

**Polymères et dendrimères mésomorphes du [60]fullerène  
*via la chimie click*  
et  
dendrimères mésomorphes à chiralité planaire**

Thèse présentée à l'institut de chimie de l'Université de Neuchâtel pour l'obtention du  
titre de Docteur ès Sciences par

**Thi Luyen VUONG**

Chimiste diplômée de l'Université du Sud Toulon-Var, Toulon (France)

Membres du Jury :

Prof. Robert Deschenaux  
Prof. Georg Süss-Fink  
Dr. Daniel Guillon

Université de Neuchâtel, Directeur de thèse  
Université de Neuchâtel, Rapporteur  
Université de Strasbourg, Rapporteur

Institut de Chimie

Université de Neuchâtel

Octobre 2013



## IMPRIMATUR POUR THESE DE DOCTORAT

---

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel  
autorise l'impression de la présente thèse soutenue par

**Madame Thi Luyen VUONG**

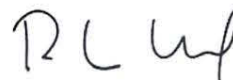
**Titre: "Polymères et dendrimères mésomorphes du [60]fullerène via  
la chimie click et dendrimères mésomorphes à chiralité planaire"**

sur le rapport des membres du jury:

- Prof. Robert Deschenaux, Université de Neuchâtel, directeur de thèse
- Prof. Georg Süss-Fink, Université de Neuchâtel
- Prof. Daniel Guillon, Université de Strasbourg, France

Neuchâtel, le 11 novembre 2013

Le Doyen, Prof. P. Kropf





Ce travail de thèse a été effectué au sein du laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel sous la direction du Prof. Robert Deschenaux de janvier 2010 à décembre 2013.

J'aimerais remercier profondément mon directeur de thèse, le prof. Robert Deschenaux, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler au sein de son groupe. Je le remercie pour toutes les discussions scientifiques et non scientifique, pour sa patience, sa disponibilité, sa confiance, son encouragement et ses conseils qu'il m'a accordés durant mes quatre ans de thèse.

Je souhaite également remercier le Dr. Daniel Guillon et le prof. Georg Süss-Frink qui ont accepté d'être membres de mon jury de thèse. Je les remercie pour le temps qu'ils ont consacré à lire mon manuscrit et pour les remarques, les discussions lors de mon examen de thèse.

Je tiens à remercier sincèrement l'ensemble des collègues du groupe (Yovana, Tung, Virginie et Pauline) qui ont permis que ce travail s'effectue dans une bonne ambiance. Un grand merci à Sébastien mendez qui a participé à cette thèse lors de sa formation CFC.

Je remercie également les anciens doctorats de notre groupe (Nguyet, Y, Anaïs, Sebastiano et Sylvain) pour leur aide et leur gentillesse. Je remercie particulièrement Nguyet et Y pour tous leurs aides, surtout aux débuts de la thèse pour le logement, les courses et les shopping. Un grand merci à Sylvain qui a partagé mon labo les trois premières années, on a eu des moments très joyeux ensemble.

Je remercie tous mes collègues de l'institut de Chimie (Damien, Christian, William, Christelle, Jyane, Thomas, David, Tauch, Justin, Raja, Amine, Bing, Minghui, Marion, Maude, Loïc, Line, Csilla) pour leur amitié et le partage de cultures.

Je remercie particulièrement Yovanna et Damien pour tout leur aide et surtout pour leurs renseignements sur le français lors de la rédaction de ma thèse.

Je remercie tout le personnel de l'institut de chimie en particulier le Dr. Armel Vallat pour les analyses de masse, le Dr. Claudio Dalvit pour les analyses RMN et madame Tissot pour les démarches administratives.

J'aimerais remercier Linh, mon professeur de Bachelor pour son aide et son soutien.

Je tiens tout particulièrement à remercier mes amis de Neuchâtel et d'ailleurs Van, Hanh, Ho, Alain, Le, Hai, Keng, Le Anh, Tai, Bruna, Nhan, Hung, Trang, Thao, Tam pour tous les sorties, les BBQ, les fêtes, le repas, les voyages et les moments inoubliables...que nous avons passé ensemble.

J'aimerais remercier Cyrille pour son soutien, sa patience et surtout pour son amour.

Je remercie du fond du cœur mes parents, ma grande mère, mes sœurs, mon beau-frère, ma nièce et mes neveux pour tout l'amour, le soutien et la confiance qu'ils m'ont apportés. Ils me donnent la force et la motivation d'avancer.



## Résumé

Notre travail de thèse concerne la synthèse de nouvelles macromolécules mésomorphes contenant du fullerène ( $C_{60}$ ) ou du ferrocène et l'étude de leurs propriétés liquides-cristallines.

Ce travail est basé sur trois sujets différents. Dans le premier sujet, nous nous intéressons à la synthèse de matériaux photo-actifs à base de polymères liquides-cristallins et du  $C_{60}$  pour des cellules photovoltaïques organiques. En espérant que l'organisation dans la phase liquide-cristalline de molécules photo-actives qui portent plusieurs unités de  $C_{60}$  puissent augmenter l'efficacité du transfert d'électrons, faciliter le transport de charges et conduire ainsi à des cellules solaires ayant une meilleure efficacité que celles connues à ce jour.

Nous avons appliqué la chimie click dans la synthèse de polymères mésomorphes contenant des  $C_{60}$  sur les chaînes latérales. Avant notre travail, ces matériaux n'étaient pas connus. Trois polymères ont été synthétisés *via* la chimie click. Un seul de ces polymères présente des propriétés mésomorphes. Nous avons démontré que la chimie *click* est une méthode efficace et élégante pour synthétiser des polymères liquides-cristallins du  $C_{60}$ .

Dans le deuxième sujet, nous avons utilisé la chimie *click* dans la synthèse divergente de dendrimères mésomorphes contenant au moins quatre unités du  $C_{60}$  et en avons étudié la relation entre la structure et l'organisation dans le cas d'assemblages supramoléculaires. Nous pouvons conclure que la chimie *click* est une méthode de choix pour synthétiser des dendrimères liquides-cristallins avec une haute teneur en  $C_{60}$ .

Dans le dernier sujet, la synthèse de deux dendrimères mésomorphes optiquement actifs de première et deuxième générations avec la chiralité planaire du ferrocène ont été menées avec succès. La partie ferrocénique ne perturbe pas l'organisation dans l'état liquide-cristallin des précurseurs mésomorphes. L'association d'une seule unité du ferrocène au milieu dendritique peut conduire à des structures organométalliques optiquement actives organisées dans un espace chiral.

**Mots clés** : Fullerène, ferrocène, chiralité planaire, dendrimères, polymères, cristaux liquides.



## Abréviations

AcOEt	Acétate d'éthyle
Anal. Elem.	Analyse élémentaire
Bn	Benzyle
18C6	18-crown-6
CC	Chromatographie sur colonne
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
DCC	N,N'-dicyclohexylcarbodiimide
DMAP	4-(diméthylamino)pyridine
DMF	N,N-diméthylformamide
DPTS	4-(Diméthylamino)pyridinium <i>p</i> -toluène sulfonate
DSC	Calorimétrie à balayage différentiel
ee	Excès énantiomérique
ESI	Electro-spray ionisation
Et <sub>3</sub> N	Triéthylamine
F	Point de fusion
GPC	Chromatographie d'exclusion stérique
I	Liquide isotrope
IR	Spectroscopie infrarouge
MALDI	Désorption- ionisation assistée par matrice
Me	Méthyle
M <sub>n</sub>	Masse moléculaire moyenne en nombre
MS	Spectroscopie de masse
M <sub>w</sub>	Masse moléculaire moyenne en masse
N	Phase nématique
N*	Phase nématique chirale
PMDETA	<i>N,N,N',N'',N'''</i> -Pentaméthyl-diéthylène-triamine
<i>p</i> -TsOH	Acide <i>para</i> -toluène sulfonique monohydraté
( <i>R</i> )-(+)-( $\alpha$ )-PEA	( <i>R</i> )-(+)-( $\alpha$ )-phényléthylamine
4-ppy	4-Pyrrolidinopyridine
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SmA	Phase smectique A
TBDMSCl	<i>tert</i> -Butyldiméthylchlorosilane
T <sub>g</sub>	Transition vitreuse



# Table de matière

1	Introduction	1
1.1	Les cristaux liquides	3
1.1.1	Généralités	3
1.1.2	Les phases calamitiques	4
1.1.3	Applications des cristaux liquides	5
1.2	Le [60]fullerène C <sub>60</sub>	7
1.2.1	Généralités	7
1.2.2	Fonctionnalisation du C <sub>60</sub>	8
1.2.2.1	Addition nucléophile	8
1.2.2.2	Cyclo-addition	10
1.2.3	Le C <sub>60</sub> dans la chimie des matériaux	10
1.2.3.1	Les fullerodendrimères	10
1.2.3.2	Les polymères contenant du C <sub>60</sub>	14
1.2	La chimie click	17
1.3.1	Généralités	17
1.3.2	Mécanisme	18
1.3.3	Applications au domaine de la chimie macromoléculaire	19
1.3	Le ferrocène et la chiralité planaire	21
1.4.1	Généralités	21
1.4.2	Méthodes de synthèse de dérivés ferrocéniques à chiralité planaire	22
1.4.3	Séréodescripteurs <i>R</i> et <i>S</i>	23
1.4.4	La chiralité planaire dans les cristaux liquides	23
3	Conception de polymères mésomorphes du C <sub>60</sub> par la chimie click	31
3.1	Introduction	33
3.2	Synthèse	34
3.2.1	Synthèse des premières structures	34
3.2.2	Synthèse des monomères alcynes	35
3.2.2.1	Des alcynes à partir du dendron du type I	35
3.2.2.2	Synthèse des alcynes à partir des dendrons des types II et III	36
3.2.3	Synthèse du copolymère contenant les groupes azotures	37
3.2.4	Synthèse de polymères mésomorphes	37
3.2.5	Synthèse des polymères à partir des dendrons méthanofullerènes	38

3.3	Caractérisation.....	39
3.4	Propriétés mésomorphes.....	43
3.4.2	Propriétés mésomorphes des composés du type II .....	45
3.4.3	Propriétés mésomorphes des composés du type III.....	47
3.5	Conclusions .....	49
4	Conception de dendrimères mésomorphes du C <sub>60</sub> par chimie click .....	42
4.1	Introduction .....	53
4.2	Synthèse .....	54
4.2.1	Synthèse du cœur flexible .....	54
4.2.2	Synthèse des dendrons alcynes.....	55
4.2.3	Synthèse des dendrimères.....	55
4.3	Caractérisation.....	56
4.4	Propriétés mésomorphes.....	61
4.5	Conclusion.....	63
5	Dendrimères liquides-cristallins à chiralité planaire du ferrocène .....	65
5.1	Introduction .....	67
5.2	Les dendrimères racémiques .....	68
5.2.1	Synthèse du 1,3-dichlorocarboxyferrocène .....	68
5.2.2	Synthèse de la première partie organique.....	68
5.2.3	Synthèse des précurseurs mésomorphes.....	69
5.2.4	Synthèse des composés racémiques .....	70
5.3	Synthèses des composés optiquement actifs .....	70
5.3.1	Synthèse des dérivés chiraux optiquement purs .....	70
5.3.1.1	Détermination de l'excès énantiomérique de ( <i>R</i> )-(-)-64.....	71
5.3.2	Synthèse de dendrimères optiquement actifs.....	72
5.4	Caractérisation.....	72
5.5	Propriétés mésomorphes.....	74
5.6	Conclusion.....	75
6	Collaborations .....	77
6.1	Synthèse par chimie click de nanoparticules d'or (AuNPs) présentant une phase nématique ....	79
6.1.1	Objectif.....	79
6.1.2	Synthèse du précurseur mésomorphe .....	79
6.1.3	Propriétés mésomorphes.....	80
6.1.4	Conclusion.....	80

6.2 Dendrimères mésomorphes luminescents .....	81
6.2.1 Objectif.....	81
6.2.2 Synthèse.....	81
6.2.3 Propriétés mésomorphes.....	82
6.2.4 Conclusion.....	82
7 Conclusion et Perspectives .....	83
7.1 Conclusion.....	85
7.2 Perspectives .....	86
8 Partie expérimentale .....	89
8.1 Techniques expérimentales .....	91
8.2 Réactifs et solvants .....	92
8.2.1 Réactifs.....	92
8.2.2 Solvants .....	94
8.3 Synthèses.....	95
9 Bibliographie.....	133
10 Annexes.....	141
10. 2 Annexe II : Synthèse des dendrons du type I, II et III.....	153



# **1 Introduction**



## 1.1 Les cristaux liquides

### 1.1.1 Généralités

L'état liquide-cristallin est un état intermédiaire de la matière entre le liquide et le cristal. Il possède certaines propriétés des liquides (la fluidité, la formation et la coalescence des gouttelettes) ainsi que celles des solides cristallins (anisotropie des propriétés optiques, agencement périodique des molécules ou des ions dans une direction spatiale).

La découverte des cristaux liquides remonte à 1888 lorsque le botaniste autrichien Reinitzer en cherchant à déterminer la structure du benzoate de cholestéryle (Figure 1.1) a observé un phénomène de fusion inhabituel. Bien que le composé fonde à 145°C, il était opaque au lieu d'être clair comme un liquide isotrope. Lorsqu'il chauffa davantage le composé, l'opacité disparu à partir de 178°C.<sup>1</sup> Ainsi, il était évident pour Reinitzer qu'un état de la matière inconnu jusqu'ici existait dans cet intervalle de température. N'étant pas spécialiste des cristaux, il en a fait part au physicien et cristallographe Lehmann qui a confirmé ses observations à l'aide d'un microscope à lumière polarisée et a proposé l'appellation de phase liquide-cristalline.<sup>2</sup> Mais c'est Friedel qui, à partir de 1909, a réalisé la première étude cristallographique pour mettre en évidence le caractère discontinu des transformations lors du passage d'une phase à l'autre.<sup>3</sup>

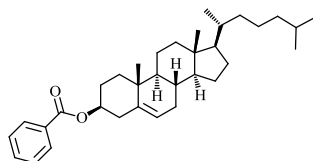


Figure 1.1 : benzoate de cholestéryle

Une grande variété de molécules organiques peut former des phases liquides-cristallines. La nature de la mésophase diffère suivant la nature et la structure du mésogène, molécule à l'origine de la mésophase, ainsi que des conditions de température, de pression et de concentration. Un composé mésomorphe est principalement constitué de deux parties, une partie flexible et une partie rigide (Figure 1.2). La partie rigide joue un rôle fondamental puisqu'elle permet d'introduire l'ordre directionnel à grande distance tandis que les parties flexibles induisent la fluidité. Un équilibre optimal entre ces deux parties est essentiel pour obtenir des mésophases.<sup>4,5</sup>

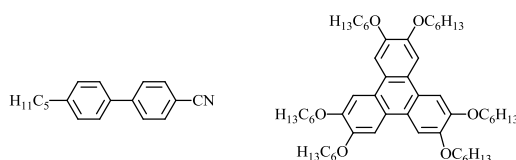


Figure 1.2 : mésogène calamitique (à gauche), mésogène discotique (à droite)

On distingue deux types de mésogène (Figure 1.2) : les mésogènes calamitiques constitués d'au moins deux cycles aromatiques reliés en forme de bâtonnet et les mésogènes discotiques constitués d'un système polycyclique en forme de disque (triphénylène, coronène).

Les cristaux liquides sont classés en deux catégories (Figure 1.3) :

- Cristaux liquides lyotropes : la formation de mésophases dépend de la concentration et de la température.
- Cristaux liquides thermotropes : la formation de mésophases dépend de la température.

Il existe également des cristaux liquides amphotropes où les molécules présentent des phases thermotropes et lyotropes.

Les cristaux liquides thermotropes sont subdivisés en deux catégories : les phases calamitiques et les phases discotiques.

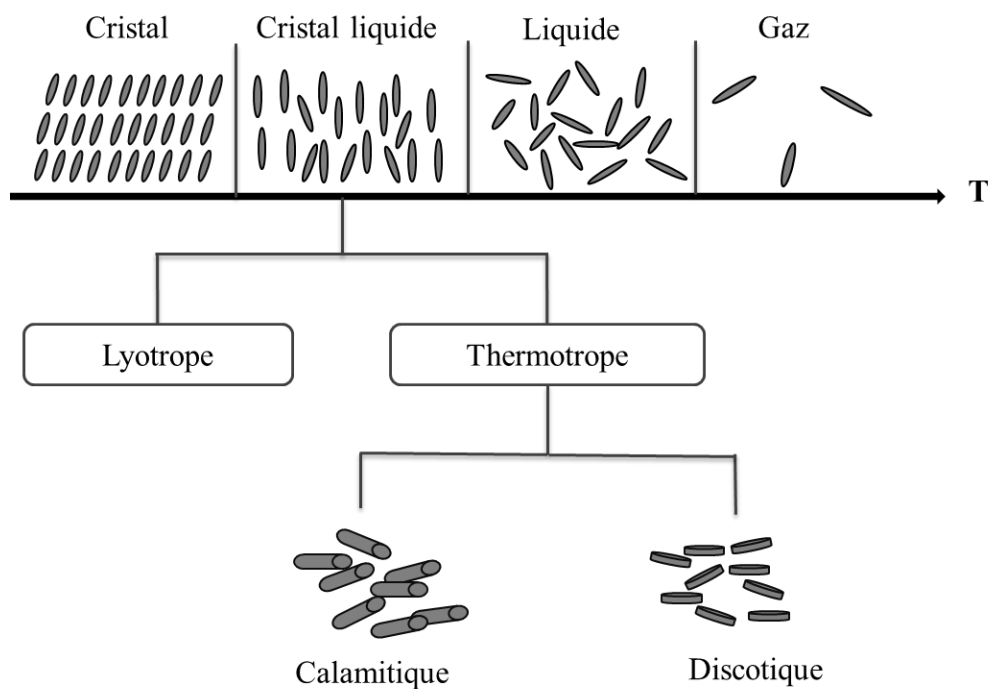


Figure 1.3 : classement des cristaux liquides

### 1.1.2 Les phases calamitiques

Selon la nomenclature proposée par Friedel,<sup>3</sup> les phases calamitiques non-chirales peuvent être divisées en deux catégories : smectique et nématique (Figure 1.4). Dans une phase smectique (Sm), les molécules en forme de bâtonnet sont arrangées en couches orientées parallèlement les unes aux autres. Il existe plusieurs types de phases smectiques : SmF, SmB, SmC, SmA. Dans la phase SmA, les molécules sont orientées suivant un axe directionnel. Les couches sont perpendiculaires à cet axe. La phase nématique (N) est la phase la moins organisée. Dans cette phase, les molécules ne gardent pas d'ordre de position à longue distance mais un certain ordre à courte distance peut exister comme dans le cas des liquides ordinaires.

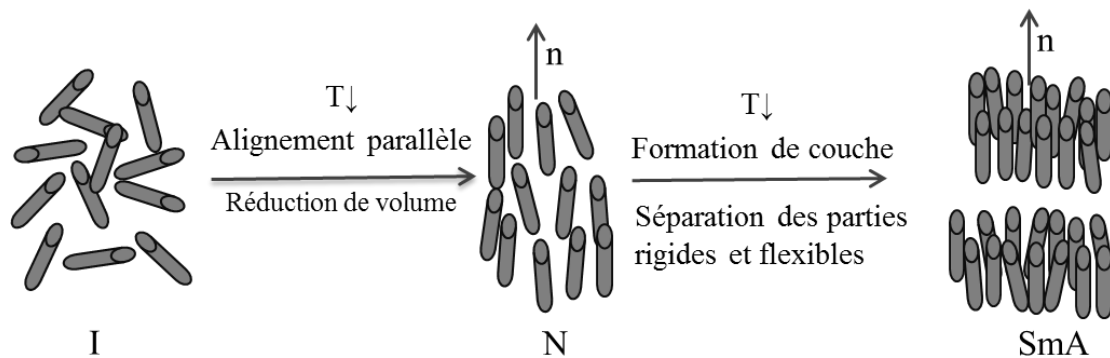


Figure 1.4 : structure schématique des phases nématique et smectique A

Dans le cadre de nos études, nous nous sommes intéressés à la phase nématique chirale ( $N^*$ ). Les dérivés cholestériques sont les premiers matériaux à avoir été découverts et à présenter ce type de phase, qui est donc aussi appelée “phase cholestérique”. La structure de cette mésophase a été découverte et décrite par Mauguin<sup>6</sup> en 1911. Elle est devenue la base pour le développement de la technologie des dispositifs d’affichage (LCDs). Dans ce type de phase, les molécules sont organisées sous forme de couches parallèles les unes aux autres, les plans étant arrangés en hélice le long d’un même axe. Une caractéristique importante de la phase nématique chirale est le pas de l’hélice,  $p$ , qui est défini par la distance nécessaire pour que l’axe directeur des mésogènes effectue un tour complet de l’hélice comme illustré dans la Figure 1.5. Ce type de composés a la capacité de réfléchir sélectivement la lumière dont la longueur d’onde est égale au pas de l’hélice. Cette propriété varie en fonction de la température et de la pression.

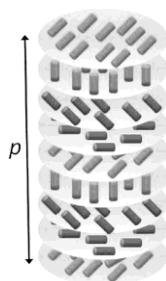


Figure 1.5 : structure schématique de la phase nématique chirale

### 1.1.3 Applications des cristaux liquides

La première application des cristaux liquides a été la fabrication de dispositifs d’affichage (LCDs). Grâce à leurs propriétés de biréfringence, ainsi que leur grande sensibilité face à un stimulus externe (champ électrique, par exemple), les cristaux liquides deviennent des composés qui conviennent particulièrement à l’élaboration des dispositifs d’affichage.<sup>6-9</sup> La motivation du développement des LCDs est venue d’un désir de créer un écran plat, pour remplacer les tubes cathodiques conventionnels. Les progrès réalisés dans ce domaine de recherches se sont accélérés grandement dans les années 1970, en particulier après l’annonce publique des résultats de recherche de RCA (Radio Corporation of America) en 1968. L’évolution rapide de la technologie LCD est le résultat d’une forte concurrence et la

collaboration entre différentes institutions et entreprises dans le monde entier et principalement entre les États-Unis, l'Europe et le Japon. Le succès des dispositifs à cristaux liquides n'aurait pu être atteint sans une telle concurrence. Les États-Unis ont été les pionniers et ont fait preuve de créativité. En particulier, les laboratoires RCA pour la découverte du domaine de Williams, les effets "host-guest", "dynamic-scattering" (DSM), les bases de Schiff. La contribution des Européens s'est faite au niveau des sciences fondamentales et en synthèse des matériaux de base. Elle a contribué à l'évolution des effets "twisted-nematic" (TN) et "super twisted-nematic" (STN), les composés azoxy, les esters contenant des groupes cyanos, les cyanobiphényles, les phényles cyclohexanes, la famille des alcényles. Le Japon a contribué à la mise en œuvre de la production de masse.

En 1973, le département de recherche de la compagnie japonaise Sharp, dirigé par Tomio et Tadashi, a développé le premier calculateur portable utilisant un écran LCD à mode DSM. Par la suite, Kahn et ses collègues du laboratoire de la compagnie Bell Telephone ont développé le premier projecteur laser utilisant des cristaux liquides smectiques comme modulateur de lumière. En 1977, Hitachi, une entreprise électronique au Japon, a développé l'une des premières télévisions faite avec un écran utilisant l'effet TN. Seiko, la compagnie des montres, a présenté sa première montre numérique possédant un écran LCD de type TN. En 1982, de nouveau, la compagnie Seiko a présenté la première télévision de type montre-bracelet utilisant une technologie LCD de type "host-guest". Seiko Epson à Suwa au Japon a développé le HX-20, qui fut le premier ordinateur portable à être commercialisé sur le continent américain. En 1983, Shinji et ses collègues, à Suwa, ont été les premiers à commercialiser un téléviseur couleur utilisant le principe TN. En 1989, les ingénieurs des systèmes d'imagerie optique à Troy, Michigan, ont construit le premier LCD à onze pouces pour les avions militaires. NEC, un géant industriel japonais de l'informatique et de la télécommunication, a présenté le premier ordinateur de type "notebook" utilisant la technologie LCD de type STN. Depuis 2004, les téléviseurs de type LCD ont supplanté à travers le monde les modèles traditionnels à tube cathodique. La fabrication et la vente d'écrans LCD est devenue en l'espace d'une décennie une industrie mondiale majeure. Selon le cabinet d'études *DisplaySearch*, le nombre global des ventes de téléviseurs LCD a atteint 203 millions d'unités en 2012, ceci correspond à environ 6 téléviseurs LCD vendus chaque seconde dans le monde.<sup>10</sup> Même si l'utilisation des cristaux liquides dans le domaine des dispositifs d'affichage peut apparaître mature, il y a encore un intérêt considérable de la part des grandes compagnies mondiales de l'électronique pour l'amélioration de cette technologie. Comme, par exemple, pour le développement d'écrans 3D, ou encore de dispositifs transparents de type "trans-reflectifs" qui utilisent la lumière naturelle du jour comme seule source lumineuse ou encore avec des dispositifs de cadre de couleur séquentiel qui, en combinaison avec des diodes (ou Light-emitting diode LED), peut conduire à des dispositifs d'affichages plus lumineux.

## 1.2 Le [60]fullerène C<sub>60</sub>

### 1.2.1 Généralités

C'est en étudiant le mécanisme de formation des molécules constituées de longues chaînes de carbone dans des conditions analogues à celles régnant dans le milieu interstellaire que Kroto, Curl, Smalley et leurs collaborateurs<sup>11</sup> ont mis en évidence, en 1985, la formation d'une molécule à 60 carbones. Cette molécule est nommée "buckminsterfullerene" C<sub>60</sub> (en hommage à l'architecte Buckminster Fuller qui a conçu le dôme géodésique), qui appartient à une famille de molécules constituées uniquement de carbone en forme des cages fermées, les fullerènes. Il en existe plusieurs : le C<sub>20</sub>, C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>72</sub>, C<sub>84</sub>. Elles peuvent avoir la forme sphérique, ellipsoïde ou tubulaire. Les fullerènes sont constitués de pentagones et d'hexagones. La construction des molécules d'après la théorie d'Euler : un réseau de nœuds trivalents constitué de P pentagones et H hexagones contient :  $N = (6H+5P)/3$  nœuds ;  $L = (6H+5P)/2$  liaisons ;  $F = (H+P)$  faces. La fermeture de chaque structure de H hexagones en forme sphéroïde demande P = 12 pentagones, à l'exception du cas où H = 1. Un fullerène à 12 pentagones et H hexagones contient (2H+20) atomes. Pour qu'un fullerène soit stable, les anneaux pentagonaux ne doivent pas être adjacents.<sup>12,13</sup>

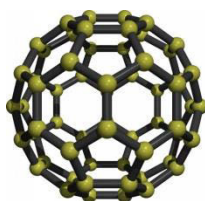


Figure 1.6 : structure schématique du C<sub>60</sub>

Le C<sub>60</sub> de symétrie I<sub>h</sub><sup>14</sup> (Figure 1.6) est le plus stable et le plus abondant des fullerènes. Il est le plus petit représentant de cette famille de molécules parmi lesquelles deux pentagones ne partagent pas un même côté. Il est constitué de 12 pentagones et 20 hexagones. Le diamètre intérieur du C<sub>60</sub> est d'environ 1 nm. Les études par diffraction des rayons X ont montré qu'il existe deux types de liaisons dans le C<sub>60</sub> : les liaisons doubles (au nombre de 30), appelées liaisons [6,6], sont situées à la jonction entre deux hexagones (1,355 Å) ; les liaisons simples (au nombre de 60), appelées liaisons [5,6], sont situées à la jonction entre un pentagone et un hexagone (1,467 Å).<sup>15</sup> Chaque hexagone a donc la structure du cyclohexatriène et non pas du benzène. Chaque cycle à cinq, constitué de liaisons de même longueur, a la structure du radialène (Figure 1.7).<sup>16</sup>

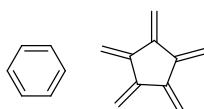


Figure 1.7 : structures du cyclohexatriène (à gauche) et du radialène (à droite)

Le  $C_{60}$  contient 60 électrons  $\pi$  qui ne respectent pas la formule  $2(n+1)^2$  proposé par Hirsch et *al.*<sup>17</sup> pour les composés aromatiques de forme sphérique ou icosaédrique. Le  $C_{60}$  n'est donc pas un composé aromatique. Le  $C_{60}$  possède trois LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) qui sont basses en énergie (Figure 1.8).<sup>18</sup> Il a donc un faible potentiel de réduction et est capable d'accepter jusqu'à six électrons. Le  $C_{60}$  présente des propriétés en optique non linéaire<sup>19</sup> et est susceptible de donner lieu à des transferts d'électrons. Cependant, il est très peu soluble et a une forte tendance à former des agrégats.

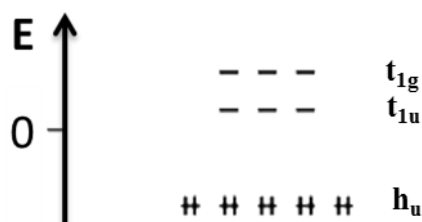


Figure 1.8 : extrait de diagramme de Hückel des orbitales moléculaires du  $C_{60}$

## 1.2.2 Fonctionnalisation du $C_{60}$

La forme pyramidale des atomes de carbone du  $C_{60}$  confère à la molécule une grande énergie de contrainte sur les angles. Ceci est responsable de la réactivité du  $C_{60}$ . La fonctionnalisation sur le  $C_{60}$  permet de diminuer cette contrainte en faisant passer les atomes de carbone concernés à l'état d'hybridation  $sp^3$ . Grâce à ses propriétés électrophiles et à son faible potentiel redox, il est susceptible de participer aux réactions d'addition et redox.<sup>20</sup> De plus, il ne contient aucun atome d'hydrogène susceptible d'être remplacé par des réactions de substitution. Ceci est une preuve de la différence de réactivité entre le  $C_{60}$  et des composés aromatiques planaires.<sup>16</sup> Un grand nombre des dérivés du  $C_{60}$  est préparé par des réactions d'addition nucléophile et de cyclo-addition.

### 1.2.2.1 Addition nucléophile

Le  $C_{60}$  réagit avec des nucléophiles pour former des adduits silylés, aminés, phosphorés, hydrogénés et alkylés (Schéma 1.1).<sup>16,21-24</sup>

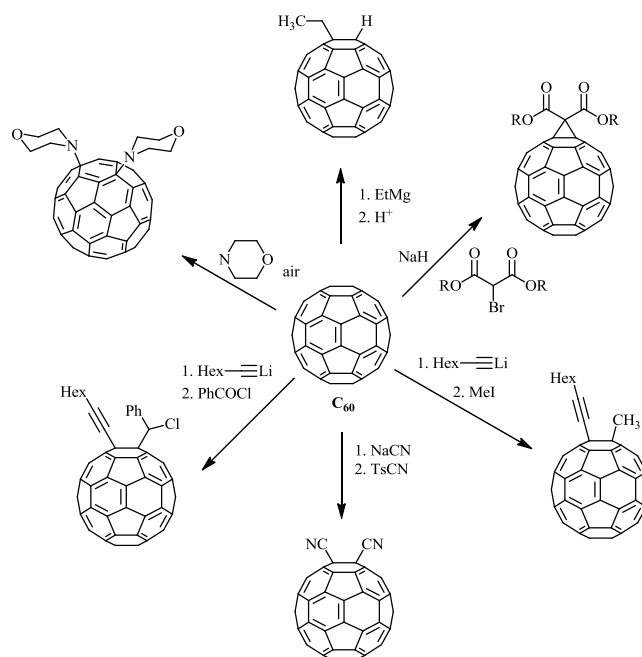


Schéma 1.1 : exemples d'additions nucléophiles sur le C<sub>60</sub>

La régiosélectivité des réactions d'addition sur le C<sub>60</sub> est dirigée d'une part par la minimisation de la formation des liaisons doubles [5,6] et d'autre part par les interactions entre conformations éclipsées créées par des adduits. L'introduction d'une double liaison sur un pentagone demande 8,5 kcal/mol.<sup>25</sup> Même si un grand nombre d'isomères est théoriquement possible lors de l'addition des adduits sur le C<sub>60</sub>, l'addition en positions 1,2 sur les liaisons doubles [6,6] est prédominante. Dans le cas où l'on substitue le C<sub>60</sub> avec des groupements encombrants, les additions en positions 1,4 (formation d'une liaison double [5,6]) 1,6 et 1,16 (formation de deux liaisons doubles [5,6]) sont favorisées (Figure 1.9).<sup>16</sup>

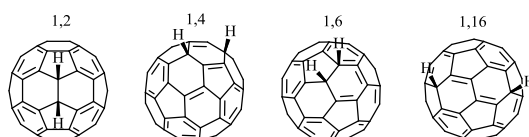


Figure 1.9 : additions sur le C<sub>60</sub> en différentes positions

La réaction de Bingel<sup>26</sup> est un exemple d'addition nucléophile sur une liaison double suivie d'une élimination pour donner des méthanofullerènes (Schéma 1.2).

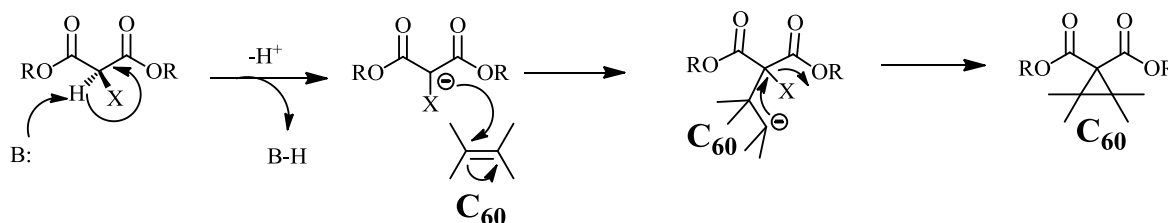


Schéma 1.2 : mécanisme de la réaction de Bingel

### 1.2.2.2 Cyclo-addition

Lors de cyclo-additions, seules les liaisons doubles [6,6] du  $C_{60}$  réagissent comme des diènes ou des diénophiles. Ce type de réactions est un outil très performant pour fonctionnaliser le  $C_{60}$ . Une multitude de mono-adduits ou multi-adduits du  $C_{60}$  a été obtenue par différents types de cyclo-addition : [4+2], [3+2], [2+2], [1+2] (Schéma 1.3).<sup>27-31</sup>

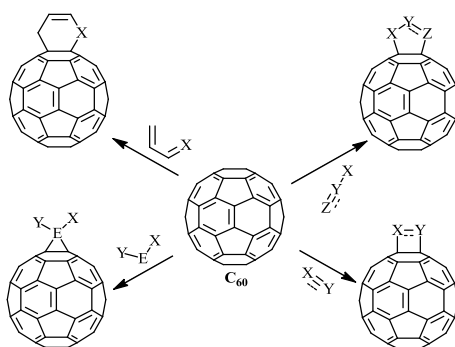


Schéma 1.3 : exemples de cyclo-addition sur le  $C_{60}$

La réaction de cyclo-addition [3+2] entre des composés diazos ou azides avec une liaison double [6,6] du  $C_{60}$  conduit aux intermédiaires fulleropyrazolines ou fullerotriazolines. Sous l'action de la lumière, l'extrusion du groupement  $N_2$  forme de préférence des adduits sur les liaisons [6,6] (Schéma 1.4, à gauche). Sous l'action thermique, l'extrusion du groupement  $N_2$  forme principalement les fulleroïdes [5,6] (Schéma 1.4, à droite). Les adduits [6,6] sont formés seulement en trace. Ceci peut être expliqué par le fait que la position C-2 est bloquée par le radical  $\bullet N_2$  lors de la formation de méthano- ou imino-ponts sur le  $C_{60}$ .<sup>32,33</sup> Cependant, dans le cas des méthano- ou imino-ponts contenant un groupe phényle ou alkoxy-carbonyle qui stabilise les radicaux intermédiaires, un réarrangement thermique peut avoir lieu facilement. Les fulleroïdes [5,6] sont, par conséquent, transformés en adduits [6,6] qui sont thermodynamiquement plus stables.<sup>34</sup>

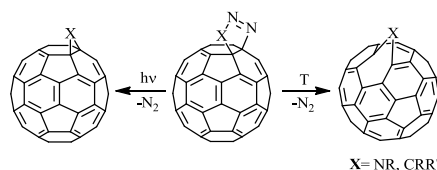


Schéma 1.4 : formation de méthanofullerène et iminofullerène à partir de pyrazolines ou triazolines

## 1.2.3 Le $C_{60}$ dans la chimie des matériaux

### 1.2.3.1 Les fullerodendrimères

Les dendrimères sont des molécules géantes et hyperbranchées constituées d'un cœur central multivalent, de branches, de cavités internes et de fonctions terminales (Figure 1.10). Ils sont synthétisés par la répétition d'une même séquence de réactions jusqu'à l'obtention, à la fin de

chaque cycle réactionnel, d'une nouvelle génération et d'un nombre croissant de branches identiques. On distingue deux voies de synthèse : les voies divergente et convergente.

La structure ramifiée mais bien définie (monodisperse) et le caractère multifonctionnel strictement contrôlé confèrent aux dendrimères des propriétés très particulières. Depuis la dernière décennie, ils sont considérés comme des matériaux potentiels pour l'élaboration et l'assemblage de nanostructures, par exemples : des films de Langmuir et Langmuir-Blodgett,<sup>35,36</sup> des micelles<sup>37</sup> et membranes<sup>38</sup>. Plus particulièrement, les dendrimères fonctionnalisés avec des mésogènes sont intéressants car ils forment des nanostructures ayant le caractère auto-organisé spécifique des cristaux liquides.<sup>39-47</sup>

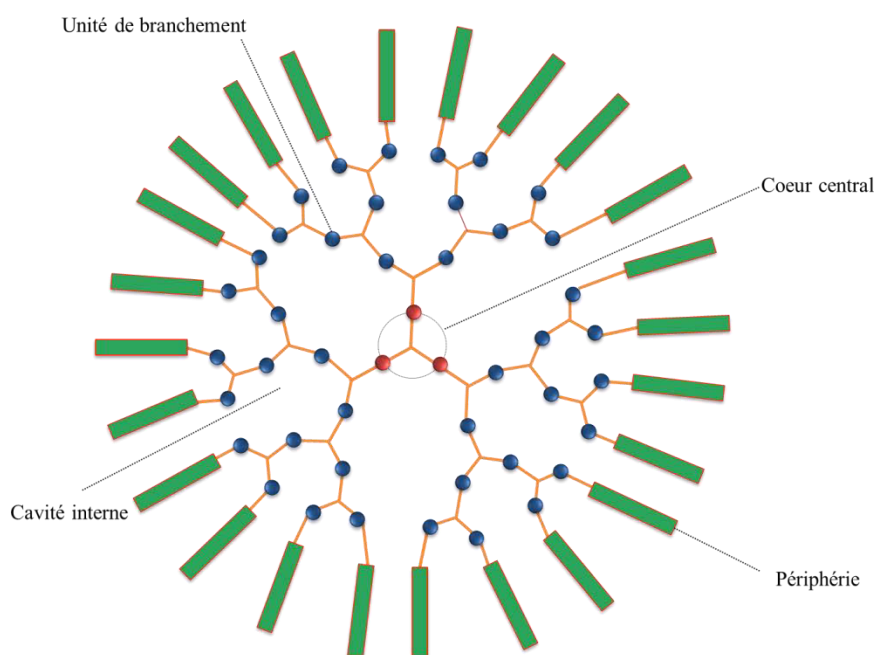


Figure 1.10 : architecture dendritique

La combinaison des propriétés électrochimiques et photochimiques remarquables du  $C_{60}$  avec les traits structuraux extraordinaires des dendrimères génèrent des fullerodendrimères qui font l'objet d'études attractives en chimie supramoléculaire et en science des matériaux. Les dendrimères jouent deux rôles importants : ils augmentent la solubilité du  $C_{60}$  dans les solvants organiques<sup>48</sup> ou dans l'eau<sup>49</sup> (effet de solubilisation) et ils protègent le  $C_{60}$  des conditions externes comme l'oxygène et les molécules de solvant<sup>50</sup> (effet de protection). Les dendrimères empêchent également la formation d'agrégats résultant des interactions fortes entre les  $C_{60}$ .<sup>36</sup>

La fonctionnalisation du  $C_{60}$  avec des dendrimères a été rapportée pour la première fois par Fréchet et *al.* en 1993 (Figure 1.11). L'ajout d'un dendron sur le  $C_{60}$  permet d'augmenter considérablement la solubilité du produit et permet de conserver les propriétés électroniques du  $C_{60}$ .<sup>48</sup>

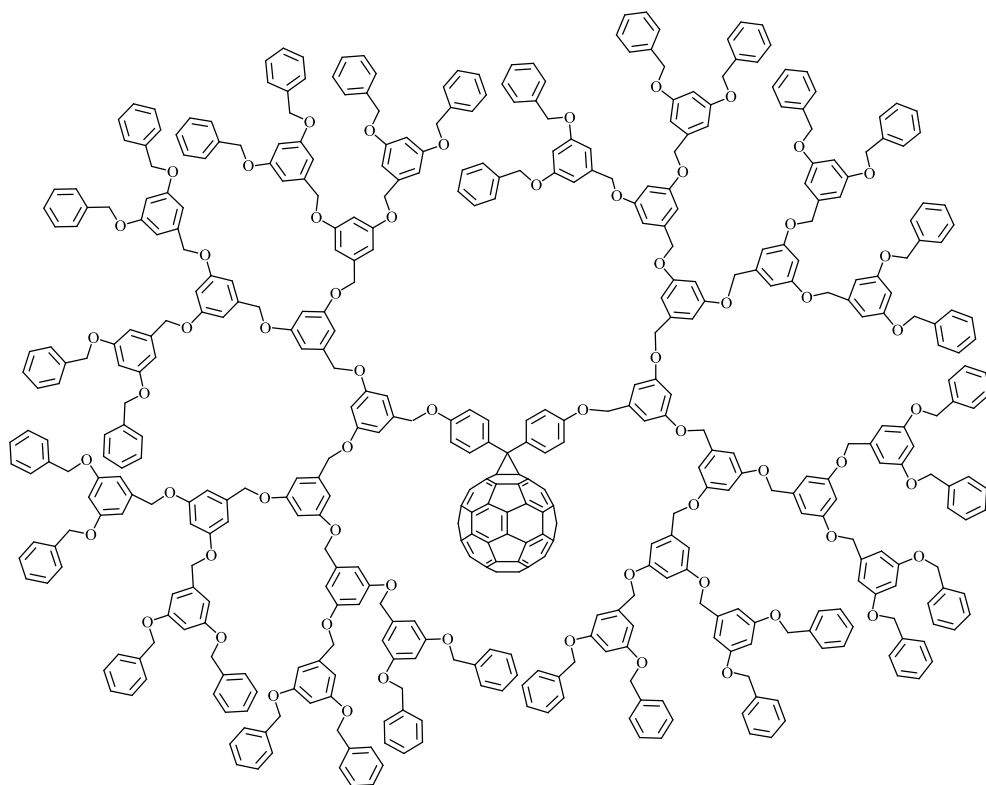


Figure 1.11 : structure du premier fullerodendrimère proposée par Fréchet *et al.*

Les premiers exemples de synthèse de dendrimères polyfonctionnalisés en C<sub>60</sub> (Figure 1.12) ont été réalisés par Nierengarten *et al.* La déposition de ces composés sur des électrodes d'or permet d'observer un transfert d'électron entre l'électrode et les unités C<sub>60</sub>.<sup>51</sup>

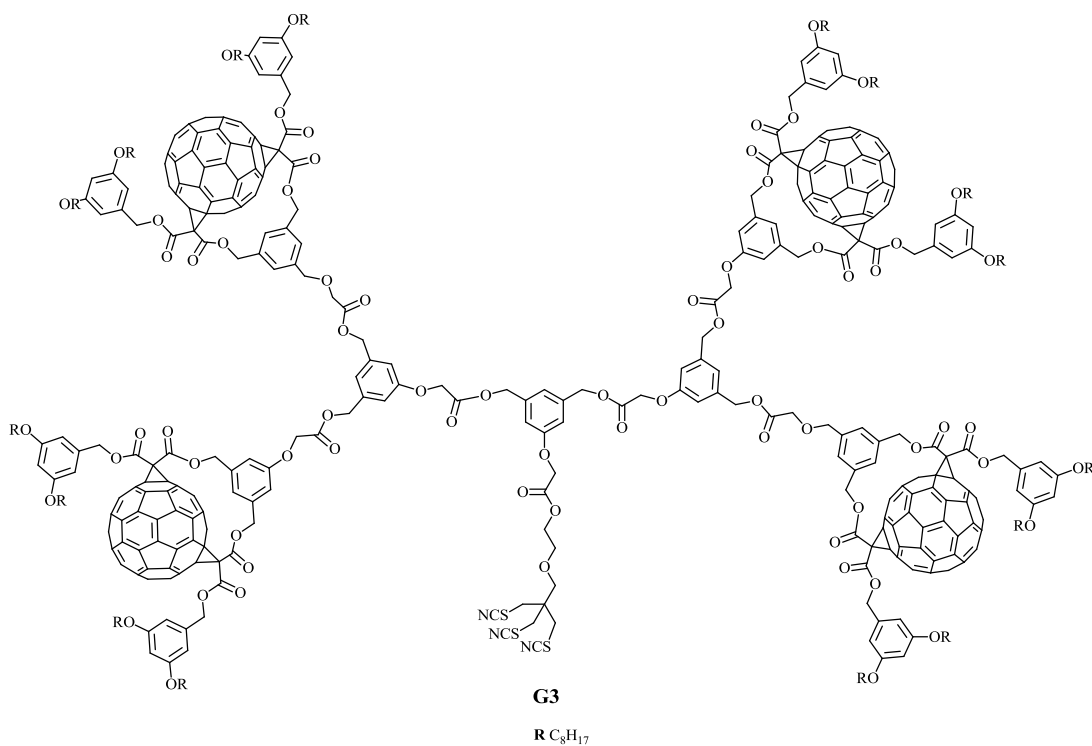


Figure 1.12 : fullerodendrimères riches en C<sub>60</sub> de troisième génération<sup>51</sup>

Le premier cristal liquide thermotrope contenant du C<sub>60</sub> (Figure 1.13) a été synthétisé par Chuard et Deschenaux. Ce méthanofullerène présente une phase SmA monotrope alors que le dérivé malonate correspondant possède un mésomorphisme beaucoup plus riche (phases SmA, N\* et une phase bleue). Ceci peut être expliqué par le fait que le C<sub>60</sub> agit comme un espaceur volumineux et isotrope qui diminue les interactions entre les mésogènes.<sup>52</sup>

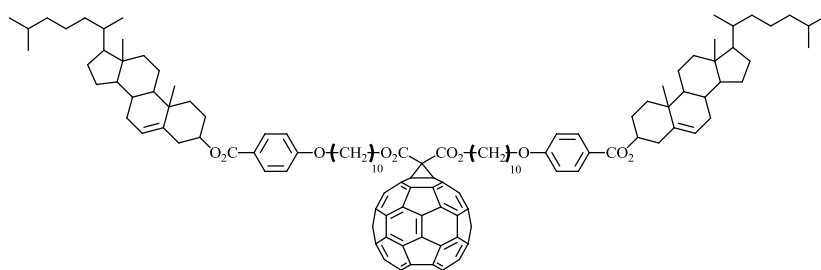


Figure 1.13 : structure du premier cristal liquide contenant du C<sub>60</sub>

Le C<sub>60</sub> présente un grand potentiel dans le domaine des dispositifs électroniques moléculaires et des cellules photovoltaïques grâce à sa capacité d'accepteur d'électrons. La première dyade liquide-cristalline C<sub>60</sub>-TTF (tetrathiafulvalène) (T<sub>g</sub> 64 SmB 129 SmA 156 I) (Figure 1.14) a été rapportée par Deschenaux *et al.*<sup>53</sup> L'organisation supramoléculaire de ce composé est basée sur une disposition tête-à-queue dans une structure bicouche (Figure 1.14). Ceci conduit à une structure smectique en couche, dans laquelle les espèces actives (C<sub>60</sub> et TTF) confinées à l'intérieur des couches des mésogènes sont séparées l'une de l'autre. Avec une telle organisation, les interactions donneurs-accepteurs entre le C<sub>60</sub> et le TTF sont optimisées. Cette étude vise à l'élaboration des interrupteurs moléculaires photosensibles dans laquelle différentes organisations supramoléculaires pourraient être obtenues en fonction de l'état d'oxydation de l'unité TTF ("light Off", espèces neutres, "light On", espèces cationiques).

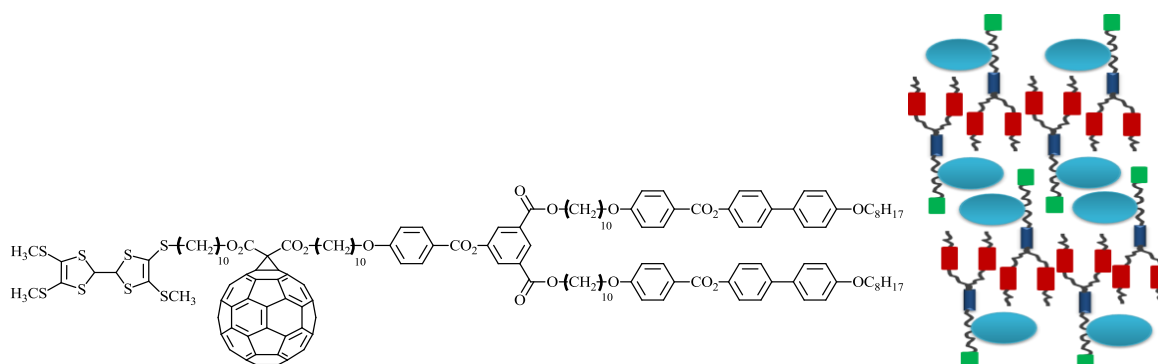


Figure 1.14 : structure et organisation supramoléculaire en phase smectique de la dyade C<sub>60</sub>-TTF

La fonctionnalisation du C<sub>60</sub> avec un dendron liquide-cristallin contenant une unité d'oligophénylènevinylène (OPV) conduit à un méthanofullerène (Figure 1.15) présentant une phase colonnaire hexagonale dans laquelle un transfert d'électrons a été observé entre les différentes couches de la mésophase. Ce résultat indique que le C<sub>60</sub> peut être un élément efficace dans les cellules photovoltaïques basée sur la technologie des cristaux liquides.

L'idée à l'origine de cette étude est le fait que la mobilité des charges est plus élevée dans le cas d'une organisation en phase colonnaire que dans une autre mésophase. Toutefois, cette dyade présente un faible effet photovoltaïque dû à la courte distance séparant les unités OPV et C<sub>60</sub>, ce qui provoque la recombinaison rapide des charges.<sup>54</sup>

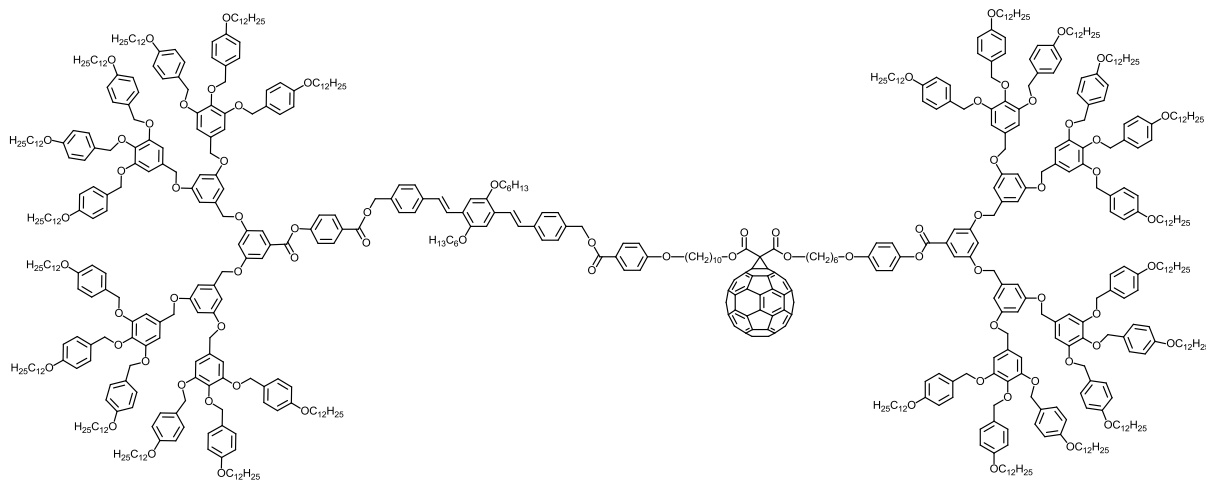


Figure 1.15 : structure de la dyade C<sub>60</sub>-OPV proposée par Deschenaux et *al.*

### 1.2.3.2 Les polymères contenant du C<sub>60</sub>

L'incorporation de C<sub>60</sub> dans un polymère est une méthode simple de combinaison des propriétés du C<sub>60</sub> avec les propriétés des macromolécules telle que la résistance mécanique ou la facilité de mise en oeuvre. Un grand nombre de polymères du C<sub>60</sub> a été étudié ; quelques polyfullerènes ont été utilisés comme matériaux actifs dans des dispositifs photodiodes<sup>55</sup> et des cellules photovoltaïques.<sup>56-58</sup>

Il existe plusieurs types de polymère du C<sub>60</sub> (Figure 1.16) :

- Type 1: polymère avec des C<sub>60</sub> incorporés dans le squelette
- Type 2: polymère contenant des C<sub>60</sub> dans les chaînes latérales
- Type 3: polymères statistiques et réticulés
- Type 4: polymère terminé par un C<sub>60</sub>

Lors de la polymérisation en présence du C<sub>60</sub>, le polymère obtenu peut porter plusieurs unités du C<sub>60</sub>.<sup>59,60</sup> Lorsque les conditions de polymérisation produisent des radicaux ou des espèces nucléophiles, des réactions d'addition peuvent avoir lieu sur les liaisons doubles du C<sub>60</sub>. Ceci peut conduire à des polymères du C<sub>60</sub> dont les structures ne sont pas bien contrôlées. Les propriétés électrochimiques et photophysiques des dérivés du C<sub>60</sub> dépendent fortement du nombre de fonctionnalisations.<sup>61</sup> Il est donc nécessaire de développer une méthode de polymérisation dans laquelle l'addition sur le C<sub>60</sub> est contrôlée. Ce contrôle peut être réalisé en utilisant des conditions de polymérisation qui sont inertes vis-à-vis de la réactivité du C<sub>60</sub>.<sup>62,63</sup>

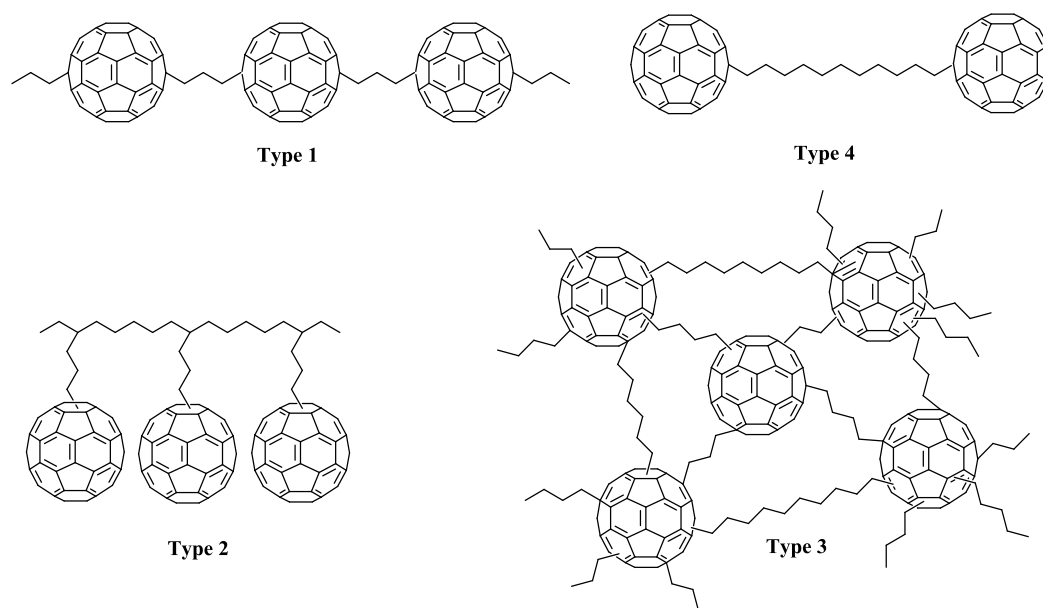


Figure 1.16 : présentation schématique de différents types de polymère- $C_{60}$

Les polymères à chaînes latérales sont les plus étudiés. Ils peuvent être préparés selon deux voies de synthèses :

- La synthèse d'un monomère contenant le  $C_{60}$  qui est ensuite polymérisé ou copolymérisé avec un autre monomère.
- L'introduction directe des  $C_{60}$  sur des chaînes de polymères préalablement formées.

Le premier exemple de cette catégorie a été rapporté par Wuld *et al.* en 1992.<sup>63</sup> Récemment, ce même groupe a synthétisé un polymère à chaînes latérales à partir d'un monomère riche en  $C_{60}$  (Schéma 1.5) dans le but d'être utilisé pour l'élaboration de cellules photovoltaïques. La méthode de polymérisation utilisée, dans ce cas, est une réaction de métathèse par ouverture de cycle catalysée avec le réactif de Grubbs III. L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique (GPC) a montré que le polymère obtenu possède un indice de polymolécularité étroit ( $I_p = 1,08$ ). Toutefois, sa masse molaire est faible ( $M_n = 4,3$  kDa). A cause de l'encombrement stérique du monomère, la conversion de la polymérisation est limitée.<sup>64</sup>

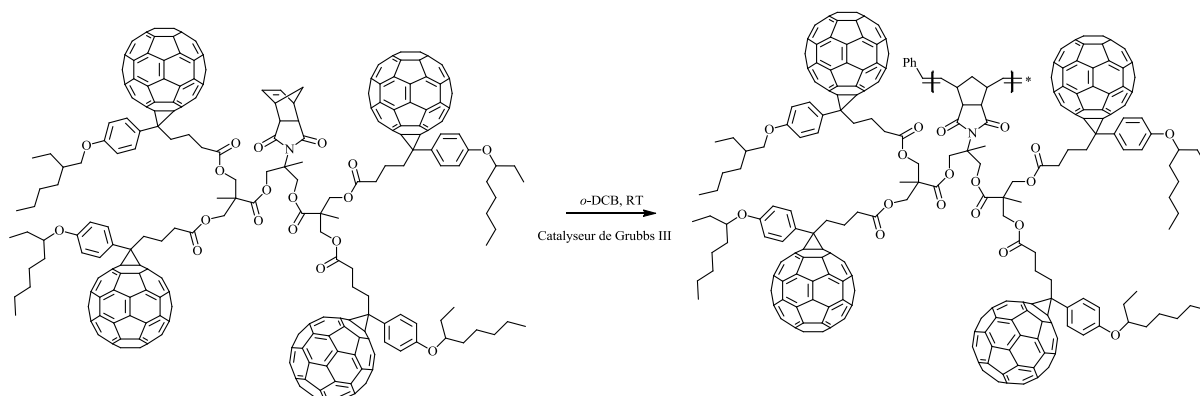


Schéma 1.5 : voie de polymérisation proposée par Wuld *et al.*

L'incorporation du  $C_{60}$  à un copolymère constitué de différents taux de benzocyclobuténone (BCBO) peut être réalisée par une cyclo-addition [4+2] entre le  $C_{60}$  et l'unité cyclobuténone (Schéma 1.6). Cette stratégie a été utilisée par Gao *et al.* Les copolymères obtenus présentent différents taux de greffage du  $C_{60}$ . Ils possèdent des  $I_p$  un peu plus grands que ceux des copolymères de départ car des polyadditions peuvent avoir lieu dans de telles conditions.<sup>65</sup>

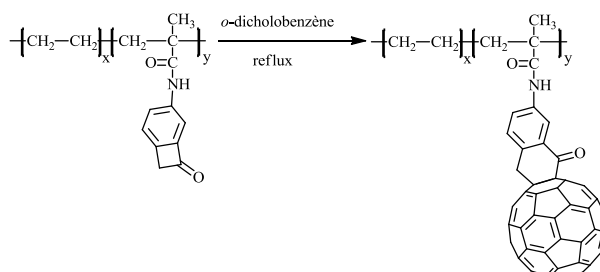
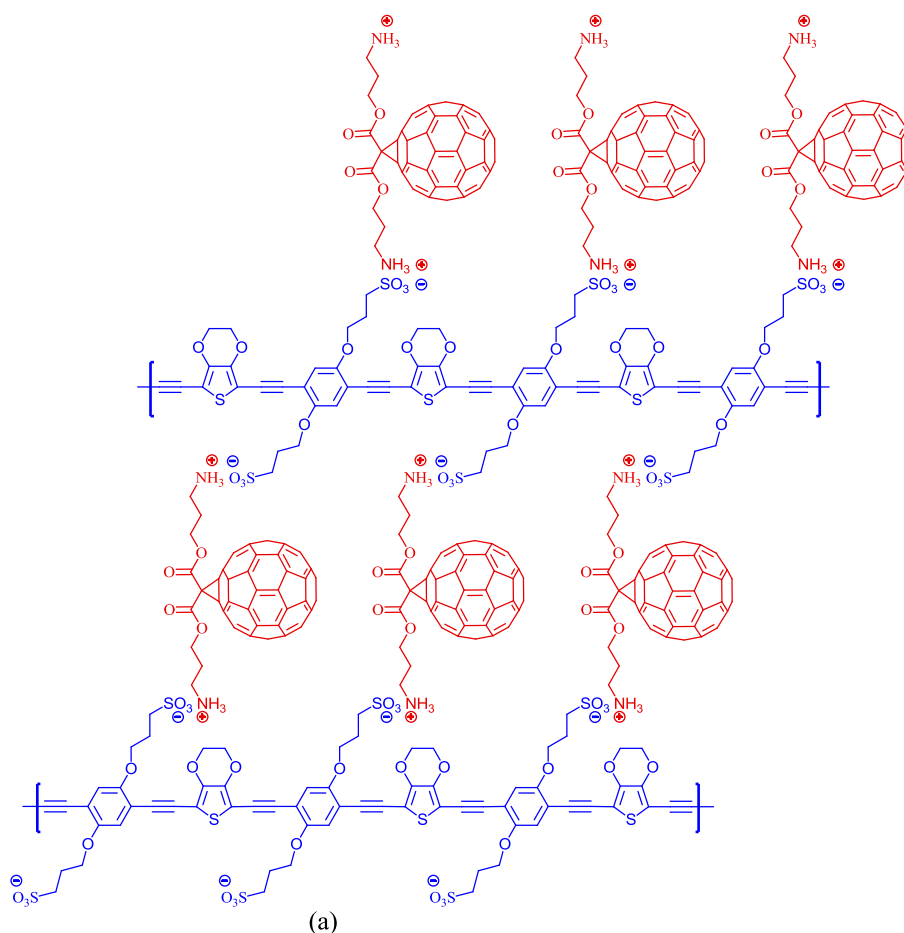


Schéma 1.6 : greffage du  $C_{60}$  sur un copolymère contenant du BCBO

Reynolds *et al.* en 2005 ont montré une très jolie approche pour la fonctionnalisation de polymères par du  $C_{60}$ , approche basée sur la formation de liaisons ioniques. Les polymères obtenus ( $PPE-SO_3^-/C_{60}-NH_3^+$  et  $PPE-EDOT-SO_3^-/C_{60}-NH_3^+$ ) s'organisent en couches (Figure 1.17). Dans une cellule solaire, l'épaisseur de la couche influence fortement l'absorption de la lumière et la séparation de charge. Les polymères sont fabriqués en films minces de différentes épaisseurs avant d'être appliqués dans des prototypes de cellules photovoltaïques. La cellule de  $PPE-SO_3^-/C_{60}-NH_3^+$  présente une conversion plus élevée que celle de  $PPE-EDOT-SO_3^-/C_{60}-NH_3^+$  grâce à sa meilleure capacité à absorber la lumière solaire.<sup>57</sup>



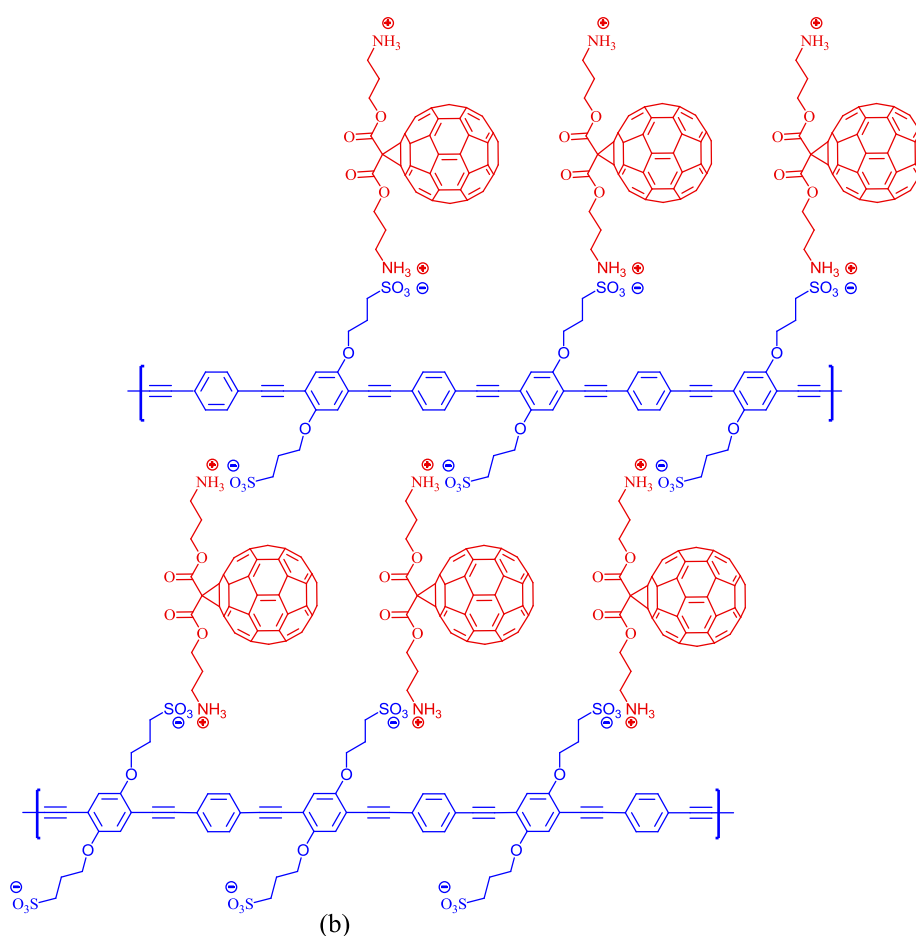


Figure 1.17 : organisation en couche des polymères : (a) PPE-EDOT-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>/C<sub>60</sub>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>; (b) PPE-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>/C<sub>60</sub>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>

## 1.2 La chimie click

### 1.3.1 Généralités

La chimie click est un concept qui a été introduit par Sharpless et *al.* en 2001<sup>66</sup> pour décrire un ensemble de réactions qui répondent à plusieurs critères : insensibles à l'air et à l'eau, conditions expérimentales simples, utilisation de solvants 'verts', stéréospécificité, purification simple, produits stables, rendements élevés. L'idée de base est inspirée de la facilité avec laquelle la nature réalise des connexions de type C-X-C (passant par un hétéroatome) plutôt que des liaisons C-C. L'objectif de ce concept est de développer une large gamme de blocs sélectifs, modulables et facilement assemblables pour un large champ d'applications. Ainsi, selon Sharpless, plusieurs types de transformations chimiques peuvent être considérés comme réactions de type 'click' telles que les réactions de cyclo-additions entre substances insaturées (1,3-dipolaire, Diels-Alder) ainsi que les réactions d'ouverture d'hétérocycles électrophiles, ou encore des réactions d'additions sur des liaisons alcènes (époxydation, dihydroxylation, aziridination).<sup>66</sup>

La cyclo-addition 1,3-dipolaire, aussi connue sous le nom de cyclo-addition de Huisgen, est une réaction entre un dipôle 1,3 (azoture, oxyde de nitrile, diazoalcane) et un dipolairophile (alcène, alcyne, carbonyle, nitrile) qui conduit à la formation d'une grande variété d'hétérocycles à cinq atomes. Cette réaction a été initialement découverte par Michael à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle puis développée par Huisgen à partir de 1963. La plus connue des réactions de Huisgen est celle entre un alcyne terminal et un azoture générant un mélange de deux isomères de triazoles disubstitués en positions 1,4 et 1,5 (Schéma 1.7).<sup>67,68</sup>

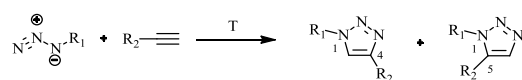


Schéma 1.7 : triazoles formés par cyclo-addition de Huisgen

En 2002, les équipes de Meldal<sup>69</sup> et Sharpless<sup>70</sup> ont découvert, simultanément et indépendamment, la possibilité de catalyser cette réaction en utilisant du cuivre(I). Ceci a permis de former régiosélectivement l'isomère 1,4-disubstitué de triazole et diminuer considérablement le temps et la température de réaction.<sup>71</sup>

### 1.3.2 Mécanisme

Quelques études ont été effectuées pour donner le mécanisme de la cyclo-addition de Huisgen catalysé par le cuivre(I).<sup>70,72-76</sup> La première étude a été effectuée par Sharpless et *al.* en 2002. Ils ont proposé un mécanisme commençant par la formation d'un complexe d'acétylide de cuivre (Figure 1.18).

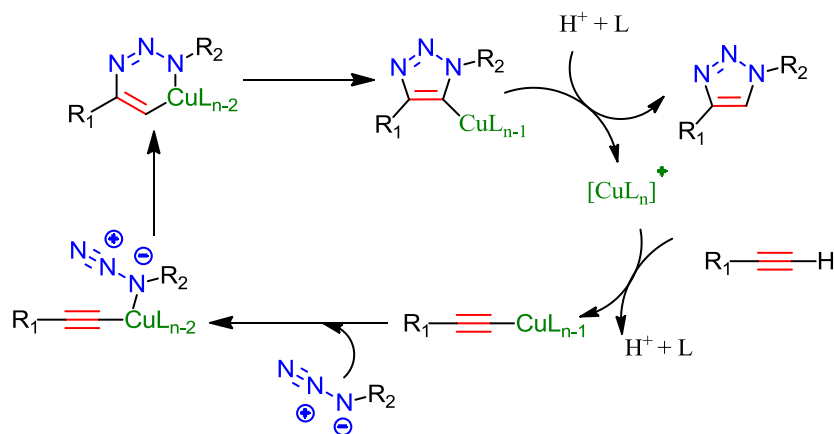


Figure 1.18 : mécanisme de la réaction click catalysée par Cu(I) proposé par Sharpless et *al.*<sup>70</sup>

Récemment, en utilisant la méthode de la calorimétrie avec le catalyseur <sup>63</sup>Cu(I), Forkin et *al.* ont proposé un autre mécanisme dans lequel deux unités de Cu(I) participent à la formation des complexes intermédiaires (Figure 1.19).

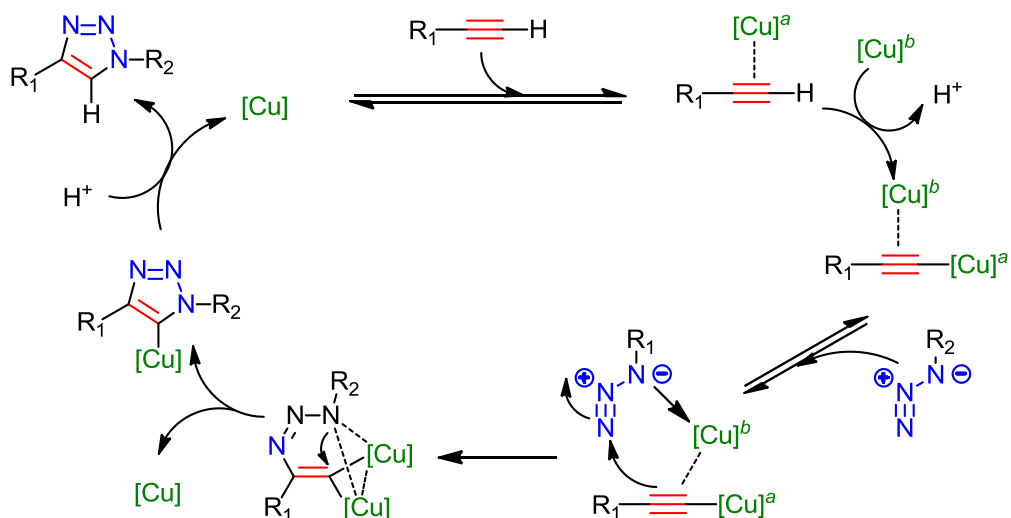


Figure 1.19 : mécanisme proposé par Fokin et *al.*<sup>72</sup>

On distingue trois méthodes principales permettant d'obtenir des catalyseurs de Cu(I) lors de la réaction click :

- l'utilisation directe des sels de Cu(I) (CuBr, CuI)
- la réduction *in situ* de sels de Cu(II) (ascorbate de sodium et CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O)
- par oxydation du cuivre métallique Cu(0)

Lorsqu'un sel de Cu(I) est utilisé comme réactif, l'addition d'une base ou d'un ligand (PMDETA) est nécessaire. Ceci permet d'augmenter la solubilité du Cu(I) dans des solvants organiques, de limiter la dégradation des ions Cu(I) par oxydation, de faciliter la formation des complexes Cu-acétylide et d'augmenter ainsi le rendement de réaction.<sup>77,78</sup>

### 1.3.3 Applications au domaine de la chimie macromoléculaire

Les réactions click permettent la formation d'hétérocycles 1,2,3-triazoles qui sont stables et inertes vis-à-vis des réactions d'oxydation, de réduction et d'hydrolyse en milieu biologique. Il n'est donc pas étonnant que cette réaction de ligation par formation de groupements triazoles ait trouvé une multitude d'applications en chimie médicinale et en biologie moléculaire.<sup>79</sup>

Dans le domaine de la science des matériaux, la cyclo-addition de Huisgen catalysée par le Cu(I) (CuAAC) est un outil performant pour la synthèse et la fonctionnalisation de dendrimères,<sup>80-83</sup> de polymères,<sup>84-86</sup> et de nanoparticules.<sup>87</sup>

L'application de cette méthode pour la fonctionnalisation du C<sub>60</sub> paraît avoir plusieurs difficultés car le C<sub>60</sub> peut théoriquement réagir avec des groupements azotures selon une réaction de cyclo-addition [3+2]. Toutefois, Nierengarten et *al.*, en 2008, ont montré que la réaction click, catalysée par le système CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O/ascorbate de sodium, à partir des dérivés du C<sub>60</sub> contenant soit des alcynes terminaux ou des azotures (Schéma 1.8), peut être réalisée,

car comparée à la réactivité du C<sub>60</sub> vers les azotures, la cyclo-addition menant aux 1,2,3-triazoles souhaités est prédominante. La solubilité du C<sub>60</sub> est le principal facteur limitant pour leur fonctionnalisation par réaction click. Cependant, de bons rendements peuvent être obtenus avec des dérivés du C<sub>60</sub> ayant une bonne solubilité.<sup>88</sup>

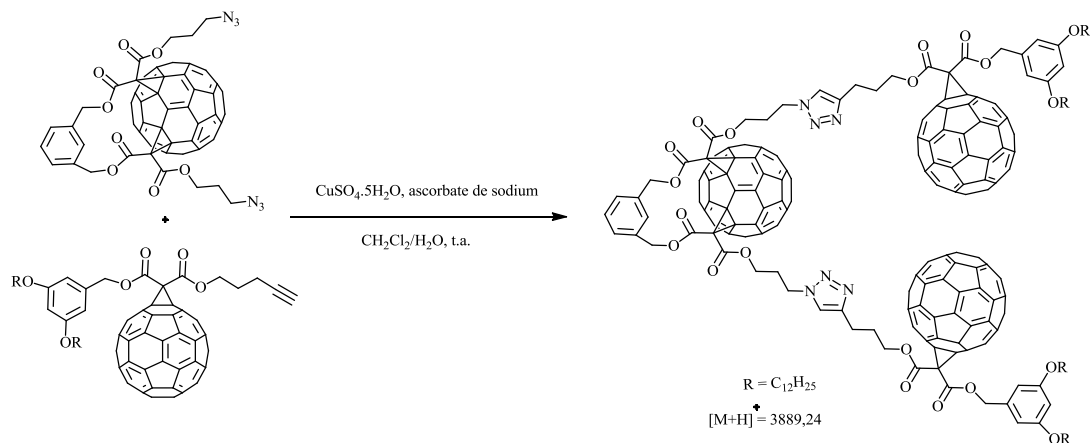


Schéma 1.8 : réaction click réalisée par Nierengarten et *al.*

La synthèse des hexa-adduits par l'addition nucléophile des malonates encombrés sur le C<sub>60</sub> rencontre normalement plusieurs difficultés de purification. Nierengarten et *al.*, en 2009, ont montré que la chimie click s'avère être une méthode performante pour obtenir des dérivés du C<sub>60</sub> à structures complexes (Figure 1.20).<sup>89</sup>

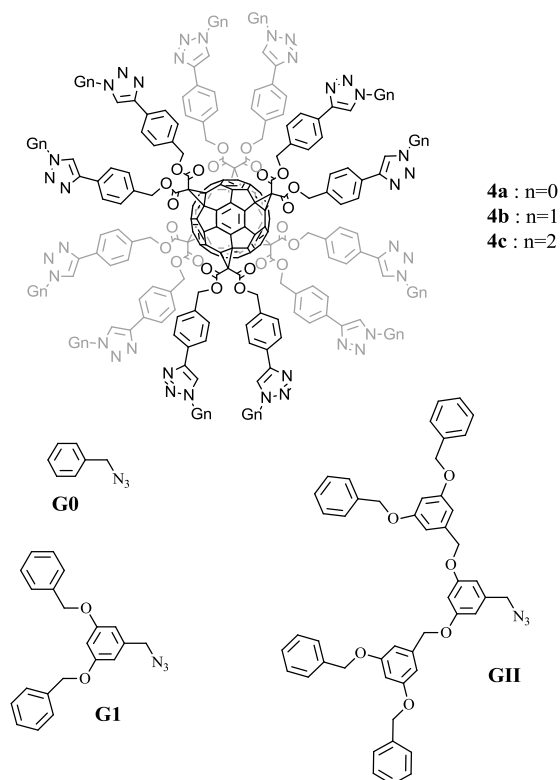


Figure 1.20 : hexa-adduits du C<sub>60</sub> synthétisés par Nierengarten et *al.*<sup>89</sup>

Afin d'obtenir des cellules solaires à base de copolymères semi-conducteurs, Hashimoto et *al.* en 2010 ont utilisé une réaction click catalysée par le système CuBr/PMDETA pour attacher des dérivés du C<sub>60</sub> sur un copolymère dibloc poly(3-alkylthiophènes). Ce polymère (M<sub>n</sub> = 24300, I<sub>p</sub> = 1,09) présente une efficacité énergétique de 1,70%. C'est la meilleure performance parmi les cellules solaires organiques de mono-composant jusqu'ici.<sup>90-92</sup>

### 1.3 Le ferrocène et la chiralité planaire

#### 1.4.1 Généralités

Dans la chiralité planaire, la molécule a une partie de ses atomes dans un plan et une autre partie hors du plan. Les composés de type paracyclophanes, cycloalcènes, annulènes pontés, métallocènes sont des exemples de molécules présentant une chiralité planaire (Figure 1.21).

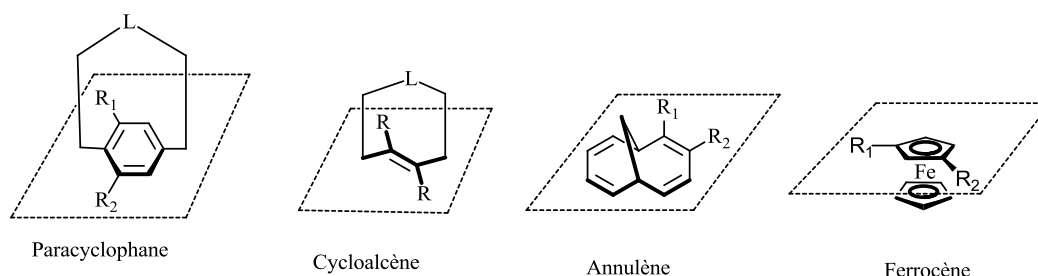


Figure 1.21 : exemples de molécules à chiralité planaire

Le ferrocène est un composé de la famille des métallocènes : le centre métallique est entouré de deux cycles cyclopentadiényles. Le ferrocène a été découvert en 1951 par Pauson et Kealy qui avaient pour but de préparer le fulvalène *via* un réactif de Grignard. Cependant, au lieu du produit désiré, ils obtiennent un solide orange d'une remarquable stabilité.<sup>93</sup> Cette dernière est en accord avec le caractère aromatique des cycles cyclopentadiényles. La structure "en sandwich" (Figure 1.22) du ferrocène a été découverte parallèlement par les groupes de Fisher et Woodward et Wilkinson.<sup>94</sup> L'atome de fer est à l'état d'oxydation +2. Chaque cycle cyclopentadiényle est donc chargé une fois négativement, amenant le nombre d'électrons  $\pi$  à six sur chaque cycle. Ils sont aromatiques. Ces douze électrons forment des liaisons covalentes avec le métal. Ajoutés aux six électrons de la couche *d* du fer, le complexe satisfait à la règle des 18 électrons. La distance des liaisons carbone-carbone des cycles est de 1,40 Å. Les liaisons Fer-carbone mesurent 2,04 Å.

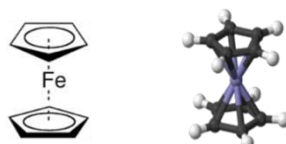


Figure 1.22 : représentations du ferrocène

Le ferrocène agit comme un composé aromatique qui peut réagir dans des réactions de substitutions électrophiles aromatiques (Schéma 1.9).<sup>95,96</sup>

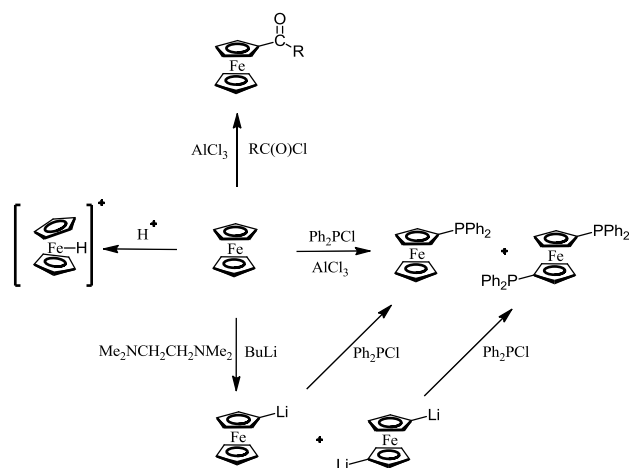


Schéma 1.9 : principales réactions du ferrocène

### 1.4.2 Méthodes de synthèse de dérivés ferrocéniques à chiralité planaire

La plupart des dérivés optiquement purs du ferrocène sont obtenus selon les deux méthodes suivantes :

- la métallation en position ortho des dérivés contenant un substituant à chiralité centrale suivie d'une substitution électrophile (Schéma 1.10).<sup>97,98</sup>

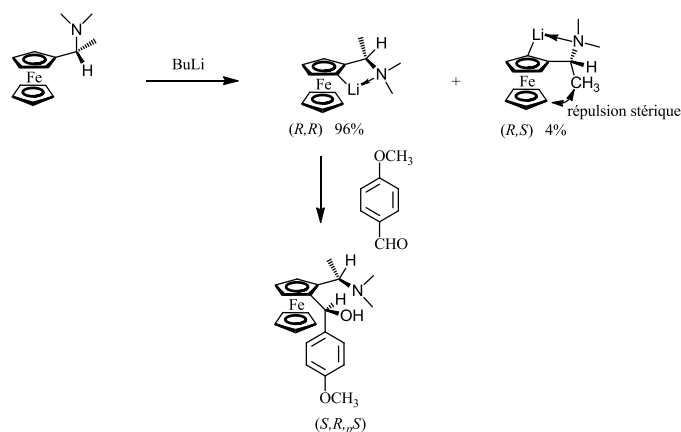


Schéma 1.10 : exemple de lithiation de dérivés du ferrocène à chiralité centrale proposé par Battelle<sup>97</sup>

- la résolution de mélanges racémiques (Schéma 1.11).<sup>99</sup>

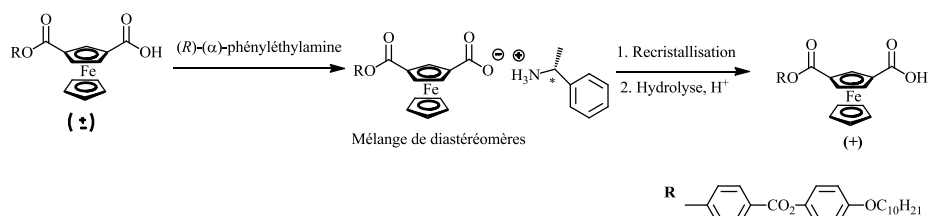


Schéma 1.11 : purification optique à partir du mélange racémique proposé par Deschenaux et al.<sup>99</sup>

### 1.4.3 Stéréodescripteurs *R* et *S*

Dans le cas des métallocènes à chiralité planaire, Schögl a proposé une règle simple pour décrire leurs stéréodescripteurs. Lorsqu'un seul cycle est substitué par deux substituants différents, le cycle à examiner est représenté au-dessus. Les deux substituants sont classés par la priorité selon les règles de Cahn-Ingold-Prelog. Dans le cas où le chemin le plus court à partir du groupement de plus haute priorité est dans le sens horaire, le stéréodescripteur est *R*, autrement il est *S* (Figure 1.23). Dans le cas des dérivés du ferrocène contenant à la fois les chiralités centrale et planaire, le descripteur de la chiralité centrale est écrit en premier (Figure 1.27).<sup>96</sup>

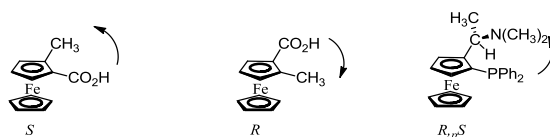


Figure 1.23 : stéréodescripteur du ferrocène à chiralité planaire

### 1.4.4 La chiralité planaire dans les cristaux liquides

Le premier composé liquide-cristallin du fer optiquement actif (Figure 1.24) présentant une chiralité planaire a été préparé par Malthête et *al.* en 1996. Ce composé présente des phases  $N^*$  et  $SmC^*$ .

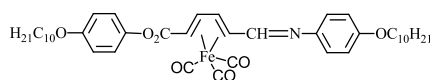


Figure 1.24 : premier composé à chiralité planaire

Les dérivés du ferrocène à chiralité planaire ont déjà trouvé des applications intéressantes dans plusieurs domaines : catalyseur pour la synthèse asymétrique,<sup>98,100</sup> matériaux avec des propriétés optiques non linéaires,<sup>101</sup> des dendrimères optiquement actifs,<sup>102</sup> des polymères électroactifs.<sup>103</sup> Deschenaux et *al.* ont été les premiers à s'intéresser à l'incorporation du ferrocène dans des dendrimères mésomorphes.<sup>44,100,104-112</sup> Après des études systématiques, ils ont montré que la formation des mésophases des dérivés du ferrocène dépend de la structure et de la position des substituants organiques. La tendance à former des mésophases suit la série : 1,3- > 1,1'- > 1,2.<sup>113</sup>

En 2000, Deschenaux et *al.* ont publié le premier ferrocène disubstitué en positions 1 et 3 optiquement actif ayant un excès énantiomérique de 98% (Figure 1.25).<sup>99</sup> Ce composé présente des phases  $SmA^*$  et  $SmC^*$ . Il possède un caractère ferroélectrique qui a été mesuré à  $3nC/cm^2$  à  $168^\circ C$ . Cette faible valeur est expliquée par le fait que le ferrocène est substitué par deux groupements similaires. Les différences entre ces deux substituants sont la longueur des chaînes aliphatiques et l'orientation de la fonction ester entre les cycles benzéniques.

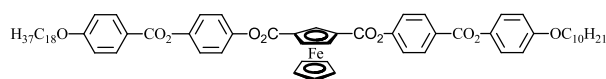


Figure 1.25 : composé mésomorphe contenant un ferrocène optiquement actif

En 2006, Deschenaux et *al.* ont synthétisé des polysiloxanes par le greffage de dendrons liquides-cristallins ayant la chiralité planaire du ferrocène aux chaînes latérales de poly(hydrosiloxanes) commerciaux (Figure 1.26).<sup>114</sup> Le monomère (*R*)-**1** présente deux phases énantiotropes (*SmA*, *N\**) et une phase monotrope (*SmC\**). Alors que le monomère (*S*)-**2** présente une seule phase (*N\**). Les propriétés mésomorphes des monomères sont en accord avec leur structure : les mésogènes linéaires induisent la formation de phases smectiques, tandis que ceux contenant des chaînes latérales favorisent une organisation nématique. Les polymères obtenus retiennent les types de phases affichées par leurs monomères respectifs. Le polymère poly[*(R)*-**1**] s'organise en phase smectique alors que poly[*(S)*-**2**] s'organise en phase *N\** caractérisée par une texture en zones de "fingerprint". Le pouvoir de torsion hélicoïdal du monomère (*S*)-**2** et du polymère correspondant poly[*(S)*-**2**] a été examiné. Ces produits présentent des valeurs assez faibles (2,4 et 1,6  $\mu\text{m}^{-1}$ , respectivement). Ceci est expliqué par le fait que les deux substituants ont des polarités similaires.

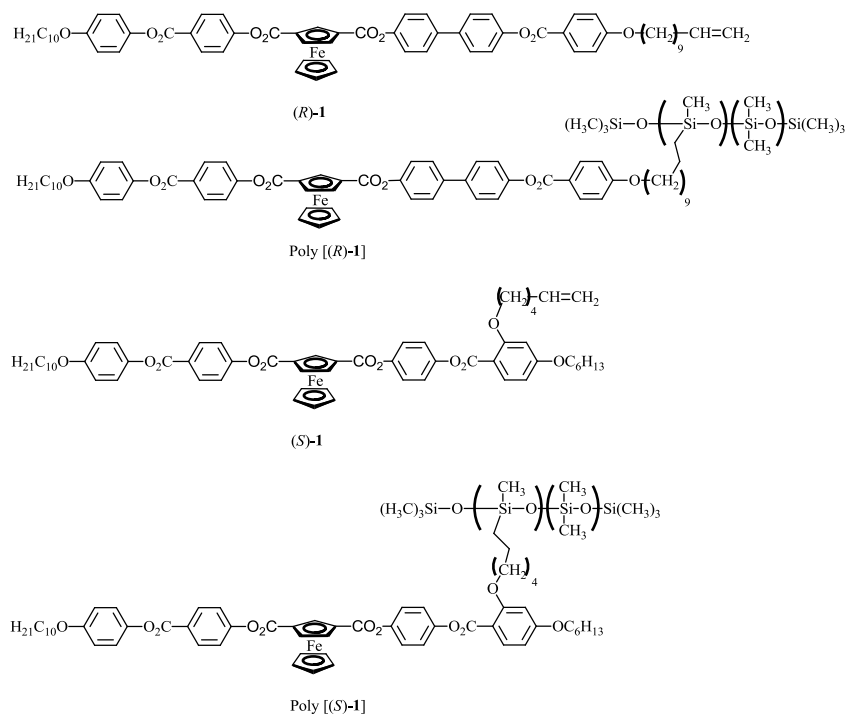


Figure 1.26 : monomères et polymères correspondants

La chiralité planaire ouvre de nouvelles opportunités d'utilisation du ferrocène dans le domaine des dispositifs d'affichage à base de cristaux liquides. Le transfert d'une source de chiralité planaire aux cristaux liquides peut conduire à la formation de mésophases chirales. Ce dernier a été utilisé par Mathews et Tamaoki en 2008 qui avaient pour objectif de créer des systèmes présentant une réflexion sélective de la lumière (caractère des cristaux liquides en phase nématique chirale).<sup>115</sup> Les énantiomères *R* et *S* de *E*-azobenzènenophane (Schéma 1.12)

ont été utilisés comme source de chiralité. La petite dimension de la cavité de ce cyclophane limite la rotation de l'unité du naphthalène et génère ainsi une chiralité planaire. Les "guest" sont les trois cristaux liquides nématiques commerciaux : 5CB, DON-103 et ZLI-1132 (Figure 1.27). L'observation de textures en "fringerprint" caractéristiques d'une phase nématique chirale est une preuve du transfert de chiralité pour les trois systèmes.

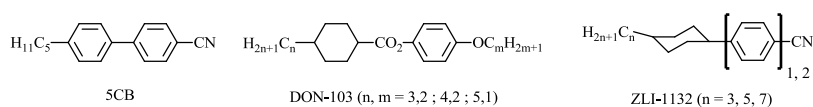


Figure 1.27 : trois "guest"

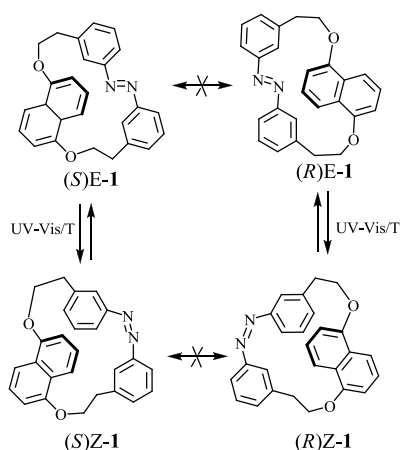


Schéma 1.12 : énantiomères de *E*-azobenzénophane et leur isomérisation

Le pas d'hélice d'une telle phase N\* dépend de la concentration de la source de chiralité. Le mélange constitué de E-1 (12% en masse) et ZLI-1132 présente une phase N\* à température ambiante qui réfléchit sélectivement la bande à 450 nm (couleur bleu). Sous irradiation lumineuse à 365 nm, le mélange change de couleur, du bleu au rouge, en passant par le vert (Figure 1.28). La couleur retourne à l'état initial après 3 h à cause de l'isomérisation *cis-trans* de la fonction azo (Schéma 1.12). La réflexion est plus rapide sous l'action de la lumière visible. Le changement de couleur est encore trop lent pour être appliqué à un dispositif d'affichage actif mais est acceptable pour les dispositifs d'affichage à couleur qui changent les images quelques fois par jour.



Figure 1.28 : changement de couleur



## **2 Buts de travail**



- ❖ Le premier projet présenté dans ce travail de thèse consistait de trouver une méthode performante pour synthétiser des composés liquides-cristallins macromoléculaires (polymères et dendrimères) contenant plusieurs unités du C<sub>60</sub>.
  - Dans un premier temps, notre objectif a été d'examiner le potentiel de la chimie click pour la synthèse de polymères liquides-cristallins contenant plusieurs unités de fullerène. Le but final étant d'utiliser ces composés pour l'élaboration de cellules photovoltaïques à base de polymères liquides-cristallins et de fullerène.
  - Dans un second temps, notre objectif a été d'utiliser la chimie click pour la synthèse de dendrimères liquides-cristallins portant plusieurs unités de fullerène.
  
- ❖ Le deuxième projet qui a été abordé au cours de ce travail de thèse concerne la synthèse et la caractérisation de dendrimères cholestériques de différentes générations en utilisant la chiralité planaire de dérivés du ferrocène celui-ci étant substitué en positions 1 et 3.



### **3 Conception de polymères mésomorphes du C<sub>60</sub> par la chimie click**



### 3.1 Introduction

La construction de polymères mésomorphes contenant plusieurs unités du  $C_{60}$  demande une procédure de synthèse qui répond aux deux critères suivants :

- ✓ Le contrôle de la fonctionnalisation du  $C_{60}$  doit être total si l'on veut conserver les propriétés du  $C_{60}$ . Les conditions d'incorporation doivent donc être inertes vis-à-vis du  $C_{60}$ .
- ✓ Les polymères cibles présentent des propriétés mésomorphes. Ceci peut être atteint par l'utilisation d'une source liquide-cristalline comme des polymères mésomorphes ou des dérivés mésomorphes du  $C_{60}$ .

Ce domaine reste encore très peu exploité. Dans notre groupe, Oswald, dans le cadre de sa thèse, à partir du propylaminopolysiloxane, a synthétisé des polymères mésomorphes contenant des unités du  $C_{60}$  à chaînes pendantes (Figure 3.1).<sup>116</sup> Ces polymères sont mésomorphes. Toutefois, ils ne développent pas de textures caractéristiques. De plus, ils ne sont pas stables thermiquement.

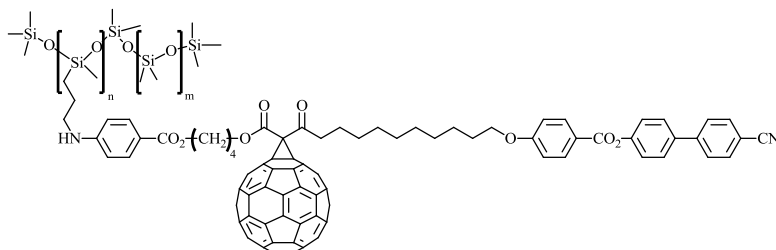


Figure 3.1 : un polymère mésomorphe synthétisé par Oswald

Comme mentionné dans le chapitre d'introduction, Nierengarten et *al.* ont montré que la chimie click par cyclo-addition 1,3 de Huisgen est un outil performant dans la synthèse de dérivés du  $C_{60}$  à structures complexes.

L'utilisation de fullerodendrimères comme source mésomorphe présente plusieurs avantages. La fonctionnalisation du  $C_{60}$  par des dendrimères mésomorphes augmente la solubilité du  $C_{60}$  dans les solvants organiques, protège le  $C_{60}$  des conditions externes et évite la formation d'agrégats.

Dans ce chapitre, nous allons tenter de répondre à la question suivante : la chimie click est-elle une méthode adaptée pour la synthèse de tels polymères mésomorphes ?

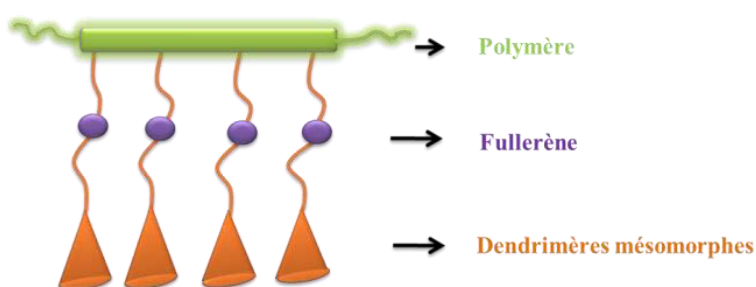


Figure 3.2 : Structure schématique des polymères cibles

Les polymères cibles (Figure 3.2) seront synthétisés à partir des motifs suivants :

- Des alcynes méthanofullerènes dérivés de trois différents types de dendrimères mésomorphes dans lesquels un groupe alcyne terminal est connecté avec un dendron par une longue chaîne flexible. La balance rigidité-flexibilité entre le méthanofullerène mésomorphe et la partie polymérique est essentielle pour générer une phase mésomorphe.
- Un copolymère contenant quatre groupes azotures (Figure 3.3) obtenu à partir du copolymère commercial poly(styrène-*co-p*-chlorométhyl styrène) ( $M_n = 1500$  Da,  $M_w = 1810$  Da,  $I_p = 1.21$ ,  $T_g = 76^\circ\text{C}$ ). Ce polymère est choisi comme polymère modèle car il est un polymère à structure connue, stable thermiquement, facilement transformé en différentes fonctions.

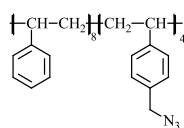


Figure 3.3 : copolymère contenant des groupes azides

## 3.2 Synthèse

### 3.2.1 Synthèse des premières structures

Les trois différentes familles de dendrons (Figure 3.4) ont été choisies pour favoriser la formation des phases nématique et smectique A. La synthèse de ces dendrons (voir Annexe II) a déjà été décrite dans la littérature.<sup>117,118</sup>

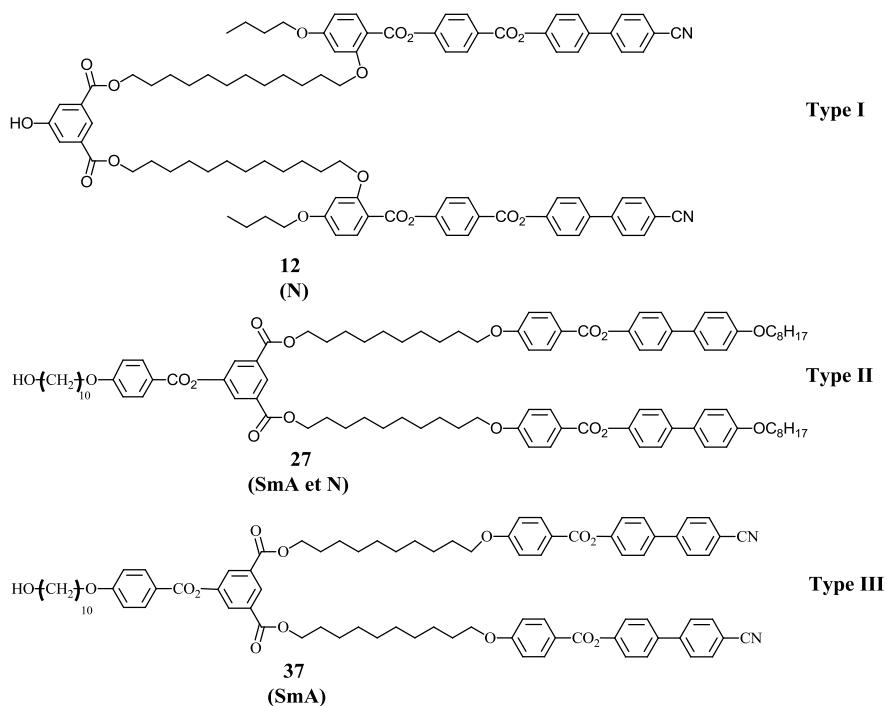


Figure 3.4 : trois dendrons de départ

### 3.2.2 Synthèse des monomères alcynes

#### 3.2.2.1 Des alcynes à partir du dendron du type I

L'estérification entre l'acide 4-pentynoïque et le 1,12-dodécanediol en présence de DCC et DPTS, dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec, permet la formation d'un solide blanc **15** avec un rendement de 45%. Une seconde réaction d'estérification avec l'acide de Meldrum, dans le toluène sec, à  $65^\circ\text{C}$ , pendant 24 h, forme le composé **16** qui est obtenu avec un rendement de 82% après recristallisation dans l'heptane (Schéma 3.1).

L'estérification du composé **12** avec l'acide 4-formylbenzoïque dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec suivie d'une purification par CC donne le produit **13** avec un rendement de 80%. L'oxydation de ce dernier en présence de  $\text{NaClO}_2$  et de  $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ , dans un système de solvant THF/ $\text{H}_2\text{O}$ , forme l'acide **14** qui est ensuite estérifié avec le 1,4-butanediol pour donner le produit **17** (51%). L'estérification entre **17** et **16** donne le malonate **18** avec un rendement de 89%. La réaction d'addition nucléophile de Bingel entre **18** et le  $\text{C}_{60}$  en présence de DBU et  $\text{I}_2$ , dans le toluène sec, pendant une nuit, à température ambiante, donne le produit **19** avec un rendement de 75% (Schéma 3.1).

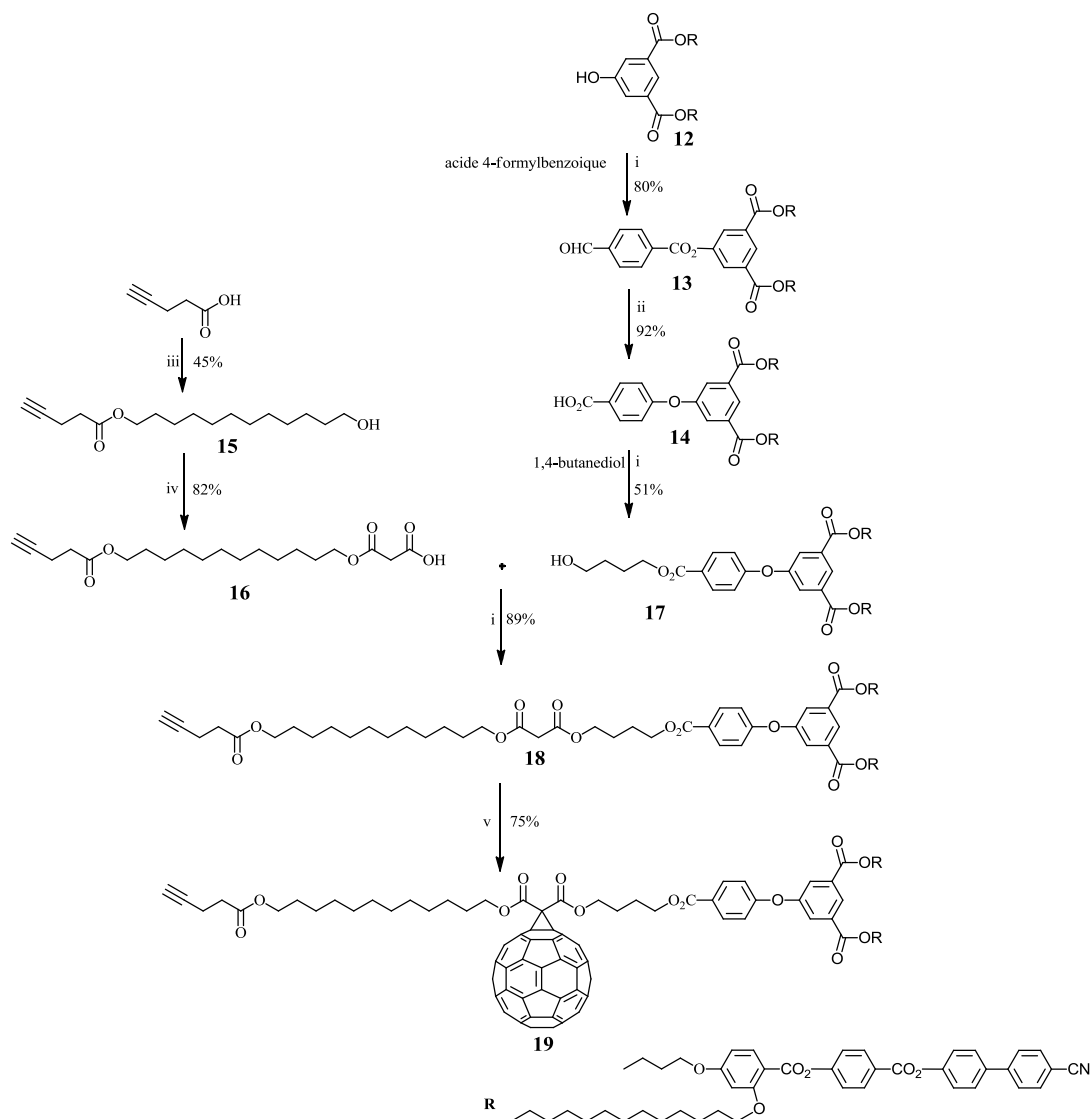


Schéma 3.1 : i) EDC, DPTS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, 24 h, t.a. ; ii) H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>H, NaClO<sub>2</sub>, THF/H<sub>2</sub>O, 2 h, t.a. ; iii) 1,12-dodécanediol, DCC, DPTS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, une nuit, t.a. ; iv) acide de Meldrum, toluène sec, 65°C, 24 h ; v) C<sub>60</sub>, toluène sec, 18 h, t.a.

### 3.2.2.2 Synthèse des alcynes à partir des dendrons des types II et III

L'estérification entre les dendrons **27** ou **37** et **16** en présence de EDC et DPTS forme les malonates **28** (77%) et **38** (60%), respectivement. Ces derniers sont ensuite transformés par la réaction de Bingel en présence de C<sub>60</sub>, DBU et I<sub>2</sub>, dans le toluène sec, pour donner les méthanofullerènes **29** (76%) et **39** (60%), respectivement (Schéma 3.2).

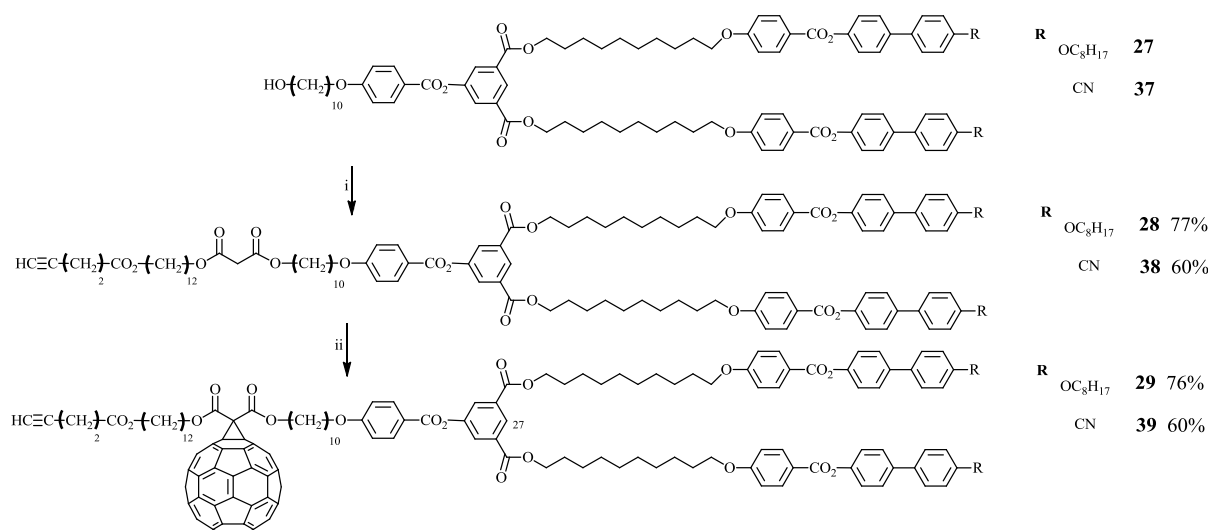


Schéma 3.2 : i) **16**, EDC, DPTS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, 24 h, t.a. ; ii) C<sub>60</sub>, toluène sec, 18 h, t.a.

### 3.2.3 Synthèse du copolymère contenant les groupes azotures

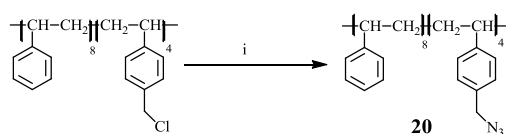


Schéma 3.3 : i) NaN<sub>3</sub>, DMF sec, 80°C, 48 h, 95%.

A partir du copolymère commercial poly(styrène-*co-p*-chlorométhyl styrène) ( $M_n = 1500$  Da), les chlores sont transformés en azotures en présence de NaN<sub>3</sub>, pendant 48 h, à température ambiante, dans le DMF anhydre. Le copolymère **20** est obtenu avec un rendement de 95% (Schéma 3.3).

### 3.2.4 Synthèse de polymères mésomorphes

Afin d'examiner l'influence de l'incorporation du C<sub>60</sub> sur les propriétés du polymère cible, les polymères contenant des malonates mésomorphes ont aussi été préparés (Schéma 3.4). La réaction click entre le polymère **20** et les malonates **18**, **28** et **38** est réalisée en présence de CuBr et PMDETA, dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, à l'abri de la lumière, pendant 48 h, à température ambiante. Les polymères **21** et **40** sont purifiés par chromatographie d'exclusion stérique sur une résine du type BioRad-SX1 en éluant avec du toluène. Ils sont obtenus sous forme de solides jaunâtres avec des rendements de 46% et 60%, respectivement. Pour le polymère **30**, plusieurs purifications ont été tentées (CC Biorad-SX1, éluants : toluène, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF). Toutefois, le polymère est encore contaminé avec un autre produit intermédiaire possédant des fonctions azides (3% par analyse GPC). La présence du groupement azide est mise en évidence par une bande d'absorption à 2096 cm<sup>-1</sup> sur le spectre IR (voir Caractérisation). La difficulté rencontrée lors de la purification de ce polymère est due à sa faible solubilité dans le toluène. En outre, les solvants CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et THF ne sont pas des éluants adaptés pour la résine Bio-Rad SX1.

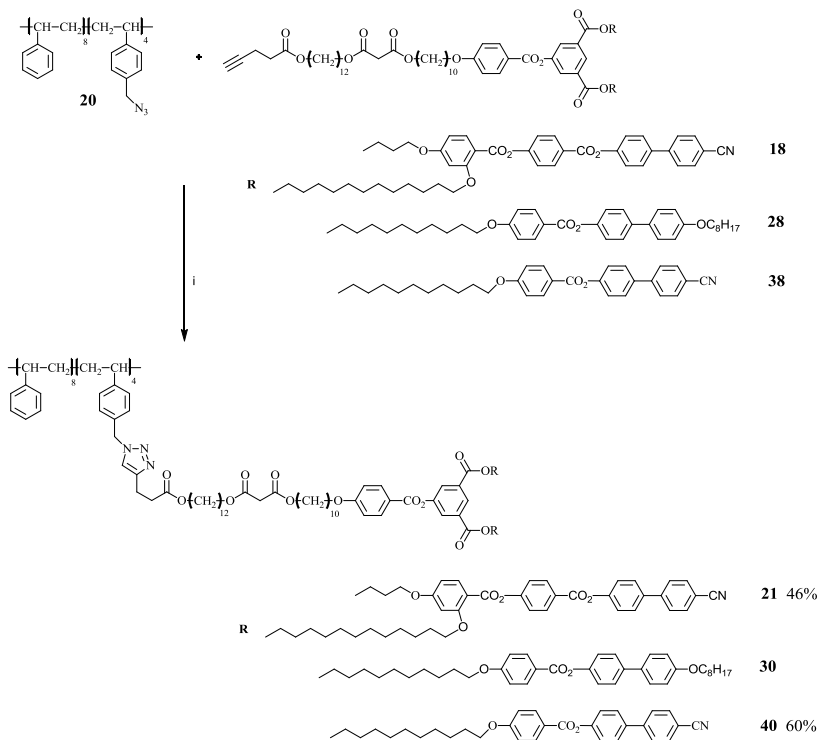


Schéma 3.4 : i) CuBr, PMDETA, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, 48 h, t.a.

### 3.2.5 Synthèse des polymères à partir des dendrons méthanofullerènes

La réaction click entre le polymère **20** et les monomères méthanofullerènes **19**, **29**, **39** est réalisée en présence de CuBr et PMDETA, dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, à l'abri de la lumière, pendant 48 h, à température ambiante (Schéma 3.5). Les mélanges bruts sont purifiés par CC Bio-Rad SX1 (éluant toluène). Le solide brun **41** est obtenu avec un rendement de 41 %. Le solide brun **31** est obtenu avec un rendement faible (10%) dû à la faible solubilité dans le toluène. Après être purifié par CC Bio-Rad SX1, le polymère **22** est précipité dans l'acétone pour donner un solide brun avec un rendement de 66%.

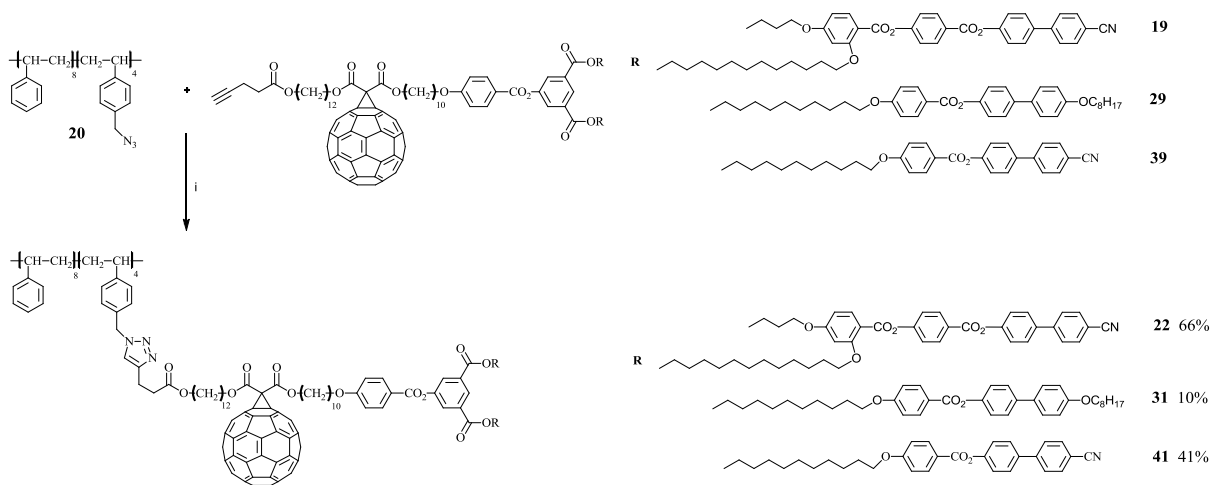


Schéma 3.5 : i) CuBr, PMDETA, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, 48 h, t.a.

### 3.3 Caractérisation

Les produits sont caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique (GPC), résonance magnétique nucléaire du proton (RMN  $^1\text{H}$ ), infra-rouge (IR) et analyse élémentaire.

Le greffage des monomères sur le polymère précurseur **20** par réaction click est confirmé par analyse RMN du proton. La Figure 3.5 montre le spectre du polymère **22** en comparant avec ceux des réactifs **20** et **19**. Le signal du proton attaché au groupe alcyne du monomère **19** (*a*) a disparu sur le spectre du produit **22**. De plus, on peut identifier le signal vers 5,4 ppm qui correspond à des protons méthylènes benzyliques (*c*) adjacents aux cycles 1,2,3-triazoles. Ainsi, on peut confirmer que le greffage du monomère sur le polymère par la réaction click a bien fonctionné. Le signal des protons appartenant aux cycles 1,2,3-triazoles (*d*) ne peut pas être observée sur ce spectre à cause de la superposition avec ceux des protons aromatiques.

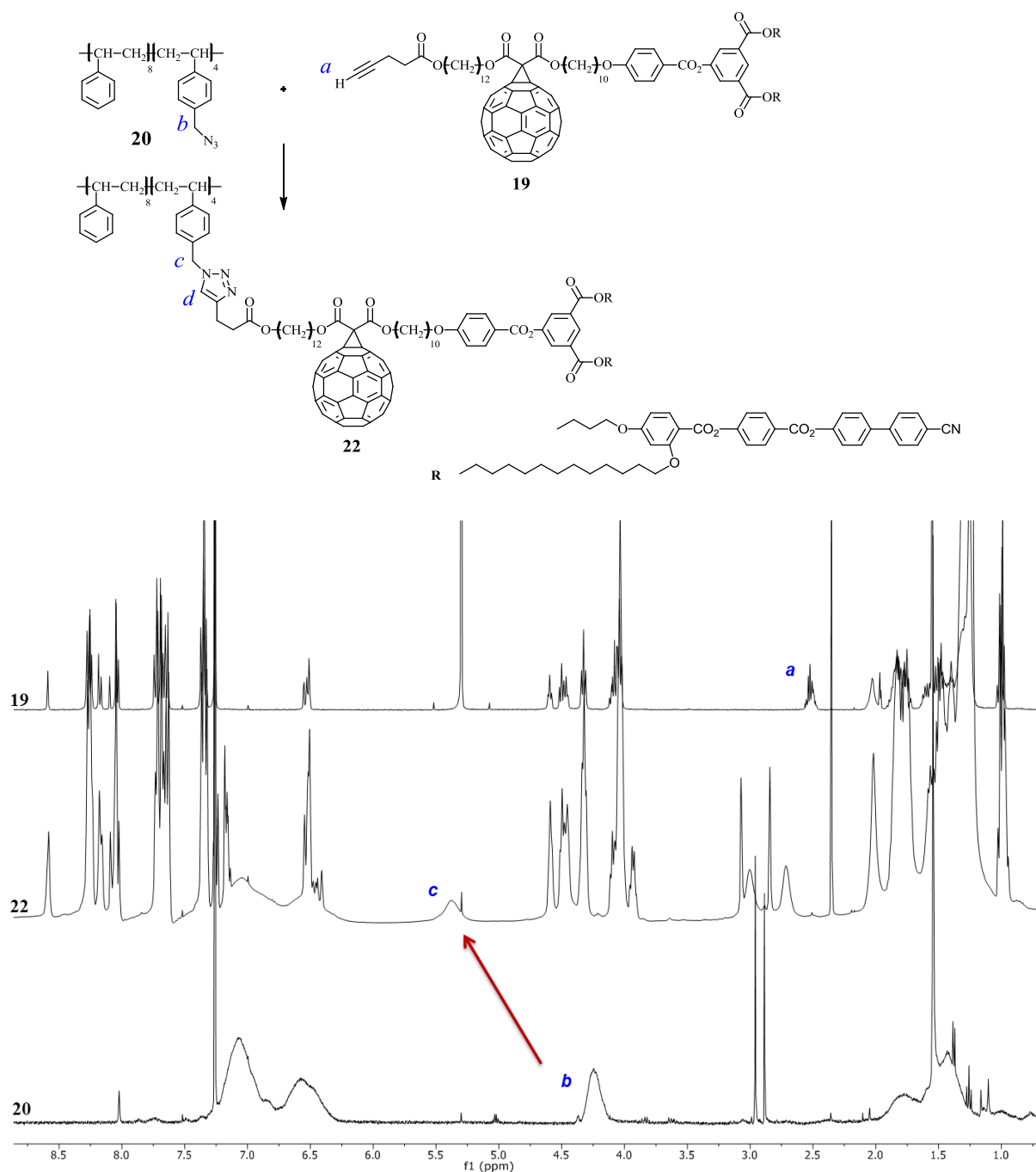


Figure 3.5 : spectres RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de **20**, **22** et **19**

Les mesures GPC ont été effectuées dans le THF à 35°C (Tableau 3.1). Les masses moléculaires moyennes et les temps de rétention sont à prendre à titre indicatif et uniquement pour effectuer des comparaisons au sein d'une même famille de composés. Pour les trois familles de dendrimères, l'incorporation d'un C<sub>60</sub> au sein d'un dendrimère malonate diminue la solubilité du dendrimère dans le THF. Les volumes hydrodynamiques dans le THF des monomères malonates sont donc plus grands que ceux des méthanofullerènes correspondants. Pour cette raison, par GPC, bien que leurs masses molaires soient plus petites que celles des méthanofullerènes, les monomères malonates possèdent des TR plus petits et des masses molaires moyennes M<sub>n</sub> et M<sub>w</sub> plus grandes. Ce comportement est observé pour tous les

systèmes décrits ici sauf pour le couple **21** et **22** qui représente donc une exception. Les polymères synthétisés possèdent des indices de polymolécularité qui sont proches de celui du polymère précurseur **20** ( $I_p=1,14$ ).

Tableau 3.1 : données GPC des composés synthétisés

Composés	TR	$M_n$	$M_w$	Polymolécularité
<b>20</b>	8,02	2765	3145	1,14
<b>13</b>	8,36	1894	1915	1,01
<b>14</b>	8,01	2281	2309	1,01
<b>17</b>	7,97	2337	2376	1,02
<b>18</b>	7,77	3007	3044	1,01
<b>19</b>	7,93	2494	2530	1,01
<b>21</b>	6,20	16411	17736	1,08
<b>22</b>	6,14	17742	20196	1,14
<b>28</b>	7,63	3512	3549	1,01
<b>29</b>	7,76	3045	3079	1,01
<b>30*</b>	6,03	20892	23099	1,11
<b>31</b>	6,21	17623	19721	1,12
<b>38</b>	7,76	3043	3076	1,01
<b>39</b>	7,92	2523	2553	1,01
<b>40</b>	6,01	21382	23531	1,10
<b>41</b>	6,15	18516	20753	1,12

Les mesures ont été effectuées dans le THF à 35°C. Le système est composé de deux colonnes de type Styragel HR2 et HR4. Les composés sont détectés par un diffractomètre à indice de réfraction et par un détecteur UV. La calibration de la GPC est effectuée à l'aide de standards polystyrènes ;  $M_n$  : masse molaire moyenne en nombre,  $M_w$  : masse molaire moyenne en masse ; TR : temps de rétention. \* Le produit n'est pas propre.

La pureté des composés est confirmée par les chromatogrammes GPC (Figure 3.6).

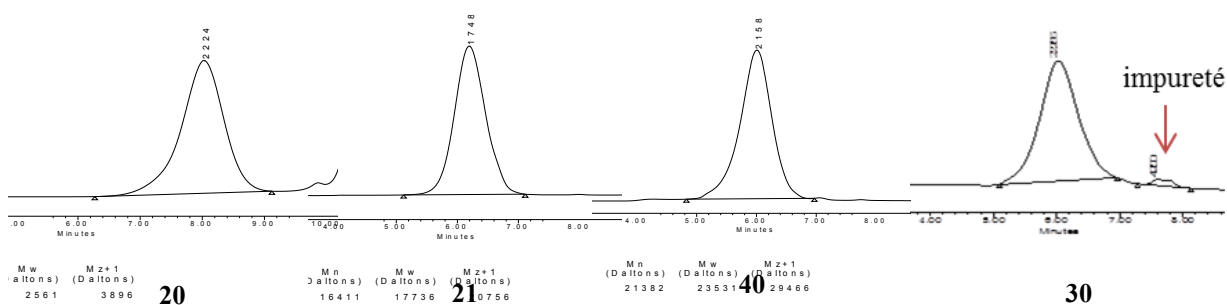


Figure 3.6 : exemples de chromatogrammes des polymères **20**, **21**, **40** et **30**

Les polymères ont tendance à former des agrégats, surtout dans le cas des polymères contenant du  $C_{60}$ . Les interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les unités du  $C_{60}$  provoquent la formation des agrégats.<sup>119</sup> L'évaporation du solvant doit être évitée pendant la manipulation du produit afin

d'éviter la formation des agrégats insolubles. Les chromatogrammes présentés dans les Figures 3.7 et 3.8 illustrent la formation d'agrégats des polymères **21** et **41**.

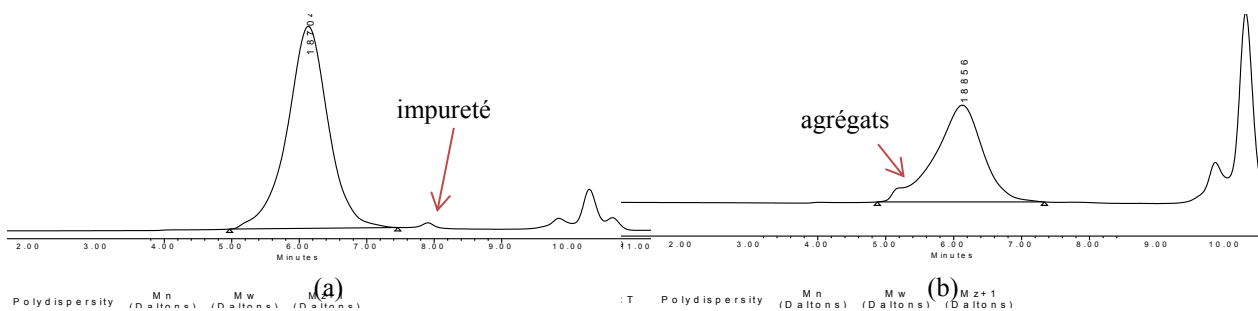


Figure 3.7 : chromatogrammes de **21** (a) après CC Bio-Rad SX1 ; (b) après recristallisation dans l'acétone

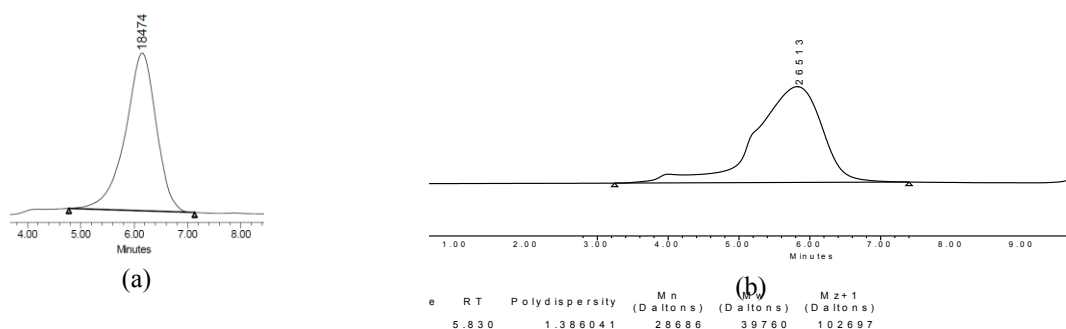


Figure 3.8 : chromatogrammes de **41** (a) après CC Bio-Rad SX1 ; (b) après un jour sous pression réduite

Sur le spectre IR du polymère **20**, la présence de groupements azotures est confirmée par un pic caractéristique à  $2096\text{ cm}^{-1}$ . L'absence du groupement azoture dans les spectres IR des polymères synthétisés indique un taux de greffage complet. La Figure 3.9a montre un exemple de superposition des spectres de **20** et **21**, où tous les sites réactifs du polymère **20** ont été transformés par réaction click pour donner le polymère propre **21**. Le polymère **30** (Figure 3.9b) est encore contaminé avec un autre produit intermédiaire contenant une fonction azide (3% d'après analyse GPC).

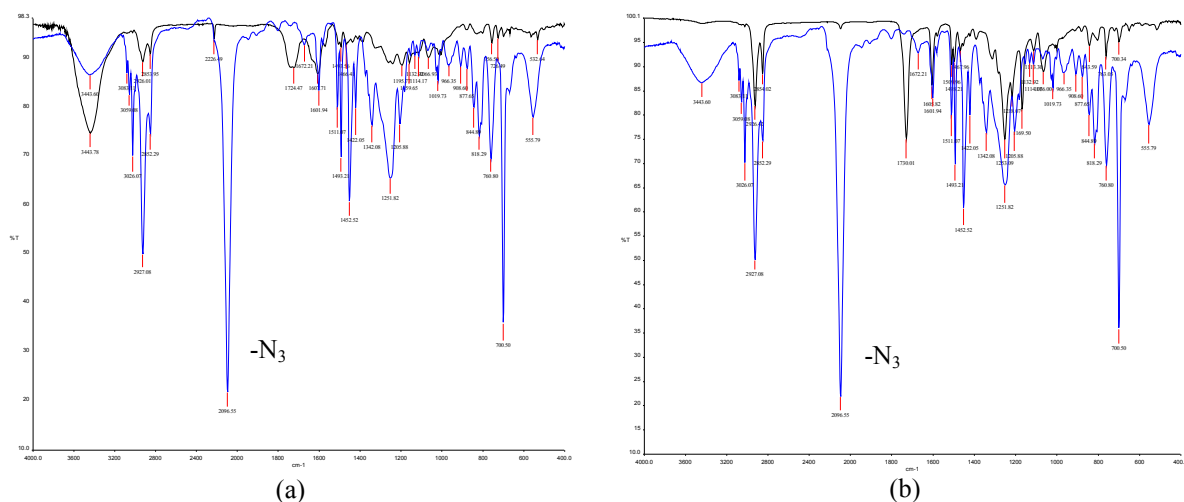


Figure 3.9 : (a) **20** (bleu) et **21** (noir) ; (b) **20** (bleu) et **30** (noir)

### 3.4 Propriétés mésomorphes

Les composés ont été étudiés par microscopie à lumière polarisée (POM) et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Les transitions vitreuses ( $T_g$ ) et les transitions monotropes ont été enregistrées au premier refroidissement.

#### 3.4.1 Propriétés mésomorphes des composés du type I

Les composés du type I présentent soit une phase nématique soit une phase isotrope (Tableau 3.2).

Tableau 3.2 : propriétés mésomorphes

Composés	Transitions	Températures (°C)	$\Delta H$ (kJ/mol)
<b>13</b>	$T_g$	38	1,2
	N $\rightarrow$ I	164	
<b>14</b>	$T_g$	52	2,8
	N $\rightarrow$ I	183	
<b>17</b>	$T_g$	36	0,8
	N $\rightarrow$ I	144	
<b>18</b>	$T_g$	7	0,5
	N $\rightarrow$ I	88	
<b>19</b>	$T_g$	44	
<b>21</b>	$T_g$	49	3,0
	N $\rightarrow$ I	62	
<b>22</b>	$T_g$	23	

$T_g$  : transition vitreuse ; N : phase nématique ; I : liquide isotrope. Les thermogrammes ont été mesurés à une vitesse de 10°C/min. Les transitions vitreuses ( $T_g$ ) ont été enregistrées au premier refroidissement. Les températures et enthalpies de transition ont été obtenues au deuxième chauffage.

Le dendron **13** présente une phase nématique identifiée par une texture nématique en gouttelette (Figure 3.10a). Le dendron **14** présente une phase nématique caractérisée par une texture Schlieren (Figure 3.10b).

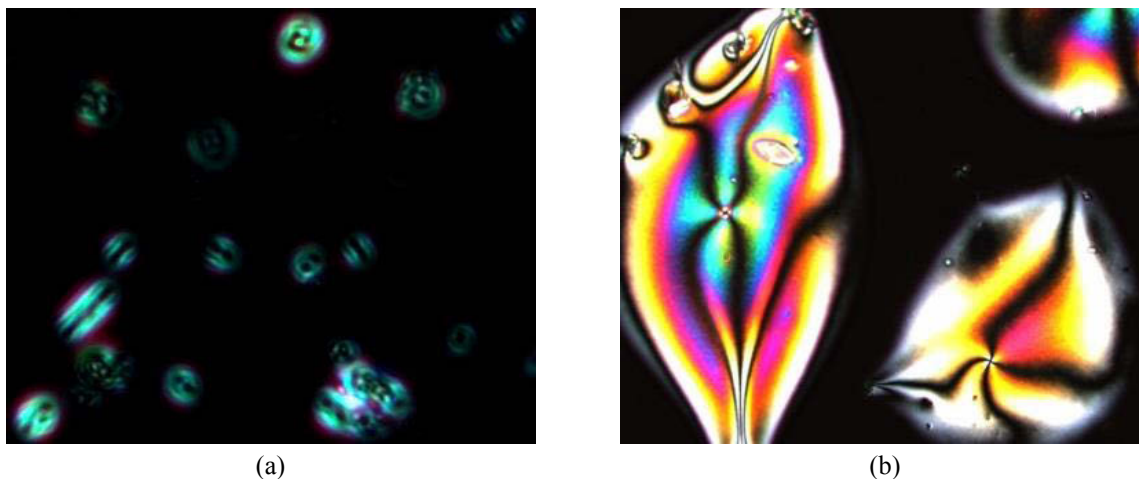


Figure 3.10 : (a) texture nématique en gouttelette de **13** à 100°C ; (b) texture nématique Schlieren de **14** à 96°C

Le dendron **17** développe une texture en Schlieren caractéristique d'une phase nématique (Figure 3.11a). Le monomère **18** est mésomorphe à température ambiante. Il présente une phase nématique (Figure 3.11b) avec une température d'isotropisation assez basse (88°C) comparée à celle de **17** (144°C). Ceci est dû à l'addition d'une longue chaîne flexible dans la structure de **18**. Le méthanofullerène **19** ne possède pas de propriétés mésomorphes à cause de la présence du C<sub>60</sub>.

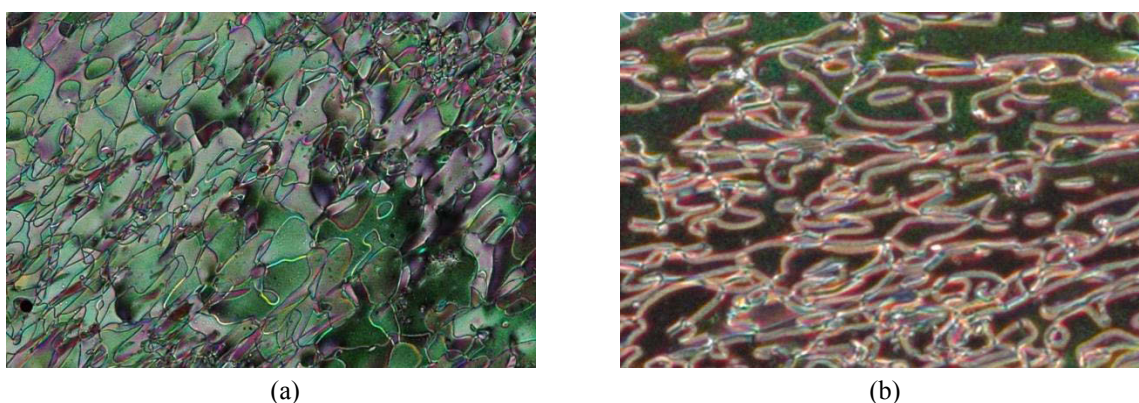


Figure 3.11 : (a) texture nématique de **17** à 81°C ; (b) texture nématique de **18** à 74°C

Le polymère **21** présente une phase nématique caractérisée par une texture Schlieren (Figure 3.12). Sa plage liquide-cristalline est étroite (49°C→62°C) comparée à celle du monomère **18** (7°C→88°C). Le greffage du monomère sur le polymère a provoqué des influences négatives sur les propriétés mésomorphes. Le polymère **22** ne possède pas de propriétés mésomorphes.

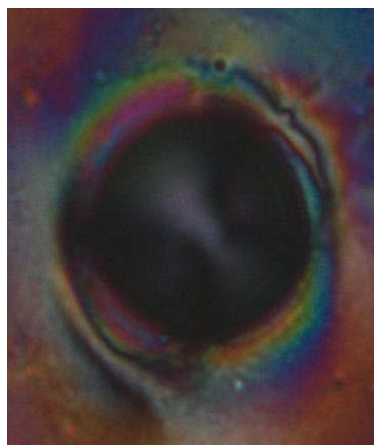


Figure 3.12 : texture nématique du polymère **21** à 62°C

### 3.4.2 Propriétés mésomorphes des composés du type II

Les propriétés mésomorphes des composés du type II sont regroupées dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3 : propriétés mésomorphes

Composés	Transitions	Températures (°C)	$\Delta H$ (kJ/mol)
<b>28</b>	$T_g$	50	
	Cr1 $\rightarrow$ Cr2	77	20,8
	Cr2 $\rightarrow$ M1	93	5,3
	M1 $\rightarrow$ SmA	118	9,0
	SmA $\rightarrow$ I	138	17,6
<b>29</b>	(M1 $\rightarrow$ M2)	(100)	(3,1)
	M2 $\rightarrow$ SmA	124	8,5
	SmA $\rightarrow$ I	132	31,4
<b>30*</b>	$T_g$	42	
	M1 $\rightarrow$ M2	125	29,8
	M2 $\rightarrow$ I	155	80,7
<b>31</b>	$T_g$	230 <sup>a</sup>	

$T_g$  : transition vitreuse ; Cr : état cristallin ; N : phase nématique ; M : phase mésomorphe non identifiée ; SmA : phase smectique A ; I : liquide isotrope. Les thermogrammes ont été mesurés à une vitesse de 10°C/min. Les transitions vitreuses ( $T_g$ ) et les phases monotropes ont été enregistrées au premier refroidissement. Les températures et enthalpies de transition ont été obtenues au deuxième chauffage. <sup>a</sup> déterminé par POM. \* : produit pas propre.

Le monomère **28** présente une phase non identifiée et une phase SmA caractérisée par des coniques focales et des zones homéotropes (Figure 3.13).



Figure 3.13 : texture de la phase SmA de **28** à 121°C

Le monomère **29** possède une mésophase monotrope (Figure 3.14) non identifiée et deux phases mésomorphes énantiotropes, une non identifiée (Figure 3.15a) et une phase SmA identifiée par des coniques focales et des zones homéotropes (Figure 3.15b). Ce composé est mésomorphe à température ambiante.

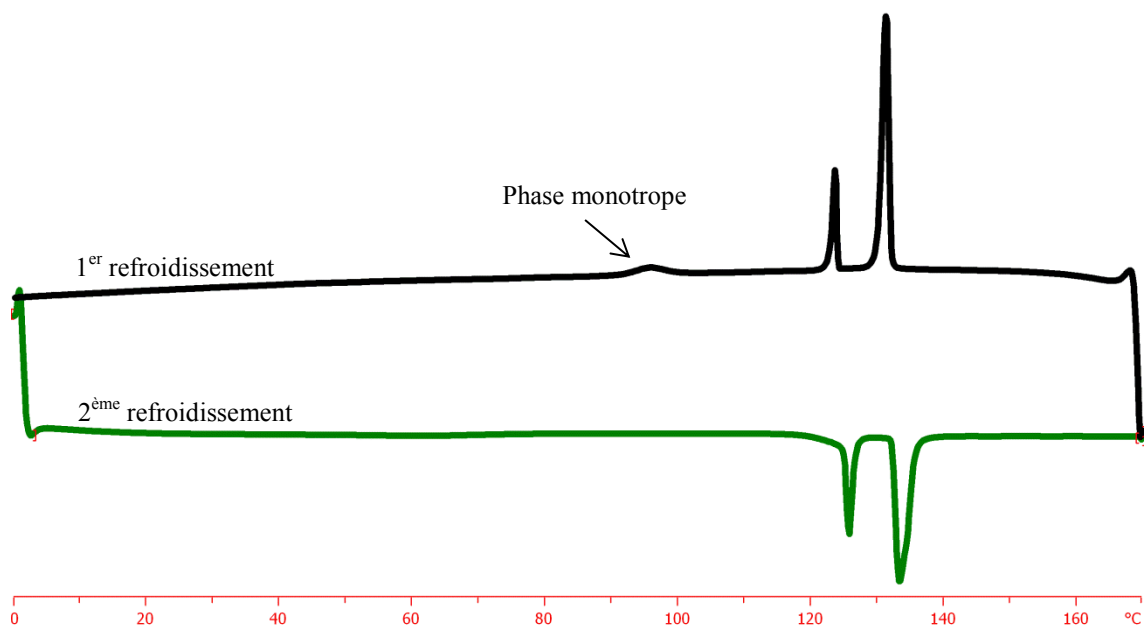
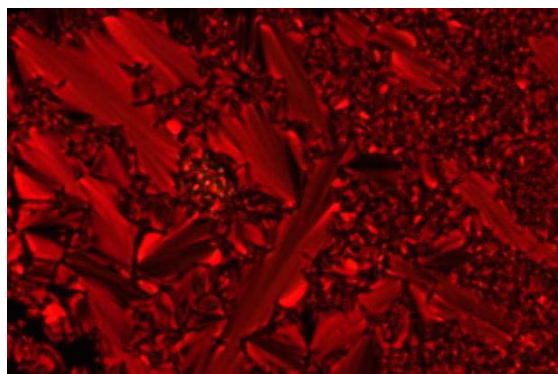
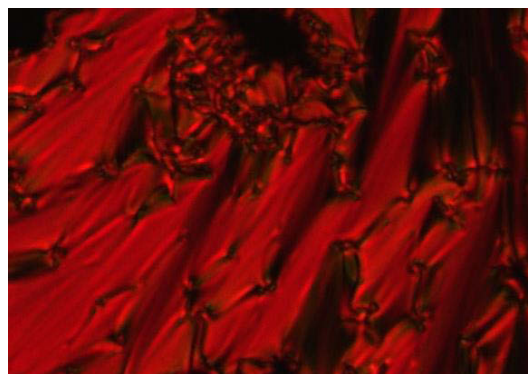


Figure 3.14 : thermogramme DSC du monomère **29**



(a)



(b)

Figure 3.15 : textures de **29** : (a) textures non caractéristique à 119°C ; (b) texture de la phase SmA à 126°C

Malgré la contamination, le polymère malonate **30** présente deux phases liquides-cristallines (Figure 3.16). Toutefois, il ne développe pas de textures caractéristiques par POM. Le polymère **31** ne possède pas de propriétés mésomorphes. Par POM, ce polymère fond à 230°C. A cause de la quantité insuffisante, l'analyse DSC de ce produit n'a pas pu être réalisée. Dans le cas des polymères contenant des mésogènes porteurs de chaînes alkyles terminales, les interactions C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub> sont des obstacles pour le mésomorphisme.

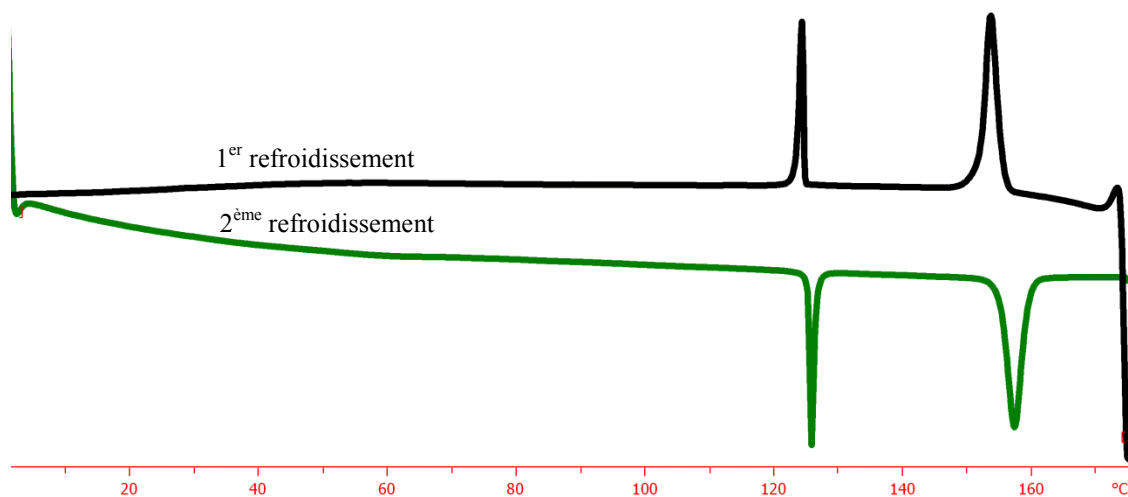


Figure 3.16 : thermogramme DSC de **30**

### 3.4.3 Propriétés mésomorphes des composés du type III

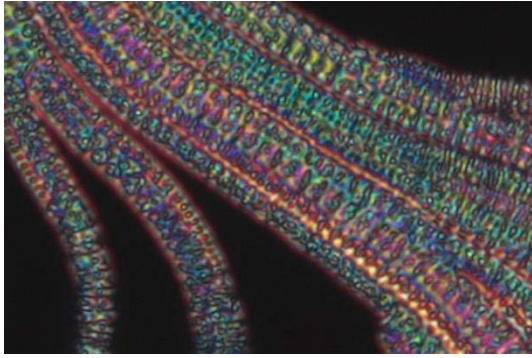
Les propriétés mésomorphes des composés sont regroupées dans le Tableau 3.4.

Tableau 3.4 : propriétés mésomorphes

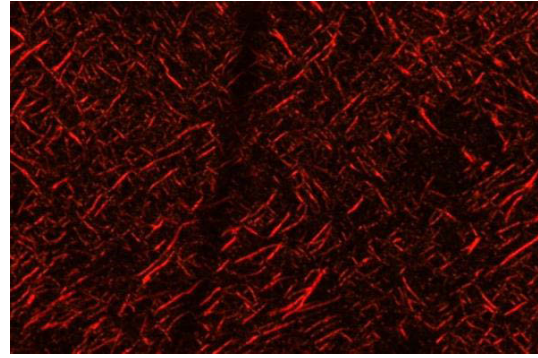
Composés	Transitions	Températures (°C)	$\Delta H$ (kJ/mol)
<b>38</b>	T <sub>g</sub>	23	8,2
	SmA → I	140	
<b>39</b>	T <sub>g</sub>	32	14,0
	M → I	128	
<b>40</b>	T <sub>g</sub>	37	38,0
	M → I	153	
<b>41</b>	M → I	128	14,6

T<sub>g</sub> = transition vitreuse ; M : phase mésomorphe non identifiée ; SmA : phase smectique A ; I = liquide isotrope. Les thermogrammes ont été mesurés à une vitesse de 10°C/min. Les transitions vitreuses (T<sub>g</sub>) ont été enregistrées au premier refroidissement. Les températures et enthalpies de transition ont été obtenues au deuxième chauffage.

Le monomère **38** présente une phase SmA caractérisée par des coniques focales et des zones homéotropes (Figure 3.16a). Le monomère **39** présente une phase smectique non identifiée (Figure 3.16b).



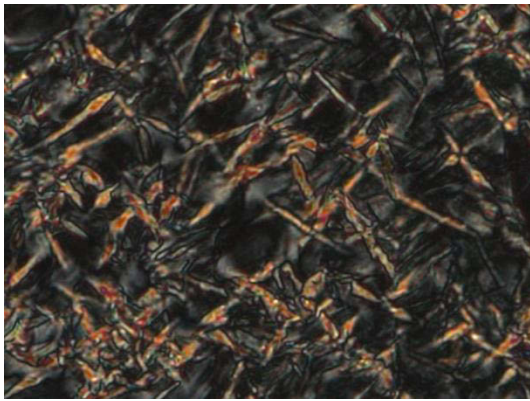
(a)



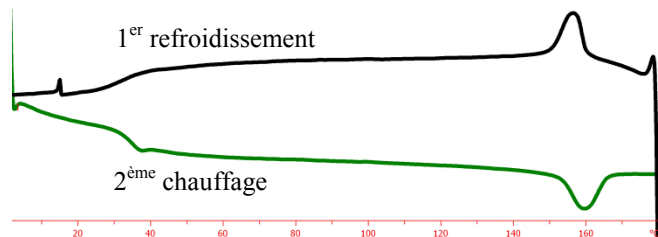
(b)

Figure 3.17 : (a) texture de la phase SmA de **38** à 99°C ; (b) texture d'une phase smectique de **39** à 125°C

Le polymère **40** présente une phase smectique. Toutefois, à cause de la grande viscosité créée par la partie polymérique, le polymère ne développe pas une texture caractéristique (Figure 3.17a). Les transitions correspondant à l'isotropisation sont larges et décalées (Figure 3.17b).



(a)



(b)

Figure 3.18 : (a) texture d'une phase smectique indéfinie de **40** à 138°C ; (b) thermogramme DSC de **40**

Le polymère **41** présente une phase non identifiée avec des transitions correspondant à l'isotropisation larges et décalées. Ce polymère est un cas intéressant car il est mésomorphe à température ambiante.

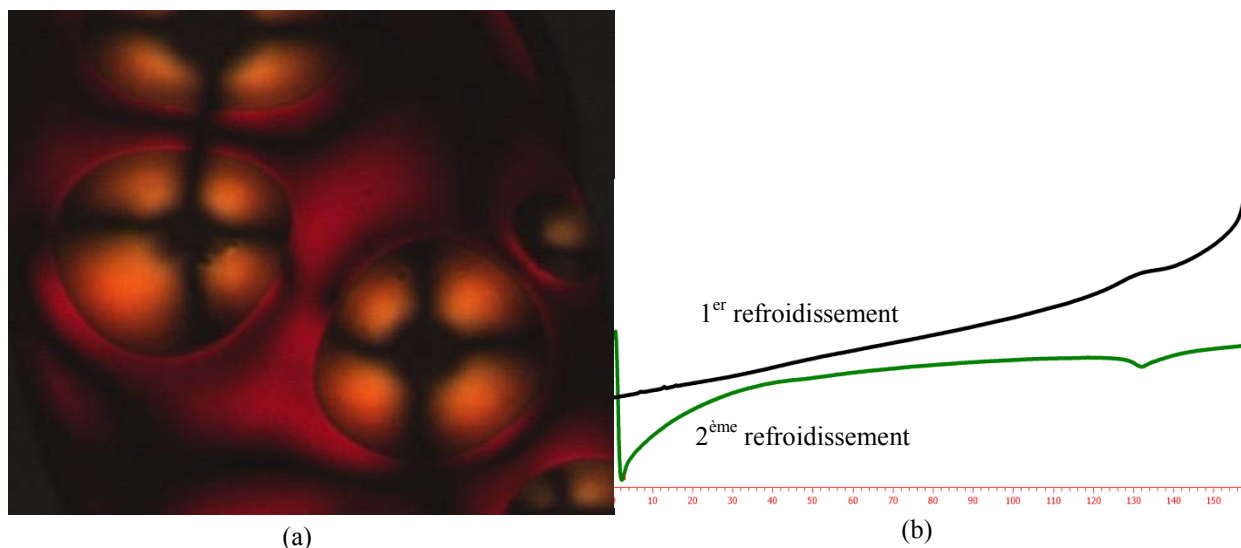


Figure 3.19 : (a) texture d'une phase non identifiée de **41** à 125°C ; (b) thermogramme DSC de **41**

### 3.5 Conclusions

En utilisant la chimie click, nous avons synthétisé avec succès des polymères mésomorphes contenant du  $C_{60}$  dans les chaînes latérales et les polymères malonates correspondants. Les polymères, dont la solubilité est faible dans le toluène, s'avèrent être plus difficiles à purifier par CC Bio-Rad SX1. Les polymères ont tendance à former des agrégats, surtout dans le cas des polymères du  $C_{60}$ .

Les polymères synthétisés sont stables thermiquement. Les propriétés mésomorphes dépendent de la nature des monomères attachés et aussi de la structure de la partie polymérique. Seul le polymère malonate **21** présente une phase nématique. Les autres polymères synthétisés présentent soit des textures non caractéristiques, soit ne possèdent pas de propriétés mésomorphes. La partie polymérique confère une grande viscosité aux polymères synthétisés, ce qui empêche le développement de textures caractéristiques.



## **4 Conception de dendrimères mésomorphes du C<sub>60</sub> par chimie click**



## 4.1 Introduction

A l'heure actuelle, aucune étude n'a été publiée sur les propriétés mésomorphes de composés contenant plusieurs unités du  $C_{60}$ .<sup>116,120-122</sup> En 2006, Scanu, dans le cadre de sa thèse, a réussi à synthétiser par une double estérification des triades mésomorphes ( $C_{60}$ -Fc- $C_{60}$ ) (Figure 4.1). Ce travail a pour but d'étudier l'influence de la teneur en  $C_{60}$  sur les propriétés mésomorphes et le transfert d'électron photo-induit. La triade de première génération présente une phase smectique A. La synthèse de la triade à partir des méthanofullerènes de deuxième génération a échoué à cause de la faible réactivité des réactifs.<sup>121</sup>

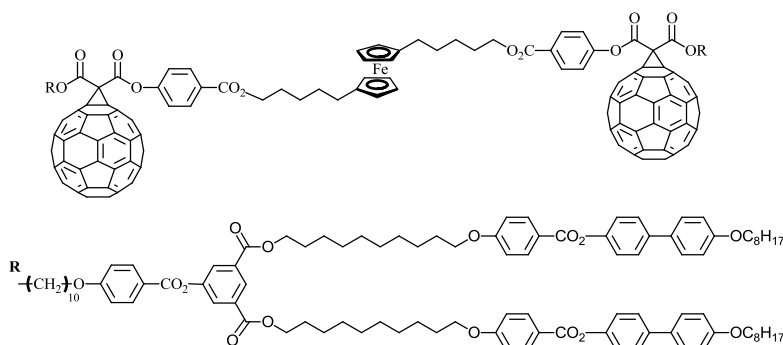


Figure 4.1 : triade  $C_{60}$ -Fc- $C_{60}$

En 2010, deux dyades  $C_{60}$ -OPV (Figure 4.2) ont été préparées par Hoang en utilisant l'addition de Bingel pour des études photovoltaïques. Les deux composés ne possèdent toutefois pas de propriétés mésomorphes.<sup>122</sup>

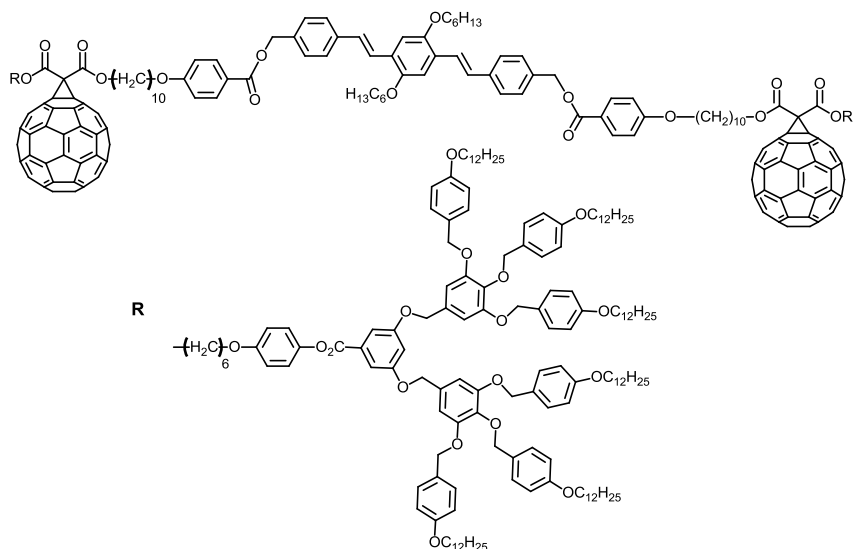


Figure 4.2 : dyade  $C_{60}$ -OPV

A notre avis, pour obtenir des composés avec un taux de  $C_{60}$  plus important, il est nécessaire de trouver une autre méthode de greffage, plus performante, que celles mentionnées

précédemment. Nous voulons explorer la capacité de la réaction click dans la synthèse divergente de dendrimères mésomorphes contenant au moins quatre unités du C<sub>60</sub> et étudier la relation structure-organisation dans le cas d'assemblages supramoléculaires de telles molécules. Dans un premier temps, nous allons tenter de préparer le dendrimère de première génération **48** (Figure 4.3).

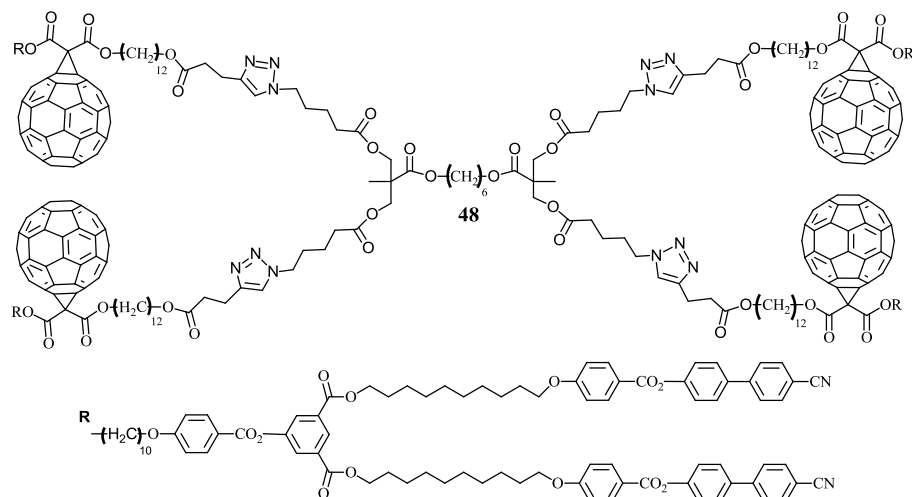


Figure 4.3 : dendrimère de première génération contenant quatre C<sub>60</sub>

## 4.2 Synthèse

### 4.2.1 Synthèse du cœur flexible

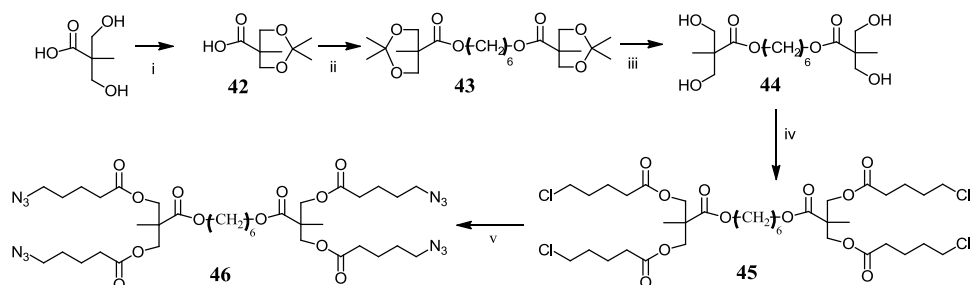


Schéma 4.1 : i) 2,2'-diméthoxypropane, acide *p*-toluènesulfonique monohydrate, acétone, 2 h, t.a., 70% ; ii) 1,6-hexanediol, EDC, DPTS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, une nuit, t.a., 88% ; iii) Dowex-H<sup>+</sup>, MeOH, 3 h, t.a., 98% ; iv) acide 5-chlorovalérique, EDC, DPTS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, une nuit, t.a., 92% ; v) NaN<sub>3</sub>, DMF, 80°C, 24 h, 97%.

La synthèse du réactif contenant quatre groupements azotures est présentée sur le Schéma 4.1. L'acide 2,2'-bis-(hydroxyméthyl) propionique est réagi avec le 2,2'-diméthoxypropane en présence de l'acide *p*-toluènesulfonique monohydrate dans l'acétone, pendant 2 h à température ambiante pour donner **42** sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 70%. Ce dernier est estérifié avec 1,6-hexanediol dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec en présence de DCC et DPTS pendant une nuit, à température ambiante. Le produit **43** est obtenu sous forme d'une huile incolore avec un rendement de 88%. L'hydrolyse de **43** par la résine Dowex-H<sup>+</sup> dans du méthanol pendant 3 h à température ambiante donne **44** sous forme d'un solide blanc avec un

rendement de 98%. Le composé **44** est réagi avec l'acide 5-chlorovalérique dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, en présence de EDC et DPTS pendant une nuit, à température ambiante. Le produit **45** est obtenu sous forme d'une huile incolore avec un rendement de 92%. Les bromures de **45** sont transformés en groupements azotures en présence de NaN<sub>3</sub>, dans du DMF, à 50°C, pendant 72 h. L'azide **46** est obtenu sous forme d'une huile incolore avec un rendement de 97%.

#### 4.2.2 Synthèse des dendrons alcynes

La synthèse des alcynes **38** et **39** est décrite dans le Chapitre 3.

#### 4.2.3 Synthèse des dendrimères

Afin d'examiner l'influence du C<sub>60</sub> sur l'organisation de la molécule cible, le dendrimère contenant des malonates mésomorphes a aussi été préparé (Schéma 4.2). La réaction click entre l'azide **46** et l'alcyne **38** est réalisée en présence de CuBr et PMDETA dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, à l'abri de la lumière, pendant une nuit, à température ambiante. Le produit est purifié par deux CC Bio-Rad SX1 (éluants : THF puis toluène). Le solide obtenu est enfin précipité dans l'acétone. Le composé **47** est obtenu sous forme d'un solide jaunâtre avec un rendement de 60%.

La réaction click entre l'azide **46** et l'alcyne **39** est réalisée en présence de CuBr et PMDETA, dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, à l'abri de la lumière, pendant une nuit, à température ambiante. La purification du produit **48** rencontre plusieurs difficultés. La présence de plusieurs chaînes flexibles confère à la molécule une grande flexibilité et favorise ainsi les interactions entre les unités C<sub>60</sub>. La purification du produit par CC Bio-Rad SX1 avec le toluène comme éluant n'est pas efficace à cause de sa faible solubilité dans ce solvant. De plus, lors de l'évaporation du toluène, le produit forme des agrégats insolubles. Le produit est purifié par CC Bio-Rad SX1 (éluant THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Le produit est concentré dans un minimum de solvant est ensuite précipité dans différents solvants (méthanol, acétone, éther, heptane). Toutefois, les valeurs mesurées par analyse élémentaire ne correspondent pas à celles calculées. Deux autres méthodes de purification ont été tentées : la chromatographie sur silice (utilisée après la purification par CC Bio-Rad) (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10/1,2 à 10/2) et l'ultrafiltration (membrane 10 000 Da, éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Malgré les efforts investis, le produit **48** n'a pas été isolé sous forme pure.

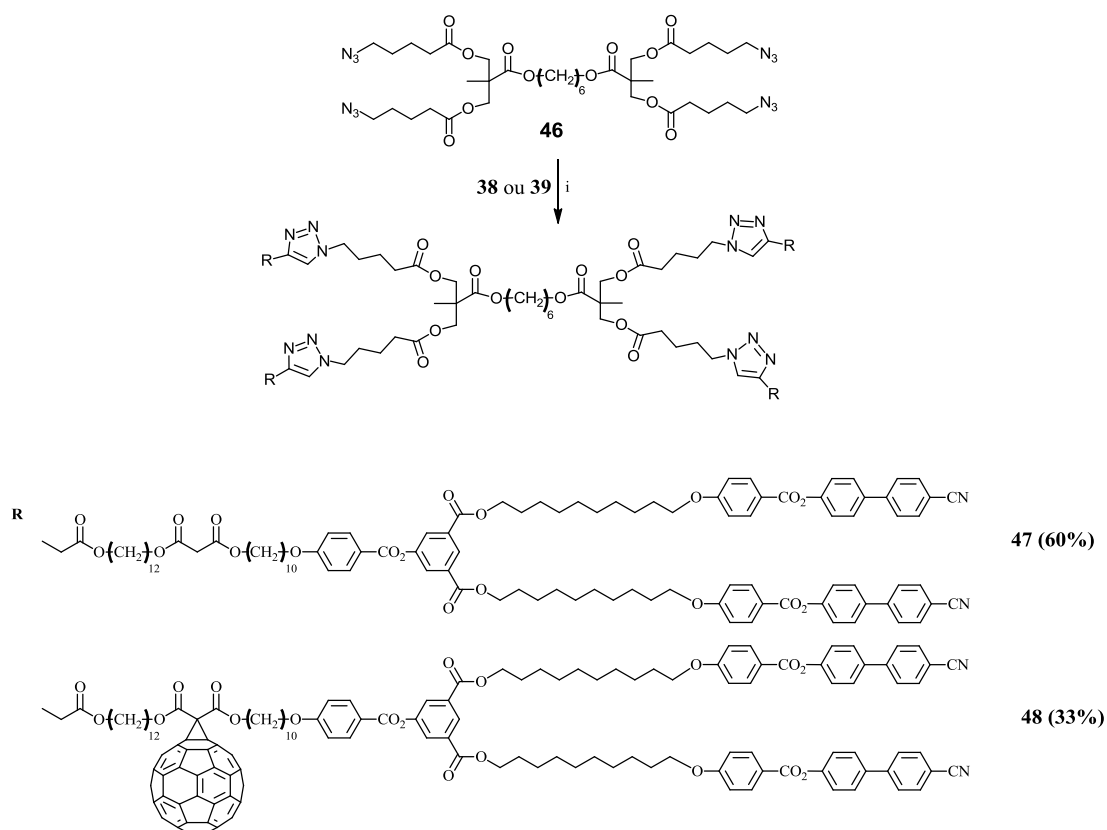


Schéma 4.2 : i)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CuBr}/\text{PMDETA}$ , à l'abri de la lumière, une nuit, t.a.

### 4.3 Caractérisation

Les composés sont caractérisés par RMN  $^1\text{H}$ , GPC, IR, MS et analyse élémentaire. Dans l'analyse élémentaire de **48**, la teneur en carbone trouvée est toujours plus faible que la valeur théorique. Anal. calc. pour  $\text{C}_{696}\text{H}_{538}\text{N}_{20}\text{O}_{88}$  (7715,41 g/mol) : [C] 78,94% ; [H] 5,12% ; [N] 2,65% ; [O] 13,30% ; trouvé : [C] 77,51% ; [H] 5,65% ; [N] 3,00%. Sur le spectre IR de **46** (Figure 4.4), le pic à  $2095\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des groupements azotures.

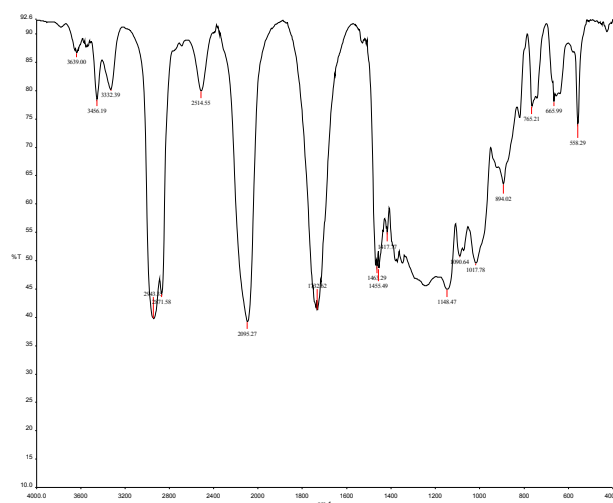


Figure 4.4 : spectre IR de **46**

Des taux de greffage complets de **47** et **48** ont été confirmés par l'absence du pic caractéristique de la fonction azoture sur le spectre IR (Figure 4.5).

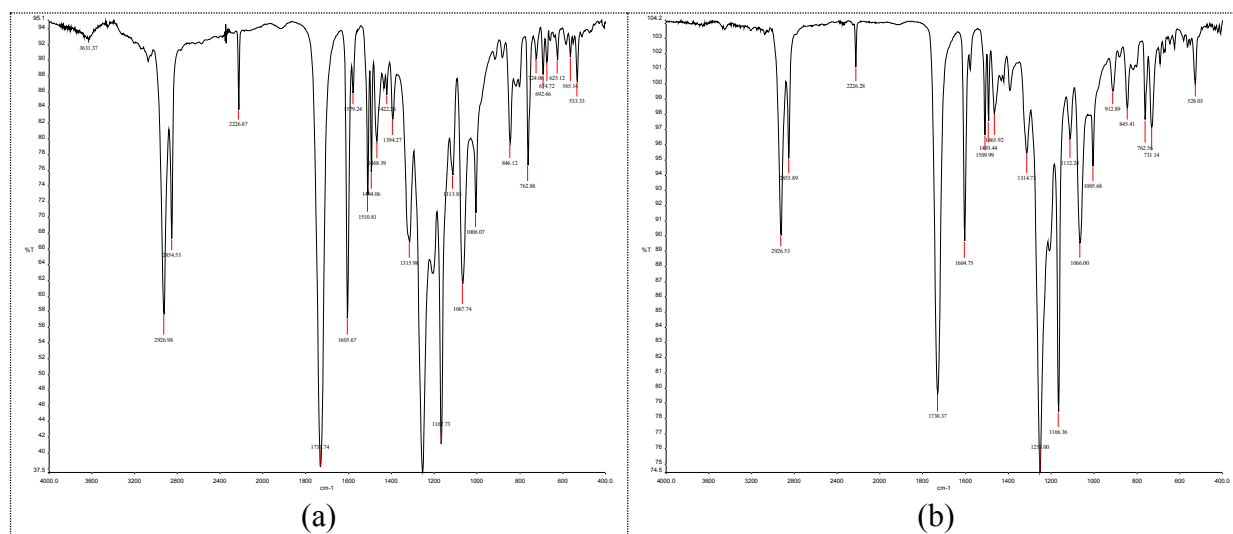


Figure 4.5 : spectres IR de (a) **47** et (b) **48**

La masse exacte de **47** a été déterminée par spectroscopie MALDI-TOF avec la matrice DCTB (Figure 4.6) et par spectroscopie ESI.

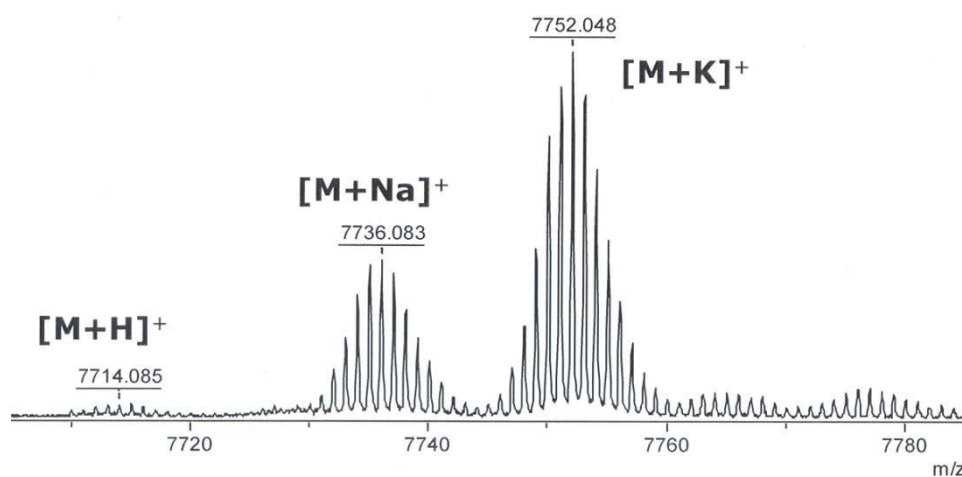


Figure 4.6 : spectre de masse MALDI-TOF de **47**

Comparée au composé **47**, l'analyse de masse de **48** a rencontré plusieurs difficultés à cause de sa masse molaire élevée (10589,8 g/mol). Le mode ESI ne peut pas être utilisé pour ce composé. Le spectre de masse MALDI-TOF de **48** réalisé avec la matrice dithranol est représenté sur la Figure 4.7.

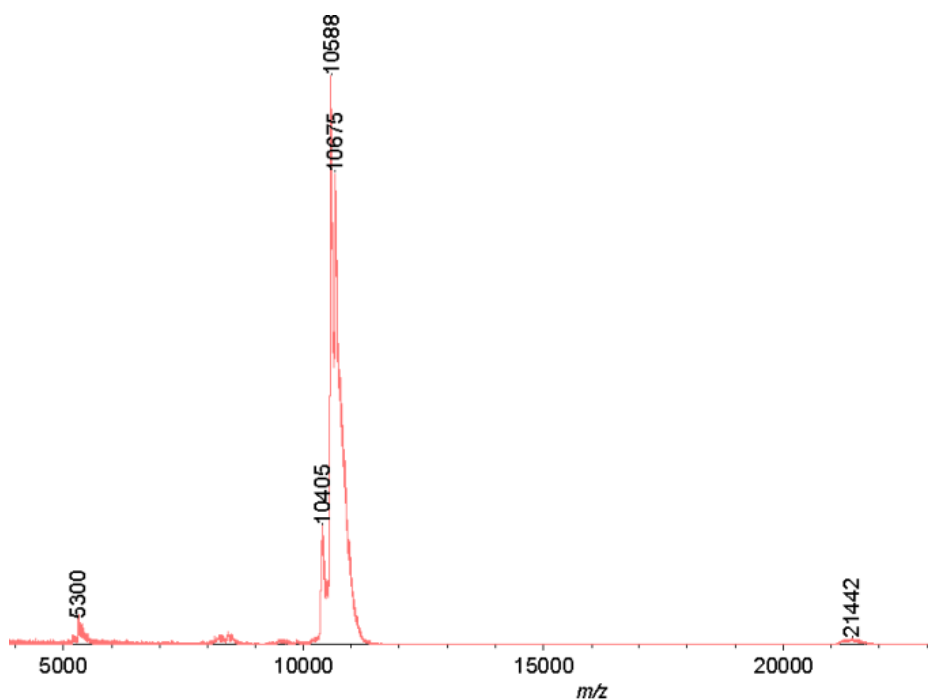


Figure 4.7 : spectre de masse de **48**

La comparaison des distributions mesurée (résolution : 10000, Figure 4.8a) et théorique (Figure 4.8b) des isotopes a prouvé la présence du produit désiré **48**.

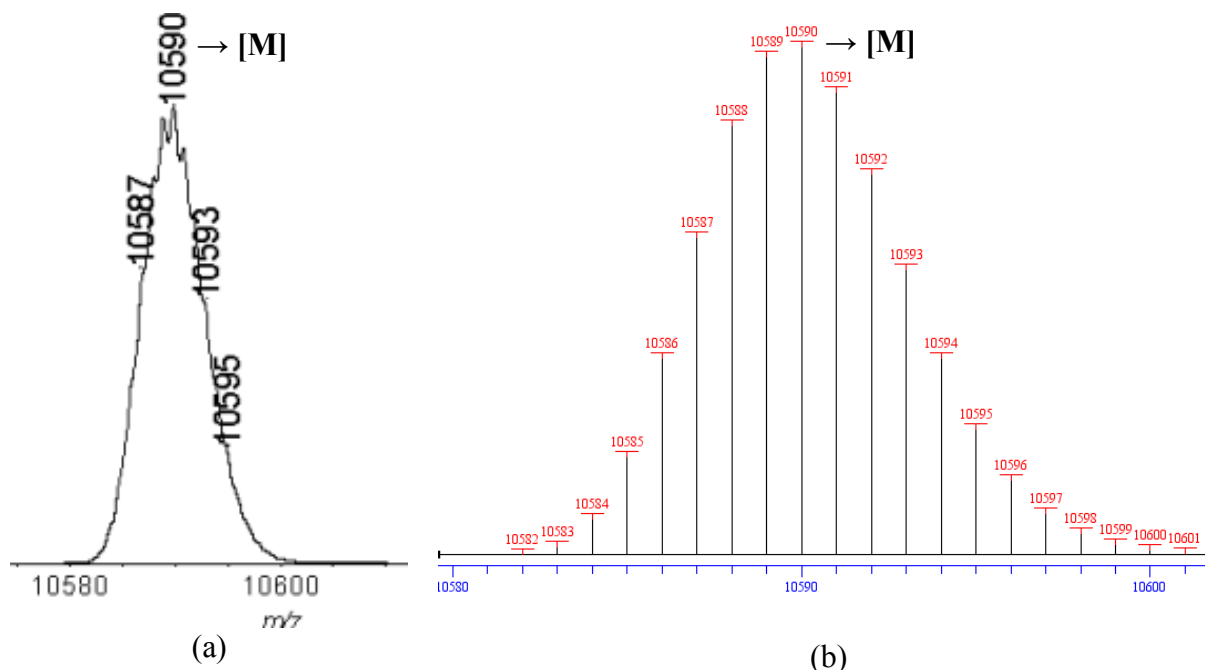


Figure 4.8 : spectres de masse de **48** : (a) distribution mesurée ; (b) distribution théorique

La flexibilité de la molécule favorise les interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les cycles aromatiques du produit **47**. La formation d'agrégats de ce composé est confirmée par l'analyse GPC (Figure 4.9a). Le dendrimère **48** présente une forte tendance à former des agrégats (Figure 4.9b). Sous pression réduite, l'évaporation à sec du solvant renforce la formation des agrégats de **48** (Figure 4.9c).

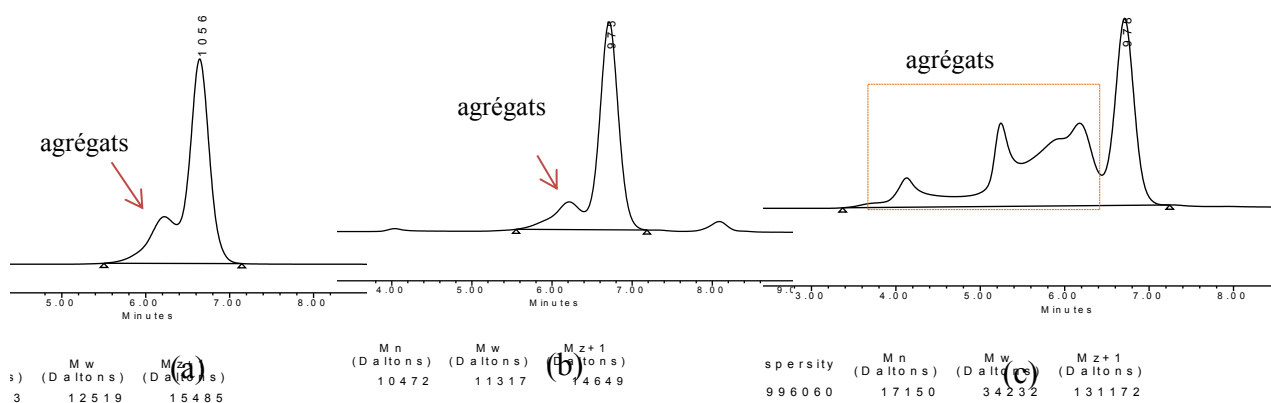


Figure 4.9 : chromatogrammes GPC (a) **47** après évaporation sous vide ; (b) mélange brut de **48** ; (c) **48** après évaporation sous vide

La Figure 4.10 présente le spectre RMN  $^1\text{H}$  de **46**. Le spectre est en accord avec la structure du produit.

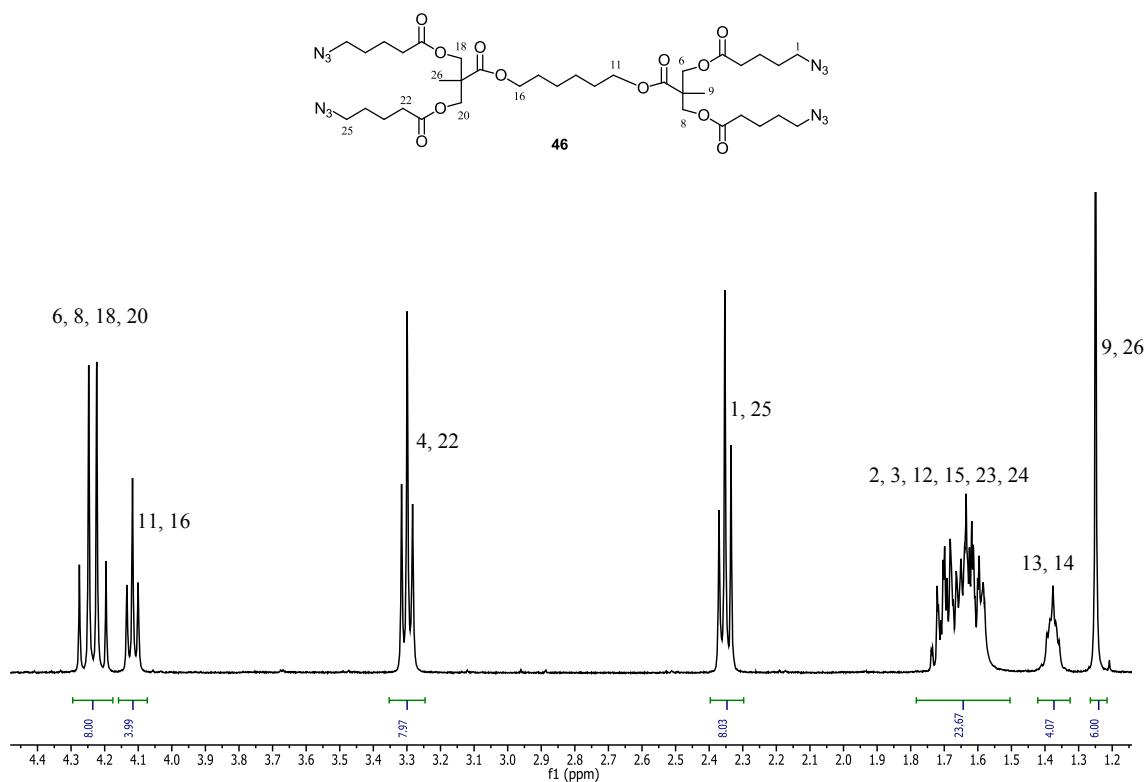


Figure 4.10 : spectre RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de **46**

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé **47** est présenté sur la Figure 4.11. Les quatre protons des cycles triazole **65** résonnent à 7,38 ppm sous forme d'un singlet large. De plus, les protons **62** et **63** présentent des résonances sous la forme d'un multiplet au lieu de deux triplets. Ceci pourrait s'expliquer par l'existence de plusieurs conformères du composé **47** en solution.

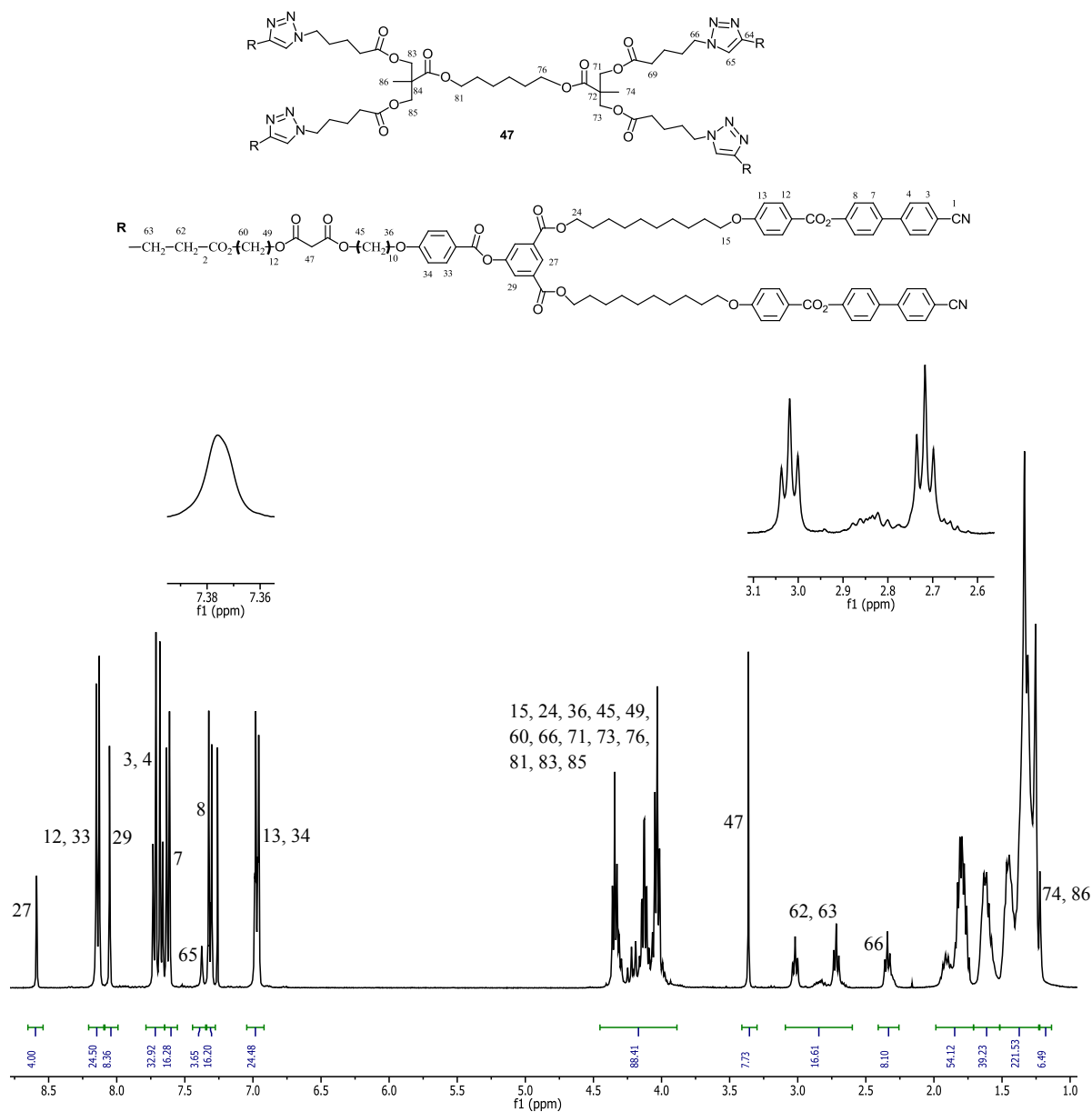


Figure 4.11 : spectre RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de **47**

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de **48** est présenté sur la Figure 4.12. Par rapport au spectre RMN  $^1\text{H}$  de **47**, les signaux de **48** sont larges et mal définis. Ceci peut être expliqué par la présence d'agrégats de **48** (voir Figure 4.9c). On peut voir la présence des protons des cycles triazole vers 7,40 ppm. L'intégration ne correspond toutefois pas à quatre protons. Les intégrations des protons des chaînes aliphatiques (de 5,0 ppm à 1,0 ppm) ne sont pas exactes. Le nombre de proton est plus grand que nécessaire (460/414 H). On suppose que le composé **48** est encore contaminé par une impureté de masse molaire plus élevée que celle du produit désiré [voir le chromatogramme de **48** (Figure 4.9c)].

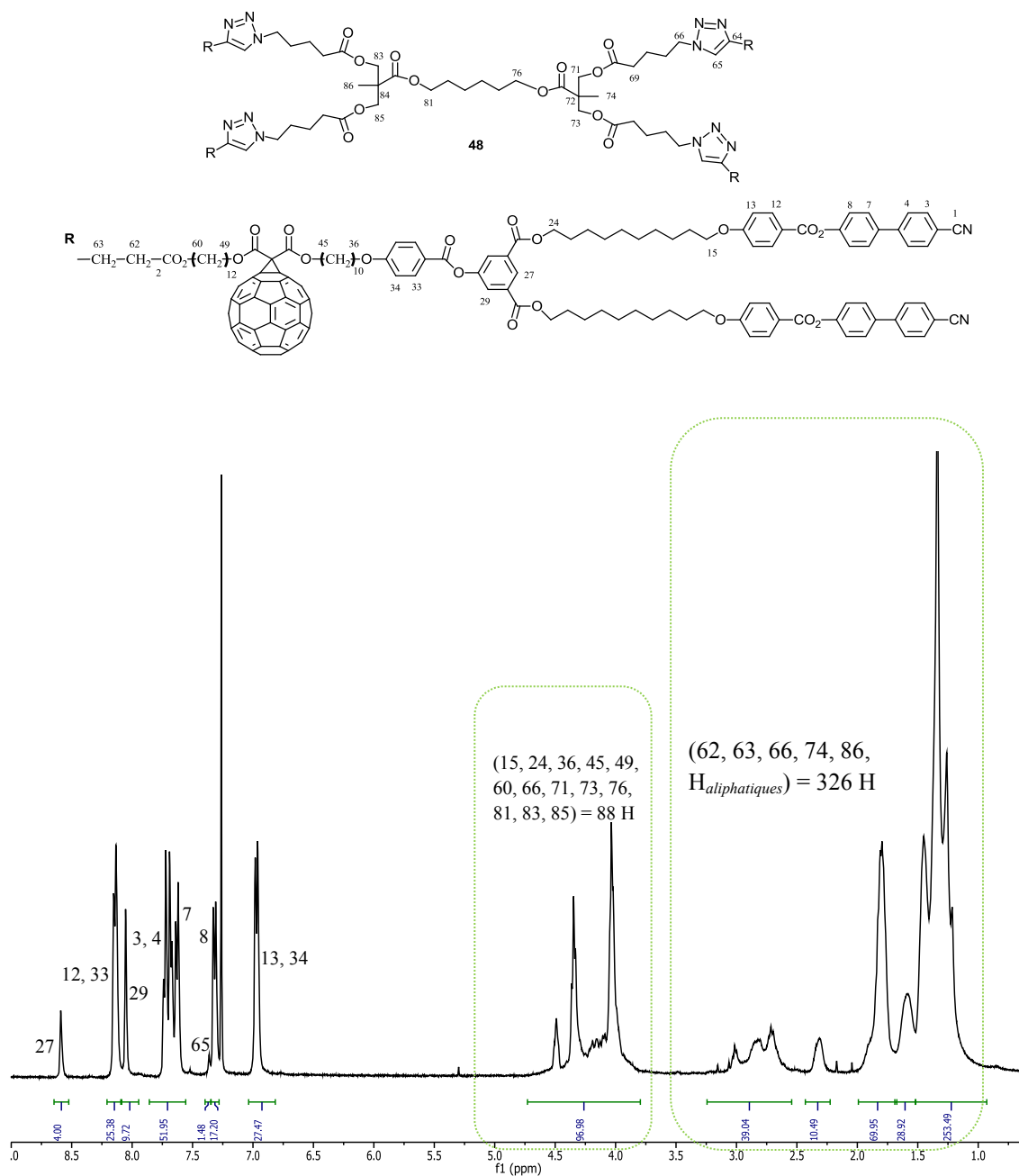


Figure 4.12 : spectre RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de **48**

#### 4.4 Propriétés mésomorphes

Les transitions de phases ainsi que les mesures de températures et d'enthalpies pour les produits **47** et **48** sont reportées dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1 : propriétés mésomorphes de **47** et **48**

Composés	Transitions	Températures (°C)	$\Delta H$ (kJ/mol)
<b>47</b>	$T_g$	27	
	SmA $\rightarrow$ I	114	39,7
<b>48</b>	N $\rightarrow$ I	121	16,5

$T_g$  : transition vitreuse ; N : phase nématique ; SmA : phase smectique A ; I : liquide isotrope. Les thermogrammes ont été mesurés à une vitesse de 10°C/min. Les transitions vitreuses ( $T_g$ ) ont été enregistrées au premier refroidissement. Les températures et enthalpies de transition ont été obtenues au deuxième chauffage.

Le dendrimère **47** démontre une grande viscosité. Nous attribuons ce phénomène à la présence de huit cyanobiphényles dans la structure. Sur le thermogramme DSC du produit, les transitions de phase sont larges et décalées (Figure 4.13).

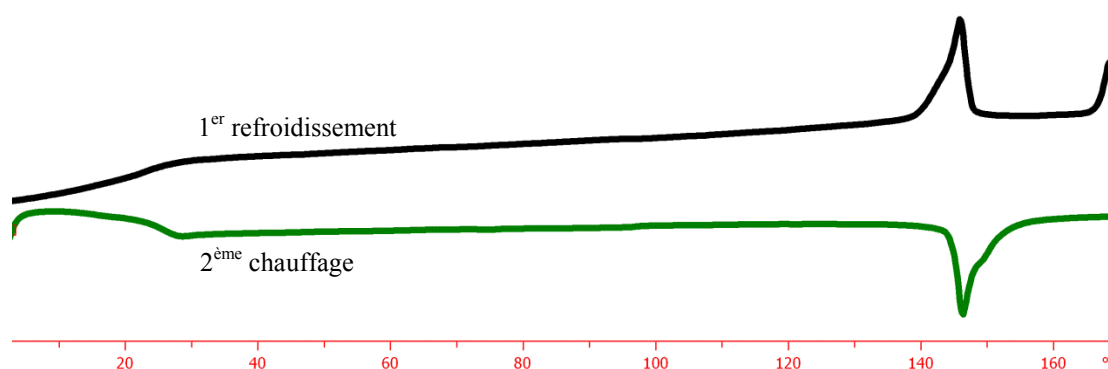


Figure 4.13 : thermogramme DSC de **47**

Cette viscosité a provoqué une grande difficulté pour le développement de textures caractéristiques. Au premier refroidissement, la température est tenue constante à 135°C. Ceci a permis la formation d'une texture constituée de petites coniques focales et de zones homéotropes (Figure 4.14), textures caractéristiques d'une phase SmA.

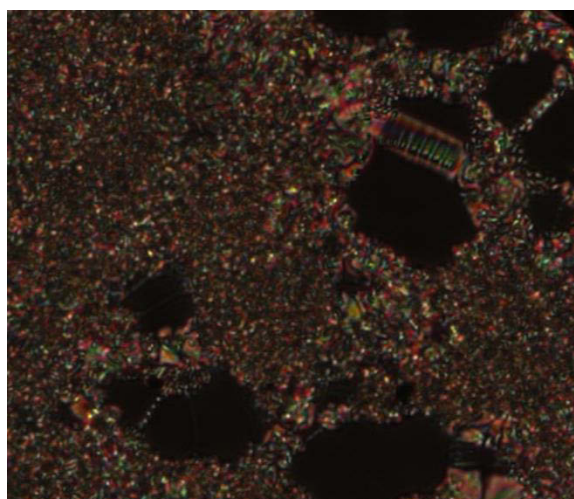


Figure 4.14 : texture de la phase SmA de **47** à 135°C

Malgré l'analyse élémentaire incorrecte de **48**, celui-ci a été examiné par POM. Il est liquide-cristallin à température ambiante. Sa température d'isotropisation est assez élevée, 121°C.

L'addition des unités  $C_{60}$  au dendrimère provoque une modification de l'organisation dans l'état liquide-cristallin. Les molécules de **47** s'organisent en couches smectiques tandis que cette même organisation n'est pas présente dans **48**. Ce dernier développe une texture en Schlieren caractéristique d'une phase nématique (Figure 4.15).

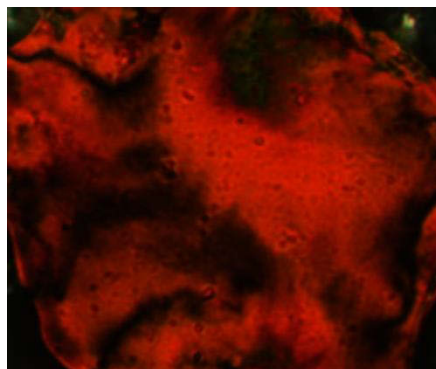


Figure 4.15 : texture en Schlieren de **48** à 118°C

Il démontre aussi une grande viscosité due à la présence de huit cyanobiphenyles et de quatre  $C_{60}$  dans sa structure. Sur le thermogramme DSC (Figure 4.16), on trouve que les transitions de phase sont larges et décalées.

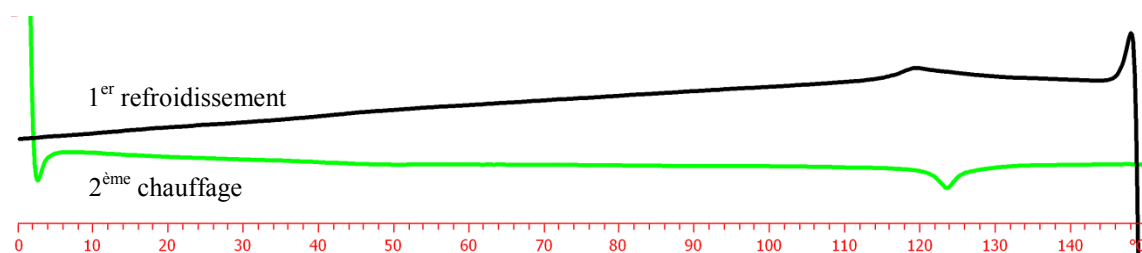


Figure 4.16 : thermogramme DSC de **48**

## 4.5 Conclusion

La chimie click s'avère être envisageable dans la synthèse de dendrimères mésomorphes à structures complexes. La purification du composé **48**, contenant quatre unités  $C_{60}$ , a toutefois rencontré plusieurs difficultés. L'exploitation d'autres méthodes de purification, par exemple, l'ultrafiltration avec une membrane de taille de pore supérieure à 10 000 Da, pourrait conduire au produit propre.



## **5 Dendrimères liquides-cristallins à chiralité planaire du ferrocène**



## 5.1 Introduction

Parmi les dérivés disubstitués du ferrocène, les dérivés 1,3-disubstitués présentent la plus grande tendance à former des phases liquides-cristallines. La fonctionnalisation du ferrocène en positions 1,3 de manière non symétrique génère la chiralité planaire sur le ferrocène. Le greffage d'unités mésomorphes sur le ferrocène peut conduire à la formation de composés mésomorphes.<sup>94,113</sup>

Brettar, dans le cadre de sa thèse, a réussi à synthétiser des dendrimères de zéro et première générations contenant des ferrocènes optiquement actifs en périphérie (Figure 5.1). Ces derniers présentent des phases nématiques chirales énantiotropes. La synthèse de la deuxième génération a toutefois échoué. Ceci a été expliqué par l'encombrement stérique provenant des dendrons ayant des mésogènes volumineux.<sup>123</sup>

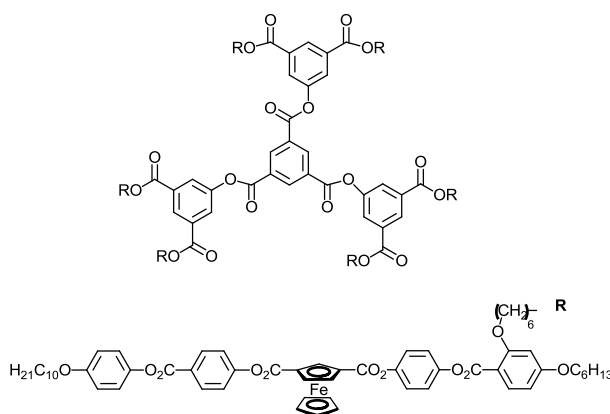


Figure 5.1 : dendrimer optiquement actif de première génération

Inspirés par le travail de Brettar, nous allons préparer des dérivés 1,3-disubstitués du ferrocène dont leurs structures, contenant une seule unité du ferrocène optiquement actif, seront plus simples que celles synthétisées précédemment (Figure 5.2). Des dendrons de première et deuxième générations, possédant des bras latéraux flexibles porteurs de mésogènes cyanobiphényles, seront attachés avec un dérivé optiquement actif du ferrocène pour générer la formation de phases nématiques chirales.

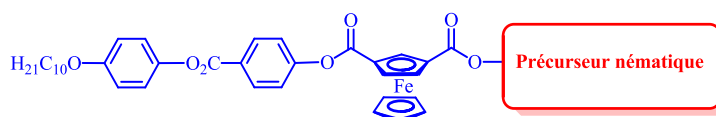


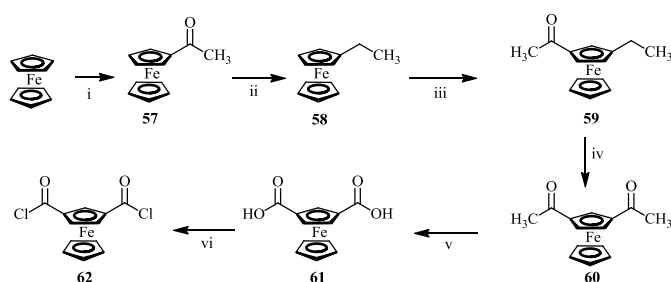
Figure 5.2 : représentation schématique des molécules cibles

Les propriétés mésomorphes de dendrimères racémiques seront tout d'abord étudiées. Les composés seront ensuite synthétisés sous leur forme optiquement active.

## 5.2 Les dendrimères racémiques

### 5.2.1 Synthèse du 1,3-dichlorocarboxyferrocène

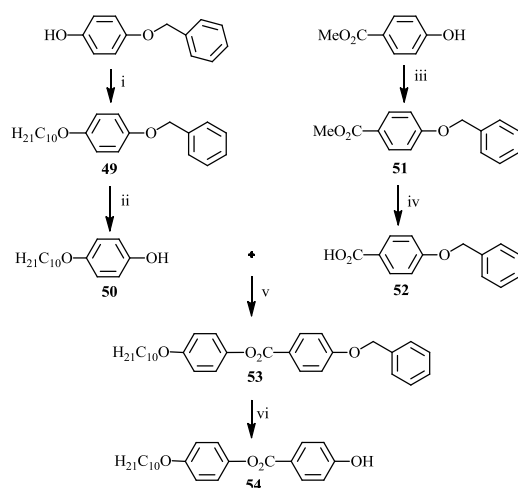
La voie de synthèse<sup>123</sup> est décrite dans le Schéma 5.1. L'acétylation du ferrocène en présence de chlorure d'acétyle et de  $\text{AlCl}_3$  dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec permet d'obtenir l'acétylferrocène **57**. Ce dernier est ensuite réduit en éthylferrocène **58** en présence de  $\text{LiAlH}_4$  et  $\text{AlCl}_3$  dans un mélange de  $\text{Et}_2\text{O}$  sec et THF sec. Une deuxième acylation du produit **58** donne le ferrocène 1,3-disubstitué **59**. Trois isomères sont formés lors de cette réaction (1,1'-, 1,2- et 1,3-ferrocène). A cause d'une séparation difficile (ordre d'élution: 1,2-, 1,1'- et 1,3-ferrocène; éluant: heptane/ $\text{AcOEt}$  9/1), le produit **59** est contaminé avec l'isomère 1,1'-disubstitué qui est éliminé lors de la synthèse de **60**. L'oxydation du produit **59** par  $\text{MnO}_2$  dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec, à reflux, pendant 6 jours, forme le produit **60**. La purification par CC (éluant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  10/1) permet d'isoler les deux isomères et donne **60** pur. Ce dernier est oxydé en diacide **61** à l'aide de  $\text{NaOBr}$  dans le dioxane à  $0^\circ\text{C}$ . Le produit **62** est obtenu par traitement de **61** avec le chlorure d'oxalyle et la  $\text{Et}_3\text{N}$  dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , à reflux, pendant 6 h.



**Schéma 5.1** : i)  $\text{AcCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , reflux, 3 h, 69% ; ii)  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ , t.a., 20 min, quantitatif ; iii)  $\text{AcCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a., 1 h, 29% ; iv)  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , reflux, 6 jours, 27% ; v)  $\text{Br}_2$ ,  $\text{NaOH}$ , dioxane/eau,  $0^\circ\text{C}$ , 1 h, 80% ; vi) chlorure d'oxalyle,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , reflux, 6 h, 99%.

### 5.2.2 Synthèse de la première partie organique

Le chemin de synthèse est décrit dans le Schéma 5.2. Le phénol **54** est le premier substituant qui sera greffé sur le ferrocène. Il a été choisi car, lorsqu'il est greffé sur le ferrocène, l'acide ferrocénique obtenu peut être utilisé pour le dédoublement par recristallisation.<sup>124</sup>

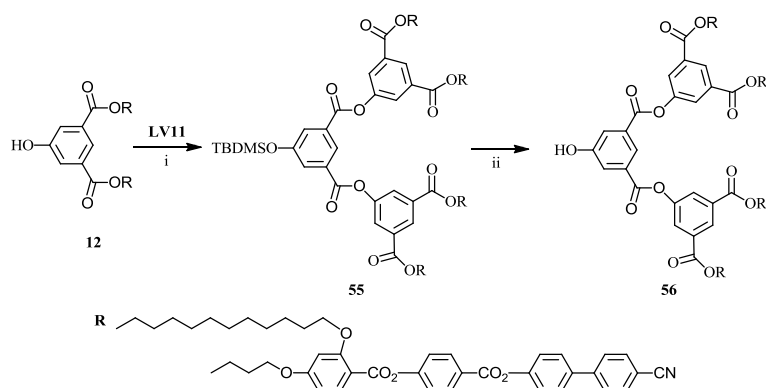


**Schéma 5.2** : i) 1-bromodécane,  $K_2CO_3$ , 18C6, acétone, reflux, une nuit, 49% ; ii)  $H_2$ , 4 bars, Pd/C,  $CH_2Cl_2/EtOH$ , 95% ; iii) BrBn,  $K_2CO_3$ , acétone, reflux, 24 h, 96% ; iv) NaOH,  $EtOH/H_2O$ , reflux, 2 h, 55% ; v) DCC, DPTS, 4-PPy,  $CH_2Cl_2$ , t.a. 18 h, 89% ; vi)  $H_2$ , 4 bars, Pd/C,  $CH_2Cl_2/EtOH$ , 24 h, 90%.

L'éthérisation de Williamson entre 4-(benzyloxy)phénol et 1-bromodécane en présence de  $K_2CO_3$  et 18C6 dans l'acétone forme le produit **49**. Ce produit est ensuite déprotégé par hydrogénation en présence de Pd/C pour donner le phénol **50**. La fonction phénol de 4-hydroxybenzoate de méthyle est protégée par un groupement benzyle, en présence de  $K_2CO_3$ , pour donner le produit **51**. Le composé est ensuite saponifié pour donner l'acide **52**. L'estérification entre le phénol **50** et l'acide **52** donne le composé **53**. Ce dernier est ensuite déprotégé par une hydrogénation catalysée par Pd/C pour donner le phénol **54**.

### 5.2.3 Synthèse des précurseurs mésomorphes

La préparation du précurseur de première génération **12** a été décrite dans le Chapitre 3. La synthèse du dendron de deuxième génération est décrite dans le Schéma 5.3. L'estérification entre le phénol **12** et le diacide **10** en présence de DCC et de DPTS donne le dendron **55**. Le traitement de **55** avec  $Zn(BF_4).6-7H_2O$  dans 88 ml de THF/ $H_2O$  (10:1) à  $60^\circ C$  forme le précurseur mésomorphe de deuxième génération **56**.<sup>117</sup>



**Schéma 5.3** : i) DCC, DPTS, 4-ppy,  $CH_2Cl_2$  sec, 24 h, t.a., 64% ; ii)  $Zn(BF_4).6-7H_2O$ , THF/ $H_2O$ ,  $60^\circ C$ , 24 h, 77%.

## 5.2.4 Synthèse des composés racémiques

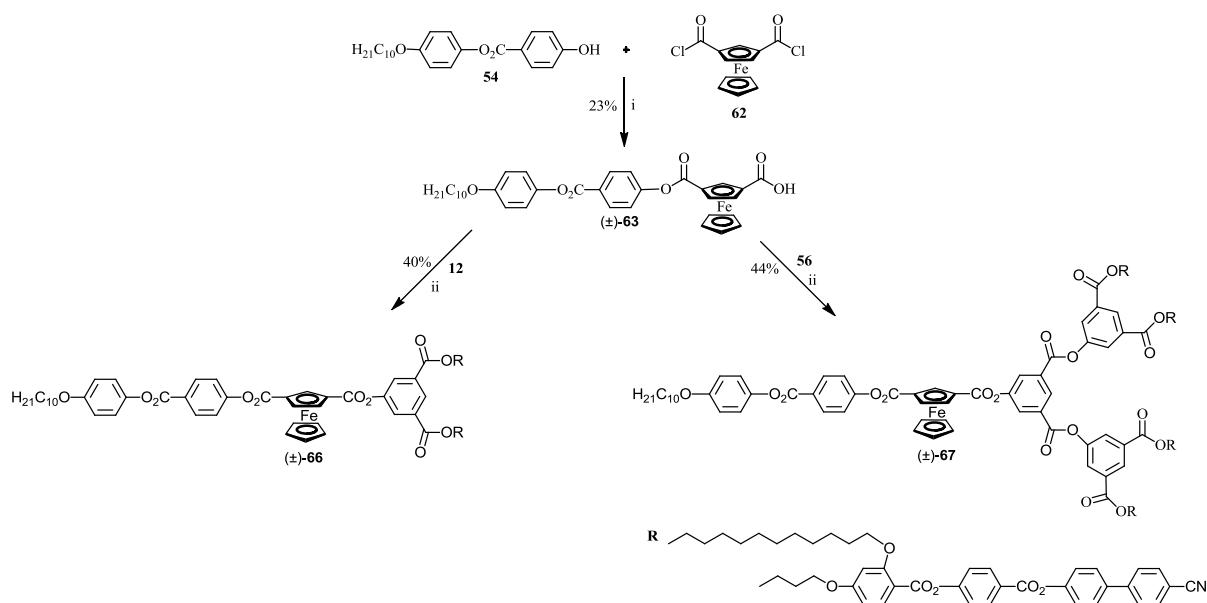


Schéma 5.4 : i) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Et<sub>3</sub>N, reflux, 18 h ; ii) DCC, DPTS, 4-ppy, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, t.a., une nuit.

La synthèse des dendrimères racémiques de première et deuxième générations est décrite dans le Schéma 5.4. Le dichlorocarboxyferrocène **62** est estérifié avec le phénol **54**, en présence de Et<sub>3</sub>N, dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, pour former le monoacide racémique (±)-**63**. L'estérification de ce dernier avec les dendrons **12** et **56** en présence de DCC, DPTS et 4-ppy donne les produits racémiques (±)-**66** et (±)-**67**, respectivement. Dans le cas où l'alcool utilisé n'est pas assez réactif, le catalyseur 4-ppy permet d'accélérer la réaction d'estérification.<sup>125</sup>

## 5.3 Synthèses des composés optiquement actifs

### 5.3.1 Synthèse des dérivés chiraux optiquement purs

La synthèse de l'acide (*R*)-(-)-**64** optiquement pur est décrite sur le Schéma 5.5. Le monoacide (±)-**63** réagit avec (*R*)-(-)-( $\alpha$ )-phényléthylamine dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec pour former un mélange enrichi d'un sel de diastéréoisomères **64a**. Ce sel est recristallisé deux fois dans un mélange de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/acétone (1:1) et, ensuite, est hydrolysé avec du HCl (5N). Nous obtenons l'acide optiquement enrichi. Le résidu est recristallisé deux fois avec du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et de l'hexane (le sel est dissous dans un minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et un peu d'hexane est ajouté) pour donner le monoacide dédoublé (*R*)-(-)-**64** avec un excès énantiomérique supérieur à 98% (voir partie 3.1.1). La configuration absolue (*R*) et le pouvoir rotatoire ( $[\alpha]_D = -18$ ) attribués pour ce produit ont été déterminés par Brettar<sup>114</sup> et Ciurleo<sup>124</sup> de notre groupe.

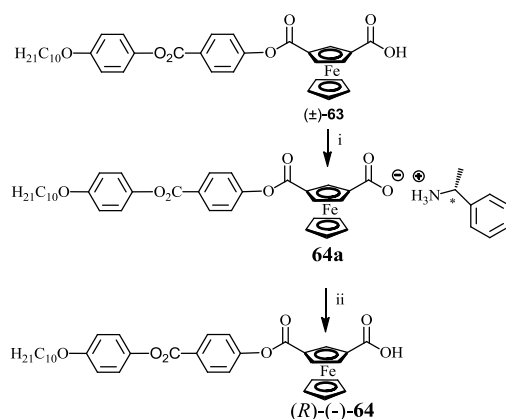


Schéma 5.5 : i) *(R)*-( $\alpha$ )-phényléthylamine, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, 18 h, 18% ; ii) HCl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 59%.

### 5.3.1.1 Détermination de l'excès énantiomérique de *(R)*-(-)-64

Le composé *(R)*-(-)-64 est tout d'abord transformé en chlorure d'acide pour réagir ensuite avec la *(R)*-(+)-( $\alpha$ )-phényléthylamine, dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, à reflux, pendant 3 h pour donner l'amide *(R, pR)*-65a (Schéma 5.6). Comme les réactions d'estérification n'altèrent pas la pureté optique, les produits *(R, pR)*-65a et ainsi que les dendrimères optiquement actifs synthétisés ultérieurement ont le même excès énantiomérique que *(R)*-(-)-64. Ceci est déterminé par RMN <sup>1</sup>H sur le dérivé *(R, pR)*-65a. Le dérivé amide (±)-65b obtenu à partir du mélange racémique (±)-63 sert de référence en RMN <sup>1</sup>H.

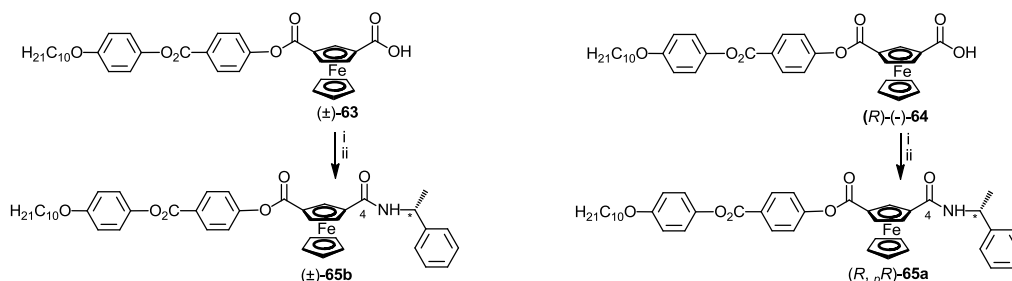
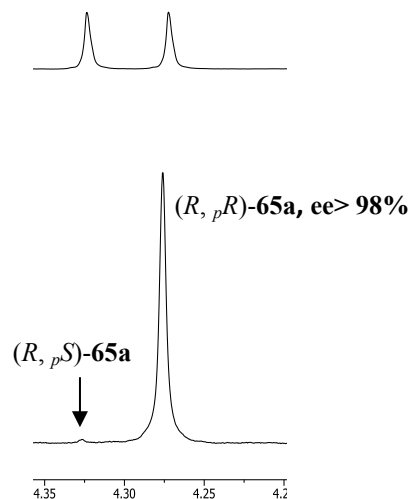


Schéma 5.6 : i) chlorure d'oxalyle, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, reflux, 3 h ; ii) *(R)*-(+)-( $\alpha$ )-phényléthylamine, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, reflux, 3 h.

En RMN <sup>1</sup>H, le mélange des deux diastéréoisomères (±)-65b donne deux singulets bien séparés, ceux-ci correspondent aux signaux des protons du cyclopentadiène non substitué sur le ferrocène. L'intensité de ces deux pics permet un dosage par RMN <sup>1</sup>H (Figure 5.3).

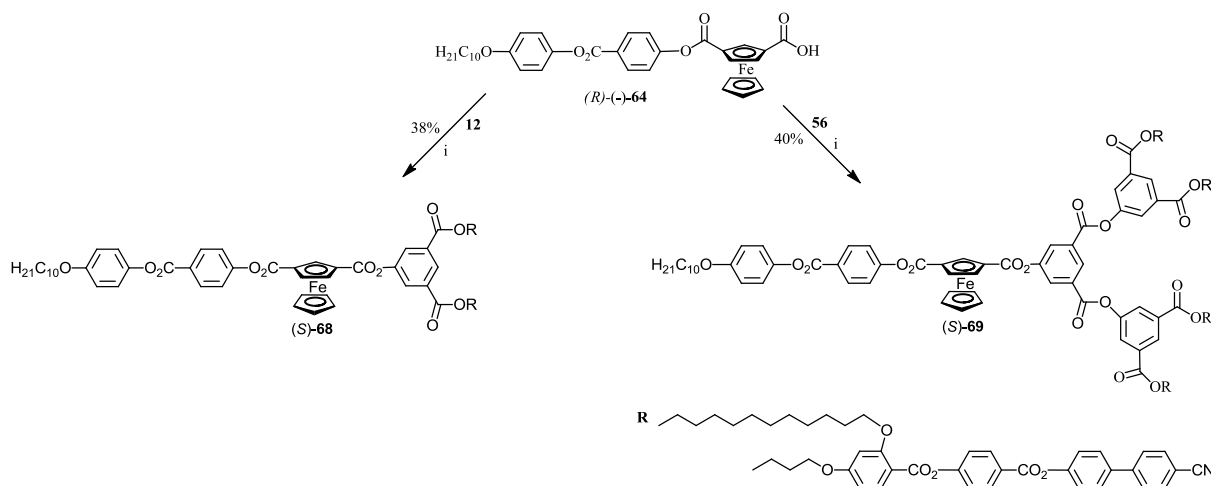
(±)-65b- deux diastéréomères (1:1)



**Figure 5.3** : Extraits des spectres RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, acétone- $d_6$ ) de (±)-65b (en haut) provenant du mélange de deux diastéréomères et de (*R*, *pR*)-65a (en bas) provenant du composé optiquement enrichi.

### 5.3.2 Synthèse de dendrimères optiquement actifs

La synthèse des dendrimères optiquement actifs est décrite sur le Schéma 5.7. L'estérification de (*R*)-(-)-64 avec les dendrons 12 et 56 en présence de DCC, DPTS et 4-ppy permet d'obtenir les dendrimères optiquement actifs (*S*)-68 et (*S*)-69 avec des rendements de 38% et 40%, respectivement.



**Schéma 5.7** : DCC, DPTS, 4-ppy,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec, t.a., une nuit.

### 5.4 Caractérisation

Les produits sont caractérisés par RMN du proton, analyse élémentaire, spectroscopie de masse et chromatographie d'exclusion stérique.

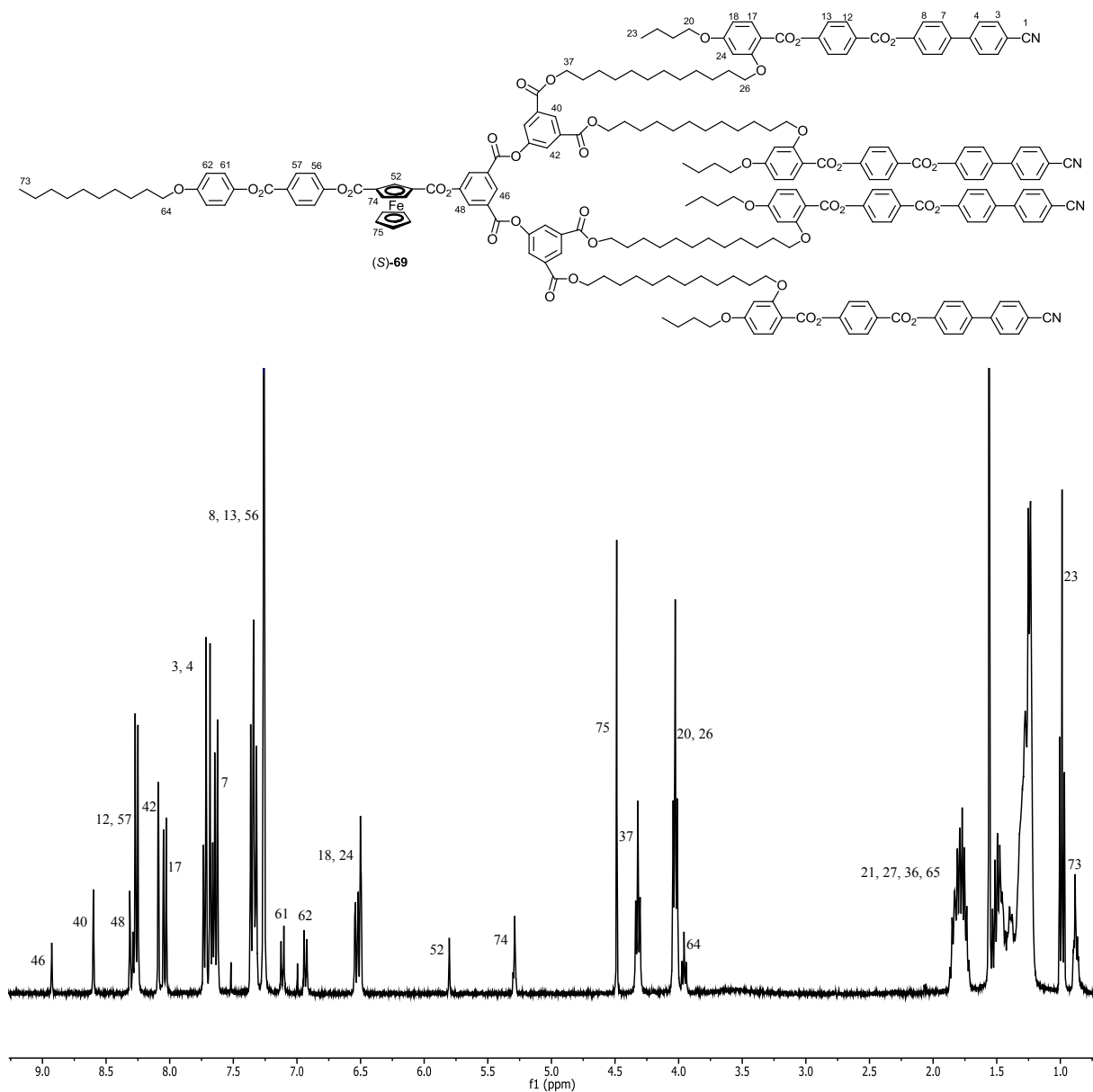


Figure 5.4 : spectre RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de (S)-69

La Figure 5.4 présente le spectre RMN <sup>1</sup>H du dendrimère optiquement actif de deuxième génération (S)-69. Les protons aromatiques du dendrimère apparaissent entre 8,93 et 6,51 ppm. Les protons du cyclopentadiényle substitué en positions 1,3 résonnent vers 5,80 ppm sous la forme d'un triplet et entre 5,30-5,28 ppm sous la forme d'un multiplet. Les protons du cyclopentadiényle non substitué apparaissent à 4,47 ppm. Les protons aliphatiques en position α des fonctions esters et éthers résonnent entre 4,32 et 3,96 ppm. Les protons des chaînes aliphatiques apparaissent entre 1,87 et 0,89 ppm.

Les données GPC sont regroupées dans le Tableau 5.1. La polymolécularité est très proche de l'unité, ce qui permet de conclure que les composés synthétisés sont purs et monodisperses.

Tableau 5.1 : données GPC de composés racémiques ( $\pm$ )-**66**, ( $\pm$ )-**67** et optiquement actifs (*S*)-**68**, (*S*)-**69**

Composés	TR	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>
( $\pm$ )- <b>66</b>	8,10	2497	2526
( $\pm$ )- <b>67</b>	7,64	4056	4100
( <i>S</i> )- <b>68</b>	8,10	2491	2521
( <i>S</i> )- <b>69</b>	7,64	4058	4103

## 5.5 Propriétés mésomorphes

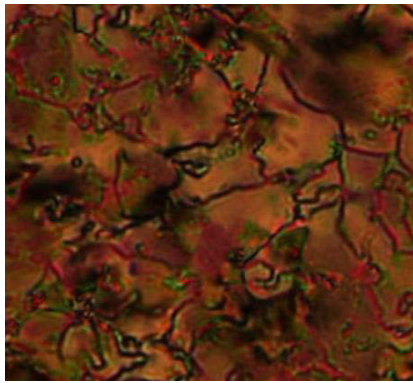
Les transitions des composés ont été déterminées par DSC et les textures des phases ont été identifiées par POM. Les propriétés mésomorphes des composés sont présentées dans le Tableau 5.2.

Tableau 5.2 : propriétés mésomorphes

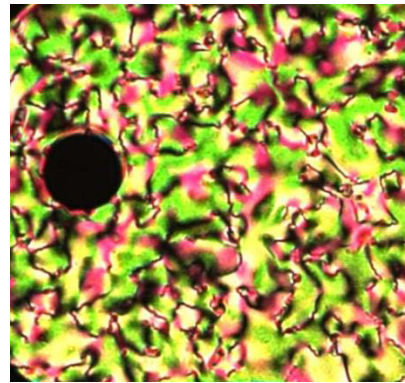
Composés	Transitions	Températures (°C)	$\Delta H$ (kJ/mol)
( $\pm$ )- <b>66</b>	T <sub>g</sub>	39	2,5
	N $\rightarrow$ I	162	
( $\pm$ )- <b>67</b>	T <sub>g</sub>	52	2,1
	N $\rightarrow$ I	143	
( <i>S</i> )- <b>68</b>	T <sub>g</sub>	40	2,4
	N* $\rightarrow$ I	164	
( <i>S</i> )- <b>69</b>	T <sub>g</sub>	53	2,0
	N* $\rightarrow$ I	147	

T<sub>g</sub> : transition vitreuse ; N : phase nématique ; N\* : phase nématique chirale ; I : liquide isotrope. Les thermogrammes ont été mesurés à une vitesse de 10°C/min. Les transitions vitreuses (T<sub>g</sub>) ont été enregistrées au premier refroidissement. Les températures et enthalpies de transition ont été obtenues au deuxième chauffage.

Les données DSC montrent que la température d'isotropisation et l'enthalpie de transition de phase diminuent, par contre, lors de la croissance de la génération du dendrimère, la T<sub>g</sub> augmente. Ceci est dû à l'augmentation des chaînes aliphatiques dans la structure des composés. Les observations par POM montrent que les produits ( $\pm$ )-**66** et ( $\pm$ )-**67** développent des textures Schlieren (Figure 5.5) caractéristiques de la phase nématique. Le comportement observé coïncide avec le mésogène utilisé. La présence de la partie ferrocénique ne perturbe pas le type de mésophases affichées par les précurseurs mésomorphes.



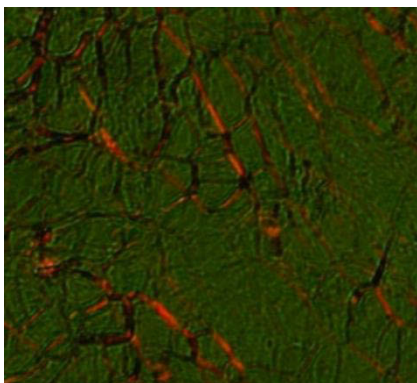
(a)



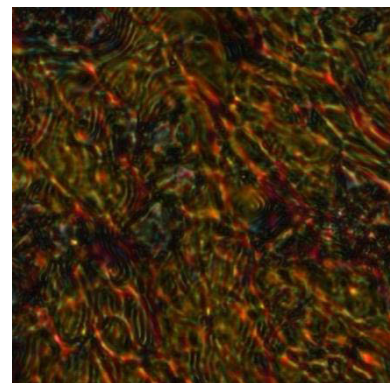
(b)

**Figure 5.5** : textures nématiques Schlieren de : (a) (±)-66 à 139°C ; (b) (±)-67 à 131°C

Comme les dendrimères racémiques présentent des phases nématiques, les dendrimères chiraux correspondants présentent des phases nématiques chirales. Par l'observation POM, le produit (*S*)-68 développe une texture plane de Grandjean ayant des lignes de chiralisation (Figure 5.6a). Le composé (*S*)-69 développe une texture avec des zones en « fingerprint » caractéristiques d'une phase nématique chirale (Figure 5.6b).



(a)



(b)

Figure 5.6 : (a) texture Grandjean de (*S*)-68 à 128°C ; (b) texture en « fingerprint » de (*S*)-69 à 120°C

## 5.6 Conclusion

En utilisant la chiralité planaire du ferrocène, nous avons synthétisé avec succès des dendrimères de première et deuxième générations possédant des phases nématiques chirales. L'analyse DSC nous a permis de voir que lorsque la génération du dendrimère augmente, la température d'isotropisation et l'enthalpie de transition de phase diminuent, alors que la température de transition vitreuse augmente.



## **6 Collaborations**



## 6.1 Synthèse par chimie click de nanoparticules d'or (AuNPs) présentant une phase nématique

### 6.1.1 Objectif

Le but de ce travail, en collaboration avec Mischler, est d'obtenir des AuNPs fonctionnalisées qui présentent un comportement nématique (Figure 6.1). Un dendron alcynes de type poly(arylester) de première génération possédant des chaînes latérales flexibles est choisi comme promoteur de la phase nématique. Plusieurs motifs de ce dendron seront greffés autour des AuNPs fonctionnalisées par des fonctions azotures en utilisant la cyclo-addition 1,3 de Huisgen.

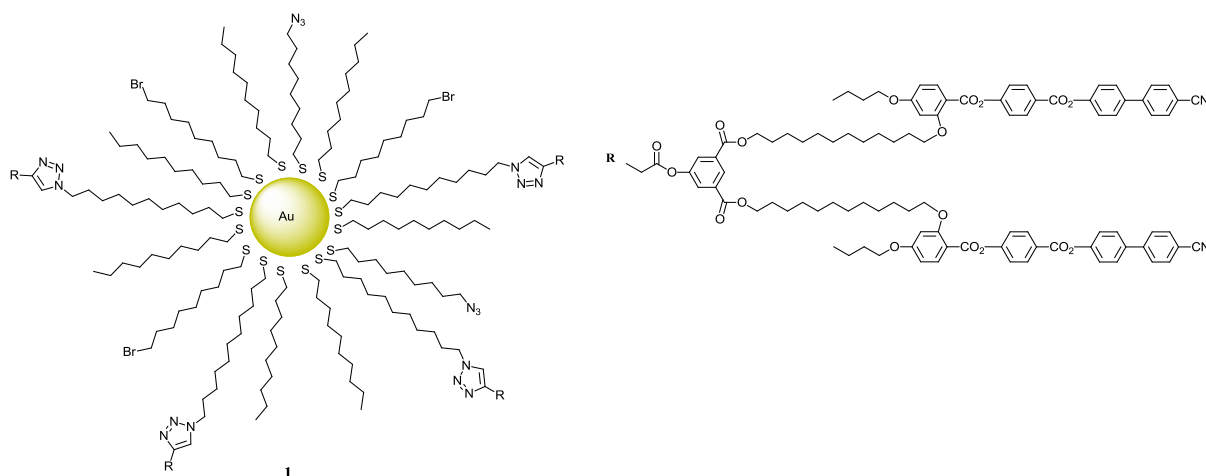


Figure 6.1 : structure des AuNPs cibles

### 6.1.2 Synthèse du précurseur mésomorphe

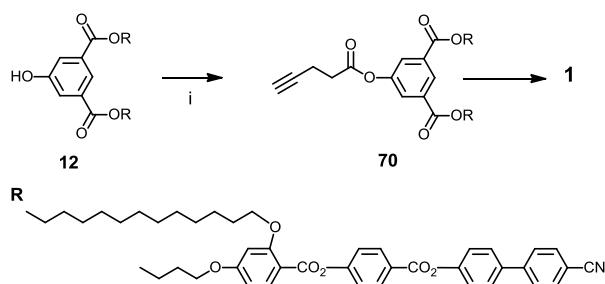


Schéma 6.1 : acide 4-pentynoïque, DCC, DPTS, 4-ppy, 24 h, t.a., 80%.

L'estérification entre le phénol **12** et l'acide 4-pentynoïque en présence de DCC et DPTS permet la formation de l'alcyne **70** avec un rendement de 80% (schéma 6.1). Le processus de greffage de plusieurs précurseurs mésomorphes **70** sur des AuNPs a été réalisé par Mischler en utilisant la chimie click ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et ascorbate de sodium) pour donner les AuNPs **1** (Schéma 6.1).

### 6.1.3 Propriétés mésomorphes

Les transitions de phases, les températures et enthalpies de transitions du dérivé acétylénique **70** ainsi que des AuNPs dendronisées correspondantes **1** sont reportées dans le Tableau 6.1.

Tableau 6.1 : températures et enthalpies de transitions

Composés	T <sub>g</sub>	transition	température	ΔH (kJ/mol)
<b>70</b>	28	N→I	153	1,50
<b>1</b>	55	M→I	95 <sup>a</sup>	-

T<sub>g</sub> : température de transition vitreuse ; N : phase nématique ; M : mésophase non identifiée ; I : liquide isotrope. Les T<sub>g</sub> sont déterminées durant le premier refroidissement. Les températures et enthalpies de transition (onset des pics) ont été déterminées lors du deuxième chauffage. <sup>a</sup> : déterminé par POM.

L'alcyne **70** présente une phase nématique identifiée par la texture Schlieren (Figure 6.2). La plage de température de la mésophase s'étend de 28°C à 153°C. Les propriétés mésomorphes des AuNPs **1** ont été observées et décrites par Mischler.<sup>126</sup>

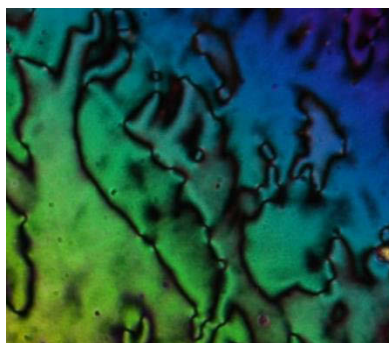


Figure 6.2 : texture Schlieren de **70** à 136,5°C

### 6.1.4 Conclusion

L'utilisation de la chimie click s'est avérée être une méthode performante pour la fonctionnalisation de nanoparticules d'or avec des dendrimères liquides-cristallins. Des AuNPs décorés par 30% d'unités dendritiques présentent des propriétés mésomorphes. A notre avis, l'augmentation de la longueur de l'espaceur (surface d'or/dendron) permettrait de faciliter l'arrangement des AuNPs en forme de bâtonnet qui sont caractéristiques de la formation d'une phase nématique.



### 6.2.3 Propriétés mésomorphes

La Figure 6.4 présente la texture observée par POM et le thermogramme DSC du produit **DF114**. Ce dernier présente une phase nématique identifiée par la texture Schlieren. La plage de température de la mésophase s'étend de 73°C à 133°C.

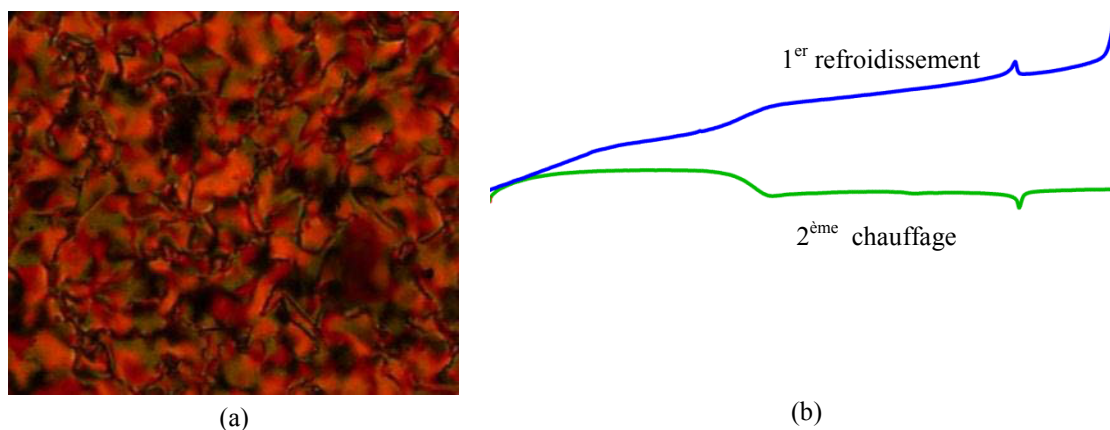


Figure 6.4 : (a) texture Schlieren de **DF114** à 119°C ; (b) thermogramme DSC de **DF114**

### 6.2.4 Conclusion

Par cette collaboration, un nouveau dendrimère fluorescent mésomorphe a été synthétisé avec succès. La présence de l'unité de Bodipy confère à la molécule des propriétés fluorescentes et ne perturbe pas l'organisation du précurseur dans la mésophase.

## **7 Conclusion et Perspectives**



## 7.1 Conclusion

Dans ce travail, nous avons présenté de nouveaux matériaux mésomorphes contenant du C<sub>60</sub> ou du ferrocène et étudié leurs propriétés mésomorphes.

Dans la première partie, nous avons montré que la synthèse de polymères mésomorphes contenant du C<sub>60</sub> *via* la cyclo-addition 1,3-dipolaire de Huisgen est prometteuse pour la conception de tels matériaux. Trois polymères ont été préparés. Seul le polymère **41** présente des propriétés mésomorphes. L'influence du C<sub>60</sub> sur le mésomorphisme varie selon le type de dendrimères utilisés. Le greffage du fullerodendrimère porteur de plusieurs chaînes aliphatiques terminales n'a pas permis l'obtention d'un polymère mésomorphe. Nous avons trouvé que l'utilisation de monomères avec une bonne solubilité dans le toluène est nécessaire pour faciliter la purification par chromatographie d'exclusion stérique sur résine Bio-Rad.

Dans la deuxième partie, malgré plusieurs difficultés, la synthèse d'un dendrimère contenant quatre unités C<sub>60</sub> **48**, par réaction click, a fourni des informations utiles pour la conception de dendrimères mésomorphes contenant une teneur élevée en C<sub>60</sub>. Nous avons aussi vu que les interactions C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub> jouent un rôle important dans la solubilité et l'organisation des molécules dans l'état liquide-cristallin. La présence de plusieurs unités C<sub>60</sub> dans un dendrimère n'est pas un obstacle au mésomorphisme. Toutefois, l'organisation de ces molécules évolue vers des mésophases moins ordonnées.

Dans la dernière partie, les synthèses de dendrimères mésomorphes optiquement actifs du ferrocène ont été menées avec succès. Deux dendrimères de première et deuxième générations présentant des phases nématiques chirales ont été obtenus. Dans le cas des dendrimères contenant des chaînes latérales flexibles, l'augmentation de la génération du dendrimère diminue la stabilité des mésophases.

## 7.2 Perspectives

Dans le Chapitre 3, nous avons montré que le polymère **41** présente une phase mésomorphe. L'analyse par diffraction des rayons X permettrait de mettre en évidence la nature de cette mésophase.

Il serait également intéressant d'associer un groupement électro-donneur tel que le ferrocène (Figure 7.1) ou un polymère conjugué avec le C<sub>60</sub> afin de former des polymères mésomorphes du C<sub>60</sub> et d'en étudier les propriétés électrochimiques et photophysiques.

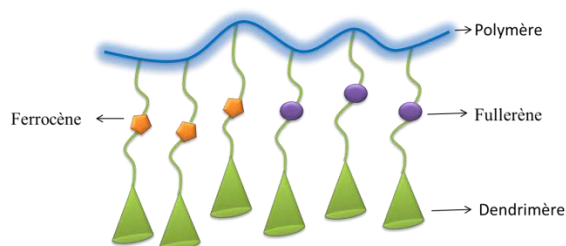


Figure 7.1 : présentation schématique d'un polymère contenant à la fois du C<sub>60</sub> et du ferrocène

Lors de la synthèse de **48**, nous avons synthétisé le produit **44** qui est un bloc de construction intéressant. L'estérification de **44** avec un acide, par exemple l'acide undécylénique, permettrait d'obtenir un composé porteur de plusieurs groupements alcène en périphérie (Schéma 7.1). La transformation de ce dernier, par la réaction de métathèse croisée, pourrait conduire au dendrimère mésomorphe de première génération contenant une teneur élevée en C<sub>60</sub>. Il serait aussi intéressant de préparer des cœurs multifonctionnels de générations plus élevées (Schéma 7.1). La synthèse selon la voie divergente permettrait l'obtention de dendrimères mésomorphes avec des taux de C<sub>60</sub> plus importants.

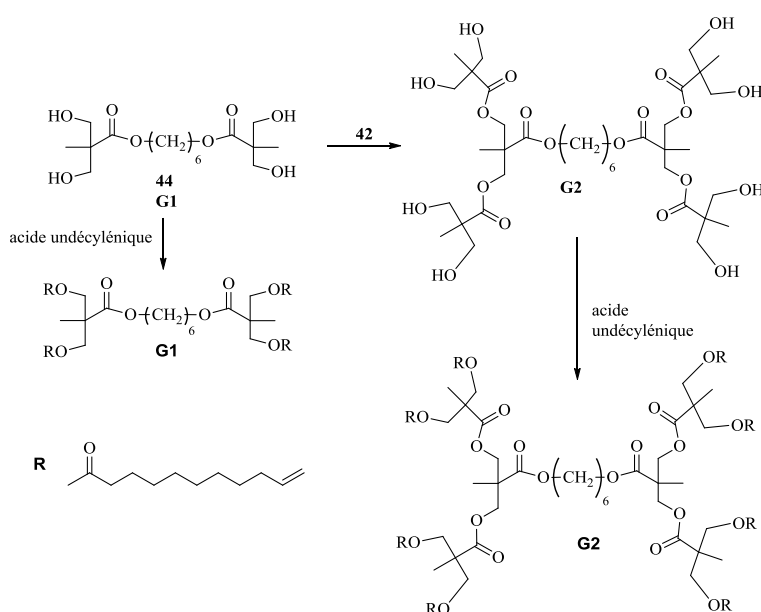


Schéma 7.1 : exemple de cœurs multifonctionnels pour la métathèse croisée

L'association du fullerène avec le ferrocène chiral permettrait d'avoir des composés mésomorphes avec des propriétés électrochimiques et photophysiques intéressantes (Figure 7.2).

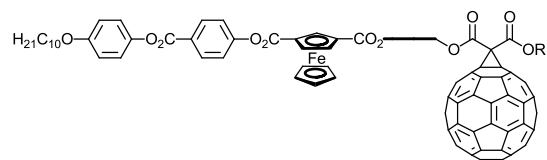


Figure 7.2 : dyade chirale du ferrocène-fullerène



## **8 Partie expérimentale**



## 8.1 Techniques expérimentales

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

Les CCM sont effectuées au moyen de couches minces (0,2 mm) avec du gel de silice 60F<sub>254</sub> sur des feuilles d'aluminium (Merck).

### *Chromatographie sur colonne silice (CC)*

Les CC sont réalisées avec du gel de silice (63-200  $\mu\text{m}$ , 60 Å, Chemie Brunschwig) et un détecteur UV Detector K-2000 Knauer. Toutes les CC sont réalisées à pression atmosphérique. Pour les produits qui ne sont pas UV actifs, le révélateur (1g KMnO<sub>4</sub>, 1gNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 100 ml H<sub>2</sub>O) est utilisé.

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

Les GPC sont effectuées avec une pompe HPLC Waters 1515 équipée d'un four thermostatisable, d'un détecteur à réfractométrie différentielle Waters 2414 et d'un détecteur UV Waters 2489. La colonne employée contient une phase stationnaire Ultrastyrigel 500 Å. Du THF de qualité HPLC est utilisé comme solvant d'éluion. Chaque injection est effectuée avec un débit de 1 ml/min pour des échantillons d'un volume de 20  $\mu\text{l}$ . Les chromatogrammes sont enregistrés par le logiciel Empower Software (Waters). Les masses moléculaires et les indices de polymolécularité sont déterminés par rapport aux temps de rétention de standards polystyrènes Shoedex (Showa Denko K.K).

### *Chromatographie d'exclusion stérique sur colonne*

Les expériences sont effectuées avec gel d'exclusion stérique Bio-Rad SX1 avec la gamme de masse de fonctionnement de 600 à 14 000 Da. Les grains de Bio-Rad SX1 sont imprégnés dans le toluène pendant 24 h à température ambiante, sous argon, avant la préparation des colonnes. Les éluants utilisés sont toluène, tétrahydrofurane et dichlorométhane.

### *Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)*

Les spectres RMN sont enregistrés sur un spectromètre Brüker AMX-400 ou un Brüker Avance-400. Le standard interne correspond aux solvants résiduels non-deutérés : CDCl<sub>3</sub> ( $\delta = 7,264$  ppm) ; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $\delta = 5,32$  ppm) ; acétone-*d*<sub>6</sub> ( $\delta = 2,04$  ppm) ; DMSO-*d*<sub>6</sub> ( $\delta = 2,49$  ppm). La multiplicité des signaux est exprimée par les abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), quint (quintuplet), m (multiplet) et dd (doublet de doublet). Les données obtenues sont traitées à l'aide du logiciel MestReC et MestReNova.

### *Spectroscopie infrarouge (IR)*

Les mesures IR sont réalisées à partir de pastilles de KBr et analysées par un spectromètre PerkinElmer Spectrum One FT-IR. Les spectres sont enregistrés et traités par le logiciel Spectrum.

### *Spectroscopie de masse (MS)*

Les mesures MS sont effectuées dans trois départements : au Service Analytique Facultaire (SAF), Université de Neuchâtel, sur un spectromètre LCQ-IT Finnigan pour l'ionisation

électro-spray [ESI (+/-)] ; à l'Université de Fribourg sur un spectromètre Bruker FTMS 4.7T BioAPEX II pour l'ionisation électro-spray (ESI) et la désorption-ionisation laser assistée par matrice [MALDI (+)] ; à l'université de Genève sur un spectromètre Axima CFR+ (Shimazu) pour la désorption-ionisation en laser assistée par matrice [MALDI (+)].

### ***Analyse élémentaire***

Les analyses élémentaires sont effectuées par le laboratoire Mikroelementar-analytisches Laboratorium de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zürich.

### ***Microscopie à lumière polarisée (POM)***

Les observations sont réalisées à l'aide d'un microscope Axioscope Zeiss équipé d'une platine chauffante Linkam THMS 600 commandée par un boîtier Linkam 93. Les photographies sont prises à l'aide d'une caméra Fujix Digital Camera HC-300Z puis enregistrées par le logiciel Photoshop ou par une caméra AxioCam MRc (Zeiss) et enregistrées par le logiciel AxioVision Rel. 4.8.

### ***Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)***

Les mesures de DSC sont effectuées dans une cellule de mesure Mettler Toledo DSC1 Star<sup>e</sup> system. Les échantillons sont analysés dans des creusets en aluminium de 40 µL sous un flux d'azote. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de 10°C/min. Une mesure consiste en trois cycles de chauffages et de refroidissements. Les données sont traitées par le logiciel STARe. Les températures de transition sont déterminées par la méthode des tangentes (onset) et les enthalpies de transition sont données par l'intégration des pics.

## **8.2 Réactifs et solvants**

### **8.2.1 Réactifs**

<b>Nom</b>	<b>Qualité</b>	<b>Provenance</b>
Acide acétique glacial	99,9 %	Carlo Erba
Acide bromhydrique (HBr) 30 % dans l'acide acétique	Puriss.	Aldrich
Acide chlorhydrique (HCl)	32 %	Reactolab
Acide 5-chlorovalérique	≥98 %	Aldrich
Azoture de sodium (NaN <sub>3</sub> )	puriss.	Fluka
Acide de Meldrum	98 %	Aldrich
Acide 4-hydroxybenzoïque	≥99 %	Aldrich
Acide 4-pentynoïque	95%	Aldrich
Acide sulfamique (NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H)	98 %	Aldrich
Ammoniaque	Techn.	-
4-Benzyloxyphénol	98%	Aldrich
Bis-tétrafluoroborate de zinc(II) (Zn(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6-7 H <sub>2</sub> O)	-	Aldrich
2,2'-Bis-(hydroxyméthyl)propionique	97 %	Fluka
1,4-Butanediol	99%	Aldrich

Brome (Br <sub>2</sub> )	≥99	Aldrich
1-Bromobutane	≥98 %	Fluka
Bromure de Cuivre (CuBr)	≥98 %	Aldrich
1-Bromodécane	97%	Fluka
Bromure de benzyle	98 %	Fluka
1-Bromooctane	≥98 %	Fluka
Carbonate de potassium (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	Techn.	Fluka
4-Carboxybenzaldéhyde	97%	Aldrich
Chlorite de sodium (NaClO <sub>2</sub> )	80 %	Aldrich
Chlorure d'acétyle	>98%	Fluka
Chlorure d'aluminium (AlCl <sub>3</sub> )	≥99%	Fluka
Chlorure d'oxalyle	98%	Fluka
Chlorure de sodium (NaCl)	Techn.	Fluka
Chlorure de tert-butyl-diméthylsilyle (TBDMSCl)	97%	Aldrich
Copolymère poly(styrène-co-p-chlorométhyl styrène)	-	Polymer Source
1,10-Décandiol	≥95 %	Fluka
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU)	99%	Fluka
4,4'-Dihydroxybiphényle	≥98 %	Fluka
2,4-Dihydroxybenzoate de méthyle	97 %	Aldrich
2,2'-Diméthoxypropane	≥96 %	Fluka
1,12-Dodécandiol	≥98 %	Fluka
Ether couronne (18C6)	99 %	Acros
Ferrocène	-	Pluto
Fluorure de tétrabutylammonium (TBAF)	98 %	Aldrich
Fullerène	≥99,9 %	MER Corp
1,6-Hexandiol	≥95 %	Fluka
4-Hydroxybenzoate de méthyle	≥99 %	Fluka
4'-Hydroxy-4-biphenylcarbonitrile	97 %	Aldrich
Hydroxyde de potassium (KOH)	Puriss.	Fluka
Hydroxyde de sodium (NaOH)	>97 %	Carlo Erba
Hydruure de lithium et d'aluminium (LiAlH <sub>4</sub> )	≥97 %	Fluka
Iode (I <sub>2</sub> )	99,8%	Fluka
N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA)	99%	Aldrich
N, N'-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC)	≥99 %	Fluka
N-(3-Diméthylaminopropyl)-N'-éthylcarbodiimide (EDC)	≥97 %	Fluka
Oxyde de manganèse activé (MnO <sub>2</sub> )	85%	Aldrich
Palladium sur charbon actif (Pd/C 10 %)	-	Fluka
4-Pyrrolidinopyridine (4-ppy)	≥98 %	Fluka
<i>p</i> -Toluène sulfonate ( <i>p</i> -TsOH)	99 %	Acros
<i>p</i> -Diméthylaminopyridine (DMAP)	99 %	Acros

Résine Dowex-H <sup>+</sup>	≥99 %	Fluka
(R)-(+)-(α)-phényléthylamine ((R)-(+)-PEA)	≥99 %	Fluka
Sulfate de magnésium (MgSO <sub>4</sub> )	Techn.	Fluka
Triéthylamine (Et <sub>3</sub> N)	99,5%	Fluka

## 8.2.2 Solvants

### *Solvants non distillés*

Solvant	Qualité	Provenance
Acétone	p.a	Honeywell
Dichlorométhane	p.a	Honeywell
N, N'-diméthylformamide (DMF)	p. a.	Aldrich

### *Solvants distillés à l'évaporateur rotatif*

Les solvants techniques utilisés pour les réactions, extractions et chromatographies sont de qualité technique et sont distillés à l'évaporateur rotatif avant utilisation.

Solvant	Provenance
Acétate d'éthyle (EtOAc)	Reactolab
Acétone	Reactolab
Dichlorométhane (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Reactolab
Diéthyléther (Et <sub>2</sub> O)	Reactolab
Ethanol (EtOH)	Reactolab
Heptane	Reactolab
Ligroïne	Reactolab
Tetrahydrofurane (THF)	Reactolab

### *Solvants séchés*

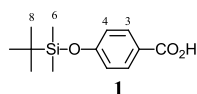
Pour toutes les réactions sous atmosphère inerte, des solvants secs sont nécessaires. Les solvants standards sont distillés sur agents desséchants.

Solvant	Agent desséchant
Dichlorométhane (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Diéthyl éther (Et <sub>2</sub> O)	NaH
Tetrahydrofurane (THF)	K, benzophénone
Toluène	NaH

### *Solvants deutérés*

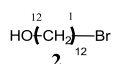
Solvant	Qualité	Provenance
Acétone- <i>d</i> <sub>6</sub>	99,9%	CIL
Chloroforme (CDCl <sub>3</sub> )	99,8 %	CIL
Dichlorométhane (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	99,9 %	CIL
Diméthylsulfoxyde (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> )	99,9 %	CIL

### 8.3 Synthèses



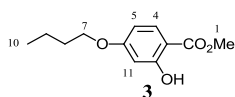
A une solution de 20 g (145 mmol) d'acide 4-hydroxybenzoïque et 60,46 ml de Et<sub>3</sub>N dans 300 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, est ajoutée goutte-à-goutte une solution de 54,56 g (360 mmol) de TBDMSCl dans 200 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. Le mélange est agité pendant 24 h à température ambiante. La solution est lavée deux fois avec une solution aqueuse saturée en NaCl. La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis filtrée sur silice. Le solvant est évaporé. Le mélange brut est dissous dans 100 ml de THF et 100 ml d'eau désionisée et 300 ml d'acide acétique sont ajoutés à la solution. Le milieu réactionnel est agité pendant 4 h à température ambiante. Le mélange est précipité dans 2 l d'eau désionisée. Le produit est filtré puis séché sous pression réduite à 50°C. Le produit **1** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 90% (32,89 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,02 (d, 2H, H3) ; 6,89 (d, 2H, H4) ; 1,00 (s, 9H, H8) ; 0,25 (s, 6H, H6).



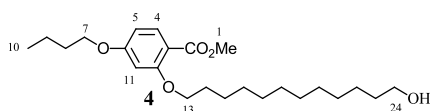
10 ml de ligroïne sont introduits dans un extracteur liquide-liquide puis, 250 ml de HBr 48% et 30,00 g (148,30 mmol) de 1,12-dodécane-1,12-diol sont ajoutés. Le mélange est fortement agité. 250 ml de ligroïne sont ajoutés. La tige frittée et le réfrigérant sont placés sur le montage. Dans un ballon de 1 l, 500 ml de ligroïne sont portés à reflux en présence de quelques pierres à ébullition. Le bain de l'extracteur est chauffé à 55°C pendant trois jours. Le solvant est évaporé. Le composé **2** est obtenu sous forme d'une huile jaunâtre avec un rendement de 66% (25,80 g) et est utilisé sans autre purification.

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 3,64 (t, 2H, H12) ; 3,40 (t, 2H, H1) ; 1,85 (quint, 2H, H11) ; 1,56 (quint, 2H, H2) ; 1,42-1,20 (m, 16H, chaînes aliphatiques).



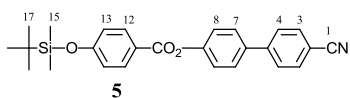
Une suspension de 30 g (178,00 mmol) de 2,4-dihydroxybenzoate de méthyle, 19,20 ml de bromobutane (0,178 mol), 245,64 g (1,78 mmol) de  $K_2CO_3$  et une pointe de spatule de 18C6 dans 500 ml d'acétone est agitée pendant 48 h à température ambiante. Le solvant est évaporé. Le mélange brut est solubilisé dans 500 ml d'une solution aqueuse saturée en NaCl puis extrait avec 3x300 ml de  $Et_2O$ . La phase organique est lavée avec 300 ml d'eau désionisée puis séchée sur  $MgSO_4$ . Le solvant est évaporé. Le résidu est purifié par CC (éluant  $CH_2Cl_2$ /heptane 8/3). Le produit **3** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 76% (30,34 g).

**RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 10,96 (s, 1H, OH), 7,72 (d, 1H, H4) ; 6,43- 6,41 (m, 2H, H5, 11) ; 3,98 (t, 2H, H7) ; 3,91 (s, 3H, H1) ; 1,80-1,73 (m, 2H, H8) ; 1,51(m, 2H, H9) ; 0,97 (t, 3H, H10).



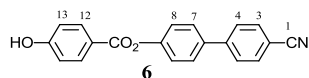
Une suspension de 29,54 g (132,00 mmol) de **3**, 45,43 g (171,00 mmol) de **2** et 91,08 g (66,00 mmol) de  $K_2CO_3$  dans 500 ml de DMF est agitée à 120°C pendant 24 h. Le mélange est versé dans 450 ml d'un mélange eau/glace. La phase aqueuse est extraite avec 3x150 ml de  $CH_2Cl_2$ . Les phases organiques sont rassemblées, lavées avec 300 ml d'eau désionisée et séchées sur  $MgSO_4$ . Le solvant est évaporé. Le résidu est purifié par CC (éluant  $CH_2Cl_2$ ). Le produit **4** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 46% (25,06 g).

**RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 7,83 (d, 1H, H4) ; 6,48 (d, 1H, H5) ; 6,45 (s, 1H, H11) ; 4,00 et 3,99 (2t, 4H, H7, 13) ; 3,85 (s, 3H, H1) ; 3,64 (td, 2H, H24) ; 1,84-1,74 (m, 4H, H8, 14) ; 1,56-1,20 (m, 20H, chaînes aliphatiques) ; 0,98 (t, 3H, H10).



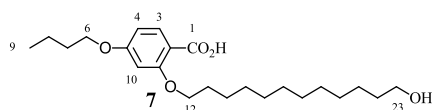
Un mélange de 26,54 g (105,00 mmol) de **1** et 20,48 g (105,00 mmol) de 4'-hydroxy-4-cyanobiphényl dans 300 ml de  $CH_2Cl_2$  sec est refroidi à 0°C avec un bain de glace et 43,39 g (211,00 mmol) de DCC et 30,87 g (105,00 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité pendant 24 h à température ambiante. Le solvant est évaporé. Le mélange brut est purifié par CC (éluant  $CH_2Cl_2$ /heptane 10/2). Le produit **5** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 50% (22,45 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,13 (d, 2H, H12) ; 7,75 et 7,69 (2d, 4H, H3, 4) ; 7,64 (d, 2H, H7) ; 7,33 (d, 2H, H8) ; 6,95 (d, 2H, H13) ; 1,01 (s, 9H, H17) ; 0,27 (s, 6H, H15).



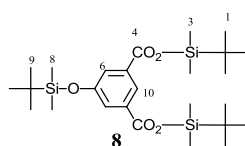
A une solution de 22,45 g (52,00 mmol) de **5** dans 500 ml de THF, est ajoutée une solution de 56,93 g (16,00 mmol) de Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6-7 H<sub>2</sub>O dans 25 ml d'eau désionisée. La solution est agitée pendant 48 h à 50°C. Le THF est évaporé. Le précipité est filtré et lavé abondamment à l'eau déminéralisée. Le produit **6** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 98% (16,08 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub> + une goutte DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm) :** 7,95 (d, 2H, H12) ; 7,64 et 7,59 (2d, 4H, H3, 4) ; 7,53 (d, 2H, H7) ; 7,21 (d, 2H, H8) ; 6,83 (d, 2H, H13).



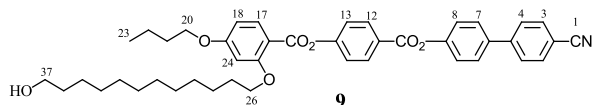
A une solution de 18,67 g (46,00 mmol) de **4** dans 260 ml de MeOH, est ajoutée une solution de 18,40 g (460,00 mmol) de NaOH dans 40 ml d'eau désionisée. Le mélange est agité à reflux pendant 4 h puis versé dans 1 l d'un mélange eau/glace et acidifié avec une solution de HCl (2N). Le précipité est filtré sur Büchner puis séché à pression réduite. Le produit **7** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 90% (16,23 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 7,98 (d, 1H, H3) ; 6,53 (dd, 1H, H4) ; 6,43 (s, 1H, H10) ; 4,11 (t, 2H, H12) ; 3,94 (t, 2H, H6) ; 3,51 (t, 2H, H23) ; 1,81 (quint, 2H, H13) ; 1,70 (quint, 2H, H5) ; 1,48-1,20 (m, 20H, chaînes aliphatiques) ; 0,90 (t, 3H, H9).



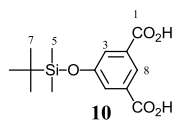
A une solution de 4,35 g (23,93 mmol) d'acide 5-hydroxy isophtalique, 10,03 ml de Et<sub>3</sub>N et une pointe de spatule de DMAP dans 100 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, est ajoutée goutte à goutte une solution de 11,90 g (78,95 mmol) de TBDMSCl dans 100 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. La réaction est agitée à température ambiante pendant 24 h. La solution est lavée avec une solution saturée en NaCl. La phase aqueuse est extraite avec de l'heptane. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO<sub>4</sub> et évaporées. Le produit **8** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement quantitatif.

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,27 (t, 1H, H10) ; 7,70 (d, 2H, H6) ; 1,03 (s, 18H, H1) ; 0,99 (s, 9H, H9) ; 0,38 (s, 12H, H3) ; 0,23 (s, 6H, H8).



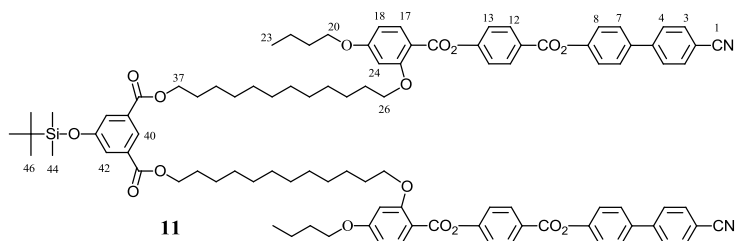
Un mélange de 11,19 g (35,53 mmol) de **6** et 14,00 g (35,53 mmol) de **7** dans 300 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec est refroidi à 0°C avec un bain de glace et 22,03 g (106,59 mmol) de DCC et 10,45 g (35,53 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 h. Le solvant est évaporé. Le mélange brut est purifié par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 10/0,2). Le produit **9** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 60% (14,73 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,28 (d, 2H, H12) ; 8,05 (d, 1H, H17) ; 7,75 et 7,70 (2d, 4H, H3, 4) ; 7,66 (d, 2H, H7) ; 7,39-7,34 (m, 4H, H8, 13) ; 6,55 (dd, 1H, H18) ; 6,52 (d, 1H, H20) ; 4,054 et 4,049 (2t, 4H, H20, 26) ; 3,62 (t, 2H, H37) ; 1,89-1,78 (m, 4H, H21, 27) ; 1,58-1,21 (m, 20H, chaînes aliphatiques) ; 1,00 (t, 3H, H23).



A une solution de 10 g (19,05 mmol) de **8** dans 80ml de THF/H<sub>2</sub>O (1:1), sont ajoutés 120 ml d'acide acétique glacial. La solution est agitée pendant 6 h à température ambiante puis versée dans 1 l d'eau froide. Le précipité formé est filtré sur Büchner. Le produit **10** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 70% (3,95 g).

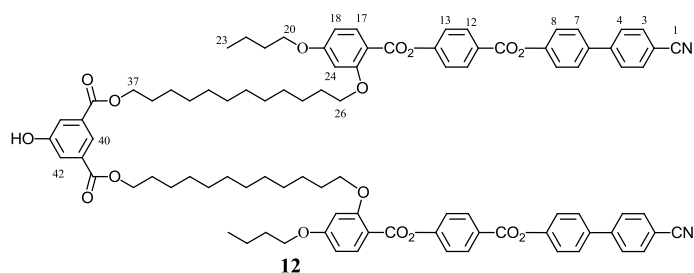
**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm) :** 8,26 (t, 1H, H8) ; 7,67 (d, 2H, H3) ; 1,01 (s, 9H, H7) ; 0,25 (s, 6H, H5).



Une suspension de 2,27 g (3,29 mmol) de **9** et 0,49 g (1,65 mmol) de **10** dans 150 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec est refroidie avec un bain de glace et 2,04 g (9,90 mmol) de DCC, 0,97 g (3,29 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité pendant 24 h à température ambiante. Le solvant est évaporé. Le mélange brut est purifié

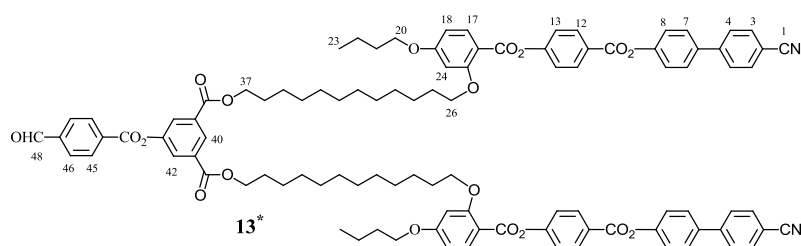
par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 10/0,2). Le produit **11** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 92% (4,97 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,29-8,25 (m, 5H, H12 et 40) ; 8,05 (d, 2H, H17) ; 7,74 et 7,69 (2d, 8H, H3, 4) ; 7,66-7,64 (m, 6H, H7, 42) ; 7,39-7,33 (m, 8H, H8, 13) ; 6,55 (dd, 2H, H18) ; 6,52 (d, 2H, H24) ; 4,30 (t, 4H, H37) ; 4,05 et 4,04 (td, 8H, H20, 26) ; 1,87-1,72 (m, 12H, H21, 27, 36) ; 1,55-1,25 (m, 36H, chaînes aliphatiques) ; 1,00 (t, 6H, H23) ; 0,99 (s, 9H, H, H46) ; 0,22 (s, 6H, H44).



A une solution de 2,43 g (1,48 mmol) de **11** dans 100 ml de THF, est ajoutée une solution de 5,31 g (22,19 mmol) de Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6-7 H<sub>2</sub>O dans 10 ml d'eau désionisée. La solution est agitée à 50°C pendant 48 h. Le THF est évaporé et 100 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sont ajoutés. La phase organique est lavée deux fois avec de l'eau désionisée, séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et évaporée à sec. Le résidu est purifié avec CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 10/0,25 à 10/0,5). Le produit **12** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 86% (1,94 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,27 (d, 4H, H12) ; 8,20 (t, 1H, H40) ; 8,06 (d, 2H, H17) ; 7,73 et 7,67 (2d, 8H, H3, 4) ; 7,64 (d, 4H, H7) 7,60 (d, 2H, H42) ; 7,38-7,32 (m, 8H, H8, 13) ; 6,55 (dd, 2H, H18) ; 6,52 (d, 2H, H24) ; 6,32 (s, 1H, -OH) ; 4,29 (t, 4H, H37) ; 4,05 (t, 8H, H20, 26) ; 1,87-1,69 (m, 12H, H21, 27, 36) ; 1,55-1,25 (m, 36H, chaînes aliphatiques) ; 1,00 (t, 6H, H23).



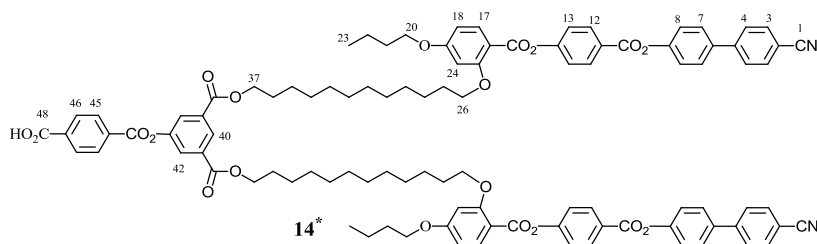
Un mélange de 2,50 g (1,64 mmol) de **12** et 0,29 g (1,96 mmol) d'acide 4-formylbenzoïque dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec est refroidi à 0°C avec un bain de glace et 0,26 ml (2,45 mmol) de EDC et 0,48 g (1,63 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 h. Le solvant est évaporé. Le mélange brut est purifié par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 10/0,06 à 10/0,1). Le produit **13** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 80% (2,18 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 10,19 (s, 1H, H48) ; 8,60 (t, 1H, H40) ; 8,36 (d, 2H, H45) ; 8,27 (d, 4H, H12) ; 8,07 (d, 2H, H42), 8,04 et 8,03 (2d, 4H, H17, 46) ; 7,73 et 7,69 (2d, H3, 4) ; 7,64 (d, 4H, H7) ; 7,37-7,33 (m, 8H, H8, 13) ; 8,65 (dd, 2H, H18) ; 6,51 (d, 2H, H24) ; 4,33 (t, 4H, H37) ; 4,04 (t, 8H, H20, 26) ; 1,90-1,72 (m, 12H, H21, 27, 36) ; 1,55-1,24 (m, 36H, chaînes aliphatiques) ; 1,00 (t, 6H, H23).

**RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 191,39 ; 164,90 ; 164,85 ; 164,47 ; 163,35 ; 161,91 ; 155,83 ; 151,44 ; 144,82 ; 136,95 ; 134,61 ; 132,68 ; 132,61 ; 131,80 ; 130,90 ; 129,74 ; 128,43 ; 128,38 ; 127,73 ; 126,97 ; 126,28 ; 122,50 ; 122,34 ; 118,88 ; 111,10 ; 110,56 ; 105,47 ; 100,22 ; 68,97 ; 68,11 ; 65,91 ; 31,18 ; 29,59 ; 29,58 ; 29,55 ; 29,53 ; 29,36 ; 29,29 ; 29,16 ; 28,67 ; 26,01 ; 25,97 ; 19,22 ; 13,84.

**Anal. calc. pour C<sub>102</sub>H<sub>104</sub>N<sub>2</sub>O<sub>19</sub> (1661,95 g/mol):** [C] 73,72% ; [H] 6,31% ; [N] 1,69% ; [O] 18,29% ; trouvé : [C] 73,57% ; [H] 6,42% ; [N] 1,71%.

**MS (ESI(+)) :** 1685,40 [M+Na]<sup>+</sup>.

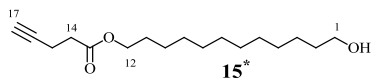


A une solution de 4,03 g (2,43 mmol) de **13** dans 120 ml de THF/H<sub>2</sub>O (5:1), sont ajoutés 0,44 g (4,87 mmol) de chlorite de sodium et 0,47 g (4,87 mmol) de H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>H. Après 2 h d'agitation à température ambiante, le THF est évaporé et 100 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sont ajoutés. La phase organique est lavée avec 2x100 ml d'eau désionisée, séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et évaporée à sec. Le résidu est purifié par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 10/0,2 à 10/2). Le produit **14** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 92% (3,70 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,60 (t, 1H, H40) ; 8,31-8,25 (m, 6H, H12, 45, 46) ; 8,10-8,03 (m, 4H, H17, 42) ; 7,73 et 7,68 (2d, 8H, H3, 4) ; 7,64 (d, 4H, H7) ; 7,37-7,33 (m, 8H, H8, 13) ; 6,56-6,51 (m, 4H, H18, 24) ; 4,33 (t, 4H, H37) ; 4,04 (t, 8H, H20, 26) ; 1,91-1,72 (m, 12H, H21, 27, 36) ; 1,54-1,15 (m, 36H, chaînes aliphatiques) ; 1,00 (t, 6H, H23).

**RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 168,76 ; 164,92 ; 164,86 ; 164,50 ; 163,94 ; 163,39 ; 162,31 ; 161,94 ; 160,76 ; 159,68 ; 155,82 ; 155,51 ; 151,44 ; 151,41 ; 150,67 ; 144,81 ; 136,95 ; 134,62 ; 133,89 ; 133,73 ; 133,27 ; 132,68 ; 132,59 ; 131,86 ; 131,81 ; 130,43 ; 130,35 ; 128,43 ; 127,73 ; 127,01 ; 126,51 ; 126,29 ; 122,50 ; 122,35 ; 122,26 ; 118,88 ; 114,20 ; 111,09 ; 110,58 ; 110,51 ; 105,46 ; 100,21 ; 98,40 ; 69,61 ; 69,14 ; 68,98 ; 68,11 ; 65,92 ; 53,44 ; 31,18 ; 30,98 ; 29,59 ; 29,56 ; 29,54 ; 29,38 ; 29,30 ; 29,16 ; 28,65 ; 26,01 ; 25,98 ; 19,22 ; 19,20 ; 13,85.

**Anal. calc. pour C<sub>102</sub>H<sub>104</sub>N<sub>2</sub>O<sub>20</sub> (1677,95 g/mol) :** [C] 73,01% ; [H] 6,25% ; [N] 1,67% ; [O] 19,07% ; trouvé : [C] 72,79% ; [H] 6,32% ; [N] 1,69%.



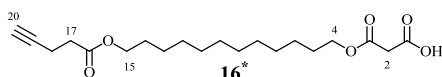
Un mélange de 4,00 g (40,82 mmol) d'acide 4-pentynoïque, 16,49 g (81,63 mmol) de 1,12-dodécane-1,12-diol dans 150 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec est refroidi à 0°C avec un bain de glace et 12,61 g (61,23 mmol) de DCC et 12,00 g (40,82 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité pendant une nuit à température ambiante. Le solvant est évaporé. Le mélange brut est purifié par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 10/0,4 à 10/1,4). Le produit **15** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 45% (5,15 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 4,09 (t, 2H, H<sub>12</sub>) ; 3,64 (t, 2H, H<sub>1</sub>) ; 2,57-2,47 (m, 4H, H<sub>14</sub>, H<sub>15</sub>) ; 1,98 (t, 1H, H<sub>17</sub>) ; 1,62 (quint, 2H, H<sub>11</sub>) ; 1,56 (quint, 2H, H<sub>2</sub>) ; 1,37-1,27 (m, 16H, chaînes aliphatiques).

**RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 171,88 ; 82,58 ; 77,36 ; 77,24 ; 77,04 ; 76,72 ; 68,97 ; 64,94 ; 63,11 ; 33,44 ; 33,16 ; 32,83 ; 29,60 ; 29,55 ; 29,50 ; 29,47 ; 29,44 ; 29,23 ; 28,61 ; 25,90 ; 25,76 ; 25,34 ; 24,62 ; 14,43.

**Anal. calc. pour C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> (282,42 g/mol) :** [C] 72,30% ; [H] 10,71% ; [O] 17,00% ; trouvé : [C] 72,02% ; [H] 10,78%.

**MS (ESI(+)) :** 305,30 [M+Na]<sup>+</sup>.



Un mélange de 0,90 g (3,19 mmol) de **15** et 0,92 g (6,38 mmol) d'acide de Meldrum dans 80 ml de toluène sec est agité à 65°C pendant 24 h. Le toluène est évaporé. Le mélange brut est purifié par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10/0,3 puis CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 10/0,6). Le solide obtenu est recristallisé dans l'heptane pour donner **16** sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 82% (0,96 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 4,19 (t, 2H, H<sub>4</sub>) ; 4,10 (t, 2H, H<sub>15</sub>) ; 3,44 (s, 2H, H<sub>2</sub>) ; 2,58-2,48 (m, 4H, H<sub>17</sub>, H<sub>18</sub>) ; 1,97 (t, 1H, H<sub>20</sub>) ; 1,70-1,59 (m, 4H, H<sub>5</sub>, H<sub>14</sub>) ; 1,38-1,27 (m, 16H, chaînes aliphatiques).

**RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 172,00 ; 168,80 ; 82,56 ; 68,99 ; 66,42 ; 64,97 ; 39,86 ; 33,45 ; 33,04 ; 29,50 ; 29,47 ; 29,44 ; 29,19 ; 29,15 ; 28,59 ; 28,39 ; 25,87 ; 25,74 ; 14,43.



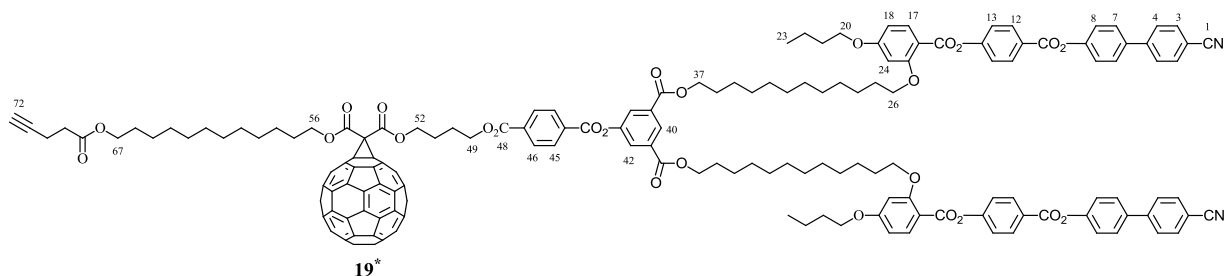
MgSO<sub>4</sub>, filtrée et évaporée à sec. Le résidu est purifié par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 10/0,2). Le solide obtenu est recristallisé dans l'acétone. Le produit **18** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 89% (0,58 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,59 (t, 1H, H40) ; 8,28-8,16 (m, 6H, H12, 45, 46) ; 8,06 (d, 2H, H42) ; 8,04 (d, 2H, H17) ; 7,73 et 7,68 (2d, 8H, H3, 4) ; 7,64 (d, 4H, H7) ; 7,37-7,33 (m, 8H, H8, 13) ; 6,54 (dd, 2H, H18) ; 6,51 (d, 2H, H24) ; 4,40 (t, 2H, H49) ; 4,32 (t, 4H, H37) ; 4,24 (t, 2H, H52) ; 4,14 (t, 2H, H56) ; 4,09 (t, 2H, H67) ; 4,042 et 4,039 (td, 8H, H20, 26) ; 3,39 (s, 2H, H54) ; 2,57-2,47 (m, 4H, H69, 70) ; 1,97 (t, 1H, H72) ; 1,91-1,24 (m, 72H, chaînes aliphatiques) ; 1,00 (t, 6H, H23).

**RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 171,86 ; 166,65 ; 165,51 ; 164,94 ; 164,85 ; 164,48 ; 164,03 ; 163,35 ; 161,92 ; 155,83 ; 151,44 ; 150,71 ; 144,82 ; 136,95 ; 134,98 ; 134,61 ; 132,69 ; 132,64 ; 132,56 ; 131,86 ; 131,81 ; 130,28 ; 129,83 ; 128,44 ; 128,29 ; 127,74 ; 127,05 ; 126,28 ; 122,50 ; 122,35 ; 122,26 ; 118,89 ; 111,08 ; 110,53 ; 105,45 ; 64,89 ; 53,45 ; 41,61 ; 40,77 ; 33,43 ; 31,18 ; 30,95 ; 29,60 ; 29,58 ; 29,56 ; 29,54, 29,51 ; 29,36 ; 29,30 ; 29,24 ; 29,23 ; 29,15 ; 28,67 ; 28,61 ; 28,49 ; 26,01 ; 25,96 ; 25,90 ; 25,81 ; 25,30 ; 19,23 ; 14,43 ; 13,85.

**Anal. calc. pour C<sub>126</sub>H<sub>142</sub>N<sub>2</sub>O<sub>26</sub> (2100,51 g/mol) :** [C] 72,05% ; [H] 6,81% ; [N] 1,33% ; [O] 19,80% ; trouvé : [C] 72,05% ; [H] 6,79% ; [N] 1,44%.

**MS (ESI(+)) :** 2123.0 [M+Na]<sup>+</sup>.



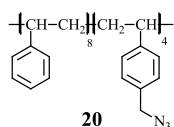
0,44 g (0,60 mmol) de C<sub>60</sub> sont dissous dans 500 ml de toluène sec. Après dissolution totale, 0,64 g (0,30 mmol) de **18**, 75 mg (0,30 mmol) de I<sub>2</sub> et 91 mg (0,60 mmol) de DBU sont ajoutés. La réaction est agitée à l'abri de la lumière pendant 18 h à température ambiante. Le toluène est évaporé. Le mélange brut est purifié par deux CC (éluant toluène puis toluène/AcOEt 10/0,5). Le produit **19** est obtenu sous forme d'un solide brun avec un rendement de 75% (0,63 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,59 (t, 1H, H40) ; 8,28-8,16 (m, 6H, H12, 45, 46) ; 8,10-8,03 (d, 4H, H17, 42) ; 7,73 et 7,68 (2d, 8H, H3, 4) ; 7,64 (d, 4H, H7) ; 7,37-7,33 (m, 8H, H8, 13) ; 6,56-6,51 (m, 4H, H18, 24) ; 4,60 (t, 2H, H49) ; 4,50 et 4,45 (2t, 4H, H37) ;

4,33 (t, 4H, H52, 56) ; 4,12-4,02 (m, 10H, H20, 26, 67) ; 2,56-2,47 (m, 4H, H69, 70) ; 1,97 (t, 1H, H72) ; 1,91-1,24 (m, 72H, chaînes aliphatiques) ; 1,00 (t, 6H, H23).

**RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 171,84 ; 165,46 ; 164,92 ; 164,85 ; 164,47 ; 163,67 ; 163,34 ; 161,92 ; 160,75 ; 155,83 ; 151,44 ; 150,68 ; 145,32 ; 145,28 ; 145,25 ; 145,22 ; 145,14 ; 145,12 ; 144,91 ; 144,82 ; 144,71 ; 144,65 ; 144,60 ; 143,90 ; 143,86 ; 143,06 ; 143,02 ; 142,97 ; 142,21 ; 142,19 ; 141,91 ; 141,85 ; 140,99 ; 139,10 ; 138,87 ; 136,94 ; 134,62 ; 132,69 ; 132,57 ; 131,86 ; 131,81 ; 130,34 ; 129,88 ; 128,44 ; 127,74 ; 127,03 ; 126,28 ; 122,50 ; 122,34 ; 122,26 ; 118,88 ; 111,09 ; 110,56 ; 105,46 ; 100,21 ; 82,59 ; 71,63 ; 69,00 ; 68,97 ; 68,11 ; 67,60 ; 66,69 ; 65,90 ; 64,90 ; 53,44 ; 33,43 ; 31,18 ; 30,99 ; 29,60 ; 29,57 ; 29,55 ; 29,36 ; 29,31 ; 29,28 ; 29,25 ; 29,16 ; 28,69 ; 28,63 ; 26,03 ; 25,96 ; 25,92 ; 25,49 ; 25,43 ; 19,23 ; 19,20 ; 14,43 ; 13,86.

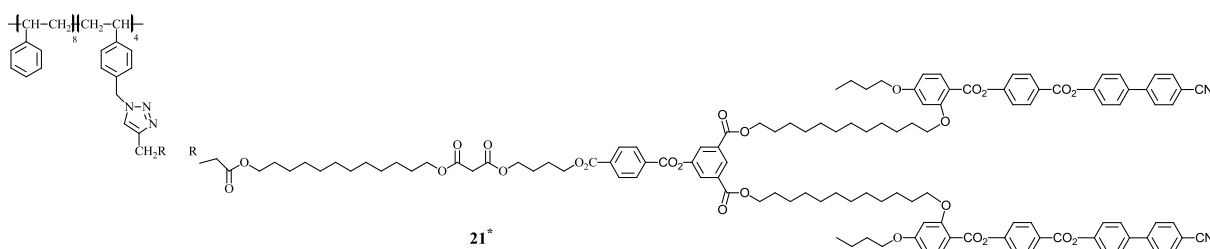
**Anal. calc. pour C<sub>186</sub>H<sub>140</sub>N<sub>2</sub>O<sub>26</sub> (2819,15 g/mol) :** [C] 79,25% ; [H] 5,01% ; [N] 0,99% ; [O] 14,76% ; **trouvé :** [C] 79,00% ; [H] 5,03% ; [N] 1,09%.



Un mélange de 0,20 g (0,133 mmol) de poly(styrène-*co*-*p*-chlorométhyl styrène) et 0,55 g (8,53 mmol) de NaN<sub>3</sub> dans 20 ml de DMF sec est agité à 80°C pendant 48 h. 50 ml d'eau sont ajoutés. La solution est extraite cinq fois avec de l'Et<sub>2</sub>O. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO<sub>4</sub> et évaporées. Le produit **20** est obtenu sous forme d'un solide jaunâtre avec un rendement de 95% (0,19 g).

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 7,20-6,10 (m) ; 4,15 (s) ; 1,10-1,90 (m).

**FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :** 3083-3026 (aromatic C-H), 2927-2852 (aliphatic C-H), 2096 (-N<sub>3</sub>).

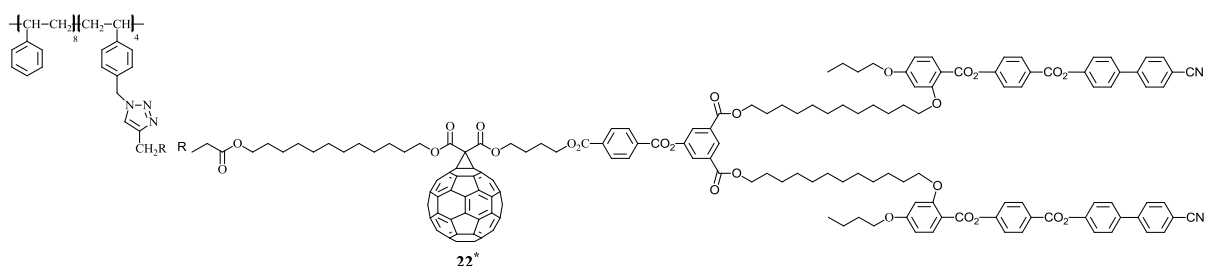


150 mg (0,071 mmol) de **18**, 18,1 mg (0,012 mmol) de **20**, 3,4 mg (0,024 mmol) de CuBr et 8,3 mg (0,048 mmol) de PMDETA sont placés dans un ballon de 25 ml. Le ballon est mis sous vide pendant environ 30 s, puis 15 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité sous atmosphère d'argon, à l'abri de la lumière, pendant 48 h, à température ambiante. Après chaque 18 h d'agitation, 3,4 mg (0,024 mmol) de CuBr et une goutte de PMDETA sont ajoutés à la réaction. Le mélange brut est lavé trois fois avec de l'eau

désionisée. La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et évaporée. Le résidu est purifié par chromatographie d'exclusion stérique avec la résine Bio-Rad SX1 (CC Bio-Rad SX1) (éluant toluène). Le produit **21** est obtenu sous forme d'un solide jaunâtre avec un rendement de 46% (50 mg).

**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 8,58 (s) ; 8,27 (d) ; 8,17 (d) ; 8,09-8,02 (m) ; 7,73 et 7,68 (2d) ; 7,64 (d) ; 7,44-7,33 (m) ; 7,22-6,30 (m) ; 5,38 (s) ; 4,40 (t) ; 4,32 (t) ; 4,24 (t) ; 4,14-4,02 (m) ; 3,39 (s) ; 3,08-2,72 (m) ; 2,57-2,47 (m) ; 1,91-1,24 (m) ; 1,00 (t).

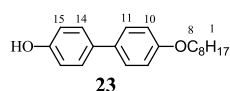
**FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) :** 3083-3026 (aromatic C-H), 2926-2854 (aliphatic C-H), 2227 (-CN).



300 mg (0,106 mmol) de **19**, 18,1 mg (0,018 mmol) de **20**, 5,1 mg (0,035 mmol) de CuBr et 12,3 mg (0,071 mmol) de PMDETA sont placés dans un ballon de 25 ml. Le ballon est mis sous vide pendant environ 30 s, puis 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité sous atmosphère d'argon, à l'abri de la lumière, pendant 48 h, à température ambiante. Après chaque 18h d'agitation, 5,1 mg (0,035 mmol) de CuBr et une goutte de PMDETA sont ajoutés au mélange. Le mélange brut est lavé trois fois avec de l'eau désionisée. La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et évaporée. Le résidu est purifié par CC Bio-Rad SX1 (éluant toluène). Le solide obtenu est précipité dans l'acétone. Le produit **22** est obtenu sous forme d'un solide brun avec un rendement de 66% (145 mg).

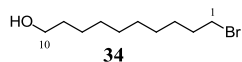
**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 8,58 (s) ; 8,27 (d) ; 8,17 (d) ; 8,09-8,02 (m) ; 7,73 et 7,68 (2d) ; 7,64 (d) ; 7,44-7,33 (m) ; 7,22-6,30 (m) ; 5,40 (s) ; 4,52-4,38 (m) ; 4,25 (t) ; 4,03-3,95 (m) ; 3,08-2,72 (m) ; 2,57-2,47 (m) ; 1,91-1,24 (m) ; 1,01 (t).

**FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) :** 3083-3025 (aromatic C-H), 2920-2851 (aliphatic C-H), 2227 (-CN).



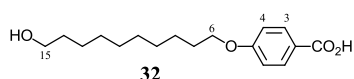
10,00 g (53,76 mmol) de 4,4'-dihydroxybiphenyl et 8,65 g (44,80 mmol) de 1-bromo-octane sont mis en solution dans 250 ml d'éthanol et 5,52 g (98,56 mmol) de KOH dans 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$  sont ajoutés. Le mélange est agité à reflux pendant 36 h. Le mélange est filtré. Le filtrat est refroidi à 0°C et acidifié jusqu'à pH = 1 par une solution de HCl (1N). Le précipité formé est filtré, rincé avec de l'eau et recristallisé dans l'éthanol. Le produit **23** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 39% (5,00 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm) :** 7,75 et 7,73 (2d, 4H, H 11, 14) ; 6,93 (d, 2H, H10) ; 6,87 (d, 2H, H15) ; 4,93 (s, 1H, -OH) ; 3,98 (t, 2H, H8) ; 1,78 (quint, 2H, H7) ; 1,50-1,27 (m, 10H, chaînes aliphatiques) ; 0,89 (t, 3H, H1).



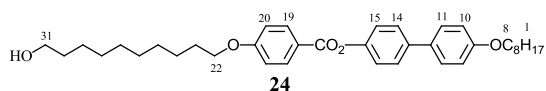
10 ml de ligroïne sont introduits dans un extracteur liquide-liquide puis 250 ml de HBr 48% et 55,00 g (315,57 mmol) de 1,10-décane diol sont ajoutés. Le mélange est fortement agité. 250 ml de ligroïne sont ajoutés. La tige frittée et le réfrigérant sont placés sur le montage. 500 ml de ligroïne et une pierre à ébullition sont introduits dans le ballon de l'extracteur. Celui-ci est chauffé à reflux. Dès l'apparition du reflux, le bain de l'extracteur est chauffé à 55°C pendant trois jours. Le solvant est évaporé. Le composé **34** est obtenu sous forme d'un liquide incolore avec un rendement de 82% (61,65 g) et est utilisé sans autre purification.

**RMN-1H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 3,64 (t, 2H, H10) ; 3,41 (t, 2H, H1) ; 1,86 (quint, 2H, H2) ; 1,57 (quint, 2H, H9) ; 1,45-1,30 (m, 12H, chaîne aliphatique).



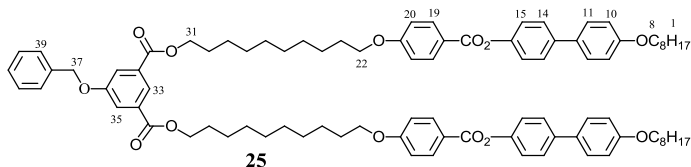
A un mélange chauffé à reflux de 31,18 g (225,72 mmol) d'acide 4-hydroxybenzoïque et de 114 ml de NaOH (4N) dans 550 ml d'éthanol, est ajoutée goutte à goutte une solution de 40,90 g (172,44 mmol) de 10-bromodécane dans 150 ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est agité à reflux pendant 24 h, refroidi à température ambiante, acidifié avec 150 ml d'une solution de HCl (3N) et dilué avec 2 l d'eau froide. Le précipité obtenu après filtration est recristallisé dans 600 ml d'isopropanol. Le produit **32** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 61% (30,78 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 7,87 (d, 2H, H3) ; 6,78 (d, 2H, H4), 3,89 (t, 2H, H6) ; 3,47 (t, 2H, H15) ; 2,47 (quint, 2H, H5) ; 1,69-1,21 (m, 14H, chaîne aliphatique).



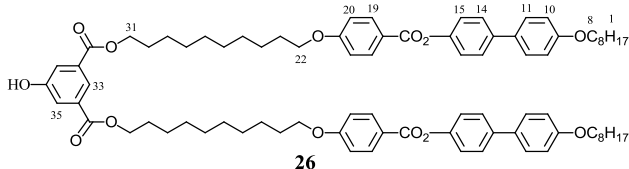
Un mélange de 4,50 g (16,10 mmol) de **23** et 4,90 g (16,61 mmol) de **32** dans 300 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec est refroidi à 0°C avec un bain de glace et 4,66 g (22,65 mmol) de DCC, 4,44 g (15,10 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité pendant 24 h à température ambiante. Le solvant est évaporé. Le mélange brut est recristallisé dans le dichlorométhane. Le produit **24** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 80% (6,93 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,16 (d, 2H, H19) ; 7,58 (d, 2H, H14) ; 7,51 (d, 2H, H11) ; 7,25 (d, 2H, H15) ; 6,99 et 6,97 (2d, 4H, H10, 20) ; 4,05 (t, 2H, H22) ; 4,00 (t, 2H, H8) ; 3,65 (t, 2H, H31) ; 1,85-1,78 (m, 4H, H7, 23) ; 1,60-1,29 (m, 24H, chaînes aliphatiques) ; 0,90 (t, 3H, H1).



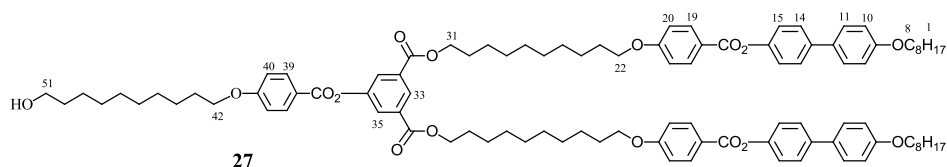
1,75 g (3,05 mmol) de **24** et 0,41 g (1,52 mmol) d'acide 5-benzoyloxyisophtalique sont mis en solution dans 150 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec et 1,57 g (7,60 mmol) de DCC et 0,89 g (3,04 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange est agité pendant 24 h à température ambiante. Le solvant est évaporé. Le mélange brut est purifié par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Le produit **25** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 84% (1,77 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,30 (t, 1H, H33) ; 8,16 (d, 4H, H19) ; 7,84 (d, 2H, H35) ; 7,57 (d, 4H, H14) ; 7,50 (d, 4H, H11) ; 7,47-7,35 (m, 5H, H39) ; 7,24 (d, 4H ; H15) ; 6,97 (d, 8H, H10, 20) ; 5,15 (s, 2H, H37) ; 4,34 (t, 4H, H31) ; 4,04 (t, 4H, H22) ; 4,00 (t, 4H, H8) ; 1,85-1,74 (m, 12H, H7, 23, 30) ; 1,52-1,29 (m, 44H, chaînes aliphatiques) ; 0,90 (t, 6H, H1).



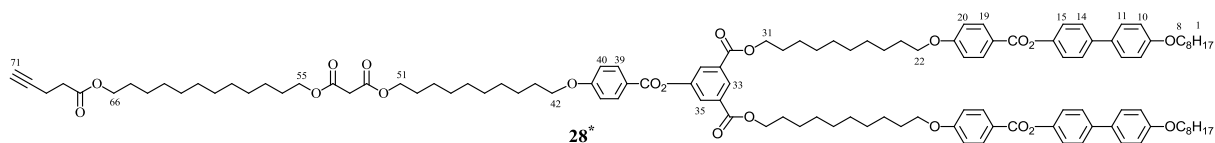
Un mélange de 1,77 g (1,28 mmol) de **25** et 0,18 g (10% masse de **25**) de Pd/C dans un mélange de 160 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH (6:1) est agité sous 4 bars d'hydrogène pendant 24 h. Le solvant est évaporé à sec. Le résidu est dissous dans du THF puis filtré pour donner **26** sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 95% (1,57 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,26 (t, 1H, H33) ; 8,15 (d, 4H, H19) ; 7,71 (d, 2H, H35) ; 7,58 (d, 4H, H14) ; 7,50 (d, 4H, H11) ; 7,23 (d, 4H ; H15) ; 6,97 (d, 8H, H10, 20) ; 5,67 (s, 1H, -OH) ; 4,33 (t, 4H, H31) ; 4,04 (t, 4H, H22) ; 4,02 (t, 4H, H8) ; 1,85-1,74 (m, 12H, H7, 23, et 30) ; 1,47-1,29 (m, 44H, chaînes aliphatiques) ; 0,89 (t, 6H, H1).



Un mélange de 1,19 g (0,92 mmol) de **26** et 0,27 g (0,92 mmol) de **32** dans 250 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec est refroidi à 0°C avec un bain de glace et 0,28 g (1,38 mmol) de DCC, 0,27 g (0,92 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité pendant 24 h à température ambiante. Le solvant est évaporé. Le mélange brut est purifié par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 10/0,05 à 10/0,1). Le produit **27** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 83% (1,20 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,60 (t, 1H, H33) ; 8,15 (d, 6H, H19, 39) ; 8,06 (d, 2H, H35) ; 7,57 (d, 4H, H14) ; 7,50 (d, 4H, H11) ; 7,24 (d, 4H ; H15) ; 6,97 (d, 10H, H10, 20, 40) ; 4,36 (t, 4H, H31) ; 4,06-4,01 (m, 6H, H22, 42) ; 4,00 (t, 4H, H8) ; 3,65 (t, 2H, H51) ; 2,47-2,57 (m, 4H, H69, 70) ; 1,97 (t, 1H, H71) ; 1,84-1,77 (m, 16H, H7, 23, 30, 43, 50) ; 1,57-1,29 (m, 56H, chaînes aliphatiques) ; 0,90 (t, 6H, H1).



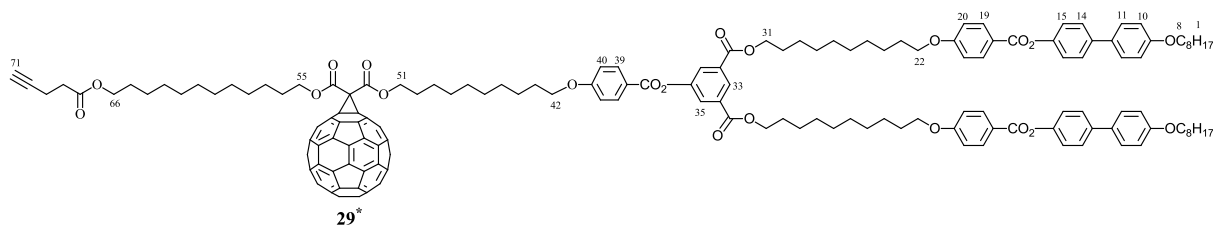
Une solution de 0,66 g (0,42 mmol) de **27** et 0,19 g (0,50 mmol) de **16** dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec est refroidie à 0°C avec un bain de glace et 0,15 ml (0,84 mmol) de EDC, 0,12 g (0,42 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité pendant 24 h à température ambiante. Le mélange est extrait deux fois avec de l'eau désionisée. La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et évaporée à sec. Le mélange brut est purifié par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 10/0,01). Le produit **28** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 77% (0,62 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,60 (t, 1H, H33) ; 8,15 (d, 6H, H19, 39) ; 8,06 (d, 2H, H35) ; 7,57 (d, 4H, H14) ; 7,50 (d, 4H, H11) ; 7,23 (d, 4H ; H15) ; 6,97 (d, 10H, H10, 20, 40) ; 4,35 (t, 4H, H31) ; 4,140 et 4,135 (2t, 4H, H51, 55) ; 4,09 (t, 2H, H66) ; 4,06-4,01 (m, 6H, H22, 42) ; 4,00 (t, 4H, H8) ; 3,37 (s, 2H, H53) ; 2,47-2,57 (m, 4H, H69, 70) ; 1,97 (t, 1H, H71) ; 1,83-1,79 (m, 14H, H7, 23, 30, 43) ; 1,65-1,62 (m, 6H, H50, 56, 65) ; 1,48-1,27 (m, 72H, chaînes aliphatiques) ; 0,89 (t, 6H, H1).

**RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 171,86 ; 166,73 ; 165,13 ; 165,07 ; 164,58 ; 163,90 ; 163,56 ; 158,79 ; 151,13 ; 150,03 ; 138,57 ; 132,84 ; 132,46 ; 132,39 ; 132,31 ; 128,12 ; 127,95 ; 127,70 ; 127,35 ; 122,01 ; 121,61 ; 120,81 ; 114,84 ; 114,47 ; 114,32 ; 82,58 ; 68,98 ; 68,41 ; 68,34 ; 68,15 ; 65,78 ; 65,70 ; 65,67 ; 64,92 ; 53,44 ; 41,72 ; 33,43 ; 31,86 ; 29,56 ; 29,52 ; 29,49 ; 29,46 ; 29,44 ; 29,41 ; 29,38 ; 29,36 ; 29,33 ; 29,28 ; 29,25 ; 29,22 ; 29,17 ;

29,13 ; 28,68 ; 28,62 ; 28,50 ; 26,10 ; 26,02 ; 26,00 ; 25,98 ; 25,91 ; 25,82 ; 22,69 ; 14,43 ; 14,13.

**Anal. calc. pour C<sub>119</sub>H<sub>156</sub>O<sub>21</sub> (1922,53 g/mol) :** [C] 74,35% ; [H] 8,18% ; [O] 17,48% ;  
trouvé : [C] 74,29% ; [H] 8,14%.



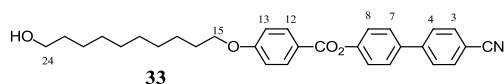
Après dissolution totale de 0,28 g (0,38 mmol) de C<sub>60</sub> dans 300 ml de toluène sec, 0,37 g (0,19 mmol) de **28**, 48 mg (0,19 mmol) de I<sub>2</sub> et 58 mg (0,38 mmol) de DBU sont ajoutés. La réaction est agitée à l'abri de la lumière, pendant une nuit, à température ambiante. Le toluène est évaporé. Le mélange brut est purifié par deux CC (éluant toluène et puis toluène/Et<sub>2</sub>O 10/0,1). Le produit **29** est obtenu sous forme d'un solide brun avec un rendement de 76% (0,38 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,60 (t, 1H, H33) ; 8,17-8,12 (m, 6H, H19, 39) ; 8,06 (d, 2H, H35) ; 7,57 (d, 4H, H14) ; 7,50 (d, 4H, H11) ; 7,23 (d, 4H ; H15) ; 6,97 (d, 10H, H10, 20, 40) ; 4,50 et 4,49 (2t, 4H, H31) ; 4,35 (t, 4H, H51, 55) ; 4,09 (t, 2H, H66) ; 4,03 (t, 6H, H22, 42) ; 4,00 (t, 4H, H8) ; 2,47-2,57 (m, 4H, H69, 70) ; 1,97 (t, 1H, H71) ; 1,83-1,79 (m, 20H, H7, 23, 30, 43, 50, 56, 65) ; 1,65-1,25 (m, 72H, chaînes aliphatiques) ; 0,89 (t, 6H, H1).

**RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 171,85 ; 165,13 ; 165,07 ; 164,57 ; 163,73 ; 163,56 ; 158,79 ; 150,03 ; 145,46 ; 145,38 ; 145,29 ; 145,21 ; 144,91 ; 144,71 ; 144,63 ; 143,90 ; 143,88 ; 143,12 ; 143,05 ; 143,02 ; 142,99 ; 142,22 ; 141,94 ; 140,98 ; 139,06 ; 138,95 ; 138,57 ; 132,84 ; 132,48 ; 132,40 ; 132,31 ; 130,45 ; 128,12 ; 127,70 ; 127,35 ; 122,01 ; 121,61 ; 114,85 ; 114,48 ; 114,33 ; 71,73 ; 69,00 ; 68,41 ; 68,34 ; 68,16 ; 67,51 ; 67,45 ; 65,78 ; 64,91 ; 33,44 ; 31,85 ; 29,64 ; 29,62 ; 29,57 ; 29,53 ; 29,49 ; 29,44 ; 29,40 ; 29,36 ; 29,33 ; 29,28 ; 29,14 ; 28,69 ; 28,64, 26,10 ; 26,04 ; 26,00 ; 25,98 ; 25,93 ; 22,69 ; 14,44 ; 14,13.

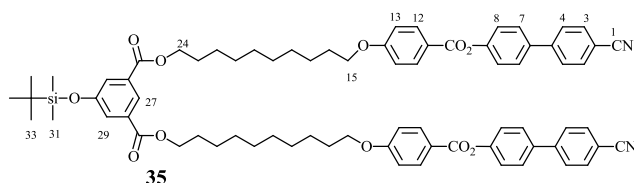
**Anal. calc. pour C<sub>179</sub>H<sub>154</sub>O<sub>21</sub> (2641,17 g/mol):** [C] 81,40% ; [H] 5,88% ; [O] 12,72% ;  
trouvé : [C] 81,22% ; [H] 5,95%.





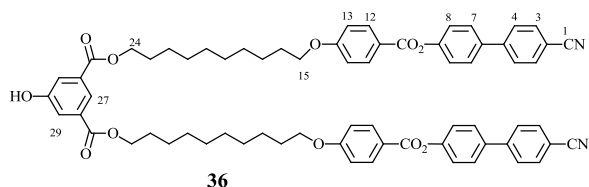
Un mélange de 8,89 g (30,24 mmol) de **32** et 6,01 g (30,84 mmol) de 4-hydroxycyanobiphényle dans 300 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec est refroidi à 0°C avec un bain de glace et 9,34 g (45,36 mmol) de DCC et 3,76 g (30,84 mmol) de DMAP sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité pendant 24 h à température ambiante. Le solvant est évaporé. Le mélange brut est purifié par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et puis CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10/0,2). Le produit **33** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 70% (10,15 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,16 (d, 2H, H12) ; 7,75 et 7,69 (2d, 4H, H3, 4) ; 7,64 (d, 2H, H7) ; 7,33 (d, 2H, H8) ; 6,99 (d, 2H, H13) ; 4,06 (t, 2H, H15) ; 3,65 (t, 2H, H24) ; 1,83 (quint, 2H, H16) ; 1,58 (quint, 2H, H23) ; 1,43-1,36 (m, 12H, chaîne aliphatique).



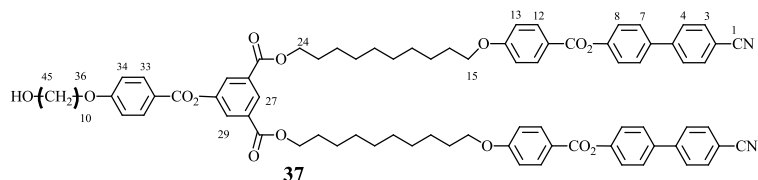
Un mélange de 2,64 g (8,91 mmol) de **10** et 8,39 g (17,81 mmol) de **33** dans 250 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est refroidi à 0°C avec un bain de glace et 9,18 g (44,55 mmol) de DCC, 2,62 g (8,91 mmol) de DPTS et d'une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 h. Le solvant est évaporé. Le mélange brut est purifié par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Le solide obtenu est recristallisé dans l'acétone pour donner le solide blanc **35** avec un rendement de 90% (9,55 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,29 (t, 1H, H27) ; 8,16 (d, 4H, H12) ; 7,75-7,68 (m, 10H, H3, H4, H29) ; 7,64 (d, 4H, H7) ; 7,33 (d, 4H, H8) ; 7,68 (d, 4H, H13) ; 4,33 (t, 4H, H24) ; 4,05 (t, 4H, H15) ; 1,81 (m, 8H, H16, 23) ; 1,53-1,30 (m, 24H, chaînes aliphatiques) ; 1,00 (s, 9H, H33) ; 0,24 (s, 6H, H31).



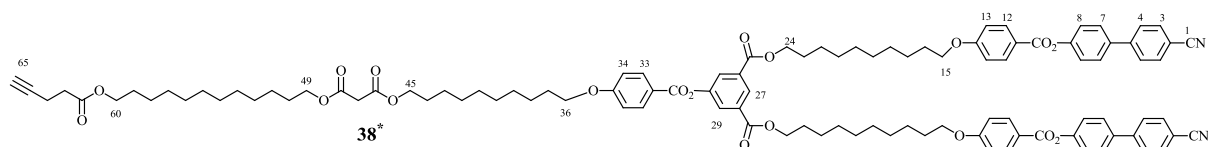
A une solution de 9,55 g (8,04 mmol) de **35** dans 300 ml de THF, est ajoutée une solution de 11,53 g (48,24 mmol) de Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6-7 H<sub>2</sub>O dans 60 ml d'eau. La réaction est agitée à 50°C pendant 48 h. Le THF est évaporé. Le précipité est filtré et lavé abondamment à l'eau désionisée. Le produit **36** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement quantitatif.

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,27 (t, 1H, H27) ; 8,16 (d, 4H, H12), 7,74-7,69 (m, 10H, H3, H4, H29) ; 7,64 (d, 4H, H7) ; 7,33 (d, 4H, H8) ; 6,98 (d, 4H, H13) ; 5,27 (s, 1H, -OH) ; 4,33 (t, 4H, H24) ; 4,06 (t, 4H, H15) ; 1,80 (m, 8H, H16, 23) ; 1,53-1,30 (m, 24H, chaînes aliphatiques).



Un mélange de 6,00 g (5,51 mmol) de **36** et 1,78 g (6,07 mmol) de **32** dans 200 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec est refroidi à 0°C avec un bain de glace et 3,42 g (16,60 mmol) de DCC, 1,62 g (5,51 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité pendant 24 h à température ambiante. Le solvant est évaporé. Le mélange brut est purifié par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> /AcOEt 10/0,1 à 10/0,3). Le produit **37** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 90% (6,76 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,60 (t, 1H, H27) ; 8,15 (d, 4H, H12) ; 8,06 (d, 2H, H29) ; 7,71 et 7,64 (2d, 8H, H3, 4) ; 7,64 (d, 4H ; H7) ; 7,33 (d, 3H, H8) ; 6,98 (d, 6H, H13, 34) ; 4,35 (t, 4H, H24) ; 4,05 et 4,04 (2t, 6H, H15, 36) ; 3,65 (t, 2H, H45) ; 1,95-1,70 (m, 10H, H14, 23, 37) ; 1,56-1,34 (m, 24H, chaînes aliphatiques).

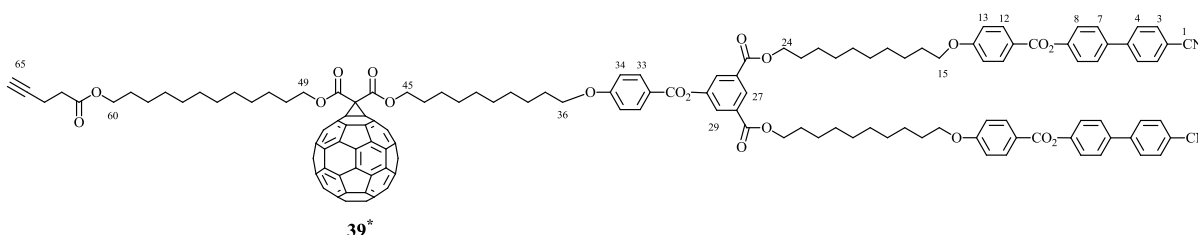


Une solution de 0,42 g (1,15 mmol) de **16** et 1,21 g (0,89 mmol) de **37** dans 100 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec est refroidie à 0°C avec un bain de glace et 0,32 ml (1,78 mmol) de EDC, 0,26 g (0,89 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée pendant une nuit à température ambiante. Le solvant est évaporé. Le mélange brut est purifié par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10/0,1). Le produit **38** est obtenu sous forme solide blanc avec un rendement de 60 % (0,90 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,59 (t, 1H, H27) ; 8,15 (d, 6H, H12, 33) ; 8,05 (d, 2H, H29) ; 7,73 et 7,68 (2d, 8H, H3, 4) ; 7,63 (d, 4H, H7) ; 7,32 (d, 4H, H8) ; 6,97 (d, 6H, H13, 34) ; 4,35 (t, 4H, H24) ; 4,137 et 4,132 (2t, 4H, H45, 49) ; 4,09 (t, 2H, H60) ; 4,041 et 4,037 (2t, 6H, H36, 15) ; 3,37 (s, 2H, H47) ; 2,67-2,42 (m, 4H, H62, 63) ; 1,97 (t, 1H, H65) ; 1,90-1,72 (m, 10H, H14, 23, 37) ; 1,71-1,54 (m, 6H, H44, 50,59) ; 1,54-1,20 (m, 52H, chaînes aliphatiques).

**RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 171,83 ; 166,70 ; 165,08, 164,81 ; 164,54 ; 163,84 ; 163,67 ; 151,54 ; 151,05 ; 144,84 ; 136,67 ; 132,63 ; 132,40 ; 132,32 ; 128,31 ; 128,28 ; 127,89 ; 127,66 ; 127,31 ; 122,54 ; 121,15 ; 120,71 ; 118,86 ; 114,40 ; 114,33 ; 110,95 ; 82,53 ; 68,94 ; 68,35 ; 68,31 ; 65,72 ; 65,66 ; 65,61 ; 64,87 ; 41,66 ; 33,36 ; 29,50 ; 29,47 ; 29,43 ; 29,41 ; 29,38 ; 29,32 ; 29,29 ; 29,25 ; 29,19 ; 29,16 ; 29,11 ; 29,07 ; 29,05 ; 28,61 ; 28,55 ; 28,43 ; 25,96 ; 25,93 ; 25,91 ; 25,84 ; 25,76 ; 25,74 ; 14,36.

**Anal. calc. pour C<sub>105</sub>H<sub>122</sub>N<sub>2</sub>O<sub>19</sub> (1716,12 g/mol) :** [C] 73,49% ; [H] 7,17% ; [N] 1,63% ; [O] 17,71% ; trouvé : [C] 73,44% ; [H] 7,16% ; [N] 1,68%.

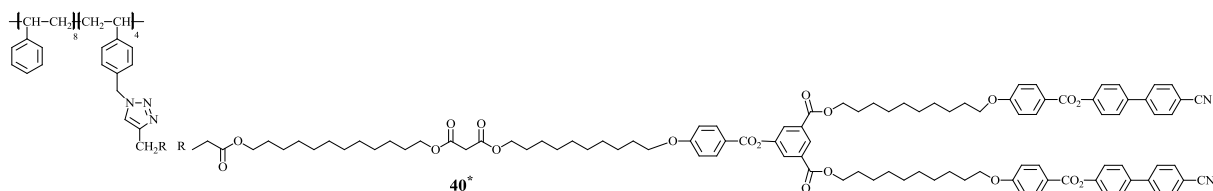


Après dissolution totale de 0,25 g (0,35 mmol) de C<sub>60</sub> dans 230 ml de toluène sec, 0,30 g (0,18 mmol) de **38**, 44 mg (0,18 mmol) de I<sub>2</sub> et 53 mg (0,35 mmol) de DBU sont ajoutés. La réaction est agitée à l'abri de la lumière, pendant une nuit, à température ambiante. Le toluène est évaporé et le mélange brut est purifié par deux CC (éluant toluène et puis toluène/AcOEt 10/0,4). Le produit **39** est obtenu sous forme d'un solide brun avec un rendement de 60% (0,26 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,64 (t, 1H, H27) ; 8,19 (d, 6H, H12, 33) ; 8,10 (d, 2H, H29) ; 7,78-7,73 (d, 8H, H3, 4) ; 7,68 (d, 4H, H7) ; 7,37 (d, 4H, H8) ; 7,02 (d, 6H, H13, 34) ; 4,543 et 4,536 (2t, 4H, H24) ; 4,40 (t, 4H, H45, 49) ; 4,13 (t, 2H, H60) ; 4,084 et 4,078 (2t, 4H, H15, 36) ; 2,65-2,47 (m, 4H, H62, 63) ; 2,02 (t, 1H, H65) ; 1,95-1,77 (m, 10H, H14, 23, 37) ; 1,73-1,25 (m, 58H, chaînes aliphatiques).

**RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 171,88 ; 165,14 ; 164,87 ; 164,59 ; 163,89 ; 163,73 ; 151,61 ; 151,11 ; 145,45 ; 145,37 ; 145,29 ; 145,21 ; 144,91 ; 144,72 ; 144,70 ; 144,66 ; 144,63 ; 143,90 ; 143,88 ; 143,12 ; 143,05 ; 143,02 ; 142,99 ; 142,22 ; 142,20 ; 141,93 ; 140,98 ; 139,06 ; 138,95 ; 136,73 ; 132,69 ; 132,49 ; 132,39 ; 128,38 ; 127,97 ; 127,73 ; 127,37 ; 122,61 ; 121,23 ; 120,80 ; 118,92 ; 114,48 ; 114,40 ; 111,02 ; 82,59 ; 71,71 ; 69,02 ; 68,41 ; 68,38 ; 67,52 ; 67,46 ; 65,79 ; 64,92 ; 33,43 ; 29,65 ; 29,63 ; 29,58 ; 29,54 ; 29,50 ; 29,45 ; 29,36 ; 29,30 ; 29,27 ; 29,15 ; 29,12 ; 28,69 ; 28,63 ; 26,06 ; 26,04 ; 26,00 ; 25,98 ; 25,93 ; 14,44.

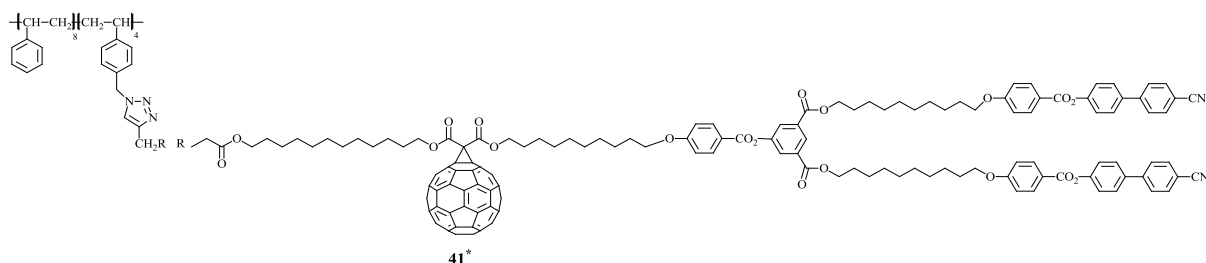
**Anal. calc. pour C<sub>165</sub>H<sub>120</sub>N<sub>2</sub>O<sub>19</sub> (2434,77 g/mol) :** [C] 81,40% ; [H] 4,97% ; [N] 1,15% ; [O] 12,49% ; trouvé : [C] 81,26% ; [H] 5,27% ; [N] 1,16%.



0,20 g (0,117 mmol) de **38**, 30 mg (0,019 mmol) de **20**, 5,6 mg (0,039 mmol) de CuBr et 13,5 mg (0,078 mmol) de PMDETA sont placés dans un ballon de 25 ml. Le ballon est mis sous vide pendant environ 30 s, puis 15 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité sous atmosphère d'argon, à l'abri de la lumière, pendant 48 h, à température ambiante. Après chaque 18 h d'agitation, 5,6 mg (0,039 mmol) de CuBr et une goutte de PMDETA sont ajoutés à la réaction. Le mélange brut est lavé trois fois avec de l'eau désionisée. La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis évaporée. Le résidu est purifié par CC Bio-Rad SX1 (éluant toluène). Le produit **40** est obtenu sous forme d'un solide jaunâtre avec un rendement de 60% (90 mg).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,59 (s) ; 8,14 (d) ; 8,06 (s, 2H, H<sub>29</sub>) ; 7,74-7,66 (2d) ; 7,62 (d) ; 7,32 (d) ; 7,20-6,20 (m) ; 5,38 (s) ; 4,35 (t) ; 4,13 (t) ; 4,04 (t) ; 3,37 (s) ; 3,10-2,48 (m) ; 1,86-1,75 (m) ; 1,70-1,2 (m).

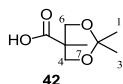
**FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :** 3083-3025 (aromatic C-H), 2925-2853 (aliphatic C-H), 2226 (-CN).



100 mg (0,041 mmol) de **39**, 10,4 mg (0,0068 mmol) de **20**, 1,9 mg (0,014 mmol) de CuBr et 4,8 mg (0,028 mmol) de PMDETA sont placés dans un ballon de 25 ml. Le ballon est mis sous vide pendant environ 30 s, puis 15 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité sous atmosphère d'argon, à l'abri de la lumière, pendant 48 h, à température ambiante. Après chaque 18 h d'agitation, 1,9 mg (0,014 mmol) de CuBr et une goutte de PMDETA sont ajoutés à la réaction. Le mélange brut est lavé trois fois avec de l'eau désionisée. La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis évaporée. Le résidu est purifié par CC Bio-Rad SX1 (éluant toluène). Le produit **41** est obtenu sous forme un solide brun avec un rendement de 41% (31,7 mg).

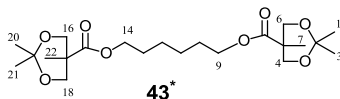
**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,59 (s) ; 8,14 (d) ; 8,05 (s) ; 7,74-7,62 (2d) ; 7,68 (d) ; 7,32 (d) ; 7,20-6,20 (m) ; 5,40 (s) ; 4,49 (t) ; 4,34 (t) ; 4,03 (t) ; 3,16-2,76 (m) ; 2,10-0,50 (m).

**FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )** : 3083-3025 (aromatic C-H), 2922-2851 (aliphatic C-H), 2225 (-CN).



30,00 g (223,66 mmol) d'acide 2,2'-bis-(hydroxyméthyl)propionique, 41,40 ml (339,49 mmol) de 2,2'-diméthoxypropane et 2,09 g (11,00 mmol) d'acide *p*-toluènesulfonique monohydrate sont dissous dans 150 ml d'acétone. Le mélange réactionnel est agité pendant 2 h à température ambiante puis neutralisé avec 3 ml de  $\text{NH}_3/\text{EtOH}$  (1:1). Le solvant est évaporé. Le résidu est dissous dans 200 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et est extrait deux fois avec de l'eau désionisée. La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  puis évaporée. Le produit **42** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 70% (26,94 g).

**$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm)** : 4,18 et 3,70 (2d, 4H, H4, 6) ; 1,46 et 1,42 (2s, 6H, H1, 3); 1,21 (s, 3H, H7).



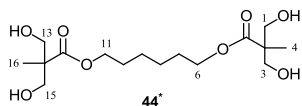
Un mélange de 3,00 g (17,24 mmol) de **42**, 0,68 g (5,75 mmol) de 1,6-hexanediol dans 80 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec est refroidi à  $0^\circ\text{C}$  avec un bain de glace et 4,74 g (22,99 mmol) de DCC et 3,38 g (11,50 mmol) de DPTS sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité pendant une nuit à température ambiante. Le solvant est évaporé. Le mélange brut est purifié par CC (éluant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  10/1). Le produit **43** est obtenu sous forme d'une huile incolore avec un rendement de 88% (2,17 g).

**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm)** : 4,17 et 3,66 (2d, 8H, H4, 6, 16, 18) ; 4,11 (t, 4H, H9, 14) ; 1,64 (quint, 4H, H10, 13) ; 1,42-1,36 (m, 16H, H1, 3, 11, 12, 20, 21) ; 1,17 (s, 6H, H7, 22).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm)** : 174,36 ; 98,12 ; 66,14 ; 64,81 ; 41,90 ; 28,58 ; 25,57 ; 24,61 ; 22,92 ; 18,81.

**MS (ESI(+))** : 453,5  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

**Anal. calc. pour  $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_8$  (430,54 g/mol)** : [C] 61,37% ; [H] 8,90% ; [O] 29,73% ; trouvé : [C] 61,16% ; [H] 8,81%.



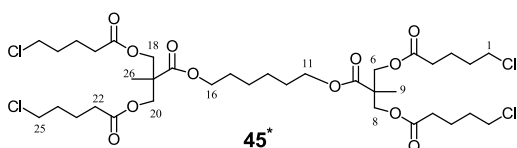
Un mélange de 2,15 g (5,00 mmol) de **43** et trois spatules de résine Dowex-H<sup>+</sup> dans 100 ml de méthanol est agité pendant 3 h à température ambiante. Le solvant est évaporé à sec et 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sont ajoutés. Le mélange est filtré sur verre fritté. Le filtrat est évaporé pour donner **44** sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 98% (1,71 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 4,16 (t, 4H, H6, 11) ; 3,88 et 3,70 (d, 8H, H1, 3, 13, 15) ; 2,98 (s, 4H, -OH) ; 1,67 (quint, 4H, H7, 10) ; 1,41 (quint, 4H, H8, 9) ; 1,05 (s, 6H, H4, 16).

**RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 176,13 ; 68,31 ; 64,89 ; 49,29 ; 28,49 ; 25,42 ; 17,31.

**MS (ESI(+)) :** 373.4 [M+Na]<sup>+</sup>.

**Anal. calc. pour C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub> (350,41 g/mol) :** [C] 54,84% ; [H] 8,63% ; [O] 36,53% ; trouvé : [C] 54,64% ; [H] 8,44%



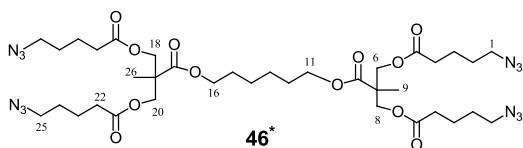
Un mélange de 0,81 g (2,31 mmol) de **44** et 1,58 g (11,55 mmol) d'acide 5-chlorovalérique dans 40 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec est refroidi à 0°C avec un bain de glace et 2,04 ml (11,55 mmol) de EDC et 0,68 g (2,31 mmol) de DPTS sont ajoutés. La réaction est agitée pendant une nuit à température ambiante. Le mélange réactionnel est extrait avec 3x100 ml d'une solution saturée en NaCl. La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis évaporée à sec. Le résidu est purifié par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10/0,04). Le produit **45** est obtenu sous forme d'une huile incolore avec un rendement de 92% (1,75 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 4,28 (dd, 8H, H6, 8, 18, 20) ; 4,16 (t, H11, 16) ; 3,58 (t, 8H, H4, 22) ; 2,39 (t, 8H, H1, 25) ; 1,88-1,76 (m, 16H, H2, 3, 23, 24) ; 1,67 (quint, 4H, H12, 15) ; 1,41 (quint, 4H, H13, 14) ; 1,29 (s, 6H, H9, 26).

**RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 172,84 ; 172,71 ; 65,43 ; 65,24 ; 46,40 ; 44,52 ; 33,35 ; 31,88 ; 28,55 ; 25,62 ; 22,28 ; 18,05.

**MS (ESI(+)) :** 847,9 [M+Na]<sup>+</sup>.

**Anal. calc. pour C<sub>36</sub>H<sub>58</sub>O<sub>12</sub>Cl<sub>4</sub> (824,66 g/mol) :** [C] 52,43% ; [H] 7,09% ; [O] 23,28% [Cl] 17,20% ; trouvé : [C] 52,29% ; [H] 7,23% ; [Cl] 17,12%.



A une solution de 0,98 g (15,00 mmol) de NaN<sub>3</sub> dans 22 ml de DMF/H<sub>2</sub>O (10:1), sont ajoutés 1,03 g (1,25 mmol) de **45**. Le mélange réactionnel est agité pendant 72 h à 50°C. Le DMF est éliminé à la pompe à vide. Le mélange brut est purifié par deux CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10/0,3). Le produit **46** est obtenu sous forme d'une huile incolore avec un rendement de 97% (1,03 g).

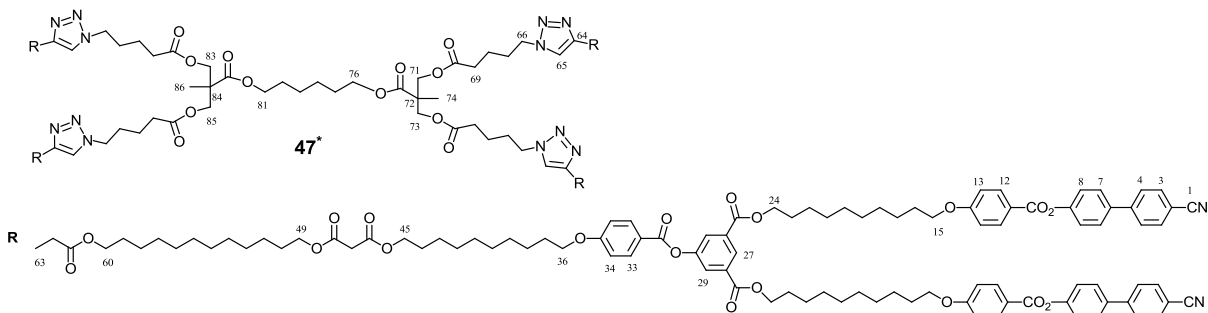
**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 4,23 (dd, 8H, H<sub>6</sub>, 8, 18, 20) ; 4,11 (t, 4H, H<sub>11</sub>, 16) ; 3,29 (t, 8H, H<sub>4</sub>, 22) ; 2,35 (t, 8H, H<sub>1</sub>, 25) ; 1,73-1,59 (m, 20H, H<sub>2</sub>, 3, 12, 15, 23, 24) ; 1,37 (quint, 4H, H<sub>13</sub>, 14) ; 1,24 (s, 6H, H<sub>9</sub>, 26).

**RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 172,82 ; 172,69 ; 65,40 ; 65,23 ; 51,14 ; 46,41 ; 33,58 ; 28,55 ; 28,38 ; 25,62 ; 22,15 ; 18,02.

**MS (ESI(+)) :** 874,0 [M+Na]<sup>+</sup>.

**Anal. calc. pour C<sub>36</sub>H<sub>58</sub>N<sub>12</sub>O<sub>12</sub> (850,93 g/mol) :** [C] 50,81% ; [H] 6,87% ; [N] 19,75% ; [O] 22,56% ; trouvé : [C] 50,82% ; [H] 6,82% ; [N] 19,53%.

**FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) :** 2943,35-2871,58 (C-H) ; 2095,27 (-N<sub>3</sub>) ; 1,732, 62-1738,68 (-C=O).



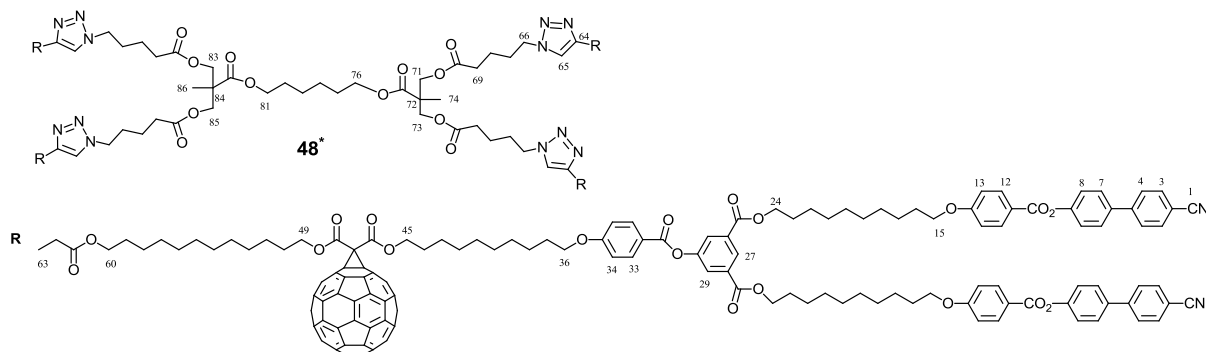
A une solution de 300 mg (0,175 mmol) de **38** et 33,8 mg (0,040 mmol) de **46** dans 20 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, est ajoutée une suspension de 82,6 mg (0,576 mmol) de CuBr et 107,3 mg (0,619 mmol) de PMDETA dans 25 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. La réaction est agitée à l'abri de la lumière pendant une nuit à température ambiante. Le mélange est lavé avec 3x50 ml d'eau désionisée. La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis filtrée. Le filtrat est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le résidu est ensuite purifié par deux colonnes de CC Bio-Rad SX1 (éluant THF, puis toluène). Le solide obtenu est enfin précipité dans l'acétone. Le composé **47** est obtenu sous forme d'un solide jaunâtre avec un rendement de 60% (167,6 mg).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,59 (t, 4H, H27) ; 8,14 (d, 24H, H12, 33) ; 8,05 (d, 8H, H29) ; 7,72 et 7,67 (2d, 32H, H3, 4) ; 7,62 (d, 16H, H7) ; 7,38 (s, 4H, H65) ; 7,31 (d, 16H, H8) ; 6,98 et 6,96 (2d, 24H, H13, 34) ; 4,41-3,93 (m, 88H, H15, 24, 36, 45, 49, 60, 66, 71, 73, 76, 81, 83, 85) ; 3,36 (s, 8H, H47) ; 3,04-2,64 (m, 16H, H62, 63) ; 2,35 (t, 8H, H66) ; 1,91 (quint, 8H, H67) ; 1,85-1,74 (m, 44H, H16, 23, 37, 77, 80) ; 1,65-1,58 (m, 32H, H44, 50, 59, 68) ; 1,48-1,25 (m, 212H, chaînes aliphatiques), 1,22 (s, 6H, H74, 86).

**RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 172,94 ; 172,72 ; 172,44 ; 166,82 ; 165,18 ; 164,91 ; 164,65 ; 163,96 ; 163,79 ; 151,67 ; 151,18 ; 146,51 ; 144,94 ; 136,76 ; 132,74 ; 132,52 ; 132,44 ; 128,46 ; 128,43 ; 128,00, 127,78 ; 127,42 ; 122,66 ; 121,28 ; 120,83 ; 118,98 ; 114,52 ; 114,46 ; 111,06 ; 68,47 ; 68,43 ; 65,84, 65,77 ; 65,73 ; 65,27 ; 64,83 ; 49,80 ; 46,35 ; 41,76 ; 33,74 ; 33,24 ; 29,65 ; 29,62 ; 29,60 ; 29,56 ; 29,54 ; 29,53 ; 29,50 ; 29,44 ; 29,41 ; 29,36 ; 29,31 ; 29,28 ; 29,19 ; 29,17 ; 28,73 ; 28,70 ; 28,67 ; 28,55 ; 28,48 ; 26,08 ; 26,05 ; 26,03 ; 25,99 ; 25,89 ; 25,87 ; 21,78 ; 21,08 ; 17,99.

**MS (MALDI-TOF, DCTB) :** 7752,048 [M+K]<sup>+</sup>.

**Anal. calc. pour C<sub>456</sub>H<sub>546</sub>N<sub>20</sub>O<sub>88</sub> (7715,41 g/mol) :** [C] 70,99% ; [H] 7,13% ; [N] 3,63% ; [O] 18,25% ; trouvé : [C] 70,92% ; [H] 7,17% ; [N] 3,63%.



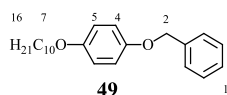
A une solution de 100 mg (0,041 mmol) de **39** et 7,3 mg (0,009 mmol) de **46** dans 10 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, est ajoutée une suspension de 12,62 mg (0,088 mmol) de CuBr et 30,50 mg (0,176 mmol) de PMDETA dans 5 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. La réaction est agitée à l'abri de la lumière pendant une nuit à température ambiante. Le mélange est lavé avec 3x50 ml d'eau désionisée. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis filtrée. Le filtrat est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le résidu est ensuite purifié par deux CC Bio-Rad SX1 (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Le solide obtenu est enfin précipité dans l'heptane. Le composé **48** est obtenu sous forme d'un solide brun avec un rendement de 30% (29,8 mg).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,59 (s, 4H, H27) ; 8,14 (d, 24H, H12, 33) ; 8,05 (s, 8H, H29) ; 7,72 et 7,67 (2d, 32H, H3, 4) ; 7,62 (d, 16H, H7) ; 7,34-7,31 (d, 20H, H8, 65) ; 7,00-6,95 (m, 24H, H13, 34) ; 4,50-3,85 (m, 88H, H15, 24, 36, 45, 49, 60, 66, 71, 73, 76, 81,

83, 85) ; 3,10-2,60 (m, 24H, H62, 63, 66) ; 1,91 (m, 8H, H67) ; 2,0-1,0 (m, 294H, chaînes aliphatiques).

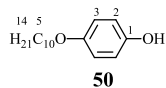
**MS (MALDI-TOF, dithranol) : 10590 [M].**

**Anal. calc. pour C<sub>696</sub>H<sub>538</sub>N<sub>20</sub>O<sub>88</sub> (7715,41 g/mol) :** [C] 78,94% ; [H] 5,12% ; [N] 2,65% ; [O] 13,30% ; **trouvé :** [C] 77,51% ; [H] 5,65% ; [N] 3,00%.



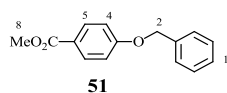
A une solution de 59,13 g (0,30 mol) de 4-benzyloxyphénol et 66,35 g (0,30 mol) de 1-bromodécane dans 600 ml d'acétone, sont ajoutés 207,32 g (1,5 mol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et 0,79 g (3,00 mmol) de 18C6. Le milieu réactionnel est agité à reflux pendant une nuit. Le mélange brut est filtré à chaud sur Büchner et abondamment lavé avec du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Le solvant est évaporé à sec. Le résidu est recristallisé dans de l'éthanol. Le produit **49** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 49% (50,38 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 7,44-7,32 (m, 5H, H1) ; 6,87 (2d, 4H, H4, 5) ; 5,02 (s, 2H, H2) 3,90 (t, 2H, H7) ; 1,75 (quint, 2H, H8) ; 1,47-1,40 (m, 2H, H9) ; 1,38-1,26 (m, 12H, H10-15) ; 0,89 (t, 3H, H16).



A une solution de 48,20 g (0,14 mol) de **49** dans 300 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH (2 : 1), sont ajoutés 4,82 g (10% masse de **49**) de Pd/C. Le mélange est placé sous 4 bars d'hydrogène et agité pendant 24 h à température ambiante. Le catalyseur est éliminé par filtration sur celite. Le filtrat est évaporé. Le résidu est purifié par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/heptane 10/1). Le produit **50** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 95% (33,25 g).

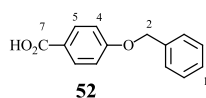
**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 6,80-6,74 (m, 4H, H2, H3) ; 4,50 (s, 1H, -OH) ; 3,89 (t, 2H, H5) ; 1,75 (quint, 2H, H6) ; 1,47-1,40 (m, 2H, H7) ; 1,35-1,37 (m, 12H, H8-13) ; 0,88 (t, 3H, H14).



A une solution de 60,00 g (0,39 mol) de 4-hydroxybenzoate de méthyle, 67,50 g (0,39 mol) de bromure de benzyle dans 500 ml d'acétone, sont ajoutés 170 g (1,96 mol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Le milieu réactionnel est agité à reflux pendant 24 h. Le mélange est filtré à chaud sur Büchner et lavé abondamment avec du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Le filtrat est évaporé. Le résidu est purifié par

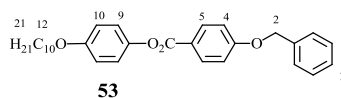
recristallisation dans 400 ml de EtOH. Le produit **51** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 96% (90,53 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 7,99 (d, 2H, H5) ; 7,44-7,32 (m, 5H, H1) ; 6,99 (d, 2H, H4) ; 5,12 (s, 2H, H2) ; 3,89 (s, 3H, H8).



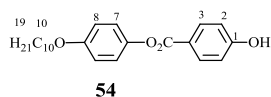
A une solution de 58,00 g (0,24 mol) de **51** dans 500 ml d'éthanol, est ajoutée une solution de 48,00 g (1,20 mol) de NaOH dans 60 ml d'eau. Le milieu réactionnel est agité à reflux pendant 2 h et 300 ml d'eau désionisée sont additionnés. Une fois la solution refroidie à température ambiante, elle est acidifiée avec HCl (5N) jusqu'à pH = 1. Le précipité formé est filtré sur Büchner. Le solide obtenu est recristallisé dans l'heptane. Le produit **52** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 55% (30,10 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,06 (d, 2H, H5) ; 7,45-7,33 (m, 5H, H1) ; 7,02 (d, 2H, H4) ; 5,14 (s, 2H, H2).



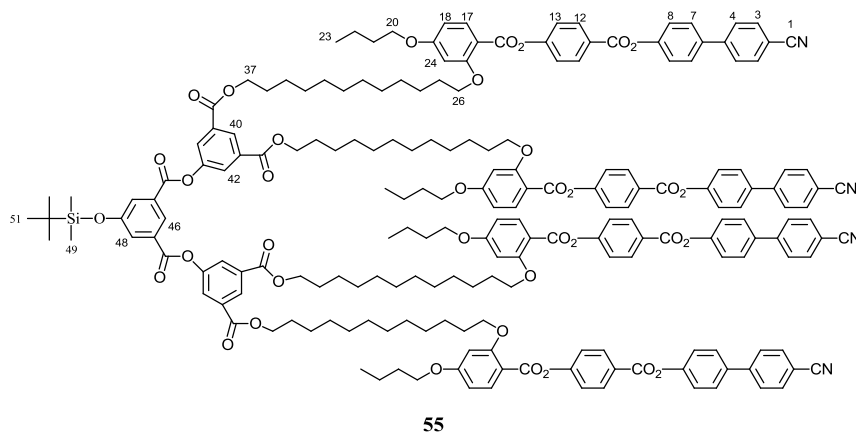
A une solution de 29,00 g (0,12 mol) de **52** et 26,45 g (0,12 mol) de **50** dans 500 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, sont ajoutés 49,44 g (0,24 mol) de DCC, 35,38 g (0,12 mol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-ppy. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 18 h. Le solvant est éliminé. Le résidu est purifié par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Le produit **53** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 89% (49,00 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub> + DMSO-d<sub>8</sub>) δ (ppm) :** 8,15 (d, 2H, H5) ; 7,46-7,33 (m, 5H, H1) ; 7,08 (2d, 4H, H4, H10) ; 6,92 (d, 2H, H9) ; 5,16 (s, 2H, H2) ; 3,96 (t, 2H, H12) ; 1,79 (quint, 2H, H13) ; 1,50-1,42 (m, 2H, H14) 1,37-1,28 (m, 12H, H15-20); 0,89 (t, 3H, H21).



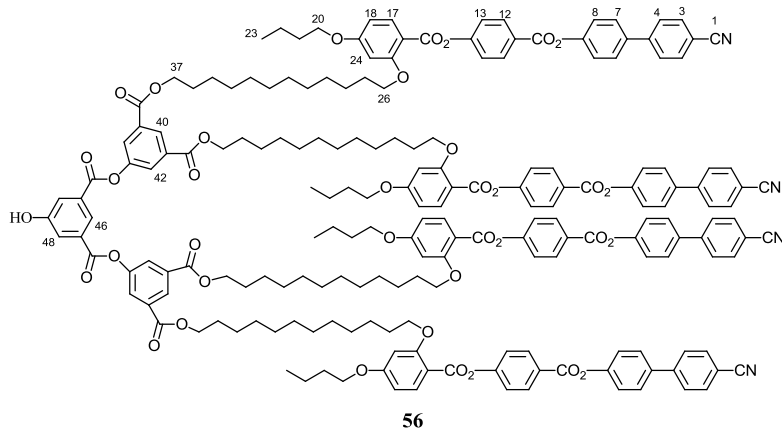
A une solution de 36,43 g (0,08 mol) de **53** dans un mélange de 300 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH (2:1), sont ajoutés 3,64 g (10% masse de **53**) de Pd/C. Le mélange est agité sous 4 bars d'hydrogène pendant 24 h à température ambiante. Le catalyseur est éliminé par filtration sur celite. Le filtrat est évaporé à sec. Le résidu est dissous dans le minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et un peu d'heptane est ajouté ; le produit recristallise et est filtré. Le produit **54** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 90% (26,30 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,10 (d, 2H, H3) ; 7,10 (d, 2H, H7) ; 6,91 (2d, 4H, H2, H8) ; 5,51 (s, 1H, -OH) ; 3,96 (t, 2H, H10) ; 1,82-1,75 (m, 2H, H11) ; 1,49-1,42 (m, 2H, H12) ; 1,37-1,28 (m, 12H, H13-18) ; 0,89 (t, 3H, H19).



2,38 g (1,56 mmol) de **12** et 0,23 g (0,78 mmol) de **10** sont mis en solution dans 100 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec et 0,80 g (3,90 mmol) de DCC, 0,46 g (1,56 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité pendant 24 h à température ambiante. Le solvant est évaporé. Le mélange brut est purifié par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 10/0,2). Le produit **55** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 64% (1,55 g).

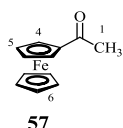
**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,61 (t, 1H, H46) ; 8,58 (t, 2H, H40) ; 8,26 (d, 8H, H12) ; 8,07 (d, 4H, H17) ; 8,03 (d, 6H, H42, 48) ; 7,73 et 7,68 (2d, 16H, H3, 4) ; 7,64 (d, 8H, H7) ; 7,37-7,31 (m, 16H, H8, 13) ; 6,54 (dd, 4H, H18) ; 6,50 (d, 4H, H24) ; 4,32 (t, 8H, H37) ; 4,03 (t, 16H, H20, 26) ; 1,85-1,72 (m, 24H, H21, 27, 36) ; 1,58-1,24 (m, 72H, chaînes aliphatiques) ; 1,02 (t, 12H, H23) ; 0,99 (t, 9H, H51) ; 0,29 (s, 6H, H49).



A une solution de 2,48 g (0,75 mmol) de **55** dans 80 ml THF, est ajoutée une solution de 2,65 g (7,44 mmol) de Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6-7H<sub>2</sub>O dans 8 ml d'eau. Le mélange est agité à 60°C pendant 24 h. Le THF est évaporé et 100 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sont ajoutés. La phase organique est lavée avec de

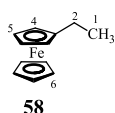
l'eau, séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et évaporée à sec. Le mélange brut est purifié par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 10/0,2 à 10/0,5). Le produit **56** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 77% (1,94 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,58 (t, 2H, H40) ; 8,51 (t, 1H, H46) ; 8,25 (d, 8H, H12) ; 8,05-8,03 (m, 6H, H17, 42, 48) ; 7,72 et 7,67 (2d, 16H, H3, 4) ; 7,62 (d, 8H, H7) ; 7,37-7,31 (m, 16H, H8, 13) ; 6,54 (dd, 4H, H18) ; 6,50 (d, 4H, H24) ; 4,30 (t, 8H, H37) ; 4,04 et 4,03 (2t, 16H, H20, 26) ; 1,84-1,70 (m, 24H, H21, 27, 36) ; 1,54-1,21 (m, 72H, chaînes aliphatiques) ; 0,99 (t, 12H, H23).



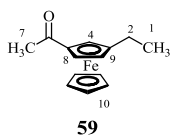
Sous atmosphère d'argon, une suspension de 65,63 g (0,84 mol) de chlorure d'acétyle et 133,93 g (1,00 mol) de AlCl<sub>3</sub> dans 400 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec est ajoutée goutte à goutte à une solution de 155,50 g (0,84 mol) de ferrocène dans 800 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. Le milieu réactionnel est agité à reflux pendant 3 h puis versé sur de la glace. La phase aqueuse est extraite avec du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Les phases organiques réunies sont séchées sur MgSO<sub>4</sub> puis évaporées à sec. Le résidu est purifié par CC (éluant heptane/AcOEt 5/1 à 4/1). Le produit **57** est obtenu sous forme d'un solide orange avec un rendement de 69% (131,45 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, acétone-d<sub>6</sub>) δ (ppm) :** 5,51 (t, 2H, H4) ; 4,76 (t, 2H, H5) ; 4,21 (s, 5H, H6) ; 2,34 (s, 3H, H1).



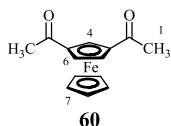
Sous atmosphère d'argon, 46,73 g (0,35 mol) de AlCl<sub>3</sub> sont ajoutés par portions à une suspension de 13,27 g (0,35 mol) de LiAlH<sub>4</sub> dans 350 ml d'éther sec. Une solution de 75,90 g (0,33 mol) de **57** dans 400 ml de Et<sub>2</sub>O/THF (1:1) secs est ajoutée goutte à goutte à la réaction. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 20 min. Le mélange est prudemment versé sur de la glace. La phase aqueuse est extraite avec de l'éther. Les phases organiques réunies sont lavées avec une solution saturée de NaHCO<sub>3</sub> puis avec une solution saturée de NaCl et sont séchées sur MgSO<sub>4</sub>. Le solvant est éliminé pour donner une huile orange **58** avec un rendement quantitatif.

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, acétone-d<sub>6</sub>) δ (ppm) :** 4,09 (s, 5H, H6) ; 4,07 (t, 2H, H5) ; 4,02 (t, 2H, H4) ; 2,33 (q, 2H, H2) ; 1,15 (t, 3H, H1).



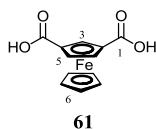
Sous atmosphère d'argon, une suspension de 33,36 g (0,43 mol) de chlorure d'acétyle et 56,77 g (0,43 mol) de AlCl<sub>3</sub> est ajoutée goutte à goutte, sous agitation, à une solution de 79,84 g (0,37 mol) de **58** dans 400 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 1 h puis versé sur de la glace. La phase aqueuse est extraite avec du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Les phases organiques réunies sont lavées avec une solution saturée de NaCl puis avec de l'eau désionisée et séchées sur MgSO<sub>4</sub>. Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par trois CC (éluant heptane/AcOEt 9/1) pour donner une huile orange **59** avec un rendement de 29% (27,21 g). Le produit est encore contaminé par l'isomère 1-acétyl-1'-éthylferrocène qui est éliminé lors de la purification de **60**.

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, acétone-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm) :** 4,70 (t, 1H, H8) ; 4,68 (dd, 1H, H4) ; 4,47 (t, 1H, H9) ; 4,16 (s, 5H, H10) ; 2,40 (q, 2H, H2) ; 2,32 (s, 3H, H7) ; 1,18 (t, 3H, H1).



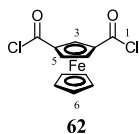
Sous atmosphère d'argon, 142,80 g (1,64 mol) de MnO<sub>2</sub> activé sont ajoutés par portions à une solution de 26,28 g (0,10 mol) de **59** dans 1 l de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. Le milieu réactionnel est agité à 55°C pendant six jours. Quatre ajouts successifs de 17,91 g (0,21 mol) de MnO<sub>2</sub> activé sont faits toutes les 24 h. Le mélange est filtré sur celite et abondamment lavé avec du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Le solvant est évaporé. Le résidu est purifié par deux CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10/1). Le produit **60** est obtenu sous forme d'un solide orange avec un rendement de 27% (7,21 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, acétone-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm) :** 5,37 (t, 1H, H4) ; 5,06 (d, 2H, H6) ; 4,30 (s, 5H, H7) ; 2,42 (s, 6H, H1).



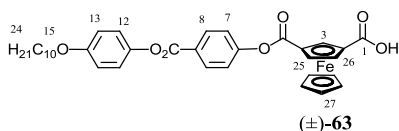
Sous agitation mécanique, à 0°C, 3,44 ml (0,067 mol) de Br<sub>2</sub> sont ajoutés à une solution de 9,68 g (0,24 mol) de NaOH dans 60 ml d'eau désionisée. Après 10 min, 40 ml de dioxane sont ajoutés et 3,00 g (0,01 mol) de **60** sont ajoutés par portions. Le milieu réactionnel est agité pendant 1 h à 0°C et 100 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sont ajoutés. La phase aqueuse est extraite avec du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis acidifiée avec une solution de HCl (5N). Le solide formé est récupéré par des extractions avec l'acétate d'éthyle. Les phases organiques rassemblées sont séchées sur MgSO<sub>4</sub> et évaporées à sec pour donner le solide orange **61** avec un rendement de 80% (2,41 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, Acétone-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm) :** 5,31 (t, 1H, H3) ; 4,98 (d, 2H, H5) ; 4,29 (s, 5H, H6).



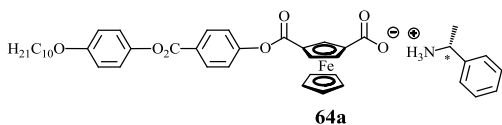
Sous atmosphère d'argon, 81,87 g (0,41 mol) de chlorure d'oxalyle et 5,18 ml (0,037 mol) de Et<sub>3</sub>N sont ajoutés à une solution de 5,09 g (0,019 mol) de **61** dans 200 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. Le milieu réactionnel est agité à reflux pendant 6 h. Le solvant est éliminé. Le résidu noir est extrait à chaud avec de la ligroïne. L'évaporation à sec de la solution donne le solide orange **62** avec un rendement de 99% (5,72 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, Acétone-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm) :** 5,64 (t, 1H, H3) ; 5,42 (d, 2H, H5) ; 4,62 (s, 5H, H6).

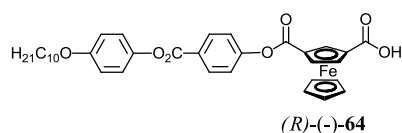


Sous atmosphère d'argon, une solution de 3,57 g (9,65 mmol) de **54** dans 250 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec est ajoutée goutte à goutte à une solution de 3,00 g (9,65 mmol) de **62** et 2,68 ml (19,29 mmol) de Et<sub>3</sub>N dans 100 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. Le milieu réactionnel est agité à reflux pendant 18 h. Le solvant est éliminé. Le résidu est purifié par deux CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 10/0,1 à 10/2). Le produit (±)-**63** est obtenu sous forme d'un solide orange avec un rendement de 23% (1,37 g).

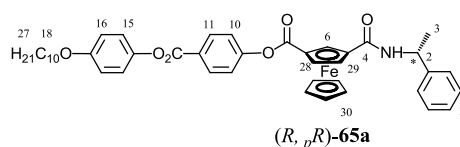
**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, Acétone-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm) :** 8,27 (d, 2H, H8) ; 7,51 (d, 2H, H7) 7,21 (d, 2H, H12) ; 7,01 (d, 2H, H13) ; 5,50 (t, 1H, H3) ; 5,19 et 5,12 (2dd, 2H, H25, 26) ; 4,44 (s, 5H, H27) ; 4,03 (t, 2H, H15) ; 1,79 (q, 2H, H16) ; 1,40-1,29 (m, 12H, H17-23) ; 0,88 (t, 3H, H24).



A une solution de 0,6 g (0,96 mmol) de (±)-**63** dans 60 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, est ajoutée une solution de 0,06 g (0,48 mmol) de (*R*)-(+)-( $\alpha$ )-PEA dans 6 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. Le mélange est laissé à température ambiante pendant 18 h. Le précipité est filtré (0,13 g, 0,19 mmol) et recristallisé une première fois dans 50 ml d'un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/acétone (1:1) puis une seconde fois dans 10 ml d'un mélange identique pour donner le sel **64a** avec un rendement de 18% (0,12 g).

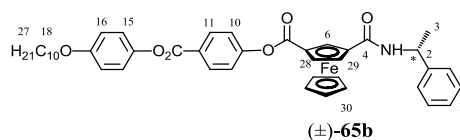


Une fine suspension de 0,12 g (0,17 mmol) de **64a** dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> p.a. est lavée avec 50 ml d'une solution de HCl (0,5N). La phase aqueuse est lavée avec du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Les phases organiques réunies sont lavées avec de l'eau désionisée, séchées sur MgSO<sub>4</sub> et évaporées à sec. Le résidu est recristallisé deux fois avec du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et de l'hexane (le sel est dissous dans un minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et un peu d'hexane est ajouté) pour donner l'acide enrichi *(R)*-(-)-**64** (ee ≥ 98%) avec un rendement de 59% (65 mg).



Sous atmosphère d'argon, 24 mg (0,19 mmol) de chlorure d'oxalyle et 2 mg (0,02 mmol) de Et<sub>3</sub>N sont ajoutés à une solution de 6 mg (0,01 mmol) de *(R)*-(-)-**64** dans 10 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous agitation pendant 3 h. Le solvant est éliminé. Le résidu noir est extrait à chaud avec de la ligroïne. L'évaporation à sec du solvant conduit au chlorure d'acide. Ce dernier est placé sous atmosphère d'argon dans 10 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, puis 2 mg (0,02 mmol) de *(R)*-(+)-( $\alpha$ )-PEA sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité à reflux pendant 3 h. Le solvant est éliminé. Le résidu est purifié par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 10/0,4) pour donner le solide *(R, pR)*-**65a**.

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, Acétone-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm) :** 8,26 (d, 2H, H11) ; 7,74 (d, 1H, -NH-) ; 7,52 (d, 2H, H10) ; 7,49-7,23 (m, 5H, H1) ; 7,21 (d, 2H, H15) ; 7,01 (d, 2H, H16) ; 5,70 (t, 1H, H6) ; 5,27 (quint, 1H, H2) ; 5,18 (dd, 1H, H28) ; 5,08 (dd, 1H, H29) ; 4,27 (s, 5H, H30) ; 4,02 (t, 2H, H18) ; 1,83-1,76 (m, 2H, H19) ; 1,55 (d, 3H, H3) ; 1,51-1,46 (m, 2H, H20) ; 1,40-1,29 (m, 12H, H21-26) ; 0,88 (t, 3H, H27).

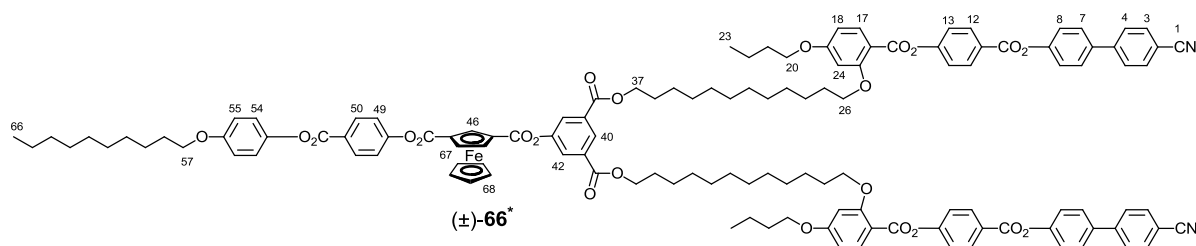


Sous atmosphère d'argon, 61 mg (0,19 mmol) de chlorure d'oxalyle et 4,9 mg (0,02 mmol) de Et<sub>3</sub>N sont ajoutés à une solution de 15 mg (0,01 mmol) de  $(\pm)$ -**63** dans 10 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous agitation pendant 3 h. Le solvant est éliminé. Le résidu noir est extrait à chaud avec de la ligroïne. L'évaporation à sec du solvant conduit au chlorure d'acide. Ce dernier est placé sous atmosphère d'argon dans 10 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec et 8,7 mg (0,02 mmol) de *(R)*-(+)-( $\alpha$ )-PEA sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité à reflux pendant 3 h. Le solvant est éliminé. Le résidu est purifié par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 10/0,4) pour donner le solide  $(\pm)$ -**65b**.

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, Acétone-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm) :** 8,26 (d, 4H, H11)<sup>b</sup> ; 7,75 (l, 1H, NH)<sup>a</sup> ; 7,72 (l, 1H, NH)<sup>a</sup> ; 7,54-7,24 (m, 14H, H1, 10)<sup>b</sup> ; 7,21 (d, 4H, H15)<sup>b</sup> ; 7,01 (d, 4H, H16)<sup>b</sup> ; 5,70 (t, 1H, H6)<sup>a</sup> ; 5,63 (t, 1H, H6)<sup>a</sup> ; 5,29 (quint. 2H, H2)<sup>b</sup> ; 5,24 (dd, 1H, H28)<sup>a</sup> ; 5,18 (dd, 1H, H28)<sup>a</sup> ; 5,09 (dd, 2H, H29)<sup>b</sup> ; 4,33 (s, 5H, H30)<sup>a</sup> ; 4,28 (s, 5H, H30)<sup>a</sup> ; 4,03 (t, 4H, H18)<sup>b</sup> ; 1,79 (quint, 4H, H19)<sup>b</sup> ; 1,57 (d, 3H, H3)<sup>a</sup> ; 1,55 (d, 3H, H3)<sup>a</sup> ; 1,52-1,46 (m, 4H, H20)<sup>b</sup> ; 1,40-1,29 (m, 24H, H21-26)<sup>b</sup> ; 0,88 (t, 6H, H27)<sup>b</sup>.

a) Signaux dédoublés.

b) Signaux non-dédoublés, valeur des intégrales correspondant au nombre total de protons des deux diastéréoisomères.



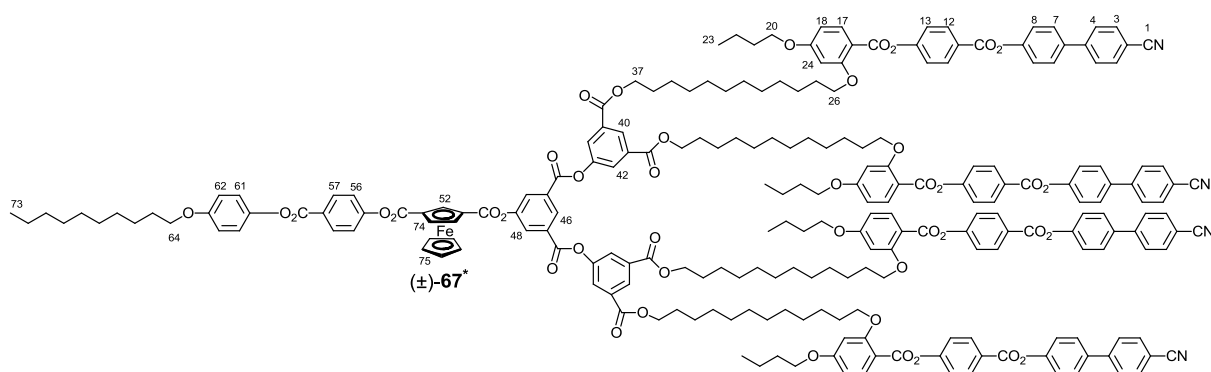
A un mélange de 40,9 mg (0,065 mmol) de (±)-**63** et 100 mg (0,065 mmol) de **12** dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec, sont ajoutés 67,3 mg (0,327 mmol) de DCC, 19,2 mg (0,065 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-ppy. Le mélange réactionnel est agité pendant une nuit à température ambiante. Le solvant est évaporé. Le mélange brut est purifié par trois CC (éluant CC n°1 : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 10/0,04 à 10/0,2 ; éluant CC n°2 et n°3 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 10/0,2). Le produit (±)-**66** est obtenu sous forme d'un solide orange avec un rendement de 40% (55,6 mg).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,58 (t, 1H, H40) ; 8,29-8,25 (m, 6H, H12, H50) ; 8,04 (d, 2H, H17) ; 8,02 (d, 2H, H42) ; 7,73 et 7,71 (2d, 8H, H3, 4) ; 7,64 (d, 4H, H7) ; 7,38-7,33 (m, 10H, H8, 13, 49) ; 7,12 (d, 2H, H54) ; 6,94 (d, 2H, H55) ; 6,54 (dd, 2H, H18) ; 6,51 (d, 2H, H24) ; 5,78 (t, 1H, H46) ; 5,28-5,25 (m, 2H, H67) ; 4,47 (s, 5H, H68) ; 4,34 (t, 4H, H37) ; 4,043 et 4,038 (2t, 8H, H20, 26) ; 3,96 (t, 2H, H57) ; 1,88-1,73 (m, 14H, H21, 27, 36, 58) ; 1,57-1,25 (m, 50H, chaînes aliphatiques) ; 1,00 (t, 6H, H23) ; 0,89 (t, 3H, H66).

**RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 164,99 ; 164,85 ; 164,48 ; 163,35 ; 161,92 ; 155,83 ; 151,44 ; 144,82 ; 136,95 ; 134,62 ; 132,69 ; 132,54 ; 131,90 ; 131,81 ; 128,44 ; 127,74 ; 126,95 ; 126,28 ; 122,50 ; 122,35 ; 121,75 ; 118,89 ; 115,18 ; 111,09 ; 110,53 ; 105,45 ; 100,20 ; 74,06 ; 73,51 ; 73,22 ; 72,00 ; 68,97 ; 68,50 ; 68,11 ; 65,89 ; 31,93 ; 31,18 ; 29,61 ; 29,59 ; 29,56 ; 29,43 ; 29,36 ; 29,31 ; 29,16 ; 28,69 ; 26,08 ; 26,02 ; 26,00 ; 22,71 ; 19,23 ; 14,15 ; 13,86.

**Anal. calc. pour C<sub>129</sub>H<sub>136</sub>N<sub>2</sub>O<sub>23</sub>Fe (2138,34 g/mol) :** [C] 72,46% ; [H] 6,41% ; [N] 1,31% ; [O] 17,21% ; [Fe] 2,61% ; trouvé : [C] 72,17% ; [H] 6,32% ; [N] 1,36%.

**MS (MALDI-TOF, DCTB+NaTFA) :** 2160,885 [M+Na]<sup>+</sup>.



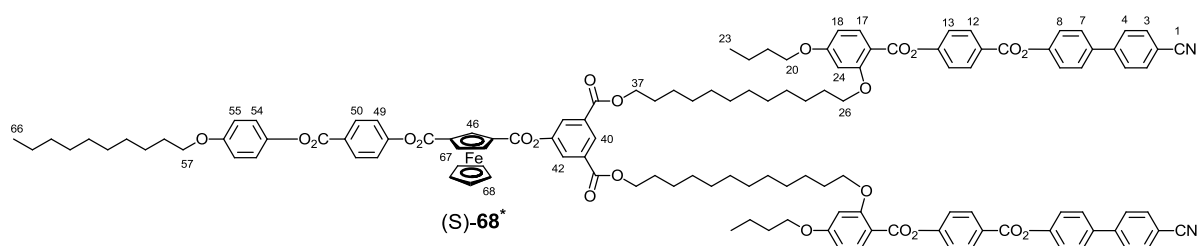
A un mélange de 20 mg (0,031 mmol) de (±)-**63** et 100 mg (0,031 mmol) de **56** dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec refroidi à 0°C, sont ajoutés 32 mg (0,156 mmol) de DCC, 9,2 mg (0,031 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-ppy. Le mélange réactionnel est agité pendant une nuit à température ambiante. Le solvant est évaporé. Le mélange brut est purifié par trois CC (éluant CC n°1 : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 10/0,04 à 10/0,2 ; éluant CC n°2 et n°3 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 10/0,2). Le produit (±)-**67** est obtenu sous forme d'un solide orange avec un rendement de 44% (52 mg).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,93 (t, 1H, H46) ; 8,60 (t, 2H, H40) ; 8,31 (d, 2H, H48) ; 8,28-8,24 (m, 10H, H12, 57) ; 8,09 (d, 4H, H42) ; 8,03 (d, 4H, H17) ; 7,72 et 7,67 (2d, 16H, H3, 4) ; 7,63 (d, 8H, H7) ; 7,37-7,31 (m, 20H, H8, 13, 56) ; 7,12 (d, 2H, H61) ; 6,93 (d, 2H, H62) ; 6,54 (dd, 4H, H18) ; 6,51 (d, 4H, H24) ; 5,80 (t, 1H, H52) ; 5,30-5,28 (m, 2H, H74) ; 4,49 (s, 5H, H75) ; 4,32 (t, 8H, H37) ; 4,034 et 4,029 (2t, 16H, H20, 26) ; 3,96 (t, 2H, H64) ; 1,87-1,74 (m, 26H, H21, 27, 36, 65) ; 1,54-1,24 (m, 86H, chaînes aliphatiques) ; 0,99 (t, 12H, H23) ; 0,89 (t, 3H, H73).

**RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 164,84 ; 164,46 ; 163,33 ; 161,91 ; 155,82 ; 151,43 ; 144,79 ; 136,93 ; 134,60 ; 132,68 ; 131,90 ; 131,80 ; 128,42 ; 127,72 ; 127,00 ; 126,27 ; 122,49 ; 122,34 ; 121,74 ; 118,88 ; 115,18 ; 111,08 ; 110,54 ; 105,46 ; 100,20 ; 72,07, 68,96, 68,10 ; 65,94 ; 31,93 ; 31,17 ; 29,61 ; 29,59 ; 29,57 ; 29,55 ; 29,43 ; 29,36 ; 29,30 ; 29,15 ; 28,67 ; 26,07 ; 26,01 ; 25,95 ; 22,71 ; 19,22 ; 14,14 ; 13,85.

**Anal. calc. pour C<sub>231</sub>H<sub>238</sub>N<sub>4</sub>O<sub>43</sub> (3814,27 g/mol):** [C] 72,74% ; [H] 6,29% ; [N] 1,47% ; [O] 18,04% ; [Fe] 1,46% ; trouvé : [C] 72,71% ; [H] 6,39% ; [N] 1,35%.

**MS (MALDI-TOF, DCTB+NaTFA) :** 3836,611 [M+Na]<sup>+</sup>.

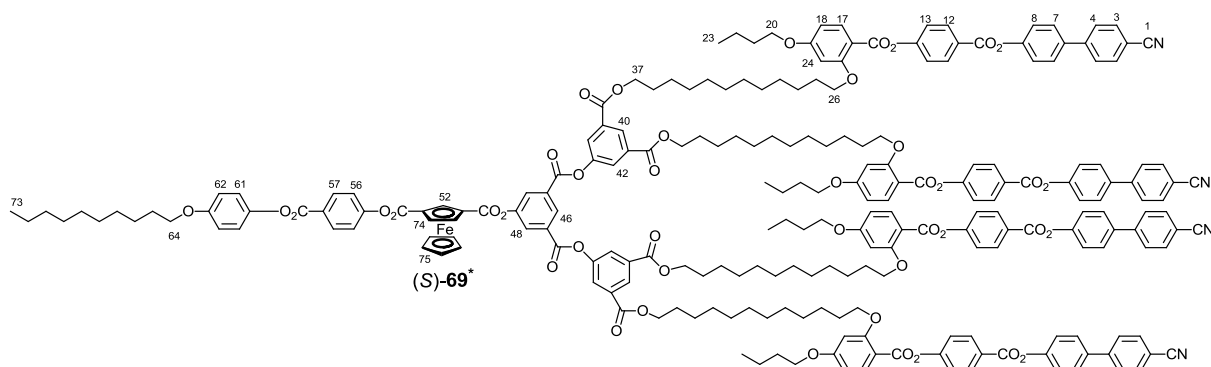


A un mélange de 40,9 mg (0,065 mmol) de (*R*)-(-)-**64** et 100 mg (0,065 mmol) de **12** dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec refroidi à 0°C, sont ajoutés 67,3 mg (0,327 mmol) de DCC, 19,2 mg (0,065 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-ppy. Le mélange réactionnel est agité pendant une nuit à température ambiante. Le solvant est évaporé. Le mélange brut est purifié par trois CC (éluant CC n°1 : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 10/0,04 à 10/0,2 ; éluant CC n°2 et n°3 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 10/0,2). Le produit (*S*)-**68** est obtenu sous forme d'un solide orange avec un rendement de 38% (52,8 mg).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,58 (t, 1H, H40) ; 8,29-8,25 (m, 6H, H12, H50) ; 8,04 (d, 2H, H17) ; 8,02 (d, 2H, H42) ; 7,73 et 7,71 (2d, 8H, H3, 4) ; 7,64 (d, 4H, H7) ; 7,38-7,33 (m, 10H, H8, 13, 49) ; 7,12 (d, 2H, H54) ; 6,94 (d, 2H, H55) ; 6,54 (dd, 2H, H18) ; 6,51 (d, 2H, H24) ; 5,78 (t, 1H, H46) ; 5,28-5,25 (m, 2H, H67) ; 4,47 (s, 5H, H68) ; 4,34 (t, 4H, H37) ; 4,043 et 4,038 (2t, 8H, H20, 26) ; 3,96 (t, 2H, H57) ; 1,88-1,73 (m, 14H, H21, 27, 36, 58) ; 1,57-1,25 (m, 50H, chaînes aliphatiques) ; 1,00 (t, 6H, H23) ; 0,89 (t, 3H, H66).

**Anal. calc. pour C<sub>129</sub>H<sub>136</sub>N<sub>2</sub>O<sub>23</sub>Fe (2138,34 g/mol) :** [C] 72,46% ; [H] 6,41% ; [N] 1,31% ; [O] 17,21% ; [Fe] 2,61% ; trouvé : [C] 72,24% ; [H] 6,40% ; [N] 1,37%.

**MS (MALDI-TOF, DCTB+NaTFA) :** 2160,898 [M+Na]<sup>+</sup>.



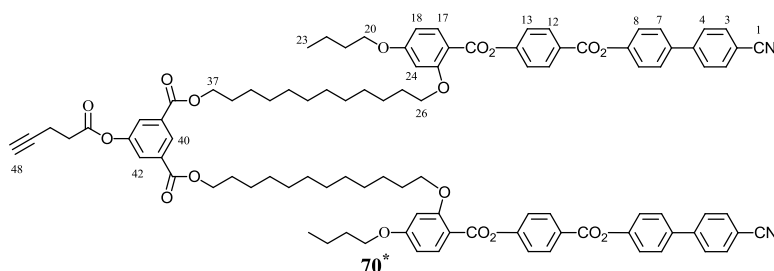
A un mélange de 20 mg (0,031 mmol) de (*R*)-(-)-**64** et 100 mg (0,031 mmol) de **56** dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec refroidi à 0°C, sont ajoutés 32 mg (0,156 mmol) de DCC, 9,2 mg (0,031 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-ppy. Le mélange réactionnel est agité pendant une nuit à température ambiante. Le solvant est évaporé. Le mélange brut est purifié par trois CC (éluant CC n°1 : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 10/0,04 à 10/0,2 ; éluant CC n°2 et n°3 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O

10/0,2). Le produit (*S*)-**69** est obtenu sous forme d'un solide orange avec un rendement de 40% (47,8 mg).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,93 (t, 1H, H46) ; 8,60 (t, 2H, H40) ; 8,31 (d, 2H, H48) ; 8,28-8,24 (m, 10H, H12, 57) ; 8,09 (d, 4H, H42) ; 8,03 (d, 4H, H17) ; 7,72 et 7,67 (2d, 16H, H3, 4) ; 7,63 (d, 8H, H7) ; 7,37-7,31 (m, 20H, H8, 13, 56) ; 7,12 (d, 2H, H61) ; 6,93 (d, 2H, H62) ; 6,54 (dd, 4H, H18) ; 6,51 (d, 4H, H24) ; 5,80 (t, 1H, H52) ; 5,30-5,28 (m, 2H, H74) ; 4,49 (s, 5H, H75) ; 4,32 (t, 8H, H37) ; 4,034 et 4,029 (2t, 16H, H20, 26) ; 3,96 (t, 2H, H64) ; 1,87-1,74 (m, 26H, H21, 27, 36, 65) ; 1,54-1,24 (m, 86H, chaînes aliphatiques) ; 0,99 (t, 12H, H23) ; 0,89 (t, 3H, H73).

**Anal. calc. pour C<sub>231</sub>H<sub>238</sub>N<sub>4</sub>O<sub>43</sub> (3814,27 g/mol) :** [C] 72,74% ; [H] 6,29% ; [N] 1,47% ; [O] 18,04% ; [Fe] 1,46% ; trouvé : [C] 72,60% ; [H] 6,31% ; [N] 1,53%.

**MS (MALDI-TOF, DCTB+NaTFA) :** 3836,661 [M+Na]<sup>+</sup>.



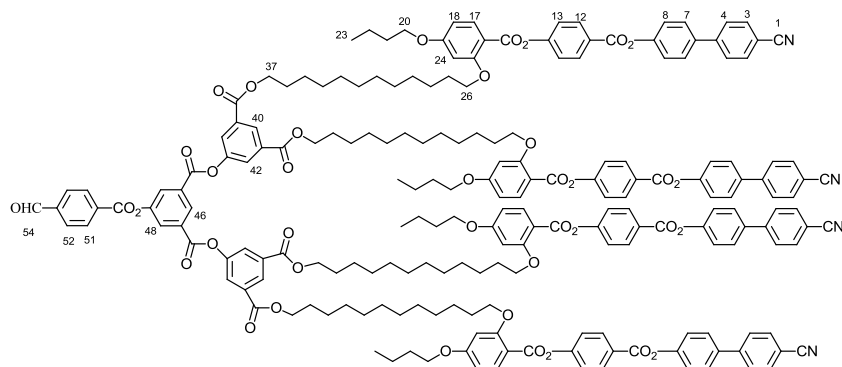
A un mélange de 0,60 g (0,39 mmol) de **12** et 38 mg (0,39 mmol) d'acide 4-pentynoïque dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec refroidi à 0°C avec un bain de glace, sont ajoutés 0,12 g (0,59 mmol) de DCC, 0,12 g (0,39 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-ppy. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 h. Le solvant est évaporé. Le mélange brut est purifié par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 10/0,04 à 10/0,2). Le produit **70** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 80% (0,51 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 8,53 (t, 1H, H40) ; 8,27 (d, 4H, H12) ; 8,04 (d, 2H, H17) ; 7,93 (d, 2H, H42) et 7,73 et 7,68 (2d, 8H, H3, 4) ; 7,65 (d, 4H, H7) ; 7,37 (d, 4H, H13) ; 7,34 (d, 4H, H8) ; 6,55 (dd, 2H, H18) ; 6,52 (d, 2H, H24) ; 4,31 (t, 4H, H37) ; 4,04 (td, 8H, H20, 26) ; 2,84 (t, 2H, H45) ; 2,63 (td, 2H, H46) ; 2,05 (t, 1H, H48) ; 1,88-1,71 (m, 12H, H21, 27, 36) ; 1,50-1,25 (m, 36H, chaînes aliphatiques) ; 1,00 (t, 6H, H23).

**RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 170,04 ; 165,04 ; 164,94 ; 164,56 ; 163,45 ; 162,01 ; 155,93 ; 151,53 ; 150,61 ; 144,90 ; 137,03 ; 134,71 ; 132,78 ; 132,51 ; 131,90 ; 128,57 ; 128,52 ; 128,20 ; 127,83 ; 127,06 ; 126,37 ; 122,60 ; 122,45 ; 122,44 ; 118,98 ; 111,17 ; 110,64 ; 105,56 ; 100,29 ; 81,89 ; 69,80 ; 69,06 ; 68,20 ; 65,92 ; 33,49 ; 31,28 ; 29,70 ; 29,68 ; 29,66 ; 29,64 ; 29,46 ; 29,39 ; 29,25 ; 28,76 ; 26,11 ; 26,06 ; 19,32 ; 14,52 ; 13,95.

**Anal. calc. pour C<sub>99</sub>H<sub>104</sub>N<sub>2</sub>O<sub>18</sub> (1609,89 g/mol) :** [C] 73,86% ; [H] 6,51% ; [N] 1,74% ;  
trouvé : [C] 73,65% ; [H] 6,47% ; [N] 1,80%.

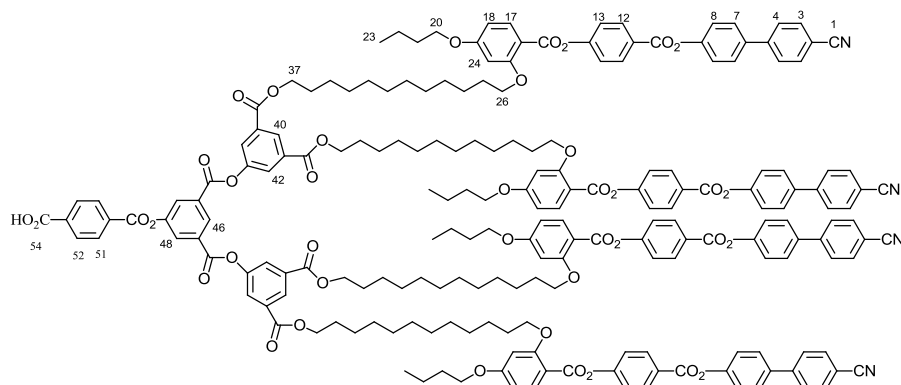
**MS (ESI(+)) :** 1632,6 [M+Na]<sup>+</sup>.



71

A un mélange de 0,30 g (0,093 mmol) de **56** et 18 mg (0,12 mmol) de 4-carboxybenzaldéhyde dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec refroidi à 0°C avec un bain de glace, sont ajoutés 38 mg (0,18 mmol) de DCC et 27 mg (0,093 mmol) de DPTS. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant une nuit. Le solvant est évaporé. Le mélange brut est purifié par CC (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 10/0,3). Le produit **71** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 80% (0,31 g).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :** 10,14 (s, 1H, H<sub>54</sub>) ; 8,94 (t, 1H, H<sub>46</sub>) ; 8,59 (t, 2H, H<sub>40</sub>) ; 8,39 et 8,37 (2d, 4H, H<sub>51</sub>, 52) ; 8,26 (d, 8H, H<sub>12</sub>) ; 8,08 (d, 4H, H<sub>17</sub>) ; 8,04 (dd, 6H, H<sub>42</sub>, 48) ; 7,72 et 7,68 (2d, 16H, H<sub>3</sub>, 4) ; 7,63 (d, 8H, H<sub>7</sub>) ; 7,37-7,31 (m, 16H, H<sub>8</sub>, 13) ; 6,53 (dd, 4H, H<sub>18</sub>) ; 6,50 (d, 4H, H<sub>24</sub>) ; 4,32 (t, 8H, H<sub>37</sub>) ; 4,03 (t, 16H, H<sub>20</sub>, 26) ; 1,85-1,75 (m, 24H, H<sub>21</sub>, 27, 36) ; 1,58-1,24 (m, 72H, chaînes aliphatiques) ; 0,99 (t, 12H, H<sub>23</sub>).



72

A une solution de 0,20 g (0,06 mmol) de **71** dans un mélange de 18 ml de THF/H<sub>2</sub>O (5:1), sont ajoutés 11 mg (0,12 mmol) de NaClO<sub>2</sub> et 12 mg (0,012 mmol) de H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>H. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 20 min. Le THF est évaporé, 100 ml

d'eau désionisée sont ajoutés et le mélange est extrait au  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur  $\text{MgSO}_4$  et évaporées à sec à pression réduite. Le résidu est dissous dans un minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puis précipité dans du MeOH pour donner le produit **72** sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 80%.

**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :** 8,93 (t, 1H, H46) ; 8,60 (t, 2H, H40) ; 8,37 et 8,31 (2d, 4H, H51, 52) ; 8,26 (d, 8H, H12) ; 8,22 (d, 2H, H48) ; 8,09 (t, d, 4H, H17) 8,04 (d, 4H, H42) ; 7,72 et 7,67 (2d, 16H, H3, 4) ; 7,63 (d, 8H, H7) ; 7,36 et 7,33 (2d, 16H, H8, 13) ; 6,53 (dd, 4H, H18) ; 6,50 (d, 4H, H24) ; 4,32 (t, 8H, H37) ; 4,03 (t, 16H, H20, 26) ; 1,83-1,74 (m, 24H, H21, 27, 36) ; 1,54-1,24 (m, 72H, chaînes aliphatiques) ; 0,99 (t, 12H, H23).



## **9 Bibliographie**



- (1) F. Reinitzer *Monatsh.chem* **1888**, 9, 421.
- (2) O. Z. Lehmann *Krist.* **1890**, 18, 464.
- (3) G. Friedel, *Ann. Phys.* **1922**, 18, 273.
- (4) IUPAC *Pure Appl. Chem.* **2002**, 74, 493.
- (5) D. Demus, J. W. Gooby, G. W. Gray, H. W. Spiess and V. Vill in *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- (6) J. A. Castellano in *Liquid Gold: The Story Of Liquid Crystal Displays and the Creation of an Industry*, World Scientific Publishing Co. Re. Ltd., **2005**.
- (7) G. H. Buntz *Patent: Twisted Nematic Liquid Crystal Displays (TN-LCDs, an invention from Basel with global effects)*, **2005**.
- (8) G.H. Heilmeyer, L. A. Zanoni, and L. A. Barton *Appl. Phys. Lett.* **1968**, 13, 46.
- (9) D. Pauluth, K. Tarumi *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1219.
- (10) In *Quarterly Global TV Shipment and Forecast Report*, DisplaySearch.com, [En ligne], , <http://www.displaysearch.com/>.
- (11) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley *Nature* **1985**, 318, 162.
- (12) H. W. Kroto *Nature* **1987**, 329, 529.
- (13) A. Hirsch *Fullerenes: Chemistry and reactions*, Wiley-VCH, **2005**.
- (14) R. C. Haddon *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1797.
- (15) S. Liu, Y. J. Lu, M. M. Kapper, J. A. Ibers *Science* **1991**, 254, 408.
- (16) A. Hirsch in *Fullerenes and related structures*, Springer, **1998**.
- (17) A. Hirsch, Z. Chen, H. Jiao *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3915.
- (18) R. C. Haddon, L. E. Brus, K. Raghavachari *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 125, 459.
- (19) G. Brusatin, R. Signorini *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1964.
- (20) D. M. Guldi, N. Martin in *Fullerenes: from synthesis to optoelectronic properties*, Kluwer Academic, **2002**.
- (21) P. J. Fagan, P. J. Krusic, D. H. Evans, S. A. Lerke, E. Johnston *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9697.
- (22) X. Camps, A. Hirsch *J. Am. Chem. Soc, Perkin Transactions 1*, **1997**, 1595.
- (23) H. Nagashima, H. Terasaki, E. Kimura, K. Nakajima, K. Itoh *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 1246.
- (24) K. Komatsu, Y. Murata, N. Takimoto, S. Mori, N. Sugita, T. S. M. Wan *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6101.
- (25) A. Hirsch in *The chemistry of the fullerene*, Wiley-CH, **1994**.
- (26) C. Bingel *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1957.
- (27) A. Puplovskis, J. Kacens, O. Neilands *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 285.
- (28) Z. Xiaojun, R. Alex, S. F. Christopher *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11024.
- (29) C. K. F. Shen, C. Kuo-Ming, L. Tsang-Yu, L. Tsung-I, H. Guor-Rong, L. Tien-Yau *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 5383.
- (30) A. R. Tuktarov, A. R. Akhmetov, D. Sh. Sabirov, L. M. Khalilov, A. G. Ibragimov, U. M. Dzhemilev *Russ. Chem. Bull., International Edition*, **2009**, 58, 1724.
- (31) M. Prato, T. Suzuki, H. Foroudian, Q. Li, K. Khemani, F. Wudl, J. Leonetti, R. D. Little, T. White *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1594.
- (32) M. Prato, Q. C. Li, F. Wudl, V. Lucchini *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1148.

- (33) M. Prato, V. Lucchini, M. Maggini, E. Stimpfl, G. Scorrano, M. Eiermann, T. Suzuki, F. Wudl *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8479.
- (34) G. Schick, A. Hirsch *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4283.
- (35) J. F. Nierengarten, J. F. Eckert, Y. Rio, M. del Pilar Carreon, J.-L. Gallani and D. Guillon *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9743.
- (36) F. Cardullo, F. Diederich, L. Echegoyen, T. Habicher, N. Jayaraman, R. M. Leblanc, F. J. Stoddart, S. Wang *Langmuir* **1998**, *14*, 1955.
- (37) T. Ooya, K. M. Huh, M. Saitoh, E. Tamiya, K. Park *Sci. Technol. Adv. Mat.* **2005**, *6*, 452.
- (38) R. B. Kolhatkar, K. M. Kitchens, P. W. Swaan, H. Ghandehari *Bioconjugate Chem.* **2007**, *18*, 2054.
- (39) D. Scanu, N. P. Yevlampieva, R. Deschenaux *Macromolecules* **2007**, *40*, 1133.
- (40) S. Campidelli, J. Lenoble, J. Barbera', F. Paolucci, M. Marcaccio, D. Paolucci and R. Deschenaux *Macromolecules* **2005**, *38*, 7915.
- (41) B. Dardel, D. Guillon, B. Heinrich, R. Deschenaux *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2814.
- (42) V. Percec, M. Glodde, T. K. Bera, Y. Miura, I. Shiyonovskaya, K. D. Singer, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, I. Schnell, A. Rapp, H. W. Spiess, S. D. Hudson, H. Duan *Nature* **2002**, *417*, 384.
- (43) X. Zeng, G. Ungar, Y. Liu, V. Percec, A. E. Dulcey, J. K. Hobbs *Nature* **2004**, *428*, 157.
- (44) S. Campidelli, E. Vázquez, D. Milic, M. Prato, J. Barbera, M. DirkGuldi, M. Marcaccio, D. Paolucci, F. Paolucci, R. Deschenaux *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1266.
- (45) J. Lenoble, N. Maringa, S. Campidelli, B. Donnio, D. Guillon, R. Deschenaux *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1851.
- (46) S. Campidelli, E. Vázquez, D. Milic, J. Lenoble, C. Atienza Castellanos, G. Sarova, D. M. Guldi, R. Deschenaux, M. Prato *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7603.
- (47) O. Kasdorf, H. S. Kitzerow, J. Lenoble-Zwahlen, R. Deschenaux *Jpn. J. Appl. Phys.* **2010**, *49*.
- (48) K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Frechet, F. Wudl, G. Srdanov, S. Shi, C. Li, M. Kao *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9836.
- (49) Y. Takaguchi, M. Hosokawa, M. Mayahara, T. Tajima, T. Sasamori, N. Tokitoh *Sensors* **2010**, *10*, 613.
- (50) Y. Rio, G. Accorsi, H. Nierengarten, J. L. Rehspringer, B. Honerlage, G. Kopitkovas, A. Chugreev, A. V. Dorsselaer, N. Armaroli, J. F. Nierengarten *New. J. Chem* **2002**, *26*, 1146.
- (51) J. A. Camerano, M. a. C., U. Hahn, J. F. Nierengarten, E. Maisonhaute, C. Amatore *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1395.
- (52) T. Chuard, R. Deschenaux *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 736.
- (53) E. Allard, F. Oswald, B. Donnio, D. Guillon, J. L. Delgado, F. Langa and R. Deschenaux *Org. Lett.* **2005**, *7*, 383.
- (54) T. N. Y Hoang, D. Pocięcha, M. Salamonczyk, E. Goreckab, R. Deschenaux *Soft Matter* **2011**, *7*, 4948.
- (55) M. Nanjo, P. Cyr, K. Liu, E. H. Sargent, I. Manners *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 470.
- (56) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger *Science* **1995**, *270*

- (57) J. K. Mwaura, M. R. Pinto, D. Witker, N. Ananthakrishnan, K. S. Schanze, J. R. Reynolds *Langmuir* **2005**, *21*, 10119.
- (58) J. K. Bumjoon, M. Yoshikazu, M. Biwu, J. M. J. Fréchet *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2273.
- (59) D. A. Loy, R. A. Assink *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3977.
- (60) T. Cao, S. E. Webber *Macromolecules* **1995**, *28*, 3741.
- (61) A. Hirsch, I. Lamparth, T. Groesser, H. R. Karfunkel *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9385.
- (62) Y. Ederlé, C. Mathis *Macromolecules* **1997**, *30*, 2546.
- (63) S. Shi, K. C. Khemani, Q. Li, F. Wudl *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10656.
- (64) J. Kim, M. H. Yun, J. Lee, J. Y. Kim, F. Wudl, C. Yang *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3078.
- (65) Z. Y. Wang, L. Kuang, X. S. Meng, J. P. Gao *Macromolecules* **1998**, *31*, 5556.
- (66) H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.
- (67) Z. X. Wang, H. L. Quin *Chem. Commun.* **2003**, 2450.
- (68) H. Zhang, T. Piacham, M. Drew, M. Patek, K. Mosbach, L. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4178.
- (69) C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057.
- (70) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596.
- (71) D. T. S. Rijkers, G. W. V. Esse, R. Merckx, A. J. Brouwer, H. J. F. Jacobs, R. J. Pieters, R. M. J. Liskamp, *Chem. Commun.* **2005**, 4581.
- (72) B. T. Worrell, J. A. Malik, V. V. Fokin, *Science* **2013**, *340*, 457.
- (73) F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *127*, 210.
- (74) V. O. Rodionov, V. V. Fokin, M. G. Finn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2210.
- (75) V. O. Rodionov, S. I. Presolski, D. Díaz Díaz, V. V. Fokin, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12705.
- (76) G. C. Kuang, P. M. Guha, W. S. Brotherton, T. J. Simmons, L. A. Stanke, B. T. Nguyen, R. J. Clark, L. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13984.
- (77) V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. Van Maarseveen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 51.
- (78) W. G. Lewis, F. G. Magallon, V. V. Fokin, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9152.
- (79) E. M. John, D. M. Adam *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1249.
- (80) P. Wu, A. K. Feldman, A. K. Nugent, C. J. Hawker, A. Scheel, B. Voit, J. Pyun, J. M. M. Fréchet, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3928.
- (81) M. Meldal, C. W. Tornøe *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2952.
- (82) M. Malkoch, K. Schleicher, E. Drockenmüller, C. J. Hawker, T. P. Russell, P. Wu, V. V. Fokin, *Macromolecules* **2005**, *38*, 3663.
- (83) C. Ornelas, J. Broichhagen, M. Weck, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3923.
- (84) Y. Li, T. Michinobu *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 72.
- (85) C. Hua, C. M. Dong, Y. Wei, *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 1140.
- (86) P. L. Golas, N. V. Tsarevsky, B. S. Sumerlin, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6451.

- (87) S. Mischler, S. Guerra, R. Deschenaux, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2183.
- (88) J. Iehl, R. P. de Freitas, J. F. Nierengarten *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 4063.
- (89) J. Iehl, J. F. Nierengarten *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 7306.
- (90) L. Bu, X. Guo, B. Yu, Y. Qu, Z. Xie, D. Yan, Y. Geng, F. Wang *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 13242.
- (91) W. Tang, L. Ke, L. Tan, T. Lin, T. Kietzke, Z. K. Chen *Macromolecules* **2007**, 40, 6164.
- (92) S. Miyanishi, Y. Zhang, K. Tajima, K. Hashimoto *Chem. Commun.* **2010**, 46, 6723.
- (93) T. J. Kealy, P. L. Pauson *Nature* **1951**, 168, 1039.
- (94) B. Donnio, D. Guillon, R. Deschenaux in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Eds: M. Fujita, A. K. Powell, Elsevier, Oxford, **2003**, 7, 357.
- (95) M. D. Rausch, E. O. Fischer, H. Grubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 76.
- (96) A. Togni, T. Hayashi in *Ferrocenes*, VCH, Weinheim, 1995.
- (97) L. F. Battelle, R. Bau, G. W. Gokel, R. T. Oyakawa, I. K. Ugi *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 482.
- (98) L. X. Dai, T. Tu, S. L. You, W. P. Deng, X. L. Hou *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 659.
- (99) T. Chuard, S. J. Cowling, M. Fernandez-Ciurleo, I. Jauslin, J. W. Goodby, R. Deschenaux, *Chem. Commun.* **2000**, 2109.
- (100) S. Campidelli, E. Vazquez, D. Milic, M. Prato, J. Barbera, D. M. Guldi, M. Marcaccio, D. Paolucci, F. Paolucci, R. Deschenaux, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1266.
- (101) A. Togni, G. Rihs in *Organometallics* **1993**, 12, 3368.
- (102) C. O. Turrin, J. Chiffre, J. C. Daran, D. d. Montauzon, A. M. Caminade, E. Manoury, G. Balavoine, J. P. Majoral *Tetrahedron* **2001**, 57, 2521.
- (103) H. Plenio, J. Hermann, A. Sehring *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1820.
- (104) S. Campidelli, L. Pérez, J. Rodríguez-López, J. Barberá, F. Langa, R. Deschenaux *Tetrahedron* **2006**, 62, 2115.
- (105) R. Deschenaux, E. Serrano, A. M. Levelut *Chem. Commun.* **1997**, 1577.
- (106) R. Deschenaux, F. Monnet, E. Serrano, F. Turpin, A. M. Levelut *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 2072.
- (107) R. Deschenaux, F. Turpin, D. Guillon *Macromolecules* **1997**, 30, 3759.
- (108) R. Deschenaux, I. Jauslin, U. Scholten, F. Turpin, D. Guillon, B. Heinrich *Macromolecules* **1998**, 31, 5647.
- (109) B. Dardel, R. Deschenaux, M. Even, E. Serrano, Elisabeth *Macromolecules* **1999**, 32, 5193.
- (110) R. Deschenaux, M. Schweissguth, M. T. Vilches, A. M. Levelut, D. Hautot, G. J. Long, D. Luneau *Organometallics* **1999**, 18, 5553.
- (111) R. Deschenaux, E. Serrano, A. M. Levelut *Chem. Commun.* **1997**, 1577.
- (112) R. Deschenaux, M. Even, D. Guillon *Chem. Commun.* **1998**, 0, 537.
- (113) R. Deschenaux, J. W. Goodby in *Ferrocenes*, Eds: A. Togni, T. Hayashi, VCH, Weinheim, **1995**, 471.
- (114) J. Brettar, T. Bürgi, B. Donnio, D. Guillon, R. Klappert, T. Scharf, R. Deschenaux *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 260.
- (115) M. Mathews, N. Tamaoki *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11409.

- (116) F. Oswald, Thèse de doctorat : *Polymère et dendrimères mésomorphes du fullerène : synthèse et propriétés*, Neuchâtel, 2002.
- (117) B. Dardel, D. Guillon, B. Henrich, R. Deschenaux, *J. Mat. Chem.* **2001**, *11*, 2814.
- (118) E. Allard, F. Oswald, B. Donnio, D. Guillon, J.L. Delgado, F. Langa, R. Deschenaux, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 383.
- (119) S. Sukhendu, H. Pal, A. V. Sapre, J. P. Mittal *J.Photo.Sci* **2003**, *10* 105.
- (120) S. Gottis, Thèse de doctorat : *Synthèse, caractérisation et étude de composés liquides-cristallins du fullerène : poly-adduits et bis-méthanofullerènes chiraux*, Université de Neuchâtel, **2008**.
- (121) D. Scanu, Thèse de doctorat : *Conception des dyades liquides-cristallines ferrocène-fullerène*, Université de Neuchâtel, **2006**.
- (122) T. N. Y. Hoang, Thèse de doctorat : *Synthèse et caractérisation de fullérodendrimères liquides-cristallins: influence de la chiralité et application dans le photovoltaïque*, Université de Neuchâtel, **2010**.
- (123) J. Brettar, Thèse de doctorat : *La chiralité planaire du ferrocène : un nouveau concept pour l'élaboration de matériaux mésomorphes optiquement actifs*, Université de Neuchâtel, 2004.
- (124) M. F. Ciurlo, Thèse de doctorat : *Architectures mesomorphes du ferrocène: récepteurs multinucléaires et chiralité planaire*, Neuchâtel, 1998.
- (125) S. Singh, G. Das, O. V. Singh, H. Han *Org. Lett.* **2007**, *9*, 401.
- (126) S. Mischler, Thèse de doctorat : *La chimie click pour la conception de nanoparticules d'or liquides-cristallines*, Université de Neuchâtel, 2012.

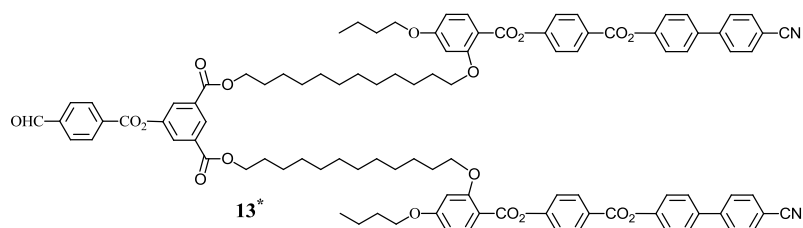
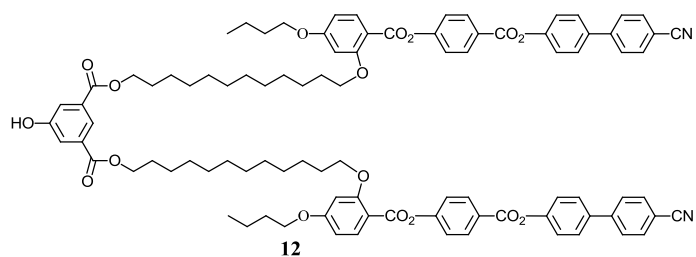
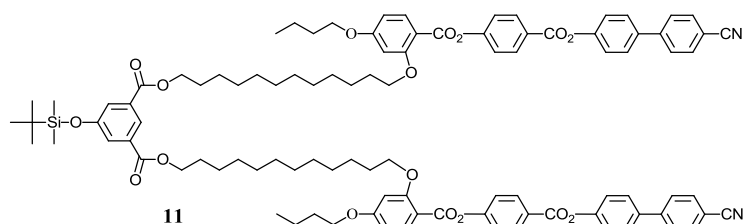
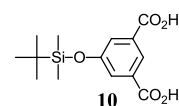
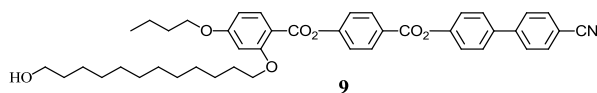
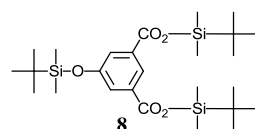
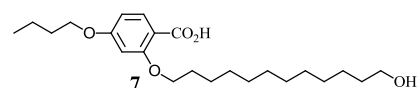
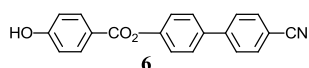
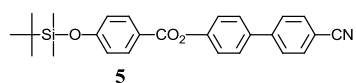
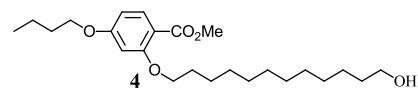
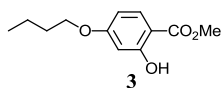
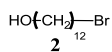
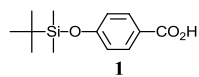


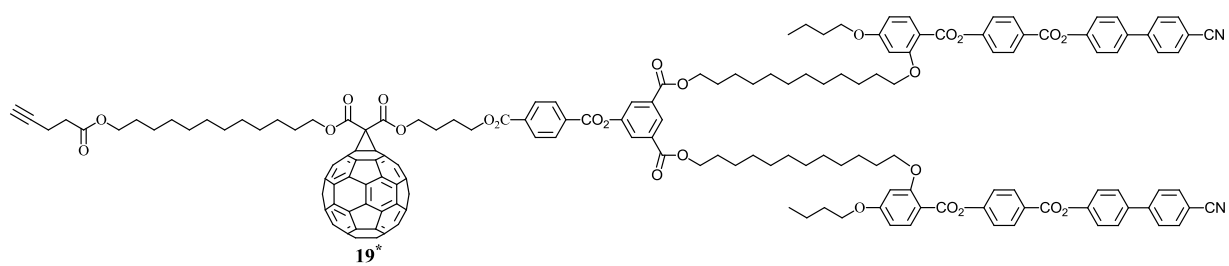
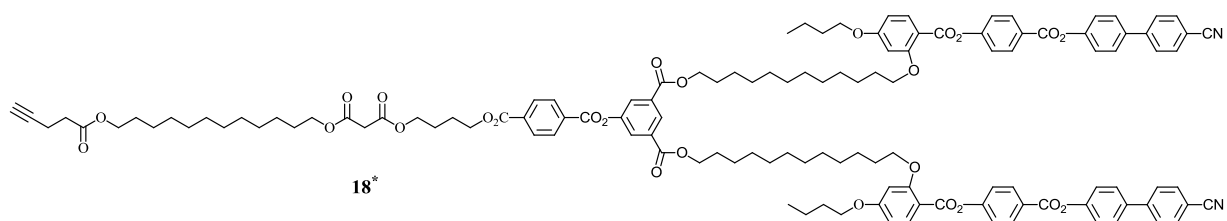
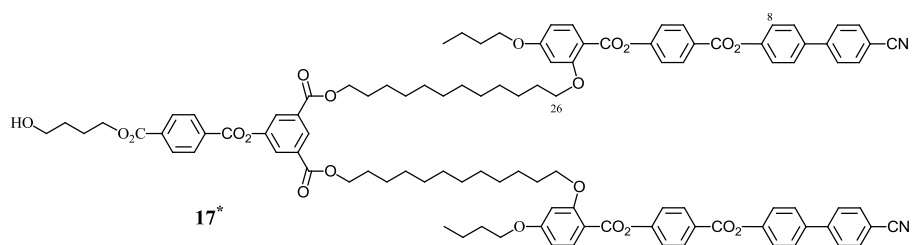
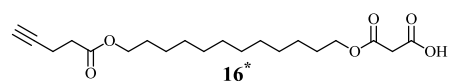
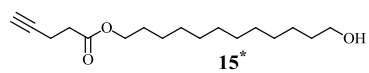
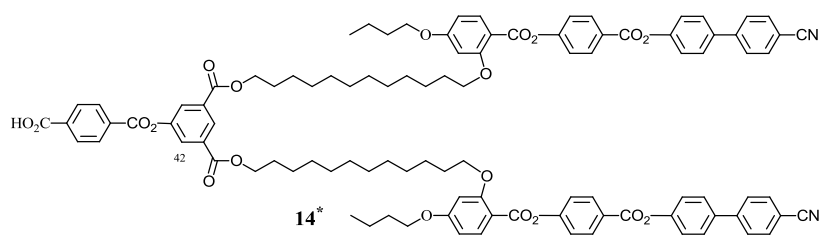
## **10 Annexes**

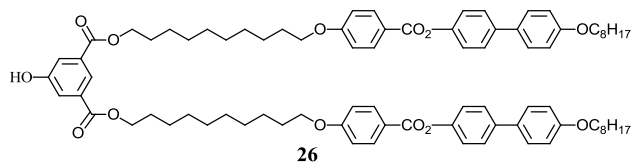
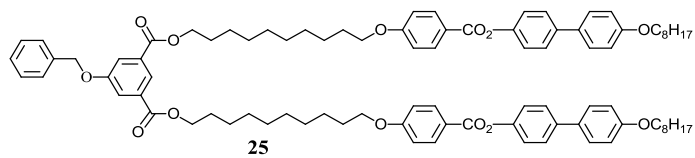
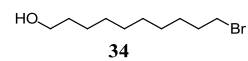
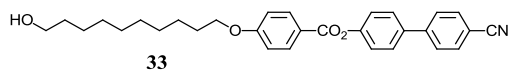
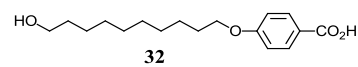
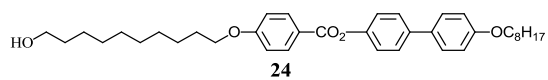
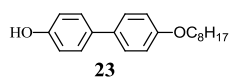
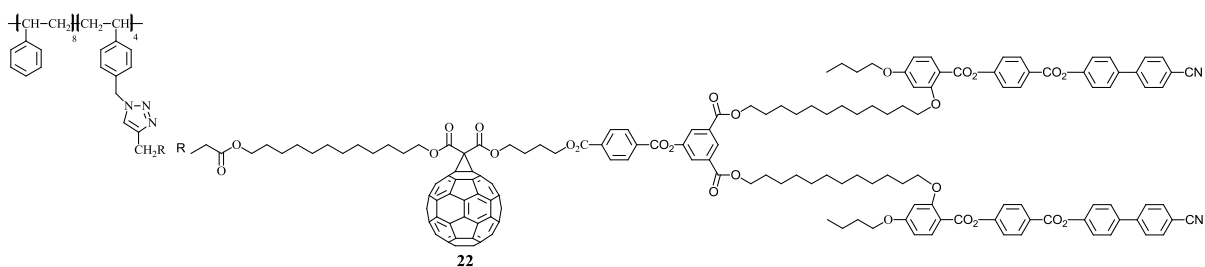
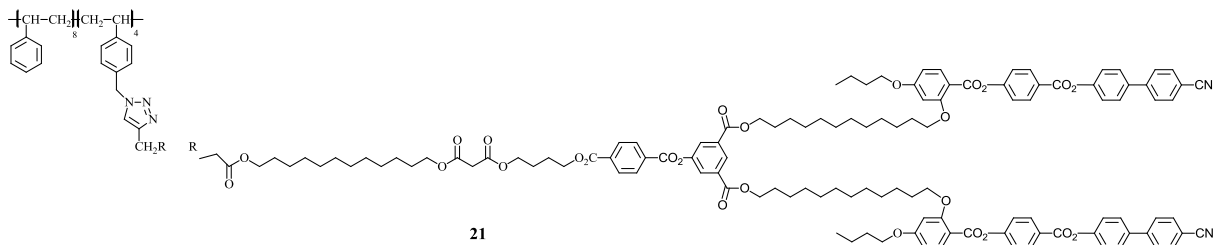
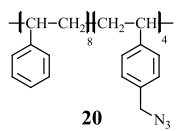


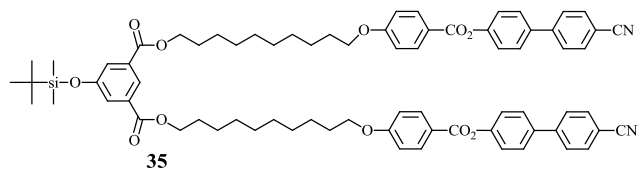
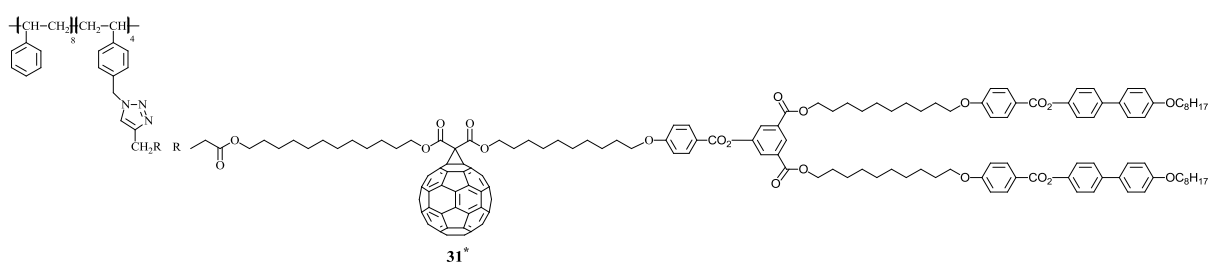
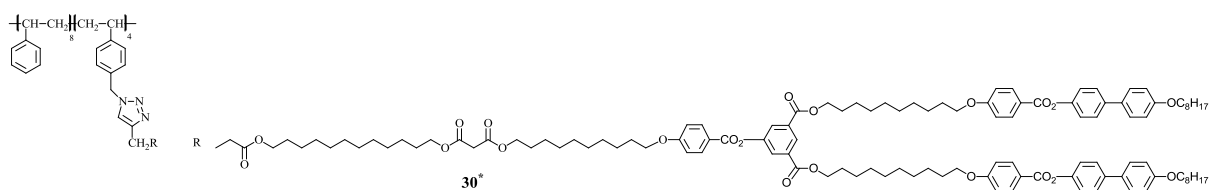
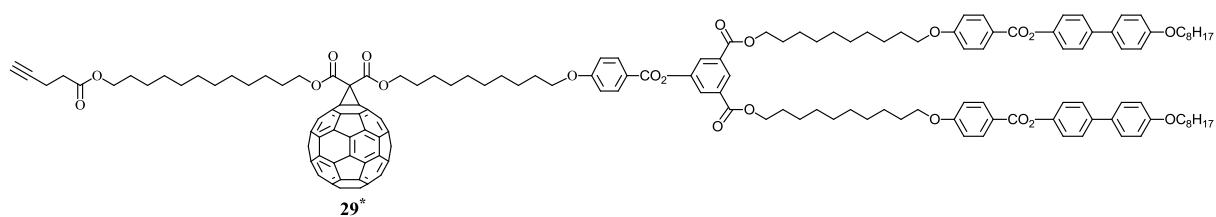
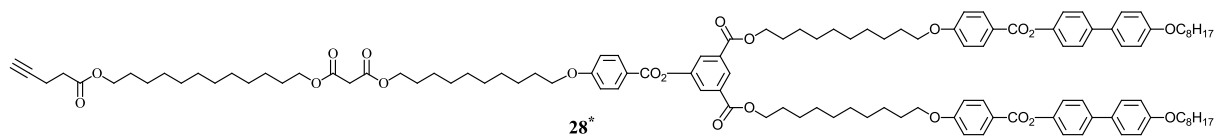
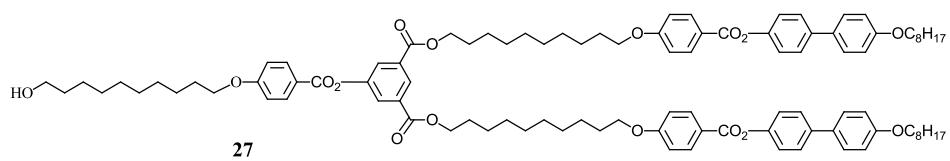
## 10.1 Annexe I : Structures des composés synthétisés

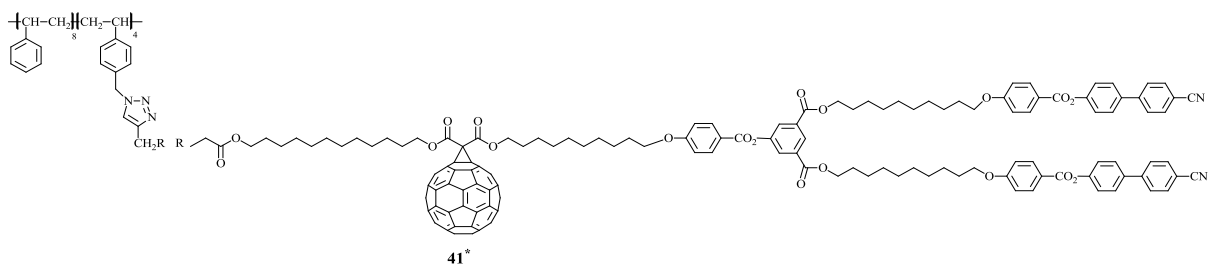
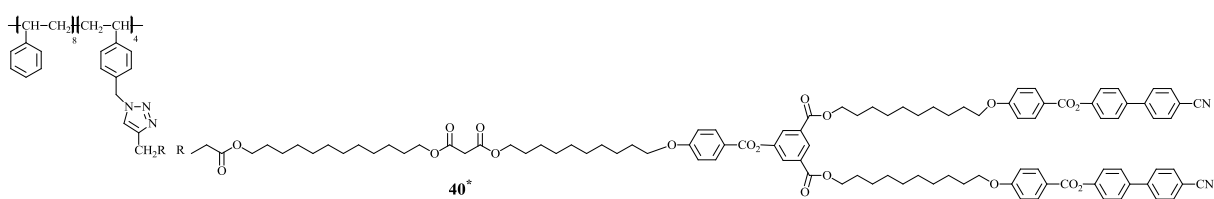
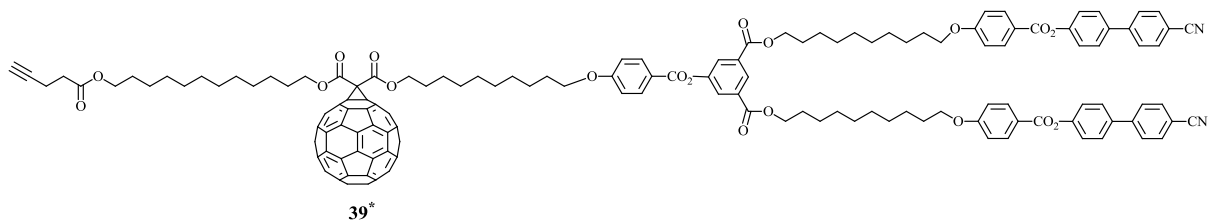
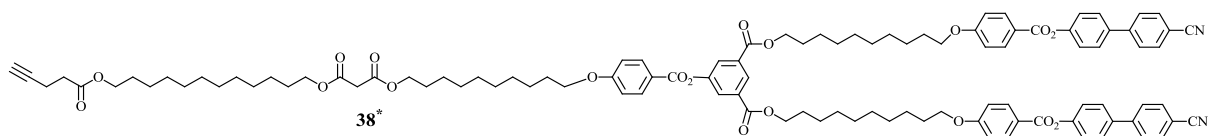
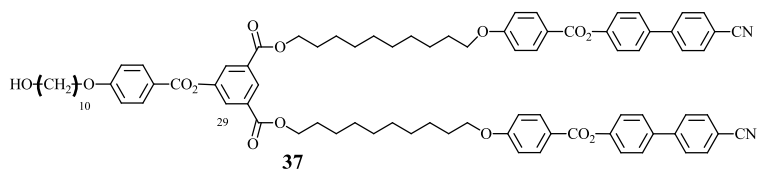
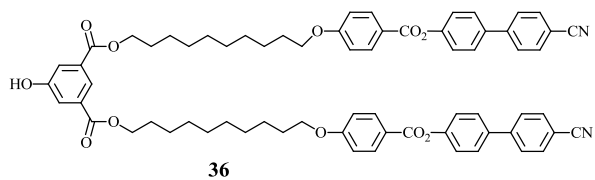
Remarque : Les composés dont le numéro de code est suivi d'un astérisque (\*) correspondent à des composés nouveaux.

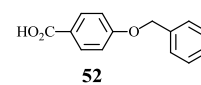
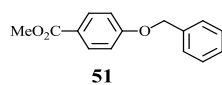
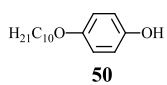
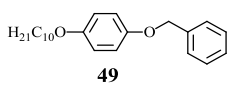
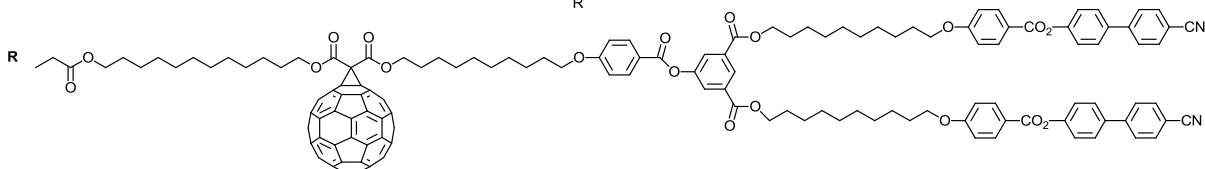
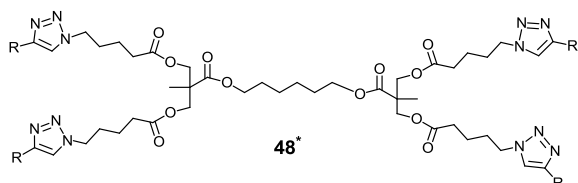
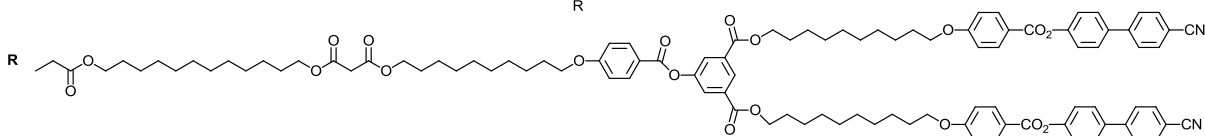
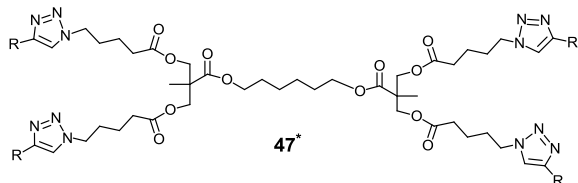
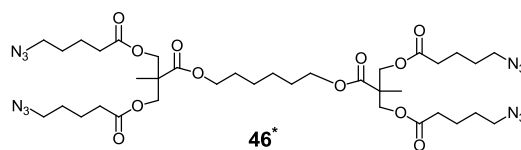
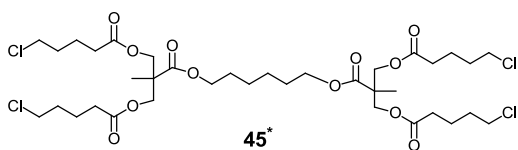
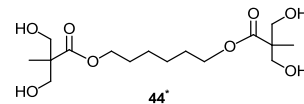
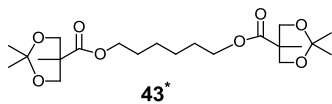
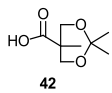


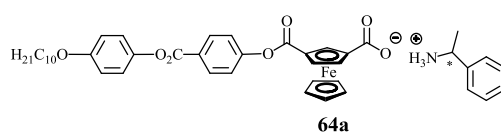
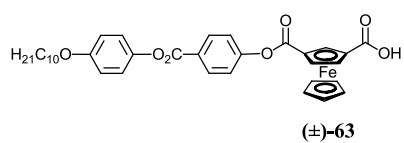
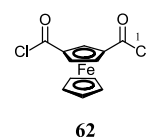
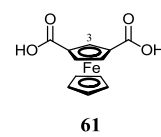
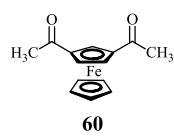
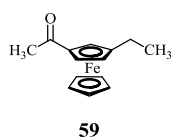
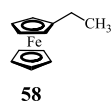
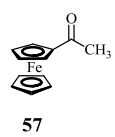
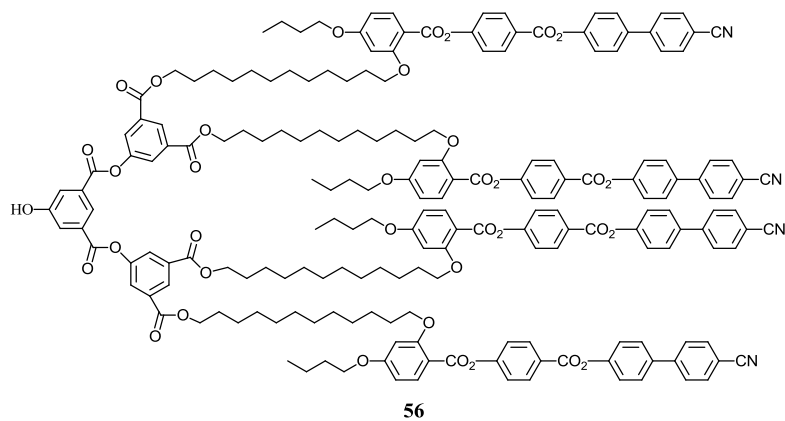
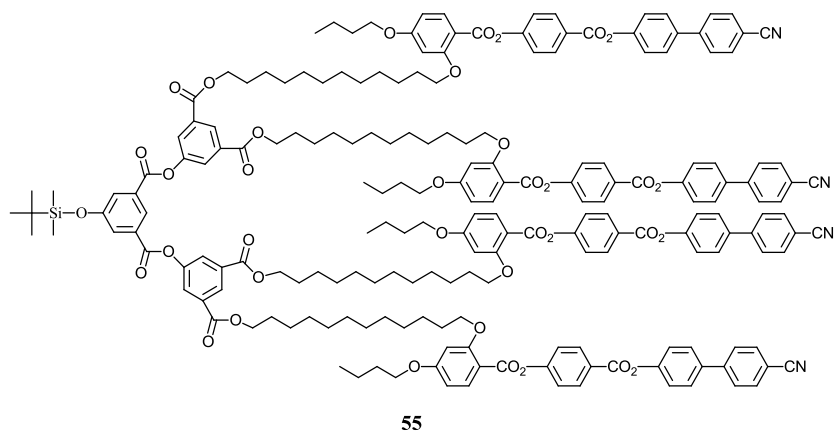
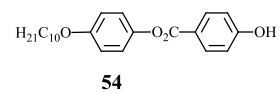
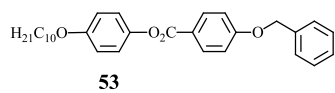


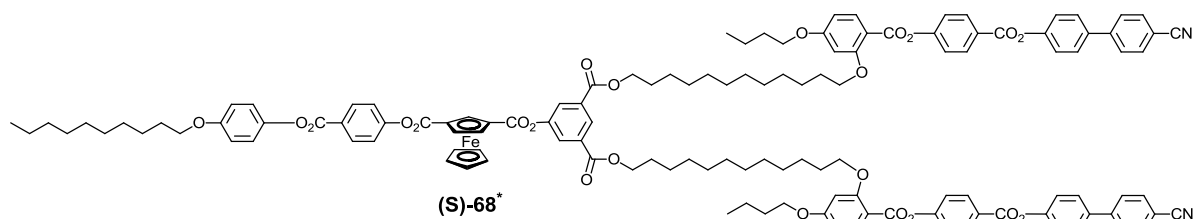
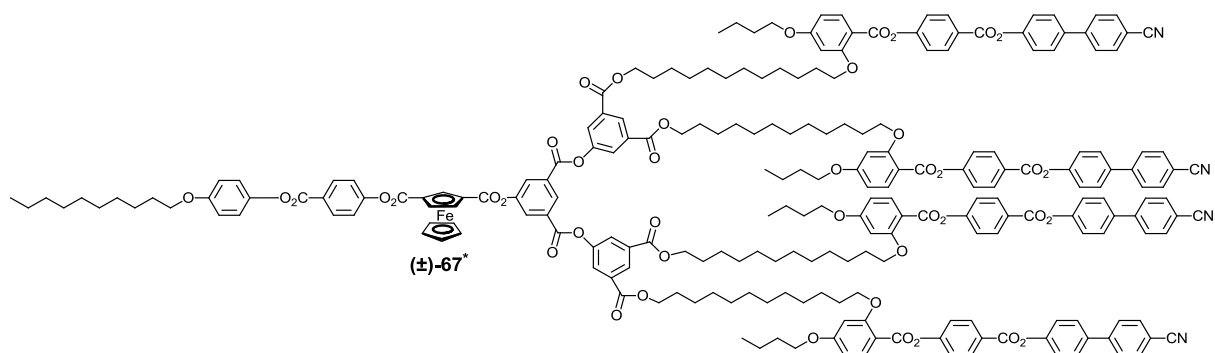
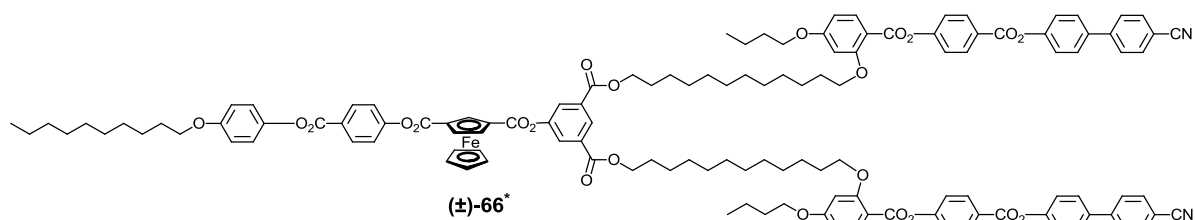
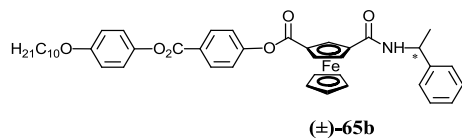
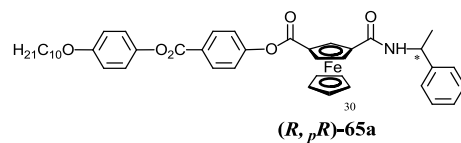
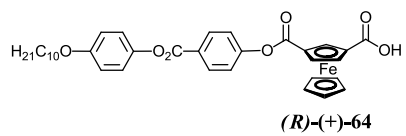


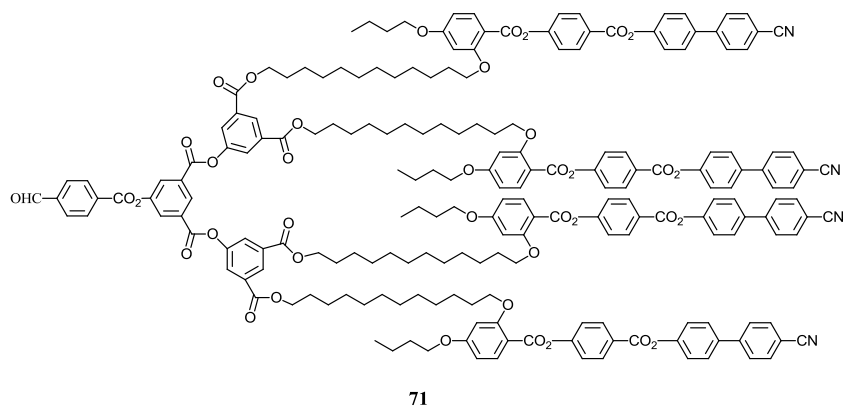
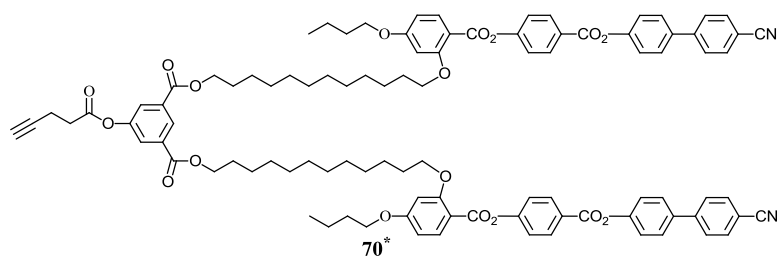
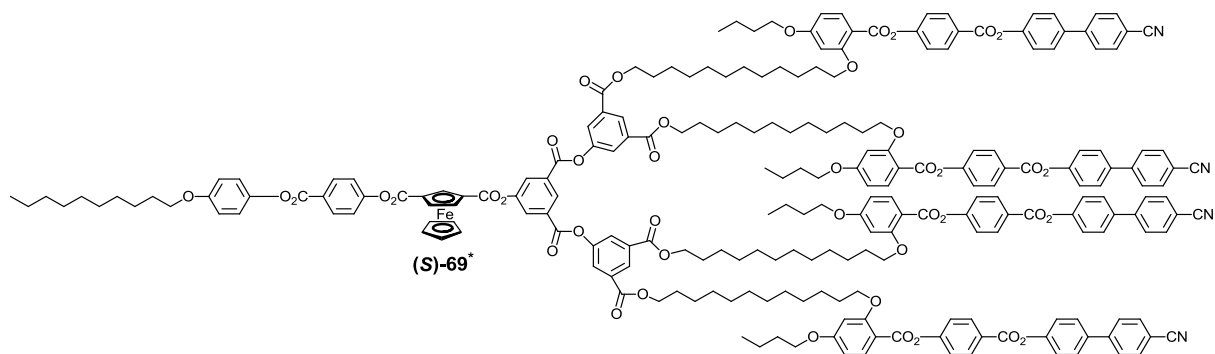


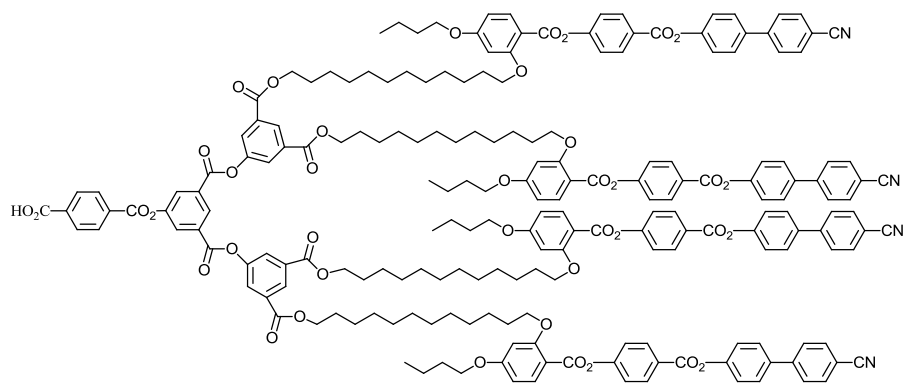












72

## 10.2 Annexe II : Synthèse des dendrons du type I, II et III

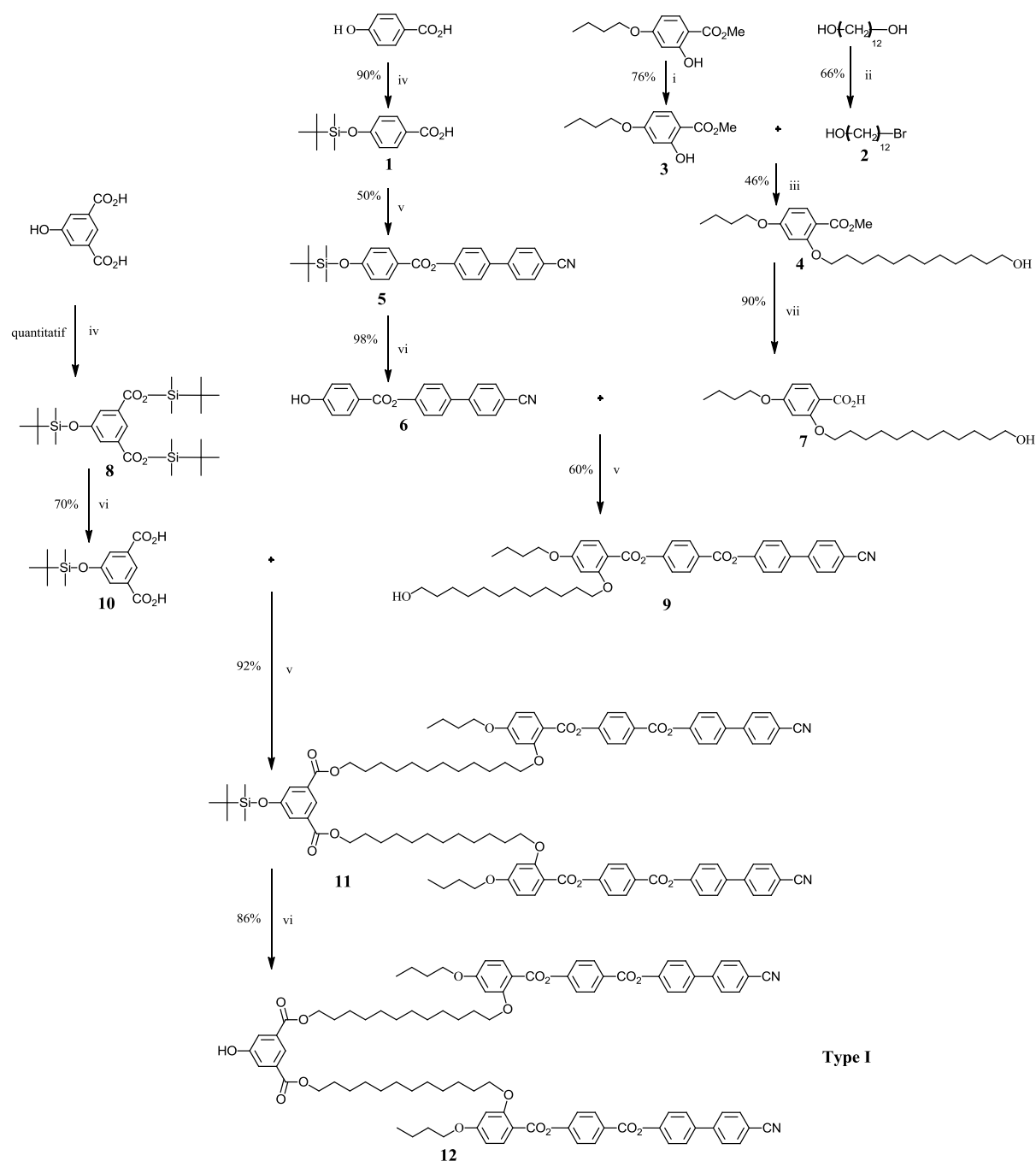


Schéma 10.1 : i) 1-bromobutane,  $K_2CO_3$ , 18C6, acétone, 48 h, t.a. ; ii) HBr 48%, ligroïne, 55°C, 3 jours ; iii)  $K_2CO_3$ , 18C6, 120°C, DMF, 48 h ; iv) TBDMSCl,  $Et_3N$ ,  $CH_2Cl_2$ , 24 h, t.a. puis AcOH,  $H_2O$ , 4 h, t.a. ; v) DCC, DPTS,  $CH_2Cl_2$ , 24 h ; vi)  $Zn(BF_4) \cdot 6 \cdot 7H_2O$ , THF/ $H_2O$ , reflux, 24 h ; vii) NaOH, MeOH/ $H_2O$ , reflux, 4 h.

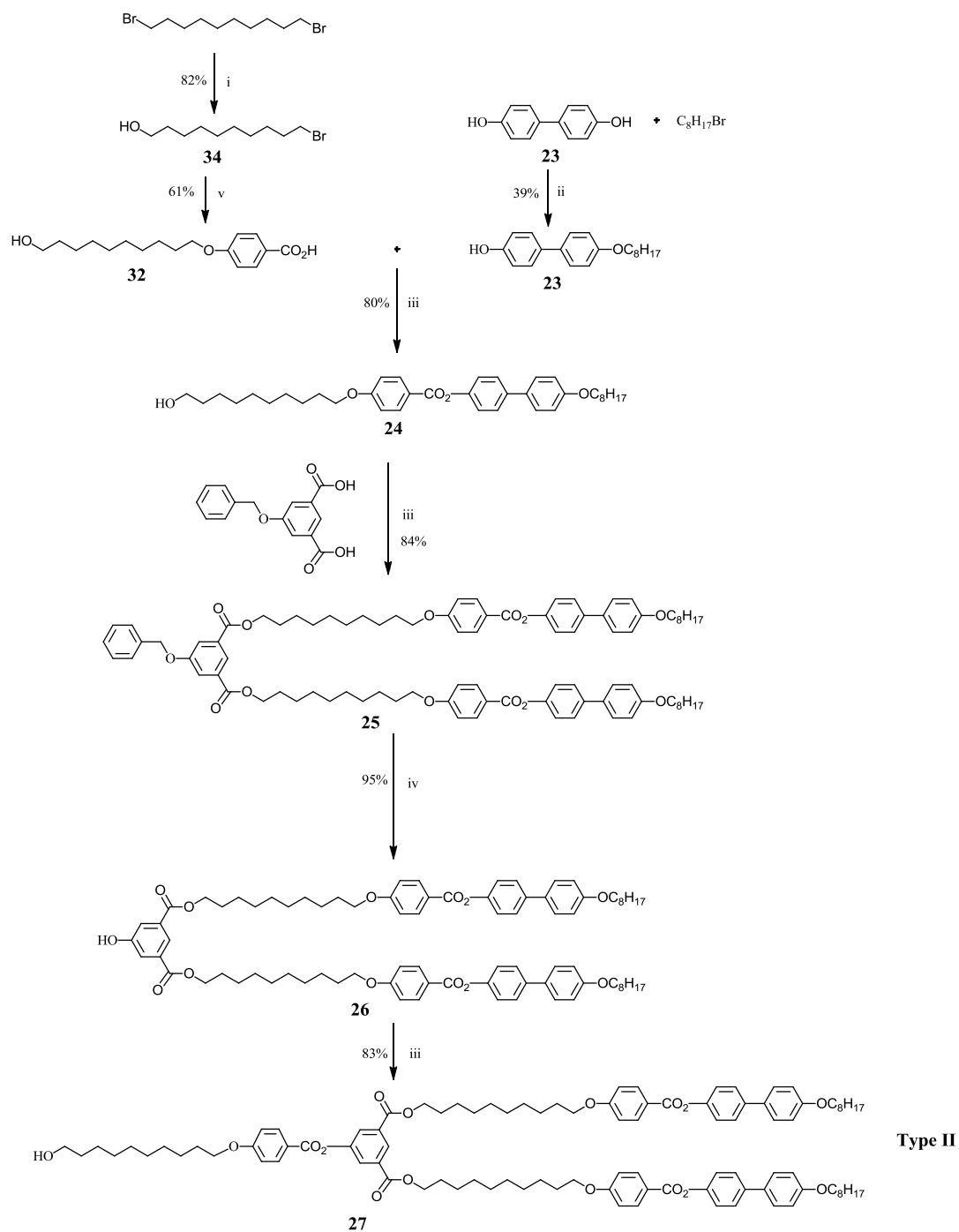


Schéma 10.2 : i) HBr 48%, ligroïne, 55°C, 3 jours ; ii) KOH, H<sub>2</sub>O, reflux, EtOH/H<sub>2</sub>O, 36 h ; iii) DCC, DPTS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24 h ; iv) Pd/C, EtOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 4bars, 24 h, t.a. ; v) NaOH, EtOH/H<sub>2</sub>O, reflux, 24 h.

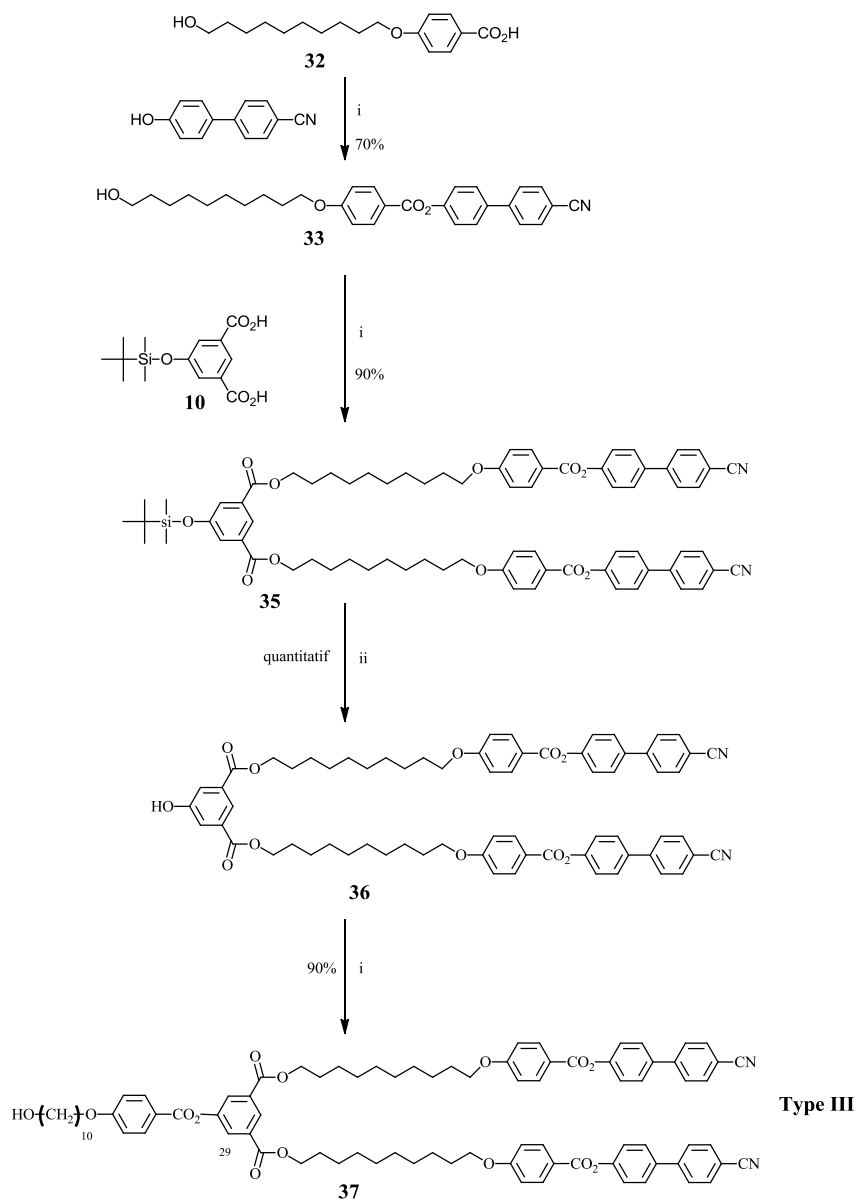


Schéma 10.2 : i) DCC, DPTS,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 24 h ; ii)  $\text{Zn}(\text{BF}_4) \cdot 6\text{-}7\text{H}_2\text{O}$ , THF/ $\text{H}_2\text{O}$ , 50°C, 48 h.

