



HAL
open science

Synthèse par “ Click Chemistry ” de matériaux hybrides et études de leurs assemblages supramoléculaires

Khanh Hy Le Ho Le Ho

► **To cite this version:**

Khanh Hy Le Ho Le Ho. Synthèse par “ Click Chemistry ” de matériaux hybrides et études de leurs assemblages supramoléculaires. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112285 . tel-01083198

HAL Id: tel-01083198

<https://theses.hal.science/tel-01083198>

Submitted on 16 Nov 2014

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.

UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE : STITS
Laboratoire d'Electronique Moléculaire
CEA Saclay

DISCIPLINE PHYSIQUE

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenu le 15/11/2012

par

Khanh Hy LE HO

Synthèse par « Click Chemistry » de Matériaux
Hybrides et Etudes de leurs Assemblages
Supramoléculaire

Directeur de thèse : Serge PALACIN
Encadrant de thèse : Stéphane CAMPIDELLI

Directeur de recherche- CEA Saclay
Chercheur- CEA Saclay

Composition du jury :

Président du jury :
Rapporteurs :

Prénom NOM
Robert DESCHENAUX
Alberto BIANCO
Vincent HUC

Fonction (et lieu d'exercice)
Professeur- Université de Neuchâtel
Directeur de recherche- UPR 9021 CNRS Strasbourg
Chargé de recherche- Université Paris Sud

Examineurs :

Remerciements

Ce travail a été réalisé sous la direction du Dr. Serge Palacin et du Dr. Stéphane Campidelli, au Laboratoire d'Electronique Moléculaire de CEA Saclay.

Tout d'abord, je tiens à remercier les Professeurs Robert Deschenaux et Alberto Bianco pour avoir accepté d'être rapporteurs de mon jury de thèse et d'avoir pris du temps pour lire mon manuscrit.

Je voudrais remercier le Dr. Serge Palacin, mon directeur de thèse, pour ses précieux conseils, ses encouragements, sa sympathie, sa disponibilité, ainsi que ses idées qui m'ont permis de mener à bien ma thèse.

Je tiens à remercier vivement le Dr. Stéphane Campidelli de m'avoir acceptée avec autant d'enthousiasme dans son équipe et de m'avoir encadré tout au long de l'élaboration de cette thèse. Je voudrais le remercier aussi pour toute sa gentillesse, sa patience, sa grande disponibilité pour avoir consacré son temps à la lecture, à la correction de ma rédaction et surtout pour ses conseils. J'ai été bien formée sous sa direction.

Je voudrais remercier le Dr. Vincent Derycke, directeur du Laboratoire d'Electronique Moléculaire, pour m'avoir offert l'opportunité de réaliser ce travail au sein de son laboratoire, pour sa disponibilité, son enthousiasme, le Dr. Arianna Filoramo et le Dr. Pascale Chenevier pour leur soutien et leurs nombreux conseils pendant ma thèse.

Je remercie l'ensemble de mes collègues du groupe : Ismail, Léa, Joël, Théo, Nassim, Cédric, Thomas, Guillaume, David, Laurent, ainsi que tous ceux qui ont permis que ce travail s'effectue dans une bonne ambiance. Je garderai un souvenir inoubliable de nos journées passées ensemble.

Un grand merci à Monique, Monique- Marie, Nhu Mai, Dac Loc, Thuong, Lan, Trang, Tu, Huyen, Ha trai, Hai, Giang, Nhung, Hung, Ha gai, ... qui sont toujours près de moi, pour partager les moments joyeux comme les moments difficiles. Chaque jour, « j'ai la patate » grâce à eux !!!

MERCI DE M'AVOIR PERMIS DE VOUS DIRE : MERCI !!!

Avec un grand bonheur et une grande reconnaissance, j'adresse aussi mes remerciements:

A mes grands-parents, ...

A ma mère et mon père qui m'ont soutenue, supportée et encouragée durant toutes ces années, je leur dédicace ce travail et les remercie du fond du cœur pour m'avoir permis d'aller aussi loin dans mes études.

A ma sœur et à mon frère, pour leur bienveillance, leur patience et leur amour inconditionnel.

Liste des abréviations

δ	déplacement chimique
ε	Coefficient d'extinction molaire
λ	Longueur d'onde
Arom	Aromatique
ADN	Acide désoxyribonucléique
Bn	Benzyle
CPK	Corey-Pauling-Koltun
CuAAC	Copper(I)-catalysed azide alkyne cycloaddition
Cy5.0	Cyanine 5.0-marqueur fluorescent
d	Distance interlamellaire
DBU	1,8-diazabicyclo[5,4,0]undéc-7-ène
DCC	<i>N,N'</i> -dicyclohexylcarbodiimide
DIEA	<i>N,N</i> -Diisopropylethylamine
DMF	<i>N,N</i> -diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
$E_{1/2}$	Potentiel de demi-vague
EDC	1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthylcarbodiimide
EtOH	Ethanol
eq	Equivalent
HPLC	High performance liquid chromatography- chromatographie en phase liquide à haute performance
IR	Infrarouge

K	Kelvin
MALDI	Désorption/Ionisation Laser Assistées par Matrice
NMP	N-méthyl-2-pyrrolidone
Me	Méthyle
MeOH	Méthanol
M _w	Masse moléculaire moyenne
ODN	Oligodésoxyribonucléotide
ppm	Partie par millions
PyBOP	Benzotriazol-1-yl-oxytripyrrolidinophosphonium hexafluorophosphate
RMN	Résonance magnétique nucléaire
TA	Température ambiante
TBAF	Fluorure de tétra- <i>n</i> -butylammonium
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butyle
TFA	Acide trifluoroacétique
THF	Tétrahydrofurane
TTF	Tétrathiafulvalène
TSTU	O-(N-Succinimidyl)-1,1,3,3-tetramethyluronium tetrafluoroborate
UV-Vis.	UV-Visible

SOMMAIRE

1	Introduction	1
1.1	Description des briques de base et des concepts	1
1.1.1	Le Fullerène	1
1.1.1.1	La découverte du fullerène	1
1.1.1.2	Production des fullerènes	2
1.1.1.3	Le fullerène C ₆₀	2
1.1.1.4	La fonctionnalisation du fullerène C ₆₀	4
1.1.2	Porphyries et phtalocyanines	9
1.1.2.1	Les Porphyries	9
1.1.2.1.1	Structure et nomenclature	9
1.1.2.1.2	Synthèse des porphyries	11
1.1.2.2	Les phtalocyanines	13
1.1.2.2.1	Structure	13
1.1.2.2.2	Synthèse des phtalocyanines	15
1.1.3	Réaction « Click-Chemistry » et fonctionnalisation du fullerène C ₆₀ par la CuAAC	17
1.1.3.1	La click-chemistry	17
1.1.3.1.1	Généralité	17
1.1.3.1.2	Mécanisme de réaction	18
1.1.3.2	La fonctionnalisation du fullerène C ₆₀ avec la porphyrine par la CuAAC	19
1.1.4	Auto-assemblages de fullerènes	22
1.1.4.1	Polymère supramoléculaire de fullerène	23
1.1.4.2	Agrégats de dérivés de fullerène	30
1.2	Assemblages bio-dirigés	33
1.2.1	Contexte	33
1.2.2	ADN	34
1.2.2.1	Structure de l'ADN	34
1.2.2.2	Intérêt de l'ADN comme brique de construction	36
1.2.2.2.1	Auto-assemblage 2D	36
1.2.2.2.2	Auto-assemblage 3D à base d'ADN	38
1.2.2.2.3	Origami d'ADN	40
1.2.2.2.4	Assemblages d'ADN-molécules organiques	40
2	Objectif de travail	48
3	Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores	50
3.1	Introduction	50

3.2	Synthèse	52
3.2.1	Synthèse de la fulléropyrrolidine 7	52
3.2.2	Synthèse des chromophores porphyrines et phtalocyanines	52
3.2.3	Synthèse des dendrons contenant les chromophores	54
3.2.4	Synthèse des dyades par la CuAAC	56
3.3	Caractérisation	57
3.3.1	Fulléropyrrolidine 6	57
3.3.2	Chromophores	58
3.3.2.1	UV-Vis et IR	58
3.3.2.2	RMN	60
3.3.3	C ₆₀ -Chromophores	63
3.3.3.1	UV-Vis	63
3.3.3.2	RMN	65
3.3.4	Electrochimie	66
3.3.4.1	Série C ₆₀ -ZnP	66
3.3.4.2	Série C ₆₀ -ZnPc	69
3.3.4.3	Série C ₆₀ -ZnP/ZnPc	71
3.3.5	Caractérisation photophysique	73
3.4	Auto-assemblage	76
3.4.1	Analyse par microscopie à force atomique	76
3.4.1.1	C ₆₀ -2ZnP 1	76
3.4.1.2	C ₆₀ -2ZnPc 2	80
3.4.1.3	C ₆₀ -ZnP/ZnPc 3	81
3.4.2	Analyse par microscopie électronique à balayage	82
3.5	Conclusion	89
4	Hybrides à base de molécules organiques et d'ADN	92
4.1	Introduction	92
4.2	Synthèse des hybrides à base de fullerène	96
4.2.1	Synthèse des bis-adduits de fullerène	96
4.2.2	Couplage du fullerène avec l'ADN	97
4.2.2.1	Couplage peptidique	97
4.2.2.2	Autres couplages	98
4.2.2.3	Couplage par CuAAC	99
4.3	Synthèse d'hybrides à base de porphyrines	103
4.3.1	Synthèse des adduits porphyrines/ADN	104

4.3.2	Chromatogramme et UV-Vis	105
4.3.3	Gel électrophorétique	107
4.3.4	Spectres de masse	108
4.3.5	Assemblage des adduits A ₄ d'ADN/porphyrine avec des nanoparticules d'or	110
4.3.6	Hybridation des porphyrines avec des oligonucléotides complémentaires.	112
4.4	Synthèse et caractérisation des adduits ODN/adamantane	115
4.4.1	Première série	116
4.4.2	Deuxième série	118
4.4.2.1	Synthèse	118
4.4.2.2	Caractérisations	120
4.4.2.3	Hybridation des adamantanes avec des oligonucléotides complémentaires	122
4.5	Synthèse et auto-assemblage 3D à base du fullerène	122
4.6	Conclusion	124
5	Fonctionnalisation des nanotubes de carbone	127
5.1	Introduction et généralité sur les nanotubes de carbone	127
5.1.1	Structure et propriétés des nanotubes de carbone	127
5.1.2	Chimie des nanotubes de carbone	129
5.1.2.1	Fonctionnalisation covalente des nanotubes	130
5.1.2.2	Synthèse des dyades SWNTs-chromophores par la « click-chemistry »	133
5.2	Fonctionnalisation des nanotubes de carbone avec des dendrimères ZnP, ZnPc de première génération	136
5.2.1	Synthèse	136
5.2.2	Caractérisation	138
5.2.2.1	Spectres d'absorption UV-Vis et spectres d'émission	138
5.2.2.2	Spectroscopie Raman	141
5.2.2.3	Analyse XPS	145
5.2.2.4	Etudes d'AFM et de MEB	147
5.3	Fonctionnalisation des nanotubes de carbone avec des dendrimères de porphyrines et de phthalocyanines de deuxième génération	148
5.3.1	Synthèse	149
5.3.2	Caractérisation	151
5.3.2.1	Spectres d'absorption UV-Vis et spectres d'émission	151
5.3.2.2	Spectres Raman	153

5.4	Conclusion	154
6	<i>Conclusion et perspective</i>	158
7	<i>Partie expérimentale</i>	162

Chapitre 1 : Introduction

1 Introduction

Dans ce premier chapitre, je vais introduire les concepts ainsi que les différents objets moléculaires qui font l'objet de cette thèse. Ainsi, je commencerai par décrire ce que nous pouvons définir comme les briques moléculaires de base de ce travail et qui sont le fullerène ainsi que les porphyrines et les phtalocyanines. Ensuite, je présenterai l'assemblage bio-dirigé en me concentrant sur les assemblages à base d'ADN et en présentant quelques travaux remarquables.

1.1 Description des briques de base et des concepts

1.1.1 Le Fullerène

1.1.1.1 La découverte du fullerène^{1,2}

Découverts en 1985 par Harold Kroto, Robert F. Curl et Richard E. Smalley - ce qui leur a valu le prix Nobel de Chimie en 1996, les fullerènes sont des molécules cages exclusivement composées de carbone. Ils constituent la troisième forme allotropique du carbone après le graphite et le diamant.

Bien que cette molécule sphérique ait été mentionnée dans la littérature spécialisée depuis les années soixante-dix, ce concept restait purement théorique. En 1985 alors qu'ils étudient l'existence de chaînes carbonées dans le milieu interstellaire, Harold Kroto, Robert F. Curl et Richard E. Smalley produisent des agrégats de carbone comportant de manière reproductible un certain nombre d'atomes (C_{60} , C_{70} , ...). Après avoir effectué de nombreux modèles, ils émirent l'hypothèse audacieuse que la molécule pouvait avoir une géométrie sphérique similaire à celle d'un ballon de football. L'annonce a fait grand bruit mais a provoqué néanmoins de nombreuses réticences, en particulier chez les adeptes d'une molécule plate plutôt que sphérique.

1.1.1.2 Production des fullerènes

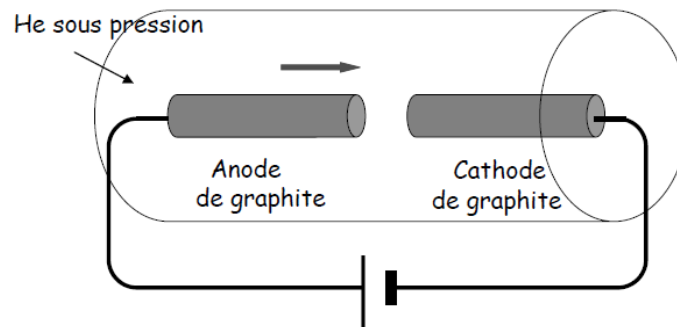


Figure 1 : Production de fullerène

La technique qui permet la production de fullerènes à grande échelle a été mise au point en 1990 par Krätschmer et Huffman.³ Cette méthode est basée sur la vaporisation de carbone sous une atmosphère d'hélium (figure 1). La matière obtenue est constituée d'un mélange de fullerènes solubles (C_n , $n < 100$), de fullerènes dits « géants » (C_n , $n > 100$), de nanotubes et de carbone amorphe. Par des techniques d'extraction, il est alors possible d'isoler les fullerènes solubles de la suie. Cet extrait contient essentiellement du C_{60} (environ 60%) et du C_{70} (environ 20%), les autres fullerènes (C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} , C_{90} , C_{94} et C_{96}) sont nettement moins abondants. Des méthodes chromatographiques permettent ensuite de séparer les différents fullerènes.

1.1.1.3 Le fullerène C_{60}

Jusqu'à la découverte des fullerènes, en 1985, on ne connaissait que deux formes allotropiques du carbone : le diamant et le graphite. Les fullerènes sont des molécules constituées uniquement de carbone et ont la propriété remarquable de former des cages fermées (figure 2).

Ce sont les premiers représentants d'une grande famille de composés qui sont largement étudiés maintenant et qui sont les nanotubes de carbone.

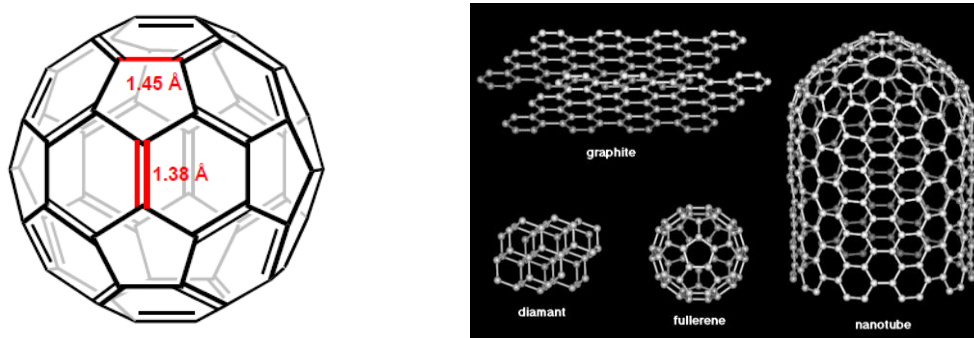


Figure 2 : Les formes allotropiques du carbone et la structure du C_{60}

Les fullerènes présentent une grande variété de tailles et de morphologies. Tandis qu'ils doivent tous avoir 12 pentagones, le nombre et l'arrangement des hexagones peuvent changer. Ainsi, diverses molécules carbonées existent (de formule générale C_n) comme C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{84} ...⁴ Elles sont toutes constituées d'un nombre pair d'atomes de carbone.

Le plus populaire des fullerènes est le C_{60} dont l'aspect extérieur est celui d'un ballon de football. C'est à la fois le plus stable et le plus abondant des fullerènes. Il a une géométrie icosaédrique (I_h), dans laquelle tous les atomes de carbones sont identiques et est formé de 12 pentagones et de 20 hexagones. Les cycles à six qui composent le fullerène n'ont pas la structure du benzène et cette molécule n'est pas aromatique comme le benzène (la règle des $4n+2$ électrons π délocalisés). Les études par diffraction des rayons X ont montré qu'il existe deux types de liaisons dans le C_{60} : les liaisons doubles entre deux cycles à 6 (au nombre de 30), appelée liaisons [6,6], mesurent 1,38 Å et les liaisons simples entre un cycle à 5 et un cycle à 6 (au nombre de 60), appelées liaison [5,6], mesurent 1,45 Å.⁵ Les cycles à 6 ont donc une structure de cyclohexatriène.

Une des propriétés très intéressante du C_{60} est sa capacité à accepter jusqu'à six électrons et ceci par étapes distinctes et électrochimiquement réversibles. C'est en 1992 que le groupe de L. Echegoyen a réussi à générer et détecter par étapes distinctes six espèces anioniques C_{60}^{n-} .⁶ Les potentiels mesurés ($E_{1/2}$) sont -0.98, -1.37, -1.87, -2.35, -2.85, et -3.26 V vs. Fc^+/Fc (figure 3).

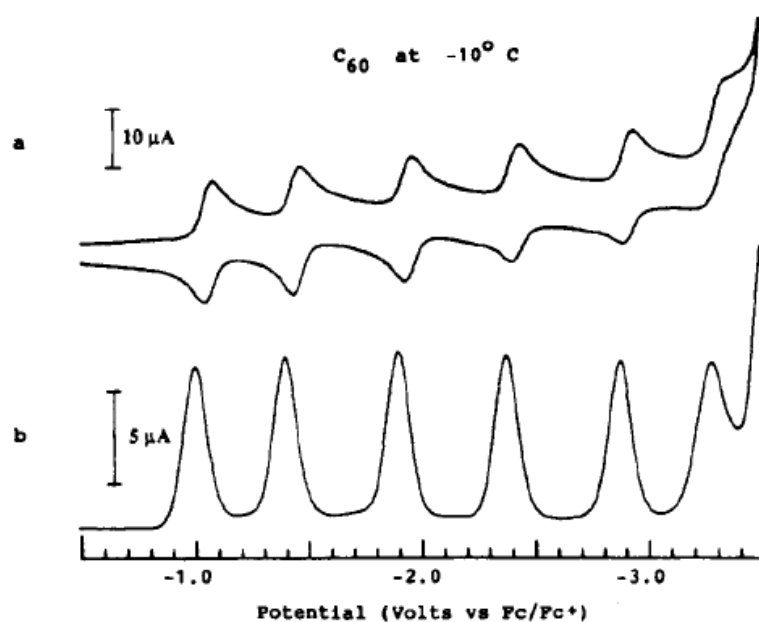


Figure 3 : Réduction du C_{60} dans un mélange acétonitrile/toluène avec $TBAPF_6$ comme électrolyte à $-10^\circ C$:⁶ a) voltamétrie cyclique à une vitesse de 100 mV/s et b) à une vitesse de 25 mV/s

1.1.1.4 La fonctionnalisation du fullerène C_{60}

A cause de la faible délocalisation des électrons π , le C_{60} présente une réactivité similaire aux alcènes déficients en électrons et réagit donc facilement avec les espèces riches en électrons.

Les réactions de fonctionnalisation du C_{60} sont nombreuses, nous ne les détaillerons pas toutes. Une grande quantité de dérivés du C_{60} ont été obtenus par deux méthodes essentiellement : les additions nucléophiles (réaction de Bingel), les cycloadditions [4+2] et [3+2], c'est pourquoi nous développerons plus particulièrement ces deux réactions (figure 4).

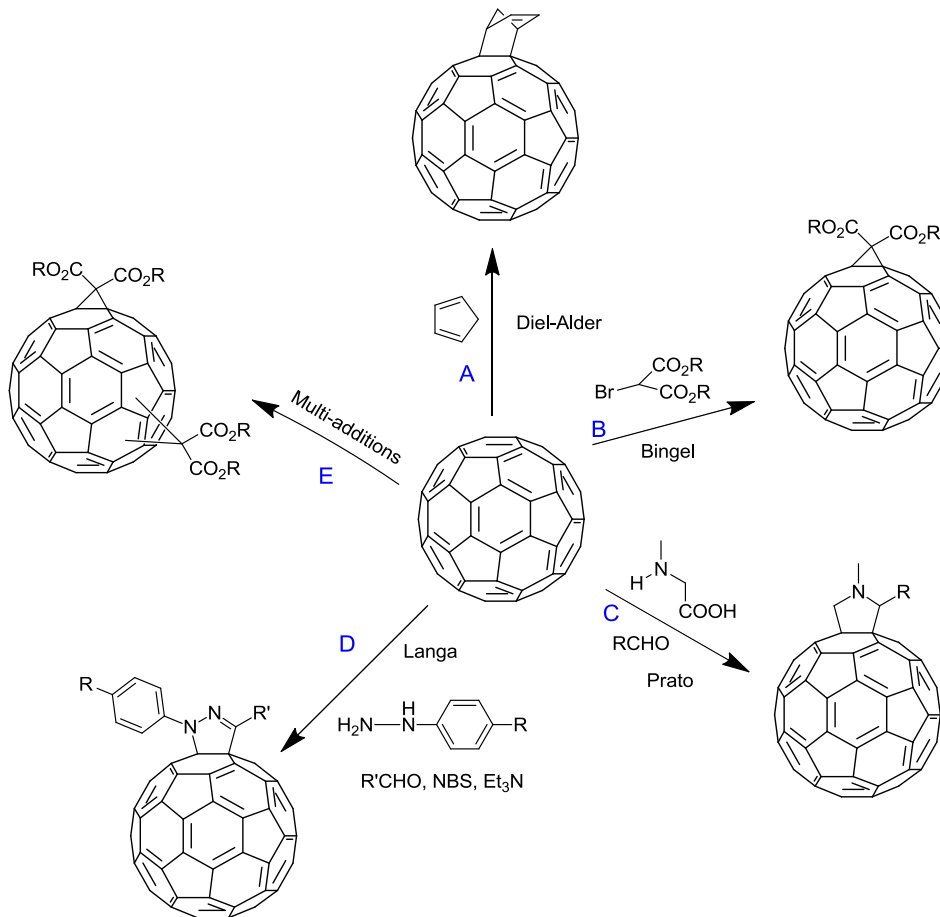


Figure 4 : Différentes réactions de fonctionnalisation de C_{60} .

A. Cycloaddition [4+2] : Réaction de Diels-Alder

Les doubles liaisons des C_{60} sont de bons diénoophiles. Ainsi, le fullerène peut réagir avec différents diènes par une réaction de cycloaddition de type Diels-Alder.

Dans le premier exemple de réaction de Diels-Alder le C_{60} a été mis à réagir avec le cyclopentadiène.⁷ L'addition du cyclopentadiène à une solution de fullerène dans le toluène à température ambiante a conduit à un produit de mono-addition avec 74% de rendement.

B. Réaction de Bingel

La réaction de Bingel,⁸ mise au point 1993, est une cyclopropanation. Le carbanion généré in situ, obtenu par déprotonation par NaH ou DBU (1,8-diazabicyclo [5.4.0]undec-7-ene) d'un α -haloester ou d'une α -halocétone, est additionné sur le C_{60} . Le dérivé intermédiaire RC_{60}^- , après la réaction de substitution nucléophile intramoléculaire suivie du départ de l'ion halogénure conduit alors à un méthano-fullerène. L'addition nucléophile se fait sur une double liaison entre deux hexagones. Un exemple est représenté avec la figure 5.

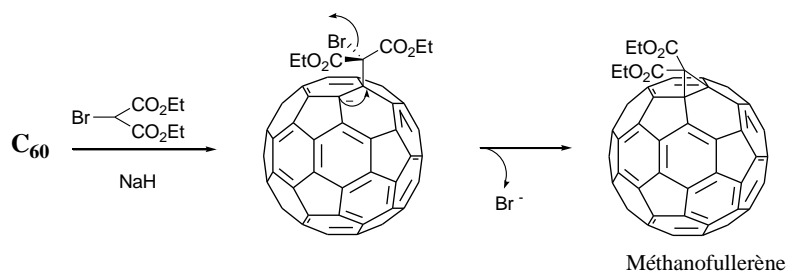


Figure 5 : Cyclopropanation du C_{60} par le bromomalonate de diéthyle dans le toluène avec NaH comme base auxiliaire

C. Réaction de cycloaddition [3+2] de Prato

La réaction de Prato^{9,10} est un exemple de réaction de cycloaddition [3+2] à partir des ylures d'azométhine qui sont des dipôles 1,3 très réactifs. Ces ylures sont générés in situ après décarboxylation de sels d'iminium, formés par condensation d'acides aminés sur des aldéhydes. Ces ylures vont ensuite réagir sur le C_{60} pour former des fulleropyrrolidines (figure 6).

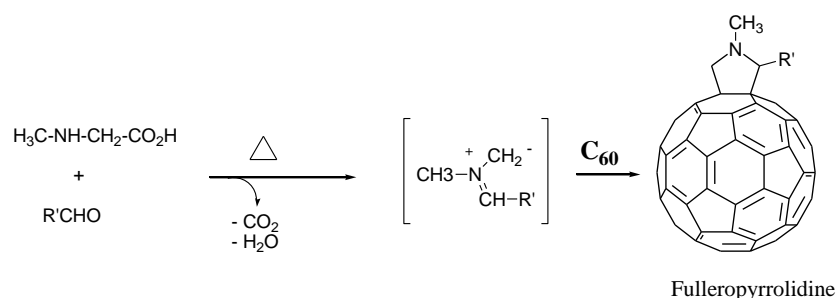


Figure 6 : Exemple de réaction de Prato

La diversité dans le choix de l'aldéhyde et de l'acide aminé permet alors la préparation d'un grand nombre de fulleropyrrolidines substituées. Grâce à ce fait, cette procédure est la plus couramment utilisée aujourd'hui pour fonctionnaliser le C_{60} .

D. Les nitriles imines

La fonctionnalisation décrite par Langa et al. est une cycloaddition [3+2] qui conduit à des pyrazolino[60]fullerènes.¹¹ Le dipôle 1,3 est généré in situ à partir d'un aldéhyde et d'une phénylhydrazine en présence de triéthylamine. Cette réaction permet d'obtenir rapidement une fonctionnalisation du C_{60} avec de bons rendements.

E. Réaction de multi-additions

Après la première fonctionnalisation, les liaisons [6,6] restantes du C_{60} ne sont pas identiques et, en principe, 8 différents régioisomères peuvent être formés par addition d'un second adduit. A cause de sa structure tridimensionnelle et de sa symétrie, la polyaddition sur le

fullerène C₆₀ est susceptible de conduire à un grand nombre de composés possédant des symétries particulières et pouvant être chiraux.

La nomenclature IUPAC¹² peut être utilisée pour nommer les différents régioadduits. Cependant on utilise généralement une description différente proposée par Hirsch.¹³ Les différentes positions d'un second adduit par rapport à une première fonctionnalisation sont appelées *cis*-n (n = 1–3) (quand ils sont situés dans le même « hémisphère »), *équatorial* (*e*) et *trans*-n (n = 1–4) (quand ils sont situés dans l'autre « hémisphère ») (figure 7).

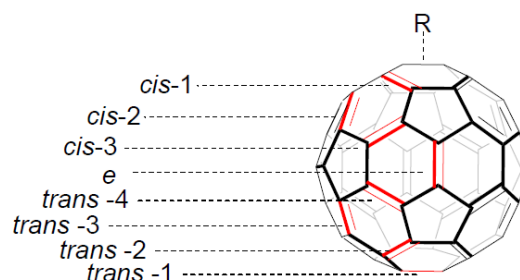


Figure 7 : Nomenclature des différents bis-adduits selon Hirsch

La double cyclopropanation du C₆₀ par la réaction de Bingel avec le diéthyle 2-bromomalonate conduit à la formation de 7 isomères, qui ont été isolés par chromatographie (figure 8a).¹⁴

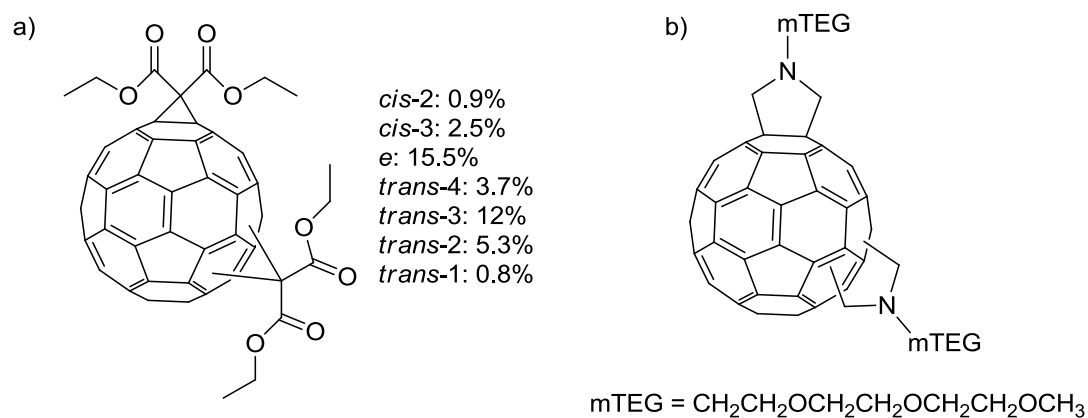


Figure 8 : a) Résultat de la cyclopropanation du C₆₀ par la réaction de Bingel avec le 2-bromomalonate d'éthyle ; b) Fulléropyrrolidones isolés par Prato.

En 2001, Prato et ses collègues ont isolé et caractérisé avec succès les 8 bis adduits formés par une double réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire (figure 8b).¹⁵

Alors que les bis adduits de fullerène peuvent être purifiés relativement facilement, il n'en va pas de même pour les tris et tétra adduits du fait du très grand nombre de régioisomères qui peuvent être formés. Dans ce cas, il faut recourir à des templates qui permettent d'obtenir un

seul ou un nombre limité de régioisomères. Cette approche a été particulièrement étudiée par le groupe d'Andreas Hirsch.¹⁶ En fonction de la taille des chaînes entre les groupements malonates, des régioisomères différentes peuvent être formées et ceci de façon sélective. La réaction de *cyclo*-[3]-octylmalonate avec du C₆₀ conduit principalement au *e,e,e*-trisadduit avec un sous-produit minoritaire : le *trans*-4, *trans*-4, *trans*-4-trisadduit. Tandis qu'avec le *cyclo*-[3]-tétradecylmalonate dans la même condition, le *trans*-3, *trans*-3, *trans*-3-trisadduit est isolé comme le seul produit de réaction (figure 9).

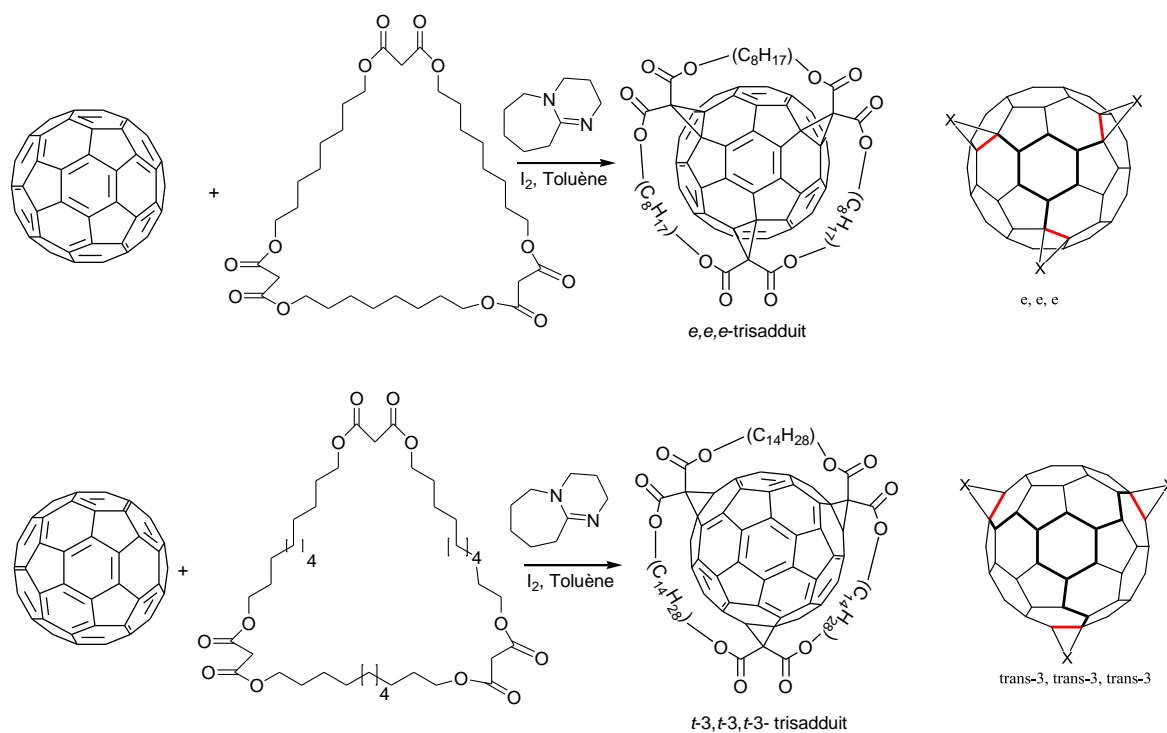


Figure 9 : Synthèse de deux différents régioisomères de trisadduits de fullerène

1.1.2 Porphyrines et phtalocyanines

1.1.2.1 Les Porphyrines

1.1.2.1.1 Structure et nomenclature

Les porphyrines sont des molécules macrocycliques composées de 4 unités pyrroles reliées par des ponts méthynes (CH) (figure 10). Elles peuvent complexer de nombreux cations ; elles sont impliquées dans le transport de l'oxygène lorsque ce cation est du fer. Elles entrent alors dans la composition de l'hémoglobine et dans un grand nombre de protéines ayant pour fonction l'oxydation. Lorsque le cation central est du magnésium (II), ces molécules sont la base de la chlorophylle qui est impliquée dans la photosynthèse.

Les porphyrines sont des macrocycles fortement conjugués. Ces composés présentent un squelette de base aromatique, l'aromaticité étant due à un système de 26 électrons π . De ce fait, ces macrocycles présentent une grande stabilité ainsi qu'une forte coloration. En outre, les porphyrines se comportent en fonction du pH comme des diacides ou des dibases, ce qui entraîne leur métallation par presque tous les métaux.¹⁷ Lorsqu'elles ne sont pas métallées, elles portent le nom de porphyrines bases libres.

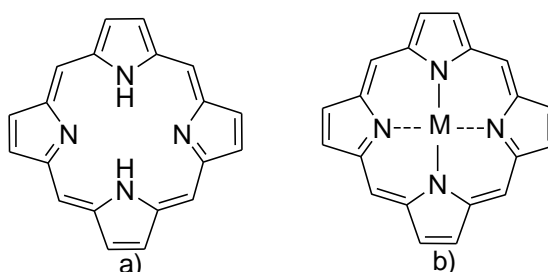


Figure 10 : a) Porphyrine base libre ; b) Porphyrine métallée

Dans les années 30, le chimiste allemand Hans Fischer propose pour la première fois un système de nomenclature encore utilisé de nos jours pour désigner les porphyrines substituées sur les positions β -pyrroliques (figure 11). Ainsi, les atomes de carbone des positions méthynes, aussi appelés « méso » sont numérotés α , β , γ et δ et les carbones β -pyrroliques sont notés 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8. La complexité des porphyrines synthétisées augmentant, une numérotation systématique du macrocycle a été adoptée en 1987¹⁸ afin de simplifier la nomenclature de ces molécules. Les carbones méso portent alors les numéros 5, 10, 15, 20, les positions α et β des cycles pyrroliques sont notées respectivement 1, 4, 6, 9, 11, 14, 16, 19 et

2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 et enfin les numéros 21, 22, 23, 24 ont été attribués aux quatre atomes d'azote.

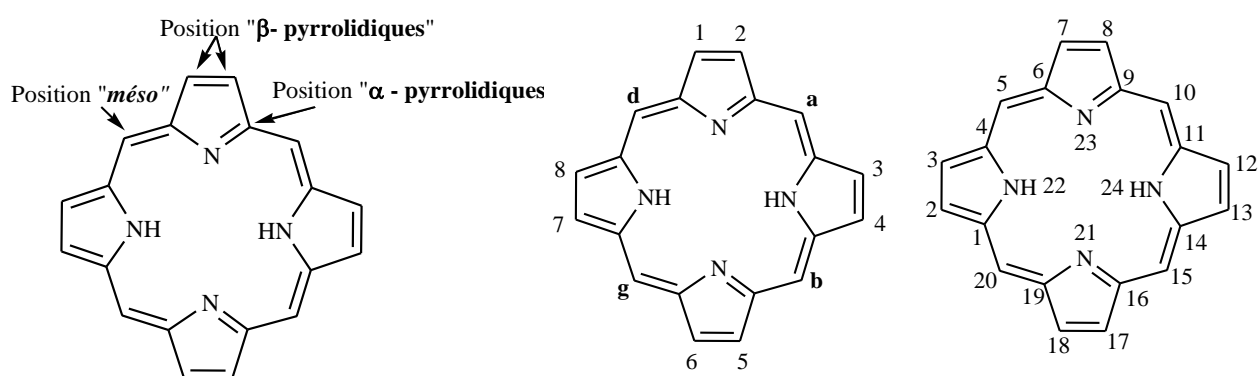


Figure 11 : Système de nomenclature conventionnel du macrocycle.

Possédant un système d'électrons π fortement conjugué, ces molécules absorbent dans le domaine du visible et présentent un spectre d'absorption très caractéristique résultant de transitions $S_0 \rightarrow S_2$ et $\pi \rightarrow \pi^*$. Il se compose d'une bande intense ($\epsilon > 100000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) entre 390 et 430 nm appelée bande de Soret ou bande B et de quatre autres bandes situées entre 480 et 700 nm d'intensité dix à vingt fois plus faible appelées bandes Q (figure 12). Ces bandes Q sont notamment influencées par la présence d'un ion au centre de la porphyrine.

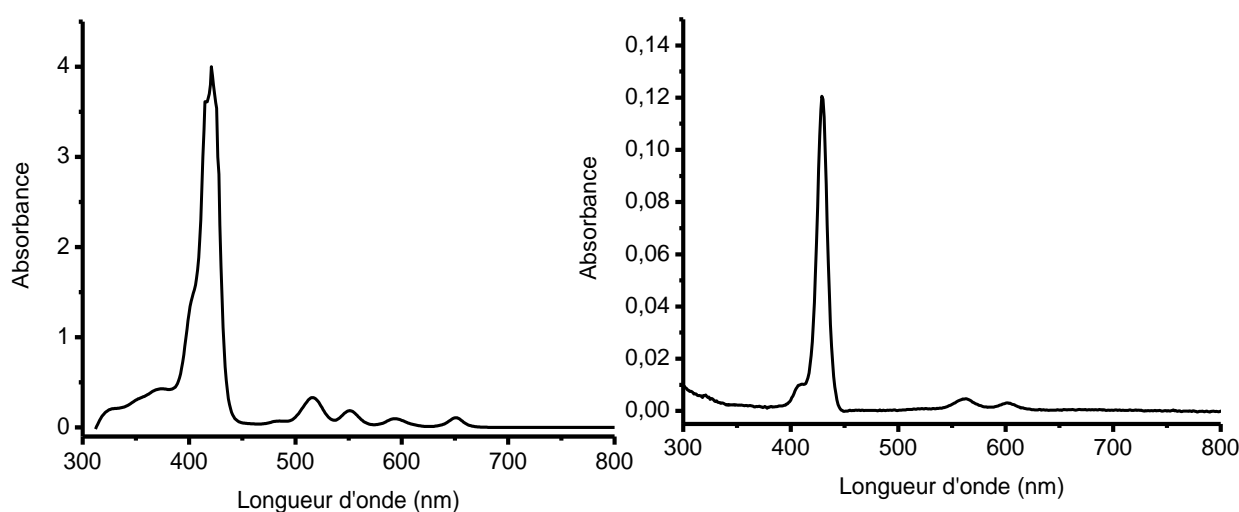


Figure 12 : Spectre UV-Visible de porphyrines : Porphyrine base libre (à gauche) et porphyrine métallée (à droite)

1.1.2.1.2 Synthèse des porphyrines

Nous nous sommes intéressés à la synthèse des porphyrines substituées en positions *méso*, nous détaillerons donc ses voies de synthèses dans la littérature.

➤ Méthode de Rothemund

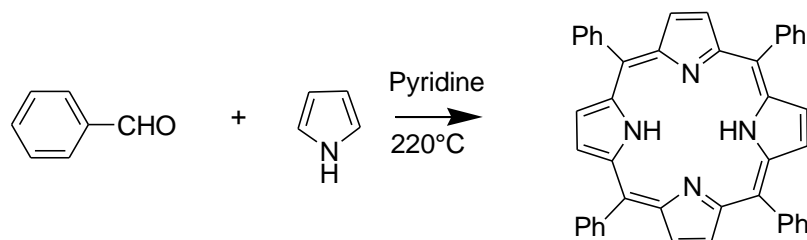


Figure 13 : Méthode de Rothemund appliquée à la synthèse de la *méso*-tétraphénylporphyrine

En 1935, Rothemund a décrit pour la première fois la synthèse d'une porphyrine symétrique substituée en position *méso*.¹⁹ En faisant réagir, sous atmosphère inerte, l'acétaldéhyde et le pyrrole dans le méthanol à diverses températures, il a obtenu, avec de très faibles rendements, la *méso*-tétraméthylporphyrine. En 1941, Rothemund a modifié sa procédure avec notamment l'utilisation d'aldéhyde aromatique. La méthode consiste à faire réagir le pyrrole et le benzaldéhyde dans une solution de pyridine sous atmosphère inerte en tube scellé à 220°C pendant 48 heures (figure 13). Il a obtenu la *méso*-tétraphénylporphyrine avec un rendement de l'ordre de 5%.²⁰

➤ Méthode d'Adler-Longo

En 1967, Adler et Longo²¹ ont apporté un important progrès la synthèse des porphyrines par condensation d'aldéhydes et de pyrrole. En condensant le benzaldéhyde et le pyrrole dans l'acide propionique pendant seulement 30 minutes à reflux dans un réacteur ouvert à l'air libre, ils ont formé la *méso*-tétraphénylporphyrine avec un rendement supérieur à 20%. La méthode d'Adler-Longo, encore largement utilisée, a permis l'utilisation d'une plus grande diversité d'aldéhydes, et par conséquent, la synthèse d'une importante variété de *méso*-tétraarylporphyrines symétriques.

Cette méthode peut aussi être utilisée pour former des porphyrines non symétriques par l'utilisation des 2 aldéhydes différents. Un mélange de plusieurs porphyrines substituées par un, deux, trois ou quatre groupements identiques est obtenu et doit être séparé.

Cette méthode dite des « aldéhydes mixtes » consiste à condenser dans l'acide propionique à reflux du pyrrole et deux aldéhydes différents (figure 14).²²

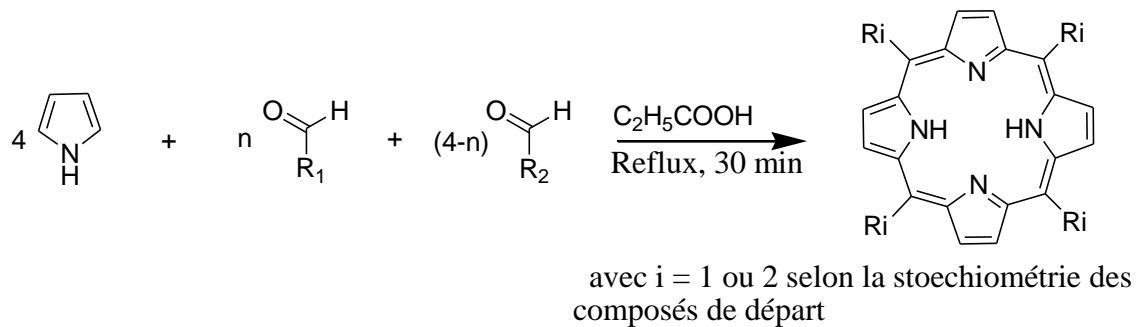


Figure 14 : Méthode des aldéhydes mixtes

➤ Méthode de Lindsey

Depuis les années 1980, Lindsey a synthétisé un grand nombre de *méso*-tétraarylporphyrines, en faisant réagir du pyrrole et des aldéhydes en présence d'acide trifluoroacétique ou de trifluorure de bore en quantité catalytique. La première étape de la réaction conduit à des porphyrinogènes qui sont oxydés par une quinone pour former des porphyrines *méso*-substituées avec de bons rendements (figure 15).²³

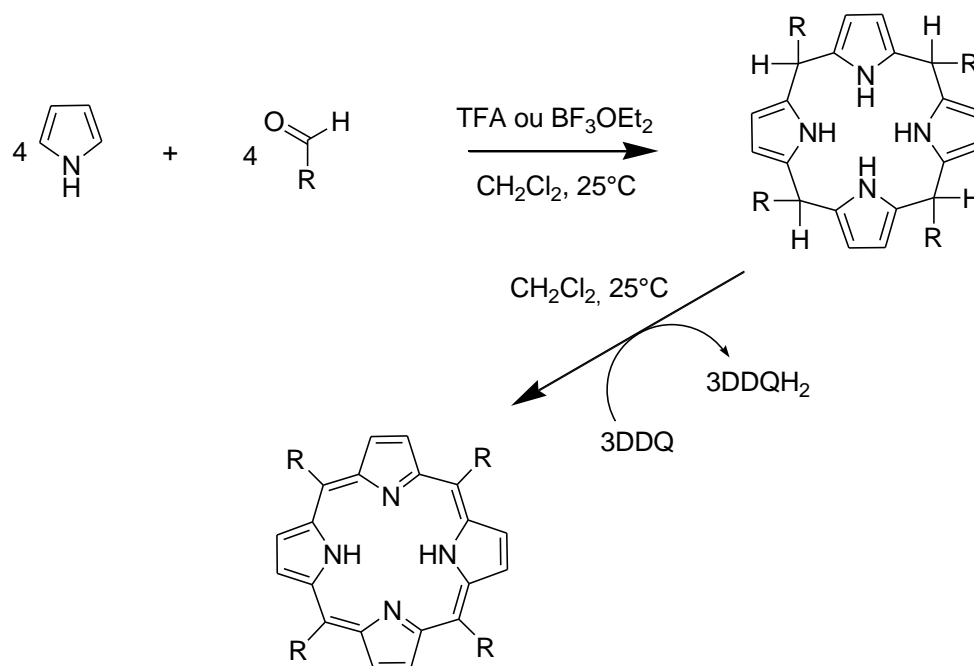


Figure 15 : Méthode de Lindsey

Une autre approche permettant de former des macrocycles tétrapyrroliques consiste à utiliser comme précurseur des dipyrrométhanés. Dans les années 60, Woodward et MacDonald²⁴ ont synthétisé des porphyrines β -substituées par réaction d'un dipyrrométhane non substitué sur

les positions 5 et 5' avec un 5,5'-bisformyldipyrrométhane. La méthode de MacDonald, connue sous le nom de méthode « 2+2 », conduit dans un premier temps à la formation d'un porphyrinogène qui est, dans un second temps, oxydé par une quinone. Cette stratégie a par la suite été très largement étudiée et appliquée à la synthèse de *méso*-porphyrines et plus particulièrement à la synthèse de *trans méso*-porphyrines (figure 16).

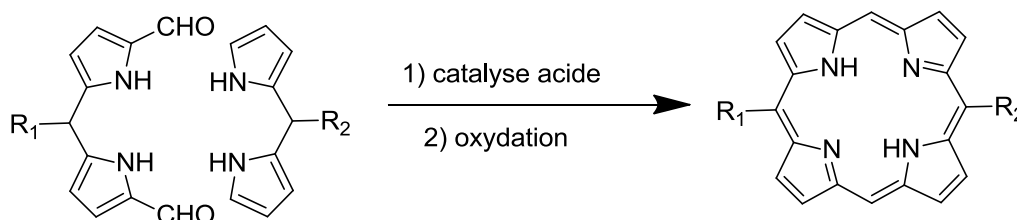


Figure 16 : Méthode « 2+2 » développée par MacDonald

1.1.2.2 Les phtalocyanines

1.1.2.2.1 Structure

L'origine du mot phtalocyanine (Pc) vient du mot grec « naphta » qui décrit un caractère visqueux ou huileux, et « cyanine » qui traduit une couleur bleue foncée portant sur le vert.

Les phtalocyanines sont des macrocycles formés par quatre groupements isoindoles qui constituent un système aromatique plan de 42 électrons π (figure 17).²⁵

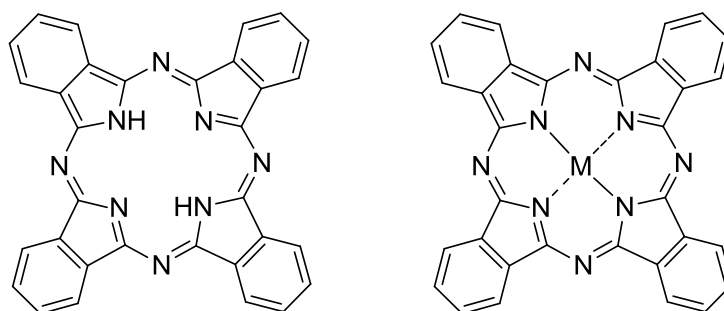


Figure 17 : Phtalocyanine d'hydrogène, $H_2[Pc]$, et métallée, $M[Pc]$.

Contrairement aux porphyrines, macrocycles proches par leur structure et qui sont des molécules essentielles à certaines fonctions biologiques, les phtalocyanines ne sont pas présentes dans la nature. La phtalocyanine est un colorant synthétique employé dans l'industrie pour fabriquer des encres. Les pigments à base de phtalocyanine ont été développés dans les années 1930 et sont très utilisés aujourd'hui dans la fabrication des peintures.

Les phtalocyanines sont des tétrabenzoporphyrines dans lesquelles les quatre atomes de carbone des ponts méthynes liant les sites pyrroliques sont remplacés par des atomes d'azote. Par conséquent, les phtalocyanines sont aussi appelées tétraaza-tétrabenzoporphyrines ou tétrabenzoporphyrazines. Les différences entre porphyrines et phtalocyanines peuvent être résumées de la façon suivante :

- Le système d'électrons π des phtalocyanines est plus délocalisé que celui des porphyrines en raison de la présence des noyaux aromatiques fixés sur les pyrroles,
- La taille de la cavité formée par les quatre atomes d'azote pyrroliques est plus petite d'environ 0,05 Å dans le cas des phtalocyanines.

Par ailleurs, les phtalocyanines sont stables chimiquement et thermiquement. Les phtalocyanines ont la possibilité d'incorporer au sein de leur cavité 70 différents cations métalliques.²⁶

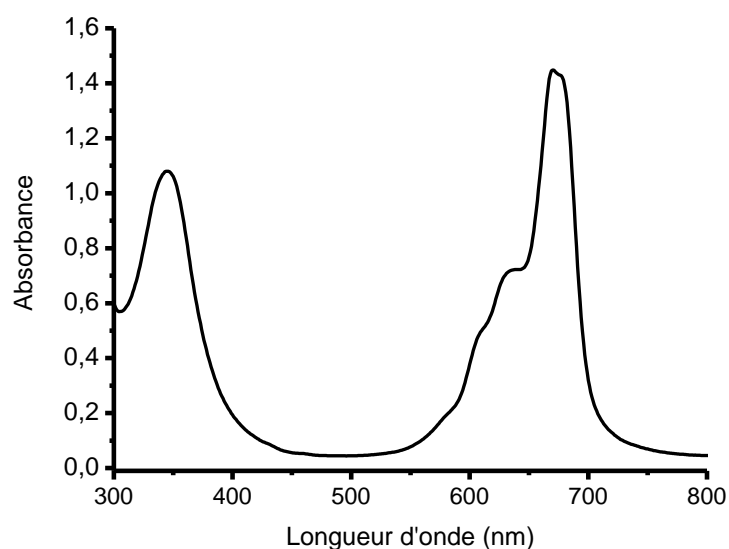


Figure 18 : Spectre UV-visible du phtalocyanine de zinc

L'absorption intense du macrocycle phtalocyanine dans le domaine du visible est sa propriété principale. Les spectres d'absorption électronique comprennent deux bandes caractéristiques : la bande Q entre 600 et 700 nm, et la bande B ou Soret entre 300 et 400 nm (figure 18). Les coefficients d'absorption sont élevés (de l'ordre de $100000 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Dans le cas d'une phtalocyanine non métallée (base libre), de symétrie plus faible, les bandes B et Q sont dédoublées.

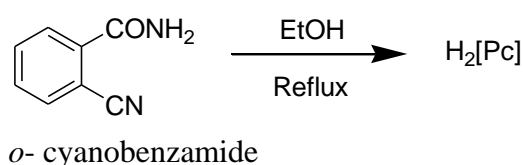
Les spectres d'absorption UV/VIS présentent donc une allure générale proche d'une phtalocyanine à une autre, ce qui n'exclut pas des différences dans les coefficients

d'extinction molaire et les positions des pics. La substitution de la périphérie du macrocycle permet une certaine modification des propriétés électroniques.

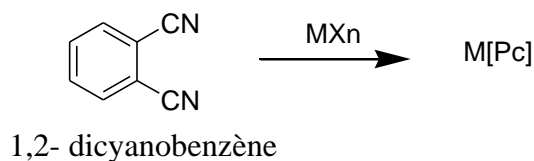
1.1.2.2.2 Synthèse des phtalocyanines

Les modes de synthèse et les produits de départ sont très nombreux, nous nous limiterons ici à la voie la plus couramment suivie.

En 1907, Braun et Tcherniac ont observé la formation d'un composé bleu-vert insoluble, lors du chauffage d'*o*-cyanobenzamide dans l'éthanol à reflux.²⁷



La méthode la plus couramment utilisée est la cyclisation en phtalocyanine du 1,2-dicyanobenzène (phtalonitrile), ou de l'un de ses analogues, en présence ou non de l'élément à complexer.



La cyclotétramérisation se fait à haute température (aux alentours de 200°C) avec ou sans solvant.^{28,29} Souvent la réaction est réalisée en présence de base 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ène (DBU) ou alcoolate.³⁰ Le mécanisme a été proposé par Oliver et Smith (figure 19).³¹

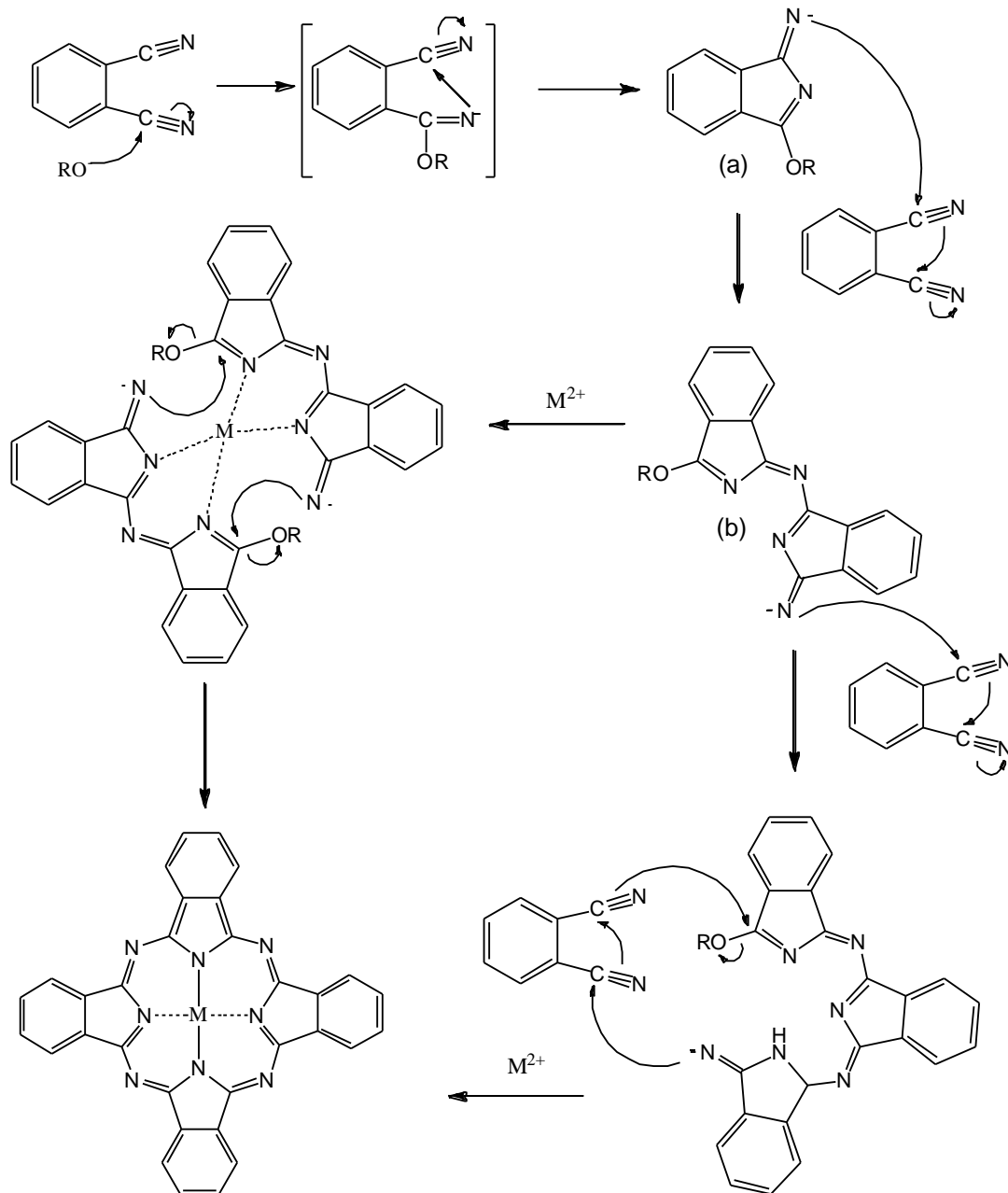


Figure 19 : Mécanisme de cyclisation du phtalonitrile en phtalocyanine tel qu'il a été proposé par Oliver et Smith.

La première étape de la cyclisation (figure 19) est la réaction d'un alcoolate RO^- par addition nucléophile sur le carbone d'une des fonctions nitriles du 1,2-dicyanobenzène pour former l'intermédiaire (a). La seconde étape est la réaction entre l'intermédiaire (a) et le phtalonitrile qui conduit à l'intermédiaire (b). A partir de cet intermédiaire, le processus se poursuit par la réaction de (b) sur une nouvelle molécule de phtalonitrile ou par dimérisation.

1.1.3 Réaction « Click-Chemistry » et fonctionnalisation du fullerène C₆₀ par la CuAAC

1.1.3.1 La click-chemistry

1.1.3.1.1 Généralité

Les applications de la "click-chemistry", avec plus de 1400 publications parues à ce jour, recouvrent de vastes domaines.³² Elles concernent la chimie thérapeutique, les sciences des matériaux, la biochimie, la chimie macrocyclique etc. Le terme « click-chemistry » définit un ensemble de réactions qui répondent à tous ou au maximum des critères suivant énoncés par Sharpless:³³

- être de large portée, et donner de bons rendements
- respecter le principe d'économie d'atomes
- générer des sous-produits inoffensifs qui pourront être éliminés par des méthodes non-chromatographiques
- être régiospécifique.
- l'utilisation de matériels et réactifs facilement disponibles
- l'absence de solvant ou l'utilisation de solvants verts
- une isolation simple du produit par cristallisation ou distillation
- compatible avec les conditions atmosphériques (présence d'eau et d'oxygène)

Parmi les réactions de « click-chemistry », la réaction qui a connu un essor considérable ces dernières années est la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen entre un azoture et un alcyne terminal (figure 20).³⁴ Optimisée par Sharpless et Meldal,^{35,36} cette réaction catalysée par le cuivre (I) conduit à la formation chimio- et régiosélective de 1,2,3-triazoles 1,4-disubstitués.

La cycloaddition entre un alcyne et un azide catalysé par le cuivre (CuAAC) répond à un grand nombre des critères énoncés par Sharpless. Il faut cependant noter que la présence d'oxygène doit être évitée à cause du catalyseur de Cuivre (I).

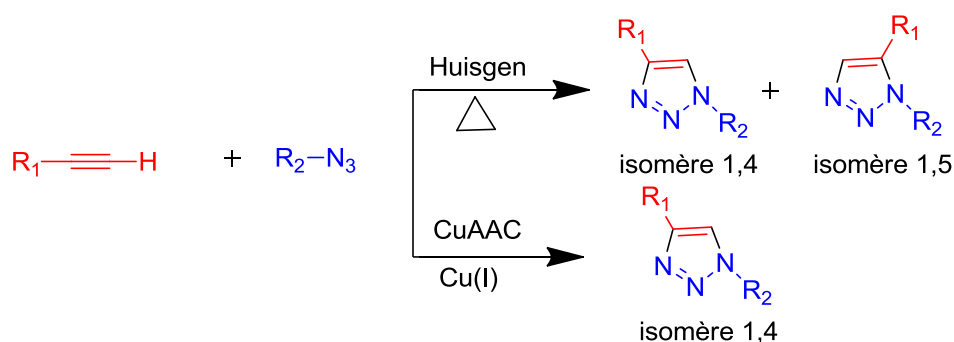


Figure 20 : Réaction de cycloaddition 1,3 dipolaire

1.1.3.1.2 Mécanisme de réaction

Afin de mieux saisir le rôle catalytique du cuivre lors de la réaction de cycloaddition et notamment la sélectivité pour le 1,2,3-triazole 1,4-disubstitué, un mécanisme a été proposé par Sharpless et ses collègues (figure 21).³⁷

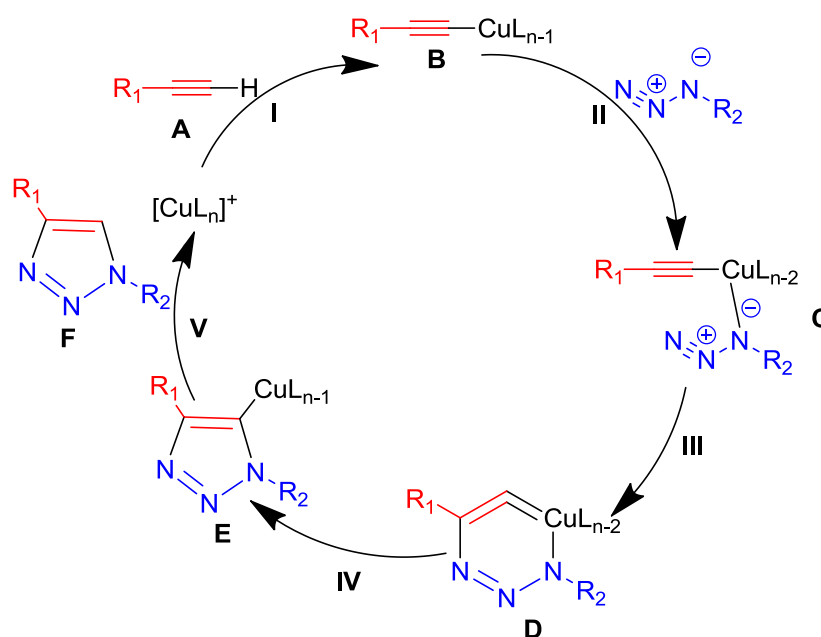


Figure 21 : Mécanisme de cycloaddition 1,3 catalysée par le CuI.

La première étape passe par la formation d'un acétylure de cuivre. La réaction peut se décomposer en quatre étapes et nécessite des ligands labiles autour de l'atome de cuivre, afin de permettre la fixation de l'azide :

- Dans un premier temps, l'alkyne (A) forme un complexe avec le cuivre nommé "Acétylure de cuivre" (B).

- L'atome de cuivre active alors la fonction azide, qui se substitue à un ligand pour former l'intermédiaire (C).
- Ce rapprochement spatial des deux parties réactives, face à face, rend possible l'attaque du C-2 de l'acétylure sur le N-3 terminal de l'azide pour donner le métallacycle non usuel à 6 chaînons (D), avec le cuivre au degré d'oxydation +III.
- Par contraction du métallacycle (D), le dérivé cuivre-triazole (E) est formé.
- Enfin, la protonation du dérivé cuivre-triazole permet de récupérer le composé triazolé 1,4-disubstitué (F) en régénérant le catalyseur cuivreux.

Des variantes de ce mécanisme ont été proposées, elles font intervenir des composés dinucléaires du cuivre.³⁸ Le mécanisme décrit sur la figure 22 suggère que l'acétylure et l'azoture ne sont pas nécessairement liés au même atome de cuivre.

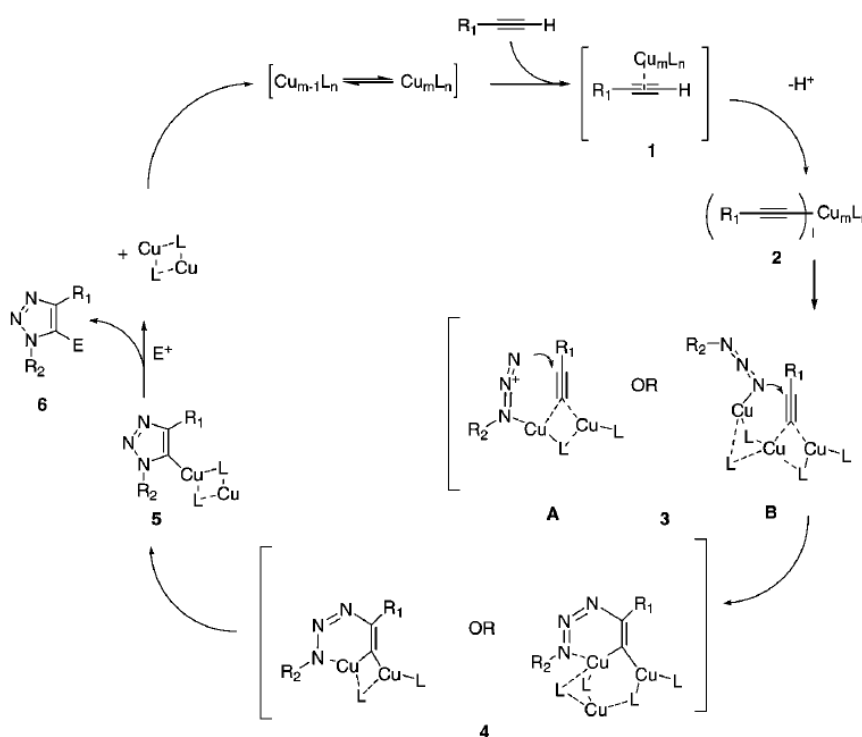


Figure 22 : Mécanisme plausible de la CuAAC

1.1.3.2 La fonctionnalisation du fullerène C₆₀ avec la porphyrine par la CuAAC

Le groupe de Nierengarten est le premier à avoir utilisé la CuAAC pour la fonctionnalisation du fullerène.^{39,40} Des dendrimères riches en fullerène ont été synthétisés par CuAAC ; la méthode de synthèse s'inspire largement des travaux précédents menés dans ce groupe.^{41,42} D'une façon similaire, l'année suivante, ils ont décrit le couplage entre une porphyrine

contenant 2 groupements phenylacétylènes en position meso avec des fullerènes portant des groupements azide (figure 23).⁴³

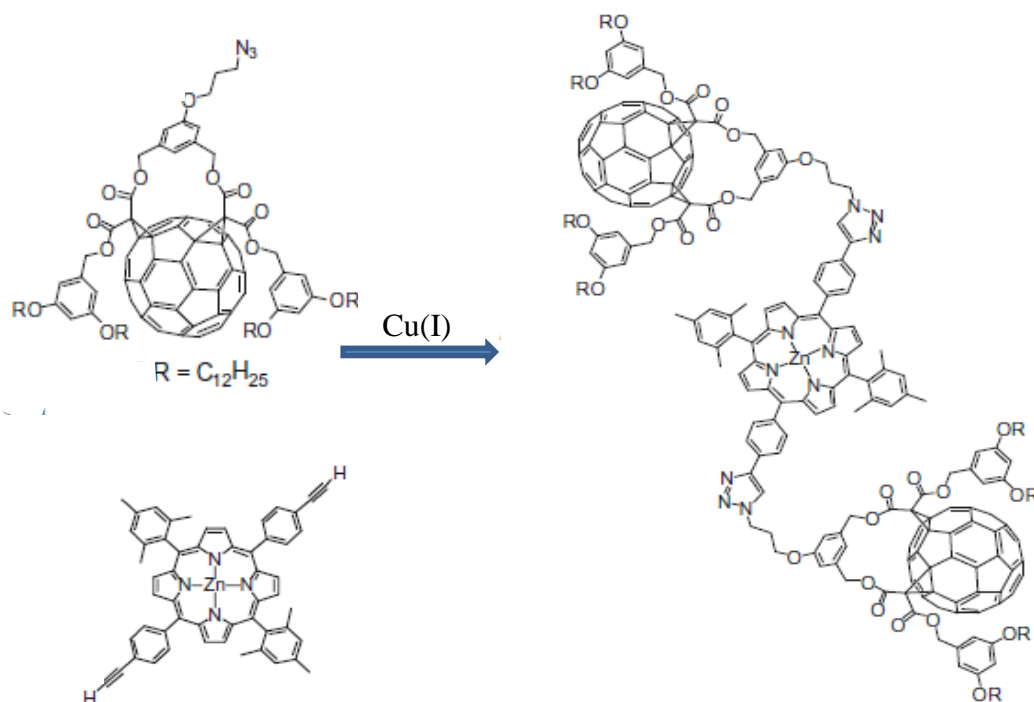


Figure 23 : Conjugué de fullerène-porphyrine construit par Nierengarten

En 2008, le groupe de Nierengarten a synthétisé un hexa-adduit du fullerène comportant 12 groupements azides (figure 24).⁴⁴ Ils ont ensuite fait réagir ce fullerène fonctionnalisé avec des molécules portant des triples liaisons et notamment des molécules électroactives comme des porphyrines et du ferrocène. Par la réaction de cycloaddition de Huisgen catalysé par le cuivre, ils ont pu obtenir des fullerènes hexa-adduits portant 12 porphyrines uniformément réparties sur la surface.

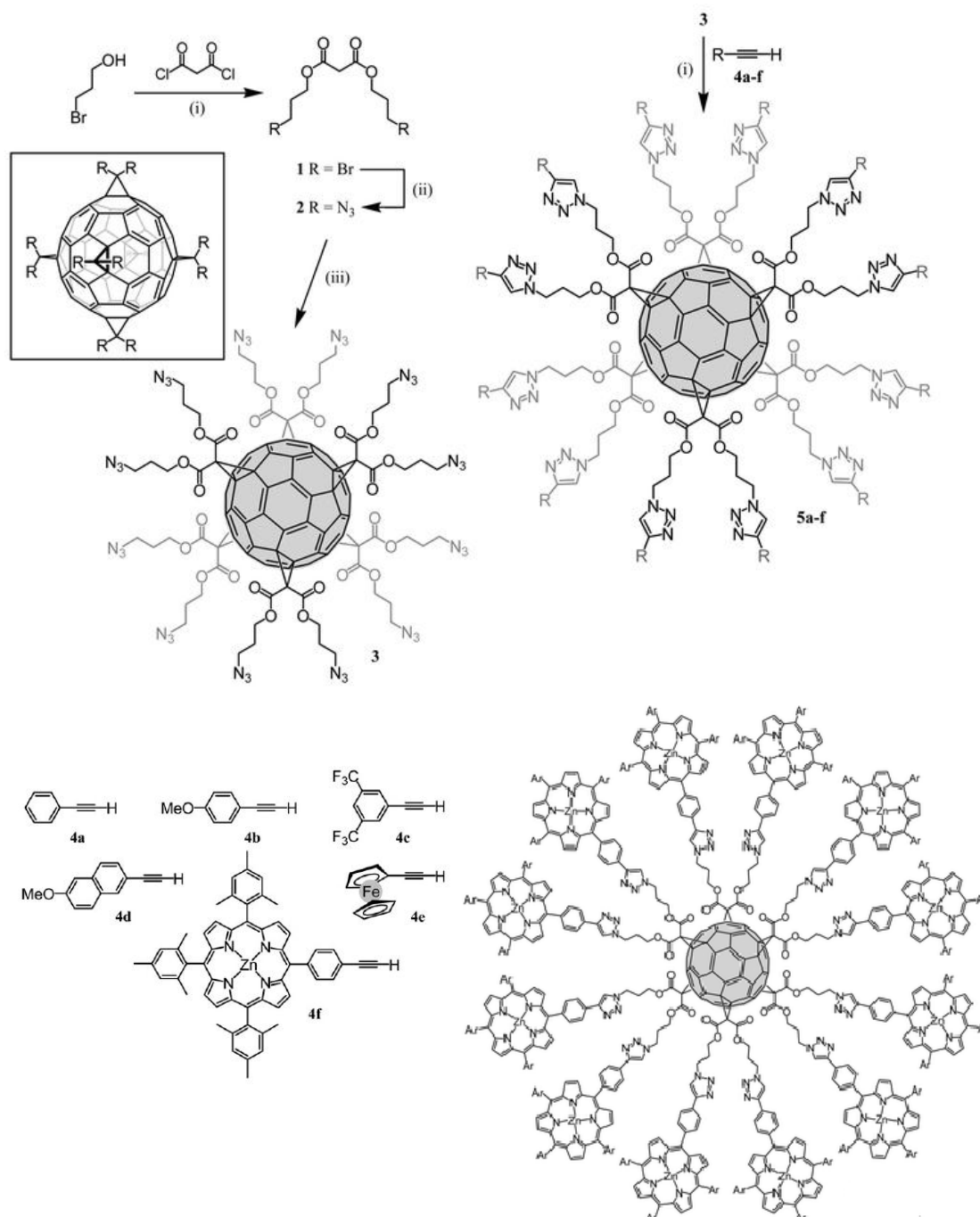


Figure 24 : Voie de synthèse de fullerène hexa-adduits de porphyrine

Toujours en 2008, Schuster et ses collègues ont rapporté un autre exemple d'hybride fullerène-porphyrine contenant des groupements triazoles (figure 25).⁴⁵ Ils ont tout d'abord fait réagir des porphyrines portant une triple liaison ou un azide avec un azidobenzaldéhyde ou un éthylnylbenzaldéhyde afin de former un aldéhyde fonctionnel qui a été ensuite greffé sur le C_{60} via la réaction de Prato. Cette stratégie est différente de celle de Nierengarten où la CuAAC est appliquée à la dernière étape entre le fullerène et la porphyrine.

En faisant varier la position des groupements alcyne et azide sur la porphyrine ou le fullerène, il est possible de modifier systématiquement la connectivité et la distance inter-chromophore. Ceci a une influence sur la dynamique des transferts électroniques intramoléculaires.⁴⁶

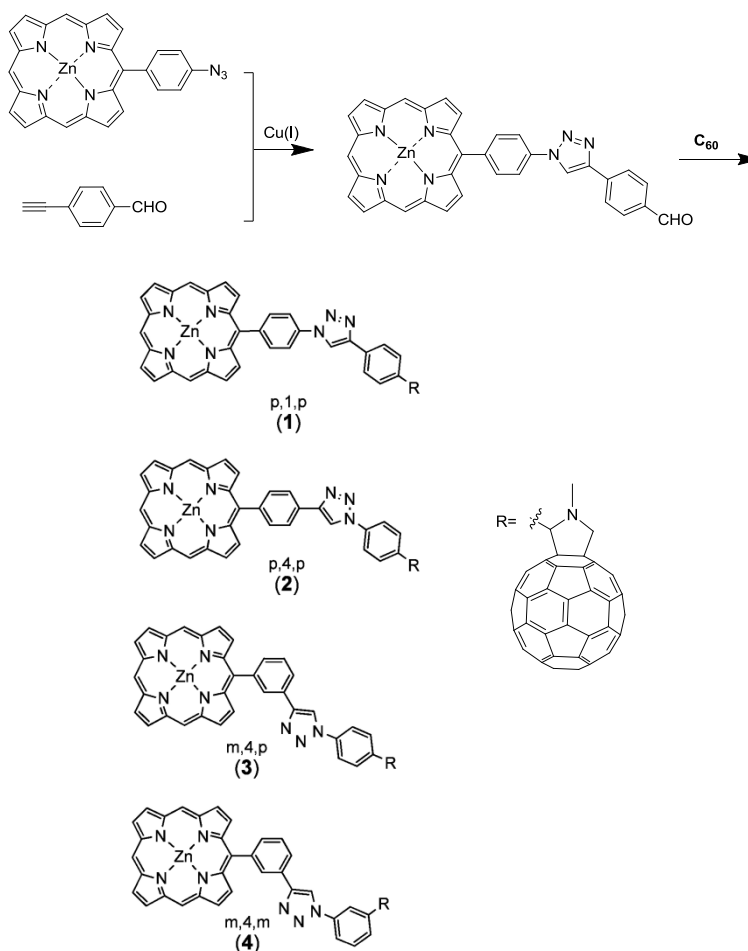


Figure 25 : Synthèse de porphyrine-triazole- C_{60} synthétisés par le groupe de Schuster

1.1.4 Auto-assemblages de fullerènes

Le C_{60} est un composé fortement hydrophobe et volumineux avec une parfaite symétrie icosaédrique. Compte tenu de ces propriétés optiques et électroniques, le fullerène est encore largement étudié pour la fabrication des matériaux fonctionnels: cellules photovoltaïques,⁴⁷ diode électroluminescente organique (OLED) (Organic Light-Emitting Diode),⁴⁸ transistor organique à effet de champ (OFET) (Organic Field Effect Transistor),⁴⁹ etc... Le bon fonctionnement de ces dispositifs optoélectroniques est souvent conditionné par l'organisation supramoléculaire du fullerène dans le matériau. Ainsi il est crucial pour l'optoélectronique organique de maîtriser les aspects d'organisation supramoléculaire.

Dans cette partie, nous essayerons de décrire de façon complète des différents systèmes d'auto-organisation du C_{60} .

A ce jour, beaucoup d'exemples de polymères supramoléculaires contenant du fullerène sont connus et il est possible de les classer en 4 types selon la stratégie de synthèse, suivie pour leur préparation, comme représenté dans la figure 26:⁵⁰ a) interactions entre les polymères fonctionnalisés avec des dérivés de C_{60} ; b) auto-assemblage de dérivés de C_{60} ; c) C_{60} multifonctionnalisé avec des polymères ; d) interaction entre le C_{60} non fonctionnalisé avec les groupements complexants.

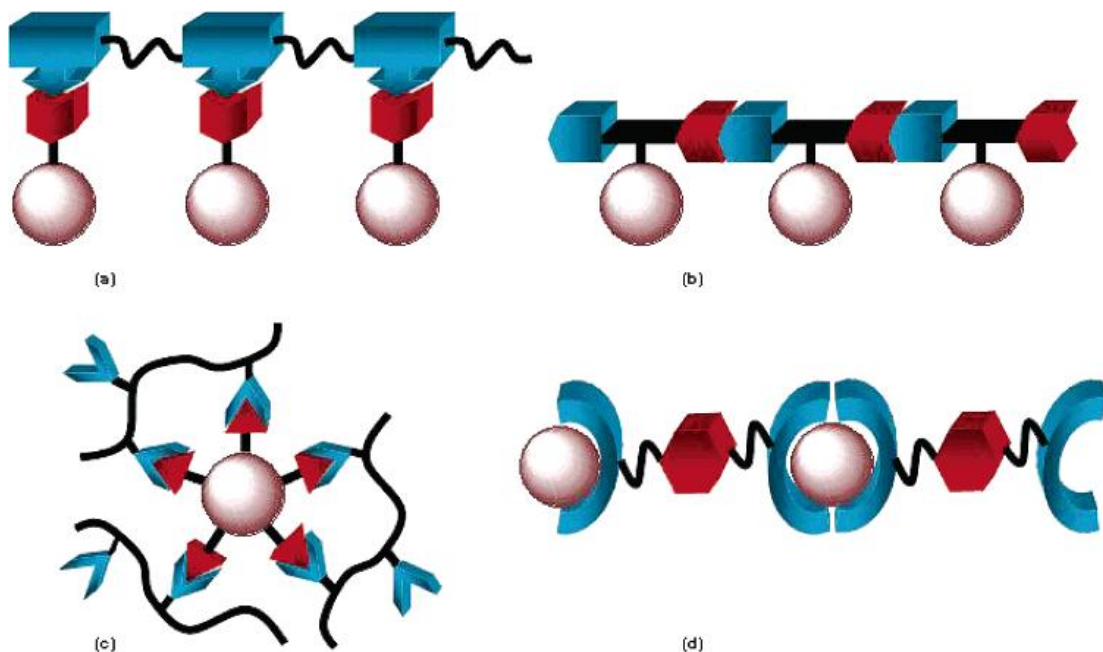


Figure 26 : Différents types de polymères supramoléculaires du fullerène

1.1.4.1 Polymère supramoléculaire de fullerène

➤ Interactions fullerène-polymère (approche a)

L'équipe de Goh a obtenu un polymère supramoléculaire en mélangeant un dérivé de C_{60} contenant un groupement acide carboxylique avec un polymère accepteur de proton (copolymère de styrène PS et de poly(4-vinylpyridine) P4VP) (figure 27).⁵¹

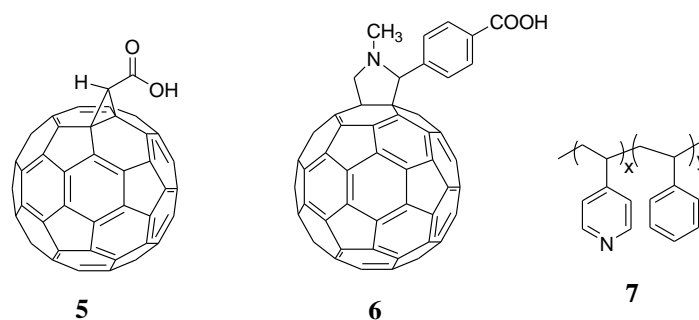


Figure 27 : Structure chimique des dérivés du fullerène et le polymère PS-P4VP.

Le fullerène **5** a une solubilité très limitée dans les solvants organiques et est seulement légèrement soluble dans le 1,2-dichlorobenzène. Par contre, le matériau supramoléculaire se dissout facilement dans le THF et le chloroforme, qui sont de bons solvants pour le polymère **7**. Les études réalisées par microscopie électronique en transmission ont clairement montré la différence de morphologie entre des complexes C_{60} non fonctionnalisés/**7** et des complexes **5/7** (figure 28).

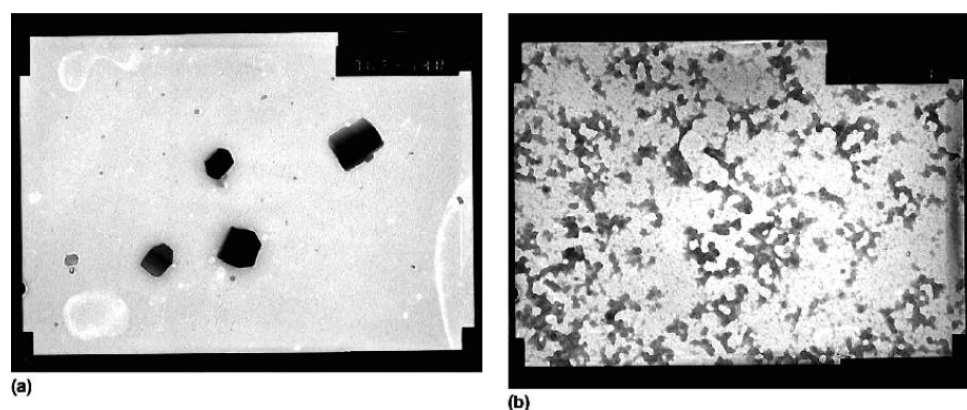


Figure 28 : Images MET de a) $C_{60}/7$ (formation des agrégats) ; b) **5/7** (bonne dispersion)

Utilisant le même polymère **7** et le dérivé de C_{60} **6**, Shinkai et ses collègues ont montré la formation d'agrégats supramoléculaires 20-30 nm dans la 3-pentanone (figure 29).⁵² La faible solubilité du fullerène complexé avec le bloc P4VP et la grande solubilité du bloc PS dans la 3-pentanone entraîne la formation de blocs de polystyrène orientés vers l'extérieur, alors que le fullerène se retrouve à l'intérieur des micelles.

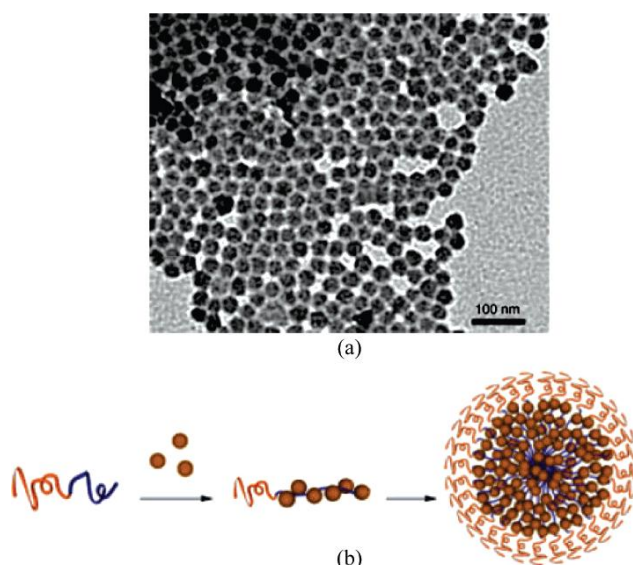


Figure 29 : (a) Image MET du composite 6/7 ; (b) représentation schématique de la formation de polymères supramoléculaires, conduisant à la formation des micelles.

➤ Auto-assemblage des dérivés du C_{60} (approche b)

Hummelen et ses collègues⁵³ ont préparé un polymère supramoléculaire à partir d'un monomère auto-complémentaire capable de former quatre liaisons hydrogènes (figure 30).

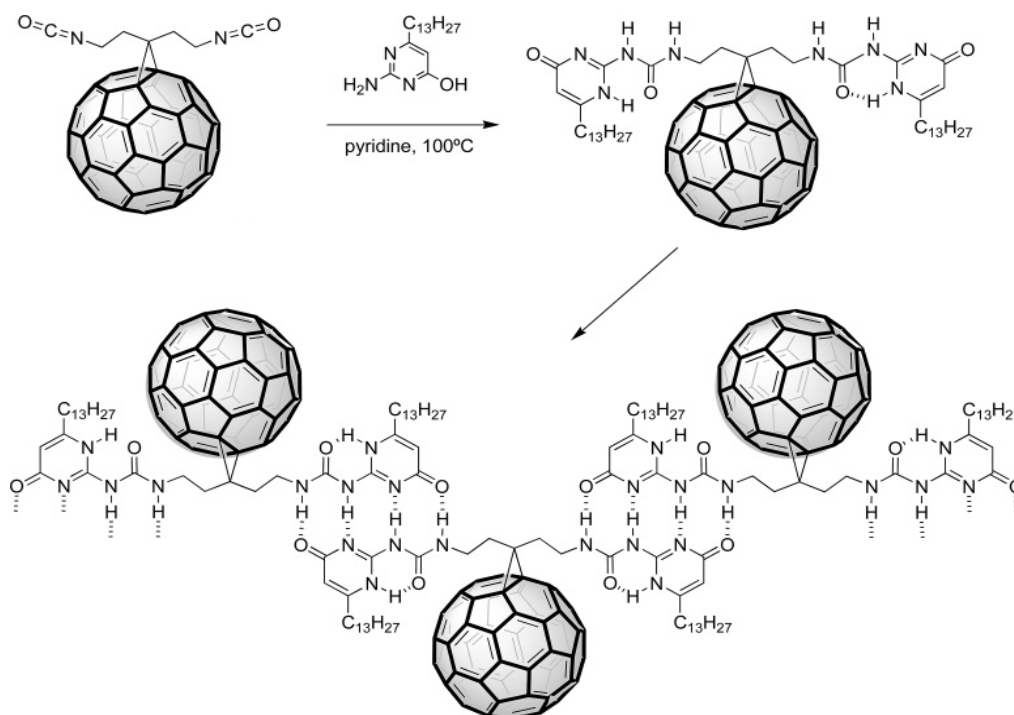


Figure 30 : Formation de polymère supramoléculaire à partir d'un monomère auto-complémentaire

➤ Fullerène multi-adduits et polymères (approche c)

En 1998, Liming Dai et ses collègues ont assemblé des fullerènes portant des groupements sulfonate sur des polyanilines.^{54,55} Ils ont démontré que l'assemblage de C_{60} sur la polyaniline avait pour effet d'augmenter de manière significative la conductivité du polymère (figure 31).

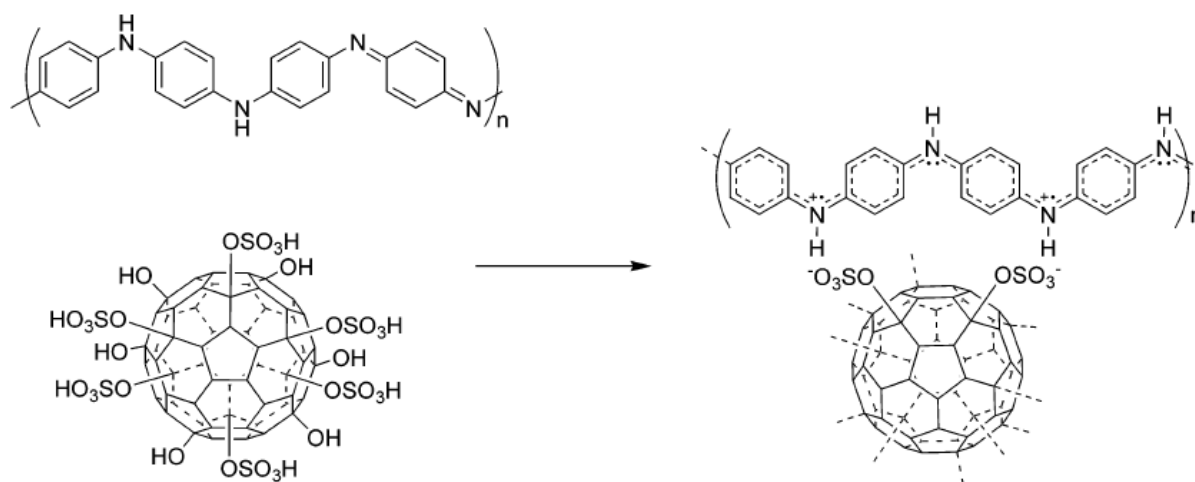


Figure 31 : Système supramoléculaire formé du fullerène multi-adduits avec le PANI-EB

Le groupe de Yashima a assemblé des bis-adduits de fullerène chargés positivement sur un polyphénylacétylène portant des groupements monoéthyle phosphonate.⁵⁶ Trois bis-adduits chiraux *trans*-3, *trans*-2, *cis*-3 ont été synthétisés et complexés avec le polymère. Yashima a montré que le *trans*-3 pouvait induire la formation d'hélice (figure 32) alors que les autres composés (chiraux eux aussi) ne le pouvaient pas. Cet effet du composé *trans*-3 a été attribué à une bonne adéquation des distances entre les deux fonctions sur le fullerène et les groupements phosphonates du polymère.

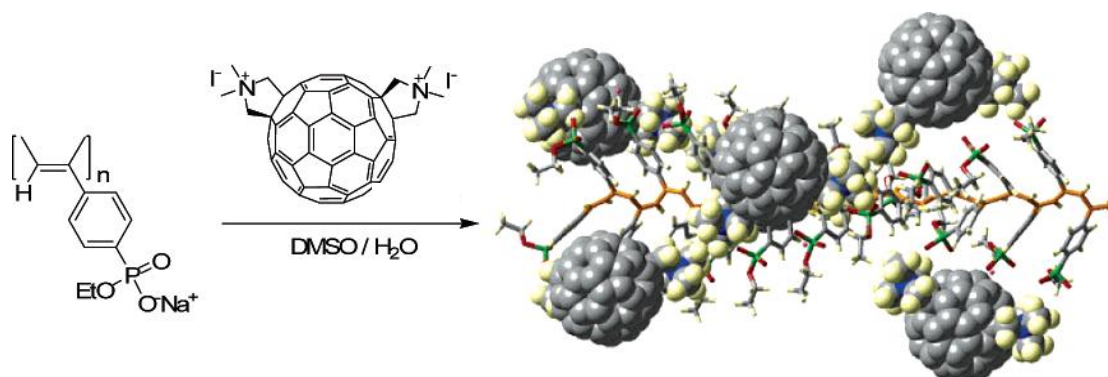


Figure 32 : Représentation schématique de l'arrangement hélicoïdal d'un bis-adduit cationique du C₆₀ sur le polymère anionique.

➤ Polymères obtenus par inclusion du fullerène (approche d)

Liu et ses collègues ont préparé un assemblage dont le fullerène est inséré entre deux cyclodextrines (CD).⁵⁷ Ces cyclodextrines sont liées par un groupement phényle portant deux séléniums et servant à la complexation de platine.

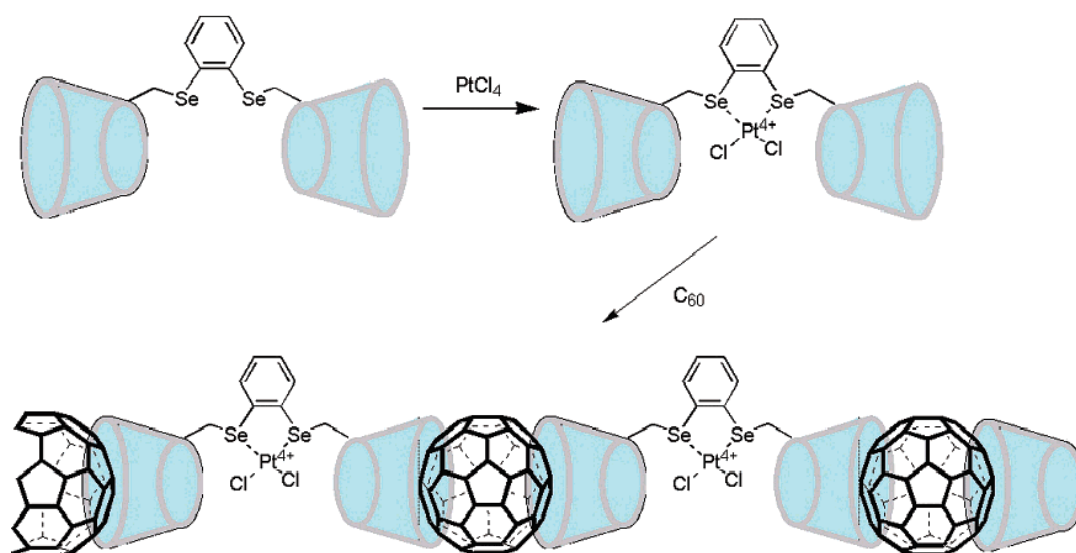


Figure 33 : Synthèse d'un polymère supramoléculaire à base de fullerènes et de cyclodextrines

La synthèse de polymère supramoléculaire est représentée dans la figure 33. L'image MET (figure 34a) montre des structures linéaires avec une longueur environ 150-250 nm; ces structures sont constituées de 60-80 unités cyclodextrines/C₆₀.

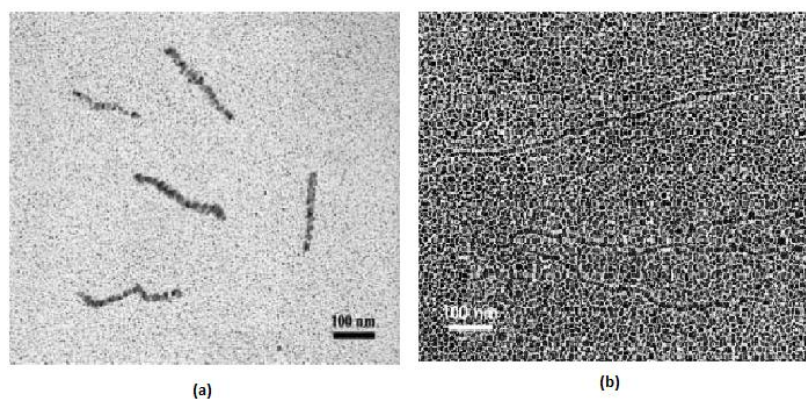


Figure 34 : a) Image MET de polymère supramoléculaire 8 ; b) image MET des agrégats 9.

Le même concept a été utilisé pour former un polymère plus complexe : un polyrotaxane à base de propylène glycole et de cyclodextrine a été synthétisé. Une cyclodextrine a été introduite à chaque extrémité du polymère afin de jouer le rôle de stoppeur. Le fullerène est complexé par deux cyclodextrines formant ainsi le polymère supramoléculaire (figure 35).⁵⁸ Les études de MEB et MET sur les agrégats C₆₀ ont montré que les réseaux linéaires atteignent la longueur de 700 nm (figure 34b).

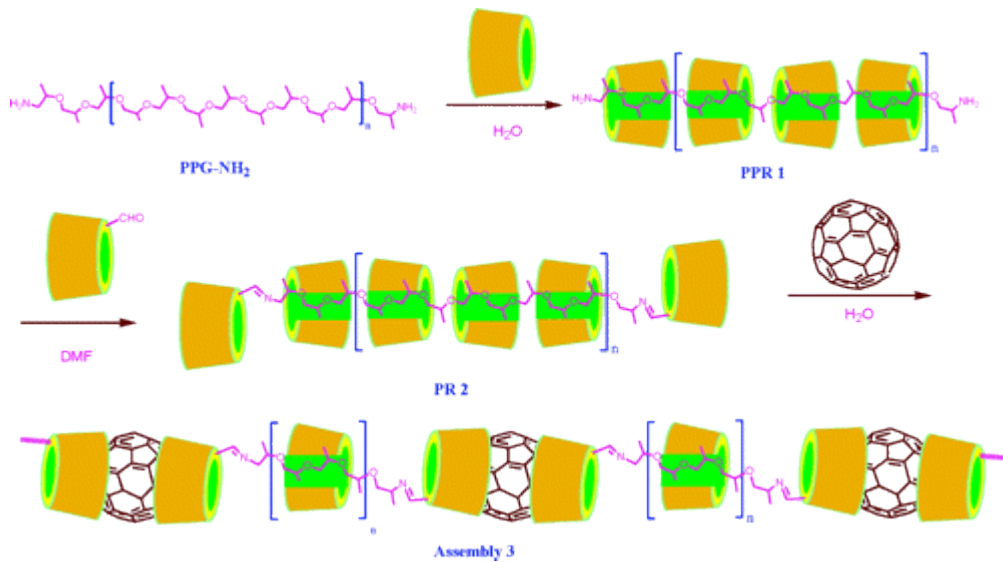


Figure 35 : Synthèse d'un polymère supramoléculaire à base de fullerènes et de cyclodextrines

L'affinité entre le C₆₀ et les calix[5]arènes a été étudié par l'équipe de Fukazawa.⁵⁹ Ce groupe a synthétisé des bis-fullerènes qui ont été complexés dans les cavités hydrophobes formées par deux calixarènes (figure 36). A haute concentration, l'assemblage de C₆₀ et de calixarène forme des supramoléculaires qui ont été étudiés par l'AFM et le MEB.

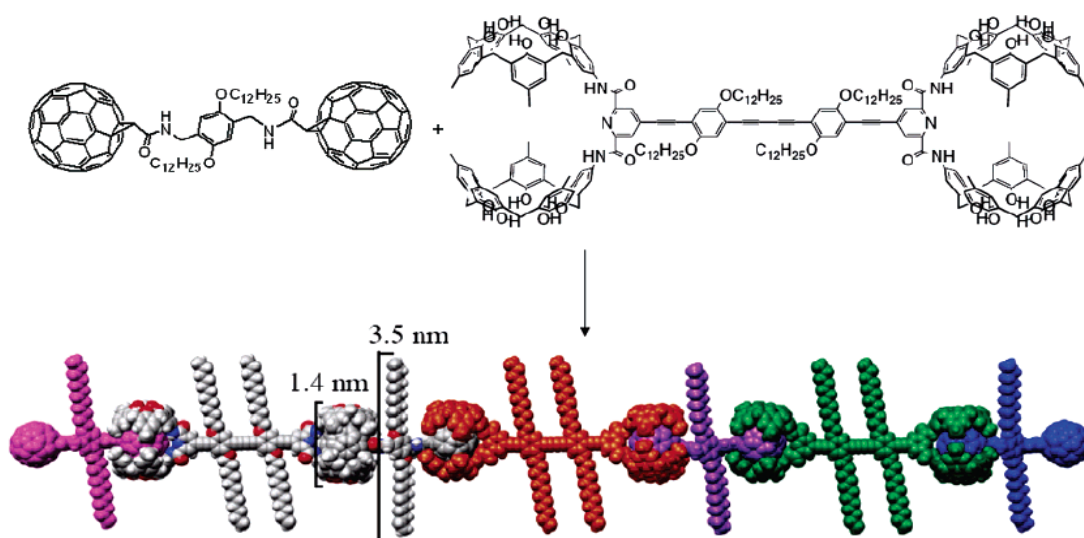


Figure 36 : Synthèse d'un polymère supramoléculaire à base de fullerènes fonctionnalisés et de calixarènes

➤ Fullerène-Porphyrine

Les composés concaves ne sont pas les seuls capables de complexer le fullerène. Les porphyrines sont aussi connues pour avoir une bonne affinité avec les fullerènes. Elles

forment spontanément des complexes hôtes-invités avec le C_{60} .⁶⁰ De plus, les systèmes bis-porphyrines face à face forment une « mâchoire » qui complexe efficacement le C_{60} .

En 2000, Boyd et ses collègues ont démontré la formation de complexes hôtes-invités entre du fullerène C_{60} ou C_{70} et des composés bis porphyrines formant une « mâchoire ». ⁶¹ Par la suite, de nombreux exemples de complexes C_{60} /bis porphyrines ont été réalisés.^{62.63.64.65}

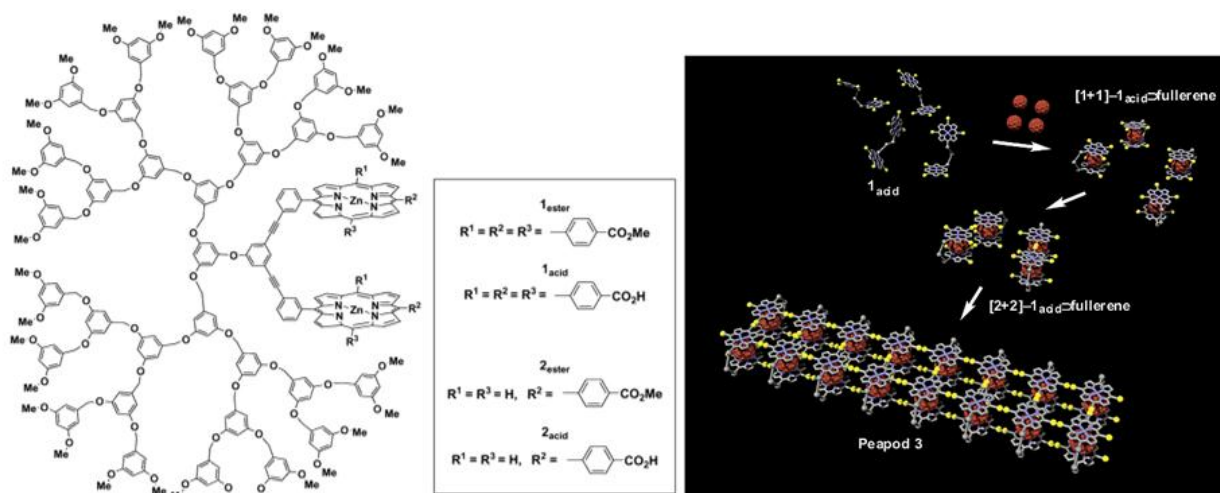


Figure 37 : Dendrimère contenant un système de bis porphyrines face à face et schéma du mécanisme de formation des nanotubes supramoléculaires.

Le groupe de Takuzo Aida a synthétisé un dendrimère portant à sa base focale un dimère de porphyrine de type mâchoire (figure 37).⁶⁶ Ils ont remarqué que cette molécule dendritique peut se co-assembler avec des fullerènes (C_{60} ou C_{70}) pour former une nanostructure où les fullerènes sont inclus à l'intérieur des dimères de porphyrine. En raison de la présence de groupements acides carboxyliques sur les porphyrines, ces dernières s'assemblent via des liaisons hydrogènes entre acides carboxyliques pour former des réseaux supramoléculaires. La représentation de l'assemblage est donnée sur le schéma de droite dans la figure 37.

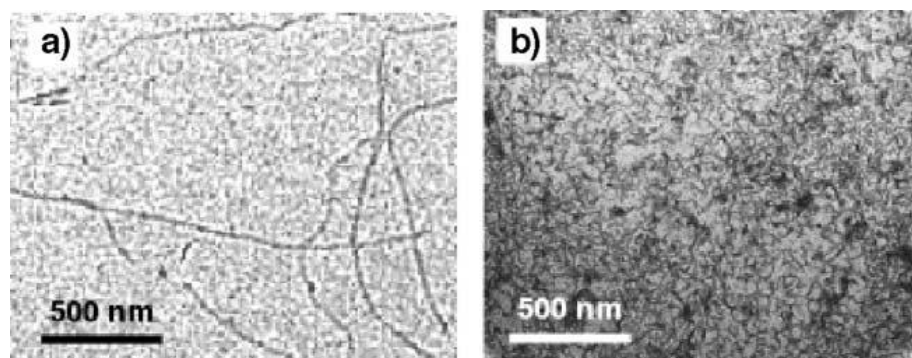


Figure 38 : Images MET de a) dendrimère contenant un système de bis porphyrines avec le C_{60} et b) dendrimère seulement.

L'image MET de la figure 38a montre les nanostructures formées par l'assemblage du dendrimère bis porphyrines en présence du fullerène. Ces structures ont une longueur de plusieurs micromètres et un diamètre uniforme de 15 nm, en accord avec la prédiction de modèle CPK (Corey-Pauling-Koltun) (12 nm). Sans le fullerène, le dendrimère contenant la mâchoire de porphyrine ne forme que des agrégats (figure 38b).

1.1.4.2 Agrégats de dérivés de fullerène

Dans le cadre de ses recherches, le groupe de Nakanishi a beaucoup étudié les différents aspects architecturaux des auto-assemblages à base de C₆₀. En particulier ce groupe a synthétisé une fulléropyrrolidine contenant en α de l'azote un groupement 3,4,5-trihexadécyloxybenzène (figure 39) et a étudié la morphologie des différents agrégats formés dans plusieurs solvants à différentes températures. La formation de structure est basée sur l'équilibre délicat entre les interactions π - π et les forces de van der Waals entre les molécules au sein des assemblages.⁶⁷

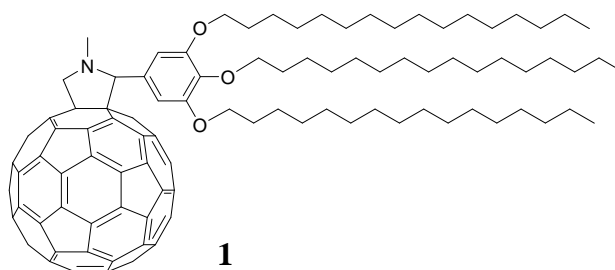


Figure 39 : Structure chimique de la fulléropyrrolidine synthétisée par Nakanishi en 2005.

La figure 40 présente quelques exemples de structures obtenues par Nakanishi et ses collègues. Des vésicules, des fibres, des disques et même des cônes ont été observés dans des différents solvants ou mélanges (isopropanol/toluène, 1-propanol, 1,4-dioxane, THF/eau).

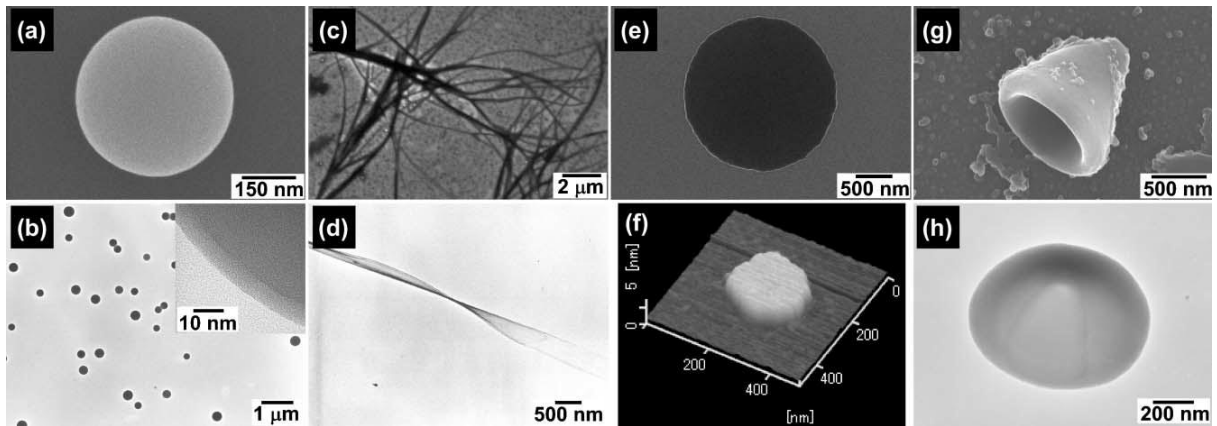


Figure 40 : Images des objets supramoléculaires formés à partir de la fulléropyrrolidine de la figure 39 dans différents solvants. (a) image MEB, (b) image MET et HR-MET des sphères formées dans un mélange 2-propanol/toluène =1:1 à 5°C. (c) image MEB, (d) image MET des structures fibreuses obtenues dans le 1-propanol à 20°C. (e) image MEB, (f) image d'AFM de nano-disques formés dans le 1,4-dioxane à 20°C. (g) image MEB, (h) image MET d'objets coniques assemblés dans un mélange THF/H₂O = 1:1 à 20°C.

A partir des profils AFM obtenus sur les nano-disques (figure 40f), une épaisseur d'environ 4.4 nm a été déterminée. La modélisation d'une bicouche de la fulléropyrrolidine **1** avec un modèle CPK a conduit à une valeur d'environ 4.3 nm ce qui correspond bien aux mesures réalisées par AFM. D'autre part, les mesures par diffraction des rayons X ont donné le diffractogramme de la figure 41 à partir duquel des pics très fins aux petits angles ont permis de déterminer une distance interlamellaire d de 4.28 nm. Cette valeur est compatible avec les résultats du modèle CPK et de l'AFM. En outre, sur le diagramme de diffraction des rayons X, un large pic est apparu à $2\theta \approx 10^\circ$ ($d = 0.93$ nm), qui pourrait correspondre à l'espacement moyen entre les C₆₀ dans les couches.

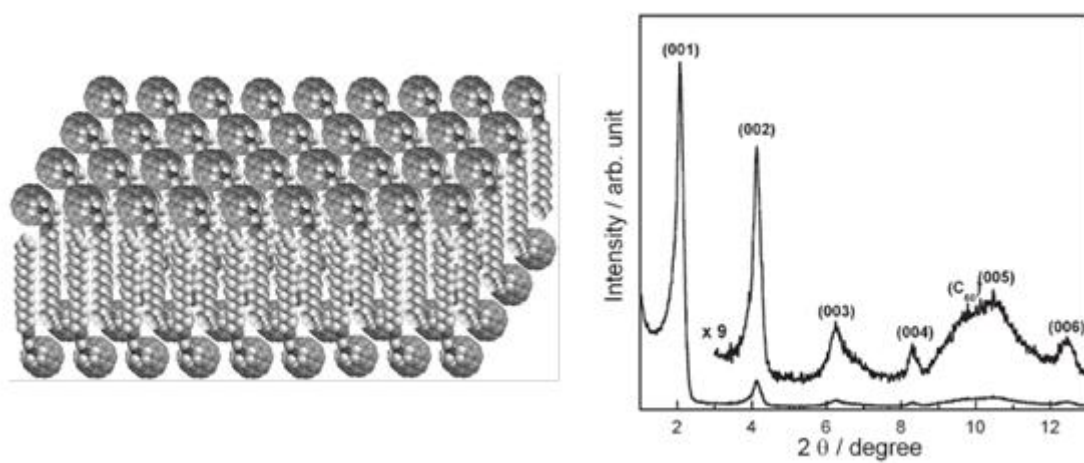


Figure 41 : Schéma d'une bicouche interdigitée de la fulléropyrrolidine **1** et son diagramme de diffraction des rayons X

Deux ans plus tard, en 2007, avec la même molécule, ce groupe a réalisé ce qu'ils ont appelés des nano-fleurs (figure 42). Ce sont des agrégats fortement repliés et présentant une certaine ressemblance avec des roses des sables. Ces assemblages ont été obtenus en chauffant la fulléropyrrolidine dans le 1,4-dioxane puis en laissant le mélange redescendre à 20°C.⁶⁸ Dans ces assemblages, les molécules sont organisées en bicouche et la formation de ces objets particuliers a été expliquée par le repliement successif de nano ou microdisques similaires à ceux précédemment observés dans le 1,4-dioxane à 20°C (figure 40e).

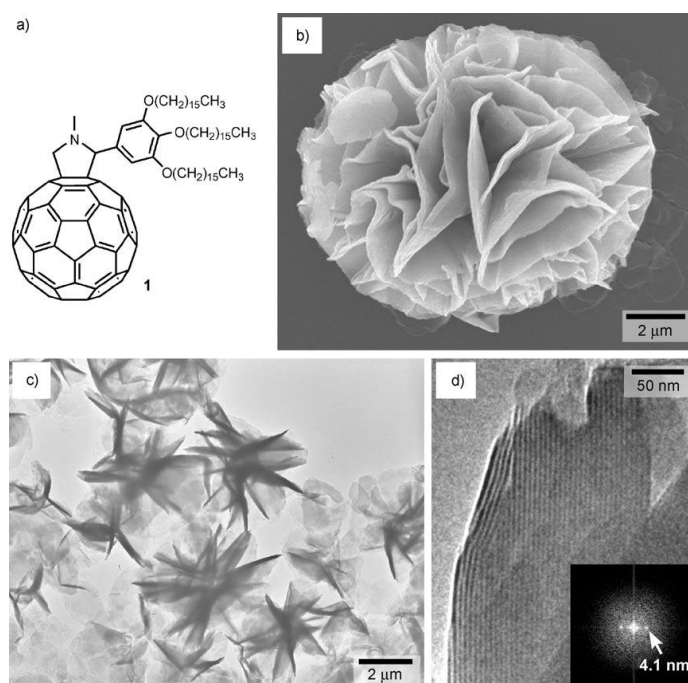


Figure 42 : (a) Structure de 1. (b) Image MEB et (c) image MET des nano-fleurs formées par l'assemblage supramoléculaire de la fulléropyrrolidine dans le 1,4-dioxane. (d) Image de microscopie à haute résolution (HR-MET) montrant l'arrangement des lamelles ; la périodicité des lamelles est de 4.12 nm.

La formation des structures décrites ci-dessus peut être facilement comprise si on admet que la molécule comporte deux parties chimiquement différentes et incompatibles qui vont avoir tendance à se séparer : le fullerène et les chaînes alkyles. Maintenant que se passe-t-il si les chaînes alkyles sont supprimées ?

C'est finalement ce que Nakanishi a voulu savoir en préparant plusieurs fulléropyrrolidines portant un groupement pyridine en α de l'azote (figure 43).⁶⁹ Dans un mélange 1:1 de chloroforme et 2-(S)-butanol, les fulléropyrrolidines portant les groupes 3- et 4-pyridyle ont formé des nano-fleurs, l'arrangement des molécules en bicouche a été confirmé par diffraction

des rayons X et cette fois l'épaisseur des couches est de 1,86 nm. La présence des chaînes alkyles n'est donc pas indispensable pour donner lieu à la formation de matériaux organisés.

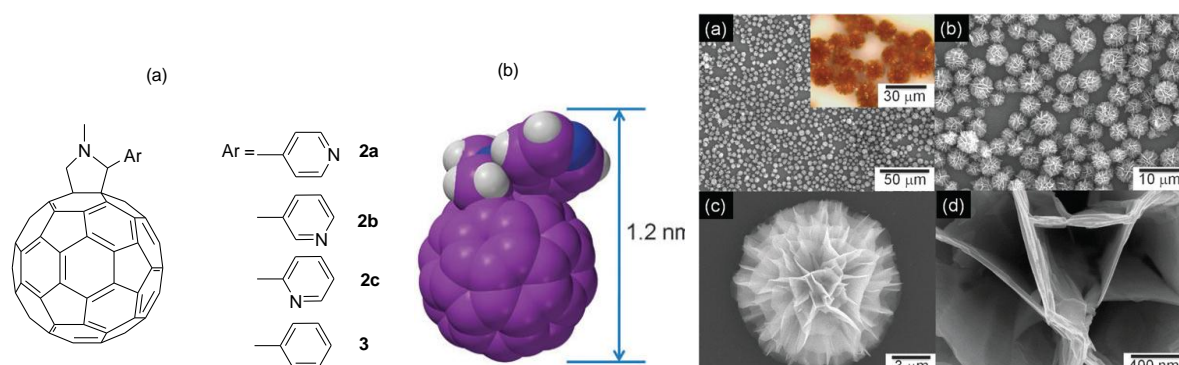


Figure 43 : partie gauche : (a) structure moléculaire des dérivés de fulléropyrrolidine (2a-c, 3) ; (b) structure optimisée de 2a. Partie droite : images MEB des objets formés à partir de 2a dans un mélange de ratio 1:1 de chloroforme/2-(S)-butanol.

D'autres travaux ont été publiés dans lesquels Nakanishi s'intéressent à l'influence de la longueur et du nombre de chaînes grasses sur les assemblages ainsi que leur nature chimique (chaînes semiperfluorées).^{70,71}

Enfin, il existe un très grand nombre de travaux sur les auto-assemblages à base de fullerène, nous ne les détaillerons pas tous, mais nous pouvons citer quelques grands axes de recherches comme l'organisation du fullerène dans des cristaux liquides,⁷² ou l'organisation du fullerène sur des électrodes ou des nanoparticules en vue d'application pour l'énergie.⁷³

1.2 Assemblages bio-dirigés

1.2.1 Contexte

Parmi les nouvelles méthodes d'assemblages basées sur l'approche « bottom-up », la chimie supramoléculaire et l'assemblage bio-dirigé sont très prometteurs. Les processus biologiques, et en particulier l'hybridation de l'ADN, offrent une importante possibilité pour le contrôle de l'auto-assemblage à une échelle nanométrique.

L'ADN est utilisé depuis quelques années comme un matériau de construction à l'échelle nanométrique grâce à ses capacités de reconnaissance et d'auto-assemblage. Ces dernières années, la conception de nanostructures à base d'ADN a été révolutionnée par le développement de méthodes assez simples et rapides qui permettent de « programmer »

l'ADN afin qu'il donne naissance à des formes spécifiques. La clé de cette approche est la reconnaissance entre différents motifs d'ADN : une séquence d'oligonucléotides ne peut se lier spécifiquement qu'avec sa séquence complémentaire par le processus d'hybridation.

1.2.2 ADN

1.2.2.1 Structure de l'ADN

L'acide désoxyribonucléique ou ADN est une molécule, présente dans toutes les cellules vivantes, il renferme l'ensemble des informations nécessaires au développement et au fonctionnement d'un organisme. C'est aussi le support de l'hérédité car il est transmis lors de la reproduction, de manière intégrale ou non. Il porte donc l'information génétique, il constitue le génome des êtres vivants.

L'ADN est composé de séquences de nucléotides; on parle de polymère de nucléotides ou encore de polynucléotide. Un nucléotide est formé par un groupe phosphate, du désoxyribose (sucre) et une base azotée. Chaque base est fixée sur un désoxyribose qui est lié à deux phosphates. Dans l'ADN, les nucléotides sont reliés entre eux selon une certaine séquence grâce à des liaisons impliquant un groupe phosphate, qu'on appelle des liaisons 5'-3' phosphodiester. Un « brin » d'ADN est formé par la répétition ordonnée de ces nucléotides (figure 44).

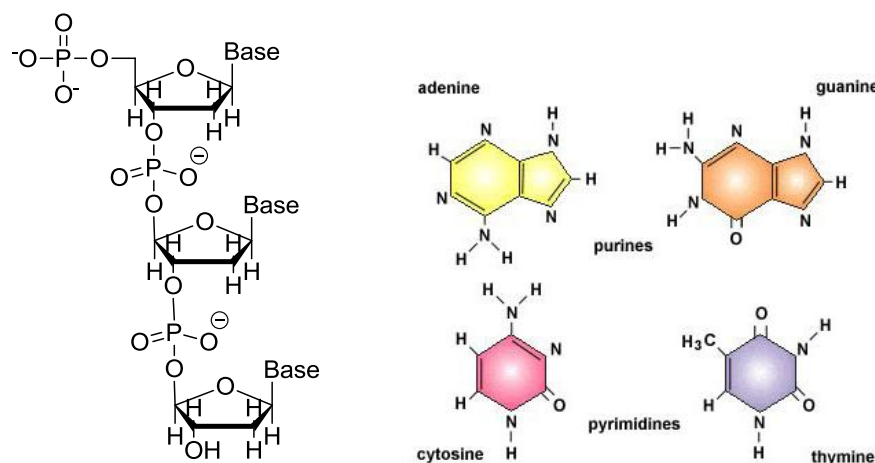


Figure 44 : Représentation du squelette d'ADN et les structures des bases azotées

La thymine (T) et la cytosine (C) sont de la famille des pyrimidines. L'adénine (A) et la guanine (G) sont de la famille des purines. En effet, il n'existe que deux types

complémentaires de bases : une pyrimidine sera toujours en face d'une purine, l'adénine s'associant avec la thymine et la guanine avec la cytosine. Les bases azotées complémentaires sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène (figure 45). Ce sont les quatre bases azotées qui assurent la variabilité de la molécule d'ADN, ainsi que la complémentarité des deux brins. Il existe une interaction à deux liaisons hydrogènes entre adénine et thymine et trois liaisons hydrogènes entre guanine et cytosine. Les interactions G/C sont donc légèrement plus stables que les interactions A/T.

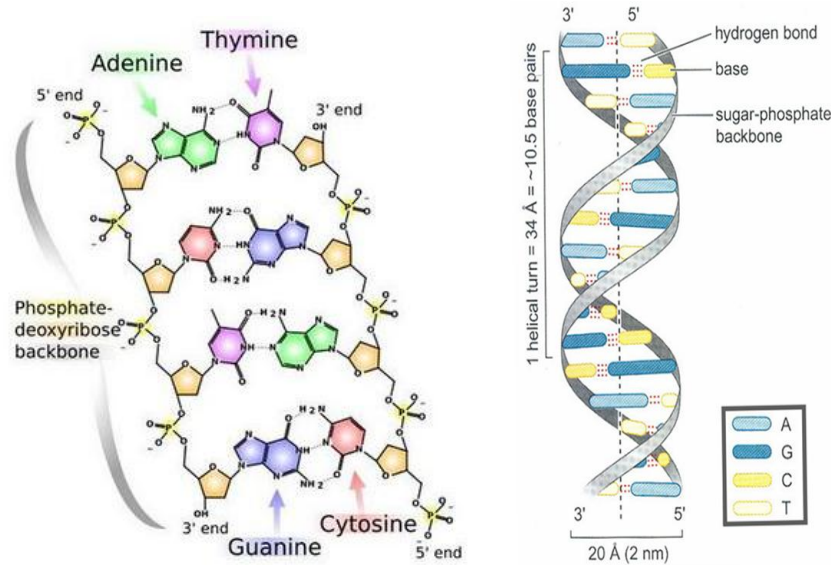


Figure 45 : Structure de la double-hélice d'ADN

Selon la composition du milieu extérieur, en particulier le pourcentage d'eau lié aux phosphates, la double-hélice d'ADN peut adopter trois structures (figure 46):

- 95% d'eau : type B
- 70% d'eau : type A
- 50% d'eau : type Z

La forme d'ADN la plus commune est le type B. L'ADN est une molécule de taille nanométrique: pour la double hélice d'ADN-B, le diamètre est d'environ 2 nm et le pas de l'hélice est d'environ 3,4 nm.

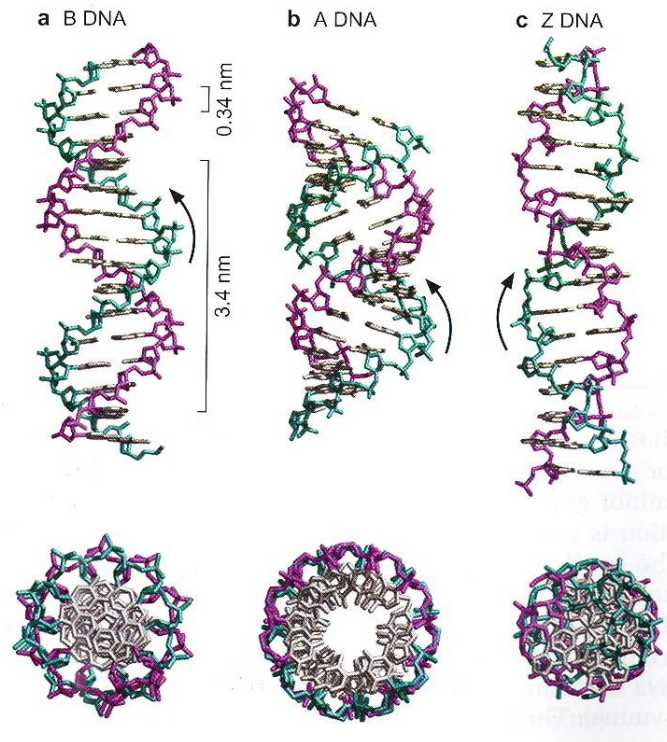


Figure 46 : Trois types de double-hélices d'ADN

1.2.2.2 Intérêt de l'ADN comme brique de construction

1.2.2.2.1 Auto-assemblage 2D

Nadrian C Seeman est un pionnier dans le domaine d'auto-assemblage à base d'ADN. Il a été le premier à proposer la construction des briques dites intelligentes faites par des molécules d'ADN. L'idée principale est basée sur le schéma suivant: combiner plusieurs monobrans d'ADN pouvant former des structures en T ou en croix (appelé jonction d'Holliday) et possédant à leurs extrémités des bases non appariées (appelés bouts collants) qui vont permettre d'assembler les structures primaires entre elles (figure 47).⁷⁴

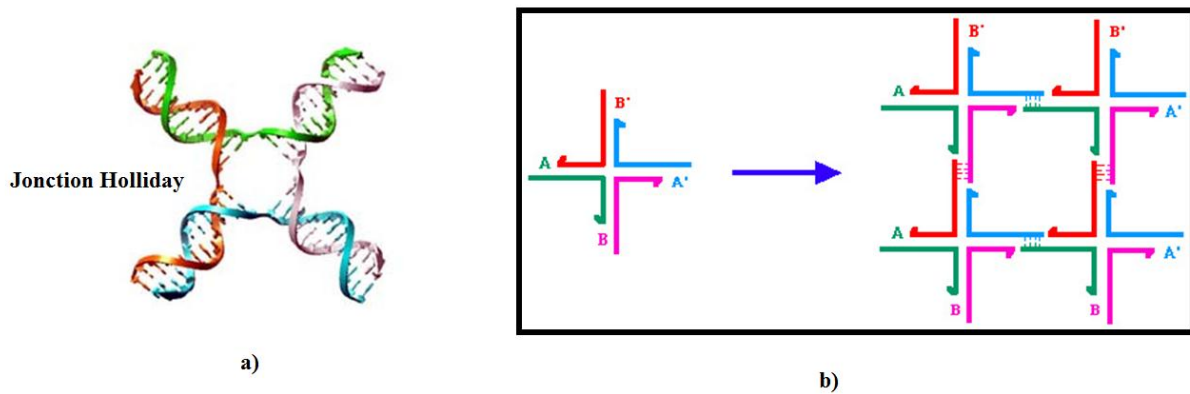


Figure 47 : a) Jonction d'Holliday; b) Auto-assemblage d'ADN en deux dimensions à partir de la brique intelligente.

La flexibilité de l'ADN est un des problèmes les plus difficiles à résoudre pour la construction des nanostructures. Pour résoudre ce problème, Seeman et ses collègues ont introduit un concept très astucieux qui consiste à entrecroiser plusieurs monobrans d'ADN et ainsi former deux double-hélices parallèles partageant des brins.⁷⁵ Ces séquences sont appelées « double crossover », elles permettent d'obtenir des structures rigides (figure 48).

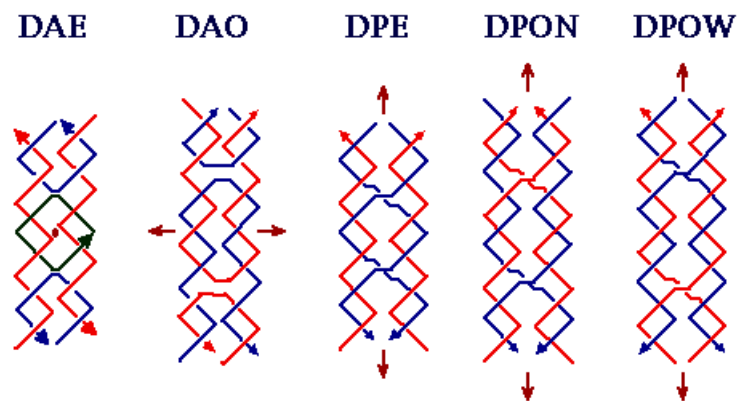


Figure 48 : Représentation schématique de « double crossover » présentant des structures parallèles (DP) et antiparallèles (DA).

Ces nouvelles briques de bases ont été largement utilisées pour la fabrication de nanostructures. Par exemple, en 2003 Yan et La Bean ont décrit la formation de croix comportant les séquences de type « double crossover » portant des bouts collants. Ces structures sont capables de s'auto-assembler afin de former des nanorubans ou des nanogrilles (figure 49).⁷⁶

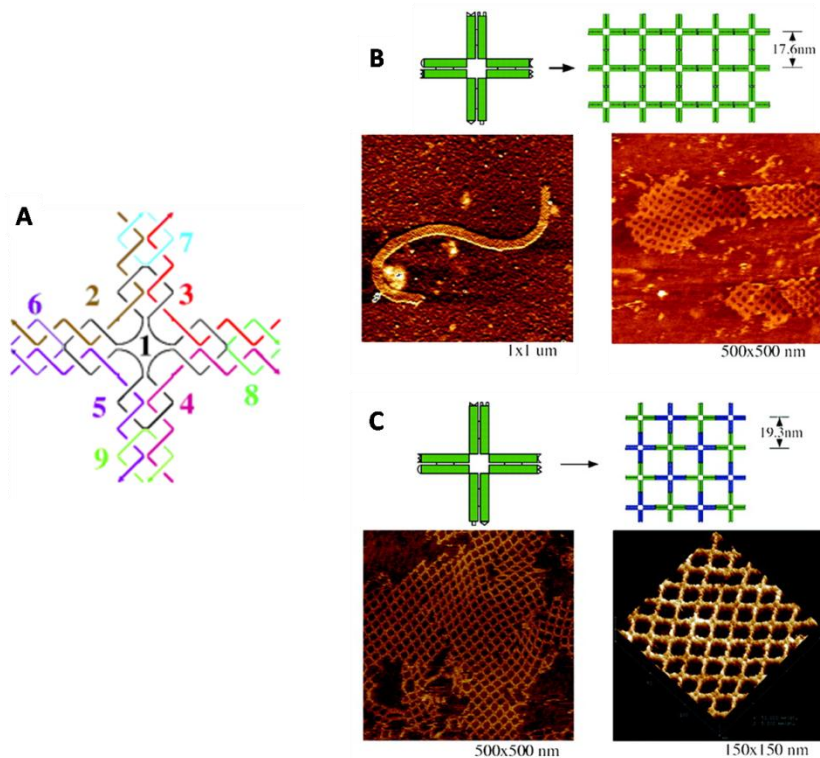


Figure 49 : A) représentation de la brique de base constituée de 9 brins d'ADN permettant l'auto-assemblage. B) et C) représentation des assemblages et images AFM des rubans ou des réseaux formés.

1.2.2.2.2 Auto-assemblage 3D à base d'ADN

Le premier polyèdre auto-assemblé à base d'ADN, un cube, a été construit par Seeman et ses collègues en 1991 (figure 50).⁷⁷ Dans ce cube, chaque face est composée de quatre jonctions et chaque jonction présente trois bras avec des extrémités cohésives afin de lier avec un autre bout collant du bras voisin. Toutefois, cette procédure de synthèse est très délicate et compliquée. Il demande des traitements enzymatiques répétés et des purifications, la synthèse n'est pas réalisée en une seule étape. Cette raison a donc encouragé de nombreuses recherches pour améliorer les moyens de fabrication des polyèdres à base d'ADN.



Figure 50 : Cube d'ADN

En 2004, Shih et ses collègues ont décrit la construction d'un octaèdre à base d'un brin long d'ADN.⁷⁸ Ce long brin a été spécialement dessiné pour former une structure secondaire qui peut être ensuite repliée, avec l'aide d'un certain nombre de brins d'ADN courts, pour former

un octaèdre. La cryomicroscopie électronique a permis d'observer le réseau octaédrique 3D formé (figure 51).

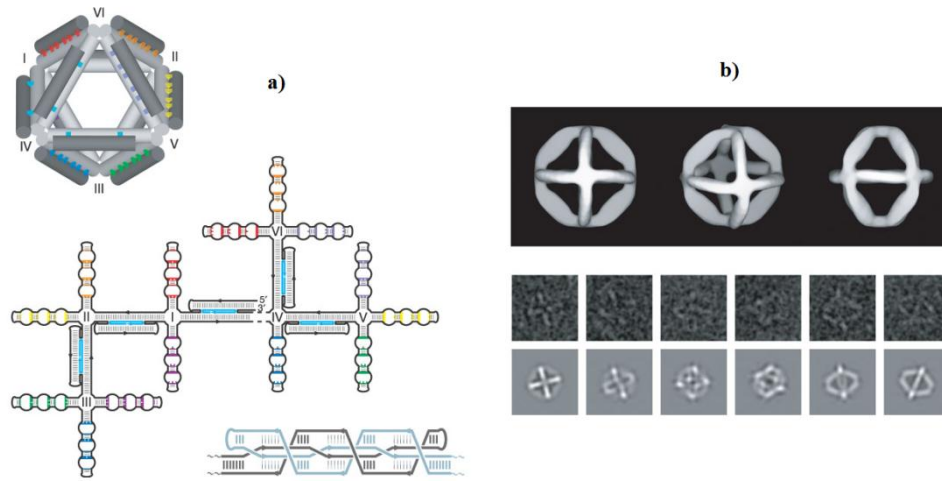


Figure 51 : a) ADN désigné pour l'auto-assemblage ; b) Image de Cryo-EM de l'octaèdre formé à base d'ADN et images reconstruites

Récemment, l'équipe de Chengde Mao a rapporté la formation des structures polyédriques d'ADN (tétraèdre, dodécaèdre, fullerène) (figure 52) en utilisant un motif ADN 3-point comme brique élémentaire.^{79,80} La preuve des structures qu'ils ont obtenues a été apportée par cryomicroscopie électronique.

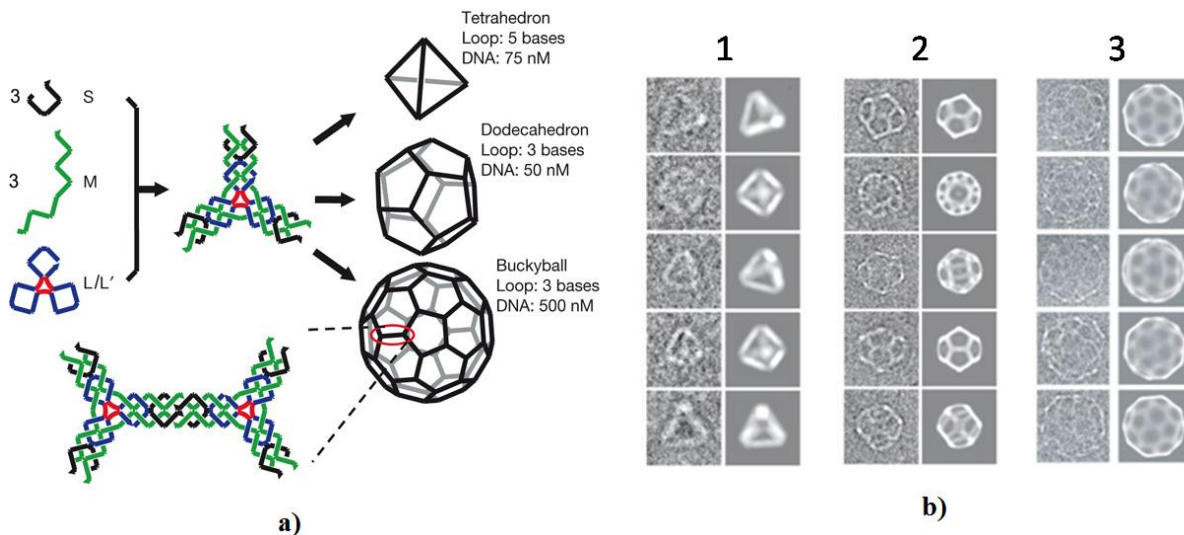


Figure 52 : a) Représentation des polyèdres d'ADN. Trois différents types d'ADN simple brin s'assemblent pas à pas pour former la structure élémentaire ADN 3-point. La structure finale est déterminée par la longueur et la concentration du motif élémentaire. b) Images de cryomicroscopie des polyèdres formés et reconstruction des images.

1.2.2.2.3 Origami d'ADN

L'origami d'ADN est une technique qui consiste à réaliser des formes arbitraires à partir d'un long ADN simple brin de séquence connue par repliement de ce dernier grâce à des simples brins d'ADN courts. Cette idée a d'abord été proposée par Shih⁷⁸ pour réaliser l'octaèdre à base d'ADN comme décrit précédemment. Cependant, c'est le travail de Rothemund en 2006 qui a vraiment attiré l'attention sur cette technique d'assemblage.⁸¹ La technique de Rothemund utilise une longue chaîne d'ADN de virus nommé M13, présentant une structure linéaire et peu complexe, dont on connaît exactement la séquence. Ensuite, par ordinateur, on localise les endroits précis où la molécule d'ADN doit être pliée pour arriver à la forme désirée (carrée, rectangle, étoile, le bonhomme sourire,...) (figure 53). Par la suite de nombreux groupes se sont intéressés à la réalisation de motifs bi et tridimensionnels d'ADN non périodiques.^{82.83.84}

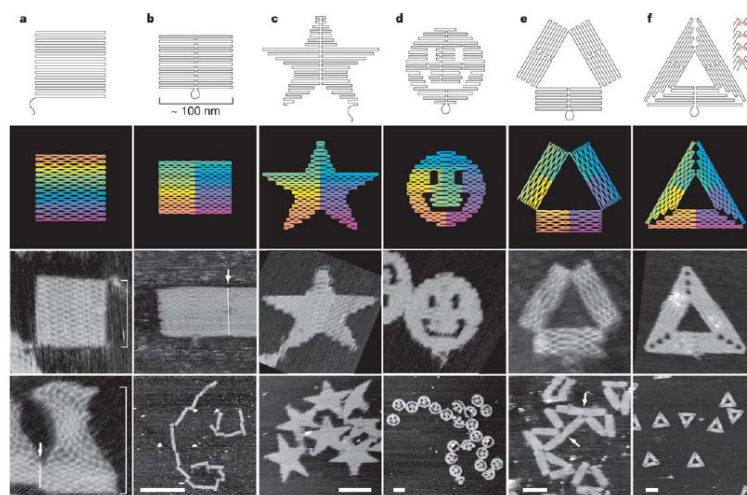


Figure 53 : Les "origamis" d'ADN, les exemples de structure par pliage l'ADN

1.2.2.2.4 Assemblages d'ADN-molécules organiques

La réalisation des édifices décrits ci-dessus nécessite un grand soin dans le choix des séquences d'ADN à utiliser. Il est de même indispensable de garder à l'esprit que l'ADN forme une hélice d'un pas d'environ 3,4 nm et donc la maîtrise de la structure finale passe par la maîtrise du nombre de tours dans les séquences ; ainsi la position du bout collant dans l'hélice à la fin d'une séquence doit correspondre précisément au début de la suivante sous peine de créer des tensions de torsion et mener à l'échec de l'assemblage.

C'est notamment pour cela que plusieurs groupes se sont intéressés à l'assemblage d'ADN et de molécules organiques : en effet, du fait de la flexibilité et de la rotation naturelles d'un grand nombre de fonctions et groupements organiques, la maîtrise du nombre de tours de l'hélice devient moins problématique ; de même l'utilisation de molécules particulières peut permettre de former des structures comportant des angles bien précis.

Ainsi, les premiers travaux décrits par Shi et Bergstrom ont porté sur l'attache d'ADN sur des composés rigides de type éthynylaryle (figure 54).⁸⁵ Les deux oligonucléotides sont auto-complémentaires ce qui a permis à ces ADN de former des structures cycliques dans lesquelles les molécules organiques fixent l'angle dans la structure.

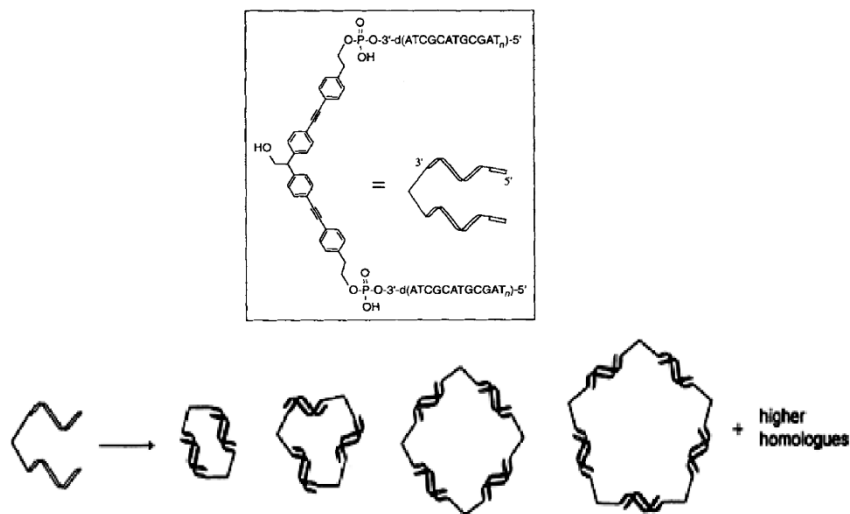


Figure 54 : Structure d'un assemblage contenant une molécule organique conjuguée à 2 séquences d'ADN ; représentation des structures cycliques créées par auto-assemblages.

De façon similaire, Han et ses collègues ont rapporté la synthèse d'un brin d'ADN attaché à une terpyridine.⁸⁶ Lorsque deux terpyridines contenant les séquences d'ADN sont mélangés en présence de Fe(II), un complexe stable de bis(terpyridine) de Fe(II) se forme. Ces complexes métalliques possèdent deux bras oligonucléotides et l'assemblage de brins complémentaires ont permis l'obtention de triangles d'ADN dans lesquels les bis(terpyridine) de Fe(II) sont positionnées sur les sommets (figure 55). L'idée développée ici était l'utilisation de séquences permettant une reconnaissance spécifique : la séquence d'ADN A va reconnaître et s'assembler avec la séquence A', la séquence B avec B' et la séquence C avec C' de telle sorte qu'un seul type de structure peut être formé.

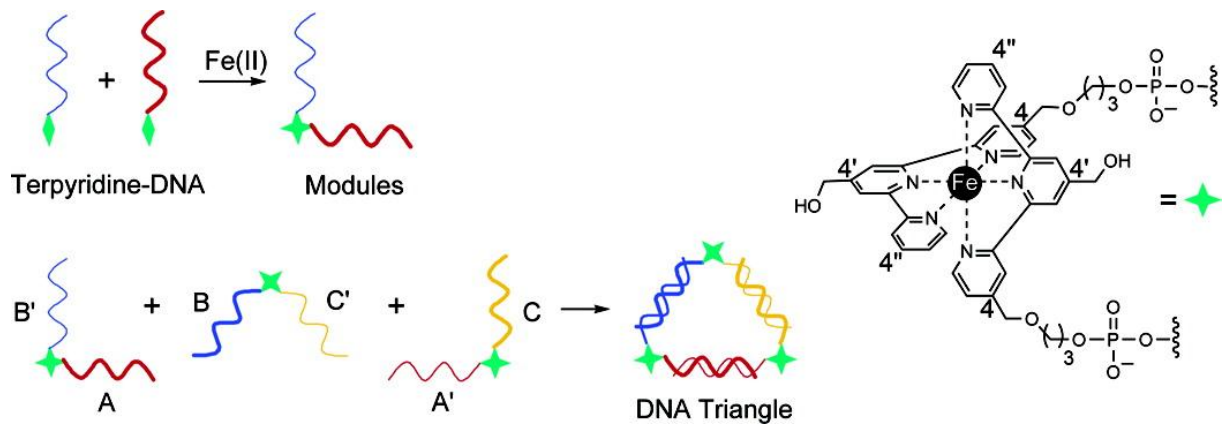


Figure 55 : Représentation des structures dérivées des terpyridines et schéma de formation des triangles à base d'ADN.

Un concept similaire a été utilisé par le groupe de Sleiman pour former des hexagones combinant des molécules organique (*meta*-terphenyl) et de l'ADN (figure 56).⁸⁷ Pour réaliser ces assemblages, Sleiman a incorporé des blocs terphenyl convenablement fonctionnalisés (*O*-phosphoramidite d'un côté et *O*-trityl de l'autre) au cours de la synthèse des oligonucléotides sur phase solide. L'unité de base se compose donc d'une molécule organique *m*-terphényle couplée avec des 2 simples brins d'ADN et dont l'angle est de 120°. Les séquences d'ADN ont été conçues de telle sorte que chaque bloc de construction ne contient qu'un seul bras qui est complémentaire au bras de l'élément suivant ; ainsi un seul type de structures est là aussi obtenu.

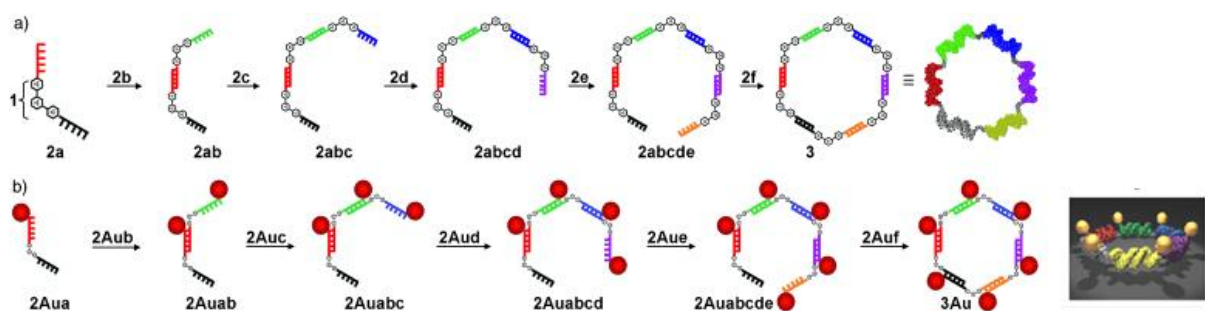


Figure 56 : Auto-assemblage séquentiel pour la formation d'hexagones à base d'ADN et de groupes terphényles (a) et assemblage contenant des nanoparticules d'or en rouge (b).

Sleiman et ses collègues ont poursuivi leurs études avec la réalisation d'assemblages bi et tridimensionnels d'ADN et de nanoparticules. Ces structures sont basées sur l'assemblage de simples brins d'ADN cycliques avec d'autres brins permettant la structuration 3D et/ou l'assemblage de particules. L'idée qu'ils ont eue pour réaliser ceci est particulièrement astucieuse : premièrement des systèmes molécules-ADN ont été synthétisés et assemblés *via*

des simples brins complémentaires comme indiqué sur la figure 57.⁸⁸ Une enzyme de liaison est ajoutée afin de lier l'extrémité 5' du premier brin à l'extrémité 3' du brin situé à proximité. L'assemblage est ensuite deshybridé et purifié, l'ADN simple brin cyclique est alors disponible pour la suite des études.

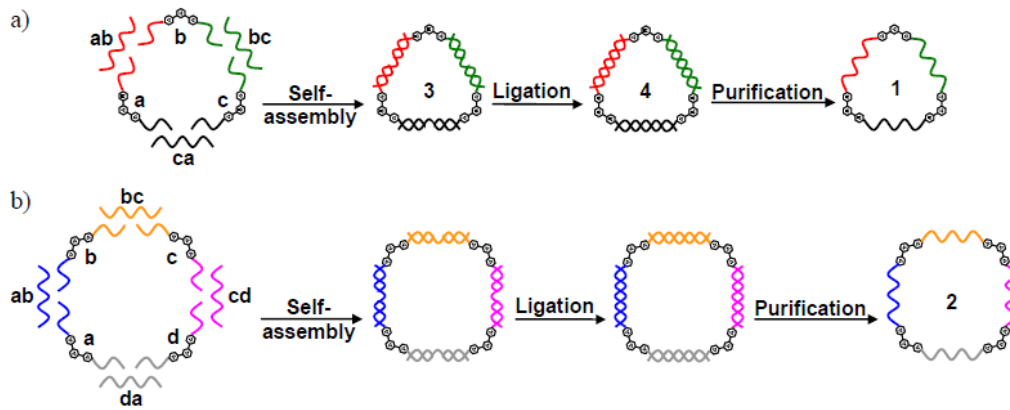


Figure 57 : Schéma de synthèse de simples brins d'ADN cycliques.

Cette approche a permis à Sleiman et son groupe de réaliser d'importantes avancées ces dernières années.^[88,89,90] Certains de ces travaux sont présentés sur la figure 58.

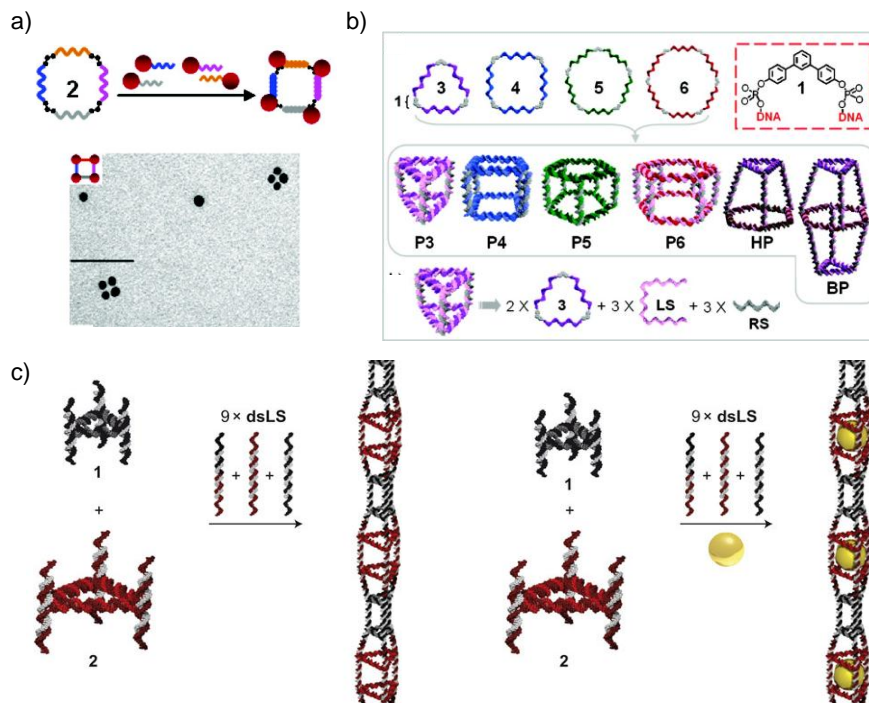


Figure 58 : Exemples de travaux réalisés par le groupe de Sleiman ; a) organisation des nanoparticules d'or sur un échafaudage d'ADN carré ; b) réalisation de structures 3D ; c) réalisation de fibrilles d'ADN pouvant contenir des nanoparticules d'or.

La combinaison de molécules organiques et d'ADN a connu un essor impressionnant ces cinq dernières années, la majorité des hybrides ont été réalisés par couplage entre l'ADN et des dérivés de phényle. Compte tenu de la symétrie des groupements phényles, des assemblages présentant des angles de 60, 120 ou 180° sont facilement imaginables. Par contre des structures bidimensionnelles présentant d'autres angles ou même des structures tridimensionnelles sont plus difficilement accessibles. C'est ce véritable challenge qui a motivé ce travail et ceci nous a amené à vouloir combiner les multiples polyadduits du fullerène C₆₀ avec de l'ADN afin de former de nouveaux assemblages bi- et tridimensionnels.

- ¹ A Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1994**.
- ² F. Diederich, R-L. Whetten, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 119.
- ³ W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature.*, **1990**, *347*, 354.
- ⁴ F. Diederich, R. L. Whetten, C. Thilgen, R. Etti, I. Chao, M.M. Alvarez, *Science.* **1991**, *254*, 1768
- ⁵ S. Liu, Y. J. Lu, M. M. Kappes, J. A. Ibers, *Science.* **1991**, *254*, 408.
- ⁶ Q. Xie, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978
- ⁷ [a] V. M. Rotello, J. B. Howard, T. Yadav, M. M. Conn, E. Viani, L. M. Giovane, A. L. Lafleur, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, 1561; [b] M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kurono, M. Ohashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1296.
- ⁸ C. Bingel, *Chem. Ber.*, **1993**, *126*, 1957.
- ⁹ M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9798.
- ¹⁰ M. Prato, M. Maggini, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 519.
- ¹¹ P. de la Cruz, A. Díaz-Ortiz, J. J. García, M. J. Gómez-Escalonilla, A. de la Hoz, F. Langa, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 1587.
- ¹² W. H. Powell, F. Cozzi, G. P. Moss, C. Thilgen, R. J. R. Hwu, A. Yerin, *Pure Appl. Chem.*, **2002**, *74*, 629.
- ¹³ A. Hirsch, I. Lamparth, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, *33*, 437.
- ¹⁴ X. Camps, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1997**, 1595.
- ¹⁵ K. Kordatos, S. Bosi, T. Da Ros, A. Zambon, V. Lucchini, M. Prato, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 2802.
- ¹⁶ U. Reuther, T. Brandmuller, W. Donaubauer, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 2261.
- ¹⁷ J. K. M. Sanders, *The Porphyrins Handbook*, vol. III (Inorganic, organometallic and coordination chemistry), K. M. Kadish, K. M. Smith., R. Guilard (Eds.), **1999**.
- ¹⁸ H. B. F. Dixon, A. Cornish-Bowden, C. Liebecq, K. L. Loening, G. P. Moss, J. Reedijk, S. F. Velick, P. Venetianer, J. F. G. Vliegthart, *Pure Appl. Chem.*, **1987**, *59(6)*, 779-832
- ¹⁹ P. J. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.*, **1939**, *61*, 2912.
- ²⁰ P. J. Rothmund, A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, *63*, 267.
- ²¹ A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, **1967**, *32(2)*, 476.
- ²² R. G. Little, J. A. Anton, P. A. Loach, J. A. Ibers, *J. Heterocycl. Chem.*, **1975**, *12(2)*, 343.
- ²³ J. S. Lindsey, H. C. Hsu, I. C. Schreiman, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *27*, 4969.
- ²⁴ R. B. Woodward, *Angew. Chem.*, **1960**, *72*, 651.
- ²⁵ G. De La Torre, C.O. Glaessens, T. Torres, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 2821.
- ²⁶ T. Torres, *Porphyrins Phthalocyanines* ., **2000**, *4*, 325.
- ²⁷ A. Braun, J. Tcherniac, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.*, **1907**, *40*, 2709.
- ²⁸ A. W. Snow, J. R. Griffith, N. P. Marullo, *Macromolecules.*, **1984**, *17*, 1614.
- ²⁹ D. Wörhle, G. Krawczyk, *Polym. Bull.*, **1986**, *15*, 193.
- ³⁰ H. Tomoda, S. Saito, S. Shiraishi, *Chem. Lett.*, **1980**, 1277.
- ³¹ S. W. Oliver, T. D. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans., II*, **1987**, 1579.
- ³² J. E. Moses, A. D. Moorhouse, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 1249.
- ³³ H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2004.

- ³⁴ R. Huisgen, R. Knorr, L. Mobius, G. Szeimies, *Chem. Ber.*, **1965**, 98, 4014.
- ³⁵ C.W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 3057.
- ³⁶ V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 2596.
- ³⁷ F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V.V. Rostovtsev, L. Noodleman, K.B. Sharpless, V.V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 210.
- ³⁸ M. Meldal, C. W. Tornoe, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 2952.
- ³⁹ J. Iehl, R. P. De Freitas, J-F. Nierengarten, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 4063.
- ⁴⁰ R. P. De Freitas, J. Iehl, B. D- Nicot, J-F. Nierengarten, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 64, 11409.
- ⁴¹ J-F. Nierengarten, D.Felder, J-F. Nicoud, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 269.
- ⁴² J-F. Nierengarten, D.Felder, J-F. Nicoud, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 41.
- ⁴³ J. Ihel, I. Osinska, R. Louis, M. Holler, J-F. Nierengarten, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, 50, 2245.
- ⁴⁴ J. Iehl, R. P. de Freitas, B. Delavaux-Nicot, J-F. Nierangarten, *Chem.Comm.*, **2008**, 2450.
- ⁴⁵ M. A. Fazio, O.P. Lee, D. I. Schuster, *Org. Letters*, **2008**, 10, 4979.
- ⁴⁶ G. de Miguel, M. Wielopolski, D.I. Schuster, M. A. Fazio, O. P. Lee, C. K. Haley, A. L. Ortiz, L. Echegoyen, T. Clark, D. M. Guldi, *J. Am. Chem Soc.*, **2011**, 133, 13036.
- ⁴⁷ H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 45.
- ⁴⁸ J. Y. Le, J. H. Kwon, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 86, 63514.
- ⁴⁹ J. N. Haddock, X. Zhang, B. Domercq, B. Kippelen, *Organics Electronics.*, **2005**, 6, 182.
- ⁵⁰ F. Giacalone, N. Martín, *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 5136.
- ⁵¹ J. Ouyang, H. S. Goh, Y. Li, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 347, 344.
- ⁵² N. Fujita, T. Yamashita, M. Asai, S. Shinkai, *Angew. Chem., Int.Ed.*, **2005**, 44, 1257.
- ⁵³ L. Sánchez, M. T. Rispens, J. C. Hummelen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 144, 866.
- ⁵⁴ L. Dai, J. Lu, B. Matthews, A. W. H. Mau, *J. Phys. Chem. B.*, **1998**, 102, 4049.
- ⁵⁵ J. Lu, L. Dai, A. W. H. Mau, *Acta Polym.*, **1998**, 49, 371.
- ⁵⁶ T. Nishimura, K. Tsuchiya, S. Ohsawa, K. Maeda, E. Yashima, Y. Nakamura, J. Nishimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 11711.
- ⁵⁷ Y. Liu, H. Wang, P. Liang, H-Y. Zhang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 2690.
- ⁵⁸ Y. Liu, Y. W. Yang, Y. Chen, H. X. Zou, *Macromolecules.*, **2005**, 38, 5838.
- ⁵⁹ T. Haino, Y. Matsumoto, Y. Fukazawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 8936.
- ⁶⁰ a) K. Tashiro, T. Aida, J.-Y. Zheng, K. Kinbara, K. Saigo, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9477; (b) K. Tashiro, T. Aida, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 189.
- ⁶¹ D. Sun, F. S. Tham, C. A. Reed, L. Chaker, M. Burgess, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 10704.
- ⁶² J.-Y. Zheng, K. Tashiro, Y. Hirabayashi, K. Kinbara, K. Saigo, T. Aida, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 1857.
- ⁶³ K. Tashiro, Y. Hirabayashi, T. Aida, K. Saigo, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Fujiwara, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12086.
- ⁶⁴ H. Sato, K. Tashiro, H. Shinmori, A. Osuka, T. Aida, *Chem. Commun.*, **2005**, 2324.
- ⁶⁵ M. Ayabe, A. Ikeda, S. Shinkai, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Chem. Comm.*, **2002**, 1032.
- ⁶⁶ T. Yamaguchi, N. Ishii, K. Tashiro, T. Aida, *J. Am. Chem Soc.*, **2003**, 125, 13934.

- ⁶⁷ T. Nakanishi, W. Schmitt, T. Michinobu, D. G. Kurth, K. Ariga, *Chem. Comm.*, **2005**, 5982.
- ⁶⁸ T. Nakanishi, K. Ariga, T. Michinobu, K. Yoshida, H. Takahashi, T. Teranishi, H. Möhwald, D. G. Kurth, *Small.*, **2007**, *3*, 2019.
- ⁶⁹ X. Zhang, T. Nakanishi, T. Ogawa, A. Saeki, S. Seki, Y. Shen, Y. Yamauchi, M. Takeuchi, *Chem. Comm.*, **2010**, *46*, 8752.
- ⁷⁰ T. Nakanishi, Y. Shen, J. Wang, H. Li, P. Fernandes, K. Yoshida, S. Yakai, M. Takeuchi, K. Agira, D. G. Kurth, Helmuth Möhwald, *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 1253.
- ⁷¹ T. Nakanishi, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 3425.
- ⁷² R. Deschenaux, B. Donnio, D. Guillon, *New J. Chem.*, **2007**, *31*, 1064.
- ⁷³ a) H. Imahori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2007**, *80*, 621; b) H. Imahori, *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 31; c) D. Bonifazi, O. Enger, F. Diederich, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 390.
- ⁷⁴ N. C. Seeman, *Nature.*, **2003**, *421*, 427.
- ⁷⁵ N. C. Seeman, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**, *37*, 3220.
- ⁷⁶ H. Yan, S. H. Park, G. Finkelstein, J. H. Reif, T. H. LaBean, *Science.*, **2003**, *301*, 1882.
- ⁷⁷ J. Chen, N. C. Seeman, *Nature.*, **1991**, *350*, 631.
- ⁷⁸ W. M. Shih, J. D. Quispe, G. F. Joyce, *Nature.*, **2004**, *427*, 618.
- ⁷⁹ Y. He, T. Ye, M. Su, C. Zhang, A. E. Ribbe, W. Jiang, C. Mao, *Nature.*, **2008**, *452*, 198.
- ⁸⁰ C. Zhang, M. Su, Y. He, X. Zhao, P.-a. Fang, A. E. Ribbe, W. Jiang, C. Mao, *PNAS.*, **2008**, *105*, 10665.
- ⁸¹ P. W. K. Rothmund, *Science.*, **2006**, *440*, 297.
- ⁸² E. S. Andersen, M. Dong, M. M. Nielsen, K. Jahn, A. Lind-Thomsen, W. Mamdouh, K. V. Gothelf, F. Besenbacher, J. Kjems., *ACS NANO.*, **2008**, *2*, 1213.
- ⁸³ E. S. Andersen, M. Dong, M. M. Nielsen, K. Jahn, R. Subramani, W. Mamdouh, M. M. Golas, B. Sander, H. Stark, C. L. P. Oliveira, J. S. Pedersen, V. Birkedal, F. Besenbacher, K. V. Gothelf, J. Kjems, *Nature* **2009**, *459*, 73.
- ⁸⁴ D. Han, S. Pal, J. Nangreave, Z. Deng, Y. Liu, H. Yan, *Science.*, **2011**, *332*, 342.
- ⁸⁵ J. Shi, D. E. Bergstrom, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1997**, *36*, 111.
- ⁸⁶ J. S. Choi, C. W. Kang, K. Jung, J. W. Yang, Y. G. Kim, H. Y. Han, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 8606.
- ⁸⁷ F. A. Aldaye, H. F. Sleiman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 2204.
- ⁸⁸ F. A. Aldaye, H. F. Sleiman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 4130.
- ⁸⁹ F. A. Aldaye, H. F. Sleiman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 13376.
- ⁹⁰ P. K. Lo, P. Karam, F. A. Aldaye, C. K. McLaughlin, G. D. Hamblin, G. Cosa, H. F. Sleiman, *Nature Chemistry*, **2010**, 319.

Chapitre 2 :

Objectif du travail

2 Objectif de travail

La synthèse et le contrôle au niveau moléculaire de systèmes hybrides permet potentiellement de moduler ou de créer de nouvelles propriétés pour un matériau macroscopique. Par conséquent, la compréhension et la maîtrise de l'auto-organisation moléculaire à l'échelle nanométrique est actuellement un des points essentiels des nanosciences.

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à la réalisation de matériaux moléculaires à base de molécules organiques et d'oligonucléotides. Au cours de ce manuscrit nous décrirons plusieurs systèmes supramoléculaires basés dans un premier temps sur des dyades fullerène/chromophores (porphyrines et phtalocyanines) puis nous nous intéresserons plus en détail à la réalisation d'hybrides contenant des molécules organiques et de l'ADN. Enfin nous présenterons des résultats annexes obtenus sur les nanotubes de carbone. Le fil conducteur de ce manuscrit est la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée par le cuivre (I) qui a été utilisée tout au long de ce travail pour synthétiser les produits finaux ainsi que certains intermédiaires. Cette réaction qui est plus connue sous le terme de « Click Chemistry » ou CuAAC (pour Copper-catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition en anglais) est une variante de la cycloaddition de *Huisgen*. Elle a été largement décrite ces dernières années et elle démontre encore dans ce travail sa polyvalence et sa grande efficacité.

Le chapitre 3 de ce manuscrit présente la synthèse de plusieurs composés à base de fullerène et de chromophores ainsi que leur auto-organisation en solution ou à l'état solide. La caractérisation de ces composés par spectroscopie, voltampérométrie cyclique et par microscopie a permis de mettre en évidence les interactions intra- ou supramoléculaires entre les deux sous-unités (fullerène et chromophores) qui donnent lieu aux propriétés d'auto-assemblage.

Le chapitre 4 présente les différents résultats obtenus dans le cadre du projet ANR *f*-DNA sur la synthèse de systèmes moléculaires contenant de l'ADN. En particulier nous montrerons comment il a été possible de lier une porphyrine à quatre oligonucléotides de quinze bases, puis comment à partir de ce résultat nous nous sommes penchés sur la réalisation d'hybrides

présentant une structure tridimensionnelle grâce à la présence au centre de l'édifice d'une molécule d'adamantane.

Dans le chapitre 5, nous détaillons les résultats obtenus au cours d'une étude annexe sur la fonctionnalisation des nanotubes de carbone. Les structures à base de porphyrines et de phtalocyanines synthétisées dans le chapitre 3 présentent un grand intérêt pour notre laboratoire et nous avons voulu valoriser ces composés en les combinant avec des nanotubes de carbone monoparois. Ainsi nous décrivons la synthèse et la caractérisation des ces produits et nous irons plus loin avec la synthèse de dendrons de deuxième génération censés augmenter le nombre de chromophores sur la surface des nanotubes.

Nous concluons alors ce travail en donnant les perspectives à court et à plus long termes pour le laboratoire et enfin dans un dernier chapitre nous présenterons la description expérimentale de ce travail.

Chapitre 3 :
Auto-assemblage des
dérivés fullerènes-
chromophores

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

3.1 Introduction

En 2009, le Laboratoire d'Electronique Moléculaire a synthétisé plusieurs dérivés de nanotubes de carbone contenant des porphyrines. La fabrication des hybrides de nanotubes a été réalisée fait en deux étapes, la première étant la fonctionnalisation des nanotubes avec des groupements phénylacétylènes et la seconde étant l'incorporation des chromophores portant une fonction azide par CuAAC (figure 1).¹ La caractérisation des dérivés de nanotubes s'avère assez délicate et donc afin de vérifier la bonne réactivité des chromophores, nous avons réalisé des tests avec un dérivé de fullerène. Les composés obtenus ont d'abord prouvé que les réactions de CuAAC fonctionnaient mais en plus il s'est avéré qu'ils démontraient des propriétés d'auto-assemblages particulières. C'est ce qui nous a poussés à étudier de manière plus complète ces composés

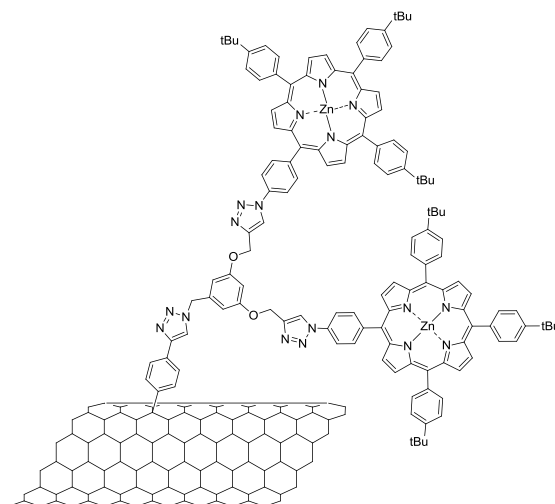


Figure 1 : Fonctionnalisation des nanotubes contenant des porphyrines

Il faut noter qu'en 2008, le groupe de Nazario Martín a décrit la synthèse d'un dérivé de fullerène contenant deux tetrathiafulvalène π -étendus (ext-TTF) qui présente la particularité de s'auto-assembler.² En effet, les unités ext-TTF face à face forment une cavité qui permet la complexation du fullerène d'une molécule voisine (figure 2).

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

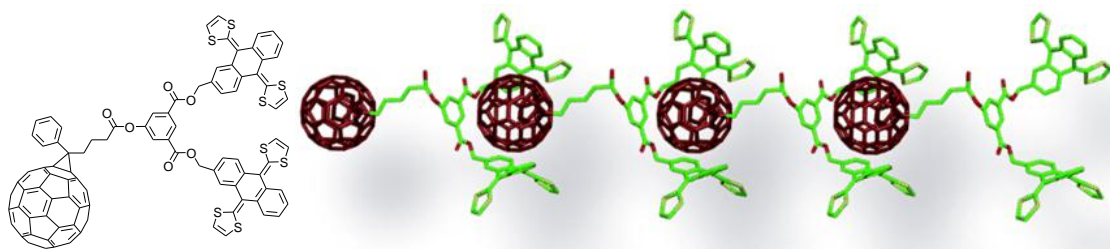


Figure 2 : Dérivé de fullerène C₆₀-2TTF et son auto-assemblage

Dans ce chapitre, nous décrivons la synthèse de cinq dyades fullerènes-chromophores (figure 3), les chromophores étant des tetraphenylporphyrines et/ou des phthalocyanines de zinc, nous discuterons ensuite les propriétés de ces composés ainsi que de leurs auto-assemblages.

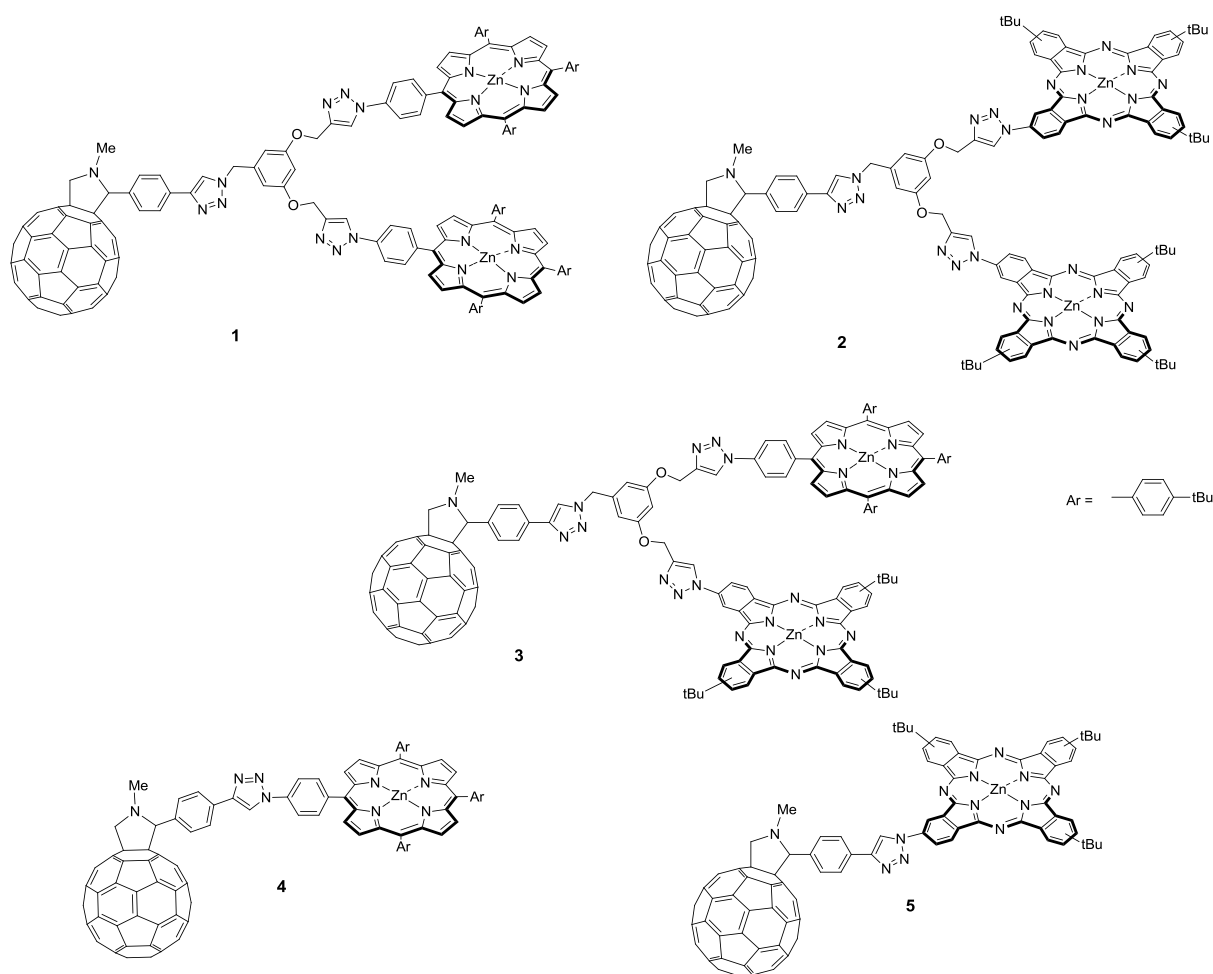


Figure 3 : Structure des cinq dyades C₆₀-chromophores

3.2 Synthèse

3.2.1 Synthèse de la fulléropyrrolidine 7

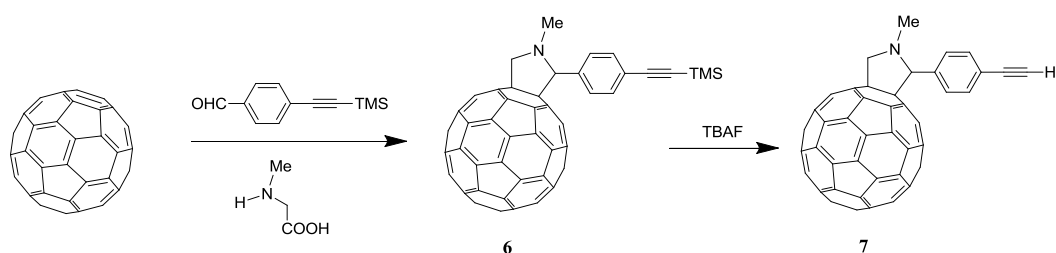


Schéma 1 : Voie de synthèse de la fulléropyrrolidine 7

La synthèse de la fulléropyrrolidine 7 est présentée sur le schéma 1. La fulléropyrrolidine 6 est synthétisée *via* la réaction de Prato entre le C₆₀, la sarcosine et le 4-((triméthylsilyl)éthynyl)benzaldéhyde³ dans le toluène à 120°C avec un rendement de 54%. La triple liaison est ensuite déprotégée par réaction avec le fluorure de tétrabutylammonium dans le THF anhydre pour donner la fulléropyrrolidine 7. Cette déprotection s'effectue juste avant l'étape de CuAAC, la fulléropyrrolidine étant conservée sous sa forme protégée, après sa synthèse.

3.2.2 Synthèse des chromophores porphyrines et phtalocyanines

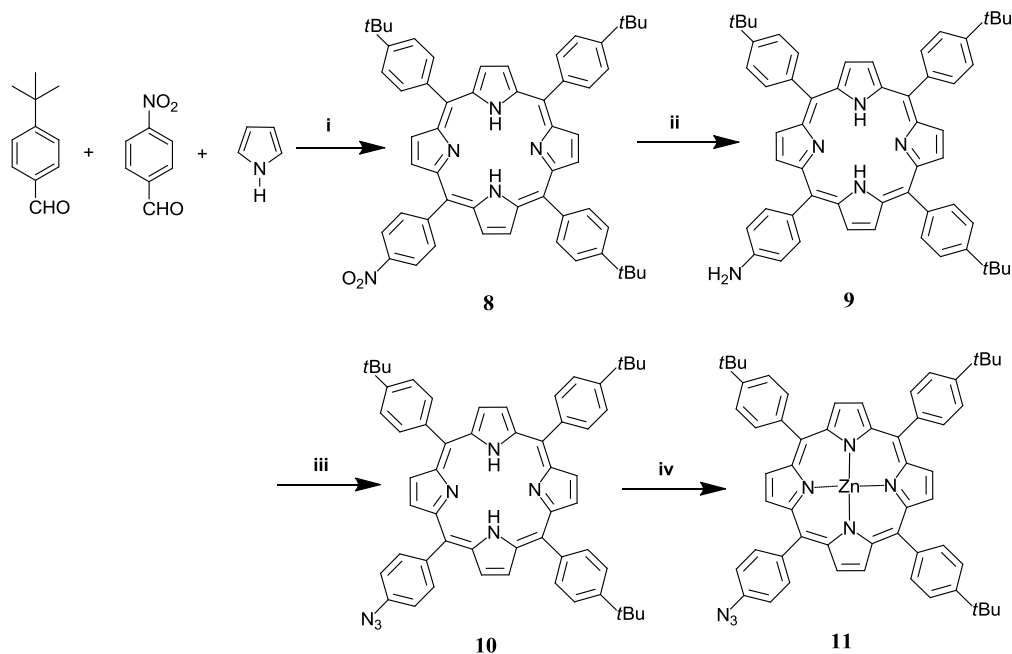


Schéma 2 : i) C₂H₅COOH, reflux 1h, 150°C ; ii) SnCl₂, HCl 37%, 70°C, 1h, 0.63% ; iii) NaNO₂, NaN₃, THF/H₂O/TFA, 93% ; iv) Zn(OAc)₂·2H₂O, CH₂Cl₂, 40°C, 1h, 83%.

La synthèse de la porphyrine 11 est présentée sur le schéma 2. La méthode d'Adler et Longo⁴ est appliquée pour former la porphyrine non symétrique. Le 4-*tert*-butylbenzaldéhyde et le 4-

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

nitrobenzaldéhyde sont condensés avec du pyrrole dans l'acide propionique à reflux afin de former la porphyrine base libre **8**. La synthèse conduit à une quantité notable de porphyrine symétrique (c'est-à-dire contenant quatre groupements *ter*-butylphényles) ; cette porphyrine sera souvent utilisée sous sa forme métallée par le zinc comme référence (notée ZnP sym). La réduction du groupement nitro s'effectue avec du chlorure d'étain (SnCl_2) dans l'acide chlorhydrique HCl à 37% pour donner la porphyrine **9**. L'amine est transformée en azide par réaction de **9** avec le nitrite de sodium (NaNO_2) dans un mélange THF/ H_2O /TFA en présence d'azidure de sodium (NaN_3). Finalement, la porphyrine est métallée par réaction avec de l'acétate de zinc dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$. Il faut noter qu'à cause de la stabilité médiocre de l'azido-porphyrine, les deux dernières étapes de la préparation de la porphyrine **11** sont réalisées juste avant d'utiliser le produit pour les réactions de CuAAC.

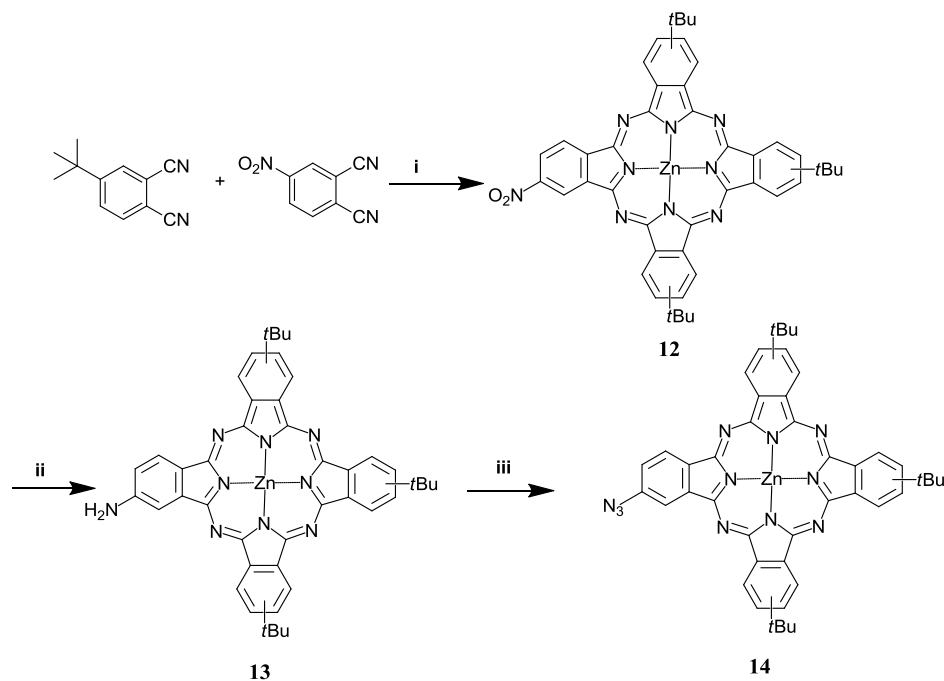


Schéma 3 : i) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 160°C , 3h; ii) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, DMF, 60°C , 2h, 16% ; iii) NaNO_2 , NaN_3 , THF/ H_2O /TFA, 53%.

Le schéma 3 décrit la synthèse de la phtalocyanine **14**. La première étape consiste en la formation du macrocycle **12** par condensation sans solvant du 4-*tert*-butylphthalonitrile avec le 4-nitrophthalonitrile en présence d'acétate de zinc.⁵ La synthèse conduit à une quantité notable de phtalocyanine symétrique (c'est-à-dire contenant quatre groupements *ter*-butyles) ; cette phtalocyanine sera souvent utilisée comme référence (notée ZnPc sym). La réduction du groupement nitro s'effectue avec du sulfure de sodium (Na_2S) dans la DMF pour donner la phtalocyanine **13**. L'amine est transformée en azide par réaction de **13** avec le nitrite de sodium (NaNO_2) dans un mélange THF/ H_2O /TFA en présence d'azidure de sodium (NaN_3).

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

3.2.3 Synthèse des dendrons contenant les chromophores

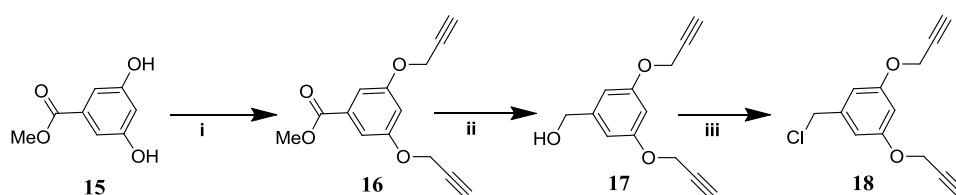


Schéma 4 : i) K_2CO_3 , DMF, 80°C, 47%; ii) $LiAlH_4$, THF, TA, 78%; iii) $SOCl_2$, CH_2Cl_2 , TA, 52%.

Le schéma 4 décrit la synthèse du composé **18**. La substitution nucléophile entre le 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle **15** et le bromure de propargyle dans le DMF chauffé à 80°C en présence de K_2CO_3 , conduit au 3,5-dipropargyloxybenzoate de méthyle **16**. La réduction de **16** par $LiAlH_4$ dans le THF anhydre à la température ambiante conduit à l'alcool **17**. La chloration de **17** par le chlorure de thionyle dans le CH_2Cl_2 anhydre fournit le produit **18**.⁶

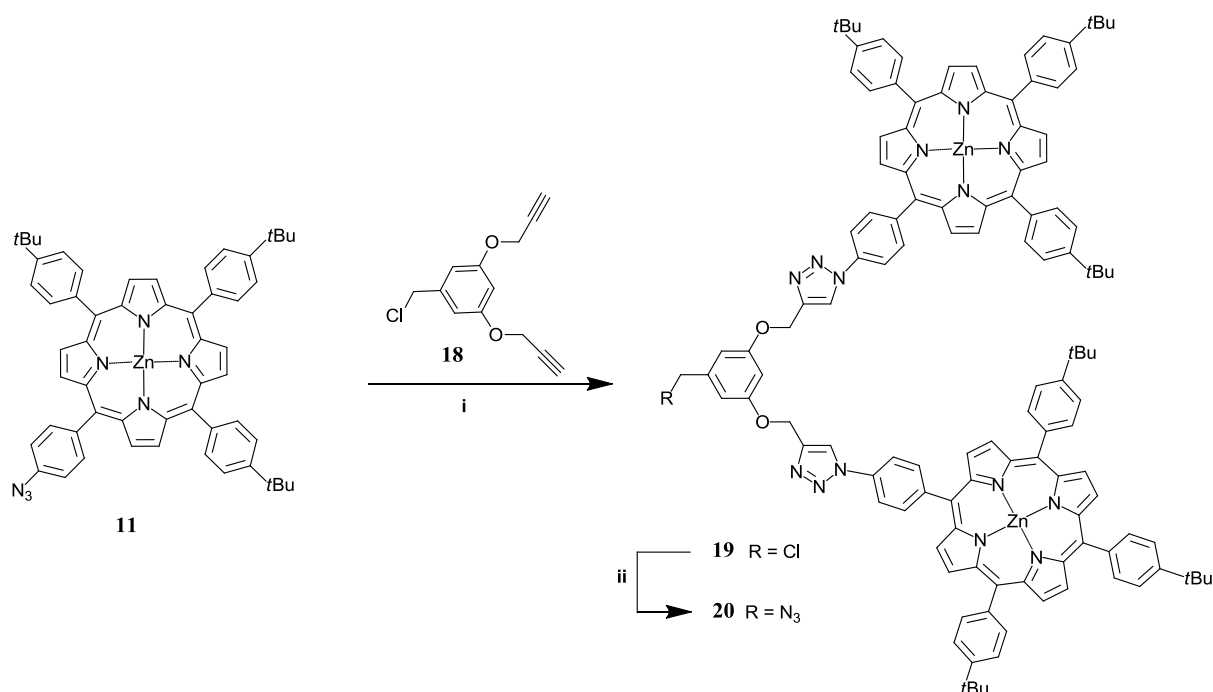


Schéma 5 : i) $Cu(MeCN)_4PF_6$, 2,6-lutidine, THF/ H_2O , 50°C, 2 jours, 92% ; ii) NaN_3 , THF/ H_2O , 60°C, 20h, 94%

Le composé **18** réagit avec 2 équivalents de porphyrine **11** via la CuAAC en présence de $Cu(MeCN)_4PF_6$ et de 2,6-lutidine dans le THF, donnant le dendron **Cl-2ZnP** **19**. La substitution nucléophile du groupement chloro de **19** par l'azido conduit au produit **N_3 -2ZnP** **20** (schéma 5).

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

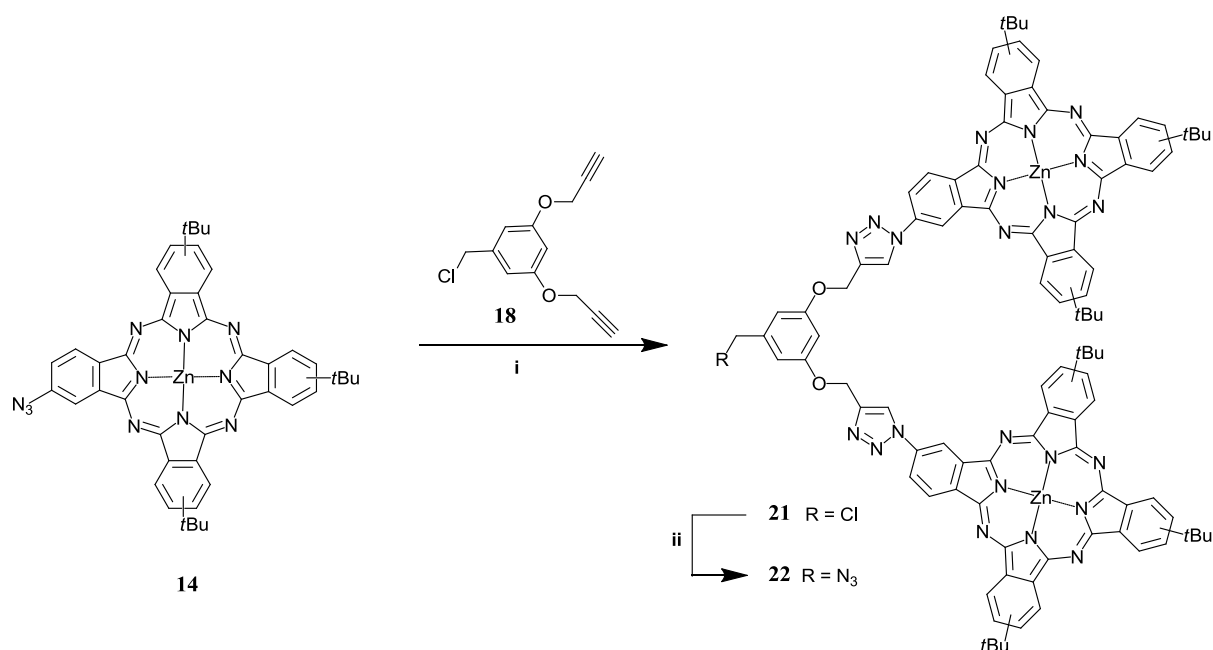


Schéma 6 : i) $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$, 2,6-lutidine, THF/ H_2O , 50°C, 2 jours, 77% ; ii) NaN_3 , THF/ H_2O , 60°C, 20h, 88%.

Le composé **18** réagit avec 2 équivalents de phtalocyanine **14** via la CuAAC en présence de $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ et de 2,6-lutidine dans le THF, conduit au dendron **Cl-2ZnPc 21**. La substitution nucléophile du groupement chloro de **21** par l'azido conduit au produit **N₃-2ZnPc 22** (schéma 6).

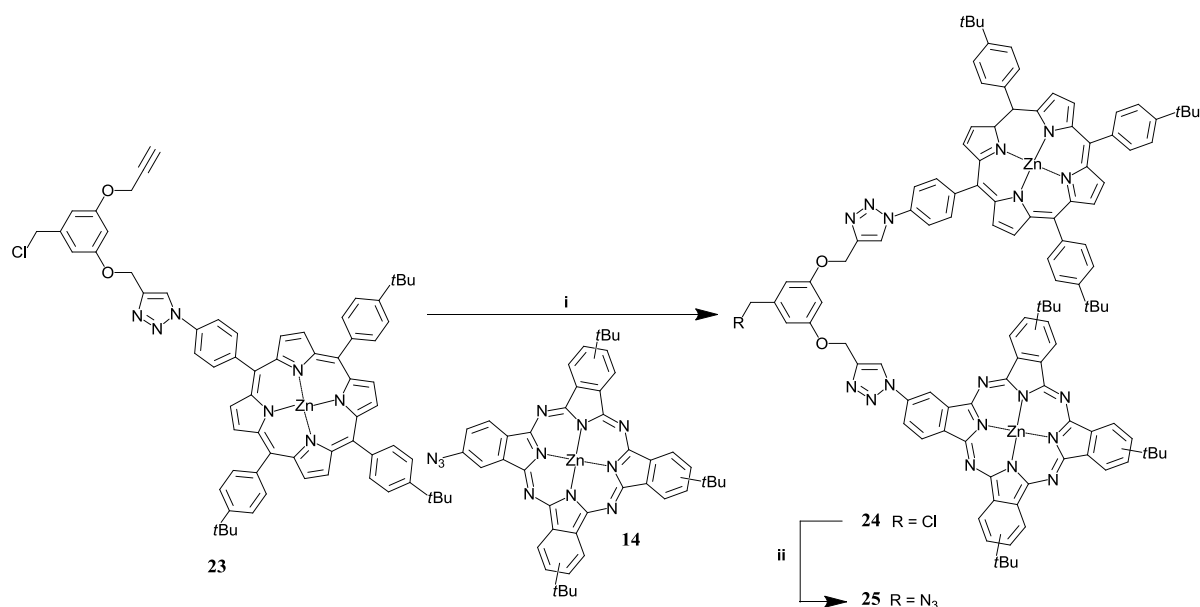


Schéma 7 : i) $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$, 2,6-lutidine, THF/ H_2O , TA, 2 jours, 91% ; ii) NaN_3 , THF/ H_2O , 60°C, 20h, 85%.

Le composé **23**, sous-produit de réaction de **18** à **19**, réagit avec le ZnPcN_3 **14** afin de conduire au dendron mixte contenant une porphyrine et une phtalocyanine **Cl-ZnP/ZnPc 24**. La substitution nucléophile du groupement chloro de **24** par l'azido conduit au produit **N₃-ZnP/ZnPc 25** (schéma 7).

3.2.4 Synthèse des dyades par la CuAAC

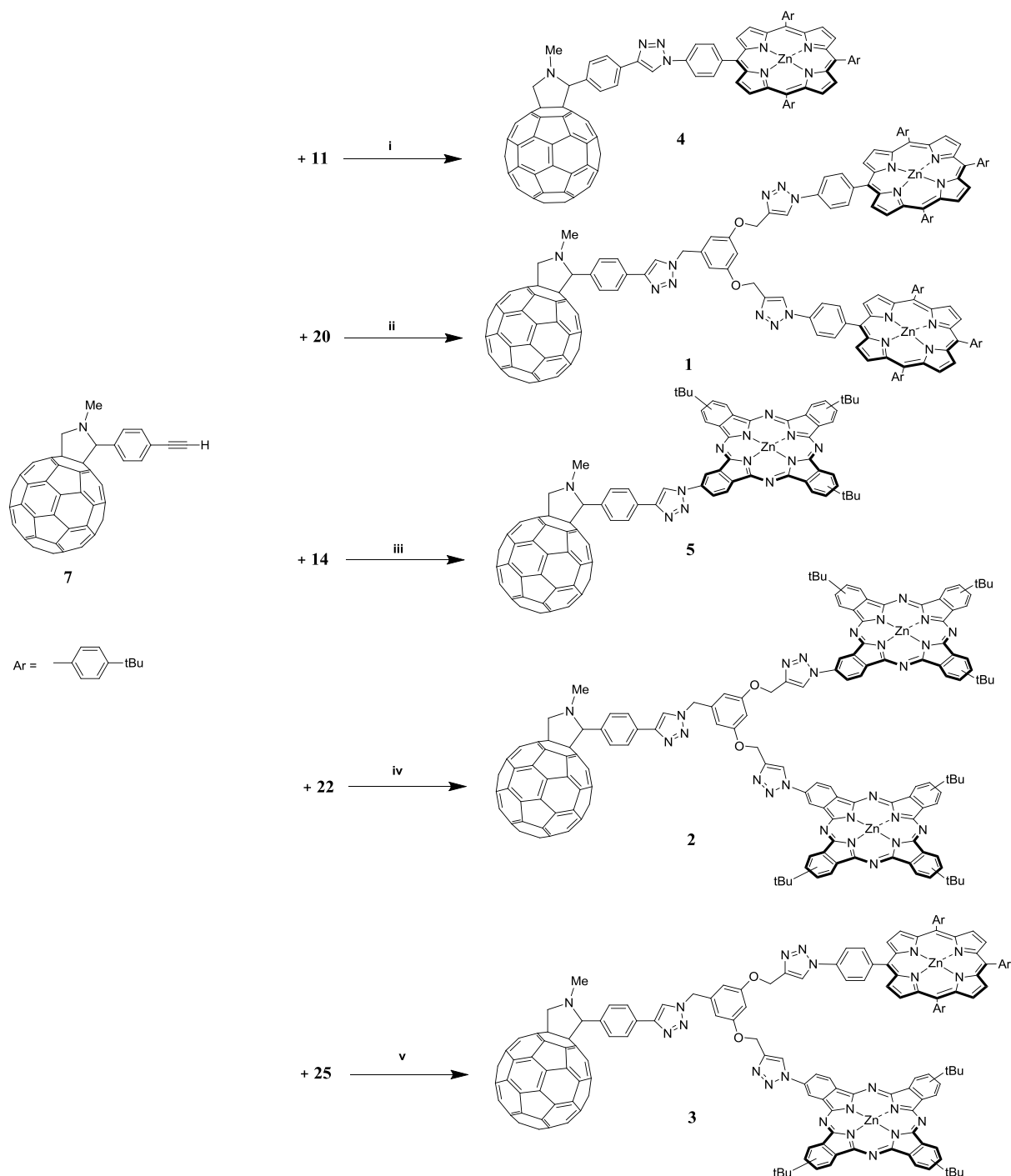


Schéma 8 : i) $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$, 2,6-lutidine, THF/ H_2O , TA, 2 jours, 54% ; ii) $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$, 2,6-lutidine, THF/ H_2O , TA, 2 jours, 37% ; iii) $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$, 2,6-lutidine, THF/ H_2O , TA, 2 jours, 36% ; iv) $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$, 2,6-lutidine, THF/ H_2O , TA, 2 jours, 30% ; v) $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$, 2,6-lutidine, THF/ H_2O , TA, 2 jours, 43%.

Le schéma 8 décrit la synthèse de cinq dyades fullerènes-chromophores. La fulléropyrrolidine **7** réagit respectivement avec le ZnPN_3 **11**, le dendrimère de porphyrine N_3 - 2ZnP **20**, le ZnPcN_3 **14**, le dendrimère de phtalocyanine N_3 - 2ZnPc **22**, le dendrimère mixte de porphyrine et phtalocyanine N_3 - ZnP/ZnPc **25** en présence de Cu(I) via la « click-chemistry »

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

pour conduire aux dérivés de fullerène C₆₀-ZnP **4**, C₆₀-2ZnP **1**, C₆₀-ZnPc **5**, C₆₀-2ZnPc **2**, C₆₀-ZnP/ZnPc **3**.

3.3 Caractérisation

3.3.1 Fulléropyrrolidine **6**

Le spectre d'absorption UV-Vis de la fulléropyrrolidine **6** présente deux bandes caractéristiques: un pic étroit et intense à 430 nm et une bande large et peu intense vers 700 nm (figure 4). Ces pics sont caractéristiques de mono-adduits de fulléropyrrolidines.⁷

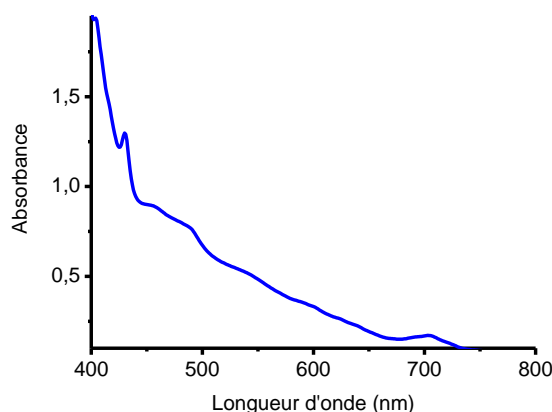


Figure 4 : Spectre UV-Vis. dans le toluène de la fulléropyrrolidine **6**.

Le spectre RMN ¹H de **6** est représentatif de ce que l'on observe dans les spectres des fulléropyrrolidines (figure 5). Dû à la faible solubilité du composé **6** dans le CDCl₃, le rapport signal sur bruit du spectre RMN n'est pas très bon, toutefois on peut observer dans la région entre 4 à 5 ppm les trois protons qui appartiennent à la pyrrolidine (agrandissement du spectre RMN ¹H de 4 à 5 ppm). On remarque que les 4 protons aromatiques résonnent de 7.50 à 7.73 ppm. Les signaux de ces protons devraient être des doublets toute fois, à cause de la présence du fullerène, ces derniers apparaissent sous forme des bosses. Les protons NCH₃ résonnent à 2.76 ppm et les protons de Si(CH₃)₃ à 0.2 ppm.

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

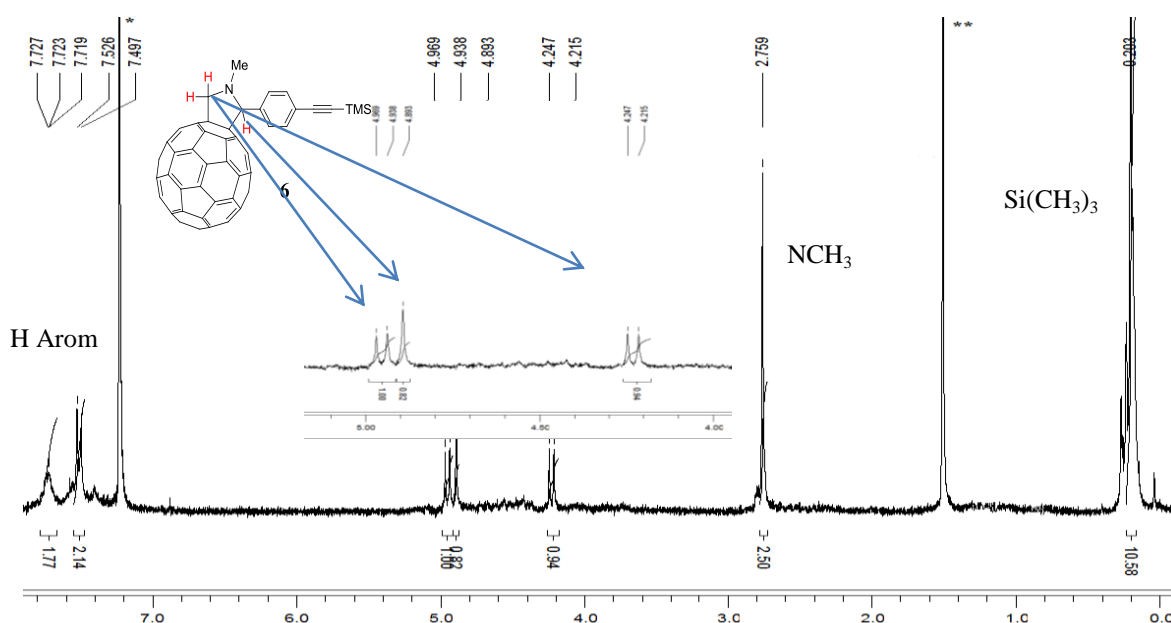


Figure 5 : Spectre RMN ^1H de la fulléropyrrolidine **6** (** CDCl₃, * H₂O).

3.3.2 Chromophores

La structure et la pureté des composés **20**, **22**, **25** sont vérifiées par spectroscopies RMN ^1H (si possible), UV-Vis, infra-rouge (essentiellement pour observer la présence du groupement azide à 2100 cm^{-1}) et par spectrométrie de masse.

3.3.2.1 UV-Vis et IR

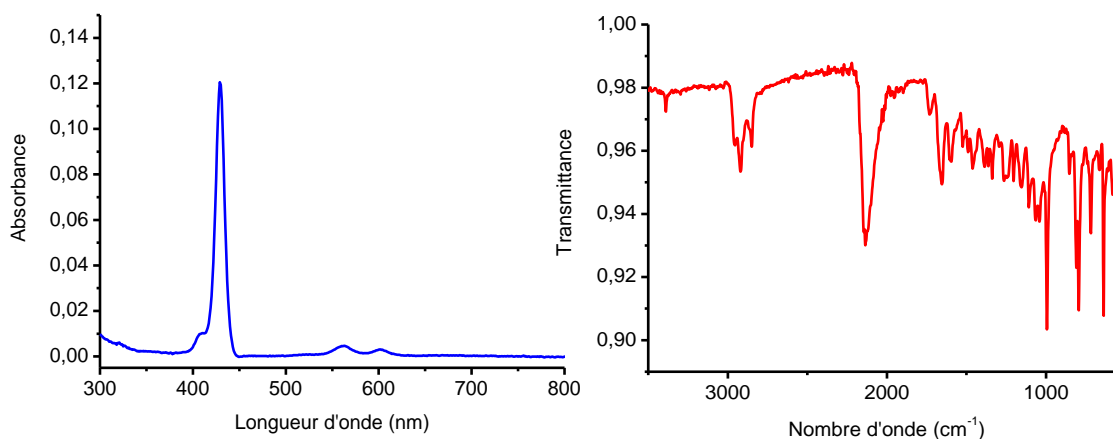


Figure 6 : Spectre UV-Vis. dans le THF du dendron **20** N₃-2ZnP (à gauche) et IR (à droite).

Par absorption UV-Vis, le dendron N₃-2ZnP **20** présente trois bandes caractéristiques des porphyrines métallées : une bande intense ; la bande de Soret à 430 nm et deux autres bandes situées à 560 et 600 nm (figure 6-gauche). Dans le spectre IR, on remarque un pic aux

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

alentours de 2100 cm^{-1} qui correspond au groupement azide (figure 6-droite); ce pic est absent sur les spectres des dendrons contenant des groupements chloro (**19**, **21** et **24**).

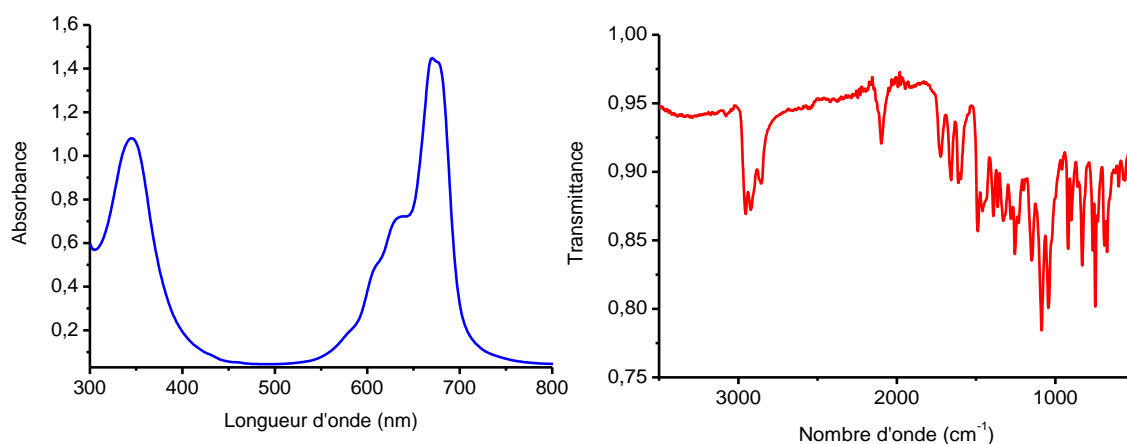


Figure 7 : Spectre UV-Vis. dans le THF du dendron **22** N₃-2ZnPc (à gauche) et IR à droite

Dans la figure 7, sont présentés les spectres UV-Vis et IR du dendron N₃-2ZnPc **22**. Les deux bandes caractéristiques, bande Q à 670 nm et bande Soret à 350 nm des phtalocyanines, sont observées dans le spectre d'absorption. On constate aussi la présence du groupement azide dans la molécule **22** grâce au pic à 2100 cm^{-1} (figure 7-droite).

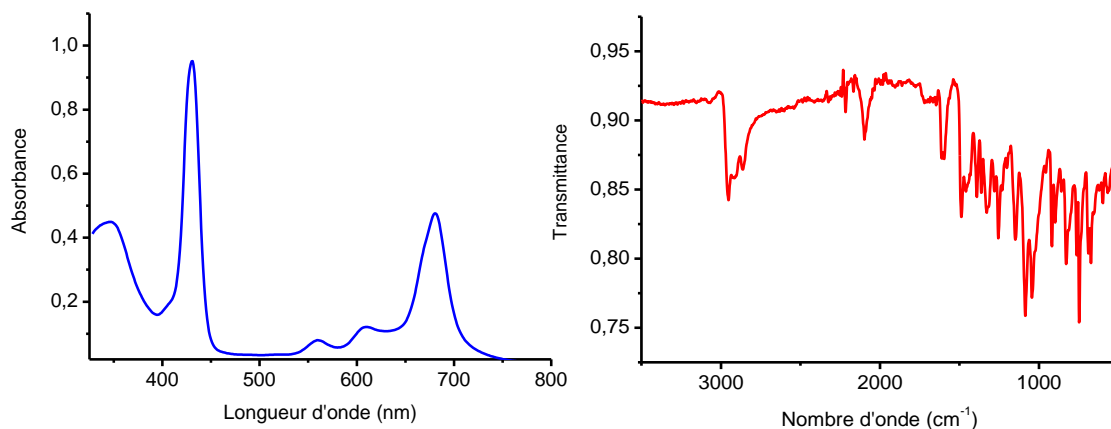


Figure 8 : Spectre UV-Vis. dans le THF du dendron **25** N₃-Mixte (à gauche) et IR à droite

Le spectre UV-Vis du dendron N₃-ZnP/ZnPc **25** présente la combinaison de toutes les bandes caractéristiques de la porphyrine et de la phtalocyanine (figure 8-gauche) : les bandes de Soret de la phtalocyanine à 350 nm, celle de la porphyrine à 430 nm, les deux bandes Q de la porphyrine métallée à 560 et 605 nm et la bande Q de la phtalocyanine à 680 nm. Le pic vers 2100 cm^{-1} dans le spectre IR confirme la présence de groupement azide dans le composé **25** (figure 8-droite).

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

3.3.2.2 RMN

Le spectre RMN de la porphyrine ZnPNH₂ a été effectué dans le CDCl₃, la figure 9 présente la région de 1 à 9 ppm où se résonnent tous les protons de la porphyrine. On remarque que les 8 protons H₃ de la porphyrine apparaissent sous la forme de multiplet aux alentours de 8.9 ppm. Les 4 protons aromatiques H₁ et H₂ ne sont pas équivalents et apparaissent sous la forme de doublets à 8.16 et 7.76 ppm. De façon similaire, les 12 protons H₄ et H₅ aromatiques ne sont pas équivalents et apparaissent sous la forme de doublets à 8.01 et 7.06 ppm. Les 2 protons de l'amine apparaissent sous la forme de singulet à 4.02 ppm. Enfin, les protons des groupements *t*Bu résonnent à 1.62 ppm sous la forme d'un singulet.

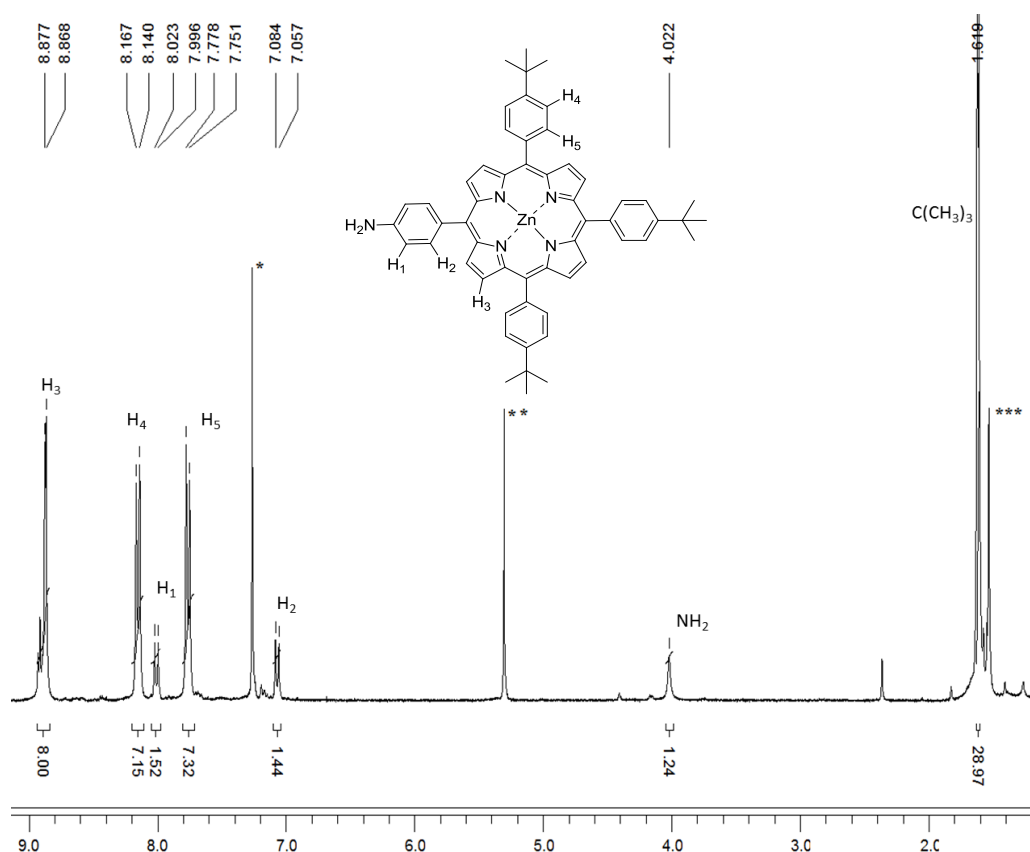


Figure 9 : Spectre RMN ¹H du composé ZnPNH₂ dans CDCl₃ (* : CDCl₃, ** : CH₂Cl₂, *** : H₂O)

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

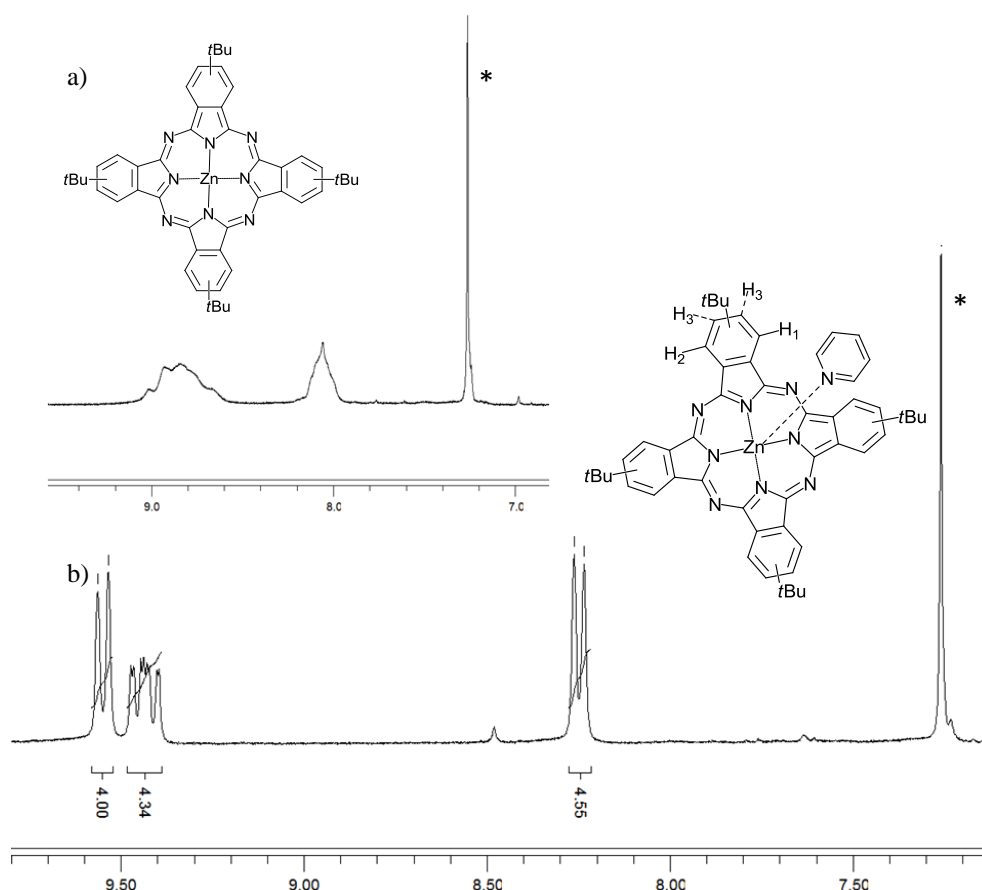


Figure 10 : Spectre RMN ¹H du composé ZnPc symétrique a) dans CDCl₃ et b) dans CDCl₃ + goutte de pyridine (* : CDCl₃)

La figure 10 présente les spectres RMN entre 7 à 10 ppm de la tétra-*ter*-butylphthalocyanine de zinc dans le CDCl₃ (figure 10a) et dans le CDCl₃ avec une goutte de pyridine d₅ (figure 10b). Dans le CDCl₃, on remarque que les protons aromatiques de la phthalocyanine apparaissent sous la forme des bosses ; ceci est dû à la formation d'agrégat de phthalocyanine par π -stacking. Lorsqu'un peu de pyridine est ajouté cette dernière va complexer le zinc et va ainsi casser les agrégats. Des pics fins sont obtenus, les doublets résonnant à 8,15 et 9,55 ppm correspondent aux protons situés côte à côte (système AB, couplage ortho) alors que les quatre petits doublets résonnant entre 9,35 et 9,50 ppm correspondent aux protons seuls situés en ortho des groupements *ter*-butyles. Dans le cas des phthalocyanines, la RMN n'a donc que très peu d'utilité pour la caractérisation des produits. Tous les dérivés de phthalocyanine sont caractérisés par spectrométrie de masse. Les études suivantes sont donc exclusivement menées sur les dérivés de porphyrine.

Le spectre RMN du dendron chloro Cl-2ZnPc **19** a été effectué dans le CDCl₂-CDCl₂ à 333K. A haute température, les signaux sont plus fins et la figure 11 présente la région de 4 à 9 ppm où se trouvent les protons aromatiques de la porphyrine, du triazole, les protons pyrrole et du

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

noyau dendron benzyle. On remarque que les 16 protons H_8 de la porphyrine apparaissent sous la forme de multiplet. Les 8 protons aromatiques H_6 et H_7 ne sont pas équivalents et apparaissent sous la forme de doublet à 8.34 et 7.85 ppm. De façon similaire, les 24 protons H_9 et H_{10} aromatiques ne sont pas équivalents et apparaissent sous la forme de doublet à 8.14 et 7.73 ppm. Les 2 protons H_5 du triazole apparaissent sous la forme de singulet à 7.98 ppm. Et les autres protons H_2 et H_3 résonnent à 6.68 et 6.53 ppm et les protons H_4 et H_1 à 4.62 et 4.57 ppm.

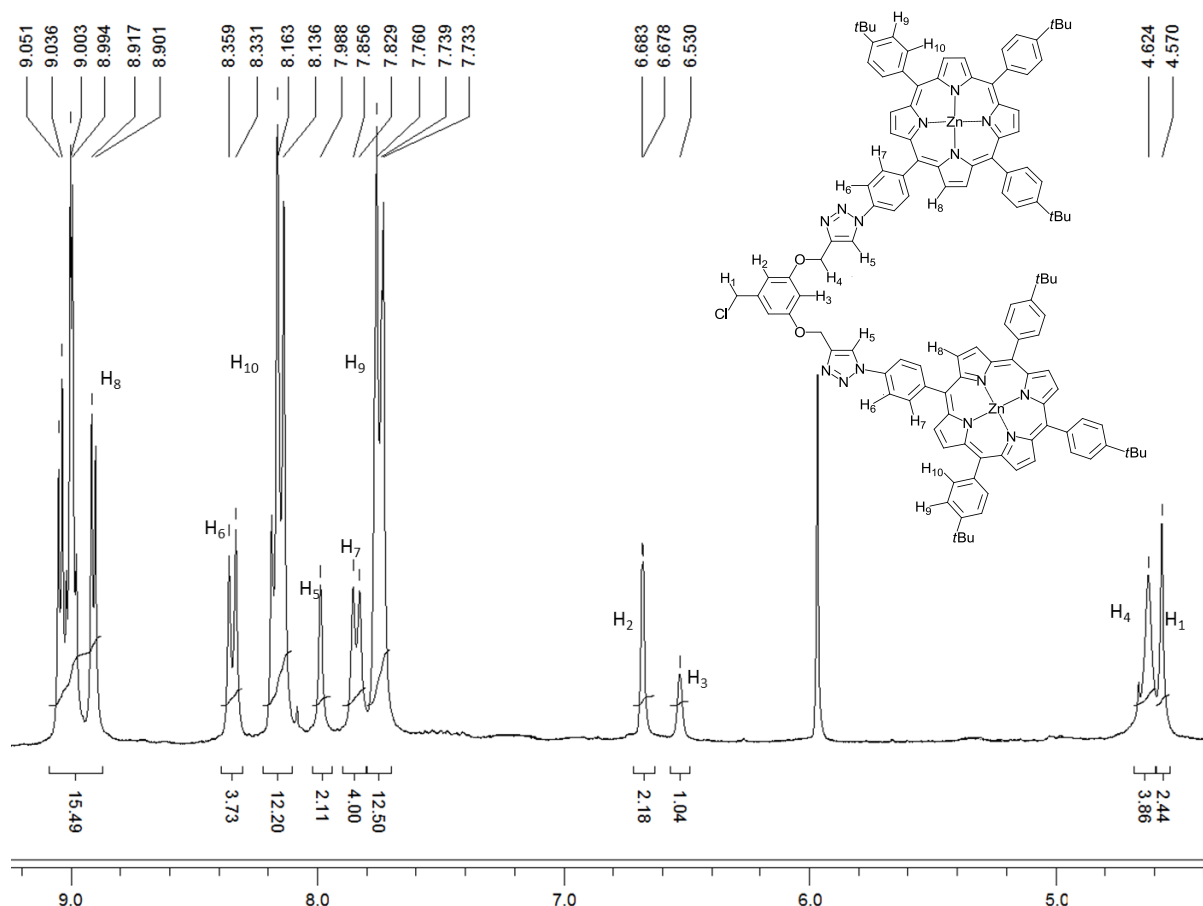


Figure 11 : Spectre RMN ^1H du composé Cl-2ZnP 19 dans $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$ (6 ppm : pic du $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$).

3.3.3 C₆₀-Chromophores

3.3.3.1 UV-Vis

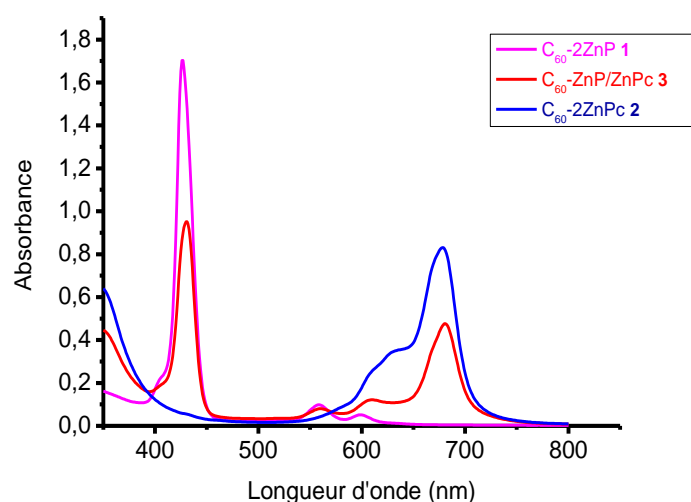


Figure 12 : Spectre UV-Vis des trois dérivés de fullerène 1, 2, 3 à C= 0.035 mM.

Dans la figure 12, sont représentés les spectres UV-Vis des composés de fullerène : C₆₀-2ZnP 1, C₆₀-2ZnPc 2, C₆₀-ZnP/ZnPc 3 à la même concentration. On remarque tout d'abord que les spectres d'absorption présentent les bandes caractérisées des chromophores. De plus, dans le spectre du dendrimère mixte de porphyrine et phtalocyanine on remarque que l'absorbance des deux chromophores est grosso modo divisé par deux par rapport aux composés ne contenant que des porphyrines ou des phtalocyanines ; ceci est en bonne adéquation avec la structure.

Intéressons nous plus particulièrement aux spectres des composés C₆₀-2ZnP 1, C₆₀-ZnP 4, ZnPNH₂ 9 (figure 13).

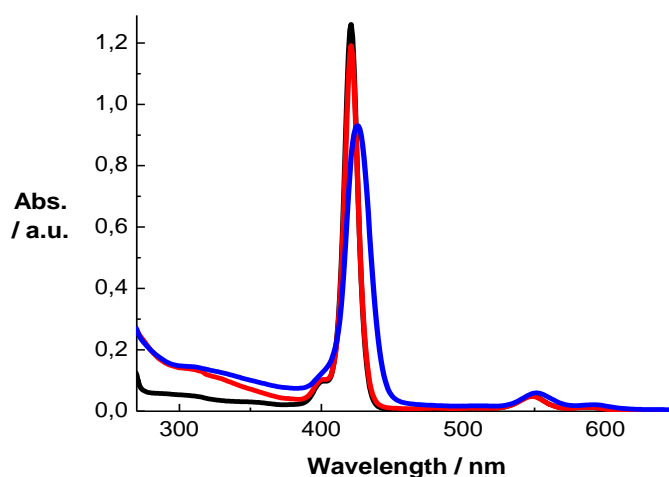


Figure 13 : Spectres UV-vis des composés C₆₀-2ZnP 1 (bleu), C₆₀-ZnP 4 (rouge), ZnPNH₂ 9 (noir) dans le toluène

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

Tout d'abord, nous observons que le spectre du composé C_{60} -ZnP **4** est quasiment superposable à celui de la porphyrine **9** à la différence près que le spectre de **4** possède une absorption plus marquée dans l'UV ; ceci est attribué à la présence du fullerène dans la molécule. Le spectre d'absorption du composé C_{60} -2ZnP **1**, présente une différence notable au niveau de la bande de Soret : en effet cette dernière est élargie, moins intense et légèrement décalée d'environ 3 nm vers le rouge. Ce phénomène a été attribué dans la littérature à l'interaction électronique dans l'état fondamental entre le fullerène et le dimère porphyrine ; en d'autres termes à la complexation du fullerène entre la « mâchoire » de porphyrines.⁸ Il est intéressant de noter que nous n'observons pas ce comportement avec **4** ; la présence d'une seule porphyrine ne permet pas une complexation efficace du C_{60} .

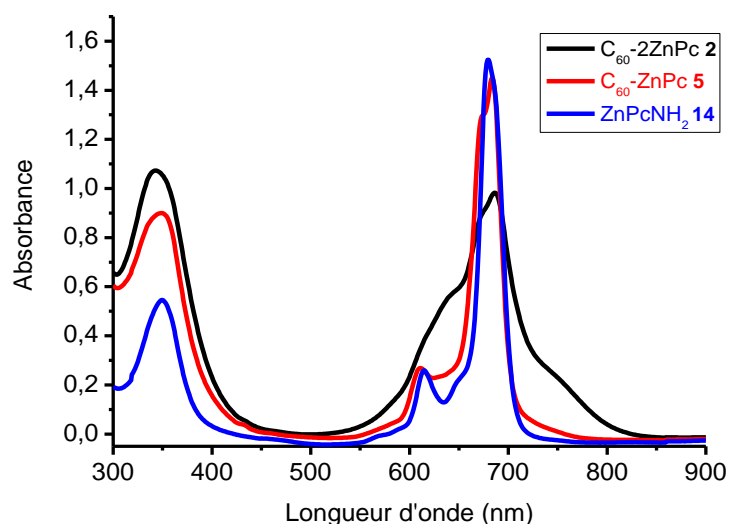


Figure 14 : Spectres UV-vis des composés C_{60} -2ZnPc **2** (noir), C_{60} -ZnPc **5** (rouge) et $ZnPcNH_2$ **14** (bleu) dans le toluène (+1 goutte THF)

La figure 14 présente la comparaison entre les spectres d'absorption des composés C_{60} -2ZnPc **2**, C_{60} -ZnPc **5** et $ZnPcNH_2$ **14**. Les spectres de **14** et **5** sont relativement similaires, on remarque cependant une diminution significative de l'intensité au niveau de la bande Q de phtalocyanine dans le spectre de **2**, cette bande est élargie, et légèrement décalée d'environ 5 nm vers le rouge. Ce phénomène est la conséquence de la complexation du fullerène entre la « mâchoire » de phtalocyanines.

La figure 15 présente la comparaison entre les spectres d'absorption des composés N_3 -ZnP/ZnPc **24** et C_{60} -ZnP/ZnPc **3**. Nous observons le même phénomène que pour le composé **1** : la bande de Soret de la porphyrine est décalée vers le rouge d'environ 4 nm par rapport à la

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

référence **24** et son intensité décroît significativement. Ceci est dû à l'interaction électronique entre le fullerène et les deux chromophores porphyrine et phtalocyanine.

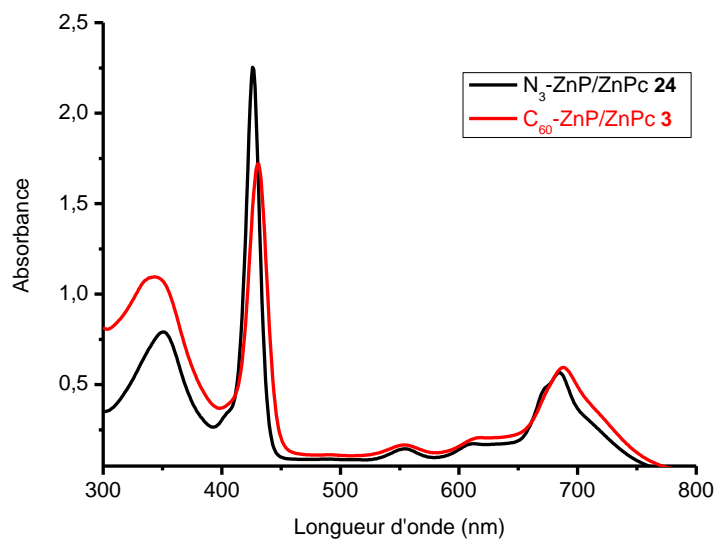


Figure 15 : Spectres UV-Vis de C_{60} -Mixte 3 (noir) et N_3 -Mixte 22 (rouge) dans le toluène (+1 goutte THF)

3.3.3.2 RMN

Les spectres d'absorption ainsi que les études réalisées par voltammétrie cyclique (détail plus loin) ont montré que le fullerène interagissait fortement avec les chromophores lorsque ces derniers forment une cavité. Nous avons donc voulu étudier ces composés par RMN du proton à différentes concentrations. Malheureusement comme nous l'avons vu précédemment les dérivés de phtalocyanines ne se prêtent pas facilement à ces études car ils sont en fait constitués d'un ensemble de régioisomères et présentent des spectres non résolus.

Notre étude a donc porté sur le composé C_{60} -2ZnP **1**. Des expériences d'une série de spectres RMN 1H à différentes concentrations ont été effectuées dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane d_2 . La figure 16a présente le spectre de **1** entre 1 et 9,5 ppm, il montre bien la présence des deux sous unités (la fulléropyrrolidine et les porphyrines). Les signaux des protons de la pyrrolidine résonnent sous forme de deux doublets et un singulet entre 3,5 et 4,5 ppm. La partie b) de la figure montre un agrandissement de la partie aromatique du spectre. On observe une coalescence partielle des signaux des protons lorsque la concentration augmente. De plus, les protons situés dans la cavité formée par les deux porphyrines (les protons β -pyrrole et protons phényle *méso*; protons du triazole et du noyau dendron benzyle) sont décalés vers des champs élevés de 0,03 ppm (pour la moins affectée) à 0,20 ppm. Des comportements similaires (coalescence des signaux et déplacement à champ élevé des protons des porphyrines) ont déjà été observés pour des objets similaires, ils ont été attribués à la complexation du C_{60} par la « pince » formée par les deux porphyrines.^{9,10} On note que les

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

protons appartenant aux groupements phényles (Ar) pointant vers l'extérieur ainsi que les protons du phényle situé près du fullerène sont relativement peu impactés par les variations de concentration.

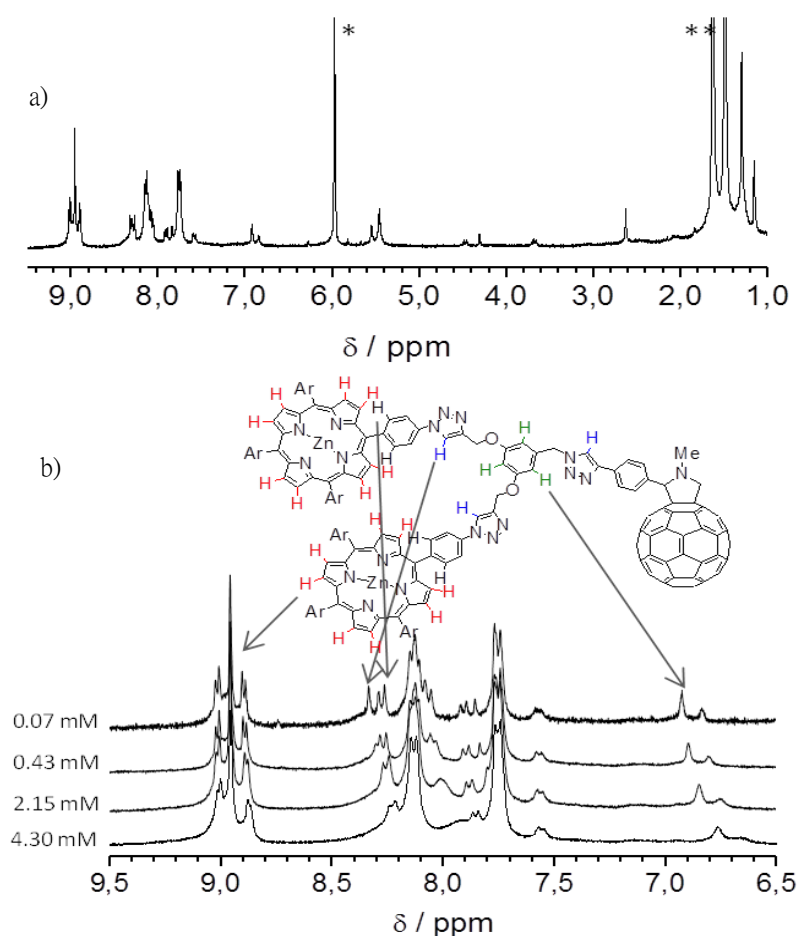


Figure 16 : a) spectre RMN ^1H de **1** obtenu à une concentration de 0.07mM à 343 K, (* $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$, ** H_2O) ; b) agrandissement de la partie aromatique des spectres réalisés à 343 K mais à différentes concentrations de 0,07 à 4,30 mM. Les flèches montrent les protons qui sont les plus affectés par la variation de concentration.

3.3.4 Electrochimie

Les dérivés de fullerène ainsi que les chromophores ont été étudiés par voltammétrie cyclique en collaboration avec le Dr. Bruno Jousset au Laboratoire de Chimie des Surfaces et Interfaces du CEA Saclay. Les mesures ont été réalisées avec des solutions à 10^{-3} M dans un mélange $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{THF}$ à 0,1 M, à 25°C, avec une électrode de travail de platine et à une vitesse de 100 mV/s.

3.3.4.1 Série $\text{C}_{60}\text{-ZnP}$

L'étude électrochimique des dyades $\text{C}_{60}\text{-ZnP}$ **1** et **4** ainsi que des composés de référence : la fulléropyrrolidine **6**, la porphyrine symétrique et le dendron Cl-2ZnP **19** est représentée figure

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

17. Les potentiels d'oxydation et de réduction des différents composés sont rassemblés dans le tableau 1.

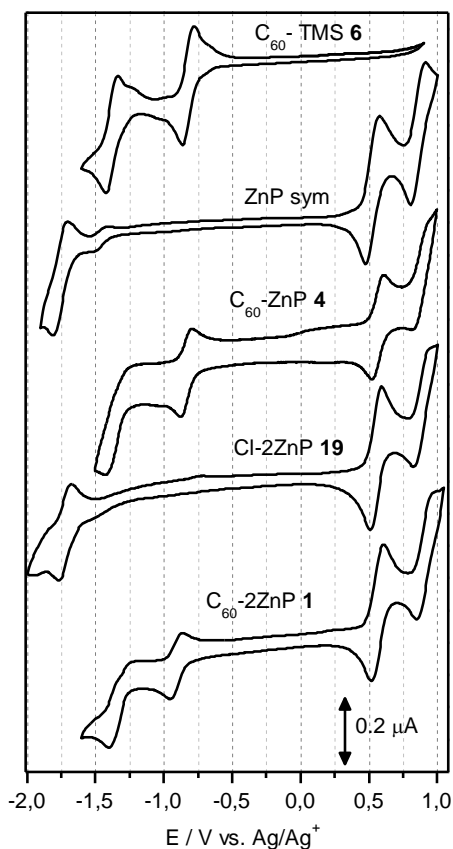


Figure 17 : Voltampérogrammes des composés C_{60} -TMS 6, ZnP sym, C_{60} -ZnP 4, Cl-2ZnP 19 et C_{60} -2ZnP 1 dans 0.1 M n - Bu_4NPF_6/THF , $v=100$ mV/s, réf. Ag/AgCl (10 mM).

Tableau 1 : Potentiels d'oxydation et de réduction (Volt) des composés C_{60} -TMS 6, ZnP sym, C_{60} -ZnP 4, Cl-2ZnP 19 et C_{60} -2ZnP 1 dans 0.1 M n - Bu_4NPF_6/THF , $v=100$ mV/s, réf. Ag/AgCl (10 mM). n : nombre d'électrons impliqués dans le processus électrochimique.

Composé	$E^{\circ}_{red(3)} (n)$	$E^{\circ}_{red(2)} (n)$	$E^{\circ}_{red(1)} (n)$	$E^{\circ}_{ox(1)} (n)$	$E^{\circ}_{ox(2)} (n)$
C_{60} -TMS 6		-1,380 (1)	-0,825 (1)		
ZnP sym	-1,730 (1)			0,540 (1)	0,885 (1)
C_{60} -ZnP 4		-1,375 (1)	-0,830 (1)	0,565 (1)	0,880 (1)
Cl-2ZnP 19	-1,705 (2)			0,565 (2)	0,895 (2)
C_{60} -2ZnP 1		-1,355 (1)	-0,905 (1)	0,565 (2)	0,910 (2)

De manière générale, tous les composés contenant un motif porphyrine présentent deux vagues d'oxydation réversible ($E^{\circ}_{ox(1)}$ et $E^{\circ}_{ox(2)}$) liées à la formation respective d'un radical cation et d'un dication sur le système pi-conjugué. De même, toujours sur le macrocycle à bas

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

potentiel vers $-1,7$ V ($E^{\circ}_{\text{red}(3)}$ dans le tableau), une vague de réduction réversible correspondant à la formation réversible d'un radical anion est observée. Les dérivés du C_{60} tel que les composés C_{60} -TMS **6**, C_{60} -ZnP **4** et C_{60} -2ZnP **1** présentent eux dans la région de potentiel négatif deux vagues de réduction réversibles ($E_{\text{red}(1)}$ et $E_{\text{red}(2)}$) à un électron qui correspondent à la réduction séquentielle du fullerène C_{60} . Le voltampérogramme du dendron Cl-2ZnP **19** contenant deux porphyrines est similaire à celui du monomère de porphyrine toutefois le nombre d'électron échangé est 2 par chaque vague et nous observons un décalage anodique de $+25$ mV des premiers potentiels d'oxydation et de réduction. Ceci peut être dû à l'interaction entre les deux porphyrines qui se font faces.

Les voltampérogrammes des dérivés C_{60} -ZnP **4** et C_{60} -2ZnP **1** cyclés $+1,0$ à $-1,50$ V vs Ag/AgNO₃ (10 mM) présentent de manière identique deux vagues d'oxydation et deux vagues de réduction réversibles. Ces deux CVs diffèrent de part l'intensité des vagues d'oxydation qui dans le cas du composé **1** est deux fois plus grande que celle du composé **4**. Au niveau des vagues de réduction celle-ci reste constante (figure 18). Cette différence s'explique par la nature de la molécule avec une stœchiométrie de deux ZnP pour un C_{60} (ratio 2/1) dans la molécule **1** et d'une ZnP pour un C_{60} (ratio 1/1) dans la molécule **4**.

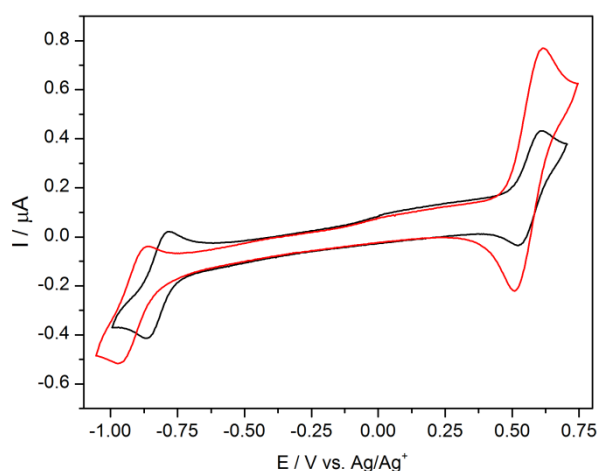


Figure 18 : Voltampérogrammes des composés C_{60} -ZnP **4** (noir) et C_{60} -2ZnP **1** (rouge) (10^{-3} M) dans 0.1 M n -Bu₄NPF₆/THF, $v=100$ mV/s, réf. Ag/AgCl (10 mM).

Les premier et deuxième potentiels d'oxydation de C_{60} -ZnP **4** sont décalés positivement de 25 mV par rapport à ceux de la porphyrine symétrique de référence, ce qui suggère que la porphyrine devient plus difficile à oxyder. Cette constatation indique la présence d'interactions intra-ou inter-moléculaire entre la ZnP et le C_{60} en solution.¹¹ Cependant, un déplacement cathodique de 5 mV du premier potentiel de réduction de C_{60} -ZnP **4** par rapport

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

au fulléropyrrolidone **6** de référence montre que l'interaction entre une porphyrine et un C₆₀ reste très faible.

En ce qui concerne le composé C₆₀-2ZnP **1**, les potentiels d'oxydation sont quasiment identiques à ceux du dendron **19**, par contre au niveau du potentiel de réduction on voit un large shift négatif d'environ -85 mV par rapport à la fulléropyrrolidine de référence (composé **6**). Ce déplacement cathodique de la première vague réduction de C₆₀ dans le composé **1** a été observé de façon similaire dans le cas de fullerène encapsulé¹² et ne peut que s'expliquer par l'interaction des deux porphyrines de zinc avec le fullerène. Ceci suggère donc que le fullerène est complexé entre les deux unités porphyriniques du dendron.

3.3.4.2 Série C₆₀-ZnPc

De manière similaire, les propriétés électrochimiques de C₆₀-ZnPc **5** et C₆₀-2ZnPc **2**, de la fulléropyrrolidine **6**, de la phtalocyanine ZnPc symétrique et du dendron Cl-2ZnPc **21**, utilisés comme références, ont été étudiés par voltampérométrie cyclique dans le THF. Les potentiels d'oxydation et de réduction sont rapportés dans le tableau 2 et les voltampérogrammes cycliques sont donnés dans la figure 19.

Tableau 2 : Potentiels d'oxydation et de réduction (V) des composés C₆₀-TMS **6**, ZnPc symétrique, C₆₀-ZnPc **5**, Cl-2ZnPc **21**, et C₆₀-2ZnPc **2** dans 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆/THF, *v*=100 mV/s, réf. Ag/AgCl (10 mM). *n* : nombre d'électron impliqué dans le processus électrochimique

Composé	E° _{red(4)} (n)	E° _{red(3)} (n)	E° _{red(2)} (n)	E° _{red(1)} (n)	E° _{ox(1)} (n)	E° _{ox(2)} (n)
C ₆₀ -TMS 6		-1,380 (1)		-0,825 (1)		
ZnPc sym			-1,245 (1)		0,415 (0,5)	0,510 (0,5)
C ₆₀ -ZnPc 5		-1,385	-1,225	-0,825 (1)	0,415 (0,5)	0,535 (0,5)
Cl-2ZnPc 21	-1,565		-1,245 (2)		0,350 (1)	0,560 (1)
C ₆₀ -2ZnPc 2		-1,380	-1,240	-0,820 (1)	0,360 (1)	0,545 (1)

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

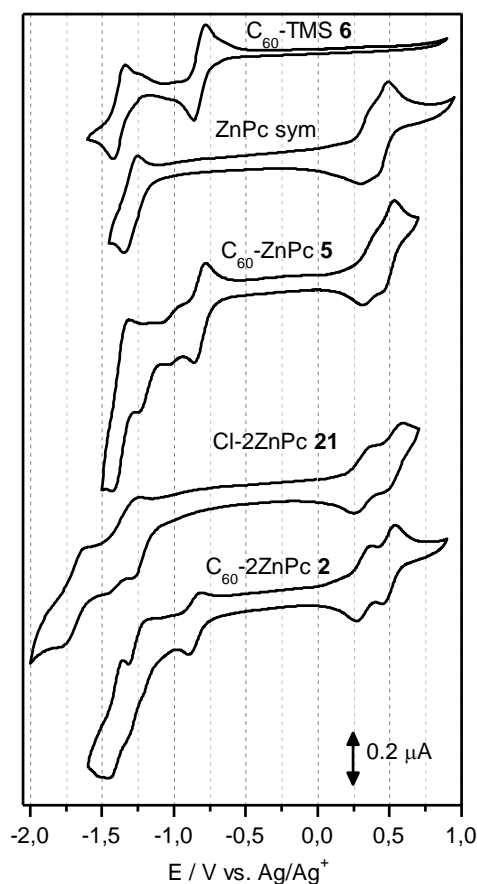


Figure 19 : Voltampérogrammes des composés C_{60} -TMS 6, ZnPc symétrique, C_{60} -ZnPc 5, Cl-2ZnPc 21, et C_{60} -2ZnPc 2 dans 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6/\text{THF}$, $v=100$ mV/s, réf. Ag/AgCl (10 mM).

De manière similaire aux porphyrines, l'étude par voltampérométrie cyclique montre deux vagues d'oxydation réversibles ($E^{\circ}_{\text{ox}(1)}$ et $E^{\circ}_{\text{ox}(2)}$) entre 0 et 0,75 V vs Ag/AgNO₃ (10 mM) liées à l'oxydation des phtalocyanines. En réduction, les phtalocyanines de zinc sont plus faciles à réduire que leur homologues porphyriniques. En effet la première vague réversible de réduction $E^{\circ}_{\text{red}(2)}$ située à -1,24 V est entre les deux vagues de réduction réversibles du motif fulléropyrrolidine ($E^{\circ}_{\text{red}(1)}$ et $E^{\circ}_{\text{red}(3)}$). Les deux vagues d'oxydation de la phtalocyanine de référence se chevauchent et on observe entre 95 et 120 mV de différence entre les deux potentiels $E^{\circ}_{\text{ox}(1)}$ et $E^{\circ}_{\text{ox}(2)}$. Ces deux vagues correspondent à un transfert global à un électron. Ce comportement déjà observé dans des phtalocyanines s'explique par la propriété des phtalocyanines à former très facilement des agrégats¹³ qui conduisent à la formation de deux vagues d'oxydation réversible à bas potentiel. Le greffage covalent de la phtalocyanine de zinc sur le C_{60} ne semble pas changer son aptitude à s'agréger. En effet, la phtalocyanine dans le composé C_{60} -ZnPc 5 présente deux vagues de réduction à 0.5 électron chacune. De plus, le macrocyclique n'interagit pas avec le motif fullerène C_{60} car aucun déplacement au niveau du premier potentiel de réduction et d'oxydation n'est constaté par

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

rapport aux composés de référence C_{60} -TMS **6** et ZnPc sym. Par contre, la formation du dimère Cl-2ZnPc **21** conduit à un nouveau complexe de valence mixte où deux électrons sont échangés de manière réversible successivement. La différence entre les deux potentiels $E^{\circ}_{ox(1)}$ et $E^{\circ}_{ox(2)}$ est d'environ 200 mV. Chaque vague d'oxydation correspond à 1 électron échangé alors que de la vague de réduction réversible $E^{\circ}_{red(2)}$ correspond à 2 électrons échangés.

L'association de ce dimère au fullerène C_{60} confirme la formation d'un complexe de valence mixte au niveau des deux phtalocyanines. En effet de manière analogue, le nombre d'électron échangé est équivalent à 1 que ce soit pour les deux premières vagues d'oxydation ou le premier pic de réduction est attribué à la réduction du C_{60} (figure 20). Dans le cas des composés C_{60} -2ZnPc **2** aucun déplacement anodique de la vague de réduction du C_{60} n'est observé à la différence des porphyrines. Ceci peut s'expliquer par une moins bonne complexation du fullerène entre les deux phtalocyanines. Ces conclusions doivent être étayées par un travail de simulation qui est actuellement en cours.

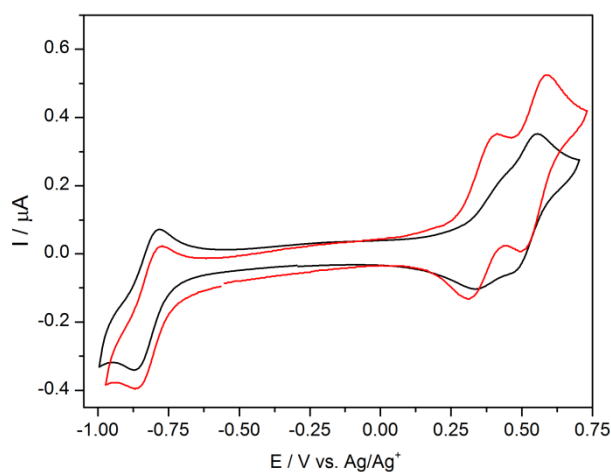


Figure 20 : Voltampérogrammes des composés C_{60} -ZnPc **5** (noir) et C_{60} -2ZnPc **2** (rouge) (10^{-3} M) dans 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆/THF, $v=100$ mV/s, réf. Ag/AgCl (10 mM)

3.3.4.3 Série C_{60} -ZnP/ZnPc

Les propriétés électrochimiques du composé C_{60} -ZnP/ZnPc **3**, de la fulléropyrrolidine **6**, des porphyrines et phtalocyanines symétriques (ZnP sym, ZnPc sym) et du dendron Cl-ZnP/ZnPc **24**, utilisés comme références, ont été étudiés par voltampérométrie cyclique dans le THF.

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

Les potentiels d'oxydation et de réduction sont rapportés dans le tableau 3 et les voltampérogrammes cycliques sont donnés dans la figure 21.

Tableau 3 : Potentiels d'oxydation et de réduction (V) des composés C₆₀-TMS 6, ZnP symétrique, ZnPc symétrique, Cl-ZnP/ZnPc 24, et C₆₀-ZnP/ZnPc 3 dans 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆/THF, $\nu=100$ mV/s, réf. Ag/AgCl (10 mM). *n* : nombre d'électrons impliqués dans le processus électrochimique.

Composé	E ^{o'} _{red(3)}	E ^{o'} _{red(2)}	E ^{o'} _{red(1)}	E ^{o'} _{ox(1)}	E ^{o'} _{ox(2)}
C ₆₀ -TMS 6		-1,380 (1)	-0,820 (1)		
ZnP sym	-1,730 (1)			0,540 (1)	0,885 (1)
ZnPc sym		-1,245 (1)		0,415 (0,5)	0,510 (0,5)
Cl-ZnPc 24		-1,400 et -1,270 (2)		0,370 (1)	0,630 (1)
C ₆₀ -ZnPc 3	-1,420	-1,340	-0,880 (1)	0,380 (1)	0,595 (1)

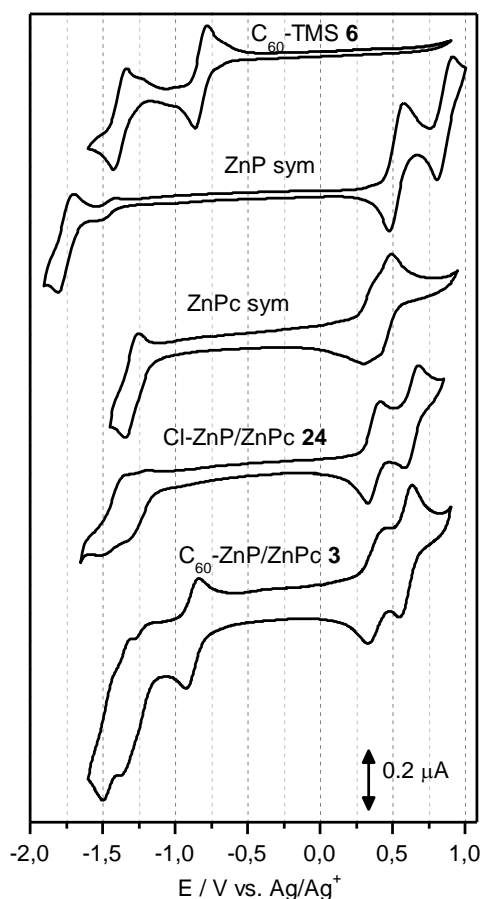


Figure 21 : Voltampérogrammes des composés C₆₀-TMS 6, ZnP symétrique, ZnPc symétrique, Cl-ZnP/ZnPc 24, et C₆₀-ZnP/ZnPc 3 dans 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆/THF, $\nu=100$ mV/s, réf. Ag/AgCl (10 mM).

Le voltammogramme du dendron Cl-ZnP/ZnPc 24 montre deux vagues d'oxydation réversibles à 1 électron pouvant être attribuées à la réduction successive en radical cation

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

(première oxydation) des motifs porphyrines et phtalocyanines. A noter que le premier potentiel d'oxydation est plus bas de 45 mV par rapport au potentiel d'oxydation $E^{\circ\prime}_{\text{ox}(1)}$ de la phtalocyanine seule (ZnPc sym) et que le deuxième est déplacé anodiquement de +90 mV par rapport au potentiel d'oxydation $E^{\circ\prime}_{\text{ox}(1)}$ de la porphyrine seule (ZnP sym). Ces déplacements montrent une forte interaction entre les deux macrocycles. En effet, on peut penser que le π -stacking entre les deux systèmes facilite l'oxydation de la phtalocyanine alors que la répulsion électrostatique rend plus difficile la formation du radical cation sur la porphyrine.

Lorsque le motif fullerène est attaché au dendron, on retrouve sur le voltampérogramme, les vagues du dimère associés aux vagues de réduction du C_{60} . Les intensités relatives par rapport à la première vague de réduction de la fulléropyrrolidine montrent clairement que les deux vagues d'oxydation sont chacune à 1 électron. Les potentiels d'oxydation et de réduction de **3** par rapport aux composés de références montrent :

- un déplacement de -60 mV de la première de réduction par rapport à celle du composé C_{60} -TMS **6**.
- un déplacement de +10 mV du premier potentiel d'oxydation et de -35 mV du deuxième potentiel d'oxydation par rapport au dendron **24**.

Ces déplacements montrent donc une forte interaction du dimère avec le motif fullerène C_{60} comme précédemment dans le dimère de porphyrines mais inexistant dans le dimère de phtalocyanines. On peut donc penser que c'est la porphyrine de **3** qui force cette interaction. Cette nouvelle interaction va diminuer l'interaction porphyrine-phtalocyanine présente dans le composé **24** et entraîner un déplacement cathodique de la première vague d'oxydation.

La diminution du deuxième potentiel d'oxydation (630 mV pour **24** et 595 mV pour **3**) s'explique aussi par la perte de l'interaction entre la porphyrine et la phtalocyanine et à l'écrantage de la répulsion électrostatique entre les deux radicaux cations par le motif fullerène C_{60} .

3.3.5 Caractérisation photophysique

La dynamique des transferts photoinduits a été étudiée en collaboration avec le groupe du Prof. Dirk Guldi à l'Université d'Erlangen en Allemagne. L'équipe du Prof. Guldi réalise actuellement l'étude approfondie de différentes dyades, pour le moment nous ne sommes en possession que des résultats obtenus avec les dérivés de fullerène et de porphyrines.

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

Tout d'abord nous rappelons les spectres d'absorption des composés **1**, **4** et **9** sur la figure 22a. La figure 22b montre les spectres d'émission des mêmes composés dans le toluène après excitation à 425 nm. On remarque clairement le quenching de la fluorescence des porphyrines due à la présence du fullerène dans les molécules. Les dyades fullerène-porphyrine sont bien connues pour donner des transferts d'électrons photoinduits entre les porphyrines et les fullerènes.¹⁴

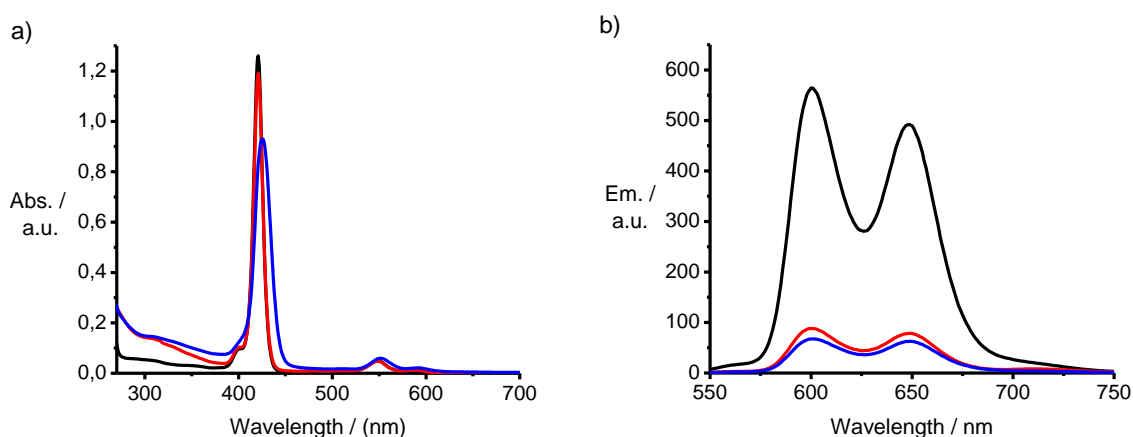


Figure 22 : a) UV-vis des composés C_{60} -2ZnP **1** (bleu), C_{60} -ZnP **4** (rouge), $ZnP NH_2$ **9** (noir) dans le toluène ; b) Spectres d'émission des composés C_{60} -2ZnP **1** (bleu), C_{60} -ZnP **4** (rouge), $ZnP NH_2$ **9** (noir) dans le toluène.

Nous avons cherché à valider l'hypothèse de ces transferts de charges dans nos composés par des mesures résolues en temps de l'absorption de l'état transitoire (femtoseconde et nanoseconde). Les spectres d'absorption de l'état transitoire de la porphyrine de référence **9** sont présentés sur la figure 22 pour différents temps de retard (de 0 à 125 ps du noir au jaune). Les spectres présentent des bandes caractéristiques typiques de l'état excité singulet de la porphyrine à 465, 575, 630 nm et du blanchiment de la bande Q à 550 nm (figure 23).¹⁵ L'état excité singulet de la porphyrine évolue lentement par croisement intersystème vers l'état excité triplet d'énergie inférieure.

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

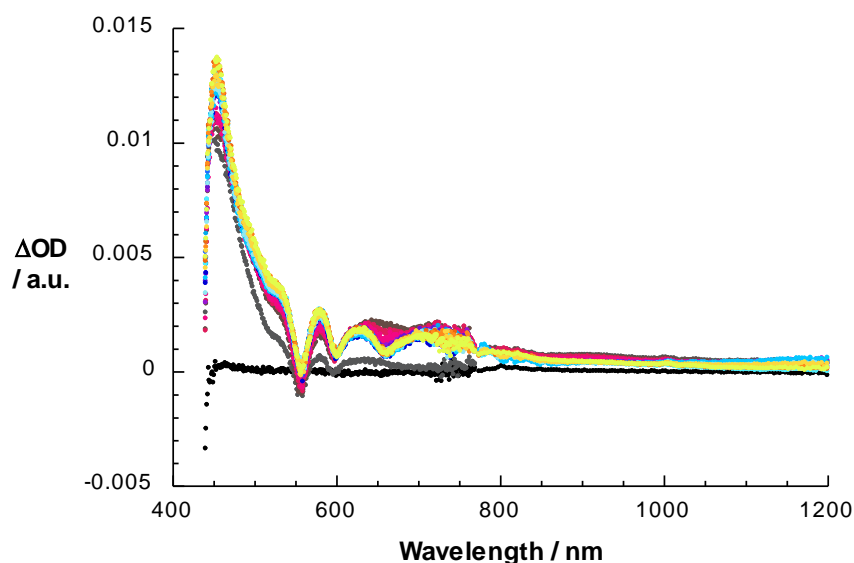


Figure 23 : Spectres d'absorption de l'état transitoire femtoseconde (visible et proche infrarouge) obtenus après excitation à 420 nm de $ZnPNH_2$ 9 dans le THF avec de plusieurs retards de donné entre 0 et 125 ps à la température ambiante - le temps évolue du noir au rose au bleu puis au jaune.

Les mêmes mesures résolues en temps effectuées sur C_{60} -2ZnP 1 et C_{60} -ZnP 4 (figure 24) ont montré dans un premier temps la formation de l'état excité singulet de la porphyrine. Mais cette fois, cet état évolue par transfert de charges entre la porphyrine et le fullerène vers la formation du cation radical de la porphyrine (bande large autour de 650 nm) et de l'anion radical du C_{60} (pic à 1015 nm).^{15a,16b} L'agrandissement sur la figure 24 montre la différence entre le spectre de l'état singulet de la porphyrine (a) et celui du cation de la porphyrine (b) ; le pic correspondant au radical $C_{60}^{\cdot -}$ est clairement visible sur la courbe jaune de la figure 24.

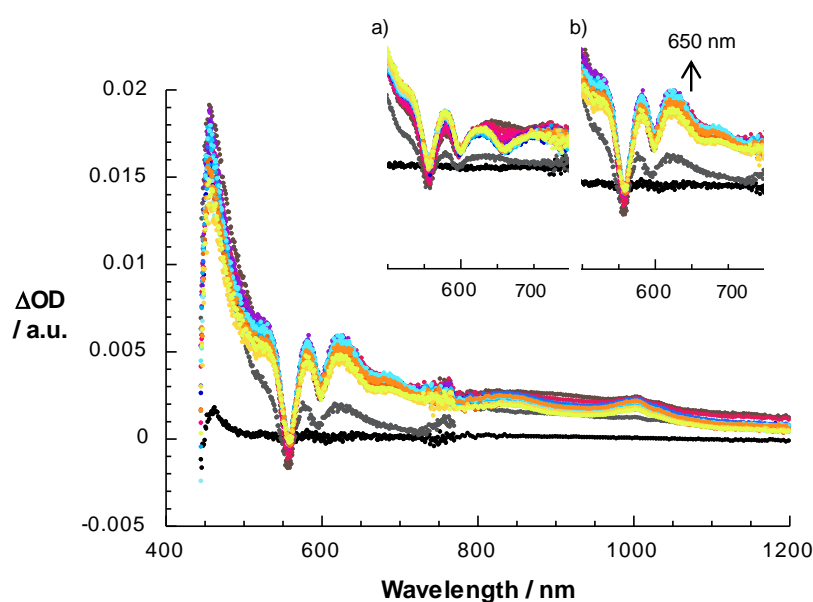


Figure 24 : Différents spectres d'absorption de l'état transitoire femtoseconde (visible et proche infrarouge) obtenus après excitation à 420 nm de 1 dans le THF avec de plusieurs retards de donné entre 0 et 125 ps à la température ambiante - le temps évolue du noir au rose au bleu puis au jaune. Agrandissement de la partie 500-750 nm des spectres d'absorption de l'état transitoire de $ZnPNH_2$ 9 a) et C_{60} -2ZnP 1 b) pour comparaison.

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

L'analyse de l'évolution des spectres de l'état transitoire sur l'échelle des nanosecondes a montré que les temps de vie des états de charges séparées pour le C₆₀-ZnP **4** dans le THF et le benzonitrile sont de 844 et 650 ns, respectivement. Ces durées de vie sont proches de la microseconde et sont dépendantes du solvant. En général, l'augmentation du temps de vie s'accroît avec la polarité du solvant. La recombinaison des charges peut se faire de façon intra- ou intermoléculaire. L'analyse du composé C₆₀-2ZnP **1** a montré une durée de vie de l'état de charges séparées d'environ 286 ns. Ce temps, beaucoup plus court que pour **4**, est attribué au fait que dans **1** les unités fullerène peuvent être complexées entre les porphyrines, elles se trouvent donc à une distance beaucoup plus faible de celles-ci ce qui facilite la recombinaison des charges.

En résumé, les études optiques et électrochimiques ont montré une forte interaction entre le fullerène et les chromophores dans le cas des composés dendritiques **1** et **3**. D'autre part, il a été largement démontré par le passé que les dimères de porphyrines face à face forment des sortes de « pinces » ou de « mâchoires » qui peuvent complexer très efficacement le fullerène et donner lieu à la formation de structures supramoléculaire complexes.¹⁶ Ceci nous a donc poussé à vérifier si les composés synthétisés présentait de telles propriétés. Pour cela, les composés **1-3** ont été étudiés par microscopie à force atomique (AFM) et par microscopie électronique à balayage (MEB).

3.4 Auto-assemblage

3.4.1 Analyse par microscopie à force atomique

3.4.1.1 C₆₀-2ZnP **1**

L'équipe de Nazario Martín a montré que le dérivé de fullerène contenant deux groupements ext-TTF (figure 2 au début du chapitre) présentait la particularité de s'auto-assembler pour former des polymères supramoléculaires.² Nous avons modélisé la structure du composé **1** à l'aide du logiciel HyperChem. La molécule **1** présente une forme une conique avec une longueur de 4,3 nm et une hauteur maximale d'environ 1,8 nm. Les porphyrines forment une cavité dans laquelle le fullerène d'une molécule voisine peut venir se complexer (figure 25).

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

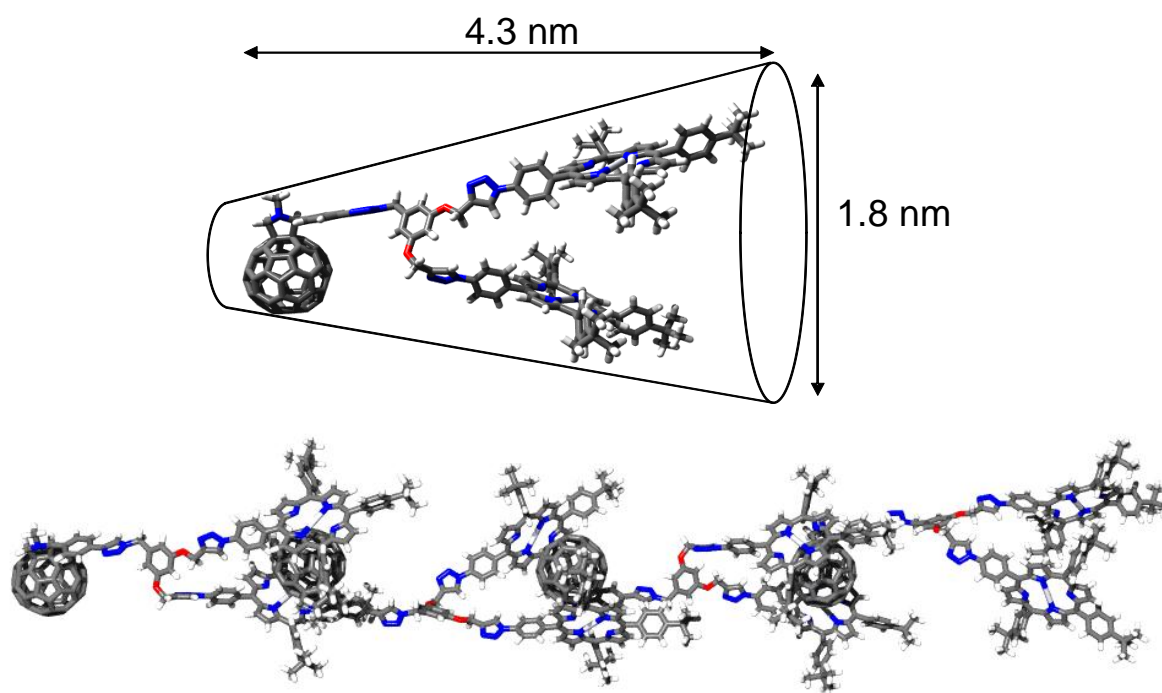


Figure 25 : En haut : structure de la dyade C_{60} -2ZnP **1** obtenue par modélisation moléculaire de **1**. En bas : proposition d'organisation supramoléculaire possible pour **1**.

Une solution de **1** à 0,15 mM dans le dichlorométhane a été déposée par « spin coating » sur un substrat de silicium et imagée par AFM. Les images ont montré la présence de fibres cylindriques d'environ 2-3 nm de diamètre et de quelques dizaines de nanomètres de longueur réparties de manière homogène sur toute la surface. La figure 26 présente les images AFM à différents agrandissements (a-c) ; les figures 26d-e montrent respectivement la représentation en trois dimensions de l'image (c) et le profil des objets le long de la ligne bleue. Compte tenu du diamètre obtenu pour ces nanofibrilles (*ca* 2-3 nm), ces fibres sont très certainement formées par plus qu'une rangée de dyades assemblées.

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

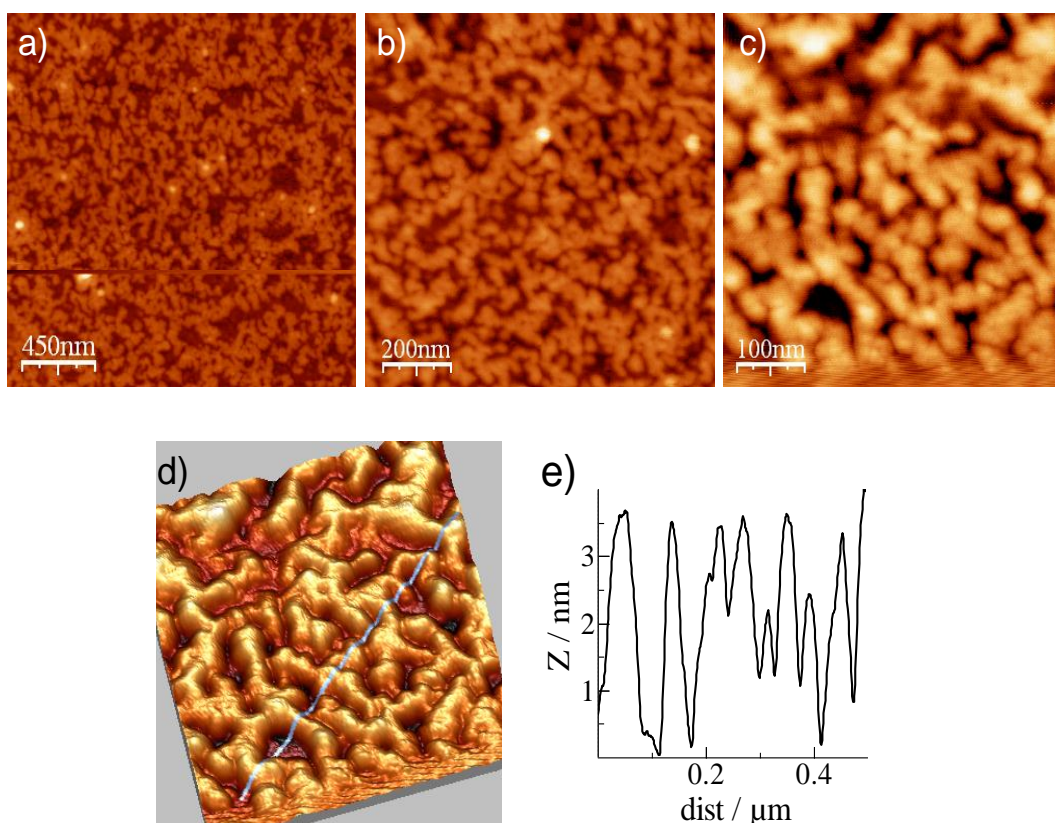


Figure 26 : Images AFM du composé 1 déposé par « spin coating » sur une surface de silicium ; a-c) images de 2.25 x 2.25 μm , 1 x 1 μm et 0.5 x 0.5 μm ; d) topographie 3-D de l'image c et e) profil de la ligne bleue de l'image d.

Cette hypothèse est renforcée par le fait qu'à plus haute concentration (0,4 mM), des structures similaires sont obtenues mais cette fois-ci le diamètre des fibrilles est de l'ordre de 20 nm (figure 27a-d). Il serait donc possible que les dyades C_{60} -2ZnP s'assemblent de façon tridimensionnelle d'une façon relativement complexe pour former les structures observées (figure 27e).

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

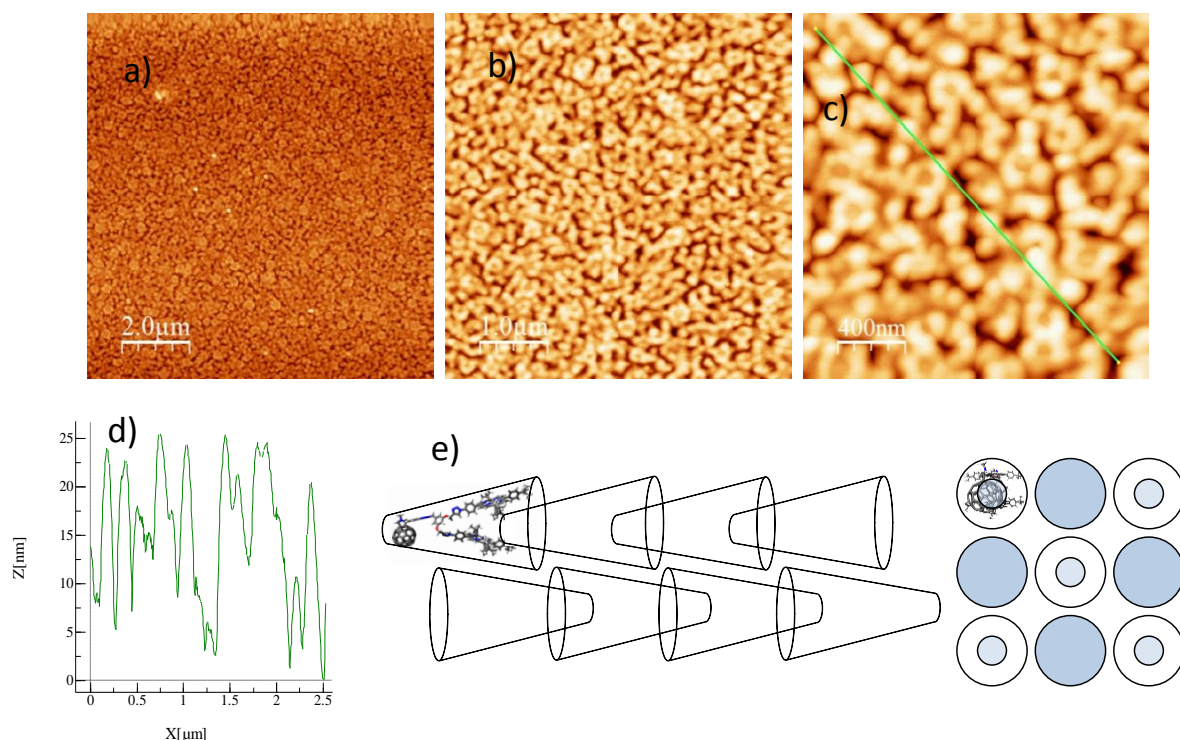


Figure 27 : Images AFM du composé **1** déposé par « spin coating » sur une surface de silicium ; a-c) images de 10x 10 μm, 5 x 5 μm et 2.5 x 2.5 μm ; d) profil de la ligne verte de l'image c) ; e) représentation possible d'une organisation en multicouche.

Dans les mêmes conditions de concentration et de dépôt, aucune structure n'a été observée à partir de la dyade C₆₀-ZnP **4**. En effet, **4** n'offre pas la possibilité au fullerène de s'insérer entre des porphyrines et par conséquent les images AFM n'ont montré que la présence de petits agrégats de forme ronde d'environ 1,5 nm de diamètre (figure 28), aucune structure en forme de fibres n'a été observée.

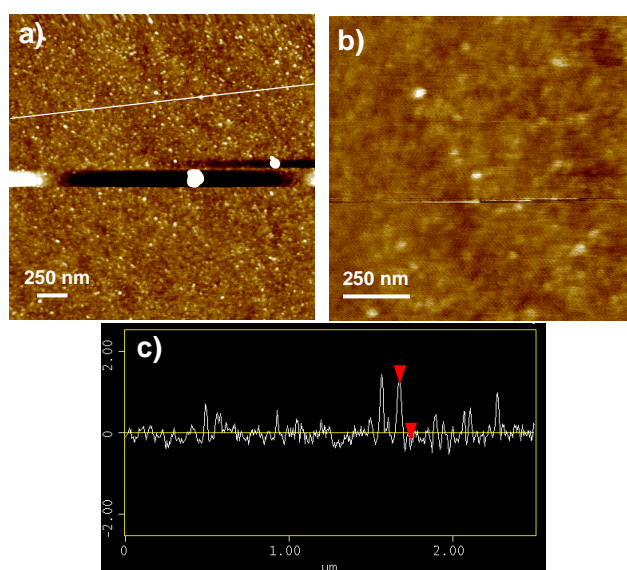


Figure 28 : Images AFM du composé **4** déposé par « spin coating » sur une surface de silicium ; a, b) images de 1.25 x 1.25 μm ; c) profil de la ligne blanche sur l'image a).

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

3.4.1.2 *C₆₀-2ZnPc 2*

La formation des polymères supramoléculaires est aussi constatée avec le composé *C₆₀-2ZnPc 2*. Les images de la figure 29 montrent les structures à différents agrandissements, l'analyse topographique de la surface indique que les fibrilles ont un diamètre de 4 à 8 nm. Les structures ont été obtenues avec une solution de concentration de 0.4 mM, il faut noter qu'aucune structure n'a été obtenue avec des concentrations inférieures (de l'ordre de celles utilisées pour **1**). De plus, les assemblages semblent moins bien structurés que dans le cas des porphyrines. Nous supposons que cette différence est causée par une moins bonne complexation du fullerène par les phtalocyanines. Il est connu que les systèmes bis-porphyriniques de type « mâchoires » ou « pinces » présentent des constantes d'association de l'ordre de 10^3 - 10^5 M^{-1} avec le fullerène.^{10b,17} Dans la littérature, il n'existe que très peu d'exemples de détermination de la constante d'association par π -stacking entre une phtalocyanine de zinc et le fullerène;¹⁸ certaines publications affirment même que les phtalocyanines ne forment pas de complexes avec le fullerène.¹⁹ Si on se réfère aux chiffres donnés dans les deux publications mentionnées dans la référence 18, les constantes d'association seraient autour de 10^4 M^{-1} ; ce qui est du même ordre que les constantes d'associations observées avec les porphyrines. Des simulations numériques sont en cours sur nos composés afin de vérifier les hypothèses exposées ici ainsi que dans la partie électrochimie.

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

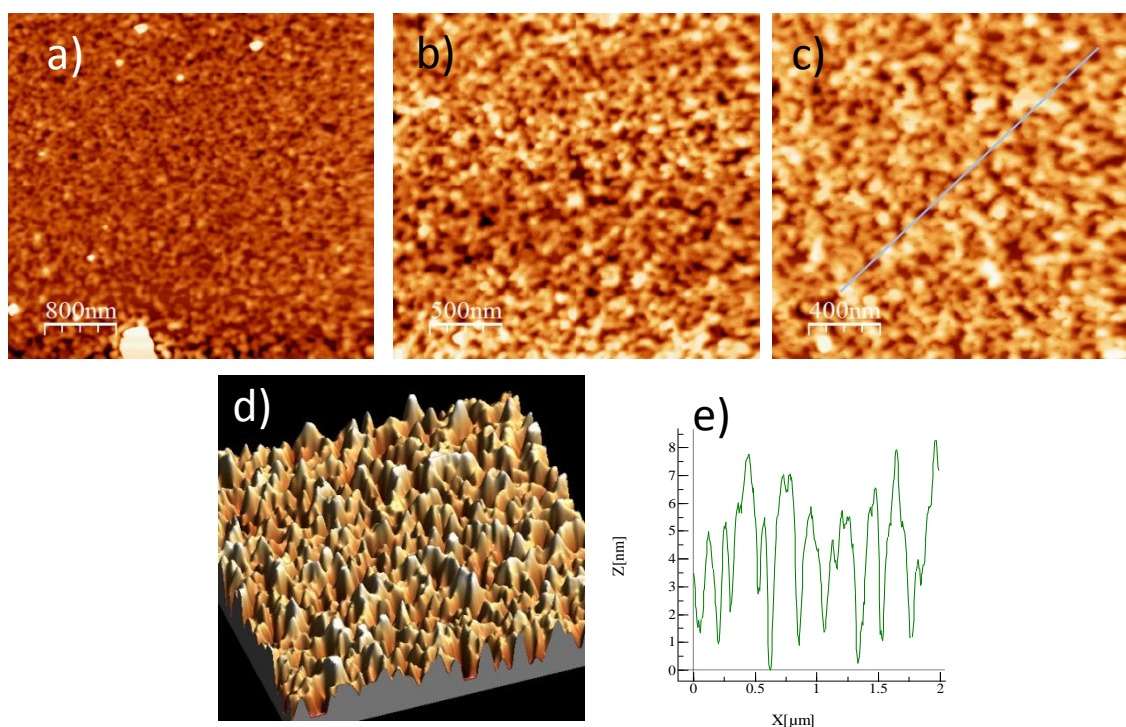


Figure 29 : Images AFM du composé **2** déposé par « spin coating » sur une surface de silicium ; a-c) images de $4 \times 4 \mu\text{m}$, $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}$ et $2 \times 2 \mu\text{m}$; d) topographie 3-D de l'image c et e) profil de la ligne bleu de l'image d.

3.4.1.3 C_{60} -ZnP/ZnPc **3**

De la même façon, les images AFM réalisées sur des échantillons de **3** déposés par « spin coating » depuis une solution à 0.4 mM dans le dichlorométhane ont donné les structures visibles sur la figure 30. Les images sont très ressemblantes à celles obtenues avec le composé **2** et des fibrilles de 3 à 6 nm de diamètre sur quelques dizaines de nm de long sont obtenues.

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

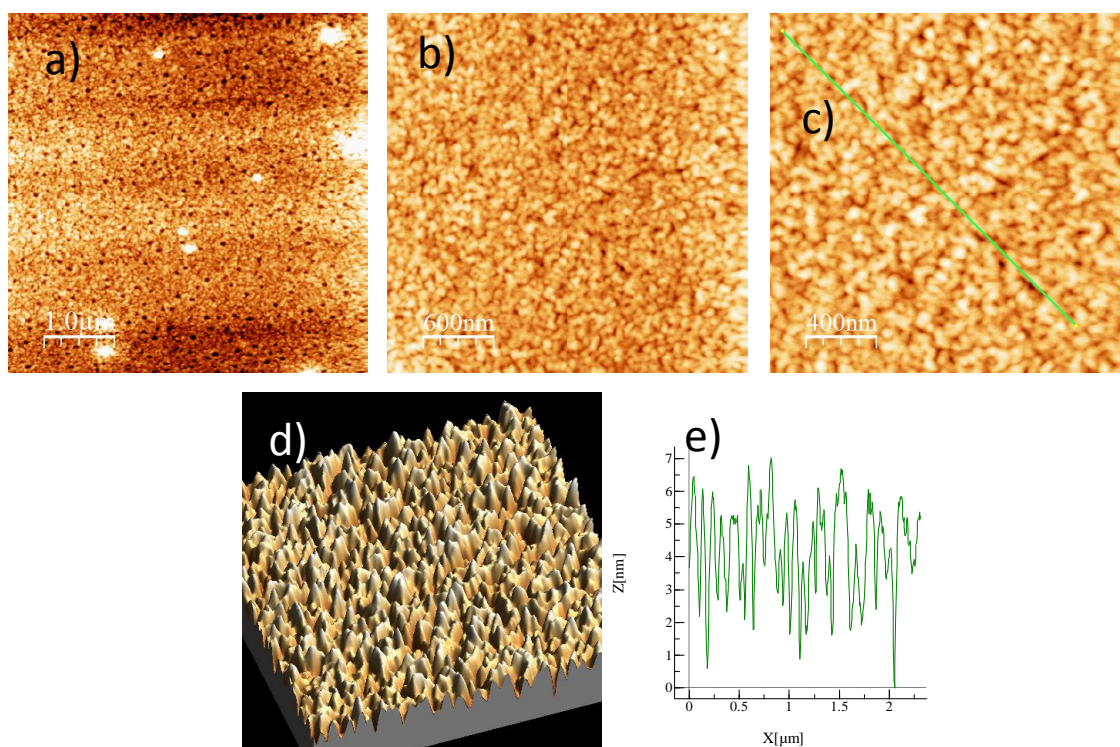


Figure 30 : Images AFM du composé 3 déposé par « spin coating » sur une surface de silicium ; a-c) images de 5 x 5 μm, 3 x 3 μm et 2 x 2 μm ; d) Topographie 3-D de l'image c et e) profil de la ligne verte de l'image d.

3.4.2 Analyse par microscopie électronique à balayage

Afin de comprendre l'organisation des dyades à l'état solide, nous avons tenté de cristalliser les produits **1-3**, malheureusement nos essais de cristallisation n'ont pas été couronnés de succès mais pour certaines des conditions des structures particulières ont été obtenues. Dans cette dernière partie nous présentons les études réalisées par MEB sur ces assemblages.

Les échantillons de **1-3** ont été solubilisés dans du THF à une concentration de 1 mM, 750 μl de ces solutions ont été introduites dans des tubes RMN puis de l'acétonitrile (AcCN) a été lentement ajouté jusqu'en haut de tubes. Ces derniers ont été bouchés et les solutions ont été laissées une semaine afin de permettre la diffusion lente de l'AcCN dans le THF. Au bout de sept jours, on remarque que la suspension de **1** contient un produit brun-violet iridescent, les suspensions de **2** et **3** contiennent un mélange de précipité et de suspension iridescente. Une goutte de chaque suspension est prélevée et déposée sur un substrat de silicium pour être imagée par MEB.

La figure 31 montre les images typiques de ce qui été observé. Dans le cas du composé **1** (C_{60} -2ZnP), la surface est couverte de sphères de quelques centaines de nanomètres à quelques microns de diamètre (figure 31a-c). Les structures obtenues dans le cas des composés **2** (C_{60} -2ZnPc) et **3** (C_{60} -ZnP/ZnPc) semblent beaucoup moins bien définies, les

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

sphères sont beaucoup moins séparées et une partie du produit se trouve sous forme amorphe (particulièrement visible pour **3** ; images 31g-i).

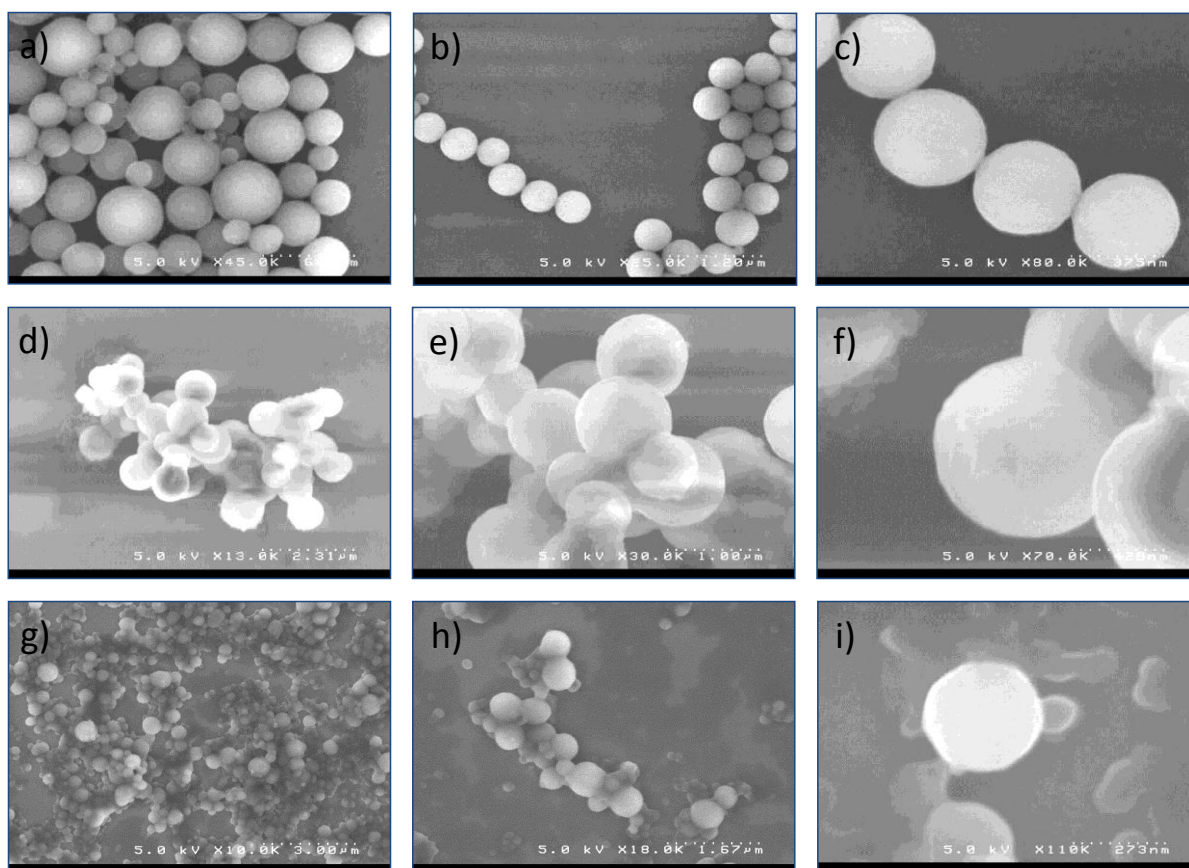


Figure 31 : Images MEB des nano-sphères obtenues de l'auto-assemblage des composés **1** (a-c), **2** (d-f) et **3** (g-h) dans un mélange THF/AcCN à température ambiante.

Les nanosphères formées à partir de **1** ont été isolées et envoyées au Dr. Bertrand Donnio de l'Institut de Physique et Chimie de Matériaux de Strasbourg afin d'effectuer la diffraction des rayons X et ainsi obtenir des informations sur l'organisation des fullerènes dans les sphères. Malheureusement, l'organisation des molécules dans ces assemblages doit se faire à très courte distance de sorte que le diffractogramme ne présente pas de pics de diffraction mais seulement un pic large de diffusion.

Les structures que nous avons obtenues sont très similaires à celles déjà décrites par Nakanishi,²⁰ Prato²¹ ou Aida²² et dans tous les cas l'assemblage semble plus gouverné par les interactions entre les molécules et le solvant que par les interactions entre les molécules elles-mêmes.

Il est cependant intéressant de noter qu'en 2010, Aida et ses collègues ont synthétisé la dyade **26** constituée d'un ensemble fulléropyrrolidine-porphyrine terminé des chaînes

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

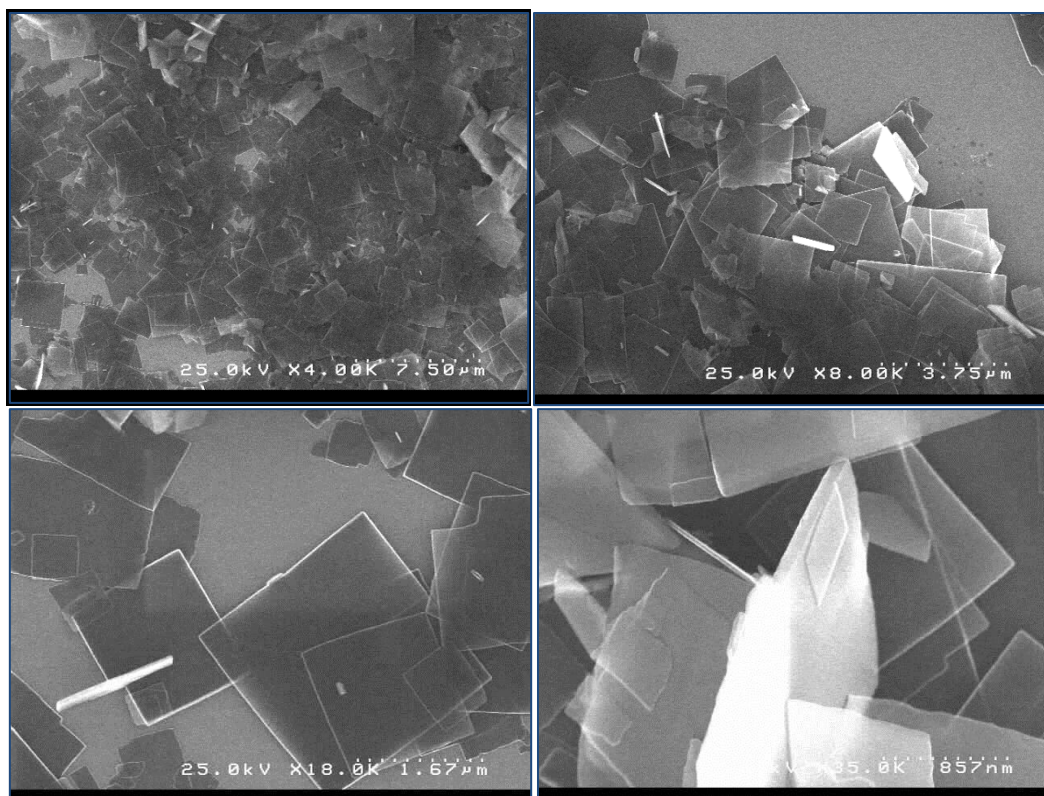


Figure 33 : Images MEB des nano-plaques obtenues par l'auto-assemblage de la fulléropyrrolidine **6** dans le mélange de THF/AcCN.

Pour comprendre l'organisation des molécules dans les plaquettes, l'étude par diffraction des rayons X a été réalisée par le Dr. Bertrand Donnio. Le diagramme de diffraction montre trois réflexions, $d_1 = 21,675\text{\AA}$, $d_2 = 10,77\text{\AA}$, $d_3 = 7,085\text{\AA}$, qui traduisent une structure lamellaire, les autres réflexions, typiquement des (hkl) avec des indices h ou k et l non simultanément non-nuls, traduisent une organisation 3D (figure 34).

Par modélisation moléculaire, nous avons estimé la longueur d'une molécule de **6** à $17,7\text{\AA}$ (figure 35a). En moyenne, la distance interlamellaire d est de $21,5\text{\AA}$, cette valeur ne correspond ni à la longueur d'une molécule ni à celle d'une bicouche interdigitée de **6**. Selon notre estimation, l'épaisseur d'une couche de molécules interdigitées devrait être de $26,4\text{\AA}$ (figure 35b). On déduit donc que les molécules sont inclinées dans les couches d'environ 35° ($\cos \alpha = d/26,4$) (figure 35c).

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

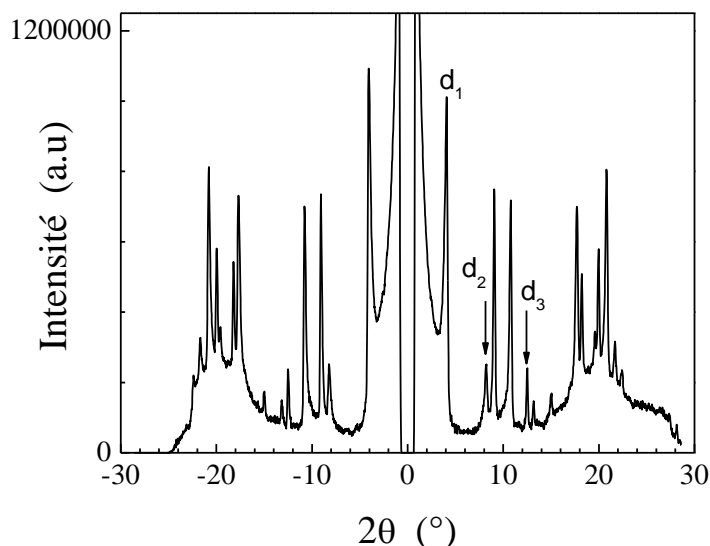


Figure 34 : Diagramme de diffraction des rayons X réalisée sur les nano-plaques

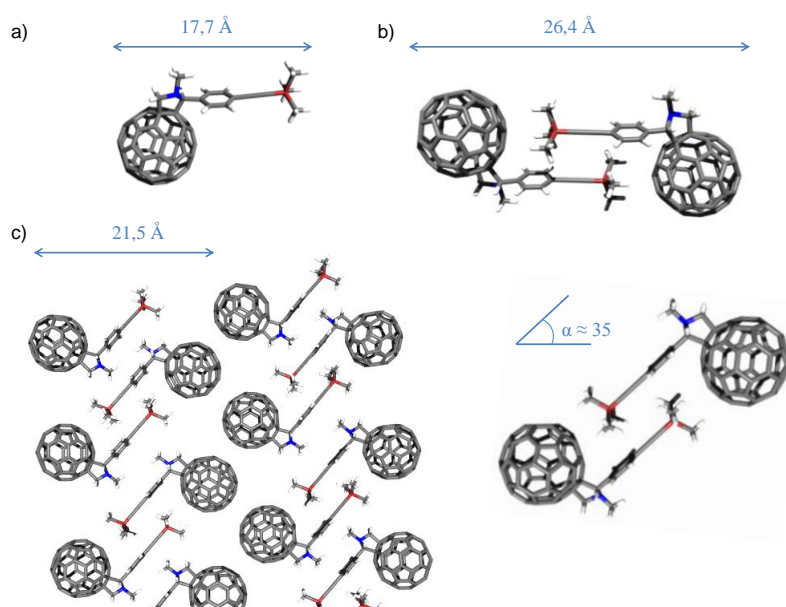


Figure 35 : Estimation de la longueur d'une molécule (a) et d'une bicoche (b) de 6. c) modélisation d'une bicoche contenant les molécules inclinées avec un angle de 35°. Les modélisations ont été réalisées avec HyperChem.

Nakanishi a montré que des molécules très simples donnaient lieu à une grande variété d'assemblages en fonction des solvants utilisés.²³ Le but de ce qui suit n'est pas de passer en revue toutes les combinaisons des solvants possibles mais de voir si le changement de nature du « bon solvant », c'est-à-dire le solvant qui permet de solubiliser efficacement les dérivés de fullerène pouvait avoir une influence sur l'organisation. Pour cela nous avons solubilisé le composé **6** dans du toluène puis nous avons ajouté de l'acétonitrile. Après 7 jours, la suspension est imagée par MEB, la figure 36 montre le type d'assemblages obtenus : il s'agit de « nano-fleurs » d'environ 5 μm de diamètre.

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

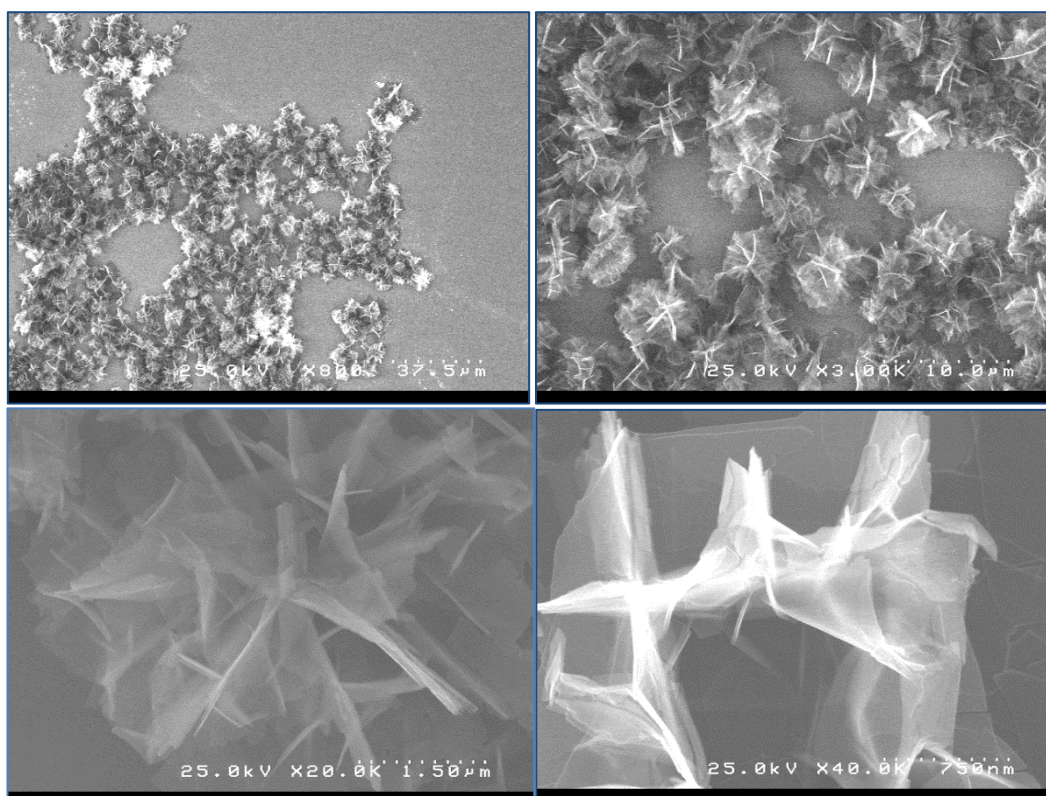


Figure 36 : Images MEB des « nano-fleurs » formés de la solution de 6 dans le mélange toluène/ AcCN

L'organisation des molécules dans des « nano-fleurs » a été étudié par la diffraction des rayons X. Le diagramme de diffraction montre trois réflexions, $d_1 = 24.4 \text{ \AA}$, $d_2 = 12.18 \text{ \AA}$, $d_3 = 8.16 \text{ \AA}$, qui montrent encore une fois la structure lamellaire (figure 37).

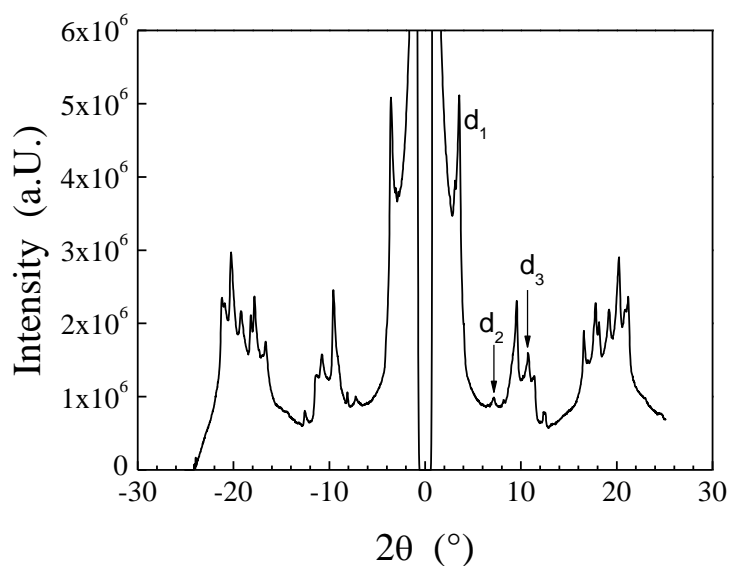


Figure 37 : Diagramme de diffraction des rayons X réalisée sur les « nano-fleurs ».

L'analyse par diffraction des rayons X montre que les épaisseurs des bicouches est légèrement supérieure dans les « nano-fleurs » que dans les plaquettes. Comme dans le cas précédent ces

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

structures sont formées par des bicouches interdigitées de molécules dans lesquelles les molécules sont inclinées d'environ 25.5° ($\cos \alpha = d/26,4$).

Ce type d'assemblage a déjà été obtenu par le groupe de Nakanishi par refroidissement lent d'une solution de fulléropyrrolidine dans le 1,4-dioxane de 60°C à 5°C .²⁴ Ils ont expliqué la formation de ces objets par repliement successif d'un film très fin de molécules comme indiqué dans la figure 38. Cette explication est compatible avec les images que nous avons obtenues. En effet, si on regarde la dernière image de la figure 38, on remarque que la structure semble être formée par des feuillets fins froissés, de plus à la périphérie de l'objet (droite de l'image) on remarque des morceaux de films brisés.

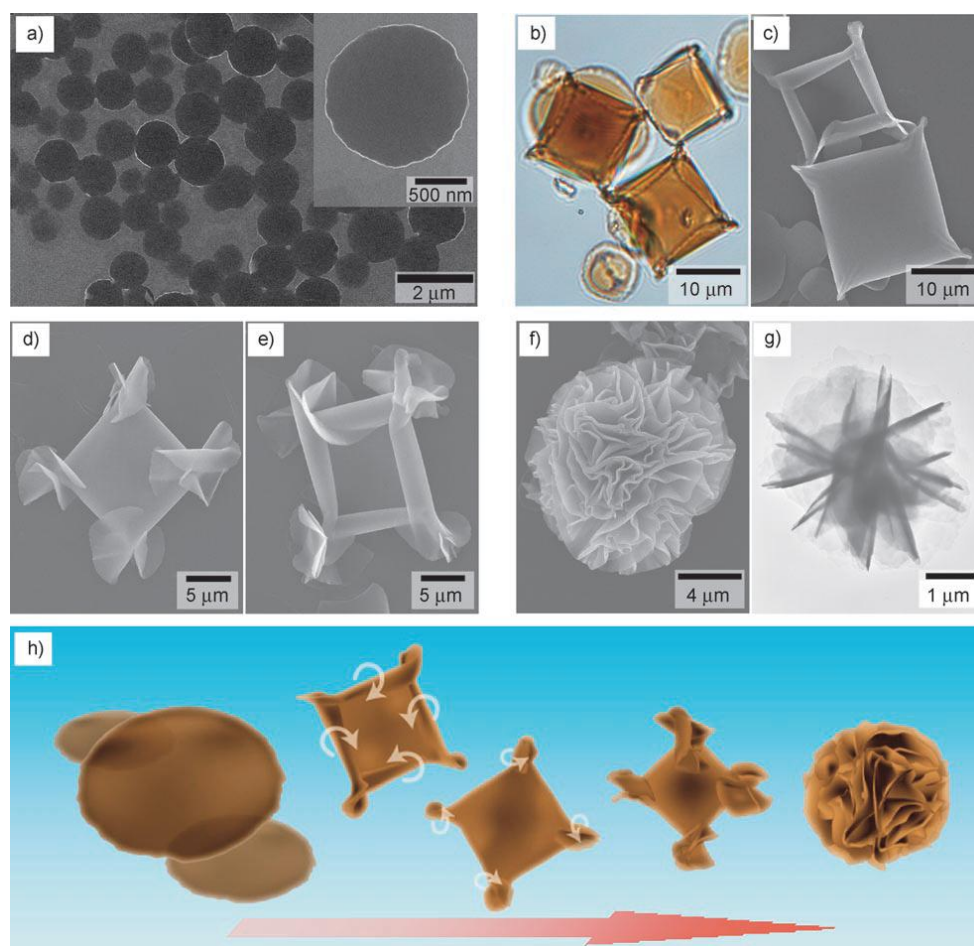


Figure 38 : Mécanisme de formation des objets en forme des fleurs de 1. (a) Image MEB des disques obtenus dans le 1,4-dioxane à 20°C comme précurseur pour la formation des fleurs. (b) Microscopie optique et (c) image MEB d'objets carrés avec quatre coins enroulés, formés par refroidissement rapide de la solution de 1,4-dioxane de 60°C à 5°C . (d) et (e) Images MEB d'objets plus fortement repliés. (f) Image MEB et (g) image MET des objets obtenus par le refroidissement lent d'une solution 1,4-dioxane de 60°C à 5°C ; (g) Schéma proposé du mécanisme de formation de « nano-fleurs ».

Notons enfin que ces « nano-fleurs » sont aussi observées pour des mélanges toluène-méthanol. Lors des études par microscopie électronique une grande diversité d'objets est

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

apparue, une étude plus systématique serait nécessaire pour comprendre l'influence du solvant, de la température et d'une manière générale des conditions extérieures sur la formation des nanostructures à base de fullerène.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons synthétisé plusieurs dyades contenant du fullerène C_{60} et de chromophores de type porphyrines et phtalocyanines. Nous avons montré que ces composés s'assemblent pour donner des structures supramoléculaires en solution et sur surface. Les études réalisées par spectroscopie et voltammétrie cyclique semblent montrer que le fullerène se complexe beaucoup moins bien avec les phtalocyanines qu'avec les porphyrines. Cette hypothèse doit être confirmée par la simulation. L'étude par spectroscopie d'absorption de l'état transitoire a montré que la photoexcitation des porphyrines dans les composés C_{60} -2ZnP **1** et C_{60} -ZnP **4** conduit à des transferts de charges. L'étude des transferts photoinduits dans les composés C_{60} -2ZnPc **2**, C_{60} -ZnP/ZnPc **3** et C_{60} -2ZnPc **5** est encore en cours.

D'un point de vue morphologique les agrégats obtenus, en particulier les sphères, plaques et « nano-fleurs » semble plus dépendre des interactions des molécules avec le ou les solvants que des interactions entre molécules elles-mêmes. Il conviendrait cependant de réaliser des dyades énantiopures ou des dyades sans carbone asymétrique au niveau de la fulléropyrrolidine afin d'observer l'influence de ce dernier sur la nano-structuration comme le laisse entrevoir les travaux d'Aida.

- ¹ T. Palacin, H. Le Khanh, B. Joussetme, P. Jegou, A. Filoramo, C. Ehli, D. M. Guldi and S. Campidelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 15394
- ² G. Fernández, E. M. Pérez, L. Sánchez, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 1094.
- ³ S. Thorand, N. Krause, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 8551.
- ⁴ A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, **1967**, *32*(2), 476.
- ⁵ A. W. Snow, J. R. Griffith, N. P. Marullo, *Macromolecules.*, **1984**, *17*, 1614.
- ⁶ P. Wu, A. K. Feldman, A. K. Nugent, C. J. Hawker, A. Scheel, B. Voit, J. Pyun, J.M. J. Fréchet, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 3928.
- ⁷ M. Prato, M. Maggini, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 519.
- ⁸ a) A. Hosseini, S. Taylor, G. Accorsi, N. Armaroli, C. A. Reed, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 15903; b) D. M. Guldi, A. Hirsch, M. Scheloske, E. Dietel, A. Troisi, F. Zerbetto, M. Prato, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 4968.
- ⁹ a) P. D. W. Boyd, M. C. Hodgson, C. E. F. Rickard, A. G. Oliver, L. Chaker, P. J. Brothers, A. G. Bolskar, F. S. Tham, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 10487; b) M. Ayabe, A. Ikeda, Y. Kubo, M. Takeuchi and S. Shinkai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 2790.
- ¹⁰ a) K. Tashiro, T. Aida, J.-Y. Zheng, K. Kinbara, K. Saigo, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9477; (b) K. Tashiro, T. Aida, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 189.
- ¹¹ D. I. Schuster, P. Cheng, P. D. Jarowski, D. M. Guidi, C. Luo, L. Echegoyen, S. Pyo, A. R. Holzwarth, S. E. Braslavsky, R. M. Williams, G. Klihm, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 7257.
- ¹² K. Tashiro, T. Aida, J.-Y. Zheng, K. Kinbara, K. Saigo, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9477.
- ¹³ A. Giraudeau, A. Louati, M. Gross, J. J. Andre, J. Simon, C. H. Su, K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 2917.
- ¹⁴ a) H. Imahori, K. Hagiwara, M. Aoki, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 11771; b) H. Imahori, D. M. Guldi, K. Tamaki, Y. Yoshida, C. Luo, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 6617; c) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 40; d) H. Imahori, *Org. Biomol. Chem.*, **2004**, *2*, 1425; e) D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, V. Sgobba, C. Ehli, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*, 471.
- ¹⁵ a) R. Laudien, I. Yoshida, T. Nagamura, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2002**, 1772 ; b) C. Luo, D. M. Guldi, H. Imahori, K. Tamaki, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 6535; c) S. A. Vail, D. I. Schuster, D. M. Guldi, M. Isosomppi, N. Tkachenko, H. Lemmetyinen, A. Palkar, L. Echegoyen, X. Chen, J. Z. H. Zhang, *J. Phys. Chem. B.*, **2006**, *110*, 14155.
- ¹⁶ a) J.-Y. Zheng, K. Tashiro, Y. Hirabayashi, K. Kinbara, K. Saigo, T. Aida, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 1857; b) H. Sato, K. Tashiro, H. Shinmori, A. Osuka, T. Aida, *Chem. Commun.*, **2005**, 2324.
- ¹⁷ P. D. W. Boyd, C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, 235.
- ¹⁸ a) A. Ray, D. Goswami, S. Chattopadhyay, S. Bhattacharya, *J. Phys. Chem. A.*, **2008**, *112*, 11627; b) A. Ray, K. Santhosh, S. Bhattacharya, *J. Phys. Chem. A.*, **2011**, *115*, 9929.

3 Auto-assemblage de dérivés fullerènes-chromophores

- ¹⁹ D. V. Konarev, L. V. Zorina, S. S. Khasanov, R. N. Lyubovskaya, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 9170.
- ²⁰ T. Nakanishi, W. Schmitt, T. Michinobu, D. G. Kurth, K. Ariga, *Chem. Comm.*, **2005**, 5982.
- ²¹ V. Georgakilas, F. Pellarini, M. Prato, D. M. Guldi, M. M -Franco, F. Zerbetto. *PNAS.*, **2002**, 99, 5075.
- ²² a) R. Charvet, D.-L Jiang, T. Aida, *Chem. Commun.*, **2004**, 2664; b) Y. Hizume, K. Tashiro, R. Charvet, Y. Yamamoto, A. Saeki, S. Seki, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 6628; c) R. Charvet, Y. Yamamoto, T. Sasaki, J. Kim, K. Kato, M. Takata, A. Saeki, S. Seki, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 2524.
- ²³ T. Nakanishi, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 3425.
- ²⁴ T. Nakanishi, K. Ariga, T. Michinobu, K. Yoshida, H. Takahashi, T. Teranishi, H. Mçhwald, D. G. Kurth, *Small*, **2007**, 3, 2019.

Chapitre 4 :
Hybrides à base de
molécules organiques et
d'ADN

4 Hybrides à base de molécules organiques et d'ADN

4.1 Introduction

Ce chapitre présente une synthèse des principaux travaux réalisés dans le cadre du projet ANR *f*-DNA en collaboration avec le Laboratoire de Microscopie Moléculaire et Cellulaire de l'Institut Gustave Roussy à Villejuif, le Laboratoire ARNA de l'Institut Européen de Chimie et Biologie de Bordeaux et le Laboratoire de Lésions des Acides Nucléiques au CEA-Grenoble.

L'objectif principal de ce projet est l'élaboration de matériaux fonctionnels auto-assemblés à l'échelle nanométrique en utilisant le C_{60} et l'ADN comme éléments structurants pour le positionnement de nanoparticules et de protéines.

Ces dix dernières années, l'ADN a démontré son potentiel en tant que matériau pour la construction d'édifices micrométriques et ceci avec une résolution sub-nanométrique, c'est-à-dire, l'échelle d'une base. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1 l'ADN a été largement utilisé dans la construction de structures périodiques bi- et tridimensionnelles.^{1,2} L'un des exemples les plus aboutis de nanostructures à base d'ADN a été réalisé par Rothemund³ : l'origami d'ADN a permis la réalisation de structures bidimensionnelles non-périodiques et plus récemment de structures tridimensionnelles.^{4,5} L'ADN est donc très attractif pour la création des nanostructures. Dans les exemples précédents, la création des angles et des jonctions dans les structures ont été exclusivement réalisées grâce par la conception des séquences d'ADN spécifiques. Une autre approche a été explorée plus récemment pour la fabrication de structures à base d'ADN : elle consiste en la combinaison d'oligonucléotides avec des petites molécules organiques utilisées pour définir un angle dans les nanostructures.⁶ La majorité des réalisations actuelles est basée sur l'assemblage de groupements phényles ou de ses dérivés avec de l'ADN. En raison de la symétrie de cette molécule, la réalisation de structures 2D, avec un angle de 60° , 120° ou 180° est facilement réalisable. Il est cependant plus difficile d'obtenir des structures bi- ou tridimensionnelles présentant des angles différents. Le manque de polyvalence des systèmes actuels nous a conduits à introduire le fullerène (C_{60}) en tant que nouvel élément structurant pour la construction de nanostructures. Le fullerène C_{60} est une molécule sphérique, il possède une structure tridimensionnelle. Sa taille et sa symétrie font du fullerène un point de jonction idéal pour la construction de nanostructures. En effet, la fonctionnalisation du fullerène a été largement étudiée en utilisant

4 Hybrides à base de molécules organiques et d'ADN

des stratégies basées principalement sur la réaction de Bingel⁷ ou la cycloaddition 1,3-dipolaire⁸ et toute une série de poly-adduits de fullerène présentant des angles particuliers ont été synthétisés. La figure 1 présente de façon schématique quelques bis-, tris- et hexa-adduits de fullerène.^{9,10,11}

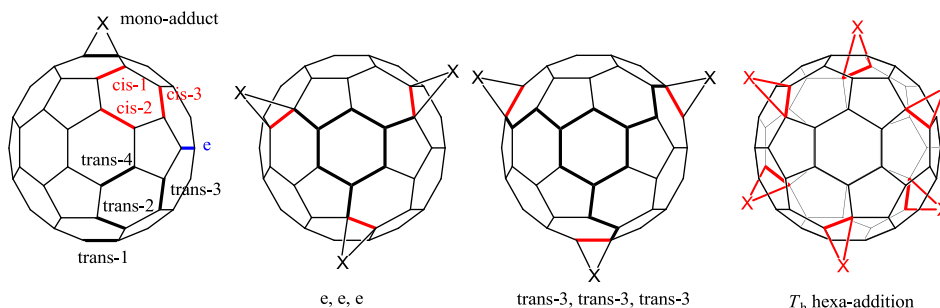


Figure 1 : Représentation des huit positions possibles pour le deuxième groupe fonctionnel dans un bis-adduit de C₆₀ (à gauche) ; représentation des tris-adduits « e,e,e » et « t3,t3,t3 » (centre de la figure) et de l'hexa-adduit T_h (à droite).

Lorsqu'on effectue la bis-fonctionnalisation du fullerène, huit isomères différents peuvent être obtenus (figure 2). Ces différents régio-isomères (8 fulléropyrrolidines) ont été isolés par l'équipe du Prof. Prato,⁹ ils possèdent des symétries différentes. Nous constatons que chaque isomère possède un angle bien défini et spécifique qui pourrait être utilisé pour la réalisation de structures géométriques simples.

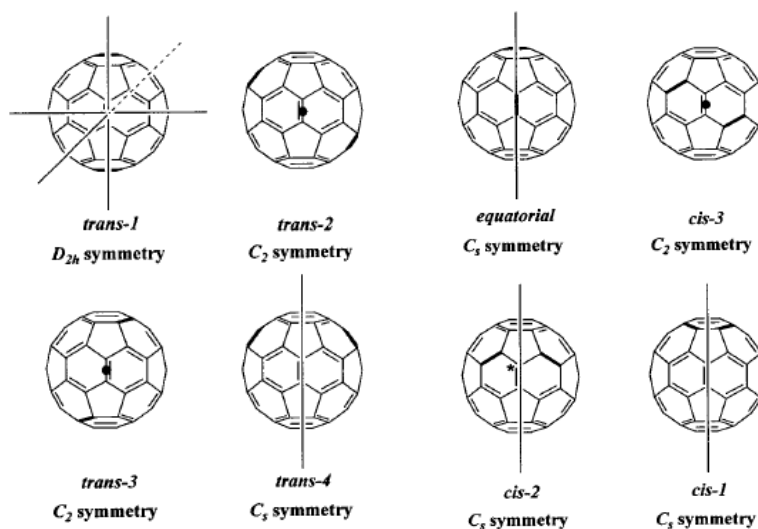


Figure 2 : Représentation de la position des groupements sur les huit fullerènes régio-isomères obtenus par une bis-addition sur le C₆₀

Lorsqu'on introduit une fonction supplémentaire sur le fullerène, le nombre d'isomères augmente très rapidement et le mélange est inséparable. Une autre méthode a donc été mise au point pour l'obtention des tris-adduits, elle est basée sur l'addition sélective d'un tris-

4 Hybrides à base de molécules organiques et d'ADN

malonate cyclique. Cette méthode décrite par Hirsch¹² est présentée sur la figure 3. En fonction de la longueur des chaînes alkyles entre les malonates, différents isomères peuvent être obtenus de façon sélective.

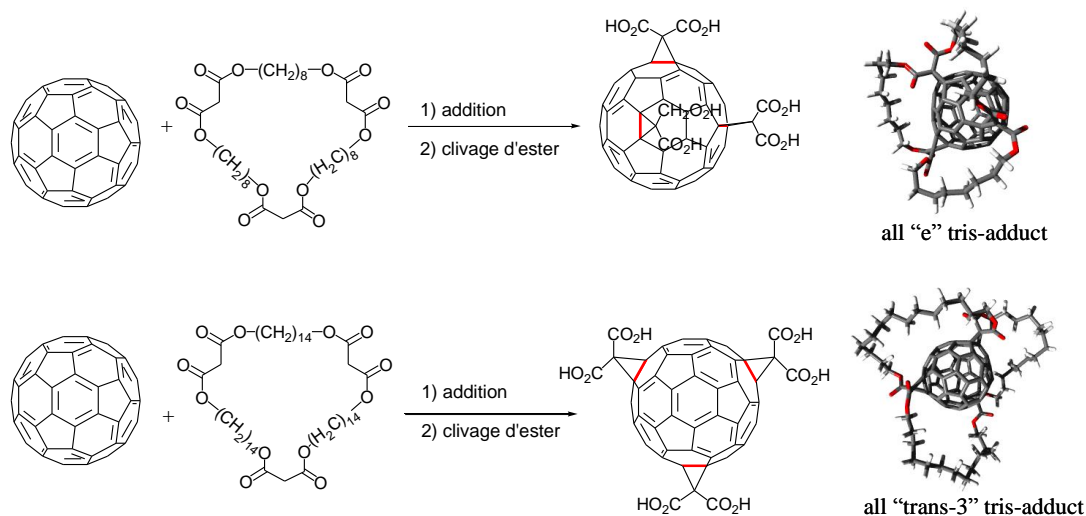


Figure 3 : Représentation de la synthèse du tris-adduit *e, e, e* (haut) et du tris-adduit *trans-3, trans-3, trans-3* (bas)

Hirsch a aussi décrit la synthèse d'un hexa-adduit de fullerène possédant une symétrie T_h (figure 4).¹³ Cette structure hautement symétrique est unique dans la chimie organique, de plus elle peut permettre un accès facile à des structures 3-D.

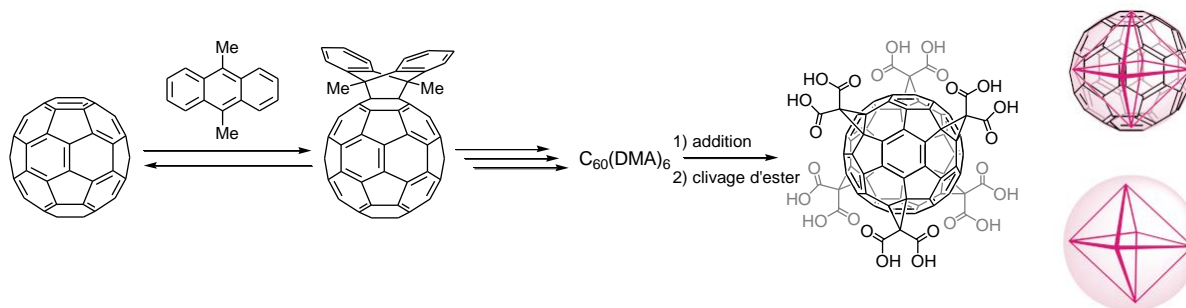


Figure 4 : Représentation de la synthèse du fullerène hexa-adduit

Le but de ce travail est donc de synthétiser différents poly-adduits de fullerène et d'y attacher des oligonucléotides afin de former différentes structures bi- et tridimensionnelles. Le couplage entre les poly-adduits de C₆₀ et les monobrin d'ADN est l'étape essentielle et la plus délicate de ce travail. Quelques exemples de couplages entre du fullerène et des oligonucléotides ont été décrits dans la littérature premièrement par le groupe du Prof. Prato en Italie¹⁴ et plus récemment par un groupe coréen.¹⁵ Dans ces exemples, un brin d'ADN a été couplé à un ou deux fullerènes ; aucun poly-adduit n'a été synthétisé et les produits ont été relativement peu caractérisés et étudiés.

4 Hybrides à base de molécules organiques et d'ADN

Comme il a été mentionné plus haut, grâce à la poly-addition sur le fullerène, des structures présentant des angles différents devraient pouvoir être réalisées. Ainsi donc, nous allons nous concentrer en particulier sur la synthèse de deux bis-adduits (*trans-3* et *e*) afin de former de figures géométriques simples (hexagones, carrés) (figure 5a), de deux tris-adduits (*trans-3*, *trans-3* et *e*, *e*, *e*) afin de former des réseaux 2D et des objets 3D (figures 5b-c) et enfin l'hexa-adduit I_h afin de former des réseaux 3D (Figure 5d).

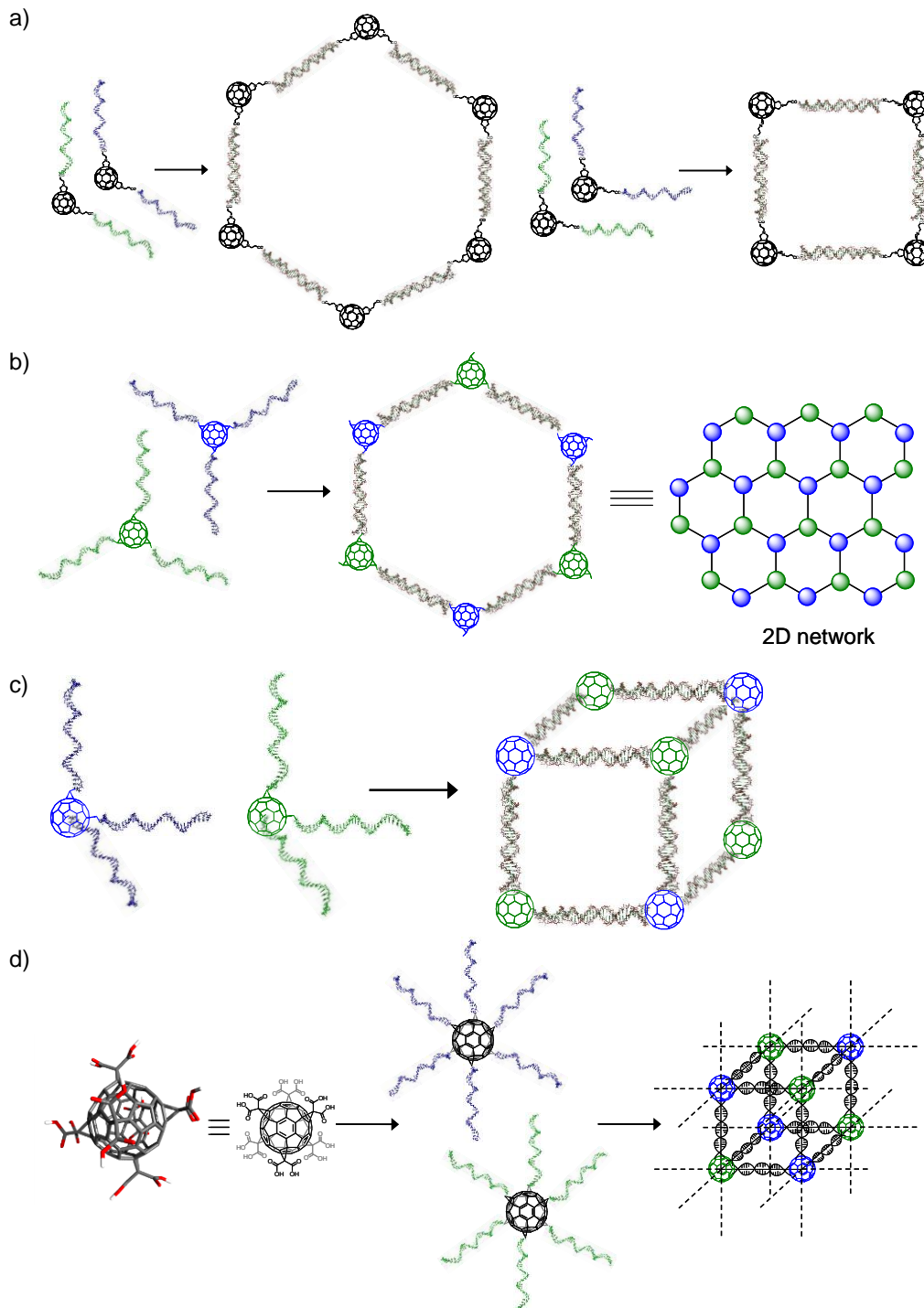


Figure 5 : Représentation schématique des assemblages à base de fullerène et d'ADN

4 Hybrides à base de molécules organiques et d'ADN

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord la synthèse des poly-adduits de fullerène puis nous présenterons les essais de couplages entre le fullerène et l'ADN, les problèmes rencontrés et les solutions que nous avons apportées.

4.2 Synthèse des hybrides à base de fullerène

4.2.1 Synthèse des bis-adduits de fullerène

Pour la synthèse des bis-adduits, la réaction de Prato a été utilisée. Il nous a fallu tout d'abord préparer un aminoacide contenant une fonction acide carboxylique protégée afin d'envisager les futurs couplages avec l'ADN (Schéma 1). Pour ceci la β -alanine **26** contenant un groupe protecteur *tertio*-butyle sur la fonction acide a été couplée au bromoacétate de benzyle pour donner le composé **27**; la fonction acide portant le groupement benzyle est déprotégée par hydrogénation catalytique en présence de palladium sur charbon pour former l' α -aminoacide **28**.

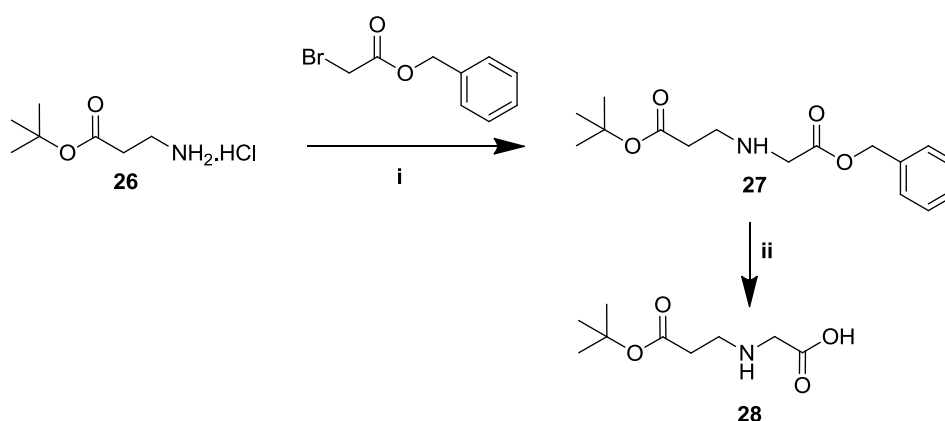


Schéma 1 : i) DIEA, THF, 4°C à TA, 60% ; ii) EtOH, Pd/C, H₂, 88%

L'obtention des bis-adduits se fait en deux étapes : le C₆₀ est d'abord fonctionnalisé avec 1 équivalent d'acide aminé, le mono-adduit **29** est alors séparé et remis à réagir avec un deuxième équivalent d'acide aminé. La synthèse en deux étapes permet de maximiser le rendement des bis-adduits et de minimiser la formation d'adduits supérieurs. La synthèse est présentée sur le schéma 2. Au cours de la synthèse, huit bis-adduits isomères **30** peuvent être obtenus : *trans*-1, *trans*-2, *trans*-3, *trans*-4, *équatorial*, *cis*-1, *cis*-2 et *cis*-3, ils sont séparés par chromatographie sur colonne de silice et identifiés grâce à leur spectre d'absorption UV-Vis.⁹ Pour la suite du travail, nous allons nous concentrer sur les bis-adduits *trans*-3 et *équatorial*.

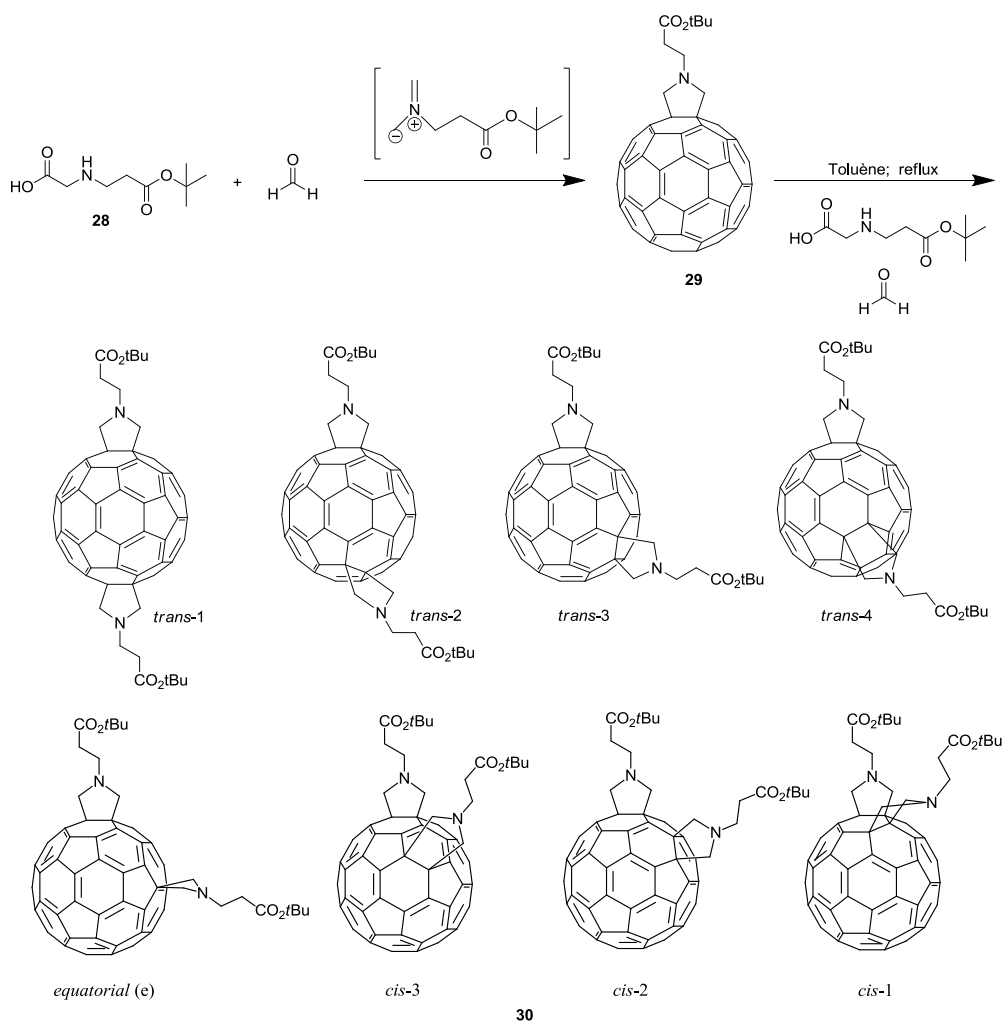


Schéma 2 : Synthèse des fullerènes bis-adduits 30

4.2.2 Couplage du fullerène avec l'ADN

Nous avons testé plusieurs méthodes dans le but de coupler les dérivés de fullerène avec l'ADN : le couplage peptidique, la « click chemistry » et d'autres méthodes. Le fullerène bis-adduit *équatorial* **30e** a été choisi pour effectuer les tests de couplage.

4.2.2.1 Couplage peptidique

A partir du fullerène bis-adduit *équatorial* **30e**, la première étape a consisté à déprotéger les esters *t*-butyliques avec l'acide trifluoroacétique dans le CH₂Cl₂ afin de rendre disponible les fonctions acides pour le couplage avec des oligonucléotides (ODNs) contenant une fonction amine primaire (schéma 3). Dans cette étape, il s'agit de faire réagir un ODN-NH₂

4 Hybrides à base de molécules organiques et d'ADN

extrêmement polaire et soluble uniquement en solution aqueuse avec un dérivé de fullerène hydrophobe contenant des fonctions acide carboxylique. Les oligonucléotides modifiés ont été achetés chez EurogentecTM. Cette société propose une vaste gamme d'ODNs modifiés en position 5' ou 3'. Dans cette partie, nous utilisons deux brins d'ADN complémentaires de 20 bases modifiés en 5' par une chaîne en C6 terminée par une amine :

31: 5'H₂N-GCA-TTG-GTA-ACT-GTC-AGA-CC3'

32: 5'H₂N-GGT-CTG-ACA-GTT-ACC-AAT-GC3'

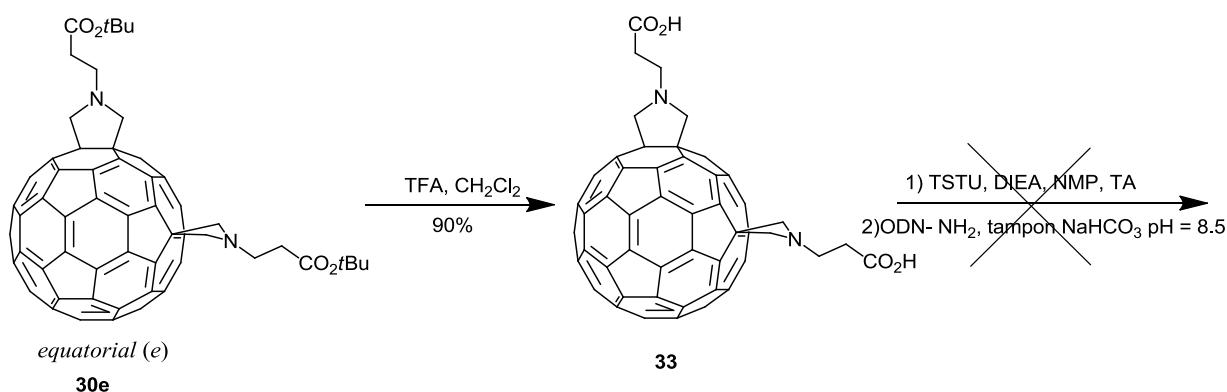


Schéma 3 : Voie de synthèse envisagée pour le couplage du fullerène bis-adduit avec l'ODN-NH₂

L'activation des fonctions acides de **33** avec le tétrafluoroborate de *O*-(*N*-Succinimidyl)-1,1,3,3-tetraméthyluronium (TSTU) dans un solvant organique anhydre comme la NMP ou la DMF a été effectuée dans le but de générer des esters actifs. L'ester activé est ensuite mis à réagir avec l'ADN modifié en solution aqueuse. La réaction a été contrôlée par électrophorèse sur gel d'acrylamide. L'électrophorèse sur gel d'acrylamide est une technique très utilisée en biologie moléculaire pour la séparation et la caractérisation de molécules biologiques. Elle est basée sur la migration de molécules électriquement chargées dans un gel d'agarose ou d'acrylamide grâce à l'application d'un champ électrique ; les molécules sont séparées en fonction de leur charge, de leur taille et de leurs ramifications. Le gel d'électrophorèse, après réaction, a montré que l'ADN de départ était intact et n'avait pas réagi avec le fullerène.

4.2.2.2 Autres couplages

Le couplage entre les poly-adduits de C₆₀ et les monobrins d'ADN (figure 6) est l'étape essentielle et la plus délicate de cette étude. Devant l'échec du couplage peptidique, nous avons cherché à appliquer d'autres réactions de couplages en particulier des réactions de

4 Hybrides à base de molécules organiques et d'ADN

« click chemistry » : couplage thiol/iodoacétyle, thiol/maléimide et CuAAC qui sont connues pour être efficaces en chimie bio-organique.¹⁶ Les différents essais sont résumés dans le tableau 1 ; dans tous les cas, aucun adduit fullerène-ADN n'a été détecté même si des résultats encourageants ont été obtenus par CuACC.

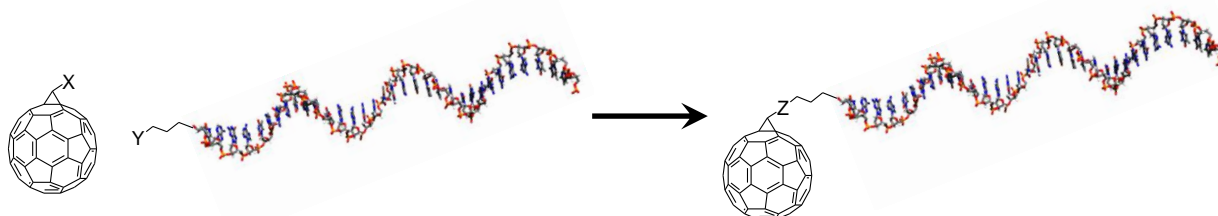
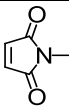


Figure 6 : Représentation schématique du couplage entre le fullerène et un brin d'ADN

Tableau 1 : Différentes réactions de couplage du C₆₀ avec l'ADN

X	Y	Résultat
CO ₂ H	NH ₂	Pas de réaction
SH	ICH ₂ -CO	Pas de réaction
SH		Pas de réaction
C≡CH	N ₃	Pas de réaction
N ₃	C≡CH	Pas de réaction

4.2.2.3 Couplage par CuAAC

Revenons donc au cas de la cycloaddition de *Huisgen* catalysée par le cuivre (I). Nos différents essais nous ont conduits à considérer cette réaction pour le couplage entre le fullerène et l'ADN. Deux cas ont été envisagés : le premier dans lequel le bis-adduit de fullerène *e* porte la triple liaison et l'ADN le groupement azide et le second où le fullerène porte la fonction azide et l'ADN la fonction alcyne. Pour le premier cas, l'ODN-NH₂ **31** a été modifié avec l'acide 3-azidopropanoïque **34** afin d'incorporer la fonction azide. Le couplage s'effectue en présence de TSTU (schéma 4) et l'ODN-N₃ **35** a été purifié par HPLC et caractérisé par spectrométrie de masse.

4 Hybrides à base de molécules organiques et d'ADN

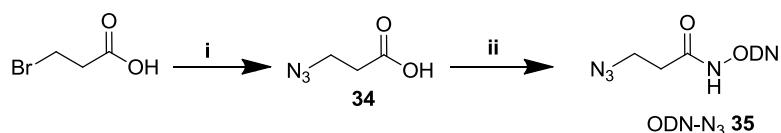


Schéma 4 : i) NaN_3 , AcCN , reflux, 3h, 51% ; ii) TSTU, DIEA, NMP, TA après ODN- NH_2 , NaHCO_3 , buffer pH = 8.5, 4°C

La propargyle amine a été ajoutée sur le bis-adduit **33** par couplage en présence d'hexafluorophosphate de benzotriazol-1-yl oxytripyrrolidinophosphonium (PyBOP) puis les deux composés ont été mis à réagir en présence de cuivre, malheureusement sans résultat.

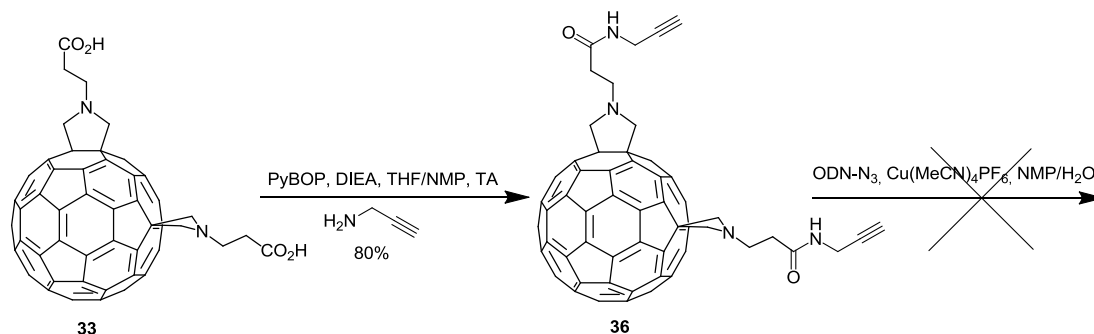


Schéma 5 : Application de la « click chemistry » pour le couplage du C_{60} avec l'ODN

Lors de nos recherches, nous sommes entrés en contact avec le Dr. Didier Gasparutto du laboratoire des Lésions de Acides Nucléiques à l'INAC au CEA Grenoble. Ce dernier nous a fourni des oligonucléotides synthétisés dans son laboratoire et modifiés en 2' par une triple liaison. Il s'agit de séquences de 14 bases terminées par un uracile modifié, la structure des séquences est donnée sur la figure 7. La synthèse des oligonucléotides ODN a été réalisée sur un synthétiseur Applied Biosystems 392 ADN/ARN en utilisant la chimie phosphoramidite (synthèse sur support solide) sur une échelle de 1 mmol. Le résidu désoxyuridine de 2'-*O*-propargyle (figure 7) a été synthétisé à partir de l'unité phosphoramidite correspondante suivant la méthode décrite dans la littérature.¹⁷ Après synthèse les oligonucléotides sont purifiés par HPLC et caractérisés par spectrométrie de masse (MALDI-TOF).

4 Hybrides à base de molécules organiques et d'ADN

37: 5'GGA-GCT-GCA-GTT-CAX3'

38: 5'TGA-ACT-GCA-GCT-CCX3'

Où X est un ribose portant en 1' un uracile et en 2' une triple liaison

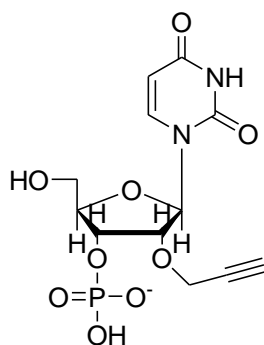


Figure 7 : Séquences des ODNs complémentaires modifiés avec une triple liaison.

Afin de coupler ces ODNs sur des dérivés de fullerène, nous devons introduire une fonction azide sur ces derniers. Le 2-azidoethanamine **41**¹⁸ a été synthétisé en deux étapes à partir de la *N*-Boc-2-bromoéthylamine **39** (schéma 6) puis couplé sur le fullerène **33**. Les dérivés de fullerène et d'ADN ont été ensuite couplés en présence de CuI, d'ascorbate de sodium et de diisopropyléthylamine (DIEA) (schéma 7).

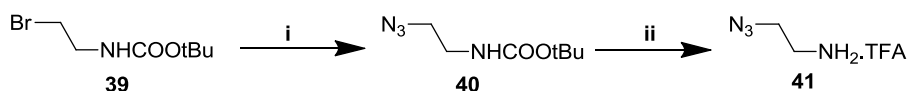


Schéma 6 : i) NaN₃, DMF, 80°C, 92% ; ii) TFA, CH₂Cl₂, TA, 98%

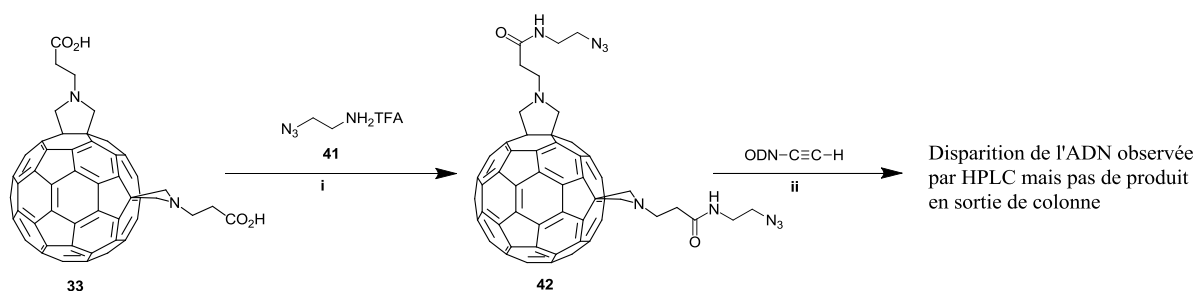


Schéma 7 : i) PyBOP, DIEA, THF/NMP, TA, 75% ; ii) CuI, DIEA, NMP/H₂O

Un contrôle au cours du temps de cette réaction par HPLC analytique en phase inverse a montré que l'ODN disparaissait alors qu'aucun produit nouveau ne semblait se former (figure 8). Il faut noter que l'ODN ne se dégrade pas car une dégradation conduirait en HPLC à une multitude de pics entre 0 minute et le temps de sortie de l'oligonucléotide.

4 Hybrides à base de molécules organiques et d'ADN

Il semble donc qu'un produit se forme mais il reste bloqué sur la colonne. Le fullerène bis-adduit que nous avons utilisé comporte deux fonctions formant un angle de 90° , il présente donc à l'arrière de ces fonctions une grosse partie hydrophobe qui s'adsorbe irréversiblement sur la colonne. En effet, lorsque quelques pourcents de NMP sont ajoutés dans la phase mobile, de nombreux produits sortent de la colonne simultanément. Malheureusement ce mélange s'avère inséparable même sur d'autres colonnes (phase inverse en C_8 et colonne d'échange ionique).

Ce résultat n'est finalement pas étonnant car Boutorine et ses collègues ont rapporté des résultats concernant la fonctionnalisation chimiques d'ODNs avec différents types de molécules organiques, dont un mono-adduit de C_{60} .¹⁹ Ils ont observé la même chose que nous : bien que le C_{60} soit couplé à des ODNs hautement polaires, le produit est adsorbé de façon irréversible sur les greffons hydrophobes de la phase inverse.

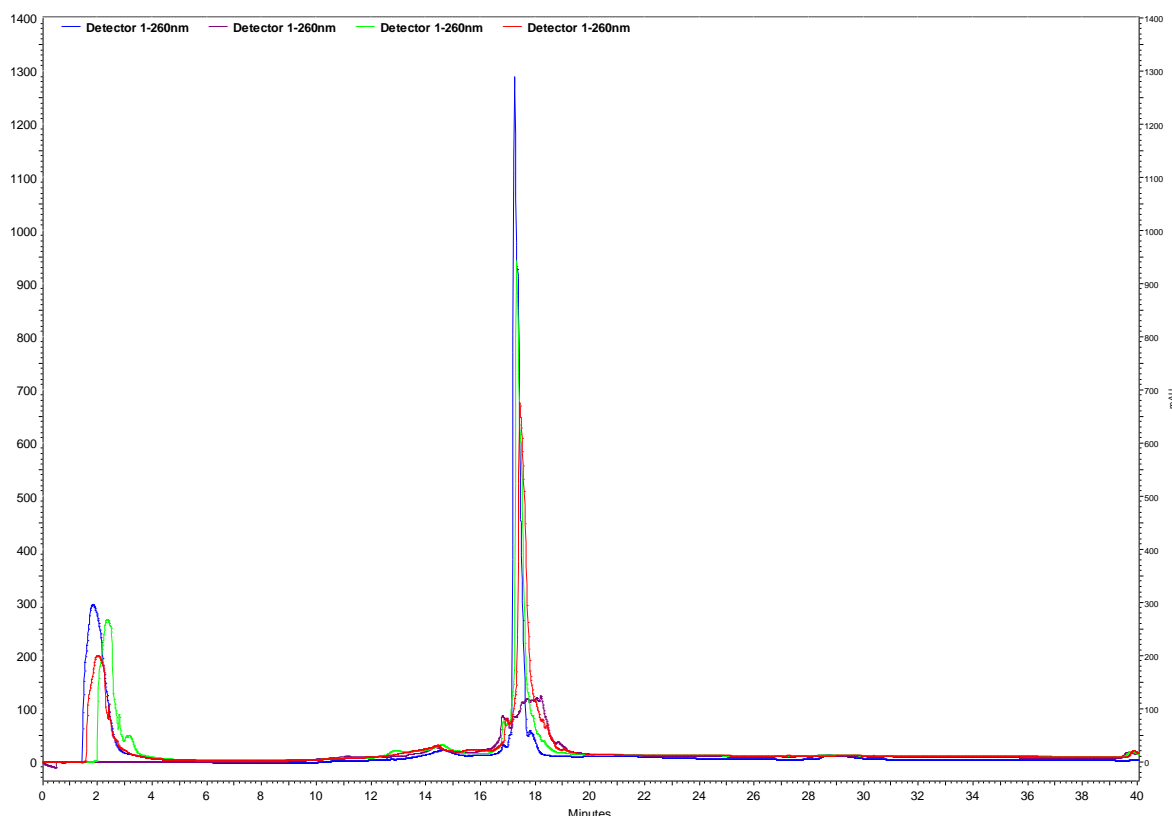


Figure 8 : Chromatogramme HPLC du brut réactionnel à 260 nm à T_0 (bleu), après 2h (vert), 4h (rouge) et 16h (violet) de réaction.

Un résultat très positif peut quand même être tiré de tout cela : c'est que la réaction de couplage entre l'ADN et le fullerène fonctionne et paradoxalement il pourrait être plus facile de purifier des composés fullerène/ADN basés sur un tris ou un hexa-adduit de fullerène (car dans ce cas l'influence relative de la partie très hydrophobe du C_{60} serait réduite).

4 Hybrides à base de molécules organiques et d'ADN

Finalement, il faut noter que ces résultats n'ont pas été obtenus dans le cas où le fullerène porte les triples liaisons. Cette différence n'est pas totalement explicable mais nous pensons que les triples liaisons rendent le fullerène plus hydrophobe et que ce dernier pourrait précipiter dans le milieu NMP/eau utilisé pour le couplage.

Afin de poursuivre le projet et d'obtenir des composés qui pourraient être intéressants d'un point de vue structural, nous avons voulu combiner l'ADN avec des porphyrines. La porphyrine présente une structure qui pourrait donner lieu à la formation de réseaux bidimensionnels possédant une maille carrée ; de plus la porphyrine présente un spectre d'absorption caractéristique dans le visible (pic intense aux alentours de 420 nm) qui facilite sa caractérisation.

4.3 Synthèse d'hybrides à base de porphyrines

Suite aux difficultés de couplage et de purification des hybrides C₆₀-ODN, nous avons réalisé une étude en partant de la tétra-(4-carboxyphényl)porphyrine disponible commercialement (figure 9).

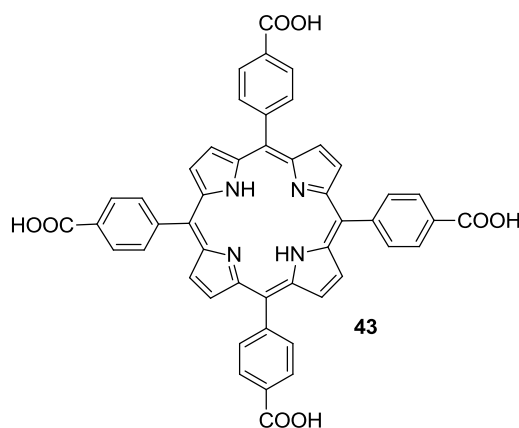


Figure 9 : Structure de la porphyrine tétra-acide 43

La porphyrine a été choisie dans le but de remplacer le C₆₀ pour les deux raisons suivantes :

- Elle présente un coefficient d'extinction molaire extrêmement important ($\epsilon > 100000$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ entre 390 et 430 nm), du même ordre de grandeur que les ODNs que nous avons utilisés. Cela permet de détecter les dérivés de porphyrine facilement par UV-Vis lors des analyses par HPLC (les brins d'ODN **37** et **38** possèdent le coefficient d'extinction molaire d'environ 225000 L.mol⁻¹.cm⁻¹ à 260 nm).

4 Hybrides à base de molécules organiques et d'ADN

- Malgré son caractère aromatique et relativement hydrophobe, la porphyrine **43** peut être purifiée par HPLC ; c'est donc un bon modèle pour étudier les réactions et les produits de couplage.

4.3.1 Synthèse des adduits porphyrines/ADN

Nous avons donc fonctionnalisé la porphyrine **43** avec l'amine **41** afin d'introduire les fonctions azide dans la molécule **44** (schéma 8).

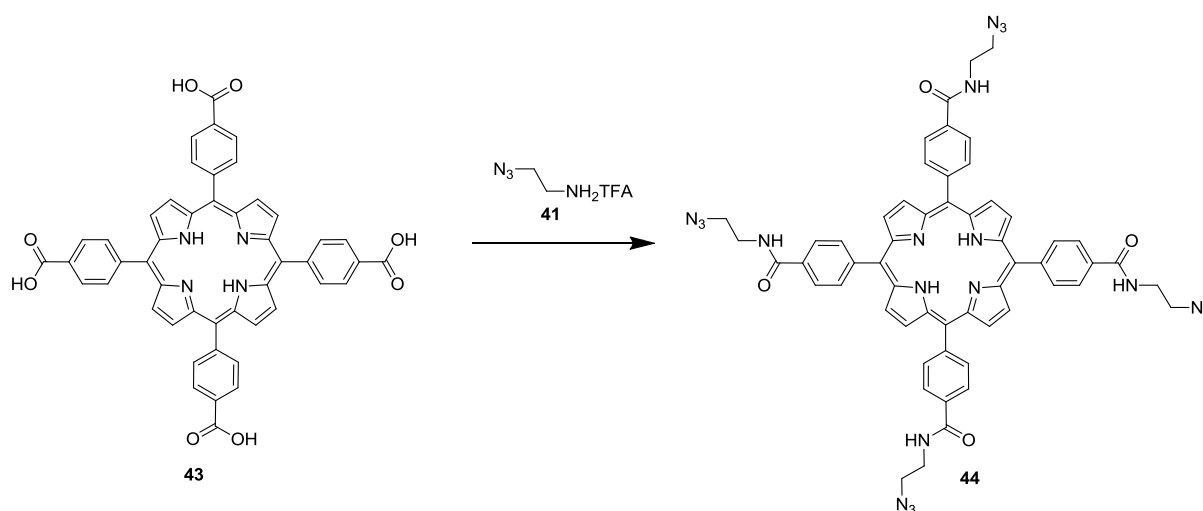


Schéma 8 : PyBOP, DIEA, NMP, TA, 82%.

La porphyrine **44** a été couplée aux deux ODNs complémentaires **37** et **38** par CuAAC (schéma 9).

4 Hybrides à base de molécules organiques et d'ADN

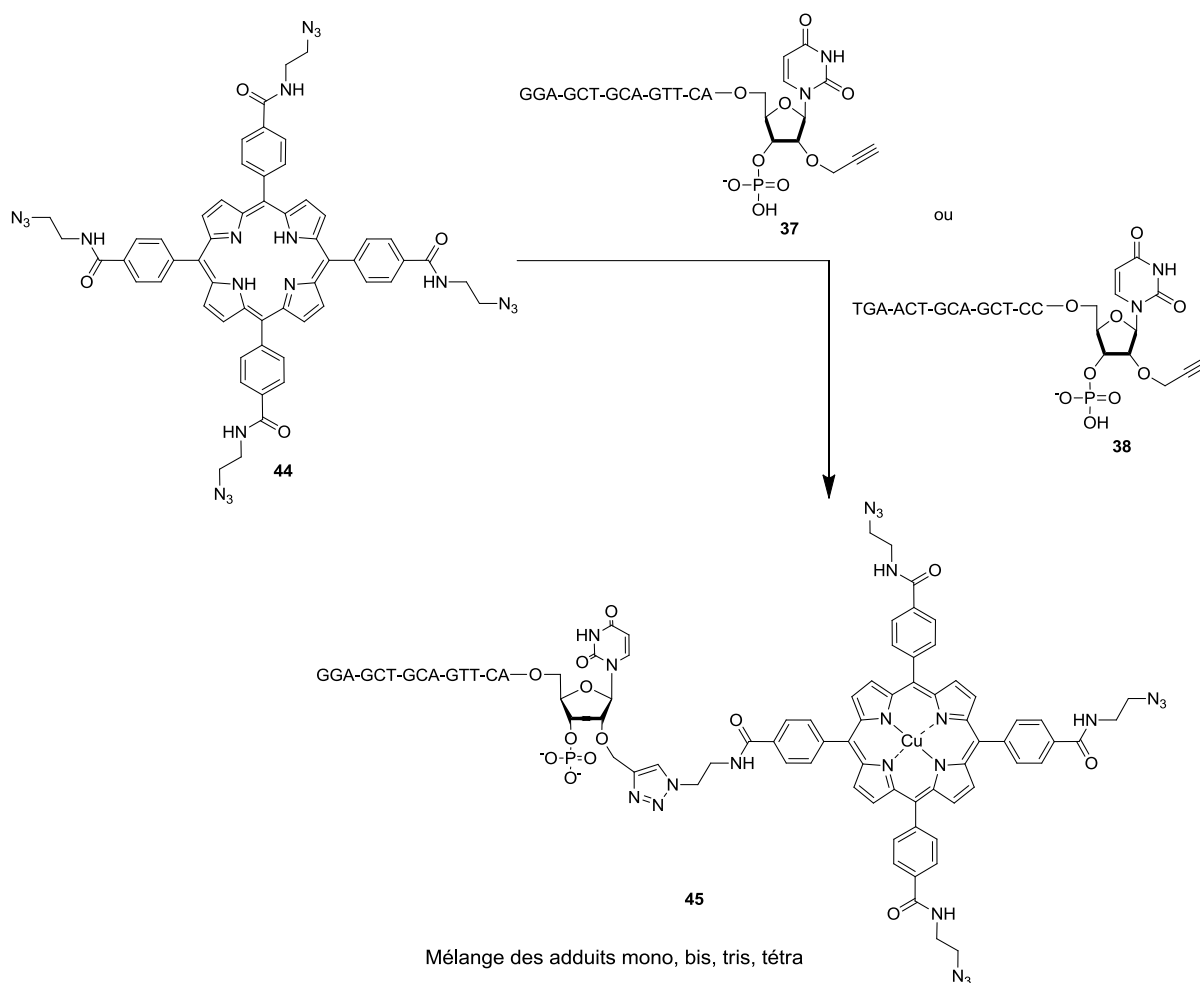


Schéma 9 : CuI, DIEA, ascorbate de sodium, NMP/H₂O = 7/3, TA

La réaction est suivie par HPLC ; après quelques heures le chromatogramme montre que de nouveaux produits se sont formés. Leur spectre d'absorption UV-Vis montre qu'il s'agit de produits contenant de la porphyrine et de l'ADN.

Note : pour la suite de ce manuscrit, les dérivés à base de porphyrine et d'ADN seront nommés A₁, A₂, A₃ et A₄ lorsque que la porphyrine 44 aura été fonctionnalisée avec 1, 2, 3 ou 4 brin(s) d'ODN 37 et A_{1c}, A_{2c}, A_{3c} et A_{4c} lorsque que la porphyrine 44 aura été fonctionnalisée avec 1, 2, 3 ou 4 brin(s) d'ODN complémentaire 38.

4.3.2 Chromatogramme et UV-Vis

La figure 10 représente le chromatogramme HPLC du brut réactionnel observé à une longueur d'onde de 260 nm. Plusieurs pics sont visibles, le premier à un temps de rétention 16 min

4 Hybrides à base de molécules organiques et d'ADN

correspond à l'ODN de départ, les autres pics notés A₄, A₃, A₂ et A₁ qui sortent après 22 min, 24 min, 28 min et 40 min, respectivement contiennent de l'ADN et de la porphyrine. La phase mobile se compose de TEAA (acétate de triméthylammonium à 10 mM) et de MeCN ; le gradient de solvant est : 0-5 minutes (100% TEAA), 5-45 minutes (100% TEAA à 65% TEAA : 35% MeCN), 45-50 minutes (65% TEAA : 35% MeCN à 100% MeCN), 50-60 minutes (100% MeCN à 100% TEAA).

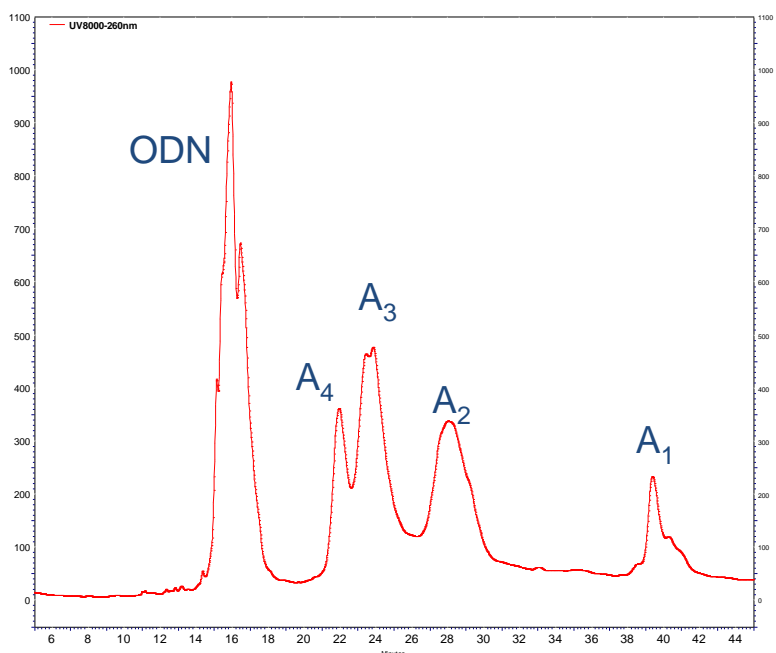


Figure 10 : Chromatogramme HPLC du brut réactionnel à 260 nm.

Le spectre d'absorption de chaque pic est enregistré en direct grâce au détecteur à barrette de diodes ; les spectres sont donnés sur la figure 11. L'ADN de départ présente un pic à 260 nm alors que la porphyrine **44** (temps de rétention 45 min) présente un pic à 430 nm. Les pics A₁ à A₄ présentent à la fois des pics à 260 nm et à 430 nm correspondant à la présence des deux sous-unités dans les molécules. De plus, le rapport d'intensité entre le pic de l'ADN à 260 nm et celui de la porphyrine à 430 nm change ce qui signifie que la quantité d'ADN varie dans les produits. Ces observations suggèrent donc que les produits A₁ à A₄ sont les mono, bis, tris et tétra adduits de porphyrine/ADN. Les différentes fractions ont été collectées et analysées par électrophorèse sur gel d'acrylamide et spectrométrie de masse.

4 Hybrides à base de molécules organiques et d'ADN

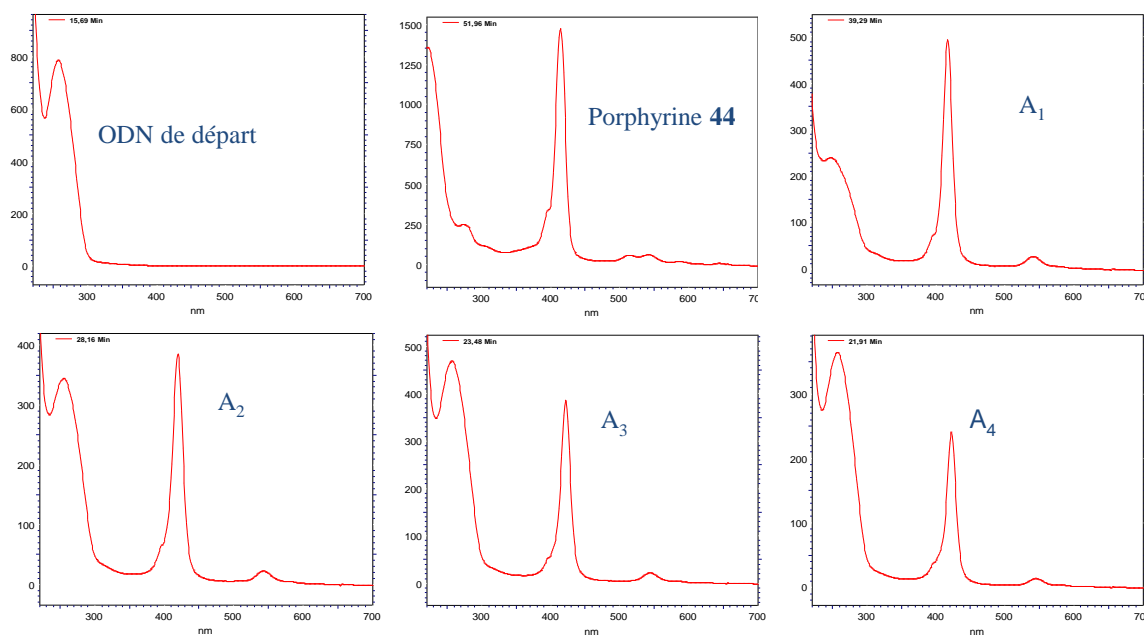


Figure 11 : Spectres UV-Vis (de 220 nm à 700 nm) des différents composés isolés du brut réactionnel

4.3.3 Gel électrophorétique

La figure 12 présente le gel d'électrophorèse des différents composés : l'ODN **37**, les mono A₁, bis A₂, tris A₃, tétra A₄ adduits provenant de la réaction de la porphyrine **44** avec l'ODN **37** ainsi que les produits complémentaires (ODN **38**) et A_{1c}, A_{2c}, A_{3c} et A_{4c} provenant de la réaction de la porphyrine **44** avec l'ODN **38**. Nous pouvons remarquer la grande pureté des produits, nous constatons aussi la bonne séparation des composés ainsi que le respect de l'ordre de migration : les produits A₄ et A_{4c} (les plus gros et plus ramifiés) migrent plus lentement, après dans l'ordre, on trouve A₃ et A_{3c}, A₂ et A_{2c}. Les produits A₁ et A_{1c} n'apparaissent pas sur gel à cause des trop faibles quantités obtenues.

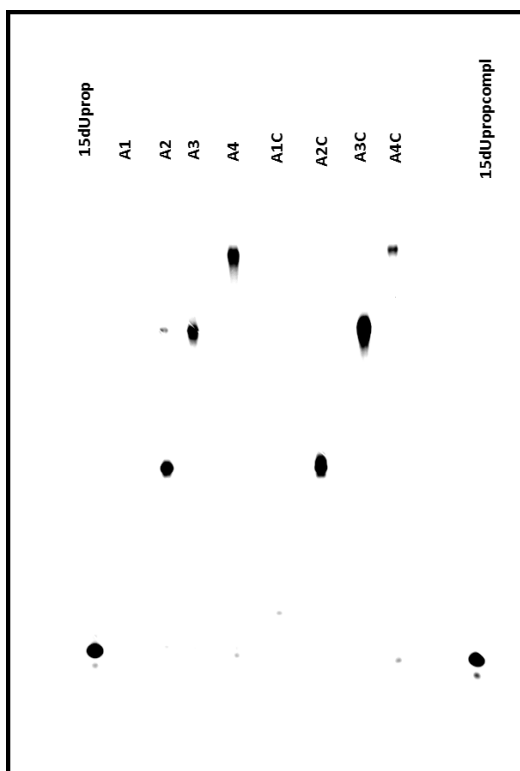


Figure 12 : Gel électrophorétique des composés A_i et A_{iC} (complémentaire) ($i = 1-4$) et des ODNs 37 et 38.

4.3.4 Spectres de masse

Tous les adduits isolés par HPLC ont été détectés et caractérisés par la spectroscopie de masse (MALDI-TOF). La figure 13 montre deux exemples de spectres de masse obtenus, le spectre du mono-adduit A_1 se présente sous forme d'un pic fin alors que plus les masses augmentent plus les produits ont tendance à donner des pics larges. Ceci est assez étrange, et pourrait être dû à une interaction des produits avec la matrice ou l'adoption de conformations spécifiques pour les poly-adduits. Les masses théoriques et celles trouvées pour les différents composés sont rassemblées dans le tableau 2.

4 Hybrides à base de molécules organiques et d'ADN

Tableau 2 : Masses théoriques et masses trouvées pour les différents composés provenant de la réaction de la porphyrine 44 avec les ODN 37 et 38

Composé	m/z	Masse molaire (g/mol)
A ₁	5770 (pic fin)	5772
A ₂	10424 (pic fin)	10420
A ₃	14970 (pic large)	15068
A ₄	19667 (pic large)	19716
A _{1c}	5692 (pic fin)	5693
A _{2c}	10260 (pic fin)	10261
A _{3c}	14882 (pic large)	14829
A _{4c}	19539 (pic large)	19397

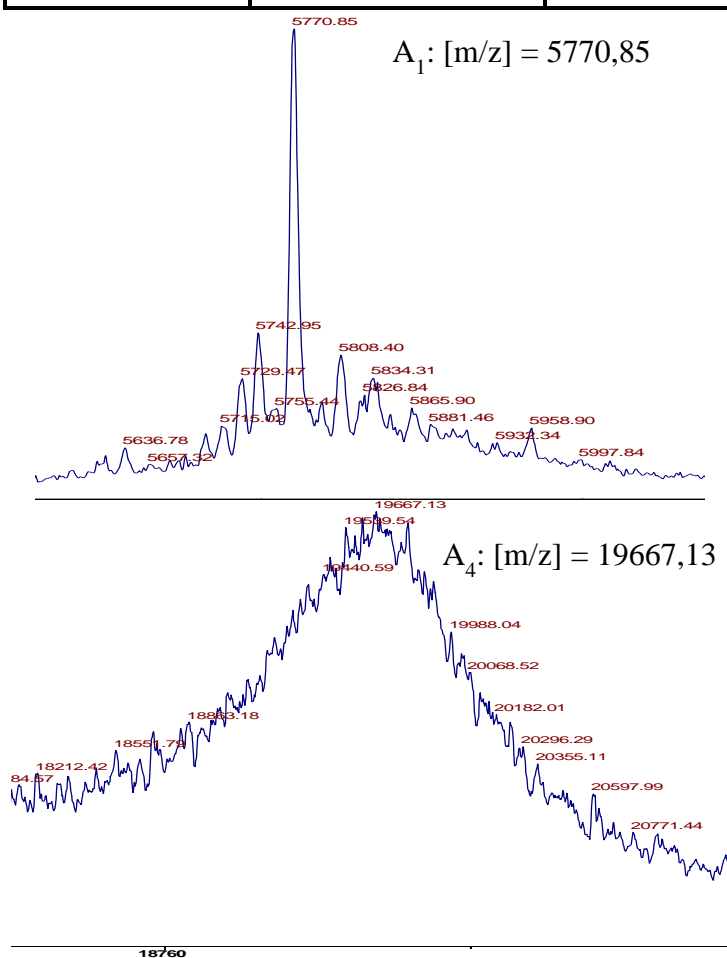


Figure 13 : spectres de masse des adduits A₁ et A₄

4 Hybrides à base de molécules organiques et d'ADN

par le borohydrure de sodium en présence de **48** donne les nanoparticules d'or **49** recouvertes de thiol de tri(éthylèneglycole) (figure 14). Les images MET montrent que ces particules ont un diamètre moyen d'environ 5nm.

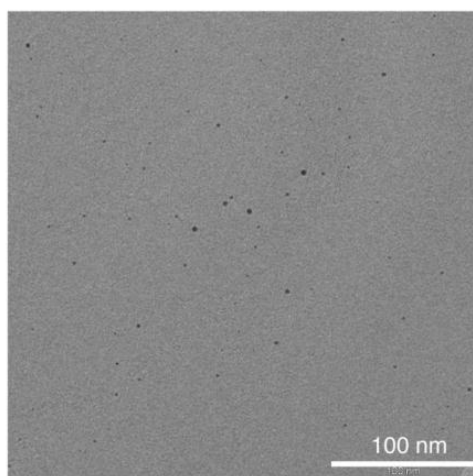


Figure 14 : Image MET de nanoparticules d'or dans le toluène

Une fois les composés A_4 et A_{4c} obtenus en quantité suffisante, en collaboration avec les Dr. Eric Le Cam et Dr. Olivier Piétrement de l'Institut Gustave Roussy, des assemblages contenant des nanoparticules ont été réalisés. Le composé A_{4c} a été pris comme exemple et a été associé avec un brin complémentaire possédant à son extrémité 3' un thiol libre, puis mis en contact avec des nanoparticules d'or d'environ 5 nm de diamètre (figure 15).

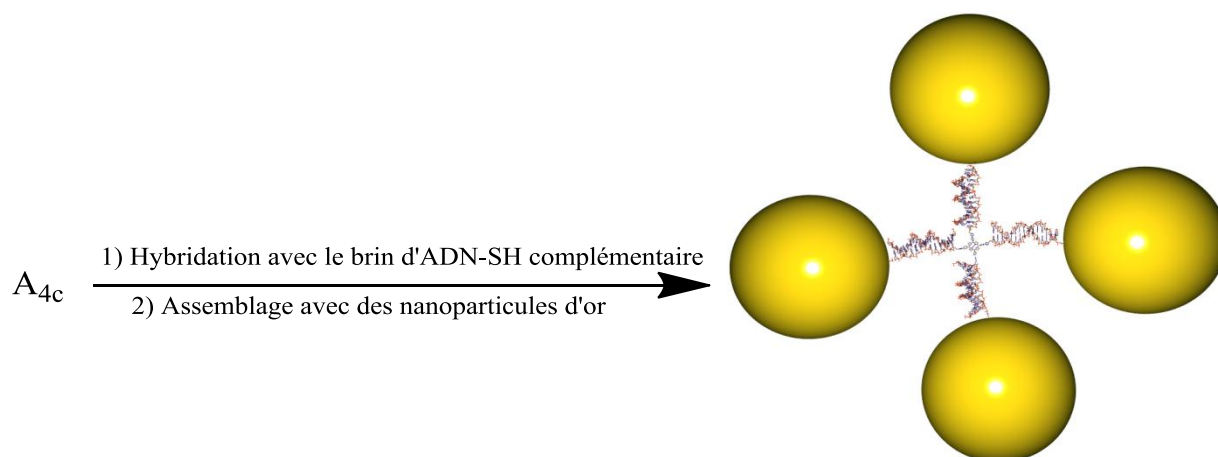


Figure 15 : Représentation de l'assemblage d'un hybride porphyrine/ADN avec des nanoparticules d'or

Les assemblages ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission (MET). L'or étant un métal relativement lourd, le MET permet d'obtenir des images avec un très bon contraste. Il ne permet cependant pas de visualiser directement l'ADN (et notamment nos

4 Hybrides à base de molécules organiques et d'ADN

assemblages) ; ces derniers étant trop petits (≈ 6 nm) et essentiellement constitués de carbone. La figure 16 présente les images MET des particules seules (a) et des particules assemblées par l'hybride porphyrine/ADN (b). Les images ont montré des ensembles de 3 à 4 particules qui ne sont jamais observées sur les lots de nanoparticules seules, mais il reste de nombreuses particules isolées. Il convient donc maintenant de purifier les assemblages afin d'obtenir des ensembles homogènes permettant leur caractérisation optique. Ces études sont actuellement en cours.

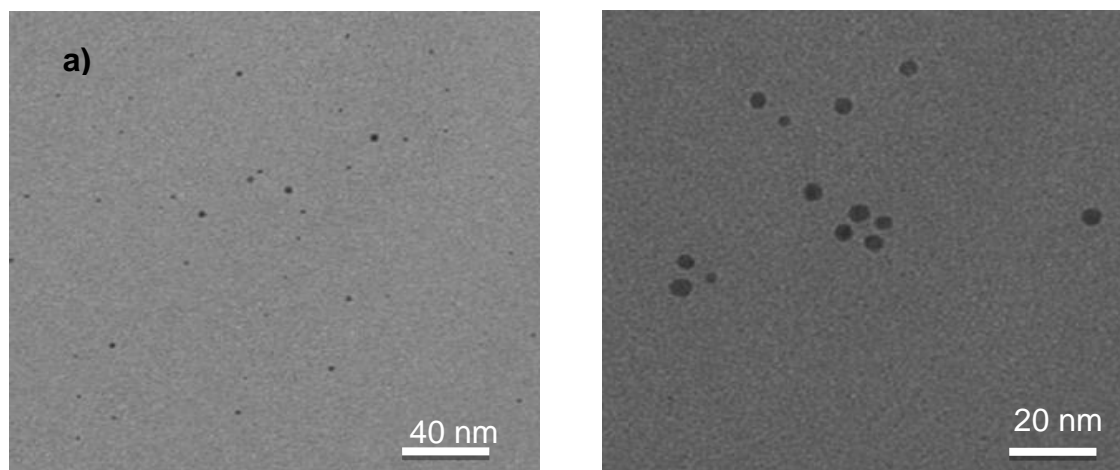


Figure 16 : a) Image MET des nanoparticules d'or individuelles ; b) Image MET des assemblages du composé A_{4c} avec des nanoparticules d'or.

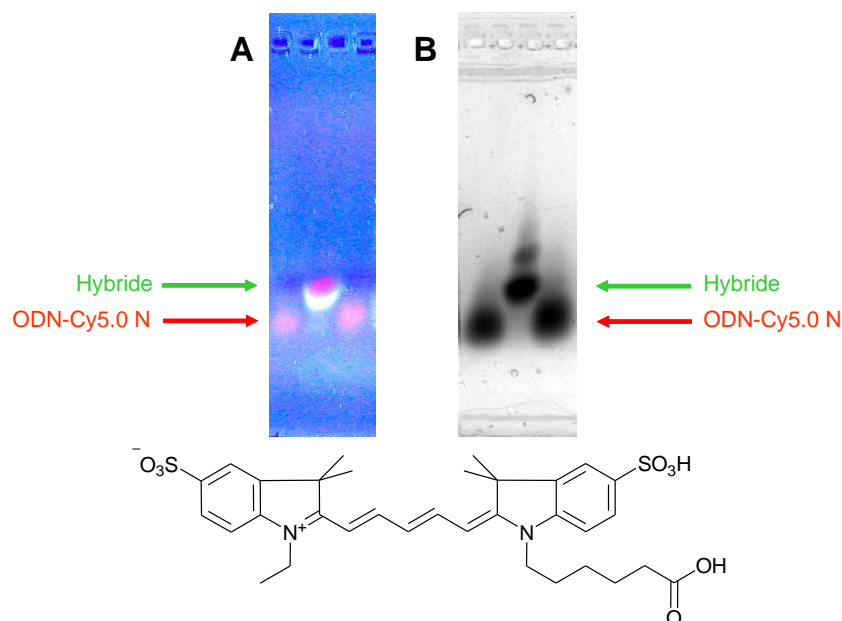
4.3.6 Hybridation des porphyrines avec des oligonucléotides complémentaires.

Devant le faible rendement de l'assemblage des nanoparticules d'or autour des porphyrines, nous sommes revenus légèrement en arrière afin d'étudier de manière précise la formation des assemblages.

Il est apparu à notre grande surprise que l'hybridation, que ce soit sur les porphyrines portant un des deux ODNs ou entre les deux ODNs **37-38** était quasiment nulle dans les tampons classiques (Tris.HCl pH = 8 10 mM, NaCl 50 mM, MgCl₂ 10 mM). Nous avons réalisé plusieurs essais en faisant varier la concentration de NaCl et/ou de MgCl₂ mais là encore aucune de ces modifications ne nous a permis d'obtenir des résultats significatifs. Finalement la solution est venue avec l'emploi d'un tampon commercial de PCR (ThermoPol : 20 mM Tris-HCl, 10 mM (NH₄)₂SO₄, 10 mM KCl, 2 mM MgSO₄, 0,1% Triton X-100, pH 8,8 à 25°C). La figure 17 montre le gel d'électrophorèse réalisé sur agarose 4% de la réaction d'hybridation entre l'ODN **38** et son complémentaire portant un chromophore Cy5.0 (ODN de

4 Hybrides à base de molécules organiques et d'ADN

synthèse commandé auprès de la société EurogentecTM) ; dans ces conditions, l'hybridation est totale.



L'hybridation de la porphyrine A_{4c} avec l'ODN complémentaire Cy5.0 a donc été réalisée dans le tampon Thermo Pol. La figure 18 montre le résultat obtenu : nous observons une bande qui traîne sur le gel et qui correspond à différents hybrides formés. Un ou plusieurs élément(s) entrant dans la composition du tampon joue donc un rôle majeur dans l'hybridation de ces ODNs ; cet effet n'est pas encore compris.

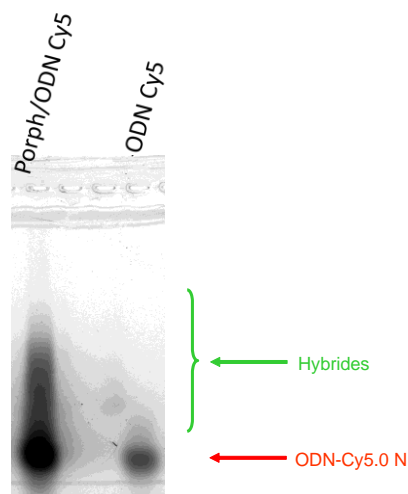


Figure 18 : Gel électrophorétique sur agarose à 4% de la réaction d'hybridation du dérivé de porphyrine A_{4c} avec l'ODN complémentaire Cy5.0, migration à 4°C sous 100V. Observation par excitation de Cy5.0 à 633 nm et lecture du signal de fluorescence à 675 nm.

4 Hybrides à base de molécules organiques et d'ADN

Une fois les hybrides observés (figure 18), et avant d'optimiser le rendement d'hybridation, nous nous sommes intéressés au problème de la purification de ces hybrides. Différentes méthodes basées sur la récupération du matériel séparé par gel ont été envisagées. Ces techniques sont couramment utilisées en biologie moléculaire, malheureusement l'expérience du Laboratoire de Microscopie Moléculaire et Cellulaire a montré que ce genre de purification ne permet pas d'éliminer toutes les traces d'agarose ce qui conduit à l'impossibilité d'étudier ces composés par microscopie électronique. Nous nous sommes donc tournées vers l'HPLC et nous avons développé des purifications sur phase cationique (échangeuse d'anions), l'éluion se faisant grâce à un gradient de force ionique. La purification se fait en présence d'acétonitrile afin d'éviter l'absorption définitive des composés organiques sur la phase stationnaire. Les tampons utilisés sont composés de :

- A. 70% Tris.HCl 10 mM pH 7.5, NaCl 200 mM aqueux + 30% Acétonitrile.
- B. 70% Tris.HCl 10 mM pH 7.5, NaCl 1 M aqueux + 30% Acétonitrile

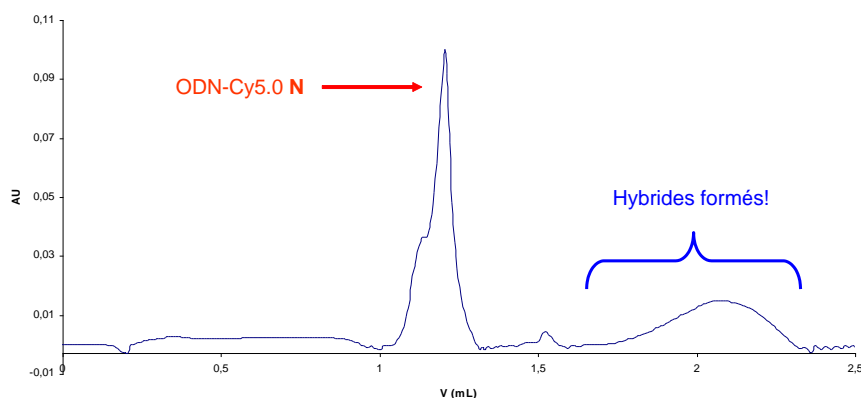


Figure 19 : chromatogramme obtenu lors de la purification de la réaction d'hybridation d'A_{4c} avec l'ODN complémentaire Cy5.0 (figure 18) sur colonne MiniQ cationique avec un gradient de force ionique.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 19, cette stratégie a porté ses fruits avec la séparation significative de l'ODN-Cy5.0 des hybrides formés. Malheureusement le chromatogramme montre que les différents hybrides ne sont pas résolus et il convient maintenant de travailler sur l'amélioration de la purification. Nous avons cependant recueilli trois échantillons en début, milieu et fin de bosse qui ont été analysés par électrophorèse sur gel d'agarose. Le gel est présenté sur la figure 20, il montre un retard des hybrides contenant la porphyrine A_{4c} et les brins d'ADN contenant le chromophore. Ces résultats constituent un signal encourageant pour la suite du projet mais de nombreux problèmes liés aux faibles rendements d'hybridation sont encore à prévoir.

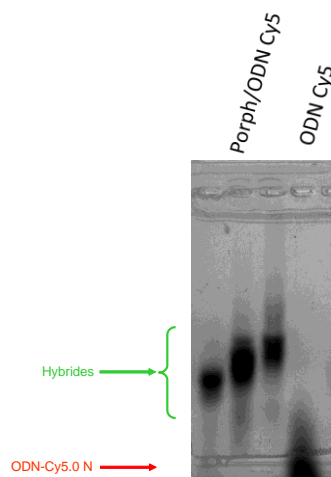


Figure 20 : gel électrophorétique suragarose à 4% des fractions issues de la purification de l'hybridation d' A_{4c} avec l'ODN-Cy 5, migration à 4°C sous 100V. Observation par excitation de Cy5.0 à 633 nm et lecture du signal de fluorescence à 675 nm.

4.4 Synthèse et caractérisation des adduits ODN/adamantane

Les porphyrines sont des molécules planes et sont donc susceptibles de conduire à la formation de réseaux 2D mais pour la formation de réseaux tridimensionnels, d'autres molécules doivent être envisagées. Notre intérêt s'est porté sur l'adamantane ; cette molécule de formule ($C_{10}H_{16}$) possède une structure tridimensionnelle. Il peut être fonctionnalisé sélectivement sur les carbones tertiaires, les groupes fonctionnels sont alors dirigés vers les sommets d'un tétraèdre. L'adamantane a donc été considéré comme une molécule pouvant temporairement remplacer le fullerène pour la formation d'assemblages 3D (figure 21).

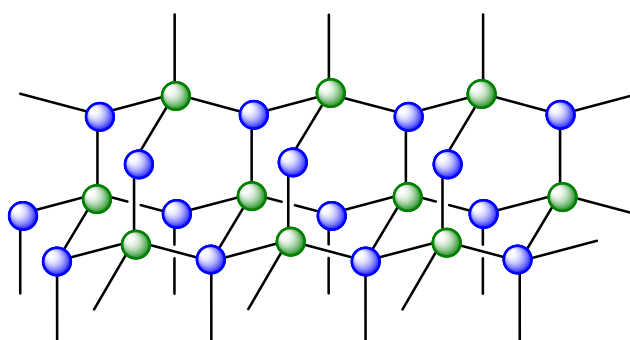


Figure 21 : Représentation de structure 3D à base de l'adamantane et l'ADN.

4.4.1 Première série

Récemment le groupe de Richert a publié plusieurs articles portant sur la réalisation d'hybrides à base d'oligonucléotides très court (mono- ou dimère) et d'adamantane.^{22,23,24} Ils ont notamment montré que l'accroche de quatre paires GC sur l'adamantane permettait d'obtenir des édifices 3D par « auto-reconnaissance » stables jusqu'à 95°C.²³ Normalement, la reconnaissance entre deux ODNs aussi courts avec formation, de six liaisons hydrogènes au maximum, ne devrait pas conduire à des structures stables à température ambiante. Dans leur cas les auteurs ont attribué la stabilité des assemblages à l'effet coopératif des multiples brins GC ainsi qu'à la rigidité du cœur organique.

De façon similaire à ce que nous avons réalisé sur la porphyrine, nous avons ciblé un dérivé d'adamantane (figure 22) sur lequel vont pouvoir être attachés les ODNs **37** et **38** par CuAAC.

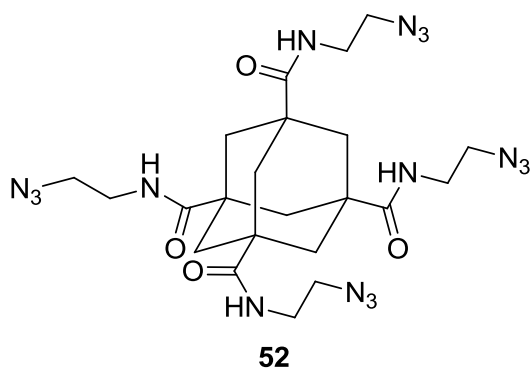
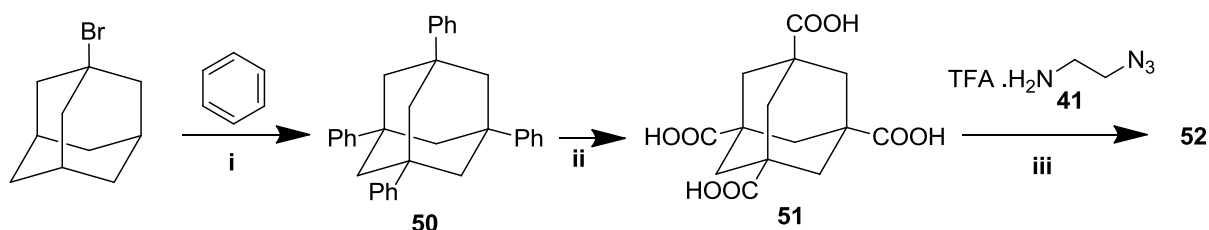


Figure 22 : Structure de l'adamantane ciblé dans un premier temps

Dans le schéma 11, est représentée la voie de synthèse du composé **52**. Le tétraphényladamantane **50** est préparée par la réaction d'alkylation de Friedel-Crafts du 1-bromoadamantane sur le benzène en présence d'AlCl₃. Le composé **50** obtenu a été oxydé par du RuO₄ généré *in situ* à partir de RuCl₃ et de H₅IO₆ afin de conduire au tétracarboxyadamantane **51**.²⁵ La dernière étape consiste à effectuer le couplage peptidique entre le **51** et le 3-azidoéthanamine **41** pour donner le composé **52**.

4 Hybrides à base de molécules organiques et d'ADN



La synthèse des adduits **53** (schéma 12) a été effectuée dans les mêmes conditions que les adduits de porphyrine dans un mélange d'eau et de NMP en présence de CuI, d'ascorbate de sodium et de DIEA.

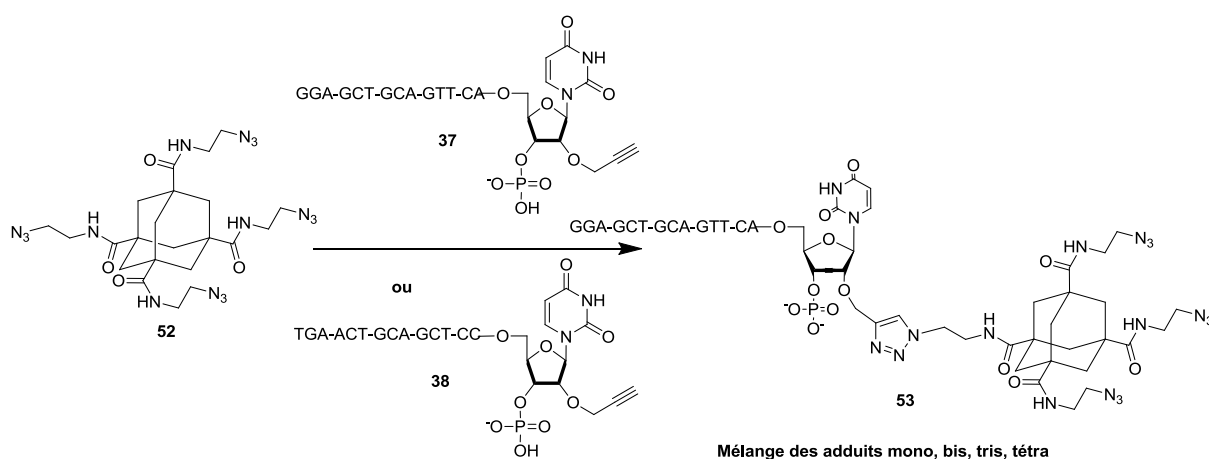


Schéma 12 : CuI, DIEA, NMP/H₂O = 7/3, TA

Le chromatogramme HPLC montre que la réaction a bien eu lieu (disparition de l'ODN de départ) cependant des problèmes de purification des différents adduits ont été rencontrés. La faible hydrophobicité de l'adamantane **52** conduit à l'obtention d'adduits présentant une polarité similaire, non séparables par HPLC. La figure 23A montre la présence de différents adduits adamantane/ADN (pic majoritaire du chromatogramme) qui ont été analysés par spectrométrie de masse (figure 23B). Le spectre a montré un mélange d'ODN de départ, de mono-adduit, ainsi que de bis-adduit.

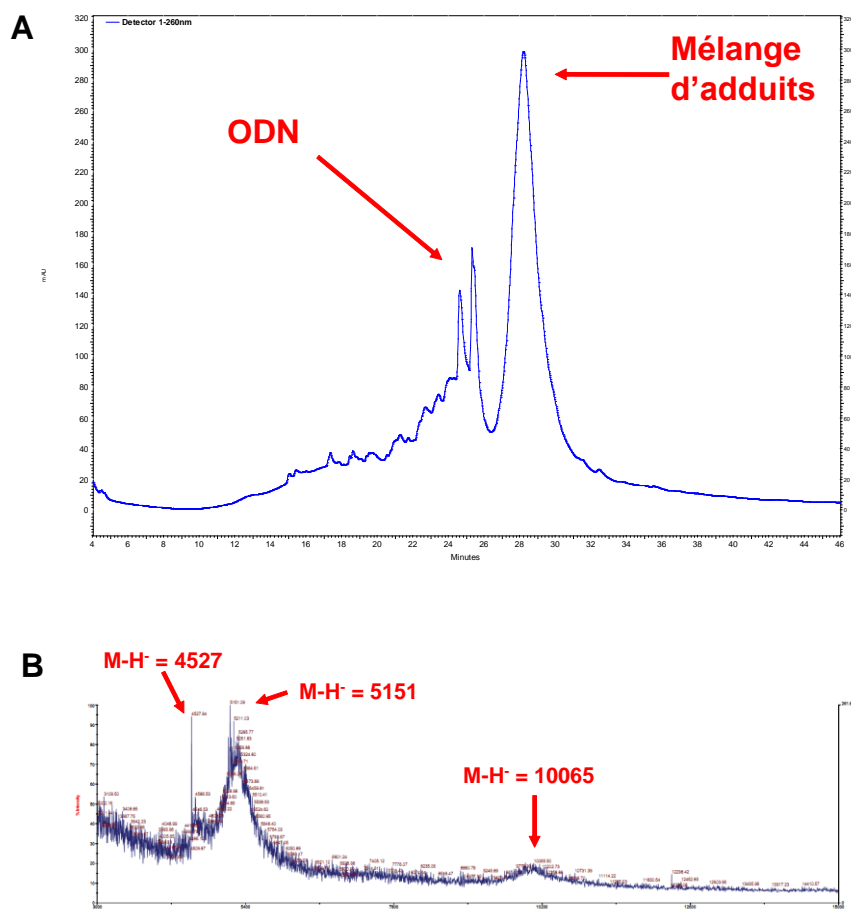


Figure 23 : a) chromatogramme de la purification du brut de réaction ; b) Spectre de masse MALDI du pic correspondant au mélange d'ODN de départ et des composés mono-adduit (5151) et du bis-adduit (10065).

Etant données les difficultés de purification et séparation des adduits **53**, nous avons envisagé de travailler sur un dérivé d'adamantane plus hydrophobe que **52**.

4.4.2 Deuxième série

4.4.2.1 Synthèse

Comme nous venons de le voir, afin d'améliorer la séparation entre les différents adduits, il convient de partir d'un adamantane plus hydrophobe que le composé **52**. Nous avons donc choisi de synthétiser le dérivé **56** contenant quatre groupements 4-azidophényles.²²

La synthèse de ce composé à partir du tétraphényladamantane **50** est présentée dans le schéma 13. La nitration de **50** par l'acide nitrique >90% conduit au composé **54**. Les groupements nitro sont réduits en amine à l'aide d'hydrogène en présence de Pd/C afin d'obtenir le produit **55**. Enfin, le produit clé **56** est obtenu de la réaction de **55** avec le nitrite de *tertio*-butyle et l'azoture de triméthylsilyle.

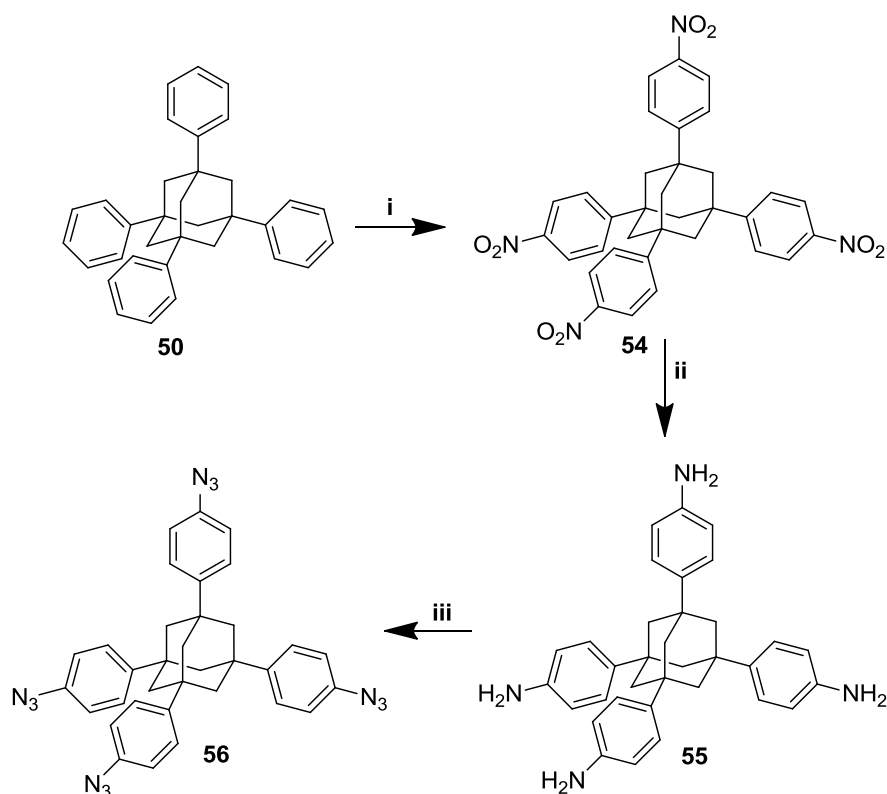


Schéma 13 : i) HNO_3 >90%, TA, 33%; ii) Pd/C, H_2 , THF, TA, 70%; iii) $t\text{BuNO}_2$, TMSN_3 , AcCN, TA, 25%.

La CuAAC est ensuite réalisée entre le composé **56** avec les ODNs **37** ou **38** en présence de CuI, d'ascorbate de sodium et de DIEA dans le mélange de NMP et d'eau afin de donner un mélange des adduits mono, bis, tri, tétra adamantane-ODN **57** (Schéma 14).

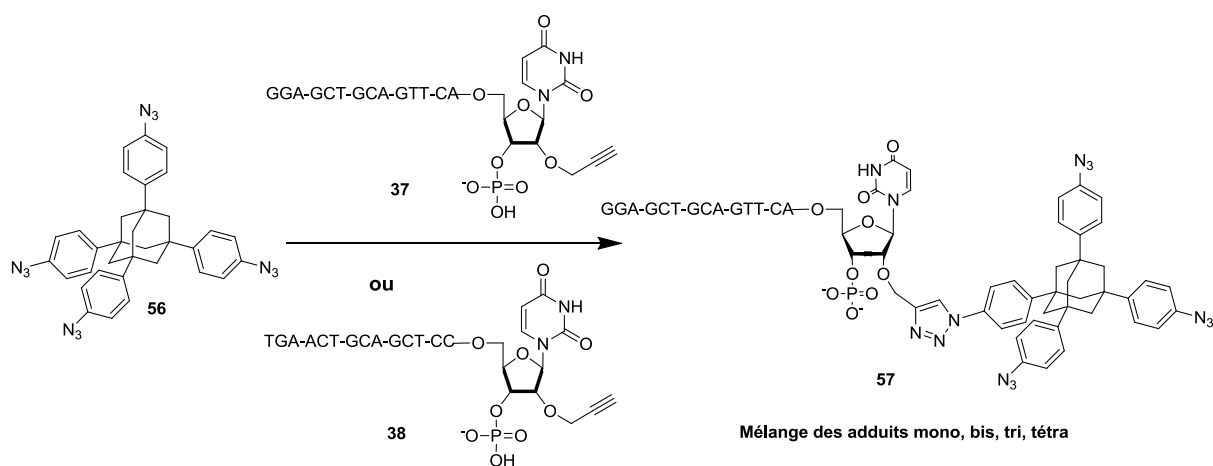


Schéma 14 : CuI, DIEA, NMP/ H_2O = 7/3, TA

4.4.2.2 Caractérisations

Les réactions de « click chemistry » entre le composé 1,3,5,7-tetrakis(4-azidophényl)adamantane **56** et les ODNs **37** et **38** ont été contrôlées au cours du temps. Le

4 Hybrides à base de molécules organiques et d'ADN

brut réactionnel a été injecté en HPLC afin d'observer l'avancement de la réaction. Cette fois, nous avons obtenu un chromatogramme où les pics des différents adduits se trouvent séparés.

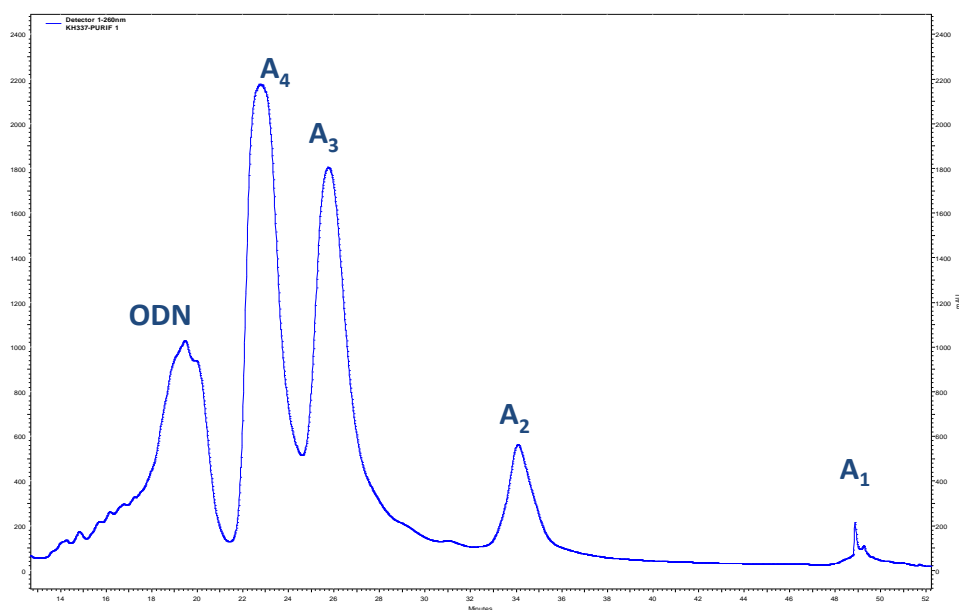


Figure 24 : Chromatogramme HPLC du brut réactionnel du coulage entre le composé 56 et l'ODN 37 à 260 nm.

Dans la figure 24, est représenté le chromatogramme HPLC du brut réactionnel enregistré à une longueur d'onde d'absorption de 260 nm. Il montre un premier pic correspondant à l'ODN de départ non réagi, puis d'autres pics A₄ à 22 mn, A₃ à 24 mn, A₂ à 32 nm et A₁ à 48 mn. Les spectres d'absorption de ces produits (figure 25) ne présentent qu'un pic aux alentours de 260 nm correspondant à la présence d'ADN car l'adamantane n'absorbe pas entre 260 et 800 nm. Les analyses par gel électrophorétique ont toutefois montré que ces composés sont en fait les différents adduits attendus : A₄ (tétra-adduit), A₃ (tri-adduit), A₂ (bis-adduit), A₁ (mono-adduit).

4 Hybrides à base de molécules organiques et d'ADN

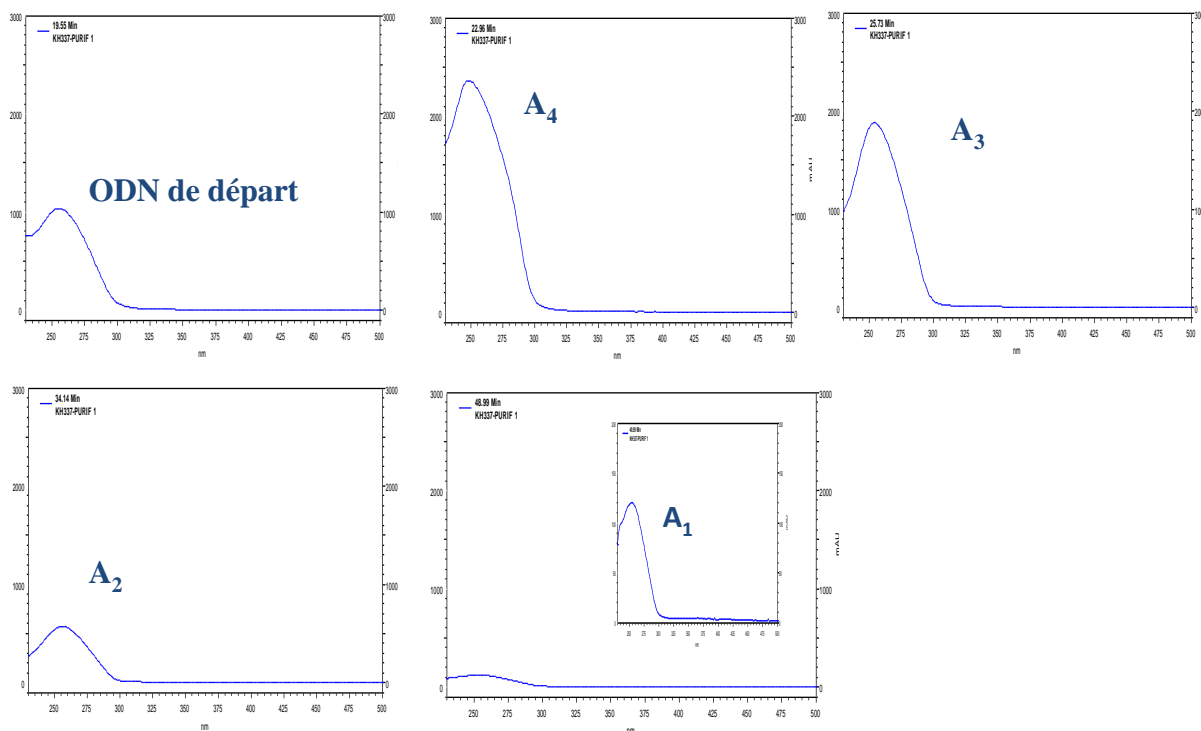


Figure 25 : Spectres UV-Vis (de 220 nm à 500 nm) des différents composés isolés du brut réactionnel

Dans la figure 26, est présenté le gel d'électrophorèse des composés bis A₂, tri A₃, tétra A₄ adduits (réaction avec l'ODN 37) et l'ODN 37 de référence. Le produit A₁ n'a pas été étudié à cause de sa faible quantité.

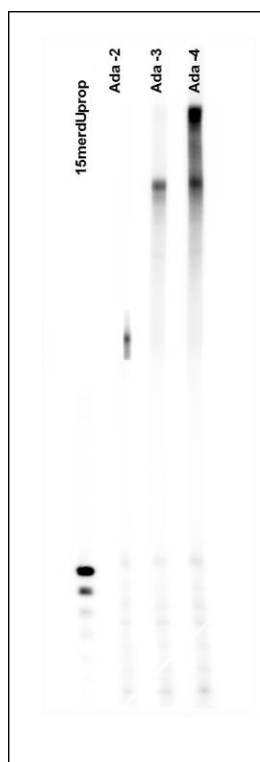


Figure 26 : Gel électrophorétique des composés Adamantane-ODNs

4 Hybrides à base de molécules organiques et d'ADN

L'analyse des différents adduits par spectrométrie de masse est actuellement en cours au LAN à Grenoble.

4.4.2.3 Hybridation des adamantanes avec des oligonucléotides complémentaires

De façon similaire à ce qui a été réalisé sur les porphyrines, nous avons étudié l'hybridation des dérivés d'adamantane avec l'ODN contenant le chromophore Cy5.0. L'hybridation a été réalisée dans le tampon ThermoPol. La figure 27 montre la comparaison entre l'hybridation du dérivé de porphyrine et celle du dérivé d'adamantane avec l'ODN-Cy5.0 par gel d'électrophorèse et après purification par HPLC sur phase cationique. Le gel montre que l'hybridation se fait mieux avec l'adamantane qu'avec la porphyrine, de même lors de la purification, il semble que plus d'ODN-Cy5.0 soit consommé et les structures hybridées sont mieux résolues. Ces résultats ont été obtenus durant l'été et nous n'avons malheureusement pas pu aller plus loin, ce travail se poursuit en collaboration étroite avec le Laboratoire de Microscopie Moléculaire et Cellulaire.

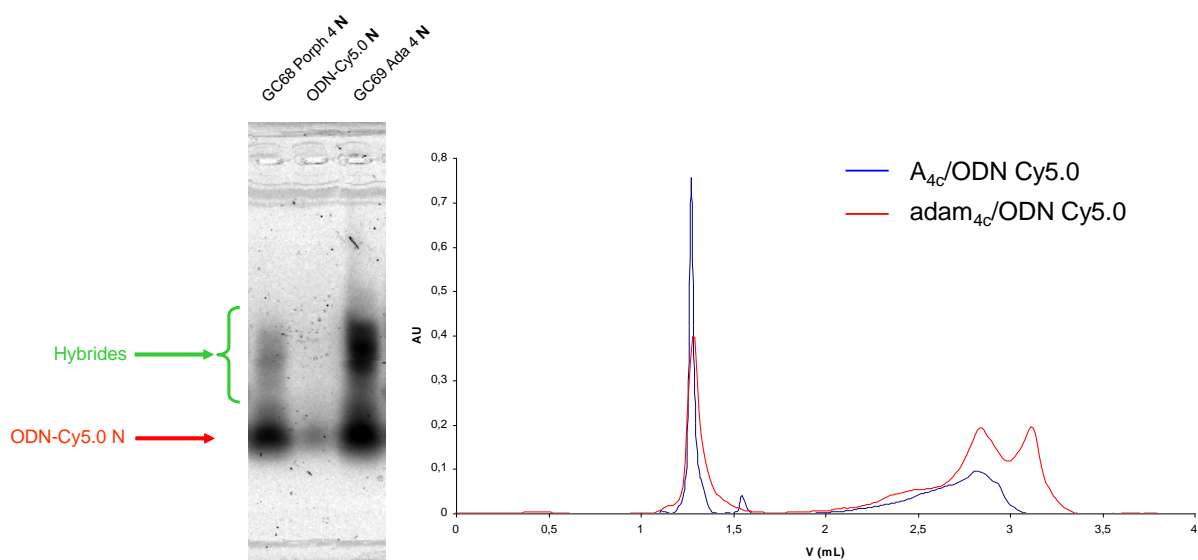


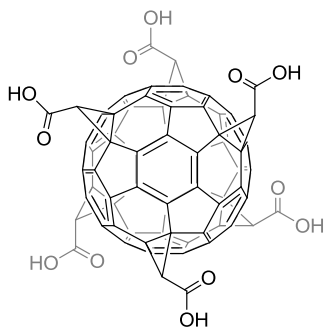
Figure 27 : A gauche, comparaison entre les gels d'électrophorèse sur agarose à 4% des composés A_{4c}/ODN-Cy5.0 et adamantane/ODN-Cy5.0, migration à 4°C sous 100V ; à droite, chromatogramme obtenu lors de la purification des composés A_{4c}/ODN-Cy5.0 et adamantane/ODN-Cy5.0 sur colonne cationique MiniQ avec un gradient de force ionique

4.5 Synthèse et auto-assemblage 3D à base du fullerène

Les résultats exposés ci-dessous ont été obtenus au cours de cette dernière année, ils sont très prometteurs : d'une part ils montrent que les réactions de « click chemistry » fonctionnent

4 Hybrides à base de molécules organiques et d'ADN

parfaitement et d'autre part que quatre ODNs peuvent être greffés sur des cœurs organiques. On peut donc légitimement penser que les réactions et les purifications ont une chance de fonctionner avec un hexa-adduit de fullerène (figure 28).



59

Figure 28 : Structure chimique du hexa-adduit du fullerène

Pour réaliser ceci, nous avons tout d'abord synthétisé le fullerène hexa-adduit contenant six groupements malonate de diéthyle **58** de façon similaire à ce qu'a démontré le groupe d'Andreas Hirsch en 1995²⁶ mais en utilisant une variante présentée par le groupe de Y.-P. Sun qui permet de se passer de diméthylantracène (schéma 15).²⁷ La suite de la synthèse est présentée en pointillé, nous n'avons malheureusement pas eu le temps de la terminer et de tester la réaction avec l'ODN.

4 Hybrides à base de molécules organiques et d'ADN

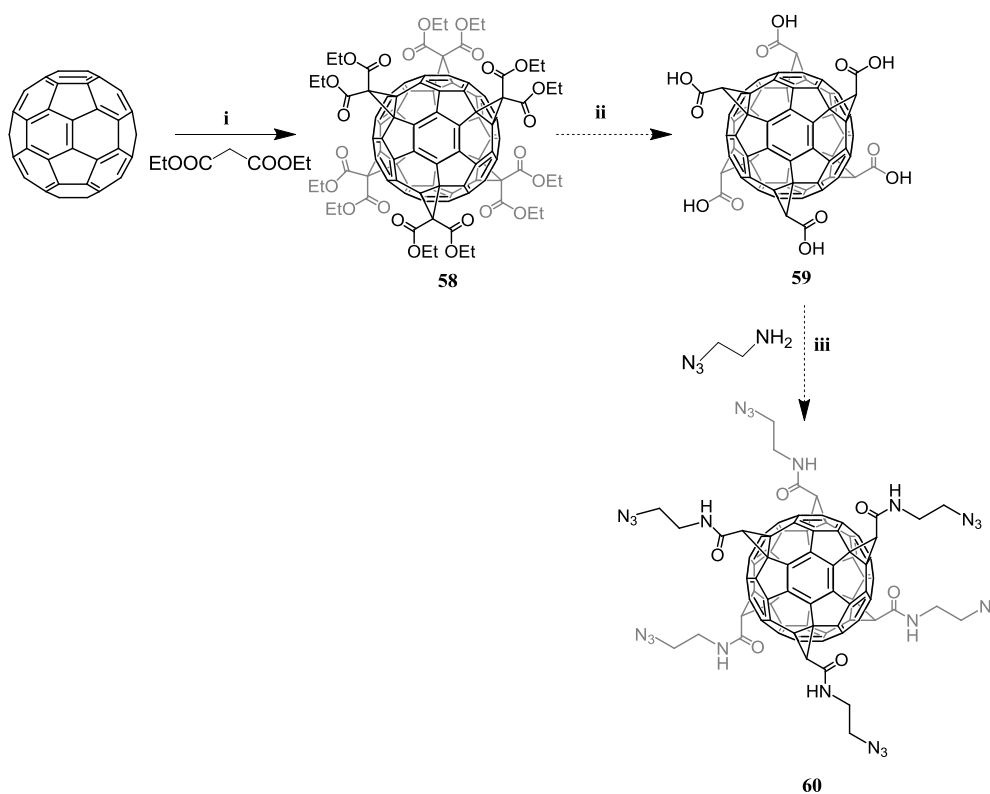


Schéma 15 : i) CBr₄, DBU, Toluène, TA, 3jours ; ii) NaOH 2M, THF/H₂O, TA ; iii) PyBOB, DIEA, NMP, TA

4.6 Conclusion

Bien que nous ayons eu des problèmes de purification des adduits C₆₀/ODN, nous sommes parvenus à synthétiser, purifier et caractériser des adduits porphyrine/ODN et adamantane/ODN. La réaction de CuAAC s'est avérée particulièrement efficace pour lier l'ADN aux cœurs organiques ; tous les produits sont actuellement disponibles au laboratoire.

En plus des difficultés de mise au point des synthèses, nous avons rencontré un problème qui n'était pas attendu et qui est lié à une mauvaise hybridation des oligonucléotides complémentaires **37** et **38**. Ces séquences comportent 14 bases qui servent à la reconnaissance et il se peut que ce nombre ne soit pas suffisant pour permettre une hybridation efficace. Ceci est pourtant étrange car il est admis que des reconnaissances efficaces interviennent à partir d'une douzaine de bases. De plus, une fois formées les structures double-brins sont stables et peuvent être purifiées. Ceci est important car nous avons pu mettre au point des conditions de purification relativement efficace, et en attendant de résoudre les problèmes de rendement d'hybridation nous pouvons poursuivre le projet avec les dérivés d'adamantane.

- ¹ N. C. Seeman, P. S. Lukeman, *Rep. Prog. Phys.* **2005**, 68, 237.
- ² a) Y. Zhang, N. C. Seeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 1661; b) W. M. Shih, J. D. Quispe, G. F. Joyce, *Nature.*, **2004**, 427, 618; c) Y. He, T. Ye, M. Su, C. Zhang, A. E. Ribbe, W. Jiang, C. Mao, *Nature.*, **2008**, 452, 198; d) R. P. Goodman, I. A. T. Schaap, C. F. Tardin, C. M. Erben, R. M. Berry, C. F. Schmidt, A. J. Turberfield, *Science.*, **2005**, 310, 1661; e) C. M. Erben, R. P. Goodman, A. J. Turberfield, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 45, 7414; f) C. M. Erben, R. P. Goodman, A. J. Turberfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 6992.
- ³ P. W. K. Rothmund, *Nature.*, **2006**, 440, 297.
- ⁴ E. S. Andersen, M. Dong, M. M. Nielsen, K. Jahn, R. Subramani, W. Mamdouh, M. M. Golas, B. Sander, H. Stark, C. L. P. Oliveira, J. S. Pedersen, V. Birkedal, F. Besenbacher, K. V. Gothelf, J. Kjems, *Nature.*, **2009**, 459, 73.
- ⁵ D. Han, S. Pal, J. Nangreave, Z. Deng, Y. Liu, H. Yan, *Science.*, **2011**, 332, 342.
- ⁶ a) J. Shi, D. E. Bergstrom, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1997**, 36, 111; b) J. S. Choi, C. W. Kong, K. Jung, J. W. Yang, Y.-G. Kim, H. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8606; c) F. A. Aldaye, H. F. Sleiman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 13376.
- ⁷ C. Bingel, *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 1957.
- ⁸ M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9798.
- ⁹ K. Kordatos, S. Bosi, T. Da Ros, A. Zambon, V. Lucchini, M. Prato, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 2802.
- ¹⁰ A. Hirsch, O. Eur. Vostrowsky, *J. Org. Chem.*, **2001**, 829.
- ¹¹ C. Thilgen, F. Diederich, *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 5049.
- ¹² U. Reuther, T. Brandmüller, W. Donaubaue, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 2261.
- ¹³ I. Lamparth, C. Maichle-Mössmer, A. Hirsch, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1995**, 34, 1607.
- ¹⁴ a) M. Bergamin, T. Da Ros, G. Spalluto, A. Boutorine, M. Prato, *Chem. Comm.*, **2001**, 17; b) T. Da Ros, M. Bergamin, E. Va'zquez, G. Spalluto, B. Baiti, S. Moro, A. Boutorine, M. Prato, *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 405.
- ¹⁵ S. R. Shin, K. S. Jin, C. K. Lee, S. I. Kim, G. M. Spinks, I. So, J.-H. Jeon, T. M. Kang, J. Y. Mun, S.-S. Han, M. Ree, S. J. Kim, *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 1907.
- ¹⁶ a) C. E. Hoyle, A. B. Lowe, C.N. Bowman, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 1355; b) A. H. El-Sagheerab, T. Brown, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 1388.
- ¹⁷ M. Flaender, G. Sicoli, T. Fontecave, G. Mathis, C. Saint-Pierre, Y. Boulard, S. Gambarelli, D. Gasparutto, *Nucleic Acids Symp Ser (OXF)* **2008**, 52, 147.
- ¹⁸ J. Wang, M. Uttamchandani, J. Li, M. Hu, S. Q. Yao, *Chem. Comm.*, **2006**, 3783.
- ¹⁹ A. S. Boutorine, G.N. Grimm, C. Hélène, *Mol. Biol.*, **2000**, 34, 804.
- ²⁰ M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 801.
- ²¹ a) M. Zheng, Z. Li, X. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7790; b) M. Zheng, Z. Li, X. Huang, *Langmuir.*, **2004**, 20, 4226.
- ²² O. Plietzsch, C. I. Schilling, M. Tolev, M. Nieger, C. Richert, T. Muller, S. Bräse, *Org. Biomol. Chem.*, **2009**, 7, 4734.
- ²³ A. Singh, M. Tolev, M. Meng, K. Klenin, O. Plietzsch, C. I. Schilling, T. Muller, M. Nieger, S. Bräse, W. Wenzel, C. Richert, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, 50, 3227.
- ²⁴ A. Singh, M. Tolev, C. Schilling, S. Bräse, H. Griesser, C. Richert, *J. Org. Chem.*, **2012**, 77, 2718.

4 Hybrides à base de molécules organiques et d'ADN

²⁵ N. Pannier, W. Maison, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 1278.

²⁶ I. Lamparth, C. M. Mössmer, A. Hirsch, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1995**, 34, 1607.

²⁷ H. Li, Sk. A. Haque, A. Kitaygorodskiy, M. J. Meziani, M. T-Castillo, Y-P. Sun, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 1011.

Chapitre 5 :

Fonctionnalisation des

nanotubes de carbone

5 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

5.1 Introduction et généralité sur les nanotubes de carbone

Dans ce chapitre, nous présenterons les travaux réalisés sur la fonctionnalisation des nanotubes de carbone avec des chromophores comme la porphyrine et la phtalocyanine. En effet, le Laboratoire d'Electronique Moléculaire possède une solide expérience en fonctionnalisation et caractérisation des nanotubes de carbone et les structures synthétisées dans le chapitre 3 s'avèrent particulièrement intéressantes pour la fonctionnalisation de ces derniers. Au début de ce chapitre, nous ferons une brève introduction sur les nanotubes de carbone et nous présenterons quelques exemples de fonctionnalisation. Nous présenterons ensuite la synthèse et la caractérisation des nanohybrides à base de nanotubes.

5.1.1 Structure et propriétés des nanotubes de carbone

Il existe deux types de nanotubes de carbone : les nanotubes monoparois (en anglais Single Wall Carbon Nanotube – SWNT) et les nanotubes multiparois (en anglais Multi Wall Carbon Nanotube – MWNT). Les nanotubes de carbone monoparois sont constitués d'un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et fermé à ses 2 extrémités par une demi-sphère (figure 1). Le diamètre des SWNTs se situe typiquement autour de 1-2 nm et leur longueur peut aller jusqu'à plusieurs μm . Les nanotubes de carbone multiparois sont constitués de plusieurs feuillets de graphène enroulés et arrangés de manière concentrique, leur diamètre peut aller jusqu'à une centaine de nanomètres.

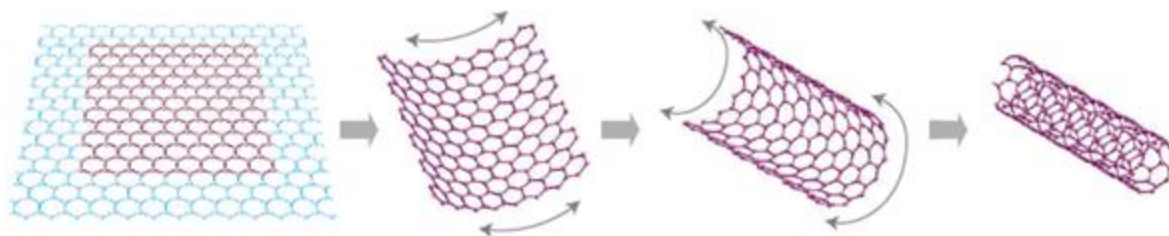


Figure 1 : Enroulement d'une feuille de graphène pour former un nanotube de carbone monoparois

Il existe différents types de SWNTs (armchair, zigzag, chiral) qui dérivent de la façon dont la feuille de graphène se replie pour former le nanotube. Les nanotubes sont caractérisés par leurs indices n et m qui indiquent leur chiralité (figure 2). Prenons un plan de graphène, on

5 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

définit une base \vec{a}_1 et \vec{a}_2 . Prenons un point quelconque O sur la surface du nanotube et faisons le tour du tube dans un plan perpendiculaire à son axe de manière à revenir à notre point de départ (trajet O→M). Pour définir la symétrie de l'enroulement du feuillet graphène autour de l'axe, il suffit alors de décomposer le vecteur $\vec{OM} = \vec{C}_h$ dans la base précédemment définie :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

où n et m sont des entiers ; il s'agit des indices de chiralité.

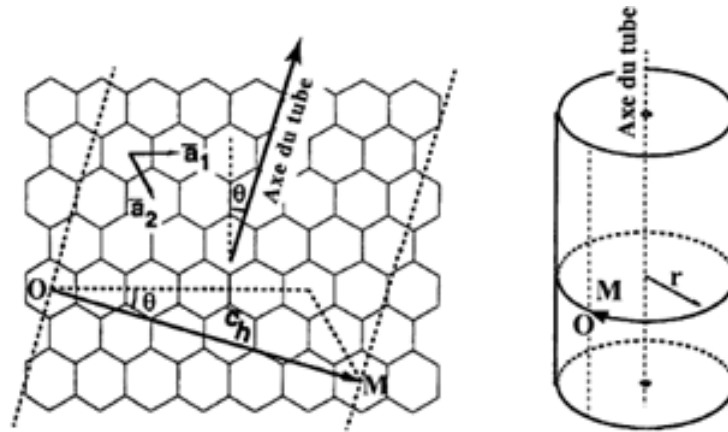


Figure 2 : Représentation du vecteur \vec{C}_h définissant l'enroulement du feuillet de graphène autour de l'axe du nanotube de chiralité n, m .

On nomme θ l'angle entre les vecteurs \vec{C}_h et la verticale ; la symétrie d'un nanotube (n, m) peut également être caractérisée par la valeur de cet angle, comprise entre 0 et 30° :

- $\theta = 0^\circ$: $n = 0$ ou $m = 0 \Rightarrow$ nanotube de configuration zigzag.
- $\theta = 30^\circ$: $n = m \Rightarrow$ nanotube de configuration armchair.
- $0 < \theta < 30^\circ$: $n \neq m \Rightarrow$ nanotube chiral.

De plus les nanotubes de carbone monoparois possèdent des propriétés électroniques différentes en fonction de leur chiralité :

si $n - m = 0$ ou $3k$ avec $k \in \mathbb{N} \Rightarrow$ les nanotubes sont métalliques ou semi-métalliques.

si $n - m \neq 3k$ avec $k \in \mathbb{N} \Rightarrow$ les nanotubes sont semi-conducteurs.

Il faut noter que la même chose s'applique pour les nanotubes de carbone multiparois mais comme ces derniers ont de forte chance d'être constitués d'au moins un tube métallique, les nanotubes multiparois sont considérés comme étant tous métalliques.

Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés électroniques et mécaniques exceptionnelles qui en font un matériau de choix pour l'électronique et la conversion

5 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

d'énergie,¹ les composites² ou les applications biologiques.³ Parmi les différentes applications des nanotubes, nous nous intéressons à l'électronique et à la conversion d'énergie. Dans ce chapitre, nous nous intéressons exclusivement aux SWNTs.

5.1.2 Chimie des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont relativement peu réactifs et leur solubilité est très faible. La fonctionnalisation chimique des nanotubes peut alors les rendre plus facile à manipuler. De plus, la réalisation de matériaux fonctionnels à base de nanotubes de carbone rend nécessaire le contrôle de la fonctionnalisation chimique de ces derniers. Pour cela, plusieurs voies ont été explorées (figure 3) :

- La fonctionnalisation covalente des nanotubes soit par attache de groupements fonctionnels directement sur la paroi *via* des réactions d'additions électrophiles, nucléophiles ou radicalaires, par cycloadditions, soit par oxydation des nanotubes et fonctionnalisation des groupements carboxyliques résultants.^{4,5}
- La fonctionnalisation non-covalente à travers des interactions hydrophobes (avec surfactant ou polymère)⁶ ou par π -stacking.⁷

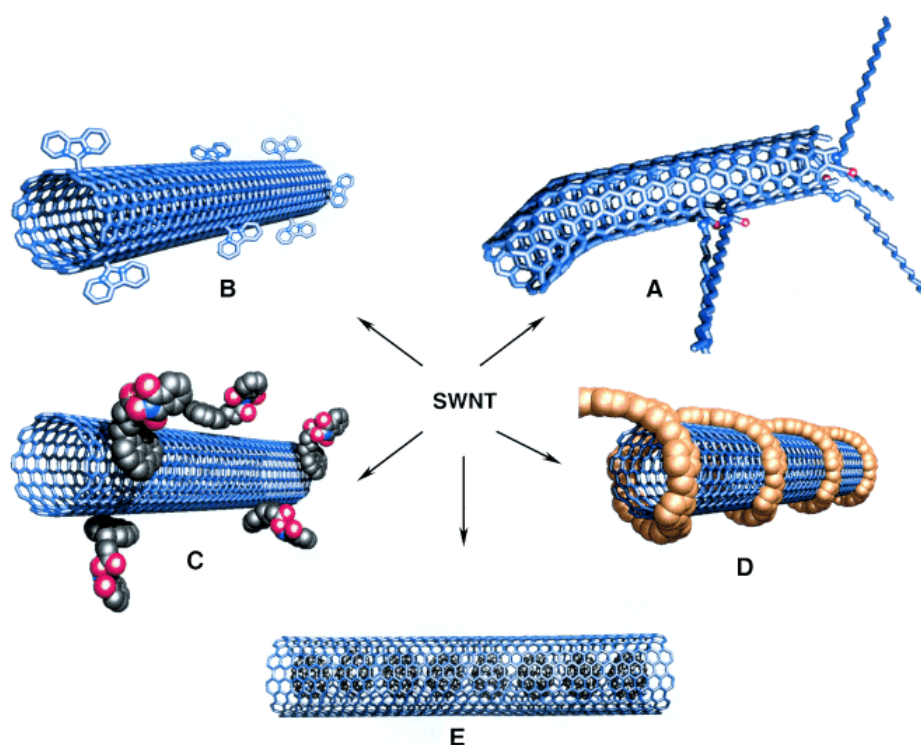


Figure 3 : Représentation des différentes possibilités de fonctionnalisation des SWNTs : A) par fonctionnalisation des défauts carboxyliques. B) fonctionnalisation covalente. C) fonctionnalisation non covalente sur paroi externe avec de petites molécules. D) fonctionnalisation non covalente sur paroi externe par l'enroulement d'un polymère. E) fonctionnalisation non covalente interne avec des particules comme le C₆₀.⁸

5.1.2.1 Fonctionnalisation covalente des nanotubes

Dans ce travail, nous nous intéresserons plus spécifiquement à la fonctionnalisation covalente des nanotubes. Il existe plusieurs méthodes pour fonctionnaliser les nanotubes de manière covalente ; nous présentons ici quelques méthodes relativement simples à mettre en œuvre (figure 4).

- A. Oxydation : lors de la sonication des nanotubes dans un mélange d'acide nitrique et sulfurique concentré ou en chauffant dans un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène, on oxyde les nanotubes et on crée des défauts de type acide carboxylique sur les parois ou aux extrémités.⁹ C'est une méthode simple et courante pour fonctionnaliser les nanotubes. Elle permet une post-fonctionnalisation avec un groupement amine (formation d'amide) ou alcool (estérification). Plusieurs groupements peuvent être introduits comme des chaînes alkyles,^{10.11.12} des porphyrines,¹³ des tétrathiafulvalènes,¹⁴ des quantum dots,^{15.16} des polymères^{17.18} ou des molécules bioactives.^{19.20.21}
- B. Le groupe d'Andreas Hirsch a rapporté l'addition directe de dérivés de nitrènes produits par la décomposition thermique d'azidoformates d'alkyles sur les parois des nanotubes. Cette réaction a été appliquée avec des groupements simples (R= éthyle et *t*-butyle),²² puis étendue à des substituants plus complexes tels que de longues chaînes d'alkyles, des groupes aromatiques, des dendrimères, des éthers couronnes, et des oligoéthylène-glycols.²³
- C. Les nanotubes de carbone sont capables de réagir avec les radicaux. Khabashesku et ses collègues ont décrit la réaction des nanotubes avec les peroxydes organiques afin d'introduire des groupements alkyles ou 3-carboxylpropyles sur la paroi de SWNTs.^{24.25} La fonctionnalisation des nanotubes avec les radicaux a été aussi mentionnée par le groupe de Billups.²⁶ Dans ce cas, la décomposition thermique du peroxyde de benzoyle produit des radicaux initiateurs de radicaux alkyles provenant de divers iodoalcanes. Le même groupe a démontré la fonctionnalisation des nanotubes par l'alkylation réductrice des SWNTs en utilisant du lithium et des halogénures d'alkyles dans l'ammoniac liquide.²⁷
- D. L'addition à partir d'aryldiazonium est une des méthodes les plus utilisées pour fonctionnaliser les nanotubes.²⁸ Le diazonium peut être préparé à l'avance ou bien se faire *in situ* à partir d'une aniline substituée, ce qui en fait une méthode extrêmement

polyvalente. Initialement, Tour et ses collègues ont décrit une méthode dans laquelle un radical généré électrochimiquement à partir de différents sels d'aryldiazonium est additionné sur la paroi des nanotubes.²⁹ Ensuite, ils ont étendu cette méthode à des réactions spontanées (c'est-à-dire sans réduction du diazonium) soit en solvant organique³⁰ ou sans solvant³¹ ou dans des solutions aqueuses micellaires de nanotubes.³² Au laboratoire, nous nous sommes intéressés à cette réaction, et en particulier, le mécanisme de l'addition de diazonium a été étudié avec l'objectif d'augmenter la sélectivité de l'addition du diazonium sur les nanotubes métalliques par rapport aux nanotubes semi-conducteurs.³³ Nous avons également utilisé cette réaction pour insérer des groupements phénylacétylène sur les parois de nanotubes. Ces groupes ont été utilisés comme points de départ pour la fonctionnalisation *via* la « click-chemistry » (CuAAC).^{34,35}

- E. La réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire a été appliquée avec succès pour la fonctionnalisation des nanotubes. Dans les premiers temps, la synthèse de plusieurs dérivés contenant des groupements alkyles ou des chaînes éthylène glycol a été réalisée par le groupe du Prof. Prato.^{36,37} Le groupe du Prof. Langa a également décrit la fonctionnalisation des nanotubes de carbone avec des cycles diarylpyrazolines ou isoxazolines.³⁸ Récemment, un autre exemple de cycloaddition 1,3-dipolaire a été décrit par le groupe du Prof. Swager à l'aide d'un zwitterion formé par réaction entre le diméthylaminopyridine (DMAP) et l'acétylènedicarboxylate de diméthyle.^{39,40}
- F. La réaction de Diels-Alder a été décrite par le groupe de Langa.⁴¹ Les nanotubes sont traités en présence de l'*o*-quinonediméthane (généré *in situ* à partir du dérivé sultine correspondant) sous l'irradiation de micro-ondes. Un autre exemple de cycloaddition [4+2] a été rapportée par le groupe de Mioskowski au CEA, à savoir, la réaction entre des SWNTs avec un diène riche en électron en présence de $\text{Cr}(\text{CO})_6$.⁴²
- G. Les « Fluoronanotubes » sont obtenus par la fluorination directe entre SWNTs et du gaz F_2 ⁴³ ou par fluoration en présence de XeF_2 .⁴⁴ La fluoration des SWNTs renforce la réactivité de la paroi des tubes et une fonctionnalisation successive est possible. Billups a démontré que des dérivés d'alkyllithium peuvent être utilisés pour fixer les groupes alkyles sur les parois des fluoronanotubes.⁴⁵ Khabashesku a montré que les dérivés aminés sont capables de substituer les atomes de fluor sur les nanotubes.⁴⁶ Enfin, Barron a rapporté la fonctionnalisation de nanotubes fluorés en utilisant la cycloaddition [4+2].⁴⁷

5 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

5.1.2.2 Synthèse des dyades SWNTs-chromophores par la « click-chemistry »

La CuAAC a été largement utilisée pour fonctionnaliser les nanotubes de carbone, en particulier pour combiner les nanotubes avec des polymères.^{48,49} Dans notre groupe, nous nous intéressons particulièrement à la combinaison des nanotubes de carbone avec des chromophores en vue d'étudier leurs propriétés de transferts photoinduits (transfert d'énergie et/ou de charges). Un des moyens pour combiner les nanotubes avec les chromophores est la CuAAC ou « click-chemistry ».^{34,35}

Afin de réaliser la réaction de CuAAC sur les nanotubes, il convient d'introduire des triples liaisons sur ces derniers. Ces groupements sont insérés grâce aux sels de diazonium. Cette réaction est une des plus efficaces pour fonctionnaliser les tubes. Cependant, il n'est pas envisageable de l'utiliser directement avec mes chromophores. En effet, les nanotubes sont relativement inertes chimiquement et pour les fonctionnaliser, il faut un excès de réactifs : souvent plus de 4 équivalents de réactifs par rapport au nombre de carbone sont utilisés. Par exemple, pour fonctionnaliser 1 mg de nanotubes ($10^{-3}/12.011 = 8.325 \cdot 10^{-5}$ mol C), on peut introduire jusqu'à $3.33 \cdot 10^{-4}$ mol de sel de diazonium. Si on utilise un sel de diazonium portant une porphyrine ($M \approx 1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), la fonctionnalisation nécessiterait environ 330 mg de porphyrine. Cela n'est pas envisageable car la synthèse des porphyrines est relativement longue.

La fonctionnalisation en deux étapes, premièrement avec l'accroche d'une petite molécule contenant un groupement réactif puis deuxièmement avec le chromophore venant se cliquer sur la première fonction est donc la solution qui paraît la meilleure pour la fabrication de matériaux fonctionnels à base de nanotubes (figure 5).

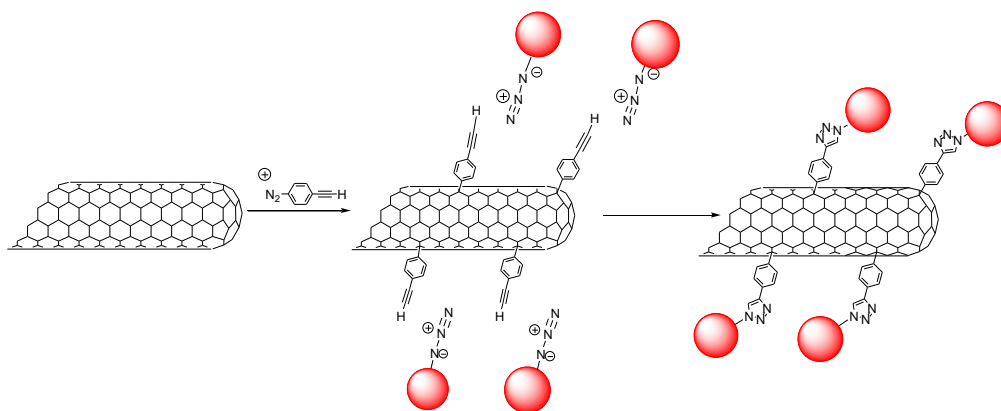


Figure 5 : Principe de fonctionnalisation des nanotubes de carbone par «click chemistry » : fonctionnalisation des nanotubes par un dérivé de diazonium contenant un groupement alcyne, puis post-fonctionnalisation avec les molécules d'intérêt contenant la fonction azide.

5 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

La fonctionnalisation covalente induit un changement d'hybridation des atomes de carbone du nanotube (passage de sp^2 à sp^3) qui entraîne la destruction au moins partielle du système π -conjugué des nanotubes et nuit donc à leurs propriétés de transport. Afin de limiter le nombre de groupements attachés de façon covalente sur la paroi des nanotubes tout en conservant un nombre maximum de groupements photo/électroactifs à proximité du nanotube, nous souhaitons fonctionnaliser les nanotubes de carbone monoparois avec des structures macromoléculaires de type dendrimères, polymères ou polymères hyperbranchés (figure 6).

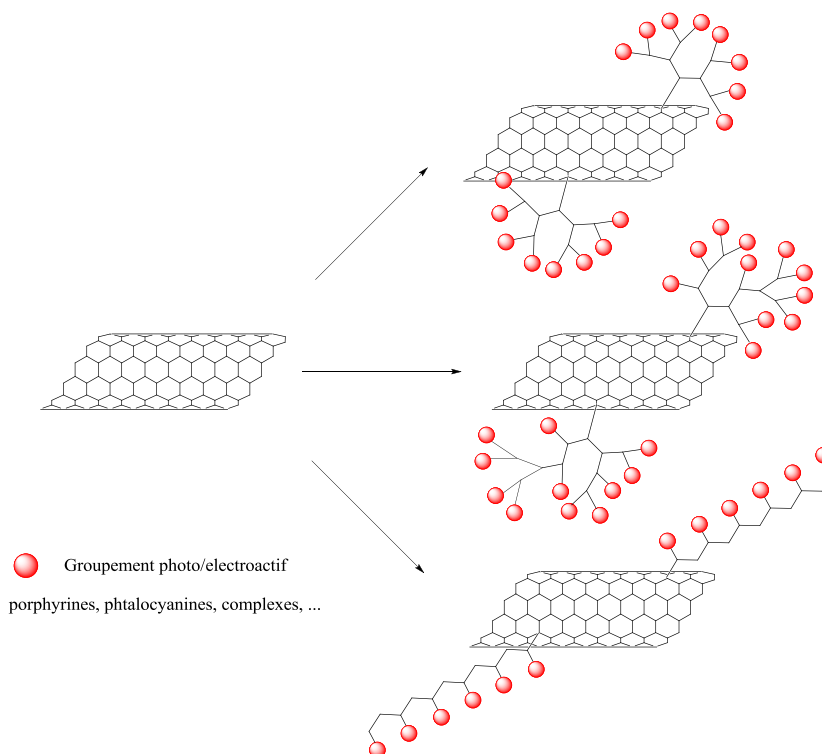


Figure 6 : Représentation de nanotubes de carbone fonctionnalisés avec des structures macromoléculaires de type dendrimères, polymères hyperbranchés ou polymères.

Récemment nous avons synthétisé plusieurs hybrides nanotubes/phtalocyanines et nanotubes/porphyrines en utilisant la CuAAC (figure 7).^{34,35} Les études photophysiques ont montré une bonne communication électronique entre les deux sous-unités (nanotubes et chromophores). Sous illumination, le chromophore absorbe des photons et transfère des charges aux nanotubes. Ce phénomène de transfert d'électrons photoinduits a été étudié en collaboration avec le groupe du Prof. Dirk Guldi en Allemagne et est potentiellement intéressant pour l'incorporation des nanotubes dans des dispositifs photovoltaïques.

5 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

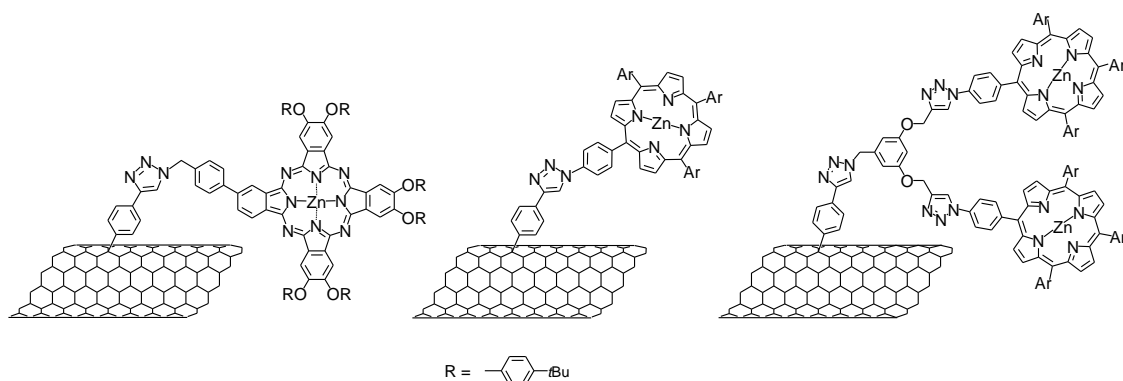


Figure 7 : Structure des hybrides à base de nanotubes de carbone et de chromophores synthétisés au laboratoire.

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, les porphyrines présentent une absorption intense presque exclusivement dans le bleu (autour de 420-440 nm) alors que les phtalocyanines absorbent principalement dans le rouge (650-700 nm). Afin de collecter efficacement la lumière visible, il serait intéressant de combiner ces deux chromophores dans une même structure car les porphyrines et phtalocyanines absorbent dans des régions complémentaires du spectre visible.

Dans ce chapitre nous allons dans un premier temps décrire la synthèse d'hybrides contenant des nanotubes et les dendrons porphyrines/phtalocyanines du chapitre 3. Dans un second temps, afin d'augmenter le nombre de chromophores sur les nanotubes, nous décrirons la synthèse de dendrons de deuxième génération contenant des porphyrines ou des phtalocyanines et leur combinaison avec les nanotubes (figure 8).

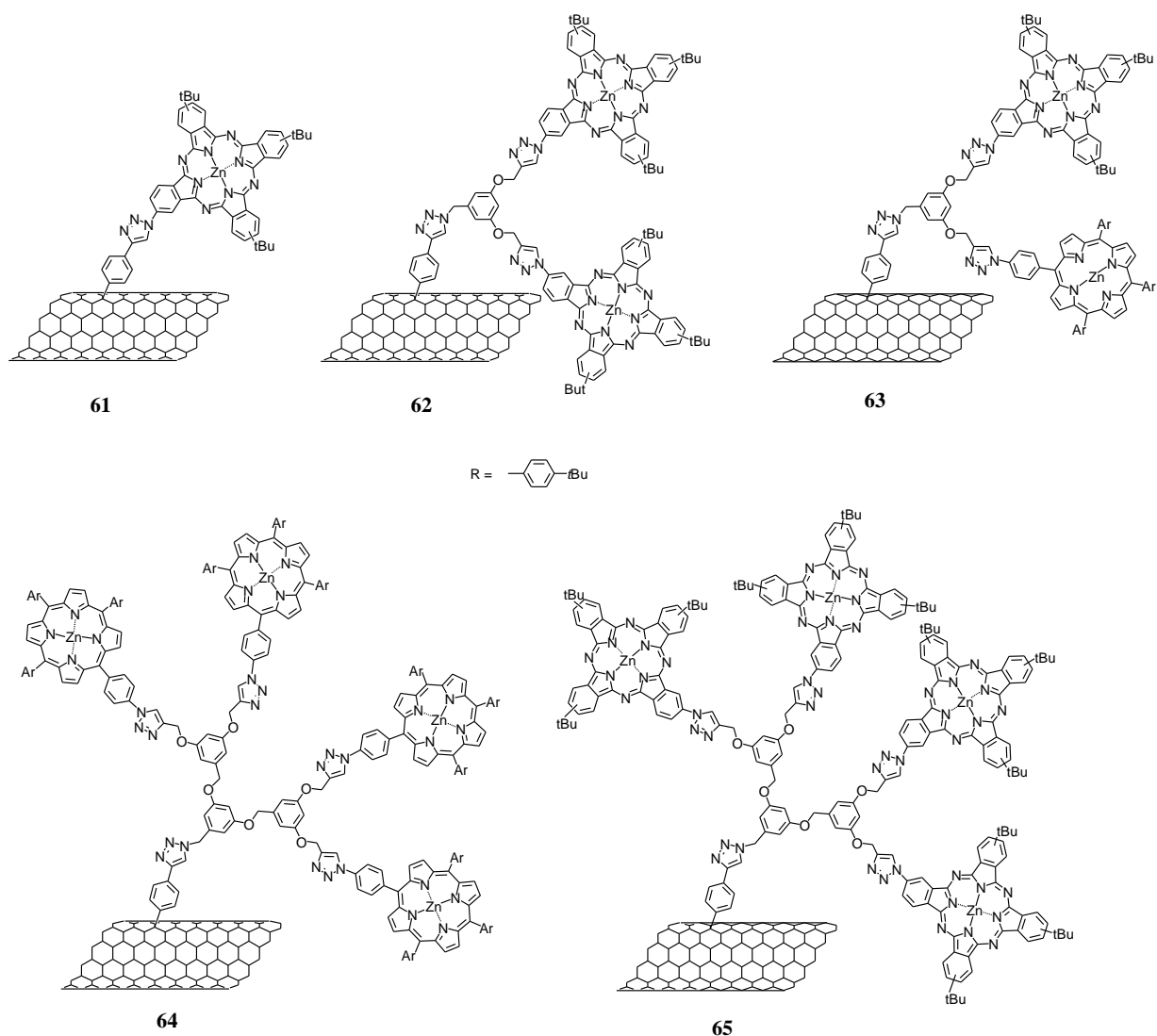


Figure 8 : Structure des hybrides nanotubes/chromophores présenté dans ce chapitre.

5.2 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone avec des dendrimères ZnP, ZnPc de première génération⁵⁰

5.2.1 Synthèse

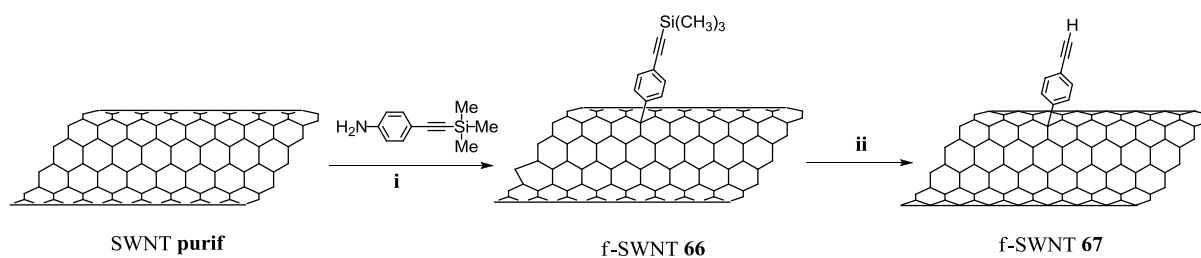


Schéma 1 : i) isoamyl nitrite, NMP, 80°C; ii) NBu_4F , NMP, 1h

5 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

Les nanotubes fonctionnalisés **66** sont obtenus par addition à partir d'un diazonium généré *in-situ* à partir de la 4-(2-triméthylsilyl-éthynyl)aniline et du nitrite d'isoamyle sur les nanotubes purifiés.³⁵ La déprotection de la triple liaison est réalisée en présence de NBu_4F pour donner les SWNTs **67** (schéma 1). Cette déprotection s'effectue juste avant l'étape de CuAAC ; après fonctionnalisation, les SWNTs sont conservés sous leur forme protégée **66**.

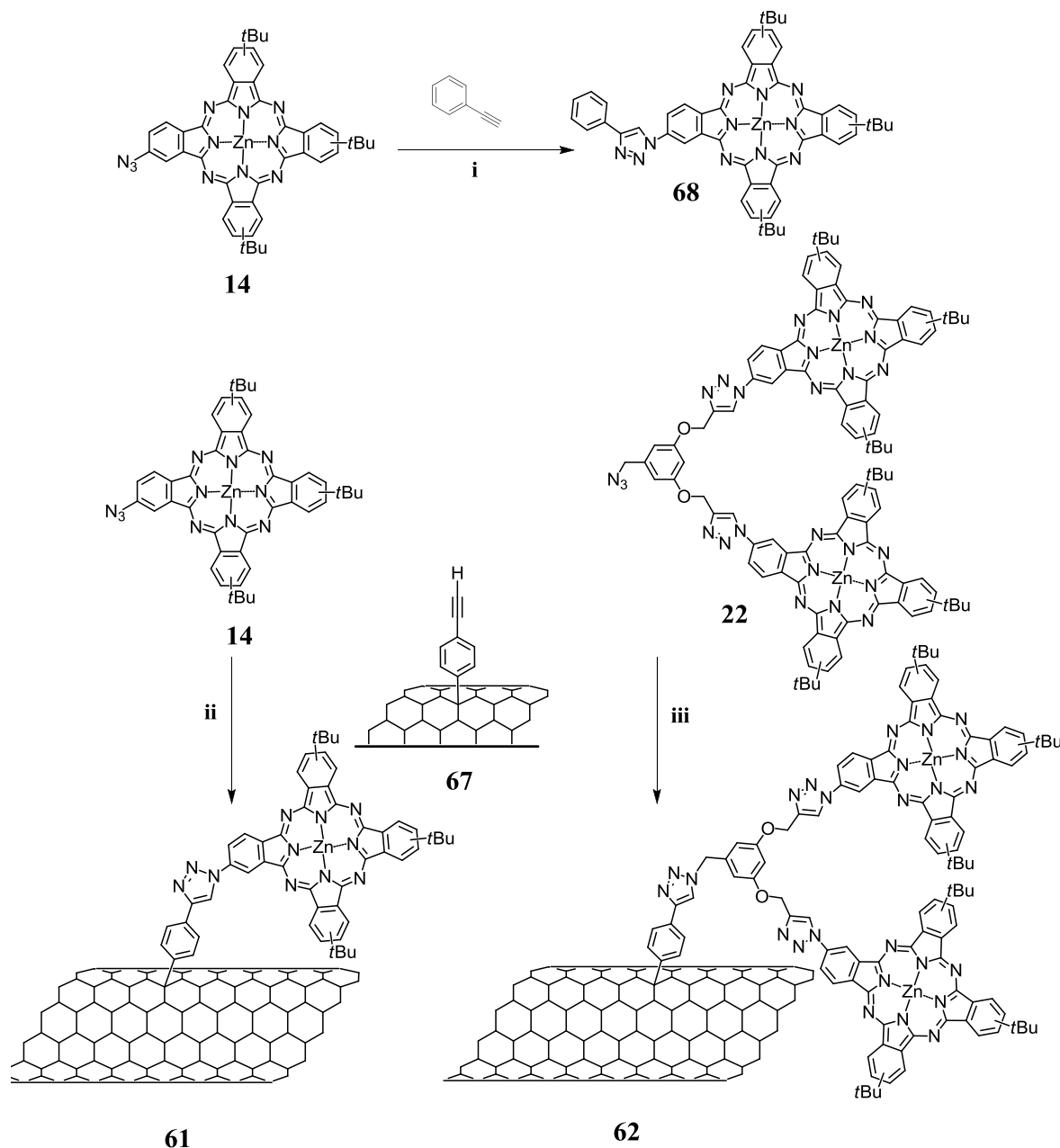


Schéma 2 : i) Cu(I), THF/H₂O, Ta, 48h, 66% ; ii) Cu(I), NMP, TA, 48h; iii) Cu(I), NMP, TA, 48h

Dans les schémas 2 et 3 est représentée la synthèse des SWNT-ZnPc **61**, SWNT-2ZnPc **62** et SWNT-ZnP/ZnPc **63**. La synthèse des dendrons N_3 -2ZnPc **22** et N_3 -ZnP/ZnPc **25** a été décrite dans le chapitre 3, nous ne la détaillons pas ici. La combinaison par « click chemistry » entre les composés **14**, **22**, **25** et les nanotubes *f*-SWNT **67** en présence de $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$, de

5 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

THPTA et de 2,6-lutidine, dans la NMP conduit respectivement aux composés SWNT-ZnPc **61**, SWNT-2ZnPc **62**, SWNT-Mixte **63**.

Des composés de références contenant la phtalocyanine ou la porphyrine (**68** et **69**, respectivement) ont été synthétisés par CuAAC entre la phtalocyanine **14** ou la porphyrine **11** et le phénylacétylène.

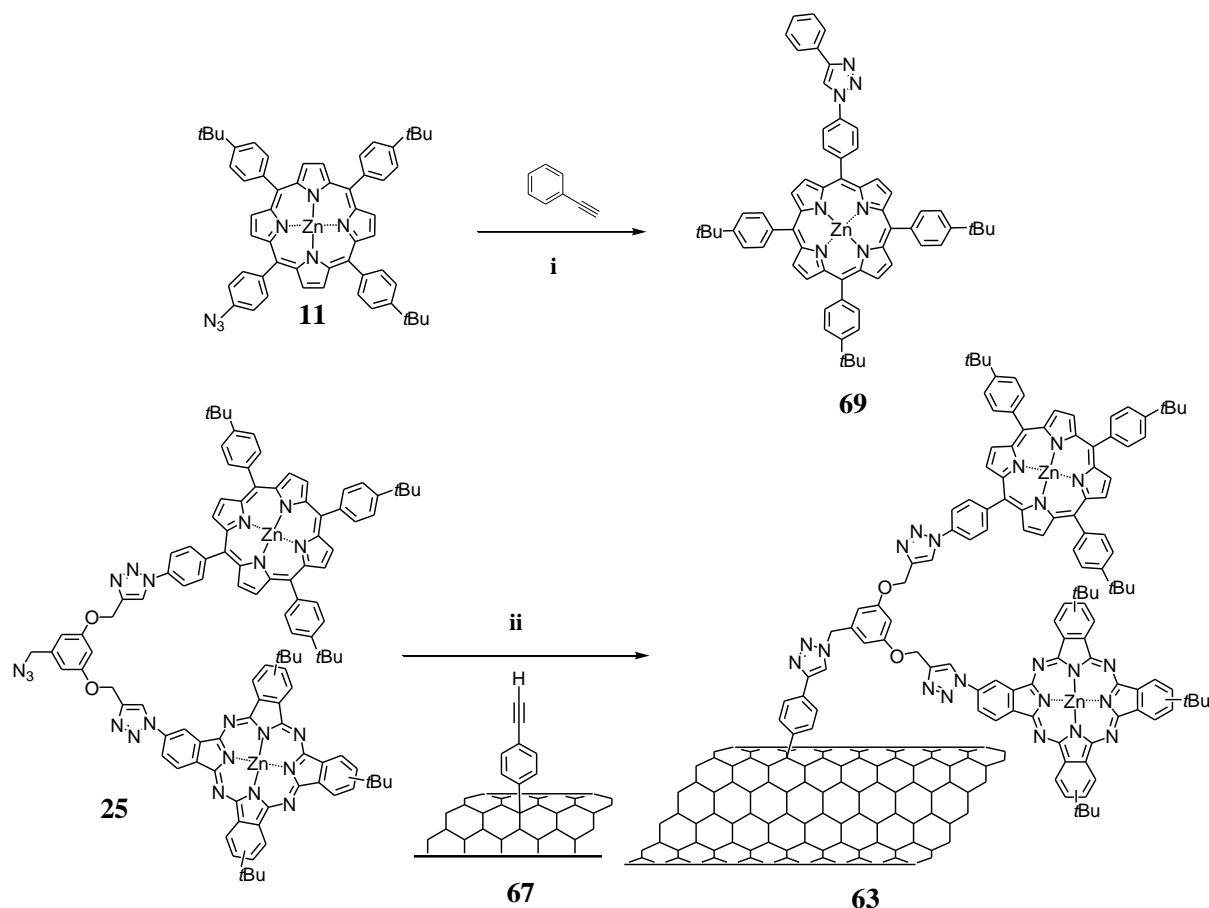


Schéma 3 : i) Cu(I), THF/H₂O, TA, 48h, 84%; ii) Cu(I), NMP, TA, 48h.

5.2.2 Caractérisation

5.2.2.1 Spectres d'absorption UV-Vis et spectres d'émission

Dans les figures 9 et 10 sont présentés les spectres d'absorption des hybrides SWNT (**61-63** et **66**), de la phtalocyanine ZnPc **68** et du dendron Cl-ZnP/ZnPc **24** qui sont utilisés comme références. Après la CuAAC, les spectres de SWNT-ZnPc **61** et SWNT-2ZnPc **62** (figure 9) présentent un nouveau pic à 684 nm avec un épaulement à environ 630 nm, qui correspondent à la bande Q de la phtalocyanine. La bande due à la présence de la phtalocyanine est plus importante dans SWNT-2ZnPc **62** que dans SWNT-ZnPc **61**, ce qui est en accord avec la structure des produits (2 noyaux phtalocyanines dans **62** pour 1 dans **61**).

5 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

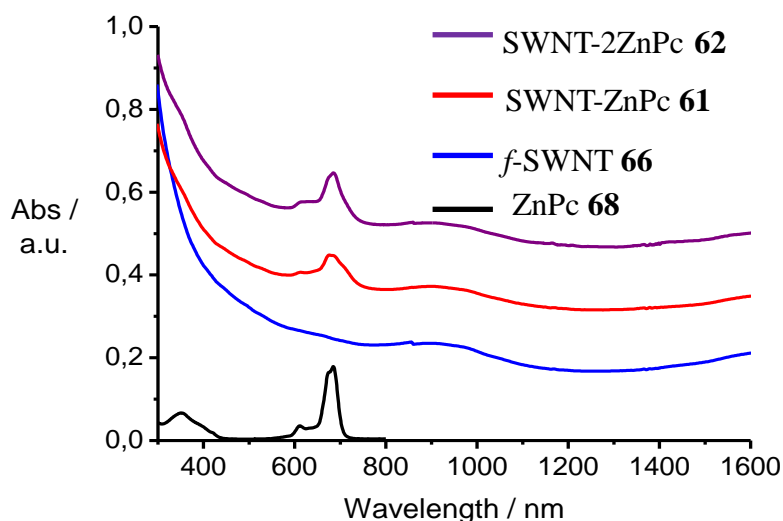


Figure 9 : Spectre UV-Vis de SWNT-ZnPc 61 et SWNT-2ZnPc 62

Le spectre d'absorption de SWNT-ZnP/ZnPc **63** (figure 10) montre clairement la présence des deux chromophores sur les parois de nanotubes (les pics à 429, 560 et 604 nm typiques de la porphyrine et le pic 685 nm typique de la phtalocyanine).

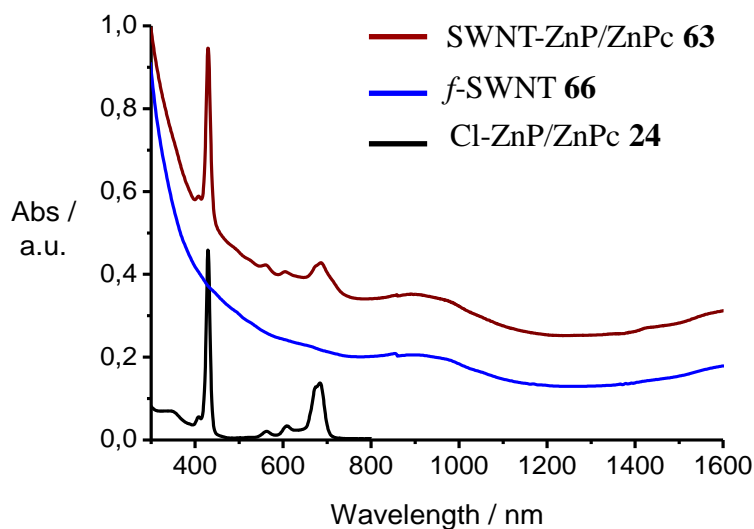


Figure 10 : Spectre UV-Vis de SWNT-ZnP/ZnPc 63

Les interactions entre les nanotubes et les chromophores peuvent être déduites des mesures de spectroscopie de fluorescence. Par rapport à la fluorescence de la ZnPc de référence **68** (pic à environ 690 nm), la fluorescence de la phtalocyanine dans SWNT-ZnPc **61** et SWNT-2ZnPc **62** est significativement « quenchée » (figure 11a). La désexcitation de la phtalocyanine de zinc se déroule par l'intermédiaire de transfert d'électrons ou d'énergie de la phtalocyanine au

5 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

nanotube. Compte tenu des résultats précédemment obtenus par notre groupe et par d'autres, on peut s'attendre à un transfert de charges.^{34,51} Une tendance similaire a été observée dans le cas du dendrimère mixte lié aux nanotubes (figure 11b) : la fluorescence de la porphyrine et de la phtalocyanine est « quenchée » par la présence des nanotubes.

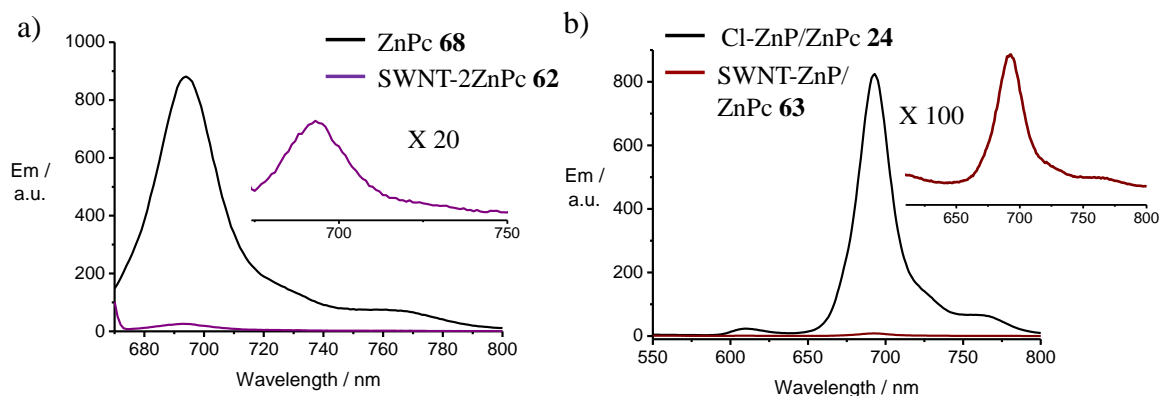


Figure 11 : Spectres d'émission de SWNT-2ZnPc 62 (λ_{exc} 665 nm) (a) et SWNT-ZnP/ZnPc 63 (λ_{exc} 430 nm) (b) dans la NMP.

Notons que, après l'excitation de la porphyrine (à 430 nm) dans SWNT-ZnP/ZnPc 63 et dans le dendrimère 24, seulement la fluorescence (ou la fluorescence résiduelle pour 63) de la phtalocyanine a été enregistrée. Ce comportement est dû à un processus de transfert d'énergie efficace de la porphyrine excitée à la phtalocyanine.⁵² Cette conclusion est soutenue par l'absence sensible d'émission de ZnPc de référence après l'excitation à 430 nm (figure 12).

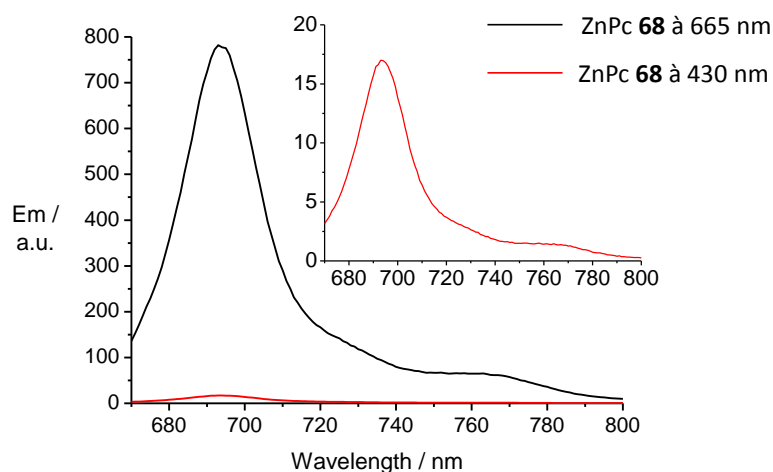


Figure 12 : Spectres d'émission de la ZnPc 68 dans NMP après excitation à 665 nm ou 430 nm (spectres noir et rouge, respectivement).

5.2.2.2 Spectroscopie Raman

La diffusion Raman des nanotubes de carbone est un phénomène résonnant. Les nanotubes monoparois présentent des singularités dans leur densité d'état (singularités de van Hove), responsables de transitions optiques dans le visible et l'IR. Ces transitions optiques vont absorber le faisceau laser incident. La diffusion Raman des SWNTs s'effectuera donc dans des conditions de résonance, c'est-à-dire que l'intensité diffusée en Raman sera exaltée lorsque l'énergie excitatrice du laser sera proche d'une énergie de transition. L'intensité diffusée sera proportionnelle à ⁵³.

$$I(E_{laser}) \sim \frac{\frac{1}{\sigma\sqrt{4\pi}} \exp\left(-\frac{(d_t - d_{moy})^2}{4\sigma^2}\right)}{\left((E_{laser} - E_{(n,m)}) - \frac{\Gamma^2}{4}\right) \left((E_{laser} - E_{phonon} - E_{(n,m)}) - \frac{\Gamma^2}{4}\right)}$$

où E_{laser} est l'énergie du laser, E_{phonon} l'énergie du phonon, $E_{(n,m)}$ l'énergie de transition du nanotube, d_t le diamètre du nanotube, d_{moy} le diamètre moyen de la distribution, σ l'écart type de la distribution, et Γ un paramètre rendant compte de la durée de vie des états intermédiaires. L'effet de ceci est qu'en fonction de la longueur d'onde excitatrice, seulement certains nanotubes seront résonnants.

Prenons l'exemple de nanotubes possédant une distribution de diamètre centrée autour de 1,4 nm (figure 13). Pour une excitation de 2,54 eV (488,0 nm), les nanotubes semi-conducteurs de l'échantillon seront en résonance. Le spectre Raman obtenu sera caractéristique des nanotubes semi-conducteurs. De la même manière, pour une excitation de 1,92 eV (647,1 nm), les nanotubes métalliques seront en résonance, et le spectre Raman sera caractéristique des nanotubes métalliques.

5 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

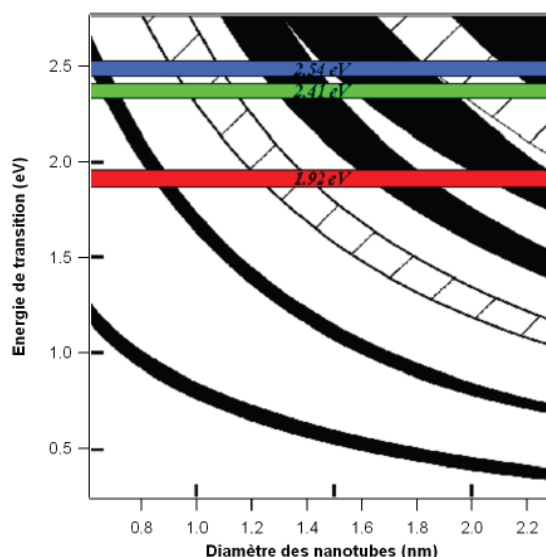


Figure 13 : Diagramme de Kataura⁵⁴ présentant les transitions optiques permises en fonction du diamètre des nanotubes. Noir : nanotubes semiconducteurs. Hachurés : nanotubes métalliques. Les raies lasers à 1,92, 2,41 et 2,54 eV sont superposées au diagramme.

La spectroscopie Raman permet de donner des informations sur la fonctionnalisation des SWNTs.⁵⁵ Généralement, il y a trois régions d'intérêts présentées dans la figure 14 :

- La région à bas nombres d'onde (entre 100 et 300 cm^{-1}) correspond aux modes de respiration des nanotubes (Radial Breathing Modes ou RBM), où les atomes de carbone se déplacent perpendiculairement à l'axe du nanotube.
- Une région à nombres d'onde plus élevés (entre 1500 et 1600 cm^{-1}), correspondant aux modes de vibration transversaux (Tangential Modes ou TM). Généralement, tous les matériaux de carbone sp^2 présentent une bande G caractéristique autour de 1580 cm^{-1} . Pour les SWNTs, la bande est séparée en deux bandes G^+ et G^- . G^+ est associé avec le déplacement atomique dans la longueur de l'axe du tube, alors que G^- est associé avec le déplacement perpendiculaire à l'axe de tube.⁵⁶ Les SWNTs métalliques ont une large bande G^- par rapport à celles des SWNTs semi-conducteurs. Cette différence est liée à la présence d'électrons libres dans les nanotubes métalliques.
- Près de ces modes transversaux, vers 1340 cm^{-1} , se présente une autre bande, appelée bande D. Cette bande, également présente pour le graphite, témoigne notamment des défauts à la surface des nanotubes.⁵⁷ Plus cette bande est intense, plus le taux de défauts est important. Cette bande permet donc de suivre les effets du processus de purification et de fonctionnalisation covalente sur la structure des nanotubes. Un tel greffage s'accompagne en effet d'une diminution de l'intensité du mode radial et d'une augmentation de la bande D.

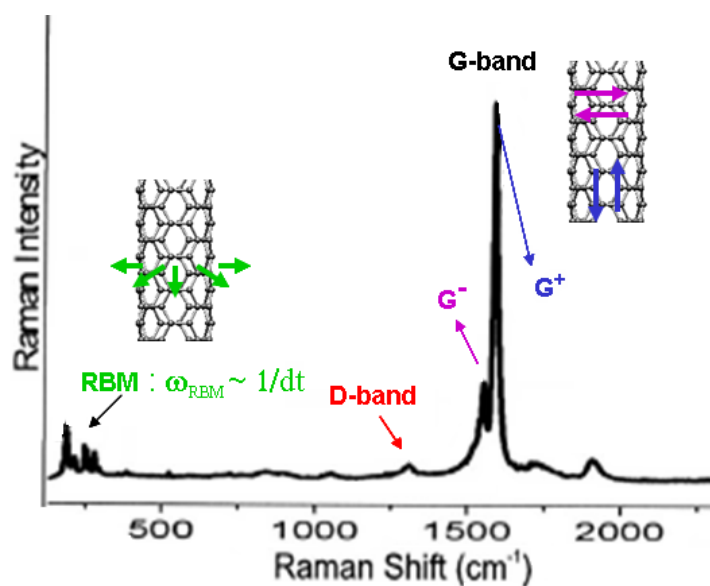


Figure 14 : Spectre Raman de nanotubes mono-feuillets et schémas des modes de vibration associés.

Les spectres Raman des SWNT-ZnPc **61** et SWNT-2ZnPc **62** ont été enregistrés après excitation à 647,1 nm car cette longueur permet de sonder également la phthalocyanine et donc d'observer sa présence (figure 15). Les spectres ont été aussi réalisés à une autre longueur d'onde (457,9 nm) et dans ce cas, seul les signaux provenant des nanotubes sont observables.

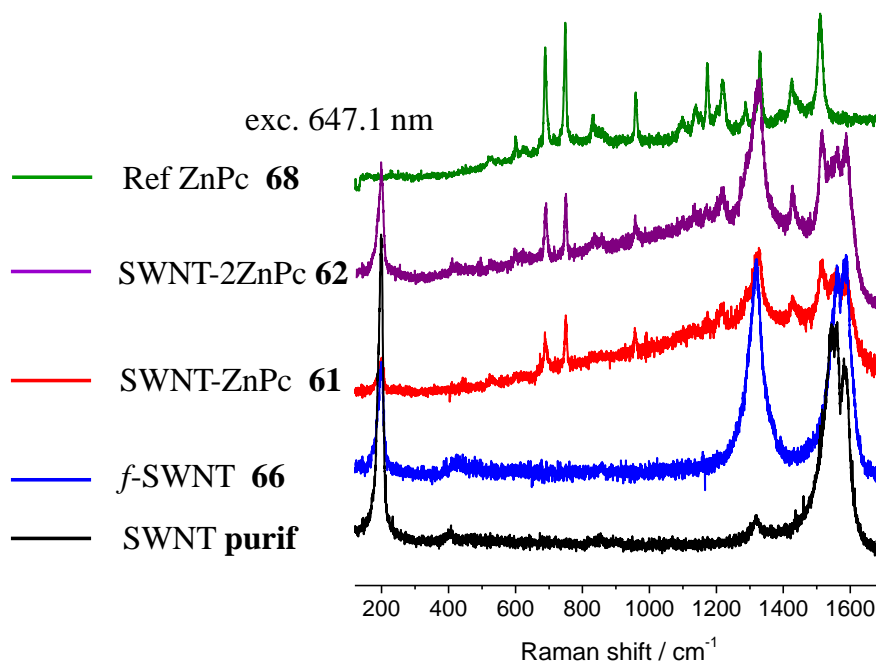


Figure 15 : Spectres Raman de la série SWNT-ZnPc (λ_{exc} 647,1 nm).

5 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

Sur le spectre des nanotubes purifiés (en noir), nous retrouvons les différents signaux caractéristiques des nanotubes : bandes G et RBM à 1580 et 180 cm^{-1} , respectivement et une petite bande à 1350 cm^{-1} correspondant à la présence de défauts dans la structure sp^2 de carbone (bande D). Après la fonctionnalisation avec le diazonium, nous observons que l'intensité relative de la bande D augmente de manière significative (spectre bleu). L'augmentation de la bande D est associée à la transformation de carbones sp^2 des SWNTs en carbone sp^3 à cause de l'addition de l'aryldiazonium. Après l'étape de CuAAC, les bandes supplémentaires sont attribuées à la présence de la phtalocyanine de zinc sont clairement visibles sur les spectres de **61** et **62** ; le spectre de la phtalocyanine de référence **68** est en vert. La figure 16 montre les spectres de SWNT-ZnP/ZnPc **63** et du dendrimère Cl-ZnP/ZnPc **24** ainsi que les spectres des nanotubes purifiés et fonctionnalisés **66** après excitations à $457,9$ et $647,1\text{ nm}$.

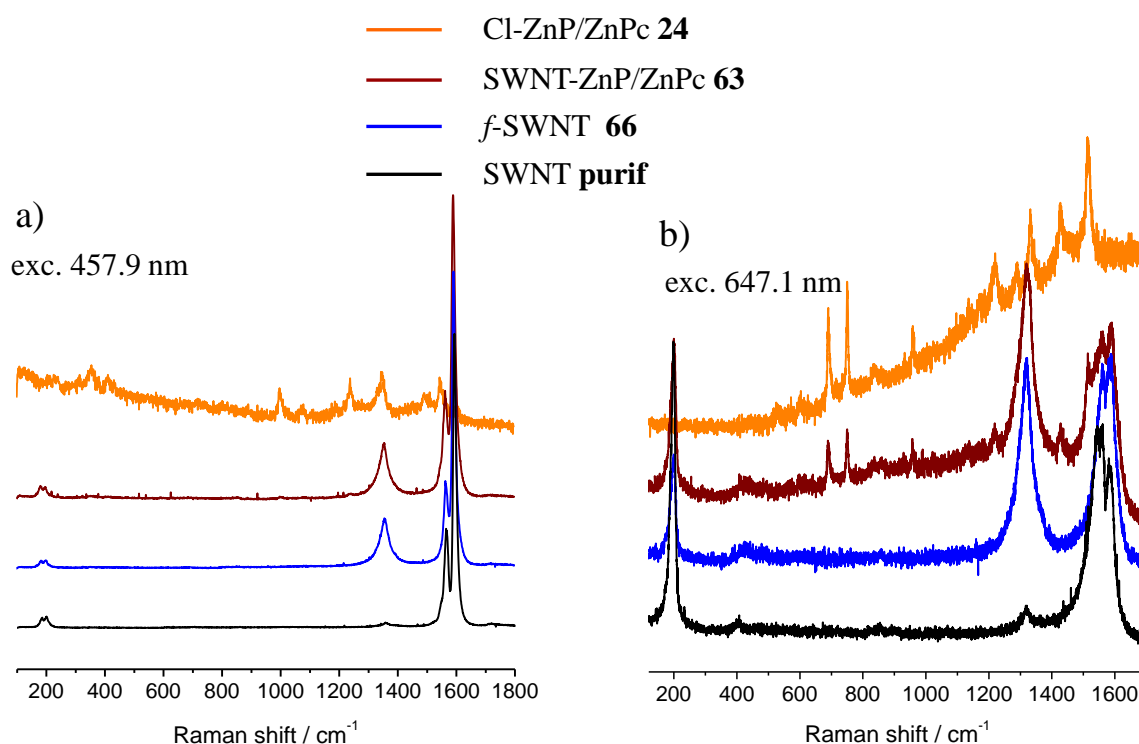


Figure 16 : Spectres Raman de la série SWNT-ZnP/ZnPc ($\lambda_{\text{exc}} 457,9\text{ nm}$) (a) et ($\lambda_{\text{exc}} 647,1\text{ nm}$) (b).

Comme dans le cas précédent, une augmentation claire de la bande D est observée après le premier processus de fonctionnalisation, l'intensité de cette bande reste constante après la CuAAC. Les bandes caractéristiques de la phtalocyanine sont clairement observables dans la figure 16b ($\lambda_{\text{exc}} 647,1\text{ nm}$) tandis que la présence de la porphyrine (figure 16a) n'est

5 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

observable que lorsque le spectre de **63** est agrandi (figure 17). Un examen attentif du spectre montre la présence des bandes à 355, 413, 999, 1074 et 1240 cm^{-1} , qui sont attribuées à la présence de la porphyrine sur la paroi des SWNTs.

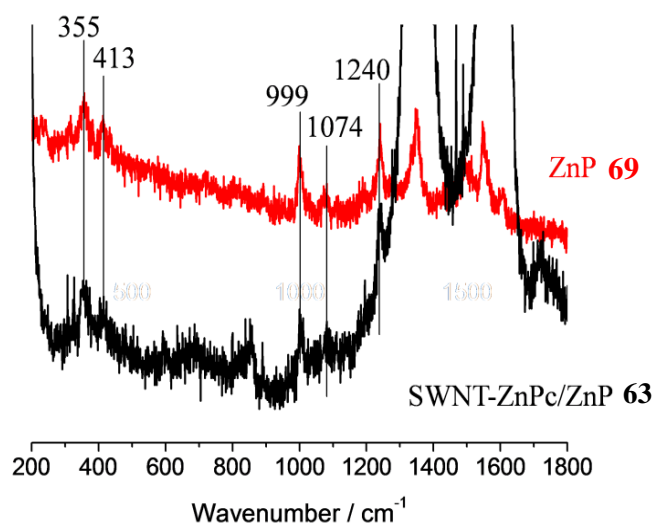


Figure 17 : Agrandissement des spectres Raman ($\lambda_{\text{exc}} 457.9 \text{ nm}$) de SWNT-ZnP/ZnP **63** (noir) et de ZnP **69** (rouge).

5.2.2.3 Analyse XPS

La spectroscopie photoélectronique X (XPS) permet d'analyser qualitativement et quantitativement les échantillons de nanotubes fonctionnalisés. Les spectres XPS des dérivés de nanotubes **61-63** montrent la présence de carbone, d'oxygène et surtout d'azote et de zinc prouvant la présence des chromophores sur la paroi des nanotubes (figure 18).

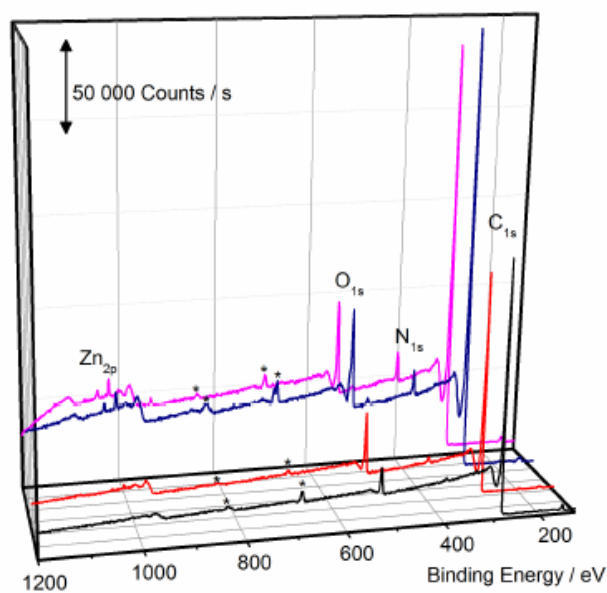


Figure 18 : Spectres XPS des SWNTs fonctionnalisés **66** (noir), SWNT-ZnP **61** (rouge), SWNT-2ZnP **62** (bleu) et SWNT-ZnP/ZnP **63** (rose). Les astérisques sur les spectres sont dus à la présence du fluor de la membrane PTFE sur laquelle se trouvent les nanotubes.

5 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

L'analyse et la comparaison de chaque élément permet de quantifier approximativement le nombre de chromophores sur la paroi de nanotubes. L'analyse dans la région Zn_{2p} montre la présence de deux pics à 1021.9 eV et 1044.9 eV, correspondant à $Zn_{2p_{3/2}}$ et $Zn_{2p_{1/2}}$. La déconvolution du signal C_{1s} de **61** à **63** est réalisé avec trois courbes centrées à 284,4, 285,4 et 286,6 eV (figure 19). Le pic obtenu à 284,4 eV correspond principalement aux électrons collectés à partir des atomes de carbone sp^2 des nanotubes de carbone, le calcul du ratio de l'intensité [$Zn_{2p_{3/2}}/C_{1s}$] nous permet d'estimer le nombre de groupes fonctionnels pour chaque nanotube. Nous avons constaté que SWNT-ZnPc **61**, SWNT-2ZnPc **62** et SWNT-ZnP/ZnPc **63** contiennent respectivement 1 groupe fonctionnel pour environ 320, 380 et 440 atomes de carbone, c'est-à-dire 1 phtalocyanine pour 320 atomes de carbone dans **61**, 1 pour 190 carbones dans **62** (car chaque groupe contient 2 phtalocyanines) et donc 1 couple porphyrine/phtalocyanine pour 440 carbones dans **63**.

L'analyse du signal de l'azote N_{1s} permet également de prouver que les chromophores sont liés de façon covalente sur la paroi des nanotubes. En effet, la fonction azide présente un pic à 405 eV,⁵⁸ ce pic est déplacé à 402 eV lorsque l'azide est pris dans un cycle triazole.⁵⁹ La déconvolution du spectre de l'azote de la figure 19 montre la présence de ce pic à 402 eV alors qu'aucune fonction azide libre n'est détectée dans le spectre.

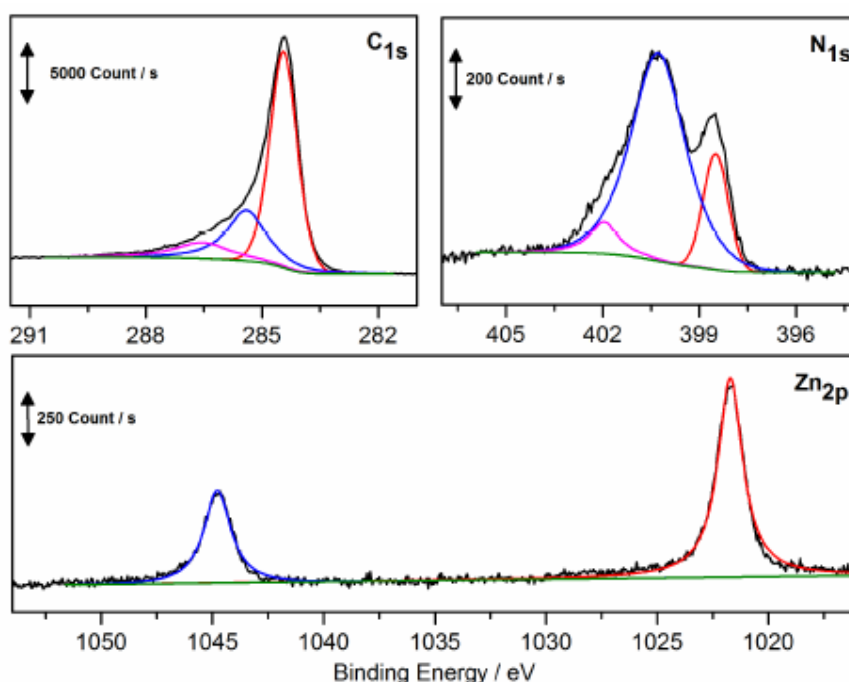


Figure 19 : Analyse XPS des niveaux d'énergie de C_{1s} (en haut à gauche), N_{1s} (en haut à droite) et Zn_{2p} (en bas) de SWNT-2ZnPc **62**.

5 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

5.2.2.4 Etudes d'AFM et de MEB

Les dérivés de nanotubes de **61-63** et **66** ont été étudiés par AFM et MEB. Des images AFM de ces dérivés sont représentées sur la figure 20.

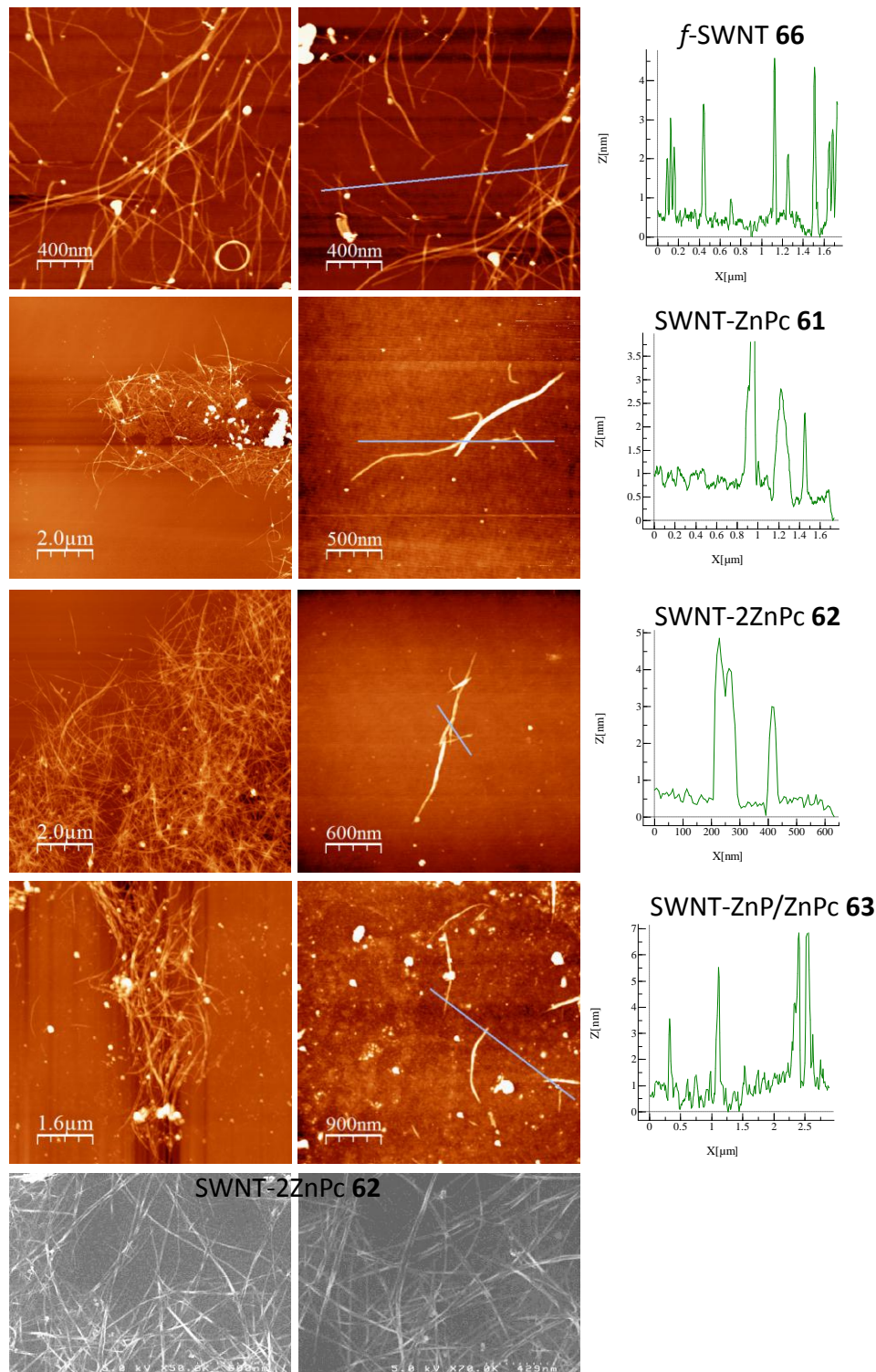


Figure 20 : Images AFM et MEB de dérivés de SWNTs 61, 62, 63, 66 déposés sur silicium

5 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

Les images topographiques révèlent dans tous les cas la présence de fins faisceaux de SWNTs (bundles en anglais) ainsi que des nanotubes individuels avec les longueurs typiques de 500 nm à quelques micromètres. Lorsqu'on examine les différentes images AFM, il semble que les diamètres des nanotubes sont plus importants après fonctionnalisation qu'avant. La présence des chromophores autour des tubes pourrait expliquer cette différence de diamètre. Il est bien sûr difficile de trancher avec certitude si l'augmentation de diamètre est due à la présence de « bundles » plutôt qu'à la fonctionnalisation mais le fait est qu'après la CuAAC avec les chromophores les diamètres moyens augmentent. Un exemple de ce qui est observé par microscopie électronique à balayage est donné au bas de la figure 20 ; il s'agit d'images montrant de fins agrégats de nanotubes (SWNT-2ZnPc **62**) bien dispersé sur la surface.

5.3 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone avec des dendrimères de porphyrines et de phtalocyanines de deuxième génération

Afin d'augmenter le nombre de chromophores sur chaque groupement présent sur les nanotubes, nous avons voulu synthétiser des dendrons de deuxième génération contenant quatre unités porphyrines ou phtalocyanines. La synthèse de dendrimères peut se faire de deux façon : soit par voie divergente soit par voie convergente.

Plusieurs exemples de synthèse divergente ont été décrits par Fritz Vogtle en 1978,⁶⁰ par Denkewalter⁶¹ puis par Tomalia en 1985.⁶² Cette méthode consiste à construire le dendrimère couche après couche à partir du cœur vers la périphérie. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle conduit souvent à des défauts dans le dendrimère. En effet, lorsque la génération augmente, le nombre de sites réactifs augmente très vite et la possibilité d'observer des défauts dans la structure devient considérable.⁶³

La synthèse convergente a été décrite par Fréchet.⁶⁴ La synthèse commence par la périphérie et progresse vers ce qui va devenir l'intérieur du dendrimère. Les fragments dendritiques appelés dendrons ainsi obtenus sont ensuite greffés sur le cœur. Cette méthode permet de diminuer le risque de réactions incomplètes car le nombre de fonctions réactives mises en jeu à chaque étape est moins important que dans le cas de la synthèse divergente. Cependant l'accroissement du dendrimère va être limité par l'encombrement stérique du point focal du dendron.

L'approche que nous allons suivre pour la réalisation des dérivés de nanotubes est une approche hybride : les dendrons sont réalisés par voie divergente puis attachés sur le cœur (ici le nanotube) par CuAAC.

5.3.1 Synthèse

La synthèse du dendron précurseur **72** portant 4 fonctions alcyne est similaire celle du composé **18**. La substitution nucléophile entre 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle et **18** dans le DMF chauffé à 80°C en présence de K₂CO₃, conduit au composé **70**. La réduction de **70** avec LiAlH₄ dans le THF anhydre à la température ambiante donne **71**. La chloration de **71** par le chlorure de thionyle dans le CH₂Cl₂ anhydre en présence de pyridine fournit enfin le produit **72** (Schéma 4).

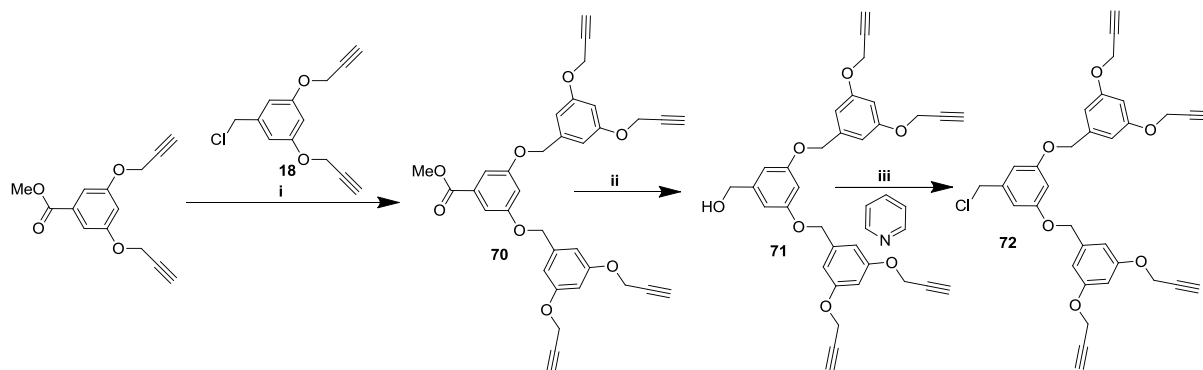


Schéma 4 : i) DMF, K₂CO₃, reflux 80°C, une nuit, 76%; ii) LiAlH₄, THF anhydre, TA, une nuit, 78% ; iii) SOCl₂, CH₂Cl₂, TA, une nuit, 72%.

Le schéma 5 présente la fonctionnalisation des nanotubes de carbone avec le dendrimère de deuxième génération de porphyrine. Le dendron **72** réagit avec un excès (>4 équivalents) de ZnPN₃ **11** pour fournir **73** (Cl-4ZnP) *via* la réaction de « click-chemistry ». La substitution nucléophile du groupement chloro de **73** par l'azide conduit à **74** (N₃-4ZnP). Enfin la combinaison par la « click chemistry » en présence de Cu(MeCN)₄PF₆, THPTA et de 2,6-lutidine, dans la NMP entre le composé **74** et les nanotubes f-SWNT **67** donne SWNT-4ZnP **64**.

5 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

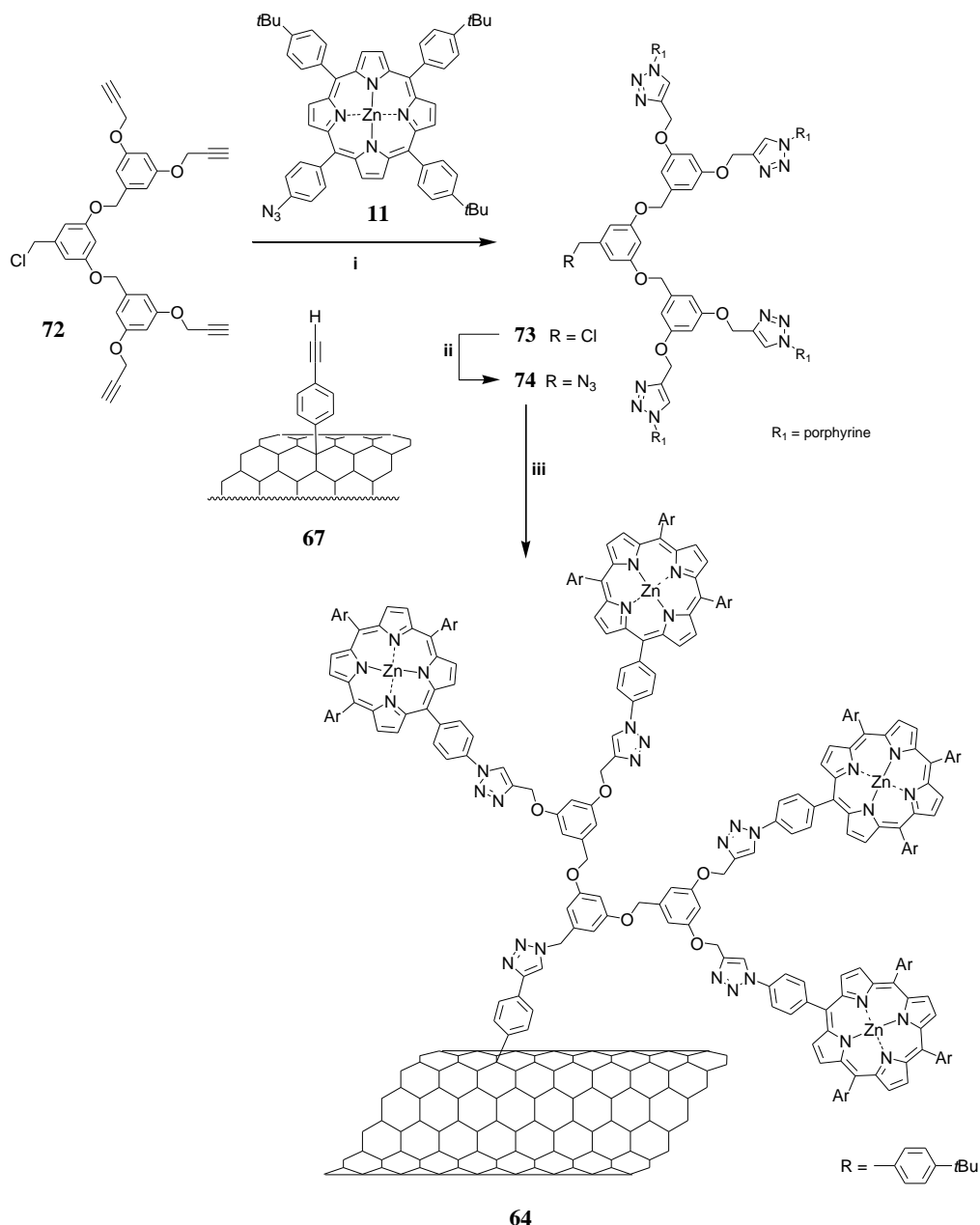


Schéma 5 : i) Cu(I), THF/H₂O, 40°C, 20h, 81%; ii) NaN₃, THF/H₂O, 60°C, 20h, 89%; iii) NBu₄F, 1h, après Cu(I), NMP, TA, 48h.

De façon similaire à la synthèse de **64**, la fonctionnalisation des nanotubes de carbone avec le dendrimère de deuxième génération de phtalocyanine a été réalisée (schéma 6). Le dendron **72** réagit avec un excès (>4 équivalents) de ZnPcN₃ **14** pour fournir **75** (Cl-4ZnPc) via la réaction de « click-chemistry ». La substitution nucléophile du groupement chloro de **75** par l'azide conduit à **76** (N₃-4ZnPc). Enfin la combinaison par la « click chemistry » en présence de Cu(MeCN)₄PF₆, THPTA et de 2,6-lutidine, dans la NMP entre le composé **76** et les nanotubes f-SWNT **67** donne SWNT-4ZnP **65**.

5 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

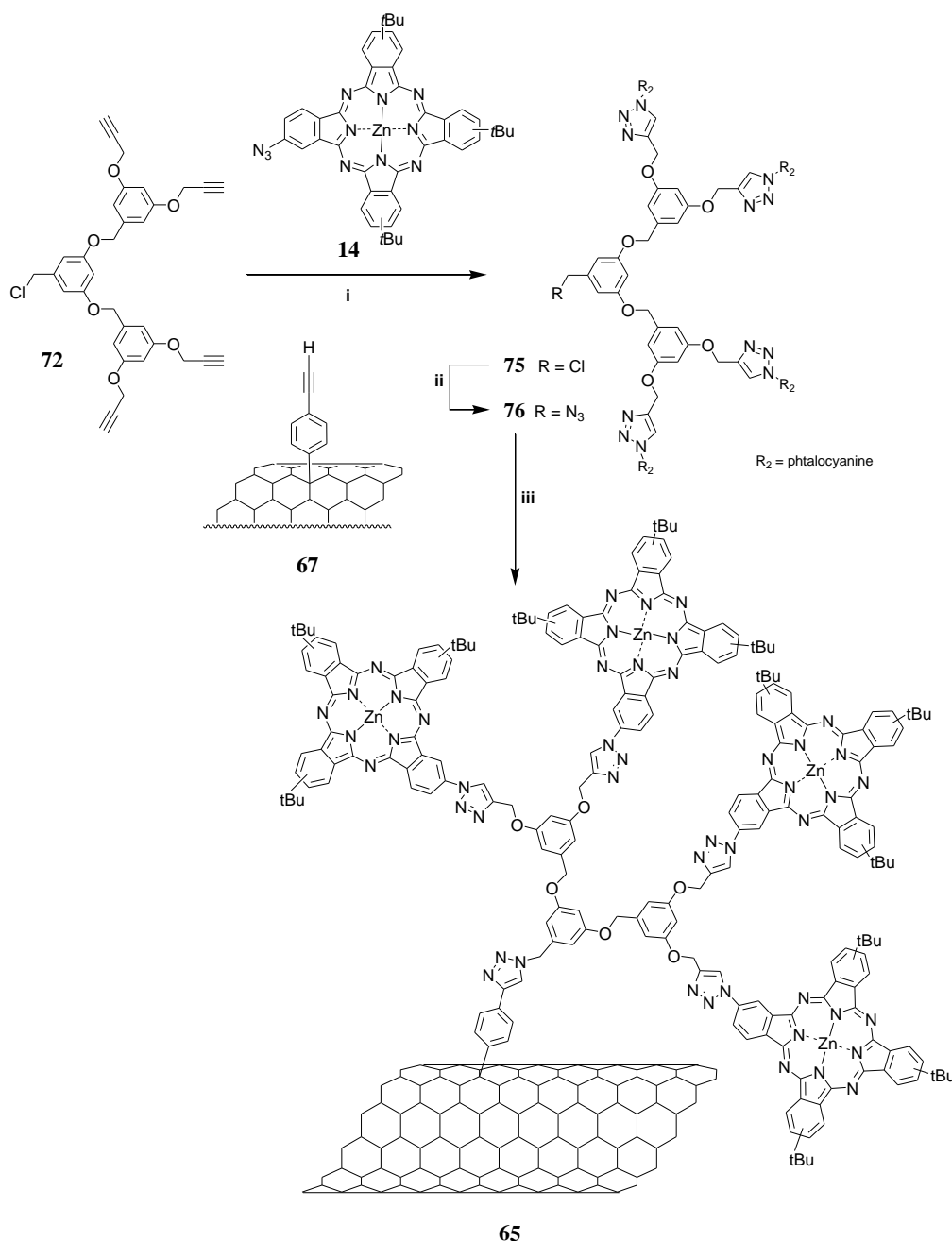


Schéma 6 : i) Cu(I), THF/H₂O, 40°C, 20h, 60%; ii) NaN₃, THF/H₂O, 60°C, 20h, 80%; iii) NBu₄F, 1h, après Cu(I), NMP, TA, 48h.

5.3.2 Caractérisation

5.3.2.1 Spectres d'absorption UV-Vis et spectres d'émission

Dans la figure 21 sont présentés les spectres d'absorption de SWNT-4ZnPc **64**, SWNT-4ZnPc **65**, SWNT-2ZnPc **62**, de SWNT-2ZnPc **ref** et des dendrons N₃-4ZnPc **74** et N₃-4ZnPc **76** qui sont utilisés comme références. Après la CuAAC, les spectres de SWNT-2ZnPc **ref** et SWNT-4ZnPc **64** présentent un pic à 430 nm (figure 21-gauche) qui correspond à la bande Soret de la

5 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

porphyrine. Les spectres d'absorption de SWNT-2ZnPc **62** et SWNT-4ZnPc **65** (figure 21-droite) montrent clairement la présence de la phtalocyanine sur la paroi des nanotubes (pic à 684 nm avec un épaulement à environ 630 nm). Nous pouvons observer que les signaux des chromophores sont plus importants dans les composés de deuxième génération que dans les composés de première génération ce qui est en accord avec la structure des produits.

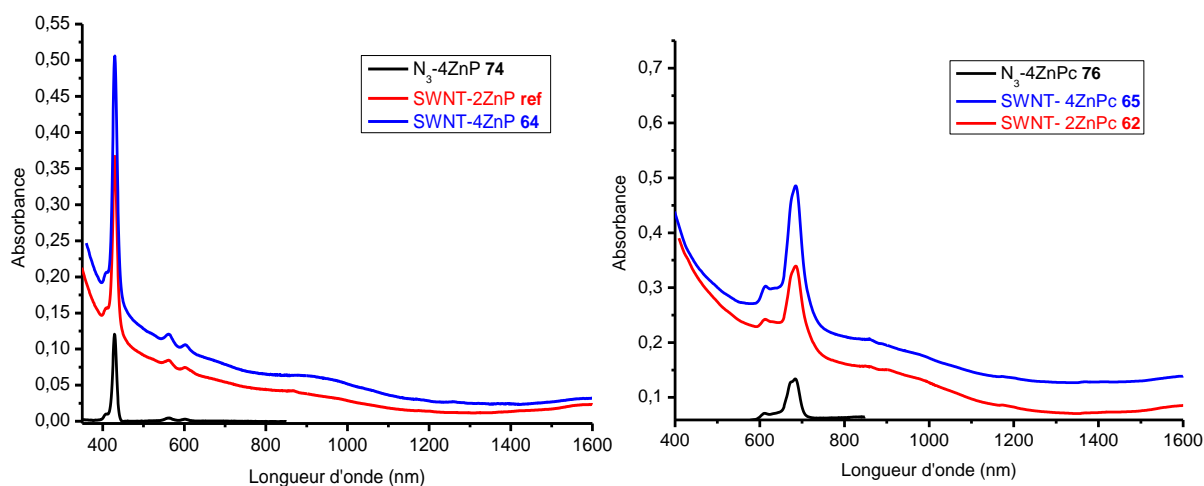


Figure 21 : Spectres d'absorption UV-Vis de la série SWNT-ZnP (à gauche) et de la série SWNT-ZnPc (à droite) dans la NMP.

Les interactions entre les nanotubes et les chromophores peuvent être visualisées par spectroscopie de fluorescence. Par rapport à la fluorescence de la N₃-4ZnP **74** (pic à 610 et 660 nm), la fluorescence de la porphyrine de SWNT-4ZnP **64** est significativement « quenchée » (figure 22-gauche). Une tendance similaire a été observée dans le cas de la fluorescence de la phtalocyanine ZnPc dans le composé SWNT-4ZnPc **65** (figure 22-droite): un net « quenching » de la fluorescence de ZnPc (pic à environ 690 nm) est observée. Cette extinction de fluorescence indique une bonne communication entre les deux sous-unités malgré l'éloignement des chromophores par rapport à la surface du nanotube. Des transferts de charges et/ou d'énergie sont responsables de ce phénomène.

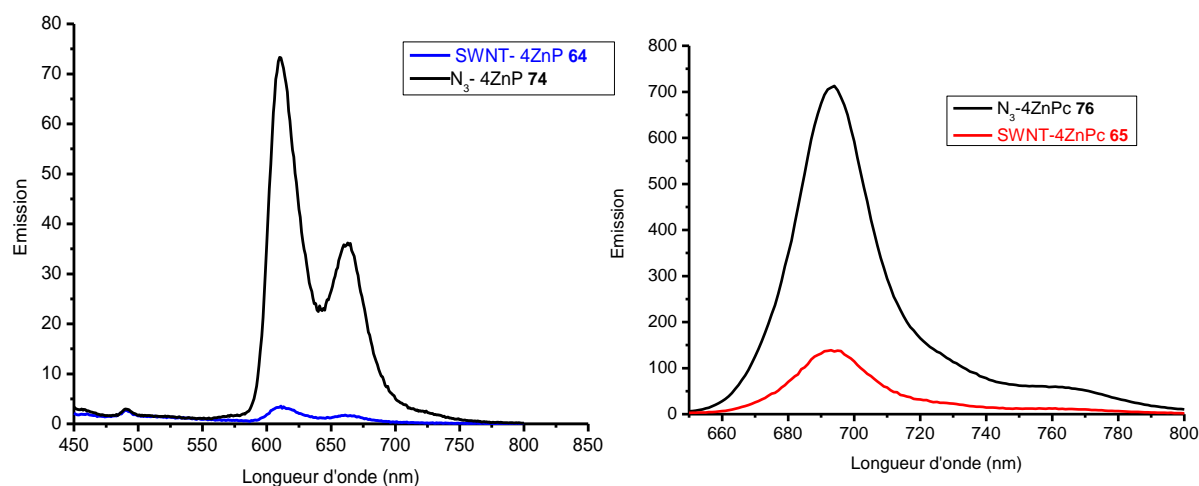


Figure 22 : Spectres d'émission de SWNT-4ZnP 64 (λ_{exc} 430 nm) (à gauche) et SWNT-4ZnPc 65 (λ_{exc} 665 nm) (à droite) dans la NMP.

5.3.2.2 Spectres Raman

La figure 23 montre les spectres de la série SWNT-ZnP (a) et de série SWNT-ZnPc (b) après des excitations à 457,9 et 647,1 nm, respectivement. La bande D a été observée après le processus de première fonctionnalisation, cependant l'intensité de cette bande reste constante après la réaction CuAAC (ceci est visible sur les spectres réalisés à 457,9 nm). Les bandes caractéristiques de la porphyrine sont observables (figure 23a) dans les spectres de SWNT-2ZnP ref et SWNT-4ZnP 64. Les spectres Raman de la série SWNT-ZnPc (figure 23b) sont totalement dominés par les signaux de la phtalocyanine ; seules les bandes RBM à 180 cm^{-1} sont visibles.

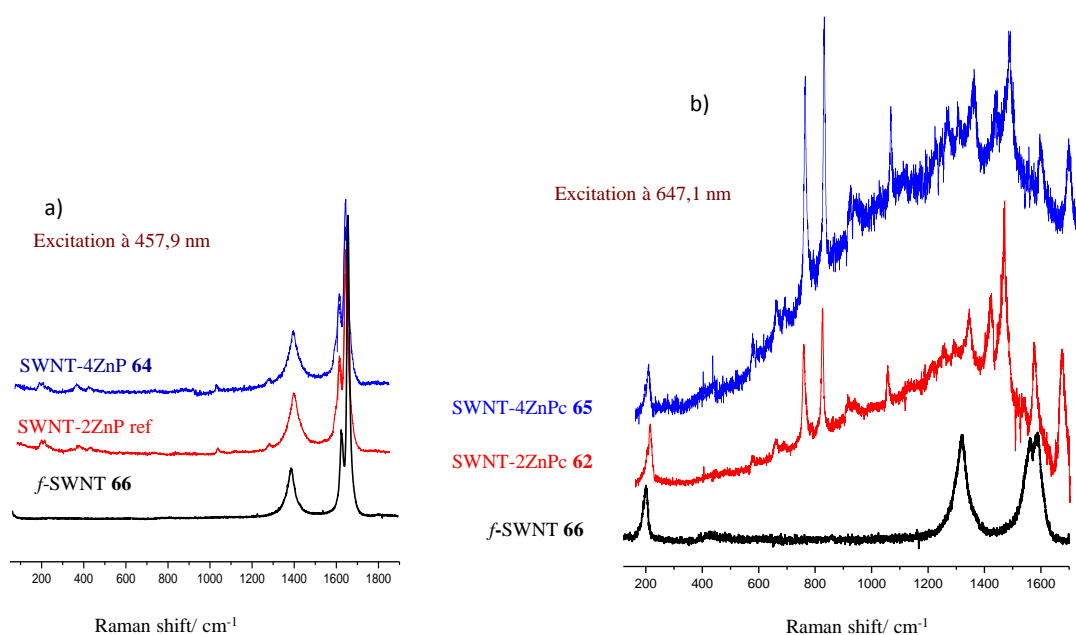


Figure 23 : Spectres Raman de la série SWNT-ZnP (a) et de la série SWNT-ZnPc (b).

5.3.2.3 Analyse XPS

A l'heure où nous terminons ce chapitre, les spectres XPS des composés **64** et **65** n'ont pas encore été réalisés. L'analyse XPS permettra de donner une estimation du nombre de chromophores par carbone sur les nanotubes. Les spectres d'absorption UV-Vis (figure 21) montrent que les bandes d'absorption des chromophores sont plus importantes dans le cas des composés de deuxième génération que dans ceux de première génération ; ceci est également visible sur les spectres Raman (figure 23). Toutefois, il semble que le signal des chromophores dans les dendrimères de deuxième génération ne soit pas deux fois plus important que dans les dendrimères de première génération.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit la synthèse et la caractérisation de cinq nouveaux hybrides nanotube/chromophores. Dans un premier temps nous avons montré que l'utilisation de dendrons de première génération permettait d'augmenter le nombre de chromophores à la surface des nanotubes (comparaison entre les composés **61** et **62**). En utilisant les dendrons ZnP/ZnPc synthétisés dans le chapitre 3 nous avons montré qu'il était possible d'insérer deux chromophores différents afin de potentiellement améliorer la collection de lumière dans le visible grâce à l'absorption complémentaire de la porphyrine et de la phtalocyanine. Ce travail a été publié dans « Chemical Communications » en 2010.

Nous avons voulu poursuivre cette voie afin d'améliorer encore le taux de couverture des nanotubes avec des dendrimères de deuxième génération, malheureusement cette approche n'est pas concluante. En effet, l'examen des premiers résultats montre que nous ne doublons pas le nombre de chromophores sur les nanotubes. Nous expliquons ceci par deux effets : 1) un effet d'encombrement stérique du groupement $-N_3$ situé au centre du dendron qui rend la réaction plus difficile et 2) un effet de couverture de certaines fonctions réactives sur le nanotube à cause de la taille du dendron. Il se pourrait donc que ce qu'on gagne en introduisant plus de chromophores sur une fonction du nanotube soit perdu par le fait que toutes les fonctions sur le tube ne peuvent pas réagir car elles sont cachées par les groupes précédemment greffés. Ces observations ont été également effectuées dans une moindre mesure lorsqu'on compare le taux de couverture d'un monomère avec celui d'un dendron de première génération.^{35,50}

- ¹ a) P. Avouris, Z. Chen, V. Perebeinos, *Nat.Nanotechnol.*, 2007, **2**, 605; b) P. Avouris, M. Freitag, V. Perebeinos, *Nat.Photonics.*, 2008, **2**, 341; c) B. L. Allen, P. D. Kichambare, A. Star, *Adv.Mater.*, 2007, **19**, 1439; d) T. Umeyama, H. Imahori, *Energy Environ.Sci.*, 2008, **1**, 120; e) V. Sgobba, D. M. Guldi, *Chem.Soc.Rev.*, 2009, **38**, 165.
- ² a) P. J. F. Harris, *Int.Mater.Rev.*, 2004, **49**, 31; b) L. Bokobza, *Polymer.*, 2007, **48**, 4907.
- ³ a) T. K. Leeuw, R. M. Reith, R. A. Simonette, M. E. Harden, P. Cherukuri, D. A. Tsyboulski, K. M. Beekingham, R. B. Weisman, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 2650; b) K. Welscher, Z. Liu, S. P. Sherlock, J. T. Robinson, Z. Chen, D. Daranciang, H. Dai, *Nat.Nanotechnol.*, 2009, **4**, 773; c) E. Katz, I. Willner, *ChemPhysChem.*, 2004, **5**, 1084.
- ⁴ D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 1105.
- ⁵ P. Singh, S. Campidelli, S. Giordani, D. Bonifazi, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 2214.
- ⁶ Y. Lin, Taylor Shelby, *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 527.
- ⁷ N. Nakashima, Y. Tomonari, H. Murakami, *Chem. Lett.*, **2002**, 638.
- ⁸ A. Hirsh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1853.
- ⁹ J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Bou, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Marcias, Y. S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science.*, **1998**, *280*, 1253.
- ¹⁰ J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R.C. Haddon, *Science.*, **1998**, 282.
- ¹¹ D. Bonifazi, C.Nacci, R.Marega, S.Campidelli, G. Ceballos, S. Modesti, M. Maneghetti, M.Prato, *Nano lett.*, **2006**, *6*, 1408.
- ¹² J. L. Delgado, P. de la Cruz, F. Langa, A. Urbina, J. Casado, J. T. Lopez Navarrette, *Chem. Comm.*, **2004**, 1734.
- ¹³ H. Li, R. B. Martin, B. A. Harruff, R. A. Cario, L. F. Allard, Y.-P. Sun, *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, 896.
- ¹⁴ M. A. Herranz, N. Martín, S. Campidelli, M. Prato, G. Brehm, D. M. Guldi, *Angew. Chem., Int.Ed.*, **2006**, *45*, 4478.
- ¹⁵ L. Sheeney-Haj-Ichia, B. Basnar, I. Willner, *Angew. Chem., Int.Ed.* **2005**, *44*, 78.
- ¹⁶ S. Banerjee, S. S. Wong, *Nano Lett.*, **2002**, *2*, 195.
- ¹⁷ B. Zao, H. Hu, R. C. Haddon, *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, *14*, 71.
- ¹⁸ M. D'Este, M. De Nardi, E. Menna, *Eur.J.Chem.Soc.*, **2006**, 2517.
- ¹⁹ N. Wong Shi Kam, T. C. Jessop, P. A. Wender, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 6850
- ²⁰ F. Pompeo, D. E. Resasco, *Nano Lett.*, **2002**, *2*, 369.
- ²¹ K. A. Williams, P. T. M. Veenhuizen, B. G. de la Torre, R. Eritja, C. Dekker, *Nature.*, **2002**, *420*, 761.
- ²² M. Holzinger, O. Vostrowsky, A. Hirsch, F. Hennrich, M. Kappes, R. Weis, F. Jellen, *Angew. Chem., Int.Ed.*, **2001**, *40*, 4002.
- ²³ M. Holzinger, J. Abraham, P. Whelan, R. Graupner, L. Ley, F. Hennrich, M. Kappes, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 8566.
- ²⁴ H. Peng, P. Reverby, V. N. Khabashesku, J. L. Margrave, *Chem. Commun.*, **2003**, 362.
- ²⁵ H. Peng, L. B. Alemany, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 15174.
- ²⁶ Y. Ying, R. K. Saini, F. Liang, A. K. Sadana, W. E. Billups, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 1471.

- ²⁷ F. Liang, A. K. Sadana, A. Peera, J. Chattopadhyay, Z. Gu, R. H. Hauge, W. E. Billups, *Nano Lett.*, **2004**, *4*, 1257.
- ²⁸ J. L. Bahr, J. M. Tour, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3823 ; M. S. Strano, C. A. Dyke, M. L. Usrey, P. W. Barone, M. J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R. H. Hauge, J. M. Tour, R. E. Smalley, *Science.*, **2003**, *301*, 1519.
- ²⁹ J. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 6536.
- ³⁰ J. Bahr, J. M. Tour, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3823.
- ³¹ C. A. Dyke, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 1156.
- ³² C. A. Dyke, J. M. Tour, *Nano Lett.*, **2003**, *3*, 1215.
- ³³ G. Schmidt, S. Gallon, S. Esnouf, J-P Bourgoïn, and P. Chenevier, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 2101.
- ³⁴ S. Campidelli, B. Ballesteros, A. Filoramo, D. D. Daz, Gema de la Torre, T. Torres, G. M. Aminur Rahman, C. Ehli, D. Kiessling, F. Werner, V. Sgobba, D. M. Guldi, C. Cioffi, M. Prato and J-P Bourgoïn., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11503.
- ³⁵ T. Palacin, H. L. Khanh, B. Jousseme, P. Jegou, A. Filoramo, C. Ehli, D. M. Guldi and S. Campidelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 15394.
- ³⁶ V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D. M. Guldi, M. Holzinger, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 760.
- ³⁷ V. Georgakilas, N. Tagmatarchis, D. Pantarotto, A. Bianco, J.-P. Briand, M. Prato, *Chem. Commun.*, **2002**, 3050.
- ³⁸ M. Alvaro, P. Atienzar, P. de la Cruz, J. L. Delgado, H. Garcia, F. Langa, *J. Phys. Chem. B.*, **2004**, *108*, 12691.
- ³⁹ W. Zhang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 7714.
- ⁴⁰ M. Alvaro, P. Atienzar, P. de la Cruz, J. L. Delgado, V. Troiani, H. Garcia, F. Langa, A. Palkar, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 6626.
- ⁴¹ J. L. Delgado, P. de la Cruz, F. Langa, A. Urbina, J. Casadoc, J. T. L. Navarretec, *Chem. Commun.*, **2004**, 1734.
- ⁴² C. Ménard-Moyon, F. Dumas, E. Doris, C. Mioskowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 14764.
- ⁴³ V. N. Khabashesku, W. E. Billups, J. L. Margrave, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, *35*, 1087.
- ⁴⁴ W. Zhang, P. Bonnet, M. Dubois, C. P. Ewels, K. Guérin, E. Petit, J-Y. Mevellec, L. Vidal, D. A. Ivanov, A. Hamwi, *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, 1744.
- ⁴⁵ R. K. Saini, I. W. Chiang, H. Peng, R. E. Smalley, W. E. Billups, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 3617.
- ⁴⁶ J. L. Stevens, A. Y. Huang, H. Peng, I. W. Chiang, V. N. Khabashesku, J. L. Margrave, *Nano Lett.*, **2003**, *3*, 331.
- ⁴⁷ L. Zhang, J. Yang, C. L. Edwards, L. B. Alemany, V. N. Khabashesku, A. R. Barron, *Chem. Commun.* **2005**, 3265.
- ⁴⁸ S. Rana, J. W. Cho, *Nanoscale.*, **2010**, *2*, 2550.
- ⁴⁹ G. Clavé, S. Campidelli, *Chem. Sci.*, **2011**, *2*, 1887.

- ⁵⁰ K. H. Le Ho, L. Rivier, B. Jousselme, P. Jégou, A. Filoramo, S. Campidelli, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 8731-8733.
- ⁵¹ B. Ballesteros, G. de la Torre, C. Ehli, G. M. A. Rahman, F. Agulló-Rueda, D. M. Guldi, T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 5061.
- ⁵² T. H. Tran-Thi, C. Desforge, C. Thiec, S. Gaspard, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 1226.
- ⁵³ D. A. Heller, P.W. Barone, J.P. Swanson, R.M. Mayrhofer, M.S. Strano, *J. Phys. Chem. B.*, 108, **2004**, 6905.
- ⁵⁴ H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezumi, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, *Synthetic Metals.*, **1999**, 103, 2555.
- ⁵⁵ M. S. Dresselhaus and P. C. Eklund, *Advances in Physics.*, **2000**, 49, 705-814.
- ⁵⁶ A. Jorio, M. A. Pimenta et al., *New J. Physics.*, **2003**, 5, 139.1-193.17.
- ⁵⁷ M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, M. Hoffman, *Vib. Spectrosc.*, **2007**, 45, 71.
- ⁵⁸ J. P. Collman, N. K. Devaraj, T. P. A. Eberspacher, C. E. D. Chidsey, *Langmuir.*, **2006**, 22, 2457.
- ⁵⁹ S. Ciampi, T. Bocking, K. A. Kilian, M. James, J. B. Harper, J. J. Gooding, *Langmuir.*, **2007**, 23, 9320.
- ⁶⁰ E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis.*, **1978**, 155.
- ⁶¹ a) R. G. Denkewalter, J. F. Kolc, W. J. Lukasavage, *US Patent.*, **1981**, 4,289,872; b) R.G. Denkewalter, J.F. Kolc, W. J. Lukasavage, *US Patent.*, **1983**, 4,410,688
- ⁶² D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, 17, 117.
- ⁶³ J. C. Hummelen, J. L. J. V. Dongen, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 1489.
- ⁶⁴ C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 7638.

Chapitre 6 :

Conclusion et

Perspectives

6 Conclusion et perspectives

Dans ce travail, nous avons tout d'abord présenté la synthèse d'une nouvelle famille de produits constituée d'une unité C_{60} lié à deux chromophores positionnés face à face (composés **1-3**). La réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire entre un alcyne et un azide catalysée par le cuivre (CuAAC) a été utilisée comme réaction clé dans les étapes de synthèse des dérivés de fullerène. Nous avons montré que ces composés s'assemblent pour donner des structures supramoléculaires en solution et sur surface. En particulier lorsqu'une solution de ces composés dans le dichlorométhane est déposée sur silicium, nous avons observé par AFM la présence de fibrilles cylindriques dont le diamètre dépend de la concentration de la solution initiale. La complexation du C_{60} entre les « mâchoires » formée par les dimères de porphyrines, de phtalocyanines ou par le dimère mixte porphyrine/phtalocyanine ainsi que les interactions électroniques entre le fullerène et les chromophores ont été prouvées par spectroscopie d'absorption UV-Vis et par voltammétrie cyclique. L'étude photophysique de la fulléropyrrolidine **1** a montré un transfert de charge photoinduit entre les porphyrines et le fullerène ; ces études sont actuellement en cours sur les deux autres dérivés de fullerène **2** et **3**. Afin de mieux comprendre la formation des polymères supramoléculaires et d'observer l'influence du carbone asymétrique de la fulléropyrrolidine sur la structuration (*cf* travaux du groupe d'Aida), nous avons planifié la synthèse de trois dérivés fullerène/porphyrine ; deux dans lesquels le dendron est attaché sur l'azote (A et B) plus un (C) servant de référence au composé B (figure 1).

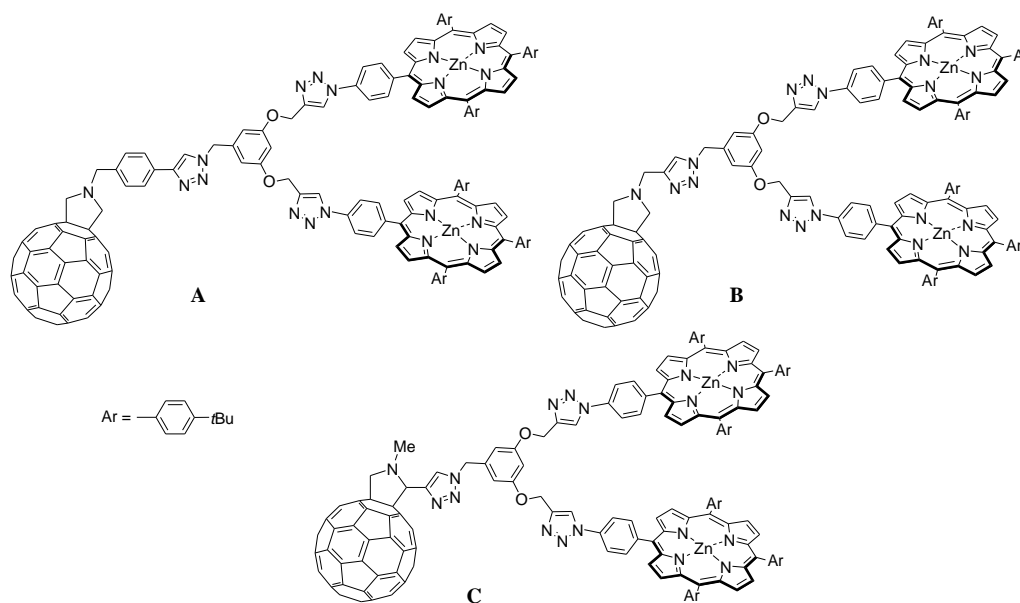


Figure 1 : Structure de trois dyades fullerène/porphyrine permettant d’approfondir l’étude des relations structure/propriété.

Dans le chapitre 4, nous avons présenté les différentes structures que nous avons obtenues (des dérivés de porphyrines et d’adamantane portant 4 oligonucléotides). Le couplage entre le cœur organique et les oligonucléotides a été réalisé par « Click-chemistry » (CuAAC) ; c’est la réaction la plus efficace que nous avons testée pour ces systèmes. La synthèse de ces composés est au point et il convient maintenant de se concentrer sur l’hybridation de ces composés avec les composés portant le brin complémentaire afin d’aller vers la formation de réseaux bi- et tridimensionnels sur lesquels pourront être complexées des nanoparticules ou des protéines. Ceci est un objectif ambitieux et sera poursuivi sur le long terme. Dans l’immédiat, nous voulons tester le couplage entre le fullerène hexa-adduit et les oligonucléotides. Nous avons espoir que la réaction fonctionne et que les adduits fullerène/ADN puissent être purifiés par HPLC puis utilisés dans un premier temps pour l’assemblage de nanoparticules puis pour la réalisation de réseaux tridimensionnels (figure 2).

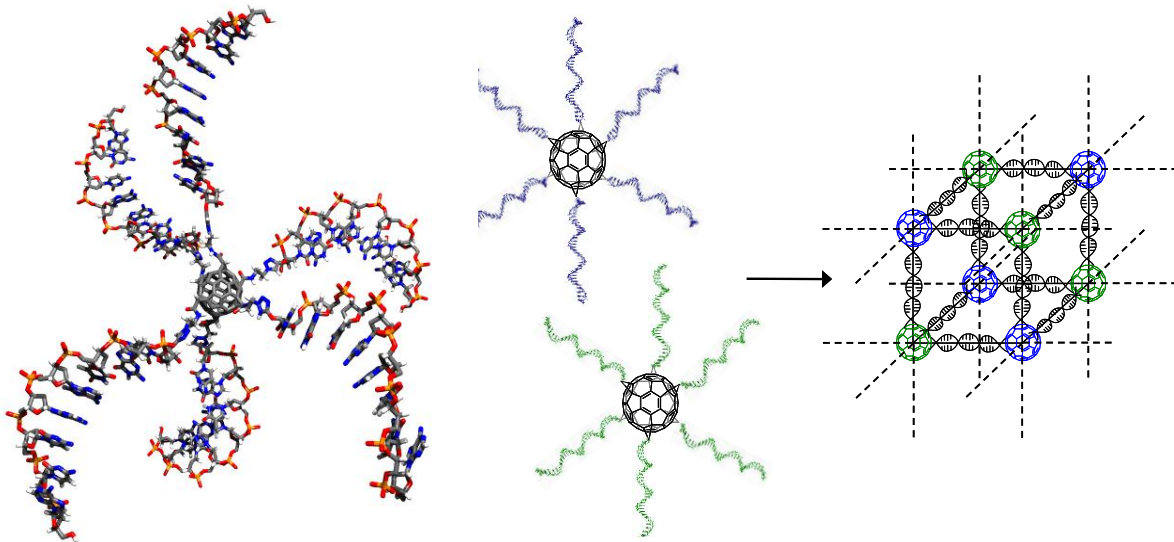


Figure 2 : Modélisation de la structure du fullerène hexa-adduit contenant six brins d'ADN et représentation schématique de la formation d'un réseau 3D à base de fullerène et d'ADN.

Afin de visualiser les structures que nous avons obtenues par microscopie électronique en transmission, nous avons réalisé l'hybridation entre une porphyrine portant 4 brins d'ADN et des brins complémentaires thiolés puis nous avons introduit des particules d'or. L'adamantane a aussi été choisi pour remplacer le fullerène C₆₀ dans la réalisation du réseau 3D. L'assemblage de tétra-adduits d'adamantane-ADN avec les nanoparticules d'or est en passe d'être réalisé. La caractérisation du système une fois établi demande des techniques microscopiques exigeantes comme la cryo-microscopie électronique pour prouver la formation du réseau 3D.

Enfin, nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation des nanotubes de carbone avec des dendrons de première et deuxième génération également *via* la réaction de « Click-chemistry ». Nous avons montré que nous pouvions introduire de manière efficace des chromophores à la surface des nanotubes. Cependant l'approche qui consiste à incorporer un dendron sur le nanotube a montré ses limites. En effet, en passant de la première à la deuxième génération, nous nous sommes aperçus que le nombre de chromophores sur les nanotubes n'augmentait pas comme nous l'attendions. Ceci peut être expliqué par deux phénomènes : 1) un effet d'encombrement stérique du groupement -N₃ situé au centre du dendron qui rend la réaction plus difficile et 2) un effet de couverture de certaines fonctions réactives sur le nanotube à cause de la taille du dendron. Il se pourrait donc que ce qu'on gagne en introduisant plus de chromophores sur une fonction du nanotube soit perdu par le

6 Conclusion et perspectives

fait que toutes les fonctions sur le tube ne peuvent pas réagir car elles sont cachées par les groupes précédemment greffés.

Afin d'améliorer les couplages nous nous sommes tournés vers d'autres approches et notamment la synthèse de polymères linéaires et polymères hyperbranchés directement sur la paroi des nanotubes en utilisant une approche « grafting from » bien connue en chimie des polymères. Cette méthode est actuellement à l'étude au laboratoire et se base sur la CuAAC (figure 3) ou par le couplage Hay (figure 4). Le couplage de Hay est un couplage entre deux triples liaisons catalysées par le cuivre (I) réalisé en présence d'oxygène.

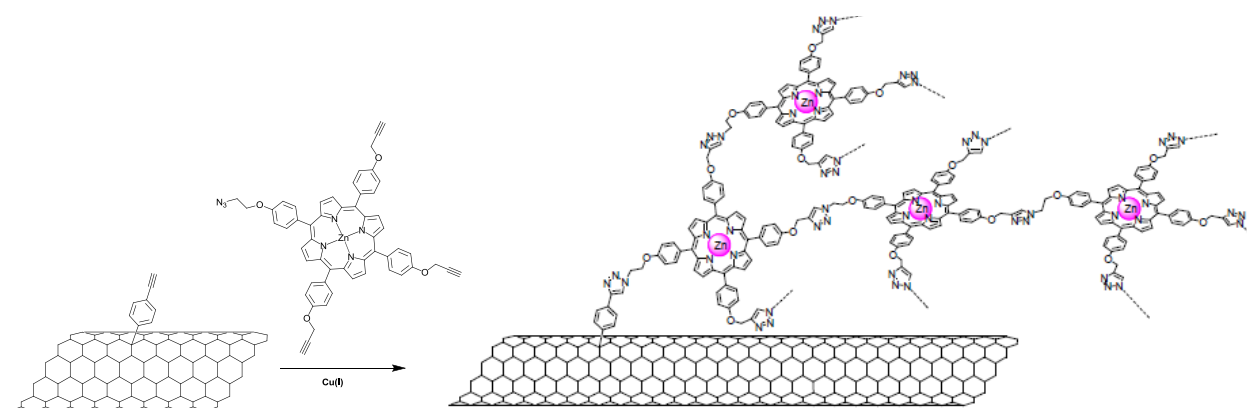


Figure 3 : Nanotubes de carbone fonctionnalisés par un polymère de porphyrine synthétisé *via* une approche « grafting from » par la CuAAC.

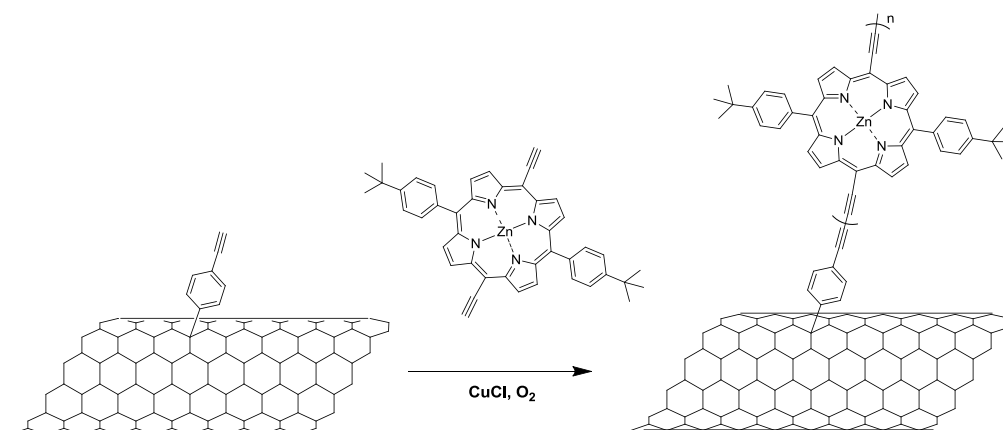


Figure 4 : Nanotubes de carbone fonctionnalisés par un polymère de porphyrine *via* une approche « grafting from » par le couplage Hay.

Chapitre 7 :

Partie Expérimentale

7 Partie expérimentale

7.1 Technique

-Les spectres UV-Vis ont été enregistrés dans des cuves en quartz de 1 cm sur un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 900 UV-Vis-NIR.

-Les spectres d'émission ont été enregistrés dans des cuves en quartz de 1 cm avec un spectrophotomètre de fluorescence Cary Eclipse.

-Les spectres FT-IR ont été enregistrés sur un spectromètre Nicolet MAGMA-IR 860 ou un spectromètre Bruker α ALPHA-P.

-Les spectres RMN 1H ont été enregistrés avec un spectromètre BRUKER AC-300 (300 MHz). Les déplacements chimiques (δ) sont indiqués en ppm (parties par millions) par rapport au signal du solvant protoné résiduel utilisé comme référence interne ($CDCl_3$: 7,27 ppm).

-Les spectres MALDI-TOF ont été obtenus à partir d'un spectromètre Perseptive Biosystems Voyager DE-STR.

-Les spectres Raman ont été enregistrés sur un spectromètre Micro Raman T64000 Horiba Jobin-Yvon (Ar-Kr comme source laser)

-La voltampérométrie cyclique a été effectuée à température ambiante en solution dégazée par barbotage d'azote avant chaque expérience. Les mesures ont été réalisées dans une solution anhydre de tétrahydrofurane (THF préalablement distillé), l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (Bu_4NPF_6) est utilisée comme électrolyte support. Une électrode de travail (platine, $S = 0,2 \text{ mm}^2$), une contre électrode (platine) et une électrode de référence (Ag/AgCl) complètent le montage expérimental. L'électrode d'argent étant une pseudo-référence, elle a été étalonnée par rapport au couple ferrocène/ferrocenium (Fc/Fc^+). Des expériences électrochimiques ont été réalisées avec un modèle de potentiostat EG & G 273A.

-Les images de microscopie à force atomique ont été obtenues en mode « tapping » sur un microscope Veeco Dimension 3100 AFM équipé d'un contrôleur de Nanoscope IIIa.

-Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été obtenus sur un microscope Hitachi S-4500.

-Les clichés de microscopie électronique en transmission ont été obtenus sur un microscope Zeiss 902.

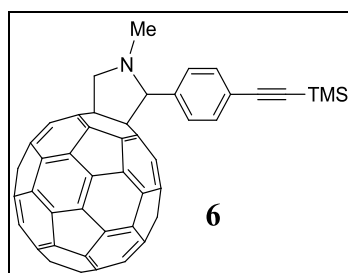
7.2 Solvants et réactifs

Les solvants utilisés sont de qualité technique (VWR ou SDS) ou distillés à l'évaporateur rotatif avant emploi. Pour les synthèses, le dichlorométhane est distillé sur hydrure de calcium sous atmosphère d'argon, le toluène et le THF sont distillés sur potassium/benzophénone sous atmosphère d'argon. Les réactifs commerciaux sont fournis par les firmes Sigma- Aldrich ou TCI et sont utilisés sans purification supplémentaire.

Le 4-((triméthylsilyl)éthynyl)benzaldehyde,¹ le ligand tris-(hydroxypropyltriazolyméthyl)-amine (THPTA),² le 4-triméthylsilyléthynylaniline³ ont été synthétisés selon les protocoles de la littérature.

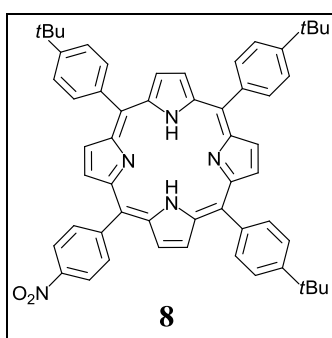
7.3 Chapitre 3

7.3.1 Synthèse de la fulléropyrrolidine C₆₀-TMS 6

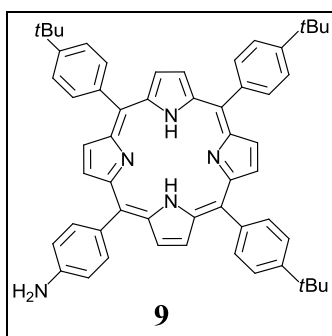


Du fullerène (100 mg, 0.14 mmol, 1 eq) est agité dans 100 ml de toluène pendant 20 minutes pour obtenir la dissolution totale, la sarcosine (125 mg, 1.4 mmol, 10 eq) et le 4-((triméthylsilyl)éthynyl)benzaldehyde¹ (30 mg, 0.014 mmol, 1eq) sont ajoutés et le mélange réactionnel est agité à reflux durant 16h. Le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite et le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène/heptane = 3:1) pour conduire à 70 mg de C₆₀-TMS 6 (54%) sous forme de solide brun.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ 7.72 (s, 2H, arom H), 7.50 (d, 2H, arom H), 4.95 (d, 1H, pyrrolidine), 4.83 (s, 1H, pyrrolidine), 4.22 (d, 1H, pyrrolidine), 2.70 (s, 3H, NCH₃), 0.203 (s, 9H, S(CH₃)₃). MALDI-TOF MS C₇₄H₁₉NSi (949.13) *m/z* = 948.13 [M-H]⁺

7.3.2 Synthèse de la porphyrine base libre H₂PNO₂ **8**

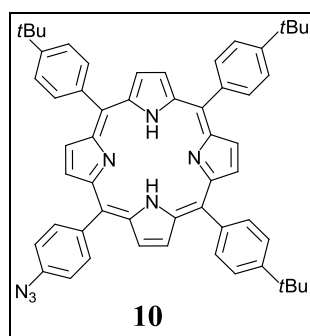
A une solution de 4-*tert*-butylbenzaldéhyde (9 ml, 54.05 mmol, 3eq), de 4-nitrobenzaldéhyde (2.72 g, 18.02 mmol, 1 eq), dans 75 ml d'acide propionique chauffé à 150°C, est ajoutée goutte à goutte le pyrrole (5 ml, 72.07 mmol, 4 eq). Le mélange réactionnel est agité à 150° C pendant une heure, refroidi puis filtré sur Buchner et lavé abondamment avec du méthanol. On obtient sur le filtre une poudre violette qui est constituée d'un mélange de **8** avec d'autres porphyrines. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène/heptane = 80:20) pour conduire à 500 mg d'un mélange de la porphyrine symétrique (contenant 4 groupements *ter*-butylphényles) et de la porphyrine H₂PNO₂ **8** sous forme d'une poudre violette. Compte tenu de la faible différence de polarité entre les deux porphyrines, la séparation se fait après la réduction du groupement nitro.

7.3.3 Synthèse de la porphyrine base libre H₂PNH₂ **9**

Le mélange de la porphyrine H₂PNO₂ **8**, de la porphyrine symétrique (500 mg) et de chlorure d'étain SnCl₂ (5g) dans 100 ml d'acide chlorhydrique HCl 37% est agité à 70°C pendant 2h, puis refroidi et neutralisé avec une solution de NH₃ 12%. Le mélange réactionnel est extrait par CH₂Cl₂, lavé plusieurs fois avec H₂O, puis séché sur Na₂SO₄ et concentré sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène pour éluer la porphyrine symétrique puis CH₂Cl₂ pour éluer la porphyrine **9**) pour conduire à 100 mg de porphyrine H₂PNH₂ **9** sous forme d'une poudre violette (0.63%).

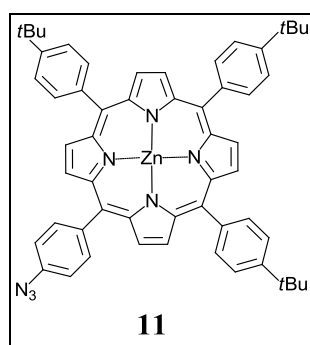
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): δ 8.95-8.84 (m, 8H, arom H), 8.15 (d, 6H, arom H), 8.02 (d, 2H, arom H), 7.76 (d, 6H, arom H), 7.06 (d, 2H, arom H), 4.05 (s, 2H, NH_2), 1.61 (s, 27H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -2.74 (s, 2H, NH). ^{13}C -RMN (125 MHz, CDCl_3): δ 150.38, 145.90, 139.25, 135.75, 134.47, 123.56, 120.03, 119.87, 113.45, 34.88, 31.69, 29.70. FT-IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3315, 3026, 2958, 2901, 2865, 1619, 1513, 1470, 1397, 1348, 1267. MALDI-TOF MS $\text{C}_{56}\text{H}_{55}\text{N}_5$ (797.45) $m/z = 797.47$ [M^+]

7.3.4 Synthèse de la porphyrine H_2PN_3 **10**



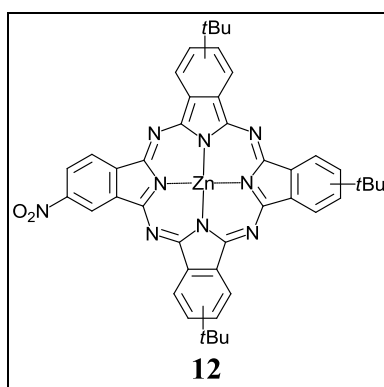
A une solution de H_2PNH_2 **9** (100 mg, 0,126 mmol, 1 eq) dans 20 ml de THF, est additionné de l'acide trifluoroacétique (TFA) (200 μl). Une solution de NaNO_2 (26 mg, 0.38 mmol, 3eq) dans 400 μl d'eau est ensuite ajoutée, et une autre solution de NaN_3 (82 mg, 1.26 mmol, 10 eq) dans 500 μl d'eau est enfin ajoutée. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 2h. Après la réaction, il est neutralisé par une solution de NaHCO_3 saturée, extrait avec du CH_2Cl_2 (100 ml), lavé 2 fois avec H_2O (20 ml). La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 , filtrée puis concentrée sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène) pour conduire à 96 mg de H_2PN_3 **10** sous forme de solide violet (92.7%).

^1H -RMN (500 MHz, CDCl_3): δ 8.87-8.84 (m, 8H, arom H), 8.15 (d, 2H, arom H), 8.02 (d, 6H, arom H), 7.76 (d, 6H, arom H), 7.06 (d, 2H, arom H), 4.02 (s, 2H, NH_2), 1.61 (s, 27H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -2.73 (s, 2H, NH). FT-IR (KBr): ν (cm^{-1}) 3026, 2958, 2865, 2122, 2085, 1492, 1472, 1348, 1288, 1267, 1220, 1180, 1107, 981, 966, 801, 730. UV-Vis (NMP) λ_{max} (nm) 425, 558, 596. MALDI-TOF MS $\text{C}_{56}\text{H}_{53}\text{N}_7$ (824.07) $m/z = 824.34$ [M^+]

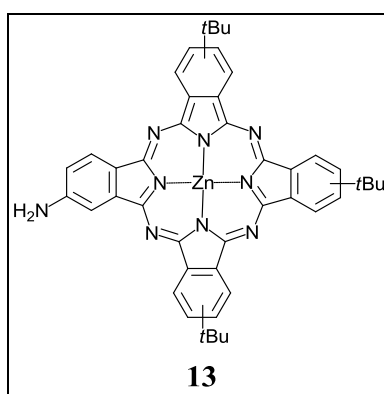
7.3.5 Synthèse de la porphyrine de zinc ZnPN₃ **11**

La porphyrine H₂PN₃ **10** (100mg, 0,12 mmol) est dissoute dans 100 ml de CH₂Cl₂ et on ajoute une solution saturée d'acétate de zinc dans le méthanol (3 ml). Le mélange est agité à reflux pendant 1 heure, puis refroidi. La phase organique est lavée à l'eau déminéralisée, séchée sur Na₂SO₄, filtrée puis concentrée sous pression réduite pour conduire à 88 mg de produit **11** avec un rendement 83%.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ 9.05-8.93 (m, 8H, arom H), 8.21 (d, 2H, arom H), 8.15 (d, 6H, arom H), 7.76 (d, 6H, arom H), 7.38 (d, 2H, arom H), 1.62 (s, 27H, C(CH₃)₃). FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3026, 2958, 2865, 2122, 2085, 1492, 1472, 1348, 1288, 1267, 1220, 1180, 1107, 981, 966, 801, 730. UV-Vis (NMP) λ_{max} (nm) 425, 558, 596. MALDI-TOF MS C₅₆H₅₁N₇Zn (885.35) *m/z* = 885.34 [M⁺].

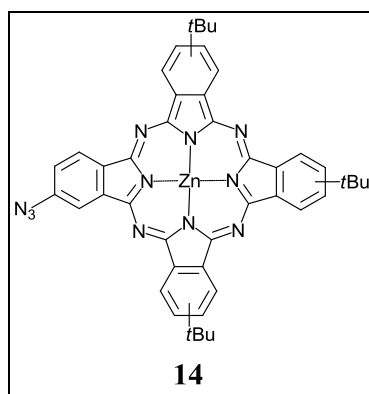
7.3.6 Synthèse de la phtalocyanine de zinc ZnPcNO₂ **12**

Dans des conditions sans solvant, le 4-*tert*-butylphthalonitrile (500mg, 2.71 mmol, 3 eq), le 4-nitrophthalonitrile (157 mg, 0.904 mmol, 1 eq) et Zn(OAc)₂.2H₂O (794 mg, 3.62 mmol, 4 eq) sont chauffés à 160°C pendant 3h. Le mélange réactionnel est repris dans 200 ml d'acétone, filtré pour éliminer le Zn(OAc)₂.2H₂O résiduel, puis concentré sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène/EtOAc= 90:10) pour conduire à 300 mg de l'ensemble des 2 produits phtalocyanine symétrique et ZnPcNO₂ **12**.

7.3.7 Synthèse de la phtalocyanine de zinc ZnPcNH₂ **13**

A une solution du mélange des 2 produits phtalocyanine symétrique et ZnPcNO₂ **12** (300 mg) dans 15 ml de DMF et 1 ml de l'eau, est ajouté le Na₂S (400 mg, 4eq). Le mélange réactionnel est agité à 60°C pendant 2h. Après la réaction, 100 ml d'eau sont ajoutés. Le précipité est recueilli par filtration puis séché sous vide. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène/EtOAc= 85:15) pour conduire à 110 mg de ZnPcNH₂ **13** sous forme de solide de couleur vert foncé (16%).

MALDI-TOF MS C₄₄H₄₁N₉Zn (759.28) m/z = 759.24 [M⁺].

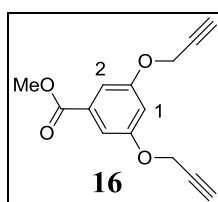
7.3.8 Synthèse de la phtalocyanine de zinc ZnPcN₃ **14**

A une solution de ZnPcNH₂ **13** (110mg, 0.144 mmol, 1eq) dans 20 ml de THF, est additionné de l'acide trifluoroacétique (TFA) (200 µl). Une solution de NaNO₂ (30 mg, 0.432 mmol, 3eq) dans 400 µl d'eau est ensuite ajoutée, et une autre solution de NaN₃ (94 mg, 1.44 mmol, 10 eq) dans 500 µl d'eau est enfin ajoutée. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 2h. La réaction est neutralisée par une solution de NaHCO₃ saturée, extraite avec du CH₂Cl₂ (100 ml), lavée 2 fois avec H₂O (20 ml). La phase organique est séchée sur Na₂SO₄, filtrée puis concentrée sous pression réduite. Le résidu est purifié par

chromatographie sur gel de silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O} = 95:5, 90:10$) pour conduire à 60 mg de ZnPcN_3 **14** (53%) sous forme de solide bleu.

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 8.80-6.10 (m, 12H, arom. H), 1.75-1.35 (s, 27H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). FT-IR (KBr) ν (cm^{-1}) 2951, 2852, 2102 (N_3), 1609, 1484, 1389, 1329, 1254, 1146, 1084, 1044, 920, 825, 743, 671, 525. UV-Vis (toluène) λ_{max} (nm) 679, 612, 347. MALDI-TOF MS $\text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{N}_{11}\text{Zn}$ (785,27) $m/z = 785.33$ [M^+].

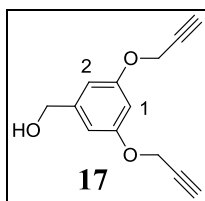
7.3.9 Synthèse du 3,5-bis(propargyloxy)benzoate de méthyle **16**



A une solution de 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle **15** (5 g, 0.03 mol, 1eq), de K_2CO_3 (21 g, 0.15 mol, 5 eq), dans 100 ml de DMF, est ajoutée le bromure de propargyle (7.95 ml, 0.09 mol, 3 eq). Le mélange réactionnel est agité à 80°C pendant 16h sous azote. Le mélange réactionnel est filtré puis rincé avec CH_2Cl_2 (50 ml). La phase organique est lavée avec H_2O , puis séchée sur Na_2SO_4 et concentrée sous pression réduite. Le résidu est cristallisé dans le MeOH pour conduire à 3.5 g de 3,5-bis(propargyloxy)benzoate de méthyle **16** sous forme de cristaux jaunes (47%).

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.30 (d, 2H, arom. H_2), 6.81 (t, 1H, arom. H_1), 4.71 (d, 4H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.91 (s, 3H, CH_3O), 2.54 (t, 2H, $\text{C}\equiv\text{CH}$).

7.3.10 Synthèse de l'alcool 3,5-bis(propargyloxy)benzylique **17**

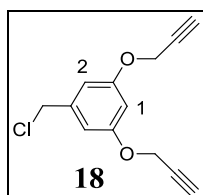


A une suspension de LiAlH_4 (0.91g, 0.025 mol, 1.5 eq) dans 100 ml de THF anhydre, refroidie à 0°C , est additionnée goutte à goutte une solution de 3,5-bis(propargyloxy)benzoate de méthyle **16** (3.5 g, 0.016 mol, 1eq) dans 100 ml de THF. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 16h. Une solution de KOH 2N (20 ml) est additionnée très lentement. La suspension est agitée à température ambiante pendant 15 min et de l'éther est ajouté (50 ml). Les sels formés sont éliminés par filtration et rincés abondamment avec de

l'éther (4×30 ml). Les filtrats réunis sont concentrés sous pression réduite pour conduire à 2.7 g d'alcool 3,5-bis(propargyloxy)benzylique **17** sous forme de solide blanc (78%).

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 6.56 (d, 2H, arom. H₂), 6.46 (t, 1H, arom. H₁), 4.61 (d, 4H, CH₂C≡CH), 4.45 (s, 2H, CH₂O), 2.46 (t, 2H, C≡CH).

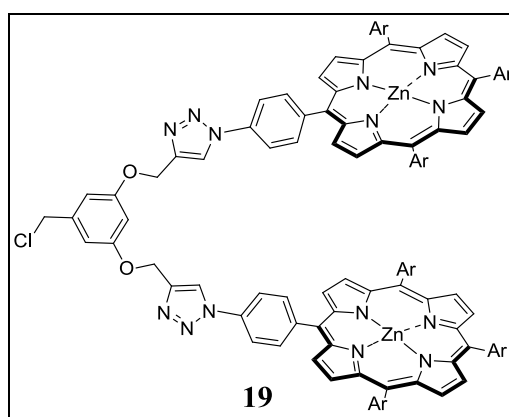
7.3.11 Synthèse du chlorure de 3,5-bis(propargyloxy)benzyle **18**



A une solution de l'alcool 3,5-bis(propargyloxy)benzylique **17** (2.7 g, 0.013 mol, 1eq), de pyridine (2 ml, 0.026 mol, 2 eq), dans 100 ml de CH₂Cl₂ anhydre à 0°C, est additionnée goutte à goutte une solution de chlorure de thionyle (1.36 ml, 0.019 mol, 1.5eq) dans 20 ml de CH₂Cl₂ anhydre. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 16h sous azote. La réaction est arrêtée par H₂O. La phase organique est lavée avec H₂O (50 ml), puis séchée sur Na₂SO₄ et concentrée sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (CH₂Cl₂/heptane = 1:1 puis 2:1) pour conduire à 1.5 g de chlorure de 3,5-bis(propargyloxy)benzyle **18** sous forme de solide blanc (52%).

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 6.65 (d, 2H, Arom. H₂), 6.57 (t, 1H, Arom. H₁), 4.67 (d, 4H, CH₂O), 4.52 (s, 2H, CH₂Cl), 2.54 (t, 2H, C≡CH).

7.3.12 Synthèse du dendron de porphyrine Cl-2ZnP **19**

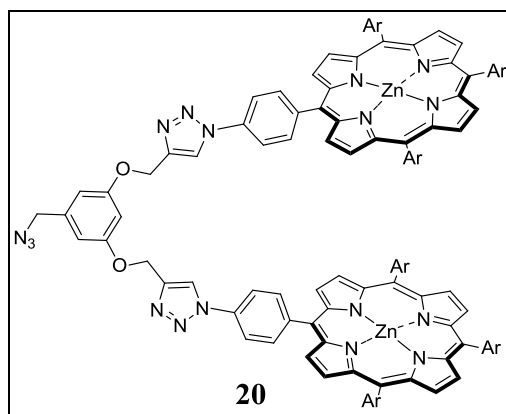


Une solution de chlorure de 3,5-bis(propargyloxy)benzyle **18** (14.7 mg, 0.065 mmol, 1eq), de ZnPN₃ **11** (120 mg, 0.135 mmol, 2.1 eq), de ligand tris-(hydroxypropyltriazolyméthyl)amine² (5mg) dans 20 ml de THF contenant de l'eau (1 ml) est préparée. L'oxygène est éliminé du mélange et remplacé par de l'argon par plusieurs cycles de congélation suivis de mises sous

vide. Le catalyseur $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ (25 mg, 0.065 mmol, 1 eq) et de la lutidine (200 μl) sont ensuite additionnés. Le mélange est de nouveau dégazé puis la réaction est agitée à 40°C pendant 16h. A la fin de la réaction, 100 ml de CH_2Cl_2 est ajouté et la solution est lavée 2 fois avec H_2O (50 ml). La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 , filtrée puis concentrée sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène, puis CH_2Cl_2 , puis $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O} = 95:5$) pour conduire à 10 mg de Cl-ZnP **23** et 120 mg de Cl-2ZnP **19** (92%) sous forme de solide violet.

^1H -RMN (300 MHz, toluène- d_8 , 60°C) δ 9.15 (d, 4H, arom H), 9.11-9.06 (m, 8H, arom H), 8.94 (d, 4H, arom H), 8.31 (d, 4H, arom H), 8.26 (d, 8H, arom H), 8.05 (d, 4H, arom H), 7.05 (d, 4H, arom H), 6.79 (s, 2H, arom H), 6.57 (d large, 2H, arom H), 6.25 (signal large, 1H, arom H), 4.25 (s, 2H, CH_2Cl), 3.61 (s large, 4H, OCH_2), 1.49 (s, 54H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). FT-IR (KBr) ν (cm^{-1}) 2957, 2924, 2901, 2865, 1595, 1524, 1490, 1459, 1394, 1362, 1338, 1267, 1205, 1150, 1109, 1067, 1039, 998, 853, 811, 796, 719, 582. UV-vis (toluène) λ_{max} (nm) 424, 550, 590. MALDI-TOF MS $\text{C}_{125}\text{H}_{113}\text{ClN}_{14}\text{O}_2\text{Zn}_2$ (2004.74) $m/z = 2004.68$ [M^+].

7.3.13 Synthèse du dendron de porphyrine N_3 -2ZnP **20**

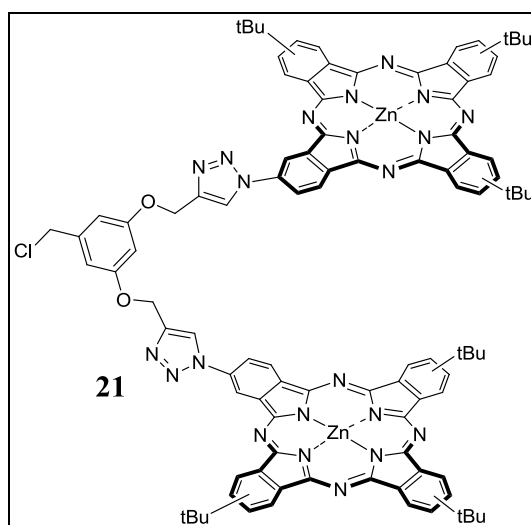


A une solution de Cl-2ZnP **19** (100 mg, 0.05 mmol, 1eq) dans 20 ml de THF, est additionné de l'azoture de sodium NaN_3 (162 mg, 2.5 mmol, 50 eq) dans 1 ml d'eau. Le mélange réactionnel est agité à reflux à 65°C pendant 16h. Après la réaction, 50 ml de CH_2Cl_2 est ajouté. La phase organique est lavée 2 fois avec H_2O (20 ml), puis séchée sur Na_2SO_4 et concentrée sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène/THF= 90:10) pour conduire à 95 mg de N_3 -2ZnP **20** (94%) sous forme de solide violet.

^1H -RMN (300 Hz, toluène- d_8 , 60°C) δ 9.14 (d, 4H, arom H), 9.10-9.05 (m, 8H, arom H), 8.93 (d, 4H, arom H), 8.30 (d, 4H, arom H), 8.25 (d, 8H, arom H), 8.06 (d, 4H, arom H), 7.15

(d, 4H, arom H), 6.91 (s, 2H, arom H), 6.44 (d large, 2H, arom H), 6.35 (signal large, 1H, arom H), 3.82 (signal large, 6H, CH₂N and OCH₂), 3.61 (s large, 4H, CH₂N), 1.49 (s, 54H, C(CH₃)₃). FT-IR (KBr) ν (cm⁻¹) 2954, 2924, 2901, 2864, 2095, 1594, 1523, 1490, 1458, 1393, 1362, 1338, 1266, 1204, 1150, 1108, 1066, 1039, 997, 852, 810, 796, 719, 581. UV-vis (toluène) λ_{max} (nm) 425, 552, 592. MALDI-TOF MS C₁₂₅H₁₁₃N₁₇O₂Zn₂ (2011.78) m/z = 2011.84 [M⁺].

7.3.14 Synthèse du dendron de phtalocyanine Cl-2ZnPc 21



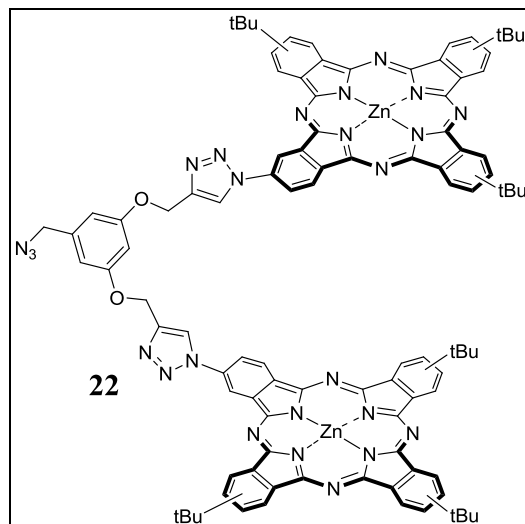
Une solution de chlorure de 3,5-bis(propargyloxy)benzyle **18** (7.5 mg, 0.032 mmol, 1eq), de ZnPcN₃ **14** (50 mg, 0.064 mmol, 2 eq), de ligand tris-(hydroxypropyltriazolyméthyl)amine (5mg) dans 20 ml de THF contenant de l'eau (1 ml) est préparée. L'oxygène est éliminé du mélange et remplacé par de l'argon par plusieurs cycles de congélation suivis de mises sous vide. Le catalyseur Cu(MeCN)₄PF₆ (11 mg, 0.032 mmol, 1 eq) et de la lutidine (200 μ l) sont ensuite additionnés. Le mélange est de nouveau dégazé puis la réaction est agitée à 40°C pendant 16h. A la fin de la réaction, 100 ml de CH₂Cl₂ est ajouté et la solution est lavée 2 fois avec H₂O (50 ml). La phase organique est séchée sur Na₂SO₄, filtrée puis concentrée sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène/THF = 95 :5) pour conduire à 8 mg de Cl-ZnPc (22.5%) et 44 mg de Cl-2ZnPc **21** (77%) sous forme de solide bleu foncé.

Cl-ZnPc : MALDI-TOF MS C₇₈H₂₄N₄O₈ (1019.32) m/z = 1022,37 [M⁺]

Cl-2ZnPc **21** : ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃+2 gouttes mixte 1/1 THF-d₈/pyridine-d₅) δ 9.50-6.50 (m, 29H, Arom. H), 5.70-5.55 (s large, 4H, CH₂O) 4.62-4.53 (s large, 2H, CH₂Cl) 2.00-1.60 (m, 54H, C(CH₃)₃). FT-IR (KBr) ν (cm⁻¹) 2953, 2856, 1717, 1612, 1488, 1441, 1389,

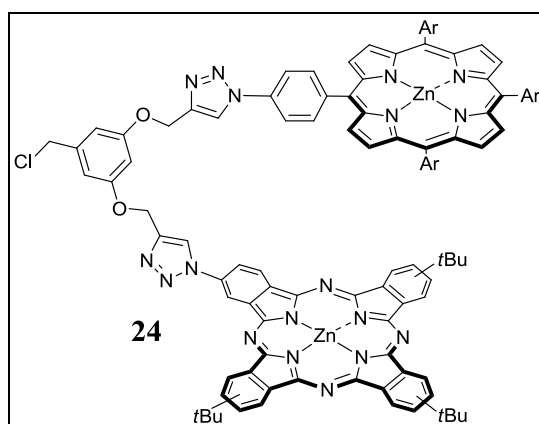
1314, 1255, 1148, 1085, 1046, 918, 827, 746, 670, 526. UV-Vis (toluène) λ_{max} (nm) 685, 675, 612, 348. MALDI-TOF MS $\text{C}_{101}\text{H}_{89}\text{ClN}_{22}\text{O}_2\text{Zn}_2$ (1804.58) $m/z = 1804,61$ [M^+]

7.3.15 Synthèse du dendron de phtalocyanine N_3 -2ZnPc **22**



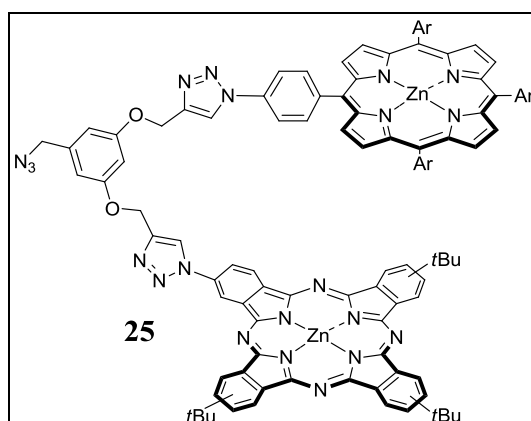
A une solution de Cl-2ZnPc **21** (45 mg, 0.025 mmol, 1eq) dans 20 ml de THF, est additionné de l'azoture de sodium NaN_3 (81.3 mg, 1.25 mmol, 50 eq) dans 1 ml d'eau. Le mélange réactionnel est agité à reflux à 65°C pendant 16h. Après la réaction, 50 ml de CH_2Cl_2 est ajouté. La phase organique est lavée 2 fois avec H_2O (20 ml), puis séchée sur Na_2SO_4 et concentrée sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène/THF= 90:10) pour conduire à 40 mg de N_3 -ZnPc **22** (88%) sous forme de solide bleu.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 + 2 gouttes mixte 1/1 THF- d_8 /pyridine- d_5) δ 9.55-6.45 (m, 29H, Arom. H), 5.70-5.55 (s large, 4H, CH_2O) 4.35-4.25 (s, 2H, CH_2N_3) 2.00-1.60 (m, 54H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). FT-IR (KBr) ν (cm^{-1}) 2953, 2864, 2098, 1613, 1488, 1459, 1392, 1366, 1329, 1255, 1147, 1086, 1043, 918, 828, 746, 671, 526. UV-Vis (toluène) λ_{max} (nm) 675, 644, 342. MALDI-TOF MS $\text{C}_{101}\text{H}_{89}\text{N}_{25}\text{O}_2\text{Zn}_2$ (1811.62) $m/z = 1811.72$ [M^+].

7.3.16 Synthèse du dendron mixte Cl-ZnP/ZnPc **24**

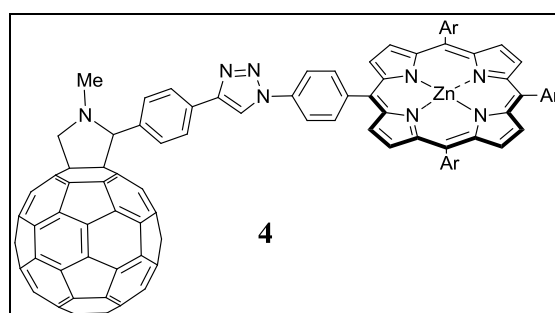
Une solution de Cl-ZnP **23** (20 mg, 0.020 mmol, 1eq), de ZnPcN₃ **14** (17.5 mg, 0.020 mmol, 1eq), de ligand tris-(hydroxypropyltriazolylméthyl)amine (5mg) dans 20 ml de THF contenant de l'eau (1 ml) est préparée. L'oxygène est éliminé du mélange et remplacé par de l'argon par plusieurs cycles de congélation suivis de mises sous vide. Le catalyseur Cu(MeCN)₄PF₆ (7.3 mg, 0.020 mmol, 1 eq) et de la lutidine (200 µl) sont ensuite additionnés. Le mélange est de nouveau dégazé puis la réaction est agitée à 40°C pendant 16h. A la fin de la réaction, 100 ml de CH₂Cl₂ est ajouté et la solution est lavée 2 fois avec H₂O (50 ml). La phase organique est séchée sur Na₂SO₄, filtrée puis concentrée sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène/THF = 95:5, 90:10, 85:15) pour conduire à 35 mg de Cl-ZnP/ZnPc **24** (91%) sous forme de solide vert foncé.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃+2 gouttes mixte 1/1 THF-d₈ pyridine-d₅) δ 9.90-6.50 (m, 41H, Arom. H), 5.60-5.45 (m, 4H, CH₂O) 4.60-4.46 (m, 2H, CH₂Cl) 1.90-1.20 (m, 54H, C(CH₃)₃). FT-IR (KBr) ν (cm⁻¹) 2953, 2854, 1718, 1612, 1489, 1456, 1390, 1313, 1255, 1147, 1085, 1044, 918, 830, 762, 746, 676, 526. UV-Vis (toluène) λ_{max} (nm) 698, 550, 424, 346. MALDI-TOF MS C₁₁₃H₁₀₁ClN₁₈O₂Zn (1904.66) m/z = 1904.69 [M⁺].

7.3.17 Synthèse du dendron mixte N₃-ZnP/ZnPc 25

A une solution de Cl-ZnP/ZnPc **24** (47 mg, 0.0246 mmol, 1eq) dans 20 ml de THF, est additionné de l'azoture de sodium NaN₃ (80 mg, 1.23 mmol, 50 eq) dans 1 ml d'eau. Le mélange réactionnel est agité à reflux à 65°C pendant 16h. Après la réaction, 50 ml de CH₂Cl₂ est ajouté. La phase organique est lavée 2 fois avec H₂O (20 ml), puis séchée sur Na₂SO₄ et concentrée sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène/THF= 90:10) pour conduire à 40 mg de N₃-ZnP/ZnPc **25** (85%) sous forme de solide vert foncé.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃+2 gouttes mixte 1/1 THF-d₈ pyridine-d₅) δ 9.80-6.50 (m, 41H, Arom. H), 5.60-5.40 (m, 4H, CH₂O) 4.33-4.20 (m, 2H, CH₂N₃) 1.90-1.20 (m, 54H, C(CH₃)₃). FT-IR (KBr) ν (cm⁻¹) 2956, 2864, 2097, 1611, 1490, 1441, 1392, 1363, 1335, 1258, 1153, 1088, 1043, 996, 921, 859, 808, 794, 748, 691, 576, 525. UV-Vis (toluène) λ_{max} (nm) 702, 549, 424, 345. MALDI-TOF MS C₁₁₃H₁₀₁N₂₁O₂Zn₂ (1911.70) m/z = 1911.88 [M⁺].

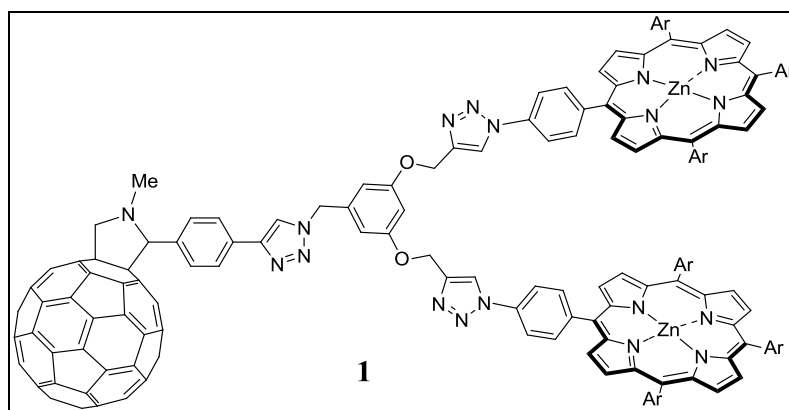
7.3.18 Synthèse de C₆₀-ZnP 4

Du C₆₀-TMS **6** (15 mg, 0.016 mmol, 1 eq) est agité à 0°C dans 20 ml de THF anhydre pendant 20 minutes pour obtenir la dissolution totale, du fluorure de tétra-*n*-butylammonium TBAF (20 µl, 0.02 mmol, 1.2 eq) est ajouté et la réaction est agitée pendant 1h à température ambiante. Après la réaction, une pointe de spatule de silice est ajoutée afin de neutraliser

l'excès de TBAF. A cette solution sont ajoutés : ZnPN₃ **11** (12 mg, 0.013 mmol, 1 eq), le ligand tris-(hydroxypropyltriazolylméthyl)amine (5mg), du THF (5 ml), de l'eau (1 ml) et de la lutidine (200 µl). L'oxygène est éliminé du mélange et remplacé par de l'argon par plusieurs cycles de congélation suivis de mises sous vide. Le catalyseur Cu(MeCN)₄PF₆ (5 mg, 0.013 mmol, 1 eq) est ensuite additionné et la réaction est agitée à température ambiante pendant 48h. Après la réaction, le mélange est lavé avec du CH₂Cl₂ (100 ml), lavé 2 fois avec H₂O (50 ml), puis séché sur Na₂SO₄ et concentré sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène/THF = 95:5) pour conduire à 13 mg de C₆₀-2ZnP **4** (54%) sous forme de poudre rose foncé.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 9.04 (d, 2H, Arom. H), 8.98 (s, 4H, Arom. H), 8.94 (d, 2H, Arom. H), 8.66 (s, 1H, Arom. H), 8.38 (d, 2H, Arom. H), 8.23 (d, 2H, Arom. H), 8.20-8.10 (m, 8H, Arom. H), 7.97-7.85 (signal large, 2H, Arom. H), 7.82-7.71 (m, 6H, Arom. H), 4.90 (d, 1H, H pyrrolidine), 4.85 (s, 1H, H pyrrolidine), 4.17 (d, 1H, H pyrrolidine), 2.86 (s, 3H, NCH₃), 1.63 (s, 27H, C(CH₃)₃). FT-IR (KBr) ν (cm⁻¹) 2953, 2924, 2901, 2863, 2779, 1523, 1490, 1460, 1395, 1361, 1336, 1266, 1205, 1108, 1069, 999, 851, 810, 796, 719, 668, 575, 552, 526. UV-Vis (toluène) λ_{max} (nm) 425, 550, 589, 708. MALDI-TOF MS C₁₂₇H₆₂N₈Zn (1762.44) *m/z* = 1762.41 [M⁺].

7.3.19 Synthèse de C₆₀-2ZnP **1**

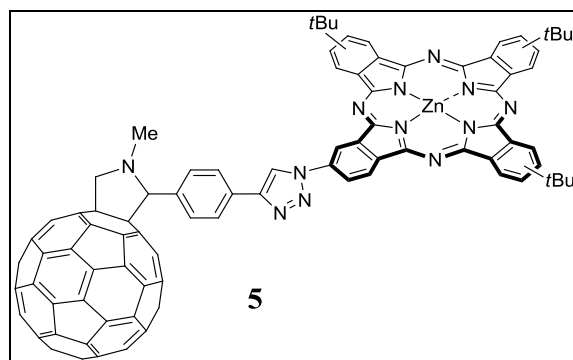


Du C₆₀-TMS **6** (70 mg, 0.075 mmol, 1 eq) est agité à 0°C dans 20 ml de THF anhydre pendant 20 minutes pour obtenir la dissolution totale, du fluorure de tétra-*n*-butylammonium TBAF (90 µl, 0.09 mmol, 1.2 eq) est ajouté et la réaction est agitée pendant 1h à température ambiante. Après la réaction, une pointe de spatule de silice est ajoutée afin de neutraliser l'excès de TBAF. A cette solution sont ajoutés : N₃-2ZnP **20** (95 mg, 0.047 mmol, 1 eq), le ligand tris-(hydroxypropyltriazolylméthyl)amine (5mg), du THF (5 ml), de l'eau (1 ml) et de la lutidine (200 µl). L'oxygène est éliminé du mélange et remplacé par de l'argon par

plusieurs cycles de congélation suivis de mises sous vide. Le catalyseur $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ (18 mg, 0.047 mmol, 1 eq) est ensuite additionné et la réaction est agitée à température ambiante pendant 48h. Après la réaction, le mélange est lavé avec du CH_2Cl_2 (100 ml), lavé 2 fois avec H_2O (50 ml), puis séché sur Na_2SO_4 et concentré sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène/THF = 90:10) pour conduire à 51 mg de C_{60} -2ZnP **1** (37%) sous forme de poudre rose foncé.

^1H -RMN (300 MHz, toluène d_8 , 60°C) δ 9.05 (d, 4H, Arom. H), 8.98 (s, 8H, Arom. H), 8.81 (d, 4H, Arom. H), 8.35-8.20 (m, 12H, Arom. H), 7.91 (d large, 6H, Arom. H), 7.75-7.62 (m, 14H, Arom. H), 7.43 (d, 4H, Arom. H), 7.33 (s, 2H, Arom. H), 6.61-6.45 (signaux larges, 4H, Arom. H), 5.00-4.80 (m large, 2H, CH_2N), 4.50-4.10 (s large, 4H, CH_2O), 4.04 (d, 1H, H pyrrolidine), 4.01 (s, 1H, H pyrrolidine), 3.29 (d, 1H, H pyrrolidine), 2.42 (s, 3H, NCH_3), 1.52 (s, 54H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). FT-IR (KBr) ν (cm^{-1}) 2954, 2923, 2902, 2863, 1596, 1524, 1492, 1460, 1393, 1362, 1337, 1267, 1205, 1151, 1109, 1067, 1039, 998, 852, 810, 796, 720, 668, 576. UV-Vis (toluène) λ_{max} (nm) 428, 553, 591. MALDI-TOF MS $\text{C}_{196}\text{H}_{124}\text{N}_{18}\text{O}_2\text{Zn}_2$ (2888.87) $m/z = 2888.80$ [M^+].

7.3.20 Synthèse de C_{60} -ZnPc **5**

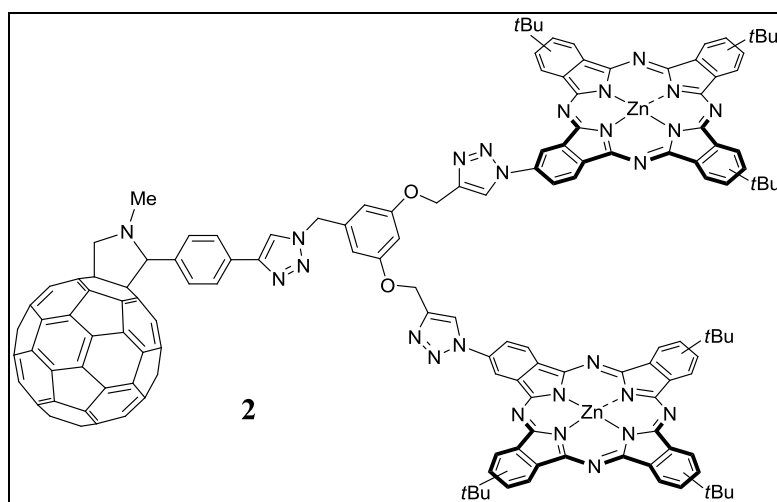


Du C_{60} -TMS **6** (28 mg, 0.030 mmol, 1 eq) est agité à 0°C dans 20 ml de THF anhydre pendant 20 minutes pour obtenir la dissolution totale, du fluorure de tétra-*n*-butylammonium TBAF (20 μl , 0.02 mmol, 1.2 eq) est ajouté et la réaction est agitée pendant 1h à température ambiante. Après la réaction, une pointe de spatule de silice est ajoutée afin de neutraliser l'excès de TBAF. A cette solution sont ajoutés : ZnPcN_3 **14** (16 mg, 0.020 mmol, 1 eq), le ligand tris-(hydroxypropyltriazolylméthyl)amine (5mg), du THF (5 ml), de l'eau (1 ml) et de la lutidine (200 μl). L'oxygène est éliminé du mélange et remplacé par de l'argon par plusieurs cycles de congélation suivis de mises sous vide. Le catalyseur $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ (8 mg, 0.020 mmol, 1 eq) est ensuite additionné et la réaction est agitée à température ambiante pendant 48h. Après la réaction, le mélange est lavé avec du CH_2Cl_2 (100 ml), lavé 2 fois avec

H₂O (50 ml), puis séché sur Na₂SO₄ et concentré sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène/THF = 95:5) pour conduire à 12 mg de C₆₀-ZnPc **5** (36%) sous forme de poudre verte.

FT-IR (KBr) ν (cm⁻¹) 2961, 2930, 1610, 1530, 1490, 1465, 1390, 1352, 1260, 1225, 1161, 1085, 1067, 1039, 998, 852, 810, 796, 720, 668, 556. UV-Vis (toluène) λ_{\max} (nm) 350, 670. MALDI-TOF MS C₁₁₅H₅₀N₁₂Zn (1662,35) m/z = 1662,37 [M⁺]

7.3.21 Synthèse de C₆₀-2ZnPc **2**

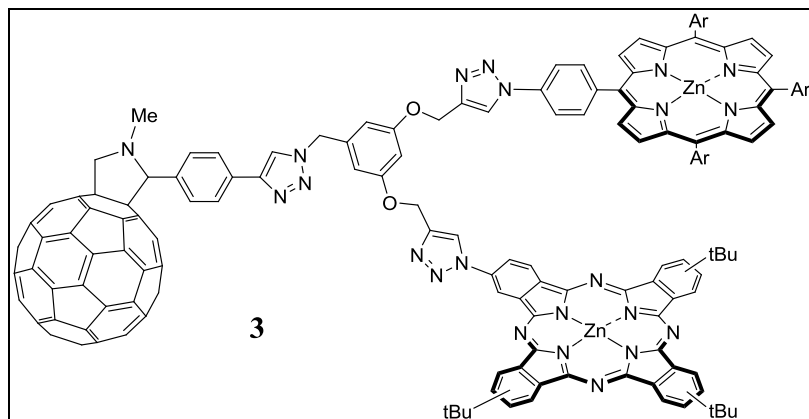


Du C₆₀-TMS **6** (40 mg, 0.043 mmol, 1 eq) est agité à 0°C dans 20 ml de THF anhydre pendant 20 minutes pour obtenir la dissolution totale, du fluorure de tétra-*n*-butylammonium TBAF (60 μ l, 0.06 mmol, 1.4 eq) est ajouté et la réaction est agitée pendant 1h à température ambiante. Après la réaction, une pointe de spatule de silice est ajoutée afin de neutraliser l'excès de TBAF. A cette solution sont ajoutés : N₃-2ZnPc **22** (60 mg, 0.033 mmol, 1 eq), le ligand tris-(hydroxypropyltriazolylméthyl)amine (5mg), du THF (5 ml), de l'eau (1 ml) et de la lutidine (200 μ l). L'oxygène est éliminé du mélange et remplacé par de l'argon par plusieurs cycles de congélation suivis de mises sous vide. Le catalyseur Cu(MeCN)₄PF₆ (13 mg, 0.033 mmol, 1 eq) est ensuite additionné et la réaction est agitée à température ambiante pendant 48h. Après la réaction, le mélange est lavé avec du CH₂Cl₂ (100 ml), lavé 2 fois avec H₂O (50 ml), puis séché sur Na₂SO₄ et concentré sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène/THF = 90:10) pour conduire à 26 mg de C₆₀-2ZnPc **2** (78%) sous forme de poudre bleu foncé.

FT-IR (KBr) ν (cm⁻¹) 2960, 2931, 1720, 1606, 1578, 1432, 1405, 1380, 1340, 1315, 1262, 1201, 1093, 1062, 1047, 1039, 998, 852, 810, 790, 723, 640, 560. UV-Vis (toluène + goutte

THF) λ_{\max} (nm) 350, 670. MALDI-TOF MS $C_{172}H_{100}N_{26}O_2Zn_2$ (2693.57) $m/z = 2693.79$ $[M^+]$.

7.3.22 Synthèse de C_{60} -ZnP/ZnPc **3**

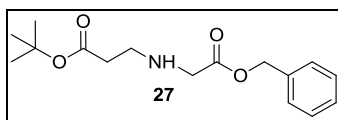


Du C_{60} -TMS **6** (28 mg, 0.03 mmol, 1 eq) est agité à 0°C dans 20 ml de THF anhydre pendant 20 minutes pour obtenir la dissolution totale, du fluorure de tétra-*n*-butylammonium TBAF (40 μ l, 0.04 mmol, 1.2 eq) est ajouté et la réaction est agitée pendant 1h à température ambiante. Après la réaction, une pointe de spatule de silice est ajoutée afin de neutraliser l'excès de TBAF. A cette solution sont ajoutés : N_3 -ZnP/ZnPc **25** (35 mg, 0.018 mmol, 1 eq), le ligand tris-(hydroxypropyltriazolyméthyl)amine (5mg), du THF (5 ml), de l'eau (1 ml) et de la lutidine (200 μ l). L'oxygène est éliminé du mélange et remplacé par de l'argon par plusieurs cycles de congélation suivis de mises sous vide. Le catalyseur $Cu(MeCN)_4PF_6$ (7 mg, 0.018 mmol, 1 eq) est ensuite additionné et la réaction est agitée à température ambiante pendant 48h. Après la réaction, le mélange est lavé avec du CH_2Cl_2 (100 ml), lavé 2 fois avec H_2O (50 ml), puis séché sur Na_2SO_4 et concentré sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène/THF = 90:10) pour conduire à 22 mg de C_{60} -ZnP/ZnPc **3** (43%) sous forme de poudre vert foncé.

FT-IR (KBr) ν (cm^{-1}) 2957, 2927, 2910, 1610, 1545, 1424, 1407, 1335, 1312, 1307, 1260, 1190, 1091, 1065, 1023, 998, 852, 810, 793, 710, 648, 563. UV-Vis (toluène + goutte THF) λ_{\max} (nm) 350, 430, 560, 605, 680. MALDI-TOF MS $C_{184}H_{112}N_{22}O_2Zn_2$ (2973.76) $m/z = 2973.92$ $[M^+]$.

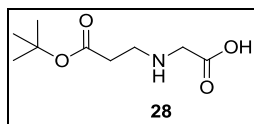
7.4 Chapitre 4

7.4.1 Synthèse du composé 27



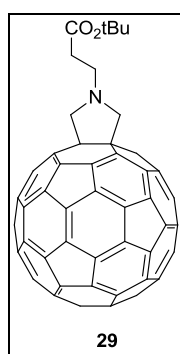
A une solution de β -alanine **26** (4.6 g, 25 mmol, 1.4 eq) dans le THF (100 ml), du bromoacétate de benzyle (4.1 g, 18 mmol, 1 eq), la *N,N*-diisopropyléthylamine DIEA (13 ml, 75 mmol, 3eq) sont ajoutés. La réaction est agitée à température ambiante pendant 16h. Après la réaction, 100 ml de CH_2Cl_2 est ajouté. La phase organique est lavée 2 fois avec H_2O (50 ml), puis séchée sur Na_2SO_4 et concentrée sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc} = 50:50$) pour conduire à 3.6 g de *t*-butyl 3-((2-(benzyloxy)-2-oxoethyl)amino)propanoate **27** (60%) sous forme de poudre blanche.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.47-7.38 (m, 5H, Arom. H), 5.25 (s, 2H, CH_2O), 3.51 (s, 2H, $\text{NHCH}_2\text{C=O}$), 2.94 (t, 2H, CH_2NH), 2.51 (t, 2H, CH_2COO), 2.01 (s, 1H, NH), 1.38 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

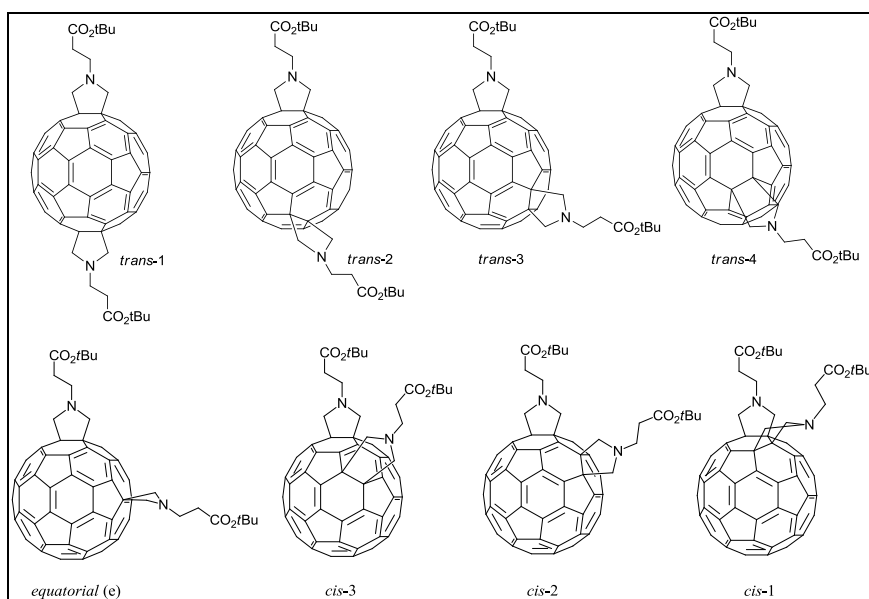
7.4.2 Synthèse de l' α -aminoacide 28

A une solution du composé **27** (3.6 g, 12mmol, 1eq) dans 100 ml d'EtOH, sont ajoutés 10% de Pd/C (100 mg). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante sous hydrogène pendant 16h. Le mélange réactionnel est filtré sur célite avec l'EtOAc (200ml) et le produit α -aminoacide **28** est isolé et séché sous vide ; on obtient une quantité de 2.1 g (88%).

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 11.01 (s, 1H, COOH), 3.49 (s, 2H, NHCH_2CO), 2.91 (t, 2H, CH_2NH), 2.53 (t, 2H, CH_2COO), 2.00 (s, 1H, NH), 1.39 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

7.4.3 Synthèse de la fulléropyrrolidine mono-adduit **29**

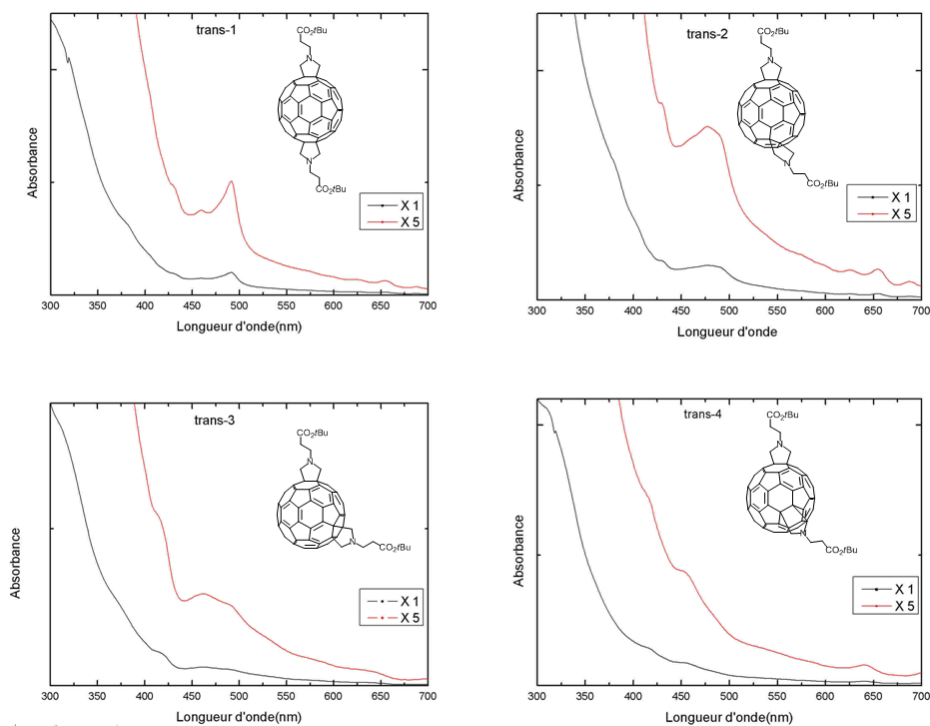
100 mg (0.14 mmol, 1 équivalent) du fullerène C_{60} sont dissous dans 100 ml de toluène anhydre. Après dissolution totale, l' α -aminoacide **28** (28.20 mg, 0.14 mmol, 1 eq) et le paraformaldéhyde (41.63 mg, 1.40 mmol, 10 eq) sont introduits. La solution est agitée à reflux à 120°C pendant 16h. Après la réaction, le solvant est évaporé. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne (toluène) pour conduire à 40 mg de mono-adduit **29** sous forme de poudre de couleur brune (rendement 43.5%) prête pour l'étape suivante.

7.4.4 Synthèse des fulléropyrrolidines bis-adduits **30**

La synthèse est identique à celle du mono-adduit. On introduit de la fulléropyrrolidine mono-adduit **29** (63 mg, 0.07 mmol, 1eq), l' α -aminoacide **28** (14.36 mg, 0.07 mmol, 1eq) et le paraformaldéhyde (30mg, 1.00mmol, 14eq). Une première purification est réalisée par chromatographie sur colonne (toluène/EtOAc = 98:2) pour enlever le fullerène mono-adduit non réagi et des tris-adduits formés statistiquement. Les produits bis-adduits **30** sont ensuite séparés par chromatographie sur colonne (silice 15 μ m-40 μ m), (toluène/EtOAc = 98:2).

L'ordre d'éluion est *trans-1*, *trans-2*, *trans-3*, *trans-4*, *e*, *cis-2*, *cis-3*. Nous avons obtenu 7 produits (*cis-1* n'est pas isolé). Les fractions sont évaporées à sec ; puis précipitées depuis le CH₂Cl₂ dans le CH₃OH.

- ***trans-1***: UV-visible (toluène): λ_{\max} (nm) 316, 460, 492
- ***trans-2***: UV-visible (toluène): λ_{\max} (nm) 429, 475, 655, 688, 724
- ***trans-3***: ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 4.42 et 4.34 (2 d, 4H, pyrrolidine), 4.18 et 4.08 (2d, 4H, pyrrolidine), 3.30 et 2.81 (2t, 8H, O=CCH₂CH₂N), 1.52 (m, 18H, CH₃). UV-visible (toluène): λ_{\max} (nm) 413, 464, 489
- ***trans-4***: UV-visible (toluène): λ_{\max} (nm) 412, 451, 642, 706
- ***équatorial***: ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 4.08 et 3.99 (2 d, 4H, pyrrolidine), 4.06 (s, 2H, pyrrolidine), 3.90 (s, 2H, pyrrolidine), 3.19 et 2.72 (2t, 4H, O=CCH₂CH₂N), 3.17 et 2.72 (2t, 4H, O=CCH₂CH₂N), 1.50 (m, 18 H, CH₃). UV-visible (toluène): λ_{\max} (nm) 395, 423
- ***cis-3***: UV-visible (toluène): λ_{\max} (nm) 461, 652, 724
- ***cis-2***: UV-visible (toluène): λ_{\max} (nm) 447



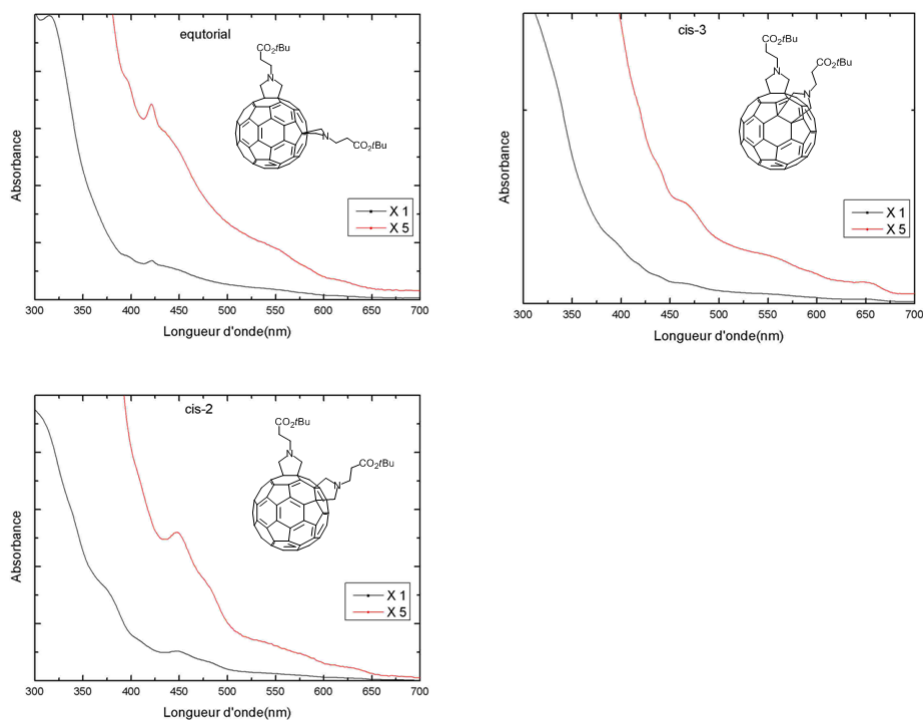
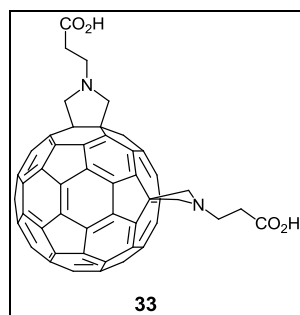


Figure 1 : Spectres UV-visible des bis-adduits 30

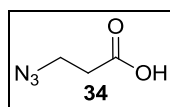
7.4.5 Synthèse de la fulléropyrrolidine 33



A une solution du composé bis-adduit **30e** (équatorial) (20 mg, 0.018 mmol, 1 eq) dans 10 ml de CH_2Cl_2 , est ajouté l'acide trifluoroacétique (4ml), et le mélange est agité à température ambiante pendant 2h. Après la réaction, il est concentré sous pression réduite puis lyophilisé pour conduire à la fulléropyrrolidine **33** (15 mg, 87%) sous forme de poudre rouge.

MALDI-TOF MS $\text{C}_{70}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (950.90) $m/z = 950.80$ [M^+].

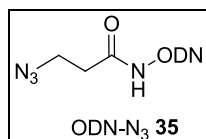
7.4.6 Synthèse de l'acide 3-azidopropanoïque 34



A une solution de l'acide 3-bromopropanoïque (1.5 g, 9.8 mmol, 1 eq) dans 4 ml de CH_3CN , est ajouté l'azoture de sodium (956 mg, 14.7 mmol, 1.5 eq), et le mélange est agité à reflux

pendant 3h. Après la réaction, 20 ml CH_2Cl_2 est ajouté. La phase organique est lavée avec la solution aqueuse de 0,1N HCl (20 ml), puis séchée sur Na_2SO_4 et concentrée sous pression réduite pour conduire à l'acide 3-azidopropanoïque **34** (581 mg, 51%) sous forme d'une huile. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 11.00 (s, 1H, COOH), 3.60 (t, 2H, CH_2COOH), 2.65 (t, 2H, CH_2N_3).

7.4.7 Synthèse de l'ODN- N_3 **35**



A une solution de l'acide 3-azidopropanoïque **34** (86 μg , 750 nmol, 10 eq), du tétrafluoroborate de *O*-(*N*-Succinimidyl)-1,1,3,3-tetramethyluronium (TSTU) (225 μg , 750 nmol, 10 eq) dans le volume total de 30 μl de NMP, est ajoutée de la DIEA (1.2 μl , 750 nmol, 10 eq). Le mélange est agité à température ambiante pendant 20 min. La solution de l'ODN modifié contenant une fonction amine (70 nmol, 1eq) dans 30 μl de tampon NaHCO_3 (pH =8.5) est ensuite ajoutée. La réaction est suivie par RP-HPLC. La NMP, les sels sont retirés du mélange brut par chromatographie d'exclusion stérique en utilisant l'eau comme éluant. Les fractions contenant de l'ODN non réagi et l'ODN **35** sont regroupées (environ 1 ml), séchées sous pression réduite, ensuite purifiées par RP-HPLC, lyophilisées pour donner l'ODN **35** (27% de conversion ODN). Le chromatogramme dans la figure 2 ainsi que l'analyse par spectrométrie de masse donnent la preuve de formation de l'ODN- N_3 .

MALDI-TOF MS ODN- NH_2 (6296.20) $m/z = 6299.03$.

MALDI-TOF MS ODN- N_3 (6394.24) $m/z = 6395.97$.

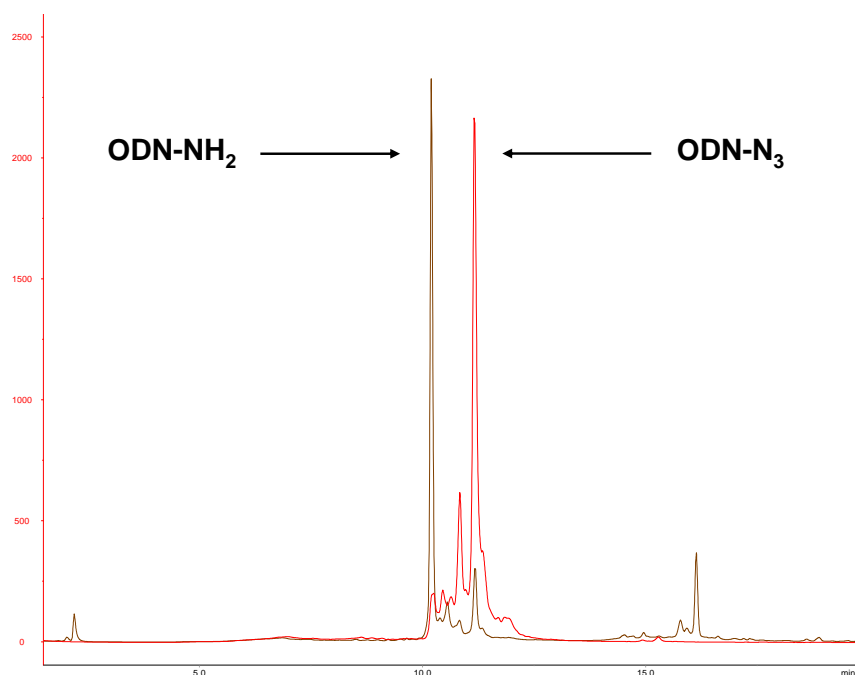
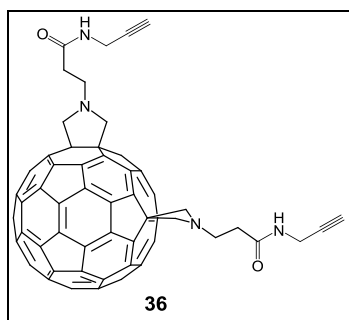


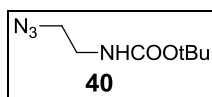
Figure 2 : Chromatogramme RP-HPLC du brut réactionnel à 260 nm après une heure de réaction (marron) et après une nuit (rouge)

7.4.8 Synthèse de la fulléropyrrolidine **36**



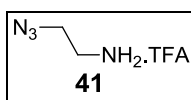
A une solution de la fulléropyrrolidine **33** (5 mg, 5.3 μmol , 1 eq), du tétrafluoroborate de *O*-(*N*-Succinimidyl)-1,1,3,3-tetramethyluronium (TSTU) (4.1 mg, 13.2 μmol , 2.5 eq) dans 100 μl de NMP (+3 μl THF), est ajoutée de la DIEA (2.3 μl , 13.2 nmol, 2.5 eq). La propargyle amine (0.86 μl , 13.2 μmol , 2.5 eq) est ensuite ajoutée et le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 16h. Après la réaction, le brut est évaporé à sec et le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 90:10$) pour donner 4 mg du produit de couplage **36** sous forme de solide rouge (74%).

MALDI-TOF MS $\text{C}_{76}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$ (1025.03) $m/z = 1025.01$ [M^+].

7.4.9 Synthèse du composé **40**

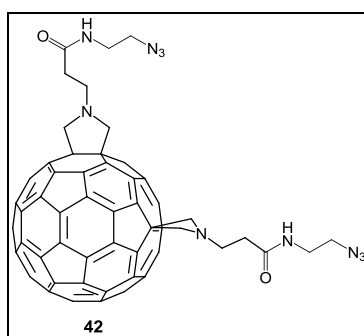
A une solution du *t*-butyl(2-bromoéthyl)carbamate (500 mg, 2.2 mmol, 1 eq) dans 20 ml de DMF, a été ajouté l'azoture de sodium (725 mg, 11 mmol, 5 eq), et le mélange est agité à reflux pendant 12h. Après la réaction, 20 ml de CH₂Cl₂ est ajouté. La phase organique est lavée 2 fois avec H₂O (50 ml), puis séchée sur Na₂SO₄ et concentrée sous pression réduite pour conduire au composé **40** (380 mg, 92%) sous forme d'une huile.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 4.98 (s large, 1H, NH), 3.42 (m, 2H, CH₂), 3.31 (m, 2H, CH₂), 1.45 (s, 9H, (CH₃)₃).

7.4.10 Synthèse de 2-azidoéthylamine **41**

A une solution du composé **40** (380 mg, 2.04 mmol, 1 eq) dans 10 ml de CH₂Cl₂, est additionnée de l'acide trifluoroacétique (TFA) (4 ml), et le mélange est agité à température ambiante pendant 2h. Après la réaction, il est concentré sous pression réduite pour conduire au composé 2-azidoéthylamine **41** (400 mg, 98%) sous forme de poudre blanche.

¹H-RMN (300 MHz, MeOD) δ 3.67 (t, 2H, CH₂NH₂.TFA), 3.07 (t, 2H, CH₂N₃).

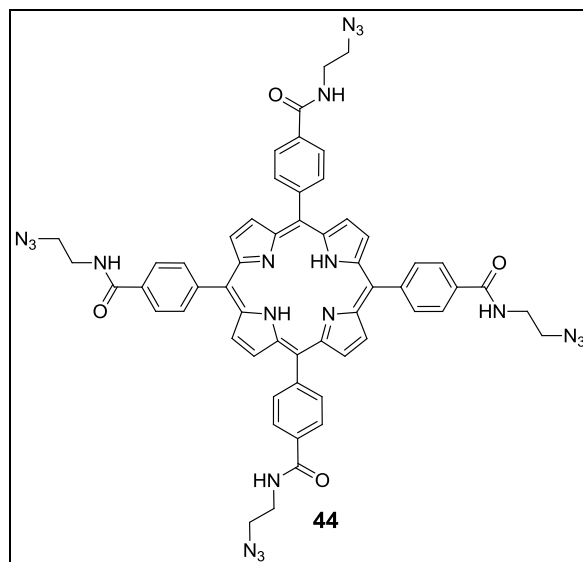
7.4.11 Synthèse de la fulléropyrrolidine **42**

A une solution de la fulléropyrrolidine **33** (5 mg, 5.3 μmol, 1 eq) dans un mélange de 3 ml de THF anhydre (+0.1 ml DMF), le sel de TFA de 2-azidoéthylamine **41** (2.6 mg, 13.2 μmol, 2.5 eq), le PyBOP (6.8 mg, 13.2 μmol, 2.5 eq) et la DIEA anhydre (3 μl, 13.2 μmol, 2.5 eq) sont successivement ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 16h. Après la réaction, le brut est évaporé à sec et le résidu est purifié par chromatographie sur gel

de silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 95:5$) pour donner 5 mg du produit de couplage **42** sous forme de solide rose (87%).

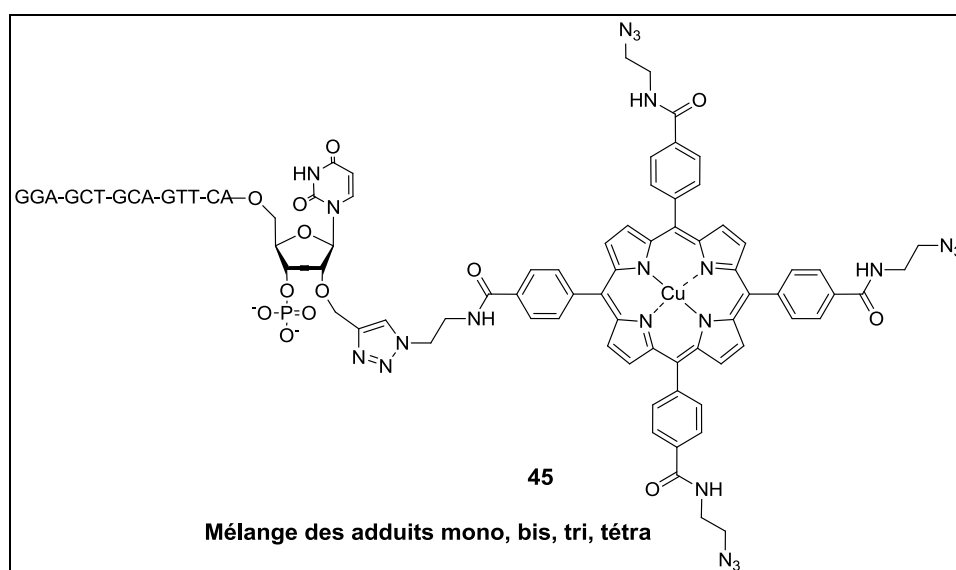
MALDI-TOF MS $\text{C}_{74}\text{H}_{26}\text{N}_{10}\text{O}_2$ (1087.06) $m/z = 1087.26$ [M^+].

7.4.12 Synthèse du dérivé de porphyrine **44**



La méso-tétraphénylporphyrine-4,4',4'',4'''-tétracarboxylique **43** (50 mg, 0.063 mmol, 1eq) est dissoute dans un mélange de 6 ml de THF anhydre/DMF (5:1). Le sel de TFA de 2-azidoéthylamine **41** (100 mg, 0.504 mmol, 8eq), le PyBOP (262 mg, 0.504 mmol, 8eq) et la DIEA anhydre (174 μl , 1 mmol, 16eq) sont successivement ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 4h. Après la réaction, le brut est évaporé à sec et le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 99:1, 98:2, 97:3$) pour donner 24 mg du produit de couplage tétra-azidoporphyrine **44** sous forme de solide rose (82%).

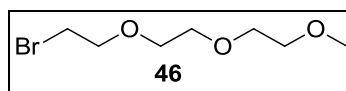
^1H -RMN (300 MHz, DMF-d_7): δ 9.17 (s, 4H, NHC=O), 8.96 (s, 8H), 8.45 (s, 16H), 3.87-3.76 (m, 8H, CH_2NH), 3.37-3.30 (t, 8H, CH_2N_3). ^{13}C -RMN (75.5 MHz, DMF-d_7): 39.8, 42.7, 120.0, 126.3, 134.4, 167.1. FT-IR (KBr) ν (cm^{-1}) 715, 792, 863, 965, 1105, 1153, 1186, 1213, 1297, 1347, 1389, 1438, 1606, 2095, 2530, 2706, 2871, 2926, 3065, 3296. MALDI-TOF MS $\text{C}_{56}\text{H}_{46}\text{N}_{20}\text{O}_4$ (1062.40) $m/z = 1062.40$ [M^+].

7.4.13 Fonctionnalisation de la porphyrine **44** avec l'ODN **37** ou **38**Procédure générale pour la CuAAC entre la tétra-azidoporphyrine **44** et l'ODN (**37** ou **38**):

Une solution de 10 mM de CuI dans la NMP (1 μ mol, 100 μ l) est mélangée à une solution de DIEA 50 mM dans la NMP (1 μ mol, 20 μ l). Une solution de 1 mM d'ODN (**37** ou **38**) dans l'eau (50 nmol, 50 μ l) est ensuite ajoutée, suivie par une solution de 5 mM de tétra-azidoporphyrine **44** (20 μ l, 100 nmol). Enfin, une solution de 100 mM d'ascorbate de sodium (1 mol, 10 μ l) est ajoutée en plusieurs fois au cours de la réaction pour s'assurer que le catalyseur de cuivre soit toujours actif. Le mélange est agité à température ambiante pendant 20h. La réaction est suivie par RP-HPLC et de l'ADN et du catalyseur peuvent être ajoutés si besoin. La NMP, les sels et le composé **44** non réagi ont été retirés du brut par chromatographie d'exclusion stérique en utilisant l'eau comme éluant. Les fractions contenant des dérivés d'ODN ont été regroupées (environ 1 ml) et séchées sous pression réduite. La réaction a été relancée dans les mêmes conditions, sans addition du composé **44** pour optimiser la quantité d'adduits tri et tétra. Le brut a été purifié à nouveau par chromatographie d'exclusion stérique en utilisant l'eau comme éluant et les dérivés d'oligonucléotides sont ensuite purifiés par RP-HPLC. Tous les composés possibles sont obtenus selon cet ordre d'élution: ODN libre non réagi, ODN/porphyrine tétra-adduit, ODN/porphyrine tri-adduit, ODN/porphyrine bis-adduit, ODN/porphyrine mono-adduit et puis porphyrine libre non réagi. Les fractions contenant les différents produits ont été lyophilisées (80% de conversion ODN). MS (MALDI-TOF) des 8 adduits différents. Noter que tous les composés contiennent un ion cuivre dans la cavité centrale de la porphyrine:

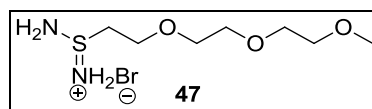
Composé	m/z	Masse molaire (g/mol)
A ₁	5770 (pic fin)	5772
A ₂	10424 (pic fin)	10420
A ₃	14970 (large)	15068
A ₄	19667 (large)	19716
A _{1c}	5692 (pic fin)	5693
A _{2c}	10260 (pic fin)	10261
A _{3c}	14882 (large)	14829
A _{4c}	19539 (large)	19397

7.4.14 Synthèse du composé 46

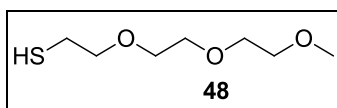


A une solution de monométhyle éther de tri(éthylèneglycole) (2 g, 12.2 mmol, 1eq) dans 50 ml de CH₂Cl₂, le tribromophosphine PBr₃ (6.6 g, 24.4 mmol, 2 eq) est ajouté lentement. La réaction est agitée à 40°C pendant 16h. Après la réaction, elle est lavée avec H₂O (10 ml), lavée 3 fois avec CCl₄ (40 ml), lavée avec la solution de NaHCO₃ 10% (25 ml), ensuite lavée avec H₂O (10 ml), puis séchée sur Na₂SO₄ et concentrée sous pression réduite ; pour conduire à 2 g du composé **46** (72%) prêt pour l'étape suivante.

7.4.15 Synthèse du composé 47

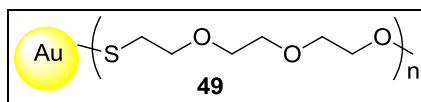


A une solution du composé **46** (2 g, 8.8 mmol, 1eq) dans 30 ml d'EtOH 96%, la thiourée (0.74 g, 9.7 mmol, 1.1 eq) est ajoutée. La réaction est agitée à 70°C pendant 6h. Après la réaction, elle est refroidie à température ambiante et concentrée sous pression réduite pour conduire au composé **47** prêt pour l'étape suivante.

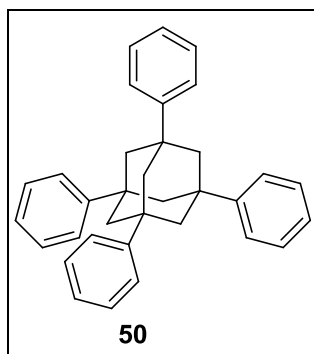
7.4.16 Synthèse du thiol de tri(éthylèneglycole) **48**

La solution du composé **47** dans 8.5 ml de NaOH 2M est agitée à 90°C pendant 3h sous argon. Après la réaction, elle est refroidie à température ambiante. HCl 1M sont ajoutés jusqu'à pH = 6. La phase aqueuse est lavée 3 fois avec Et₂O (50 ml). La phase organique est lavée avec la solution saturée de NaCl (50 ml), séchée sur Na₂SO₄ et concentrée sous pression réduite pour conduire à 473 mg du thiol de tri(éthylèneglycole) **48** (30%).

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 3.60-3.68 (m, 8H), 3.54-3.58 (m, 2H), 3.38 (s, 3H), 2.66-2.74 (dt, 2H), 1.56-1.62 (t, 1H).

7.4.17 Synthèse des nanoparticules d'or **49**

A une solution de l'acide tétrachloroaurique H₂AuCl₄ (80 mg, 0.2 mmol, 1eq), de l'acide acétique (5ml) dans 30 ml de MeOH, le thiol de tri(éthylèneglycole) **48** (50 mg, 0.27 mmol, 1.3 eq) est ajouté. Le mélange réactionnel est agité vigoureusement pendant 5 minutes. Ensuite, une solution de 75 mg de NaHB₄ dans 5 ml d'eau est ajoutée pendant 5 secondes. La réaction est agitée vigoureusement à température ambiante pendant 2h. Après la réaction, elle est centrifugée avec une vitesse de 5000 RPM pour enlever tous les sels formés. Le surnageant est purifié par chromatographie sur Séphacryl S500 (éluant H₂O) pour conduire aux nanoparticules d'or **49** couverts de thiol de tri(éthylèneglycole).

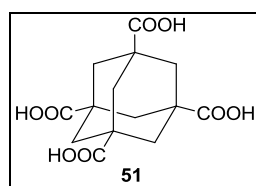
7.4.18 Synthèse de 1,3,5,7- tetrakisphényladamantane **50**

A une suspension de 1-bromoadamantane (6 g, 27.9 mmol, 1eq), dans 60 ml de benzène sous azote, sont ajoutés le bromure de *t*-butyle (6.3 ml, 55.8 mmol, 2 eq) et AlCl₃ (320 mg, 2.4

mmol, 0.1 eq). Le mélange réactionnel est agité à 80°C pendant 2h. Après la réaction, il est refroidi à température ambiante. Le précipité est filtré et lavé avec CHCl₃ (50 ml), puis avec H₂O (20 ml), et CHCl₃ (50 ml). Le produit obtenu **50** est séché sous pression pour conduire à une quantité de 8g (66%).

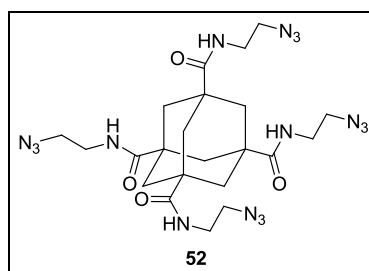
FT-IR (KBr) ν (cm⁻¹) 3082, 3055, 3022, 2920, 2851, 1884, 1814, 1763, 1597, 1494, 1444, 1356, 1263, 1216, 1079, 919, 890, 789, 761, 747, 702, 679, 570, 529, 487.

7.4.19 Synthèse de l'acide 1,3,5,7-tétracarboxyliqueadamantane **51**



A une suspension de 1,3,5,7- tetrakisphényladamantane **50** (1.00 g, 2.26 mmol, 1eq) et de l'acide périodique HIO₄ (28,14 g, 124,2 mmol, 55 eq) dans 70 ml de mélange d'acétonitrile/tétrachlorure de carbone/eau (2:2:3) est ajouté le chlorure de ruthénium (III) RuCl₃ (60 mg). Le mélange réactionnel est agité vigoureusement à température ambiante pendant 48h. Deux portions de RuCl₃ (chaque portion de 30 mg) sont ensuite ajoutées et la réaction est agitée pendant 120h. Après la réaction, les solvants organiques sont évaporés sous pression réduite et le produit brut est dissous dans de l'acétonitrile chaud et filtré à chaud. Après l'évaporation de l'acétonitrile, l'acide 1,3,5,7-tétracarboxyliqueadamantane **51** est isolé sous forme d'un solide jaune. L'acide **51** est utilisé pour l'étape suivante sans purification.

7.4.20 Synthèse de l'adamantane **52**

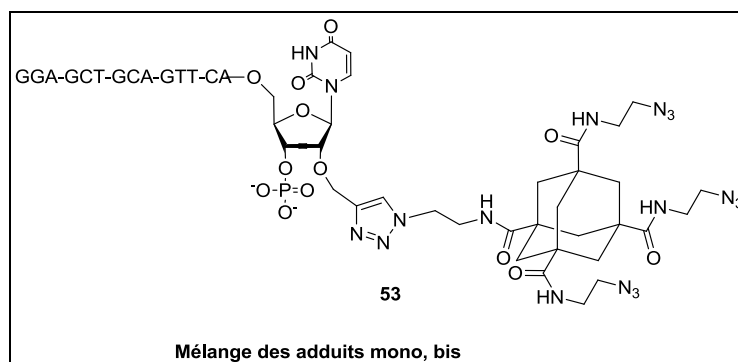


A une solution de l'acide 1,3,5,7-tétracarboxyliqueadamantane **51** (30 mg, 0.096 mmol, 1eq), du 3-azido éthanamine **41** (96 mg, 0.48 mmol, 5eq), de PyBOP (82 mg, 0.16 mmol, 5eq) dans 5 ml de NMP, la DIEA (165 μ l, 0.96 mmol, 10 eq) est ajoutée. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 16h. Après la réaction, 20 ml d'EtOAc est ajouté. La phase organique est lavée 2 fois avec l'acide citrique 10% (30 ml), lavée avec la solution saturée de NaHCO₃ (20 ml), lavée avec une solution saturée de NaCl (20 ml) puis séchée sur

Na_2SO_4 et concentrée sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}= 100:0, 90:10$) pour conduire à 25 mg de l'adamantane **52** (45%) sous forme de solide jaune.

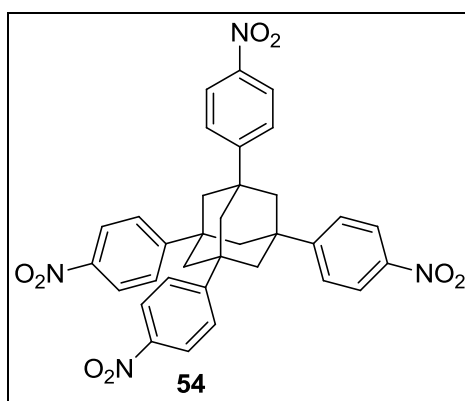
$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 5.88 (s, 4H, NHC=O), 4.02 (t, 8H, $\text{CH}_2\text{NHC=O}$), 3.56 (t, 8H, CH_2N_3), 2.01 (s, 12H, Ada-CH_2).

7.4.21 Fonctionnalisation de l'adamantane **52** avec l'ODN



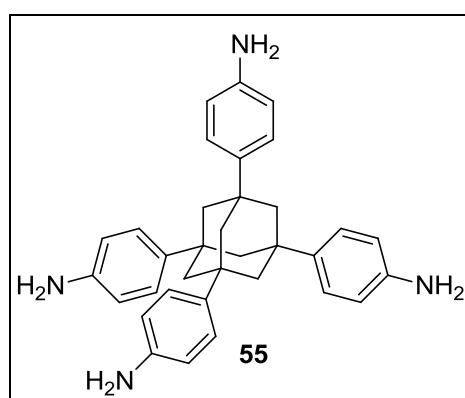
Procédure générale pour la CuAAC entre l'adamantane **52** et l'ODN (**37** ou **38**):

Une solution de 10 mM de CuI dans la NMP (500 nmol, 50 μl) est mélangée à une solution de DIEA 50 mM dans la NMP (1 μmol , 20 μl). Une solution de 1 mM d'ODN (**37** ou **38**) dans l'eau (50 nmol, 50 μl) est ensuite ajoutée, suivie par une solution de 10 mM de l'adamantane **52** (10 μl , 100 nmol). Enfin, une solution de 100 mM d'ascorbate de sodium (50 nmol, 5 μl) est ajoutée en plusieurs fois au cours de la réaction pour s'assurer que le catalyseur de cuivre soit toujours actif. Le mélange est agité à température ambiante pendant 20h. La réaction est suivie par RP-HPLC et de l'ADN et du catalyseur peuvent être ajoutés si besoin. La NMP, les sels et le composé **52** non réagi ont été retirés du brut par chromatographie d'exclusion stérique en utilisant l'eau comme éluant. Les fractions contenant des dérivés d'ODN sont ensuite purifiées par RP-HPLC. La faible hydrophobicité de l'adamantane **52** conduit à l'obtention des mono et bis-adduits **53** ayant à peu près une polarité similaire, non séparable par HPLC.

7.4.22 Synthèse de 1,3,5,7-tetrakis(4-nitrophényl)adamantane **54**

Dans un ballon 50 ml refroidi à -5°C qui contient HNO_3 ($>90\%$, 8 ml, 192 mmol, 44 eq), est ajouté très lentement le 1,3,5,7-tetrakisphényladamantane **50** (2 g, 4.35 mmol, 1 eq) sous agitation vigoureuse. Après une heure de réaction, pour faciliter la précipitation du produit désiré, une solution d'anhydride acétique (2.5 ml, 26.6 mmol, 6.1 eq) dans 85 ml d'acide acétique glacial est ajoutée lentement. Après 15 minutes à -5°C , 32 ml d'acide acétique glacial sont ensuite ajoutés. Le précipité est filtré et lavé avec $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH} = 1:1$ (40 ml). Le produit 1,3,5,7-tetrakis(4-nitrophényl)adamantane **54** est isolé avec une quantité de 870 mg (33%) après sa recristallisation dans le DMF.

^1H -RMN (300 Hz, DMF-d_6) δ 8.20 (d, 8H, arom H), 7.91 (d, 8H, arom H), 2.23 (s, 12H, Ada- CH_2). FT-IR (KBr) ν (cm^{-1}) 3189, 3144, 3083, 2932, 2903, 2854, 1924, 1792, 1672, 1595, 1516, 1447, 1407, 1346, 1189, 960, 898, 856, 783, 746, 698, 679, 570, 529, 495, 434.

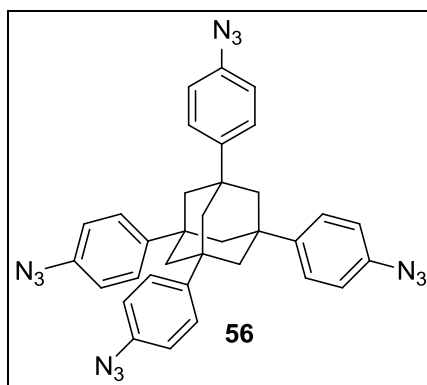
7.4.23 Synthèse de 1,3,5,7-tetrakis(4-aminophényl)adamantane **55**

Le 1,3,5,7-tetrakis(4-nitrophényl)adamantane **54** (200 mg, 24 mmol, 1eq) est dissous dans 40 ml de THF anhydre. A cette solution désaérée par trois cycles vide/azote sont ajoutés 10% de Pd/C (100 mg, 0.09 mmol, 0.4 eq). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante sous hydrogène pendant 16h. Après la réaction, il est filtré sur célite avec du pentane (90 ml),

puis refroidi à -4°C pendant 20h. Le produit 1,3,5,7-tetrakis(4-aminophényl)adamantane **55** est isolé et séché sous vide ; on obtient une quantité de 85 mg (70%).

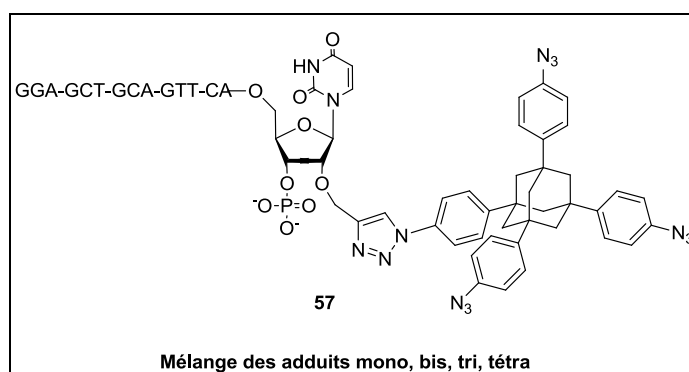
$^1\text{H-RMN}$ (300 Hz, DMF-d_6) δ 7.10 (d, 8H, arom H), 6.49 (d, 8H, arom H), 4.79 (s, 8H, NH_2), 1.80 (s, 12H, Ada- CH_2). FT-IR (KBr) ν (cm^{-1}) 3230, 3020, 2932, 2896, 2848, 1869, 1630, 1515, 1446, 1354, 1263, 1189, 1055, 839, 815, 775, 650, 565, 535, 497, 439.

7.4.24 Synthèse de 1,3,5,7-tetrakis(4-azidophényl)adamantane **56**

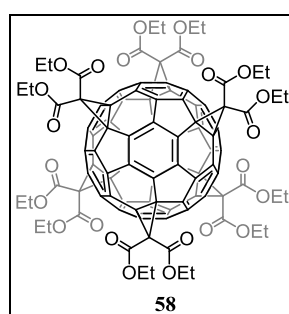


A une solution de 1,3,5,7-tetrakis(4-aminophényl)adamantane **55** (66 mg, 0.13 mmol, 1eq), dans 10 ml de AcCN sous azote à 0°C , sont ajoutés goutte à goutte le *t*-BuONO (94 μl , 0.78 mmol, 6 eq) et le TMSN_3 (85 μl , 0.65 mmol, 5 eq). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 16h. Après la réaction, il est concentré sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (cyclohexane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 2:1$) pour conduire à 20 mg de 1,3,5,7-tetrakis(4-azidophényl)adamantane **56** (25%) sous forme de solide jaune.

$^1\text{H-RMN}$ (300 Hz, CDCl_3) δ 7.44 (d, 8H, arom H), 7.01 (d, 8H, arom H), 2.10 (s, 12H, Ada- CH_2). FT-IR (KBr) ν (cm^{-1}) 3395, 3244, 3035, 2930, 2574, 2412, 2335, 2086, 1953, 1890, 1765, 1606, 1554, 1505, 1449, 1415, 1350, 1296, 1130, 1014, 890, 815, 770, 675, 563, 535.

7.4.25 Fonctionnalisation de l'adamantane **56** avec l'ODNProcédure générale pour la CuAAC entre l'adamantane **56** et l'ODN (**37** ou **38**):

Une solution de 10 mM de CuI dans la NMP (500 nmol, 50 μ l) est mélangée à une solution de DIEA 50 mM dans la NMP (1 μ mol, 20 μ l). Une solution de 1 mM d'ODN (**37** ou **38**) dans l'eau (50 nmol, 50 μ l) est ensuite ajoutée, suivie par une solution de 10 mM de l'adamantane **56** (10 μ l, 100 nmol). Enfin, une solution de 100 mM d'ascorbate de sodium (50 nmol, 5 μ l) est ajoutée en plusieurs fois au cours de la réaction pour s'assurer que le catalyseur de cuivre soit toujours actif. Le mélange est agité à température ambiante pendant 20h. La réaction est suivie par RP-HPLC et de l'ADN et du catalyseur peuvent être ajoutés si besoin. La NMP, les sels et le composé **56** non réagi ont été retirés du brut par chromatographie d'exclusion stérique en utilisant l'eau comme éluant. Les fractions contenant des dérivés d'ODN ont été regroupées et ensuite purifiées par RP-HPLC. Tous les composés possibles **57** sont obtenus selon cet ordre d'éluion: ODN libre non réagi, ODN/adamantane tétra-adduit, ODN/adamantane tri-adduit, ODN/adamantane bis-adduit et puis ODN/adamantane mono-adduit. Des fractions contenant les différents produits ont été lyophilisées (50% de conversion ODN).

7.4.26 Synthèse de hexa-adduit de fullerène **58**

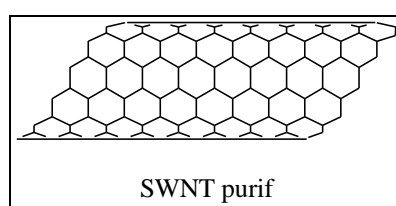
70 mg (0.097 mmol, 1 équivalent) du fullerène C₆₀ sont dissous dans 70 ml de toluène anhydre. Après dissolution totale, le malonate de diéthyle (162 mg, 0.97 mmol, 10 eq), le

tétrabromure de carbone (3.22 g, 9.7 mmol, 100 eq) et le DBU (290 μ l, 1.94 mmol, 20 eq) sont introduits. La solution est agitée à température ambiante pendant 36h. Après la réaction, le brut réactionnel est évaporé à sec et le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène/EtOAc = 100:0, 90:10, 80:20) pour donner 20 mg du produit hexa-adduit de fullerène **58** sous forme de solide jaune (12%).

MALDI-TOF MS $C_{102}H_{60}O_{24}$ (1668.35) $m/z = 1668.31 [M^+]$.

7.5 Chapitre 5

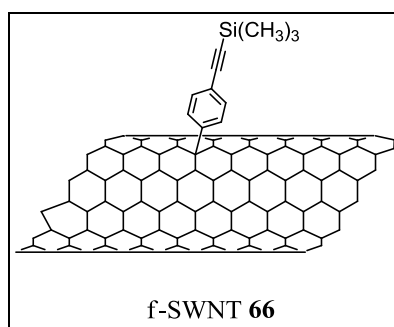
7.5.1 Synthèse de SWNTs purifiés



Les SWNTs bruts sont obtenus par la méthode de synthèse par ablation laser à l'université de Dresden en Allemagne.

30 mg de SWNTs bruts sont soumis à une sonication dans 150 ml d'acide nitrique 35% dans un bain à ultrasons (160 W max) (100% pendant 5 min, puis 40% pendant 15 min), puis chauffés à 100°C pendant 5 heures. La suspension est ensuite refroidie et filtrée sous vide à travers une membrane en PTFE (Sartorius, 0,2 μ m de diamètre de pore). Cette filtration sous vide permet de former une couche épaisse de SWNTs sur la membrane (buckypaper), cette couche est lavée avec 200 ml d'eau désionisée; le lavage est suivi jusqu'à ce que le pH du filtrat soit égal à 7 en fin du processus. Les nanotubes sont redispersés dans NaOH (2 M), puis filtrés sous vide à travers la membrane en PTFE et lavés avec NaOH (1 M), HCl (1 M), puis avec de l'eau. Ensuite, ils sont redispersés dans 150 ml de peroxyde d'hydrogène (30%) en utilisant le bain à ultrasons (100% pendant 5 min, puis 40% pendant 10 min). La suspension est chauffée à 100°C pendant 1h, puis refroidie à température ambiante, puis filtrée sous vide à travers la membrane en PTFE. Le nouveau buckypaper est lavé avec 200 ml d'eau désionisée, puis séchée à 50°C sous vide. Le rendement global du procédé de purification est de 55%.

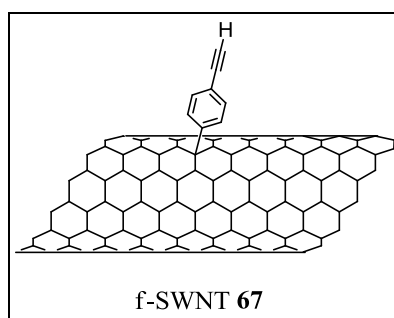
7.5.2 Synthèse de f-SWNT 66



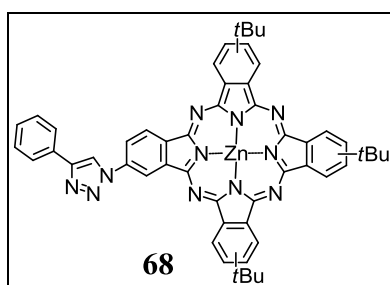
Une suspension de SWNTs purifiés (15 mg) dans 50 ml de NMP est d'abord placée dans un bain à ultrasons (160 W max) pendant 10 min, puis la 4-triméthylsilylethynylaniline³ (950 mg, 5 mmol, 4 eq C) et le nitrite d'isoamyle (670 μ l, 5,00 mmol, 4 eq C) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à 70°C pendant 24h sous argon. Après la réaction, il est refroidi à température ambiante, la suspension est filtrée sur une membrane en PTFE (Sartorius, 0,2 μ m de diamètre de pore) et le solide noir est lavé plusieurs fois avec du DMF (200 ml), puis avec CH₂Cl₂ (200 ml). Une petite partie (1,0 mg) du solide sur le filtre est recueillie pour les analyses; le reste est redissous dans la NMP.

IR (KBr) ν (cm⁻¹) = 2961, 2928, 2856.

7.5.3 Synthèse de f-SWNT 67

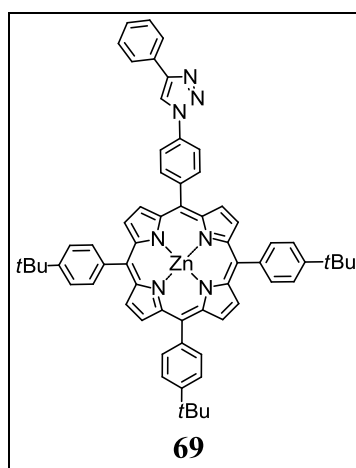


A une suspension de f-SWNT 66 (5 mg) dans 20 ml de NMP à 0°C, est ajoutée une solution de fluorure de tétra-*n*-butylammonium TBAF TBAF (1M) (2 ml). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 2h puis filtré sur une membrane en PTFE (Sartorius, 0,2 μ m de diamètre de pore). Les nanotubes sont lavés plusieurs fois avec du DMF (100 ml), puis avec CH₂Cl₂ (100 ml), redissous dans de la NMP et utilisés directement pour l'étape suivante (7.5.6, 7.5.7, 7.5.8, 7.5.9, 7.5.15, 7.5.18).

7.5.4 Synthèse de la phtalocyanine **68**

Une solution de chlorure de phénylacétylène (3.2 μ l, 0.026 mmol, 2eq), de ZnPcN₃ **14** (10 mg, 0.013 mmol, 1 eq), de ligand tris-(hydroxypropyltriazolyméthyl)amine (5mg) dans 20 ml de THF contenant de l'eau (1 ml) est préparée. L'oxygène est éliminé du mélange et remplacé par de l'argon par plusieurs cycles de congélation suivis de mises sous vide. Le catalyseur Cu(MeCN)₄PF₆ (5 mg, 0.013 mmol, 1 eq) et de la lutidine (200 μ l) sont ensuite additionnés. Le mélange est de nouveau dégazé puis la réaction est agitée à 40°C pendant 16h. A la fin de la réaction, 100 ml de CH₂Cl₂ est ajouté et la solution est lavée 2 fois avec H₂O (50 ml). La phase organique est séchée sur Na₂SO₄, filtrée puis concentrée sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (CH₂Cl₂/Et₂O = 99:1, 85 :15) pour conduire à 10 mg de la phtalocyanine **68** (86%) sous forme de poudre vert foncé.

MALDI-TOF MS C₅₂H₄₅N₁₁Zn (888.37) m/z = 888.29 [M⁺].

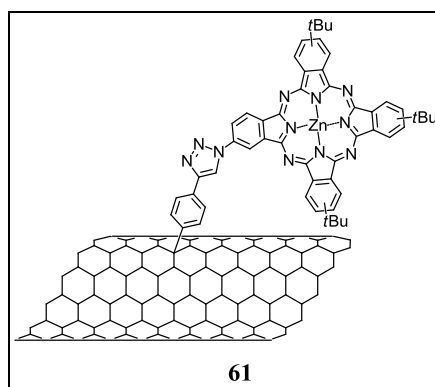
7.5.5 Synthèse de la porphyrine **69**

Une solution de chlorure de phénylacétylène (2.7 μ l, 0.024 mmol, 2eq), de ZnPN₃ **11** (10 mg, 0.012 mmol, 1 eq), de ligand tris-(hydroxypropyltriazolyméthyl)amine (5mg) dans 20 ml de THF contenant de l'eau (1 ml) est préparée. L'oxygène est éliminé du mélange et remplacé par de l'argon par plusieurs cycles de congélation suivis de mises sous vide. Le catalyseur Cu(MeCN)₄PF₆ (5 mg, 0.012 mmol, 1 eq) et de la lutidine (200 μ l) sont ensuite additionnés.

Le mélange est de nouveau dégazé puis la réaction est agitée à 40°C pendant 16h. A la fin de la réaction, 100 ml CH₂Cl₂ est ajouté et la solution est lavée 2 fois avec H₂O (50 ml). La phase organique est séchée sur Na₂SO₄, filtrée puis concentrée sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène/EtOAc =99 :1) pour conduire à 10 mg de la porphyrine **69** (84%) sous forme de poudre rose foncé.

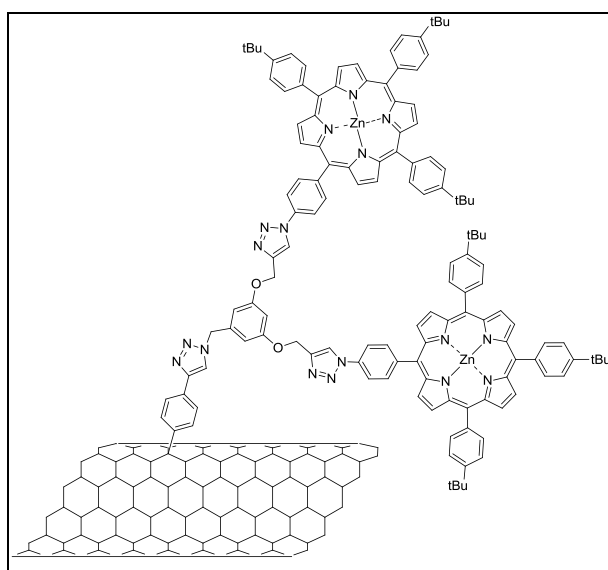
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 9.04-8.95 (m, 8H, arom. H), 8.53 (s, 1H, triazole), 8.42 (d, 2H, arom. H), 8.21 (d, 2H, arom. H), 8.16 (d, 6H, arom. H), 8.05 (d, 2H, arom. H), 7.77 (d, 6H, arom. H), 7.54 (t, 2H, arom. H), 7.50-7.30 (m, 1H, arom. H), 1.63 (s, 27H, C(CH₃)₃). FT-IR (KBr) ν (cm⁻¹) 2958, 2923, 2856, 1658, 1642, 1631,1492, 1462, 1401, 1363, 1338, 1267, 1205, 1109, 1070, 998, 811, 797, 760, 719, 692. MALDI-TOF MS C₆₄H₅₇N₇Zn (989.56) m/z = 989.33 [M⁺].

7.5.6 Synthèse de SWNT-ZnPc **61**

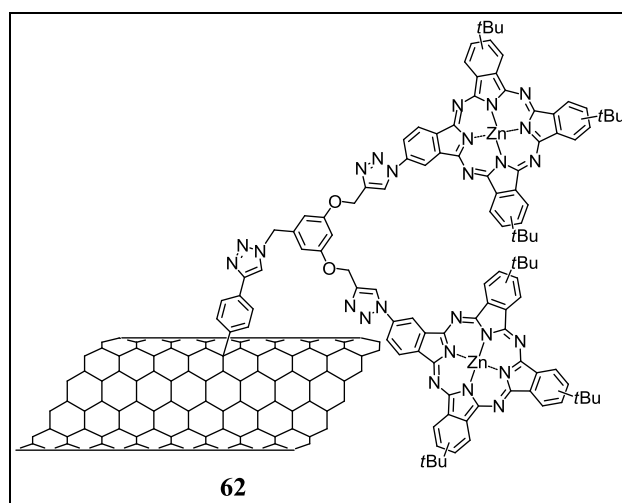


2 mg de f-SWNT **67** sont dissous dans 20 ml de NMP. Le ZnPcN₃ **14** (10 mg, 12,7 μmol), Cu(MeCN)₄PF₆ (5 mg, 13 μmol), 2,6-lutidine (200 μl) et THPTA (5 mg) sont ajoutés. On élimine l'oxygène du mélange par plusieurs cycles vide/argon. Le mélange est agité à température ambiante pendant 72h, puis filtré sur filtre de PTFE (0.2 μm), lavé avec de la NMP, à l'eau déminéralisée, avec une solution saturée en NH₄Cl, puis relavé à l'eau déminéralisée et NMP. Afin d'enlever les produits absorbés sur les nanotubes, les nanotubes sur le filtre sont dispersés dans la NMP, puis refiltrés et lavés avec NMP, THF et CH₂Cl₂ pour obtenir un buckypaper sur le filtre. Cette opération est répétée jusqu'à ce que le filtrat ne contienne aucune phthalocyanine (ce qui est vérifié par spectroscopie d'absorption UV-Vis).

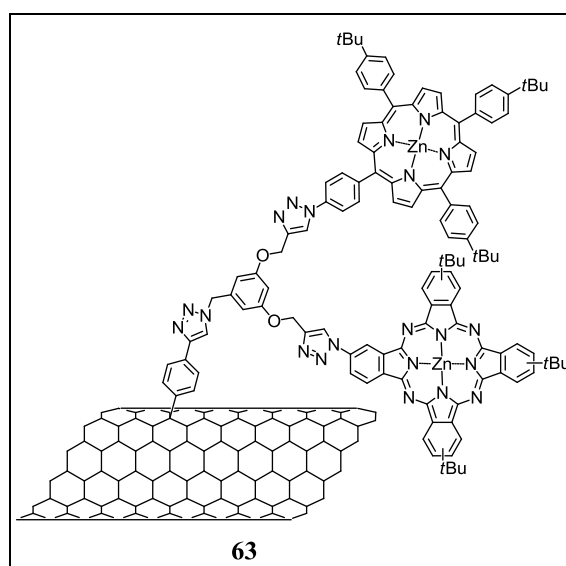
7.5.7 Synthèse de SWNT-2ZnP de référence



0.5 mg de f-SWNT **67** sont dissous dans 15 ml de NMP. Le N₃-2ZnP (5 mg, 2,5 μ mol), Cu(MeCN)₄PF₆ (3 mg, 8 μ mol), 2,6-lutidine (200 μ l) et THPTA (5 mg) sont ajoutés. On élimine l'oxygène du mélange par plusieurs cycles vide/argon. Le mélange est agité à température ambiante pendant 72 h, puis filtré sur filtre de PTFE (0.2 μ m), lavé avec de la NMP, à l'eau déminéralisée, avec une solution saturée en NH₄Cl, puis relavé à l'eau déminéralisée et NMP. Afin d'enlever les produits absorbés sur les nanotubes, les nanotubes sur le filtre sont dispersés dans la NMP, puis filtrés et lavés avec NMP, THF et CH₂Cl₂ pour obtenir un buckypaper sur le filtre. Cette opération est répétée jusqu'à ce que le filtrat ne contienne aucune porphyrine (ce qui est vérifié par spectroscopie d'absorption UV-Vis).

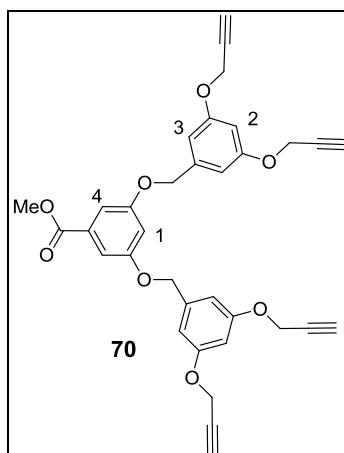
7.5.8 Synthèse de SWNT-2ZnPc **62**

0.5 mg de f-SWNT **67** sont dissous dans 15 ml de NMP. Le N₃-2ZnPc **22** (5 mg, 2.7 μmol), Cu(MeCN)₄PF₆ (3 mg, 8 μmol), 2,6-lutidine (200 μl) et THPTA (5 mg) sont ajoutés. On élimine l'oxygène du mélange par plusieurs cycles vide/argon. Le mélange est agité à température ambiante pendant 72h, puis filtré sur filtre de PTFE (0.2 μm), lavé avec de la NMP, à l'eau déminéralisée, avec une solution saturée en NH₄Cl, puis relavé à l'eau déminéralisée et NMP. Afin d'enlever les produits absorbés sur les nanotubes, les nanotubes sur le filtre sont dispersés dans la NMP, puis refiltrés et lavés avec NMP, THF et CH₂Cl₂ pour obtenir un buckypaper sur le filtre. Cette opération est répétée jusqu'à ce que le filtrat ne contienne aucune phtalocyanine (ce qui est vérifié par spectroscopie d'absorption UV-Vis).

7.5.9 Synthèse de SWNT-ZnP/ZnPc **63**

0.5 mg de f-SWNT **67** sont dissous dans 15 ml de NMP. Le N_3 -ZnP/ZnPc **25** (5 mg, 2.6 μmol), $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ (3 mg, 8 μmol), 2,6-lutidine (200 μl) et THPTA (5 mg) sont ajoutés. On élimine l'oxygène du mélange par plusieurs cycles vide/argon. Le mélange est agité à température ambiante pendant 72h, puis filtré sur filtre de PTFE (0.2 μm), lavé avec de la NMP, à l'eau déminéralisée, avec une solution saturée en NH_4Cl , puis relavé à l'eau déminéralisée et NMP. Afin d'enlever les produits absorbés sur les nanotubes, les nanotubes sur le filtre sont dispersés dans la NMP, puis refiltrés et lavés avec NMP, THF et CH_2Cl_2 pour obtenir un buckypaper sur le filtre. Cette opération est répétée jusqu'à ce que le filtrat ne contienne aucune porphyrine et phtalocyanine (ce qui est vérifié par spectroscopie d'absorption UV-Vis).

7.5.10 Synthèse du 3,5-Bis(3,5-bis(prop-2-ynyloxy)benzyloxy)benzoate de méthyle **70**

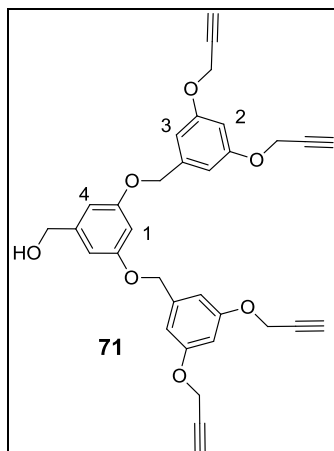


A une solution de 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle (0.5 g, 3 mmol, 1eq) et K_2CO_3 (1.5 g, 15 mmol, 5 eq) dans 100 ml de DMF chauffé à $80^\circ C$, est ajouté le chlorure de 3,5-bis(propargyloxy)benzyle (1.5g, 6 mmol, 2.1 eq). Le mélange réactionnel est agité à $80^\circ C$ pendant 16h sous azote. Le mélange réactionnel est filtré puis rincé avec CH_2Cl_2 (50 ml). La phase organique est lavée avec H_2O (20 ml), puis séchée sur Na_2SO_4 et concentrée sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (CH_2Cl_2) pour conduire à 1.3 g de chlorure de 3,5-bis(3,5-bis(prop-2-ynyloxy)benzyloxy)benzoate de méthyle **70** sous forme de solide blanc (76%).

1H -RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ) δ 7.26 (d, 2H, Arom. H_4), 6.76 (t, 1H, Arom. H_1), 6.68 (d, 4H, Arom. H_3), 6.57 (d, 2H, Arom. H_1), 5.02 (d, 4H, CH_2O), 4.67 (d, 8H, $CH_2C\equiv CH$), 3.88 (s, 3H, $COOCH_3$) 2.51 (t, 4H, $C\equiv CH$). MALDI-TOF MS $C_{34}H_{28}O_8$ (564.58) $m/z = 564.17 [M^+]$

7.5.11 Synthèse de l'alcool 3,5-Bis(3,5-bis(prop-2-ynyloxy)benzyloxy)benzylique

71

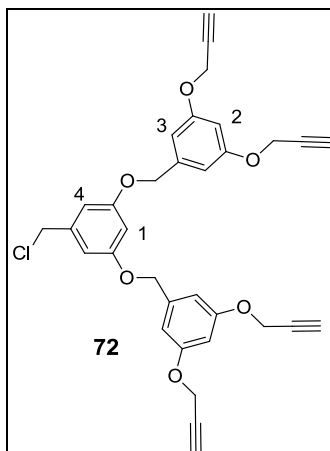


A une suspension de LiAlH_4 (0.13g, 3 mmol, 1.5 eq) dans 100 ml de THF anhydre, refroidie à 0°C , est additionnée goutte à goutte une solution le 3,5-bis(3,5-bis(prop-2-ynyloxy)benzyloxy)benzoate de méthyle **70** (1.26 g, 2.3 mmol, 1 eq), dans 100 ml de THF anhydre. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 16h. Une solution de KOH 2N (20 ml) est additionnée très lentement. La suspension est agitée à température ambiante pendant 15 min et de l'éther est ajouté (50 ml). Les sels formés sont éliminés par filtration et rincés abondamment avec de l'éther (4×30 ml). Les filtrats réunis sont concentrés sous pression réduite pour conduire à 0.95 g d'alcool 3,5-bis(3,5-bis(prop-2-ynyloxy)benzyloxy)benzylique **71** sous forme de solide blanc (78%).

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 7.27 (t, 2H, Arom. H_2), 6.76 (t, 1H, Arom. H_1), 6.69 (d, 4H, Arom. H_3), 6.58 (d, 2H, Arom. H_4), 5.03 (s, 4H, CH_2O), 4.68 (d, 8H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.90 (s, 2H, CH_2O), 2.52 (t, 4H, $\text{C}\equiv\text{CH}$). MALDI-TOF MS $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{O}_7$ (536.57) $m/z = 536.16$ [M^+]

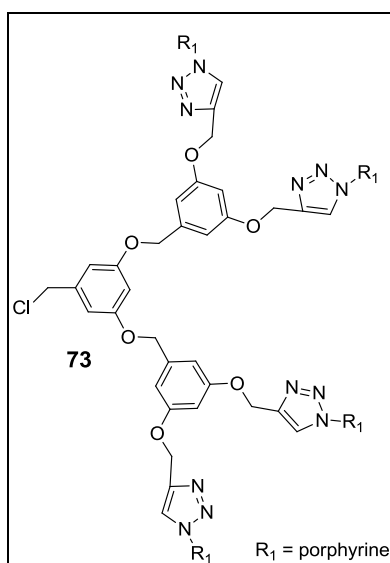
7.5.12 Synthèse du chlorure de 3,5-Bis(3,5-bis(prop-2-ynyloxy)benzyloxy)benzyle

72



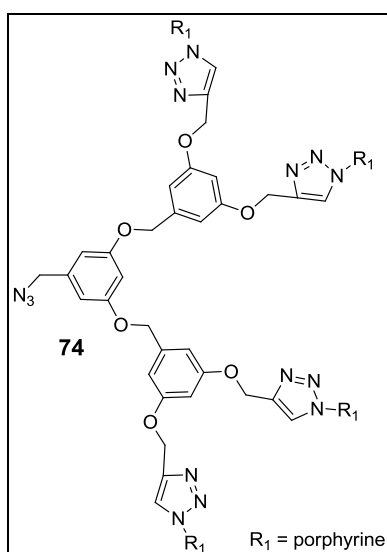
A une solution d'alcool 3,5-bis(3,5-bis(prop-2-ynyloxy)benzyloxy)benzylique **71** (0.9 g, 1.7 mmol, 1 eq), de pyridine (0.8 ml, 3.4 mmol, 2 eq), dans 100 ml de CH₂Cl₂ anhydre à 0°C, est additionnée goutte à goutte une solution de chlorure de thionyle (0.25 ml, 3.4 mmol, 2 eq), dans 20 ml de CH₂Cl₂ anhydre. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 16h sous azote. La réaction est arrêtée par H₂O. La phase organique est lavée avec H₂O (50 ml), puis séchée sur Na₂SO₄ et concentrée sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (CH₂Cl₂/heptane = 1:1, 2:1) pour conduire à 0.67 g de chlorure de 3,5-bis(3,5-bis(prop-2-ynyloxy)benzyloxy)benzyle **71** sous forme de solide blanc (72%).

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 6.68 (d, 4H, Arom. H₃), 6.62 (d, 2H, Arom. H₄), 6.58 (t, 2H, Arom. H₂), 6.53 (t, 1H, Arom. H₁), 4.99 (s, 4H, CH₂O), 4.68 (d, 8H, CH₂C≡CH), 4.50 (s, 2H, CH₂O), 2.52 (t, 4H, C≡CH). MALDI-TOF MS C₃₃H₂₇ClO₆ (554.15) *m/z* = 554.12 [M⁺]

7.5.13 Synthèse de Cl-4ZnP **73**

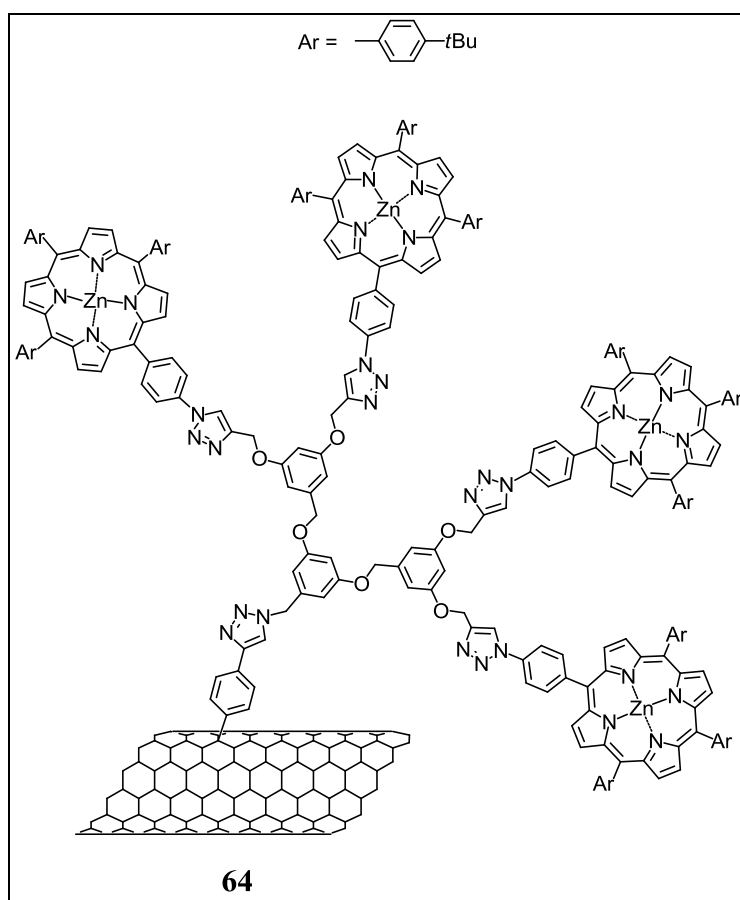
Une solution de chlorure de 3,5-Bis(3,5-bis(prop-2-ynoxy)benzyloxy)benzyle **72** (9.5 mg, 0.017 mmol, 1eq), de ZnPN₃ **11** (75 mg, 0.083 mmol, 6 eq), de ligand tris-(hydroxypropyltriazolylméthyl)amine (5 mg) dans 20 ml de THF contenant de l'eau (1 ml) est préparée. L'oxygène est éliminé du mélange et remplacé par de l'argon par plusieurs cycles de congélation suivis de mises sous vide. Le catalyseur Cu(MeCN)₄PF₆ (5 mg, 0.017 mmol, 1 eq) et de la lutidine (200 µl) sont ensuite additionnés. Le mélange est de nouveau dégazé puis la réaction est agitée à 40°C pendant 16h. A la fin de la réaction, 100 ml de CH₂Cl₂ est ajouté et la solution est lavée 2 fois avec H₂O (50 ml). La phase organique est séchée sur Na₂SO₄, filtrée puis concentrée sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène/THF = 99:1, 95:5, 90:10, 85:15) pour conduire à 57 mg de Cl-4ZnP **73** (81%) sous forme de solide rose (les autres produits ne sont pas analysés).

MALDI-TOF MS C₂₅₇H₂₃₁N₂₈ClO₆Zn₄ (4104.78) m/z = 4104.58 [M⁺].

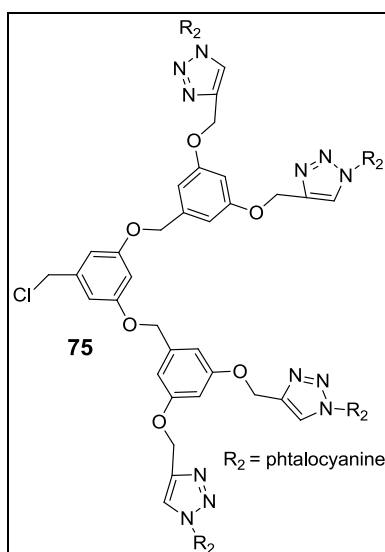
7.5.14 Synthèse de N₃-4ZnP **74**

A une solution de Cl-4ZnP **73** (20 mg, 0.049 mmol, 1eq) dans 20 ml de THF est additionné de l'azoture de sodium NaN₃ (16 mg, 0.25 mmol, 50 eq) dans 1 ml d'eau. Le mélange réactionnel est agité à reflux à 65°C pendant 16h. Après la réaction, 50 ml CH₂Cl₂ est ajouté. La phase organique est lavée 2 fois avec H₂O (20 ml), puis séchée sur Na₂SO₄ et concentrée sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène/EtOAc = 85:15) pour conduire à 21 mg de N₃-4ZnP **74** (89%) sous forme de solide rose.

MALDI-TOF MS C₂₅₈H₂₃₅N₃₁O₆Zn₄ (4127.39) m/z = 4127.60 [M⁺].

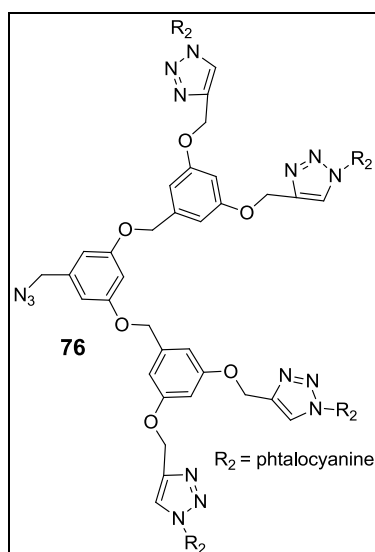
7.5.15 Synthèse de SWNT-4ZnP **64**

0.5 mg de *f*-SWNT **67** sont dissous dans 15 ml de NMP. Le N₃-4ZnP **74** (5 mg, 1.2 μmol), Cu(MeCN)₄PF₆ (3 mg, 8 μmol), 2,6-lutidine (200 μl) et THPTA (5 mg) sont ajoutés. On élimine l'oxygène du mélange par plusieurs cycles vide/argon. Le mélange est agité à température ambiante pendant 72h, puis filtré sur filtre de PTFE (0.2 μm), lavé avec de la NMP, à l'eau déminéralisée, avec une solution saturée en NH₄Cl, puis relavé à l'eau déminéralisée et NMP. Afin d'enlever les produits absorbés sur les nanotubes, les nanotubes sur le filtre sont dispersés dans la NMP, puis refiltrés et lavés avec NMP, THF et CH₂Cl₂ pour obtenir un buckypaper sur le filtre. Cette opération est répétée jusqu'à ce que le filtrat ne contienne aucune porphyrine (ce qui est vérifié par spectroscopie d'absorption UV-Vis).

7.5.16 Synthèse de Cl-4ZnPc **75**

Une solution de chlorure de 3,5-Bis(3,5-bis(prop-2-ynyloxy)benzyloxy)benzyle **72** (7 mg, 0.013 mmol, 1eq), de ZnPcN₃ **14** (60 mg, 0.076 mmol, 6 eq), de ligand tris-(hydroxypropyltriazolylméthyl)amine (5 mg) dans 20 ml de THF contenant de l'eau (1 ml) est préparée. L'oxygène est éliminé du mélange et remplacé par de l'argon par plusieurs cycles de congélation suivis de mises sous vide. Le catalyseur Cu(MeCN)₄PF₆ (4 mg, 0.013 mmol, 1 eq) et de la lutidine (200 µl) sont ensuite additionnés. Le mélange est de nouveau dégazé puis la réaction est agitée à 40°C pendant 16h. A la fin de la réaction, 100 ml CH₂Cl₂ est ajouté et la solution est lavée 2 fois avec H₂O (50 ml). La phase organique est séchée sur Na₂SO₄, filtrée puis concentrée sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène/THF = 90:10, 75:25, 70:30, 60:40) pour conduire à 29 mg de Cl-4ZnPc **75** (60%) sous forme de solide bleu foncé (les autres produits ne sont pas analysés).

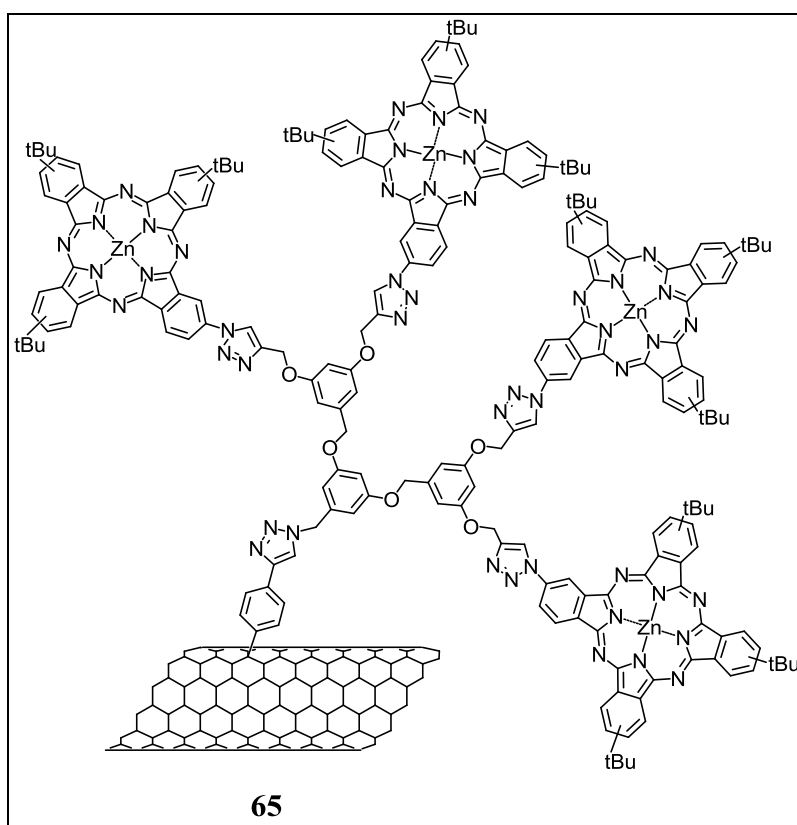
MALDI-TOF MS C₂₀₉H₁₈₃N₄₄ClO₆Zn₄ (3703.99) m/z = 3703.18 [M⁺].

7.5.17 Synthèse de N₃-4ZnPc **76**

A une solution de Cl-4ZnPc **75** (15 mg, 0.04 mmol, 1eq) dans 20 ml de THF est additionné de l'azoture de sodium NaN₃ (13 mg, 0.25 mmol, 50 eq) dans 1 ml d'eau. Le mélange réactionnel est agité à reflux à 65°C pendant 16h. Après la réaction, 50 ml de CH₂Cl₂ est ajoutés. La phase organique est lavée 2 fois avec H₂O (20 ml), puis séchée sur Na₂SO₄ et concentrée sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (toluène/THF= 80 :20) pour conduire à 12 mg de N₃-4ZnPc **76** (80%) sous forme de solide bleu.

MALDI-TOF MS C₂₀₉H₁₈₃N₄₇O₆Zn₄ (3710.56) m/z = 3710.11 [M⁺].

7.5.18 Synthèse de SWNT-4ZnPc 65



0.5 mg de f-SWNT **67** sont dissous dans 15 ml de NMP. Le N₃-4ZnPc **76** (5 mg, 1.3 μ mol), Cu(MeCN)₄PF₆ (3 mg, 8 μ mol), 2,6-lutidine (200 μ l) et THPTA (5 mg) sont ajoutés. On élimine l'oxygène du mélange par plusieurs cycles vide/argon. Le mélange est agité à température ambiante pendant 72h, puis filtré sur filtre de PTFE (0.2 μ m), lavé avec de la NMP, à l'eau déminéralisée, avec une solution saturée en NH₄Cl, puis relavé à l'eau déminéralisée et NMP. Afin d'enlever les produits absorbés sur les nanotubes, les nanotubes sur le filtre sont dispersés dans la NMP, puis refiltrés et lavés avec NMP, THF et CH₂Cl₂ pour obtenir un buckypaper sur le filtre. Cette opération est répétée jusqu'à ce que le filtrat ne contienne aucune phthalocyanine (ce qui est vérifié par spectroscopie d'absorption UV-Vis).

¹ S. Thorand, N. Krause, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 8551.

² X.-M. Liu, A. Thakur, D. Wang, *Biomacromolecules.*, **2007**, 8, 2653.

³ J.-J. Hwang, J. M. Tour, *Tetrahedron.*, **2002**, 58, 10387.

