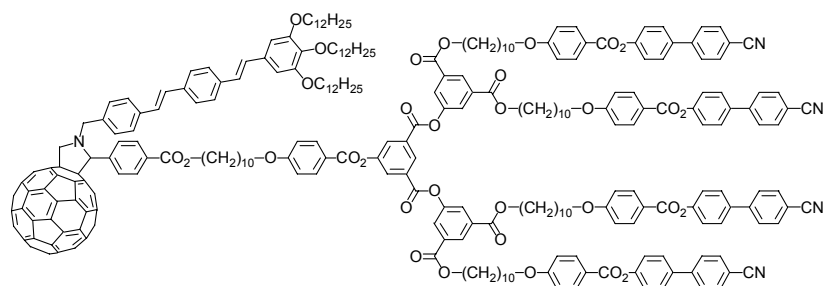
26



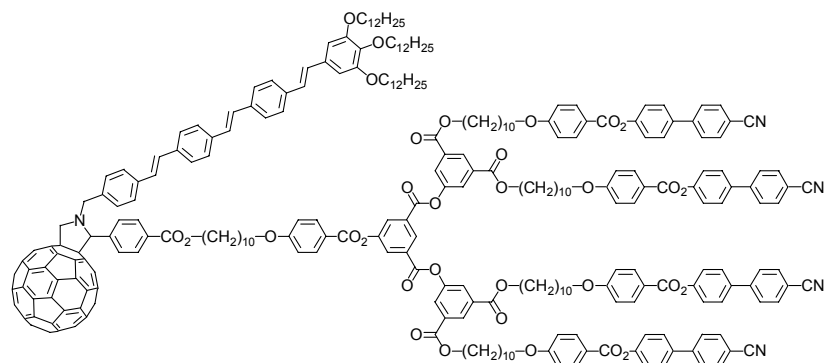
27



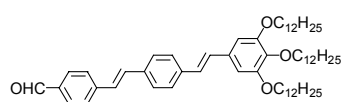
28



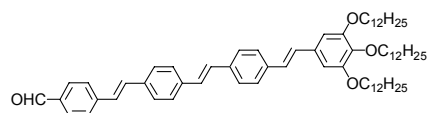
29



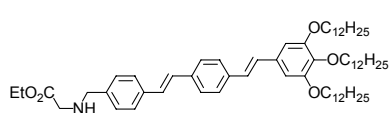
30



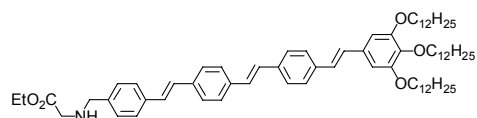
31



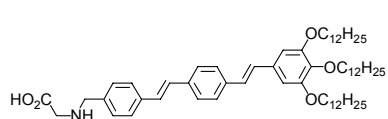
32



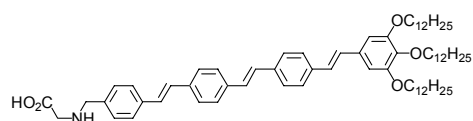
33



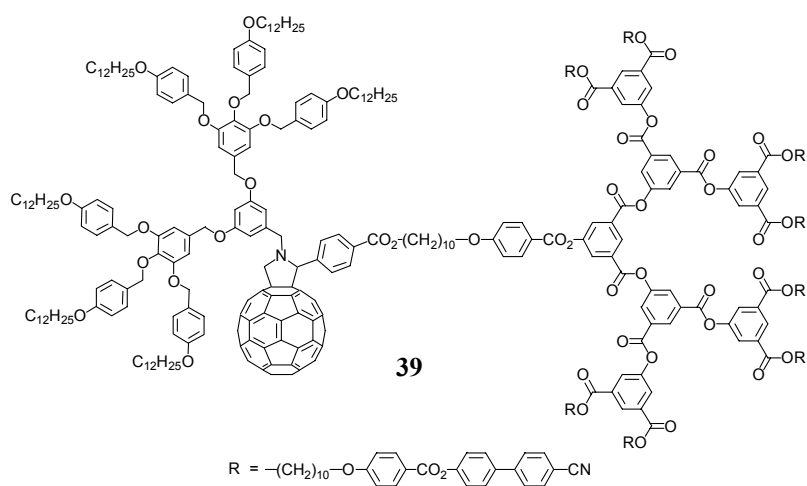
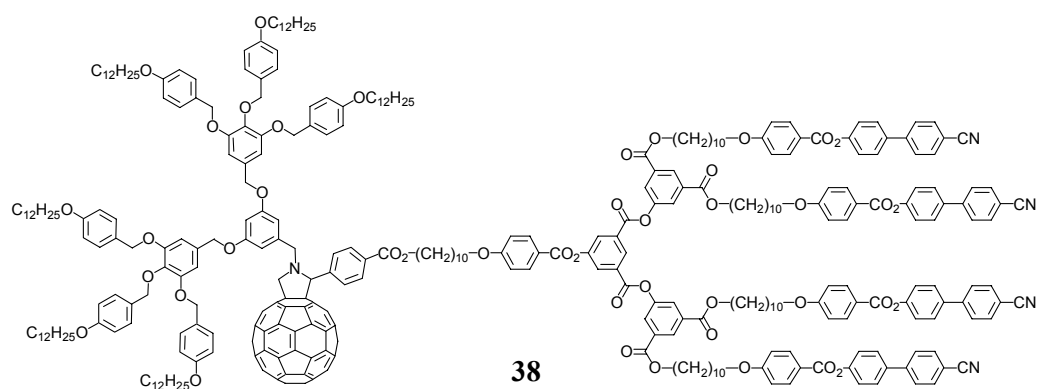
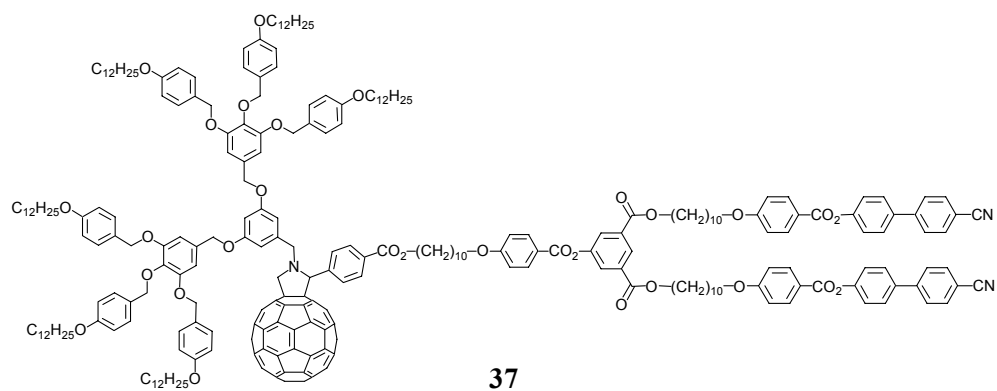
34

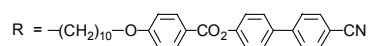
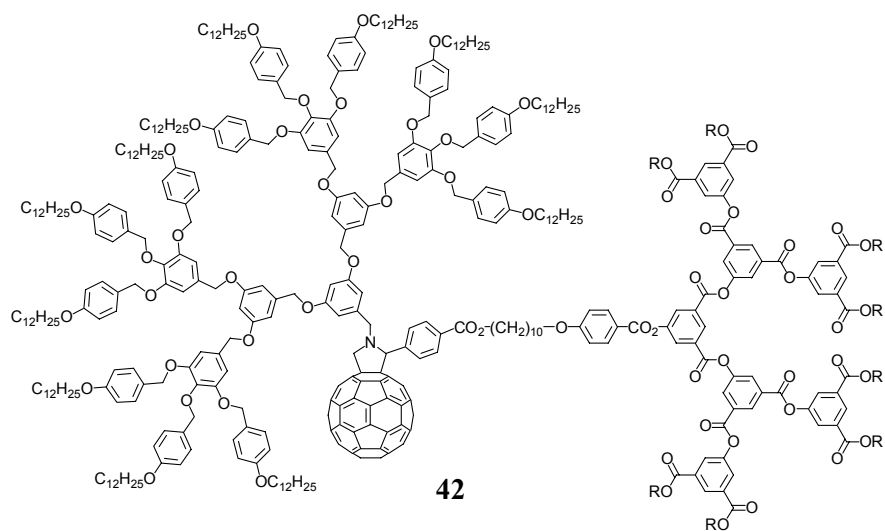
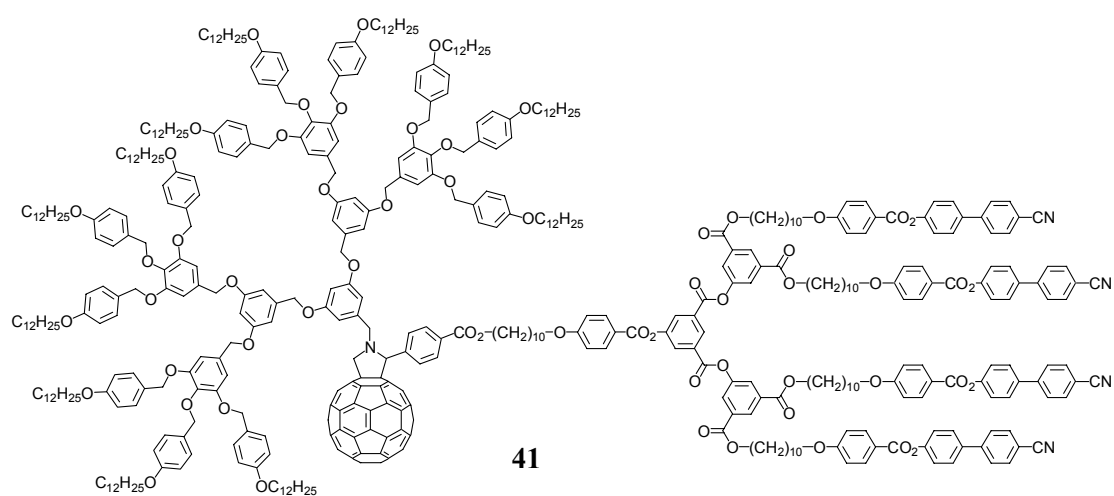
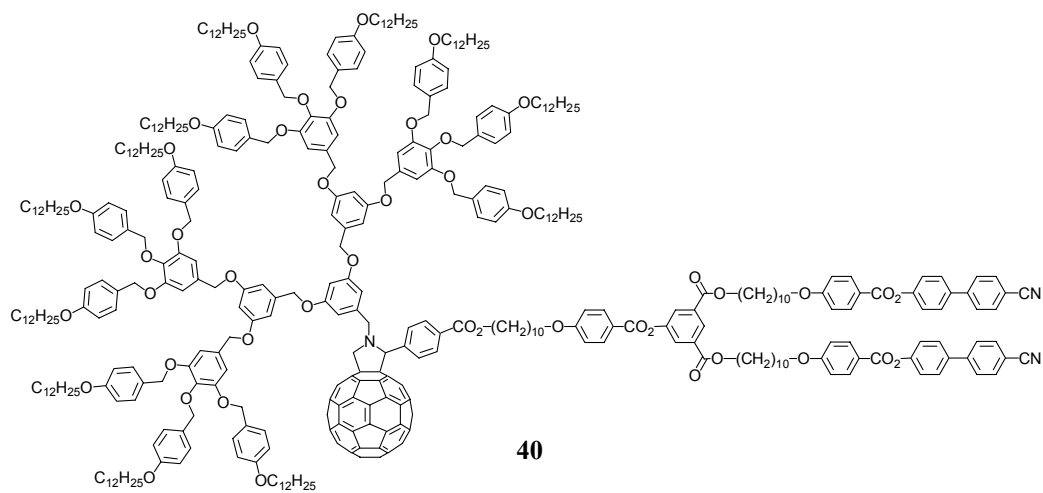


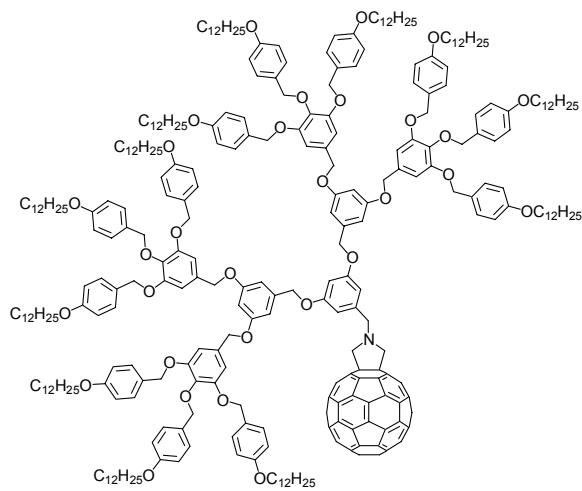
35



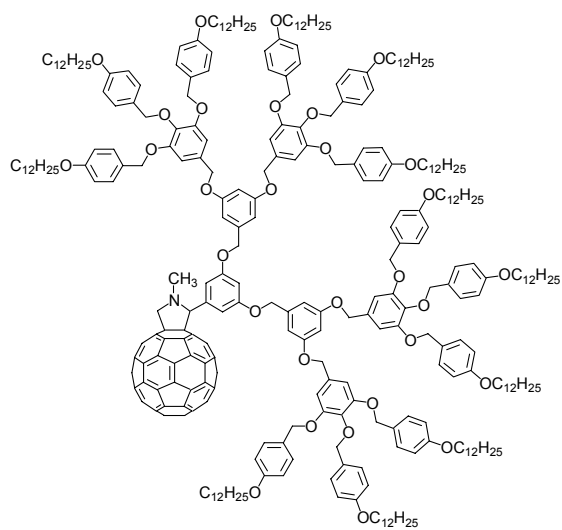
36



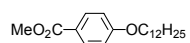




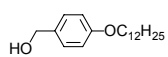
43



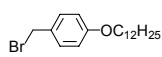
44



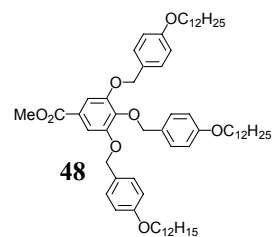
45



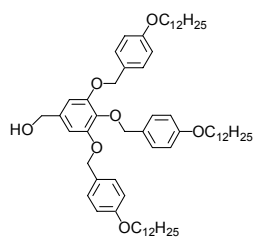
46



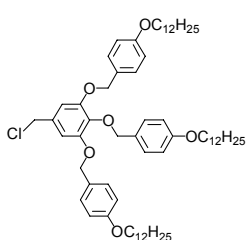
47



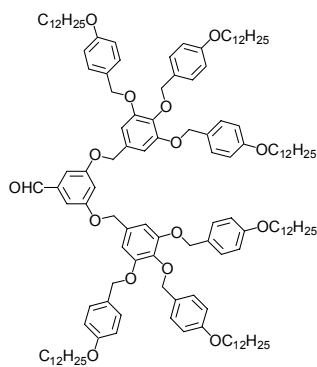
48



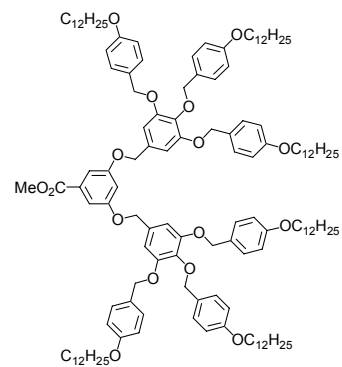
49



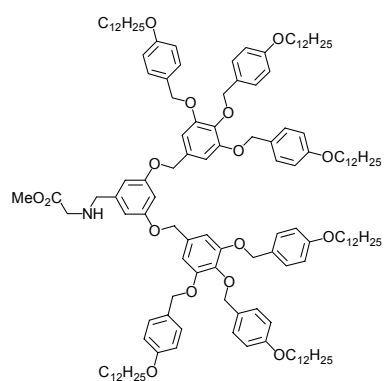
50



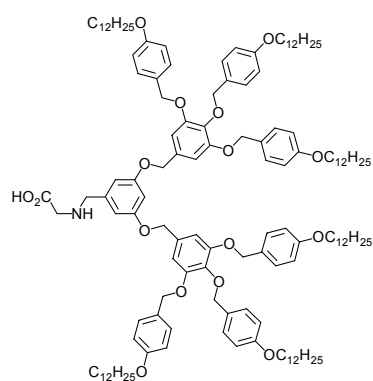
51



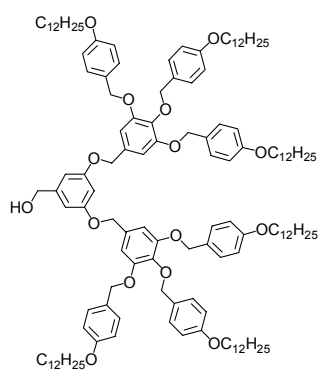
52



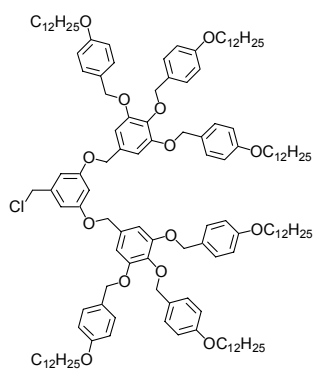
53



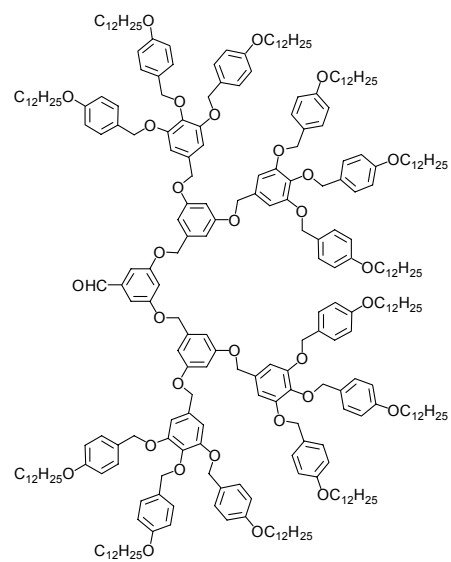
54



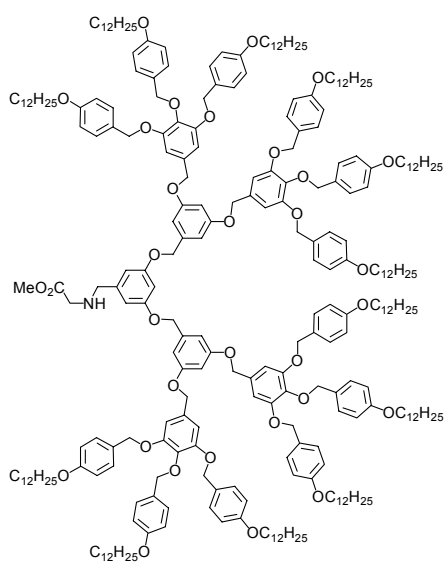
55



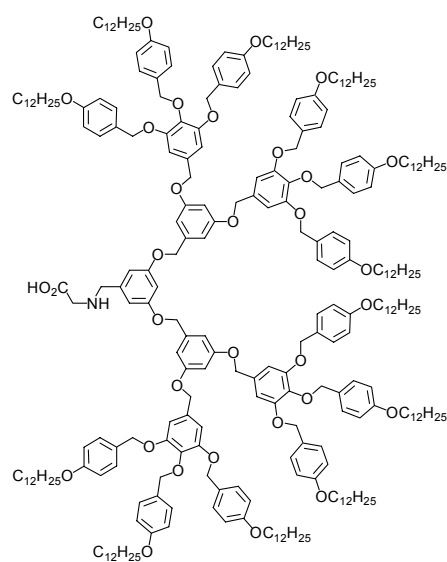
56



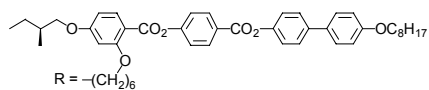
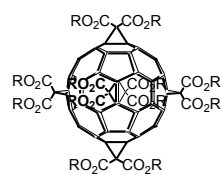
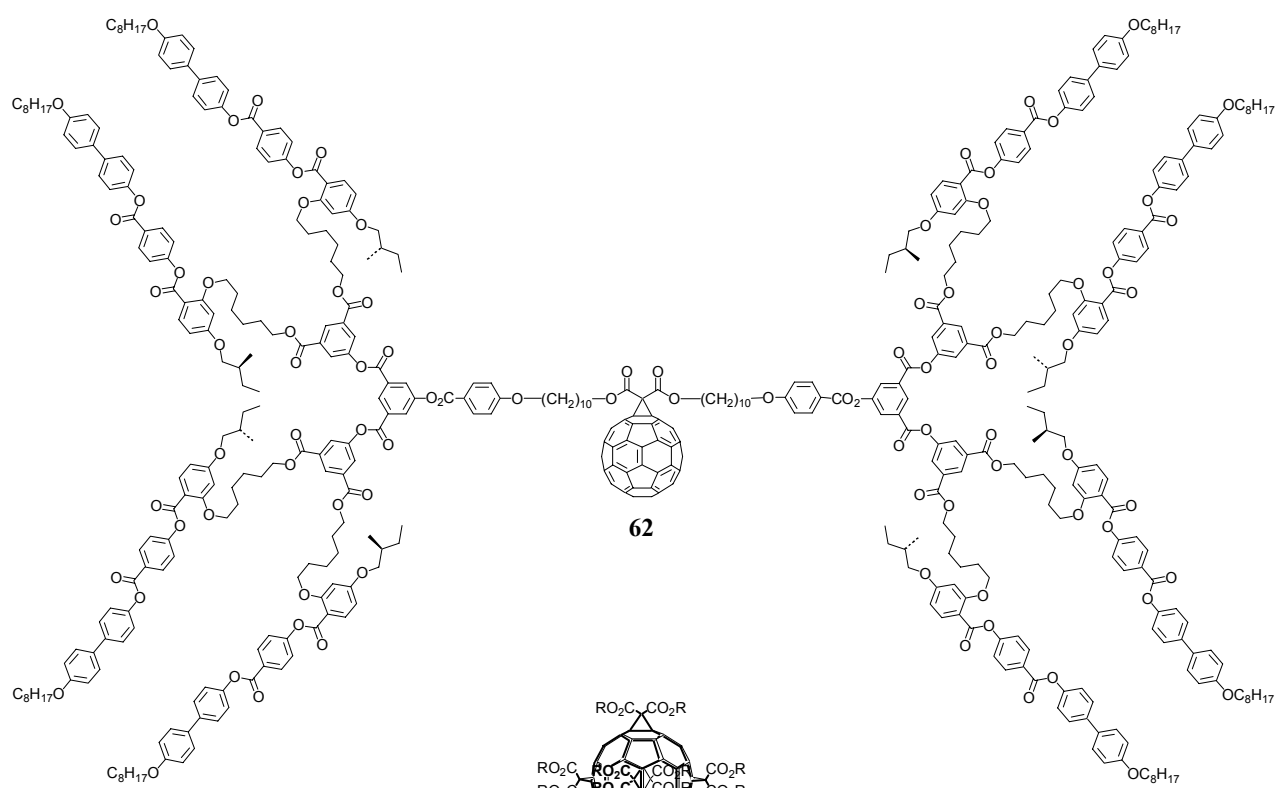
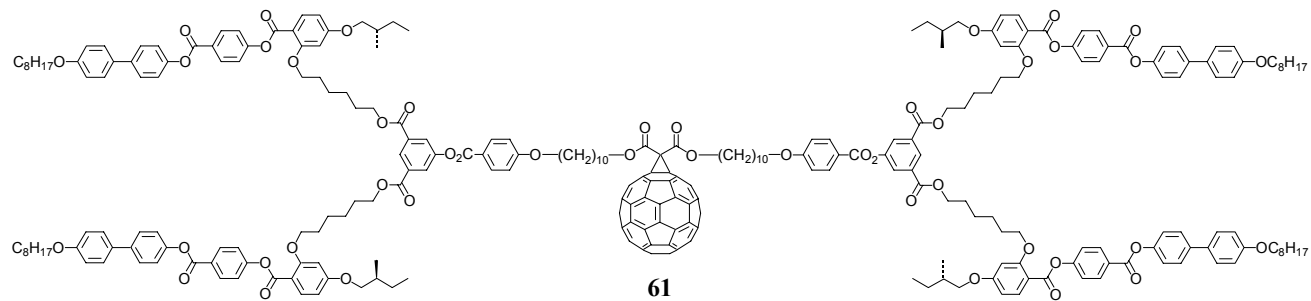
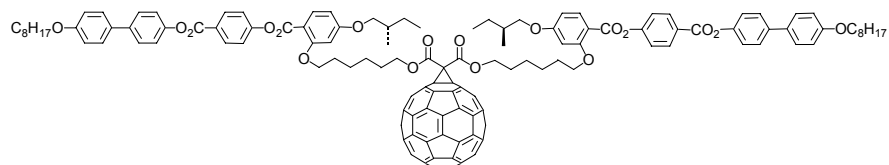
57

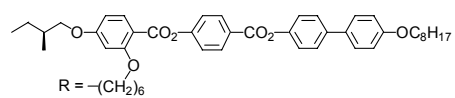
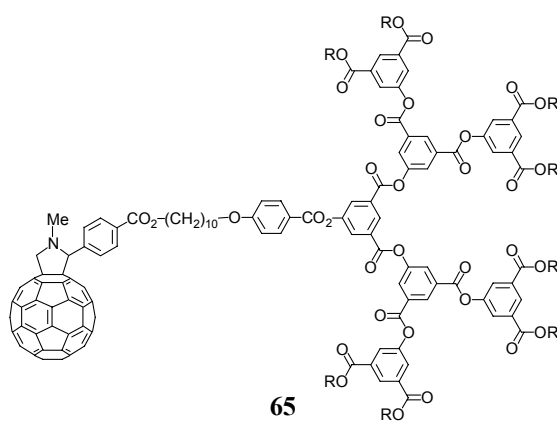
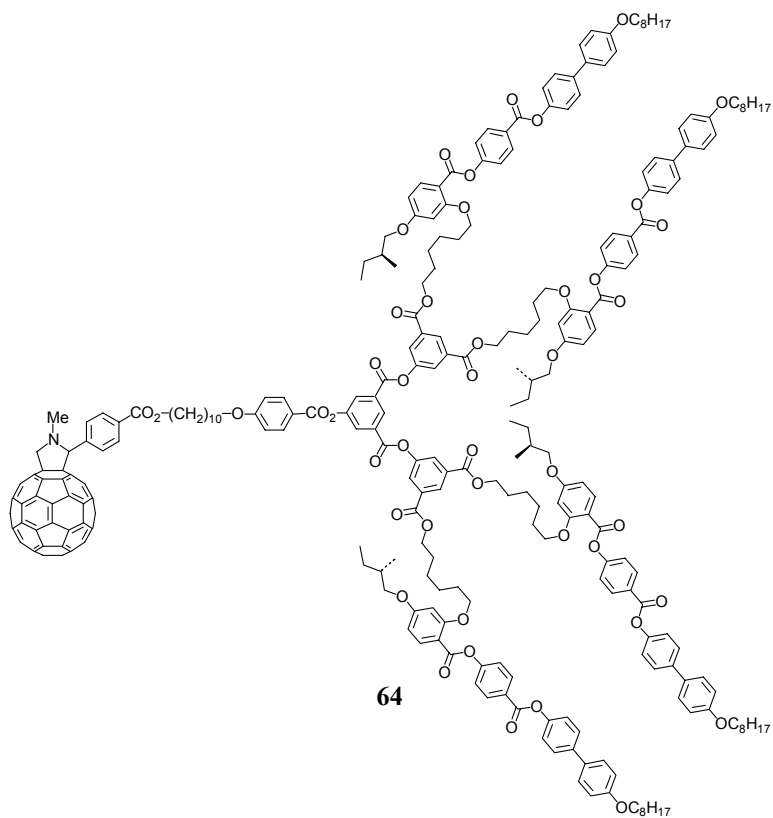


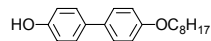
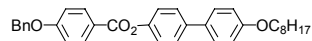
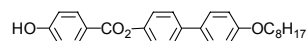
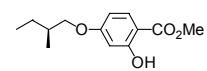
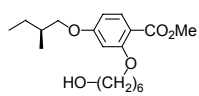
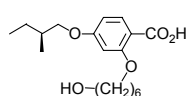
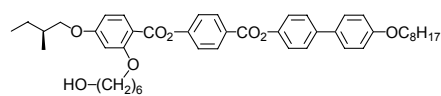
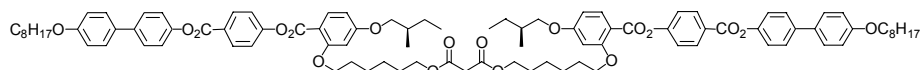
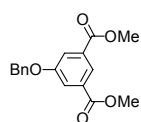
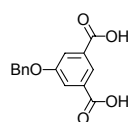
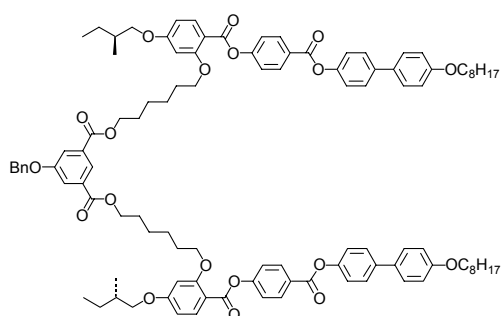
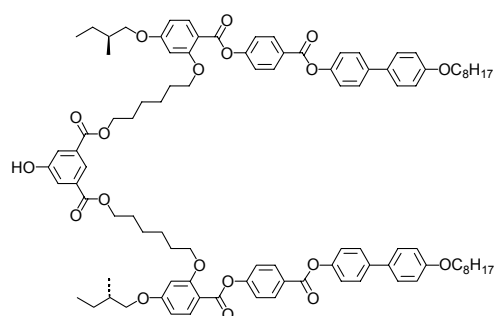
58



59





**66****67****68****69****70****71****72****73****74****75****76****77**

