

Synthèse et caractérisation de fullérodendrimères liquides-cristallins: influence de la chiralité et application dans le photovoltaïque

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

Thi Nhu Y HOANG

Chimiste diplômée de l'Université du Maine, Le Mans (France)

Membres du jury :

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

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

Institut de Chimie
Université de Neuchâtel

Mai 2010

IMPRIMATUR POUR LA THESE

Synthèse et caractérisation de fullerodendrimères
liquides-cristallins : influence de la chiralité
et application dans le photovoltaïque

Thi Nhu Y HOANG

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),
G. Süss-Fink et
D. Guillon (ECPM, Strasbourg F)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 10 mai 2010

Le doyen :
F. Kessler

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

À mon grand père

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel sous la direction du Prof. Robert Deschenaux entre octobre 2006 et mai 2010.

J'aimerais remercier tout d'abord mon directeur de thèse, le Prof. Robert Deschenaux, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler au sein de son groupe. Je le remercie pour sa patience, sa disponibilité, ses conseils et les encouragements qu'il m'a accordés.

J'adresse mes respectueux remerciements au Dr Daniel Guillon et au Prof. Georg Süss-Fink qui m'ont fait l'honneur d'être membres de mon jury de thèse. Je les remercie pour le temps qu'ils ont consacré à corriger mon manuscrit, pour les remarques et la discussion lors de mon examen de thèse.

Je remercie chaleureusement la Prof. Ewa Gorecka, Université de Varsovie, Pologne pour les mesures de diffraction des rayons X et de photophysique réalisées sur mes composés.

Je remercie mon collègue Cyril pour les produits qu'il m'a fournis dans le chapitre 3. Merci pour les produits toujours très propres et les bonnes quantités. Merci à Luca pour les synthèses et les résultats qu'il m'a apportés pendant son année d'apprentissage.

Je remercie tout le personnel de l'Institut de chimie pour leur aide, leur gentillesse. En particulier, je pense à Julien et M. Bursian pour les mesures de spectres RMN, à Armelle pour les mesures de masse et à Mme Tissot qui m'a facilité toutes les démarches administratives.

Je remercie sincèrement l'ensemble de mes collègues, Julie, Philippe, Sébastien, Stéphane, Sebastiano, Sylvain, Cyril, Anaïs, Anne-Flore, Johan, Michaël, Nicolas...pour leur aide, leur gentillesse et le partage de leurs cultures. Merci tout particulièrement à Anaïs d'avoir partagé mon labo ces dernières années et d'avoir relu soigneusement mon manuscrit. Merci à toi pour toutes les corrections et les leçons de grammaire française (mon français a beaucoup avancé grâce à toi).

Je remercie énormément tous mes amis de l'Institut ou non et spécialement Alain, Ho, Tien, "maman" Hanh, Nguyet, Luyen... Un grand merci à «Grand Bobo» pour ton amour, ta patience, tes conseils, tes encouragements. Merci à vous tous pour les sorties, les fêtes, les repas, les folies, les moments inoubliables... que nous avons passés ensemble. Merci de m'avoir toujours soutenue dans tous les moments difficiles.

Enfin, j'aimerais remercier du fond du cœur mes parents, ma famille, pour tout l'amour éternel et inconditionnel, pour le soutien, la fierté qu'ils m'ont apportés dans tous les moments de ma vie. C'est aussi eux qui m'ont apporté la force, le courage, la confiance et l'amour pour cette vie. Merci à mon grand-père, tu étais un grand homme, un modèle pour moi et c'est à toi que je dédie cette thèse.

Résumé

Notre thématique de recherche concerne la chimie des cristaux liquides. Nos travaux de thèse consistent en la synthèse de dendrimères liquides-cristallins contenant du fullerène et l'étude de leurs propriétés thermiques et mésomorphes. Ce type de matériaux est intéressant par la combinaison des propriétés du fullerène avec celles des cristaux liquides et des dendrimères.

Notre travail de thèse s'est basé sur trois sujets différents. Dans un premier temps, nous avons synthétisé des méthanofullerènes de type « *Janus* » à partir des dendrons poly(aryl esters) et poly(aliphatique esters) qui sont précurseurs pour des phases nématiques chirales et smectiques chirales, respectivement. L'influence de la chiralité, de la génération de chaque dendron et du fullerène sur les propriétés mésomorphes a été étudiée. Tous les méthanofullerènes et les précurseurs malonates présentent une phase nématique chirale imposée par les dendrons poly(aryl esters). Le dendron poly(aliphatique ester) ne peut imposer ses propriétés mésomorphes aux méthanofullerènes et aux malonates que lorsque la génération de ce dendron est largement supérieure à celle du dendron poly(aryl ester). La présence du fullerène déstabilise les mésophases et elle n'est pas favorable pour l'arrangement hélicoïdal de phase smectique C chirale.

Dans un deuxième temps, nous avons réussi à synthétiser la première dyade fullerène-oligophénylènevinylène possédant des propriétés liquides-cristallines colonnaires. Le dendron poly(benzyl éther) de troisième génération a été tout d'abord synthétisé comme promoteur de la phase colonnaire. Cette dyade présente une phase colonnaire hexagonale de symétrie $p6mm$ qui a été confirmée par microscopie à lumière polarisée, calorimétrie à balayage différentiel et diffraction des rayons X. Les premières études de photophysique sur cette dyade ont aussi été réalisées. Elles ont montré qu'il existe un transfert d'électrons entre le fullerène et oligophénylènevinylène.

Finalement, nous voulions élaborer une nouvelle méthodologie permettant de synthétiser des méthanofullerènes dendritiques de hautes générations avec un minimum d'étapes. Nous avons donc effectué un premier essai de synthèse d'un méthanofullerène dendritique de haute génération. Un cœur malonate multifonctionnel a d'abord été synthétisé puis les dendrons poly(benzyl éthers) ont été greffés. Le malonate obtenu a été considéré comme un dendrimère de troisième génération. Malheureusement, la réaction de Bingel n'a rien donné à cause de l'encombrement stérique. Nous n'avons donc pas pu obtenir le méthanofullerène souhaité.

Mots clés : Fullerène, cristaux liquides, dendrimères, méthanofullerènes, photovoltaïque, dyades fullerène-oligophénylènevinylène.

Liste des abréviations

4-ppy	4-Pyrrolidinopyridine
18C6	18-Crown-6 (éther couronne [18,6])
C ₆₀	Fullerène
Anal.	Analyse élémentaire
BP	Phases bleues
Cub	Phase cubique
Calc.	Calculé
CC	Chromatographie sur colonne
CCM	Chromatographie sur couche mince
Col	Phase colonnaire
Col _h	Phase colonnaire hexagonale
Col _r	Phase colonnaire rectangulaire
Col _{ob}	Phase colonnaire oblique
Cr	Solide ou solide cristallin
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
DCC	<i>N,N'</i> -dicyclohexylcarbodiimide
ΔH	Différence d'enthalpie
DMF	Diméthylformamide
DTBP	Di- <i>tert</i> -butylpyridine
DSC	Calorimétrie à balayage différentiel
EDC	<i>N</i> -(3-Diméthyleaminopropyl)- <i>N'</i> -éthylcarbodiimide
EnT	Transfert d'énergie
EIT	Transfert d'électrons
ESI	Ionisation par électro-spray
G0	Génération zéro
G1, G1'	Première génération
G2, G2'	Deuxième génération
Gn	Génération n
GPC	Chromatographie sur gel perméable
HOMO	Plus haute orbitale moléculaire occupée
I	Liquide isotrope
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i>
LUMO	Plus basse orbitale moléculaire occupée

M	Phase non-identifiée
M_n	Masse moléculaire moyenne en nombre
M_w	Masse moléculaire moyenne en poids
MeOH	Méthanol
min	Minute
MS	Spectrométrie de masse
N	Phase nématique
N*	Phase nématique chirale
OPV	Oligophénylènevinylène
OPVs	Photovoltaïque organique
<i>P</i>	Pas de l'hélice
P_s	Polarisation spontanée
P3HT	Poly(3-hexylthiophène)
PPV	Polyphénylènevinylène
POM	Microscope à lumière polarisée
PT	Polythiophène
PV	Photovoltaïque
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SmA	Phase smectique A
SmA*	Phase smectique A chirale
SmC	Phase smectique C
SmC*	Phase smectique C chirale
T	Température
T.A.	Température ambiante
TBAF	Fluorure de <i>tert</i> -butylammonium
TBDMSCl	<i>Tert</i> -Butyldiméthylchlorosilane
TBG	<i>Twist grain boundary phase</i>
T _g	Transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
UV	Ultraviolet
XRD	Diffraction aux rayons X

Tables des matières

1. Introduction	1
1.1 Les cristaux liquides.....	3
1.1.1 L'état liquide-cristallin.....	3
1.1.2 Les cristaux liquides chiraux.....	4
1.1.2.1 La chiralité dans les cristaux liquides.....	4
1.1.2.2 Les phases chirales et l'organisation structurale.....	4
1.1.3 Les phases colonnaires.....	7
1.2 Les dendrimères liquides-cristallins.....	7
1.2.1 Les travaux de Hult.....	8
1.2.2 Les travaux de Goodby.....	8
1.2.3 Les travaux de Percec.....	9
1.3 Le Fullerène C ₆₀	11
1.3.1 Généralités sur les fullerènes.....	11
1.3.2 Les fullerènes mésomorphes.....	12
1.3.3 Dyades fullerène-oligophénylènevinylènes, application pour les cellules photovoltaïques organiques.....	17
1.3.3.1 Généralités sur les cellules photovoltaïques organiques.....	17
1.3.3.2 Les dyades fullerène-oligophénylènevinylènes.....	19
1.4 Conclusion.....	26
2. But de la thèse	27
3. Méthanofullerènes liquides-cristallins de type « Janus »	31
3.1 Introduction.....	33
3.2 Synthèses.....	35
3.2.1 Synthèse des dendrons poly(aryl esters).....	35
3.2.1.1 Synthèse du mésogène chiral.....	35
3.2.1.2 Synthèse du dendron poly(aryl ester) de première génération.....	36
3.2.1.3 Synthèse du dendron poly(arylester) de deuxième génération.....	37
3.2.1.4 Synthèse du dendron poly (arylester) de génération 0.....	38
3.2.2 Synthèse des dendrons poly(aliphatique esters).....	39
3.2.3 Synthèse des méthanofullerènes.....	40
3.3 Caractérisations et propriétés mésomorphes.....	44

3.3.1 Analyse par ^1H RMN	44
3.3.2 Analyse par GPC.....	56
3.3.3 Analyse UV-Visible	58
3.3.4 Propriétés mésomorphes	59
3.3.4.1 Les propriétés liquides-cristallines des composés intermédiaires	59
3.3.4.2 Les propriétés liquides-cristallines des malonates et méthanofullerènes	64
3.4 Conclusion.....	70
4. Dyades fullerène-oligophénylènevinylènes liquides-cristallines colonnaires	71
4.1 Introduction	73
4.2 Synthèses.....	77
4.2.1 Synthèse de l'unité oligophénylènevinylène.....	77
4.2.2 Synthèse des dendrons poly(benzyl éthers).....	78
4.2.2.1 Synthèse du dendron poly(benzyl éther) de deuxième génération	78
4.2.1.2 Synthèse de dendron poly(benzyl éther) de troisième génération.....	80
4.2.3 Synthèse des dyades C_{60} -OPV contenant deux C_{60}	83
4.2.4 Synthèse des dyades C_{60} -OPV contenant un C_{60}	84
4.2.4.1 Synthèse de la dyade C_{60} -OPV contenant deux dendrons poly (benzyl éthers) de troisième génération et un C_{60} connecté à l'OPV sans espaceur	84
4.2.4.2 Synthèse de la dyade C_{60} -OPV contenant un dendron poly (benzyl éther) de troisième génération, un dendron poly(aryl ester) de première génération et un C_{60} connecté à l'OPV sans espaceur.....	88
4.2.4.3 Synthèse de la dyade C_{60} -OPV contenant deux dendrons poly (benzyl éthers) de troisième génération et un C_{60} lié à l'OPV par un espaceur.	89
4.3 Caractérisations et propriétés mésomorphes	92
4.3.1 Analyse par ^1H RMN	92
4.3.2 Analyse par GPC.....	98
4.3.3 Analyse UV-Visible	100
La présence du fullerène dans les composés 32 à 36 est confirmée par la mesure de l'absorption UV-visible dans le CH_2Cl_2 . La <i>figure 4.13</i> présente les spectres UV-visibles entre 200 et 700 nm ; les longueurs d'onde et les coefficients d'absorption molaire correspondant sont présentés dans le tableau 4.2.	100
4.3.4 Propriétés mésomorphes	101
4.3.5 Etudes par diffraction des rayons X et organisation supramoléculaire	108
4.3.6 Propriétés photophysiques.....	112

4.4 Conclusion.....	114
5. Méthanofullerènes dendrimères liquides-cristallins de hautes générations	115
5.1 Introduction.....	117
5.2 Synthèses et caractérisations	119
5.2.1 Synthèse du cœur malonyle de dendrimère à quatre branches.....	119
5.2.2 Synthèse de dendrimères de hautes générations.....	120
5.2.3 Synthèse des méthanofullerènes.....	122
5.2 Conclusion.....	123
6. Conclusion et perspectives.....	125
6.1 Conclusion.....	127
6.2 Perspectives.....	128
7. Partie expérimentale	129
7.1 Réactif, gaz et solvants.....	131
7.1.1 Réactifs.....	131
7.1.2 Gaz	132
7.1.3 Solvants	132
7.3 Synthèses.....	135
Bibliographie	181
Annexe.....	188

1. Introduction

1.1 Les cristaux liquides

1.1.1 L'état liquide-cristallin

À la fin du XIX^e siècle, le botaniste autrichien Reinitzer [1] et le physicien allemand Lehman [2] découvraient un nouvel état de la matière qui possédait à la fois des propriétés d'un liquide (fluidité) et des propriétés d'un solide (biréfringence). Ce nouvel état était nommé l'état liquide-cristallin ou mésomorphe (du grec *mesos*, intermédiaire, et *morphe*, forme) [3].

Les cristaux liquides sont partiellement ordonnés et sont des fluides anisotropes. On distingue deux catégories, les cristaux liquides *lyotropes* et *thermotropes*. Les cristaux liquides *lyotropes* sont formés en fonction de la concentration du produit dissous dans un solvant, alors que les cristaux liquides *thermotropes* sont formés en fonction de la température. Dans notre travail, seuls les cristaux liquides *thermotropes* sont étudiés (*figure 1.1*).

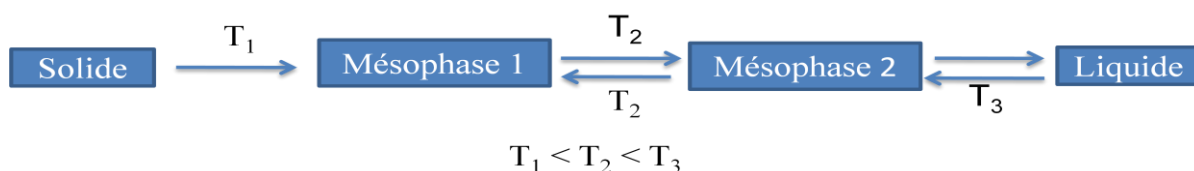


Figure 1.1 : Comportement général des cristaux liquides *thermotropes*.

Dans la famille des cristaux liquides *thermotropes*, on distingue deux types de mésophases, les phases énantiotropes (thermiquement stables) et les phases monotropes (thermiquement instables). En fonction de la forme des molécules qui constituent les composés liquides-cristallins ainsi que des organisations possibles, les phases *thermotropes* sont divisées en plusieurs classes.

Les deux grandes classes les plus étudiées sont les phases colonnaires et les phases nématiques et smectiques. Les phases colonnaires sont formées à partir de molécules qui ont la forme d'un disque alors que les phases smectiques et nématiques sont obtenues à partir de molécules dont la forme est semblable à celle d'un bâtonnet. La *Figure 1.2* présente un exemple de molécules liquides-cristallines ayant la forme d'un disque [4].

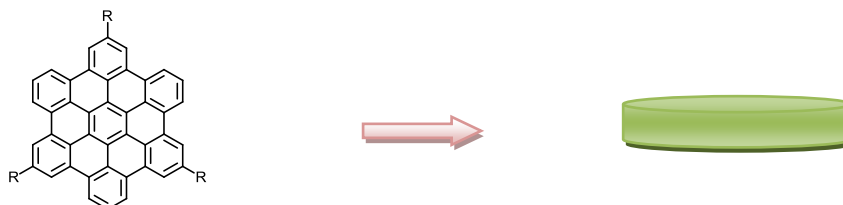


Figure 1.2 : Molécule liquide-cristalline discotique.

La *Figure 1.3* présente un exemple de molécule liquide-cristalline allongée en forme de bâtonnet.



Figure 1.3 : Molécule liquide-cristalline calamitique.

1.1.2 Les cristaux liquides chiraux

1.1.2.1 La chiralité dans les cristaux liquides

La chiralité est un concept lié à la symétrie. Un objet chiral est un objet dont l'image dans un miroir ne lui est pas superposable. Une main, un escalier en colimaçon, une vis sont des objets chiraux. Les composés liquides-cristallins chiraux ont beaucoup attiré l'attention des scientifiques grâce à leurs applications, surtout à des applications en optique.

Dans les cristaux liquides, la chiralité peut être introduite de différentes manières. Elle peut être introduite directement dans la molécule par l'incorporation d'éléments chiraux, des centres chiraux par exemple. Une autre manière populaire, particulièrement pour des matériaux utilisés dans les applications, est l'addition d'une petite quantité d'une molécule chirale (normalement moins de 5%) à une phase achirale. Cette petite quantité s'appelle un dopant chiral et ces dopants chiraux sont soit mésomorphes soit non-mésomorphes.

1.1.2.2 Les phases chirales et l'organisation structurale

L'introduction de la chiralité dans les systèmes mésomorphes permet d'obtenir des mésophases avec des organisations structurales originales comme la superstructure hélicoïdale de la phase nématique chirale ou cholestérique (N^*) et de la phase smectique C chirale (SmC^*). De plus, des nouvelles classes de mésophase chirales sont aussi obtenues comme les *blue phases* (BP) et les *twist grain boundary* (TBG).

Les phases nématiques chirales ou cholestériques : avant d'envisager les organisations nématiques faites de molécules chirales, nous voulons parler des phases nématiques achirales (N). La phase nématique est la moins ordonnée et la plus proche de l'état isotrope. Elle présente un ordre d'orientation mais aucun ordre de position. Dans cette phase, les molécules bougent librement, presque comme dans un liquide isotrope mais elles tendent à s'aligner selon une direction privilégiée, le directeur \vec{n} (*figure 1.4*).

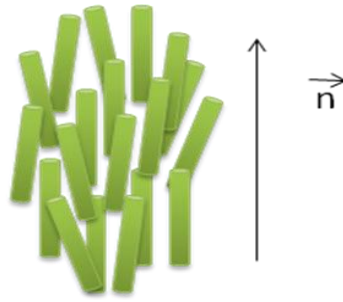


Figure 1.4 : Modèle structurel de la phase nématique (N).

La phase nématique chirale (N^*) ou cholestérique est thermodynamiquement équivalente à la phase nématique. On peut dire aussi qu'elle est la version chirale de la phase nématique. Elle ne possède également que l'ordre d'orientation le long de l'axe de la molécule. Contrairement à la phase N, dans la phase cholestérique, la direction des molécules suit une hélice et nous observons une superstructure hélicoïdale macroscopique avec le pas de l'hélice P égal à la distance entre deux couches équivalentes ou lorsqu'une rotation de 360° a été effectuée (figure 1.5). Le pas de l'hélice et le sens de l'hélice (gauche ou droit) sont des paramètres importants qui caractérisent une phase N^* . Comme P est de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière visible et qu'il change en fonction de la température et de la pression, cela induit un changement de couleur. Les cristaux liquides nématiques chiraux sont donc utilisés pour les peintures et les thermomètres.

Les phases N^* sont très connues pour leur propriétés optiques comme la réflexion sélective de la lumière et leur pouvoir rotatoire, c'est-à-dire le changement de direction de polarisation de la lumière.

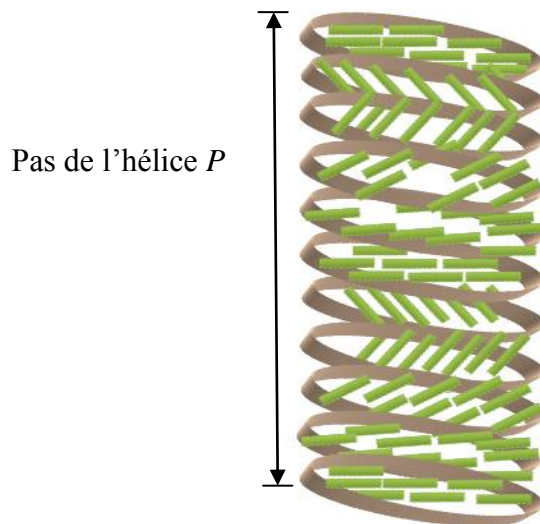


Figure 1.5 : Modèle structurel de la phase nématique chirale (N^*).

Les phases smectiques chirales : par rapport aux phases nématiques, les phases smectiques présentent un ordre d'orientation ainsi qu'un ordre positionnel et les molécules dans ces phases sont organisées en couche. Ces structures les rendent moins fluides que la phase nématique.

Tout d'abord, nous parlons des phases smectiques achirales. La phase smectique de base est la phase smectique A (SmA). Dans cette phase, les molécules sont alignées le long du vecteur directeur \vec{n} et celui-ci est perpendiculaire aux couches. Dans les phases smectiques C (SmC), le vecteur directeur \vec{n} est incliné un angle θ par rapport aux couches (*figure 1.6*).

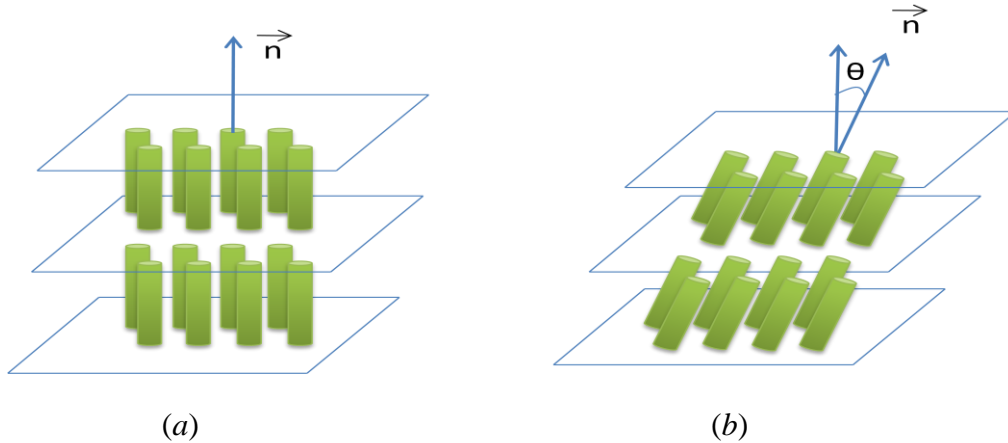


Figure 1.6 : Modèles structurels des phases SmA (a) et SmC (b).

L'organisation d'une phase smectique A chirale (SmA^{*}) est identique à la celle de la phase smectique A. La perpendicularité des molécules aux couches ne permettant pas d'avoir une torsion continue, il n'existe donc pas d'arrangement d'hélice. Par contre, les phases smectiques C chirales (SmC^{*}) montrent une structure hélicoïdale où le vecteur directeur des molécules est incliné d'une couche à l'autre. Le pas de l'hélice est la distance entre deux couches ou lorsqu'une rotation de 180° a été effectuée.

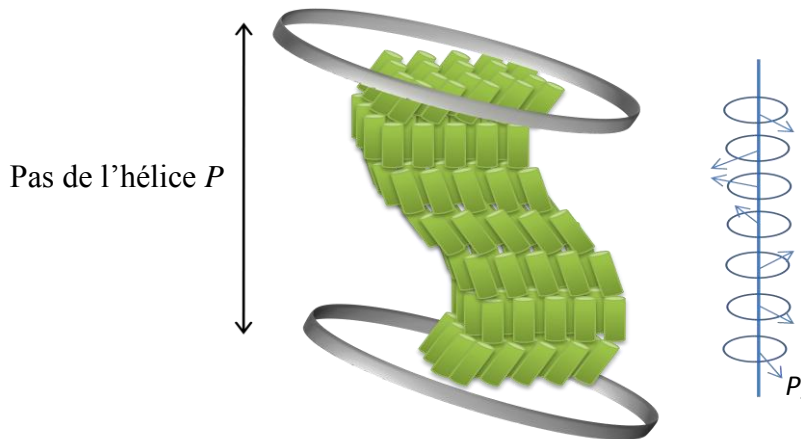


Figure 1.7 : Modèle structurel de la phase SmC^{}.*

Les phases SmC^{*} sont caractérisées par la polarisation spontanée P_s qui est orientée perpendiculairement au vecteur directeur \vec{n} . La présence de cette polarisation spontanée donne aux phases SmC^{*} des propriétés ferroélectriques. C'est la propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique en l'absence d'un champ électrique extérieur

1.1.3 Les phases colonnaires

La phase colonnaire se compose de disques qui s'empilent les uns sur les autres pour former des colonnes qui constituent un réseau bidimensionnel régulier. Plusieurs types de phases colonnaires ont été identifiés : par exemple, la phase colonnaire hexagonale (Col_h), la phase colonnaire rectangulaire (Col_r) et la phase colonnaire oblique (Col_{ob}). Ces phases se distinguent par la différence de classement de symétrie du réseau bidimensionnel des colonnes et par l'ordre ou le désordre de l'empilement des disques (*figure 1.8, figure 1.9*).



Figure 1.8 : Modèle structurel de la phase Col_h : a) Col_h ordonnée, b) Col_h désordonnée.

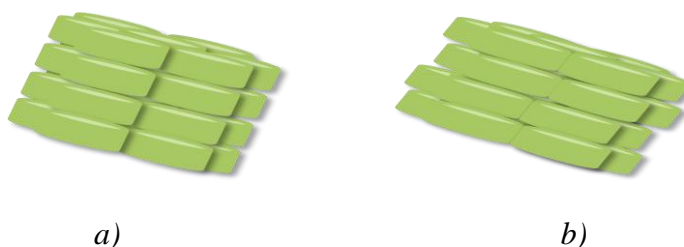


Figure 1.9 : Modèle structurel de la phase Col_r : a) Col_r ordonnée, b) Col_r désordonnée.

1.2 Les dendrimères liquides-cristallins

Depuis leur découverte, l'intérêt pour les cristaux liquides ne cesse de croître. Jusqu'à aujourd'hui, des milliers de composés présentant des mésophases différentes ont été synthétisés [5]. Ce sont aussi bien des petites molécules que des macromolécules comme des polymères, élastomères et dendrimères. Les dendrimères liquides-cristallins sont particulièrement intéressants grâce aux structures extraordinaires des dendrimères. Ce sont des structures globulaires, monodisperses, hautement ramifiées, bien définies et facilement contrôlable avec des groupements fonctionnels localisés à la périphérie [6].

Depuis le premier dendrimère liquide-cristallin polyéther hyperbranché présentant des phases nématiques synthétisé par Percec *et al.* [7], les synthèses de plusieurs dendrimères liquides-cristallins par différentes méthodes ont été rapportées. L'approche la plus utilisée est la fonctionnalisation de dendrimères avec des mésogènes grâce aux groupements fonctionnels à la surface du dendrimère. Par exemple, les fonctionnalisations des mésogènes avec des dendrimères basés sur les carbosilanes et carbosiloxanes [8-11], les polyesters aliphatiques [12], les poly(amidoamines) [13,14], ont été publiées. Une autre approche consiste à préparer des dendrimères qui ont la capacité de s'auto-assembler pour former des dendrimères supramoléculaires mésomorphes. Les dendrimères mésomorphes décrits par Lattermann [15,16], Percec [17-22] et Meier [23,24] en sont des exemples.

Dans cette partie, nous présenterons quelques exemples concernant notre projet de thèse : les travaux de Hult sur les cristaux liquides ferroélectriques, les travaux de Goodby sur les cristaux liquides nématiques chiraux et ceux de Percec sur les dendrimères poly(benzyléther) auto-assemblés liquides-cristallins colonnaires.

1.2.1 Les travaux de Hult

Hult *et al.* [12,25] ont publié le premier dendrimère ferroélectrique liquide-cristallin en fonctionnalisant les fonctions alcools à la périphérie du dendrimère polyester aliphatique [26-29] de première, deuxième et troisième génération avec un mésogène ferroélectrique. Les études des propriétés mésomorphes et électro-optiques ont montré l'influence de la génération du dendrimère. Tous ces dendrimères présentent des phases smectiques C chirales, les dendrimères de deuxième et troisième génération montrent aussi des phases smectiques A chirales et deux phases intermédiaires non déterminées. De plus, l'angle θ et la polarisation P_s caractérisant les phases SmC^* n'ont pas beaucoup changé en augmentant la génération du dendrimère. Un exemple est présenté dans la *figure 1.10*.

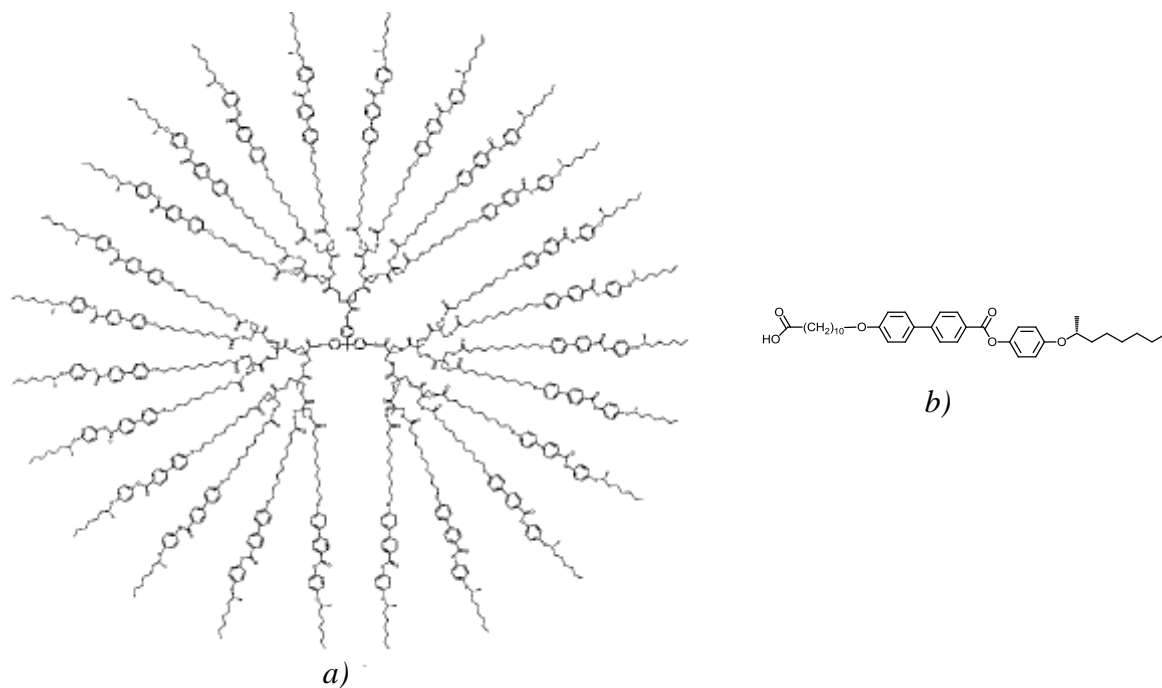
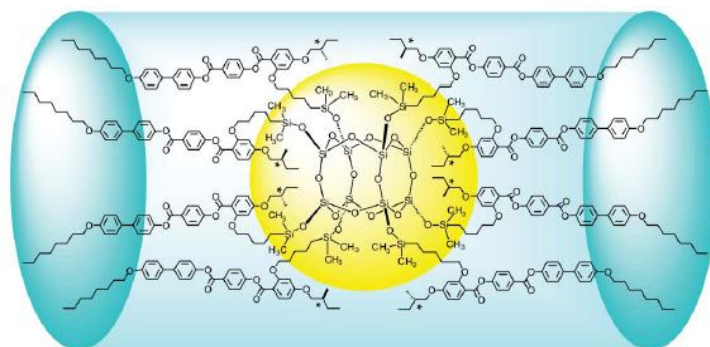


Figure 1.10 : Dendrimère liquide-cristallin SmC^* (a) et mésogène ferroélectrique (b) [12].

1.2.2 Les travaux de Goodby

En 2001, Goodby *et al.* [30,31] ont obtenu des phases nématiques chirales et colonnaires par attachement d'un mésogène chiral [32] sur les fonctions vinyloxy ou Si-H d'un silsesquioxane de première génération (un exemple est montré dans la *figure 1.11*).



Cr 23.7 °C N* 116.9 °C I

Figure 1.11 : Dendrimère silsesquioxane liquide-cristallin nématique chiral [30,31].

Ce composé présente une phase nématique chirale sur une large plage de température, environ 80°C. Le pas de l'hélice de la structure hélicoïdale est assez court (2 µm) par rapport à la taille de la molécule, de plus le pas de l'hélice ne change pas en fonction de la température.

1.2.3 Les travaux de Percec

Percec et ses collaborateurs [17,19,33-42] ont développé une grande famille de dendrons contenant des unités benzyléthers en utilisant la méthode de synthèse convergente [43]. Ces dendrons en forme de disques ou de cônes sont capables de s'auto-assembler en des dendrimères supramoléculaires cylindriques ou sphériques qui peuvent ensuite développer des phases colonnaires ou cubiques. La formation des dendrons peut s'effectuer à partir d'unités répétitives basées sur des groupements benzyléther 3,4- ou 3,5-disubstitués (AB₂), 3,4,5-trisubstitués (AB₃) et même AB₄ et AB₅.

Percec *et al.* ont montré que suivant le degré de substitution des unités répétitives, la génération, la température et la nature du point focal, les dendrons adoptent une forme soit conique soit discotique et donc les mésophases obtenues sont soit cubiques soit colonnaires. Un exemple de dendrons synthétisés par Percec *et al.* [17] est présenté dans la figure 1.12. Ce sont des dendrons polybenzyléthers [4-3,4,5-(3,5)ⁿ⁻¹]12Gn de deuxième et troisième génération avec les différentes fonctions chimiques du point focal (les chiffres '4', '3,4,5' et '3,5' indiquent la substitution sur les cycles aromatiques en partant de la périphérie jusqu'au cœur du dendron, l'indice n-1 est le nombre de fois qu'il y a la même substitution, le chiffre 12 indique la longueur des chaînes terminales, et n dans Gn indique la génération). On remarque que des phases colonnaires ou cubiques ont été observées en fonction de la température et de la nature du point focal.

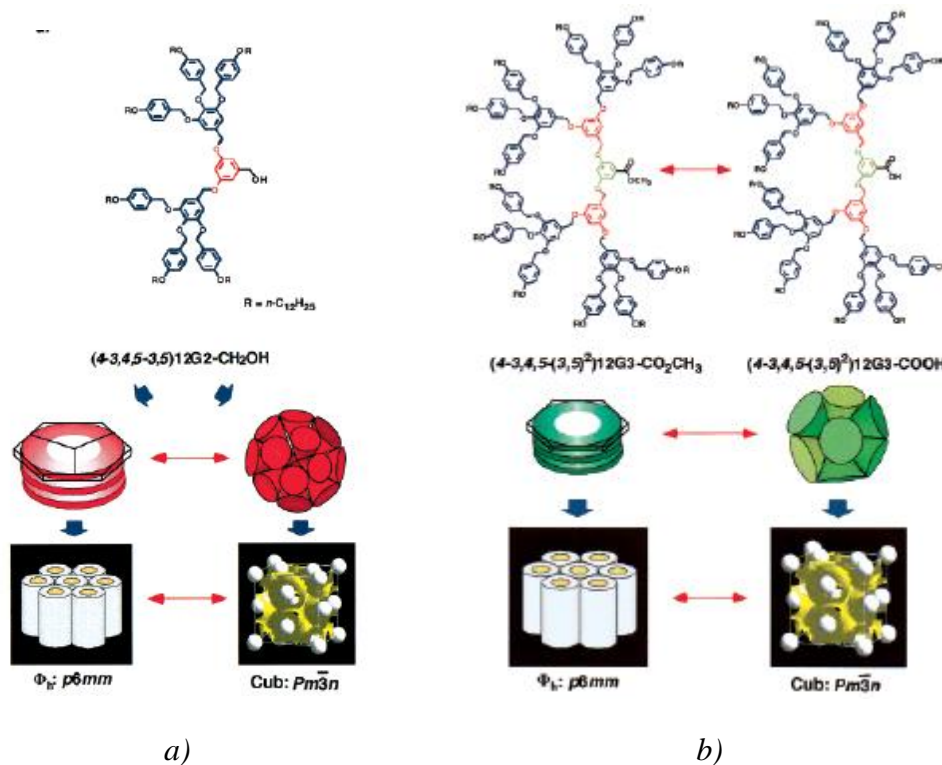


Figure 1.12 : Exemples de changements de conformation des dendrimères supramoléculaires en fonction de la température (a) et de la nature du point focal (b) [17].

Perce *et al.* [38] ont aussi proposé un schéma de l'auto-assemblage des dendrons en forme de disques ou de cône, en dendrimères supramoléculaires qui développent des phases colonnaires ou cubiques (figure 1.13).

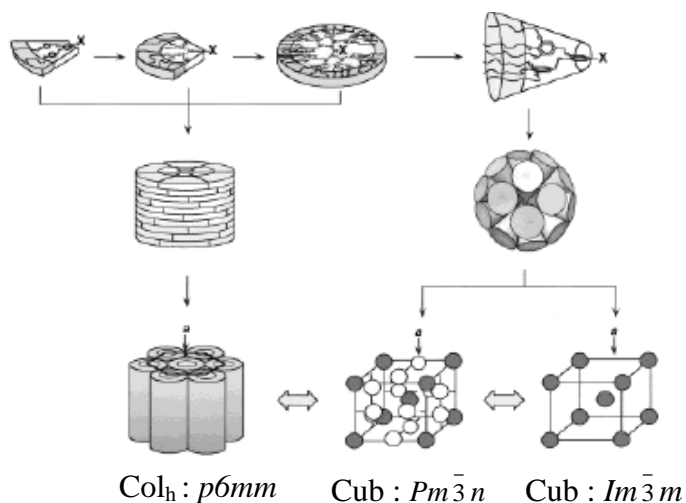


Figure 1.13 : Représentation schématique de l'auto-assemblage des dendrons en phases colonnaires ou cubiques [38].

1.3 Le Fullerène C₆₀

1.3.1 Généralités sur les fullerènes

Les fullerènes [43,44] sont des molécules composées uniquement de carbone comme le graphite et le diamant. Ils peuvent prendre diverses formes (sphérique, tubulaire, ellipsoïdal) avec un nombre d'atomes de carbone variable : du C₆₀, C₇₀, C₇₆, C₇₈ jusqu'au C₅₄₀.

La famille des fullerènes a été découverte en 1985 par Kroto, Curl et Smalley [45] et cette découverte leur a amené le Prix Nobel de chimie en 1996. Dans cette famille, le fullerène C₆₀ est le plus abondant et le plus stable. Les molécules de C₆₀ sont composées de 20 hexagones et de 12 pentagones et elles ont deux types de liaisons : les doubles liaisons (nommées liaisons [6,6]) entre deux hexagones et les liaisons simples (nommées liaisons [5,6]) entre un hexagone et un pentagone (*figure 1.14*) [46].

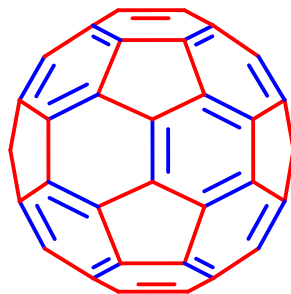


Figure 1.14 : Structure du fullerène C₆₀.

Depuis que Krätschmer et Huffman [47,48] ont découvert la première procédure pour la préparation du C₆₀ à grande échelle, les propriétés physiques et chimiques du fullerène ont été étudiées intensivement. La capacité d'accepter jusqu'à 6 électrons [49] ou le fait de posséder des propriétés en optique non linéaire [50] sont les propriétés les plus intéressantes du C₆₀ ce qui lui donne des applications en électronique moléculaire. De plus, le diamètre de cette molécule est d'environ un nanomètre, il est donc très intéressant de l'utiliser dans les nanotechnologies. Cependant, ces applications sont limitées par la solubilité du fullerène ; il est insoluble dans la plupart des solvants et légèrement soluble dans les solvants aromatiques [51]. La fonctionnalisation du fullerène devient donc une bonne stratégie pour résoudre ce problème.

Le C₆₀ se comporte comme une oléfine déficiente en électron et ses doubles liaisons sont de bons diénophiles. Les réactions d'addition nucléophile et les cycloadditions sont les réactions principales pour préparer des dérivés du fullerène. Dans notre groupe, les réactions de Bingel [52] et de Prato [53,54] sont les réactions les plus utilisées.

La réaction de Bingel [52] est une addition nucléophile sur la double liaison suivie d'une élimination pour donner des méthanofullerènes (*figure 1.15*).

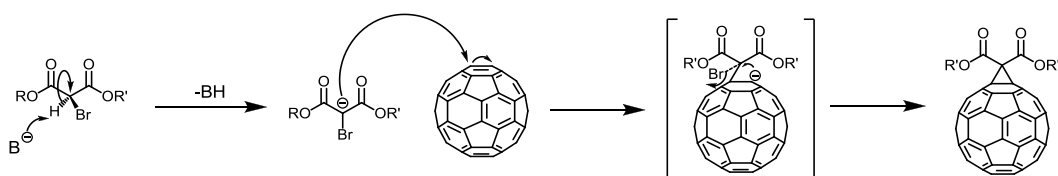


Figure 1.15 : Réaction de Bingel [52].

La réaction de Prato [53,54] est une réaction d'addition 1,3-dipolaire qui permet d'obtenir des fulléropyrrolidines (figure 1.16).

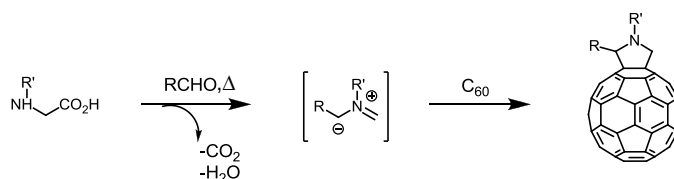


Figure 1.16 : Réaction de Prato [53,54].

1.3.2 Les fullerènes mésomorphes

Les matériaux mésomorphes contenant du fullerène sont intéressants par la combinaison des propriétés du fullerène (propriétés électrochimiques et photophysiques) avec celles des cristaux liquides (auto-organisation et auto-assemblage, superstructure). Depuis le premier C₆₀ mésomorphe publié par Deschenaux et Chuard [55] en 1996, un grand nombre de cristaux liquides du fullerène présentant plusieurs types de mésophases a été synthétisé [56-63]. Nous ne montrons que certains fullerènes mésomorphes présentant des phases chirales et colonnaires.

1.3.2.1 Les fullerènes mésomorphes chiraux

Le premier C₆₀ mésomorphe chiral a été synthétisé par Deschenaux *et al.* [64] (figure 1.17).

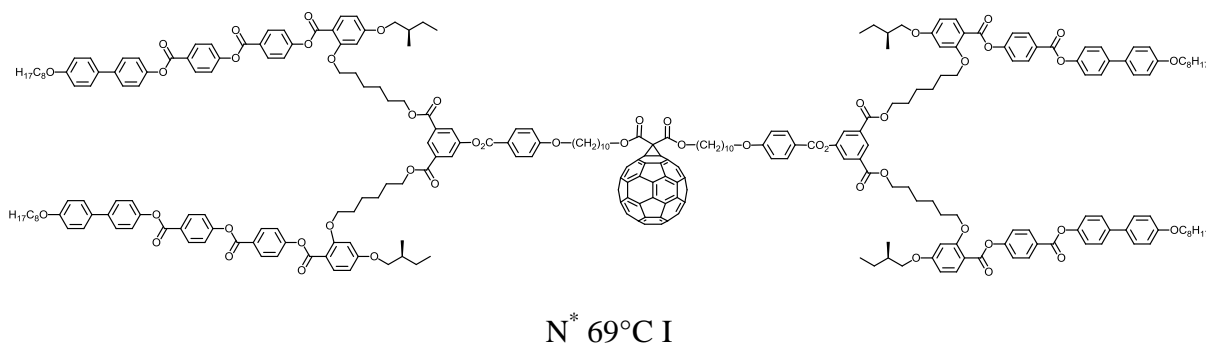


Figure 1.17 : Premier cristal liquide nématique chiral du C₆₀ [64].

Ce composé présente une phase nématique chirale. Le C₆₀ a été fonctionnalisé avec un malonate contenant des unités mésomorphes chirales [32] *via* la réaction de Bingel [52]. Ils ont montré que l'incorporation du fullerène dans ce cas ne fait que diminuer la stabilisation de

la mésophase mais ne perturbe pas la structure hélicoïdale. L'organisation supramoléculaire de la phase nématique chirale en présence du C₆₀ est présentée dans la *figure 1.18*.

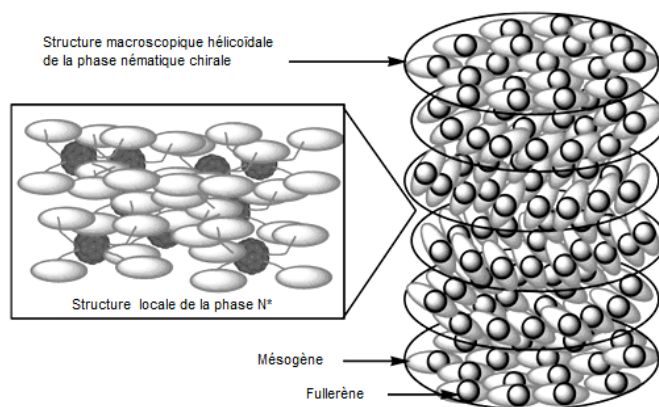


Figure 1.18 : Organisation supramoléculaire de la phase nématique chirale.

Se basant sur le même mésogène, le premier hexa-adduit du fullerène présentant une phase nématique chirale a également été synthétisé par Deschenaux *et al.* [65]. Dans ce cas, une structure supramoléculaire hélicoïdale a été proposée où chaque fullerène est entouré par les mésogènes à la surface de façon hélicoïdale. Ces mésogènes attachés sur le fullerène par un espaceur méthylène court sont orientés parallèlement les uns aux autres (*figure 1.19*).

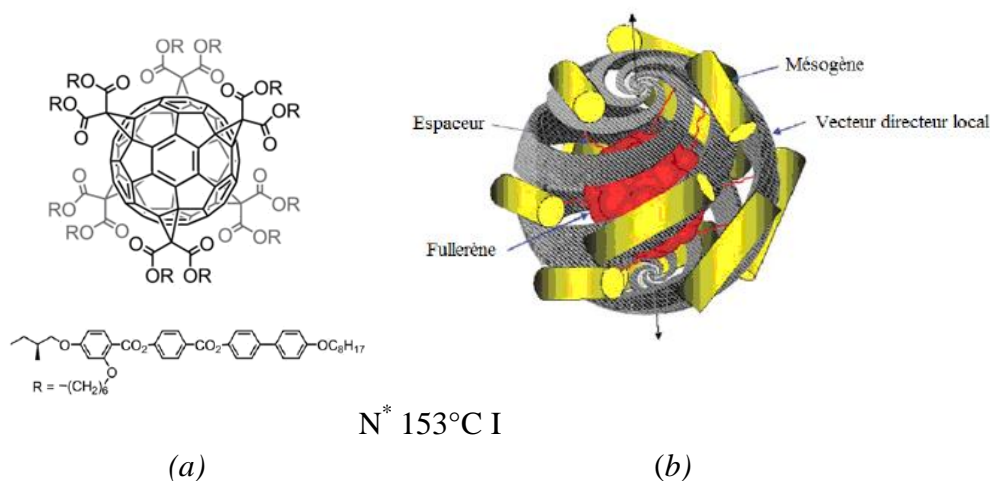
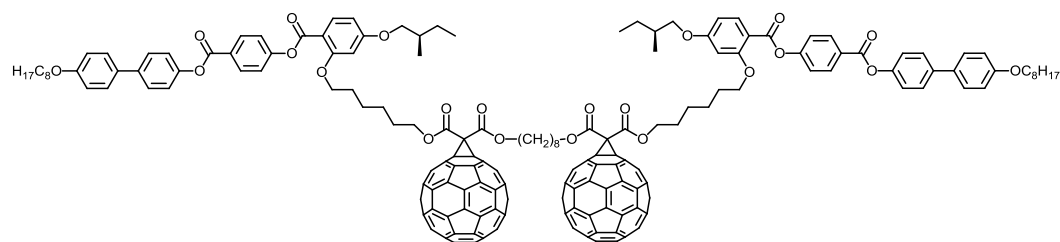


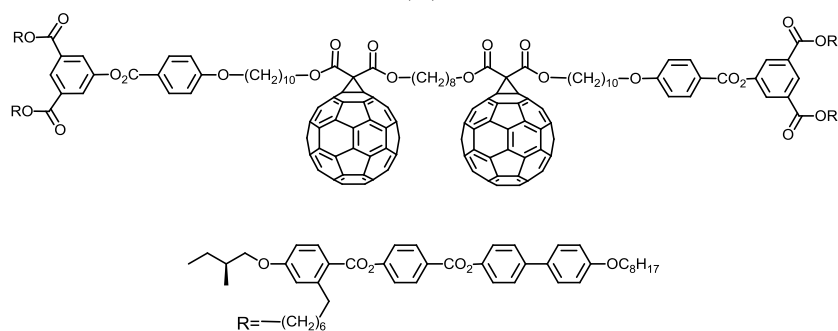
Figure 1.19: Structure de l'hexa-adduit du C₆₀ (a), structure hélicoïdale proposée (b) [65].

Plus récemment, des bis-méthanofullerènes chiraux ont été synthétisés dans notre groupe par Gottis [66]. Le but est de chercher à mieux comprendre le comportement des mésophases chirales des composés riches en C₆₀ (*figure 1.20*). Le même mésogène chiral a été utilisé.



Cr 73,1°C I

(a)



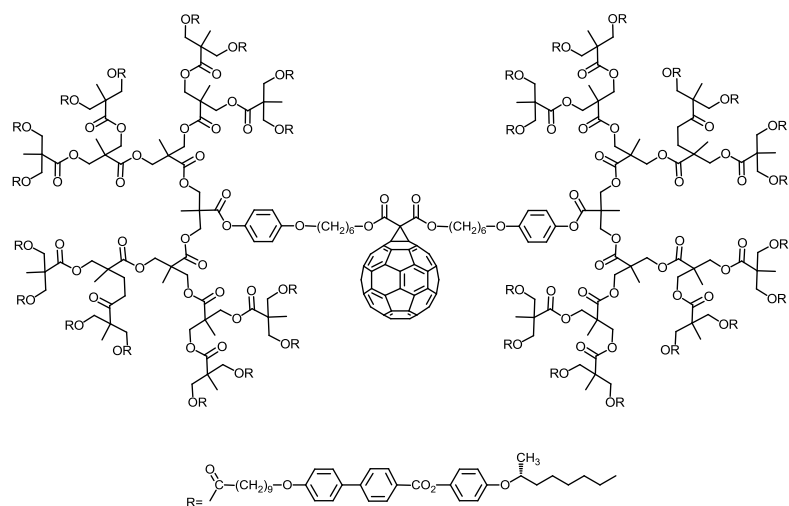
N* 81,2°C I

(b)

Figure 1.20 : Structures des bis-méthanofullerènes chiraux [66], bis-méthanofullerène contenant deux mésogènes (a); bis-méthanofullerène contenant deux dendrons poly(aryl esters) de première génération (b).

Le bis-méthanofullerène contenant un mésogène de chaque côté ne présente aucune propriété mésomorphe alors que celui contenant deux dendrons de première génération présente une phase nématique chirale. De plus, en comparant les propriétés mésomorphes de ce dernier avec celles du composé de la *figure 1.17*, nous avons remarqué que la présence de deux C₆₀ augmente la stabilité de la mésophase.

Ainsi, ces trois exemples ont montré l'influence du C₆₀ sur l'organisation des mésophases nématiques chirales. Une question a donc été posée : que va-t-il se passer dans le cas de phases smectiques chirales ? Des méthanofullerènes présentant des phases SmC* ont été synthétisés par Maringa [67]. Il a fallu des dendrimères de troisième et quatrième générations pour pouvoir obtenir des phases SmC* contre un dendrimère de première génération pour la phase N* [64] (*figure 1.21*).



Cr 49°C SmC* 125°C SmA* 153°C I

Figure 1.21 : Méthanofullerène fonctionnalisé par un dendrimère de quatrième génération [67].

Ces dendrimères ont été synthétisés en appliquant la méthode convergente et en utilisant le mésogène de Hult [25,26] comme promoteur de la phase SmC*.

1.3.2.2 Les fullerènes mésomorphes colonnaires

Les phases colonnaires sont connues pour leur capacité de transfert de charges (électrons et trous) d'une électrode à l'autre de façon unidirectionnelle [68,69]. Les cristaux liquides du fullerène présentant des phases colonnaires peuvent donc être très intéressants pour des applications en électronique et photoélectronique moléculaire. Les cristaux liquides colonnaires du fullerène ont été obtenus par différentes approches, comme la formation d'un complexe du fullerène avec une porphyrine dendritique colonnaire [70] ou le mélange de deux composés non-mésomorphes, un de ces deux étant un dérivé du C₆₀-triphénylène, et l'autre une molécule discotique [71]. Cependant, la plupart est synthétisée par l'approche covalente où le C₆₀ est fonctionnalisé avec des dendrimères mésomorphes colonnaires [72-75].

En utilisant une stratégie basée sur les agents organocuprates [76], Nakamura *et al.* [72] ont attaché cinq groupements aromatiques contenant des chaînes alkoxy de différentes longueurs autour d'un pentagone du C₆₀ (figure 1.22). Cette stratégie leur a permis d'obtenir des molécules côniques, qui, grâce aux interactions attractives entre le fullerène et les cycles aromatiques de la molécule voisine, s'empilent pour former des colonnes et ce modèle d'emballage est maintenu par des chaînes aliphatiques flexibles. Les composés obtenus présentent des phases liquides-cristallines thermotropes (phase colonnaire hexagonale) et lyotropes (phases colonnaire hexagonale et nématique discotique).

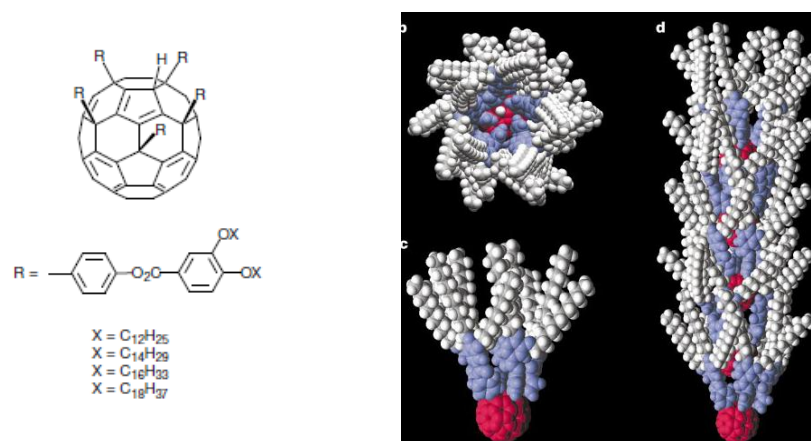


Figure 1.22 : Structure et organisation en colonne des mésophases du fullerène présentées par Nakamura *et al.* [72].

En 2006, Deschenaux *et al.* [73] ont synthétisé des fulléropyrrolidines contenant un dendrimère poly(benzyléther) de deuxième génération. Ces composés présentent des phases colonnaires rectangulaires de symétrie $c2mm$. Dans cette structure, les dendrimères s'arrangent autour du cœur fullerène de telle manière qu'ils remplissent l'espace entre les colonnes (*figure 1.23*).

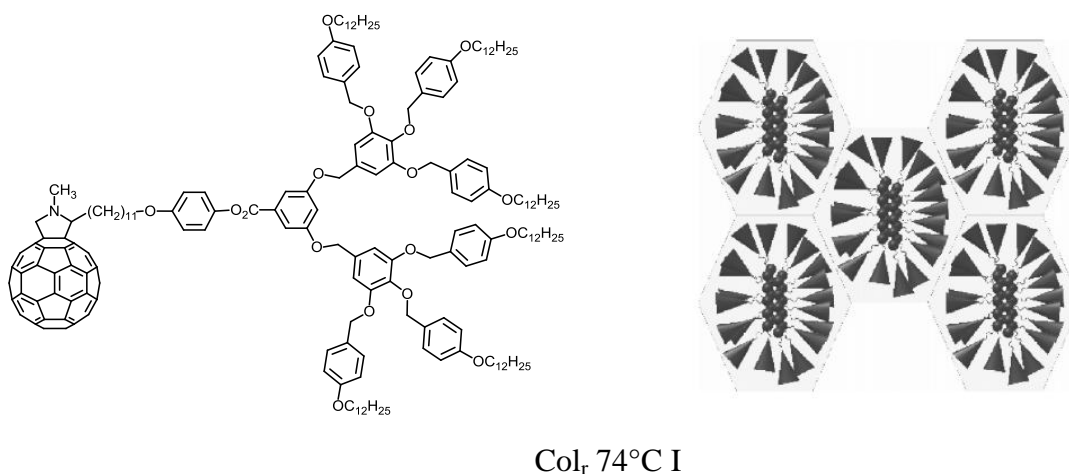
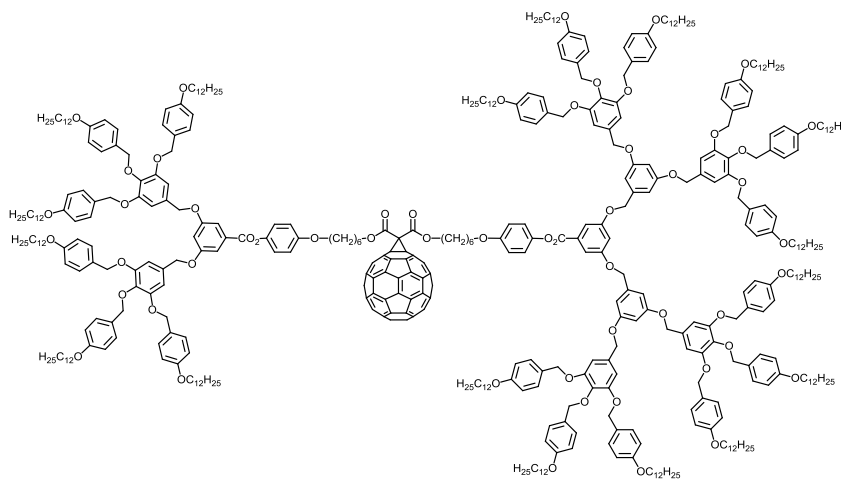


Figure 1.23 : Structure et organisation supramoléculaire des fulléropyrrolidines synthétisées par Deschenaux *et al.* [73].

En 2008, ce même groupe a publié la synthèse de méthanofullérènes liquides-cristallins colonnaires en attachant des malonates contenant un ou deux dendrons poly(benzyléthers) de deuxième et troisième générations sur le fullerène par la réaction de Bingel. Ils ont obtenu des hémidendrimères et des dendrimères symétriques ainsi qu'un dendrimère non symétrique ; un exemple est montré dans la *figure 1.24*. Tous ces composés présentent des phases colonnaires hexagonales ou rectangulaires dépendant de la génération du dendrimère, excepté pour le dendrimère symétrique de deuxième génération qui ne montre aucune propriété mésomorphe tandis que le malonate correspondant présente une phase colonnaire hexagonale. Ces résultats

permettent de comprendre l'influence du fullerène ainsi que l'influence des structures dendritiques sur les propriétés mésomorphes. L'organisation supramoléculaire des malonates et des fullérodendrimères est gouvernée par les dendrimères et l'incorporation du C₆₀ diminue ou même supprime les propriétés mésomorphes en fonction de la taille du dendrimère [75].



Col_h 64°C I

Figure 1.24 : Méthanofullerène dendrimère non symétrique de deuxième et troisième générations synthétisé par Deschenaux *et al.* [75].

1.3.3 Dyades fullerène-oligophénylènevinylènes, application pour les cellules photovoltaïques organiques

1.3.3.1 Généralités sur les cellules photovoltaïques organiques

L'énergie a toujours joué un rôle très important pour l'homme et les sociétés humaines. Face à l'épuisement des ressources d'énergies fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel) et surtout face à des problèmes environnementaux comme le réchauffement climatique et la pollution, liés à l'utilisation de ces ressources ou liés aux milliers de tonnes de déchets radioactifs provenant des centrales nucléaires chaque année, il est nécessaire de développer de nouvelles ressources énergétiques renouvelables et non polluantes. Depuis que l'électricité peut être produite à partir de l'énergie solaire par des cellules photovoltaïques (PV), l'énergie solaire peut devenir une source d'énergie des plus prometteuses, inépuisable et saine : c'est l'énergie de l'avenir.

Une cellule photovoltaïque est un système électronique qui peut générer des électrons à partir de photons, c'est-à-dire transformer l'énergie solaire en courant électrique. Actuellement, les cellules photovoltaïques les plus répandues sont des cellules inorganiques constituées de semi-conducteurs à base de silicium. L'avantage de ce matériau est sa capacité de transport de charges ; la mobilité de charges est élevée et le coefficient de conversion peut aller jusqu'à 30%. Cependant, il est limité par le coût élevé et la limitation de production de silicium pur [77,78]. Les scientifiques s'intéressent donc de plus en plus à la conversion photovoltaïque à

base de matériaux organiques qui sont moins coûteux et ayant une grande variété de fonctionnalité.

Structure d'une cellule photovoltaïque organique : La structure générale d'une cellule photovoltaïque organique (OPVs) est composée de quatre parties : les électrodes (cathode et anode), le substrat (verre) et la couche active constituée de composés semi-conducteurs organiques. L'anode est généralement transparente ; l'oxyde d'indium et d'étain (ITO) est souvent utilisé, la cathode est une fine couche métallique comme l'aluminium, le magnésium ou l'or. En fonction de la couche active, il existe différents types de cellules OPVs : celles qui utilisent une seule couche (cellules OPVs monocouches ou de Schottky) [79], celles construites par l'empilement de deux couches organiques, un accepteur d'électrons (A) et un donneur d'électrons (D) (cellules OPVs bicouche hétérojonction) [80] et celles avec la couche active contenant un mélange d'un matériau donneur et d'un matériau accepteur (cellules OPVs hétérojonction réseau interpénétré) [81]. La *Figure 1.25* présente la structure générale d'une cellule OPVs

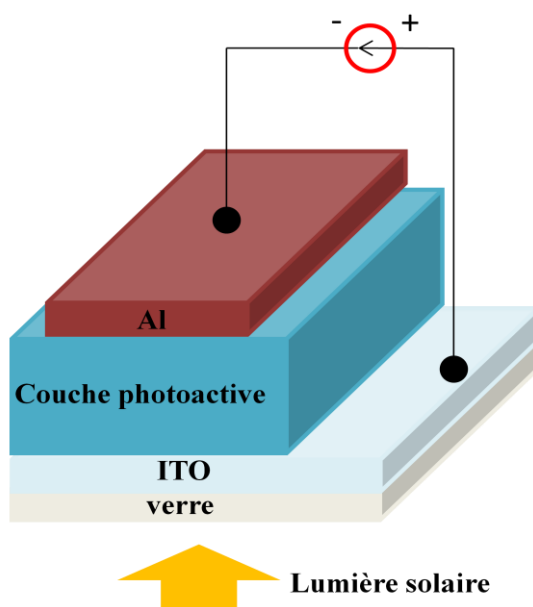


Figure 1.25 : Structure générale d'une cellule OPVs.

Les semi-conducteurs organiques : Les semi-conducteurs organiques utilisés pour les cellules OPVs sont des composés avec un système π -conjugué où les électrons peuvent circuler librement dans les recouvrements de nuages d'électrons π permettant la conduction d'électricité. Les semi-conducteurs organiques peuvent être des petites molécules, des polymères ou des hybrides et ils sont divisés en deux types : semi-conducteurs de type *p* (donneurs d'électrons) comme le polythiophène (PT) [82], le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) [83], le polyphénylènevinylène (PPV) [84] et semi-conducteurs de type *n* (accepteurs d'électrons) comme le fullerène C_{60} , le C_{60} -PCBM [85], le C_{70} -PCBM [86]. La *Figure 1.26* montre quelques exemples de semi-conducteurs organiques.

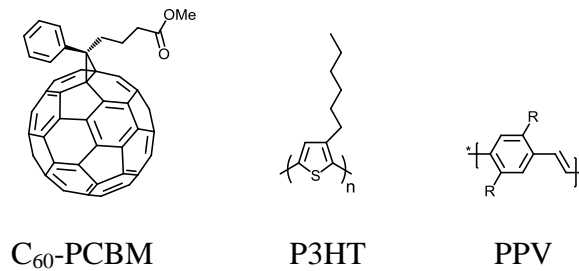


Figure 1.26 : Exemples de semi-conducteurs organiques.

Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique : Le principe de fonctionnement d'une cellule OPVs se déroule en quatre étapes.

1-Absorption des photons avec création d'excitons : le processus commence par l'absorption de la lumière ; la lumière traverse le substrat et l'anode transparente puis arrive sur le matériau organique. Le matériau organique est excité, créant des excitons (des paires d'électrons et de trous). Dans cette étape, le paramètre important est l'absorbance du matériau organique, elle doit être suffisamment grande pour qu'un maximum de lumière soit absorbé au travers de la cellule.

2- Diffusion de l'exciton : une fois que des excitons ont été créés, ils diffusent vers l'interface entre les deux couches organiques donneur et accepteur (jonction D/A). Pour que les excitons puissent atteindre la jonction D/A, il faut qu'ils soient générés à une distance inférieure à leur longueur de diffusion.

3- Dissociation des excitons : lorsque les excitons rejoignent la jonction D/A, il y a dissociation des excitons en électrons et trous due aux transferts de charges entre les molécules D et A à la jonction D/A. On obtient alors une paire de polarons, un positif dans le donneur et un négatif dans l'accepteur. La condition pour avoir un transfert de charges est que l'énergie de l'ensemble des deux charges séparées soit plus petite que celle de l'exciton, celui-ci est défini par la position relative de l'énergie HOMO du D et celle de la LUMO d'A.

4- Transport de charges et collecte aux électrodes : dans cette étape, les charges (électrons et trous) rejoignent les électrodes en traversant la couche de type donneur ou accepteur. Une différence de potentiel électrique et un courant électrique sont donc créés. La mobilité des charges est le paramètre le plus important de cette étape, elle doit être la plus grande possible.

1.3.3.2 Les dyades fullerène-oligophénylènevinylènes.

En 1992, Wudl *et al.* [87] ont démontré l'existence d'un transfert d'électrons photo-induit rapide et efficace entre le dérivé du polymère π -conjugué PPV et le fullerène. Ce résultat a rapidement entraîné une nouvelle recherche sur les cellules photovoltaïques organiques se basant sur les matériaux avec du fullerène et des systèmes π -conjugués. Au cours de ces vingt dernières années, un grand nombre de publications sur ce sujet est paru [88]. Les cellules solaires organiques qui ont attiré une attention considérable sont celles de type hétérojonctions « réseau interpénétré » polymère/fullerène [89-94] où la couche photoactive est constituée d'un mélange d'un polymère π -conjugué au caractère donneur et d'un dérivé

soluble du fullerène C₆₀-PCBM [85] au caractère accepteur (*figure 1.27*). De cette façon, l'interaction électronique entre donneur et accepteur est favorisée et le mélange peut être considéré comme un réseau d'hétérojonctions de donneur-accepteur qui permet la dissociation efficace d'excitons et les transporte dans tout son volume.

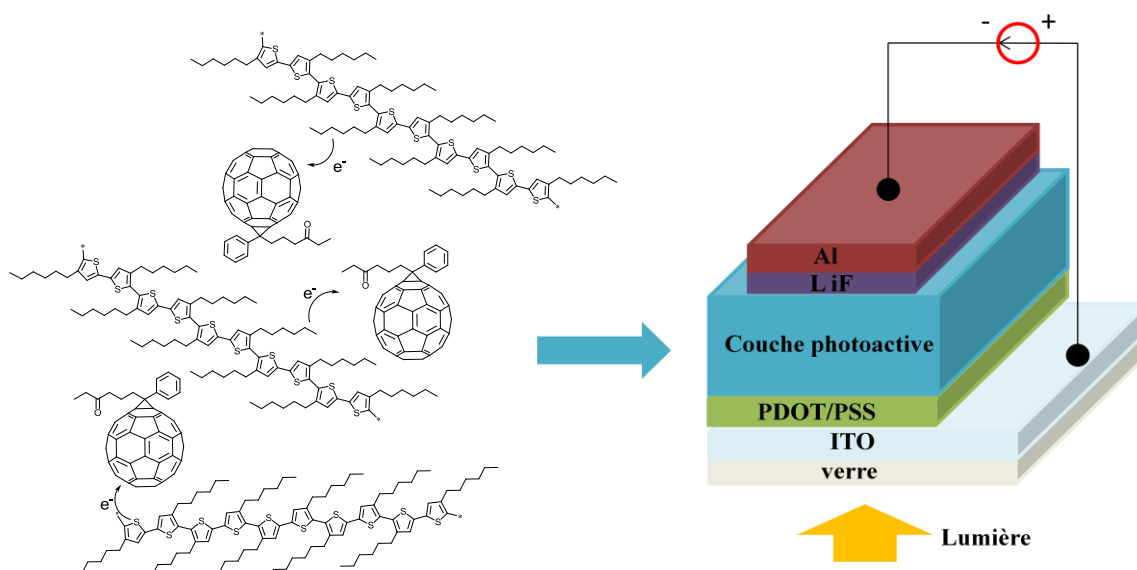


Figure 1.27 : Représentation schématique d'une cellule OPVs de type hétérojonctions « réseau interpénétré » polymère/fullerène avec le dispositif ITO/PEDOT-PSS/P3HT : [60]PBCM/LiF/Al [88]. Le poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-poly(styrènesulfonate) (PEDOT-PSS) et LiF sont des couches intermédiaires permettant d'améliorer le contacts aux électrodes.

A l'heure actuelle, les cellules OPVs les plus efficaces sont celles publiées par l'équipe de Heeger [95] avec une efficacité de 6.9 %. Ce sont des cellules tandems, des structures multicouches équivalentes à deux cellules OPVs en série. Ces deux cellules au « réseau interpénétré » sont basées sur un mélange de dérivés solubles du fullerène et d'un polymère π -conjugué (*figure 1.28*).

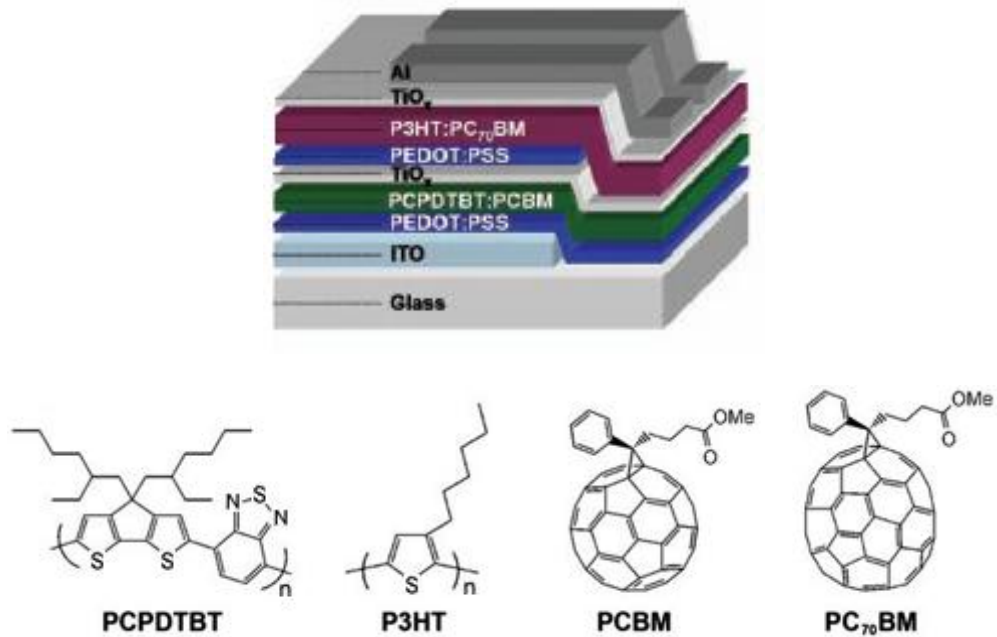


Figure 1.28 : Structure des cellules OPVs préparées par Heeger [95].

Jusqu'à maintenant, les dispositifs photovoltaïques de type « réseaux interpénétrés » restent toujours les plus efficaces. Cependant, la performance de ce type de dispositifs est très sensible à la morphologie de la couche active c'est-à-dire au mélange donneur-accepteur ; de plus, les donneurs et accepteurs sont habituellement incompatibles et ont tendance à se séparer de façon non contrôlable en macrophases, d'où un mauvais contact à la jonction. Pour éviter tous ces problèmes, une autre voie consiste à réaliser une structure où le fullerène est attaché de manière covalente à des composés π -conjugués. Un grand nombre de dyades ou triades de fullerène avec différents oligomères π -conjugués a été synthétisé et étudié (voir la revue de Guldi en 2005) [96]. Il faut noter que les oligomères conjugués avec une longueur précise ont attiré beaucoup d'attention due à leurs propriétés optiques intéressantes et à leurs applications dans des dispositifs optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes et les transistors à effet de champ [97,98]. De plus, puisque l'oligomère est l'unité de répétition d'un polymère, ils sont donc souvent utiles pour comprendre les propriétés d'un système polymérique. Leurs structures chimiques bien définies avec des longueurs de conjugaison précises facilitent le contrôle des structures supramoléculaires des oligomères dans la préparation des couches minces organiques [99].

Nous allons citer quelques exemples de dérivés du fullerène contenant des oligophénylènevinylènes (OPV). Les premiers exemples sont présentés dans la *figure 1.29* [100-102].

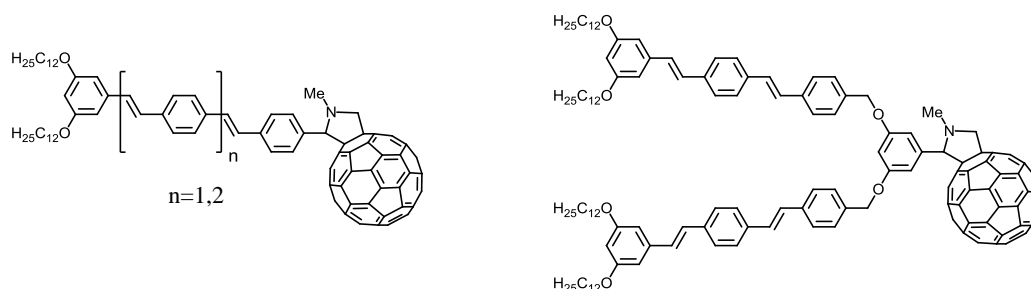


Figure 1.29 : Les dyades C_{60} -OPV synthétisé par Nierengarten *et al.* [100-102].

Ces composés ont été incorporés dans des dispositifs photovoltaïques et les efficacités de ces derniers sont très faibles, de 0,01 à 0,03%. En fait, une partie principale de l'énergie absorbée par l'OPV est transférée vers le C_{60} et puisque le niveau d'énergie du premier état excité singulet du fullerène $^1(C_{60})$ -OPV est inférieur à celui de l'état à charges séparées $(C_{60})^- - (OPV)^+$, le transfert d'électron à partir de l'état singulet du C_{60} n'est donc plus possible. Ainsi, seule une petite partie de la lumière absorbée peut contribuer au photocourant (*figure 1.30*).

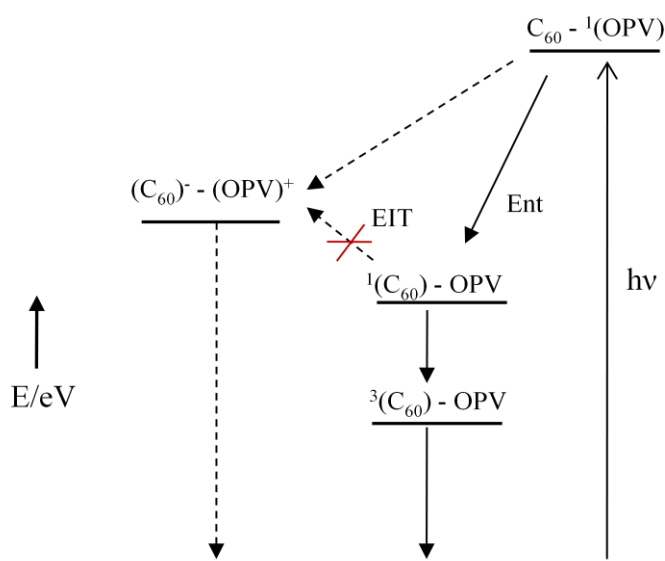


Figure 1.30 : Diagramme du niveau d'énergie décrivant le processus photoinduit intramoléculeire (Ent : transfert d'énergie, EIT : transfert d'électron).

Ces résultats montrent que des cellules photovoltaïques peuvent être préparées à partir d'hybrides C_{60} -OPV. Cependant, l'efficacité de ces dispositifs est limitée par la perte d'une grande partie de la lumière absorbée à cause du transfert d'énergie. Afin d'améliorer la performance de tels dispositifs, il est nécessaire d'optimiser le processus de transfert d'électrons ; une des méthodes est d'augmenter le caractère donneur de la molécule.

La longueur de conjugaison du système OPV joue un rôle important pour le caractère donneur de la molécule. En augmentant cette longueur, on diminue la différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO et cela entraîne le déplacement du maximum d'absorption vers le rouge. En 2006, Nierengarten *et al.* [103,104] ont synthétisé deux heptamères OPV associés à un ou deux fullerènes. La *figure 1.31* présente l'heptamère OPV lié à un C₆₀.

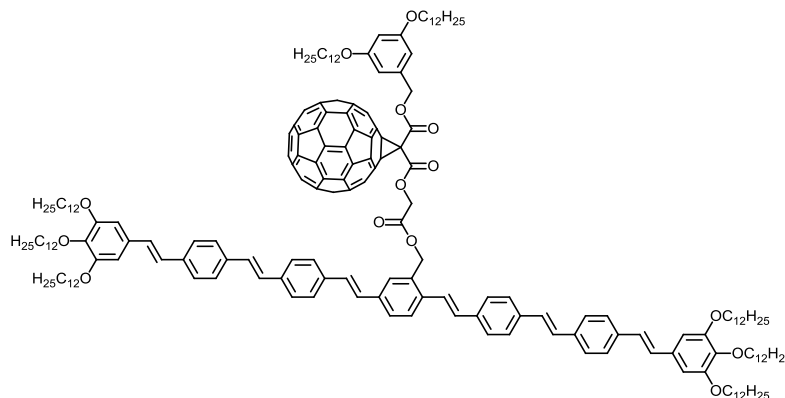


Figure 1.31 : Dyade C₆₀-OPV heptamère synthétisée par Nierengarten *et al.* [103,104].

Les études photophysiques de ces composés montrent qu'il existe un transfert d'électrons dépendant de la polarité du solvant (*figure 1.32*) [105].

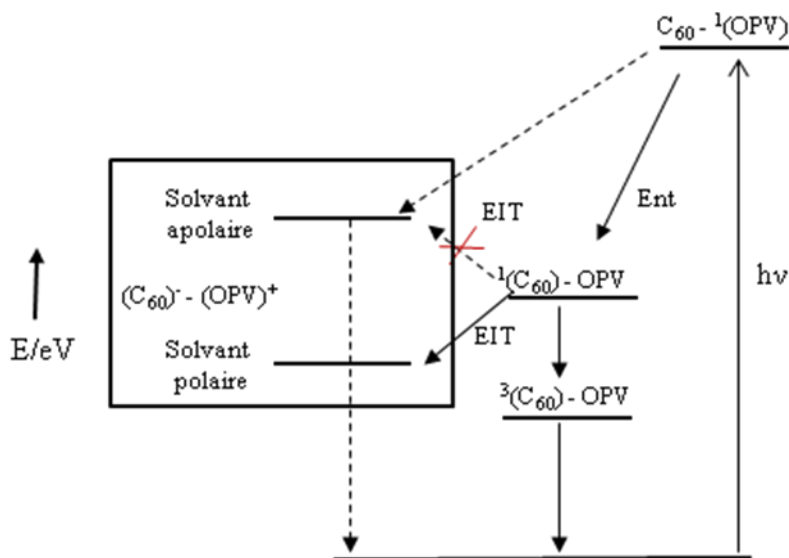


Figure 1.32 : Diagramme du niveau d'énergie décrivant le processus photoinduit intramolécule dans différents solvants (Ent : transfert d'énergie, EIT : transfert d'électron).

Dans un solvant non polaire (toluène), il n'existe pas de transfert d'électrons entre l'OPV et le C₆₀ et la situation est la même que celle des composés dans la *figure 30*. Par contre, dans un solvant plus polaire (o-dichlorobenzène), la situation est complètement différente, le niveau d'énergie de l'état à charges séparées (C₆₀)⁻ - (OPV)⁺ est descendu en dessous de celui du premier état excité singulet du fullerène ¹(C₆₀)-OPV permettant d'effectuer un transfert

d'électrons. Le même résultat a été observé avec les dyades C_{60} -OPV synthétisées par Guldi [106].

Récemment, en 2009, Armaroli *et al.* [107,108] ont synthétisé de nouvelles dyades C_{60} -OPV possédant un ou deux groupements diéthylamines fortement donneurs d'électrons. Un exemple est présenté dans la *figure 1.33*.

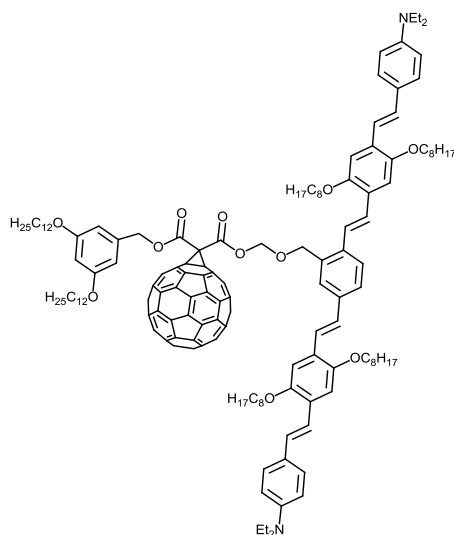


Figure 1.33 : Dyade C_{60} -OPV contenant deux groupements diéthylamines.

Dans ces composés, le processus de transfert d'électrons est optimisé. Le niveau d'énergie de l'état à charges séparées $(C_{60})^- - (OPV)^+$ est très bas, 0.08 eV de moins que celui de l'état excité triplet du fullerene ${}^3(C_{60})$ -OPV (1.5 eV). Le transfert d'énergie est donc directement suivi d'un transfert d'électrons dans n'importe quel solvant, ainsi une grande partie de la lumière absorbée peut contribuer au photocourant.

Plusieurs autres composés C_{60} -OPV ayant un fort caractère donneur ont aussi été synthétisés [110]. Ils ont tous montré que l'augmentation du caractère donneur a amélioré le processus de transfert d'électrons en baissant le niveau d'énergie de l'état à charges séparées.

Une autre approche pour améliorer le processus de transfert d'électron est la préparation de composés C_{60} -OPV de type dendrimère. En 2004, Nierengarten et ses collaborateurs ont synthétisé le premier dendrimère C_{60} -OPV en greffant des branches dendritiques avec des oligophénylènevinylènes à la périphérie sur un cœur C_{60} . Les fullerodendrimères de la première à la troisième génération ont été obtenus (*figure 1.34*) [109,110].

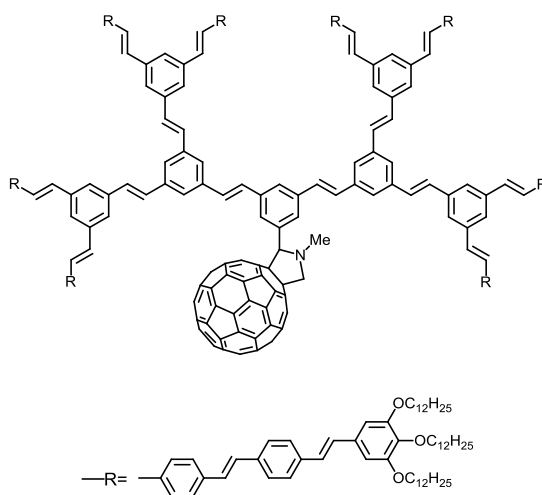


Figure 1.34 : Fullerodendrimère de troisième génération.

Les propriétés photophysiques de ces fullerodendrimères sont étudiées dans différents solvants (CH_2Cl_2 , toluène, benzonitrile). Ils ont montré que le transfert d'électrons de ces composés dépend de la polarité du solvant et aussi de la génération des dendrimères. Dans le CH_2Cl_2 , un transfert d'électrons est observé seulement pour les dendrimères de deuxième et troisième générations qui possèdent le niveau d'énergie de l'état à charges séparées bas. Par contre, dans le toluène, aucun transfert d'électrons n'a eu lieu et dans le benzonitrile le transfert d'électrons a été observé pour tous les fullerodendrimères. Des résultats similaires sont aussi obtenus avec les fullerodendrimères synthétisés par le même groupe où les branches dendritiques du fullerène sont greffées sur un cœur heptamère OPV. Cependant, dans ce cas, en augmentant la génération du dendrimère, le transfert d'électrons devient plus difficile [111].

La performance d'une cellule photovoltaïque organique est dépendante du processus de transfert d'électrons et aussi du processus de transport de charges vers les électrodes. Pour faciliter ces processus, l'organisation des molécules au sein du film doit être contrôlée. En 2002, Deschenaux *et al.* [112] ont décrit une importante approche en synthétisant une dyade C_{60} -OPV liquide-cristalline smectique A (figure 1.35) en espérant que l'organisation supramoléculaire de phases liquides-cristallines puisse faciliter le transport de charges conduisant à l'augmentation de l'efficacité des cellules solaires. Malheureusement, aucun transfert d'électrons n'a eu lieu entre l'OPV et le C_{60} dans tous les solvants ; ceci est expliqué par la compétition entre le transfert d'électrons et le transfert d'énergie entre l'OPV et les unités cyanobiphényles du dendrimère.

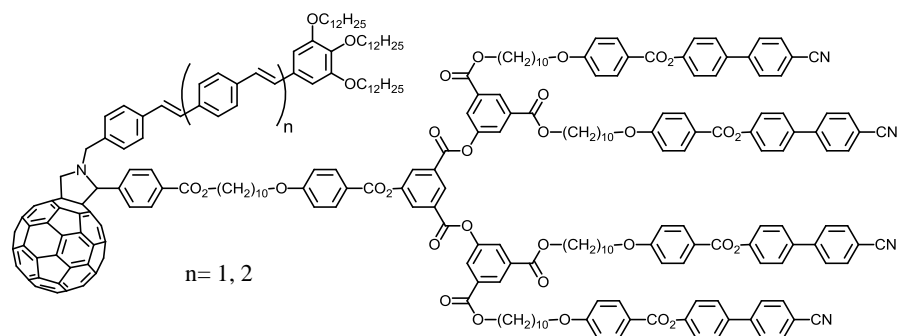


Figure 1.35 : Dyade C_{60} -OPV liquide-cristalline.

1.4 Conclusion

La fonctionnalisation du fullerène permet non seulement une augmentation de la solubilité du fullerène mais aussi une possibilité de créer des matériaux qui peuvent être utilisés pour des applications en électronique et photoélectronique moléculaire. En particulier, l'incorporation du fullerène dans différents dendrimères liquides-cristallins permet de comprendre le comportement mésomorphe de ces derniers en présence d'un cœur rigide à la forme sphérique (C_{60}) et ouvre une nouvelle possibilité pour contrôler la structure des mésomorphes formées.

2. But de la thèse

Les dendrimères liquides-cristallins contenant du fullerène sont intéressants par la combinaison des propriétés du fullerène (propriétés électrochimiques et photophysiques) avec celles des cristaux liquides (auto-organisation, auto-assemblage et superstructure) et celles des dendrimères (monodispersité, haute ramification et structure contrôlable). Le but de cette thèse est donc la synthèse de nouveaux dendrimères mésomorphes contenant du fullerène et l'étude de l'influence du fullerène ainsi que des structures dendritiques sur l'organisation liquide-cristalline. Nous nous sommes de plus intéressés à des applications en électrochimie et photophysique pour ces composés. Ce travail est divisé en trois parties.

Dans la première partie, nous allons synthétiser une famille de méthanofullerènes liquides-cristallins chiraux de type « *Janus* ». Les dendrons poly(aryl esters) nématiques chiraux et les dendrons poly(aliphatique esters) smectiques chiraux seront utilisés comme différentes sources de chiralité. Notre objectif sera d'étudier l'influence de chaque dendron (génération, structure dendritique, nature de la mésophase) ainsi que l'influence du fullerène sur l'organisation supramoléculaire des mésophases.

Dans la deuxième partie, nous nous sommes intéressés à la synthèse de dyades C₆₀-OPV liquides-cristallines colonnaires pour des applications dans les cellules photovoltaïques. Les dendrons poly(benzyl éthers) décrits par Percec seront utilisés comme précurseurs de phases colonnaires.

Finalement, dans la troisième partie, nous allons essayer d'élaborer une nouvelle méthodologie permettant de synthétiser des méthanofullerènes dendrimères liquides-cristallins de générations élevées à partir de dendrimères de générations basses. Tout d'abord, nous allons synthétiser un cœur malonyl contenant quatre branches qui permettront de greffer en même temps quatre dendrons de génération n. Le malonate obtenu sera considéré comme un dendrimère de génération n+2. Enfin, le fullerène sera incorporé en utilisant la réaction de Bingel sur ce précurseur malonate. Les dendrons poly(benzyl éthers) déjà synthétisés dans la deuxième partie seront utilisés pour simplifier la procédure de synthèse.

3. Méthanofullerènes liquides-cristallins de type « *Janus* »

3.1 Introduction

En 2007, Deschenaux *et al.* [74] ont synthétisé des fulléropyrrolidines liquides-cristallines de type « Janus » contenant un dendron poly(benzyl éther) fonctionnalisé avec des chaînes aliphatiques et un dendron poly(aryl ester) fonctionnalisé avec des unités mésogènes cyanobiphényles. Ces deux dendrons présentent respectivement des phases colonnaires et smectiques et les fulléropyrrolidines obtenues montrent des phases smectiques ou colonnaires en fonction de la génération de chaque dendron. Par exemple, la fulléropyrrolidine présentée dans la *figure 3.1* est composée d'un dendron poly(benzyl éther) et d'un dendron poly(aryl ester), chacun de deuxième génération. Ce composé présente des phases smectique C et smectique A. Par contre, la fulléropyrrolidine contenant un dendron poly(benzyl éther) de la même génération et un dendron poly(aryl ester) de première génération présente une phase colonnaire rectangulaire de symétrie $c2mm$.

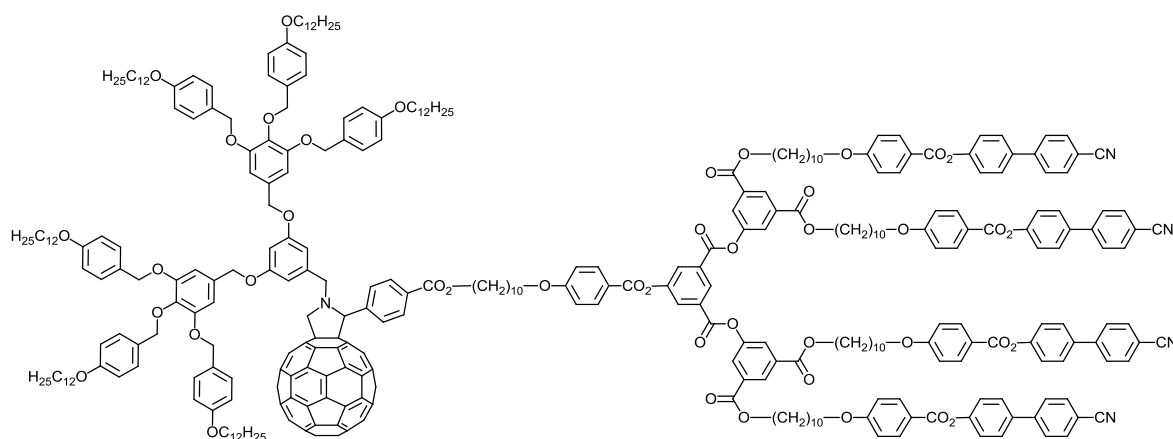


Figure 3.1 : Fulléropyrrolidine de type « Janus » synthétisée par Deschenaux *et al.* [74]

Avec les codendrimères liquides-cristallins, il y a plus de possibilités disponibles pour le contrôle des propriétés mésomorphes qu'avec les dendrimères. Par exemple, ces matériaux nous permettent de varier les mésophases obtenues et ainsi nous montrent l'influence de chaque dendron et de chaque source de mésomorphisme sur l'organisation supramoléculaire.

Dans ce chapitre, nous allons décrire la synthèse et les propriétés liquides-cristallines d'une famille de méthanofullerènes chiraux de type « Janus ». Les dendrons poly(aryl esters) fonctionnalisés avec des unités mésogènes décrites par Goodby [32] et les dendrons poly(aliphatique esters) fonctionnalisés avec des unités mésogènes décrites par Hult [25] ont été choisis comme différentes sources de chiralité (les phases nématiques chirales et les phases smectiques chirales, respectivement). Les quatre méthanofullerènes obtenus sont présentés dans la *figure 3.2*.

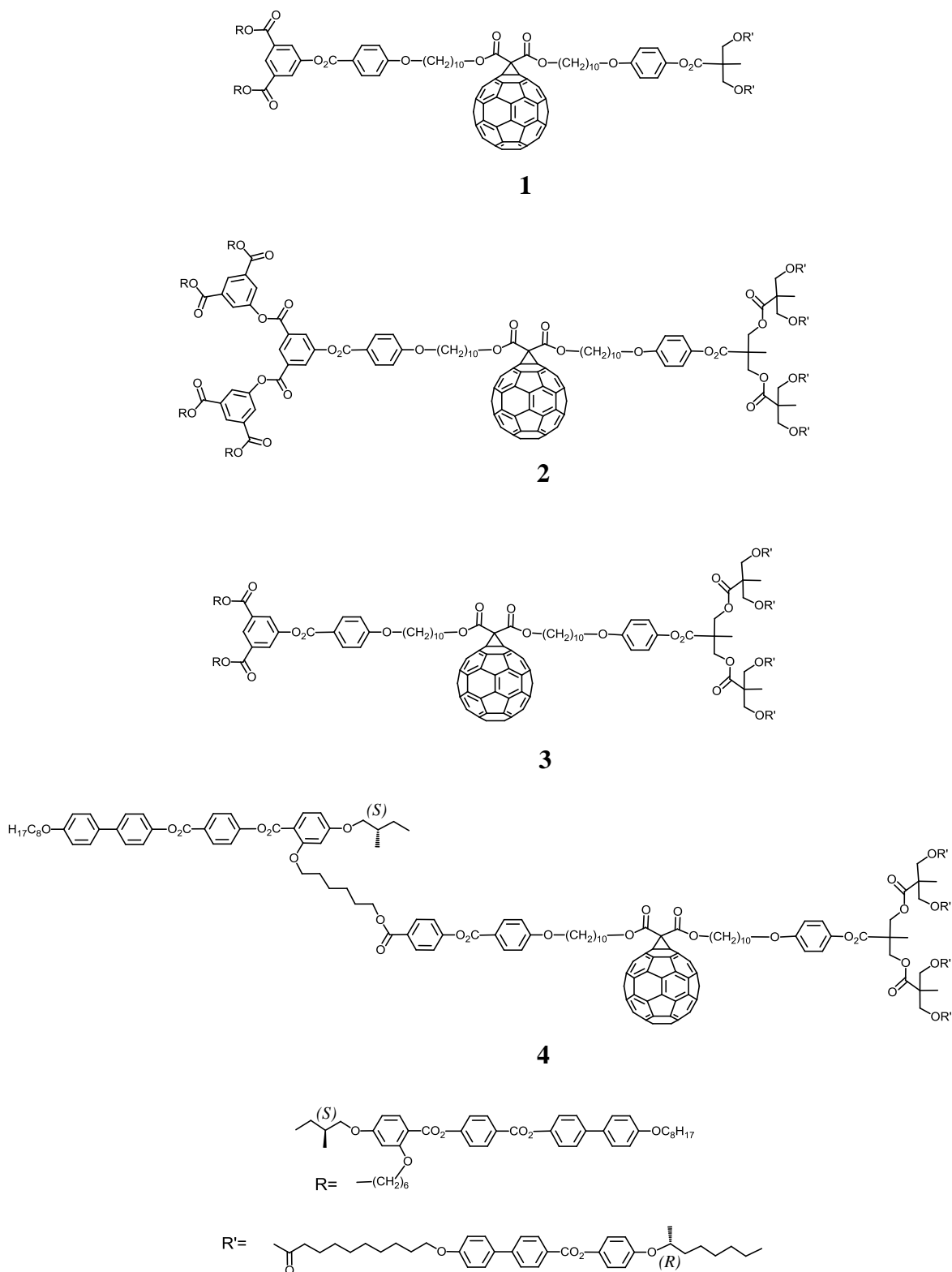


Figure 3.2 : Méthanofullérènes chiraux de type « Janus » contenant un dendron poly(aryl ester) et un dendron poly(aliphatique ester) de : première et première générations (**1**), deuxième et deuxième générations (**2**), première et deuxième générations (**3**) génération zéro et deuxième génération (**4**). R : mésogène nématique chiral; R' : mésogène smectique chiral.

3.2 Synthèses

3.2.1 Synthèse des dendrons poly(aryl esters)

La synthèse des dendrons poly(aryl esters) est réalisée en utilisant la méthode de synthèse convergente [113]. Dans cette partie, nous allons décrire, tout d'abord, la synthèse du mésogène chiral puis les synthèses des dendrons poly(aryl esters) de générations zéro, une et deux.

3.2.1.1 Synthèse du mésogène chiral

Le 4,4-dihydroxybiphényle est étherifié avec le 1-bromooctane en présence de KOH pour conduire au composé **5**. Ce-dernier est estérifié avec l'acide 4-benzyloxybenzoïque par la réaction d'estérification de Steglich en présence de *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et *p*-toluènesulfonate de diméthylaminopyridinium (DPTS) pour mener au composé **6**. La déprotection du groupe benzyloxy du composé **6** en présence de Pd/C à 4 bars d'hydrogène donne **7** (Schéma 3.1).

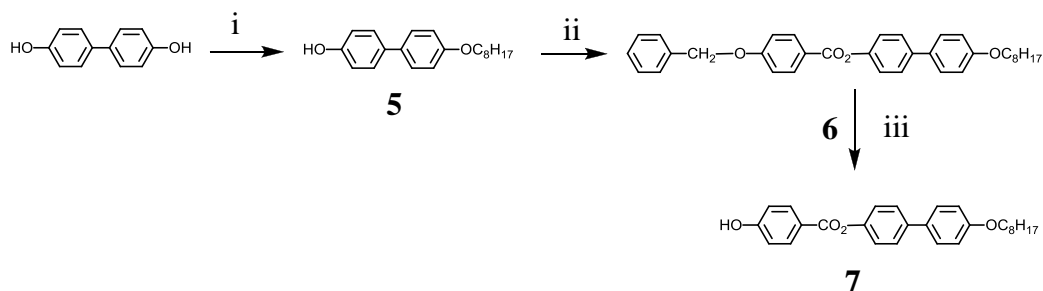


Schéma 3.1 : i) 1-bromooctane, KOH, EtOH, reflux, une nuit, 32% ; ii) acide 4-benzyloxybenzoïque, DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂ sec, T. A., une nuit, 94% ; iii) H₂ 4 bars, Pd/C, CH₂Cl₂/EtOH, T. A., 6 h, 99%.

L'éthérisation entre le (S)-(+)-1-bromo-2-méthylbutane et le 2,4-dihydroxybenzoate de méthyle en présence de K₂CO₃ dans le butanone conduit au composé **8**. Puis, la deuxième fonction phénol est étherifiée avec le 6-bromohexanol et mène au composé **9** qui est ensuite saponifié dans un mélange NaOHaq/EtOH à reflux pour donner **10**. Enfin, le mésogène **11** est obtenu par l'estérification entre **10** et **7** en présence de DCC et DPTS dans du CH₂Cl₂ sec à température ambiante (Schéma 3.2).

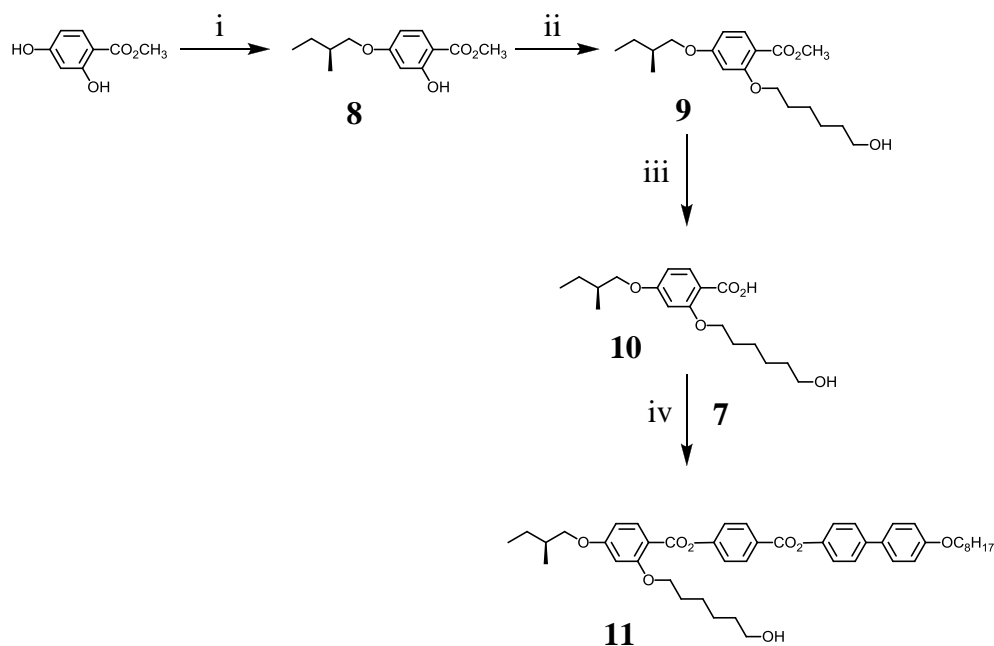


Schéma 3.2 : i) (S)-(+)-1-bromo-2-méthylbutane, K_2CO_3 , 18C6, butanone, reflux, 30 h, 56% ; ii) 6-bromohexanol, K_2CO_3 , KI, DMF, $120^\circ C$, 24 h, 48% ; iii) NaOH 11M, EtOH, reflux, 3 h, 90% ; iv) DCC, DPTS, 4-ppy, CH_2Cl_2 sec, T. A., une nuit, 90%.

3.2.1.2 Synthèse du dendron poly(aryl ester) de première génération

L'éthérification de Williamson entre le 10-bromodécanol et l'acide 4-hydroxybenzoïque en présence de NaOH conduit au composé **12** (Schéma 3.3).

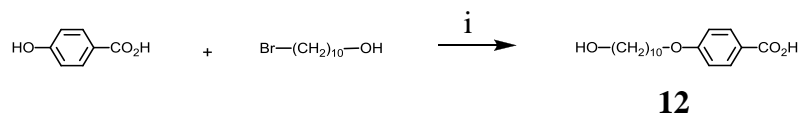


Schéma 3.3 : i) 10-bromodécanol, NaOH 4N, EtOH, reflux, 24h, 50%.

La fonction phénol du 5-hydroxy isophtalate de diméthyle est protégée par la réaction d'éthérification de Williamson avec le bromure de benzyle en présence de K_2CO_3 et 18C6 dans l'acétone à reflux et conduit au composé **13**. Ensuite, la saponification des fonctions esters dans un mélange KOH/MeOH à reflux donne **14** (Schéma 3.4).

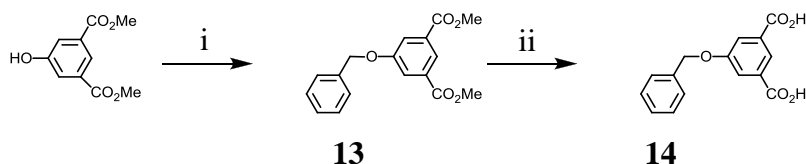


Schéma 3.4 : i) Bromure de benzyle, K_2CO_3 , 18C6, acétone, reflux, une nuit, 84% ; ii) KOH, MeOH, reflux, 4 h, 71%.

L'estérification entre **11** et **14** en présence de DCC et DPTS conduit au composé **15**. La déprotection du groupe benzyle du composé **15** en présence de Pd/C à 4 bars d'hydrogène

mène au composé **16**. Le composé **17** est enfin obtenu en estérifiant la fonction phénol avec l'acide 4-(10-hydroxydécyloxy) benzoïque **12** en présence de DCC et DPTS (**Schéma 3.5**).

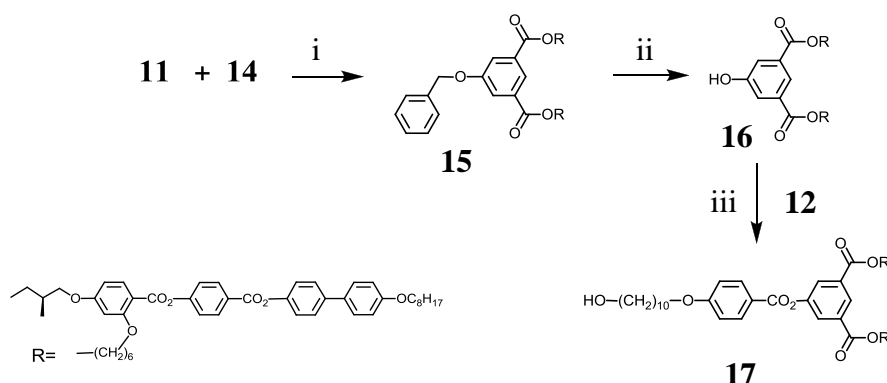


Schéma 3.5 : i) DCC, DPTS, 4-ppy, CH_2Cl_2 , T. A., une nuit, 87% ; ii) H_2 4 bars, Pd/C, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$, T. A., 6 h, 94% ; iii) DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, T. A., une nuit, 75%.

3.2.1.3 Synthèse du dendron poly(arylester) de deuxième génération

La synthèse du dendron de deuxième génération **20** est présentée dans le **schéma 3.6**. Sur le même principe que la synthèse du dendron de première génération, l'estérification entre **14** et **16** en présence de DCC et DPTS mène au composé **18**. La déprotection du groupe benzyle par la réaction d'hydrogénéation en présence de Pd/C dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ conduit au composé **19**. Enfin, la fonction phénol est estérifiée avec l'acide 4-(10-hydroxydécyloxy) benzoïque **12** pour donner **20** (**Schéma 3.6**).

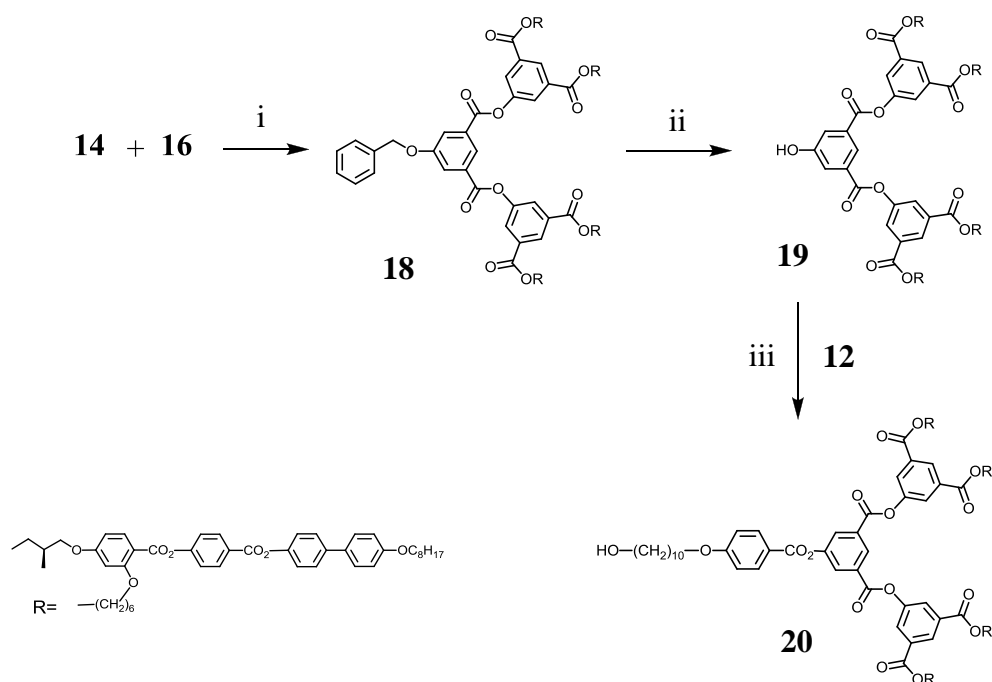


Schéma 3.6 : i) DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , T. A., une nuit, 86% ; ii) H_2 4 bars, Pd/C, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$, T. A., 24 h, 87% ; iii) DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, T. A., une nuit, 55%.

3.2.1.4 Synthèse du dendron poly (arylester) de génération 0.

Le composé **23** (Schéma 3.7) est considéré comme un dendron de génération 0. La synthèse de ce composé est présentée dans le schéma 3.7. L'estérification entre **11** et l'acide 4-(*tert*-butyldimethylsilyloxy) benzoïque en présence de DCC et DPTS conduit au composé **21**. La déprotection du groupe silyle par la réaction avec $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7\text{H}_2\text{O}$ dans un mélange THF/ H_2O à 50°C donne **22**. Enfin, le composé **23** est obtenu par la réaction d'estérification entre **22** et **12** en présence de DCC et DPTS.

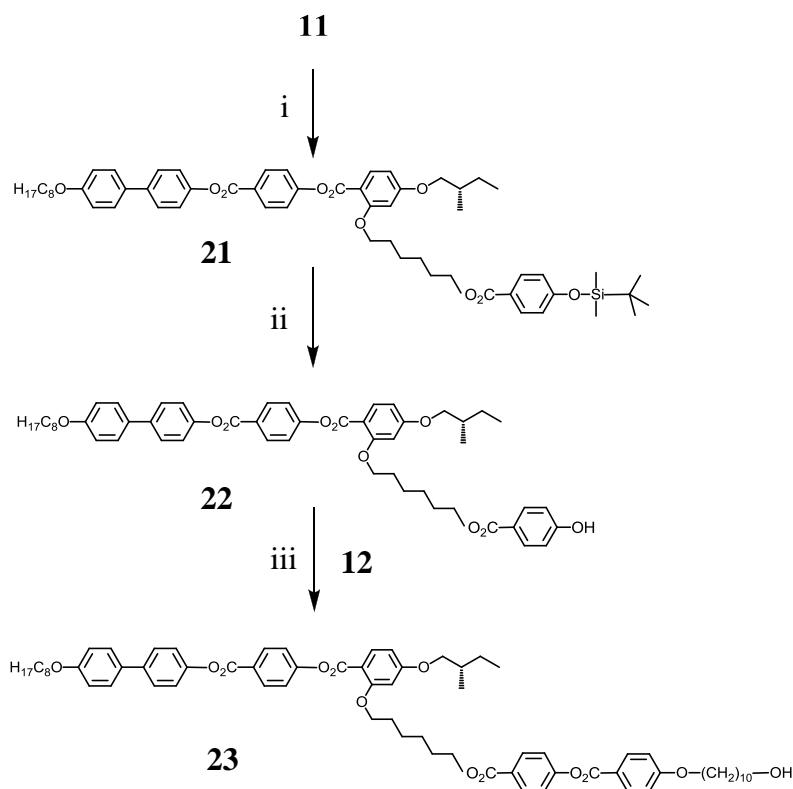


Schéma 3.7 : i) acide 4-(*tert*-butyldimethylsilyloxy) benzoïque, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , T. A., une nuit, 82% ; ii) $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7\text{H}_2\text{O}$, THF, H_2O , 50°C , 6 h, 88% ; iii) DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, T. A., une nuit, 81%.

3.2.2 Synthèse des dendrons poly(aliphatique esters)

La synthèse des dendrons poly(aliphatique esters) est réalisée en collaboration avec Cyril Kopp. Deux dendrons poly(aliphatique esters) de première et deuxième générations ont été synthétisés par Cyril Kopp [114] en utilisant la méthode de synthèse convergente (*figure 3.3*).

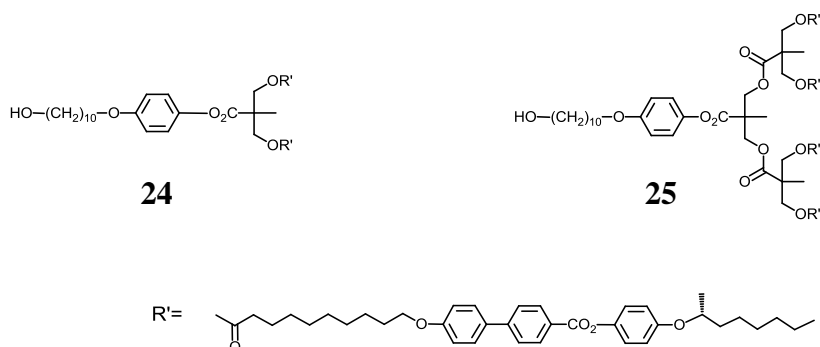


Figure 3.3 : Dendrons de première (24) et deuxième (25) génération synthétisés par Kopp [114].

Ces deux dendrons sont ensuite estérifiés avec l'acide de Meldrum pour donner les acides maloniques 26 et 27 (schéma 3.8).

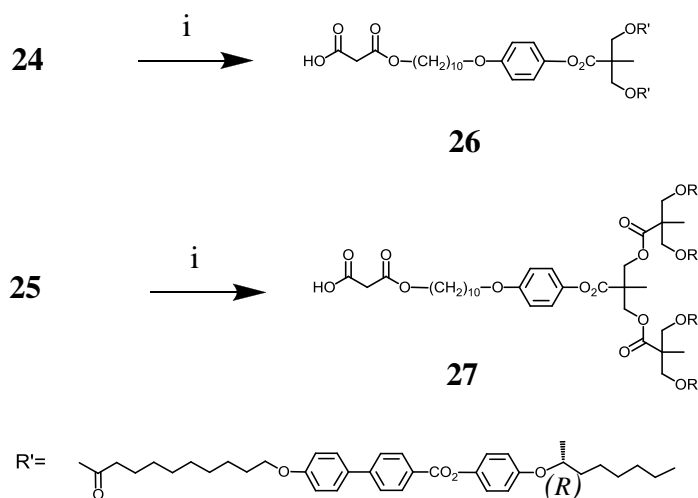


Schéma 3.8 : i) acide Meldrum, toluène sec, 65 °C, 24 h, 92% pour 26 ; 91% pour 27.

3.2.3 Synthèse des méthanofullerènes

La synthèse du méthanofullerène **1** contenant un dendron poly(aryl ester) de première génération et un dendron poly(aliphatique ester) de première génération est présentée dans le schéma 3.9.

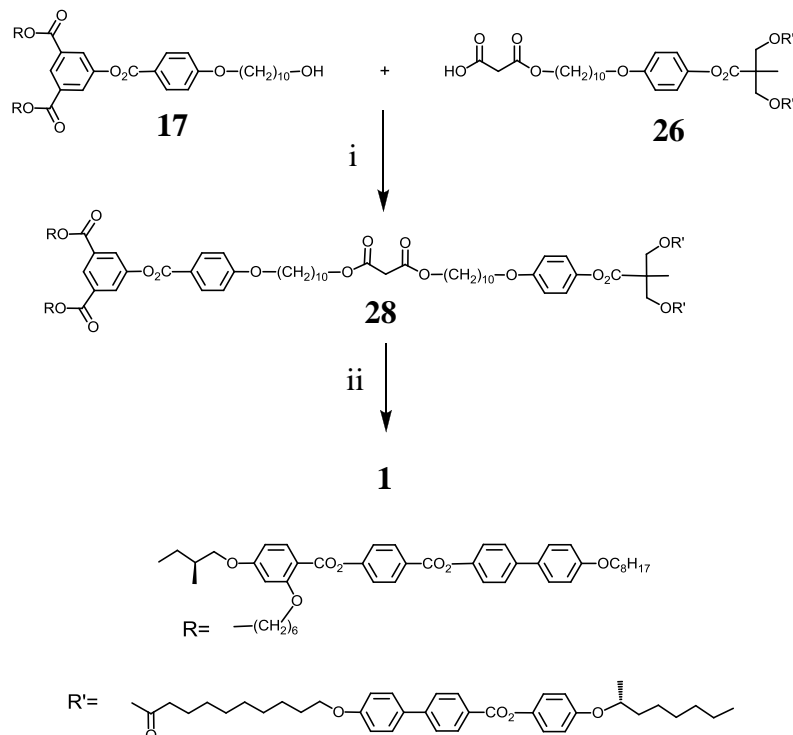


Schéma 3.9 : i) DCC, DPTS, CH₂Cl₂, T. A., une nuit, 90% ; ii) C₆₀, I₂, DBU, toluène, T. A., une nuit, 55%.

Le malonate **28** est obtenu par l'estérification entre **17** et **26** en présence de DCC et DPTS. Puis, la réaction de Bingel du fullerène sur **28** en présence d'iode et de 1,8-diabicyclo(5,4,0)undéc-7-ène (DBU) donne le méthanofullerène **1**.

De la même façon, la synthèse du méthanofullerène **2** contenant un dendron poly(aryl ester) de deuxième génération et un dendron poly(aliphatique ester) de deuxième génération est présentée dans le **schéma 3.10**.

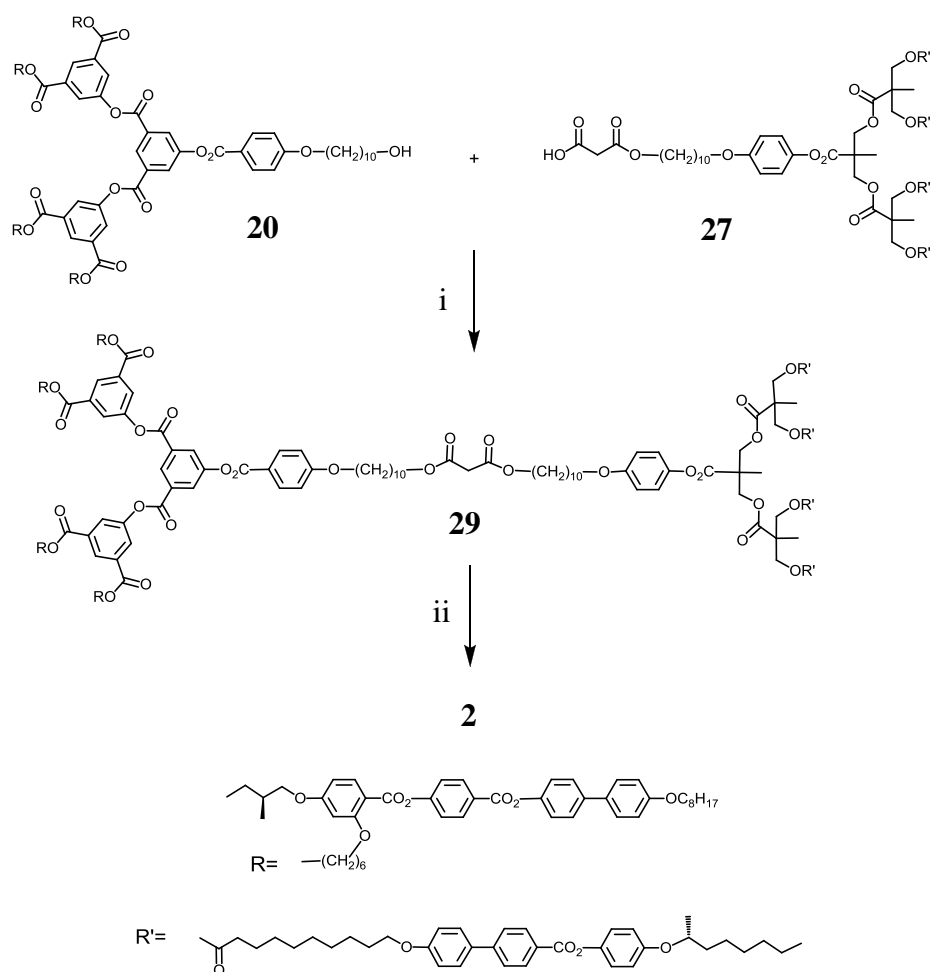


Schéma 3.10 : i) DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , T. A., une nuit, 75% ; ii) C_{60} , I_2 , DBU, toluène, T. A., une nuit, 33 %.

Le malonate **29** est obtenu par l'estérification entre **20** et **27**, puis la réaction de Bingel sur ce dernier avec du fullerène donne **2**.

La synthèse du méthanofullerène **3** contenant un dendron poly(aryl ester) de première génération et un dendron poly(aliphatique ester) de deuxième génération est présentée dans le schéma 3.11.

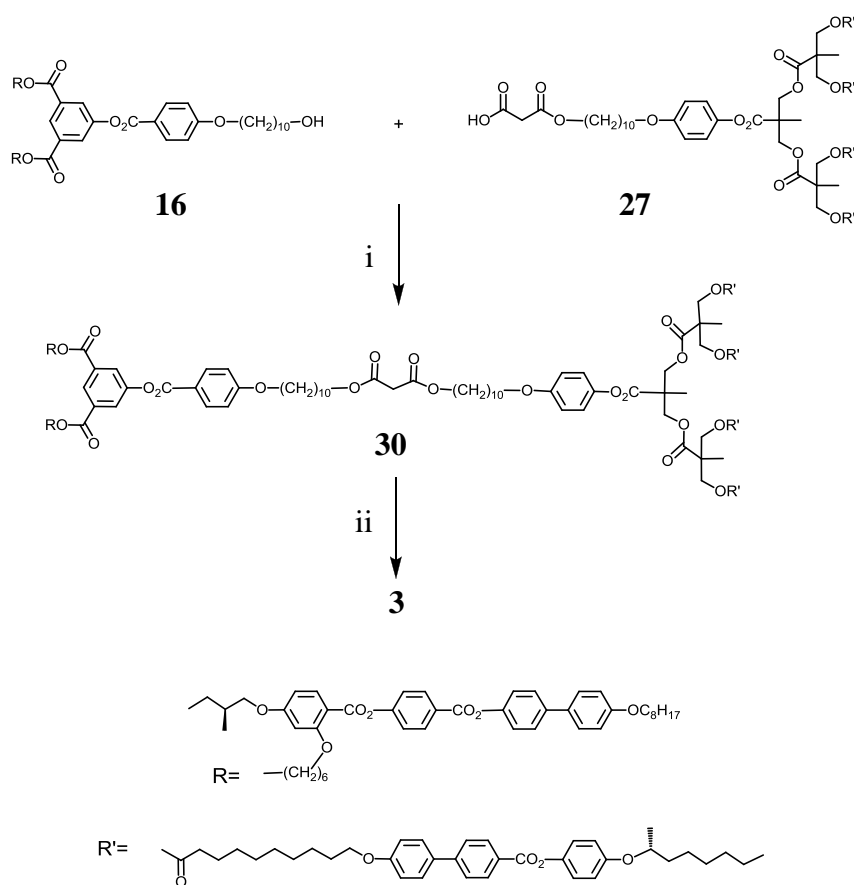


Schéma 3.11 : i) DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , T. A., une nuit, 95% ; ii) C_{60} , I_2 , DBU, toluène, T. A., une nuit, 35%.

Le malonate **30** est obtenu par l'estérification entre **16** et **27**, puis la réaction de Bingel de ce dernier avec du fullerène donne **1**.

3.3 Caractérisations et propriétés mésomorphes

La structure, la pureté et les propriétés mésomorphes des produits synthétisés ont été déterminées par ^1H RMN, DSC, GPC et POM. De plus, des analyses élémentaires ont été effectuées pour les nouveaux produits et des spectres UV-Vis pour les méthanofullerènes ont aussi été réalisés.

3.3.1 Analyse par ^1H RMN

Spectre ^1H RMN des produits intermédiaires

Le spectre ^1H RMN du mésogène chiral **11** est présenté dans la *figure 3.4*.

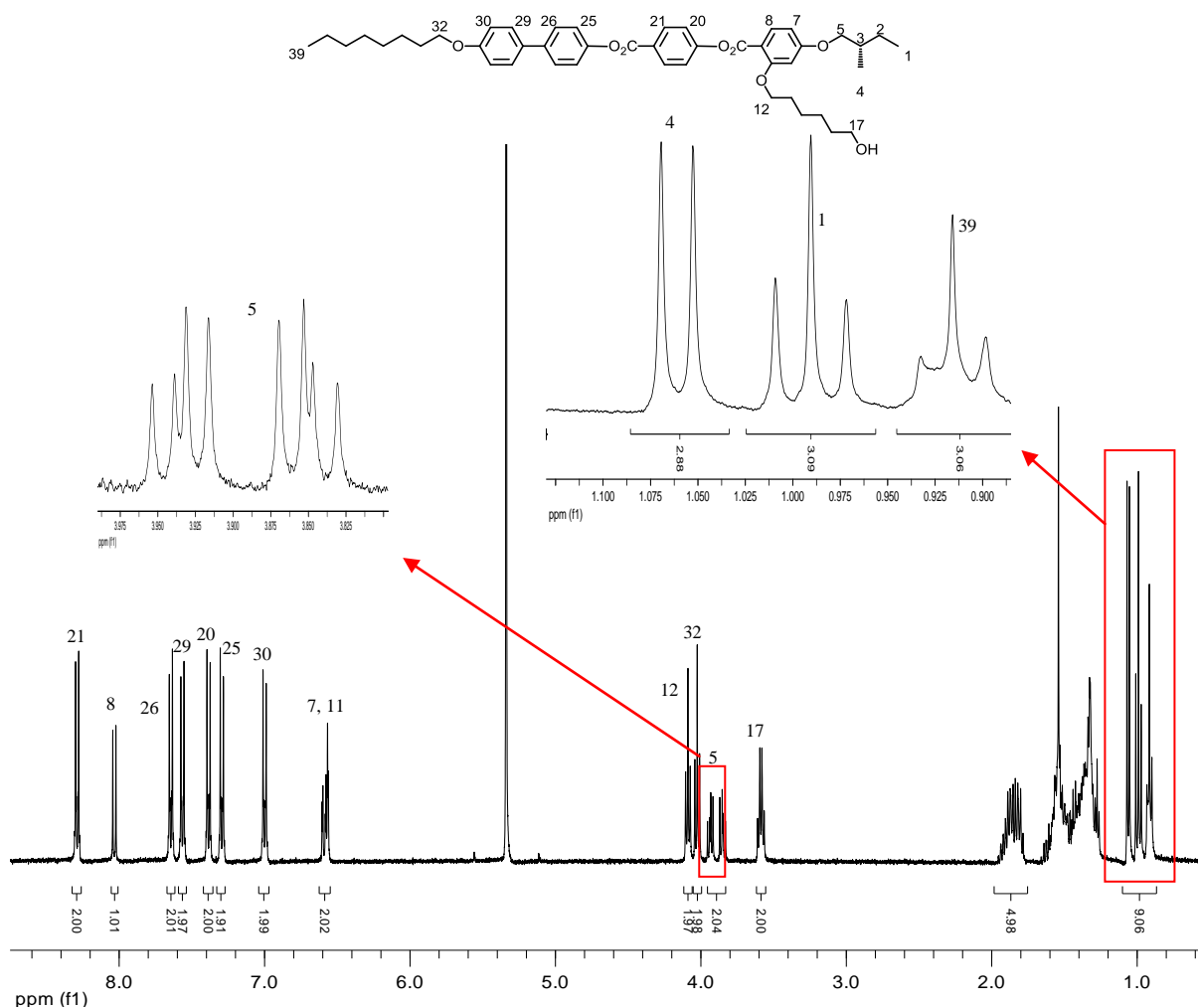


Figure 3.4 : Spectre ^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) de **11**

Les protons aromatiques apparaissent chacun sous la forme d'un doublet entre 8,28 et 6,56 ppm sauf le proton 7 apparaissant sous forme d'un *dd* entre 6,60 ppm et 6,58 ppm. Nous observons deux triplets à 4,09 ppm et à 4,03 ppm qui correspondent aux protons en positions 12 et 32 et un quadruplet à 3,59 ppm correspondant aux protons 17. Les protons en position 5 apparaissent sous la forme de multiplets entre 3,95 et 3,58 ppm et ces deux protons ne sont

pas équivalents car ils sont en α d'un centre chiral ; on parle de protons diastéréotopiques. Dans la partie des protons aliphatiques, les protons en positions 39 et 1 résonnent sous forme d'un triplet, à 0,99 et 0,92 ppm, respectivement et les protons 4 résonnent sous forme d'un doublet à 1,06 ppm. Ce résultat obtenu correspondant à celui décrit dans littérature [32,115].

Le spectre ^1H RMN du dendron poly(aryl ester) de génération zéro est présenté dans la *figure 3.5*.

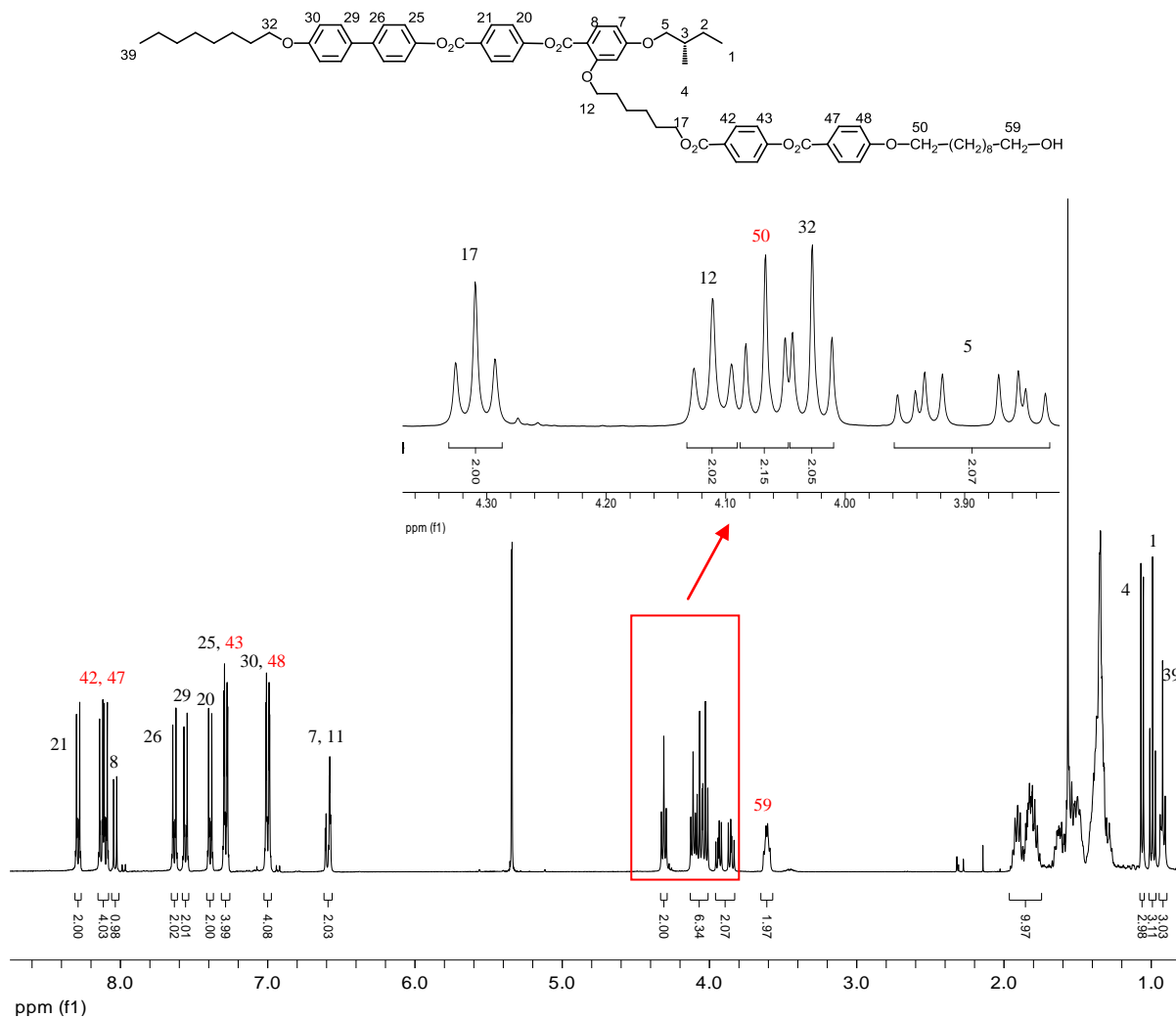


Figure 3.5 : Spectre ^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) de **23**.

Nous observons tous les signaux correspondant aux protons du mésogène **11** (voir la *figure 3.4*) sauf les protons en position 17 qui apparaissent sous la forme d'un triplet à 4,31 ppm au lieu d'un quadruplet à 3,59 ppm pour le composé **11**. De plus, de nouveaux signaux sont observés qui correspondent aux protons 42 à 59. Dans la zone des protons aromatiques, nous trouvons deux nouveaux doublets de 8,14 à 8,10 ppm qui correspondent aux protons 42 et 47. Les protons 43 et 48 apparaissent sous la forme d'un doublet à peu près aux mêmes déplacements que les protons 25 et 30, respectivement. Entre 4,12 et 3,83 ppm, nous trouvons un nouveau triplet à 4,07 ppm qui correspond aux protons 50. Les protons 59 apparaissent sous la forme d'un quadruplet à 3,62 ppm.

Le spectre ^1H RMN du dendron poly(aryl ester) de première génération **17** est présenté dans la *figure 3.6*.

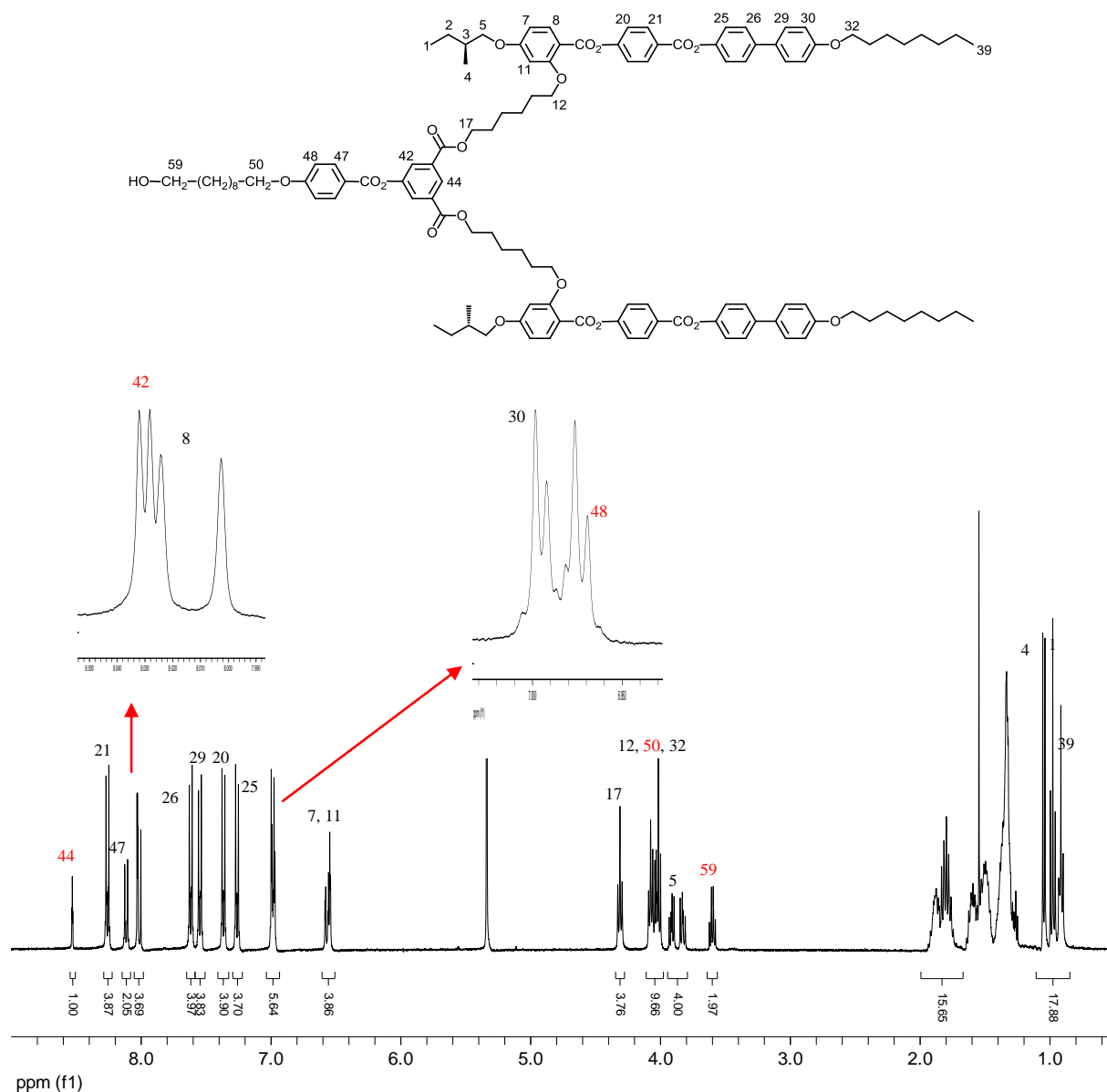


Figure 3.6 : Spectre ^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) de **17**.

Nous trouvons tous les signaux correspondant aux protons du mésogène **11** (voir la *figure 3.4*) sauf les protons en position 17 qui apparaissent sous la forme d'un triplet à 4,31 ppm au lieu d'un quadruplet à 3,59 ppm. De plus, de nouveaux signaux sont observés qui correspondent aux protons 42 à 59. Dans la zone des protons aromatiques, nous observons un nouveau triplet à 8,53 ppm qui correspond au proton 44 et un doublet à 8,12 ppm correspondant aux protons 47. Les protons 42 et 48 apparaissent sous la forme d'un doublet à 8,03 et 6,98 ppm, respectivement. Entre 4,12 et 3,83 ppm, nous trouvons un nouveau triplet à 4,06 ppm qui correspond aux protons 50. Les protons 59 apparaissent sous la forme d'un quadruplet à 3,62 ppm.

Le spectre ^1H RMN du dendron poly(aryl ester) de deuxième génération **20** est présenté dans la *figure 3.7*.

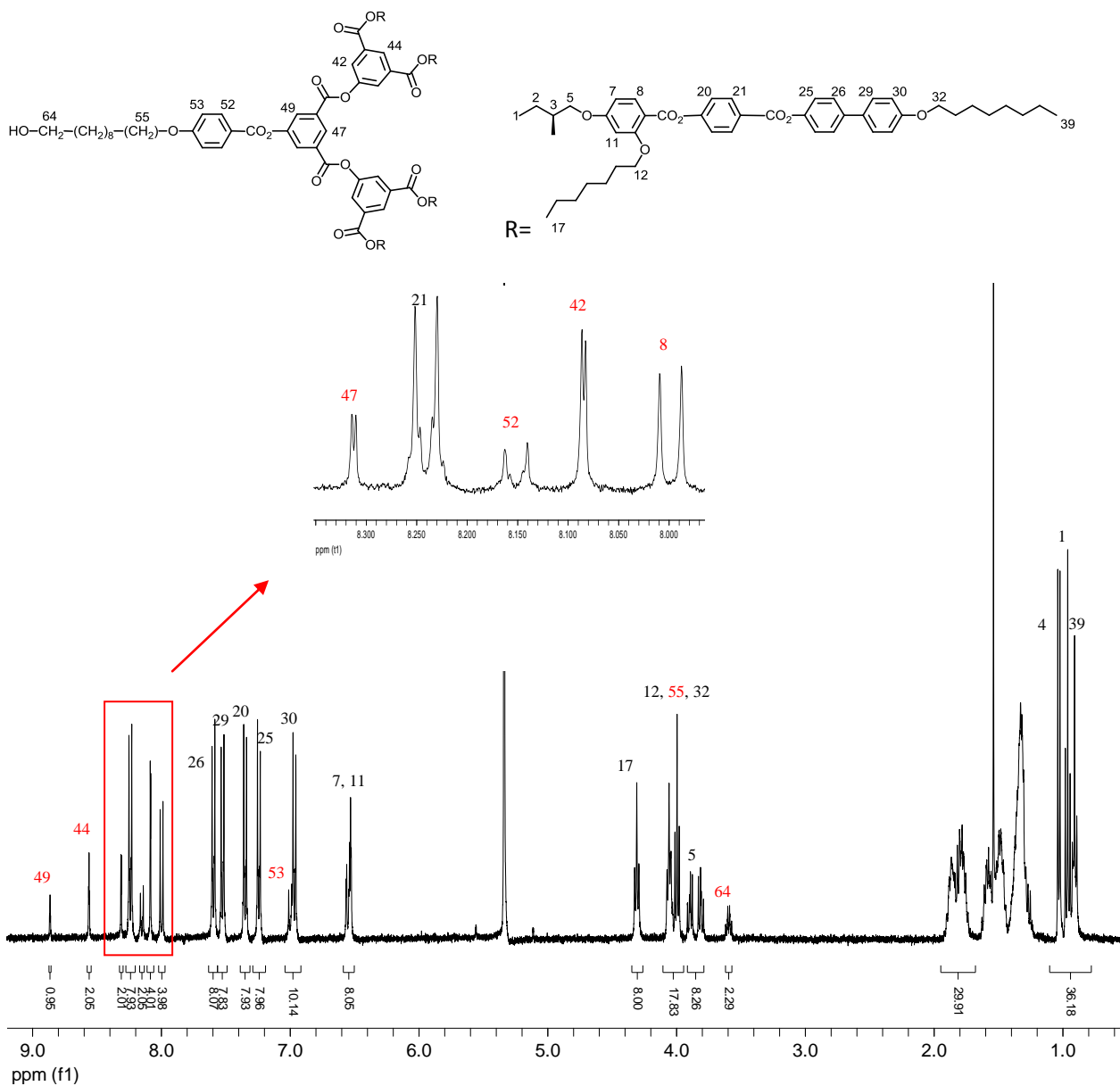


Figure 3.7 : Spectre ^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) de **20**.

Dans le spectre du composé **20**, nous trouvons tous les signaux correspondant aux protons du mésogène **11** (voir la *figure 3.4*) sauf les protons en position 17 qui apparaissent sous la forme d'un triplet à 4,31 ppm au lieu d'un quadruplet à 3,59 ppm. De plus, de nouveaux signaux sont observés qui correspondent aux protons 42 à 64. En se basant sur le spectre du composé **17** (*figure 3.6*), ces nouveaux signaux ont été attribués. Entre 4,33 et 3,59 ppm, le nouveau triplet à 4,06 ppm correspond aux protons 55 et les protons 64 apparaissent sous la forme d'un quadruplet à 3,60 ppm. Dans la partie des protons aromatiques, les protons 49 et 44 apparaissent sous la forme de triplets à 8,86 et 8,56 ppm, respectivement. Les doublets à 8,31, 8,25, 8,23 et 6,98 ppm qui correspondent aux protons en position 49, 44, 52, 42 et 53, respectivement.

Le spectre ^1H RMN du mésogène smectique chiral est présenté dans la *figure 3.8*.

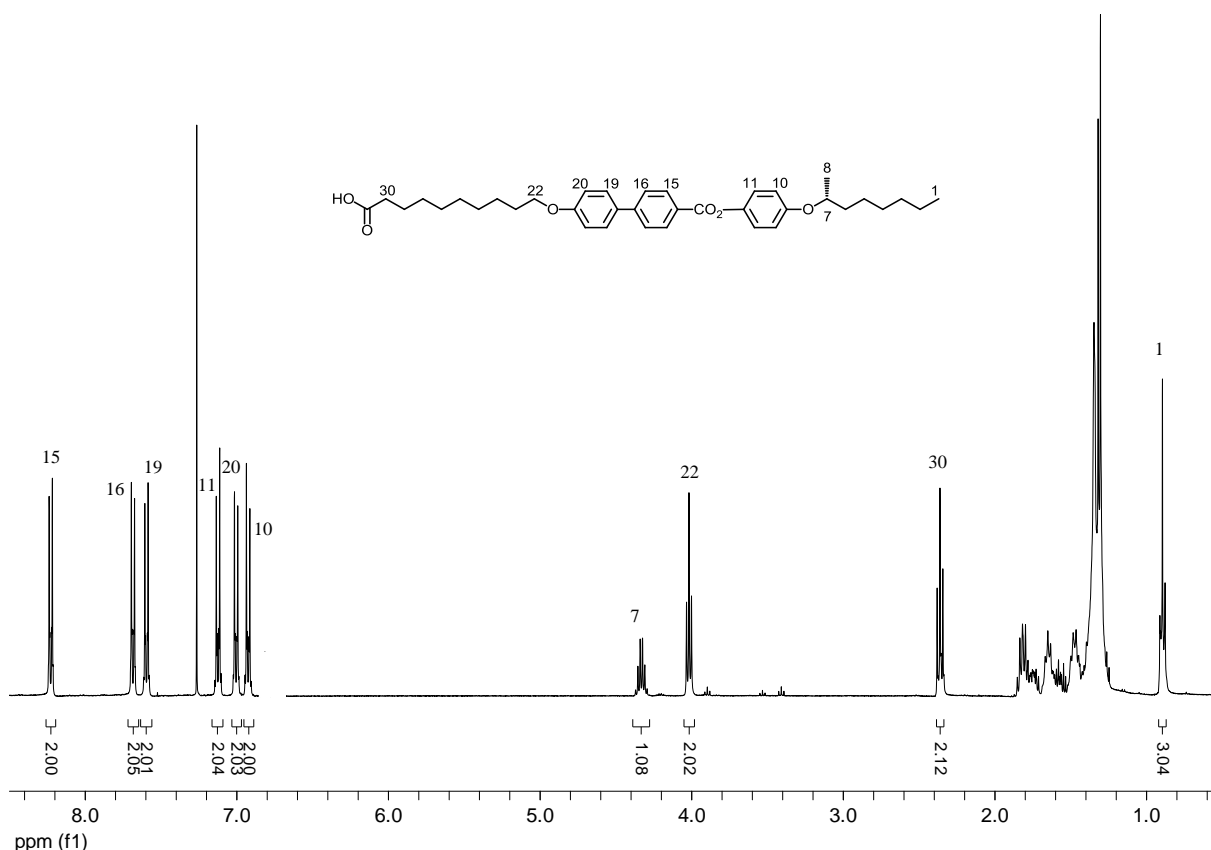


Figure 3.8 : Spectre ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) du mésogène smectique chiral.

Les protons aromatiques apparaissent chacun sous la forme d'un doublet entre 8,24 et 6,94 ppm. Les protons en position 22, 30 et 1 apparaissent sous la forme de triplets à 4,02, 2,36 et 0,90 ppm, respectivement. Le sextuplet à 4,33 ppm correspond au proton 7. Les protons en position 8, les protons en β de l'oxygène et les protons aliphatiques résonnent entre 1,85 et 1,26 ppm.

Les spectres ^1H RMN des dendrons poly(aliphatique esters) de première génération **24** et **26** sont présentés dans les *figures 3.9* et *3.10*. Dans le spectre du composé **24** (*figure 3.9*), nous observons tous les signaux correspondants aux protons du mésogène smectique chiral (voir la *figure 3.8*). De plus, des nouveaux signaux sont observés qui correspondent aux protons 32 à 49. Dans la zone des protons aromatiques, nous trouvons deux nouveaux doublets à 6,98 et 6,89 ppm qui correspondent aux protons 37 et 38. Le nouveau triplet à 3,95 ppm correspond aux protons 40, et le nouveau quadruplet à 3,66 ppm correspond aux protons 49. Les protons 32 apparaissent sous la forme d'un doublet à 4,38 ppm.

Dans le spectre du composé **26** (*figure 3.10*), nous observons tous les signaux correspondants aux protons du composé **24** sauf les protons 49 apparaissant sous forme d'un triplet à 4,22 ppm. De plus l'estérification du composé **24** avec l'acide de Meldrum a été confirmée par l'apparition d'un nouveau singulet à 3,45 ppm qui correspond aux protons 51.

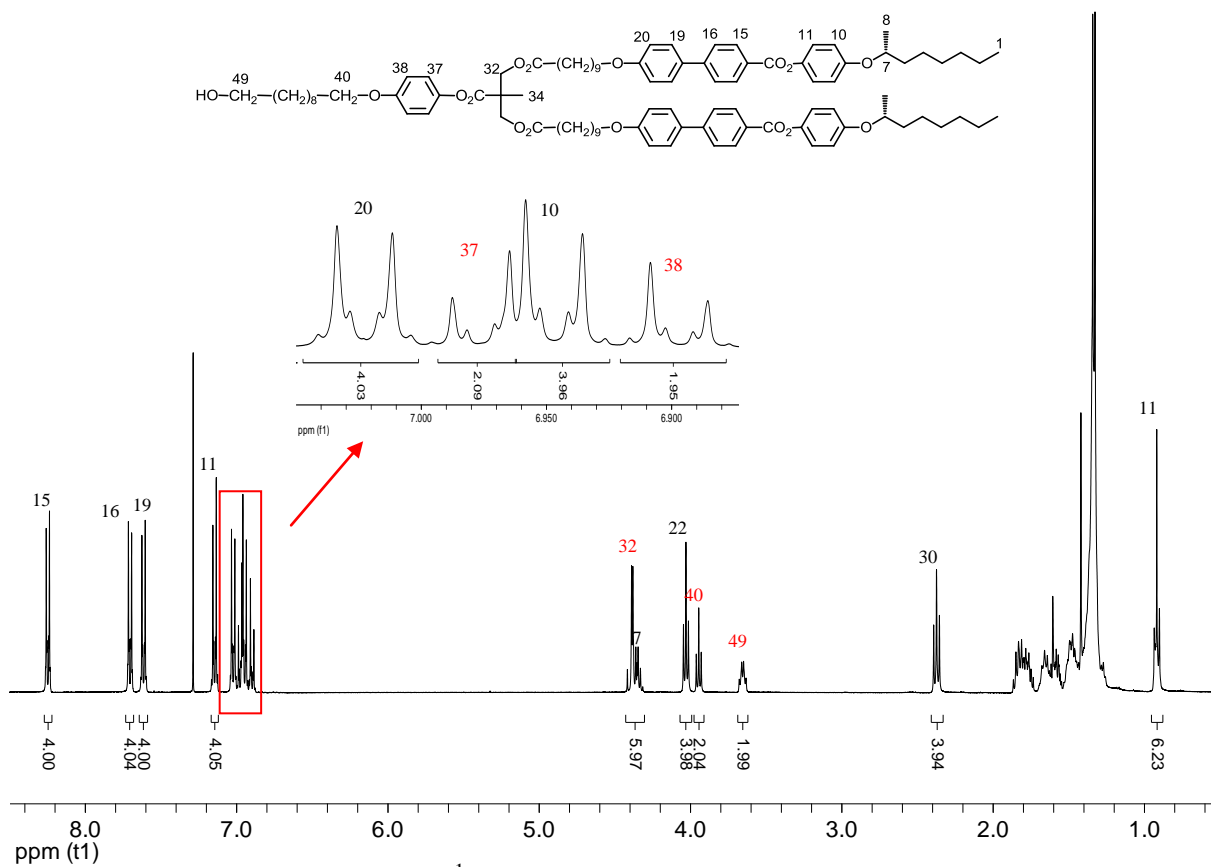


Figure 3.9 : Spectre ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) du composé **24**.

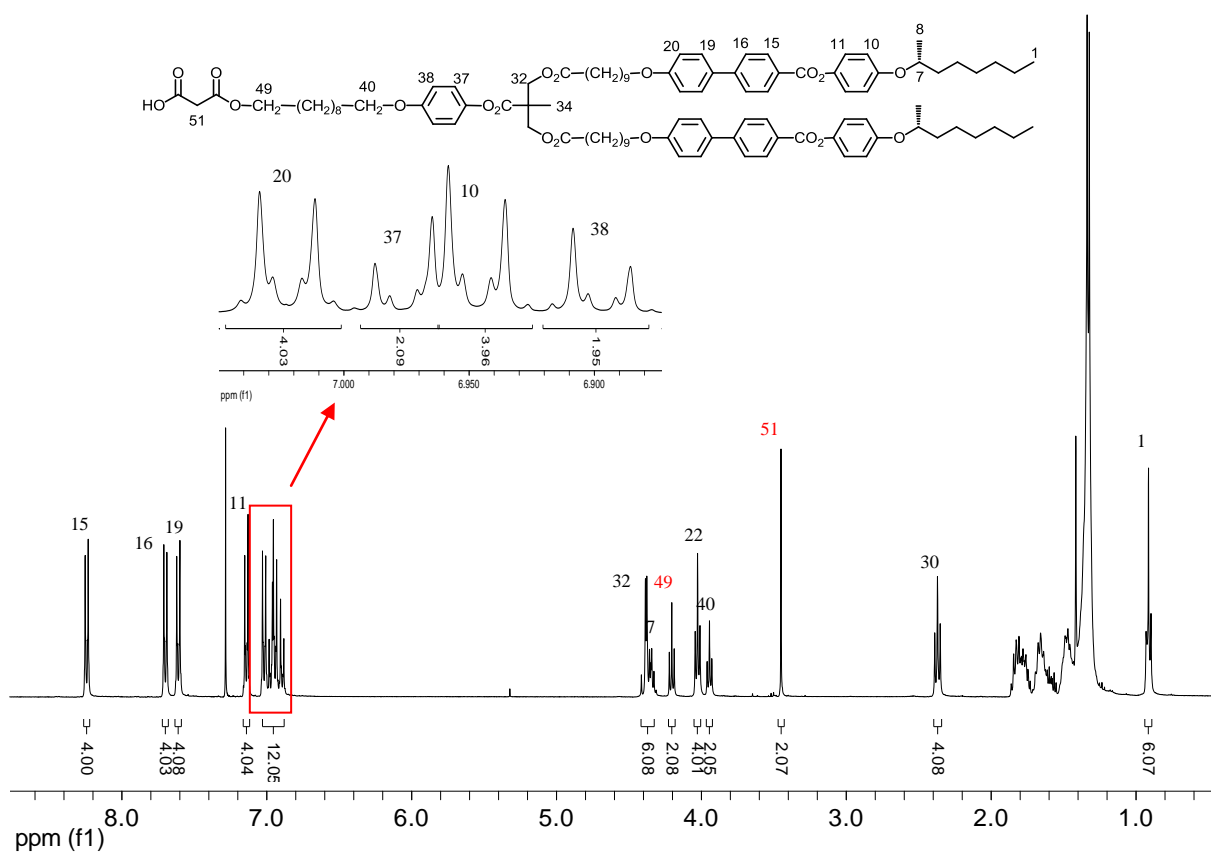


Figure 3.10 : Spectre ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) du composé **26**.

Les spectres ^1H RMN des dendrons poly(aliphatique esters) de deuxième génération **25** et **27** sont présentés dans les *figures 3.11* et *3.12*. Dans le spectre du composé **25** (*figure 3.11*), nous observons tous les signaux correspondants aux protons du mésogène smectique chiral (voir la *figure 3.8*). De plus, de nouveaux signaux sont observés qui correspondent aux protons 32 à 53. Dans la zone des protons aromatiques, nous trouvons deux nouveaux doublets à 6,98 et 6,90 ppm qui correspondent aux protons 41 et 42 ; le doublet correspondant aux protons 41 est caché en partie dans le doublet des protons 20. Le nouveau triplet à 3,94 ppm correspond aux protons 44, et le nouveau quadruplet à 3,65 ppm correspond aux protons 54. Les protons 32 et 36 apparaissent sous la forme de singulet à 4,26 et 4,64 ppm. Les protons 34, 38, les protons en β des oxygènes et les protons aliphatiques résonnent entre 1,86 et 1,28 ppm.

Dans le spectre du composé **27** (*figure 3.12*), nous observons tous les signaux correspondants aux protons du composé **25** sauf les protons 53 apparaissant sous forme d'un triplet à 4,21 ppm. De plus, l'estérification du composé **25** avec l'acide de Meldrum a été confirmée par l'apparition d'un nouveau singulet à 3,44 ppm qui correspond aux protons 55.

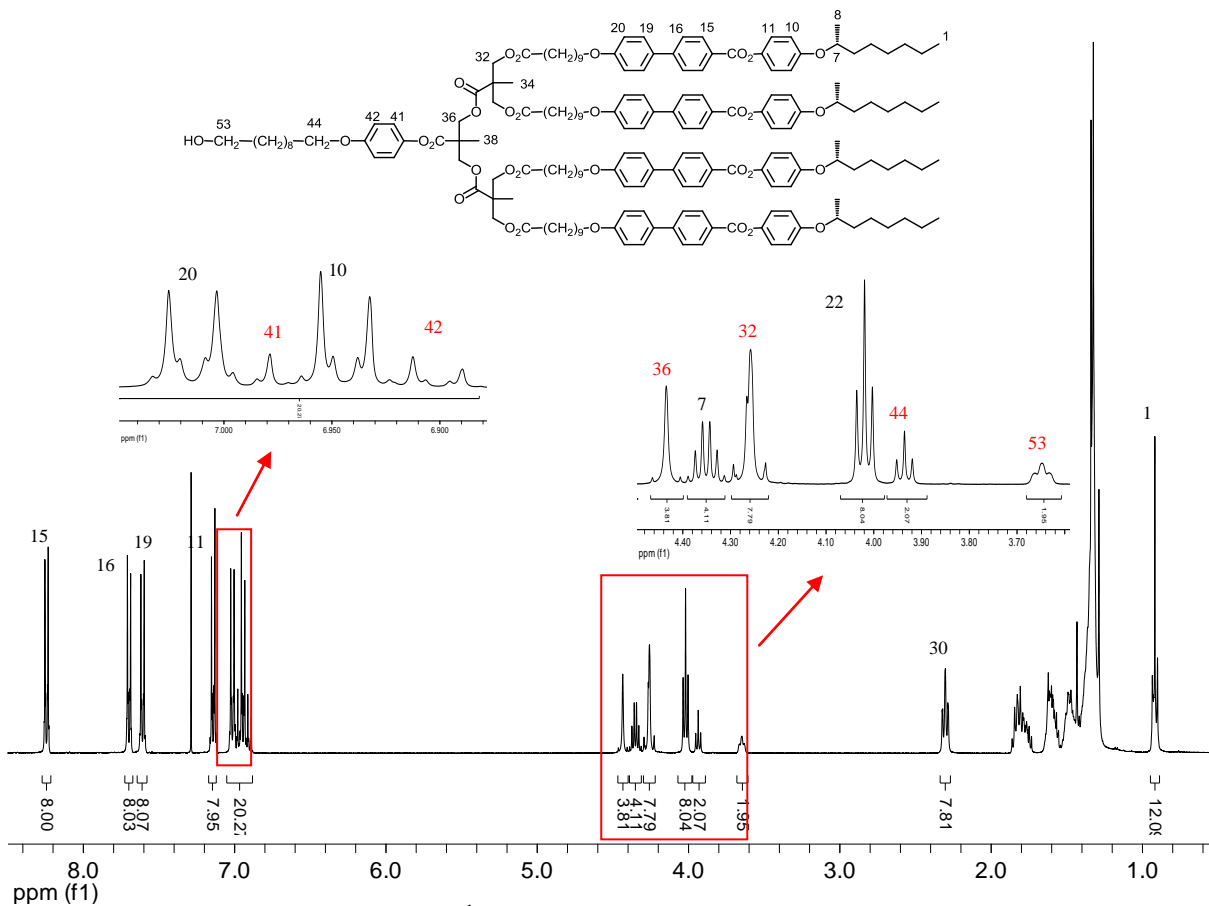


Figure 3.11 : Spectre ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) du composé **25**

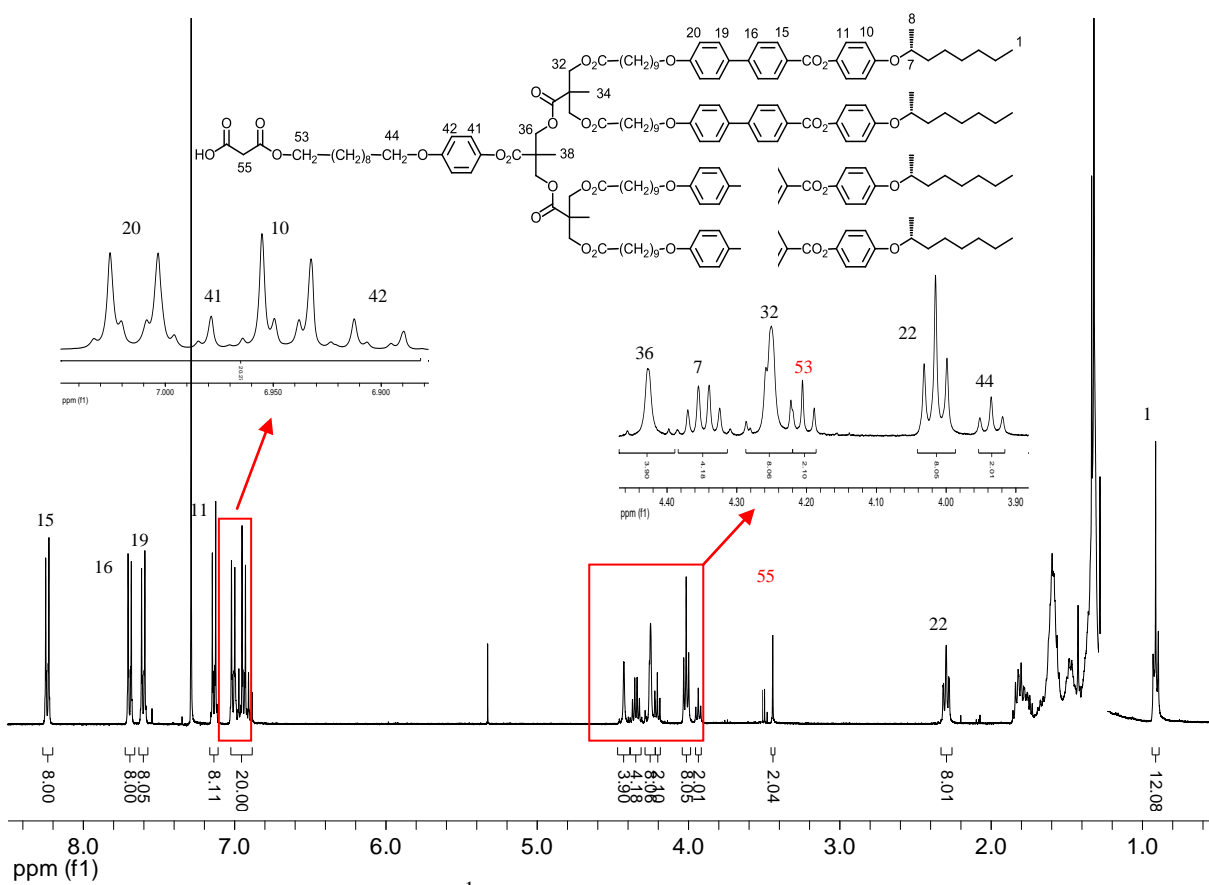


Figure 3.12 : Spectre ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) du composé **27**

Spectres RMN des malonates et des méthanofullerènes

La synthèse des malonates et des méthanofullerènes est résumée dans le schéma 3.13.

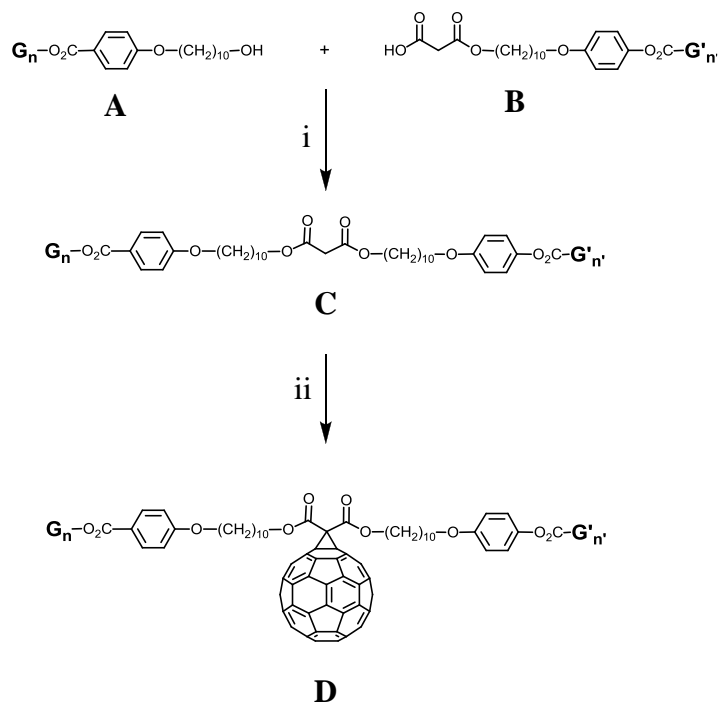


Schéma 3.13 : i) DCC, DPTS, CH₂Cl₂, T. A., une nuit ; ii) C₆₀, I₂, DBU, toluène, T. A., une nuit. **G_n** : dendron poly(aryl ester) de génération **n** ; **G'_n** : dendron poly(aliphatique ester) de génération **n'**.

Cette synthèse peut être suivie par RMN. Théoriquement, dans le spectre du malonate **C**, nous allons retrouver tous les signaux qui correspondent aux protons des dendrons **A** et **B**. Seuls les protons en α de l'alcool du dendron **A** seront déblindés et ils vont donc apparaître sous la forme de triplet environ au même déplacement que les protons en α de l'ester malonate du dendron **B**. L'addition du fullerène va être confirmée par la disparition du singulet qui correspond aux protons du malonate et par le déblindage des protons en α de l'ester malonate. Nous allons présenter les spectres du méthanofullerène **4** et de son précurseur le malonate **31** comme exemples illustratifs.

Le malonate **31** est le résultat de l'estérification entre le dendron poly(aryl ester) de génération zéro **23** et le dendron poly(aliphatique ester) de deuxième génération **27**. L'agrandissement des différentes zones du spectre ¹H RMN de **31** est présenté dans les figures 3.13 et 3.14.

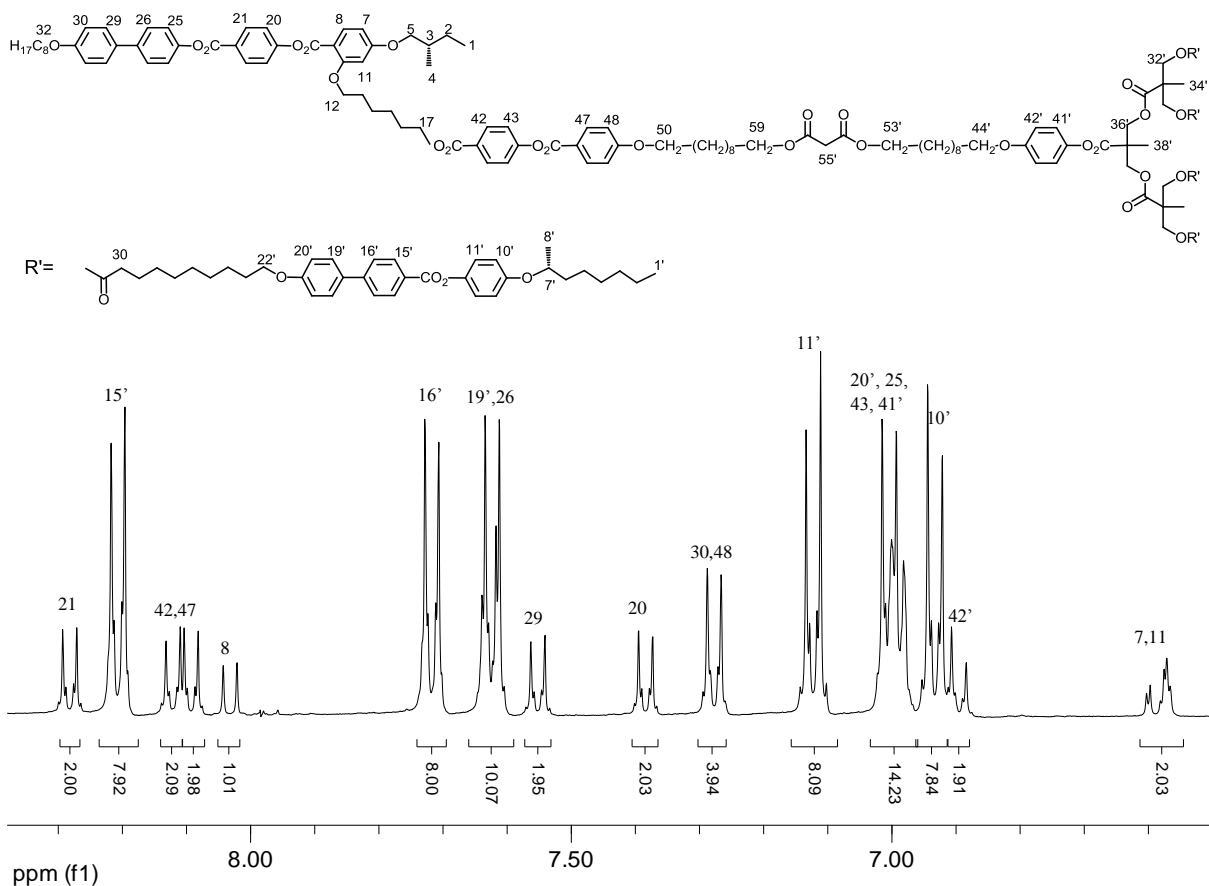


Figure 3.13 : Agrandissement du spectre ^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) du composé **31**.

Dans la zone aromatique (*figure 3.13*), nous retrouvons tous les signaux qui correspondent aux protons aromatiques des composés **23** et **27**. En se basant sur les spectres du composé **23** (*figure 3.5*) et du composé **27** (*figure 3.12*) et sur les calculs des intégrales, les signaux des protons aromatiques de **31** ont été attribués.

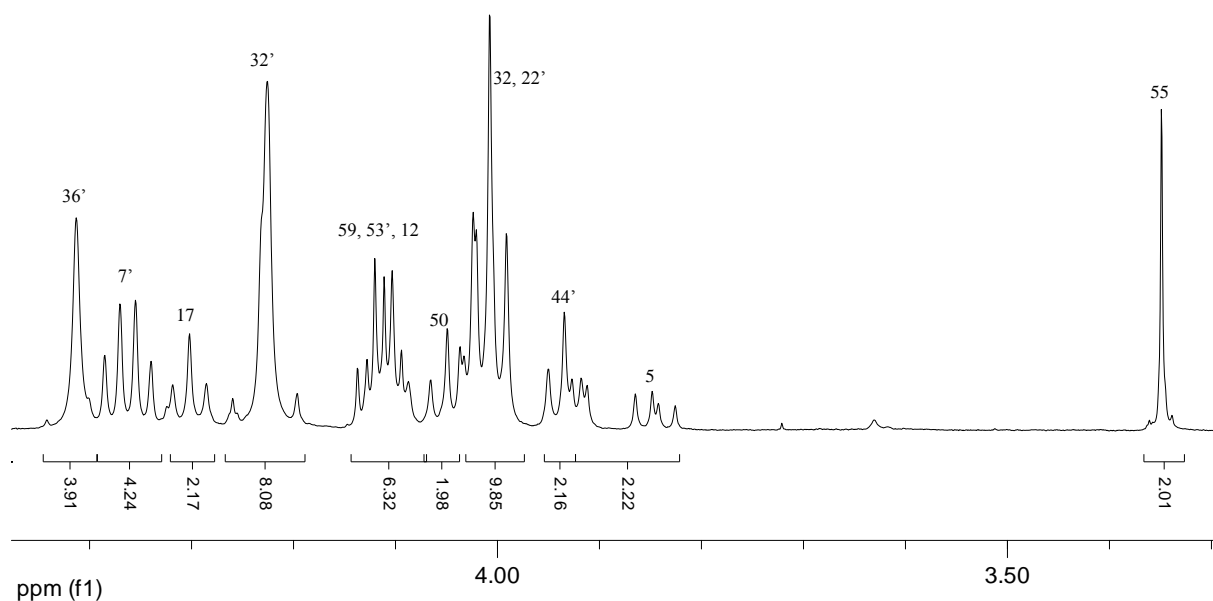


Figure 3.14 : Agrandissement du spectre ^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) du **31**

De même, dans la zone des protons qui se trouvent en α de l'oxygène, entre 4,5 et 3,3 ppm (figure 3.14), nous retrouvons tous les signaux qui correspondent aux protons en α de l'oxygène des composés **23** et **27**. Seuls les protons 59 sont déblindés ; ils résonnent donc sous la forme d'un triplet vers 4,10 ppm au lieu d'un quadruplet à 3,6 ppm dans le composé **23**. Le multiplet entre 4,14 et 4,09 ppm résulte du recouvrement des triplets des protons 59, 53' et 12.

L'agrandissement des différentes zones du spectre ^1H RMN du méthanofullerène **4** est présenté dans les figures 3.15 et 3.16.

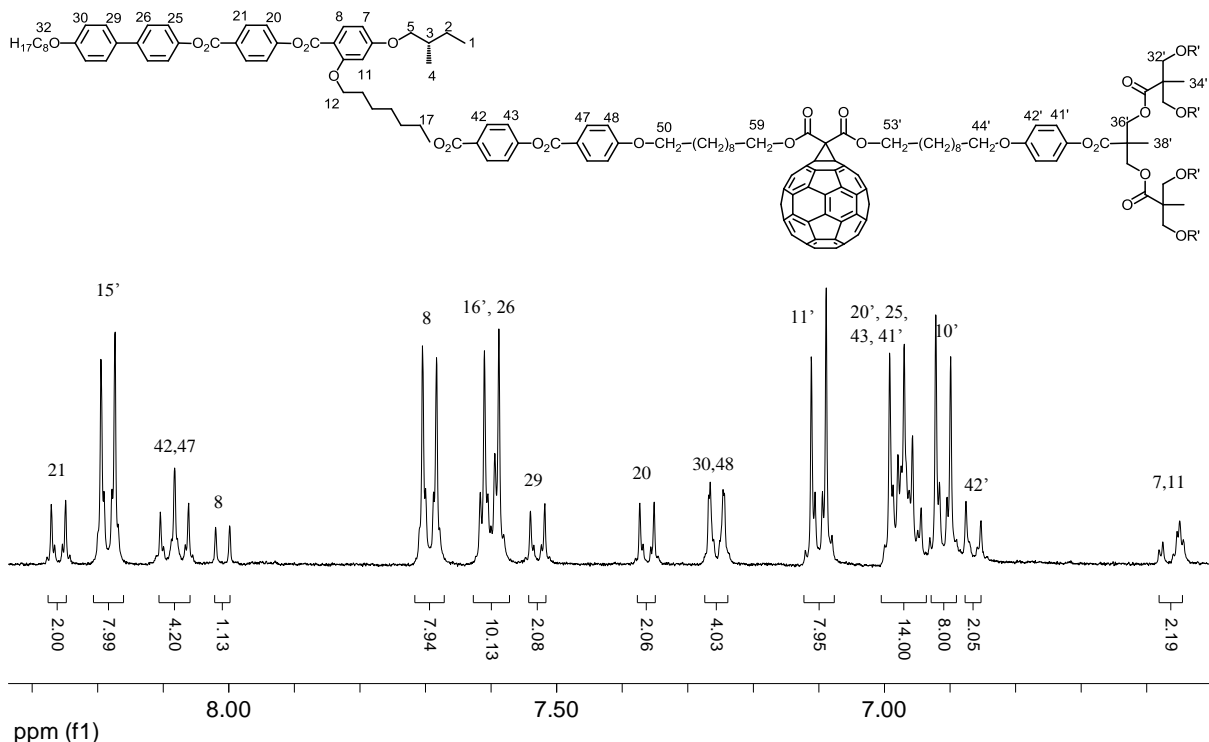


Figure 3.15 : Agrandissement du spectre ^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) du composé **4**.

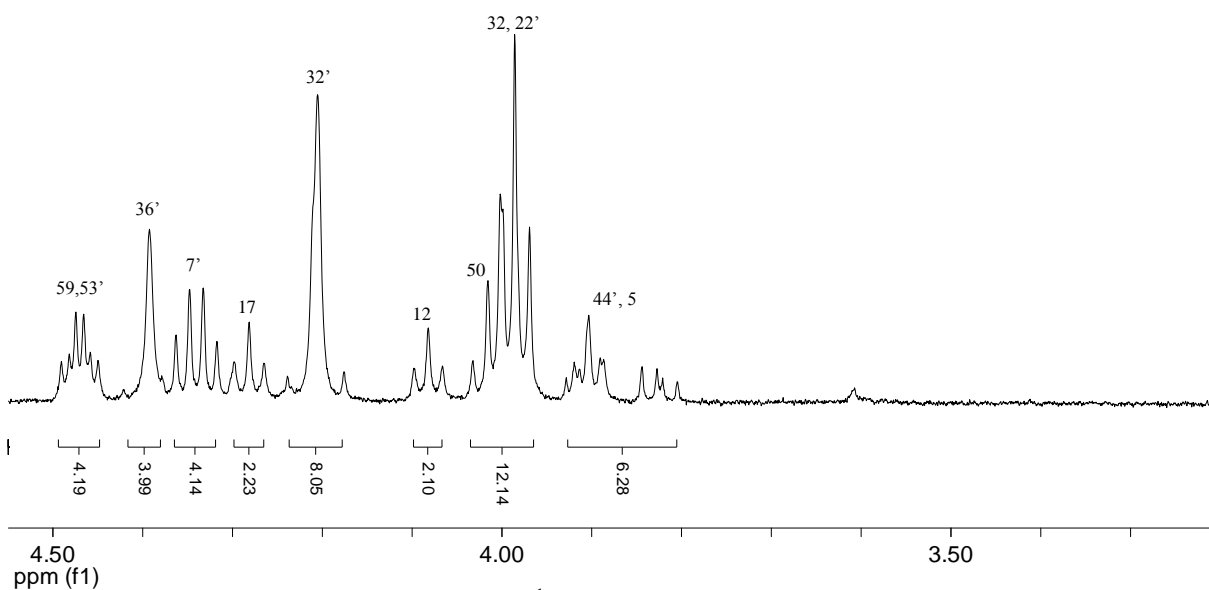


Figure 3.16 : Agrandissement du spectre ^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) du composé **4**.

Dans la zone aromatique (*figure 3.15*), nous retrouvons tous les signaux qui correspondent aux protons aromatiques du composé **31** (*figure 3.13*). L'addition du C₆₀ n'est confirmée que par le changement du spectre dans la zone entre 4,5 et 3,3 ppm du composé **4** (*figure 3.16*). En le comparant à celui du composé **31** (*figure 3.14*), nous observons la disparition du singulet à 3,44 ppm qui correspond aux protons 55 ; les protons en position 59 et 53' sont déblindés d'environ 0,4 ppm vers le champ fort à cause de la présence du C₆₀.

3.3.2 Analyse par GPC

Les masses moléculaires moyennes et les indices de polydispersité des produits synthétisés (dendrons intermédiaires, malonates et méthanofullerènes) ont été déterminés par chromatographie sur gel perméable (GPC). Ces données sont regroupées dans le **tableau 3.1**, les valeurs de la première et deuxième lignes correspondent à celles obtenues par détecteur UV et réfractomètre IR, respectivement.

Tableau 3.1 : M_w , M_n et polydispersités des dendrons, malonates et méthanofullerènes synthétisés.

Composés	M_w	M_n	Polydispersité
15	2842	2816	1,01
	2880	2842	1,01
16	2846	2821	1,01
	2845	2819	1,01
17	3338	3306	1,01
	3326	3297	1,01
18	5175	5126	1,01
	5163	5112	1,01
19	5176	5132	1,01
	5163	5115	1,01
20	6064	5960	1,01
	5911	5865	1,02
28	6568	6511	1,01
	6576	6513	1,01
1	5999	5949	1,01
	6026	5974	1,01
29	10477	10384	1,01
	10438	10335	1,01
2	10017	9929	1,01
	10003	9907	1,01
30	8376	8360	1,01
	8453	8328	1,01
3	7935	7843	1,01
	7879	7890	1,01
31	7552	7404	1,02
	7609	7460	1,02
4	7148	7084	1,01
	7102	7040	1,01

Tous les indices de polydispersité obtenus sont très proches de l'unité et prouvent qu'il s'agit de produits monodisperses et purs. Il faut noter que les masses moléculaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w), déterminées par GPC, sont différentes des masses réelles du fait de la grande différence entre la structure chimique de nos macromolécules et celle de la référence utilisée pour la calibration (polystyrène).

La *figure 3.17* présente la chromatographie GPC (détecteur UV) du composé **29** comme exemple

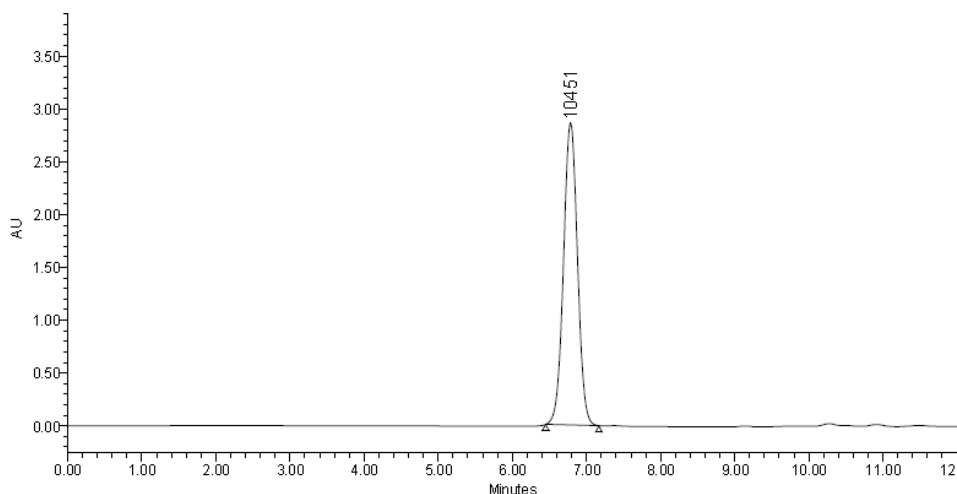


Figure 3.17 : Chromatographie GPC (détecteur UV) du composé **29**

De plus, toutes les chromatographies des méthanofullerènes présentent un deuxième pic très proche du pic principal de masse moléculaire supérieure à celle des composés finaux. Ce pic est expliqué par la formation d'agrégats dus à l'interaction C_{60} - C_{60} . Un exemple est présenté dans la *figure 3.18*.

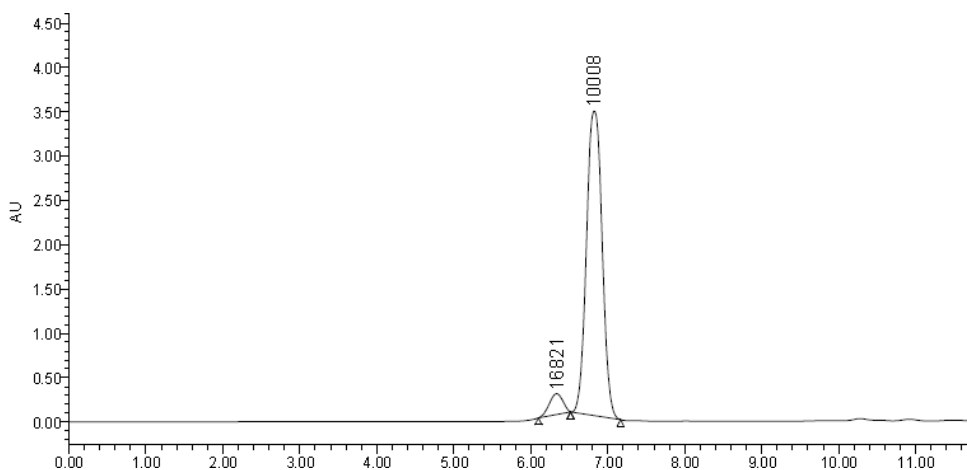


Figure 3.18 : Chromatographie GPC (détecteur UV) du composé **2**

3.3.3 Analyse UV-Visible

La présence du fullerène dans les molécules est confirmée par la mesure de l'absorption UV-visible dans le CH_2Cl_2 . Le **tableau 3.2** présente les longueurs d'ondes et les coefficients d'absorption molaire des quatre méthanofullerènes synthétisés.

Tableau 3.2 : Bandes d'absorption UV-visibles des méthanofullerènes synthétisés

Composés	λ_{max} [nm]	ε [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
1	426	3350
	486	1980
	688	250
2	426	2780
	486	1680
	688	230
3	426	2700
	484	1620
	689	190
4	426	3200
	486	1920
	686	290

Les spectres montrent que tous les méthanofullerènes présentent trois bandes d'absorption : un petit pic vers 690 nm, un pic large vers 490 nm et un pic étroit et intense vers 427 nm. Ces résultats sont en accord avec ceux qui ont été publiés pour les composés méthanofullerènes [116]. La *figure 3.19* présente le spectre UV-visible du méthanofullerène **1** comme exemple.

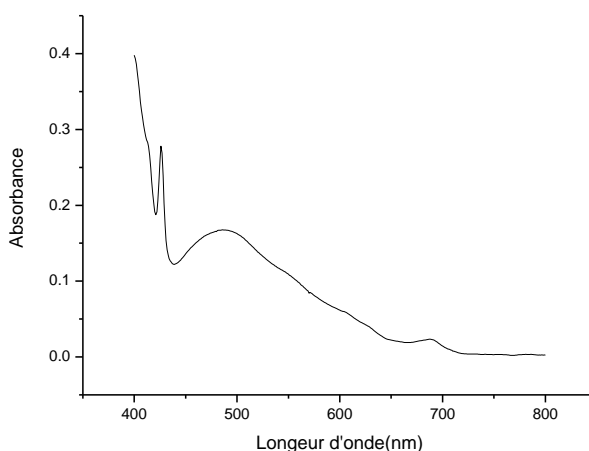


Figure 3.19 : Spectre UV-Visible du méthanofullerène **1**

3.3.4 Propriétés mésomorphes

Les propriétés mésomorphes des composés intermédiaires, des malonates et des méthanofullerènes ont été étudiées par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et par microscopie à lumière polarisée (POM).

3.3.4.1 Les propriétés liquides-cristallines des composés intermédiaires

Les propriétés liquides-cristallines du mésogène **11** et des dendrons poly(aryl esters) intermédiaires **15**, **16**, **17**, **18**, **19** et **20** ont déjà été décrites dans la littérature [32, 64] et dans le cadre d'une thèse effectuée par Campidelli [115]. Tous ces composés présentent des phases nématiques chirales énantiotropes qui sont identifiées par l'apparition de textures caractéristiques ; ce sont des textures planes de Grandjean avec des lignes de chiralisation. Les figures 3.20 et 3.21 présentent les textures développées par le dendron **20** et son thermogramme DSC, comme exemples.



Figure 3.20 : Texture plane de Grandjean développée par le composé **20** à 91°C.

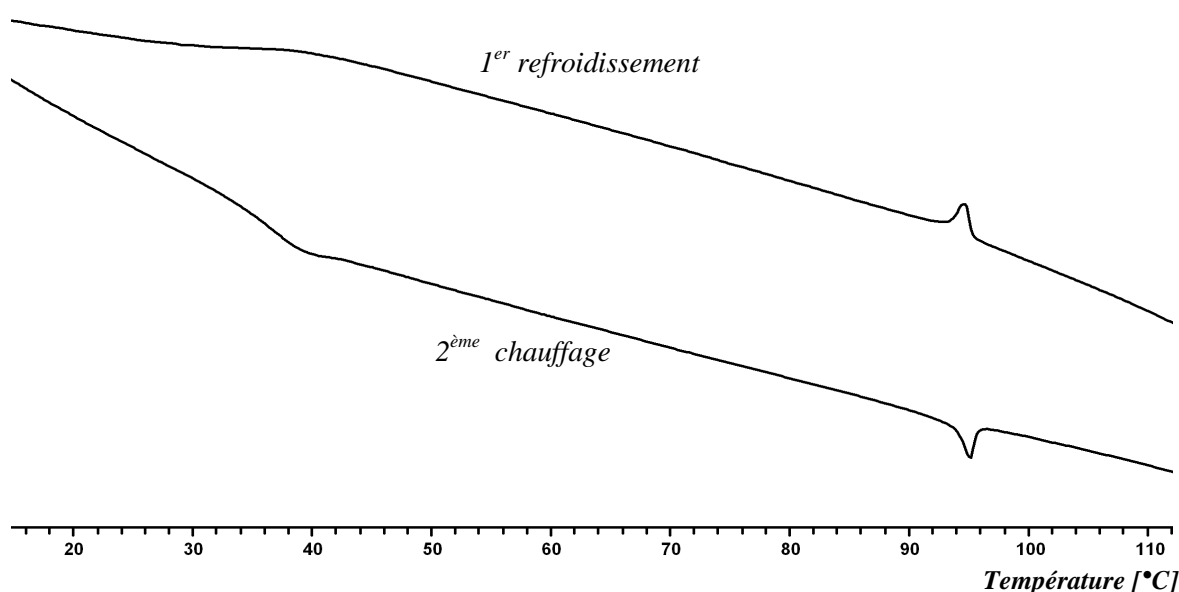


Figure 3.21 : Thermogramme DSC du composé **20**.

Les produits **21** et **22** ne présentent aucune propriété mésomorphe alors que le produit **23** présente une phase nématique chirale énantiotrope caractérisée par une texture plane de Grandjean avec des lignes chiralisation (*figure 3.22*).

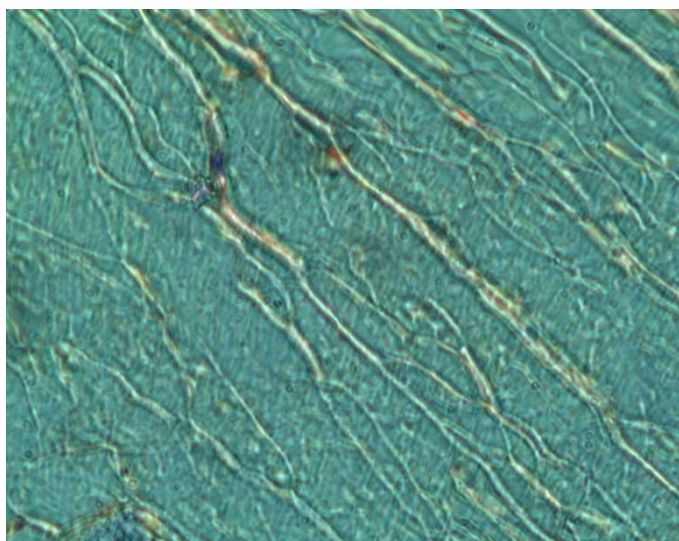


Figure 3.22 : Texture plane de Grandjean avec des lignes chiralisation développée par le composé **23** à 129°C.

L'ensemble des propriétés mésomorphes du mésogène **11** et des dendrons poly(aryl esters) est présenté dans le **tableau 3.3**.

Tableau 3.3 : Températures de transition de phases et changements d'enthalpies du mésogène **11** et des dendrons poly(aryl esters)

Composés	Tg (°C)	Transitions	Températures (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)
11	-	Cr → N*	100,2 ^a	-
		N* → I	137,8 ^a	-
15	17 (6)	N* → I	109 (102 ^b)	1,1 (1,4)
16	30 (23)	N* → I	133 (129 ^b)	1,3 (1,8)
17	22 (12)	N* → I	113 (103 ^b)	2,1 (1,9)
18	39 (33)	N* → I	102 (99 ^b)	1,8 (2,7)
19	(46) 37	N* → I	93 (101 ^b)	0,3 (1,7)
20	45 (31)	N* → I	93 (88 ^b)	1,4 (1,7)
21	-	Cr → I	68	42,6
22	-	Cr → I	145	55,9
23	-	Cr ¹ → Cr ²	37	2,6
		Cr ² → Cr ³	56	4,1
		Cr ³ → N*	81	49,8
		N* → I	131	1,2

Tg = température de transition vitreuse, Cr = solide, N* = phase nématique chirale, I = liquide isotrope. Les températures de transition sont données à l'onset des pics obtenus durant le deuxième chauffage. Les Tg sont déterminées durant le premier refroidissement. ^aDéterminé par Goodby *et al.* [35]. ^bDéterminé par Campidelli [115, 64].

Nous remarquons que tous les dendrons poly(aryl esters) fonctionnalisés avec le mésogène décrit par Goodby [35] présentent une phase nématique chirale énantiotrope. De plus, la température d'isotropisation de ces dendrons diminue avec l'augmentation de la génération quelle que soit la nature chimique de leur point focal. Le mésogène **11** et le dendron de génération zéro **23** ont presque la même température d'isotropisation ; cependant, la plage de température de la mésophase de ce dernier est plus grande que celle de **11**.

Les propriétés mésomorphes des dendrons poly(aliphatique esters) **24**, **25**, **26** et **27** sont présentées dans le **tableau 3.4**.

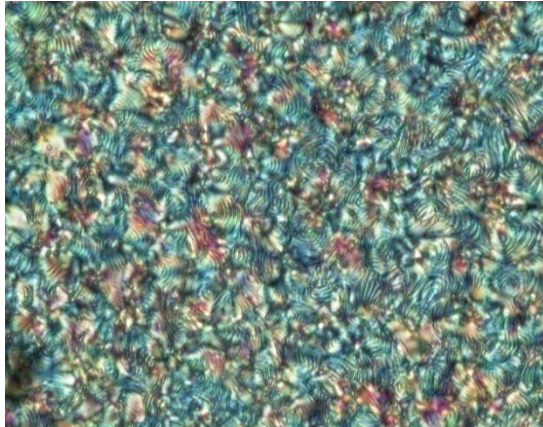
Tableau 3.4 : Températures de transition de phases et changements d'enthalpies des dendrons poly(aliphatique esters)

Composés	Tg (°C)	Transitions	Températures (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)
24	-	Cr → SmA*	63	50,4
		SmA* → N*	70	0,8
		N* → I	83	2,4
25	-	Cr → SmC*	54	52,2
		SmC* → SmA*	97	1,3
		SmA* → I	110	15,5
26	-	Cr → SmA*	68	41,6
		SmA* → N*	85	0,1
		N* → I	91	1,5
27	26	Cr → SmC*	60	45,0
		SmC* → SmA*	91	0,3
		SmA* → N*	104	0,4
		N* → I	105	8,7

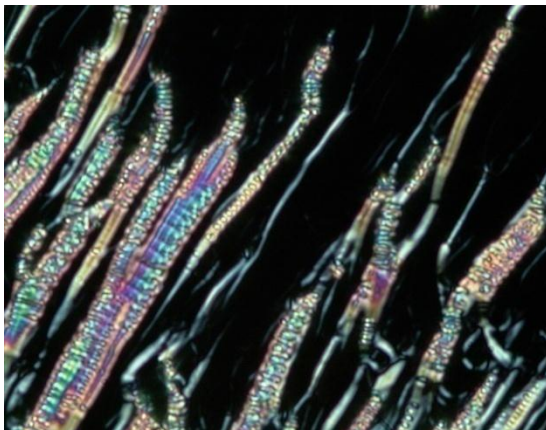
Tg = température de transition vitreuse, Cr = solide, N* = phase nématique chirale, SmA* = phase smectique A chirale, SmC* = phase smectique C chirale, I = liquide isotrope. Les températures de transition sont données à l'onset de pics obtenus durant le deuxième chauffage. Les Tg sont déterminées durant le premier refroidissement.

Tous les dendrons poly(aliphatique esters) fonctionnalisés avec le mésogène décrit par Hult [25] présentent une phase smectique A chirale. Les dendrons de première génération (composés **24** et **26**) présentent de plus une phase nématique chirale sur une petite plage de température. Les dendrons de deuxième génération (composés **25** et **27**) présentent de plus une phase smectique C chirale et le composé **27** présente aussi une phase nématique chirale mais sur une petite plage de température. Il faut noter que le mésogène décrit par Hult présente une phase smectique C chirale, une phase nématique chirale sur une petite plage de température et une phase non identifiée. Il faut aussi remarquer que la température d'isotropisation de ces dendrons augmente avec la génération, ce qui est différent par rapport aux dendrons poly(aryl esters).

La *figure 3.23* présente des textures des phases SmA*, SmC* et N* observées par microscopie pour le composé **27**. La phase N* est caractérisée par l'apparition de textures caractéristiques « *fingerprint* », la phase SmA* est caractérisée par l'apparition de cônes focales et de zones homéotropes et la phase SmC* est caractérisée par l'apparition d'une texture *schlieren* dans les zones homéotropes de la phase SmA*. Il faut noter que la transition SmA* à SmC* a été déterminée par POM ; elle n'a pas été détectée par DSC parce qu'il s'agit d'une transition de deuxième ordre.



a) Texture « *fingerprint* » de la phase N* développée par le composé **27** à 104°C



b) Texture de la phase SmA* développée par le composé **27** à 100°C



c) Texture de la phase SmC* développée par le composé **27** à 88°C

Figure 3.23 : Textures des phases N*, SmA* et SmC* développées par le composé **27**.

3.3.4.2 Les propriétés liquides-cristallines des malonates et méthanofullerènes

Le malonate **28** présente une phase nématique chirale caractérisée par l'apparition des textures planes de Grandjean avec des lignes de chiralisation qui se développent facilement lors du refroidissement depuis l'état liquide isotrope (*figure 3.24*).

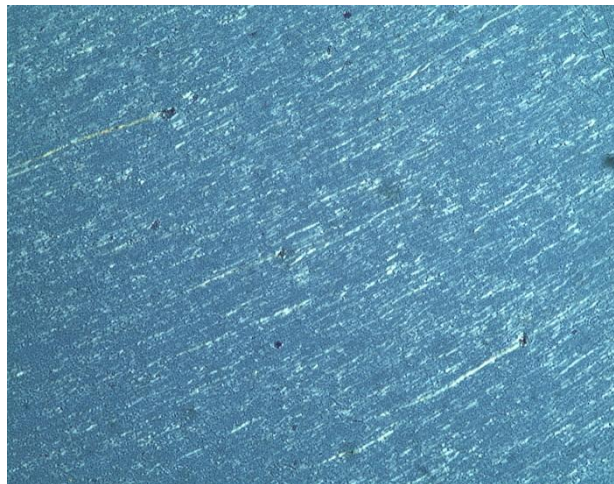


Figure 3.24 : Texture plane de Grandjean développée par le composé **28** à 85°C

Par DSC, le malonate **28** montre une température de transition vitreuse à environ 13°C et une température d'isotropisation à 99°C (*figure 3.25*).

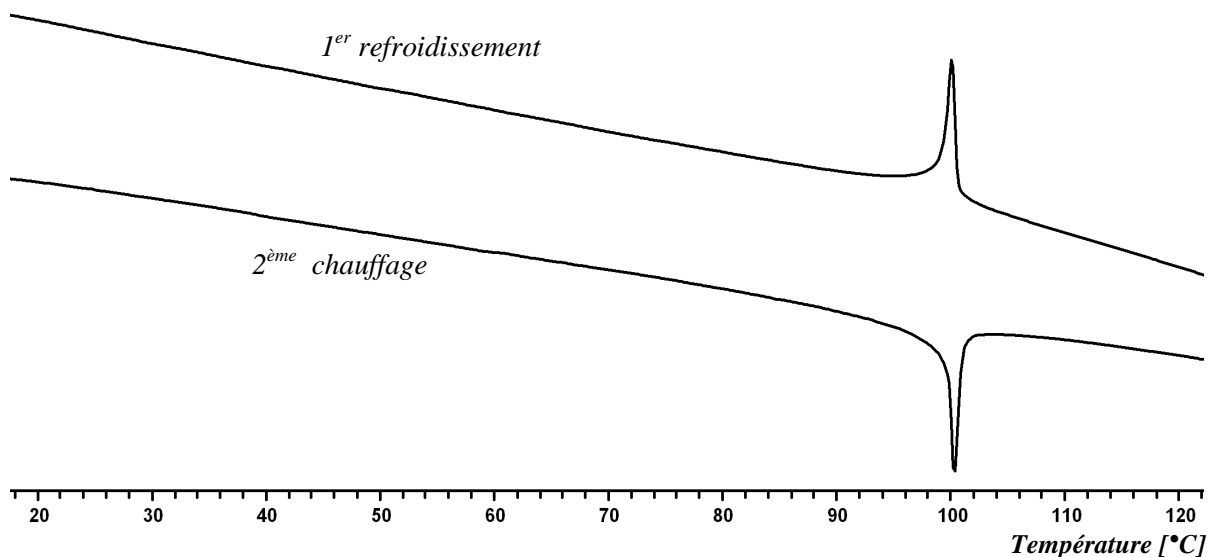


Figure 3.25 : Thermogramme DSC du composé **28**.

Le méthanofullerène **1** présente également des propriétés mésomorphes, cependant, aucune texture caractéristique n'a été observée par POM. Comme le malonate **28** montre une phase nématique chirale, il est donc possible que cette phase observée pour **1** soit aussi la phase nématique chirale. Par DSC, le méthanofullerène **1** montre une température de transition vitreuse à environ 34°C qui est plus grande que celle du malonate correspondant **28**, et une température d'isotropisation à 77°C qui est plus petite que celle de **28**. Ces résultats obtenus

sont en fait expliqués par l'interaction C_{60} - C_{60} et aussi par des effets stériques dus à la forme sphérique du C_{60} qui n'est pas favorable pour la formation de phases liquides-cristallines. Les effets stériques peuvent aussi conduire à des difficultés pour obtenir des textures caractéristiques. La *figure 3.26* présente le thermogramme DSC du composé **1**.

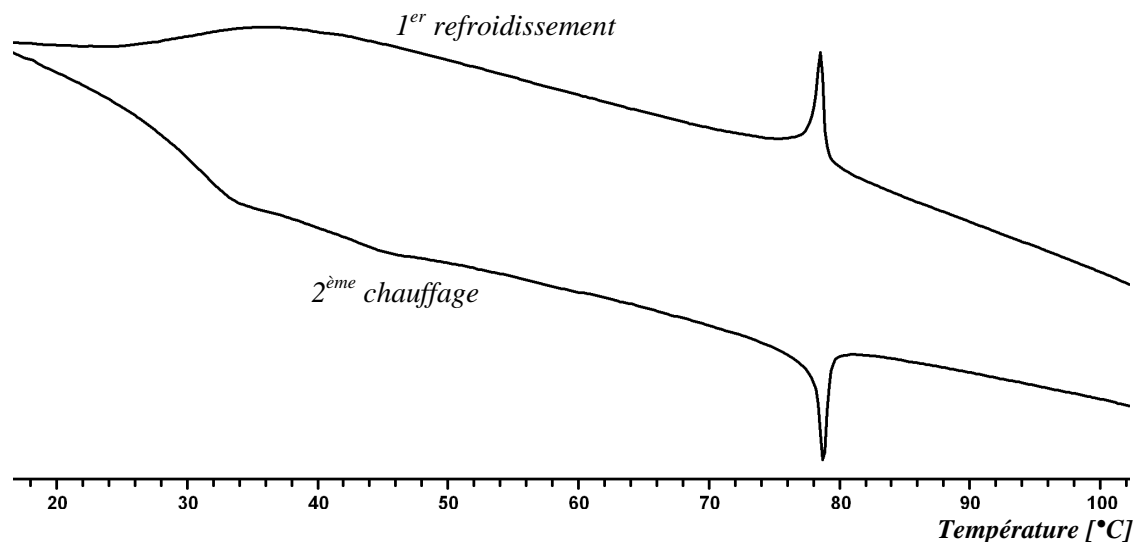


Figure 3.26 : Thermogramme DSC du composé **1**.

Les malonates **29** et **30** présentent aussi une phase nématique chirale caractérisée par l'apparition des textures planes de Grandjean qui se développent assez facilement lors du refroidissement depuis l'état liquide isotrope (*figure 3.27*). De plus, ils présentent une augmentation de la viscosité qui est expliquée par l'augmentation de la génération des dendrons. Par DSC, ces malonates **29** et **30** montrent une température de transition vitreuse à environ 27°C et 16°C, respectivement, et une température d'isotropisation à 96°C et 103°C, respectivement.

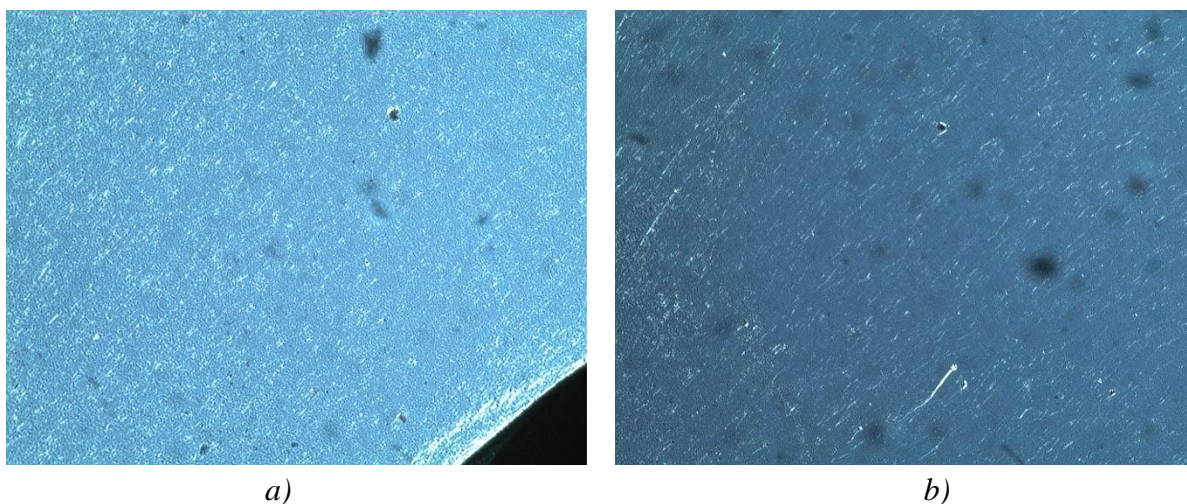


Figure 3.27 : Textures des phases N^* développées par le composé **29** à 83°C (*a*) et par le composé **30** à 87°C (*b*).

Les méthanofullerènes **2** et **3** présentent une phase nématique chirale identifiée par l'apparition des textures planes de Granjean caractéristiques (*figure 3.28*). Cependant, ces textures se développent plus difficilement que celles des malonates correspondants **29** et **30**. Il faut les refroidir à plus petite vitesse (5°C/min) puis les laisser reposer à une température proche de l'isotropisation pendant une nuit ou une journée. De plus, par DSC, nous remarquons que les méthanofullerènes **2** et **3** possèdent une température d'isotropisation (à 85°C et 91°C, respectivement) plus basse que celle des malonates correspondants (à 96°C et 103°C, respectivement).

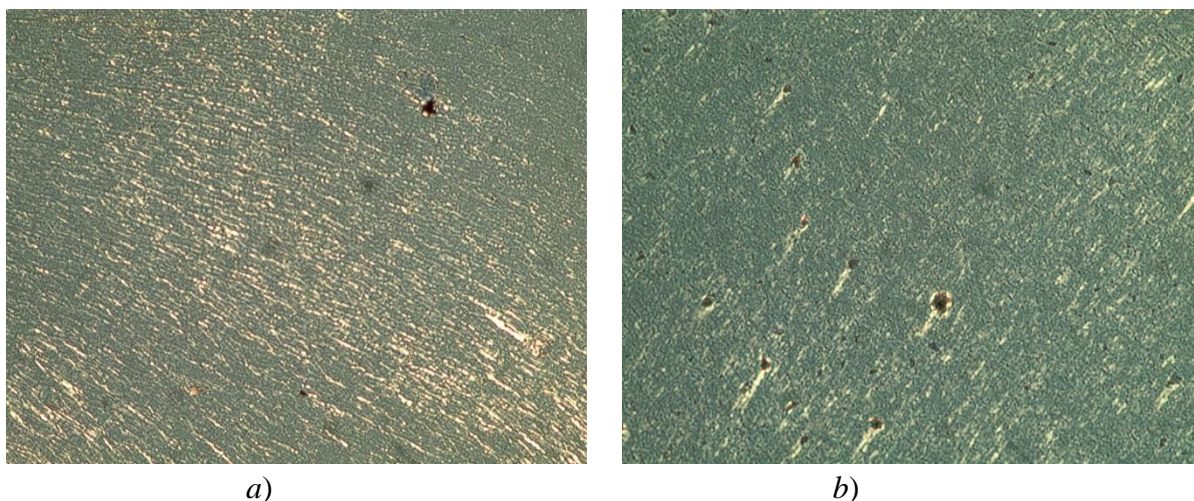
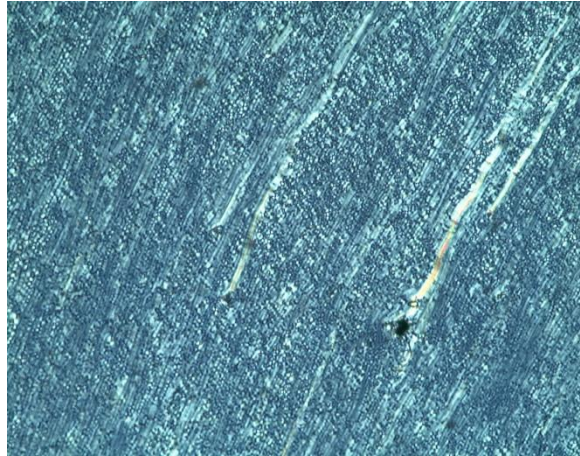
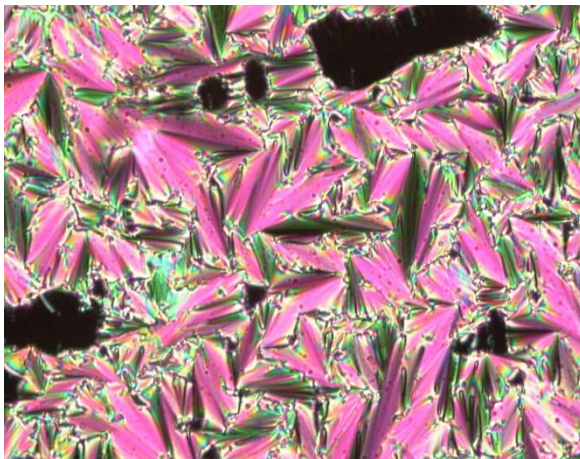


Figure 3.28 : Textures des phases N* développées par le composé **2** à 79°C (*a*) et par le composé **3** à 82°C (*b*).

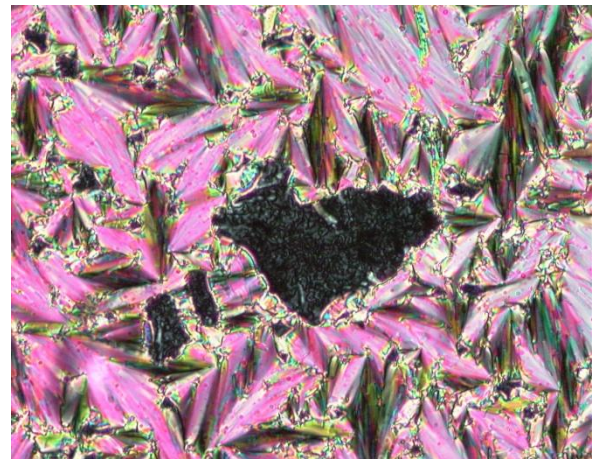
Le malonate **31** contenant un dendron poly(aryl ester) de génération zéro et un dendron poly(aliphatique ester) de deuxième génération présente trois phases différentes : une phase nématique chirale, une phase smectique A chirale et une phase smectique C chirale. Au refroidissement, la phase nématique chirale est caractérisée par l'apparition de textures planes de Granjean ; ces textures se développent plus difficilement que celles des autres malonates. À partir de 101°C, nous observons l'apparition de jolies cônes focales et de zones homéotropes qui sont caractéristiques d'une phase smectique A chirale. En dessous de 81°C, il apparaît une texture *schlieren* dans les zones homéotropes de la phase smectique A chirale qui caractérise une phase smectique C chirale (*figure 3.29*).



a) Texture plane de Grandjean de la phase N* développée par composé **31** à 107°C



b) Texture de la phase SmA* développée par le composé **31** à 89°C



c) Texture de la phase SmC* développée par le composé **31** à 78°C

Figure 3.29: Textures des phases N*, SmA* et SmC* développées par le composé **31**.

Par DSC, au chauffage et au refroidissement, **31** présente trois transitions réversibles à 113°C, 101°C et à 33°C qui correspondent aux transitions du liquide isotrope à la phase nématique chirale, de la phase nématique chirale à la phase smectique A chirale et de la phase smectique C chirale au solide. (*figure 3.30*).

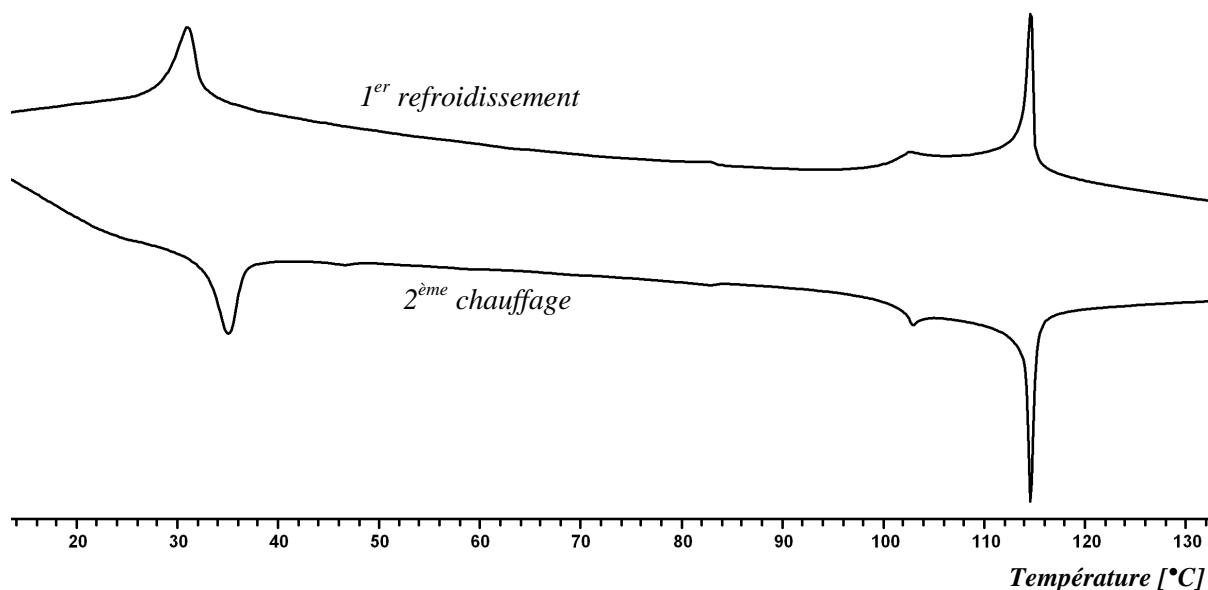
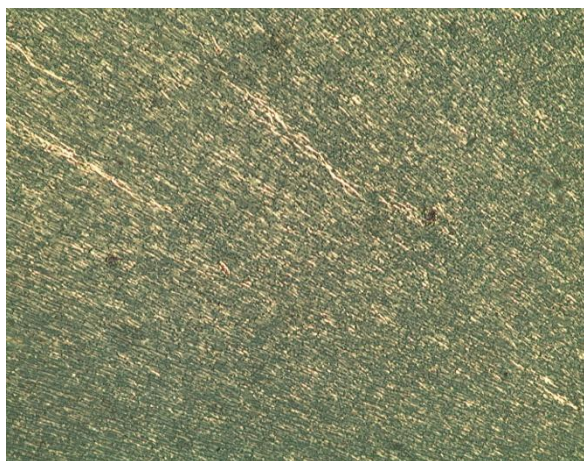
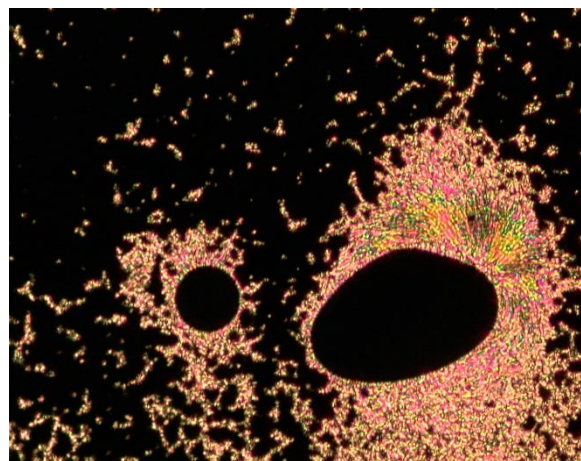


Figure 3.30 : Thermogramme DSC du composé **31**.

Le méthanofullerène **4** présente deux phases, une phase nématique chirale et une phase smectique A chirale ; la phase smectique C chirale n'a plus été observée. La phase nématique chirale est caractérisée par l'apparition de textures planes de Grandjean et la phase smectique A chirale est caractérisée par l'apparition de petites cônes focales et par des zones homéotropes (figure 3.31). Par DSC, **4** montre une température d'isotropisation à 97°C qui est plus basse que celle du malonate correspondant **31**.



a) Texture de la phase N* développée par le composé **4** à 93°C



b) Texture de la phase SmA* développée par le composé **4** à 85°C

Figure 3.31 : Textures des phases N* et SmA* développées par le méthanofullerène **4**.

L'ensemble des propriétés mésomorphes des méthanofullerènes et de leurs précurseurs est présenté dans le **tableau 3.5** et dans la *figure 3.32*.

Tableau 3.5 : Températures de transition de phases et changements d'enthalpies des méthanofullerènes et de leurs malonates correspondants.

Composés	Tg (°C)	Transitions	Températures (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)
28	13	N* → I	99	3,4
1	35	N* → I	77	1,5
29	27	N* → I	96	4,0
2	42	N* → I	85	1,0
30	16	N* → I	103	4,3
3	43	N* → I	91	3,7
31	-	Cr → SmC*	33	7,5
		SmC* → SmA*	81	0,1
		SmA* → N*	102	0,6
		N* → I	113	7,1
4	34	SmA* → N*	89	0,1
		N* → I	97	4,4

Tg = température de transition vitreuse, Cr = solide, N* = phase nématique chirale, SmA* = phase smectique A chirale, SmC* = phase smectique C chirale, I = liquide isotrope. Les températures de transition sont données à l'onset de pics obtenus durant le deuxième chauffage. Les Tg sont déterminées durant le premier refroidissement.

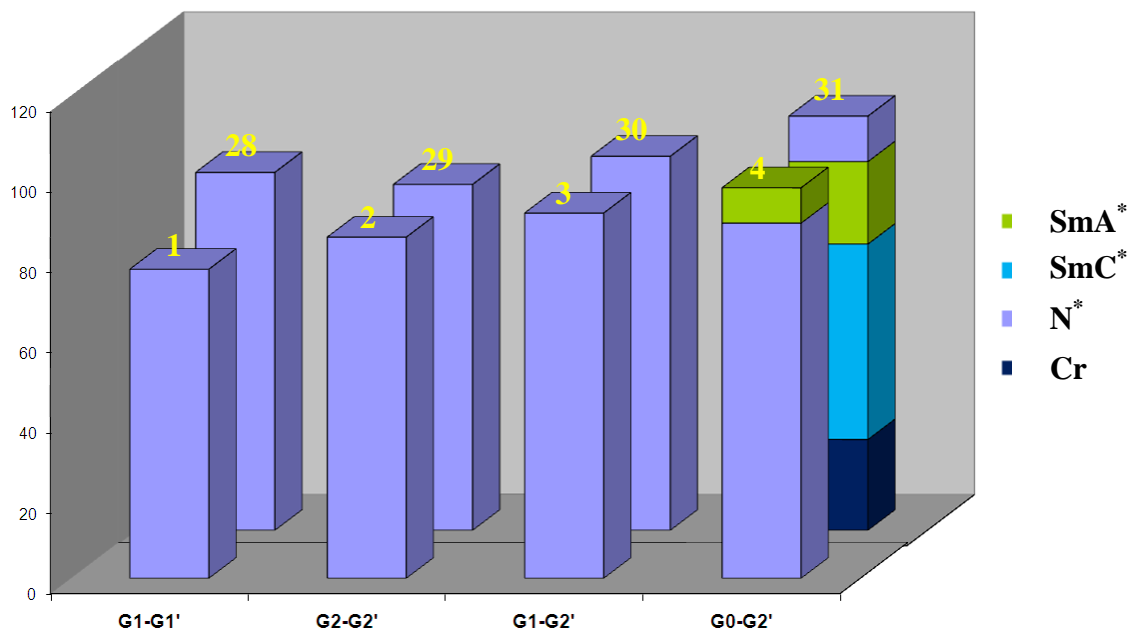


Figure 3.32 : Températures de transition de phases des méthanofullerènes et de leurs malonates correspondants.

En résumé :

- ✓ Tous les composés présentent une phase nématique chirale.
- ✓ Le malonate **31** présente de plus une phase smectique A chirale et une phase smectique C chirale.
- ✓ Le méthanofullerène **4** présente également une phase smectique A chirale.
- ✓ Les températures d'isotropisation des méthanofullerènes sont plus basses que celles des malonates correspondants.

3.4 Conclusion

Nous avons décrit la synthèse et les propriétés liquides-cristallines d'une famille de méthanofullerènes chiraux de type « *Janus* ». Ces méthanofullerènes sont constitués de deux dendrons différents : un dendron poly(aryl ester) nématique chirale et un dendron poly(aliphatique ester) smectique chirale.

L'influence de chaque dendron et de chaque source de chiralité sur les propriétés mésomorphes a été étudiée. Tous les méthanofullerènes et leurs précurseurs malonates présentent une phase nématique chirale. Cette mésophase est en fait imposée par le dendron poly(aryl ester). Les phases smectiques chirales n'ont été observées que lorsqu'il y a une grande différence de générations entre le dendron poly(aryl ester) et le dendron poly(aliphatique ester) ; c'est le cas du méthanofullerène **4** et de son précurseur malonate **31** contenant un dendron poly(aryl ester) de génération zéro et un dendron poly(aliphatique ester) de deuxième génération. Comme les phases smectiques chirales ont été observées sur une grande plage de température par rapport à celle de la phase nématique chirale, on peut dire que le mésomorphisme de ces derniers composés est imposé par le dendron poly(aryl ester).

L'influence du fullerène sur les propriétés mésomorphes a été aussi étudiée. L'addition du fullerène fait diminuer la stabilité des mésophases. Ceci est expliqué par la forme sphérique du C₆₀ qui n'est pas favorable pour la formation de phases liquides-cristallines. De plus, le fait que le méthanofullerène **4** ne présente pas de phase smectique C chirale comme son précurseur malonate **31** montre que la présence du fullerène peut faire changer le mésomorphisme des matériaux et qu'elle n'est pas en faveur de l'arrangement hélicoïdal de la phase smectique C chirale. Cependant, la présence du fullerène ne perturbe pas l'arrangement hélicoïdal de la phase nématique chirale ; tous les méthanofullerènes présentent une phase nématique chirale dictée par leurs précurseurs malonates.

4. Dyades fullerène-oligophénylènevinylènes liquides-cristallines colonnaires

4.1 Introduction

Dans le premier chapitre, nous avons montré que les dyades C₆₀-oligophénylènevinylènes sont particulièrement intéressantes pour des applications photovoltaïques. Cependant, l'efficacité des cellules solaires préparées à partir de ces dyades est toujours limitée. Une des raisons en est la faible mobilité des charges vers les électrodes.

La mobilité des charges dans un système peut être améliorée par une meilleure organisation des molécules au sein du film. Dans la phase liquide-cristalline colonnaire, les molécules s'alignent sous forme de colonnes qui peuvent assurer une mobilité de charges élevée dans la direction souhaitée [68,69]. Nous nous sommes donc intéressés à la synthèse de dyades C₆₀-oligophénylènevinylènes liquides-cristallines colonnaires. Pour cela, nous avons choisi les dendrons poly(benzyl éthers) décrits par Percec [38] comme précurseurs liquides-cristallins colonnaires. La synthèse des malonates contenant ces dendrons et l'unité oligophénylènevinylène (OPV) a ensuite été réalisée. Enfin, le fullerène a été greffé sur ces malonates par la réaction de Bingel.

Au cours de sa thèse, Lenoble [117] a aussi essayé de synthétiser des dyades C₆₀-OPV liquides-cristallines colonnaires. Elle a utilisé deux stratégies différentes : la première concerne la synthèse de dyades où l'unité OPV et le dendron poly(benzyl éther) sont ajoutés directement sur le fullerène ; la deuxième concerne la synthèse de dyades où l'unité OPV est directement intégrée au dendron poly(benzyl éther). Malheureusement, aucun de ces composés ne présente une phase liquide-cristalline colonnaire. Deux exemples de dyades C₆₀-OPV synthétisées par Lenoble sont présentées dans la *figure 4.1*. Il faut remarquer que tous les composés synthétisés par Lenoble contenaient un seul dendron poly(benzyl éther) de deuxième ou troisième génération. Il est possible qu'il ne soit pas suffisant pour maintenir des propriétés mésomorphes en présence d'OPV et de fullerène. Nous avons donc décidé de synthétiser des dyades C₆₀-OPV contenant deux dendrons poly(benzyl éthers) de deuxième ou troisième génération ou contenant un dendron poly(benzyl éther) et un dendron poly(aryl ester). La *figure 4.2* présente différents types de dyades synthétisées :

- ✓ Les dyades **32** et **33** contenant deux dendrons poly(benzyl éthers) de deuxième ou troisième génération et deux fullerènes connectés directement avec l'OPV. Nous espérons que la présence de deux C₆₀ améliore la performance photovoltaïque en augmentant la capacité d'acceptation des électrons.
- ✓ La dyade **34** contenant deux dendrons poly(benzyl éthers) de troisième génération et un C₆₀ connecté avec l'OPV.
- ✓ La dyade **35** contenant un dendron poly(benzyl éther) de troisième génération, un dendron poly(aryl ester) de première génération et un C₆₀ connecté à l'OPV sans espaceur. L'avantage réside dans la présence du dendron poly(aryl ester) fonctionnalisé avec des unités cyanobiphényles pouvant maintenir la stabilité des mésophases en additionnant le fullerène et l'OPV. Cependant, l'efficacité photovoltaïque de ce matériau

peut être influencée par la compétition entre le transfert d'électrons et le transfert d'énergie entre l'OPV et les unités cyanobiphényles [112].

- ✓ La dyade **36** contenant deux dendrons poly(benzyl éthers) de troisième génération et un C₆₀ lié à l'unité OPV par un espaceur. Le fait que le C₆₀ soit éloigné de l'unité OPV peut diminuer la rigidité au centre de la molécule. Cette dernière devient plus flexible et pourrait garder ses propriétés mésomorphes.

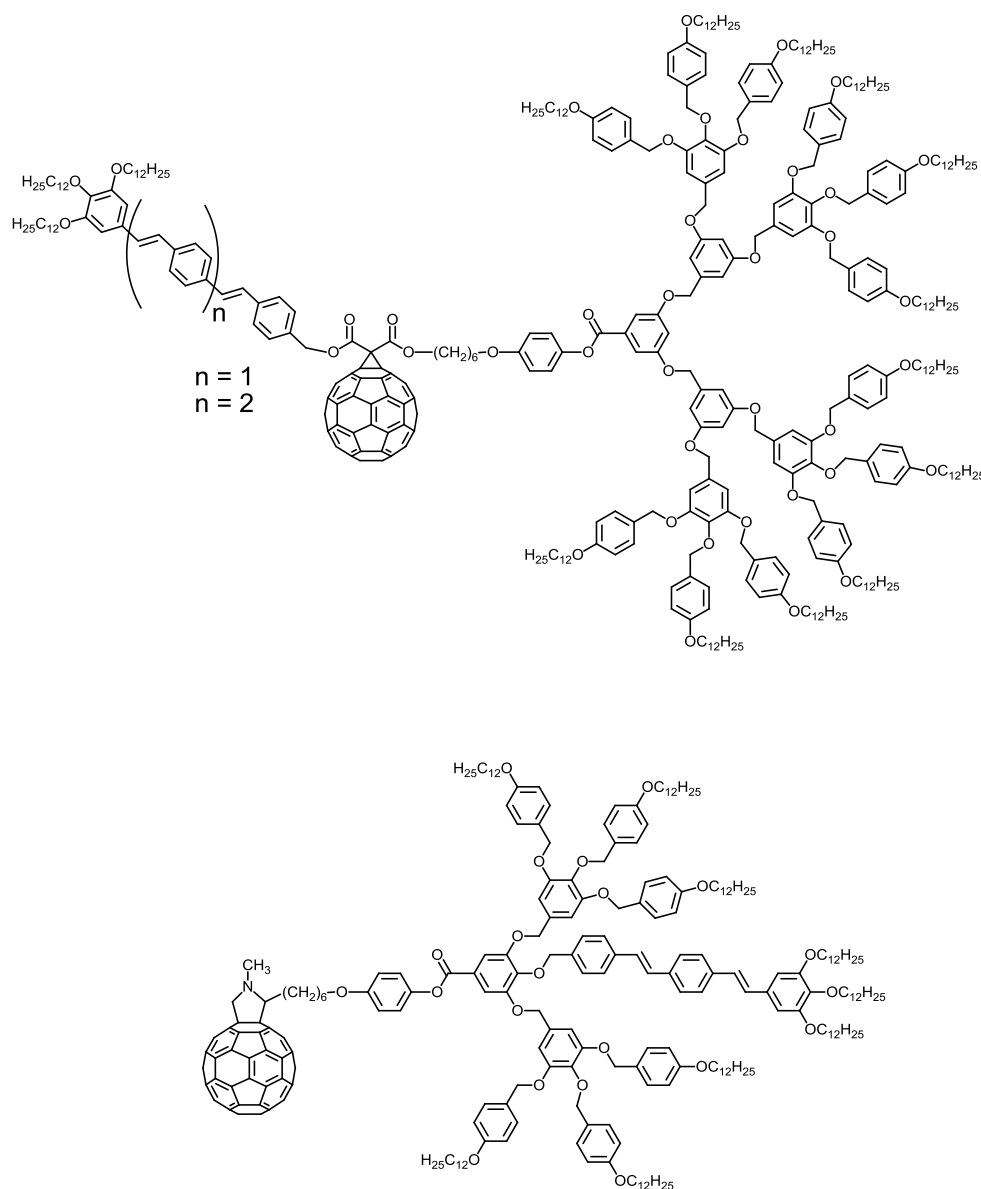
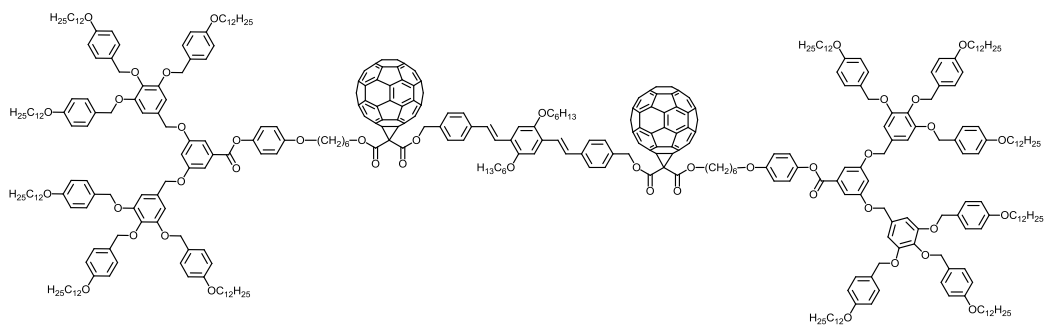
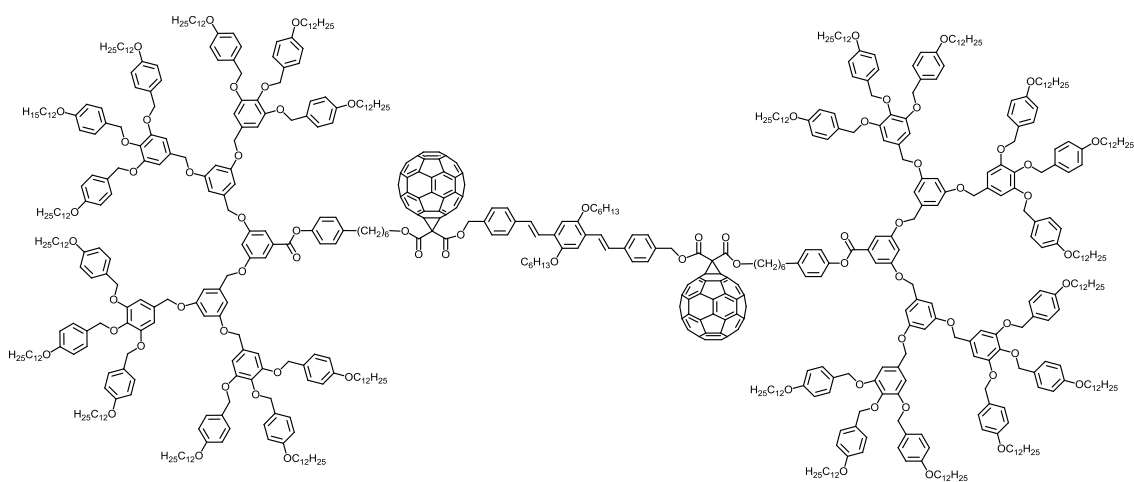


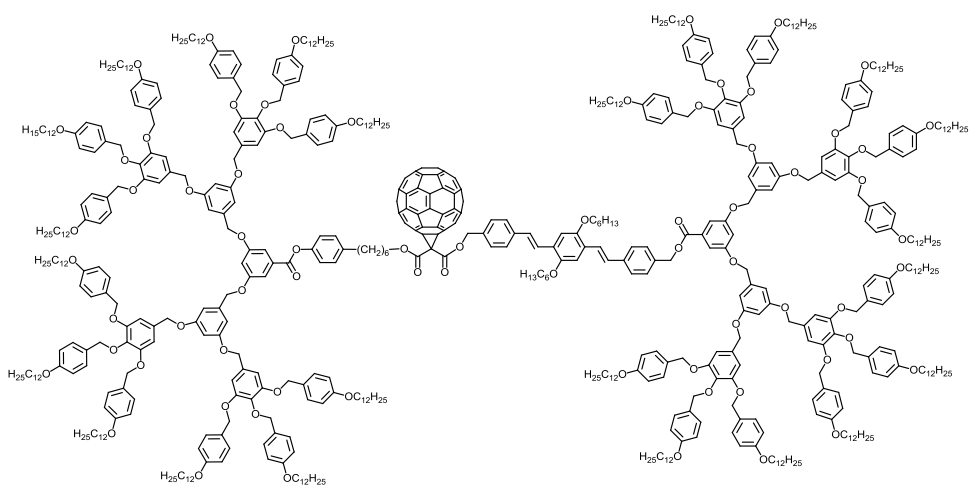
Figure 4.1. Dyades C₆₀-OPV synthétisées par Lenoble [116]



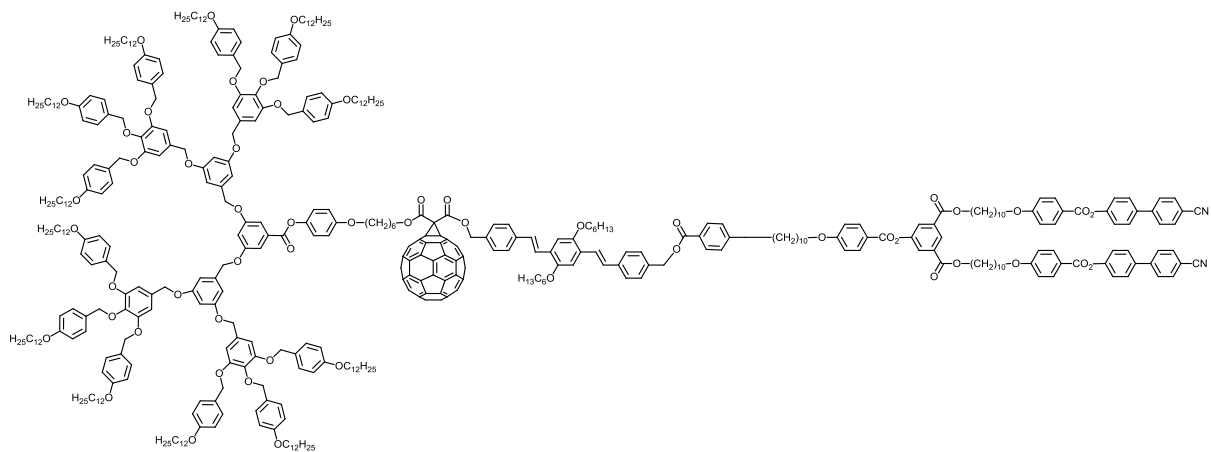
32



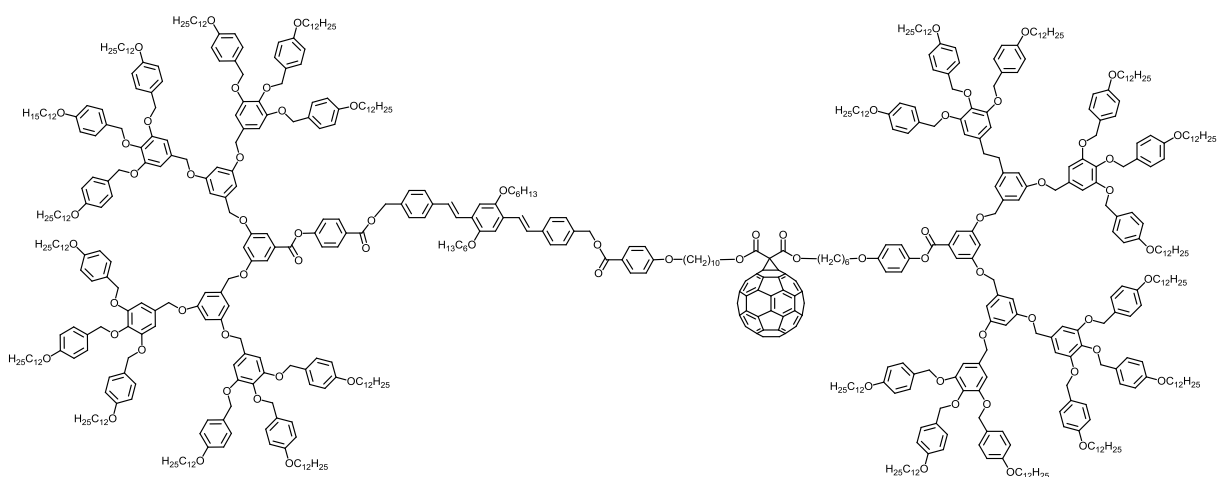
33



34



35



36

Figure 4.2 : Les dyades C₆₀-OPV synthétisées.

4.2 Synthèses

4.2.1 Synthèse de l'unité oligophénylènevinylène

L'éthérisation entre l'hydroquinone et le 1-bromohexane en présence de K_2CO_3 dans l'acétone conduit au composé **37**. Puis, la chlorométhylation de ce dernier en présence de paraformaldéhyde et d'HCl dans l'acide acétique mène au composé **38**. Le composé **39** est obtenu par la réaction d'Arbuzov entre **38** et le triéthylephosphite $P(OCH_2CH_3)_3$ (schéma 4.1). La réaction d'Arbuzov est une réaction très employée pour la formation de liaisons C-P [117]. Il s'agit de la formation d'un phosphonate à partir d'un phosphite et d'un halogénure d'alkyle ; le mécanisme est présenté dans le schéma 4.2. Comme l'halogénure d'éthyle formé peut réagir avec le phosphite, il est donc piégé au cours de la réaction. Les trois produits **37**, **38** et **39** sont purifiés par cristallisation.

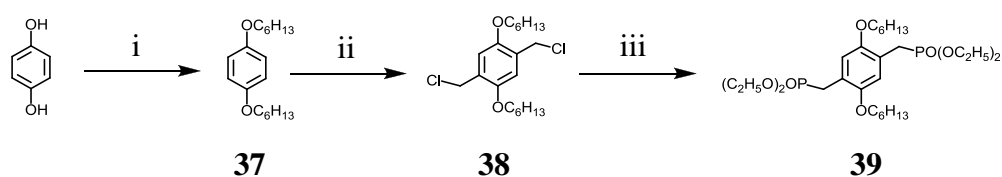


Schéma 4.1 : i) 1-bromohexane, K_2CO_3 , AcOH sec, reflux, 3 j, 70% ; ii) paraformaldéhyde, CH_3CO_2H , HCl, T. A., 4 j, 52% ; iii) triéthylephosphite, 150 °C, une nuit, 60%.

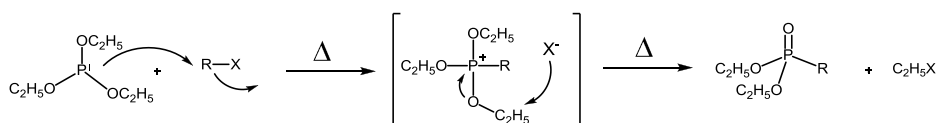


Schéma 4.2 : Mécanisme de la réaction d'Arbuzov.

La réaction de Wadsworth-Emmons entre le bis-phosphonate **39** et deux équivalents de 4-diéthoxyméthyle benzaldéhyde en présence de t-BuOK et de 18C6 dans le THF sec suivie d'une hydrolyse acide conduit au composé **40**. Enfin, le composé **41** est obtenu par la réduction des fonctions aldéhydes avec $LiAlH_4$ dans le THF sec (schéma 4.3).

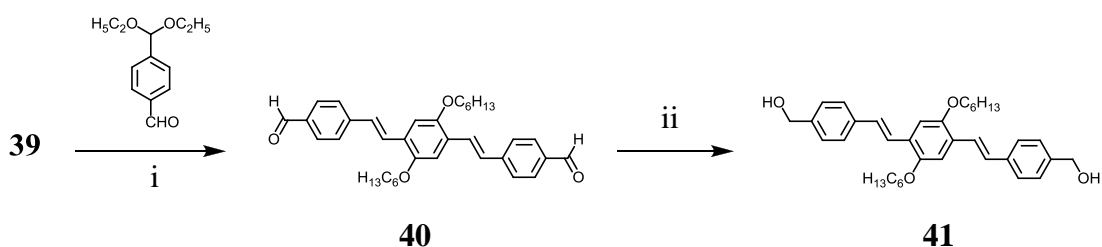


Schéma 4.3 : i) 4-diéthoxyméthyle benzaldéhyde, t-BuOK, 18C6, THF sec, T. A., 2 h puis HCl, T. A., une nuit, 91% ; ii) $LiAlH_4$, THF, T. A., 2 h, 76%.

4.2.2 Synthèse des dendrons poly(benzyl éthers)

4.2.2.1 Synthèse du dendron poly(benzyl éther) de deuxième génération

L'éthérisation de Williamson entre le 4-hydroxybenzoate de méthyle et le 1-bromodécaneol en présence de K_2CO_3 et d'éther couronne 18C6 dans l'acétone conduit au composé **42**. La réduction de ce dernier par $LiAlH_4$ dans le THF sec donne **43**. La réaction de **43** avec PBr_3 dans le CH_2Cl_2 sec à reflux conduit au composé **44**. Ensuite, l'éthérisation de ce dernier avec le gallate de méthyle en présence de K_2CO_3 et de 18C6 dans l'acétone à reflux mène au composé **45**. Le composé **46** est obtenu par la réduction de **45** en présence de $LiAlH_4$ dans le THF sec à température ambiante. Puis, la chloration de **46** avec $SOCl_2$ dans le CH_2Cl_2 sec donne **47** (schéma 4.4).

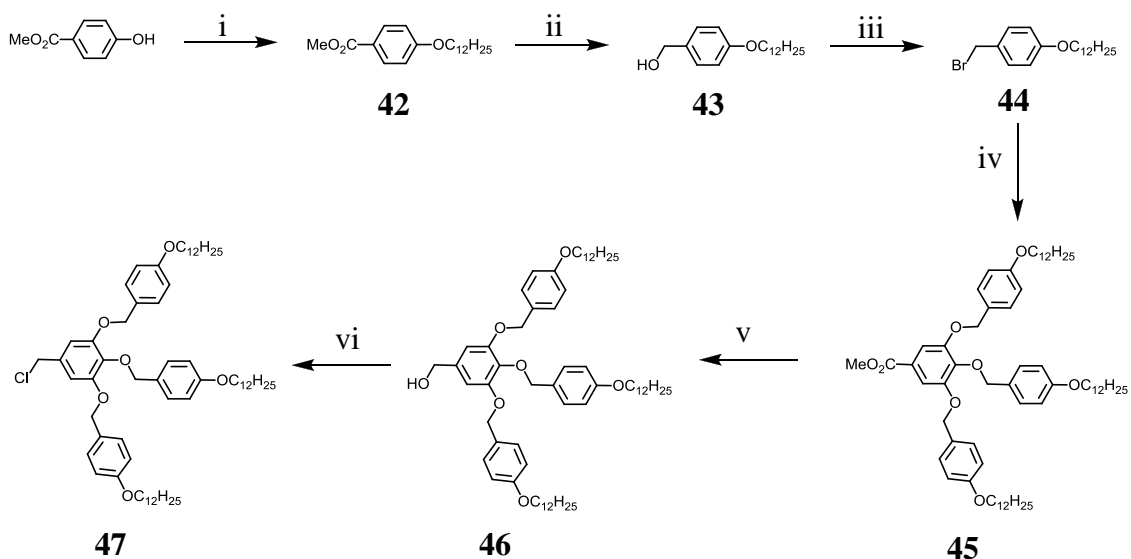


Schéma 4.4 : i) 1-bromodécane, K_2CO_3 , 18C6, AcOH, reflux, une nuit, 93% ; ii) $LiAlH_4$, THF, T. A., 2 h, 93% ; iii) PBr_3 , CH_2Cl_2 , reflux, une nuit, 88% ; iv) gallate de méthyle, K_2CO_3 , 18C6, AcOH, reflux, une nuit, 81% ; v) $LiAlH_4$, THF, T. A., 2 h, 85% ; vi) $SOCl_2$, DTBP, CH_2Cl_2 sec, T. A., 45 min, 91%.

L'ester de deuxième génération **48** est obtenu par étherification de Williamson entre **47** et le 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle en présence de K_2CO_3 dans un mélange DMF/THF à $70^\circ C$ pendant une nuit. Puis, la saponification de **48** dans un mélange NaOHaq/EtOH à reflux conduit au composé **49** (schéma 4.5).

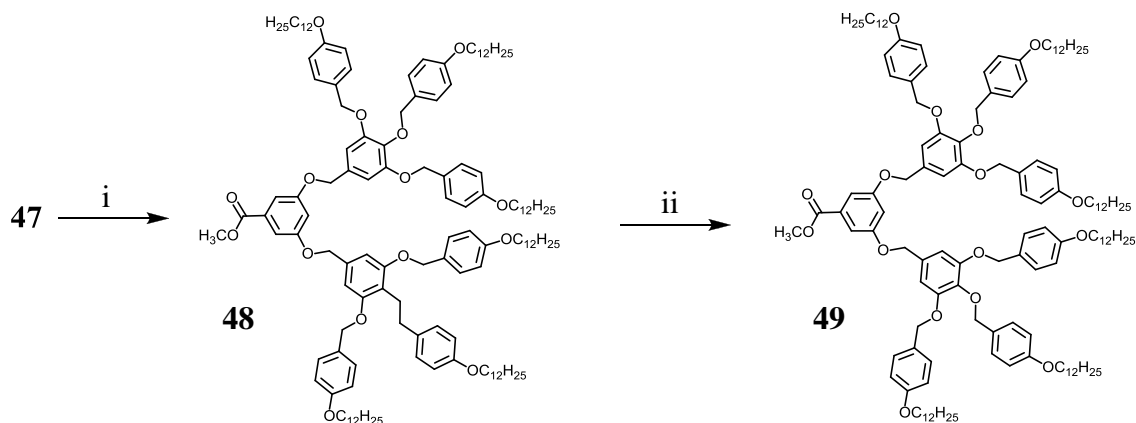


Schéma 4.5 : i) 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle, K_2CO_3 , DMF/THF, $70^\circ C$, 18 h, 85% ; ii) NaOH, EtOH/ THF (1:3), reflux, 4 h, 92%.

La synthèse de la chaîne **51** est réalisée en deux étapes (schéma 4.6). L'étherification entre le 6-bromohexanol et l'éther monobenzyle d'hydroquinone en présence de K_2CO_3 et de 18C6 dans l'acétone à reflux mène au composé **50**. Puis, la déprotection du groupe benzyle de ce dernier en présence de Pd/C à 4 bars d'hydrogène conduit au composé **51**.

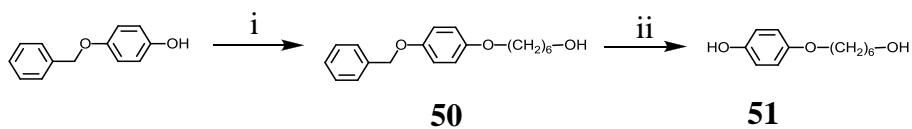


Schéma 4.6 : i) 6-bromohexanol, K_2CO_3 , 18C6, AcOH, reflux, 3 h, 82% ; ii) H_2 4 bars, Pd/C, CH_2Cl_2 /EtOH, T. A., une nuit, 90%.

L'estérification entre **49** et **51** en présence de DCC et de DPTS dans le CH_2Cl_2 à température ambiante pendant une nuit conduit au composé **52**. Le composé **53** est enfin obtenu en estérifiant **52** avec l'acide de Meldrum dans du toluène à 70°C pendant 24 h.

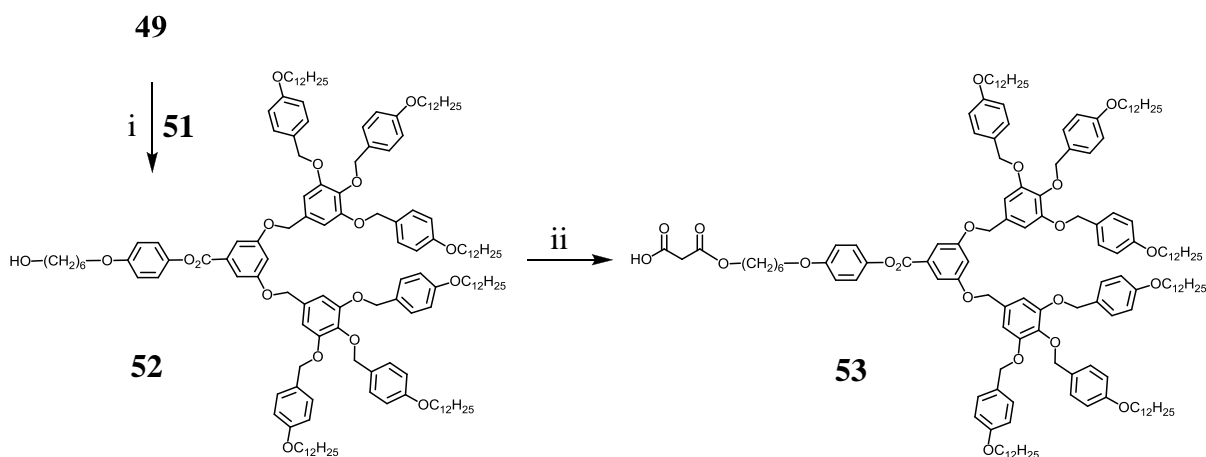


Schéma 4.7 : i) DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, T. A., une nuit, 85% ; ii) acide de Meldrum, toluène, 70°C , 24 h, 88%.

4.2.1.2 Synthèse de dendron poly(benzyl éther) de troisième génération

La réduction du composé **48** par LiAlH_4 dans du THF sec conduit au composé **54** qui est ensuite chloré par SOCl_2 en présence de DTBP dans du CH_2Cl_2 sec pour donner **55** (schéma 4.8).

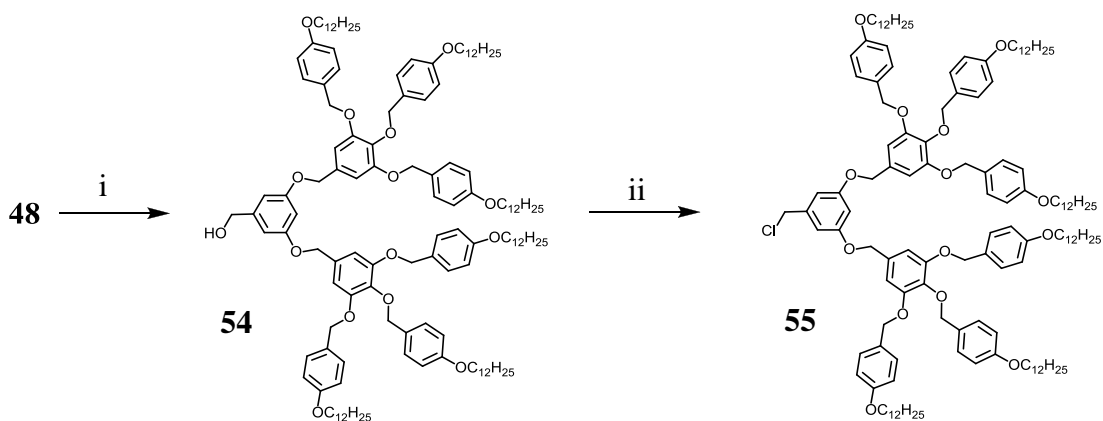


Schéma 4.8 : i) LiAlH_4 , THF, T. A., 2 h, 98% ; ii) SOCl_2 , DTBP, CH_2Cl_2 sec, T. A., 45 min, 92%.

L'ester de deuxième génération **56** est obtenu par éthérisation de Williamson entre le composé **47** et le 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle en présence de K_2CO_3 dans un mélange DMF/THF (5:1) à 70 °C pendant une nuit. Puis, la saponification de **56** dans un mélange NaOHaq/EtOH à reflux conduit au composé **57** (schéma 4.9).

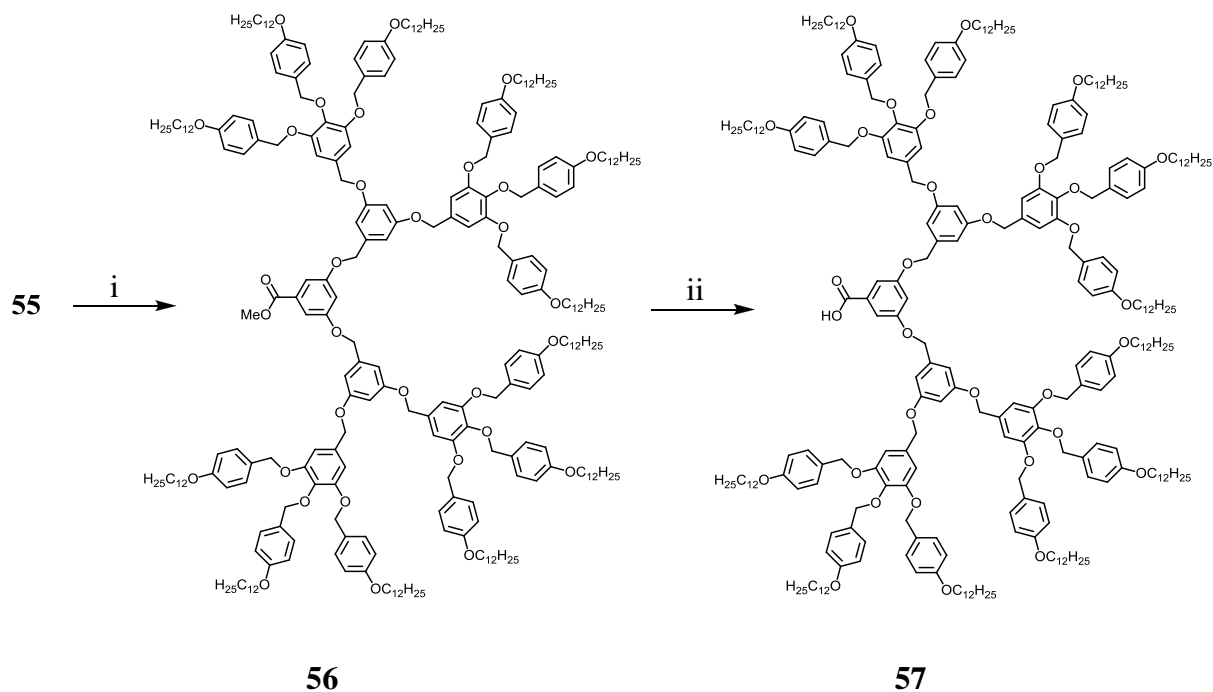


Schéma 4.9 : i) 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle, K_2CO_3 , DMF/THF, 70 °C, une nuit, 80% ; ii) NaOH, EtOH/ THF (1:3), reflux, 4 h, 87%.

L'estérification entre **57** et **51** en présence de DCC et de DPTS dans le CH_2Cl_2 à température ambiante pendant une nuit conduit au composé **58**. Le composé **59** est enfin obtenu en estérifiant **58** avec l'acide de Meldrum dans du toluène à $70\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h.

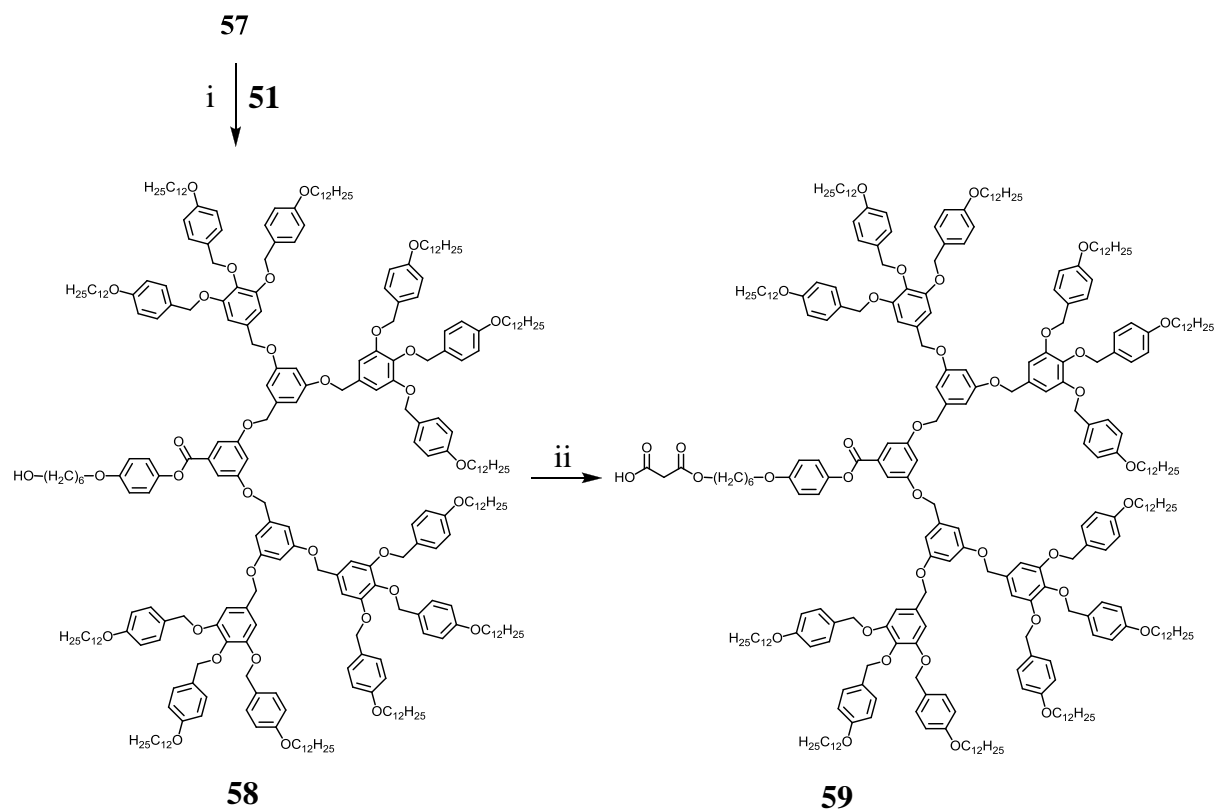


Schéma 4.10 : i) DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, T. A., une nuit, 90% ; ii) acide de Meldrum, toluène, $70\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h, 96%.

4.2.3 Synthèse des dyades C₆₀-OPV contenant deux C₆₀

La synthèse du bis-méthanofullerène **32** contenant deux dendrons poly(benzyl esters) de deuxième génération et une unité OPV au centre est présentée dans le schéma **4.11**.

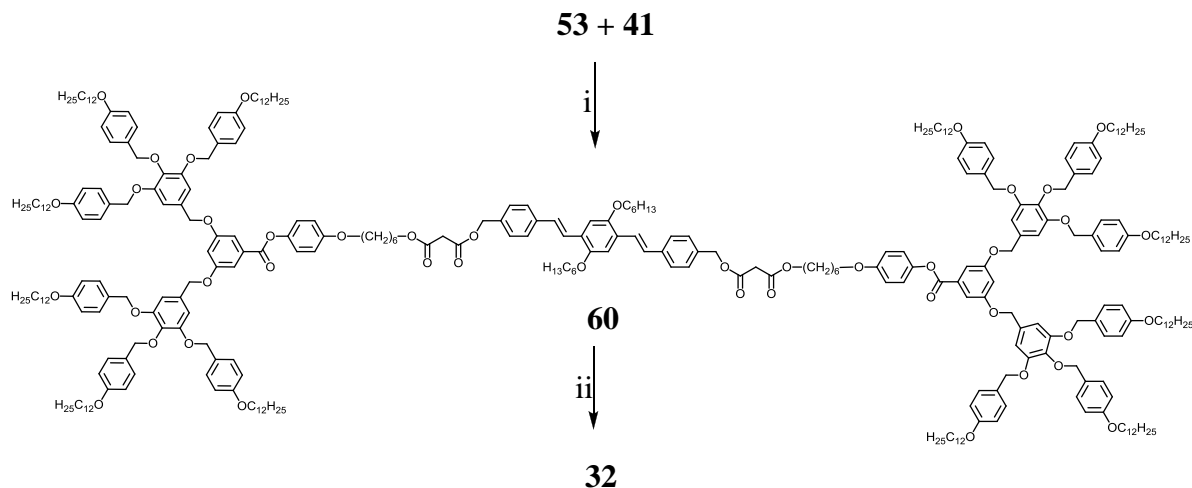


Schéma 4.11 : i) DCC, DPTS, CH₂Cl₂ sec, T. A., une nuit, 80% ; ii) C₆₀, I₂, DBU, toluène, T. A., une nuit, 45%.

Le bis-malonate **60** est obtenu par estérification entre **41** et deux équivalents de **53**. Puis, la réaction de Bingel de ce dernier avec du fullerène mène au composé **32**. De la même façon, la synthèse du bis-méthanofullerène contenant deux dendrons poly(benzyl éthers) de troisième génération et une unité OPV est présentée dans le schéma **4.12**.

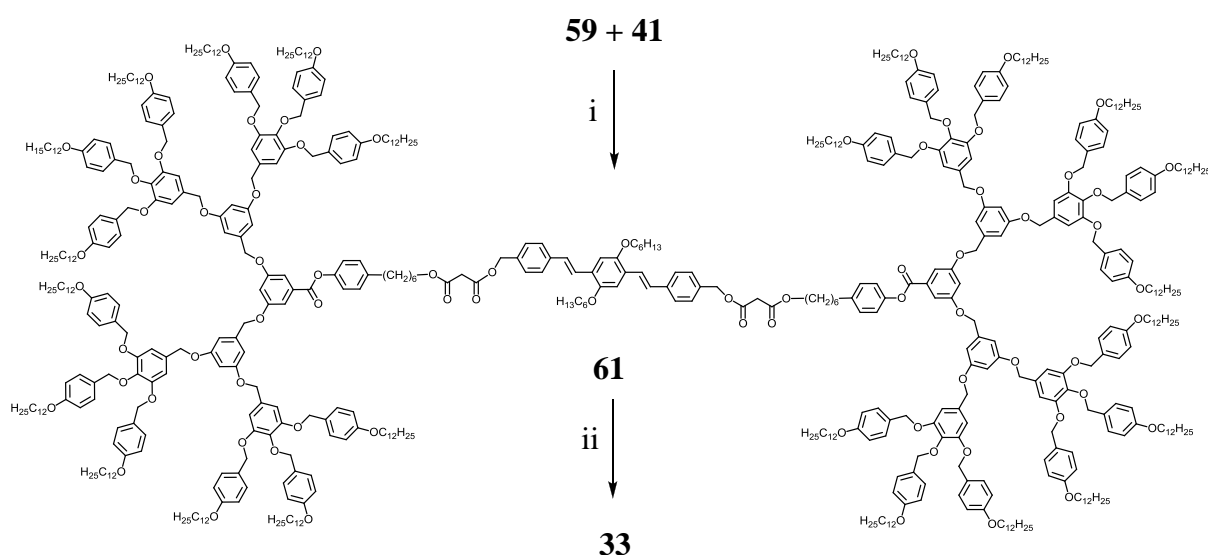


Schéma 4.12 : i) DCC, DPTS, CH₂Cl₂ sec, T. A., une nuit, 71% ; ii) C₆₀, I₂, DBU, toluène, T. A., une nuit, 49%.

Le bis-malonates **61** est obtenu par estérification entre **41** et deux équivalents de **59**. Puis, la réaction de Bingel de ce dernier avec du fullerène mène au composé **33**.

4.2.4 Synthèse des dyades C₆₀-OPV contenant un C₆₀

4.2.4.1 Synthèse de la dyade C₆₀-OPV contenant deux dendrons poly (benzyl éthers) de troisième génération et un C₆₀ connecté à l'OPV sans espaceur

La synthèse du composé **33** est présentée dans le schéma 4.13.

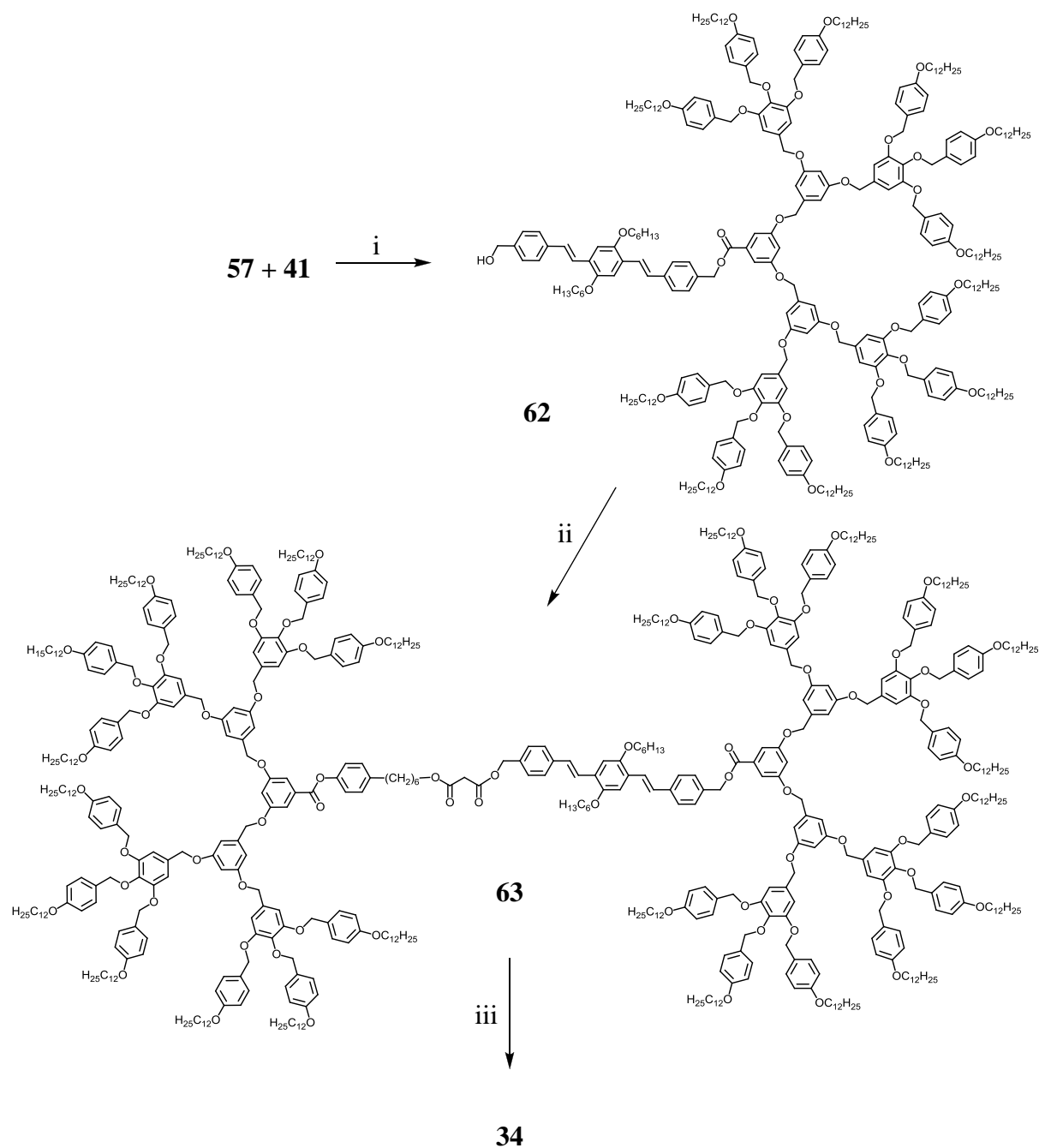


Schéma 4.13 : i) DCC, DPTS, CH₂Cl₂ sec, T. A., une nuit ; ii) DCC, DPTS, CH₂Cl₂ sec, T. A., une nuit ; iii) C₆₀, I₂, DBU, toluène. T. A., une nuit.

Tout d'abord, l'estérification entre **41** et un équivalent de **57** en présence de DCC et de DPTS mène au composé **62**. Dans cette étape, nous avons rencontré une grande difficulté pour obtenir le composé **62** pur. Cette difficulté peut être due à la polarité similaire de **62** et du produit secondaire dans lequel il y a deux dendrons poly(benzyl éthers) attachés à l'unité OPV (*figure 4.3*). De plus, le composé **62** n'est pas stable, il se décompose en partie, ne serait-ce qu'après une nuit même à l'abri de la lumière ; la *figure 4.4* montre l'analyse par chromatographie GPC de **62** avant et après décomposition. Pour cette raison, nous n'avons pas noté le rendement de cette réaction.

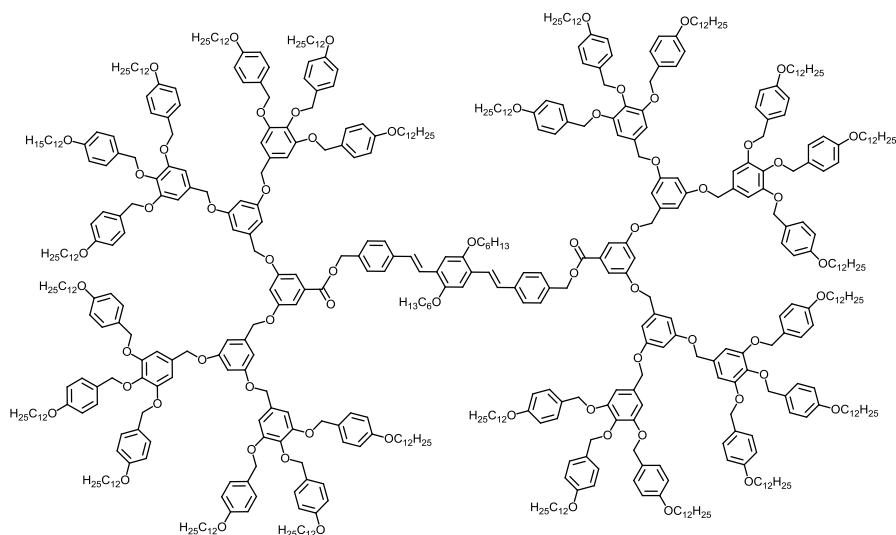


Figure 4.3 : Structure du produit secondaire.

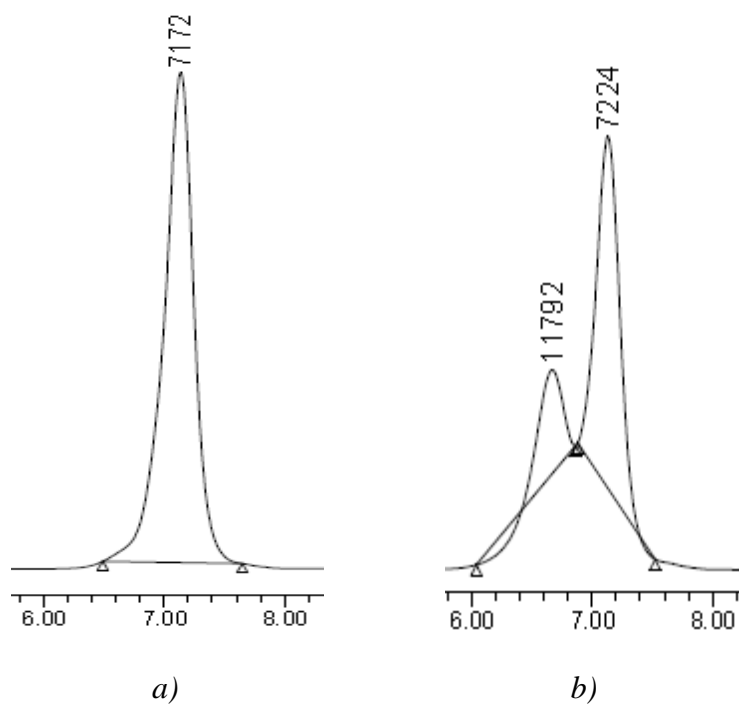


Figure 4.4 : Chromatogramme GPC du composé **62** avant a) et après b) décomposition (détecteur UV).

La deuxième étape consiste à synthétiser le malonate **63** qui est obtenu par estérification entre l'alcool **62** et l'acide **59** en présence de DCC et de DPTS dans du CH₂Cl₂ sec à température ambiante. Dans cette étape, nous avons pris le composé **62** qui n'a pas été purifié pour effectuer la réaction. A partir de 130 mg de **62** (le chromatogramme GPC est présenté dans la *figure 4.5a*) et 145 mg de **59**, nous avons obtenu seulement 40 mg de **63**. Il faut remarquer que le composé **63** est stable. Même avec le faible rendement obtenu lors de cette réaction, nous avons décidé de continuer la synthèse du méthanofullerène **34** pour connaître le comportement mésomorphe de ce composé. Ainsi, 35 mg de **63** ont été mis en réaction avec le fullerène en présence de DBU et d'iode. Après une nuit d'agitation, la réaction a été traitée mais malheureusement le composé **34** n'a pas pu être isolé à cause de la difficulté de purification ainsi que de la faible quantité. Nous n'avons obtenu qu'environ 9 mg de **34** presque pur (le chromatogramme est présenté dans la *figure 4.5b*). La formation de **34** a été confirmée en comparant les spectres ¹H RMN du malonate **63** et du composé **34** dans la zone entre 6,0 et 3,1 ppm (*figure 4.6*). Nous avons observé la disparition du singulet à 3,35 ppm qui correspond aux protons malonates et les protons en α de l'ester malonate à 4,15 et 5,18 ppm ont été déblindés d'environ 0,4 ppm vers le champ plus fort à cause de la présence du fullerène.

En conclusion, cette voie de synthèse présente une très grande difficulté de purification des produits intermédiaires ainsi que du produit final. En conséquence, ils n'ont pas été isolés et analysés correctement.

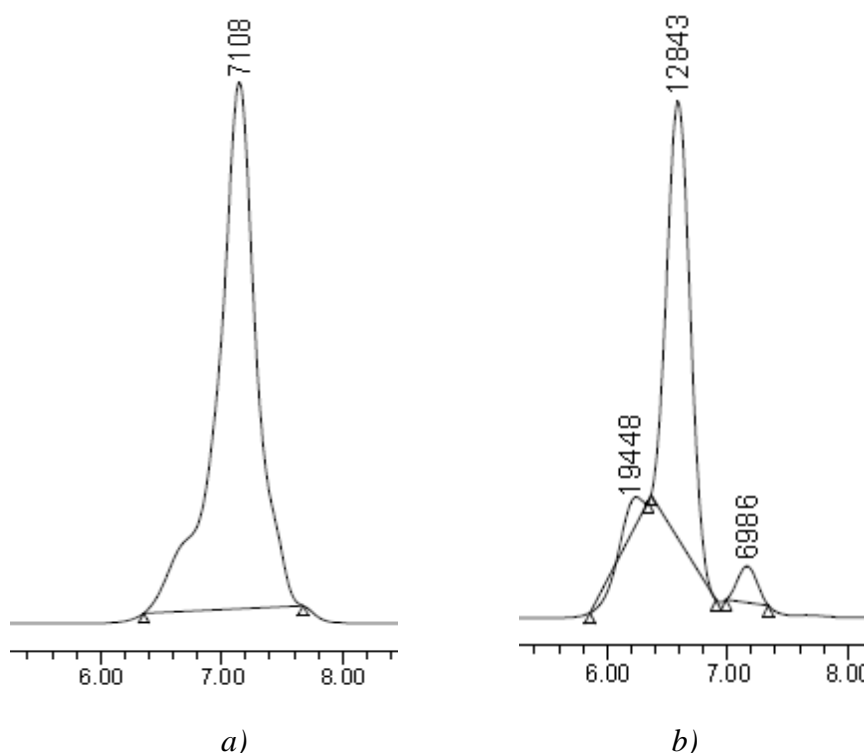
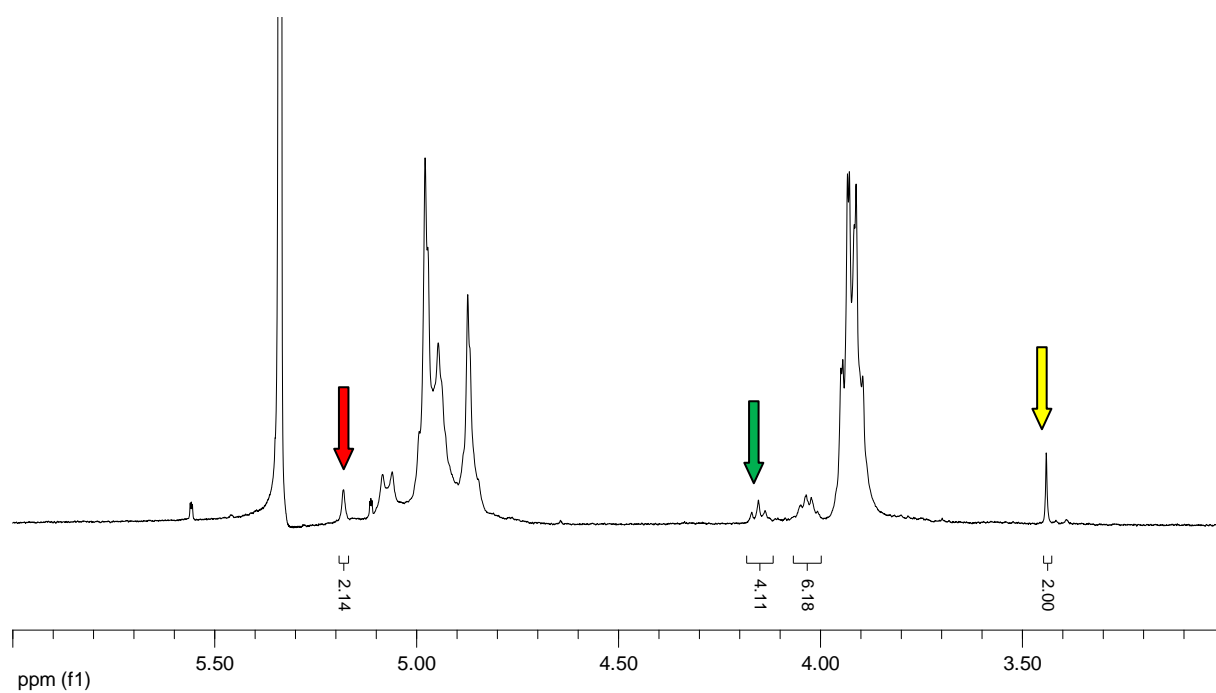
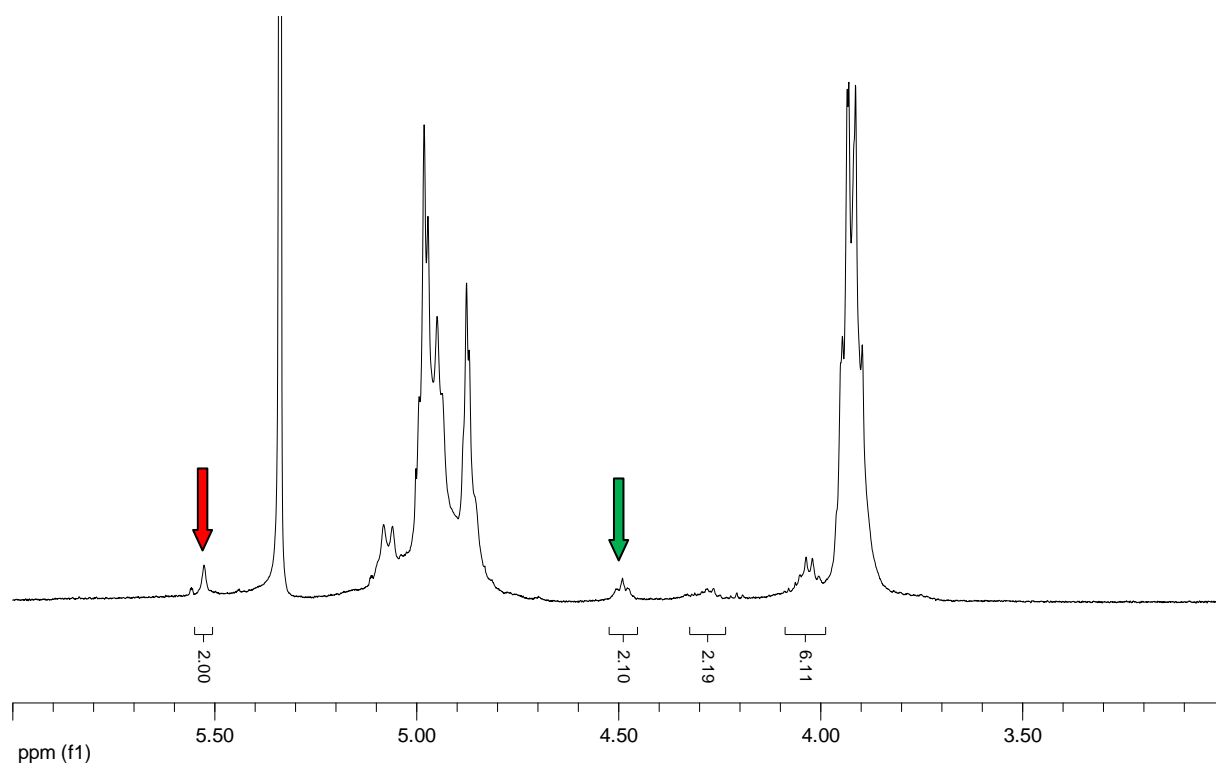


Figure 4.5 : Chromatogrammes GPC du composé **62** utilisant pour la deuxième étape a) et du composé **34** b) (détecteur UV).



(a)



(b)

Figure 4.6 : Agrandissement du spectre ^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) des composés **63** (a) et **34** (b) entre 6 et 3 ppm

4.2.4.2 Synthèse de la dyade C₆₀-OPV contenant un dendron poly (benzyl éther) de troisième génération, un dendron poly(aryl ester) de première génération et un C₆₀ connecté à l'OPV sans espaceur.

Le dendron poly(aryl ester) fonctionnalisé avec des unités cyanobiphényles (composé **64**) [118] a été synthétisé par Stéphane Frein pendant sa thèse [119]. Le composé **65** est obtenu par l'estérification entre **41** et un équivalent de **64** en présence de DCC et de DPTS à température ambiante. Puis, l'estérification entre **65** et **59** mène au malonate **66**. Enfin, la réaction de Bingel de ce dernier avec du fullerène en présence de DBU et d'iode conduit au composé **35** (schéma 4.14).

Au contraire de la voie de synthèse présentée dans le schéma 4.13, dans cette voie nous n'avons eu aucune difficulté de purification grâce à la présence des groupes cyanobiphényles. Tous les composés ont été isolés et analysés correctement.

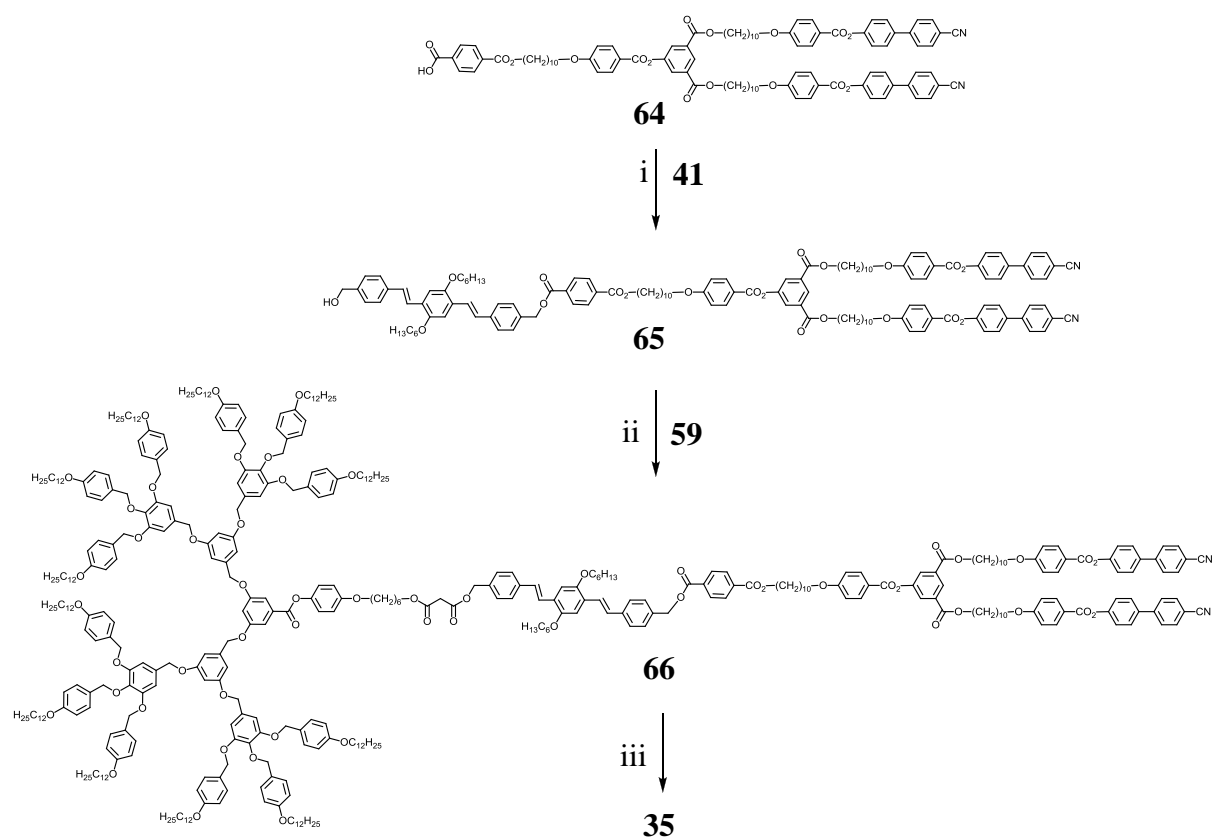


Schéma 4.14 : i) DCC, DPTS, CH₂Cl₂ sec, T. A., une nuit, 53% ; ii) DCC, DPTS, CH₂Cl₂ sec, T. A., une nuit, 83% ; iii) C₆₀, I₂, DBU, toluène, T. A., une nuit, 60%.

4.2.4.3 Synthèse de la dyade C₆₀-OPV contenant deux dendrons poly (benzyl éthers) de troisième génération et un C₆₀ lié à l'OPV par un espaceur.

Pour éviter la difficulté de purification que nous avons rencontrée dans la voie de synthèse précédente et pour pouvoir éloigner le fullerène de l'unité OPV, nous avons d'abord synthétisé le composé **68** (schéma 4.15). L'estérification entre **41** et un équivalent de l'acide 4-(*tert*-butyldiméthylsilyloxy) benzoïque en présence de DCC et de DPTS conduit au composé **67**. Puis, l'estérification de ce dernier avec **12** mène au composé **68**.

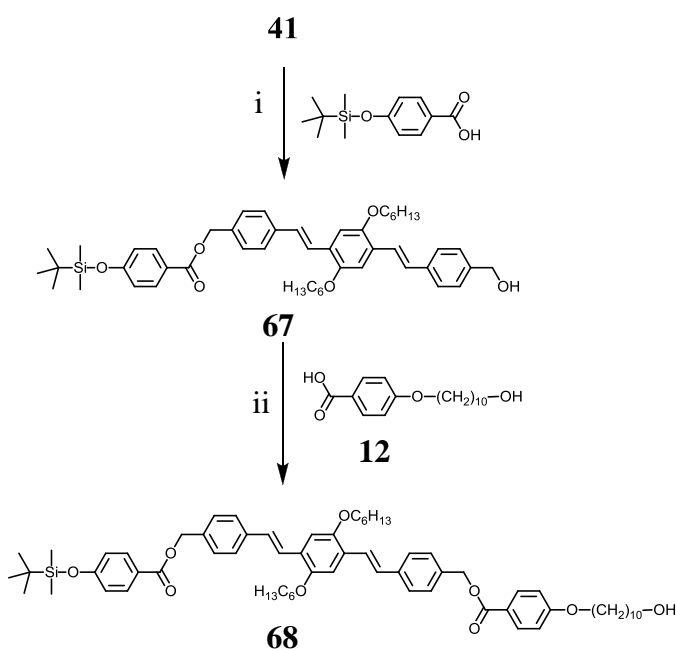


Schéma 4.15 : i) acide 4-(*tert*-butyldiméthylsilyloxy) benzoïque, DCC, DPTS, CH₂Cl₂, T. A., une nuit, 45% ; ii) EDC, DPTS, CH₂Cl₂ sec, T. A., une nuit, 55%.

Le composé **68** contient une fonction alcool aliphatique et une fonction phénol protégée. Avec cette structure, en réagissant avec le dendron poly(benzyl éther) de troisième génération, nous pouvons éliminer la formation du produit secondaire contenant deux dendrons et donc la difficulté de la purification. De plus, avec la présence du groupe *tert*-butyldiméthylsilyloxy (TBDMS), nous pouvons aussi améliorer le processus de purification par la différence de polarité entre les produits intermédiaires.

La suite de la synthèse est présentée dans le **schéma 4.16**. L'estérification entre **68** et **59** en présence de DCC et de DPTS mène au composé **69** avec un rendement de 96%. La fonction phénol de ce dernier est ensuite déprotégée par l'action de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7\text{H}_2\text{O}$ dans un mélange THF/ H_2O (5:1) pour donner **70**.

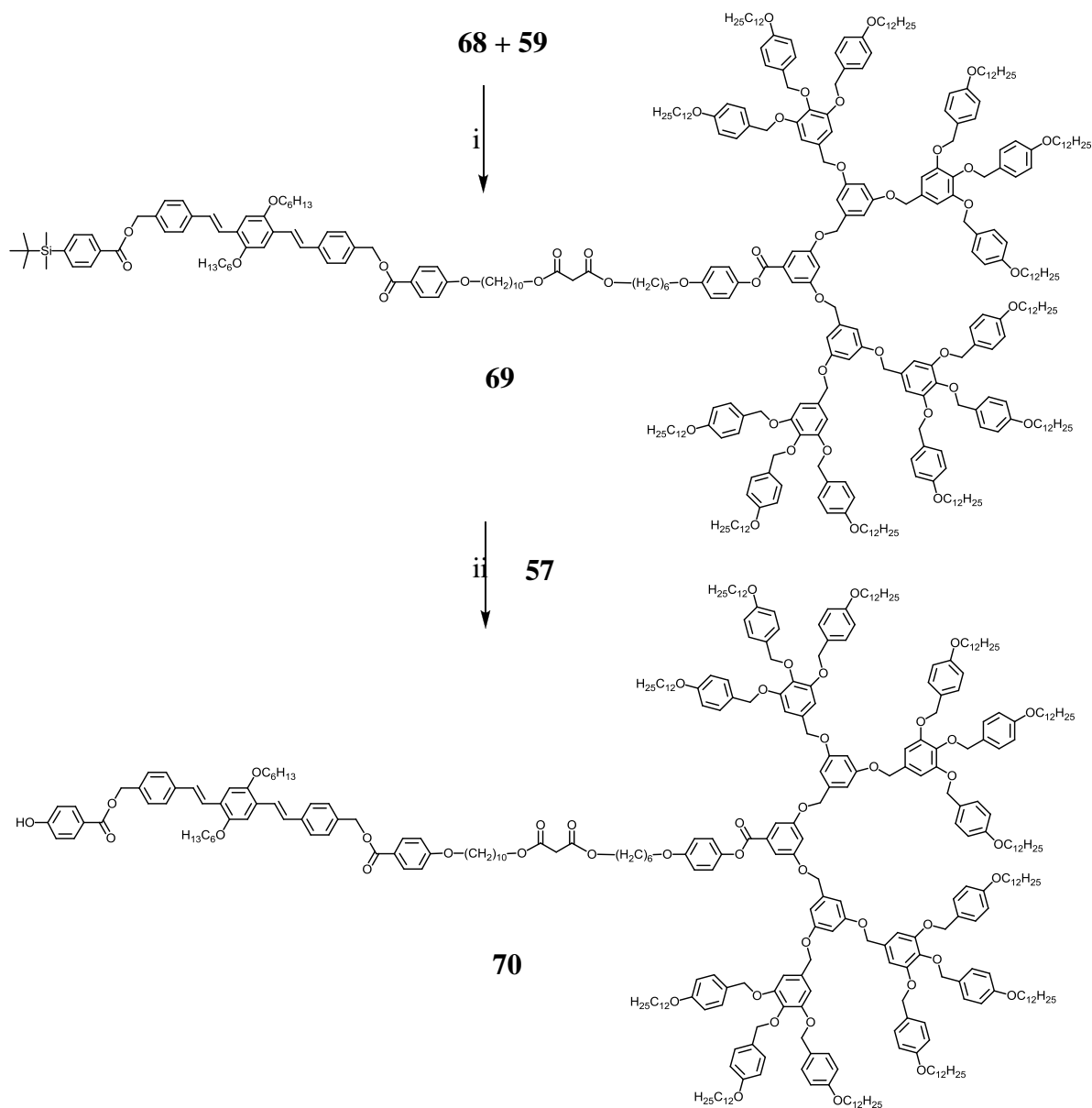


Schéma 4.16 : i) DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , T. A., une nuit, 96% ; ii) $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7\text{H}_2\text{O}$, THF, H_2O , 50 °C, 24 h, 73%.

La synthèse du méthanofullerène **36** est présentée dans le schéma 4.17.

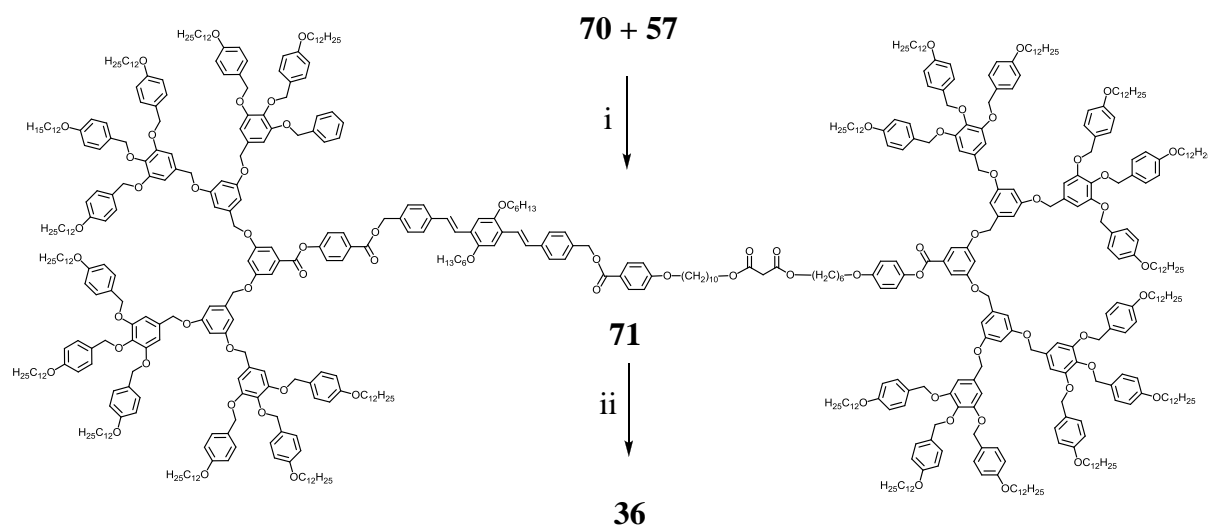


Schéma 4.17 : i) DCC, DPTS, CH₂Cl₂ sec, T. A., une nuit, 92% ; ii) C₆₀, I₂, DBU, toluène, T. A., une nuit, 69%.

L'estérification entre **70** et **57** en présence de DCC et de DPTS mène au malonate **71**. La réaction a très bien marché et sans aucune difficulté de purification, **71** est obtenu avec un rendement de 92%. Enfin, la réaction de Bingel sur ce dernier avec le fullerène en présence de DBU et d'iode conduit au méthanofullerène **36** avec un rendement de 69%.

En conclusion, par cette voie de synthèse, nous avons obtenu le produit final sans la moindre difficulté de purification. Tous les produits ont été isolés et analysés correctement.

4.3 Caractérisations et propriétés mésomorphes

La structure, la pureté et les propriétés mésomorphes des produits synthétisés ont été étudiées par ^1H RMN, DSC, GPC et POM. De plus, des analyses élémentaires ou HPLC ont été effectuées pour les nouveaux produits et des spectres UV-Vis pour les méthanofullerènes ont été réalisés.

4.3.1 Analyse par ^1H RMN

L'analyse par ^1H RMN nous a confirmé que tous les produits synthétisés sont les produits souhaités. Ici, nous présentons seulement quelques exemples.

Le spectre ^1H RMN de l'unité oligophénylènevinylène **41** est présenté dans la *figure 4.6*.

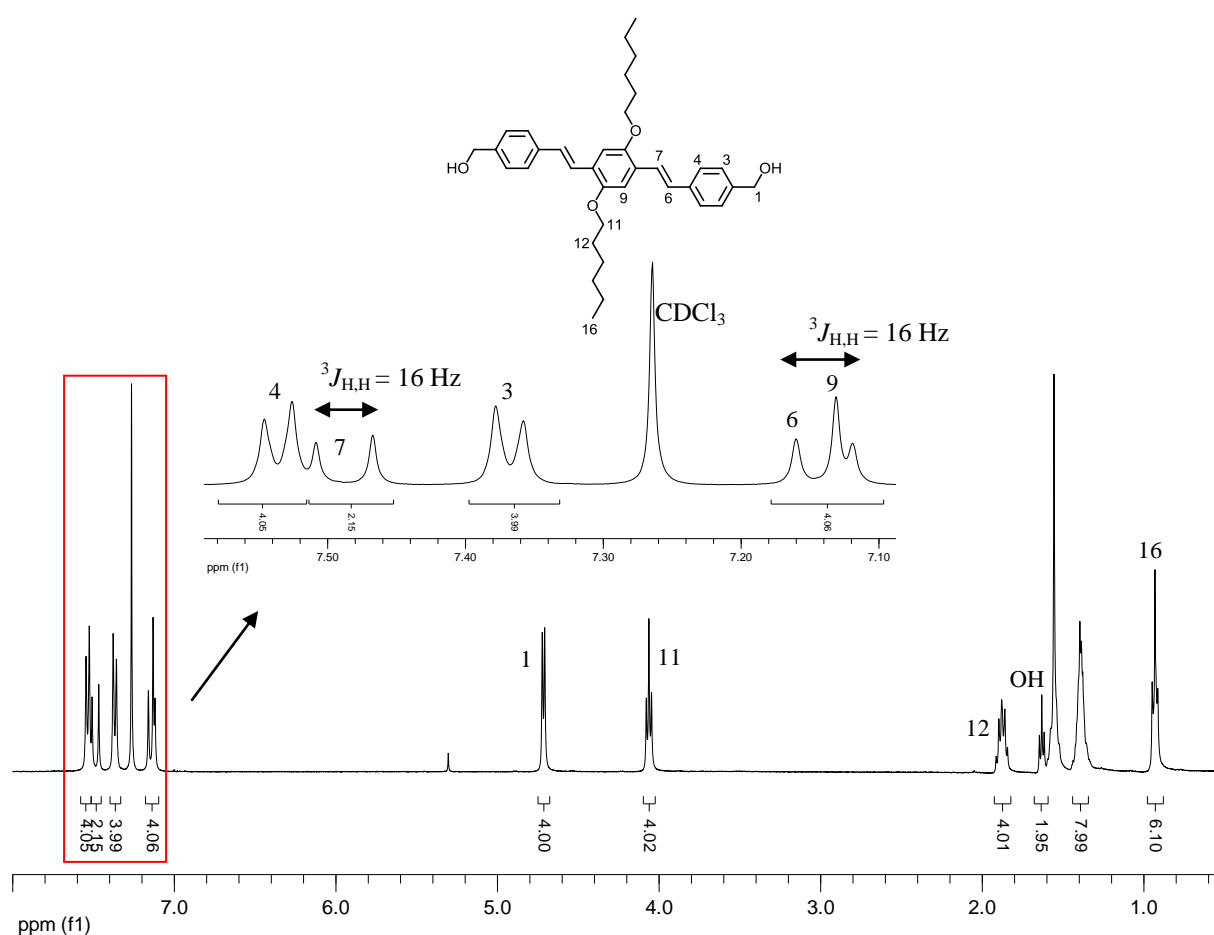


Figure 4.6 : Spectre ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) du composé **41**

Les protons aromatiques et oléfiniques apparaissent chacun sous forme d'un doublet entre 7,55 et 7,12 ppm sauf les protons 9 apparaissant sous forme d'un singulet à 7,13 ppm. La constante de couplage entre les protons 6 et 7 ($^3J_{\text{H,H}} = 16$ Hz) confirme la configuration *trans* de l'OPV. Le doublet à 4,71 ppm et le triplet à 4,06 ppm correspondent aux protons 1 et 11, respectivement. Les protons en β de l'oxygène et les protons aliphatiques résonnent entre 1,90 et 0,81 ppm.

Le spectre ^1H RMN du composé **68** est présenté dans la *figure 4.7*.

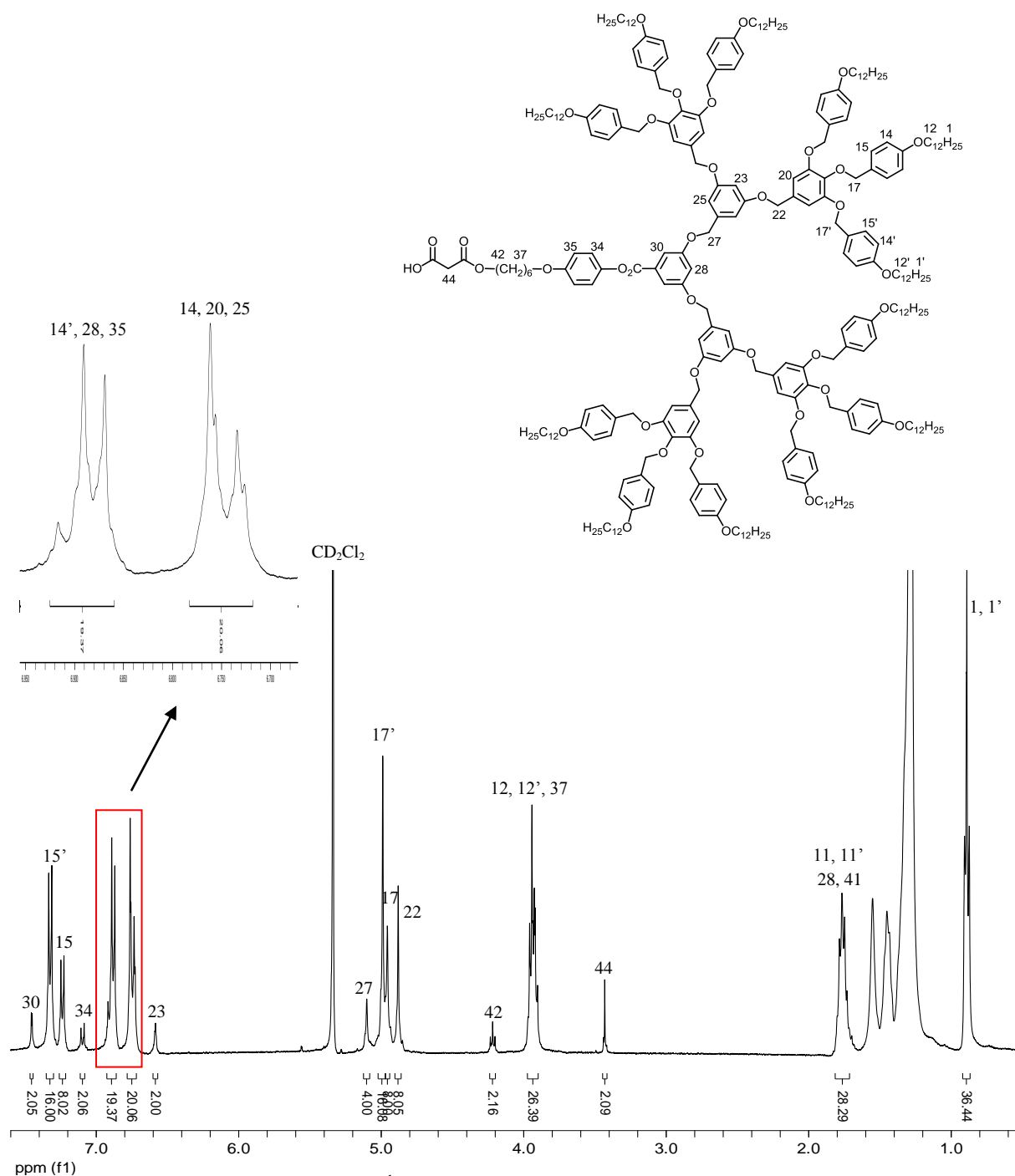


Figure 4.7 : Spectre ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) du composé **59**

Les protons aromatiques apparaissent chacun sous la forme d'un doublet entre 7,65 et 6,58 ppm sauf les protons 23 apparaissant sous la forme d'un triplet à 6,58 ppm. Le multiplet entre 6,92 et 6,87 ppm résulte du recouvrement des doublets des protons 14', 28, 35 et le multiplet entre 6,76 et 7,73 ppm résulte du recouvrement des doublets des protons 14, 20 et 25. Les protons 27, 17', 17 et 22 résonnent chacun sous la forme d'un singulet à 5,10, 4,99, 4,97 et 4,88 ppm, respectivement. Le triplet à 4,22 ppm correspond aux protons 42 et le singulet à 4,33 ppm correspond aux protons 44. Le multiplet entre 3,96 et 3,90 ppm résulte du

recouvrement des triplets des protons 12, 12' et 37. Tous les protons en β de l'oxygène et les protons aliphatiques résonnent entre 1,78 et 0,87 ppm. Ce résultat correspond à celui décrit dans la littérature [75].

L'agrandissement des différentes zones du spectre ^1H RMN de **61** est présenté dans les figures 4.8 et 4.9.

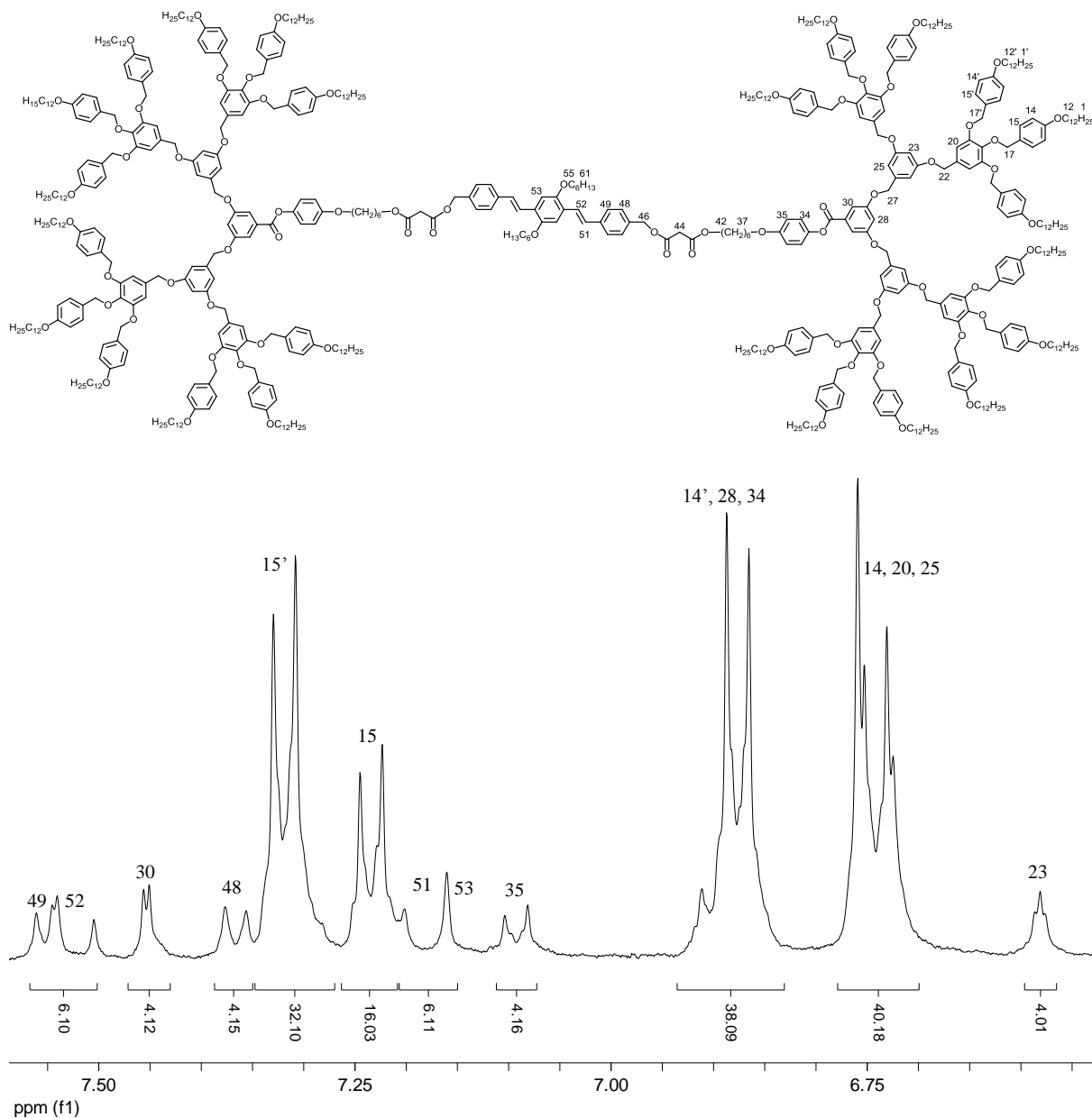


Figure 4.8 : Agrandissement du spectre ^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) du composé **61**.

Dans la zone entre 7,60 et 6,40 ppm (figure 4.8), nous retrouvons tous les signaux qui correspondent aux protons aromatiques et oléfiniques des composés **59** (figure 4.7) et du composé **41** (figure 4.6) et en se basant sur les calculs des intégrales, tous les signaux dans cette zone ont été attribués.

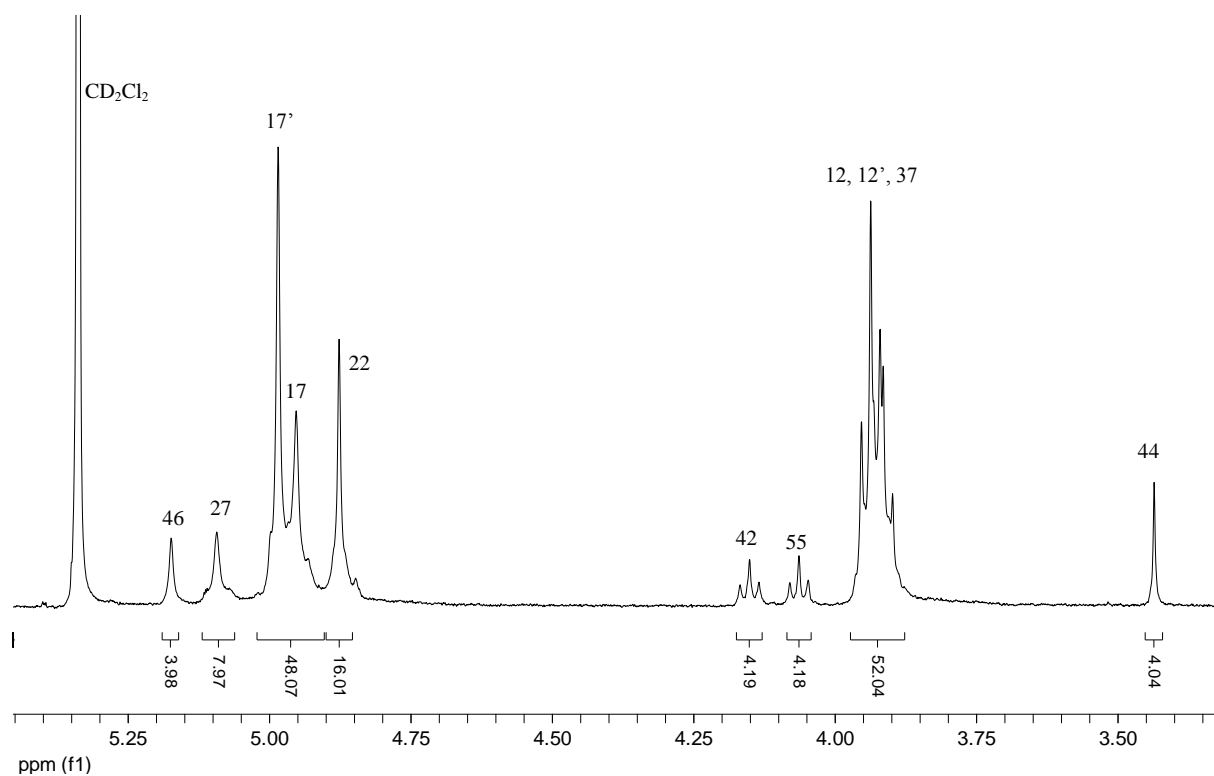


Figure 4.9 : Agrandissement du spectre ^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) du composé **61**.

De même, dans la zone entre 5,35 et 3,20 (figure 4.9), nous retrouvons tous les signaux qui correspondent aux protons en α de l'oxygène des composés **59** et **41**. Seuls les protons 46 sont déblindés et résonnent sous forme d'un singulet à 5,17 ppm au lieu d'un doublet à 4,71 ppm dans le composé **41** (figure 4.6).

L'agrandissement des différentes zones du spectre ^1H RMN de **33** est présenté dans les figures 4.10 et 4.11.

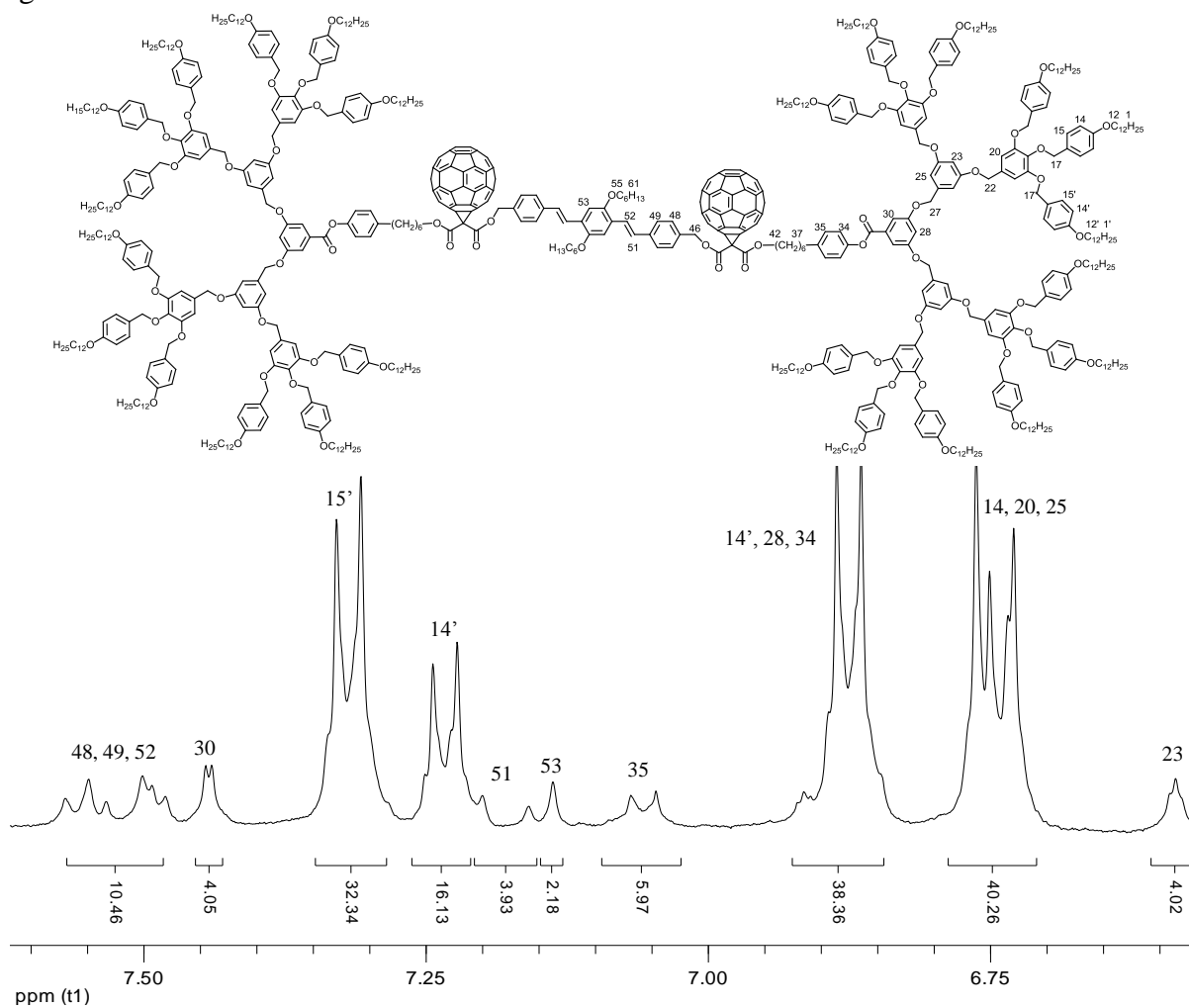


Figure 4.10 : Spectre ^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) du composé **33** entre 7,60 et 6,30 ppm.

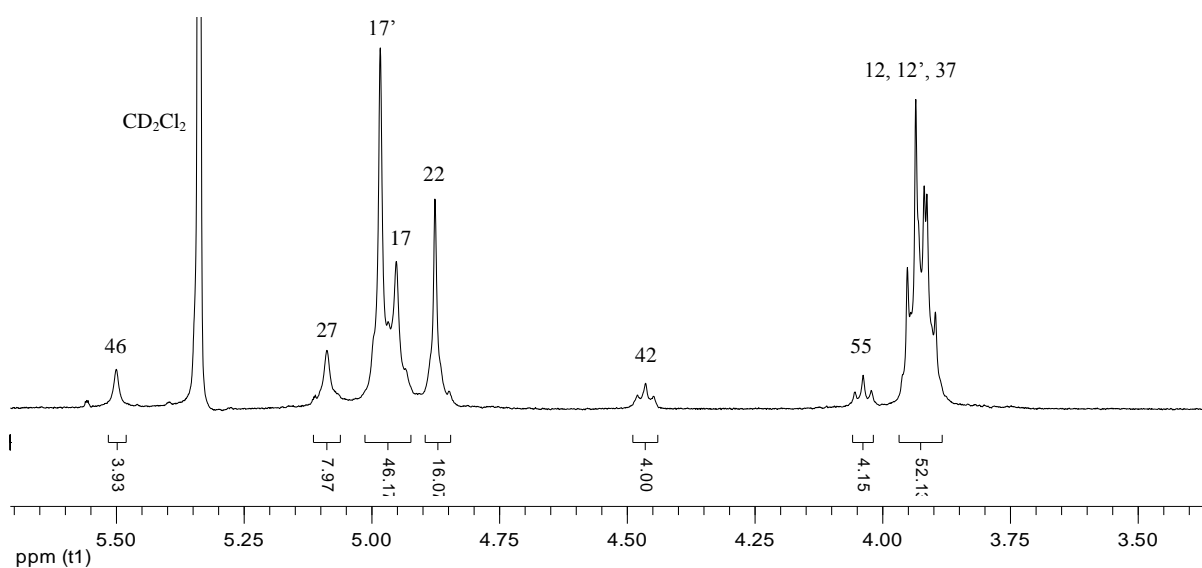


Figure 4.11 : Spectre ^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) du composé **33** entre 5,65 et 3,20 ppm.

Dans la zone entre 7,60 et 6,40 ppm du méthanofullerène **33** (*figure 4.10*), nous retrouvons tous les signaux qui correspondent aux protons aromatiques et oléfiniques du malonate **61**. Seuls les protons 48, sous l'influence du C₆₀, apparaissent sous forme d'un doublet à environ 7,49 ppm au lieu de 7,36 ppm pour **61** (*figure 4.8*). D'après les calculs de l'intégration, le multiplet entre 7,57 et 7,48 ppm résulte du recouvrement des doublets des protons 30, 48 et 52.

De même, dans la zone entre 5,35 et 3,20 de **33** (*figure 4.11*), nous observons tous les signaux correspondant aux protons en α de l'oxygène de **61** sauf les protons en position 44 à 3,44 ppm (*figure 3.9*). De plus, les protons en positions 42 et 46 sont déblindés d'environ 0,4 ppm vers le champ fort à cause de la présence du C₆₀.

4.3.2 Analyse par GPC

Les masses moléculaires moyennes et les indices de polydispersité des produits synthétisés ont été déterminés par chromatographie sur gel perméable (GPC). Ces données sont regroupées dans le **tableau 4.1**. Les valeurs de la première et deuxième ligne correspondent à celles obtenues par le détecteur UV et le réfractomètre IR, respectivement.

Tableau 4.1 : M_w , M_n et polydispersités des produits synthétisés

Composés	M_w	M_n	Polydispersité
48	3674	3726	1,01
	3663	3715	1,01
49	3776	3923	1,01
	3943	3897	1,01
52	4019	3984	1,01
	3984	4022	1,01
53	4108	4053	1,01
	4110	4059	1,01
54	3953	3907	1,01
	3946	3897	1,01
56	6671	6517	1,02
	6710	6595	1,02
57	6886	6730	1,02
	6862	6767	1,01
58	6910	6844	1,01
	6909	6831	1,01
59	7043	6870	1,02
	7085	6944	1,02
60	9533	9330	1,02
	9280	9165	1,01
32	8376	8360	1,01
	8453	8328	1,01
61	14227	13988	1,01
	14107	13895	1,01
33	12905	12752	1,01
	12900	12730	1,01
65	4318	4282	1,01
	4362	4337	1,01
66	11058	10939	1,01

	11073	10965	1,01
35	10179	10082	1,01
	10263	10168	1,01
69	8558	8792	1,01
	8764	8671	1,01
70	8649	8537	1,01
	8681	8546	1,01
71	14768	14571	1,01
	14248	14075	1,01
36	14248	14189	1,01
	14075	14027	1,01

Tous les indices de polydispersité obtenus sont très proches de l'unité, ce qui prouve qu'il s'agit de produits monodisperses et purs. Il faut noter que les masses moléculaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) déterminées par GPC sont différentes des masses réelles, du fait d'une grande différence entre la structure chimique de nos macromolécules et celle de la référence utilisée pour la calibration (polystyrène). La *figure 4.12* présente le chromatogramme GPC (détecteur UV) du composé **61** comme exemple.

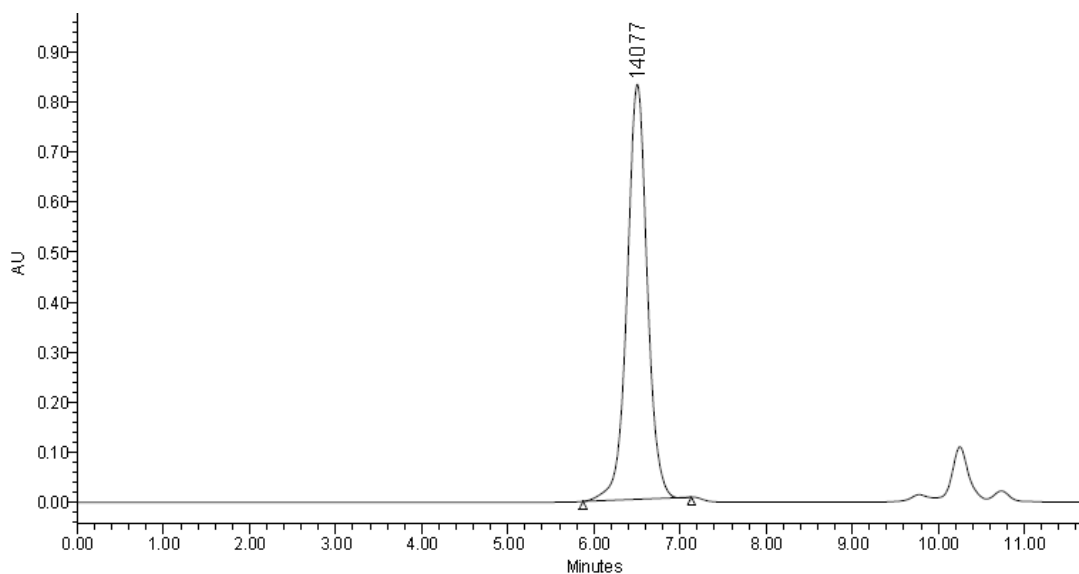


Figure 4.12 : Chromatogramme GPC (détecteur UV) du composé **61**

Tous les chromatogrammes des méthanofullerènes présentent un deuxième pic très proche du pic principal de masse moléculaire supérieure à celle des composés. Ce pic est expliqué par la formation d'agrégats dus à l'interaction C_{60} - C_{60} . Ce résultat a déjà été observé précédemment (voir le chapitre 3).

4.3.3 Analyse UV-Visible

La présence du fullerène dans les composés 32 à 36 est confirmée par la mesure de l'absorption UV-visible dans le CH₂Cl₂. La *figure 4.13* présente les spectres UV-visibles entre 200 et 700 nm ; les longueurs d'onde et les coefficients d'absorption molaire correspondant sont présentés dans le **tableau 4.2**.

Tableau 4.2 : Bandes d'absorption UV-visibles des méthanofullerènes synthétisés

Composés	λ_{\max} [nm]	ϵ [l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹]
32	275	135520
	326	90410
	393	44770
	686	430
33	276	199150
	327	108550
	393	55660
	686	950
35	282	173370
	326	65644
	394	48010
	686	242
36	275	190890
	327	104000
	393	53380
	686	680

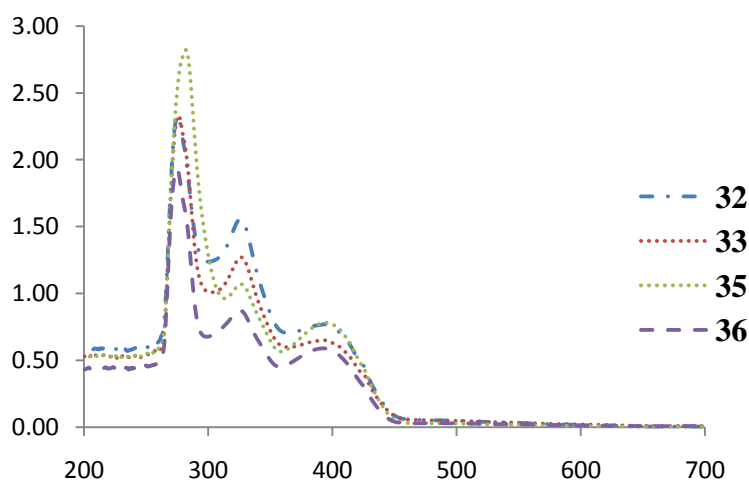


Figure 4.13 : Spectres UV-visibles des méthanofullerènes **32**, **33**, **35** et **36**

Théoriquement, les spectres UV-visibles des méthanofullerènes présentent trois bandes d'absorption caractéristiques : un petit pic vers 690 nm, un pic large vers 490 nm et un pic étroit vers 428 nm [114]. Dans les spectres des composés **32**, **33**, **35** et **36** (figure 4.13), le pic large vers 490 nm et le pic étroit vers 428 nm ne sont pas visibles ; ils sont masqués par l'absorption de la partie OPV. La présence du fullerène n'est confirmée que par la présence du petit pic vers 686 nm (figure 4.14).

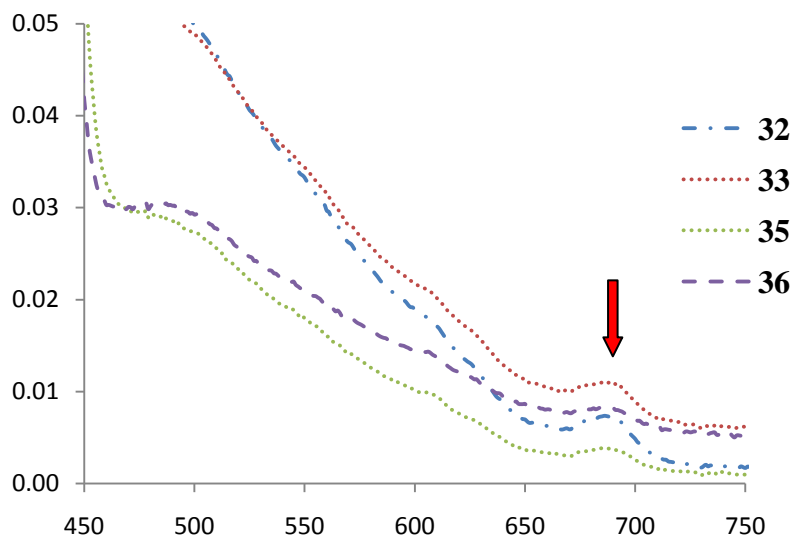


Figure 4.14 : Agrandissement des spectres UV-visibles des méthanofullerènes **32**, **33**, **35** et **36**

4.3.4 Propriétés mésomorphes

Les propriétés liquides-cristallines des dendrons poly(benzyl éthers) **48**, **49**, **54**, **56** et **57** ont déjà été étudiées par Percec [38]. L'ester **48** ($G_2CO_2CH_3$) présente une phase colonnaire hexagonale de symétrie $p6mm$ alors que son homologue acide **48** (G_2CO_2H) présente une phase cubique de symétrie $Im\bar{3}m$ et l'alcool **54** (G_2CH_2OH) présente une phase colonnaire hexagonale de symétrie $p6mm$ et une phase cubique de symétrie $Pm\bar{3}n$. De même, l'ester **56** ($G_3CO_2CH_3$) montre une phase colonnaire hexagonale ($p6mm$) alors que son homologue acide **57** montre une phase colonnaire hexagonale ($p6mm$) et une phase cubique ($Pm\bar{3}n$).

L'étude des propriétés mésomorphes des composés **52**, **53**, **58**, **59** et **64** a déjà été décrite dans la littérature. Les composés **58** et **59** [75] présentent une phase colonnaire dont la symétrie n'a pas été étudiée. Le composé **52** [73] présente une phase cubique homéotrope et le composé **53** [75] ne présente aucune propriété liquide-cristalline. Enfin, le dendron poly(aryl ester) fonctionnalisé par des unités cyanobiphényles **64** présente une phase nématique [120].

L'ensemble des propriétés mésomorphes de ces composés est présenté dans le **tableau 4.3**.

Tableau 4.3 : Températures de transition de phases et changements d'enthalpies des composés **48**, **49**, **52-54**, **56-59** et **64**.

Composés	T _g (°C)	Transitions	Températures (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)
48	-	Cr → Col _h - <i>p6mm</i>	19	8,0
		Col _h - <i>p6mm</i> → I	71	2,1
49	-	Cr → Cub- <i>Im</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	75	3,3
		Cub- <i>Im</i> $\bar{3}$ <i>m</i> → I	195	0,5
52		(I → Cub) ^a	(~64) ^b	
		Cr → I	66	2,8
53		Cr → I	72	1,9
54	28	Col _h - <i>p6mm</i> → Cub- <i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>n</i>	87	0,6
		Cub- <i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>n</i> → I	101	0,2
56	-	Cr → Col _h - <i>p6mm</i>	17	44,5
		Col _h - <i>p6mm</i> → I	108	3,4
57	-	Cr → Col _h - <i>p6mm</i>	21	23,4
		Col _h - <i>p6mm</i> → Cub- <i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>n</i>	151	2,0
		Cub- <i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>n</i> → I	164	3,1
58	62	Col → I	115	11,3
59	80	Col → I	112	11,6
64		Cr → N	39	1,9
		N → I	194	6,2

T_g = température de transition vitreuse, Cr = solide, Col = phase colonnaire, Col_h-*p6mm* = phase colonnaire hexagonale de symétrie *p6mm*, Cub = phase cubique, Cub- *Im* $\bar{3}$ *m* = phase cubique de symétrie *Im* $\bar{3}$ *m*, Cub- *Pm* $\bar{3}$ *n* = phase cubique de symétrie *Pm* $\bar{3}$ *n*, N = phase nématique, I = liquide isotrope. ^atransition monotrope, ^bdéterminée par POM. Les températures de transition sont données à l'onset des pics obtenus durant le deuxième chauffage. Les T_g sont déterminées durant le premier refroidissement.

Les propriétés mésomorphes des méthanofullerènes, des dérivés malonates et des intermédiaires ont été étudiées par microscopie à lumière polarisée (POM) et par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Des mesures de diffraction des rayons X (DRX) ont également été effectuées sur certains composés.

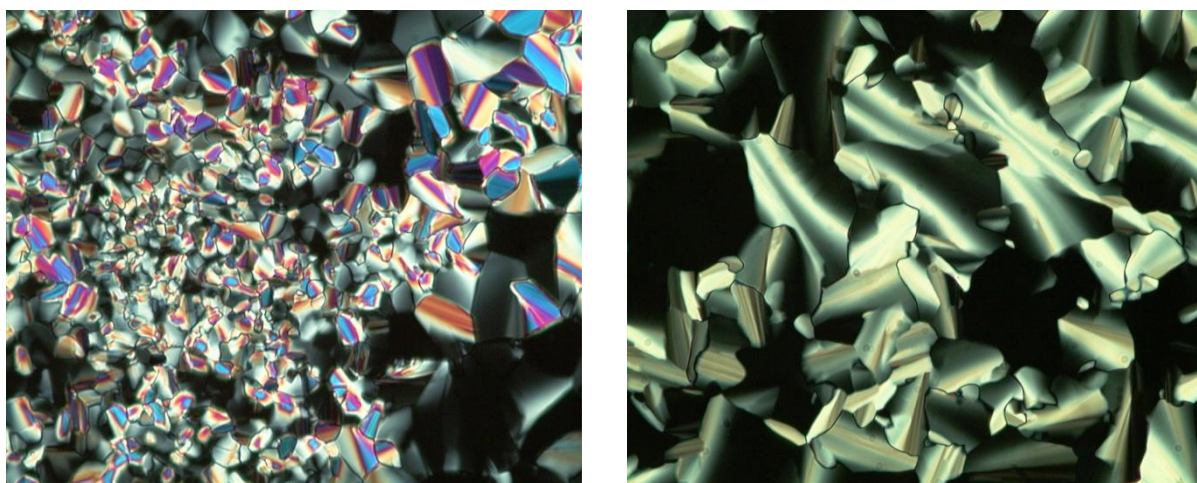
L'ensemble des propriétés mésomorphes des méthanofullerènes, des malonates et des produits intermédiaires est présenté dans le **tableau 4.4**. Les composés **62**, **63** et **34** n'ayant pas pu être isolés correctement, leurs propriétés mésomorphes ne sont pas présentées ici.

Tableau 4.4 : Températures de transition de phases et changements d'enthalpie des méthanofullerènes, des malonates et des produits intermédiaires.

Composés	Tg (°C)	Transitions	Températures (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)
61		Col _h - <i>p6mm</i> → I	68	11,2
32		Cr → I	63	3,3
62		Col _h - <i>p6mm</i> → I	108	26,0
33		Cr → I	87	21,3
		Cr → SmA	38	3,5
65	43	SmA → N	117	1,1
		N → I	124	1,3
66	-	Cr → M	17	44,5
		M → I	108	3,4
35		M → I	116	21,4
69		Col _h - <i>p6mm</i> → I	69	8,3
		Col _{r2} → Col _{h2}	(~50) ^a	
70		Col _{h2} → Col _h - <i>p6mm</i> ^a	(~65) ^a	
		Col _h - <i>p6mm</i> → I	81	10,1
71		Col _h - <i>p6mm</i> → I	104	21,8
36		Col _h - <i>p6mm</i> → I	94	19,4

Tg = température de transition vitreuse, Cr = solide, M = phase non identifiée, Col_h-*p6mm* = phase colonnaire hexagonale de symétrie *p6mm*, Col_{r2} = phase colonnaire rectangulaire, Col_{h2} = phase colonnaire hexagonale, SmA = phase smectique, N = phase nématique, I = liquide isotrope, ^adéterminée par diffraction des rayons X. Les températures de transition sont données à l'onset des pics obtenus durant le deuxième chauffage. Les Tg sont déterminées durant le premier refroidissement.

Le bis-malonate **61** contenant deux dendrons poly(benzyl éthers) de deuxième génération présente une phase colonnaire caractérisée par l'apparition de pseudo-cônes focales et de zones homéotropes qui se développent facilement lors du refroidissement depuis l'état liquide isotrope. Les mesures par diffraction des rayons X ont montré qu'il s'agit d'une phase colonnaire hexagonale. Le même résultat a été observé avec le bis-malonate **62** contenant deux dendrons poly(benzyl éthers) de troisième génération. Les textures de la phase colonnaire développée par **61** et **62** sont présentées dans la *figure 4.15*.



(a)

(b)

Figure 4.15 : Textures de la phase colonnaire présentées par le composé **61** à 80°C (a) et par le composé **62** à 103°C (b).

Au contraire des résultats obtenus pour les bis-malonates **61** et **62**, les méthanofullrènes correspondants **32** et **33** ne présentent aucune propriété mésomorphe.

L'étude par DSC du composé **65** contenant un dendron poly(aryl ester) de première génération lié à l'unité OPV montre qu'il présente deux phases liquides-cristallines énantiotropes (figure 4.16). L'observation par POM montre qu'il s'agit d'une phase nématique caractérisée par l'apparition de textures *schlieren* et d'une phase smectique A caractérisée par l'apparition de zones homéotropes (figure 4.17).

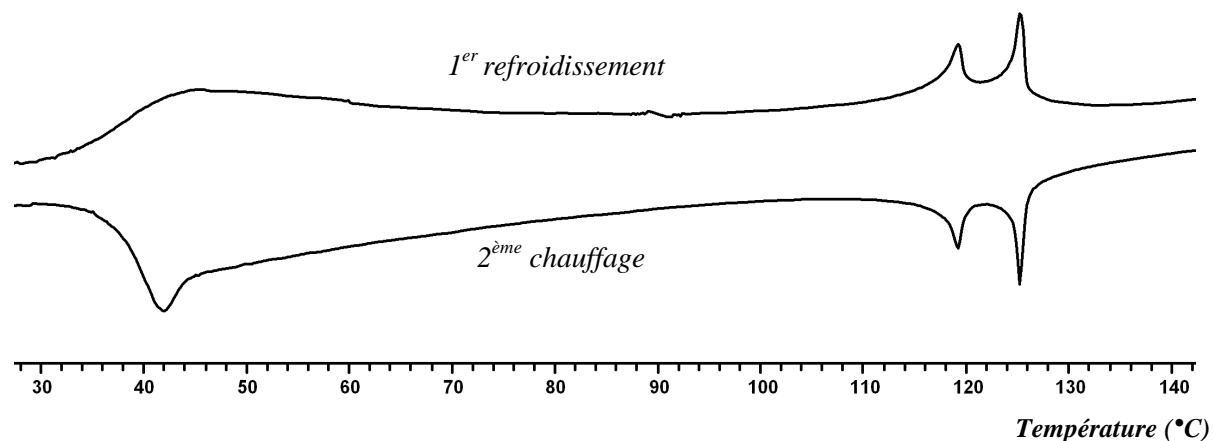
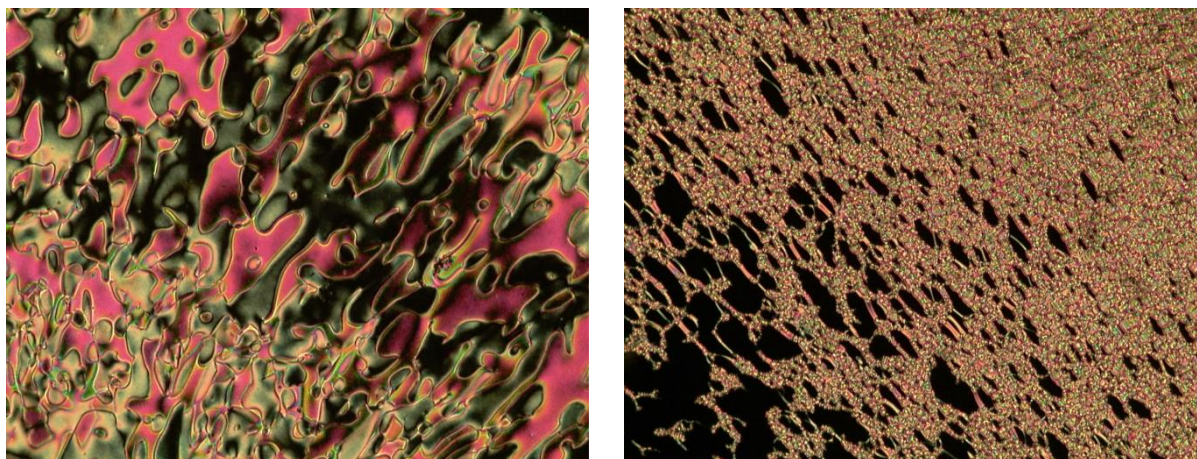


Figure 4.16 : Thermogramme DSC du composé **65**



(a)

(b)

Figure 4.17 : Textures de la phase N (a) et de la phase SmA (b) présentées par le composé **65** à 118 et 115°C, respectivement.

D'après la DSC, le malonate **66** contenant un dendron poly(aryl ester) de première génération et un dendron poly(benzyl éther) de troisième génération présente deux transitions de phase à 101 et 114°C (figure 3.18). Cependant, par POM, en chauffant depuis l'état solide et en refroidissant depuis l'état liquide isotrope, aucune texture n'a été observée. Le méthanofullerène correspondant **35** présente un comportement identique à celui du malonate **66** par POM. En revanche, par DSC, il présente une seule transition à 106°C correspondant à la transition d'isotropisation (figure 4.19). Les deux composés **66** et **35** possèdent donc des propriétés mésomorphes. Cependant, les phases liquides-cristallines n'ont pas été identifiées.

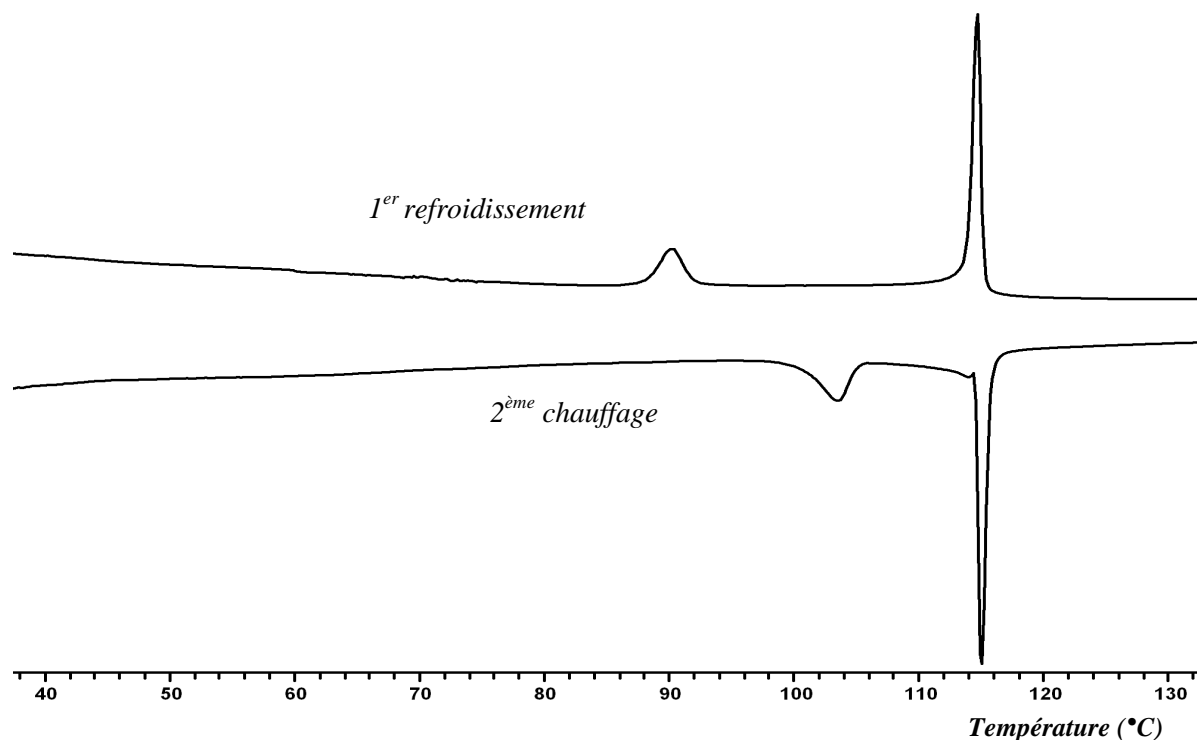


Figure 4.18 : Thermogramme DSC du composé **66**

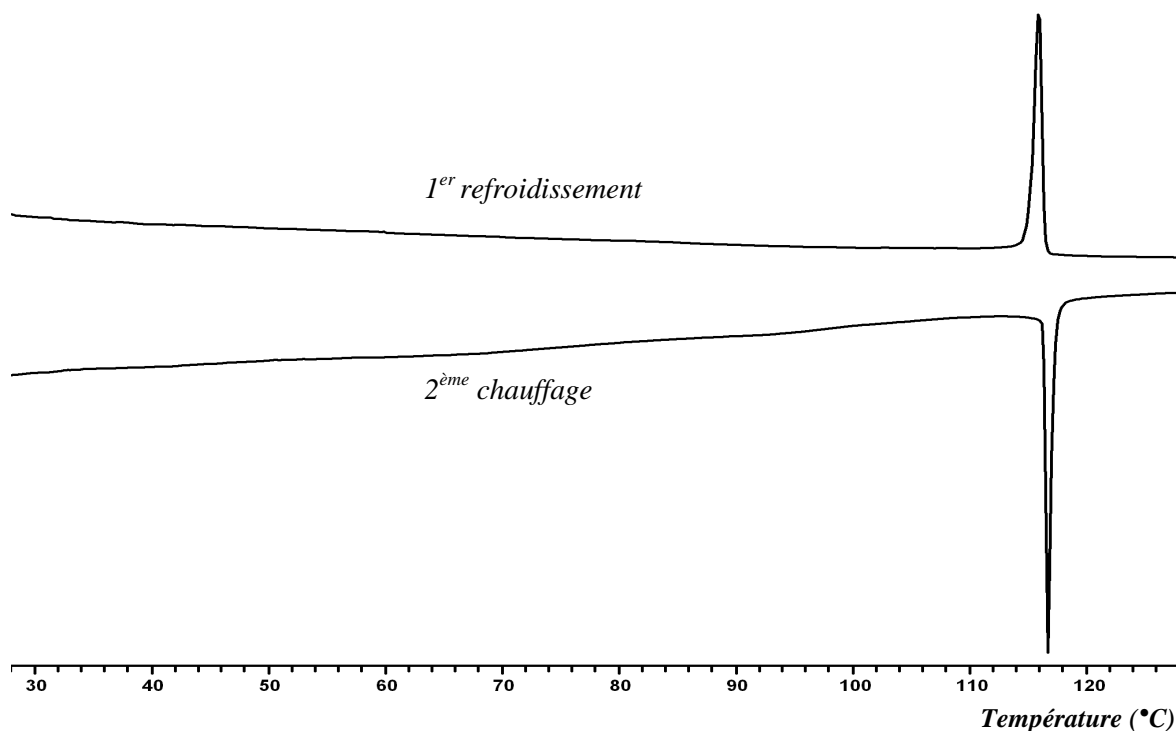


Figure 4.19 : Thermogramme DSC du composé **35**

Le composé **69** présente une phase colonnaire hexagonale déterminée par diffraction des rayons X. En revanche, la texture observée par POM n'est pas caractéristique (*figure 4.20*). Le composé **70** présente trois phases liquides-cristallines différentes qui ont été déterminées par diffraction des rayons X. En refroidissant, en dessous de l'isotropisation (81°C), il forme une phase colonnaire hexagonale. En dessous de 65°C, ce composé développe une autre phase colonnaire hexagonale Col_{h2} et à une plus basse température encore cette phase Col_{h2} devient colonnaire rectangulaire Col_{r2}. Par contre, par POM, aucune texture caractéristique et aucun changement de texture n'a été observé.

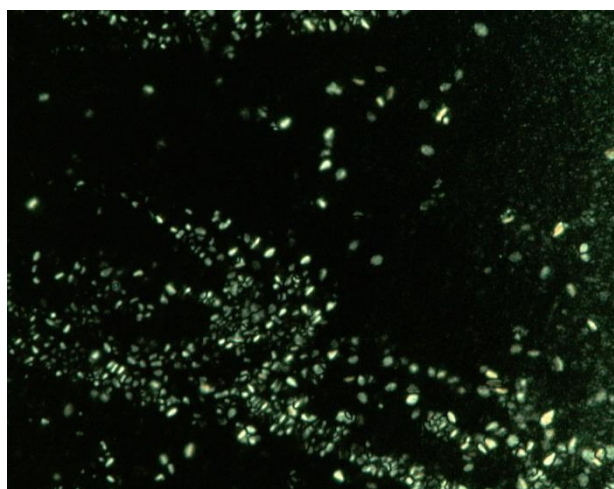
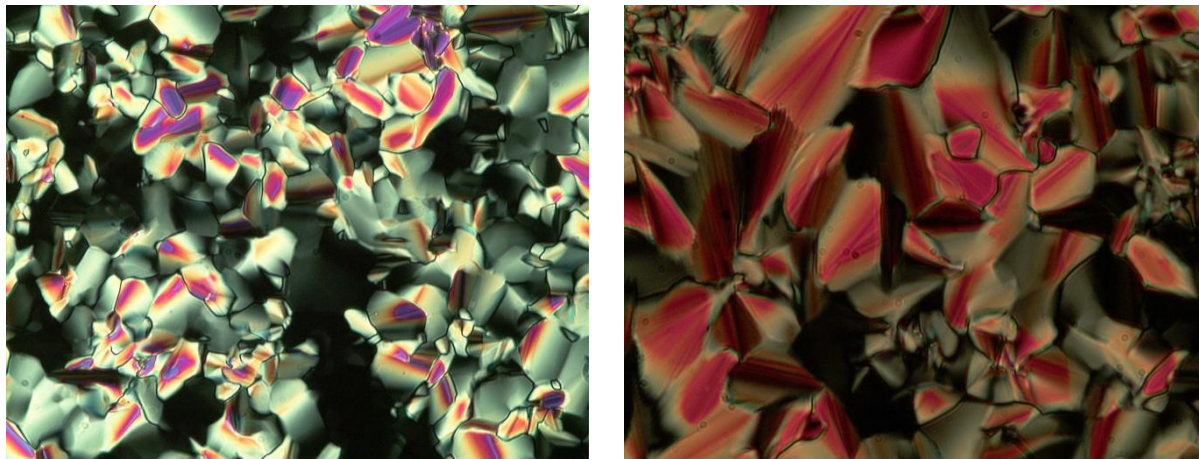


Figure 4.20 : Texture non caractéristique développée par le composé **69** à 45 °C.

Le malonate **71** et son méthanofullerène correspondant **36** présentent tous les deux une phase colonnaire caractérisée par l'apparition de pseudo-coniques focales et de zones homéotropes qui se développent facilement lors du refroidissement depuis l'état liquide isotrope (*figure 4.21*). L'étude par diffraction de rayons X de ces deux composés montre qu'il s'agit d'une phase colonnaire hexagonale.



(a)

(b)

Figure 4.21 : Textures de la phase colonnaire présentée par le composé **71** à 97°C (a) et par le composé **36** à 88°C (b).

4.3.5 Etudes par diffraction des rayons X et organisation supramoléculaire

Les mesures par diffraction des rayons X sur les composés **61**, **62**, **69**, **70**, **71** et **36** ont été effectuées par l'équipe du Dr. Gorecka, département de chimie, université de Varsovie, Pologne. Tous ces composés présentent une phase colonnaire hexagonale de symétrie $p6mm$ caractérisée par trois réflexions fines aux petits angles correspondants aux indices (10), (11) et (20). De plus, les mésophases sont caractérisées par un large halo observé aux grands angles de Bragg ($2\theta = 20^\circ$) qui est associé à la fusion des chaînes aliphatiques. Un exemple est présenté dans la *figure 4.22*.

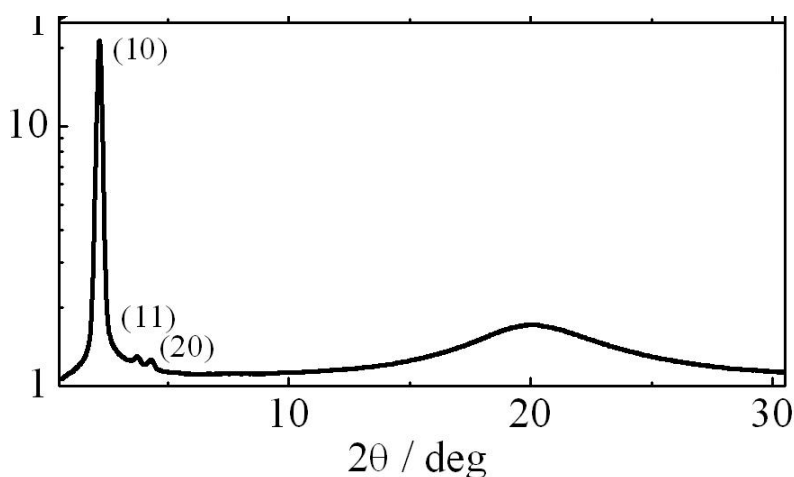


Figure 4.22 : Diffractogramme de la phase Col_h du composé **71**

En se basant sur la loi de Bragg, $n\lambda = 2d \sin\theta$, et en connaissant la longueur d'onde λ du faisceau de rayons X et l'angle θ des réflexions, nous pouvons calculer les distances interréticulaires d (d_{10} , d_{11} , d_{20}) correspondants aux réflexions détectées sur le cliché de diffraction qui permettent ensuite de calculer les paramètres a de la maille colonnaire hexagonale.

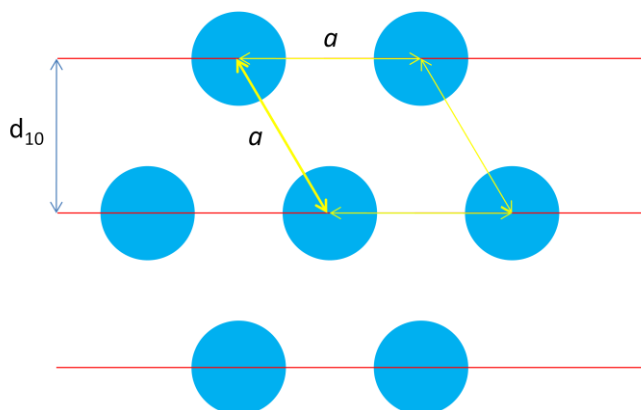


Figure 4.23 : Schéma du réseau hexagonal

Le paramètre a est obtenu à partir de la première réflexion de Bragg par la relation :

$$\lambda = 2a \sin \theta$$

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

$$N_{hk} = \frac{h^2 + k^2}{a^2}$$

Le composé **61** contenant deux dendrons poly(benzyl éthers) de deuxième génération présente une phase colonnaire hexagonale avec un paramètre de maille de 42,1 Å. La série des composés **62**, **69**, **70**, **71** et **36** présente une phase colonnaire hexagonale avec des paramètres de maille très proches les uns des autres $a \sim 46-48$ Å. Il n'y a donc pas de différence de paramètre de maille pour les composés contenant un ou deux dendrons poly(benzyl éthers) de troisième génération. De plus, dans ces deux cas, le diamètre de la colonne est relativement proche de celui du précurseur dendritique méthyl ester [38] ce qui montre que chaque disque est constitué par la partie dendritique et les fragments OPV sont distribués aléatoirement entre les colonnes (*figure 4.24*).

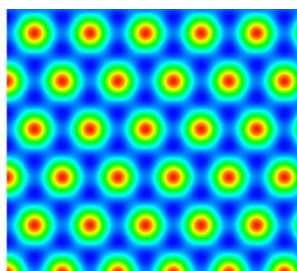


Figure 4.24 : La carte de densité électronique reconstruite à partir des données de diffraction des rayons X du composé **71** dans la phase Col_h ; les régions avec une densité électronique élevée (colonnes) sont composées par les parties dendritiques ; les régions avec une densité électronique plus basse sont remplies par les fragments contenant l'OPV et les chaînes aliphatiques terminales.

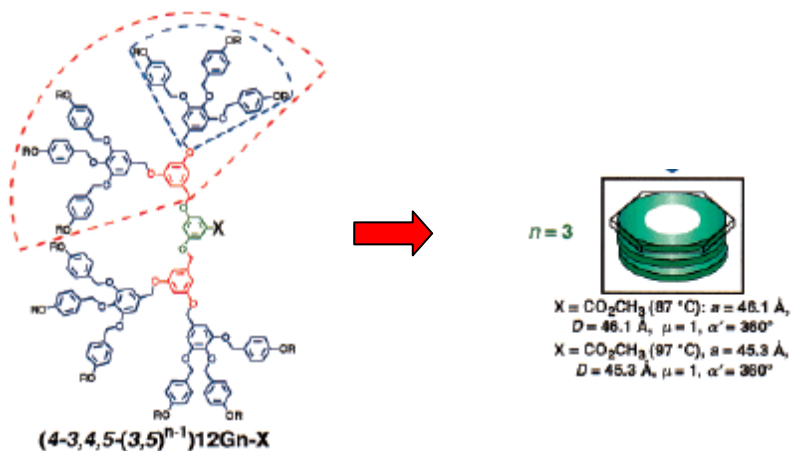


Figure 4.25 : Analyse rétrostructurale de l'auto-assemblage supramoléculaire en colonne du dendron poly(benzyl ester) de troisième génération [38].

Contrairement aux composés **61**, **62**, **69**, **71** et **36** qui présentent une seule phase colonnaire hexagonale de symétrie $p6mm$, le composé **70** présente trois phases liquides-cristallines colonnaires différentes qui ont été déterminées par diffraction des rayons X. En dessous de l'isotropisation, il forme une phase Col_h-p6mm avec un paramètre de maille de 45,5 Å (le diffractogramme est présenté dans la *figure 4.26*). En continuant le refroidissement, à partir de 65°C, cette phase Col_h-p6mm se transforme en une autre phase colonnaire hexagonale (nommée Col_{h2}) avec un paramètre de maille double (94,7 Å). La formation de cette nouvelle phase est confirmée par l'apparition dans le diffractogramme de nouveaux signaux (*figure 4.26*). À partir de 50°C, le réseau hexagonal de la phase Col_{h2} se déforme en réseau rectangulaire, une phase colonnaire rectangulaire (nommée Col_{r2}) avec des paramètres de maille a et b respectivement de 99,4 et 164,5 Å a été déterminée à 30°C. La *figure 4.26* présente les diffractogrammes de diffraction des rayons X du composé **70** à différentes températures.

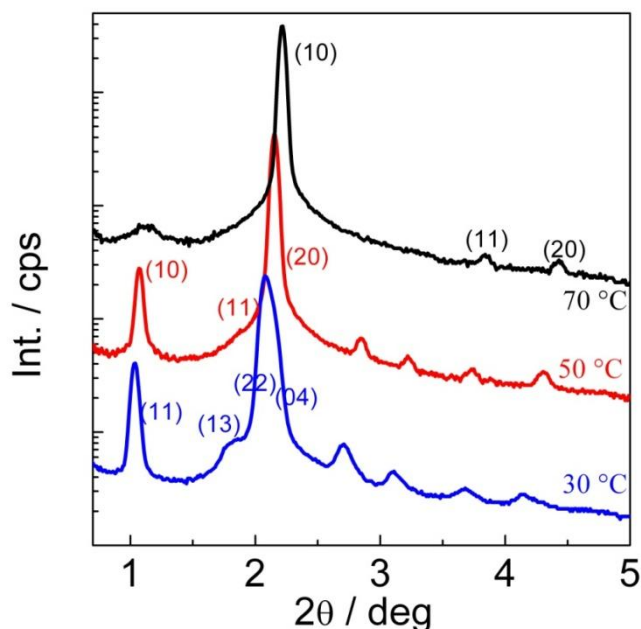


Figure 4.26 : Diffractogrammes de diffraction des rayons X du composé **70** ; Col_h-p6mm ($T = 70^\circ\text{C}$, $a = 46,0 \text{ \AA}$), Col_{h2} ($T = 50^\circ\text{C}$, $a = 94,7 \text{ \AA}$), Col_{r2} ($T = 30^\circ\text{C}$, $a = 99,4 \text{ \AA}$, $b = 164,5 \text{ \AA}$).

Le fait que le composé **70** présente des propriétés mésomorphes différentes de celles des autres matériaux peut être expliqué par sa structure. Il semble que les liaisons hydrogènes entre les groupes OH permettent de rassembler les fragments OPV et ils sont placés entre les colonnes de façon ordonnée. La *figure 4.27a* présente le modèle d'organisation du composé **70** dans la phase Col_{h2} , les fragments OPV de trois molécules voisines sont rassemblés et celui de la quatrième molécule est distribué aléatoirement entre les colonnes. Cette organisation a été confirmée par la carte de densité électronique reconstruite à partir des données de diffraction des rayons X (*figure 4.27b*) où les régions avec une densité électronique élevée (colonnes) sont composées par les parties dendritiques.

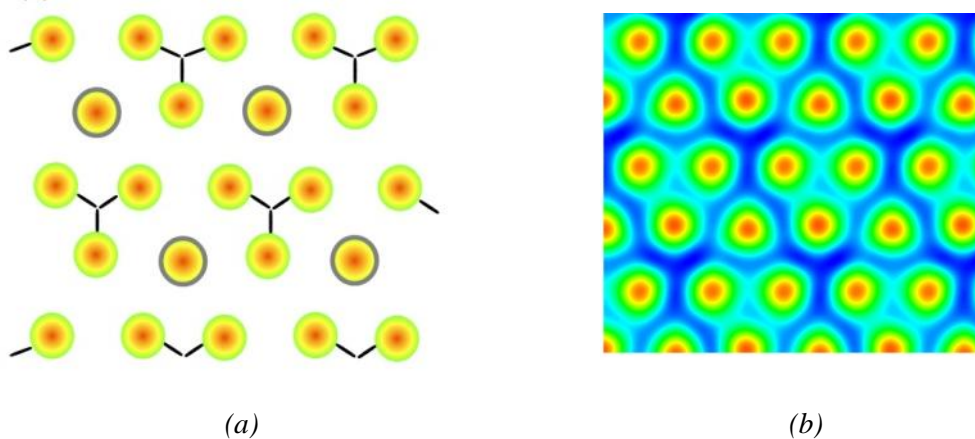


Figure 4.27 : (a) Modèle d'organisation du composé **70** en phase Col_{h2} , (b) carte de densité électronique reconstruite à partir des données de diffraction des rayons X du composé **70**.

Les paramètres de maille de la phase colonnaire des composés **61**, **62**, **69**, **70**, **71** et **36** déterminés par diffraction des rayons X sont présentés dans le **tableau 4.5**.

Tableau 4.5 : Les paramètres de mailles de la phase colonnaire des composés **61**, **62**, **69**, **70**, **71** et **36**

Composés	Phases liquide-cristallines	Paramètres de maille
61	Col_h-p6mm	$a = 45,5 \text{ \AA}$ à $50 \text{ }^\circ\text{C}$
62	Col_h-p6mm	$a = 42,1 \text{ \AA}$ à $50 \text{ }^\circ\text{C}$
69	Col_h-p6mm	$a = 46,8 \text{ \AA}$ à $50 \text{ }^\circ\text{C}$
70	Col_h-p6mm	$a = 46,0 \text{ \AA}$ à $70 \text{ }^\circ\text{C}$
	Col_{h2}	$a = 94,7 \text{ \AA}$ à $50 \text{ }^\circ\text{C}$
	Col_{r2}	$a = 99,4 \text{ \AA}, b = 164,5 \text{ \AA}$ à $30 \text{ }^\circ\text{C}$
71	Col_h-p6mm	$a = 47,1 \text{ \AA}$ à $30 \text{ }^\circ\text{C}$
36	Col_h-p6mm	$a = 45,8 \text{ \AA}$ à $70 \text{ }^\circ\text{C}$

4.3.6 Propriétés photophysiques

Les spectres d'absorption et d'émission ainsi que les durées de vie de fluorescence des composés **61**, **62**, **69**, **71** et **36** ont été mesurés dans le CH₂Cl₂ par l'équipe du Dr. Gorecka. Les longueurs d'onde d'absorption/émission maximales et les durées de vie de fluorescence de ces composés sont présentées dans le **tableau 4.6**

Tableau 4.6 : Longueurs d'onde d'absorption/émission maximales et durées de vie de fluorescence des composés **61**, **62**, **69**, **71** et **36**.

Composé	Absorption		Emission		Durée de vie τ [ns]
	λ_{\max} [nm]		λ_{\max} [nm]		
61	324	394	447	475	1,53
62	324	394	447	474	1,37
69	327	394	447	474	1,54
71	324	394	448	474	1,63
36	322	388	446	473	0,48

Tous les composés **61**, **62**, **69** et **71** contenant l'unité OPV et un ou deux dendrons poly(benzyl éthers) de troisième génération présentent des spectres d'absorption/émission identiques. Ils présentent deux bandes d'absorption à environ 323 et 394 nm et deux bandes d'émission à environ 447 et 475 nm. La *figure 4.28* présente le spectre d'absorption/émission du composé **69** comme exemple.

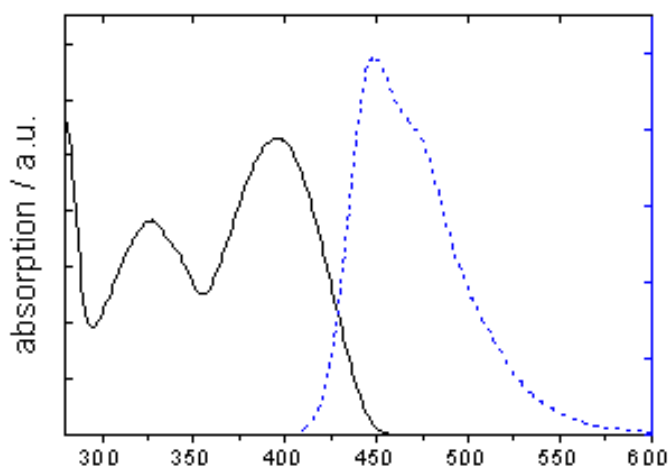


Figure 4.28 : Spectre d'absorption/émission du composé **69**

Le spectre d'absorption/émission du méthanofullerène **36** est similaire à celui du malonate correspondant **71**, seule l'intensité des deux bandes d'absorption à environ 322 et 392 nm a changé (*figure 4.29*).

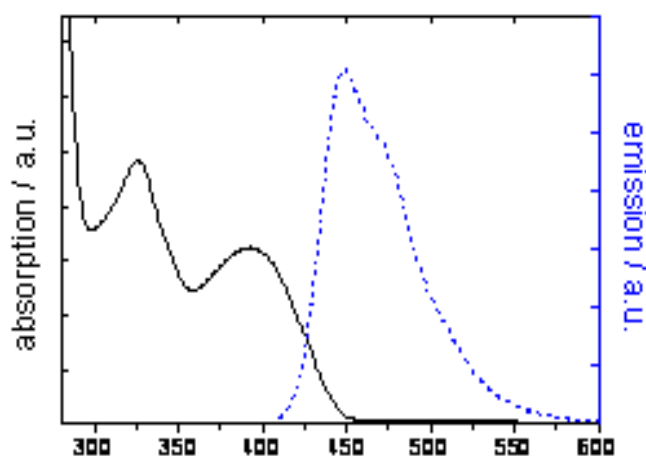


Figure 4.29 : Spectre d'absorption/émission du composé **36**.

Il est intéressant de noter que la durée de vie du méthanofullerène **36** est beaucoup plus courte que celle des composés sans fullerène. De plus, en comparant l'intensité d'émission de ce composé avec celui de son précurseur malonate **71** (*figure 4.30*), nous avons remarqué que cette émission est presque supprimée par la présence du fullerène. Ce phénomène montre qu'il peut exister un transfert d'électrons entre l'unité OPV et le fullerène.

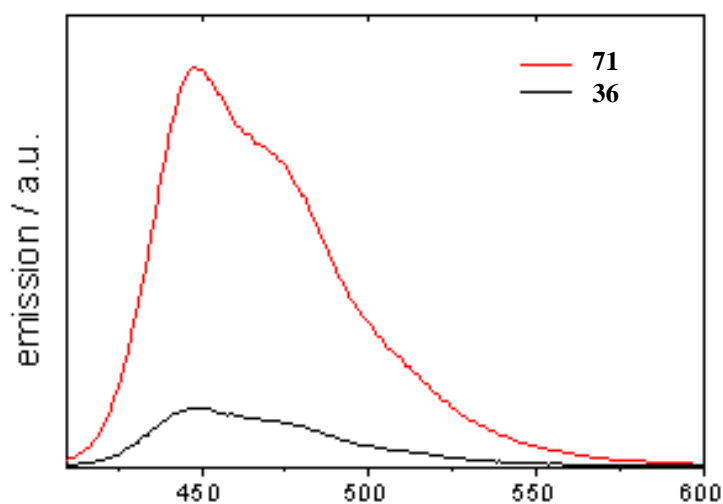


Figure 4.30 : Spectres d'émission du méthanofullerène **36** et de son précurseur malonate **71**. Les deux spectres sont obtenus dans les mêmes conditions de mesure (excitation à 395 nm, concentration de $2,5 \times 10^{-9} \text{ molL}^{-1}$ dans le dichlorométhane).

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse de plusieurs dyades fullerène-oligophénylènevinylènes contenant un ou deux dendrons poly(benzyl éthers) de deuxième ou troisième génération. Les propriétés mésomorphes de ces dyades ont aussi été étudiées.

Les deux premières dyades **32** et **33** contenant deux dendrons poly(benzyl éthers) de deuxième ou troisième génération et deux fullerènes connectés directement à l'unité OPV sans espaceur ne présentent aucune propriété mésomorphe tandis que les précurseurs malonates présentent une phase liquide-cristalline colonnaire. La dyade **35** contenant un dendron poly(benzyl éther) de troisième génération, un dendron poly(aryl ester) de première génération et un fullerène lié à l'unité OPV sans espaceur est mésomorphe, cependant, la phase liquide-cristalline n'a pas été identifiée.

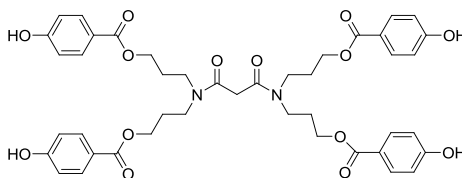
Seule la dyade **36** présente une phase colonnaire hexagonale de symétrie $p6mm$ ayant été confirmée par POM, DSC et diffraction des rayons X. Il s'agit d'une dyade contenant deux dendrons poly(benzyl éthers) de troisième génération et un C_{60} lié à l'unité OPV par un espaceur. Les premières études photophysiques sur cette dyade ont été réalisées. Elles ont montré qu'il existe un transfert d'électrons entre l'OPV et le C_{60} . Les études d'électrochimie, l'incorporation de cette dyade dans une cellule solaire et les études de son effet photovoltaïque sont actuellement en cours.

5. Méthanofullerènes dendrimères liquides-cristallins de hautes générations

5.1 Introduction

La fonctionnalisation du fullerène avec des parties dendritiques liquides-cristallines permet de créer des dérivés du fullerène possédant à la fois des propriétés mésomorphes et des propriétés des dendrimères. Pour obtenir ce type de matériaux, dans la plupart des cas, des dendrimères mésomorphes de différentes générations sont d'abord synthétisés. Puis, le fullerène est greffé par la réaction de Bingel ou de Prato pour donner des méthanofullerènes ou des fulléropyridines (voir le chapitre d'introduction). La synthèse des dendrimères, et notamment des dendrimères de hautes générations, représente la partie la plus longue en terme de synthèse et purification. Il existe deux méthodes de synthèse principales qui peuvent être utilisées pour obtenir des dendrimères : synthèse convergente développée par Fréchet et Hawker [113] et synthèse divergente développée par Vögtle et Tomalia [122,123]. Pour synthétiser des dendrimères de hautes générations en utilisant ces deux méthodes, il faut réaliser plusieurs étapes répétitives (étapes de couplage et de déprotection). Il est donc difficile d'obtenir le dendrimère désiré à génération élevée en raison de la difficulté de purification ainsi que de la réactivité assez faible due à l'encombrement stérique des sites réactionnels.

Dans cette partie, nous voulons élaborer une nouvelle méthodologie permettant de synthétiser des méthanofullerènes de hautes générations à partir de dendrimères de générations basses. Pour cela, nous avons d'abord préparé un cœur malonyle qui contient quatre branches (*figure 5.1*).

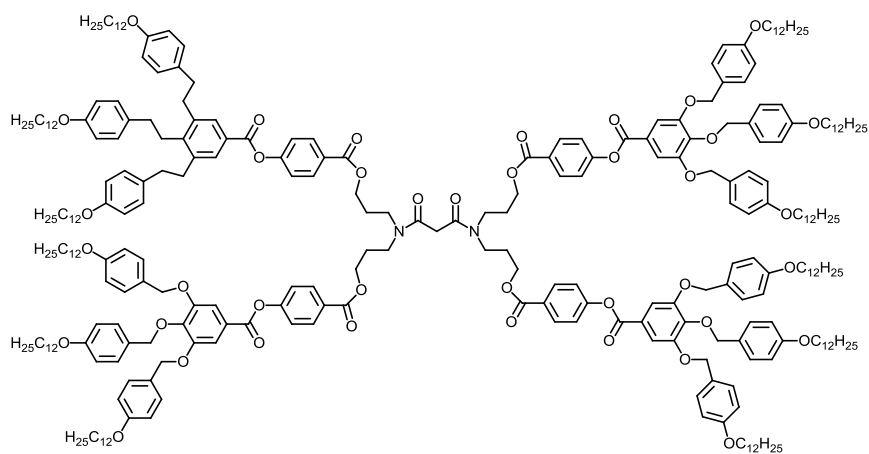


72

Figure 5.1 : Cœur malonyle à quatre branches

Avec cette structure, nous pouvons greffer quatre dendrons de génération n et le malonate obtenu sera considéré comme un dendrimère de génération $n+2$. Enfin, le fullerène sera incorporé par la réaction de Bingel.

Le premier essai a été élaboré avec le dendron poly(benzyl éther) de première génération. La *figure 5.2* présente la structure du malonate obtenu. Cependant, la réaction de Bingel sur ce dernier n'a pas marché.



73

Figure 5.2 : Malonate synthétisé à partir d'un cœur malonyle à quatre branches et des dendrons poly(benzyl éthers) de première génération

5.2 Synthèses et caractérisations

5.2.1 Synthèse du cœur malonyle de dendrimère à quatre branches

La synthèse de **72** est présentée sur le schéma 5.1. Tout d'abord, la condensation du 3-amino-1-propanol sur le 3-chloro-1-propanol conduit à la dipropanolamine **74** sous forme d'huile non colorée [124]. Ensuite, la *N*-benzyl-dipropanolamine **75** est obtenue par condensation du bromure de benzyle sur **74** dans l'acétone en utilisant du carbonate de potassium comme base. Le composé **76** est obtenu par l'estérification entre les deux fonctions alcool de **75** avec l'acide 4-(*tert*-butyldiméthylsilyloxy) benzoïque. Cette réaction est réalisée dans du dichlorométhane sec en présence de DCC et DPTS à température ambiante pendant une nuit. Puis, l'hydrogénation du composé **76** en présence de Pd/C dans un mélange de CH₂Cl₂ et EtOH, dans le but de déprotéger la fonction amine, conduit au composé **77**. Le composé **78** est obtenu par réaction d'acylation entre deux équivalents de **77** avec un équivalent de chlorure de malonyle. Enfin, les fonctions phénol de ce dernier sont déprotégées par réaction avec Zn(BF₄)₂ dans un mélange THF/H₂O à 50°C pour donner le cœur malonyle à quatre branches **72**.

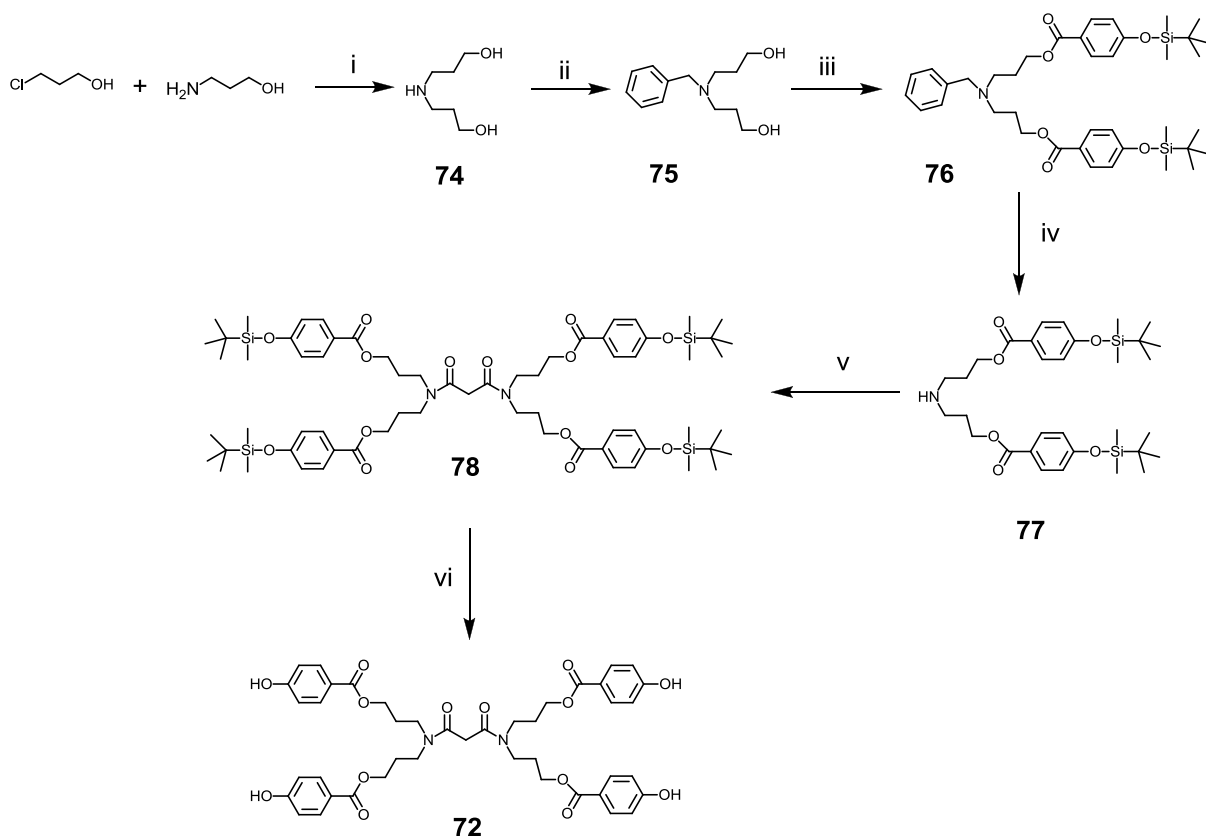


Schéma 5.1 : i) H₂O, reflux, 24 h puis KOH, 50% ; ii) bromure de benzyle, K₂CO₃, acétone, reflux, 8 h, 41% ; iii) acide 4-(*tert*-butyldiméthylsilyloxy) benzoïque, DCC, DPTS, CH₂Cl₂, T. A., une nuit, 77% ; iv) H₂ 4 bars, Pd/C, CH₂Cl₂/EtOH, T. A., 2 h, 79% ; v) chlorure de malonyle, Et₃N, CH₂Cl₂ sec, T.A., 4 h, 75% ; vi) Zn(BF₄)₂·6-7H₂O, THF, T. A., 2 h, 79%.

5.2.2 Synthèse de dendrimères de hautes générations

Une fois le cœur malonyle **72** préparé, nous avons d'abord essayé de synthétiser un dendrimère à partir de ce cœur en le greffant avec les dendons de Percec de première génération. Tout d'abord, la saponification de l'ester **45** par NaOH dans un mélange THF/EtOH (3:1) conduit à l'acide **79** qui réagit ensuite selon la réaction d'estérification avec les quatre fonctions phénol du composé **72** pour donner **73**. Cette réaction est réalisée dans du dichlorométhane sec en présence de DCC et de DPTS à température ambiante. Dans cette étape, le composé **79** est utilisé en excès pour assurer que la réaction des quatre fonctions phénol soit totale. Le dendrimère **73** est obtenu avec un rendement de 52% après purification sur colonne chromatographique, éluant CH₂Cl₂/MeOH (10:0,1), puis par précipitation dans du méthanol.

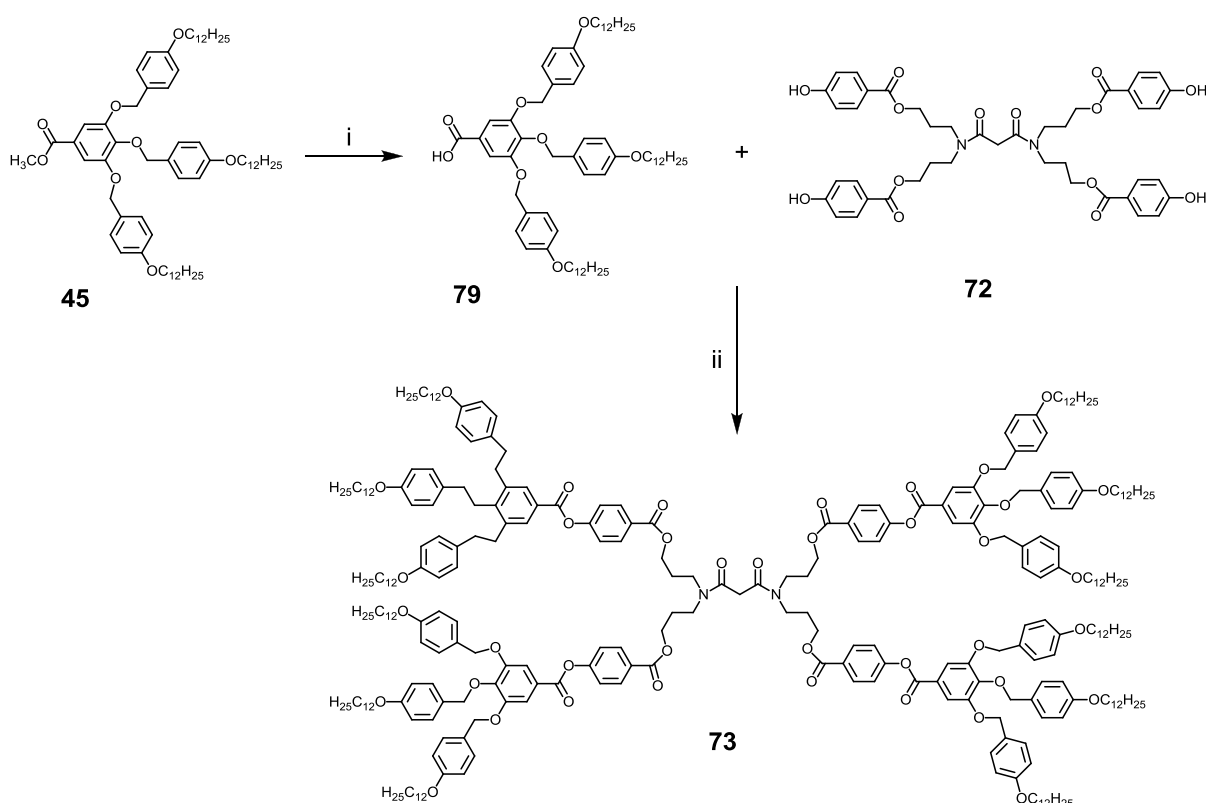


Schéma 5.2 : i) NaOH, THF/EtOH (3:1), reflux, 4 h, 89% ; ii) DCC, DPTS, CH₂Cl₂, T. A., une nuit, 52%.

Le spectre ¹H RMN du composé **73** est présenté dans la *figure 5.3*. Tous les signaux ont été attribués. Nous observons un singulet à 7,48 ppm qui correspond aux protons en position 20. Les protons 15' et 14' apparaissent sous la forme d'un doublet à 7,31 et à 6,87 ppm, respectivement. Les protons 15 et 14 résonnent entre 7,28 et 7,24 ppm. Le multiplet entre 8,11 et 8,07 ppm résulte du recouvrement des deux doublets des protons 24 et 24' et le multiplet entre 6,76 et 6,73 ppm résulte du recouvrement des deux doublets des protons 25 et 25'. Les protons en α de l'oxygène et de l'azote résonnent entre 5,06 et 3,54 ppm et les protons aliphatiques résonnent entre 2,20 et 0,85 ppm.

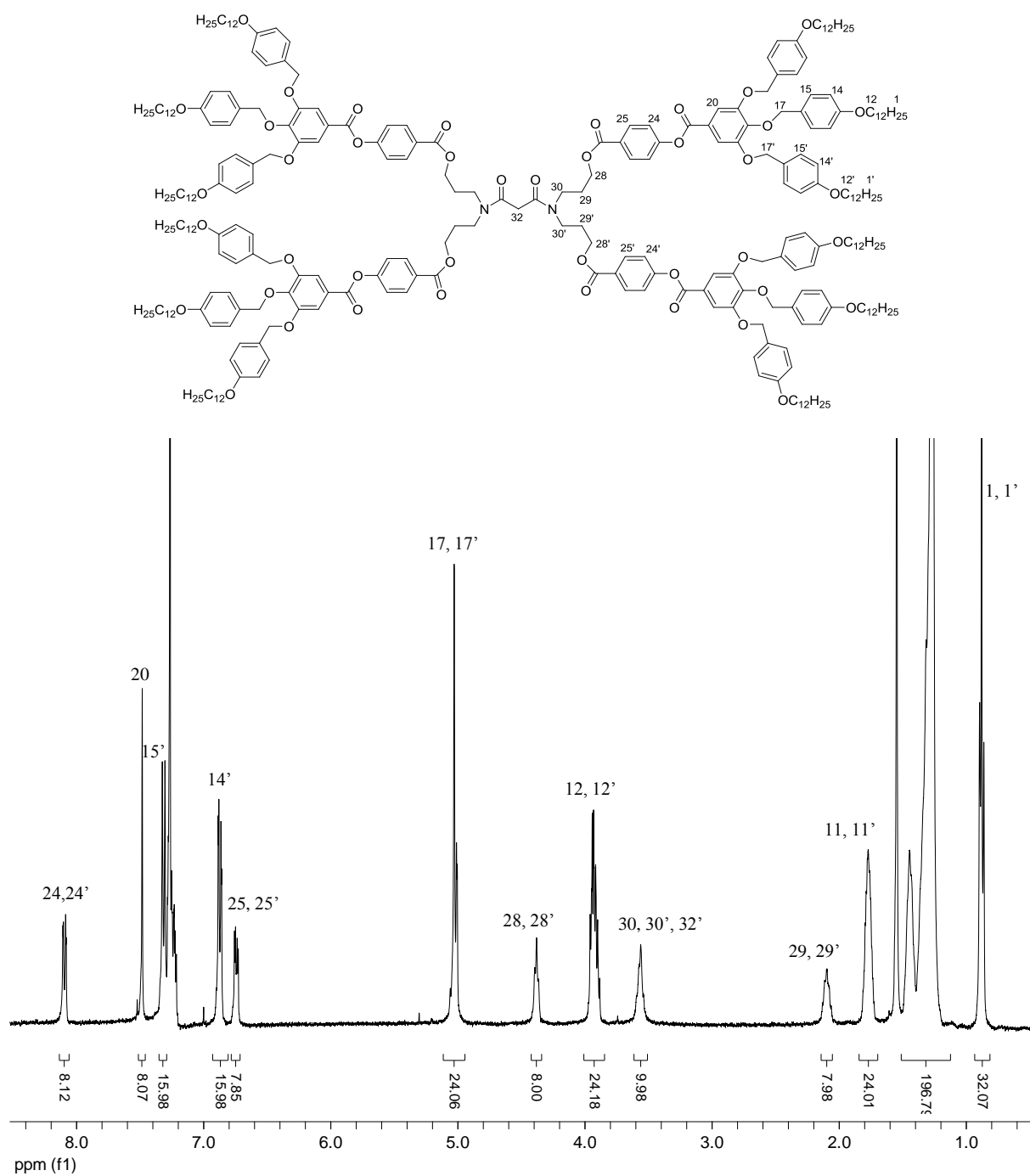


Figure 5.3 : Spectre ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) du composé **73**.

5.2.3 Synthèse des méthanofullerènes

Après avoir obtenu le malonate **73**, nous avons utilisé la réaction de Bingel avec le fullerène en présence de DBU et d'I₂ dans le toluène sec. Deux essais ont été réalisés: dans le premier essai, le mélange réactionnel a été laissé pendant une nuit et dans le deuxième essai, le mélange réactionnel a été agité pendant trois jours. Malheureusement, aucune réaction n'a conduit au résultat espéré.

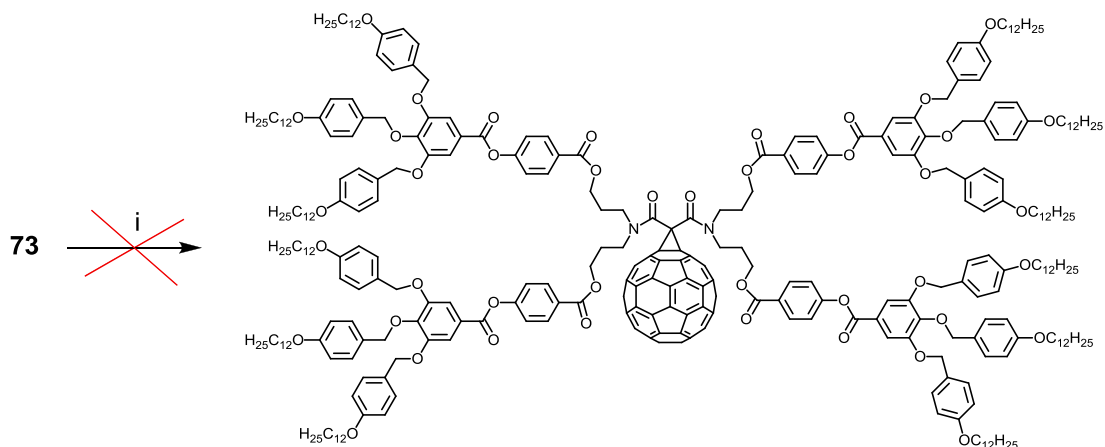


Schéma 5.3 : i) C₆₀, I₂, DBU, toluène, T. A., une nuit ou 3 jours.

Le fait que le fullerène ne réagisse pas avec le malonate peut être expliqué par l'encombrement stérique du malonate. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé la réaction de Bingel entre le composé **78**, moins encombré que **73**, avec le C₆₀ dans les mêmes conditions réactionnelles. Après une nuit d'agitation, par CCM, aucun signe ne montre que la réaction a eu lieu.

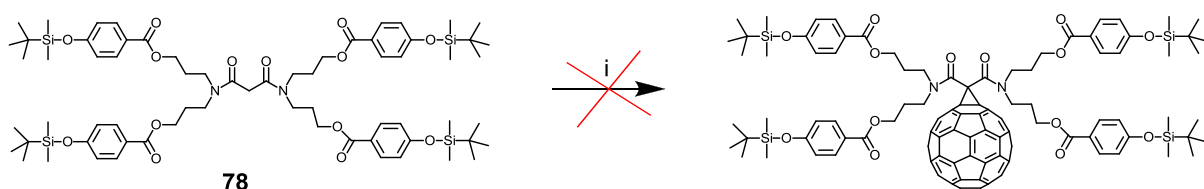


Schéma 5.4 : i) C₆₀, I₂, DBU, toluène, T. A.

En simulant la conformation du composé **78** à l'aide du logiciel Hyperchem (méthode semi-empirique PM3) (*figure 5.4*), nous observons que l'espace autour de la fonction malonyle est très limitée pour une attaque facile du fullerène (le diamètre du C₆₀ est environ de 10 Å). Il est possible que ce soit la raison pour laquelle les réactions de **78** et de **72** avec le fullerène n'aient pas eu lieu.

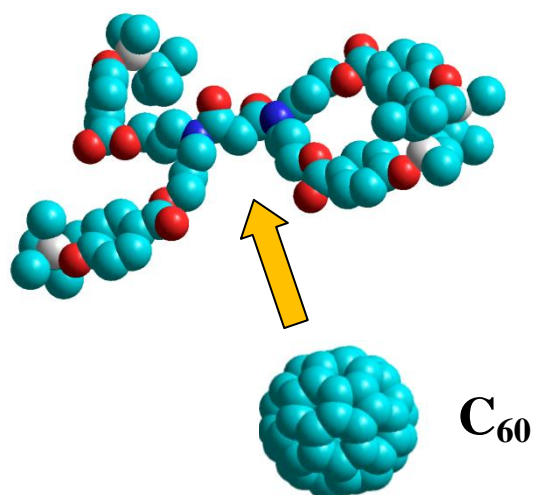


Figure 5.4: Simulation de la conformation du composé **78** par le logiciel Hyperchem

5.2 Conclusion

Le premier essai de synthèse d'un fullérodendrimère de haute génération à partir d'un dendron de génération basse a été effectué. Nous avons d'abord réussi la synthèse d'un cœur malonyle à quatre branches qui permet de greffer simultanément quatre dendrons. Le premier dendrimère à partir de ce cœur malonyle et du dendron poly(benzyl éther) de première génération a été préparé. Cependant, la réaction de Bingel de ce dernier avec le fullerène n'a pas abouti à cause de l'encombrement stérique du site réactionnel.

6. Conclusion et perspectives

6.1 Conclusion

Notre travail s'est basé sur trois objectifs différents. Dans un premier temps, il s'agissait de synthétiser des méthanofullerènes liquides-cristallins chiraux de type « *Janus* » contenant deux types différents de dendrons. Notre but était d'étudier l'influence de la chiralité, de la génération de chaque dendron et du fullerène sur les propriétés mésomorphes des méthanofullerènes obtenus. Dans un deuxième temps, nous voulions préparer des dyades fullerène-oligophénylènevinylènes liquides-cristallines colonnaires qui sont intéressantes pour des applications photovoltaïques. Et dans un dernier temps, nous voulions élaborer une nouvelle méthodologie permettant de synthétiser des méthanofullerènes dendritiques de hautes générations avec un minimum d'étapes.

Dans la première partie, les quatre méthanofullerènes de type « *Janus* » ont été synthétisés à partir des dendrons poly(aryl esters) et poly(aliphatique esters) qui sont sources de phases nématiques chirales et smectiques chirales, respectivement. Tous les méthanofullerènes et les précurseurs malonates présentent une phase nématique chirale imposée par les dendrons poly(aryl esters). Le dendron poly(aliphatique ester) ne peut imposer ses propriétés mésomorphes aux méthanofullerènes et aux malonates que lorsque la génération de ce dendron est largement supérieure à celle du dendron poly(aryl ester). C'est le cas du méthanofullerène **4** et de son précurseur malonate **31** contenant un dendron poly(aryl ester) de génération zéro et un dendron poly(aliphatique ester) de deuxième génération. Les températures d'isotropisation des méthanofullerènes sont inférieures à celles des malonates correspondants, ce qui montre que l'addition du fullerène diminue la stabilité des mésophases. De plus, la présence du fullerène peut faire changer le mésomorphisme des matériaux et elle n'est pas favorable pour l'arrangement hélicoïdal de la phase smectique C chirale.

Dans la deuxième partie, la première dyade fullerène-oligophénylènevinylène possédant des propriétés liquides-cristallines colonnaires a été synthétisée. Le dendron poly(benzyl éther) de troisième génération a été utilisé comme promoteur de la phase colonnaire. Cette dyade présente une phase colonnaire hexagonale de symétrie $p6mm$ qui a été confirmée par POM, DSC et diffraction des rayons X. Les premières études de photophysique sur cette dyade ont aussi été réalisées. Elles ont montré qu'il existe un transfert d'électrons entre l'OPV et le C₆₀. Les études d'électrochimie, l'incorporation de cette dyade dans une cellule solaire et les études de son effet photovoltaïque sont actuellement en cours.

Dans la dernière partie, nous avons effectué le premier essai de synthèse d'un méthanofullerène dendritique de haute génération. Un cœur malonate multifonctionnel a d'abord été synthétisé puis les dendrons poly(benzyl éthers) ont été greffés. Le malonate obtenu a été considéré comme un dendrimère de troisième génération. Malheureusement, la réaction de Bingel n'a rien donné à cause de l'encombrement stérique au niveau du malonate. Nous n'avons donc pas pu obtenir le méthanofullerène souhaité. Nous n'avons pas poursuivi dans cette voie de synthèse.

6.2 Perspectives

Dans le chapitre 4, nous avons montré que seule la dyade **36** contenant un C_{60} lié à l'unité OPV par un espaceur présente une phase colonnaire hexagonale. Il serait intéressant de savoir si le fait que le C_{60} est éloigné de l'unité OPV est la seule raison pour laquelle le malonate garde ses propriétés mésomorphes en additionnant le fullerène. Pour cela, nous pourrions synthétiser le bis-méthanofullerène contenant deux dendrons poly(benzyl éthers) de troisième génération et deux C_{60} liés à l'unité OPV par un espaceur (*figure 6.1*). La comparaison de ses propriétés mésomorphes avec celles du bis-méthanofullerène **33** apportera la conclusion.

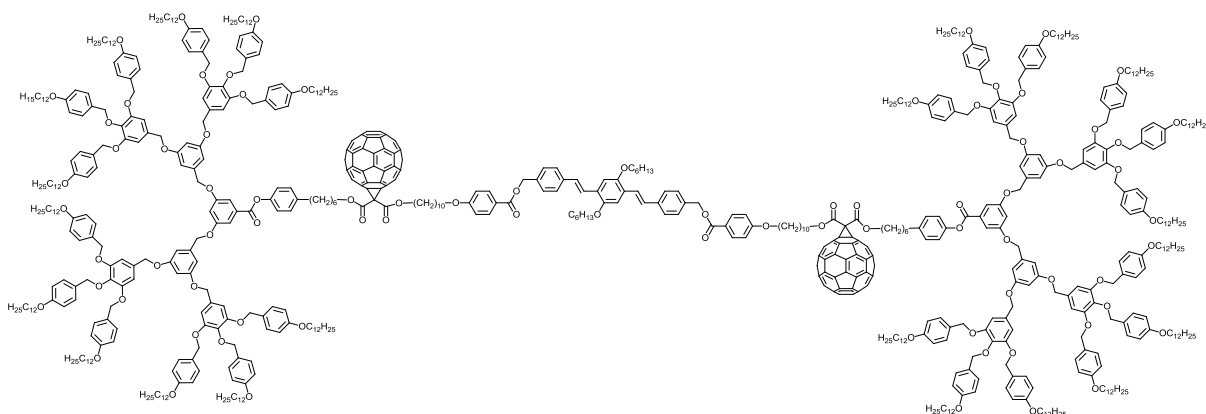


Figure 6.1 : Bis-méthanofullerène contenant deux C_{60} liés à l'unité OPV par un espaceur.

Les dyades OPV- C_{60} en générale et les dyades OPV- C_{60} liquides-cristallines colonnaires en particulier sont intéressantes pour des applications photovoltaïques grâce à la capacité de donneur d'électrons de l'unité OPV et à celle d'accepteur d'électrons du fullerène. A côté de la famille des polyphénylènevinylènes (PPV), la famille des polythiophènes (PT) est présentée aussi comme une des candidates les plus prometteuses pour le domaine de cellules photovoltaïques polymériques [95,125-127]. Il serait donc intéressant de synthétiser des dyades C_{60} -polythiophènes ou C_{60} -oligothiophènes liquides-cristallines. Celles-ci permettraient, d'un côté, d'améliorer la morphologie des films au sein d'une cellule photovoltaïque et, de l'autre côté, d'étudier le comportement mésomorphe d'un matériau contenant la famille des polythiophènes. L'influence du fullerène sur l'organisation de l'ensemble serait aussi étudiée.

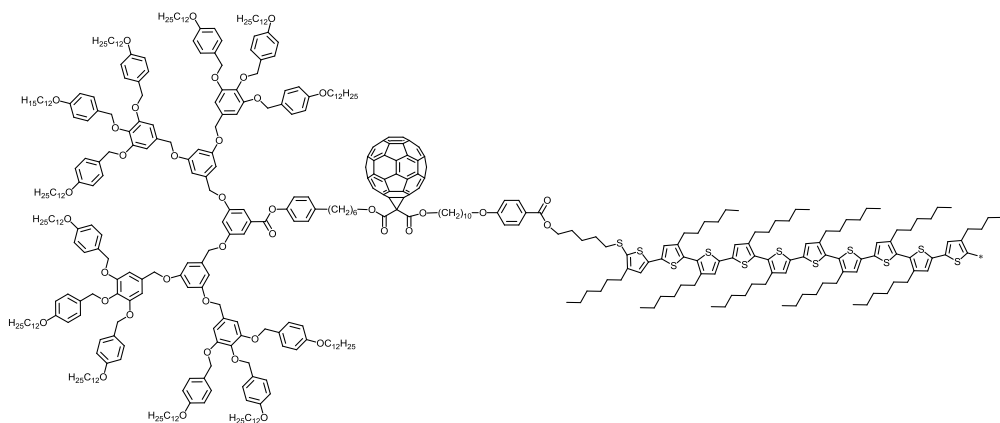


Figure 6.2 : Exemple d'une dyade C_{60} -P3HT (poly-3-hexylthiophène)

7. Partie expérimentale

7.1 Réactif, gaz et solvants

7.1.1 Réactifs

Substance	Abréviations	Provenance	Qualité	N° référence fournisseur
Acide acétique glacial		Carlo Erba	99,9%	401391
Acide 4-hydroxybenzoïque		Acros	99%	512354-5G
Acide de Meldrum		Fluka	97%	63395
Acide 4-benzyloxybenzoïque		Aldrich	99%	512354
3-Amino-1-propanol		Fluka	≥ 98,5%	01887
Bromure de benzyle		Fluka	≥ 98%	13250
10-Bromodécanol				
6-Bromoheptanol		Acros	95%	270090025
(S)-(+)-1-bromo-2-méthylbutane		Aldrich	99%	250023
1-Bromododécane		Fluka	97%	169701
1-Bromooctane				
1-bromohexane		Fluka	≥ 98%	17320
<i>tert</i> -Butyldiméthylchlorosilane	TBDMSCl	Fluka	97%	19905
3-Chloro-1-propanol		Fluka	≥ 95%	26090
Chlorure de malonyle		Fluka	≥ 97%	63360
Chlorure de thionyle		Fluka	≥ 99%	88950
<i>N,N'</i> -Diméthylaminopyridine	DMAP	Fluka	99%	29224
<i>N,N'</i> -Dicyclohexylecarbodiimide	DCC	Fluka	99%	36650
4,4'-Dihydroxybiphényle		Fluka	≥ 98%	37625
<i>N</i> -(3-Diméthyleaminopropyl)- <i>N'</i> -éthylcarbodiimide	EDC	Fluka	≥ 97%	39391
2,4-Dihydroxybenzoate de méthyle		Aldrich	97%	M42505
1,8-Diabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène	DBU	Fluka	99%	33482
4-diéthoxyméthyle benzaldehyde		Alfa Aesar		
Ether couronne	18C6	Acros	99%	181560250
Ether monobenzyle d'hydroquinone		Fluka	≥ 99%	54029
Fluorure de <i>tert</i> -butylammonium	TBAF	Acros	1M dans THF, 5% d'eau	201951000
Fullerène		MER Corp	≥ 99,9%	
Gallate de méthyle		Fluka		
5-Hydroxyisophthalate de diméthyle		Fluka	≥ 97%	55440

Hydroquinone		Fluka	≥ 99%	53960
Hydruure de lithium et aluminium		Fluka	≥ 97%	62420
Iode		Fluka	99,8%	57650
Iodure de potassium		Fluka	>98%	60405
Paraformaldéhyde		Fluka	≥ 95%	76240
4-Pyrrolidinopyridine	4-ppy	Acros	98%	200010050
<i>tert</i> -Butoxide de potassium	T-BuOK	Acros	98%	168880050
Tetrafluoroborate de zinc		Aldrich		333875
Tribromure de phosphore		Fluka	98%	79660
Triéthylamine		Fluka	99,5%	90335
Triéthylphosphite		Fluka	≥ 95%	90540

7.1.2 Gaz

L'argon (type 46), l'azote (type 45) et l'hydrogène (technique, 99,9%) proviennent de la société Carbagas.

7.1.3 Solvants

Solvants non distillés

Butanone : Acros, >99%, extra pure

CH₂Cl₂ : Acros, p.a, stabilisé avec aniline

Ethanol : Acros, p.a.

Méthanol: Acros, p.a.

DMF: Acros, p.a.

Pour les extractions, les purifications et certaines réactions, les solvants utilisés sont de qualité technique.

Solvants distillés

CH₂Cl₂: préséché sur CaCl₂, puis distillé sur P₂O₅

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

Toluène : distillé sur NaH

Solvant deutérés

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

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

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

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

7.2 Techniques expérimentales

Chromatographie sur couche mince (CCM)

Les CCM sont effectuées au moyen de couches minces (0.2 mm d'épaisseur) avec un gel de silice 60F₂₅₄ sur aluminium (SDC).

Chromatographie sur colonne (CC)

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

Chromatographie colonne sur gel d'exclusion Bio-Rad

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

Chromatographie sur gel perméable (GPC)

Les chromatographies ont été effectuées avec une pompe HPLC Waters 1515 équipée d'un four thermostatisable maintenu à 35 °C, d'un détecteur à réfractométrie différentielle Waters 2414 et d'un détecteur UV Waters 2489. La colonne contient une phase stationnaire Ultrastyrigel 500 A. Le solvant d'élution est le THF (qualité HPLC). Chaque injection est effectuée avec un débit de 1ml/min pour des échantillons de 20 µl. Les chromatogrammes sont enregistrés par le logiciel 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.

Chromatographie liquide haute pression (HPLC)

Les mesures HPLC ont été effectuées avec une Waters 600 Controler équipée d'une pompe HPLC Water Delta 600 et d'un détecteur Water 2487 Dual λ absorbance detector. La colonne analytique est de type µPorasil Silica (3,9x300 mm ; 10 µm ; 125 Å). Les chromatogrammes sont enregistrés par le logiciel Empower software (Waters).

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

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

Analyse élémentaire

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

Spectrométrie UV-Visible

Les spectres UV-Visibles 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.

Microscopie à lumière polarisée (POM)

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

Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

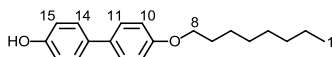
Les mesures de DSC ont été effectuées dans une cellule de mesure METTLER DSC 822. L'étalonnage est vérifié avant chaque série de mesures avec un échantillon d'Indium ($F = 156,6^\circ\text{C}$, $\Delta H = 28,45$ kJ/mol). Les échantillons sont analysés dans des creusets en aluminium de 40 μl sous atmosphère d'hélium et sous courant d'azote. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de $10^\circ\text{C}/\text{mm}$ 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 ont été 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) et à l'université de Neuchâtel sur un spectromètre LCQ^{IT}- Finnigan avec ionisation électro-spray (ESI). Toutes les mesures ont été effectuées par introduction directe.

7.3 Synthèses

Composé 5

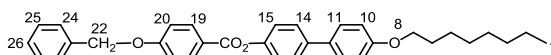


5

13,85 g (74,38 mmol) de 4,4'-dihydroxyphényle et 14,36 g (74,36 mmol) de bromooctane sont dissous dans 300 ml de l'éthanol. Une solution de 8,75 g (156,25 mmol) de KOH dans 35 ml d'eau déminéralisée est ensuite ajoutée. Après une nuit d'agitation à reflux, le mélange réactionnel est filtré à chaud. Le filtrat est refroidi à 0°C puis acidifié à pH 1. Après la filtration, le précipité est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/heptane (8:2). Le composé **5** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 32%.

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) : 7,45 (d, 2H, H11) ; 7,42 (d, 2H, H14) ; 6,95 (d, 2H, H10) ; 6,89 (d, 2H, H15) ; 3,99 (t, 2H, H8) ; 1,81 (quint., 2H, H7) ; 1,57-1,37 (m, 10H, H2 à H6) ; 0,89 (t, 3H, H1).

Composé 6

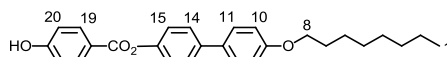


6

5,00 g (21,91 mmol) de 4-benzyloxybenzoïque et 6,54 g (21,93 mmol) de **5** sont dissous dans 500 ml de CH₂Cl₂. Le mélange est refroidi à 0°C puis 13,60 g (65,6 mmol) de DCC, 6,84 g (23,23 mmol) de DPTS et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/heptane (9:1). Le composé **6** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 94%.

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) : 8,19 (d, 2H, H19) ; 7,56 (d, 2H, H11) ; 7,53 (d, 2H, H14) ; 7,45-7,35 (m, 5H, H24 à H26) ; 7,24 (d, 2H, H15) ; 7,08 (d, 2H, H10) ; 6,97 (d, 2H, H20) ; 5,17 (s, 2H, H22) ; 4,00 (t, 2H, H8) ; 1,88-1,74 (quint., 2H, H7) ; 1,56-1,26 (m, 10H, H2 à H6) ; 0,90 (t, 3H, H1).

Composé 7

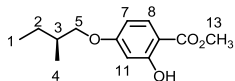


7

3,00 g (9,55 mmol) de **6** sont dissous dans 270 ml de CH₂Cl₂ et 30 ml d'éthanol. Puis, 0,45 g de Pd/C (10%) sont ajoutés. Après 6 h d'agitation sous une pression de 4 bars d'hydrogène, le Pd/C est filtré sur célite et le solvant est évaporé. Le composé **7** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 99 %.

RMN ^1H (200 MHz, CD_2Cl_2) : 8,14 (d, 2H, H19) ; 7,62 (d, 2H, H11) ; 7,58 (d, 2H, H14) ; 7,27 (d, 2H, H15) ; 7,01 (d, 2H, H10) ; 6,96 (d, 2H, H20) ; 4,03 (t, 2H, H8) ; 1,89-1,76 (quint., 2H, H7) ; 1,58-1,35 (m, 10H, H2 à H6) ; 0,92 (t, 3H, H1).

Composé 8

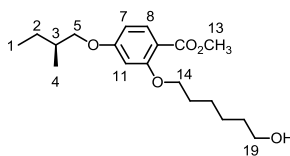


8

5,00 g (33,1 mmol) de (*S*)-(+)-1-bromo-méthylbutane et 6,02 g (35,8 mmol) de 2,4-dihydroxybenzoate de méthyle sont dissous dans 200 ml de butanone. Puis, 25,03 g (181,4 mmol) de K_2CO_3 et une pointe de spatule de 18C6 sont ajoutés. Après 30 h d'agitation à reflux, le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante et 50 ml d'une solution aqueuse saturée de NaCl sont ajoutés. Ce mélange est extrait avec de l'éther diéthylique (une fois) puis avec du CH_2Cl_2 (trois fois). Les phases organiques sont lavées successivement avec une solution de NaOH (5%) et de l'eau déminéralisée puis séchées sur MgSO_4 . Le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /heptane (5:5). Le composé **9** est obtenu sous forme d'un liquide incolore avec un rendement de 56%.

RMN ^1H (200 MHz, CD_2Cl_2) : 10,96 (s, 1H, OH) ; 7,72 (d, 1H, H8) ; 6,46-4,60 (m, 2H, H7, H11) ; 3,91 (s, 3H, H13) ; 3,88-3,71 (m, 2H, H5) ; 1,99-1,74 (m, 1H, H3) ; 1,66 -1,45 (m, 1H, H2) ; 1,37-1,16 (m, 1H, H2) ; 1,01 (d, 3H, H4) ; 0,94 (t, 3H, H1).

Composé 9

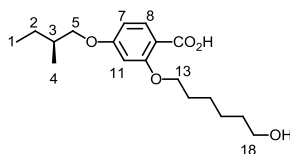


9

4,20 g (17,65 mmol) de **8**, 5,00 g (27,54 mmol) de 1-bromo-hexanol et 12,57 g (91,09 mmol) de K_2CO_3 sont dissous dans 40 ml de DMF. Une pointe de spatule de KI et de 18C6 sont ensuite ajoutées. Après 24 h d'agitation à 120°C , le mélange réactionnel est versé dans 300 ml d'un mélange eau/glace et le produit est extrait avec de l'éther diéthylique. Les phases organiques sont réunies, lavées successivement par une solution de NaOH 1N et par de l'eau déminéralisée puis séchées sur MgSO_4 . Le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /éther diéthylique (de 10:0,5 à 10:1). Le composé **9** est obtenu sous forme d'une huile incolore avec un rendement de 48%.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) : 7,80 (d, 1H, H8) ; 6,48-6,42 (m, 2H, H7 et H11) ; 4,00 (t, 2H, H14) ; 3,82 (s, 3H, H13) ; 3,87-3,70 (m, 2H, H5) ; 3,64 (t, 2H, H19) ; 1,93-1,78 (m, 3H, H3, H15) ; 1,66-1,14 (m, 8H, H2, H16 à H18) ; 1,00 (d, 3H, H4) ; 0,93 (t, 3H, H1).

Composé 10

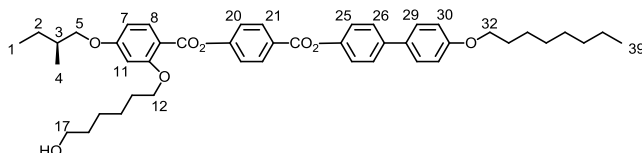


10

5,74 g (17,69 mmol) de **9** sont dissous dans 170 ml d'éthanol puis une solution de 14,26 g (254,14 mmol) de NaOH dans 14 ml d'eau déminéralisée est ajoutée. Après 3 h d'agitation à reflux, le mélange réactionnel est refroidi et 700 ml d'eau déminéralisée sont ajoutés. On acidifie à pH 2 avec une solution concentrée d'HCl. Le précipité blanc formé est filtré et recristallisé dans du toluène. Le composé **6** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 90%.

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) : 8,12 (d, 1H, H8) ; 6,63 (dd, 1H, H7) ; 6,51 (d, 1H, H11) ; 4,22 (t, 2H, H13) ; 3,92-2,85 (m, 2H, H5) ; 3,68 (t, 2H, H18) ; 1,97-1,83 (m, 3H, H3, H14) ; 1,65-1,21 (m, 8H, H2, H15 à H17) ; 1,03 (d, 3H, H4) ; 0,94 (t, 3H, H1).

Composé 11

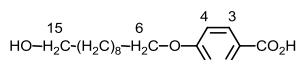


11

2,00 g (6,17 mmol) de **10** et 2,58 g (6,17 mmol) de **8** sont dissous dans 200 ml de CH₂Cl₂ sec. Ce mélange est refroidi à 0°C puis 4,00 g (18,51 mmol) de DCC et 1,40 g (6,17 mmol) de DPTS sont ajoutés. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé. Le produit est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/AcOEt (10:0,5), puis recristallisé dans du MeOH. Le composé **11** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 90%.

RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,30 (d, 2H, H21) ; 8,05 (d, 1H, H8) ; 7,66 (d, 2H, H26) ; 7,58 (d, 2H, H29) ; 7,40 (d, 2H, H20) ; 7,31 (d, 2H, H25) ; 7,02 (d, 2H, H30) ; 6,61 (dd, 1H, H7) ; 6,58 (d, 1H, H11) ; 4,11 (t, 2H, H12) ; 4,04 (t, 2H, H32) ; 3,97-3,85 (m, 2H, H5) ; 3,61 (q, 2H, H17) ; 1,95-1,80 (m, 5H, H3, H13, H33) ; 1,67-1,28 (m, 14H, CH₂ aliphatiques) ; 1,08 (d, 3H, H4) ; 1,02 (t, 3H, H1) ; 0,96 (t, 3H, H39).

Composé 12



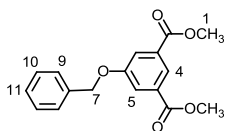
12

Un mélange contenant 10,00 g (72,4 mmol) d'acide 4-hydroxybenzoïque, 200 ml d'éthanol et 40 ml d'une solution aqueuse de NaOH 4N est porté à reflux. Puis, une solution de 7,86 g (33,14 mmol) de 10-bromodécane dans 50 ml de l'éthanol est ajoutée goutte à goutte. Après 24 h d'agitation à reflux, le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante, acidifié

avec une solution aqueuse d'HCl 3 N puis dilué avec de l'eau déminéralisée conservé à 0°C. Le précipité blanc formé est filtré puis recristallisé dans l'isopropanol. Le composé **12** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 50%.

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃ + 2 gouttes de DMSO-d₆) : 7,87 (d, 2H, H3) ; 6,78 (d, 2H, H4) ; 5,05 (br, CO₂H) ; 3,89 (t, 2H, H15) ; 3,47 (t, 2H, H6) ; 1,68-1,64 (m, 2H, H7) ; 1,43-1,19 (m, 14H, CH₂ aliphatiques).

Composé 13

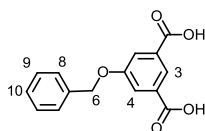


13

15,00 g (71,36 mmol) de 5-hydroxyisophthalate de diméthyle et 18,52 g (108,28 mmol) de bromure de benzyle sont dissous dans 300 ml d'acétone. Puis, 16,70 g (121,01mmol) de K₂CO₃ ainsi qu'une pointe de spatule de 18C6 sont ajoutés. Après une nuit d'agitation à reflux, le mélange réactionnel est filtré. Le solide obtenu après la filtration est recristallisé dans un mélange AcOEt/heptane (1:1). Le composé **13** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 88%.

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) : 8,29 (m, 1H, H4) ; 7,84 (d, 2H, H5) ; 7,44-7,34 (m, 5H, H9 à H11) ; 5,15 (s, 2H, H7) ; 3,95 (s, 6H, H1).

Composé 14

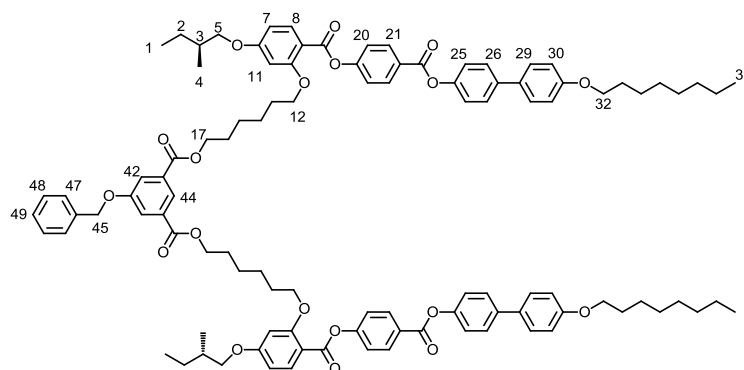


14

15,00 g (49,95mmol) de **13** et 28,00 g (0,50 mol) de KOH sont dissous dans 600 ml de méthanol. Ce mélange est agité à reflux pendant 4 h puis refroidi à température ambiante. On acidifie avec 150 ml de HCl 2N puis une grande partie du solvant est évaporée ; un mélange eau/glacé est ensuite ajouté. Une fois que la glace a disparu, le précipité formé est filtré, lavé à l'eau déminéralisée et recristallisé dans de l'éthanol. Le composé **14** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 71%.

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃ + une goutte de DMSO-d₆) : 8,25 (m, 1H, H3) ; 7,74 (d, 2H, H4) ; 7,34-7,29 (m, 5H, H8 à H10) ; 5,22 (s, 2H, H6).

Composé 15

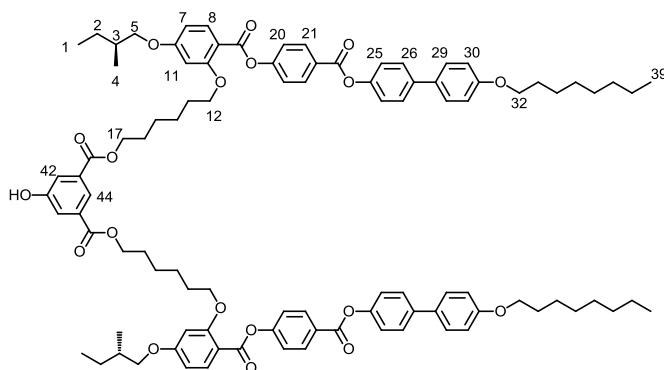


15

3,60 g (4,97 mmol) de **11** et 0,68 g (2,49 mmol) de **14** sont dissous dans 250 ml de CH₂Cl₂ sec. Le mélange réactionnel est refroidi à 0°C puis 4,63 g (22,44 mmol) de DCC et 1,43 g (4,86 mmol) de DPTS sont ajoutés. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé. Le produit est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂ 100% à CH₂Cl₂/AcOEt (10:0,5). Le composé **15** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 87%.

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 400 MHz) : 8,28 (d, 4H, H21) ; 8,25 (t, 1H, H44) ; 8,04 (d, 2H, H8) ; 7,81 (d, 2H, H42) ; 7,64 (d, 4H, H26) ; 7,57 (d, 4H, H29) ; 7,45 (d, 4H, H20) ; 7,47-7,41 (m, 5H, H47 à H49) ; 7,38 (d, 4H, H25) ; 7,01 (d, 4H, H30) ; 6,58 (dd, 2H, H7) ; 6,56 (d, 2H, H11) ; 5,14 (s, 2H, H45) ; 4,30 (t, 4H, H17) ; 4,10 (t, 4H, H12) ; 4,03 (t, 4H, H32) ; 3,95-3,83 (m, 4H, H5) ; 1,96-1,75 (m, 14H, H en β des CH₂O) ; 1,66-1,29 (m, 32H, CH₂ aliphatiques) ; 1,07 (d, 6H, H4) ; 1,00 (t, 6H, H1) ; 0,94 (t, 6H, H39).

Composé 16



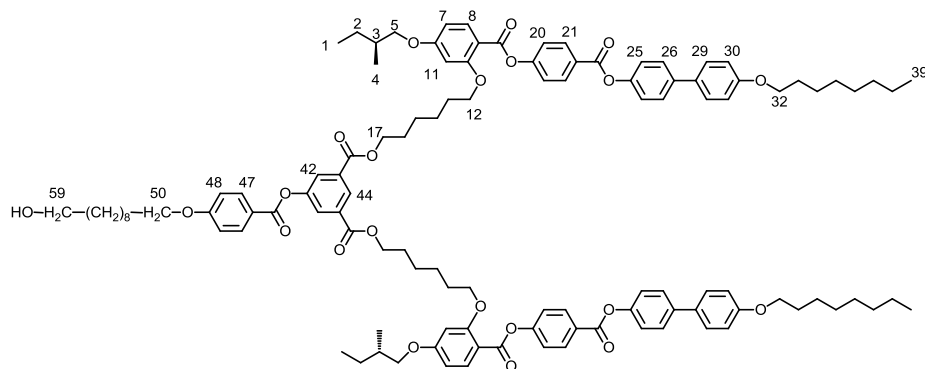
16

3,80 g (2,25 mmol) de **15** sont dissous dans 200 ml de CH₂Cl₂ et 100 ml d'éthanol. 1,13 g de Pd/C 10% sont ensuite ajoutés. Après 6 h d'agitation sous une pression de 4 bars d'hydrogène, le Pd/C est filtré sur célite. Le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/AcOEt (10:0,3). Le composé **16** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 94%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 8,27 (d, 4H, H21) ; 8,21 (t, 1H, H44) ; 8,03 (d, 2H, H8) ; 7,62 (d, 2H, H42) ; 7,58 (d, 4H, H26) ; 7,51 (d, 4H, H29) ; 7,36 (d, 4H, H20) ; 7,24 (d, 4H, H25) ;

6,97 (d, 4H, H30) ; 6,55 (dd, 2H, H11) ; 6,52 (d, 2H, H7) ; 6,34 (br s, 1H, OH) ; 4,27 (t, 4H, H17) ; 4,07 (t, 4H, H12) ; 4,00 (t, 4H, H32) ; 3,91-3,79 (m, 4H, H5) ; 1,93-1,69 (m, 14H, H en β des CH_2O) ; 1,64-1,25 (m, 32H, CH_2 aliphatiques) ; 1,04 (d, 6H, H4) ; 0,97 (t, 6H, H1) ; 0,90 (t, 6H, H39).

Composé 17

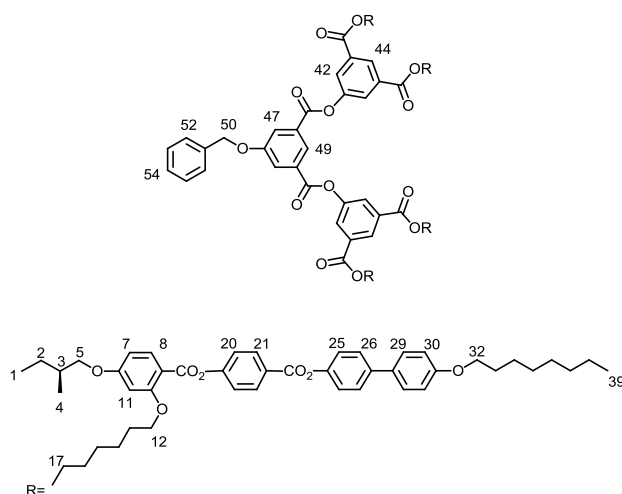


17

1,00 g (0,63 mmol) de **16** et 185 mg (0,63 mmol) de **12** sont dissous dans 50 ml de CH_2Cl_2 sec. Le mélange réactionnel est refroidi à 0°C puis 388 mg (1,88 mmol) de DCC et 185 mg (0,63 mmol) de DPTS sont ajoutés. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10:0,2). Le composé **17** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 75%.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : 8,56 (t, 1H, H44) ; 8,26 (d, 4H, H21) ; 8,12 (d, 2H, H47) ; 8,05 (s, 2H, H42) ; 8,03 (d, 2H, H8) ; 7,58 (d, 4H, H26) ; 7,51 (d, 4H, H29) ; 7,35 (d, 4H, H20) ; 7,24 (d, 4H, H25) ; 6,98 (d, 4H, H30) ; 6,96 (t, 2H, H48) ; 6,53 (dd, 2H, H11) ; 6,51 (d, 2H, H7) ; 4,31 (t, 4H, H17) ; 4,06 (t, 4H, H12) ; 4,03 (t, 2H, H50) ; 4,00 (t, 4H, H32) ; 3,89-3,78 (m, 4H, H5) ; 3,65 (q, 2H, H59) ; 1,91-1,75 (m, 18H, H en β des CH_2O) ; 1,61-1,19 (m, 44H, CH_2 aliphatiques) ; 1,03 (d, 6H, H4) ; 0,97 (t, 6H, H1) ; 0,90 (t, 6H, H39).

Composé 18

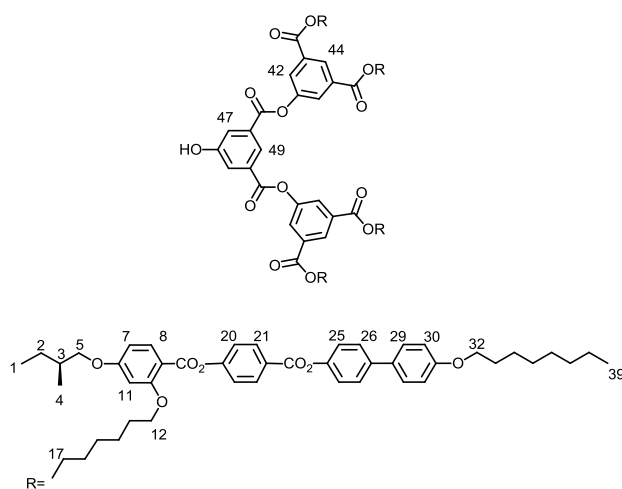


18

5,90 g (3,70 mmol) de **16** et 510 mg (1,87 mmol) de **14** sont dissous dans 550 ml de CH₂Cl₂ sec. Ce mélange est refroidi à 0°C puis 2,29 g (11,09 mmol) de DCC ainsi que 1,15 g (3,9 mmol) de DPTS sont ajoutés. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/AcOEt (de 10:0,1 à 10:0,3). Le composé **18** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 86%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 8,61-8,59 (m, 3H, H49, H44) ; 8,27 (d, 8H, H21) ; 8,08 (d, 4H, H42) ; 8,06 (d, 4H, H8) ; 8,05 (d, 2H, H47) ; 7,58 (d, 8H, H26) ; 7,51 (d, 8H, H29) ; 7,57-7,50 (m, 5H, H52 à H54) ; 7,36 (d, 8H, H20) ; 7,25 (d, 8H, H25) ; 6,98 (d, 8H, H30) ; 6,54 (dd, 4H, H7) ; 6,51 (d, 4H, H11) ; 5,19 (s, 2H, H50) ; 4,33 (t, 8H, H17) ; 4,07 (t, 8H, H12) ; 4,01 (t, 8H, H32) ; 3,91-3,79 (m, 8H, H5) ; 1,89-1,77 (m, 28H, H en β des CH₂O) ; 1,63-1,23 (m, 64H, CH₂ aliphatiques) ; 1,05 (d, 12H, H4) ; 0,98 (t, 12H, H1) ; 0,92 (t, 12H, H39).

Composé 19

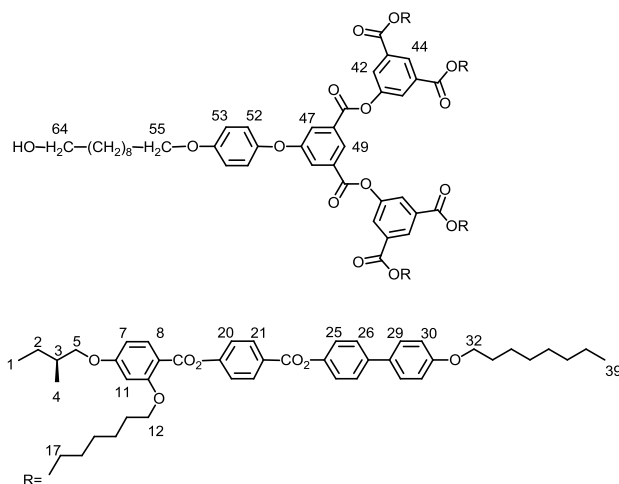


19

2,30 g (0,62 mmol) de **18** sont dissous dans 150 ml de CH₂Cl₂ et 100 ml d'éthanol. 1,00 g de Pd/C 10% est ensuite ajouté. Après 24 h d'agitation sous une pression de 4 bars d'hydrogène, le Pd/C est filtré sur célite. Le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/AcOEt (de 10:0,3 à 10:0,5). Le composé **19** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 87%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 8,60 (t, 4H, 2H, H44) ; 8,53 (t, 1H, H49) ; 8,27 (d, 8H, H21) ; 8,07 (d, 4H, H42) ; 8,05 (d, 4H, H8) ; 7,87 (d, 2H, H47) ; 7,59 (d, 8H, H26) ; 7,51 (d, 8H, H29) ; 7,36 (d, 8H, H20) ; 7,25 (d, 8H, H25) ; 6,98 (d, 8H, H30) ; 6,83 (br s, 1H, OH) ; 6,55 (dd, 4H, H7) ; 6,52 (d, 4H, H11) ; 4,33 (t, 8H, H17) ; 4,07 (t, 8H, H12) ; 4,01 (t, 8H, H32) ; 3,91-3,79 (m, 8H, H5) ; 1,91-1,75 (m, 28H, H en β des CH₂O) ; 1,63-1,24 (m, 64H, CH₂ aliphatiques) ; 1,05 (d, 12H, H4) ; 0,98 (t, 12H, H1) ; 0,92 (t, 12H, H39).

Composé 20

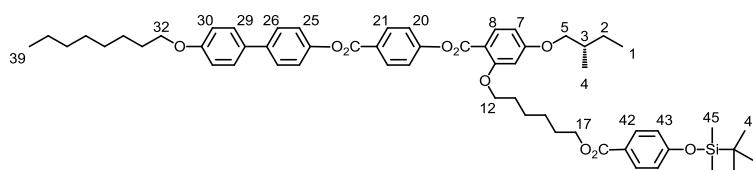


20

1,0 g (0,30 mmol) de **19** et 95,0 mg (0,32 mmol) de **12** sont dissous dans 50 ml de CH₂Cl₂ sec. Puis, 190,0 mg (0,92 mmol) de DCC et 90,0 mg (0,30 mmol) de DPTS sont ajoutés. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/éther diéthylique (10:0,4). Le composé **19** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 55%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 8,89 (t, 1H, H49) ; 8,59 (t, 2H, H44) ; 8,31 (s, 2H, H47) ; 8,26 (d, 8H, H21) ; 8,15 (d, 2H, H52) ; 8,07 (d, 4H, H42) ; 8,03 (d, 4H, H8) ; 7,56 (d, 8H, H26) ; 7,49 (d, 8H, H29) ; 7,34 (d, 8H, H20) ; 7,23 (d, 8H, H25) ; 6,96 (m, 10H, H30 et H53) ; 6,53 (dd, 4H, H7) ; 6,50 (d, 4H, H11) ; 4,32 (t, 8H, H17) ; 4,06-4,03 (m, 10H, H12 et H55) ; 3,98 (t, 8H, H32) ; 3,87-3,77 (m, 8H, H5) ; 3,64 (q, 2H, H64) ; 1,89-1,73 (m, 32H, H en β des CH₂O) ; 1,62-1,22 (m, 76H, CH₂ aliphatiques) ; 1,03 (d, 12H, H4) ; 0,95 (t, 12H, H1) ; 0,89 (t, 12H, H39).

Composé 21



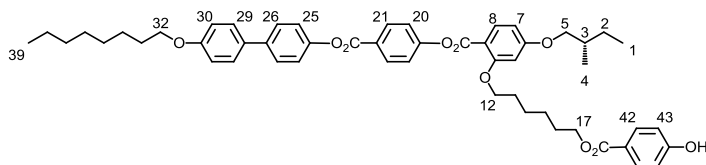
21

500 mg (0,69 mmol) du mésogène **11** et 180 mg (0,73 mmol) de l'acide 4-(*tert*-butyldiméthylsilyloxy)benzoïque sont dissous dans 50 ml de CH₂Cl₂ sec. Ce mélange est refroidi à 0°C puis 430 mg (2,08 mmol) de DCC ainsi que 200 mg (0,69 mmol) de DPTS sont ajoutés. Après 24 h d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂ 100%. Le composé **21** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 82%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 8,28 (d, 2H, H21) ; 8,06 (d, 1H, H8) ; 7,92 (d, 2H, H42) ; 7,60 (d, 2H, H26) ; 7,52 (d, 2H, H29) ; 7,37 (d, 2H, H20) ; 7,28 (d, 2H, H25) ; 7,97 (d, 2H, H30) ;

6,85 (d, 2H, H43) ; 6,55 (dd, 1H, H7) ; 6,52 (d, 1H, H11) ; 4,26 (t, 2H, H17) ; 4,08 (t, 2H, H12) ; 4,01 (t, 2H, H32) ; 3,95-3,83 (m, 2H, H5) ; 1,91-1,80 (m, 7H, H en β des CH_2O) ; 1,67-1,28 (m, 16H, CH_2 aliphatiques) ; 1,06 (d, 3H, H4) ; 0,99 (t, 3H, H1) ; 0,98 (s, 9H, H47) ; 0,92 (t, 3H, H39) ; 0,21 (s, 6H, H45). Anal. calc. pour $\text{C}_{58}\text{H}_{74}\text{O}_{10}\text{Si}$ (958,51) : C, 72,62 ; H, 7,78 ; trouvé : C, 72,68.

Composé 22

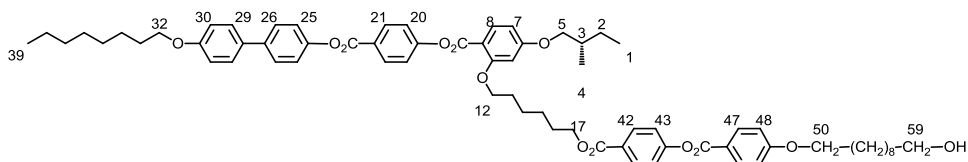


22

400 mg (0,40 mmol) de **21** sont dissous dans 25 ml de THF. Une solution de 1,29 g (3,62 mol) de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7\text{H}_2\text{O}$ dans 5 ml d'eau est ensuite ajoutée. Après 24 h d'agitation à 50°C , le THF est évaporé. Le précipité est filtré puis lavé avec de l'eau déminéralisée. Le composé **22**, après séchage sous vide à 50°C , est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 88%.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : 8,29 (d, 2H, H21) ; 8,04 (d, 1H, H8) ; 7,93 (d, 2H, H42) ; 7,64 (d, 2H, H26) ; 7,56 (d, 2H, H29) ; 7,39 (d, 2H, H20) ; 7,28 (d, 2H, H25) ; 7,01 (d, 2H, H30) ; 6,98 (d, 2H, H43) ; 6,59 (dd, 1H, H7) ; 6,57 (d, 1H, H11) ; 5,63 (br s, 1H, OH) ; 4,25 (t, 2H, H17) ; 4,10 (t, 2H, H12) ; 4,03 (t, 2H, H32) ; 3,95-3,83 (m, 2H, H5) ; 1,91-1,80 (m, 7H, H en β des CH_2O) ; 1,67-1,28 (m, 16H, CH_2 aliphatiques) ; 1,07 (d, 3H, H4) ; 0,99 (t, 3H, H1) ; 0,92 (t, 3H, H39). Anal. calc. pour $\text{C}_{52}\text{H}_{60}\text{O}_{10}$ (844,42) : C, 73,91 ; H, 7,16 ; trouvé : C, 73,66 ; H, 7,18.

Composé 23



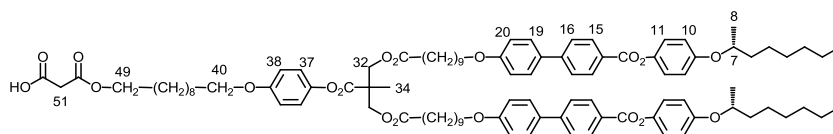
23

200 mg (0,24 mmol) de **22** et 91 mg (0,31 mmol) de **12** sont dissous dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec. Ce mélange est refroidi à 0°C puis 147 mg (0,71 mmol) de DCC et 70 mg (0,24 mmol) de DPTS sont ajoutés. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (de 10:0,3 à 10:0,5). Après précipitation dans du MeOH, le composé **28** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 82%.

RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,27 (d, 2H, H21) ; 8,12-8,07 (m, 4H, H42, H47) ; 8,02 (d, 1H, H8) ; 7,62 (d, 2H, H26) ; 7,54 (d, 2H, H29) ; 7,37 (d, 2H, H20) ; 7,27-7,25 (m, 4H, H25, H43) ; 6,99-6,96 (m, 4H, H30, H48) ; 6,59 (dd, 1H, H7) ; 6,55 (d, 1H, H11) ; 4,29 (t, 2H, H17) ; 4,11 (t, 2H, H12) ; 4,07 (t, 2H, H50) ; 4,03 (t, 2H, H32) ; 3,95-3,83 (m, 2H, H5) ; 3,60 (q, 2H, H59) ; 1,91-1,80 (m, 11H, H en β des CH_2O) ; 1,67-1,28 (m, 28H, CH_2 aliphatiques) ;

1,03 (d, 3H, H4) ; 0,97 (t, 3H, H1) ; 0,90 (t, 3H, H39). Anal. calc. pour C₆₉H₈₄O₁₃ (1121,42) : C, 73,90 ; H, 7,55 ; trouvé : C, 73,63 ; H, 7,83.

Composé 26

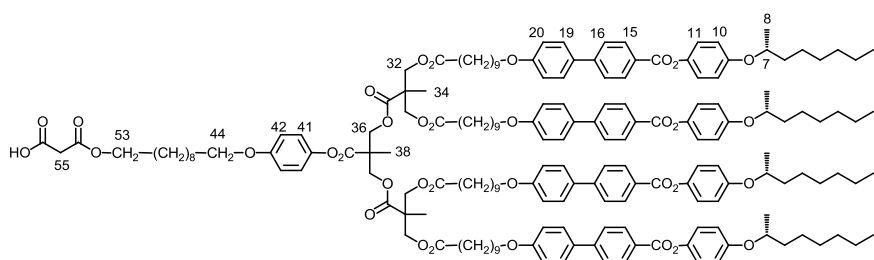


26

1,07 g (0,70 mmol) de **24** et 1,01 g (7,03 mmol) d'acide de Meldrum sont dissous dans 80 ml de toluène sec. Après 24 h d'agitation à 65°C, le toluène est évaporé. Le solide récupéré est dissous dans un minimum de CH₂Cl₂ puis précipité dans du MeOH froid. Le composé **26** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 92%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 8,22 (d, 4H, H15) ; 7,68 (d, 4H, H16) ; 7,60 (d, 4H, H19) ; 7,13 (d, 4H, H11) ; 7,00 (d, 4H, H20) ; 6,99-6,86 (m, 8H, H10, H37, H38) ; 4,37-4,32 (m, 6H, H7, H32) ; 4,18 (t, 2H, H49) ; 4,01 (t, 4H, H22) ; 3,92 (t, 2H, H40) ; 3,43 (s, 2H, H51) ; 2,35 (t, 4H, H30) ; 1,82-1,37 (m, 18H, H en β des CH₂O et CHO) ; 1,26-0,91 (m, 55H, H34, CH₂ aliphatiques) ; 0,89 (t, 6H, H1). Anal. calc. pour C₉₈H₁₂₈O₁₉ (1610,08) : C, 73,11 ; H, 8,01 ; trouvé : C, 73,00 ; H, 8,01. MS (ESI) : 1632,6 [M+Na]⁺.

Composé 27

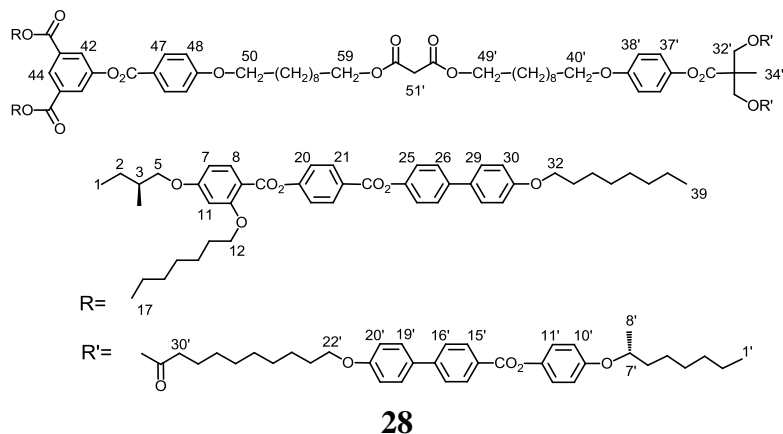


27

500 mg (0,17 mmol) de **25** et 349 mg (1,73 mmol) d'acide de Meldrum sont dissous dans 40 ml de toluène sec. Après 24 h d'agitation à 65°C, le toluène est évaporé. Le solide récupéré est dissous dans un minimum de CH₂Cl₂ puis précipité dans du MeOH froid. Le composé **27** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 92%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 8,24 (d, 8H, H15) ; 7,69 (d, 8H, H16) ; 7,60 (d, 8H, H19) ; 7,13 (d, 8H, H11) ; 7,01 (d, 8H, H20) ; 6,99-6,90 (m, 12H, H10, H41, H42) ; 4,43 (s, 4H, H36) ; 4,35 (m, 4H, H7) ; 4,29-4,22 (m, 8H, H32) ; 4,24 (t, 2H, H53) ; 4,02 (t, 8H, H22) ; 3,94 (t, 2H, H44) ; 3,44 (s, 2H, H55) ; 2,30 (t, 8H, H30) ; 1,83-1,65 (m, 32H, H en β des CH₂O et CHO) ; 1,60-0,93 (m, 101H, H34, H38, CH₂ aliphatiques) ; 0,91 (t, 12H, H1). Anal. calc. pour C₁₈₂H₂₃₆O₃₅ (2983,85) : C, 73,19 ; H, 7,97 ; trouvé : C, 73,25 ; H, 7,97. MS (ESI) : 3006,84 [M+Na]⁺.

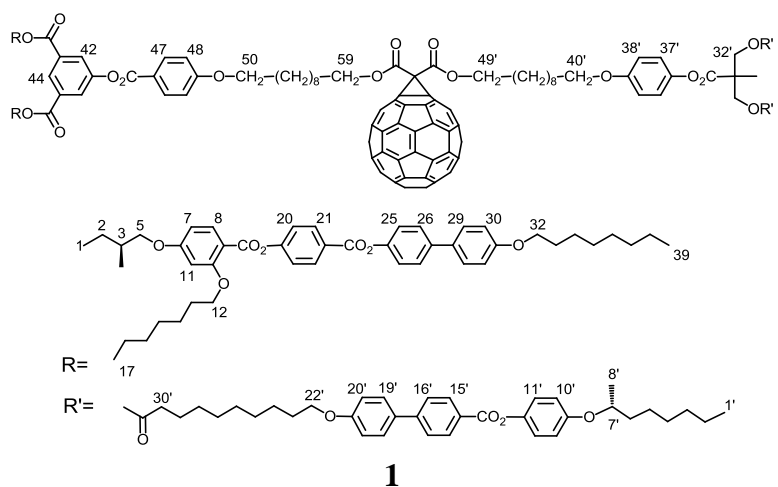
Composé 28



550 mg (0,29 mmol) de **17** et 500 mg (0,31 mmol) de **26** sont dissous dans 100 ml de CH₂Cl₂ sec. Ce mélange est refroidi à 0°C puis 193 mg (0,93 mmol) de DCC et 241 mg (0,82 mmol) de DPTS sont ajoutés. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/AcOEt (10:0,3). Le composé **28** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 90%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 8,56 (t, 1H, H₄₄) ; 8,26 (d, 4H, H₂₁) ; 8,23 (d, 4H, H_{15'}) ; 8,12 (d, 2H, H₄₇) ; 8,06 (s, 2H, H₄₂) ; 8,04 (d, 2H, H₈) ; 7,67 (d, 4H, H_{16'}) ; 7,59 (d, 4H, H_{19'}) ; 7,57 (d, 4H, H₂₆) ; 7,51 (d, 4H, H₂₉) ; 7,39 (d, 4H, H₂₀) ; 7,25 (d, 4H, H₂₅) ; 7,12 (d, 4H, H_{11'}) ; 7,01-6,86 (m, 18H, H₃₀, H₄₈, H_{10'}, H_{20'}, H_{37'}, H_{38'}) ; 6,54 (dd, 2H, H₁₁) ; 6,52 (d, 2H, H₇) ; 4,36-4,32 (m, 10H, H₁₇, H_{7'}, H_{32'}) ; 4,16-4,12 (m, 4H, H₅₉, H_{49'}) ; 4,06 (t, 4H, H₁₂) ; 4,04-3,99 (m, 10H, H₃₂, H₅₀, H_{22'}) ; 3,94-3,87 (m, 6H, H₅, H_{40'}) ; 3,37 (s, 2H, H_{51'}) ; 2,35 (t, 4H, H_{30'}) ; 1,92-1,30 (m, 135H, H_{34'}, H en β des CH₂O, CHO et CH₂ aliphatiques) ; 1,04 (d, 6H, H₄) ; 0,97 (t, 6H, H₁) ; 0,92-0,88 (m, 12H, H₃₉, H_{1'}). Anal. calc. pour C₂₁₃H₂₆₄O₄₀ (3464,42) : C, 73,85 ; H, 7,68 ; trouvé : C, 73,90 ; H, 7,68. MS (ESI) : 1754,94 [M+2Na]⁺⁺.

Composé 1

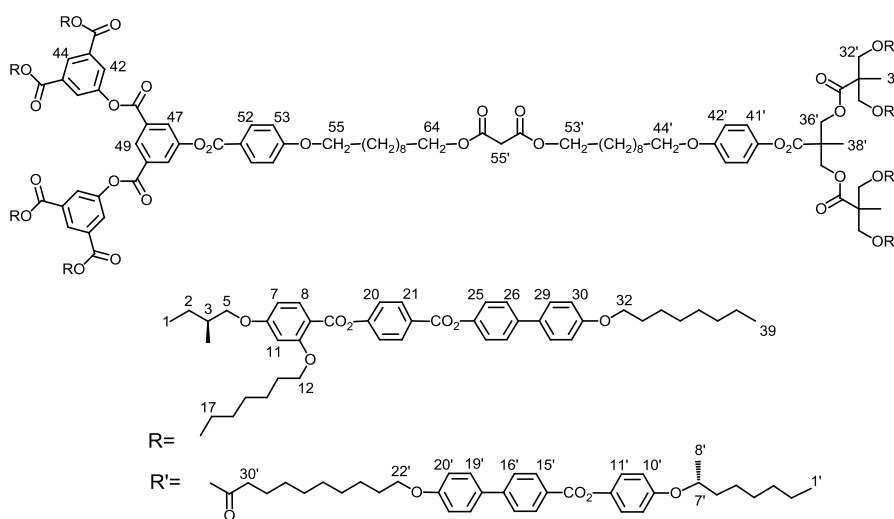


Une solution de 317 mg (0,44 mmol) de C₆₀ dans 400 ml de toluène sec est mise sous azote pendant 30 minutes à l'abri de la lumière. Puis, 761 mg (0,22 mmol) de **28** suivi de 55 mg

(0,22 mmol) d'I₂ et finalement par 65,65 mg (0,44 mmol) de DBU sont ajoutés. Après une nuit d'agitation sous atmosphère d'azote à température ambiante à l'abri de la lumière, le solvant est évaporé. Le produit est purifié par CC, d'abord éluant toluène pour éliminer l'excès de C₆₀ ensuite toluène/AcOEt (10:0,3). Après précipitation dans du MeOH froid, le composé **1** est obtenu sous forme d'un solide brun avec un rendement de 52%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 8,56 (t, 1H, H44) ; 8,27 (d, 4H, H21) ; 8,22 (d, 4H, H15') ; 8,11 (d, 2H, H47) ; 8,05 (s, 2H, H42) ; 8,04 (d, 2H, H8) ; 7,68 (d, 4H, H16') ; 7,59 (d, 4H, H19') ; 7,57 (d, 4H, H26) ; 7,51 (d, 4H, H29) ; 7,35 (d, 4H, H20) ; 7,25 (d, 4H, H25) ; 7,13 (d, 4H, H11') ; 7,01-6,87 (m, 18H, H30, H48, H20', H10', H37', H38') ; 6,54 (dd, 2H, H11) ; 6,51 (d, 2H, H7) ; 4,50 (m, 4H, H59, H49') ; 4,40-4,30 (m, 10H, H17, H7', H32') ; 4,06 (t, 4H, H12) ; 4,02-3,99 (m, 10H, H32, H50, H22') ; 3,94-3,87 (m, 6H, H5, H40') ; 2,35 (t, 4H, H30') ; 1,92-1,30 (m, 135H, H34', H en β des CH₂O, CHO et CH₂ aliphatiques) ; 1,04 (d, 6H, H4) ; 0,97 (t, 6H, H1) ; 0,92-0,88 (m, 12H, H39, H1'). Anal. calc. pour C₂₇₃H₂₆₂O₄₀ (4183,06) : C, 78,39 ; H, 6,31 ; trouvé : C, 78,31 ; H, 6,39.

Composé 29



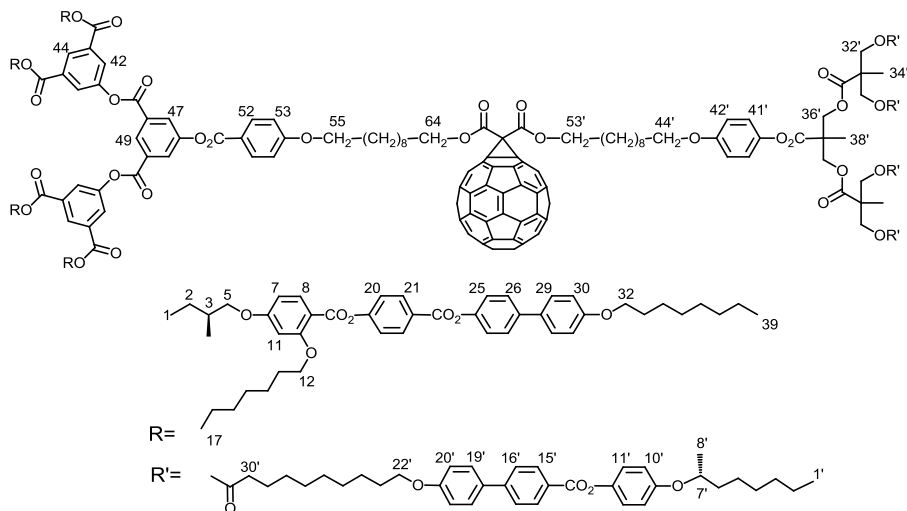
29

545 mg (0,15 mmol) de **20** et 472 mg (0,16 mmol) de **27** sont dissous dans 100 ml de CH₂Cl₂ sec. Ce mélange est refroidi à 0°C puis 95 mg (0,45 mmol) de DCC ainsi que 45 mg (0,15 mmol) de DPTS sont ajoutés. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC éluant CH₂Cl₂/AcOEt (10:0,4). Le composé **29** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 75%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 8,88 (t, 1H, H49) ; 8,59 (t, 2H, H44) ; 8,31 (d, 2H, H47) ; 8,25 (d, 8H, H21) ; 8,22 (d, 8H, H15') ; 8,14 (d, 2H, H52) ; 8,07 (d, 4H, H42) ; 8,03 (d, 4H, H8) ; 7,67 (d, 8H, H16') ; 7,59-7,55 (m, 16H, H26, H19') ; 7,48 (d, 8H, H29) ; 7,33 (d, 8H, H20) ; 7,23 (d, 8H, H25) ; 7,11 (d, 8H, H11') ; 7,01-6,87 (m, 30H, H30, H53, H10', H20', H41', H42') ; 6,54 (dd, 4H, H11) ; 6,51 (d, 4H, H7) ; 4,40 (s, 4H, H36') ; 4,34- 4,20 (m, 20H, H17, H7', H32') ; 4,14-4,10 (m, 4H, H64, H53') ; 4,04 (t, 8H, H12) ; 4,01-3,96 (m, 18H, H32, H55, H22') ; 3,92-3,77 (m, 10H, H5, H44') ; 3,36 (s, 2H, H55') ; 2,27 (t, 8H, H30') ; 1,90-

1,25 (m, 24H H34', H38', H en β des CH₂O, CHO et CH₂ aliphatiques) ; 1,02 (d, 12H, H4) ; 0,95 (t, 12H, H1) ; 0,90-0,87 (m, 24H, H39, H1'). Anal. calc. pour C₄₀₃H₄₈₈O₇₈ (6580,26) : C, 73,56 ; H, 7,48 ; trouvé : C, 73,54 ; H, 7,57.

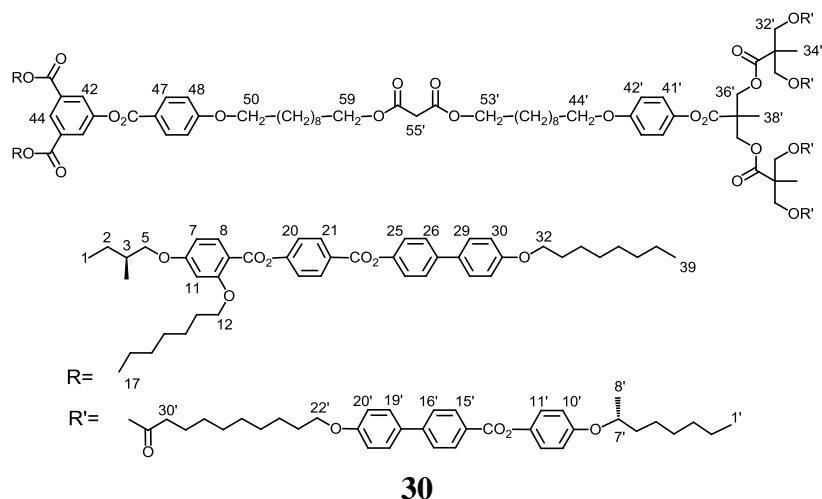
Composé 2



Une solution de 109 mg (0,150 mmol) de C₆₀ dans 250 ml de toluène sec est mise sous azote pendant 30 minutes à l'abri de la lumière. Puis, 500 mg (0,076 mmol) de **29** suivi de 19 mg (0,076 mmol) d'I₂ et finalement par 26 mg (0,15 mmol) de DBU sont ensuite ajoutés. Après une nuit d'agitation sous atmosphère d'azote à température ambiante à l'abri de la lumière, le solvant est évaporé. Le produit est purifié par CC, d'abord éluant toluène pour éliminer l'excès de C₆₀ ensuite toluène/AcOEt (10:0,5). Après précipitation dans du MeOH froid, le composé **2** est obtenu sous forme d'un solide brun avec un rendement de 32%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 8,88 (t, 1H, H49) ; 8,59 (t, 2H, H44) ; 8,31 (d, 2H, H47) ; 8,25 (d, 8H, H21) ; 8,22 (d, 8H, H15') ; 8,14 (d, 2H, H52) ; 8,07 (d, 4H, H42) ; 8,03 (d, 4H, H8) ; 7,67 (d, 8H, H16') ; 7,59- 7,55 (m, 16H, H26, H19') ; 7,48 (d, 8H, H29) ; 7,33 (d, 8H, H20) ; 7,23 (d, 8H, H25) ; 7,11 (d, 8H, H11') ; 7,01-6,87 (m, 30H, H30, H53, H10', H20', H41', H42') ; 6,54 (dd, 4H, H11) ; 6,51 (d, 4H, H7) ; 4,50-4,47 (m, 4H, H64, H53') ; 4,41 (s, 4H, H36') ; 4,34-4,20 (m, 20H, H17, H7', H32') ; 4,05 (t, 8H, H12) ; 4,03-3,97 (m, 18H, H32, H55, H22') ; 3,92-3,77 (m, 10H, H5, H44') ; 2,27 (t, 8H, H30') ; 1,90-1,25 (m, 24H, H34', H38', H en β des CH₂O, CHO et CH₂ aliphatiques) ; 1,02 (d, 12H, H4) ; 0,95 (t, 12H, H1) ; 0,90-0,87 (m, 24H, H39, H1'). Anal. calc. pour C₄₆₃H₄₈₆O₇₈ (6580,26) : C, 76,19 ; H, 6,71 ; trouvé : C, 76,15 ; H, 6,76.

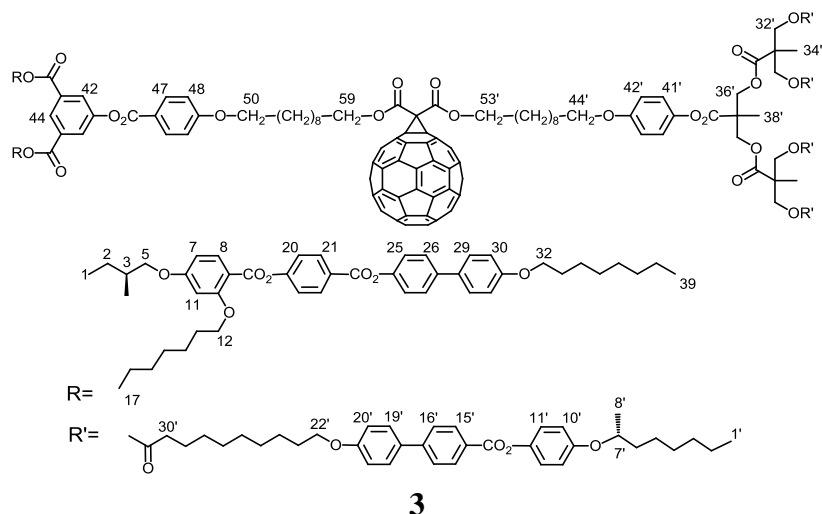
Composé 30



100 mg (0,053 mmol) de **16** et 160 mg (0,053 mmol) de **27** sont dissous dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec. Ce mélange est refroidi à 0°C puis 33 mg (0,160 mmol) de DCC ainsi que 16 mg (0,053 mmol) de DPTS sont ajoutés. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10:0,3). Le composé **30** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 95%.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : 8,56 (t, 1H, H₄₄) ; 8,28 (d, 4H, H₂₁) ; 8,22 (d, 8H, H_{15'}) ; 8,12 (d, 2H, H₄₇) ; 8,06 (s, 2H, H₄₂) ; 8,04 (d, 2H, H₈) ; 7,67 (d, 8H, H_{16'}) ; 7,60 (d, 12H, H_{19'}, H₂₆) ; 7,51 (d, 4H, H₂₉) ; 7,36 (d, 4H, H₂₀) ; 7,25 (d, 4H, H₂₅) ; 7,12 (d, 8H, H_{11'}) ; 7,01-6,87 (m, 26H, H₃₀, H₄₈, H_{10'}, H_{20'}, H_{41'}, H_{42'}) ; 6,54 (dd, 2H, H₁₁) ; 6,52 (d, 2H, H₇) ; 4,42 (s, 4H, H_{36'}) ; 4,35-4,30 (m, 16H, H₁₇, H_{7'}, H_{32'}) ; 4,23 (m, 4H, H₅₉, H_{53'}) ; 4,06 (t, 4H, H₁₂) ; 4,02-3,98 (m, 14H, H₃₂, H₅₀, H_{22'}) ; 3,92-3,78 (m, 6H, H₅, H_{44'}) ; 3,37 (s, 2H, H_{55'}) ; 2,29 (t, 8H, H_{30'}) ; 1,91-1,72 (m, 50H, H en β des CH_2O et CHO) ; 1,65-1,31 (m, 145H, H_{34'}, H_{38'}, CH_2 aliphatiques) ; 1,06 (d, 6H, H₄) ; 0,98 (t, 6H, H₁) ; 0,93-0,89 (m, 18H, H₃₉, H_{1'}). Anal. calc. pour $\text{C}_{297}\text{H}_{372}\text{O}_{56}$ (4838,19) : C, 73,73 ; H, 7,74 ; trouvé : C, 73,75 ; H, 7,76. MS (ESI) : 2441,9 $[\text{M}+2\text{Na}]^{++}$.

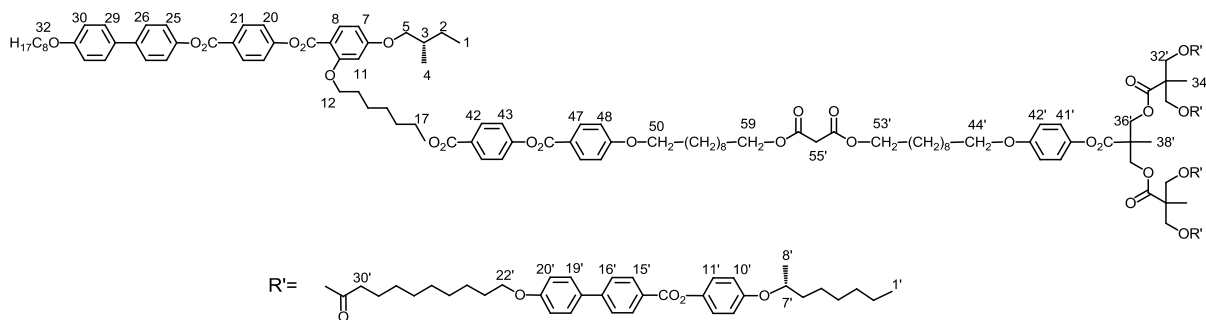
Composé 3



Une solution de 62 mg (0,086 mmol) de C₆₀ dans 160 ml de toluène sec est mise sous azote pendant 30 minutes à l'abri de la lumière. Puis, 208 mg (0,043 mmol) de **30** suivi de 11 mg (0,043 mmol) d'I₂ et finalement par 13 µL (0,086 mmol) de DBU sont ajoutés. Après une nuit d'agitation sous atmosphère d'azote à température ambiante à l'abri de la lumière, le solvant est évaporé. Le produit est purifié par CC, d'abord éluant toluène 100% pour éliminer l'excès de C₆₀ ensuite toluène/éther diéthylique (10:0,4). Après précipitation dans du MeOH froid, le composé **3** est obtenu sous forme d'un solide brun avec un rendement de 35%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 8,56 (t, 1H, H44) ; 8,28 (d, 4H, H21) ; 8,22 (d, 8H, H15') ; 8,12 (d, 2H, H47) ; 8,06 (s, 2H, H42) ; 8,04 (d, 2H, H8) ; 7,67 (d, 8H, H16') ; 7,60 (d, 12H, H19', H26) ; 7,51 (d, 4H, H29) ; 7,36 (d, 4H, H20) ; 7,25 (d, 4H, H25) ; 7,12 (d, 8H, H11') ; 7,01-6,87 (m, 26H, H30, H48, H10', H20', H41', H42') ; 6,54 (dd, 2H, H11) ; 6,52 (d, 2H, H7) ; 4,50 (m, 4H, H59, H53') ; 4,42 (s, 4H, H36') ; 4,35-4,20 (m, 16H, H17, H7, H32') ; 4,06 (t, 4H, H12) ; 4,02-3,98 (m, 14H, H32, H50, H22') ; 3,92-3,78 (m, 6H, H5 H44') ; 2,29 (t, 8H, H30') ; 1,91-1,72 (m, 50H, H en β des CH₂O et CHO) ; 1,65-1,31 (m, 145H, H34', H38', CH₂ aliphatiques), 1,06 (d, 6H, H4) ; 0,98 (t, 6H, H1) ; 0,93-0,89 (m, 18H, H39, H1'). Anal. calc. pour C₃₅₇H₃₇₀O₅₆ (5556,83) : C, 77,17 ; H, 6,71 ; trouvé : C, 76,88 ; H, 6,71.

Composé 31

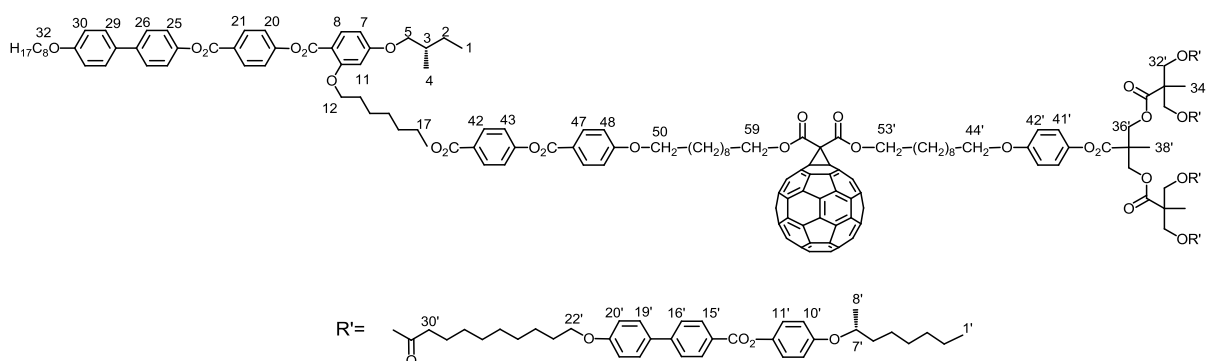


31

94 mg (0,084 mmol) de **23** et 250 mg (0,084 mmol) de **27** sont dissous dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec. Ce mélange est refroidi à 0°C puis 52 mg (0,252 mmol) de DCC ainsi que 25 mg (0,084 mmol) de DPTS sont ajoutés. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10:0,3). Le composé **31** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 75%.

RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,28 (d, 2H, H21) ; 8,21 (d, 8H, H15') ; 8,13-8,08 (m, 4H, H42, H47) ; 8,03 (d, 1H, H8) ; 7,71 (d, 8H, H16') ; 7,65-7,61 (m, 10H, H26, H19') ; 7,56 (d, 2H, H29) ; 7,39 (d, 2H, H20) ; 7,28-7,25 (m, 4H, H25, H43) ; 7,13 (d, 8H, H11') ; 7,02-6,88 (m, 24H, H48, H30, H10', H20', H41', H42') ; 6,60 (dd, 1H, H11) ; 6,57 (d, 1H, H7) ; 4,41 (s, 4H, H36') ; 4,39-4,34 (m, 4H, H7') ; 4,30 (t, 2H, H17) ; 4,26-4,20 (m, 8H, H32') ; 4,14-4,09 (m, 6H, H50, H59, H53') ; 4,05 (t, 2H, H12) ; 4,03-3,99 (m, 10H, H32, H22') ; 3,94-3,83 (m, 4H, H5, H44') ; 3,37 (s, 2H, H55') ; 2,35 (t, 8H, H30') ; 1,92-1,30 (m, 172H, 34', 38', H en β des CH_2O , CHO et CH_2 aliphatiques) ; 1,05 (d, 3H, H4) ; 0,98 (t, 3H, H1) ; 0,93-0,89 (m, 15H, H39, H1'). Anal. calc. pour $\text{C}_{251}\text{H}_{318}\text{O}_{47}$ (4087,26) : C, 73,76 ; H, 7,84 ; trouvé : C, 73,54 ; H, 7,94.

Composé 4



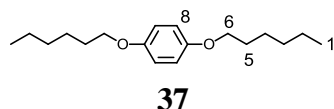
4

Une solution de 88,0 mg (0,122 mmol) de C_{60} dans 200 ml de toluène sec est mise sous azote pendant 30 minutes à l'abri de la lumière. Puis, 250,0 mg (0,061 mmol) de **31** suivi de 15,5 mg (0,061 mmol) d' I_2 et finalement par 19,0 mg (0,122 mmol) de DBU sont ajoutés. Après une nuit d'agitation sous atmosphère d'azote à température ambiante, le solvant est évaporé.

Le produit est purifié par CC, d'abord éluant toluène 100% pour éliminer l'excès de C₆₀ ensuite toluène/éther diéthylique (10:0,5). Après précipitation dans du MeOH froid, le composé **4** est obtenu sous forme d'un solide brun avec un rendement de 86%.

RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,28 (d, 2H, H21) ; 8,21 (d, 8H, H15') ; 8,13-8,08 (m, 4H, H42, H47) ; 8,03 (d, 1H, H8) ; 7,71 (d, 8H, H16') ; 7,65-7,61 (m, 10H, H26, H19') ; 7,56 (d, 2H, H29) ; 7,39 (d, 2H, H20) ; 7,28-7,25 (m, 4H, H25, H43) ; 7,13 (d, 8H, H11') ; 7,02-6,88 (m, 24H, H48, H30, H10', H20', H41', H42') ; 6,60 (dd, 1H, H11) ; 6,57 (d, 1H, H7) ; 4,49-4,45 (m, 4H, H59, H53') ; 4,41 (s, 4H, H36') ; 4,39- 4,34 (m, 4H, H7') ; 4,30 (t, 2H, H17) ; 4,26-4,20 (m, 8H, H32') ; 4,08 (t, 2H, H12) ; 4,03- 4,00 (m, 10H, H32, H22') ; 3,93-3,81 (m, 6H, H50, H5, H44') ; 2,35 (t, 8H, H30') ; 1,92-1,30 (m, 172H, H34', H38', H en β des CH₂O, CHO et CH₂ aliphatiques) ; 1,05 (d, 3H, H4) ; 0,98 (t, 3H, H1) ; 0,93-0,89 (m, 15H, H39, H1'). Anal. calc. pour C₃₁₁H₃₁₆O₄₇ (4805,90) : C, 77,73 ; H, 6,63 ; trouvé : C, 77,56 ; H, 6,76.

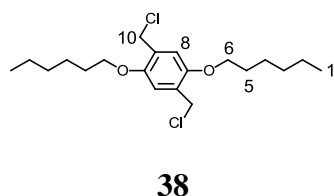
Composé 37



11,00 g (108,8 mmol) d'hydroquinone et 50,00 g (362,0 mmol) de K₂CO₃ sont dissous dans 250 ml d'acétone sec. Puis, 32 ml (228,0 mmol) de 1-bromohexane sont ajoutés. Après 3 jours d'agitation à reflux, l'acétone est évaporée et 200 ml d'eau déminéralisée sont ajoutés. Le produit est extrait avec de l'éther diéthylique. Les phases organiques sont réunies et séchées sur MgSO₄. Le solvant est évaporé puis le produit est cristallisé dans du MeOH. Le composé **37** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 70%.

RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 6,80 (s, 4H, H8) ; 3,88 (t, 4H, H6) ; 1,77-1,70 (m, 4H, H5) ; 1,50-1,26 (m, 12H, CH₂ aliphatiques) ; 0,85 (t, 6H, H1). RMN ¹³C (CDCl₃, 400 MHz) : 153,32 ; 115,33 ; 68,68 ; 31,72 ; 29,47 ; 25,81 ; 22,72 ; 13,89. MS (ESI) : 301,1 [M+Na]⁺ ; 317,07 [M+K]⁺.

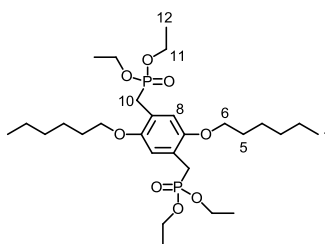
Composé 38



Une solution de 19,63 g (70,05 mmol) de **37** et de 10,60 g (352,50 mmol) de paraformaldéhyde dans 250 ml d'acide acétique est refroidie à 0°C. Puis, 60 ml d'acide chlorhydrique sont ajoutés. Après 4 jours d'agitation à température ambiante, une grande quantité d'eau (400 ml) est ajoutée. Le précipité formé est filtré puis cristallisé dans l'heptane. Le composé **38** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 52%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 6,91 (s, 2H, H8) ; 4,64 (s, 4H, H10) ; 3,99 (t, 4H, H6) ; 1,82-1,78 (m, 4H, H5) ; 1,49-1,33 (m, 12H, CH₂ aliphatiques) ; 0,93 (t, 6H, H1). RMN ¹³C (CDCl₃, 400 MHz) : 150,73 ; 127,21 ; 114,49 ; 69,29 ; 41,52 ; 31,68 ; 29,45 ; 25,89 ; 22,76 ; 14,17.

Composé 39

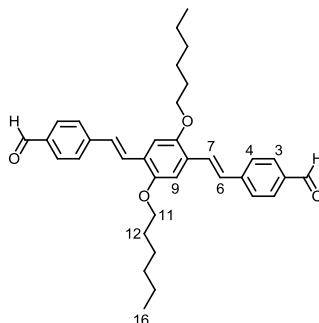


39

Dans un ballon connecté à un condenseur vertical, un mélange de **38** (4 g, 10,69 mmol) et de phosphite de triéthyle (5,6 ml, 32,00 mmol) est ajouté. Ce mélange est chauffé à 150 °C pendant une nuit (le chlorure d'éthane formé est collecté grâce au condenseur). L'huile obtenue est dissoute dans 10 ml d'éther de pétrole et le mélange est gardé au réfrigérateur. Le solide qui se forme est récupéré par filtration. Le composé **39** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 60%.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : 6,92 (d, 2H, H8) ; 4,05-4,00 (m, 8H, H11) ; 3,92 (t, 4H, H6) ; 3,25 (d, 4H, H10) ; 1,78-1,74 (m, 4H, H5) ; 1,47-1,33 (m, 12H, CH_2 aliphatiques) ; 1,24 (t, 12H, H12) ; 0,85 (t, 6H, H1). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 400 MHz) : 150,55 ; 119,63 ; 115,09 ; 69,17 ; 62,00 ; 31,76 ; 29,59 ; 27,10 ; 25,96 ; 25,71 ; 22,76 ; 16,51 ; 14,17. MS (ESI) : 601,33 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Composé 40



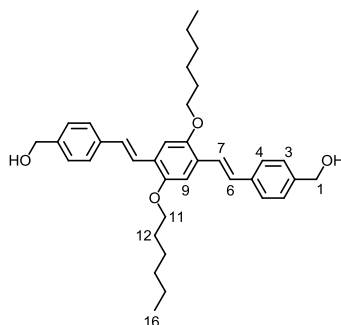
40

378 mg (0,64 mmol) de **39** et 294 mg (1,41 mmol) de 4-diéthoxyméthyle benzaldéhyde ainsi qu'une spatule de 18C6 sont dissous dans 10 ml de THF sec sous argon. Puis, une solution de 173 mg (1,54 mmol) de t-BuOK dans 5 ml de THF est ajoutée goutte à goutte à 0°C. Ce mélange est agité pendant 2 h à température ambiante ; 10 ml d'une solution d'HCl 1N sont ensuite ajoutés. Après une nuit d'agitation, de l'eau est ajoutée et le produit est extrait avec du CH_2Cl_2 . La phase organique est séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le produit est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /heptane (de 3:2 à 4:1 à 1:0). Le composé **40** est obtenu sous forme d'un solide orange fluorescent avec un rendement de 91%.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : 10,00 (s, 2H, CHO) ; 7,88 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 4H, H4) ; 7,67 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 4H, H3) ; 7,64 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16$ Hz, 2H, H7) ; 7,21 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16$ Hz, 2H, H6) ; 7,15

(s, 2H, H9); 4,09 (t, 4H, H11); 1,92-1,88 (m, 4H, H12); 1,42-1,40 (m, 12H, CH₂ aliphatiques); 0,94 (t, 6H, H16). RMN ¹³C (CDCl₃, 400 MHz) : 191,75 ; 151,58 ; 144,16 ; 135,38 ; 130,41 ; 128,05 ; 127,10 ; 127,07 ; 110,95 ; 69,70 ; 31,77 ; 29,56 ; 26,12 ; 22,81 ; 14,19. HPLC 99,97 %.

Composé 41

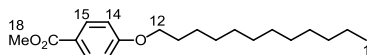


41

Une solution de 23,5 mg (0,620 mmol) de LiAlH₄ dans 10 ml de THF sec est refroidie à 0°C avec un bain de glace sous atmosphère d'argon. Puis, une solution de 140,0 mg (0,258 mol) de **40** dans 10 ml de THF sec est ajoutée goutte à goutte. Après 2 h d'agitation à température ambiante, l'excès d'hydrure est détruit par addition d'eau (AVEC PRECAUTION) puis la solution est acidifiée avec une solution d'HCl 2N. Le produit est extrait au CH₂Cl₂ et la phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le produit est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/AcOEt (de 10:1 à 10:2,5). Le composé **41** est obtenu sous forme d'un solide jaune fluorescent avec un rendement de 76%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 7,53 (d, ³J_{H,H} = 8 Hz, 4H, H4) ; 7,48 (d, ³J_{H,H} = 16 Hz, 2H, H7) ; 7,36 (d, ³J_{H,H} = 8 Hz, 4H, H3) ; 7,14 (d, ³J_{H,H} = 16 Hz, 2H, H6) ; 7,13 (s, 2H, H9) ; 4,70 (s, 4H, H1) ; 4,06 (t, 4H, H11) ; 1,90-1,86 (m, 4H, H12) ; 1,58-1,38 (m, 12H, CH₂ aliphatiques) ; 0,94 (t, 6H, H16). RMN ¹³C (CDCl₃, 400 MHz) : 151,28 ; 140,13 ; 137,65 ; 128,52 ; 127,53 ; 127,04 ; 126,85 ; 123,75 ; 110,84 ; 69,78 ; 65,23 ; 31,79 ; 29,63 ; 26,11 ; 22,80 ; 14,19. MS (ESI) : 565,6 [M+Na]⁺. HPLC 99,48 %.

Composé 42

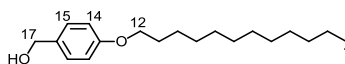


42

50,00 g (328,63 mmol) de 4-hydroxybenzoate de méthyle, 83,08 g (0,60 mol) de K₂CO₃ ainsi qu'une pointe de spatule de 18C6 sont dissous dans 350 ml d'acétone. La solution est agitée 30 min sous atmosphère d'argon puis 157,14 ml (0,66 mol) de 1-bromododécane sont ajoutés. Après une nuit d'agitation à reflux, la solution est filtrée puis le précipité est lavé avec de l'éther diéthylique. Les phases organiques sont réunies et puis le solvant est évaporé. De l'eau (150 ml) est ajoutée et le produit est extrait avec de l'éther diéthylique. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée. Après cristallisation dans l'heptane, le composé **42** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 93%.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : 7,98 (d, 2H, H15) ; 6,90 (d, 2H, H14) ; 4,01 (t, 2H, H12) ; 3,89 (s, 3H, H18) ; 1,83-1,76 (m, 2H, H11) ; 1,49-1,27 (m, 18H, CH_2 aliphatiques) ; 0,89 (t, 3H, H1).

Composé 43

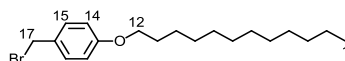


43

Une solution de 11,54 g (0,304 mol) de LiAlH_4 dans 150 ml de THF sec est refroidie à 0°C avec un bain de glace sous atmosphère d'argon. Puis, une solution de 98,30 g (0,307 mol) de **42** dans 350 ml de THF sec est ajoutée goutte à goutte. Après 2 h d'agitation à température ambiante, l'excès d'hydrure est détruit par addition d'eau (AVEC PRECAUTION) puis la solution est acidifiée avec une solution d' HCl 2N. Le produit est extrait à l'éther diéthylique. La phase organique est ensuite lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le composé **43** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 93%.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : 7,28 (d, 2H, H15) ; 6,88 (d, 2H, H14) ; 4,62 (d, 2H, H17) ; 3,95 (t, 2H, H12) ; 1,81-1,74 (m, 2H, H11) ; 1,47-1,27 (m, 18H, CH_2 aliphatiques) ; 0,89 (t, 3H, H1).

Composé 44

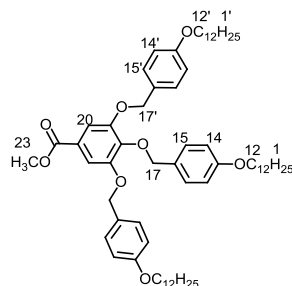


44

9,30 g (31,8 mmol) de **43** et 4,30 g (15,9 mmol) de PBr_3 sont dissous dans 150 ml de CH_2Cl_2 sec. Après une nuit d'agitation à reflux, l'excès de PBr_3 est détruit par addition d'eau. 100 ml d'une solution saturée de NaCl sont ensuite ajoutés et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Le composé **44** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 88%.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : 7,30 (d, 2H, H15) ; 6,85 (d, 2H, H14) ; 4,51 (s, 2H, H17) ; 3,95 (t, 2H, H12) ; 1,79-1,46 (m, 2H, H11) ; 1,46-1,27 (m, 18H, CH_2 aliphatiques) ; 0,89 (t, 3H, H1).

Composé 45

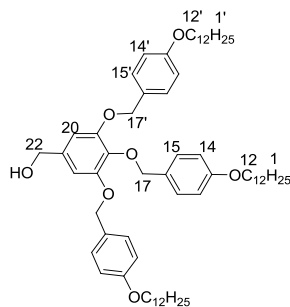


45

2,60 g (14,12 mmol) de gallate de méthyle, 15,60 g (113,00 mmol) de K_2CO_3 ainsi qu'une pointe de spatule de 18C6 sont dissous dans 50 ml d'acétone. Après 30 minutes d'agitation sous atmosphère d'argon, une solution de 20,00 g (56,47 mmol) de **44** dans 250 ml d'acétone est ajoutée. La solution devient rose vif. Après une nuit d'agitation à reflux, la solution est filtrée et le précipité est lavé au CH_2Cl_2 . Les phases organiques sont rassemblées, puis le solvant est évaporé. De l'eau (100 ml) est ajoutée et le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est séchée et évaporée. Après cristallisation dans l'heptane, le composé **45** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 81%.

RMN 1H (400 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) ; 3,96 (t, 4H, H12') ; 3,92 (t, 2H, H12) ; 3,89 (s, 3H, H23) ; 1,83-1,73 (m, 6H, H11, H11') ; 1,48-1,27 (m, 54H, CH_2 aliphatiques) ; 0,88 (t, 9H, H1, H1').

Composé 46



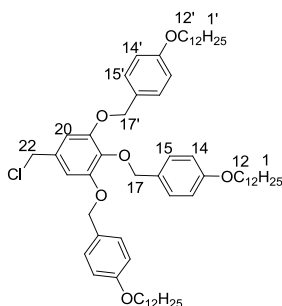
46

Sous atmosphère d'argon, 261 mg (6,90 mmol) de $LiAlH_4$ sont dissous dans 50 ml de THF sec. La solution est refroidie à $0^\circ C$ puis une solution de 6,00 g (5,96 mmol) de **45** dans 50 ml de THF sec est ajoutée goutte à goutte. Après 2 h d'agitation à température ambiante, l'excès d'hydrure est détruit par addition d'eau (AVEC PRECAUTION) puis la solution est acidifiée avec une solution d'HCl 2N. Le produit est extrait au CH_2Cl_2 et la phase organique est lavée à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. Après cristallisation dans un mélange acétone/ CH_2Cl_2 , le composé **46** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 86%.

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$) : 7,32 (d, 4H, H15') ; 7,24 (d, 2H, H15) ; 6,89 (d, 4H, H14') ; 6,77 (d, 2H, H14) ; 6,66 (s, 2H, H20) ; 5,00 (s, 4H, H17') ; 4,94 (s, 2H, H17) ; 4,59 (d, 2H,

H22) ; 3,96 (t, 4H, H12') ; 3,91 (t, 2H, H12) ; 1,82-1,73 (m, 6H, H11, H11') ; 1,48-1,27 (m, 54H, CH₂ aliphatiques) ; 0,88 (t, 9H, H1, H1').

Composé 47

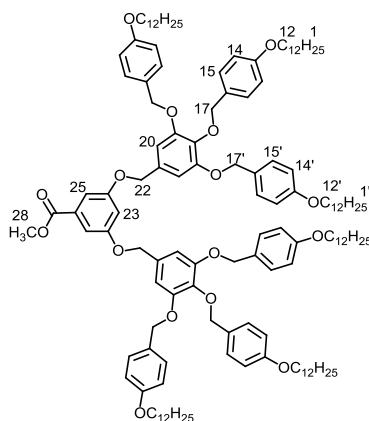


47

8,96 g (9,16 mmol) de **46** et 2,63 g (13,75 mmol) de DTBP sont dissous dans 150 ml de CH₂Cl₂ sec. Une solution de 1,14 g (9,61 mmol) de SOCl₂ dans 10 ml de CH₂Cl₂ sec est ensuite ajoutée goutte à goutte. Après 45 minutes d'agitation à température ambiante, la solution est lavée deux fois avec une solution d'HCl 0,5 N et une fois avec de l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Après cristallisation dans de l'acétone, le composé **47** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 91%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 7,32 (d, 4H, H15') ; 7,24 (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') ; 3,92 (t, 2H, H12) ; 1,82-1,73 (m, 6H, H11, H11') ; 1,48-1,27 (m, 54H, CH₂ aliphatiques) ; 0,88 (t, 9H, H1, H1').

Composé 48



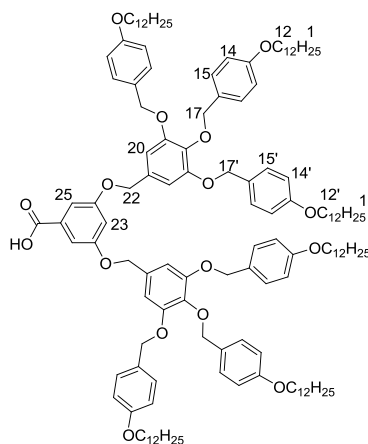
48

270 mg (1,61 mmol) de 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle et 2,20 g (16,10 mmol) de K₂CO₃ sont dissous dans 65 ml de DMF. La solution est agitée 45 minutes sous atmosphère d'argon puis une solution de 4,00 g (4,01 mmol) de **47** dans 15 ml de THF sec est ajoutée. Après 20 h d'agitation à 70 °C, de l'eau (100 ml) est ajoutée et le produit est extrait au CH₂Cl₂. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le brut est passé sur CC, éluant

CH₂Cl₂/heptane (de 10:3 à 10:1,5 à 10:0). Le composé **48** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 85%.

RMN ¹H (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, H17) ; 4,93 (s, 4H, H22) ; 3,96-3,91 (m, 15H, H12, H12', H28) ; 1,82-1,73 (m, 12H, H11, H11') ; 1,47-1,27 (m, 108H, CH₂ aliphatiques) ; 0,88 (t, 18H, H1, H1').

Composé 49

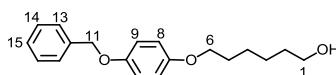


49

500 mg (12,20 mmol) de NaOH et 2,56 g (1,22 mmol) de **48** sont dissous dans un mélange EtOH/THF 1:3 (60 ml). Après 4 h d'agitation à reflux, le THF est évaporé, du CH₂Cl₂ (150 ml) est ajouté puis la solution est acidifiée à pH=1 par une solution d'HCl 0,5 N. Le produit est extrait au CH₂Cl₂ et la phase organique est séchée sur MgSO₄ puis évaporée. Après précipitation dans du MeOH froid, le composé **49** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 92%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 7,33 (d, 2H, H25) ; 7,31 (d, 8H, H15') ; 7,28 (d, 4H, H15) ; 6,88 (d, 8H, H14') ; 6,83 (t, 1H, H23) ; 6,76 (d, 4H, H14) ; 6,73 (s, 4H, H20) ; 5,02 (s, 8H, H17') ; 4,97 (s, 4H, H17) ; 4,94 (s, 4H, H22) ; 3,97-3,91 (m, 12H, H12, H12') ; 1,81-1,70 (m, 12H, H11, H11') ; 1,48-1,27 (m, 108H, CH₂ aliphatiques) ; 0,88 (t, 18H, H1, H1').

Composé 50

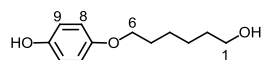


50

5,10 g (25,47 mmol) d'éther monobenzyle d'hydroquinone, 7,03 g (50,95 mmol) de K₂CO₃ et une pointe de spatule de 18C6 sont dissous dans 60 ml d'acétone. La solution est agitée 30 minutes sous atmosphère d'argon puis 5 ml (38,00 mmol) de 6-bromohexanol est ajouté. Après 3 h d'agitation à reflux, le mélange est filtré, l'acétone est évaporée, de l'eau (200 ml) est ajoutée puis le produit est extrait au CH₂Cl₂. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée. Après cristallisation dans de l'isopropanol, le composé **50** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 82%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 7,45-7,31 (m, 5H, H13, H14, H15) ; 6,93-6,90 (m, 4H, H8, H9) ; 5,02 (s, 2H, H11) ; 3,91 (t, 2H, H6) ; 3,67 (t, 2H, H1) ; 1,81-1,74 (quint., 2H, H5) ; 1,64-1,42 (m, 6H, de H2 à H4).

Composé 51

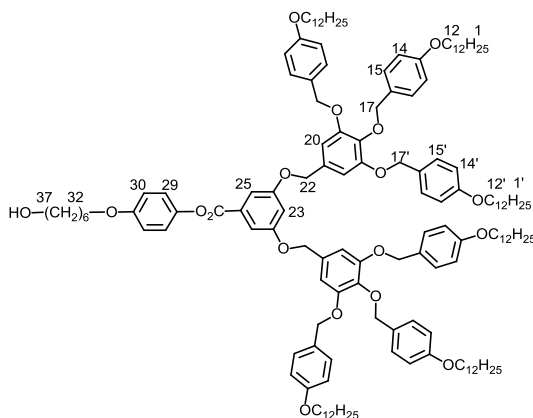


51

6,10 g (20,31 mmol) de **50** sont dissous dans un mélange de 120 ml de CH₂Cl₂ et de 30 ml d'éthanol puis 0,60 g de Pd/C 10% sont ajoutés. Après une nuit d'agitation sous une pression de 4 bars d'hydrogène, le Pd/C est filtré sur célite. Le solvant est évaporé et le produit est cristallisé dans du CH₂Cl₂. Le composé **51** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 90%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 6,80-6,74 (m, 4H, H8, H9) ; 3,90 (t, 2H, H6) ; 3,67 (t, 2H, H1) ; 1,81-1,74 (m, 2H, H5) ; 1,64-1,42 (m, 6H, de H2 à H4).

Composé 52

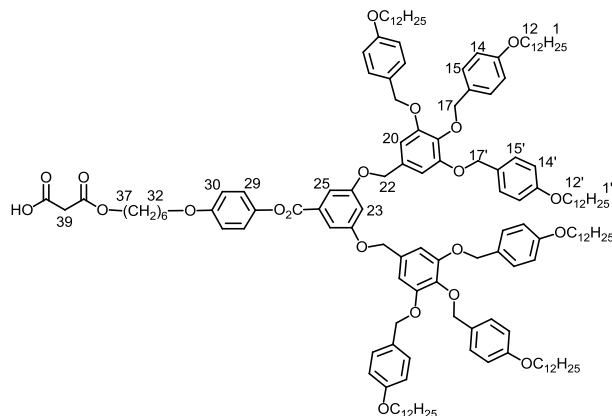


52

1,79 g (0,863 mmol) de **49** et 201 mg (1,037 mmol) de **51** sont dissous dans 80 ml de CH₂Cl₂ sec. Ce mélange est refroidi à 0°C puis 356 mg (1,730 mmol) de DCC ainsi que 252 mg (0,863 mmol) de DPTS sont ajoutés. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂ 100%. Le composé **52** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 85%.

RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,45 (d, 2H, H25) ; 7,34 (d, 8H, H15') ; 7,26 (d, 4H, H15) ; 7,13 (d, 2H, H29) ; 6,94 (d, 2H, H30) ; 6,91-6,90 (m, 9H, H14', H23) ; 6,79 (s, 4H, H14) ; 6,76 (d, 4H, H20) ; 5,05 (s, 4H, H17) ; 5,02 (s, 8H, H17') ; 4,91 (s, 4H, H22) ; 4,01-3,90 (m, 14H, H12, H12', H32) ; 3,66-3,61 (q, 2H, H37) ; 1,82-1,58 (m, 16H, H11, H11', H33, H36) ; 1,52-1,28 (m, 112H, CH₂ aliphatiques) ; 0,88 (t, 18H, H1, H1').

Composé 53

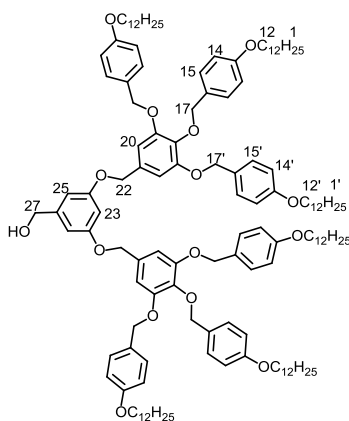


53

1,37 g (0,61 mmol) de **52** et 872 mg (6,05 mmol) d'acide de Meldrum sont dissous dans 100 ml de toluène sec. Après 24 h d'agitation à 65°C, le toluène est évaporé, le solide récupéré est dissous dans un minimum de CH₂Cl₂ et précipité dans du MeOH froid. Le composé **53** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 88%.

RMN ¹H (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, H17) ; 4,93 (s, 4H, H22) ; 4,23 (t, 2H, H37) ; 3,99-3,90 (m, 14H, H12, H12', H32) ; 3,44 (s, 2H, H29) ; 1,83-1,69 (m, 16H, H11, H11', H33, H36) ; 1,57-1,26 (m, 112H, CH₂ aliphatiques) ; 0,88 (t, 18H, H1, H1').

Composé 54

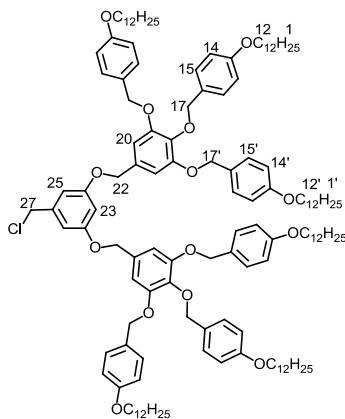


54

Sous atmosphère d'argon, 178,75 mg (4,71 mmol) de LiAlH₄ sont dissous dans 60 ml de THF sec. La solution est refroidie à 0°C puis une solution de 7,03 g (3,36 mmol) de **48** dans 100 ml de THF sec est ajoutée goutte à goutte. Après 2 h d'agitation à température ambiante, l'excès d'hydrure est détruit par addition d'eau (AVEC PRECAUTION) puis la solution est acidifiée avec une solution d'HCl 2N. Le produit est extrait au CH₂Cl₂. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée. Le composé **54** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 98%.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : 7,31 (d, 8H, H15') ; 7,28 (d, 4H, H15) ; 6,87 (d, 8H, H14') ; 6,76 (d, 4H, H14) ; 6,72 (s, 4H, H20) ; 6,60 (d, 2H, H25) ; 6,53 (t, 1H, H23) ; 5,02 (s, 8H, H17') ; 4,93 (s, 4H, H17) ; 4,92 (s, 4H, H22) ; 4,63 (d, 2H, H27) ; 3,95 (t, 8H, H12') ; 3,92 (t, 4H, H12) ; 1,82-1,72 (m, 12H, H11, H11') ; 1,47-1,27 (m, 108H, CH_2 aliphatiques) ; 0,88 (t, 18H, H1, H1').

Composé 55

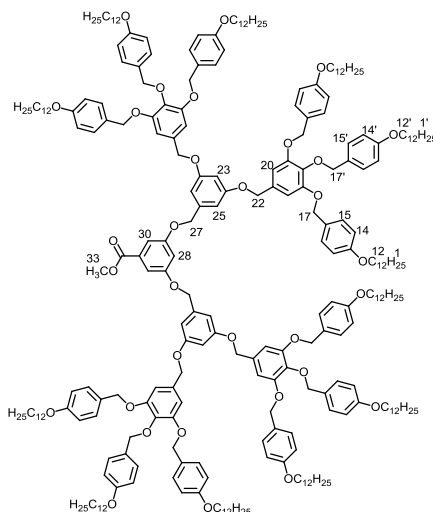


55

0,43 g (3,62 mmol) de SOCl_2 et 1,26 g (6,59 mmol) de DTBP sont dissous dans 30 ml de CH_2Cl_2 sec. Une solution de 6,28 g (3,04 mmol) de **54** dans 70 ml de CH_2Cl_2 sec est ensuite ajoutée goutte à goutte. Après 45 minutes d'agitation à température ambiante, la solution est lavée deux fois avec une solution d' HCl 0,5 N et une fois avec de l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée. Après cristallisation dans de l'acétone, le composé **55** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 92%.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : 7,31 (d, 8H, H15') ; 7,28 (d, 4H, HH15) ; 6,88 (d, 8H, H14') ; 6,76 (d, 4H, H14) ; 6,72 (s, 4H, H20) ; 6,62 (d, 2H, H25) ; 6,55 (t, 1H, H23) ; 5,02 (s, 8H, H17') ; 4,93 (s, 4H, H17) ; 4,92 (s, 4H, H22) ; 4,51 (s, 2H, H27) ; 3,95 (t, 8H, H12') ; 3,92 (t, 4H, H12) ; 1,82-1,72 (m, 12H, H11, H11') ; 1,47-1,27 (m, 108H, CH_2 aliphatiques) ; 0,88 (t, 18H, H1, H1').

Composé 56

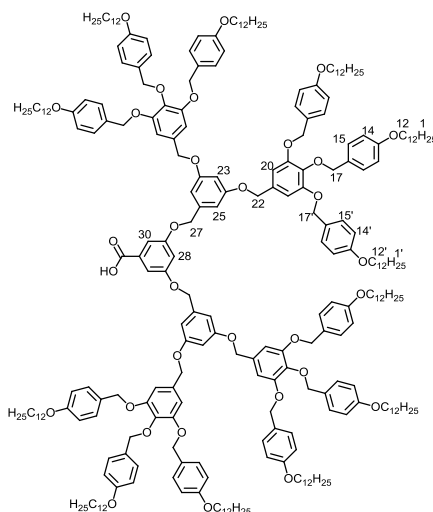


56

196 mg (1,16 mmol) de 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle et 1,6 g (11,60 mmol) de K₂CO₃ sont dissous dans du DMF (100 ml). La solution est agitée 1 h sous atmosphère d'argon puis une solution de **55** (5,58 g, 2,68 mmol) dans 30 ml de THF sec est ajoutée. Après une nuit d'agitation à 70°C, de l'eau (100 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 (10:2 à 10:0). Le composé **56** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 80%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 7,30 (d, 16H, H15') ; 7,27 (d, 8H, H15) ; 6,87-6,82 (m, 19H, H14', H28, H30) ; 6,75 (d, 8H, H20) ; 6,73 (s, 8H, H14) ; 6,69 (d, 4H, H25) ; 6,56 (t, 2H, H23) ; 5,02 (s, 4H, H27) ; 4,99 (s, 16H, H17') ; 4,90 (s, 16H, H17, H22) ; 3,94-3,88 (m, 27H, H12, H12', H33) ; 1,80-1,73 (m, 24H, H11, H11') ; 1,43-1,26 (m, 216 H, CH₂ aliphatiques) ; 0,88 (t, 36H, H1, H1').

Composé 57

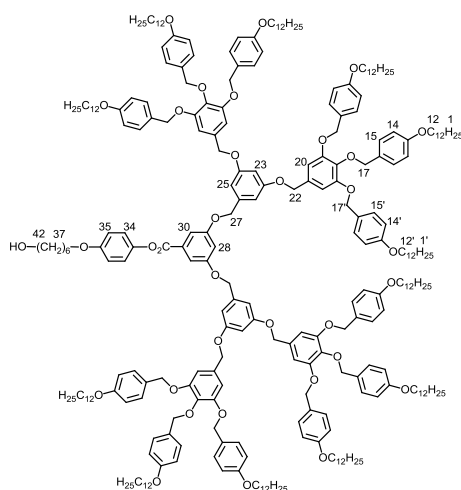


57

197 mg (0,490 mmol) de NaOH et 2,09 g (0,049 mmol) de **56** sont dissous dans un mélange EtOH/THF 1:3 (40 ml). Après 4 h d'agitation à reflux, le THF est évaporé, du CH_2Cl_2 (150 ml) est ajouté. La solution est acidifiée à pH=1 par une solution d'HCl 0,5 N. Le produit est extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ et évaporée. Après précipitation dans du MeOH, le composé **57** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 87%.

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$) : 7,30 (d, 16H, H15') ; 7,27 (d, 8H, H15) ; 6,88-6,85 (m, 19H, H14', H28, H30) ; 6,75 (d, 8H, H14) ; 6,72 (s, 8H, H20) ; 6,68 (d, 4H, H25) ; 6,56 (t, 2H, H23) ; 5,03 (s, 4H, H27) ; 4,99 (s, 16H, H17') ; 4,91 (s, 16H, H17, H22) ; 3,94-3,89 (m, 24H, H12, H12') ; 1,79-1,73 (m, 24H, H11, H11') ; 1,43-1,26 (m, 216 H, CH_2 aliphatiques) ; 0,88 (t, 36H, H1, H1').

Composé 58

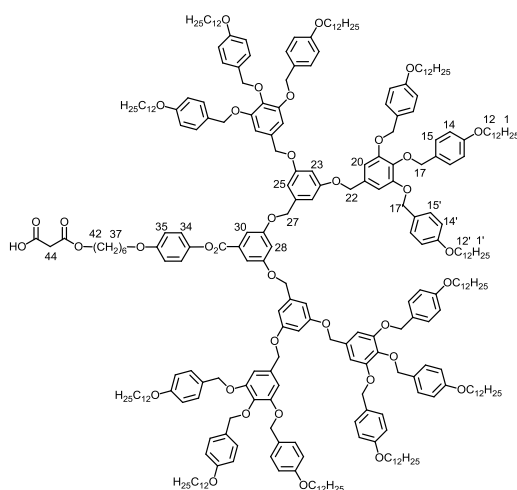


58

1,71 g (0,404 mmol) de **57** et 94,15 mg (0,485 mmol) de **51** sont dissous dans 80 ml de CH₂Cl₂ sec. Ce mélange est refroidi à 0°C puis 166,80 mg (0,808 mmol) de DCC ainsi que 118,00 mg (0,404 mmol) de DPTS sont ajoutés. Après 24 h d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé. Le produit est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/AcOEt (10:0,1 à 10:0,2). Le composé **58** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 90%.

RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,45 (d, 2H, H30) ; 7,32 (d, 16H, H15') ; 7,24 (d, 8H, H15) ; 7,09 (d, 2H, H35) ; 6,92-6,87 (m, 19H, H14', H28, H34) ; 6,76-6,73 (m, 20H, H14, H25, H20) ; 6,58 (t, 2H, H23) ; 5,10 (s, 4H, H27) ; 4,99 (s, 16H, H17') ; 4,96 (s, 8H, H17) ; 4,88 (s, 8H, H22) ; 3,97-3,90 (m, 26H, H12, H12', H37) ; 3,66-3,61 (m, 3H, H42, OH) ; 1,82-1,58 (m, 28H, H11, H11', H41, H38) ; 1,52-1,28 (m, 220 H, CH₂ aliphatiques) ; 0,89 (t, 36H, H1, H1').

Composé 59

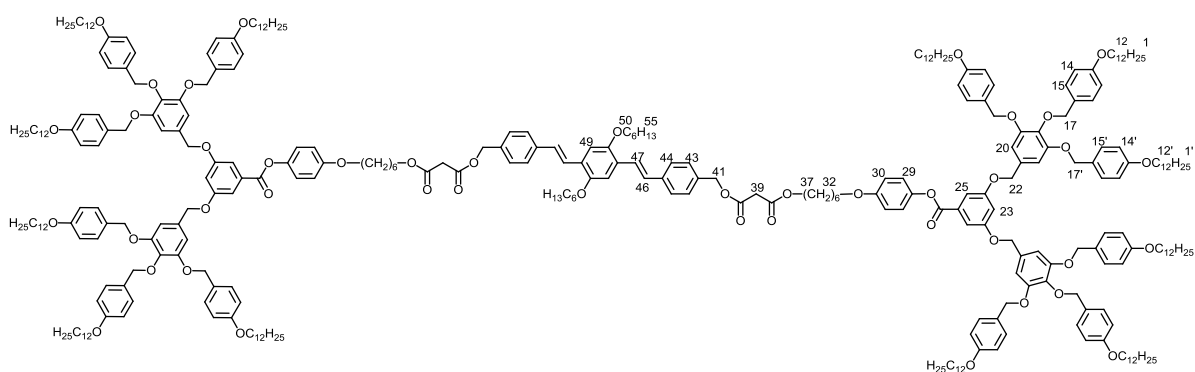


59

1,12 g (0,258 mmol) de **58** et 371,85 mg (2,580mmol) d'acide de Meldrum sont dissous dans 100 ml de toluène sec. Après 24 h d'agitation à 65 °C, le toluène est évaporé. Le solide récupéré est dissous dans un minimum de CH₂Cl₂ et précipité dans du MeOH froid. Le composé **59** est obtenu sous forme d'un solide jaune pâle avec un rendement de 96%.

RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,45 (d, 2H, H30) ; 7,32 (d, 16H, H15') ; 7,24 (d, 8H, H15) ; 7,11 (d, 2H, H34) ; 6,92-6,87 (m, 19H, H14', H28, H35) ; 6,76-6,73 (m, 20H, H14, H20, H25) ; 6,58 (t, 2H, H23) ; 5,10 (s, 4H, H27) ; 4,99 (s, 16H, H17') ; 4,96 (s, 8H, H17) ; 4,88 (s, 8H, H22) ; 4,22 (t, 2H, H42) ; 3,97-3,90 (m, 26H, H12, H12', H37) ; 3,40 (s, 2H, H44) ; 1,82-1,58 (m, 28H, H11, H11', H38, H41) ; 1,52-1,28 (m, 220 H, CH₂ aliphatiques) ; 0,89 (t, 36H, H1, H1').

Composé 60



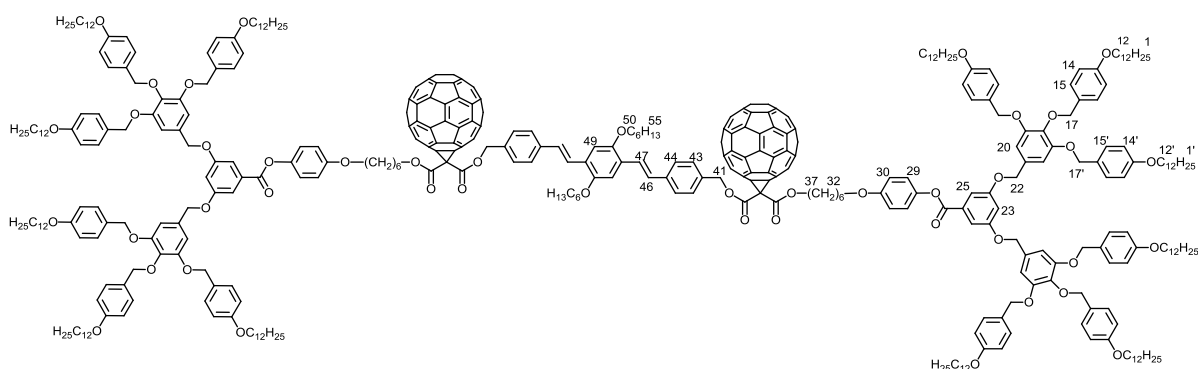
60

563,0 mg (0,239 mmol) de **53** et 64,8 mg (0,119 mmol) de **41** sont dissous dans 50 ml de CH₂Cl₂ sec. Ce mélange est refroidi à 0°C puis 98,6 mg (0,478 mmol) de DCC ainsi que 70,0 mg (0,239 mmol) de DPTS sont ajoutés. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le

solvant est évaporé. Le produit est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/AcOEt (10:0,2). Le composé **60** est obtenu sous forme d'un solide jaune fluorescent avec un rendement de 80%.

RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,54 (d, 4H, H44) ; 7,51 (d, ³J_{H,H} = 16 Hz, 2H, H47) ; 7,43 (d, 4H, H25) ; 7,36 (d, 4H, H43) ; 7,32 (d, 16H, H15') ; 7,24 (d, 8H, H15) ; 7,17 (d, ³J_{H,H} = 16 Hz, 2H, H46) ; 7,15 (s, 2H, H49) ; 7,11 (d, 4H, H29) ; 6,92-6,87 (m, 22H, H14', H30, H23) ; 6,77 (s, 8H, H20) ; 6,74 (d, 8H, H14) ; 5,17 (s, 4H, H41) ; 5,03 (s, 8H, H17) ; 5,00 (s, 16H, H17') ; 4,89 (s, 8H, H22) ; 4,15 (t, 4H, H37) ; 4,05 (t, 4H, H50) ; 3,96-3,90 (m, 28H, H12, H12', H32) ; 3,42 (s, 4H, H39) ; 1,90-1,64 (m, 36H, H en β des CH₂O) ; 1,52-1,28 (m, 236H, CH₂ aliphatiques) ; 0,93 (t, 6H, H55) ; 0,88 (t, 36H, H1, H1'). Anal. Calc. pour C₃₃₆H₄₇₄O₄₄ (5217,43) : C, 77,35 ; H, 9,16 ; trouvé : C, 77,37 ; H, 9,24 ; MS (MALDI) : 5238,41 [M+Na]⁺.

Composé 32

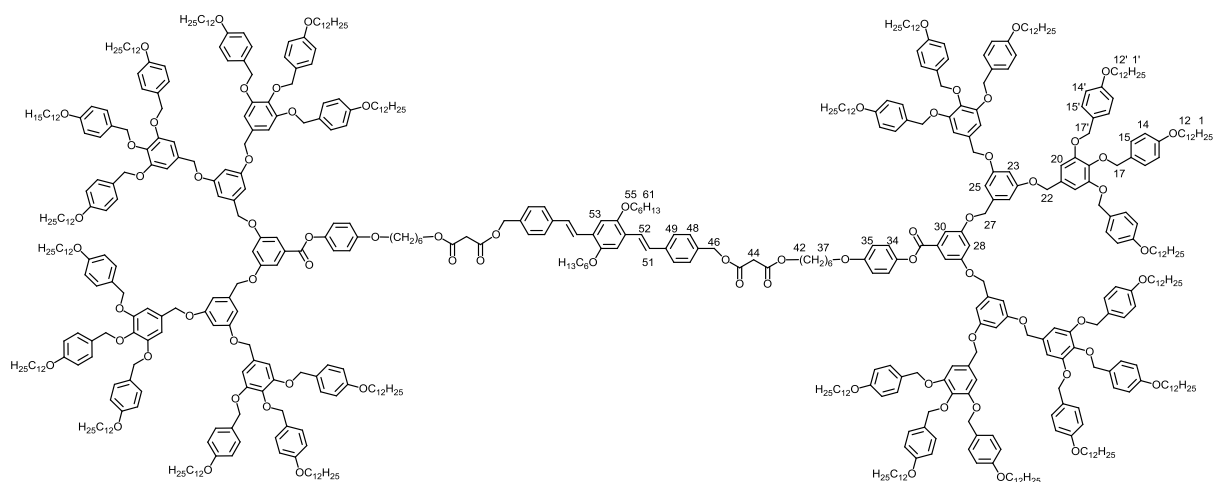


32

Une solution de 110,6 mg (0,153 mmol) de C₆₀ dans 250 ml de toluène sec est mise sous azote pendant 30 minutes à l'abri de la lumière. Puis, 200,0 mg (0,038 mmol) de **60** suivi de 19,5 mg (0,077 mmol) d'I₂ et finalement par 23,3 mg (0,154 mmol) de DBU sont ajoutés. Après 24 h d'agitation sous atmosphère d'azote à température ambiante à l'abri de la lumière, le solvant est évaporé. Le produit est purifié par CC, d'abord éluant toluène 100% pour éliminer l'excès de C₆₀ ensuite CH₂Cl₂ 100%. Après précipitation dans du MeOH froid, le composé **32** est obtenu sous forme d'un solide brun avec un rendement de 45%.

RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,54 (d, 4H, H44) ; 7,51 (d, ³J_{H,H} = 16 Hz, 2H, H47) ; 7,43 (d, 4H, H25) ; 7,36 (d, 4H, H43) ; 7,32 (d, 16H, H15') ; 7,24 (d, 8H, H15) ; 7,17 (d, ³J_{H,H} = 16 Hz, 2H, H46) ; 7,15 (s, 2H, H49) ; 7,11 (d, 4H, H29) ; 6,92-6,87 (m, 22H, H14', H30, H23) ; 6,77 (s, 8H, H20) ; 6,74 (d, 8H, H14) ; 5,52 (s, 4H, H41) ; 5,03 (s, 8H, H17) ; 5,00 (s, 16H, H17') ; 4,89 (s, 8H, H22) ; 4,48 (t, 4H, H37) ; 4,05 (t, 4H, H50) ; 3,96-3,90 (m, 28H, H12, H12', H32) ; 1,90-1,64 (m, 36H, H en β des CH₂O) ; 1,52-1,28 (m, 236H, CH₂ aliphatiques) ; 0,93 (t, 6H, H55) ; 0,88 (t, 36H, H1, H1'). Anal. Calc. pour C₄₅₆H₄₇₀O₄₄ (6654,72) : C, 82,30 ; H, 7,12 ; trouvé : C, 82,13 ; H, 7,19.

Composé 61

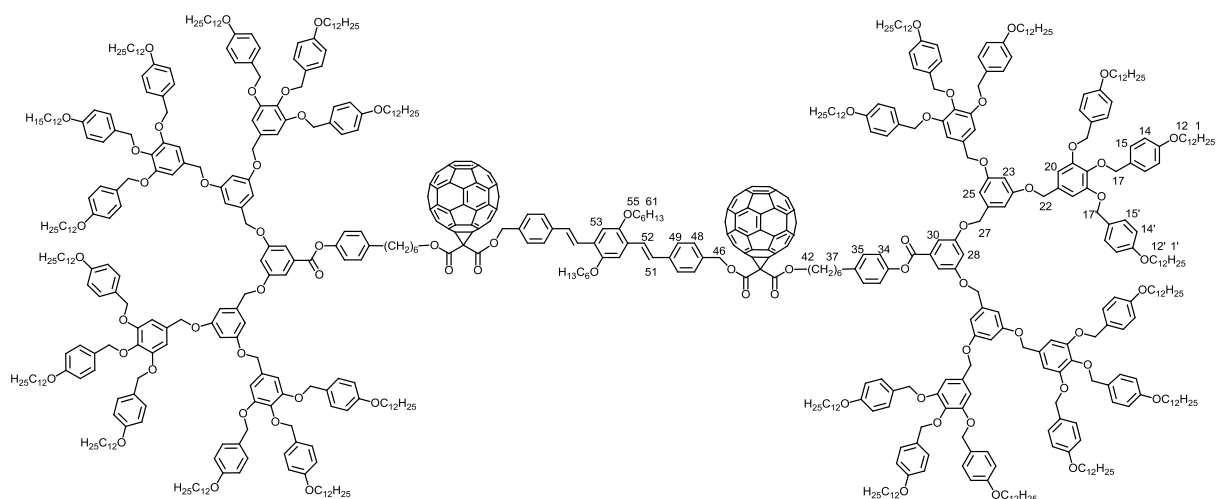


61

500,0 mg (0,113 mmol) de **59** et 30,6 mg (0,057 mmol) de **41** sont dissous dans 50 ml de CH_2Cl_2 sec. Ce mélange est refroidi à 0°C puis 46,6 mg (0,260 mmol) de DCC ainsi que 33,0 mg (0,113 mmol) de DPTS sont ajoutés. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10:0,1). Le composé **61** est obtenu sous forme d'un solide jaune fluorescent avec un rendement de 71%.

RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,54 (d, 4H, H49) ; 7,52 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16$ Hz, 2H, H52) ; 7,46 (d, 4H, H30) ; 7,37 (d, 4H, H48) ; 7,32 (d, 32H, H15') ; 7,23 (d, 16H, H15) ; 7,18 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16$ Hz, 2H, H51) ; 7,16 (s, 2H, H53) ; 7,09 (d, 4H, H35) ; 6,91-6,86 (m, 38H, H14', H28, H34) ; 6,76-6,73 (m, 40H, H14, H20, H25) ; 6,58 (t, 4H, H23) ; 5,17 (s, 4H, H46) ; 5,09 (s, 8H, H27) ; 5,01 (s, 32H, H17') ; 4,95 (s, 16H, H17) ; 4,88 (s, 16H, H22) ; 4,15 (t, 4H, H42) ; 4,06 (t, 4H, H55) ; 3,96-3,89 (m, 52H, H12, H12', H37) ; 3,44 (s, 4H, H44) ; 1,89-1,66 (m, 60H, H en β de CH_2O) ; 1,44-1,28 (m, 452H, CH_2 aliphatiques) ; 0,94 (t, 6H, H61) ; 0,89 (t, 72H, H1, H1'). Anal. Calc. pour $\text{C}_{620}\text{H}_{882}\text{O}_{76}$ (9541,37) : C, 77,97 ; H, 9,32 ; trouvé : C, 78,05 ; H, 9,43.

Composé 33

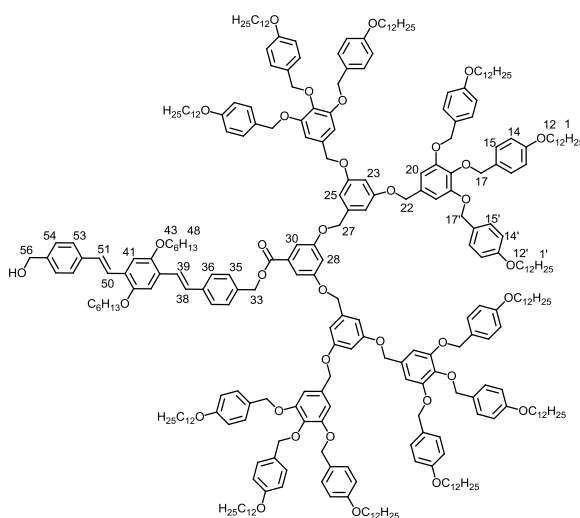


33

Une solution de 92,5 mg (0,128 mmol) de C₆₀ dans 200 ml de toluène sec est mise sous azote pendant 30 minutes à l'abri de la lumière. Puis, 200,0 mg (0,021 mmol) de **61** suivi de 11,0 mg (0,043 mmol) d'I₂ et finalement par 13,0 mg (0,085 mmol) de DBU sont ajoutés. Après 24 h d'agitation sous atmosphère d'azote à température ambiante, le solvant est évaporé. Le produit est purifié par CC, d'abord éluant toluène 100% pour éliminer l'excès de C₆₀ ensuite CH₂Cl₂ 100%. Après précipitation dans du MeOH froid, le composé **33** est obtenu sous forme d'un solide brun avec un rendement de 49%.

RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,57-7,48 (m, 10H, H49, H52, H48) ; 7,46 (d, 4H, H30) ; 7,32 (d, 32H, H15') ; 7,23 (d, 16H, H15) ; 7,20-7,16 (m, 4H, H51, H53) ; 7,09 (d, 4H, H35) ; 6,91-6,86 (m, 38H, H14', H28, H34) ; 6,76-6,73 (m, 40H, H14, H20, H25) ; 6,58 (t, 4H, H23) ; 5,50 (s, 4H, H46) ; 5,09 (s, 8H, H27) ; 5,01 (s, 32H, H17') ; 4,95 (s, 16H, H17) ; 4,88 (s, 16H, H22) ; 4,46 (t, 4H, H42) ; 4,06 (t, 4H, H55) ; 3,96-3,89 (m, 52H, H12, H12', H37) ; 1,89-1,66 (m, 60H, H en β des CH₂O) ; 1,44 -1,28 (m, 452H, CH₂ aliphatiques) ; 0,94 (t, 6H, H61) ; 0,89 (t, 72H, H1, H1'). Anal. Calc. pour C₇₄₀H₈₇₈O₇₆ (10989,07) : C, 80,88 ; H, 8,05 ; trouvé : C, 80,82 ; H, 8,08.

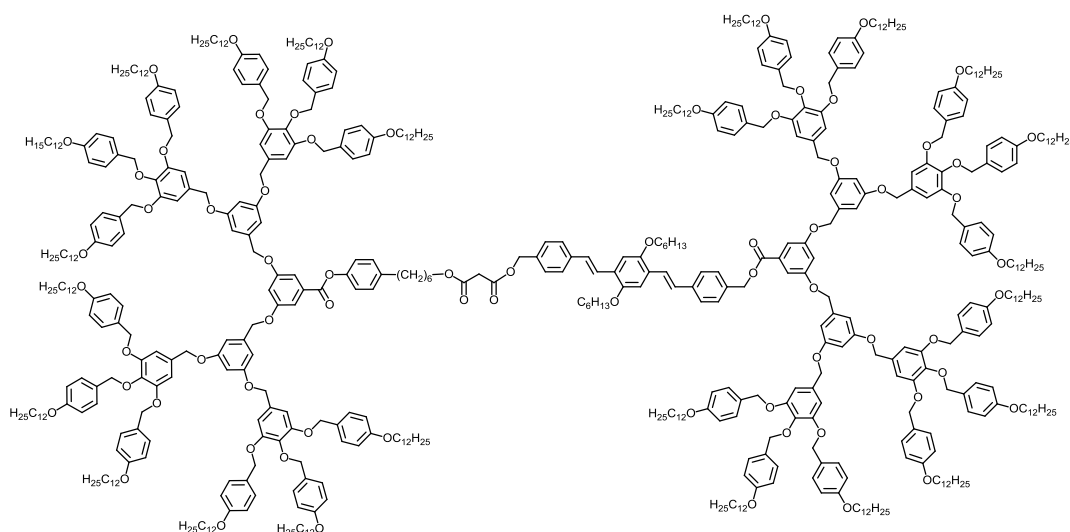
Composé 62



62

800,0 mg (0,189 mmol) de **57** et 122,7 mg (0,226 mmol) de **41** sont dissous dans 50 ml de CH₂Cl₂ sec. Ce mélange est refroidi à 0°C puis 46,6 mg (0,260 mmol) de DCC ainsi que 33,0 mg (0,113 mmol) de DPTS sont ajoutés. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/AcOEt (10:0,1). Le composé **61** est obtenu sous forme d'un solide jaune fluorescent.

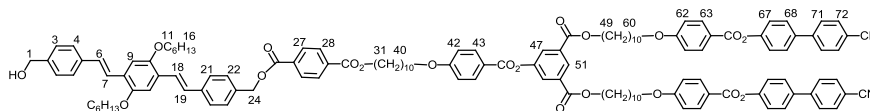
Composé 63



63

130,0 mg (0,027 mmol) de **63** et 145 mg (0,032 mmol) de **59** sont dissous dans 50 ml de CH₂Cl₂ sec. Ce mélange est refroidi à 0°C puis 13,5 mg (0,065 mmol) de DCC ainsi que 10,0 mg (0,032 mmol) de DPTS sont ajoutés. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂ 100%. Le composé **61** est obtenu sous forme d'un solide jaune fluorescent.

Composé 65

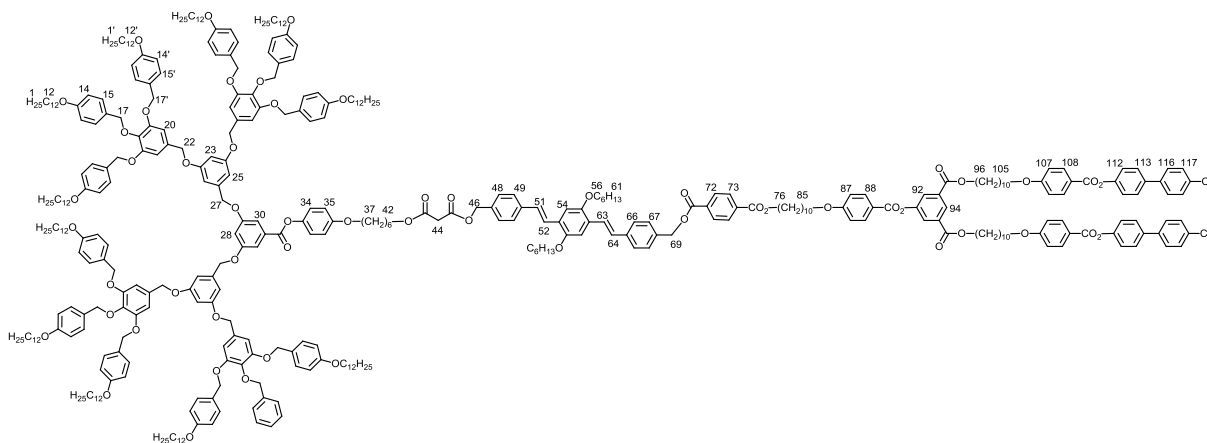


65

150,0 mg (0,099 mmol) de **64** et 53,8 mg (0,099 mmol) de **41** sont dissous dans 50 ml de CH₂Cl₂ sec. Ce mélange est refroidi à 0°C puis 31,0 mg (0,198 mmol) d'EDC ainsi que 29,0 mg (0,099 mmol) de DPTS sont ajoutés. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le mélange est lavé à l'eau et extrait au CH₂Cl₂. Les phases organiques sont réunies, séchées sur MgSO₄ et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/AcOEt (10:0,3). Le composé **65** est obtenu sous forme d'un solide jaune fluorescent avec un rendement de 53%.

RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,60 (t, 1H, H51) ; 8,17-8,09 (série de d, 10H, H28, H43, H47, H63) ; 8,05 (d, 2H, H27) ; 7,75-7,62 (série de d, 12H, H68, H71, H72) ; 7,57-7,35 (série de d, 10H, H3, H4, H7, H18, H21, H22) ; 7,32 (d, 4H, H67) ; 7,14 (d, ³J_{H,H} = 16Hz, 2H, H6, H19) ; 7,13 (s, 2H, H9) ; 6,87 (d, 6H, H42, H62) ; 5,39 (s, 2H, H24) ; 4,71 (d, 2H, H1) ; 4,37-4,32 (m, 6H, H31, H49) ; 4,07-4,02 (m, 10H, H11, H40, H60) ; 1,91-1,75 (m, 16H, H en β des CH₂O) ; 1,65 (t, 1H, OH) ; 1,47-1,31 (m, 48H, CH₂ aliphatiques) ; 0,90 (t, 6H, H16). Anal. Calc. pour C₁₂₉H₁₄₀N₂O₂₀ (2037) : C, 76,01 ; H, 6,92 ; N, 1,37 ; trouvé : C, 75,97 ; H, 6,92 ; N, 1,37.

Composé 66

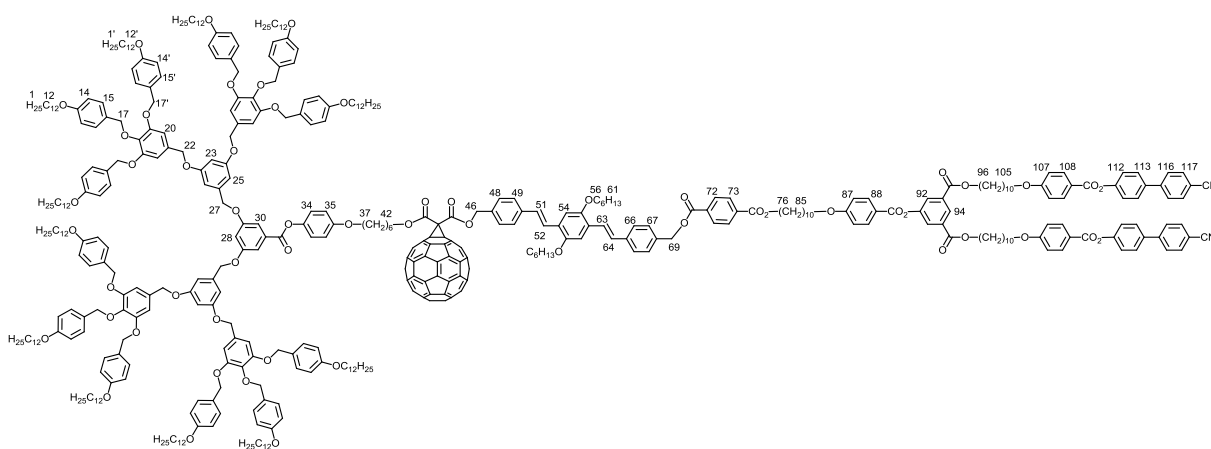


66

45 mg (0,022 mmol) de **65** et 107 mg (0,024 mmol) de **59** sont dissous dans 50 ml de CH₂Cl₂ sec. Ce mélange est refroidi à 0°C puis 10 mg (0,048 mmol) de DCC ainsi que 7 mg (0,024 mmol) de DPTS sont ajoutés. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/AcOEt (10:0,3). Après précipitation dans du MeOH froid, le composé **66** est obtenu sous forme solide jaune fluorescent avec un rendement de 83%.

RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,57 (t, 1H, H94) ; 8,16-8,09 (série de d, 10H, H73, H88, H92, H108) ; 8,06 (d, 2H, H72) ; 7,79-7,68 (série de d, 12H, H113, H116, H117) ; 7,58-7,45 (série de d, 12H, H48, H49, H52, H63, H66, H67, H30) ; 7,37 (d, 4H, H112) ; 7,32 (d, 16H, H15') ; 7,23 (d, 8H, H15) ; 7,18 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16\text{Hz}$, 2H, H51, H64) ; 7,16 (s, 2H, H54) ; 7,08 (d, 2H, H34) ; 7,02-6,99 (m, 6H, H87, H107) ; 6,91-6,87 (m, 19H, H14', H28, H35) ; 6,76-6,73 (m, 20H, H14, H20, H25) ; 6,58 (t, 2H, H23) ; 5,37 (s, 2H, H69) ; 5,18 (s, 2H, H46) ; 5,09 (s, 4H, H27) ; 5,00 (s, 16H, H17') ; 4,95 (s, 8H, H22) ; 4,88 (s, 8H, H17) ; 4,37-4,31 (m, 6H, H76, H96) ; 4,15 (t, 2H, H42) ; 4,08-4,04 (m, 10H, H56, H105, H85) ; 3,95-3,90 (m, 26H, H12, H12', H37) ; 3,44 (s, 2H, H44) ; 1,91-1,64 (m, 44H, H en β des CH_2O) ; 1,47-1,28 (m, 268H, CH_2 aliphatiques) ; 0,94 (t, 6H, H61) ; 0,89 (t, 36H, H1, H1').

Composé 35

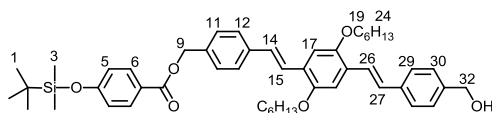


35

Une solution de 25,0 mg (0,035 mmol) de C_{60} dans 50 ml de toluène sec est mise sous azote pendant 30 minutes à l'abri de la lumière. Puis, 114,0 mg (0,017 mmol) de **66** et 4,5 mg (0,017 mmol) d' I_2 ainsi que 5,0 mg (0,034 mmol) de DBU sont ajoutés. Après une nuit d'agitation sous atmosphère d'azote à température ambiante à l'abri de la lumière, le solvant est évaporé. Le produit est purifié par CC, d'abord éluant toluène 100% pour éliminer l'excès de C_{60} ensuite $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10:0,2). Après précipitation dans du MeOH froid, le composé **35** est obtenu sous forme d'un solide brune avec un rendement de 60%.

RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,57 (t, 1H, H94) ; 8,16-8,09 (série de d, 10H, H73, H88, H92, H108) ; 8,06 (d, 2H, H72) ; 7,79-7,68 (série de d, 12H, H114, H117, H118) ; 7,58-7,45 (série de d, 12H, H48, H49, H52, H63, H66, H67, H30) ; 7,37 (d, 4H, H113) ; 7,32 (d, 16H, H15') ; 7,23 (d, 8H, H15) ; 7,18 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16\text{Hz}$, 2H, H51, H64) ; 7,16 (s, 2H, H54) ; 7,08 (d, 2H, H34) ; 7,02-6,99 (m, 6H, H87, H107) ; 6,91-6,87 (m, 19H, H14', H28, H35) ; 6,76-6,73 (m, 20H, H14, H20, H25) ; 6,58 (t, 2H, H23) ; 5,50 (s, 2H, H46) ; 5,37 (s, 2H, H69) ; 5,09 (s, 4H, H27) ; 5,00 (s, 16H, H17') ; 4,95 (s, 8H, H22) ; 4,88 (s, 8H, H17) ; 4,51 (t, 2H, H42) ; 4,37-4,31 (m, 6H, H76, H96) ; 4,08-4,04 (m, 10H, H56, H85, H105) ; 3,95-3,90 (m, 26H, H12, H12', H37) ; 1,91-1,64 (m, 44H, H en β des CH_2O) ; 1,47-1,28 (m, 268H, CH_2 aliphatiques) ; 0,94 (t, 6H, H61) ; 0,89 (t, 36H, H1, H1'). Anal. Calc. pour $\text{C}_{481}\text{H}_{556}\text{N}_2\text{O}_{56}$ (7256,07) : C, 79,56 ; H, 7,72 ; N, 0,39 ; trouvé : C, 79,33 ; H, 7,85 ; N, 0,40.

Composé 67

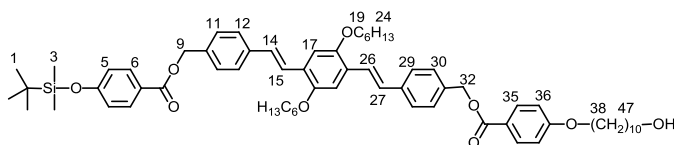


67

260 mg (0,48 mmol) de **41** et 120 mg (0,48 mmol) d'acide 4-(*tert*-butyldiméthylsilyloxy)benzoïque sont dissous dans 50 ml de CH₂Cl₂ sec. Ce mélange est refroidi à 0°C puis 197 mg (0,96 mmol) de DCC ainsi que 140 mg (0,48 mmol) de DPTS sont ajoutés. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant 100% CH₂Cl₂. Le composé **67** est obtenu sous forme d'un liquide jaune fluorescent très visqueux avec un rendement de 40%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 8,00 (d, 2H, H6) ; 7,56-7,53 (deux d, 4H, H29, H12) ; 7,51-7,47 (deux d, ³J_{H,H} = 16Hz, 2H, H26, H15) ; 7,42 (d, 2H, H30) ; 7,36 (d, 2H, H11) ; 7,14 (d, ³J_{H,H} = 16Hz, 2H, H27, H14) ; 7,13 (s, 2H, H17) ; 6,86 (d, 2H, H5) ; 5,34 (s, 2H, H9) ; 4,71 (d, 2H, H32) ; 4,08-4,04 (m, 4H, H19) ; 1,91-1,84 (m, 4H, H20) ; 1,67 (t, 1H, OH) ; 1,57-1,38 (m, 12H, CH₂ aliphatiques) ; 0,99 (s, 9H, H1) ; 0,95-0,91 (m, 6H, H24) ; 0,22 (s, 6H, H3). Anal. Calc. pour C₄₉H₆₄O₆Si (776,45) : C, 75,73 ; H, 8,30 ; trouvé : C, 75,60 ; H, 8,40.

Composé 68

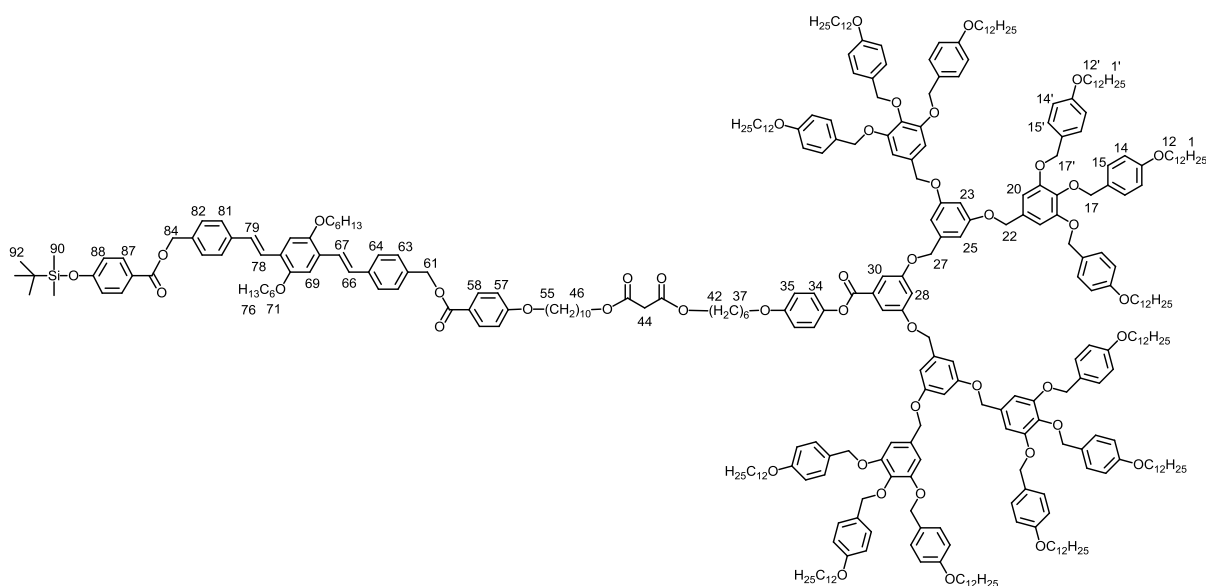


68

450 mg (0,58 mmol) de **67** et 171 mg (0,58 mmol) de **12** sont dissous dans 100 ml de CH₂Cl₂ sec. Ce mélange est refroidi à 0°C puis 181 mg (1,16 mmol) d'EDC ainsi que 170 mg (0,58 mmol) de DPTS sont introduits. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le mélange est lavé à l'eau et extrait au CH₂Cl₂. Les phases organiques sont réunies, séchées sur MgSO₄ puis le solvant est évaporé. Le produit est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/AcOEt (10:0,3). Le composé **68** est obtenu sous forme d'un liquide jaune fluorescent très visqueux avec un rendement de 55%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 7,82-7,98 (deux d, 4H, H6, H35) ; 7,54 (d, 4H, H29, H12) ; 7,49 (d, ³J_{H,H} = 16Hz, 2H, H15, H26) ; 7,43 (d, 4H, H30, H11) ; 7,14 (d, ³J_{H,H} = 16Hz, 2H, H14, H27) ; 7,13 (s, 2H, H17) ; 6,92-6,85 (deux d, 4H, H5, H36) ; 5,34 (s, 4H, H9, H32) ; 4,06 (t, 4H, H19) ; 4,01 (t, 2H, H38) ; 3,64 (q, 2H, H47) ; 1,81-1,76 (m, 8H, H20, H39, H46) ; 1,53-1,28 (m, 24H, CH₂ aliphatiques) ; 0,99 (s, 9H, H1) ; 0,93 (t, 6H, H24) ; 0,22 (s, 6H, H3). Anal. Calc. pour C₆₆H₈₈O₉Si (1052,62) : C, 75,25 ; H, 8,42 ; trouvé : C, 75,23 ; H, 8,44.

Composé 69

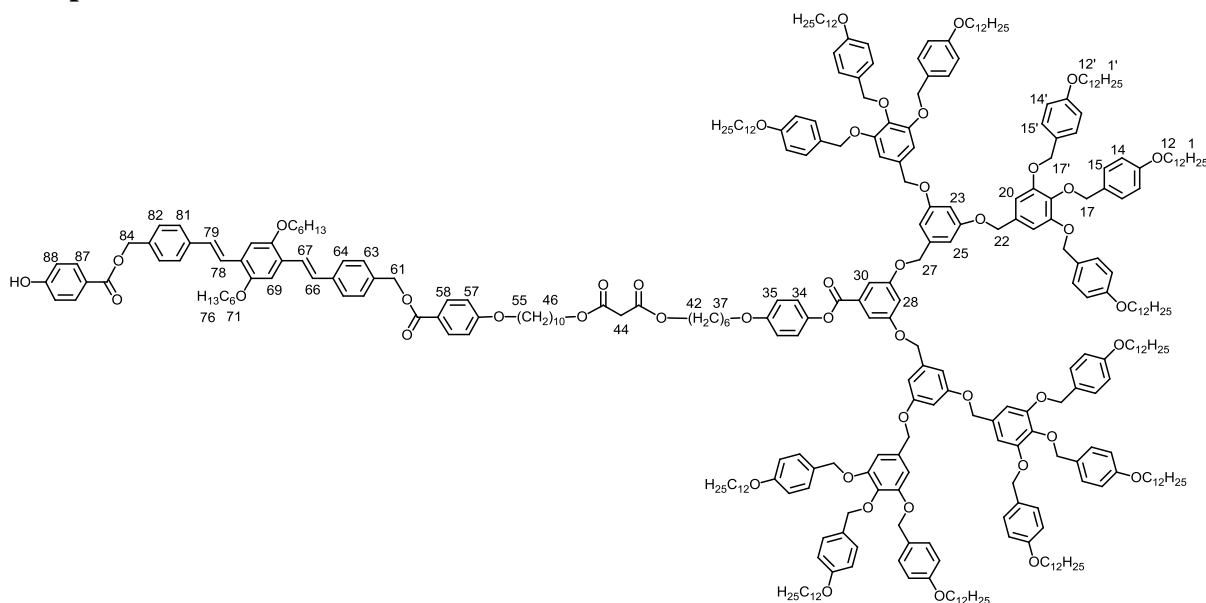


69

43 mg (0,041 mmol) de **68** et 187 mg (0,041 mmol) de **59** sont dissous dans 20 ml de CH₂Cl₂ sec. Ce mélange est refroidi à 0°C puis 17 mg (0,082 mmol) de DCC ainsi que 12 mg (0,041 mmol) de DPTS sont ajoutés. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé puis le produit est purifié par CC, éluant 100% CH₂Cl₂. Le composé **69** est obtenu sous forme d'un solide jaune fluorescent avec un rendement de 96%.

RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,02-7,97 (deux d, 4H, H87, H58) ; 7,58-7,56 (m, 4H, H81, H64) ; 7,52 (d, ³J_{H,H} = 16Hz, 2H, H78, H67) ; 7,46-7,43 (m, 6H, H82, H63, H30) ; 7,32 (d, 16H, H15') ; 7,23 (d, 8H, H15) ; 7,19 (d, ³J_{H,H} = 16Hz, 2H, H66, H79) ; 7,17 (s, 2H, H69) ; 7,10 (d, 2H, H34) ; 6,93-6,86 (m, 23H, H14', H28, H35, H57, H88) ; 6,76-6,72 (m, 20H, H14, H20, H25) ; 6,59 (t, 2H, H23) ; 5,34 (s, 4H, H61, H84) ; 5,10 (s, 4H, H27) ; 4,98 (s, 16H, H17') ; 4,96 (s, 8H, H22) ; 4,87 (s, 8H, H17) ; 4,16-4,10 (m, 4H, H42, H46) ; 4,08 (t, 4H, H71) ; 4,01 (t, 2H, H37) ; 3,96-3,90 (m, 26H, H12, H12', H55) ; 3,56 (s, 2H, H44) ; 1,97-1,60 (m, 36H, H en β des CH₂O) ; 1,45-1,28 (m, 244H, CH₂ aliphatiques) ; 1,00 (s, 9H, H92) ; 0,94 (t, 6H, H76) ; 0,89 (t, 36H, H1, H1') ; 0,25 (s, 6H, H90). Anal. Calc. pour C₃₅₈H₅₀₆O₄₅Si (5553,71) : C, 77,36 ; H, 9,18 ; trouvé : C, 77,47 ; H, 9,21.

Composé 70

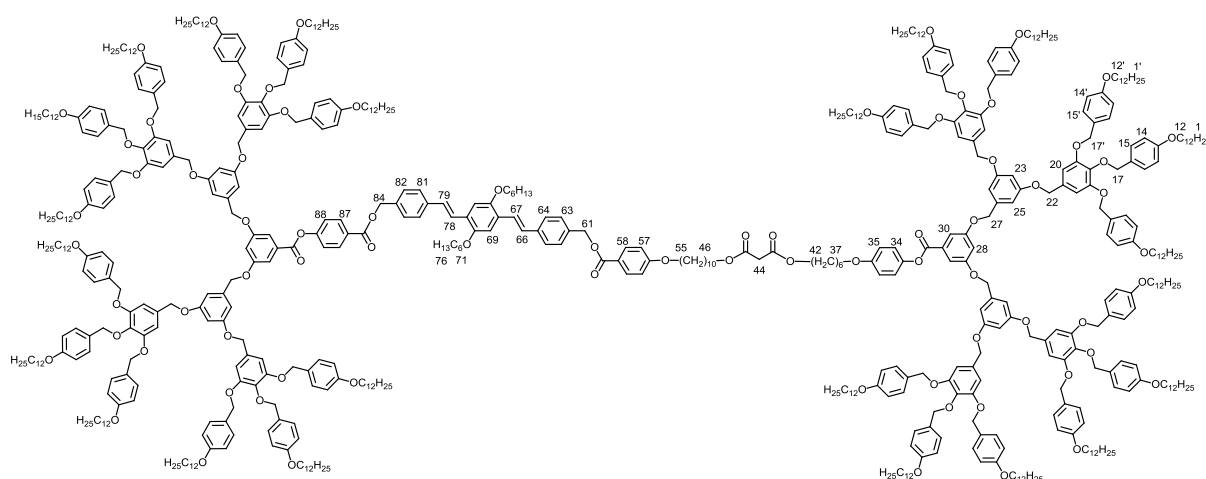


70

182 mg (0,033 mmol) de **69** sont dissous dans 25 ml de THF. Une solution de 78 mg (0,33 mol) de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7\text{H}_2\text{O}$ dans 5 ml d'eau est ensuite ajoutée. Après 24 h d'agitation à 50°C, le THF est évaporé. Le précipité est filtré puis lavé à l'eau déminéralisée. Le produit est purifié par CC, éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (10:0,1). Après précipitation dans du MeOH froid, le composé **70** est obtenu sous forme d'un solide jaune fluorescent avec un rendement de 73%.

RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,02-7,97 (deux d, 4H, H87, H58) ; 7,58-7,56 (m, 4H, H81, H64) ; 7,52 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16\text{Hz}$, 2H, H78, H67) ; 7,46-7,43 (m, 6H, H82, H63, H30) ; 7,32 (d, 16H, H15') ; 7,23 (d, 8H, H15) ; 7,19 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16\text{Hz}$, 2H, H66, H79) ; 7,17 (s, 2H, H69) ; 7,10 (d, 2H, H34) ; 6,93-6,86 (m, 23H, H14', H28, H35, H57, H88) ; 6,76-6,72 (m, 20H, H14, H20, H25) ; 6,59 (t, 2H, H23) ; 5,59 (s, 1H, OH) ; 5,34 (s, 4H, H61, H84) ; 5,10 (s, 4H, H27) ; 4,98 (s, 16H, H17') ; 4,96 (s, 8H, H22) ; 4,87 (s, 8H, H17) ; 4,16-4,10 (m, 4H, H42, H46) ; 4,08 (t, 4H, H71) ; 4,01 (t, 2H, H55) ; 3,96-3,90 (m, 26H, H12, H12', H37) ; 3,56 (s, 2H, H44) ; 1,97-1,60 (m, 36H, H en β des CH_2O) ; 1,45-1,28 (m, 244H, CH_2 aliphatiques) ; 0,94 (t, 6H, H76) ; 0,89 (t, 36H, H1, H1'). Anal. Calc. pour $\text{C}_{352}\text{H}_{492}\text{O}_{45}$ (5439,62) : C, 77,66 ; H, 9,11 ; trouvé : C, 77,75 ; H, 9,01.

Composé 71

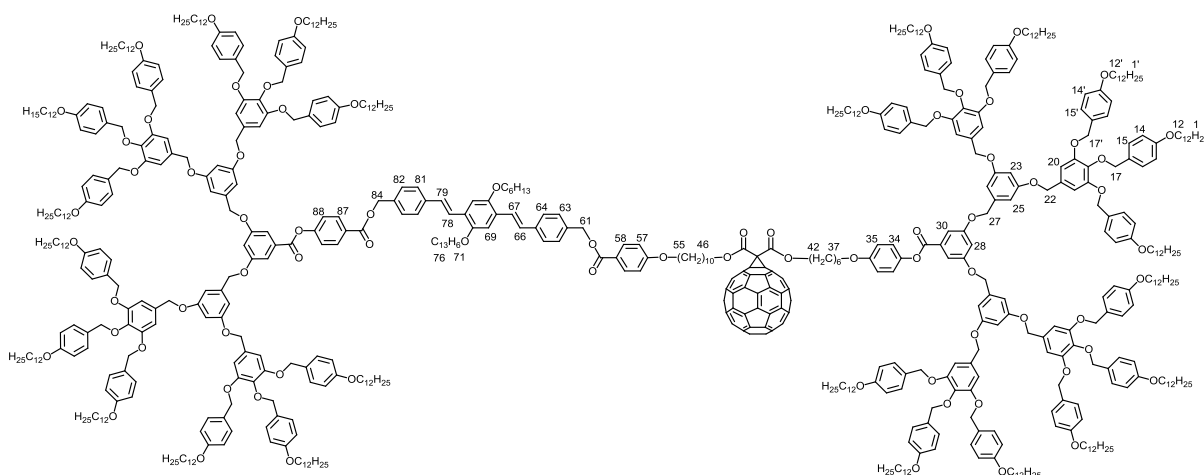


71

121 mg (0,022 mmol) de **70** et 95 mg (0,022 mmol) de **57** sont dissous dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec. Ce mélange est refroidi à 0°C puis 9 mg (0,044 mmol) de DCC ainsi que 7 mg (0,022 mmol) de DPTS sont ajoutés. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé et le produit purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /heptane (10:1). Après précipitation dans du MeOH froid, **71** est obtenu sous forme d'un solide jaune fluorescent avec un rendement de 92%.

RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) : 8,14 (d, 2H, H87) ; 8,01 (d, 2H, H58) ; 7,59-7,56 (m, 4H, H81, H64) ; 7,53 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16\text{Hz}$, 2H, H78, H67) ; 7,50-7,44 (m, 8H, H30, H63, H82) ; 7,32 (d, 32H, H15') ; 7,23 (d, 16H, H15) ; 7,20 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 16\text{Hz}$, 2H, H66, H79) ; 7,17 (s, 2H, H69) ; 7,10 (d, 2H, H34) ; 6,94-6,87 (m, 40H, H14', H28, H35, H58, H87) ; 6,76-6,73 (m, 40H, H14, H20, H25) ; 6,58 (t, 4H, H23) ; 5,37 (s, 4H, H61, H84) ; 5,10 (s, 8H, H27) ; 4,99 (s, 32H, H17') ; 4,96 (s, 16H, H22) ; 4,89 (s, 16H, H17) ; 4,16-4,10 (m, 4H, H42, H46) ; 4,08 (t, 4H, H71) ; 4,01 (t, 2H, H55) ; 3,96-3,90 (m, 50H, H12, H12', H37) ; 3,36 (s, 2H, H44) ; 1,92-1,61 (m, 60H, H en β des CH_2O) ; 1,45-1,28 (m, 460H, CH_2 aliphatiques) ; 0,94 (t, 6H, H76) ; 0,89 (t, 72H, H1, H1'). Anal. Calc. pour $\text{C}_{629}\text{H}_{892}\text{O}_{76}$ (9662,59) : C, 78,13 ; H, 9,30 ; trouvé : C, 77,88 ; H, 9,15.

Composé 36

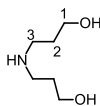


36

Une solution de 18 mg (0,024 mmol) de C₆₀ dans 75 ml de toluène sec est agitée sous l'azote pendant 30 minutes à l'abri de la lumière. Puis, 116 mg (0,012 mmol) de **71** suivi de 3 mg (0,012 mmol) d'I₂ et finalement par 4 mg (0,026 mmol) de DBU sont ajoutés. Après une nuit d'agitation sous atmosphère d'azote à température ambiante, le solvant est évaporé. Le brut est purifié par CC, d'abord éluant toluène 100% pour éliminer l'excès de C₆₀ ensuite CH₂Cl₂/heptane (10:0,5). Après précipitation dans du MeOH froid, le composé **36** est obtenu sous forme d'un solide brun avec un rendement de 69%.

RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) : 8,14 (d, 2H, H87) ; 8,01 (d, 2H, H58) ; 7,59-7,56 (m, 4H, H81, H64) ; 7,53 (d, ³J_{H,H} = 16Hz, 2H, H78, H67) ; 7,50-7,44 (m, 8H, H30, H63, H82) ; 7,32 (d, 32H, H15') ; 7,23 (d, 16H, H15) ; 7,20 (d, ³J_{H,H} = 16Hz, 2H, H66, H79) ; 7,17 (s, 2H, H69) ; 7,10 (d, 2H, H34) ; 6,94-6,87 (m, 40H, H14', H28, H35, H57, H88) ; 6,76-6,73 (m, 40H, H14, H20, H25) ; 6,58 (t, 4H, H23) ; 5,37 (s, 4H, H61, H84) ; 5,10 (s, 8H, H27) ; 4,99 (s, 32H, H17') ; 4,96 (s, 16H, H22) ; 4,89 (s, 16H, H17) ; 4,53-4,47 (m, 4H, H42, H46) ; 4,07 (t, 4H, H71) ; 4,00 (t, 2H, H55) ; 3,96-3,90 (m, 50H, H12, H12', H37) ; 1,92-1,61 (m, 60H, H en β des CH₂O) ; 1,45-1,28 (m, 460H, CH₂ aliphatiques) ; 0,94 (t, 4H, H75) ; 0,89 (t, 72H, H1, H1'). Anal. Calc. pour C₆₈₉H₈₉₀O₇₆ (10380,58) : C, 79,66 ; H, 8,64 ; trouvé : C, 79,41 ; H, 8,60.

Composé 72



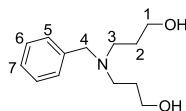
72

18 ml (0,250 mol) de 1-amino-3-propanol et 13 ml (0,125 mol) de 1-chloro-3-propanol sont dissous dans 50 ml d'eau. Après 48 h d'agitation à reflux, le mélange est refroidi puis neutralisé par une solution de KOH. L'eau est évaporée et le précipité est filtré et lavé à l'EtOH. La phase organique est séchée sur MgSO₄, puis le solvant est évaporé. Un liquide jaune visqueux est obtenu. Une distillation à pression réduite permet d'obtenir le composé **72**

sous forme d'une huile visqueuse, incolore (b.p. = 180°C /18 mbars) avec un rendement de 50%.

RMN ^1H (400 MHz, D_2O) : 3,61 (t, 4H, H1) ; 2,69 (t, 4H, H3) ; 1,61 (m, 4H, H2) ; 3,81 (m, 2H, OH). MS (ESI) : 134,07 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Composé 73

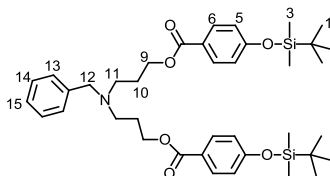


73

1,77 g (13,27 mmol) de **73**, 1,6 ml (13,27 mmol) de bromure de benzyle et 5,00 g (36,23 mmol) de K_2CO_3 sont dissous dans 30 ml d'acétone. Après 8 h d'agitation à reflux, le précipité est éliminé par filtration et le solvant est évaporé. Le résidu est ensuite dissous dans du CH_2Cl_2 (100 ml), lavé avec de l'eau puis séché sur MgSO_4 . Le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC ; éluant CH_2Cl_2 /heptane (10:2) pour éliminer le reste de bromure de benzyle, puis, 100% EtOAc pour éliminer les produits secondaires et enfin 100 % MeOH pour récupérer le produit. Le composé **73** est obtenu sous forme d'une huile jaune pâle avec un rendement de 41%.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : 7,37-7,28 (m, 5H, H5, H6, H7) ; 3,66 (q, 4H, H1) ; 2,64 (t, 4H, H3) ; 1,78 (m, 4H, H2). RMN ^{13}C (400 MHz, CDCl_3) : 138,6 ; 129,3 ; 128,5 ; 127,3 ; 62,2 ; 58,9 ; 52,4 ; 28,8. MS (ESI) : 246,1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 224,2 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Composé 74

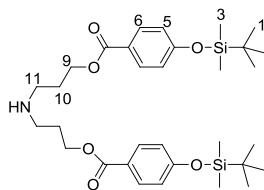


74

363 mg (1,56 mmol) de **73** et 778 mg (3,27 mmol) d'acide 4-(*tert*-butyldiméthylsilyloxy)benzoïque sont dissous dans 150 ml de CH_2Cl_2 sec. Ce mélange est refroidi à 0°C puis 1,35 g (6,54 mmol) de DCC et 956 mg (3,27 mmol) de DPTS sont ajoutés. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé. Le produit est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 /AcOEt (de 10:1,5 à 10:2). Le composé **74** est obtenu sous forme d'une huile visqueuse jaune pâle avec un rendement de 77%.

RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,81 (d, 4H, H6) ; 7,34-7,22 (m, 5H, H13, H14, H15) ; 6,84 (d, 4H, H5) ; 4,30 (t, 4H, H9) ; 3,59 (s, 2H, H12) ; 2,60 (t, 4H, H11) ; 1,91 (m, 4H, H10) ; 0,99 (s, 18H, H1) ; 0,23 (s, 12H, H3). RMN ^{13}C (400 MHz, CD_2Cl_2) : 166,1 ; 160,0 ; 140,0 ; 131,4 ; 128,8 ; 128,2 ; 126,7 ; 123,7 ; 119,9 ; 62,8 ; 58,3 ; 50,1 ; 26,7 ; 25,4 ; 18,2 ; 4,91. MS (ESI) : 692,3 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 714,3 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Composé 75

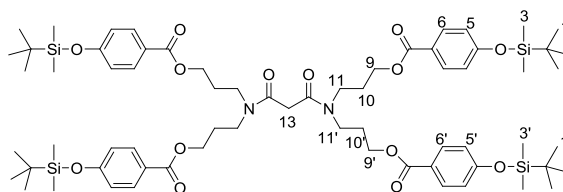


75

A une solution de 660 mg (0,95 mmol) de **74** dans 40 ml de CH₂Cl₂ et 10 ml d'éthanol, sont ajoutés 0,4 g de Pd/C (10%). Après 2 h d'agitation sous une pression de 4 bars d'hydrogène, le Pd/C est filtré sur célite. Le solvant est évaporé et le produit est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/MeOH (10:0,5). Le composé **75** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 79%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 7,94 (d, 4H, H₆) ; 6,86 (d, 4H, H₅) ; 4,37 (t, 4H, H₉) ; 2,80 (t, 4H, H₁₁) ; 1,96 (m, 4H, H₁₀) ; 0,99 (s, 18H, H₁) ; 0,22 (s, 12H, H₃). RMN ¹³C (CDCl₃, 400 MHz) : 166,4 ; 160,1 ; 143,7 ; 131,5 ; 123,3 ; 119,8 ; 62,9 ; 46,7 ; 29,4 ; 25,6 ; 18,3. MS (ESI) : 602,3 [M+H]⁺.

Composé 76

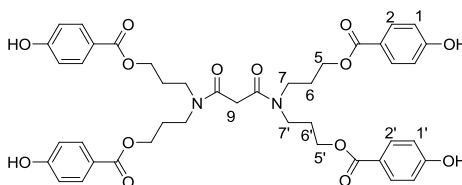


76

507 mg (0,84 mmol) de **75** et 108 µL (0,85 mmol) de Et₃N sont dissous dans 30 ml de CH₂Cl₂ sec. Une solution de 40 µL (0,42 mmol) de chlorure de malonyle dans 5 ml de CH₂Cl₂ est ensuite ajoutée goutte à goutte. Après 4 h d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé puis le produit est purifié par CC, éluant CH₂Cl₂/MeOH (10:0,5). Le composé **76** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 75%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 7,92 (deux d, 4H, H₆, H_{6'}) ; 6,83 (deux d, 8H, H₅, H_{5'}) ; 4,31 (m, 8H, H₉, H_{9'}) ; 3,54 (s, 2H, H₁₃) ; 3,53 (m, 8H, H₁₁, H_{11'}) ; 2,06-2,03 (m, 8H, H₁₀, H_{10'}) ; 0,98 (deux s, 18H, H₁, H_{1'}) ; 0,21 (deux s, 24H, H₃, H_{3'}). RMN ¹³C (CDCl₃, 400 MHz) : 167,1 ; 166,4 ; 166,2 ; 166,6 ; 166,2 ; 131,7 ; 123,3 ; 122,9 ; 120,1 ; 120,0 ; 62,5 ; 61,8 ; 46,0 ; 43,6 ; 28,5 ; 27,2 ; 25,8 ; 25,73 ; 25,7 ; 18,4 ; -4,3. MS (ESI) : 1293,67 [M+Na]⁺.

Composé 77

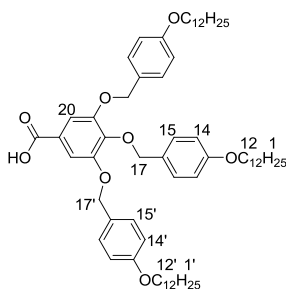


77

230,0 mg (0,181 mmol) de **76** et 378,6 mg (1,450 mmol) de TBAF sont dissous dans 10 ml de THF. Après 2 h d'agitation à température ambiante, 10 ml d'eau sont ajoutés puis le précipité est décanté. Après purification par CC, éluant CH₂Cl₂/MeOH (10:0,5), le composé **77** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 90%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 7,80 (m, 8H, H2, H2') ; 6,78 (m, 8H, H1, H1') ; 4,22 (m, 8H, H5, H5') ; 3,44 (m, 8H, H7, H7') ; 1,98 (m, 8H, H6, H6'). MS (ESI) : 827,27 [M+Na]⁺.

Composé 78



78

710,0 mg (17,7 mmol) de NaOH et 1,8 mg (1,77 mmol) de **45** sont dissous dans un mélange EtOH/THF 1:3 (60 ml). Après 4 h d'agitation à reflux, le THF est évaporé. Du CH₂Cl₂ (100 ml) est ajouté puis la solution est acidifiée à pH=1 par une solution d'HCl 0,5 N. Le produit est extrait avec du CH₂Cl₂ puis la phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée. Après recristallisation dans de l'acétone, le composé **78** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 89%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 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) ; 3,96 (t, 4H, H12') ; 3,92 (t, 2H, H12) ; 1,83-1,73 (m, 6H, H11, H11') ; 1,48-1,27 (m, 54H, CH₂ aliphatiques) ; 0,88 (t, 9H, H1, H1').

Bibliographie

- [1] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **1888**, 9, 421.
- [2] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **1889**, 4, 462.
- [3] O. Lehmann, D. Verhandl, *Deutschem. Phys. Ges.* **1900**, 16, 1.
- [4] F. Xingliang, P. Wojciech, A. Min, G. Susie, P. R. Jürgen, M. Klaus, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 1191.
- [5] D. Demus, J. Goodby, G. W. Grey, H. -W. Spiess, V. Vill *Handbook of Liquid Crystals Vol.1*, Wiley-VCH, Chichester, **1998**.
- [6] J. M. J. Fréchet, D. A. Tomalia, *Dendrimers and others dendritic polymers*, John Wiley, Chichester, **2001**.
- [7] V. Percec, M. Kawasumi, *Macromolecules* **1992**, 25, 3843.
- [8] K. Lorenz, D. Hölter, B. Stühn, R. Mülhaupt, H. Frey. *Adv. Mater.* **1996**, 8, 414.
- [9] K. Lorenz, H. Frey, B. Stühn, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **1997**, 30, 6860.
- [10] S. A. Ponomarenko, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, R. M. Richardson, I. J. Whitehouse, E. A. Rebrov, A. M. Muzafarov, *Macromolecules* **2000**, 33, 5549.
- [11] D. Terunuma, R. Kato, R. Nishio, K. Matsuoka, H. Kuzuhara, Y. Aoi, H. Nohira, *Chem. Lett.* **1998**, 59.
- [12] P. Busson, H. Ihre, A. Hult, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9070.
- [13] K. Suzuki, O. Haba, R. Nagahata, K. Yonetake, M. Ueda, *High Perform. Polym.* **1998**, 10, 231.
- [14] J. Barbera, M. Marcos, A. Omenat, J. L. Serrano, J. I. Martínez, P. J. Alonso, *Liq. Cryst.* **2000**, 27, 255.
- [15] U. Stebani, G. Lattermann, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* **1996**, 35, 1858.
- [16] J. H. Cameron, A. Facher, G. Lattermann, S. Diele, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 398.
- [17] V. Percec, W. D. Cho, P. E. Mosier, G. Ungar, D. J. P. Yearly, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11061.
- [18] V. Percec, C.-H. Ahn, T. K. Bera, G. Ungar, D. J. P. Yearly, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1070.
- [19] G. Ungar, V. Percec, M. Holerca, G. Johansson, J. A. Heck, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1258.
- [20] V. Percec, W.-D. Cho, G. Ungar, D. J. Yearley, *Angew. Chem. Int. Ed* **2000**, 39, 1597

- [21] V. Percec, M. N. Holerca, S. Nummelin, J. J. Morrison, M. Glodde, J. Smidrkal, M. Peterca, B. M. Rosen, S. Uchida, V. S. K. Balagurusamy, M. J. Sienkowska, P. A. Heiney, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6216.
- [22] V. Percec, J. Smidrkal, M. Peterca, C. M. Mitchell, S. Nummelin, A. E. Dulcey, M. J. Sienkowska, P. A. Heiney, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3989.
- [23] H. Meier, M. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed* **1998**, *37*, 643.
- [24] H. Meier, M. Lehmann, U. Kolb, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2462.
- [25] P. Busson, J. Örtengren, H. Ihre, U. W. Gedde, A. Hult, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1221.
- [26] H. Ihre, A. Hult, E. Söderlind, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6388.
- [27] H. Ihre, O. L. Padilla De Jesús, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5908.
- [28] M. Malkoch, E. Malmström, A. Hult, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8307.
- [29] A. Nyström, M. Malkoch, I. Furo, D. Nyström, K. Unal, P. Antoni, G. Vamvounis, C. Hawker, K. Wooley, E. Malmström, A. Hult, *Macromolecules* **2006**, *39*, 7241.
- [30] I. M. Saez, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2845.
- [31] I. M. Saez, J. W. Goodby, R. M. Richardson, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2758.
- [32] R. A. Lewthwaite, J. W. Goodby, K. J. Toyne, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 241.
- [33] V. S. K. Balagurusamy, G. Ungar, V. Percec, G. Johansson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1539.
- [34] S. D. Hudson, H. -T. Jung, V. Percec, W. -D. Cho, G. Johansson, G. Ungar, V. S. K. Balagurusamy, *Science* **1997**, *278*, 449.
- [35] V. Percec, W. D. Cho, G. Ungar, D. J. P. Yeardley, *Angew. Chem. Int. Ed* **2000**, *39*, 1597.
- [36] V. Percec, W. D. Cho, M. Moller, S. A. Prokhorova, G. Ungar, D. J. P. Yeardley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4249.
- [37] V. Percec, W. D. Cho, G. Ungar, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10273.
- [38] V. Percec, W. D. Cho, G. Ungar, D. J. P. Yeardley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1302.
- [39] V. Percec, M. Glodde, T. K. Bera, Y. Miura, I. Shiyankovskaya, K. D. Singer, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, I. Schnell, A. Rapp, H. W. Spiess, S. D. Hudson, H. Duan, *Nature* **2002**, *419*, 862.
- [40] G. Ungar, Y. S. Liu, X. B. Zeng, V. Percec, W. D. Cho, *Science* **2003**, *299*, 1208.
- [41] X. Zeng, G. Ungar, Y. Liu, V. Percec, A. E. Dulcey, J. K. Hobbs, *Nature* **2004**, *428*, 157.
- [42] V. Percec, B. C. Won, M. Peterca, P. A. Heiney, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11265.

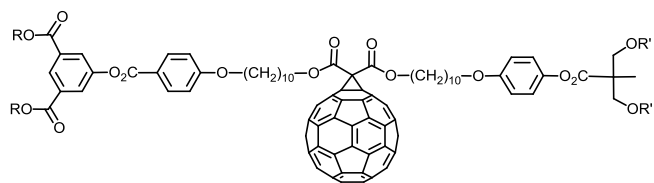
- [43] F. Diederich, R. L. Whetten, C. Thilgen, R. Ettl, I. Chao, M. M. Alvarez, *Science* **1991**, *254*, 1768.
- [44] F. Diederich, R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 119.
- [45] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162.
- [46] S. Z. Liu, Y. J. Lu, M. M. Kappes, J. A. Ibers, *Science* **1991**, *254*, 408.
- [47] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354.
- [48] J. B. Howard, J. T. Mckinnon, Y. Makarovsky, A. L. Lafleur, M. E. Johnson, *Nature* **1991**, *352*, 139.
- [49] F. Negri, G. Orlandi, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2909.
- [50] G. Brusatin, R. Signorini, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1964.
- [51] R. S. Rouff, D. S. Tse, R. Malhotra, D. C. Lorents, *J. Phy. Chem.* **1993**, *97*, 337.
- [52] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957.
- [53] M. Maggini, G. Scorrano, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9798.
- [54] M. Prato, M. Maggini, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 519.
- [55] T. Chuard, R. Deschenaux, *Helv. Chim. Acta.* **1996**, *79*, 736.
- [56] B. Dardel, R. Deschenaux, M. Even, E. Serrano, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5193.
- [57] D. Felder, B. Heinrich, D. Guillon, J. –F. Nicoud, J. –F. Nierengarten, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3501.
- [58] B. Dardel, D. Guillon, B. Heinrich, R. Deschenaux, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2814.
- [59] S. Campidelli, R. Deschenaux, *Helv. Chim. Acta.* **2001**, *84*, 589.
- [60] T. Chuard, R. Deschenaux, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1944.
- [61] S. Campidelli, J. Lenoble, J. Barbera, F. Paolucci, M. Marcaccio, D. Paolucci, R. Deschenaux, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7915.
- [62] S. Campidelli, E. Vazquez, D. Milic, J. Lenoble, C. A. Castellanos, G. Sarova, D. M. Guldi, R. Deschenaux, M. Prato, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7603.
- [63] S. Campidelli, M. Severac, D. Scanu, R. Deschenaux, E. Vazquez, D. Milic, M. Prato, M. Carano, M. Marcaccio, F. Paolucci, G. M. A. Rahman, D. M. Guldi, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1504.
- [64] S. Campidelli, C. Eng, I. M. Saez, J. W. Goodby, R. Deschenaux, *Chem. Commun.* **2003**, *13*, 1520.
- [65] S. Campidelli, T. Brandmüller, A. Hirsch, I. M. Saez, J. W. Goodby, R. Deschenaux, *Chem. Commun.* **2006**, 4282.
- [66] S. Gottis, *Thèse de doctorat*, Neuchâtel **2008**.

- [67] N. Maringa, *Thèse de doctorat*, Neuchâtel **2006**.
- [68] A. K. Doolittle, *Apply. Phys.* **1951**, 22, 1471.
- [69] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Haussling, K. Siemensmeyer, K. H. Eitzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature* **1994**, 371, 141.
- [70] M. Kimura, Y. Saito, K. Ohta, K. Hanabusa, H. Shirai and N. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5274.
- [71] R. J. Bushby, I. W. Hamley, Q. Liu, O. R. Lozman and J. E. Lydon, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 4429.
- [72] M. Sawamura, K. Kawal, Y. Matsuo, K. Kanie, T. Kato, E. Nakamura, *Nature* **2002**, 419, 702.
- [73] J. Lenoble, N. Maringa, S. Campidelli, B. Donnio, D. Guillon, R. Deschenaux, *Org. Lett.* **2006**, 8, 1851.
- [74] J. Lenoble, S. Campidelli, N. Maringa, B. Donnio, D. Guillon, N. Yevlampieva, R. Deschenaux, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9941.
- [75] N. Maringa, J. Lenoble, B. Donnio, D. Guillon, R. Deschenaux, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1524.
- [76] M. Sawamura, H. Iikura, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12850.
- [77] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, S. Igari, W. Warta, *Prog. Photovoltaics.* **2001**, 9, 287.
- [78] W. U. Huynh, J. J. Dittler, A. P. Alivisatos, *Science* **2002**, 295, 2425.
- [79] A.K. Ghosh, T. J. Feng, *J. Appl. Phys.* **1978**, 49, 5982.
- [80] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 62, 585.
- [81] C. Y. Yang, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1996**, 83, 85.
- [82] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173.
- [83] L. S. Roman, O. Inganäs, T. Granlund, T. Nyberg, M. Svensson, M. R. Andersson, J. C. Hummelen, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 189.
- [84] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, 347, 539.
- [85] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 532.
- [86] M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. van Hal, R. A. J. Janssen, *Angew. Chem. Int. Ed* **2003**, 42, 3371.
- [87] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger and F. Wudl. *Science*, **1992**, 258, 1474.
- [88] F. Langa, J-F. Nierengarten. *Fullerenes Principe and Application*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2007**.

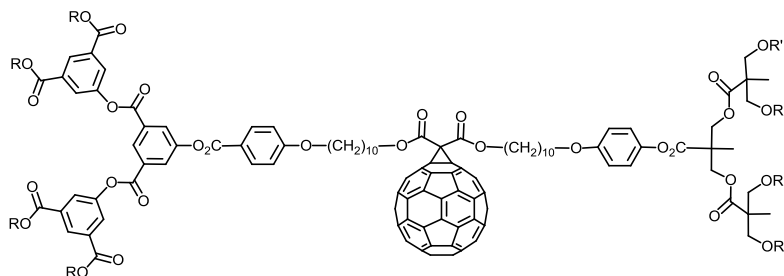
- [89] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, 270, 1789.
- [90] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 15.
- [91] I. Riedel, J. Parisi, V. Dyakonov, L. Lutsen, D. Vanderzande, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 38.
- [92] H. Hoppe, D. A. M. Egbe, D. Muhlbacher, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 3462.
- [93] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1617.
- [94] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 45.
- [95] J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T. Q. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger, *Science* **2007**, 317, 222.
- [96] J. L. Segura, N. Martin, D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 31.
- [97] K. H. Schweikart, M. Hanack, L. Lüer, D. Oelkrug, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 293.
- [98] J. L. Segura, N. Martin, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 2403.
- [99] C. Z. Zhou, T. X. Liu, J. M. Xu, Z. K. Chen, *Macromolecules* **2003**, 36, 1457.
- [100] J.-F. Nierengarten, J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, L. Ouali, V. Krasnikov, G. Hadziioannou, *Chem. Commun.* **1999**, 617.
- [101] J. -F. Eckert, J. -F. Nicoud, J. -F. Nierengarten, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7467.
- [102] N. Armaroli, F. Barigelletti, P. Ceroni, J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten. *Chem. Commun.* **2000**, 599.
- [103] A. Gégout, T. M. Figueira-Duarte, J. -F. Nierengarten, A. Listorti, N. Armaroli, *Synlett.* **2006**, 3095.
- [104] A. Gégout, M. Holler, T. M. Figueira-Duarte, J. -F. Nierengarten, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 3627.
- [105] T. M. Figueira-Duarte, A. Gégout, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **2007**, 109.
- [106] J. L. Segura, R. Gomez, N. Martin, C. Luo, D. M. Guldi, *Chem. Commun.* **2000**, 701.
- [107] A. Gégout, J. -F. Nierengarten, B. Delavaux-Nicot, C. Duhayon, A. Saquet, A. Listorti, A. Belbakra, C. Chiorboli, N. Armaroli. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 8825.
- [108] A. Gégout, J. L. Delgado, J. -F. Nierengarten, B. Delavaux-Nicot, A. Listorti, C. Chiorboli, A. Belbakra, N. Armaroli. *New J. Chem.* **2009**, 33, 2174.
- [109] G. Accorsi, N. Armaroli, J.-F. Eckert, J.-F. Nierengarten, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 65.
- [110] N. Armaroli, G. Accorsi, J. N. Clifford, J.-F. Eckert, J.-F. Nierengarten, *Chem. Asian J.* **2006**, 1, 564.
- [111] M. Gutierrez-Nava, G. Accorsi, P. Masson, N. Armaroli, J.-F. Nierengarten, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5076.

- [112] S. Campidelli, R. Deschenaux, J. -F. Eckert, D. Guillon, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **2002**, 656.
- [113] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638.
- [114] C. Kopp, *Thèse de doctorat*, Neuchâtel **2010**.
- [115] S. Campidelli, *Thèse de doctorat*, Neuchâtel **2003**.
- [116] B. Ma, C. E. Bunker, R. Guduru, X. F. Zhang, Y. P. Sun. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 5626.
- [117] J. Lenoble, *Thèse de doctorat*, Neuchâtel **2007**.
- [118] A. Bhattacharya, G. Thyagarajan, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 415.
- [119] E. Terazzi, B. Bocquet, S. Campidelli, B. Donnio, D. Guillon, R. Deschenaux, C. Piguet *Chem. Commun.* **2006**, 2922.
- [120] S. Frein, *Thèse de doctorat*, Neuchâtel **2009**.
- [121] S. Frein, M. Auzias, A. Sondenecker, L. Vieille-Petit, B. Guintchin, N. Maringa, G. Süss-Fink, J. Barbera and R. Deschenaux, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 1340.
- [122] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vogtle, *Synthesis* **1998**, 155.
- [123] D. A. Tomalia, H. Baker, J. R. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, *17*, 117.
- [124] E. R. H. Jones, W. Wilson, *J. Chem. Soc.* **1949**, 547.
- [125] M. Urien, L. Bailly, L. Vignau, E. Cloutet, A. D. Cuendias, G. Wantz, H. Cramail, L. Hirsch, J-P. Parneix, *Polymer International.* **2008**, *57*, 764.
- [126] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv. Func. Mater.* **2005**, *15*, 1617.
- [127] G. Li, V. Shrotriva, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nature mater.* **2005**, *4*, 864.

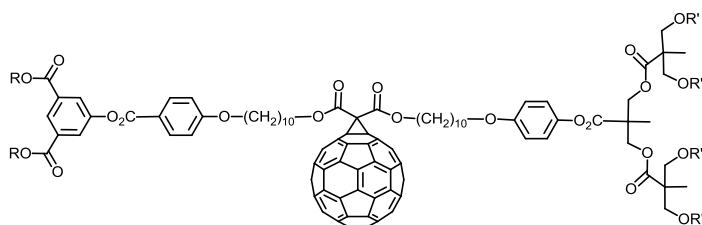
Annexe



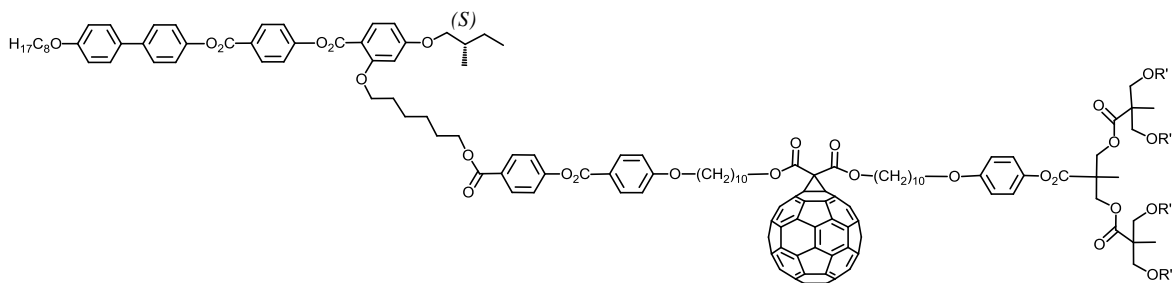
1 (*)



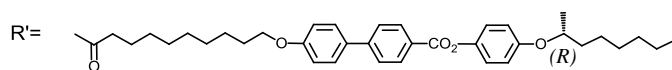
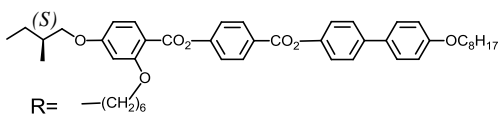
2 (*)

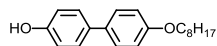


3 (*)

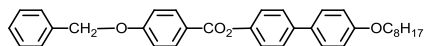


4 (*)

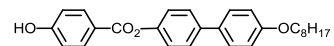




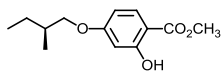
5



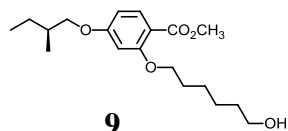
6



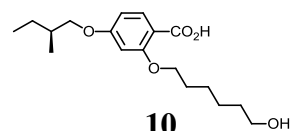
7



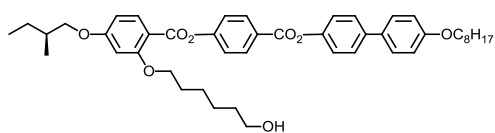
8



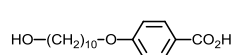
9



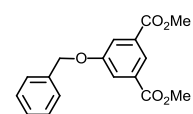
10



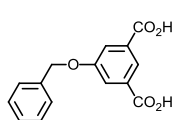
11



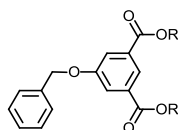
12



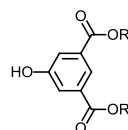
13



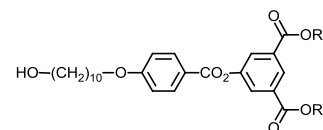
14



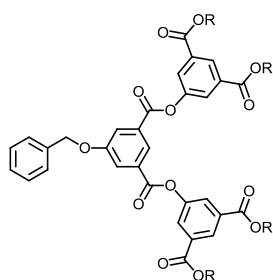
15



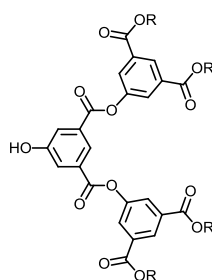
16



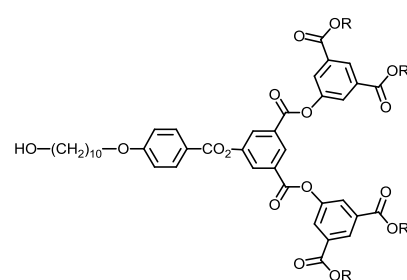
17



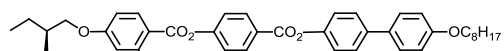
18



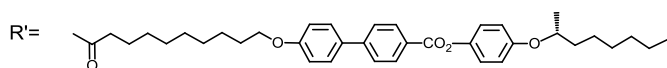
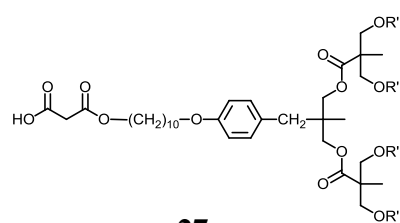
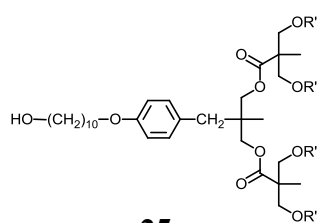
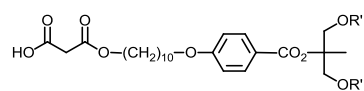
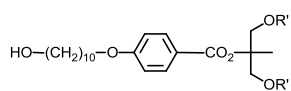
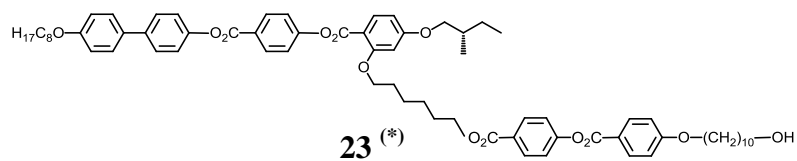
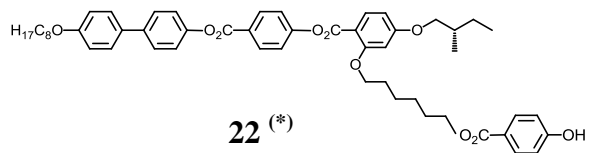
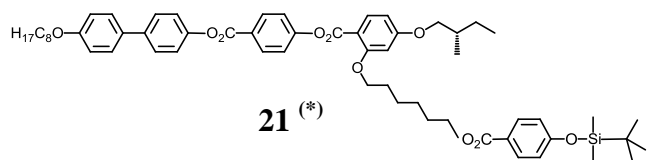
19

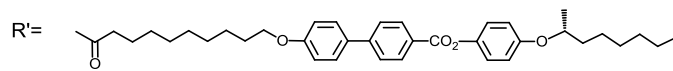
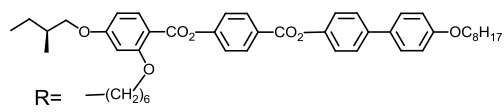
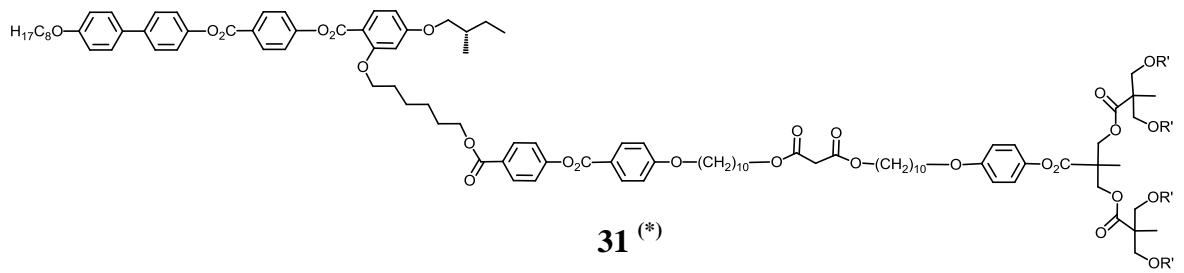
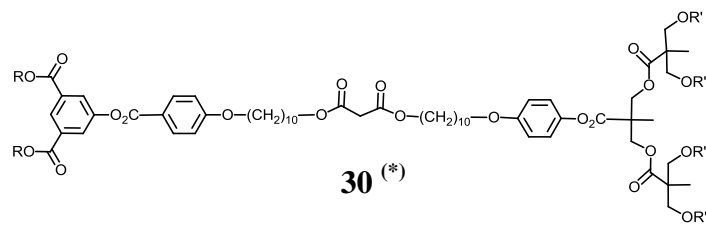
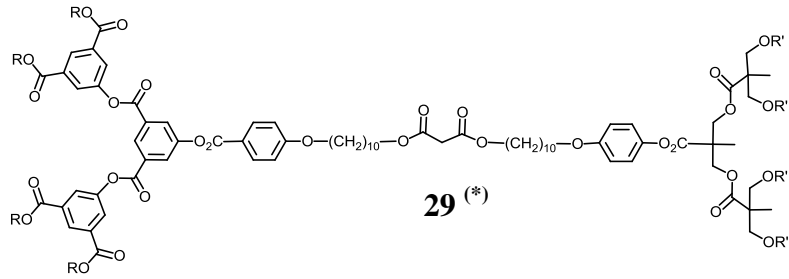
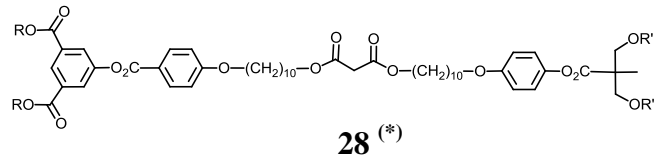


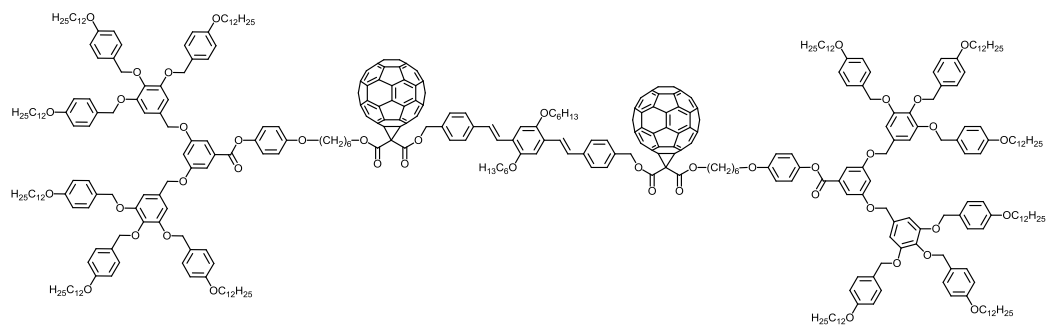
20



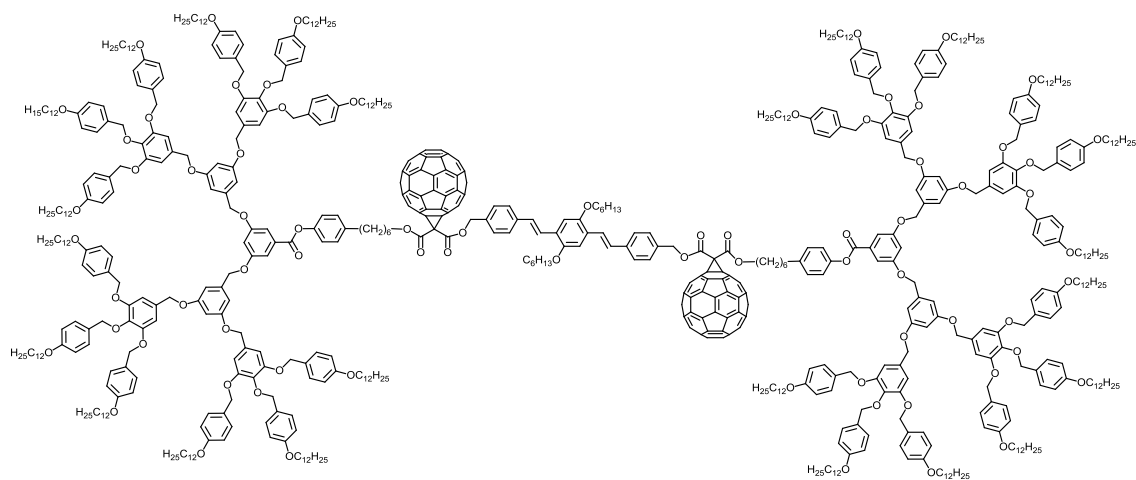
R = $-(CH_2)_6-$



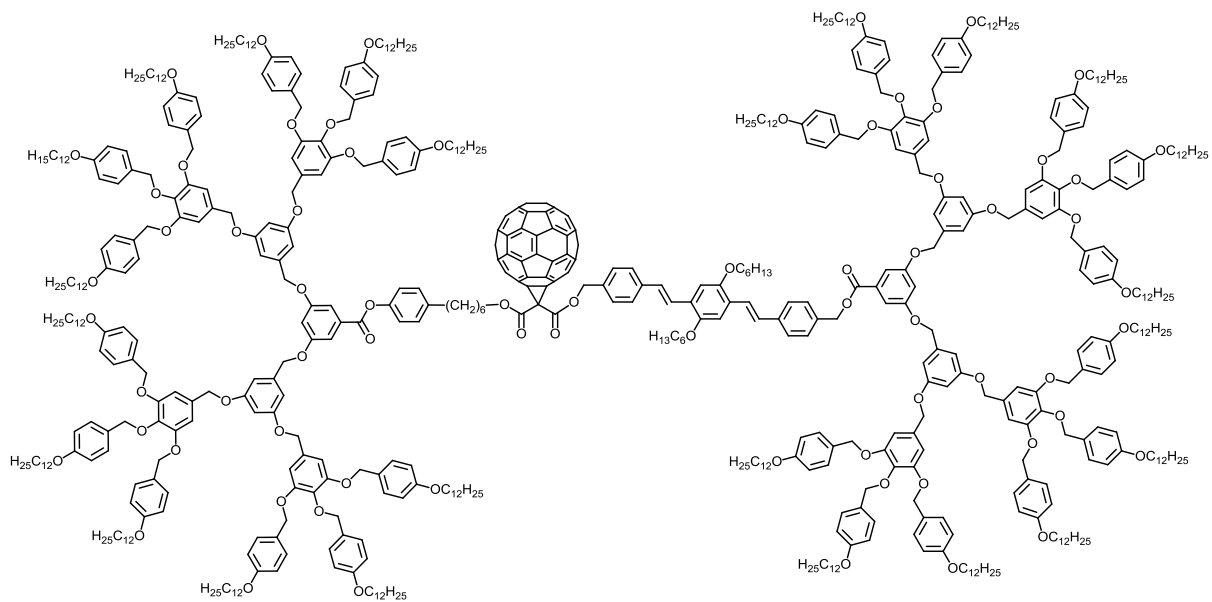




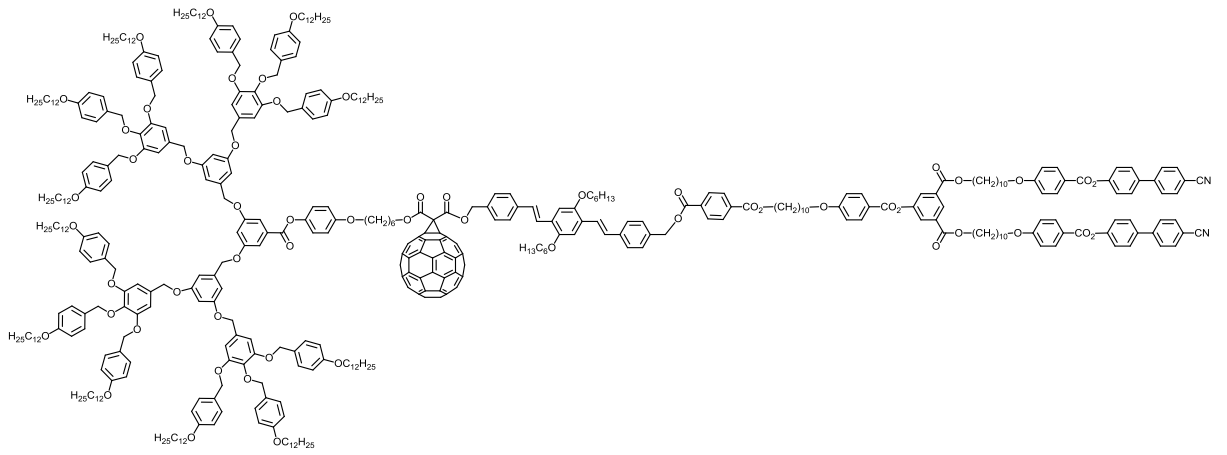
32 (*)



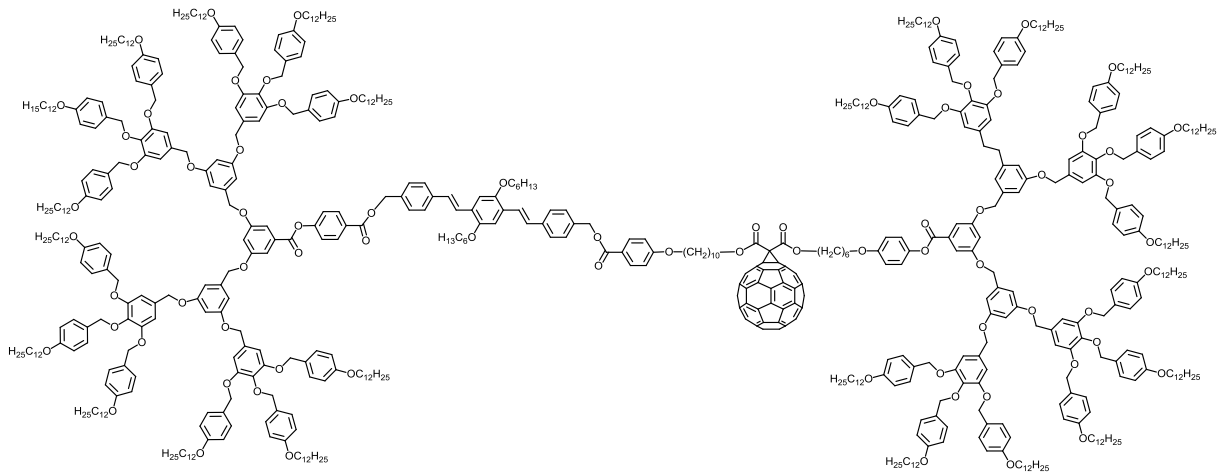
33 (*)



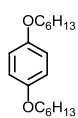
34 (*)



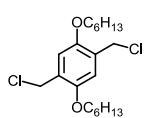
35 (*)



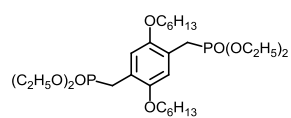
36 (*)



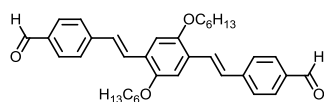
37



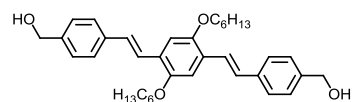
38



39



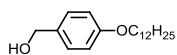
40



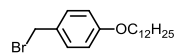
41 (*)



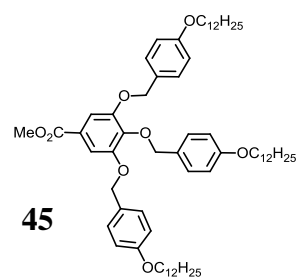
42



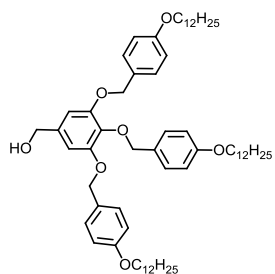
43



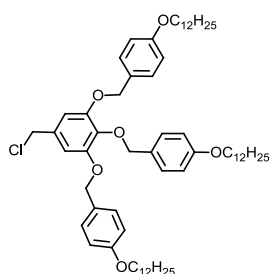
44



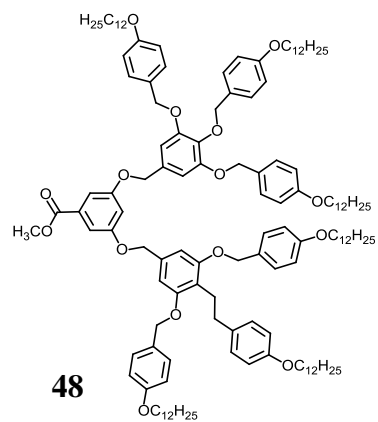
45



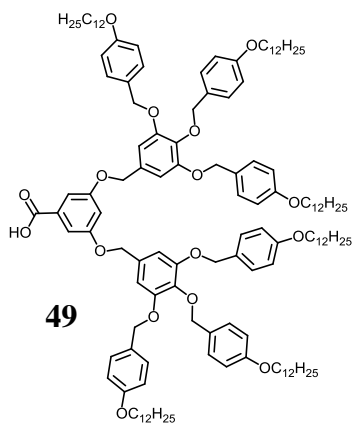
46



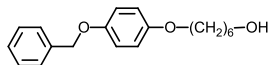
47



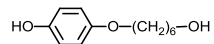
48



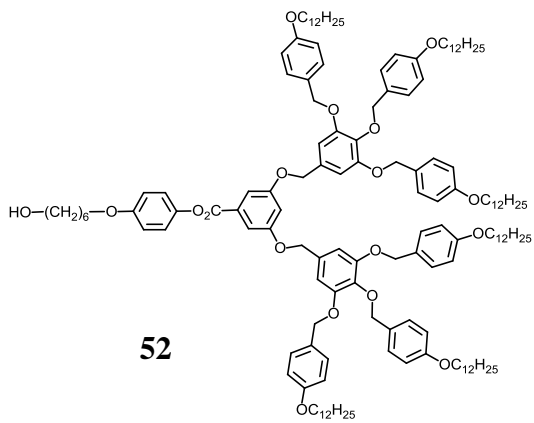
49



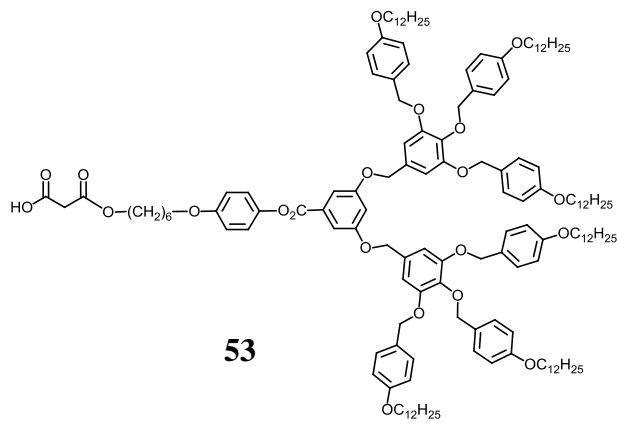
50



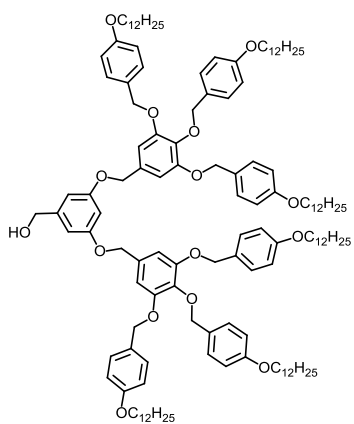
51



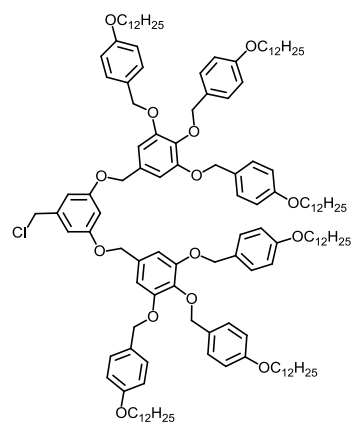
52



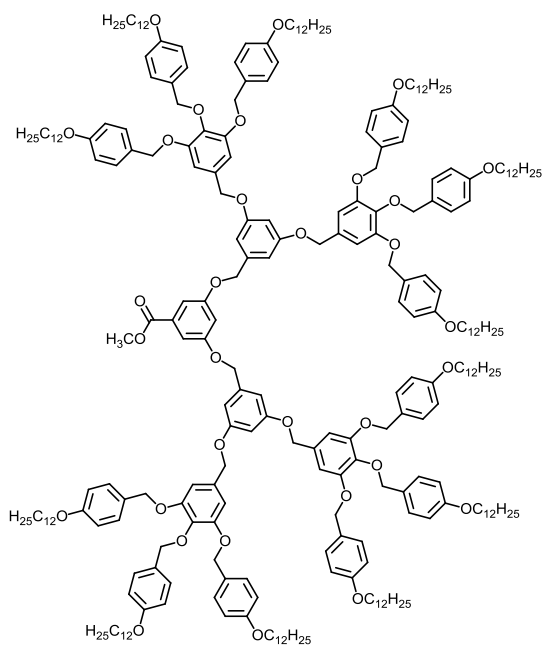
53



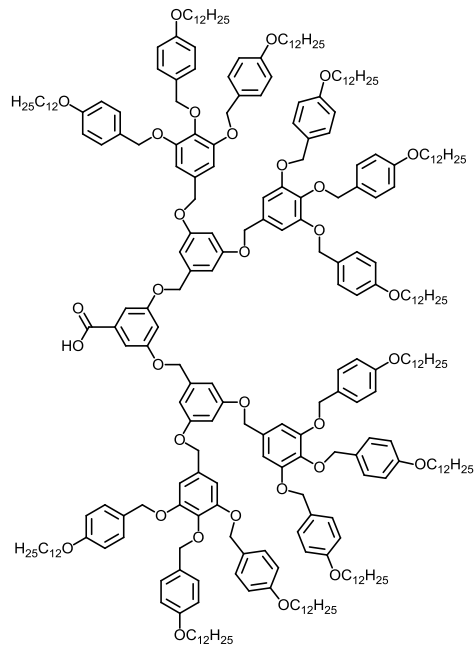
54



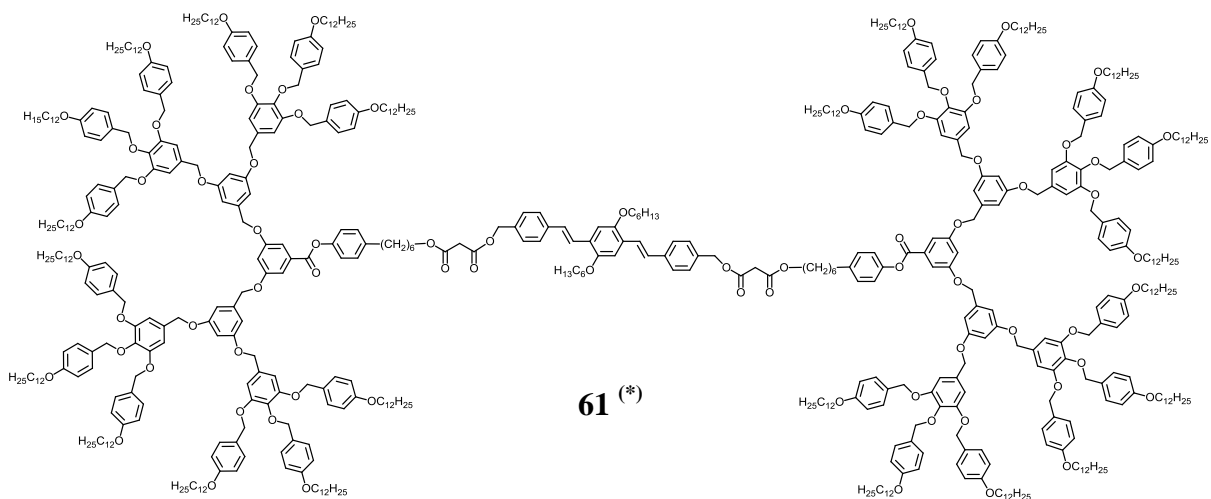
55



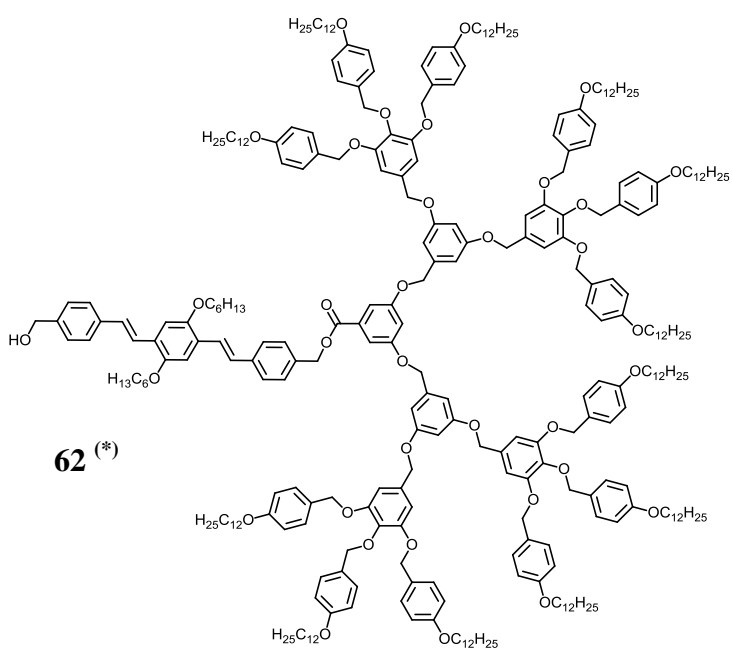
56



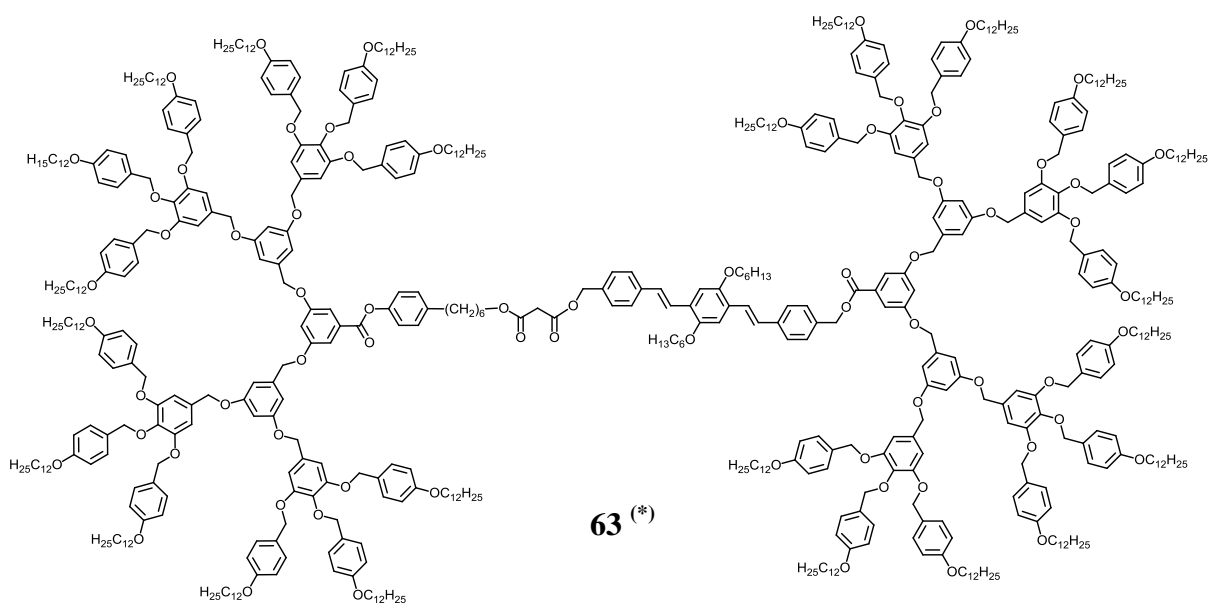
57



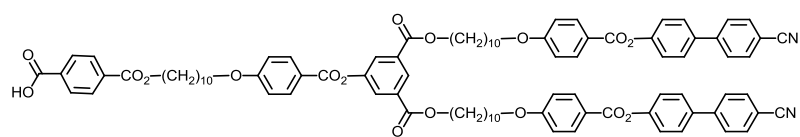
61 (*)



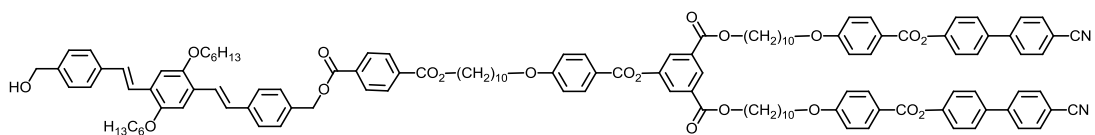
62 (*)



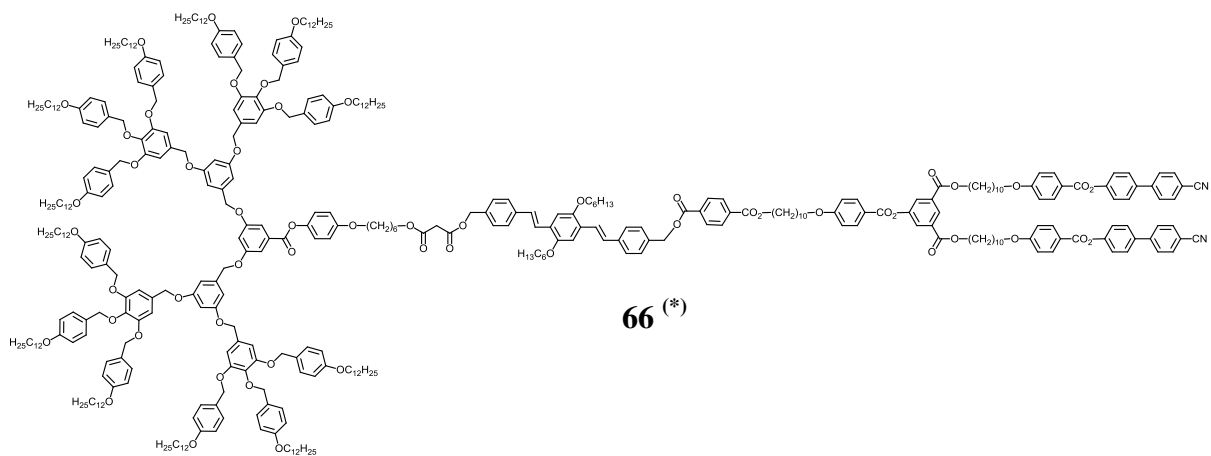
63 (*)



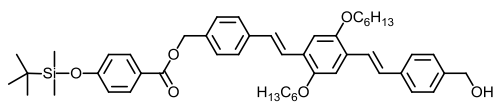
64



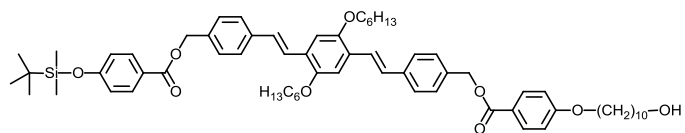
65 (*)



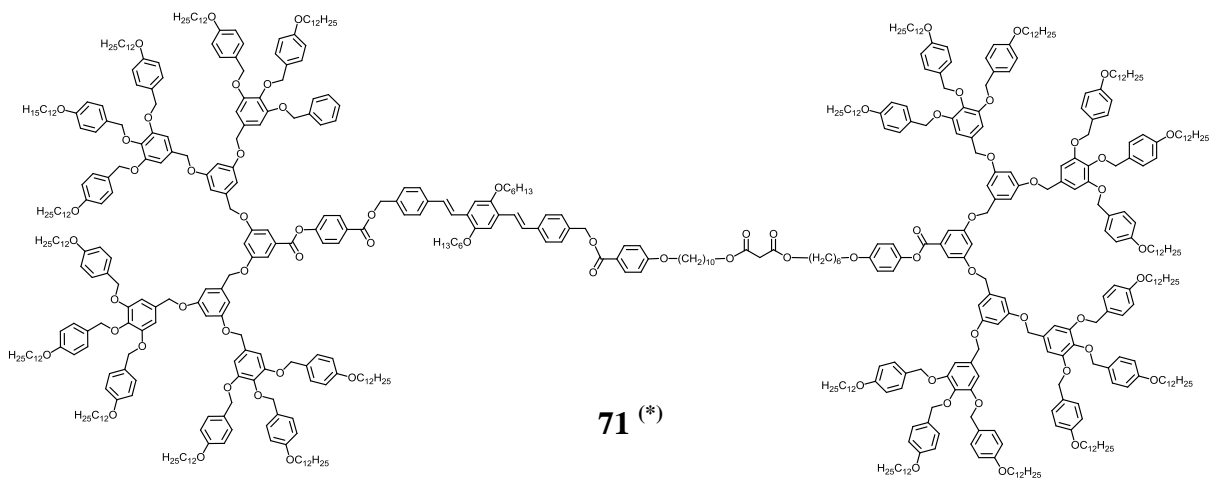
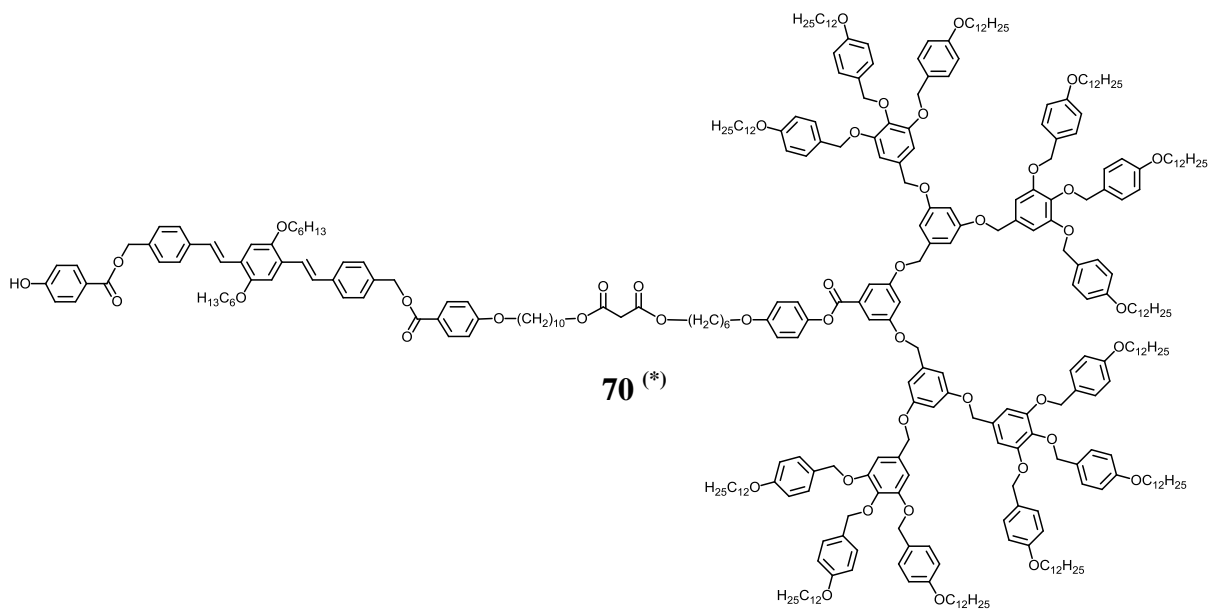
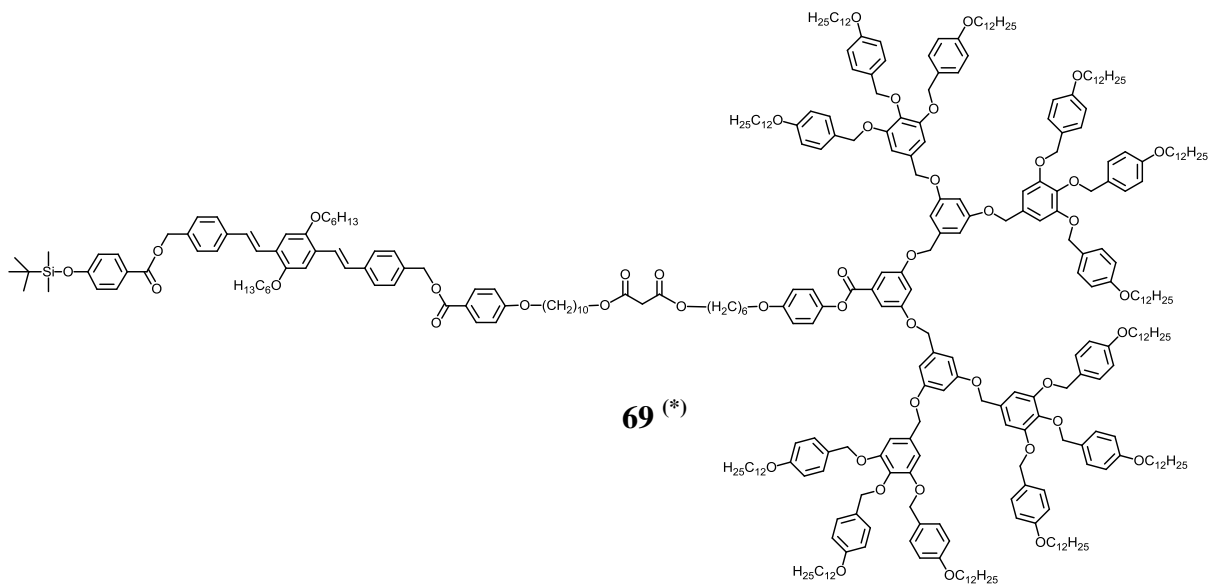
66 (*)

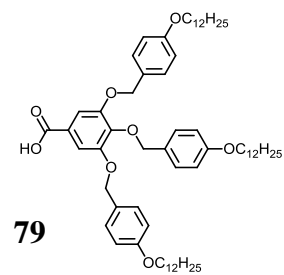
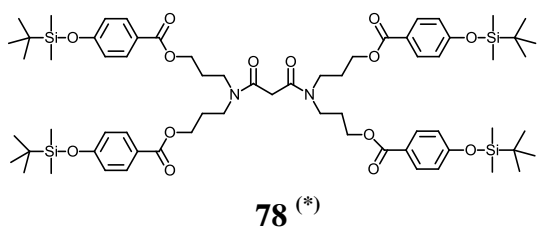
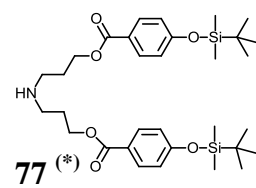
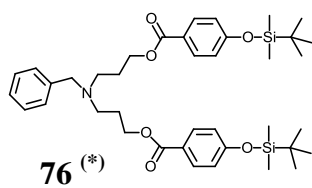
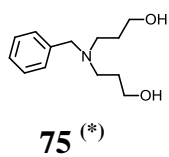
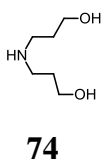
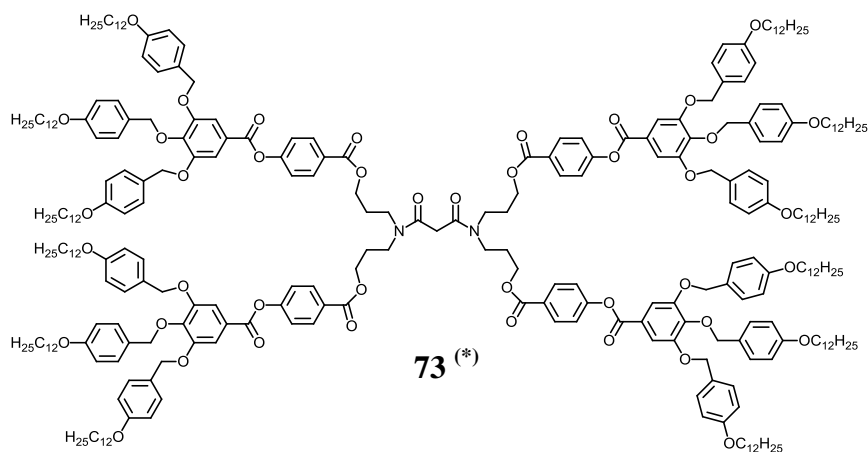
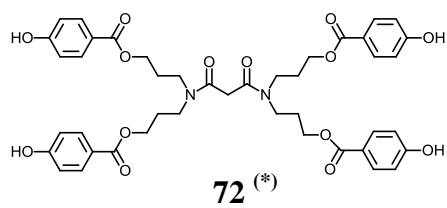


67 (*)



68 (*)





(*) Nouveau composé