



**HAL**  
open science

# Synthèse et caractérisations de nouveaux penta(organo)[60]fullerènes pour la formation d'assemblages supramoléculaires

Antoine Busseau

► **To cite this version:**

Antoine Busseau. Synthèse et caractérisations de nouveaux penta(organo)[60]fullerènes pour la formation d'assemblages supramoléculaires. Chimie organique. Université d'Angers, 2017. Français. NNT : 2017ANGE0033 . tel-01779987

**HAL Id: tel-01779987**

**<https://theses.hal.science/tel-01779987>**

Submitted on 27 Apr 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Thèse de Doctorat

Antoine BUSSEAU

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du  
grade de Docteur de l'Université d'Angers  
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

École doctorale : Matières, Molécules, Matériaux

Discipline : Chimie organique

Unité de recherche : Laboratoire MOLTECH-Anjou

Soutenue le 11 décembre 2017  
Thèse N° : 118521

## Synthèse et caractérisations de nouveaux penta(organo)[60]fullerènes pour la formation d'assemblages supramoléculaires

### JURY

Rapporteurs : **Isabelle LERAY**, Directrice de Recherches, ENS Cachan  
**David KREHER**, Maître de Conférences, Université Paris 06

Examineurs : **Stéphane CAMPIDELLI**, Directeur de Recherches, CEA Saclay  
**Emmanuel ALLARD**, Maître de Conférences, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines  
**Christophe CHASSENIEUX**, Professeur des Universités, Université du Mans

Directeur de Thèse : **Stéphanie LEGOUPY**, Directrice de Recherches, Université d'Angers

Co-directeur de Thèse : **Pierrick HUDHOMME**, Professeur des Universités, Université d'Angers



*A la mémoire de mon ami Benoît « Numéro Bis »*



*« Ce qui a une chance sur un million de se produire se produit neuf fois sur dix »  
-Terry Pratchett*



## Remerciements

Je tiens à remercier Marc Sallé pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire MOLTECH-Anjou pendant ces 3 années.

Je tiens aussi à remercier Isabelle Leray et David Kreher pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse et je remercie Emmanuel Allard, Stéphane Campidelli et Christophe Chassenieux pour avoir accepté d'être examinateurs.

Je remercie également Gilles Dujardin et Clément Cabanetos pour avoir accepté d'être membres de mon comité de suivi de thèse.

Tout d'abord, je remercie énormément Stéphanie Legoupy pour m'avoir encadré pendant ces trois années. Je te remercie pour tous tes conseils au laboratoire et toutes les petites astuces comme par exemple « le démarrage d'un organomagnésien ». Ces trois années ont été difficiles, je tenais vraiment à te remercier de m'avoir soutenu et encouragé. J'ai vraiment apprécié toutes ces discussions littéraires, cinématographiques, artistiques... Merci encore !

Je tiens à remercier Piérick Hudhomme d'avoir été mon co-directeur de thèse. Je te remercie pour tous tes conseils en chimie organique. Merci pour toutes ces discussions musicales sur la « vraie » musique (comme les Beatles) et le basketball. Je te passe le flambeau de la HPLC.

Merci Carmen ! Cette thèse, je te la dois. Tu as été ma confidente, la première (et la seule pendant longtemps) à savoir que j'étais malade. Merci de m'avoir soutenu dans les moments difficiles et de m'avoir secouru quand j'en avais besoin ! On s'est engueulé parfois mais on a surtout beaucoup ri ! Je te remercie pour tous tes enseignements sur la synthèse (penta et porphyrine).

Je remercie Sylvie Dabos d'avoir passé tous nos échantillons AFM et ils sont nombreux ! Merci pour toutes ces heures que tu nous as consacré pour avoir de « belles images », merci d'avoir montré un si grand intérêt pour tous ces pentas ! Même si au final on n'a jamais eu les structures en « sapin de Noël »...

Merci aux stagiaires que j'ai eu la chance d'encadrer. Merci Kelig Avignon (BTS), merci pour ton travail sur les PDI, le sujet n'était vraiment pas facile mais tu as quand même persévéré. Merci Romain Curnier (ingénieur 1<sup>ère</sup> année), « Grignard 3 – Romain 0 » merci de t'être arraché les cheveux avec moi sur la synthèse des haltères même si le Grignard t'as battu plusieurs fois ! Merci Marion Brunet (IUT) de t'être investie dans la synthèse des TTF et des PDI. Je te remercie pour toute l'optimisation de la synthèse des PDI et pour ta bonne humeur.

Je remercie aussi Ingrid Freuze pour les analyses en spectrométrie de masse. De même je remercie Sonia Ouledkraim pour les analyses en spectrométrie de masse, merci d'avoir passé tous ces échantillons en MALDI (j'ai compté, y en a presque 300...).

Merci David Canevet pour tous tes conseils en spectroscopie UV-vis, j'ai tout essayé mais pas de changement ! Merci aussi pour tes conseils en réunion d'équipe. J'ai vraiment apprécié nos discussions.

Je remercie Cécile Mézière pour l'électrocristallisation, je te remercie de m'avoir enseigné cette technique.

Je remercie Clément Cabanetos pour nous avoir montré comment préparer les échantillons de TEM. D'ailleurs, je n'ai toujours pas de cartouche de sauvegarde Neo Geo...

Merci Benjamin Siegler pour ton aide en RMN. Je te remercie aussi de m'avoir épaulé pendant toutes les visites de lycéens et de collégiens.

Merci à Romain Mallet pour les images TEM.

Je tiens à remercier aussi Christophe Chassenieux et Lazhar Benyahia pour la DLS.

Merci à Bouchta Sahraoui et Bohdan Kulyk pour leurs études en optique non linéaire.

Je tiens aussi à remercier Olivier Alévêque et Éric Levillain pour leurs conseils en électrochimie.

Je remercie les autres permanents du groupe SOMaF. Merci Marc Sallé pour tes conseils en réunion et aussi pour m'avoir soutenu. Merci Sébastien Goeb, pour tes conseils et en particulier pour la RMN DOSY  $^1\text{H}$  mais aussi pour toutes les conversations autour d'un repas ou d'un café.

Je voulais aussi remercier Laura Lemeunier (stagiaire L3) qui a étudié les penta en AFM.

Je tiens à remercier Maiténa Oçafrain de m'avoir fait confiance pendant 3 ans pour assurer le monitorat. Merci aussi pour tes conseils et ton aide pour les cours.

Merci aussi Sébastien Sourisseau pour tes conseils pédagogiques en TP. Merci pour tes nombreux conseils pour les concours.

Je remercie Claire Mesnil pour son aide en TP. Merci de m'avoir transmis ton énergie et ta bonne humeur pendant les deux dernières années !

Merci à Nelly Gachet et à Nadège Blon pour leur aide indispensable pendant les TP.

Je tiens à remercier Rayane El Berjawi pour avoir rendu cette dernière année exceptionnelle ! On a beaucoup rigolé mais tu as réussi à me faire hurler sur la propreté du labo ! Merci pour ton grain de folie et ta passion. N'oublie pas « you are the first » !

Je remercie Maxime Leroux. 6 ans déjà qu'on est arrivé à la fac ensemble ! Binôme de TP depuis le début ! J'ai adoré nos conversations quotidiennes autour d'un café ! Toutes ces conversations sur la stratégie, on aurait pu conquérir le monde 3 fois...

Je remercie Sihame Bkhach pour toutes nos conversations, pour tous nos fous rires ! Je crois qu'on a été choqué mille fois sur l'actualité et la politique. Je crois qu'on a loupé notre voie, on aurait dû être politiciens ou journalistes d'investigation !

Je tenais aussi à remercier Holisoa Rajerison merci de m'avoir fait découvrir tous ces petits objets indispensables : pipette à déplacement positif, tube scellé... J'ai vraiment apprécié nos conversations... j'ai quand même rebaptisé le bureau en notre honneur. Merci aussi pour tous tes conseils « restau » !

Merci François Baert pour toutes ces parties de jeux de société endiablées ! Je pensais avoir beaucoup de jeux mais t'as réussi à me démontrer le contraire ! Merci pour toutes ces conversations « geek ».

Merci Vincent Croué pour m'avoir appris à utiliser HyperChem et pour ta bonne humeur.

Je tiens aussi à remercier Thibaud Menanteau pour ses connaissances infinies en nouvelles technologies !

Merci Ewen Touzé pour ta bonne humeur au laboratoire. Je te souhaite une bonne dernière année !

Merci Antoine « kArL » Labrunie pour ta bonne humeur ! Quoique tu fasses après la thèse, transmet ta bonne humeur partout où tu vas (au grand dam de certains).

Je tiens aussi à remercier les « boys » du labo, toujours prêt à faire des bêtises Jérémie Grolleau, Pierre Josse, Maurizio Mastropasqua, Alexandre Abhervé, et Kévin Martin. Vous êtes les gardiens de l'art du photoshop !

Je tiens aussi à remercier des « anciens » non-permanents du laboratoire : Corentin Benoit, Clément Dalinot, György Szaloki, Yoann Cotelle et Marie Evrard

Je remercie aussi Marius Cesbron, Fabien Cousseau, Antonin Leblanc et Lara Faour et je leur souhaite une bonne continuation pour leurs années de thèse restantes.

Je voulais aussi remercier d'autres permanents du laboratoire qui m'ont aidé pendant la thèse Frédéric Gohier pour m'avoir accueilli quelques semaines dans son laboratoire, Lionel Sanguinet ancien voisin

de couloir et toujours prêt à mettre de bonne humeur le matin avec son fameux « mademoiselle », Marie-Claire Dul et Matthieu Loumagne pour toutes ces heures passées pendant les fêtes de la science.

Je tiens à remercier les personnes avec qui j'ai travaillé dans le laboratoire Valérie Bonnin ainsi que les stagiaires que je n'ai pas encadré : Clément, Emmanuelle, Corentin et Céline.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble du personnel du laboratoire.

Merci à tous pour ces trois années.



## Sommaire

Liste des abréviations .....	15
Introduction générale.....	17
Chapitre I : Etat de l'art – Du C <sub>60</sub> aux polymères supramoléculaires.....	21
1. Présentation du [60]fullerène et des penta(organo)[60]fullerènes.....	23
1.1. Généralités sur les fullerènes et en particulier le C <sub>60</sub> .....	23
1.1.1. Histoire des fullerènes .....	23
1.1.1.1. Découverte du C <sub>60</sub> Buckminsterfullerène.....	23
1.1.1.2. Production des fullerènes : du milligramme à la tonne .....	23
1.1.2. Caractéristiques et propriétés du C <sub>60</sub> .....	24
1.1.2.1. Structure du C <sub>60</sub> .....	24
1.1.2.2. Aromaticité .....	25
1.1.2.3. Solubilité du C <sub>60</sub> .....	26
1.1.2.4. Propriétés optiques du C <sub>60</sub> .....	26
1.1.2.5. Propriétés électrochimiques du C <sub>60</sub> : le fullerène comme accepteur .....	27
1.1.3. Réactivité du C <sub>60</sub> .....	28
1.1.3.1. Les réactions de cycloaddition .....	28
1.1.3.2. Les additions-1,2 .....	29
1.1.3.3. Les additions-1,4 .....	30
1.2. Les penta(organo)[60]fullerènes .....	32
1.2.1. Découverte et définition des penta(organo)[60]fullerènes .....	32
1.2.1.1. Synthèse des premiers penta(organo)[60]fullerènes en plusieurs étapes.....	32
1.2.1.2. Réaction de pentafunctionalisation de Nakamura .....	32
1.2.2. Synthèses et propriétés des penta(organo)[60]fullerènes .....	33
1.2.2.1. Ligands et fonctionnalisations en position 2 .....	33
1.2.2.2. Fonctionnalisation des « bras » et introduction de bras aryles .....	35
1.2.2.3. Introduction de bras alkyles.....	37
1.2.2.4. Introductions de fonctions permettant une post-fonctionnalisation.....	38
1.2.3. Structures des penta(organo)[60]fullerènes et applications.....	40
1.2.3.1. Vésicules sphériques à partir de pentaaduits .....	40
1.2.3.2. Empilements des penta(organo)[60]fullerènes .....	41
2. Les polymères supramoléculaires.....	45
2.1. Introduction à la chimie supramoléculaire .....	45
2.1.1. Définitions .....	45
2.1.2. Les interactions faibles .....	45
2.1.2.1. Les forces de van der Waals .....	45
2.1.2.2. Les interactions $\pi$ , le cas des empilements $\pi$ - $\pi$ .....	46

2.1.2.3.	La liaison hydrogène .....	47
2.1.2.4.	La liaison de coordination .....	47
2.1.2.5.	Les interactions donneur-accepteur .....	48
2.1.3.	Exemple d'assemblage supramoléculaire : l'acide désoxyribonucléique .....	48
2.2.	Définitions et caractérisations d'un polymère supramoléculaire.....	49
2.2.1.	Histoire des polymères supramoléculaires .....	49
2.2.1.1.	A l'origine : la reconnaissance supramoléculaire, le concept hôte-invité .....	49
2.2.1.2.	Introduction du terme polymère supramoléculaire.....	49
2.2.2.	Caractérisation d'un polymère supramoléculaire .....	50
2.2.2.1.	Classification des polymères .....	50
2.2.2.2.	Mécanismes de polymérisation supramoléculaire.....	51
2.2.2.3.	Différenciation entre un mécanisme isodesmique et un mécanisme coopératif....	52
2.3.	Présentation de polymères supramoléculaires.....	54
2.3.1.	Polymères supramoléculaires à base de liaisons hydrogènes .....	54
2.3.1.1.	Formation du premier polymère supramoléculaire.....	54
2.3.1.2.	Développement des polymères à base de liaisons hydrogènes.....	54
2.3.2.	Polymères supramoléculaires formés par d'autres interactions faibles .....	57
2.3.2.1.	Polymères à base de liaisons de coordination.....	57
2.3.2.2.	Polymères à base d'interactions hydrophobes.....	59
2.3.2.3.	Polymérisation par empilements $\pi$ - $\pi$ .....	60
2.3.2.4.	Polymérisation par interactions donneur-accepteur d'électrons $\pi$ .....	60
2.3.3.	Polymères supramoléculaires à base de C <sub>60</sub> .....	62
2.3.3.1.	Intérêts des polymères à base de C <sub>60</sub> .....	62
2.3.3.2.	Développement des polymères supramoléculaires à base de C <sub>60</sub> .....	62
2.3.3.3.	Polymères supramoléculaires formés par interactions donneur-accepteur à base de C <sub>60</sub> .....	65
3.	Références .....	71
Chapitre II : Polymères supramoléculaires à base de penta(TTF)[60]fullerènes .....		77
1.	Etat de l'art - Le tétrathiafulvalène - TTF : donneur d'électrons $\pi$ .....	80
1.1.	Histoire du TTF .....	80
1.1.1.	Découverte du TTF et propriétés électrochimiques .....	80
1.1.2.	Premières utilisations du TTF et de ses dérivés .....	80
1.2.	Synthèses de dérivés du TTF .....	82
1.2.1.	De la première synthèse du TTF aux dérivés 1,3-dithioles .....	82
1.2.2.	Dès 1,3-dithioles à la synthèse de nouveaux dérivés du TTF.....	82
2.	Stratégies de synthèse pour la formation des composés cibles.....	83
2.1.	Synthèses des plateformes penta(organo)[60]fullerène.....	84
2.1.1.	Synthèses de l'organocuprate .....	84

2.1.2.	Réaction de pentafunctionalisation de Nakamura .....	85
2.1.3.	Déprotonation d'un penta(organo)-2-hydroxy[60]fullerène.....	85
2.2.	Synthèse de l'azoture de TTF.....	86
2.2.1.	Synthèses des dérivés du 1,3-dithiole.....	86
2.2.1.1.	Synthèse du zincate <b>14</b> .....	86
2.2.1.2.	Synthèses des composés <b>12</b> et <b>13</b> .....	87
2.2.2.	Réaction de couplage et fonctionnalisation du TTF.....	87
2.2.2.1.	Réaction de couplage.....	87
2.2.2.2.	Synthèse de l'azoture de TTF <b>8</b> .....	88
2.3.	Synthèse des penta(TTF)[60]fullerènes.....	89
2.3.1.	Déprotection des alcynes.....	89
2.3.2.	La réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire.....	90
2.3.3.	Déprotection <i>in situ</i> et formation des penta(TTF)[60]fullerènes.....	91
2.4.	Synthèse d'une référence.....	93
3.	Etudes des assemblages en solution.....	94
3.1.	Etudes RMN.....	94
3.1.1.	Introduction à la RMN des pentaadduits.....	94
3.1.1.1.	Attributions des signaux des différents bras en RMN <sup>1</sup> H.....	94
3.1.1.2.	Etude de l'impact du groupement en position 2.....	97
3.1.2.	Expériences RMN <sup>1</sup> H à différentes concentrations.....	98
3.1.2.1.	Etudes des références : les plateformes penta(organo)[60]fullerènes <b>3</b> et <b>4</b> et le composé référence <b>18</b> .....	99
3.1.2.2.	Etudes des penta(TTF)[60]fullerènes.....	100
3.1.3.	Expériences RMN <sup>1</sup> H à différentes températures.....	102
3.1.3.1.	Etudes des références : les plateformes penta(organo)[60]fullerènes <b>3</b> et <b>4</b> et le composé référence <b>18</b> .....	102
3.1.3.2.	Etudes des penta(TTF)[60]fullerènes.....	104
3.1.4.	Expériences RMN DOSY <sup>1</sup> H à différentes concentrations du composé <b>1</b> .....	105
3.1.5.	Conclusion des études RMN <sup>1</sup> H.....	108
3.2.	Etudes électrochimiques.....	108
3.2.1.	Caractérisation des composés en électrochimie.....	108
3.2.1.1.	Diagrammes de voltampérométrie cyclique des composés.....	108
3.2.1.2.	Mise en avant de la formation d'un dépôt sur l'électrode de travail.....	109
3.2.2.	Voltampérométrie cyclique à différentes concentrations.....	110
3.3.	Etudes en spectroscopie ultraviolet-visible.....	111
3.3.1.	Caractérisation des composés.....	111
3.3.2.	Etudes UV-visible à différentes concentrations du composé <b>1</b> .....	112
4.	Etudes à l'état solide.....	113

4.1.	Etudes de la dégradation en analyse thermogravimétrique .....	113
4.2.	Etudes en spectrométrie de masse MALDI-TOF .....	115
4.3.	Etudes en microscopie à force atomique .....	116
4.3.1.	Etudes du composé <b>1</b> .....	116
4.3.1.1.	Dépôt par <i>spin-coating</i> .....	116
4.3.1.2.	Dépôt par <i>drop-casting</i> .....	118
4.3.2.	Etude du composé <b>2</b> , dépôt par <i>spin-coating</i> .....	118
4.4.	Etudes en microscopie électronique en transmission du composé <b>1</b> .....	120
5.	Etudes d'un penta(organo)[60]fullerène pour l'étude des interactions $\pi$ - $\pi$ .....	121
5.1.	Synthèse du penta(hexyl)[60]fullerène <b>19</b> .....	122
5.2.	Expériences RMN $^1\text{H}$ du penta(hexyl)[60]fullerène <b>19</b> .....	123
5.2.1.	Caractérisation du composé <b>19</b> et attribution des signaux .....	123
5.2.2.	Etudes RMN $^1\text{H}$ à différentes concentrations .....	124
5.2.3.	Etude en RMN DOSY $^1\text{H}$ .....	125
5.2.4.	Conclusion sur les expériences RMN $^1\text{H}$ .....	127
5.3.	Etudes à l'état solide .....	127
5.3.1.	Etude de la dégradation en analyse thermogravimétrique .....	127
5.3.2.	Spectrométrie de masse MALDI-TOF .....	128
5.3.3.	Images AFM .....	129
5.3.4.	Images TEM .....	129
6.	Conclusion .....	131
7.	Références .....	132
Chapitre III : Polymères supramoléculaires à base de penta(ZnP)[60]fullerène .....		135
1.	Etat de l'art - Les porphyrines : le macrocycle donneur d'électrons .....	138
1.1.	Généralités sur les porphyrines .....	138
1.1.1.	Découverte .....	138
1.1.2.	De la structure à la nécessité d'une nomenclature .....	138
1.1.3.	Propriétés optiques des porphyrines .....	139
1.1.4.	Propriétés électrochimiques des porphyrines .....	141
1.2.	Synthèses de dérivés de la porphyrine <i>méso</i> -substituée .....	142
1.2.1.	Les premières synthèses : la méthode Rothmund .....	142
1.2.2.	Synthèses modernes : méthode d'Adler-Longo et méthode de Lindsey .....	143
1.2.3.	Condensations mixtes d'aldéhydes : les porphyrines $\text{A}_3\text{B}$ .....	144
2.	Synthèse des composés cibles .....	146
2.1.	Synthèse de l'azoture de porphyrine .....	146
2.1.1.	Formation d'une porphyrine <i>méso</i> -substituée $\text{A}_3\text{B}$ par une réaction de condensation mixte .....	146
2.1.2.	Réactions sur la fonction nitro et formation du composé <b>23</b> .....	147

2.1.3.	Méallation de la porphyrine avec du zinc.....	148
2.2.	Synthèse du penta(ZnP)[60]fullerène <b>21</b> .....	148
2.3.	Synthèse d'une référence pour la porphyrine .....	149
3.	Etudes des assemblages en solution .....	150
3.1.	Etudes RMN.....	150
3.1.1.	Caractérisation des composés.....	150
3.1.1.1.	Caractérisation de porphyrines A <sub>3</sub> B .....	150
3.1.1.2.	Caractérisation du composé <b>21</b> .....	152
3.1.2.	Expériences RMN <sup>1</sup> H à différentes concentrations .....	153
3.1.2.1.	Etude de la référence <b>26</b> .....	153
3.1.2.2.	Etude du penta(ZnP)[60]fullerène <b>21</b> .....	154
3.1.3.	Expériences RMN <sup>1</sup> H à différentes températures du composé <b>21</b> .....	155
3.1.4.	Expériences RMN DOSY <sup>1</sup> H à différentes concentrations du composé <b>21</b> .....	156
3.1.5.	Conclusion des études RMN .....	158
3.2.	Etudes électrochimiques.....	159
3.2.1.	Caractérisation des composés.....	159
3.2.1.1.	Diagrammes de voltampérométrie cyclique de porphyrines A <sub>4</sub> et A <sub>3</sub> B .....	159
3.2.1.2.	Caractérisation du penta(ZnP)[60]fullerène .....	160
3.2.2.	Voltampérométrie cyclique à différentes concentrations .....	161
3.3.	Etudes en spectroscopie ultraviolet-visible .....	163
3.3.1.	Caractérisation des composés.....	163
3.3.2.	Etudes d'absorption du composé <b>21</b> à différentes concentrations.....	164
4.	Etudes à l'état solide.....	165
4.1.	Etudes en analyse thermogravimétrique du composé <b>21</b> .....	165
4.2.	Spectres de masse MALDI-TOF .....	166
4.3.	Etudes en microscopie à force atomique .....	167
4.3.1.	Images du composé de référence <b>26</b> .....	167
4.3.2.	Images du composé <b>21</b> .....	167
4.4.	Etudes en microscopie électronique en transmission .....	169
4.4.1.	Images du composé de référence <b>26</b> .....	169
4.4.2.	Images du penta(ZnP)[60]fullerène <b>21</b> .....	169
5.	Conclusion.....	171
6.	Références .....	172
Chapitre IV : Vers de nouveaux matériaux accepteurs .....		175
1.	Etat de l'art sur les pérylènediimides .....	178
1.1.	Découverte des PDI.....	178
1.2.	Propriétés des PDI.....	178

1.2.1.	Structure et substitution.....	178
1.2.2.	Propriétés optiques des PDI.....	179
1.2.3.	Propriétés électroniques des PDI.....	180
2.	Synthèse d'un azoture de pérylène.....	180
2.1.	Synthèse en une étape d'un PDI dissymétrique <b>30</b> .....	181
2.2.	Synthèse d'un PDI dissymétrique intégrant deux chaînes alkyles différentes .....	181
2.2.1.	Synthèse en une étape.....	182
2.2.2.	Synthèse en plusieurs étapes .....	182
2.3.	Nouvelle stratégie pour synthétiser un azoture de PDI .....	182
2.3.1.	Synthèse du PDI dissymétrique avec une chaîne alkyle plus volumineuse en une étape 182	182
2.3.2.	Synthèse de l'azoture de PDI .....	183
2.3.3.	Synthèse du penta(PDI)[60]fullerène .....	184
3.	Conclusion.....	185
4.	Références .....	186
	Conclusion générale .....	187
	Partie expérimentale .....	195
	Général .....	197
	Modes opératoires .....	198
	Chapitre II.....	198
	Chapitre III .....	206
	Chapitre IV .....	210
	Annexes.....	213
	Annexe 1 : RMN DOSY <sup>1</sup> H .....	215
	Annexe 2 : AFM.....	219
	Annexe 3 : TEM.....	221
	Annexe 4 : Spectres RMN <sup>13</sup> C.....	223
	Annexe 5 : Chromatogrammes HPLC.....	227

## Liste des abréviations

A	Accepteur
ADN	Acide désoxyribonucléique
AFM	<i>Atomic force microscope</i> Microscope à force atomique
Ar	Aromatique
ATG	Analyse thermogravimétrique
BEDT	Bis(éthylènedithio)
BMDT	Bis(méthylènedithio)
COSY	<i>Correlation spectroscopy</i>
D	Donneur
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
DCTB propénylidène]malononitrile	trans-2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphényl)-2-méthyl-2-
DDQ	2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone
DIT	Dithranol
DMF	<i>N,N</i> -Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DOSY	<i>Diffusion ordered spectroscopy</i>
DPPA	Azoture de diphénylphosphoryle
ECS	Electrode au calomel saturé <i>SCE</i> en anglais
Eq	Equivalent
exTTF	$\pi$ - <i>extended TTF</i>
FAB	<i>Fast atom bombardment</i> Bombardement d'atome rapide
GCE	<i>Glassy carbon electrode</i> Electrode de carbone vitreux
HBC	Hexabenzocoronène
HPLC liquide à haute performance	<i>High-performance liquid chromatography</i> Chromatographie en phase
IR	Infrarouge
M	Molarité en mol.L <sup>-1</sup>
MALDI-TOF Désorption/ionisation laser assisté par matrice	<i>Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation Time of Flight</i>
MW	Masse moléculaire
<i>m</i> -NBA	Alcool 3-nitrobenzylique
ODCB	<i>ortho</i> -Dichlorobenzène
P	Porphyrine

PDI	Pérylènediimide
PEDOT	Poly(3,4-éthylènedioxy-thiophène)
Ph	Phényle
PMDETA	<i>N,N,N',N'',N''</i> -pentaméthyl-diéthylènetriamine
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PSS	Poly(styrènesulfonate)
PTCDA	Dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique
Rdt	Rendement
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RPE	Résonance paramagnétique électronique
RX	Rayons-X
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> Microscopie électronique à balayage
SM	Spectre de masse
SMHR	Spectre de masse haute résolution
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyle
t.a.	Température ambiante
TBAF	<i>Tetra-n-butylammonium fluoride</i> Fluorure de tétra- <i>n</i> -butylammonium
TCNQ	7,7,8,8-Tétracyano- <i>p</i> -quinodiméthane
TCQ	Tétrachloro-1,4-benzoquinone
TEG	Triéthylène glycol
TEM transmission	<i>Transmission Electron Microscopy</i> Microscopie électronique en
Tf	Triflate
TFA	Acide trifluoroacétique
THF	Tétrahydrofurane
TMS	Triméthylsilyle
tr	Temps de rétention
TTF	Tétrathiafulvalène
UV	Ultraviolet
ZnP	Porphyrine de zinc (II)

# Introduction générale



Depuis les années 1990, le développement de la chimie supramoléculaire s'est accéléré. Cette chimie définie comme « au-delà de la chimie moléculaire » permet d'accéder à de nouveaux édifices en utilisant des interactions faibles. Parmi les assemblages possibles, les polymères supramoléculaires font partie des structures étendues les plus étudiées par la communauté scientifique principalement dans la quête de pouvoir mimer les objets produits par la Nature. Ainsi, l'exemple de l'acide désoxyribonucléique (ADN) est le plus connu des polymères supramoléculaires.

En parallèle, sur la même période les recherches sur les fullerènes se sont intensifiées. Son représentant le plus étudié est le  $C_{60}$  qui possède de nombreuses propriétés grâce à sa géométrie unique en forme de ballon de football et son caractère d'accepteur d'électrons important. La fonctionnalisation du  $C_{60}$  a été au centre de nombreuses recherches pour permettre son utilisation en chimie organique ou en chimie des matériaux. Aujourd'hui, certaines de ses fonctionnalisations sont devenues populaires comme la réaction de Prato et la réaction de Bingel.

Dans les années 2000, ces deux chimies se sont rejointes et ont conduit à des polymères supramoléculaires intégrant du  $C_{60}$  pour ajouter les propriétés optoélectroniques du  $C_{60}$  à ces nouveaux matériaux.

Dans ce contexte, nous avons étudié la formation de nouveaux polymères supramoléculaires donneur-accepteur à base de  $C_{60}$ . Pour synthétiser les monomères intégrant le  $C_{60}$ , nous avons mis en pratique la réaction peu exploitée de pentafunctionalisation introduite par l'équipe de Nakamura qui permet de greffer régiosélectivement cinq bras sur le fullerène. Les donneurs, le tétrathiafulvalène et la porphyrine, introduits sur les bras du  $C_{60}$  forment une cavité donneuse d'électrons qui peut reconnaître le  $C_{60}$  d'un autre monomère pour conduire à des assemblages supramoléculaires, qui seront étudiés en solution et à l'état solide.

Dans le présent document, nous présenterons les résultats obtenus pendant nos recherches :

- Dans le premier chapitre, un état de l'art introduisant le sujet sera dressé. Nous présenterons le  $C_{60}$ , de sa découverte jusqu'à la réaction de pentafunctionalisation de Nakamura. Puis nous aborderons les polymères supramoléculaires, en les définissant et en présentant des exemples. Nous finirons par des polymères supramoléculaires à base de  $C_{60}$  et en particulier ceux exploitant ses propriétés d'accepteur.
- Le deuxième chapitre présentera le premier donneur choisi : le tétrathiafulvalène. La synthèse du monomère sera décrite et les propriétés des polymères supramoléculaires seront étudiées en solution et à l'état solide. Nous mettrons en évidence aussi l'importance des interactions  $\pi$ - $\pi$  dans la formation des assemblages.
- La porphyrine, le deuxième donneur choisi, sera étudiée dans le troisième chapitre. A nouveau, la synthèse du monomère sera présentée et les propriétés du polymère seront étudiées en solution et à l'état solide.
- Le dernier chapitre présentera les travaux récents qui portent sur la formation de polymères supramoléculaires utilisant des interactions  $\pi$ - $\pi$  en utilisant une molécule aromatique acceptrice d'électrons le pérylènediimide (PDI).



# Chapitre I : Etat de l'art – Du C<sub>60</sub> aux polymères supramoléculaires



# 1. Présentation du [60]fullerène et des penta(organo)[60]fullerènes

## 1.1. Généralités sur les fullerènes et en particulier le C<sub>60</sub>

### 1.1.1. Histoire des fullerènes

#### 1.1.1.1. Découverte du C<sub>60</sub> Buckminsterfullerène

Vaporiser du graphite dans un flux d'hélium chauffé et dense pour recréer les conditions interstellaires et des disques interstellaires, voilà l'idée qui a conduit Harold Kroto, Robert Curl et Richard Smalley à la découverte d'une nouvelle forme allotropique du carbone composée de 60 atomes de carbone en 1985.<sup>1</sup>

Lors de leur étude, les agrégats formés par la vaporisation du graphite n'étaient que des morceaux de ce dernier mais en augmentant la pression en hélium, le spectromètre de masse indiquait clairement la formation d'agrégats plus stables composés de 60 et 70 carbones.

Pour expliquer la stabilité d'une espèce à 60 carbones, ils proposeront comme géométrie au C<sub>60</sub> un icosaèdre tronqué ou un ballon de football comme sur la Figure I-1, constitué de 12 pentagones et de 20 hexagones avec à chaque sommet un carbone. Cette découverte du C<sub>60</sub> semblera ouvrir la voie à une meilleure compréhension de l'univers et de la chimie prébiotique mais les auteurs spéculeront aussi sur son importance en chimie. Ils nommeront cette molécule Buckminsterfullerène en hommage à l'architecte Richard Buckminster Fuller tout en laissant la communauté scientifique choisir un nom définitif.



Figure I-1 : a) Icosaèdre tronqué ; b) ballon de football et c) C<sub>60</sub> Buckminsterfullerène.

Finalement, le nom qu'ils avaient choisi sera retenu et H. Kroto, R. Curl et R. Smalley obtiendront le prix Nobel de chimie en 1996 pour cette découverte. Aujourd'hui, le C<sub>60</sub> buckminsterfullerène est nommé usuellement C<sub>60</sub> fullerène ou [60]fullerène.

Le C<sub>60</sub> fullerène n'est qu'un représentant de la grande famille que constituent les cages fermées de carbone. D'autres publications de H. Kroto en 1987 et 1988 introduiront « la famille des fullerènes » pour parler de toutes ces cages de carbone et donneront déjà des arguments empiriques pour expliquer leurs stabilités.<sup>2,3</sup>

#### 1.1.1.2. Production des fullerènes : du milligramme à la tonne

Au début l'étude des fullerènes n'était pas aisée car leurs productions étaient difficiles et coûteuses. La production en quantités suffisantes sera décrite par Wolfgang Krätschmer et Donald Huffman qui proposeront une première méthode de synthèse à l'échelle de la centaine de milligramme.<sup>4</sup>

Dans un premier temps, les auteurs ont montré que les suies qui proviennent de la vaporisation par un arc électrique de deux électrodes de graphite dans une atmosphère de 100 torrs d'hélium possédaient quelques pourcents de fullerènes.<sup>5,6</sup> Parmi les fullerènes, le C<sub>60</sub> est majoritaire suivi par le C<sub>70</sub> qui est 10 fois moins important et d'autres fullerènes plus volumineux. Ils ont alors proposé un moyen pour purifier

ce résidu, en solubilisant les fullerènes de la suie dans le toluène puis par filtration/évaporation du solvant ou par sublimation de la suie.<sup>7</sup> Cette technique appelée la méthode arc a été utilisée en premier par MER Corporation pour la commercialisation à partir de 1990 et MER a aussi proposé de séparer les fullerènes par chromatographie liquide.<sup>8</sup> La vente des fullerènes a alors commencé avec un prix, en 1991, du mélange de fullerènes à 3000 \$/g et du C<sub>60</sub> pur à 10000 \$/g.<sup>9</sup>

Il faudra attendre 2002 et la société Frontier Carbon Corporation pour avoir la production à l'échelle du gramme et à un coup raisonnable.<sup>10,11</sup> La nouvelle technique consiste en la combustion continue d'hydrocarbures comme le benzène en présence d'oxygène. La suie formée est alors constituée de 20% de fullerènes. Les fullerènes peuvent ensuite être extraits pour obtenir une poudre les contenant uniquement. Dans cette poudre, le C<sub>60</sub> est présent à 60%, le C<sub>70</sub> à 25% et les autres fullerènes à 15%. Sur les premières années, c'est 400 kg/an qui sortiront des usines avec un coût pour le mélange de fullerènes à 4 \$/g. La première application commerciale se fera en janvier 2003 avec la sortie d'une boule de bowling contenant une résine avec du C<sub>60</sub>, utilisée pour ses propriétés de lubrifiant.<sup>12</sup>

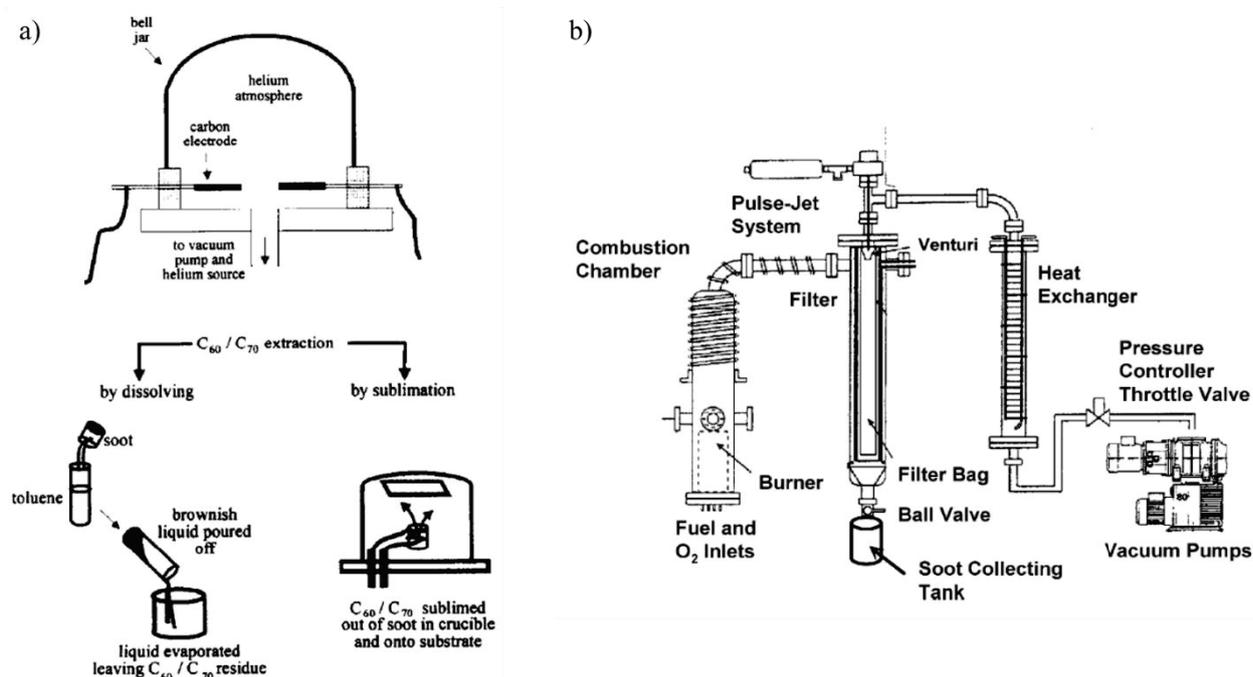


Figure I-2 : a) Méthode arc ou procédure Huffman-Krättschmer<sup>7</sup> et b) méthode par combustion.<sup>11</sup>

Pour obtenir le [60]fullerène pur (99%+), la purification passe par l'utilisation d'une chromatographie liquide haute performance avec un prix qui est d'environ 20 \$/g.

En 2012, la production des fullerènes se compte en tonnes (moins de 10 tonnes)<sup>13,14</sup> et c'est 17 compagnies qui produisent des fullerènes dont 11 aux Etats-Unis en proposant des ventes de lots entre 1 et 500 grammes.<sup>12</sup> Les principaux utilisateurs des fullerènes restent la recherche et le développement avec 80%.<sup>13</sup>

## 1.1.2. Caractéristiques et propriétés du C<sub>60</sub>

### 1.1.2.1. Structure du C<sub>60</sub>

Le C<sub>60</sub> est une nouvelle forme allotropique du carbone. Dans les conditions normales de température et de pression, le C<sub>60</sub> se présente comme une poudre noire brillante cristallogénique. D'ailleurs, des cristaux de C<sub>60</sub> ont été isolés et sa structure aux rayons X a été déterminée. Le groupe d'espace dans des conditions normales est Fm $\bar{3}$ m ( $a = 14,17 \text{ \AA}$ ), ce qui signifie que la structure est cubique face centrée (f.c.c.), mais avec un degré de désordre important dû principalement à la rotation des C<sub>60</sub>. Une autre structure à des températures inférieures à 260 K et à pression atmosphérique a été isolée et a permis

d'étudier des C<sub>60</sub> « figés », cette fois la structure est cubique simple (s.c.) (Pa $\bar{3}$ ).<sup>15-17</sup> De nombreuses études, non détaillées dans ce document, ont été menées sur le C<sub>60</sub> pour étudier les phases du fullerène (Figure I-3).<sup>18-20</sup>

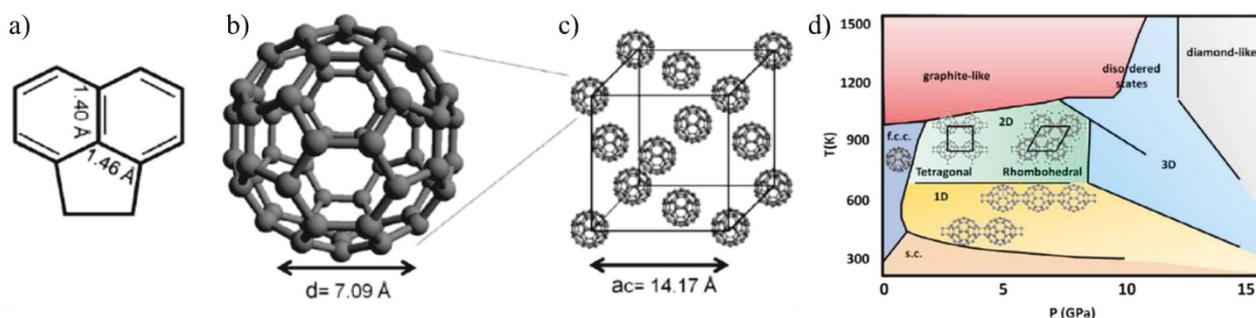


Figure I-3 : a) Longueurs des liaisons dans le C<sub>60</sub> ; b) diamètre du C<sub>60</sub> ; c) réseau f.c.c. dans un cristal de C<sub>60</sub> à température et pression atmosphérique et d) diagramme de phase simplifié du C<sub>60</sub>.<sup>19</sup>

Les rayons-X ont permis de confirmer la structure en icosaèdre tronqué avec énormément d'éléments de symétrie puisque son groupe ponctuel en notation de Schönflies est  $I_h$  (12 axes C<sub>5</sub> – pentagones, 20 axes C<sub>3</sub> – hexagones, 15 plans de symétrie et un centre d'inversion). Le C<sub>60</sub> est un polyèdre composé de 32 faces dont 12 sont des pentagones et 20 sont des hexagones où un pentagone est entouré de 5 hexagones. Chaque sommet de la structure est un carbone hybridé sp<sup>2</sup> et tous les carbones sont équivalents, ce qui se traduit par un seul signal en RMN du carbone <sup>13</sup>C.<sup>21,22</sup>

La mise en avant de la structure a permis aussi de déterminer plusieurs paramètres. Le diamètre du C<sub>60</sub> est de 7,09 Å, ce qui en fait une nanoparticule idéale dans des applications comme la reconnaissance supramoléculaire.

Si tous les carbones sont équivalents dans la structure, ce n'est pas le cas des liaisons. En effet, le C<sub>60</sub> en possède deux types : les liaisons courtes [6:6] entre deux hexagones qui mesurent 1,40 Å avec un caractère de double liaison et les liaisons longues [6:5] entre un hexagone et un pentagone qui mesurent 1,46 Å avec un caractère de simple liaison. Ces longueurs sont indispensables pour expliquer la réactivité du C<sub>60</sub> que nous aborderons ultérieurement.

### 1.1.2.2. Aromaticité

Lors de la découverte du Buckminsterfullerène et par la suite les différentes publications suggéraient que cette molécule était la première molécule aromatique sphérique. Cette aromaticité pouvait être à la base de sa stabilité mais aucune preuve expérimentale n'a été avancée.<sup>1</sup>

La question de l'aromaticité du C<sub>60</sub> s'est donc posée rapidement après sa découverte. En effet, le C<sub>60</sub> possède 60 électrons  $\pi$  et ne respecte pas la règle de Hückel où le nombre d'électron  $\pi$  délocalisé doit être égal à 4n+2 (avec n nombre entier naturel). Pour avancer des preuves de son aromaticité, la résonance du C<sub>60</sub> a été le premier argument proposé, en effet avec la théorie de la liaison de valence, le C<sub>60</sub> possède pas moins de 12500 formes mésomères qui devraient le rendre aromatique.<sup>3,23</sup>

A. Hirsch *et al.* ont proposé plusieurs éléments de réponse pour prouver ou non que le C<sub>60</sub> est aromatique.<sup>23</sup> D'après des critères structurels, énergétiques, réactionnels et magnétiques, le C<sub>60</sub> se comporte différemment des composés aromatiques planaires. En effet, le fullerène ne possède réellement que peu de formes stables par mésomérie (20) et une en particulier (celle représentée classiquement). Sa réactivité diffère énormément des autres composés aromatiques, il est plus réactif et possède une aromaticité moindre que le benzène. D'un point de vue magnétique, le fullerène présente des cycles aromatiques mais aussi anti-aromatiques sur toute sa surface et ne peut donc pas être une molécule purement aromatique.

Les auteurs proposeront une règle pour savoir si les fullerènes et autres cages fermées de carbone sont aromatiques, en opposition à la règle de Hückel qui s'applique uniquement aux molécules planaires. Cette règle énonce qu'un composé fermé est aromatique si son nombre d'électrons  $\pi$  est égal à  $2(n+1)^2$ .<sup>23,24</sup> Le C<sub>60</sub> ne respecte pas cette nouvelle règle et seule la forme théorique C<sub>60</sub><sup>10+</sup> la respecte.

Pour conclure, le C<sub>60</sub> n'est pas aromatique.

### 1.1.2.3. Solubilité du C<sub>60</sub>

L'utilisation du fullerène peut parfois poser problème principalement à cause d'un paramètre : sa solubilité. La détermination des concentrations dans des solvants usuels a été étudiée dès 1993 par Rodney Ruoff *et al.*<sup>25</sup> pour permettre une utilisation aisée du C<sub>60</sub> et certaines concentrations ont été déterminées de manière plus précise.<sup>26</sup>

Ainsi, une tendance générale peut être déterminée. Le C<sub>60</sub> n'est pas soluble dans les solvants polaires à l'exception de la *N*-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) (0,89 mg/mL) et il est peu soluble dans les alcanes et les halogénoalcanes, avec un maximum pour le 1,1,2-tétrachloroéthane (5,3 mg/mL). La solubilité est importante avec les dérivés aromatiques : toluène (2,8 mg/mL), *ortho*-dichlorobenzène (ODCB) (27 mg/mL) et 1-chloronaphtalène (51 mg/mL). Enfin, à noter que le C<sub>60</sub> est énormément utilisé avec le CS<sub>2</sub> (7,9 mg/mL) qui le solubilise suffisamment et qui permet de le purifier facilement, tout en s'évaporant rapidement. Dans tous les cas, la solution est violette intense (Figure I-4 a).

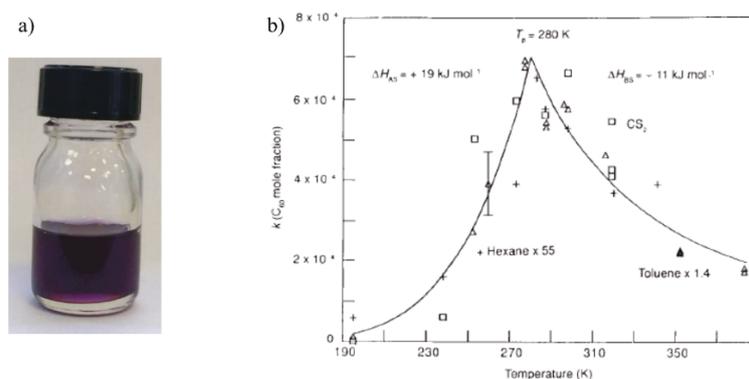


Figure I-4 : a) Solution de C<sub>60</sub> dans l'ODCB (2,5 mg/mL) et b) Diagramme de la solubilité en fonction de la température du C<sub>60</sub> dans l'hexane (+, solubilité multipliée par 55), toluène ( $\Delta$ , solubilité multipliée par 1,4) et CS<sub>2</sub> ( $\square$ ).<sup>27</sup>

Un autre problème lié à la solubilité vient se greffer au précédent : une anomalie dans la solubilité qui a été observée par R. Ruoff *et al.* en 1993 en même temps que leur étude sur la solubilité.<sup>27</sup> En effet, contrairement à la majorité des composés organiques et inorganiques, la solubilité du C<sub>60</sub> n'augmente pas avec la température. Dans l'exemple donné, la solubilité atteint un maximum à 280 K pour des solvants comme l'hexane, le toluène et le CS<sub>2</sub> (Figure I-4 b). La solubilité décroît rapidement vers 0 quand la température diminue et tend vers une valeur limite quand la température augmente. Un élément de réponse possible est le parallèle qui peut être fait entre la structure cristallographique et la solubilité.<sup>28</sup> En effet, comme vu en 1.1.2.1 le fullerène à l'état solide passe d'une structure f.c.c. à s.c. quand la température descend au-dessous de 260 K. Les auteurs suggèrent que ces phénomènes sont transposables en solution via le phénomène d'agrégation et d'affinité avec les molécules de solvant, en rajoutant une phase intermédiaire entre 260 K et 280 K où la solubilité est maximale.

### 1.1.2.4. Propriétés optiques du C<sub>60</sub>

L'étude de l'absorption du C<sub>60</sub> a été réalisée dès l'obtention des suies contenant du fullerène en 1990 par W. Krätschmer et D. Huffman dans l'UV-visible et dans l'IR.<sup>6</sup> Les spectres du C<sub>60</sub> pur ont été obtenus la même année (Figure I-5).<sup>4</sup>

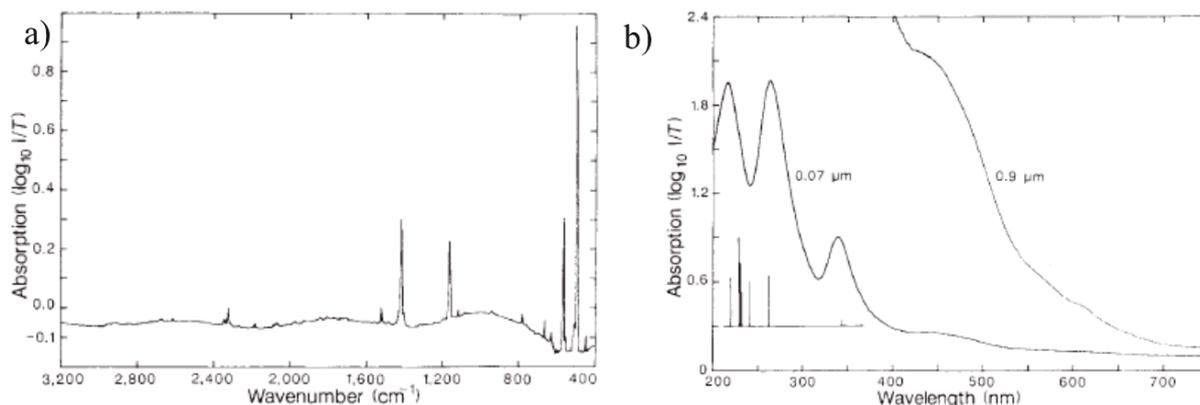


Figure I-5 : a) Spectre IR du C<sub>60</sub> sur surface de silicium (2 µm) et b) spectres UV-visible du C<sub>60</sub> sur surface de quartz à différentes épaisseurs (0,07 µm et 0,9 µm) et en dessous, spectre théorique calculé en 1990.<sup>4</sup>

En raison de sa structure, peu de liaisons vibrent et aucune ne peut tourner. Ainsi le spectre IR du C<sub>60</sub> (Figure I-5 a) est très simple et ne montre uniquement que 4 pics caractéristiques.

Le spectre b) montre que le C<sub>60</sub> absorbe énormément dans l'UV mais qu'il absorbe aussi du violet au jaune. Cette forte absorption dans le domaine de l'UV est due aux nombreux cycles benzéniques.

Enfin, le C<sub>60</sub> intervient dans des processus d'optique non-linéaire du troisième ordre et peut être utilisé comme limiteur optique.<sup>29</sup> En effet, en utilisant un laser pulsé à 532 nm, L. W. Tutt et A. Kost ont montré que lorsque la puissance du laser augmente, la transmittance n'évolue plus linéairement mais diminue, ce qui signifie que le C<sub>60</sub> est capable d'intervenir dans des processus d'absorption à deux photons.<sup>30</sup>

#### 1.1.2.5. Propriétés électrochimiques du C<sub>60</sub> : le fullerène comme accepteur

Une des propriétés les plus intéressantes du C<sub>60</sub> est d'être un bon accepteur d'électrons. Dès l'obtention des premiers lots purs de C<sub>60</sub>, des études électrochimiques ont été menées en 1990. Ainsi en l'espace d'une année c'est 2 vagues de réduction qui ont été observées,<sup>31</sup> puis 3,<sup>32</sup> 4<sup>33</sup> et enfin 5.<sup>34</sup> Tous les groupes qui ont œuvré dans cette recherche sont d'accord pour dire que d'après les calculs théoriques de l'époque,<sup>35-38</sup> le C<sub>60</sub> devrait avoir 6 vagues de réduction. Ce ne sera qu'en 1992 que Qingshan Xie *et al.* observeront toutes les vagues de réduction du C<sub>60</sub>.<sup>39</sup>

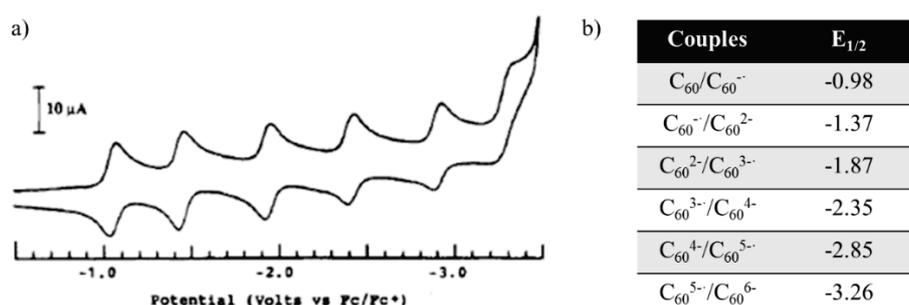


Figure I-6 : a) Diagramme de voltampérométrie cyclique du C<sub>60</sub> (V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> ; GCE comme électrode de travail ; Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M comme électrolyte support ; 100 mV.s<sup>-1</sup> ; acétonitrile/toluène 1:5,4 ; -10°C)<sup>39</sup> et b) potentiels d'oxydoréduction correspondants aux pics des couples du C<sub>60</sub> en V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>.

En travaillant à -10°C et dans un mélange acétonitrile/toluène (1:5,4) pour pouvoir solubiliser le sel de fond et le C<sub>60</sub>, six vagues de réduction réversibles ont pu être observées (Figure I-6). Ils ont aussi démontré la stabilité des états réduits du fullerène de deux façons :

-En travaillant avec une vitesse de balayage de 100 mV.s<sup>-1</sup> afin de déterminer si les formes réduites se dégradent rapidement.

-En conservant les états réduits en solution à -10°C sous ultra-vide

Tous ces arguments ont plaidé en faveur du fait que le C<sub>60</sub> soit un accepteur de choix pour l'étude des interactions donneur-accepteur, dans sa réactivité en tant qu'électrophile et dans son utilisation dans le domaine de l'organique électronique.

### 1.1.3. Réactivité du C<sub>60</sub>

Le fullerène peut être engagé dans un grand nombre de réactions :<sup>40-42</sup>

- Les réactions d'oxydoréduction.
- Les hydrogénations.
- Les halogénations.
- Les réactions radicalaires.
- La polymérisation.
- Les réactions de cycloaddition.
- Les additions nucléophiles.

#### 1.1.3.1. Les réactions de cycloaddition

Les doubles liaisons du C<sub>60</sub> qui sont localisées sur les liaisons [6:6] présentent un important caractère de diénoophile, ainsi le fullerène peut être engagé dans un grand nombre de réactions de cycloaddition, dont deux exemples importants peuvent être cités.

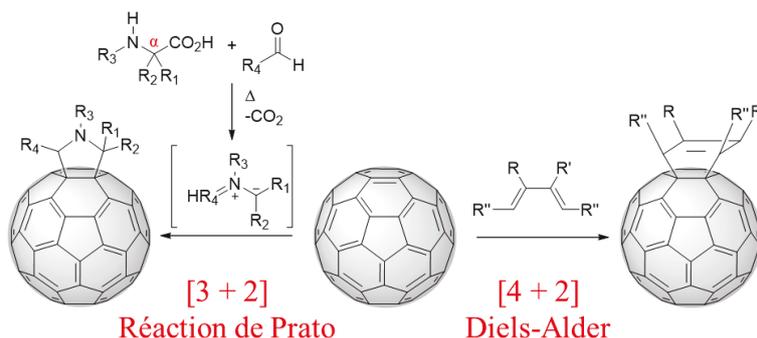


Figure I-7 : Réactions de cycloaddition.

Le premier exemple de cycloaddition est celle de Diels-Alder [4 + 2]. Spontanément, le fullerène peut réagir avec le cyclopentadiène dans le benzène ou le toluène pour conduire aux composés monosubstitués et disubstitués.<sup>43-45</sup> Les cycloadditions [4 + 2] peuvent avoir lieu avec une large gamme de diènes avec ou sans chauffage, dans la plupart des réactions, les produits récupérés sont le C<sub>60</sub>, le monoadduit et le bisadduit.<sup>43,44,46,47</sup>

Le second exemple est la cycloaddition [3 + 2], nommée aussi réaction de Prato. Cette réaction nécessite un ylure d'azométhine qui est généré à partir de la décarboxylation d'un acide  $\alpha$ -aminé et d'un aldéhyde. A nouveau, la cycloaddition a lieu sur la liaison [6:6] diénoophile. Un des premiers exemples est l'addition de la sarcosine (ou *N*-méthylglycine) avec du formaldéhyde<sup>48</sup> par simple agitation à reflux du C<sub>60</sub> dans le toluène, pour conduire au monoadduit avec un bon rendement (41%). Par la suite d'autres acides  $\alpha$ -aminés et d'autres aldéhydes ont été utilisés avec le C<sub>60</sub> pour conduire aux monoadduits correspondants avec de bons rendements.<sup>48,49</sup> Cette réaction a gagné en popularité car elle permet de travailler avec de nombreux dérivés pour conduire aux produits de monoaddition avec de bons rendements et fait partie des réactions les plus utilisées dans la chimie du fullerène.

## 1.1.3.2. Les additions-1,2

Les additions-1,2 ont été étudiées dès l'obtention d'un lot pur de C<sub>60</sub> dans le début des années 1990 et les principales réactions sont résumées dans la Figure I-8. De même que pour les réactions de cycloaddition, les additions-1,2 se font sur les liaisons [6:6] d'un C<sub>60</sub> et peuvent être de deux natures : additions radicalaires ou additions nucléophiles.

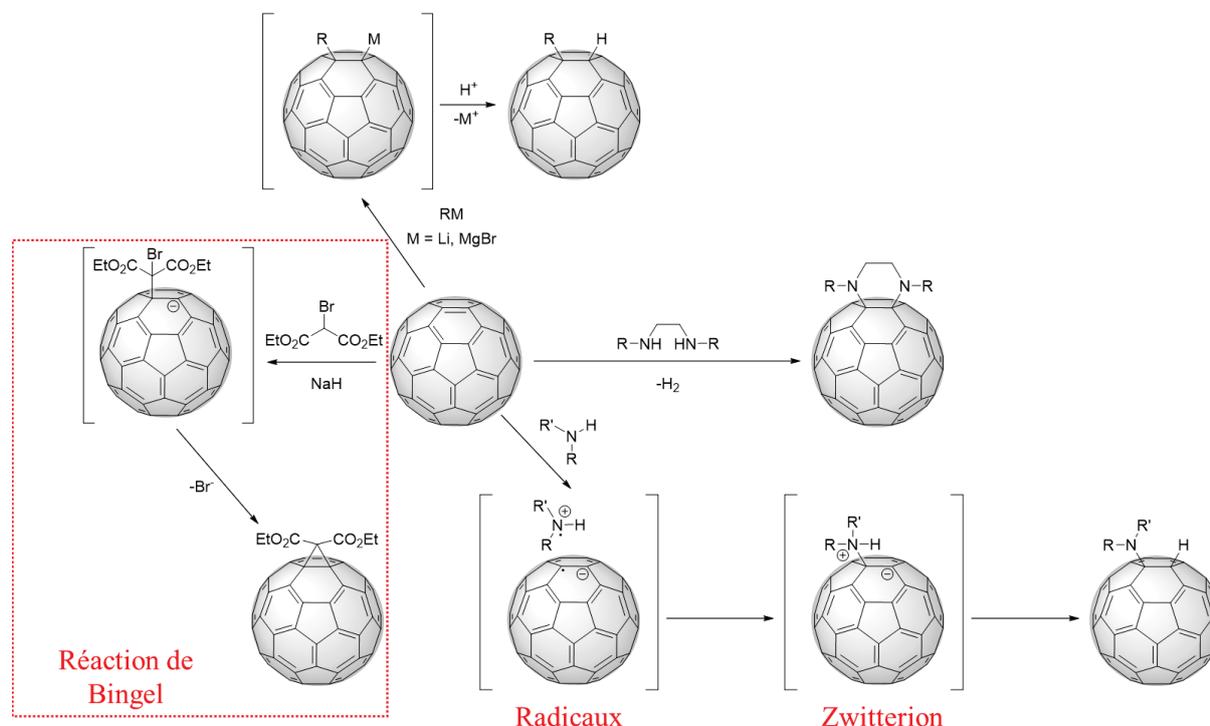


Figure I-8 : Réactions d'addition-1,2 usuelles.

Les additions faisant intervenir des amines ont été dans les premières réactions à être étudiées.<sup>43,50</sup> Ici le mécanisme passe par la formation de radicaux.

Ces réactions ont lieu entre une amine et le C<sub>60</sub>. Par exemple, la simple agitation de méthylamine avec du C<sub>60</sub> suffit à conduire à un mélange d'adduits constitués de 1 à 14 groupements amines sur le fullerène, les espèces majoritaires sont celles avec 1,2 et 6 groupements amines.<sup>51</sup> De même, l'addition d'amine secondaire comme la diméthylamine conduit au mélange avec 1, 2 et 6 groupements amines. Seul, l'utilisation de chaînes alkyles plus longues permet l'obtention de monoadduits. Enfin, l'utilisation de diamine comme la *N,N'*-diméthyléthylènediamine permet la formation d'un cycle pipérazine.<sup>52</sup> Le mécanisme supposé commence par un transfert électronique entre l'amine et le C<sub>60</sub> pour conduire au cation radical ammonium RR'R''N<sup>+</sup> et au C<sub>60</sub><sup>-</sup>. La liaison C-N se forme entre les deux radicaux pour former un zwitterion, puis une réaction acide/base intramoléculaire a lieu dans le cas où il y ait un proton de libre sur l'amine (R'' = H).<sup>50</sup> Autrement dans le cas d'une amine tertiaire (R'' ≠ H), l'espèce zwitterionique est formée mais très instable et se dégrade au contact de l'air.<sup>53</sup>

Le C<sub>60</sub> en tant qu'espèce électrodéficiente est un candidat de choix pour une large variété d'additions nucléophiles. Le mécanisme général de cette réaction est une première étape d'addition nucléophile afin de former un carbanion sur la partie C<sub>60</sub> puis une réaction avec un électrophile.

Les réactions avec des composés organométalliques et en particulier ceux du lithium et du magnésium ont été étudiées par A. Hirsch *et al.*<sup>40,43,54</sup> Cette réaction peut se faire avec de nombreux composés, y compris de nombreux produits commerciaux, et est facile à suivre via un dosage par HPLC.<sup>55</sup> Les réactions ont lieu entre le carbone nucléophile lié au métal à celui d'un carbone électrophile, le carbanion alors formé peut réagir avec une grande variété d'électrophiles.

Une autre réaction très importante est celle avec les dérivés du malonate de diéthyle introduites par C. Bingel.<sup>56</sup> La réaction de Bingel fait intervenir une base et consiste en une addition nucléophile du malonate déprotoné puis à une substitution nucléophile intramoléculaire grâce au brome. Cette réaction est devenue très populaire car l'obtention du monoadduit se fait majoritairement et le composé obtenu est très facile à purifier par simple chromatographie.

### 1.1.3.3. Les additions-1,4

Les additions-1,4 sont parfois nommés bis-addition-1,4 car très souvent les deux groupements additionnés sont identiques et fonctionnalisés. Après la première addition sur un des carbones, la deuxième addition aura lieu en position 4 d'un des deux hexagones contenant ce carbone.

L'observation de groupements en position-1,4 a été observée dans un premier temps lors d'études avec des réactions radicalaires. En 1991, P.J. Krusic *et al.* ont présenté leurs travaux sur ces additions radicalaires en utilisant des radicaux benzyles formés *in-situ* avec un suivi en résonance paramagnétique électronique (RPE).<sup>57</sup> Les auteurs ont remarqué que lors des additions successives des radicaux sur le fullerène, les groupements benzyles ne se mettaient pas sur une double liaison [6:6] mais en position-1,4 d'un des hexagones pour diminuer l'encombrement stérique. Autre fait à rapporter est la stabilité des différentes espèces formées. En effet, lors des additions successives, ce sont les espèces avec 3 et 5 substituants qui sont les plus stables. Cette stabilité est expliquée par la forte délocalisation de l'électron libre sur un pentagone adjacent (Figure I-9).

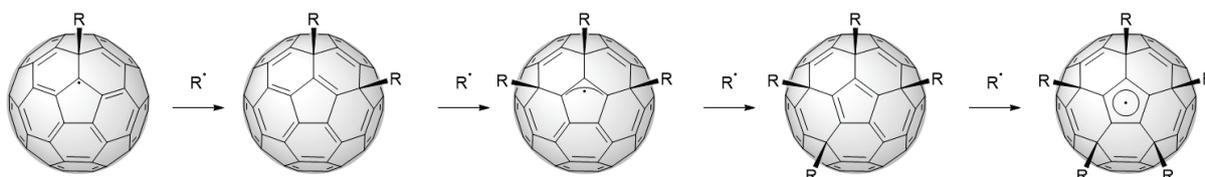


Figure I-9 : Additions radicalaires successives.<sup>57</sup>

En 1992 et 1993, H.W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton *et al.* vont proposer une série de plusieurs molécules illustrant les additions-1,4.<sup>58,59</sup> En réalisant des halogénations contrôlées en fonction du solvant, ils vont réussir à obtenir les composés C<sub>60</sub>Br<sub>6</sub> **I-1**, C<sub>60</sub>Br<sub>8</sub> **I-2** et C<sub>60</sub>Cl<sub>6</sub> **I-3**, ainsi que les structures cristallographiques des composés **I-1** et **I-2**.

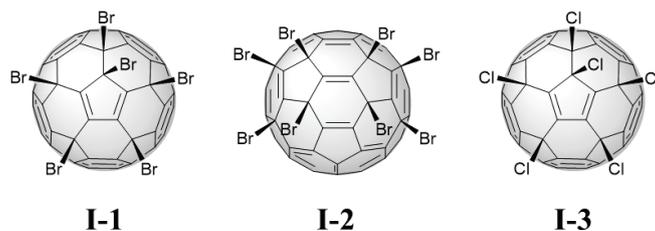
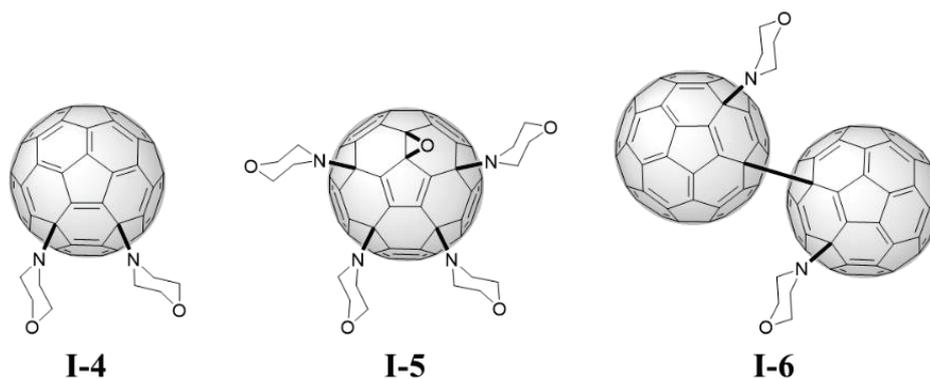


Figure I-10 : Structures des composés C<sub>60</sub>Br<sub>6</sub> **I-1**, C<sub>60</sub>Br<sub>8</sub> **I-2**<sup>58</sup> et C<sub>60</sub>Cl<sub>6</sub> **I-3**.<sup>59</sup>

Dans le benzène ou le CCl<sub>4</sub>, les auteurs obtiennent le composé **I-1**, la régiosélectivité est parfaite avec un rendement qui monte à 92%. Le composé **I-2** est le produit issu de quatre additions-1,4 de brome dans le CS<sub>2</sub> avec une parfaite régiosélectivité. Le composé **I-3** est obtenu avec du monochlorure d'iode en solution dans le benzène (rendement de 100%).

Contrairement, au composé **I-2**, les structures de **I-1** et de **I-3** montrent que les halogènes seraient issus de deux additions-1,4 et d'une addition-1,2.

Un exemple d'A. Hirsch *et al.* de 1995 va conduire à des observations similaires.<sup>60</sup> En effet, en travaillant avec des amines cycliques comme la morpholine dans une solution oxygénée de benzène, seuls les dérivés d'additions-1,4 sont obtenus.

Figure I-11 : Composés obtenus en faisant réagir le C<sub>60</sub> avec la morpholine.<sup>60</sup>

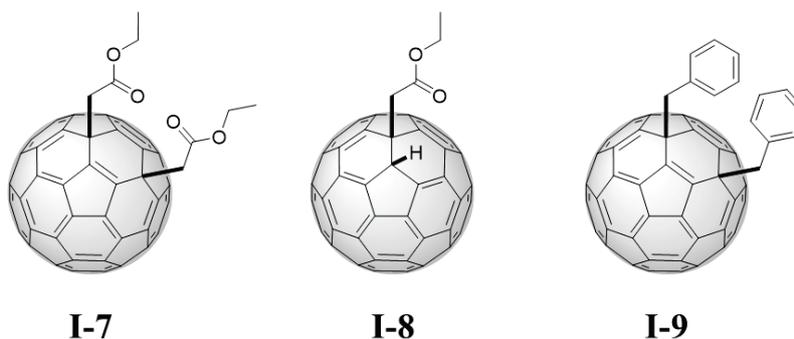
Le composé **I-4** illustre parfaitement l'addition-1,4, mais il est obtenu avec un rendement de 8,5% seulement. Deux autres composés sont récupérés le **I-5** (9,1%) et le **I-6** (50%). Pour expliquer la formation du composé **I-6**, les auteurs proposent que la présence d'oxygène dans le milieu permet l'oxydation de R<sub>2</sub>NC<sub>60</sub><sup>-</sup> ou de R<sub>2</sub>NH<sup>+</sup>C<sub>60</sub><sup>-</sup> (comme vu en 1.1.3.2) en une espèce radicalaire R<sub>2</sub>NC<sub>60</sub><sup>•</sup>. Ce radical réagit avec un deuxième radical pour former le dimère.

Pour le composé **I-5**, une structure similaire à C<sub>60</sub>Br<sub>6</sub> et C<sub>60</sub>Cl<sub>6</sub> est retrouvée. Les auteurs vont alors avancer comme vu plus haut que l'espèce avec quatre groupements nécessite une dernière addition-1,2 pour stabiliser la molécule entraînant la formation de deux doubles liaisons [5:6]. Dans le cas du composé **I-5**, l'addition-1,2 nécessite de l'oxygène pour stabiliser la molécule car les morpholines sont trop volumineuses pour permettre l'addition.

Les additions-1,4 ont aussi été observées au début des années 1990, avec l'utilisation de composés organométalliques. En 1994, H. Nagashima *et al.* ont mis en avant la possibilité d'une bis-addition-1,4 lors de l'utilisation de réactif de Grignard encombré avec des dérivés silylés RMe<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>MgBr.<sup>61</sup> Cette découverte a ouvert la voie à toute une famille de fonctionnalisation-1,4 contrôlée conduisant à des liaisons C-C avec le C<sub>60</sub> et non avec des hétéroéléments.<sup>62</sup>

D'autres exemples de bis-addition-1,4 ont émergé par la suite avec la formation de liaison C-C. En 1996, G.-W. Wang *et al.* lors d'études de la réaction d'organozincique sur le C<sub>60</sub> à l'état solide ont découvert que le composé **I-7**, fruit de la bis-addition-1,4, avait été formé en petite quantité (1,8%).<sup>63</sup>

Les auteurs ont alors remarqué qu'en réalisant la déprotonation du composé d'addition-1,2 **I-8**, obtenu majoritairement (17,2%), le carbanion formé peut réagir par une réaction de substitution nucléophile avec le 2-bromoacétate d'éthyle pour conduire au composé **I-7** (47%).

Figure I-12 : Structures des composés **I-7** et **I-8** obtenus par H. Nagashima *et al.*<sup>63</sup> et du composé **I-9** obtenu par S. Miki *et al.*<sup>64</sup>

En 1996, S. Miki *et al.* ont cherché à additionner sur le C<sub>60</sub> des groupements benzyles en utilisant le réactif de Collman : (Na<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>4</sub>).<sup>64</sup> Ce réactif est un fer (II) très nucléophile qui va s'additionner sur

le C<sub>60</sub>, le fer va alors subir une addition oxydante du bromobenzyle et le groupement benzyle va alors être transféré au C<sub>60</sub>. Une deuxième addition oxydante et un deuxième transfert ont alors lieu conduisant au composé de bis-addition-1,4 **I-9** (Figure I-12).

## 1.2. Les penta(organo)[60]fullerènes

### 1.2.1. Découverte et définition des penta(organo)[60]fullerènes

#### 1.2.1.1. Synthèse des premiers penta(organo)[60]fullerènes en plusieurs étapes

H.W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton *et al.* ont découvert le composé **I-3** (C<sub>60</sub>Cl<sub>6</sub>) en 1993.<sup>59</sup> A partir de ce composé, ils ont pu obtenir l'année suivante deux nouveaux composés **I-10** et **I-11** contenant 5 bras phényles.<sup>65</sup>

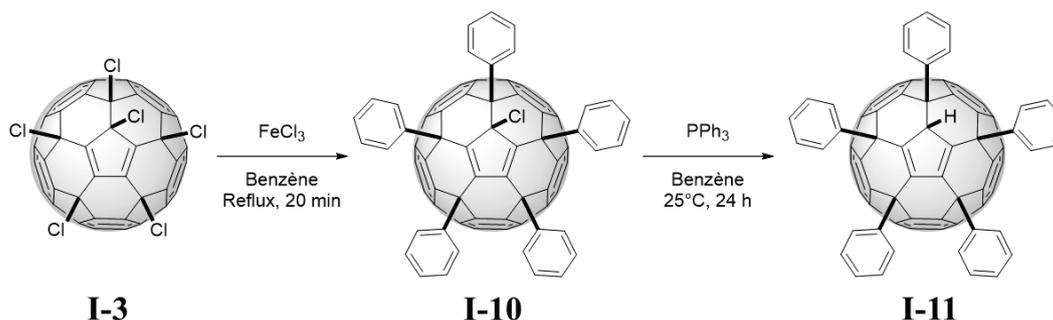


Figure I-13 : Synthèse du composé **I-10** à partir du composé **I-3** et synthèse du composé **I-11** à partir du composé **I-10**.<sup>65</sup>

L'agitation du composé hexachloré **I-3** dans du benzène-FeCl<sub>3</sub> conduit au composé **I-10** via une réaction de Friedel-Crafts avec un bon rendement de 68%. Les 5 phényles viennent substituer les chlores en position 1, 4, 11, 15 et 30 ; le dernier chlore en position 2 ne réagit pas à cause de la gêne stérique avec le phényle en position 1 (Figure I-13). Ce nouveau composé peut ensuite être traité par de la triphénylphosphine pour conduire à un anion cyclopentadiényle qui réagit avec les traces d'eau du solvant pour conduire au composé **I-11**.

En utilisant, un diagramme de Schlegel (Figure I-14),<sup>65</sup> la molécule **I-11** peut donc s'écrire 2-chloro-1,4,11,15,30-penta(phényl)-1,2,4,11,15,30-héxahydro[60]fullerène.

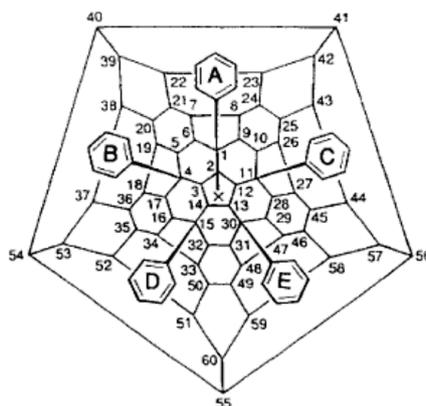


Figure I-14 : Diagramme de Schlegel des composés **I-10** (X = Cl) et **I-11** (X = H).<sup>65</sup>

A travers cette synthèse en plusieurs étapes, les auteurs ont pu synthétiser les premiers dérivés penta-fonctionnalisés du C<sub>60</sub> avec un parfait contrôle de la régiosélectivité.

#### 1.2.1.2. Réaction de penta-fonctionnalisation de Nakamura

En 1996, Eiichi Nakamura *et al.* vont proposer la synthèse du composé **I-11** à partir du C<sub>60</sub>.<sup>66</sup> Dans cette réaction le C<sub>60</sub> réagit avec un organocuprate généré à partir du bromure de phénylmagnésium et du

CuBr·SMe<sub>2</sub>, puis est hydrolysé pour conduire au composé **I-11**, dont le nom sera abrégé en penta(phényl)[60]fullerène.<sup>67</sup>

Cette réaction présente plusieurs avantages :

- Synthèse en *one-pot*.
- Synthèse à l'échelle du gramme.
- Unique purification sur gel de silice.
- Rendements supérieurs à 90%.

Dès 1996, un premier mécanisme a été proposé pour expliquer la formation de ce composé. Le mécanisme proposé est une double bis-addition-1,4 suivi d'une addition-1,2 (Figure I-15).

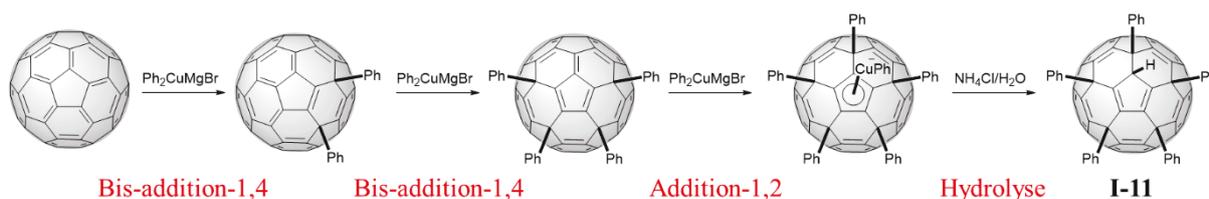


Figure I-15 : Mécanisme générale et simplifié de la réaction de pentafunctionalisation.<sup>66</sup>

Par la suite, un mécanisme plus étoffé de la bis-addition-1,4 a été proposé (Figure I-16).<sup>67</sup>

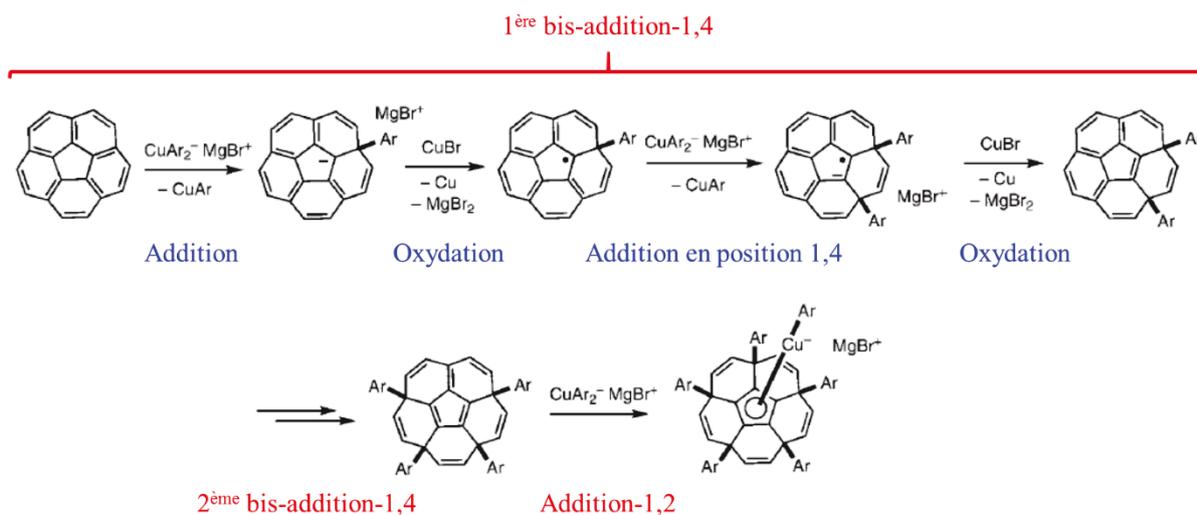


Figure I-16 : Mécanisme plausible de la bis-addition-1,4 et de la synthèse d'un penta(aryl)[60]fullerène.<sup>67</sup>

Les penta(organo)[60]fullerènes peuvent donc être décrits comme des espèces dérivées du C<sub>60</sub> qui possèdent 5 bras identiques organiques (aryles ou alkyles) organisés de manière régulière en position 1, 4, 11, 15 et 30 du [60]fullerène pour former une cavité conique autour d'un cyclopentadiényle ou d'un cyclopentadiène substitué sur son carbone sp<sup>3</sup>.

## 1.2.2. Synthèses et propriétés des penta(organo)[60]fullerènes

### 1.2.2.1. Ligands et fonctionnalisations en position 2

Les sels de potassium des penta(organo)[60]fullerènes ont fait l'objet de nombreuses études. Le carbanion cyclopentadiényle formé s'hydrolyse facilement en présence d'eau pour conduire au composé **I-11**.<sup>65,66</sup> Par extension, dans une publication de 2000, l'utilisation de *t*-BuOK sur les composés **I-11**, **I-11a**, **I-11b** et **I-11c** en milieu aqueux et THF (10/1 v/v) conduit aux sels **I-12**, **I-12a**, **I-12b** et **I-12c** (Figure I-17).<sup>68</sup> Comme attendu, les auteurs ont pu démontrer que les pK<sub>a</sub> des composés **I-11**, **I-11a**, **I-**

**I-11b** et **I-11c** étaient plus faibles que l'eau, permettant de mettre en avant le caractère acide du proton en position 2. Ces nouveaux sels de potassium et d'autres<sup>69</sup> ont permis d'une part la solubilisation du fullerène dans l'eau et aussi de mettre en avant la faible stabilité d'un penta(organo)-2-hydro[60]fullerène.

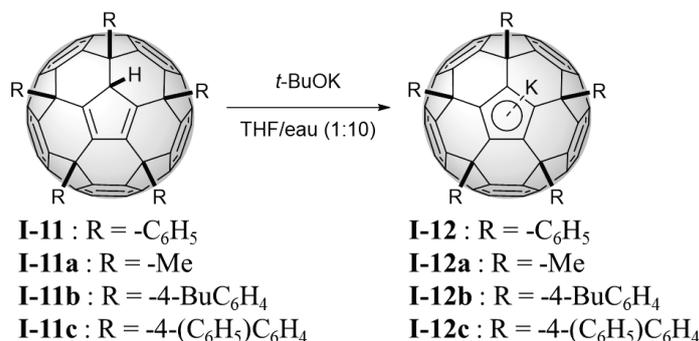


Figure I-17 : Déprotonation des composés **I-11**, **I-11a**, **I-11b** et **I-11c** et les sels de potassium correspondants **I-12**, **I-12a**, **I-12b** et **I-12c**.

Le groupe d'E. Nakamura présenta une fonctionnalisation de la position 2 en utilisant le sel **I-12a** et il put obtenir des penta(méthyl)[60]fullerènes halogénés **I-13a** et **I-13b** (chlore et brome respectivement, Figure I-18) pour leur utilisation avec des métaux.<sup>70</sup>

Ils utilisèrent aussi le composé **I-13b** pour essayer des activations C-H avec différents groupements aromatiques.<sup>71</sup> Malheureusement les rendements étant assez faibles, l'utilisation des composés substitués par des atomes de chlore ou brome semblent vouer uniquement à leurs utilisations comme ligands cyclopentadiényles  $\eta^5$ .

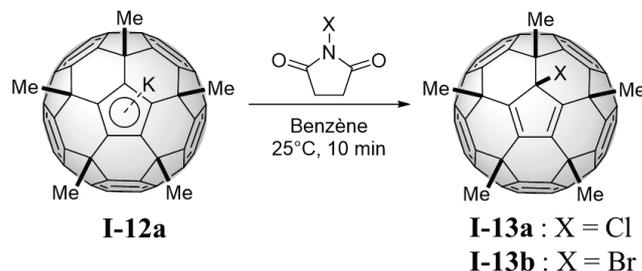


Figure I-18 : Synthèse des composés **I-13a** et **I-13b** à partir du sel **I-12a**.

Depuis les années 2000, le groupe d'E. Nakamura a donc consacré un grand nombre d'études sur la synthèse et l'utilisation de nouveaux ligands cyclopentadiényles. Sans rentrer dans le détail, l'utilisation de penta(organo)[60]fullerène comme ligand a été réalisée avec du fer,<sup>70,72-74</sup> du ruthénium,<sup>70,75-78</sup> du palladium,<sup>78</sup> du molybdène,<sup>79</sup> du cobalt,<sup>70,80,81</sup> et du rhénium.<sup>70</sup>

A noter que certains de ces composés intégrant un autre cyclopentadiène sur le métal ont été nommés buckymétallocène<sup>72-74,77</sup> mot valise issu de la contraction de Buckminsterfullerène et métallocène.

Par la suite, d'autres groupes ont étudié des complexes comme le groupe d'Y. Rubin *et al.* en étudiant des complexes de l'or (ligand  $\eta^1$  et  $\eta^3$ ),<sup>82,83</sup> de l'argent (ligand  $\eta^2$  et  $\eta^3$ )<sup>83</sup> et du cuivre.<sup>83</sup> M. Auke *et al.* ont aussi observé un sel de pentaadduit avec du zirconium non coordonné.<sup>84</sup>

L'exploitation de l'acidité du proton en position 2 ne sert pas qu'à la formation de sel ou de ligand. Cette haute réactivité nuit à la stabilité de ces composés et peut empêcher certaines réactions sur les penta(organo)[60]fullerènes. Par conséquent, la fonctionnalisation de cette position est donc primordiale, soit par un groupement protecteur soit par un groupement alkyle.

Le premier exemple est la protection de cette position. En effet, le groupe de Nakamura qui étudie aussi la décaaddition a été obligé de protéger ce proton par un groupement cyano pour réaliser une seconde réaction de pentafunctionalisation sur un penta(organo)[60]fullerène, puis de le déprotoger.<sup>85</sup>

En 2004, une liste de composés fonctionnalisés en position 2 est publiée.<sup>86</sup> Après déprotonation par *t*-BuOK dans le THF, le carbanion cyclopentadiényle peut réagir par substitution nucléophile avec une large gamme de dérivés halogénés. Les composés obtenus sont alors stables et peuvent intégrer de nouvelles propriétés.

Le problème majeur de la fonctionnalisation en position 2 est la gêne stérique induite par les groupements introduits.<sup>87</sup> Pour diminuer la gêne tout en garantissant la stabilité, une solution envisageable est d'introduire le groupement méthyle avec de l'iodométhane<sup>88</sup> comme l'exemple du composé **I-14** (Figure I-19).<sup>89</sup>

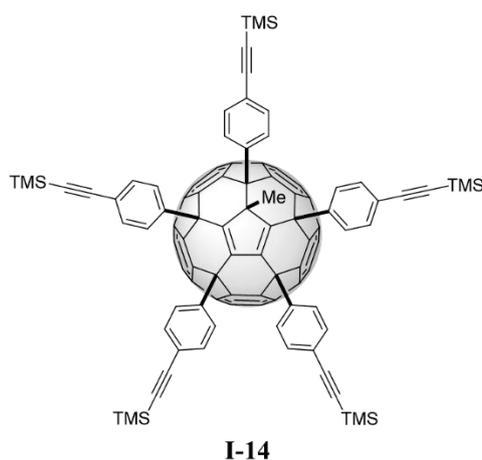


Figure I-19 : Pentaadduit **I-14**.

### 1.2.2.2. Fonctionnalisation des « bras » et introduction de bras aryles

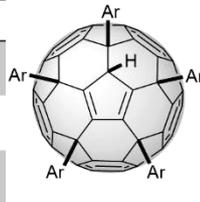
Ce qui est au cœur de la chimie des pentaadduits est l'introduction des cinq bras avec une parfaite régiosélectivité en positions 1,4,11,15,30. La variété des bras introduits peut en théorie être sans limite selon les propriétés désirées. Dans les faits, l'obligation de passer par un organomagnésien impose toutes les limites associées à cette réaction avec en particulier les protections des sites électrophiles et des protons acides.

Ainsi, trois cas peuvent être définis pour introduire des bras fonctionnalisés. Les deux premiers sont l'introduction des bras ayant déjà des propriétés en série aryle ou alkyle. Le troisième cas est l'introduction de bras ne possédant pas les propriétés attendues mais possédant des fonctions réactives permettant une post-fonctionnalisation.

Historiquement, les premiers bras introduits ont été les bras phényles avec le composé **I-11**.<sup>65,66</sup> En effet, le réactif de Grignard est très facile à synthétiser ou peut être acheté en solution. Par la suite de nombreux exemples de synthèse ont permis l'introduction de groupements aromatiques plus ou moins étendus. Ainsi, une liste non exhaustive des composés synthétisés peut être dressée sachant qu'ici les résultats de deux groupes seront présentés : celui d'E. Nakamura<sup>89-93</sup> et celui d'Y. Rubin.<sup>94-96</sup>

Tableau I-1 : Dérivés aryles synthétisés par E. Nakamura *et al.*<sup>89,90</sup>

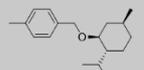
n°	Ar	Éq (ArMgBr) <sup>a</sup>	Rdt
I-15a		15	99,5%
I-15b		12	99%
I-15c		16	99%
I-15d		15	99%
I-15e		15	41%
I-15f		11	95%
I-15g		12	91%
I-15h		10	70%
I-15i		10	72%

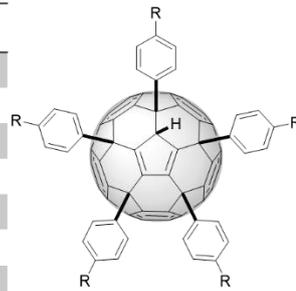


**I-15**

<sup>a</sup> Equivalent d'organomagnésien ArMgBr ajouté par rapport au C<sub>60</sub>

 Tableau I-2 : Dérivés aryles synthétisés par E. Nakamura *et al.*<sup>91-93</sup>

n°	R	Éq (4-R-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> MgBr) <sup>a</sup>	Rdt
I-16a	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	12	100%
I-16b	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	12	99%
I-16c	-i-Pr	12	93%
I-16d	-t-Bu	12	95%
I-16e	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	12	96%
I-16f	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	12	100%
I-16g	-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	15	95%
I-16h	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	15	90%
I-16i	-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	12	99%
I-16j	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	12	99%
I-16k	-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	12	73%
I-16l	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	12	63%
I-16m	-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	12	89%
I-16n	-C <sub>20</sub> H <sub>41</sub>	12	81%
I-16o	-C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	17	98%
I-16p	-C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	15	81%
I-16q		15	98%



**I-16**

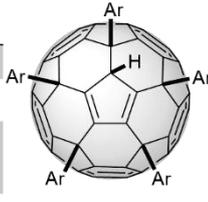
<sup>a</sup> Equivalent d'organomagnésien 4-R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>MgBr ajouté par rapport au C<sub>60</sub>

Il existe donc une grande variété de composés aromatiques qui peuvent être greffés avec de bons rendements, la quantité de C<sub>60</sub> dans de nombreux exemples est de l'ordre de la centaine de milligrammes.

Dans le cas du Tableau I-1, les composés servent principalement à l'étude des empilements entre les molécules et dans les cas des composés du Tableau I-2, à l'étude de la formation de vésicules en milieu aqueux après déprotonation.

Tableau I-3 : Dérivés aryles synthétisés par Y. Rubin *et al.*<sup>94-96</sup>

n°	Ar	Éq (ArMgBr) <sup>a</sup>	Rdt
I-17a		15	37%
I-17b		12	67%
I-17c		12	83%
I-17d		11,5	75%
I-17e		8	70%
I-17f		30	26%
I-17g		12	52%
I-17h		15	80%
I-17i		8	38%
I-17j		12,5	80%
I-17k		10	81%
I-17l		8	91%



**I-17**

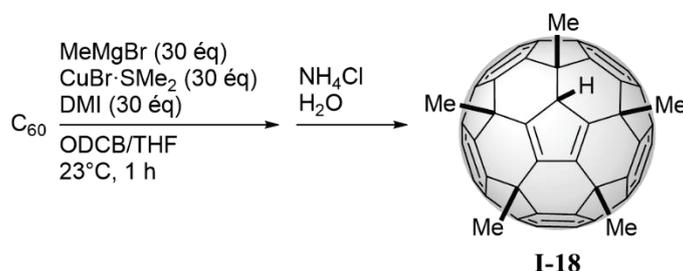
<sup>a</sup> Équivalent d'organomagnésien ArMgBr ajouté par rapport au C<sub>60</sub>

Les composés étudiés ici (Tableau I-3) sont de nouveaux ligands comme vu précédemment mais aussi de nouveaux matériaux accepteurs d'électrons utilisés en électronique organique. Le but de ces études est d'étudier les empilements de ces composés qui seront étudiés en détail au chapitre 1.2.3.2.

### 1.2.2.3. Introduction de bras alkyles

L'étude des bras alkyles a fait l'objet de moins de publications. En effet l'introduction d'un pont méthylène a pour conséquences d'autoriser un plus grand degré de liberté des bras et donc une diminution de la rigidification. Cette baisse éventuelle de la rigidification va donc diminuer la possibilité d'empilement qui est souvent une propriété recherchée avec les pentaadduits.

Le premier pentaadduit synthétisé et le plus simple est le penta(méthyl)[60]fullerène **I-18** (Figure I-20), en 2000 par E. Nakamura *et al.*<sup>97</sup> La synthèse de ce dérivé est moins aisée que celle des dérivés aryles due principalement à la réactivité du réactif de Grignard correspondant. Ainsi pour ces synthèses les auteurs ont travaillé avec un large excès d'organomagnésiens et rajouter de la *N,N'*-diméthylimidazolidione (DMI) avec un nombre d'équivalents égales à celui du CuBr·SMe<sub>2</sub>.<sup>98</sup>

Figure I-20 : Synthèse du composé **I-18**.<sup>97</sup>

Une famille de composés a été étudiée celle intégrant un pont méthylène silylé (-CH<sub>2</sub>-SiMe<sub>2</sub>R). Ces composés ont été utilisés pour l'étude d'assemblages<sup>99</sup> et de ligands permettant en outre une augmentation de la solubilité.<sup>78</sup> De même un large excès de réactif de Grignard est utilisé et de la *N,N'*-diméthylimidazolidione doit être rajoutée pour conduire aux composés.



En 2006, plusieurs composés pentafonctionnalisés ont été synthétisés à partir d'organomagnésiens issus d'un échange iode/magnésium entre un dérivé iodé et l'isopropylbromure de magnésium.<sup>102</sup> Parmi les composés synthétisés, les composés **I-23**, **I-24** et **I-25** peuvent être cités (Figure I-22).

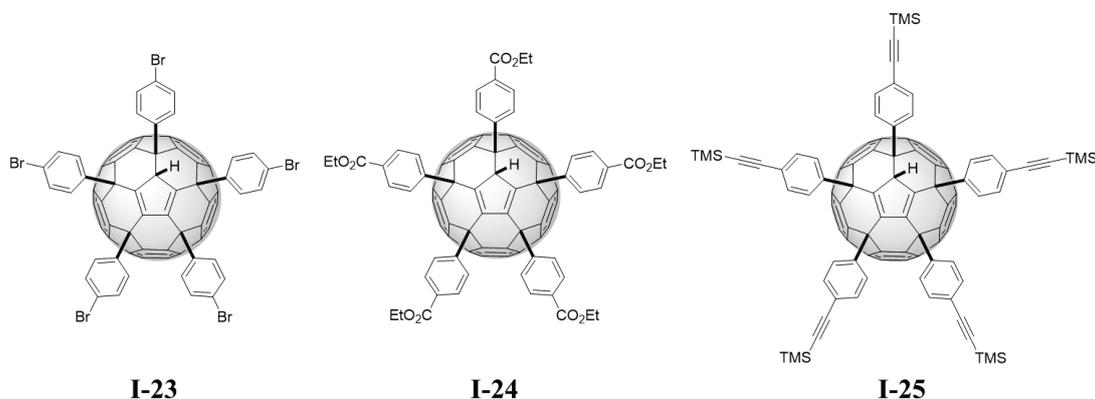


Figure I-22 : Structures des composés **I-23**, **I-24** et **I-25**.

Ainsi, en une étape le composé **I-23** peut être obtenu sans avoir recours à une réaction de déprotection et il peut être utilisé ainsi dans des réactions de couplage. Le composé **I-24** est un ester d'éthyle qui peut être saponifié par la soude et conduire au penta(acide)[60]fullerène correspondant. Cette nouvelle plateforme acide peut être solubilisée dans des solvants polaires et peut être fonctionnalisée par réaction avec des alcools ou des amines. Enfin, le composé **I-25** obtenu est très soluble dans les solvants apolaires et moyennement polaires. Ce composé peut ensuite être déprotégé avec du TBAF pour conduire au penta(alcyne)[60]fullerène correspondant. Le nouveau pentaadduit peut alors être engagé dans des réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire.<sup>103</sup>

Malheureusement, les différentes plateformes précédentes nécessitent pour la fonctionnalisation des conditions drastiques avec la formation de sous-produits. Par conséquent, le greffage de certains composés est impossible. Parmi, les solutions disponibles, celle qui permet de travailler dans des conditions douces avec d'excellents rendements est la cycloaddition 1,3-dipolaire sur des alcynes. Ainsi de nouvelles plateformes ont été développées en plus des composés **I-14** et **I-25** décrits antérieurement.

Un premier exemple de 2007 en plusieurs étapes permet de conduire à une nouvelle plateforme alcyne.<sup>104</sup> Après avoir déprotégé le composé **I-22** et déprotoné la plateforme thiol, les thiolates peuvent réagir avec le 7-bromohept-1-yne pour conduire au produit **I-26**. L'objectif visé est biologique avec l'incorporation de cinq sucres sur le C<sub>60</sub>.

Plus classiquement, en utilisant à nouveau la réaction de pentafonctionnalisation, E. Nakamura *et al.* ont publié en 2015 la synthèse d'un autre dérivé silylé protégé **I-27**.<sup>105</sup> Ce composé permet d'avoir une plateforme rigide au niveau du C<sub>60</sub> mais des bras beaucoup plus flexibles qui peuvent après cinq déprotections/cycloadditions d'ammonium, se lier à l'ADN pour former des agrégats.

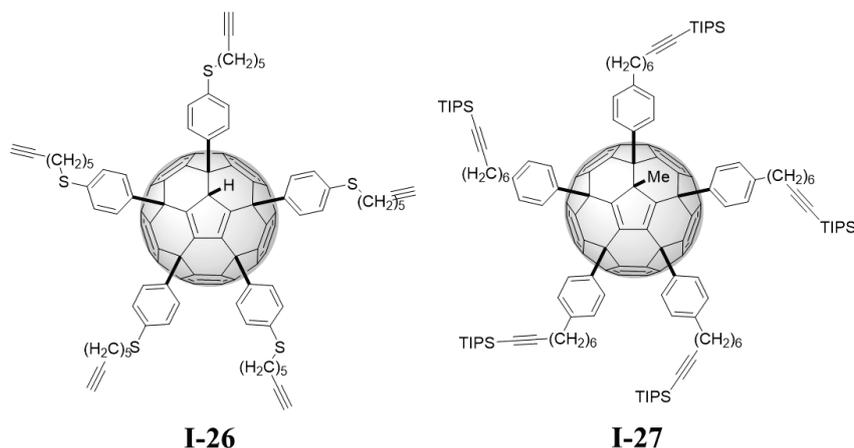


Figure I-23 : Structure des composés **I-26** et **I-27**.

Dans ces exemples de plateformes, les composés qui réagissent avec les alcynes sont des azotures dans des réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire, catalysées avec du cuivre (I). Cette cycloaddition peut être effectuée très facilement, rapidement et quantitativement. Cette réaction est donc catégorisée comme une réaction de chimie click. Les azotures additionnés peuvent donc être variés et seront à l'origine des propriétés à associer au C<sub>60</sub>.

Dans le présent document, les cycloadditions seront employés avec les composés **I-14** et **I-25** et les azotures utilisés seront décrits ultérieurement avec une description de leurs propriétés.

Les différentes molécules obtenues possèdent des propriétés intrinsèques pouvant être modulées pour conduire à des molécules intéressantes. Très souvent, les chercheurs essayent de coupler ces propriétés aux structures spatiales de ces molécules qui conduisent à la formation de nombreux édifices possédants des propriétés originales et uniques.

### 1.2.3. Structures des penta(organo)[60]fullerènes et applications

La géométrie unique des penta(organo)[60]fullerènes permet un grand nombre de modulations dans leurs propriétés. Parmi celles-ci, les molécules peuvent interagir via des liaisons intermoléculaires pour former des assemblages supramoléculaires plus ou moins organisés possédant à leur tour de telles propriétés. Ici, nous décrirons quelques-unes de ces structures.

#### 1.2.3.1. Vésicules sphériques à partir de pentaadduits

Un des fers de lance du groupe d'E. Nakamura est la formation de vésicules sphériques bicouches en milieu aqueux. Le premier cas reporté de vésicules à partir de pentaadduits a été publié en 2001.<sup>106</sup> Cette première observation a été réalisée à partir du penta(phényl)-2-hydroxy[60]fullerène **I-11** après déprotonation pour conduire au sel **I-12** (Figure I-17). Par la suite, de nombreuses vésicules ont été étudiées avec d'autres sels de potassium de pentaadduits.<sup>91,93,103,107,108</sup>

Par exemple, les composés de la série **I-16** après formation des sels de potassium correspondants dans le THF vont permettre la formation de vésicules en milieu aqueux (*i.e.* avec des chaînes alkyles de différentes longueurs).<sup>93</sup> Pour leurs observations, les auteurs utilisent principalement la technique de diffusion dynamique de la lumière (DLS), technique qui permet de déterminer la taille des vésicules en solution. Un autre résultat intéressant est la perméabilité des vésicules qui augmente avec la longueur de la chaîne. Ils vont alors proposer que les fullerènes hydrophobes qui ont tendance à s'agréger aillent former la bicouche en se mettant au centre de cette dernière et les chaînes alkyles vont se mettre vers l'extérieur via des interactions hydrophobes plus faibles. Une schématisation a été proposée par E. Nakamura *et al.* (Figure I-24) avec les cas du composé **I-12** et du composé **I-28** qui correspond au sel de potassium du composé **I-16n** déprotoné.

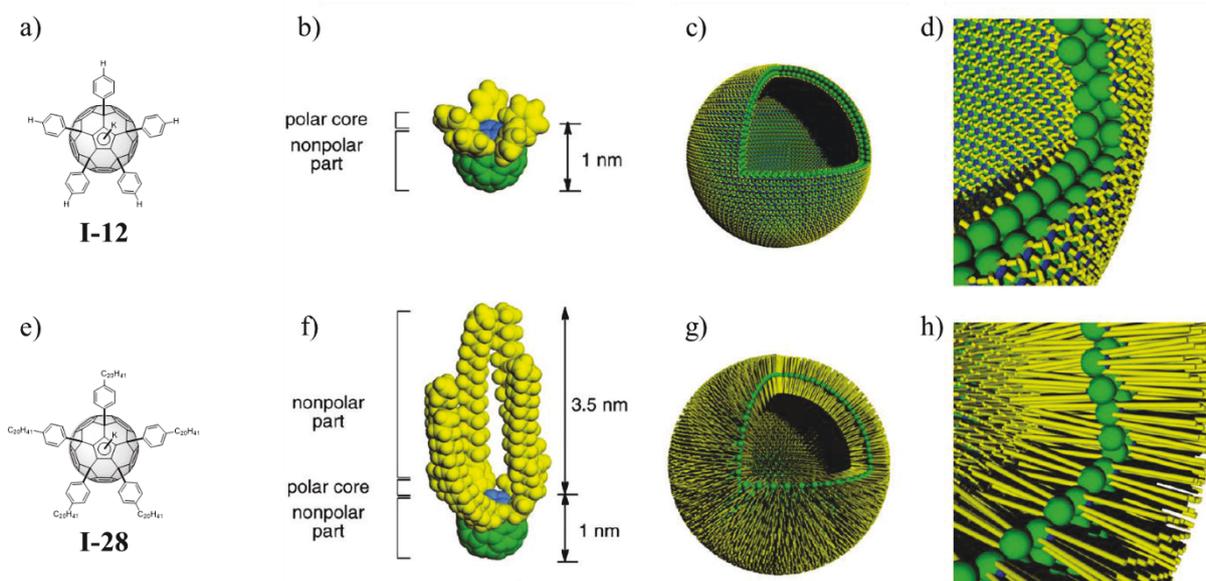


Figure I-24 : a) Structure du composé **I-12** ; b) structure 3D de **I-12** ; c) schéma proposé de vésicule formée par **I-12** volontairement tronqué pour observer l'intérieur de la vésicule ; d) zoom sur la bicouche formée par **I-12** de la partie tronquée ; e) Structure du composé **I-28** ; f) structure 3D de **I-28** ; g) schéma proposé de vésicule formée par **I-28** volontairement tronqué pour observer l'intérieur de la vésicule et h) zoom sur la bicouche formée par **I-28** de la partie tronquée.<sup>93</sup>

La principale utilisation de ces vésicules est biologique, l'étude de la perméabilité des vésicules permet de savoir si une encapsulation est possible dans la cavité<sup>109</sup> pour servir de vecteurs dans l'organisme<sup>110</sup>. La seconde utilisation exploite la réactivité de leurs surfaces, permettant le greffage de certains composés pour des applications médicales.<sup>107,108</sup>

A noter, que récemment le groupe de S. Patil après avoir synthétisé le composé **I-20** et après déprotection des fonctions phénols a réussi à obtenir des vésicules du penta(phénol)-2-hydroxy[60]fullerène en milieu aqueux sans déprotomer l'hydrogène (*i.e.* la formation de vésicules non chargées).<sup>111</sup>

### 1.2.3.2. Empilements des penta(ogano)[60]fullerènes

Lors de la pentafunctionalisation, le pentaadduit formé possède une partie conique. Ces cônes peuvent alors conduire à divers types d'empilement. Les exemples ci-dessous font appel à des interactions  $\pi$  et des forces de van der Waals pour former des assemblages.

La description du premier empilement a été décrite par E. Nakamura *et al.* en 2002.<sup>100</sup> Ils vont obtenir un monocristal du composé **I-15f**.<sup>90</sup> L'étude de ce cristal (Pbca) a permis d'observer un empilement rectiligne avec une période de 11,1 Å (Figure I-25) et des distances intercolonnes entre 14,2 Å et 17,2 Å.

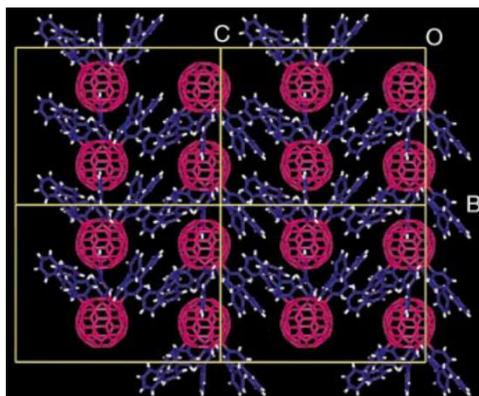


Figure I-25 : Structure RX de **I-15f**, vue de l'axe a.<sup>100</sup>

En parallèle, en partant d'une plateforme penta(phénol)-2-hydroxy[60]fullerène, les auteurs vont synthétiser des penta(ester)[60]fullerènes à partir d'acide benzoïque possédant en *méta* et en *para* des chaînes alkyloxy. Ils vont alors obtenir des poudres cristallines qui présentent un caractère de cristaux liquides à température ambiante. En observant ces poudres en diffraction poudre aux rayons-X (60°C), ils vont observer des distances pour la période des empilements de 14,3 Å et des distances intercolonnes de 35,3 Å. Par analogie au composé **I-15f**, ils vont proposer pour ces composés des empilements rectilignes.

Des résultats similaires ont été retrouvés en 2004,<sup>99</sup> en série alkyle avec les composés de la série **I-19** (empilements rectilignes observés en RX monocristal) et le composé **I-21** convertit en penta(ester)[60]fullerène (observation de cristaux liquides en DSC et RX poudre).

En 2008, un autre exemple montre des empilements dans un système plus étendu à base de pyrène.<sup>89</sup> Ainsi, toujours en faisant réagir le penta(phénol)-2-hydroxy[60]fullerène, le penta(pyrényl)-2-hydroxy[60]fullerène **I-29** a pu être obtenu, ainsi qu'un monocristal. A nouveau, la structure aux rayons-X (P2<sub>1</sub>/c) montre un empilement (Figure I-26) avec une période de 11,25 Å. En parallèle, le composé **I-15h**, où les pyrènes sont directement liés sur le C<sub>60</sub>, conduit à des structures en forme d'hélice (P $\bar{1}$ ) où la cavité n'est pas exploitée pour des empilements.

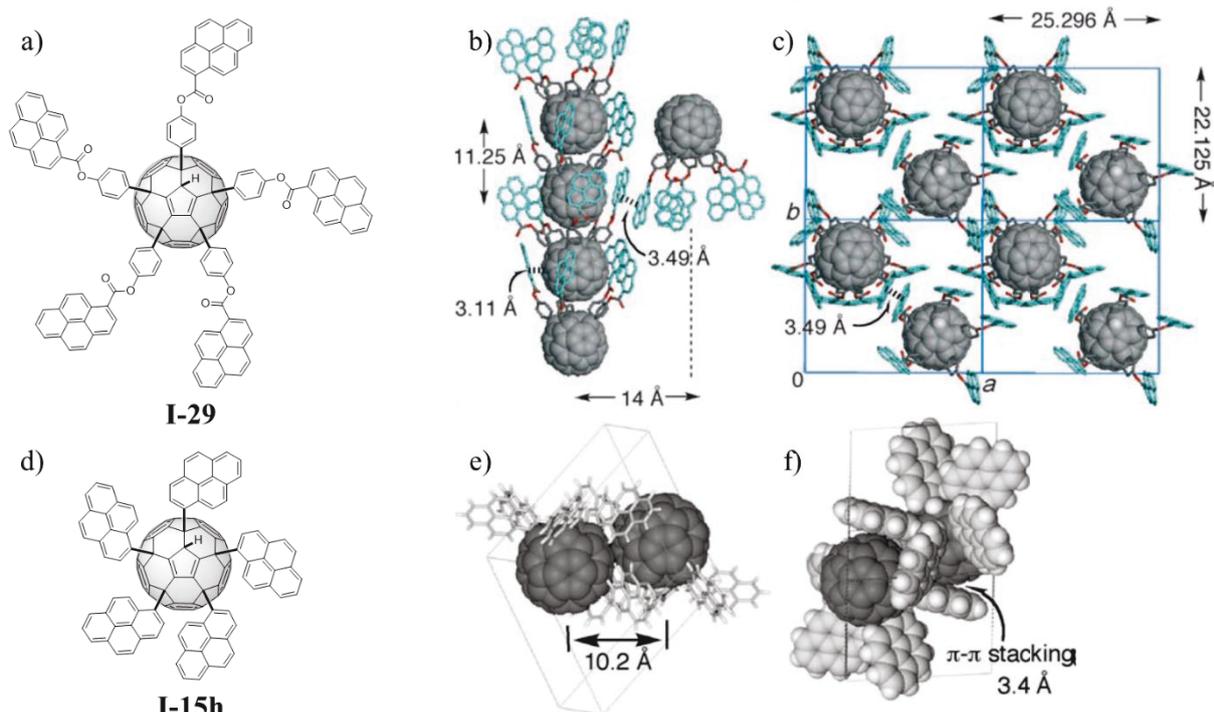


Figure I-26 : a) Structure du composé **I-29** ; b) structure RX de **I-29** vue de côté ; c) structure RX de **I-29** vue de l'axe c ; d) structure du composé **I-15h** ; e) structure RX de **I-15h** vue de côté et f) vue de **I-15h** et mise en avant d'interactions  $\pi$ .<sup>89</sup>

Ainsi, l'étude des assemblages dans les cas des pentaadduits est donc primordiale et permet de conduire à des propriétés très intéressantes. C'est pourquoi, une analogie peut être faite entre ces composés et des volants de badminton car il est facile de représenter les empilements comme proposé par E. Nakamura (Figure I-27).<sup>67</sup>



Figure I-27 : Analogie entre un empilement de penta(organo)[60]fullerènes et un empilement de volants de badminton.<sup>67</sup>

Depuis 2008, des études ont été réalisées par Y. Rubin *et al.* pour étudier les différents types d'assemblage.<sup>96</sup>

Lors de leurs études sur la formation de nouveaux matériaux accepteurs, Y. Rubin *et al.* ont obtenu les cristaux des composés de la série **I-17** (Tableau I-3). Ainsi, ils ont observé différents types d'empilements mais aussi la formation d'autres structures non empilées. Dans la plupart des cas, les structures sont indépendantes des solvants mais dans certains cas, d'autres types de structure sont observés en fonction du solvant. Les structures sont résumées dans la Figure I-28 a).

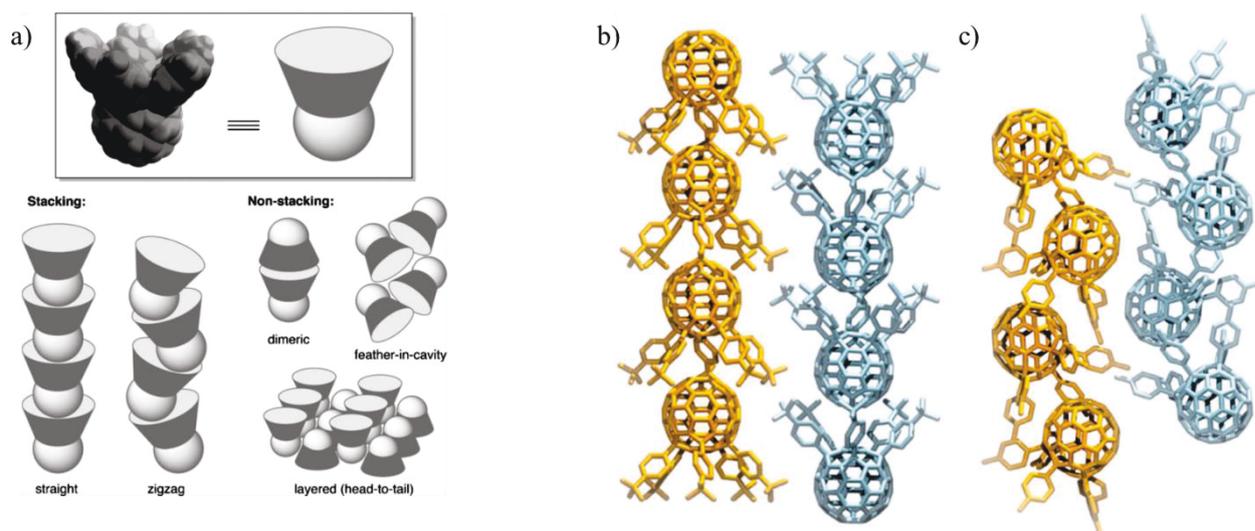


Figure I-28 : a) Schéma des différents types de structures observables avec des penta(organo)[60]fullerènes ; b) colonnes antiparallèles dans la structure RX *straight* du composé I-16b (synthétisé par E. Nakamura *et al.*<sup>93</sup> mais étudié par Y. Rubin *et al.*) et c) colonnes antiparallèles dans la structure RX *zigzag* du composé I-17a.<sup>96</sup>

Le premier type de structures et celui qui est le plus souvent recherché est un empilement (*stacking*) des molécules selon un seul axe. Plusieurs règles pour ces empilements sous formes cristallines peuvent être dictées :

- 1) Les molécules de penta(organo)[60]fullerènes empilées doivent être identiques.
- 2) La partie *feather* ou plume du volant doit accueillir la partie C<sub>60</sub> d'une autre molécule.
- 3) La répétition du motif doit être périodique et infinie selon un même axe.

Ce type de structure en colonne peut donc être assimilé à un « fil » en 1D. Les empilements peuvent se présenter sous deux formes distinctes. La première forme est dite *straight* ou rectiligne, dans ce cas toutes les molécules sont alignées dans l'axe de l'empilement. La seconde disposition est appelée *zigzag*, ici les pentaadduits ne sont pas alignés selon l'axe de la colonne, impliquant une alternance de l'inclinaison des molécules dans l'axe. Dans les deux cas et pour tous les composés, la période entre deux molécules du même axe est environ 11 Å.

De plus, les différentes colonnes au sein du cristal sont dites antiparallèles, ce qui signifie qu'au sein du cristal la direction des colonnes est alternée (Figure I-28 b) et c). Autre fait à rapporter, la formation d'empilements est favorisée lorsque le phényle est substitué en position *para*.

Les autres types de structures observables sont celles où les molécules ne s'empilent pas. Ainsi, une des formes les plus souvent obtenues est la forme dimérique, dans ce cas les bras des deux penta(organo)[60]fullerènes s'interpénètrent (par interactions  $\pi$ ) avec les parties fullerènes orientées vers l'extérieur. Ces assemblages s'observent souvent lorsque le phényle est substitué en *para*. Par conséquent, certaines molécules qui s'empilent dans un solvant, forment des dimères dans un autre.

A cause de l'affinité des C<sub>60</sub> entre eux et des bras entre eux, les molécules peuvent s'arranger en couches (*layers*) où les parties fullerènes forment un plan et où l'orientation des bras est alternée par rapport à ce plan (Figure I-28).

Le dernier type d'assemblage reporté est celui où les plumes (*feathers*) s'interpénètrent avec les cavités d'autres molécules (*feather-in-cavity*). Ces types de structure sont souvent observés lorsque le phényle est substitué en *ortho* (Figure I-28).

E. Nakamura *et al.* ont aussi reporté une structure en couches du composé I-14 qu'ils ont appelé en lamelle (*lamellar*) avec un composé substitué en *para* des phényles mais qui est substitué par un

groupement méthyle en position 2 du fullerène.<sup>88</sup> Dans ce cas, la faible longueur du bras couplé à la gêne stérique du groupement méthyle ne permet pas d'accueillir un C<sub>60</sub> dans la cavité.

L'utilisation de bras plus long peut conduire à des empilements malgré la présence d'un groupement plus volumineux que l'hydrogène. En effet, des empilements ont même été observés avec des buckyferrocènes beaucoup plus volumineux qu'un atome d'hydrogène ou qu'un groupement méthyle.<sup>112,113</sup>

Les empilements font l'objet de recherches dans le domaine de l'organique électronique et en particulier celui des cellules solaires photovoltaïques.<sup>94,95,113-116</sup> En effet, le C<sub>60</sub> est un très bon accepteur d'électrons mais le transport des charges jusqu'aux électrodes peut être difficile car dépendant de beaucoup de facteurs (propriétés de la molécule, morphologie de la couche active...). Les penta(organo)[60]fullerènes peuvent donc être de nouveaux matériaux accepteurs 1D se comportant alors comme des fils pour transporter les charges. Les travaux d'Y. Rubin *et al.* vont dans ce sens, avec l'observation de meilleurs facteurs de forme et de meilleurs transferts de charge dans le cas des empilements par rapport à des penta(organo)[60]fullerènes non empilés.

## 2. Les polymères supramoléculaires

### 2.1. Introduction à la chimie supramoléculaire

#### 2.1.1. Définitions

Le mot supramoléculaire est un mot introduit la première fois en 1978 par Jean-Marie Lehn qui le définira comme la chimie des assemblages moléculaires et des liaisons intermoléculaires, ainsi il choisira le préfixe latin *supra-* signifiant au-dessus ou supérieur. La chimie supramoléculaire peut donc être vue comme la chimie au-delà de la chimie moléculaire. Cette définition et ses travaux dans ce domaine lui vaudront le prix Nobel de chimie en 1987 en compagnie de Donald J. Cram et Charles J. Pedersen.<sup>117,118</sup>

Dans les faits, cela signifie que la chimie supramoléculaire est l'étude des interactions faibles intramoléculaires ou intermoléculaires entre plusieurs espèces moléculaires ou ioniques. Ces interactions mettent en jeu des liaisons chimiques non-covalentes et s'opposent aux interactions plus fortes des liaisons covalentes qui sont à la base de la chimie moléculaire. Mais il serait présomptueux d'opposer ces deux chimies, la chimie supramoléculaire se place comme le prolongement de la chimie moléculaire.

Les interactions faibles contrairement aux interactions plus fortes permettent de lier des espèces qui ne peuvent pas être liées de manière covalente et ainsi accéder à de nouvelles familles de composés.

#### 2.1.2. Les interactions faibles

Pour introduire le sujet et illustrer les sous-exemples, une liste non-exhaustive des interactions faibles peut être dressée :

##### 2.1.2.1. Les forces de van der Waals

Les forces de van der Waals ont les forces les plus faibles parmi les liaisons non-covalentes, elles résultent des attractions électrostatiques dues à la polarisation des molécules. En effet, les molécules peuvent se polariser de différentes façons, elles peuvent avoir un moment dipolaire permanent ou induit lorsqu'une molécule se trouve à proximité d'autres espèces qui vont provoquer des changements dans de son nuage électronique. Les forces mises en jeu sont assez faibles entre 0 et 30 kJ.mol<sup>-1</sup> et se répartissent en trois catégories :

-Les forces de Keesom entre deux dipôles permanents.

- Les forces de Debye entre un dipôle permanent et un dipôle induit.
- Les forces de London entre deux dipôles induits.

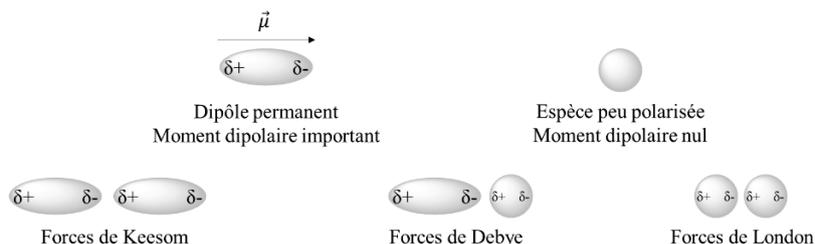


Figure I-29: Les différentes forces de van der Waals.

En chimie supramoléculaire, ces forces sont omniprésentes dans les exemples issus de la nature ou ceux issus de la synthèse. Ces forces sont présentes dans les cristaux et permettent leur structuration, elles permettent aussi l'inclusion de molécules dans des matrices ou cristaux ce qui peut se traduire par la présence de solvant dans des cristaux comme par exemple sur la Figure I-30 avec la présence de molécules de CS<sub>2</sub> dans un cristal avec du C<sub>60</sub> et BMDT-TTF.<sup>119-121</sup>

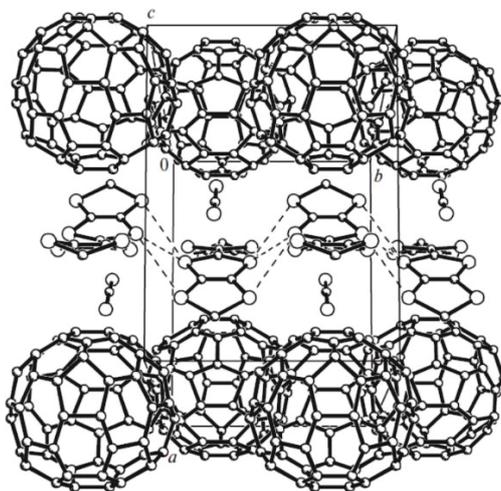


Figure I-30 : Cristal de C<sub>60</sub> BMDT-TTF incluant des molécules de CS<sub>2</sub>.

En solution, ces interactions s'expriment en partie par l'affinité entre deux espèces via ces interactions se traduisant par le fait que deux solvants vont être miscibles ou non.

### 2.1.2.2. Les interactions π, le cas des empilements π-π

Ces interactions ont lieu dans des systèmes π plus ou moins étendus. Ces interactions sont plus fortes dans les systèmes aromatiques mais elles peuvent être observées aussi dans les systèmes π conjugués étendus. L'énergie de ces liaisons varie entre 0 et 50 kJ.mol<sup>-1</sup>. Ces forces peuvent conduire à différents empilements qui peuvent être illustrés avec le cas simple du benzène. Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons aux empilements face à face.

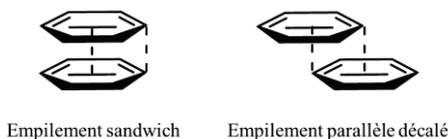


Figure I-31 : Exemples d'empilements face à face possibles entre deux benzènes.

En chimie supramoléculaire, les empilements π-π sont très étudiés, en effet ils permettent de structurer l'ADN, ils sont importants pour la reconnaissance supramoléculaire et donnent ses propriétés de

lubrifiant au graphite ou plusieurs feuillets de graphène se déplacent horizontalement l'un par rapport à l'autre.

### 2.1.2.3. La liaison hydrogène

La liaison hydrogène est une interaction spécifique entre deux dipôles précis. Le premier dipôle doit être un hydrogène avec un caractère « acide ». Dans les faits cela signifie que l'hydrogène doit être lié à un hétéroélément électronégatif comme l'azote ou l'oxygène, ou même les halogènes. Les fonctions sont classiquement les alcools, les acides carboxyliques, les amides et les halogénures d'hydrogène. Le deuxième dipôle doit être un hétéroélément lié à un élément moins électronégatif comme le carbone et posséder un doublet non-liant libre, ainsi se retrouve l'oxygène et l'azote. De même, les fonctions classiques sont les acides carboxyliques et les amides mais s'ajoutent aussi les carboxyles et les imines.

Ces interactions peuvent être relativement fortes entre 4 et 120 kJ.mol<sup>-1</sup>, et les exemples abondent que ce soit en biochimie ou chimie organique. Ces interactions bien que faibles sont à l'origine de propriétés de composés en solution comme la température d'ébullition élevée de l'eau pour une très petite molécule ou solide avec les propriétés pare-balles et anti-coupures du kevlar.

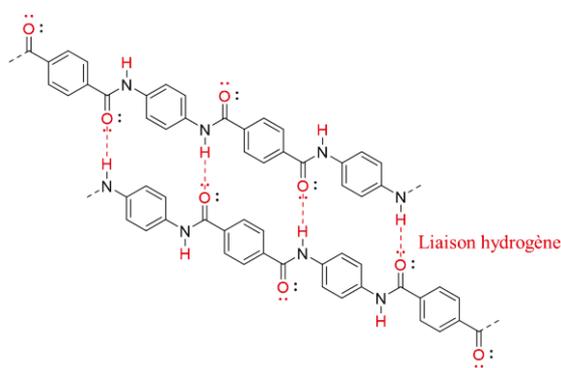


Figure I-32 : Liaisons hydrogène (en rouge) dans le kevlar.

### 2.1.2.4. La liaison de coordination

La liaison de coordination est un des fondements de la chimie supramoléculaire, en effet Jean-Marie Lehn mentionné plus haut a étudié la formation de structures discrètes pour la formation de systèmes hôte-invité. Cette liaison est forte pour une liaison supramoléculaire avec des énergies entre 50 et 200 kJ.mol<sup>-1</sup> et peut parfois empiéter sur un autre domaine celle de la chimie organométallique où la liaison de coordination est vue comme une liaison à part entière. Cette liaison se forme entre un métal chargé ou neutre et un ligand souvent organique. Les ligands peuvent être de deux natures : L où un atome va donner une paire d'électrons libres pour former la liaison ou X où le ligand ainsi que le métal vont donner chacun un électron pour former la liaison.

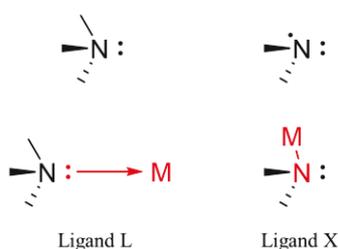


Figure I-33 : Exemples de ligands L et X dans le cas de l'azote.

De nos jours dans la littérature, en fonction de la nature du métal et du ligand, la chimie de coordination permet de former des structures discrètes ayant des propriétés en solution et à l'état solide ou des structures étendues souvent observées à l'état solide.

### 2.1.2.5. Les interactions donneur-accepteur

Les interactions donneur-accepteur sont moins étudiées que les autres interactions faibles mais leur intérêt est croissant dans de nombreux domaines et en particulier dans le domaine de l'électronique organique. Ici, la liaison se fait entre une espèce riche en électrons qui va être donneuse et une espèce appauvrie en électrons qui constituera l'accepteur. Ces interactions permettent d'étudier les transferts d'électrons et de trous dans les matériaux organiques.

La majeure partie des espèces que nous étudierons s'appuient sur les interactions donneur-accepteur et dans une moindre mesure sur les interactions  $\pi$ - $\pi$ .

### 2.1.3. Exemple d'assemblage supramoléculaire : l'acide désoxyribonucléique

Bien que le terme supramoléculaire ait été introduit que récemment dans l'histoire scientifique, les interactions faibles font partie intégrante du monde inorganique et du vivant. De nombreuses molécules et de nombreux édifices illustrant la chimie supramoléculaire ont été découverts avant 1978.

Un des exemples les plus connus n'est autre que l'Acide DésoxyriboNucléique (ADN) découvert et isolé en 1869 par Friedrich Miescher mais dont la structure ne sera mise en évidence qu'en 1953 par James Watson et Francis Crick qui seront récompensés du prix Nobel de physiologie ou médecine en 1962 avec Maurice Wilkins. Cette découverte ne peut pas être imputée à la médecine et aux nombreuses avancées qui en découlent mais il n'en reste pas moins que la structure de l'ADN est un des plus beaux exemples de la chimie supramoléculaire.

L'ADN est composé de deux brins qui s'enroulent pour former la célèbre double hélice via des liaisons hydrogènes et des empilements  $\pi$ . Chaque brin est constitué d'une séquence de nucléotides, ces nucléotides sont eux-mêmes formés d'une base liée de manière covalente à un désoxyribose qui est lié à deux phosphates. La chimie supramoléculaire s'exprime au niveau des bases s'associant à celles d'un autre brin via des liaisons hydrogènes.

Les quatre bases de l'ADN sont divisées en deux familles complémentaires les purines et les pyrimidines constituées respectivement de l'adénine et guanine et de la cytosine et thymine. Ainsi, l'adénine s'associe à la thymine via deux liaisons hydrogènes et la guanine avec la cytosine via trois liaisons hydrogènes. De ces liaisons, se forment alors la double hélice d'ADN (Figure I-34).

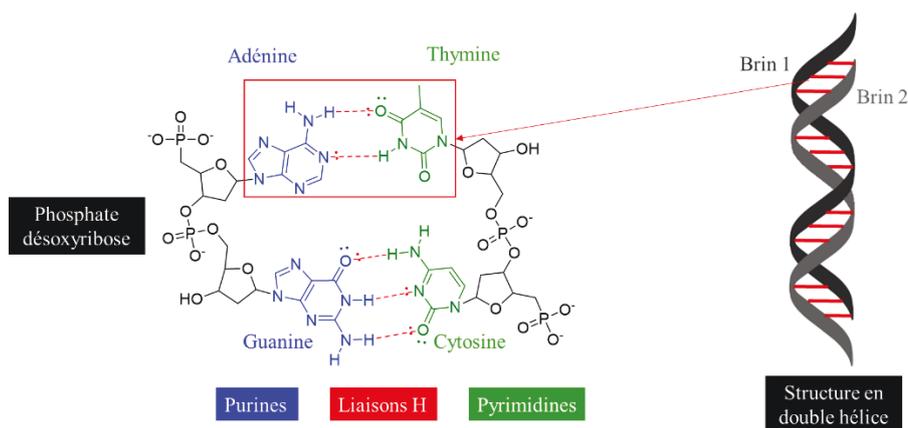


Figure I-34 : Représentation schématique des nucléotides de l'ADN (à gauche) et structure de la double hélice de l'ADN (à droite).

## 2.2. Définitions et caractérisations d'un polymère supramoléculaire

### 2.2.1. Histoire des polymères supramoléculaires

#### 2.2.1.1. A l'origine : la reconnaissance supramoléculaire, le concept hôte-invité

A la base de la chimie supramoléculaire, il y a la notion d'hôte-invité introduite par J.-M. Lehn (Figure I-35).<sup>117,118,122</sup> Pour que la reconnaissance ait lieu, plusieurs paramètres doivent être respectés. D'abord, les hôtes et les invités doivent interagir via un ou plusieurs types de liaisons faibles identiques. Le second paramètre important est la géométrie, à savoir que l'hôte ou l'invité doit être pensé en fonction de l'autre. Historiquement J.-M. Lehn a résonné principalement sur la synthèse de l'hôte qui doit s'adapter à l'invité. Les synthèses de ces molécules sont dépendantes de la chimie moléculaire classique avec des liaisons covalente (Figure I-35). Par conséquent la reconnaissance hôte-invité et la formation d'assemblage a été vue au-delà de cette chimie d'où le préfixe *supra*.

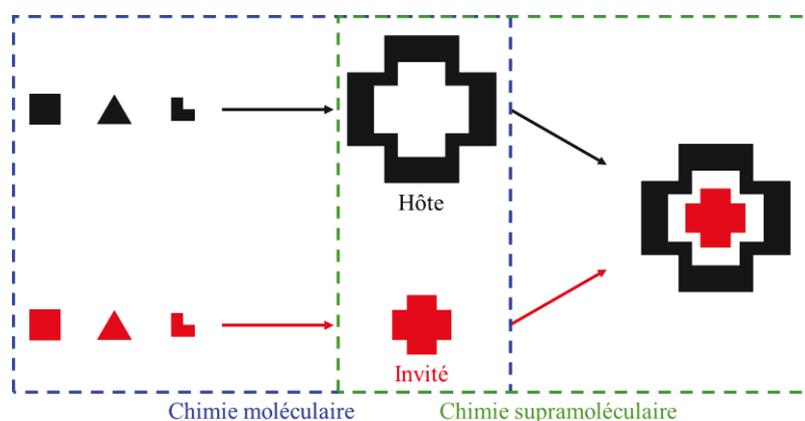


Figure I-35 : Schéma comparatif entre la chimie moléculaire et supramoléculaire comme proposé par J.-M. Lehn.

Ces notions sont importantes pour présenter les polymères supramoléculaires même si depuis la définition a évolué et certains systèmes ne font pas appel à ces notions.

#### 2.2.1.2. Introduction du terme polymère supramoléculaire

Les premières structures supramoléculaires formées ont été décrites comme discrètes, c'est-à-dire que les espèces issues des assemblages sont finies dans l'espace et qu'elles sont toutes identiques. Par la suite, l'idée d'assemblages avec des structures étendues a émergé, cette fois, les espèces formées ne sont pas identiques et peuvent avoir des dimensions très différentes.

Parmi ces structures, la notion de polymère supramoléculaire a été introduite par J.-M. Lehn en 1990.<sup>123,124</sup> Il a proposé pour la première fois, la possibilité de la formation d'un système étendu qui peut être assimilé à un polymère conventionnel covalent (Figure I-36). Dans l'exemple choisi, deux monomères ditopiques sont proposés. Un monomère présente deux terminaisons avec des cavités hôtes qui peuvent reconnaître deux monomères qui présentent deux fonctions invitées terminales pouvant interagir avec les cavités.

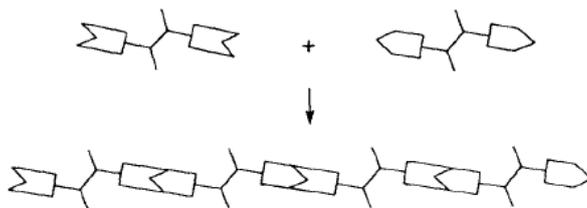


Figure I-36 : Formation d'un polymère supramoléculaire par l'association de deux monomères ditopiques complémentaires.<sup>123</sup>

Par la suite, comme pour les polymères « classiques », les variations autour du monomère ont été nombreuses. Les monomères peuvent présenter plusieurs sites de reconnaissance (>2) en fonction de la géométrie désirée. Un monomère peut aussi présenter les deux sites complémentaires à la fois, en jouant le rôle d'hôte et d'invité et donc former des polymères spontanément.

Le groupe d'E. W. Meijer et R. P. Sibejsma ont proposé une définition pour les polymères supramoléculaires dès 2001.<sup>125</sup> La définition peut être traduite de l'anglais par : « Les polymères supramoléculaires sont définis comme l'ensemble des polymères constitués d'unités monomères liées ensemble par des interactions faibles réversibles et hautement directionnelles, présentant des propriétés polymériques à faibles et hautes concentrations ainsi qu'à l'état solide. Les liaisons supramoléculaires directionnelles et fortes sont des caractéristiques importantes de ces systèmes qui peuvent être vus comme des polymères et qui suivent les théories de la science des polymères ».

Les principaux intérêts des polymères supramoléculaires sont donc :

- Synthèse « classique » uniquement des monomères.
- Formation des polymères sans utilisation d'autres produits (hormis le solvant) et sans formation de déchets.
- Formation des assemblages à différents états.
- Propriétés des polymères « classiques » applicables.
- Processus réversible.

Les polymères supramoléculaires présentent donc un intérêt important mais leurs caractérisations peuvent être compliquées car plusieurs phénomènes se superposent.

## 2.2.2. Caractérisation d'un polymère supramoléculaire

### 2.2.2.1. Classification des polymères

Comme pour tous polymères covalents, les possibilités pour la formation de polymères supramoléculaires sont infinies mais dépendent aussi de nouveaux paramètres inexistants en chimie moléculaire. L'importance de classer les polymères est donc primordiale pour comparer les polymères et les caractériser.

En 2009, le groupe d'E. W. Meijer et R. P. Sibejsma ont complété leur définition des polymères supramoléculaires de 2001 mais ils ont aussi classé ces composés.<sup>126</sup> Ils ont alors proposé trois principaux facteurs pour classer les polymères.

- Les polymères peuvent être classés en fonction de la nature des interactions intermoléculaires. Les polymères supramoléculaires peuvent *a priori* être formés de toutes les interactions faibles cités précédemment.
- Les polymères peuvent être classés en fonction du type de monomère utilisé. Dans le cas d'un monomère ditopique, plusieurs monomères sont envisageables. Un monomère de type A<sub>2</sub>, où A peut interagir avec un A d'un autre monomère via des interactions faibles réversibles (Figure I-37 a). Un

monomère de type A-B où les interactions intermoléculaires ne sont possibles qu'entre A et B (Figure I-37 b). Enfin deux monomères A<sub>2</sub> et B<sub>2</sub> où les interactions intermoléculaires sont à nouveau possibles qu'entre A et B (Figure I-37 c).

Dans le présent document, les exemples présentés seront ditopiques et parfois le terme monomère sera employé pour désigner un monomère ditopique.

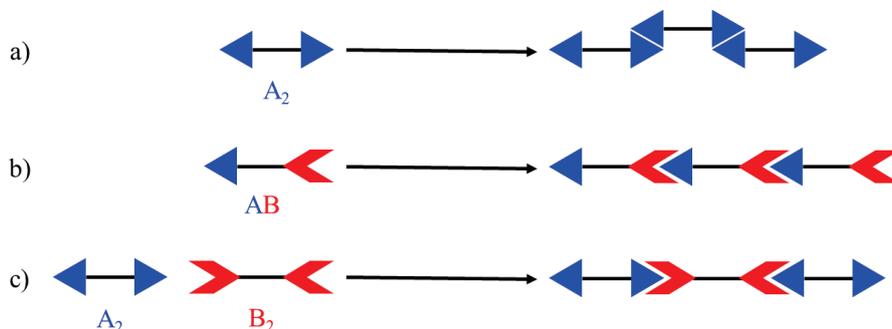


Figure I-37 : Schéma des trois types de monomères ditopiques possibles et les polymères correspondants a) interaction A:A, b) interaction A:B et c) interaction A:B.

•Troisièmement, les polymères peuvent être classés en fonction de l'évolution de l'enthalpie libre du système. Les variations de l'enthalpie sont dépendantes du mécanisme de la formation des assemblages. Plusieurs paramètres rentrent en jeu pour la formation des assemblages mais les seuls paramètres retenus sont la température et la concentration, et par extension le solvant.

#### 2.2.2.2. Mécanismes de polymérisation supramoléculaire

Contrairement à la polymérisation « classique » où des liaisons covalentes sont formées, la polymérisation supramoléculaire dépend énormément de la réversibilité des assemblages et donc de nombreux paramètres physiques.

E. W. Meijer et R. P. Sijbesma ont résumé trois des mécanismes les plus fréquents (Figure I-38).

- Le premier mécanisme est un mécanisme isodesmique avec une polymérisation qui suit une loi linéaire.
- Le second mécanisme est le passage d'une forme d'anneau à une forme de chaîne où les interactions intermoléculaires sont en concurrence avec les interactions intramoléculaires.
- Le troisième mécanisme est coopératif où les assemblages ne sont observés qu'à partir d'une valeur limite d'un des paramètres, la croissance des polymères n'a alors lieu qu'à partir de cette valeur.

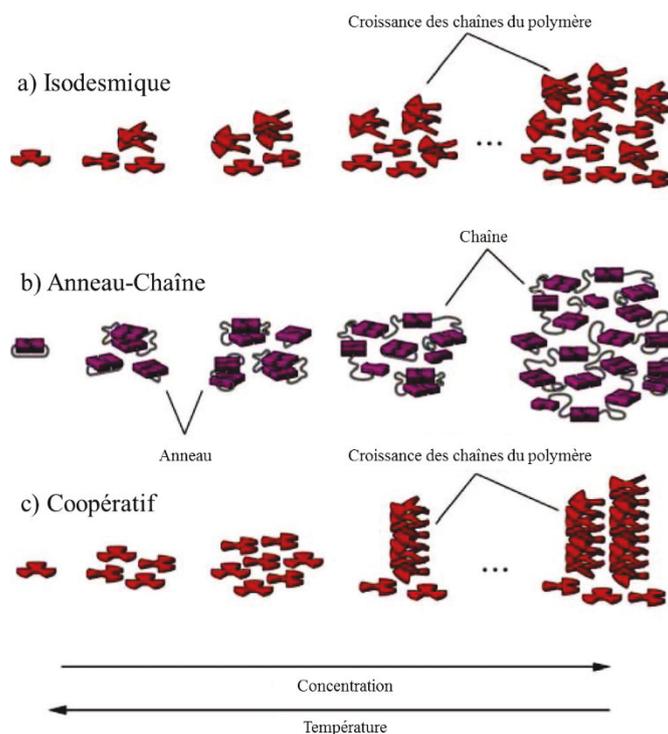


Figure I-38 : Mécanismes de polymérisation supramoléculaire (traduction de l'anglais), a) polymérisation supramoléculaire isodesmique, b) polymérisation supramoléculaire anneau-chaîne et c) polymérisation supramoléculaire coopérative.<sup>126</sup>

Dans de nombreux cas, plusieurs mécanismes peuvent expliquer la formation des assemblages. La différenciation entre les mécanismes n'est pas forcément aisée et passe souvent par plusieurs études parallèles.

### 2.2.2.3. Différenciation entre un mécanisme isodesmique et un mécanisme coopératif

Dans le cas d'un monomère où la partie hôte ne reconnaît pas la partie invitée (*i.e.* molécule suffisamment rigide), les deux mécanismes possibles sont le mécanisme isodesmique ou coopératif. Le problème des deux mécanismes est qu'ils conduisent au même résultat avec des empilements identiques.

Dans le cas d'un mécanisme isodesmique, la polymérisation est caractérisée par une constante d'association  $K$  qui dépend du solvant et de la température (Figure I-39 a). Cette constante est la même pour toutes les étapes, la formation du polymère suit donc une loi linéaire qui permet de remonter à la constante  $K$ .

Le mécanisme coopératif est caractérisé par deux étapes avec des constantes différentes. La première étape est la réaction de dimérisation, cette étape est déterminante dans la formation des assemblages et elle est caractérisée par une constante  $K_n$  dépendant de la température et du solvant. Lorsque le dimère est formé, les étapes suivantes peuvent avoir lieu et présentent toutes la même constante  $K_e$ . La formation du polymère n'est donc pas linéaire. De plus  $K_n < K_e$ , la formation du dimère est donc plus difficile et constitue une étape limitante (*i.e.* la polymérisation démarre dès la formation du dimère).

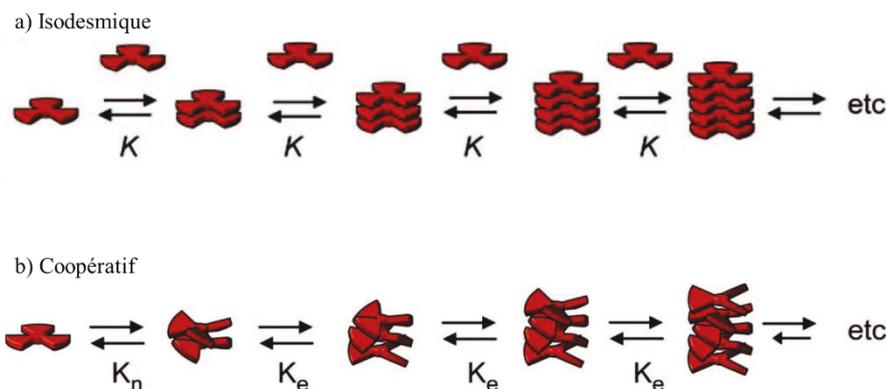


Figure I-39 : Mécanismes faisant apparaître les constantes d'associations (traduction de l'anglais), a) mécanisme isodesmique et b) mécanisme coopératif ( $K_n < K_e$ ).<sup>126</sup>

Malgré une différence entre les mécanismes, la différenciation peut être difficile. En effet dans le cas d'un mécanisme coopératif, lorsque le dimère est formé, la polymérisation dépend essentiellement de  $K_e$ , la variation suit alors un modèle qui se rapproche à première vue d'un mécanisme isodesmique.

M. M. J. Smulders *et al.*<sup>127</sup> ont comparé les deux mécanismes et ont donné des éléments de réponse pour les distinguer. La courbe qui est usuellement tracée pour déterminer le type de mécanisme est celle du degré d'agrégation en fonction d'un paramètre comme la concentration ou la température (Figure I-40). Le degré d'agrégation dépend des études menées comme par exemples les différences de longueurs d'ondes dans le cas de spectres d'absorption UV-visible à différentes concentrations ou températures. Ainsi, le degré d'agrégation varie de deux façons différentes :

-Dans le cas d'un modèle isodesmique, la courbe suit une tendance logarithmique avec une dépendance en fonction du paramètre étudié.

-Dans le cas d'un modèle coopératif, dans un premier temps le degré d'agrégation ne varie pas en fonction du paramètre étudié. Après une valeur limite, la polymérisation démarre, la courbe suit alors une tendance proportionnelle à l'inverse de l'exponentielle.

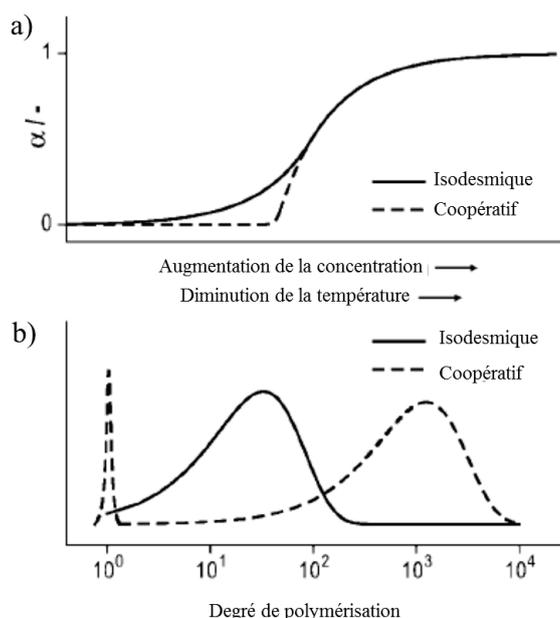


Figure I-40 : Courbes schématiques obtenues dans le cas d'un mécanisme isodesmique et d'un mécanisme coopératif (traduction de l'anglais), a) degré d'agrégation en fonction de la variation de la concentration ou de la température et b) distribution des espèces en fonction du degré de polymérisation.<sup>127</sup>

Lorsque les courbes de distribution des espèces en fonction du degré de polymérisation sont tracées, la distribution des espèces est très différente pour les deux modèles :

-Dans le cas d'un mécanisme isodesmique, le monomère n'est pas observé et les masses des espèces sont très dispersées sur de faibles masses.

-Dans le cas d'un mécanisme coopératif, le monomère est observé et les masses des espèces formées sont moins dispersées avec des masses plus élevées.

Pour obtenir des courbes exploitables, les auteurs préconisent l'obtention de beaucoup de points. Les auteurs préfèrent donc travailler en spectroscopie UV-visible à différentes températures (avec une concentration constante) grâce à l'automatisation des mesures.

## 2.3. Présentation de polymères supramoléculaires

Depuis 1990, les polymères supramoléculaires ont fait l'objet d'un nombre important de publications.

### 2.3.1. Polymères supramoléculaires à base de liaisons hydrogènes

#### 2.3.1.1. Formation du premier polymère supramoléculaire

Comme vu précédemment, J.-M. Lehn a introduit la notion de polymère supramoléculaire en 1990.<sup>123,124,128</sup> Le premier polymère proposé est constitué de deux monomères ditopiques, le premier **I-30** présente à ses extrémités deux dérivés de la pyridine et le second **I-31** possède deux dérivés de l'uracile (Figure I-41 a). Le composé **I-30** est capable de donner un doublet non-liant (donneur D) et d'en recevoir deux (accepteur A), le système est dit ADA. L'autre dérivé **I-31** est dit complémentaire et présente un système DAD.

Après mélange des deux composés, le polymère formé présente une structure RX en forme d'hélice (Figure I-41 b),<sup>128</sup> cette structure est aussi observée en microscopie électronique à balayage (SEM) (Figure I-41 c).<sup>129</sup>

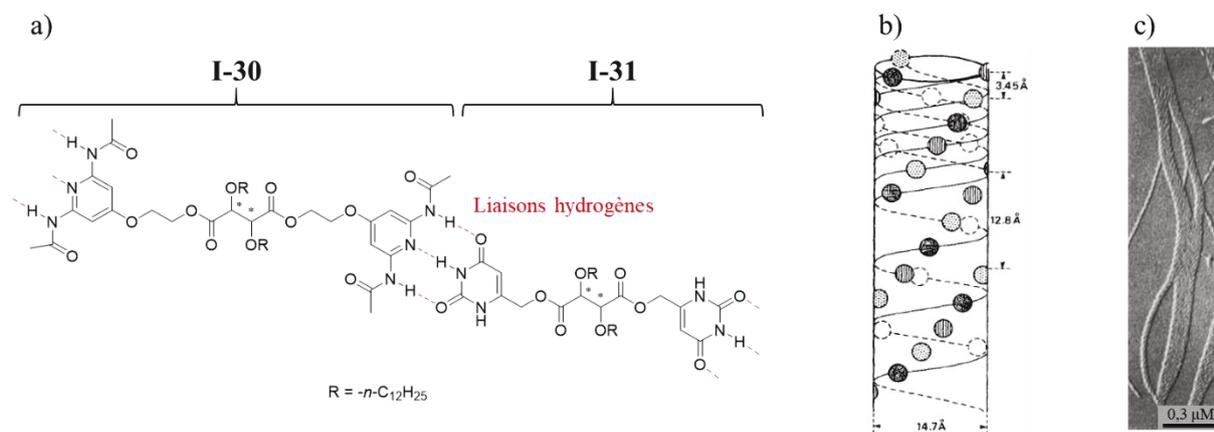


Figure I-41 : a) Structure du polymère supramoléculaire formé par le mélange des composés **I-30** et **I-31** ; b) représentation schématique de la structure RX du polymère supramoléculaire correspondant<sup>123</sup> et c) image SEM (substrat carbone, CHCl<sub>3</sub>) du polymère correspondant.<sup>129</sup>

Le polymère présente une structure hélicoïdale qui ressemble à l'ADN et qui fait appel aux mêmes types d'interactions. Ce premier polymère a donc provoqué un important engouement pour une quête du mimétisme et a ouvert la voie à de nombreux dérivés inspirés de ces systèmes.

#### 2.3.1.2. Développement des polymères à base de liaisons hydrogènes

Les polymères formés par liaisons hydrogène ont gagné en popularité dans les années suivantes.<sup>130,131</sup> Cependant, la rationalisation des phénomènes s'est imposée afin de comprendre les mécanismes de

formation des polymères supramoléculaires et pour déterminer une relation entre la polymérisation et le nombre de liaisons hydrogène.

Comme vu précédemment, l'énergie d'une liaison hydrogène varie entre 4 et 120 kJ.mol<sup>-1</sup>. Des calculs ont été réalisés pour déterminer la force des liaisons et donc la constante d'association  $K_a$  dans le cas d'espèces discrètes possédant trois sites pour former des liaisons hydrogène.<sup>117,125,130,132</sup> Les résultats montrent que des interactions secondaires existent avec des atomes plus éloignés (Figure I-42), ces forces faibles peuvent être de deux natures répulsives ou attractives. Ainsi les constantes d'association augmentent lorsque plusieurs fonctions de même type sont placées côte à côte. Les meilleures constantes d'association sont obtenues avec des systèmes AAA et DDD.

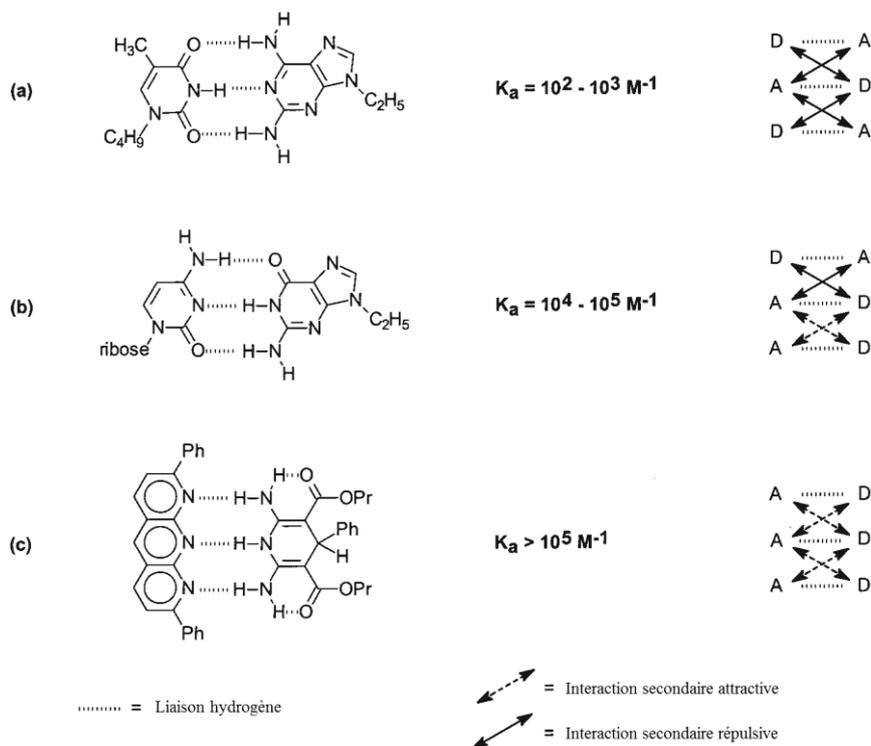


Figure I-42 : Stabilités d'espèces discrètes avec différents agencement de liaisons hydrogènes (traduction de l'anglais) a) DAD-ADA ; b) DAA-ADD et c) AAA-DDD.<sup>125</sup>

Par la suite des études ont été réalisées avec plus de liaisons hydrogène et de nouvelles géométries. Le groupe d'E. W. Meijer a publié plusieurs études sur des dérivés du motif urée-pyrimidinone qui présente 4 sites pour la formation de liaisons hydrogène. Dans un premier temps, les auteurs ont synthétisé des dérivés ne possédant qu'un seul motif urée-pyrimidinone et ont remarqué que les molécules dimérisent (Figure I-43).<sup>133-135</sup> Pour ce motif, la constante d'association est de  $6.10^7 \text{ M}^{-1}$ , cette constante est plus grande que celle mesurée pour 3 liaisons hydrogènes et un monomère intégrant ce motif a donc de bonne chance de former un polymère.

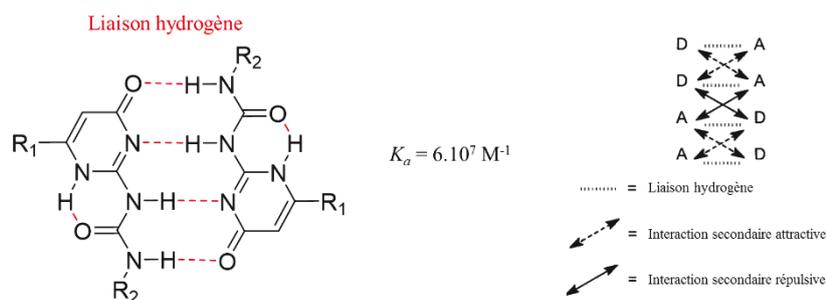


Figure I-43 : Dimérisation du motif urée-pyrimidinone et agencement des liaisons hydrogènes.

Les auteurs ont alors intégré deux motifs afin de former un monomère ditopique **I-51** (Figure I-44).<sup>136</sup> Les deux motifs urée-pyrimidinone sont espacés mais que légèrement pour éviter une reconnaissance intramoléculaire. La présence de deux atomes donneurs de doublet et de deux hydrogènes accepteurs sans contrainte géométrique permet un autoassemblage du composé.

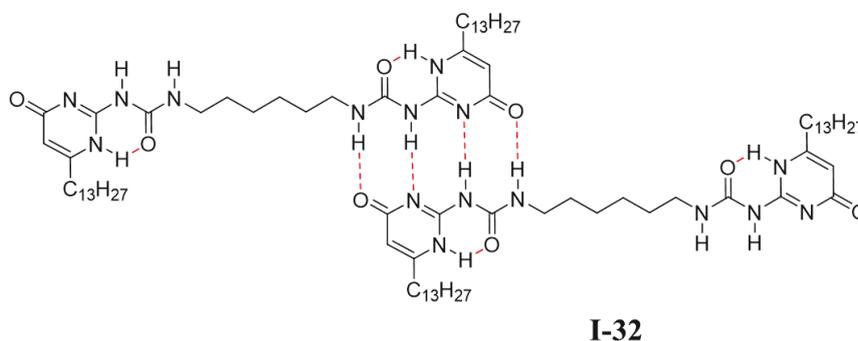


Figure I-44 : Structure du polymère formé par deux monomères **I-32**.

Dans le cas du polymère formé à partir du composé **I-32**, la formation du polymère est caractérisée avec des études de la viscosité. Ce motif a même permis la formation de plastiques en faisant varier l'espaceur.<sup>137,138</sup>

J.-M. Lehn a lui aussi développé de nombreux autres polymères.<sup>124</sup> Un exemple intéressant est le cas du polymère composé des molécules **I-33** et **I-34** qui sont à la fois complémentaires chimiquement et complémentaires géométriquement favorisant la reconnaissance (Figure I-45 a).<sup>139</sup> Des fibres du polymère ont été obtenues. Elles sont observables en microscopie optique et électronique, l'image de cette dernière (Figure I-45 b) permet de mesurer des fibres de quelques dizaines de nanomètres de largeur et avec des longueurs de l'ordre du micromètre.

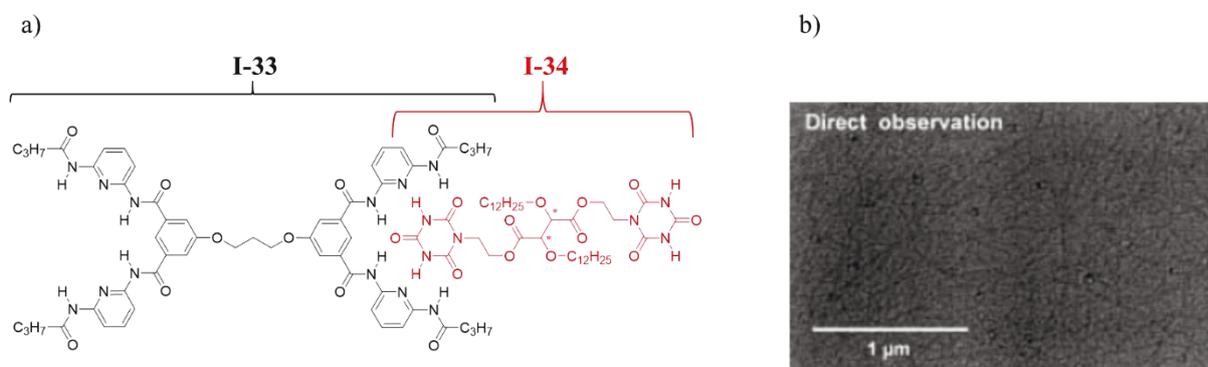
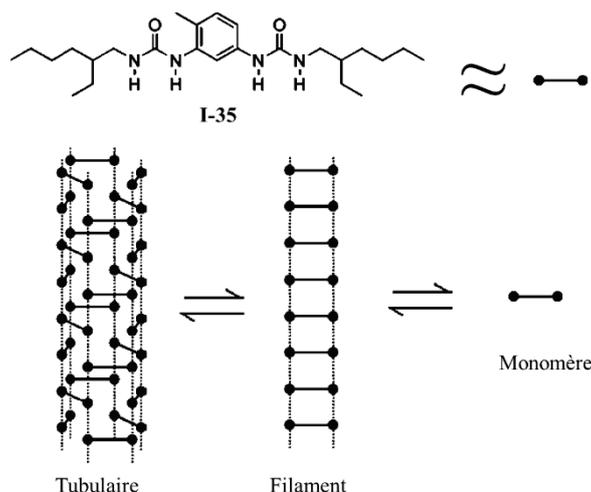


Figure I-45 : a) Structure du polymère supramoléculaire formé par le mélange des composés **I-33** et **I-34** et b) image de microscopie électronique (grille de cuivre, CHCl<sub>3</sub>) du polymère correspondant.<sup>139</sup>

La fonction amide (**I-30**, **I-32**, **I-33**) et la fonction urée (**I-34**) font partie des fonctions les plus étudiées. En effet, elles sont naturellement présentes dans le monde du vivant et permettent de former de nombreuses liaisons hydrogène robustes.

D'autres dérivés ont été étudiés, par exemple le groupe de L. Bouteiller a décrit un composé bis-urée qui permet de former des structures en filaments ou en tubes avec le composé **I-35** (Figure I-46).<sup>140,141</sup> Ce monomère se caractérise par sa petite taille et sa géométrie assez simple qui permet cependant d'obtenir des assemblages supramoléculaires caractérisés principalement avec des mesures rhéologiques et calorimétriques.

Figure I-46 : Structure du monomère **I-35** et structures des polymères correspondants.<sup>140</sup>

Ces différents motifs ont permis une grande avancée dans le domaine de la chimie supramoléculaire avec la formation de nouveaux matériaux.

Pour certaines applications, les chercheurs du monde entier ont commencé à étudier des polymères supramoléculaires qui pourraient être formés par d'autres types de liaisons.

### 2.3.2. Polymères supramoléculaires formés par d'autres interactions faibles

Les autres interactions faibles sont moins énergétiques que la liaison hydrogène. Malgré ce problème, de nombreux polymères ont pu être obtenus à partir d'interactions faibles.

#### 2.3.2.1. Polymères à base de liaisons de coordination

Seules les liaisons de coordination peuvent rivaliser avec les liaisons hydrogènes en termes d'énergie de liaison. Comme indiqué précédemment, ces liaisons sont très fortes et sont parfois considérées comme un type de liaison à part entière. Par conséquent, ces polymères sont parfois appelés polymères de coordination.<sup>142</sup>

De plus, ces liaisons sont suffisamment fortes pour former des réseaux continus à l'état solide formés à partir de cations métalliques et de ligands multitopiques organiques. Ces composés organométalliques forment une sous-classe des polymères de coordination appelés MOFs (*metal-organic frameworks*) et ont été popularisés par Omar M. Yaghi<sup>143</sup> et Gérard Férey.<sup>144</sup>

Les exemples abondent pour les polymères de coordination, nous présenterons essentiellement des polymères qui peuvent se former et être caractérisés en solution.

Le premier oligomère de coordination est apparu dès 1992 avec l'exemple de J. F. Modder *et al.*<sup>145</sup> qui ont synthétisé le ligand **I-36** (Figure I-47 a). Ce ligand forme un complexe avec le triflate d'argent (I) (AgOTf) et une structure par diffraction des rayons X a été obtenue (Figure I-47 b). La structure RX montre que chaque monomère complexe trois cations argent (I) permettant ainsi la formation d'une structure infinie. En solution, les auteurs ont réussi à mettre en avant la formation d'un oligomère constitué de 11 unités **I-36** caractérisé par la mesure de la pression osmotique par un osmomètre qui permet de mesurer la masse molaire du composé et donc de remonter aux nombres d'unités.

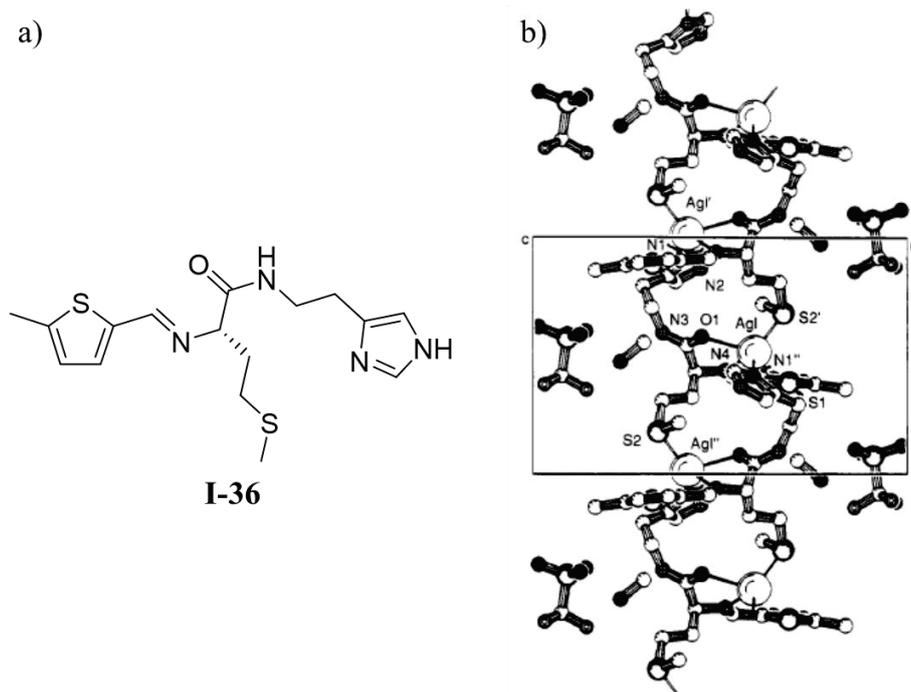


Figure I-47 : a) Structure du composé **I-36** et b) structure RX du composé  $([Ag\{I-26\}]^+[OTf]^- \cdot MeOH)_n$ .<sup>145</sup>

D'autres ligands ont émergé par la suite comme les ligands **I-37** et **I-38** qui ont permis de former des édifices supramoléculaires en solution par ajout de cuivre.<sup>146</sup> Les auteurs ont réalisé des études RMN et en mesurant la viscosité, ils ont alors déterminé que le polymère était constitué d'environ 30 monomères.

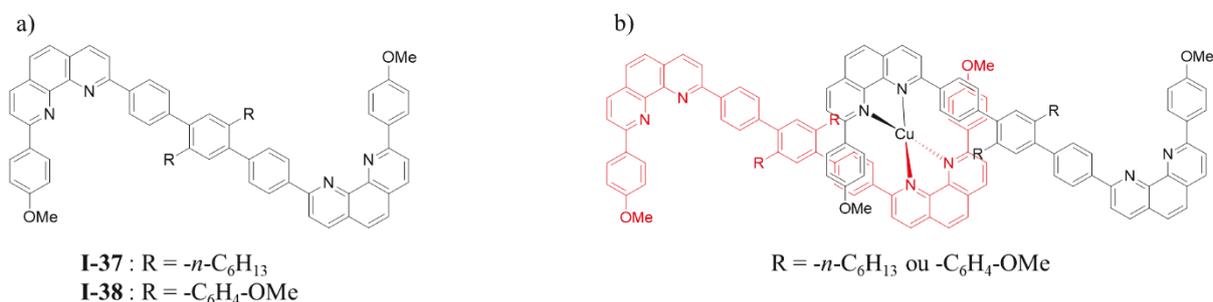
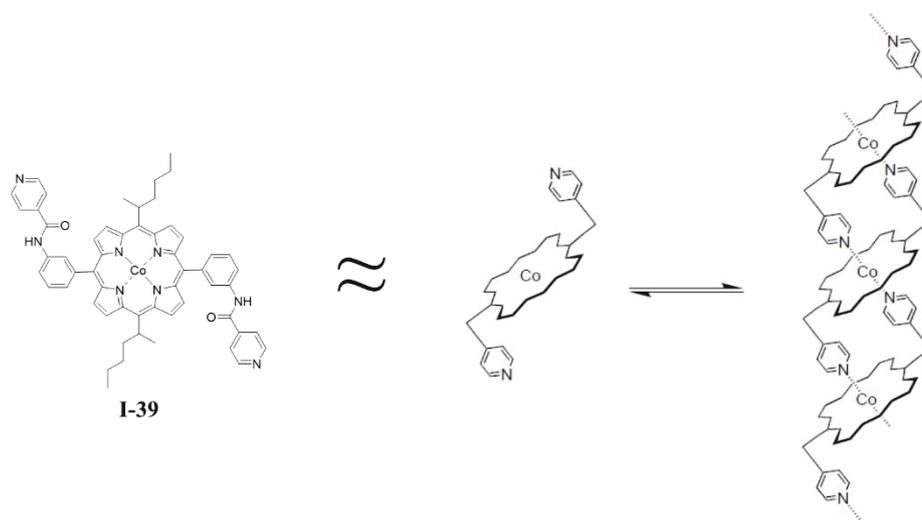


Figure I-48 : a) Structures des composés **I-37** et **I-38** et b) Structures des polymères supramoléculaires correspondants.

Les exemples précédents nécessitent l'ajout d'un cation métallique extérieur pour former les polymères mais des polymères ont été préparés en utilisant seulement un seul monomère. En effet, U. Michelsen et C. A. Hunter ont utilisé une porphyrine de cobalt pour former des polymères de coordination.<sup>147</sup> Le composé **I-39** conduit spontanément en solution à des polymères (Figure I-49). La principale technique utilisée pour la caractérisation est la chromatographie d'exclusion stérique qui a permis d'identifier des polymères d'environ 100 unités. De plus, les auteurs ont déterminé la constante d'association de  $10^6 M^{-1}$  ce qui correspond à des valeurs observées dans le cas des liaisons hydrogène.

Figure I-49 : Structures du composé **I-39** et polymère supramoléculaire correspondant.<sup>147</sup>

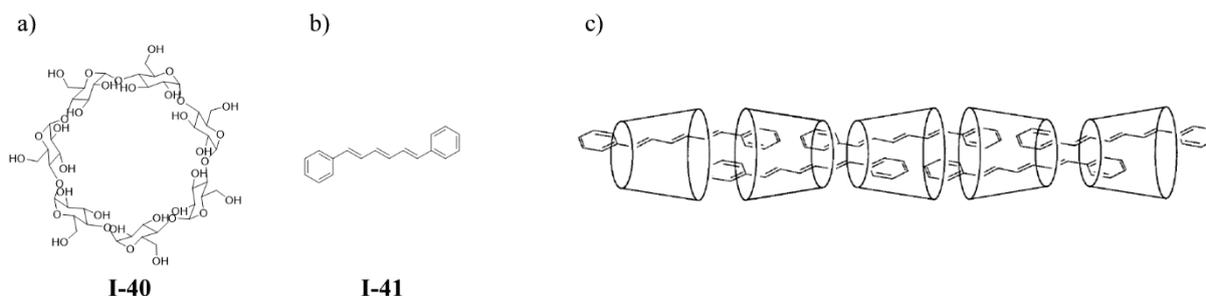
Les polymères de coordination sont très intéressants et constituent un pan entier de la chimie de coordination. Les polymères peuvent se former très facilement en solution avec des polymères constitués de plusieurs dizaines de monomères.

### 2.3.2.2. Polymères à base d'interactions hydrophobes

Les interactions hydrophobes font partie des interactions les plus étudiées car elles sont *a priori* partout et permettent d'expliquer un grand nombre de phénomènes. Le problème principal de ces interactions est qu'elles sont très faibles et très peu directionnelles. Il est donc nécessaire de former des motifs permettant d'augmenter l'énergie des interactions et optimisant les interactions géométriquement.

En chimie supramoléculaire, parmi les alternatives disponibles, les cavités hydrophobes sont devenues très populaires car elles concentrent les propriétés hydrophobes dans un volume contrôlé. Un des motifs les plus étudiés sont les cyclodextrines qui possèdent une cavité hydrophobe et une paroi extérieure hydrophile. Les cyclodextrines ont donc énormément servi pour l'encapsulation et la formation de structures discrètes et de structures étendues.

En 1994, G. Li et L. B. McGown ont utilisé la  $\beta$ -cyclodextrine **I-40** pour encapsuler des diphenylhexatriènes **I-41** afin de former des polymères supramoléculaires.<sup>148</sup> Le polymère formé a été étudié en solution en RMN et en microscopie à effet tunnel. Les images microscopiques ont permis de mesurer des oligomères de plus de 20 nm, ce qui correspond à des assemblages constitués de 20 unités **I-40**.

Figure I-50 : a) Structure du composé **I-40** ; b) structure du composé **I-41** et c) structure du polymère formé par le mélange des composés **I-40** et **I-41**.<sup>148</sup>

La paroi hydrophile extérieure de la cyclodextrine **I-40** peut aussi permettre la solubilisation du polymère en milieu aqueux quand bien même que le composé **I-41** est totalement insoluble dans l'eau.

### 2.3.2.3. Polymérisation par empilements $\pi$ - $\pi$

Les systèmes  $\pi$  sont très intéressants en chimie car en fonction de leur conjugaison, les composés peuvent présenter des propriétés optoélectroniques uniques avec des applications dans le domaine de l'organique électronique. De nombreuses recherches ont été menées dans ce domaine pour étudier les transferts électroniques (électron et trou) intramoléculaires.

La formation de polymères supramoléculaires par interactions  $\pi$ - $\pi$  est donc alléchante car elle permet de former des colonnes présentant des transferts électroniques intermoléculaires. C'est dans cette optique que le groupe de Takuza Aida a cherché à obtenir des assemblages avec des dérivés de coronène.<sup>149</sup> Le composé **I-42** a été synthétisé et présente des chaînes latérales de polarités opposées avec une partie hydrophobe et une partie hydrophile (Figure I-51 a). Ces deux parties vont aider à la formation des assemblages et vont permettre de contrôler l'orientation des molécules.

Les auteurs ont montré que le polymère peut se former dans le THF en le caractérisant avec les spectres d'absorption UV-visible à différentes températures. Les auteurs ont ensuite étudié le polymère en microscopie électronique en transmission et ont observé la formation de fibres d'environ 10 nm de large et de plusieurs centaines de nanomètres de long (Figure I-51 b). Avec les observations en TEM, les auteurs ont proposé un assemblage du polymère sous forme héliocôidale (Figure I-51 c) et ont étudié ce polymère pour ses propriétés électroniques.

Les auteurs ont étudié les fibres en les plaçant entre deux électrodes sur des surfaces de SiO<sub>2</sub>. Les mesures de conductivité montrent que les tubes sont plutôt isolants. Les assemblages sont alors oxydés avec du tétrafluoroborate de nitrosyle (NOBF<sub>4</sub>), les mesures de conductivité montrent cette fois un caractère de semi-conducteur.

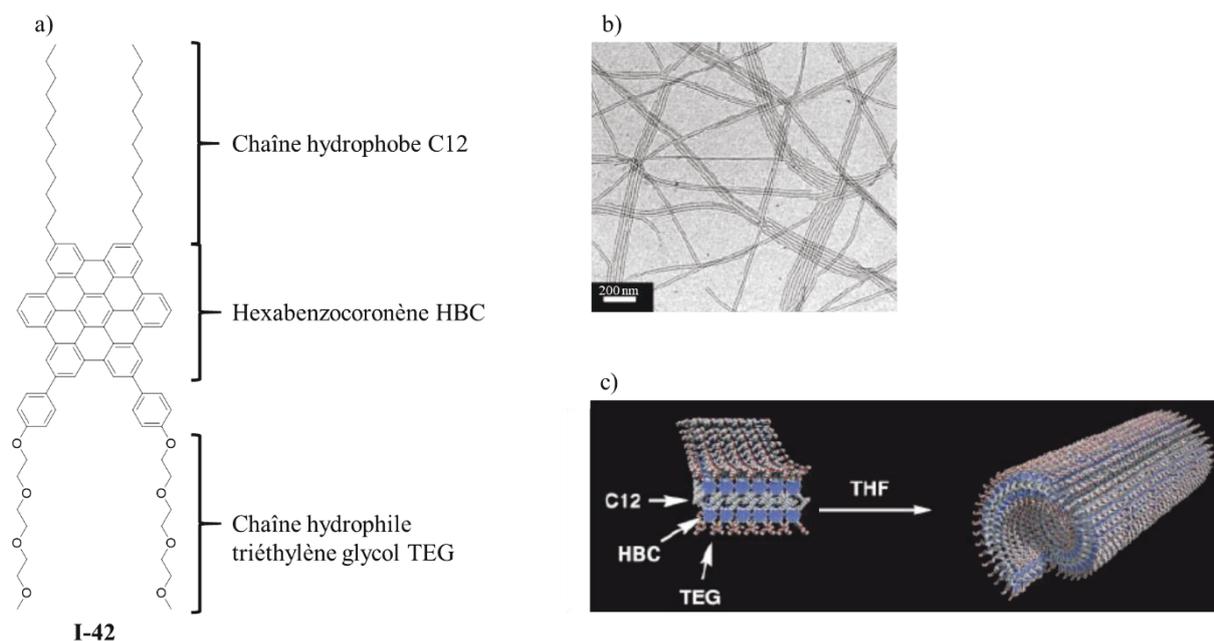


Figure I-51 : a) Structure du composé **I-42** ; b) image TEM (grille de cuivre) du composé **I-42** dans le THF et c) mécanisme schématisé de formation du polymère à partir du composé **I-42** dans le THF.<sup>149</sup>

Former des polymères à partir d'interactions  $\pi$ - $\pi$  est donc possible et en particulier avec des systèmes- $\pi$  étendus. De plus, les polymères peuvent présenter des propriétés électroniques intéressantes.

### 2.3.2.4. Polymérisation par interactions donneur-accepteur d'électrons $\pi$

Les exemples de polymères donneur-accepteur sont assez rares dans la littérature. Pourtant, ces nouveaux systèmes sont très intéressants pour former des matériaux fonctionnels présentant des propriétés optoélectroniques.

En 2004, le groupe de Kimoon Kim a étudié un monomère ditopique **I-43** qui présente un motif accepteur d'électrons (dérivé de la 4,4'-bipyridine ou viologène) lié à un donneur d'électrons (dérivé du naphтол) par un pont rigide empêchant les interactions intramoléculaires.<sup>150,151</sup> Malgré la présence d'unités complémentaires, le composé **I-43** ne s'autoassemble pas en solution. Pour favoriser la formation du polymère par interactions donneur-accepteur, les auteurs ont alors proposé de former le polymère en exploitant la cavité du cucurbit[8]urile **I-44** qui est hydrophobe et qui assez volumineuse pour accueillir les deux unités complémentaires, de plus, le composé **I-44** présente une surface hydrophile permettant de travailler en milieu aqueux (Figure I-52).

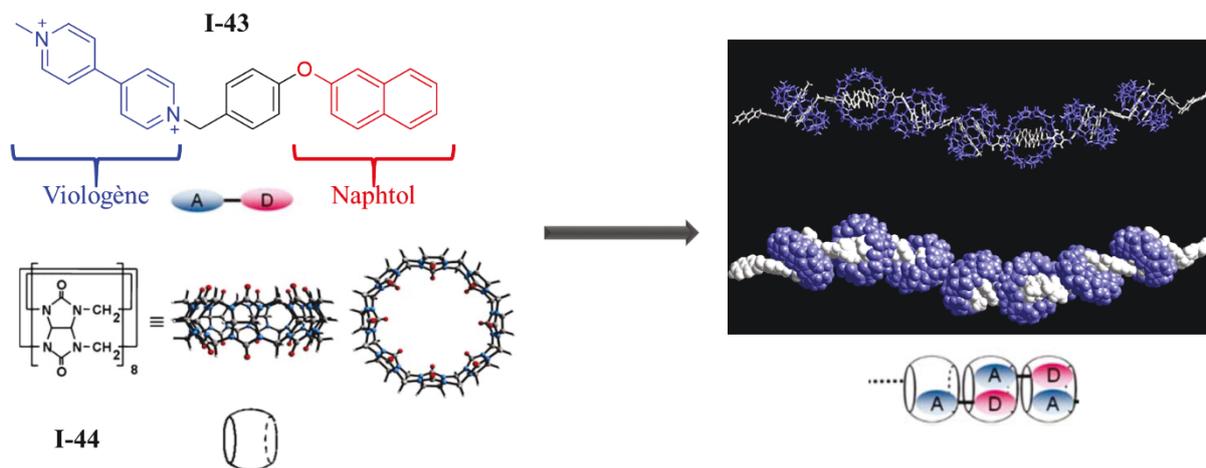


Figure I-52 : Structure des composés **I-43** et **I-44**, et assemblage supramoléculaire correspondant.<sup>150</sup>

Les auteurs ont étudié un mélange équimolaire des composés **I-43** et **I-44** dans l'eau (Figure I-52) et ont observé un changement de couleur immédiat du jaune au rouge qui témoigne de la formation d'un complexe à transfert de charge. Les espèces formées ont été caractérisées en RMN DOSY <sup>1</sup>H, les résultats ont montré la formation d'oligomères constitués d'environ 4 unités monomères.

Les auteurs ont étudié ces composés pour former des polymères supramoléculaires sur surface d'or afin de former des dispositifs électroniques ou des capteurs. Dans un premier temps, les auteurs ont immobilisé sur surface d'or le thiol **I-45** qui est un dérivé de viologène (accepteur) en présence du composé **I-44**. Les auteurs obtiennent alors une monocouche qui peut être immergée dans une solution aqueuse équimolaire des composés **I-43** et **I-44** afin de former le polymère supramoléculaire en surface (Figure I-53). La multicouche a été caractérisée via différentes techniques et présente des oligomères correspondant à l'ajout de 3 monomères au motif immobilisé.

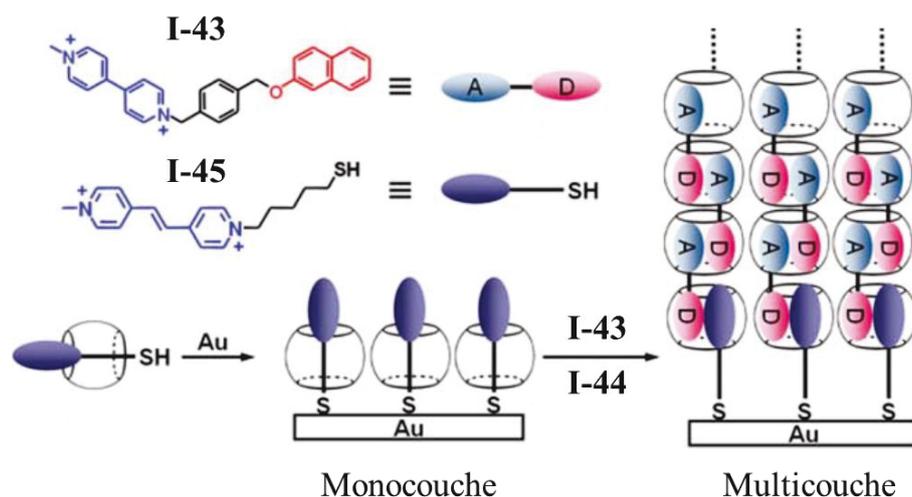


Figure I-53 : Mécanisme de formation de la monocouche suivie de la formation de la multicouche.<sup>151</sup>

D'autres polymères supramoléculaires donneur-accepteur ont été reportés dans la littérature en utilisant le C<sub>60</sub> comme accepteur et feront l'objet du chapitre suivant.

### 2.3.3. Polymères supramoléculaires à base de C<sub>60</sub>

#### 2.3.3.1. Intérêts des polymères à base de C<sub>60</sub>

L'intégration des C<sub>60</sub> dans des polymères covalents a fait l'objet de quelques études, en 2006 F. Giacalone et N. Martín ont publié une revue sur ces composés.<sup>152</sup> Mais pourquoi un tel engouement pour les polymères à base de fullerène ?

Comme vu précédemment, le fullerène est un composé très intéressant pour ses propriétés optoélectroniques et géométriques. Le C<sub>60</sub> est donc un composé de choix pour l'électronique organique mais présente deux défauts pour ce domaine : sa faible solubilité et sa tendance à s'agréger.

La fonctionnalisation du C<sub>60</sub> a permis de pallier en partie à ses défauts et en particulier à sa faible solubilité. Malheureusement même avec la fonctionnalisation, les dérivés du C<sub>60</sub> ont tendance à s'agréger et à former des domaines dans le matériau.

Une des alternatives est donc la formation de polymères qui va permettre plusieurs choses :

- Association des propriétés du polymère avec celles du fullerène.
- Limitation du phénomène d'agrégation.
- Dépôt et mise en forme aisée du polymère dans les dispositifs.

Malgré ces avantages, les polymères covalents peuvent encore conduire à des agrégats avec une ségrégation des phases.<sup>153</sup>

La chimie supramoléculaire a donc été envisagée pour la formation de polymères pour limiter les phénomènes d'agrégation.

#### 2.3.3.2. Développement des polymères supramoléculaires à base de C<sub>60</sub>

Les polymères supramoléculaires à base de C<sub>60</sub> peuvent être formés à partir de tous les types de polymères cités précédemment et avec de nombreux types d'architecture différents.

Un premier exemple de 2001 utilise un squelette polymère classique pour former des polymères supramoléculaires.<sup>154</sup> Le composé **I-46** a été mélangé au copolymère **I-47** (Figure I-54 a), le polymère supramoléculaire est alors formé par des liaisons hydrogène. Le polymère est observé en TEM (Figure

I-54 b) où des structures étendues sont observées. En parallèle, le mélange de C<sub>60</sub> avec **I-47** conduit à une ségrégation de phase avec l'observation d'agrégats (Figure I-54 c).

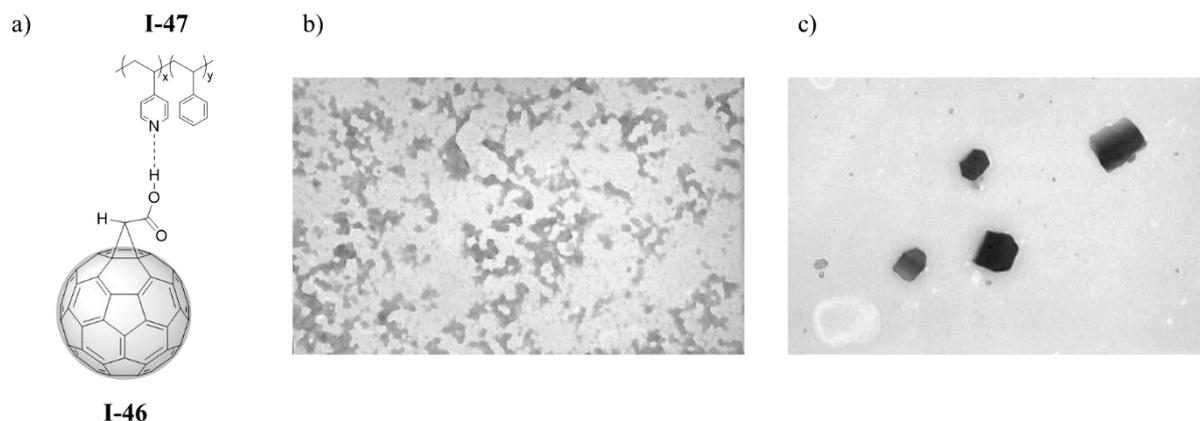


Figure I-54 : a) Structure du polymère formé par les composés **I-46** et **I-47** ; b) image TEM (grille de cuivre, THF) du mélange **I-46/I-47** et c) image TEM (grille de cuivre, THF) du mélange C<sub>60</sub>/**I-47**.<sup>154</sup>

L'utilisation d'un mélange entre un dérivé du C<sub>60</sub> avec un polymère a été utilisée à plusieurs reprises.<sup>155</sup> En 2003, un autre exemple présente la formation d'un polymère à bases de liaisons hydrogène exploitant la complémentarité des motifs uraciles et pyridines comme présenté précédemment, combinaison très populaire en chimie supramoléculaire.<sup>156,157</sup> Le dérivé **I-48** est constitué d'un C<sub>60</sub> et du motif pyridine, le polymère **I-49** présente les fonctions uraciles. Le mélange des deux composés conduit à un polymère supramoléculaire (Figure I-55) qui a été utilisé pour le photovoltaïque organique.

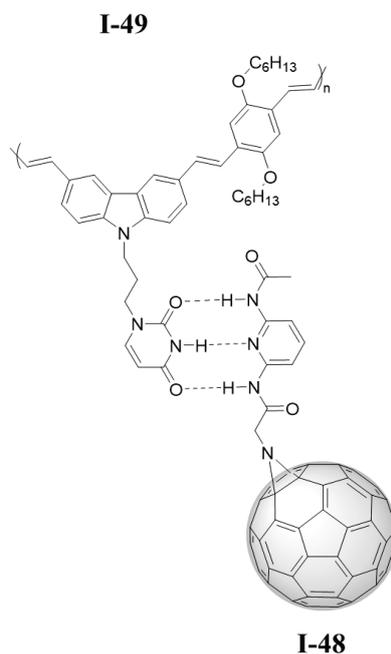


Figure I-55 : Polymère formé par le mélange des composés **I-48** et **I-49**.

En parallèle, d'autres approches ont été utilisées où le polymère supramoléculaire est formé uniquement d'unités monomères à l'inverse des exemples précédents où un squelette polymère est utilisé. Ainsi en 2002, un polymère supramoléculaire à base de liaisons hydrogène a été préparé.<sup>158</sup> Le monomère **I-50** est donc ditopique et présente deux motifs urée-pyrimidinone. Pour rappel ce motif DDAA peut se reconnaître lui-même avec des constantes de dimérisation élevée. Le composé en solution s'assemble spontanément (Figure I-56) et la formation des assemblages peut être suivie en RMN <sup>1</sup>H. Les auteurs

présentent aussi les propriétés électrochimiques du polymère qui est un polymère accepteur intéressant pour les applications en électronique organique.

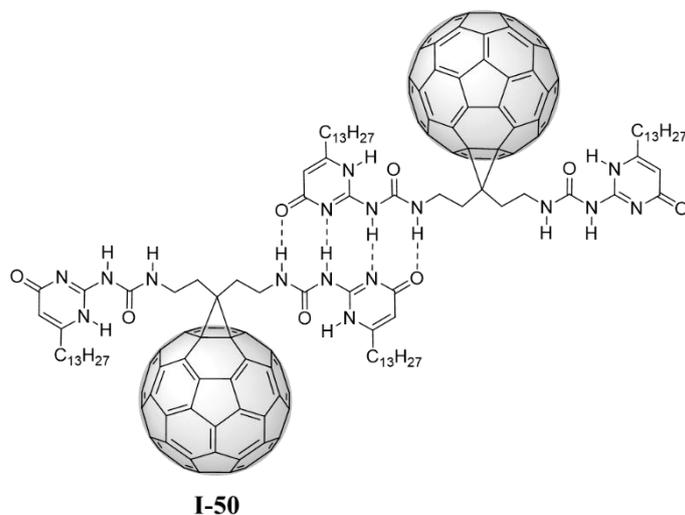


Figure I-56 : Structure du polymère formé par deux monomère **I-50**.

Dans les exemples précédents, le C<sub>60</sub> n'est pas utilisé pour former des polymères. Seules ses propriétés sont rajoutées à des polymères covalents ou à des monomères. Cependant avec ses propriétés le fullerène peut former des assemblages supramoléculaires de différentes natures.

En 2004, le C<sub>60</sub> a été utilisé dans la formation d'assemblage en tant qu'invité hydrophobe.<sup>159</sup> Pour former les polymères, les auteurs utilisent la  $\beta$ -cyclodextrine pour reconnaître le fullerène.

En mélangeant le monomère **I-51** au C<sub>60</sub>, les auteurs ont formé un polymère supramoléculaire soluble en milieu aqueux (Figure I-57 a). Le fullerène peut se loger dans une  $\beta$ -cyclodextrine par des interactions hydrophobes et grâce à sa géométrie, le C<sub>60</sub> peut se loger dans une deuxième cavité.

Les images TEM (Figure I-57 b) ont par ailleurs montré la formation de polymères de 200 nm de long composés de 60 à 80 motifs  $\beta$ -cyclodextrine-C<sub>60</sub>.

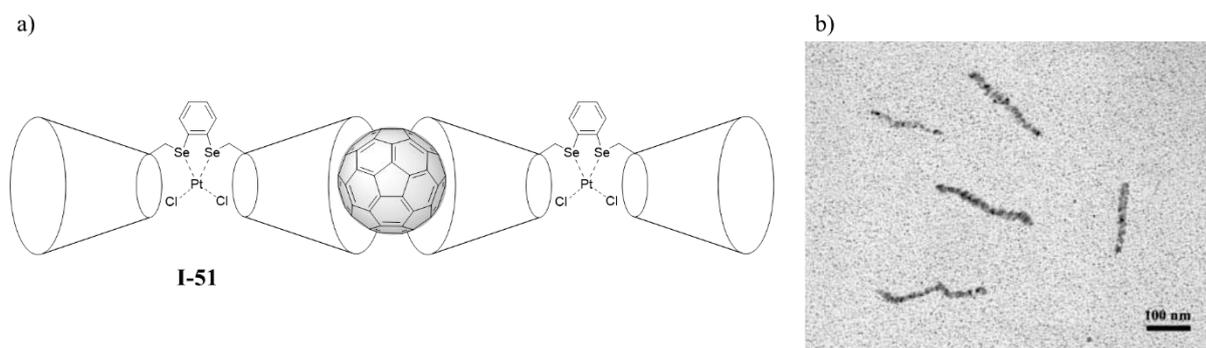


Figure I-57 : a) Structure du polymère formé par le composé **I-51** et le C<sub>60</sub> et b) image TEM du polymère (substrat carbone greffé sur grille de cuivre).<sup>159</sup>

Le C<sub>60</sub> a aussi été utilisé en tant que monomère après fonctionnalisation. En 2005, T. Haino *et al.* ont reporté la synthèse d'un monomère **I-52** possédant deux C<sub>60</sub> terminaux pour former des assemblages supramoléculaire avec le composé **I-53**.<sup>160</sup> A chaque extrémité du composé **I-53**, deux calix[5]arènes forment une cavité capable de reconnaître la partie fullerène du composé **I-52** par des interactions hydrophobes et  $\pi$ - $\pi$ .

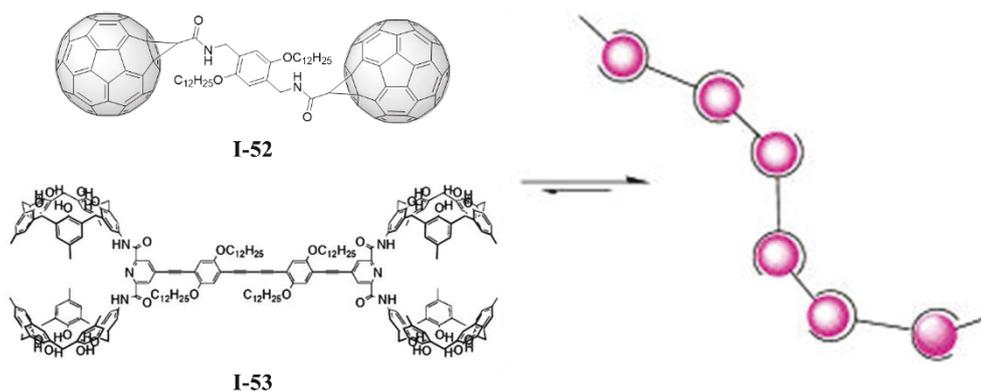


Figure I-58 : Structure des composés **I-52** et **I-53** et polymère correspondant.<sup>160</sup>

Les images SEM (Figure I-59 a et b) montrent la formation d'un réseau de fibres de 100  $\mu\text{m}$  de long avec des épaisseurs comprises entre 250 nm et 500 nm. Les images AFM (Figure I-59 c) montrent un réseau avec des épaisseurs de 60 nm et des hauteurs qui varient entre 1,2 nm et 1,9 nm. Les auteurs proposent alors que les polymères formés s'empilent par des interactions de van der Waals pour former des structures plus épaisses constituées d'une soixantaine de chaînes polymères.

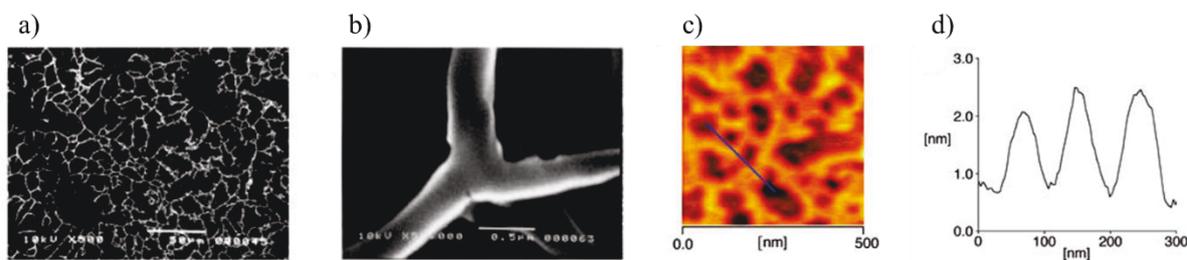


Figure I-59 : Images du polymère formé par les composés **I-52** et **I-53** a) Image SEM (*drop-cast*, substrat verre) échelle 50  $\mu\text{m}$  ; b) échelle 0,5  $\mu\text{m}$  ; c) image AFM (*drop-cast*, substrat mica, mode tapping) échelle 500 nm et d) profil du trait en bleu correspondant de l'image AFM.<sup>160</sup>

Une grande variété de polymères à base de C<sub>60</sub> a été décrite et de nombreux autres sont envisageables. La dernière catégorie que nous allons décrire utilise le C<sub>60</sub> dans des interactions donneur-accepteur.

### 2.3.3.3. Polymères supramoléculaires formés par interactions donneur-accepteur à base de C<sub>60</sub>

Les polymères donneur-accepteur sont assez rares dans la littérature. La principale raison à cela est que les interactions intermoléculaires sont faibles contrairement aux liaisons hydrogène et aux liaisons de coordination. Or le C<sub>60</sub> possède un fort caractère accepteur avec une géométrie 3D unique, son utilisation est donc envisageable pour former ce genre de polymère.

Le groupe de Nazario Martín, fort de son expérience avec les fullerènes et des interactions donneur-accepteur avec des dérivés du TTF dits  $\pi$ -étendus (nommés exTTF pour  $\pi$ -extended TTF),<sup>161</sup> a proposé en 2008 la synthèse du monomère **I-54** présentant un C<sub>60</sub> fonctionnalisé par des exTTF qui forment une pince moléculaire<sup>162</sup> donneuse d'électrons (Figure I-60).<sup>163</sup> Ce monomère joue le rôle d'hôte et d'invité pour former des polymères dits *head-to-tail*.

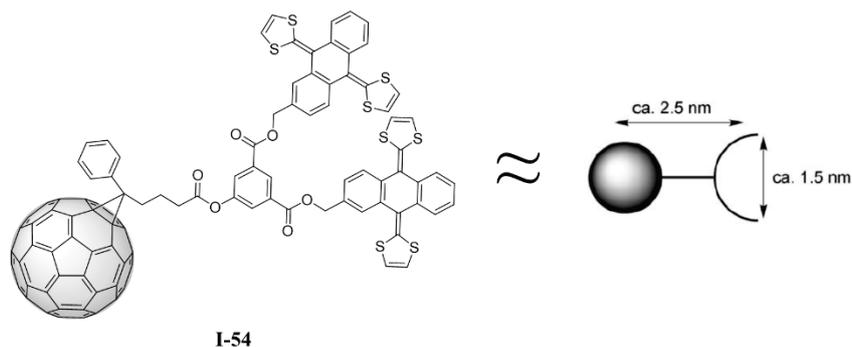


Figure I-60 : Structure du composé **I-54** et géométrie simplifiée correspondante.<sup>163</sup>

Le polymère a été étudié dans des expériences RMN <sup>1</sup>H à différentes concentrations et à différentes températures mais aussi dans des expériences de voltampérométrie cyclique à différentes concentrations (Figure I-61). Ainsi des changements sont observés témoignant de nouvelles espèces correspondant à des oligomères. Malgré ces changements, les auteurs n'ont pas été en mesure de remonter au type de mécanisme.<sup>126</sup>

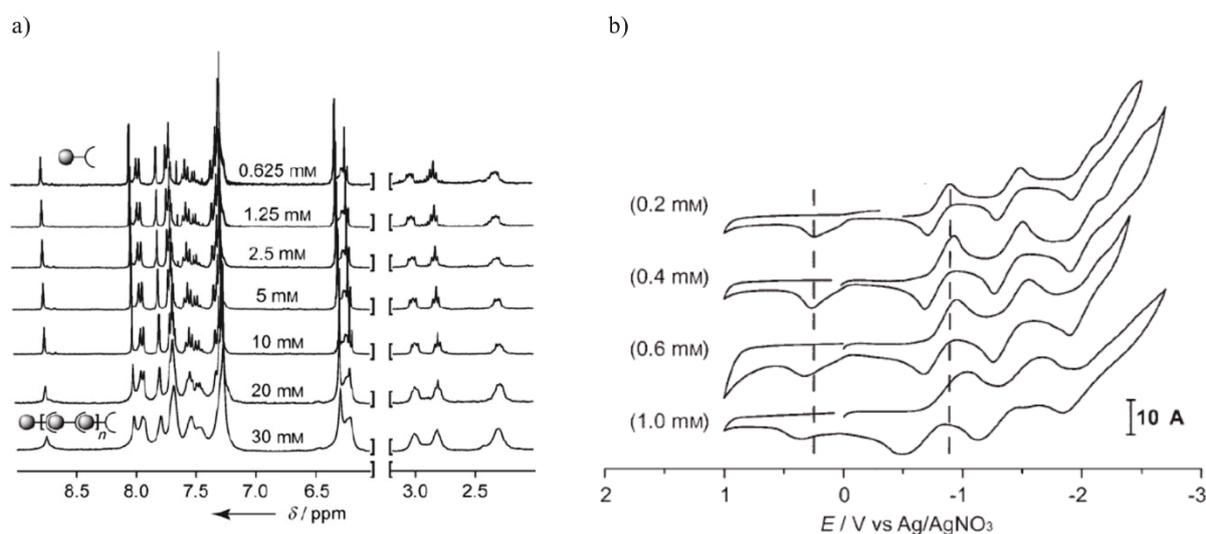


Figure I-61 : a) Expériences RMN <sup>1</sup>H à différentes concentrations du composé **I-54** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298 K) et b) Diagrammes de voltampérométrie cyclique à différentes concentrations du composé **I-54** (V vs. Ag/AgNO<sub>3</sub> ; GCE comme électrode de travail ; Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> comme électrolyte support ; 100 mV.s<sup>-1</sup> ; THF ; 298 K).<sup>163</sup>

Des images AFM ont été réalisées (Figure I-62) pour le composé **I-54** (concentration 1 μM), le composé forme des structures avec des épaisseurs inférieures à 50 nm correspondant à une vingtaine de monomères et avec des hauteurs entre 1,7 nm et 2,5 nm de la même dimension qu'un monomère. Sans connaître la structure, la formation d'oligomères a été mise en évidence.

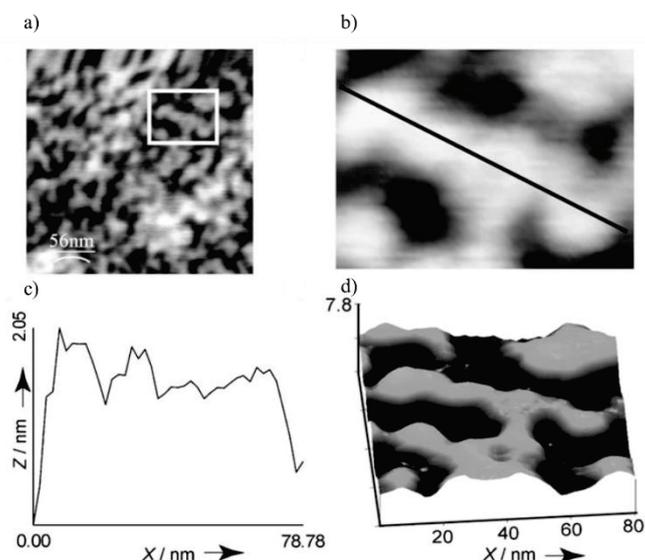


Figure I-62 : Images AFM du composé **I-54** (*drop-cast*, substrat mica, mode tapping, 1  $\mu$ M dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) a) échelle 56 nm ; b) agrandissement correspondant ; c) profil du trait noir correspondant et d) représentation 3D de b).<sup>163</sup>

En 2014, le même groupe a proposé un nouveau monomère **I-55** (Figure I-63) qui est une variante du composé **I-54**.<sup>164</sup> Ici les deux exTTF sont reliés par une chaîne alcène qui va rigidifier la structure et limiter l'éloignement des bras. A nouveau, les auteurs ont réalisé des études en solution pour mettre en avant la formation des assemblages.

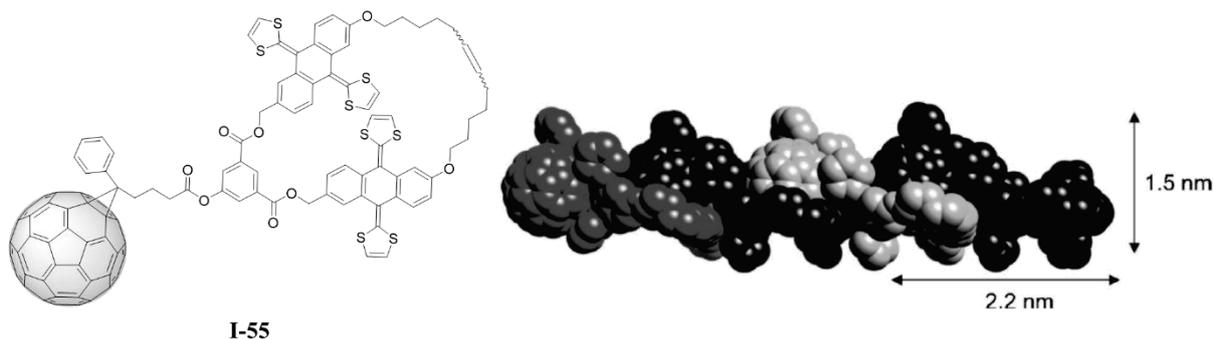


Figure I-63 : Structure du composé **I-55** et modèle 3D d'un tétramère correspondant (en nuance de gris).<sup>164</sup>

Des images AFM ont été réalisées (Figure I-64), des fibres sont observées avec des hauteurs comprises entre 1,4 et 1,6 nm pouvant correspondre à la taille d'un monomère avec des largeurs de quelques dizaines de nanomètres. Les longueurs des fibres sont très importantes avec des tailles allant jusqu'à 2  $\mu$ m. Le composé **I-55** forme donc des polymères supramoléculaires donneur-accepteur en solution et à l'état solide.

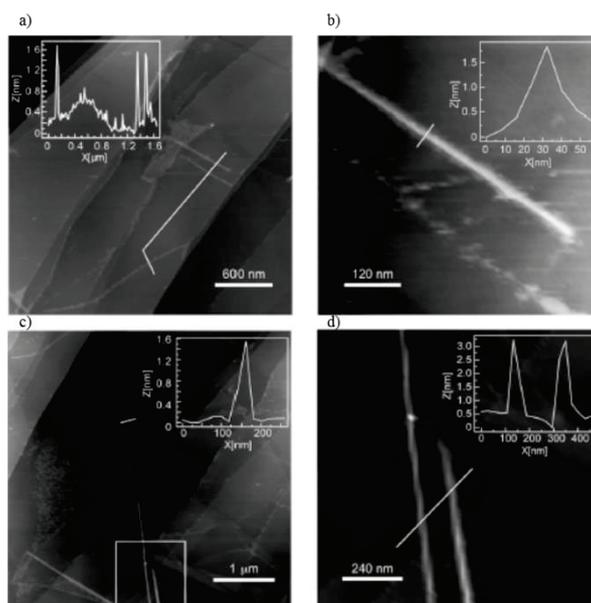


Figure I-64 : Images AFM et profils correspondant à la ligne blanche du composé **I-55** (*drop-cast*, substrat HOPG pour *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*, mode tapping, 0,1 μM dans CHCl<sub>3</sub>) a) échelle 600 nm ; b) échelle 120 nm ; c) échelle 1 μm et d) agrandissement du carré blanc image c).<sup>164</sup>

A travers ces deux exemples, le groupe de N. Martín a montré la formation de polymères supramoléculaires qui peuvent avoir un intérêt important dans la formation de dispositifs auto-organisés avec des propriétés optoélectroniques intéressantes.

En 2013, le groupe de Stéphane Campidelli a étudié le composé **I-56**.<sup>165</sup> Ce composé présente une partie C<sub>60</sub> liée à deux porphyrines qui forment une pince moléculaire donneuse d'électrons. Le composé a été étudié en RMN <sup>1</sup>H à différentes concentrations pour mettre en avant la formation du polymère en solution.

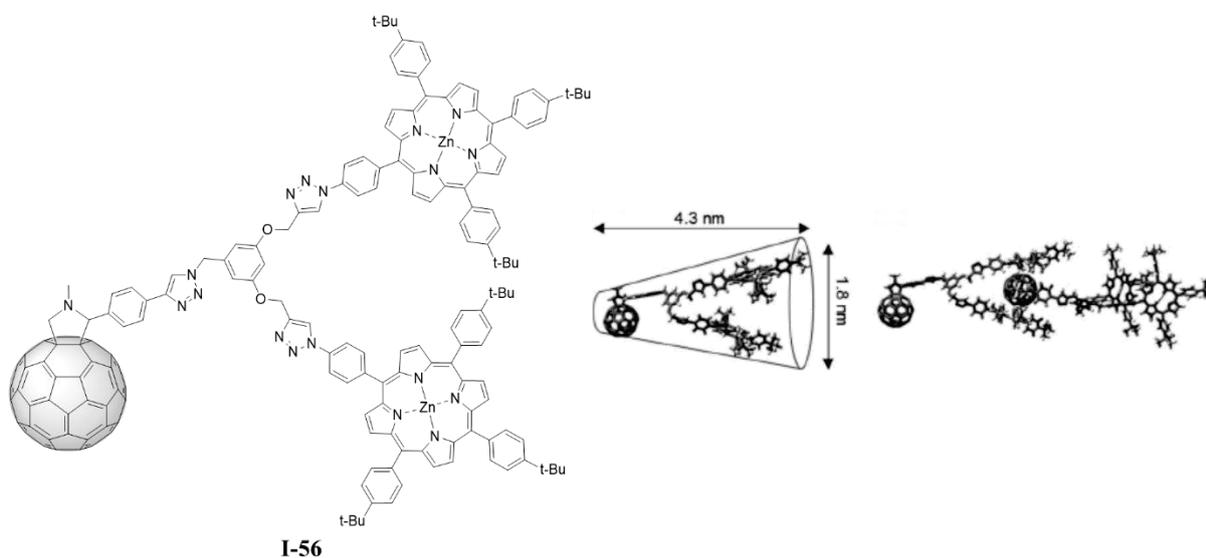


Figure I-65 : Structure du composé **I-56** ; modèles 3D d'un monomère et du dimère correspondant.<sup>165</sup>

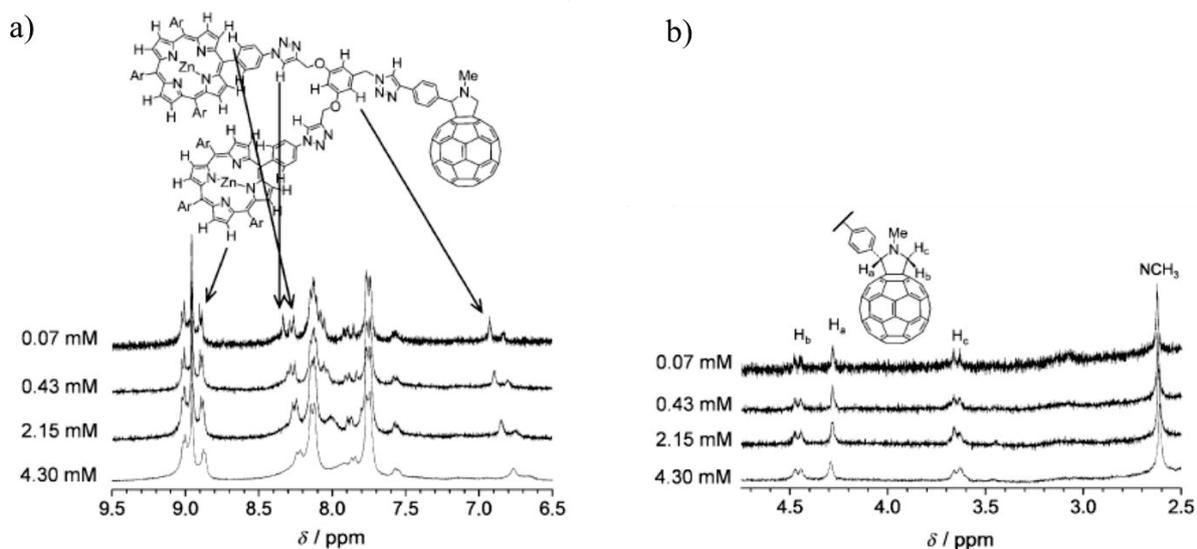


Figure I-66 : Spectres RMN <sup>1</sup>H du composé **I-56** à différentes concentrations (300 MHz, 1,1,2,2-tétrachloro[D2]éthane, 298 K) a) région 9,5 – 6,5 ppm et b) 4,7 – 2,5 ppm.<sup>165</sup>

Le composé a été étudié à l'état solide par différentes techniques, comme l'AFM (Figure I-67). A une concentration de 0,40 mM le composé **I-56** forme des fibres avec des diamètres de 20-25 nm et à une concentration de 0,15 mM des fibres sont aussi observées avec des diamètres de 2-3 nm ce qui correspond aux dimensions du monomère. Les auteurs ont donc pu observer des polymères aussi à l'état solide.

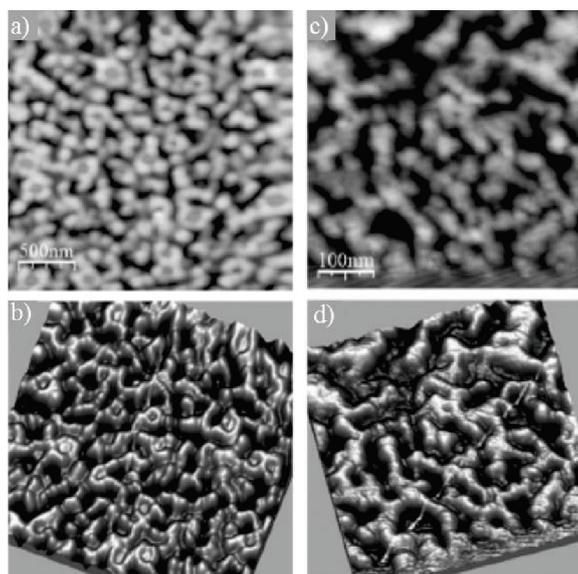


Figure I-67 : Images AFM du composé **I-56** (*spin-coating*, substrat Si/SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) à différentes concentrations a) 0,40 mM et b) représentation 3D correspondante ; c) 0,15 mM et d) représentation 3D correspondante.<sup>165</sup>

En 2016, le groupe de S. Campidelli a étudié les composés **I-57** et **I-58** (Figure I-68) qui dérivent du composé **I-56** où respectivement 1 ou 2 bras porphyrines sont remplacés respectivement par 1 ou 2 phtalocyanines.<sup>166</sup> Les auteurs ont caractérisé ces deux monomères en solution mais seulement de faibles interactions sont observées sans formation d'assemblages. Cependant les auteurs ont noté que le dérivé **I-57** semble meilleur pour former des assemblages avec une meilleure interaction entre la pince et le C<sub>60</sub>.

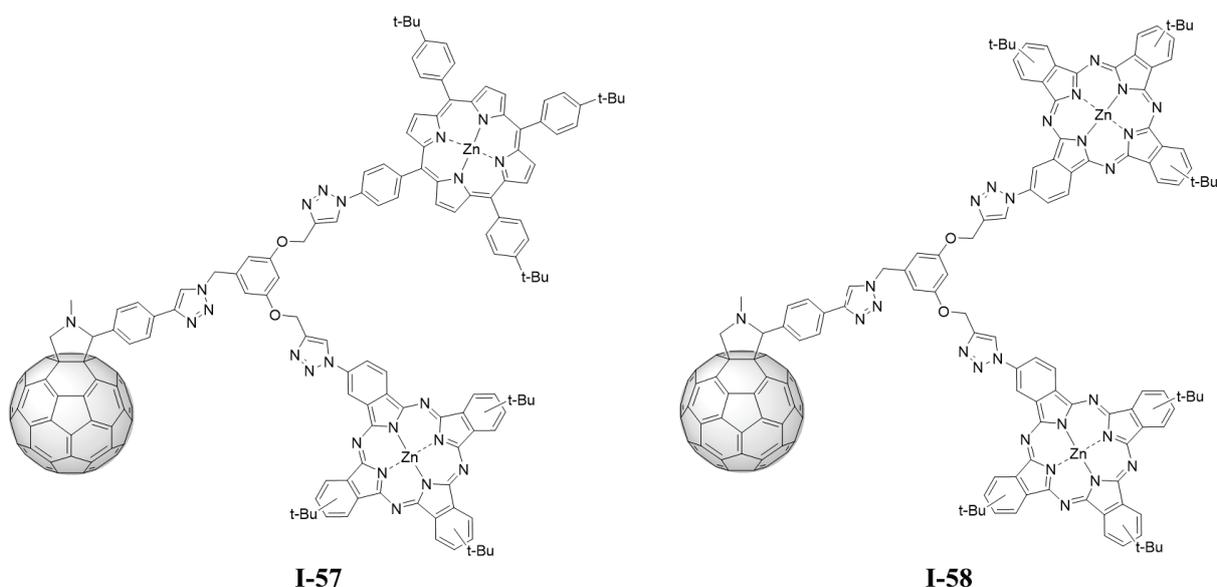


Figure I-68 : Structures des composés **I-57** et **I-58**.

Des études à l'état solide ont été réalisées. En AFM (Figure I-69) les auteurs observent des nanofibres avec des diamètres de 4 - 8 nm sans observer une réelle structuration des composés. En SEM, les auteurs observent des agrégats sphériques. Les auteurs ont donc observé une organisation à l'état solide et d'autres recherches sont *a priori* en cours.

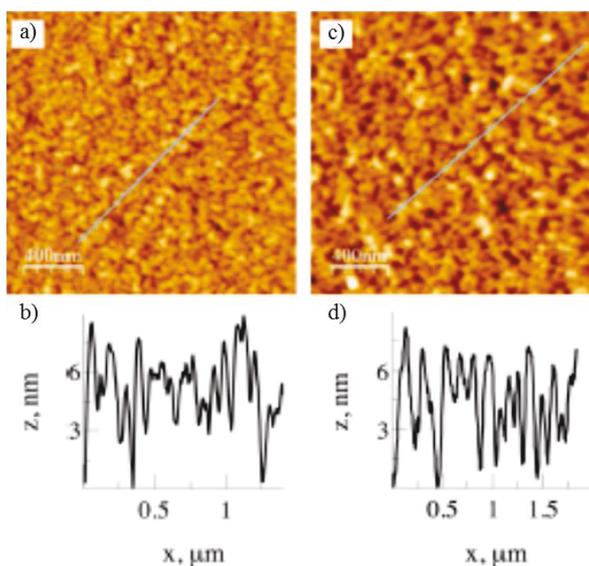


Figure I-69 : a) Images AFM du composé **I-57** (*spin-coating*, substrat Si/SiO<sub>2</sub>, 0,4 mM dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) et b) profil du trait bleu correspondant ; a) Images AFM du composé **I-58** (*spin-coating*, substrat Si/SiO<sub>2</sub>, 0,4 mM dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) et b) profil du trait bleu correspondant.<sup>166</sup>

### 3. Références

- (1) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318* (6042), 162–163.
- (2) Kroto, H. W. *Nature* **1987**, *329* (6139), 529–531.
- (3) Kroto, H. W. *Science* **1988**, *242* (4882), 1139–1145.
- (4) Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Nature* **1990**, *347* (6291), 354–358.
- (5) *Dusty Objects in the Universe*; Bussoletti, E., Vittone, A. A., Eds.; Astrophysics and Space Science Library; Springer Netherlands: Dordrecht, 1990; Vol. 165.
- (6) Krätschmer, W.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *170* (2), 167–170.
- (7) Lamb, L. D.; Huffman, D. R. *J. Phys. Chem. Solids* **1993**, *54* (12), 1635–1643.
- (8) Loutfy, R. O.; Lowe, T. P.; Moravsky, A. P.; Katagiri, S. In *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*; Springer, Dordrecht, 2002; pp 35–46.
- (9) Bogdanov, A. A.; Deininger, D.; Dyuzhev, G. A. *Tech. Phys.* **2000**, *45* (5), 521–527.
- (10) Murayama, H.; Tomonoh, S.; Alford, J. M.; Karpuk, M. E. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures* **2005**, *12* (1–2), 1–9.
- (11) Takehara, H.; Fujiwara, M.; Arikawa, M.; Diener, M. D.; Alford, J. M. *Carbon* **2005**, *43* (2), 311–319.
- (12) Tsuzuki, T. *Nanotechnology commercialization*; CRC Press, 2013.
- (13) Piccinno, F.; Gottschalk, F.; Seeger, S.; Nowack, B. *J. Nanoparticle Res.* **2012**, *14* (9).
- (14) Hendren, C. O.; Mesnard, X.; Dröge, J.; Wiesner, M. R. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45* (7), 2562–2569.
- (15) David, W. I. F.; Ibberson, R. M.; Matthewman, J. C.; Prassides, K.; Dennis, T. J. S.; Hare, J. P.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M. *Nature* **1991**, *353* (6340), 147–149.
- (16) Heiney, P. A.; Fischer, J. E.; McGhie, A. R.; Romanow, W. J.; Denenstien, A. M.; McCauley Jr., J. P.; Smith, A. B.; Cox, D. E. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66* (22), 2911–2914.
- (17) Moret, R. *Acta Crystallogr. A* **2005**, *61* (1), 62–76.
- (18) Blank, V. D.; Buga, S. G.; Dubitsky, G. A.; R. Serebryanaya, N.; Popov, M. Y.; Sundqvist, B. *Carbon* **1998**, *36* (4), 319–343.
- (19) Álvarez-Murga, M.; Hodeau, J. L. *Carbon* **2015**, *82*, 381–407.
- (20) Sundqvist, B. *Phys. Status Solidi B* **2001**, *223* (2), 469–477.
- (21) Taylor, R.; Hare, J. P.; Abdul-Sada, A. K.; Kroto, H. W. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, *0* (20), 1423–1425.
- (22) Johnson, R. D.; Meijer, G.; Bethune, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (24), 8983–8984.
- (23) Bühl, M.; Hirsch, A. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (5), 1153–1184.
- (24) Hirsch, A.; Chen, Z.; Jiao, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39* (21), 3915–3917.
- (25) Ruoff, R. S.; Tse, D. S.; Malhotra, R.; Lorents, D. C. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (13), 3379–3383.
- (26) Tomiyama, T.; Uchiyama, S.; Shinohara, H. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264* (1), 143–148.
- (27) Ruoff, R. S.; Malhotra, R.; Huestis, D. L.; Tse, D. S.; Lorents, D. C. *Nature* **1993**, *362* (6416), 140–141.
- (28) Schur, D. V.; Zaginichenko, S. Y.; Zolotareno, A. D.; Veziroglu, T. N. In *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems*; NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security; Springer, Dordrecht, 2008; pp 85–95.
- (29) Tutt, L. W.; Kost, A. *Nature* **1992**, *356* (6366), 225–226.
- (30) Nalwa, H. S. *Adv. Mater.* **1993**, *5* (5), 341–358.
- (31) Haufner, R. E.; Conceicao, J.; Chibante, L. P. F.; Chai, Y.; Byrne, N. E.; Flanagan, S.; Haley, M. M.; O'Brien, S. C.; Pan, C.; et al., . *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (24), 8634–8636.
- (32) Allemand, P. M.; Koch, A.; Wudl, F.; Rubin, Y.; Diederich, F.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Whetten, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (3), 1050–1051.
- (33) Dubois, D.; Kadish, K. M.; Flanagan, S.; Haufner, R. E.; Chibante, L. P. F.; Wilson, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (11), 4364–4366.
- (34) Dubois, D.; Kadish, K. M.; Flanagan, S.; Wilson, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (20), 7773–7774.

- (35) Haymet, A. D. *J. Chem. Phys. Lett.* **1985**, 122 (5), 421–424.
- (36) Haddon, R. C.; Brus, L. E.; Raghavachari, K. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 125 (5), 459–464.
- (37) Disch, R. L.; Schulman, J. M. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 125 (5), 465–466.
- (38) Scuseria, G. E. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 176 (5), 423–427.
- (39) Xie, Q.; Perez-Cordero, E.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114 (10), 3978–3980.
- (40) Hirsch, A. *The chemistry of the fullerenes*; Thieme organic chemistry monograph series; G. Thieme Verlag: Stuttgart; New York, 1994.
- (41) Hirsch, A. In *Fullerenes and Related Structures*; Topics in Current Chemistry; Springer, Berlin, Heidelberg, 1999; pp 1–65.
- (42) Hirsch, P. D. A.; Brettreich, D. M. *Fullerenes: Chemistry and Reactions*; 2004.
- (43) Wudl, F.; Hirsch, A.; Khemani, K. C.; Suzuki, T.; Allemand, P.-M.; Koch, A.; Eckert, H.; Srdanov, G.; Webb, H. M. In *Fullerenes*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 1992; Vol. 481, pp 161–175.
- (44) Tsuda, M.; Ishida, T.; Nogami, T.; Kurono, S.; Ohashi, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 0 (16), 1296–1298.
- (45) Rotello, V. M.; Howard, J. B.; Yadav, T.; Conn, M. M.; Viani, E.; Giovane, L. M.; Lafleur, A. L. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34 (10), 1561–1562.
- (46) Belik, P.; Gügel, A.; Spickermann, J.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32 (1), 78–80.
- (47) Rubin, Y.; Khan, S.; Freedberg, D. I.; Yerezian, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115 (1), 344–345.
- (48) Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115 (21), 9798–9799.
- (49) Prato, M.; Maggini, M. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31 (9), 519–526.
- (50) Hirsch, A.; Li, Q.; Wudl, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30 (10), 1309–1310.
- (51) Seshadri, R.; Govindaraj, A.; Nagarajan, R.; Pradeep, T.; Rao, C. N. R. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33 (15), 2069–2070.
- (52) Kampe, K.-D.; Egger, N.; Vogel, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32 (8), 1174–1176.
- (53) Skiebe, A.; Hirsch, A.; Klos, H.; Gotschy, B. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 220 (1), 138–140.
- (54) Hirsch, A.; Grösser, T.; Skiebe, A.; Soi, A. *Chem. Ber.* **1993**, 126 (4), 1061–1067.
- (55) Hirsch, A.; Soi, A.; Karfunhel, H. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31 (6), 766–768.
- (56) Bingel, C. *Chem. Ber.* **1993**, 126 (8), 1957–1959.
- (57) Krusic, P. J.; Wasserman, E.; Keizer, P. N.; Morton, J. R.; Preston, K. F. *Science* **1991**, 254 (5035), 1183–1185.
- (58) Birkett, P. R.; Hitchcock, P. B.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M. *Nature* **1992**, 357 (6378), 479–481.
- (59) Birkett, P. R.; Avent, A. G.; Darwish, A. D.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 0 (15), 1230–1232.
- (60) Schick, G.; Kampe, K.-D.; Hirsch, A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 0 (19), 2023–2024.
- (61) Nagashima, H.; Terasaki, H.; Kimura, E.; Nakajima, K.; Itoh, K. *J. Org. Chem.* **1994**, 59 (6), 1246–1248.
- (62) Tanaka, H.; Abe, Y.; Matsuo, Y.; Kawai, J.; Soga, I.; Sato, Y.; Nakamura, E. *Adv. Mater.* **2012**, 24 (26), 3521–3525.
- (63) Wang, G.-W.; Murata, Y.; Komatsu, K.; Wan, T. S. M. *Chem. Commun.* **1996**, 0 (17), 2059–2060.
- (64) Miki, S.; Kitao, M.; Fukunishi, K. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37 (12), 2049–2052.
- (65) Avent, A. G.; Birkett, P. R.; Crane, J. D.; Darwish, A. D.; Langley, G. J.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 0 (12), 1463–1464.
- (66) Sawamura, M.; Iikura, H.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118 (50), 12850–12851.
- (67) Matsuo, Y.; Nakamura, E. *Chem. Rev.* **2008**, 108 (8), 3016–3028.
- (68) Sawamura, M.; Nagahama, N.; Toganoh, M.; Hackler, U. E.; Isobe, H.; Nakamura, E.; Zhou, S.-Q.; Chu, B. *Chem. Lett.* **2000**, 29 (9), 1098–1099.
- (69) Matsuo, Y.; Tahara, K.; Nakamura, E. *Chem. Lett.* **2005**, 34 (8), 1078–1079.
- (70) Matsuo, Y.; Kuninobu, Y.; Muramatsu, A.; Sawamura, M.; Nakamura, E. *Organometallics* **2008**, 27 (14), 3403–3409.
- (71) Matsuo, Y.; Iwashita, A.; Nakamura, E. *Chem. Lett.* **2006**, 35 (8), 858–859.
- (72) Nakae, T.; Matsuo, Y.; Nakamura, E. *Org. Lett.* **2008**, 10 (4), 621–623.

- (73) Itoh, Y.; Kim, B.; Gearba, R. I.; Tremblay, N. J.; Pindak, R.; Matsuo, Y.; Nakamura, E.; Nuckolls, C. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (4), 970–975.
- (74) Matsuo, Y.; Zhang, Y.; Nakamura, E. *Org. Lett.* **2008**, *10* (6), 1251–1254.
- (75) Matsuo, Y.; Matsuo, K.; Nanao, T.; Marczak, R.; Gayathri, S. S.; Guldi, D. M.; Nakamura, E. *Chem. Asian J.* **2008**, *3* (5), 841–848.
- (76) Matsuo, Y.; Park, B.-K.; Mitani, Y.; Zhong, Y.-W.; Maruyama, M.; Nakamura, E. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, *31* (3), 697–699.
- (77) Matsuo, Y.; Kuninobu, Y.; Ito, S.; Sawamura, M.; Nakamura, E. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (20), 7407–7412.
- (78) Matsuo, Y.; Muramatsu, A.; Lu, J.; Nakamura, E. *Chem. Lett.* **2010**, *39* (4), 342–343.
- (79) Matsuo, Y.; Iwashita, A.; Nakamura, E. *Organometallics* **2008**, *27* (18), 4611–4617.
- (80) Maruyama, M.; Guo, J.-D.; Nagase, S.; Nakamura, E.; Matsuo, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (18), 6890–6893.
- (81) Matsuo, Y.; Maruyama, M.; Gayathri, S. S.; Uchida, T.; Guldi, D. M.; Kishida, H.; Nakamura, A.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (35), 12643–12649.
- (82) Halim, M.; Kennedy, R. D.; Khan, S. I.; Rubin, Y. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (9), 3974–3976.
- (83) Halim, M.; Kennedy, R. D.; Suzuki, M.; Khan, S. I.; Diaconescu, P. L.; Rubin, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (17), 6841–6851.
- (84) Bouwkamp, M. W.; Meetsma, A. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (1), 8–9.
- (85) Matsuo, Y.; Tahara, K.; Sawamura, M.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (28), 8725–8734.
- (86) Hamasaki, R.; Matsuo, Y.; Nakamura, E. *Chem. Lett.* **2004**, *33* (3), 328–329.
- (87) Matsuo, Y.; Iwashita, A.; Oyama, H.; Nakamura, E. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50* (26), 3411–3413.
- (88) Zhong, Y.-W.; Matsuo, Y.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (11), 3052–3053.
- (89) Matsuo, Y.; Morita, K.; Nakamura, E. *Chem. Asian J.* **2008**, *3* (8–9), 1350–1357.
- (90) Sawamura, M.; Iikura, H.; Ohama, T.; Hackler, U. E.; Nakamura, E. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *599* (1), 32–36.
- (91) Harano, K.; Gorgoll, R. M.; Nakamura, E. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (69), 7629–7631.
- (92) Homma, T.; Harano, K.; Isobe, H.; Nakamura, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (9), 1665–1668.
- (93) Homma, T.; Harano, K.; Isobe, H.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (16), 6364–6370.
- (94) Kennedy, R. D.; Ayzner, A. L.; Wanger, D. D.; Day, C. T.; Halim, M.; Khan, S. I.; Tolbert, S. H.; Schwartz, B. J.; Rubin, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (51), 17290–17292.
- (95) Tassone, C. J.; Ayzner, A. L.; Kennedy, R. D.; Halim, M.; So, M.; Rubin, Y.; Tolbert, S. H.; Schwartz, B. J. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (45), 22563–22571.
- (96) Kennedy, R. D.; Halim, M.; Khan, S. I.; Schwartz, B. J.; Tolbert, S. H.; Rubin, Y. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18* (24), 7418–7433.
- (97) Sawamura, M.; Toganoh, M.; Kuninobu, Y.; Kato, S.; Nakamura, E. *Chem. Lett.* **2000**, *29* (3), 270–271.
- (98) *Org. Synth.* **2006**, *83*, 80.
- (99) Matsuo, Y.; Muramatsu, A.; Hamasaki, R.; Mizoshita, N.; Kato, T.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (2), 432–433.
- (100) Sawamura, M.; Kawai, K.; Matsuo, Y.; Kanie, K.; Kato, T.; Nakamura, E. *Nature* **2002**, *419* (6908), 702–705.
- (101) Isobe, H.; Mashima, H.; Yorimitsu, H.; Nakamura, E. *Org. Lett.* **2003**, *5* (23), 4461–4463.
- (102) Zhong, Y.-W.; Matsuo, Y.; Nakamura, E. *Org. Lett.* **2006**, *8* (7), 1463–1466.
- (103) Nitta, H.; Harano, K.; Isomura, M.; Backus, E. H. G.; Bonn, M.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (23), 7677–7680.
- (104) Isobe, H.; Cho, K.; Solin, N.; Werz, D. B.; Seeberger, P. H.; Nakamura, E. *Org. Lett.* **2007**, *9* (22), 4611–4614.
- (105) Nitta, H.; Minami, K.; Harano, K.; Nakamura, E. *Chem. Lett.* **2014**, *44* (3), 378–380.
- (106) Zhou, S.; Burger, C.; Chu, B.; Sawamura, M.; Nagahama, N.; Toganoh, M.; Hackler, U. E.; Isobe, H.; Nakamura, E. *Science* **2001**, *291* (5510), 1944–1947.
- (107) Gorgoll, R. M.; Tsubota, T.; Harano, K.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (24), 7568–7571.

- (108) Harano, K.; Yamada, J.; Mizuno, S.; Nakamura, E. *Chem. Asian J.* **2015**, *10* (1), 172–176.
- (109) Isobe, H.; Homma, T.; Nakamura, E. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, *104* (38), 14895–14898.
- (110) Maeda, R.; Noiri, E.; Isobe, H.; Homma, T.; Tanaka, T.; Negishi, K.; Doi, K.; Fujita, T.; Nakamura, E. *Hypertens. Res.* **2008**, *31* (1), 141–151.
- (111) Mohanta, V.; Dey, D.; Ramakumar, S.; Patil, S. *Langmuir* **2015**, *31* (50), 13600–13608.
- (112) Matsuo, Y.; Muramatsu, A.; Kamikawa, Y.; Kato, T.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (30), 9586–9587.
- (113) Niinomi, T.; Matsuo, Y.; Hashiguchi, M.; Sato, Y.; Nakamura, E. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (32), 5804–5811.
- (114) Matsuo, Y.; Nakamura, E. In *Chemistry of Nanocarbons*; Akasaka, T., Wudl, F., Nagase, S., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd, 2010; pp 173–187.
- (115) Aguirre, J. C.; Ferreira, A.; Ding, H.; Jenekhe, S. A.; Kopidakis, N.; Asta, M.; Pilon, L.; Rubin, Y.; Tolbert, S. H.; Schwartz, B. J.; Dunn, B.; Ozolins, V. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (34), 19505–19523.
- (116) Aguirre, J. C.; Arntsen, C.; Hernandez, S.; Huber, R.; Nardes, A. M.; Halim, M.; Kilbride, D.; Rubin, Y.; Tolbert, S. H.; Kopidakis, N.; Schwartz, B. J.; Neuhauser, D. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (6), 784–792.
- (117) Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular chemistry*, 2nd ed.; Wiley: Chichester, UK, 2009.
- (118) Steed, J. W.; Turner, D. R.; Wallace, K. J. *Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry*; John Wiley: Chichester, England; Hoboken, NJ, 2007.
- (119) Spitsina, N. G.; Gritsenko, V. V.; Kaplunov, M. G.; Dyachenko, O. A.; Yagubskii, A. B. *Russ. Chem. Bull.* **2001**, *50* (8), 1423–1425.
- (120) Spitsina, N. G.; Gritsenko, V. V.; D'yachenko, O. A.; Yagubskii, É. *Phys. Solid State* **2002**, *44* (3), 531–533.
- (121) Spitsina, N. G.; Gritsenko, V. V.; Dyachenko, O. A.; Yagubskii, E. B. *Synth. Met.* **2002**, *126* (2–3), 275–276.
- (122) Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1995.
- (123) Lehn, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29* (11), 1304–1319.
- (124) Ciferri, A. *Supramolecular polymers*; CRC press, 2005.
- (125) Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Meijer, E. W.; Sijbesma, R. P. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (12), 4071–4098.
- (126) De Greef, T. F. A.; Smulders, M. M. J.; Wolffs, M.; Schenning, A. P. H. J.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (11), 5687–5754.
- (127) Smulders, M. M. J.; Nieuwenhuizen, M. M. L.; de Greef, T. F. A.; van der Schoot, P.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16* (1), 362–367.
- (128) Fouquey, C.; Lehn, J.-M.; Levelut, A.-M. *Adv. Mater.* **1990**, *2* (5), 254–257.
- (129) Gulik-Krzywicki, T.; Fouquey, C.; Lehn, J. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1993**, *90* (1), 163–167.
- (130) Armstrong, G.; Buggy, M. *J. Mater. Sci.* **2005**, *40* (3), 547–559.
- (131) Rieth, S.; Baddeley, C.; Badjić, J. D. *Soft Matter* **2007**, *3* (2), 137–154.
- (132) Pranata, J.; Wierschke, S. G.; Jorgensen, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (8), 2810–2819.
- (133) Beijer, F. H.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37* (1–2), 75–78.
- (134) Söntjens, S. H. M.; Sijbesma, R. P.; van Genderen, M. H. P.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (31), 7487–7493.
- (135) Beijer, F. H.; Sijbesma, R. P.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (27), 6761–6769.
- (136) Sijbesma, R. P.; Beijer, F. H.; Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Hirschberg, J. H. K. K.; Lange, R. F. M.; Lowe, J. K. L.; Meijer, E. W. *Science* **1997**, *278* (5343), 1601–1604.
- (137) Folmer, B. J. B.; Sijbesma, R. P.; Versteegen, R. M.; van der Rijt, J. a. J.; Meijer, E. W. *Adv. Mater.* **2000**, *12* (12), 874–878.
- (138) de Greef, T. F. A.; Meijer, E. W. *Nature* **2008**, *453* (7192), 171–173.
- (139) Berl, V.; Schmutz, M.; Krische, M. J.; Houry, R. G.; Lehn, J.-M. *Chem. – Eur. J.* **2002**, *8* (5), 1227–1244.
- (140) Sabadini, E.; Francisco, K. R.; Bouteiller, L. *Langmuir* **2010**, *26* (3), 1482–1486.
- (141) Bellot, M.; Bouteiller, L. *Langmuir* **2008**, *24* (24), 14176–14182.

- (142) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O'Keeffe, M.; Paik Suh, M.; Reedijk, J. *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85* (8), 1715–1724.
- (143) Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. *Nature* **2003**, *423* (6941), 705–714.
- (144) Férey, G. *J. Solid State Chem.* **2000**, *152* (1), 37–48.
- (145) Modder, J. F.; Vrieze, K.; Spek, A. L.; Challa, G.; Van Koten, G. *Inorg. Chem.* **1992**, *31* (7), 1238–1247.
- (146) Velten, U.; Rehahn, M. *Chem. Commun.* **1996**, *0* (23), 2639–2640.
- (147) Michelsen, U.; Hunter, C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39* (4), 764–767.
- (148) Li, G.; McGown, L. B. *Science* **1994**, *264* (5156), 249–251.
- (149) Hill, J. P.; Jin, W.; Kosaka, A.; Fukushima, T.; Ichihara, H.; Shimomura, T.; Ito, K.; Hashizume, T.; Ishii, N.; Aida, T. *Science* **2004**, *304* (5676), 1481–1483.
- (150) Kim, K.; Kim, D.; Lee, J. W.; Ko, Y. H.; Kim, K. *Chem. Commun.* **2004**, *0* (7), 848–849.
- (151) Ho Ko, Y.; Kim, E.; Hwang, I.; Kim, K. *Chem. Commun.* **2007**, *0* (13), 1305–1315.
- (152) Giacalone, F.; Martín, N. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (12), 5136–5190.
- (153) Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78* (6), 841–843.
- (154) Ouyang, J.; Hong Goh, S.; Li, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *347* (4), 344–348.
- (155) Fujita, N.; Yamashita, T.; Asai, M.; Shinkai, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (8), 1257–1261.
- (156) Fang, H.; Shi, Z.; Li, Y.; Xiao, S.; Li, H.; Liu, H.; Zhu, D. *Synth. Met.* **2003**, *135–136* (Supplement C), 843–844.
- (157) Fang, H.; Wang, S.; Xiao, S.; Yang, J.; Li, Y.; Shi, Z.; Li, H.; Liu, H.; Xiao, S.; Zhu, D. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (8), 1593–1597.
- (158) Sánchez, L.; Rispens, M. T.; Hummelen, J. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (5), 838–840.
- (159) Liu, Y.; Wang, H.; Liang, P.; Zhang, H.-Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (20), 2690–2694.
- (160) Haino, T.; Matsumoto, Y.; Fukazawa, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (25), 8936–8937.
- (161) Pérez, E. M.; Sierra, M.; Sánchez, L.; Torres, M. R.; Viruela, R.; Viruela, P. M.; Ortí, E.; Martín, N. *Angew. Chem.* **2007**, *119* (11), 1879–1883.
- (162) Hardouin-Lerouge, M.; Hudhomme, P.; Sallé, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *40* (1), 30–43.
- (163) Fernández, G.; Pérez, E. M.; Sánchez, L.; Martín, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (6), 1094–1097.
- (164) Isla, H.; Pérez, E. M.; Martín, N. *Angew. Chem.* **2014**, *126* (22), 5735–5739.
- (165) Ho, K.-H. L.; Hijazi, I.; Rivier, L.; Gautier, C.; Jusselme, B.; de Miguel, G.; Romero-Nieto, C.; Guldi, D. M.; Heinrich, B.; Donnio, B.; Campidelli, S. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (34), 11374–11381.
- (166) Ho, K. H. L.; Jusselme, B.; Campidelli, S. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2016**, *20* (08n11), 1142–1147.



# Chapitre II : Polymères supramoléculaires à base de penta(TTF)[60]fullerènes



Afin de former de nouveaux polymères supramoléculaires basés sur des interactions donneur-accepteur, nous avons cherché à former des monomères intégrant le C<sub>60</sub> et le TTF. Ces choix ne sont pas anodins et sont le fruit d'une double mouvance.

Premièrement, la littérature présente de nombreux exemples dans le domaine de la chimie supramoléculaire utilisant le C<sub>60</sub> comme accepteur d'électrons et le TTF comme donneur d'électrons.<sup>1,2</sup> Les applications sont nombreuses avec par exemple la reconnaissance ou l'édification de structures discrètes ou étendues.

Deuxièmement, le laboratoire est fort d'une expérience dans la chimie du TTF<sup>3-6</sup> avec de nombreuses publications sur son utilisation pour la formation de complexes à transfert de charges, de récepteurs moléculaires, de sondes électrochimiques... Parallèlement, le laboratoire s'est intéressé au fullerène comme molécule invitée neutre déficiente en électrons, comme matériaux accepteurs pour le domaine de l'électronique organique ou comme unité électroactive dans des systèmes de type dyade ou triade.

Dans cette première partie, nous nous attèlerons à la synthèse des monomères **1** et **2** (Figure II-1), à l'étude de leurs propriétés et aux études des polymères supramoléculaires.

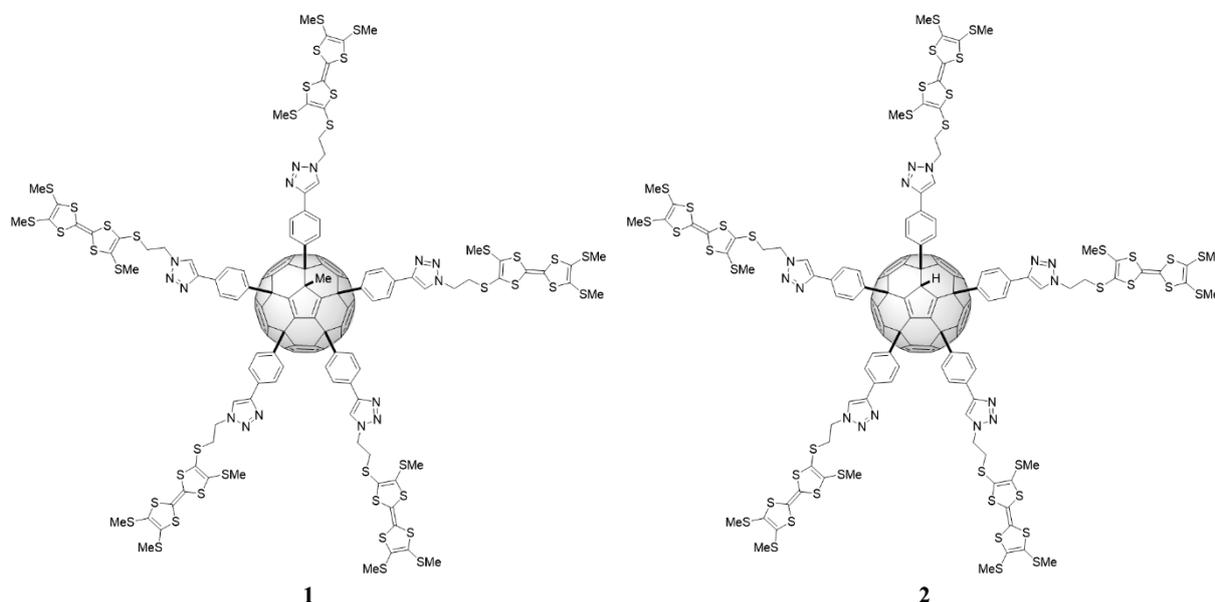


Figure II-1 : Structures des penta(TTF)[60]fullerènes **1** et **2**.

# 1. Etat de l'art - Le tétrathiafulvalène - TTF : donneur d'électrons $\pi$

## 1.1. Histoire du TTF

### 1.1.1. Découverte du TTF et propriétés électrochimiques

Les premiers dérivés du tétrathiafulvalène (TTF) ont été synthétisés par S. Hünig *et al.* dès 1969,<sup>7</sup> mais le TTF dit « nu » **II-1** (Figure II-2) a été synthétisé simultanément par des voies différentes en 1970 par F. Wudl *et al.*<sup>8</sup> et par D. L. Coffen *et al.*<sup>9</sup> La molécule obtenue est formée de deux parties 1,3-dithiole reliées par une double liaison. Les auteurs rapporteront déjà une propriété très intéressante du TTF, celle de pouvoir former des sels de chlore stables.

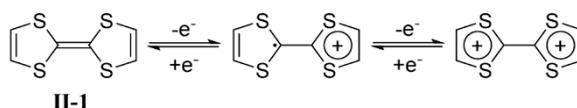


Figure II-2: Structure du TTF **II-1** et les deux étapes d'oxydation réversibles.

Sous la forme non oxydée, le TTF **II-1** est une molécule plane non-aromatique possédant 14 électrons  $\pi$ . Lorsqu'il s'oxyde une fois le TTF forme le cation radicalaire TTF<sup>+</sup>, l'apparition d'une simple liaison entraîne une séparation des deux cycles, un présente une charge positive qui est aromatique (6 électrons  $\pi$ ) et l'autre non aromatique avec un électron libre (7 électrons  $\pi$ ). Lorsqu'il s'oxyde deux fois, le dication TTF<sup>2+</sup> présente cette fois deux cycles chargés positivement et aromatiques (Figure II-2).

Pour démontrer ce caractère donneur d'électrons, de nombreuses études électrochimiques ont été menées sur le TTF. La première étude en voltampérométrie cyclique date de 1970 par D. L. Coffen *et al.* et a été publiée en 1971.<sup>10</sup> Les auteurs ont reporté les premières valeurs des potentiels d'oxydation réversibles du TTF (Figure II-3). De nombreuses autres études ont été menées par la suite dans des conditions différentes,<sup>11,12</sup> même si les potentiels d'oxydation diffèrent, ils restent relativement identiques avec  $E_{1/2}^1 \cong 0,34$  V vs. ECS et  $E_{1/2}^2 \cong 0,70$  vs. ECS.

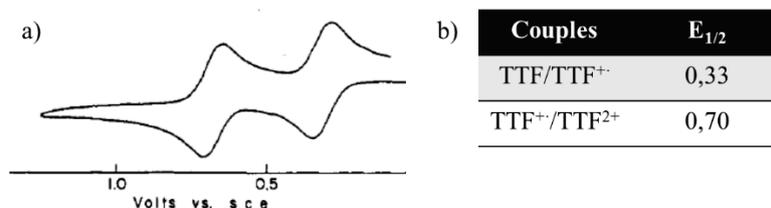


Figure II-3 : a) Diagramme de voltampérométrie cyclique du TTF **II-1** (V vs. ECS ou SCE en anglais ; Pt comme électrode de travail ; Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> 0,1 M comme électrolyte support ; 120 mV.s<sup>-1</sup> ; acétonitrile)<sup>10</sup> et b) potentiels d'oxydoréduction correspondants aux pics des couples du TTF en V vs. ECS.

Ainsi, les deux étapes d'oxydation du TTF conduisent à la formation de cycles aromatiques et donc de cations stables à des potentiels relativement accessibles, faisant du TTF un composé donneur d'électrons de choix pour les applications en chimie supramoléculaire (interaction donneur-accepteur),<sup>6,13</sup> en électronique organique<sup>11</sup> et en tant qu'interrupteur moléculaire.<sup>4</sup>

### 1.1.2. Premières utilisations du TTF et de ses dérivés

Historiquement, le TTF a permis la formation d'un « métal organique » autrement dit d'un complexe de transfert de charge dès 1973.<sup>14-16</sup> En effet, en le mettant en présence d'une molécule qui peut accepter les électrons comme la 7,7,8,8-tétracyano-*p*-quinodiméthane (TCNQ), un complexe se forme et peut être isolé sous forme de cristaux. La structure de ce complexe obtenue en 1974<sup>17</sup> est un empilement  $\pi$ - $\pi$  des cations TTF<sup>+</sup> parallèle à l'empilement des anions TCNQ<sup>-</sup> (Figure II-4 a). Le composé a un caractère

de semi-conducteur à température ambiante ou basse avec une conductivité qui augmente lorsque la température diminue et qui atteint un maximum à 60 K où le complexe est considéré comme métallique. Puis à nouveau, le composé a un caractère de semi-conducteur lorsque la température diminue en dessous de 60 K (Figure II-4 b).

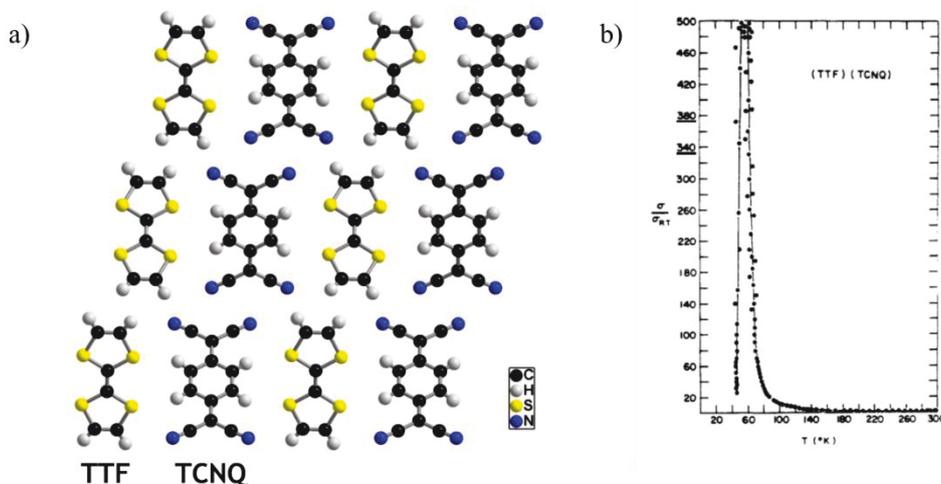


Figure II-4 : a) Structure RX du complexe TTF-TCNQ et b) conductivité normalisée (par rapport à la conductivité à température ambiante) en fonction de la température du complexe TTF-TCNQ.<sup>15</sup>

En 1980, le dérivé tétraméthyltétrasélenafulvalène TMTSF **II-2** (Figure II-5 a) a été utilisé pour former un sel supraconducteur dit de Bechgaard qui est le premier supraconducteur organique.<sup>18,19</sup> Ce premier sel  $(TMTSF)_2PF_6$  présente un empilement  $\pi$ - $\pi$  des TMTSF et possède un caractère supramoléculaire en dessous de 0,9 K et à 12 kbar (Figure II-5 b).

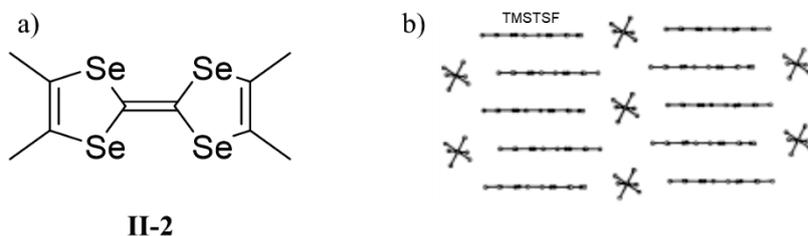


Figure II-5 : a) Structure du TMTSF **II-2** et b) sel de Bechgaard  $(TMTSF)_2PF_6$  vu de côté de l'empilement du TMTSF.<sup>19</sup>

Par la suite, d'autres sels de Bechgaard ont été synthétisés avec de nombreux exemples utilisant le bis(éthylènedithio)tétrathiafulvalène (BEDT-TTF) **II-3** (Figure II-6),<sup>20-22</sup> avec un record de température pour l'observation de la supraconductivité de 11,6 K à pression atmosphérique pour le  $(BEDT-TTF)_2Cu[N(CN)_2]Br$ .<sup>23</sup>

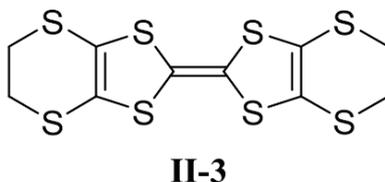


Figure II-6 : Structure du BEDT-TTF **II-3**.

Ces applications illustrent l'importance du TTF en tant que donneur d'électrons dans le domaine de l'électronique organique mais l'utilisation de complexes de transfert de charge ou de sels limite les utilisations du TTF. La nécessité de synthétiser de nouveaux TTF apparaît donc clairement pour l'élaboration de nouveaux systèmes donneurs et par extension de nouvelles applications.

## 1.2. Synthèses de dérivés du TTF

### 1.2.1. De la première synthèse du TTF aux dérivés 1,3-dithioles

Chronologiquement pour synthétiser les premiers TTFs, la synthèse couramment employée était celle utilisant des amines tertiaires sur des sels de 1,3-ditholium comme pour le TTF nu **II-1** (Figure II-7).<sup>8,24</sup> Mais le problème principal de cette réaction est que les composés 1,3-dithioles ne doivent pas être substitués par des groupements électroattracteurs.<sup>25</sup>

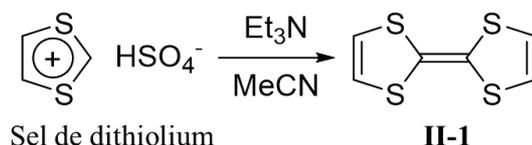


Figure II-7 : Synthèse du TTF **II-1** à partir d'un sel de ditholium.

Parallèlement, l'intérêt croissant du TTF **II-1** à sa découverte a poussé les chercheurs à fonctionnaliser et à l'intégrer dans des molécules plus complexes.<sup>5</sup> Par conséquent, la limitation à l'utilisation des amines a entraîné la communauté scientifique à envisager d'autres voies de synthèses. Un des recours intéressant est l'utilisation de 1,3-dithiole-2-one ou de 1,3-dithiole-2-thione.

Quelques exemples de synthèses de 1,3-dithioles peuvent être cités. Un exemple antérieur à la découverte du TTF est celui de D. B. J. Easton et D. Leaver de 1965 qui vont proposer la synthèse du composé **II-4** à partir de l'éthylène trithiocarbonate et de l'éthynedicarboxylate de diméthyle (Figure II-8).<sup>26</sup> Ce composé peut être saponifié et l'acide correspondant obtenu peut alors être utilisé dans des réactions d'estérification ou être décarboxylé.<sup>27</sup>

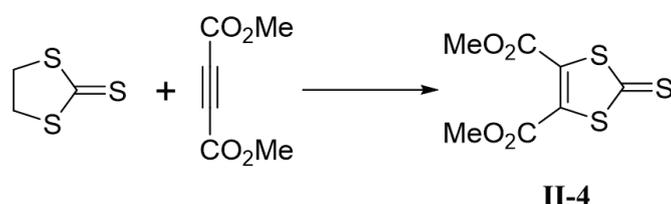


Figure II-8 : Synthèse du composé **II-4**.

Un autre exemple est celui permettant d'obtenir des dérivés fonctionnalisés à partir du zincate **II-5** obtenu la première fois par G. Steimecke *et al.* en 1979.<sup>28</sup> Le zincate est synthétisé en grande quantité en réduisant du CS<sub>2</sub> avec du sodium dans le DMF, puis par précipitation avec du chlorure de zinc.<sup>29</sup> Le composé **II-5** peut ensuite réagir avec une grande variété de dérivés halogénés pour conduire à des composés dérivés de la 1,3-dithiole-2-thione fonctionnalisée en position 4 et 5 (Figure II-9).

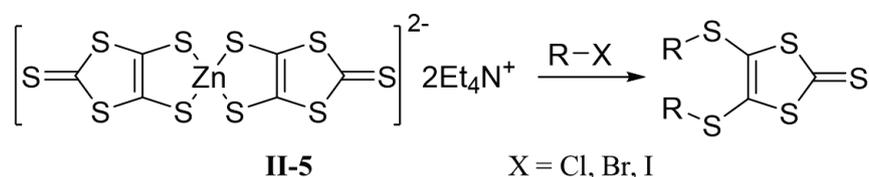
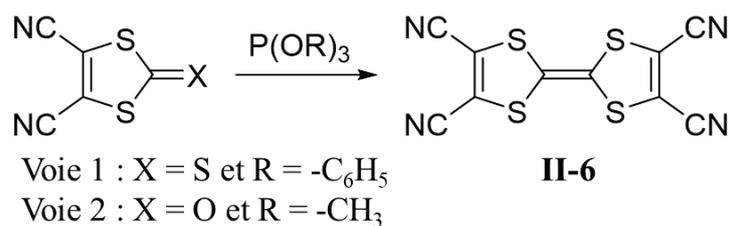


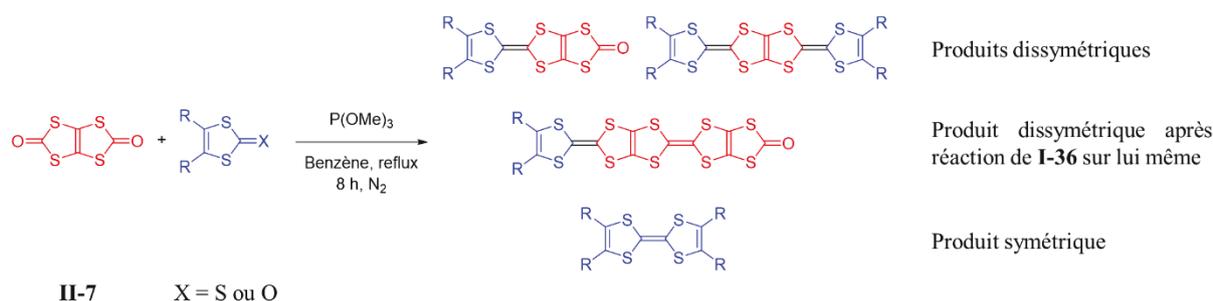
Figure II-9 : Zincate **II-5** et schéma de réaction avec des dérivés halogénés.

### 1.2.2. Dès 1,3-dithioles à la synthèse de nouveaux dérivés du TTF

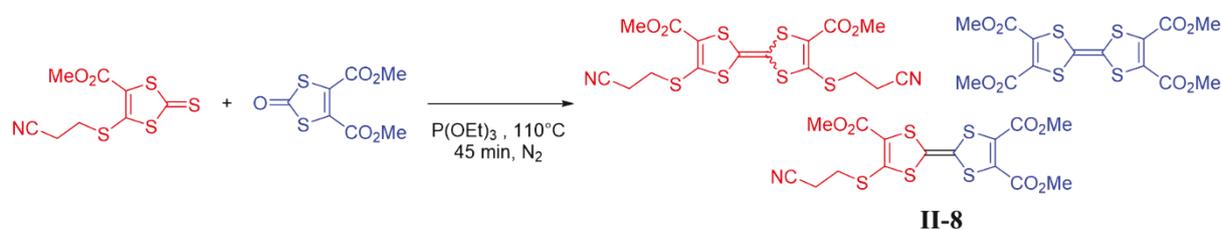
Ces nouveaux 1,3-dithioles ont d'abord été mis à réagir sur eux-mêmes en présence de dérivés de phosphites dans des réactions de type Corey-Winter en série dithiole.<sup>30,31</sup> En 1974 et 1975, plusieurs publications présentent la synthèse du tétracyano-TTF **II-6** à partir du 4,5-dicyano-1,3-dithiol-2-one ou du 4,5-dicyano-1,3-dithiol-2-thione (Figure II-10).<sup>25,32,33</sup>


 Figure II-10 : Les deux voies de synthèse conduisant au composé **II-6**.<sup>25,32,33</sup>

Il faudra attendre 1979 avec M. Engler *et al.* pour voir les premières réactions de couplages entre deux moitiés 1,3-dithioles différentes avec du phosphite de triméthyle.<sup>34</sup> Ces réactions de couplage font intervenir le 1,3,4,6-tétrathiapentalène-2,5-dione **II-7** (Figure II-11),<sup>34-37</sup> mais ont l'inconvénient de conduire à de nombreux composés y compris les composés symétriques (Figure II-11).


 Figure II-11 : Schéma du couplage entre le composé **II-7** et des dérivés de 1,3-dithioles en présence de phosphite de triméthyle.<sup>34</sup>

Par la suite, de nombreux couplages ont été réalisés.<sup>38,39</sup> Un exemple de 1995 a permis l'obtention du composé **II-8** avec un rendement de 52%.<sup>40</sup> Dans cette réaction les conditions diffèrent légèrement, d'une part le phosphite de triéthyle joue le rôle de solvant et de réactif, d'autre part les deux moitiés de 1,3-dithioles utilisées sont forcément une cétone et une thiocétone (Figure II-12). Malgré un bon rendement pour le composé **II-8**, les produits symétriques sont à nouveau obtenus.


 Figure II-12 : Synthèse du composé **II-8**.<sup>40</sup>

Aujourd'hui de nombreux exemples utilisent cette voie pour conduire à des dérivés dissymétriques du TTF.<sup>41,42</sup> Le principal avantage à l'utilisation de composés dissymétriques est la possibilité de choisir les groupements à chaque position et donc de pouvoir intégrer ces dérivés dans un grand nombre de molécules plus élaborées.

## 2. Stratégies de synthèse pour la formation des composés cibles

La voie de synthèse utilisée pour obtenir les différents pentaadduits passe par des cycloadditions 1,3-dipolaires entre une plateforme penta(organo)[60]fullerène possédant cinq fonctions alcynes déprotégées et cinq azotures dérivés du TTF.

## 2.1. Synthèses des plateformes penta(organo)[60]fullerène

La synthèse des plateformes utilise la réaction de penta-fonctionnalisation introduite par E. Nakamura.<sup>43</sup> Les deux plateformes visées sont le penta(TMS)-2-méthyl[60]fullerène **3**<sup>44</sup> et son analogue le penta(TMS)-2-hydro[60]fullerène **4** (Figure II-13).<sup>45</sup> La différence entre les composés **3** et **4** est le choix du substituant en position 2, l'avantage du groupement méthyle sur l'hydrogène est la stabilité apportée au composé et il peut être inséré facilement pendant la réaction de penta-fonctionnalisation en utilisant l'iodométhane. Cependant, la gêne stérique est aussi son défaut car le groupement méthyle peut empêcher les empilements.<sup>44,46,47</sup> La synthèse du composé **4** avec un hydrogène a aussi été réalisée dans l'optique d'obtenir des assemblages avec le composé **2** si aucun assemblage n'était observé avec le composé **1** et aussi car les penta(organo)-2-hydro[60]fullerènes sont plus cristallogènes.

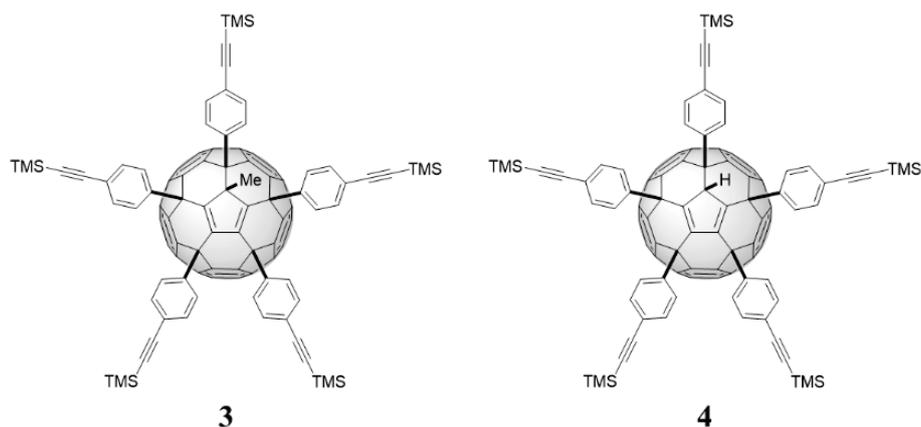


Figure II-13 : Structures des plateformes penta(TMS)[60]fullerènes **3** et **4**.

### 2.1.1. Synthèses de l'organocuprate

La synthèse des plateformes nécessite dans un premier temps de synthétiser les motifs qui serviront pour la formation des bras. Pour travailler avec des réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire, le bras choisi doit intégrer une fonction alcyne. Malheureusement à cause de l'instabilité des alcynes, les fonctions alcynes doivent être protégées. Le groupement protecteur choisi est le groupement triméthylsilyle qui est suffisant pour cette réaction car facile à retirer.

La première étape est un couplage de Sonogashira entre les deux produits commerciaux : le 2-bromo-4-iodobenzène et le triméthylsilylacétylène. Cette réaction se fait facilement dans le THF anhydre en présence de triéthylamine et de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (Figure II-14). Le produit **5** est obtenu à l'échelle de plusieurs grammes avec un rendement de 84%.

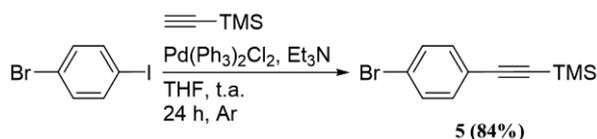
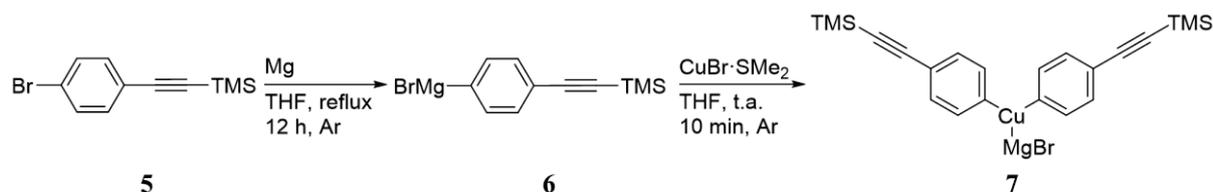


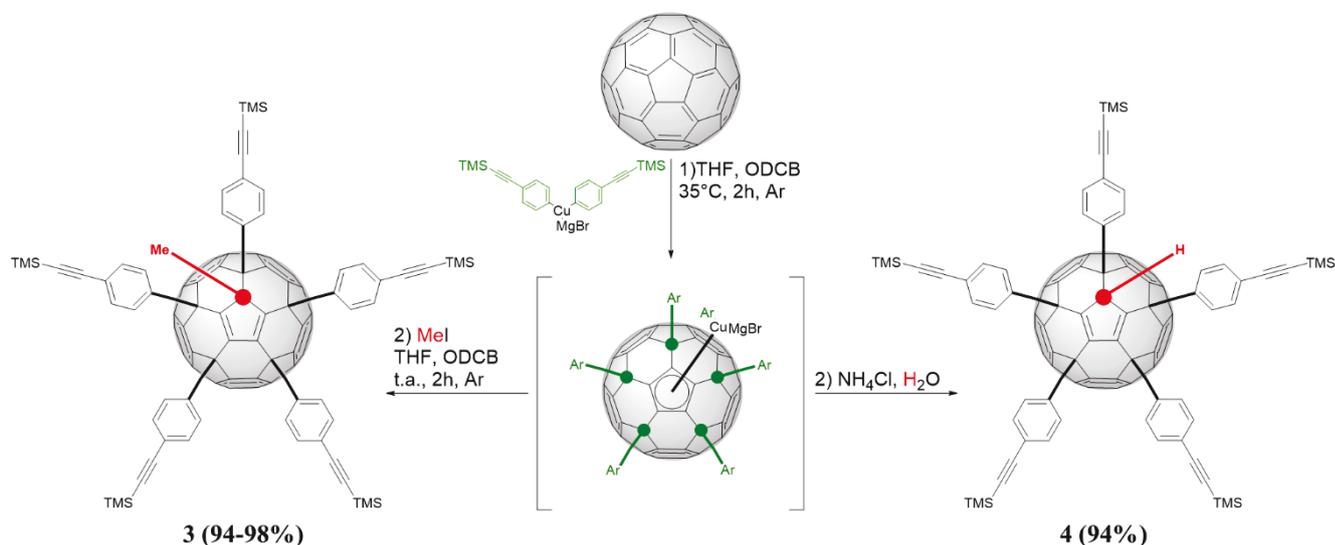
Figure II-14 : Synthèse du composé **5**.

Le dérivé bromé **5** doit être obtenu en grande quantité puisque pour la réaction de penta-fonctionnalisation entre 15 et 25 équivalents de composé sont utilisés. Dans un premier temps, le réactif de Grignard **6** est préparé à partir du composé **5**, puis est mis à réagir sur du  $\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2$  pour conduire à l'organocuprate **7** qui est le réactif qui va réagir sur le  $\text{C}_{60}$  (Figure II-15).<sup>48</sup> Pour des raisons de stabilité et de réactivité, le réactif de Grignard n'est pas conservé, ainsi que l'organocuprate qui est utilisé directement sur le  $\text{C}_{60}$ . Pour obtenir le composé **7**, le THF doit être anhydre et 1,05 équivalent de  $\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2$  est utilisé, de plus ce dernier doit être très pur et contenir le moins possible d'oxyde de cuivre (II).

Figure II-15 : Synthèses de l'organomagnésien **6** et l'organocuprate **7**.

### 2.1.2. Réaction de pentafunctionalisation de Nakamura

Le composé **7** obtenu peut alors réagir sur le  $C_{60}$  pour réaliser deux réactions de bis-addition-1,4 et une réaction d'addition-1,2. Le  $C_{60}$  en solution dans l'ODCB est ajouté sur le composé **7**. Le mélange est agité 2 heures à seulement  $35^{\circ}\text{C}$ , car dans ce cas, le chauffage ne doit pas être trop élevé sinon la réaction de décaaddition peut avoir lieu.<sup>49</sup> Le carbanion pentaadduit est obtenu et peut alors réagir sur plusieurs électrophiles, soit avec de l'iodométhane pour obtenir le composé **3** ou avec de l'eau pour conduire au composé **4** (Figure II-16). Dans les deux cas, cette réaction conduit aux plateformes penta(TMS)[60]fullerènes avec des rendements supérieurs à 94%.

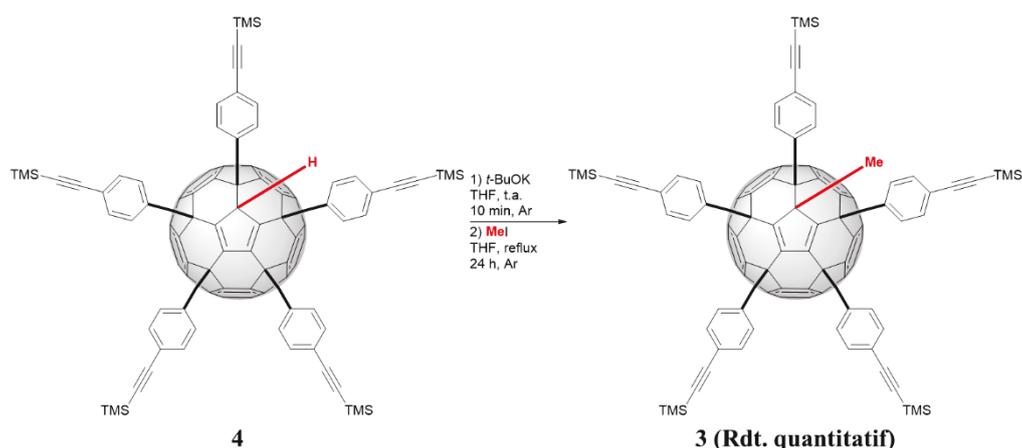
Figure II-16 : Synthèses des composés **3** et **4**.

La réaction de pentafunctionalisation conduit aux composés **3** et **4**. Malgré les nombreuses précautions à prendre pour rester en milieu anhydre, cette réaction peut se faire à l'échelle de plusieurs grammes. La purification est très simple car elle passe par une évaporation du THF, puis par une filtration sur gel de silice suivie d'une précipitation. Les produits sont finalement obtenus avec une grande pureté.

Les deux composés **3** et **4** sont donc obtenus à l'échelle du gramme avec de bons rendements. Les deux produits peuvent être conservés plusieurs mois à condition qu'ils soient stockés à l'abri de la lumière et dans le cas du composé **4**, que le flacon soit mis sous argon et au réfrigérateur.

### 2.1.3. Déprotonation d'un penta(organo)-2-hydroxy[60]fullerène

En utilisant la labilité du proton en position 2, le composé **4** est intéressant pour obtenir de nouveaux penta(organo)-2-alkyl[60]fullerènes sans avoir à refaire la réaction de pentafunctionalisation.<sup>46,50,51</sup>

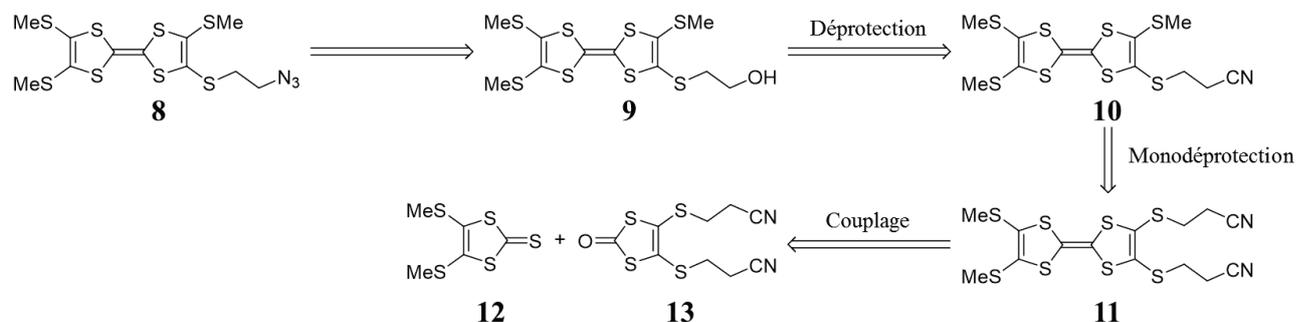
Figure II-17 : Synthèse du composé **3** à partir du composé **4**.

Comme décrit par E. Nakamura à plusieurs reprises,<sup>43,52</sup> le composé **4** peut être déprotoné en quelques minutes par *t*-BuOK pour former un carbanion intermédiaire avec comme contre-ion le potassium qui n'est pas isolé et qui réagit avec un dérivé halogéné. Par exemple l'iodométhane peut réagir avec le carbanion pour conduire au composé **3** avec un rendement quantitatif (Figure II-17).

Cette voie de synthèse peut être utilisée pour insérer de nouvelles chaînes alkyles en position 2 comme nous le verrons ultérieurement.

## 2.2. Synthèse de l'azoture de TTF

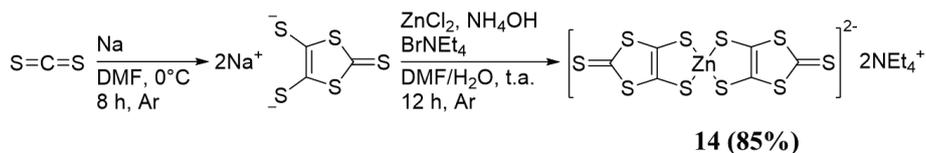
La principale difficulté à la synthèse du composé **8** est sa « dissymétrie » (Figure II-18) qui implique une synthèse en deux temps. Dans un premier temps, les dérivés 1,3-dithioles **12** et **13** sont synthétisés et sont mis à réagir ensemble dans une réaction de couplage pour obtenir le dérivé de TTF **11**. Dans un second temps, la synthèse consiste à la fonctionnalisation de ce composé en plusieurs étapes pour obtenir le composé cible **8**.

Figure II-18 : Schéma rétrosynthétique du composé **8**.

### 2.2.1. Synthèses des dérivés du 1,3-dithiole

#### 2.2.1.1. Synthèse du zincate **14**

Les synthèses des composés **12** et **13** commencent avec la synthèse du composé **14** qui est un dérivé du zincate (espèce de type  $\text{ZnX}_4^{2-}$ ). Cette réaction se fait en plusieurs étapes *in situ*, la première étape consiste en la réduction du  $\text{CS}_2$  par du sodium dans le DMF pour conduire à une espèce intermédiaire 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate de sodium. Ce composé n'est pas isolé, le zincate est formé par ajout d'une solution de chlorure de zinc (II) ( $\text{ZnCl}_2$ ) dans l'ammoniaque et est isolé par précipitation avec une solution aqueuse de bromure de tétraéthylammonium ( $\text{BrNEt}_4$ ). Le solide est filtré et lavé pour obtenir le composé **14** à l'échelle de plusieurs dizaines de grammes avec un rendement de 85% (Figure II-19).<sup>28,29</sup>

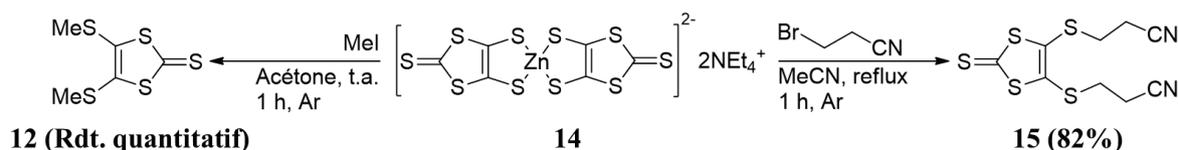

 Figure II-19 : Synthèse du composé **14**.

### 2.2.1.2. Synthèses des composés **12** et **13**

Le zincate **14** est alors utilisé avec différents dérivés halogénés pour conduire à des dérivés de la 1,3-dithiole-2-thione substitués en position 4 et 5. Pour obtenir le TTF **8**, deux moitiés doivent être synthétisées à partir du composé **14**.

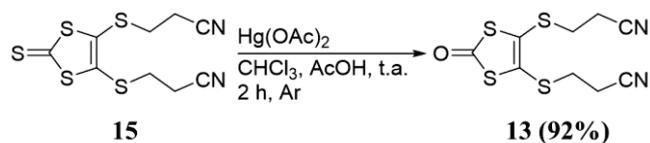
Le premier hémi-TTF **12** est obtenu par simple agitation du composé **14** dans l'acétone et en ajoutant de l'iodométhane. La réaction se fait en 1 heure à température ambiante, le produit est juste filtré sur gel de silice et recristallisé dans l'éther de pétrole pour obtenir plusieurs grammes de composé **12** avec un rendement quantitatif (Figure II-20).

Le deuxième dérivé 1,3-dithiole **15** est obtenu par addition de 3-bromopropionitrile dans l'acétonitrile (MeCN) et en agitant cette fois au reflux pendant une heure. De même le produit est filtré sur gel de silice et est recristallisé dans l'éther de pétrole pour obtenir plusieurs grammes de composé **12** avec un rendement de 82% (Figure II-20).


 Figure II-20 : Synthèses des composés **12** et **15** à partir du zincate **14**.

Avec les composés **12** et **15**, le couplage pourrait être envisageable comme décrit dans de plusieurs publications.<sup>38,39</sup> Cependant, pour optimiser les chances de former le composé **11** lors du couplage, les conditions utilisées sont celles de J. Lau *et al.* qui nécessite un dérivé 1,3-dithiol-2-thione et un dérivé 1,3-dithiol-2-one.<sup>40</sup>

Ainsi, il a été choisi de convertir le composé **15** en 1,3-dithiol-2-one **13** à l'aide de l'acétate de mercure (II). Cette réaction se fait facilement par agitation des deux composés dans un mélange chloroforme et acide acétique. Après filtration des sels et plusieurs lavages à l'eau, le solide est recristallisé dans l'éthanol pour conduire au composé **13** avec un rendement de 92% (Figure II-21).


 Figure II-21 : Synthèse du composé **13**.

Ces deux composés sont obtenus avec de bons rendements à l'échelle de plusieurs grammes, ce qui est important pour la réaction de couplage suivante.

## 2.2.2. Réaction de couplage et fonctionnalisation du TTF

### 2.2.2.1. Réaction de couplage

La réaction de couplage se fait entre le composé **12** et **13** dans le triméthylphosphite  $\text{P(OMe)}_3$  qui sert à la fois de réactif et de solvant. Pour optimiser la probabilité d'avoir le composé **11** dissymétrique, les deux moitiés de TTF doivent être insérées avec un ratio 1:1. La réaction se fait au reflux du  $\text{P(OMe)}_3$

pendant 4 heures. Le produit est ensuite filtré et purifié sur gel de silice pour obtenir le composé **11** avec un rendement de 52% (Figure II-22).

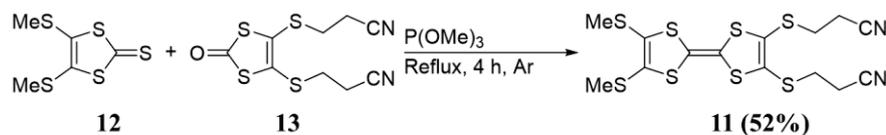


Figure II-22 : Synthèse du composé **11**.

Le principal inconvénient de cette synthèse est la formation des produits symétriques **11a** et **11b**. Cependant, dans ce cas la polarité induite par les groupements propionitriles permet d'avoir une différence de polarité importante entre les composés, ce qui facilite beaucoup la purification sur gel de silice (Figure II-23).

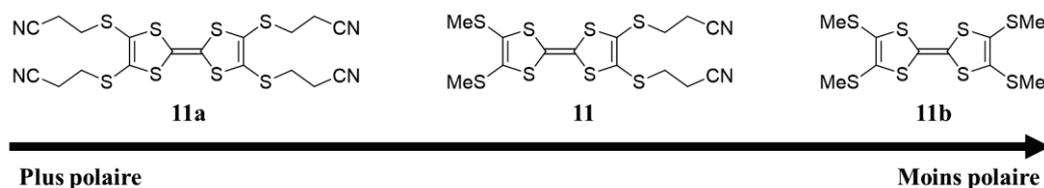


Figure II-23 : Différences de polarité entre les composés **11**, **11a** et **11b**.

### 2.2.2.2. Synthèse de l'azoture de TTF **8**

Les synthèses des composés **8**, **9** et **10** s'appuient sur la publication de K. Qvortrup *et al.* de 2009.<sup>53</sup> La première réaction consiste en une monodéprotection du TTF **11** sur un des deux bras 2-cyanoéthylthio (Figure II-24). La réaction se déroule *in situ* en deux étapes, la première étape est la déprotection qui conduit à un intermédiaire thiolate non isolé (Figure II-25) qui est mis à réagir avec un électrophile, ici l'iodométhane pour conduire au TTF **10** avec un rendement de 94%.

De même, la déprotection du composé **10** conduit au thiolate qui peut réagir avec le 2-chloroéthanol pour fournir le composé **9** avec un rendement de 61% (Figure II-24).

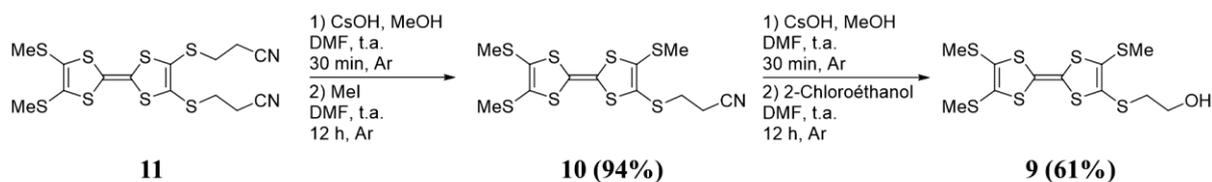


Figure II-24 : Synthèses des composés **9** et **10**.

Dans les deux cas, pour que la réaction de déprotection soit effective, la solution de TTF dans le DMF et la solution d'hydroxyde de césium dans le méthanol doivent être dégazées avec de l'argon pendant au moins 30 minutes, en effet la présence d'oxygène peut oxyder la fonction thiolate des intermédiaires et entraîner la formation de ponts disulfures (Figure II-25).

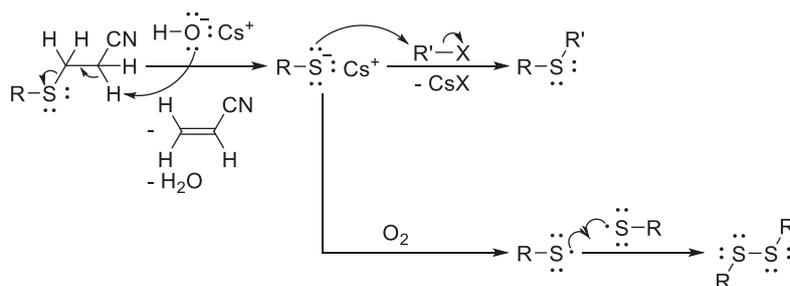


Figure II-25 : Schéma réactionnel de la formation d'un dérivé alkylthio et de la formation d'un pont disulfure.

Pour obtenir le composé **8**, le TTF **9** est engagé dans une réaction de type Mitsunobu qui utilise de l'azoture de diphenylphosphoryle (DPPA) et de la 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU) (Figure II-26) comme décrit par A. S. Thompson *et al.* en 1993<sup>54</sup> qui ont modifié les conditions introduites par B. Lal *et al.* en 1977.<sup>55</sup>

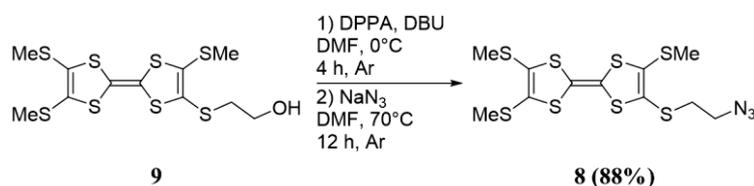


Figure II-26 : Synthèse du composé **8**.

Dans cette réaction l'alcool est déprotoné par la DBU pour conduire à l'alcoolate qui va réagir avec la DPPA, ce nouvel intermédiaire peut alors réagir sur l'ion  $\text{N}_3^-$  pour conduire au composé **8** (Figure II-27). L'ajout d'ions  $\text{N}_3^-$  via l'azoture de sodium permet d'augmenter considérablement le rendement de la réaction car la seule utilisation de DPPA ne permet pas de convertir tout le produit.

De plus pour augmenter les rendements, les conditions de la réaction ont été modifiées par rapport à celle proposée par K. Qvortrup *et al.*<sup>53</sup> En effet après avoir mis à réagir le TTF **8** avec la DPPA et la DBU pendant 4 heures en accord avec la publication, de l'azoture de sodium est ajouté et le mélange est agité à 70°C pendant 12 heures. Notons que dans la publication, le mélange est agité 24 heures à température ambiante. Le produit est ensuite lavé à l'eau puis est purifié sur gel de silice pour conduire au composé **8** avec 88% de rendement contre 80% dans la publication.

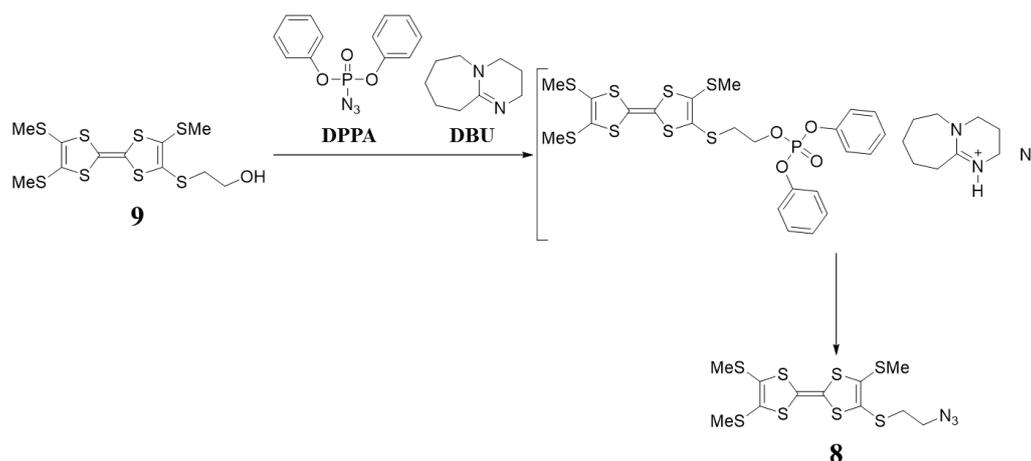


Figure II-27 : Schéma réactionnel pour l'obtention du composé **8**.

Ainsi le composé **8** est obtenu en 7 étapes avec un rendement global de 17% à l'échelle du gramme. Cette quantité doit être assez importante car les molécules cibles **1** et **2** intègrent 5 bras TTF et leurs synthèses nécessitent beaucoup d'équivalents.

## 2.3. Synthèse des penta(TTF)[60]fullerènes

### 2.3.1. Déprotection des alcynes

Les deux plateformes protégées **3** et **4** ne permettent pas leurs utilisations dans des réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire, c'est pourquoi la déprotection des cinq fonctions alcynes est nécessaire.

Eiichi Nakamura a étudié les réactions de cycloaddition sur les pentaadduits à plusieurs reprises, y compris avec les plateformes **3** et **4** déprotégées.<sup>45,56-58</sup> Pour utiliser les plateformes, E. Nakamura *et al.* réalisent la déprotection avec du fluorure de tétrabutylammonium (TBAF) et purifient les penta(alcynes)[60]fullerènes **16** et **17** (Figure II-28). Cependant, les composés déprotégés sont beaucoup

moins solubles que leurs analogues protégés par des silyles, ce qui peut compliquer leur purification. De plus, les alcynes sont réactifs et nécessitent une utilisation rapide dans des conditions inertes.

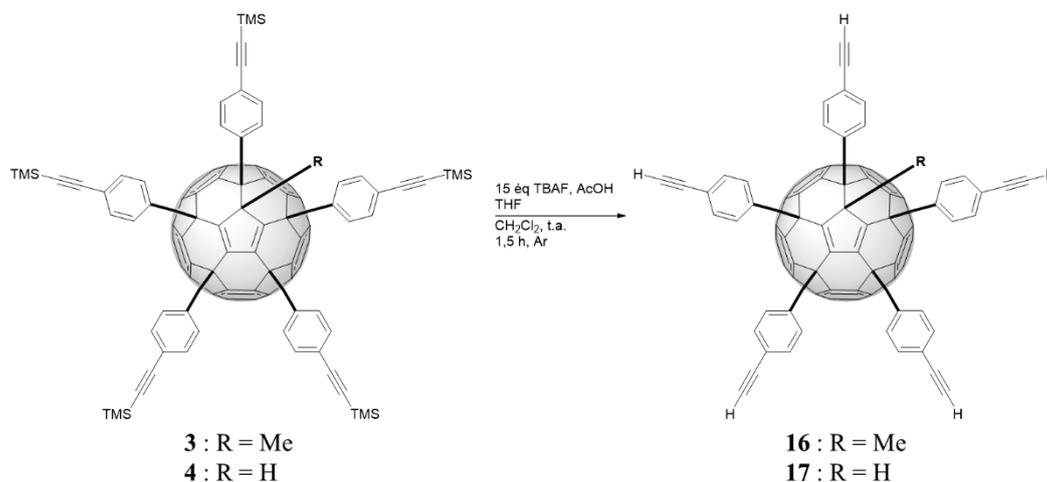


Figure II-28 : Synthèses des composés **16** et **17** par le groupe d'E. Nakamura.<sup>45,58</sup>

Nous avons développé une nouvelle approche où les composés **16** et **17** ne sont pas isolés. Cette approche est basée sur les travaux de J.-F. Nierengarten *et al.* qui ont étudié les réactions de Huisgen avec des fullerènes fonctionnalisés.<sup>59-63</sup> En 2009, J. Hiel et J.-F. Nierengarten vont reporter le cas d'un fullerène hexaadduit possédant 12 fonctions alcynes protégées par des groupements TMS qui est déprotégé *in situ* par du TBAF avant de réagir dans 12 réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire.<sup>60</sup>

Par la suite, les pentaadduits seront donc déprotégés *in situ* en présence du TTF.

### 2.3.2. La réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire

Les réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire ont été étudiées par Rolf Huisgen dans les années 1960.<sup>64,65</sup> Ces réactions ont été remises au goût du jour, avec les travaux dès 2002 du groupe de M. Meldal<sup>66,67</sup> et du groupe du nobélisé K. B. Sharpless<sup>68</sup> qui a introduit le terme de chimie « click » fin des années 1990. Cette réaction a lieu entre un azoture et un alcyne avec comme catalyseur du cuivre (I) (Figure II-29), dans la littérature, le sigle *CuAAC-reaction* est parfois rencontré et signifie *Copper Azide/Alkyne Cycloaddition-reaction*.

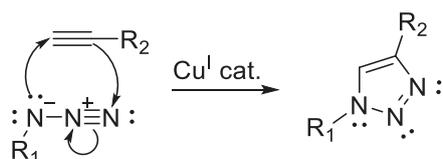


Figure II-29 : Schéma réactionnel simplifié de la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée au Cu(I).

K. B. Sharpless a incorporé cette réaction parmi les réactions « click » définies par les critères suivants :

- Réaction rapide.
- Haut rendement.
- Régiosélectivité.
- Peu de sous-produits formés.
- Economie d'atomes.
- Pas de déchets toxiques formés.

-Flexibilité avec des réactions possibles à l'état solide et en solution, dans tous les solvants usuels y compris des mélanges homogènes ou hétérogènes.

-Stéréospécificité.

En plus de respecter ces critères, la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire permet la formation de dérivés du 1,2,3-triazole qui présentent les avantages d'être stables chimiquement (oxydation, réduction, hydrolyse...) et qui présentent une polarité intermédiaire (solubilisation en milieu apolaire ou polaire).

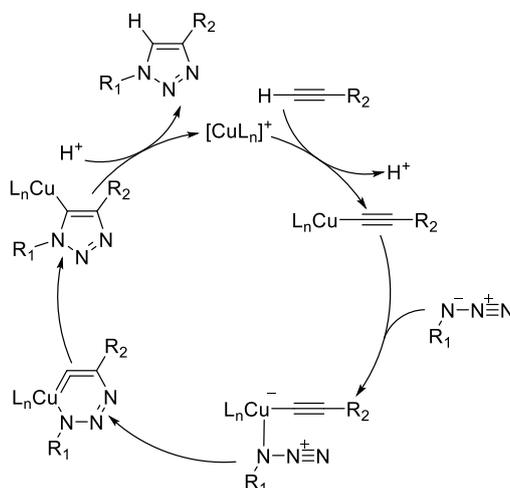


Figure II-30 : Mécanisme pour la réaction de cycloaddition-1,3 dipolaire proposé par K. B. Sharpless.<sup>68</sup>

K. B. Sharpless *et al.* ont proposé un mécanisme pour la réaction (Figure II-30).<sup>68</sup> Dans un premier temps, le cuivre (I) réagit avec l'alcyne pour former l'alcyneure de cuivre (I). Le cuivre est additionné à l'azoture, la cyclisation a alors lieu, suivi de l'élimination du cuivre avec formation du dérivé du 1,2,3-triazole. Dans les conditions de la publication, le cuivre utilisé est le sulfate de cuivre (II) qui est réduit par l'ascorbate de sodium. Le solvant est un mélange H<sub>2</sub>O/*t*-BuOH (2:1) qui solubilise respectivement les sels et les molécules organiques.

Le TBAF utilisé pour la déprotection des alcynes n'entraîne *a priori* aucune complication avec la réaction de Huisgen. Les deux manipulations peuvent être réalisées successivement sans formation de sous-produit.

### 2.3.3. Déprotection *in situ* et formation des penta(TTF)[60]fullerènes

Les synthèses des penta(TTF)[60]fullerènes **1** et **2** ont donc été réalisées en utilisant les conditions décrites précédemment s'inspirant des travaux de K. B. Sharpless *et al.*<sup>68</sup> et de J.-F. Nierengarten *et al.*<sup>60</sup> Ainsi les conditions utilisant comme réactifs le sulfate de cuivre (II), l'ascorbate de sodium et le TBAF ont été choisies pour la cycloaddition tout en réalisant la déprotection *in situ*. Un premier essai a été réalisé en utilisant comme solvant le mélange des publications : H<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1), après un essai infructueux, le mélange choisi est le mélange DMSO/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1). Le DMSO sert à solubiliser le sulfate de cuivre (II) et l'ascorbate de sodium, le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> quant à lui est utilisé pour solubiliser le TTF **8** et la plateforme **3** ou **4**. La réaction démarre avec l'ajout de TBAF dans le milieu et la réaction est mise à agiter quelques heures à température ambiante. Dans les deux cas, les produits **1** et **2** sont obtenus avec des rendements autour de 60% (Figure II-31).

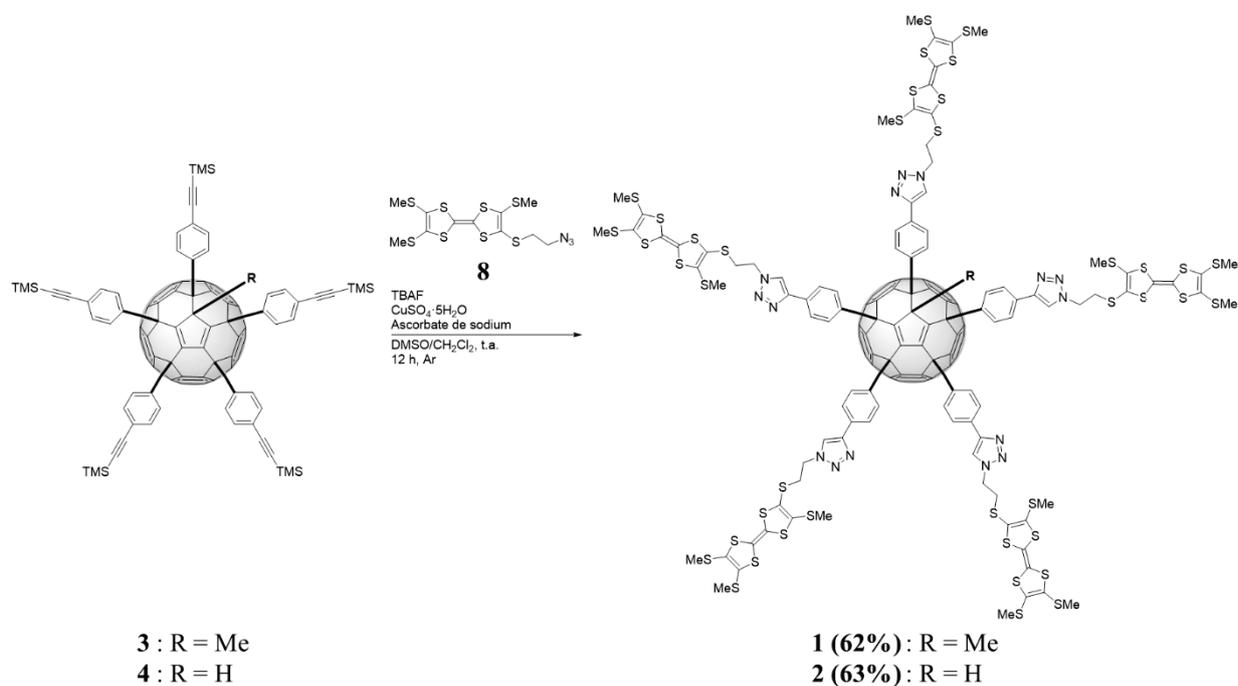


Figure II-31 : Synthèses des composés **1** et **2**.

Si les composés de départ sont solubles dans le mélange DMSO/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, le composé **1** formé n'est que partiellement soluble. Les réactions de click se faisant dans peu de solvant, un précipité peut apparaître lors de la réaction. Cependant, ce précipité n'est pas composé que du produit **1** mais aussi de sous-produits parasites qui sont des dérivés du composé **16** avec seulement 1, 2, 3 ou 4 bras TTF possédant plusieurs isomères chacun (Figure II-32). Il est important de noter que les cinq réactions de déprotection ont toujours lieu et que seules les réactions de cycloaddition posent problèmes.

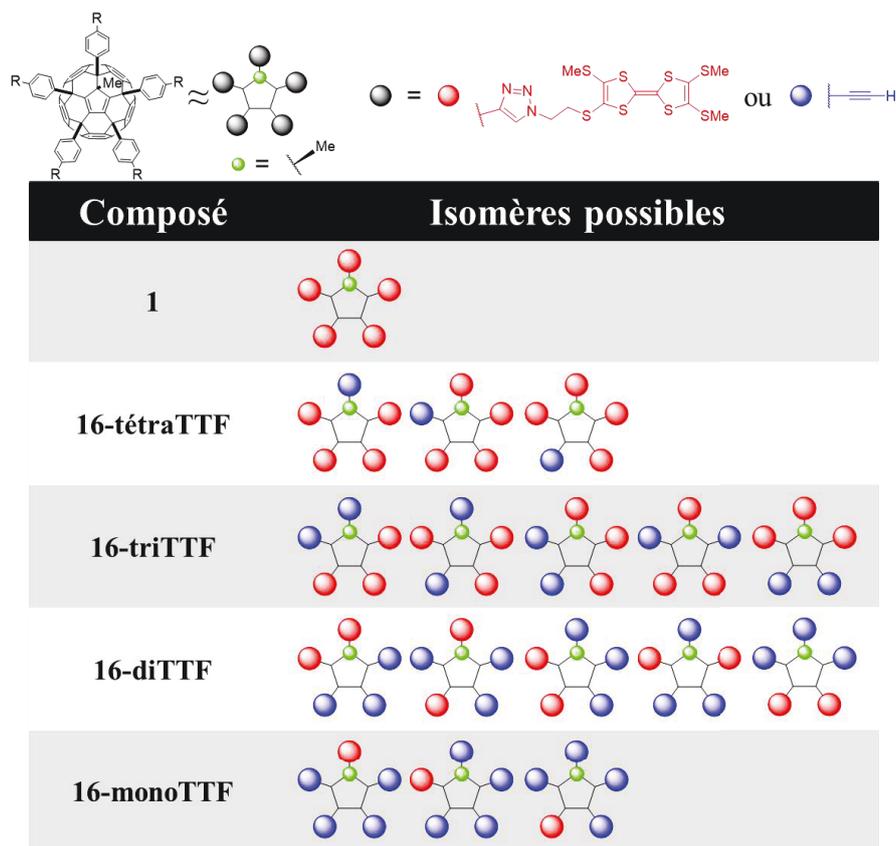


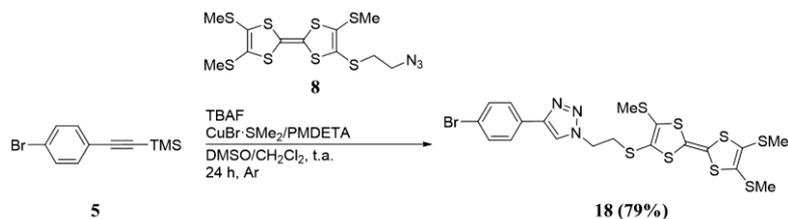
Figure II-32 : Pentaaduits contenant de 1 à 5 bras TTF.

Des efforts ont été apportés pour purifier le mélange mais il n'est pas purifiable avec les techniques usuelles et l'emploi de techniques HPLC est nécessaire. Le solide a aussi été réengagé dans le but de réaliser à nouveau les réactions de Huisgen mais le mélange est observé à nouveau.

L'optimisation de la synthèse a permis d'éviter la formation du mélange (composé **1** et composés **16**). Ces conditions ont été utilisées avec le composé **4** pour la synthèse du composé **2** et dans ce cas le mélange n'a pas été observé. Ainsi l'optimisation de la synthèse a permis d'augmenter les rendements et d'obtenir les composés **1** et **2** à l'échelle de plusieurs centaines de milligrammes.

## 2.4. Synthèse d'une référence

Par la suite pour nous aider à comprendre la formation d'assemblages et comparer avec une molécule modèle, nous avons décidé de synthétiser le composé modèle **18** à partir des composés **5** et **8** (Figure II-33).


 Figure II-33 : Synthèse du composé **18**.

Cette synthèse a été réalisée dans les mêmes conditions avec une déprotection *in situ* suivie de la réaction de Huisgen avec une différence dans le choix du catalyseur où du cuivre (I) ( $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ ) a été choisi avec un ligand *N,N,N',N'',N'''*-pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA). La référence **18** a été obtenue à l'échelle de 100 mg avec un rendement de 79%.

Les différents composés ayant été obtenus, nous nous sommes intéressés à l'étude de leur autoassemblage.

### 3. Etudes des assemblages en solution

#### 3.1. Etudes RMN

##### 3.1.1. Introduction à la RMN des pentaadduits

Dans un premier temps, avant d'étudier la formation d'assemblages supramoléculaires, une description des pentaadduits en RMN s'impose.

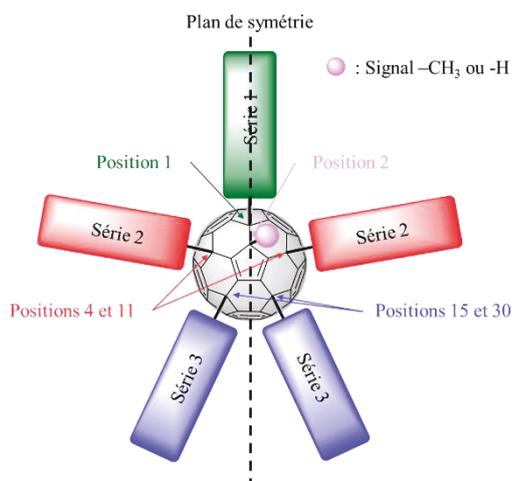


Figure II-34 : Signaux observés en RMN pour les pentaadduits avec des bras identiques.

En RMN du proton, pour tous les composés **1**, **2**, **3** et **4** qui ont les 5 bras identiques, les signaux sont divisés en 4 séries de signaux à cause du plan de symétrie interne (Figure II-34) :

- Le bras en position 1, série 1 sur la figure (intégration relative de 1 pour le signal d'un proton).
- Les bras en position 4 et 11, série 2 sur la figure (intégration relative de 2 pour le signal d'un proton).
- Les bras en position 15 et 30, série 3 sur la figure (intégration relative de 2 pour le signal d'un proton).
- Le groupement méthyle ou l'hydrogène en position 2 (*resp.* singulet intégrant pour 3 à 1,2 ppm ou singulet intégrant pour 1 à 5,2 ppm).

Ainsi, la symétrie du composé simplifie grandement les études RMN des différents composés. De plus, le fait que les bras soient distincts permet d'étudier l'effet des assemblages sur chacun des bras et l'implication du groupement en position 2 de ces composés.

##### 3.1.1.1. Attributions des signaux des différents bras en RMN $^1\text{H}$

L'attribution des signaux est relativement aisée dans le cas des plateformes **3** et **4**. Dans le cas du composé **3**, les trois types de signaux aromatiques et les trois types de signaux pour les groupements protecteurs sont clairement identifiables (Figure II-36), cependant ils sont plus difficilement attribuables. Les signaux du bras en position 1 sont facilement déterminables à l'aide de l'intégration et présentent un blindage plus important. La distinction est plus compliquée entre les 4 autres bras. Effectivement, les signaux sont proches avec des intégrations identiques.

Pour chaque type de bras, les signaux des protons du groupement phényle sont attribuables. En effet, les bras sont substitués en *para* du fullerène, deux signaux sont alors observés pour les protons en *ortho* ou en *mé*ta du fullerène. Pour attribuer les signaux, l'anisotropie magnétique due au système- $\pi$  conjugué du fullerène entraîne un blindage important à proximité de la surface du fullerène.<sup>69</sup> Par conséquent, les

signaux en position *ortho* du fullerène sont plus proches de la surface et sont donc plus blindés que ceux en position *mé*ta. De plus, la présence du méthyle en position 2 a donc pour conséquences de repousser le bras en position 1 qui va avoir des signaux plus blindés à cause de l'anisotropie magnétique à la surface du fullerène (Figure II-35). Ce bras mis sur le côté va entraîner moins de gêne stérique pour les 4 autres bras qui vont alors s'éloigner de la surface du fullerène entraînant un déblindage de leurs signaux.

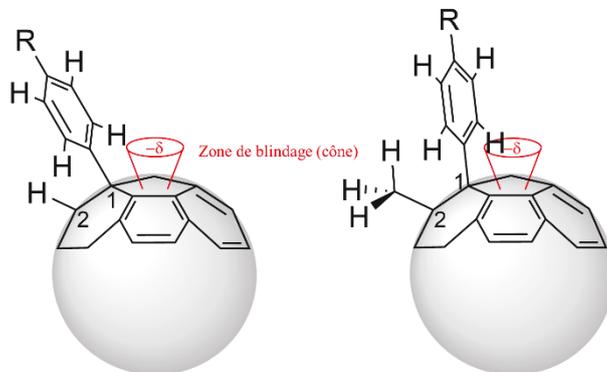


Figure II-35 : Schéma de l'effet de la substitution en position 2 (hydrogène à gauche et méthyle à droite) sur le signal du proton en *ortho* du bras en position 1.

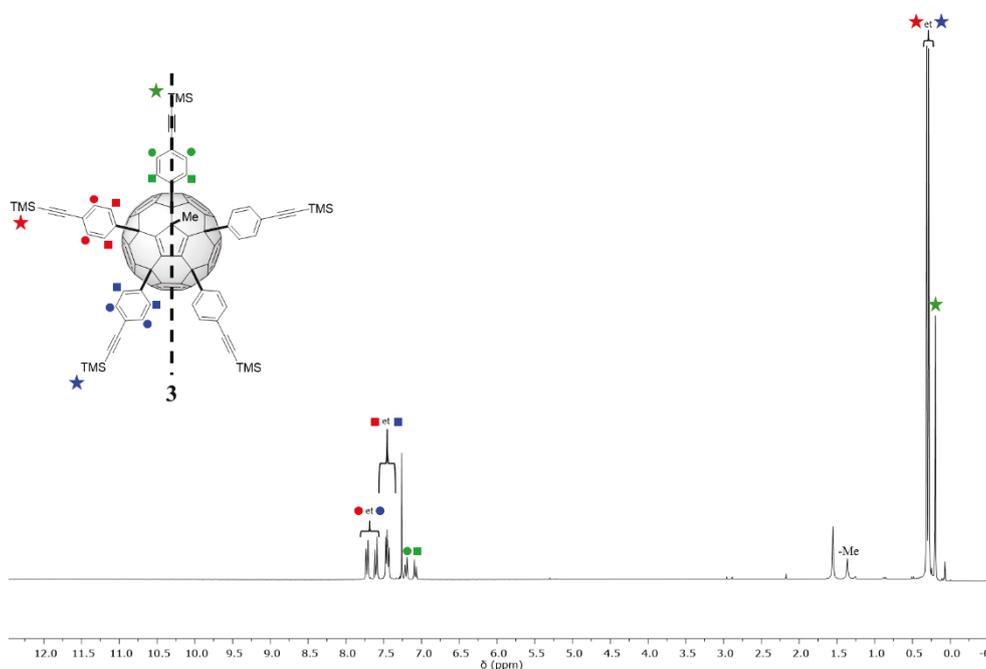
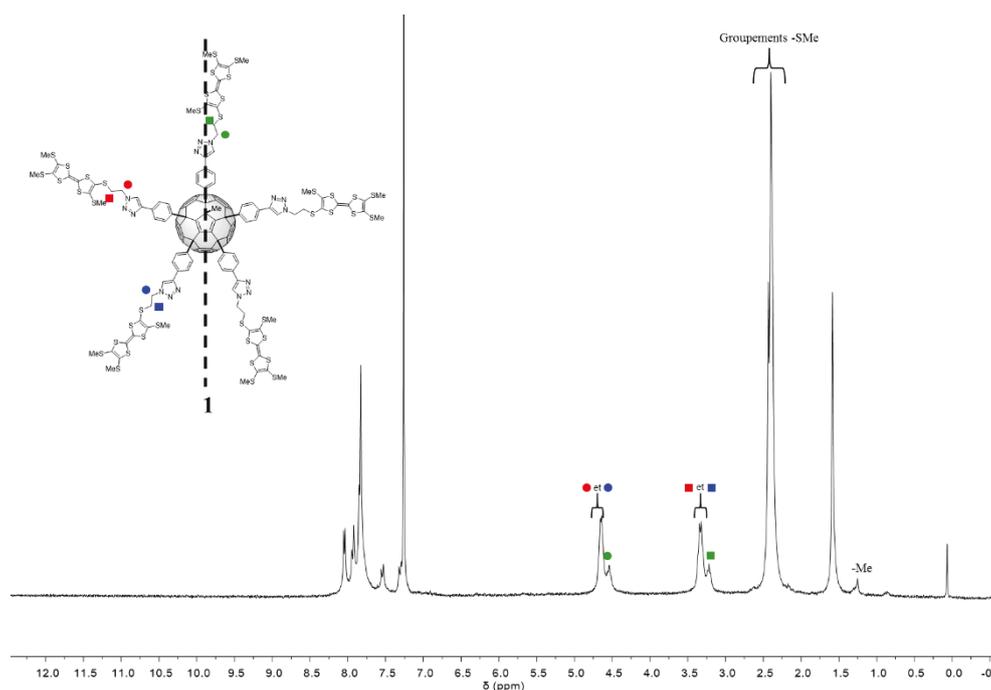
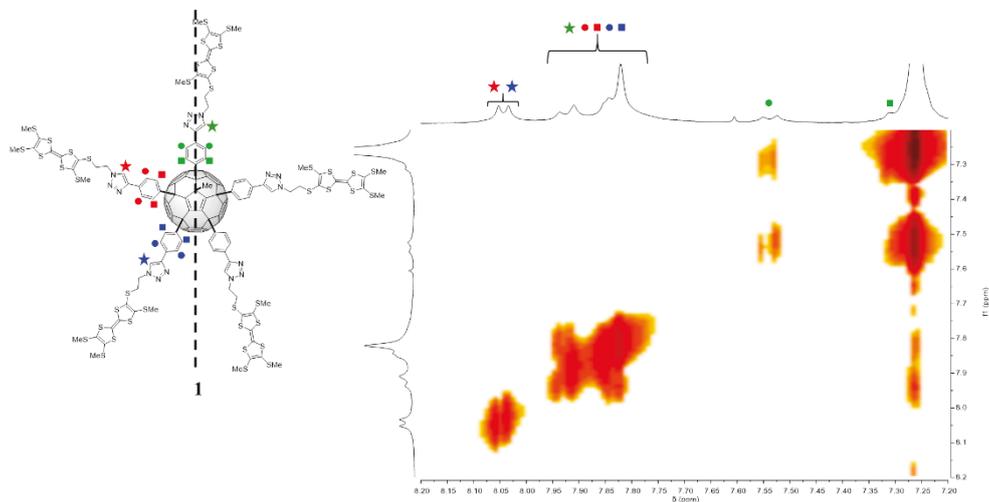


Figure II-36 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé **3** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Ces premières études simplifient l'étude du composé **1** et permettent de comprendre la disposition des signaux. Ainsi dans le cas du spectre RMN de **1** (Figure II-37), le bras en position 1 est, à nouveau, facilement identifiable avec des signaux qui sont plus blindés que leurs équivalents des autres bras. De plus, les signaux correspondants aux groupements méthylsulfanyles sont tous superposés, signifiant leur équivalence magnétique.


 Figure II-37 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé **1** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Les signaux des protons aromatiques sont très difficiles à attribuer à cause du grand nombre de doublets. Pour essayer de comprendre et d'attribuer les signaux, la RMN COSY- $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$  a été réalisée (Figure II-38). Comme précédemment, les protons phényles du bras 1 sont facilement attribuables. Cependant, les protons phényles des autres bras ne sont pas clairement identifiables à cause de la superposition des signaux sous forme d'un massif entre 7,75 et 7,95 ppm. De plus, ce massif intègre pour 17 protons, ce qui signifie que le singulet du proton triazole du bras 1 vient s'ajouter aux doublets des phényles. Parallèlement, les signaux les plus déblindés ne montrent pas de couplage et intègrent chacun pour 2, ces signaux correspondent donc aux protons triazoles des bras en position 4 ; 11 et 15 ; 30.


 Figure II-38 : Spectre RMN COSY- $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$  du composé **1**, région aromatique (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 10 mM, 298 K).

Ces résultats sont corroborés avec le spectre du composé **18** qui permet de confirmer la position du proton du cycle triazole (Figure II-39).



Les études en RMN  $^1\text{H}$  à des températures et à des concentrations identiques pour les composés **3** et **4** (Figure II-40) montrent que le composé **4** a des signaux beaucoup plus proches avec deux massifs intégrant pour 8 : 7,52 - 7,42 ppm et 7,34 - 7,27 ppm indiquant que les bras semblent avoir des environnements électroniques semblables. En comparaison avec le composé **3**, deux tendances sont observables : les protons du bras en position 1 sont plus blindés dans le composé **3** et les protons des autres bras sont beaucoup plus déblindés. Ces résultats sont dus à l'anisotropie magnétique du fullerène comme vu précédemment (Figure II-35).

De même ces résultats sont observés avec les penta(TTF)[60]fullerènes **1** et **2** (Figure II-41). A nouveau dans le cas du composé **1**, les signaux correspondants au bras en position 1 sont blindés par rapport aux signaux correspondants dans le composé **2**, idem avec les autres bras qui présentent des signaux plus déblindés dans le cas du composé **1**.

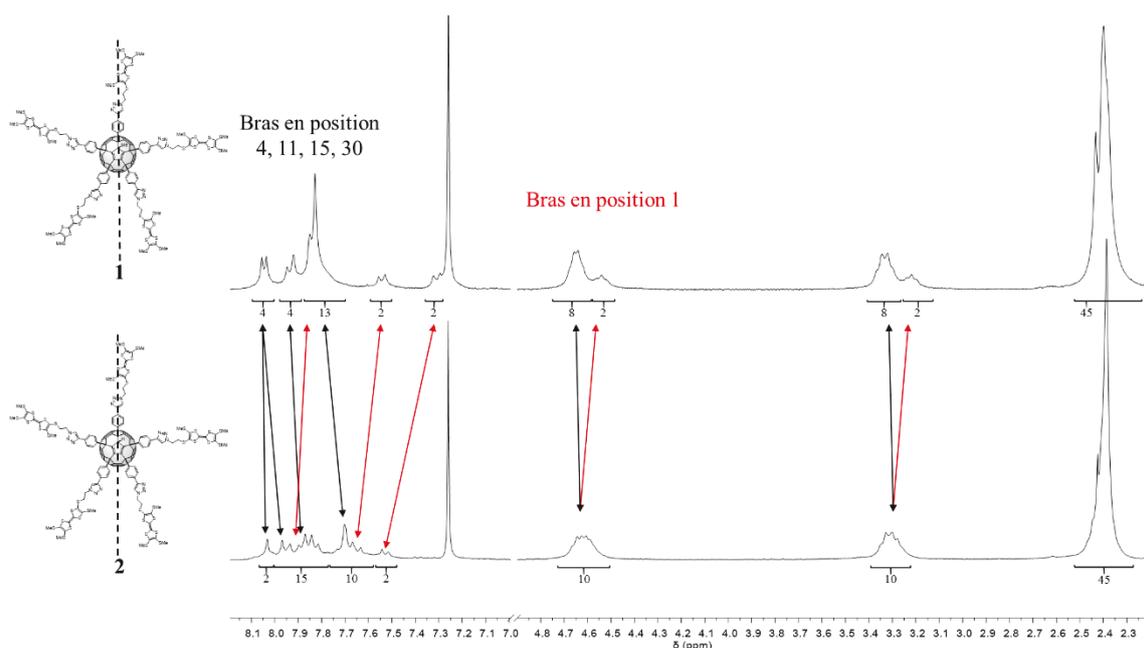


Figure II-41 : Comparaison des spectres RMN  $^1\text{H}$  des composés **1** et **2**, régions : 8,2 - 7,0 ppm et 4,8 - 2,2 ppm (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 5 mM, 298 K).

L'influence du groupement méthyle est importante dans ces molécules avec des signaux du bras en position 1 (*i.e.* le plus proche du méthyle) qui diffèrent énormément.

Trois hypothèses peuvent alors être formulées sur les interactions supramoléculaires et donc sur la formation d'empilements :

- le bras en position 1 est trop éloigné des autres et ne peut pas participer dans la formation d'empilements supramoléculaires, aucun changement ne sera observé en RMN.
- au contraire, le bras va participer à la formation de ces empilements supramoléculaires, ce qui va induire un changement dans ses signaux.
- la présence du méthyle va restreindre l'accès à la cavité et donc empêcher la formation d'empilements et favoriser la formation d'autres types d'assemblages.

### 3.1.2. Expériences RMN $^1\text{H}$ à différentes concentrations

Le premier paramètre qui peut influencer la formation des assemblages supramoléculaires est la concentration. Les différentes expériences ont été réalisées à température constante (298 K).

### 3.1.2.1. Etudes des références : les plateformes penta(organo)[60]fullerènes **3** et **4** et le composé référence **18**

Dans un premier temps, les spectres RMN  $^1\text{H}$  à différentes concentrations ont été réalisés avec les composés **3** et **4**. Dans les deux cas, la diminution de la concentration n'induit aucun déplacement des différents signaux (Figure II-42 et Figure II-43).

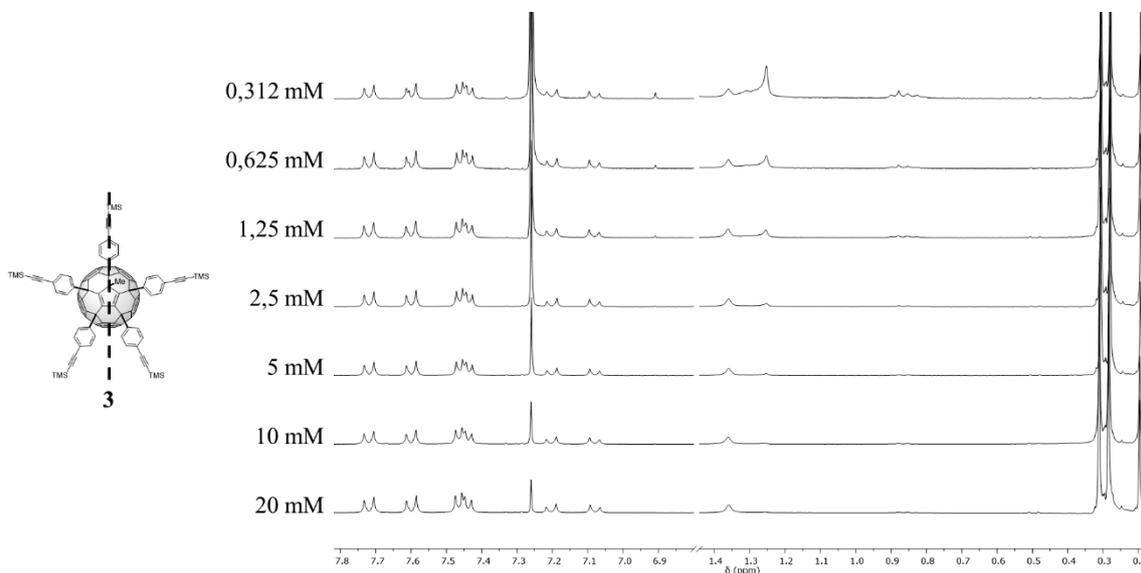


Figure II-42 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  du composé **3** à différentes concentrations, régions : 7,8 - 7,0 ppm et 1,4 - 0 ppm (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K).

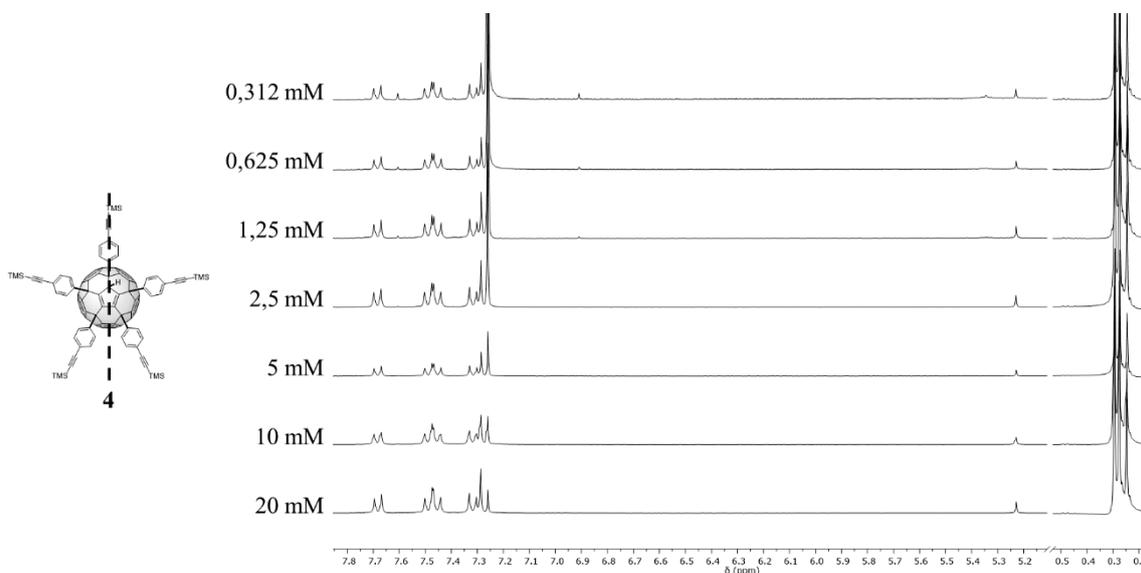


Figure II-43 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  du composé **4** à différentes concentrations, régions : 7,8 - 5,2 ppm et 0,5 - 0 ppm (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K).

De même la diminution de la concentration du composé **18** n'entraîne aucun déplacement des signaux (Figure II-44).

Donc pour les différents composés de référence, les spectres RMN  $^1\text{H}$  à différentes concentrations montrent qu'il n'y a pas formation d'assemblages en solution.

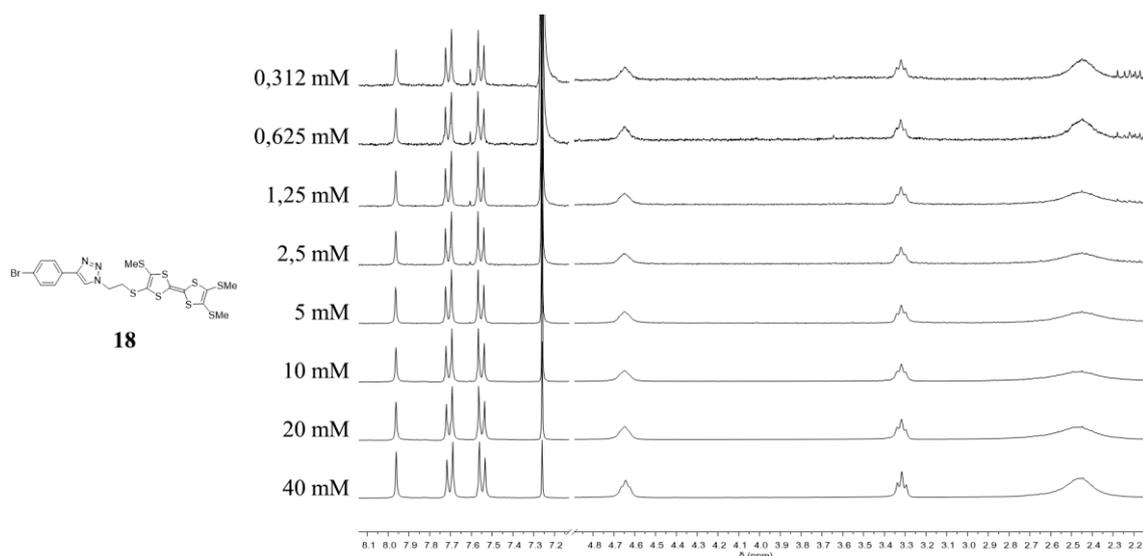


Figure II-44 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  du composé **18** à différentes concentrations, régions : 8,1 – 7,2 ppm et 4,6 – 2,2 ppm (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K).

### 3.1.2.2. Etudes des penta(TTF)[60]fullerènes

Les études des composés **1** et **2** ont donc été réalisées en RMN  $^1\text{H}$  à différentes concentrations. Les spectres du composé **1** indiquent que lorsque la concentration diminue, des changements au niveau des signaux aromatiques sont observés (Figure II-45). A noter que des résultats similaires sont observés avec le composé **2**.

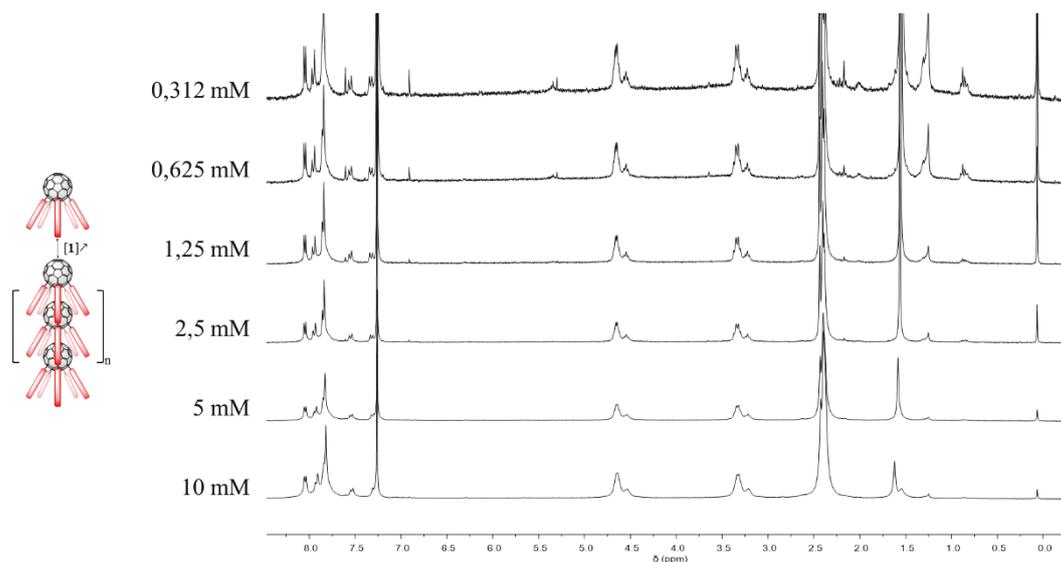


Figure II-45 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  du composé **1** à différentes concentrations (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K).

Les régions aromatiques des deux composés présentent le même comportement en RMN  $^1\text{H}$  (Figure II-46 et Figure II-47). Dans les deux cas, les signaux des protons des cycles triazoles ne se sont pas influencés lors de la dilution. Dans le cas du composé **1** (Figure II-46), malgré la présence du groupement méthyle en position 2, les signaux du bras en position 1 (*i.e.* les signaux aromatiques les plus blindés) se déblindent de 0,04 ppm pour les protons en *ortho* du fullerène et de 0,02 ppm pour ceux en *mé*ta. Les signaux des autres bras sont plus difficiles à distinguer mais leurs signaux se déblindent aussi lorsque la concentration diminue.

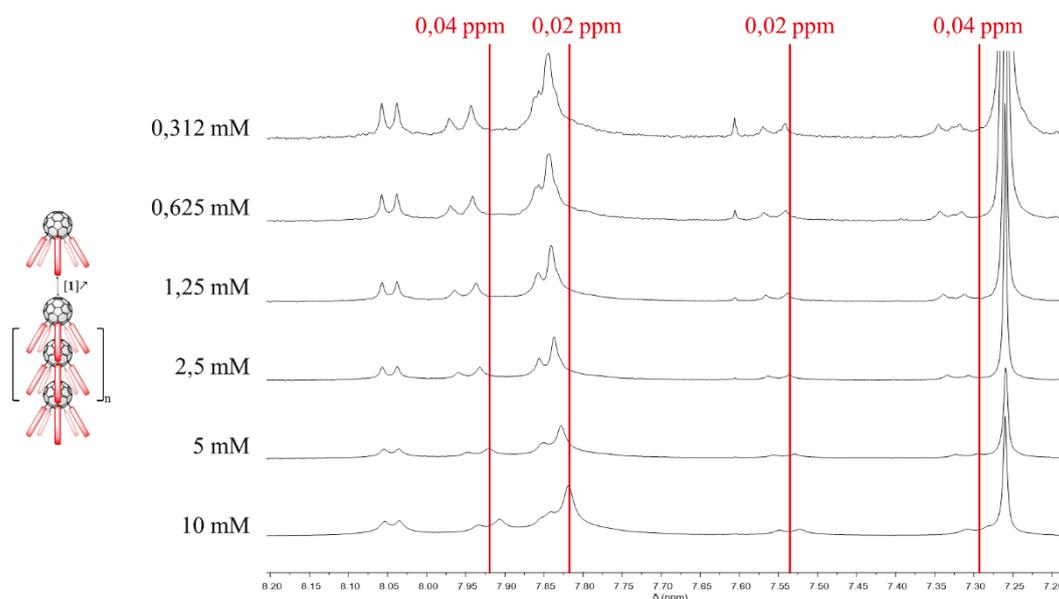


Figure II-46 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  du composé **1** à différentes concentrations, région : 8,2 – 7,2 ppm (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K).

Dans le cas du composé **2** (Figure II-47), une tendance identique est observée où les signaux de tous les bras subissent un déblindage lorsque la concentration diminue. Cependant dans ce cas-là, le déplacement est de 0,025 ppm pour tous les bras.

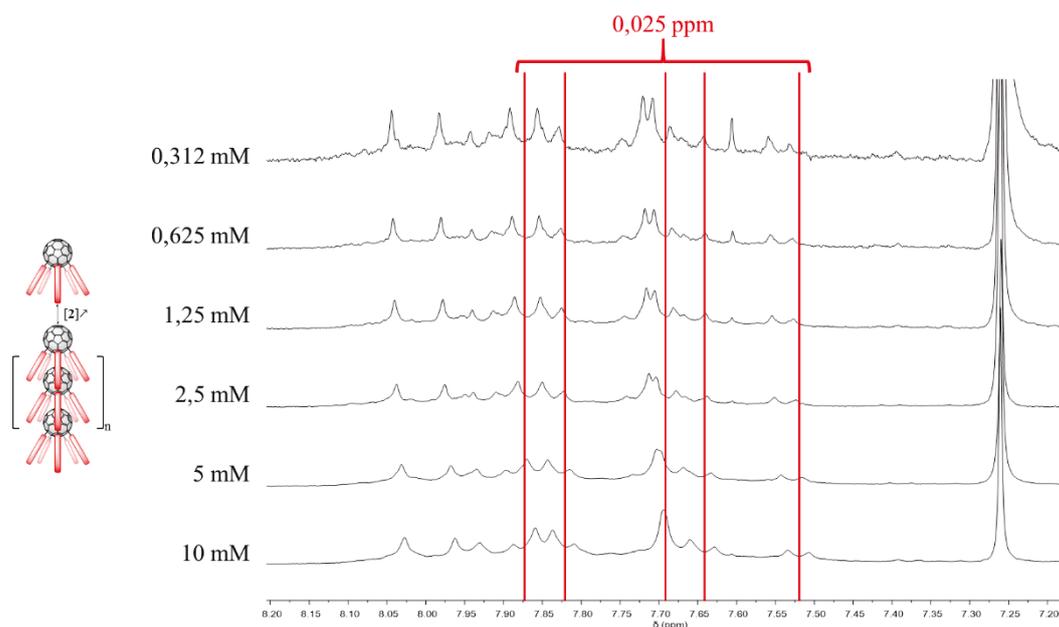


Figure II-47 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  du composé **2** à différentes concentrations, région : 8,2 – 7,2 ppm (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K).

Par conséquent à de hautes concentrations où la formation des assemblages est favorisée, les signaux des groupements aromatiques sont plus blindés ce qui témoigne bien d'un changement de conformation et *a priori* de la formation d'assemblages. Ces résultats donc laissent présager que le groupement méthyle ne semble pas gêner la formation d'assemblages.

Malheureusement, différentes courbes  $\Delta\delta = f(\text{concentration})$  ont été tracées mais n'ont pas permis l'obtention de courbes exploitables pour déterminer une constante d'association  $K_a$ .

### 3.1.3. Expériences RMN $^1\text{H}$ à différentes températures

Un autre paramètre intéressant est la température. En effet à des concentrations élevées, la variation de température permet de former ou de désassembler les édifices supramoléculaires. Cependant, le désavantage de cette technique est la plage des températures accessibles. Dans notre volonté de comparer les études, le chloroforme deutéré a été choisi mais ne permet pas de travailler avec des températures trop importantes.

Dans le cas des études RMN  $^1\text{H}$  à différentes températures, la concentration reste constante.

#### 3.1.3.1. Etudes des références : les plateformes penta(organo)[60]fullerènes **3** et **4** et le composé référence **18**

En RMN à différentes concentrations, les composés **3** et **4** ne donnent pas de résultats. Les spectres RMN à différentes températures ont été enregistrés pour les deux composés à une concentration de 20 mM.

Pour le composé **3** (Figure II-48), les protons du méthyle en position 2 sont déblindés de 0,03 ppm lorsque la température augmente. Les signaux aromatiques et les signaux des groupements protecteurs subissent un déblindage peu significatif de 0,01 à 0,02 ppm lorsque la température augmente, à l'exception des protons aromatiques du bras en position 1 où les protons en *ortho* du fullerène sont déblindés de 0,04 ppm à cause de l'éloignement du bras de la surface du fullerène qui blinde les signaux.

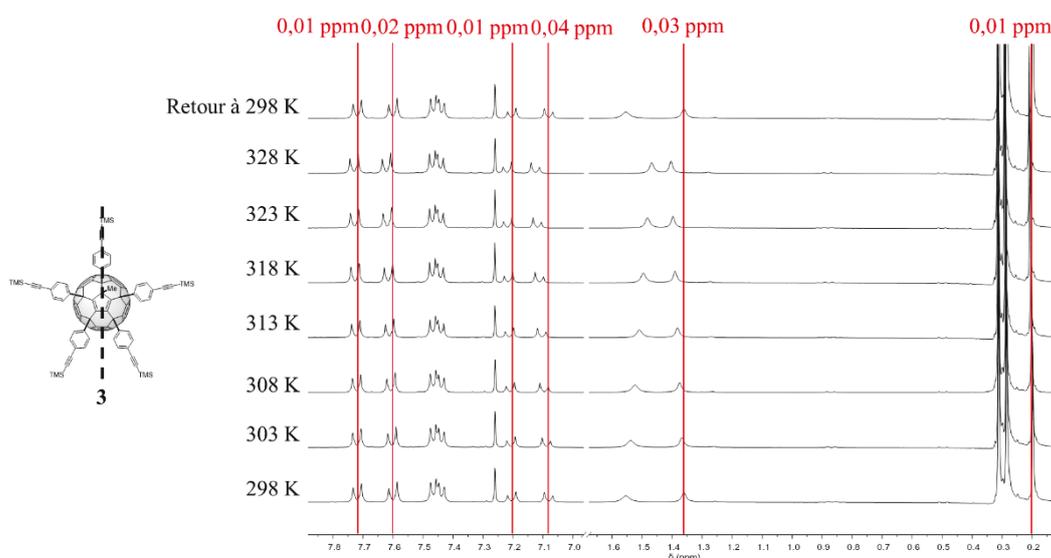


Figure II-48 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  du composé **3** à différentes températures, régions : 7,8 – 7,0 ppm et 1,6 – 0,2 ppm (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 mM).

Le composé **4** montre moins de changement (Figure II-49), en effet les protons aromatiques et les protons des groupements protecteurs ne se déblindent que légèrement d'environ 0,01 ppm lorsque la température augmente. De plus, le déblindage du proton de l'hydrogène en position 2 n'est pas significatif, 0,008 ppm lorsque la température augmente.

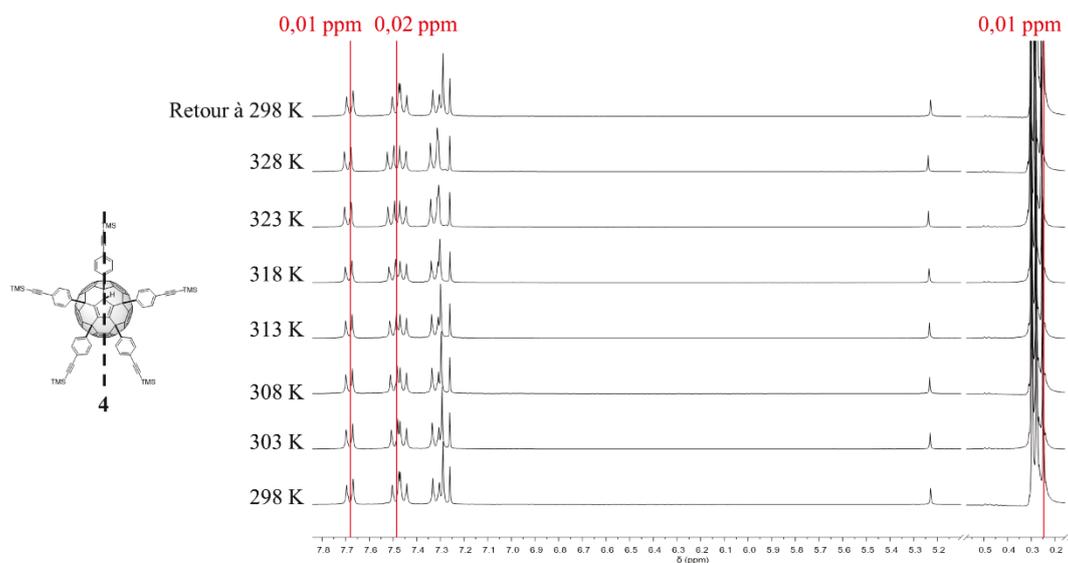


Figure II-49 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  du composé **4** à différentes températures, régions : 7,8 – 5,2 ppm et 0,5 – 0,2 ppm (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 mM).

La conclusion sur la détection par RMN  $^1\text{H}$  d'assemblages est difficile à établir dans les cas des composés **3** et **4** pour plusieurs raisons. Lors des expériences à différentes concentrations, les signaux restaient inchangés. De plus, ici les résultats sont assez différents pour les deux composés. En effet, les principaux changements sont observés avec le composé **3** pour le signal du groupement méthyle et les signaux du bras en position 1.

Ces résultats laissent penser que lorsque la température augmente, l'énergie conformationnelle est suffisante pour que le bras en position 1 s'éloigne de la surface du fullerène ce qui induit un déblindage de ses signaux ainsi que celui des autres bras qui subissent aussi un déblindage plus faible.

Dans le cas du composé **4**, la gêne stérique de l'hydrogène en position 2 étant plus faible, les bras peuvent tous s'éloigner de la surface du fullerène sans un besoin d'énergie extérieure, ce qui explique aussi pourquoi les signaux des cinq bras sont aussi rapprochés.

Dans le cas du composé de référence **18** (Figure II-50), l'augmentation de la température n'induit aucun changement sur les différents signaux à l'exception du proton du cycle triazole qui se blinde lorsque la température augmente.

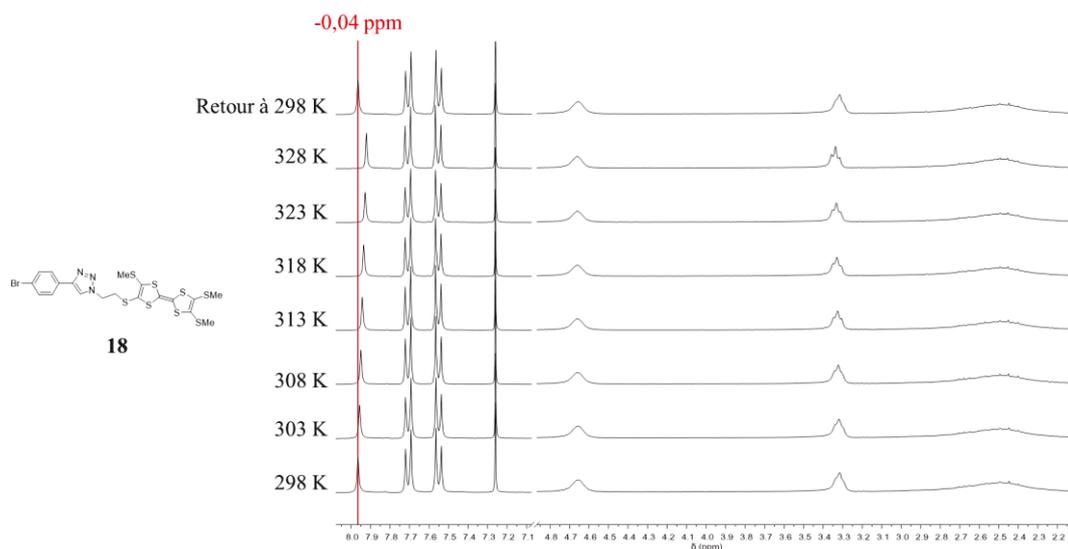


Figure II-50 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  du composé **18** à différentes températures, régions : 8,1 – 7,1 ppm et 4,5 – 2,2 ppm (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 mM).

Il est important de noter que le composé référence **18**, comme pour les études RMN  $^1\text{H}$  à différentes concentrations, ne présente pas les signes de la formation d'un assemblage supramoléculaire en RMN.

### 3.1.3.2. Etudes des penta(TTF)[60]fullerènes

Les études RMN  $^1\text{H}$  ont été menées sur les composés **1** et **2** avec des concentrations égales 10 mM dans  $\text{CDCl}_3$ . Comme pour les études en concentration, les principaux changements observés sont dans la région des protons aromatiques.

Dans le cas du composé **1** (Figure II-51), les déplacements observés correspondent à ceux des composés de références **3** et **18**. Dans le cas des signaux des triazoles, les protons se blindent de 0,04 ppm comme le proton triazole du composé **18** lorsque la température augmente. Les signaux des groupements phényles se déblindent légèrement lorsque la température augmente à l'exception des protons en *ortho* du fullerène du bras en position 1 qui se déblindent de 0,04 ppm comme pour le composé **3**. De même, les protons du groupement méthyle se déblindent de 0,03 ppm quand la température augmente comme pour le composé **3**.

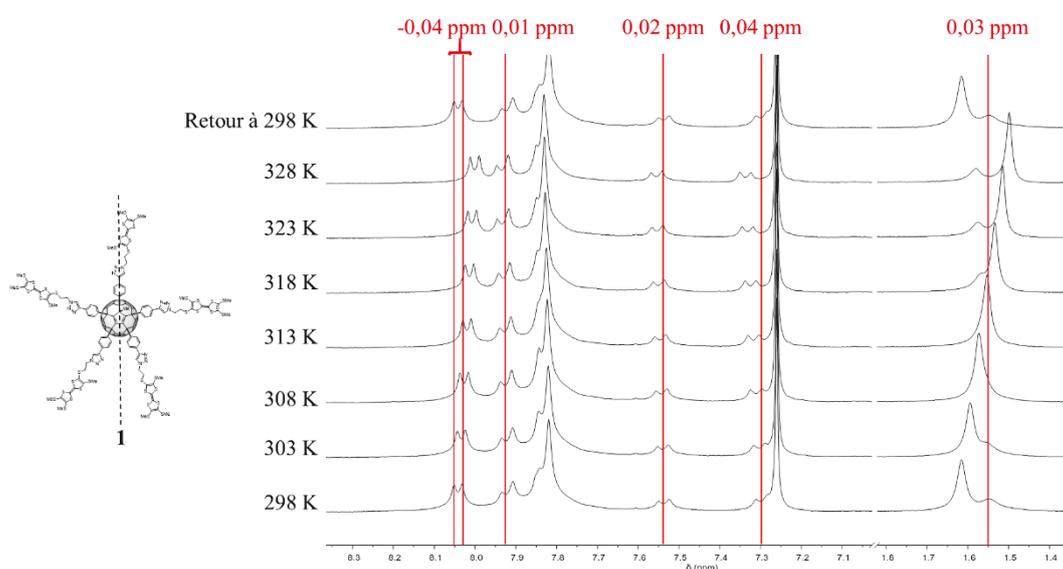


Figure II-51 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  du composé **1** à différentes températures, régions : 8,4 – 7,0 ppm et 1,8 – 1,4 ppm (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 10 mM).

Le composé **2** (Figure II-52) cumule les effets observés pour les composés de références **4** et **18**. A nouveau, les protons des groupements triazoles se blindent comme pour le composé **18** lorsque la température augmente. Les protons des phényles quant à eux se déblindent légèrement (maximum de 0,02 ppm) lorsque la température augmente comme dans le cas du composé **4**.

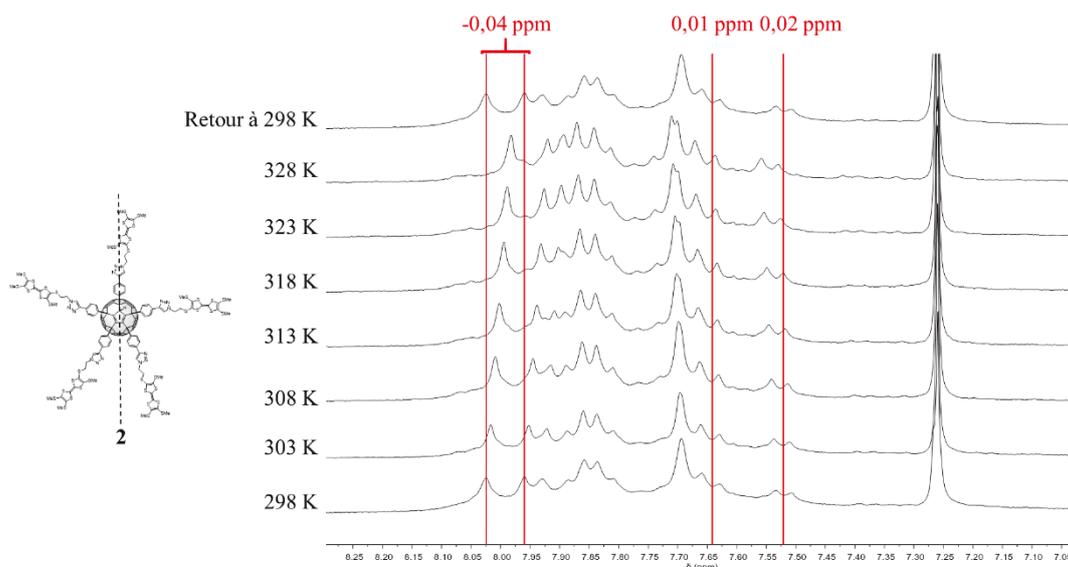


Figure II-52 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  du composé **2** à différentes températures, région : 8,3 – 7,0 ppm (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 10 mM).

Conclure sur ces expériences à différentes températures est à nouveau difficile. En effet, les composés cibles **1** et **2** se comportent comme les composés de références **3**, **4** et **18**. Les changements ne suivent pas les tendances observées dans les expériences RMN  $^1\text{H}$  à différentes concentrations. Les principaux changements observés sont à nouveau avec le composé **1** substitué en position 2 par le groupement méthyle avec des déplacements du signal du méthyle et des signaux du bras en position 1.

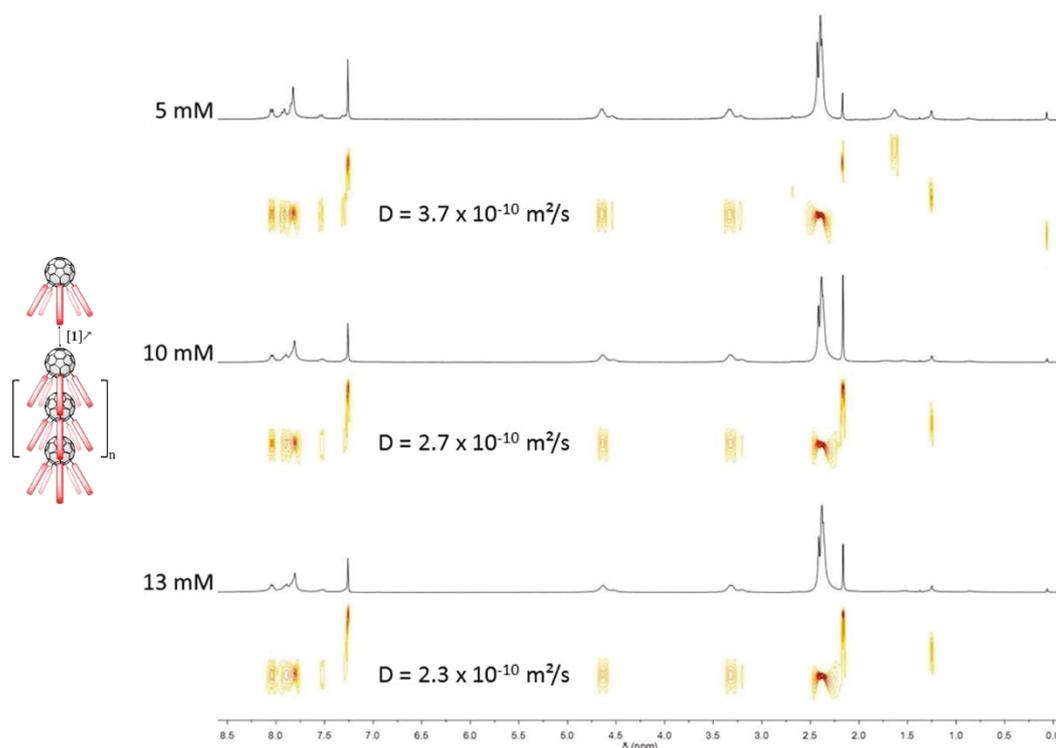
### 3.1.4. Expériences RMN DOSY $^1\text{H}$ à différentes concentrations du composé **1**

Les expériences RMN DOSY  $^1\text{H}$  sous forme de RMN 2D permettent de remonter aux coefficients de diffusion de molécules dans un solvant donné et à une température donnée. Le coefficient de diffusion dépend du volume de la molécule. Une molécule volumineuse va donc avoir des difficultés à se déplacer dans un solvant et donc moins diffuser.

Ce phénomène est observable en RMN  $^1\text{H}$  uniquement si le tube ne tourne pas. Le but de l'expérience est de mesurer plusieurs spectres RMN  $^1\text{H}$  1D en faisant varier l'amplitude des impulsions du gradient, l'intensité des signaux est alors mesurée. Pour chaque espèce, la décroissance de l'intensité de ses signaux dépend de son coefficient de diffusion. Plus une molécule diffuse rapidement, plus l'intensité de ses signaux décroît rapidement lorsque le gradient diminue.

Dans notre cas, la RMN DOSY  $^1\text{H}$  est réalisée dans le  $\text{CDCl}_3$ . Pour que ces expériences fonctionnent, le temps d'acquisition doit être assez court. Malheureusement pour le composé **1**, la diminution de la concentration ne permet pas de mesurer des spectres exploitables et seuls les spectres à des concentrations élevées ont été obtenus (Figure II-53). Cependant, ces spectres ne permettent pas d'analyser des espèces constituées de 1, 2, 3... monomères mais seulement une moyenne du coefficient de diffusion de tous les oligomères en solution.

Dans le cas du composé **1**, lorsque la concentration diminue, la valeur du coefficient de diffusion augmente. Cela signifie qu'à hautes concentrations, la formation d'édifices plus volumineux est observée.


 Figure II-53 : Spectres RMN DOSY  $^1\text{H}$  du composé **1** à différentes concentrations (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K).

L'équation de Stokes-Einstein fait le lien entre le coefficient de diffusion d'une espèce et le rayon de cette espèce en considérant qu'elle forme une sphère dure.<sup>70</sup>

L'équation s'écrit :  $r = \frac{k_b T}{6\pi\eta D}$  avec  $k_b$  constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $\eta$  la viscosité du solvant,  $D$  le coefficient de diffusion et  $r$  le rayon hydrodynamique. Pour le composé **1**, le rayon hydrodynamique peut être calculé à partir des coefficients de diffusion (Tableau II-1). Ce rayon est une valeur moyenne de tous les oligomères en solution.

 Tableau II-1 : Valeurs des coefficients de diffusion et des rayons hydrodynamiques calculées pour chaque concentration du composé **1**.

Concentration	D	r
5 mM	$3,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	11 Å
10 mM	$2,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	15 Å
13 mM	$2,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	18 Å

Le diamètre du  $\text{C}_{60}$  étant d'environ 7 Å, le monomère peut être estimé à une taille d'environ 2 nm (Figure II-54). Le rayon hydrodynamique de 11 Å pour 5 mM semble correspondre à la taille d'un monomère. Pour des concentrations plus élevées, le rayon semble correspondre à des dimères.

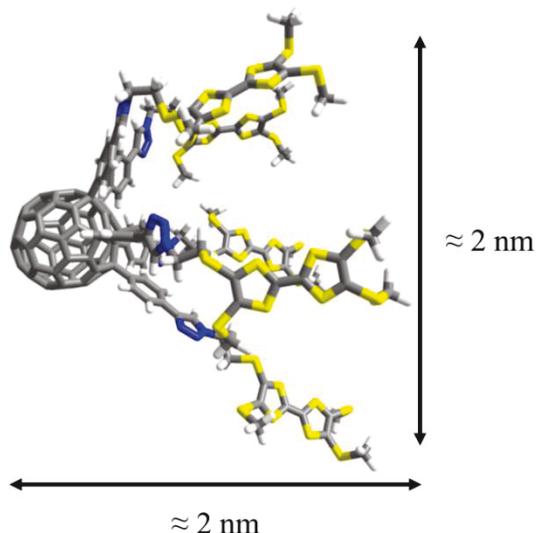


Figure II-54 : Modèle 3D optimisé géométriquement du penta(TTF)[60]fullerène 1.

Cependant le rayon hydrodynamique correspond à une sphère mais le composé **1** même sous forme de monomère n'est pas une sphère. Une publication de G. Morris *et al.*<sup>71</sup> propose une équation dérivée de celle de Stokes-Einstein qui permet de remonter à la masse molaire à partir des coefficients de diffusion :

$$D = \frac{k_b T \left( \frac{3\alpha}{2} + \frac{1}{1+\alpha} \right)}{6\pi\eta^3 \sqrt{\frac{3MW}{4\pi\rho_{\text{eff}}N_a}}} \text{ avec } \alpha = \sqrt[3]{\frac{MW_s}{MW}}$$

$\rho_{\text{eff}}$  la densité effective (donnée par les auteurs  $619 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) d'une petite molécule et  $N_a$  le nombre d'Avogadro.

Les auteurs ont résolu l'équation pour permettre de remonter à la masse moléculaire MW à partir du coefficient de diffusion D.<sup>72</sup> Les résultats de masses molaires ne représentent qu'une moyenne de toutes les masses molaires des oligomères présents en solution (Tableau II-2). Les valeurs de masses molaires montrent que pour une concentration de 5 mM, seul le monomère est présent en solution et lorsque la concentration augmente, les oligomères composés de 2, 3 et 4 monomères sont observés.

Ces valeurs manquent de précision surtout pour des grosses molécules mais permettent de déterminer une tendance dans la formation d'assemblages.

Tableau II-2 : Valeurs des coefficients de diffusion et des masses molaires calculées pour chaque concentration du composé **1**.

Concentration	D	MW	Nombre de monomères <b>1</b> <sup>a</sup>
5 mM	$3,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$3750 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1,1
10 mM	$2,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$8207 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2,4
13 mM	$2,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$12400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	3,6

<sup>a</sup> Avec MW pour le monomère de  $3460,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Les expériences en RMN DOSY <sup>1</sup>H à différentes concentrations ont permis de mettre en avant la formation d'espèces plus volumineuses en solution lorsque la concentration augmente. En appliquant, l'équation de Stokes-Einstein et d'autres modèles, une estimation des tailles et des masses des oligomères ont pu être données.

### 3.1.5. Conclusion des études RMN $^1\text{H}$

L'utilisation de la RMN  $^1\text{H}$  s'est révélée très utile pour mettre en avant la formation d'espèces en solution et en particulier lors des études en concentrations ( $^1\text{H}$  et DOSY  $^1\text{H}$ ).

La RMN DOSY  $^1\text{H}$  permet de mettre en avant la formation d'espèces plus volumineuses lorsque les concentrations sont élevées avec des coefficients de diffusion qui correspondent à des espèces pouvant être des oligomères composés de 2 à 3 monomères.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  à différentes concentrations indiquent des changements mais ne permettent pas de remonter à la structure des assemblages mais donnent des indications sur leur nature. En effet, les changements observés ne concernent que les protons aromatiques du phényle qui sont dus principalement à la distance avec la surface du fullerène.

Or si les interactions supramoléculaires ont lieu entre les TTF donneurs et le fullerène accepteur, des changements devraient être observés au niveau des groupements méthylsulfanyles par rapprochement des protons avec la zone de blindage du  $\text{C}_{60}$ .

Parallèlement, si la cavité de TTF interagit avec la partie fullerène d'un autre monomère, la cavité doit *a priori* changer sa taille pour reconnaître le  $\text{C}_{60}$ . Soit la cavité s'agrandit ce qui rapproche les protons de la surface du  $\text{C}_{60}$  de la même molécule, entraînant le blindage observé à haute concentration. Soit la cavité diminue et les protons aromatiques se rapprochent de la surface d'un autre  $\text{C}_{60}$  entraînant aussi un blindage.

Une seconde hypothèse proposerait que les TTF n'interviennent pas dans la formation d'assemblages mais que ces derniers soient formés à l'aide des fragments phényle-triazole. Si ces fragments intervenaient alors la nature des interactions seraient des empilements  $\pi$ - $\pi$  en-dedans ou en-dehors de la cavité.

Par conséquent, les études RMN  $^1\text{H}$  ne permettent pas de déterminer exactement et sans ambiguïté la nature des interactions supramoléculaires (interactions donneur-accepteur et/ou interactions  $\pi$ - $\pi$ ).

## 3.2. Etudes électrochimiques

### 3.2.1. Caractérisation des composés en électrochimie

#### 3.2.1.1. Diagrammes de voltampérométrie cyclique des composés

En raison de leurs nombreux groupements électroactifs, des études ont été envisagées en électrochimie et en particulier en voltampérométrie cyclique pour ces différents composés. Les études électrochimiques ont été réalisées uniquement avec les penta(organo)-2-méthyl[60]fullerènes. Les principales raisons à ce choix sont que l'influence de l'hydrogène est minime sur les propriétés électrochimiques des molécules et que sa faible stabilité peut compliquer la voltampérométrie cyclique, en particulier avec sa facilité à s'oxyder (voir les analyses ATG et MALDI-TOF).

Pour pouvoir utiliser cette technique, le choix du solvant est primordial. En effet, il faut à la fois solubiliser tous les produits dans le même solvant et solubiliser le sel de fond. Dans le cas des dérivés du fullerène les mélanges de solvants aromatiques et d'acétonitrile donnent de bons résultats,<sup>13,73,74</sup> le mélange choisi est donc ODCB/MeCN (4:1) avec comme sel de fond le tétrabutylammonium hexafluorophosphate ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ).

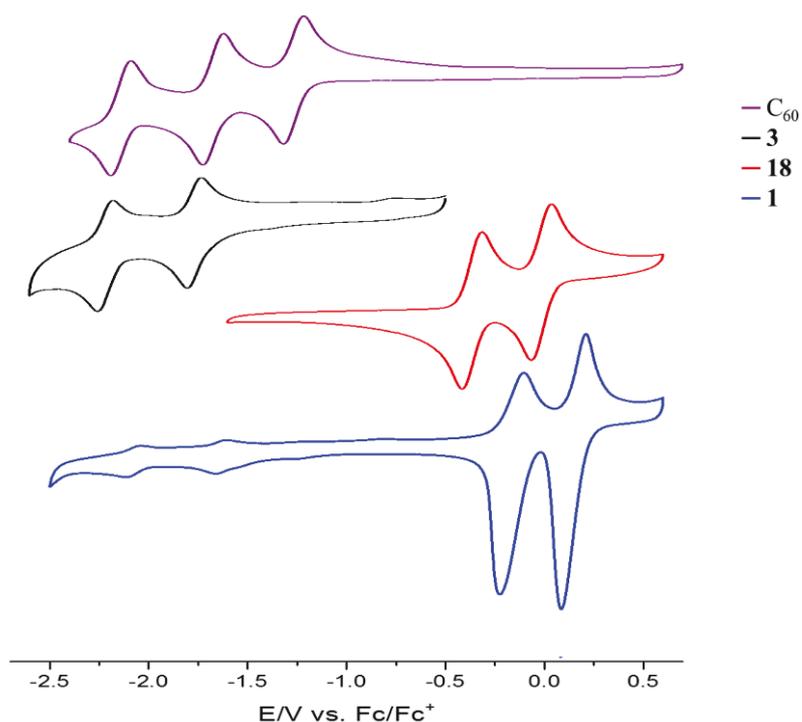


Figure II-55 : Diagrammes de voltampérométrie cyclique du  $C_{60}$  (violet), **3** (noir), **18** (rouge) et **1** (bleu) (V vs.  $Fc/Fc^+$  ; GCE comme électrode de travail ;  $Bu_4NPF_6$  0,1 M comme électrolyte support ;  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  ; ODCB/MeCN 4:1 ; 298 K).

Tableau II-3 : Potentiels d'oxydoréduction du  $C_{60}$ , **3**, **18** et **1** (V vs.  $Fc/Fc^+$  ; GCE comme électrode de travail ;  $Bu_4NPF_6$  0,1 M comme électrolyte support ;  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  ; ODCB/MeCN 4:1 ; 298 K).

Composé	$E^1_{\text{red}}$	$E^2_{\text{red}}$	$E^3_{\text{red}}$	$E^1_{\text{ox}}$	$E^2_{\text{ox}}$
$C_{60}$	-1,27	-1,68	-2,15	-	-
<b>3</b>	-1,80	-2,25	-	-	-
<b>18</b>	-	-	-	-0,31	0,03
<b>1</b>	-1,66	-2,11	-	-0,10	0,21

Les diagrammes de voltampérométrie cyclique des composés **1**, **3** et **18** ont été réalisés, ainsi que celui du  $C_{60}$  (Figure II-55) à des concentrations de 1 mM. Dans ces conditions, seulement trois des six vagues de réduction réversible du  $C_{60}$  sont observées. Pour les composés **1** et **3**, seulement deux vagues de réduction réversible sont observées, ce qui signifie que la partie fullerène est plus difficile à réduire, le caractère accepteur de ces composés est donc diminué. Cependant, le composé **1** est plus facile à réduire que le **3** et constitue un meilleur accepteur (Tableau II-3).

Le composé **1** possède 5 groupements TTF qui sont équivalents en électrochimie, ce qui se traduit par seulement deux vagues d'oxydation réversibles. Cependant, par rapport au composé référence **18**, le composé **1** est plus difficile à oxyder et à un caractère donneur plus faible.

Ainsi le composé **1** présente bien un caractère accepteur avec sa partie fullerène et un caractère donneur avec ses 5 bras TTF qui sont équivalents en électrochimie.

### 3.2.1.2. Mise en avant de la formation d'un dépôt sur l'électrode de travail

L'électrochimie du composé **1** (Figure II-55) montre aussi que les intensités cathodiques des processus d'oxydation (balayage retour) sont anormalement élevées par rapport aux intensités anodiques (balayage aller). Ce phénomène est principalement observé lorsque le composé se dépose à l'électrode.

Une expérience a été réalisée pour savoir si le composé **1** se dépose à l'électrode. Une voltampérométrie cyclique a été mesurée dans des conditions normales (1 cycle à  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ). L'électrode de travail a juste été rincée, le reste du matériel a été nettoyé. L'électrode de travail a alors été plongée dans l'électrolyte support sans composé **1**. La voltampérométrie cyclique est alors réalisée (Figure II-56). Comme attendu, le diagramme de voltampérométrie cyclique montre bien que le composé **1** s'est déposé sur l'électrode. Malheureusement, au 2<sup>ème</sup> cycle les intensités sont beaucoup plus faibles témoignant de la diffusion du composé **1** en solution.

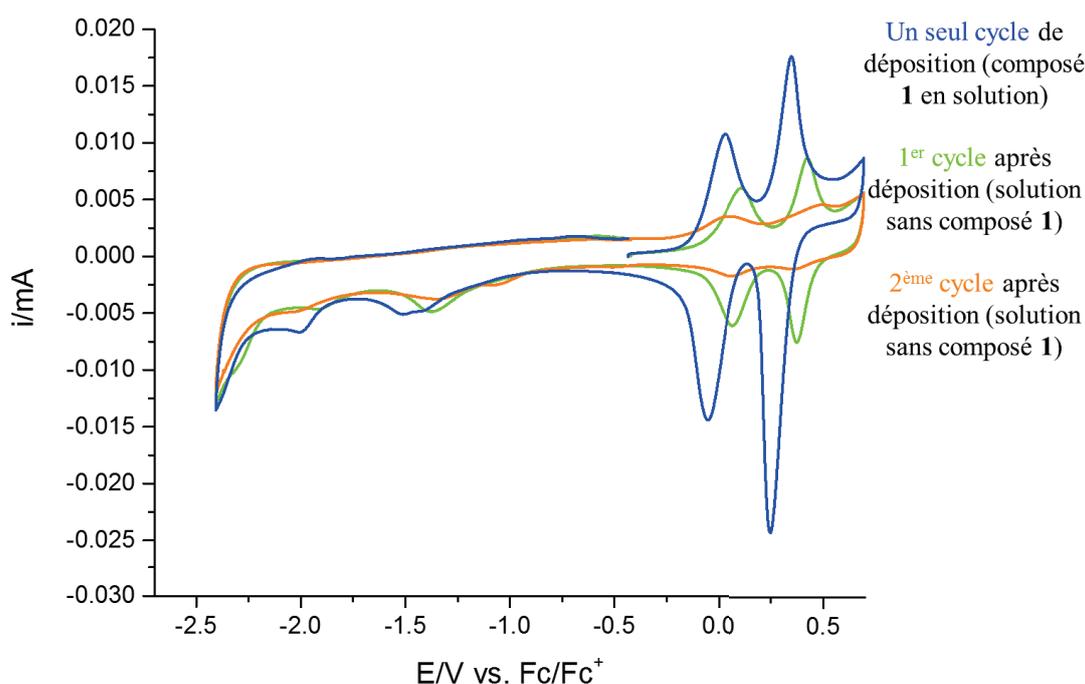


Figure II-56 : Diagrammes de voltampérométrie cyclique de **1** (composé **1** en solution en bleu, 1<sup>er</sup> cycle du composé **1** déposé à l'électrode dans une solution contenant uniquement l'électrolyte support en vert et 2<sup>ème</sup> cycle du composé **1** déposé à l'électrode dans une solution contenant uniquement l'électrolyte support en orange) (V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> ; GCE comme électrode de travail ; Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M comme électrolyte support ;  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  ; ODCB/MeCN 4:1 ; 298 K).

Malheureusement, ce phénomène peut s'avérer gênant lors de l'étude des assemblages du composé **1** et nécessite une attention particulière lors de la manipulation avec un nettoyage important des électrodes.

### 3.2.2. Voltampérométrie cyclique à différentes concentrations

Les voltampérométries cycliques à différentes concentrations ont été enregistrées pour le composé **1**. Pour ces expériences, un soin important a été apporté aux nettoyages de l'électrode entre deux expériences. De plus, le composé **1** étant peu soluble dans le mélange ODCB/MeCN (4:1), les expériences ont été réalisées à des concentrations inférieures à 1,6 mM en prenant soin de vérifier qu'aucun agrégat ne se forme.

Pour les différentes concentrations en composé **1** (Figure II-57), les diagrammes ont tous la même allure lorsque la concentration augmente, la partie fullerène peut se réduire deux fois réversiblement et les TTF sont toujours équivalents en électrochimie avec l'observation de seulement deux vagues d'oxydation réversibles.

Lorsque la concentration augmente les potentiels de réduction (seulement balayage aller) diminuent ( $0,06 \text{ V}$ ) et les potentiels d'oxydation augmentent ( $\Delta E_{\text{ox}1} = 0,07 \text{ V}$  et  $\Delta E_{\text{ox}2} = 0,05 \text{ V}$ ). Ces résultats

indiquent qu'à de hautes concentrations, les espèces en solution sont plus difficiles à réduire et plus difficile à oxyder (*resp.* moins bon accepteur et moins bon donneur).

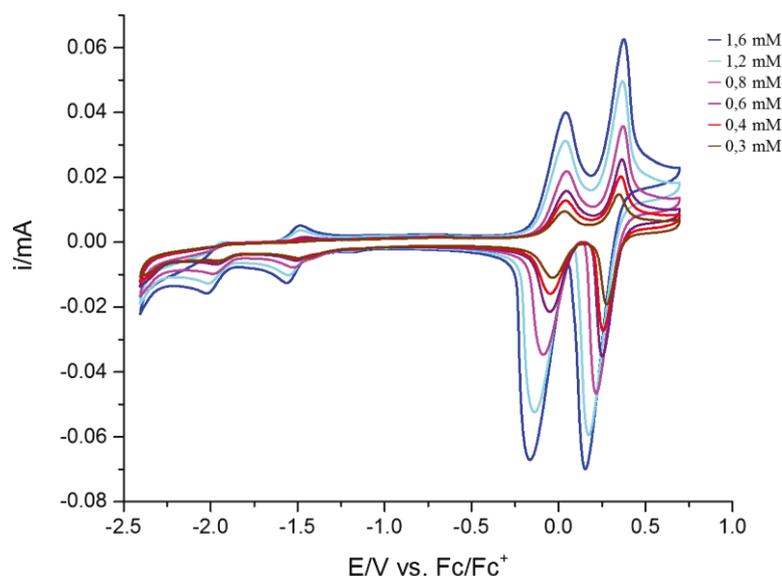


Figure II-57 : Diagrammes de voltampérométrie cyclique de **1** à différentes concentrations (V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> ; GCE comme électrode de travail ; Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M comme électrolyte support ; 100 mV.s<sup>-1</sup> ; ODCB/MeCN 4:1 ; 298 K).

Cette expérience a permis de mettre en avant en électrochimie la formation d'espèces moins électroactives. Ces espèces sont le fruit d'interactions donneur-accepteur et peuvent correspondre à des assemblages en solution ou à la surface de l'électrode. Dans les deux cas même si l'électrochimie permet de donner ces indications, la détermination du type de structure reste impossible.

### 3.3. Etudes en spectroscopie ultraviolet-visible

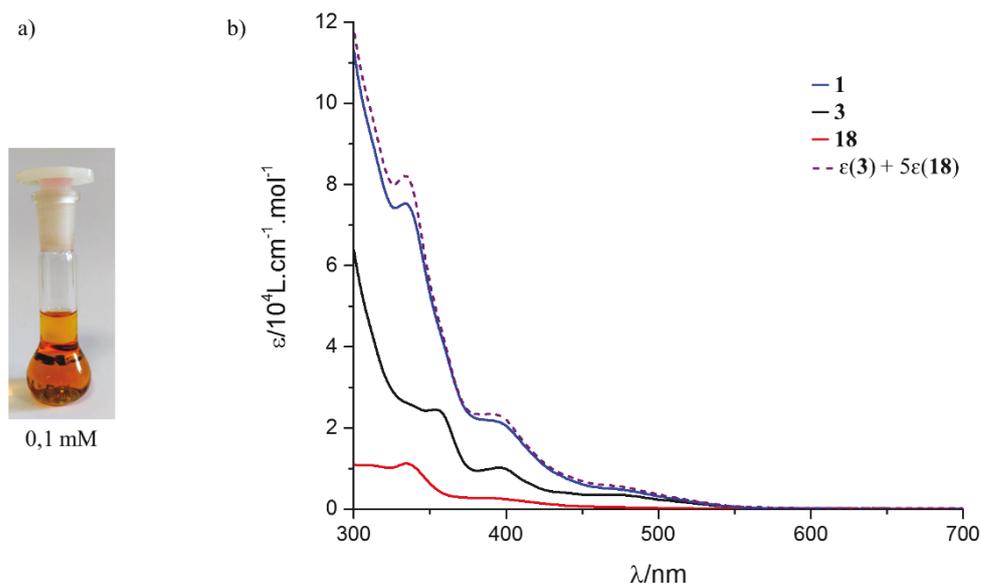
#### 3.3.1. Caractérisation des composés

Les propriétés optiques du TTF sont intéressantes à étudier pour éventuellement voir des changements lors d'études à différentes concentrations ou différentes températures. Dans un premier temps, les composés sont caractérisés en spectroscopie UV-visible en utilisant comme solvant le chloroforme. Seulement les penta(organo)-2méthyl[60]fullerènes seront étudiés car la substitution par un hydrogène ou un méthyle en position 2 n'entraîne pas de modifications des propriétés d'absorption.<sup>75,76</sup> Le composé **1** est un solide marron qui apparaît orange en solution (Figure II-58 a).

Les spectres d'absorption ont été enregistrés pour les composés **1**, **3** et **18** (Figure II-58 b). Le composé **1** absorbe intensément dans l'UV comme la plateforme **3**, avec en plus un pic caractéristique à 334 nm qui correspond au maximum d'absorption de la référence **18**.

Le composé **1** absorbe aussi dans le visible entre 380 nm et 550 nm, avec un maximum dans le violet à 395 nm avec un coefficient d'absorption de  $7,53 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  qui correspond au maximum d'absorption dans le spectre visible du composé **3** avec un coefficient d'absorption de  $1,12 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Si la courbe du coefficient d'extinction molaire ( $\epsilon$ ) du composé **3** est additionnée à la courbe de la référence **18** multipliée par 5, une courbe qui ressemble au composé **1** est obtenue. Cette courbe permet de montrer que le spectre d'absorption correspond bien à la contribution de l'absorption de la partie fullerène et des cinq bras TTF.



Donc le composé **1** est bien le fruit de l'addition de 5 TTF sur le fullerène sans interaction type transfert de charge entre le fullerène et les cinq donneurs TTF. Grâce aux pics caractéristiques, des études sont envisageables pour observer la formation d'assemblages supramoléculaires en solution.

### 3.3.2. Etudes UV-visible à différentes concentrations du composé **1**

Le problème de la technique UV-visible à différentes concentrations est la limite maximale à laquelle le détecteur peut travailler. En effet, lorsque les concentrations sont trop importantes, le détecteur ne permet pas de mesurer l'absorption. Pour contourner ce problème, un des paramètres modifiable est la longueur de la cuve. Pour des concentrations « élevées », la cuve utilisée est longue de 1 mm et pour les concentrations plus faibles une cuve de 1 cm est utilisée.

Dans le cas du penta(TTF)[60]fullerène **1**, la saturation dans une cuve de 1 mm est observée à partir de 300  $\mu\text{M}$ . Cette valeur est très faible et correspond environ à la valeur limite où aucun changement n'est observé en deçà pour les études RMN et électrochimiques à différentes concentrations.

Les spectres ont été réalisés dans une cuve de 1 mm pour 250  $\mu\text{M}$  et 100  $\mu\text{M}$  et dans une cuve de 1 cm pour 10  $\mu\text{M}$  et 5  $\mu\text{M}$  (Figure II-59) ce qui empêche la superposition des courbes en fonction de l'absorbance. Malheureusement, les coefficients d'extinctions molaires sont identiques pour toutes les concentrations, la différence entre les coefficients d'extinction molaire observée entre 300 et 350 nm est due au changement de cuve. Aucun déplacement bathochrome ou hypsochrome n'est observé.

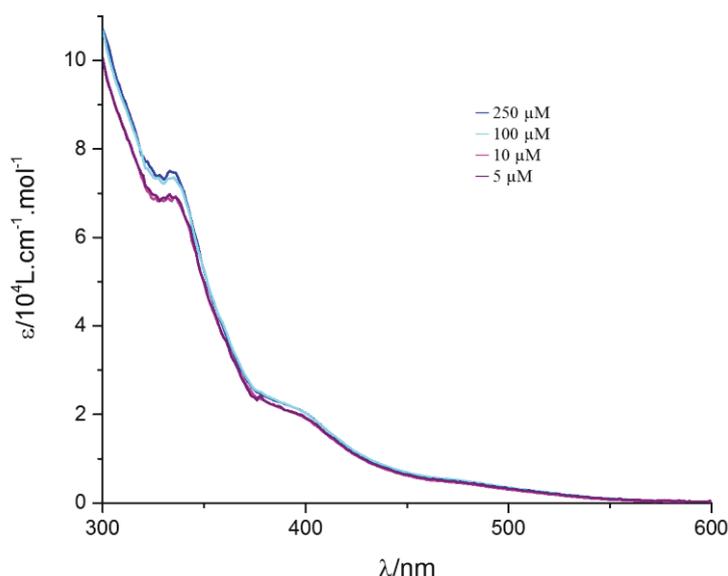


Figure II-59 : Spectres d'absorption UV-visible de **1** à différentes concentrations ( $\text{CHCl}_3$ , 298 K), cuve 1 mm : 250  $\mu\text{M}$  et 100  $\mu\text{M}$ , cuve 1 cm : 10  $\mu\text{M}$  et 5  $\mu\text{M}$ .

Plusieurs essais ont été réalisés dans le  $\text{CHCl}_3$  et dans d'autres solvants comme le THF et le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , mais aucun changement n'a été observé. Par conséquent, il n'est pas possible de distinguer la formation d'assemblages supramoléculaires à l'aide de l'absorption UV-visible. Deux hypothèses peuvent être formulées :

- Les assemblages n'induisent pas de changement d'absorbance.
- Les assemblages ne sont pas formés aux concentrations étudiées.

La dernière hypothèse est celle qui se rapproche le plus des résultats RMN et électrochimiques où aucun assemblage n'était observé en dessous de 300  $\mu\text{M}$ .

## 4. Etudes à l'état solide

Pour les études des assemblages à l'état solide, l'idéal aurait été d'obtenir des cristaux. Malheureusement malgré nos essais par différentes techniques, aucun cristal n'a été obtenu avec le composé **1**. Le composé **2** a été synthétisé principalement dans l'optique de former des cristaux en favorisant les empilements mais à nouveau aucun cristal n'a été obtenu.

Une autre technique a été envisagée : l'électrocristallisation. Cette technique permet d'obtenir des sels sous forme cristalline et a été très employé avec le TTF. Même si cette technique ne permet pas d'obtenir des empilements constitués uniquement des composés **1** ou **2** à cause de la présence d'un contre-ion, ces cristaux peuvent donner des indications préliminaires. Malheureusement, aucun cristal n'a été obtenu.

Cependant, de nombreuses autres techniques permettent l'étude à l'état solide des composés.

### 4.1. Etudes de la dégradation en analyse thermogravimétrique

Une première analyse qui peut être réalisée est l'analyse thermogravimétrique (ATG). Cette technique permet d'étudier la dégradation des composés **1** et **2** en fonction de la température.

Les spectres ont été enregistrés pour le composé **1** et les références **3** et **18** (Figure II-60) sous atmosphère de diazote. La dégradation commence pour le composé **1** à 110°C avec une perte de 2% en

masse qui correspond à la perte de N<sub>2</sub> au niveau des triazoles (calculé 4%). A partir de 245°C, la dégradation du TTF commence avec des pertes de 35% (calculé 49%) pour **1** et 57% (calculé 54%) pour **18**. Le composé **3** se dégrade à partir de 360°C avec une perte des groupements protecteurs.

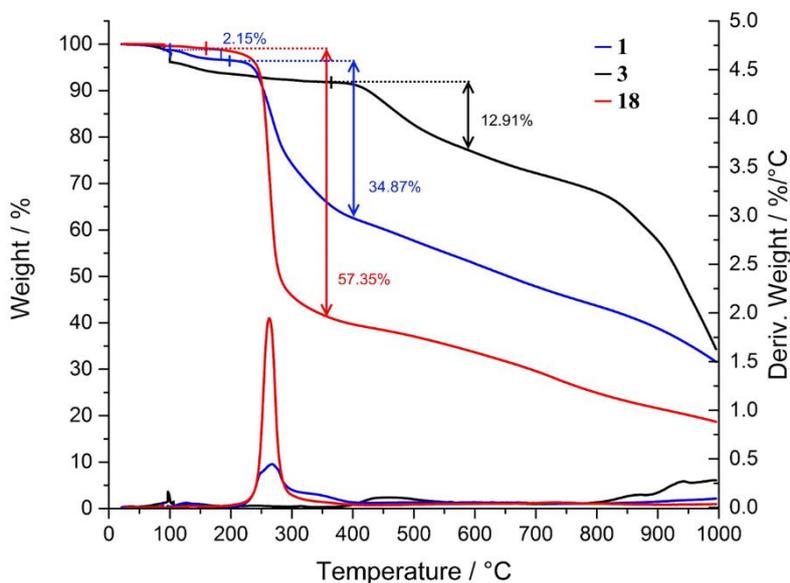


Figure II-60 : Spectres ATG (N<sub>2</sub>) des composés **1** (bleu), **3** (noir) et **18** (rouge).

Des résultats similaires sont obtenus avec les composés **2** et **4** (**18** représenté) (Figure II-61).

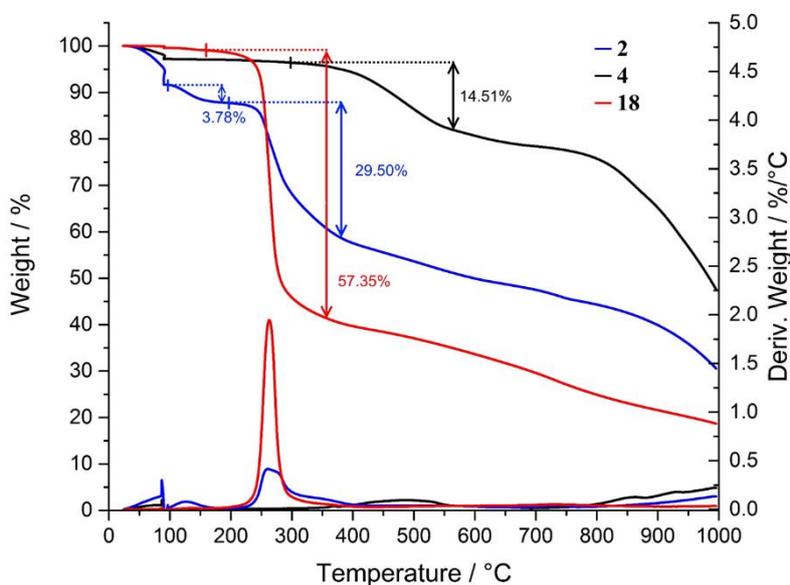


Figure II-61 : Spectres ATG (N<sub>2</sub>) des composés **2** (bleu), **4** (noir) et **18** (rouge).

Malheureusement, les analyses ATG montrent que les composés **1** et **2** sont sensibles à la température sous atmosphère d'azote. En présence d'oxygène, ces composés sont très sensibles, ce caractère est encore plus important avec un hydrogène en position 2 comme les composés **2** et **4** qui s'oxydent facilement.<sup>75</sup>

## 4.2. Etudes en spectrométrie de masse MALDI-TOF

La méthode MALDI n'est pas à proprement parlé une étude à l'état solide du composé. Dans les analyses utilisant un MALDI, les composés sont d'abord mis en solution avec une matrice. Une goutte du mélange est déposée sur une plaque sur laquelle il va cristalliser. Cette cocrystallisation du composé dans la matrice peut donc être vue comme une forme d'étude à l'état solide avec des composés « figés ». L'avantage de cette technique est son ionisation qui est assez douce, cette technique permet aussi de travailler avec des composés de masses moléculaires élevées car les autres spectromètres du laboratoire ne permettent pas de travailler avec des molécules qui ont des masses molaires supérieures à  $1500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Dans les spectres MALDI-TOF, la plupart des composés présentent un pic moléculaire et quelques pics issus de la fragmentation. Pour les composés **3**, **4** et **18**, seuls les pics moléculaires sont observés en mode d'ionisation positif.

Pour les composés cibles **1** et **2**, les spectres MALDI-TOF présentent, en plus des pics moléculaires, des pics de plusieurs oligomères. Pour le composé **1** (Figure II-62), le spectre du monomère a une bonne résolution et permet de visualiser le massif isotopique avec un pic monoisotopique à un  $m/z$  égale à 3454,0. Un deuxième massif correspondant au composé **1** oxydé est observé à 3470,9. Pour des  $m/z$  plus élevés l'appareil perd en résolution mais des oligomères ont pu être observés avec suffisamment d'intensité pour ceux avec 2, 3 et 4 monomères. De plus, le spectromètre arrive à détecter une faible intensité correspondant à une valeur de  $m/z$  correspondant à un oligomère constitué de 6 monomères.

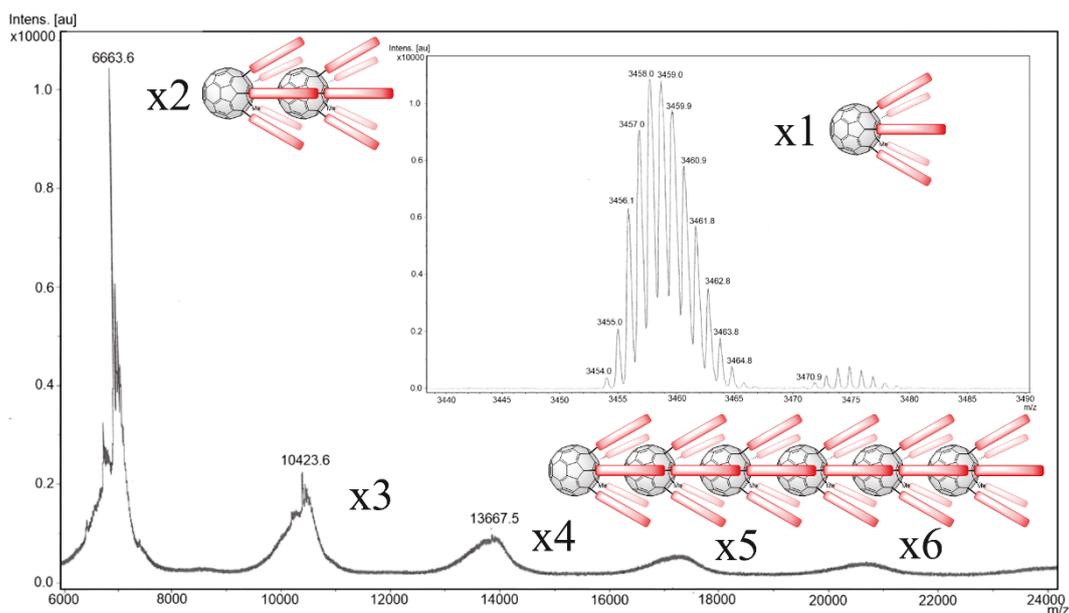


Figure II-62 : Spectres de masses MALDI-TOF du composé **1**, pour  $m/z$  6000 – 24000 (en mode linéaire) et 3440 – 3490 (en mode réflectron ; en haut à droite) (matrice DCTB, mode d'ionisation positif).

Le composé **2** (Figure II-63) comme pour le composé **1** présente un massif isotopique bien résolu pour le monomère avec un pic monoisotopique à  $m/z$  égale à 3439,8, cependant un autre massif correspondant au composé **2** oxydé assez intense est visible avec un pic monoisotopique à 3456,6. Des oligomères composés de 2 et 3 monomères sont observés, cependant les massifs présentent une fragmentation importante avec une fragmentation au niveau des triazoles qui perdent du  $\text{N}_2$  ( $m/z$  de 28) et des fragmentations des bras TTF ( $m/z$  de l'ordre de 400 en fonction de la rupture).

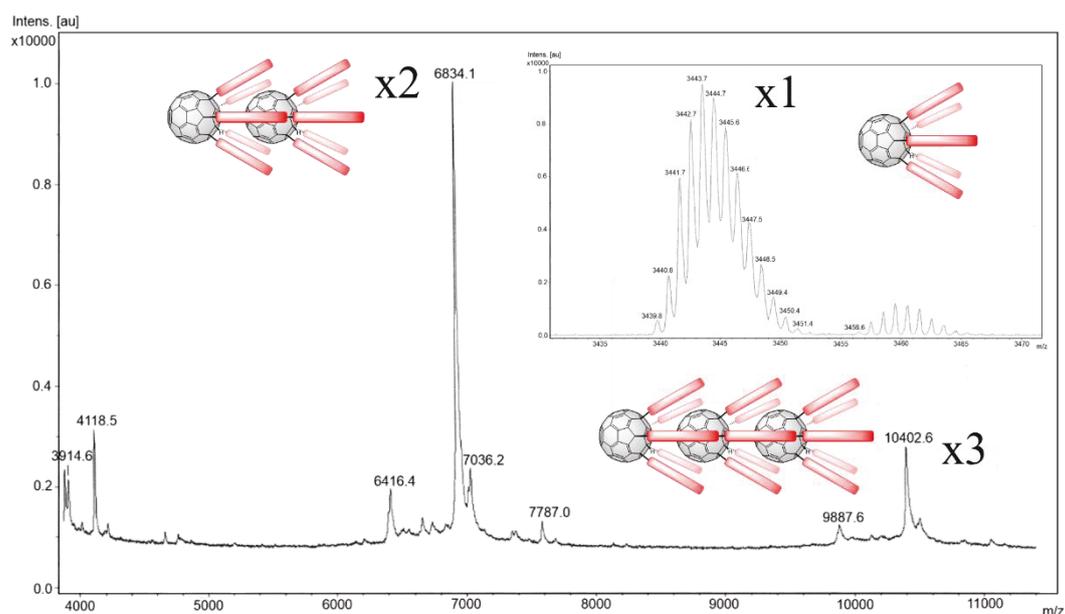


Figure II-63 : Spectres de masses MALDI-TOF du composé **2**, pour  $m/z$  4000 – 11000 (en mode linéaire) et 3420 – 3470 (en mode réflectron ; en haut à droite) (matrice DCTB, mode d'ionisation positif).

Donc les observations en spectrométrie de masse MALDI-TOF ont permis l'observation d'oligomères constitués de quelques unités, mais la baisse d'intensité est assez rapide. Cette technique présente l'avantage de mettre en avant la formation d'oligomères et en donnant aussi leur nombre d'unité monomère.

## 4.3. Etudes en microscopie à force atomique

### 4.3.1. Etudes du composé **1**

#### 4.3.1.1. Dépôt par *spin-coating*

La microscopie à force atomique (AFM) avec le composé **1** a été énormément étudiée en faisant varier la concentration. Les images sélectionnées sont les plus représentatives parmi plusieurs images similaires.

Le composé **1** a été déposé par *spin-coating* sur des substrats de verre à différentes concentrations (Figure II-64). La première image à 50  $\mu\text{M}$  montre la formation d'agrégats de plusieurs dizaines de nanomètres de long et de quelques dizaines de nanomètres de large qui s'organisent en serpentins que nous appelons structure *worm-like*, dont les hauteurs sont homogènes. Lorsque la concentration augmente à 100  $\mu\text{M}$ , du fait de l'augmentation de matière déposée, les agrégats coalescent pour former des serpentins plus longs et plus larges mais conservant la même hauteur. Lorsque la concentration augmente à 200  $\mu\text{M}$  et 400  $\mu\text{M}$ , les agrégats coalescent pour former un réseau continu avec un taux de recouvrement qui augmente (*resp.* 80% et 97%).

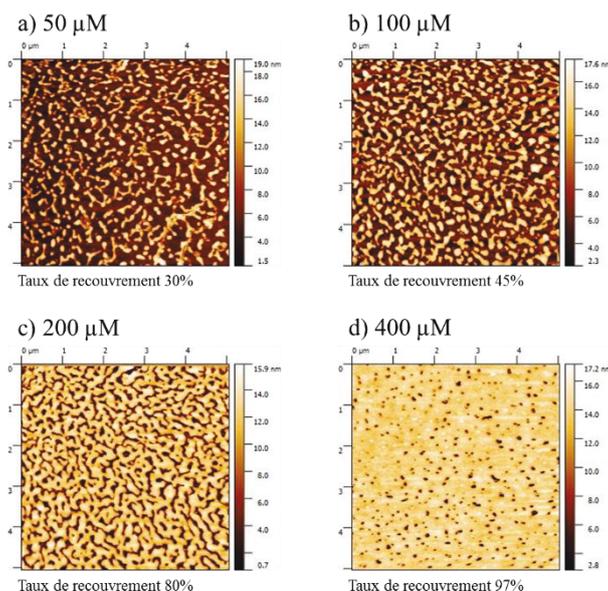


Figure II-64 : Images AFM du composé **1** ( $\text{CHCl}_3$ , *spin-coat*, substrat verre) à différentes concentrations a) 50  $\mu\text{M}$ , b) 100  $\mu\text{M}$ , c) 200  $\mu\text{M}$  et d) 400  $\mu\text{M}$ .

Les conditions d'utilisation de notre AFM ne nous permettent pas de connaître la structure précise des assemblages et de leurs orientations, d'autant que le monomère fait 2 nm de long avec une cavité de 2 nm de diamètre (Figure II-54). Un analyse plus précise des hauteurs Z des îlots a été effectuée (Figure II-65). A 50  $\mu\text{M}$ , le composé **1** montre des agrégats de tailles très diverses avec un maximum pour la hauteur de 5,4 nm ce qui correspond à une taille de 2 ou 3 monomères théoriques. Pour les concentrations de 100  $\mu\text{M}$  et 200  $\mu\text{M}$ , les tailles sont moins dispersées avec deux maxima à 3,2 nm (entre 1 et 2 monomères théoriques) et 12,0 nm (6 monomères théoriques). Lorsque la concentration augmente la taille des agrégats ne varie pas drastiquement mais le nombre d'événements associés à 12 nm de hauteur est plus élevé. A 400  $\mu\text{M}$ , le taux de recouvrement est élevé (97%) mais le réseau de molécules est homogène avec une hauteur pour les événements de 13,9 nm (7 monomères théoriques).

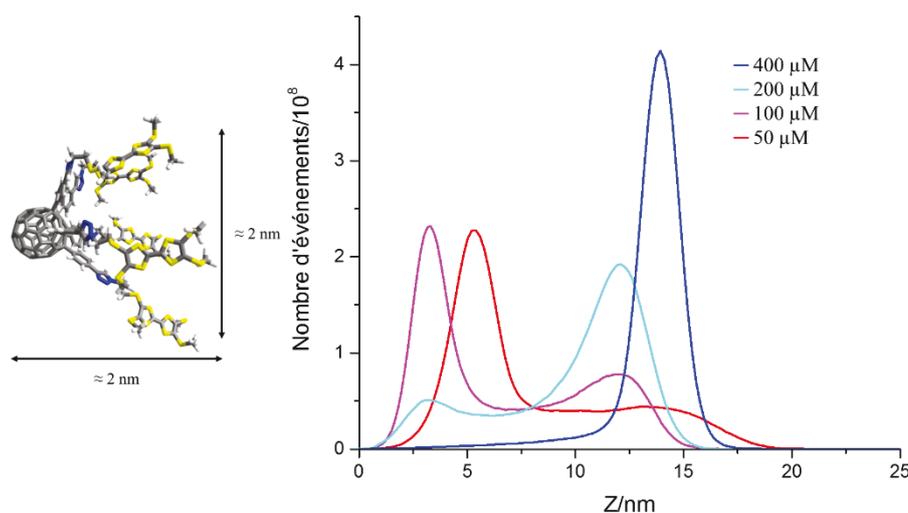


Figure II-65 : Diagrammes du nombre d'événements en fonction de la hauteur Z des agrégats à différentes concentrations du composé **1**.

En utilisant comme technique de dépôt le *spin-coating*, la formation d'agrégats a pu être observée à différentes concentrations de composé **1**. Lorsque la concentration augmente, les agrégats fusionnent ce

qui entraîne une augmentation de la longueur et de la largeur des îlots jusqu'à former un réseau discontinu (50 et 100  $\mu\text{M}$ ) et continu (200  $\mu\text{M}$ ) pour finalement recouvrir pratiquement toute la surface. Par ailleurs, ces analyses par AFM montrent que les hauteurs calculées correspondent à des hauteurs de plusieurs monomères pouvant être issues d'un empilement de plusieurs monomères.

#### 4.3.1.2. Dépôt par *drop-casting*

La technique de dépôt par *drop-casting* est moins employée que celle par *spin-coating* pour la principale raison que la couche déposée est moins homogène. Cependant dans notre cas, le but n'est pas de former un film homogène mais d'avoir des agrégats de petites tailles dispersés sur la surface. Les concentrations employées sont donc très faibles pour obtenir des agrégats isolés (Figure II-66).

A 1  $\mu\text{M}$ , les agrégats obtenus sont sphériques et sont relativement monodispersés. La largeur à la base des agrégats est d'une vingtaine de nanomètres et les hauteurs sont de 11 nm et 15 nm. Lorsque la concentration augmente à 25  $\mu\text{M}$  des agrégats sphériques monodispersés sont obtenus à nouveau. Cette fois les agrégats ont tendance à coalescer et les largeurs à la base des agrégats sont plus difficiles à lire. Pour ceux dont la lecture est possible, les agrégats font une quarantaine de nanomètres avec des hauteurs de 11 nm et 13 nm.

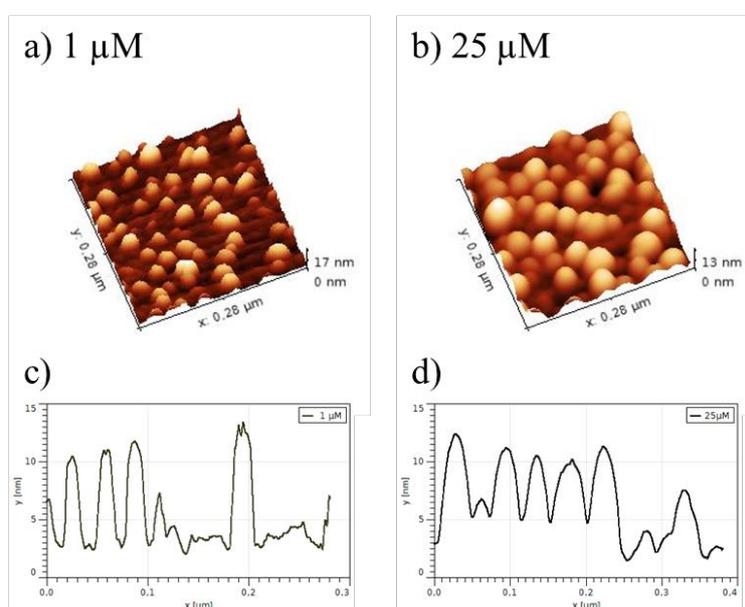


Figure II-66 : Images AFM du composé **1** ( $\text{CHCl}_3$ , *drop-cast*, substrat verre) à différentes concentrations a) 1  $\mu\text{M}$  et b) 25  $\mu\text{M}$  avec les profils correspondants c) pour 1  $\mu\text{M}$  et d) pour 25  $\mu\text{M}$ .

A nouveau, les agrégats sphériques formés ont tendance à s'élargir quand la concentration augmente avec le début d'une coalescence. De même malgré les concentrations différentes, la hauteur des agrégats n'évolue pas linéairement avec la concentration mais atteint des valeurs fixes. Ces valeurs témoignent bien d'une organisation des molécules, sans permettre toutefois de remonter à la structure.

Dans le cas du composé **1**, l'AFM a permis de mettre en avant la formation d'assemblages organisés qui forment des sphères et des îlots formant des réseaux de type *worm-like* augmentant ainsi le taux de recouvrement du substrat en fonction de la concentration et du type de dépôt.

#### 4.3.2. Etude du composé **2**, dépôt par *spin-coating*

Pour confirmer ou infirmer la formation de ces structures, avec le souci de reproductibilité des résultats, une série d'expériences a été réalisée avec le pentaadduit **2**. Malgré la présence d'un hydrogène en position 2, les autres expériences (en spectrométrie RMN et MALDI-TOF) ont montré des caractères très similaires entre les composés **1** et **2**, les résultats attendus en AFM devraient *a priori* montrer à la formation de structures identiques qui viendraient confirmer la formation de structures organisées.

Le composé **2** a été étudié uniquement avec comme méthode de dépôt par *spin-coating* dans des conditions identiques au penta(TTF)[60]fullerène **1**. Comme pour le composé **1** (Figure II-67), le pentaadduit **2** à 50  $\mu\text{M}$  présente des agrégats isolés avec des structures de type *worm-like*, la largeur est de l'ordre de 50 nm avec des longueurs très variables de 50 nm à 500 nm. A 100  $\mu\text{M}$ , la coalescence des agrégats commencent avec des largeurs de 100 nm et des longueurs variables de 100 nm à 800 nm. Malheureusement dans le cas du composé **2**, la coalescence est très importante et dès 200  $\mu\text{M}$ , un réseau discontinu est observé avec un taux de recouvrement important (88%).

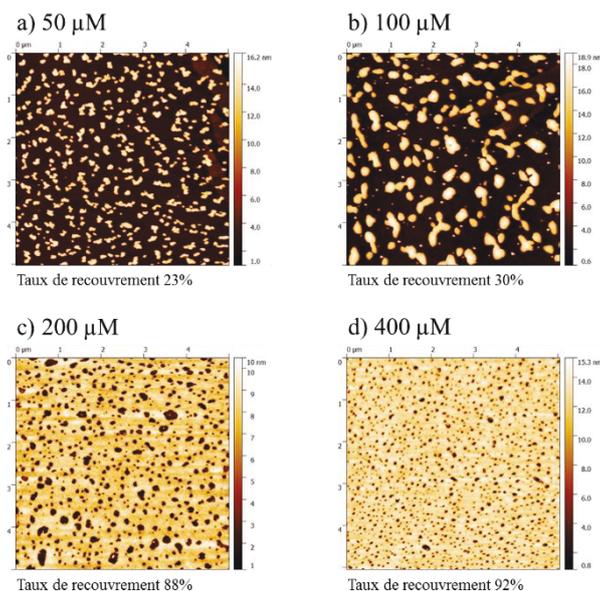


Figure II-67 : Images AFM du composé **2** ( $\text{CHCl}_3$ , *spin-coat*, substrat verre) à différentes concentrations a) 50  $\mu\text{M}$ , b) 100  $\mu\text{M}$ , c) 200  $\mu\text{M}$  et d) 400  $\mu\text{M}$ .

Contrairement au composé **1** (Figure II-68), pour des concentrations de 50  $\mu\text{M}$  et de 100  $\mu\text{M}$ , les agrégats sont plus dispersés avec des hauteurs respectives de 2,9 nm et 2,1 nm pour le pic avec le plus d'événements et avec un deuxième pic à des hauteurs respectives 13,5 nm et 15,1 nm. A 200  $\mu\text{M}$ , le taux de recouvrement est plus élevé avec 88% et la hauteur maximale est de 8,0 nm (4 monomères) contre un taux de recouvrement de 80% et une hauteur de 12,0 nm pour le composé **1** (6 monomères). A 400  $\mu\text{M}$ , la hauteur pour le maximum d'événements est de 12,7 nm avec une dispersion assez faible ce qui se rapproche des résultats obtenus pour le pentaadduit **1**.

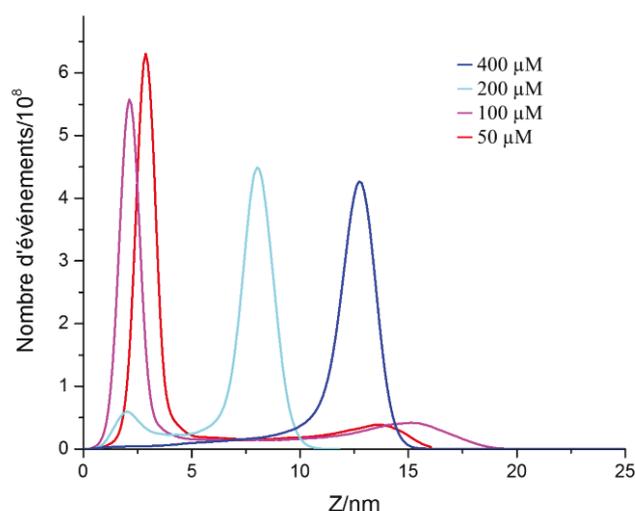


Figure II-68 : Diagrammes du nombre d'événements en fonction de la hauteur Z des agrégats à différentes concentrations du composé 2.

Les morphologies de la surface du composé 2 sont analogues à celles observées pour le composé 1 avec des îlots formant une structure de type *worm-like* et une agrégation des îlots à hautes concentrations (*i.e.* taux de recouvrement augmente).

La structuration des deux composés est donc similaire, avec une influence de la substitution en position 2 qui est minime.

#### 4.4. Etudes en microscopie électronique en transmission du composé 1

La microscopie électronique en transmission (TEM) a été réalisée uniquement avec le composé 1 qui faisait office d'essai pour cette technique. Pour les analyses en TEM, les objets (molécules, cellules...) sont déposés sur des grilles de cuivre. Pour analyser le composé, nous avons formé une matrice polyméthacrylate de méthyle (PMMA) (0,2 g.mL<sup>-1</sup> dans CHCl<sub>3</sub>) pour piéger les assemblages.

Le penta(TTF)[60]fullerène 1 a été ajouté à la solution de PMMA à deux concentrations différentes : 50 μM et 500 μM. Les images TEM obtenues pour ces deux concentrations ont été enregistrées (Figure II-69). A 50 μM, plusieurs sphères monodispersées sont observées. Lorsque la concentration augmente, le nombre de sphères augmente mais la taille ne varie pas avec des sphères de 100 nm. Du fait de l'épaisseur non négligeable de la matrice, certaines sphères en arrière-plan semblent plus petites avec une netteté moindre.

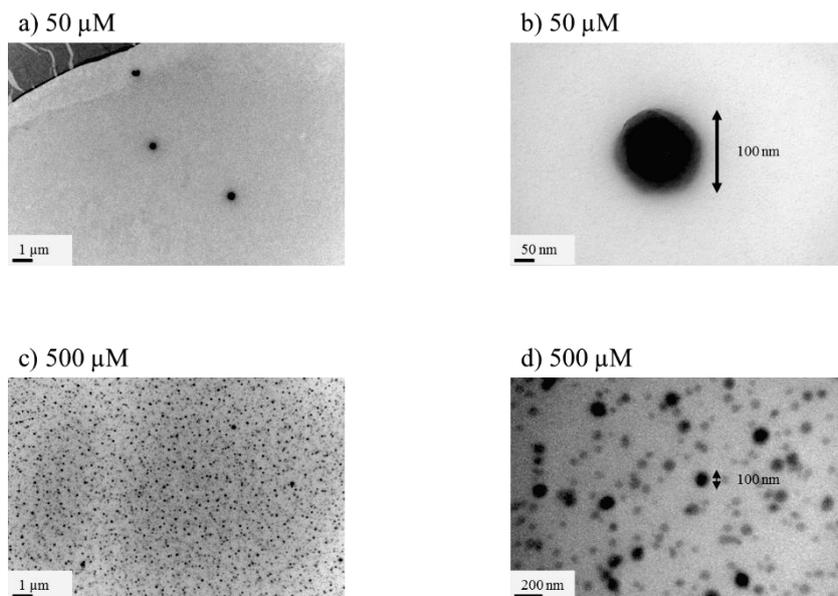


Figure II-69 : Images TEM du composé **1** ( $\text{CHCl}_3$ , matrice PMMA) à différentes concentrations a) 50  $\mu\text{M}$ , b) 50  $\mu\text{M}$  (agrandissement), c) 500  $\mu\text{M}$  et d) 500  $\mu\text{M}$  (agrandissement).

Les images TEM ont permis de mettre en avant une structuration du composé **1** qui est en accord avec les résultats obtenus en AFM où des agrégats sphériques ont été obtenus à de faibles concentrations (1  $\mu\text{M}$  et 25  $\mu\text{M}$ ). En comparant avec la littérature<sup>58,77,78</sup> et les sphères obtenues lors des essais de cristaux (Figure II-70), les agrégats observés en TEM semblent être creuses. Par conséquent, le composé **1** semble donc former des vésicules en accord avec la littérature.

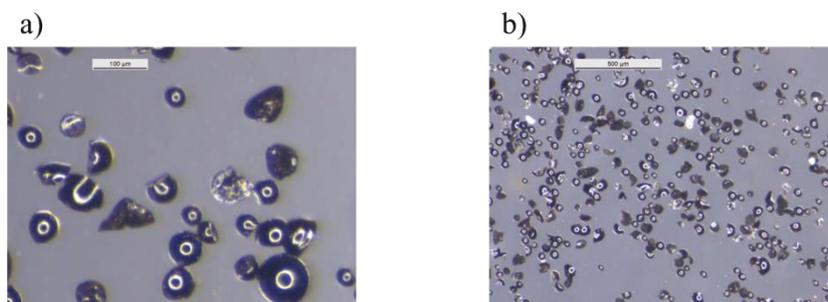


Figure II-70 : Images de microscope optique d'agrégats du composé **1** a) échelle 100  $\mu\text{m}$  et b) échelle 500  $\mu\text{m}$ .

## 5. Etudes d'un penta(organo)[60]fullerène pour l'étude des interactions $\pi$ - $\pi$

Pendant les études du penta(TTF)[60]fullerène **1** et en particulier pendant les analyses en RMN  $^1\text{H}$ . La possibilité d'interactions  $\pi$ - $\pi$  a été supposée par l'intermédiaire des motifs phényle-triazole. Un nouveau composé penta(organo)-2-méthyl[60]fullerène **19** a donc été synthétisé (Figure II-71) pour étudier ces interactions. Le bras choisi présente le motif phényle-triazole commun à tous les composés que nous étudions avec une chaîne solubilisante hexyle qui ne va pas gêner la formation des assemblages et qui ne présente aucune activité optoélectronique.

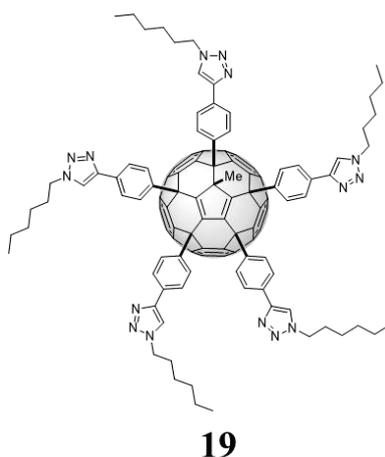


Figure II-71 : Structure du penta(hexyl)[60]fullerène **19**.

### 5.1. Synthèse du penta(hexyl)[60]fullerène **19**

La synthèse du composé **19** passe par l'utilisation du 1-azidohexane **20** qui peut être synthétisé en une étape via une réaction de substitution nucléophile.<sup>79,80</sup> Le 1-bromohexane est mis à agiter avec l'azoture de sodium dans le DMF pendant 12 heures à température ambiante (Figure II-72). Le mélange est juste lavé à l'eau pour conduire au composé **20** sous forme d'huile jaune à l'échelle de plusieurs grammes avec 82% de rendement.

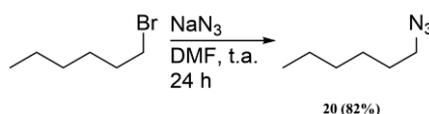


Figure II-72 : Synthèse du composé **20**.

La synthèse du composé **19** est réalisée dans les mêmes conditions que pour le composé **1**, avec une déprotection *in situ* du composé **3** suivi des 5 réactions de cycloaddition. Les composés **3** et **20** sont mis en solution avec le sulfate de cuivre et l'ascorbate de sodium dans un mélange DMSO/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1). La réaction démarre avec l'ajout de TBAF et le milieu réactionnel est agité 12 heures à température ambiante. Dans le cas du composé **19**, le mélange de 1, 2, 3, 4 et 5 bras est rarement observé et le composé est obtenu sous forme d'un solide orange avec un rendement de 67%.

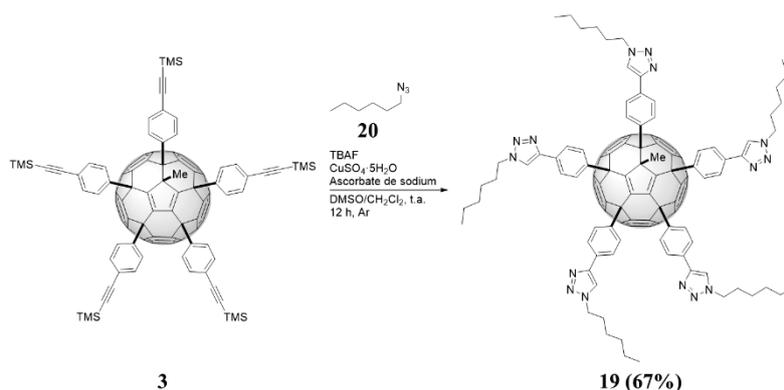


Figure II-73 : Synthèse du composé **19**.

Le composé **19** obtenu est alors étudié grâce à différentes expériences RMN <sup>1</sup>H.

## 5.2. Expériences RMN $^1\text{H}$ du penta(hexyl)[60]fullerène **19**

### 5.2.1. Caractérisation du composé **19** et attribution des signaux

Le composé **19** a été étudié en RMN  $^1\text{H}$ . Son spectre est facile à interpréter car il ressemble aux spectres des composés **1** et **3** (Figure II-74). Les signaux des protons alkyles sont de plus en plus blindés lorsqu'ils s'éloignent des triazoles et la distinction entre les protons du bras en position 1 et les 4 autres bras est de plus en plus difficile à observer lors de l'éloignement du triazole. Les signaux aromatiques montrent à nouveau que les signaux des protons phényles du bras en position 1 sont plus blindés que ceux des 4 autres bras. Contrairement au composé **1**, les protons du triazole sont beaucoup plus blindés dans le cas du composé **19**.

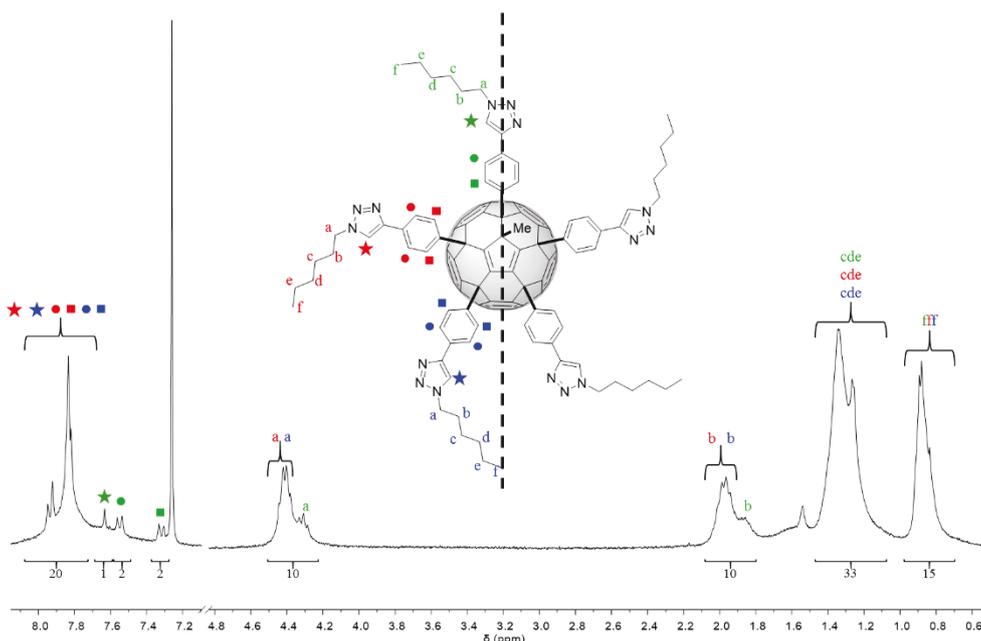


Figure II-74 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé **19**, régions : 8,0 – 7,2 ppm et 4,8 – 0,6 ppm (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Pour confirmer la position des signaux des protons triazoles, une expérience RMN COSY- $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$  a été réalisée (Figure II-75). Le signal du proton à 7,63 ppm correspond bien au proton triazole du bras en position 1. Les deux pics à 7,92 ppm et 7,95 ppm correspondent bien à un doublet et ne correspondent pas aux signaux triazoles comme pour le composé **1**. Les signaux triazoles sont donc compris dans le massif entre 7,70 ppm et 7,91 ppm.

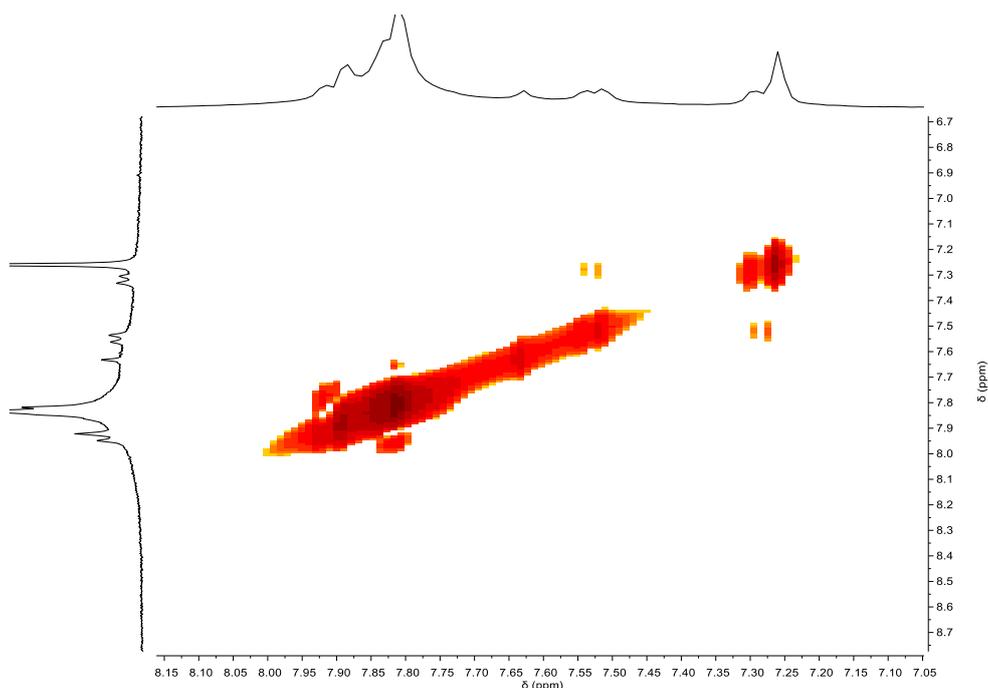


Figure II-75 : Spectre RMN COSY-<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H du composé **19**, région aromatique (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 10 mM, 298 K).

L'attribution des signaux étant réalisée, ce composé est maintenant étudié pour observer des autoassemblages.

### 5.2.2. Etudes RMN <sup>1</sup>H à différentes concentrations

Afin de déterminer si le motif phényle-triazole intervient dans la formation des assemblages, le composé **19** a été étudié en RMN à différentes concentrations (Figure II-76). Ici, les concentrations maximales sont plus élevées que celles du composé **1**, ainsi la concentration maximale dans le chloroforme à 25°C est de 43 mM (80 mg.mL<sup>-1</sup>).

Le comportement du composé **19** ressemble à celui du composé **1**, avec un déblindage des protons aromatiques lors de la dilution. Deux des signaux correspondent aux protons phényles du bras en position 1. Les déplacements chimiques des groupements alkyles ne subissent aucun changement.

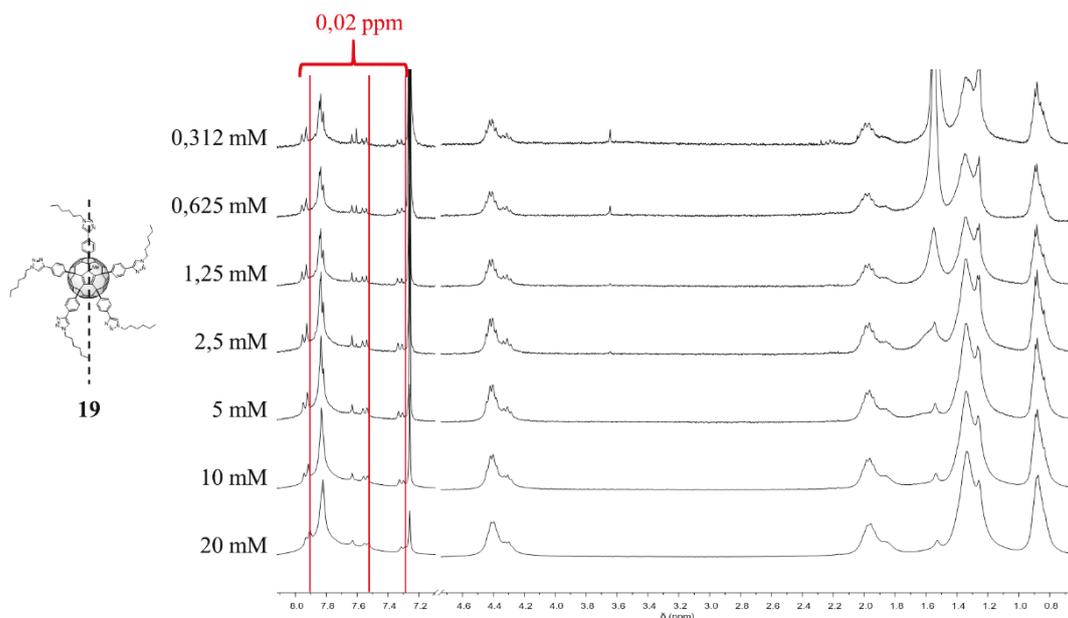
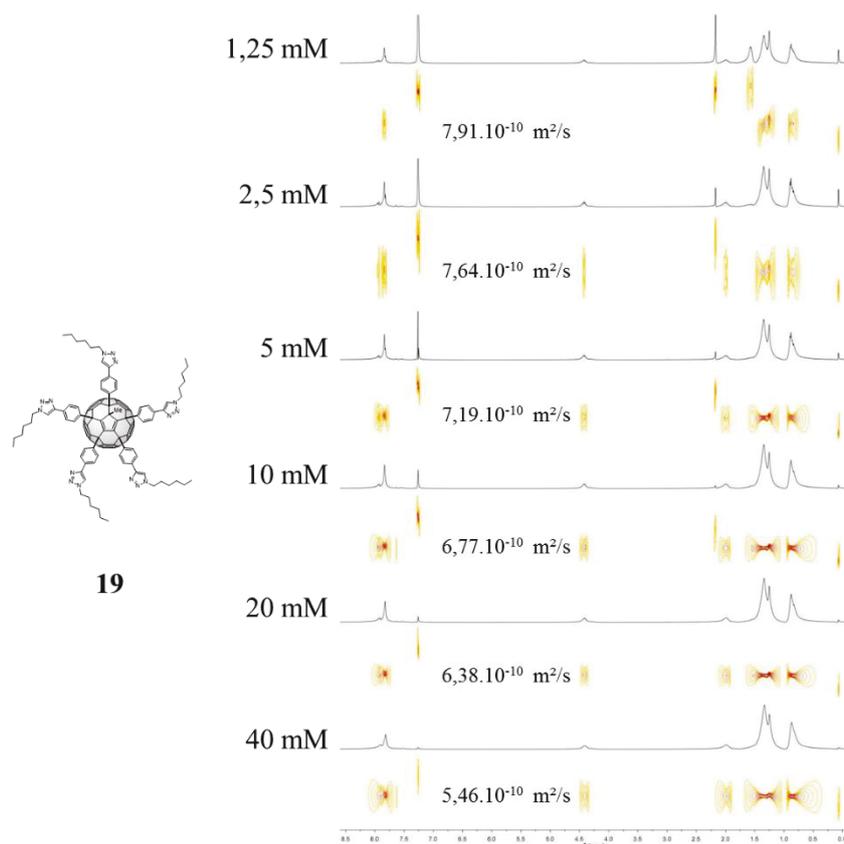


Figure II-76 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  du composé **19** à différentes concentrations (dilutions non successives), régions : 8,0 - 7,2 ppm et 4,6 - 0,6 ppm (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K).

### 5.2.3. Etude en RMN DOSY $^1\text{H}$

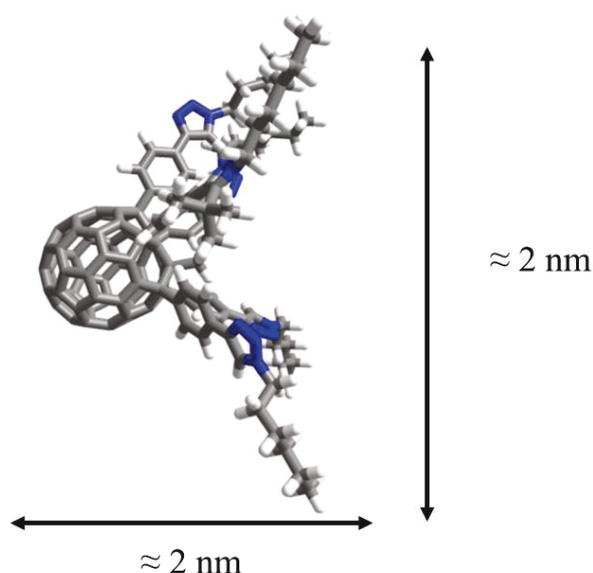
De même, le composé **19** a été étudié en RMN DOSY  $^1\text{H}$  à différentes concentrations (Figure II-77). Comme pour le composé **1**, un seul coefficient de diffusion est mesuré à chaque concentration, ce qui signifie que le coefficient mesuré est une moyenne des coefficients de diffusion. Lorsque la concentration augmente le coefficient de diffusion du composé **19** diminue, la formation d'espèce plus volumineuse est observée. Malheureusement, les coefficients restent élevés avec des variations mineures.


 Figure II-77 : Spectres RMN DOSY  $^1\text{H}$  du composé **19** à différentes concentrations (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K).

A nouveau, les équations de Stokes-Einstein et du groupe de G. Morris *et al.* sont utilisées pour avoir une approximation respectivement des rayons hydrodynamiques et des masses molaires des espèces en solution (Tableau II-4). Les rayons hydrodynamiques calculés ne varient que très peu et correspondent à des tailles inférieures à celle d'un monomère (Figure II-78). Ce résultat se retrouve aussi avec les masses molaires calculées qui sont inférieures à celle d'un monomère (1877,29  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

 Tableau II-4 : Valeurs des coefficients de diffusion, des rayons hydrodynamiques et des masses molaires calculés pour chaque concentration du composé **19**.

Concentration	D	r	MW
1,25 mM	$7,91 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	5 Å	668 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
2,5 mM	$7,64 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	5 Å	719 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
5 mM	$7,19 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	6 Å	819 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
10 mM	$6,77 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	6 Å	934 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
20 mM	$6,38 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	6 Å	1063 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
40 mM	$5,46 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	7 Å	1506 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Figure II-78 : Modèle 3D optimisé géométriquement du penta(hexyl)[60]fullerène **19**.

Dans le cas du composé **19**, la RMN DOSY  $^1\text{H}$  montre bien la formation d'espèces qui diffusent moins en solution. Cependant, les variations sont minimales ce qui rejoint les résultats des expériences en RMN  $^1\text{H}$  à différentes concentrations.

#### 5.2.4. Conclusion sur les expériences RMN $^1\text{H}$

A nouveau, les courbes  $\Delta\delta = f(\text{concentration})$  n'ont pas permis d'obtenir des résultats exploitables pour déterminer le type de mécanisme pour la polymérisation.

Pour le composé **19**, quand la concentration augmente les signaux des protons en RMN se blindent légèrement témoignant d'un changement de l'environnement électronique. En RMN DOSY  $^1\text{H}$ , des changements mineurs sont aussi observés avec des coefficients de diffusion qui diminuent quand la concentration augmente.

Le motif phényle-triazole peut donc intervenir légèrement dans la formation d'assemblage supramoléculaire via des interactions  $\pi$ - $\pi$ .

Pour rappel, les changements observés dans les différentes expériences RMN  $^1\text{H}$  du composé **1** étaient plus importants sur une gamme de concentrations plus restreinte. Donc, les changements observés sont principalement dus à la formation des assemblages par des interactions donneur-accepteur et dans une moindre mesure à des interactions  $\pi$ - $\pi$ .

Malgré des propriétés d'autoassemblages en solution faibles, le composé **19** a été étudié en tant que référence à l'état solide pour essayer d'obtenir des indications sur la structuration du composé **1**.

### 5.3. Etudes à l'état solide

#### 5.3.1. Etude de la dégradation en analyse thermogravimétrique

Le composé **19** a été étudié en ATG (Figure II-79). Dans son cas, la température ne peut pas excéder 395°C. Avant, cette température, le produit commence à se dégrader à 110°C avec une perte de masse de 2,5% due à la perte de  $\text{N}_2$  des triazoles (calculé 7%).

Le composé se dégrade facilement au niveau de la fonction triazole mais reste ensuite stable jusqu'à des températures de 300°C avant le début de la dégradation des chaînes hexyles.

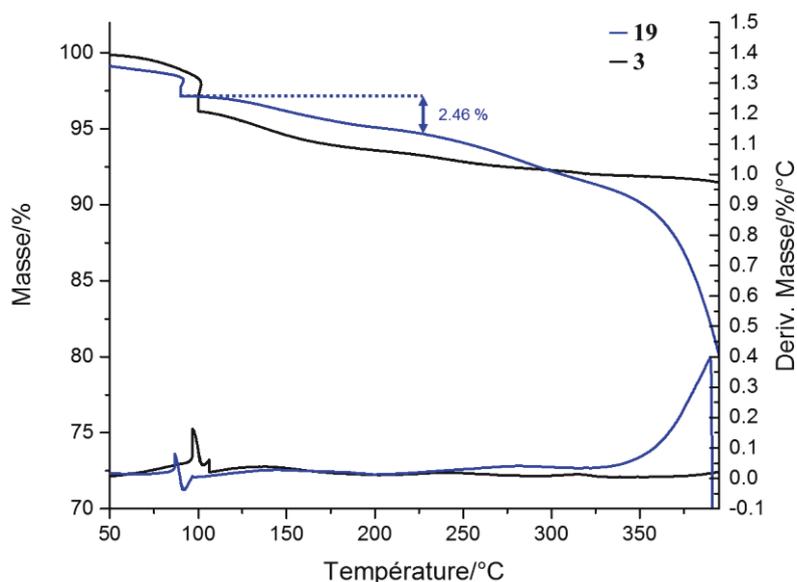


Figure II-79 : Spectres ATG (N<sub>2</sub>) des composés **20** (bleu) et **3** (noir).

### 5.3.2. Spectrométrie de masse MALDI-TOF

Comme vu précédemment la spectrométrie de masse s'est révélée très intéressante pour une observation directe de la masse molaire des oligomères.

Dans le cas du composé **19**, le spectre de masse (Figure II-80) ne montre que le pic moléculaire à un  $m/z$  de 1876,2 et le pic correspondant au dimère n'est pas observé. Un pic avec un  $m/z$  de 1852,0 correspond à la perte de N<sub>2</sub> en accord avec les observations précédentes et un pic avec un  $m/z$  de 1938,1 un peu moins intense n'a pas été identifié.

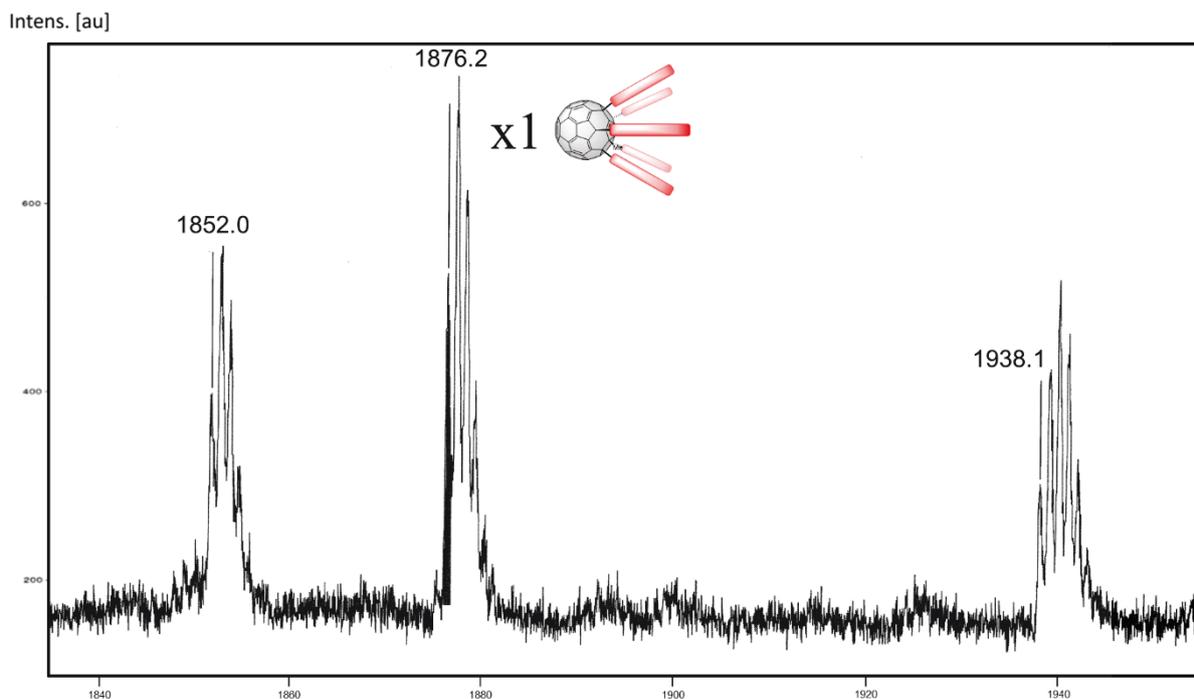


Figure II-80 : Spectres de masses MALDI-TOF du composé **19**, pour  $m/z$  1840 – 1960 (en mode réflectron, matrice DIT, mode d'ionisation positif).

### 5.3.3. Images AFM

Le composé **19** a été étudié en microscopie à force atomique dans les mêmes conditions que le composé **1** (solvant chloroforme et substrat de verre) en utilisant un dépôt par *spin-coating*.

L'image présentée a été réalisée pour une concentration de 50  $\mu\text{M}$  (Figure II-81 a). Le composé **19** forme des agrégats dispersés sur la surface avec des tailles variables. Un agrandissement sur un des agrégats (Figure II-81 b) montre un agrégat de 0,6  $\mu\text{m}$  de long et de 0,6  $\mu\text{m}$  de largeur. Le profil extrait de l'image (Figure II-81 c) montre que l'agrégat a une hauteur moyenne de 40 nm.

Le profil montre aussi que l'agrégat est constitué de plusieurs amas. Les amas ont des hauteurs et des largeurs similaires. Ces résultats laissent penser que les agrégats proviennent de la coalescence de plusieurs agrégats sphériques plus petits avec des dimensions similaires. Ainsi pour une sphère isolée, les dimensions correspondent à une centaine de molécules en largeur et à une vingtaine de molécules en hauteur.

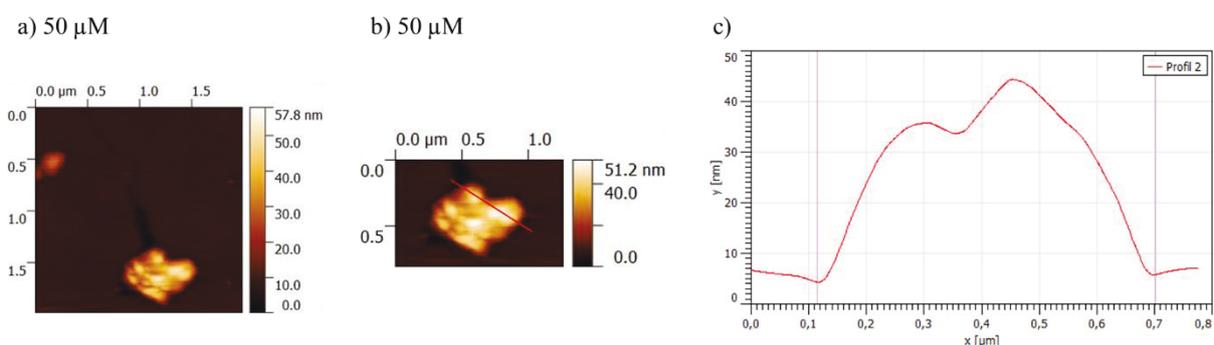


Figure II-81 : Images AFM du composé **19** ( $\text{CHCl}_3$ , *spin-coat*, substrat verre) à 50  $\mu\text{M}$  a) échelle 2  $\mu\text{m}$  ; b) agrandissement correspondant à l'agrégat et c) profil du trait en rouge correspondant.

Le pentaadduit **19** présente donc une structuration sous la forme de petits agrégats sphériques monodispersés qui coalescent facilement pour former des agrégats plus volumineux polydispersés. Malgré cette différence dans la dispersité, le composé **19** semble bien s'autoassembler en surface.

### 5.3.4. Images TEM

Le composé **19** a été étudié en TEM à une concentration de 50  $\mu\text{M}$  (Figure II-82). Les images montrent des sphères qui présentent des tailles entre 4 nm et 9 nm. Le modèle géométrique du pentaadduit (Figure II-78) montre une longueur du monomère de 2 nm et une cavité de 2 nm. De même que précédemment, l'organisation des molécules n'est pas connue mais semble correspondre à des tailles assimilables à des oligomères constitués de 2 à 4 monomères.

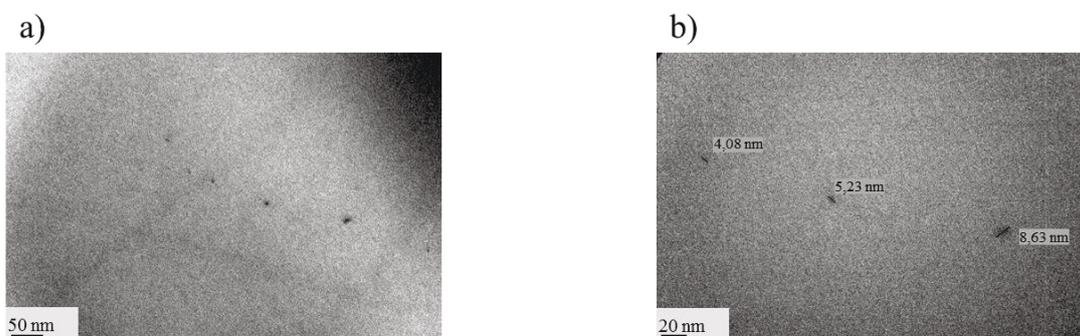


Figure II-82 : Images TEM du composé **19** ( $\text{CHCl}_3$ , matrice PMMA) à 50  $\mu\text{M}$ , a) échelle 50 nm et b) agrandissement correspondant.

Le composé **19** semble légèrement s'autoassembler à l'état solide dans une matrice avec des agrégats sphériques constitués de quelques monomères. Ces résultats sont en accord avec les résultats précédents d'AFM et en solution avec les études RMN où quelques changements avaient été observés laissant présager la formation d'assemblages de quelques monomères.

## 6. Conclusion

Dans cette première partie, nous avons synthétisé trois nouveaux penta(organo)[60]fullerènes **1**, **2** et **19**. La synthèse de ces composés peut parfois poser quelques problèmes et en particulier en ce qui concerne le contrôle des cinq réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire. Les monomères **1** et **2** synthétisés ont été étudiés en solution et à l'état solide dans le but d'observer d'éventuels assemblages.

Pour les composés **1** et **2**, les études RMN  $^1\text{H}$  ont permis de mettre en avant la formation d'assemblages avec une quantification approximative de la taille des espèces et de la masse molaire des espèces. Cependant ces études ont fait naître des doutes sur la nature des interactions faibles qui interviennent dans la formation d'assemblages supramoléculaires d'où la synthèse d'un composé de référence **19**.

Le composé **19** à travers des études RMN  $^1\text{H}$  et des images AFM et TEM a confirmé le rôle du motif phényle-triazole dans la formation d'assemblages via des interactions  $\pi$ - $\pi$ . Malgré la non-détermination des constantes d'association, le composé **19** ne s'autoassemble pas de façon notable en solution et à l'état solide.

Par conséquent pour les monomères **1** et **2**, les constantes d'association étant *a priori* plus élevés, les assemblages sont principalement dus aux interactions donneur-accepteur avec une faible participation des interactions  $\pi$ - $\pi$ .

Le caractère donneur-accepteur des interactions a été confirmé en électrochimie avec la mise en évidence d'espèces qui sont plus difficiles à réduire et à oxyder.

Les études en MALDI-TOF ont permis de mettre en avant la formation d'oligomères constituées de 7 unités pour le composé **1** et de 3 unités pour le pentaadduit **2**.

Les études des composés en AFM déposés sur substrat solide ont permis de mettre en avant une certaine morphologie de surface avec des agrégats sphériques à de faibles concentrations. Lorsque la concentration augmente, une coalescence est observée avec la formation de structures *worm-like*. En TEM, des vésicules de l'ordre de 100 nm ont été observées.

Pour obtenir des informations structurales, l'obtention d'un monocristal serait idéale. D'autres études sont encore en cours avec les composés **1** et **2**.

Ces résultats ont fait l'objet d'une publication<sup>81</sup> et ont permis de mettre en avant l'intérêt de ces composés et de leurs modularités pour la formation de polymères supramoléculaires donneur-accepteur à base de fullerène. Par la suite, nous avons envisagé de former un nouveau polymère à partir d'un autre fragment donneur.

## 7. Références

- (1) Fernández, G.; Pérez, E. M.; Sánchez, L.; Martín, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (6), 1094–1097.
- (2) Isla, H.; Pérez, E. M.; Martín, N. *Angew. Chem.* **2014**, *126* (22), 5735–5739.
- (3) Biet, T.; Cauchy, T.; Avarvari, N. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18* (50), 16097–16103.
- (4) Canevet, D.; Sallé, M.; Zhang, G.; Zhang, D.; Zhu, D. *Chem. Commun.* **2009**, No. 17, 2245–2269.
- (5) Gorgues, A.; Hudhomme, P.; Sallé, M. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (11), 5151–5184.
- (6) Hardouin-Lerouge, M.; Hudhomme, P.; Sallé, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *40* (1), 30–43.
- (7) Hünig, S.; Schlaf, H.; Kießlich, G.; Scheutzow, D. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10* (27), 2271–2274.
- (8) Wudl, F.; Smith, G. M.; Hufnagel, E. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 0 (21), 1453–1454.
- (9) Coffen, D. L. *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11* (30), 2633–2636.
- (10) Coffen, D. L.; Chambers, J. Q.; Williams, D. R.; Garrett, P. E.; Canfield, N. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93* (9), 2258–2268.
- (11) Martín, N. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (63), 7025–7027.
- (12) Sugimoto, T.; Awaji, H.; Sugimoto, I.; Misaki, Y.; Kawase, T.; Yoneda, S.; Yoshida, Z.; Kobayashi, T.; Anzai, H. *Chem. Mater.* **1989**, *1* (5), 535–547.
- (13) Martín, N.; Sánchez, L.; Illescas, B.; Pérez, I. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (7), 2527–2548.
- (14) Ferraris, J.; Cowan, D. O.; Walatka, V.; Perlstein, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95* (3), 948–949.
- (15) Coleman, L. B.; Cohen, M. J.; Sandman, D. J.; Yamagishi, F. G.; Garito, A. F.; Heeger, A. J. *Solid State Commun.* **1973**, *12* (11), 1125–1132.
- (16) Cohen, M. J.; Coleman, L. B.; Garito, A. F.; Heeger, A. J. *Phys. Rev. B* **1974**, *10* (4), 1298–1307.
- (17) Kistenmacher, T. J.; Phillips, T. E.; Cowan, D. O. *Acta Crystallogr. B* **1974**, *30* (3), 763–768.
- (18) Andrieux, A.; Duroure, C.; Jérôme, D.; Bechgaard, K. *J. Phys. Lett.* **1979**, *40* (15), 381–383.
- (19) Jerome, D.; Mazaud, A.; Ribault, M.; Bechgaard, K. *J. Phys. Lett.* **1980**, *41* (4), 95–98.
- (20) *Superconductivity*; Bennemann, K. H., Ketterson, J. B., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008.
- (21) Ishiguro, T.; Yamaji, K.; Saito, G. *Organic superconductors*, 2nd ed.; Springer series in solid-state sciences; Springer: Berlin ; New York, 1998.
- (22) Kobayashi, H. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1997**, *2* (4), 440–445.
- (23) Kini, A. M.; Geiser, U.; Wang, H. H.; Carlson, K. D.; Williams, J. M.; Kwok, W. K.; Vandervoort, K. G.; Thompson, J. E.; Stupka, D. L. *Inorg. Chem.* **1990**, *29* (14), 2555–2557.
- (24) Prinzbach, H.; Berger, H.; Lüttringhaus, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4* (5), 435–435.
- (25) Miles, M. G.; Wilson, J. D.; Dahm, D. J.; Wagenknecht, J. H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 0 (18), 751–752.
- (26) Easton, D. B. J.; Leaver, D. *Chem. Commun. Lond.* **1965**, 0 (22), 585–586.
- (27) Fabre, J.-M.; Giral, L.; Viguier, M. *Compte-Rendus Académie Sci. Paris* **1981**, *292*, 973–976.
- (28) Steimecke, G.; Sieler, H.-J.; Kirmse, R.; Hoyer, E. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1979**, *7* (1), 49–55.
- (29) Wang, C.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Howard, J. A. K. *Synthesis* **1998**, *11* (11), 1615–1618.
- (30) Corey, E. J.; Winter, R. A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (17), 2677–2678.
- (31) Corey, E. J.; Märkl, G. *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8* (33), 3201–3204.
- (32) Miles, M. G.; Wager, J. S.; Wilson, J. D.; Siedle, A. R. *J. Org. Chem.* **1975**, *40* (18), 2577–2582.
- (33) Yoshida, Z.; Kawase, T.; Yoneda, S. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16* (5), 331–334.
- (34) Engler, E. M.; Patel, V. V.; Schumaker, R. R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 0 (11), 516–517.
- (35) Schumaker, R. R.; Engler, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (21), 6651–6652.
- (36) Krief, A. *Tetrahedron* **1986**, *42* (5), 1204–1252.
- (37) Müller, H.; Lerf, A.; Fritz, H. P.; Andres, K. *Synth. Met.* **1991**, *42* (3), 2381–2384.
- (38) Blanchard, P.; Sallé, M.; Duguay, G.; Jubault, M.; Gorgues, A. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33* (19), 2685–2688.

- (39) Parg, R. P.; Kilburn, J. D.; Petty, M. C.; Pearson, C.; Ryan, T. G. *Synthesis* **1994**, 1994 (06), 613–618.
- (40) Lau, J.; Simonsen, O.; Becher, J. *Synthesis* **1995**, 1995 (05), 521–526.
- (41) Skabara, P. J.; Müllen, K. *Synth. Met.* **1997**, 84 (1), 345–346.
- (42) Skabara, P. J.; Roberts, D. M.; Serebryakov, I. M.; Pozo-Gonzalo, C. *Chem. Commun.* **2000**, 0 (12), 1005–1006.
- (43) Sawamura, M.; Iikura, H.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118 (50), 12850–12851.
- (44) Zhong, Y.-W.; Matsuo, Y.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (11), 3052–3053.
- (45) Zhong, Y.-W.; Matsuo, Y.; Nakamura, E. *Org. Lett.* **2006**, 8 (7), 1463–1466.
- (46) Hamasaki, R.; Matsuo, Y.; Nakamura, E. *Chem. Lett.* **2004**, 33 (3), 328–329.
- (47) Matsuo, Y.; Iwashita, A.; Oyama, H.; Nakamura, E. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50 (26), 3411–3413.
- (48) Matsuo, Y.; Nakamura, E. *Chem. Rev.* **2008**, 108 (8), 3016–3028.
- (49) Matsuo, Y.; Tahara, K.; Sawamura, M.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (28), 8725–8734.
- (50) Nakae, T.; Matsuo, Y.; Nakamura, E. *Org. Lett.* **2008**, 10 (4), 621–623.
- (51) Nakamura, E.; Mouri, S.; Nakamura, Y.; Harano, K.; Isobe, H. *Org. Lett.* **2008**, 10 (21), 4923–4926.
- (52) Sawamura, M.; Nagahama, N.; Toganoh, M.; Hackler, U. E.; Isobe, H.; Nakamura, E.; Zhou, S.-Q.; Chu, B. *Chem. Lett.* **2000**, 29 (9), 1098–1099.
- (53) Qvortrup, K.; Petersen, M. Å.; Hassenkam, T.; Nielsen, M. B. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50 (40), 5613–5616.
- (54) Thompson, A. S.; Humphrey, G. R.; DeMarco, A. M.; Mathre, D. J.; Grabowski, E. J. J. *J. Org. Chem.* **1993**, 58 (22), 5886–5888.
- (55) Lal, B.; Pramanik, B. N.; Manhas, M. S.; Bose, A. K. *Tetrahedron Lett.* **1977**, 18 (23), 1977–1980.
- (56) Isobe, H.; Cho, K.; Solin, N.; Werz, D. B.; Seeberger, P. H.; Nakamura, E. *Org. Lett.* **2007**, 9 (22), 4611–4614.
- (57) Nitta, H.; Minami, K.; Harano, K.; Nakamura, E. *Chem. Lett.* **2014**, 44 (3), 378–380.
- (58) Nitta, H.; Harano, K.; Isomura, M.; Backus, E. H. G.; Bonn, M.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139 (23), 7677–7680.
- (59) Nierengarten, J.-F. *Pure Appl. Chem.* **2011**, 84 (4), 1027–1037.
- (60) Iehl, J.; Nierengarten, J.-F. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15 (30), 7306–7309.
- (61) Iehl, J.; de Freitas, R. P.; Nierengarten, J.-F. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49 (25), 4063–4066.
- (62) Iehl, J.; Osinska, I.; Louis, R.; Holler, M.; Nierengarten, J.-F. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50 (19), 2245–2248.
- (63) Pereira de Freitas, R.; Iehl, J.; Delavaux-Nicot, B.; Nierengarten, J.-F. *Tetrahedron* **2008**, 64 (50), 11409–11419.
- (64) Huisgen, R.; Szeimies, G.; Möbius, L. *Chem. Ber.* **1967**, 100 (8), 2494–2507.
- (65) Huisgen, R. *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61 (4), 613–628.
- (66) Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. *J. Org. Chem.* **2002**, 67 (9), 3057–3064.
- (67) Meldal, M.; Tornøe, C. W. *Chem. Rev.* **2008**, 108 (8), 2952–3015.
- (68) Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41 (14), 2596–2599.
- (69) Matsuo, Y.; Morita, K.; Nakamura, E. *Chem. Asian J.* **2008**, 3 (8–9), 1350–1357.
- (70) Einstein, A. *Ann. Phys.* **1905**, 322 (8), 549–560.
- (71) Evans, R.; Deng, Z.; Rogerson, A. K.; McLachlan, A. S.; Richards, J. J.; Nilsson, M.; Morris, G. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52 (11), 3199–3202.
- (72) Excel spreadsheet relating diffusion coefficient and molecular weight | Manchester NMR Methodology Group <http://nmr.chemistry.manchester.ac.uk/?q=node/290> (accessed Oct 3, 2017).
- (73) Xie, Q.; Perez-Cordero, E.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114 (10), 3978–3980.
- (74) Segura, M.; Sánchez, L.; de Mendoza, J.; Martín, N.; Guldi, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (49), 15093–15100.
- (75) Niinomi, T.; Matsuo, Y.; Hashiguchi, M.; Sato, Y.; Nakamura, E. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19 (32), 5804–5811.

- (76) Itoh, Y.; Kim, B.; Gearba, R. I.; Tremblay, N. J.; Pindak, R.; Matsuo, Y.; Nakamura, E.; Nuckolls, C. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (4), 970–975.
- (77) Homma, T.; Harano, K.; Isobe, H.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (16), 6364–6370.
- (78) Mohanta, V.; Dey, D.; Ramakumar, S.; Patil, S. *Langmuir* **2015**, *31* (50), 13600–13608.
- (79) Sinha, J.; Sahoo, R.; Kumar, A. *Macromolecules* **2009**, *42* (6), 2015–2022.
- (80) Guérin, C.; Jean-Gérard, L.; Octobre, G.; Pascal, S.; Maury, O.; Pilet, G.; Ledoux, A.; Andrioletti, B. *RSC Adv.* **2015**, *5* (93), 76342–76345.
- (81) Busseau, A.; Villegas, C.; Dabos-Seignon, S.; Cabanetos, C.; Hudhomme, P.; Legoupy, S. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22* (25), 8452–8456.

# Chapitre III : Polymères supramoléculaires à base de penta(ZnP)[60]fullerène



Dans ce troisième chapitre, la synthèse de nouveaux monomères donneur-accepteur est toujours au centre de notre étude. Cette fois, le motif donneur utilisé est une porphyrine de zinc.

Les porphyrines ont été choisies pour leurs propriétés optoélectroniques intéressantes. En effet un des objectifs souhaités avec ce composé est une variation des propriétés d'absorption pour déterminer un mécanisme de polymérisation dans le cas des penta(organo)[60]fullerènes.

Les porphyrines ont aussi été choisies car elles sont souvent employées en chimie supramoléculaire<sup>1</sup> et en particulier dans la chimie des polymères supramoléculaires où des assemblages ont été observés avec des fullerènes.<sup>2</sup>

Dans le chapitre II, les différentes études des composés **1** et **2** ont montré que l'influence de la substitution en position 2 était minime. De plus, le composé **2** avait été synthétisé principalement dans l'optique d'obtenir des cristaux et aucun cristal n'a pu être obtenu. Dans ce chapitre, le composé cible sera uniquement celui substitué en position 2 par un groupement méthyle, principalement pour des raisons de stabilité.

La plateforme utilisée sera à nouveau le composé **3**. Par conséquent, seule la synthèse de l'azoture de porphyrine sera décrite pour former le penta(ZnP)-2-méthyl[60]fullerène cible **21** (Figure III-1). Les propriétés de ce composé seront étudiées en solution et à l'état solide afin d'observer des assemblages supramoléculaires.

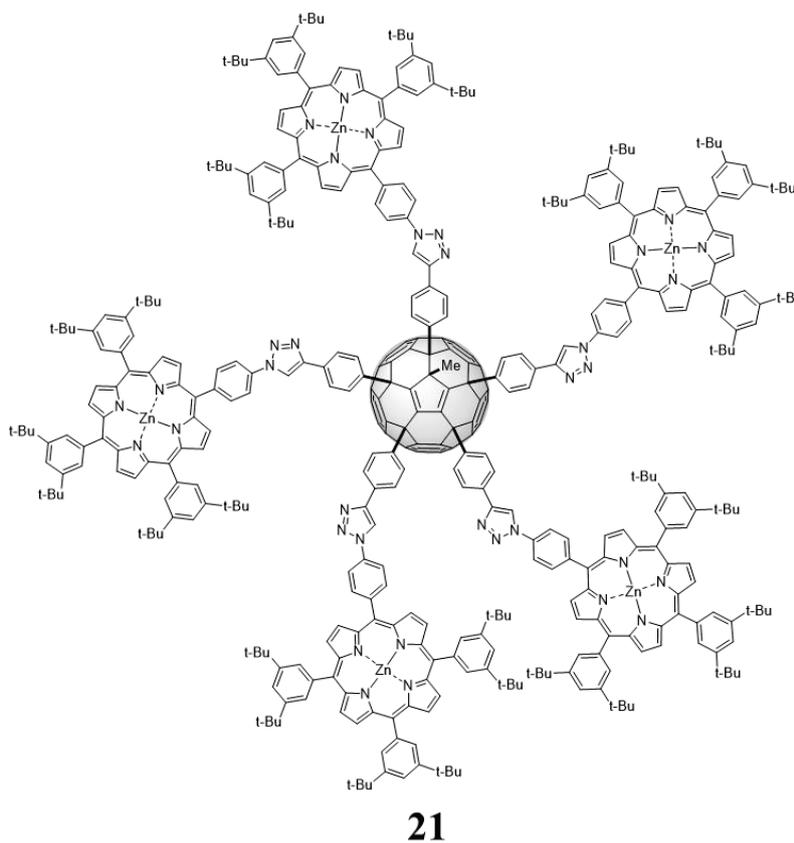


Figure III-1 : Structure du penta(ZnP)[60]fullerène **21**.

# 1. Etat de l'art - Les porphyrines : le macrocycle donneur d'électrons

## 1.1. Généralités sur les porphyrines

### 1.1.1. Découverte

Les premiers pigments contenant des porphyrines ou ses dérivés ont été découverts pendant le XIX<sup>ème</sup> siècle comme par exemple la chlorophylle (chlorine) et l'hème de l'hémoglobine (porphyrine) (Figure III-2). Cependant la composition des chlorines de la chlorophylle ne sera découverte qu'au début du XX<sup>ème</sup> siècle avec les travaux de Richard Willstätter qui obtiendra le prix Nobel de chimie en 1915 pour ses travaux sur la chlorophylle.<sup>3</sup>

Il faudra attendre encore une quinzaine d'années pour découvrir la structure des porphyrines et de leurs dérivés avec les travaux de Hans Fischer qui recevra le prix Nobel en 1930 pour ses recherches sur la constitution de l'hémine et de la chlorophylle, mais aussi pour les premières synthèses de ce type de composés.<sup>4</sup>

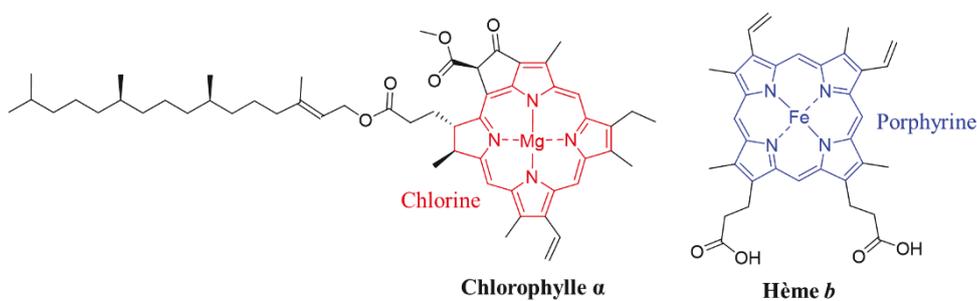


Figure III-2 : Structures de la chlorophylle  $\alpha$  (chlorine de magnésium) et de l'hème  $b$  (porphyrine de fer).

### 1.1.2. De la structure à la nécessité d'une nomenclature

Ainsi il a été découvert que les structures des porphyrines sont des macrocycles aromatiques possédant 22 électrons  $\pi$  avec seulement 18 électrons  $\pi$  participant à l'aromaticité (règle de Hückel) (Figure III-3 en gras).<sup>5</sup> Cette particularité se retrouve aussi avec les chlorines (Figure III-2) qui possèdent 20 électrons  $\pi$ .

Lorsque deux des azotes centraux portent des atomes d'hydrogène, les porphyrines sont dites « bases libres ». Ces deux protons sont caractéristiques et facilement identifiables en RMN <sup>1</sup>H avec des déplacements chimiques inférieurs à 0 ppm à cause de leur présence dans le cône de blindage du macrocycle aromatique. Lorsque les porphyrines sont déprotonées, elles peuvent complexer un grand nombre de métaux préférentiellement ceux qui peuvent s'oxyder deux fois comme le fer, le magnésium, le cuivre, le zinc etc. et donnent ainsi des métalloporphyrines (Figure III-3 b).

Ces molécules étant complexes, H. Fischer proposera dès les années 30 une nomenclature pour ces composés : les porphyrines sont constituées de 4 cycles pyrroliques numérotés A, B, C et D qui sont reliés par 4 ponts méthyléniques numérotés  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ . Les atomes numérotés de 1 à 8 sont uniquement les carbones en position 3 et 4 d'un cycle pyrrolique (Figure III-3 a).<sup>6</sup>

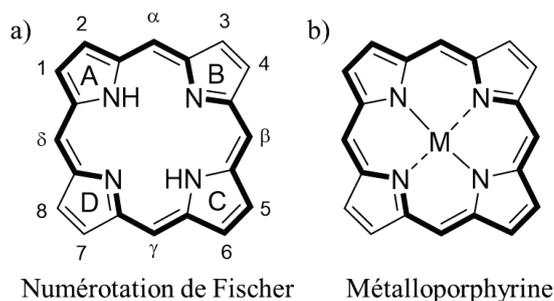


Figure III-3 : a) Numérotation de Fischer de la porphyrine bases libres (aromaticité en gras) et b) structure générique de la métalloporphyrine (aromaticité en gras).

Dans les années 1980, la numérotation des atomes a évolué,<sup>7</sup> les carbones sont numérotés de 1 à 20 et les azotes centraux sont numérotés de 21 à 24 (Figure III-4).

Pour les carbones, ils existent trois types de positions :

-Les cycles pyrroliques en  $\alpha$  (1, 4, 6, 9, 11, 14, 16, et 19) et en  $\beta$  (2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 et 18).

-Les ponts méthyléniques dits en position *méso* (5, 10, 15 et 20).

Pour les azotes, ils existent deux types de positions :

-Les imino-hydrogènes (21 et 23).

-Les imines (22 et 24).

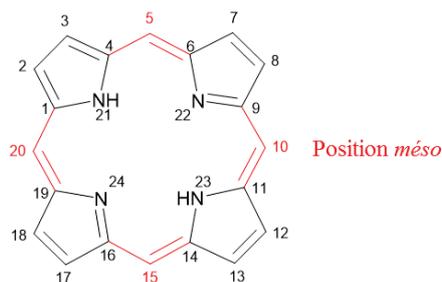


Figure III-4 : Numérotation actuelle des porphyrines avec en rouge les positions *méso*.

### 1.1.3. Propriétés optiques des porphyrines

L'histoire des propriétés optiques des porphyrines est ancienne. Sans connaître leurs compositions, les chercheurs du XIX<sup>ème</sup> siècle étudiaient déjà l'absorption de la chlorophylle ou de l'hémoglobine. Ainsi dans les années 1870, Jacques-Louis Soret a montré que le sang absorbe dans le domaine violet et ultra-violet (entre 380 et 420 nm) sans savoir qu'il s'agissait de l'hème *b* qui est une porphyrine de fer.<sup>8</sup>

Dans les années 1920, H. Fischer a étudié les propriétés d'absorption des porphyrines<sup>9</sup> mais il faudra attendre 1934 pour qu'A. Stern *et al.* présentent les premières études complètes des spectres d'absorption des porphyrines dans une série de publications.<sup>10-20</sup> Une grande partie de leurs travaux a montré que les porphyrines bases libres présentent quatre bandes d'absorption entre 450 et 650 nm (appelées I, II, III et IV). Mais lorsque la porphyrine est métallée, les bandes entre 450 et 650 nm sont réduites à deux bandes (I et II) (Figure III-5 a).

En 1950, les travaux théoriques de John R. Platt donneront des éléments de réponses à cette réduction du nombre de bandes.<sup>21,22</sup> Il nommera les quatre bandes I...IV : les bandes Q et la bande de Soret : bande B. La diminution du nombre de bandes Q peut être expliquée par l'augmentation de la symétrie (Figure III-5 b) et donc une diminution d'états vibrationnels différents du premier état singulet.

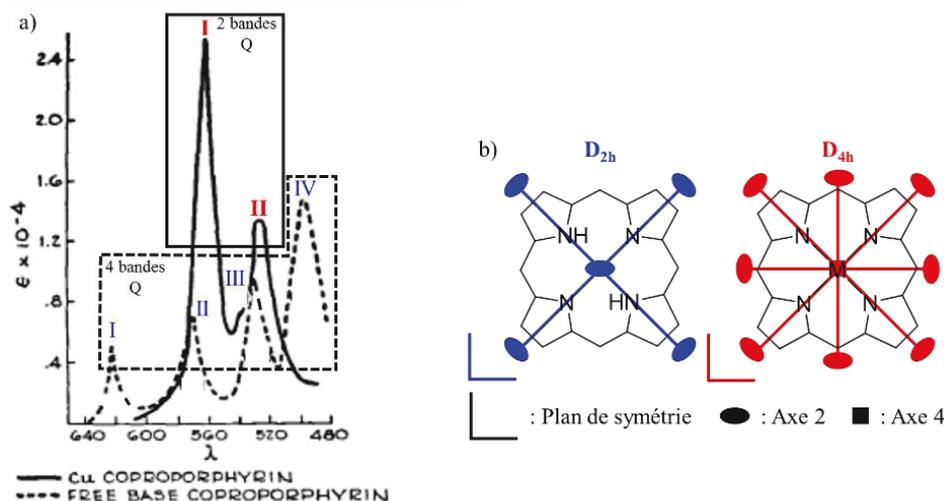


Figure III-5 : a) Spectres d'absorption (480 – 640 nm) d'une porphyrine et d'une porphyrine de cuivre (notation de Stern en bleue et rouge et notation de Platt en noire)<sup>23</sup> et b) groupes ponctuels de la porphyrine (en bleue) et de la métalloporphyrine (en rouge) en notation Schönflies.

A partir de 1959, Martin Gouterman va reprendre les calculs de J. R. Platt et les travaux d'A. Stern pour proposer des explications aux propriétés optiques des porphyrines,<sup>23</sup> ainsi il proposera quatre classes pour les perturbations optiques (Tableau III-1).<sup>24</sup>

Tableau III-1 : Classes des Perturbations Optiques des Porphyrines (traduction de l'anglais).<sup>24</sup>

1. Substitutions externes
2. Changements majeurs dans le chemin de la conjugaison
3. Changement dans la substitution centrale
(a) Bases libres
(b) Métal
4. Polynucléaire

Dans le présent document, nous nous intéresserons uniquement à la première et à la troisième classe du Tableau III-1.

Dans le cas des substitutions externes, la substitution des porphyrines en position 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 et 18 par des groupements alkyles ne modifie pas beaucoup le spectre d'absorption. De même la substitution des porphyrines en position *méso* 5, 10, 15 et 20 n'induit que peu de changements du spectre d'absorption, à l'exception de la substitution par des groupements phényles substitués en *ortho* qui entraîne plus de changements.<sup>25</sup> Enfin, la substitution par des groupements carbonyles directement sur le cycle aromatique induit des changements plus importants.

Les changements de la substitution centrale par différents métaux ont sûrement fait l'objet du plus grand nombre d'études. Dans un premier temps, une comparaison peut être faite entre les différents métaux. M. Gouterman a étudié les propriétés d'absorption de différentes porphyrines en fonction des métaux.<sup>26</sup> Les résultats pour des porphyrines similaires sont les suivants (Figure III-6) :

-Les 2 bandes Q ont un coefficient d'extinction molaire autour de  $2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

-La bande B ou bande de Soret a un coefficient d'extinction molaire de  $2 \text{ à } 4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

-Dans la plupart des cas, les métaux n'influencent pas les propriétés d'absorption des porphyrines qui dépendent uniquement du système  $\pi$ . Dans ces cas, les bandes Q et B se déplacent faiblement dans la même direction.

Les différences entre les porphyrines bases libres et les métalloporphyrines correspondantes (Figure III-6) sont les suivantes :

- Les porphyrines bases libres présentent 4 bandes Q plus larges contre 2 pour les métalloporphyrines avec des coefficients d'extinction molaire du même ordre de grandeur ( $10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).
- Les porphyrines bases libres ont une bande de Soret proche de celle des métalloporphyrines avec des coefficients d'extinction molaire du même ordre de grandeur ( $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

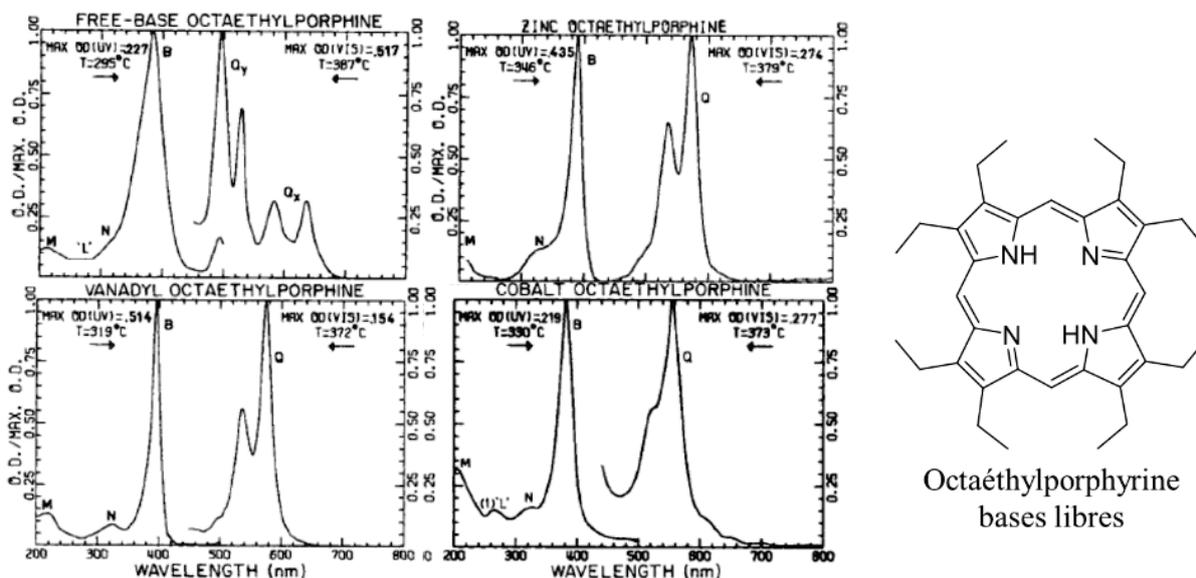


Figure III-6 : Spectres d'absorption normalisés obtenus en phase vapeur par M. Gouterman *et al.* pour différents dérivés de l'octaéthylporphyrine (bases libres, zinc, vanadium et cobalt).<sup>24,26</sup>

Ainsi, il est possible de définir et donc de prévoir des comportements pour les porphyrines en fonction des substituants extérieurs et des métaux utilisés.

### 1.1.4. Propriétés électrochimiques des porphyrines

Les porphyrines ont fait l'objet de nombreuses études électrochimiques avec un essor important dans les années 1960.<sup>27-30</sup> Les premières études des porphyrines en voltampérométrie cyclique ont été publiées par A. Stanienda et G. Biebl en 1967.<sup>31</sup> Ces premières études ont montré que les porphyrines peuvent s'oxyder deux fois et peuvent se réduire deux fois. A partir de 1973, Karl M. Kadish a publié plusieurs travaux et revues sur les propriétés électrochimiques des porphyrines en fonction des substitutions externes et des métaux.<sup>32,33</sup> Dans la plupart des publications, les porphyrines étudiées sont les métalloporphyrines. En effet, les porphyrines bases libres sont souvent plus difficiles à oxyder et les radicaux cations formés ne sont pas très stables.

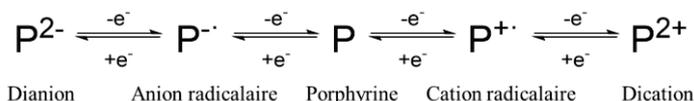


Figure III-7 : Etats d'oxydation et de réduction obtenues avec les porphyrines.<sup>33</sup>

L'effet des substituants externes sur les métalloporphyrines est assez faible. Les principaux effets sont ressentis uniquement si la porphyrine est substituée par des groupements électroactifs<sup>31</sup> ou si la porphyrine est substituée par de nombreux substituants cassant la planéarité du cycle porphyrinique.<sup>34</sup>

L'effet de la substitution centrale par des métaux peut être divisé en deux catégories :

-Les métaux électroinactifs qui ne présentent aucune activité électrochimique et qui ne modifient que très peu les propriétés électrochimiques du système  $\pi$  de la porphyrine. Par exemple le zinc (II) ou le cuivre (II).

-Les métaux électroactifs qui vont ajouter leurs propriétés d'oxydoréduction à celles de la porphyrine ce qui rend le système conjugué  $\pi$  de la porphyrine plus difficile à oxyder et plus difficile à réduire. Par exemple les oxydations du fer (II) en fer (III) ou du cobalt (II) en cobalt (III).

Les porphyrines bases libres ou avec des métaux électroinactifs présentent deux potentiels d'oxydation réversibles témoignant de leurs caractères donneurs d'électrons. Les potentiels d'oxydation sont souvent autour de  $E_{1/2}^{Ox1} \cong 0,8$  vs. ECS et  $E_{1/2}^{Ox2} \cong 1,1$  vs. ECS avec un écart qui est d'environ 0,3 V (Figure III-8). Ces porphyrines présentent aussi des potentiels de réduction assez bas qui témoignent de leurs faibles caractères accepteurs d'électrons. Parfois ces réductions peuvent être des processus irréversibles et parfois l'observation de la deuxième vague de réduction est difficile car le potentiel de réduction est trop bas. Lorsque les deux vagues réversibles sont observées les potentiels sont  $E_{1/2}^{Red1} \cong -1,3$  vs. ECS et  $E_{1/2}^{Red2} \cong -1,7$  vs. ECS avec un écart qui est d'environ 0,4 V (Figure III-8).

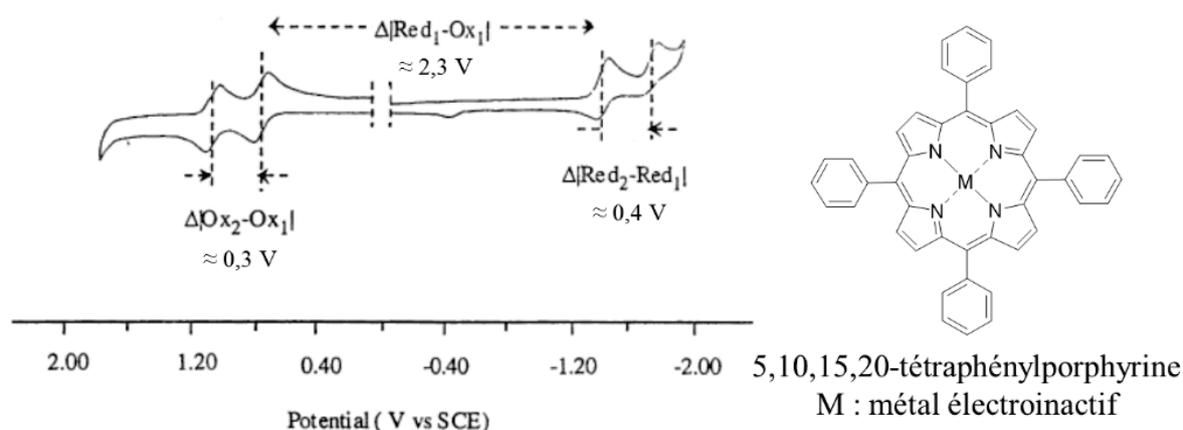


Figure III-8 : Diagramme de voltampérométrie cyclique schématisé de la 5,10,15,20-tétraphénylporphyrine avec un métal électroinactif (V vs. ECS ou SCE en anglais ; dichlorométhane).<sup>33</sup>

Le grand nombre de sites substituables et la variété des métaux pouvant être introduits permettent la formation d'un grand nombre de dérivés de la porphyrine. Ces composés peuvent présenter différentes propriétés optiques et électrochimiques en fonction des substitutions. Dans le présent document, les porphyrines étudiées seront celles substituées en *méso* utilisant comme métal le zinc.

## 1.2. Synthèses de dérivés de la porphyrine *méso*-substituée

### 1.2.1. Les premières synthèses : la méthode Rothmund

Dans les années 1920 et 1930, Hans Fischer a été le pionnier de la synthèse des porphyrines et a proposé la synthèse de la porphine **III-1** qui est la plus simple des porphyrines (Figure III-9).<sup>4,6,9,35</sup> Paul Rothmund a été le premier à proposer une synthèse de porphyrines *méso*-substituées à partir du pyrrole et d'aldéhydes. Ainsi en 1935, il proposera avec réserve la synthèse de la porphyrine **III-2** à partir d'acétaldéhyde et de pyrrole qu'il nommera  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tétraméthylporphyrine dans la numérotation de Fischer (Figure III-9).<sup>36</sup> En 1936, il confirmera la synthèse de la porphine **III-1** à partir du pyrrole et du formaldéhyde, ainsi que d'autres porphyrines avec d'autres aldéhydes.<sup>37</sup>

En 1941, P. Rothmund a publié la synthèse du composé **III-3** qu'il nommera  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tétraphénylporphyrine (Figure III-9).<sup>38</sup> La synthèse se fait dans un tube scellé, le pyrrole et le benzaldéhyde sont chauffés à 220°C dans la pyridine dégazée à l'azote pendant 8 heures, la porphyrine

**III-3** est obtenue en petite quantité avec 9% de rendement. Pendant plusieurs années, ces conditions ont été utilisées pour former les premières porphyrines *méso*-substituées malgré les faibles rendements.<sup>38,39</sup>

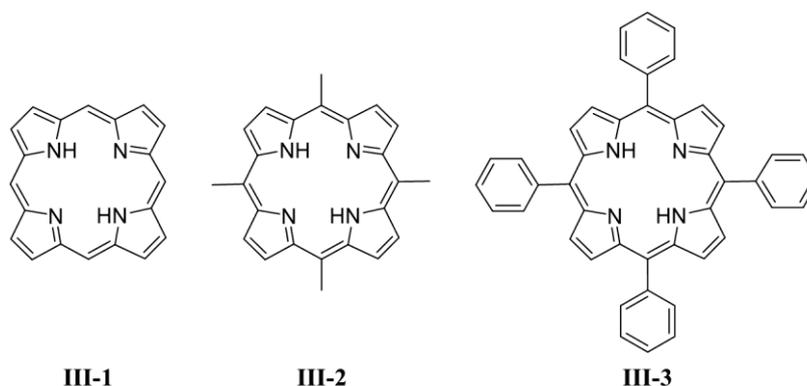


Figure III-9 : Structures de la porphine **III-1**, de la  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tétraméthylporphyrine **III-2** et de la  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tétraphénylporphyrine **III-3**.

### 1.2.2.Synthèses modernes : méthode d'Adler-Longo et méthode de Lindsey

La méthode de Rothemund a été utilisée pendant les 30 années suivantes avec une optimisation qui a permis d'atteindre des rendements supérieurs à 10% en métallant les porphyrines *in situ*.<sup>40</sup> En 1964, dans l'optique d'améliorer encore les rendements, Alan D. Adler et Frederick R. Longo ont commencé à étudier les mécanismes de synthèses des porphyrines *méso*-substituées.<sup>41</sup> Ainsi en 1967, ils ont publié la synthèse de la porphyrine **III-3** dans de nouvelles conditions pour atteindre un rendement de 20% (Figure III-10).<sup>42</sup>

Dans ces nouvelles conditions,<sup>25,43</sup> le pyrrole et le benzaldéhyde en quantités stœchiométriques sont mis au reflux dans l'acide propanoïque pendant 30 minutes à l'air ambiant. Le solide obtenu est alors filtré, lavé et séché pour conduire au composé **III-3** avec un rendement de 20%.

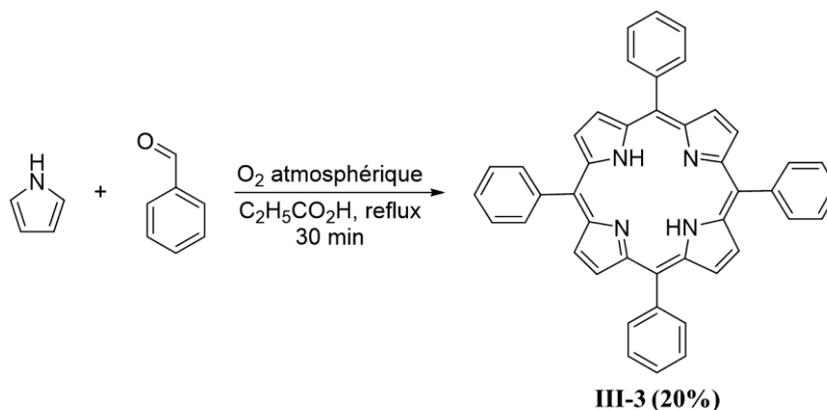


Figure III-10 : Synthèse du composé **III-3** par la méthode Adler-Longo.

Il faudra attendre une vingtaine d'années pour avoir les conditions actuelles qui donnent encore aujourd'hui les meilleurs rendements pour la synthèse de porphyrines *méso*-substituées. En 1986, Jonathan S. Lindsey *et al.* ont publié une méthode pour former la porphyrine **III-3** avec un rendement autour de 40%.<sup>44</sup>

Les conditions diffèrent des autres méthodes avec une synthèse en deux étapes *in situ* (Figure III-11) :<sup>45</sup>

-La première étape de cette méthode est la formation d'un intermédiaire appelé porphyrinogène issu de la condensation de quatre pyrroles et de quatre aldéhydes en présence d'un catalyseur acide qui est

usuellement l'acide trifluoroacétique (TFA) ou le trifluorure de bore ( $\text{BF}_3$ ). Cette première étape se fait sous atmosphère inerte dans du dichlorométhane dégazé et à température ambiante. Cette étape constitue un équilibre et il faut environ 1h pour avoir une majorité de porphyrinogène.

-La seconde étape est totale et consiste en une oxydation de cet intermédiaire par du tétrachloro-1,4-benzoquinone (TCQ) ou du 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) pour conduire à la porphyrine. Cette étape se fait au reflux à l'air libre pendant 1 h.

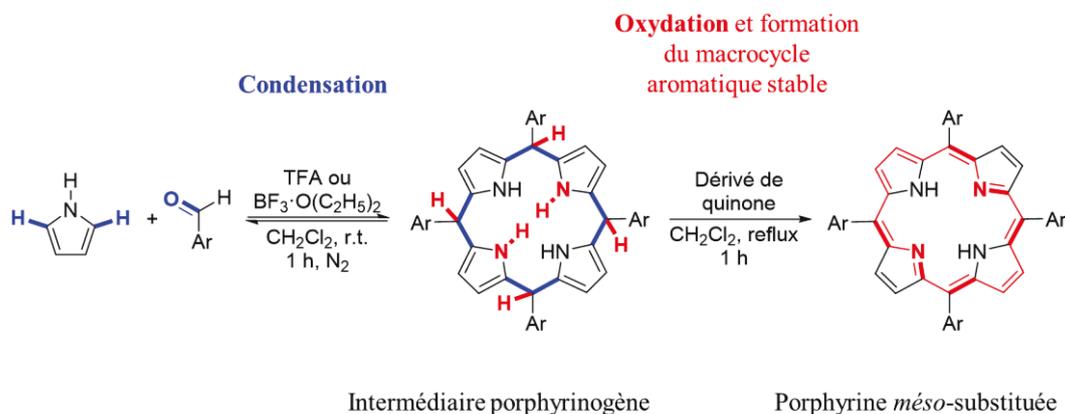


Figure III-11 : Méthode de Lindsey en deux étapes.

Contrairement aux deux autres méthodes, cette réaction permet de travailler avec des aldéhydes plus sensibles et la purification est plus simple par chromatographie pour conduire au composé avec une grande pureté et en grande quantité. Cette synthèse a ouvert la voie pour la formation de nouvelles porphyrines *méso*-substituées et aujourd'hui de nombreuses publications utilisent cette méthode.<sup>46</sup>

### 1.2.3. Condensations mixtes d'aldéhydes : les porphyrines $A_3B$

Les différentes méthodes présentées précédemment utilisaient uniquement le même aldéhyde pour former des porphyrines possédant quatre groupements en position *méso* identiques. Cependant, la fonctionnalisation des porphyrines tétrasubstituées peut être compliquée dans le cas de grosses molécules. La tétrasubstitution peut être gênante si les propriétés recherchées des nouvelles porphyrines ne nécessitent qu'une, deux ou trois fonctionnalisations.

L'utilisation de deux aldéhydes différents a été envisagée en 1975 par Robert G. Little pour obtenir des porphyrines monofonctionnalisées via la méthode d'Adler-Longo (Figure III-12).<sup>47,48</sup> Cette condensation mixte a pour but d'introduire en position *méso* un seul groupement aromatique fonctionnalisé et trois groupements *p*-tolyle. Pour augmenter les chances de former la porphyrine monofonctionnalisée, les auteurs vont mettre les réactifs en quantités stœchiométriques *i.e.* pyrrole/dérivé du benzaldéhyde/*p*-tolualdéhyde (4:1:3). Les porphyrines sont obtenues avec des rendements assez faibles proches de 4%.

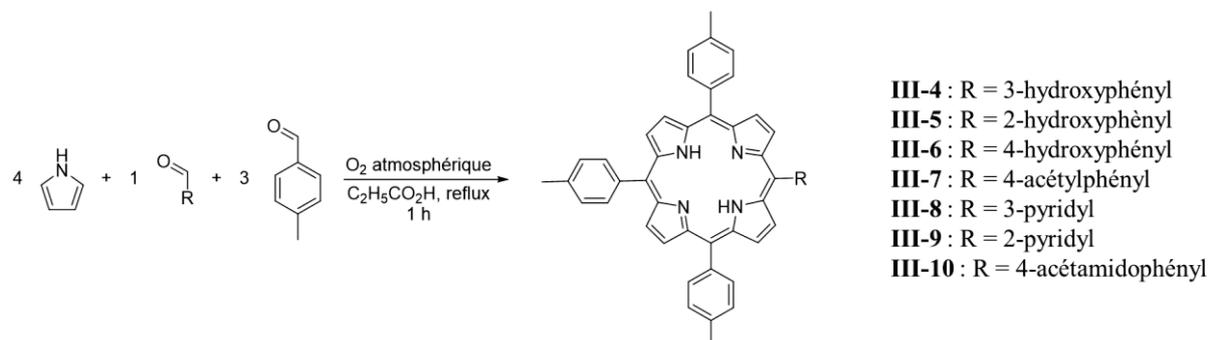


Figure III-12 : Synthèses des composés **III-4** à **III-10** via la méthode d'Adler-Longo mixte.

Dans leur publication de 1987, J. S. Lindsey *et al.* avaient déjà proposé une condensation mixte via la nouvelle méthode proposée.<sup>45</sup> Ainsi, pour réaliser la synthèse de la porphyrine **III-11**, les auteurs ont travaillé en quantités stœchiométriques avec des produits dilués dans le dichlorométhane. Le TFA est utilisé dans la première étape comme catalyseur. La seconde étape est l'oxydation par la DDQ de l'intermédiaire porphyrinogène pour conduire au composé avec un rendement de 14% (Figure III-13).

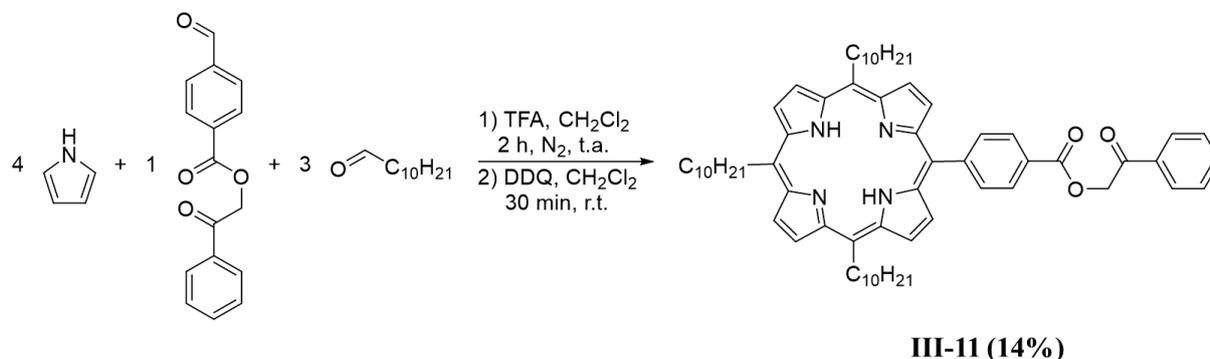


Figure III-13 : Synthèse du composé **III-11** par la méthode de Lindsey mixte.

A nouveau, cette condensation mixte sert avant tout à obtenir la porphyrine monofonctionalisée avec trois substituants qui font office de groupements solubilisants. Cependant, lors de cette réaction, les auteurs ont reporté la formation des cinq autres porphyrines possibles issues de toutes les combinaisons entre deux aldéhydes. J. S. Lindsey proposera une notation avec A-CHO et B-CHO pour les deux aldéhydes utilisés et où les porphyrines peuvent s'écrire  $A_nB_{4-n}$  ( $n = 0 ; 1 ; 2 ; 3$  ou  $4$ ) (Figure III-14).

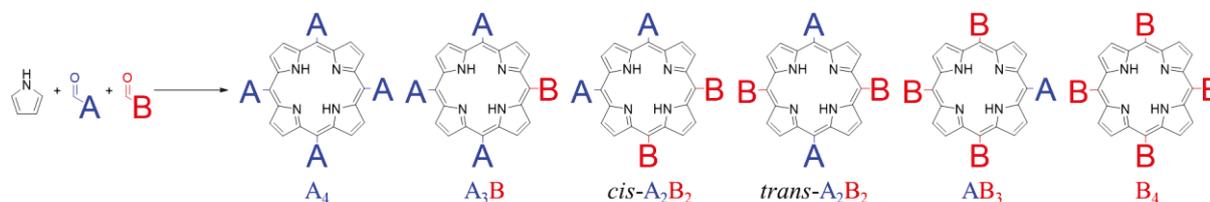


Figure III-14 : Porphyrines  $A_nB_{4-n}$  ( $n = 0 ; 1 ; 2 ; 3$  ou  $4$ ) obtenues lors d'une condensation mixte entre du pyrrole, A-CHO et B-CHO.

Tableau III-2 : Rendements statistiques obtenus par loi binomiale pour les porphyrines de type  $A_nB_{4-n}$  ( $n = 0 ; 1 ; 2 ; 3$  ou  $4$ ) avec un ratio A-CHO/B-CHO (3:1).

Porphyrine	Rdt. statistique %
$A_4$	31,6%
$A_3B$	42,2%
$cis-A_2B_2$	14,1%
$trans-A_2B_2$	7%
$AB_3$	4,7%
$B_4$	0,4%

Si la porphyrine souhaitée est l' $A_3B$ , il faut alors travailler dans des conditions pyrrole/A-CHO/B-CHO (4:3:1) pour espérer un rendement statistique de 42,2% (Tableau III-2). Ce qui signifie qu'avec des rendements moyens de 40% pour toutes les porphyrines, un rendement pour la porphyrine  $A_3B$  envisageable est d'environ 16%.<sup>46</sup> Cette méthode de condensation mixte possède comme principal inconvénient une séparation difficile sur gel de silice qui peut être modulée en jouant sur les substituants. Par la suite, A a été couramment employé comme groupement solubilisant et B comme groupement

fonctionnalisé ou protégé. Les porphyrines *méso*-substituées A<sub>3</sub>B ont ainsi gagné en popularité et ont fait l'objet de nombreuses publications pour associer les propriétés des porphyrines au groupement B ou à un autre groupement fonctionnalisé sur B.<sup>49-54</sup>

## 2. Synthèse des composés cibles

### 2.1. Synthèse de l'azoture de porphyrine

La synthèse de l'azoture s'appuie principalement sur les travaux de M. A. Fazio *et al*<sup>49</sup>. et sur ceux de M.-J. Blanco *et al*.<sup>50</sup> Comme pour les bras TTF, la synthèse d'un bras porphyrine nécessite un dérivé dissymétrique. Dans un premier temps, la synthèse d'une porphyrine *méso*-substituée A<sub>3</sub>B **25** est réalisée avec une réaction de condensation mixte de Lindsey. Ce composé est transformé en azoture en réalisant successivement une réduction, un sel de diazonium et une substitution. Enfin le composé **22** est obtenu en réalisant la métallation de la porphyrine par du zinc (Figure III-15).

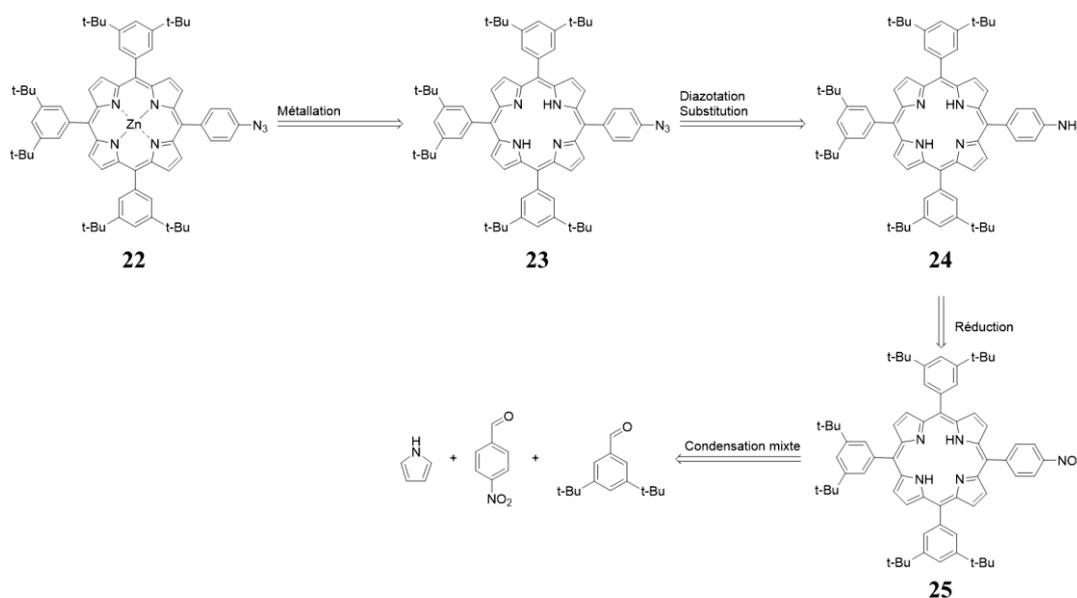


Figure III-15 : Schéma rétrosynthétique pour la formation du composé **22**.

#### 2.1.1. Formation d'une porphyrine *méso*-substituée A<sub>3</sub>B par une réaction de condensation mixte

La synthèse commence par une condensation mixte de Lindsey entre deux aldéhydes commerciaux différents avec du pyrrole fraîchement distillé. Comme dit dans la partie bibliographique, pour obtenir le composé **25** avec un bon rendement (autour de 16%), il est nécessaire que le ratio entre le 4-nitrobenzaldéhyde et le 3,5-di-*tert*-butylbenzaldéhyde soit de 1 pour 3. De plus, pour maximiser les chances d'obtenir le composé, les produits de départ doivent être mis en solution à des concentrations de l'ordre de 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> dans du chloroforme (qualité HPLC anhydre), puis de l'argon doit buller en solution pendant 1 heure. La réaction démarre avec l'ajout d'un acide de Lewis, le trifluorure de bore diéthyle étherate (BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), suivi d'une agitation d'une heure sous argon (Figure III-16).

Le produit est obtenu par oxydation de l'intermédiaire à l'aide du tétrachloro-1,4-benzoquinone (TCQ) en chauffant le mélange au reflux pendant 1 heure. Le chloroforme est évaporé et le résidu est purifié sur gel de silice. La purification est le principal problème de cette réaction à cause de la formation de sous-produits :

-le polypyrrole qui est reconnaissable à sa couleur noire qui migre et reste greffé au fur et à mesure sur la silice lors de la purification.

-les cinq autres porphyrines possibles et en particulier l' $A_4$  et les deux  $A_2B_2$  (*cis* et *trans*) qui sont les porphyrines avec les  $R_f$  les plus proches de la porphyrine  $A_3B$  (Figure III-17).

La purification passe par plusieurs colonnes (souvent trois) pour éliminer tout le polypyrrole et isoler uniquement la porphyrine  $A_3B$  **25** sous forme d'un solide violet avec un rendement de 12% et plusieurs centaines de milligrammes de produit.

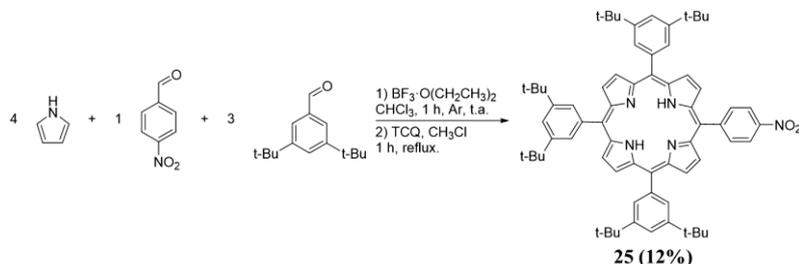


Figure III-16 : Synthèse du composé **25**.

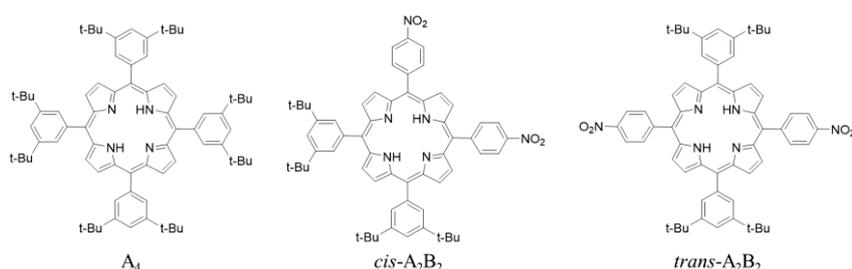


Figure III-17 : Autres porphyrines ayant des  $R_f$  proches du composé **25**, obtenues pendant la réaction de condensation.

### 2.1.2. Réactions sur la fonction nitro et formation du composé **23**

L'utilisation de sels de diazonium à partir d'une amine primaire aromatique est une méthode particulièrement efficace pour substituer les dérivés aromatiques en faisant réagir de nombreux nucléophiles et en particulier par des ions azotures.

Dans un premier temps, la fonction nitro doit être réduite en fonction amine. La réduction choisie est une réduction chimique par le chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_2$ ). Le composé est mis en solution dans un mélange EtOH/HCl (37% en masse dans l'eau) (1:1) avec  $\text{SnCl}_2$  est chauffé à reflux pendant 40 minutes (Figure III-18). Le milieu réactionnel prend une coloration verte due à la protonation des imines. La porphyrine protonée amine est ensuite traitée avec une solution aqueuse d'ammoniaque pour obtenir le composé **24**. Une simple colonne sur gel de silice permet d'obtenir le composé avec une grande pureté sous forme d'un solide violet avec un rendement de 81%.

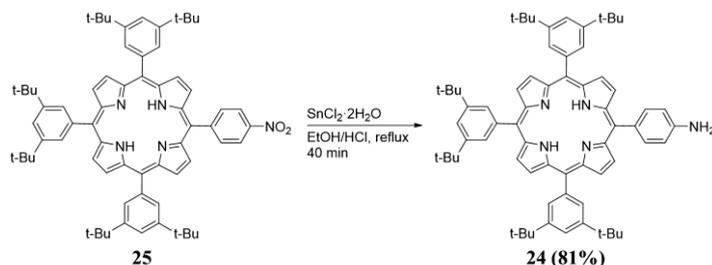
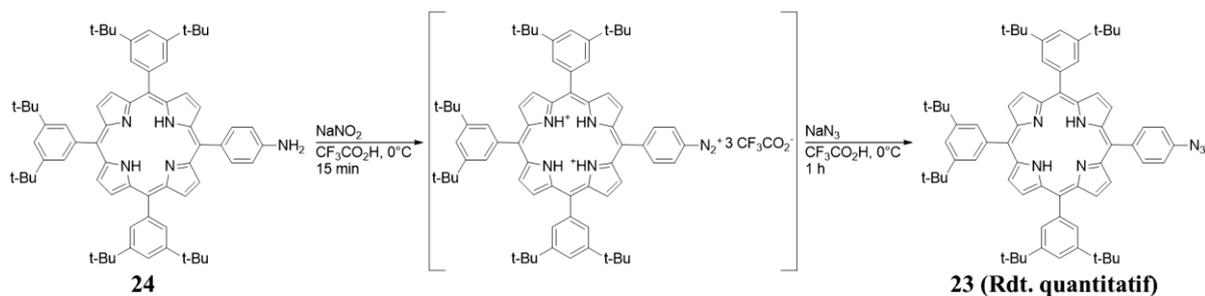


Figure III-18 : Synthèse du composé **24**.

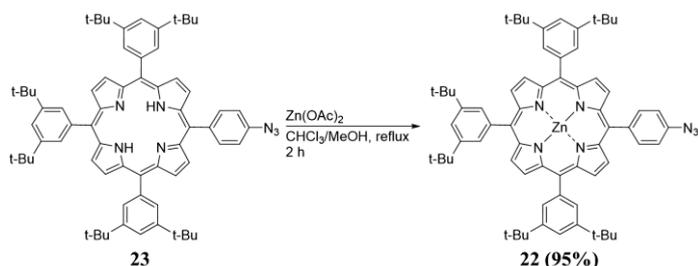
Le composé **24** est alors mis en solution dans l'acide trifluoroacétique à  $0^\circ\text{C}$  et le nitrite de sodium est ensuite ajouté en solution dans l'eau. Le mélange est agité 15 minutes à  $0^\circ\text{C}$  pour former le sel de diazonium.

A ce composé intermédiaire est ajouté l'azoture de sodium en solution dans l'eau et la solution est agitée 1 heure à 0°C (Figure III-19). Le mélange pendant la réaction est vert à cause de l'acide trifluoroacétique. A la fin de la réaction, le composé est lavé à l'eau jusqu'à l'obtention d'une coloration violette. Le mélange n'est pas purifié sur gel de silice et le composé **23** est obtenu sous forme d'un solide violet avec un rendement quantitatif.

Figure III-19 : Synthèse du composé **23**.

### 2.1.3. Métallation de la porphyrine avec du zinc

Pour obtenir le composé cible, la dernière étape est une métallation. Cette réaction se réalise simplement en traitant le composé **23** avec de l'acétate de zinc ( $Zn(OAc)_2$ ) au reflux d'un mélange  $CHCl_3/MeOH$  (9:1) pendant 2 heures (Figure III-20). L'acétate va déprotoner les bases libres qui vont alors complexer le zinc (II) pour conduire à la porphyrine de zinc. Lors de la réaction, la solution de porphyrine s'éclaircit avec le passage d'une solution violette à une solution rose. Le mélange est évaporé et après une colonne sur gel de silice, le composé **22** est obtenu sous forme d'un solide rose foncé avec un rendement de 95%.

Figure III-20 : Synthèse du composé **22**.

La synthèse du composé **22** est réalisée en 5 étapes à partir de composés commerciaux avec un rendement global de 9% et l'obtention de plusieurs centaines de milligrammes de produit. Comme pour former les penta(TTF)[60]fullerènes, le penta(ZnP)[60]fullerène **21** nécessite une importante quantité d'azoture **22** pour les réactions de cycloaddition, ce qui peut constituer un facteur limitant.

## 2.2. Synthèse du penta(ZnP)[60]fullerène **21**

Comme pour le penta(TTF)[60]fullerène **1**, les cinq réactions de déprotection du composé **3** sont réalisées *in situ*, pour conduire au composé déprotégé correspondant **16**, qui réagit ensuite avec l'azoture **22** dans cinq réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire. Les conditions pour la synthèse du composé **21** sont similaires à celles de la synthèse du composé **1**.

Les composés **3** et **22** sont mis en solution avec le sulfate de cuivre et l'ascorbate de sodium dans un mélange  $DMSO/CH_2Cl_2$  (1:1). La réaction démarre lors de l'ajout du TBAF et la solution est agitée pendant 12 heures à température ambiante (Figure III-21). Contrairement à la synthèse du composé **1**, le produit ne précipite pas mais, après évaporation du solvant, les analyses MALDI-TOF montrent la formation des dérivés de **16** possédant 1, 2, 3 ou 4 bras porphyrines. Dans le cas des porphyrines, l'obtention de mélange de plusieurs bras est souvent observé, le composé **22** doit donc être introduit en grand excès (entre 15 et 25 équivalents) avec un chauffage constant entre 25°C et 35°C.

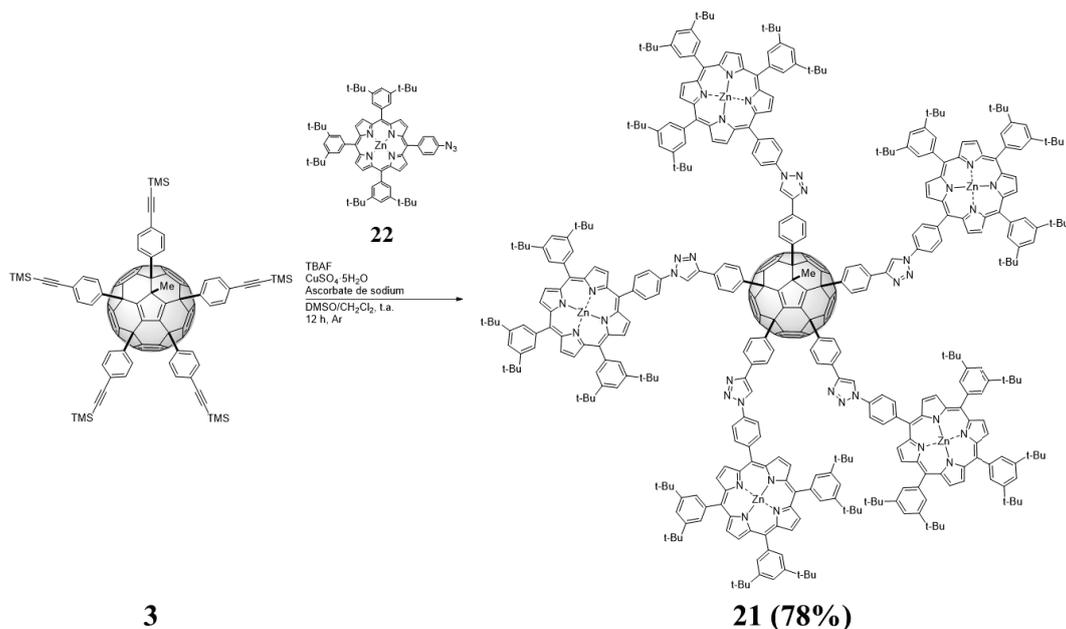


Figure III-21 : Synthèse du composé **21**.

Malgré ces problèmes, le composé **21** est obtenu à l'échelle de plusieurs centaines de milligrammes avec des rendements supérieurs à 75% sous forme d'un solide violet.

### 2.3. Synthèse d'une référence pour la porphyrine

Pour comparer les résultats des différentes études, nous avons décidé de synthétiser une référence à partir des composés **5** et **22**. La synthèse a été réalisée dans les mêmes conditions que celle du composé **21**. Le composé **26** est obtenu avec 58% de rendement à l'échelle de plusieurs milligrammes sous forme d'un solide violet.

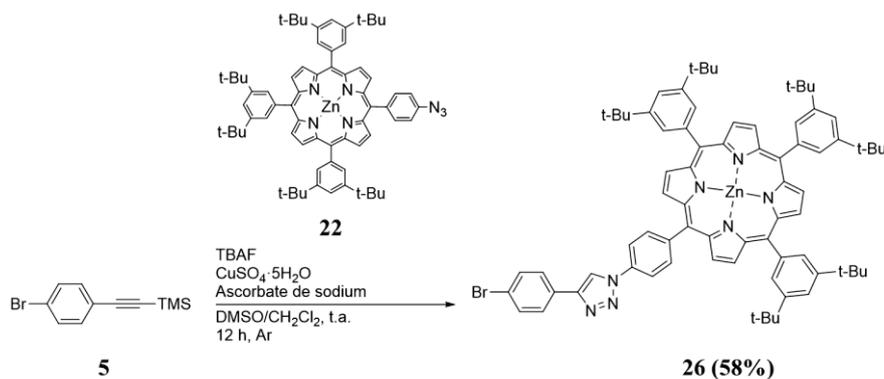


Figure III-22 : Synthèse du composé **26**.

Les composés cibles étant obtenus, nous allons pouvoir les étudier en solution et à l'état solide.

### 3. Etudes des assemblages en solution

#### 3.1. Etudes RMN

##### 3.1.1. Caractérisation des composés

##### 3.1.1.1. Caractérisation de porphyrines A<sub>3</sub>B

Le spectre RMN <sup>1</sup>H du penta(ZnP)[60]fullerène **21** s'avère être compliqué. En effet, malgré le plan de symétrie interne qui simplifie énormément l'attribution des signaux, les protons sont au nombre de 403 dont 270 protons pour les groupements *tert*-butyles, 130 protons aromatiques et 3 protons pour le méthyle en position 2. Avant de comprendre le spectre RMN du composé **21**, nous nous proposons d'étudier les spectres RMN <sup>1</sup>H de porphyrines de zinc A<sub>3</sub>B **22** et **26**.

Les spectres RMN <sup>1</sup>H du composé **22** est l'exemple le plus simple pour comprendre l'attribution des signaux (Figure III-23). Les groupements *tert*-butyles sont facilement identifiables et forment un seul pic. Les signaux des protons aromatiques sont les plus difficiles à attribuer.

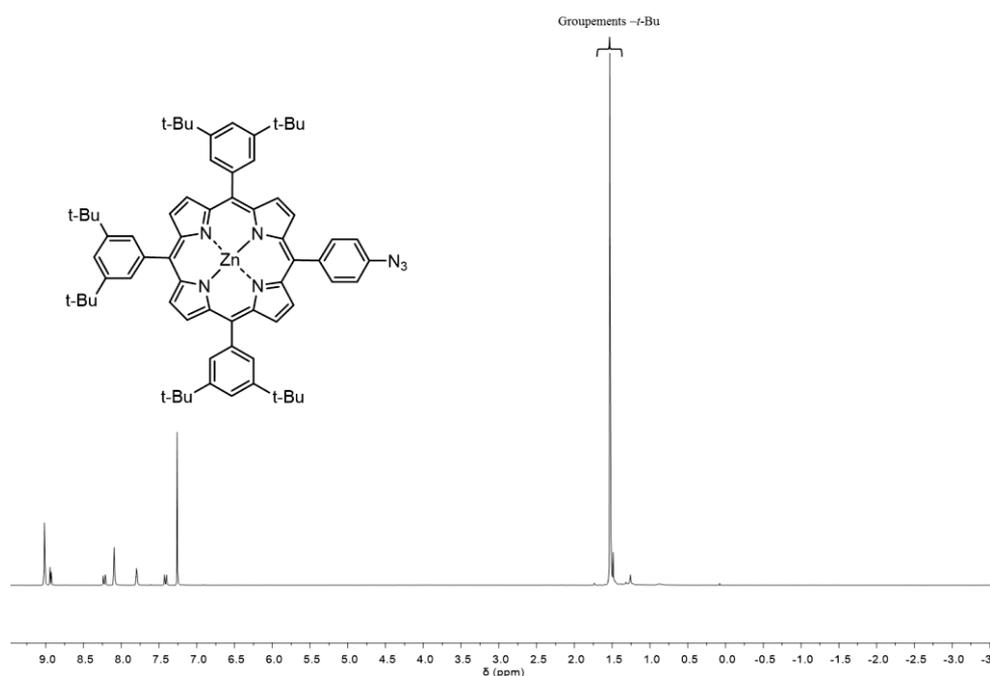
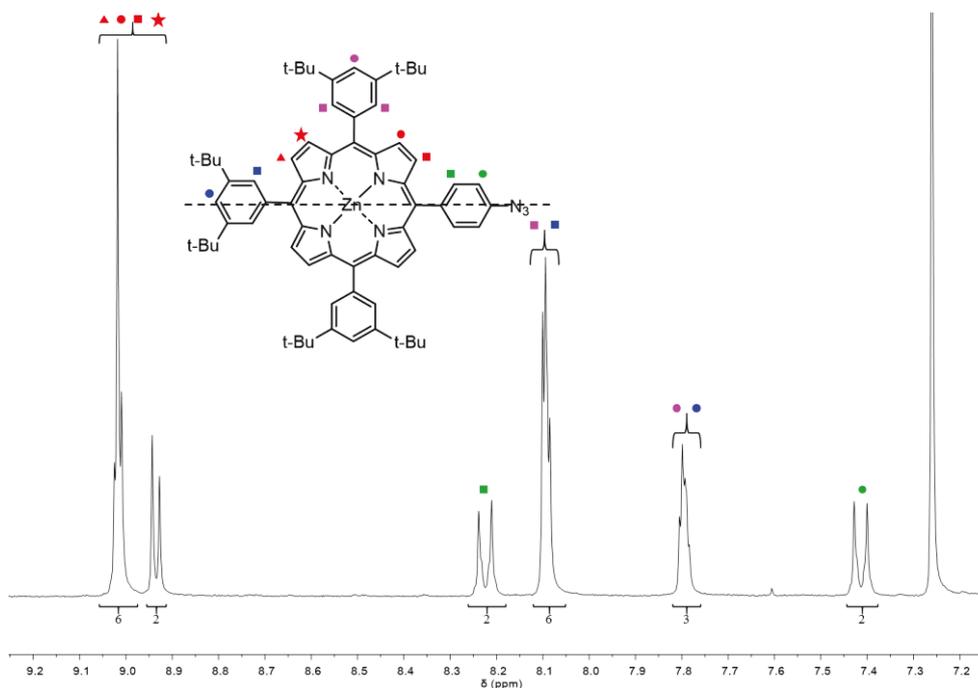
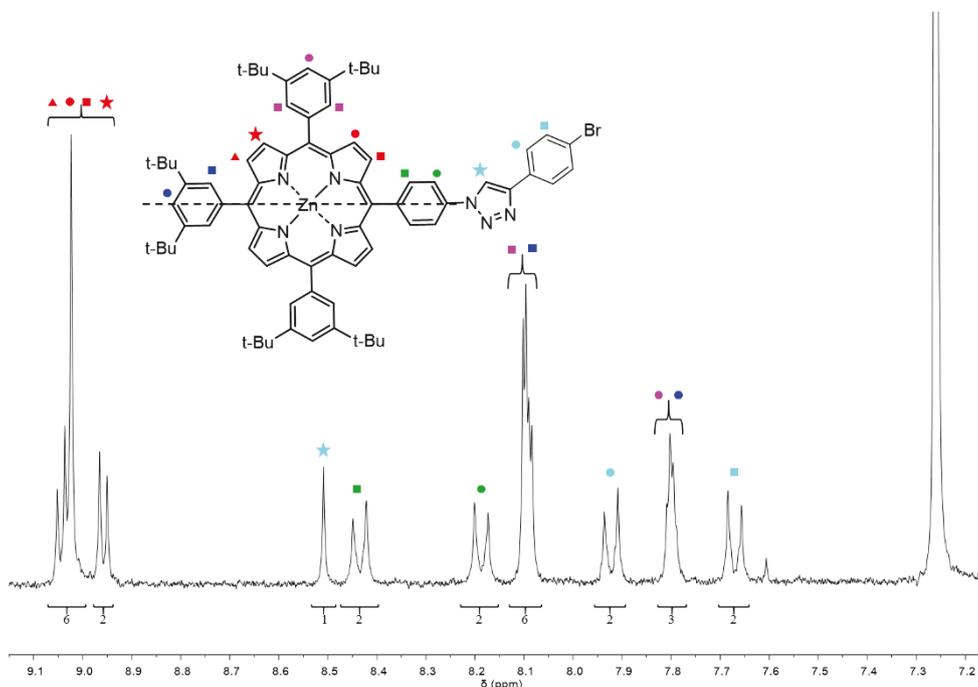


Figure III-23 : Spectre RMN <sup>1</sup>H du composé **22**, région : 9,0 - 3,0 ppm (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

La molécule possède un plan de symétrie interne qui simplifie l'attribution des signaux aromatiques (Figure III-24). Lorsqu'un proton est placé dans le même plan qu'un cycle aromatique, son signal est déblindé. Dans le cas des porphyrines, cet effet est très important. Les signaux des protons de la porphyrine correspondent aux signaux les plus déblindés entre 9,1 ppm et 8,9 ppm qui intègrent pour 8H. Pour les groupements phényles substitués en position *méso*, les signaux les plus déblindés sont ceux qui sont les plus proches de la porphyrine (*i.e.* les protons en position *ortho* de la porphyrine). A l'inverse, les signaux les plus blindés sont ceux les plus éloignés en position *ortho* ou en *méta* de la porphyrine.

Figure III-24 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé **22**, région : 9,2 – 7,2 ppm (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Pour déterminer les déplacements chimiques des signaux des bras du composé **21**, le composé référence **26** a été étudié en RMN  $^1\text{H}$  (Figure III-25). Son comportement en RMN est similaire au composé **22**, par conséquent les signaux des protons sur la porphyrine et des protons des groupements 3,5-di-*tert*-butyles ont des déplacements chimiques proches. Les signaux des protons du groupement phényle entre la porphyrine et le triazole sont plus déblindés à cause des effets cumulés de ces deux groupements. Le signal du proton triazole est comme pour les composés du TTF autour de 8,5 ppm. Enfin les signaux du 4-bromophényle forment deux doublets plus blindés en accord avec la RMN  $^1\text{H}$  du composé référence **18**.

Figure III-25 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé **26**, région : 9,1 – 7,2 ppm (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Cette étude RMN du bras seul va permettre de comprendre le spectre du composé **21**.

3.1.1.2. Caractérisation du composé **21**

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé **21** montre énormément de signaux (Figure III-26). Certains de ces signaux correspondent à ceux des composés **22** et **26**. Les signaux des protons alkyles des *tert*-butyles et du méthyle en position 2 forment un massif entre 1,1 ppm et 1,7 ppm avec des pics distincts. Les signaux des protons aromatiques sont plus difficiles à attribuer. Un premier massif qui intègre pour 40 protons entre 9,1 ppm et 8,8 ppm, correspond aux protons de la porphyrine. Deux pics à 8,72 ppm et 8,67 ppm correspondent aux protons triazoles des bras 4,11,15,30. Enfin plusieurs massifs entre 8,5 ppm et 7,5 ppm intégrant pour 86 H correspondent aux signaux de tous les autres groupements aromatiques phényles du composé et au proton triazole du bras en position 1.

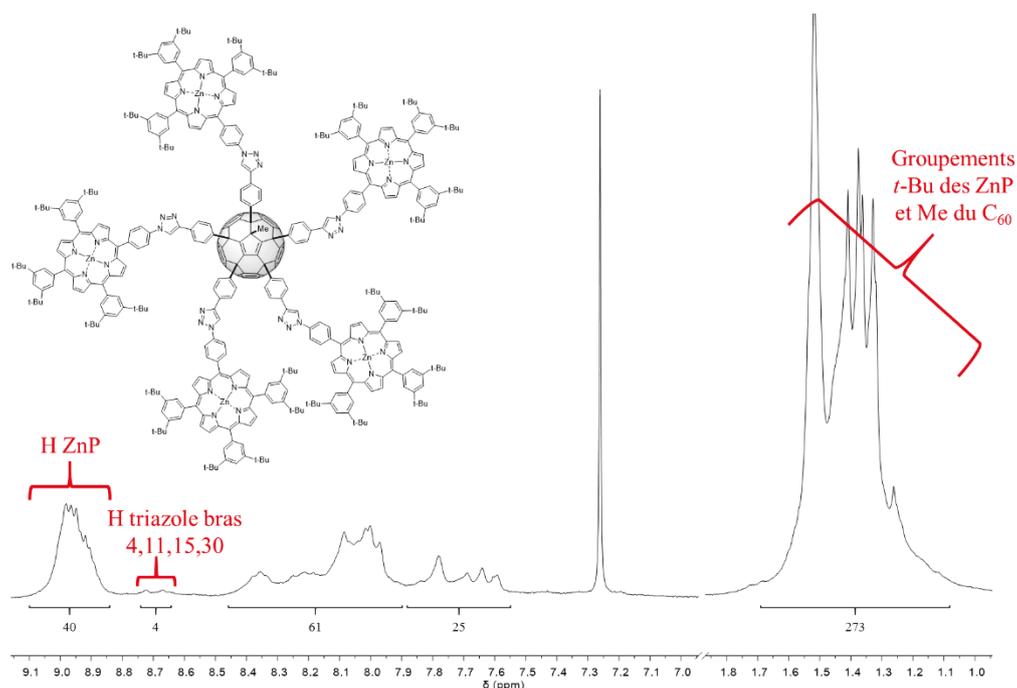


Figure III-26 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé **21**, régions : 9,1 – 7,0 ppm et 1,8 – 1,0 ppm (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Ces résultats sont confirmés en RMN COSY- $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$  (Figure III-27) mais à cause du grand nombre de couplage, le spectre est difficile à interpréter. Les pics à 8,72 ppm et 8,67 ppm ne sont pas couplés et correspondent bien aux signaux des protons triazoles. Le massif entre 9,1 ppm et 8,8 ppm n'est pas couplé qu'avec ses propres signaux, ce qui signifie que ces protons correspondent uniquement aux protons liés aux porphyrines. De même, les massifs entre 8,5 ppm et 7,5 ppm correspondent uniquement à tous les signaux aromatiques phényles sans permettre une attribution.

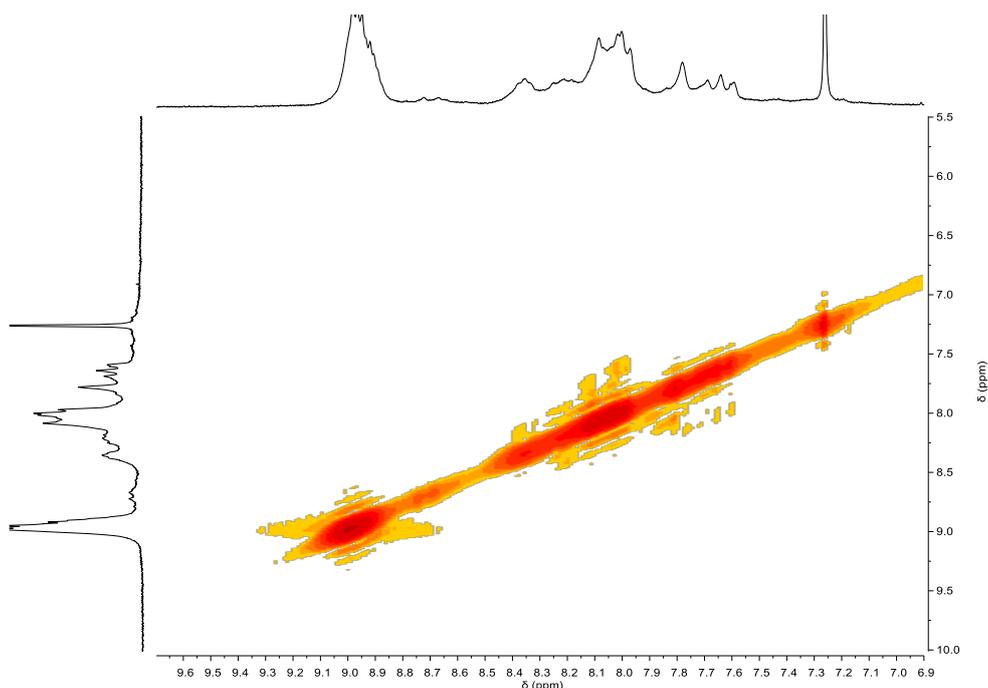


Figure III-27 : Spectre RMN COSY- $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$  du composé **21**, région aromatique (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 10 mM, 298 K).

L'attribution exacte des signaux est très difficile dans le cas du composé **21**. En effet à la propriété d'anisotropie magnétique du  $\text{C}_{60}$  vient s'ajouter celles des porphyrines. Cette somme des propriétés ne permet pas de prévoir le déplacement chimique des protons et en particulier ceux des groupements phényles qui sont à la fois blindés par le  $\text{C}_{60}$  et déblindés par la porphyrine du même bras.

Par conséquent, les expériences RMN  $^1\text{H}$ , sans conduire à une attribution de tous les signaux, permettent de déterminer des régions correspondant à plusieurs signaux de même nature.

### 3.1.2. Expériences RMN $^1\text{H}$ à différentes concentrations

#### 3.1.2.1. Etude de la référence **26**

Les expériences sont toujours réalisées à température constante de 298 K. Pour rappel, l'étude à différentes concentrations de la plateforme **3** a été réalisée au chapitre II et ne présentait aucun changement lors de la dilution.

Le composé **26** a été étudié dans le  $\text{CDCl}_3$  à différentes concentrations (dilutions non successives) (Figure III-28). Dans le cas du composé **26**, les spectres à des concentrations élevées présentent une ligne de base avec beaucoup de bruit et des pics mal résolus. Ces observations signifient que le composé forme des agrégats en solution. Malheureusement, lorsqu'une autre solution est préparée à plus basse concentration (1,25 mM) avec aucun agrégat en RMN, les déplacements chimiques ne sont pas modifiés lors de la dilution.

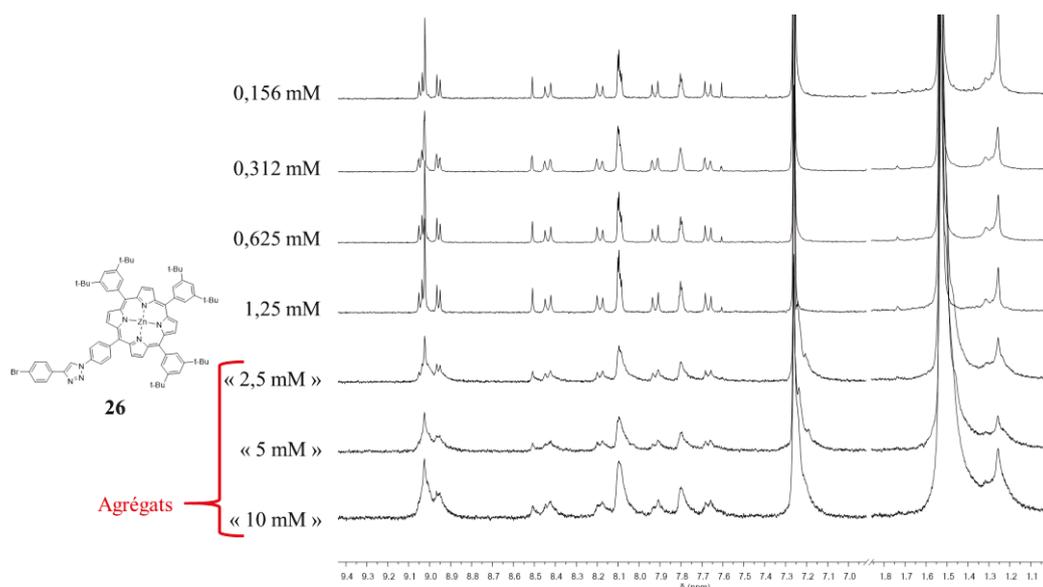


Figure III-28 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  du composé **26** à différentes concentrations (dilutions non successives), régions : 9,4 - 7,0 ppm et 1,8 - 1,1 ppm (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K).

### 3.1.2.2. Etude du penta(ZnP)[60]fullerène **21**

Le composé **21** a été étudié en RMN à différentes concentrations et les spectres ont été enregistrés (Figure III-29). Le composé ne se comporte pas comme les composés de référence **3** et **26** lorsque la concentration diminue. Globalement les signaux ont tous tendance à se blinder lors de la dilution contrairement aux observations des pentaadduits en sérié TTF et au penta(hexyl)[60]fullerène de référence **19**.

Dans le cas du composé **21**, des changements sont observés au niveau des protons aromatiques mais aussi au niveau des protons des groupements *tert*-butyles. Dans la région aromatique, les signaux des protons porphyrines se blindent tous d'environ 0,04 ppm lors de la dilution. Les triazoles subissent aussi un blindage autour de 0,04 ppm lors de la dilution. Cependant dans le cas des groupements phényles, les signaux ne subissent pas tous un changement de déplacement chimique. Certains massifs se déplacent de plus de 0,05 ppm et d'autres de 0,04 ppm. Les signaux des groupements alkyles se blindent légèrement de 0,02 ppm. Malheureusement le signal du groupement méthyle greffé sur le  $\text{C}_{60}$  n'est pas identifiable.

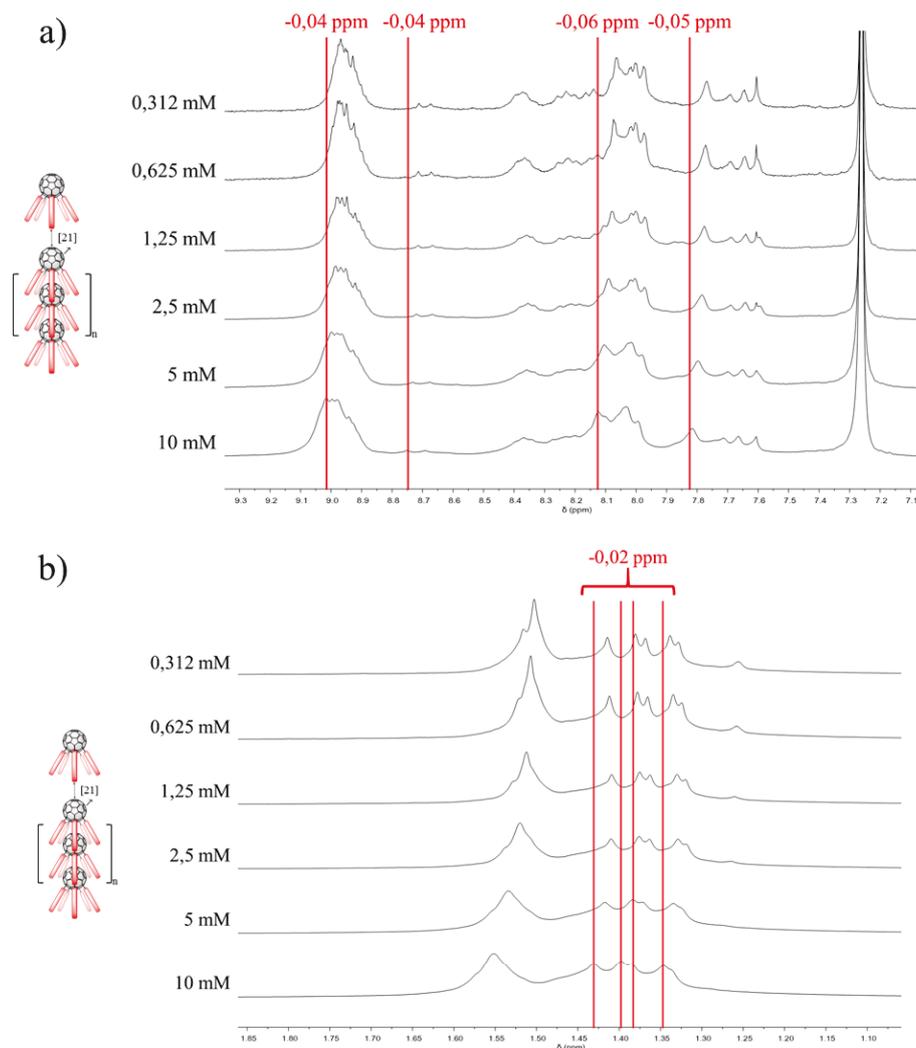


Figure III-29 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  du composé **21** à différentes concentrations (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) a) région 9,3 – 7,1 ppm et b) région 1,9 – 1,1 ppm.

Pour expliquer le blindage lors de la dilution une hypothèse peut être formulée :

-A des faibles concentrations, les porphyrines des bras se rapprochent par des interactions  $\pi$ - $\pi$  (empilements parallèles décalés). Les protons d'un bras se retrouvent alors dans la zone de blindage d'une autre porphyrine entraînant un blindage des protons.

Dans le cas du penta(ZnP)[60]fullerène **21**, à hautes concentrations, les signaux aromatiques et *tert*-butyles sont déblindés ce qui laisse penser que les bras ne sont plus en interaction intramoléculaire et s'organisent autour du  $\text{C}_{60}$  d'un autre monomère via des interactions intermoléculaires. Les effets de l'anisotropie du  $\text{C}_{60}$  étant plus faibles que ceux de la porphyrine, le passage des interactions intramoléculaires à intermoléculaires induit un déblindage des signaux.

### 3.1.3. Expériences RMN $^1\text{H}$ à différentes températures du composé **21**

Au chapitre II, nous avons vu que les expériences RMN  $^1\text{H}$  à différentes températures ne donnaient pas de résultats probants sur la formation d'assemblages supramoléculaires. Cependant, les résultats RMN à différentes températures permettent de mettre en avant la mobilité du bras en position 1.

Nous avons décidé de réaliser une expérience à différentes températures pour le composé **21** (Figure III-30). Quelques changements sont observés en RMN. Les protons triazoles sont légèrement blindés lors du chauffage comme pour les composés **1**, **2** et **18**. Le chauffage entraîne également un léger déblindage des signaux *tert*-butyles et de quelques protons phényles ( $\Delta\delta < 0,01\text{ppm}$ ).

Seulement deux signaux lors du chauffage subissent un déblindage (d'environ 0,02 ppm). Ces deux signaux font partie des signaux les plus blindés parmi les protons aromatiques. L'hypothèse la plus probable est que ces signaux correspondent aux signaux du groupement phényle lié au C<sub>60</sub> en position 1.

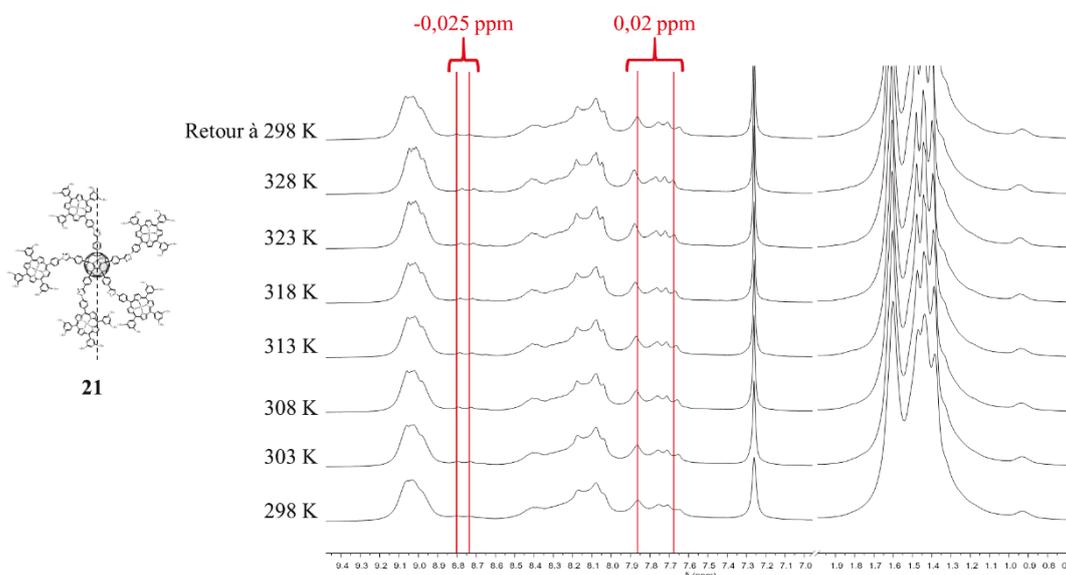


Figure III-30 : Spectres RMN <sup>1</sup>H du composé **21** à différentes températures, régions : 9,4 – 7,0 ppm et 1,9 – 0,7 ppm (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 mM).

A nouveau, les expériences RMN à différentes températures ne permettent pas de conclure sur la formation d'assemblages. Cependant dans le cas du composé **21**, l'observation d'un léger déblindage lors du chauffage permet d'identifier les protons phényles du bras en position 1.

### 3.1.4. Expériences RMN DOSY <sup>1</sup>H à différentes concentrations du composé **21**

Les expériences RMN DOSY à différentes concentrations se sont révélées utiles pour avoir une approximation de la taille des assemblages et de la masse molaire du composé **1**. Les expériences ont donc été réalisées avec le composé **21** (Figure III-31). La solubilité dans le chloroforme à 25°C est d'environ 16 mM (100 mg.mL<sup>-1</sup>), malheureusement l'acquisition des spectres RMN à ces concentrations est très difficile. Le spectre RMN DOSY à 15 mM a donc nécessité l'ajout de CHCl<sub>3</sub> au CDCl<sub>3</sub> pour permettre l'obtention du spectre.

Chaque spectre ne montre qu'un seul coefficient de diffusion qui correspond à une moyenne des coefficients de diffusion des différents oligomères en solution. Dans le cas du composé **21**, lorsque la concentration augmente les coefficients de diffusion diminuent, par conséquent les espèces formées en solution sont plus volumineuses et diffusent moins bien dans le solvant.

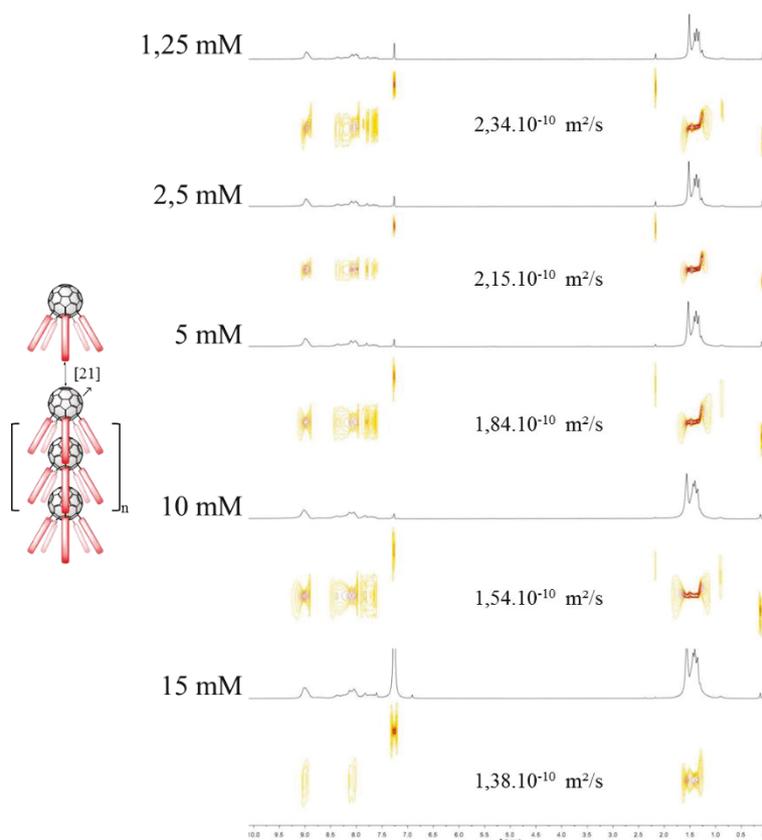


Figure III-31 : Spectres RMN DOSY  $^1\text{H}$  du composé **21** à différentes concentrations (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K).

L'équation de Stokes-Einstein<sup>55</sup> :  $r = \frac{k_b T}{6\pi\eta D}$  donne une indication sur la taille des espèces avec le rayon hydrodynamique en fonction du coefficient de diffusion et l'équation proposée par G. Morris *et al.*<sup>56</sup>

$D = \frac{k_b T \left(\frac{3\alpha}{2} + \frac{1}{1+\alpha}\right)}{6\pi\eta^3 \sqrt{\frac{3MW}{4\rho_{eff} N_a}}}$  (avec  $\alpha = \sqrt[3]{\frac{MW_s}{MW}}$ ) donne une indication sur la masse molaire des espèces en fonction du

coefficient de diffusion (voir Chapitre II). Pour chaque concentration, les deux valeurs sont calculées (Tableau III-3).<sup>57</sup>

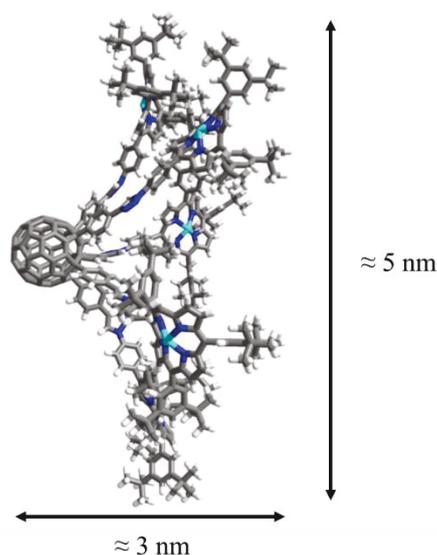
Lorsque la concentration augmente, les valeurs des rayons hydrodynamiques et des masses molaires calculées augmentent ce qui est cohérent avec le fait que les coefficients de diffusion diminuent. Cependant, dans le cas du composé **21**, les valeurs du rayon hydrodynamique sont faibles avec des rayons à faible concentration autour de 18 Å. Si cette valeur est comparée avec le modèle 3D de **21** optimisé géométriquement (Figure III-32), le monomère n'est pas une sphère et le rayon est compris entre 15 Å et 25 Å, ces valeurs ne peuvent donc pas correspondre au rayon calculé.

L'équipe de G. Morris *et al.*<sup>56</sup> explique que l'équation de Stokes-Einstein ne permet pas d'estimer la taille des espèces trop volumineuses car l'équation se base sur l'hypothèse que l'espèce forme une sphère, ce qui n'est pas toujours le cas. Cette équipe propose une équation qui ne prend pas en compte les paramètres géométriques mais les paramètres massiques. En utilisant cette équation, les masses molaires moyennes sont cohérentes avec la masse molaire du monomère. Les valeurs calculées permettent une estimation du nombre de monomères avec des espèces constituées jusqu'à 7 monomères en solution.

Tableau III-3 : Valeurs des coefficients de diffusion, des rayons hydrodynamiques et des masses molaires calculées pour chaque concentration du composé **21**.

Concentration	D	r	MW	Nombre de monomères <b>21</b> <sup>a</sup>
1,25 mM	$2,34 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	17 Å	11725 g.mol <sup>-1</sup>	1,8
2,5 mM	$2,15 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	18 Å	14699 g.mol <sup>-1</sup>	2,2
5 mM	$1,84 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	22 Å	22179 g.mol <sup>-1</sup>	3,4
10 mM	$1,54 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	25 Å	35486 g.mol <sup>-1</sup>	5,4
15 mM	$1,38 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	29 Å	47810 g.mol <sup>-1</sup>	7,3

<sup>a</sup> Avec MW pour le monomère de 6520,05 g.mol<sup>-1</sup>

Figure III-32 : Modèle 3D optimisé géométriquement du penta(ZnP)[60]fullerène **21**.

Les expériences en RMN DOSY <sup>1</sup>H à différentes concentrations montrent bien la formation d'espèces plus volumineuses qui diffusent plus lentement en solution. Dans le cas du composé **21**, des masses molaires ont été estimées avec des oligomères constitués de 7 monomères mais les estimations des rayons hydrodynamiques de ces espèces sont aberrantes.

### 3.1.5. Conclusion des études RMN

Pour le composé **21**, les expériences à différentes concentrations en RMN <sup>1</sup>H ont mis en avant la formation d'espèces avec des déplacements chimiques qui se déblindent à hautes concentrations (contrairement au composé **1**). Les expériences en RMN DOSY <sup>1</sup>H ont permis de mettre en avant la formation d'espèces plus volumineuses qui diffusent plus lentement. D'après des modèles mathématiques, lorsque la concentration augmente des oligomères constitués de 7 monomères sont formés.

Les interactions intramoléculaires dans le cas des porphyrines sont très fortes avec un fort blindage des protons aromatiques des porphyrines. Lorsque la cavité porphyrine reconnaît le C<sub>60</sub> d'un autre monomère, les interactions intramoléculaires cèdent la place à des interactions intermoléculaires entraînant alors un déblindage des signaux.

Malgré les résultats obtenus les courbes  $\Delta\delta = f(\text{concentration})$  n'ont pas permis d'avoir des résultats exploitables pour déterminer  $K_a$ .

## 3.2. Etudes électrochimiques

### 3.2.1. Caractérisation des composés

#### 3.2.1.1. Diagrammes de voltampérométrie cyclique de porphyrines A<sub>4</sub> et A<sub>3</sub>B

Les porphyrines présentent des propriétés en électrochimie très intéressantes. Dans le contexte de cette thèse, les porphyrines étudiées sont des porphyrines de zinc (II). Lorsque le zinc est utilisé avec les porphyrines, le métal est dit électroinactif, ce qui signifie que le zinc (II) ne présente aucune activité en électrochimie.

Pour comprendre les phénomènes électrochimiques des bras et aussi identifier les signaux, en plus de l'étude de la référence **26**, les porphyrines **25a** et **25b** ont été étudiées (Figure III-33). La porphyrine **25a** est obtenue lors de la synthèse du composé **25**, une simple réaction avec l'acétate de zinc permet de former le composé **25b**. Ces porphyrines A<sub>4</sub> sont simples à étudier et ne présentent pas de groupements électroactifs supplémentaires.

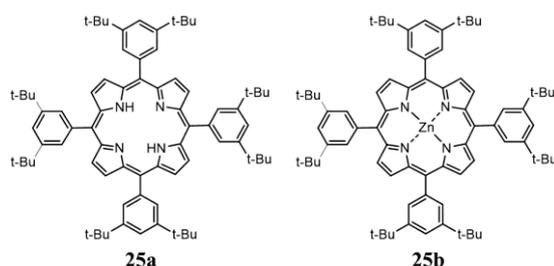


Figure III-33 : Structures des composés **25a** et **25b**.

Les diagrammes de voltampérométrie cyclique ont été enregistrés pour les composés **25a**, **25b** et **26** (Figure III-34), les potentiels sont résumés dans le Tableau III-4. La porphyrine bases libres **25a** présente des processus réversibles bien distincts avec les deux potentiels d'oxydation et les deux potentiels de réduction en accord avec la littérature.<sup>33</sup> Lorsque le zinc est inséré pour former la porphyrine **25b**, les potentiels de réduction diminuent et les processus perdent en réversibilité, les potentiels d'oxydation restent réversibles et diminuent aussi.

L'insertion du zinc dans la porphyrine augmente donc le caractère donneur de la molécule ce qui est une propriété recherchée et diminue le caractère accepteur.

Le composé de référence **26** présente une vague de réduction supplémentaire qui s'ajoute aux deux vagues de réduction de la porphyrine. Cette vague correspond à la réduction du motif triazole-porphyrine en accord avec les travaux précédents de C. Villegas *et al.*<sup>58</sup> qui avaient déjà observé cette vague de réduction dans des dérivés utilisant la même porphyrine A<sub>3</sub>B. Les potentiels d'oxydation restent réversibles et augmentent légèrement par rapport à **25b**. Les potentiels de réduction sont encore diminués et les processus perdent encore en réversibilité par rapport au composé **25b**.

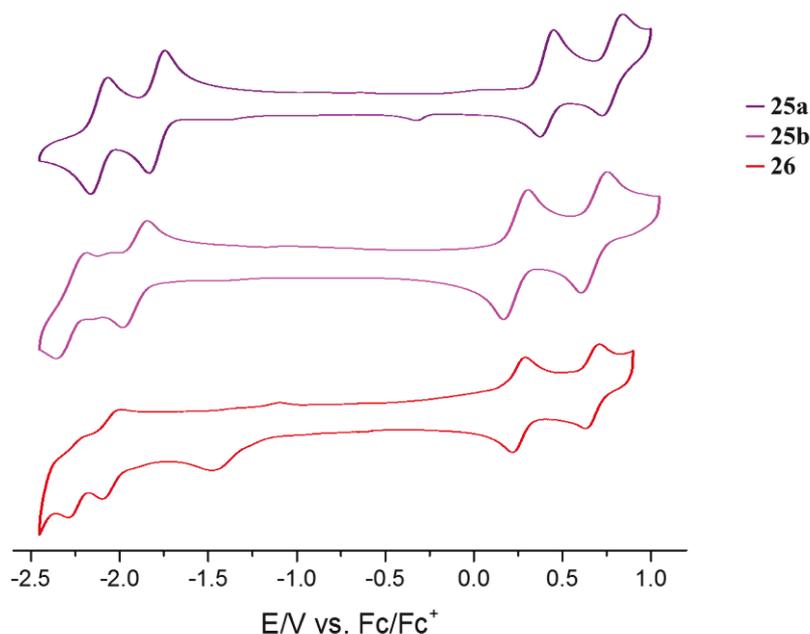


Figure III-34 : Diagrammes de voltampérométrie cyclique des composés **25a** (violet), **25b** (magenta) et **26** (rouge) (V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> ; GCE comme électrode de travail ; Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M comme électrolyte support ; 100 mV.s<sup>-1</sup> ; ODCB/MeCN 4:1 ; 298 K).

Tableau III-4 : Potentiels d'oxydoréduction des composés **25a**, **25b** et **26** (V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> ; GCE comme électrode de travail ; Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M comme électrolyte support ; 100 mV.s<sup>-1</sup> ; ODCB/MeCN 4:1 ; 298 K).

Composé	E <sup>1</sup> <sub>red</sub>	E <sup>2</sup> <sub>red</sub>	E <sup>3</sup> <sub>red</sub>	E <sup>1</sup> <sub>ox</sub>	E <sup>2</sup> <sub>ox</sub>
<b>25a</b>	-	-1,79	-2,11	0,41	0,78
<b>25b</b>	-	-1,91	-2,27 <sup>a</sup>	0,23	0,68
<b>26</b>	-1,49 <sup>a</sup>	-2,10 <sup>a</sup>	-2,29 <sup>a</sup>	0,28	0,70

<sup>a</sup> Processus irréversible ou quasi-irréversible. Valeur du potentiel cathodique.

La porphyrine de référence **26** présente un caractère donneur important comparable à des porphyrines de zinc classiques. Le caractère accepteur est moindre mais cette propriété n'est pas forcément recherchée car elle est en concurrence avec celles du fullerène.

### 3.2.1.2. Caractérisation du penta(ZnP)[60]fullerène

Le diagramme de voltampérométrie cyclique a été enregistré pour le composé **21**. A ce diagramme ont été superposés les diagrammes de la plateforme **3** et du bras porphyrine **26** à des concentrations voisines de 1 mM (Figure III-35). Les potentiels sont résumés dans le Tableau III-5.

Il est intéressant de noter pour le pentaadduit **21** que les cinq porphyrines sont équivalentes en électrochimie, ce qui simplifie son étude. De plus, l'allure de la courbe est similaire à celle du composé de référence **26**.

La partie oxydation est facile à analyser, avec des potentiels légèrement plus faibles que ceux de la référence, ce qui traduit par un meilleur caractère donneur. La partie réduction présente seulement 3 réductions irréversibles qui correspondent aux bras. Cette observation est confirmée avec les quantités de charge électrique qui sont environ égales aux quantités de charge des vagues d'oxydation. Par conséquent, les vagues de réduction de la partie fullerène qui ont des quantités de charge cinq fois inférieures sont « masquées » et les potentiels ne peuvent pas être déterminés avec précision.

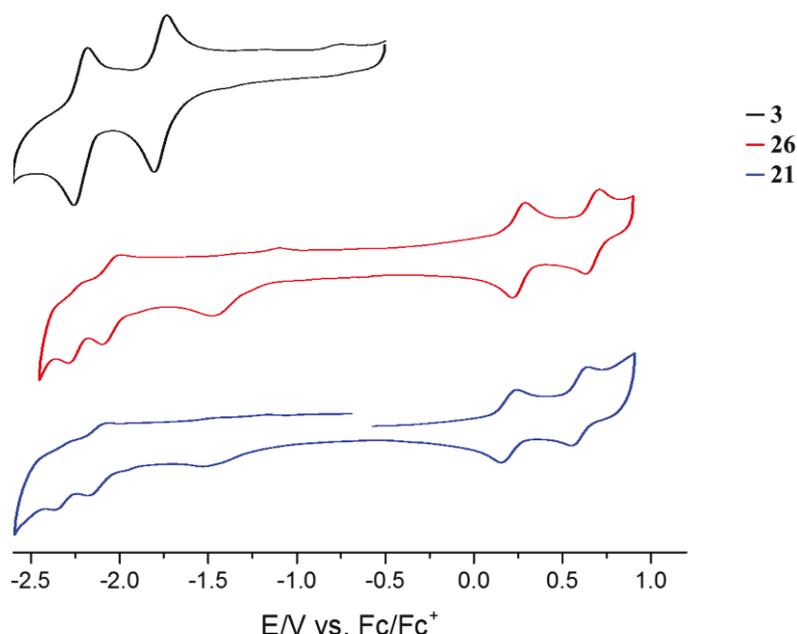


Figure III-35 : Diagrammes de voltampérométrie cyclique des composés **3** (noir), **26** (rouge) et **21** (bleu) (V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> ; GCE comme électrode de travail ; Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M comme électrolyte support ; 100 mV.s<sup>-1</sup> ; ODCB/MeCN 4:1 ; 298 K).

Tableau III-5 : Potentiels d'oxydoréduction des composés **3**, **26** et **21** (V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> ; GCE comme électrode de travail ; Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M comme électrolyte support ; 100 mV.s<sup>-1</sup> ; ODCB/MeCN 4:1 ; 298 K).

Composé	E <sup>1</sup> <sub>red</sub> <sup>a</sup>	E <sup>2</sup> <sub>red</sub> <sup>b</sup>	E <sup>3</sup> <sub>red</sub> <sup>b</sup>	E <sup>4</sup> <sub>red</sub> <sup>c</sup>	E <sup>5</sup> <sub>red</sub> <sup>c</sup>	E <sup>1</sup> <sub>ox</sub>	E <sup>2</sup> <sub>ox</sub>
<b>3</b>	-	-	-	-1,80	-2,25	-	-
<b>26</b>	-1,49 <sup>d</sup>	-2,10 <sup>d</sup>	-2,29 <sup>d</sup>	-	-	0,28	0,70
<b>21</b>	-1,53 <sup>d</sup>	-2,18 <sup>d</sup>	-2,37 <sup>d</sup>	- <sup>e</sup>	- <sup>e</sup>	0,20	0,60

<sup>a</sup> Vague de réduction du motif triazole-porphyrine ; <sup>b</sup> Vague de réduction porphyrine ; <sup>c</sup> Vague de réduction fullerène.

<sup>d</sup> Processus irréversible. Valeur du potentiel cathodique ; <sup>e</sup> Vague de réduction non-observée.

Malgré la difficulté à observer les réductions du fullerène, le composé **21** présente un bon caractère donneur et a aussi l'avantage de ne pas se déposer sur l'électrode.

### 3.2.2. Voltampérométrie cyclique à différentes concentrations

Le composé **21** a été étudié à différentes concentrations en électrochimie. Dans le mélange ODCB/MeCN (4:1), le composé **21** est soluble et peut être étudié à partir d'une concentration de 10 mM (Figure III-36). A nouveau pour toutes les concentrations, les courbes ont toutes la même allure avec des porphyrines équivalentes en électrochimie.

Lorsque la concentration augmente, les potentiels d'oxydation diminuent de 0,16 V avec un écart pic à pic constant (0,4 V). Quand la concentration augmente, les bras vont favoriser les interactions intermoléculaires et donc s'éloigner les uns des autres pour reconnaître le fullerène d'un autre monomère. Les porphyrines participent donc bien à la formation d'assemblages en tant que donneurs d'électrons.

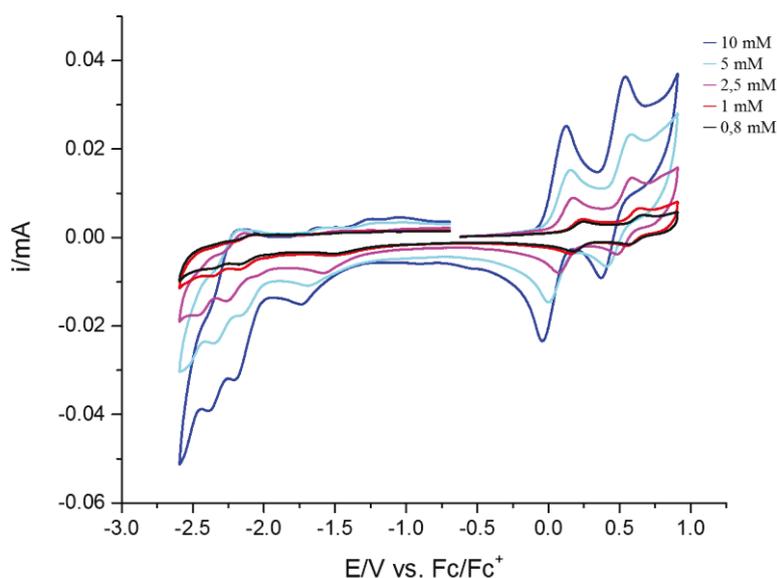


Figure III-36 : Diagrammes de voltampérométrie cyclique du composé **21** à différentes concentrations (V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> ; GCE comme électrode de travail ; Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M comme électrolyte support ; 100 mV.s<sup>-1</sup> ; ODCB/MeCN 4:1 ; 298 K).

Les potentiels de réduction sont plus difficiles à lire. En effet les potentiels ne suivent pas une tendance. D'abord lorsque la concentration augmente, les potentiels restent environ égaux de 0,8 mM à 1,25 mM puis les potentiels alternent les diminutions et les augmentations de potentiel (Tableau III-6). Dans le cas de la réduction du motif triazole-porphyrine, au total le potentiel diminue de 0,24 V. Pour les deux réductions de la partie porphyrine, au total les potentiels ne diminuent que de 0,03 V.

Les changements de concentration ont donc peu d'effets sur les vagues de réduction des porphyrines mais ont un effet important sur les motifs triazole-porphyrine.

Tableau III-6 : Potentiels de réduction cathodique du composé **21** à différentes concentrations (V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> ; GCE comme électrode de travail ; Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M comme électrolyte support ; 100 mV.s<sup>-1</sup> ; ODCB/MeCN 4:1 ; 298 K).

Concentration	E <sup>1</sup> <sub>red</sub> <sup>a</sup>	E <sup>2</sup> <sub>red</sub> <sup>b</sup>	E <sup>3</sup> <sub>red</sub> <sup>b</sup>
0,8 mM	-1,50	-2,17	-2,36
1 mM	-1,53	-2,17	-2,36
1,25 mM	-1,49	-2,16	-2,36
2,5 mM	-1,58	-2,25	-2,45
5 mM	-1,69	-2,15	-2,35
10 mM	-1,74	-2,20	-2,39

<sup>a</sup> Vague de réduction du motif triazole-porphyrine.

<sup>b</sup> Vague de réduction porphyrine.

Les expériences électrochimiques à différentes concentrations du composé **21** indiquent des changements importants de certains potentiels. Les porphyrines participent à la formation d'assemblages uniquement en tant que donneurs d'électrons. Les porphyrines ne présentant aucun changement en réduction présagent de la participation des fullerènes en tant qu'accepteur dans les assemblages

supramoléculaires. Les motifs triazole-porphyrine semblent aussi participer dans les transferts électroniques en tant qu'accepteur, confortant leurs implications dans la formation d'assemblages.

### 3.3. Etudes en spectroscopie ultraviolet-visible

#### 3.3.1. Caractérisation des composés

Les porphyrines ont toujours fait l'objet de recherches intensives en spectroscopie.<sup>23-26</sup> En effet, les porphyrines de zinc avec des macrocycles aromatiques et des hauts degrés de symétrie possèdent des propriétés très reconnaissables avec leur bande de Soret et leurs bandes Q. Dues aux interactions donneur-accepteur et  $\pi$ - $\pi$ , il est envisageable que les bandes subissent des changements en fonction de la concentration.

Dans un premier temps, les composés **21** et **26** ont été caractérisés en spectroscopie UV-visible, le spectre du composé **3** a été superposé aux courbes obtenues (Figure III-37 b).

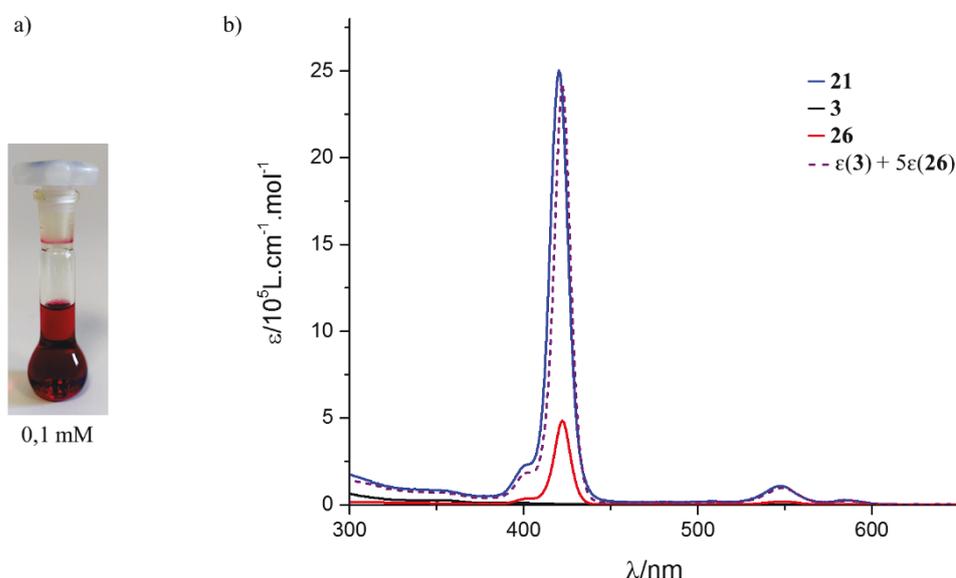


Figure III-37 : a) Solution de composé **21** (0,1 mM dans  $\text{CHCl}_3$ ) et b) spectres d'absorption UV-visible ( $\text{CHCl}_3$ , 298 K) des composés **21** (bleu), **3** (noir), **26** (rouge) et courbe des sommes  $\epsilon(3) + 5\epsilon(26)$  (tiret violet).

Le composé **21** présente une bande de Soret à 420 nm avec un coefficient d'extinction molaire de  $25 \cdot 10^5 \text{ L.cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  et deux bandes Q à 547 nm et 586 nm avec des coefficients d'extinctions molaires respectivement à  $1,1 \cdot 10^5 \text{ L.cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $0,2 \cdot 10^5 \text{ L.cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Les longueurs d'ondes de ces bandes sont en accord avec la littérature. Cependant en raison des 5 bras porphyrines, les coefficients d'extinctions molaires sont très élevés avec un produit qui absorbe intensément et qui présente une couleur intense rouge-violet en solution (Figure III-37 a).

Lorsque la courbe d'extinction molaire du composé **3** est additionnée à la courbe de la référence **26** multipliée par 5, la courbe obtenue présente une allure très similaire à celle du composé **21**. Les porphyrines présentant une forte absorption, la contribution du composé **26** se fait beaucoup plus ressentir que celle du composé **3**.

Le composé **21** est donc issu de l'addition de 5 bras porphyrines sur la plateforme **3** déprotégée. Le composé présente par conséquent une forte absorption lui conférant des propriétés optiques très intéressantes.

### 3.3.2. Etudes d'absorption du composé **21** à différentes concentrations

Le composé **21** présentant un fort caractère d'absorption au niveau de sa bande de Soret et de ses bandes Q, des études à différentes concentrations ont été réalisées pour observer des changements au niveau de ces bandes et prouver l'implication des bras dans la formation des assemblages.

Les spectres ont été enregistrés pour une longueur de cuve de 1 mm. La saturation du détecteur a lieu à des concentrations de 50  $\mu\text{M}$  pour la bande de Soret et de 300  $\mu\text{M}$  pour les bandes Q. Comme pour le composé **1**, les concentrations mises en jeu sont très faibles et sont à la limite de concentration où des assemblages sont observés en RMN. Cependant, dans le cas du composé **21**, aucun changement de cuve n'est nécessaire, ce qui permet de superposer les courbes d'absorbance.

Dans les études à différentes concentrations, aucun déplacement pour les bandes Q n'a été observé (Figure III-38) à part une baisse de l'absorbance due à la diminution de la concentration (Beer-Lambert). Des expériences ont été réalisées dans d'autres solvants ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et THF) mais à nouveau aucun changement n'a été observé. Comme pour le composé **1**, soit la formation d'assemblages n'est pas observée à ces concentrations ou la formation d'assemblages n'induit pas de changement.

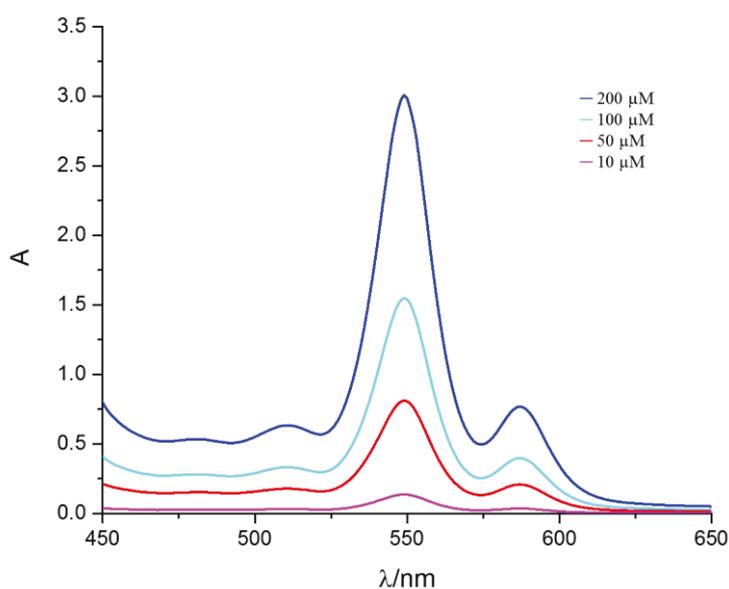


Figure III-38 : Spectres d'absorption UV-visible de **21** à différentes concentrations, région : 450 – 650 nm ( $\text{CHCl}_3$ , 298 K, cuve 1 mm).

Pour étudier la bande de Soret, la saturation du détecteur limite l'étude à des concentrations inférieures à 50  $\mu\text{M}$ . Pour une concentration de 10  $\mu\text{M}$ , une cuve de 1 mm est utilisée mais pour des concentrations plus faibles une cuve de 1 cm est utilisée. Pour pouvoir superposer les spectres, le passage aux coefficients d'extinction molaire est indispensable (Figure III-39). Pour la bande de Soret, les coefficients d'extinction molaires ne sont pas parfaitement égaux à cause de la loi de Beer-Lambert qui n'est pas respectée (absorbance supérieure à l'unité). Malgré ce problème, aucun déplacement bathochrome ou hypsochrome de la bande de Soret n'est observé.

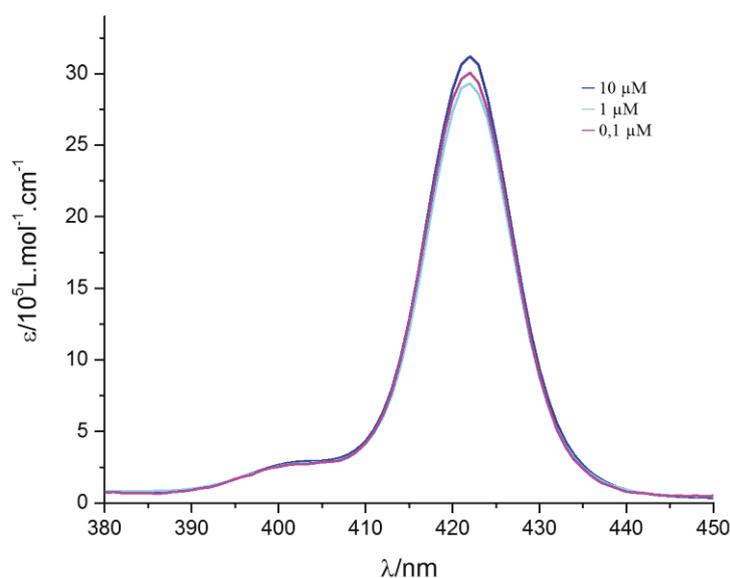


Figure III-39 : Spectres d'absorption UV-visible de **21** à différentes concentrations, région : 380 – 450 nm (CHCl<sub>3</sub>, 298 K), cuve 1 mm : 10 μM, cuve 1 cm : 1 μM et 0,1 μM.

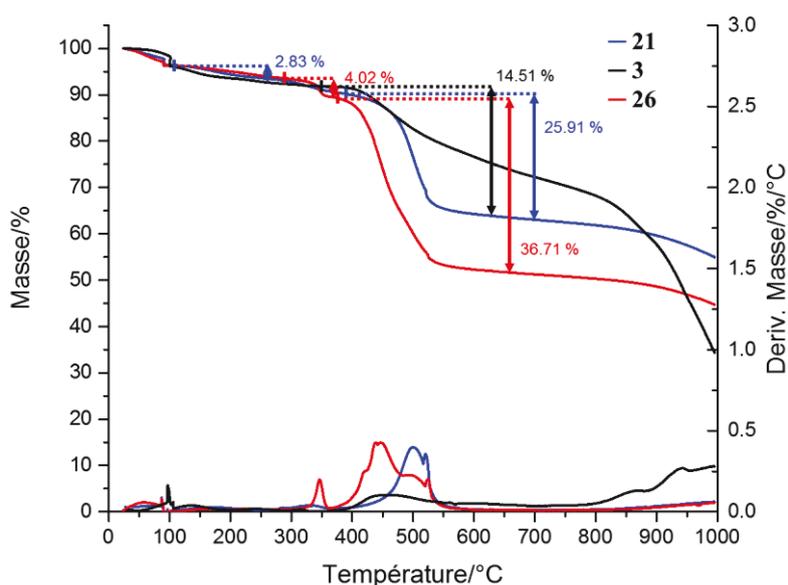
Les études en spectroscopie UV-visible à différentes concentrations ne permettent pas d'observer des différences d'absorbance qui pourraient laisser présager la formation d'assemblages supramoléculaires à ces concentrations.

## 4. Etudes à l'état solide

### 4.1. Etudes en analyse thermogravimétrique du composé **21**

Le composé **21** a été analysé en ATG pour étudier sa dégradation en fonction de la température (Figure III-40). La dégradation commence à 110°C avec une perte de N<sub>2</sub> de la fonction triazole de 3% (calculé 2%) pour le composé **21** et 4% (calculé 2%) pour le composé **26**. A 365°C, la dégradation des porphyrines commencent avec le départ des *tert*-butyles et du zinc avec une perte de 26% (calculé 31%) pour le composé **21** et 37% (calculé 33%) pour le composé **26**.

Les fonctions triazoles démontrent à nouveau qu'elles sont sensibles avec des températures de dégradation de 110°C.

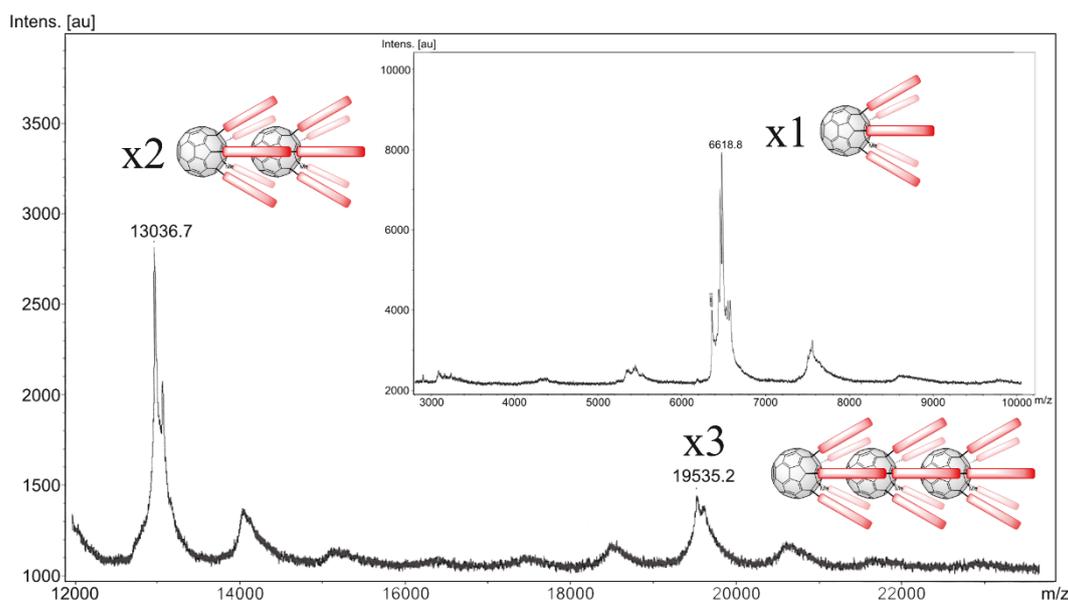

 Figure III-40 : Spectres ATG (N<sub>2</sub>) des composés **21** (bleu), **3** (noir) et **26** (rouge).

## 4.2. Spectres de masse MALDI-TOF

Le composé **26** a été étudié en utilisant la technique MALDI mais seul le pic moléculaire et quelques pics de fragmentations sont observés. Aucun assemblage n'est observé dans le cas de ce composé.

Les spectres de masse MALDI-TOF ont été enregistrés pour le composé **21** (Figure III-41) en mode linéaire. Le pic moléculaire est observé avec une fragmentation d'un ou plusieurs N<sub>2</sub>, le pic perd alors en résolution et forme alors un massif.

L'observation d'oligomères n'est pas aisée car la calibration devient difficile pour des rapports m/z élevés mais deux massifs sont observés avec des m/z correspondants à des oligomères de 2 et 3 monomères.


 Figure III-41 : Spectres de masses MALDI-TOF du composé **21**, régions : m/z 12000 – 24000 et 3000 – 10000 (en haut à droite) (mode linéaire, matrice DCTB, mode d'ionisation négatif).

La formation d'assemblage est donc observée avec la technique MALDI-TOF et permet de confirmer les résultats obtenus avec les expériences précédentes.

### 4.3. Etudes en microscopie à force atomique

Les composés **21** et **26** ont été étudiés en AFM, nous présenterons ici les images les plus probantes mais dans un souci de reproductibilité, ces résultats ont été observés aussi sur d'autres images issues d'autres échantillons AFM.

Les produits ont tous été déposés sur substrat de verre par *spin-coating* de solutions dans le chloroforme.

#### 4.3.1. Images du composé de référence **26**

Le composé de référence **26** a été étudié en AFM à une concentration de 100  $\mu\text{M}$ . L'image à une échelle de 2  $\mu\text{m}$  (Figure III-42 a et b) montre une surface avec une rugosité importante, le composé **26** forme énormément d'agrégats dispersés sur la surface. Le profil (Figure III-42 c) permet de remonter aux dimensions des agrégats qui peuvent mesurer jusqu'à 100 nm de long avec des différences de hauteur de 3 à 4 nm entre les agrégats.

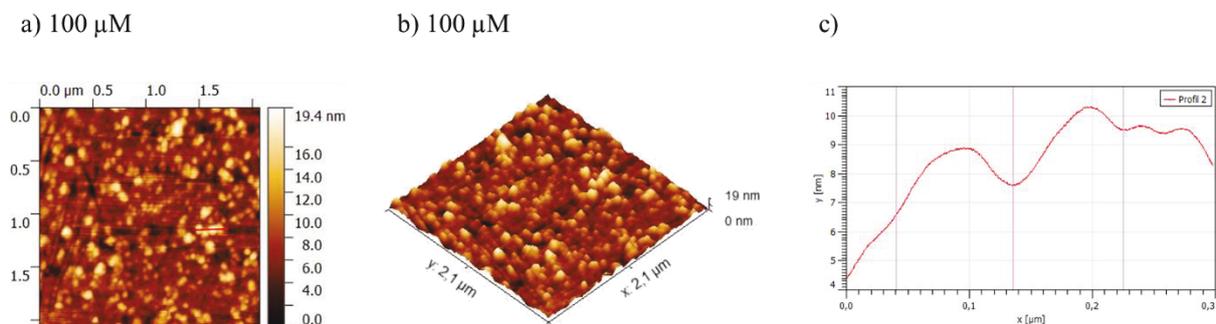


Figure III-42 : Images AFM du composé **26** ( $\text{CHCl}_3$ , *spin-coat*, substrat verre) à 100  $\mu\text{M}$  a) échelle 2  $\mu\text{m}$  ; b) image 3D correspondante et c) profil du trait en rouge correspondant.

Le composé **26** ne semble pas se structurer en surface et forme des agrégats dispersés en accord avec les résultats des expériences RMN  $^1\text{H}$  où la formation d'agrégats a été observée.

#### 4.3.2. Images du composé **21**

Le composé **21** a été étudié en AFM, le principal problème de ce pentaadduit provient de ses dimensions importantes (Figure III-43 c) qui oblige à travailler à des concentrations faibles. La concentration présentée ici est de 25  $\mu\text{M}$  (Figure III-43 a et b). Les images montrent une surface avec un taux de recouvrement important mais avec une rugosité assez faible. Les tailles des structures varient autour de 4 nm, ce qui correspond à des dimensions d'un monomère.

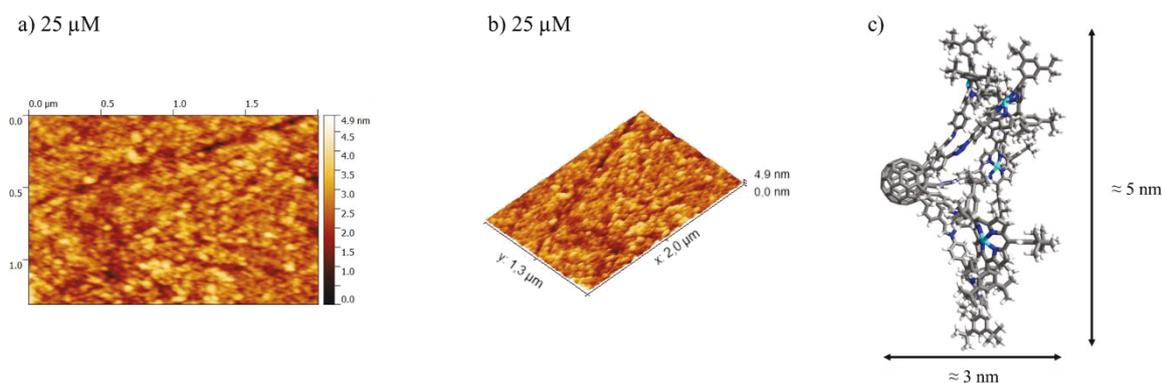


Figure III-43 : Images AFM du composé **21** ( $\text{CHCl}_3$ , *spin-coat*, substrat verre) à  $25 \mu\text{M}$  a) échelle  $1,52 \mu\text{m}$  ; b) image 3D correspondante et c) Modèle 3D optimisé géométriquement du composé **21**.

Plusieurs images ont été enregistrées à de plus petites échelles (Figure III-44). Pour la première image (Figure III-44 a), le composé montre des agrégats de 100 à 200 nm de long et avec des hauteurs qui varient autour de 3 nm. Sans connaître l'orientation, le composé **21** semble montrer un début de coalescence avec des hauteurs d'agrégats correspondant à 1 ou 2 monomères et des longueurs d'agrégats formés de plusieurs dizaines d'unités.

Une deuxième image (Figure III-44 d) montre des agrégats avec des longueurs similaires de 200 nm de long. Cependant le profil (Figure III-44 f) montre deux hauteurs distinctes avec une différence de 2,8 nm entre les deux maxima qui laissent penser qu'une deuxième couche de molécules s'est superposée à la première.

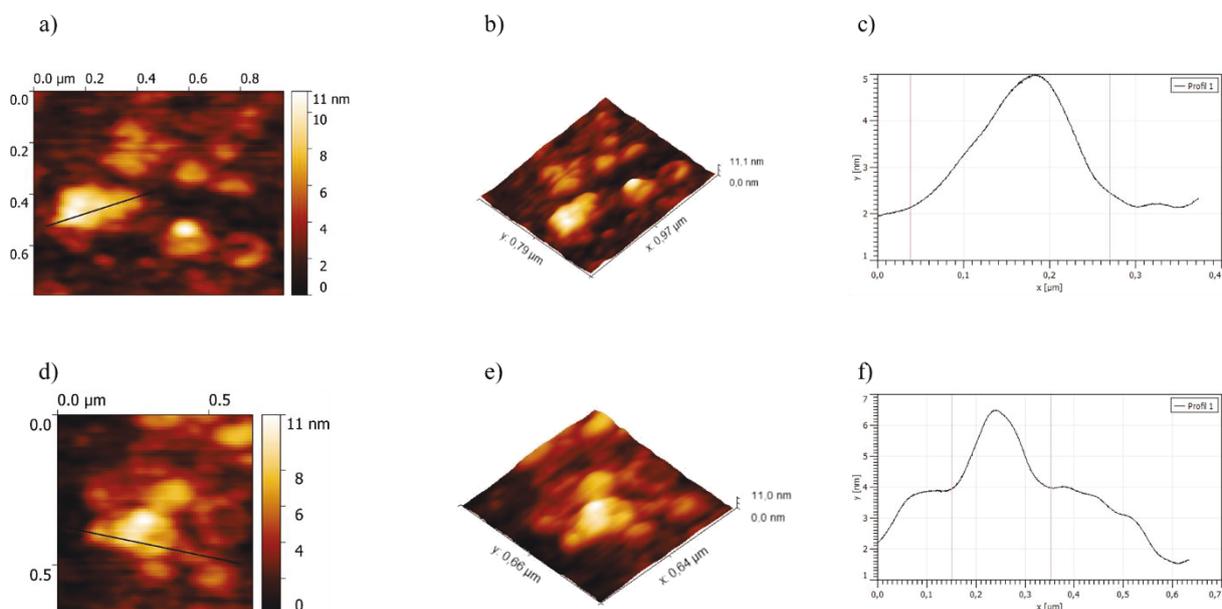


Figure III-44 : Images AFM du composé **21** ( $\text{CHCl}_3$ , *spin-coat*, substrat verre) à  $25 \mu\text{M}$  et à différents emplacements sur le substrat a) échelle  $1 \mu\text{m}$  ; b) image 3D correspondante à a) ; c) profil du trait en noir correspondant à a) ; d) échelle  $0,6 \mu\text{m}$  ; e) image 3D correspondante à d) et f) profil du trait en noir correspondant à d).

L'étude du composé **21** en AFM montre que le composé a tendance à se « structurer » en surface sous forme d'agrégats qui vont s'allonger dans le sens du plan et que très légèrement en hauteur. La non-formation d'agrégats sphériques est en accord avec les expériences RMN DOSY  $^1\text{H}$  où l'équation de Stokes-Einstein (modèle sphère dure) donne des résultats aberrants contrairement au modèle de Morris *et al.* qui permet de montrer quand même la formation d'oligomères.

## 4.4. Etudes en microscopie électronique en transmission

Les composés ont été étudiés à différentes concentrations en les solubilisant dans une solution de PMMA dans  $\text{CHCl}_3$  à une concentration de 5 mg/mL.

### 4.4.1. Images du composé de référence **26**

Les images présentées correspondent à une concentration en composé de 50  $\mu\text{M}$  (Figure III-45). A une échelle de 100 nm (Figure III-45 a), aucune organisation n'est réellement observée. Quelques agrégats sont observés avec des tailles de plusieurs nanomètres en formant des domaines plus sombres et quelques agrégats sphériques isolés sont observés.

Ces agrégats sphériques sont observés à une échelle de 20 nm (Figure III-45 b). Les sphères observées ne sont pas parfaites mais les tailles sont similaires avec des diamètres de 20 nm.

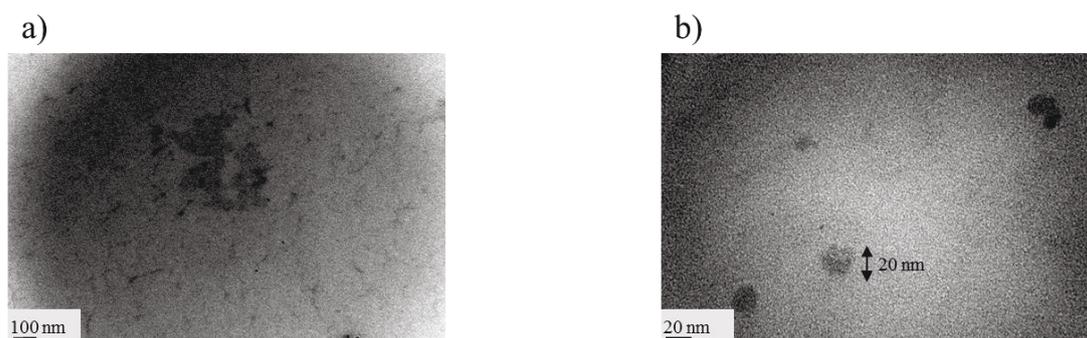


Figure III-45 : Images TEM du composé **26** ( $\text{CHCl}_3$ , matrice PMMA) à 50  $\mu\text{M}$ , a) échelle 100 nm et b) échelle 20 nm.

Le composé **26** forme donc des agrégats de différentes formes et tailles. Ces observations rejoignent celles de RMN et d'AFM où l'observation de l'agrégation était observée.

### 4.4.2. Images du penta(ZnP)[60]fullerène **21**

Le composé **21** a été étudié en TEM pour des concentrations de 25  $\mu\text{M}$  et de 50  $\mu\text{M}$ .

Les images à 25  $\mu\text{M}$  (Figure III-46) montrent des sphères qui forment des domaines où leur nombre est plus important. La taille des sphères sur l'image a) varie sur quelques nanomètres avec des tailles de 3 nm à 9 nm. Un agrandissement sur quelques-unes des sphères confirme des tailles qui varient autour de 3 nm.

Comme vu avec le modèle (Figure III-32), le monomère fait 3 nm de long avec une cavité de 5 nm. Les images TEM ne permettent pas de connaître l'orientation des molécules et des agrégats mais les sphères ont des tailles qui peuvent correspondre aux dimensions du monomère ou à des oligomères composés de quelques unités.

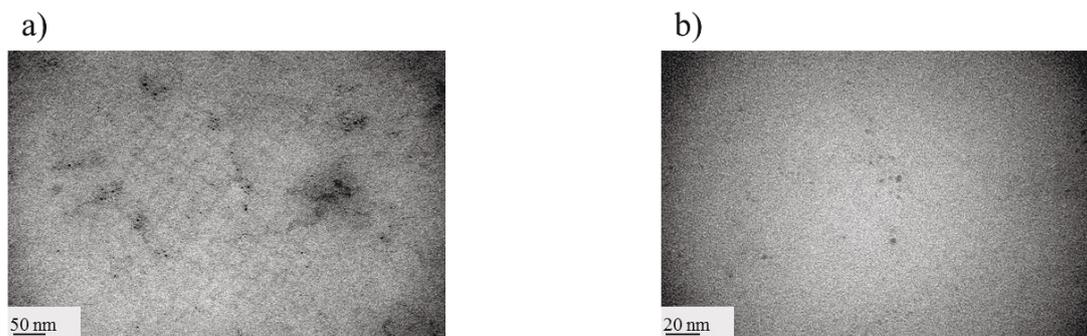


Figure III-46 : Images TEM du composé **21** ( $\text{CHCl}_3$ , matrice PMMA) à 25  $\mu\text{M}$ , a) échelle 50 nm et b) agrandissement correspondant.

Les images à 50  $\mu\text{M}$  montrent une importante coalescence des sphères sous forme de filaments (Figure III-47).

Les images a) et c) à différents endroits montrent que les filaments ont des largeurs de l'ordre de 5 nm avec de très faibles écarts. Les agrandissements correspondants b) et d) permettent de voir qu'en largeur les filaments peuvent être constitués de plusieurs sphères avec des tailles autour de 5 nm. Comme l'orientation n'est pas connue, il se peut que les filaments soient constitués de plusieurs monomères en largeur et aussi que les empilements soient de type *zigzag*.

Pour les longueurs des filaments, les tailles mesurées sont très différentes avec des longueurs qui varient de 55 nm à 1600 nm. De plus, les largeurs des filaments ne varient que très peu sur la distance. La plupart des filaments montrent des points où la direction change mais sans entraîner une modification de largeur.

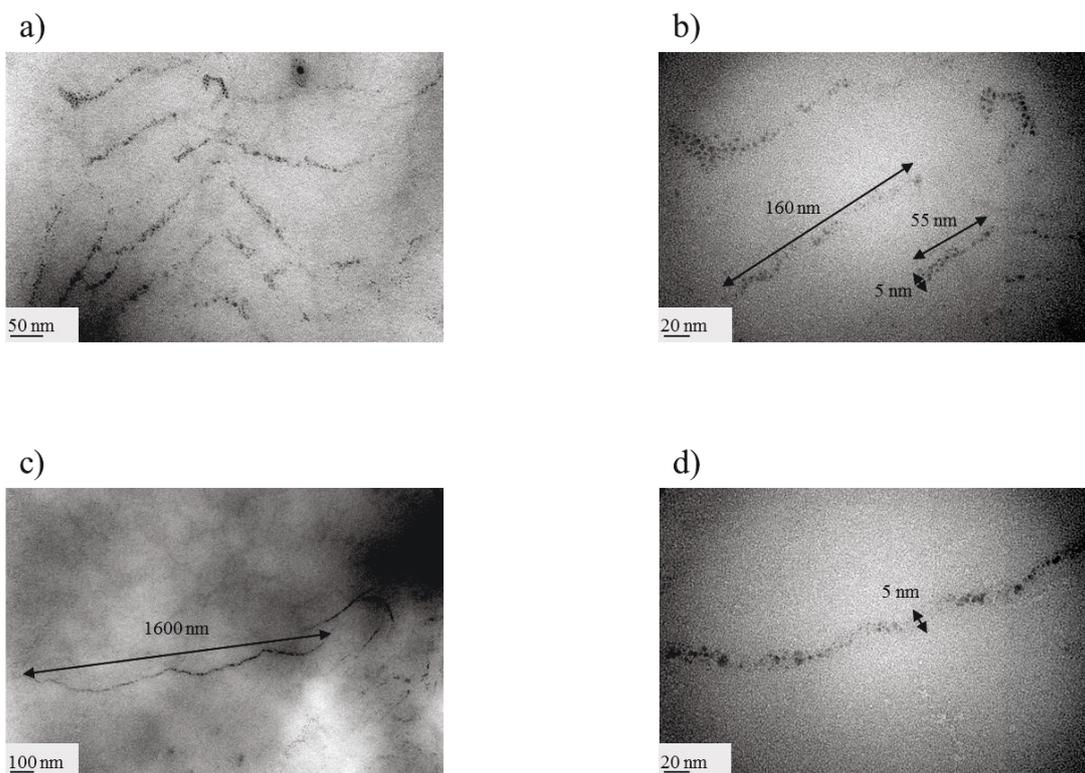


Figure III-47 : Images TEM du composé **21** ( $\text{CHCl}_3$ , matrice PMMA) à 50  $\mu\text{M}$ , a) échelle 50 nm et b) agrandissement correspondant ; c) échelle 100 nm et d) agrandissement correspondant.

Ces résultats sont donc très intéressants car ils permettent d'observer des polymères supramoléculaires avec des largeurs constantes et des longueurs importantes en accord avec la littérature.<sup>59</sup> Malgré une non-homogénéité des longueurs, les applications de ces polymères sont très prometteuses. En effet, comme vu en électrochimie, les assemblages en solution présentent un caractère donneur plus important. Il est envisageable que ces polymères constituent de nouveaux matériaux pour l'électronique organique.

## 5. Conclusion

Dans cette seconde partie, malgré quelques difficultés pour réaliser les 5 réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire un nouveau monomère élégant penta(ZnP)[60]fullerène donneur-accepteur a été synthétisé. Le monomère a été caractérisé et a ensuite été au cœur de la recherche pour former des assemblages supramoléculaires en solution et à l'état solide.

Pour le pentaadduit **21**, les expériences RMN ont permis de mettre en avant la formation d'assemblages volumineux avec un début de quantification de la taille des oligomères avec l'observation d'oligomères composés de 7 unités. Les expériences RMN ont aussi mis en avant l'implication des bras porphyrines dans la formation des assemblages avec des interactions donneur-accepteur. La nature des interactions a été confirmée en voltampérométrie cyclique avec la mise en avant de l'implication des porphyrines en tant que donneur.

Les expériences en MALDI-TOF ont permis de confirmer la formation d'oligomères avec un maximum de 3 unités. Néanmoins, il faut noter que la détection d'oligomères plus importants devient difficile en raison des masses trop importantes. Les images AFM ont permis de mettre en avant la formation de structures étendues de plusieurs nanomètres avec des hauteurs constantes correspondant à un ou deux monomères.

Les images TEM ont confirmé la formation de structures étendues en montrant des images d'oligomères en forme de filaments avec une épaisseur constante de 5 nm et pouvant mesurer plusieurs centaines de nanomètres de long. Un filament de 5 nm d'épaisseur a même été observé mesurant 1,6  $\mu\text{m}$  de long.

Le composé **21** présente un potentiel important pour former des assemblages supramoléculaires. Les résultats à l'état solide sont très prometteurs car l'observation de polymères a été confirmée. Ces résultats sont très encourageants et les études sont toujours en cours pour le composé **21**.

A nouveau, l'obtention de cristaux permettrait de connaître la nature des empilements du penta(ZnP)[60]fullerène **21**. Des expériences sont en cours pour compléter les résultats précédents.

Pour ce composé, les résultats nous rendent très optimistes et une publication est en cours de rédaction. De plus, les applications dans le domaine de l'organique électronique semblent envisageables comme matériaux conducteurs ou semi-conducteurs en tant que fil moléculaire.

## 6. Références

- (1) *Handbook of porphyrin science: with applications to chemistry, physics, materials science, engineering, biology and medicine*; Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R., Eds.; World Scientific: Hackensack, N.J.; London, 2010; Vol. 1.
- (2) Ho, K.-H. L.; Hijazi, I.; Rivier, L.; Gautier, C.; Joussetme, B.; de Miguel, G.; Romero-Nieto, C.; Guldi, D. M.; Heinrich, B.; Donnio, B.; Campidelli, S. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (34), 11374–11381.
- (3) Willstätter, R.; Stoll, A. *Untersuchungen über Chlorophyll*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1913.
- (4) Fischer, H. *Berichte Dtsch. Chem. Ges. B Ser.* **1927**, *60* (12), 2611–2651.
- (5) Pawlicki, M.; Latos-Grażyński, L. In *Handbook of Porphyrin Science (Volume 2) With Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine*; World Scientific, 2010; pp 103–192.
- (6) Fischer, H.; Orth, H. *Die Chemie des Pyrrols*; Akademische Verlagsgesellschaft: Leipzig, 1934.
- (7) Moss, G. P. *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59* (6), 779–832.
- (8) Soret, J.-L. *Compte-Rendus Académie Sci. Paris* **1883**, *97*, 1269–1270.
- (9) Fischer, H.; Halbig, P.; Walach, B. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1927**, *452* (1), 268–302.
- (10) Stern, A.; Wenderlein, H. *Z. Für Phys. Chem.* **1934**, *170A* (1), 337–350.
- (11) Stern, A.; Wenderlein, H. *Z. Für Phys. Chem.* **1935**, *174A* (1), 81–103.
- (12) Stern, A.; Wenderlein, H. *Z. Für Phys. Chem.* **1935**, *174A* (1), 321–334.
- (13) Stern, A.; Wenderlein, H. *Z. Für Phys. Chem.* **1935**, *175* (1), 405–437.
- (14) Stern, A.; Wenderlein, H. *Z. Für Phys. Chem.* **1936**, *176A* (1), 81–124.
- (15) Stern, A.; Wenderlein, H.; Molvig, H. *Z. Für Phys. Chem.* **1936**, *177A* (1), 40–81.
- (16) Stern, A.; Wenderlein, H. *Z. Für Phys. Chem.* **1936**, *177A* (1), 165–192.
- (17) Stern, A.; Molvig, H. *Z. Für Phys. Chem.* **1936**, *177A* (1), 365–386.
- (18) Pruckner, F.; Stern, A. *Z. Für Phys. Chem.* **1936**, *177A* (1), 387–397.
- (19) Stern, A.; Molvig, H. *Z. Für Phys. Chem.* **1936**, *178A* (1), 161–183.
- (20) Stern, A.; Deželić, M. *Z. Für Phys. Chem.* **1937**, *179A* (1), 275–294.
- (21) Longuet-Higgins, H. C.; Rector, C. W.; Platt, J. R. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18* (9), 1174–1181.
- (22) Platt, J. R. In *Radiation biology*; McGraw-Hill: New-York, 1956; Vol. 3, pp 71–123.
- (23) Gouterman, M. *J. Chem. Phys.* **1959**, *30* (5), 1139–1161.
- (24) Gouterman, M. *The porphyrins* **1978**, *3*.
- (25) Kim, J. B.; Leonard, J. J.; Longo, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94* (11), 3986–3992.
- (26) Edwards, L.; Dolphin, D. H.; Gouterman, M. *J. Mol. Spectrosc.* **1970**, *35* (1), 90–109.
- (27) Clack, D. W.; Hush, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87* (19), 4238–4242.
- (28) Felton, R. H.; Linschitz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88* (6), 1113–1116.
- (29) Wolberg, A.; Manassen, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92* (10), 2982–2991.
- (30) Fajer, J.; Borg, D. C.; Forman, A.; Dolphin, D.; Felton, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92* (11), 3451–3459.
- (31) Stanienda, A.; Biebl, G. *Z. Für Phys. Chem.* **1967**, *52*, 254–275.
- (32) Furhop, J. H.; Kadish, K. M.; Davis, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95* (16), 5140–5147.
- (33) Kadish, K. M.; Caemelbecke, E. V. *J. Solid State Electrochem.* **2003**, *7* (5), 254–258.
- (34) Takeda, J.; Sato, M. *Chem. Lett.* **1995**, *24* (10), 939–940.
- (35) Fischer, H.; Halbig, P. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1926**, *448* (1), 193–204.
- (36) Rothmund, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57* (10), 2010–2011.
- (37) Rothmund, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58* (4), 625–627.
- (38) Rothmund, P.; Menotti, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63* (1), 267–270.
- (39) Neya, S.; Yodo, H.; Funasaki, N. *J. Heterocycl. Chem.* **1993**, *30* (2), 549–550.
- (40) Ball, R. H.; Dorough, G. D.; Calvin, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68* (11), 2278–2281.
- (41) Adler, A. D.; Longo, F. R.; Shergalis, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86* (15), 3145–3149.
- (42) Adler, A. D.; Longo, F. R.; Finarelli, J. D.; Goldmacher, J.; Assour, J.; Korsakoff, L. *J. Org. Chem.* **1967**, *32* (2), 476–476.

- (43) Adler, A. D.; Sklar, L.; Longo, F. R.; Finarelli, J. D.; Finarelli, M. G. *J. Heterocycl. Chem.* **1968**, *5* (5), 669–678.
- (44) Lindsey, J. S.; Hsu, H. C.; Schreiman, I. C. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27* (41), 4969–4970.
- (45) Lindsey, J. S.; Schreiman, I. C.; Hsu, H. C.; Kearney, P. C.; Marguerettaz, A. M. *J. Org. Chem.* **1987**, *52* (5), 827–836.
- (46) Lindsey, J. S. In *Metalloporphyrins Catalyzed Oxidations*; Springer, 1994; pp 49–86.
- (47) Little, R. G.; Anton, J. A.; Loach, P. A.; Ibers, J. A. *J. Heterocycl. Chem.* **1975**, *12* (2), 343–349.
- (48) Little, R. G. *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, *18* (1), 129–133.
- (49) Fazio, M. A.; Lee, O. P.; Schuster, D. I. *Org. Lett.* **2008**, *10* (21), 4979–4982.
- (50) Blanco, M.-J.; Chambron, J.-C.; Heitz, V.; Sauvage, J.-P. *Org. Lett.* **2000**, *2* (20), 3051–3054.
- (51) S. Lindsey, J.; Prathapan, S.; E. Johnson, T.; W. Wagner, R. *Tetrahedron* **1994**, *50* (30), 8941–8968.
- (52) Lindsey, J. S.; Brown, P. A.; Siesel, D. A. *Tetrahedron* **1989**, *45* (15), 4845–4866.
- (53) Wasielewski, M. R.; Johnson, D. G.; Svec, W. A.; Kersey, K. M.; Minsek, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (21), 7219–7221.
- (54) Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R. *The Porphyrin Handbook: Synthesis and organic chemistry*; Elsevier, 2000.
- (55) Einstein, A. *Ann. Phys.* **1905**, *322* (8), 549–560.
- (56) Evans, R.; Deng, Z.; Rogerson, A. K.; McLachlan, A. S.; Richards, J. J.; Nilsson, M.; Morris, G. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (11), 3199–3202.
- (57) Excel spreadsheet relating diffusion coefficient and molecular weight | Manchester NMR Methodology Group <http://nmr.chemistry.manchester.ac.uk/?q=node/290> (accessed Oct 3, 2017).
- (58) Villegas, C.; Delgado, J. L.; Bouit, P.-A.; Grimm, B.; Seitz, W.; Martín, N.; Guldi, D. M. *Chem. Sci.* **2011**, *2* (9), 1677.
- (59) Liu, Y.; Wang, H.; Liang, P.; Zhang, H.-Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (20), 2690–2694.



# Chapitre IV : Vers de nouveaux matériaux accepteurs



Au cours des précédents chapitres, nous avons essentiellement étudié des assemblages supramoléculaires basés sur des interactions donneur-accepteur. Nous avons vu aussi que les interactions  $\pi$ - $\pi$  contribuaient également à ces assemblages.

Le groupe d'E. Nakamura a reporté l'utilisation de pyrène, molécule aromatique plane, pour former des cristaux.<sup>1</sup> Ces cristaux montrent la formation d'empilements par interactions  $\pi$ - $\pi$ , cependant la formation d'assemblages en solution pour les penta(pyrényl)[60]fullerènes n'a pas été étudiée. De plus le pyrène présente un caractère d'accepteur d'électrons qui peut être intéressant pour des applications en optoélectronique.

La formation de polymères supramoléculaires par interactions  $\pi$ - $\pi$  en solution et à l'état solide a alors été envisagée en utilisant le motif pérylène. Ces molécules sont très intéressantes car elles présentent des propriétés optoélectroniques remarquables couplées à une géométrie plane avec un système  $\pi$  conjugué aromatique permettant la reconnaissance d'un fullerène.

Parmi la multitude des dérivés de pérylène, nous avons choisi de travailler dans un premier temps avec des pérylènediimides (PDI) car ils permettent la formation de composés dissymétriques et qu'ils permettent aussi un greffage sur les bras.

Le composé cible est le penta(PDI)-2-méthyl[60]fullerène **27** (Figure IV-1). Pour des raisons de stabilité, ce composé présente à nouveau un groupement méthyle en position 2. Le PDI choisi présente une chaîne hexyle pour permettre une solubilisation du composé tout en limitant la gêne stérique pour l'accès à la cavité.

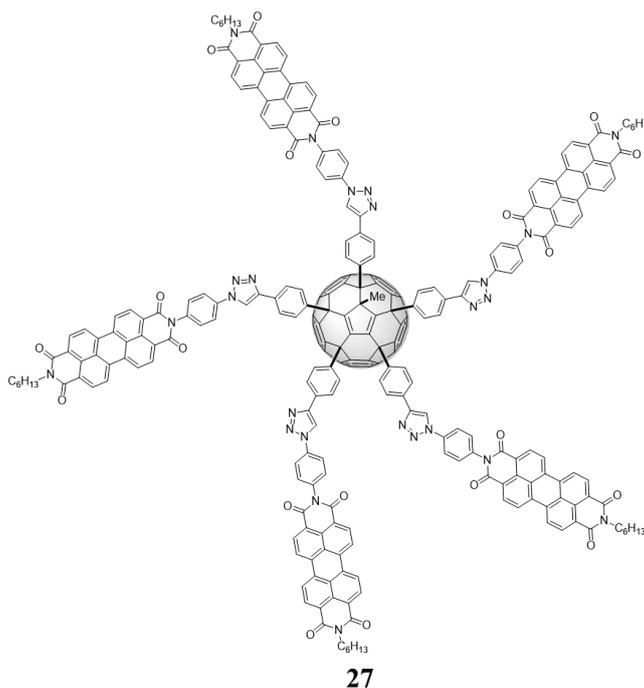


Figure IV-1 : Structure du composé cible **27**.

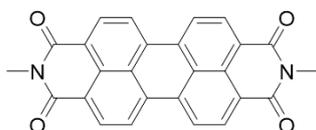
Dans ce chapitre, nous présenterons les propriétés des PDI dans une courte partie bibliographique et nous présenterons la synthèse de ces composés.

## 1. Etat de l'art sur les pérylènediimides

### 1.1. Découverte des PDI

Il y a plus d'un siècle, une des chimies en vogue était celle des pigments et colorants, beaucoup d'entreprises travaillaient sur ces composés et déposaient des brevets sur les molécules découvertes. Parmi ces recherches, une famille de molécules a été brevetée dès 1912<sup>2</sup> : les pérylènes et ses dérivés *alias* le dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (PTCDA)<sup>3</sup> et les pérylènediimides (PDI)<sup>4</sup>. Ces nouvelles molécules étaient alors vues comme de nouveaux pigments rouges.

Il faudra attendre les années 1950 pour que les PDI trouvent un usage commercial. Le PDI **IV-1** appelé *Pigment Red 179* est l'un des premiers composés PDI à avoir été utilisé pour sa couleur rouge vive. En fonction des substituants, les PDI peuvent avoir des couleurs très variées.



**IV-1**

Figure IV-2 : Structure du PDI **IV-1**.

Industriellement parlant, les PDI présentent des avantages importants comme leurs stabilités (chimique, thermique, météorologique et à la lumière) et leurs durabilités. Les principaux défauts de ces pigments sont leurs coûts qui restent élevés et leurs stabilités qui en font aussi des polluants résistants. Aujourd'hui, les PDI sont utilisés dans des peintures haut de gamme pour l'automobile et dans les fibres plastiques pour le textile.<sup>5</sup>

Depuis quelques dizaines d'années, les PDI ont aussi fait l'apanage des chercheurs dans de nouveaux domaines pour leurs propriétés.

### 1.2. Propriétés des PDI

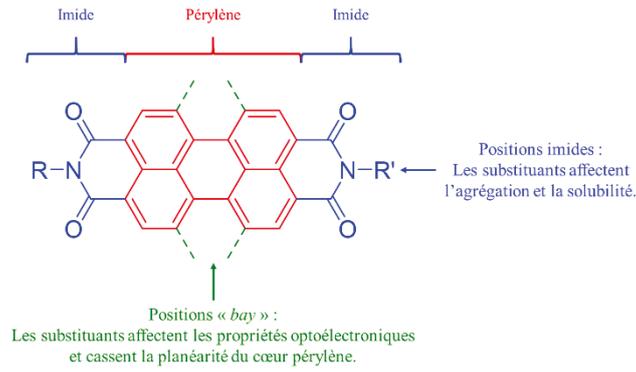
#### 1.2.1. Structure et substitution

Les PDI sont constitués du motif pérylène central qui est aromatique et de deux fonctions imides latérales (Figure IV-3). Les pérylènes peu substitués comme le composé **IV-1** sont généralement plans à cause du cœur pérylène rigide. De par de cette planéarité, les pérylènes ont tendance à faire des empilements  $\pi$ - $\pi$  et donc à s'agréger entraînant une faible solubilité.

Les propriétés des PDI peuvent être modulées en fonction de leurs substituants.<sup>5</sup> Les substitutions peuvent être de deux natures (Figure IV-3) :

- Substitutions sur les positions dites « bay ». En fonction des substituants, les modifications de la conjugaison du cœur pérylène entraîne des modifications importantes des propriétés optiques et des propriétés électroniques. En fonction du nombre et de la taille des substituants, la planéarité du cœur peut être modifiée et les PDI peuvent être plus ou moins « tordus ». Casser la planéarité permet de réduire les interactions  $\pi$ - $\pi$ , ce qui se traduit par une baisse de l'agrégation et donc une augmentation de la solubilité.

- Substitutions sur les imides. N'étant pas conjugué au cœur pérylène, les groupements substitués sur les fonctions imides n'ont pratiquement pas d'influence sur les propriétés optoélectroniques. Avec les substitutions sur cette position, ce sont les propriétés d'agrégation et de solubilité qui sont modifiées. Très souvent pour travailler en milieu organique, un des substituants est une chaîne alkyle solubilisante.

Figure IV-3 : Structure générale d'un PDI et effets des substitutions.<sup>5</sup>

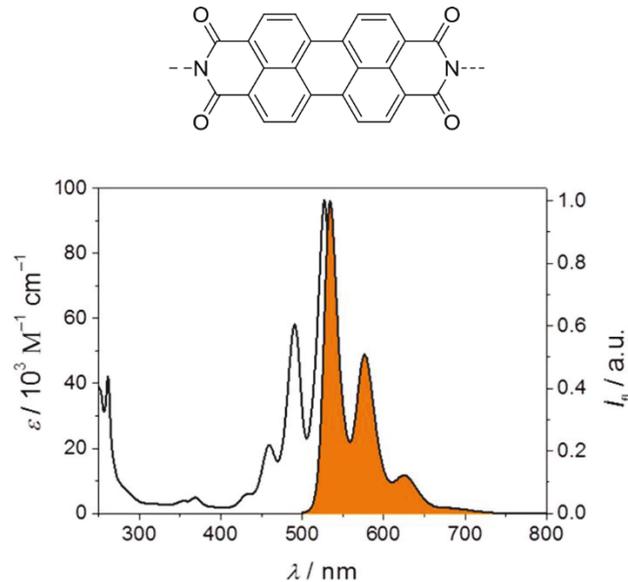
Dans notre cas, nous voulons favoriser les empilements  $\pi$ - $\pi$  ce qui implique de travailler uniquement sur les positions imides.

### 1.2.2. Propriétés optiques des PDI

Au-delà de leurs utilisations comme pigments avec des poudres très colorées, les PDI présentent des propriétés optiques très intéressantes en solution. F. Würthner *et al.* ont proposé des allures de courbe pour les spectres d'absorption et d'émission (Figure IV-4) dans le cas des PDI non substitués en positions « bay » et avec des substituants sur les imides ne modifiant pas les propriétés optiques.<sup>6</sup>

Généralement, les PDI absorbent dans l'UV entre 250 nm et 300 nm avec des coefficients d'extinctions molaires autour de  $40 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Mais pour avoir des colorants, les propriétés recherchées sont dans le domaine du visible où les PDI absorbent entre 400 nm et 550 nm avec des maxima autour de 440 nm ( $60 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et 525 nm ( $100 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

Les PDI présentent aussi des propriétés de fluorescence en solution très intéressantes. Le spectre d'émission est une image miroir du spectre d'absorption avec une émission entre 500 nm et 650 nm avec des rendements quantiques de fluorescence très élevés qui peuvent être très proches de l'unité.

Figure IV-4 : Structure générale d'un PDI et spectre d'absorption (blanc) et spectre d'émission (orange) typique d'un PDI.<sup>6</sup>

Grâce à leurs propriétés optiques, les PDI ont fait l'objet par exemple de recherches dans le domaine de l'électronique organique pour former des cellules solaires en tant que matériaux accepteurs non-fullerène pour élaborer des cellules solaires.<sup>7,8</sup>

### 1.2.3. Propriétés électroniques des PDI

Les PDI sont des molécules déficitaires en électrons et sont de bons accepteurs.<sup>9</sup> A nouveau, F. Würthner *et al.* ont proposé une allure de courbe pour la voltampérométrie cyclique des PDI (Figure IV-5).<sup>6</sup>

Les diagrammes de voltampérométrie cyclique dépendent bien entendu des conditions mais généralement les PDI présentent deux vagues de réduction réversibles pour -1,0 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> et -1,2 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> traduisant le caractère accepteur des PDI.

Selon les conditions, une vague d'oxydation irréversible est parfois observée au-delà de 1,2 vs. Fc/Fc<sup>+</sup> à des valeurs proches de l'oxydation du solvant.

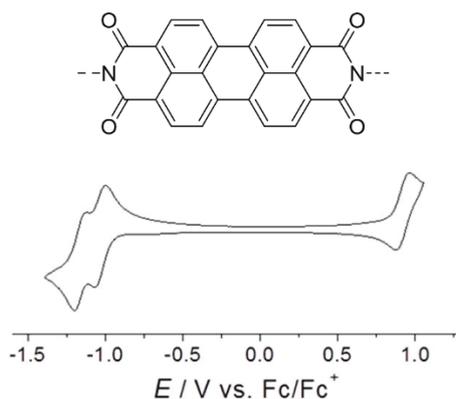


Figure IV-5 : Structure générale d'un PDI et diagramme de voltampérométrie cyclique typique pour un PDI.<sup>6</sup>

Les PDI disposent donc d'un vaste panel de propriétés intéressantes modulables. Comme indiqué précédemment, les PDI sont très intéressants pour des applications dans le domaine de l'électronique organique et dans d'autres domaines comme la chimie supramoléculaire.

La revue de 2016 de F. Würthner *et al.* présente les types d'architecture possibles en chimie supramoléculaire en utilisant des PDI et en particulier les assemblages par empilements  $\pi$ - $\pi$ .<sup>6</sup>

## 2. Synthèse d'un azoture de pérylène

Pour obtenir, le composé **27** nous avons envisagé une synthèse qui s'appuie sur un schéma de synthèse similaire à celle du composé **21**. L'obtention d'un PDI avec un groupement azoture **28** s'inspire donc de la synthèse de l'azoture de porphyrine **22** (Figure IV-6).

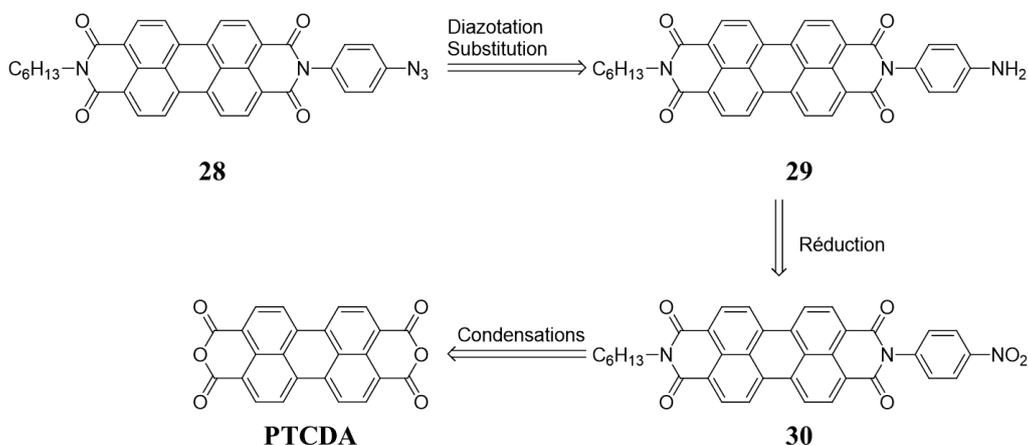


Figure IV-6 : Schéma rétrosynthétique du composé **28**.

## 2.1. Synthèse en une étape d'un PDI dissymétrique **30**

Pour obtenir le composé **30**, nous nous sommes appuyés sur la publication de M. J. Robb *et al.* de 2014.<sup>10</sup> Dans cet article les auteurs arrivent en une étape à obtenir des PDI dissymétriques en travaillant en quantités stœchiométriques avec le dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (PTCDA), le 1-hexylheptylamine et un dérivé arylamine dans l'imidazole fondu.

En adaptant cette méthode, nous avons essayé de faire réagir le PTCDA avec l'hexylamine et la 4-nitroaniline dans l'imidazole fondu à 130°C pendant 3 heures (Figure IV-7). Malheureusement, le composé **30** a été obtenu sous forme de traces avec des rendements inférieurs à 1%, d'autres essais ont été réalisés mais le composé n'est pas obtenu.

Lors de la purification sur gel de silice, le composé obtenu majoritairement est le composé **30a** issu de la double condensation de l'hexylamine sur le PTCDA.

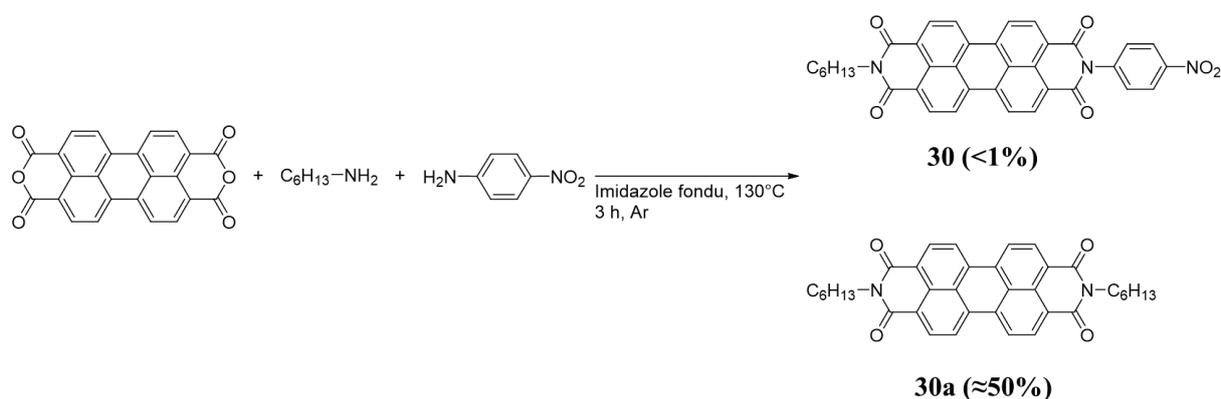


Figure IV-7 : Synthèse du composé **30**.

Le principal problème vient des amines aliphatiques qui sont plus réactives que les amines aromatiques.

En parallèle vient se greffer le problème de la solubilité du composé **30** qui n'est que partiellement soluble dans les solvants usuels compliquant sa purification sur gel de silice.

## 2.2. Synthèse d'un PDI dissymétrique intégrant deux chaînes alkyles différentes

Nous avons choisi une autre chaîne alkylamine pour essayer d'avoir une réactivité similaire à celle de la chaîne hexylamine pour utiliser à nouveau la synthèse en une étape.

Les azotures d'alkyles sont classiquement obtenus par substitution d'un dérivé halogéné (voir synthèse du composé **20**) mais l'utilisation d'amines empêche leurs emplois. Nous nous sommes alors tournés vers une approche similaire à celle utilisée en série TTF où une réaction de type Mitsunobu est utilisé pour former l'azoture de TTF **8** à partir de l'alcool **9** correspondant. Le nouveau composé cible est le PDI alcool **31** (Figure IV-8).

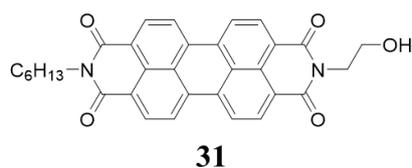


Figure IV-8 : Structure du composé **31**.

### 2.2.1. Synthèse en une étape

La synthèse en une étape est réalisée entre le PTCDA, l'éthanolamine et l'hexylamine dans l'imidazole fondu à 130°C pendant 3 h (Figure IV-9). Le rendement pour le composé **31** après purification est seulement de 4%, le rendement est meilleur que précédemment mais ne permet toujours pas de conduire à suffisamment de produit pour réaliser les réactions suivantes.

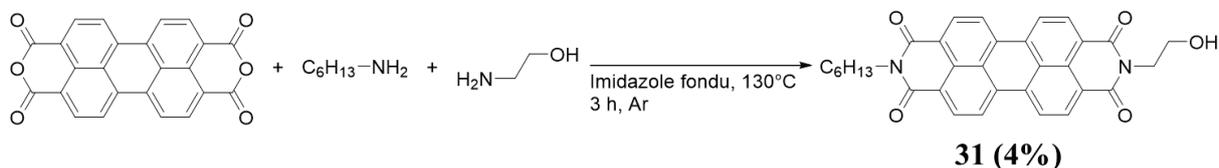


Figure IV-9 : Synthèse du composé **31**.

Le composé **30a** est produit à nouveau en grande quantité. Une autre voie a été envisagée permettant d'obtenir le composé **31** à partir du composé **30a** qui est facile à obtenir.

### 2.2.2. Synthèse en plusieurs étapes

En 2003, une publication M. W. Holman *et al.* décrit la synthèse en plusieurs étapes d'un PDI dissymétrique avec deux chaînes alkyles.<sup>11</sup> Dans cette publication, la chaîne solubilisante employée est à nouveau la chaîne 1-hexylheptyle.

Le mode opératoire est adapté au composé **30a** (Figure IV-10). La synthèse se fait en 2 étapes, d'abord le composé **30a** est traité par du KOH dans le *t*-BuOH puis un mélange HCl (2 M) et AcOH pour conduire au pérylène monoimide **32** avec un rendement de 6%. Ce composé est mis à réagir avec l'éthanolamine dans l'imidazole fondu pour conduire au composé **31** avec un rendement de 3% après purification sur gel de silice.

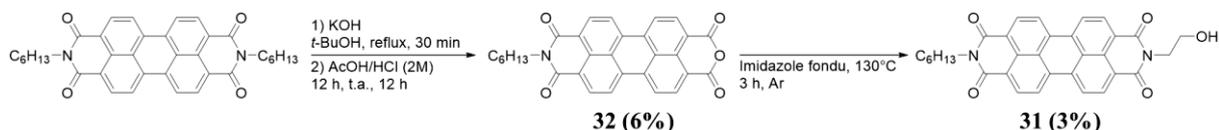


Figure IV-10 : Synthèses des composés **32** et **31**.

A nouveau les rendements sont très faibles avec un rendement global de seulement 0,2% et avec des purifications laborieuses dues à la faible solubilité des composés **32** et **31**. L'utilisation d'une seule chaîne hexyle n'est pas suffisante pour solubiliser les composés et donc faciliter leur utilisation.

D'autres alternatives doivent être envisagées pour former un azoture de PDI dans des quantités suffisantes.

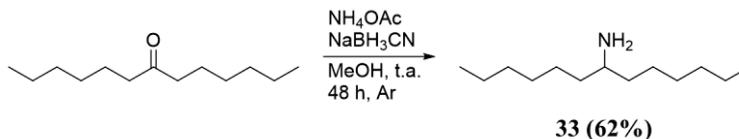
## 2.3. Nouvelle stratégie pour synthétiser un azoture de PDI

Malgré notre volonté de limiter la gêne stérique, nous avons décidé d'utiliser la chaîne 1-hexylheptyle comme groupement solubilisant en accord avec la littérature.<sup>10,11</sup>

### 2.3.1. Synthèse du PDI dissymétrique avec une chaîne alkyle plus volumineuse en une étape

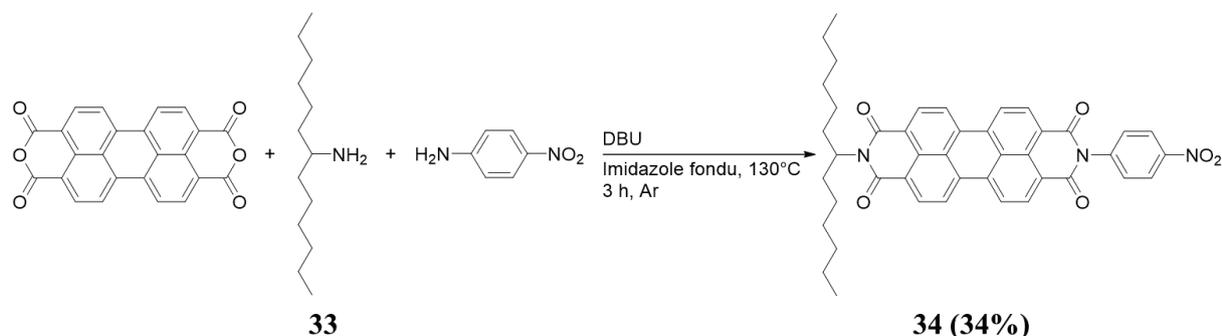
Dans un premier temps, la 1-hexylheptylamine **33** doit être synthétisée à partir de la tridécan-7-one (Figure IV-11) dans une réaction d'amination réductrice.<sup>11</sup> La cétone, l'acétate d'ammonium (NH<sub>4</sub>OAc) et de cyanoborohydrure de sodium (NaBH<sub>3</sub>CN) sont solubilisés dans le méthanol, le mélange est agité plusieurs jours à température ambiante pour conduire au composé **33**.

Dans notre cas, en traitement supplémentaire par rapport à la publication, le composé **33** est distillé sous vide pour obtenir le produit sous forme d'un liquide incolore à l'échelle de plusieurs grammes avec un rendement de 62%.

Figure IV-11 : Synthèse du composé **33**.

La synthèse d'un composé dissymétrique est réalisée en une étape dans l'imidazole fondu entre le PTCDA, la 4-nitroaniline et l'amine **33**.<sup>10</sup> Le premier essai réalisé dans les conditions de la publication conduit au PDI dissymétrique avec un rendement de 7%, ce qui est un peu mieux que tous les résultats précédents.

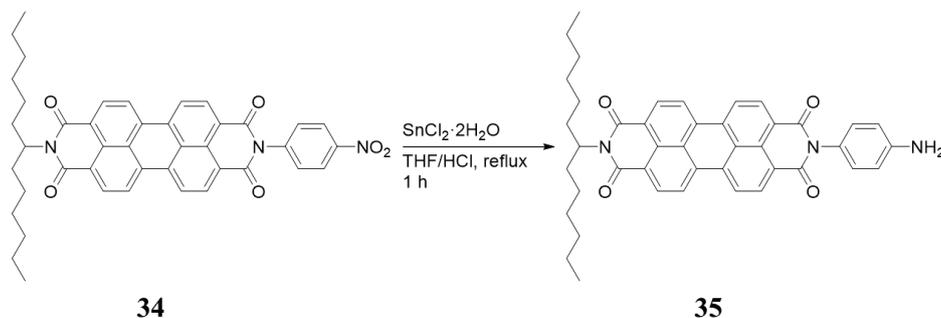
En réalisant plusieurs essais, il est apparu que l'utilisation d'un équivalent de DBU permet la formation du composé dissymétrique sous forme d'un solide rouge avec un rendement de 34% à des échelles de plusieurs centaines de milligrammes (Figure IV-12). La purification du composé **34** est aussi plus aisée malgré la nécessité parfois de réaliser plusieurs purifications sur gel de silice.

Figure IV-12 : Synthèse du composé **34**.

Un PDI dissymétrique a finalement été obtenu avec un rendement global de 21% et en quantité suffisante.

### 2.3.2. Synthèse de l'azoture de PDI

Une synthèse similaire aux porphyrines a été mise au point. Dans un premier temps, le dérivé **34** est réduit par  $\text{SnCl}_2$  dans un mélange THF/HCl (37%w.) au reflux pendant une heure (Figure IV-13). Le mélange est lavé à l'eau mais après évaporation du solvant le résidu forme une huile rouge peu soluble et difficile à purifier. Le composé **35** n'est pas isolé et le résidu est utilisé directement dans la réaction suivante.

Figure IV-13 : Synthèse du composé **35**.

La formation du sel de diazonium et la formation de l'azoture du PDI **36** sont réalisées successivement comme en série porphyrine. Ainsi le composé **35** est solubilisé dans le THF en présence de  $\text{HBF}_4$ , le mélange est refroidi à  $0^\circ\text{C}$  puis  $\text{NaNO}_2$  est ajouté à la solution pour former le sel de diazonium. Le  $\text{NaN}_3$  est ensuite ajouté et le mélange est agité une heure à  $0^\circ\text{C}$ . Le composé **36** formé est beaucoup plus soluble que les dérivés **34** et **35**, facilitant grandement les lavages et les purifications sur gel de silice. Le composé **36** est obtenu avec un rendement pour les 3 réactions de 60% sous forme d'un solide rouge.

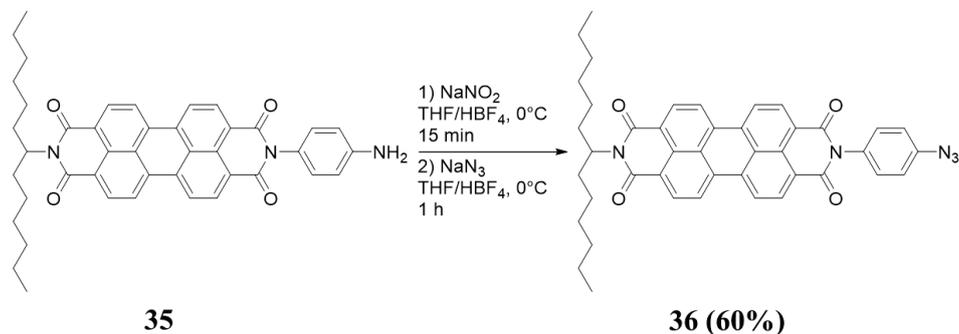


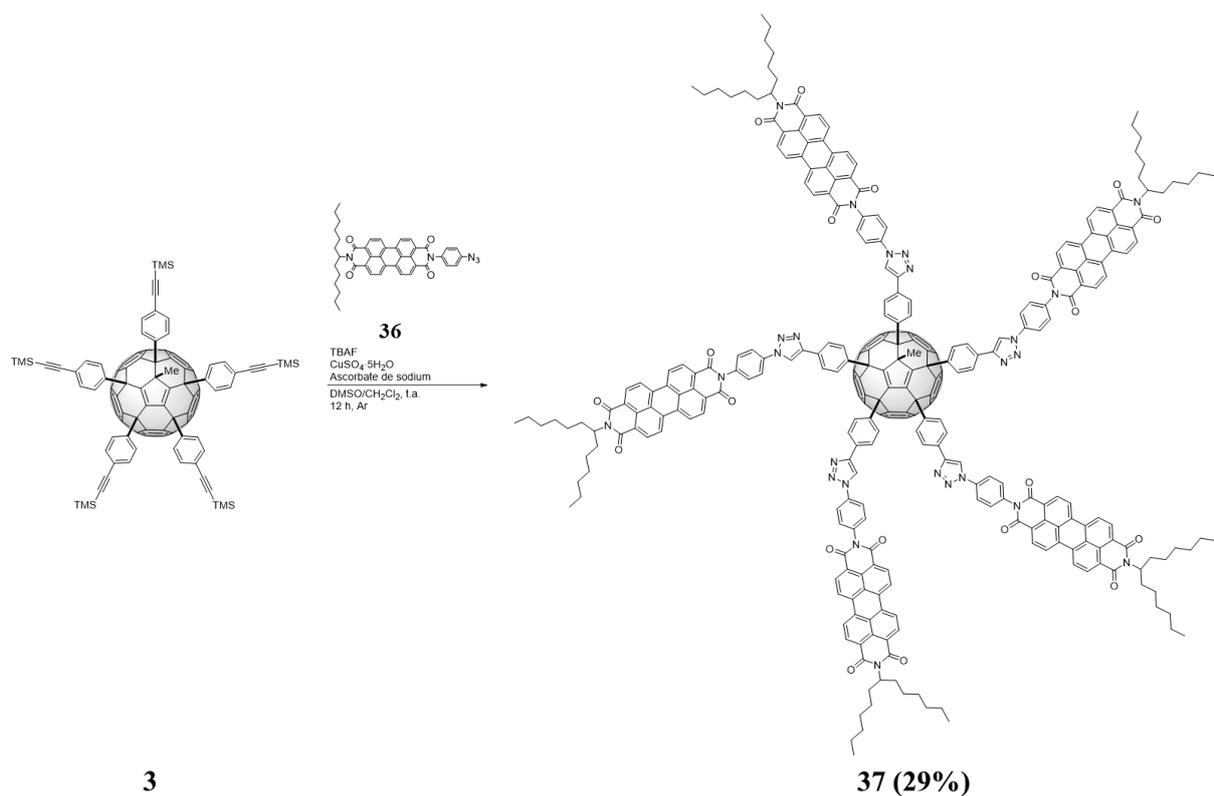
Figure IV-14 : Synthèse du composé **36**.

Nous avons réussi à obtenir un azoture de PDI avec de bons rendements en quantité suffisante pour essayer d'obtenir le penta(PDI)[60]fullerène correspondant.

### 2.3.3. Synthèse du penta(PDI)[60]fullerène

La synthèse suit les conditions utilisées pour les composés **1**, **19** et **21** avec la déprotection *in situ* de la plateforme **3** suivie par les cinq réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire avec l'azoture (Figure IV-15).

A l'heure actuelle, quelques essais ont été menés sans être concluants. La plupart des essais ont conduit à la formation de mélanges. Seul un essai a permis d'obtenir le produit sous forme d'un solide rouge avec un rendement de 29% à l'échelle de la dizaine de milligrammes.

Figure IV-15 : Synthèse du composé **37**.

### 3. Conclusion

Le choix de la chaîne hexyle pour la formation des PDI ne permet pas de former et de solubiliser suffisamment les PDI dissymétriques. Pour ces raisons, les synthèses conduisent à de faibles rendements avec des purifications laborieuses. Le composé cible **27** n'a donc pas été obtenu.

La 1-hexylheptylamine présente une réactivité moindre que l'hexylamine et permet son utilisation dans une réaction de condensation mixte. De plus l'utilisation de cette chaîne alkyle augmente drastiquement la solubilité des PDI dissymétriques et permet leur purification et facilite leur utilisation.

La synthèse du composé **36** est déjà une réussite car ce composé dissymétrique peut facilement être intégré dans de nouveaux systèmes par des réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire.

Un essai concluant a permis d'obtenir un nouveau penta(PDI)[60]fullerène **37** en petite quantité. Les caractérisations de ce composé sont en cours.

Lorsque la synthèse sera optimisée et que le produit sera obtenu en grande quantité, les études sur les polymères supramoléculaires  $\pi$ - $\pi$  pourront alors être envisagées.

## 4. Références

- (1) Matsuo, Y.; Morita, K.; Nakamura, E. *Chem. Asian J.* **2008**, *3* (8–9), 1350–1357.
- (2) Herbst, W.; Hunger, K.; Wilker, G.; Ohleier, H.; Winter, R. In *Industrial Organic Pigments*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004; pp 421–566.
- (3) Kardos, M. German Patent. DE 276357, 1913.
- (4) Kardos, M. German Patent. DE 276956, 1913.
- (5) Huang, C.; Barlow, S.; Marder, S. R. *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (8), 2386–2407.
- (6) Würthner, F.; Saha-Möller, C. R.; Fimmel, B.; Ogi, S.; Leowanawat, P.; Schmidt, D. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (3), 962–1052.
- (7) Anthony, J. E. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (3), 583–590.
- (8) Fernández-Lázaro, F.; Zink-Lorre, N.; Sastre-Santos, Á. *J Mater Chem A* **2016**, *4* (24), 9336–9346.
- (9) Leroy-Lhez, S.; Baffreau, J.; Perrin, L.; Levillain, E.; Allain, M.; Blesa, M.-J.; Hudhomme, P. *J. Org. Chem.* **2005**, *70* (16), 6313–6320.
- (10) Robb, M. J.; Newton, B.; Fors, B. P.; Hawker, C. J. *J. Org. Chem.* **2014**, *79* (13), 6360–6365.
- (11) Holman, M. W.; Liu, R.; Adams, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (41), 12649–12654.

# Conclusion générale



Au cours de ce travail, de nouveaux monomères à base de penta(organo)[60]fullerène ont été synthétisés pour étudier la formation des polymères supramoléculaires correspondants en solution et à l'état solide. Ces monomères peuvent être assimilés à des volants de badminton et les polymères à plusieurs volants qui s'emboîtent les uns les autres (Figure 1).

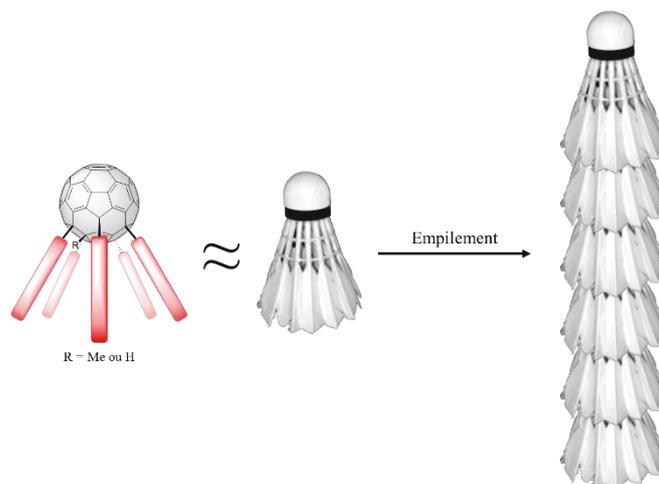


Figure 1 : Penta(organo)[60]fullerène assimilé à un volant et assemblage correspondant.

### *Polymères supramoléculaires formés par interactions donneur-accepteur*

Une série de nouveaux monomères donneur-accepteur a été synthétisée dans le but de former des polymères supramoléculaires en solution et à l'état solide.

Malgré des synthèses complexes et des purifications fastidieuses, nous avons obtenu deux monomères en série TTF et un monomère en série porphyrine (Figure 2). Ces trois molécules élégantes possèdent de nombreuses propriétés en solution. Les études RMN  $^1\text{H}$  ont rapporté la formation d'assemblages comportant plusieurs unités pour les trois molécules. La formation d'oligomères composés de plusieurs unités a été confirmée en spectrométrie de masse MALDI-TOF.

Les études en électrochimie ont permis de montrer que les cinq bras étaient équivalents en électrochimie pour ces divers composés. Les études à différentes concentrations ont permis de montrer aussi la formation d'assemblages via des interactions donneur-accepteur.

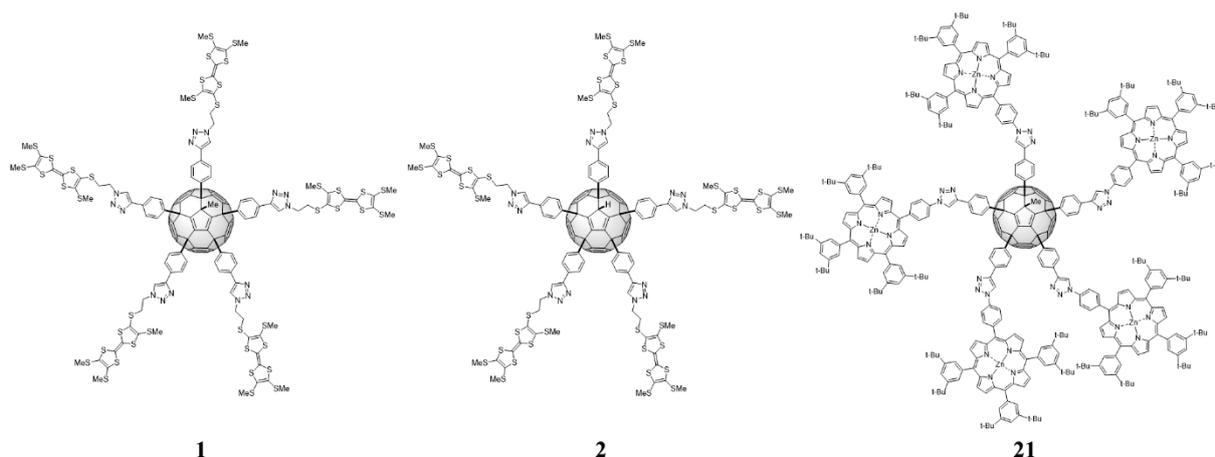


Figure 2 : Structures des monomères 1, 2 et 21.

Les résultats à l'état solide sont très intéressants et deux morphologies ont été observées pour les composés.

•Pour la série TTF, les images AFM montrent la formation d'îlots qui forment des serpentins de plus en plus épais quand la concentration augmente mais avec des hauteurs identiques. Les images TEM quant à elles montrent la formation de vésicules.

•Pour le monomère à base de porphyrines, les images AFM montrent de petits agrégats qui ont tendance à s'allonger avec des hauteurs pratiquement identiques. Les résultats en TEM montrent la formation de filaments avec des épaisseurs constantes.

La formation de vésicules avec le composé **1** (Figure 3 a) est encore en cours d'étude. Ces vésicules sont très intéressantes car contrairement aux différentes vésicules présentées par le groupe d'E. Nakamura, les vésicules obtenues dans ce travail ne sont pas chargées.

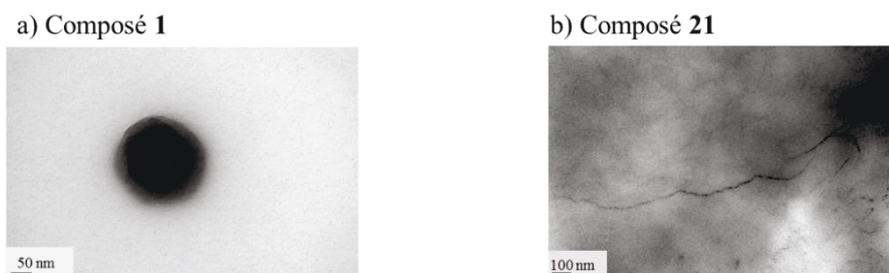


Figure 3 : Images TEM a) composé **1** (CHCl<sub>3</sub>, matrice PMMA) à 50  $\mu$ M et b) composé **21** (CHCl<sub>3</sub>, matrice PMMA) à 50  $\mu$ M.

Dans le cas du composé **21**, l'observation d'un filament de 1,6  $\mu$ m (Figure 3 b) est un résultat très prometteur car il est en accord avec le schéma de la Figure 1. La formation d'un nano-fil est une idée particulièrement alléchante car ces matériaux pourraient alors trouver de nombreuses applications en électronique organique.

#### *Polymères supramoléculaires formés par interactions $\pi$ - $\pi$*

En parallèle, nous avons envisagé que les assemblages observés pouvaient être dus en partie à des empilements  $\pi$ - $\pi$ . Le monomère **19** (Figure 4) a donc été synthétisé. Les résultats en solution et à l'état solide montrent que le motif phényle-triazole joue un rôle mineur dans la formation des assemblages en formant des empilements  $\pi$ - $\pi$ .

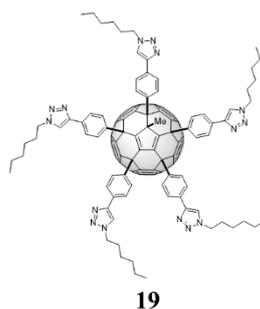
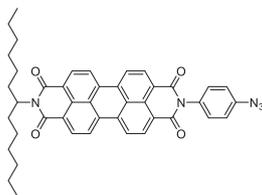


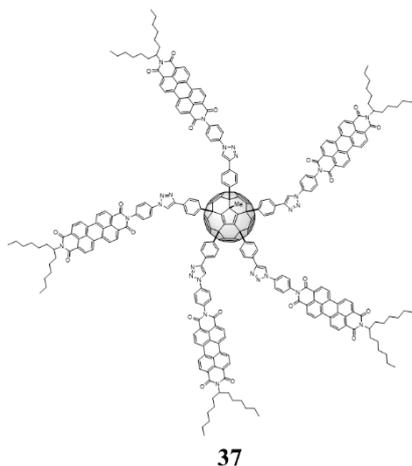
Figure 4 : Structure du composé **19**.

Nous avons donc envisagé la possibilité de former de nouveaux matériaux accepteurs qui se forment par des interactions  $\pi$ - $\pi$  avec comme candidat sélectionné le motif pérylènediimide (PDI).

Malgré la difficulté à synthétiser le composé, nous avons récemment mis au point une synthèse d'un azoture de PDI dissymétrique **36** (Figure 5). Cette synthèse en 4 étapes conduit à plusieurs centaines de milligramme de composé avec un rendement global de 20%.

Figure 5 : Structure de l'azoture de PDI **36**.

Le monomère penta(PDI)[60]fullerène **37** a été obtenu en faibles quantités mais constitue un bel exemple de synthèse dans la chimie du  $C_{60}$ . Si la formation d'un polymère est observée avec le composé **37**, les propriétés de ces matériaux accepteurs peuvent être très intéressantes.

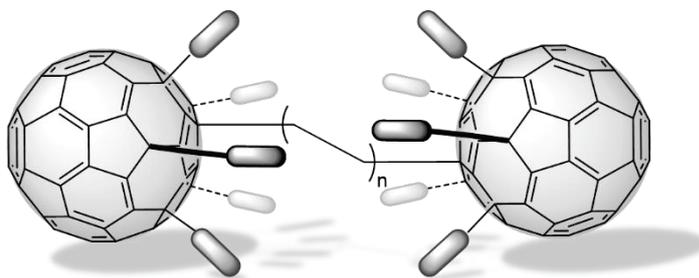
Figure 6 : Structure du monomère **37**.

Ce premier travail d'investigation va maintenant pouvoir se décliner selon différentes ouvertures que nous allons présenter rapidement :

#### *Formation d'un haltère*

Nous nous intéressons également à la formation de nouveaux haltères constitués de deux pentaadduits reliés par une chaîne alkyle. La stratégie pour synthétiser ces haltères est d'utiliser la réaction de pentafunctionalisation avec une chaîne possédant deux halogènes aux extrémités.

Ces nouveaux composés peuvent servir de modèles pour montrer la formation des dimères covalents.

Figure 7 : Structure d'un haltère constitué de deux  $C_{60}$ .

Différents essais ont été menés pour synthétiser de nouveaux haltères, nous avons essayé la synthèse en utilisant le 1,10-diiododécane sans résultat. En essayant avec le 1,12-diiododécane **39** (Figure 8), nous avons obtenu un mélange des composés **40** et **4** caractérisés en masse MALDI-TOF et en HPLC. Cependant, la séparation sur gel de silice des deux composés est impossible. La formation du pentaadduit **40** avec la chaîne 12-iododécyle en position 2 du  $C_{60}$  laisse présager de la faisabilité de la réaction.

## Conclusion générale

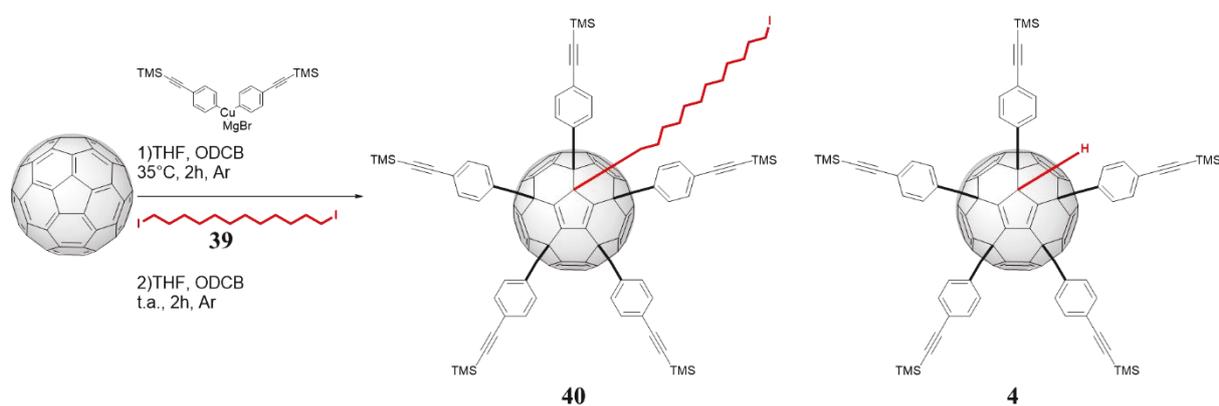


Figure 8 : Essai de synthèse de l'altère.

Selon la même idée, la possibilité de lier les cinq bras par des liaisons covalentes (Figure 9) pourrait conduire à des haltères complètement bloqués. Ces molécules pourraient constituer des modèles pour étudier l'effet de la dimérisation en chimie supramoléculaire.

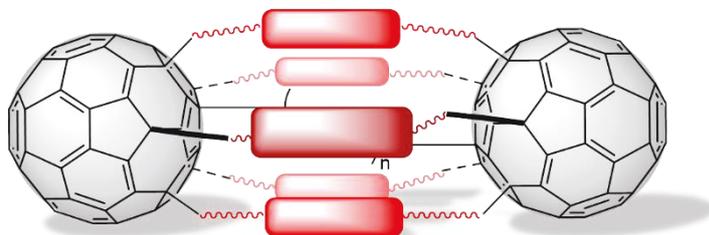


Figure 9 : Structure schématiques des haltères.

### Travaux en parallèle

Des études préliminaires ont été réalisées pour utiliser ces composés dans des cellules solaires photovoltaïques organiques. Par la suite, d'autres études seront réalisées sur ces composés pour déterminer s'ils constituent des matériaux intéressants dans le domaine de l'électronique organique.

Des études sont également en cours avec le composé **21** pour étudier les propriétés en optique non linéaire.

De même, des études sont en cours avec les différents monomères en DLS pour déterminer la taille des particules en solution.

Plusieurs études non présentées ici ont été réalisées en électrocristallisation avec les composés **1** et **2** pour permettre la formation de cristaux de sels de TTF. Malheureusement, aucun cristal n'a été obtenu.

### Perspectives

La synthèse du composé **37** en grande quantité est le principal objectif pour pouvoir démarrer les études des polymères supramoléculaires.

Pour les autres composés, la détermination des mécanismes pour la polymérisation supramoléculaire reste d'actualité. Pour accéder aux constantes d'association, l'étude de l'absorption UV-visible est la méthode par excellence. Malgré des essais non concluants, nous espérons pouvoir déterminer des conditions permettant cette étude.

Par la suite, nous aurons comme objectif d'étudier des systèmes donneur-accepteurs en utilisant des déca(organo)[60]fullerènes. Les décaadduits ont été décrits par l'équipe de Nakamura et sont obtenus via deux réactions de pentafunctionalisation successives.<sup>1-3</sup>

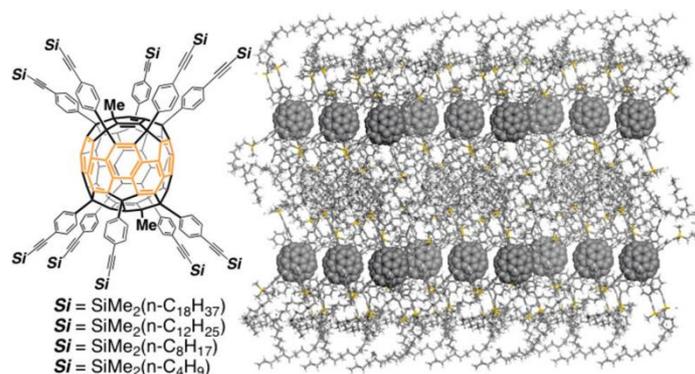


Figure 10 : Représentation de quelques déca(organo)[60]fullerènes et représentation schématique de l'organisation.<sup>1</sup>

Le but ici est de former des plans organisés constitués de motifs accepteurs et de motifs donneurs. De plus, les déca(organo)[60]fullerènes peuvent aussi présenter 5 bras identiques d'un côté et 5 bras différents (identiques entre eux) de l'autre côté. Ainsi, il est envisageable de mixer les propriétés et de former des composés possédant des propriétés optoélectroniques originales (Figure 11).

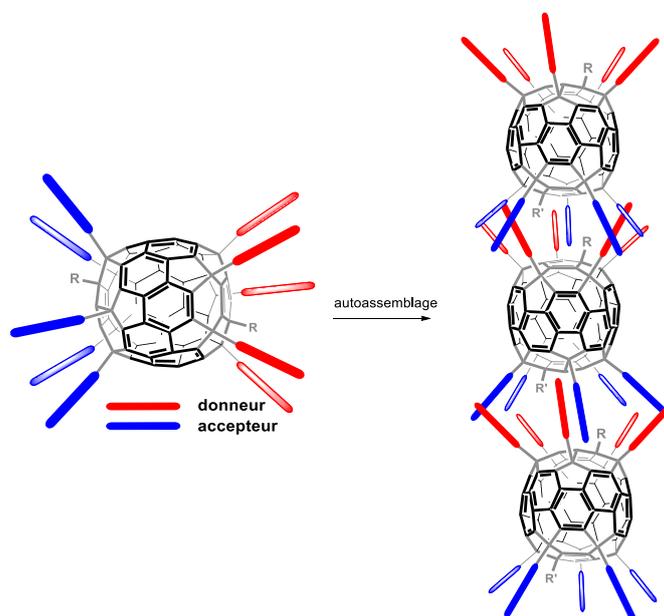


Figure 11 : Déca(organo)[60]fullerènes présentant des bras donneurs et accepteurs et assemblage supramoléculaire correspondant.

#### Références :

- (1) Li, C.-Z.; Matsuo, Y.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (47), 17058–17059.
- (2) Marczak, R.; Wielopolski, M.; Gayathri, S. S.; Guldi, D. M.; Matsuo, Y.; Matsuo, K.; Tahara, K.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (48), 16207–16215.
- (3) Matsuo, Y.; Sato, Y.; Hashiguchi, M.; Matsuo, K.; Nakamura, E. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (14), 2224–2229.



# Partie expérimentale



## Général

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN)  $^1\text{H}$ , COSY- $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$  et DOSY  $^1\text{H}$  ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker 300 (300 MHz).

Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker 300 (75 MHz) et un spectromètre Bruker 500 (125 MHz).

Les spectres de masse (SM) MALDI-TOF ont été enregistrés sur spectromètre Bruker Daltonics Biflex III (mode réflectron et linéaire, ionisation positive et négative) en utilisant comme matrice DCTB (trans-2-[3-(4-*tert*-butylphényl)-2-méthyl-2-propénylidène]malononitrile) ou DIT (dithranol).

Les spectres de masse haute résolution (SMHR) par la technique FAB (ionisation par bombardement d'atomes rapides) ont été enregistrés sur un spectromètre Jeol JMS 700 (ionisation positive) en utilisant comme matrice du *m*-NBA (alcool 3-nitrobenzylique).

Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin-Elmer Lambda 950 UV/VIS. Les cuves utilisées sont en quartz avec des épaisseurs de 1 cm ou 1 mm.

Les études électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat Bio-Logic SP-300. L'électrode de travail est une électrode de carbone vitreux, la contre électrode est une électrode de platine et l'électrode référence est une électrode d'argent.

Les analyses en chromatographie liquide haute performance (HPLC) ont été réalisées avec une colonne Buckyprep Waters (4.6 x 250 mm). Deux appareils ont été utilisés, une HPLC Waters 600 avec un détecteur à barrette de diodes Waters 996 à une température de 25°C et une HPLC Shimadzu Prominence Nano avec un détecteur à barrette de diodes à une température de 40°C.

Les images obtenues en microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisées à l'aide un microscope Nano-Observer de CS-Instrument. Les images ont été enregistrées principalement en mode Tapping.

Les spectres d'analyse thermogravimétrique (ATG) ont été enregistrés sur une TGA Q500.

Les images obtenues en microscopie électronique en transmission (TEM) ont été enregistrées à l'aide d'un microscope Jeol JEM 1400 (120 keV).

## Modes opératoires

Les produits commerciaux sont utilisés sans purifications supplémentaires, sauf indications contraires.

Les solvants commerciaux sont utilisés sans purifications supplémentaires, sauf indications contraires:

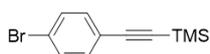
- Pour les réactions, les solvants sont de qualités HPLC.
- Pour les lavages et les purifications, les solvants sont de qualités « *pures* » (hautes qualités).
- Pour les précipitations finales et les lavages par centrifugation, les solvants sont de qualités HPLC.
- Pour les lavages, l'eau utilisée est l'eau du robinet.

Les plaques de chromatographie sur couche mince sont les plaques ALUGRAM® Xtra SIL G UV254.

La silice utilisée provient de Sigma (tailles des pores 60 Å, tailles des particules 40 – 63 µm).

## Chapitre II

### ((4-Bromophényl)éthynyl)triméthylsilane **5**

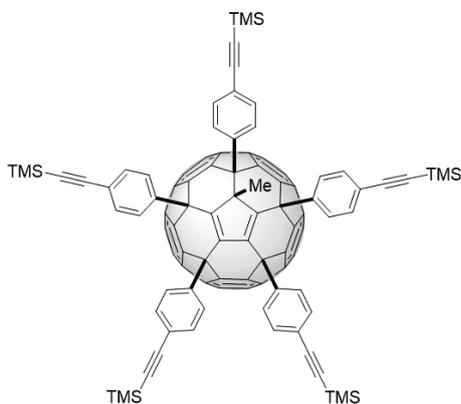


Solide blanc  
 $C_{11}H_{13}BrSi$   
 MW : 253,21

Du 1-bromo-4-iodobenzène (5 g, 17,67 mmol) et de la triéthylamine (4,9 mL) sont mis en solution dans du THF (40 mL) anhydre et de l'argon est mis à buller pendant 30 min. L'éthynyltriméthylsilane (2,67 mL, 18,89 mmol) est ajouté à la solution, puis du  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (124,7 mg, 0,18 mmol) et du CuI (33,8 mg, 0,18 mmol) sont ajoutés à la solution. Le mélange est agité 24 h à température ambiante sous argon. La solution est filtrée sur florisil avec de l'hexane, puis le solvant est éliminé sous pression réduite. Le résidu est purifié par colonne chromatographique ( $SiO_2$ , éther de pétrole), puis le composé est recristallisé dans l'éthanol pour obtenir le composé **5** sous forme de solide blanc (3,737 g, 84 %).

RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7,43 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H, 2xCH), 7,31 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H, 2xCH), 0,24 (s, 9H, 3xSiCH<sub>3</sub>).

### Penta(TMS)-2-méthyl[60]fullerène<sup>1</sup> **3**



Solide orange  
 $C_{116}H_{68}Si_5$   
 MW : 1602,25

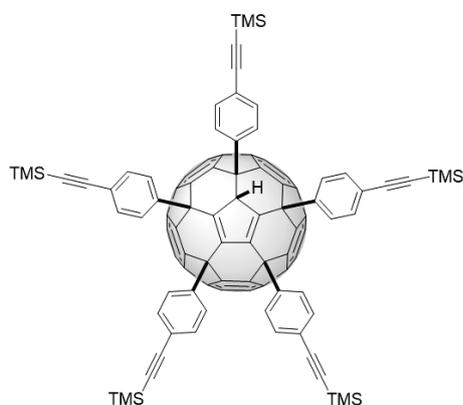
Des copeaux de magnésium (1,017 g, 41,8 mmol) sont activés par du  $BrCH_2CH_2Br$  dans un minimum de THF anhydre. Une solution de composé **5** (8,840 g, 36,2 mmol) dans du THF (47 mL) est ajoutée lentement au mélange. Le mélange est agité une nuit au reflux sous argon. Le réactif de Grignard **6** est transféré à une suspension de  $CuBr \cdot SMe_2$  (7,46 g, 36,2 mmol) dans du THF anhydre (9,5 mL) via une

canule. La suspension noire **7** est agitée pendant 15 min à température ambiante et une solution de  $C_{60}$  (1 g, 1,38 mmol) dans de l'ODCB (70 mL) anhydre est ajoutée au mélange via une canule, puis la solution est agitée 2 h à 35°C. La réaction est ramenée à température ambiante et de l'iodométhane (11,5 mL) est ajouté au mélange pour 2 h d'agitation supplémentaire. La réaction est stoppée par quelques gouttes d'une solution saturée de  $NH_4Cl$  et le THF est éliminé sous vide. Le résidu est filtré sur gel de silice (toluène) et la solution est concentrée sous vide. Le produit est obtenu par précipitation avec MeOH. Le solide orange est lavé trois fois par centrifugation avec MeCN pour obtenir le composé **3** sous forme d'un solide orange (2,186 g, 98%).

RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7,72 (d,  $J = 8,5$  Hz, 4H), 7,60 (d,  $J = 8,5$  Hz, 4H), 7,50 – 7,40 (m, 8H), 7,20 (d,  $J = 8,5$  Hz, 2H), 7,08 (d,  $J = 8,5$  Hz, 2H), 1,36 (s, 3H), 0,31 (s, 18H), 0,28 (s, 18H), 0,19 (s, 9H).

Analyse HPLC (éluant : toluène, débit : 1 mL.min $^{-1}$ ,  $\lambda$  320 nm) tr 3,08 min.

### Penta(TMS)-2-hydroxy[60]fullerène<sup>2</sup> **4**



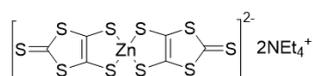
Solide orange  
 $C_{115}H_{66}Si_5$   
 MW : 1588,22

Des copeaux de magnésium (709 mg, 29,1 mmol) sont activés par du  $BrCH_2CH_2Br$  dans un minimum de THF anhydre. Une solution de composé **5** (6,161 g, 24,3 mmol) dans du THF (33 mL) est ajoutée lentement au mélange. Le mélange est agité une nuit au reflux sous argon. Le réactif de Grignard **6** est transféré à une suspension de  $CuBr \cdot SMe_2$  (5,20 g, 25,3 mmol) dans du THF anhydre (6,5 mL) via une canule. La suspension noire **7** est agitée pendant 15 min à température ambiante et une solution de  $C_{60}$  (698 mg, 0,97 mmol) dans de l'ODCB (48 mL) anhydre est ajoutée au mélange via une canule, puis la solution est agitée 2 h à 35°C. La réaction est ramenée à température ambiante et une solution saturée de  $NH_4Cl$  (1 mL) est ajoutée au mélange pour 1 h d'agitation supplémentaire, puis le THF est retiré sous vide. Le résidu est filtré sur gel de silice (toluène) et la solution est concentrée sous vide. Le produit est obtenu par précipitation avec MeOH. Le solide orange est lavé trois fois par centrifugation avec MeCN pour obtenir le composé **4** sous forme d'un solide orange (1,438 g, 94%).

RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7,68 (d,  $J = 8,3$  Hz, 4H), 7,53 – 7,42 (m, 8H), 7,35 – 7,27 (m, 8H), 5,23 (s, 1H), 0,29 (s, 18H), 0,28 (s, 18H), 0,25 (s, 9H).

Analyse HPLC (éluant : toluène, débit : 1 mL.min $^{-1}$ ,  $\lambda$  320 nm) tr 3,08 min.

### Zincate<sup>3</sup> **14**



Solide rouge  
 $C_{22}H_{40}N_2S_{10}Zn$   
 MW : 718,55

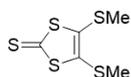
Dans un mélange de DMF (240 mL) et de  $CS_2$  (120 mL) est introduit du sodium (8,11 g, 0,35 mol) par petite portion. Le mélange est agité pendant 8 h à 0°C. Du  $ZnCl_2$  (10,64 g, 78 mmol) en solution dans

## Partie expérimentale

un mélange ammoniacal (28%w., 180 mL) et d'eau (50 mL) est ajouté au mélange, puis Et<sub>4</sub>NBr (33 g, 0,16 mol) en solution dans l'eau (250 mL) est ajouté. Le mélange est laissé agiter 12 h à température ambiante. Le précipité obtenu est lavé sur fritté à l'eau (50 mL), à l'isopropanol (50 mL) et à l'éther de pétrole (50 mL). Le produit **14** est obtenu sous forme d'un solide rouge (40,58 g, 85%).

### 4,5-Di(2-méthylthio)-2-thione-1,3-dithiole<sup>4</sup> **12**

---



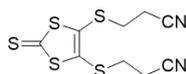
Solide jaune  
C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>S<sub>5</sub>  
MW : 226,40

Du zincate **14** (21,52 g, 30 mmol) et de l'iodométhane (8,5 mL, 135 mmol) sont mis en solution dans l'acétone (160 mL) et le mélange est agité pendant 1 h à température ambiante. La solution est filtrée sur gel de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Le mélange est concentré sous vide, puis le composé est recristallisé dans l'éther de pétrole pour obtenir le produit **12** sous forme d'un solide jaune (13,44 g, quantitatif).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2,41 (s, 6H, 2xSCH<sub>3</sub>).

### 4,5-Di(2-cyanoéthylthio)-2-thione-1,3-dithiole<sup>4</sup> **15**

---



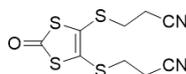
Solide jaune  
C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>5</sub>  
MW : 304,78

Du zincate **14** (19,98 g, 27 mmol) et du 3-brompropionitrile (10,84 mL, 130 mmol) sont mis en solution dans le MeCN (200 mL) et le mélange est agité au reflux pendant 1 h. La solution est refroidie et filtrée sur gel de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Le mélange est concentré sous vide, puis le composé est recristallisé dans l'éther de pétrole pour obtenir le produit **15** sous forme d'un solide jaune (16,89 g, 82%).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3,16 (t, J = 6,8 Hz, 4H, 2xCH<sub>2</sub>S), 2,81 (t, J = 6,8 Hz, 4H, 2xCH<sub>2</sub>CN).

### 4,5-Di(2-cyanoéthylthio)-2-one-1,3-dithiole<sup>4</sup> **13**

---

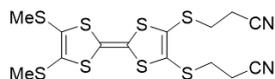


Solide blanc  
C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>4</sub>  
MW : 288,42

Une solution de composé **15** (10 g, 32 mmol) et de Hg(OAc)<sub>2</sub> (27,45g, 86 mmol) dans un mélange CHCl<sub>3</sub>/AcOH (320 mL/150 mL) est agitée 2 h à température ambiante sous argon. La solution est filtrée sur gel de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), puis est lavée à l'eau (2 fois 350 mL) et NaHCO<sub>3</sub> saturée (350 mL), séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et concentrée sous vide. Le composé est recristallisé dans EtOH pour obtenir le produit **13** sous forme d'un solide blanc (8,72 g, 92%).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3,14 (t, J = 6,8 Hz, 4H, 2xCH<sub>2</sub>S), 2,80 (t, J = 6,8 Hz, 4H, 2xCH<sub>2</sub>CN).

## 2,3-Di(2-cyanoéthylthio)-6,7-di(méthylthio)-TTF<sup>5</sup> **11**



Solide orange

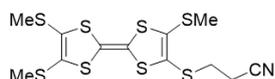
C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S<sub>8</sub>

MW : 288,42

Une solution de composé **12** (6,820 g, 30,12 mmol) et de composé **13** (8,687 g, 30,12 mmol) dans P(OMe)<sub>3</sub> (500 mL) est agitée au reflux pendant 4 h sous argon. Le mélange est refroidi à température ambiante, le produit désiré précipite par ajout de MeOH et est filtré. Le résidu est purifié par colonne chromatographique (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), puis le composé est recristallisé dans l'éther de pétrole pour obtenir le composé **11** sous forme d'un solide orange (7,32 g, 52%).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3,09 (t, J = 7.1 Hz, 4H, 2xCH<sub>2</sub>S), 2,74 (t, J = 7,1 Hz, 4H, 2xCH<sub>2</sub>CN), 2,44 (s, 6H, 2xSCH<sub>3</sub>).

## 2-(2-Cyanoéthylthio)-3,6,7-tris(méthylthio)-TTF<sup>6</sup> **10**



Solide orange

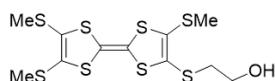
C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NS<sub>8</sub>

MW : 427,72

De l'argon est mis à buller dans une solution de TTF **11** (3 g, 6,43 mmol) dans du DMF anhydre (50 mL) pendant 1 h. Une solution dégazée (argon, 1 h) de CsOH·H<sub>2</sub>O (1,103 g, 7,06 mmol) dans du MeOH (7 mL) est ajoutée à la solution de **11** et le mélange est agité 1 h à température ambiante. De l'iodométhane (8 mL) est ajouté et le milieu réactionnel est agité 12 h à température ambiante sous argon. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu est purifié par colonne chromatographique (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther de pétrole (8:2)), puis le composé est recristallisé dans l'éther de pétrole pour conduire au composé **10** sous forme d'un solide orange (2,595 g, 94%).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3,02 (t, J = 7.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>S), 2,70 (t, J = 7.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CN), 2,47 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 2,43 (m, 6H, 2xSCH<sub>3</sub>).

## 2-(2-Hydroxyéthylthio)-3,6,7-tris(méthylthio)-TTF<sup>6</sup> **9**



Semi-solide marron

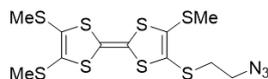
C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>OS<sub>8</sub>

MW : 418,71

De l'argon est mis à buller dans une solution de TTF **10** (1 g, 2,34 mmol) dans du DMF anhydre (16 mL) pendant 1 h. Une solution dégazée (argon, 1 h) de CsOH·H<sub>2</sub>O (456 mg, 3,04 mmol) dans du MeOH (3,3 mL) est ajoutée à la solution de **10** et le mélange est agité 1 h à température ambiante. Du 2-chloroéthanol (6,3 mL, 9,4 mmol) fraîchement distillé est ajouté et le milieu réactionnel est agité 12 h à température ambiante sous argon. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu est purifié par colonne chromatographique (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) pour conduire au composé **9** sous forme d'un semi-solide marron (587 mg, 61%).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3,73 (dt, J = 6.7, 5.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 2,95 (t, J = 5.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>S), 2,46 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 2,42 (s, 6H, 2xSCH<sub>3</sub>), 2,34 (t, J = 6.7 Hz, 1H, OH).

## 2-(2-azidoéthylthio)-3,6,7-tri(méthylthio)-TTF<sup>6</sup> **8**



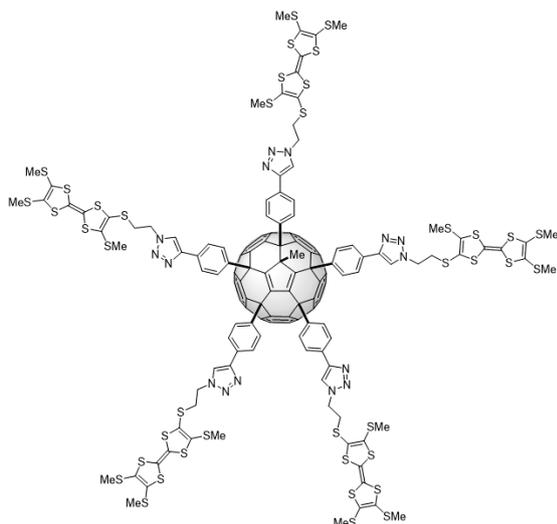
Huile orange

 $C_{11}H_{13}N_3S_8$   
 MW : 443,73

Une solution de TTF **9** (1,118 g, 2,67 mmol) et de DDPA (2,89 mL, 13,35 mmol) dans du DMF anhydre est refroidi à 0°C sous argon, puis de la DBU (0,40 mL, 2,70 mL) est ajoutée. Le mélange est réchauffé à température ambiante et agité pendant 4 h. De l'azoture de sodium (868 mg, 13,35 mmol) est ajouté et le mélange est agité 12 h à 70°C. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu est dilué dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL). La solution est alors lavée à l'eau (3 fois 100 mL), séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et concentrée sous vide. Le résidu est purifié sur gel de silice (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) pour obtenir le composé **8** sous forme d'une huile orange (1,04 g, 88%).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3,51 (t, J = 6.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 2,95 (t, J = 6.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>S), 2,45 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 2,43 (s, 6H, 2xSCH<sub>3</sub>).

## Penta(TTF)-2-méthyl[60]fullerène<sup>7</sup> **1**



Solide marron

 $C_{156}H_{93}N_{15}S_{40}$   
 MW : 3459,97

A une solution de composé **3** (165 mg, 0,103 mmol), d'azoture de TTF **8** fraîchement préparé (457 mg, 1,029 mmol), de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O (1,3 mg, 5 μmol) et d'ascorbate de sodium (6,5 mg, 33 μmol) dans un mélange DMSO/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 mL/1 mL) est ajoutée du TBAF (1,00 M dans THF, 2,06 mL, 2,06 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 12 h sous argon. La solution marron est diluée dans du CHCl<sub>3</sub> (150 mL), lavée avec de l'eau (3 fois 100 mL), séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et concentrée sous vide. Le résidu est purifié par colonne chromatographique (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> pour récupérer le produit de départ suivi par 2% v/v MeOH dans CHCl<sub>3</sub> pour récupérer le produit voulu). Le composé est lavé trois fois par centrifugation avec MeCN pour obtenir le composé **1** sous forme d'un solide marron (222 mg, 62%).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8,05 (s, 2H), 8,04 (s, 2H), 7,94 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 7,89 – 7,76 (m, 13H), 7,55 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 7,32 (d, J=8,2 Hz, 2H), 4,74 – 4,48 (m, 10H), 3,42 – 3,14 (m, 10 H), 2,51 – 2,29 (m, 45H), 1,25 (s, 3H).

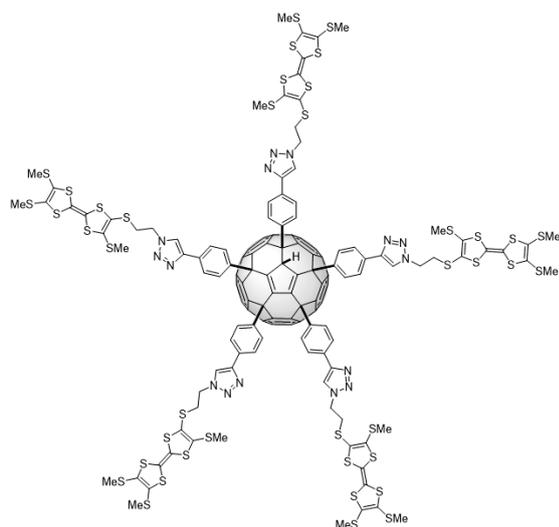
RMN <sup>13</sup>C (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 160,4, 157,0, 152,8, 151,7, 148,8, 148,7, 148,5, 148,4, 148,3, 148,2, 147,9, 147,7, 147,3, 147,0, 146,9, 145,7, 145,5, 144,8, 144,5, 144,5, 144,4, 144,3, 144,2, 143,9, 143,7, 142,9, 142,7, 142,5, 139,5, 137,9, 134,0, 134,0, 134,0, 130,4, 130,2, 129,4, 128,8, 127,6, 127,5, 127,5,

126,5, 126,2, 125,7, 121,3, 121,2, 120,9, 120,8, 120,7, 112,8, 109,7, 109,6, 68,1, 62,5, 62,4, 61,0, 58,1, 49,8, 49,6, 41,1, 35,9, 35,8, 29,8, 25,7, 19,4, 19,3.

SM (MALDI-TOF, DCTB, ionisation positive) m/z calculé pour  $C_{156}H_{93}N_{15}S_{40}$  : 3454,7  $[M]^+$  ; trouvé : 3454,0.

Analyse HPLC (éluant : toluène, débit : 1 mL.min<sup>-1</sup>,  $\lambda$  320 nm) tr 3,05 min.

## Penta(TTF)-2-hydroxy[60]fullerène<sup>7</sup> **2**



Solide marron  
 $C_{155}H_{91}N_{15}S_{40}$   
 MW : 3445,94

A une solution de composé **4** (89 mg, 0,056 mmol), d'azoture de TTF **8** fraîchement préparé (250 mg, 0,563 mmol), de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (0,7 mg, 3  $\mu$ mol) et d'ascorbate de sodium (2,8 mg, 14  $\mu$ mol) dans un mélange DMSO/ $CH_2Cl_2$  (1 mL/1 mL) est ajoutée du TBAF (1,00 M dans THF, 1,13 mL, 1,13 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 12 h sous argon. La solution marron est diluée dans du  $CHCl_3$  (100 mL), lavée avec de l'eau (3 fois 100 mL), séchée sur  $MgSO_4$ , filtrée et concentrée sous vide. Le résidu est purifié par colonne chromatographique ( $SiO_2$ ,  $CHCl_3$  pour récupérer le produit de départ suivi par 2% v/v MeOH dans  $CHCl_3$  pour récupérer le produit voulu). Le composé est lavé trois fois par centrifugation avec MeCN pour obtenir le composé **2** sous forme d'un solide marron (122 mg, 63%).

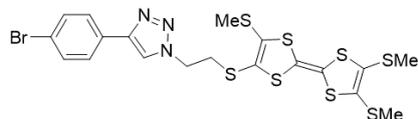
RMN <sup>1</sup>H (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8,03 (s, 2H), 7,97 (s, 2H), 7,93 (s, 1H), 7,91 – 7,80 (m, 8H), 7,75 – 7,59 (m, 10H), 7,53 (d, J = 8,2 Hz, 2H), 5,44 (s, 1H), 4,70 – 4,53 (m, 10H), 3,38 – 3,21 (m, 10H), 2,49 – 2,30 (m, 45H).

RMN <sup>13</sup>C (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  155,9, 152,9, 148,7, 148,5, 148,3, 148,1, 147,8, 147,0, 146,9, 146,0, 145,9, 145,7, 145,4, 144,8, 144,5, 144,4, 144,3, 143,3, 139,6, 133,9, 133,8, 130,3, 130,0, 128,9, 128,6, 128,3, 127,6, 127,5, 126,4, 126,2, 121,2, 121,0, 112,8, 109,6, 78,0, 77,4, 60,9, 58,9, 58,8, 49,7, 35,9, 29,8, 19,4.

SM (MALDI-TOF, DCTB, ionisation positive) m/z calculé pour  $C_{155}H_{91}N_{15}S_{40}$  : 3440,6  $[M]^+$  ; trouvé : 3439,8.

Analyse HPLC (éluant : toluène, débit : 1 mL.min<sup>-1</sup>,  $\lambda$  320 nm) tr 3,04 min.

## 2-(2-[4-(4-Bromophenyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl]éthylthio)-3,6,7-tris(méthylthio)-TTF<sup>7</sup> **18**



Solide orange  
 $C_{19}H_{18}BrN_3S_8$   
 MW : 624,76

A une solution de composé **5** (52 mg, 0,2 mmol), d'azoture de TTF **8** fraîchement préparé (132 mg, 0,3 mmol), de  $CuBr \cdot SMe_2$  (10 mg, 49  $\mu$ mol) et de PMDETA (54  $\mu$ L, 0,26 mmol) dans un mélange DMSO/ $CH_2Cl_2$  (1 mL/1 mL) est ajoutée du TBAF (1,00 M dans THF, 276  $\mu$ L, 276  $\mu$ mol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 12 h sous argon. La solution marron est diluée dans du  $CH_2Cl_2$  (100 mL), lavée avec de l'ammoniaque (100 mL), avec une solution de NaCl saturée (100 mL) et de l'eau (100 mL), séchée sur  $MgSO_4$ , filtrée et concentrée sous vide. Le résidu est purifié par colonne chromatographique ( $SiO_2$ ,  $CH_2Cl_2$ ) pour conduire au composé **18** sous forme d'un solide orange (101 mg, 79%).

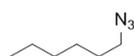
RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7,96 (s, 1H), 7,71 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7,55 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 4,64 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 3,32 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H), 2,47 (s, 3H), 2,43 (s, 6H).

RMN  $^{13}C$  (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  146,8, 133,9, 132,1, 129,5, 127,7, 127,3, 127,2, 122,2, 120,9, 120,7, 112,9, 109,1, 49,9, 35,7, 19,3, 19,3.

SMHR (FAB, *m*-NBA, ionisation positive)  $m/z$  calculé pour  $C_{19}H_{18}BrS_8N_3$  : 622,8450  $[M]^+$  ; trouvé : 622,8454.

Analyse élémentaire % calculé pour  $C_{19}H_{18}BrS_8N_3$  : C 36,52, H 2,90, N 6,73, S 41,06 ; trouvé : C 36,75, H 2,83, N 6,60, S 41,72.

## 1-Azidohexane **20**<sup>8</sup>



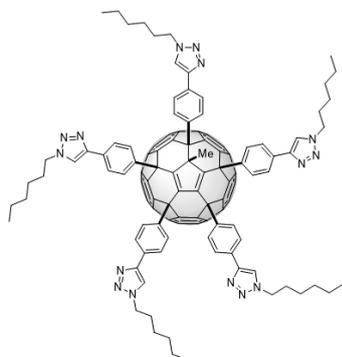
Huile jaune  
 $C_6H_{13}N_3$   
 MW : 127,19

Du 1-bromohexane ( $d$  : 1,176, 5 mL, 35,6 mmol) et du  $NaN_3$  (2,5 g, 38,5 mmol) sont mis en solution dans du DMF (80 mL). La solution est agitée pendant 12 h sous argon. Le mélange est dilué dans  $Et_2O$  (200 mL) et lavé à l'eau pour retirer le DMF (5 fois). La phase organique est séchée sur  $MgSO_4$ , filtrée

et concentrée sous vide (40°C, P>100 mbar) pour obtenir le composé **20** sous forme d'une huile jaune (3,319 g, 73%).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3,26 (t, J = 7,0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 1,70 – 1,50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 1,42 – 1,26 (m, 6H), 0,96 – 0,83 (t, J = 7,0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

### Penta(hexyl)-2-méthyl[60]fullerène **19**



Solide orange  
C<sub>131</sub>H<sub>93</sub>N<sub>15</sub>  
MW : 1877,29

A une solution de composé **3** (50 mg, 31 μmol), de composé **20** fraîchement préparé (40 mg, 0,31 mmol), de CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (1 mg, 4 μmol) et d'ascorbate de sodium (5 mg, 25 μmol) dans un mélange DMSO/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1,5 mL/1,5 mL) est ajoutée du TBAF (1,00 M dans THF, 624 μL, 0,62 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 12 h sous argon. La solution orange est diluée dans du CHCl<sub>3</sub> (100 mL), lavée avec de l'eau (3 fois 100 mL), séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et concentrée sous vide. Le résidu est purifié par colonne chromatographique (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/MeOH (98:2)). Le composé est lavé deux fois par centrifugation avec MeCN et deux fois par centrifugation avec du pentane pour obtenir le composé **19** sous forme d'un solide orange (40 mg, 67%).

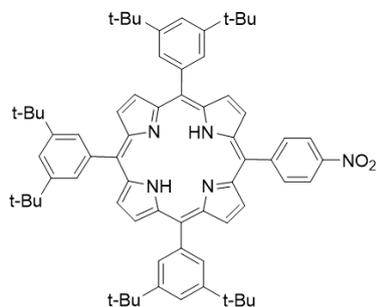
RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8,00 – 7,69 (m, 20H), 7,63 (s, 1H), 7,55 (d, J = 8,0 Hz, 2H), 7,31 (d, J = 8,2 Hz, 2H), 4,60 – 4,12 (m, 10H), 2,00 – 1,94 (m, 10H), 1,48 – 1,13 (m, 33H), 0,90 – 0,86 (m, 15H).

RMN <sup>13</sup>C (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 160,49, 156,99, 152,88, 151,79, 148,82, 148,70, 148,53, 148,43, 148,32, 148,20, 147,89, 147,74, 147,38, 147,35, 147,19, 147,16, 146,93, 145,71, 145,51, 144,88, 144,52, 144,44, 144,37, 144,33, 144,16, 143,94, 143,79, 142,92, 142,64, 142,40, 139,45, 137,78, 130,57, 130,40, 129,48, 129,29, 129,14, 128,77, 126,45, 126,20, 126,16, 125,56, 120,20, 120,06, 119,68, 62,57, 62,44, 61,02, 58,16, 50,67, 50,64, 50,52, 31,29, 31,28, 31,21, 31,07, 30,49, 30,47, 30,33, 29,87, 29,82, 29,77, 26,35, 26,30, 26,18, 22,81, 22,56, 22,54, 22,47, 14,26, 14,11, 14,04.

SM (MALDI-TOF, DIT, ionisation positive) m/z calculé pour C<sub>131</sub>H<sub>93</sub>N<sub>15</sub>: 1877,3 [M]<sup>+</sup>; trouvé : 1876,2.

Analyse HPLC (éluant : toluène, débit : 1 mL.min<sup>-1</sup>, λ 320 nm) tr 3,11 min.

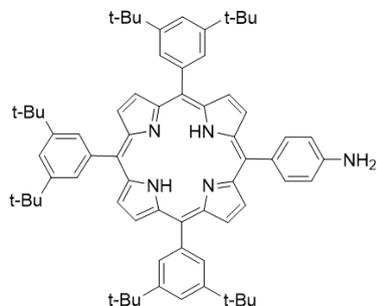
## Chapitre III

5-(4-Nitrophényl)-10,15,20-tris(3,5-di-*tert*-butylphényl) porphyrine<sup>9,10</sup> **25**

Solide violet  
 $C_{68}H_{77}BrN_5O_2$   
 MW : 996,40

De l'argon est mis à buller dans une solution de pyrrole fraîchement distillé (1,06 mL, 15,27 mmol), de 4-nitrobenzaldéhyde (563 mg, 3,73 mmol) et de 3,5-di-*tert*-butylbenzaldéhyde (2,5 g, 11,45 mmol) dans  $CHCl_3$  fraîchement distillé pendant 1 h. Du  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$  (0,03 mL, 0,23 mmol) est ajoutée à la solution et le mélange est agité 2 h sous argon à température ambiante et à l'abri de la lumière. Du tétrachloro-1,4-benzoquinone (2,8 g, 11,5 mmol) est ajouté et la solution est chauffée au reflux pendant 1 h. Le solvant est éliminé sous pression réduite et le résidu est purifié trois fois sur colonne chromatographique ( $SiO_2$ ,  $CHCl_3$ /hexane (7:3)) pour conduire au composé **25** sous forme d'un solide violet (449 mg, 12%).

RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8,99 – 8,87 (m, 6H), 8,74 (d,  $J = 4,8$  Hz, 2H), 8,64 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H), 8,43 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H), 8,10 – 8,04 (m, 6H), 7,85 – 7,76 (m, 3H), 1,59 – 1,47 (m, 54H), -2,70 (s, 2H, NH).

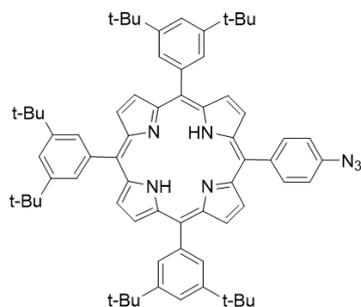
5-(4-Aminophényl)-10,15,20-tris(3,5-di-*tert*-butylphényl) porphyrine<sup>10</sup> **24**

Solide violet  
 $C_{68}H_{79}N_5$   
 MW : 966,42

Une solution de porphyrine **25** (600 mg, 0,60 mmol) et de  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  (2,35 g, 16,40 mmol) dans un mélange EtOH/HCl (37%w.) (22 mL/22 mL) est agitée à 70°C pendant 40 min. Le mélange vert est refroidie à température ambiante, de l'ammoniaque (28%w., 110 mL) et  $CHCl_3$  (110 mL) sont ajoutés, les deux phases sont agitées vigoureusement pendant 40 min. La phase organique violette est récupérée et lavée à l'eau (3 fois 100 mL), séchée sur  $MgSO_4$ , filtrée et concentrée sous vide. Le solide est purifié par colonne chromatographique ( $SiO_2$ ,  $CH_2Cl_2$ /éther de pétrole (6:4)) pour obtenir le composé **24** sous forme d'un solide violet (468 mg, 84%).

RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8,94 (d,  $J = 4,8$  Hz, 2H), 8,91 – 8,85 (m, 6H), 8,14 – 8,06 (m, 6H), 8,01 (d,  $J = 8,3$  Hz, 2H), 7,86 – 7,75 (m, 3H), 7,07 (d,  $J = 8,3$  Hz, 2H), 4,02 (s, 2H,  $NH_2$ ), 1,55 – 1,50 (m, 54H), -2,68 (s, 2H, NH).

### 5-(4-Azidophényl)-10,15,20-tris(3,5-di-*tert*-butylphényl) porphyrine<sup>9</sup> **23**

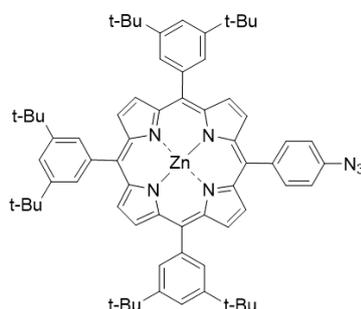


Solide violet  
 $C_{68}H_{77}N_7$   
 MW : 992,41

La porphyrine **24** (309 mg, 0,32 mmol) est solubilisée dans du TFA (6 mL) et la solution est refroidie à 0°C sous argon. Une solution de  $NaNO_2$  (62 mg, 0,95 mmol) dans de l'eau MilliQ (1 mL) est ajoutée au mélange. Le milieu réactionnel est agité 15 min, puis une solution de  $NaN_3$  (62 mg, 0,95 mmol) dans de l'eau MilliQ (2 mL) est ajoutée et l'agitation est poursuivie 1 h à 0°C. La solution verte est reprise dans  $CH_2Cl_2$  (150 mL) et lavée à l'eau jusqu'à ce que la phase organique soit violette (4 fois 100 mL). La phase organique est séchée sur  $MgSO_4$ , filtrée et concentrée sous vide pour conduire au composé **23** sous forme d'un solide violet (387 mg, quantitatif).

RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8,95 – 8,87 (m, 6H), 8,82 (d,  $J = 4,8$  Hz, 2H), 8,22 (d,  $J = 8,3$  Hz, 2H), 8,12 – 8,02 (m, 6H), 7,85 – 7,75 (m, 3H), 7,42 (d,  $J = 8,3$  Hz, 2H), 1,55 – 1,50 (m, 54H), -2,71 (s, 2H, NH).

### Zinc(II)-5-(4-azidophényl)-10,15,20-tris(3,5-di-*tert*-butylphényl) porphyrine<sup>9</sup> **22**

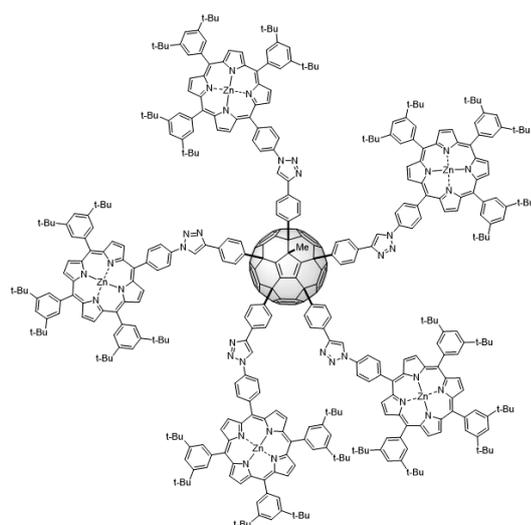


Solide rose foncé  
 $C_{68}H_{77}N_7Zn$   
 MW : 1055,78

Une solution de porphyrine **23** (202 mg, 0,20 mmol) et de  $Zn(OAc)_2$  (142 mg, 0,78 mmol) dans un mélange  $CHCl_3/MeOH$  (36 mL/4 mL) est chauffée au reflux pendant 1 h. Le solvant est éliminé sous vide et le résidu est purifié par colonne chromatographique ( $SiO_2$ ,  $CHCl_3$ ) pour conduire au composé **22** sous forme d'un solide rose foncé (202 mg, 95%).

RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  9,05 – 8,99 (m, 6H), 8,94 (d,  $J = 4,7$  Hz, 2H), 8,22 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H), 8,12 – 8,06 (m, 6H), 7,82 – 7,76 (m, 3H), 7,41 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H), 1,53 (d,  $J = 1,9$  Hz, 54H).

## Penta(ZnP)-2-méthyl[60]fullerène **21**



Solide violet  
 $C_{441}H_{403}N_{35}Zn_5$   
 MW : 6520,05

A une solution du composé **3** (20 mg, 19  $\mu\text{mol}$ ), de porphyrine **22** fraîchement préparé (306 mg, 0,29 mmol), de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1 mg, 4  $\mu\text{mol}$ ) et d'ascorbate de sodium (5 mg, 25  $\mu\text{mol}$ ) dans un mélange DMSO/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 mL/2 mL) est ajoutée du TBAF (1,00 M dans THF, 380  $\mu\text{L}$ , 0,38 mmol). Le mélange est agité à 30°C pendant 12 h sous argon à l'abri de la lumière. La solution violette est diluée dans du  $\text{CHCl}_3$  (150 mL), lavée avec de l'eau (3 fois 150 mL), séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrée et concentrée sous vide. Le résidu est purifié par colonne chromatographique ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ /éther de pétrole (7:3) pour récupérer le produit de départ suivi par  $\text{CHCl}_3$  et par 2% v/v MeOH dans  $\text{CHCl}_3$  pour récupérer le produit voulu). Le solide obtenu est lavé trois fois par centrifugation avec MeCN pour conduire au composé **21** sous forme d'un solide violet (97 mg, 78%).

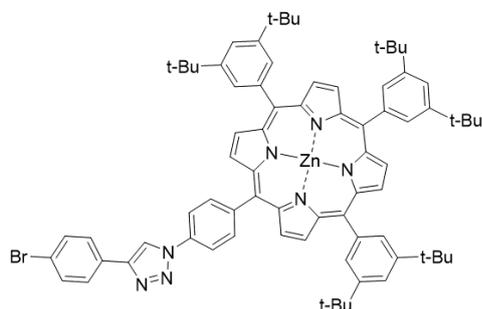
RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9,08 – 8,82 (m, 40H), 8,72 (s, 2H), 8,67 (s, 2H), 8,46 – 7,89 (m, 61H), 7,87 – 7,53 (m, 25H), 1,62 – 1,20 (m, 273H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  150,71, 150,59, 150,49, 149,75, 148,65, 148,59, 148,54, 144,13, 141,86, 136,51, 135,52, 132,73, 132,46, 131,34, 129,76, 129,46, 129,16, 128,35, 126,49, 123,04, 122,76, 120,89, 118,91, 118,61, 35,20, 35,10, 35,06, 35,01, 31,94, 31,84, 31,79, 31,76, 29,87, 29,46, 22,86, 14,31.

SM (MALDI-TOF, DCTB, ionisation négative) m/z calculé pour  $C_{441}H_{403}N_{35}Zn_5$  : 6507,9 [M] $^-$  ; trouvé : 6618,8.

Analyse HPLC (éluant : toluène, débit : 1 mL.min $^{-1}$ ,  $\lambda$  320 nm) tr 2,93 min.

## Zinc(II)-5-[4-[4-(4-bromophényl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl]phényl]-10,15,20-tris(3,5-di-*tert*-butylphényl) porphyrine **26**



Solide violet  
 $C_{76}H_{80}BrN_7Zn$   
 MW : 1236,81

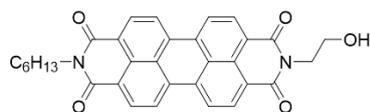
A une solution de composé **5** (46 mg, 0,18 mmol), de porphyrine **22** fraîchement préparé (95 mg, 0,09 mmol), de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (1 mg, 4  $\mu$ mol) et d'ascorbate de sodium (5 mg, 25  $\mu$ mol) dans un mélange DMSO/ $CH_2Cl_2$  (3 mL/3 mL) est ajouté du TBAF (1,00 M dans THF, 900  $\mu$ L, 0,9 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 12 h sous argon à l'abri de la lumière. La solution violette est diluée dans du  $CH_2Cl_2$  (100 mL), lavée à l'eau (3 fois 100 mL), séchée sur  $MgSO_4$ , filtrée et concentrée sous vide. Le résidu est purifié par colonne chromatographique ( $SiO_2$ ,  $CHCl_3$ ) pour obtenir le composé **26** sous forme d'un solide violet (64 mg, 58%).

RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  9,10 – 9,00 (m, 6H), 8,96 (d,  $J = 4,6$  Hz, 2H), 8,51 (s, 1H), 8,43 (d,  $J = 8,1$  Hz, 2H), 8,19 (d,  $J = 8,1$  Hz, 2H), 8,13 – 8,04 (m, 6H), 7,92 (d,  $J = 8,2$  Hz, 2H), 7,84 – 7,75 (m, 3H), 7,67 (d,  $J = 8,2$  Hz, 2H), 1,53 (s, 54H).

RMN  $^{13}C$  (75 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  151,51, 151,39, 151,35, 150,76, 149,42, 149,40, 148,15, 145,23, 143,84, 137,79, 136,41, 133,01, 132,88, 132,72, 132,64, 131,80, 131,48, 130,68, 130,54, 128,36, 123,00, 122,84, 122,66, 121,66, 119,74, 119,42, 118,86, 35,84, 32,24.

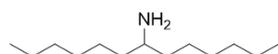
SMHR (FAB, *m*-NBA, ionisation positive)  $m/z$  calculé pour  $C_{76}H_{80}BrN_7Zn$  : 1233.4955  $[M]^+$  ; trouvé : 1233.4950.

## Chapitre IV

***N*-(1-hexylheptyl)-*N'*-(4-azidophényl)-PDI 31**

Solide rouge  
 $C_{32}H_{26}N_2O_5$   
 MW : 518,57

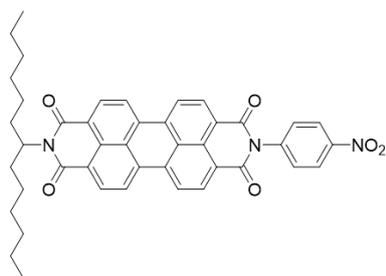
Dans un ballon scellé, sont introduits le PTCDA (392 mg, 1 mmol), l'hexylamine (d : 0,766, 145  $\mu$ L, 1,1 mmol), l'éthanolamine (d : 1,02, 109  $\mu$ L, 1,1 mmol) et l'imidazole (4,7 g, 70 mmol). Le mélange est purgé à l'argon, scellé et chauffé à 130°C pendant 3 h. Le mélange est solubilisé dans  $CHCl_3$  (200 mL) et une solution de HCl (37%w., 100 mL) est ajoutée. La phase organique est séparée et la phase aqueuse est extraite avec  $CHCl_3$  (3 fois 100 mL). Les phases organiques sont réunies, séchées sur  $MgSO_4$ , filtrées et concentrées sous vide. Le résidu est purifié par colonne chromatographique ( $SiO_2$ ,  $CHCl_3/MeOH$  (98:2)) pour conduire au composé **31** sous forme d'un solide rouge (21 mg, 4%).

**1-Hexylheptylamine<sup>11</sup> 33**

Liquide incolore  
 $C_{13}H_{29}N$   
 MW : 199,38

Une solution de tridecan-7-one (10 g, 50 mmol), de  $NH_4OAc$  (40 g, 518 mmol) et de  $NaBH_3CN$  (2,24 g, 35 mmol) dans MeOH (150 mL) est agitée 48 h à température ambiante sous argon. De l'acide chlorhydrique (37%w.) est ajouté au goutte à goutte jusqu'à disparition du solide (pH<10). La solution est concentrée sous vide. De l'eau (500 mL) est ajoutée au mélange et puis des pastilles de NaOH sont ajoutées jusqu'à un pH de 10. La phase aqueuse est extraite deux fois avec  $CHCl_3$  (400 mL), les deux fractions sont réunies et lavées à l'eau (500 mL). La phase organique est séchée sur  $MgSO_4$ , filtrée et concentrée sous vide pour conduire à un liquide incolore trouble. Le liquide est distillé sous vide pour conduire au composé **33** sous forme d'un liquide incolore (6,62 g, 62%).

RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  2,66 (q, 1H), 1,46 – 1,10 (m, 20H), 0,96 – 0,79 (m, 6H).

***N*-(1-hexylheptyl)-*N'*-(4-azidophényl)-PDI 34**

Solide rouge  
 $C_{43}H_{39}N_3O_6$   
 MW : 693,80

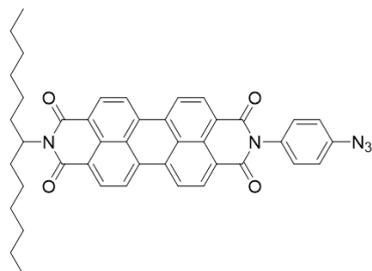
Dans un ballon scellé sont introduits le PTCDA (392 mg, 1 mmol), le composé **33** (d : 0,79, 278  $\mu$ L, 1,1 mmol), la 4-nitroaniline recristallisée (152 mg, 1,1 mmol) et l'imidazole (4,7 g, 70 mmol). Le mélange est purgé à l'argon, scellé et chauffé à 130°C pendant 3 h. Le mélange est solubilisé dans  $CHCl_3$  (100 mL) et une solution de HCl (37%w., 100 mL) est ajoutée. La phase organique est séparée et la phase aqueuse est extraite avec  $CHCl_3$  (3 fois 100 mL). Les phases organiques sont réunies, séchées sur

MgSO<sub>4</sub>, filtrées et concentrées sous vide. Le résidu est purifié par colonne chromatographique (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>) pour conduire au composé **34** sous forme d'un solide rouge (360 mg, 34%).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8,82 – 8,62 (m, 8H), 8,49 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 7,62 (d, J = 8,8 Hz, 2H), 2,38 – 2,18 (m, 1H), 1,98 – 1,82 (m, 20H), 1,45 – 1,18 (m, 6H).

SM (MALDI-TOF, DCTB, ionisation négative) m/z calculé pour C<sub>43</sub>H<sub>39</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> : 693,3 [M]<sup>-</sup>; trouvé : 692,7.

### *N*-(1-hexylheptyl)-*N'*-(4-azidophényl)-PDI **36**



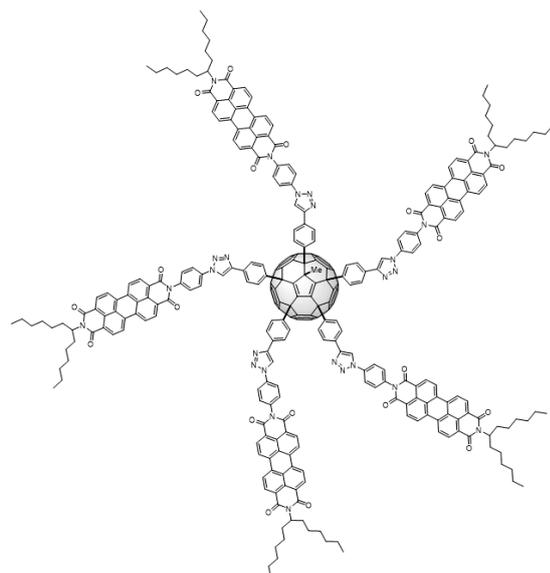
Solide rouge  
C<sub>43</sub>H<sub>39</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>  
MW : 689,82

Le composé **34** (500 mg, 0,72 mmol) et SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (3,25 g, 14,4 mmol) sont mis en solution dans un mélange THF/HCl (37%w.) (16 mL/16 mL) qui est agité à reflux pendant 1 h. Le mélange est solubilisé dans CHCl<sub>3</sub> (250 mL) et lavé à l'eau (2 fois 250 mL). La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et concentrée sous vide pour conduire au composé **35** sous forme d'une huile rouge qui n'est pas purifiée.

Le composé **35** et HBF<sub>4</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (2 mL) sont solubilisés dans du THF (35 mL) et la solution est refroidie à 0°C sous argon. Une solution de NaNO<sub>2</sub> (1,1 g, 15,8 mmol) dans de l'eau MilliQ (2 mL) est ajoutée au mélange. Le milieu réactionnel est agité 15 min et une solution de NaN<sub>3</sub> (1,1 g, 16,9 mmol) dans de l'eau MilliQ (2 mL) est ajoutée puis est agité 1 h à 0°C. Le mélange est repris dans CHCl<sub>3</sub> (150 mL) et lavé à l'eau (2 fois 150 mL). La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et concentrée sous vide. Le résidu est purifié par colonne chromatographique (SiO<sub>2</sub>, gradient CHCl<sub>3</sub>/éther de pétrole (1:1) (7:3) et (1:0)) pour conduire au produit sous forme d'un solide rouge. Le composé est lavé trois fois par centrifugation avec MeCN pour conduire au composé **36** sous forme d'un solide rouge (294 mg, 60%).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8,78 – 8,62 (m, 8H), 7,38 (d, J = 8,9 Hz, 2H), 7,23 (d, J = 8,26 Hz, 2H), 2,42 – 2,20 (m, 1H), 1,40 – 1,13 (m, 20H), 0,90 – 0,76 (m, 6H).

SMHR (FAB, *m*-NBA, ionisation positive) m/z calculé pour C<sub>43</sub>H<sub>39</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>+H : 690,3080 [M+H]<sup>+</sup>; trouvé : 690,3087.

Penta(PDI)-2-méthyl[60]fullerène **37**

Solide rouge  
 $C_{316}H_{223}N_{25}O_{20}$   
 MW : 4690,42

A une solution du composé **3** (24 mg, 15  $\mu$ mol), du PDI **36** fraîchement préparé (100 mg, 0,15 mmol), de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (1 mg, 4  $\mu$ mol) et d'ascorbate de sodium (5 mg, 25  $\mu$ mol) dans un mélange DMSO/ $CH_2Cl_2$  (2,5 mL/2,5 mL) est ajoutée du TBAF (1,00 M dans THF, 300  $\mu$ L, 0,3 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 12 h sous argon. La solution orange est diluée dans du  $CHCl_3$  (100 mL), lavée avec de l'eau (3 fois 100 mL), séchée sur  $MgSO_4$ , filtrée et concentrée sous vide. Le résidu est purifié par colonne chromatographique ( $SiO_2$ ,  $CHCl_3$ /éther (7:3) de pétrole pour récupérer le produit de départ suivi par  $CHCl_3$  et par 2% v/v MeOH dans  $CHCl_3$  pour récupérer le produit voulu). Le composé est lavé trois fois par centrifugation avec MeCN pour obtenir le composé **37** sous forme d'un solide rouge (20 mg, 29%).

SM (MALDI-TOF, DIT, ionisation négative) m/z calculé pour  $C_{315}H_{223}N_{25}O_{20}$  : 4686,7 [M]<sup>-</sup>; trouvé : 4590,8.

## Références :

- (1) Zhong, Y.-W.; Matsuo, Y.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (11), 3052–3053.
- (2) Zhong, Y.-W.; Matsuo, Y.; Nakamura, E. *Org. Lett.* **2006**, *8* (7), 1463–1466.
- (3) Wang, C.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Howard, J. A. K. *Synthesis* **1998**, *11* (11), 1615–1618.
- (4) Svenstrup, N.; Rasmussen, K. M.; Hansen, T. K.; Becher, J. *Synthesis* **1994**, *1994* (08), 809–812.
- (5) Lau, J.; Simonsen, O.; Becher, J. *Synthesis* **1995**, *1995* (05), 521–526.
- (6) Qvortrup, K.; Petersen, M. Å.; Hassenkam, T.; Nielsen, M. B. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50* (40), 5613–5616.
- (7) Busseau, A.; Villegas, C.; Dabos-Seignon, S.; Cabanetos, C.; Hudhomme, P.; Legoupy, S. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22* (25), 8452–8456.
- (8) Sinha, J.; Sahoo, R.; Kumar, A. *Macromolecules* **2009**, *42* (6), 2015–2022.
- (9) Fazio, M. A.; Lee, O. P.; Schuster, D. I. *Org. Lett.* **2008**, *10* (21), 4979–4982.
- (10) Blanco, M.-J.; Chambron, J.-C.; Heitz, V.; Sauvage, J.-P. *Org. Lett.* **2000**, *2* (20), 3051–3054.
- (11) Holman, M. W.; Liu, R.; Adams, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (41), 12649–12654.

# Annexes



## Annexe 1 : RMN DOSY $^1\text{H}$

La RMN DOSY  $^1\text{H}$  est une technique RMN en deux dimensions qui permet de mesurer dans une première dimension les déplacements chimiques en ppm et dans la seconde les coefficients de diffusion en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  associés aux différents signaux. Cette technique est un outil utile car il permet de déterminer le nombre d'espèces présents en solution et de déterminer des paramètres géométriques après traitement des données.

Avant d'étudier cette technique, il est important de rappeler que la valeur du coefficient de diffusion dépend de plusieurs paramètres :

- Les propriétés de la molécule (géométrie, masse...).
- Les propriétés du solvant (géométrie, viscosité, densité...).
- Les paramètres physiques (température et pression).

De plus, la diffusion est considérée isotrope.

### Principe de la RMN DOSY $^1\text{H}$

---

La RMN  $^1\text{H}$  mesure la résonance des protons après avoir inversé le spin en utilisant une impulsion du gradient. Classiquement la puissance du gradient est suffisante pour inverser le spin de tous les protons des composés en solution et donc de déterminer leurs déplacements chimiques. Mais pour l'expérimentateur le nombre d'espèces n'est *a priori* pas accessible.

En diminuant la puissance du gradient, l'intensité des signaux pour les différents déplacements chimiques diminue. Cette décroissance dépend de la diffusion des molécules en solution. Ainsi les petites molécules présentent une décroissance rapide car elles diffusent rapidement, au contraire les espèces volumineuses diffusent plus lentement et la décroissance des signaux est plus lente. En pratique, cela se traduit par une disparition de certains signaux à des puissances de gradient faibles.

Ensuite, une transformée de Laplace permet de déterminer les coefficients de diffusion en fonction de l'intensité des signaux à différentes puissances du gradient. Les résultats sont donnés sous forme d'un spectre en deux dimensions avec en abscisse le déplacement chimique et en ordonnée le coefficient de diffusion (Figure Annexes-1).

La lecture du coefficient de diffusion se fait à l'horizontale. Toutes les taches alignées à l'horizontale correspondent à la même espèce et la lecture du coefficient de diffusion est réalisée avec l'axe des ordonnées. Ainsi dans l'exemple de la Figure Annexes-1, cinq produits différents peuvent être identifiés avec le  $\text{CHCl}_3$  (présent dans le  $\text{CDCl}_3$ ) qui diffuse le plus rapidement. Le produit majoritaire présente un coefficient de diffusion de  $1,54.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ .

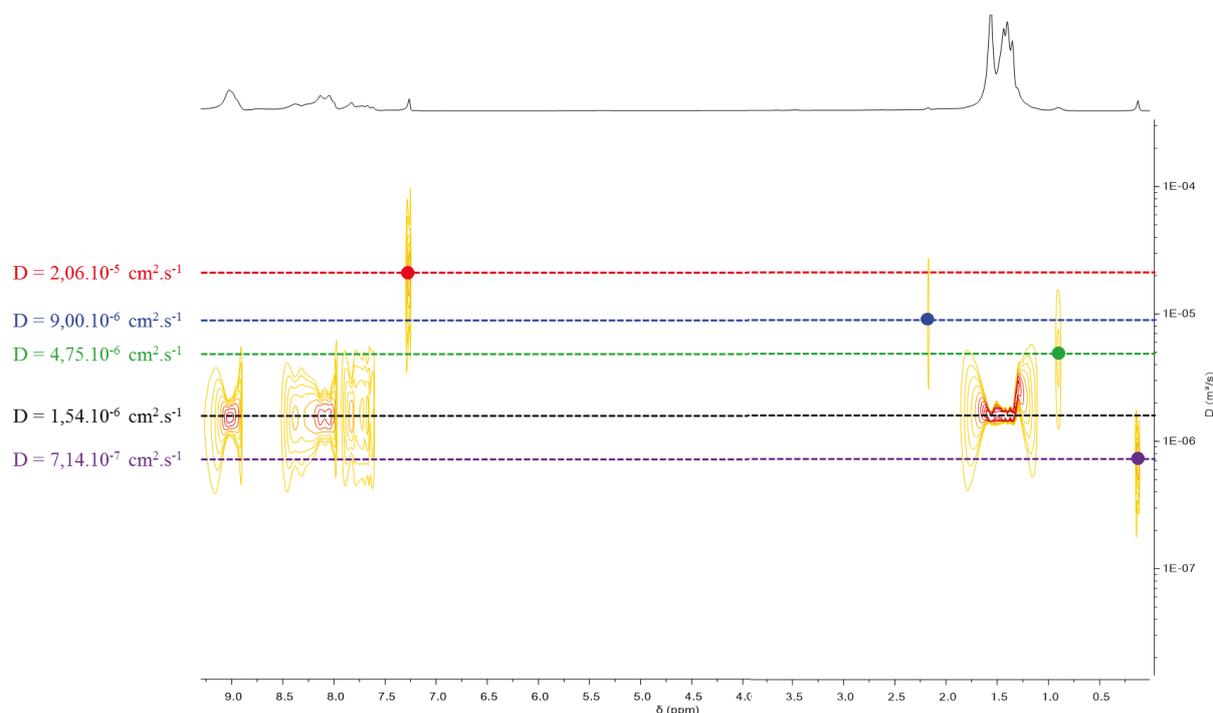


Figure Annexes-1 : Exemple de spectre RMN DOSY  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K).

## Acquisition et exploitation des résultats

Les expériences RMN DOSY  $^1\text{H}$  sont réalisées dans des tubes RMN standards de 5 mm. La rotation du tube est désactivée pour l'ensemble de l'expérience.

Dans un premier temps, une expérience RMN  $^1\text{H}$  est réalisée avec une puissance de gradient de 95%. Ensuite, une expérience est réalisée avec une puissance de gradient de 5%. Les paramètres de la machine sont ensuite affinés pour commencer l'expérience RMN DOSY  $^1\text{H}$ .

L'expérience RMN DOSY  $^1\text{H}$  est une procédure automatisée sur la machine. Dans notre cas, le gradient varie de 5% à 95% linéairement avec 16 valeurs de gradient différentes. Pour chaque valeur de gradient, une expérience RMN  $^1\text{H}$  est réalisée. Les données sont récupérées et accompagnées d'une liste de diffusion correspondant aux paramètres du gradient.

Le logiciel utilisé pour traiter les données est MestReNova qui peut réaliser la transformée de Laplace (*Bayesian DOSY transform*). Le spectre 2D obtenu permet alors de connaître le nombre d'espèces en solution et leurs coefficients de diffusion.

Les coefficients de diffusion permettent de remonter à différents paramètres :

- Historiquement, la première équation employée est l'équation de Stokes-Einstein<sup>1</sup> :

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta r}$$

Avec  $k_b$  constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $\eta$  la viscosité du solvant,  $D$  le coefficient de diffusion et  $r$  le rayon hydrodynamique.

Cette équation permet de déterminer le rayon hydrodynamique  $r$  d'une espèce et considère que l'espèce est une sphère. Cette équation montre rapidement ses limites pour des espèces plus volumineuses avec des géométries non-sphériques.

- Récemment le groupe de Gareth Morris a proposé une nouvelle équation<sup>2</sup> :

$$D = \frac{k_b T \left( \frac{3\alpha}{2} + \frac{1}{1+\alpha} \right)}{6\pi\eta \sqrt[3]{\frac{3MW}{4\pi\rho_{\text{eff}}N_a}}}$$

Avec  $\alpha = \sqrt[3]{\frac{MW_s}{MW}}$ , MW la masse molaire du composé,  $MW_s$  la masse molaire du solvant,  $\rho_{\text{eff}}$  la densité effective (donnée par les auteurs  $619 \text{ kg.m}^{-3}$ ) d'une petite molécule,  $N_a$  le nombre d'Avogadro,  $k_b$  constante de Boltzmann, T la température,  $\eta$  la viscosité du solvant et D le coefficient de diffusion.

Cette équation a été résolue par le groupe de G. Morris<sup>3</sup> et permet de remonter à la masse molaire du composé en fonction du coefficient de diffusion. Cette équation est très intéressante car elle permet d'étudier des composés sans connaître leurs géométries.

Références :

- (1) Einstein, A. *Ann. Phys.* **1905**, 322 (8), 549–560.
- (2) Evans, R.; Deng, Z.; Rogerson, A. K.; McLachlan, A. S.; Richards, J. J.; Nilsson, M.; Morris, G. *A. Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52 (11), 3199–3202.
- (3) Excel spreadsheet relating diffusion coefficient and molecular weight | Manchester NMR Methodology Group <http://nmr.chemistry.manchester.ac.uk/?q=node/290> (accessed Oct 3, 2017).



## Annexe 2 : AFM

L'AFM permet l'acquisition d'images 3D dans l'espace direct. Les images obtenues dépendent en partie de la qualité des échantillons et par extension de la qualité des substrats sur lesquels seront déposés les composés.

### Préparation des substrats

---

Les substrats de 1 cm x 1 cm (verre) sont dégraissés avec du savon et une brosse. Les substrats sont ensuite lavés par ultrasons dans une solution de Deconex 12 PA-x solution (2% dans l'eau MilliQ) pendant 15 min. Les substrats subissent ensuite une série de lavages aux ultrasons de 15 min chacun dans l'eau MilliQ, l'acétone, l'éthanol absolu et dans l'isopropanol. Les substrats sont séchés sous flux d'argon, puis sont traités en UV-ozone (UV/Ozone ProCleaner Plus, Bioforce Nanosciences) pendant 15 min.

En parallèle, les solutions des composés étudiés sont préparées dans  $\text{CHCl}_3$  (qualité HPLC) aux concentrations souhaitées ou par dilution d'une solution mère. Les solutions sont agitées et mises aux ultrasons pendant 30 min.

### Dépôt par spin-coating

---

Le dépôt par *spin-coating* (ou dépôt par enduction centrifuge) consiste à déposer un composé sur un substrat plan qui tourne selon l'axe perpendiculaire pour permettre au produit de se disperser uniformément sur la surface.

Cette technique permet un contrôle de la quantité de matière déposée en fonction du solvant, de la concentration, de la vitesse et du temps de rotation.

Le substrat est placé sur la platine de la machine, un volume de 200  $\mu\text{L}$  de solution est déposé en passant à travers une membrane polytétrafluoroéthylène PTFE (téflon) de 0,45  $\mu\text{m}$ , puis la rotation est réalisée à une vitesse de 1000 tours/min pendant 90 s.

### Dépôt par drop-casting

---

Le dépôt par *drop-casting* (ou dépôt d'une goutte) consiste à déposer sur un substrat une goutte de solution du composé étudié. Cette technique permet de conserver toute la matière déposée sur le substrat mais avec une dispersion moins uniforme.

L'échantillon est préparé par dépôt d'une goutte de solution filtrée à travers une membrane PTFE (0,45  $\mu\text{m}$ ) sur le substrat.

### Conservation des échantillons

---

Pour les deux techniques, les échantillons sont conservés sous vide modéré à 60°C à l'abri de la lumière.



## Annexe 3 : TEM

Les substrats de verre sont préparés selon le protocole de l'annexe 1.

Une solution aqueuse de poly(3,4-éthylènedioxy-thiophène):poly(styrènesulfonate) (PEDOT:PSS) filtrée sur une membrane PTFE (0,45  $\mu\text{m}$ ) est déposée sur le substrat par *spin-coating* à une vitesse de 5000 tours/min pendant 40 s. Les substrats sont chauffés à 130°C pendant 30 min.

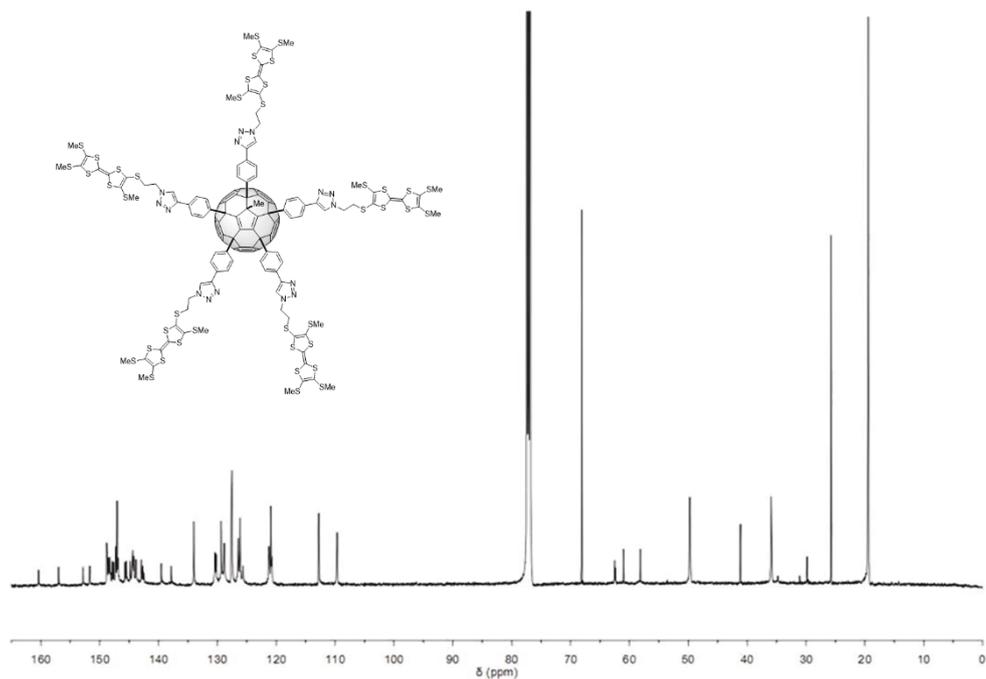
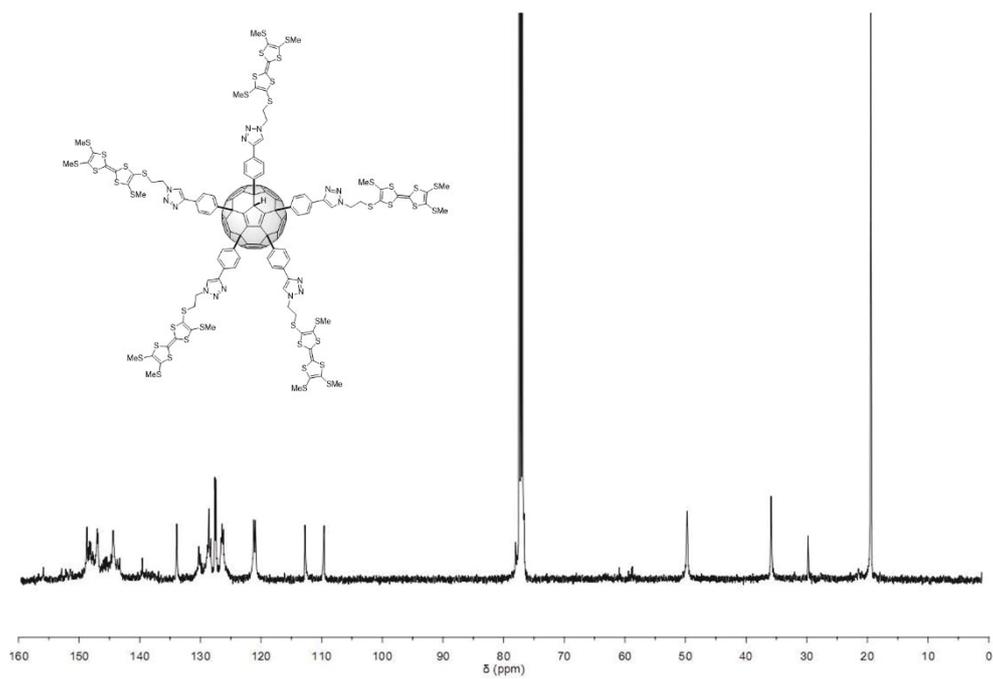
En parallèle, une solution de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) dans  $\text{CHCl}_3$  est préparée à une concentration de 5 mg/mL. Les composés étudiés sont solubilisés dans la matrice PMMA, les solutions sont agitées et mises aux ultrasons pendant 30 min.

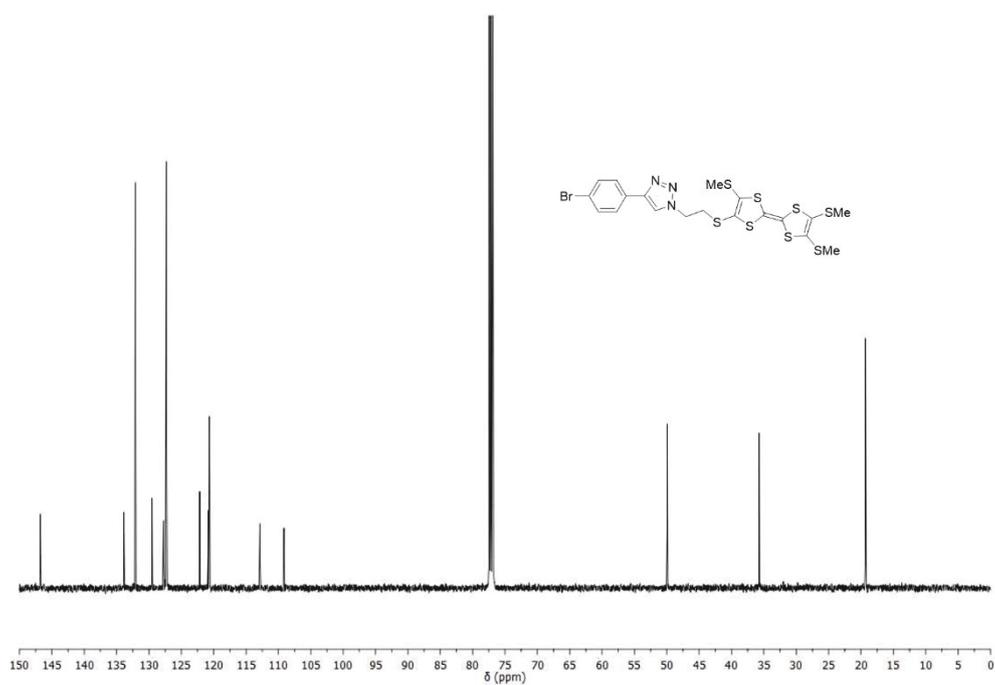
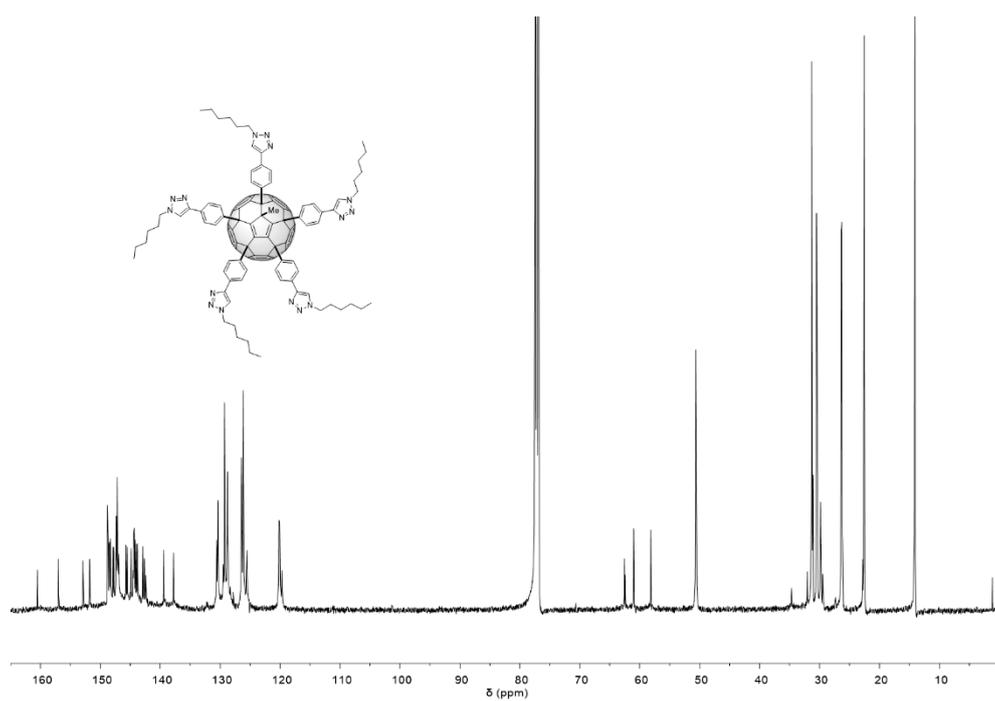
Le substrat recouvert par le PEDOT:PSS est mis en rotation à 5000 tours/min, la solution du composé étudié dans le PMMA est déposée pendant la rotation, puis la rotation est prolongée pendant 60 s.

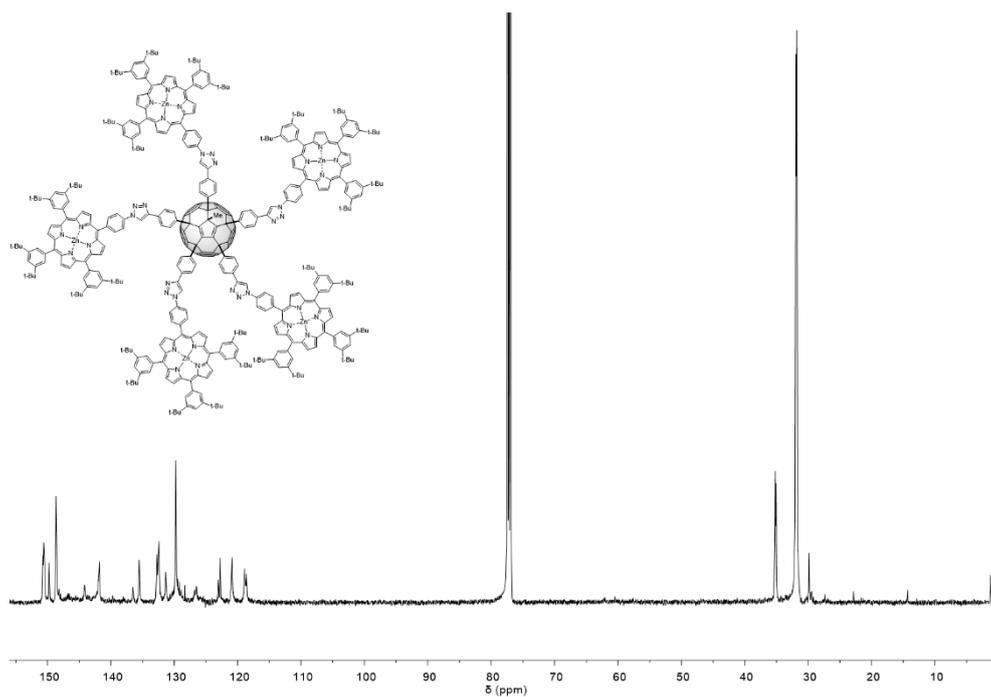
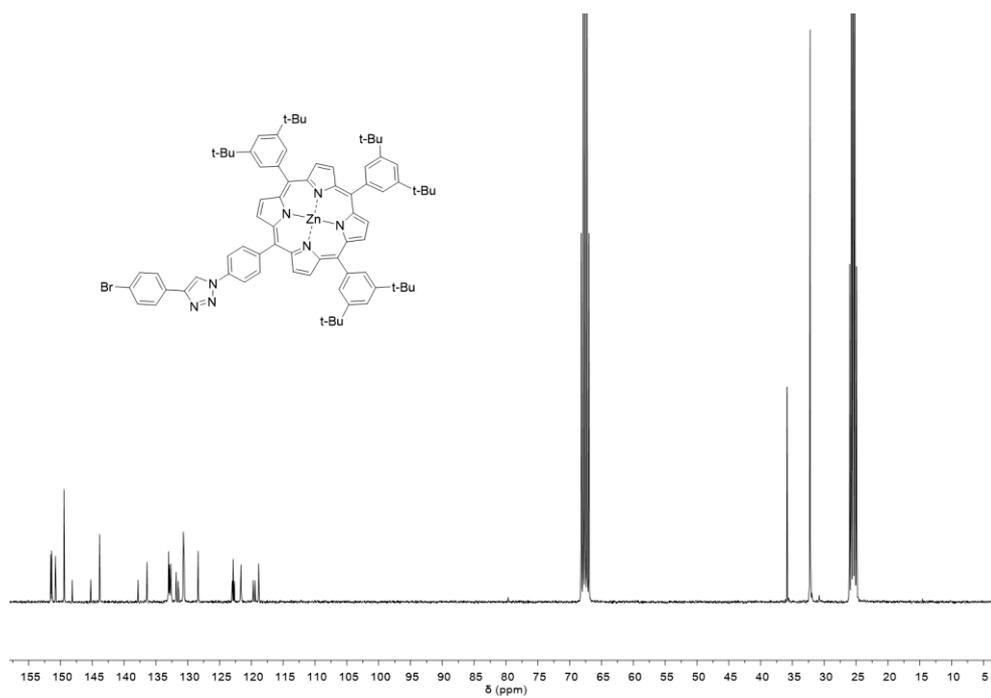
Les films sont alors récupérés par flottaison. Une grille est dessinée au scalpel sur le film, puis les échantillons sont plongés dans l'eau MilliQ. Le PEDOT:PSS se solubilise dans l'eau ce qui entraîne un décollement du film PMMA qui va remonter à la surface. Les fragments de film sont alors récupérés sur des grilles de TEM en cuivre.

Les échantillons sont conservés sous vide modéré à l'abri de la lumière.



Annexe 4 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$ Figure Annexes-2 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du composé **1**.Figure Annexes-3 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du composé **2**.

Figure Annexes-4 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du composé **18**.Figure Annexes-5 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du composé **19**.

Figure Annexes-6 : Spectre RMN <sup>13</sup>C (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) du composé 21.Figure Annexes-7 : Spectre RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, THF-d<sub>8</sub>) du composé 26.



## Annexe 5 : Chromatogrammes HPLC

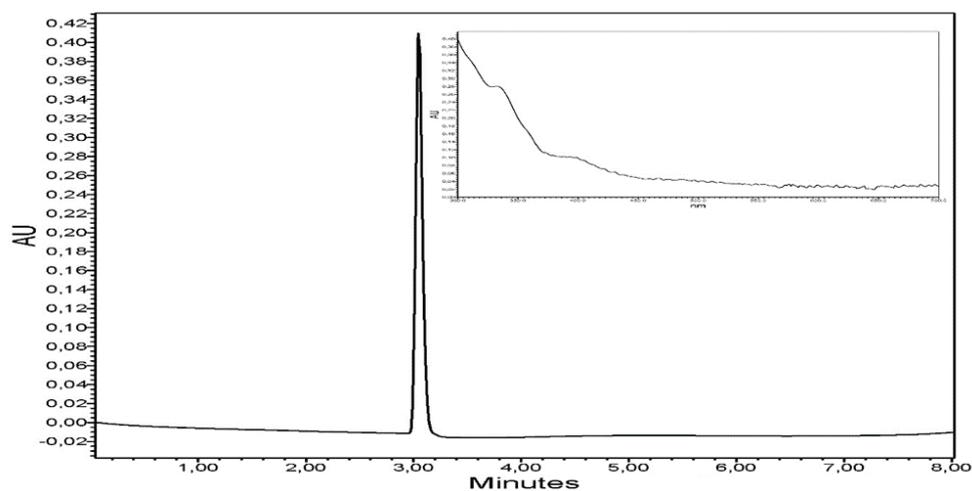


Figure Annexes-8 : Chromatogramme HPLC du composé **1**. Temps de rétention : 3,05 min (Waters, éluant : toluène, débit : 1 mL/min,  $\lambda$  : 320 nm). Le spectre UV-visible correspond au pic.

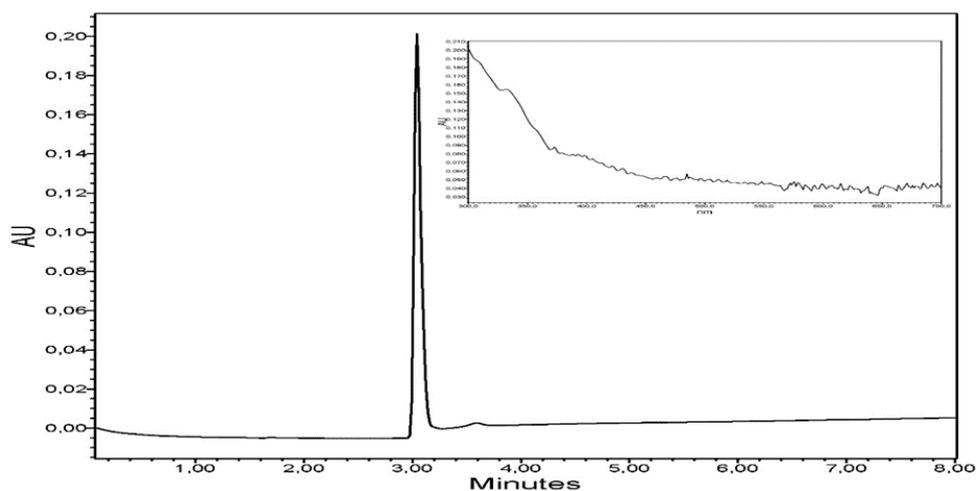


Figure Annexes-9 : Chromatogramme HPLC du composé **2**. Temps de rétention : 3,04 min (Waters, éluant : toluène, débit : 1 mL/min,  $\lambda$  : 320 nm). Le spectre UV-visible correspond au pic.

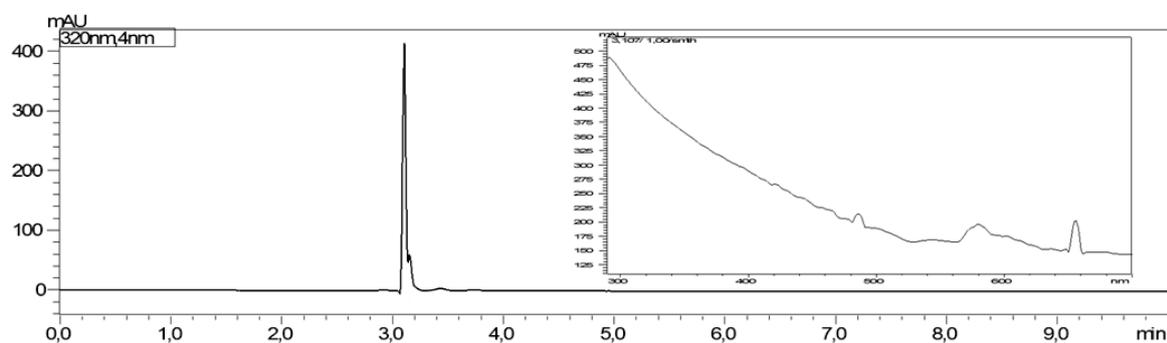


Figure Annexes-10 : Chromatogramme HPLC du composé **19**. Temps de rétention : 3,11 min (Shimadzu, éluant : toluène, débit : 1 mL/min,  $\lambda$  : 320 nm). Le spectre UV-visible correspond au pic.

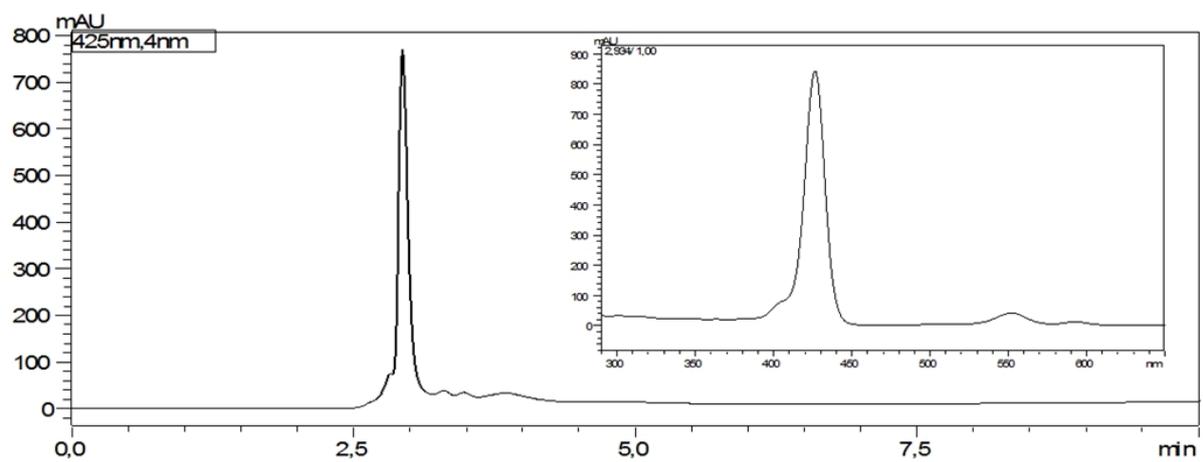


Figure Annexes-11 : Chromatogramme HPLC du composé **21**. Temps de rétention : 2,93 min (Shimadzu, éluant : toluène, débit : 1 mL/min,  $\lambda$  : 320 nm). Le spectre UV-visible correspond au pic.



# Thèse de Doctorat

Antoine BUSSEAU

## Synthèse et caractérisations de nouveaux penta(organo)[60]fullerènes pour la formation d'assemblages supramoléculaires

Synthesis and characterisations of new penta(organo)[60]fullerenes for supramolecular assemblies

### Résumé

La structure unique et les propriétés des fullerènes ont suscité l'intérêt des chercheurs, en particulier dans les domaines de l'électronique et de l'optoélectronique. Dans ce contexte, plusieurs mono- et de poly-adduits du fullerène ont été décrits pour leurs développements comme nouveaux matériaux originaux et comme polymères supramoléculaires.

Nous présentons ici les synthèses et les études de nouveaux polymères supramoléculaires donneur-accepteur à base de penta(organo)[60]fullerènes. La parfaite régiosélectivité de la réaction de pentafunctionalisation sur le [60]fullerène permet de former une cavité conique formée de cinq fragments éthylnylaryles. A cette structure, différentes unités électro et/ou photoactives (tétrathiafulvalène et porphyrine de zinc) ont été liés par des liaisons covalentes via cinq réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire. Le composé hôte-invité avec ses propriétés donneur-accepteur permet la formation d'assemblages par des interactions supramoléculaires.

Nous avons réalisé les synthèses des penta(organo)[60]fullerènes comme nouveaux matériaux donneur-accepteur et nous avons étudié les propriétés des assemblages supramoléculaires en solution et à l'état solide.

### Mots clés

Polymère supramoléculaire  
Autoassemblage  
Système donneur-accepteur  
Fullerène  
Tétrathiafulvalène  
Porphyrine

### Abstract

The unique structure and properties of fullerenes have attracted wide interest especially in electronic and optoelectronic fields. In this context, a variety of mono- and poly-fullerene adducts have been described for their interest in the development of new complex materials and supramolecular polymers.

Here, we present the synthesis and studies of new donor-acceptor supramolecular polymers based on penta(organo)[60]fullerenes. The perfect regioselectivity of the [60]fullerene pentafunctionalization reaction has provided us a singular conical structure formed by five ethynylaryl fragments. To this structure different electro and/or photoactive fragments (tetrathiafulvalene or zinc-porphyrin) were covalently linked using five simultaneous 1,3-dipolar cycloaddition reactions. The formed host-cavity together with the donor-acceptor properties of these system allow their assembly by supramolecular interactions.

We have realized the synthesis of these penta(organo)[60]fullerenes as new donor-acceptor materials and the studies of their remarkable supramolecular arrangement in solution and solid state.

### Key Words

Supramolecular polymer  
Self-assembly  
Donor-acceptor system  
Fullerene  
Tetrathiafulvalene  
Porphyrin