

**Organisation supramoléculaire de
fullérodendrimères liquides-cristallins en
phases colonnaires et application aux dyades
fullerène-oligophénylènevinylène pour la conception
de cellules photovoltaïques organiques**

Thèse présentée à la Faculté des Sciences
Institut de Chimie
Université de Neuchâtel

Pour l'obtention du titre de docteur ès sciences par

Julie LENOBLE

Chimiste diplômée de l'Université de Neuchâtel

Acceptée sur proposition du jury :

Prof. Robert Deschenaux
Prof. Reinhard Neier
Dr. Daniel Guillon

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

13 Février 2007

IMPRIMATUR POUR LA THESE

Organisation supramoléculaire de fullérodendrimères
liquides-cristallins en phase colonnaire et application aux
dyades fullerène-oligophénylènevinylène pour la
conception de cellules photovoltaïques organiques

Julie LENOBLE

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

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

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

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 5 mars 2007

Le doyen :
T. Ward

UNIVERSITE DE NEUCHATEL
FACULTE DES SCIENCES
Secrétariat-Décanat de la faculté
Rue Emile-Argand 11 - CP 158
CH-2009 Neuchâtel
T. Ward

Ce travail de thèse a été effectué dans le groupe de chimie supramoléculaire de l'institut de chimie de l'université de Neuchâtel sous la direction du Professeur Robert Deschenaux entre octobre 2003 et février 2007.

J'aimerais remercier le Prof. Robert Deschenaux, mon directeur de thèse, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler au sein de son groupe. Je le remercie pour sa disponibilité, pour ses conseils, pour nos discussions scientifiques ou non. Je le remercie également de la confiance qu'il m'a accordée et de la liberté qu'il m'a laissée dans mon travail.

Je remercie le Dr. Daniel Guillon et le Prof. Reinhard Neier d'avoir accepté d'être membre de mon jury de thèse et de m'avoir permis de garder un excellent souvenir de mon examen.

Je remercie également le Dr. Daniel Guillon et le Dr. Bertrand Donnio pour m'avoir accueilli à différentes reprises à Strasbourg. Merci à eux deux de leur patience dans les explications et du temps qu'ils ont consacré aux discussions et interprétations de mes résultats. Merci également à l'ensemble des doctorants du gmo de m'avoir accueillie au sein de leur groupe.

Je souhaite remercier le Dr. Jean-François Nierengarten pour les produits qu'il m'a fournis ; un grand merci au Prof. Joaquín Barberá et à ses collaborateurs pour les mesures faites sur les composés chiraux du chapitre 5.

Je remercie Stéphane, Mélanie et Yannick pour toutes les synthèses, les centaines de colonnes, leur enthousiasme et pour avoir mené à bien leurs différents projets.

Je remercie l'ensemble de mes collègues du groupe, Anton, Boris, Cyril, David, Frédéric, Julie, Philippe, Sébastien, les deux Stéphane, et en particulier Natacha et Y qui ont partagé mon labo, pour leurs conseils, leur soutien et la bonne ambiance de groupe.

Je remercie tous mes amis de l'institut pour toutes les discussions, les pauses, les apéros et pour avoir rendu inoubliables ces quatre années à l'institut. Un grand merci à Julie et Sabine pour les nombreuses sorties et vacances. Merci à Fifi, pour tous les apéros et autres souper de Noël officiels ou moins officiels.

Un grand merci à mes amis et amies hors institut et spécialement aux quatre filles, Gégé, Mano, Sylvie et Carine de leur amitié inconditionnelle dans les bons comme dans les mauvais moments.

Je remercie ma famille, mäs, Emile et Vale pour leur soutien au quotidien.

Je remercie päs d'avoir su me dire son amour et sa fierté au travers de cette thèse qui nous a un peu rapprochés.

Finalement, merci à Nicolas d'être là tous les jours pour moi.

Liste des abréviations

4-ppy	4-pyrrolidinopyridine
18C6	18-crown-6 (éther couronne [18,6])
ΔH	Variation d'enthalpie
ε	Coefficient d'extinction molaire
$\lambda_{\max}$	Longueur d'onde au maximum d'absorption
CB	Cyanobiphényle
CC	Chromatographie sur colonne
Col	Phase colonnaire
Col _h	Phase colonnaire hexagonale
Col _r	Phase colonnaire rectangulaire
Cr	Solide ou solide cristallin
CTV	Cyclotrivératrylène
Cub	Phase cubique
DAB	Dendrimère poly(propylèneimine)
DBU	1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undéc-7-ène
DCC	<i>N,N'</i> -dicyclohexylcarbodiimide
DMAP	<i>N,N'</i> -diméthylaminopyridine
DMF	<i>N,N</i> -diméthylformamide
DPTS	4-(Diméthylamino)pyridinium <i>p</i> -toluène sulfonate
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (calorimétrie à balayage différentiel)
DSSC	<i>Dye Sensitive Solar Cells</i> (cellules solaires sensibles de Grätzel)
DTBP	Di- <i>tert</i> -butylpyridine
G	Solide vitreux
G1	Première génération
G2	Deuxième génération
G3	Troisième génération
G4	Quatrième génération
GPC	Chromatographie sur gel poreux
I	Liquide isotrope
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i>
L	Longueur moléculaire
N	Phase nématique
N*	Phase nématique chirale
OPV	Oligo(phénylènevinylène)
P	Porphyrine
Pc	Phthalocyanine
PCBM	1-(3-Méthoxycarbonylpropyl)-1-phényl[6,6]méthanofullerène
PAMAM	Polyamidoamine
POM	<i>Polarized Optical Microscopy</i> (microscope à lumière polarisée)
PPV	Poly(phénylènevinylène)
<i>p</i> -TsOH	Acide para-toluène sulfonique monohydraté
PV	Photovoltaïque
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SAM	<i>Self-Assembled Monolayer</i> (monocouche auto-assemblée)
S _A	Phase smectique A
S _{Ad}	Phase smectique A interdigitée
SAXS	<i>Small Angle X-Ray Scattering</i>

S _B	Phase smectique B
S _C	Phase smectique C
S _C *	Phase smectique C chirale
SEC	Chromatographie par exclusion stérique
S _{mod}	Phase smectique modulée
S _{seg}	Phase smectique segmentée
t.a.	Température ambiante
TBDMSCI	<i>tert</i> -butyldiméthylchlorosilane
tfa	Acide trifluoroacétique
T _g	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
TOP	Tri- <i>o</i> -tolylphosphine
TTF	Tetrathiafulvalène
UV	Ultraviolet
Vis	Visible
WAXS	<i>Wide Angle X-Ray Scattering</i>
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> (diffraction des rayons-X)

Mot clés :

Dendrimère ; fullerène ; oligophénylènevinylène ; cellules photovoltaïques ; cristaux liquides ; phases colonnaires ; organisation supramoléculaire.

Key words :

Dendrimers ; fullerene ; oligophenylenevinylene ; photovoltaic cells ; liquid crystals ; columnar phases ; supramolecular organisation.

Résumé

Ce travail de thèse présente la synthèse et l'étude des propriétés liquides-cristallines thermotropes de différents fullérodendrimères et fulléro-codendrimères présentant des phases colonnaires. L'influence de différents facteurs sur l'organisation supramoléculaire est étudiée et l'application de ces connaissances à la synthèse de dyades fullerène – oligophénylènevinylène liquides-cristallines est décrite dans le dernier chapitre de ce travail qui est divisé en quatre parties :

Dans la première partie, des méthanofullerènes mixtes contenant un dendrimère poly(benzyléther) et un dendrimère poly(arylester) ont été synthétisés. Leurs propriétés liquides-cristallines, qui ont été étudiées par POM, DSC et XRD, ont été comparées à celles de fulléropyrrolidines mixtes contenant les deux mêmes dendrimères. Dans les deux familles, les fullérodendrimères présentent des phases colonnaires lorsque la génération du dendrimère poly(benzyléther) est supérieure à celle du dendrimère poly(arylester); par contre, des phases smectiques sont obtenues lorsque la génération du dendrimère poly(benzyléther) est égale à celle du dendrimère poly(arylester). Si les homologues dans ces deux familles présentent le même type de phase (colonnaire ou lamellaire), le nombre et la symétrie des phases obtenues et/ou les paramètres de maille sont différents.

Dans la deuxième partie, deux familles de fulléro-codendrimères mixtes contenant un dendrimères poly(benzyléther) et un dendrimère poly(arylester) ont été synthétisées.

Dans le but d'observer un polymorphisme lamellaire et colonnaire, le dendrimère poly(arylester) est fonctionnalisé par des unités cyanobiphényles et le rapport entre le nombre de chaînes aliphatiques et le nombre d'unités cyanobiphényles est égal à 2. L'un des composés synthétisés présente effectivement le polymorphisme espéré. En plus d'une phase smectique A à basse température et d'une phase colonnaire rectangulaire à haute température, ce composé passe par un système intermédiaire qui est soit un mélange de phases ($Col_r + S_A$), soit une phase smectique segmentée, pour laquelle un modèle d'organisation supramoléculaire a été proposé sur la base des résultats obtenus par DSC et par XRD. Un autre composé ne présente que ce système intermédiaire.

Dans la deuxième famille, le dendrimère poly(arylester) porte des chaînes alkyles à la place des unités cyanobiphényles. Ces composés, qui ne présentent aucune mésophase, ont permis de confirmer l'importance des unités cyanobiphényles dans la formation des phases colonnaires des fulléropyrrolidines et des méthanofullerènes présentés dans la première partie de cette thèse, confirmant ainsi les modèles d'organisation proposés au sein des phases colonnaires.

Dans la troisième partie, l'influence de différents espaceurs sur l'organisation de fulléropyrrolidines ne portant qu'un dendrimère poly(benzyléther) a été étudiée et il a été possible de démontrer que la flexibilité de cet espaceur est primordiale pour la formation d'une mésophase. La génération du dendrimère influence la symétrie de la phase colonnaire formée (G2 : rectangulaire $c2mm$; G3 : hexagonale $p6mm$). Des composés chiraux ont également été synthétisés (G2 : non mésomorphe; G3 : hexagonale $p6mm$) et les études sur une éventuelle chiralité macromoléculaire sont en cours.

Dans la dernière partie, des dyades fullerène – OPV contenant un dendrimère poly(benzyléther) ont été synthétisées. Les dyades contenant une unité OPV indépendante du dendrimère n'ont pas présenté de mésophases. Par contre, lorsque l'unité OPV est intégrée au dendrimère, la dyade présente une mésophase non-identifiée. Des études de transferts d'électrons doivent permettre de déterminer le potentiel d'une telle dyade dans la conception de cellules PV organiques et l'influence de l'organisation des molécules sur le transfert des charges

Table des matières

1	Introduction	3
1.1	<i>Les dendrimères.....</i>	4
1.1.1	Généralités sur les dendrimères	4
1.1.2	Applications des dendrimères.....	6
1.1.3	Les dendrimères mésomorphes thermotropes	9
1.2	<i>Le [60]fullerène</i>	19
1.2.1	Généralités sur les fullerènes	19
1.2.2	Applications du [60]fullerène	20
1.2.3	Les fullerènes liquides-cristallins.....	23
2	But du travail.....	28
3	Méthanofullèrenes mixtes.....	30
3.1	<i>Introduction</i>	31
3.2	<i>Synthèses et caractérisations.....</i>	33
3.3	<i>Généralités sur les calculs en rapport avec la diffraction des rayons X.....</i>	43
3.4	<i>Propriétés mésomorphes</i>	45
3.5	<i>Conclusion.....</i>	54
4	Fullero-codendrimères	56
4.1	<i>Introduction</i>	57
4.2	<i>Fulléropyrrolidines mixtes : recherche d'une transition lamellaire – colonnaire....</i>	59
4.2.1	Synthèses et caractérisations.....	59
4.2.2	Mésomorphisme et discussion	64
4.2.3	Conclusion et perspectives	73
4.3	<i>Fulléropyrrolidines mixtes contenant des dendrimères poly(arylester) et poly(benzyléther) fonctionnalisés par des chaînes alkyles</i>	75
4.3.1	Synthèses et caractérisations.....	75
4.3.2	Propriétés thermiques	79
4.3.3	Conclusion	79
4.4	<i>Conclusion.....</i>	80
5	Fulléropyrrolidines contenant un dendrimère poly(benzyléther).....	81
5.1	<i>Introduction</i>	82
5.2	<i>Synthèses et caractérisations.....</i>	85
5.3	<i>Mésomorphisme et discussion</i>	97
5.4	<i>Conclusions et perspectives.....</i>	108
6	Dyades fullerène – oligophénylènevinylène.....	110
6.1	<i>Introduction</i>	111
6.2	<i>Synthèses et caractérisations.....</i>	115

6.3	<i>Mésomorphisme et discussion</i>	124
6.3.1	Fullérodendrimères contenant une unité OPV indépendante du dendrimère	124
6.3.2	Fullérodendrimères contenant une unité OPV intégrée au dendrimère poly(benzyléther)	125
6.4	<i>Conclusions et perspectives</i>	133
7	Conclusions	135
8	Perpectives	138
9	Partie expérimentale	140
9.1	<i>Réactifs, gaz et solvants</i>	141
9.2	<i>Techniques expérimentales</i>	143
9.3	<i>Synthèses</i>	145
10	Bibliographie	213
11	Annexe	222

1 Introduction

1.1 Les dendrimères

1.1.1 Généralités sur les dendrimères

Les dendrimères (du grec *dendros* (arbre) et *meros* (partie)) sont des macromolécules ramifiées contenant des unités répétitives qui sont synthétisées de manière itérative et ont des structures régulières et symétriques. La structure des dendrimères est divisée en trois parties distinctes : le cœur, les couches de ramification et l'enveloppe (les fonctions externes) (Figure 1.1). Ils sont caractérisés par la présence d'un grand nombre de groupes fonctionnels à la surface (l'enveloppe), de cavités internes et d'un cœur, qui peut porter des groupes fonctionnels spécifiques.

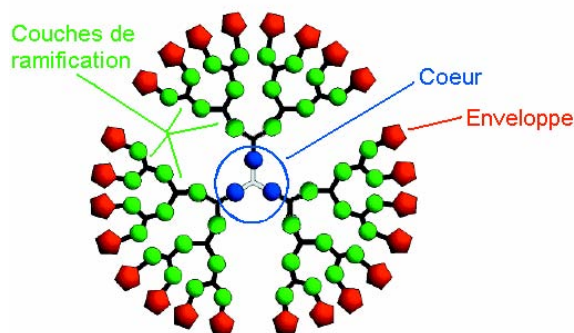


Figure 1.1 Représentation schématique d'un dendrimère

Les dendrimères ont trois caractéristiques particulières¹ :

- (i) Ils présentent (théoriquement) une polydispersité de 1
- (ii) Lorsque leur taille augmente, leurs propriétés sont gouvernées par la nature des groupes terminaux (l'enveloppe)
- (iii) La croissance d'un dendrimère est limitée mathématiquement. En effet, le nombre de ramifications augmente exponentiellement à chaque génération, alors que le volume disponible n'augmente qu'en r^3 . Ainsi, les dendrimères développent une structure globulaire au fur et à mesure de l'augmentation des générations

Si Flory fut l'un des premiers à examiner les caractéristiques des macromolécules ramifiées,² les premières méthodes permettant la synthèse de tels polymères n'ont pas été décrites avant le milieu des années 80. En 1978, Vögtle développe une méthode itérative pour la synthèse d'amines branchées de faible poids moléculaire.³ En 1984, Tomalia améliore cette synthèse et caractérise la première famille de dendrimères. Ceci a permis la synthèse de dendrimères globulaires polyamidoamine (PAMAM) de poids moléculaire excédant 25'000 à une échelle commerciale.⁴ L'approche synthétique utilisée par Vögtle et Tomalia est appelée synthèse divergente (Figure 1.2) et va du cœur en direction de l'enveloppe par une série de réactions de couplage suivie de réactions de déprotection. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet la synthèse de dendrimères en grande quantité. Cependant, comme le nombre de sites réactifs augmente exponentiellement à chaque génération, le risque d'une réaction incomplète augmente rapidement menant à des défauts dans la structure du dendrimère. Les produits secondaires ainsi formés sont souvent difficiles à éliminer à cause de leur similarité structurale avec le produit désiré.¹

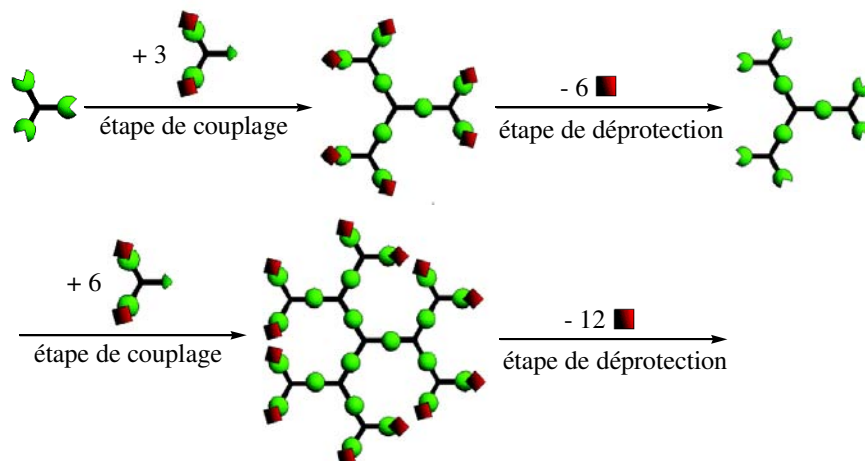


Figure 1.2 Schéma de synthèse divergente d'un dendrimère¹

En 1989, Hawker et Fréchet introduisent une approche convergente (Figure 1.3) pour la synthèse des dendrimères.⁵ La synthèse se fait de l'enveloppe vers le cœur du dendrimère : Un dendron de la génération voulue est synthétisé et est, à la fin, attaché au cœur du dendrimère. Cette technique ne permet pas la synthèse de grandes quantités de dendrimères, mais elle mène à un produit pur, car il n'y a qu'un nombre limité de sites réactifs à chaque étape et le dendron peut être isolé, purifié et caractérisé à chaque étape. Cette approche permet un meilleur contrôle de la structure du dendrimère.¹

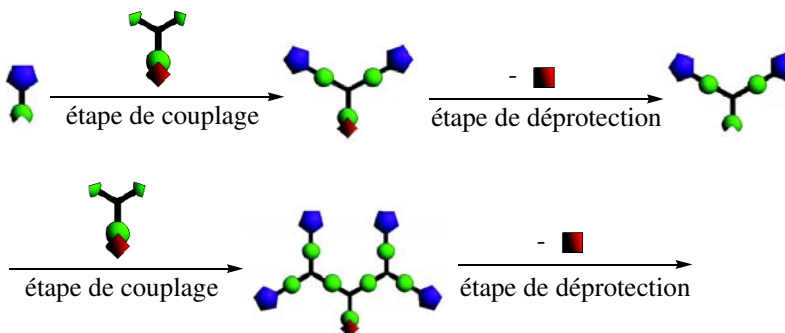


Figure 1.3 Schéma de synthèse convergente d'un dendrimère¹

Des variations appropriées dans la synthèse de dendrimères non-symétriques (Figure 1.4) permettent un contrôle sur le nombre exact et le placement des différentes fonctions en périphérie ou de différentes unités monomériques à l'intérieur de la structure dendritique. La synthèse convergente apparaît alors comme un outil très utile dans la création de molécules fonctionnelles aux propriétés spécifiques.

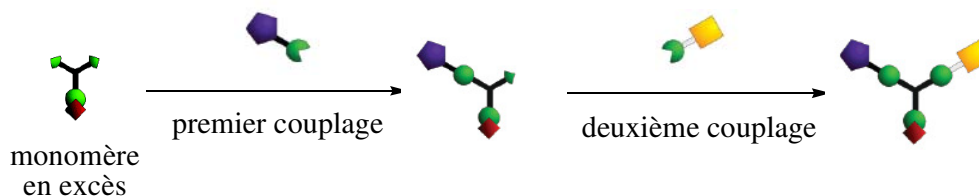


Figure 1.4 Synthèse sur mesure d'un dendrimère par synthèse convergente¹

1.1.2 Applications des dendrimères

Grâce à leur structure régulière et homogène, la relation structure - propriétés des molécules dendritiques peut être rationalisée d'une manière très précise. Les dendrimères peuvent être fabriqués sur mesure afin de contenir des domaines fonctionnels bien définis aux propriétés chimiques et physiques spécifiques, ce qui rend ce type de molécules très attractif dans la création de nouveaux matériaux pour des applications diverses dans des domaines allant de la médecine à la science des matériaux. Parmi les nombreux avantages des dendrimères, on peut noter les dimensions contrôlables à l'échelle du nanomètre, la prédétermination de la géométrie moléculaire, la masse moléculaire précise, le rapport cavité/surface ajustable et la possibilité d'utiliser les cavités internes du dendrimère pour l'encapsulation de molécules hôtes. Ainsi, les propriétés des dendrimères peuvent être modulées en modifiant la nature des groupes fonctionnels formant l'enveloppe et/ou la nature des branches dendritiques formant les cavités internes. Ainsi, leurs propriétés peuvent être transformées afin de correspondre exactement aux besoins d'une application donnée.⁶⁻¹⁰

Trois approches différentes sont utilisées pour la conception de dendrimères fonctionnels. La première approche consiste à attacher un ou plusieurs groupes fonctionnels à la surface du dendrimère, multipliant ainsi le nombre de sites actifs par rapport à une molécule classique. La deuxième est d'encapsuler le site actif dans le cœur du dendrimère. En effet, le cœur du dendrimère est plus ou moins protégé du milieu environnant, impliquant la formation d'un micro-environnement à l'intérieur du dendrimère. Finalement, il est également possible d'utiliser les cavités du dendrimère pour y accueillir des molécules hôtes. Il est bien sûr également possible de combiner plusieurs de ces approches en décorant, par exemple, à la fois la périphérie et la matrice du dendrimère de groupes fonctionnels.⁸ Ces différentes approches sont schématisées dans la Figure 1.5.

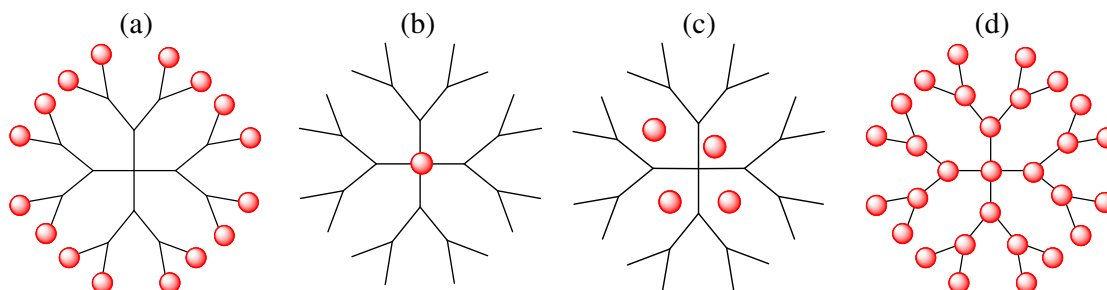


Figure 1.5 Dendrimères fonctionnels avec (a) des groupes fonctionnels en périphérie du dendrimère, (b) un site actif au cœur du dendrimère, (c) des molécules actives encapsulées dans les cavités dendritiques et (d) des groupes fonctionnels à la fois à la surface et à l'intérieur de la matrice dendritique

Les dendrimères sont des candidats intéressants pour la fabrication de nouveaux médicaments. En effet, ils ont des propriétés qui leur permettent de répondre par des changements structuraux à des changements dans les conditions de solvant (comme le pH) d'une manière prédictible et peuvent être facilement modifiés afin d'agir comme ligands hautement spécifiques pour diverses substances biologiques. Les dendrimères peuvent être ajustés ou modifiés en composés biocompatibles de faible cytotoxicité et de haute bioperméabilité. De plus, les dendrimères sont fabriqués avec une grande pureté et peu de défauts structuraux.^{6-8, 10, 11}

Différents exemples d'utilisation de dendrimères dans des domaines médicaux sont décrits dans la littérature. Les dendrimères anti-viraux ont une surface anionique qui imite bien la surface des cellules et sont utilisés comme inhibiteurs viraux pour, par exemple, l'herpès¹² ou le HIV.¹³ Ces médicaments dendritiques sont en compétition avec la surface des cellules pour se lier au virus, conduisant à une diminution de la probabilité d'infection de la cellule par le virus.¹¹ Contrairement aux dendrimères anti-viraux, les dendrimères anti-bactériens possèdent, en général, une surface cationique. Leur mode d'action général est d'adhérer et d'endommager la membrane anionique des bactéries, causant ainsi leur lyse.^{11, 14}

Des dendrimères ont également été utilisés en thérapie génique. Des vecteurs dendritiques sont utilisés pour échanger le gène défectueux par un gène fonctionnel par transfert de gène à travers la membrane cellulaire jusque dans le noyau. Les dendrimères PAMAM se sont révélés être des agents de transfection efficaces et garantissent le transfert du matériel génétique (ou d'un médicament) à l'intérieur des cellules de mammifères en agissant comme adhésifs extracellulaires dans l'apport local de médicament (Figure 1.6). Le problème de cette technique de livraison est qu'elle n'est pas spécifique à un type de cellule et n'est par conséquent utile que dans le cas où le médicament (ou le gène) doit être introduit dans un large panel de cellules.¹¹ Pour des traitements plus spécifiques, d'autres modifications doivent être apportées à la surface du dendrimère. Par exemple, des dendrimères PAMAM portant des dérivés de l'acide folique à leur périphérie ont pu être utilisés comme porteur de l'isotope du bore ^{10}B dans le traitement par capture de neutron par le bore¹⁵ des tumeurs cancéreuses. En effet, les récepteurs folates sont surexprimés dans les cellules cancéreuses et par conséquent, ces dendrimères modifiés sont préférentiellement absorbés par les cellules cancéreuses par rapport aux cellules normales, rendant ces dendrimères bien adaptés à l'apport de substances cytotoxiques.¹⁶

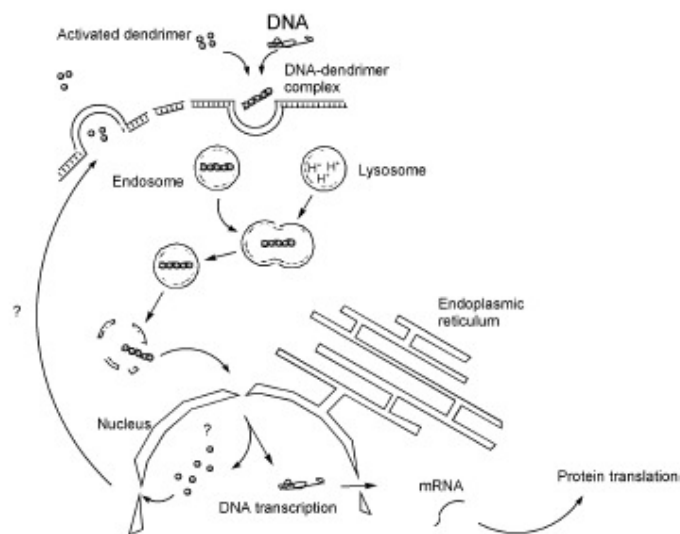


Figure 1.6 Représentation schématique de la transfection d'ADN dans le noyau d'une cellule par des dendrimères¹¹

S'il est possible de former des complexes non-covalents entre le médicament et le porteur dendritique, il est également possible de modifier les dendrimères en attachant des médicaments de manière covalente à la surface du dendrimère via des liaisons biodégradables. Les médicaments basés sur des clusters de sucre sont très intéressants en tant que médicaments anti-inflammatoires, anti-viraux, anti-bactériens et anti-cancéreux et il a été

démontré que les oligosaccharides ont une plus grande affinité pour les récepteurs que les simples monosaccharides.^{11, 17}

Dans le domaine médical, les dendrimères n'ont pas seulement été utilisés à des fins thérapeutiques, mais également pour des diagnostiques. Ainsi, des dendrimères contenant du gadolinium III sont utilisés comme agents de contraste en imagerie par résonance magnétique (IRM). Ces dendrimères, qui contiennent jusqu'à 24 complexes d'ions gadolinium, se sont révélés beaucoup plus efficaces que des sels de gadolinium de faibles masses moléculaires car ces derniers diffusent rapidement hors du système circulatoire immédiatement après l'injection intraveineuse. Des complexes de Gd de plus haut poids moléculaire ont également été testés, mais l'élimination par voie rénale de ces composés était mauvaise, contrairement aux excellents résultats obtenus avec les dendrimères.⁷

Les dendrimères, qui sont de dimensions nanoscopiques et sont solubles, semblent avoir un avenir prometteur dans la catalyse. En effet, ces particularités font que les dendrimères combinent les avantages d'un catalyseur homogène (sites actifs facilement accessibles et haute activité catalytique) et ceux d'un catalyseur hétérogène (séparation et recyclage facile par ultra- ou nano-filtration). Le catalyseur peut être protégé du milieu extérieur en utilisant le principe d'isolation du site actif ou être attaché en périphérie du dendrimère, ce qui multiplie le nombre d'unités catalytiques par rapport à un catalyseur classique. Dans ce cas, l'utilisation d'un dendrimère par rapport à celle d'un polymère classique est avantageuse, car on peut déterminer exactement le nombre d'unités catalytiques attachées au dendrimère. Ainsi, des catalyseurs dendritiques ont pu être appliqués à différentes réactions telles que l'hydroformylation, l'hydrogénation, les réactions de couplage C-C, la polymérisation ou l'oxydation.¹⁸⁻²⁰

Grâce à leurs formes globulaires compactes, à leurs tailles et masses facilement contrôlables, à la multiplicité des groupes fonctionnels en périphérie et à la possible fonctionnalisation de leur structure interne, les dendrimères semblent être des molécules idéales pour un large panel d'applications liées au traitement de surface. En effet, les matériaux à l'échelle du nanomètre ont souvent des propriétés qui dépendent de leur taille et par conséquent, atteindre une uniformité dans la taille des composés utilisés est très important. Des monocouches de Langmuir formées de dendrimères amphiphiles ont été utilisées pour étudier des propriétés de compressibilité et de localisation des groupements périphériques, permettant ainsi l'amélioration de la compréhension de la relation entre propriétés physiques et génération du dendrimère.²¹ De même, l'étude de monocouches auto-assemblées (SAMs) de dendrimères sur des substrats solides a amélioré la compréhension de nouvelles propriétés qui ne sont observables qu'à la surface des solides.²² Tous ces nouveaux matériaux ont été utilisés pour la fabrication de senseurs biologiques et chimiques ainsi que pour la fabrication de membranes capables de répondre à des stimuli externes, de résists pour la nanolithographie ou de films capables d'empêcher la corrosion à la surface des matériaux.^{21, 23}

La structure des dendrimères et en particulier la multiplicité de groupements fonctionnels en périphérie semble être adaptée à diverses applications en chimie des matériaux. Des dendrimères ont, par exemple, été utilisés pour complexer des ions lanthanides (qui sont utilisés en imagerie médicale ou pour le criblage génomique et protéinique par exemple) permettant ainsi de maximiser l'émission de lumière dans le visible.²⁴ Des structures dendritiques peuvent également être utilisées comme antennes collectrices de lumière, comme c'est le cas, par exemple, de dendrimères contenant de nombreuses porphyrines.^{25, 26} Ces mêmes dendrimères peuvent être utilisés pour la formation de dispositifs capables de conversion photochimique de l'énergie solaire au niveau moléculaire s'ils possèdent

également des groupes donneurs et accepteurs.²⁷ Grâce à leur forme compacte et au grand nombre de branchements possibles, les structures dendritiques possèdent tous les avantages nécessaires à la réalisation de molécules pour l'absorption à deux photons avec de larges sections efficaces. L'efficacité des molécules pour l'absorption à deux photons (qui ont des applications dans divers domaines tels que la limitation optique, la thérapie dynamique à deux photons ou la microscopie à fluorescence à deux photons) repose principalement sur la grandeur de leur section efficace.^{28, 29} En dernier exemple, une amélioration de l'efficacité des cellules solaires sensibles de Grätzel (DSSCs : *Dye Sensitive Solar Cells*) a également pu être atteinte par l'utilisation de triphénylamine avec des phénylazométhine dendritiques comme transporteurs de "trous".³⁰

1.1.3 Les dendrimères mésomorphes thermotropes

Les contrôles précis de la fonctionnalité et de l'architecture moléculaire sont des ingrédients essentiels dans la conception moléculaire de cristaux liquides fonctionnels afin de contrôler et d'ajuster les propriétés qui vont finalement définir le processus d'auto-organisation qui mène à la formation de la mésophase. Les dendrimères sont donc des candidats idéaux à la réalisation de cristaux liquides aux propriétés sur mesure pour des applications en science des matériaux.³¹⁻³⁴

Les dendrimères liquides-cristallins ont également un intérêt académique car ils possèdent deux tendances opposées : des unités structurales anisotropes et une architecture dendritique isotrope. En effet, dans un dendrimère, les branches rayonnent du cœur central et leur densité augmente en direction de la périphérie; ceci a pour résultat une morphologie sphérique, c'est-à-dire que les branches ont tendance à être distribuées isotropiquement dans l'espace par des forces entropiques. Cependant, les groupes mésogènes ont de fortes interactions anisotropes entre eux, ce qui a pour résultat la formation de mésophases causées par un gain d'enthalpie. Ainsi, cette famille de matériaux représente un bel exemple de la compétition entre enthalpie et entropie à l'intérieur d'une molécule.³⁵

Les propriétés mésomorphes des dendrimères (type de phase, températures de transitions et stabilité thermodynamique) sont hautement dépendantes du rapport enthalpie/entropie, du degré d'incompatibilité chimique et de la taille des différents constituants (et donc des domaines de microségrégation) ainsi que de la structure des unités mésogènes, de leur densité et de leur position dans le dendrimère.^{31, 35} La rigidité du corps dendritique peut également influencer sur la mésophase obtenue. Finalement, une chiralité peut également être introduite dans n'importe quelle partie de la structure et influencer les propriétés liquides-cristallines.³³

En 1992, Percec *et al.* furent les premiers à décrire des dendrimères possédant des propriétés mésomorphes thermotropes. Ces polyéthers hyperbranchés ont montré des phases nématiques.^{36, 37} Depuis, les recherches sur le sujet se sont multipliées et les dendrimères liquides-cristallins peuvent être classés en trois groupes en fonction de la position des groupements mésogènes dans la molécule :

- Les dendrimères avec des groupements (pro)mésogènes en périphérie (dendrimères à mésogènes terminaux)
- Les dendrimères dont les groupements mésogènes font partie de chaque unité de branchement (dendrimères à mésogènes internes)
- Les dendrons où la formation de la mésophase est due à un processus d'auto-organisation en dendrimères supramoléculaires, aidés par des processus de microségrégation (dendrons poly(benzyléther) de Percec)

1.1.3.1 Dendrimères à mésogènes terminaux

La plupart des études sur les dendrimères liquides-cristallins concernent les dendrimères à mésogènes terminaux. Dans cette famille de dendrimères, l'introduction de propriétés liquides-cristallines peut être atteinte par le greffage de promoteurs mésogènes à la périphérie du dendrimère, bien que quelques dendrimères mésomorphes portant des groupes non-mésogènes aient également été décrits. Le mésomorphisme de telles structures résulte essentiellement du gain d'enthalpie fourni par les interactions anisotropes et de la forte tendance à la séparation de phases due à l'incompatibilité chimique entre le cœur dendritique flexible et les groupes terminaux. La structure du mésogène ainsi que la topologie d'attachement au cœur dendritique (terminale ou latérale, Figure 1.7) déterminent le mésomorphisme du composé. Le contrôle de l'architecture moléculaire (taille et forme) peut être modulé par l'augmentation de la génération, la multiplicité des branches et le mode d'attachement au cœur central.³⁴

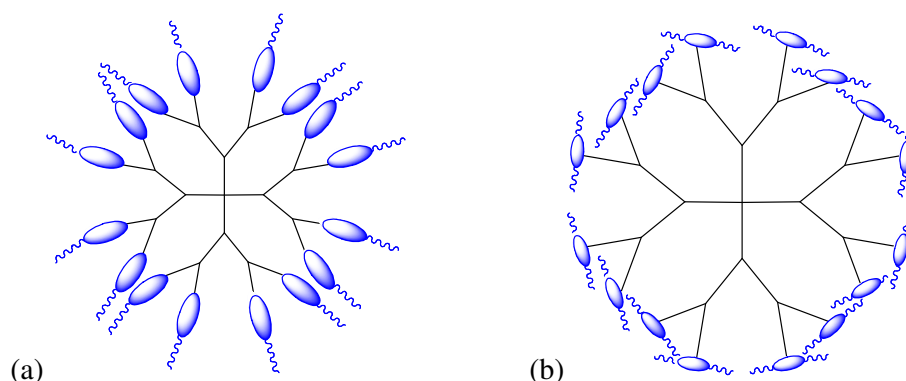


Figure 1.7 Branchement (a) terminal et (b) latéral des groupes fonctionnels en périphérie du dendrimère

Meijer *et al.* ont décrit en 1998 deux séries de dendrimères poly(propylèneimine) fonctionnalisés à leur périphérie par des mésogènes pentyloxy et décyloxy cyanobiphényles. Les observations montrent que les mésophases observées pour les dendrimères jusqu'à la cinquième génération sont toutes smectiques A et les distances interlamellaires sont indépendantes de la génération. La formation de ces phases smectiques est expliquée par la microségrégation entre les unités mésogènes rigides et le squelette dendritique flexible. L'arrangement des groupes mésogènes se fait perpendiculairement au plan des couches de part et d'autre du cœur dendritique qui se place entre ces couches de mésogènes (Figure 1.8).³⁸ Latterman *et al.* ont utilisé le même dendrimère, mais l'ont substitué avec des groupes contenant deux chaînes en périphérie (3,4-bis(decyloxy)benzoyl). Les phases observées sont colonnaires.³⁹

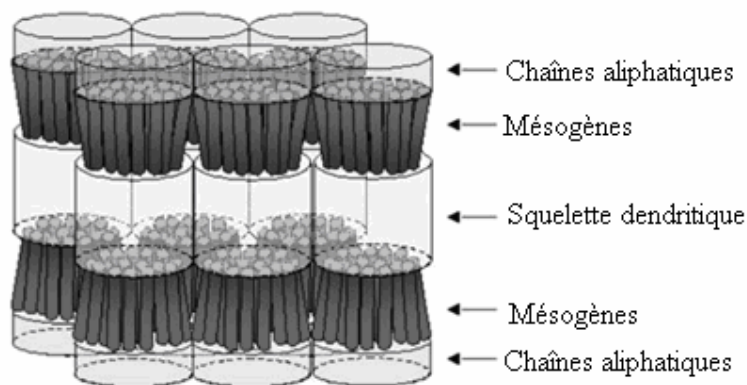


Figure 1.8 Représentation schématique de l'organisation dans la phase smectique A de dendrimères avec une seule chaîne aliphatique en périphérie³⁴

Les groupes de Shibaev^{40, 41} et de Frey⁴² ont simultanément étudié l'influence de la génération d'un dendrimère carbosilane possédant des groupes mésogéniques en périphérie. Dans les plus petites générations (une à quatre), des phases smectiques A et C sont observées. Le corps dendritique se déforme permettant à la molécule de prendre la forme d'un bâtonnet. La cinquième génération de ce dendrimère présente une phase colonnaire en plus des phases lamellaires. Ce changement de type de phase est basé sur un changement dans la forme du dendrimère.

Afin de comprendre la relation structure-propriété des dendrimères à groupements mésogènes terminaux, Donnio, Serrano *et al.* ont entrepris une étude comparative des comportements liquides-cristallins entre des dendrimères PAMAM et DAB portant des groupements promésogènes et l'influence qu'a cette substitution sur leurs propriétés liquides-cristallines (Figure 1.9). Le mésomorphisme observé pour ces dendrimères peut, à priori, être compris en utilisant de simples arguments structuraux basés sur l'incompatibilité chimique entre les différents constituants et sur les deux conformations possibles que les molécules peuvent adopter, c'est-à-dire parallèle ou radiale. L'existence des mésophases est en grande partie le résultat de la formation de structures en couches dictées par des microségrégations entre les constituants incompatibles des molécules. De plus, le changement dans le nombre de chaînes par groupes terminaux (1, 2 ou 3) modifie le rapport entre la partie rigide et la partie flexible et ainsi la nature de la mésophase. Tous les composés qui n'ont qu'une chaîne terminale montrent un mésomorphisme lamellaire (et nématique pour un composé), alors que ceux qui ont deux ou trois chaînes terminales présentent des phases colonnaires, indépendamment du dendrimère utilisé. La formation des phases lamellaires est le résultat d'une disposition parallèle des mésogènes de part et d'autre du squelette dendritique (en accord avec le modèle proposé par Meijer). Le dendrimère adopte ainsi la forme d'un bâtonnet. D'un autre côté, le greffage de plusieurs chaînes sur les unités en périphérie empêche cette disposition parallèle des groupements promésogènes qui sont forcés de s'arranger radialement autour du cœur central. Le dendrimère adopte alors la forme d'un disque ou d'un fragment de disque, qui s'arrange en disques supramoléculaires. Ceci mène à la formation de colonnes supramoléculaires, qui vont s'auto-arranger en phases colonnaires hexagonales (Figure 1.10). Dans la famille des dendrimères PAMAM, les liaisons hydrogènes entre les groupes amido contribuent à la rigidité du cœur dendritique et par conséquent les propriétés mésomorphes sont, en moyenne, améliorées (larges domaines de températures des mésophases, hautes températures de clarification). Par contre, le dendrimère DAB montre un mésomorphisme plus riche (phases S_C et N absentes dans le cas du dendrimère PAMAM).^{35, 43, 44}

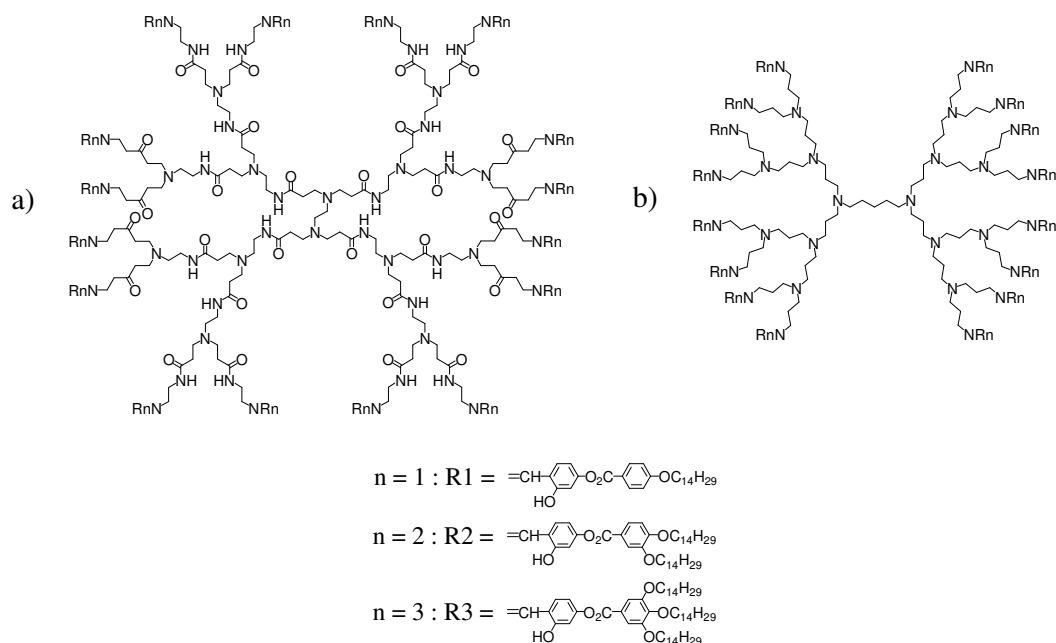


Figure 1.9 Exemple de dendrimères (a) PAMAM G3 et (b) DAB G3 fonctionnalisés par Serrano, Donnio *et al.*⁴³

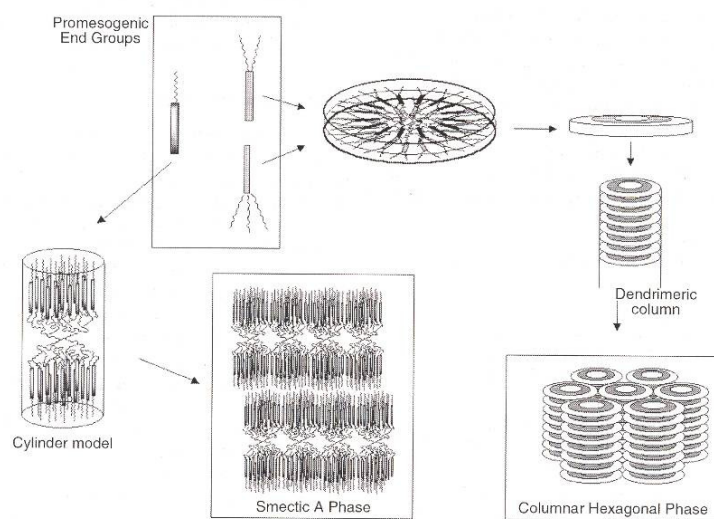


Figure 1.10 Représentation schématique des dendrimères et modèles d'organisations supramoléculaires dans les phases smectiques A et colonnaires hexagonales.⁴³

Dans leur étude systématique, Donnio, Serrano *et al.* ont obtenu des dendrimères qui montraient soit un mésomorphisme lamellaire, soit un mésomorphisme colonnaire. Ils ont ensuite voulu construire de nouvelles molécules dendritiques capables de montrer à la fois des phases lamellaires et colonnaires. Pour ce faire, ils ont synthétisé des codendrimères fonctionnalisés par deux unités promésogènes différentes portant une (L_1) ou deux (L_2) chaînes terminales. La variation régulière du rapport entre les deux monomères permet une modification régulière de la densité des chaînes aliphatiques à la surface du dendrimère, le forçant ainsi à adopter des conformations contraintes. Le comportement liquide-cristallin du codendrimère correspondant est attendu à passer du smectique au colonnaire. Le dendrimère PAMAM G3, qui porte au maximum 32 mésogènes, montre des phases S_C et S_A lorsqu'il

porte peu de L_2 (6-38%), des phases Col_r et S_A avec 50-75% de L_2 et Col_r et Col_h avec 88% groupes L_2 (Figure 1.11).^{45, 46}

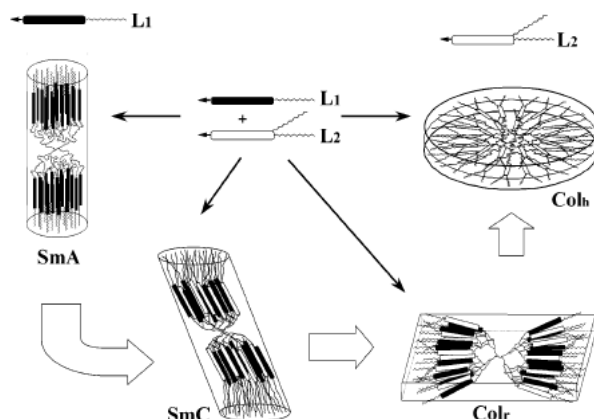


Figure 1.11 Evolution de l'organisation lamellaire à colonnaire en fonction du nombre de mésogènes L_1 et L_2 ⁴⁵

Afin de voir si le branchement latéral de mésogènes permet, comme c'est le cas pour les polymères, la formation de phases nématiques, Mehl, Goodby *et al.* ont synthétisé des dendrimères carbosilazanes avec des mésogènes attachés latéralement. Ces dendrimères montrent des phases nématiques énantiotropes.⁴⁷ Suivant la même idée, Serrano *et al.* ont également voulu obtenir des phases nématiques. Pour ce faire, ils ont utilisé deux stratégies différentes. Premièrement, ils ont utilisé les mêmes dendrimères que dans leur étude précédente (Figure 1.9), mais ont raccourci les chaînes périphériques (C2-C5) et deuxièmement, ils ont attaché des mésogènes latéralement. Ces deux méthodes se sont avérées efficaces pour l'obtention de phases nématiques.⁴⁸

Serrano *et al.* ont continué cette étude en créant des codendrimères DAB portant des mésogènes latéraux achiraux (L) et terminaux chiraux ou achiraux (T^* ou T). Ils ont ainsi obtenu des phases smectiques A, smectiques C (S_C ou S_C^*) et des phases nématiques (N ou N^*) (Figure 1.12).⁴⁹

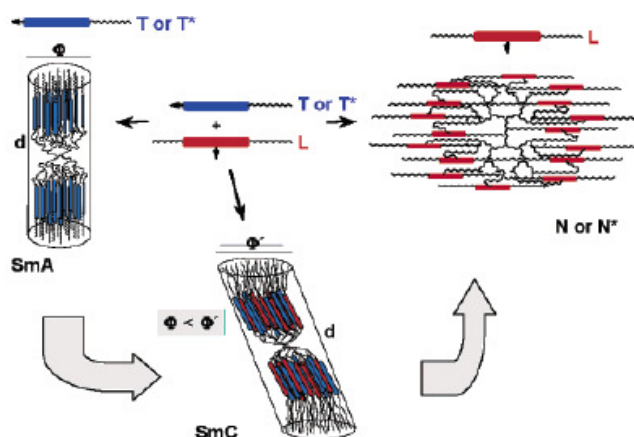


Figure 1.12 Evolution de l'organisation lamellaire à nématique en fonction du nombre de mésogènes L et T^* ⁴⁹

Finalement, dans le but d'obtenir des phases cubiques, Donnio, Serrano *et al.* ont introduit des unités encombrantes à la périphérie de dendrimères DAB et PAMAM de quatrième et

cinquième génération, pensant qu'une augmentation du volume autour du cœur dendritique forcerait le dendrimère à adopter une conformation globulaire. Cependant, les dendrimères préparés ont tous présenté des phases colonnaires hexagonales. Ce comportement est expliqué par une fonctionnalisation incomplète des dendrimères; ainsi, le dendrimère reste suffisamment flexible pour adopter une conformation permettant aux mésogènes encombrés de s'arranger en phases colonnaires (Figure 1.13).⁵⁰ Tsiourvas *et al.* ont pu obtenir des phases cubiques thermotropes pour des dendrimères poly(propylèneimine) fonctionnalisés par des n-dodécylurées.⁵¹

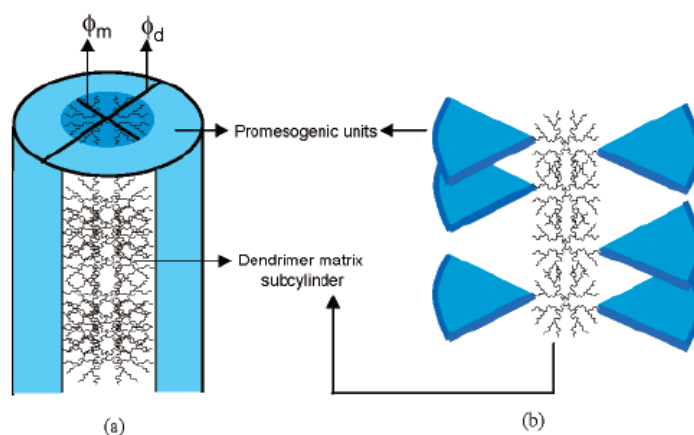


Figure 1.13 Représentation schématique (a) du modèle cylindrique pour les molécules dendritiques et (b) des interactions entre les unités promésogènes dans l'arrangement cylindrique des dendrimères partiellement fonctionnalisés⁵⁰

Goodby *et al.* ont décrit des dendrimères basés sur des cœurs d'octasilsesquioxane, d'où partent 8 branches dendritiques, ce qui permet une augmentation de la densité de mésogènes autour du cœur. En plus, ce cœur rigide permet d'étudier l'influence de la rigidité du cœur dendritique sur la mésophase formée. Des phases S_A et S_C sont observées pour les 2 premières générations. En passant de la première à la deuxième génération, les températures de clarification et de transition S_C à S_A diminuent. Ce comportement est différent de ceux observés dans l'utilisation de dendrimères flexibles. En utilisant le même cœur, mais en y attachant des mésogènes chiraux de manière latérale, ils ont, comme attendu, obtenu pour la première génération une phase nématique chirale. Pour la deuxième génération, des phases colonnaires rectangulaire et hexagonale désordonnées sont observées en plus de la phase nématique chirale. La formation de ces phases colonnaires (absentes dans le cas de dendrimères classiques à mésogènes terminaux) indique que le cœur silsesquioxane aide les unités voisines à interagir entre elles, ce qui a pour résultat la formation de structures hexagonales et rectangulaires désordonnées (Figure 1.14).^{33, 52}

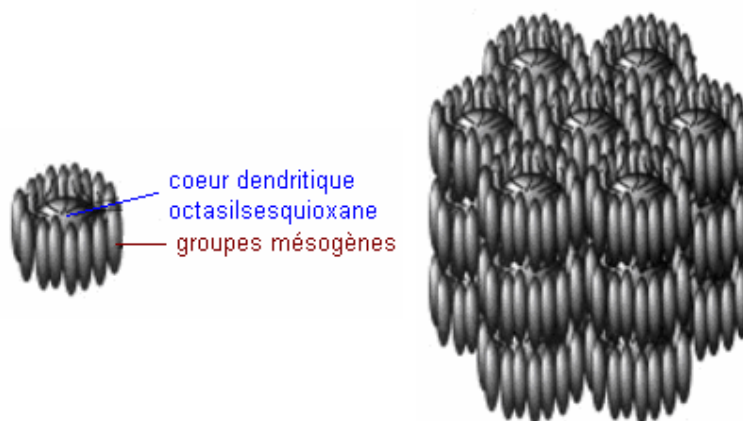


Figure 1.14 Représentation schématique de la structure de la phase colonnaire hexagonale désordonnée du dendrimère à mésogènes latéraux de deuxième génération⁵²

Serrano *et al.* ont montré qu'il était aussi possible d'utiliser des unités discotiques en périphérie du dendrimère pour obtenir des phases colonnaires. Ils ont ainsi attaché des unités triphénylènes à la surface de dendrimères poly(propylène imine). Pour la première génération, ils ont obtenu des phases colonnaires rectangulaires. Les générations deux à cinq ont présenté des phases colonnaires hexagonales. Ces phases colonnaires ont des structures beaucoup plus ordonnées que les phases obtenues jusque là pour des dendrimères.⁵³

1.1.3.2 Dendrimères à mésogènes internes

Dans les dendrimères à mésogènes internes, les points de branchements ne sont plus de simples atomes, mais des unités anisotropes rigides. Ces mésogènes sont liés entre eux par de longs espaceurs flexibles. Ainsi, les groupes mésogènes sont présents à tous les niveaux hiérarchiques du dendrimère (Figure 1.15), ce qui force les dendrimères à adopter des structures contraintes et régulières.^{32, 34} Ces dendrimères sont les structures les plus proches du premier dendrimère aux propriétés liquides-cristallines thermotropes décrit par Percec en 1992.^{36, 37}

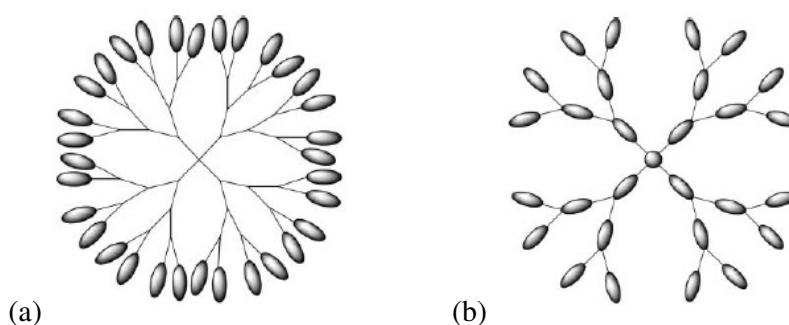


Figure 1.15 Représentation schématique des dendrimères liquides-cristallins à mésogènes (a) terminaux et (b) internes et terminaux³²

Pour la synthèse de dendrimères à mésogènes internes, Donnio *et al.* ont utilisé des dérivés de tolane ou de stilbène comme unités anisotropes. Ces segments ne sont pas mésomorphes malgré leur rigidité et leur anisotropie et ont été choisis pour tester si le mésomorphisme pouvait être induit uniquement par le processus de dendrimérisation. Des dendrimères homolytiques ($X = Y$) et hétérolytiques ($X \neq Y$) ont été synthétisés (Figure 1.16) et tous

présentent des phases liquides-cristallines. Le mésomorphisme est induit par l'assemblage précis de ces unités non-mésomorphes à l'intérieur du corps dendritique. De plus, la stabilité de la mésophase est dépendante de la localisation des différentes unités hétérolytiques dans le système. Les dendrimères qui ne possèdent qu'une chaîne à leur périphérie présentent un comportement smectique (S_A et S_B). Les phases smectiques générées par ces composés sont uniques car elles possèdent une organisation moléculaire à deux niveaux qui sont dépendants l'un de l'autre. Cette organisation consiste en des sous-couches internes faites de segments rigides inclinés dont l'angle d'inclinaison n'a pas de corrélation avec la couche, entourés de couches externes dans lesquelles les groupements mésogènes sont arrangés perpendiculairement à la couche (Figure 1.17). Les dendrimères possédant deux ou trois chaînes en périphérie présentent des phases colonnaires hexagonales en oignon (Figure 1.18).^{32, 54-56}

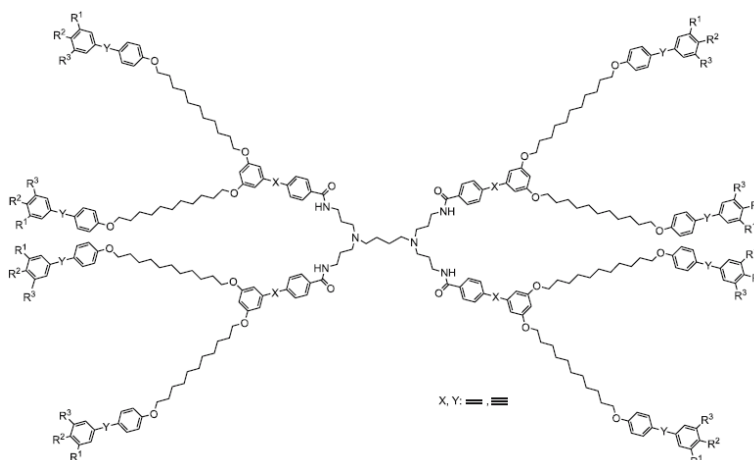


Figure 1.16 Dendrimères à mésogènes internes synthétisés par Donnio et al. (R^1 , R^2 et R^3 sont H ou $OC_{12}H_{25}$)³²

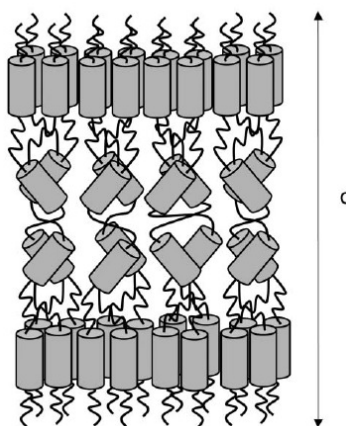


Figure 1.17 Représentation schématique de l'organisation à l'intérieur des phases smectiques des dendrimères à mésogènes internes ne possédant qu'une seule chaîne en périphérie³²

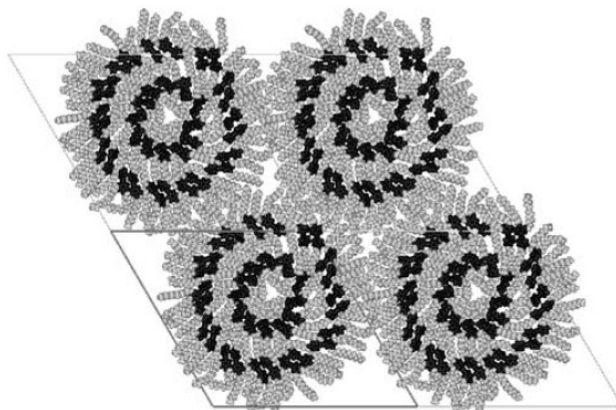


Figure 1.18 Modélisation de la conformation moléculaire dans la phase colonnaire hexagonale (en oignon) d'un dendrimère contenant 2 chaînes en périphérie³²

1.1.3.3 Dendrimères liquides-cristallins supramoléculaires

Depuis 1993, Percec *et al.* ont synthétisé de manière convergente une vaste librairie de dendrons contenant des unités benzyléthers 3,4,5-trisubstituées, 3,5- ou 3,4-disubstituées jusqu'à la génération 5. Ces dendrons en forme de fragments de disque ou coniques ont la particularité de s'auto-assembler pour former des dendrimères supramoléculaires cylindriques ou sphériques, qui, à leur tour, s'organisent en mailles liquides-cristallines colonnaires hexagonales (2-D) ou cubiques (3-D) (Figure 1.19).⁵⁷⁻⁶⁷ Ces dendrimères liquides-cristallins supramoléculaires représentent une classe à part parmi les dendrimères mésomorphes et sont souvent appelés dendromésogènes.³⁴

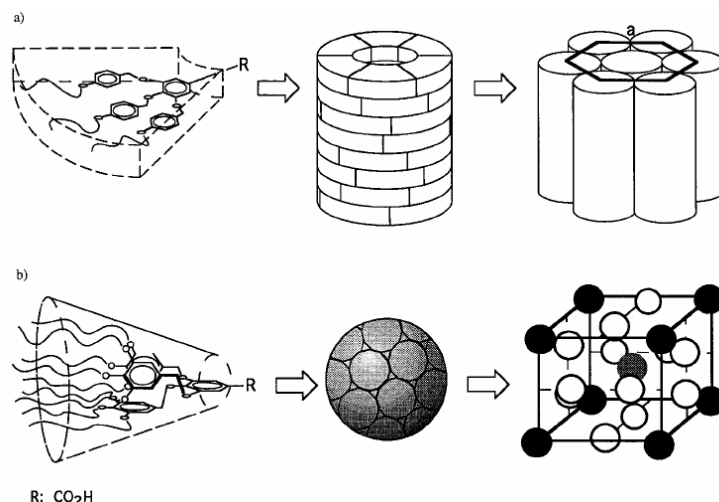


Figure 1.19 Représentation schématique de l'auto-assemblage de dendrons en dendrimères supramoléculaires et leur organisation en mailles liquides-cristallines⁵⁷

Percec *et al.* ont observé que plusieurs facteurs influencent la forme du dendron (fragment de disque ou cône) et donc la mésophase obtenue (colonnaire hexagonale ou cubique). Ces facteurs sont la nature du point focal, la largeur de la périphérie aliphatique (une à trois chaînes aliphatiques sur chaque cycle aromatique), la génération et la température (Figure 1.20). Par la suite, ils ont également démontré que le remplacement des chaînes alkyles par des chaînes fluorées ou partiellement fluorées influençait également la forme du dendron et donc la mésophase obtenue.⁶⁸⁻⁷⁰

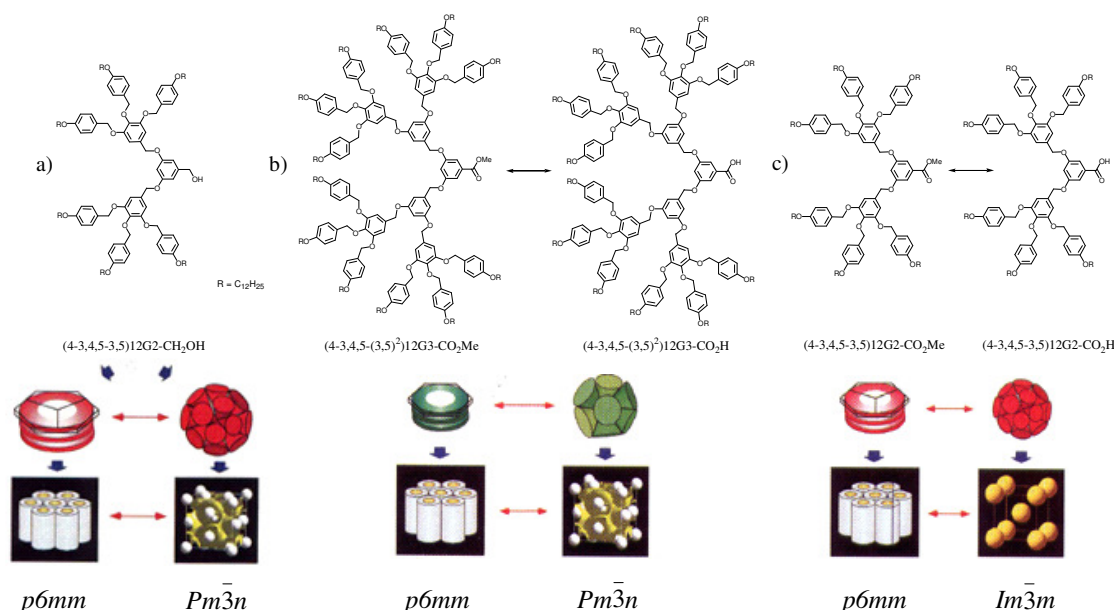


Figure 1.20 Exemples de changements de conformation des dendrimères supramoléculaires en fonction de la température (a) et de la nature du point focal (b) et (c).⁶⁴

Deux nouvelles séries de dendrons poly(benzyléther) de type (AB)_y-AB₃ et (AB)_y-AB₂ ont été étudiées par Percec *et al.* Ces dendrons ont la particularité de former des phases smectiques A interdigitées (S_{Ad}) et des phases smectiques modulées (S_{mod}) en plus des phases colonnaires et cubiques observées dans les premières séries de dendrimères, offrant ainsi un polymorphisme encore plus varié (Figure 1.21).⁷¹

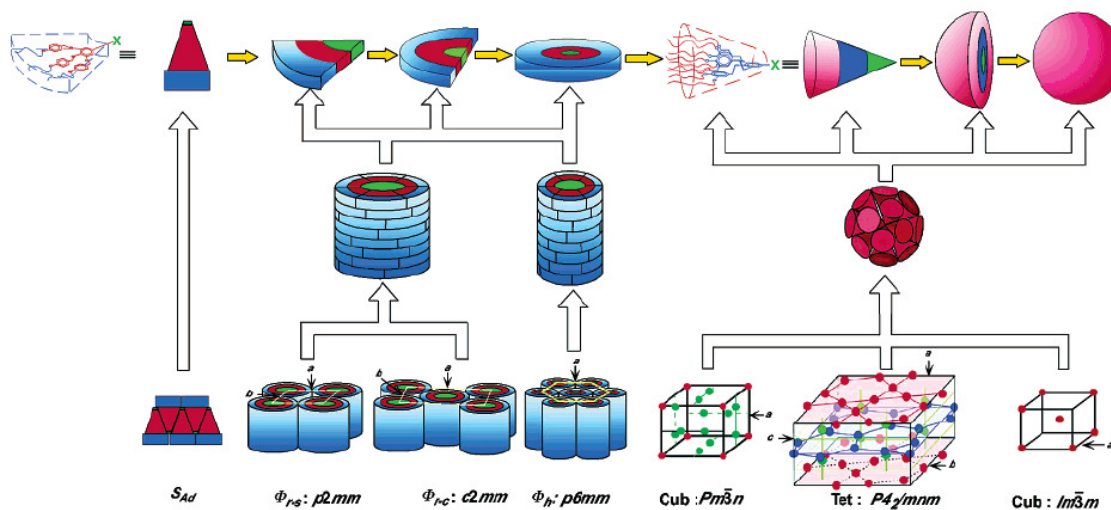


Figure 1.21 Représentation schématique de l'auto-assemblage de dendrons en phases smectiques A interdigitées (S_{Ad}), en phases colonnaires et en phases cubiques de diverses symétries.⁷¹

Récemment, ils ont également étudié une famille de dendimère contenant des unités biphenyléther au lieu des unités benzyléther. Cette nouvelle famille de dendrimères a présenté des phases smectiques A interdigitées, des phases colonnaires et des phases cubiques en fonction, à nouveau, de la nature du point focal, des substitutions, de la génération et/ou de la température.⁷²

1.2 Le [60]fullerène

1.2.1 Généralités sur les fullerènes

Les fullerènes, qui sont la troisième forme allotropique du carbone après le diamant et le graphite, sont des molécules en forme de cage comportant $2(10 + n)$ atomes de carbone formant 12 pentagones et n hexagones. Le C_{60} (Figure 1.22), avec son diamètre de 1 nm, est le plus petit fullerène stable, mais il est surtout le plus abondant et le plus étudié des fullerènes. Il fut baptisé buckminsterfullerène en hommage à l'architecte Buckminster Fuller, réputé pour la conception de dômes géodésiques. Le terme fullerène a été par la suite appliqué à tous les représentants de la famille.



Figure 1.22 Structure du buckminsterfullerène (C_{60})

Le [60]fullerène possède une structure d'icosaèdre tronqué (géométrie I_h) à 32 faces dont 12 pentagones et 20 hexagones. Tous les atomes sont équivalents; par contre, il existe deux types de liaisons bien distinctes. Les liaisons [6,6] (à la jonction entre deux cycles à 6) sont doubles (1,355 Å) et les liaisons [5,6] (à la jonction entre un pentagone et un hexagone) sont simples (1,467 Å). La faible délocalisation des électrons π est due à la structure sphérique de la molécule qui empêche un bon recouvrement des orbitales p_z . Les cycles à 6 sont donc des cyclohexatriènes et non des cycles benzéniques. Le C_{60} a une réactivité chimique similaire à celle d'une oléfine déficiente en électrons, et est ainsi un bon électrophile et peut être le siège de réactions d'addition nucléophile ou de réactions de cycloaddition (Diels-Alder ou 1,3-dipolaire, par exemple).

Le fullerène est très peu soluble, voire insoluble dans la plupart des solvants organiques; les solvants les plus adéquats à la solubilisation du C_{60} sont les solvants aromatiques tels que le benzène ou le toluène. La solubilité du C_{60} dans les solvants organiques, bien que suffisante pour permettre sa manipulation, a été jugée trop faible pour envisager de réaliser des dispositifs incorporant du C_{60} pur. De plus, le fullerène a une forte tendance à former des agrégats, ce qui modifie ses propriétés. Ces deux problèmes peuvent être contournés par l'addition covalente de groupes solubilisants.

Différentes méthodes de fonctionnalisation du C_{60} sont décrites dans la littérature,^{73, 74} dont les plus courantes sont la réaction de cyclopropanation (réaction de Bingel)⁷⁵⁻⁷⁷ et la réaction 1,3-dipolaire (réaction de Prato).^{78, 79} Dans la réaction de Bingel (Figure 1.23), la déprotonation par du NaH ou du DBU d'un haloester génère in situ la formation d'un carbanion. L'addition de ce carbanion sur une liaison [6,6] du C_{60} , suivie d'une réaction de substitution nucléophile intramoléculaire et du départ de l'ion halogénure conduit à un méthanofullerène. La cycloaddition 1,3-dipolaire sur une double liaison du fullerène (Figure 1.24) conduit à la formation de fulléropyrrolidines. Cette réaction se fait à partir d'une glycine N-substituée et d'un aldéhyde et permet d'introduire facilement deux groupes fonctionnels différents sur le C_{60} .

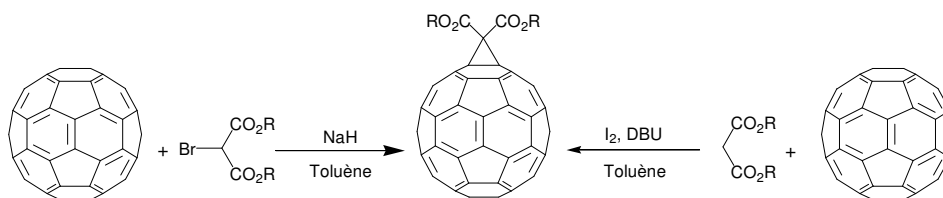


Figure 1.23 Réaction de Bingel

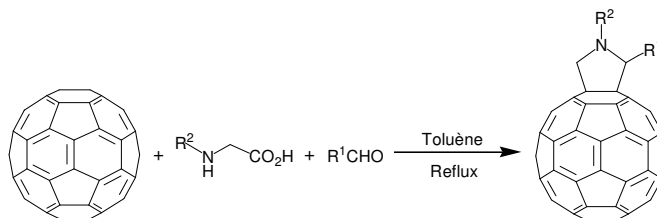


Figure 1.24 Réaction de Prato

1.2.2 Applications du [60]fullerène

Le développement de synthèses élégantes et efficaces pour une fonctionnalisation précise du C_{60} , associé à ses propriétés photophysiques^{80, 81} et électrochimiques,⁸² tels que sa capacité à accepter réversiblement jusqu'à six électrons ou ses propriétés d'optique non-linéaire, ont ouvert de nouveaux domaines de recherche pour cette forme allotrope du carbone. Le fullerène, ainsi que ses nombreux dérivés, ont en effet trouvé de nombreuses applications dans des domaines tels que la médecine^{83, 84} ou la science des matériaux.⁸⁵⁻⁸⁸

Le C_{60} et ses dérivés ont un vaste champ d'activités biologiques. En plus d'une toxicité suffisamment basse et d'une activité antibactérienne, le C_{60} s'est notamment révélé être d'une efficacité prometteuse dans des domaines tels que la thérapie photodynamique (photoclivage de l'ADN),⁸⁹ l'inhibition de la HIV-1 protéase⁹⁰⁻⁹² ou la neuroprotection.⁹³ Des dérivés du fullerène sont également utilisés en imagerie médicale comme agent de contraste en imagerie par résonance magnétique (IRM).^{85, 94, 95}

Le transfert d'électrons photoinduit est un processus fondamental dans la nature puisqu'il gouverne la photosynthèse dans les plantes et dans les bactéries. Ce processus se passe via une séparation rapide des charges et un rendement quantique quantitatif, permettant la transformation de la lumière solaire en énergie chimique. Le C_{60} est un chromophore capable d'accepter jusqu'à six électrons en solution. Par rapport à d'autres accepteurs d'électrons trouvés dans la nature, tel que des dérivés de *p*-benzoquinone, le [60]fullerène accélère la séparation des charges pendant le processus de transfert d'électrons photoinduit pour former un état à charges séparées et ralentit le processus de recombinaison de charges en absence de lumière. Ces propriétés électrochimiques et photophysiques uniques ont motivé le design d'une grande variété de systèmes donneur-accepteur dans lesquels des unités électroactives sont liés au fullerène.⁸⁵

Dans ce contexte, différents donneurs ont été attachés de manière covalente au fullerène, les plus courants étant des dérivés de porphyrine (P),⁹⁶⁻⁹⁹ de phthalocyanine (Pc),^{100, 101} de tetrathiafulvalène (TTF),¹⁰² de ferrocène^{103, 104} (ou autres complexes métalliques),^{105, 106} d'oligomères π -conjugués¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ et de dendrimères.¹¹⁰ Les différents facteurs qui influencent la compétition entre transfert d'énergie et transfert d'électrons ont été analysés et des facteurs, tels que la nature des unités photo- et électro-actives, le solvant, la distance donneur-

accepteur, la topologie moléculaire par laquelle le donneur et l'accepteur sont connectés et arrangés dans l'espace et la nature de l'espaceur, se sont révélés avoir un fort impact sur les résultats photophysiques. Le fullerène a donc un grand potentiel d'application dans l'étude des systèmes photosynthétiques artificiels dans lesquels il est possible de contrôler le temps de vie des états de séparation de charges photogénérés. La formation de monocouches auto-assemblées (SAMs) de systèmes donneur-accepteur a permis d'organiser ces dyades (ou triades) à la surface d'électrodes d'or ou d'ITO. Des dyades porphyrine – fullerène et des triades porphyrine – fullerène – ferrocène auto-assemblées sur des électrodes d'or ont été étudiées par Imahori et Fukuzumi. Des temps de vie d'espèces de séparation de charges de plusieurs microsecondes ont été détectés pour ces triades.¹¹¹ Cho *et al.* ont fabriqué des cellules photovoltaïques avec des performances particulièrement hautes basées sur des dyades ZnP – C₆₀ auto-assemblées sur des électrodes ITO (Figure 1.25).¹¹²

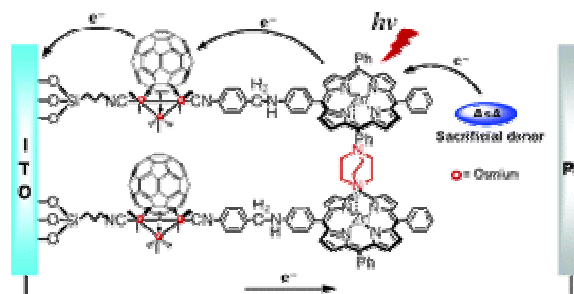


Figure 1.25 Structure du SAM de la dyade C₆₀ – ZnP synthétisée par Cho *et al.*¹¹²

La haute sélectivité et directionnalité des ponts hydrogènes ont permis la construction d'une large variété de nouvelles architectures dans lesquelles des processus de transfert d'électrons entre des donneurs et le fullerène ont lieu aussi efficacement que dans les dyades covalentes correspondantes. Cette approche supramoléculaire est une meilleure imitation des processus photosynthétiques qui ont lieu dans la nature.⁸⁵ Le premier exemple d'un processus de transfert d'électron entre un donneur et le C₆₀ impliquant une liaison-H n'a été décrit que récemment par Guldi, Torres, Prato *et al.* qui ont synthétisé une dyade C₆₀ – ZnPc (Figure 1.26) avec un temps de vie de l'état de séparation de charges photogénéré de l'ordre de la microseconde, ce qui est significativement plus long que ceux observés pour des dyades C₆₀ – ZnPc covalentes.¹¹³ Des dyades supramoléculaires C₆₀ – ZnP,¹¹⁴⁻¹¹⁷ ou C₆₀ – TTF¹¹⁸ avec des temps de vie des états de séparation de charges de plusieurs centaines de nanosecondes ont également été synthétisées. La liaison par ponts-H ouvre de nouvelles possibilités pour la construction de systèmes photosynthétiques biomimétiques artificiels. De plus, l'effet de tels systèmes est bénéfique en termes de temps de vie des paires d'ions radicalaires photogénérées.⁸⁵

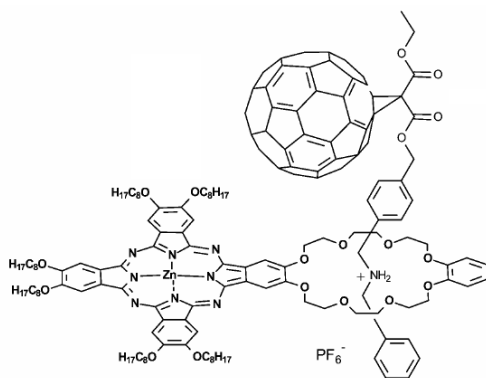


Figure 1.26 Structure de la dyade C_{60} – ZnPc synthétisée par Guldi, Torres, Prato *et al.*¹¹³

La suite logique de l'étude de systèmes photoinduits est la transformation d'énergie lumineuse en courant électrique. La première preuve de l'intérêt des fullerènes pour des applications en photovoltaïque (PV) découle de la découverte par Wudl *et al.* d'un processus de transfert d'électrons photoinduit hautement efficace entre un polymère π -conjugué semiconducteur et le C_{60} en 1992.¹¹⁹ Dans ces premières cellules photovoltaïques, le fullerène et le polymère étaient séparés en deux couches et les interactions entre ces deux composants étaient limitées à l'interface. Le concept de cellule solaire à volume d'hétérojonction a drastiquement amélioré ces interactions et ainsi l'efficacité du transfert d'électrons en mélangeant les deux composants dans tout le volume du matériau.¹²⁰ Cependant, le principal problème était le manque de miscibilité entre le polymère π -conjugué et le C_{60} , causant des problèmes de ségrégation de phases et d'aggrégation du fullerène, diminuant ainsi les interactions électroniques entre donneur et accepteur. Afin de surmonter ce problème, des dérivés solubles du fullerène ont été synthétisés, le plus efficace et le plus utilisé étant le 1-(3-méthoxycarbonylpropyl)-1-phényl[6,6]méthanofullerène (PCBM), obtenu par Hummelen et Wudl en 1995,¹²¹ dont la structure est présentée dans la Figure 1.27.

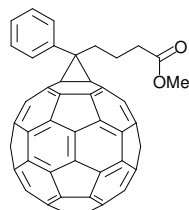


Figure 1.27 Structure du PCBM

La première cellule solaire de volume d'hétérojonction basée sur l'utilisation du PCBM et d'un dérivé de polymère *p*-phénylènevinylène (PPV) a montré un rendement de 2,5%.¹²¹ Depuis, les résultats obtenus avec d'autres dérivés solubles de C_{60} ou d'autres polymères π -conjugués ont révélé que des améliorations dans le rendement de ces cellules photovoltaïques sont plus liées au mode de préparation des dispositifs plutôt qu'à des modifications chimiques. Le meilleur résultat obtenu à ce jour a été reporté par Heeger *et al.* avec une efficacité proche de 5%.¹²² L'amélioration de la morphologie à l'échelle du nanomètre, l'augmentation de la cristallinité des polymères semi-conducteurs et l'amélioration du contact aux électrodes collectrices d'électrons facilitent d'une manière remarquable la génération, le transport et la collecte des charges aux électrodes, augmentant ainsi l'efficacité des dispositifs.¹²³ Ces derniers résultats sur des cellules solaires préparées à bas prix et par des procédés simples rapprochent cette classe de cellules solaires organiques de la commercialisation.⁸⁵

La synthèse de "doubles-cables" constitués par un polymère π -conjugué semi-conducteur (câble de type p) lié de manière covalente à des fullerènes capables d'interagir électroniquement entre eux (câble de type n) est, a priori, un nouvel avancement dans la conception de cellules photovoltaïques. Les avantages sont : (i) un plus grand contact entre le polymère donneur et le fullerène accepteur, (ii) un meilleur contrôle des interactions électroniques entre le donneur et l'accepteur par le choix du polymère et de la longueur de l'espaceur, (iii) une hétérojonction au niveau moléculaire, empêchant la ségrégation de phases rencontrées dans les mélanges C_{60} /polymères.¹²⁴ Bien que cette approche de doubles-cables représente un nouveau concept dans la préparation de cellules photovoltaïques, leurs performances n'ont pas rempli les attentes et les rendements obtenus n'ont pour le moment pas atteint ceux de simples cellules de volume d'hétérojonctions.⁸⁵

1.2.3 Les fullerènes liquides-cristallins

Comme décrit plus haut, le C_{60} peut jouer un rôle clef dans le développement de nanotechnologies par l'approche "bottom-up". Dans la chimie des matériaux, la formation d'ensembles moléculaires organisés est très importante. Une fonctionnalisation adéquate du fullerène a permis la construction de films de Langmuir et de Langmuir-Blodgett,^{87, 125-129} de vésicules,¹³⁰ de monocouches auto-assemblées^{131, 132} et de cristaux liquides.¹³³⁻¹⁵⁷ La fonctionnalisation du C_{60} avec des dendrimères empêche la formation d'agrégats et mène à des ensembles stables et hautement ordonnés.

Différentes approches ont été développées pour la formation de dérivés liquides-cristallins du fullerène. L'approche non-covalente a été étudiée par deux groupes différents. Nierengarten *et al.* ont complexé le C_{60} avec deux cyclotrivratriylènes (CTV) liquides-cristallins, formant ainsi un complexe supramoléculaire qui présente des phases nématique et cubique.¹³³ Kimura *et al.* ont, quant à eux, observé la formation d'une phase colonnaire non-identifiée par "spin-coating" d'une porphyrine dendritique rigide et de C_{60} .¹³⁴

Nakamura *et al.* ont utilisé un concept totalement différent dans lequel le fullerène fait partie intégrante du mésogène. En attachant cinq groupements aromatiques contenant des chaînes alkoxy de différentes longueurs autour d'un pentagone du C_{60} , ils ont obtenu des molécules coniques qui peuvent s'empiler pour former des colonnes (Figure 1.28). L'empilement de ces molécules est favorisé par les interactions attractives entre le fullerène et les cycles aromatiques de la molécule voisine. Ces composés présentent des propriétés liquides-cristallines thermotropes (phase colonnaire hexagonale) et lyotropes (phase colonnaire hexagonale et nématique discotique).¹³⁵⁻¹³⁷

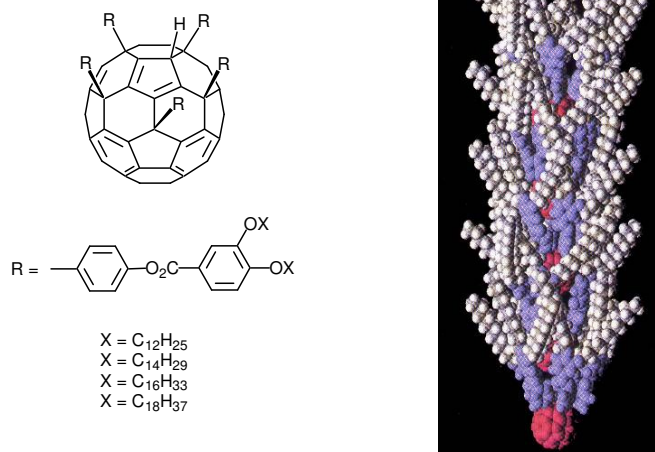


Figure 1.28 Structure et organisation en colonnes des fullerènes liquides-cristallins décrits par Nakamura *et al.*

Récemment, Bushby *et al.* ont pu observer la formation d'une phase colonnaire hexagonale dans un mélange 1:1 de deux composés non-mésomorphes (un méthanofullerène et une molécule discotique). Le méthanofullerène a été obtenu par attachement de deux unités hexaalkoxytriphénylènes sur le C_{60} (Figure 1.29b); la molécule discotique utilisée dans ce mélange est l'hexakis(4-nonylphényl)dipyrazino[2,3-f : 2'3'-h]quinoxalène (PDQ9, Figure 1.29a). La phase colonnaire est formée par un empilement alternatif de ces deux composés (Figure 1.29c).¹³⁸

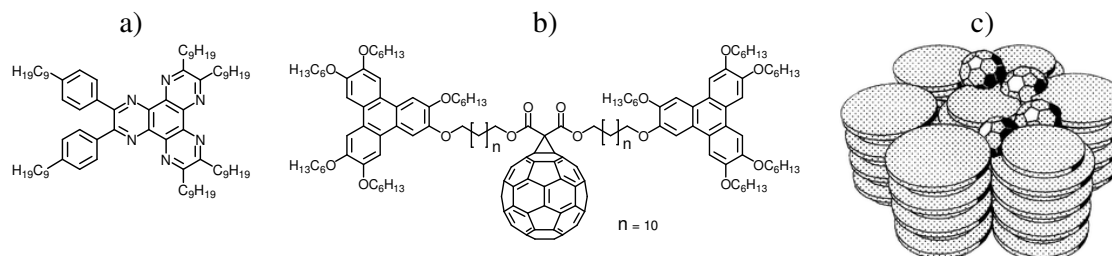


Figure 1.29 Structures (a) du PDQ9, (b) du méthanofullerène et (c) organisation en colonnes du mélange décrit par Bushby *et al.*

L'approche la plus versatile pour l'obtention de cristaux liquides du fullerène est certainement l'addition de dérivés mésomorphes au C_{60} en appliquant la réaction de Bingel ou la cycloaddition 1,3-dipolaire. En raison de la grande variété de substituants liquides-cristallins qui peuvent être synthétisés et greffés sur le C_{60} , des dérivés présentant des phases nématique, nématique chirale (cholestérique), smectique A, smectique B et colonnaire ont été observées.¹³⁹⁻¹⁵² Cette méthode a également permis la synthèse de dyades mésomorphes fullerènes-ferrocènes,¹⁴⁰⁻¹⁴³ fullerène-TTF¹⁴⁸ (Figure 1.30) et fullerène-OPV.¹⁴⁵ En plus d'une grande liberté dans le choix du substituant mésomorphe, cette méthode permet également de varier le nombre d'additions de groupements liquides-cristallins sur le C_{60} . Des bis-¹⁵⁷ ou hexa-adduits¹⁵³⁻¹⁵⁶ (Figure 1.31) mésomorphes ont été synthétisés et présentent tous une phase smectique A.

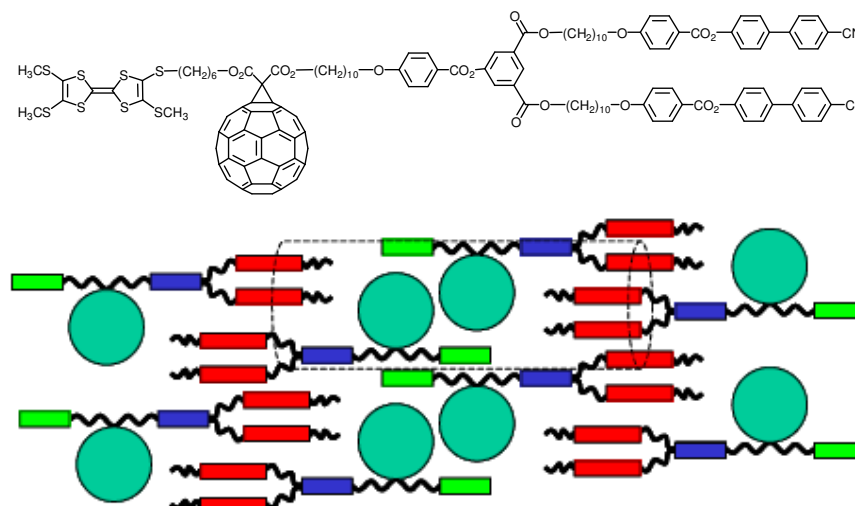


Figure 1.30 Structure et organisation au sein de la phase smectique A de la dyade fullerène-TTF synthétisée par Deschenaux *et al.*¹⁴⁸

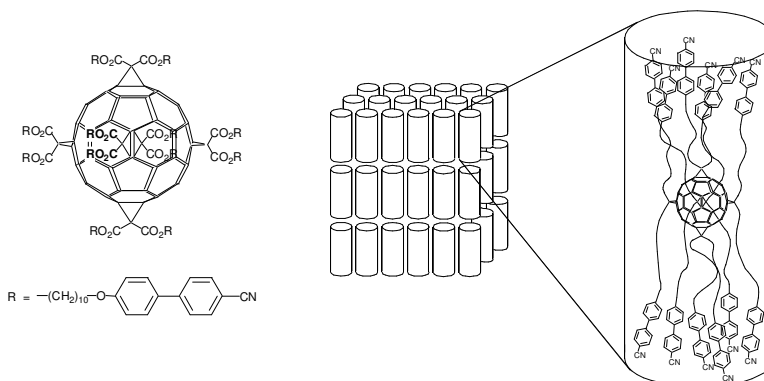


Figure 1.31 Structure et organisation au sein de la phase smectique A de l'hexa-adduit synthétisé par Deschenaux, Hirsh *et al.*¹⁵³

Dans cette approche, l'utilisation de dendrimères pour créer des matériaux mésomorphes est intéressante car des caractéristiques structurales spécifiques, telles que la génération, la multiplicité des branches, la connectivité du cœur, la rigidité et la polarité du dendrimère peuvent être modifiées pour contrôler et ajuster le comportement liquide-cristallin du dendrofullerène. Deschenaux *et al.* ont, par exemple, synthétisé une famille de fulléropyrrolidines contenant des dendrimères poly(arylester) portant des unités cyanobiphényles de la première à la quatrième génération.¹⁴⁹ A l'exception de la première génération qui n'est pas mésomorphe, tous les composés ont présenté des phases smectiques A. Pour le dendrimère de deuxième génération, l'organisation au sein des couches smectiques est essentiellement gouvernée par des facteurs stériques : tous les cyanobiphényles d'une même molécule pointent dans la même direction et permettent ainsi l'arrangement des molécules en bicouches (Figure 1.32a). Pour les dendrimères de troisième et quatrième générations, l'organisation est gouvernée par le dendrimère, le C₆₀ et le corps dendritique vont se placer au centre de la couche et les unités mésogènes vont s'étendre de part et d'autre (en accord avec les modèles décrits par Meijer et Guillon) (Figure 1.32b et 1.32c).

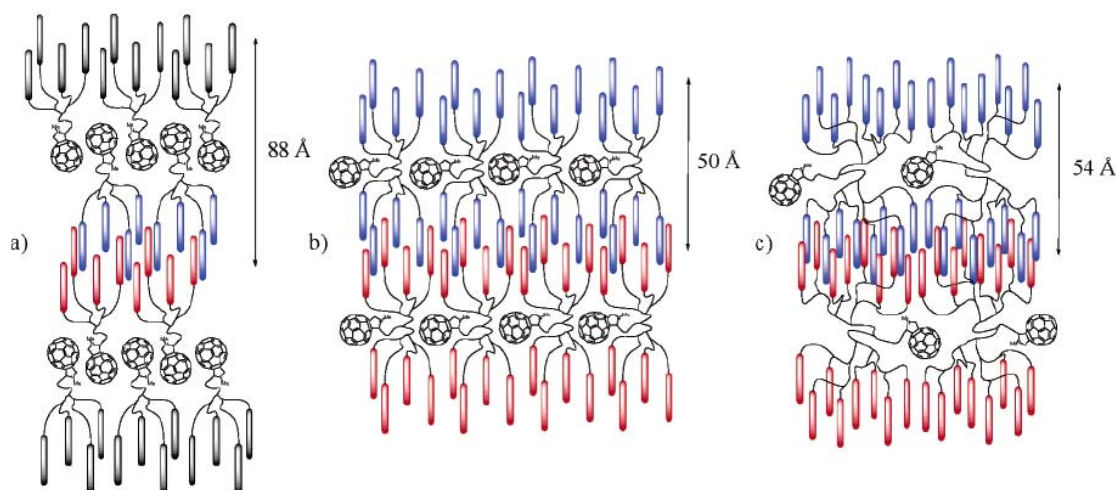


Figure 1.32 Représentations schématiques des organisations dans les phases smectiques A des fullérodendrimères de (a) deuxième, (b) troisième et (c) quatrième génération synthétisés par Deschenaux *et al.*¹⁴⁹

Dans l'idée que de plus grandes possibilités étaient offertes pour le contrôle des propriétés liquides-cristallines de codendrimères que pour celles de dendrimères (variation des générations, proportions et locations respectives), Deschenaux *et al.* ont synthétisé une série de six fulléro-codendrimères contenant un dendrimère poly(arylester) fonctionnalisé avec des groupements cyanobiphényles de première, deuxième ou troisième génération et un dendrimère poly(benzyléther) portant des chaînes alkyles de deuxième ou troisième génération. Ces deux dendrons ont été choisis car ils présentent des propriétés mésomorphes très différentes. Le dendrimère poly(arylester) présente une phase smectique A, alors que le dendrimère poly(benzyléther) présente des phases colonnaires et/ou cubiques (comme décrit par Percec). La réaction 1,3-dipolaire, qui permet l'addition de deux substituants différents sur le C₆₀, a été utilisée pour la synthèse de six fulléropyrrolidines de type Janus. Deschenaux *et al.* ont observé que des phases colonnaires rectangulaires (de symétrie *c2mm* ou *p2gg*) ou smectiques (A et/ou C) pouvaient être obtenues en variant la génération respective des deux dendrimères et ils ont pu démontrer que la mésophase observée et par conséquent l'organisation supramoléculaire dépendait de quatre facteurs différents : 1) le rapport "chaînes aliphatiques / unités cyanobiphényles" (qui est directement dépendant de la génération respective de chacun des dendrimères), 2) la microségrégation entre les deux dendrimères, 3) la déformation du cœur dendritique et 4) les interactions entre les unités cyanobiphényles. La Figure 1.33 illustre l'organisation proposée au sein des phases colonnaires rectangulaires de symétrie *c2mm* et de la phase smectique A.¹⁵¹

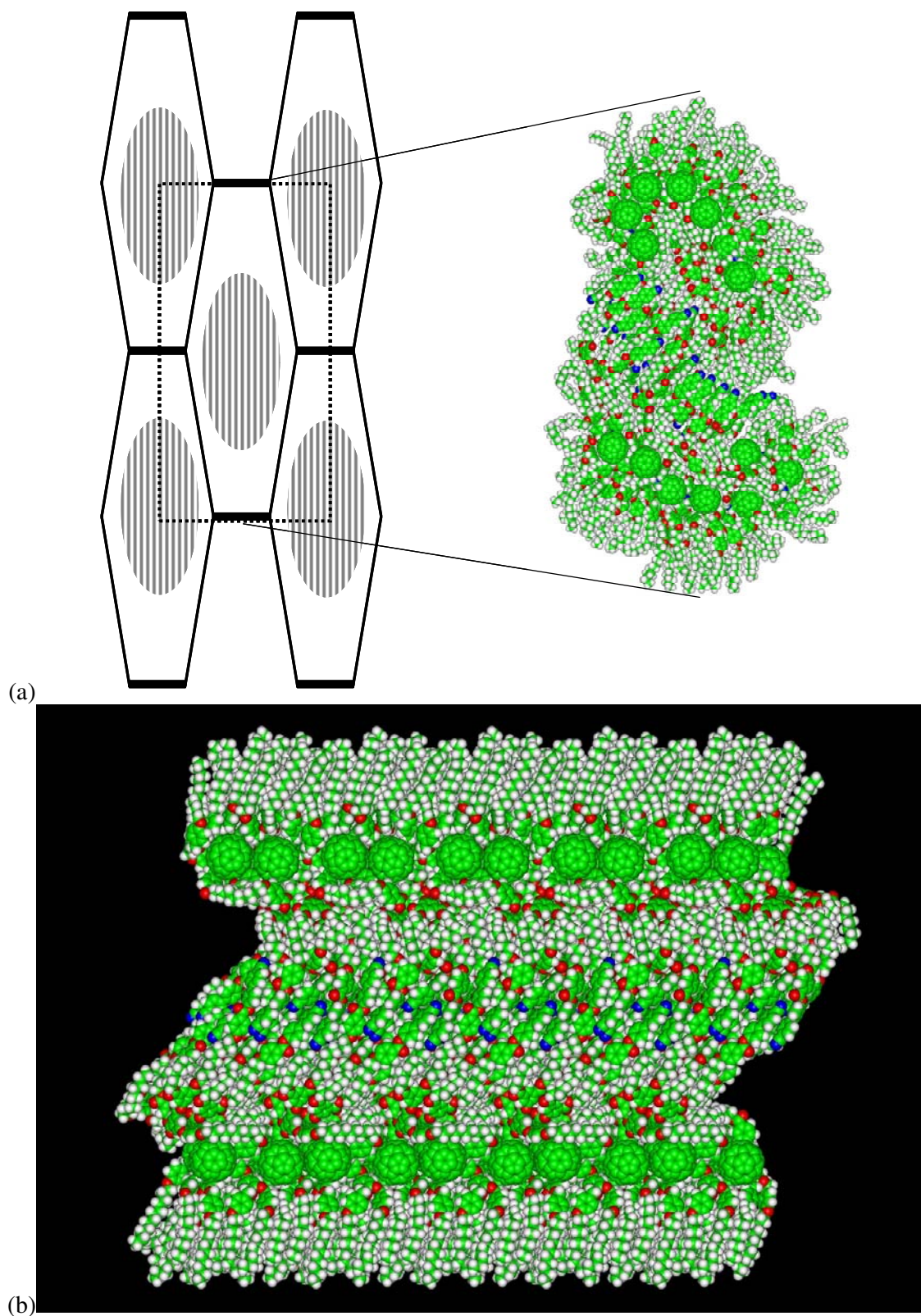


Figure 1.33 Représentations schématiques de l'organisation des fullero-codendrimères synthétisés par Deschenaux *et al.* au sein des phases (a) colonnaire rectangulaire de symétrie $c2mm$ et (b) smectique A¹⁵¹

2 But du travail

Le but de cette thèse est la synthèse et l'étude de fullérodendrimères et fulléro-codendrimères présentant des phases colonnaires thermotropes. Pour former de telles phases, des dendrons poly(benzyléther) décrits par Percec *et al.* sont utilisés.^{60, 64} Dans un deuxième temps, les résultats de cette étude sont appliqués à la synthèse de dyades fullerène – OPV mésomorphes pour des applications à des matériaux photovoltaïques. Tous les dendrimères utilisés sont synthétisés de manière convergente et chaque dendron intermédiaire est isolé et caractérisé. Ce travail est divisé en quatre chapitres :

Premièrement, des méthanofullerènes mixtes contenant un dendrimère poly(benzyléther) et un dendrimère poly(arylester) sont synthétisés afin de permettre la comparaison avec la famille de fulléropyrrolidines de type Janus (contenant les deux mêmes dendrimères) synthétisées précédemment dans notre groupe.¹⁵¹

Comme décrit dans l'introduction (§ 1.2.3), les mésophases présentées par cette famille de fulléropyrrolidines de type Janus¹⁵¹ dépendent de différents facteurs (le rapport "chaînes aliphatiques / unités cyanobiphényles", la microségrégation entre les dendrimères, la déformation du cœur dendritique et les interactions entre les unités cyanobiphényles). Afin de poursuivre cette étude, des fulléropyrrolidines mixtes contenant les deux mêmes dendrimères sont synthétisées en y apportant les modifications suivantes : Dans la première partie du chapitre, le rapport "chaînes aliphatiques / unités cyanobiphényles" est égal à deux, afin de voir s'il est possible d'obtenir ainsi des fulléro-codendrimères présentant des phases lamellaires et des phases colonnaires. Dans la deuxième partie du chapitre, le rôle joué par les unités cyanobiphényles est étudié en remplaçant ces unités par de simples chaînes aliphatiques dans le dendrimère poly(arylester).

Dans le but d'obtenir des phases colonnaires avec des fullérodendrimères au lieu de fulléro-codendrimères, des fulléropyrrolidines ne portant qu'un dendrimère poly(benzyléther) lié au fullerène par différents espaceurs sont synthétisées. L'influence de ces espaceurs sur la formation de mésophase est étudiée. Dans une deuxième partie, des composés chiraux sont également synthétisés afin de voir si une chiralité au niveau du cycle pyrrolidinique peut induire la formation de phases colonnaires chirales.

Finalement, des dyades fullerène – OPV contenant un dendrimère poly(benzyléther) sont synthétisées. Dans la première partie, l'unité OPV et le dendrimère sont attachés sur le fullerène. Dans la deuxième partie, l'unité OPV est intégrée au dendrimère.

Toutes les molécules ont été caractérisées par RMN-¹H. Des analyses élémentaires et des chromatographies sur gel poreux (GPC) ont permis de vérifier la pureté de tous les nouveaux produits. Des mesures d'absorption Visible ont été réalisées sur tous les fullérodendrimères synthétisés. Les propriétés liquides-cristallines sont caractérisées par trois méthodes différentes : la microscopie à lumière polarisée (POM), la calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et la diffraction des rayons X aux petits (SAXS) et grands (WAXS) angles de Bragg.

3 Méthanofullèrenes mixtes

3.1 Introduction

Dans notre groupe, nous avons décrit la synthèse et les propriétés liquides-cristallines d'une famille de fulléropyrrolidines mixtes contenant un dendrimère poly(benzyléther) et un dendrimère poly(arylester) fonctionnalisé par des unités cyanobiphényles.¹⁵¹ Les six fulléropyrrolidines obtenues (un exemple est illustré dans la Figure 3.1) ont montré des phases lamellaires ou colonnaires en fonction de la génération respective des deux dendrimères. Si la génération du dendrimère poly(benzyléther) est supérieure à celle du dendrimère poly(arylester), des phases colonnaires rectangulaires de symétrie $c2mm$ ou $p2gg$ sont observées. Par contre, si la génération du dendrimère poly(benzyléther) est égale ou inférieure à celle du dendrimère poly(arylester), des phases smectiques A ou C sont formées (voir introduction, §1.2.3).

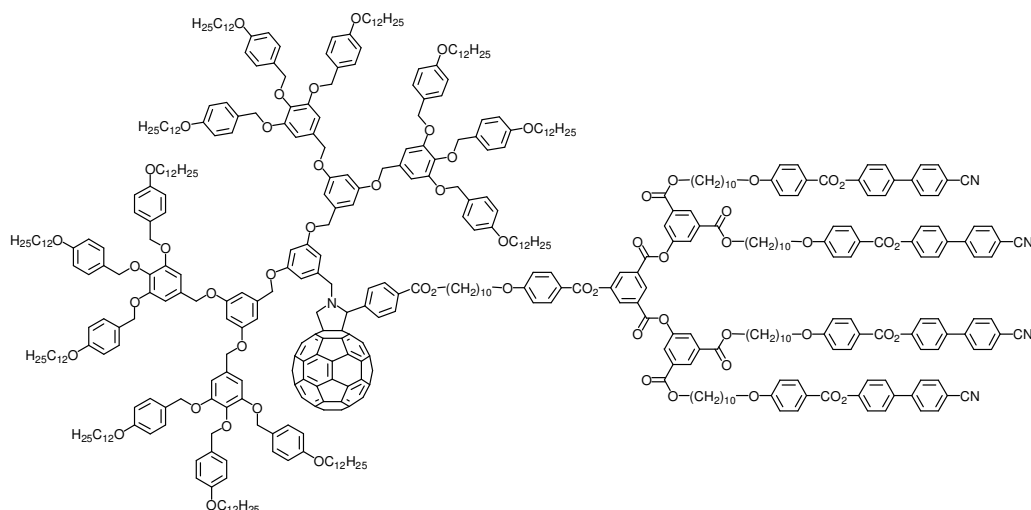
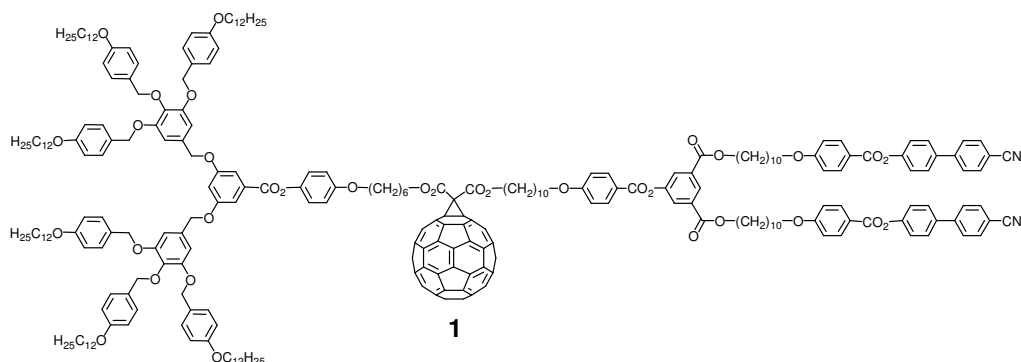


Figure 3.1 Fulléropyrrolidine mixte contenant un dendrimère poly(benzyléther) G3 et un dendrimère poly(arylester) G2

Le but de ce chapitre est de comparer les résultats décrits ci-dessus avec ceux obtenus pour des méthanofullerènes mixtes contenant les deux mêmes dendrimères. Nos molécules cibles sont les quatre combinaisons possibles entre un dendrimère poly(arylester) de première et deuxième générations et un dendrimère poly(benzyléther) $(4-3,4,5-(3,5)^{n-1})_{12}G_n$ de deuxième et troisième générations. Ces quatre molécules (**1-4**) sont illustrées dans la Figure 3.2.



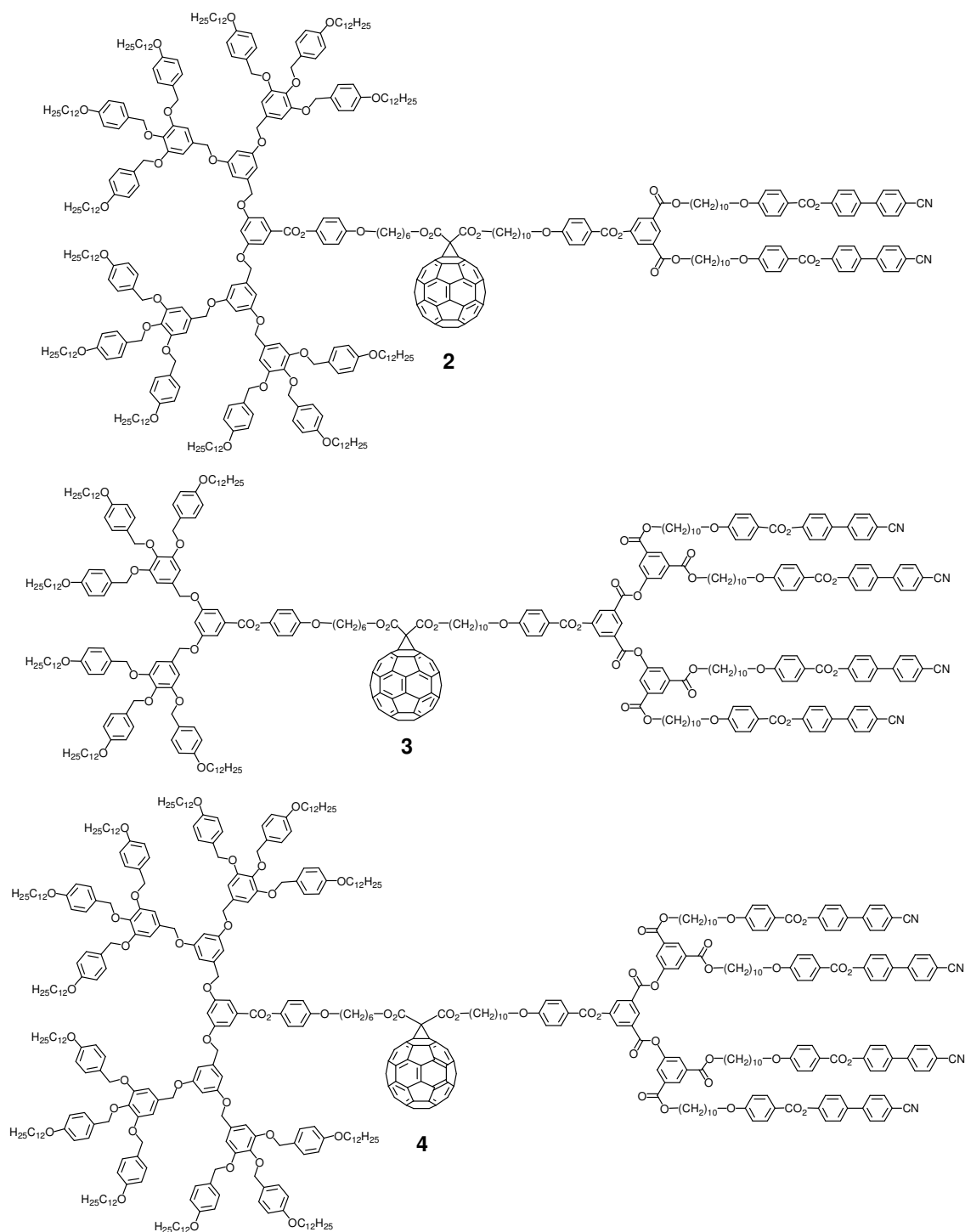


Figure 3.2 Méthanofullérènes mixtes contenant un dendrimère poly(benzyléther) et un dendrimère poly(arylester) de: deuxième et première générations (1), troisième et première générations (2), deuxième et deuxième générations (3), troisième et deuxième générations (4)

3.2 Synthèses et caractérisations

Le composé **5** est obtenu par étherification de Williamson entre le 10-bromodécanol et l'acide 4-hydroxybenzoïque, en présence de NaOH. L'estérification entre l'acide **5** et le 4-hydroxycyanobiphényle en présence de *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC), de 4-(diméthylamino)pyridinium *p*-toluène sulfonate (DPTS) et de 4-pyrrolidinopyridine (4-ppy) mène à l'alcool **6** (Schéma 3.1).¹⁴⁴

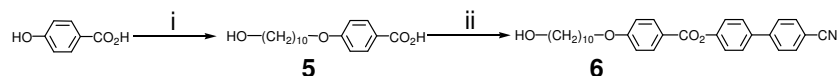


Schéma 3.1 i) 10-Bromodécanol, NaOH 4 N, EtOH, reflux, 22 h, 54%. ii) CH₂Cl₂, 4-hydroxycyanobiphényle, DCC, DPTS, 4-ppy, t.a., 15 h, 85%.

Le composé **7** est obtenu par silylation entre le *tert*-butyldiméthylchlorosilane (TBDMSCl) et l'acide 4-hydroxyisophthalique, en présence de *N,N'*-diméthylaminopyridine (DMAP) et d'un excès de Et₃N pour piéger le HCl formé. La déprotection sélective des fonctions acides de **7** à l'aide d'acide acétique glacial et d'eau dans le THF mène au composé **8** (Schéma 3.2).

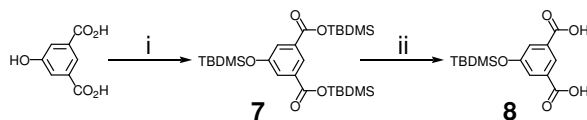


Schéma 3.2 i) TBDMSCl, DMAP, Et₃N, CH₂Cl₂, t.a., 24 h, 87%. ii) CH₃COOH glacial, H₂O, THF, t.a., 3 h, 87%.

Le composé **9** est obtenu par estérification entre le diacide **8** et deux équivalents d'alcool **6**, en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy. La déprotection de **9** à l'aide de Zn(BF₄)₂·6-7H₂O dans le THF à 50°C mène au composé **10**.¹⁴⁴ Le composé **11** est obtenu par estérification entre l'acide **5** et le phénol **10**, en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy (Schéma 3.3).¹⁴⁹

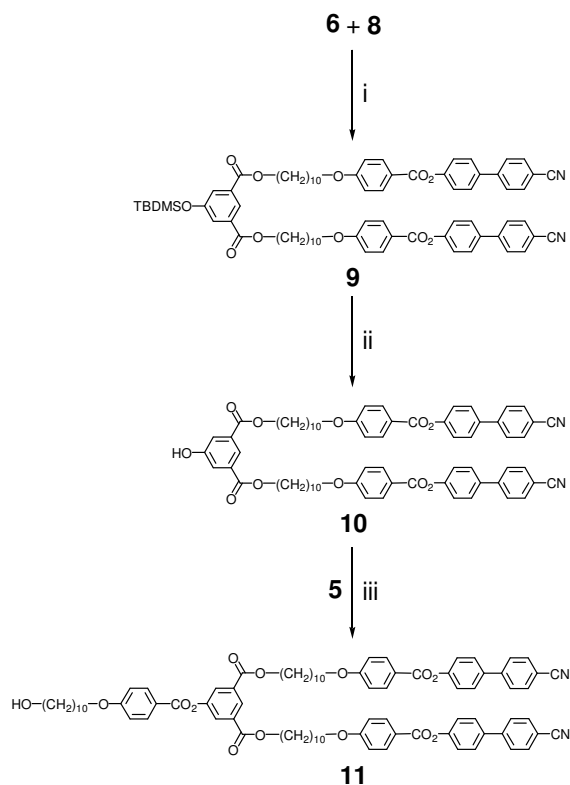


Schéma 3.3 i) DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., 20 h, 90%. ii) Zn(BF₄)₂·6-7H₂O, THF, 50°C, 24 h, 98%. iii) DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., 24 h, 90%.

Le composé **12** est obtenu par étherification entre l'éther monobenzyle de l'hydroquinone et du 6-bromohexanol en présence de K₂CO₃ et de 18C6 dans l'acétone. La déprotection de la fonction phénol se fait par hydrogénation catalytique avec du palladium sur charbon actif à une pression de 4 bars d'hydrogène et mène au composé **13** (Schéma 3.4).

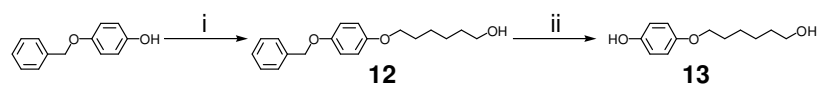


Schéma 3.4 i) 6-Bromohexanol, K₂CO₃, 18C6, acétone, reflux, 3 jours, 71%. ii) Pd/C, H₂ (4 bars), CH₂Cl₂/EtOH 2:1, 20 h, 69%.

Le composé **14** est obtenu par étherification de Williamson entre le 4-hydroxybenzoate de méthyle et le 1-bromododécane en présence de K₂CO₃ et de 18C6 dans l'acétone. La réduction de **14** par LiAlH₄ dans le THF mène au composé **15**. La bromation de ce dernier par PBr₃ mène au composé **16**. Une étherification de Williamson entre le gallate de méthyle et **16** en présence de K₂CO₃ et de 18C6 dans l'acétone donne l'ester G1 **17** (Schéma 3.5), selon les modes opératoires décrits par Percec *et al.*⁶⁴

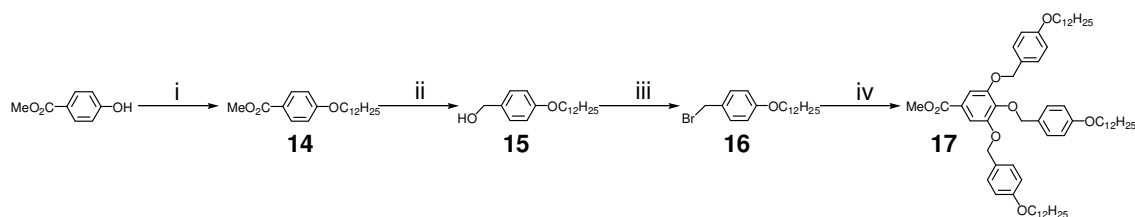


Schéma 3.5 i) 1-Bromododécane, K_2CO_3 , 18C6, acétone, reflux, 20 h, 87%. ii) $LiAlH_4$, THF, t.a., 2 h, 96%. iii) PBr_3 , CH_2Cl_2 , reflux, 15 h, 96%. iv) Gallate de méthyle, K_2CO_3 , 18C6, acétone, reflux, 20 h, 96%.

La réduction de **17** par $LiAlH_4$ mène au composé **18**. Le composé **19** est obtenu par chloration de **18** par $SOCl_2$ en présence de di-*tert*-butylpyridine (DTBP). L'éthérification de Williamson entre le 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle et **19** en présence de K_2CO_3 dans un mélange DMF/THF 5:1 mène à l'ester de deuxième génération **20**. La saponification de **20** par NaOH donne l'acide **21** (Schéma 3.6).⁶⁴

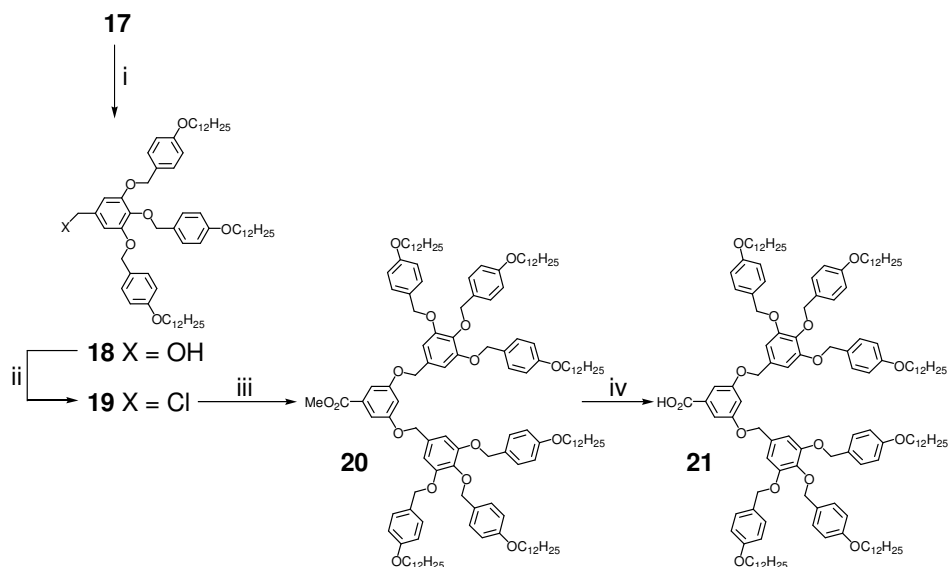


Schéma 3.6 i) $LiAlH_4$, THF, t.a., 2 h, 86%. ii) $SOCl_2$, DTBP, CH_2Cl_2 , t.a., 30 min, 100%. iii) 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle, K_2CO_3 , DMF/THF 5:1, 70°C, 20 h, 88%. iv) NaOH, EtOH/THF 1:3, 3 h 30, 93%.

Le composé **22** est obtenu par estérification entre **13** et **21**, en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy.¹⁵⁰ L'estérification de ce dernier avec l'acide de Meldrum mène à l'acide malonique **23** (Schéma 3.7).¹⁵²

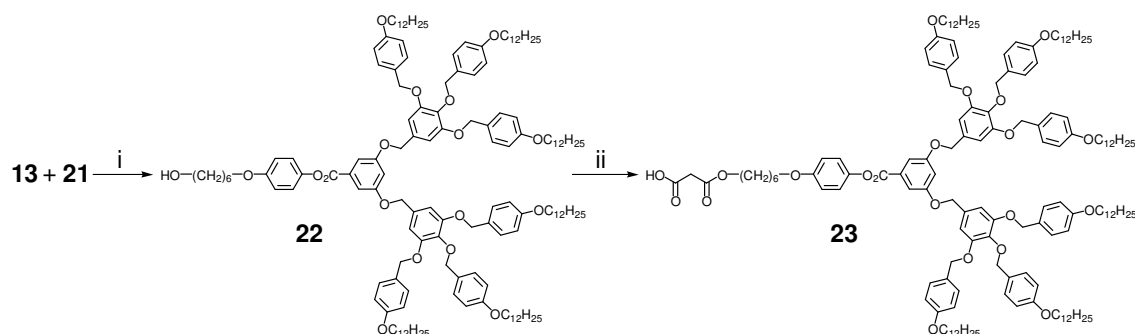


Schéma 3.7 i) DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., 20 h, 81%. ii) Acide de Meldrum, toluène, 65°C, 22 h, 88%.

La réduction de **20** par LiAlH₄ mène au composé **24** qui est ensuite chloré par SOCl₂ en présence de DTBP pour donner **25**. Le composé **26** est obtenu par éthérisation de Williamson entre le 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle et **26** en présence de K₂CO₃ dans un mélange DMF/THF 5:1. La saponification de **26** par NaOH donne l'acide **27** (Schéma 3.8).⁶⁴

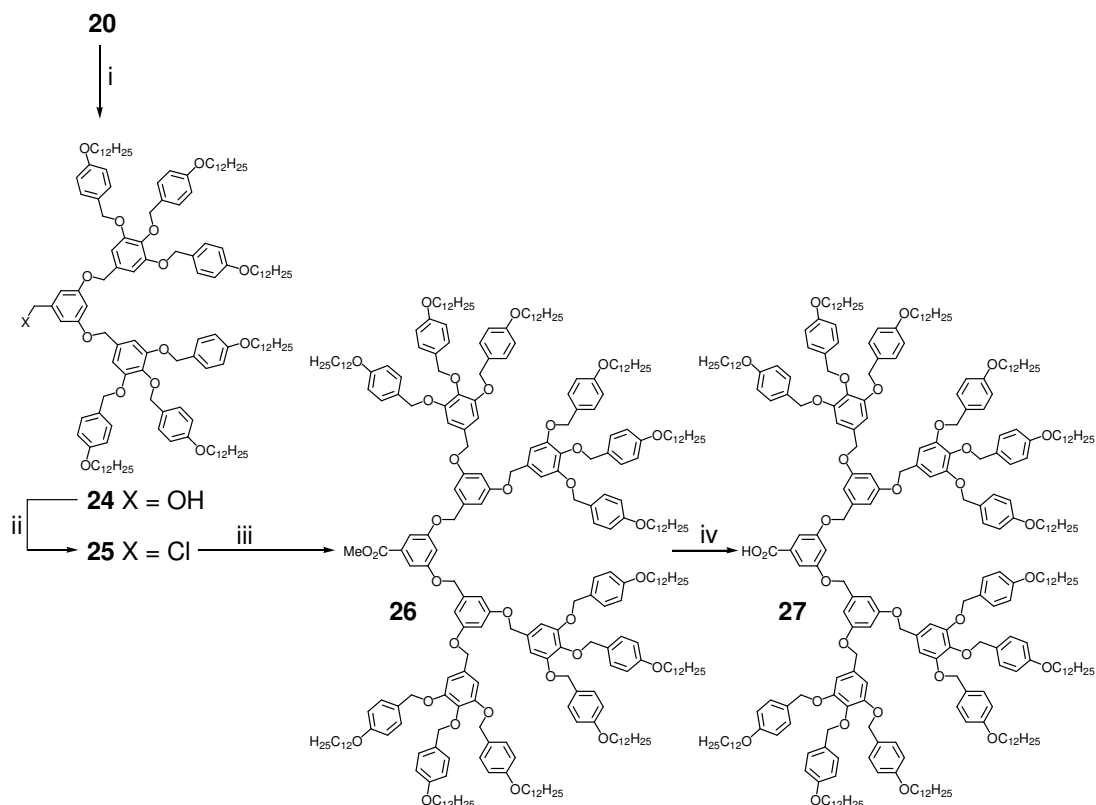


Schéma 3.8 i) LiAlH₄, THF, t.a., 2 h, 87%. ii) SOCl₂, DTBP, CH₂Cl₂, t.a., 45 min, 100%. iii) 3,5-Dihydroxybenzoate de méthyle, K₂CO₃, DMF/THF 5:1, 70°C, 20 h, 85%. iv) NaOH, EtOH/THF 1:3, 4 h, 96%.

L'estérification entre **13** et **27**, en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy, mène à l'alcool **28**. L'estérification de ce dernier avec l'acide de Meldrum mène à l'acide malonique **29** (Schéma 3.9).¹⁵²

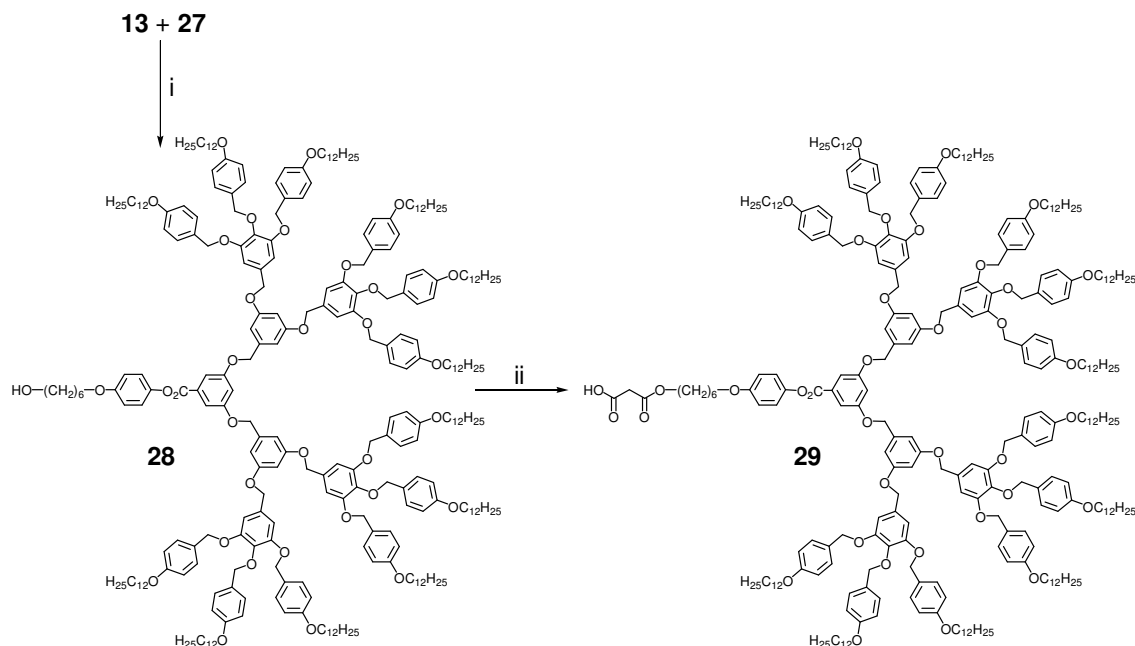


Schéma 3.9 i) DCC, DPTS, 4-ppy, CH_2Cl_2 , t.a., 20 h, 88%. ii) Acide de Meldrum, toluène, 65°C , 22 h, 94%.

Le malonate contenant un dendrimère poly(arylester) de première génération et un dendrimère poly(benzyléther) de deuxième génération (**30**) est obtenu par estérification entre **11** et **23**. La réaction de Bingel de ce dernier avec du fullerène en présence d'iode et de 1,8-Diabcyclo[5,4,0]undéc-7-ène (DBU) mène au méthanofullerène **1**. De la même façon, le malonate **31** est obtenu par estérification entre **11** et **29**. La réaction de Bingel de ce dernier avec du fullerène en présence d'iode et de DBU mène au méthanofullerène **2** (Schéma 3.10).

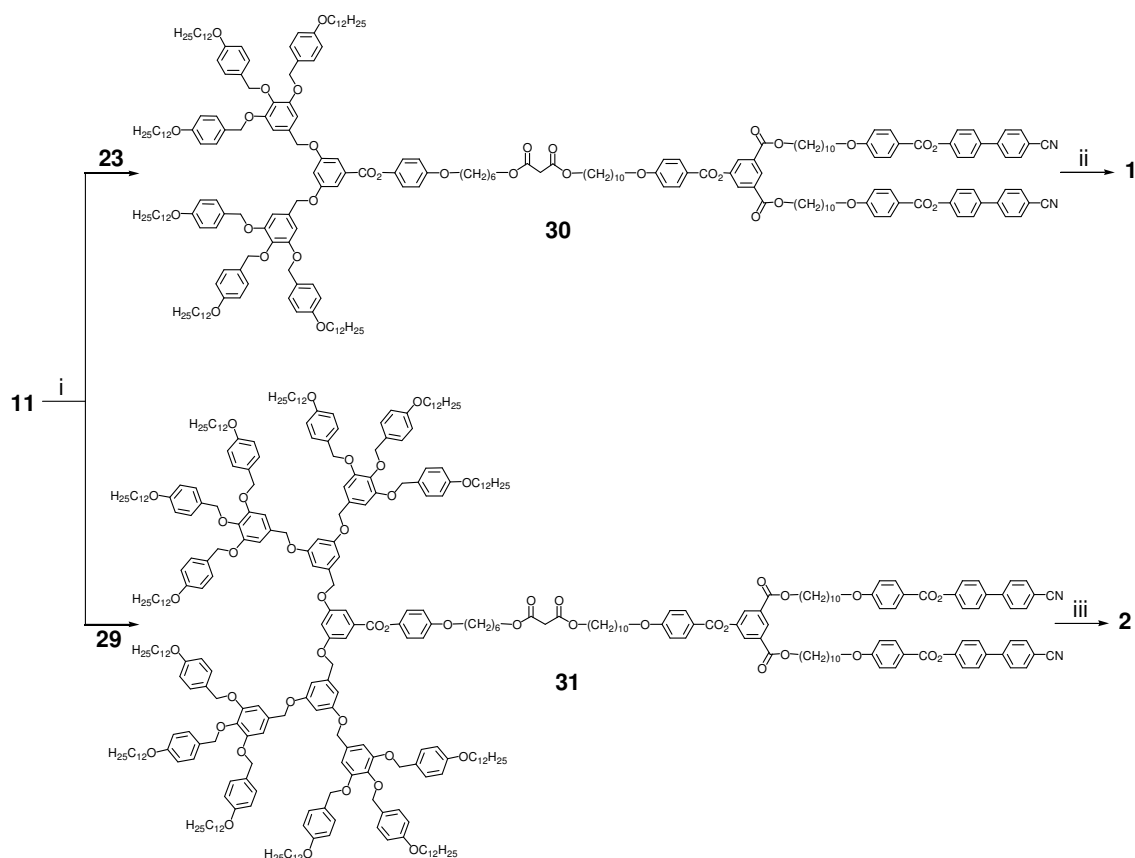


Schéma 3.10 i) DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., 21 h, **30**: 36%; **31**: 63%. ii) DBU, I₂, C₆₀, toluène, t.a., 19 h, 40%. iii) DBU, I₂, C₆₀, toluène, t.a., 21 h, 58%.

Le composé **32** est obtenu par estérification entre le diacide **8** et deux équivalents de phénol **10**, en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy. La déprotection de **32** à l'aide de Zn(BF₄)₂·6-7H₂O dans le THF à 50°C mène au composé **33**¹⁴⁴ qui est ensuite estérifié avec l'acide **5**, en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy, pour donner **34** (Schéma 3.11).¹⁴⁹

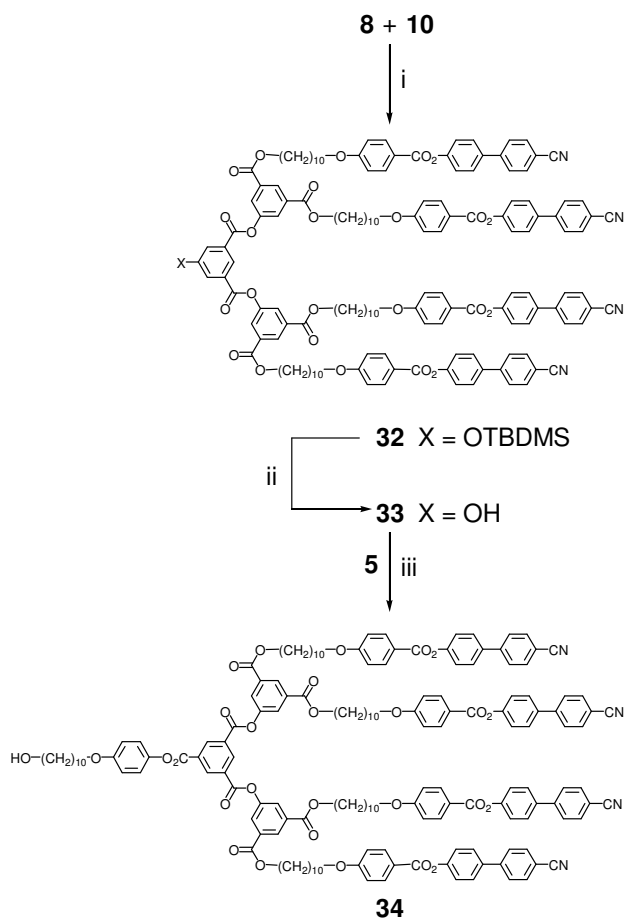


Schéma 3.11 i) DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., 24 h, 76%. ii) Zn(BF₄)₂·6-7H₂O, THF, 50°C, 20 h, 88%. iii) DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., 24 h, 72%.

Le malonate contenant un dendrimère poly(arylester) de deuxième génération et un dendrimère poly(benzyléther) de deuxième génération (**35**) est obtenu par estérification entre **34** et **23**. La réaction de Bingel de ce dernier avec du fullerène en présence d'iode et de DBU mène au méthanofullerène **3**. De la même façon, le malonate **36** est obtenu par estérification entre **34** et **29**. La réaction de Bingel de ce dernier avec du fullerène en présence d'iode et de DBU mène au méthanofullerène **4** (Schéma 3.12).

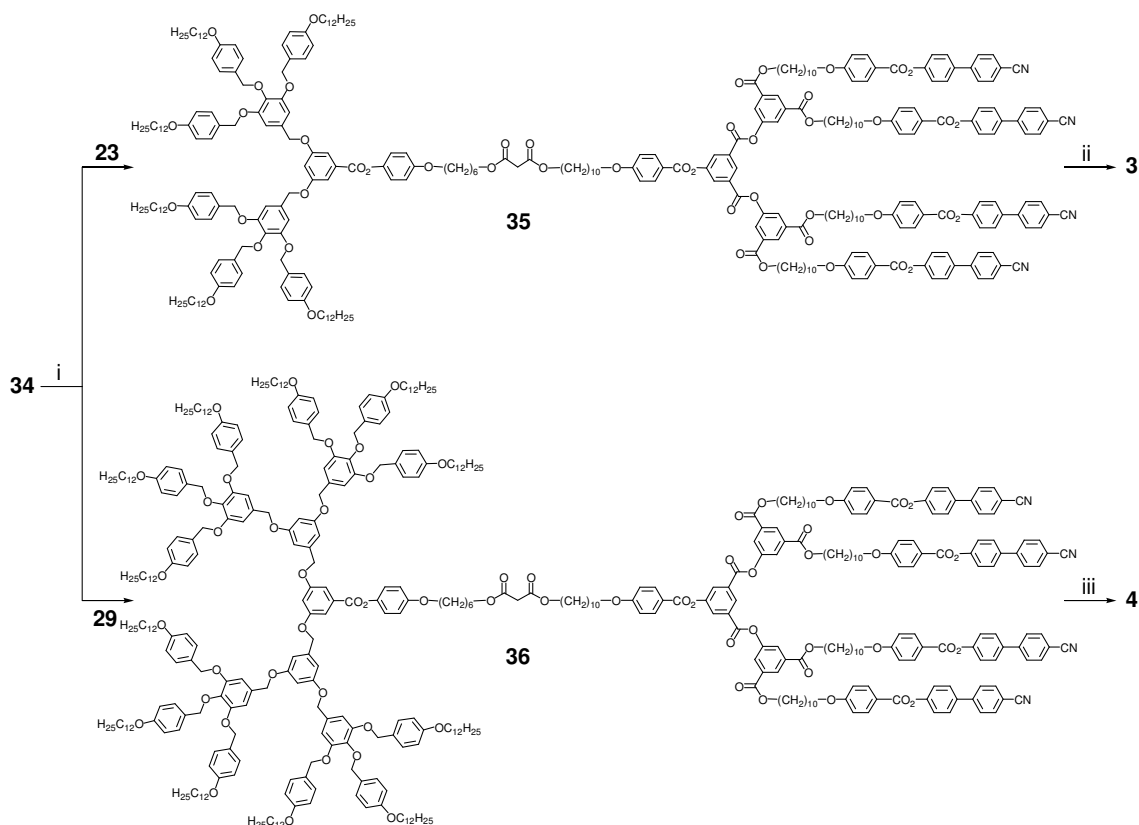


Schéma 3.12 i) DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., **35**: 22 h, 47%; **36**: 40 h, 48%. ii) DBU, I₂, C₆₀, toluène, t.a., 20 h, 49%. iii) DBU, I₂, C₆₀, toluène, t.a., 17 h, 31%.

La structure et la pureté de tous les produits ont été vérifiées par RMN-¹H et par GPC. Une analyse élémentaire des malonates et des méthanofullérènes a également été faite. Finalement, les spectres Vis des méthanofullérènes ont permis de vérifier qu'il s'agit bien de monoadduits.

Des mesures de GPC effectuées dans le THF en utilisant un détecteur à indice de réfraction et un détecteur d'absorption UV ont permis de vérifier que tous les composés (dendrons intermédiaires, malonates et méthanofullérènes) sont monodisperses (indice de polydispersité entre 1,01 et 1,06), ce qui indique qu'il s'agit bien à chaque fois d'un produit pur. Deux exemples de chromatogrammes sont illustrés dans la Figure 3.3.

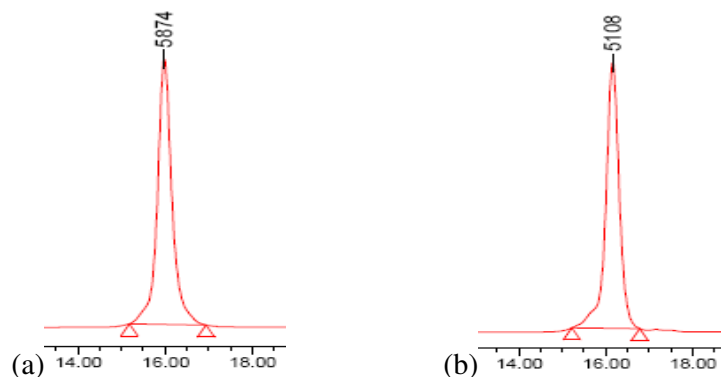


Figure 3.3 Chromatogrammes GPC (détecteur UV) (a) du malonate **30** (polydispersité 1,03) et (b) du méthanofullérène **1** (polydispersité 1,02)

Des mesures d'absorption Vis permettant de prouver la présence du fullerène dans les composés **1-4** ont été effectuées dans le CH_2Cl_2 . Les méthanofullerènes présentent trois bandes caractéristiques : un large petit pic vers 690 nm, un pic large vers 490 nm et un pic étroit, mais intense, vers 420-430 nm.¹⁵⁸ Les longueurs d'ondes et coefficients d'absorption molaires de ces quatre composés sont rapportés dans le Tableau 3.1. Les spectres Vis des composés **1** et **2** sont illustrés à titre d'exemples dans la Figure 3.4.

Tableau 3.1 λ_{max} et coefficients d'absorption molaire des méthanofullerènes **1-4**

Composés	λ_{max} [nm]	ϵ [l/mol·cm]	λ_{max} [nm]	ϵ [l/mol·cm]	λ_{max} [nm]	ϵ [l/mol·cm]
1	426	2810	486	1680	688	230
2	426	2580	486	1570	688	220
3	426	2430	488	1520	688	190
4	426	2510	484	1530	689	190

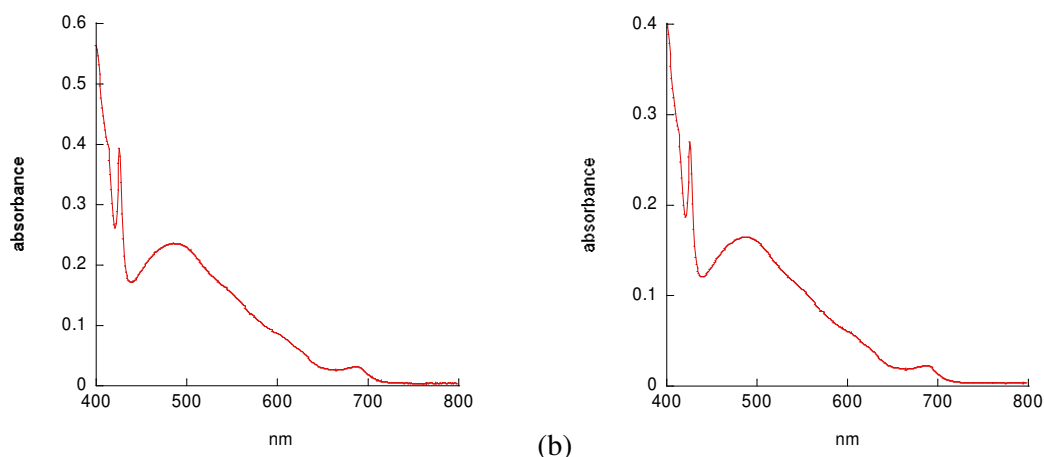
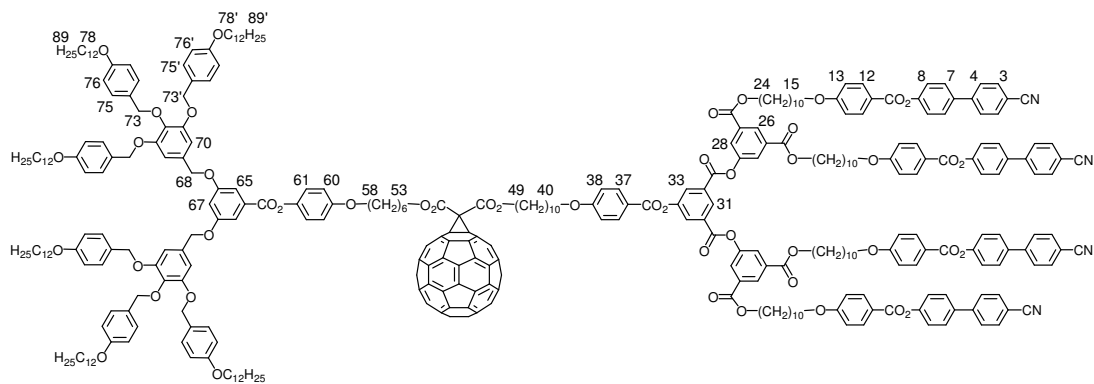
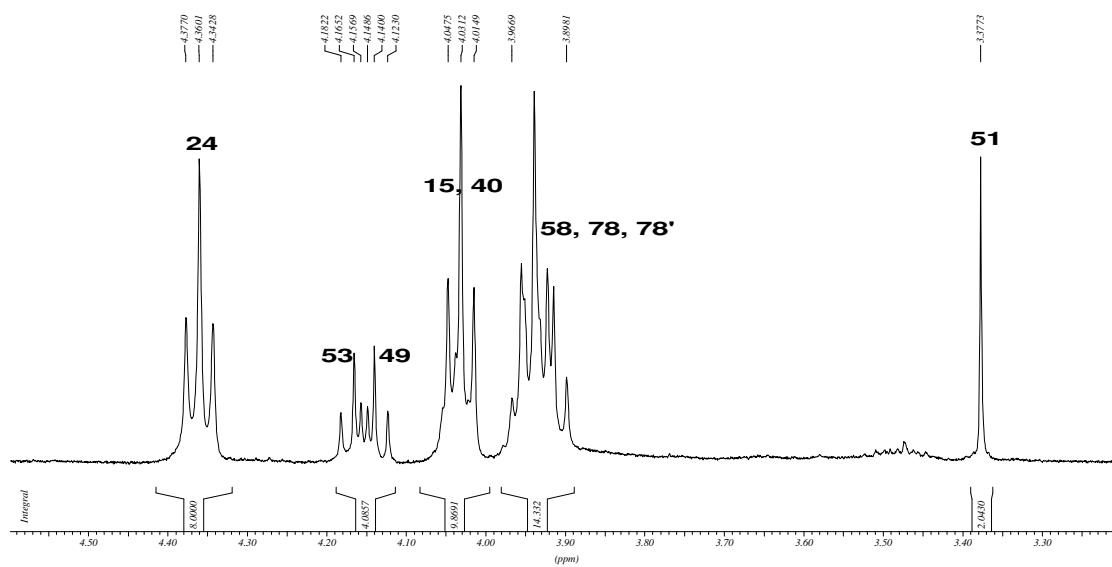


Figure 3.4 Spectres d'absorption des méthanofullerènes (a) **1** et (b) **2**

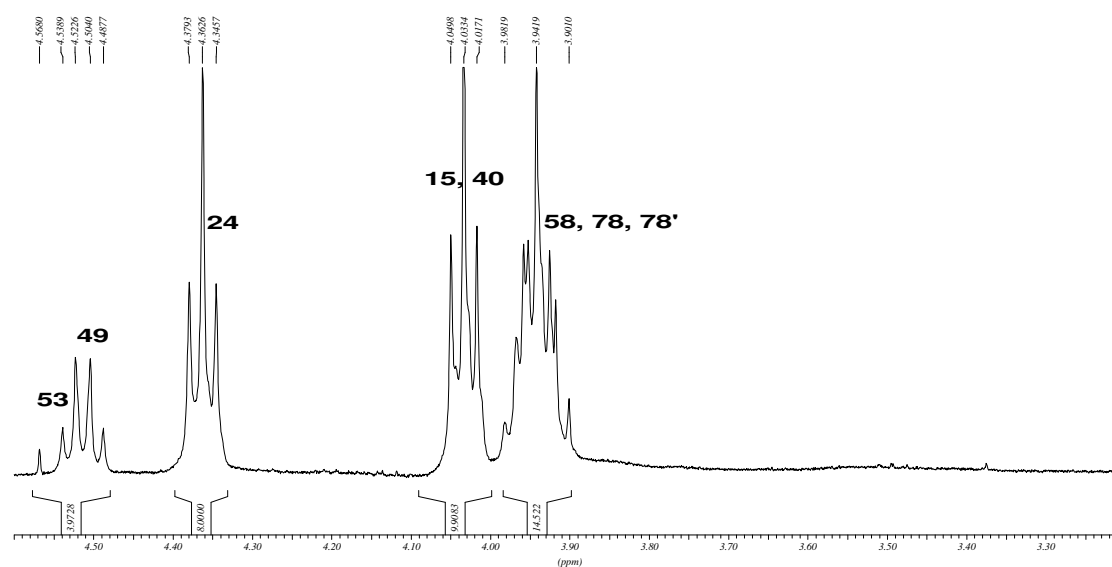
La comparaison des spectres RMN- ^1H des composés **35** et **3** permet d'observer les modifications majeures qui ont lieu dans le dendrimère lors de l'addition du malonate au fullerène et de confirmer que le méthanofullerène a bien été formé. L'addition du fullerène sur **35** est facilement observable par RMN- ^1H . En effet, les protons H49 et H53 (Figure 3.5) ont des déplacements chimiques très différents dans un malonate ou dans un méthanofullerène. Le triplet de H49 est déplacé de 4,14 à 4,50 ppm et le triplet de H53 est déplacé de 4,16 à 4,54 ppm. De plus, le singulet de H51 disparaît car le carbone 51 devient quaternaire après addition du fullerène. Un agrandissement de la zone de 4,60 à 3,20 ppm permet d'observer les déplacements des signaux de H49 et H53 et la disparition du signal de H51 (Figure 3.6). Les mêmes différences de déplacements chimiques peuvent être observées dans les couples de composés **1-30**, **2-31** et **4-36**.

Figure 3.5 Structure numérotée de **3**

(a)



(b)

Figure 3.6 Agrandissements des spectres RMN- ^1H de (a) **35** et (b) **3** (CDCl_3 , 400 MHz)

3.3 Généralités sur les calculs en rapport avec la diffraction des rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X permettent de calculer différents paramètres de mailles qui vont nous permettre de proposer des modèles d'organisation supramoléculaire. Afin de pouvoir justifier ces modèles, il faut introduire certaines notions relatives aux paramètres volumiques.

Le volume moléculaire (V_{mol}), qui est une grandeur dépendant de la température, est défini par l'équation suivante [N_A – nombre d'Avogadro, M – masse molaire, ρ – masse volumique (égale à 10^{-24} g/Å³ à 25°C)] :

$$V_{mol} = \frac{M}{N_A \cdot \rho}$$

Pour trouver le volume moléculaire à une température donnée (V_{mol}^T), il est nécessaire d'introduire un facteur de correction qui prend en compte la dilatation volumique des chaînes aliphatiques en fonction de la température :

$$V_{mol}^T = V_{mol}^{25^\circ C} \cdot \left(\frac{V_{CH_2}^T}{V_{CH_2}^{25^\circ C}} \right)$$

La variation du volume moléculaire des chaînes aliphatiques en fonction de la température a été étudiée par dilatométrie et la variation linéaire du volume d'un groupe méthylène a pu en être déduite:¹⁵⁹

$$V_{CH_2}^T = 26,56 \text{ Å}^3 + T \cdot 0,0202 \text{ Å}^3$$

Pour les composés contenant du fullerène, le volume moléculaire est égal à la somme des V_{mol} des différents dendrons attachés au C_{60} et du $V_{mol}(\text{full})$, qui est égal à 700 Å³ quelle que soit la température.

La phase colonnaire hexagonale (Col_h)

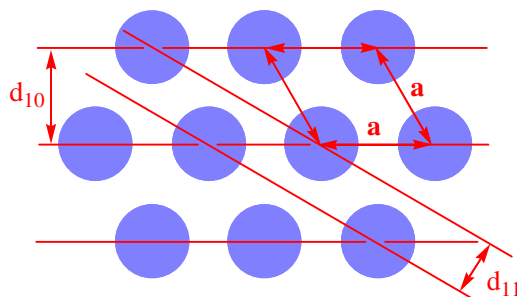


Figure 3.7 Schéma du réseau hexagonal

A partir de la première réflexion de Bragg d_{10} d'une phase colonnaire hexagonale (Figure 3.7), on peut calculer certains paramètres qui permettent de proposer un modèle d'organisation des molécules au sein de la colonne. La réflexion d_{10} est déterminée à partir de

toutes les réflexions détectées sur le cliché de diffraction suivant l'équation (N_{hk} est le nombre de réflexions hk) :

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

Le paramètre a est obtenu par la relation :

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

A partir de a , on peut déterminer la surface de la maille hexagonale :

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

Le volume d'une maille hexagonale (V_{maille}) est obtenu en multipliant la surface S et la hauteur de la maille hexagonale h (h est la distance moyenne entre les mésogènes, évaluée à 4,5 Å) :

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

Pour les molécules qui contiennent du fullerène, le h considéré est 10 Å, ce qui correspond au diamètre du fullerène. Ces valeurs (4,5 ou 10 Å) représentent des couches arbitraires au sein des colonnes qui sont continues.

De ces paramètres, nous pouvons déduire le nombre moyen de molécules N contenues dans une maille de hauteur h :

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

La phase colonnaire rectangulaire (Col_r)

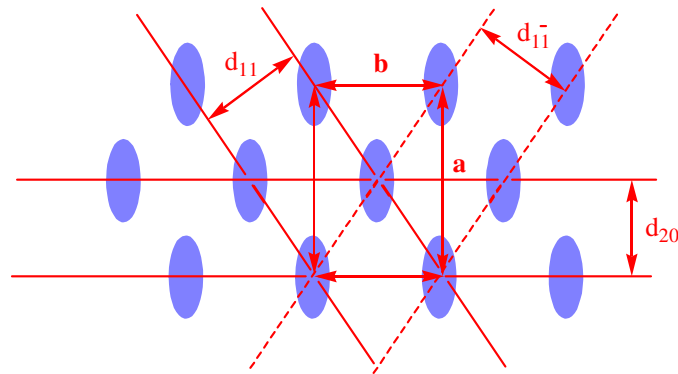


Figure 3.8 Schéma du réseau rectangulaire

Les deux réflexions fondamentales dans les phases colonnaires rectangulaires correspondent aux réflexions (11) et (20) (Figure 3.8). Les deux distances d_{11} et d_{20} permettent de calculer les paramètres a et b de la maille rectangulaire :

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

La surface de la maille est donnée par la multiplication de ces deux paramètres. Par contre, pour définir la section d'une colonne, il faut diviser la surface de la maille par deux, car il y a deux colonnes dans une maille.

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

Le calcul du volume de la maille et du nombre de molécules par maille se calcule de la même façon que dans le cas d'une phase colonnaire hexagonale.

3.4 Propriétés mésomorphes

Les propriétés liquides-cristallines des alcools poly(arylester) **11** et **34** ont déjà été décrites dans la littérature. L'alcool de première génération **11** développe une phase nématique entre 123 et 190°C. L'alcool de deuxième génération **34** présente une phase smectique A entre 38 et 185°C.¹⁴⁹

Les dendrons poly(benzyléther) intermédiaires (**14-21** et **24-27**) ont déjà été étudiés par Percec *et al.*⁶⁴ Les propriétés mésomorphes des alcools **22** et **28**, ainsi que celles des acides maloniques **23** et **29** sont étudiées par microscopie à lumière polarisée (POM) et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Les températures de transitions de phases ainsi que les changements d'enthalpie sont reportés dans le Tableau 3.2. L'alcool **22** a également été étudié par diffraction des rayons X.

Les propriétés liquides-cristallines des malonates (**30**, **31**, **35** et **36**) et des méthanofullerènes (**1-4**) ont été étudiées par POM, par DSC et par diffraction des rayons X (SAXS et WAXS). Les températures et enthalpies de transition sont reportées dans le Tableau 3.4.

Toutes les mesures de DSC ont été effectuées à une vitesse de 10°C/min. Les températures et enthalpies de transition sont prises à l'onset du pic au deuxième chauffage sauf indication contraire. Les températures de transition vitreuse sont prises au point d'inflexion au premier refroidissement.

Tableau 3.2 Températures et enthalpies de transition de phases^a de **22**, **23**, **28** et **29**

Composés	T _g [°C]	Transitions	Températures [°C]	ΔH [kJ/mol]
22		(I → Cub) ^b	(~64) ^c	
		Cr → I	66	2,8
23	31	Cr → Cr'	38 ^d	30,0
		Cr' → I	52 ^d	30,9
28	^e	Col → I	115	12,9
29	48	Col → I	99	10,9

^aCr, Cr' = solide ou solide cristallin, Col = phase colonnaire, Cub = phase cubique, I = liquide isotrope, T_g = température de transition vitreuse. ^bTransition monotrope. ^cDéterminé par POM. ^dDéterminé au premier chauffage. ^ePas détecté.

L'alcool de deuxième génération **22** présente une phase cubique monotrope qui a été identifiée par diffraction des rayons X par une série de trois réflexions dans un rapport $\sqrt{2} : \sqrt{3} : \sqrt{4}$. Ces trois réflexions peuvent être indexées comme (110), (111) et (200) dans un réseau P ou comme (200), (211) et (220) dans un réseau I (Tableau 3.3). La température de transition (qui n'est pas visible par DSC) a été évaluée par POM sur la base d'un changement de viscosité. Aucune texture n'a pu être observée par POM pour ce composé. L'alcool de troisième génération **28** présente une phase colonnaire en dessous de 115°C, identifiée par POM par la présence de pseudo-coniques focales et de zones homéotropes (Figure 3.9).

L'acide malonique de deuxième génération **23** n'est pas mésomorphe. Par contre, l'acide malonique de troisième génération **29** développe une phase colonnaire en dessous de 99°C. Cette phase est identifiée par POM par sa texture en fougères et par des pseudo-coniques focales.

Tableau 3.3 Paramètres de la phase cubique de l'alcool G2 **22**

Composé	Température [°C]	Périodicités mesurées (calculées) [Å]	Paramètres
22	50	$d_{110/200} = 48,70$ (48,85)	$a_P = 69,10$ Å
		$d_{111/211} = 39,75$ (39,90)	$a_I = 97,70$ Å
		$d_{200/220} = 34,75$ (34,55)	$V_{mol} = 3850$ Å ³
		$h_{ch} = 4,5$	$N_P = 86^a$
			$N_I = 242^a$

^a N_P = nombre de molécules dans une maille du réseau P, N_I = nombre de molécules dans une maille du réseau I



Figure 3.9 Texture de la phase colonnaire de **28** observée par POM à 112°C

Tableau 3.4 Températures et enthalpies de transition de phases^a des malonates (**30**, **31**, **35** et **36**) et des méthanofullerènes (**1-4**)

Composés	T _g [°C]	Transitions	Températures [°C]	ΔH [kJ/mol]
30	21	Col _r → M M → I	99 ^b 101 ^b	8,8 7,0
1		G → Col _r Col _r → I	75 97	0,4 17,7
31		G → Col _r Col _r → I	91 108	5,1 18,0
2		G → Col _r Col _r → I	83 110	1,4 18,7
35	37	S _A → I	145	16,5
3	45	S _A → I	147	22,2
36	33	M → M' M' → I	99 142	7,2 1,3
4	^c	Col _r → Col _r ' Col _r ' → Col _h Col _h → I	99 150 157	3,5 6,2 10,3

^aCol_h = phase colonnaire hexagonal, Col_r, Col_r' = phase colonnaire rectangulaire, G = solide vitreux, I = liquide isotrope, M, M' = phase non-identifiée, S_A = phase smectique A, T_g = température de transition vitreuse. ^bDéterminé au premier refroidissement. ^cPas détecté.

Les températures et enthalpies de transition du malonate **30** ont été prises lors du premier refroidissement, car les pics sont mieux séparés au refroidissement qu'au chauffage. La DSC présente deux transitions. La phase la plus proche de l'isotropisation ne se forme qu'entre 99 et 101°C. Par POM, des pseudo-coniques focales pouvant être interprétées comme celles d'une phase colonnaire se forment au refroidissement en dessous de l'isotropisation (Figure 3.10). Cette texture persiste en refroidissant. Etant donné la proximité des deux transitions, il est difficile de déterminer à laquelle des deux phases appartient cette texture. Par diffraction des rayons X, la phase la plus proche de l'isotropisation n'a pas pu être mesurée à cause de la trop petite plage de température et du recouvrement des transitions. Par contre, une série de sept réflexions a pu être observée dans la deuxième phase (Tableau 3.5). Ces réflexions sont indexées dans un réseau colonnaire rectangulaire de symétrie *c2mm* (*d*₁₁, *d*₂₀, *d*₂₂, *d*₄₀, *d*₃₃, *d*₂₄ et *d*₁₅) où chaque disque est formé d'environ onze molécules.

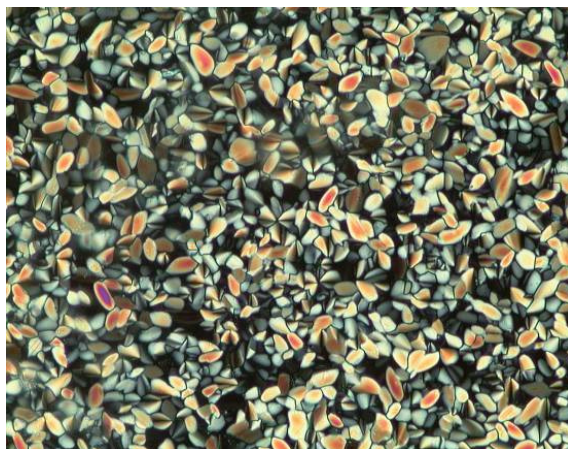


Figure 3.10 Texture observée par POM pour le malonate **30** à 99°C

Le méthanofullerène **1** développe une texture non-caractéristique par POM en dessous de 97°C. En refroidissant encore, aucun changement de texture n'est observé lors de la deuxième transition. Par diffraction des rayons X, la phase la plus haute en température est attribuée à une phase colonnaire rectangulaire de symétrie $c2mm$ caractérisée par une série de cinq réflexions qui peuvent être indexées d_{11} , d_{20} , d_{22} , d_{40} et d_{24} ou d_{20} , d_{11} , d_{40} , d_{22} et d_{42} . Par analogie avec les résultats obtenus pour le malonate **30**, la première indexation est privilégiée. Les paramètres de cette phase sont résumés dans le Tableau 3.5. Les calculs ont permis de déterminer qu'il faut environ 22 molécules pour former un disque de 10 Å d'épaisseur (correspondant au diamètre du C_{60}). En dessous de 75°C, les réflexions sont plus larges. Cette diffusion des réflexions est attribuée au passage à un état vitreux.

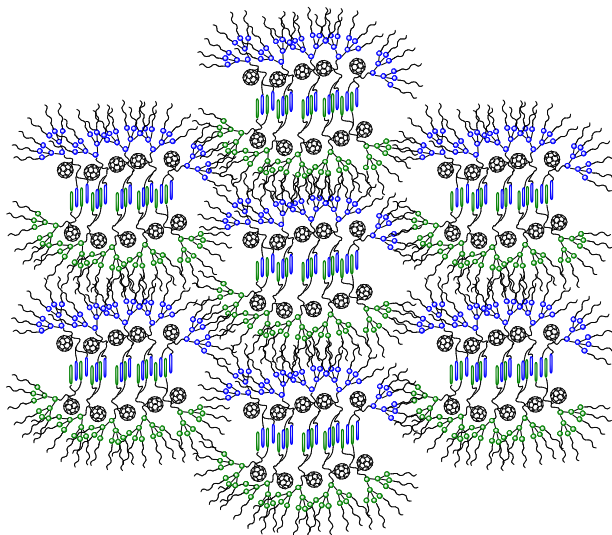


Figure 3.11 Modèle d'organisation supramoléculaire proposé pour **1** au sein de la phase colonnaire rectangulaire

Les paramètres de la maille rectangulaire de **30** et **1** sont très proches (Tableau 3.5) et le nombre de molécules nécessaires à la formation d'un disque (c'est-à-dire 11 pour **30** et 22 pour **1**) sont tout à fait comparables, car l'épaisseur de disque considérée est à peu près deux fois plus grande pour **1** que pour **30**. Par analogie aux résultats obtenus pour les fulléropyrrolidines,¹⁵¹ un modèle d'organisation au sein des phases colonnaires rectangulaires

est proposé (Figure 3.11). Dans ce modèle, le cœur de chaque colonne est formé par interdigitation des unités cyanobiphényles.

Le malonate **31** présente une isotropisation très nette par POM à 108°C; le produit devient très coulant. En refroidissant, aucune texture n'est visible. D'après la DSC, ce produit présente deux transitions à 91 et 108°C. Par diffraction des rayons X, trois réflexions sont mesurées à 100°C, qui peuvent être indexées (11), (20) et (42) ou (11), (20) ou (51) dans une phase colonnaire rectangulaire (Tableau 3.5). En dessous de 91°C, les réflexions sont plus diffuses et cette transition correspond à un passage à l'état vitreux.

Le méthanofullerène **2** présente un comportement identique à celui du malonate **31**, tant par DSC que par POM. Leurs températures d'isotropisation sont également très proches. Par diffraction des rayons X, la phase la plus haute en température est attribuée à une phase colonnaire rectangulaire de symétrie $c2mm$ par une série de quatre réflexions indexées d_{11} , d_{20} , d_{02} et d_{03} (Tableau 3.5). La phase la plus basse (mesurée à 60°C) ne présente que des réflexions diffuses. Comme dans le cas du méthanofullerène **1**, cet élargissement des réflexions est lié à la formation d'un état vitreux.

Comme dans le cas du couple **30-1**, les paramètres de mailles de **31** et **2** sont très proches. Il faut environ cinq molécules pour former un disque pour **31** et environ onze pour **2** (pour des épaisseurs de disques de 4,5 et 10 Å, respectivement). L'augmentation de la génération du dendron poly(benzyléther) diminue d'un facteur deux le nombre de molécules nécessaires à la formation d'un disque. Comme dans le cas de **1**, le cœur des colonnes est formé par interdigitation des unités cyanobiphényles (Figure 3.11).

Le malonate **35** et le méthanofullerène **3** développent une phase smectique A. Cette phase a été identifiée par POM selon des textures caractéristiques (Figure 3.12) et confirmées par diffraction des rayons X. Pour le malonate **35**, cinq réflexions sont visibles dans un rapport 1 : 2 : 3 : 4 : 5, indexées d_{001} , d_{002} , d_{003} , d_{004} , d_{005} . Pour le méthanofullerène **3**, trois réflexions sont visibles dans un rapport 1 : 2 : 3 (d_{001} , d_{002} , d_{003}). Les paramètres de ces phases sont résumés dans le Tableau 3.5. Dans les grands angles, le malonate **35** présente un pic étroit à $d = 4,0$ Å, en plus du halo diffus à $h_{ch} = 4,5$ Å. Ce pic n'a pas encore pu être expliqué. Les longueurs moléculaires L de ces deux composés ont été déterminées par simulation à l'aide du logiciel HyperChem (Figure 3.13). Les rapports d/L sont supérieurs à 1 ce qui indique la formation d'une bicouche partielle. Selon les modèles proposés pour les fulléropyrrolidines correspondantes,¹⁵¹ les dendrimères poly(benzyléther) et poly(arylester) se trouvent de part et d'autre du fullerène (ou de la fonction malonique pour **35**) et la bicouche est formée par interdigitations des unités CB (Figure 3.14).

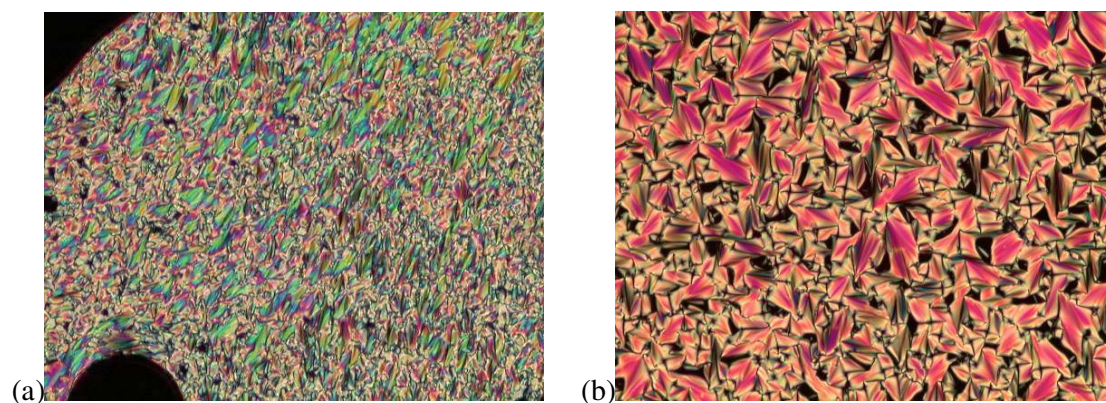


Figure 3.12 Textures des phases smectiques A observées par POM pour (a) **35** à 137°C et (b) **3** à 146°C

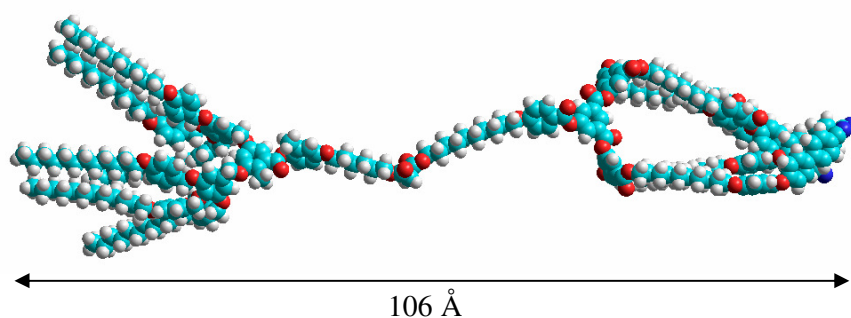


Figure 3.13 Modélisation du malonate **35** par le logiciel HyperChem

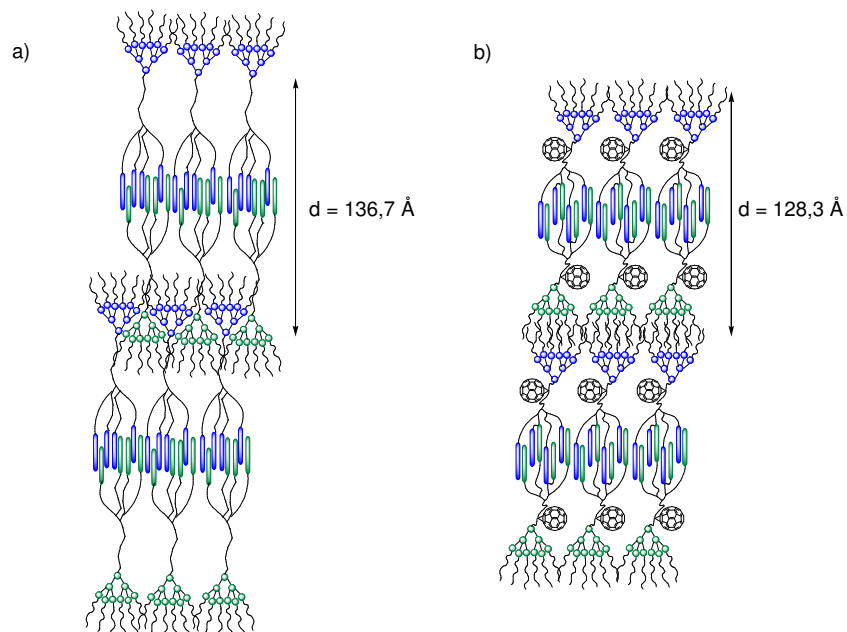


Figure 3.14 Modèles d'organisations proposés pour (a) **35** et (b) **3** au sein des phases smectiques A

Pour le malonate **35**, la distance entre les couches est de 136,7 Å, alors qu'elle est de 128,3 Å pour la fulléropyrrolidine **3**. Cette diminution d'environ 10% lors de l'ajout du fullerène est expliquée par le repliement du corps dendritique autour du C₆₀. En l'absence de fullerène, la

conformation est plus étendue pour permettre une interdigitation entre les dendrons poly(benzyléther), qui est empêchée en présence de fullerène. La Figure 3.14 illustre les modèles d'arrangement du malonate **35** et du méthanofullerène **3** au sein des phases smectiques A.

Le malonate **36** présente deux transitions par DSC. Par POM, au refroidissement depuis l'état isotrope, des bâtonnets de Grandjean commencent par apparaître à 142°C (Figure 3.15a). A 99°C un net changement de texture se produit : les bâtonnets de Grandjean disparaissent partiellement et les zones homéotropes se remplissent de pseudo-coniques focales, ce qui laisse supposer la formation d'une phase colonnaire (Figure 3.15b). Par diffraction des rayons X, ces phases n'ont pas pu être identifiées. Dans la phase la plus haute, deux réflexions ont été mesurées à 125,2 et 36,5 Å au chauffage ou 144,3 et 36,6 Å au refroidissement. A 80°C, deux réflexions diffuses vers 125 Å et une fine à 39,3 Å ont été mesurées. Ces réflexions n'ont pas pu être indexées.

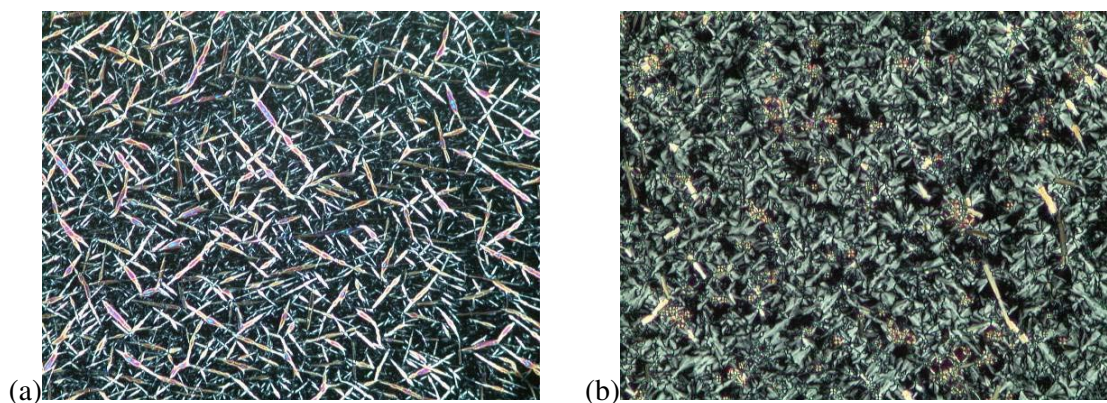


Figure 3.15 (a) Bâtonnets de Grandjean de la phase M' de **36** à 140°C et (b) pseudos-coniques focales de la phase M à 97°C.

D'après les observations au POM, le méthanofullerène **4** développe une phase colonnaire entre 150 et 157°C. Des pseudo-coniques focales se forment au refroidissement depuis l'état isotrope (Figure 3.16a). Un changement de phase est visible par DSC et par POM à 150°C, cependant, cette deuxième phase n'a pas pu être attribuée d'après sa texture (Figure 3.16b). Une troisième transition est visible par DSC à 99°C, mais aucun changement de texture n'est observé par POM. Par diffraction des rayons X, il a été possible de caractériser ces trois phases. Deux d'entre elles sont des phases colonnaires rectangulaires de symétrie $c2mm$ et la troisième (la plus haute) est une phase colonnaire hexagonale de symétrie $p6mm$. Il est cependant étonnant qu'il puisse y avoir une transition de premier ordre ($\Delta H = 3,5$ kJ/mol, Tableau 3.4) entre deux phases colonnaires rectangulaires de même symétrie. La phase colonnaire hexagonale est caractérisée par trois réflexions dans un rapport $1 : \sqrt{3} : 2$ attribuées à d_{10} , d_{11} , d_{20} . Les clichés de diffraction et les paramètres de ces trois phases colonnaires sont résumés dans le Tableau 3.5. En calculant le nombre de molécules nécessaires à la formation d'un disque, on peut voir qu'il en faut de moins en moins avec l'augmentation de la température. Dans les phases colonnaires rectangulaires, il faut entre onze et treize molécules pour former un disque, et il n'en faut plus que dix dans la phase colonnaire hexagonale. La comparaison avec les résultats obtenus pour **1** et **2** montre que le nombre de molécules nécessaire dépend fortement de la génération du dendrimère poly(benzyléther). Pour le composé **1**, qui possède un dendron poly(benzyléther) de deuxième génération, il faut 22 molécules pour former un disque. Pour les composés **2** et **4** qui possèdent un dendron

poly(benzyléther) de troisième génération, il faut entre 10 et 13 molécules pour former un disque.

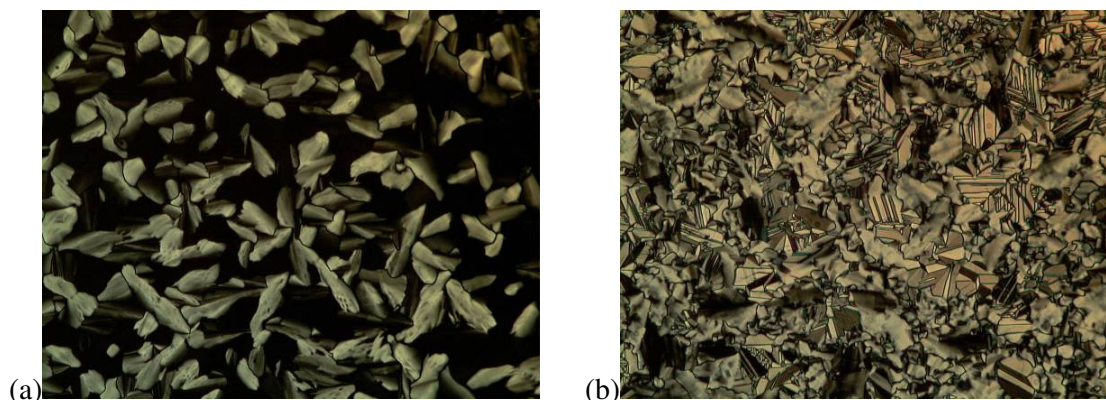
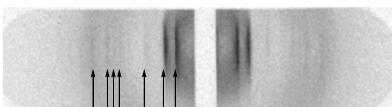
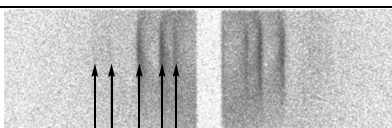
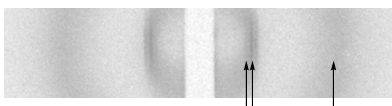
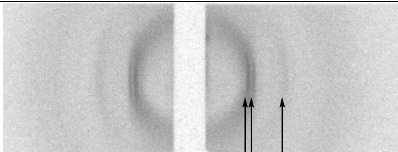
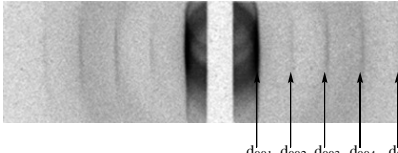
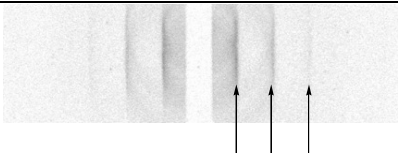
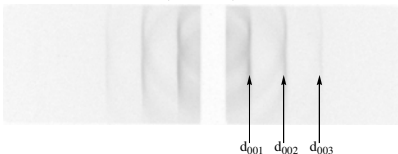
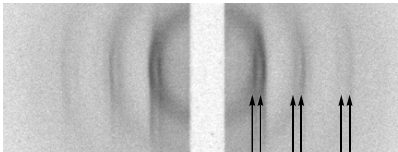
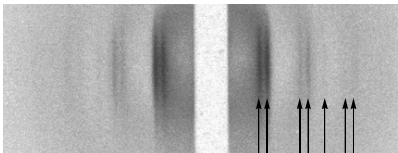
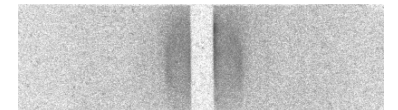


Figure 3.16 Textures observées par POM pour **4** dans les phases colonnaires (a) hexagonale à 153°C et (b) rectangulaire à 116°C

Tableau 3.5 Paramètres des mésophases des malonates (**30**, **31** et **36**) et méthanofullerènes (**1-4**)

Composés	Périodicités mesurées (calculées) [Å]	Paramètres	Clichés de diffraction (température)
30 (G2-G1)	$d_{11} = 126,54$ $d_{20} = 93,17$ $d_{22} = 63,28$ (63,3) $d_{40} = 46,23$ (46,6) $d_{33} = 42,58$ (42,2) $d_{24} = 39,46$ (39,1) $d_{15} = 33,97$ (33,9) $h_{ch} = 4,5$	Col_r-c2mm $a = 186,3 \text{ Å}$ $b = 172,4 \text{ Å}$ $S_{col} = 16060 \text{ Å}^2$ $V_{mol} = 6400 \text{ Å}^3$ $N = 11,3$	 (80°C)
1 (G2-G1)	$d_{11} = 125,20$ $d_{20} = 92,05$ $d_{22} = 62,95$ (62,6) $d_{40} = 45,8$ (46,0) $d_{24} = 38,8$ (38,7) $h_{ch} = 4,5$	Col_r-c2mm $a = 184,1 \text{ Å}$ $b = 170,8 \text{ Å}$ $S_{col} = 15720 \text{ Å}^2$ $V_{mol} = 7150 \text{ Å}^3$ $N = 22,0$	 (90°C)
31 (G3-G1)	$d_{11} = 106,12$ $d_{20} = 95,81$ $d_{42} = d_{51} = 38,6$ $h_{ch} = 4,6$	Col_r-c2mm $a = 191,6 \text{ Å}$ $b = 127,4 \text{ Å}$ $S_{col} = 12200 \text{ Å}^2$ $V_{mol} = 10290 \text{ Å}^3$ $N = 5,3$	 (100°C)

2 (G3-G1)	$d_{11} = 103,79$ $d_{20} = 93,91$ $d_{02} = 61,80$ (62,3) $h_{ch} = 4,5$	Col_r-c2mm $a = 187,8 \text{ \AA}$ $b = 124,5 \text{ \AA}$ $S_{col} = 11690 \text{ \AA}^2$ $V_{mol} = 10990 \text{ \AA}^3$ $N = 10,6$	 (100°C)
35 (G2-G2)	$d_{001} = 136,78$ (136,7) $d_{002} = 68,20$ (68,3) $d_{003} = 45,61$ (45,6) $d_{004} = 34,12$ (34,2) $d_{005} = 27,39$ (27,3) $h_{ch} = 4,6$ $? = 4,0$	S_A $L = 106$ $d/L = 1,3$	 (80°C)
3 (G2-G2)	$d_{001} = 127,91$ (128,3) $d_{002} = 63,97$ (64,2) $d_{003} = 43,04$ (42,8) $h_{ch} = 4,5$ $d_{001} = 127,91$ (128,3) $d_{002} = 64,14$ (64,2) $d_{003} = 43,12$ (42,8) $h_{ch} = 4,5$	S_A $L = 106$ $d/L = 1,2$	 (80°C)  (120°C)
4 (G3-G2)	$d_{20} = 132,20$ $d_{11} = 112,15$ $d_{31} = 71,93$ (71,8) $d_{40} = 65,74$ (66,1) $d_{51} = 48,71$ (48,6) $d_{60} = 44,08$ (44,1) $h_{ch} = 4,6$ $d_{20} = 124,54$ $d_{11} = 107,08$ $d_{31} = 67,62$ (68,0) $d_{40} = 62,45$ (62,3) $d_{22} = 53,79$ (53,5) $d_{51} = 46,14$ (45,9) $d_{60} = 41,82$ (41,5) $h_{ch} = 4,6$ $d_{10} = 111,2$ (111,3) $d_{11} = 63,7$ (64,3) $d_{20} = 56,2$ (55,7) $h_{ch} = 4,6$	Col_r-c2mm $a = 264,4 \text{ \AA}$ $b = 123,8 \text{ \AA}$ $S_{col} = 16370 \text{ \AA}^2$ $V_{mol} = 12980 \text{ \AA}^3$ $N = 12,6$ $Col_r'-c2mm$ $a = 249,1 \text{ \AA}$ $b = 118,6 \text{ \AA}$ $S_{col} = 14770 \text{ \AA}^2$ $V_{mol} = 13340 \text{ \AA}^3$ $N = 11,1$ Col_h-p6mm $a = 128,2 \text{ \AA}$ $S = 14230 \text{ \AA}^2$ $V_{mol} = 13620 \text{ \AA}^3$ $N = 10,4$	 (80°C)  (120°C)  (152°C)

3.5 Conclusion

Quatre nouveaux méthanofullerènes mixtes ont été synthétisés et caractérisés. Ces méthanofullerènes, ainsi que les quatre malonates précurseurs, présentent des propriétés mésomorphes.

Comme dans le cas de la fulléropyrrolidine correspondante¹⁵¹ (voir §1.2.3), le méthanofullerène G2-G2 (**3**) présente une phase smectique A organisée en bicouche (la fulléropyrrolidine correspondante présente également une phase S_C). Il est probable, d'après les résultats obtenus pour la famille de fulléropyrrolidines, que les méthanofullerènes contenant un dendrimère poly(arylester) de troisième génération (G2-G3 ou G3-G3, Figure 3.17) présenteraient également des phases smectiques A.

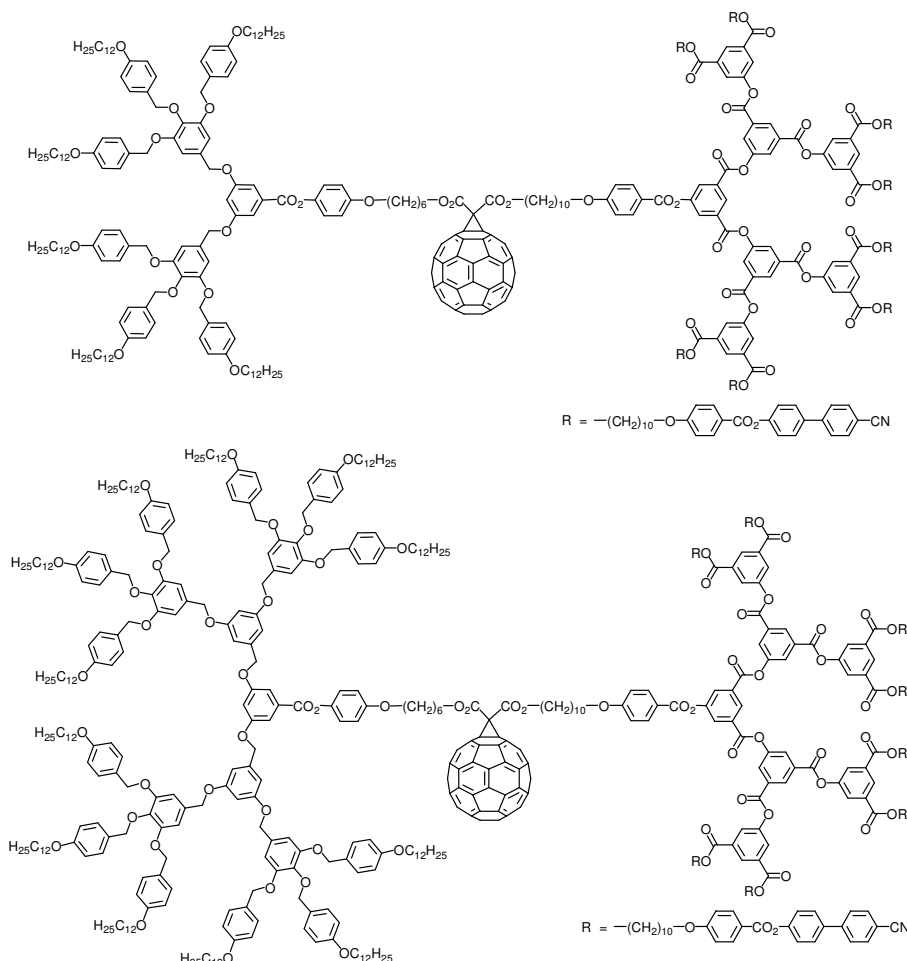


Figure 3.17 Méthanofullerènes mixtes contenant un dendrimère poly(arylester) G3

Les méthanofullerènes contenant un dendron poly(benzyléther) de génération plus grande que le dendrimère poly(arylester) (**1**: G2-G1, **2**: G3-G1, **4**: G3-G2) présentent des phases colonnaires, comme les fulléropyrrolidines correspondantes¹⁵¹ (voir §1.2.3). Le composé **1** présente, comme son homologue, une phase colonnaire rectangulaire de symétrie $c2mm$. Par contre, les paramètres de maille de ces deux composés sont très différents. Le composé **2** présente également une phase colonnaire rectangulaire de symétrie $c2mm$, alors que son homologue présente une phase colonnaire pseudo-hexagonale de symétrie $p2gg$. Le méthanofullerène **4** présente trois phases colonnaires (deux rectangulaires de symétrie $c2mm$

et une hexagonale de symétrie $p6mm$), alors que son homologue ne présente qu'une phase colonnaire rectangulaire de symétrie $c2mm$. Des modèles d'organisations ont été proposés, dans lesquels le cœur des colonnes est formé par interdigitation des unités cyanobiphényles. Le nombre de molécules nécessaire à former un disque est dépendant de la génération du dendron poly(benzyléther) (G2: 22 molécules; G3: 10-13 molécules).

4 Fullero-codendrimères

4.1 Introduction

Dans une étude sur une famille de fulléro-codendrimères de type Janus portant un dendrimère poly(arylester) fonctionnalisé par des unités cyanobiphényles et un dendrimère poly(benzyléther)¹⁵¹ (voir §1.2.3 et §3.1), il a été démontré que la mésophase obtenue (smectique ou colonnaire rectangulaire) dépendait principalement du rapport R "chaînes aliphatiques / unités cyanobiphényles", lui-même dépendant de la génération respective de chaque dendrimère. Dans le cas où R était supérieur à 2 (3-6), des phases colonnaire rectangulaires de symétrie $c2mm$ ou $p2gg$ ont été obtenues. Dans le cas où R était inférieur à 2 (0,75-1,5), des phases smectiques A ou C ont été observées.

Il ressort de cette étude que la synthèse de fulléropyrrolidines ayant un rapport R égal à 2 pourrait montrer un polymorphisme lamellaire et colonnaire (Figure 4.1). Ce rapport égal à 2 correspond à une parfaite adéquation entre l'aire occupée par les chaînes aliphatiques d'une molécule et celle occupée par les unités CB interdigitées de deux molécules.

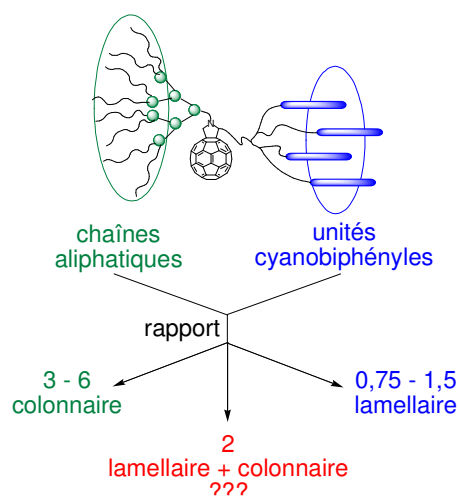


Figure 4.1 Représentation schématique des fulléropyrrolidines mixtes étudiées par Deschenaux *et al.*

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons décidé de synthétiser différentes fulléropyrrolidines dont ce rapport R vaut 2, en variant la substitution du dendrimère poly(benzyléther) (3,4-(3,5)ⁿ pour **37** et **38** et 4-3,4-(3,5)² pour **39**), ainsi que les générations des dendrimères (G1-G1 pour **37**, G2-G2 pour **38** et G3-G2 pour **39**)^a afin d'observer l'influence de ces deux paramètres sur la formation des mésophases. Les trois molécules cibles sont représentées dans la Figure 4.2.

^a Il est important de remarquer que la génération des dendrimères poly(benzyléther) utilisés pour la construction des fulléropyrrolidines **37** et **38** ne correspond pas à la notation utilisée par Percec qui considère le dendron utilisé pour **37** comme une G2 et le dendron utilisé pour **38** comme une G3. La notation utilisée dans cette thèse permet une meilleure comparaison avec les dendrons utilisés dans les études précédentes.

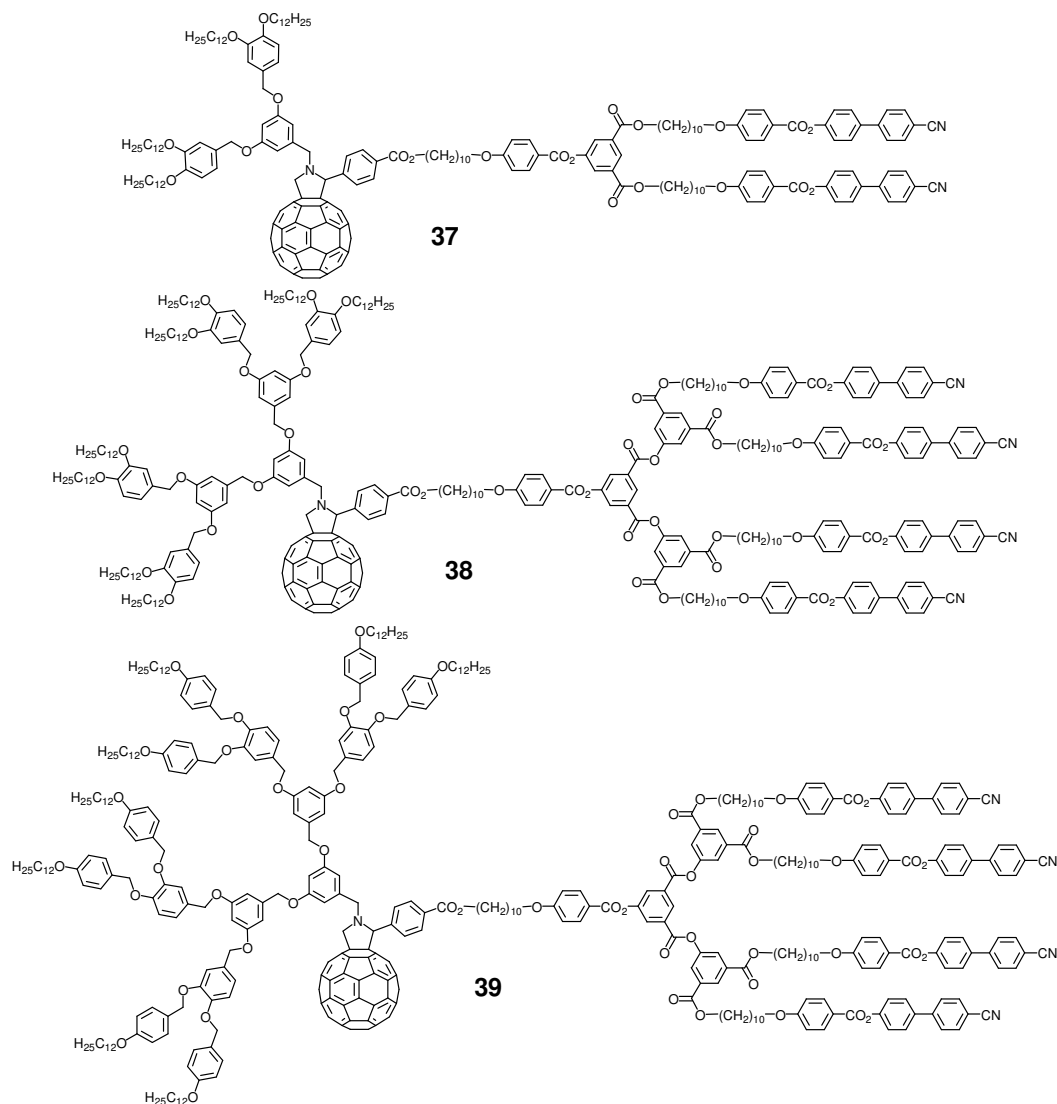


Figure 4.2 Structures des fulléropyrrolidines **37**, **38** et **39**

Si le rapport R joue un rôle primordial dans la formation des mésophases des fulléro-codendrimères, il ressort de cette première étude que d'autres facteurs tels que la microségrégation entre les deux dendrimères, la déformation du cœur dendritique et les interactions entre les unités cyanobiphényles jouent également des rôles essentiels aussi bien dans la formation des phases smectiques que dans celles des phases colonnaires. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons voulu observer l'importance de la microségrégation et des interactions entre les unités cyanobiphényles en remplaçant ces dernières par de simples chaînes aliphatiques dans le dendrimère poly(arylester).

Afin de voir l'influence de la génération du dendrimère poly(benzyléther) et de la longueur des chaînes alkyles, deux composés sont synthétisés. Le premier (**40**) possède un dendron de deuxième génération et des chaînes en C₁₀ et le deuxième (**41**) possède un dendron de troisième génération et des chaînes en C₂₀. Les deux molécules cibles synthétisées dans ce chapitre sont représentées dans la Figure 4.3.

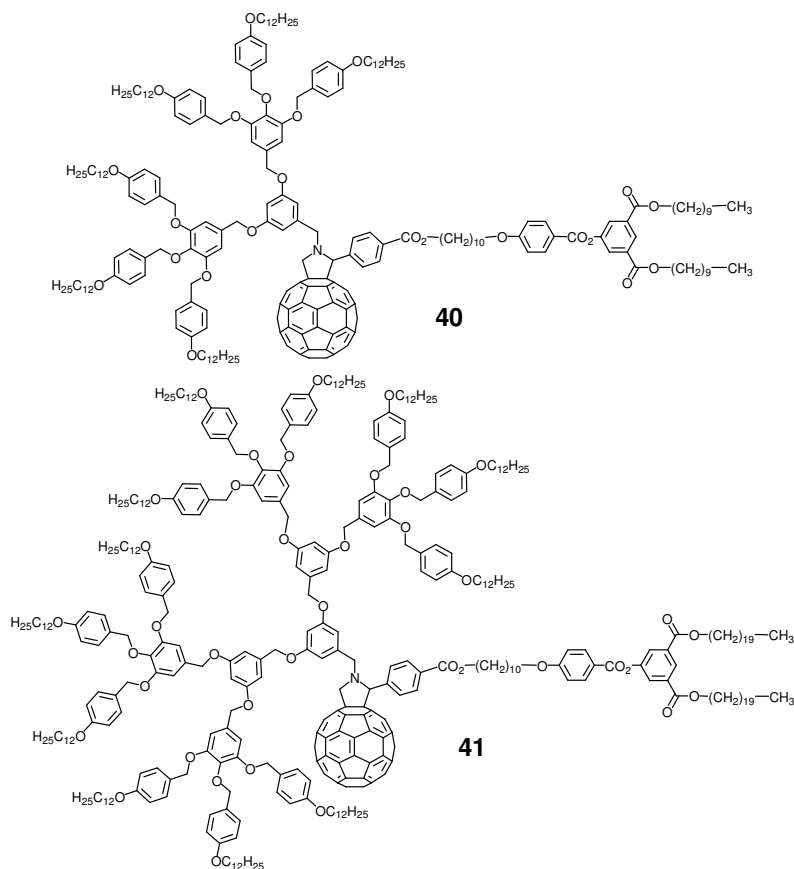


Figure 4.3 Fulléropyrrolidines contenant un dendrimère poly(benzyléther) et un dendrimère poly(arylester) fonctionnalisés des chaînes aliphatiques

4.2 Fulléropyrrolidines mixtes : recherche d'une transition lamellaire – colonnaire

4.2.1 Synthèses et caractérisations

Le composé **42** est obtenu par étherification de Williamson entre le 3,4-dihydroxybenzaldéhyde et le 1-bromodécanol. La réduction de ce composé par LiAlH_4 dans le THF mène à **43**. Le composé **44** est obtenu par chloration de ce dernier avec SOCl_2 en présence de DTBP. Les composés **42-44** ont été synthétisés selon les modes opératoires décrits par Percec *et al.*⁶⁰ Une étherification de Williamson entre **44** et du 3,5-dihydroxybenzaldéhyde donne le dendron de première génération **45**. L'amination réductive de **45** avec du chlorhydrate de glycinate de méthyle et NaBH_3CN mène à **46** qui est hydrolysé par NaOH pour donner **47** (Schéma 4.1).

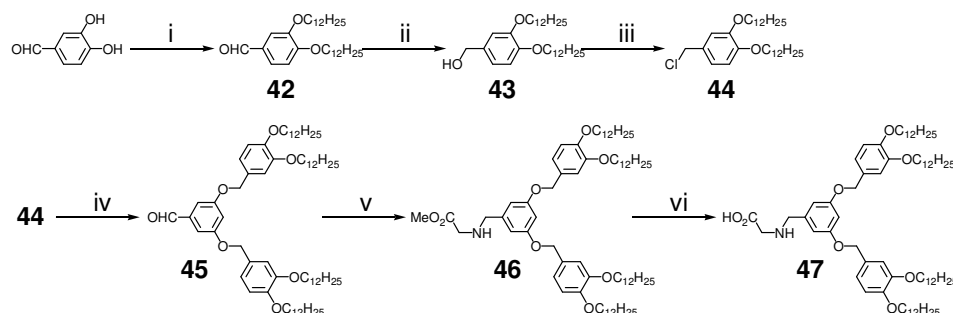


Schéma 4.1 i) 1-Bromododécane, K_2CO_3 , 18C6, acétone, reflux, 24 h, 72%. ii) $LiAlH_4$, THF, t.a. 1 h 30, 97%. iii) $SOCl_2$, DTBP, CH_2Cl_2 , t.a., 30 min, 100%. iv) 3,5-Dihydroxybenzaldéhyde, K_2CO_3 , DMF/THF 5:1, 70°C, 18 h, 62%. v) Et_3N , chlorhydrate de glycinate de méthyle, MeOH, THF, t.a., 1 h ; $NaBH_3CN$, t.a., 20 h, 76%. vi) $NaOH$, MeOH, THF, t.a., 1 h, 98%.

L'aldéhyde **48** est obtenu par estérification entre le 4-carboxybenzaldéhyde et **11** en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy, comme décrit dans la littérature.¹⁴⁹ Une cycloaddition 1,3-dipolaire entre **47** et **48** mène à la fulléropyrrolidine **37** (Schéma 4.2).

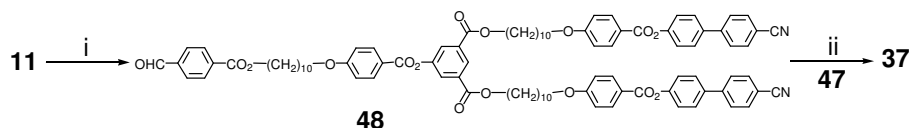


Schéma 4.2 i) 4-Carboxybenzaldéhyde, DCC, DPTS, 4-ppy, CH_2Cl_2 , t.a., 20 h, 73%. ii) C_{60} , toluène, reflux, 20 h, 46%.

Les composés **49-51** ont été synthétisés selon les modes opératoires décrits par Percec *et al.*² Une étherification de Williamson entre **44** et du 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle dans un mélange DMF/THF 5:1 mène à l'ester de première génération **49**. La réduction de ce dernier par $LiAlH_4$ donne **50** qui est ensuite chloré par $SOCl_2$ en présence de DTBP pour donner le composé **51**. L'étherification de Williamson entre **51** et le 3,5-dihydroxybenzaldéhyde donne le dendron de deuxième génération **52** (schéma 4.3).

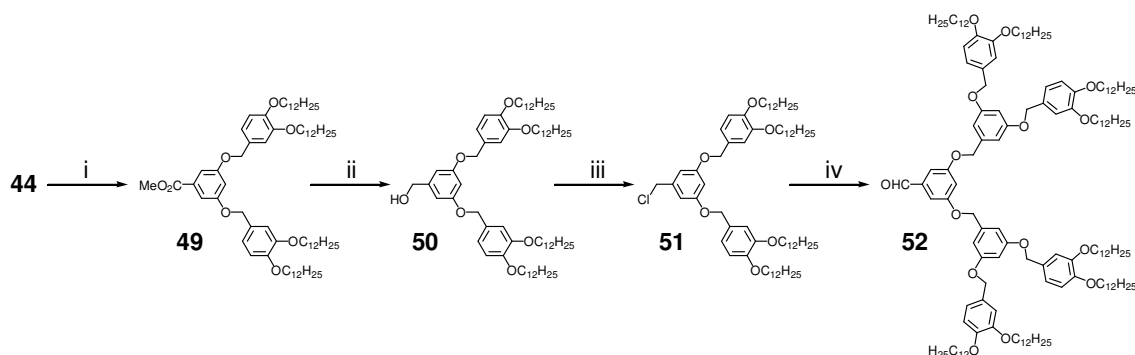


Schéma 4.3 i) 3,5-Dihydroxybenzoate de méthyle, K_2CO_3 , DMF/THF 5:1, 70°C, 20 h, 95%. ii) $LiAlH_4$, THF, t.a. 2 h, 98%. iii) $SOCl_2$, DTBP, CH_2Cl_2 , t.a., 30 min, 99%. iv) 3,5-Dihydroxybenzaldéhyde, K_2CO_3 , DMF/THF 5:1, 70°C, 20 h, 71%.

L'ammination réductive de l'aldéhyde **52** avec du glycinate de méthyle et du $NaBH_3CN$ mène à **53**. Ce dernier est ensuite hydrolysé par $NaOH$ pour donner l'acide **54** (Schéma 4.4).

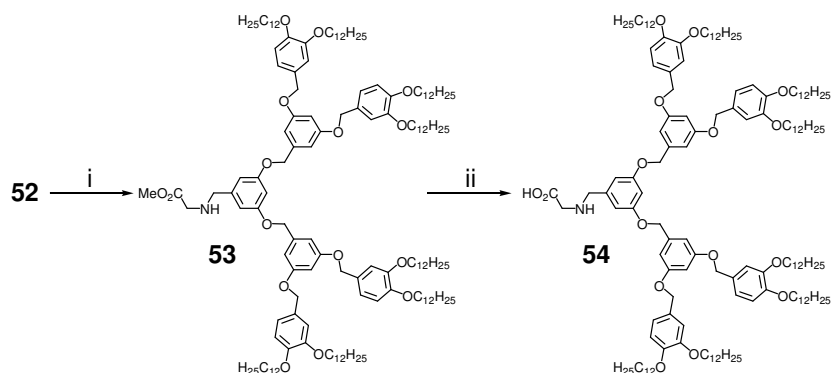


Schéma 4.4 i) Et₃N, chlorhydrate de glycinate de méthyle, MeOH, THF, t.a., 1 h 30; NaBH₃CN, t.a., 15 h, 61%. ii) NaOH, MeOH, THF, t.a., 1 h, 96%.

Une étherification de Williamson entre **16** et du 3,4-dihydroxybenzaldéhyde mène au composé **55**. La réduction de ce dernier par LiAlH₄ donne **56** qui est ensuite chloré par SOCl₂ en présence de DTBP pour donner le composé **57**. Le dendron de deuxième génération **58** est obtenu par étherification de Williamson entre **57** et du 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle. La réduction par LiAlH₄ de **58** suivie d'une chloration par SOCl₂ en présence de DTBP mène au composé **60** en passant par l'alcool **59** (Schéma 4.5). Tous ces composés ont été synthétisés selon les modes opératoires décrits par Percec *et al.*⁶⁴

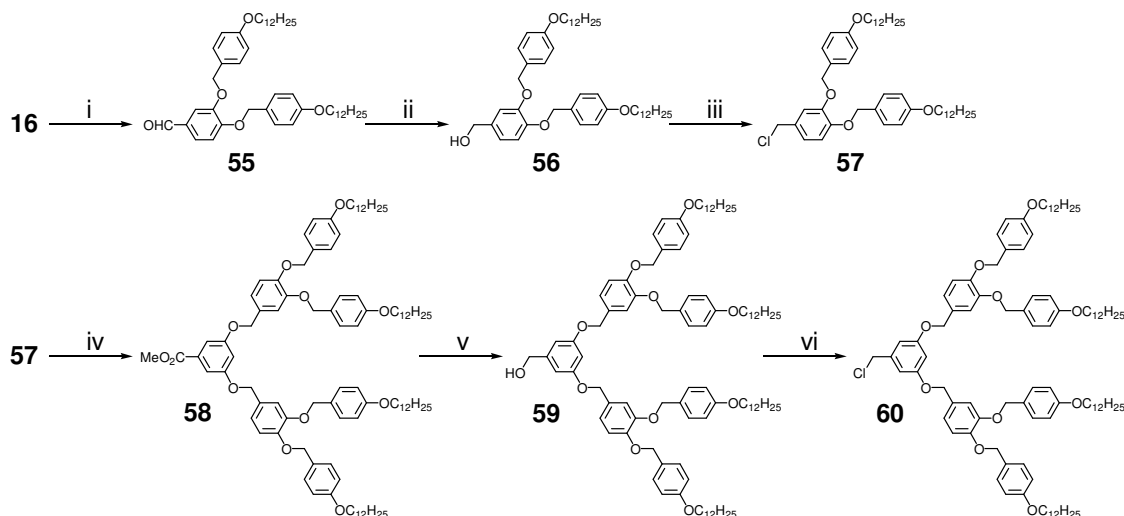


Schéma 4.5 i) 3,4-Dihydroxybenzaldéhyde, K₂CO₃, 18C6, acétone, reflux, 21 h, 87%. ii) LiAlH₄, THF, t.a. 1 h 30, 82%. iii) SOCl₂, DTBP, CH₂Cl₂, t.a., 45 min, 100%. iv) 3,5-Dihydroxybenzoate de méthyle, K₂CO₃, DMF/THF 5:1, 70°C, 20 h, 76%. v) LiAlH₄, THF, t.a. 2 h, 97%. vi) SOCl₂, DTBP, CH₂Cl₂, t.a., 45 min, 100%.

Le dendron de troisième génération **61** est obtenu par étherification de Williamson entre **60** et le 3,5-dihydroxybenzaldéhyde. L'amination réductive de ce dernier avec du glycinate de méthyle et du NaBH₃CN mène à **62** qui est ensuite hydrolysé par NaOH pour donner l'acide **63** (Schéma 4.6).

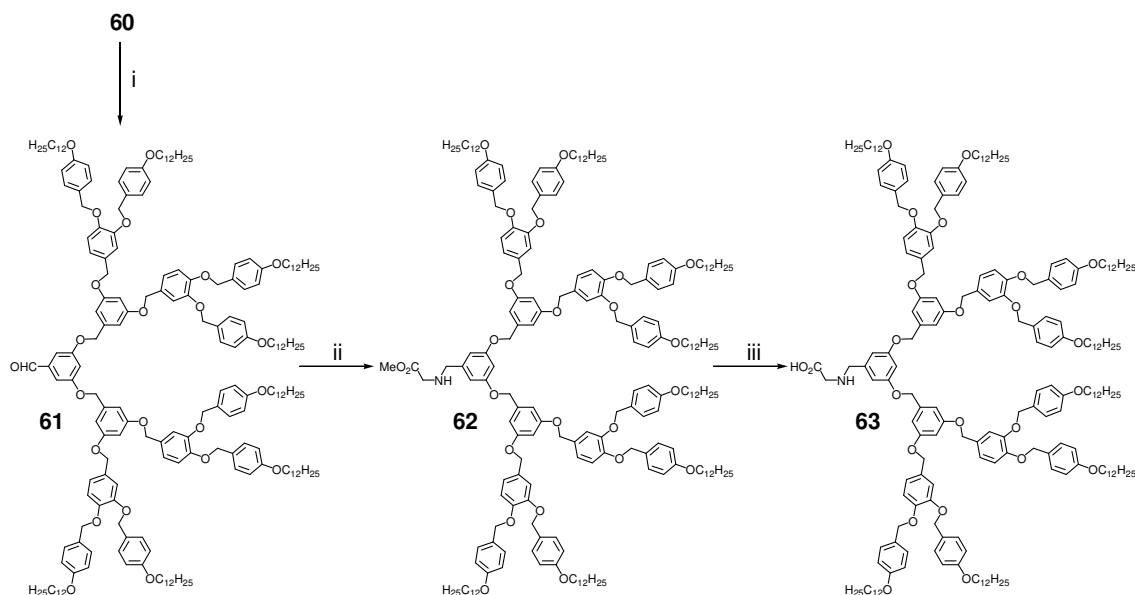


Schéma 4.6 i) 3,5-Dihydroxybenzaldéhyde, K₂CO₃, DMF/THF 5:1, 70°C, 21 h, 55%.
 ii) Et₃N, chlorhydrate de glycinate de méthyle, MeOH, THF, t.a., 4 h;
 NaBH₃CN, t.a., 17 h, 74%. iii) NaOH, MeOH, THF, t.a., 2 h, 100%.

L'estérification de **34** avec du 4-carboxybenzaldéhyde en présence de DCC, de DPTS et de 4-ppy donne l'aldéhyde **64**, comme décrit dans la littérature.¹⁴⁹ Une réaction de Prato entre **54** et **64** mène à la fulléropyrrolidine **38**. De la même façon, une cycloaddition 1,3-dipolaire entre **63** et **64** mène à **39** (Schéma 4.7).

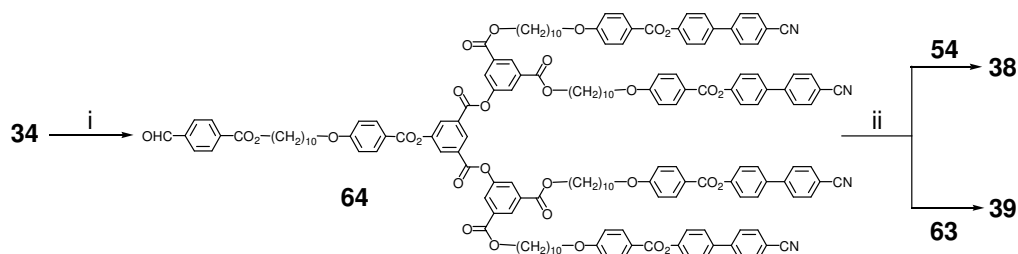


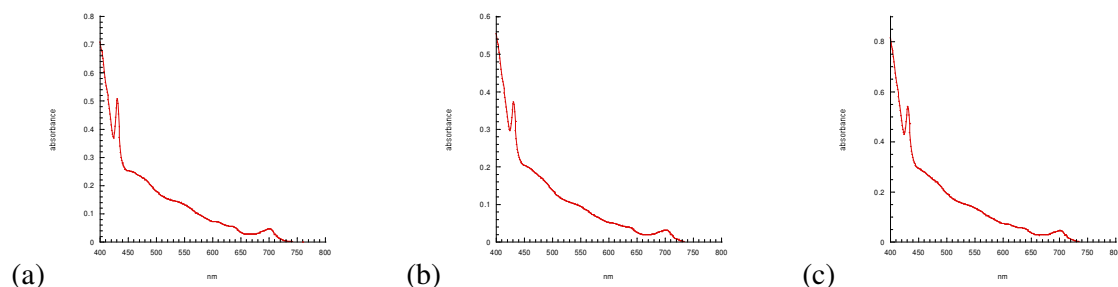
Schéma 4.7 i) 4-Carboxybenzaldéhyde, DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., 20 h, 77%.
 ii) C₆₀, toluène, reflux, **38** : 17 h, 35%; **39** : 23 h, 50%.

Des mesures de GPC, effectuées dans le THF en utilisant un détecteur à indice de réfraction et un détecteur d'absorption UV, ont permis de vérifier que tous les composés (dendrons intermédiaires et fulléropyrrolidines) sont monodisperses (indice de polydispersité entre 1,01 et 1,04).

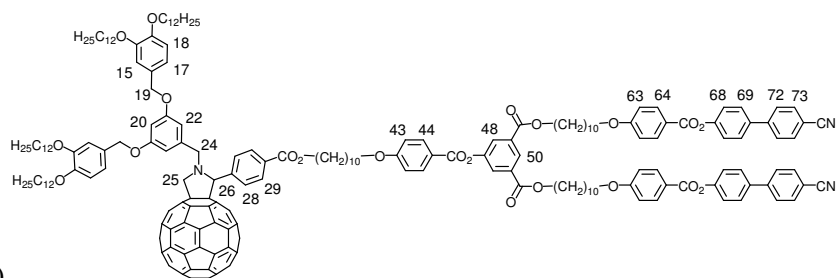
Les mesures d'absorption Vis permettent de prouver la présence du fullerène dans les composés **37**, **38** et **39**. En effet, les fulléropyrrolidines présentent deux bandes d'absorption caractéristiques : un pic étroit vers 430 nm et une large bande vers 700 nm.⁷⁸ Les spectres Vis des trois fulléropyrrolidines sont effectués dans le CH₂Cl₂ et sont illustrés dans la Figure 4.4. Les coefficients d'absorption molaire pour les deux maxima observés sont rapportés dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1 λ_{max} et coefficients d'absorption molaire des fulléropyrrolidines (**37-39**)

Composés	λ_{max} [nm]	ϵ [l/mol·cm]	λ_{max} [nm]	ϵ [l/mol·cm]
37	431	3570	701	330
38	431	3650	701	320
39	431	3740	701	320

**Figure 4.4** Spectres Vis des fulléropyrrolidines (a) **37**, (b) **38** et (c) **39**

Les spectres RMN- ^1H prouvent les structures obtenues ainsi que la pureté de tous les produits intermédiaires et des trois fulléropyrrolidines. Les protons H24 et H25 (Figure 4.5) sont diastérotopes et les différences de déplacements chimiques dans chacun de ces couples de protons sont suffisamment grandes pour voir quatres doublets pour H24 et H25. Un agrandissement de la zone de 3,60 à 5,35 ppm du spectre RMN- ^1H de **37** permet de voir les quatres doublets (Figure 4.6). Les doublets peuvent être regroupés par deux grâce à leurs constantes de couplage qui sont très différentes ($^2J = 13,3$ Hz pour H24 et $^2J = 9,5$ Hz pour H25). La RMN- ^1H est donc un excellent outil pour vérifier la structure et la pureté des fulléropyrrolidines.

**Figure 4.5** (a) Structure numérotée de **37**

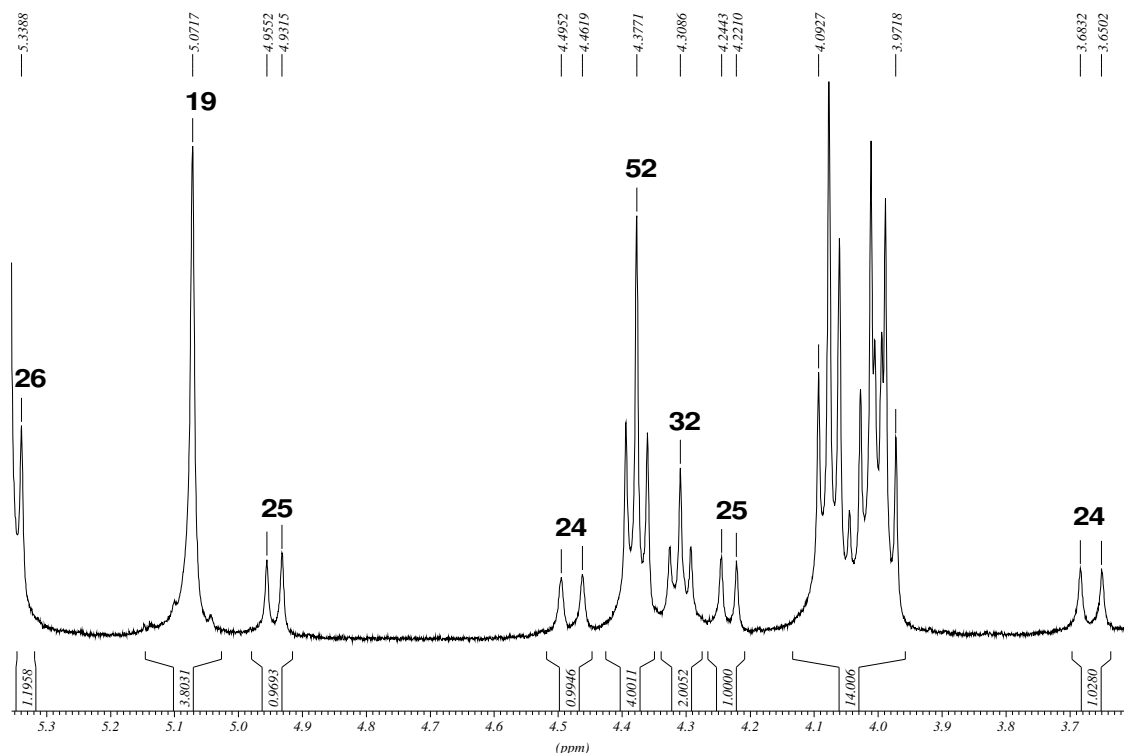


Figure 4.6 Agrandissement du spectre RMN- ^1H de **37** (CD_2Cl_2 , 400 MHz)

Une autre particularité des spectres RMN- ^1H des fulléropyrrolidines est l'absence de signaux, dans le CD_2Cl_2 ou le CD_3Cl , pour deux protons du cycle aromatique le plus proche du C_{60} (H28 dans le cas de **37**). D'après les observations de Campidelli dans sa thèse, ces protons apparaissent sous forme d'une large bosse vers 8,00 ppm dans le toluène- d_8 à 50°C.

4.2.2 Mésomorphisme et discussion

Les propriétés liquides-cristallines des aldéhydes poly(arylester) (**48** et **64**) ont déjà été décrites dans la littérature.¹⁴⁹ Ces deux composés présentent des phases smectiques A (entre 24 et 179°C pour **48** entre 35 et 185°C pour **64**).

Les dendrons poly(benzyléther) qui ont été directement repris des publications de Percec *et al.*^{60, 64} n'ont pas été étudiés en détails. Les dérivés aldéhydes et glycinates de méthyle n'ont pas été décrits dans la littérature et leurs propriétés liquides-cristallines ont été étudiées par POM et par DSC, tout comme celles des fulléropyrrolidines **37-39**. Des études par diffractions des rayons X (SAXS et WAXS) sur les aldéhydes et les fulléropyrrolidines ont permis de confirmer ou de comprendre les observations faites par POM. Lors des mesures WAXS, un halo diffus correspondant aux chaînes fondues a été observé entre 4,4 et 4,6 Å pour tous les composés mesurés dans les domaines mésomorphes.

Les températures de transition de phase ainsi que les enthalpies sont reportées dans le Tableau 4.2. Les températures de transition, mesurées par DSC, sont prises à l'onset des pics au deuxième chauffage et les températures de transition vitreuse sont prises au point d'inflexion au premier refroidissement, sauf indications contraires. Toutes les mesures de DSC ont été faites à une vitesse de chauffage et de refroidissement de 10°C/min.

Tableau 4.2 Températures et enthalpies de transition de phases^a des dendrons poly(benzyl-éther) (**45**, **46**, **52**, **53**, **61** et **62**) et des fulléropyrrolidines (**37-39**)

Composé	T _g [°C]	Transition	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
45		Cr → Cr'	79	119,0
		Cr' → I		
46		Cr → Cr'	55	91,3
		Cr' → I		
37	36	Cr → S _A	47	1,7
		S _A → X	81	3,3
		X → Col	118	0,2
		Col → I	124	2,2
		I → I'	128	5,3
52	25	Col _h → I	59	6,7
53	24	Col → I	48	5,8
38	38	S _A → M	98	0,5
		M → Col _r	160	3,1
		Col _r → I	167	13,2
61	46	Col _h → I	138	21,5
62	43 ^b	Col → I	125	25,3
39	^c	M → I	148	32,3

^aCol = phase colonnaire, Col_h = phase colonnaire hexagonale, Col_r = phase colonnaire rectangulaire, Cr, Cr' = solide ou solide cristallin, I, I' = liquide isotrope, M = mélange de phases (S_A + Col_r) ou phase smectique segmentée, S_A = phase smectique A, T_g = température de transition vitreuse, X = phase non identifiée. ^bDéterminé au deuxième chauffage. ^cPas détecté.

L'aldéhyde G1 **45** et le glycinate de méthyle correspondant **46** ne sont pas mésomorphes. Les aldéhydes **52** et **61** présentent des phases colonnaires hexagonales de symétrie *p6mm*, identifiées par POM (Figure 4.7) et par diffraction des rayons X par une série de trois réflexions dans un rapport 1 : √3 : 2 (d₁₀, d₁₁, d₂₀). Le Tableau 4.3 résume les paramètres des phases colonnaires hexagonales de ces deux aldéhydes. Les glycinates de méthyle correspondants (**53** et **62**) présentent également des phases colonnaires identifiées par POM (Figure 4.8), mais aucune mesure de rayons X n'a été faite sur ces composés.

Il faut trois molécules de **52** pour former un disque, alors qu'il n'en faut que deux pour **61**. Ces valeurs ont été comparées aux résultats obtenus par Percec *et al.* pour différents dendrons poly(benzyléther). Pour l'ester (3,4-(3,5)²)-CO₂Me, ils ont calculés qu'il fallait trois molécules pour former un disque,⁶⁰ ce qui correspond au résultat obtenu pour l'aldéhyde (3,4-(3,5)²)-CHO (**52**). Pour l'ester (4-3,4-(3,5)²)-CO₂Me, il faut trois molécules pour former un disque,⁶⁴ alors qu'il n'en faut que deux pour l'acide (4-3,4-(3,5)²)-CO₂H.⁶⁴ Cette dernière valeur correspond aux résultats que nous avons obtenus pour l'aldéhyde (4-3,4-(3,5)²)-CHO (**61**). Nos résultats sont donc cohérents avec ceux obtenus par Percec.

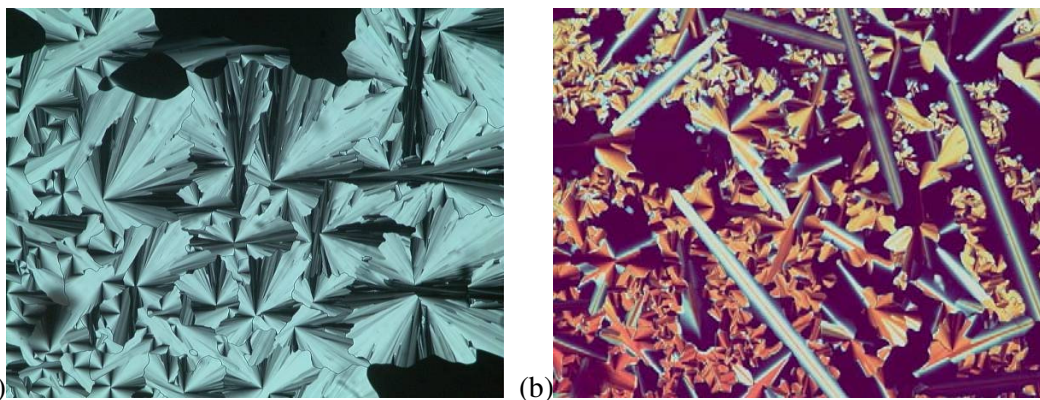


Figure 4.7 Textures des phases colonnaires hexagonales présentées par (a) **52** à 59°C et (b) **61** à 133°C

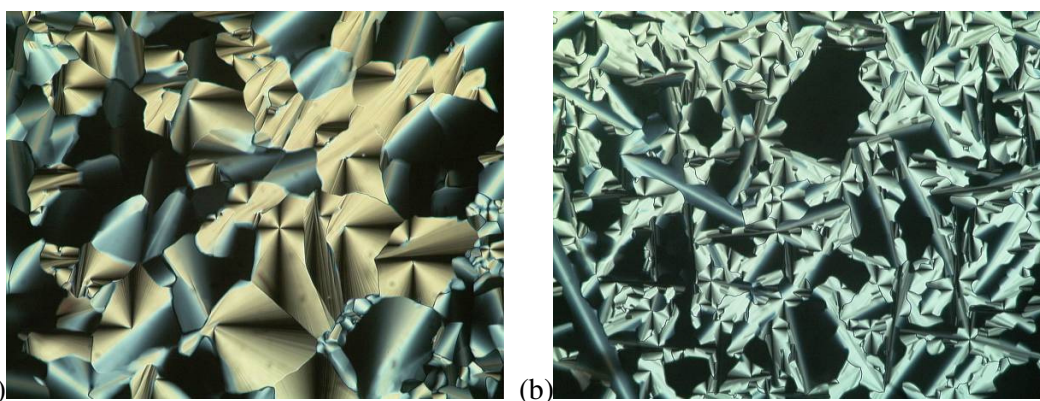
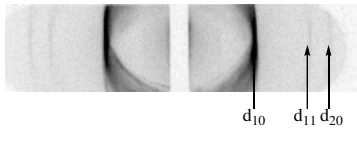


Figure 4.8 Textures des phases colonnaires hexagonales présentées par (a) **53** à 47°C et (b) **62** à 123°C

Tableau 4.3 Paramètres des phases colonnaires hexagonales des aldéhydes **52** et **61**

Composé	Température [°C]	Périodicité mesurée (calculée) [Å]	Paramètres Col _h $p6mm$	Clichés de diffraction
52	55	$d_{10} = 45,88$ (46,00) $d_{11} = 26,65$ (26,56) $d_{20} = 22,98$ (23,00)	$a = 53,1 \text{ Å}$ $S = 2443 \text{ Å}^2$ $V_{mol} = 3765 \text{ Å}^3$ $N = 2,9$	
61	130	$d_{10} = 45,70$ (45,69) $d_{11} = 26,41$ (26,38) $d_{20} = 22,81$ (22,84)	$a = 52,8 \text{ Å}$ $S = 2412 \text{ Å}^2$ $V_{mol} = 5491 \text{ Å}^3$ $N = 2,0$	

La fulléropyrrolidine **38** présente une phase smectique A en dessous de 98°C, une phase intermédiaire M entre 98 et 160°C et une phase colonnaire rectangulaire entre 160°C et 167°C. Le même comportement s'observe au chauffage et au refroidissement. La phase

colonnaire est identifiée par POM (Figure 4.9b) et par diffraction des rayons X où deux réflexions sont observées, indexées d_{20} et d_{11} ou d_{11} et d_{20} dans un réseau bidimensionnel colonnaire rectangulaire de symétrie $c2mm$. Par POM, on observe un net changement de texture à 160°C (Figure 4.9a), mais à 98°C, le changement de texture est très faible (la texture reste non-caractéristique). Cependant, la phase smectique A a pu être caractérisée par diffraction des rayons X par l'observation de quatre réflexions (d_{001} , d_{002} , d_{003} , d_{004}) dans un rapport 1 : 2 : 3 : 4 (Tableau 4.4).

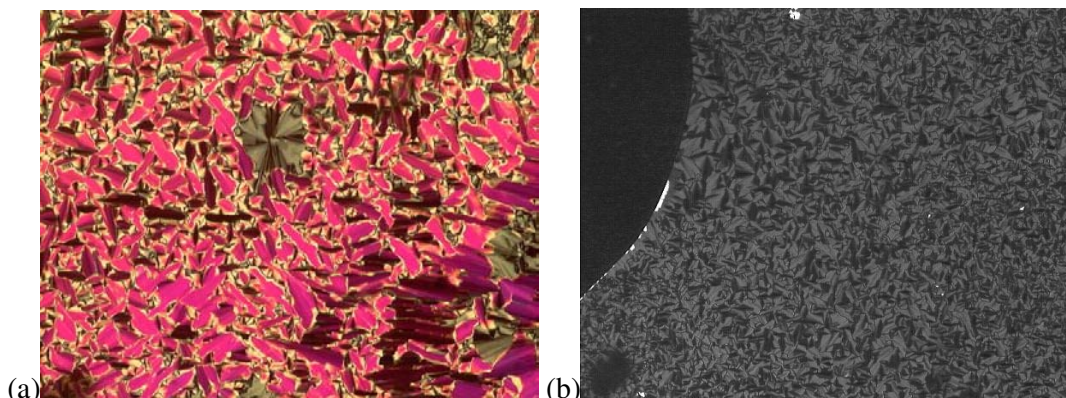


Figure 4.9 Textures présentées par le composé **38** (a) à 156°C (phase M) et (b) à 166°C (phase Col)

Par diffraction des rayons X dans le domaine de température correspondant au système intermédiaire M, six réflexions sont observées (Tableau 4.4). Les trois réflexions les plus intenses peuvent être indexées (001), (002) et (003) au sein d'une phase smectique. Deux possibilités sont envisagées pour l'interprétation de ce système qui correspond soit à un large domaine de coexistence des deux phases ($Col_r + S_A$), soit à une phase smectique segmentée (S_{seg}) obtenue par une brisure régulière des couches de la phase smectique A (Figure 4.10). Dans ce modèle, il est possible de calculer le nombre maximal de molécules par segment d'après les volumes moléculaires et le volume de chaque segment ($V_{seg} = d_{100} \times d_{010} \times d_{001}$ et $N_{seg} = V_{seg}/V_{mol}$), ainsi on trouve $N_{seg} = 107$ à 150°C.

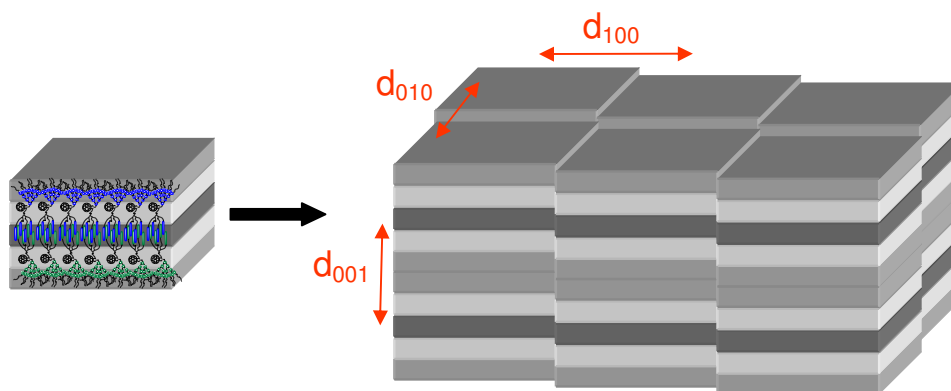


Figure 4.10 Schéma de la phase smectique segmentée de **38** et **39**

Dans le cas de la phase smectique A et du système M, on peut calculer l'aire à disposition pour chaque unité cyanobiphényle (a_{CN}) et pour chaque chaîne aliphatique (a_{ch}) d'après la valeur de l'aire moléculaire (le volume molaire est multiplié par deux car les molécules s'organisent en bicouche):

$$A_{mol} = \frac{2 \cdot V_{mol}}{d_{001}}$$

Dans la phase smectique A, à 100°C, on trouve $a_{CN} = 39,6 \text{ \AA}^2$ et $a_{ch} = 19,8 \text{ \AA}^2$. Dans le système M, à 150°C, on trouve $a_{CN} = 42,8 \text{ \AA}^2$ et $a_{ch} = 21,4 \text{ \AA}^2$. Les valeurs de a_{ch} sont limitées par rapport aux valeurs trouvées pour des chaînes aliphatiques orientées, en moyenne, perpendiculairement à la couche d'une phase smectique (22-25 $\text{\AA}^2$), ce qui explique que la phase smectique ne soit plus stable au-delà de 100°C et qu'il y ait la formation, avec l'augmentation de la température, d'un système intermédiaire M. Le manque d'espace à la surface des couches pour les chaînes aliphatiques explique que les molécules doivent trouver une autre solution, que ce soit par la formation d'un mélange de phase ou par la formation d'une phase smectique segmentée, dans laquelle les chaînes aliphatiques ont légèrement plus d'espace par la brisure régulière de la couche. En ce qui concerne les valeurs de a_{CN} , elles indiquent que les unités cyanobiphényles (qui ont également une section de 22-25 $\text{\AA}^2$) sont partiellement interdigitées et inclinées par rapport au plan de la couche, comme dans le cas des fulléro-codendrimères décrits dans la littérature.¹⁵¹

La DSC de ce composé (Figure 4.11) montre que les transitions sont réversibles au chauffage et au refroidissement. Le fait que cette phase intermédiaire apparaisse au même moment au chauffage et au refroidissement est un argument en faveur de l'hypothèse de la formation d'une phase unique, car la cinétique de la formation d'un mélange de phase à partir d'une phase colonnaire (ou smectique) ou la démixtion de ce mélange vers une phase colonnaire (ou smectique) ne devrait pas se faire à la même température, car la cinétique de ces deux procédés est différente. Des chromatogrammes de DSC ont été enregistrés à différentes vitesses (2, 5, 10 et 20°C/min) pour vérifier cette réversibilité et dans tous les cas, les température des différentes transitions ont moins de 1°C d'écart entre le chauffage et le refroidissement et restent constantes, quelle que soit la vitesse de chauffage.

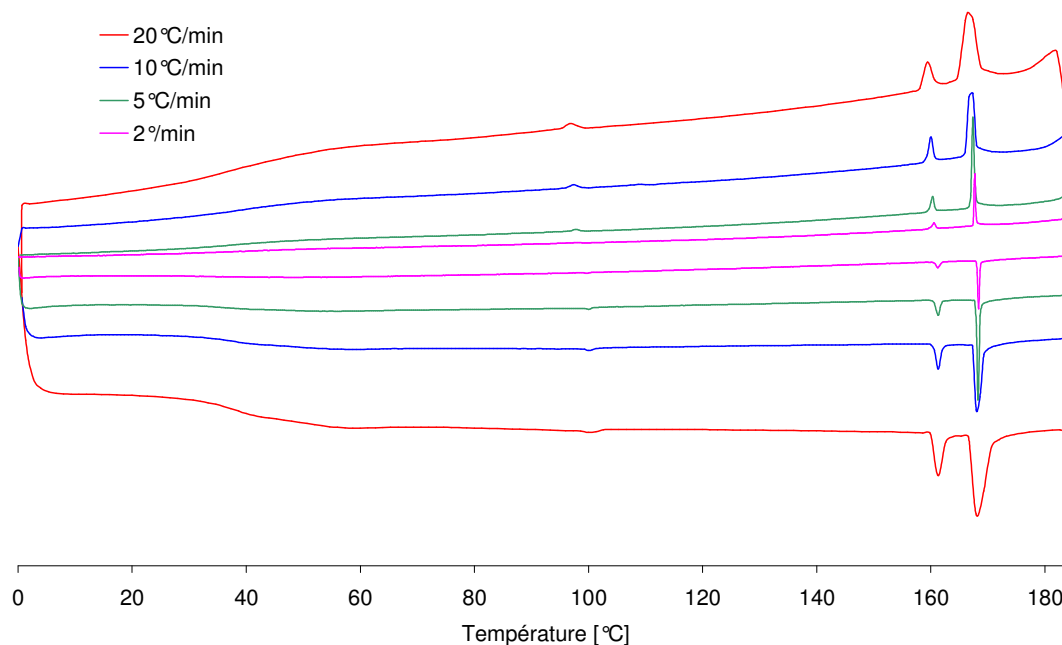


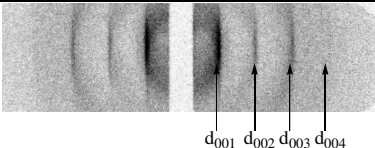
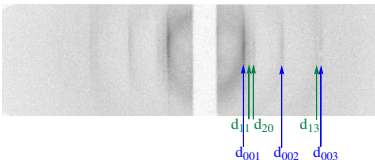
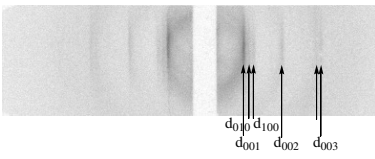
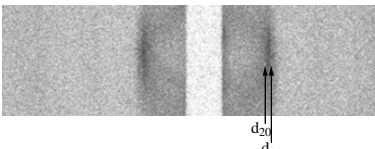
Figure 4.11 Thermogrammes de DSC du composé **38** mesurés à 20°C/min (rouge), 10°C/min (bleu), 5°C/min (vert) ou 2°C/min (rose)

D'après les enthalpies de transition mesurées par DSC, le système intermédiaire est plus proche de la phase smectique que de la phase colonnaire car l'enthalpie de transition $S_A \rightarrow M$ est environ six fois plus petite que celle de la transition $M \rightarrow Col_r$.

Si les études de DSC tendent vers la formation d'une phase smectique segmentée, l'une des réflexions mesurées par rayons X n'a pas pu être indexée ($\lambda = 39,79 \text{ \AA} = 89,98/\sqrt{5}$) dans cette phase. Par contre, elle a pu l'être au sein de la phase colonnaire (d_{13}) (Tableau 4.4). Une étude cinétique devrait nous permettre de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse de la coexistence de phases: en fonction du temps et de la température, les réflexions de la phase smectique A devraient s'atténuer et celles de la phase colonnaire augmenter. Ces études de XRD n'ont pas encore été entreprises.

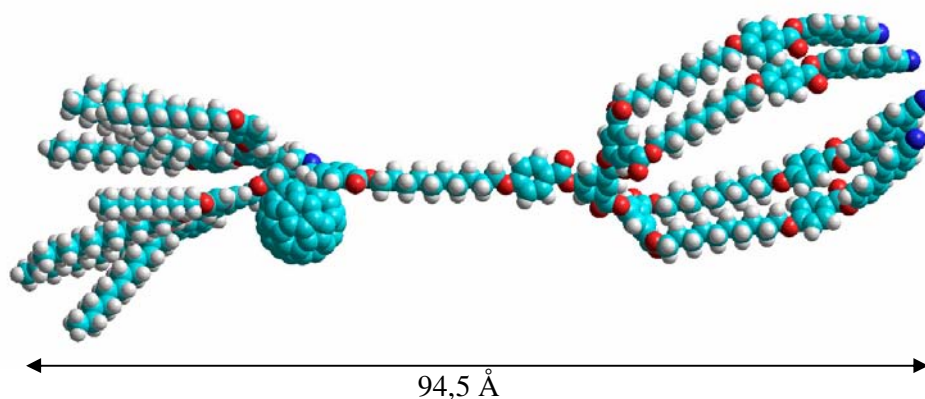
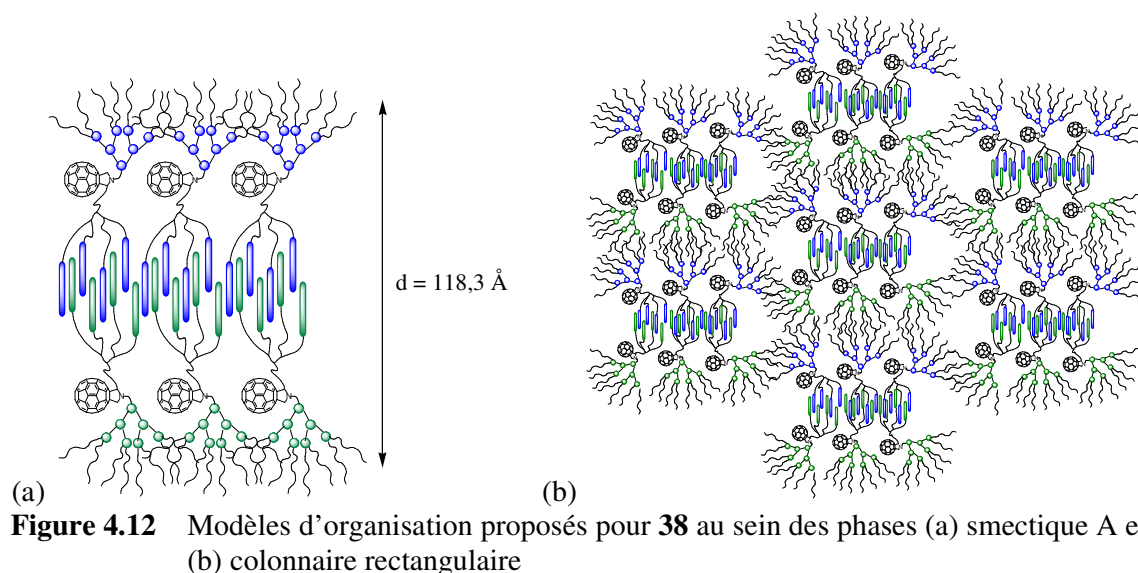
Lors de l'observation du composé **38** au POM, il n'y a aucune séparation de phase même lorsque la préparation est laissée 15h à 140°C ou 20h à 120°C . Dans le cas d'un mélange de phases, les phases lamellaire et colonnaire devraient se séparer. Dans le cas de **38**, la texture reste uniforme.

Tableau 4.4 Paramètres des trois mésophases présentées par la fulléropyrrolidine **38**

Température [°C]	Périodicité mesurée (calculée) [Å]	Paramètres	Clichés de diffraction
100	$d_{001} = 118,32$ $(118,30)$ $d_{002} = 58,73$ (59,15) $d_{003} = 39,66$ (39,43) $d_{004} = 29,61$ (29,58) $h_{ch} = 4,6$	S_A $L = 94,5$ $d/L = 1,3$ $V_{mol} = 9370 \text{ \AA}^3$ $a_{ch} = 19,8 \text{ \AA}^2$ $a_{CN} = 39,6 \text{ \AA}^2$	
150 OU	$d_{001} = 113,77$ (113,62) $d_{11} = 101,56$ $d_{20} = 89,98$ $d_{002} = 56,90$ (56,81) $d_{13} = 39,79$ (40,0) $d_{003} = 37,76$ (37,87) $h_{ch} = 4,6$	$S_A + Col_r$	
	$d_{001} = 113,77$ (113,62) $d_{010} = 101,56$ $d_{100} = 89,98$ $d_{002} = 56,90$ (56,81) $d = 39,79$ ($=\sqrt{5} \times d_{100}$) $d_{003} = 37,76$ (37,87) $h_{ch} = 4,6$	S_{seg} $L = 94,5$ $d/L = 1,2$ $V_{mol} = 9680 \text{ \AA}^3$ $N_{seg} = 107$ $a_{ch} = 21,4 \text{ \AA}^2$ $a_{CN} = 42,8 \text{ \AA}^2$	
165	$d_{11/20} = 105,64$ $d_{20/11} = 98,18$ $h_{ch} = 4,6$	Col_r-c2mm $a = 196,4/211,3 \text{ \AA}$ $b = 125,3/110,9 \text{ \AA}$ $S_{col} = 12300/11720 \text{ \AA}^2$ $V_{mol} = 9770 \text{ \AA}^3$ $N = 12,6/12,00$	

Des modèles d'organisation au sein de la phase smectique A et colonnaire rectangulaire sont proposés par analogie aux résultats obtenus par Deschenaux *et al.*¹⁵¹ (Figure 4.12). Dans les

phases smectiques A, les deux dendrimères se trouvent de part et d'autre du fullerène. Les molécules s'organisent en bicouches partielles (la longueur moléculaire L est déterminée par simulation à l'aide du logiciel HyperChem (Figure 4.13); le rapport d/L est supérieur à 1). Les unités cyanobiphényles, qui ont une forte tendance à s'aligner, forment le cœur de cette bicouche et sont inclinées par rapport à la normale à la couche ($a_{CN} = 39,6 \text{ \AA}^2$), alors que les chaînes aliphatiques sont en moyenne perpendiculaires à la couche ($a_{ch} = 19,8 \text{ \AA}^2$). Comme l'aire à disposition pour chaque chaîne aliphatique à la surface est faible, la phase smectique est déstabilisée et une brisure des couches de la phase smectique A se produit avec l'élévation de la température, formant ainsi une phase smectique segmentée ou un mélange de phases. Dans la phase colonnaire, les unités cyanobiphényles forment le cœur des colonnes par interdigitation (comme dans le cas de la phase smectique A). Les chaînes aliphatiques se placent en périphérie de ce cœur. Le modèle proposé pour la phase S_{seg} est un bon intermédiaire entre ces deux cas extrêmes et est donc très probable. Cette phase représente le début de la brisure des couches de la phase smectique A. A 160°C , la cassure des couches mène à la phase colonnaire. Les mesures de diffraction des rayons X à cette température montrent une forte dilatation des paramètres de maille lors de cette cassure.



Les propriétés thermiques de la fulléropyrrolidine **37** sont compliquées. En dessous de 81°C , elle présente une phase smectique A identifiée par diffraction des rayons X par une série de

trois réflexions (d_{001} , d_{002} et d_{003} dans un rapport 1 : 2 : 3, Tableau 4.5). Cette phase est visible aussi bien au chauffage qu'au refroidissement. Le modèle d'organisation proposé est le même que pour **38** (Figure 4.12a). Au dessus de 81°C, une série de transitions est visible par DSC mais aucune phase n'a pu être identifiée par rayons X. Par POM, le produit développe une texture typique d'une phase colonnaire juste en dessous de l'isotropisation (Figure 4.14a). Cette texture disparaît vers 115°C et de nouvelles textures, qui n'ont pu être attribuées à aucune phase (Figure 4.14b), apparaissent. La phase colonnaire observée par POM n'a pas pu être confirmée par rayons X où seules des réflexions diffuses ont pu être observées sans indexation possible.

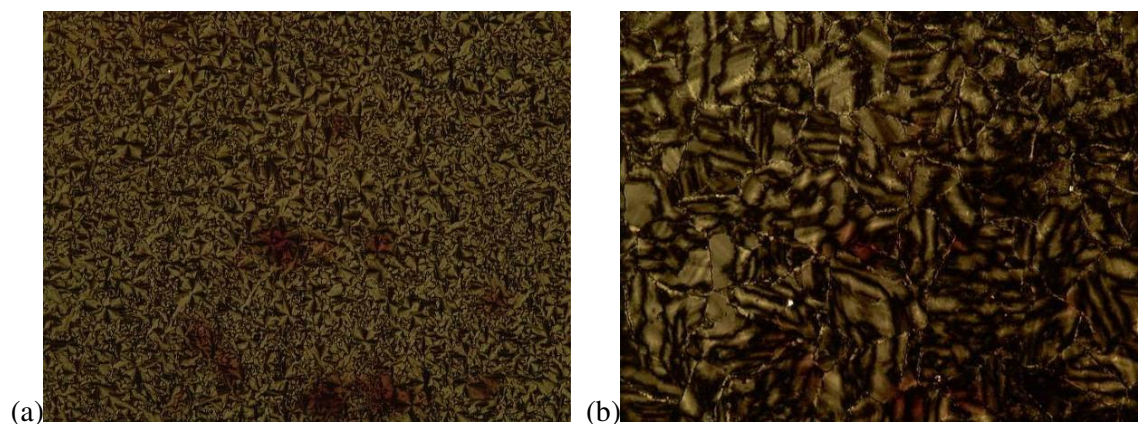


Figure 4.14 Textures de (a) la phase colonnaire à 122°C et (b) la phase non-identifiée à 102°C présentées par **37**

Tableau 4.5 Paramètres de la phase smectique A de **37**

Température [°C]	Périodicités mesurées (calculées) [Å]	Paramètres	Cliché de diffraction
75	$d_{001} = 95,81$ (95,50) $d_{002} = 47,72$ (47,75) $d_{003} = 31,75$ (31,83)	S_A $L = 85,1$ $d/L = 1,1$ $V_{mol} = 5560 \text{ Å}^3$ $a_{ch} = 29,1 \text{ Å}^2$ $a_{CN} = 48,2 \text{ Å}^2$	

D'après les résultats obtenus pour **38**, on peut supposer que, comme son homologue, **37** forme une phase colonnaire entre la phase smectique A et l'isotropisation et ce malgré que le dendron poly(benzyléther) ne soit pas mésomorphe. En l'absence de confirmation par diffraction des rayons X, la phase colonnaire n'est supposée que sur la base des observations par POM.

La fulléropyrrolidine **39** ne présente qu'une seule transition par DSC. Comme la fulléropyrrolidine **38**, ce composé présente un système M qui correspond à un mélange de phase ($S_A + Col_r$) ou à une phase smectique segmentée. La texture observée par POM (Figure 4.15) n'est pas caractéristique. Par diffraction des rayons X, 5 réflexions sont observées dont les trois plus intenses ont pu être indexées (001), (002) et (003) au sein d'un système smectique. Les deux autres réflexions correspondent aux d_{11} et d_{20} d'une phase colonnaire rectangulaire dans le cas d'un mélange de phases ou aux deux autres dimensions dans le cas d'une phase S_{seg} (Figure 4.10). Les distances diminuent avec la température, mais le rapport

entre les cinq réflexions reste le même (Tableau 4.6), ce qui rend plus probable la deuxième hypothèse (S_{seg}), car dans le cas d'un mélange de phases, il est peu probable que les paramètres de maille des deux phases coexistantes changent dans le même rapport.

Lors de l'observation du composé **39** au POM il n'y a aucune séparation de phase même lorsque la préparation est laissée 15 h à 100°C ou 140°C, ce qui, comme dans le cas de **38**, va dans le sens de la formation d'une phase unique.

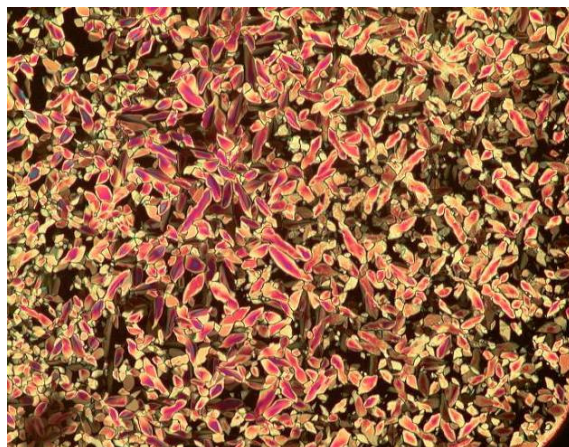


Figure 4.15 Texture de la phase présentée par **39** à 147°C

Le nombre maximal de molécules par segment est calculé d'après les volumes moléculaires et le volume de chaque segment, comme dans le cas de **38**. On trouve $N_{seg} = 166$ à 100°C et 131 à 140°C (Tableau 4.6). Les aires à disposition pour chaque unité cyanobiphényle (a_{CN}) et pour chaque chaîne aliphatique (a_{ch}) sont également calculées et on trouve $a_{CN} = 35,1 \text{ \AA}^2$ et $a_{ch} = 17,5 \text{ \AA}^2$ à 100°C et $a_{CN} = 38,0 \text{ \AA}^2$ et $a_{ch} = 19,0 \text{ \AA}^2$ à 140°C. Les aires à dispositions pour les chaînes aliphatiques à la surface sont encore plus faibles que pour **38**, ce qui explique que la molécule ne présente pas de phase smectique A, mais seulement un système M. Les unités cyanobiphényles, comme dans le cas de **38**, sont inclinées par rapport à la normales aux couches.

Tableau 4.6 Paramètres de la phase smectique segmentée de la fulléropyrrolidine **39**

Température [°C]	Périodicité mesurée (calculée) [Å]	Paramètres	Clichés de diffraction
100	$d_{001} = 133,69$ (133,72) $d_{010} = 114,32$ $d_{100} = 102,44$ $d_{002} = 66,86$ (66,86) $d_{003} = 44,58$ (44,57)	$V_{mol} = 9380 \text{ \AA}^3$ $L = 95,2$ $d/L = 1,4$ $N_{seg} = 166$ $a_{ch} = 17,5 \text{ \AA}^2$ $a_{CN} = 35,1 \text{ \AA}^2$	
140	$d_{001} = 126,54$ (126,68) $d_{010} = 104,71$ $d_{100} = 94,66$ $d_{002} = 63,45$ (63,34) $d_{003} = 42,20$ (42,23)	$V_{mol} = 9620 \text{ \AA}^3$ $L = 95,2$ $d/L = 1,3$ $N_{seg} = 131$ $a_{ch} = 19,0 \text{ \AA}^2$ $a_{CN} = 38,0 \text{ \AA}^2$	

La formation d'une phase colonnaire par le composé **38**, mais pas par le composé **39** ne peut pas s'expliquer en se basant sur la taille du dendron poly(benzyléther) utilisé, puisque l'aldéhyde **61** est plus gros que l'aldéhyde **52**. L'explication se trouve au niveau de la courbure entre les chaînes aliphatiques. Dans le composé **38**, deux chaînes aliphatiques sont portées par le même cycle aromatique, alors qu'il n'y en a qu'une seule par cycle dans **39**. Le résultat est une différence de courbure entre ces deux composés (plus forte dans **38**). Cette forte courbure force la molécule à s'organiser dans une phase colonnaire.

Malgré la grande différence d'isotropisation entre les aldéhydes **52** et **61** (59°C et 138°C respectivement), l'isotropisation de **39** est plus basse que celle de **38** (19°C de différence). Toutes les fulléropyrrolidines qui possèdent un dendrimère poly(arylester) G2 obtenues dans notre groupe précédemment ont toutes des températures d'isotropisation autour de 150°C,^{149, 151} (comme le composé **39**) et ce quelle que soit la mésophase présentée (smectique ou colonnaire). Cependant, tous ces composés ne présentent qu'une seule mésophase, contrairement au composé **38**. Ce polymorphisme retarde l'isotropisation de **38** (I = 167°C).

4.2.3 Conclusion et perspectives

Nous avons démontré qu'il est possible d'obtenir des fulléro-codendrimères qui montrent des phases colonnaires et lamellaires. Ceci a été possible en créant des fulléropyrrolidines portant un dendrimère poly(benzyléther) et un dendrimère poly(arylester) dont le rapport du nombre de chaînes aliphatiques sur le nombre d'unités cyanobiphényles est égal à deux. Le composé **38**, qui contient un dendrimère poly(benzyléther) substitué en 3,4 à sa périphérie, présente le polymorphisme espéré; en fonction de la température, ce composé passe d'une phase smectique A à une phase colonnaire rectangulaire en passant par un état intermédiaire qui est soit un mélange de phases, soit une phase smectique segmentée. Par contre, la fulléropyrrolidine **39**, qui n'est que mono-substituée à sa périphérie, ne développe qu'une phase smectique segmentée. En conclusion, si le rapport du nombre de chaînes aliphatiques sur le nombre d'unités cyanobiphényles joue un rôle clef dans la nature de la (des) phase(s) formée(s) par le fulléro-codendrimère, le nombre de chaînes en périphérie du dendrimère poly(benzyléther) est également décisif.

Il est également intéressant de noter que **37** développe, entre autre, une phase colonnaire en dessous de l'isotropisation alors que son dendron poly(benzyléther) précurseur n'est pas mésomorphe. Cette phase a été identifiée par POM selon une texture caractéristique, mais n'a pas pu être confirmée par diffraction des rayons X. En dessous de 81°C, ce composé développe une phase smectique A. Entre ces deux phases, le composé passe par une phase qui n'a pu être identifiée ni par diffraction des rayons X, ni par POM.

Le remplacement des unités cyanobiphényles du dendrimère poly(arylester) par des unités qui induisent moins fortement la formation de phases smectiques A pourrait défavoriser cette dernière et favoriser la formation de la phase colonnaire. La transition entre ces deux phases pourrait alors se faire plus rapidement. Les structures de la Figure 4.16 sont illustrées à titre d'exemples. Il se pourrait cependant que ces composés forment des phases tout à fait différentes de celles observées dans ce chapitre, car il risque d'y avoir une moins bonne ségrégation entre les deux dendrons.

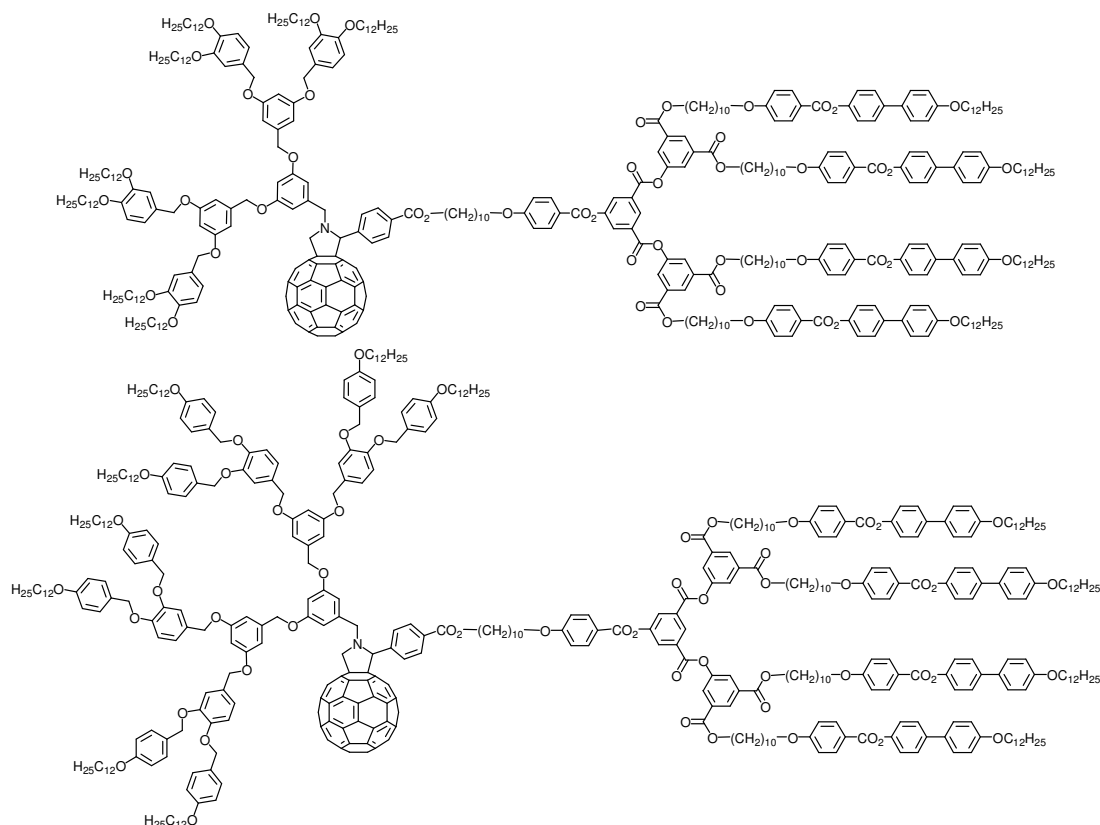


Figure 4.16 Structures de fulléro-codendrimères attendus à posséder des propriétés mésomorphes lamellaire et colonnaire

Une autre manière d'obtenir des fullérodendrimères présentant des phases smectiques et des phases colonnaires est d'utiliser un dendrimère liquide-cristallin présentant déjà un tel polymorphisme. Percec *et al.* ont décrit des familles de dendrimères poly(benzyléther)⁷¹ ou poly(biphényléther)⁷² qui présentent des phases smectiques et des phases colonnaires (voir §1.1.3.3). L'attachement d'un tel dendron sur le fullerène pourrait également mener à des fullérodendrimères présentant un polymorphisme smectique et colonnaire. Deux exemples sont illustrés dans la Figure 4.17.

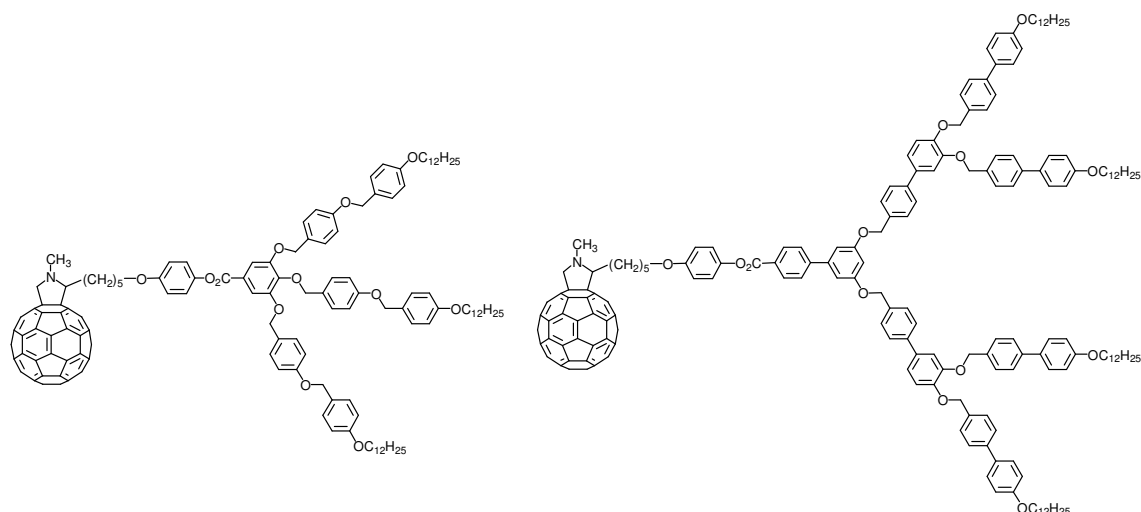


Figure 4.17 Structures de deux fullérodendrimères contenant des dendrons poly(benzyléther) ou poly(biphényléther) possédant des propriétés mésomorphes lamellaire et colonnaire

4.3 Fulléropyrrolidines mixtes contenant des dendrimères poly(arylester) et poly(benzyléther) fonctionnalisés par des chaînes alkyles

4.3.1 Synthèses et caractérisations

La double estérification de **8** par du 1-décanol en présence de DCC, DPTS et 4-ppy donne **65** qui est ensuite déprotégé par $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7\text{H}_2\text{O}$ pour donner le phénol **66**. Deux estérifications successives, tout d'abord avec **5**, puis avec du 4-carboxybenzaldéhyde donne **68**, en passant par l'alcool **67** (Schéma 4.8).

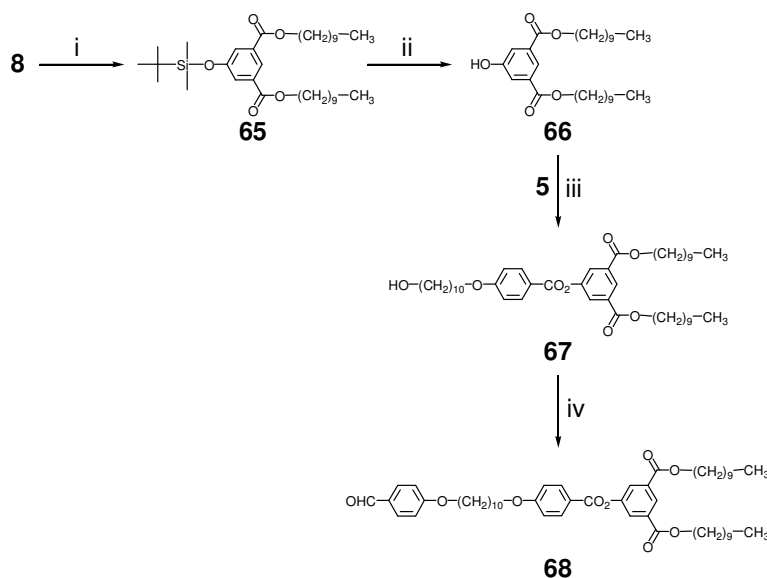


Schéma 4.8 i) 1-Décanol, DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., 16 h, 89%. ii) Zn(BF₄)₂·6-7H₂O, H₂O, THF, 50°C, 24 h, 98%. iii) DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., 24 h, 92%. iv) 4-Carboxybenzaldéhyde, DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., 29 h, 83%.

L'aldéhyde G2 **69** est obtenu par étherification de Williamson entre le 3,5-dihydroxybenzaldéhyde et **19**. L'amination réductive de **69** par du chlorhydrate de glycinate de méthyle et NaBH₃CN mène à **70** qui est ensuite hydrolysé par NaOH pour donner **71**. Les composés **69-71** ont été synthétisés selon les modes opératoires décrits dans la littérature.¹⁵¹ La cycloaddition 1,3-dipolaire entre **68** et **71** donne **40** (Schéma 4.9).

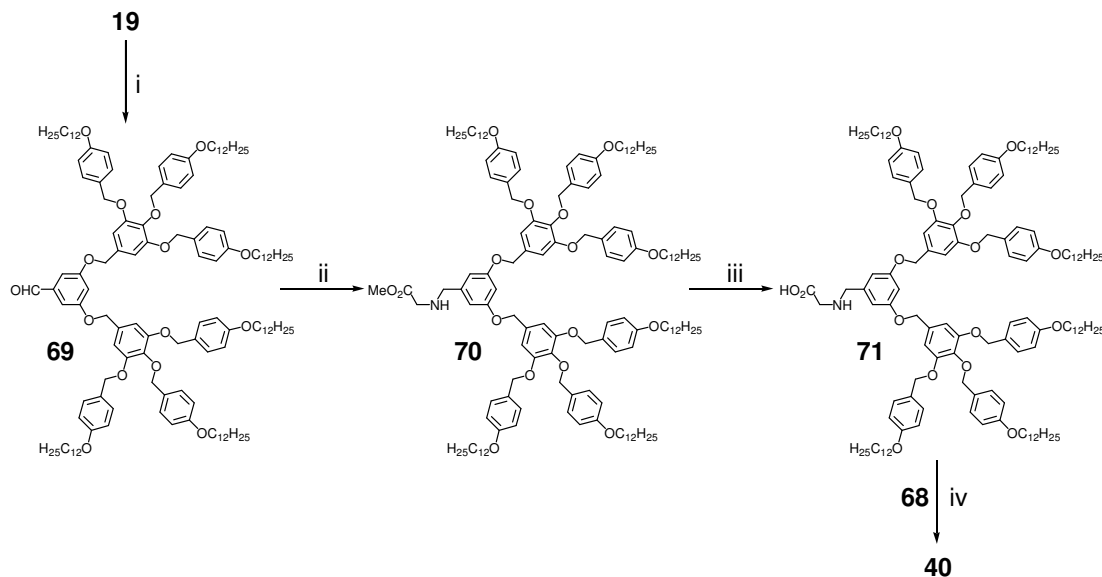


Schéma 4.9 i) 3,5-Dihydroxybenzaldéhyde, DMF/THF 5:1, 70°C, 20 h, 75%. ii) Et₃N, chlorhydrate de glycinate de méthyle, MeOH, THF, t.a., 2 h ; NaBH₃CN, t.a., 20 h, 66%. iii) NaOH, MeOH, THF, t.a., 1 h, 93%. iv) C₆₀, toluène, reflux, 18 h, 6%.

Le composé **72** est obtenu par une double estérification de **8** par du 1-eicosanol en présence de DCC, DPTS et 4-ppy. La déprotection de ce dernier par Zn(BF₄)₂·6-7H₂O mène à **73**.

L'estérification de **73** avec **5**, puis avec du 4-carboxybenzaldéhyde donne l'aldéhyde **75**, en passant par l'alcool **74** (Schéma 4.10).

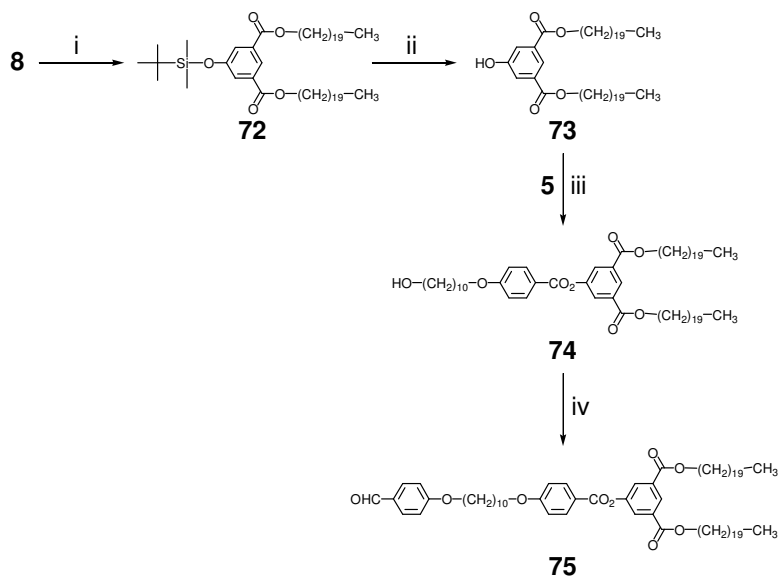


Schéma 4.10 i) 1-Eicosanol, DCC, DPTS, 4-ppy, CH_2Cl_2 , t.a., 15 h, 87%. ii) $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_2O , THF, 50°C , 24 h, 85%. iii) DCC, DPTS, 4-ppy, CH_2Cl_2 , t.a., 6 h 30, 93%. iv) 4-carboxybenzaldéhyde, DCC, DPTS, 4-ppy, CH_2Cl_2 , t.a., 22 h, 77%.

Une éthérification de Williamson entre le 3,5-dihydroxybenzaldéhyde et **25** mène à **76**. L'amination réductive de ce dernier par du chlorhydrate de glycinate de méthyle et NaBH_3CN mène à **77** qui est ensuite hydrolysé par NaOH pour donner **78**. Les composés **76-78** ont été synthétisés selon les modes opératoires décrits dans la littérature.¹⁵¹ La fulléropyrrolidine **41** est obtenue par une réaction de Prato entre **75** et **78** (Schéma 4.11).

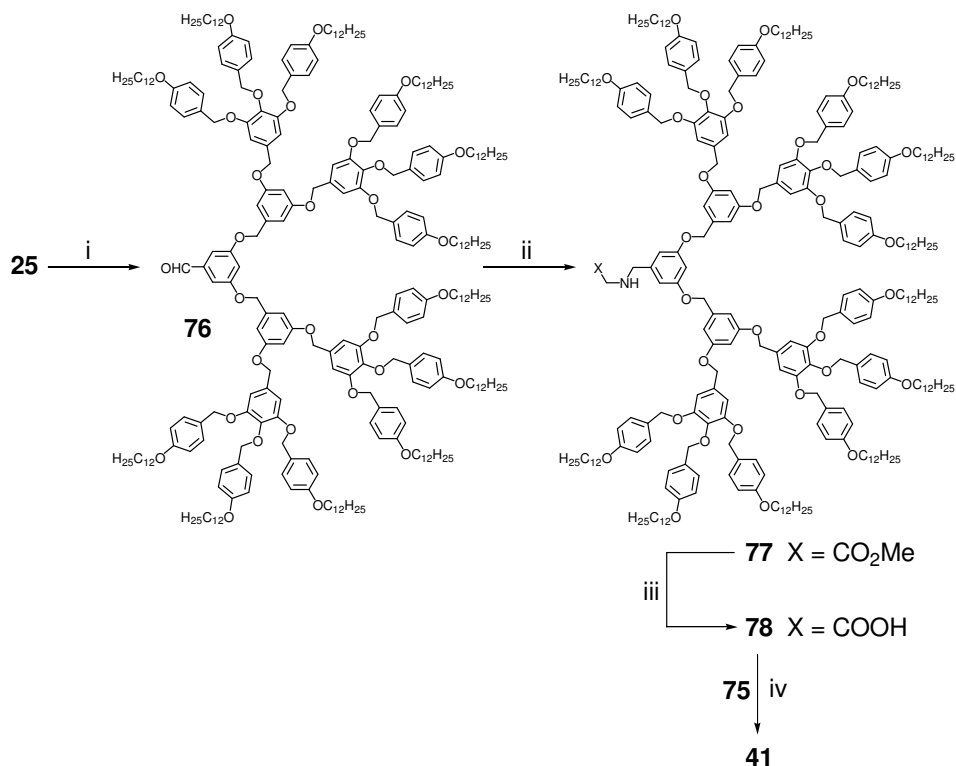


Schéma 4.11 i) 3,5-Dihydroxybenzaldéhyde, DMF/THF 5:1, 70°C, 20 h, 60%. ii) Et₃N, chlorhydrate de glycinate de méthyle, MeOH, THF, t.a., 5 h ; NaBH₃CN, t.a., 20 h, 63%. iii) NaOH, MeOH, THF, t.a., 45 min, 96%. iv) C₆₀, toluène, reflux, 16 h, 44%.

Des mesures de GPC, effectuées dans le THF en utilisant un détecteur à indice de réfraction et un détecteur d'absorption UV, ont permis de vérifier que tous les composés (dendrons intermédiaires et fulléropyrrolidines) sont monodisperses (indice de polydispersité entre 1,01 et 1,04).

Les spectres Vis des fulléropyrrolidines **40** et **41** sont effectués dans le CH₂Cl₂ et prouvent la présence du fullerène dans ces composés, car on observe les deux maxima caractéristiques des fulléropyrrolidines (vers 430 et 700 nm). Les coefficients d'absorption molaire pour les deux maxima observés sont rapportés dans le Tableau 4.7.

Tableau 4.7 $\lambda_{\max}$ et coefficients d'absorption molaire des fulléropyrrolidines **40** et **41**

Composé	$\lambda_{\max}$ [nm]	ϵ [l/mol·cm]	$\lambda_{\max}$ [nm]	ϵ [l/mol·cm]
40	431	2850	701	160
41	431	3150	701	260

Les spectres RMN-¹H et les analyses élémentaires de tous les nouveaux produits prouvent les structures obtenues ainsi que la pureté des produits.

4.3.2 Propriétés thermiques

Les propriétés mésomorphes des dendrimères poly(benzyléther) ont déjà été décrites dans la littérature.¹⁵¹ Les aldéhydes (**69** et **76**) et glycinates de méthyle (**70** et **77**) présentent des phases colonnaires.

Le phénol protégé **65** est une huile à température ambiante. Les composés **66-68** et **72-75** ainsi que les fulléropyrrolidines **40** et **41** ne sont pas liquides-cristallins. Les températures et enthalpies de fusion de tous ces composés sont reportées dans le Tableau 4.8, ainsi que les températures de transition vitreuse des deux fulléropyrrolidines. Les points de fusion sont pris à l'onset du pic au premier chauffage. Les températures de transition vitreuse sont mesurées au premier refroidissement.

Tableau 4.8 Températures de transition vitreuse et de fusion des composés **66-68**, **72-75** et des fulléropyrrolidines **40** et **41**

Composé	Tg [°C]	Transition ^a	Température [°C]	ΔH [kJ/mol]
66		Cr → I	49	28,0
67		Cr → I	58	67,3
68		Cr → Cr'	42	19,2
		Cr' → I	51	47,0
40	37	Cr → I	40	8,3
72		Cr → I	60	95,9
73		Cr → I	85	107,9
74		Cr → I	82	149,8
75		Cr → I	59	117,0
41	52	Cr → I	52	7,0

^aCr, Cr' = solide ou solide cristallin, I = liquide isotrope, Tg = température de transition vitreuse.

4.3.3 Conclusion

Les résultats obtenus pour les fulléropyrrolidines **40** et **41** confirment les résultats publiés dans la littérature qui disent que les unités cyanobiphényles jouent un rôle clef dans la formation des phases colonnaires.¹⁵¹ En effet, la comparaison des propriétés thermiques de **40** et **41** avec celles des composés illustrés dans la Figure 4.18, qui présentent des phases colonnaires rectangulaires, montre que le remplacement des unités cyanobiphényles du dendrimère poly(arylester) G1 par des chaînes aliphatiques détruit les propriétés mésomorphes. Il est difficile, sinon impossible, de tirer des conclusions sur la base de seulement deux molécules, mais il semble que les molécules ne soient plus capables de s'arranger en phases colonnaires (ni en aucune autre mésophase) lorsque l'on remplace les unités CB du dendrimère poly(arylester) par des chaînes aliphatiques et ce quelle que soit la génération du dendron poly(benzyléther) ou la longueur de la chaîne utilisée (C10 ou C20).

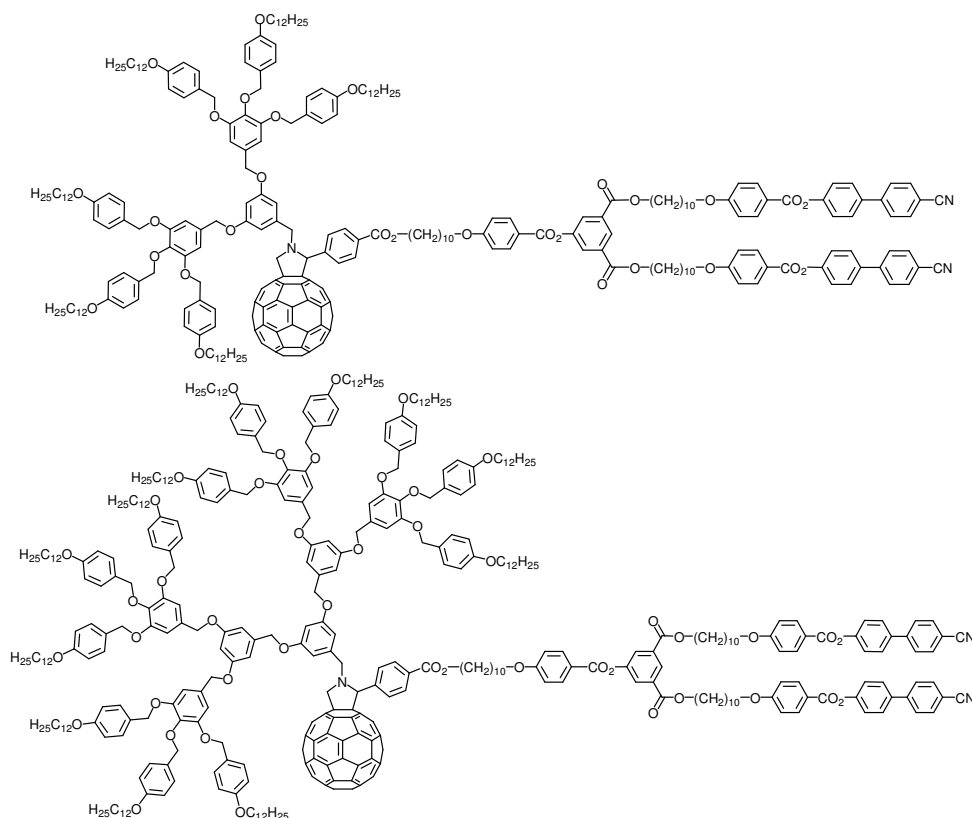


Figure 4.18 Composés synthétisés par Deschenaux *et al.*¹⁵¹

4.4 Conclusion

Nous avons synthétisé cinq nouvelles fullérypyrrolidines contenant des dendrimères poly(benzyléther) et poly(arylester). Dans les trois premières, le dendrimère poly(arylester) est fonctionnalisé par des unités CB et le rapport entre chaînes aliphatiques et unités cyanobiphényles est égal à 2. Dans les deux dernières, des chaînes aliphatiques remplacent les unités cyanobiphényles portés par le dendrimère poly(arylester).

L'étude de la première famille a permis de montrer qu'il est possible de construire des fulléro-codendrimères présentant à la fois des phases lamellaires et colonnaires. La formation de ces phases dépend aussi bien de la substitution à la périphérie du dendrimère poly(benzyléther) que de la génération des dendrimères.

Les fullérypyrrolidines **38** et **39** passent vraisemblablement par une phase que nous avons appelée smectique segmentée (S_{seg}). Un modèle a été proposé pour cette phase en accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X.

La deuxième famille a permis de confirmer l'importance des unités cyanobiphényles dans ce type de fulléro-codendrimères dans la formation des phases colonnaires. Ces unités permettent de rassembler les différentes sous-unités en disque supramoléculaire en vue de la formation de phases colonnaires.

5 Fulléropyrrolidines contenant un dendrimère poly(benzyléther)

5.1 Introduction

Les cristaux liquides contenant du fullerène qui présentent des phases colonnaires sont intéressants pour des applications en électronique et en photovoltaïque, car il a été démontré que le transport de charges ou d'ions au sein de ce type de phases se fait dans une seule dimension, le long de l'axe de la colonne.^{160, 161}

Différentes approches ont été présentées dans la littérature pour obtenir des phases colonnaires contenant du fullerène. Premièrement, Nakamura *et al.* ont attaché cinq groupements aromatiques contenant des chaînes alkoxy de différentes longueurs autour d'un pentagone du C₆₀, obtenant ainsi des molécules coniques qui peuvent s'empiler pour former des colonnes (Figure 1.28).¹³⁵⁻¹³⁷ Deuxièmement, Kimura *et al.* ont complexé du fullerène avec des porphyrines dendritiques mésomorphes et ont observé la formation de phases colonnaires non-identifiées.¹³⁴ Finalement, Bushby *et al.* ont obtenu des phases colonnaires par un empilement alternatif de deux composés non-mésomorphes (un méthanofullerène et une molécule discotique) (Figure 1.29).¹³⁸

Nous avons démontré dans notre groupe que l'attachement covalent de dendrimères mésomorphes au C₆₀ est l'approche la plus versatile pour l'obtention de cristaux liquides (voir introduction, §1.2.3). Le but de ce chapitre est la synthèse de fulléropyrrolidines qui présentent des phases colonnaires en attachant un dendrimère poly(benzyléther) (4-3,4,5-(3,5)ⁿ⁻¹12Gn au C₆₀.

Campidelli, dans le cadre de sa thèse, a synthétisé des fulléropyrrolidines contenant un dendrimère poly(benzyléther) de troisième génération (Figure 5.1) afin de voir si le dendrimère poly(arylester) était réellement nécessaire pour la formation de phases colonnaires. Ces composés ne sont pas mésomorphes. Maringa a obtenu des résultats totalement différents en synthétisant des méthanofullérènes contenant le même type de dendrimère (G2 et G3, Figure 5.2). Ces molécules ont présenté des phases colonnaires rectangulaire (G2) ou hexagonale (G3).¹⁵² Ces deux résultats soulèvent la question de savoir si c'est le cycle d'attachement au C₆₀ qui crée une telle différence dans les propriétés liquides-cristallines ou la présence d'un espaceur entre le C₆₀ et le dendron.

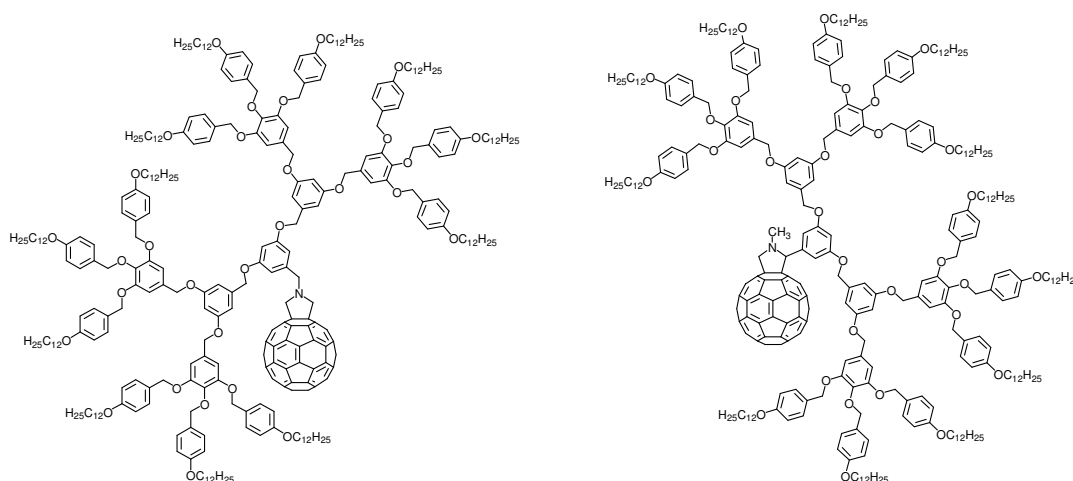


Figure 5.1 Fulléropyrrolidines contenant un dendrimère poly(benzyléther) G3 synthétisées par Campidelli

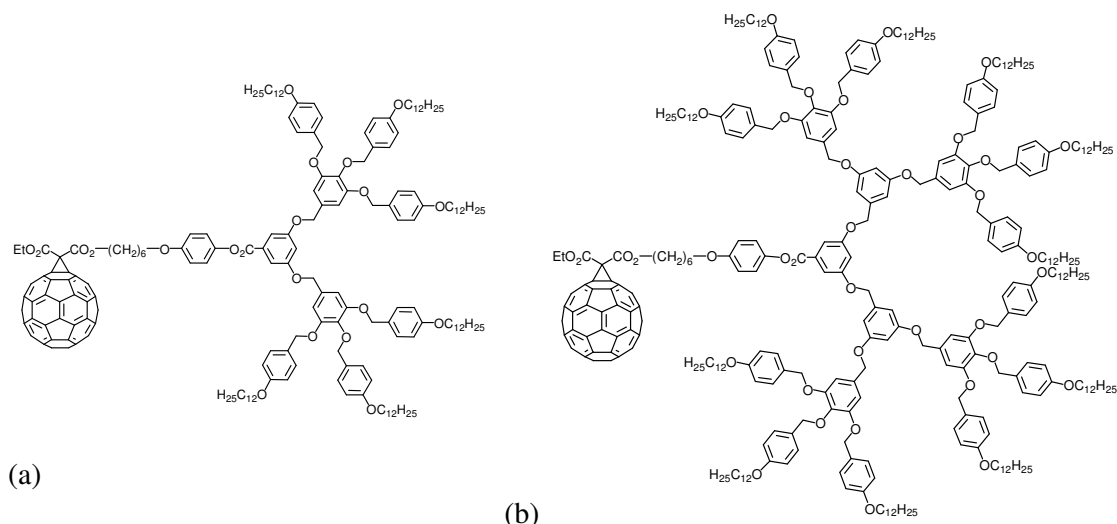


Figure 5.2 Méthanofullérènes contenant un dendrimère poly(benzyléther) de (a) deuxième et (b) troisième génération synthétisés par Maringa

Afin d'évaluer le rôle de la génération et de l'espaceur dans la formation de phases colonnaires, sept fulléropyrrolidines contenant un dendron poly(benzyléther) sont synthétisées en utilisant des dendrimères de deuxième (**79-81**, Figure 5.3), troisième (**82-84**, Figure 5.4) et quatrième génération (**85**, Figure 5.5). L'influence de la rigidité et de la longueur de l'espaceur est étudiée dans les cas des deuxième et troisième générations.

Dans une deuxième partie, des centres asymétriques sont introduits au niveau du cycle pyrrolidinique afin de voir si l'introduction d'une chiralité au niveau moléculaire induit une chiralité supramoléculaire. Quatre fulléropyrrolidines sont ainsi construites en utilisant des dendrimères de deuxième (**86a** et **86b**) et troisième générations (**87a** et **87b**). Ces quatre molécules sont illustrées dans la Figure 5.6.

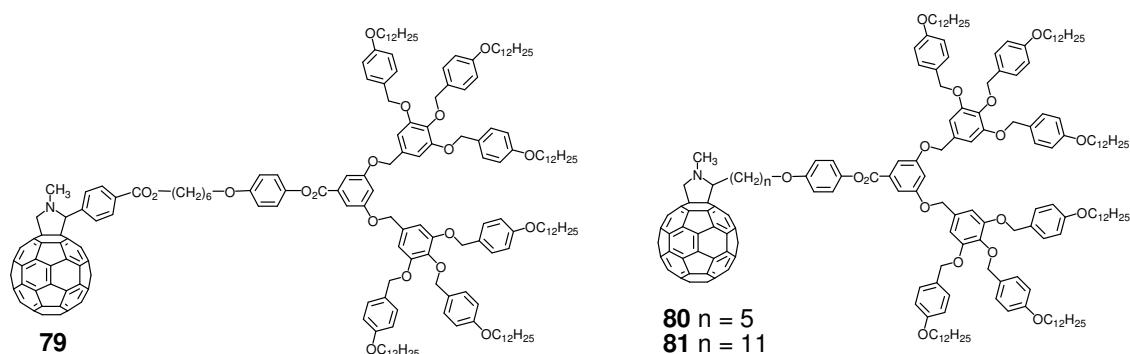


Figure 5.3 Structures des fulléropyrrolidines contenant un dendrimère poly(benzyléther) de deuxième génération **79**, **80** et **81**

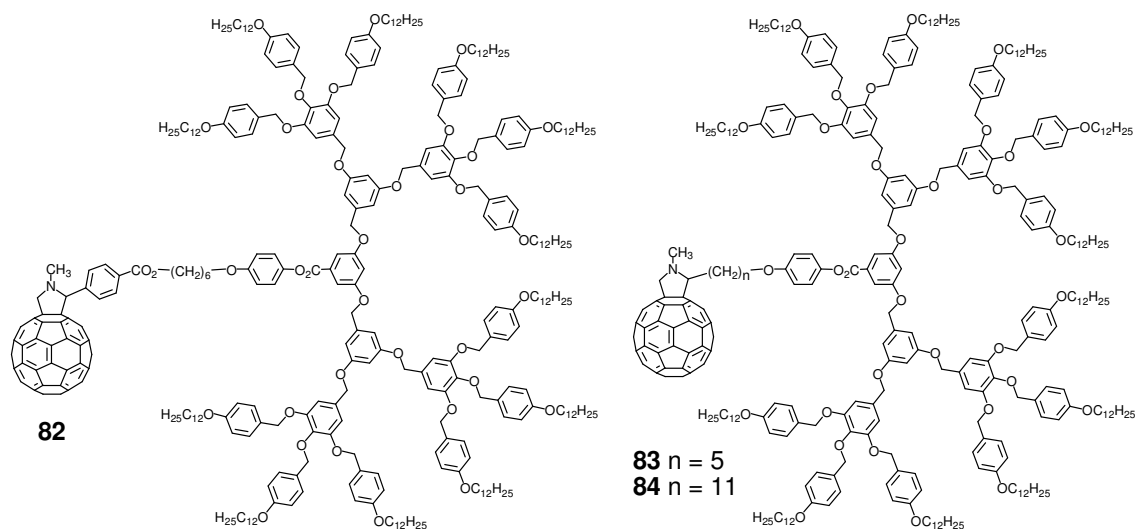


Figure 5.4 Structures des fulléropyrrolidines contenant un dendrimère poly(benzyléther) de troisième génération **82**, **83** et **84**

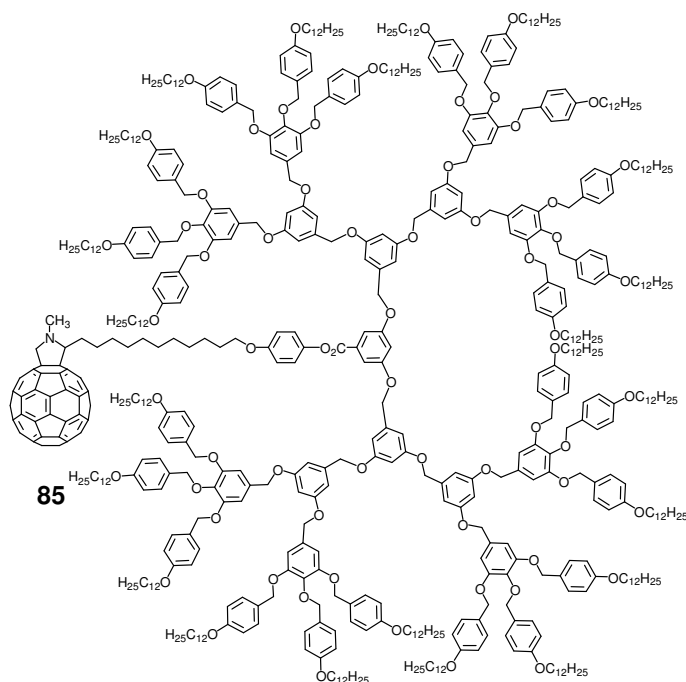


Figure 5.5 Structure de la fulléropyrrolidine contenant un dendrimère poly(benzyléther) de quatrième génération **85**

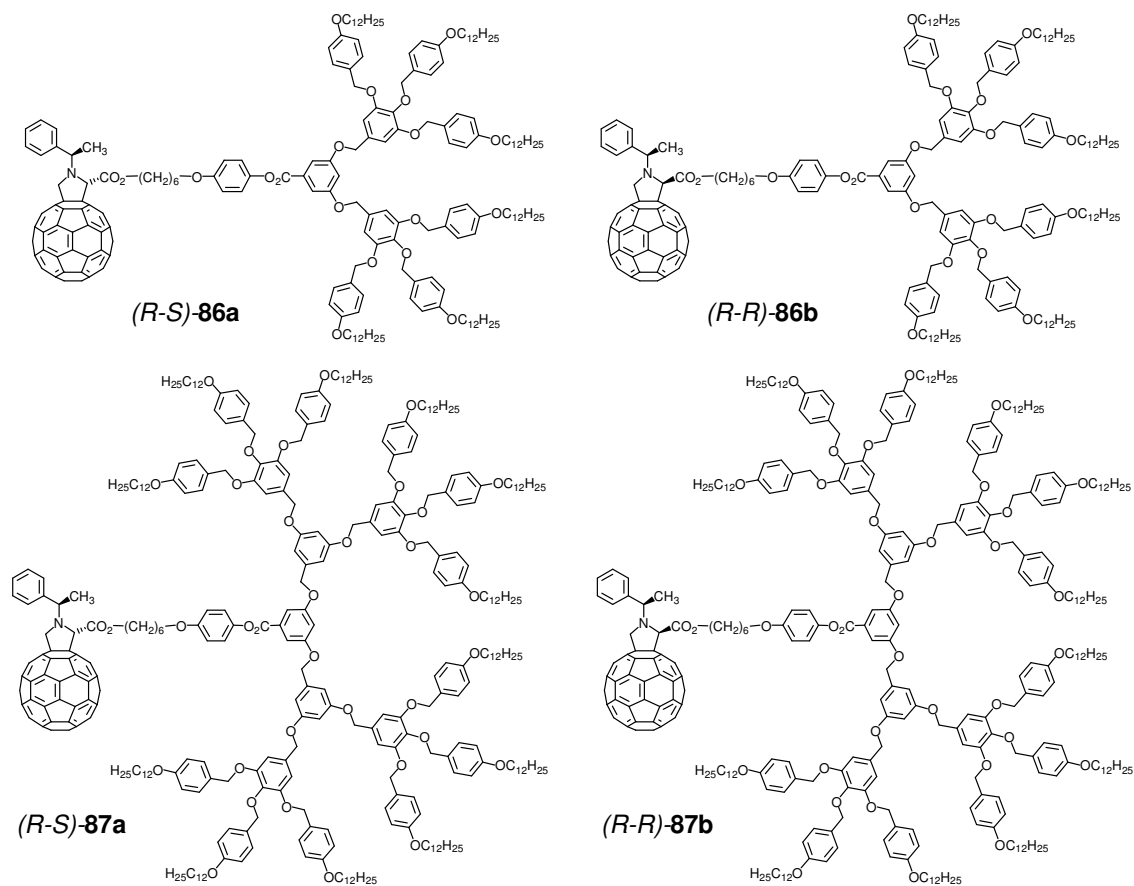


Figure 5.6 Structures des fulleropyrrolidines chirales de deuxième (**86a** et **86b**) et troisième (**87a** et **87b**) générations

5.2 Synthèses et caractérisations

L'aldéhyde **88** est obtenu par estérification entre l'alcool **22** et l'acide 4-carboxybenzaldéhyde en présence de DCC, DPTS et 4-ppy. La fulleropyrrolidine **79** est obtenue par cycloaddition 1,3-dipolaire entre le C₆₀, la sarcosine et **88** (Schéma 5.1).

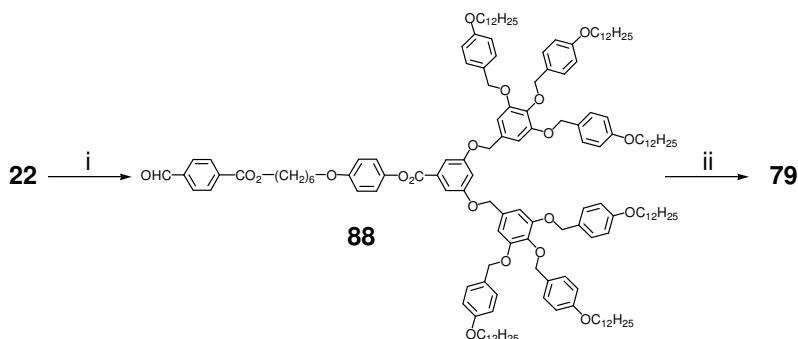


Schéma 5.1 i) Acide 4-carboxybenzaldéhyde, DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., 20 h, 76%.
ii) Sarcosine, C₆₀, toluène, reflux, 18 h, 38%.

L'aldéhyde **89** est obtenu par oxydation de l'alcool **22** par le periodinane de Dess-Martin (l'oxydant est utilisé en solution dans le CH₂Cl₂). La réaction de Prato entre **89**, la sarcosine et

le fullerène mène à la fulléropyrrolidine **80** (Schéma 5.2).¹⁵¹ Différentes réactions d'oxydation ont été testées pour obtenir un aldéhyde aliphatique à partir d'un alcool primaire: l'oxydation au PCC (pyridinium chlorochromate), l'oxydation de Swern et l'oxydation de Dess-Martin. L'utilisation du PCC n'a pas donné de résultat satisfaisant, car il y a une forte tendance à oxyder l'alcool directement en acide (ce qui ne devrait pas arriver en milieu anhydre). L'oxydation de Swern, qui utilise du $(\text{COCl})_2$ et du diméthylsulfoxyde (DMSO) à -80°C , a permis d'obtenir des rendements d'environ 35% dans le cas de **89**. Finalement, l'oxydation de Dess-Martin qui, non seulement est la plus simple à réaliser (30°C , oxydant facile à éliminer par lavage), mais qui a également donné les meilleurs rendements a naturellement été choisie. Le mécanisme de cette oxydation est illustré dans la Figure 5.7.

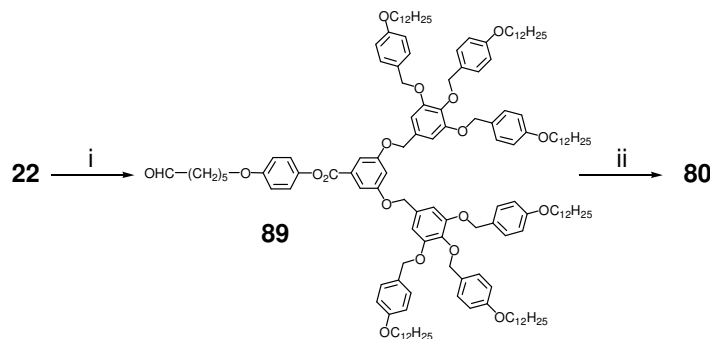


Schéma 5.2 i) Periodinane de Dess-Martin, CH_2Cl_2 , 30°C , 5 h, 77%. ii) Sarcosine, C_{60} , toluène, reflux, 20 h, 46%.

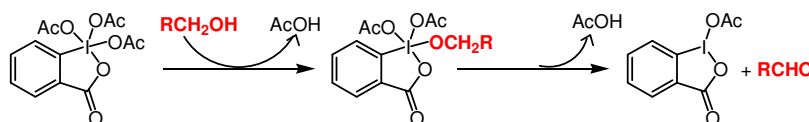


Figure 5.7 Mécanisme de l'oxydation d'un alcool primaire en aldéhyde par le periodinane de Dess-Martin

Le composé **90** est obtenu par étherification entre l'éther monobenzyle de l'hydroquinone et du 12-bromododécanol en présence de K_2CO_3 et de 18C6 dans l'acétone. La déprotection de la fonction phénol se fait par hydrogénation catalytique avec du palladium sur charbon actif à une pression de 4 bars d'hydrogène et mène au composé **91** (Schéma 5.3).

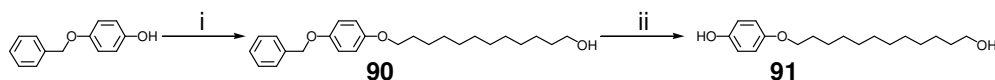


Schéma 5.3 i) 12-Bromododécanol, K_2CO_3 , 18C6, acétone, reflux, 4 jours, 77%. ii) Pd/C, H_2 (4 bars), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ 2:1, 18 h, 81%.

L'estérification de l'acide **21** avec **91** mène à l'alcool **92**. L'oxydation de ce dernier par le periodinane de Dess-Martin mène à l'aldéhyde **93**. La réaction de Prato entre **93** et la sarcosine sur du fullerène donne la fulléropyrrolidine **81** (Schéma 5.4).¹⁵¹

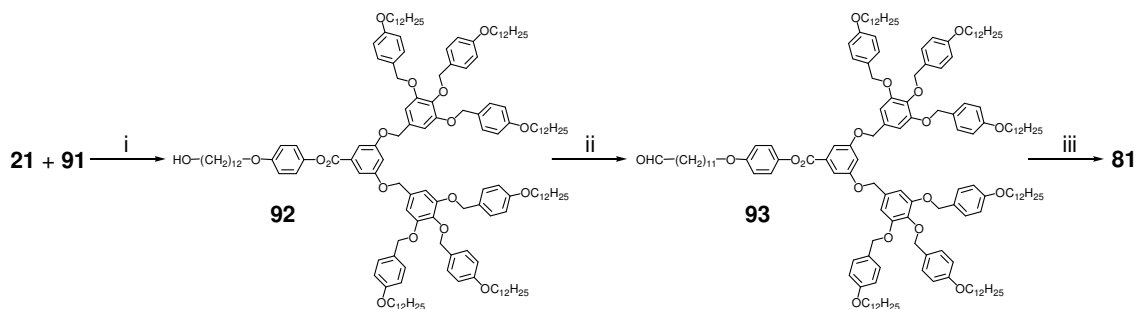


Schéma 5.4 i) DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., 20 h, 78%. ii) Periodinane de Dess-Martin, CH₂Cl₂, 30°C, 3 h 30, 77%. iii) Sarcosine, C₆₀, toluène, reflux, 18 h, 55%.

L'estérification entre l'alcool **28** et l'acide 4-carboxybenzaldéhyde en présence de DCC, DPTS et 4-ppy mène à l'aldéhyde **94**. La fulléropyrrolidine **82** est obtenue par cycloaddition 1,3-dipolaire entre le C₆₀, la sarcosine et **94** (Schéma 5.5).

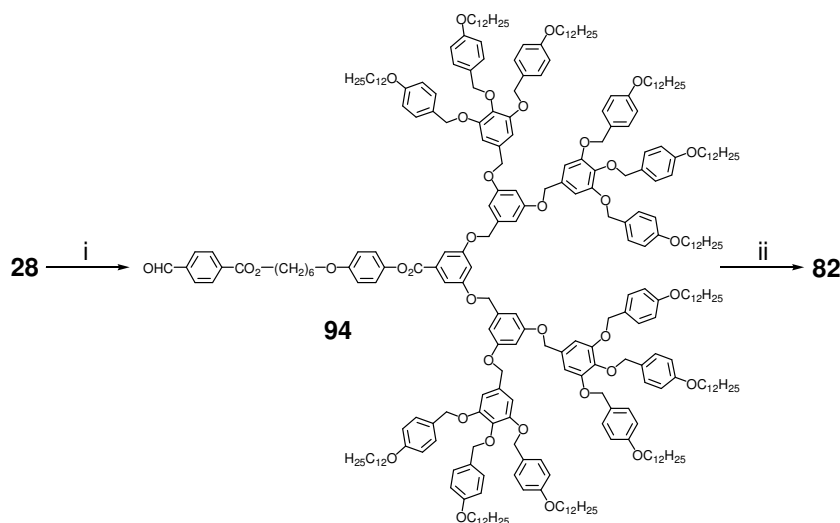


Schéma 5.5 i) Acide 4-carboxybenzaldéhyde, DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., 20 h, 81%. ii) Sarcosine, C₆₀, toluène, reflux, 20 h, 39%.

L'oxydation de l'alcool **28** par le periodinane de Dess-Martin donne l'aldéhyde **95**. La réaction de Prato entre **95** et la sarcosine sur du fullerène mène à la fulléropyrrolidine **83** (Schéma 5.6).

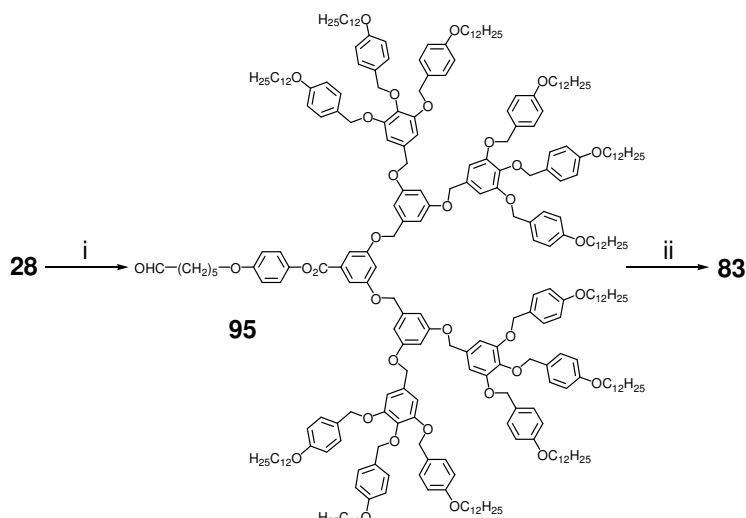


Schéma 5.6 i) Periodinane de Dess-Martin, CH₂Cl₂, 30°C, 4 h, 66%. ii) Sarcosine, C₆₀, toluène, reflux, 15 h, 71%.

L'estérification de l'acide **27** avec **91** mène à l'alcool **96**. Etant donné que **96** a une très forte tendance à réagir avec un autre équivalent de **27**, il est important de mettre **91** en grand excès et de garder un temps de réaction court. L'oxydation de l'alcool **96** par le periodinane de Dess-Martin mène à l'aldéhyde **97**. La réaction de Prato entre **97** et la sarcosine sur du fullerène mène à la fulléropyrrolidine **84** (Schéma 5.7).

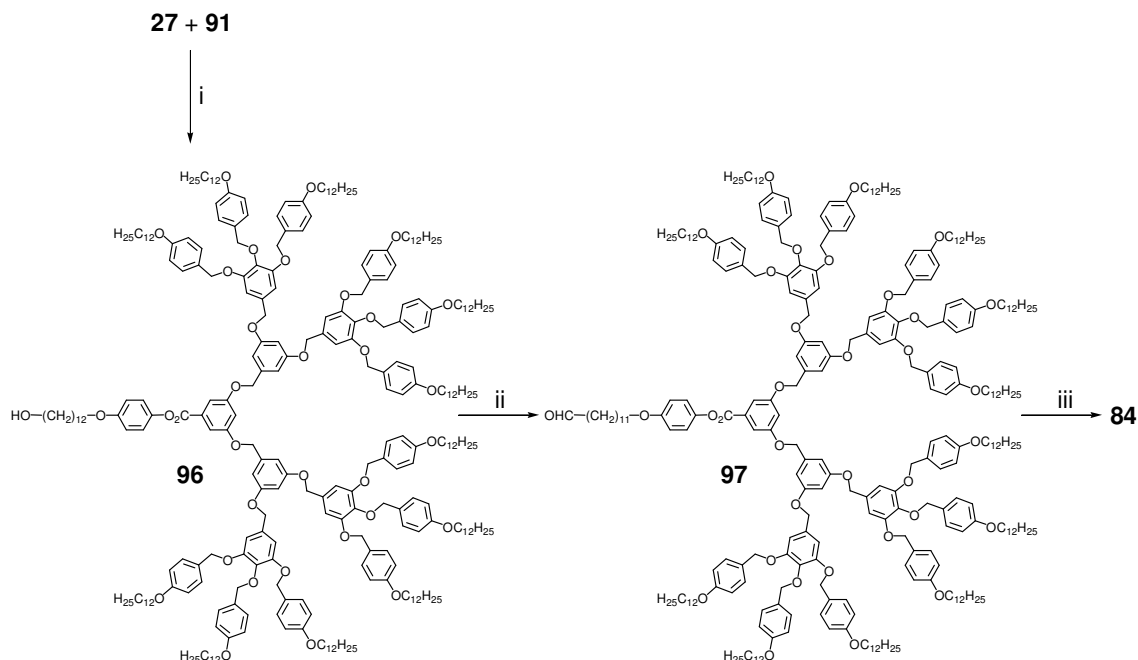


Schéma 5.7 i) DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., 2 h, 80%. ii) Periodinane de Dess-Martin, CH₂Cl₂, 30°C, 6 h, 79%. iii) Sarcosine, C₆₀, toluène, reflux, 17 h, 41%.

L'alcool **98** est obtenu par réduction de l'ester **26** par LiAlH₄. La chloration de **98** par SOCl₂ en présence de DPTB mène à **99**. L'ester G4 **100** est obtenu par étherification de Williamson entre le 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle et **99** (Schéma 5.8).

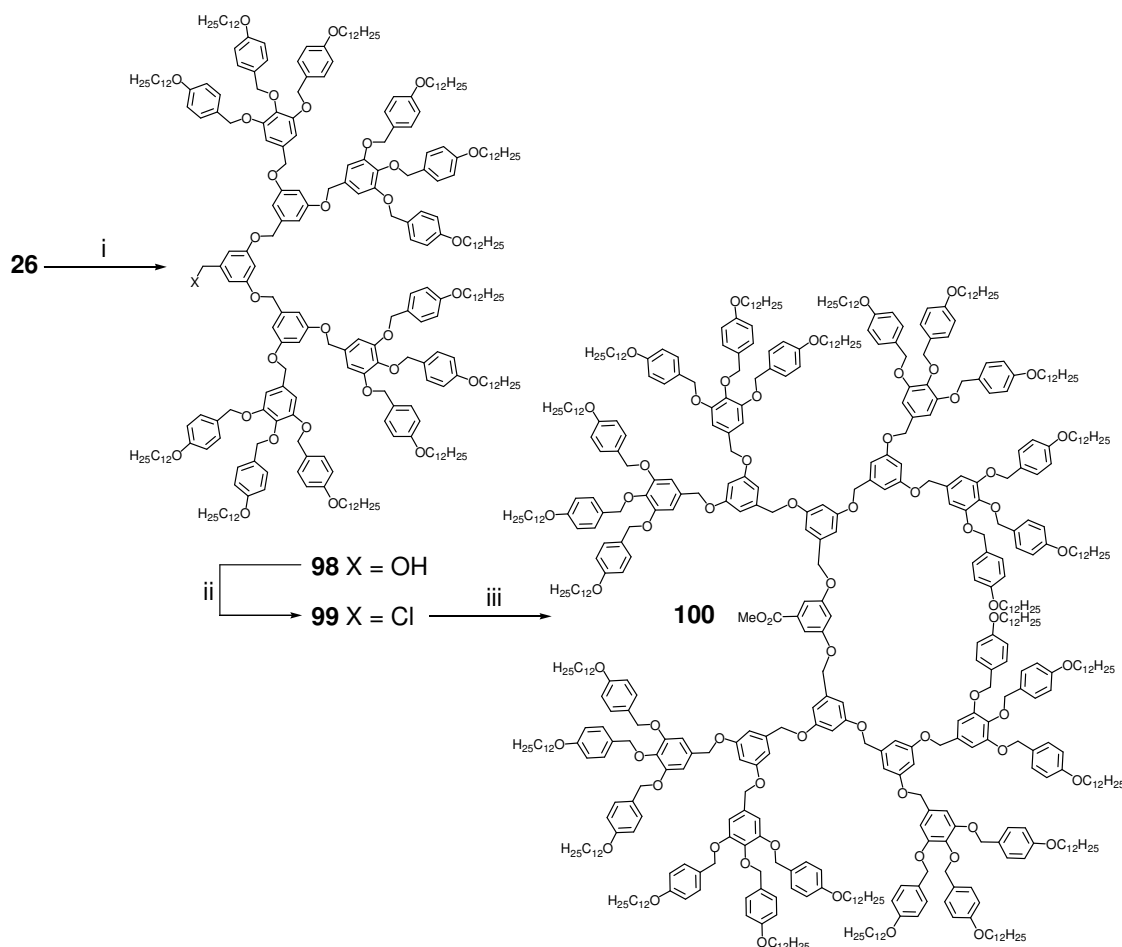


Schéma 5.8 i) LiAlH₄, THF, t.a., 2 h, 82%. ii) SOCl₂, DTBP, CH₂Cl₂, t.a., 1 h, 100%. iii) 3,5-Dihydroxybenzoate de méthyle, K₂CO₃, DMF/THF 5:2, 70°C, 15 h, 14%.

Le rendement obtenu pour le dendron de quatrième génération **100** est bas (14%) et les différentes purifications nécessaires sont longues et difficiles car la réaction de Williamson n'est pas complète (mono-éthérification au lieu de la double voulue). Afin d'obtenir 223 mg (correspondants à un rendement de 14%) de produit pur, il a fallu deux chromatographies sur colonne de silice (CC) et trois chromatographies d'exclusion stériques (SEC). Les chromatogrammes de GPC obtenus après la première CC et après la dernière SEC sont illustrés dans la Figure 5.8.

Des améliorations de rendements pourraient être atteintes en changeant un ou plusieurs des paramètres suivants : augmentation du temps de réaction, augmentation de la température, diminution de la proportion de THF dans le mélange de solvant DMF/THF (jusqu'à atteindre un rapport 5:1 qui est optimal, mais qui crée des problèmes de solubilité) et finalement, augmentation du nombre d'équivalents du chlorure G3 **99** utilisé.

Percec *et al.*, qui ont pourtant synthétisé de nombreux dendrons poly(benzyléther) jusqu'à la cinquième génération, n'ont pas synthétisé l'ester G4 **100**. On peut penser qu'ils ont également rencontré des difficultés de synthèse à partir de cette génération. Etant donné les problèmes de rendement et de purification rencontrés dans la synthèse de **100**, nous n'avons pas poursuivi la synthèse de la fulléropyrrolidine **85**.

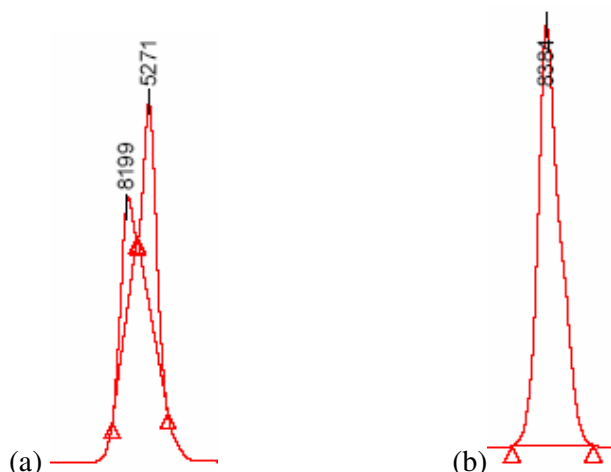


Figure 5.8 GPC de l'ester G4 **100** (a) après la première CC (environ 1,00 g) et (b) après la dernière SEC (223 mg, polydispersité 1,03-1,05)

D'après les modes opératoires décrits dans la littérature,¹⁶² la réaction entre la *R*-méthylbenzylamine et le bromoacétate de *tert*-butyle dans le THF en présence de Et₃N mène au composé **101**. Lorsque ce dernier réagit avec du fullerène et du paraformaldéhyde dans du toluène à reflux, les deux diastéréoisomères (*R*-*S*)-**102a** et (*R*-*R*)-**102b** sont formés (Schéma 5.9). Ces deux diastéréoisomères sont séparés par une série de CC, éluant toluène/heptane 3:7; l'ordre d'élution est C₆₀ en excès, (*R*-*S*)-**102a**, puis (*R*-*R*)-**102b**. (*R*-*S*)-**102a** et (*R*-*R*)-**102b** sont obtenus avec des rendements de 22% et 18%, respectivement. Ces rendements sont calculés après séparation des deux diastéréoisomères; cependant, le rendement total de la réaction (**102a** + **102b**) est de 63% dans un rapport 53:47 déterminé par HPLC (éluant : CH₂Cl₂/heptane 3:7, débit : 1 ml/min, Figure 5.9) et par RMN-¹H.

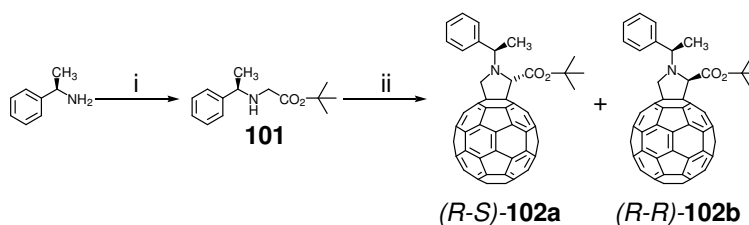


Schéma 5.9 i) Et₃N, bromoacétate de *tert*-butyle, THF, t.a., 22 h, 65%. ii) C₆₀, paraformaldéhyde, toluène, reflux, 19 h, (*R*-*S*)-**102a** : 22% ; (*R*-*R*)-**102b** : 18%.

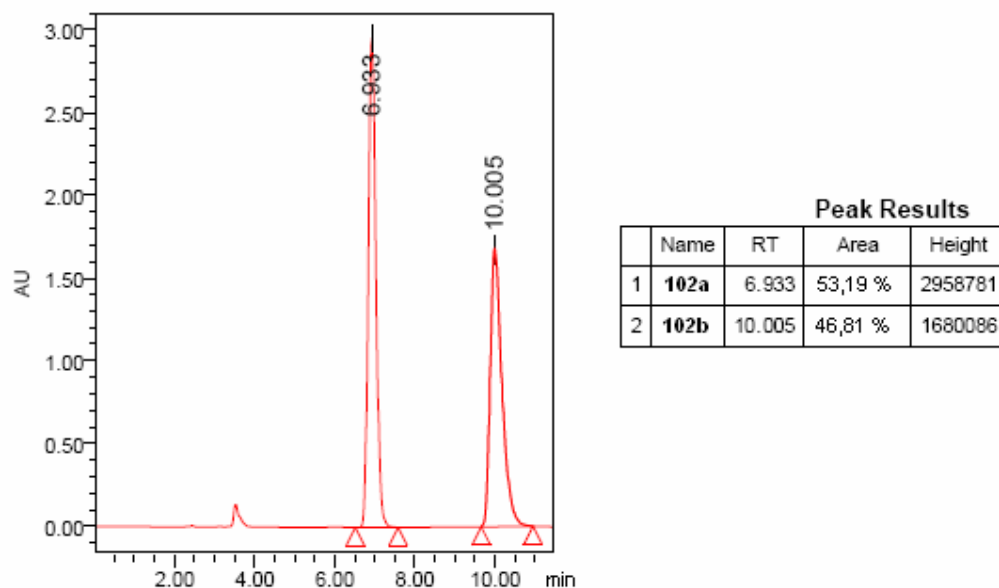


Figure 5.9 Chromatogramme d'HPLC du mélange **102a + 102b**

L'ester (*R-S*)-**102a** est déprotégé par l'acide trifluoroacétique (tfa) dans le CH_2Cl_2 pour donner l'acide (*R-S*)-**103a** qui n'est pas purifié; le tfa est retiré par plusieurs lavages à l'eau. Il est très important qu'il ne reste plus aucune trace de tfa pour les étapes suivantes car le dendrimère poly(benzyléther) est détruit par cet acide. L'acide (*R-S*)-**103a** peut réagir avec l'alcool G2 **22** pour donner la fulléropyrrolidine (*R-S*)-**86a** ou avec l'alcool G3 **28** pour donner (*R-S*)-**87a** (Schéma 5.10). Les fulléropyrrolidines (*R-R*)-**86b** et (*R-R*)-**87b** sont obtenues de la même façon, en partant de l'esther (*R-R*)-**102b** (Schéma 5.11).

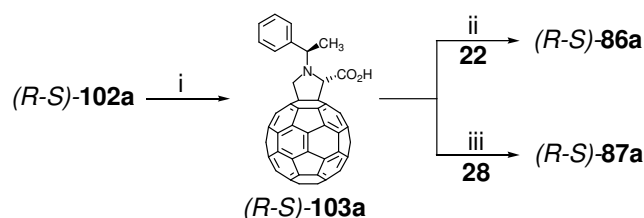


Schéma 5.10 i) CH_2Cl_2 /tfa 1:1, t.a., 26 h, 100%. ii) DCC, DPTS, 4-ppy, CH_2Cl_2 , t.a., 24 h, 45%. iii) DCC, DPTS, 4-ppy, CH_2Cl_2 , t.a., 16 h, 39%.

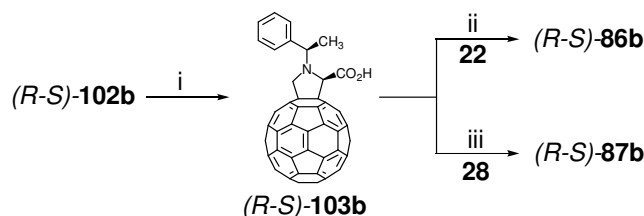


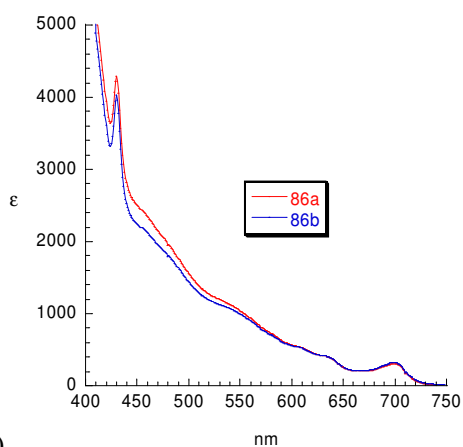
Schéma 5.11 i) CH_2Cl_2 /tfa 1:1, t.a., 24 h, 100%. ii) DCC, DPTS, 4-ppy, CH_2Cl_2 , t.a., 18 h, 42%. iii) DCC, DPTS, 4-ppy, CH_2Cl_2 , t.a., 17 h, 44%.

Des mesures de GPC, effectuées dans le THF en utilisant un détecteur à indice de réfraction et un détecteur d'absorption UV, ont permis de vérifier que tous les composés (dendrons intermédiaires et fulléropyrrolidines) sont tous monodisperses (indice de polydispersité entre 1,02 et 1,05). Des analyses élémentaires sur tous les nouveaux produits ont confirmé leurs compositions.

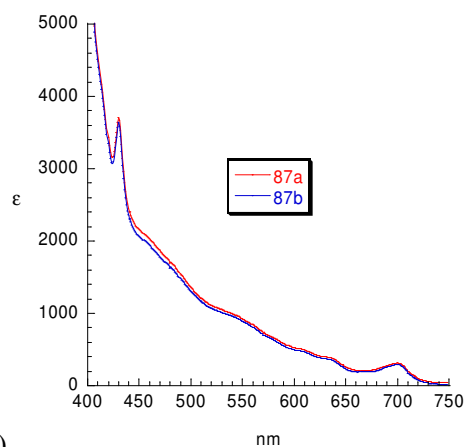
Les spectres Vis des fulléropyrrolidines achirales (**79-84**) et chirales (**86** et **87**) sont effectués dans le CH_2Cl_2 . Les deux maxima caractéristiques des fulléropyrrolidines sont observés pour tous ces composés.⁷⁸ Les coefficients d'absorption molaire pour les deux maxima observés sont rapportés dans le Tableau 5.1. Les spectres Vis permettant de comparer les deux diastéréoisomères des composés **86** et **87** sont illustrés dans la Figure 5.10.

Tableau 5.1 λ_{max} et coefficients d'absorption molaire des fulléropyrrolidines (**79-84**, **86**, **87**)

Composés	λ_{max} [nm]	ϵ [l/mol·cm]	λ_{max} [nm]	ϵ [l/mol·cm]
79	431	3730	701	350
80	431	3820	701	350
81	431	3770	703	350
82	431	3760	701	350
83	431	3790	703	330
84	431	3640	703	340
(<i>R-S</i>)- 86a	430	4290	700	310
(<i>R-R</i>)- 86b	430	4024	700	330
(<i>R-S</i>)- 87a	430	3710	700	310
(<i>R-R</i>)- 87b	430	3630	700	290

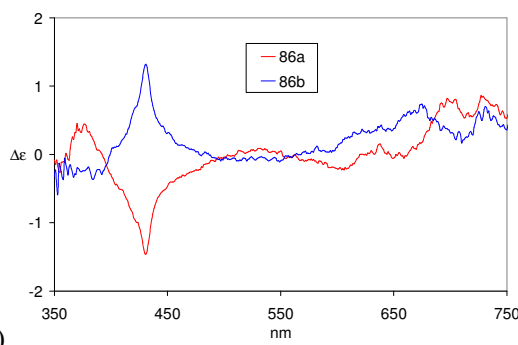


(a)

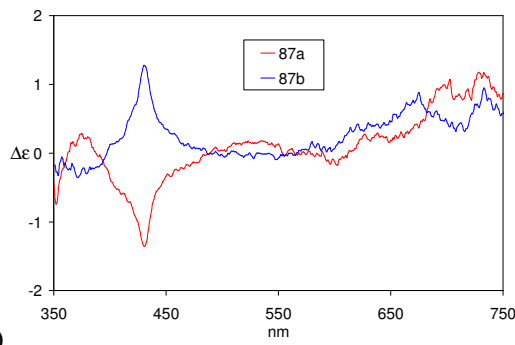


(b)

Figure 5.10 Spectres Vis des fulléropyrrolidines (a) **86** et (b) **87**



(a)



(b)

Figure 5.11 Spectres CD des fulléropyrrolidines (a) **86** et (b) **87**

Pour les fulléropyrrolidines chirales, des mesures de dichroïsme circulaire (CD) ont également été effectuées dans le CH_2Cl_2 entre 350 et 750 nm. Les spectres obtenus sont illustrés dans la Figure 5.11. Les spectres des deux composés (*R-S*) de deuxième et troisième générations (**86a** et **87a**) présentent le même type de courbe, avec un maximum pour $\Delta\epsilon$ à 430 nm. Les composés (*R-R*) (**86b** et **87b**) passent quant à eux à un minimum de $\Delta\epsilon$ à la même longueur d'onde.

Dans la plupart des fulléropyrrolidines synthétisées dans notre groupe, un cycle aromatique est présent en α de l'azote.^{145, 149, 151} Dans les fulléropyrrolidine **80**, **81**, **83** et **84**, le dendrimère est attaché au cycle pyrrolidinique non pas par un cycle aromatique, mais par une chaîne aliphatique. Ce changement déplace fortement le signal du proton du cycle pyrrolidinique directement attaché à l'espaceur (H37 dans le cas de **80**, Figure 5.12) qui passe de environ 5 ppm à environ 4 ppm. Les protons H38 et H39 ne subissent par contre pas de changements importants. Les protons H35 et H36, qui sont diastéréotopes, résonnent sous forme de larges multiplets entre 2,11-1,97 et 2,64-2,41 respectivement (Figure 5.13). Un agrandissement de la zone de 1,9 à 5,0 ppm de la RMN- ^1H de **80** est illustré dans la Figure 5.13.

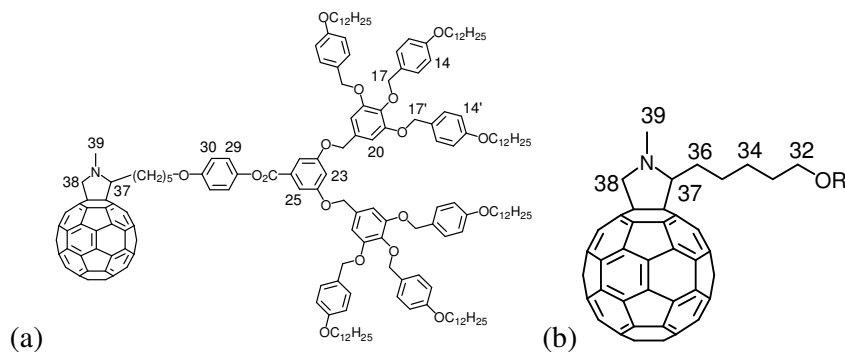


Figure 5.12 (a) Structure numérotée de **80** et (b) agrandissement du cycle pyrrolidinique

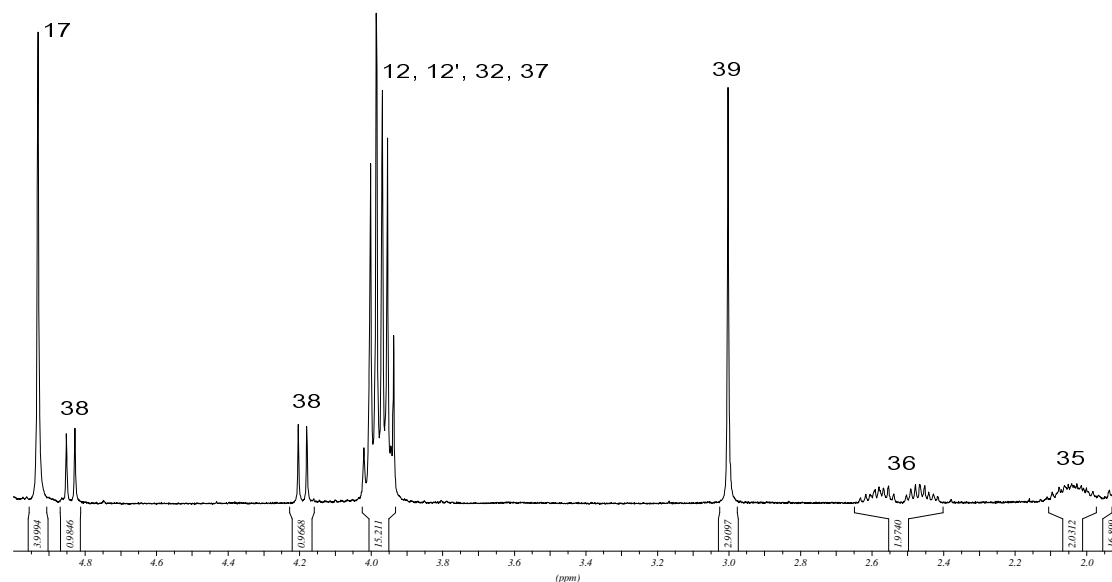


Figure 5.13 Agrandissement du spectre RMN- ^1H de **80** (CD_2Cl_2 , 400 MHz)

La comparaison des spectres RMN- ^1H des 3 fulléropyrrolidines G3 **82**, **83** et **84** montre que le spectre de **83** est comparable aux spectres obtenus pour les fulléropyrrolidines de deuxième génération, alors que, dans les spectres de **82** et **84**, certains signaux sont dédoublés. Ces changements sont particulièrement visibles dans la zone aromatique, comme le montre la Figure 5.15 (agrandissements de la zone de 7,60 à 6,55 ppm). Ces observations peuvent être expliquées par le repliement du dendrimère autour du C_{60} , ce qui provoque un dédoublement de certains signaux car les protons H25 et H30 (Figure 5.14) ne sont plus équivalents. Dans le cas de la fulléropyrrolidine **83**, l'espaceur est trop court pour permettre ce repliement.

Les signaux des fulléropyrrolidines **82** et **84** sont d'autant plus compliqués qu'il y a un équilibre entre molécules repliées et non-repliées, ce qui mène à des signaux non symétriques. Par exemple, les protons H23 et H28 (Figure 5.14) n'apparaissent pas sous forme de triplets, mais sous forme d'un triplet (correspondant à la molécule non repliée) et d'un doublet de doublet (correspondant à la molécule repliée). Le signal de H25 est un doublet pour **83** alors que c'est un multiplet pour **82** et **84** (un doublet et deux doublets de doublets). Les intégrations de tous les signaux sont bonnes dans les trois composés et les trois spectres GPC indiquent que l'on est bien en présence de produits uniques et purs.

Des spectres RMN- ^1H de **82** dans le benzène ont été faits à température ambiante et à 50°C , mais les résultats ne sont pas différents de ceux obtenus dans le CD_2Cl_2 à température ambiante et les signaux sont toujours dédoublés.

Il faut également remarquer que les protons aromatiques des dendrimères (par exemple H14 et H15 ou H14' et H15', Figure 5.14) forment en général des systèmes AA'XX', car ils sont chimiquement équivalents, mais magnétiquement non-équivalents. Pour simplifier les listings RMN des dendrimères, on considère que ces protons forment des systèmes AX, c'est-à-dire deux doublets.

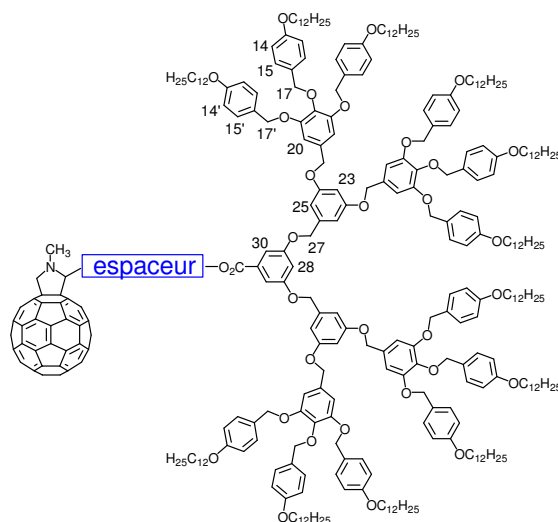
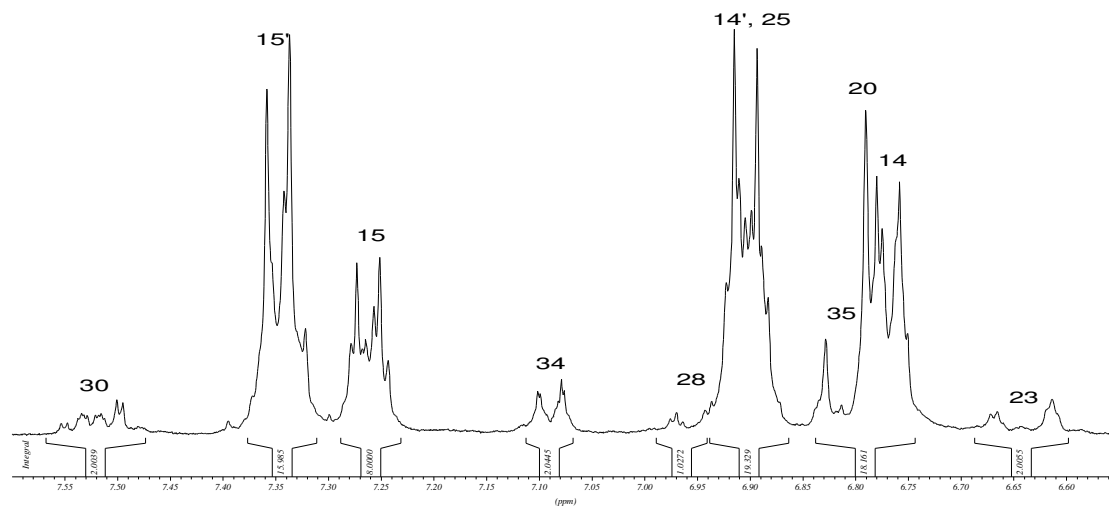
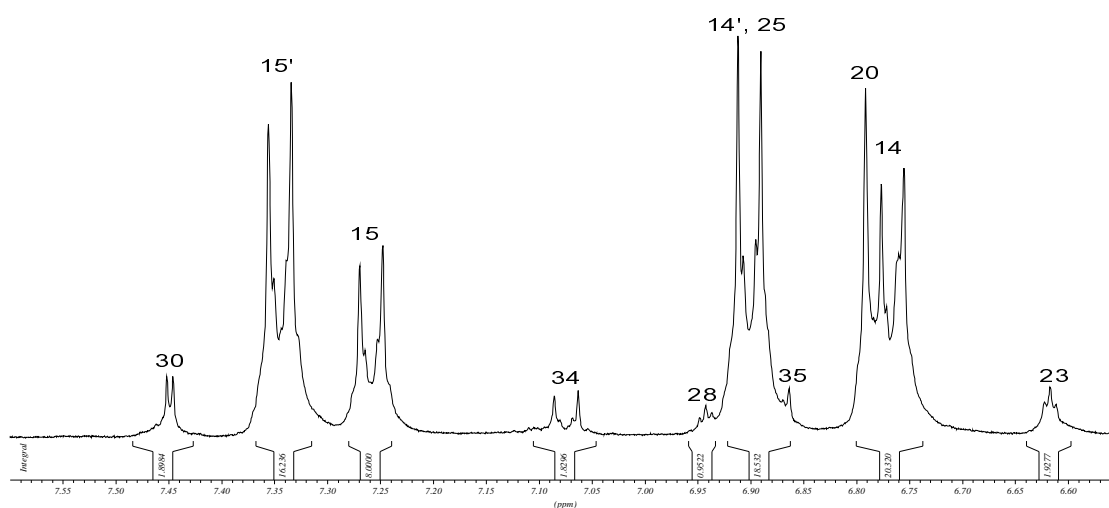


Figure 5.14 Structure numérotée des fullerènes G3

(a)



(b)



(c)

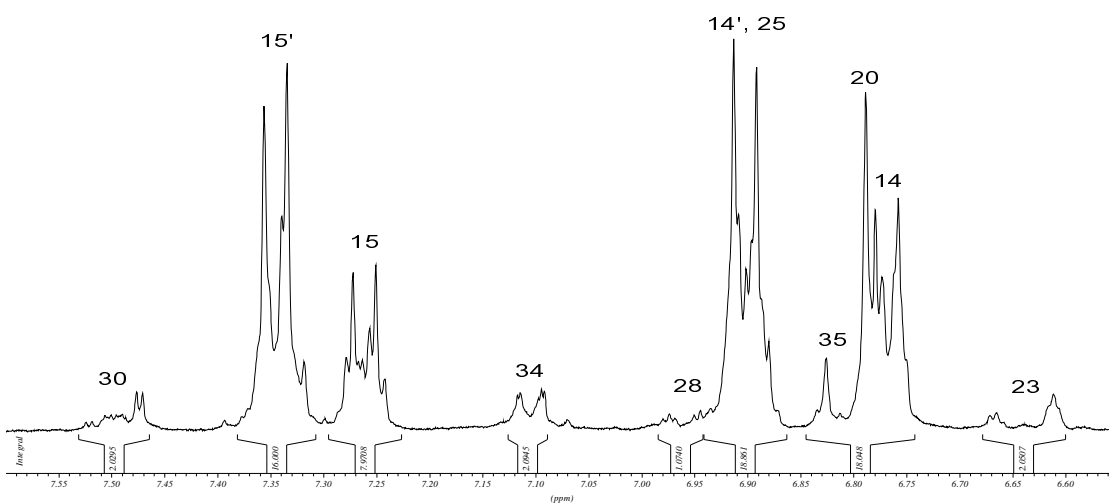


Figure 5.15 Agrandissements de la zone de 7,60 à 6,55 ppm des spectres RMN- ^1H (CD_2Cl_2 , 400 MHz) de (a) **82**, (b) **83** et (c) **84**

Pour l'ester **G4 100**, un spectre RMN- ^1H à 600 MHz est nécessaire pour distinguer les différents signaux. L'attribution des signaux aromatiques se fait par comparaison avec les générations inférieures et par utilisation des intégrations. Dans la Figure 5.16, l'importance des intégrations dans l'attribution de certains signaux est mise en évidence par le rapport **1** : **2** : **4** des signaux en position 4 des cycles aromatiques à chaque nouveau branchement.

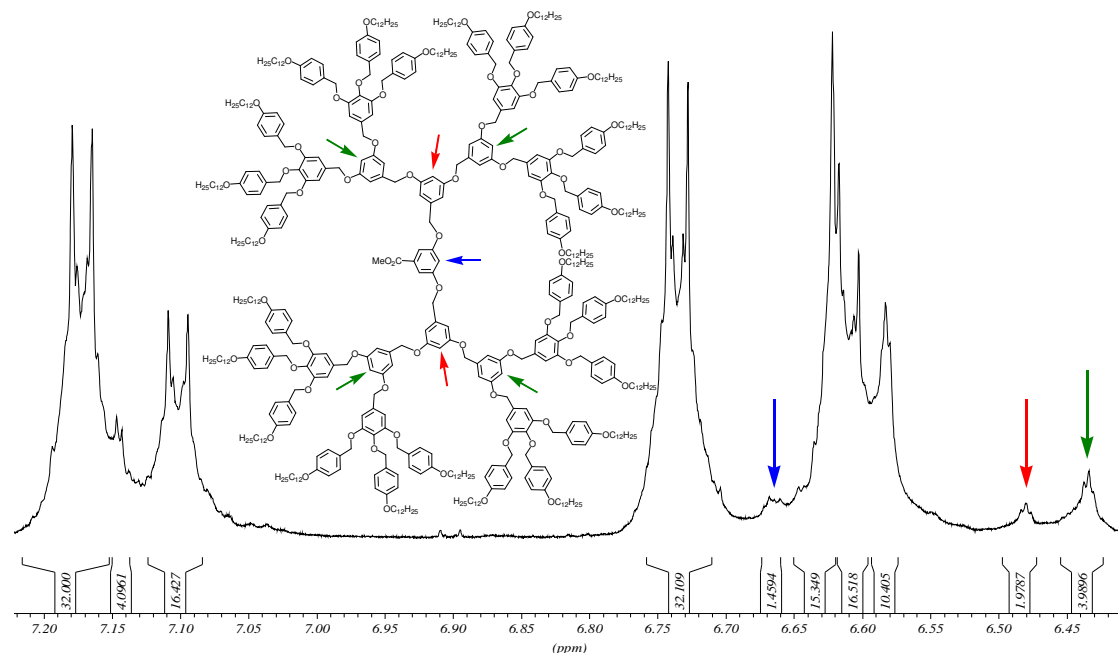


Figure 5.16 Structure de **100** et agrandissement de la zone aromatique du spectre RMN- ^1H (CD_2Cl_2 , 600 MHz)

Par RMN- ^1H , les deux diastéréoisomères (*R-S*)-**102a** et (*R-R*)-**102b** sont facilement distinguables. Les protons qui subissent les plus grands changements sont les protons H1, H4 et H5 (Figure 1.16). Le singulet de H1 passe de 1,46 ppm pour l'isomère (*R-S*) à 1,38 ppm pour l'isomère (*R-R*). Le singulet de H4 passe quant à lui de 5,71 à 5,11 ppm. Les protons H5, qui résonnent sous forme de deux doublets, résonnent à 5,22 et 4,39 ppm pour (*R-S*)-**102a** et à 5,32 et 4,58 ppm pour (*R-R*)-**102b**. Un agrandissement de la zone de 4,30 à 5,80 ppm permet de voir les changements de déplacements chimiques des protons H4 et H5 (Figure 5.17). C'est grâce à la cristallisation de l'isomère (*R-S*) (réalisée par Campidelli) qu'une structure aux rayons X a pu être obtenue et ainsi, l'attribution d'un spectre RMN à chacun des isomères a pu être faite.¹⁶²

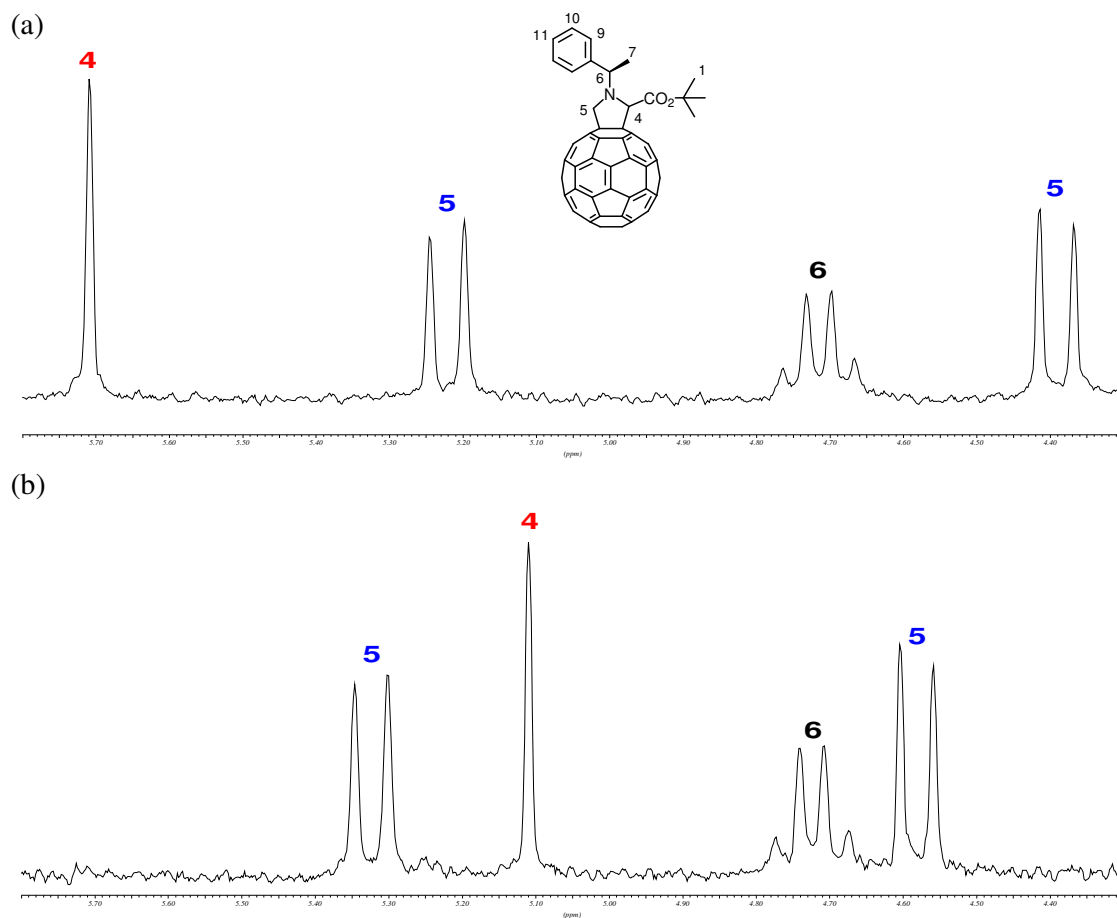


Figure 5.17 Structure numérotée de **102** et agrandissements des spectres RMN- ^1H de (a) **102a** et (b) **102b** (200 MHz, C_6D_6)

5.3 Mésomorphisme et discussion

Les propriétés mésomorphes du dendron G4- CO_2Me (**100**), des alcools (**22**, **28**, **92** et **96**), des aldéhydes (**88**, **89**, **93**, **94**, **95** et **97**) et des fulléropyrrolidines (**79-84**, **86** et **87**) sont étudiées par POM et par DSC. Les propriétés liquides-cristallines des alcools **22** et **28** ont été décrites dans le chapitre 3 et sont reprises ici afin de faciliter la comparaison avec les résultats obtenus pour les alcools **92** et **94**. Les phases ont été identifiées par leurs textures caractéristiques. Des études par diffraction des rayons X (SAXS et WAXS) de certains de ces composés (**22**, **80**, **81**, **83**, **89**, **92**, **93** et **95**) ont permis de confirmer les observations faites par POM et de proposer des modèles d'organisation.

Les températures et enthalpies de transition de phases de **100** sont reportées dans le Tableau 5.2, celles des dendrons et fulléropyrrolidines achirales de deuxième et troisième génération dans le Tableau 5.3 et finalement celles des fulléropyrrolidines chirales dans le Tableau 5.7. Les températures de transitions, mesurées par DSC, sont prises à l'onset des pics au deuxième chauffage et les températures de transition vitreuse sont prises au point d'inflexion au premier refroidissement, sauf indications contraires. Toutes les mesures de DSC ont été faites à une vitesse de chauffage et de refroidissement de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tableau 5.2 Températures et enthalpies de transition de phases^a de l'ester G4 **100**

Composé	T _g [°C]	Transition	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
100	65 ^b	Cr → M	47 ^c	33,9
		M → Cub	81 ^c	14,5
		Cub → I	118 ^c	6,3

^aCr = solide ou solide cristallin, Cub = phase cubique, I = liquide isotrope, M = phase non identifiée, mais supposée solide, T_g = température de transition vitreuse. ^bDéterminé au deuxième chauffage. ^cDéterminé au premier chauffage.

Au premier chauffage, les résultats obtenus pour **100** par DSC et par POM coïncident. Par POM, l'échantillon devient noir (isotrope) à 83°C, mais le produit reste très visqueux. A 123°C, le produit coule. On peut donc penser que la première transition correspond à la formation d'une phase cubique et la deuxième à l'isotropisation. Au refroidissement des premières ombres sont visibles dès 85°C (Figure 5.18a), en dessous de 71°C, ces ombres se contrastent pour donner des mosaïques en noir et blanc (Figure 5.18c). En laissant plusieurs minutes, du jaune apparaît (Figure 5.18d). Si on laisse l'échantillon plusieurs heures à 81°C, les ombres se contrastent pour donner la texture de la Figure 5.18b. Par microscope, les observations restent les mêmes lors des chauffages et refroidissements suivants. Par contre, par DSC, la transition à 118°C n'est visible que lors du premier chauffage (Figure 5.19). Seules des analyses par diffraction des rayons X pourraient nous permettre de comprendre les différentes transitions présentées par **100**, mais on suppose la présence d'une phase cubique en dessous de 123°C et une cristallisation au refroidissement à 75°C.

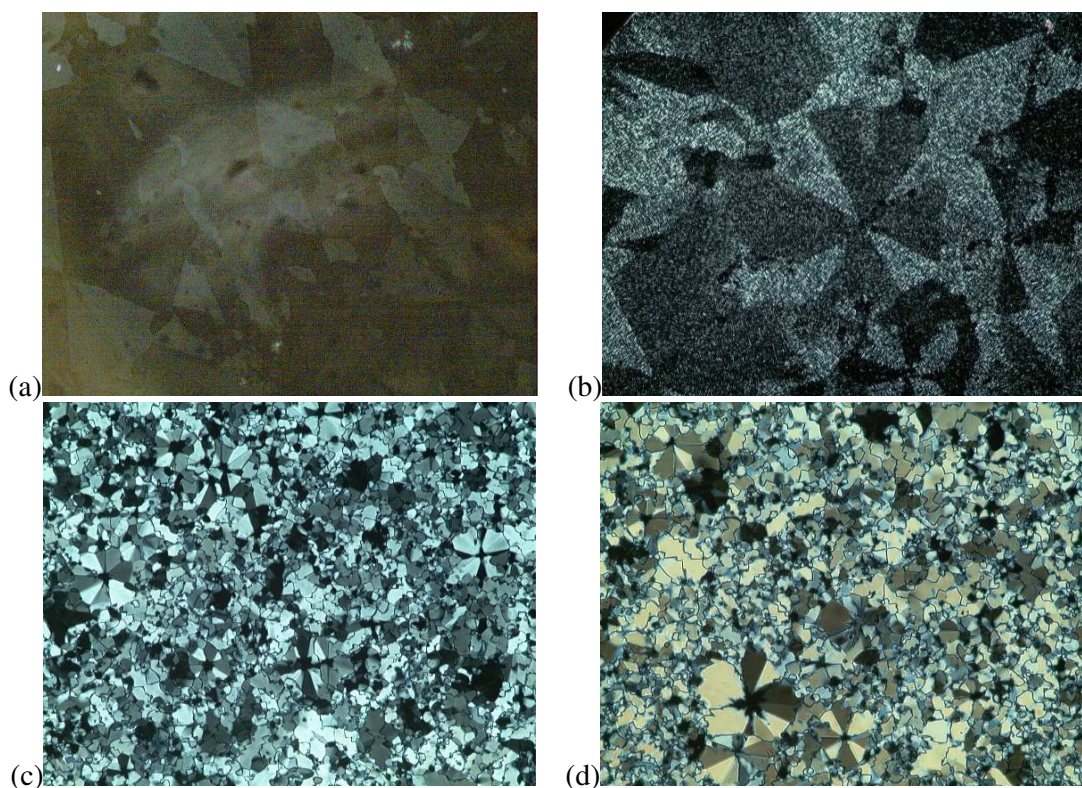


Figure 5.18 Textures observées par POM pour l'ester **100** (a) à 84°C, (b) après 20 h à 81°C, (c) à 70°C et (d) après 20 min à 70°C

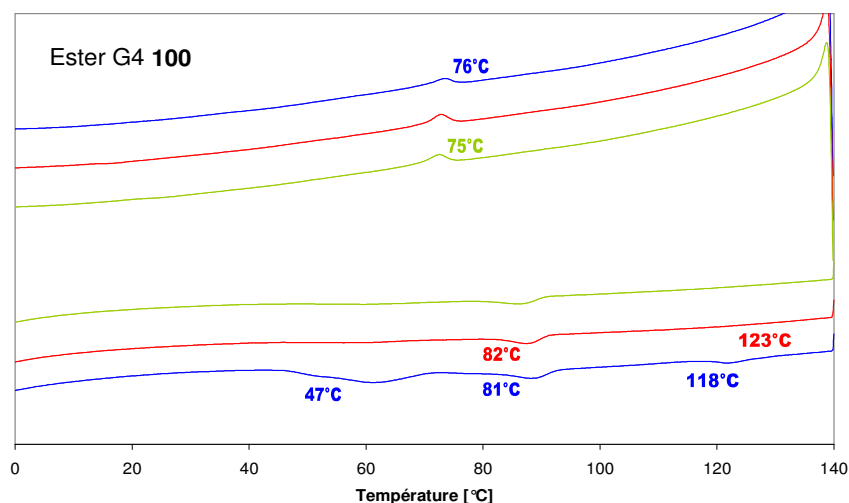


Figure 5.19 Thermogramme de DSC de **100** (mesuré à 10°C/min)

Tableau 5.3 Températures et enthalpies de transition de phases^a des dendrons poly(benzyléther) et des fulléropyrrolidines G2 et G3

Composé	Tg [°C]	Transition	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
22		(I $\rightarrow$ Cub) ^b	(~64) ^c	
		Cr $\rightarrow$ I	66	2,8
88	^d	Cub ^c $\rightarrow$ Col	61	5,2
		Col $\rightarrow$ I	85	7,0
79	50	Cr $\rightarrow$ I	62	3,9
89	37	Cub $\rightarrow$ Col _h	84	6,3
		Col _h $\rightarrow$ I	98	6,8
80	^d	Col _r $\rightarrow$ I	80	3,9
92		Cr $\rightarrow$ Col _h	57	6,1
		Col _h $\rightarrow$ I	88	7,6
93		Cr $\rightarrow$ Col _h	55	6,8
		(Col _h $\rightarrow$ Cub) ^b	(44) ^f	3,8
		Col _h $\rightarrow$ I	88	7,7
81	46	Col _r $\rightarrow$ I	74	7,2
28	^d	Col $\rightarrow$ I	115	12,9
94	55 ^g	Col $\rightarrow$ I	115	13,8
82		Cr $\rightarrow$ I	60	1,4
95		Cr $\rightarrow$ Col _h	47	3,0
		Col _h $\rightarrow$ I	124	13,8
83		Cr $\rightarrow$ Col _h	54	2,5
		Col _h $\rightarrow$ I	84	6,1
96	50	Col $\rightarrow$ I	115	10,4
97	50 ^g	Col $\rightarrow$ I	116	10,9
84	50 ^g	Col _h $\rightarrow$ I	84	6,6

^aCol = phase colonnaire, Col_h = phase colonnaire hexagonale, Col_r = phase colonnaire rectangulaire, Cr = solide ou solide cristallin, Cub = phase cubique, I = liquide isotrope, Tg = température de transition vitreuse. ^bTransition monotrope. ^cDéterminé par POM. ^dPas détecté. ^eSupposée par comparaison avec les résultats de **89** et **93**. ^fDéterminé au premier refroidissement. ^gDéterminé au deuxième chauffage.

Les propriétés des alcools de deuxième génération **22** et **92** ont été étudiées par POM, par DSC et par diffraction des rayons X (SAXS et WAXS). La phase cubique monotrope de **22** a été identifiée par diffraction des rayons X (voir chapitre 3). La température de transition (qui n'est pas visible par DSC) a été évaluée par POM sur la base d'un changement de viscosité. Aucune texture n'a pu être observée au POM pour ce composé. L'alcool **92** développe une texture caractéristique d'une phase colonnaire en dessous de 88°C (Figure 5.20). Par diffraction des rayons X, seule une réflexion est visible. Cette réflexion est indexée comme la réflexion (10) d'un réseau hexagonal 2D, sur la base des observations par POM. Les paramètres de phases de ces deux composés sont résumés dans le Tableau 5.4, où l'on peut voir qu'il faut entre 1 et 2 molécules de **92** pour former un disque. Les propriétés liquides-cristallines de ces deux alcools sont totalement différentes, ce qui confirme les observations de Percec sur l'importance du point focal de cette famille de dendrimère.

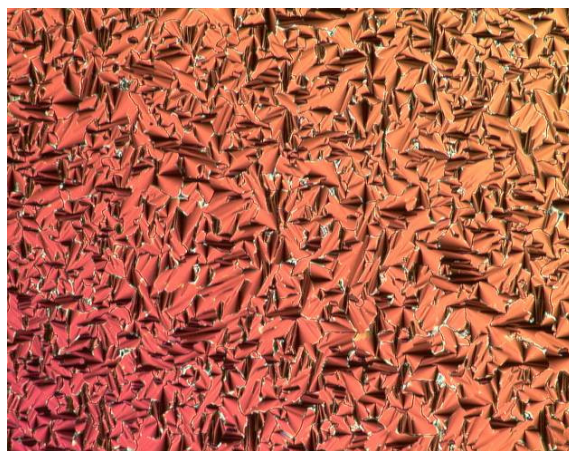


Figure 5.20 Texture de la phase colonnaire de **92** à 74°C

Les propriétés des alcools de troisième génération **28** et **96** ont été étudiées par POM et par DSC uniquement. Les phases colonnaires ont été identifiées d'après leurs textures caractéristiques (Figure 3.5 et Figure 5.21). Les températures d'isotropisation de ces deux composés sont les mêmes, ce qui indique que, contrairement au cas de la deuxième génération, la longueur de la chaîne n'a pas d'influence, ni sur la mésophase formée, ni sur la température d'isotropisation.

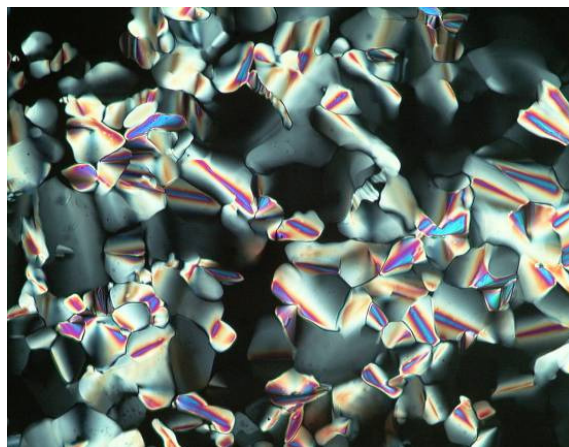


Figure 5.21 Texture de la phase colonnaire de **96** à 114°C

Les aldéhydes de deuxième (88, 89 et 93) et troisième génération (94, 95 et 97) présentent tous des phases colonnaires identifiées d'après leurs textures caractéristiques (Figure 5.22). Des études de diffraction des rayons X sur 89, 93 et 95 montrent que ce sont des phases colonnaires hexagonales de symétrie $p6mm$. Les DSC des trois aldéhydes de troisième génération montrent que ces composés ne présentent qu'une seule mésophase (Col). Par contre, les aldéhydes de deuxième génération présentent tous deux transitions. Par diffraction des rayons X sur 89 et 93, la deuxième phase est attribuée à une phase cubique qui est monotrope dans le cas de 93. En comparant les DSC de 88, 89 et 93, qui se ressemblent beaucoup, on peut penser que 88 présente aussi une phase cubique. Comme ce composé n'a pas été étudié par diffraction des rayons X, nous n'avons aucune preuve de la présence de cette phase cubique et nous ne pouvons pas dire si cette phase est monotrope ou énantiotrope. Les aldéhydes de troisième génération ont des températures de clarification plus hautes (25-30°C) que ceux de deuxième génération (Figure 5.23).

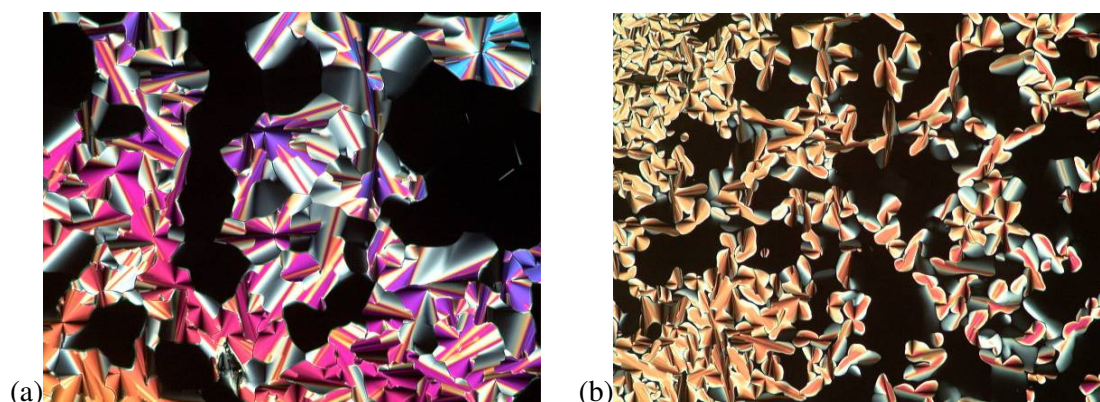


Figure 5.22 Textures observées par POM pour (a) 88 à 70°C et (b) 93 à 87°C

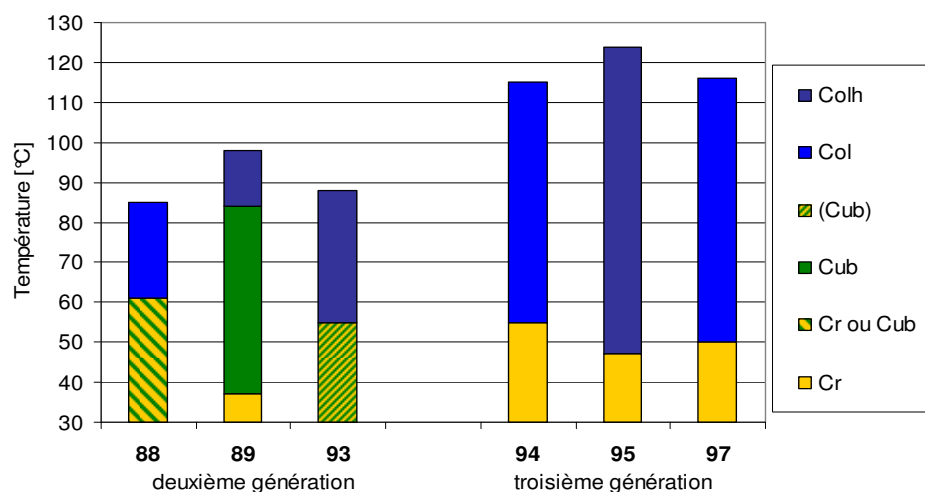


Figure 5.23 Comparaison des propriétés mésomorphes des aldéhydes G2 et G3

Les aldéhydes 89 et 93 ont été étudiés par diffraction des rayons X. Une seule réflexion a pu être observée pour ces deux composés dans la phase colonnaire. Sur la base des observations faites au POM, cette réflexion est attribuée à la réflexion (10) d'un réseau hexagonal 2D. Pour les phases cubiques, seules deux réflexions ont pu être observées dans un rapport $\sqrt{3} : \sqrt{4}$, la réflexion $\sqrt{2}$ étant trop faible pour être mesurée. Ces deux réflexions peuvent être indexées comme (111) et (200) dans un réseau P ou comme (211) et (220) dans un réseau I. La symétrie hexagonale de la phase colonnaire de 95 est déterminée par deux réflexions dans un

rapport $\sqrt{3} : \sqrt{4}$, ces deux réflexions sont indexées d_{11} et d_{20} . La réflexion d_{10} n'a pas pu être mesurée, mais elle a été calculée à partir des deux autres réflexions. Les paramètres des phases colonnaires hexagonales et des phases cubiques sont résumés dans Tableau 5.4. Comme dans le cas de l'alcool **92**, il faut 1 à 2 molécules de **89** ou de **93** pour former un disque dans la phase colonnaire hexagonale. Pour l'aldéhyde de troisième génération **95**, une seule molécule suffit pour former un disque.

Tableau 5.4 Paramètres des phases cubiques et colonnaires hexagonales de **22**, **92**, **28** et **96**

Composés	Températures [°C]	Périodicités mesurées (calculées) [Å]	Paramètres
22	50	$d_{110/200} = 48,70$ (48,85)	(Cub) $a_P = 69,10 \text{ Å}$ $a_I = 97,70 \text{ Å}$ $V_{mol} = 3850 \text{ Å}^3$
		$d_{111/211} = 39,75$ (39,90) $d_{200/220} = 34,75$ (34,55)	$N_P = 86$ $N_I = 242$
92	80	$d_{10} = 34,95$	$\text{Col}_h\text{-}p6mm$ $a = 40,35 \text{ Å}$ $S = 1410 \text{ Å}^2$ $V_{mol} = 3908 \text{ Å}^3$ $N = 1,6$
89	60	$d_{111/211} = 38,95$ (39,00) $d_{200/220} = 33,75$ (33,80)	Cub $a_P = 67,60 \text{ Å}$ $a_I = 95,55 \text{ Å}$ $V_{mol} = 3850 \text{ Å}^3$ $N_P = 80$ $N_I = 226,5$
	90	$d_{10} = 34,90$	$\text{Col}_h\text{-}p6mm$ $a = 40,25 \text{ Å}$ $S = 1400 \text{ Å}^2$ $V_{mol} = 3948 \text{ Å}^3$ $N = 1,6$
93	60	$d_{111/211} = 41,50$ (41,45) $d_{200/220} = 35,85$ (35,90)	(Cub) $a_P = 71,8 \text{ Å}$ $a_I = 101,55 \text{ Å}$ $V_{mol} = 4000 \text{ Å}^3$ $N_P = 92,5$ $N_I = 262$
	80	$d_{10} = 34,85$	$\text{Col}_h\text{-}p6mm$ $a = 40,25 \text{ Å}$ $S = 1400 \text{ Å}^2$ $V_{mol} = 4065 \text{ Å}^3$ $N = 1,5$
95	80	$d_{10} = (40,5)$ $d_{11} = 23,4$ $d_{20} = 20,2$	$\text{Col}_h\text{-}p6mm$ $a = 46,8 \text{ Å}$ $S = 1895 \text{ Å}^2$ $V_{mol} = 7364 \text{ Å}^3$ $N = 1,2$

La flexibilité de l'espaceur dans les fulléropyrrolidines **G2** est très importante pour la formation d'une phase colonnaire. En effet, dans **79**, le dendrimère est lié au fullerène par un espaceur se terminant par un cycle aromatique et ce composé n'est pas liquide-cristallin. Par contre, dans les fulléropyrrolidines **80** et **81**, le dendrimère est attaché au fullerène par une chaîne aliphatique flexible et ces deux composés présentent des phases colonnaires rectangulaires de symétrie $c2mm$ identifiées par diffraction des rayons X par une série de six à huit réflexions (d_{11} , d_{20} , d_{02} , d_{22} , d_{40} , d_{13} , d_{51} et d_{04} , Tableau 1.5). La nature colonnaire de la phase présentée par **80** a également pu être identifiée par POM (Figure 5.24). Par contre, **81** ne développe pas de texture caractéristique. La longueur de l'espaceur (C5 ou C11) n'a pas d'influence sur la formation de la phase colonnaire, par contre, la phase est légèrement plus stable si la chaîne est plus courte (la température de clarification de **80** est 6°C au dessus de celle de **81**).

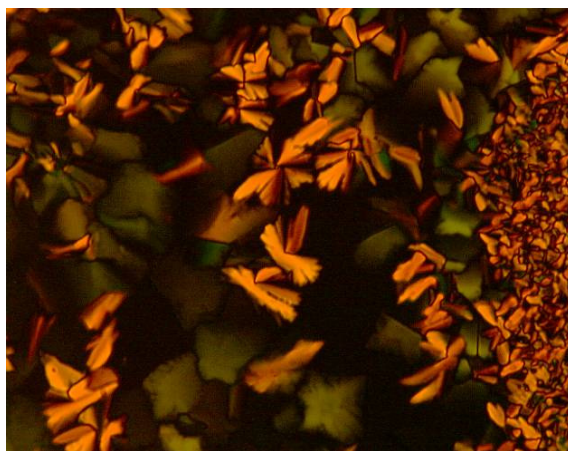


Figure 5.24 Texture de la phase colonnaire rectangulaire de **80** observée par POM à 78°C

Lors des mesures de WAXS sur **80** et **81** (Figure 5.25), deux larges réflexions situées à $h_{ch} = 4,6 \text{ \AA}$ et $h_{full} = 8,7 \text{ \AA}$ ont également été observées. La première réflexion est liée à la présence de chaînes aliphatiques fondues et la deuxième est attribuée aux interactions entre les unités de C_{60} arrangées selon un empilement hexagonal compact ($h_{full} = \sqrt{3}/2 \times \phi$, ϕ étant le diamètre du C_{60} , c'est-à-dire environ 10 Å). Afin de comprendre l'organisation moléculaire de **80** et **81** au sein des phases colonnaires, le nombre de molécules comprises dans une couche de 8,7 Å d'épaisseur a été calculé (Tableau 5.5). Ce nombre tourne autour de 10 pour chacune des deux fulléropyrrolidines. Un empilement hexagonal compact des fullerènes a été simulé (les dendrons remplissant l'espace autour de cet empilement) et des colonnes elliptiques ont été trouvées, en accord avec la symétrie $c2mm$ de la phase (Figure 5.26).

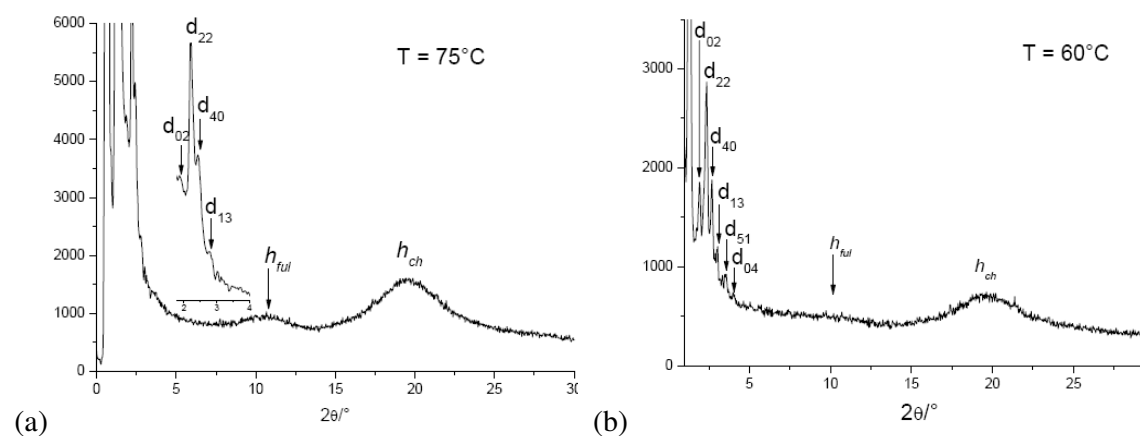


Figure 5.25 Diffractogrammes enregistrés à (a) 75°C pour **80** et (b) 60°C pour **81**

Tableau 5.5 Paramètres des phases colonnaires des fulléropyrrolidines **80** et **81**

Composés	Température [°C]	Périodicités mesurées (calculées) [Å]	Paramètres Col _r -c2mm
80	75	$d_{11} = 71,5$ (71,5)	$a = 128,6$ Å
		$d_{20} = 64,3$ (64,3)	$b = 86,0$ Å
		$d_{02} = 43,8$ (43,0)	$S_{col} = 5530$ Å ²
		$d_{22} = 35,8$ (35,8)	$V_{mol} = 4550$ Å ³
		$d_{40} = 32,3$ (32,2)	$N_h = 10,3$
		$d_{13} = 27,8$ (28,0)	
81	60	$d_{11} = 73,6$ (73,6)	$a = 129,6$ Å
		$d_{20} = 64,8$ (64,8)	$b = 89,4$ Å
		$d_{02} = 44,3$ (44,7)	$S_{col} = 5790$ Å ²
		$d_{22} = 36,7$ (36,8)	$V_{mol} = 4700$ Å ³
		$d_{40} = 32,4$ (32,4)	$N_h = 10,5$
		$d_{13} = 25,9$ (29,1)	
		$d_{51} = 25,2$ (24,9)	
		$d_{04} = 22,3$ (22,4)	

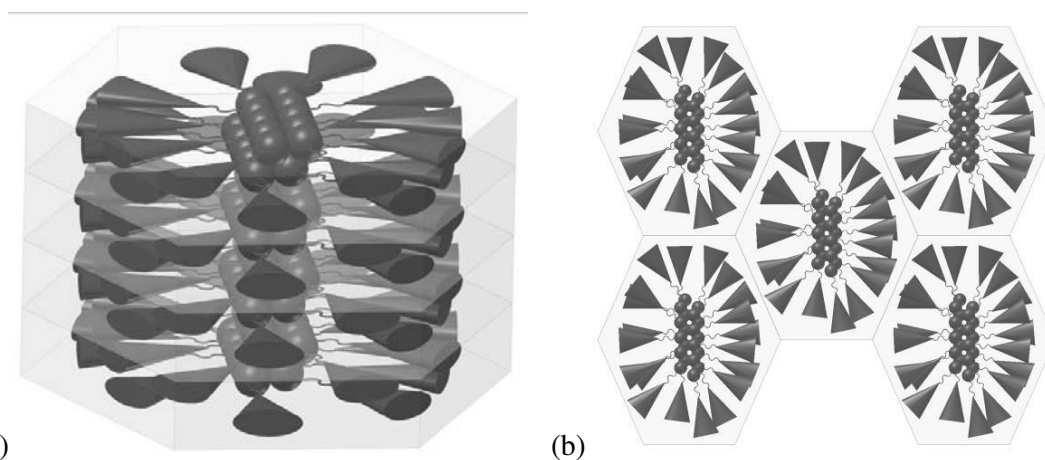


Figure 5.26 Modèle d'organisation supramoléculaire pour **80** et **81** au sein des phases colonnaires rectangulaires, (a) vue de profil d'une colonne et (b) vue de dessus de la phase rectangulaire

Les propriétés mésomorphes des fulléropyrrolidines G3 **82-84** ont été étudiées par POM et par DSC. Comme dans le cas de la deuxième génération, la présence d'un cycle aromatique à la jonction entre le dendrimère et le fullerène (**82**) empêche la formation d'une mésophase. Lors des observations au POM de **82**, **83** et **84**, il est clair que **82** n'est pas mésomorphe et que **84** est colonnaire (Figure 5.27a). Par contre, **83** développe une phase non-caractéristique (Figure 5.27b). De même, lors de la comparaison des DSC de **82**, **83** et **84** (Figure 5.28), on peut observer que **82** n'est pas mésomorphe (aucune transition visible par DSC, le thermogramme est plat), que **84** présente une transition (Col $\rightarrow$ I) nette (grand pic étroit) et que **83** présente une situation intermédiaire entre ces deux résultats.

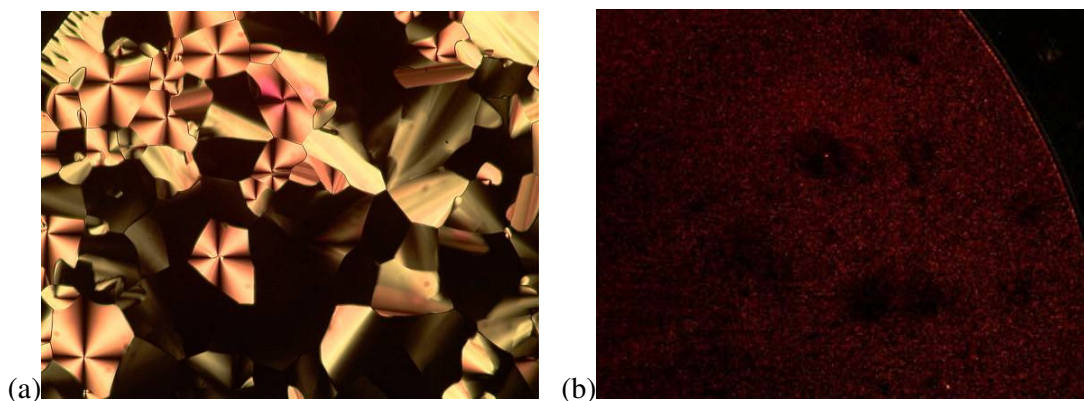


Figure 5.27 Textures observées par POM de (a) la phase colonnaire de **84** à 82°C et (b) la phase non-identifiée de **83** à 70°C

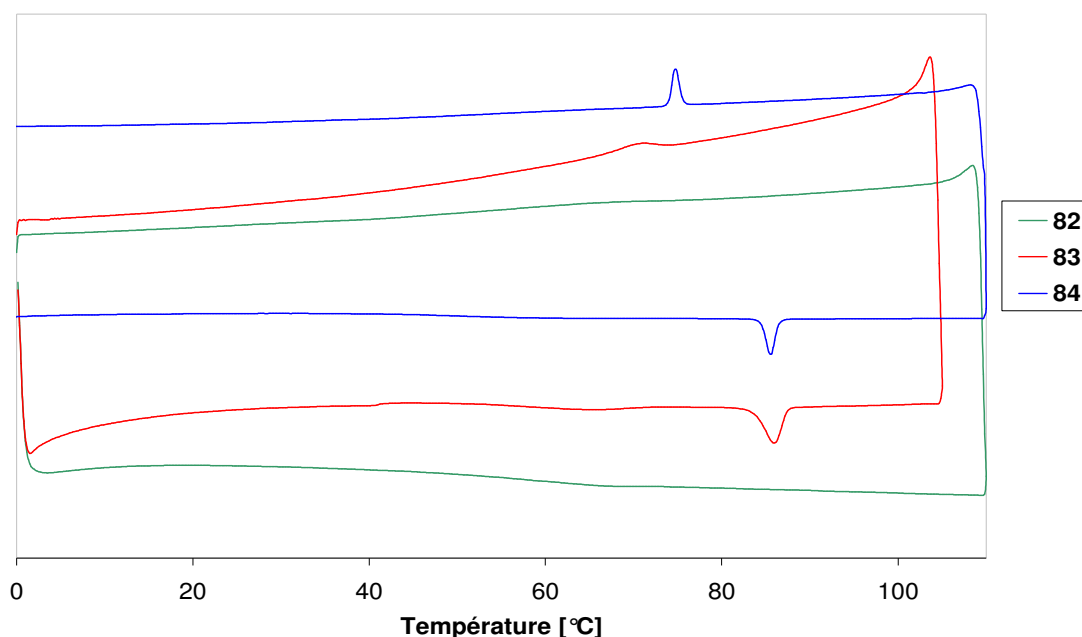


Figure 5.28 Comparaison des thermogrammes de DSC au deuxième cycle de chauffage et refroidissement de **82** (vert), **83** (rouge) et **84** (bleu) (mesurés à 10°C/min)

Afin de déterminer la phase présentée par **83** entre 54°C et 84°C et la symétrie de la phase colonnaire présentée par **84**, des analyses de diffraction des rayons X (SAXS et WAXS) ont été faites sur ces deux composés. Pour la fulléropyrrolidine **84** une réflexion très intense est mesurée à 39,20 Å. D'après les observations faite par POM, cette réflexion est indexée

comme la d_{10} d'une phase colonnaire hexagonale (Tableau 5.6). En plus, une réflexion diffuse est mesurée vers 70 Å. Cette réflexion est attribuée à une superstructure au sein de la phase colonnaire. La fulléropyrrolidine **83** présente également une réflexion à 39,3 Å et une réflexion diffuse vers 64 Å. Par analogie au résultat obtenu pour **84**, la première réflexion est indexée d_{10} dans un réseau bidimensionnel hexagonal (Tableau 5.6) et la deuxième est associée à une superstructure au sein de la phase colonnaire.

Dans les phases colonnaires hexagonales de **83** et **84**, chaque disque est formé de deux molécules. Les résultats obtenus pour ces deux composés sont tout à fait comparable avec les résultats obtenus par Maringa, qui obtient un paramètre de maille hexagonale $a = 45,8$ Å pour le méthanofullerène G3 illustré dans la Figure 5.2b.¹⁵²

Tableau 5.6 Paramètres des phases colonnaires des fulléropyrrolidines **83** et **84**

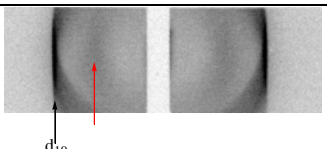
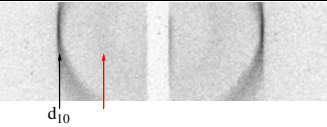
Composés	Température [°C]	Périodicités mesurées [Å]	Paramètres Col _h - $p6mm$	Clichés de diffraction
83	80	$d = 64,0$ $d_{10} = 39,26$ $h_{ch} = 4,5$	$a = 45,3$ Å $S_{col} = 1780$ Å ² $V_{mol} = 8370$ Å ³ $N = 2,1$	
84	70	$d = 70,0$ $d_{10} = 39,20$ $h_{ch} = 4,5$	$a = 45,3$ Å $S_{col} = 1780$ Å ² $V_{mol} = 8460$ Å ³ $N = 2,1$	

Tableau 5.7 Températures et enthalpies de transition de phase^a des fulléropyrrolidines chirales de deuxième (**86**) et troisième génération (**87**)

Composé	Tg [°C]	Transition	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
86a	40	Cr → I	43 ^b	6,6
86b		Cr → I	42 ^b	9,4
87a	53 ^c	Col → I	89	7,7
87b	54 ^c	Col → I	83	7,0

^aCol = phase colonnaire, Cr = solide ou solide cristallin, I = liquide isotrope, Tg = température de transition vitreuse. ^bDéterminé au premier chauffage. ^cDéterminé au deuxième chauffage.

Les propriétés liquides-cristallines des quatre fulléropyrrolidines chirales sont étudiées par POM et par DSC. Les fulléropyrrolidines chirales G2 (**86a** et **86b**) ne sont pas mésomorphes. La présence d'un groupement benzyl sur l'azote du cycle pyrrolidinique semble être la cause de la perte des propriétés liquides-cristallines. Par observation des modèles proposés pour **80** et **81** (Figure 5.26), il est probable que la présence de cycles aromatiques rigides très proches des fullerènes empêche leur empilement hexagonal compact qui forme le cœur des colonnes.

Les fulléropyrrolidines chirales G3 (**87a** et **87b**) présentent des phases colonnaires hexagonales de symétrie $p6mm$ identifiées par POM selon leurs textures caractéristiques (Figure 5.29) et par diffraction des rayons X. La phase de l'isomère (*R-S*) est légèrement stabilisée par rapport à celle de l'isomère (*R-R*) (la mésophase a un domaine plus large de 7°C). Cette fois-ci, la présence du cycle aromatique ne perturbe pas la formation des phases

colonnaires, ce qui indique que le modèle d'organisation pour ces deux composés (ainsi que pour **83** et **84**) doit être différent de celui proposé pour **80** et **81**. Dans son étude sur des méthánofullérènes présentant des phases colonnaires (Figure 5.2), Maringa a observé la formation d'une phase colonnaire rectangulaire dans le cas de la G2 et d'une phase colonnaire hexagonale dans le cas de la G3.¹⁵² Le modèle proposé pour la phase rectangulaire (G2) est le même que celui proposé pour **80-81**, par contre, dans le modèle proposé pour la phase hexagonale (G3), chaque disque n'est formé que de deux molécules, comme dans le cas de **83** et **84**. Ce modèle peut vraisemblablement être également utilisé pour **87a** et **87b** (les études par diffraction des rayons X, qui ont prouvé la symétrie hexagonale de ces phases, sont en cours).

Les études sur la chiralité des colonnes sont en cours et, par conséquent, nous ne savons pas encore si la chiralité moléculaire de **87a** et **87b** a induit une chiralité supramoléculaire.

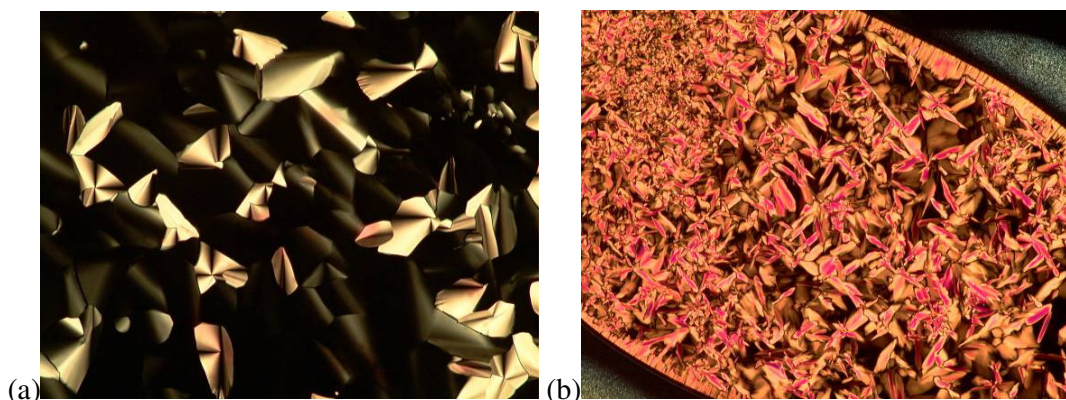


Figure 5.29 Textures des phases colonnaires observées par POM pour (a) **87a** à 79°C et (b) **87b** à 80°C

En résumé, la comparaison des propriétés liquides-cristallines des fulléropyrrolidines de deuxième (**79-81**, **86a** et **86b**) et de troisième génération (**82-84**, **87a** et **87b**) (Figure 5.30) permet de tirer différentes conclusions. Premièrement, la flexibilité de l'espaceur entre le fullerène et le dendron joue un rôle clef dans la formation des phases colonnaires. En effet, si un cycle aromatique est présent sur le cycle pyrrolidinique, la fulléropyrrolidine correspondante n'est pas mésomorphe quelle que soit la génération du dendrimère (**79** et **82**), la génération du dendrimère n'a alors aucune influence sur la température de fusion.

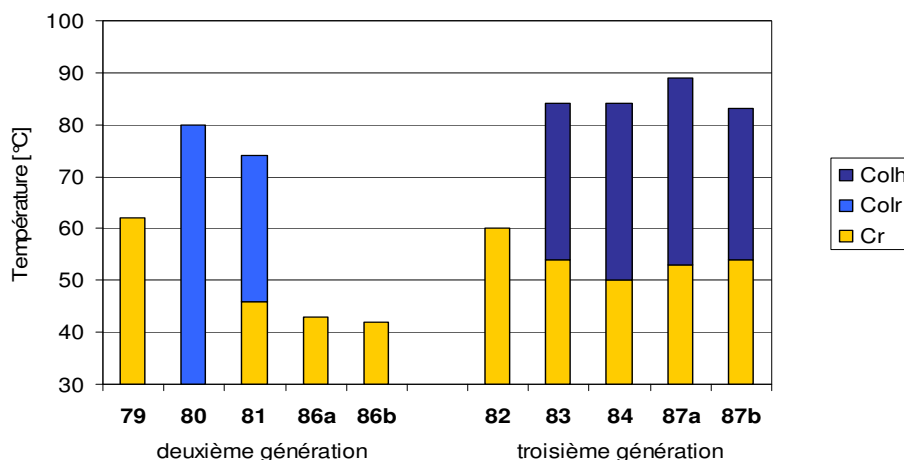


Figure 5.30 Comparaison des propriétés des fulléropyrrolidines G2 et G3

Des fulléropyrrolidines présentant des phases colonnaires ont pu être obtenues en ajoutant une chaîne flexible entre le dendrimère et le fullerène. Dans le cas de la deuxième génération (**80** et **81**), une chaîne en C5 est suffisante (**80**) pour la formation d'une phase colonnaire rectangulaire. Une chaîne plus longue (C11 pour **81**) n'a qu'une faible influence sur la stabilité de la mésophase (effet légèrement déstabilisant). Dans le cas de la troisième génération (**83** et **84**), une chaîne en C5 (**83**) est également suffisante pour la formation d'une phase colonnaire, mais par POM, on observe que cette phase se forme plus difficilement que dans le cas d'une chaîne en C11 (**84**). Par DSC, la transition entre liquide isotrope et phase colonnaire (au refroidissement) est plus haute en température et plus fine dans le cas d'une chaîne en C11 que dans celui d'une chaîne en C5.

Dans les composés chiraux de deuxième génération (**86a** et **86b**), la présence du cycle aromatique proche de l'azote du cycle pyrrolidinique semble empêcher la formation de phases colonnaires car l'empilement hexagonal compact des fullerènes au cœur des colonnes, selon le modèle de la Figure 5.26, n'est plus possible. Dans le cas des composés chiraux de troisième génération (**87a** et **87b**), l'organisation supramoléculaire est différente et cette fois-ci, la présence du cycle aromatique proche de l'azote n'est plus un obstacle à la formation de phases colonnaires. Les deux diastéréoisomères présentent des phases colonnaires hexagonales, la phase de l'isomère (*R-S*)-**87a** étant légèrement stabilisée par rapport à celle de l'isomère (*R-R*)-**87b**.

5.4 Conclusions et perspectives

Des fulléropyrrolidines présentant des phases colonnaires ont pu être obtenues en utilisant un dendrimère poly(benzyléther) de deuxième (**80** et **81**) ou troisième génération (**83** et **84**). L'espaceur entre ce dendron et le fullerène doit être très flexible (pas de cycle aromatique à côté du cycle pyrrolidinique). Avec des dendrons de deuxième génération, des phases colonnaires rectangulaires de symétries *c2mm* sont obtenues. Un modèle d'organisation supramoléculaire a été proposé pour ces phases, dans lequel chaque disque est formé de dix à onze molécules et dont le cœur est formé par un empilement hexagonal compact d'unités de C₆₀ (Figure 5.26). Avec un dendron de troisième génération, une phase colonnaire hexagonale est observée. Dans ce cas, chaque disque n'est composé que de deux molécules. Tous ces résultats sont en accord avec ceux obtenus pour les méthano-fullerènes synthétisés par Maringa (Figure 5.2).¹⁵²

Aucune fulléropyrrolidine de quatrième génération n'a pu être obtenue en raison des difficultés de purification du dendron G4. Une optimisation de la synthèse de l'ester G4 (**100**) permettrait de continuer la synthèse de la fulléropyrrolidine **85**.

Des fulléropyrrolidines chirales de troisième génération qui présentent des phases colonnaires hexagonales de symétrie *p6mm* ont pu être obtenues, mais il n'a pas encore été déterminé si la chiralité moléculaire induisait une chiralité supramoléculaire (études en cours). Pour les fulléropyrrolidines de deuxième génération, la présence d'un cycle aromatique proche de l'azote du cycle pyrrolidinique semble empêcher la formation d'une phase colonnaire. Pour être certain que ce cycle est la raison de cette perte de propriétés liquides-cristallines, il faudrait synthétiser des fulléropyrrolidines chirales ne possédant qu'un groupement méthyle sur l'azote (Figure 5.31). La difficulté de cette synthèse réside dans la purification de l'acide chiral précurseur (séparé de son énantiomère par formation d'un ester avec un agent de dédoublement chiral). Ce composé pourrait confirmer les suppositions faites sur les raisons de la nature non-mésomorphe de **86a** et **86b**.

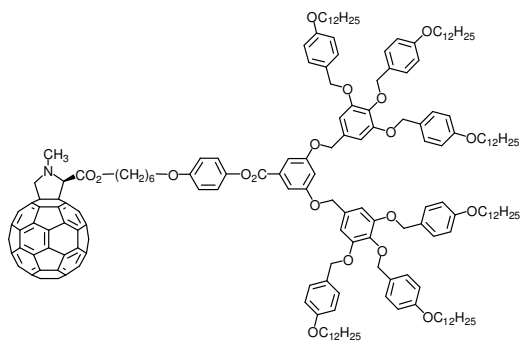


Figure 5.31 Structure d'une fulléropyrrolidine chirale portant un dendron poly(benzyléther) G2 qui ne possède qu'un méthyle sur l'azote du cycle pyrrolidinique

6 Dyades fullerène – oligophénylènevinylène

6.1 Introduction

La forte augmentation de la demande mondiale en énergie, l'augmentation du prix du pétrole, la diminution des réserves en énergies fossiles et les prises de conscience écologique ont attiré l'attention sur l'énergie solaire et sur les autres sources d'énergies alternatives. L'énergie solaire est une source d'énergie disponible dans le monde entier en quantité illimitée. Cette source d'énergie n'est pas polluante, ne participe pas à l'effet de serre et ne produit aucun déchet.

L'énergie solaire peut être transformée en énergie électrique au moyen de cellules photovoltaïques (PV). La production d'énergie par des cellules PV est insonore et peut être placée dans des zones de forte population en intégrant des panneaux aux éléments de constructions existants. Une fois l'installation mise en place, l'électricité produite par les cellules PV est gratuite pour la durée de vie du panneau solaire (environ 20 ans pour la technologie actuelle). Malheureusement, cette installation est encore très chère et l'énergie solaire reste trois à quatre fois plus chère que l'énergie nucléaire ou hydraulique (en Suisse).¹⁶³

Le marché photovoltaïque mondial (actuellement clairement dominé par les technologies du silicium) est en pleine expansion. Les taux de croissance annuels se situent entre 30% et 40%. Dans le monde, plus de 3700 MW d'électricité sont produits par la technologie PV en 2005 dans les 26 pays de l'AIE (agence internationale de l'énergie). Le chiffre d'affaire photovoltaïque mondial atteint les 10 milliards de dollars en 2004 et devrait tripler d'ici à 2010. L'Allemagne, le Japon et les Etats-Unis sont les plus grands consommateurs d'énergie PV.¹⁶⁴

Depuis que l'on s'efforce de valoriser le photovoltaïque dans le domaine de l'énergie, les coûts de fabrication figurent au cœur des préoccupations. Depuis les années 70, ces coûts ont diminué d'un facteur 25, ce qui n'est toujours pas suffisant pour un développement à grande échelle. Par conséquent, l'énergie solaire ne représente qu'environ 0,1% de la production mondiale d'énergie (0,06% en Suisse).¹⁶⁴ Les défenseurs de l'énergie solaire prédisent qu'elle atteindra entre 10 et 20% de l'utilisation mondiale d'ici à 2050.

Comme l'utilisation de cellules solaires inorganiques est limitée par le coût élevé et par la limitation de production de silicium pur, les chercheurs s'intéressent de plus en plus à l'utilisation de matériaux photovoltaïques organiques pour convertir de l'énergie solaire en énergie électrique.¹⁶⁵ Ces technologies ne sont encore qu'au stade de la recherche fondamentale et ne vont sans doute pas remplacer les technologies existantes, mais plutôt les compléter.¹⁶⁴

A l'heure actuelle, les cellules photovoltaïques organiques les plus prometteuses sont obtenues à partir d'un film mince constitué d'un mélange d'un polymère conjugué et de dérivés de [60]fullerène (voir introduction, §1.2.2).^{122, 123} La performance d'un tel dispositif est fonction de la morphologie du film mince placé entre les deux électrodes. Les problèmes résultant de la séparation de phase peuvent être contournés par l'attachement covalent du système conjugué (ou d'un autre donneur) à la sphère de C₆₀.¹²⁰ C'est pourquoi, le domaine de la chimie du fullerène a été dominé ces dernières années par la volonté d'associer le C₆₀ avec des donneurs de différents types (les plus utilisés étant les porphyrines, les complexes de métaux de transition et les systèmes π -conjugués), en vue de former des dyades donneur – accepteur, lesquelles sont susceptibles de donner lieu à des transferts d'électrons photoinduits.

Des dérivés fullerène – oligophénylènevinylène (OPV) ont été incorporés dans des dispositifs photovoltaïques et un photocourant a pu être observé montrant qu'un transfert d'électrons a lieu entre le C₆₀ et l'OPV. Par exemple, le composé de la Figure 6.1, synthétisé par Nierengarten et *al*, a été incorporé dans un dispositif photovoltaïque. Ce dernier est capable de générer des électrons et des trous par irradiation lumineuse, mais fournit également des voies pour collecter les charges aux électrodes opposées. L'efficacité de ce dispositif photovoltaïque n'est que de 0,01 à 0,03 % en raison de la prévalence du transfert d'énergie sur le transfert d'électrons.^{108, 109, 166}

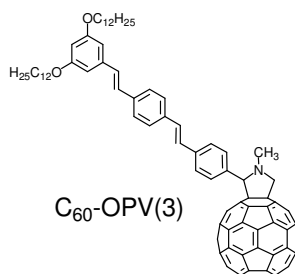


Figure 6.1 Dyade C₆₀-OPV(3) synthétisée et étudiée par Nierengarten *et al.*

L'efficacité des dispositifs photovoltaïques organiques obtenus par spin-coating de dyades C₆₀ – oligomère conjugué est encore très faible (moins de 0,1%) car la mobilité des charges dans les films obtenus est faible. En vue de faciliter le transport des charges, l'organisation des molécules au sein du film doit être contrôlée. Une solution intéressante pour l'obtention d'un arrangement régulier des molécules à l'intérieur du film donneur – accepteur est la formation de dyades C₆₀ – donneurs ayant des propriétés liquides-cristallines. Cependant, les exemples de telles dyades sont rares.^{137, 140-143, 145, 148} Les molécules illustrées dans la Figure 6.2 ont été synthétisées dans notre groupe et présentent des phases smectiques A.¹⁴⁵ Malheureusement, le transfert d'électrons de l'OPV à la sphère du C₆₀ est en compétition avec un transfert d'énergie entre les unités cyanobiphényles du dendrimère et l'OPV.

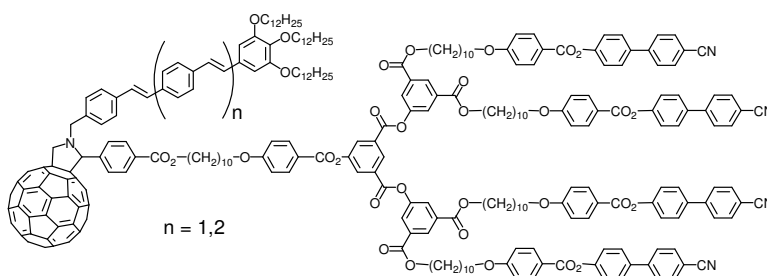


Figure 6.2 Dyades C₆₀ – OPV synthétisées par Campidelli *et al.*

Etant donné que les phases colonnaires sont propices à un transfert unidirectionnel des charges (électrons et trous) d'une électrode à l'autre,^{160, 161} nous avons voulu créer des dyades C₆₀-OPV possédant des propriétés liquides-cristallines colonnaires. Dans les chapitres précédents, nous avons montré que le dendrimère poly(benzyléther) était un bon candidat pour l'obtention de phases colonnaires contenant du C₆₀, c'est pourquoi, nous avons choisi le même dendrimère pour créer des dyades C₆₀-OPV liquides-cristallines.

Dans le but d'obtenir des dyades C₆₀-OPV contenant un dendron poly(benzyléther), deux stratégies différentes ont été utilisées. Dans la première partie de ce chapitre, l'unité OPV et le dendrimère ont été ajoutés directement sur le fullerène. Ainsi, trois fulléropyrrolidines (Figure 6.3) et deux méthánofullerènes (Figure 6.4) sont synthétisés. Dans la deuxième partie, l'unité

OPV est directement intégrée au dendrimère poly(benzyléther). Deux fulléropyrrolidines ont ainsi été synthétisées (Figure 6.5). La fulléropyrrolidine **111** (Figure 6.6) est synthétisée comme composé modèle avant la synthèse de la fulléropyrrolidine **110**.

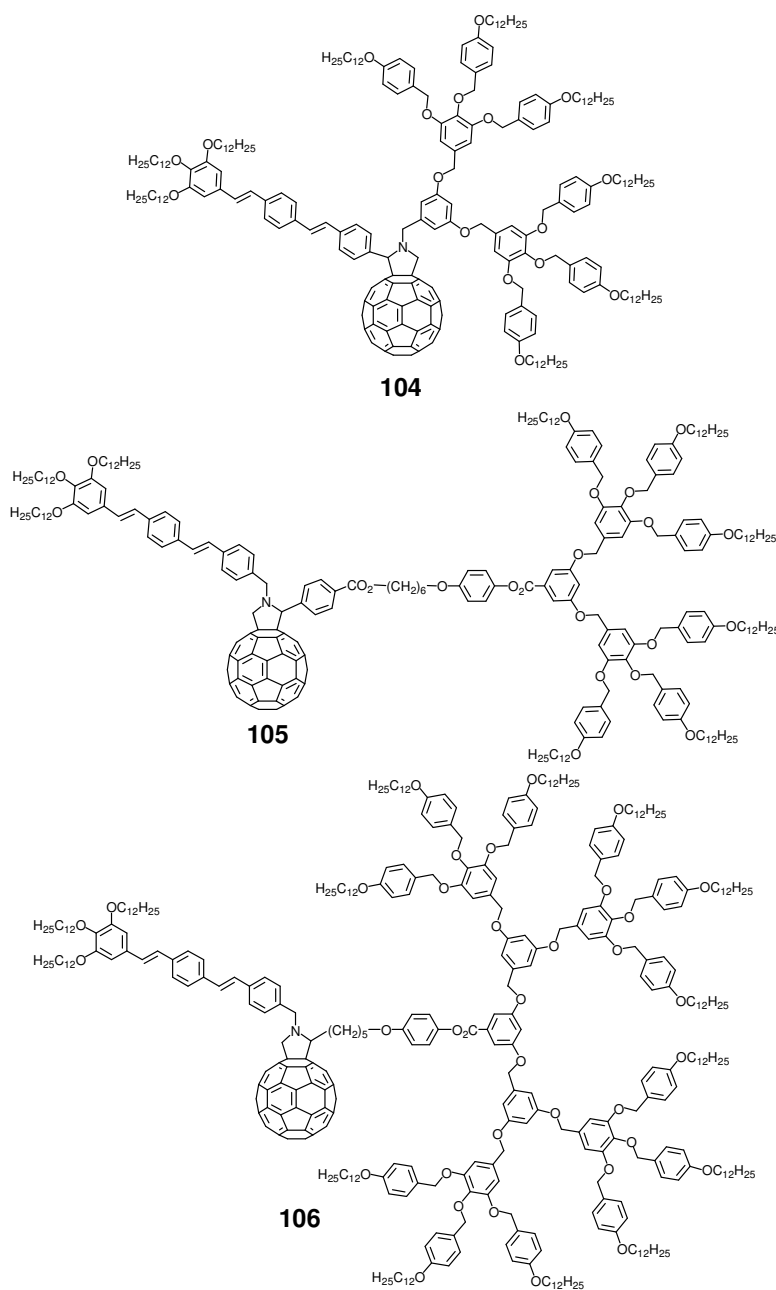


Figure 6.3 Fulléropyrrolidines portant un dendron G2 (**104** et **105**) ou G3 (**106**) et une unité OPV(3) directement sur le site pyrrolidinique

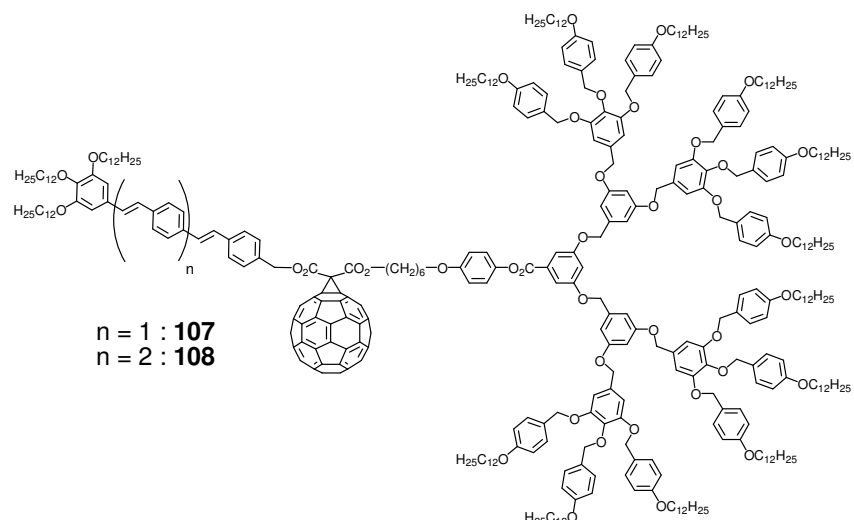


Figure 6.4 Méthanofullérènes portant un dendron G3 et une unité OPV(3) (**107**) ou OPV(4) (**108**)

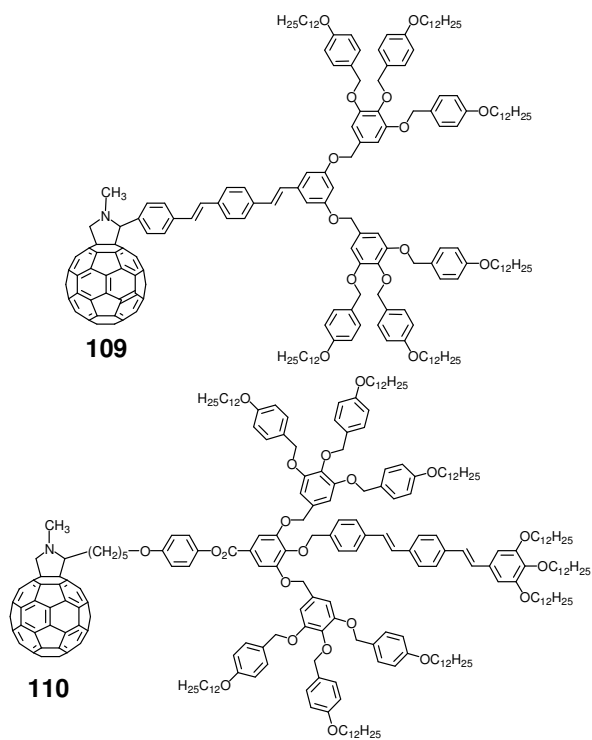


Figure 6.5 Fullérypyrrolidines portant une unité OPV(3) intégrée à un dendron G2 (**109** et **110**)

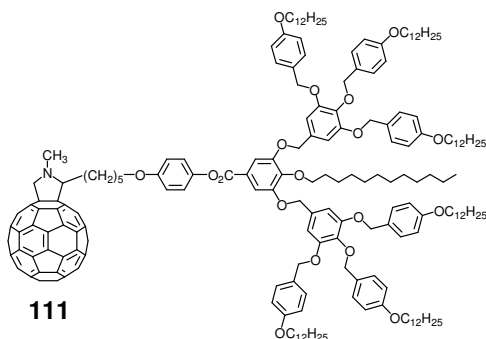


Figure 6.6 Fulléropyrrolidine modèle pour la synthèse de la fulléropyrrolidine **110**

6.2 Synthèses et caractérisations

La fulléropyrrolidine **104** est obtenue par cycloaddition 1,3-dipolaire entre la glycine *N*-substituée G2 **71** et l'OPV(3)-CHO sur le fullerène (Schéma 6.1).

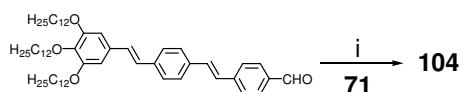


Schéma 6.1 i) C₆₀, toluène, reflux, 20 h, 21%.

L'amination réductive de l'OPV(3)-CHO avec du chlorhydrate de glycinate d'éthyle et NaBH₃CN mène au composé **112** qui est ensuite saponifié pour donner l'acide **113**, selon les modes opératoires décrits par Campidelli.¹⁴⁵ La réaction de Prato entre **113**, l'aldéhyde G2 **88** et le C₆₀ mène à la fulléropyrrolidine **105**. La cycloaddition 1,3-dipolaire entre **113**, l'aldéhyde G3 **95** et le C₆₀ mène à la fulléropyrrolidine **106** (Schéma 6.2).

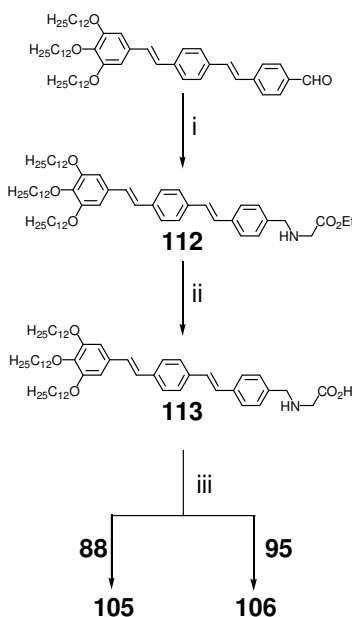


Schéma 6.2 i) Chlorhydrate de glycinate d'éthyle, Et₃N, MeOH, THF, t.a., 2 h; NaBH₃CN, t.a., 20 h, 48%. ii) NaOH, EtOH, THF, t.a., 1 h, 98%. iii) C₆₀, toluène, reflux, 20 h, **105** : 56%; **106** : 53%.

L'estérification de l'OPV(3)-CH₂OH avec l'acide malonique G3 **32** en présence de DCC, DPTS et 4-ppy mène au malonate **114**. La réaction est très lente et nécessite plusieurs jours de réaction. Une réaction de Bingel entre **114** et le C₆₀ en présence d'iode et de DBU dans le toluène mène au méthanofullerène **107**. Le méthanofullerène **108** est obtenu de la même façon en partant de l'OPV(4)-CH₂OH en passant par le malonate **115** (Schéma 6.3).

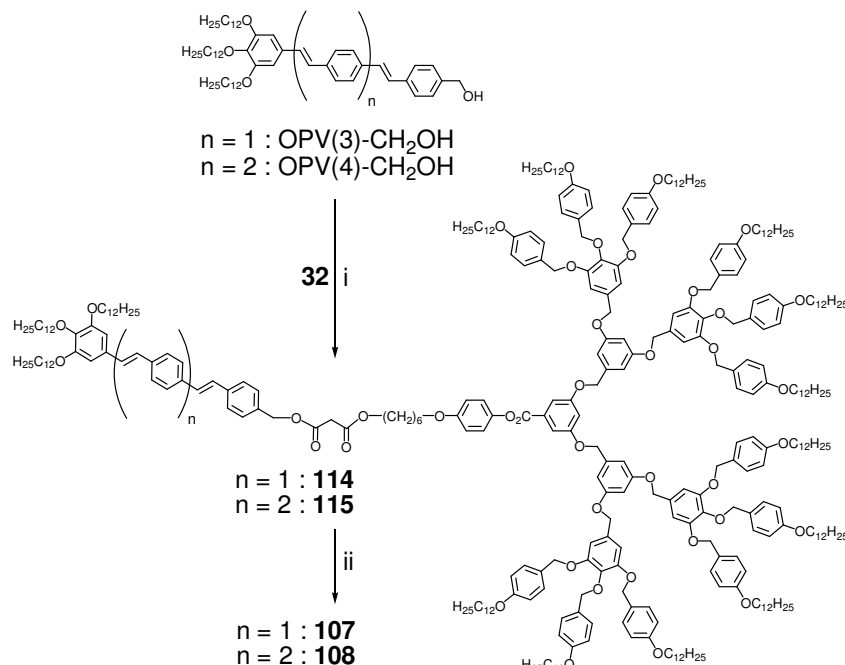


Schéma 6.3 i) DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., **115** : 2,5 jours, 52%; **116** : 3,5 jours, 51%.
ii) DBU, I₂, C₆₀, t.a., **107** : 20 h, 40%; **108** : 15 h, 34%.

Le composé **116** est obtenu par condensation de l'aldéhyde G2 **69** et de l'aniline. Le composé **117** est obtenu par couplage de Heck entre le 4-méthylstyrène et le 4-bromobenzaldéhyde, catalysé par un complexe de palladium en présence de TOP dans un mélange Et₃N/xylène 1:1, comme décrit par Nierengarten *et al.*¹⁶⁶ La protection de la fonction aldéhyde de **117** sous forme d'acétal cyclique dans du benzène et en présence de *p*-TsOH conduit au composé **118** (Schéma 6.4). Nous avons choisi de protéger la fonction aldéhyde de **117** par un groupe 1,3-dioxolane (à partir de l'éthylène glycol), alors que Nierengarten *et al.*¹⁶⁶ ont choisi de protéger **117** par un groupe 1,3-dioxane (à partir du 2,2-diméthylpropane-1,3-diol). Ce changement est motivé par le fait que les dendrons poly(benzyléther) ne supportent pas l'utilisation de tfa (nécessaire à la déprotection de l'aldéhyde protégé par un groupement 1,3-dioxane).

Le composé **119**, qui n'a malheureusement pas pu être isolé et caractérisé, aurait du être obtenu par une réaction de Siegrist entre le composé **116** et le composé **118** dans un mélange DMF/THF en présence de ^tBuOK (Schéma 6.4). La réaction de Siegrist permet de former la liaison carbone-carbone nécessaire à la formation du composé **119**. Cette réaction se révèle d'une extrême sélectivité à la formation de doubles liaisons oléfiniques carbone-carbone supérieure à 1000:1 en faveur de la configuration *E* selon les observations de Meier.^{167, 168} Cependant, les conditions opératoires requises sont relativement drastiques et ne supportent que peu de groupes fonctionnels. Les problèmes suivants ont été rencontrés lors de la synthèse de **119**:

- Le solvant utilisé est le DMF; les réactifs devraient être dissous à une concentration proche de la molarité, ce qui est impossible dans ce cas précis car du THF doit être ajouté à la solution afin de solubiliser le dendrimère et la concentration maximale est de l'ordre de 10^{-2} M.
- Comme F. Cardinalli l'a également observé dans sa thèse,¹⁶⁹ la formation d'un précipité au cours de la réaction est l'indication de la formation quasi exclusive de produits secondaires difficilement analysables.

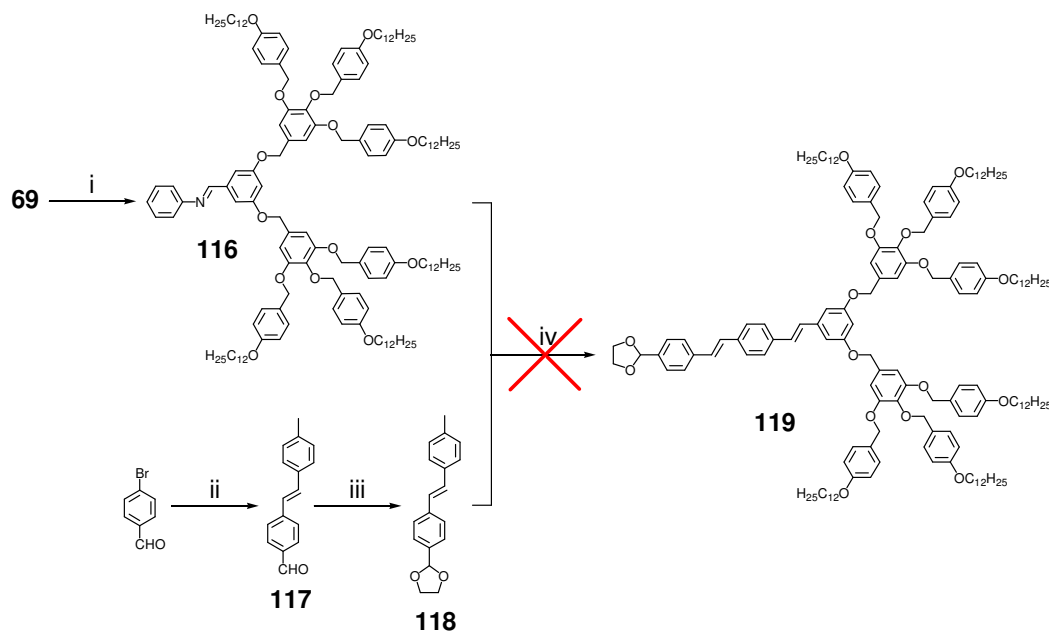


Schéma 6.4 i) Aniline, benzène, reflux, 24 h, 95%. ii) TOP, Pd(OAc)₂, 4-méthylstyrène, Et₃N/xylène 1:1, 140°C, 63 h, 44%. iii) Ethylène glycol, *p*-TsOH, benzène, reflux, 24 h, 77%. iv) ^tBuOK, DMF/THF 5:1, t.a., 1 h 30.

Etant donné que nous n'avons pas réussi à obtenir le composé **119**, nous avons choisi une autre voie de synthèse pour obtenir l'aldéhyde précurseur de la fulléropyrrolidine **109**. Dans cette nouvelle voie de synthèse, un synthon OPV (**124**), obtenu par des réactions successives de Wittig et de Heck à partir du 3,5-diméthoxybenzaldéhyde et du 4-bromobenzaldéhyde, sera couplé par une étherification de Williamson au dendron G1 (**22**).

Le composé **120** est obtenu par une réaction de Wittig à partir du 3,5-diméthoxybenzaldéhyde en présence de bromure de méthylphénylphosphonium et de ^tBuOK dans du THF. Le composé **121** est obtenu par couplage de Heck à partir de **120** et de 4-bromobenzaldéhyde, catalysé avec de l'acétate de palladium en présence de TOP dans un mélange Et₃N/xylène 2:1. La réaction de Wittig à partir de **121** en présence de bromure de méthylphénylphosphonium et de ^tBuOK dans du THF donne le composé **122**. Le couplage de Heck entre le composé **122** et le 4-bromobenzaldéhyde, catalysé avec du palladium en présence de TOP dans un mélange Et₃N/xylène 2:1 mène à l'aldéhyde **123** (Schéma 6.5). Malgré que le mélange ait réagi pendant six jours, le dernier couplage de Heck (qui mène à **123**) n'est pas terminé et le rendement n'est que de 15%.

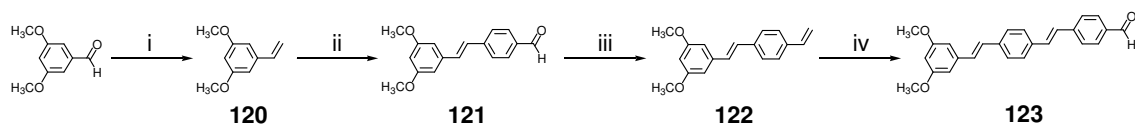


Schéma 6.5 i) ^tBuOK, PPh₃CH₃Br, THF, t.a., 3 h, 88%. ii) 4-Bromobenzaldéhyde, Pd(OAc)₂, TOP, Et₃N/xylène 2:1, 140°C, 2 jours, 50%. iii) ^tBuOK, PPh₃CH₃Br, THF, t.a., 3 h, 77%. iv) 4-Bromobenzaldéhyde, Pd(OAc)₂, TOP, Et₃N/xylène 2:1, 140°C, 6 jours, 15%.

Le diphenol **124** est obtenu par déprotection des groupes méthoxy de **123** par BBr_3 dans le CH_2Cl_2 . Le composé **124** n'a pas pu être isolé et analysé correctement, car nous avons obtenu des produits très peu solubles. Cependant, un produit possédant des signaux RMN- ^1H caractéristiques des systèmes OPV a été utilisé sans autre purification dans l'étape suivante. L'éthérification entre le chlorure G1 **22** et le composé **124** en présence de K_2CO_3 dans un mélange DMF/THF 5:1 devrait donner l'aldéhyde **125** (Schéma 6.6). Malheureusement, le composé **125** n'a pas pu être isolé et caractérisé. Nous ne savons pas si le problème dans cette synthèse vient de la déprotection de **123** par BBr_3 ou de l'éthérification de Williamson entre **22** et **124**.

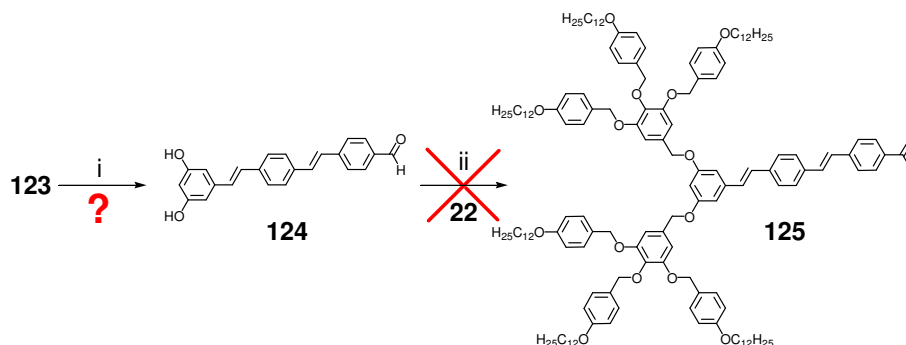


Schéma 6.6 i) BBr₃, CH₂Cl₂, 0°C, 20 h. ii) K₂CO₃, DMF/THF 5:1, 70°C, 20 h.

Une troisième approche pour la synthèse de l'aldéhyde **125** a été proposée à partir du dendron G2 **69** par des réactions successives de Wittig et de Heck. Les problèmes de solubilité rencontrés avec **124** seront ainsi évités. Le composé **126** est obtenu par la réaction de Wittig à partir de l'aldéhyde G2 **69** en présence de bromure de méthylphénylphosphonium et d'un très large excès de ^tBuOK dans du THF (Schéma 6.7). Le faible rendement obtenu lors de cette réaction (36%) nous a définitivement fait abandonner la synthèse de **125** et par conséquent celle de la fulléropyrrolidine **109**.

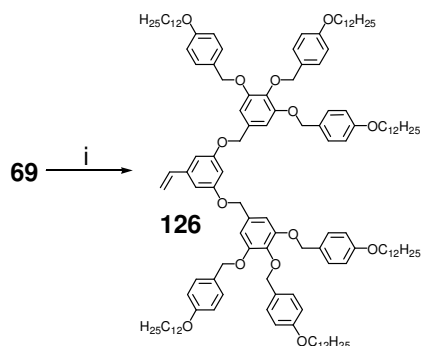


Schéma 6.7 i) $t\text{BuOK}$, $\text{PPh}_3\text{CH}_3\text{Br}$, THF, t.a., 24 h, 36%.

La mono-éthérification du gallate de méthyle (en large excès) avec du 1-bromododécane en présence de KHCO_3 et de 18C6 dans l'acétone à 50°C mène, après 5 jours de réaction, au composé **127**. La température de réaction joue un rôle très important. Si le mélange est chauffé à reflux (60°C), un mélange de deux produits est obtenu : une mono-éthérification en position 4 et une di-éthérification en position 3 et 4 (ces deux produits peuvent être séparés par CC). A 50°C , la réaction est lente, mais seul le produit mono-substitué en position 4 est obtenu. L'éthérification de Williamson entre le chlorure G1 **19** et **127** dans un mélange DMF/THF 5:1 en présence de K_2CO_3 mène à l'ester **128**. La saponification de ce dernier par NaOH conduit à l'acide **129** (Schéma 6.8).

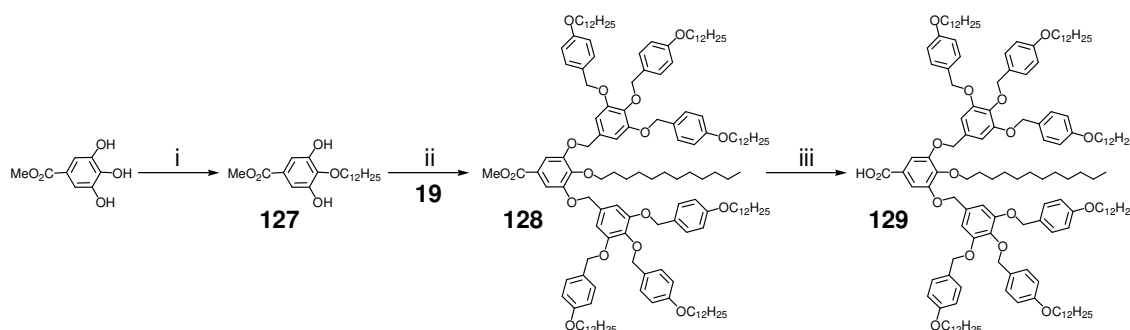


Schéma 6.8 i) 1-Bromododécane, KHCO_3 , acétone, 50°C , 5 jours, 26%. ii) K_2CO_3 , DMF/THF 5:1, 70°C , 18 h, 74%. iii) NaOH, EtOH/THF 1:3, reflux, 4 h, 89%.

L'estérification de l'acide **129** avec le phénol **13** en présence de DCC, DPTS et 4-ppy mène à l'alcool **130**. L'aldéhyde **131** est obtenu par oxydation de **130** par le periodinane de Dess-Martin. La cycloaddition 1,3-dipolaire de **131** et de la sarcosine sur le C_{60} donne la fulléropyrrolidine **111** (Schéma 6.9).

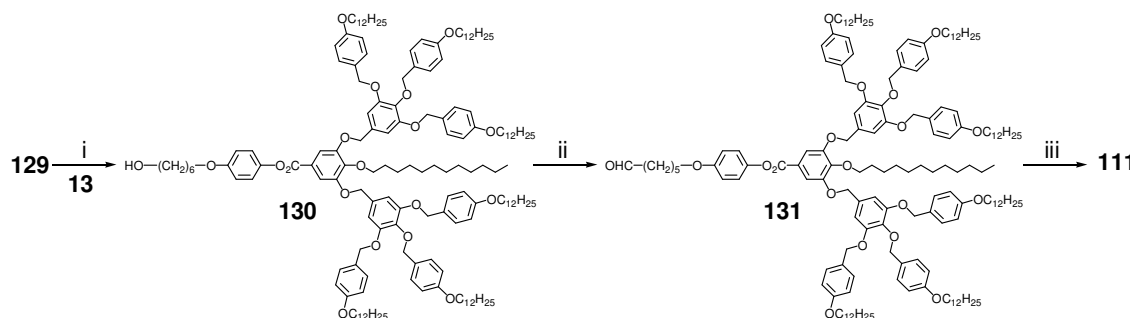


Schéma 6.9 i) DCC, DPTS, 4-ppy, CH_2Cl_2 , t.a., 22 h, 92%. ii) Periodinane de Dess-Martin, CH_2Cl_2 , 30°C ., 4 h, 76%. iii) Sarcosine, C_{60} , toluène, reflux, 24 h, 45%.

La chloration de l'OPV(3)- CH_2OH par SOCl_2 en présence de DTBP mène au chlorure **132** (Schéma 6.10). Dans la littérature, d'autres halogénations de l'OPV(3)- CH_2OH , menant à des dérivés chlorés¹⁷⁰ ou bromés,¹⁷¹ sont décrites, mais de meilleurs rendements ont été obtenus avec l'utilisation de SOCl_2 et de DTBP. Le bromure est plus réactif et serait utile pour l'étape suivante, mais il est sujet à l'hydrolyse et est, par conséquent, beaucoup moins stable que le chlorure. La mono-éthérification du gallate de méthyle avec **132** mène au composé **133** après 5 jours de réaction à 50°C (Schéma 6.10). Les rendements obtenus pour **133** sont meilleurs à partir du dérivé chloré de l'OPV qu'à partir du dérivé bromé.

Les analyses RMN- ^1H faites sur les différents essais de synthèse du composé **133** montrent que la pureté n'est pas toujours parfaite, il reste parfois de l'OPV(3)- CH_2OH . Ce dernier peut

être facilement éliminé lors de la purification de l'étape suivante. Les rendements obtenus pour **133** varient entre 30 et 70%, mais le rendement de 55% est le meilleur obtenu pour un produit pur. Ces variations de rendements viennent en partie de la qualité du composé **132** qui est utilisé sans purification.

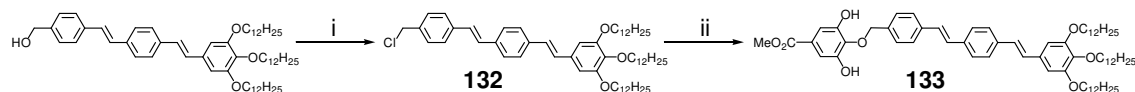


Schéma 6.10 i) SOCl_2 , DTBP, CH_2Cl_2 , t.a., 1 h, 100%. ii) Gallate de méthyle, KHCO_3 , DMF/THF 5:1, 50°C , 5 jours, 55%.

L'ester de deuxième génération **134** est obtenu par étherification de Williamson entre **133** et le chlorure de première génération **19**. L'ester **134** est hydrolysé par KOH dans un mélange EtOH/THF/ H_2O pour donner l'acide **135** (Schéma 6.11). La comparaison des conditions de réaction pour la synthèse de **135** à celles de **129** ou **21** montre que NaOH a été remplacé par KOH (plus réactif), qu'il est nécessaire d'ajouter de l'eau et que le temps de réaction est 10 fois plus long. La saponification de l'ester **134** ne se fait pas dans les conditions utilisées pour la formation de **21** ou **129**. Par contre, en changeant les conditions, de très bons rendements sont obtenus.

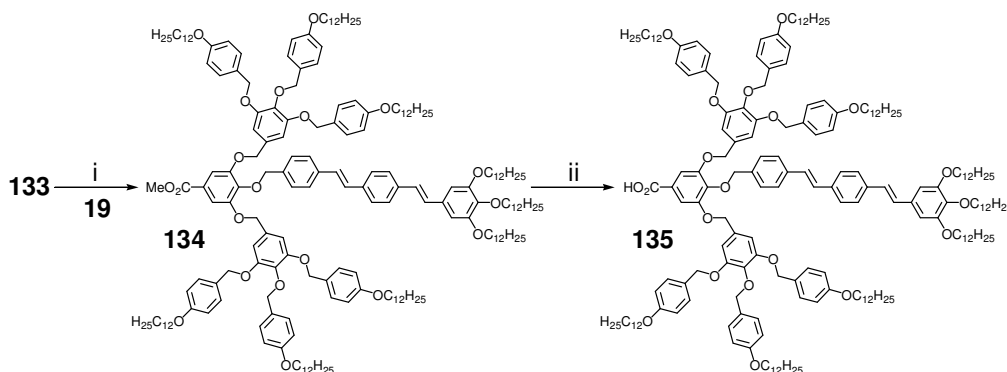


Schéma 6.11 i) K_2CO_3 , DMF/THF 5:1, 70°C , 17 h, 84%. ii) KOH, H_2O , EtOH/THF 1:5, reflux, 40 h, 98%.

L'alcool **136** est obtenu par estérification de l'acide **135** avec le composé **13** en présence de DCC, DPTS et 4-ppy. L'oxydation de **136** par le periodinane de Dess-Martin mène à l'aldéhyde **137**. La réaction de Prato entre **137**, de la sarcosine et du C_{60} donne la fulléropyrrolidine **110** (Schéma 6.12).

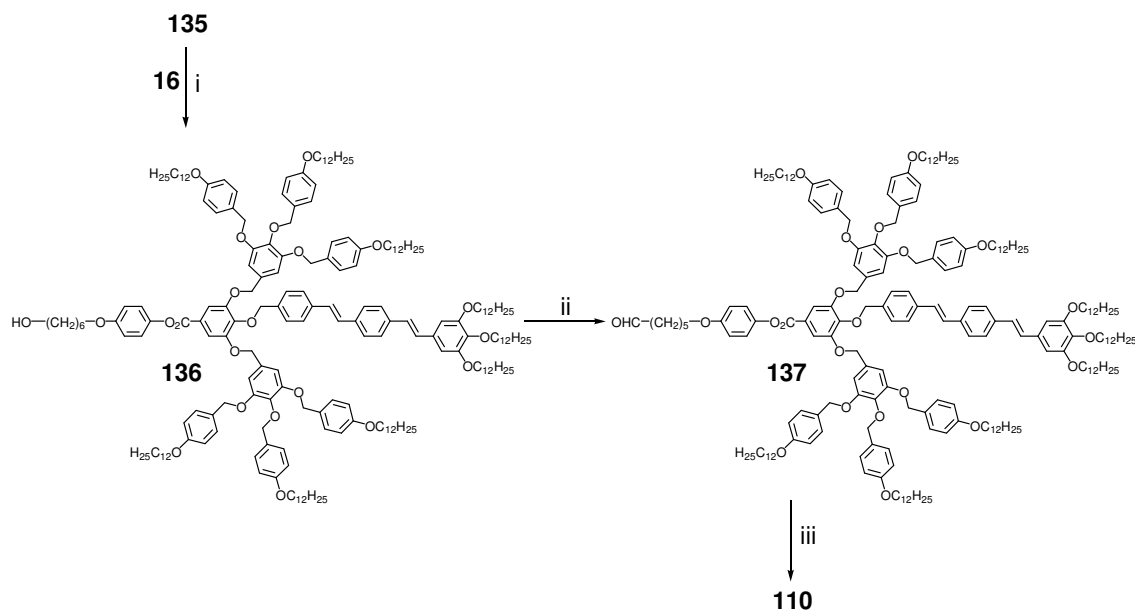


Schéma 6.12 i) DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂, t.a., 24 h, 83%. ii) Periodinane de Dess-Martin, CH₂Cl₂, 30°C, 4 h, 88%. iii) Sarcosine, C₆₀, toluène, reflux, 20 h, 45%.

Les structures et la pureté de tous les composés ont été confirmées par RMN-¹H. Des mesures de GPC, effectuées dans le THF en utilisant un détecteur à indice de réfraction et un détecteur d'absorption UV, ont permis de vérifier que tous les composés de poids moléculaire supérieur à 1000 g/mol sont monodisperses (indice de polydispersité entre 1,01 et 1,06).

Des mesures d'absorption Vis permettant de prouver la présence du fullerène dans les fullérodendrimères (**104-108** et **110-111**) ont été effectuées dans le CH₂Cl₂. Les fulléropyrrolidines (**104-106** et **110-111**) présentent bien les deux bandes caractéristiques à 700 et 430 nm. Le méthanofullerène **107** présente bien les trois bandes caractéristiques attendues.¹⁵⁸ Le méthanofullerène **108** ne présente que deux bandes à 482 et 687 nm. La bande vers 427 nm est cachée par la forte absorption de l'OPV(4) dans ce domaine de longueur d'onde. Les longueurs d'onde et coefficients d'absorption molaires aux maxima d'absorption de tous ces composés sont rapportés dans le Tableau 6.1.

Tableau 6.1 λ_{max} et coefficients d'absorption molaire des fullérodendrimères (**104-108** et **110-111**)

Composés	λ_{max} [nm]	ϵ [l/mol·cm]	λ_{max} [nm]	ϵ [l/mol·cm]	λ_{max} [nm]	ϵ [l/mol·cm]
104	431	5570	701	340		
105	430	4410	701	340		
106	431	4070	703	360		
107	426	2820	482	1660	688	160
108	-	-	482	1850	687	210
110	430	3870	702	320		
111	431	3930	702	330		

Les analyses élémentaires sur presque tous les nouveaux produits en ont confirmé la composition (les produits intermédiaires dans la synthèse de la fulléropyrrolidine **109** n'ont pas été analysés). Seule l'analyse élémentaire de **133** ne correspond pas tout à fait, mais sa structure est facilement vérifiable par RMN- ^1H (Figure 6.7). Les intégrations des signaux correspondant à l'unité OPV de **133** sont en accord avec l'intégration des trois protons de la fonction CO_2CH_3 , des deux protons des fonctions phénols ou des deux protons H32. L'erreur obtenue sur l'analyse élémentaire (0,5% sur le carbone) vient certainement du fait qu'on est en présence d'un diphenol.

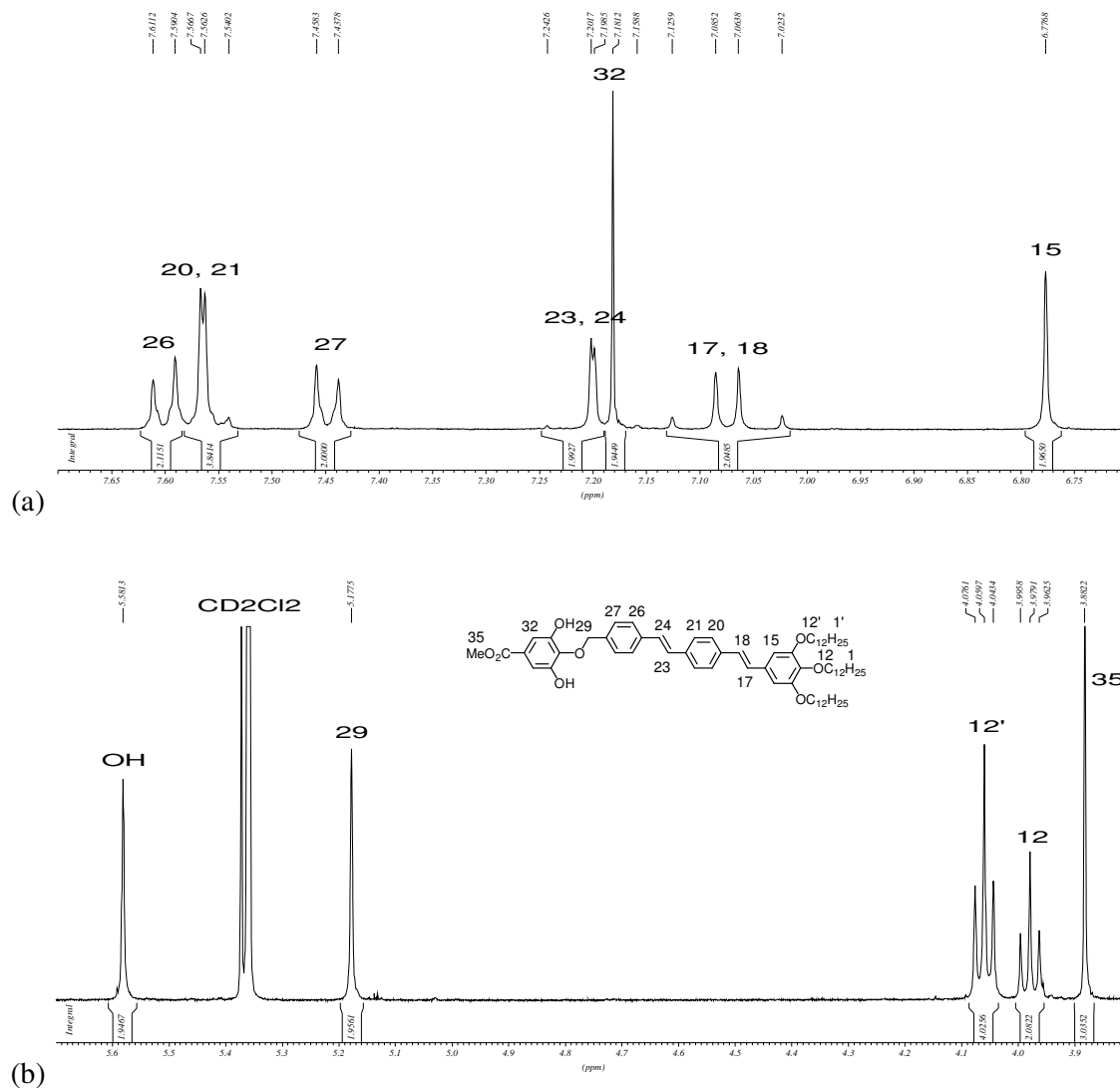


Figure 6.7 Agrandissements de la RMN- ^1H (a) de 7,70 à 6,70 ppm et (b) de 5,70 à 3,80 ppm (CD_2Cl_2 , 400 MHz) et structure numérotée de **133**

Dans les systèmes conjugués de type OPV, aussi bien les protons vinyliques que les protons aromatiques ont une forte tendance à former des systèmes du type AB. Ainsi, un agrandissement de la zone de 7,80 à 5,10 ppm du spectre de RMN- ^1H du composé **122** (Figure 6.8) permet d'observer les deux systèmes AB formés par les protons H6 et H7 ou H9 et H10 (en réalité, les signaux H9 et H10 forment un système $\text{AA}'\text{BB}'$, car ces protons sont

chimiquement équivalents, mais magnétiquement non-équivalents, mais pour les mêmes simplification que au §5.2, p.94, on considère ce signal comme un système AB). Il est également possible d'observer que le proton H12 forme un doublet de doublet car les deux protons H13a et H13b ne sont pas équivalents. Ces deux protons forment chacun un doublet, leur attribution respective peut être faite grâce à leurs constantes de couplage. $^3J_{12-13a} = 17,6$ Hz correspond à un couplage *trans* et $^3J_{12-13b} = 10,9$ Hz correspond à un couplage *cis*. La constante géminale $^2J_{13a-13b}$ n'est pas observée dans ce cas (trop petite pour être vue en RMN 200 MHz).

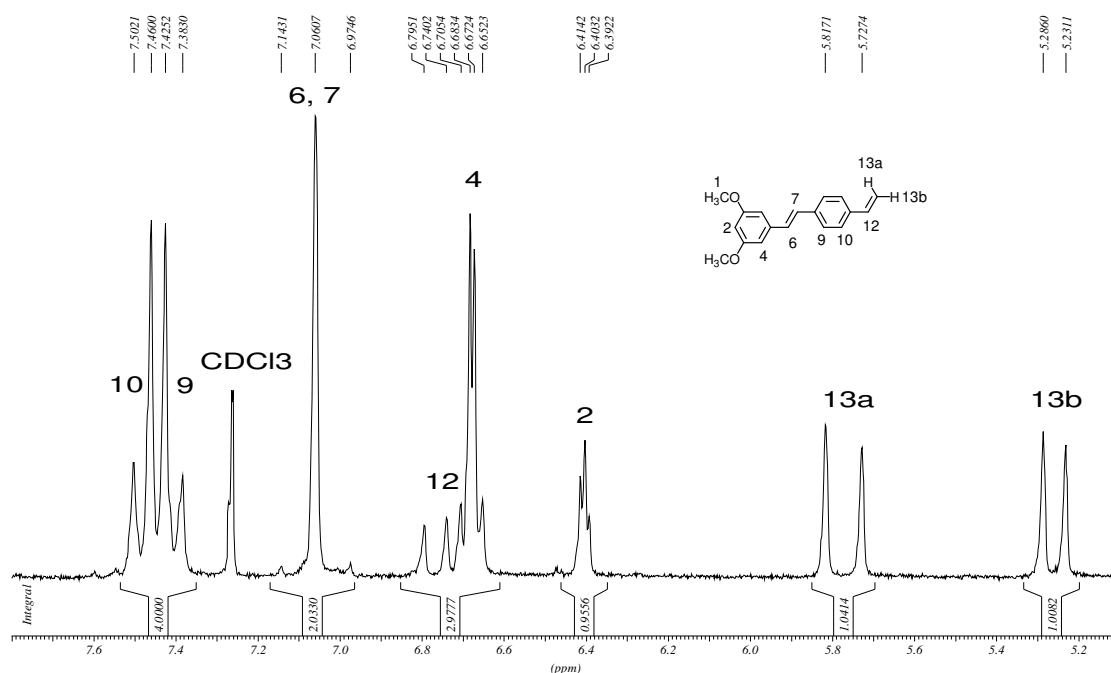


Figure 6.8 Structure numérotée de **122** et agrandissement du spectre RMN- ^1H (CDCl_3 , 200 MHz)

Dans les spectres RMN- ^1H des composés possédant une unité OPV(3) intégrée au dendrimère poly(benzyléther) (**110**, **134-137**), les signaux de l'OPV et du dendrimère ne se superposent pas, et l'attribution peut facilement se faire, même dans la zone aromatique. Par exemple, un agrandissement de la zone 7,70 à 6,70 ppm du spectre RMN- ^1H de l'aldéhyde **137** permet de voir tous les signaux aromatiques (Figure 6.9).

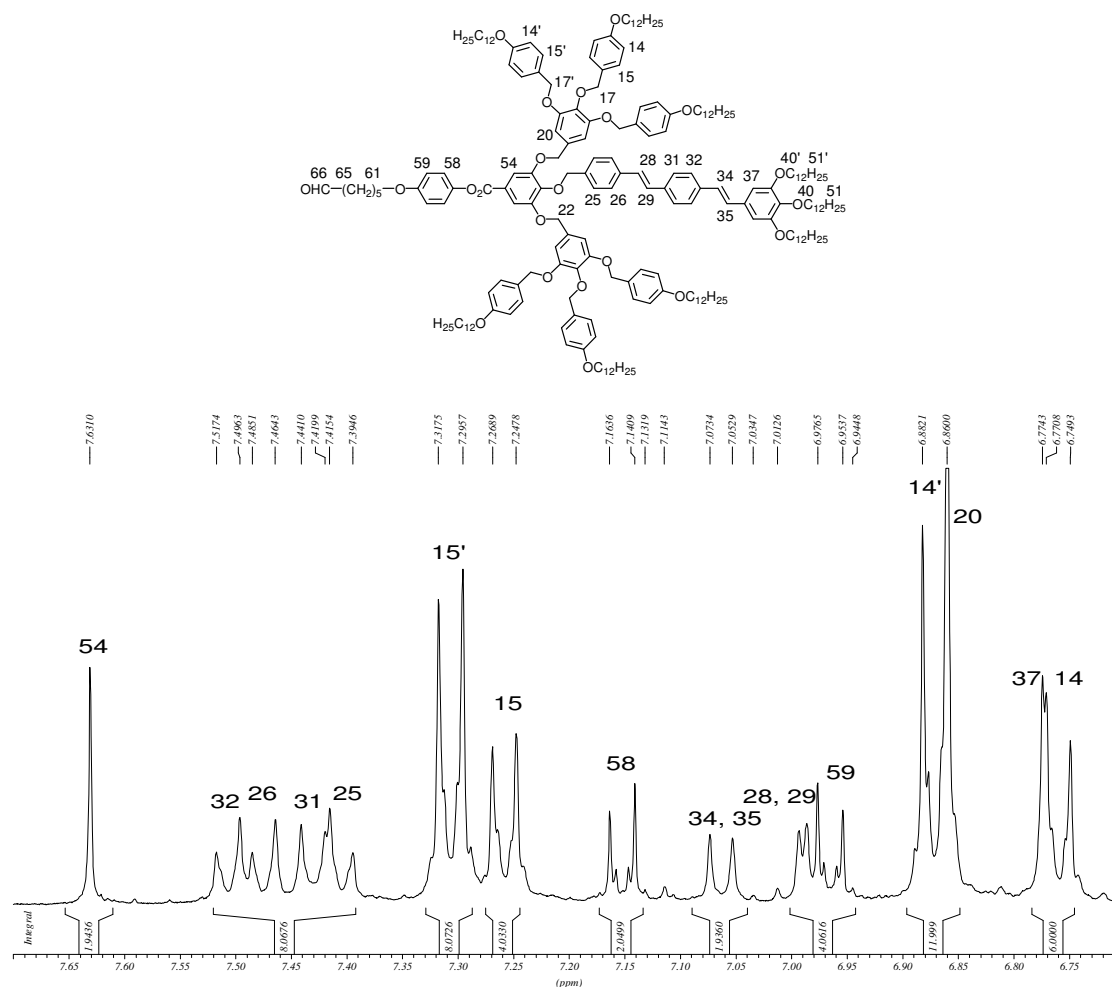


Figure 6.9 Structure numérotée et agrandissement du spectre RMN- ^1H de **137** (CD_2Cl_2 , 400 MHz)

6.3 Mésomorphisme et discussion

6.3.1 Fullérodendrimères contenant une unité OPV indépendante du dendrimère

Les synthèses et caractérisations des différentes unités OPV (OPV(3)-CHO, OPV(3)- CH_2OH , OPV(4)- CH_2OH , **112** et **113**) ont déjà été décrites dans la littérature.^{145, 172, 173} Ce type de composés, appelés polycaténaires, forme en général des phases colonnaires, dans lesquelles chaque "disque" est formé par agrégation de plusieurs mésogènes (Figure 6.10).

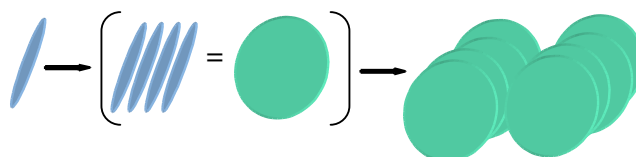


Figure 6.10 Représentation schématique de l'organisation de polycaténaires en phase colonnaire

Les trois fulléropyrrolidines (**104-106**), les deux malonates (**114** et **115**) et les deux méthanofullerènes (**107** et **108**) ne sont pas mésomorphes. Leurs propriétés thermiques sont résumées dans le Tableau 6.2. Les températures de transition, mesurées par DSC, sont prises à l'onset des pics au deuxième chauffage et les températures de transition vitreuse sont prises au point d'inflexion au premier refroidissement, sauf indications contraires. Toutes les mesures de DSC ont été faites à une vitesse de chauffage et de refroidissement de 10°C/min.

Tableau 6.2 Propriétés thermiques des composés **104-108**, **114** et **115**

Composés	Tg [°C]	Transition ^a	Température [°C]	ΔH [kJ/mol]
104		Cr → I	64	1,7
105		Cr → I	60	3,1
106	69 ^b	Cr → I	44 ^c	5,3
114	^d	Cr → I ^d	~90 ^e	
107		Cr → I	50	7,9
115	53	Cr → I	50	4,2
108	62 ^b	Cr → I	49 ^c	8,7

^aCr = solide ou solide cristallin, I = liquide isotrope, Tg = température de transition vitreuse.

^bDéterminé au deuxième chauffage. ^cDéterminé à l'onset du pic au premier chauffage. ^dPas Détecté. ^eDéterminé par POM.

D'après les résultats obtenus dans le chapitre précédant, l'absence de propriétés liquides-cristallines des composés **104** et **105** provient en partie de l'absence d'un espaceur flexible entre le dendrimère et le fullerène. De plus, l'unité OPV directement attachée sur l'azote du cycle pyrrolidinique empêcherait certainement la formation de mésophases, même en présence d'une chaîne flexible, comme c'est le cas pour la fulléropyrrolidine **106**, qui contient un espaceur en C5 entre le fullerène et le dendrimère.

Afin de vérifier si l'ajout d'un espaceur flexible entre l'unité OPV et le fullerène pourrait rendre ces composés mésomorphes, les méthanofullerènes **107** et **108** ont été synthétisés. Etant donné les résultats obtenus pour ces deux méthanofullerènes, il est clair que la présence de l'unité OPV elle-même est également un obstacle à la formation de mésophases. Ces résultats ont motivé la création de fulléropyrrolidines dans lesquelles l'unité OPV est intégrée au dendrimère.

La température de fusion du malonate **114** a été estimée par POM sur la base d'un changement de viscosité. Aucune transition n'est visible par DSC.

6.3.2 Fullérodendrimères contenant une unité OPV intégrée au dendrimère poly(benzyléther)

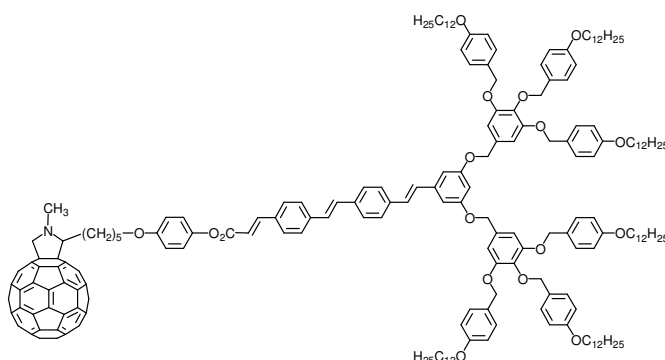
Les composés **116-118** et **120-123** n'ont pas de propriétés liquides-cristallines. Les composés **117** et **118** ont déjà été décrits par Nierengarten *et al.*¹⁶⁶ Le composé **120** est une huile à température ambiante. Les températures et enthalpies de fusion des autres composés sont résumées dans le Tableau 6.3. Ces points de fusion, mesurés par DSC à une vitesse de 10°C/min, sont pris à l'onset du pic au premier chauffage et les températures de transition vitreuse au premier refroidissement.

Tableau 6.3 Propriétés thermiques des composés **116** et **121-123**

Composés	T _g [°C]	Transition ^a	Températures [°C]	ΔH [kJ/mol]
116	18	Cr → I	79	75,6
121		Cr → I	97	22,0
122		Cr → I	52	14,5
123	24	Cr → Cr'	60	1,4
		Cr' → I	125	11,9

^aCr, Cr' = solide ou solide cristallin, I = liquide isotrope, T_g = température de transition vitreuse.

La fulléropyrrolidine **109** n'a pas pu être synthétisée, mais elle aurait certainement été trop rigide pour présenter une phase colonnaire. Ce composé devait être un composé modèle avant la synthèse d'une fulléropyrrolidine plus flexible (Figure 6.11).

**Figure 6.11** Structure de d'une fulléropyrrolidine plus flexible que **109**

Les propriétés mésomorphes du synthon **127** et des dendrons **128-131** ont été étudiées par POM et par DSC. Les propriétés liquides-cristallines de la fulléropyrrolidine **111** ont été étudiées par POM, DSC et XRD. Les températures et enthalpies de transitions de phase de ces composés sont rapportées dans le Tableau 6.4. Les températures de transition sont prises à l'onset du pic au deuxième chauffage et les transitions vitreuses au premier refroidissement. Toutes les mesures ont été faites à une vitesse de 10°C/min.

Tableau 6.4 Températures et enthalpies de transition de phases^a des dendrons **128-131** et de la fulléropyrrolidine **111**

Composé	Tg [°C]	Transition	Température [°C]	ΔH [kJ/mol]
127		Cr → I	78	51,5
128	-4	Cr → Cr'	57	11,7
		Cr' → Col	83	22,5
		Col → I	105	13,2
129		Cr → M	37 ^b	23,1
		M → Cub	102 ^b	9,7
		Cub → I	156 ^b	18,2
130		Cr → Cub	41	4,0
		Cub → I	102	4,1
		I → I'	110	16,4
131		Cr → Col	38	3,3
		Col → I	125	25,0
111	^c	Col _r → M	108	9,7
		M → I	114	9,3

^aCol = phase colonnaire, Col_r = phase colonnaire rectangulaire, Cr, Cr' = solide ou solide cristallin, Cub = phase cubique, I, I' = liquide isotrope, M = phase non-identifiée. Tg = température de transition vitreuse. ^bDéterminé au premier chauffage. ^cPas détecté.

Par POM, le composé **128** développe des pseudo-coniques focales typiques d'une phase colonnaire au refroidissement depuis l'isotrope (Figure 6.12). En refroidissant, la cristallisation est visible vers 60°C, car les pseudo-coniques focales se strient. En chauffant à nouveau, ces stries disparaissent vers 85°C.

La température d'isotropisation de l'acide **129** est déterminée au premier chauffage, car le produit n'est pas stable à haute température. L'isotropisation est très large. En refroidissant, aucune texture n'est visible par POM avant 103°C. En dessous de 103°C, la texture qui se développe n'est pas caractéristique. En chauffant à nouveau, cette texture disparaît à 109°C, mais le produit coule seulement vers 155°C. En l'absence de texture, la phase la plus haute en température est supposée de nature cubique, en accord avec les résultats obtenus par Percec pour **21**.⁶⁴ La phase M n'a pas pu être attribuée. Comme sa texture n'est pas caractéristique, une étude de diffraction des rayons X serait nécessaire.

Deux transitions (à 102 et 110°C) sont visibles sur la DSC de l'alcool **130**. La première est un pic étroit, la deuxième une large bosse. D'après les observations faites par POM, l'isotropisation a lieu à 102°C. La deuxième transition serait donc une transition isotrope-isotrope.^{174, 175} Aucune texture n'est visible par POM en dessous de 102°C. Sur la base de ces observations et des résultats obtenus pour l'alcool **22**, la phase est supposée cubique.

L'aldéhyde **131** développe une phase colonnaire entre 38 et 125°C, identifiée par POM d'après une texture caractéristique (Figure 6.13). La comparaison avec son homologue **89** (Figure 6.14) montre que la phase colonnaire est stabilisée, par contre, il n'y a pas de formation de phase cubique.



Figure 6.12 Texture de la phase colonnaire de **128** observée par POM à 104°C

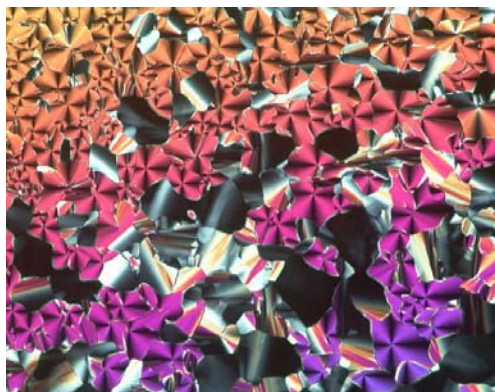


Figure 6.13 Texture de la phase colonnaire de **131** observée par POM à 124°C

Par DSC, la fulléropyrrolidine **111** présente deux très larges transitions qui se superposent à 108 et 114°C. Par POM, l'isotropisation est visible à 114°C, mais en refroidissant, aucune texture n'a pu être observée, la préparation reste isotrope. Une étude par diffraction des rayons X a montré que **111** présente une phase colonnaire rectangulaire identifiée par trois réflexions indexées d_{11} , d_{20} et d_{31} (Tableau 6.5) à 100°C. Une réflexion diffuse est aussi observée vers 152 Å et est associée à une superstructure au sein de la phase colonnaire rectangulaire. Il n'a pas été possible de déterminer par XRD la mésophase présentée par **111** entre les deux larges transitions. Etant donné la nature du dendron utilisé, il est possible que la deuxième phase soit une phase cubique, ce qui expliquerait l'absence de texture par POM.

Les paramètres de la phase colonnaire de **111** sont très semblables à ceux de la fulléropyrrolidine **80**. La même organisation (Figure 5.26) est donc supposée et les calculs montrent qu'il faut également environ dix molécules par disque de 8,7 Å d'épaisseur.

Tableau 6.5 Paramètres de la phase colonnaire rectangulaire présentée par **111**

Température [°C]	Périodicités mesurées (calculées) [Å]	Paramètres
100	$d_{\text{sup}} = 152$	$a = 129,0 \text{ Å}$
	$d_{11} = 71,7$	$b = 86,3 \text{ Å}$
	$d_{20} = 64,5$	$S_{\text{col}} = 5560 \text{ Å}^2$
	$d_{31} = 38-39 (38,5)$	$V_{\text{mol}} = 5040 \text{ Å}^3$
	$h_{\text{ch}} = 4,5$	$N_h = 9,6$

La comparaison des températures de clarification des dendrons **128-131** et de la fulléropyrrolidine **111** avec celles des dendrons équivalents qui ne possèdent pas de chaîne aliphatique en position 4 du cycle aromatique central (**20-22**, **89** et **80**) montre que les composés possédant une chaîne en C12 en position 4 ont des températures d'isotropisation plus hautes d'en moyenne 35°C (27-44°C) par rapport à leurs homologues (Figure 6.14). La seule exception concerne les acides **129** et **21**.

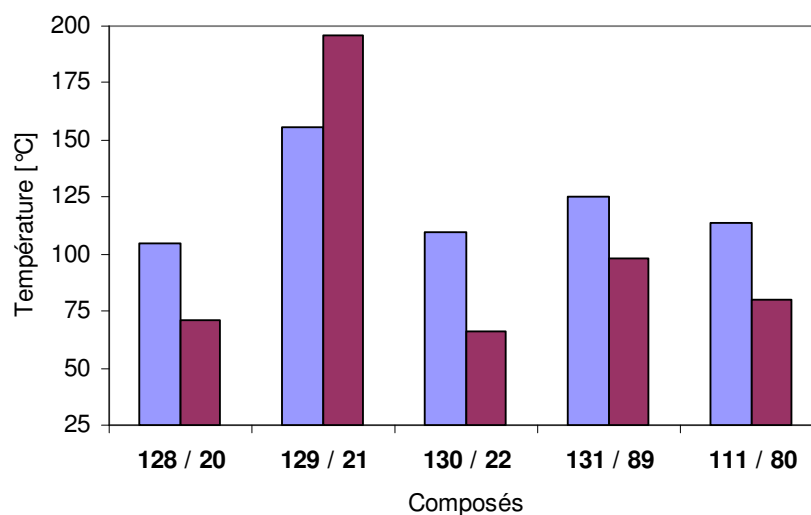


Figure 6.14 Comparaison des températures d'isotropisation des composés **128-131** et **111** (en bleu) et des composés **20-22**, **89** et **80** (en violet)

Les propriétés mésomorphes des dendrons **134-137** ont été étudiées par POM et par DSC et celles de la fulléropyrrolidine **110** par POM, DSC et XRD. Les températures et enthalpies de transition de phase (prises à l'onset du pic au deuxième chauffage), ainsi que les températures de transition vitreuse (mesurées au premier refroidissement) de ces composés sont rapportées dans le Tableau 6.6.

Tableau 6.6 Températures et enthalpies de transition de phase^a des dendrons **134-137** et de la fulléropyrrolidine **110**

Composé	Tg [°C]	Transition	Température [°C]	ΔH [kJ/mol]
133	24	Cr → Col	99	6,6
		Col → I	110	0,4
134	33	Cr → Cr'	56 ^b	131,9
		Cr' → Col	101 ^b	16,0
		Col → I	137 ^b	5,0
135		Cr → M	57 ^b	81,2
		M → M'	102 ^b	5,2
		M' → M''	144 ^b	1,4
		M'' → I	156 ^b	4,4
136	37	Cr → Cr'	57	-8,1
		Cr' → M	77	15,6
		M → Cub	112	1,4
		Cub → I	175	21,7
137	44	Cr → Col	84	3,9
		Col → Cub	163	8,2
		Cub → I	167	19,7
110	77 ^c	M → M'	182	6,3
		M' → I	189	1,8

^aCol = phase colonnaire, Cr, Cr' = solide ou solide cristallin, Cub = phase cubique, I = liquide isotrope, M, M', M'' = phase non-identifiée. Tg = température de transition vitreuse.

^bDéterminé au premier chauffage. ^cDéterminé au deuxième chauffage.

Le composé **133** présente une phase colonnaire en dessous de 110°C, identifiée par POM selon une texture caractéristique (Figure 6.15). Par DSC, une deuxième transition est visible, mais aucun changement de texture n'a été observé par POM et cette transition est supposée être une solidification. Etant donné la structure du composé **133**, il est probable que la phase colonnaire soit formée, comme dans le cas des autres polycaténaires (Figure 6.10), par un pré-assemblage des molécules pour former des disques qui vont ensuite s'auto-assembler en phase colonnaire.

L'ester **134** présente une phase colonnaire identifiée par POM par la présence de pseudo-coniques focales (Figure 6.16). Au refroidissement, la phase persiste (pas de transition visible par POM, par DSC, transition vitreuse à 33°C). Aux chauffages suivants, une recristallisation froide à 88°C, directement suivie par une fusion (à 104°C), est observée par DSC et par POM. La comparaison avec le composé **128** montre que la mésophase est fortement stabilisée par la présence de l'unité OPV (isotropisation à 135°C au lieu de 105°C pour **128**), mais par contre, la DSC montre que ce produit n'est pas stable et les températures et enthalpies de transition diminuent à chaque cycle (c'est pourquoi les températures et enthalpies de transitions sont prises au premier chauffage).



Figure 6.15 Texture de la phase colonnaire présentée par **133** à 101°C

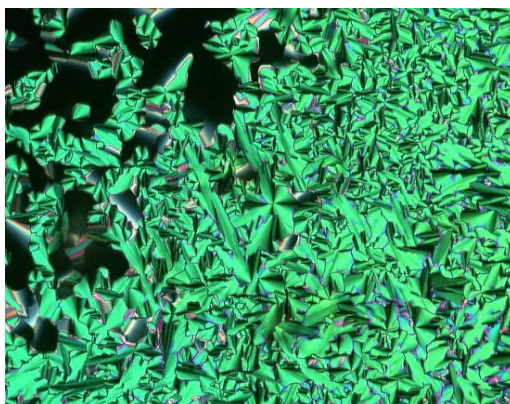


Figure 6.16 Texture de la phase colonnaire de **134** observée par POM à 124°C

La DSC de l'acide **135** montre que ce composé se dégrade lors des différents cycles de chauffage et refroidissement; c'est pourquoi les températures de transition sont prises au premier chauffage. En refroidissant depuis l'état isotrope, une texture non-caractéristique se développe (Figure 6.17), qui fait penser au début de la formation d'une phase colonnaire. En refroidissant, aucun changement de texture n'est visible. La transition $M' \rightarrow M''$ n'est visible par DSC qu'au premier chauffage.

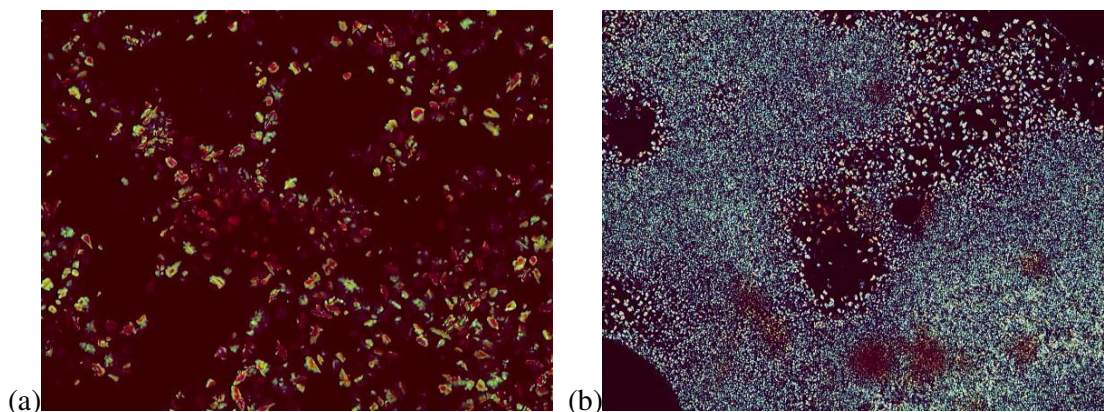


Figure 6.17 Textures des phases de **135** observée par POM à (a) 153°C et (b) 133°C

L'alcool **136** présente deux mésophases. Dans la plus haute en température, aucune texture n'a pu être observée. En dessous de 112°C, une texture non-caractéristique en mosaïque a pu être observée (Figure 6.18). En l'absence d'études par diffraction des rayons X, la nature de

ces deux phases n'a pas pu être déterminée, cependant, au vu des résultats obtenus pour ces familles de dendrimères, il est probable que la phase la plus haute en température (112-175°C) soit de nature cubique et la phase la plus basse en température (77-112°C) de nature colonnaire.

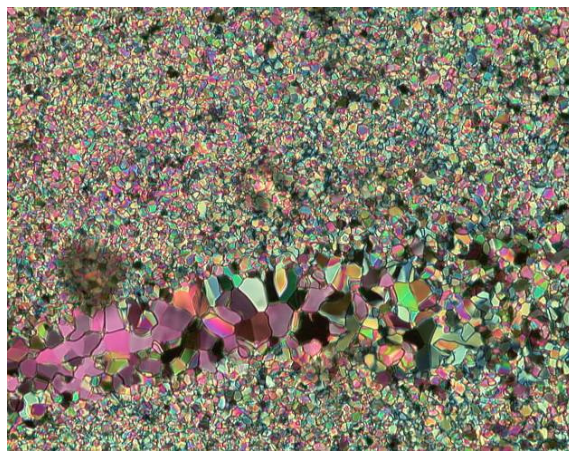


Figure 6.18 Texture observée par POM à 91°C de la phase M présentée par **136**

Par DSC, on observe que les transitions de phase du composé **137** sont très larges; si les "onset" sont mesurés à 84, 163 et 167°C, les pics sont mesurés à 96, 173 et 189°C. De plus, les deux transitions à 163 et 167°C se recouvrent. Par POM, une texture typique d'une phase colonnaire apparaît au refroidissement depuis l'isotrope à 172°C (ce qui correspond à la deuxième transition). Au dessus, aucune texture n'est observée. Lorsque l'échantillon est chauffé à nouveau, la texture redevient isotrope à 170°C, si on garde l'échantillon environ 20 à 30 minutes à cette température. Cependant, le produit ne coule qu'à environ 180°C. D'après ces observations, on suppose que le composé présente une phase cubique juste en dessous de l'isotropisation.

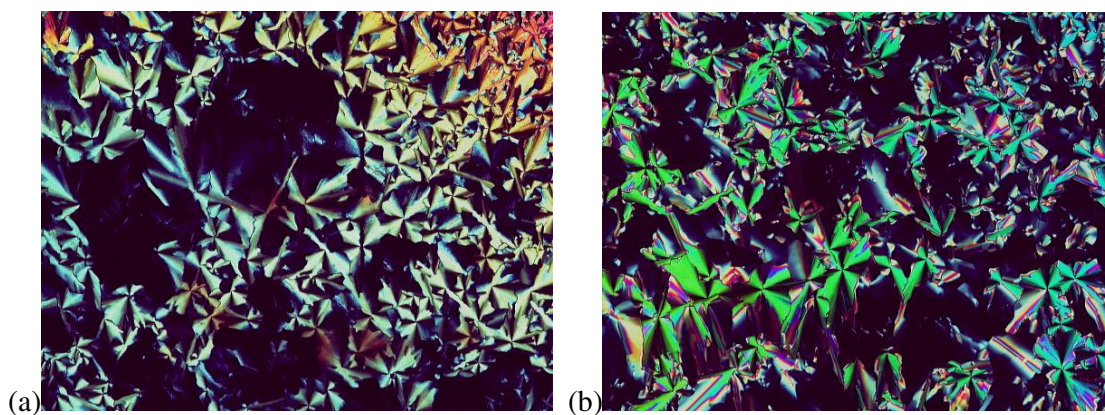


Figure 6.19 Texture de la phase colonnaire de **137** observée par POM à (a) 95°C et (b) 159°C

D'après la DSC, la fulléropyrrolidine **110** présente deux transitions à 182 et 189°C. Une texture non-caractéristique (mais rappelant celle d'une phase colonnaire) a pu être observée à 169°C (Figure 6.20). Les études de diffraction des rayons X n'ont pas encore permis de déterminer la phase présentée par **110**, car les différentes réflexions mesurées n'ont pas pu être indexées au sein de phases classiques.



Figure 6.20 Texture de la phase présentée par **110** à 169°C

Tableau 6.7 Paramètres de la phase M présentée par **110**

Température [°C]	Périodicités mesurées [Å]	Clichés de diffraction
115	148,82 71,93 36,60 30,96 27,29 $h_{ch} = 4,6$	
155	145,17 71,93 42,66 36,60 31,00 27,17 $h_{ch} = 4,6$	
170	71,72 36,43 $h_{ch} = 4,6$	

6.4 Conclusions et perspectives

Aucune des fulléropyrrolidines possédant une unité OPV indépendante du dendron poly(benzyléther) n'a présenté de propriétés liquides-cristallines. Dans la plupart de ces structures, le problème réside en partie dans le manque de flexibilité entre le dendron et le fullerène et/ou entre le fullerène et l'unité OPV. Afin de déterminer si l'absence d'espaces flexibles était la seule raison de l'absence de propriétés mésomorphes, les méthanofullerènes **107** et **108** ont été synthétisés. Ces méthanofullerènes ne présentent pas de phases liquides-cristallines, ce qui conduit à la conclusion que l'absence d'espaceur flexible n'est pas le seul frein à la formation de mésophases.

L'incorporation de l'unité OPV au dendrimère est une bonne manière d'obtenir des fullérodendrimères mésomorphes. En effet, la fulléropyrrolidine **110** présente des phases liquides-cristallines entre 77 et 189°C. Cependant, ces phases ne sont pas des mésophases classiques et aucun modèle n'a pu être encore proposé pour l'organisation supramoléculaire de ce composé. Le remplacement de l'espaceur en C5 par un espaceur en C11 pourrait faciliter l'organisation au sein d'une phase colonnaire classique en ajoutant de la flexibilité au composé **110**. Cependant, un tel changement éloigne l'unité OPV du fullerène. L'utilisation d'un dendrimère de troisième génération pourrait également améliorer les propriétés mésomorphes du composé **110** (Figure 6.21). Par contre, la taille du dendrimère diminue l'absorption du composé dans le domaine visible.

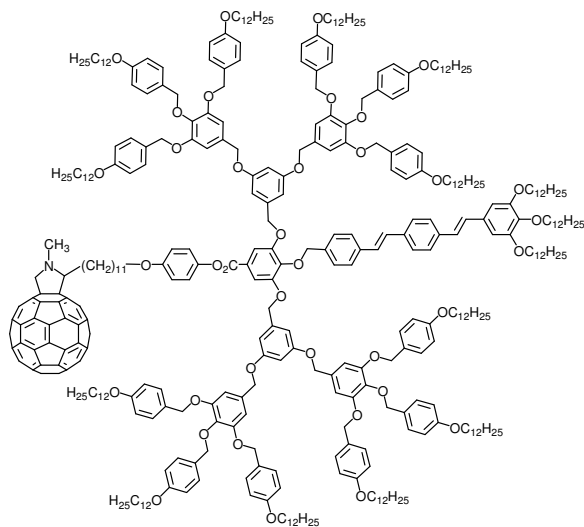


Figure 6.21 Structure d'une fulléropyrrolidine G3 possédant une unité OPV(3) intégrée au dendrimère

La création de cellules photovoltaïques et la mesure du transfert d'électrons de l'unité OPV au fullerène devraient nous permettre de déterminer le potentiel de ce type de dyades liquides-cristallines dans la synthèse de nouvelles cellules PV organiques et ainsi observer l'influence de l'arrangement régulier des molécules au sein de cristaux liquides par rapport au spin-coating.

7 Conclusions

La synthèse et l'étude des propriétés liquides-cristallines thermotropes de différents fullérodendrimères et fulléro-codendrimères ont été présentées. Dans le but d'obtenir des phases colonnaires, des dendrons poly(benzyléther) décrits par Percec *et al.* ont été utilisés.^{60, 64}

Dans la première partie, des méthanofullerènes mixtes contenant un dendrimère poly(benzyléther) et un dendrimère poly(arylester) ont été synthétisés et leurs propriétés liquides-cristallines ont été étudiées par POM, DSC et XRD. Ces résultats ont été comparés aux résultats obtenus pour des fulléropyrrolidines mixtes contenant les deux mêmes dendrimères.¹⁵¹ Dans les deux familles, les fullérodendrimères présentent des phases colonnaires lorsque la génération du dendrimère poly(benzyléther) est supérieure à celle du dendrimère poly(arylester); par contre, des phases smectiques sont obtenues lorsque la génération du dendrimère poly(benzyléther) est égale ou inférieure à celle du dendrimère poly(arylester). Si les homologues dans ces deux familles présentent le même type de phase (colonnaire ou lamellaire), les symétries des phases obtenues (déterminées par XRD) et/ou les paramètres de maille sont différents. De plus, le composé **4**, qui contient un dendrimère poly(benzyléther) G3 et un dendrimère poly(arylester) G2, présente trois phases colonnaires différentes alors que son homologue n'en présente qu'une seule.

Dans la deuxième partie, deux familles de fulléro-codendrimères mixtes contenant un dendrimère poly(benzyléther) et un dendrimère poly(arylester) ont été synthétisées.

Dans la première famille, qui comprend trois fulléropyrrolidines, le dendrimère poly(arylester) est fonctionnalisé par des unités cyanobiphényles. Le rapport entre le nombre de chaînes aliphatiques et le nombre d'unités cyanobiphényles est égal à 2. Ces composés ont été synthétisés dans le but d'observer un polymorphisme lamellaire et colonnaire. L'un de ces trois composés (**38**) présente effectivement le polymorphisme espéré. En plus d'une phase smectique A à basse température et d'une phase colonnaire rectangulaire à haute température, ce composé passe par un système intermédiaire. Deux possibilités ont été proposées pour ce système intermédiaire qui est soit un mélange de phases ($Col_r + S_A$), soit une phase smectique segmentée. Les études de DSC et les observations par POM privilégient cette deuxième proposition. Le composé **39** ne présente que ce système intermédiaire. Des modèles d'organisation au sein de cette phase inhabituelle (S_{seg}) ont été proposés sur la base des résultats obtenus par DSC et par XRD.

Dans la deuxième famille, le dendrimère poly(arylester) porte des chaînes alkyles à la place des unités cyanobiphényles. Ces composés, qui ne présentent aucune mésophase, ont permis de confirmer l'importance des unités cyanobiphényles dans la formation des phases colonnaires des fulléropyrrolidines synthétisées par Deschenaux *et al.*,¹⁵¹ confirmant ainsi les modèles d'organisation proposés au sein des phases colonnaires.

Dans la troisième partie, des fulléropyrrolidines ne portant qu'un dendrimère poly(benzyléther) lié au fullerène par différents espaceurs ont été synthétisées. L'influence de ces espaceurs sur la formation de mésophases a été étudiée et il a été possible de démontrer que la flexibilité de cet espaceur était primordial pour la formation d'une mésophase. La génération du dendrimère influence la symétrie de la phase colonnaire formée (G2 : rectangulaire $c2mm$; G3 : hexagonale $p6mm$). Des composés chiraux ont également été synthétisés (G2 : non mésomorphe; G3 : colonnaire hexagonale $p6mm$) et les études sur une éventuelle chiralité macromoléculaire sont en cours.

Dans la dernière partie, des dyades fullerène – OPV contenant un dendrimère poly(benzyléther) ont été synthétisées. Les dyades contenant une unité OPV indépendante du dendrimère n'ont pas présenté de propriétés liquides-cristallines. Par contre, il a été possible d'obtenir des dyades mésomorphes en intégrant cette unité OPV au dendrimère poly(benzyléther). Les observations par POM et les mesures XRD n'ont pas encore permis de déterminer le type de phases présentées par **110** ni de proposer de modèles d'organisation supramoléculaire. Des études de transferts d'électrons doivent permettre de déterminer le potentiel de telles dyades dans la conception de cellules PV organiques.

Toutes les molécules ont été caractérisées par RMN-¹H. Des analyses élémentaires et des chromatographies sur gel poreux (GPC) ont permis de vérifier la pureté de tous les nouveaux produits. Des mesures d'absorption Vis ont été réalisées sur tous les fullérodendrimères synthétisés. Les propriétés liquides-cristallines ont été caractérisées par deux ou trois méthodes différentes : la microscopie à lumière polarisée (POM) et la calorimétrie à balayage différentiel (DSC) (pour tous les composés) et la diffraction des rayons X aux petits (SAXS) et grands (WAXS) angles de Bragg (sur les composés les plus importants).

8 Perspectives

Dans le chapitre 4, nous avons obtenu des fulléropyrrolidines présentant un polymorphisme lamellaire et colonnaire ; malheureusement, la phase colonnaire ne se développe que sur quelques degrés. Le remplacement des unités cyanobiphényles du dendrimère poly(arylester) par des unités qui induisent moins fortement la formation de phases smectiques A pourrait défavoriser cette dernière et favoriser la formation de la phase colonnaire. La transition entre ces deux phases pourrait alors se faire plus rapidement. Les structures de la Figure 4.16 sont présentées à titre d'exemples. Il se pourrait cependant que ces composés forment des phases différentes de celles observées dans ce chapitre, car il risque d'y avoir une moins bonne ségrégation entre les deux dendrimères.

Une autre manière d'obtenir des fullérodendrimères présentant des phases smectiques et des phases colonnaires est d'utiliser un dendrimère liquide-cristallin présentant déjà un tel polymorphisme, comme, par exemple, des dendrimères poly(benzyléther)⁷¹ ou poly(biphényléther)⁷² décrits par Percec *et al.* L'attachement d'un tel dendron sur le fullerène pourrait également mener à des fullérodendrimères présentant un polymorphisme smectique et colonnaire. Deux exemples sont présentés dans la Figure 4.17.

Dans le chapitre 5, des fulléropyrrolidines chirales de troisième génération qui présentent des phases colonnaires hexagonales de symétrie $p6mm$ ont pu être obtenues. Pour les fulléropyrrolidines de deuxième génération, la présence d'un cycle aromatique proche de l'azote du cycle pyrrolidinique semble empêcher la formation d'une phase colonnaire. Pour être certain que ce cycle est la raison de cette perte de propriétés liquides-cristallines, il faudrait synthétiser des fulléropyrrolidines chirales ne possédant qu'un groupement méthyle sur l'azote (Figure 5.31).

Dans le chapitre 6, nous avons montré que l'incorporation de l'unité OPV au dendrimère est une bonne manière d'obtenir des fullérodendrimères mésomorphes. Le remplacement, dans la molécule **110**, de l'espaceur en C5 par un espaceur en C11 pourrait faciliter l'organisation au sein d'une phase colonnaire classique en ajoutant de la flexibilité à ce composé. L'utilisation d'un dendrimère de troisième génération pourrait également améliorer les propriétés mésomorphes du composé **110** (Figure 6.21).

La création de cellules photovoltaïques et la mesure du transfert d'électrons de l'unité OPV au fullerène devraient nous permettre de déterminer le potentiel de ce type de dyades liquides-cristallines dans la synthèse de nouvelles cellules PV organiques et ainsi observer l'influence de l'arrangement régulier des molécules au sein de cristaux liquides par rapport au spin-coating.

9 Partie expérimentale

9.1 Réactifs, gaz et solvants

Réactifs

Substances	Abréviations	Provenance	Qualité	N° référence (fournisseur)
Acétate de palladium (II)		Acros	47,5%	195180020
Acide 4-carboxybenzaldéhyde		Fluka	>97%	21873
Acide 4-hydroxybenzoïque		Acros	99%	120991000
Acide 5-hydroxyisophtalique		Acros	99%	271390250
Acide para-toluène sulfonique monohydraté	<i>p</i> -TsOH	Acros	99%	139025000
Acide trifluoroacétique	tfa	Riedel- deHaen	98%	61030
Aniline		Fluka	≥ 99,5%	10400
Bromoacétate de <i>tert</i> -butyle		Fluka	≥ 97%	17035
4-Bromobenzaldéhyde		Acros	99%	106670250
1-Bromododécane		Acros	98%	106910010
6-Bromohexanol		Acros	95%	270090025
Bromure de méthylphénylphosphonium		Fluka	≥ 98%	69495
<i>tert</i> -Butylate de potassium		Acros	≥ 98%	168881000
<i>tert</i> -Butyldiméthylchlorosilane	TBDMSCl	Fluka	97%	19905
Chlorhydrate de glycinate d'éthyle		Fluka	≥ 98%	50061
Chlorhydrate de glycinate de méthyle		Aldrich	99%	G660-0
Chlorure de thionyle		Fluka	≥ 99%	88950
Cyanoborohydrure de sodium		Fluka	95%	71435
1,8-Diabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène	DBU	Fluka	≥ 99%	33482
1-Décanol		Acros	99%	165760010
Di- <i>tert</i> -butylpyridine	DTBP	Acros	97%	204640250
<i>N,N'</i> -Dicyclohexylecarbodiimide	DCC	Fluka	≥ 99%	36650
3,4-Dihydroxybenzaldéhyde		Acros	97%	114850250
3,5-Dihydroxybenzaldéhyde		Aldrich	98%	36,811-3
3,5-Dihydroxybenzoate de méthyle		Aldrich	97%	15,960-3
3,5-Diméthoxybenzaldéhyde		Acros	98%	155220100

<i>N,N'</i> -Diméthylaminopyridine	DMAP	Fluka	≥ 99%	29224
1-Eicosanol		Fluka	>98%	44860
Ether couronne	18C6	Acros	99%	181560250
Ethylène glycol		Aldrich	≥99%	10,246-6
[60]Fullerène		MER Corp.	99,9%	
Gallate de méthyle		Fluka	>99%	48690
Ether monobenzyle de l'hydroquinone		Fluka	≥ 99%	54029
4-Hydroxybenzoate de méthyle		Fluka	≥ 99%	54750
4-Hydroxy-4'cyanobiphényle		Aldrich	97%	37,478-4
Hydruure de lithium et d'aluminium		Fluka	≥ 97%	62420
Iode		Fluka	≥ 99,8%	57650
Malonate de cycl-isopropylidène	Acide de Meldrum	Fluka	≥ 97%	63395
R-Méthylbenzylamine		Fluka	≥ 99%	77879
<i>p</i> -Méthylstyrène		Acros	98%	127701000
Palladium sur charbon actif 10%	Pd/C	Fluka	10% (Pd)	75990
Paraformaldéhyde		Fluka	95%	76240
Periodinane de Dess-Martin (solution 15% dans CH ₂ Cl ₂)		Acros	15% wt	333110500
4-Pyrrolidinopyridine	4-ppy	Acros	98%	200010050
Sarcosine		Fluka	≥ 99%	84530
Tétrafluoroborate de zinc		Aldrich		33,387-5
Tribromure de bore (solution 1M dans le CH ₂ Cl ₂)		Acros	-	198901000
Tribromure de phosphore		Fluka	98%	79660
Triéthylamine		Fluka	≥ 99,5%	90335
Tri- <i>o</i> -tolylphosphine	TOP	Acros	99%	422320050

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

L'OPV(3)-CHO, l'OPV(3)-CH₂OH et l'OPV(4)-CH₂OH ont été synthétisés dans le laboratoire du Dr. J-F. Nierengarten.

Gaz

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

Solvants non distillés

Méthanol : Acros, p.a.

CH₂Cl₂ : Acros, stabilisé avec aniline

Benzène : Fulka, 99,5%

DMF : Acros, p.a.

p-Xylène : Acros, p.a., 99%

Solvants distillés

CH₂Cl₂ : préséché sur CaCl₂, puis distillé sur P₂O₅

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

Toluène : distillé sur NaH

Solvants deutérés

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

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

C₆D₆ : CIL (Cambridge Isotope Laboratories) D : 99,5%

9.2 Techniques expérimentales*Chromatographie sur couche mince (CCM) :*

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

Chromatographie sur colonne (CC)

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

Chromatographie d'exclusion de taille (GPC)

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

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

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

Analyse élémentaire

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

Spectrométrie Vis

Les spectres Vis sont enregistrés avec un spectrophotomètre Uvikon 930 dans des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur. Les échantillons ont une concentration d'environ 10^{-4} mol/l dans le CH_2Cl_2 de qualité HPLC.

Dichroïsme circulaire (CD)

Les spectres CD sont enregistrés avec un spectropolarimètre Jasco J-710 dans des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur. Les échantillons ont une concentration d'environ 10^{-4} mol/l dans le CH_2Cl_2 de qualité HPLC.

Microscopie à lumière polarisée (POM)

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

Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

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

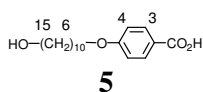
Spectrométrie de masse (MS)

Les mesures de spectroscopie de masse sont effectuées à l'université de Fribourg sur un spectromètre Bruker FTMS 4.7T BioAPEX II pour l'ionisation electro-spray (ESI) (source: Bruker Combi-Source). Toutes les mesures ont été effectuées par introduction directe.

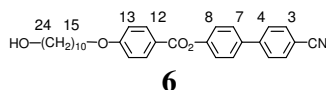
Diffraction des rayons X

Les analyses par diffraction des rayons X ont été faites sur trois montages différents. Dans les trois cas, la chambre utilisée est traversée par un faisceau linéaire Cu-K α_1 ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) issu d'un générateur à tube scellé et focalisé par un monochromateur à lame de quartz courbée. Les échantillons sont placés dans des capillaires en verre de Lindemann de 1 mm de diamètre. L'enregistrement des diffractogrammes est réalisé dans le premier cas sur films photographiques (périodicité jusqu'à $80 \text{ \AA}$ et température de l'échantillon contrôlée à $0,3^\circ\text{C}$ près), dans le second cas avec un compteur courbe modèle CPS 120 de INEL (périodicité jusqu'à $60 \text{ \AA}$ et température de l'échantillon contrôlée à $0,05^\circ\text{C}$ près) et dans le troisième cas sur films photographiques (périodicité jusqu'à $350 \text{ \AA}$ et température de l'échantillon contrôlée à $0,01^\circ\text{C}$ près).

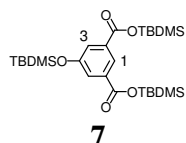
9.3 Synthèses



Un mélange d'acide 4-hydroxybenzoïque (14,50 g, 104,98 mmol), d'EtOH (200 ml) et d'une solution aqueuse de NaOH 4N (40 ml) est chauffé à reflux. Une solution de 10-bromodécanol (11,05 g, 46,59 mmol) dans l'EtOH (50 ml) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange est agité 22 h à reflux, refroidi à température ambiante, acidifié avec une solution aqueuse d'HCl 3 N (60 ml) et dilué dans l'eau à 5°C (500 ml). La purification du précipité par recristallisation dans l'isopropanol (220 ml) donne **5** sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 54% (7,34 g, 24,94 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 200MHz, CDCl_3 , 2 gouttes de DMSO- d_6) : 7,87 (d, 2H, H3); 6,78 (d, 2H, H4); 5,05 (br, COOH); 3,89 (t, 2H, H15); 3,47 (t, 2H, H6); 1,68-1,64 (m, 2H, H7); 1,43-1,19 (m, 14H, chaîne aliphatique).

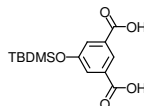


Une solution de **5** (3,92 g, 13,32 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (160 ml) est refroidie à 0°C . Du DPTS (2,00 g, 6,79 mmol), de la DCC (4,20 g, 20,36 mmol), une pointe de spatule de 4-ppy et une solution de 4-hydroxy-4'-cyanobiphényle (2,60 g, 13,32 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (120 ml) est ajoutée. La solution est agitée à température ambiante pendant 15 h. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10:0 à 10:0,5). Le composé **6** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 85% (5,32 g, 11,28 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 200MHz, CDCl_3) : 8,16 (d, 2H, H12); 7,75 et 7,72 (2d, système AB, 4H, H3 et 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); 1,87-1,74 (m, 2H, H16); 1,58-1,26 (m, 14H, chaîne aliphatique).

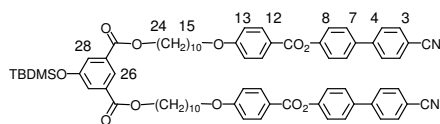


Une solution de TBDMSCl (3,10 g, 20,57 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (35 ml) est ajoutée goutte à goutte à une solution d'acide 5-hydroxyisophtalique (1,13 g, 6,20 mmol), d'une pointe de spatule de DMAP et de triéthylamine (2,6 ml, 18,71 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (70 ml). Le mélange est agité 24 h à température ambiante. La solution est lavée avec une solution saturée en NaCl. La phase aqueuse est extraite à l'heptane. Les phases organiques sont

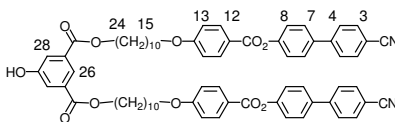
rassemblées, séchées sur MgSO_4 et évaporées. Le composé **7** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 87% (2,84 g, 5,41 mmol) et est utilisé pour l'étape suivante sans autre purification. RMN- ^1H (δ en ppm, 200MHz, CDCl_3) : 8,27 (t, 1H, H1); 7,70 (d, 2H, H3); 1,03 (s, 18H, *t*-But éthers silylés); 0,99 (s, 9H, *t*-But éther silylé); 0,38 (s, 12H, Me éthers silylés); 0,23 (s, 6H, Me éthers silylés).

**8**

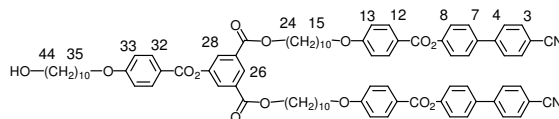
Le composé **7** (2,74 g, 5,22 mmol), du THF (11 ml), de l'acide acétique glacial (32 ml) et de l'eau déminéralisée (11 ml) sont mélangés. La solution est agitée 3 h à température ambiante. Le milieu réactionnel est dilué avec de l'eau déminéralisée (600 ml), puis refroidi à 5°C. Après filtration sur Büchner, **8** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 87% (1,34 g, 4,52 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 200MHz, CDCl_3 , 2 gouttes de DMSO-d_6) : 8,14 (t, 1H, H1); 7,49 (d, 2H, H3); 0,82 (s, 9H, *t*-But éther silylé); 0,05 (s, 6H, Me éther silylé).

**9**

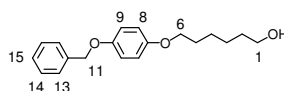
Une solution de **8** (628 mg, 2,120 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (25 ml) est refroidie à 0°C. Du DPTS (624 mg, 2,120 mmol), de la DCC (2,190 g, 10,614 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Une solution de **6** (2,000 g, 4,241 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (50 ml) est finalement ajoutée. La solution est agitée 20 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10:0 à 10:0,3). Le composé **9** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 90% (2,280 g, 1,894 mmol). RMN ^1H (δ en ppm, 200MHz, CDCl_3) : 8,29 (t, 1H, H26); 8,16 (d, 4H, H12); 7,77-7,62 (m, 14H, H3, H4, H7 et H28); 7,33 (d, 4H, H8); 6,98 (d, 4H, H13); 4,33 (t, 4H, H24); 4,05 (t, 4H, H15); 1,82-1,75 (m, 4H, H16); 1,57-1,35 (m, 28H, chaînes aliphatiques); 1,00 (s, 9H, *t*-But éther silylé); 0,24 (s, 6H, Me éthers silylés).

**10**

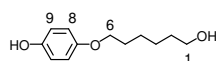
Le composé **9** (2,09 g, 1,77 mmol) est dissous dans du THF (100 ml). Une solution de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7 \text{ H}_2\text{O}$ (3,00 g, 12,553 mmol) dans de l'eau déminéralisée (20 ml) est ajoutée. Le mélange est agité 24 h à 50°C. Le THF est évaporé et le produit est filtré sur Büchner et lavé abondamment à l'eau. Le phénol **10** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 98% (1,859 g, 1,707 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 200MHz, CDCl_3) : 8,26 (t, 1H, H26); 8,16 (d, 4H, H12); 7,76-7,62 (m, 14H, H3, H4, H7 et H28); 7,32 (d, 4H, H8); 6,98 (d, 4H, H13); 4,33 (t, 4H, H24); 4,05 (t, 4H, H15); 1,88-1,69 (m, 8H, H23 et H16); 1,52-1,24 (m, 24H, chaînes aliphatiques).

**11**

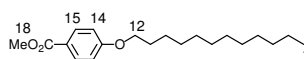
Les composés **5** (540 mg, 1,836 mmol) et **10** (2,00 g, 1,836 mmol) sont dissous dans du CH_2Cl_2 sec (100 ml). La solution est refroidie à 0°C , puis du DPTS (540 mg, 1,836 mmol), de la DCC (1,890 g, 9,180 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée 24 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10:0 à 10:0,3). Le composé **11** est obtenu sous forme d'un solide blanc, avec un rendement de 90% (2,25 g; 1,648 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CDCl_3) : 8,60 (t, 1H, H26); 8,15 (d, 6H, H12 et H32); 8,06 (d, 2H, H28); 7,74 et 7,69 (2d, système AB, 8H, H3 et H4); 7,64 (d, 4H, H7); 7,33 (d, 4H, H8); 6,98 (d, 6H, H13 et H33); 4,35 (t, 4H, H24); 4,04 (t, 6H, H15 et H35); 3,65 (t, 2H, H44); 1,96-1,71 (m, 10H, H16, H23 et H34); 1,59-1,34 (m, 40H, chaînes aliphatiques).

**12**

De l'éther monobenzyle de l'hydroquinone (2,00 g, 9,99 mmol), du K_2CO_3 (4,00 g, 28,94 mmol) et une pointe de spatule de 18C6 sont dissous dans de l'acétone (40 ml). La solution est agitée 30 min sous Ar. Du 6-bromohexanol (2,00 ml, 14,58 mmol) est ajouté. Le mélange est chauffé 4 jours à reflux. La solution est filtrée (afin d'éliminer le K_2CO_3) et le précipité est lavé au CH_2Cl_2 . Le solvant est évaporé. De l'eau (50ml) est ajoutée et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Après recristallisation dans l'isopropanol (60 ml), **12** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 77% (2,32 g, 7,71 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 7,45-7,31 (m, 5H, H13 à 15); 6,93-6,80 (m, 4H, H8 et 9); 5,02 (s, 2H, H11); 3,91 (t, 2H, H6); 3,67 (t, 2H, H1); 1,81-1,74 (m, 2H, H5); 1,64-1,42 (m, 6H, H2 à 4).

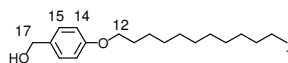
**13**

Le composé **12** (2,14 g, 7,13 mmol) est dissous dans du CH_2Cl_2 (60 ml). De l'EtOH (30 ml) et du Pd/C 10 % (0,15 g) sont ajoutés. Le mélange est agité 18 h à température ambiante sous une pression de 4 bars d'hydrogène. Le Pd/C est filtré. Le solvant est évaporé. Après recristallisation dans du CH_2Cl_2 , **13** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 81% (1,22 g, 5,80 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 6,80-6,74 (m, 4H, H8 et 9); 3,90 (t, 2H, H6); 3,67 (t, 2H, H1); 1,81-1,46 (m, 8H, H2 à 5).

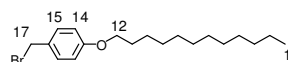
**14**

Du 4-hydroxybenzoate de méthyle (30,00 g, 197,19 mmol), du K_2CO_3 (50,00 g, 361,77 mmol) et une pointe de spatule de 18C6 sont dissous dans de l'acétone (300 ml). La solution est agitée 30 min sous atmosphère d'argon. Du 1-bromododecane (50,00 g, 361,77 mmol) est ajouté. Le mélange est agité 20h à reflux. La solution est filtrée (afin d'éliminer le K_2CO_3) et le précipité est lavé à l'éther. Le solvant est évaporé. De l'eau (300 ml) est ajoutée et le produit est extrait à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Après recristallisation dans l'hexane (450 ml), **14** est obtenu sous forme d'un solide

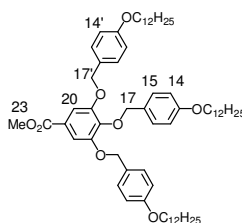
blanc avec un rendement de 87% (55,05 g, 171,78 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 7,98 (d, 2H, H15); 6,90 (d, 2H, H14); 4,00 (t, 2H, H12); 3,89 (s, 3H, H18); 1,83-1,76 (m, 2H, H11); 1,44-1,27 (m, 18H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 3H, H1).

**15**

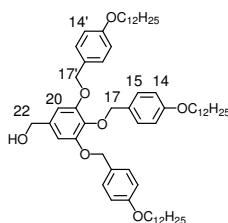
Du LiAlH_4 (8,50 g, 223,98 mmol) est dissous dans du THF sec (200 ml). La solution est refroidie à 0°C sous atmosphère d'argon. Une solution de **14** (70,00 g, 218,43 mmol) dans du THF sec (350 ml) est ajoutée goutte à goutte. A la fin de l'addition, la solution est agitée 2 h à température ambiante. L'excès d'hydruure est détruit par addition d'eau jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d' H_2 . La solution est diluée avec de l'eau (400 ml) et acidifiée avec une solution de HCl 2 N. Le produit est extrait à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. L'alcool **15** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 96% (61,20 g, 209,26 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 7,29 (d, 2H, H15); 6,89 (d, 2H, H14); 4,62 (s, 2H, H17); 3,95 (t, 2H, H12); 1,82-1,74 (m, 2H, H11); 1,44-1,27 (m, 18H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 3H, H1).

**16**

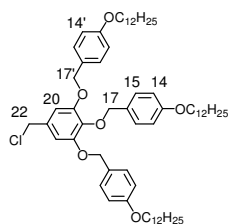
Une solution de **15** (61,20 g, 209,26 mmol) et de PBr_3 (9,90 ml, 105,33 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (600 ml) est chauffée 15 h à reflux. Le PBr_3 en excès est détruit par addition d'eau (300 ml) et d'une solution saturée de NaCl (400 ml). Le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le composé **16** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 96% (71,20 g, 201,32 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 7,31 (d, 2H, H15); 6,85 (d, 2H, H14); 4,51 (s, 2H, H17); 3,95 (t, 2H, H12); 1,81-1,69 (m, 2H, H11); 1,43-1,27 (m, 18H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 3H, H1).

**17**

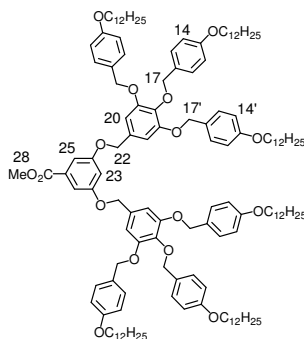
Du gallate de méthyle (3,16 g, 17,16 mmol), du K_2CO_3 (19,00 g, 137,47 mmol) et une pointe de spatule de 18C6 sont dissous dans de l'acétone (200 ml). La solution est agitée 30 min sous atmosphère d'argon. Une solution de **16** (24,38 g, 68,61 mmol) dans de l'acétone (300 ml) est ajoutée. La solution devient rose vif. Le mélange est chauffé 20 h à reflux. La solution est filtrée (afin d'éliminer le K_2CO_3) et le précipité est lavé au CH_2Cl_2 . Le solvant est évaporé. De l'eau (100ml) est ajoutée et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Après recristallisation dans de l'acétone (300 ml), **17** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 96% (16,62 g, 16,50 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 7,36 (s, 2H, H20); 7,33 (d, 4H, H15'); 7,24 (d, 2H, H15); 6,89 (d, 4H, H14'); 6,75 (d, 2H, H14); 5,04 (s, 4H, H17'); 5,01 (s, 2H, H17); 3,97 (t, 4H, H12'); 3,92 (t, 2H, H12); 3,89 (s, 3H, H23); 1,83-1,72 (m, 6H, H11, 11'); 1,48-1,27 (m, 54H, chaînes aliphatiques); 0,89 (t, 9H, H1, 1').

**18**

Du LiAlH_4 (0,76 g, 20,03 mmol) est dissous dans du THF sec (100 ml). La solution est refroidie à 0°C sous atmosphère d'argon. Une solution de **17** (16,90 g, 16,76 mmol) dans du THF sec (150 ml) est ajoutée goutte à goutte. A la fin de l'addition, la solution est agitée 2 h à température ambiante. L'excès d'hydruide est détruit par addition d'eau jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d' H_2 . La solution est diluée avec de l'eau (100 ml) et acidifiée avec une solution de HCl 2 N. Le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le produit est recristallisé dans un mélange acétone/ CH_2Cl_2 9:1 (150 ml). L'alcool **18** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 86% (14,14 g, 14,44 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 7,32 (d, 4H, H15'); 7,28 (d, 2H, H15); 6,89 (d, 4H, H14'); 6,77 (d, 2H, H14); 6,66 (s, 2H, H20); 5,02 (s, 4H, H17'); 4,94 (s, 2H, H17); 4,58 (s, 2H, H22); 3,96 (t, 4H, H12'); 3,92 (t, 2H, H12); 1,83-1,74 (m, 6H, H11, 11'); 1,50-1,27 (m, 54H, chaînes aliphatiques); 0,89 (t, 9H, H1, 1').

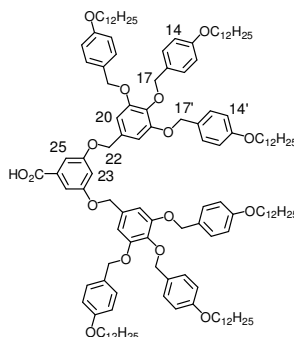
**19**

De la DTBP (4,50 ml, 20,04 mmol) et **18** (13,05 g, 13,32 mmol) sont dissous dans du CH_2Cl_2 sec (200 ml). Une solution de SOCl_2 (1,00 ml, 13,74 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (15 ml) est ajoutée goutte à goutte. La solution est agitée 30 min à température ambiante, puis lavée deux fois avec une solution de HCl 0,5 N et une fois à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le composé **19** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement quantitatif. RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 7,32 (d, 4H, H15'); 7,27 (d, 2H, H15); 6,89 (d, 4H, H14'); 6,76 (d, 2H, H14); 6,67 (s, 2H, H20); 5,02 (s, 4H, H17'); 4,93 (s, 2H, H17); 4,49 (s, 2H, H22); 3,96 (t, 4H, H12'); 3,93 (t, 2H, H12); 1,83-1,73 (m, 6H, H11, 11'); 1,50-1,27 (m, 54H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 9H, H1, 1').

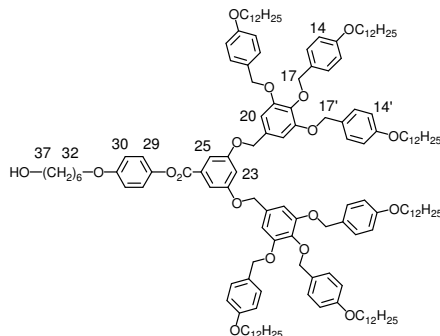
**20**

Du 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle (412 mg, 2,450 mmol) et du K_2CO_3 (3,40 g, 24,60 mmol) sont dissous dans du DMF (100 ml). La solution est agitée 45 min sous atmosphère

d'argon. Une solution de **19** (6,11 g, 6,13 mmol) dans du THF sec (20 ml) est ajoutée. Le mélange est agité 20 h à 70°C. De l'eau (200 ml) est ajoutée et le produit est extrait au CH₂Cl₂. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le produit est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/heptane (5:1 à 1:0). L'ester **20** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 88% (4,52 g, 2,16 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 7,31 (d, 8H, H15'); 7,30 (d, 2H, H25); 7,28 (d, 4H, H15); 6,88 (d, 8H, H14'); 6,79 (t, 1H, H23); 6,76 (d, 4H, H14); 6,73 (s, 4H, H20); 5,02 (s, 8H, H17'); 4,96 (s, 4H, H22); 4,93 (s, 4H, H17); 3,97-3,91 (m, 15H, H12, 12' et 28); 1,82-1,73 (m, 12H, H11, 11'); 1,45-1,27 (m, 108H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 18H, H1, 1').

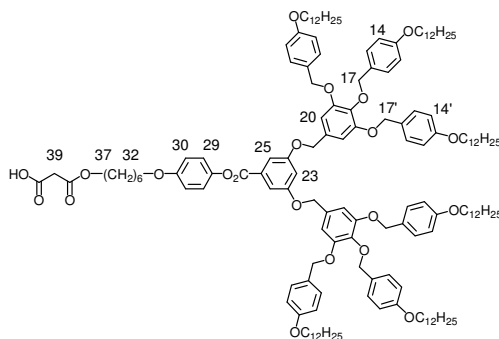
**21**

Du NaOH (0,40 g, 10,00 mmol) et **20** (2,18 g, 1,04 mmol) sont dissous dans un mélange EtOH/THF 1:3 (60 ml). La solution est chauffée 3 h 30 à reflux. Le THF est évaporé. Après filtration, le précipité est dissous dans du CH₂Cl₂. La solution est acidifiée à pH = 1 par une solution de HCl 0,5 N, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Après précipitation dans le MeOH, **21** est obtenu sous forme d'une poudre jaune avec un rendement de 93% (2,021g, 0,973 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl₃) : 7,35 (d, 2H, H25); 7,32 (d, 8H, H15'); 7,28 (d, 4H, H15); 6,88 (d, 8H, H14'); 6,83 (t, 1H, H23); 6,76 (d, 4H, H14); 6,74 (s, 4H, H20); 5,02 (s, 8H, H17'); 4,97 (s, 4H, H22); 4,94 (s, 4H, H17); 3,95 (t, 8H, H12'); 3,92 (t, 4H, H12); 1,81-1,71 (m, 12H, H11, 11'); 1,44-1,27 (m, 108H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 18H, H1, 1').

**22**

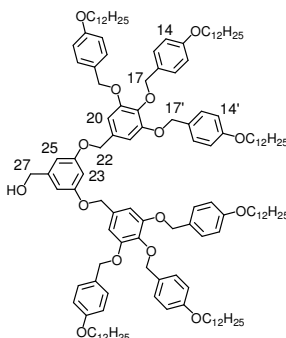
Une solution de **21** (1,800 g, 0,867 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (80 ml) est refroidie à 0°C. Du DPTS (260 mg, 0,883 mmol), de la DCC (540 mg, 2,617 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Finalement, **13** (219 mg, 1,042 mmol) est ajouté. La solution est agitée 20 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/AcOEt (10:0 à 10:0,2). Le composé **22** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 81% (1,603 g, 0,706 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 7,44 (d, 2H, H25); 7,31 (d, 8H, H15'); 7,28 (d, 4H, H15); 7,11 (d, 2H, H29); 6,92 (d, 2H, H30); 6,87 (d, 8H, H14'); 6,85 (t, 1H, H23); 6,76 (d, 4H, H14); 6,74 (s, 4H, H20); 5,02 (s, 8H, H17'); 4,99 (s, 4H, H22); 4,94 (s, 4H, H17); 3,99-3,91 (m, 14H, H12, 12' et 32); 3,68 (t, 2H,

H37); 1,82-1,74 (m, 14H, H11, 11', 33); 1,66-1,27 (m, 114H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 18H, H1, 1'). RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 165,20; 159,77; 158,91; 158,85; 156,86; 153,14; 144,19; 138,31; 131,61; 131,47; 130,24; 129,82; 129,15; 128,83; 122,33; 115,07; 114,37; 114,05; 108,87; 107,35; 74,80; 71,11; 70,52; 68,20; 68,01; 67,94; 62,89; 32,66; 31,91; 29,67; 29,63; 29,44; 29,35; 29,29; 26,06; 25,88; 25,52; 22,69; 14,13. MS (ESI) calc. pour C₁₄₇H₂₁₄O₁₈ [(M+Na)⁺]: 2291,58. Trouvé : 2291,50. Anal. calc. pour C₁₄₇H₂₁₄O₁₈ (2269,30): C, 77,80; H, 9,50. Trouvé : C, 77,75; H, 9,56.



23

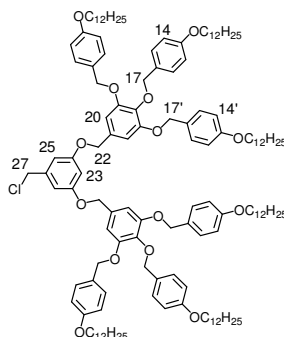
De l'acide de Meldrum (1,078 g, 7,479 mmol) est dissous dans du toluène sec (50 ml). Une solution de **22** (1,698 g, 0,748 mmol) dans du toluène sec (50 ml) est ajoutée. La solution est agitée 22 h à 65°C. Le toluène est évaporé et le résidu est dissous dans du CH₂Cl₂ (70 ml), lavé à l'eau, acidifié par une solution de HCl 2 N, séché sur MgSO₄ et évaporé. Après précipitation dans le MeOH, **23** est obtenu sous forme d'une poudre jaune pâle avec un rendement de 88% (1,546 g, 0,656 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 7,44 (d, 2H, H25); 7,31 (d, 8H, H15'); 7,28 (d, 4H, H15); 7,11 (d, 2H, H29); 6,92 (d, 2H, H30); 6,87 (d, 8H, H14'); 6,85 (t, 1H, H23); 6,76 (d, 4H, H14); 6,74 (s, 4H, H20); 5,02 (s, 8H, H17'); 4,99 (s, 4H, H22); 4,93 (s, 4H, H17); 4,23 (t, 2H, H37); 3,99-3,90 (m, 14H, H12, 12' et 32); 3,44 (s, 2H, H39); 1,83-1,69 (m, 16H, H11, 11', 33, 36); 1,57-1,26 (m, 112H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 18H, H1, 1').



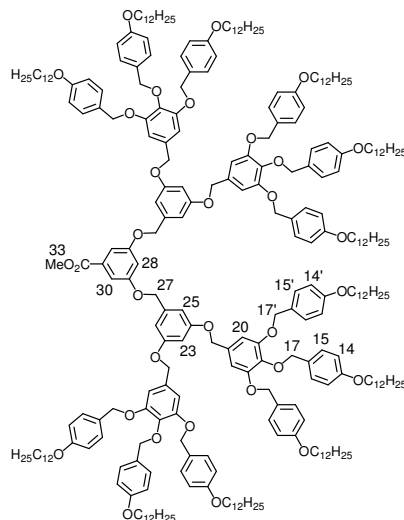
24

Du LiAlH₄ (0,19 g, 5,01 mmol) est dissous dans du THF sec (60 ml). La solution est refroidie à 0°C sous atmosphère d'argon. Une solution de **20** (7,82 g, 3,74 mmol) dans du THF sec (120 ml) est ajoutée goutte à goutte. A la fin de l'addition, la solution est agitée 2 h à température ambiante. L'excès d'hydruide est détruit par addition d'eau jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'H₂. La solution est diluée avec de l'eau (200 ml) et acidifiée avec une solution de HCl 2 N. Le produit est extrait au CH₂Cl₂. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le produit brut est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/Et₂O (10:0 à 10:0,2). Le composé **24** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 87% (6,70 g, 3,248 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl₃) : 7,31 (d, 8H, H15'); 7,28 (d,

4H, H15); 6,87 (d, 8H, H14'); 6,76 (d, 4H, H14); 6,71 (s, 4H, H20); 6,59 (d, 2H, H25); 6,52 (t, 1H, H23); 5,02 (s, 8H, H17'); 4,92 (s, 8H, H17 et 22); 4,63 (s, 2H, H27); 3,98-3,91 (t, 12H, H12, 12'); 1,82-1,72 (m, 12H, H11, 11'); 1,47-1,27 (m, 108H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 18H, H1, 1').

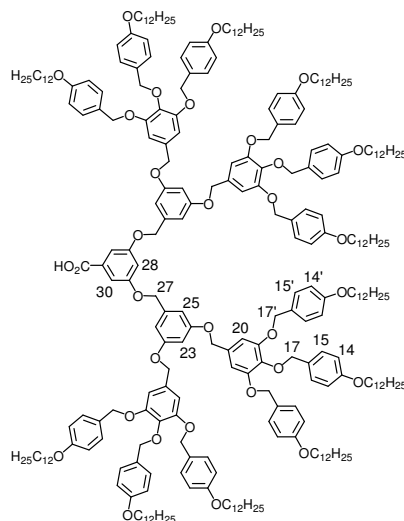
**25**

Du SOCl_2 (210 μl , 2,886 mmol) et de la DTBP (1,06 ml, 4,720 mmol) sont dissous dans du CH_2Cl_2 sec (30 ml). Une solution de **24** (4,890 g, 2,370 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (70 ml) est ajoutée goutte à goutte. La solution est agitée 45 min à température ambiante, puis lavée deux fois avec une solution de HCl 0,5 N et une fois à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le composé **25** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement quantitatif. RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 7,31 (d, 8H, H15'); 7,28 (d, 4H, H15); 6,88 (d, 8H, H14'); 6,77 (d, 4H, H14); 6,72 (s, 4H, H20); 6,63 (d, 2H, H25); 6,55 (t, 1H, H23); 5,02 (s, 8H, H17'); 4,94 (s, 4H, H22); 4,92 (s, 4H, H17); 4,51 (s, 2H, H27); 3,95 (t, 8H, H12'); 3,92 (t, 4H, H12); 1,82-1,74 (m, 12H, H11, 11'); 1,50-1,27 (m, 108H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 18H, H1, 1').

**26**

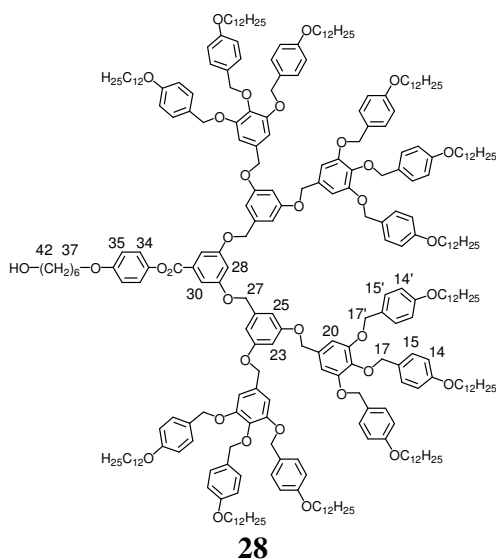
Du 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle (344 mg, 2,046 mmol) et du K_2CO_3 (2,83 g, 20,48 mmol) sont dissous dans du DMF (200 ml). La solution est agitée à température ambiante 1 h sous Ar. Une solution de **25** (10,642 g, 5,113 mmol) dans du THF sec (40 ml) est ajoutée. Le mélange est chauffé à 70°C pendant 1 nuit. De l'eau (300 ml) est ajoutée et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le produit est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /heptane (10:2 à 10:0). L'ester G3 **26** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 85% (7,427 g, 1,744 mmol). RMN- ^1H (δ

en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 7,30 (d, 16H, H15'); 7,27 (d, 8H, H15); 6,89-6,85 (m, 19H, H14', 28 et 30); 6,75 (d, 8H, H14); 6,73 (s, 8H, H20); 6,69 (d, 4H, H25); 6,56 (t, 2H, H23); 5,04-4,98 (m, 20H, H17' et 27); 4,92 (s, 16H, H17, 22); 3,97-3,90 (m, 24H, H12, 12'); 3,88 (s, 3H, H33); 1,80-1,73 (m, 24H, H11, 11'); 1,45-1,27 (m, 216H, H2 à 10, 2' à 10'); 0,88 (t, 36H, H1, 1').

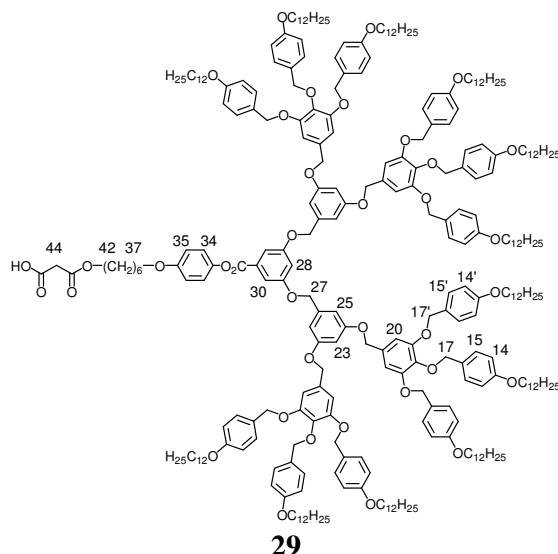


27

Du NaOH (680 mg, 17,000 mmol) et **26** (7,286 g, 1,711 mmol) sont dissous dans un mélange THF/EtOH 3:1 (140 ml). La solution est chauffée 4 h à reflux. Le THF est évaporé et le produit est filtré avant d'être dissous dans du CH_2Cl_2 (100 ml). La solution est acidifiée à pH = 1 par une solution de HCl 0,5 N. la phase organique est séchée sur MgSO_4 et évaporée. Après précipitation dans le MeOH, **27** est obtenu sous forme d'une poudre jaune pâle avec un rendement de 96% (6,947 g, 1,637 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,35 (d, 16H, H15'); 7,33 (d, 2H, H30); 7,26 (d, 8H, H15); 6,90 (m, 16H, H14'); 6,89 (t, 1H, H28); 6,78 (s, 8H, H20); 6,77 (d, 8H, H14); 6,73 (d, 4H, H25); 6,60 (t, 2H, H23); 5,09 (s, 4H, H27); 5,01 (s, 16H, H17'); 4,97 (s, 8H, H22); 4,90 (s, 8H, H17); 3,96 (t, 16H, H12'); 3,95 (t, 8H, H12); 1,82-1,75 (m, 24H, H11, 11'); 1,47-1,30 (m, 216H, chaînes aliphatiques); 0,91 (t, 36H, H1, 1').

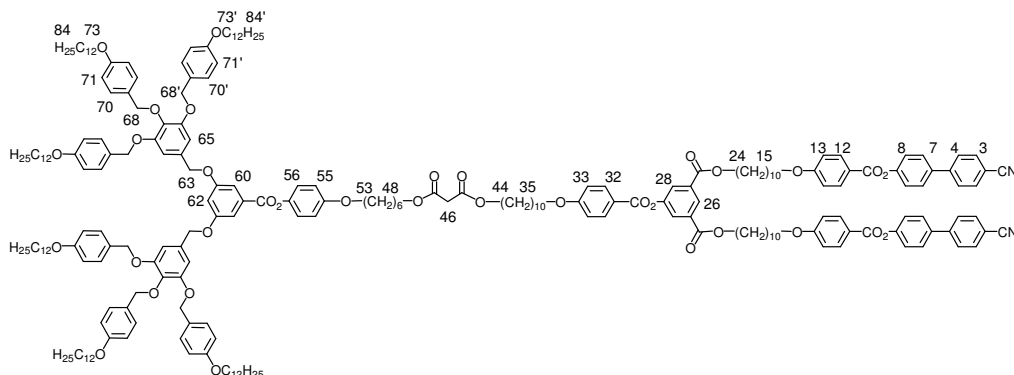


Une solution de **27** (3,200 g, 0,754 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (70 ml) est refroidie à 0°C . Du DPTS (222 mg, 0,754 mmol), de la DCC (467 mg (2,263 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Le composé **13** (190 mg, 0,904 mmol) est finalement ajouté. La solution est agitée à température ambiante pendant 20 h sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (10:0 à 10:0,2). Le composé **28** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 88% (2,930 g, 0,660 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 7,45 (d, 2H, H30); 7,30 (d, 16H, H15'); 7,26 (d, 8H, H15); 7,10-7,07 (d, 4H, H34 et 35); 6,90-6,83 (m, 17H, H14' et 28); 6,75 (d, 8H, H14); 6,73 (s, 8H, H20); 6,71 (d, 4H, H25); 6,57 (t, 2H, H23); 4,99 (s, 16H, H17'); 4,98 (s, 4H, H27); 4,91 (s, 16H, H17 et 22); 3,94-3,89 (m, 26H, H12, 12' et 37); 3,66 (t, 2H, H42); 1,80-1,73 (m, 28H, H11, 11', 38 et 41); 1,44-1,26 (m, 220H, H2 à 10, 2' à 10', 39 et 40); 0,88 (t, 36H, H1, 1').



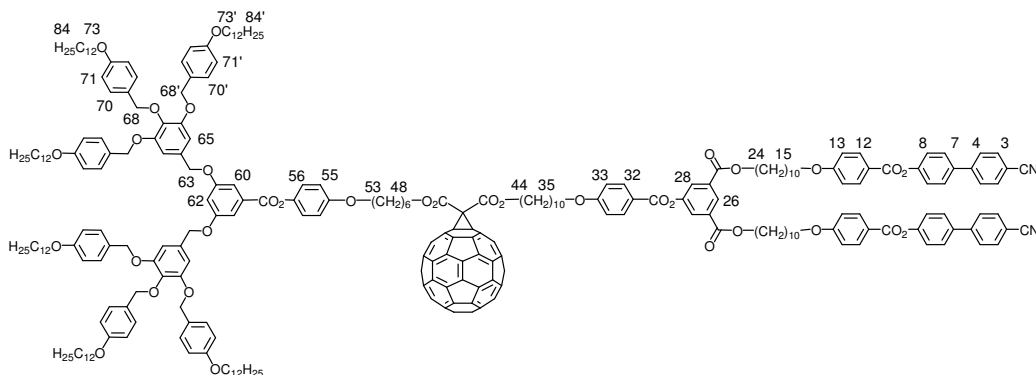
De l'acide de Meldrum (550 mg, 3,817 mmol) est dissous dans du toluène sec (40 ml). Une solution de **28** (1,693 g, 0,382 mmol) dans du toluène sec (50 ml) est ajoutée. La solution est agitée 22 h à 65°C . Le toluène est évaporé et le résidu est dissous dans du CH_2Cl_2 (70 ml), lavé à l'eau, acidifié par une solution de HCl 2 N, séché sur MgSO_4 et évaporé. Après précipitation dans le MeOH, **29** est obtenu sous forme d'une poudre jaune pâle avec un rendement de 94% (1,636 g, 0,360 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 7,45 (d,

2H, H30); 7,30 (d, 16H, H15'); 7,26 (d, 8H, H15); 7,09 (d, 2H, H34); 6,89-6,85 (m, 19H, H14', 28 et 35); 6,75 (d, 8H, H14); 6,73 (s, 8H, H20); 6,70 (d, 4H, H25); 6,56 (t, 2H, H23); 5,06 (s, 4H, H27); 4,99 (s, 16H, H17'); 4,91 (s, 16H, H17 et 22); 4,21 (t, 2H, H42); 3,97-3,89 (m, 26H, H12, 12' et 37); 3,42 (s, 2H, H44); 1,79-1,73 (m, 28H, H11, 11', 38 et 41); 1,58 (br. s, COOH); 1,44-1,26 (m, 220H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 36H, H1, 1').



30

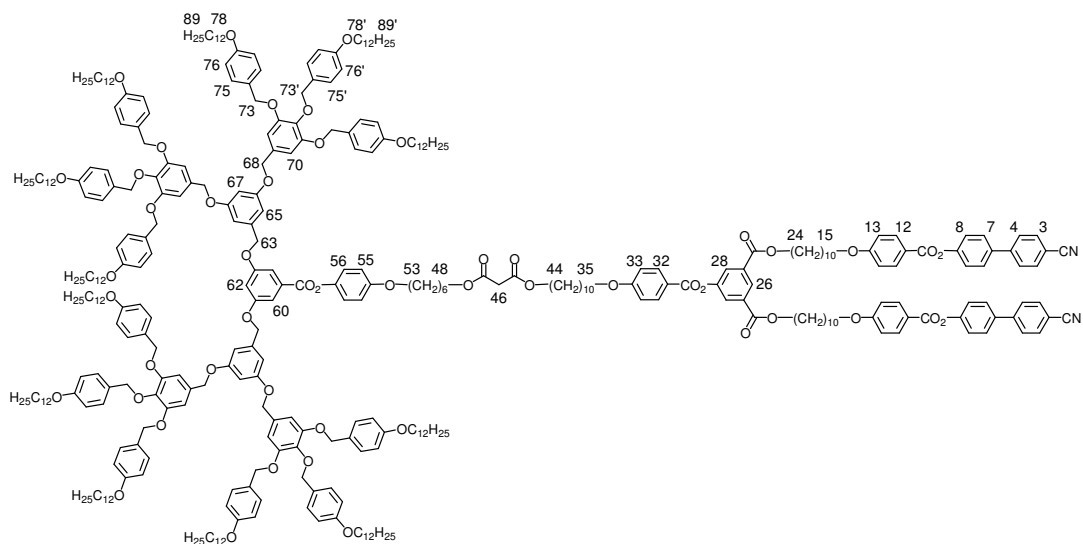
Les composés **23** (832 mg, 0,353 mmol) et **11** (482 mg, 0,353 mmol) sont dissous dans du CH_2Cl_2 sec (150 ml). La solution est refroidie à 0°C , puis du DPTS (104 mg, 0,353 mmol), de la DCC (219 mg, 1,060 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée 21 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10:0 à 10:0,2). Le malonate **30** est obtenu sous forme d'un solide jaune pâle avec un rendement de 36% (472 mg, 0,127 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CDCl_3) : 8,60 (t, 1H, H26); 8,15 (d, 4H, H12); 8,14 (d, 2H, H32); 8,06 (d, 2H, H28); 7,74 et 7,68 (2d, système AB, 8H, H3 et H4); 7,63 (d, 4H, H7); 7,44 (d, 2H, H60); 7,34-7,29 (m, 16H, H8, H70 et H70'); 7,11 (d, 2H, H56); 6,98 (d, 6H, H13 et H33); 6,91 (d, 2H, H55); 6,87 (d, 8H, H71'); 6,84 (t, 1H, H62); 6,76 (d, 4H, H71); 6,74 (s, 4H, H65); 5,02 (s, 8H, H68'); 4,98 (s, 4H, H63); 4,93 (s, 4H, H68); 4,35 (t, 4H, H24); 4,17 (t, 2H, H48); 4,15 (t, 2H, H44); 4,04 (t, 6H, H15 et H35); 3,96-3,90 (m, 14H, H53, H73 et H73'); 3,38 (s, 2H, H46); 1,85-1,72 (m, 28H, H16, H23, H36, H43, H49, H52, H74 et H74'); 1,56-1,26 (m, 148H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 18H, H84 et H84'). Anal. calc. pour $\text{C}_{235}\text{H}_{306}\text{N}_2\text{O}_{34}$ (3703,00 g/mol) : C, 76,22; H, 8,33; N, 0,76. Trouvé : C, 76,27; H, 8,45; N, 0,82.



1

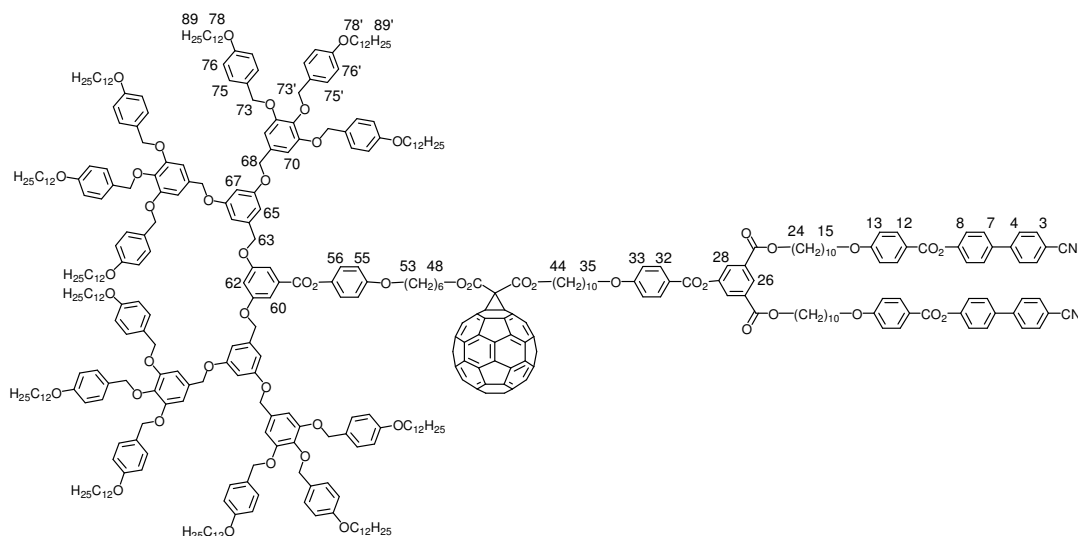
A une solution de C_{60} (141 mg, 0,196 mmol) dans du toluène sec (200 ml), sont ajoutés **30** (363 mg, 0,098 mmol), du I_2 (25 mg, 0,098 mmol) et du DBU (29 μl , 0,196 mmol). La solution est agitée 19 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant toluène (jusqu'à élimination totale de l'excès de C_{60}), puis $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (10:0

à 10:0,4). Après précipitation dans le méthanol, **1** est obtenu sous forme d'un solide brun, avec un rendement de 40% (174 mg, 0,039 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 400MHz, CDCl₃) : 8,60 (t, 1H, H26); 8,15 (d, 4H, H12); 8,13 (d, 2H, H32); 8,06 (d, 2H, H28); 7,74 et 7,68 (2d, système AB, 8H, H3 et H4); 7,63 (d, 4H, H7); 7,45 (d, 2H, H60); 7,37-7,29 (m, 16H, H8, H70 et H70'); 7,10 (d, 2H, H56); 6,97 (d, 6H, H13 et H33); 6,90 (d, 2H, H55); 6,88 (d, 8H, H71'); 6,86 (t, 1H, H62); 6,78 (d, 4H, H71); 6,74 (s, 4H, H65); 5,02 (s, 8H, H68'); 4,98 (s, 4H, H63); 4,93 (s, 4H, H68); 4,54 (t, 2H, H48); 4,51 (t, 2H, H44); 4,35 (t, 4H, H24); 4,04 (t, 6H, H15 et H35); 3,97-3,90 (m, 14H, H53, H73 et H73'); 1,86-1,74 (m, 28H, H16, H23, H36, H43, H49, H52, H74 et H74'); 1,55-1,16 (m, 148H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 18H, H84 et H84'). Anal. calc. pour C₂₉₅H₃₀₄N₂O₃₄ (4421,64 g/mol) : C, 80,13; H, 6,93; N, 0,63. Trouvé : C, 79,98; H, 6,94; N, 0,65. Vis (λ_{max} en nm (ε en l/mol·cm), CH₂Cl₂) : 426 (2810); 486 (1680); 688 (230).



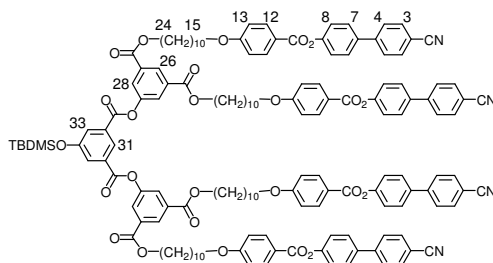
31

Les composés **29** (946 mg, 0,208 mmol) et **11** (285 mg, 0,208 mmol) sont dissous dans du CH₂Cl₂ sec (150 ml). La solution est refroidie à 0°C, puis du DPTS (61 mg, 0,208 mmol), de la DCC (129 mg, 0,625 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée 21 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/AcOEt (10:0 à 10:0,2). Le malonate **31** est obtenu sous forme d'un solide jaune pâle avec un rendement de 63% (769 mg; 0,131 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 400MHz, CDCl₃) : 8,59 (t, 1H, H26); 8,15 (d, 4H, H12); 8,14 (d, 2H, H32); 8,06 (d, 2H, H28); 7,73 et 7,68 (2d, système AB, 8H, H3 et H4); 7,63 (d, 4H, H7); 7,45 (d, 2H, H60); 7,32 (d, 4H, H8); 7,29 (d, 16H, H75'); 7,26 (d, 8H, H75); 7,08 (d, 2H, H56); 6,97 (d, 6H, H13 et H33); 6,90-6,84 (m, 19H, H55, H62 et H76'); 6,74 (d, 8H, H76); 6,73 (s, 8H, H70); 6,70 (d, 4H, H65); 6,56 (t, 2H, H67); 5,05 (s, 4H, H63); 4,99 (s, 16H, H73'); 4,91 (s, 16H, H68 et H73); 4,35 (t, 4H, H24); 4,16 (t, 2H, H48); 4,14 (t, 2H, H44); 4,04 (t, 6H, H15 et H35); 3,94-3,89 (m, 26H, H53, H78 et H78'); 3,37 (s, 2H, H46); 1,85-1,72 (m, 40H, H16, H23, H36, H43, H49, H52, H79 et H79'); 1,56-1,26 (m, 256H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 36H, H89 et H89'). Anal. calc. pour C₃₇₇H₅₁₀N₂O₅₀ (5870,16 g/mol) : C, 77,14; H, 8,76; N, 0,48. Trouvé : C, 77,16; H, 8,86; N, 0,51.



2

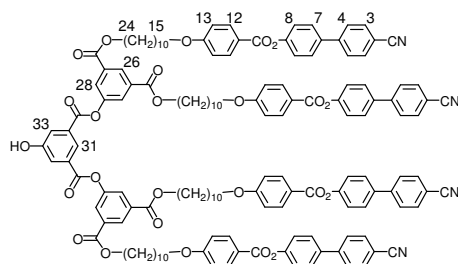
A une solution de C_{60} (149 mg, 0,207 mmol) dans du toluène sec (200 ml), sont ajoutés **31** (609 mg, 0,104 mmol), du I_2 (26 mg, 0,104 mmol) et du DBU (31 μ l, 0,207 mmol). La solution est agitée 21 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant toluène (jusqu'à élimination totale de l'excès de C_{60}), puis CH_2Cl_2/Et_2O (10:0 à 10:0,4). Après précipitation dans le méthanol, **2** est obtenu sous forme d'un solide brun avec un rendement de 58% (396 mg, 0,060 mmol). RMN- 1H (δ en ppm, 400MHz, $CDCl_3$) : 8,60 (t, 1H, H26); 8,15 (d, 4H, H12); 8,13 (d, 2H, H32); 8,06 (d, 2H, H28); 7,73 et 7,68 (2d, système AB, 8H, H3 et H4); 7,63 (d, 4H, H7); 7,45 (d, 2H, H60); 7,32 (d, 4H, H8); 7,28 (d, 16H, H75'); 7,27 (d, 8H, H75); 7,07 (d, 2H, H56); 6,97 (d, 6H, H13 et H33); 6,89-6,84 (m, 19H, H55, H62 et H76'); 6,76 (d, 8H, H76); 6,73 (s, 8H, H70); 6,71 (d, 4H, H65); 6,57 (t, 2H, H67); 5,05 (s, 4H, H63); 4,99 (s, 16H, H73'); 4,91 (s, 16H, H68 et H73); 4,52 (t, 2H, H48); 4,50 (t, 2H, H44); 4,35 (t, 4H, H24); 4,04 (t, 6H, H15 et H35); 3,94-3,89 (m, 26H, H53, H78 et H78'); 1,83-1,72 (m, 40H, H16, H23, H36, H43, H49, H52, H79 et H79'); 1,55-1,26 (m, 256H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 36H, H89 et H89'). Anal. calc. pour $C_{437}H_{508}N_2O_{50}$ (6588,80 g/mol) : C, 79,66; H, 7,77; N, 0,43. Trouvé : C, 79,66; H, 7,86; N, 0,45. Vis (λ_{max} en nm (ϵ en l/mol·cm), CH_2Cl_2) : 426 (2580); 486 (1570); 688 (220).



32

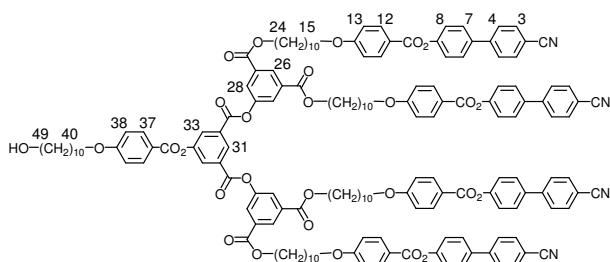
Les composés **8** (370 mg, 1,262 mmol) et **10** (2,750 g, 2,524 mmol) sont dissous dans du CH_2Cl_2 sec (100 ml). La solution est refroidie à 0°C, puis du DPTS (370 mg, 1,262 mmol), de la DCC (1,300 g, 6,310 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée 24 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant $CH_2Cl_2/AcOEt$ (10:0 à 10:0,2). Le composé **32** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 76% (2,35 g; 0,963 mmol). RMN- 1H (δ en ppm, 200MHz, $CDCl_3$) : 8,63 (t, 3H, H26 et H31); 8,15 (d, 8H, H12); 8,10 (d, 4H, H28); 7,91 (d, 2H, H33); 7,72 et 7,70 (2d, système AB, 16H, H3 et H4); 7,63 (d, 8H, H7); 7,32 (d, 8H, H8); 6,97 (d, 8H, H13); 4,36 (t,

8H, H24); 4,03 (t, 8H, H15); 1,90-1,70 (m, 16H, H16 et H23); 1,57-1,22 (m, 48H, chaînes aliphatiques); 1,03 (s, 9H, *t*-But éther silylé); 0,30 (s, 6H, Me éthers silylés).



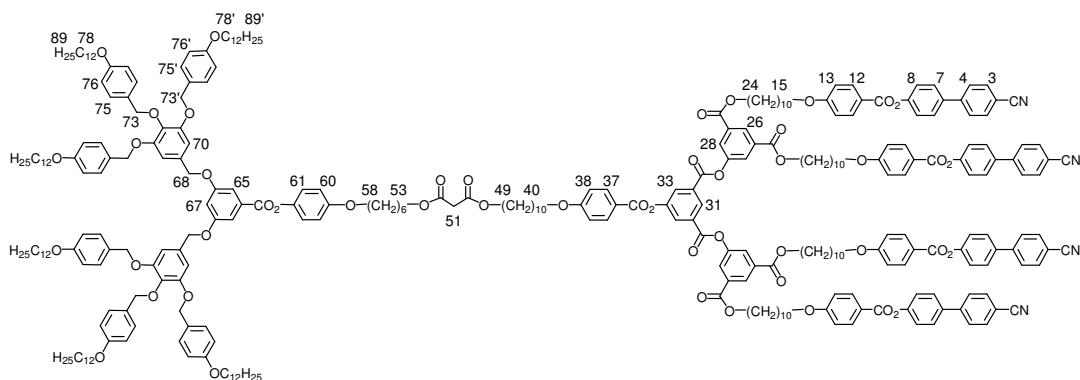
33

Le composé **32** (2,240 g, 0,918 mmol) est dissous dans du THF (150 ml). Une solution de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7 \text{ H}_2\text{O}$ (2,410 g, 10,103 mmol) dans de l'eau déminéralisée (15 ml) est ensuite ajoutée. Le mélange est agité 20 h à 50°C. Le THF est évaporé et le produit qui précipite est filtré sur Büchner, lavé abondamment à l'eau déminéralisée, séché, puis purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10:0,1 à 10:0,5). Le composé **33** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 88% (1,88 g, 0,810 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CDCl_3) : 8,63 (t, 2H, H26); 8,58 (t, 1H, H31); 8,15 (d, 8H, H12); 8,09 (d, 4H, H28); 7,94 (d, 2H, H33); 7,73 et 7,68 (2d, système AB, 16H, H3 et H4); 7,63 (d, 8H, H7); 7,32 (d, 8H, H8); 6,97 (d, 8H, H13); 6,48 (s, 1H, OH); 4,36 (t, 8H, H24); 4,04 (t, 8H, H15); 1,85-1,76 (m, 16H, H16 et H23); 1,59-1,25 (m, 48H, chaînes aliphatiques).

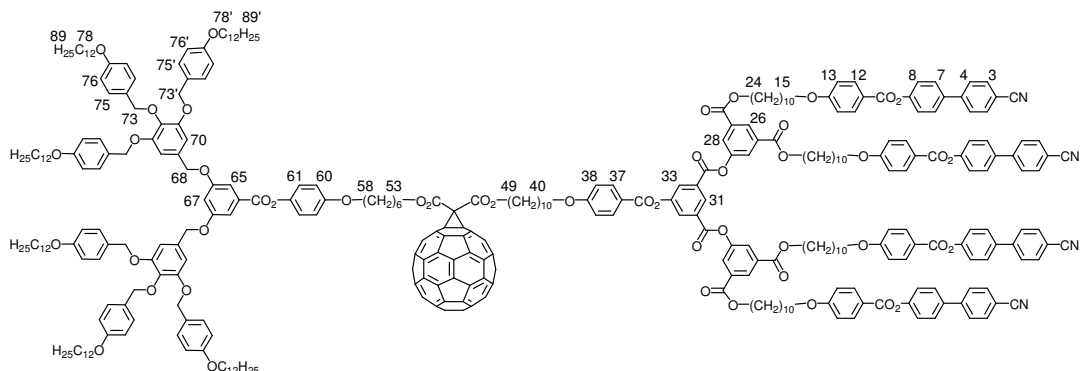


34

Les composés **5** (190 mg, 0,645 mmol) et **33** (1,500 g, 0,645 mmol) sont dissous dans du CH_2Cl_2 sec (150 ml). La solution est refroidie à 0°C, puis du DPTS (190 mg, 0,645 mmol), de la DCC (666 mg, 3,226 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée 24 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10:0,2 à 10:0,5). Le composé **34** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 72% (1,20 g, 0,463 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CDCl_3) : 8,93 (t, 1H, H31); 8,63 (t, 2H, H26); 8,36 (d, 2H, H33); 8,18-8,11 (m, 14H, H12, H28 et H37); 7,75 et 7,70 (2d, système AB, 16H, H3 et H4); 7,65 (d, 8H, H7); 7,32 (d, 8H, H8); 6,97 (d, 10H, H13 et H38); 4,36 (t, 8H, H24); 4,03 (t, 10H, H15 et H40); 3,64 (t, 2H, H49); 1,85-1,76 (m, 18H, H15, H23 et H41); 1,56-1,26 (m, 62H, chaînes aliphatiques).

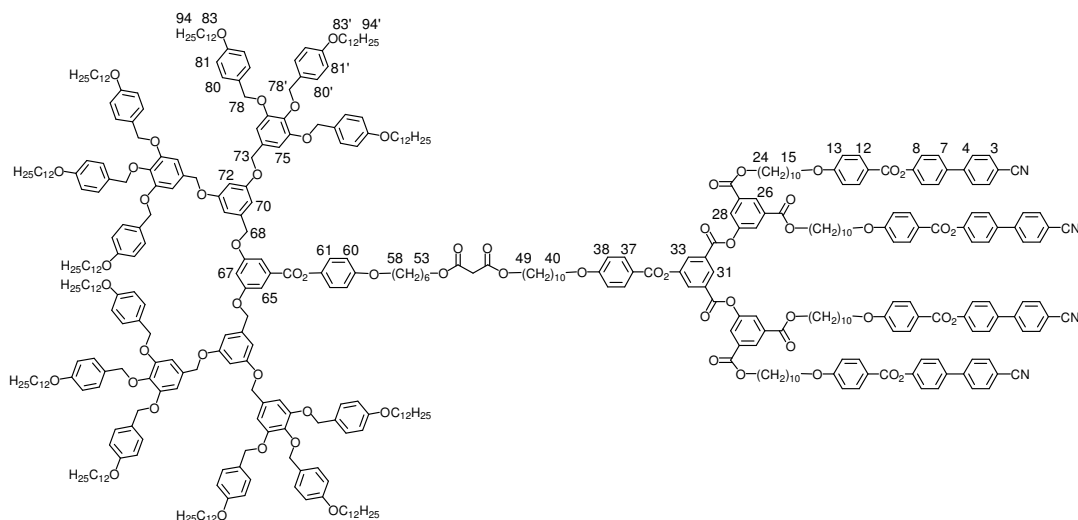
**35**

Les composés **23** (700 mg, 0,297 mmol) et **34** (773 mg, 0,297 mmol) sont dissous dans du CH_2Cl_2 sec (150 ml). La solution est refroidie à 0°C , puis de la DCC (184 mg, 0,892 mmol), du DPTS (87 mg, 0,297 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée 22 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié deux fois par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10:0,1 à 10:0,6, puis 10:0,2). Le malonate **35** est obtenu sous forme d'un solide jaune pâle, avec un rendement de 47% (694 mg, 0,140 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CDCl_3) : 8,93 (t, 1H, H31); 8,63 (t, 2H, H26); 8,35 (d, 2H, H33); 8,17 (d, 2H, H37); 8,14 (d, 8H, H12); 8,11 (d, 4H, H28); 7,73 et 7,68 (2d, système AB, 16H, H3 et H4); 7,63 (d, 8H, H7); 7,48 (d, 2H, H65); 7,33-7,28 (m, 20H, H8, H75 et H75'); 7,11 (d, 2H, H61); 6,97 (d, 10H, H13 et H38); 6,91 (d, 2H, H60); 6,87 (d, 8H, H76'); 6,84 (t, 1H, H67); 6,76 (d, 4H, H76); 6,74 (s, 4H, H70); 5,02 (s, 8H, H73'); 4,98 (s, 4H, H68); 4,93 (s, 4H, H73); 4,36 (t, 8H, H24); 4,16 (t, 2H, H53); 4,14 (t, 2H, H49); 4,03 (t, 10H, H15 et H40); 3,94-3,89 (m, 14H, H58, H78 et H78'); 3,38 (s, 2H, H51); 1,84-1,73 (m, 36H, H16, H23, H41, H48, H54, H57, H79 et H79'); 1,57-1,24 (m, 172H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 18H, H89 et H89'). Anal. calc. pour $\text{C}_{311}\text{H}_{376}\text{N}_4\text{O}_{48}$ (4938,39 g/mol) : C, 75,64; H, 7,67; N, 1,13. Trouvé : C, 75,63; H, 7,76; N, 1,12.

**3**

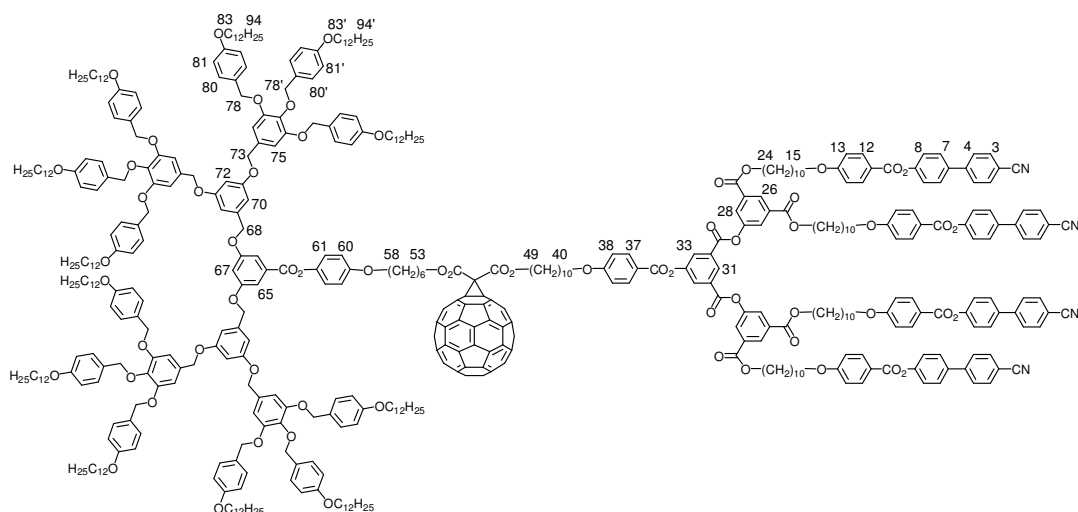
A une solution de C_{60} (190 mg, 0,264 mmol) dans du toluène sec (250 ml), sont ajoutés **35** (651 mg, 0,132 mmol), du I_2 (33 mg, 0,132 mmol) et du DBU (39 μl , 0,264 mmol). La solution est agitée 20 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant toluène (jusqu'à élimination totale de l'excès de C_{60}), puis $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (10:0 à 10:0,4). Après précipitation dans le méthanol, **3** est obtenu sous forme d'un solide brun avec un rendement de 49% (367 mg, 0,065 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CDCl_3) : 8,93 (t, 1H, H31); 8,63 (t, 2H, H26); 8,36 (d, 2H, H33); 8,15 (d, 2H, H37); 8,13 (d, 8H, H12); 8,11 (d, 4H, H28); 7,73 et 7,68 (2d, système AB, 16H, H3 et H4); 7,63 (d, 8H, H7); 7,46 (d, 2H, H65); 7,33-7,28 (m, 20H, H8, H75 et H75'); 7,11 (d, 2H, H61); 6,97 (d, 10H, H13 et H38); 6,89 (d,

2H, H60); 6,87 (d, 8H, H76'); 6,84 (t, 1H, H67); 6,78 (d, 4H, H76); 6,75 (s, 4H, H70); 5,02 (s, 8H, H73'); 4,98 (s, 8H, H68); 4,93 (s, 4H, H73); 4,54 (t, 2H, H53); 4,50 (t, 2H, H49); 4,36 (t, 8H, H24); 4,03 (t, 10H, H15 et H40); 3,97-3,90 (m, 14H, H58, H78 et H78'); 1,83-1,74 (m, 36H, H16, H23, H41, H48, H54, H57, H79 et H79'); 1,55-1,26 (m, 172H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 18H, H89 et H89'). Anal. calc. pour $C_{371}H_{374}N_4O_{48}$ (5657,03 g/mol) : C, 78,77; H, 6,66; N, 0,99. Trouvé : C, 78,52; H, 6,82; N, 0,99. Vis ($\lambda_{\max}$ en nm (ϵ en l/mol·cm), CH_2Cl_2) : 426 (2430); 488 (1520); 688 (190).



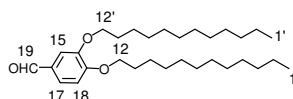
36

Les composés **29** (576 mg, 0,127 mmol) et **34** (300 mg, 0,115 mmol) sont dissous dans du CH_2Cl_2 sec (100 ml). La solution est refroidie à 0°C, puis de la DCC (71 mg, 0,346 mmol), du DPTS (34 mg, 0,115 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée 40 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /AcOEt (10:0,1). Le malonate **36** est obtenu sous forme d'un solide blanc rosé avec un rendement de 48% (392 mg, 0,055 mmol). RMN- 1H (δ en ppm, 400MHz, $CDCl_3$) : 8,93 (t, 1H, H31); 8,63 (t, 2H, H26); 8,35 (d, 2H, H33); 8,17 (d, 2H, H37); 8,14 (d, 8H, H12); 8,11 (d, 4H, H28); 7,73 et 7,68 (2d, système AB, 16H, H3 et H4); 7,63 (d, 8H, H7); 7,45 (d, 2H, H65); 7,33-7,27 (m, 32H, H8, H80 et H80'); 7,09 (d, 2H, H61); 6,97 (d, 10H, H13 et H38); 6,90-6,84 (m, 19H, H60, H67 et H81'); 6,75 (d, 8H, H81); 6,73 (s, 8H, H75); 6,70 (d, 4H, H70); 6,57 (t, 2H, H72); 5,05 (s, 4H, H68); 4,99 (s, 16H, H78'); 4,91 (s, 16H, H73 et H78); 4,36 (t, 8H, H24); 4,16 (t, 2H, H53); 4,14 (t, 2H, H49); 4,03 (t, 10H, H15 et H40); 3,94-3,89 (m, 26H, H58, H83 et H83'); 3,37 (s, 2H, H51); 1,85-1,73 (m, 48H, H16, H23, H41, H48, H54, H57, H84 et H84'); 1,55-1,26 (m, 264H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 36H, H94 et H94'). Anal. calc. pour $C_{453}H_{580}N_4O_{64}$ (7105,44 g/mol) : C, 76,58; H, 8,25; N, 0,79. Trouvé : C, 76,72; H, 8,31; N, 0,70.



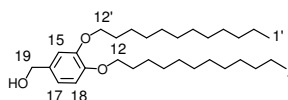
4

A une solution de C_{60} (26 mg, 0,036 mmol) dans du toluène sec (40 ml), sont ajoutés **36** (130 mg, 0,018 mmol), du I_2 (5 mg, 0,018 mmol) et du DBU (5,5 μ l, 0,036 mmol). La solution est agitée 17 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant toluène (jusqu'à élimination totale de l'excès de C_{60}), puis CH_2Cl_2/Et_2O (10:0 à 10:0,5). Après précipitation dans le méthanol, **4** est obtenu sous forme d'un solide brun, avec un rendement de 31% (45 mg, 0,006 mmol). RMN- 1H (δ en ppm, 400MHz, $CDCl_3$) : 8,93 (t, 1H, H31); 8,64 (t, 2H, H26); 8,36 (d, 2H, H33); 8,16 (d, 2H, H37); 8,13 (d, 8H, H12); 8,11 (d, 4H, H28); 7,73 et 7,68 (2d, système AB, 16H, H3 et H4); 7,63 (d, 8H, H7); 7,45 (d, 2H, H65); 7,33-7,28 (m, 32H, H8, H80 et H80'); 7,08 (d, 2H, H61); 6,97 (d, 10H, H13 et H38); 6,89-6,84 (m, 19H, H60, H67 et H81'); 6,75 (d, 8H, H81); 6,73 (s, 8H, H75); 6,70 (d, 4H, H70); 6,57 (t, 2H, H72); 5,05 (s, 4H, H68); 4,99 (s, 16H, H78'); 4,90 (s, 16H, H73 et H78); 4,53 (t, 2H, H53); 4,50 (t, 2H, H49); 4,36 (t, 8H, H24); 4,03 (t, 10H, H15 et H40); 3,94-3,89 (m, 26H, H58, H83 et H83'); 1,83-1,72 (m, 48H, H16, H23, H41, H48, H54, H57, H84 et H84'); 1,57-1,23 (m, 264H, chaînes aliphatiques); 0,87 (t, 36H, H94 et H94'). Anal. calc. pour $C_{513}H_{578}N_4O_{64}$ (7824,07 g/mol) : C, 78,74; H, 7,46; N, 0,72. Trouvé : C, 78,45; H, 7,73; N, 0,72. Vis (λ_{max} en nm (ϵ en l/mol·cm), CH_2Cl_2) : 426 (2510); 484 (1530); 689 (190).

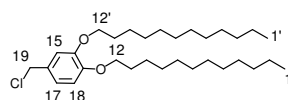


42

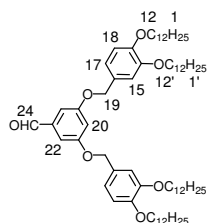
Du 3,4-dihydroxybenzaldéhyde (21,42 g, 155,08 mmol), du K_2CO_3 (85,00 g, 615,01 mmol) et une pointe de spatule de 18C6 sont dissous dans de l'acétone (350 ml). La solution est agitée 30 min sous atmosphère d'argon. Du 1-bromododécane (100 ml, 413,26 mmol) est ajouté. Le mélange est porté à reflux pendant 24 h. La solution est filtrée (afin d'éliminer le K_2CO_3) et le précipité est lavé au CH_2Cl_2 . Le solvant est évaporé. De l'eau (400 ml) est ajoutée et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. Après recristallisation dans l'acétone (650 ml), **42** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 72% (52,99 g, 111,61 mmol). RMN- 1H (δ en ppm, 400 MHz, $CDCl_3$) : 9,83 (s, 1H, H19); 7,42 (dd, 1H, H17); 7,40 (d, 1H, H15); 6,95 (d, 1H, H18); 4,08 (t, 2H, H12'); 4,05 (t, 2H, H12); 1,90-1,81 (m, 2H, H11 et 11'); 1,50-1,27 (m, 36H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 3H, H1 et 1'). MS (APCI mode positif) calc. pour $C_{31}H_{54}O_3$: $[(M+H)^+]$: 475,4 (100%); 476,4 (34%). Trouvé : 475,3 (100%); 476,3 (32%).

**43**

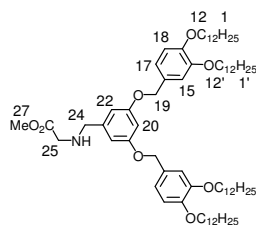
Du LiAlH_4 (500 g, 13,175 mmol) est dissous dans du THF sec (20 ml). La solution est refroidie à 0°C sous atmosphère d'argon. Une solution de **42** (5,798 g, 12,212 mmol) dans du THF sec (60 ml) est ajoutée goutte à goutte. A la fin de l'addition, la solution est agitée 1 h 30 à température ambiante. L'excès d'hydrure est détruit par addition d'eau jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d' H_2 . La solution est diluée avec de l'eau (100 ml) et acidifiée avec une solution de HCl 2 N. Le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. L'alcool **43** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 97% (5,668 g, 11,888 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 6,90 (d, 2H, H17 et 18); 6,86 (s, 1H, H15); 4,60 (s, 2H, H19); 4,00 (t, 2H, H12'); 3,99 (t, 2H, H12); 1,85-1,77 (m, 4H, H11 et 11'); 1,48-1,26 (m, 36H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 6H, H1 et 1').

**44**

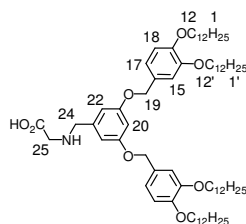
Du SOCl_2 (0,85 ml, 11,682 mmol) et de la DTBP (3,90 ml, 17,368 mmol) sont dissous dans du CH_2Cl_2 sec (20 ml). Une solution de **43** (5,550 g, 11,641 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (80 ml) est ajoutée goutte à goutte. La solution est agitée 30 min à température ambiante, puis lavée deux fois avec une solution de HCl 0,5 N et une fois à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le composé **44** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement quantitatif. RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 6,92-6,80 (m, 3H, H15, 17 et 18); 4,55 (s, 2H, H19); 4,00 (t, 2H, H12'); 3,99 (t, 2H, H12); 1,89-1,76 (m, 4H, H11 et 11'); 1,50-1,27 (m, 36H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 6H, H1 et 1').

**45**

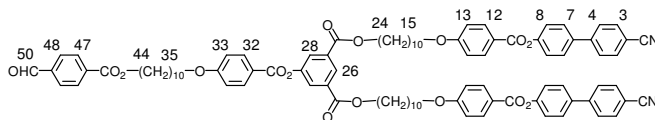
Du 3,5-dihydroxybenzaldéhyde (602 mg, 4,359 mmol) et du K_2CO_3 (6,02 g, 43,56 mmol) sont dissous dans du DMF (75 ml). La solution est agitée 1 h à température ambiante sous atmosphère d'argon. Une solution de **44** (5,193 g, 10,486 mmol) dans du THF sec (15 ml) est ajoutée. Le mélange est agité 18 h à 70°C . De l'eau (150 ml) est ajoutée et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le produit est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /heptane (1:1). L'aldéhyde **45** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 62% (2,843 g, 2,693 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 9,93 (s, 1H, H24); 7,12 (d, 2H, H22); 7,00 (d, 2H, H15); 6,97 (dd, 2H, H17); 6,91 (d, 2H, H18); 6,88 (t, 1H, H20); 5,03 (s, 4H, H19); 4,01 (t, 8H, H12, 12'); 1,86-1,79 (m, 8H, H11 et 11'); 1,53-1,31 (m, 72H, chaînes aliphatiques); 0,91 (t, 6H, H1'); 0,90 (t, 6H, H1). Anal. calc. pour $\text{C}_{65}\text{H}_{114}\text{O}_7$ (1055,66 g/mol) : C, 78,51; H, 10,88. Trouvé : C, 78,46; H, 10,67.

**46**

Le composé **45** (1,063 g, 1,007 mmol) est dissous dans du THF sec (40 ml). De la Et_3N (1,50 ml, 10,777 mmol), du chlorhydrate de glycinate de méthyle (1,353 g, 10,776 mmol), du tamis moléculaire et du MeOH sec (8 ml) sont ajoutés. La solution est agitée 1 h à température ambiante sous atmosphère d'argon. Du NaBH_3CN (134 mg, 2,132 mmol) est ajouté. Le mélange est agité 20 h à température ambiante. De l'eau déminéralisée (100 ml) est ajoutée et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le produit est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /heptane 1:1 à CH_2Cl_2 /AcOEt 10:0,5. Le composé **46** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 76% (866 g, 0,767 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 6,99 (d, 2H, H15); 6,96 (dd, 2H, H17); 6,90 (d, 2H, H18); 6,61 (d, 2H, H22); 6,51 (t, 1H, H20); 4,96 (s, 4H, H19); 4,01 (t, 8H, H12, 12'); 3,77 (s, 2H, H25); 3,73 (s, 3H, H27); 3,42 (s, 2H, H24); 1,86-1,78 (m, 8H, H11 et 11'); 1,54-1,31 (m, 72H, chaînes aliphatiques); 0,91 (t, 6H, H1'); 0,91 (t, 6H, H1). Anal. calc. pour $\text{C}_{72}\text{H}_{121}\text{NO}_8$ (1128,75 g/mol) : C, 76,62; H, 10,80; N, 1,24. Trouvé : C, 76,63; H, 10,65; N, 1,12.

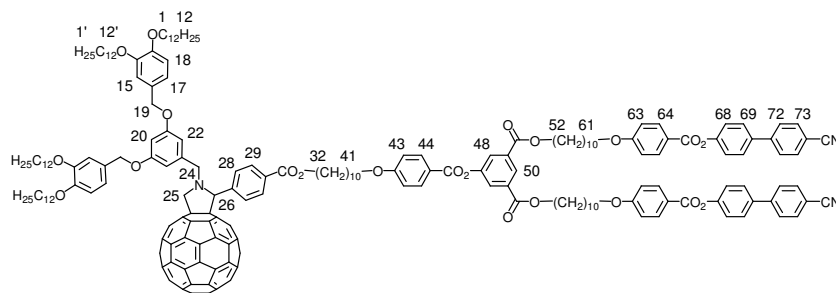
**47**

Le composé **46** (771 mg, 0,683 mmol) est dissous dans du THF (30 ml). Du MeOH (5 ml) et une solution de NaOH 4 N (10 ml) sont ajoutés et le mélange est agité 1 h à température ambiante. De l'eau déminéralisée (150 ml) est ajoutée et le mélange est acidifié par HCl 2N. Le produit est filtré et lavé à l'eau déminéralisée. Le composé **47** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 98% (747 mg, 0,670 mmol).

**48**

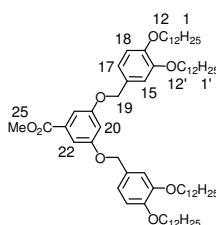
De l'acide 4-carboxybenzaldéhyde (170 mg, 1,132 mmol) et **11** (1,490 mg, 1,091 mmol) sont dissous dans du CH_2Cl_2 sec (250 ml). La solution est refroidie à 0°C , puis du DPTS (350 mg, 1,190 mmol), de la DCC (740 mg, 3,590 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée 20 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /AcOEt 10:0,2. Après précipitation dans le MeOH, **48** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 73% (1,193 g, 0,797 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 10,10 (s, 1H, H50); 8,60 (t, 1H, H26); 8,15 (d, 8H, H12, 32 et 47); 8,06 (d, 2H, H28); 7,95 (d, 2H, H48); 7,75 et 7,68 (2d, système AB, 8H, H3 et 4); 7,64 (d, 2H, H7); 7,33 (d, 4H, H8); 6,98 (d, 6H, H13 et 33); 4,35 (t, 6H, H24 et 44); 4,04

(t, 6H, H15 et 35); 1,90-1,70 (m, 12H, H16, 23, 36 et 43); 1,58-1,35 (m, 36H, chaînes aliphatiques).



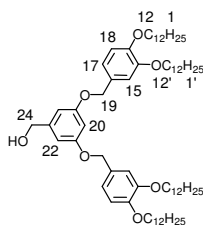
37

A une solution de C₆₀ (140 mg, 0,194 mmol) dans du toluène sec (140 ml), sont ajoutés **48** (135 mg, 0,090 mmol) et **47** (200 mg, 0,179 mmol). Le mélange est chauffé 5 h à reflux. Le composé **47** (111 mg, 0,100 mmol) est ajouté et le mélange est chauffé 15 h à reflux. Le toluène est évaporé. Le produit est purifié par CC, éluant toluène (afin d'éliminer le C₆₀ en excès), puis CH₂Cl₂/Et₂O 10:1. Le produit est finalement purifié par chromatographie d'exclusion stérique (éluant toluène). Après précipitation dans le MeOH, **37** est obtenu sous forme d'une poudre brune avec un rendement de 46% (136 mg, 0,042 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,59 (t, 1H, H50); 8,17 (d, 6H, H44 et 64); 8,15 (d, 2H, H29); 8,08 (d, 2H, H48); 7,79 (d, 4H, H73); 7,76 (d, 4H, H72); 7,71 (d, 4H, H69); 7,36 (d, 4H, H68); 7,04-6,97 (m, 12H, H15, 17, 22, 43 et 63); 6,91 (d, 2H, H18); 6,66 (t, 1H, H20); 5,34 (s, 1H, H26); 5,07 (s, 4H, H19); 4,94 (d, 1H, H25a); 4,48 (d, 1H, H24a); 4,38 (t, 4H, H52); 4,31 (t, 2H, H32); 4,23 (d, 1H, H25b); 4,09-3,97 (m, 14H, H12, 12', 41 et 61); 3,67 (d, 1H, H24b); 1,88-1,77 (m, 20H, H11, 11', 33, 40, 53 et 60); 1,54-1,30 (m, 108H, chaînes aliphatiques); 0,91 (2t, 12H, H1 et 1'). Anal. calc. pour C₂₂₃H₂₁₃N₃O₂₁ (3271,14 g/mol) : C, 81,88; H, 6,56; N, 1,28. Trouvé : C, 81,60; H, 6,65; N, 1,33. Vis (λ_{max} en nm (ε en l/mol·cm), CH₂Cl₂) : 431 (3570); 701 (330).

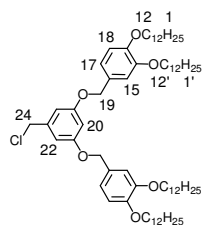


49

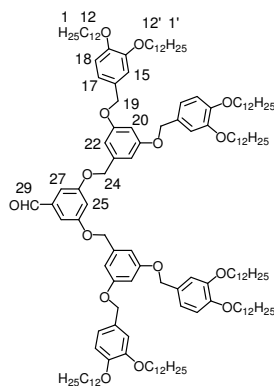
Du 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle (783 mg, 4,657 mmol) et du K₂CO₃ (6,40 g, 46,31 mmol) sont dissous dans du DMF (100 ml). La solution est agitée 45 min sous atmosphère d'argon. Une solution de **44** (5,765 g, 11,641 mmol) dans du THF sec (20 ml) est ajoutée. Le mélange est agité 20 h à 70°C. De l'eau (200 ml) est ajoutée et le produit est extrait au CH₂Cl₂. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le produit est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂ puis recristallisé dans un mélange acétone/CH₂Cl₂ 3:1 (200 ml). L'ester **49** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 95% (4,815 g, 4,435 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 7,29 (d, 2H, H22); 6,96 (d, 2H, H15); 6,93 (dd, 2H, H17); 6,87 (d, 2H, H18); 6,79 (t, 1H, H20); 4,97 (s, 4H, H19); 4,00 (t, 4H, H12'); 4,00 (t, 2H, H12); 3,91 (s, 3H, H25); 1,85-1,78 (m, 8H, H11 et 11'); 1,50-1,27 (m, 72H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 12H, H1 et 1').

**50**

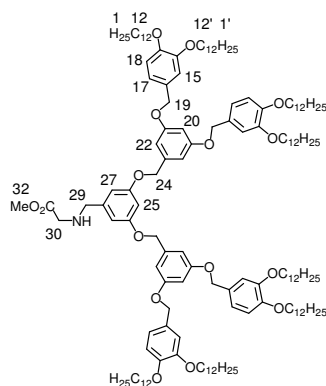
Du LiAlH_4 (200 mg, 5,270 mmol) est dissous dans du THF sec (20 ml). La solution est refroidie à 0°C sous atmosphère d'argon. Une solution de **49** (4,727 g, 4,354 mmol) dans du THF sec (60 ml) est ajoutée goutte à goutte. A la fin de l'addition, la solution est agitée 2 h à température ambiante. L'excès d'hydruure est détruit par addition d'eau jusqu'à ce que qu'il n'y ait plus de dégagement d' H_2 . La solution est diluée avec de l'eau (100 ml) et acidifiée avec HCl 2N. Le produit est extrait au CH_2Cl_2 , la phase organique est ensuite lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. L'alcool **50** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 98% (4,530 g, 4,283 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 6,95 (s, 2H, H15); 6,90 (d, 2H, H17); 6,86 (d, 4H, H18); 6,62 (d, 2H, H22); 6,55 (t, 1H, H20); 4,94 (s, 4H, H19); 4,64 (s, 2H, H24); 4,00 (t, 8H, H12 et 12'); 1,88-1,75 (m, 8H, H11 et 11'); 1,45-1,27 (m, 72H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 12H, H1 et 1').

**51**

Du SOCl_2 (0,45 ml, 6,184 mmol) et de la DTBP (1,85 ml (8,239 mmol) sont dissous dans du CH_2Cl_2 sec (20 ml). Une solution de **50** (4,350 g, 4,113 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (80 ml) est ajoutée goutte à goutte. La solution est agitée 30 min à température ambiante, puis lavée deux fois avec une solution de HCl 0,5 N et une fois à H_2O , séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le composé **51** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 99% (4,386 g, 4,076 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 6,95 (s, 2H, H15); 6,90 (d, 2H, H17); 6,87 (d, 4H, H18); 6,63 (d, 2H, H22); 6,57 (t, 1H, H20); 4,93 (s, 4H, H19); 4,51 (s, 2H, H24); 4,00 (t, 8H, H12 et 12'); 1,85-1,75 (m, 8H, H11 et 11'); 1,46-1,27 (m, 72H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 12H, H1 et 1').

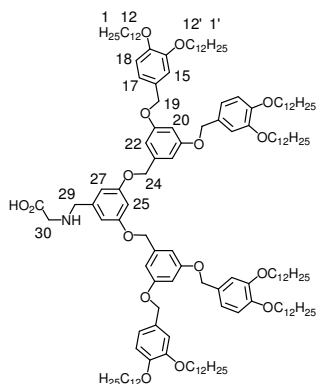
**52**

Du 3,5-dihydroxybenzaldéhyde (225 mg, 1,629 mmol) et du K₂CO₃ (2,250 g, 16,280 mmol) sont dissous dans du DMF (200 ml). La solution est agitée 45 min sous atmosphère d'argon. Une solution de **51** (4,386 g, 4,076 mmol) dans du THF sec (40 ml) est ajoutée. Le mélange est agité 20 h à 70°C. De l'eau (200 ml) est ajoutée et le produit est extrait au CH₂Cl₂. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le produit est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/heptane (1:1 à 2:1). L'aldéhyde G2 **52** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 71% (2,556 g, 1,153 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 9,93 (s, 1H, H29); 7,13 (d, 2H, H27); 6,99 (d, 4H, H15); 6,95 (dd, 4H, H17); 6,90 (t, 1H, H25); 6,89 (d, 4H, H18); 6,71 (d, 4H, H22); 6,59 (t, 2H, H20); 5,09 (s, 4H, H24); 4,97 (s, 8H, H19); 4,00 (t, 16H, H12 et 12'); 1,85-1,78 (m, 16H, H11 et 11'); 1,51-1,30 (m, 144H, chaînes aliphatiques); 0,92 (t, 12H, H1'); 0,91 (t, 12H, H1). Anal. calc. pour C₁₄₅H₂₃₄O₁₅ (2217,43 g/mol) : C, 78,54; H, 10,64. Trouvé : C, 78,51; H, 10,53.

**53**

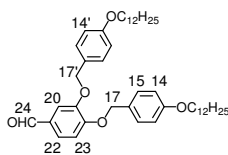
Le composé **52** (1,394 g, 0,629 mmol) est dissous dans du THF sec (30 ml). De la Et₃N (0,89 ml, 6,335 mmol), du chlorhydrate de glycinate de méthyle (789 mg, 6,284 mmol), du tamis moléculaire et du MeOH sec (25 ml) sont ajoutés. La solution est agitée sous atmosphère d'argon 1 h 30 à température ambiante. Du THF sec (20 ml) et du NaBH₃CN (79 mg, 1,257 mmol) sont ajoutés. Le mélange est agité 15 h à température ambiante. De l'eau déminéralisée (50 ml) est ajoutée et le produit est extrait au CH₂Cl₂. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le produit est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/éther (10:0 à 10:0,2). Le composé **53** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 61% (881 mg, 0,385 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 6,99 (d, 4H, H15); 6,95 (dd, 4H, H17); 6,89 (d, 4H, H18); 6,71 (d, 4H, H22); 6,63 (d, 2H, H27); 6,58 (t, 2H, H20); 6,53 (t, 1H, H25); 5,02 (s, 4H, H24); 4,97 (s, 8H, H19); 4,01 (t, 8H, H12'); 4,00 (t, 8H, H12); 3,78 (s, 2H, H30); 3,72 (s, 3H, H32); 3,42 (s, 2H, H29); 1,85-1,78 (m, 16H, H11 et 11'); 1,51-1,31 (m, 144H, chaînes aliphatiques); 0,92 (t, 12H, H1'); 0,91 (t, 12H, H1). Anal. calc. pour

$C_{148}H_{241}NO_{16}$ (2290,53 g/mol) : C, 77,61; H, 10,60; N, 0,61. Trouvé : C, 77,57; H, 10,42; N, 0,52.



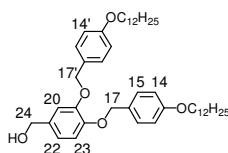
54

Le composé **53** (772 mg, 0,337 mmol) est dissous dans du THF (40 ml). Du MeOH (40 ml) et une solution de NaOH 4N (10 ml) sont ajoutés et le mélange est agité 1 h à température ambiante. De l'eau déminéralisée (100 ml) est ajoutée et le mélange est neutralisé par HCl 2 N. 20 ml de THF sont retiré à l'évaporateur rotatif et le produit est filtré et lavé à l'eau déminéralisée. Le composé **54** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 96% (733 mg, 0,322 mmol).



55

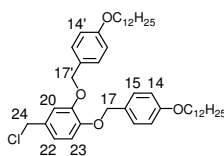
Du 3,4-dihydroxybenzaldéhyde (2,00 g, 14,48 mmol), du K_2CO_3 (20,00 g, 144,71 mmol) et une pointe de spatule de 18C6 sont dissous dans de l'acétone (100 ml). La solution est agitée 1 h sous atmosphère d'argon. Une solution de **16** (12,87 g, 36,22 mmol) dans l'acétone (150 ml) est ajoutée. Le mélange est chauffé 21 h à reflux. La solution est filtrée (afin d'éliminer le K_2CO_3) et le précipité est lavé au CH_2Cl_2 . Le solvant est évaporé. De l'eau (100 ml) est ajoutée et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. Le produit est recristallisé dans l'acétone (110 ml) puis filtré sur silice (éluant CH_2Cl_2). L'aldéhyde **55** est obtenu sous forme d'un solide jaune pâle avec un rendement de 87% (8,70 g, 12,664 mmol). RMN- 1H (δ en ppm, 200 MHz, $CDCl_3$) : 9,81 (s, 1H, H24); 7,48 (s, 1H, H20); 7,40 (d, 1H, H23); 7,35 (d, 2H, H15'); 7,33 (d, 2H, H15); 7,02 (d, 1H, 22); 6,88 (d, 4H, H14 et 14'); 5,17 (s, 2H, H17'); 5,12 (s, 2H, H17); 3,95 (t, 4H, H12 et 12'); 1,85-1,71 (m, 4H, H11 et 11'); 1,50-1,27 (m, 36H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 6H, H1, 1'). Anal. calc. pour $C_{45}H_{66}O_5$ (687,01 g/mol) : C, 78,68; H, 9,76. Trouvé : C, 78,67; H, 9,68.



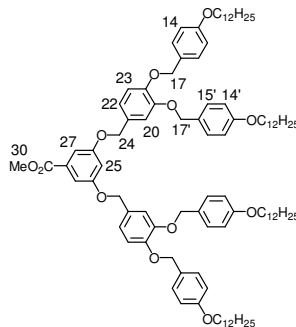
56

Du $LiAlH_4$ (480 mg, 12,648 mmol) est dissous dans du THF sec (50 ml). La solution est refroidie à 0°C sous atmosphère d'argon. Une solution de **55** (8,600 g, 12,518 mmol) dans du

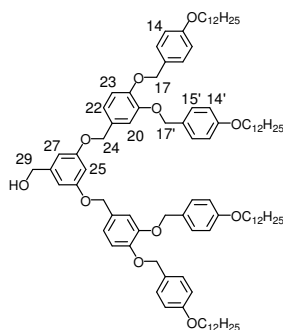
THF sec (150 ml) est ajoutée goutte à goutte. A la fin de l'addition, la solution est agitée 1 h 30 à température ambiante. L'excès d'hydruure est détruit par addition d'eau jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'H₂. La solution est diluée avec de l'eau (150 ml) et acidifiée avec une solution de HCl 2 N jusqu'à pH = 3-4. Le produit est extrait au CH₂Cl₂. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Après recristallisation dans l'acétone (100 ml), **56** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 82% (7,030 g, 10,203 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 7,34 (d, 2H, H15'); 7,32 (d, 2H, H15); 6,99 (d, 1H, H20); 6,93 (d, 1H, H23); 6,89 (d, 2H, H14'); 6,88 (d, 2H, H14); 6,85 (dd, 1H, 22); 5,07 (s, 2H, H17'); 5,06 (s, 2H, H17); 4,58 (s, 2H, H24); 3,95 (t, 2H, H12); 3,95 (t, 2H, H12'); 1,82-1,74 (m, 4H, H11 et 11'); 1,47-1,27 (m, 36H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 6H, H1, 1').

**57**

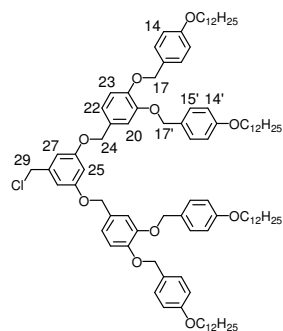
Du SOCl₂ (0,33 ml, 4,535 mmol) et de la DTBP (1,40 ml, 6,235 mmol) sont dissous dans du CH₂Cl₂ sec (10 ml). Une solution de **56** (2,841 g, 4,123 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (40 ml) est ajoutée goutte à goutte. La solution est agitée 45 min à température ambiante, puis lavée deux fois avec du HCl 0,5 N et une fois à H₂O, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le composé **57** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement quantitatif. RMN-¹H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl₃) : 7,33 (d, 2H, H15'); 7,31 (d, 2H, H15); 6,99 (s, 1H, H20); 6,90-6,85 (m, 6H, H14, 14', 22 et 23); 5,06 (s, 4H, H17 et 17'); 4,51 (s, 2H, H24); 3,95 (t, 4H, H12 et 12'); 1,85-1,71 (m, 4H, H11 et 11'); 1,55-1,27 (m, 36H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 6H, H1, 1').

**58**

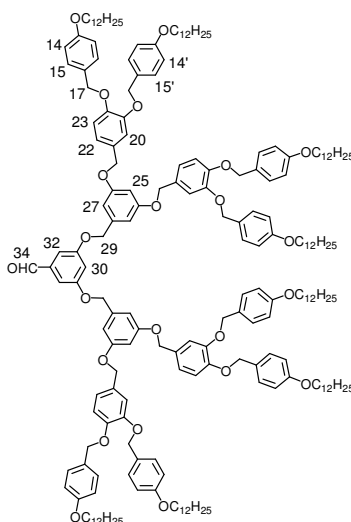
Du 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle (368 mg, 2,189 mmol) et du K₂CO₃ (3,02 g, 21,88 mmol) sont dissous dans du DMF (100 ml). La solution est agitée 45 min à température ambiante sous atmosphère d'argon. Une solution de **57** (3,871 g, 5,472 mmol) dans du THF sec (20 ml) est ajoutée. Le mélange est agité 20 h à 70°C, puis de l'eau (200 ml) est ajoutée. Le produit est extrait au CH₂Cl₂. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le brut est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/heptane (5:1 à 1:0). L'ester **58** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 76% (2,510 g, 1,662 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl₃) : 7,33 (d, 4H, H15'); 7,32 (d, 4H, H15); 7,27 (d, 2H, H27); 7,04 (s, 2H, H20); 6,93-6,84 (m, 12H, H14, 14', 22 et 23); 6,75 (t, 1H, H25); 5,06 (s, 8H, H17 et 17'); 4,94 (s, 4H, H24); 3,94 (t, 8H, H12 et 12'); 3,91 (s, 3H, H30); 1,84-1,71 (m, 8H, H11 et 11'); 1,49-1,27 (m, 72H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 12H, H1, 1').

**59**

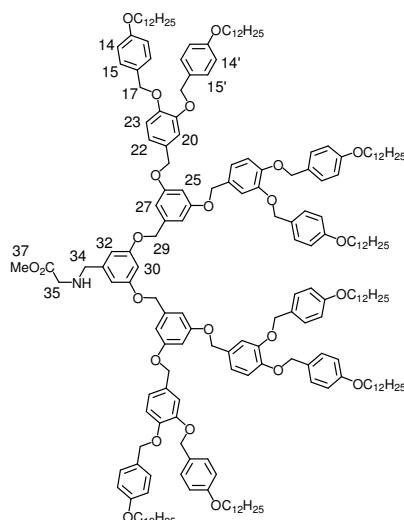
Du LiAlH_4 (100 mg, 2,635 mmol) est dissous dans du THF sec (20 ml). La solution est refroidie à 0°C sous atmosphère d'argon. Une solution de **58** (2,680 g, 1,775 mmol) dans du THF sec (40 ml) est ajoutée goutte à goutte. A la fin de l'addition, la solution est agitée 2 h à température ambiante. L'excès d'hydruure est détruit par addition d'eau jusqu'à ce que qu'il n'y ait plus de dégagement d' H_2 . La solution est diluée avec de l'eau (50 ml) et acidifiée avec une solution de HCl 2 N. Le produit est extrait au CH_2Cl_2 , la phase organique est ensuite lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le composé **59** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 97% (2,560 g, 1,727 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 7,33 (d, 8H, H15 et 15'); 7,03 (s, 2H, H20); 6,92-6,84 (m, 12H, H14, 14', 22 et 23); 6,58 (d, 2H H27); 6,50 (t, 1H, H25); 5,06 (s, 8H, H17 et 17'); 4,91 (s, 4H, H24); 4,62 (s, 2H, H29); 3,94 (t, 8H, H12 et 12'); 1,84-1,71 (m, 8H, H11 et 11'); 1,52-1,27 (m, 72H, chaînes aliphatiques); 0,89 (t, 12H, H1, 1').

**60**

Du SOCl_2 (150 μl , 2,061 mmol) et de la DTBP (0,77 ml, 3,429 mmol) sont dissous dans du CH_2Cl_2 sec (20 ml). Une solution de **59** (2,550 g, 1,721 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (40 ml) est ajoutée goutte à goutte. La solution est agitée 45 min à température ambiante, puis lavée deux fois avec une solution de HCl 0,5 N et une fois à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le composé **60** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement quantitatif. RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 7,32 (d, 8H, H15 et 15'); 7,03 (s, 2H, H20); 6,92-6,84 (m, 12H, H14, 14', 22 et 23); 6,60 (d, 2H H27); 6,52 (t, 1H, H25); 5,07 (s, 8H, H17 et 17'); 4,91 (s, 4H, H24); 4,50 (s, 2H, H29); 3,94 (t, 8H, H12 et 12'); 1,86-1,71 (m, 8H, H11 et 11'); 1,52-1,27 (m, 72H, chaînes aliphatiques); 0,89 (t, 12H, H1, 1').

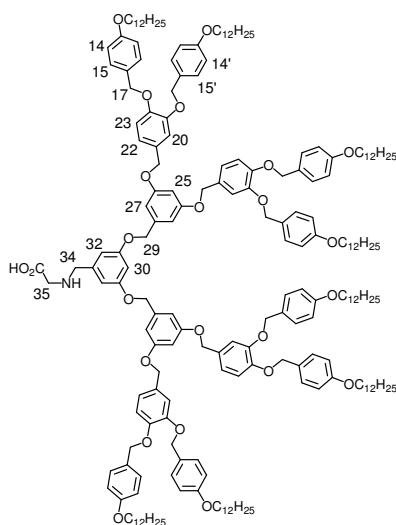
**61**

Du 3,5-dihydroxybenzaldéhyde (46 mg, 0,333 mmol) et du K_2CO_3 (460 mg, 3,328 mmol) sont dissous dans du DMF (50 ml). La solution est agitée 45 min à température ambiante sous atmosphère d'argon. Une solution de **60** (1,241 g, 0,827 mmol) dans du THF sec (10 ml) est ajoutée. Le mélange est agité 21 h à 70°C. De l'eau (100 ml) est ajoutée et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. Le produit est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /heptane (2:1 à 1:0). L'aldéhyde **61** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 55% (564 mg, 0,184 mmol). RMN- 1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 9,91 (s, 1H, H34); 7,36 (d, 16H, H15 et 15'); 7,12 (d, 2H, H32); 7,09 (s, 4H, H20); 6,89 (s, 8H, H22 et 23); 6,91-6,89 (m, 17H, H14', H14, H30); 6,70 (d, 4H, H27); 6,57 (t, 2H, H25); 5,09 (s, 4H, H29); 5,04 (s, 8H, H17'); 5,03 (s, 8H, H17); 4,97 (s, 8H, H24); 3,98 (t, 8H, H12'); 3,96 (t, 8H, H12); 1,84-1,75 (m, 16H, H11 et 11); 1,49-1,32 (m, 144H, chaînes aliphatiques); 0,92 (t, 24H, H1 et 1'). Anal. calc. pour $C_{201}H_{282}O_{23}$ (3066,43 g/mol) : C, 78,73; H, 9,27. Trouvé : C, 78,65; H, 9,22.

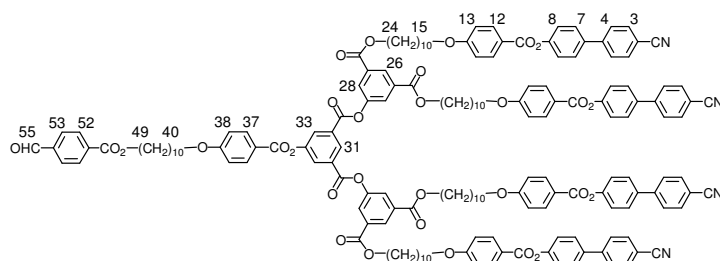
**62**

L'aldéhyde **61** (1,100 g, 0,359 mmol) est dissous dans du THF sec (25 ml). De la Et_3N (0,50 ml, 3,558 mmol), du chlorhydrate de glycinate de méthyle (450 mg, 3,584 mmol), du tamis moléculaire et du MeOH sec (10 ml) sont ajoutés. La solution est agitée sous atmosphère d'argon 4 h à température ambiante. Du $NaBH_3CN$ (45 mg, 0,716 mmol) est ajouté. Le

mélange est agité 17 h à température ambiante. De l'eau déminéralisée (50 ml) est ajoutée et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le produit est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éther}$ (10:0 à 10:0,3). Le composé **62** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 74% (835 mg, 0,266 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,36 (d, 8H, H15'); 7,35 (d, 8H, H15); 7,10 (s, 4H, H22); 6,96 (s, 8H, H19 et 20); 6,90 (d, 8H, H14'); 6,89 (d, 8H, H14); 6,70 (d, 4H, H27); 6,64 (d, 2H, H32); 6,56 (t, 2H, H25); 6,54 (t, 1H, H30); 5,04 (s, 16H, H17 et 17'); 5,02 (s, 4H, H29); 4,96 (s, 8H, H24); 3,98 (t, 8H, H12'); 3,96 (t, 8H, H12); 3,77 (s, 2H, H34); 3,71 (s, 3H, H37); 3,41 (s, 2H, H35); 1,83-1,75 (m, 16H, H11 et 11'); 1,48-1,31 (m, 144H, chaînes aliphatiques); 0,92 (t, 24H, H1 et 1'). Anal. calc. pour $\text{C}_{204}\text{H}_{289}\text{NO}_{24}$ (3139,52 g/mol) : C, 78,05; H, 9,28; N, 0,45. Trouvé : C, 77,97; H, 9,20; N, 0,35.

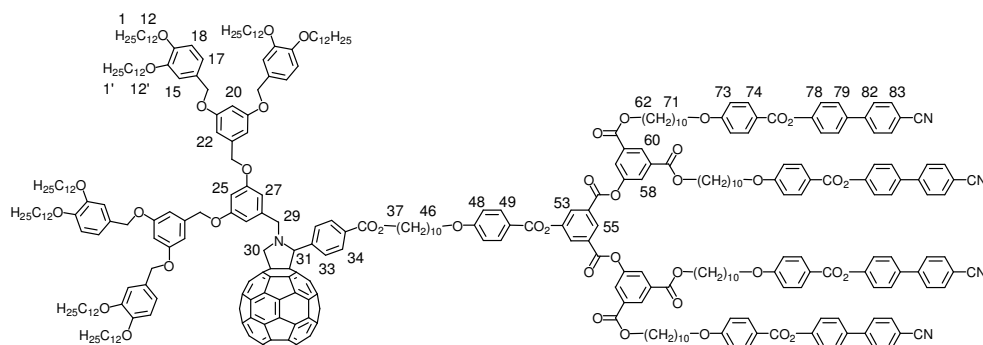
**63**

Le composé **62** (688 mg, 0,219 mmol) est dissous dans du THF (20 ml). Du MeOH (10 ml) et une solution de NaOH 4 N (10 ml) sont ajoutés et le mélange est agité 2 h à température ambiante. De l'eau déminéralisée (100 ml) est ajoutée et le mélange est neutralisé par une solution de HCl 2 N. 10 ml de THF sont retiré à l'évaporateur rotatif et le produit est filtré et lavé à l'eau déminéralisée. Le composé **63** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 100% (682 mg, 0,218 mmol).

**64**

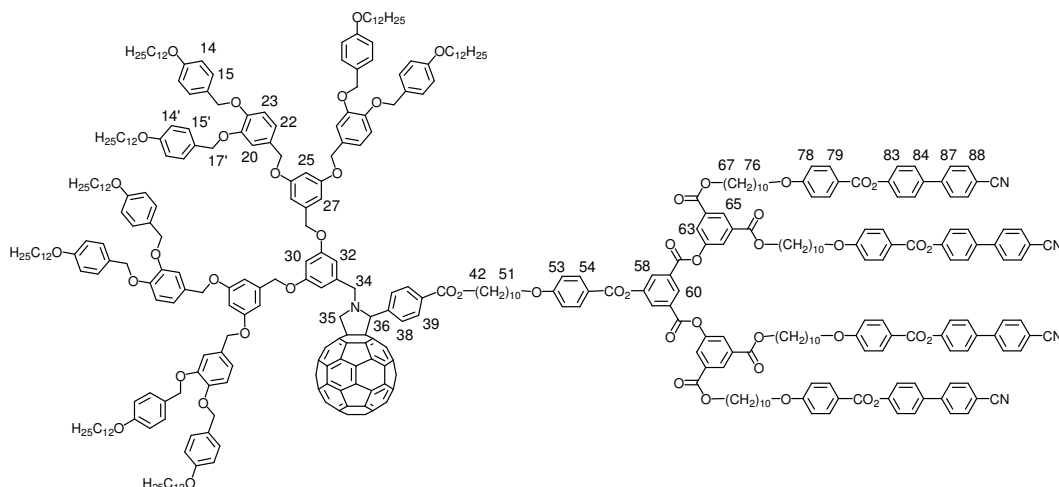
De l'acide 4-carboxybenzaldéhyde (76 mg, 0,506 mmol) et **34** (1,100 mg, 0,423 mmol) sont dissous dans du CH_2Cl_2 sec (120 ml). La solution est refroidie à 0°C , puis du DPTS (125 mg, 0,425 mmol), de la DCC (262 mg, 1,270 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée 20 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10:0,2 à 10:0,3). Après précipitation dans le MeOH, **64** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 77% (890 mg, 0,326 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 10,10 (s, 1H, H55); 8,93 (t, 1H, H31);

8,63 (t, 2H, H26); 8,36 (d, 2H, H33); 8,21-8,11 (m, 16H, H12, 28, 37 et 52); 7,95 (d, 2H, H53); 7,73 et 7,68 (2d, système AB, 16H, H3 et 4); 7,63 (d, 8H, H7); 7,32 (d, 8H, H8); 7,00 (d, 2H, H38); 6,97 (d, 8H, H13); 4,36 (t, 10H, H24 et 49); 4,03 (t, 10H, H15 et 40); 1,85-1,76 (m, 20H, H16, 23, 41 et 48); 1,47-1,35 (m, 60H, chaînes aliphatiques).

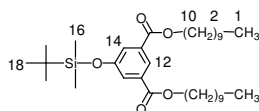


38

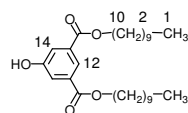
A une solution de C₆₀ (79 mg, 0,110 mmol) dans du toluène sec (80 ml), sont ajoutés **64** (100 mg, 0,037 mmol) et **54** (170 mg, 0,075 mmol). Le mélange est chauffé 2 h à reflux. Le composé **54** (80 mg, 0,035 mmol) est ajouté et la solution est chauffée 15 h à reflux. Le toluène est évaporé. Le produit est purifié par CC, éluant toluène (afin d'éliminer le C₆₀ en excès), puis CH₂Cl₂/éther (10:0 à 10:0,25), puis par chromatographie d'exclusion stérique (éluant toluène). Après précipitation dans le MeOH, **38** est obtenu sous forme d'une poudre brune avec un rendement de 35% (73 mg, 0,013 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,96 (t, 1H, H55); 8,63 (t, 2H, H60); 8,39 (d, 2H, H53); 8,19-8,12 (m, 16H, H34, 49, 58 et 74); 7,79 (d, 8H, H82); 7,75 (d, 8H, H83); 7,70 (d, 8H, H79); 7,35 (d, 8H, H78); 7,01 (d, 10H, H48 et 73); 6,98 (d, 2H, H27); 6,93 (d, 4H, H15); 6,91 (d, 4H, H17); 6,85 (d, 4H, H18); 6,77 (d, 4H, H22); 6,68 (t, 1H, H25); 6,58 (t, 2H, H20); 5,31 (s, 1H, H31); 5,15 (s, 4H, H24); 4,94 (s, 8H, H19); 4,87 (d, 1H, H30a); 4,42 (d, 1H, H29a); 4,39 (t, 8H, H62); 4,29 (t, 2H, H37); 4,16 (d, 1H, H30b); 4,09-3,92 (m, 26H, H12, 12', 46 et 71); 3,65 (d, 1H, H29b); 1,85-1,75 (m, 36H, H11, 11', 38, 45, 63 et 70); 1,48-1,30 (m, 204H, chaînes aliphatiques); 0,91 (2t, 24H, H1 et 1'). Anal. calc. pour C₃₇₅H₄₀₃N₅O₄₃ (5668,32 g/mol) : C, 79,46; H, 7,17; N, 1,24. Trouvé : C, 79,64; H, 7,38; N, 1,24. Vis (λ_{max} en nm (ε en l/mol·cm), CH₂Cl₂) : 431 (3650); 701 (320).

**39**

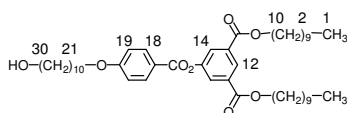
A une solution de C_{60} (71 mg, 0,099 mmol) dans du toluène sec (80 ml), sont ajoutés **64** (90 mg, 0,033 mmol) et **62** (200 mg, 0,064 mmol). Le mélange est chauffé 5 h à reflux. Le composé **62** (109 mg, 0,035 mmol) est ajouté et la solution est chauffée 18 h à reflux. Le toluène est évaporé. Le produit est purifié par CC, éluant toluène (afin d'éliminer le C_{60} en excès), puis CH_2Cl_2 /éther (10:0 à 10:0,3). Après précipitation dans le MeOH, **39** est obtenu sous forme d'une poudre brune avec un rendement de 50% (108 mg, 0,018 mmol). RMN- 1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,92 (t, 1H, H60); 8,59 (t, 2H, H65); 8,35 (d, 2H, H58); 8,15-8,07 (m, 16H, H39, 54, 63 et 79); 7,74 (d, 8H, H87); 7,71 (d, 8H, H88); 7,66 (d, 8H, H84); 7,33-7,27 (m, 24H, H15, 15', 83); 7,00 (s, 4H, H20); 6,97 (d, 10H, H53 et 78); 6,93 (d, 2H, H32); 6,89 (s, 8H, H22 et 23); 6,84 (d, 8H, H14'); 6,83 (d 8H, H14); 6,72 (d, 4H, H27); 6,64 (t, 1H, H30); 6,53 (t, 2H, H25); 5,25 (s, 1H, H36); 5,10 (s, 4H, H29); 4,97 (s, 8H, H17'); 4,94 (s, 8H, H17); 4,90 (s, 8H, H24); 4,82 (d, 1H, H35a); 4,38 (d, 1H, H34a); 4,34 (t, 8H, H67); 4,22 (t, 2H, H42); 4,10 (d, 1H, H35b); 4,03 (t, 8H, H76); 3,99 (t, 2H, H51); 3,92 (t, 8H, H12'); 3,91 (t, 8H, H12); 3,59 (d, 1H, H34b); 1,83-1,67 (m, 36H, H11, 11', 43, 50, 68 et 75); 1,49-1,26 (m, 204H, chaînes aliphatiques); 0,87 (2t, 24H, H1 et 1'). Anal. calc. pour $C_{431}H_{451}N_5O_{51}$ (6517,31 g/mol) : C, 79,43; H, 6,97; N, 1,07. Trouvé : C, 79,56; H, 6,87; N, 1,08. Vis (λ_{max} en nm (ϵ en l/mol·cm), CH_2Cl_2) : 431 (3740); 701 (320).

**65**

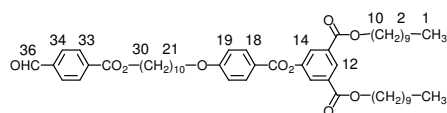
Une solution de **8** (500 mg, 1,687 mmol) et de 1-décanol (1,00 ml, 5,242 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (30 ml) est refroidie à 0°C. Du DPTS (502 mg, 1,705 mmol), de la DCC (1,044 g, 5,060 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ensuite ajoutés. La solution est agitée 15 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 . Le composé **65** est obtenu sous forme d'une huile incolore avec un rendement de 89% (863 mg, 1,496 mmol). RMN- 1H (δ en ppm, 200MHz, $CDCl_3$) : 8,28 (t, 1H, H12); 7,67 (d, 2H, H14); 4,32 (t, 4H, H10); 1,83-1,71 (m, 4H, H9); 1,57-1,27 (m, 28H, chaînes aliphatiques); 1,00 (s, 9H, *t*-But éther silylé); 0,88 (t, 6H, H1); 0,24 (s, 6H, Me éthers silylés).

**66**

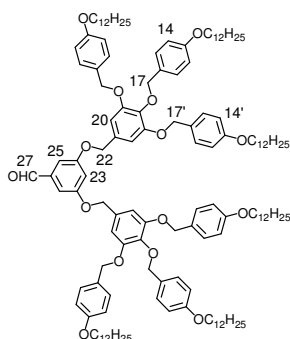
Le composé **65** (860 mg, 1,491 mmol) est dissous dans du THF (60 ml), une solution de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7 \text{ H}_2\text{O}$ (3,35 g, 14,018 mmol) dans l'eau déminéralisée (15 ml) est ajoutée. Le mélange est agité 24 h à 50°C. Le THF est évaporé sous pression réduite, le précipité est filtré sur micropore et lavé abondamment à l'eau. Le phénol **66** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 98% (675 mg, 1,459 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 200MHz, CDCl_3) : 8,26 (t, 1H, H12); 7,72 (d, 2H, H14); 5,33 (s, 1H, OH); 4,33 (t, 4H, H10); 1,83-1,74 (m, 4H, H9); 1,57-1,27 (m, 28H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 6H, H1).

**67**

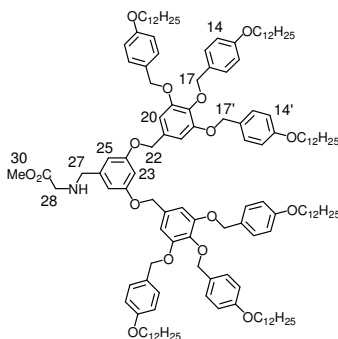
Les composés **5** (395 mg, 1,342 mmol) et **66** (622 mg, 1,344 mmol) sont dissous dans du CH_2Cl_2 sec (70 ml). La solution est refroidie à 0°C, puis du DPTS (395 mg, 1,342 mmol), de la DCC (830 mg, 4,023 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée 24 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10:0 à 10:0,4). Le composé **67** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 92% (911 mg, 1,233 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CDCl_3) : 8,59 (t, 1H, H12); 8,15 (d, 2H, H18); 8,05 (d, 2H, H14); 6,99 (d, 2H, H19); 4,35 (t, 4H, H10); 4,06 (t, 2H, H21); 3,65 (t, 2H, H30); 1,87-1,74 (m, 8H, H9, 22 et 29); 1,61-1,27 (m, 40H, chaînes aliphatiques); 0,87 (t, 6H, H1). Anal. calc. pour $\text{C}_{45}\text{H}_{70}\text{O}_8$ (739,04 g/mol) : C, 73,13; H, 9,55. Trouvé : C, 73,05; H, 9,46.

**68**

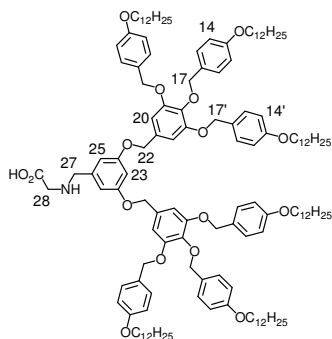
Du 4-carboxybenzaldéhyde (172 mg, 1,146 mmol) et **67** (842 g, 1,139 mmol) sont dissous dans du CH_2Cl_2 sec (100 ml). La solution est refroidie à 0°C, puis du DPTS (336 mg, 1,141 mmol), de la DCC (705 mg, 3,417 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée 29 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 . L'aldéhyde **68** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 83% (826 mg, 0,948 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CDCl_3) : 10,11 (s, 1H, H36); 8,59 (t, 1H, H12); 8,21 (d, 2H, H33); 8,15 (d, 2H, H18); 8,05 (d, 2H, H14); 7,96 (d, 2H, H34); 6,98 (d, 2H, H19); 4,36 (t, 2H, H30); 4,35 (t, 4H, H10); 4,05 (t, 2H, H21); 1,86-1,74 (m, 8H, H9, 22 et 29); 1,48-1,26 (m, 40H, chaînes aliphatiques); 0,87 (t, 6H, H1). Anal. calc. pour $\text{C}_{53}\text{H}_{74}\text{O}_{10}$ (871,16 g/mol) : C, 73,07; H, 8,56. Trouvé : C, 73,05; H, 8,52.

**69**

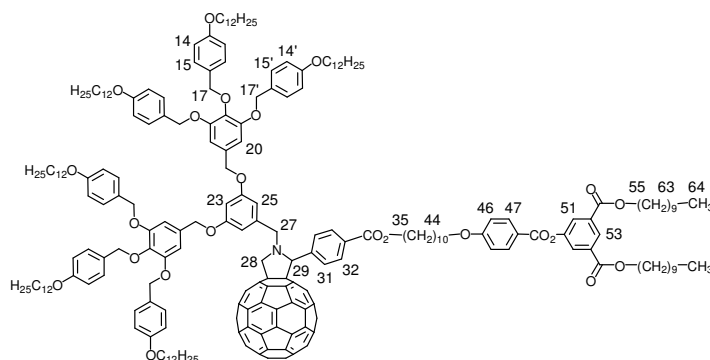
Du 3,5-dihydroxybenzaldéhyde (226 mg, 1,635 mmol) et du K_2CO_3 (2,26 g, 16,352 mmol) sont dissous dans du DMF (50 ml). La solution est agitée 45 min à température ambiante sous atmosphère d'argon. Une solution de **19** (4,080 g, 4,089 mmol) dans du THF sec (10 ml) est ajoutée. Le mélange est agité 20 h à 70°C. De l'eau (100 ml) est ajoutée et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. Le produit est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /heptane (3:1 à 1:0). L'aldéhyde **69** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 75% (2,520 g, 1,223 mmol). RMN- 1H (δ en ppm, 400 MHz, $CDCl_3$) : 9,90 (s, 1H, H27); 7,31 (d, 8H, H15'); 7,28 (d, 4H, H15); 7,09 (d, 2H, H25); 6,88 (d, 8H, H14'); 6,84 (t, 1H, H23); 6,76 (d, 4H, H14); 6,72 (s, 4H, H20); 5,02 (s, 8H, H17'); 4,97 (s, 4H, H17); 4,94 (s, 4H, H22); 3,95 (t, 8H, H12'); 3,92 (t, 4H, H12); 1,82-1,74 (m, 12H, H11, 11'); 1,47-1,27 (m, 108H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 18H, H1, 1').

**70**

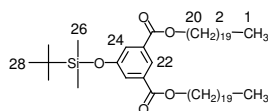
L'aldéhyde **69** (1,500 g, 0,728 mmol) est dissous dans du THF sec (20 ml). De la Et_3N (1,00 ml, 7,185 mmol), du chlorhydrate de glycinate de méthyle (900 mg, 7,168 mmol), du tamis moléculaire et du MeOH sec (4 ml) sont ajoutés. La solution est agitée 2 h à température ambiante sous atmosphère d'argon. Du $NaBH_3CN$ (91 mg, 1,448 mmol) est ajouté. Le mélange est agité 20 h à température ambiante. De l'eau déminéralisée (60 ml) est ajoutée et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. Le produit est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /éther (10:0,1 à 10:0,5). Le composé **70** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 66% (1,004 g, 0,470 mmol). RMN- 1H (δ en ppm, 400 MHz, $CDCl_3$) : 7,32 (d, 8H, H15'); 7,27 (d, 4H, H15); 6,87 (d, 8H, H14'); 6,76 (d, 4H, H14); 6,74 (s, 4H, H20); 6,66 (d, 2H, H25); 6,56 (t, 1H, H23); 5,01 (s, 8H, H17'); 4,93 (s, 4H, H22); 4,91 (s, 4H, H17); 3,94-3,88 (m, 14H, H12, 12' et 28); 3,73 (s, 3H, H30); 3,49 (s, 2H, H27); 1,81-1,76 (m, 12H, H11, 11'); 1,45-1,27 (m, 108H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 18H, H1, 1').

**71**

Le composé **70** (400 mg, 0,187 mmol) est dissous dans du THF (20 ml). Du MeOH (15 ml) et une solution de NaOH 4 N (10 ml) sont ajoutés et le mélange est agité 1 h à température ambiante. De l'eau déminéralisée (100 ml) est ajoutée et le mélange est acidifié par une solution de HCl 2 N. Le produit est filtré et lavé à l'eau déminéralisée. Le composé **71** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 93% (371 mg, 0,175 mmol).

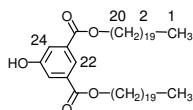
**40**

A une solution de C₆₀ (165 mg, 0,229 mmol) dans du toluène sec (160 ml), sont ajoutés **68** (100 mg, 0,115 mmol) et **71** (371 mg, 0,175 mmol). Le mélange est chauffé 18 h à reflux. Le toluène est évaporé. Le produit est purifié par CC, éluant toluène (afin d'éliminer le C₆₀ en excès), puis CH₂Cl₂, puis par chromatographie d'exclusion (éluant toluène). Après précipitation dans le MeOH, **40** est obtenu sous forme d'une poudre brune avec un rendement de 6% (27 mg, 0,007 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,58 (t, 1H, H53); 8,16 (d, 4H, H32 et 47); 8,07 (d, 2H, H51); 7,36 (d, 8H, H15'); 7,27 (d, 4H, H15); 7,02 (d, 2H, H46); 7,01 (d, 2H, H25); 6,91 (d, 8H, H14'); 6,85 (s, 4H, H20); 6,77 (d, 4H, H14); 6,69 (t, 1H, H23); 5,37 (s, 1H, H29); 5,10 (s, 4H, H22); 5,05 (s, 8H, H17'); 4,96 (d, 1H, H28a); 4,92 (s, 4H, H17); 4,52 (d, 1H, H27a); 4,37 (t, 4H, H55); 4,29 (t, 2H, H35); 4,23 (d, 1H, H28b); 4,06 (t, 2H, H44); 3,98 (t, 8H, H12'); 3,95 (t, 4H, H12); 3,70 (d, 1H, H27b); 1,84-1,74 (m, 20H, H11, 11', 37, 43 et 56); 1,52-1,31 (m, 146H, chaînes aliphatiques); 0,91 (t, 18H, H1 et 1'); 0,91 (t, 6H, H64). Anal. calc. pour C₂₄₉H₂₇₅NO₂₃ (3649,90 g/mol) : C, 81,94; H, 7,59; N, 0,38. Trouvé : C, 81,65; H, 7,80; N, 0,43. Vis (λ_{max} en nm (ε en l/mol·cm), CH₂Cl₂) : 431 (2850); 701 (160).

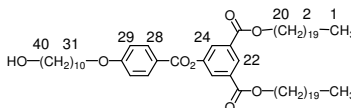
**72**

Une solution de **8** (350 mg, 1,181 mmol) et de 1-eicosanol (706 mg, 2,365 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (150 ml) est refroidie à 0°C. Du DPTS (348 mg, 1,182 mmol), de la DCC (730

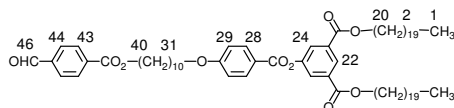
mg, 3,538 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ensuite ajoutés. La solution est agitée 15 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 . Le composé **72** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 87% (877 mg, 1,023 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 200MHz, CDCl_3) : 8,28 (t, 1H, H22); 7,67 (d, 2H, H24); 4,32 (t, 4H, H20); 1,83-1,71 (m, 4H, H19); 1,55-1,25 (m, 68H, chaînes aliphatiques); 1,00 (s, 9H, *t*-But éther silylé); 0,88 (t, 6H, H1); 0,24 (s, 6H, Me éthers silylés).

**73**

Le composé **72** (800 mg, 0,933 mmol) est dissous dans du THF (60 ml), une solution de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7 \text{ H}_2\text{O}$ (3,00 g, 12,55 mmol) dans l'eau déminéralisée (15 ml) sont ajoutés. Le mélange est agité 24 h à 50°C. Le THF est évaporé sous pression réduite, le précipité est filtré sur micropore et lavé abondamment à l'eau. Le produit brut purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10:0 à 10:1). Le phénol **73** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 85% (587 mg, 0,790 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 200MHz, CDCl_3 + qq gouttes DMSO-d_6) : 7,97 (t, 1H, H22); 7,53 (d, 2H, H24); 4,98 (large bosse, 1H, OH); 4,14 (t, 4H, H20); 1,65-1,53 (m, 4H, H19); 1,35-1,09 (m, 68H, chaînes aliphatiques); 0,72 (t, 6H, H1). Anal. calc. pour $\text{C}_{48}\text{H}_{86}\text{O}_5$ (743,21 g/mol) : C, 77,57; H, 11,66. Trouvé : C, 77,48; H, 11,45.

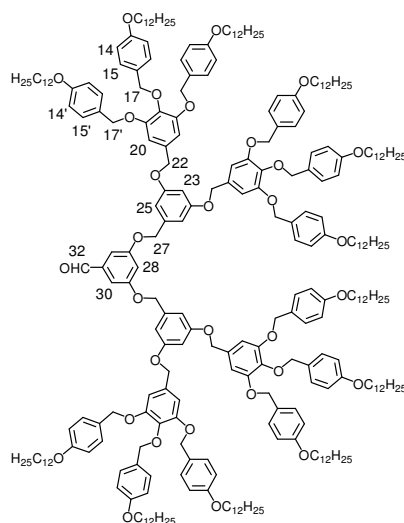
**74**

Les composés **5** (214 mg, 0,727 mmol) et **73** (540 mg, 0,727 mmol) sont dissous dans du CH_2Cl_2 sec (150 ml). La solution est refroidie à 0°C, puis du DPTS (214 mg, 0,727 mmol), de la DCC (450 mg, 2,181 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée 6 h 30 à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10:0 à 10:0,1). Le composé **74** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 93% (691 mg, 0,678 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CDCl_3) : 8,59 (t, 1H, H22); 8,15 (d, 2H, H28); 8,05 (d, 2H, H24); 6,99 (d, 2H, H29); 4,34 (t, 4H, H20); 4,05 (t, 2H, H31); 3,65 (t, 2H, H40); 1,87-1,73 (m, 8H, H19, 32 et 39); 1,50-1,24 (m, 80H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 6H, H1). Anal. calc. pour $\text{C}_{65}\text{H}_{110}\text{O}_8$ (1019,58 g/mol) : C, 76,57; H, 10,87. Trouvé : C, 76,54; H, 10,75.

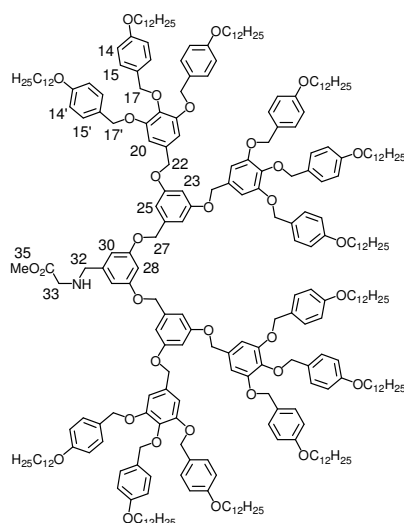
**75**

Du 4-carboxybenzaldéhyde (93 mg, 0,619 mmol) et **74** (630 mg, 0,618 mmol) sont dissous dans du CH_2Cl_2 sec (100 ml). La solution est refroidie à 0°C, puis du DPTS (182 mg, 0,618 mmol), de la DCC (382 mg, 1,851 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée 22 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 . L'aldéhyde **75** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 77% (550 mg, 0,478 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CDCl_3) : 10,11 (s, 1H, H46); 8,59 (t, 1H, H22); 8,21 (d, 2H, H43); 8,15 (d, 2H, H28); 8,05 (d, 2H, H24); 7,96 (d, 2H, H44); 6,98 (d, 2H, H29); 4,36 (t, 2H, H40); 4,35 (t, 4H, H20); 4,05 (t, 2H, H31); 1,86-

1,74 (m, 8H, H19, 32 et 39); 1,53-1,25 (m, 80H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 6H, H1). Anal. calc. pour $C_{73}H_{114}O_{10}$ (1151,70 g/mol) : C, 76,13; H, 9,98. Trouvé : C, 76,00; H, 9,92.

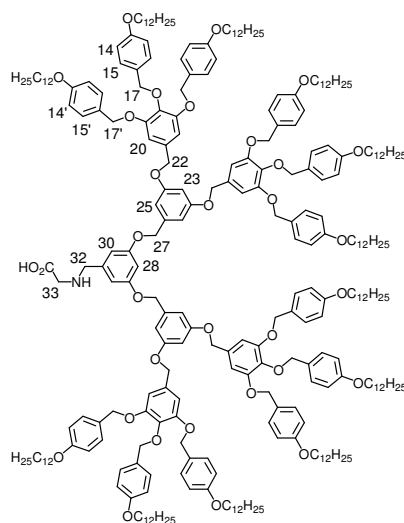
**76**

Du 3,5-dihydroxybenzaldéhyde (152 mg, 1,100 mmol) et du K_2CO_3 (1,520 g, 10,998 mmol) sont dissous dans du DMF (125 ml). La solution est agitée 1 h à température ambiante sous atmosphère d'argon. Une solution de **25** (5,730 g, 2,753 mmol) dans du THF sec (25 ml) est ajoutée. Le mélange est agité 20 h à 70°C. De l'eau (200 ml) est ajoutée et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. Le produit est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 . Le composé **76** est obtenu sous forme d'un solide rose pale avec un rendement de 60% (2,812 g, 0,665 mmol). RMN- 1H (δ en ppm, 400 MHz, $CDCl_3$): 9,87 (s, 1H, H32); 7,30 (d, 16H, H15'); 7,26 (d, 8H, H15); 7,10 (d, 2H, H30); 6,86 (d, 17H, H14' et 28); 6,75 (d, 8H, H14); 6,73 (s, 8H, H20); 6,68 (d, 4H, H25); 6,57 (t, 2H, H23); 5,04 (s, 4H, H27); 4,99 (s, 16H, H17'); 4,91 (s, 16H, H17, 22); 3,93 (t, 16H, H12'); 3,91 (t, 8H, H12); 1,80-1,73 (m, 24H, H11, 11'); 1,44-1,26 (m, 216H, H2 à 10, 2' à 10'); 0,88 (t, 36H, H1, 1').

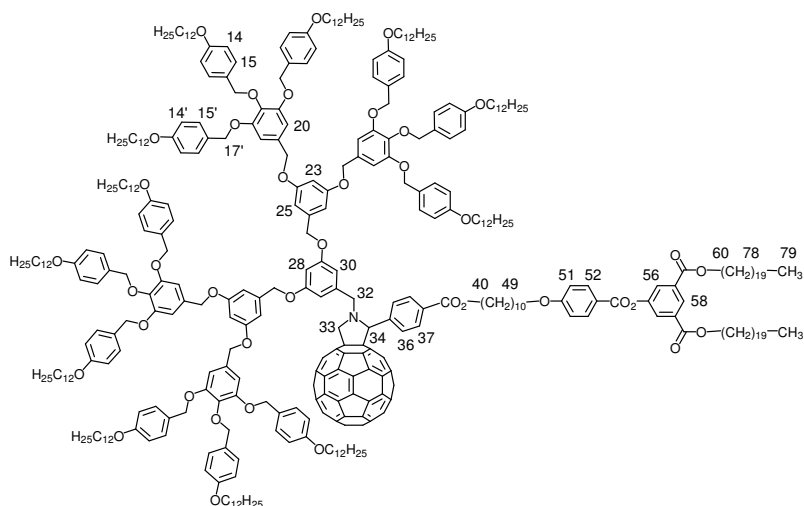
**77**

L'aldéhyde **76** (1,00 g, 0,237 mmol) est dissous dans du THF sec (20 ml). De la Et_3N (0,33 ml, 2,371 mmol), du chlorhydrate de glycinate de méthyle (298 mg, 2,373 mmol), du tamis

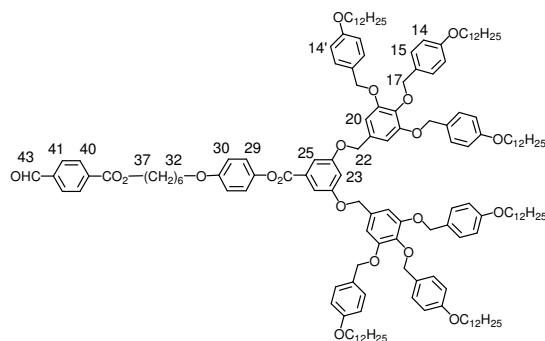
moléculaire et du MeOH sec (15 ml) sont ajoutés. La solution est agitée sous atmosphère d'argon 5 h à température ambiante. Du THF sec (8 ml) et du NaBH_3CN (30 mg, 0,477 mmol) sont ajoutés. Le mélange est agité 20 h à température ambiante. De l'eau déminéralisée (30 ml) est ajoutée et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Après purification par CC, éluant CH_2Cl_2 /éther (10:0 à 10:0,5), **77** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 63% (639 mg, 0,149 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 7,30 (d, 16H, H15'); 7,27 (d, 8H, H15); 6,86 (d, 16H, H14'); 6,75 (d, 8H, H14); 6,74 (s, 8H, H20); 6,69 (d, 4H, H25); 6,63 (d, 2H, H30); 6,58-6,52 (m, 3H, H23 et 28); 5,00 (s, 20H, H17' et 27); 4,91 (s, 16H, H17 et 22); 3,93 (t, 16H, H12'); 3,91 (t, 8H, H12); 3,77 (s, 2H, H33); 3,70 (s, 2H, H35); 3,41 (s, 2H, H32); 1,80-1,73 (m, 24H, H11, 11'); 1,44-1,26 (m, 216H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 36H, H1, 1').

**78**

Le composé **77** (1,043 g, 0,242 mmol) est dissous dans du THF (40 ml). Du MeOH (4 ml) et une solution de NaOH 4 N (10 ml) sont ajoutés et le mélange est agité 45 min à température ambiante. De l'eau déminéralisée (120 ml) est ajoutée et le mélange est neutralisé par une solution de HCl 2 N. Le produit est filtré et lavé à l'eau déminéralisée. Le composé **78** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 96% (1,001 g, 0,233 mmol).

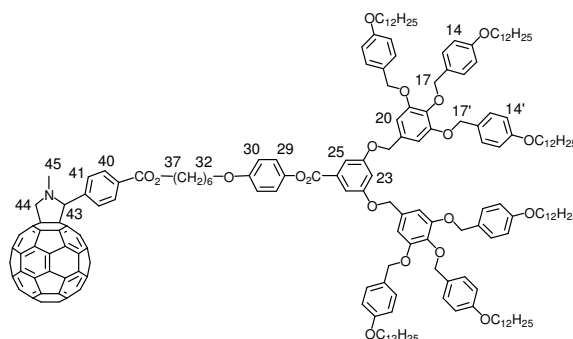
**41**

A une solution de C_{60} (72 mg, 0,100 mmol) dans du toluène sec (80 ml), sont ajoutés **75** (57 mg, 0,049 mmol) et **78** (225 mg, 0,052 mmol). Le mélange est chauffé 4 h à reflux. Le composé **78** (200 mg, 0,047 mmol) est ajouté et le mélange est chauffé 16 h à reflux. Le toluène est évaporé. Le produit est purifié par CC, éluant toluène (afin d'éliminer le C_{60} en excès), puis CH_2Cl_2/Et_2O (10:0 à 10:0,1), puis par chromatographie d'exclusion (éluant toluène). Après précipitation dans le MeOH, **41** est obtenu sous forme d'une poudre brune avec un rendement de 44% (134 mg, 0,022 mmol). RMN- 1H (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 8,58 (t, 1H, H58); 8,15 (d, 4H, H37 et 52); 8,07 (d, 2H, H56); 7,33 (d, 16H, H15'); 7,25 (d, 8H, H15); 7,00 (d, 2H, H51); 6,98 (d, 2H, H30); 6,89 (d, 16H, H14'); 6,80 (d, 4H, H25); 6,76 (d, 8H, H14); 6,75 (s, 8H, H20); 6,72 (t, 1H, H28); 6,61 (t, 2H, H23); 5,28 (s, 1H, H34); 5,18 (s, 4H, H27); 4,97 (s, 24H, H17' et 22); 4,89 (s, 8H, H17); 5,00 (d, 1H, H33); 4,43 (d, 1H, H32); 4,36 (t, 4H, H60); 4,24 (t, 2H, H40); 4,13 (d, 1H, H33); 4,03 (t, 2H, H49); 3,96 (t, 16H, H12); 3,93 (t, 8H, H12); 3,60 (d, 1H, H32); 1,80-1,73 (m, 32H, H11, 11', 41, 48 et 61); 1,47-1,29 (m, 296H, chaînes aliphatiques); 0,91 (t, 6H, H79); 0,91 (t, 36H, H1, 1'). MS (ESI) calc. pour $C_{411}H_{519}N_{10}O_{39}Na_2 [(M+2Na)^{2+}]$: 3071,43. Trouvé : 3071,44.. Anal. calc. pour $C_{411}H_{519}NO_{39}$ (6097,60 g/mol) : C, 80,96; H, 8,58; N, 0,23. Trouvé : C, 80,73; H, 8,75; N, 0,24. Vis (λ_{max} en nm (ϵ en l/mol·cm), CH_2Cl_2) : 431 (3150); 702 (260).

**88**

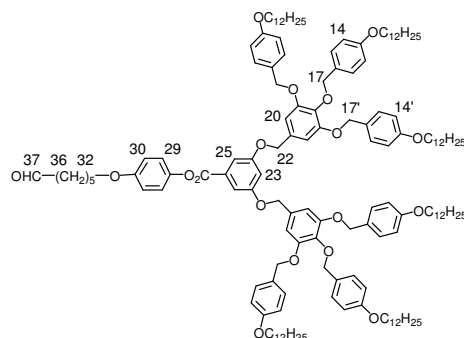
De l'acide 4-carboxybenzaldéhyde (53 mg, 0,353 mmol) et **22** (800 mg, 0,352 mmol) sont dissous dans du CH_2Cl_2 sec (50 ml). La solution est refroidie à 0°C, puis du DPTS (52 mg, 0,177 mmol), de la DCC (110 mg, 0,533 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée 20 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /hexane (8:1 à 1:0). L'aldéhyde **88** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 76% (647 mg, 0,269 mmol). RMN- 1H (δ en ppm, 400

MHz, CDCl_3) : 10,11 (s, 1H, H43); 8,20 (d, 2H, H40); 7,95 (d, 2H, H41); 7,44 (d, 2H, H25); 7,31 (d, 8H, H15'); 7,28 (d, 4H, H15); 7,11 (d, 2H, H29); 6,91 (d, 2H, H30); 6,87 (d, 8H, H14'); 6,85 (t, 1H, H23); 6,76 (d, 4H, H14); 6,75 (s, 4H, H20); 5,02 (s, 8H, H17'); 4,99 (s, 4H, H22); 4,93 (s, 4H, H17); 4,39 (t, 2H, H37); 3,99-3,90 (m, 14H, H12, 12' et 32); 1,85-1,73 (m, 16H, H11, 11', 33 et 36); 1,45-1,26 (m, 112H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 18H, H1, 1'). RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 191,68; 165,19; 158,92; 158,87; 153,16; 144,25; 139,09; 138,37; 135,39; 131,62; 130,20; 130,14; 129,51; 129,16; 128,85; 122,37; 115,06; 114,39; 114,08; 107,39; 71,15; 68,02; 31,91; 29,64; 29,35; 26,07; 22,68; 14,12. Anal. calc. pour $\text{C}_{155}\text{H}_{218}\text{O}_{20}$ (2401,42 g/mol) : C, 77,53; H, 9,15. Trouvé : C, 77,57; H, 9,43.



79

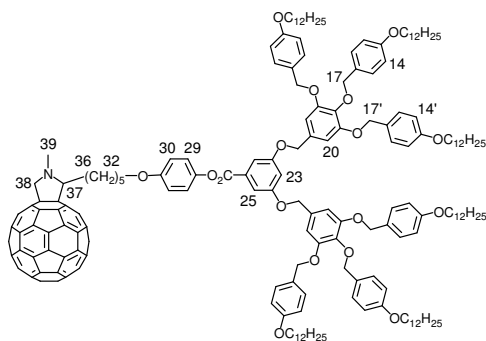
A une solution de C_{60} (120 mg, 0,167 mmol) dans du toluène sec (120 ml), sont ajoutés **88** (200 mg, 0,083 mmol) et de la sarcosine (75 mg, 0,842 mmol). Le mélange est chauffé 18 h à reflux. Le toluène est évaporé. Le produit est purifié par CC, éluant toluène (afin d'éliminer le C_{60} en excès), puis CH_2Cl_2 . Le produit est finalement purifié par chromatographie d'exclusion (éluant toluène). Après précipitation dans le MeOH, **79** est obtenu sous forme d'une poudre brune avec un rendement de 38% (100 mg, 0,032 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 8,09 (d, 2H, H40); 7,87 (br s, 2H, H41); 7,45 (d, 2H, H25); 7,31 (d, 8H, H15'); 7,28 (d, 4H, H15); 7,09 (d, 2H, H29); 6,91 (d, 2H, H30); 6,87 (d, 8H, H14'); 6,84 (t, 1H, H23); 6,76 (d, 4H, H14); 6,74 (s, 4H, H20); 5,02-4,93 (m, 18H, H17, 17', 22, 43 et 44a); 4,33 (t, 2H, H37); 4,26 (d, 1H, H44b); 3,97 (t, 2H, H32); 3,94 (t, 8H, H12'); 3,92 (t, 4H, H12); 2,79 (s, 3H, H45); 1,85-1,73 (m, 16H, H11, 11', 33 et 36); 1,46-1,26 (m, 112H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 18H, H1, 1'). Anal. calc. pour $\text{C}_{217}\text{H}_{223}\text{NO}_{19}$ (3149,14 g/mol) : C, 82,76; H, 7,14; N, 0,44. Trouvé : C, 82,73; H, 7,29; N, 0,58. Vis (λ_{max} en nm (ϵ en $\text{l/mol}\cdot\text{cm}$), CH_2Cl_2) : 431 (3730); 701 (350).



89

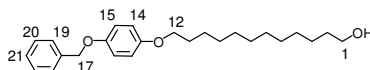
L'alcool **22** (500 mg, 0,220 mmol) est dissous dans du CH_2Cl_2 sec (10 ml). Une solution à 15% de périodine de Dess-Martin dans du CH_2Cl_2 (500 μl , 0,241 mmol) est ajoutée goutte à goutte en 10 min à température ambiante sous atmosphère d'Ar. Le mélange est agité 3 h à

30°C. Une solution à 15% de périodine de Dess-Martin dans du CH_2Cl_2 (100 μl , 0,048 mmol) est ajoutée et le mélange est encore agité 1 h 30 à 30°C. Du CH_2Cl_2 (40 ml) est ajoutés et la solution est lavée avec une solution de Na_2CO_3 (100 ml) contenant du $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (6 g), puis avec de l'eau (100 ml) et finalement avec une solution saturée en NaCl (100 ml). La phase organique est séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le brut est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /éther (10:0 à 10:0,1). L'aldéhyde **89** est obtenu sous forme d'un solide rose pâle avec un rendement de 77% (386 mg, 0,170 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 9,80 (t, 1H, H37); 7,48 (d, 2H, H25); 7,37 (d, 8H, H15'); 7,28 (d, 4H, H15); 7,16 (d, 2H, H29); 6,97 (d, 2H, H30); 6,93 (d, 8H, H14'); 6,91 (t, 1H, H23); 6,82 (s, 4H, H20); 6,79 (d, 4H, H14); 5,07 (s, 4H, H22); 5,05 (s, 8H, H17'); 4,93 (s, 4H, H17); 4,02 (t, 2H, H32); 3,99 (t, 8H, H12'); 3,96 (t, 4H, H12); 2,51 (dt, 2H, H36); 1,88-1,71 (m, 16H, H11, 11', 33 et 35); 1,60-1,32 (m, 110H, chaînes aliphatiques); 0,93 (t, 18H, H1, 1'). RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2) : 202,78; 165,51; 160,27; 159,51; 159,37; 157,33; 153,46; 144,71; 138,22; 132,31; 132,04; 130,55; 130,26; 129,74; 129,19; 122,81; 115,36; 114,74; 114,32; 109,16; 107,91; 107,12; 75,05; 71,26; 70,89; 68,47; 68,37; 44,18; 32,34; 30,10; 30,06; 29,86; 29,78; 29,72; 26,46; 26,06; 23,11; 22,21; 14,31. MS (ESI) calc. pour $\text{C}_{147}\text{H}_{212}\text{O}_{18}$ [(M+Na) $^+$]: 2289,56. Trouvé : 2289,58. Anal. calc. pour $\text{C}_{147}\text{H}_{212}\text{O}_{18}$ (2267,28 g/mol) : C, 77,87; H, 9,42. Trouvé : C, 77,65; H, 9,31.

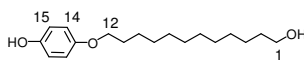
**80**

A une solution de C_{60} (130 mg, 0,180 mmol) dans du toluène sec (130 ml), sont ajoutés **89** (200 mg, 0,088 mmol) et de la sarcosine (80 mg, 0,898 mmol). Le mélange est chauffé 20 h à reflux. Le toluène est évaporé. Le produit est purifié par CC, éluant toluène (afin d'éliminer le C_{60} en excès), puis CH_2Cl_2 /éther 10:0,1. Le produit est finalement purifié 2 fois sur colonne de silice, éluant CH_2Cl_2 /éther 10:0,1. Après précipitation dans le MeOH, **80** est obtenu sous forme d'une poudre brune avec un rendement de 46% (122 mg, 0,041 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,46 (d, 2H, H25); 7,36 (d, 8H, H15'); 7,28 (d, 4H, H15); 7,12 (d, 2H, H29); 6,93 (d, 2H, H30); 6,92 (d, 8H, H14'); 6,90 (t, 1H, H23); 6,82 (s, 4H, H20); 6,78 (d, 4H, H14); 5,07 (s, 4H, H22); 5,05 (s, 8H, H17'); 4,93 (s, 4H, H17); 4,84 (d, 1H, H38); 4,19 (d, 1H, H38); 4,02-3,94 (m, 15H, H12, 12', 32 et 37); 3,00 (s, 3H, H39); 2,64-2,41 (m, 2H, H36); 2,11-1,97 (m, 2H, H35); 1,93-1,66 (m, 16H, H11, 11', 33 et 34); 1,52-1,31 (m, 108H, chaînes aliphatiques), 0,92 (t, 18H, 1 et 1'). RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2) : 165,45; 160,27; 159,51; 159,36; 157,33; 155,16; 155,03; 154,20; 153,46; 147,57; 147,31; 146,98; 146,90; 146,62; 146,52; 146,42; 146,38; 146,31; 146,19; 146,04; 145,71; 145,62; 145,53; 145,11; 144,97; 144,69; 143,50; 143,38; 142,95; 142,61; 142,58; 142,52; 142,45; 142,41; 142,15; 142,01; 140,56; 140,49; 140,07; 139,95; 138,22; 137,50; 136,55; 136,29; 135,94; 132,29; 132,04; 130,54; 130,26; 129,75; 129,18; 122,82; 115,40; 114,74; 114,32; 109,13; 107,15; 78,49; 76,77; 75,05; 71,27; 70,91; 70,74; 70,64; 68,46; 68,36; 40,04; 32,34; 31,35; 30,10; 30,06; 29,86; 29,78; 29,71; 29,34; 27,34; 27,02; 26,46; 23,11; 14,31. MS (ESI) calc. pour $\text{C}_{209}\text{H}_{217}\text{NO}_{17}$ [(M+H) $^+$], [(M+Na) $^+$] : 3015,63; 3037,61. Trouvé : 3015,63;

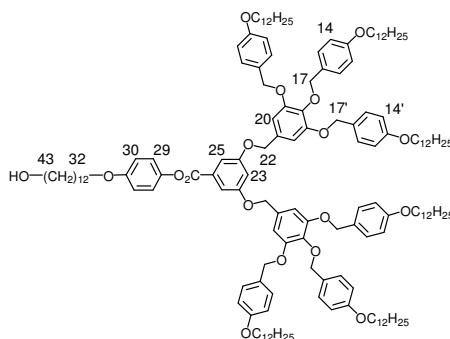
3037,57. Anal. calc. pour $C_{209}H_{217}NO_{17}$ (3015,01 g/mol) : C, 83,26; H, 7,25; N, 0,46. Trouvé : C, 83,00; H, 7,32; N, 0,57. Vis ($\lambda_{\max}$ en nm (ϵ en l/mol·cm), CH_2Cl_2) : 431 (3820); 701 (350).

**90**

De l'éther monobenzyle de l'hydroquinone (2,000 g, 9,88 mmol), du K_2CO_3 (4,140 g, 28,954 mmol) et une pointe de spatule de 18C6 sont dissous dans l'acétone (20 ml). La solution est agitée 1 h sous Ar. Du 12-bromododécanol (3,974 g, 14,983 mmol) est ajouté. Le mélange est chauffé 3 jours à reflux. La solution est filtrée (afin d'éliminer le K_2CO_3) et le précipité est lavé au CH_2Cl_2 . Le solvant est évaporé. De l'eau (50 ml) est ajoutée et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. Après recristallisation dans l'acétone (50 ml), **90** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 71% (2,712 g, 7,052 mmol). RMN- 1H (δ en ppm, 400 MHz, $CDCl_3$) : 7,44-7,30 (m, 5H, H19 à 21); 6,90 (d, 2H, H14); 6,83 (d, 2H, H15); 5,02 (s, 2H, H17); 3,90 (t, 2H, H12); 3,64 (t, 2H, H1); 1,82-1,72 (m, 2H, H11); 1,60-1,28 (m, 18H, H2 à 10).

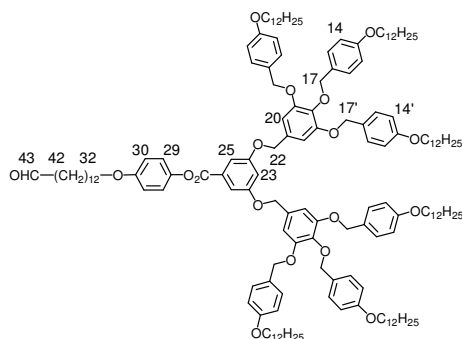
**91**

Le composé **90** (2,612 g, 6,792 mmol) est dissous dans un mélange $CH_2Cl_2/EtOH$ 2:1 (150 ml). Du Pd/C 10 % (0,200 g) est ajouté. Le mélange est agité 20 h à température ambiante sous une pression de 4 bars d'hydrogène. Le Pd/C est filtré. Le solvant est évaporé. Après recristallisation dans l'acétone, **91** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 69% (1,373 g, 4,663 mmol). RMN 1H (δ en ppm, 400 MHz, $CDCl_3$) : 6,80-6,73 (m, 4H, H14 et 15); 3,89 (t, 2H, H12); 3,65 (t, 2H, H1); 1,78-1,71 (m, 2H, H11); 1,60-1,53 (m, 2H, H2); 1,47-1,28 (m, 16H, H3 à 10).

**92**

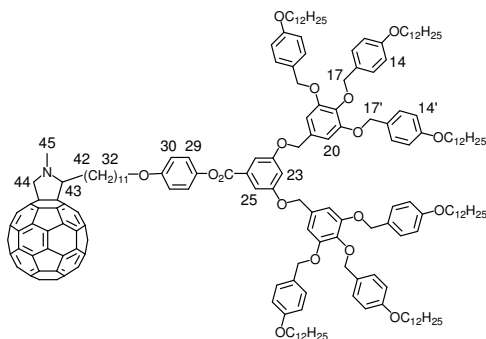
Une solution de **21** (1,000 g, 0,481 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (50 ml) est refroidie à 0°C. Du DPTS (150 mg, 0,509 mmol), de la DCC (300 mg, 1,454 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Le composé **91** (170 mg, 0,577 mmol) est finalement ajouté. La solution est agitée 20 h à température ambiante sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2/Et_2O (1:0 à 10:0,1). Le composé **92** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 78% (879 mg, 0,373 mmol). RMN- 1H (δ en ppm, 400 MHz, $CDCl_3$) : 7,44 (d, 2H, H25); 7,31 (d, 8H, H15'); 7,28 (d, 4H, H15); 7,11 (d, 2H, H29); 6,92 (d, 2H, H30); 6,87 (d, 8H, H14'); 6,85 (t, 1H, H23); 6,76 (d, 4H, H14); 6,74 (s, 4H, H20); 5,02 (s, 8H, H17'); 4,99 (s, 4H, H22); 4,94 (s, 4H, H17); 3,97-3,90 (m, 14H, H12, 12' et 32); 3,64 (t, 2H, H43); 1,83-1,73 (m, 14H, H11, 11', 33); 1,65-1,57 (m, 2H, 42); 1,45-1,27 (m, 124H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 18H, H1, 1'). RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz,

CDCl₃) : 165,20; 159,77; 158,91; 158,85; 156,93; 153,14; 144,14; 138,31; 131,62; 131,49; 130,24; 129,82; 129,15; 128,83; 122,31; 115,07; 114,37; 114,05; 108,87; 107,35; 74,79; 71,11; 70,50; 68,38; 68,01; 67,94; 63,09; 32,79; 31,91; 29,67; 29,62; 29,55; 29,44; 29,35; 29,30; 26,06; 25,72; 22,69; 14,13. MS (ESI) calc. pour C₁₅₃H₂₂₆O₁₈ [(M+Na)⁺] : 2375,67. Trouvé : 2375,67. Anal. calc. pour C₁₅₃H₂₂₆O₁₈ (2353,46 g/mol) : C, 78,08; H, 9,68. Trouvé : C, 78,06; H, 9,62.



93

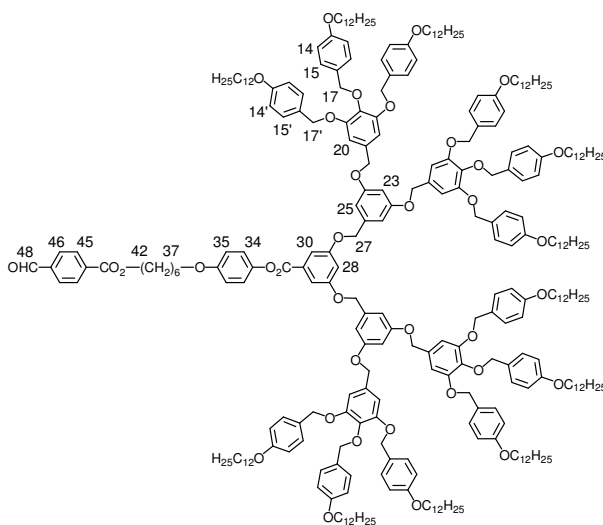
L'alcool **92** (753 mg, 0,320 mmol) est dissous dans du CH₂Cl₂ sec (15 ml). Une solution à 15% de périodine de Dess-Martin dans du CH₂Cl₂ (1,00 ml, 0,482 mmol) est ajoutée goutte à goutte en 15 min à température ambiante sous atmosphère d'argon. Le mélange est agité 3 h 30 à 30°C. Du CH₂Cl₂ (50 ml) est ajouté et la solution est lavée avec une solution de Na₂CO₃ (100 ml) contenant du Na₂S₂O₃ (6 g), puis avec de l'eau (100 ml) et finalement avec une solution saturée en NaCl (100 ml). La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le brut est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂. L'aldéhyde **93** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 77% (582 mg, 0,248 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 9,77 (t, 1H, H43); 7,48 (d, 2H, H25); 7,36 (d, 8H, H15'); 7,28 (d, 4H, H15); 7,16 (d, 2H, H29); 6,97 (d, 2H, H30); 6,93 (d, 8H, H14'); 6,91 (t, 1H, H23); 6,82 (s, 4H, H20); 6,79 (d, 4H, H14); 5,07 (s, 4H, H22); 5,05 (s, 8H, H17'); 4,93 (s, 4H, H17); 4,00 (t, 2H, H32); 3,99 (t, 8H, H12'); 3,96 (t, 4H, H12); 2,44 (dt, 2H, H42); 1,84-1,77 (m, 14H, H11, 11', 33); 1,67-1,63 (m, 2H, H41); 1,53-1,32 (m, 122H, chaînes aliphatiques); 0,92 (t, 18H, H1, 1'). RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 203,17; 165,51; 160,27; 159,51; 159,37; 157,45; 153,46; 144,63; 138,21; 132,31; 132,05; 130,55; 130,26; 129,74; 129,19; 122,78; 115,35; 114,73; 114,31; 109,15; 107,91; 107,11; 75,04; 71,26; 70,89; 68,85; 68,46; 68,36; 44,28; 32,34; 30,10; 30,06; 29,97; 29,86; 29,78; 29,71; 29,56; 26,46; 23,11; 22,47; 14,31. MS (ESI) calc. pour C₁₅₃H₂₂₄O₁₈ [(M+Na)⁺] : 2373,65. Trouvé : 2373,67. Anal. calc. pour C₁₅₃H₂₂₄O₁₈ (2351,44 g/mol) : C, 78,15; H, 9,60. Trouvé : C, 78,11; H, 9,59.



81

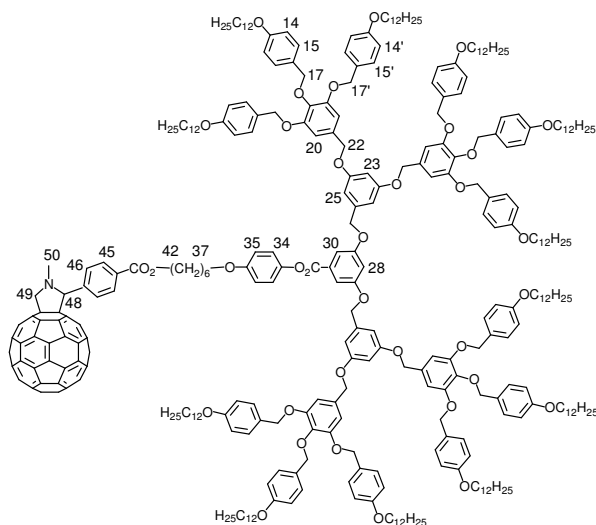
A une solution de C₆₀ (180 mg, 0,250 mmol) dans du toluène sec (180 ml), sont ajoutés **93** (350 mg, 0,149 mmol) et de la sarcosine (135 mg, 1,515 mmol). Le mélange est chauffé 18 h

à reflux. Le toluène est évaporé. Le produit est purifié par CC, éluant toluène (afin d'éliminer le C₆₀ en excès), puis CH₂Cl₂/éther 10:0,05. Après précipitation dans le MeOH, **81** est obtenu sous forme d'une poudre brune avec un rendement de 55% (252 mg, 0,081 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,47 (d, 2H, H25); 7,36 (d, 8H, H15'); 7,28 (d, 4H, H15); 7,14 (d, 2H, H29); 6,94 (d, 2H, H30); 6,92 (d, 8H, H14'); 6,91 (t, 1H, H23); 6,81 (s, 4H, H20); 6,78 (d, 4H, H14); 5,07 (s, 4H, H22); 5,04 (s, 8H, H17'); 4,93 (s, 4H, H17); 4,82 (d, 1H, H44); 4,17 (d, 1H, H44); 4,00-3,91 (m, 15H, H12, 12', 32 et 43); 2,98 (s, 3H, H45); 2,57-2,37 (m, 2H, H42); 1,99-1,89 (m, 2H, H41); 1,84-1,76 (m, 14H, 11, 11' et 33); 1,50-1,31 (m, 122H, chaînes aliphatiques), 0,92 (t, 18H, 1 et 1'). RMN-¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂) : 165,50; 160,27; 159,50; 159,35; 157,39; 155,19; 155,13; 154,33; 153,44; 147,57; 147,41; 147,16; 146,92; 146,63; 146,60; 146,51; 146,43; 146,38; 146,31; 146,20; 146,05; 145,72; 145,63; 145,57; 145,52; 145,09; 144,96; 144,77; 144,73; 144,61; 143,51; 143,38; 143,03; 142,97; 142,61; 142,52; 142,40; 142,15; 142,07; 142,03; 140,55; 140,50; 140,04; 139,91; 138,18; 137,48; 136,26; 135,94; 132,29; 132,04; 130,56; 130,24; 129,75; 129,17; 122,79; 115,36; 114,73; 114,31; 109,15; 107,90; 107,12; 78,60; 76,83; 75,04; 71,25; 70,91; 70,64; 68,82; 68,45; 68,36; 40,02; 32,34; 30,53; 30,10; 30,06; 29,87; 29,78; 29,71; 29,61; 27,72; 26,46; 26,38; 23,11; 14,32. MS (ESI) calc. pour C₂₀₉H₂₁₇NO₁₇ [(M+H)⁺], [(M+Na)⁺] : 3099,72; 3121,70. Trouvé : 3099,68; 3121,62.). Anal. calc. pour C₂₁₅H₂₂₉NO₁₇ (3099,17): C, 83,32; H, 7,45; N, 0,45. Trouvé : C, 83,49; H, 7,48; N, 0,51. Vis (λ_{max} in nm (ε in l·mol⁻¹·cm⁻¹), CH₂Cl₂): 431 (3770), 703 (350).

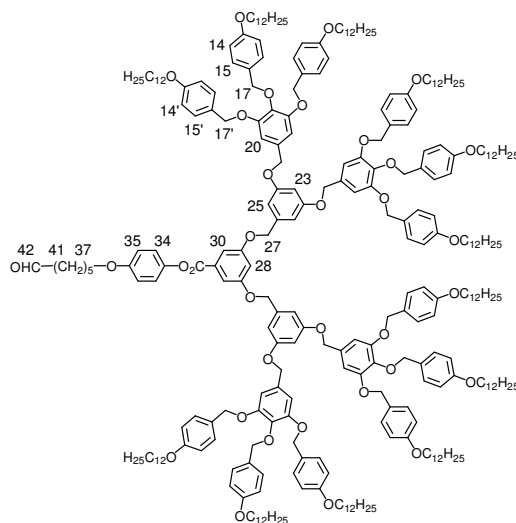


94

Une solution de **28** (2,80 g, 0,631 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (100 ml) est refroidie à 0°C. Du DPTS (140 mg, 0,475 mmol), de la DCC (300 mg, 1,454 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy. Finalement, de l'acide 4-carboxybenzaldéhyde (140 mg, 0,932 mmol) est ajouté. La solution est agitée 20 h à température ambiante sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/Et₂O (10:0 à 10:0,1). L'aldéhyde **94** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 81% (2,33 g, 0,510 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 10,10 (s, 1H, H48); 8,19 (d, 2H, H46); 7,94 (d, 2H, H45); 7,45 (d, 2H, H30); 7,30 (d, 16H, H15'); 7,26 (d, 8H, H15); 7,10-7,07 (d, 4H, H34 et 35); 6,89-6,84 (m, 17H, H14' et 28); 6,75 (d, 8H, H(14)); 6,73 (s, 8H, H20); 6,71 (s, 4H, H25); 6,57 (s, 2H, H23); 4,99 (s, 16H, H17'); 4,98 (s, 4H, H27); 4,91 (s, 16H, H17, 22); 4,38 (t, 2H, H42); 3,94-3,89 (m, 26H, H12, 12' et 37); 1,80-1,73 (m, 28H, H11, 11', 38 et 41); 1,44-1,26 (m, 220H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 36H, H1, 1'). Anal. calc. pour C₂₉₇H₄₂₂O₃₆ (4568,58 g/mol) : C, 78,08; H, 9,31. Trouvé : C, 78,10; H, 9,31.

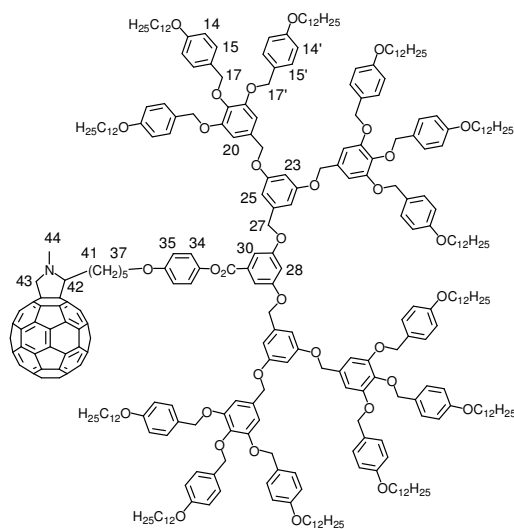
**82**

A une solution de C_{60} (79 mg, 0,110 mmol) dans du toluène sec (100 ml), sont ajoutés **94** (250 mg, 0,055 mmol) et de la sarcosine (50 mg, 0,561 mmol). Le mélange est chauffé 20 h à reflux. Le toluène est évaporé. Le produit est purifié par deux CC, la première, éluant toluène (afin d'éliminer le C_{60} en excès), puis CH_2Cl_2/Et_2O (10:0 à 10:0,1) et la deuxième, éluant CH_2Cl_2/Et_2O (10:0 à 10:0,05). Après précipitation dans le MeOH, **82** est obtenu sous forme d'une poudre brune avec un rendement de 39% (113 mg, 0,021 mmol). RMN- 1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,07 (d, 2H, H45); 7,86 (br. s, 2H, H46); 7,52-7,47 (m, 2H, H30); 7,35 (d, 16H, H15'); 7,26 (dt, 8H, H15); 7,09 (d, 2H, H34); 6,92-6,88 (m, 21H, H14', 28 et 25); 6,82 (d, 2H, H35); 6,79 (s, 8H, H20); 6,77 (d, 8H, H14); 6,67-6,60 (m, 2H, H23); 5,08-4,95 (m, 38H, H17, 17', 22, 27, 48 et 49a); 4,34 (t, 2H, H42); 4,26 (d, 1H, H49b); 3,98-3,93 (m, 26H, H12, 12' et 37); 2,79 (s, 3H, H50); 1,83-1,75 (m, 28H, H11, 11', 38 et 41); 1,50-1,30 (m, 220H, chaînes aliphatiques); 0,92 (t, 12H, H1); 0,91 (t, 24H, H1'). Anal. calc. pour $C_{359}H_{427}NO_{35}$ (5316,31 g/mol) : C, 81,11; H, 8,10; N, 0,26. Trouvé : C, 81,12; H, 8,16; N, 0,28. Vis (λ_{max} en nm (ϵ en l/mol·cm), CH_2Cl_2) : 431 (3760); 701 (350).

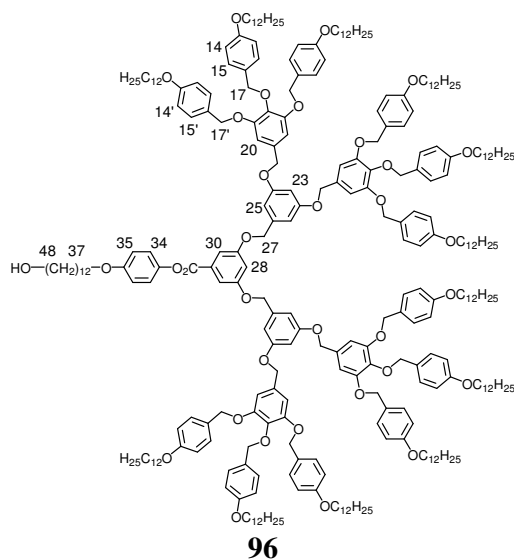
**95**

L'alcool **28** (500 mg, 0,113 mmol) est dissous dans du CH_2Cl_2 sec (10 ml). Une solution à 15% de périodine de Dess-Martin dans du CH_2Cl_2 (305 μ l, 0,147 mmol) est ajoutée goutte à goutte en 15 min à température ambiante sous atmosphère d'Ar. Le mélange est agité 4 h à

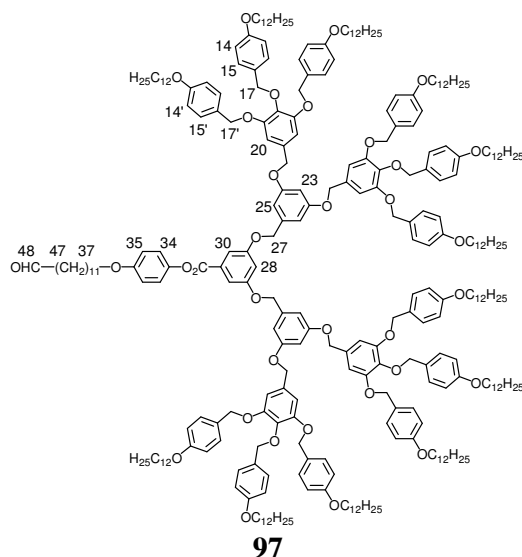
30°C. Du CH_2Cl_2 (40 ml) est ajouté et la solution est lavée avec une solution saturée de Na_2CO_3 (100 ml) contenant du $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (6 g), puis avec de l'eau (100 ml) et finalement avec une solution saturée en NaCl (100 ml). La phase organique est séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le brut est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /éther (10:0 à 10:0,05). L'aldéhyde **95** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 66% (332 mg, 0,075 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 9,78 (t, 1H, H42); 7,45 (d, 2H, H30); 7,30 (d, 16H, H15'); 7,26 (d, 8H, H15); 7,08 (d, 2H, H34); 6,89-6,84 (m, 19H, H14', 28 et 35); 6,75 (d, 8H, H14); 6,73 (s, 8H, H20); 6,70 (d, 4H, H25); 6,57 (t, 2H, H23); 5,05 (s, 4H, H27); 4,99 (s, 16H, H17'); 4,91 (s, 16H, H17 et 22); 3,94-3,89 (m, 26H, H12, 12' et 37); 2,47 (dt, 2H, H41); 1,81-1,72 (m, 26H, H11, 11' et 38); 1,47-1,26 (m, 220H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 12H, H1); 0,88 (t, 24H, H1'). Anal. calc. pour $\text{C}_{289}\text{H}_{416}\text{O}_{34}$ (4434,45 g/mol) : C, 78,28; H, 9,46. Trouvé : C, 78,28; H, 9,46.

**83**

A une solution de C_{60} (65 mg, 0,090 mmol) dans du toluène sec (70 ml), sont ajoutés **95** (200 mg, 0,045 mmol) et de la sarcosine (40 mg, 0,449 mmol). Le mélange est chauffé 15 h à reflux. Le toluène est évaporé. Le produit est purifié par CC, éluant toluène (afin d'éliminer le C_{60} en excès), puis CH_2Cl_2 /éther 10:0,1. Après précipitation dans le MeOH, **83** est obtenu sous forme d'une poudre brune avec un rendement de 71% (165 mg, 0,032 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,45 (d, 2H, H30); 7,35 (d, 16H, H15'); 7,26 (d, 8H, H15); 7,07 (d, 2H, H34); 6,94 (t, 1H, H28); 6,90 (d, 16H, H14'); 6,87 (d, 2H, H35); 6,79-6,75 (m, 20H, H14, 20 et 25); 6,62 (t, 2H, H23); 5,13 (s, 4H, H27); 5,01 (s, 16H, H17'); 4,99 (s, 8H, H22); 4,90 (s, 8H, H17); 4,82 (d, 1H, H43); 4,17 (d, 1H, H43); 3,98-3,92 (m, 27H, H12, 12', 37 et 42); 2,98 (s, 3H, H44); 2,59-2,40 (m, 2H, H41); 2,06-1,92 (m, 2H, H40); 1,90-1,66 (m, 28H, H11, 11', 38 et 39); 1,50-1,30 (m, 216H, chaînes aliphatiques); 0,91 (t, 36H, H1, 1'). Anal. calc. pour $\text{C}_{351}\text{H}_{421}\text{NO}_{33}$ (5182,17 g/mol) : C, 81,35; H, 8,19; N, 0,27. Trouvé : C, 81,43; H, 8,17; N, 0,31. Vis (λ_{max} en nm (ϵ en l/mol·cm), CH_2Cl_2) : 431 (3790); 703 (330).

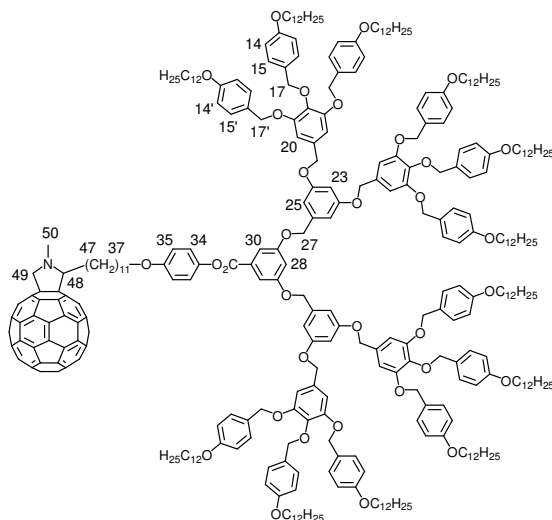


Une solution de **27** (190 mg, 0,045 mmol) et de **91** (130 mg, 0,442 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (10 ml) est refroidie à 0°C . Du DPTS (14 mg, 0,048 mmol), de la DCC (28 mg (0,136 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ensuite ajoutés. La solution est agitée 2 h à température ambiante sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10:0 à 10:0,1). L'alcool **96** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 80% (161 mg, 0,036 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 7,45 (d, 2H, H30); 7,30 (d, 16H, H15'); 7,26 (d, 8H, H15); 7,08 (d, 2H, H34); 6,90-6,83 (m, 19H, H14', 28 et 35); 6,75 (d, 8H, H14); 6,73 (s, 8H, H20); 6,70 (d, 4H, H25); 6,57 (t, 2H, H23); 5,05 (s, 4H, H27); 4,99 (s, 16H, H17'); 4,91 (s, 16H, H17 et 22); 3,94-3,89 (m, 26H, H12, 12' et 37); 3,64 (t, 2H, H48); 1,80-1,73 (m, 28H, H11, 11', 38 et 47); 1,47-1,26 (m, 232H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 12H, H1); 0,88 (t, 24H, H1'). Anal. calc. pour $\text{C}_{295}\text{H}_{430}\text{O}_{34}$ (4520,62 g/mol) : C, 78,38; H, 9,59. Trouvé : C, 78,31; H, 9,49.



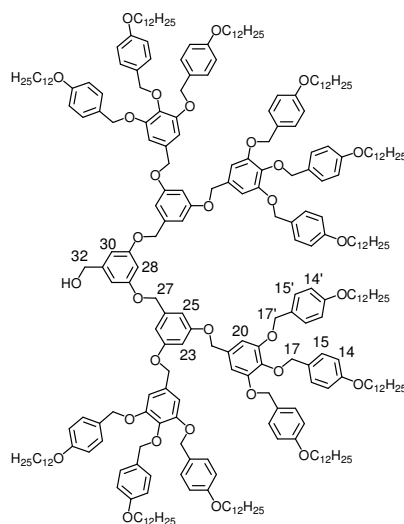
L'alcool **96** (166 mg, 0,037 mmol) est dissous dans du CH_2Cl_2 sec (6 ml). Une solution à 15% de périodinane de Dess-Martin dans du CH_2Cl_2 (115 μl , 0,055 mmol) est ajoutée goutte à goutte en 15 min à température ambiante sous atmosphère d'Ar. Le mélange est agité 6 h à 30°C . Du CH_2Cl_2 (25 ml) est ajouté et la solution est lavée avec une solution saturée de Na_2CO_3 (50 ml) contenant du $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (3 g), puis avec de l'eau (50 ml) et finalement avec

une solution saturée en NaCl (50 ml). La phase organique est séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le brut est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10:0 à 10:0,1). L'aldéhyde **97** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 79% (131 mg, 0,029 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 9,75 (t, 1H, H48); 7,47 (d, 2H, H30); 7,34 (d, 16H, H15'); 7,26 (d, 8H, H15); 7,11 (d, 2H, H34); 6,94-6,87 (m, 19H, H14', 28 et 35); 6,78 (s, 8H, H20); 6,77 (d, 8H, H14); 6,75 (d, 4H, H25); 6,61 (t, 2H, H23); 5,12 (s, 4H, H27); 5,01 (s, 16H, H17'); 4,98 (s, 8H, H22); 4,90 (s, 8H, H17); 3,98-3,92 (m, 26H, H12, 12' et 37); 2,43 (dt, 2H, H47); 1,82-1,75 (m, 26H, H11, 11' et 38); 1,51-1,30 (m, 232H, chaînes aliphatiques); 0,92 (t, 12H, H1); 0,91 (t, 24H, H1'). Anal. calc. pour $\text{C}_{295}\text{H}_{428}\text{O}_{34}$ (4518,61 g/mol) : C, 78,41; H, 9,55. Trouvé : C, 78,29; H, 9,49.

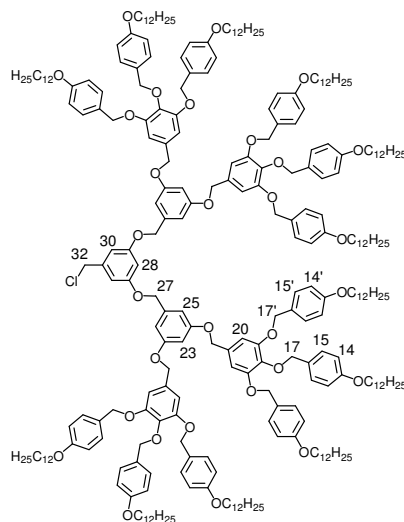


84

A une solution de C_{60} (86 mg, 0,119 mmol) dans du toluène sec (90 ml), sont ajoutés **97** (180 mg, 0,040 mmol) et de la sarcosine (70 mg, 0,786 mmol). Le mélange est chauffé 17 h à reflux. Le toluène est évaporé. Le produit est purifié par CC, éluant toluène (afin d'éliminer le C_{60} en excès), puis $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10:0 à 10:0,1). Le produit est encore purifié par chromatographie d'exclusion, éluant toluène et finalement par CC (silice 40-63 μm), éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éther}$ (10:0 à 10:0,5). Après précipitation dans le MeOH, **84** est obtenu sous forme d'une poudre brune avec un rendement de 41% (86 mg, 0,016 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,52-7,47 (m, 2H, H30); 7,35 (d, 16H, H15'); 7,26 (dt, 8H, H15); 7,10 (d, 2H, H34); 6,98-6,88 (m, 21H, H14', 25 et 28); 6,81 (d, 2H, H35); 6,79 (s, 8H, H20); 6,77 (d, 8H, H14); 6,67-6,61 (m, 2H, H23); 5,15-5,12 (m, 4H, H27); 5,02-4,98 (m, 24H, H17' et 22); 4,90 (s, 8H, H17); 4,80 (d, 1H, H49a); 4,15 (d, 1H, H49b); 3,98-3,90 (m, 27H, H12, 12', 37 et 48); 2,97 (s, 3H, H50); 2,58-2,35 (m, 2H, H47); 1,99-1,88 (m, 2H, H46); 1,83-1,75 (m, 26H, H11, 11' et 38); 1,51-1,30 (m, 230H, chaînes aliphatiques); 0,91 (t, 36H, H1, 1'). Anal. calc. pour $\text{C}_{357}\text{H}_{433}\text{NO}_{33}$ (5266,33 g/mol) : C, 81,42; H, 8,29; N, 0,27. Trouvé : C, 81,14; H, 8,10; N, 0,32. Vis (λ_{max} en nm (ϵ en $\text{l/mol}\cdot\text{cm}$), CH_2Cl_2) : 431 (3640); 703 (340).

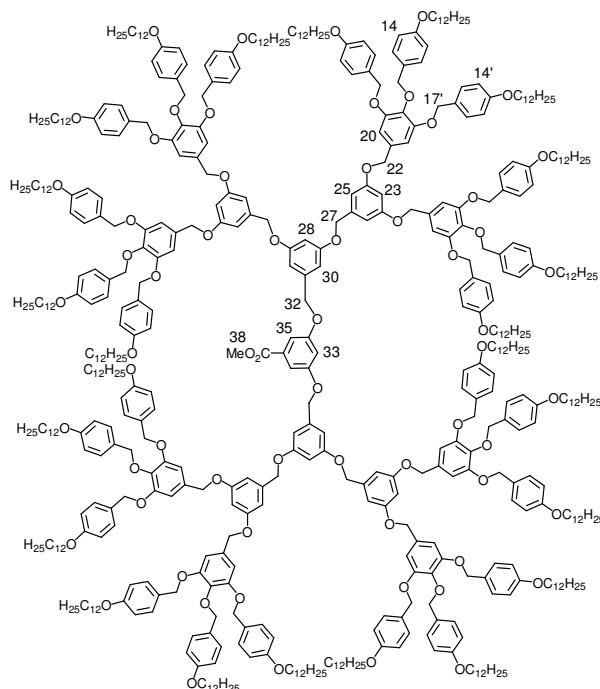
**98**

Du LiAlH_4 (32 mg, 0,843 mmol) est dissous dans du THF sec (20 ml). La solution est refroidie à 0°C sous atmosphère d'argon. Une solution de **26** (2,362 g, 0,555 mmol) dans du THF sec (40 ml) est ajoutée goutte à goutte. A la fin de l'addition, la solution est agitée 2 h à température ambiante. L'excès d'hydrure est détruit par addition d'eau jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d' H_2 . La solution est diluée avec de l'eau (200 ml) et acidifiée avec une solution de HCl 2 N. Le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le produit brut est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (10:0 à 10:0,1). L'alcool **98** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 82% (1,926 g, 0,455 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,35 (d, 16H, H15'); 7,27 (d, 8H, H15); 6,91 (d, 16H, H14'); 6,78 (s, 8H, H20); 6,77 (d, 8H, H14); 6,71 (d, 4H, H25); 6,62 (d, 2H, 30); 6,59 (t, 2H, H23); 6,56 (t, 1H, H28); 5,04 (s, 4H, H27); 5,01 (s, 16H, H17'); 4,98 (s, 8H, H22); 4,91 (s, 8H, H17); 4,59 (d, 2H, H32); 3,97 (t, 16H, H12'); 3,95 (t, 8H, H12); 1,98 (t, 1H, OH); 1,83-1,76 (m, 24H, H11, 11'); 1,48-1,31 (m, 216H, chaînes aliphatiques); 0,92 (t, 36H, H1, 1').

**99**

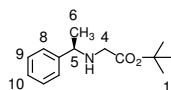
Du SOCl_2 (70 μl , 0,962 mmol) et de la DTBP (0,35 ml, 1,559 mmol) sont dissous dans du CH_2Cl_2 sec (20 ml). Une solution de **98** (2,160 g, 0,511 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (30 ml) est ajoutée goutte à goutte. La solution est agitée 1 h à température ambiante, puis lavée deux fois

avec une solution de HCl 0,5 N et une fois à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le composé **99** est obtenu sous forme d'un solide jaune pâle avec un rendement quantitatif. RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,35 (d, 16H, H15'); 7,26 (d, 8H, H15); 6,90 (d, 16H, H14'); 6,78 (s, 8H, H20); 6,77 (d, 8H, H14); 6,72 (d, 4H, H25); 6,69 (d, 2H, 30); 6,63 (t, 1H, H28); 6,60 (t, 2H, H23); 5,05 (s, 4H, H27); 5,01 (s, 16H, H17'); 4,97 (s, 8H, H22); 4,91 (s, 8H, H17); 4,55 (s, 2H, H32); 3,97 (t, 16H, H12'); 3,96 (t, 8H, H12); 1,83-1,76 (m, 24H, H11, 11'); 1,48-1,30 (m, 216H, chaînes aliphatiques); 0,91 (t, 36H, H1, 1').

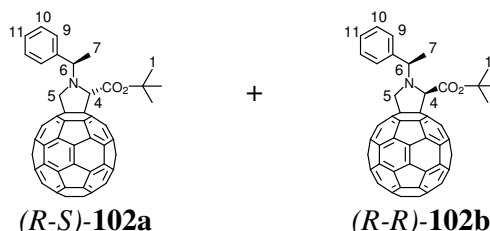


100

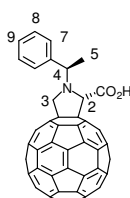
Du 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle (32 mg, 0,190 mmol) et du K_2CO_3 (400 mg, 2,894 mmol) sont dissous dans du DMF (100 ml). La solution est agitée 1 h à température ambiante sous Ar. Une solution de **99** (2,000 g, 0,471 mmol) dans 20 ml de THF sec est ajoutée. Le mélange est chauffé à 70°C et du THF sec (20 ml) est ajouté pour dissoudre le précipité. La solution est agitée 15 h à 70°C. De l'eau (150 ml) est ajoutée et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le produit est purifié par une série de CC, éluant CH_2Cl_2 /heptane 5:1 à CH_2Cl_2 /éther 10:0,05. Puis par chromatographie d'exclusion, éluant toluène. L'ester **G4 100** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 14% (223 mg, 0,026 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 600 MHz, CD_2Cl_2) : 7,26 (d, 32H, H15'); 7,23 (d, 4H, H30); 7,19 (d, 16H, H15); 6,82 (d, 32H, H14'); 6,75 (t, 1H, H33); 6,71 (s, 16H, H20); 6,69 (d, 16H, H14); 6,68 (d, 10H, H25 et 35); 6,57 (t, 2H, H28); 6,52 (t, 4H, H23); 4,96 (s, 8H, H27); 4,91 (s, 32H, H17'); 4,87 (s, 16H, H22); 4,83 (s, 20H, H17 et 32); 3,88 (t, 32H, H12'); 3,87 (t, 16H, H12); 3,78 (s, 3H, H38); 1,74-1,69 (m, 48H, H11, 11'); 1,45-1,25 (m, 432H, chaînes aliphatiques); 0,86 (2t, 72H, H1, 1'). Anal. calc. pour $\text{C}_{562}\text{H}_{812}\text{O}_{64}$ (8592,56 g/mol) : C, 78,56; H, 9,52. Trouvé : C, 78,63; H, 9,55.

**101**

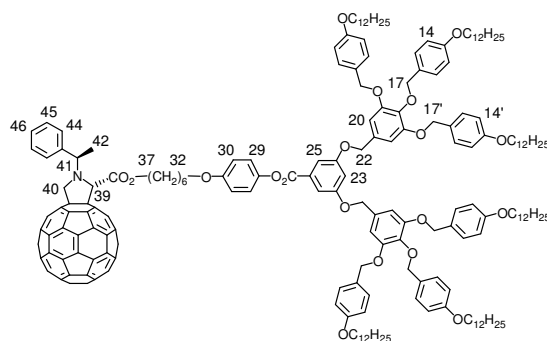
Une solution de *R*-méthylbenzylamine (1,00 ml, 7,856 mmol) et de Et₃N (2,18 ml, 15,662 mmol) dans du THF sec (40 ml) est refroidie à 0°C. Une solution de bromoacétate de *tert*-butyle (0,77 ml, 5,211 mmol) dans du THF sec (10 ml) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange est agité 22 h à température ambiante. De l'eau (100 ml) est ajoutée et le produit est extrait au CH₂Cl₂. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le brut est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/Et₂O (8:2 à 1:1). Le composé **101** est obtenu sous forme d'un liquide incolore avec un rendement de 65% (792 mg, 3,365 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl₃) : 7,35-7,22 (m, 5H, H8, 9 et 10); 3,78 (q, 1H, H5); 3,21 et 3,11 (2d, système AB, 2H, H4); 1,81 (br. s, 1H, NH); 1,44 (s, 9H, H1); 1,38 (d, 3H, H6).

**(*R*-*S*)-102a****(*R*-*R*)-102b**

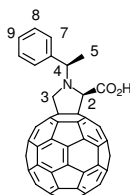
A une solution de C₆₀ (1,000 g, 1,388 mmol) dans du toluène sec (800 ml), sont ajoutés **101** (326 mg, 0,045 mmol) et du paraformaldéhyde (416 mg, 13,853 mmol). Le mélange est chauffé 19 h à reflux. Le toluène est évaporé. Le mélange brut est purifié par plusieurs CC successives (silice 40-63 μ), éluant toluène/heptane (3:7 à 5:5). Après précipitation dans le MeOH, (*R*-*S*)-**102a** et (*R*-*R*)-**102b** sont obtenus sous forme d'une poudre brune avec un rendement de 22% (295 mg, 0,305 mmol) et de 18% (237 mg, 0,245 mmol), respectivement. Ces rendements sont ceux des produits purs isolés; le rendement total de la réaction (**102a** + **102b**) est de 63% dans un ratio 53:47 déterminé par HPLC et par RMN-¹H. (*R*-*S*)-**102a** RMN-¹H (δ en ppm, 200 MHz, C₆D₆) : 7,72 (d, 2H, H9); 7,26 (dd, 2H, H10); 5,71 (s, 1H, H4); 5,22 (d, 1H, H5); 4,71 (q, 1H, H6); 4,39 (d, 1H, H5); 1,70 (d, 3H, H7); 1,46 (s, 9H, H1). (*R*-*R*)-**102b** RMN-¹H (δ en ppm, 200 MHz, C₆D₆) : 7,66 (d, 2H, H9); 7,27 (dd, 2H, H10); 5,32 (d, 1H, H5); 5,11 (s, 1H, H4); 4,72 (q, 1H, H6); 4,58 (d, 1H, H5); 1,69 (d, 3H, H7); 1,38 (s, 9H, H1).

**(*R*-*S*)-103a**

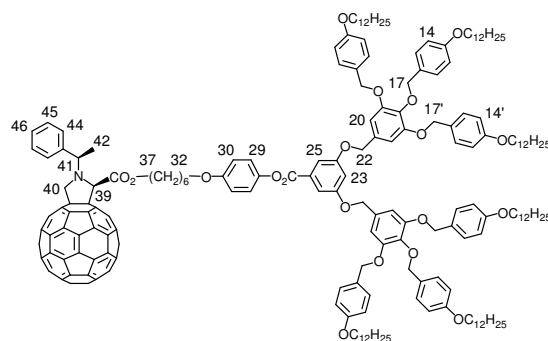
L'ester (*R*-*S*)-**102a** (30 mg, 0,031 mmol) est dissous dans un mélange tfa/CH₂Cl₂ 1:1 (3 ml). La solution est agitée 26 h à température ambiante. Du CH₂Cl₂ (20 ml) est ajouté et la phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. L'acide (*R*-*S*)-**103a** est obtenu sous forme d'un solide brun avec un rendement quantitatif (28 mg, 0,031 mmol) et est utilisé dans les étapes suivantes sans autre purification.

**(*R-S*)-86a**

Les composés (*R-S*)-**103a** (28 mg, 0,031 mmol) et **22** (105 mg, 0,046 mmol) sont dissous dans du CH₂Cl₂ sec (25 ml). La solution est refroidie à 0°C et du DPTS (9 mg, 0,031 mmol), de la DCC (19 mg, 0,092 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée 24 h à température ambiante sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé. Le brut est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂, puis par chromatographie d'exclusion stérique, éluant toluène. Après précipitation dans le MeOH, (*R-S*)-**86a** est obtenu sous forme d'une poudre brune avec un rendement de 45% (44 mg, 0,014 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,81 (dd, 2H, H44); 7,51 (dd, 2H, H45); 7,46 (d, 2H, H25); 7,39 (tt, 1H, H46); 7,36 (d, 8H, H15'); 7,27 (d, 4H, H15); 7,11 (d, 2H, H29); 6,94-6,89 (m, 11H, H14', 23 et 30); 6,81 (s, 4H, H20); 6,78 (d, 4H, H14); 5,77 (s, 1H, H39); 5,12 (d, 1H, H40a); 5,07 (s, 4H, H22); 5,04 (s, 8H, H17'); 4,93 (s, 4H, H17); 4,59 (q, 1H, H41); 4,48-4,32 (m, 2H, H37); 4,44 (d, 1H, H40b); 4,00-3,94 (m, 14H, H12, 12' et 32); 1,84-1,76 (m, 19H, H11, 11', 33, 36 et 42); 1,52-1,31 (m, 112H, chaînes aliphatiques); 0,91 (t, 18H, H1, 1'). Anal. calc. pour C₂₁₈H₂₂₅NO₁₉ (3163,17 g/mol) : C, 82,78; H, 7,17; N, 0,44. Trouvé : C, 82,53; H, 7,27; N, 0,44. Vis (λ_{max} en nm (ε en l/mol·cm), CH₂Cl₂) : 430 (3630); 700 (260).

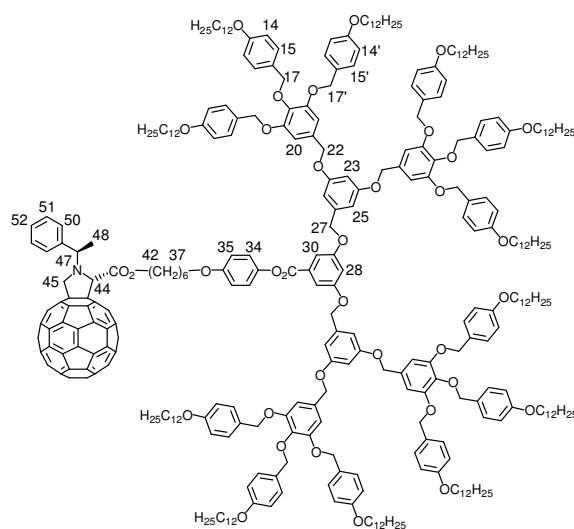
**(*R-R*)-103b**

L'ester (*R-R*)-**102b** (50 mg, 0,052 mmol) est dissous dans un mélange tfa/CH₂Cl₂ 1:1 (5 ml). La solution est agitée 24 h à température ambiante. Du CH₂Cl₂ (40 ml) est ajouté et la phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. L'acide (*R-R*)-**103b** est obtenu sous forme d'un solide brun avec un rendement quantitatif (47 mg, 0,052 mmol) et est utilisé dans les étapes suivantes sans autre purification.



(*R-R*)-86b

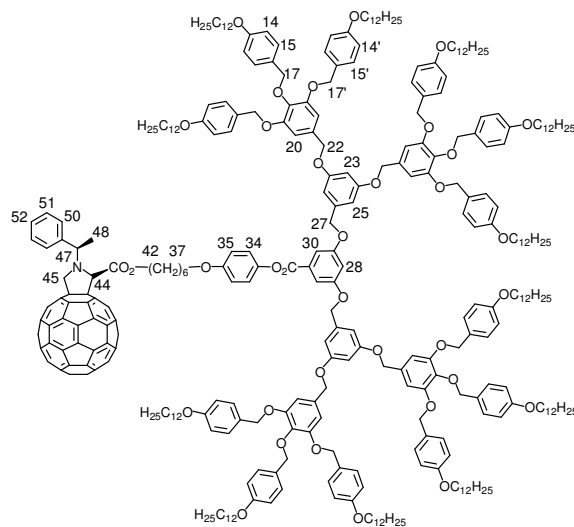
Les composés (*R,R*)-**103b** (20 mg, 0,022 mmol) et **22** (75 mg, 0,033 mmol) sont dissous dans du CH₂Cl₂ sec (20 ml). La solution est refroidie à 0°C et du DPTS (7 mg, 0,024 mmol), de la DCC (14 mg, 0,068 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée 18 h à température ambiante sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé. Le brut est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂. Après précipitation dans le MeOH, (*R,R*)-**86b** est obtenu sous forme d'une poudre brune avec un rendement de 42% (29 mg, 0,009 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,68 (d, 2H, H44); 7,53 (dd, 2H, H45); 7,46 (d, 2H, H25); 7,43 (tt, 1H, H46); 7,36 (d, 8H, H15'); 7,27 (d, 4H, H15); 7,11 (d, 2H, H29); 6,92 (d, 8H, H14'); 6,90 (t, 1H, H23); 6,89 (d, 2H, H30); 6,81 (s, 4H, H20); 6,78 (d, 4H, H14); 5,33 (d, 1H, H40a); 5,07 (s, 4H, H22); 5,04 (s, 8H, H17'); 5,01 (s, 1H, H39); 4,92 (s, 4H, H17); 4,76 (d, 1H, H40b); 4,61 (q, 1H, H41); 4,37-4,26 (m, 2H, H37); 3,98 (t, 8H, H12'); 3,95 (t, 4H, H12); 3,93 (t, 2H, H32); 1,88 (d, 3H, H42); 1,84-1,76 (m, 16H, H11, 11', 33 et 36); 1,52-1,30 (m, 112H, chaînes aliphatiques); 0,91 (t, 18H, H1, 1'). Anal. calc. pour C₂₁₈H₂₂₅NO₁₉ (3163,17 g/mol) : C, 82,78; H, 7,17; N, 0,44. Trouvé : C, 82,78; H, 7,01; N, 0,43. Vis (λ_{max} en nm (ε en l/mol·cm), CH₂Cl₂) : 430 (4090); 699 (330).



(*R-S*)-87a

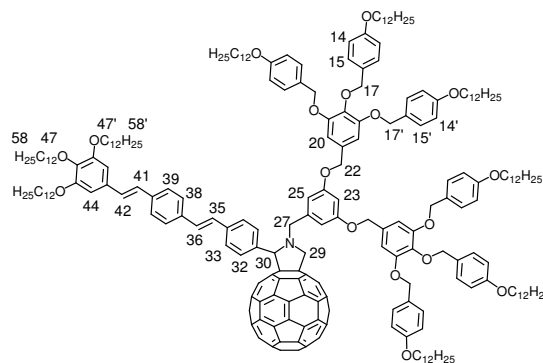
Les composés (*R-S*)-**103a** (30 mg, 0,033 mmol) et **28** (190 mg, 0,043 mmol) sont dissous dans du CH₂Cl₂ sec (35 ml). La solution est refroidie à 0°C et du DPTS (10 mg, 0,034 mmol), de la DCC (21 mg, 0,102 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée 16 h à température ambiante sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé. Le brut est purifié par CC (silice 40-63µm), éluant CH₂Cl₂. Le produit est finalement purifié par chromatographie d'exclusion stérique. Après précipitation dans le MeOH, (*R-S*)-**87a** est obtenu sous forme d'une poudre brune avec un rendement de 39% (69 mg, 0,013 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,80 (d, 2H, H50); 7,50 (dd, 2H, H51); 7,46 (d, 2H, H30); 7,38 (tt, 1H, H52); 7,35 (d, 16H, H15'); 7,26 (d, 8H, H15); 7,06 (d, 2H, H34); 6,95 (t, 1H, H28); 6,90 (d, 16H, H14'); 6,86 (d, 2H, H35); 6,79 (s, 8H, H20); 6,77 (d, 8H, H14); 6,76 (s, 4H, H25); 6,61 (s, 2H, H23); 5,76 (s, 1H, H44); 5,12 (s, 4H, H27); 5,11 (d, 1H, H45a); 5,01 (s, 16H, H17'); 4,98 (s, 8H, H22); 4,90 (s, 8H, H17); 4,58 (q, 1H, H47); 4,47-4,31 (m, 2H, H42); 4,43 (d, 1H, H45b); 3,96 (t, 16H, H12'); 3,94 (t, 8H, H12); 3,93 (t, 2H, H37); 1,82-1,75 (m, 31H, H11, 11', 38, 41 et 48); 1,51-1,30 (m, 220H, chaînes aliphatiques); 0,92 (t, 24H, H1'); 0,91 (t, 12H, H1). Anal. calc. pour $\text{C}_{360}\text{H}_{429}\text{NO}_{35}$ (5330,33 g/mol) : C, 81,12; H, 8,11; N, 0,26. Trouvé : C, 80,90; H, 8,21; N, 0,20. Vis (λ_{max} en nm (ϵ en $\text{l/mol}\cdot\text{cm}$), CH_2Cl_2) : 430 (3510); 699 (230).

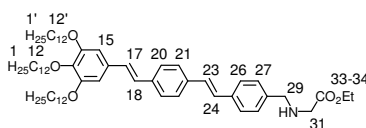


(*R,R*)-**87b**

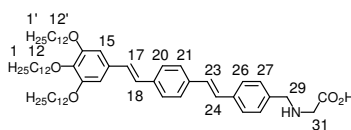
Les composés (*R,R*)-**103b** (47 mg, 0,052 mmol) et **28** (343 mg, 0,077 mmol) sont dissous dans du CH_2Cl_2 sec (50 ml). La solution est refroidie à 0°C et du DPTS (16 mg, 0,054 mmol), de la DCC (32 mg, 0,155 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée 17 h à température ambiante sous atmosphère d'argon. Le solvant est évaporé. Le brut est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /éther (10:0 à 10:0,05), puis par chromatographie d'exclusion stérique. Après précipitation dans le MeOH, (*R,R*)-**87b** est obtenu sous forme d'une poudre brune avec un rendement de 44% (120 mg, 0,023 mmol). ^1H -NMR (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,67 (dd, 2H, H50); 7,51 (dd, 2H, H51); 7,46 (d, 2H, H30); 7,42 (tt, 1H, H52); 7,34 (d, 16H, H15'); 7,26 (d, 8H, H15); 7,06 (d, 2H, H34); 6,94 (t, 1H, H28); 6,90 (d, 16H, H14'); 6,85 (d, 2H, H35); 6,79 (s, 8H, H20); 6,77 (d, 8H, H14); 6,76 (s, 4H, H25); 6,61 (t, 2H, H23); 5,31 (d, 1H, H45a); 5,12 (s, 4H, H27); 5,01 (s, 16H, H17'); 5,00 (s, 1H, H44); 4,98 (s, 8H, H22); 4,90 (s, 8H, H17); 4,75 (d, 1H, H45b); 4,60 (q, 1H, H47); 4,37-4,24 (m, 2H, H42); 3,96 (t, 16H, H12'); 3,94 (t, 8H, H12); 3,90 (t, 2H, H37); 1,87 (d, 3H, H48); 1,82-1,75 (m, 28H, H11, 11', 38 et 41); 1,51-1,30 (m, 220H, chaînes aliphatiques); 0,91 (t, 12H, H1); 0,91 (t, 24H, H1'). Anal. calc. pour $\text{C}_{360}\text{H}_{429}\text{NO}_{35}$ (5330,33 g/mol) : C, 81,12; H, 8,11; N, 0,26. Trouvé : C, 80,97; H, 8,12; N, 0,30. Vis (λ_{max} en nm (ϵ en $\text{l/mol}\cdot\text{cm}$), CH_2Cl_2) : 430 (4020); 700 (310).

**104**

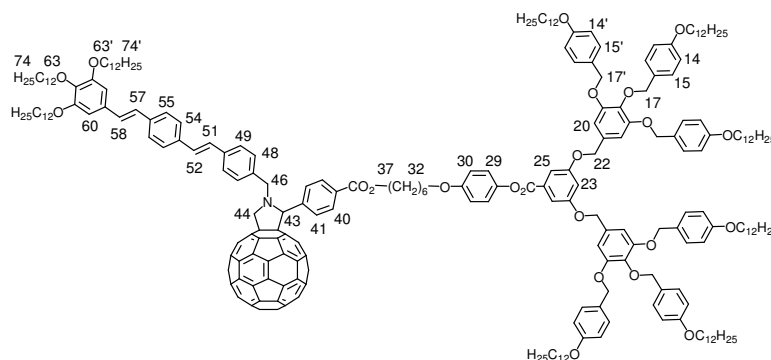
A une solution de C₆₀ (85 mg, 0,118 mmol) dans du toluène sec (90 ml), sont ajoutés **71** (125 mg, 0,059 mmol) et de l'OPV(3)-CHO (51 mg, 0,059 mmol). Le mélange est chauffé 5 h à reflux. Le composé **71** (125 mg, 0,059 mmol) est ajouté et le mélange est chauffé 15 h à reflux. Le toluène est évaporé. Le produit est purifié par CC, éluant toluène (afin d'éliminer le C₆₀ en excès), puis CH₂Cl₂. Le produit est finalement purifié par chromatographie d'exclusion stérique, éluant toluène. Après précipitation dans le MeOH, **104** est obtenu sous forme d'une poudre brune avec un rendement de 21% (45 mg, 0,012 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,93 (large bosse, 2H, H32); 7,64 (d, 2H, H33); 7,49 et 7,44 (2d, système AB, 4H, H38 et 39); 7,35 (d, 8H, H15'); 7,27 (d, 4H, H15); 7,13 (s, 2H, H41 et 42); 7,07 et 7,02 (2d, système AB, 2H, H35 et 36); 7,03 (d, 2H, H25); 6,90 (d, 8H, H14'); 6,86 (s, 4H, H20); 6,77 (d, 4H, H14); 6,76 (s, 2H, H44); 6,70 (t, 1H, H23); 5,32 (s, 1H, H30); 5,13 (s, 4H, H22); 5,05 (s, 8H, H17'); 4,94 (d, 1H, H29); 4,92 (s, 4H, H17); 4,54 (d, 1H, H27); 4,23 (d, 1H, H29); 4,05 (t, 4H, H47'); 3,97 (t, 2H, H47); 3,96 (t, 8H, H12'); 3,94 (t, 4H, H12); 3,71 (d, 1H, H27); 1,89-1,73 (m, 18H, H11, 11', 48 et 48'); 1,52-1,31 (m, 162H, chaînes aliphatiques); 0,91 (t, 27H, H1, 1', 58 et 58'). Anal. calc. pour C₂₅₅H₂₉₁NO₁₇ (3642,10 g/mol) : C, 84,09; H, 8,05; N, 0,38. Trouvé : C, 84,00; H, 8,21; N, 0,38. Vis (λ_{max} en nm (ε en l/mol·cm), CH₂Cl₂) : 431 (5570); 701 (340).

**112**

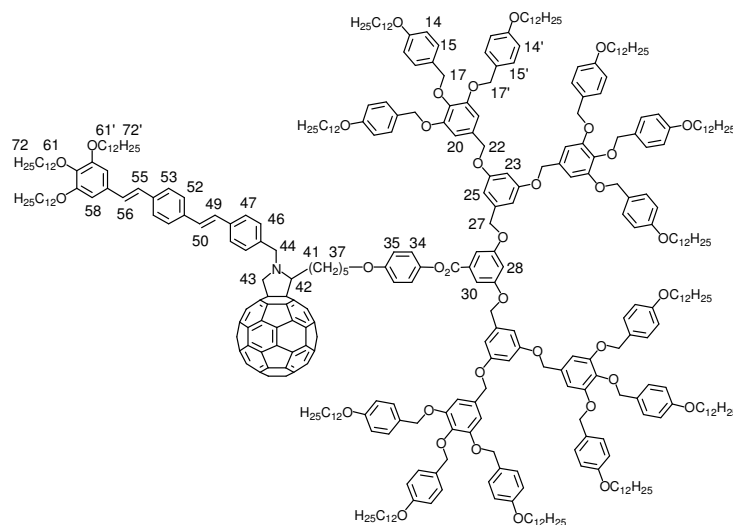
De l'OPV(3)-CHO (200 mg, 0,232 mmol) est dissous dans du THF sec (10 ml). De la Et₃N (160 μl, 1,150 mmol), du chlorhydrate de glycinate d'éthyle (160 mg, 1,146 mmol), du MeOH sec (10 ml) et du tamis moléculaire sont ajoutés. La solution est agitée 2 h à température ambiante sous atmosphère d'argon. Du NaBH₃CN (29 mg, 0,461 mmol) est ajouté et le mélange est agité 20 h à température ambiante sous atmosphère d'argon. De l'eau (20 ml) est ajoutée et le produit est extrait au CH₂Cl₂. La phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le produit est purifié par deux CC, éluant heptane/Et₂O (7:3 à 0:1). Le composé **112** est obtenu sous forme d'un solide jaune avec un rendement de 48% (105 mg, 0,110 mmol). RMN-¹H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 7,54-7,49 (m, 8H, H20, 21, 26 et 27); 7,12-7,09 (m, 2H, H23 et 24); 7,03 et 6,97 (2 d (AB), 2H, H17 et 18); 6,72 (s, 2H, H15); 4,23 (q, 2H, H33); 4,14 (s, 2H, H31); 4,09 (s, 1H, NH); 4,03 (t, 4H, H12'); 3,98 (t, 2H, H12); 3,56 (s, 2H, H29); 1,86-1,72 (m, 6H, H11, 11'); 1,53-1,27 (m, 57H, chaînes aliphatiques et 34); 0,88 (t, 9H, H1, 1').

**113**

Le composé **112** (104 mg, 0,109 mmol) est dissous dans du THF (15 ml). De l'EtOH (5 ml) et une solution de NaOH 2 N (5 ml) sont ajoutés et le mélange est agité 1 h à température ambiante. De l'eau déminéralisée (40 ml) est ajoutée et le mélange est acidifié par une solution de HCl 2 N. Le produit est filtré et lavé à l'eau. Le composé **113** est obtenu sous forme d'un solide jaune avec un rendement de 98% (99 mg, 0,107 mmol). RMN-¹H : (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 7,55-7,44 (m, 8H, H20, 21, 26 et 27); 7,11-6,95 (m, 4H, H17, 18, 23 et 24); 6,72 (s, 2H, H15); 6,70 (s, ?); 4,84 (s, ?); 4,69 (s, ?); 4,16 (s, 2H, H31); 4,09 (s, 1H, NH); 4,03 (t, 4H, H12'); 3,98 (t, 2H, H12); 3,56 (s, 2H, H29); 1,86-1,74 (m, 6H, H11, 11'); 1,50-1,27 (m, 54H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 9H, H1, 1').

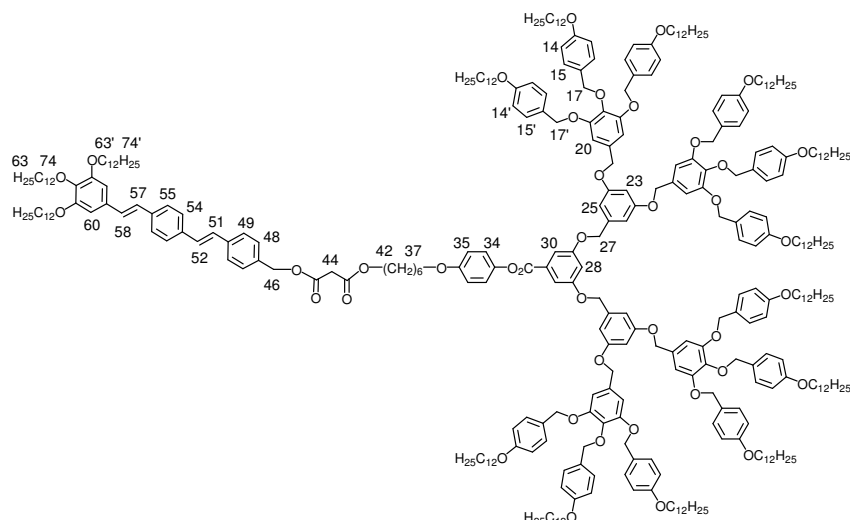
**105**

A une solution de C₆₀ (63 mg, 0,087 mmol) dans du toluène sec (80 ml), sont ajoutés **88** (141 mg, 0,059 mmol) et **113** (54 mg, 0,059 mmol). Le mélange est chauffé 5 h à reflux. Le composé **113** (27 mg, 0,029 mmol) est ajouté et le mélange est chauffé 15 h à reflux. Le toluène est évaporé. Le produit est purifié par CC, éluant toluène (afin d'éliminer le C₆₀ en excès), puis CH₂Cl₂. Le produit est finalement purifié par chromatographie d'exclusion stérique, éluant toluène. Après précipitation dans le MeOH, **105** est obtenu sous forme d'une poudre brune avec un rendement de 56% (131 mg, 0,033 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,14 (d, 2H, H40); 7,64 (s, 4H, 54 et 55); 7,55-7,48 (m, 4H, H48 et 49); 7,45 (d, 2H, H25); 7,31 (d, 8H, H15'); 7,28 (d, 4H, H15); 7,17 (s, 2H, H57 et 58); 7,10 (d, 2H, H29); 7,01 (d, 2H, H51 et 52); 6,92 (d, 2H, H30); 6,87 (d, 8H, H14'); 6,84 (t, 1H, H23); 6,76 (d, 4H, H14); 6,74 (s, 4H, H20); 6,73 (s, 2H, H60); 5,27 (s, 1H, H43); 5,01 (s, 8H, H17'); 4,97 (s, 4H, H22); 4,93 (s, 4H, H17); 4,87 (d, 1H, H46a); 4,52 (d, 1H, H44a); 4,35 (t, 2H, H37); 4,19 (d, 1H, H46b); 4,03 (t, 4H, H63'); 3,98 (t, 4H, H32 et 63); 3,94 (t, 8H, H12'); 3,92 (t, 4H, H12); 3,71 (d, 1H, H44b); 1,85-1,74 (m, 22H, H11, 11', 33, 36, 64 et 64'); 1,46-1,27 (m, 166H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 27H, H1, 1', 74 et 74'). Anal. calc. pour C₂₇₅H₃₁₁NO₂₂ (3982,48 g/mol) : C, 82,94; H, 7,87; N, 0,35. Trouvé : C, 82,71; H, 7,96; N, 0,36. Vis (λ_{max} en nm (ε en l/mol·cm), CH₂Cl₂) : 430 (4410); 701 (340).

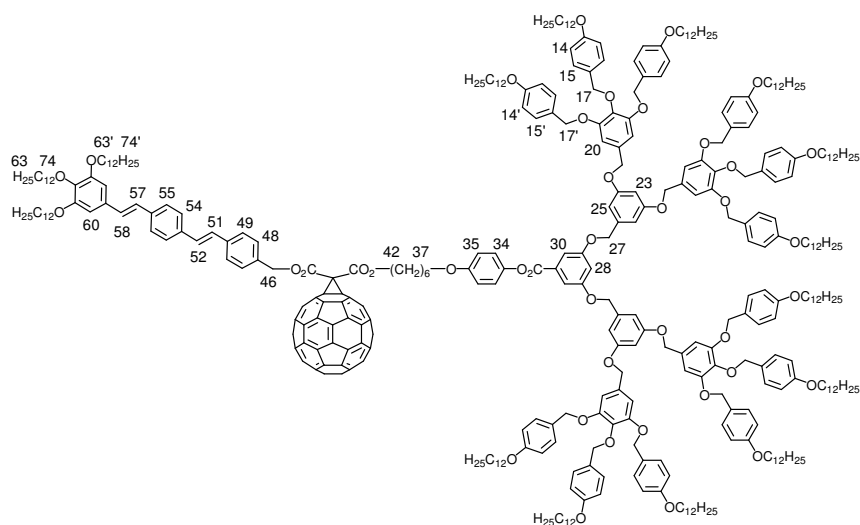


106

A une solution de C_{60} (75 mg, 0,104 mmol) dans du toluène sec (80 ml), sont ajoutés **95** (231 mg, 0,052 mmol) et **113** (48 mg, 0,052 mmol). Le mélange est chauffé 5 h à reflux. Le composé **113** (48 mg, 0,052 mmol) est ajouté et le mélange est chauffé 15 h à reflux. Le toluène est évaporé. Le produit est purifié par CC, éluant toluène (afin d'éliminer le C_{60} en excès), puis CH_2Cl_2 . Le produit est finalement purifié par une deuxième CC, éluant CH_2Cl_2 . Après précipitation dans le MeOH, **106** est obtenu sous forme d'une poudre brune avec un rendement de 53% (167 mg, 0,028 mmol). RMN- 1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,75 et 7,68 (2d, système AB, 4H, H52 et 53); 7,58 et 7,53 (2d, système AB, 4H, H46 et 47); 7,45 (d, 2H, H30); 7,34 (d, 16H, H15'); 7,26 (d, 8H, H15); 7,26 et 7,21 (2d, 2H, H55 et 56); 7,08 (d, 2H, H34); 7,09 et 7,03 (d, 2H, H55 et 56); 6,94 (t, 1H, H28); 6,91-6,87 (m, 18H, H14' et 35); 6,79 (s, 8H, H20); 6,78-6,75 (m, 14H, H14, 25 et 58); 6,57 (t, 2H, H23); 5,12 (s, 4H, H27); 5,01 (s, 16H, H17'); 4,98 (s, 8H, H22); 4,90 (s, 8H, H17); 4,87 (d, 1H, H44a); 4,75 (d, 1H, H43a); 4,36 (t, 1H, H42); 4,18 (d, 1H, H44b); 4,05 (t, 4H, H61'); 4,00 (d, 1H, H43b); 3,99-3,92 (m, 28H, H12, 12', 37 et 61); 2,68-2,60 (m, 2H, H41); 2,13-2,03 (m, 2H, H40); 1,91-1,74 (m, 34H, H11, 11', 38, 39, 62 et 62'); 1,51-1,30 (m, 270H, chaînes aliphatiques); 0,92 (t, 9H, H72, 72'); 0,91 (t, 36H, H1, 1'). Anal. calc. pour $C_{409}H_{509}NO_{36}$ (6015,51 g/mol) : C, 81,66; H, 8,53; N, 0,23. Trouvé : C, 81,68; H, 8,68; N, 0,26. Vis (λ_{max} en nm (ϵ en l/mol·cm), CH_2Cl_2) : 431 (4070); 703 (360).

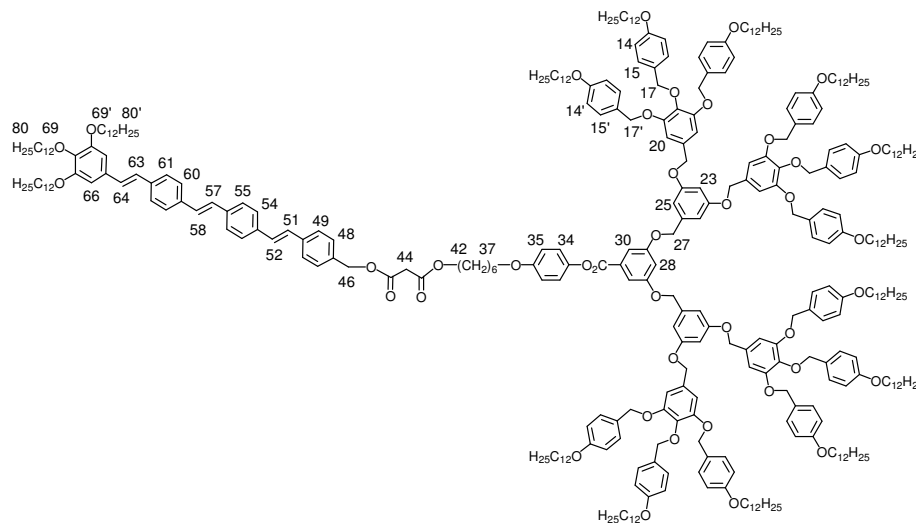
**114**

L'acide malonique **29** (500 mg, 0,110 mmol) est dissous dans du CH_2Cl_2 (100 ml). La solution est refroidie à 0°C , puis de l'OPV(3)- CH_2OH (96 mg, 0,111 mmol), du DPTS (33 mg, 0,112 mmol), de la DCC (68 mg, 0,330 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée 2,5 jours à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par 2 CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 10:0,2 puis $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 10:0,05. Le malonate **114** est obtenu sous forme d'un solide jaune pâle dans un rendement de 52% (311 mg, 0,058 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3): 7,52-7,45 (m, 4H, H54 et 55); 7,35 (d, 2H, H30 ou 49); 7,29 (d, 16H, H15'); 7,25 (d, 8H, H15); 7,20 (d, 2H, H48); 7,10-6,98 (m, 6H, H34, 51, 52, 57 et 58); 6,86-6,79 (m, 21H, H14', 28 et 35 et 60); 6,74 (d, 8H, H14); 6,72 (s, 8H, H20); 6,70 (d, 4H, H25); 6,56 (t, 2H, H23); 5,18 (s, 2H, H46); 5,05 (s, 4H, H27); 4,99 (s, 16H, H17'); 4,90 (s, 16H, H17 et 22); 4,16 (t, 2H, H42); 4,02 (t, 4H, H63'); 3,97 (t, 2H, H63); 3,92 (t, 16H, H12'); 3,90 (t, 8H, H12); 3,75 ou 3,82 (t, 2H, H 37); 3,44 (s, 2H, H44); 1,79-1,67 (m, 34H, H11, 11', 38, 41, 64 et 64'); 1,44-1,26 (m, 274H, chaînes aliphatiques); 0,87 (t, 45H, H1, 1', 74 et 74'). Anal. calc. pour $\text{C}_{351}\text{H}_{510}\text{O}_{41}$ (5385,87 g/mol) : C, 78,28; H, 9,54. Trouvé : C, 78,09; H, 9,51.

**107**

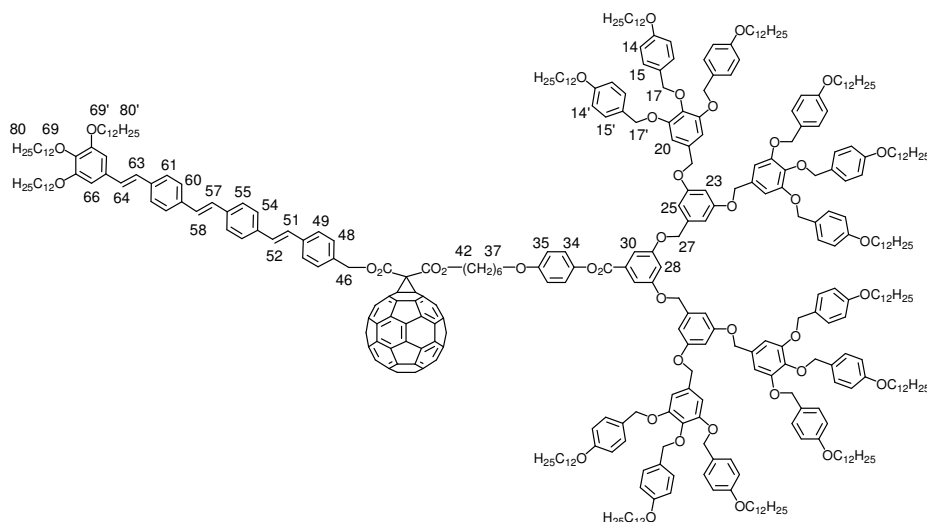
A une solution de C_{60} (73 mg, 0,101 mmol) dans du toluène sec (70 ml), sont ajoutés **114** (271 mg, 0,050 mmol), de l'iode (13 mg, 0,051 mmol) et du DBU (15 μl , 0,100 mmol). Le

mélange est agité 20 h à température ambiante sous atmosphère d'argon. Le toluène est évaporé. Le produit est purifié par CC, éluant toluène (afin d'éliminer le C₆₀ en excès), puis CH₂Cl₂/Et₂O (100:0 à 100:0,5). Après précipitation dans le MeOH, **107** est obtenu sous forme d'une poudre brune avec un rendement de 40% (122 mg, 0,020 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 7,52-7,44 (m, 8H, H48, 49, 54 et 55); 7,30 (d, 18H, H15' et 30); 7,26 (d, 8H, H15); 7,10-6,98 (m, 6H, H34, 51, 52, 57 et 58); 6,88-6,84 (m, 21H, H14', 28 et 35 et 60); 6,74 (d, 8H, H14); 6,73 (s, 8H, H20); 6,71 (d, 4H, H25); 6,57 (t, 2H, H23); 5,51 (s, 2H, H46); 5,05 (s, 4H, H27); 4,99 (s, 16H, H17'); 4,91 (s, 16H, H17 et 22); 4,47 (t, 2H, H42); 4,01 (t, 4H, H64'); 3,97 (t, 2H, H64); 3,94-3,89 (m, 26H, H12, 12' et 37); 1,79-1,72 (m, 34H, H11, 11', 38, 41, 63 et 63'); 1,44-1,26 (m, 274H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 45H, H1, 1', 74 et 74'). Anal. calc. pour C₄₁₁H₅₀₈O₄₁ (6104,51 g/mol) : C, 80,87; H, 8,39. Trouvé : C, 80,76; H, 8,39. Vis (λ_{max} en nm (ε en l/mol·cm), CH₂Cl₂) : 426 (2820); 482 (1660); 688 (160).

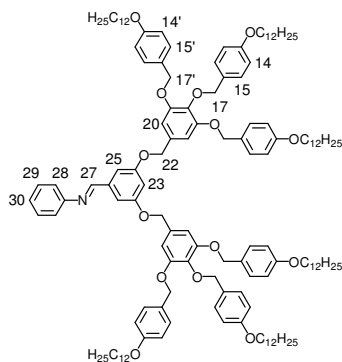


115

L'acide malonique **29** (400 mg, 0,088 mmol) est dissous dans du CH₂Cl₂ (70 ml). La solution est refroidie à 0°C. De l'OPV(4)-CH₂OH (86 mg, 0,089 mmol), du DPTS (26 mg, 0,088 mmol), de la DCC (55 mg, 0,267 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée 3,5 jours à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par 2 CC, éluant CH₂Cl₂/Et₂O (10:0 à 10:0,1). Le malonate **115** est obtenu sous forme d'un solide jaune dans un rendement de 51% (247 mg, 0,045 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 7,52-7,45 (m, 8H, H54, 55, 60 et 61); 7,35 (d, 4H, H30 et 49); 7,29 (d, 16H, H15'); 7,26 (d, 8H, H15); 7,20 (d, 2H, H48); 7,10-6,95 (m, 8H, H34, 51, 52, 57, 58, 63 et 64); 6,86-6,79 (m, 21H, H14', 28 et 35 et 66); 6,74 (d, 8H, H14); 6,72 (s, 8H, H20); 6,71 (d, 4H, H25); 6,56 (t, 2H, H23); 5,18 (s, 2H, H46); 5,05 (s, 4H, H27); 4,98 (s, 16H, H17'); 4,90 (s, 16H, H17 et 22); 4,16 (t, 2H, H42); 4,02 (t, 4H, H69'); 3,97 (t, 2H, H69); 3,94-3,89 (m, 26H, H12, 12' et 37); 3,43 (s, 2H, H44); 1,78-1,72 (m, 34H, H11, 11', 38, 41, 70 et 70'); 1,44-1,26 (m, 274H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 45H, H1, 1', 80 et 80'). Anal. calc. pour C₃₅₉H₅₁₆O₄₁ (5488,00 g/mol) : C, 78,57; H, 9,48. Trouvé : C, 78,45; H, 9,44.

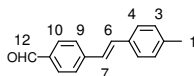
**108**

A une solution de **C₆₀** (48 mg, 0,067 mmol) dans du toluène sec (50 ml), sont ajoutés **115** (180 mg, 0,033 mmol), de l'iode (9 mg, 0,035 mmol) et du DBU (10 μ l, 0,067 mmol). Le mélange est agité 15 h à température ambiante sous atmosphère d'argon. Le toluène est évaporé. Le produit est purifié par CC, éluant toluène (afin d'éliminer le **C₆₀** en excès), puis $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (10:0 à 10:0,1). Après précipitation dans le MeOH, **108** est obtenu sous forme d'une poudre brune avec un rendement de 34% (69 mg, 0,011 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 7,52-7,44 (m, 12H, H48, 49, 54, 55, 60 et 61); 7,29 (d, 18H, H15' et 30); 7,26 (d, 8H, H15); 7,10-6,97 (m, 8H, H34, 51, 52, 57, 58, 63 et 64); 6,86-6,84 (m, 21H, H14', 28 et 35 et 66); 6,74 (d, 8H, H14); 6,72 (s, 8H, H20); 6,71 (d, 4H, H25); 6,57 (t, 2H, H23); 5,51 (s, 2H, H46); 5,04 (s, 4H, H27); 4,99 (s, 16H, H17'); 4,90 (s, 16H, H17 et 22); 4,46 (t, 2H, H42); 4,01 (t, 4H, H69'); 3,97 (t, 2H, H69); 3,95-3,89 (m, 26H, H12, 12' et 37); 1,80-1,72 (m, 34H, H11, 11', 38, 41, 70 et 70'); 1,44-1,26 (m, 274H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 45H, H1, 1', 80 et 80'). Anal. calc. pour $\text{C}_{419}\text{H}_{514}\text{O}_{41}$ (6206,65 g/mol) : C, 81,08; H, 8,35. Trouvé : C, 81,02; H, 8,31. Vis (λ_{max} en nm (ϵ en l/mol·cm), CH_2Cl_2) : 482 (1850); 687 (210).

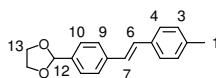
**116**

Une solution de **69** (1,37 g, 0,67 mmol) et d'aniline (66 μ l, 0,73 mmol) dans du benzène (50 ml) est agitée 24 h à reflux. L'eau libérée au courant de la réaction est piégée dans un Dean-Stark. Le solvant est évaporé et le produit est précipité dans le méthanol, **116** est obtenu sous forme d'un solide beige avec un rendement de 95 % (1,36 g, 0,63 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,44 (s, 1H, H27); 7,44 (dd, 2H, H29); 7,37 (d, 8H, H15'); 7,31-7,24 (m, 7H, H15, H28 et H30); 7,22 (d, 2H, H25); 6,91 (d, 8H, H14'); 6,82 (s, 4H, H20); 6,78 (d, 4H, H14); 6,78 (t, 1H, H23); 5,07 (s, 4H, H22); 5,05 (s, 8H, H17'); 4,93 (s, 4H, H17); 3,98 (t, 8H,

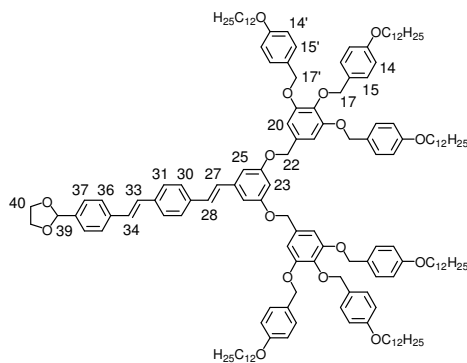
H12'); 3,95 (t, 4H, H12); 1,84-1,76 (m, 12H, H11, 11'); 1,52-1,31 (m, 108H, chaînes aliphatiques); 0,91 (t, 18H, H1, 1').

**117**

Du $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (145 mg, 0,646 mmol), du TOP (395 mg, 1,298 mmol) et du 4-bromobenzaldéhyde (4,000 g, 21,619 mmol) sont dissous dans un mélange Et_3N /xylène 1:1 (50 ml). La solution est purgée à plusieurs reprises avec de l'argon puis lentement amenée à 50°C. Après 30 min, du 4-méthylstyrène (2,810 g, 23,777 mmol) est introduit dans le milieu, puis la réaction est portée progressivement à 140°C et agitée 63 h à cette température. Après retour à température ambiante, le mélange est filtré sur célite, puis concentré à pression réduite. Le brut est repris dans CH_2Cl_2 et lavé avec H_2O . La phase organique est séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le produit brut est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /hexane 4:6. Le composé **117** est obtenu sous forme d'un solide jaune avec un rendement de 44 % (2,114 g, 9,510 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl_3) : 9,99 (s, 1H, H12); 7,87 (d, 2H, H10); 7,65 (d, 2H, H9); 7,45 (d, 2H, H4); 7,25 (d, 2H, H3); 7,20 (d, 1H, H7); 7,11 (d, 1H, H6); 2,38 (s, 3H, H1).

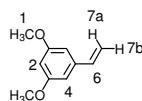
**118**

Une solution contenant de l'éthylène glycol (0,46 g (3,68 mmol), **117** (0,820 g, 3,689 mmol) et une pointe de spatule de *p*-TsOH dans du benzène (80 ml) est agitée 24 h à reflux. L'eau libérée au cours de la réaction est piégée dans un Dean-Stark. Le solvant est évaporé. Après purification par CC, éluant CH_2Cl_2 /hexane 3:7, **118** est obtenu sous forme d'un solide jaune avec un rendement de 77 % (750 mg, 2,816 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 7,56 (d, 2H, H10); 7,48 (d, 2H, H9); 7,47 (d, 2H, H4); 7,22 (d, 2H, H3); 7,18 (d, 1H, H7); 7,12 (d, 1H, H6); 5,80 (s, 1H, H12); 4,10 (m, 4H, H13); 2,39 (s, 3H, H1).

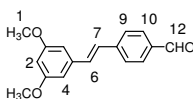
**119**

Les composés **116** (586 mg (0,262 mmol) et **118** (70 mg, 0,262 mmol) sont dissous dans du DMF (9 ml). La solution est portée lentement à 80°C tout en y additionnant par petite portion du $t\text{BuOK}$ (127 mg, 1,129 mmol). Du THF (2 ml) est ajouté afin de dissoudre la mousse qui se forme. La réaction se colore en brun foncé. Elle est laissée sous agitation pendant 1 h 30 à 80°C. Le brut est versé dans une solution de HCl 0,5 N (15 ml). La phase organique est extraite avec CH_2Cl_2 , lavée avec H_2O , séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le produit brut est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /hexane 1:1, puis par chromatographie d'exclusion stérique, éluant toluène. Le composé **119** n'a pas pu être isolé et caractérisé. Il n'y donc pas d'analyse

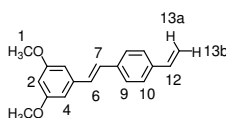
RMN mais par spectrométrie de masse, on peut voir, entre autres, le pic correspondant à $[M + Na]^+$. Du produit a donc été formé, mais en très faible quantité. MS (ESI) : calc. pour $C_{153}H_{214}O_{16} [(M + Na)^+]$: 2332,31. Trouvé : 2331,59.

**120**

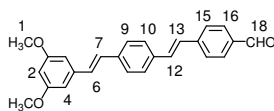
Du bromure de méthylphénylphosphonium (12,90 g, 36,11 mmol) est dissous dans du THF sec (50 ml). La solution est agitée sous atmosphère d'argon et du t BuOK (4,05 g, 36,11 mmol) est ajouté par petites portions. La solution est agitée à température ambiante jusqu'à ce qu'elle se colore en jaune. Une solution de 3,5-diméthoxybenzaldéhyde (5,00 g, 30,09 mmol) dans du THF sec (50 ml) est ajoutée goutte à goutte. La solution est agitée 3 h à température ambiante. La réaction est arrêtée par addition d'une solution saturée de NH_4Cl . Le solvant est évaporé. Le produit brut est dissous dans du CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. Après purification par CC, éluant CH_2Cl_2 /heptane 3:7, **120** est obtenu sous forme d'une huile incolore avec un rendement de 88 % (4,34 g, 26,41 mmol). RMN- 1H (δ en ppm, 200 MHz, $CDCl_3$) : 6,66 (dd, 1H, H6); 6,58 (d, 2H, H4); 6,40 (t, 1H, H2); 5,74 (dd, 1H, H7a); 5,26 (dd, 1H, H7b); 3,81 (s, 6H, H1).

**121**

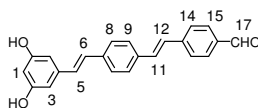
Une solution de $Pd(OAc)_2$ (263 mg, 1,172 mmol), de TOP (2,139 g, 7,029 mmol) et de 4-bromobenzaldéhyde (4,335 g, 23,429 mmol) dans un mélange Et_3N /xylène 3:2 (50 ml) est purgée à plusieurs reprises avec de l'argon, puis lentement chauffée à 50°C. Après 30 minutes, une solution de **120** (4,232 g, 25,774 mmol) dans de la Et_3N (10 ml) est ajoutée. Après 30 min d'agitation, le milieu réactionnel est chauffé très lentement à 140°C. Après 2,5 jours, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante et le solvant est évaporé. Après purification par CC, éluant CH_2Cl_2 /heptane 3:7, **121** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 50 % (3,480 g, 12,970 mmol). RMN- 1H (δ en ppm, 200 MHz, $CDCl_3$) : 10,00 (s, 1H, H12); 7,88 (d, 2H, H10); 7,66 (d, 2H, H9); 7,21 (d, 1H, H6); 7,10 (d, 1H, H7); 6,70 (d, 2H, H4); 6,45 (t, 1H, H2); 3,85 (s, 6H, H1).

**122**

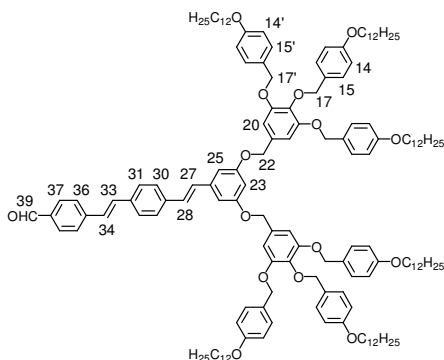
Du bromure de méthylphénylphosphonium (2,014 g, 5,635 mmol) est dissous dans du THF sec (20 ml). La solution est agitée à température ambiante sous atmosphère d'argon et du t BuOK (632 mg, 5,635 mmol) est ajouté par petites portions. La solution est agitée jusqu'à ce qu'elle se colore en jaune. Une solution de **121** (1,260 g, 4,697 mmol) dans du THF (20 ml) est ajoutée goutte à goutte. La solution est agitée 3 h à température ambiante puis le solvant évaporé. Après purification par CC, éluant CH_2Cl_2 /heptane 3:7, **122** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 77 % (962 mg, 3,615 mmol). RMN- 1H (δ en ppm, 200 MHz, $CDCl_3$) : 7,49 (d, 2H, H10); 7,41 (d, 2H, H9); 7,06 (s, 2H, H6 et 7); 6,73 (dd, 1H, H12); 6,68 (d, 2H, H4); 6,41 (t, 1H, H2); 5,78 (d, 1H, H13a); 5,26 (d, 1H, H13b); 3,84 (s, 6H, H1).

**123**

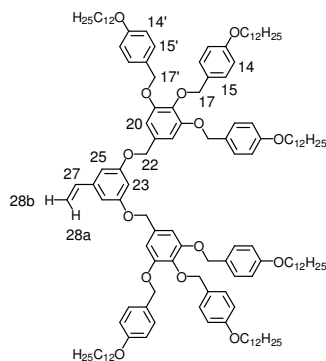
Une solution de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (70 mg, 0,302 mmol), de TOP (552 mg, 1,815 mmol) et de 4-bromobenzaldéhyde (559 mg, 3,025 mmol) dans un mélange Et_3N /xylène 3:2 (25 ml) est purgée à plusieurs reprises avec de l'argon, puis chauffée lentement à 50°C. Après 30 minutes d'agitation, une solution de **122** (886 mg, 3,327 mmol) dans de la Et_3N (5 ml) est ajoutée. Après 30 minutes d'agitation, le milieu réactionnel est très lentement chauffé à 140°C. Après 3 jours, du TOP (552 mg, 1,815 mmol) et du $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (70 mg, 0,302 mmol) sont ajoutés et le mélange est encore agité 3 jours à 140°C. Le solvant est évaporé et le produit brut est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /hexane 3:7. Le composé **123** est obtenu sous forme d'un solide jaune avec un rendement de 15 % (164 mg, 0,443 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 10,02 (s, 1H, H18); 7,91 (d, 2H, H16); 7,74 (d, 2H, H15); 7,62 (d, 2H, H10); 7,60 (d, 2H, H9); 7,35 (d, 1H, H13); 7,25 (d, 1H, H12); 7,18 (d, 1H, H7); 7,14 (d, 1H, H6); 6,74 (d, 2H, H4); 6,44 (t, 1H, H2); 3,87 (s, 6H, H1).

**124**

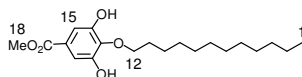
Le composé **123** (164 mg, 0,443 mmol) est dissous dans du CH_2Cl_2 sec (15 ml). La solution est refroidie à 0°C, puis une solution de BBr_3 1 M dans le CH_2Cl_2 (3 ml) est ajoutée goutte à goutte. La solution est agitée 20 h de 0°C à température ambiante, puis une solution saturée de NaHCO_3 (15 ml) est ajoutée goutte à goutte. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le composé **124** est obtenu sous forme d'un solide jaune avec un rendement de 43 % (66 mg, 0,192 mmol). L'analyse RMN- ^1H n'est pas exploitable, toutefois, plusieurs signaux de la molécule étant reconnaissables, le produit est utilisé tel quel dans l'étape suivante.

**125**

Du K_2CO_3 (0,31 g, 2,24 mmol) et **124** (66 mg, 0,192 mmol) sont dissous dans du DMF (25 ml). Le mélange est agité 1 h à température ambiante sous argon. Une solution de **19** (1,106 g, 1,109 mmol) dans du THF sec (5 ml) est ajoutée. Le mélange est agité 20 h à 70°C. De l'eau (30 ml) est ajoutée et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le produit est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /heptane 4:1, mais n'a pas pu être isolé et caractérisé.

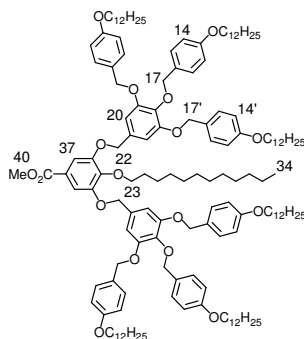
**126**

Du bromure de méthylphénylphosphonium (3,400 g, 9,517 mmol) est dissous dans du THF sec (20 ml). La solution est agitée sous atmosphère d'argon et du ^tBuOK (1,100 g, 9,803 mmol) est ajouté par petites portions. La solution est agitée 20 min à température ambiante. Une solution de **69** (1,919 g, 0,931 mmol) dans du THF sec (10 ml) est ajoutée goutte à goutte. La solution est agitée 24 h à température ambiante. La réaction est arrêtée par addition d'une solution saturée de NH₄Cl. Le solvant est évaporé et le produit brut est dissous dans du CH₂Cl₂. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Après purification par CC, éluant CH₂Cl₂/heptane 8:2, **126** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 36 % (685 mg, 0,333 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,37 (d, 8H, H15'); 7,28 (d, 4H, H15); 6,92 (d, 8H, H14'); 6,79 (s, 4H, H20); 6,77 (d, 4H, H14); 6,71 (d, 2H, H25); 6,70 (dd, 1H, H27); 6,57 (t, 1H, H23); 5,79 (d, 1H, H28a); 5,31 (d, 1H, H28b); 5,04 (s, 8H, H17'); 5,00 (s, 4H, H17); 4,93 (s, 4H, H22); 3,99 (t, 8H, H12'); 3,96 (t, 4H, H12); 1,84-1,76 (m, 12H, H11, 11'); 1,53-1,31 (m, 108H, chaînes aliphatiques); 0,92 (t, 18H, H1, 1').

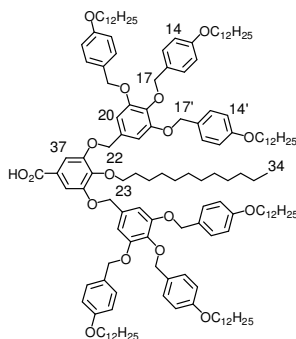
**127**

Du gallate de méthyle (7,610 g, 41,325 mmol), du 1-bromododécane (1,00 ml, 4,133 mmol), du KHCO₃ (4,140 g, 41,350 mmol) et une pointe de spatule de 18C6 sont mélangés dans de l'acétone (140 ml). Le mélange est chauffé 5 jours à 50°C, puis l'acétone est évaporée. Du CH₂Cl₂ (200 ml) est ajouté et la phase organique est lavée 2 fois avec une solution saturée de NaHCO₃ et une fois avec une solution saturée de NaCl. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le produit brut est filtré sur silice (éluant CH₂Cl₂). Le composé **127** est obtenu sous forme d'un solide blanc dans un rendement de 26% (372 mg, 1,143 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl₃) : 7,23 (s, 2H, H15); 5,54 (s, 2H, OH); 4,10 (t, 2H, H12); 3,88 (s, 3H, H18); 1,83-1,75 (m, 2H, H11); 1,50-1,26 (m, 18H, chaîne aliphatique); 0,88 (t, 3H, H1). Anal. calc. pour C₂₀H₃₂O₅ (352,47 g/mol) : C, 68,15; H, 9,15. Trouvé : C, 67,96; H, 9,07.

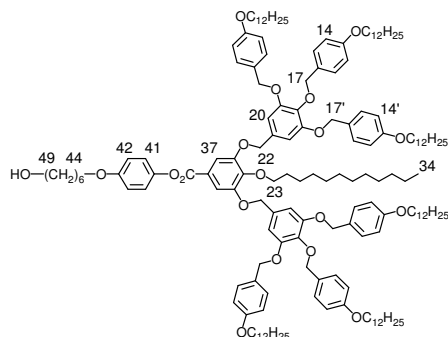
Produit secondaire formé (si chauffé à reflux) : double étherification en position 3 et 4 : RMN-¹H (δ en ppm, 200 MHz, CDCl₃) : 7,28 (d, 1H, H15); 7,17 (d, 1H, H17); 5,84 (br s, 1H, OH); 4,16 (t, 2H, H12'); 4,03 (t, 2H, H12); 3,88 (s, 3H, H19); 1,90-1,65 (m, 4H, H11 et 11'); 1,50-1,27 (m, 36H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 6H, H1 et 1').

**128**

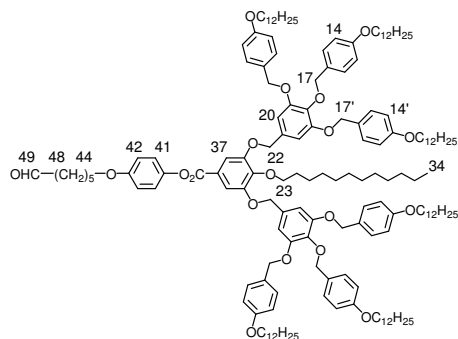
Du K_2CO_3 (780 mg, 5,644 mmol) et **127** (200 mg, 0,567 mmol) sont dissous dans du DMF (35 ml). La solution est agitée 1 h à température ambiante sous atmosphère d'argon. Une solution de **19** (1,420 g, 1,422 mmol) dans du THF sec (7 ml) est ajoutée. Le mélange est agité 18 h à 70°C. De l'eau (80 ml) est ajoutée et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. Le produit est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /heptane 5:1. Le composé **128** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 74% (952 mg, 0,418 mmol). RMN- 1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,43 (s, 2H, H37); 7,37 (d, 8H, H15'); 7,27 (d, 4H, H15); 6,93 (d, 8H, H14'); 6,84 (s, 4H, H20); 6,78 (d, 4H, H14); 5,10 (s, 4H, H22); 5,04 (s, 8H, H17'); 4,92 (s, 4H, H17); 4,13 (t, 2H, H23); 3,99 (t, 8H, H12'); 3,96 (t, 4H, H12); 3,91 (s, 3H, H40); 1,85-1,76 (m, 14H, H11, 11' et 24); 1,52-1,18 (m, 126H, chaînes aliphatiques); 0,92 (t, 18H, H1 et 1'); 0,90 (t, 3H, H34). Anal. calc. pour $C_{148}H_{224}O_{17}$ (2275,39 g/mol) : C, 78,12; H, 9,92. Trouvé : C, 78,12; H, 9,90.

**129**

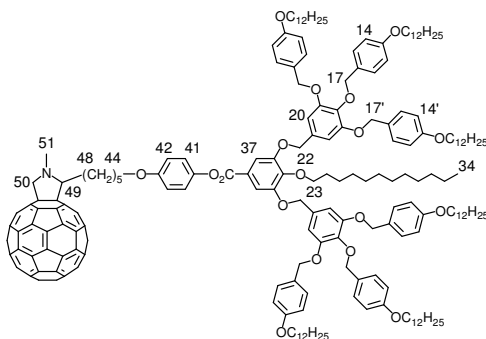
Du NaOH (0,15 g, 3,75 mmol) et **128** (833 mg, 0,366 mmol) sont dissous dans un mélange EtOH/THF 1:3 (20 ml). La solution est chauffée 4 h à reflux. Le THF est évaporé. Après filtration, le précipité est dissous dans CH_2Cl_2 . La solution est acidifiée à pH = 1 par une solution de HCl 0,5 N et séchée sur $MgSO_4$. Après précipitation dans le MeOH, **129** est obtenu sous forme d'une poudre blanche dans un rendement de 89% (739 mg, 0,327 mmol). RMN- 1H (δ en ppm, 400 MHz, $CDCl_3$) : 7,41 (s, 2H, H37); 7,32 (d, 8H, H15'); 7,27 (d, 4H, H15); 6,87 (d, 8H, H14'); 6,77 (s, 4H, H20); 6,76 (d, 4H, H14); 5,05 (s, 4H, H22); 5,01 (s, 8H, H17'); 4,93 (s, 4H, H17); 4,11 (t, 2H, H23); 3,95 (t, 8H, H12'); 3,92 (t, 4H, H12); 1,81-1,73 (m, 14H, H11, 11' et 24); 1,50-1,12 (m, 126H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 18H, H1 et 1'); 0,86 (t, 3H, H34).

**130**

Une solution de **129** (644 mg, 0,285 mmol) et de **13** (72 mg, 0,342 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (30 ml) est refroidie à 0°C . Du DPTS (84 mg, 0,285 mmol), de la DCC (176 mg, 0,853 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée 22 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10:0,0 à 10:0,2). Le composé **130** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 92% (644 mg, 0,262 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,53 (s, 2H, H37); 7,31 (d, 8H, H15'); 7,23 (d, 4H, H15); 7,08 (d, 2H, H41); 6,91 (d, 2H, H42); 6,88 (d, 8H, H14'); 6,82 (s, 4H, H20); 6,74 (d, 4H, H14); 5,10 (s, 4H, H22); 4,99 (s, 8H, H17'); 4,88 (s, 4H, H17); 4,13 (t, 2H, H23); 3,97 (t, 2H, H44); 3,95 (t, 8H, H12'); 3,91 (t, 4H, H12); 3,62 (q, 2H, H49); 1,81-1,73 (m, 16H, H11, 11', 24 et 45); 1,48-1,15 (m, 132H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 18H, H1 et 1'); 0,86 (t, 3H, H34). Anal. calc. pour $\text{C}_{159}\text{H}_{238}\text{O}_{19}$ (2453,62 g/mol) : C, 77,83; H, 9,78. Trouvé : C, 77,68; H, 9,74.

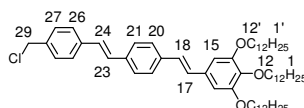
**131**

L'alcool **130** (545 mg, 0,222 mmol) est dissous dans du CH_2Cl_2 sec (10 ml). Une solution à 15% de périodine de Dess-Martin dans du CH_2Cl_2 (600 μl , 0,289 mmol) est ajoutée goutte à goutte en 15 min à température ambiante sous atmosphère d'Ar. Le mélange est agité 4 h à 30°C . Du CH_2Cl_2 (40 ml) est ajouté et la solution est lavée avec une solution saturée de Na_2CO_3 (100 ml) contenant du $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (6 g), puis avec de l'eau (100 ml) et finalement avec une solution saturée en NaCl (100 ml). La phase organique est séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le brut est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 . L'aldéhyde **131** est obtenu sous forme d'un solide blanc dans un rendement de 76% (416 mg, 0,170 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 9,76 (t, 1H, H49); 7,53 (s, 2H, H37); 7,31 (d, 8H, H15'); 7,23 (d, 4H, H15); 7,09 (d, 2H, H41); 6,91 (d, 2H, H42); 6,88 (d, 8H, H14'); 6,81 (s, 4H, H20); 6,74 (d, 4H, H14); 5,10 (s, 4H, H22); 4,99 (s, 8H, H17'); 4,88 (s, 4H, H17); 4,13 (t, 2H, H23); 3,96 (t, 2H, H44); 3,95 (t, 8H, H12'); 3,91 (t, 4H, H12); 2,46 (dt, 2H, H48); 1,85-1,66 (m, 18H, H11, 11', 24, 45 et 47); 1,48-1,15 (m, 128H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 18H, H1 et 1'); 0,86 (t, 3H, H34). Anal. calc. pour $\text{C}_{159}\text{H}_{236}\text{O}_{19}$ (2451,60 g/mol) : C, 77,90; H, 9,70. Trouvé : C, 77,83; H, 9,63.



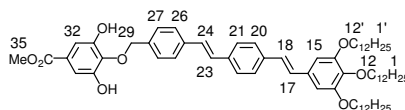
111

A une solution de C_{60} (118 mg, 0,164 mmol) dans du toluène sec (120 ml), sont ajoutés **131** (200 mg, 0,082 mmol) et de la sarcosine (73 mg, 0,819 mmol). Le mélange est chauffé 24 h à reflux. Le toluène est évaporé. Le produit est purifié par CC, éluant toluène (afin d'éliminer le C_{60} en excès), puis CH_2Cl_2 /éther (10:0 à 10:0,2). Le produit est encore purifié par une deuxième CC, éluant CH_2Cl_2 /éther 10:0,05 et finalement par chromatographie d'exclusion stérique, éluant toluène. Après précipitation dans le MeOH, **111** est obtenu sous forme d'une poudre brune avec un rendement de 45% (118 mg, 0,037 mmol). RMN- 1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,56 (s, 2H, H37); 7,36 (d, 8H, H15'); 7,27 (d, 4H, H15); 7,10 (d, 2H, H41); 6,92 (d, 8H, H14'); 6,91 (d, 2H, H42); 6,86 (s, 4H, H20); 6,78 (d, 4H, H14); 5,14 (s, 4H, H22); 5,04 (s, 8H, H17'); 4,92 (s, 4H, H17); 4,85 (d, 1H, H50); 4,20 (d, 1H, H50); 4,17 (t, 2H, H23); 4,00-3,94 (m, 15H, H12, 12', 44 et 49); 3,01 (s, 3H, H51); 2,64-2,43 (m, 2H, H48); 2,12-1,98 (m, 2H, H47); 1,94-1,70 (m, 18H, H11, 11', 24, 45 et 46); 1,53-1,24 (m, 128H, chaînes aliphatiques); 0,92 (t, 18H, H1 et 1'); 0,90 (t, 3H, H34). Anal. calc. pour $C_{221}H_{241}NO_{18}$ (3199,33 g/mol) : C, 82,97; H, 7,59; N, 0,44. Trouvé : C, 82,79; H, 7,68; N, 0,50. Vis (λ_{max} en nm (ϵ en l/mol·cm), CH_2Cl_2) : 431 (3930); 702 (330).



132

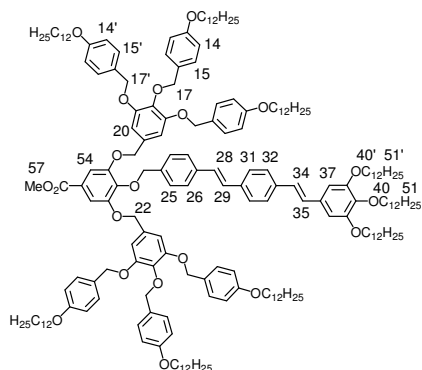
Du $SOCl_2$ (31 μ l, 0,426 mmol) et de la DTBP (190 μ l, 0,846 mmol) sont dissous dans du CH_2Cl_2 sec (5 ml). Une solution d'OPV(3)-OH (122 mg, 0,141 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (10 ml) est ajoutée goutte à goutte. La solution est agitée 1 h à température ambiante, puis lavée deux fois avec une solution de HCl 0,5 N et une fois à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. Le composé **132** est obtenu sous forme d'un solide jaune avec un rendement quantitatif. RMN- 1H : (δ en ppm, 400 MHz, $CDCl_3$) : 7,51 (d, 2H, H26); 7,50 (s, 4H, H20 et 21); 7,39 (d, 2H, H27); 7,12 (s, 2H, H23 et 24); 7,04 et 6,97 (2d, système AB, 2H, H17 et 18); 6,72 (s, 2H, H15); 4,61 (s, 2H, H29); 4,03 (t, 4H, H12'); 3,97 (t, 2H, H12); 1,86-1,73 (m, 6H, H11, 11'); 1,53-1,27 (m, 54H, chaînes aliphatiques); 0,88 (t, 9H, H1, 1').



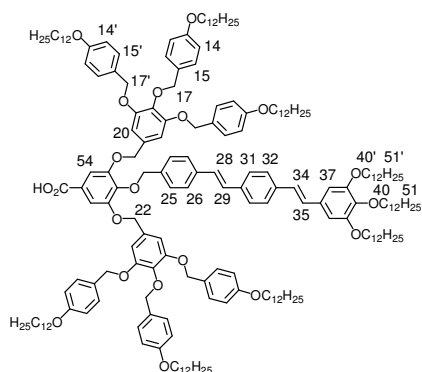
133

Du gallate de méthyle (833 mg, 4,523 mmol), **132** (200 mg, 0,226 mmol) et du $KHCO_3$ (453 mg, 4,525 mmol) sont ajoutés à un mélange DMF/THF 5:1 (30 ml). Le mélange est chauffé 5 jours à 50°C. Après retour à température ambiante, du CH_2Cl_2 (100 ml) est ajouté et la phase organique est lavée deux fois avec une solution saturée de $NaHCO_3$ et une fois avec une solution saturée de NaCl. La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. Le produit

brut est filtré sur silice, éluant CH_2Cl_2 /éther (10:0 à 10:1). Le composé **133** est obtenu sous forme d'un solide jaune dans un rendement de 55% (127 mg, 0,123 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,60 (d, 2H, H26); 7,58 et 7,55 (2d, système AB, 4H, H20 et 21); 7,45 (d, 2H, H27); 7,22 et 7,18 (2d, système AB, 2H, H23 et 24); 7,18 (s, 2H, H32); 7,11 et 7,04 (2d, système AB, 2H, H17 et 18); 6,78 (s, 2H, H15); 5,58 (s, 2H, OH); 5,18 (s, 2H, H29); 4,06 (t, 4H, H12'); 3,98 (t, 2H, H12); 3,88 (s, 3H, H35); 1,90-1,83 (m, 4H, H11'); 1,80-1,72 (m, 2H, H11); 1,56-1,32 (m, 54H, chaînes aliphatiques); 0,92 (t, 9H, H1, 1').

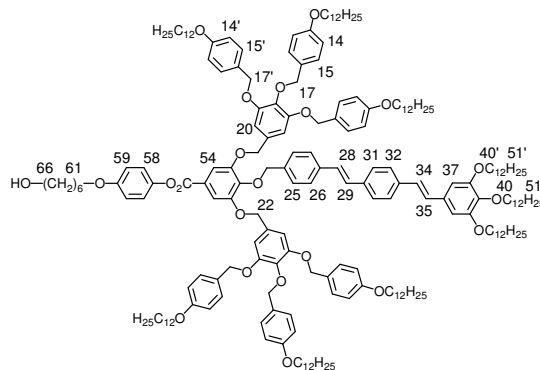
**134**

Du K_2CO_3 (200 mg, 1,447 mmol) et **133** (145 mg, 0,141 mmol) sont dissous dans du DMF (15 ml). La solution est agitée 1 h à température ambiante sous atmosphère d'argon. Une solution de **19** (500 mg, 0,501 mmol) dans du THF sec (3 ml) est ajoutée. Le mélange est agité 17 h à 70°C. De l'eau (50 ml) est ajoutée et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le produit est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /heptane 4:1, puis par chromatographie d'exclusion, éluant toluène. L'ester **134** est obtenu sous forme d'un solide jaune avec un rendement de 84% (349 mg, 0,118 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,50 (d, 2H, H32); 7,49 (s, 2H, H54); 7,45 (d, 2H, H26); 7,42 (d, 2H, H31); 7,39 (d, 2H, H25); 7,32 (d, 8H, H15'); 7,26 (d, 4H, H15); 7,09 et 7,03 (2d, système AB, 2H, H34 et 35); 7,00 et 6,95 (2d, système AB, 2H, H28 et 29); 6,88 (d, 8H, H14'); 6,84 (s, 4H, H20); 6,77 (s, 2H, H37); 6,76 (d, 4H, H14); 5,15 (s, 2H, H23); 5,13 (s, 4H, H22); 4,95 (s, 8H, H17'); 4,92 (s, 4H, H17); 4,06 (t, 4H, H40'); 3,98 (t, 2H, H40); 3,94 (s, 3H, H57); 3,93 (t, 4H, H12); 3,91 (t, 8H, H12'); 1,91-1,73 (m, 18H, H11, 11', 41 et 41'); 1,55-1,30 (m, 162H, chaînes aliphatiques); 0,94-0,89 (m, 27H, H1, 1', 51 et 51'). Anal. calc. pour $\text{C}_{195}\text{H}_{290}\text{O}_{20}$ (2954,42 g/mol) : C, 79,28; H, 9,89. Trouvé : C, 79,34; H, 9,76.

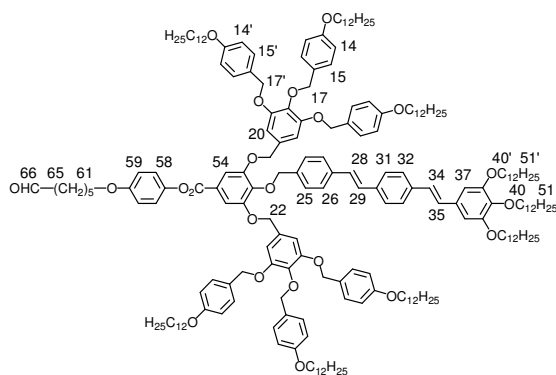
**135**

L'ester **134** (248 mg, 0,084) est dissous dans du THF (25 ml). Du KOH (200 mg, 3,564 mmol) et de l'EtOH (5 ml) sont ajoutés. La solution est chauffée à reflux et de l'eau (5 ml) est ajoutée. La solution est chauffée 40 h à reflux. De l'eau (30 ml) est ajoutée et la solution est

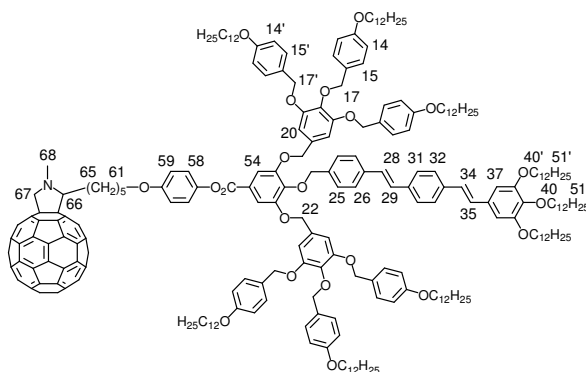
acidifiée à pH = 1 par une solution de HCl 2 N. Le produit est filtré sur micropore. L'acide **135** est obtenu sous forme d'un solide jaune avec un rendement de 98% (242 mg, 0,082 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,52 (s, 2H, H54); 7,50 (d, 2H, H32); 7,46 (d, 2H, H26); 7,43 (d, 2H, H31); 7,40 (d, 2H, H25); 7,32 (d, 8H, H15'); 7,26 (d, 4H, H15); 7,09 et 7,03 (2d, système AB, 2H, H34 et 35); 7,01 et 6,96 (2d, système AB, 2H, H28 et 29); 6,88 (d, 8H, H14'); 6,84 (s, 4H, H20); 6,77 (s, 2H, H37); 6,76 (d, 4H, H14); 5,16 (s, 2H, H23); 5,14 (s, 4H, H22); 4,96 (s, 8H, H17'); 4,92 (s, 4H, H17); 4,06 (t, 4H, H40'); 3,98 (t, 2H, H40); 3,93 (t, 4H, H12); 3,91 (t, 8H, H12'); 1,91-1,73 (m, 18H, H11, 11', 41 et 41'); 1,60-1,29 (m, 162H, chaînes aliphatiques); 0,92-0,89 (m, 27H, H1, 1', 51 et 51'). Anal. calc. pour C₁₉₄H₂₈₈O₂₀ (2940,40 g/mol) : C, 79,25; H, 9,87. Trouvé : C, 79,02; H, 9,79.

**136**

Une solution de **135** (200 mg, 0,068 mmol) et de **13** (22 mg, 0,105 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (30 ml) est refroidie à 0°C. Du DPTS (21 mg, 0,071 mmol), de la DCC (42 mg, 0,204 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. La solution est agitée 24 h à température ambiante. Le solvant est évaporé et le brut est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/AcOEt (10:0,0 à 10:0,5). Après précipitation dans le MeOH, **136** est obtenu sous forme d'un solide jaune avec un rendement de 83% (177 mg, 0,057 mmol). RMN-¹H (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,63 (s, 2H, H54); 7,51 (d, 2H, H32); 7,48 (d, 2H, H26); 7,43 (d, 2H, H31); 7,41 (d, 2H, H25); 7,31 (d, 8H, H15'); 7,26 (d, 4H, H15); 7,15 (d, 2H, H58); 7,09 et 7,03 (2d, système AB, 2H, H34 et 35); 7,02 et 6,97 (2d, système AB, 2H, H28 et 29); 6,97 (d, 2H, H59); 6,87 (d, 8H, H14'); 6,86 (s, 4H, H20); 6,77 (s, 2H, H37); 6,76 (d, 4H, H14); 5,19 (s, 2H, H23); 5,17 (s, 4H, H22); 4,95 (s, 8H, H17'); 4,92 (s, 4H, H17); 4,06 (t, 4H, H40'); 4,01 (t, 2H, H61); 3,98 (t, 2H, H40); 3,93 (t, 4H, H12); 3,91 (t, 8H, H12'); 3,66 (q, 2H, H66); 1,91-1,73 (m, 20H, H11, 11', 41, 41' et 62); 1,67-1,30 (m, 168H, chaînes aliphatiques); 0,94-0,89 (m, 27H, H1, 1', 51 et 51'). Anal. calc. pour C₂₀₆H₃₀₄O₂₂ (3132,65 g/mol) : C, 78,98; H, 9,78. Trouvé : C, 79,17; H, 9,93.

**137**

L'alcool **136** (164 mg, 0,052 mmol) est dissous dans du CH_2Cl_2 sec (10 ml). Une solution à 15% de périodine de Dess-Martin dans du CH_2Cl_2 (163 μl , 0,079 mmol) est ajoutée goutte à goutte en 15 min à température ambiante sous atmosphère d'Ar. Le mélange est agité 4 h à 30°C. Du CH_2Cl_2 (30 ml) est ajouté et la solution est lavée avec une solution saturée de Na_2CO_3 (80 ml) contenant du $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (5 g), puis avec de l'eau (80 ml) et finalement avec une solution saturée en NaCl (80 ml). La phase organique est séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le brut est purifié par CC (silice 40-63 μm), éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10:0 à 10:0,1). L'aldéhyde **137** est obtenu sous forme d'un solide jaune dans un rendement de 88% (133 mg, 0,042 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 9,80 (t, 1H, H66); 7,63 (s, 2H, H54); 7,51 (d, 2H, H32); 7,47 (d, 2H, H26); 7,43 (d, 2H, H31); 7,41 (d, 2H, H25); 7,31 (d, 8H, H15'); 7,26 (d, 4H, H15); 7,15 (d, 2H, H58); 7,09 et 7,03 (2d, système AB, 2H, H34 et 35); 7,01 et 6,97 (2d, système AB, 2H, H28 et 29); 6,97 (d, 2H, H59); 6,87 (d, 8H, H14'); 6,86 (s, 4H, H20); 6,77 (s, 2H, H37); 6,76 (d, 4H, H14); 5,19 (s, 2H, H23); 5,17 (s, 4H, H22); 4,95 (s, 8H, H17'); 4,92 (s, 4H, H17); 4,06 (t, 4H, H40'); 4,01 (t, 2H, H61); 3,98 (t, 2H, H40); 3,93 (t, 4H, H12); 3,91 (t, 8H, H12'); 2,51 (dt, 2H, H65); 1,91-1,72 (m, 20H, H11, 11', 41, 41' et 62); 1,57-1,29 (m, 168H, chaînes aliphatiques); 0,94-0,89 (m, 27H, H1, 1', 51 et 51'). Anal. calc. pour $\text{C}_{206}\text{H}_{302}\text{O}_{22}$ (3130,64 g/mol) : C, 79,03; H, 9,72. Trouvé : C, 78,92; H, 9,77.

**110**

A une solution de C_{60} (140 mg, 0,194 mmol) dans du toluène sec (140 ml), sont ajoutés **137** (212 mg, 0,068 mmol) et de la sarcosine (120 mg, 1,347 mmol). Le mélange est chauffé 20 h à reflux. Le toluène est évaporé. Le produit est purifié par CC, éluant toluène (afin d'éliminer le C_{60} en excès), puis $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10:0 à 10:0,2). Le produit est encore purifié par une deuxième CC, éluant CH_2Cl_2 et finalement par chromatographie d'exclusion stérique, éluant toluène. Après précipitation dans le MeOH, **110** est obtenu sous forme d'une poudre brune avec un rendement de 45% (119 mg, 0,031 mmol). RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,61 (s, 2H, H54); 7,51 (d, 2H, H32); 7,47 (d, 2H, H26); 7,44 (d, 2H, H31); 7,41 (d, 2H, H25); 7,31 (d, 8H, H15'); 7,26 (d, 4H, H15); 7,12 (d, 2H, H58); 7,09 et 7,03 (2d, système AB,

2H, H34 et 35); 7,02 et 6,98 (2d, système AB, 2H, H28 et 29); 6,92 (d, 2H, H59); 6,88 (d, 8H, H14'); 6,86 (s, 4H, H20); 6,78 (s, 2H, H37); 6,76 (d, 4H, H14); 5,19 (s, 2H, H23); 5,16 (s, 4H, H22); 4,96 (s, 8H, H17'); 4,93 (s, 4H, H17); 4,84 (d, 1H, H67a); 4,19 (d, 1H, H67b); 4,06 (t, 4H, H40'); 4,02-3,90 (m, 17H, H12, 12', 40, 61 et 66); 3,01 (s, 3H, H68); 2,64-2,42 (m, 2H, H65); 1,93-1,69 (m, 24H, H11, 11', 41, 41', 62-64); 1,55-1,30 (m, 168H, chaînes aliphatiques); 0,95-0,89 (m, 27H, H1, 1', 51 et 51'). Anal. calc. pour $C_{268}H_{307}NO_{21}$ (3878,37 g/mol) : C, 83,00; H, 7,98; N, 0,36. Trouvé : C, 82,75; H, 8,02; N, 0,39. Vis ($\lambda_{\max}$ en nm (ϵ en l/mol·cm), CH_2Cl_2) : 430 (3870); 702 (320).

10 Bibliographie

1. Grayson, S. M.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10335.
2. Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2718.
3. Buhleier, E.; Wehner, W.; Vögtle, F. *Synthesis* **1978**, 155.
4. Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J. R.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Polym. J.* **1985**, *17*, 117.
5. Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638.
6. Bosman, A. W.; Janssen, H. M.; Meijer, E. W. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665.
7. Fischer, M.; Vögtle, F. *Angew. Chem. Int. Ed* **1999**, *38*, 885.
8. Chow, H. F.; Mong, T. K. K.; Nongrum, M. F.; Wan, C. W. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 8543.
9. Smith, D. K. *Chem. Commun.* **2006**, 34.
10. Boas, U.; Christensen, J. B.; Heegaard, P. M. H. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3785.
11. Boas, U.; Heegaard, P. M. H. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 43.
12. Bourne, N.; Stanberry, L. R.; Kern, E. R.; Holan, G.; Matthews, B.; Bernstein, D. I. *Antimicrob. Agents Chemother.* **2000**, *44*, 2471.
13. Witvrouw, M.; Weigold, H.; Pannecouque, C.; Schols, D.; DeClercq, E.; Holan, G. *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 778.
14. Chen, C. Z. S.; Cooper, S. L. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 843.
15. Parrott, M. C.; Marchington, E. B.; Valliant, J. F.; Adronov, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12081.
16. Shukla, S.; Wu, G.; Chatterjee, M.; Yang, W. L.; Sekido, M.; Diop, L. A.; Muller, R.; Sudimack, J. J.; Lee, R. J.; Barth, R. F.; Tjarks, W. *Bioconjugate Chemistry* **2003**, *14*, 158.
17. Aoi, K.; Itoh, K.; Okada, M. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5391.
18. Chavan, S. A.; Maes, W.; Gevers, L. E. M.; Wahlen, J.; Vankelecom, I. F. J.; Jacobs, P. A.; Dehaen, W.; De Vos, D. E. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6754.
19. van Heerbeek, R.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P.; Reek, J. N. H. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3717.
20. Astruc, D.; Chardac, F. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2991.
21. Tully, D. C.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Commun.* **2001**, 1229.
22. Wanunu, M.; Vaskevich, A.; Shanzer, A.; Rubinstein, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8341.
23. Fréchet, J. M. J. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2002**, *99*, 4782.
24. Cross, J. P.; Lauz, M.; Badger, P. D.; Petoud, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16278.
25. Li, W. S.; Jiang, D. L.; Suna, Y.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7700.
26. Choi, M. S.; Yamazaki, T.; Yamazaki, I.; Aida, T. *Angew. Chem. Int. Ed* **2004**, *43*, 150.

27. Loiseau, F.; Campagna, S.; Hameurlaine, A.; Dehaen, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11352.
28. Krishna, T. R.; Parent, M.; Werts, M. H. V.; Moreaux, L.; Gmouh, S.; Charpak, S.; Caminade, A.-M.; Majoral, J.-P.; Blanchard-Desce, M. *Angew. Chem. Int. Ed* **2006**, *45*, 4645.
29. Wei, P.; Bi, X. D.; Wu, Z.; Xu, Z. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3199.
30. Satoh, N.; Nakashima, T.; Yamamoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13030.
31. Guillon, D.; Deschenaux, R. *Curr. Opinion Sol. State Mat. Science* **2002**, *6*, 515.
32. Barberá, J.; Donnio, B.; Gehringer, L.; Guillon, D.; Marcos, M.; Omenat, A.; Serrano, J. L. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4093.
33. Saez, I. M.; Goodby, J. W. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 26.
34. Donnio, B.; Guillon, D. *Adv. Polym. Sci.* **2006**, 45.
35. Donnio, B.; Barberá, J.; Gimenez, R.; Guillon, D.; Marcos, M.; Serrano, J. L. *Macromolecules* **2002**, *35*, 370.
36. Percec, V.; Kawasumi, M. *Macromolecules* **1992**, *25*, 3843.
37. Percec, V.; Cho, C. G.; Pugh, C.; Tomazos, D. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1164.
38. Baars, M.; Sontjens, S. H. M.; Fischer, H. M.; Peerlings, H. W. I.; Meijer, E. W. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2456.
39. Cameron, J. H.; Facher, A.; Lattermann, G.; Diele, S. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 398.
40. Ponomarenko, S. A.; Rebrov, E. A.; Bobrovsky, A. Y.; Boiko, N. I.; Muzafarov, A. M.; Shibaev, V. P. *Liq. Cryst.* **1996**, *21*, 1.
41. Ponomarenko, S. A.; Boiko, N. I.; Shibaev, V. P.; Richardson, R. M.; Whitehouse, I. J.; Rebrov, E. A.; Muzafarov, A. M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5549.
42. Lorenz, K.; Hölder, D.; Stühn, B.; Mülhaupt, R.; Frey, H. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 414.
43. Barberá, J.; Donnio, B.; Giménez, R.; Guillon, D.; Marcos, M.; Omenat, A.; Serrano, J. L. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2808.
44. Marcos, M.; Gimenez, R.; Serrano, J. L.; Donnio, B.; Heinrich, B.; Guillon, D. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1006.
45. Rueff, J. M.; Barberá, J.; Donnio, B.; Guillon, D.; Marcos, M.; Serrano, J. L. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8368.
46. Marcos, M.; Omenat, A.; Serrano, J. L. *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 947.
47. Elsasser, R.; Mehl, G. H.; Goodby, J. W.; Veith, M. *Angew. Chem. Int. Ed* **2001**, *40*, 2688.
48. Pastor, L.; Barberá, J.; McKenna, M.; Marcos, M.; Martin-Rapun, R.; Serrano, J. L.; Luckhurst, G. R.; Mainal, A. *Macromolecules* **2004**, *37*, 9386.
49. Martín-Rapún, R.; Marcos, M.; Omenat, A.; Serrano, J. L.; Luckhurst, G. R.; Mainal, A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4969.
50. Rueff, J. M.; Barberá, J.; Marcos, M.; Omenat, A.; Martin-Rapun, R.; Donnio, B.; Guillon, D.; Serrano, J. L. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 249.

51. Tsiourvas, D.; Stathopoulou, K.; Sideratou, Z.; Paleos, C. M. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1746.
52. Saez, I. M.; Goodby, J. W.; Richardson, R. M. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2758.
53. McKenna, M. D.; Barberá, J.; Marcos, M.; Serrano, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 619.
54. Gehringer, L.; Guillon, D.; Donnio, B. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5593.
55. Gehringer, L.; Bourgogne, C.; Guillon, D.; Donnio, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3856.
56. Gehringer, L.; Bourgogne, C.; Guillon, D.; Donnio, B. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1696.
57. Balagurusamy, V. S. K.; Ungar, G.; Percec, V.; Johansson, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1539.
58. Hudson, S. D.; Jung, H. T.; Percec, V.; Cho, W. D.; Johansson, G.; Ungar, G.; Balagurusamy, V. S. K. *Science* **1997**, *278*, 449.
59. Percec, V.; Cho, W. D.; Mosier, P. E.; Ungar, G.; Yeardley, D. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11061.
60. Percec, V.; Cho, W. D.; Ungar, G.; Yeardley, D. J. P. *Angew. Chem. Int. Ed* **2000**, *39*, 1598.
61. Percec, V.; Cho, W. D.; Moller, M.; Prokhorova, S. A.; Ungar, G.; Yeardley, D. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4249.
62. Percec, V.; Cho, W. D.; Ungar, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10273.
63. Ungar, G.; Percec, V.; Holerca, M. N.; Johansson, G.; Heck, J. A. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1258.
64. Percec, V.; Cho, W. D.; Ungar, G.; Yeardley, D. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1302.
65. Percec, V.; Glodde, M.; Bera, T. K.; Miura, Y.; Shiyanovskaya, I.; Singer, K. D.; Balagurusamy, V. S. K.; Heiney, P. A.; Schnell, I.; Rapp, A.; Spiess, H. W.; Hudson, S. D.; Duan, H. *Nature* **2002**, *419*, 384.
66. Zeng, X. B.; Ungar, G.; Liu, Y. S.; Percec, V.; Dulcey, S. E.; Hobbs, J. K. *Nature* **2004**, *428*, 157.
67. Ungar, G.; Liu, Y. S.; Zeng, X. B.; Percec, V.; Cho, W. D. *Science* **2003**, *299*, 1208.
68. Dukeson, D. R.; Ungar, G.; Balagurusamy, V. S. K.; Percec, V.; Johansson, G. A.; Glodde, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15974.
69. Percec, V.; Glodde, M.; Johansson, G.; Balagurusamy, V. S. K.; Heiney, P. A. *Angew. Chem. Int. Ed* **2003**, *42*, 4338.
70. Percec, V.; Imam, M. R.; Bera, T. K.; Balagurusamy, V. S. K.; Peterca, M.; Heiney, P. A. *Angew. Chem. Int. Ed* **2005**, *44*, 4739.
71. Percec, V.; Mitchell, C. M.; Cho, W. D.; Uchida, S.; Glodde, M.; Ungar, G.; Zeng, X. B.; Liu, Y. S.; Balagurusamy, V. S. K.; Heiney, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6078.

72. Percec, V.; Holerca, M. N.; Nummelin, S.; Morrison, J. J.; Glodde, M.; Smidrkal, J.; Peterca, M.; Rosen, B. M.; Uchida, S.; Balagurusamy, V. S. K.; Sienkowska, M. J.; Heiney, P. A. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6216.
73. Taylor, R.; Walton, D. R. M. *Nature* **1993**, *363*, 685.
74. Diederich, F.; Thilgen, C. *Science* **1996**, *271*, 317.
75. Bingel, C. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957.
76. Nierengarten, J. F.; Herrmann, A.; Tykwinski, R. R.; Ruttimann, M.; Diederich, F.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J. P.; Gross, M. *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 293.
77. Camps, X.; Hirsch, A. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 1595.
78. Prato, M.; Maggini, M. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 519.
79. Tagmatarchis, N.; Prato, M. *Synlett* **2003**, 768.
80. Guldi, D. M. *Chem. Commun.* **2000**, 321.
81. Guldi, D. M. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 22.
82. Echegoyen, L.; Echegoyen, L. E. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 593.
83. Da Ros, T.; Prato, M. *Chem. Commun.* **1999**, 663.
84. Nakamura, E.; Isobe, H. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 807.
85. Martín, N. *Chem. Commun.* **2006**, 2093.
86. Guldi, D. M.; Rahman, A.; Sgobba, V.; Ehli, C. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 471.
87. Nierengarten, J. F. *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1177.
88. Prato, M. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1097.
89. Tokuyama, H.; Yamago, S.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7918.
90. Friedman, S. H.; DeCamp, D. L.; Sijbesma, R. P.; Srdanov, G.; Wudl, F.; Kenyon, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6506.
91. Sijbesma, R. P.; Srdanov, G.; Wudl, F.; Castoro, J. A.; Wilkins, C.; Friedman, S. H.; DeCamp, D. L.; Kenyon, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6510.
92. Bosi, S.; Da Ros, T.; Spalluto, G.; Balzarini, J.; Prato, M. *Bioorg. and Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 4437.
93. Dungan, L. L.; Turetsky, D. M.; Du, C.; Lobner, D.; Wheeler, M.; Almlí, C. R.; Shen, C. K.-F.; Luh, T.-Y.; Choi, D. W.; Lin, T.-S. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 9434.
94. Mikawa, M.; Kato, H.; Okumura, M.; Narazaki, M.; Kanazawa, Y.; Miwa, N.; Shinohara, H. *Bioconjugate Chem.* **2001**, *12*, 510.
95. Kato, H.; Kanazawa, Y.; Okumura, M.; Taninaka, A.; Yokawa, T.; Shinohara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4391.
96. D'Souza, F.; Smith, P. M.; Zandler, M. E.; McCarty, A. L.; Itou, M.; Araki, Y.; Ito, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7898.
97. de la Torre, G.; Giacalone, F.; Segura, J. L.; Martín, N.; Guldi, D. M. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1267.

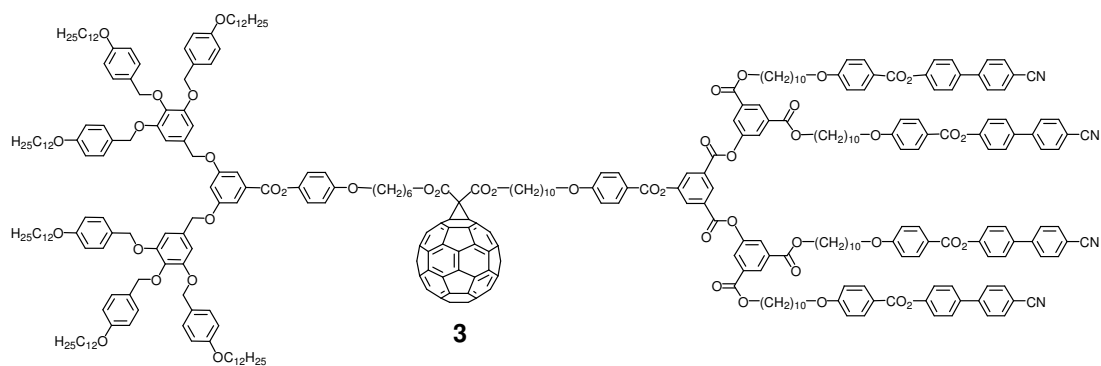
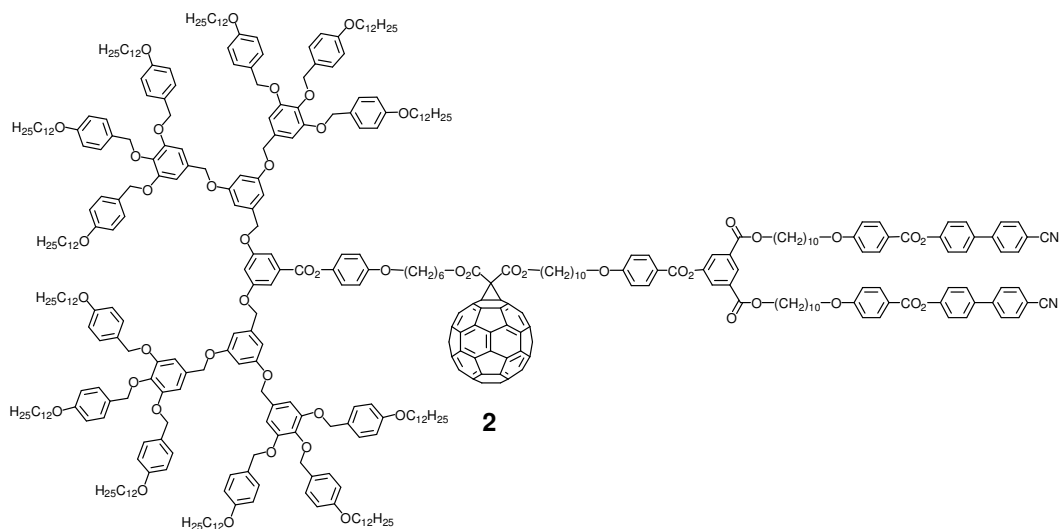
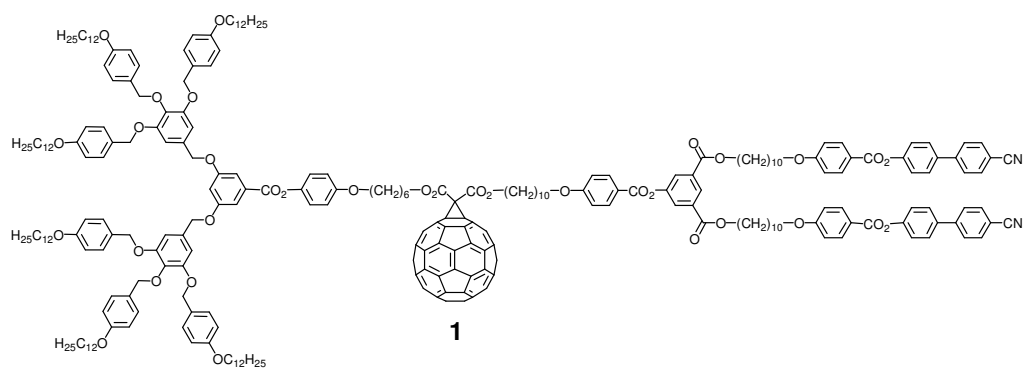
98. Isosomppi, M.; Tkachenko, N. V.; Efimov, A.; Kaunisto, K.; Hosomizu, K.; Imahori, H.; Lemmetyinen, H. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4546.
99. Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 40.
100. Guldi, D. M.; Gouloumis, A.; Vazquez, P.; Torres, T.; Georgakilas, V.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5811.
101. Gouloumis, A.; Liu, S. G.; Sastre, A.; Vazquez, P.; Echegoyen, L.; Torres, T. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3600.
102. Baffreau, J.; Dumur, F.; Hudhomme, P. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1307.
103. Guldi, D. M.; Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 974.
104. Perez, L.; Garcia-Martinez, J. C.; Diez-Barra, E.; Atienzar, P.; Garcia, H.; Rodriguez-Lopez, J.; Langa, F. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5149.
105. Clifford, J. N.; Accorsi, G.; Cardinali, F.; Nierengarten, J. F.; Armaroli, N. C. *R. Chimie* **2006**, *9*, 1005.
106. Modin, J.; Johansson, H.; Greenberg, H. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3977.
107. Gu, T.; Nierengarten, J. F. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3175.
108. Nierengarten, J.-F. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2004**, *83*, 187.
109. Figueira-Duarte, T. M.; Gégout, A.; Nierengarten, J.-F. *Chem. Commun.* **2007**, 109.
110. Akari, Y.; Kunieda, R.; Fujitsuka, M.; Ito, O.; Motoyoshiya, J.; Aoyama, H.; Takaguchi, Y. *C. R. Chimie* **2006**, *9*.
111. Imahori, H.; Fukuzumi, S. *Adv. Funct. Mat.* **2004**, *14*, 525.
112. Cho, Y.-J.; Ahn, T. K.; Song, H.; Kim, K. S.; Lee, C. Y.; Seo, W. S.; Lee, K.; Kim, S. K.; Kim, D.; Park, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2380.
113. Guldi, D. M.; Ramey, J.; Martinez-Diaz, M. V.; de la Escosura, A.; Torres, T.; Da Ros, T.; Prato, M. *Chem. Commun.* **2002**, 2774.
114. Sessler, J. L.; Jayawickramarajah, J.; Gouloumis, A.; Torres, T.; Guldi, D. M.; Maldonado, S.; Stevenson, K. J. *Chem. Commun.* **2005**, 1892.
115. D'Souza, F.; Chitta, R.; Gadde, S.; Zandler, M. E.; Sandanayaka, A. S. D.; Araki, Y.; Ito, O. *Chem. Commun.* **2005**, 1279.
116. D'Souza, F.; Chitta, R.; Gadde, S.; Zandler, M. E.; McCarty, A. L.; Sandanayaka, A. S. D.; Araki, Y.; Ito, O. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4416.
117. Trabolsi, A.; Elhabiri, M.; Urbani, M.; de la Cruz, J. L. D.; Ajamaa, F.; Solladié, N.; Albrecht-Gary, A.-M.; Nierengarten, J.-F. *Chem. Commun.* **2005**, 5736.
118. Segura, M.; Sánchez, L.; de Mendoza, J.; Martín, N.; Guldi, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15093.
119. Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science* **1992**, *258*, 1474.
120. Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mat.* **2001**, *11*, 15.
121. Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; LePeq, F.; Wudl, F.; Yao, J.; Wilkins, C. L. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 532.
122. Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617.

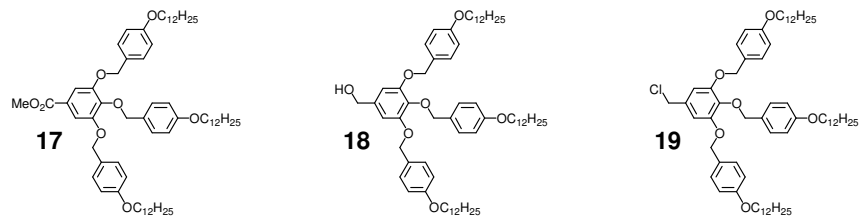
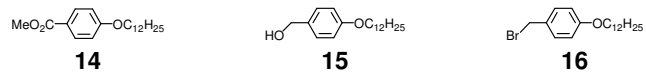
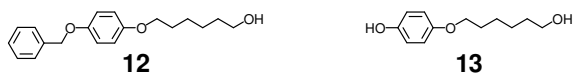
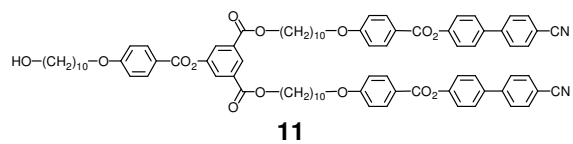
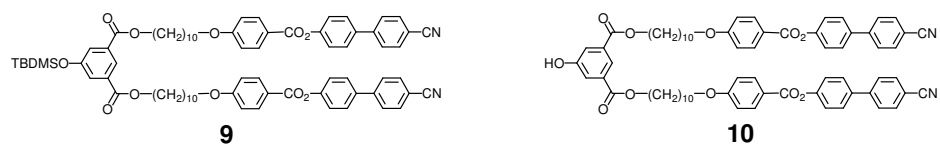
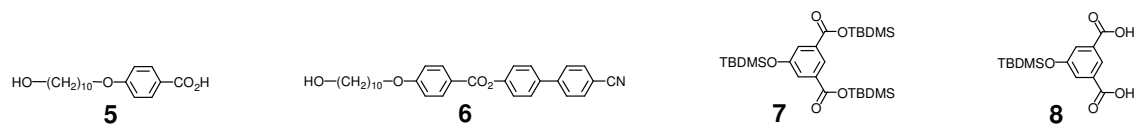
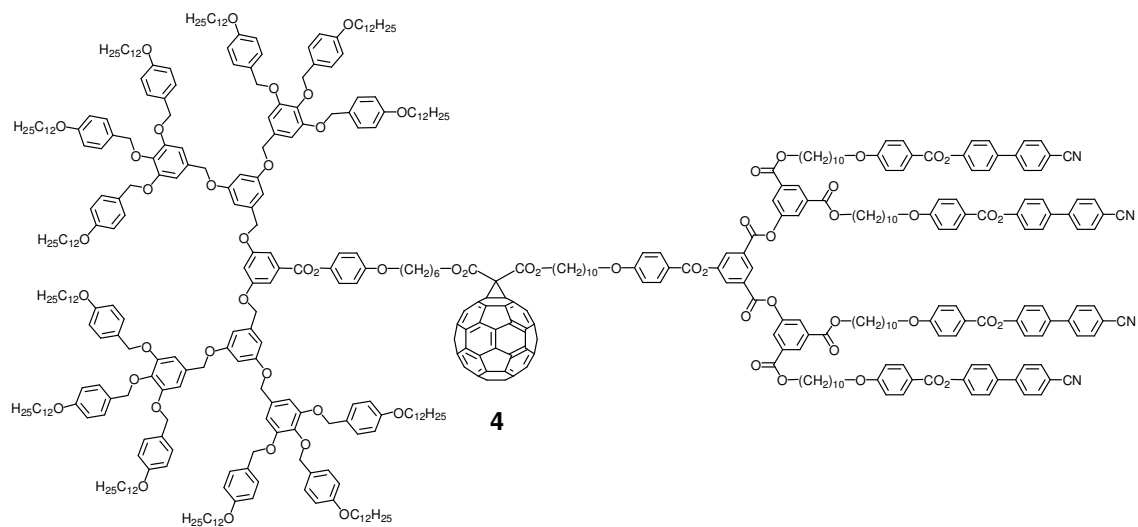
123. Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 45.
124. Cravino, A.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1931.
125. Felder, D.; Nava, M. G.; Carreon, M. D.; Eckert, J. F.; Luccisano, M.; Schall, C.; Masson, P.; Gallani, J. L.; Heinrich, B.; Guillon, D.; Nierengarten, J. F. *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 288.
126. Cardullo, F.; Diederich, F.; Echegoyen, L.; Habicher, T.; Jayaraman, N.; Leblanc, R. M.; Stoddart, J. F.; Wang, S. *Langmuir* **1998**, *14*, 1955.
127. Felder, D.; Gallani, J.-L.; Guillon, D.; Heinrich, B.; Nicoud, J.-F.; Nierengarten, J.-F. *Angew. Chem. Int. Ed* **2000**, *39*, 201.
128. Nierengarten, J.-F.; Eckert, J.-F.; Rio, Y.; del Pilar Carreon, M.; Gallani, J.-L.; Guillon, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9743.
129. Hirano, C.; Imae, T.; Fujima, S.; Yanagimoto, Y.; Takaguchi, Y. *Langmuir* **2005**, *21*, 272.
130. Burghardt, S.; Hirsch, A.; Schade, B.; Ludwig, K.; Bottcher, C. *Angew. Chem. Int. Ed* **2005**, *44*, 2976.
131. Bustos, E.; Manriquez, J.; Echegoyen, L.; Godinez, L. A. *Chem. Commun.* **2005**, 1613.
132. Bonifazi, D.; Enger, O.; Diederich, F. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 390.
133. Felder, D.; Heinrich, B.; Guillon, D.; Nicoud, J.-F.; Nierengarten, J.-F. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3501.
134. Kimura, M.; Saito, Y.; Ohta, K.; Hanabusa, K.; Shirai, H.; Kobayashi, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5274.
135. Sawamura, M.; Kawal, K.; Matsuo, Y.; Kanie, K.; Kato, T.; Nakamura, E. *Nature* **2002**, *419*, 702.
136. Matsuo, Y.; Muramatsu, A.; Hamasaki, R.; Mizoshita, N.; Kato, T.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 432.
137. Matsuo, Y.; Muramatsu, A.; Kamikawa, Y.; Kato, T.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9586.
138. Bushby, R. J.; Hamley, I. W.; Liu, Q.; Lozman, O. R.; Rydon, J. E. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4429.
139. Chuard, T.; Deschenaux, R. *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 736.
140. Dardel, B.; Deschenaux, R.; Even, M.; Serrano, E. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5193.
141. Even, M.; Heinrich, B.; Guillon, D.; Guldi, D. M.; Prato, M.; Deschenaux, R. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2595.
142. Campidelli, S.; Vázquez, E.; Milic, D.; Prato, M.; Barberá, J.; Guldi, D. M.; Marcaccio, M.; Paolucci, D.; Paolucci, F.; Deschenaux, R. *J. Mater. Chem.* **2004**, 1266.
143. Campidelli, S.; Pérez, L.; Rodríguez-López, J.; Barberá, J.; Langa, F.; Deschenaux, R. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2115.
144. Dardel, B.; Guillon, D.; Heinrich, B.; Deschenaux, R. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2814.

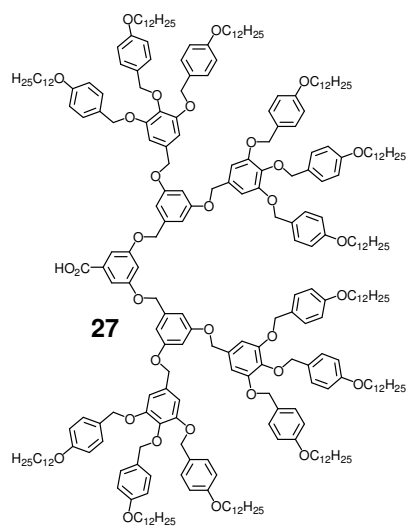
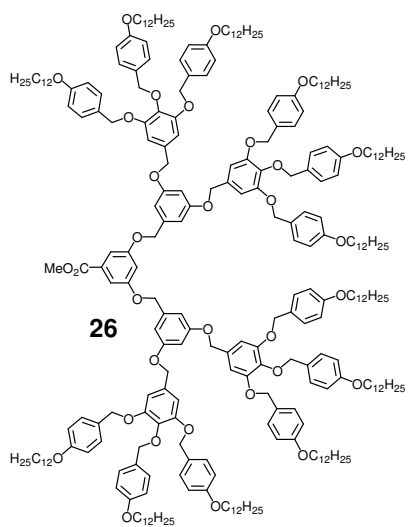
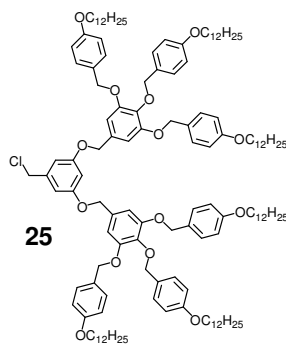
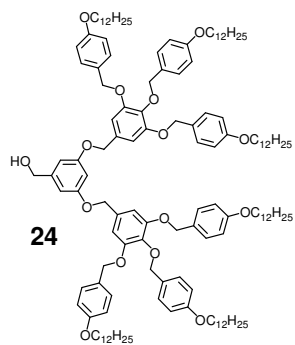
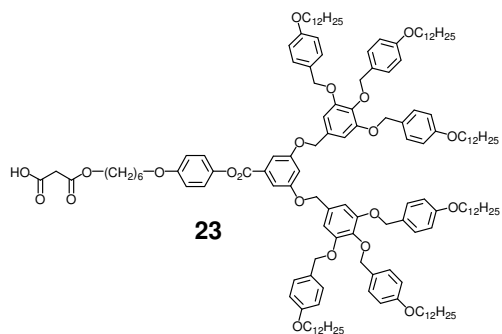
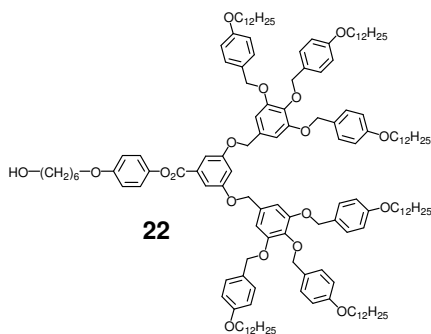
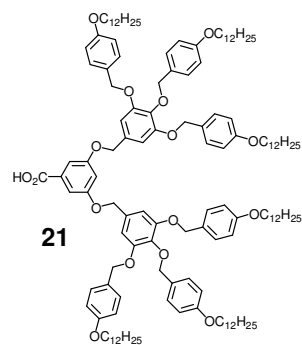
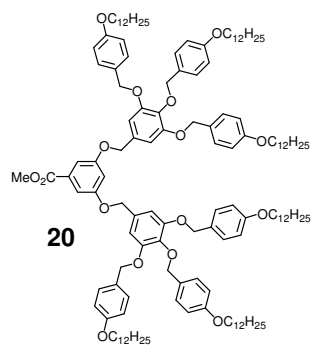
145. Campidelli, S.; Deschenaux, R.; Eckert, J.-F.; Guillon, D.; Nierengarten, J.-F. *Chem. Commun.* **2002**, 656.
146. Chuard, T.; Deschenaux, R. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1944.
147. Campidelli, S.; Eng, C.; Saez, I. M.; Goodby, J. R.; Deschenaux, R. *Chem. Commun.* **2003**, 1520.
148. Allard, E.; Oswald, F.; Donnio, B.; Guillon, D.; Delgado, J. L.; Langa, F.; Deschenaux, R. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 383.
149. Campidelli, S.; Lenoble, J.; Barberá, J.; Paolucci, F.; Deschenaux, R. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7915.
150. Lenoble, J.; Maringa, N.; Campidelli, S.; Donnio, B.; Guillon, D.; Deschenaux, R. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1851.
151. Lenoble, J.; Campidelli, S.; Maringa, N.; Donnio, B.; Guillon, D.; Yevlampieva, N. P.; Deschenaux, R. **2007**, *submitted*.
152. Maringa, N.; Lenoble, J.; Donnio, B.; Guillon, D.; Deschenaux, R. **2007**, *submitted*.
153. Chuard, T.; Deschenaux, R.; Hirsch, A.; Schönberger, H. *Chem. Commun.* **1999**, 2103.
154. Tirelli, N.; Cardullo, F.; Habicher, T.; Suter, U. W.; Diederich, F. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 193.
155. Felder-Flesch, D.; Rupnicki, L.; Bourgoigne, C.; Donnio, B.; Guillon, D. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 304.
156. Campidelli, S.; Brandmüller, T.; Hirsch, A.; Saez, I. M.; Goodby, J. W.; Deschenaux, R. *Chem. Commun.* **2006**, 4282.
157. Campidelli, S.; Vázquez, E.; Milic, D.; Lenoble, J.; Atienza Castellanos, C.; Sarova, G.; Guldi, D. M.; Deschenaux, R.; Prato, M. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7603.
158. Ma, B.; Bunker, C. E.; Guduru, R.; Zhang, X. F.; Sun, Y. P. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 5626.
159. Doolittle, A. K. *Apply. Phys.* **1951**, *22*, 1471.
160. Adam, D.; Schuhmacher, P.; Simmerer, J.; Haussling, L.; Siemensmeyer, K.; Etzbach, K. H.; Ringsdorf, H.; Haarer, D. *Nature* **1994**, *371*, 141.
161. Bushby, R. J.; Lozman, O. R. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2002**, *7*, 343.
162. Campidelli, S.; Deschenaux, R. *to be published*.
163. Johnson, J. *Chemical & Engineering News* **2004**, *82*, 25.
164. Nowak, S. *Cahiers de l'électricité* **2005**, 24.
165. Huynh, W. U.; Dittmer, J. J.; Alivisatos, A. P. *Science* **2002**, *295*, 2425.
166. Eckert, J.-F.; Nicoud, J.-F.; Nierengarten, J.-F.; Liu, S.-G.; Echegoyen, L.; Barigelletti, F.; Armaroli, N.; Ouali, L.; Krasnikov, V.; Hadziioannou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7467.
167. Meier, H. *Angew. Chem. Int. Ed* **1992**, *31*, 1399.
168. Meier, H. *Angew. Chem. Int. Ed* **1998**, *37*, 643.

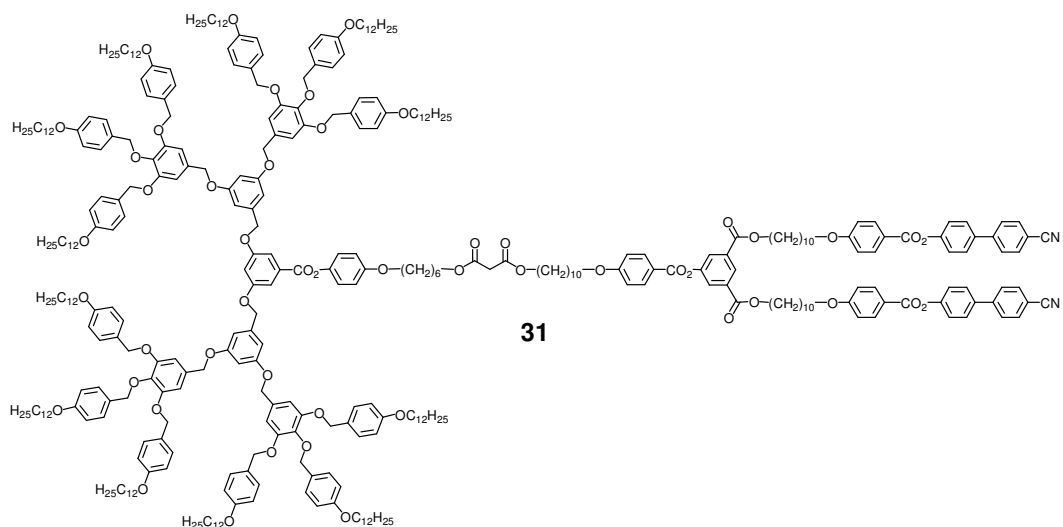
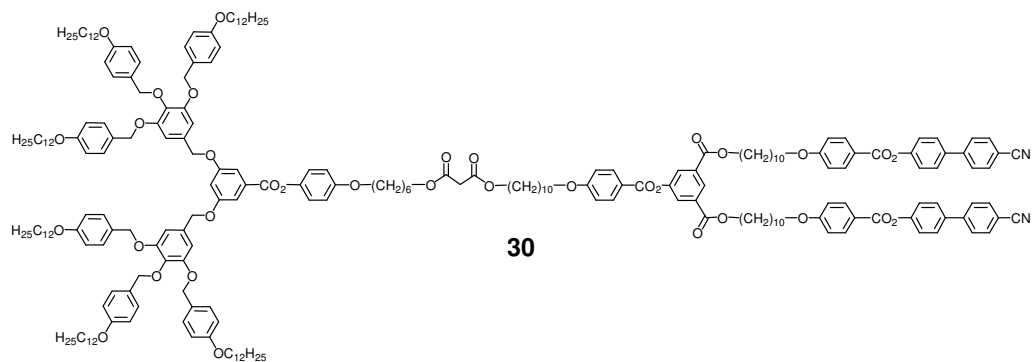
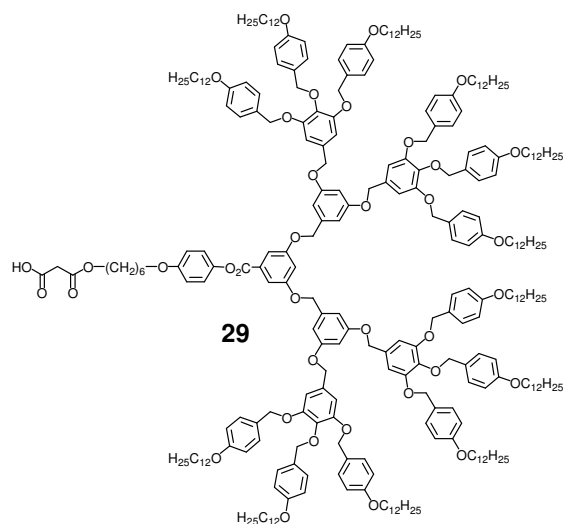
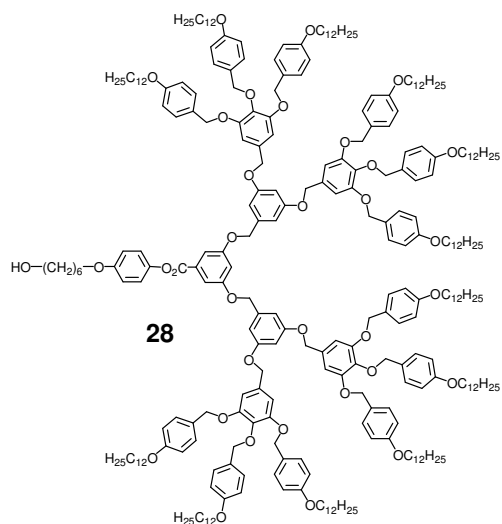
169. Thèse de Cardinali, F. *Université Louis Pasteur de Strasbourg*, **2005**.
170. Armaroli, N.; Barigelletti, F.; Ceroni, P.; Eckert, J. F.; Nicoud, J. F.; Nierengarten, J. F. *Chem. Commun.* **2000**, 599.
171. Gutiérrez-Nava, M.; Jaeggy, M.; Nierengarten, H.; Masson, P.; Guillon, D.; Van Dorsselaer, A.; Nierengarten, J. F. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3039.
172. Eckert, J.-F.; Nicoud, J.-F.; Guillon, D.; Nierengarten, J.-F. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6411.
173. Accorsi, G.; Armaroli, N.; Eckert, J.-F.; Nierengarten, J.-F. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 65.
174. Goodby, J. W.; Waugh, M. A.; Stein, S. M.; Chin, E.; Pindak, R.; Patel, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8119.
175. Goodby, J. W.; Dunmur, D. A.; Collings, P. J. *Liquid Crystals* **1995**, *19*, 703.

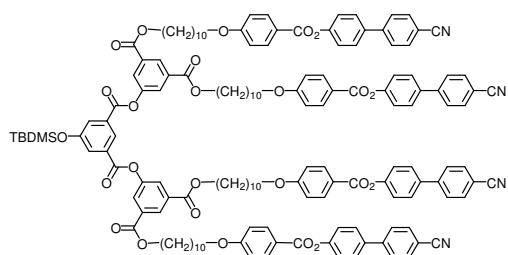
11 Annexe



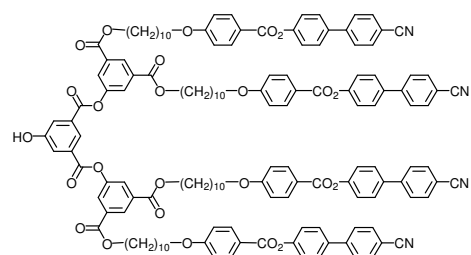




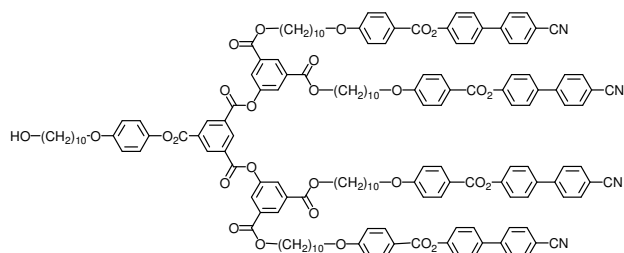




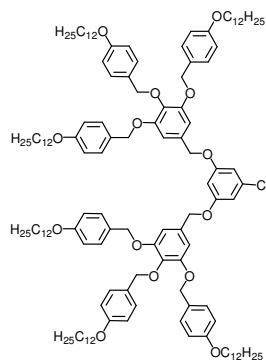
32



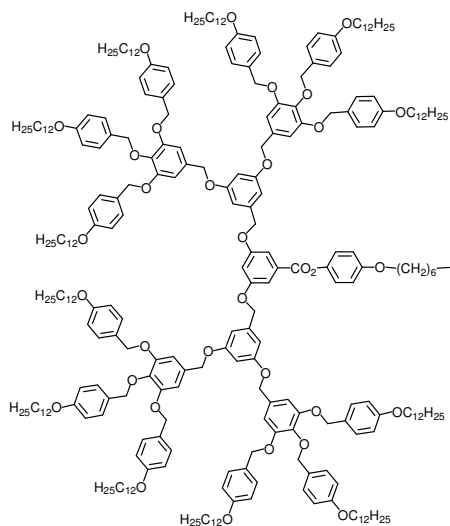
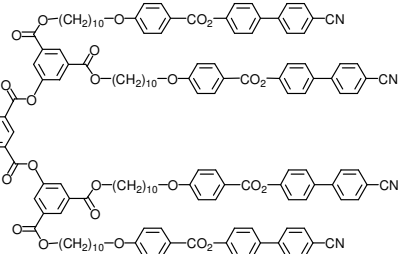
33



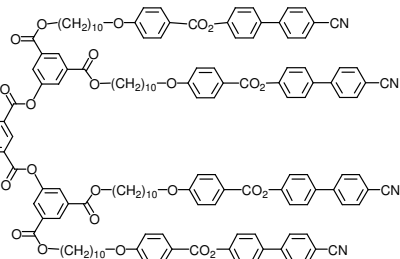
34

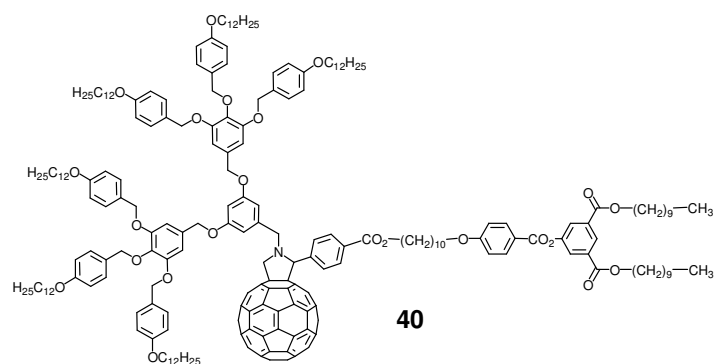
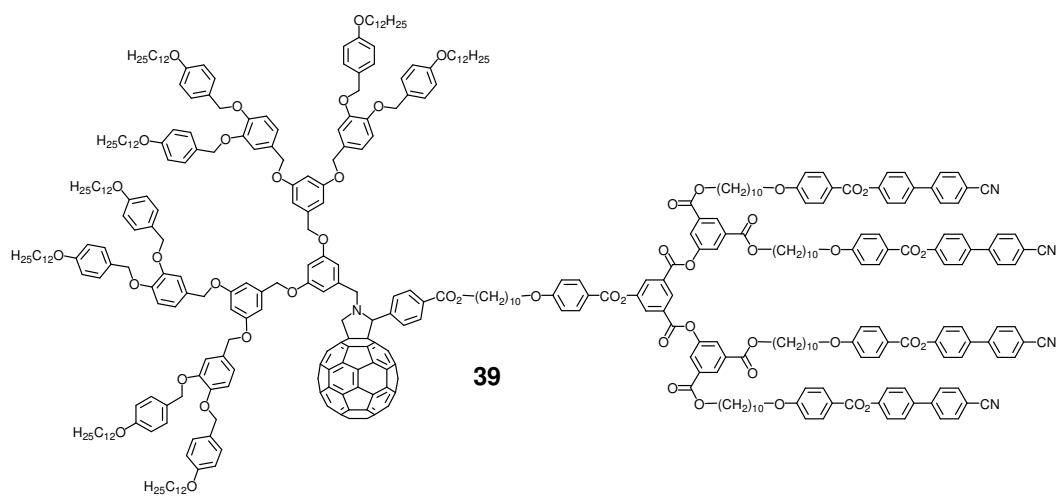
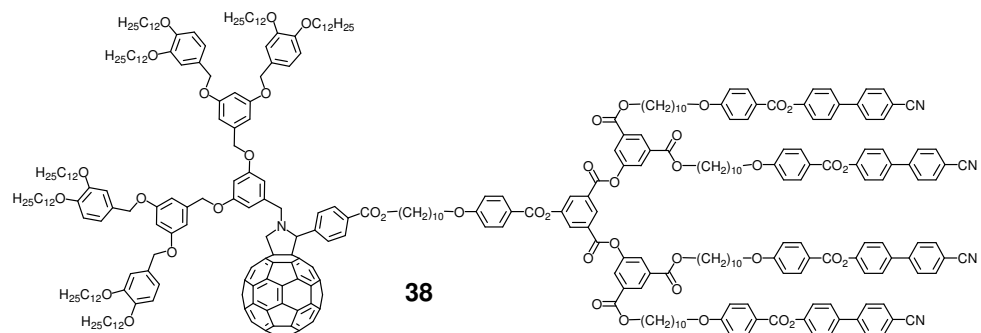
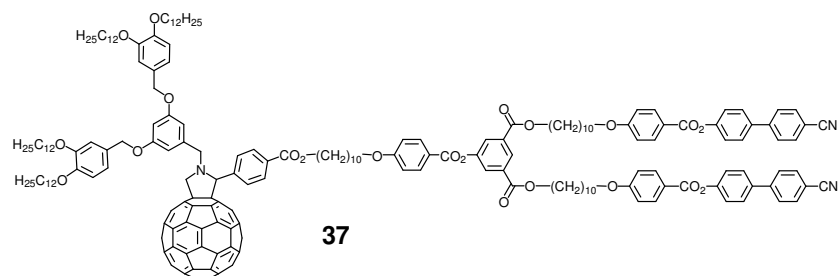


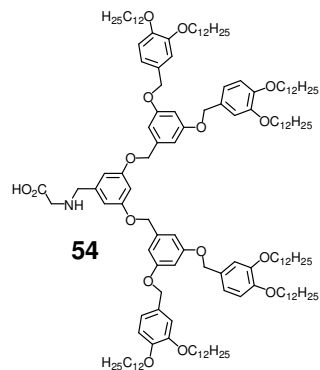
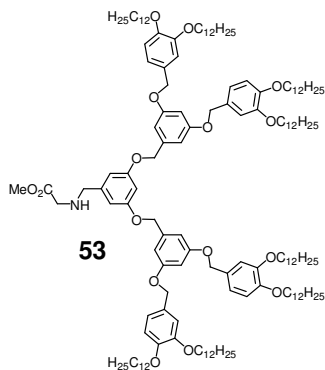
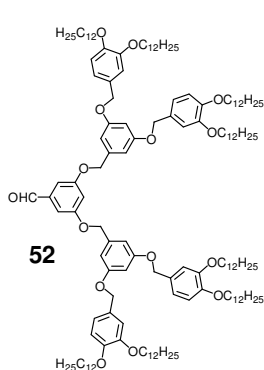
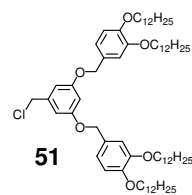
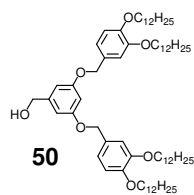
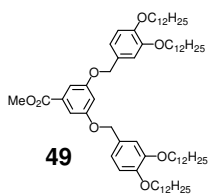
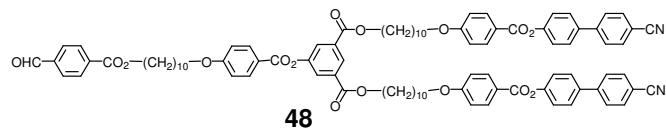
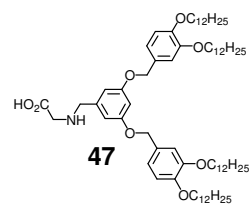
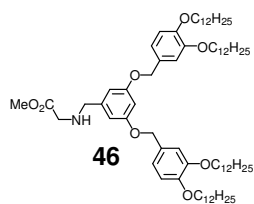
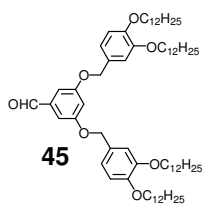
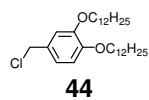
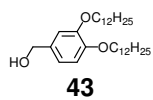
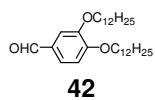
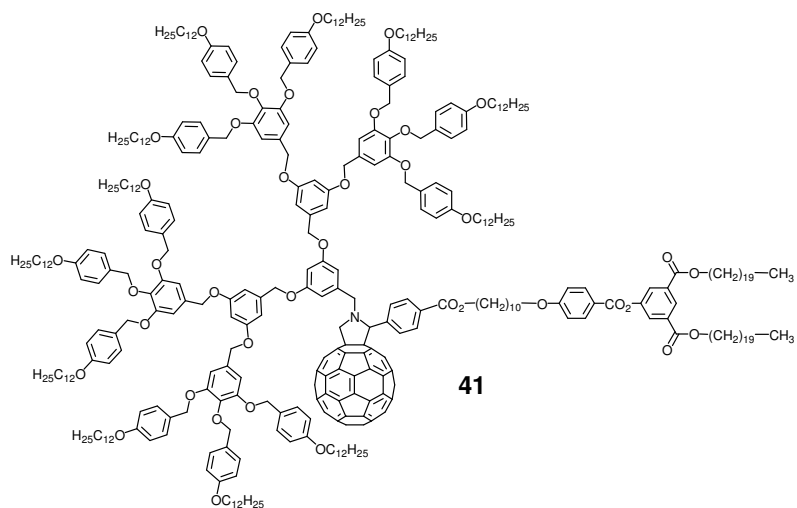
35

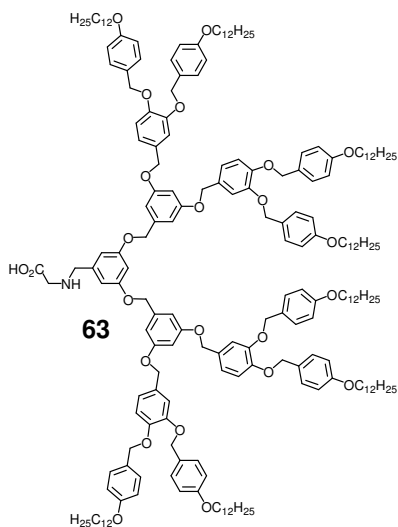
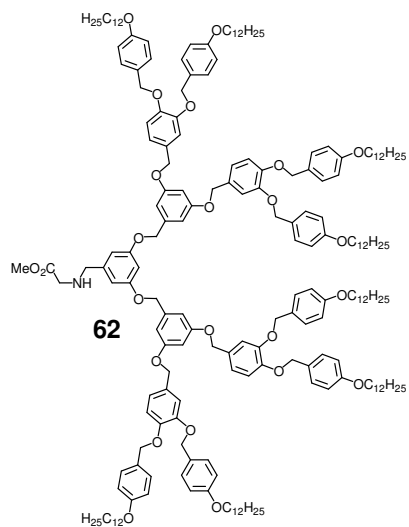
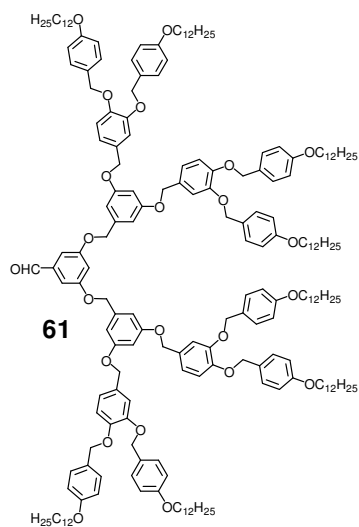
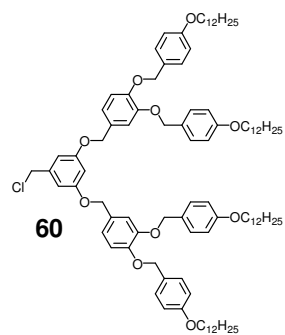
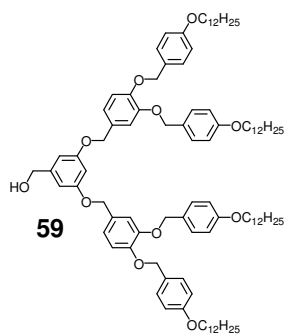
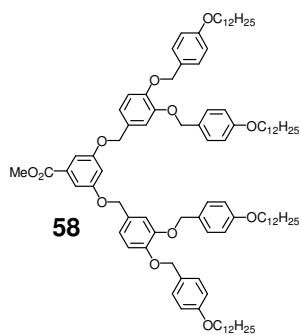
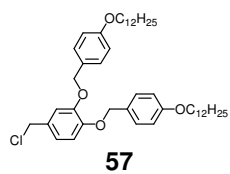
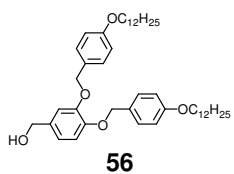
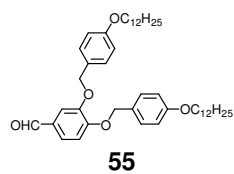


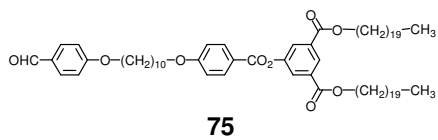
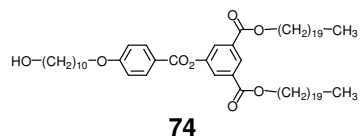
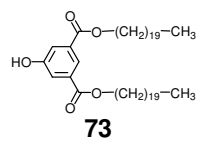
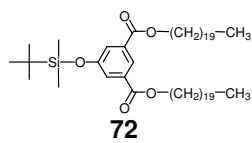
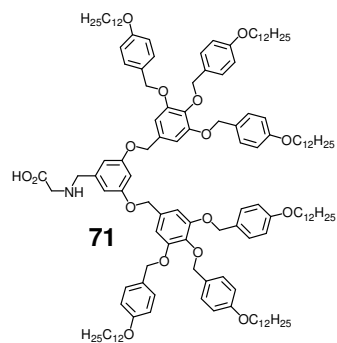
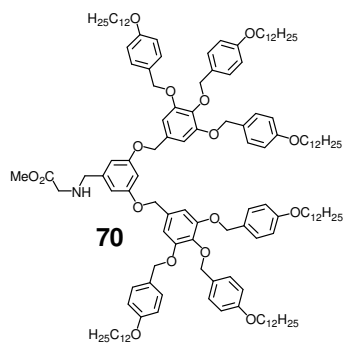
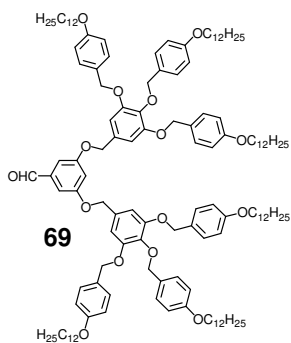
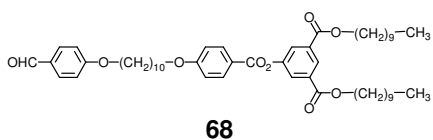
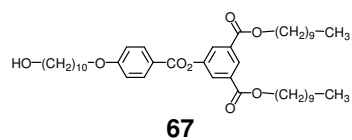
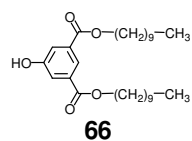
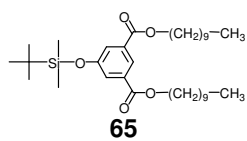
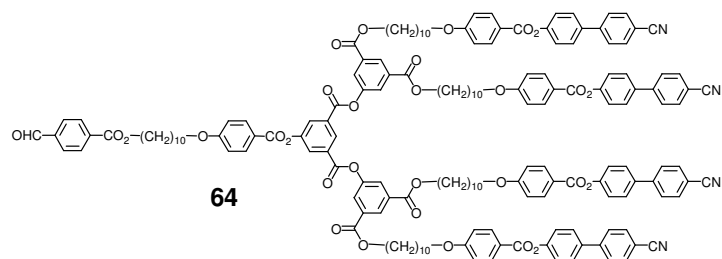
36

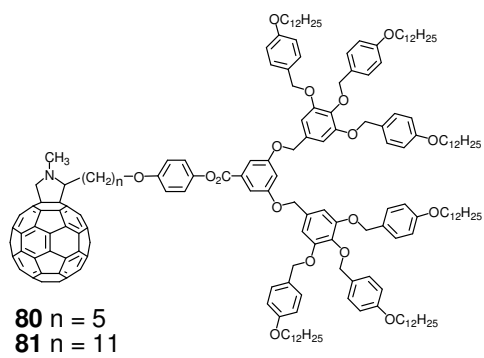
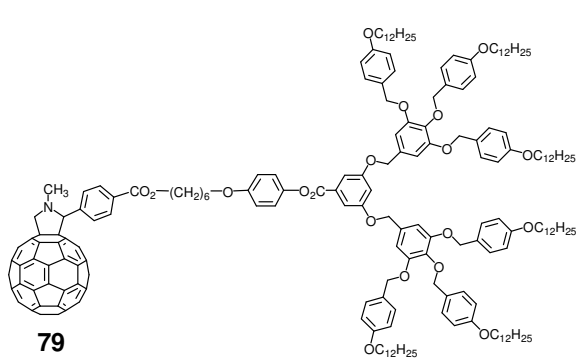
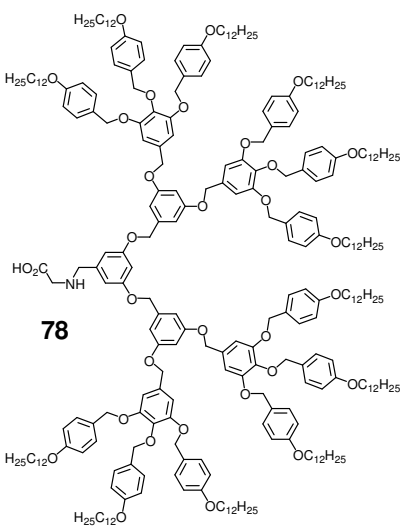
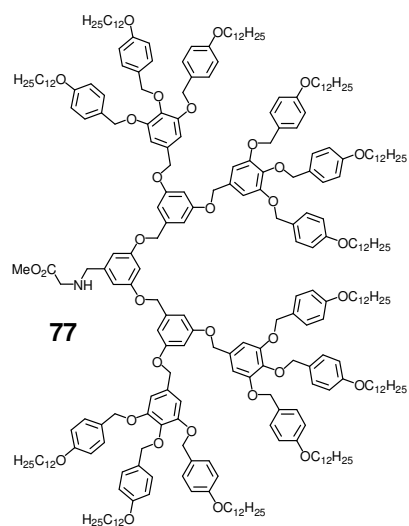
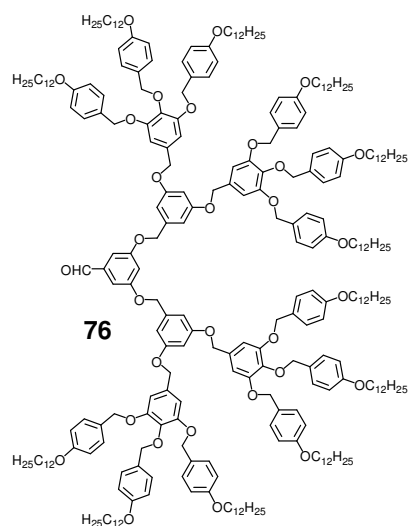


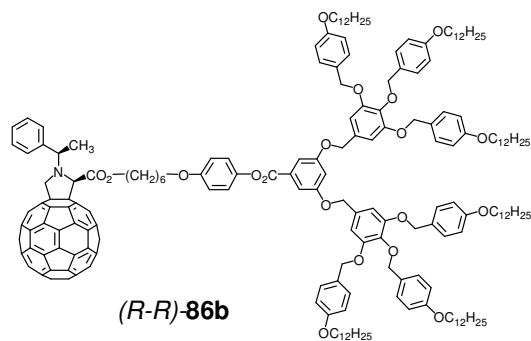
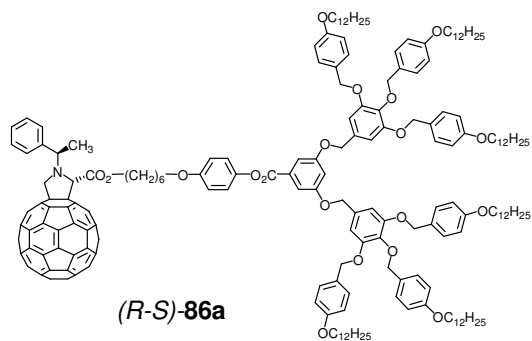
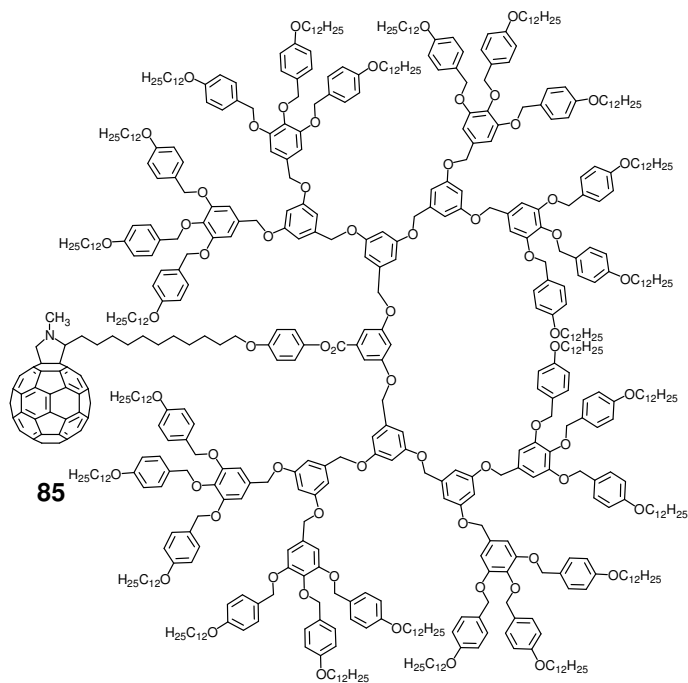
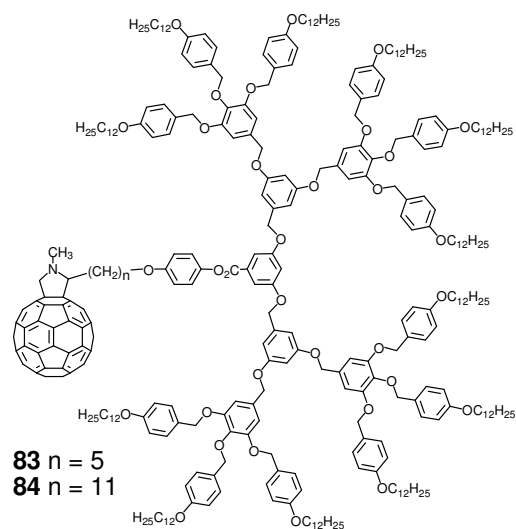
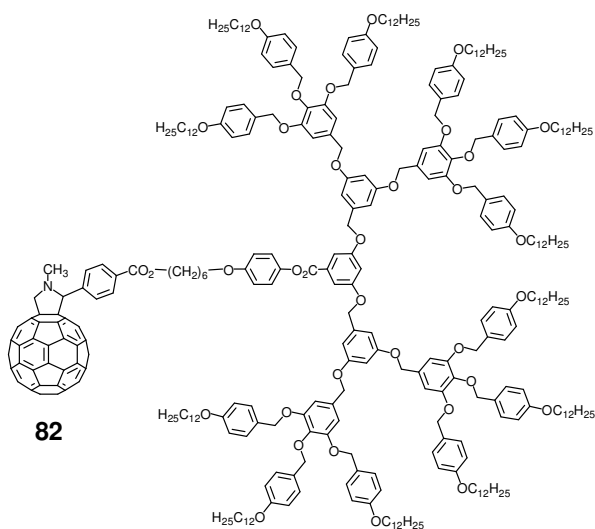


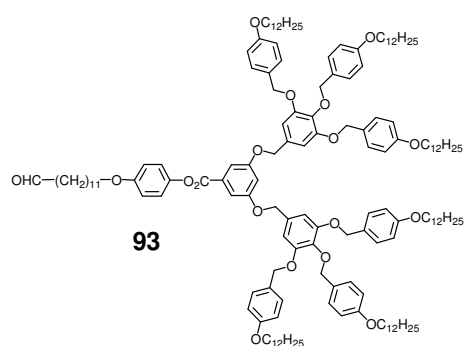
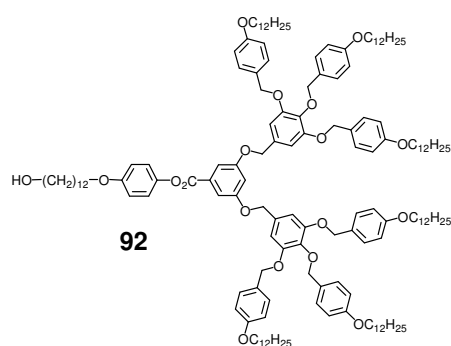
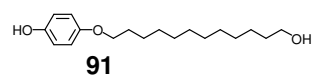
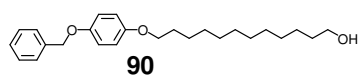
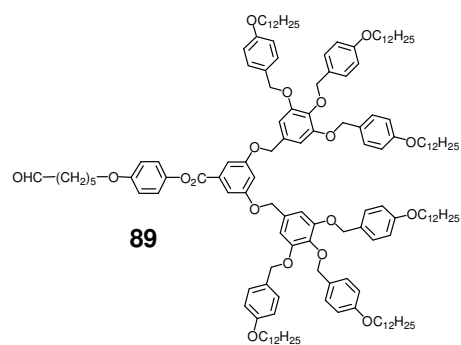
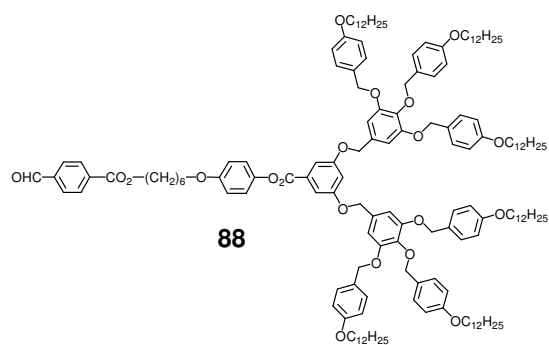
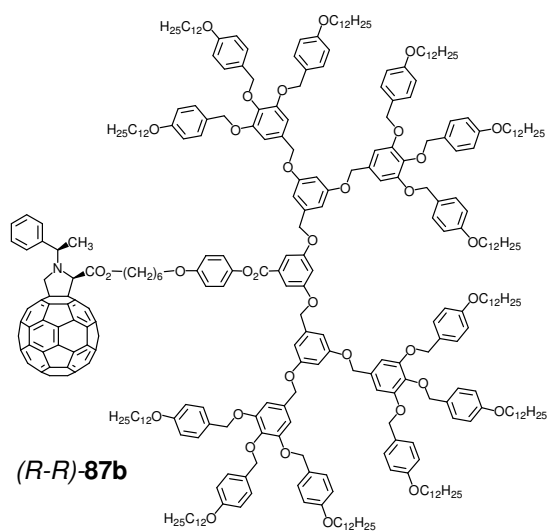
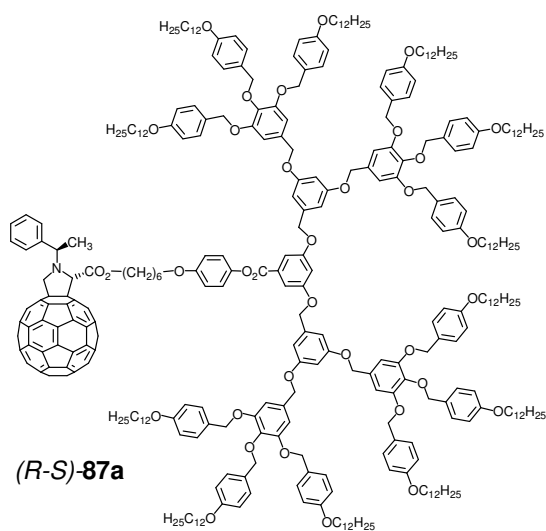


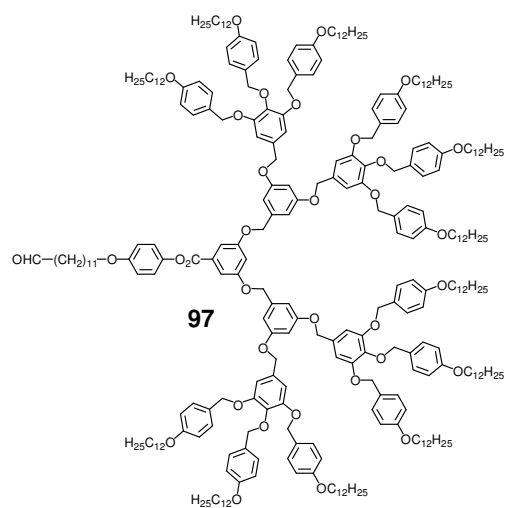
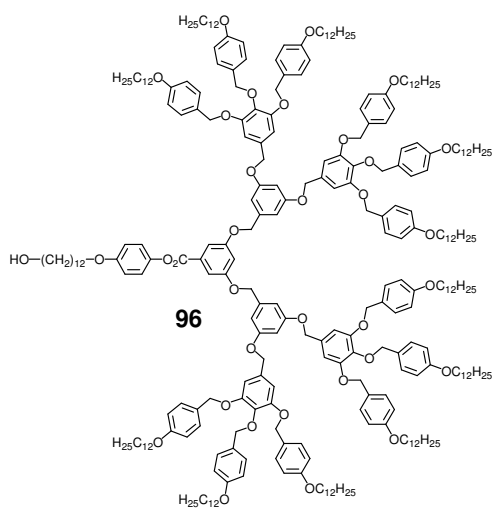
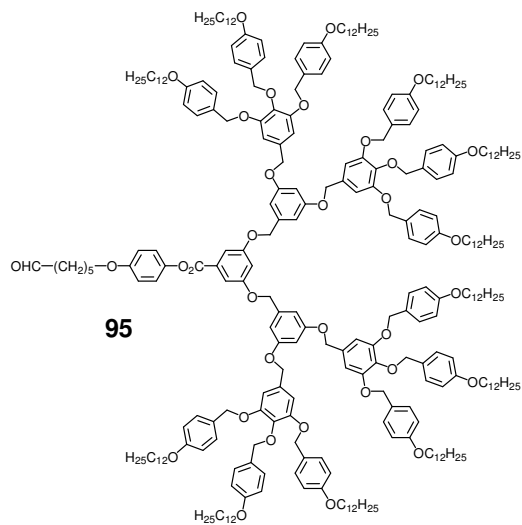
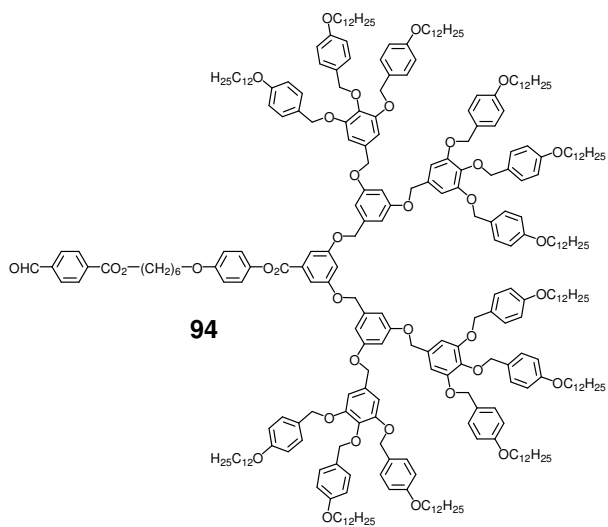


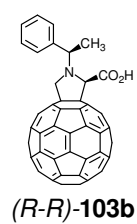
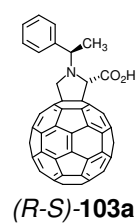
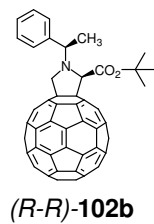
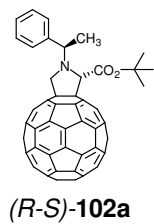
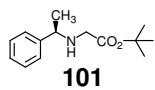
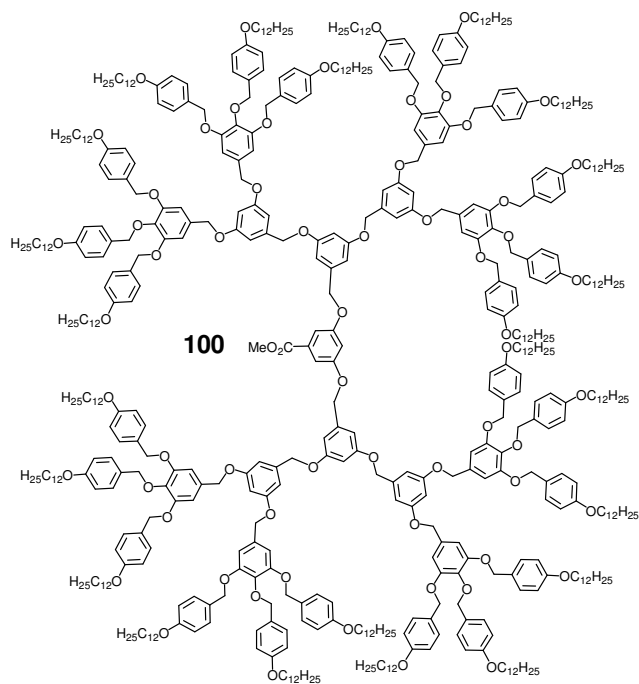
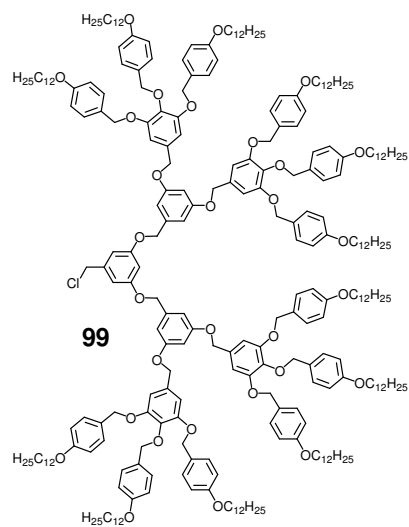
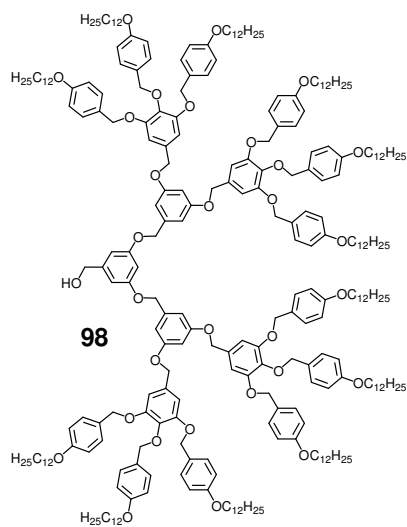


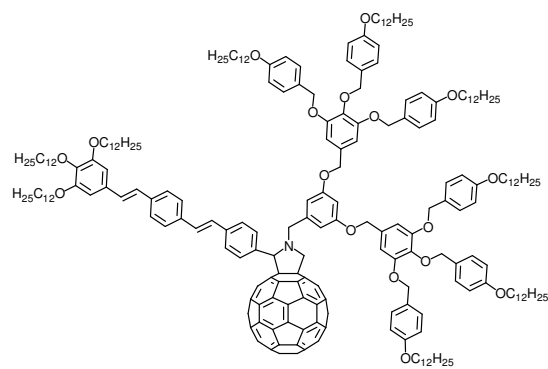




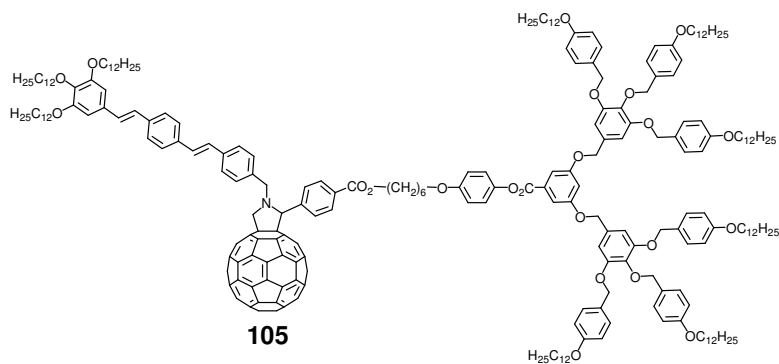




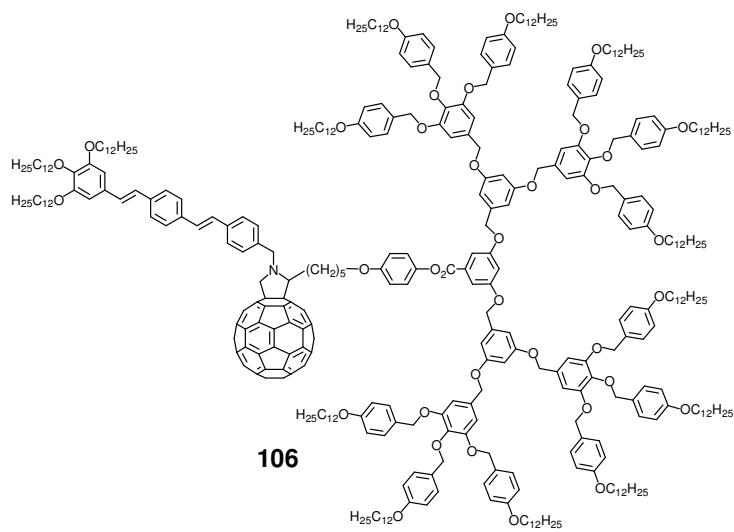




104



105



106

