



Faculté des Sciences

Institut de Chimie

**SYNTHESE ET ETUDE DE  
[60]FULLERODENDRIMERES CHIRAUX  
LIQUIDES-CRISTALLINS**

Thèse présentée à l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel

pour l'obtention du titre de Docteur ès Sciences par

**HOANG GIAU LE**

Chimiste diplômé de l'Université de Paris-Sud (France)

Membres du jury:

Prof. Robert Deschenaux  
Prof. Bruno Therrien  
Prof. Jean-François Nierengarten

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

4 mars 2020



## IMPRIMATUR POUR THESE DE DOCTORAT

---

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

**Monsieur Hoàng Giàu LÊ**

Titre:

**“Synthèse et étude de [60]fullérodendrimères  
chiraux liquides-cristallins”**

sur le rapport des membres du jury composé comme suit:

- Prof. Robert Deschenaux, directeur de thèse, Université de Neuchâtel, Suisse
- Prof. ass. Bruno Therrien, Université de Neuchâtel, Suisse
- Prof. Jean-François Nierengarten, Université de Strasbourg, France

Neuchâtel, le 5 mars 2020

Le Doyen, Prof. P. Felber





## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel sous la direction du Prof. Robert Deschenaux. Je tiens à le remercier, tout d'abord, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler au sein de son groupe. Je le remercie pour sa disponibilité, ses conseils et ses encouragements durant ma thèse.

J'adresse mes remerciements aux Profs Jean-François Nierengarten et Bruno Therrien pour avoir accepté d'être membres de mon jury de thèse. Je les remercie pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture de mon manuscrit, des corrections apportées ainsi que des discussions lors de mon examen de thèse.

Je remercie mes collègues de laboratoire (Aurélien, Cristina, Le Anh, Pauline, Tung, Yassine), les autres postdocs/doctorants (Célia, Chrysanthi, Fan, Madgalena, Mathilde, Marie, Rocio, Sirine, Siva, Sylvain, Vidya...), les apprentis (Bastian, Dragan), le personnel (Mme Emilie Auclair, Mme Julieta Gradinaru, M. Cyril Bregnard...) et les professeurs (Stephan Von Reuss, Edith Joseph) de l'Institut de Chimie pour leur aide ainsi que pour les bons moments passés ensemble durant ces quatre années.

J'aimerais remercier tous mes amis n'appartenant pas à l'Institut (Famille de Chi Hanh, Anh Hanh, Chi Thao, Chi Luyen, Chi Y, Trung, Chi Binh, Anh Ho, Alain...). Je les remercie pour les fêtes, les repas et les soirées amicales durant quatre années à Neuchâtel.

Finalement, j'adresse un grand merci à ma grand-mère, à mes parents, à mes sœurs et à mon frère pour leur soutien lors de mes décisions.



## RESUME

Mon travail de thèse consiste à synthétiser des [60]fullérodendrimères liquides-cristallins chiraux *via* la réaction de métathèse croisée d'oléfines et d'étudier l'influence du [60]fullerène ( $C_{60}$ ) au sein des mésophases. Les matériaux mésomorphes à base de  $C_{60}$  sont intéressants car ils combinent les propriétés du  $C_{60}$  (propriétés électrochimiques et photophysiques) avec celles des cristaux liquides (auto-assemblage et auto-organisation).

Dans la première partie, nous avons préparé une famille de *bis*-[60]fullérodendrimères et une série de *tris*-[60]fullérodendrimères contenant des mésogènes chiraux. Le but est d'étudier l'influence du  $C_{60}$  sur l'organisation hélicoïdale de la phase smectique C chirale ( $SmC^*$ ) qui peut générer des propriétés ferroélectriques ainsi que de développer une stratégie de synthèse pour augmenter la densité en  $C_{60}$  dans les systèmes liquides-cristallins. Les résultats obtenus sont encourageants car ils ont démontré qu'il est possible d'incorporer jusqu'à trois unités isotropes  $C_{60}$  au sein des mésophases.

Dans les deuxième et troisième parties, nous avons synthétisé une série de *bis*-[60]fullérodendrimères et une famille de *tris*-[60]fullérodendrimères de type *Janus*. Ils possèdent deux types différents de mésogènes chiraux, l'un favorisant l'organisation lamellaire et l'autre la phase nématique chirale ( $N^*$ ). Notre objectif est d'étudier l'influence de chaque source de chiralité, de la génération de chaque dendron ainsi que celle du  $C_{60}$  sur les propriétés mésomorphes. Les propriétés liquides-cristallines peuvent être modifiées en fonction du rapport des deux mésogènes utilisés. L'architecture des dendrimères liquides-cristallins de type *Janus* augmente les possibilités pour contrôler les propriétés mésomorphes que dans le cas des dendrimères classiques.

Finalement, nous avons développé une approche d'insertion de trois types de mésogènes dans une famille de *tris*-[60]fullérodendrimères de type *Janus*. Les produits finaux qui possèdent deux mésogènes calamitiques et un mésogène discotique sont, pour la première fois, accessibles dans notre groupe. Le but du travail vise à comprendre l'influence de chaque mésogène sur la formation des mésophases et à obtenir des composés qui peuvent présenter, dans une même séquence, des mésophases lamellaires, nématiques et colonnaires.

**Mots clés:** Fullerène, cristaux liquides, dendrimères de type *Janus*, ferroélectricité, métathèse croisée d'oléfine.



## ABSTRACT

Fullerene-containing liquid crystals are interesting materials since they combine the properties of C<sub>60</sub> (electrochemical and photophysical behavior) with the characteristics of liquid crystals (self-organization and order).

In the first part, we prepared a family of *bis*-[60]fullerodendrimers and a series of *tris*-[60]fullerodendrimers containing chiral mesogens. The aim was to study the influence of C<sub>60</sub> on the formation and structural organization of the chiral smectic C (SmC\*) phase which can generate ferroelectric properties as well as to develop a synthetic strategy in order to increase the density of C<sub>60</sub> in liquid-crystalline scaffolds. Our results demonstrate that it is possible to incorporate up to three isotropic C<sub>60</sub> units within mesophases.

In the second and third projects, we synthesized *Janus bis*- and *tris*-[60]fullerodendrimers. They are functionalized with two different chiral mesogens, one mesogen promoting lamellar organizations and one mesogen displaying the chiral nematic (N\*) phase. Our objective was to study the influence of 1) each source of chirality, 2) the generation of each dendron and 3) the content of C<sub>60</sub> on the mesomorphic properties. Our studies demonstrate that the liquid-crystalline properties can be modified and tuned by adjusting the size of dendritic frameworks. The *Janus* architecture of dendrimers increases the possibilities for controlling the mesomorphic properties with respect to conventional dendrimers.

Finally, we developed a synthetic approach to insert three types of mesogens into *tris*-[60]fullerodendrimers. The final products, which bear two calamitic mesogens and one discotic mesogen, are accessible for the first time. The aim was to explore the influence of each mesogen on the formation of the mesophases and to obtain thermotropic liquid crystals based on C<sub>60</sub> which can present, within the same sequence, lamellar, nematic and columnar mesophases.

**Key words:** [60]Fullerene, liquid crystals, *Janus* dendrimers, ferroelectric properties, olefin cross-metathesis reaction.



## LISTE DES ABREVIATIONS

CC	Chromatographie sur colonne
CCM	Chromatographie sur couche mince
Col <sub>h</sub>	Phase colonnaire hexagonale
Cr	Solide
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimide
DEAD	Azodicarboxylate de diéthyle
DTBP	Di- <i>tert</i> -butylpyridine
DPTS	<i>p</i> -Toluènesulfonate de diméthylaminopyridinium
DSC	Calorimétrie à balayage différentiel
EDC	<i>N</i> -(3-Diméthylaminopropyl)- <i>N'</i> -éthylcarbodiimide
GPC	Chromatographie sur gel perméable
MALDI	Ionisation/désorption assistée par matrice
POM	Microscope à lumière polarisée
SmA*	Phase smectique A chirale
SmC*	Phase smectique C chirale
N*	Phase nématique chirale
TsOH	Acide <i>p</i> -toluènesulfonique
TBDMSCl	<i>Tert</i> -butyldiméthylchlorosilane



## TABLE DES MATIERES

<b>I. INTRODUCTION</b> .....	1
I.1. [60]Fullerènes liquides-cristallins .....	3
I.1.1. Les travaux de Neuchâtel .....	3
I.1.2. Les travaux de Nakamura .....	15
I.1.3. Les travaux de Martín.....	17
I.2. La réaction de métathèse croisée d'oléfines.....	18
<b>II. BUT DU TRAVAIL</b> .....	23
<b>III. BIS- ET TRIS-[60]FULLERODENDRIMERES LIQUIDES-CRISTALLINS CHIRAUX</b> .....	27
III.1. Introduction .....	29
III.2. Synthèse des dendrimères oléfiniques .....	32
III.2.1. Synthèse du mésogène chiral .....	32
III.2.2. Synthèse du dendromésogène de troisième génération .....	33
III.2.3. Synthèse des oléfines de types I et II .....	34
III.3. Synthèse de <i>bis-</i> et <i>tris-</i> fullérodendrimères chiraux .....	37
III.4. Caractérisation .....	40
III.4.1. Caractérisation par RMN .....	40
III.4.2. Spectroscopie UV-Visible .....	46
III.4.3. Propriétés liquides-cristallines .....	48
III.5. Conclusion .....	58
<b>IV. BIS-[60]FULLERODENDRIMERES LIQUIDES-CRISTALLINS CHIRAUX DE TYPE JANUS</b> .....	59
IV.1. Introduction .....	61
IV.2. Synthèse des dendrimères poly(aryles esters).....	63
IV.2.1. Synthèse du mésogène chiral.....	63
IV.2.2. Synthèse des oléfines de type II de première et deuxième générations.....	64

IV.3. Synthèse des <i>bis</i> -fullérodendrimères de type <i>Janus</i> .....	68
IV.4. Caractérisation.....	70
IV.4.1. Caractérisation par RMN.....	70
IV.4.2. Spectroscopie UV-Visible.....	71
IV.4.3. Propriétés liquides-cristallines.....	72
IV.5. Conclusion.....	78
<b>V. TRIS-[60]FULLERODENDRIMERES LIQUIDES-CRISTALLINS CHIRAUX DE TYPE JANUS.....</b>	<b>79</b>
V.1. Introduction.....	81
V.2. Synthèse des oléfines.....	83
V.3. Synthèse des intermédiaires.....	83
V.4. Synthèse des produits finaux.....	86
V.5. Caractérisation.....	89
V.5.1. Caractérisation par les spectres de masse et RMN.....	89
V.5.2. Spectroscopie UV-Visible.....	94
V.5.3. Propriétés liquides-cristallines.....	96
V.6. Conclusion.....	98
<b>VI. TRIS-[60]FULLERODENDRIMERES LIQUIDES-CRISTALLINS CHIRAUX DE TYPE JANUS CONTENANT TROIS TYPES DE MESOGENES.....</b>	<b>99</b>
VI.1. Introduction.....	101
VI.2. Synthèse des oléfines.....	103
VI.2.1. Synthèse des dendrimères poly(benzyléthers) oléfiniques.....	103
VI.2.2. Synthèse des oléfines du type I possédant deux mésogènes différents.....	105
VI.3. Synthèse des produits finaux par deux réactions de métathèse croisée d'oléfines ...	107
VI.4. Caractérisation.....	110
VI.4.1. Caractérisation par RMN.....	110
VI.4.2. Spectroscopie UV-Visible.....	110
VI.4.3. Propriétés liquides-cristallines.....	112

VI.5. Conclusion.....	117
<b>VII. CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>119</b>
VII.1. Conclusion .....	121
VII.2. Perspectives.....	122
<b>VIII. PARTIE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>125</b>
VIII.1. Techniques expérimentales.....	127
VIII.2. Produits chimiques.....	128
VIII.3. Modes opératoires.....	130
<b>IX. BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>185</b>
<b>X. ANNEXES.....</b>	<b>191</b>



# **I. INTRODUCTION**



## **I.1. [60]Fullerènes liquides-cristallins**

La combinaison des propriétés du C<sub>60</sub> (propriétés électrochimiques et photophysiques)<sup>1</sup> avec celles des cristaux liquides (auto-organisation et auto-assemblage)<sup>2</sup> a suscité un intérêt majeur pour la conception de nouveaux matériaux opto-électroniques. Le premier composé liquide-cristallin contenant du C<sub>60</sub> a été publié en 1996.<sup>3</sup> Après cette découverte, un grand nombre de publications est apparu. Notre groupe vise essentiellement la mise au point de stratégies de synthèses pour obtenir de nouvelles structures afin de comprendre l'influence du C<sub>60</sub> au sein des mésophases générées par des mésogènes en forme de bâtonnets ou de disques. Deux autres approches méritent d'être citées : tout d'abord, Martín et ses collaborateurs ont étudié des fullerènes liquides-cristallins dans lesquels le C<sub>60</sub> est fonctionnalisé par des unités en forme de 'banane' et qui ont conduit à des propriétés ferroélectriques. Ensuite, Sakamura et *al.* ont développé des nouveaux composés en utilisant le C<sub>60</sub> comme unité rigide incluse dans les mésogènes.

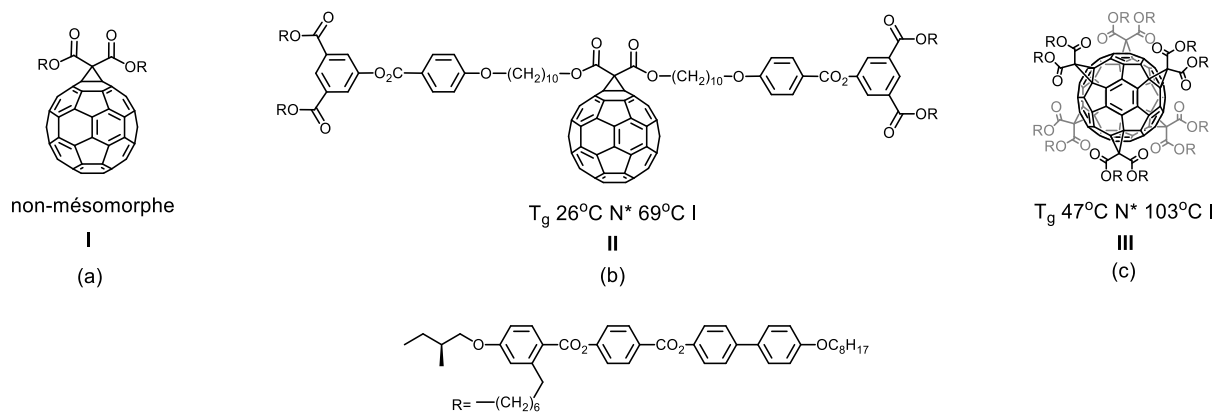
Afin d'avoir une vue générale sur la conception de fullerènes liquides-cristallins, nous décrivons ci-dessous quelques études qui nous semblent importantes pour introduire notre sujet.

### **I.1.1. Les travaux de Neuchâtel**

Notre groupe s'intéresse aux cristaux liquides thermotropes du C<sub>60</sub> depuis plus de 20 ans. Il a étudié les stratégies de synthèse, les propriétés mésomorphes ainsi que les organisations supramoléculaires des mésophases de cristaux liquides du C<sub>60</sub> possédant divers types de mésogènes, par exemples, des mésogènes calamiques, discotiques ou chiraux. L'influence des dendrimères (génération, nature) sur la formation des mésophases a aussi été étudiée. Par exemple, les propriétés mésomorphes des fullérodendrimères peuvent être modifiées en ajustant la génération de chaque dendron dans les co-dendrimères. De plus, des méthodes de synthèse efficaces et compatibles (la réaction de métathèse croisée, par exemple) ont été développées pour greffer le C<sub>60</sub> sur des motifs organiques et dans le but d'augmenter le pourcentage de C<sub>60</sub>.

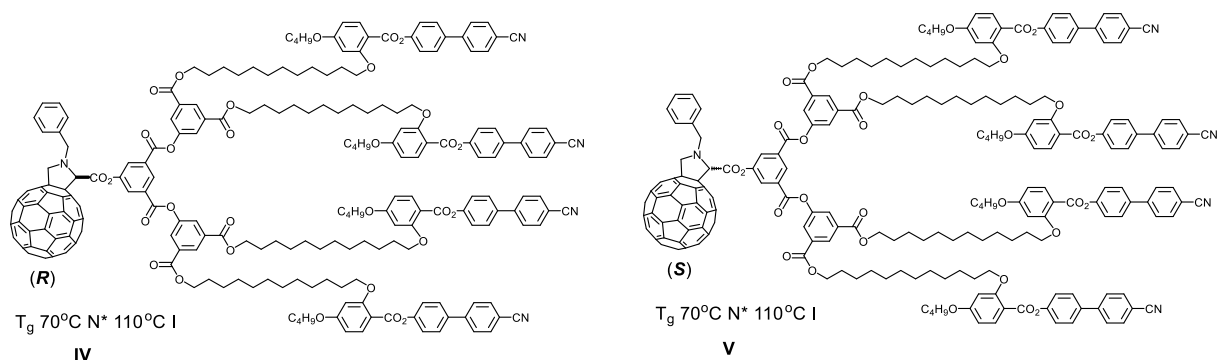
Le premier dendrimère mésomorphe du C<sub>60</sub>, qui présentait la phase N\* (figure 1b), a été synthétisé par la réaction de Bingel entre le précurseur malonate et le C<sub>60</sub>.<sup>4</sup> La température d'isotropisation de ce composé (69 °C) est inférieure à celle de son analogue sans C<sub>60</sub> (113 °C). Par contre, les deux composés présentent la même valeur du pas de l'hélice formée ainsi que du pouvoir rotatoire hélicoïdal 'helical twisting power'. Ces résultats montrent que le C<sub>60</sub> tend à diminuer la stabilisation de la phase N\* mais qu'il n'en perturbe pas la formation ou la

structure. La comparaison des propriétés thermiques du composé **II** avec celles du dérivé non mésomorphe **I**<sup>5</sup> (figure 1a) montre qu'un dendrimère de première génération suffit pour compenser l'influence du C<sub>60</sub>. Une autre approche consiste à augmenter le nombre de mésogènes sur le C<sub>60</sub> comme le démontre l'*hexa*-adduit **III** (figure 1c) qui contient 12 mésogènes et qui présente une phase N\*.<sup>5</sup> Ces résultats prouvent que la structure isotrope du C<sub>60</sub> peut être compensée par l'utilisation de dendrons<sup>6</sup> ou par la formation de *poly*-adduits.<sup>7</sup>



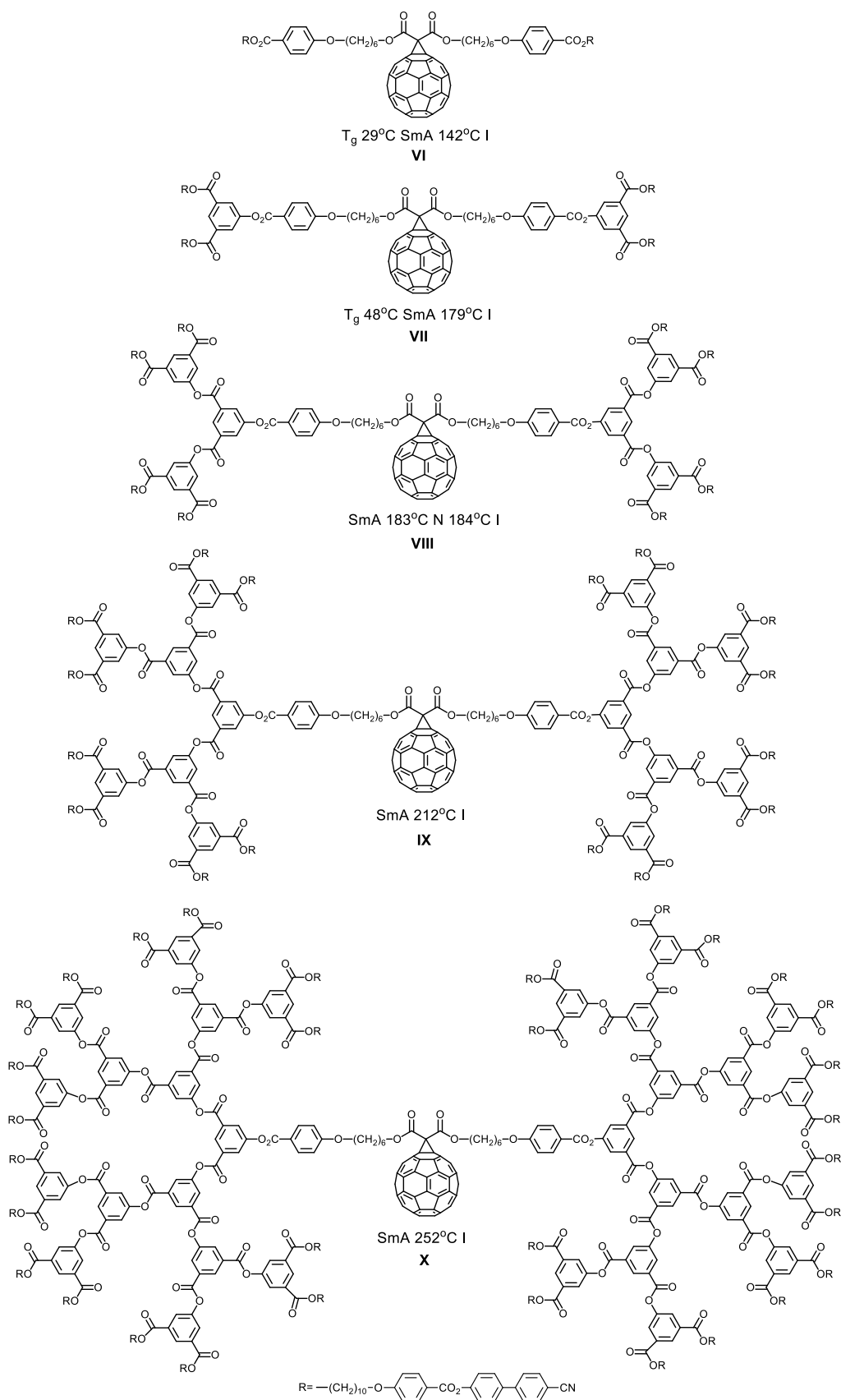
**Figure 1.** a) Structures du méthanofullerène non-mésomorphe **I** contenant deux mésogènes, b) du fullerène liquide-cristallin **II** fonctionnalisé avec un dendrimère de première génération, et c) de l'*hexa*-adduit mésomorphe du fullerène **III**.

Les composés **IV** et **V** (figure 2) ont été synthétisés à partir d'un dendron mésomorphe achiral et de fulléropyrrolidines chirales.<sup>8</sup> Les deux fullérodendrimères présentent une phase N\* tandis que le dendron donne une phase N. Ce comportement est en accord avec la transmission de la chiralité du C<sub>60</sub> à l'organisation supramoléculaire dans les mésophases. La chiralité joue un rôle important dans le développement de matériaux auto-assemblés car elle permet d'obtenir de nouveaux effets électro-optiques (par exemple, la propriété ferroélectrique). Cette compréhension de la relation entre la structure moléculaire et l'organisation des mésophases contribue à l'avancement des nouvelles approches afin d'obtenir des mésophases chirales.<sup>9</sup>

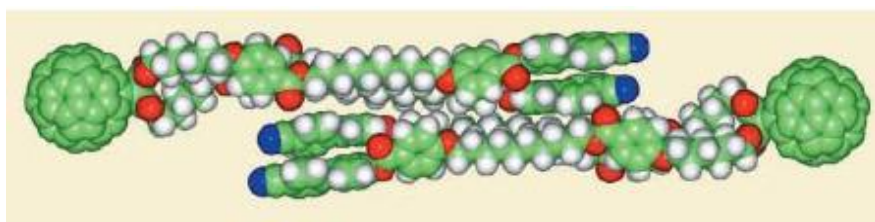


**Figure 2.** Structures de fulléropyrrolidines liquides-cristallines chirales.

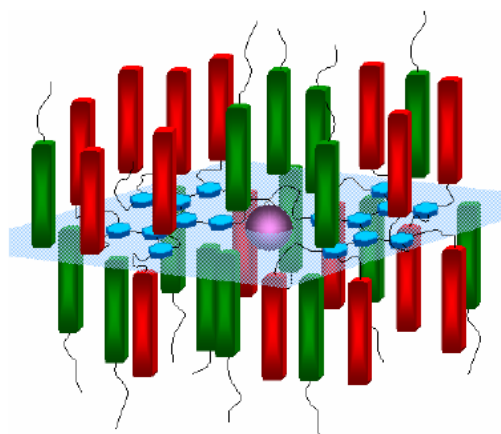
Une série de méthanofullerènes liquides-cristallins fonctionnalisés avec des dendrimères poly(aryles esters) portant des mésogènes cyanobiphényles<sup>10</sup> est synthétisée dans le but de mieux comprendre l'influence de la génération des dendrimères (figure 3). Les fullérodendrimères **VI-X** présentent des propriétés mésomorphes dictées par les mésogènes cyanobiphényles. Les mesures par diffraction des rayons X ont été effectuées pour déterminer leurs organisations au sein des mésophases. L'organisation supramoléculaire au sein des couches smectiques A du composé **VI** est gouvernée essentiellement par des facteurs stériques. Il y a une adéquation entre la section transversale du C<sub>60</sub> (environ 90-100 Å<sup>2</sup>) avec celle du mésogène (environ 22-25 Å<sup>2</sup>). Quatre mésogènes permettent de combler la surface transversale du C<sub>60</sub>. Le modèle d'organisation de **VI** montre que les deux bras de cette molécule sont repliés dans la même direction et que la structure consiste en un arrangement tête-bêche comme celui présenté à la figure 4a. Cependant, l'organisation moléculaire des dendrimères de plus hautes générations **VII-X** est principalement dirigée par des interactions entre les unités cyanobiphényles. Par exemple, le modèle d'organisation supramoléculaire de **IX** suggère qu'un espace libre est disponible entre les unités cyanobiphényles terminales pour l'interdigitation des mésogènes des couches adjacentes (figure 4b). La partie centrale de la couche est constituée du fullerène attaché sur le dendrimère et l'interface des couches est formée par les groupes cyanobiphényles orientés dans la même direction et partiellement interdigités avec ceux d'une couche adjacente. La sphère du C<sub>60</sub> représente une part mineure au sein de la partie branchée volumineuse du dendrimère. En résumé, l'organisation au sein des mésophases des fullérodendrimères est gouvernée par les facteurs stériques du fullerène, la génération des dendrimères ou la nature des mésogènes. Cela signifie que les propriétés mésomorphes des dérivés du fullerène peuvent être contrôlées au niveau du design moléculaire.



**Figure 3.** Structures des méthanofullerènes liquides-cristallins fonctionnalisés avec des dendrimères poly(aryles esters) de générations 0 à 4.



(a)



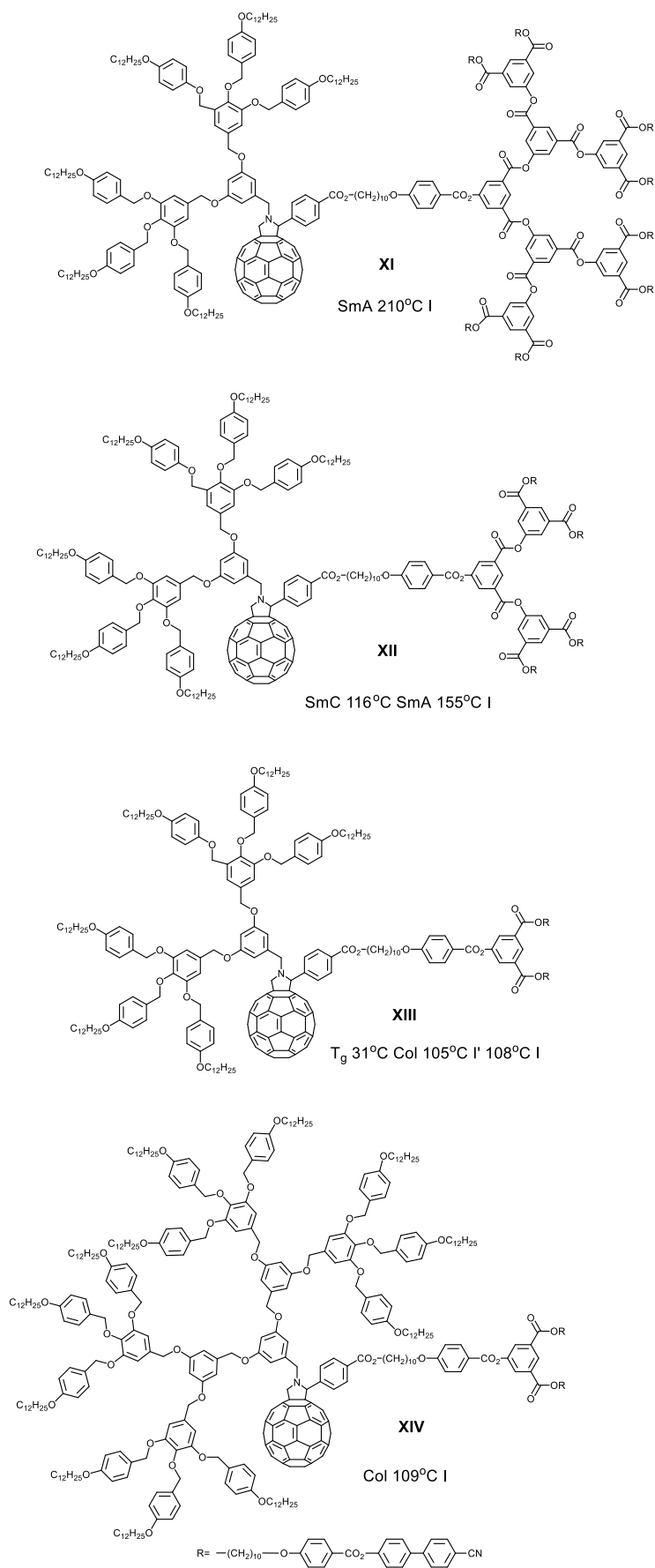
(b)

**Figure 4.** a) Simulation moléculaire de l'arrangement tête-bêche au sein de la phase SmA, b) modèle de l'organisation du composé **IX**.

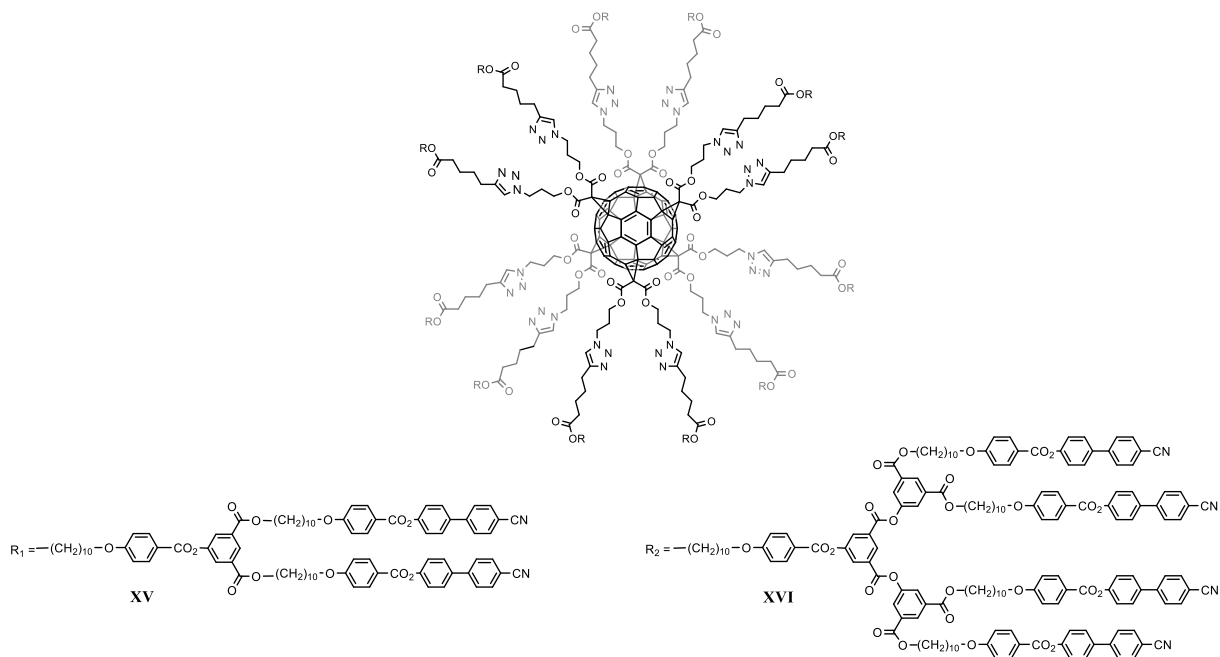
Les composés de type *Janus* (figure 5) fonctionnalisés avec un codendrimère (c'est-à-dire, deux dendrons) portant deux types de mésogènes ont été synthétisés.<sup>11</sup> Ils possèdent un dendron poly(benzyl éther) fonctionnalisé avec des chaînes aliphatiques conduisant à la formation de phases colonnaires et un dendron poly(aryle ester) fonctionnalisé avec des unités cyanobiphényles favorisant les phases calamitiques. Les propriétés mésomorphes de ces composés sont modifiables en fonction de la génération de chaque dendron. Les phases calamitiques (SmA et/ou SmC) sont observées quand la génération des dendrimères cyanobiphényles est supérieure ou égale à la celle des dendrimères poly(benzyles éthers) (composés **XI** et **XII**). Par contre, les composés **XIII** et **XIV** présentent une phase colonnaire car la génération des dendrons poly(benzyles éthers) est supérieure à celle des dendrons cyanobiphényles. Par ailleurs, **XI** et **XIII** présentent des températures d'isotropisation similaires à celles de leurs précurseurs sans C<sub>60</sub> ainsi que les mêmes mésophases. Ces résultats démontrent ainsi que le C<sub>60</sub> n'influence ni la formation des mésophases ni leur stabilité. Leurs propriétés mésomorphes sont essentiellement gouvernées par l'architecture des codendrimères

et la nature des mésogènes utilisés. Le design des dendrimères liquides-cristallins de type *Janus* fournit plus de possibilités afin de contrôler les propriétés mésomorphes que dans le cas des dendrimères classiques.

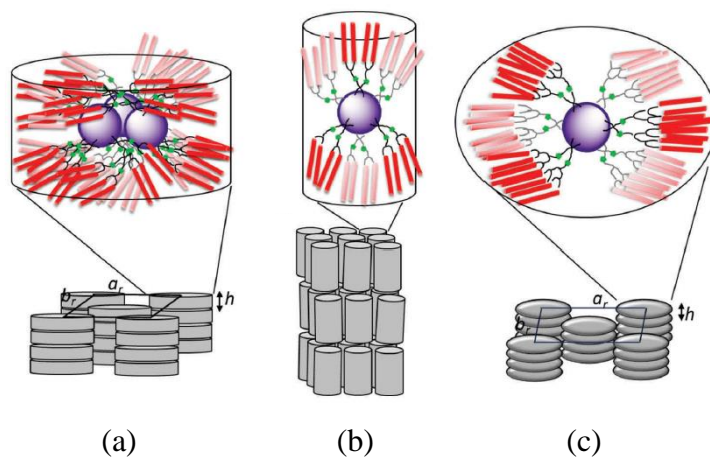
L'*hexa*-adduit **XV** présente une phase colonnaire et une phase smectique alors que le précurseur dendritique conduit à la formation des phases smectiques et nématiques.<sup>12</sup> Un modèle d'organisation supramoléculaire basé sur les analyses par diffraction des rayons X à 100 °C du composé **XV** propose que trois molécules au moins de ce composé sont nécessaires dans un disque pour conduire à la formation d'une phase colonnaire (figure 7a). Trois molécules de fullerène dendronisé forment le cœur d'un disque elliptique et les parties dendritiques, qui adoptent une conformation non conventionnelle, sont disposées autour du C<sub>60</sub> avec les groupements cyanobiphényles dirigés vers la périphérie. En outre, ce composé développe une phase smectique à 130 °C. L'organisation supramoléculaire de ce composé au sein de phase smectique peut être expliquée par l'auto-assemblage des structures en forme de cylindre composées par l'unité du C<sub>60</sub> situé au centre des cylindres et vingt-quatre mésogènes orientés vers le haut et le bas (figure 7b). Pour le composé **XVI**, les résultats de diffraction des rayons X suggèrent uniquement la formation d'une phase colonnaire. Un modèle d'organisation supramoléculaire de ce produit dans la mésophase à 130 °C est présenté dans la figure 7c. L'unité C<sub>60</sub> est située au centre du disque et les parties dendritiques de deuxième génération sont étalées sur les deux extrémités longitudinales du disque elliptique. La comparaison des propriétés mésomorphes du composé **X**, un *mono*-adduit portant 32 mésogènes cyanobiphényles et celles du composé **XVI**, un *hexa*-adduit possédant 48 mésogènes identiques, montre que l'approche de greffage des dendromésogènes sur la surface du C<sub>60</sub> joue un rôle important sur la formation des mésophases. Dans le *mono*-adduit **X**, le C<sub>60</sub> est caché au sein de la partie branchée volumineuse du dendrimère de quatrième génération. L'organisation moléculaire de ce composé est probablement gouvernée par les mésogènes cyanobiphényles. Par contre, dans le cas de l'*hexa*-adduit **XVI**, où toute la surface du C<sub>60</sub> est entourée par des dendrimères mésomorphes, l'organisation moléculaire est dirigée par la structure du C<sub>60</sub>.



**Figure 5.** Fulleropyrrolidines de type *Janus*.



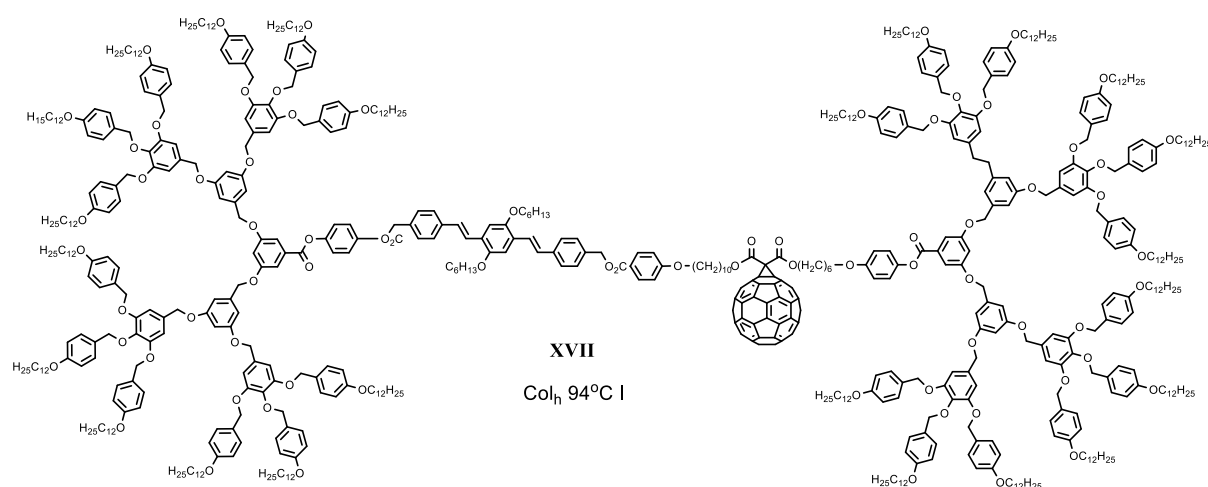
**Figure 6.** Structures des *hexa*-adduits du C<sub>60</sub>.



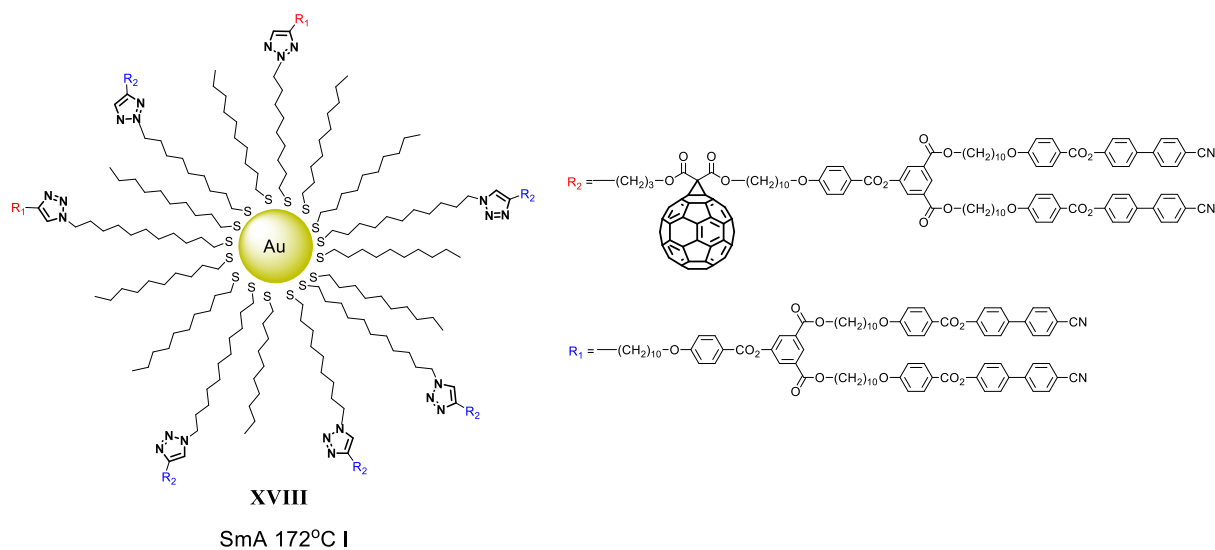
**Figure 7.** Modèles de l'organisation supramoléculaire a) du composé **XV** à température ambiante, b) du composé **XV** à 130 °C, et c) du composé **XVI** à 130 °C.

Deux familles de dyades sont étudiées dans le but de développer des matériaux multifonctionnels. Le composé **XVII** (figure 8) contenant deux dendrimères poly(benzyles éthers) de troisième génération comme précurseurs liquides-cristallins colonnaires et un C<sub>60</sub> lié à l'unité oligophénylènevinylène (OPV) par un espaceur présente une phase colonnaire hexagonale.<sup>13</sup> Le C<sub>60</sub> a une capacité à accepter réversiblement jusqu'à 6 électrons et l'unité OPV possède un système  $\pi$ -conjugué à caractère donneur d'électrons. L'association du fullerène

avec l'unité OPV dans cette dyade permet de donner lieu au transport d'électrons intramoléculaire conduisant aux applications dans le domaine photovoltaïque. La dyade **XVIII** (figure 9) est synthétisée par la réaction click dans le but de combiner les propriétés des nanoparticules d'or (plasmonique, magnétique) et celles du C<sub>60</sub>.<sup>14</sup> Une nanoparticule d'or est entourée par des dendrons mésomorphes contenant un fullerène. Le taux de greffage du fullérodendrimère sur la surface de l'or joue un rôle essentiel sur la formation des mésophases. Une phase lamellaire est observée uniquement lorsque le taux de greffage est de l'ordre de 10%.



**Figure 8.** Structure de la dyade mésomorphe C<sub>60</sub>-OPV.

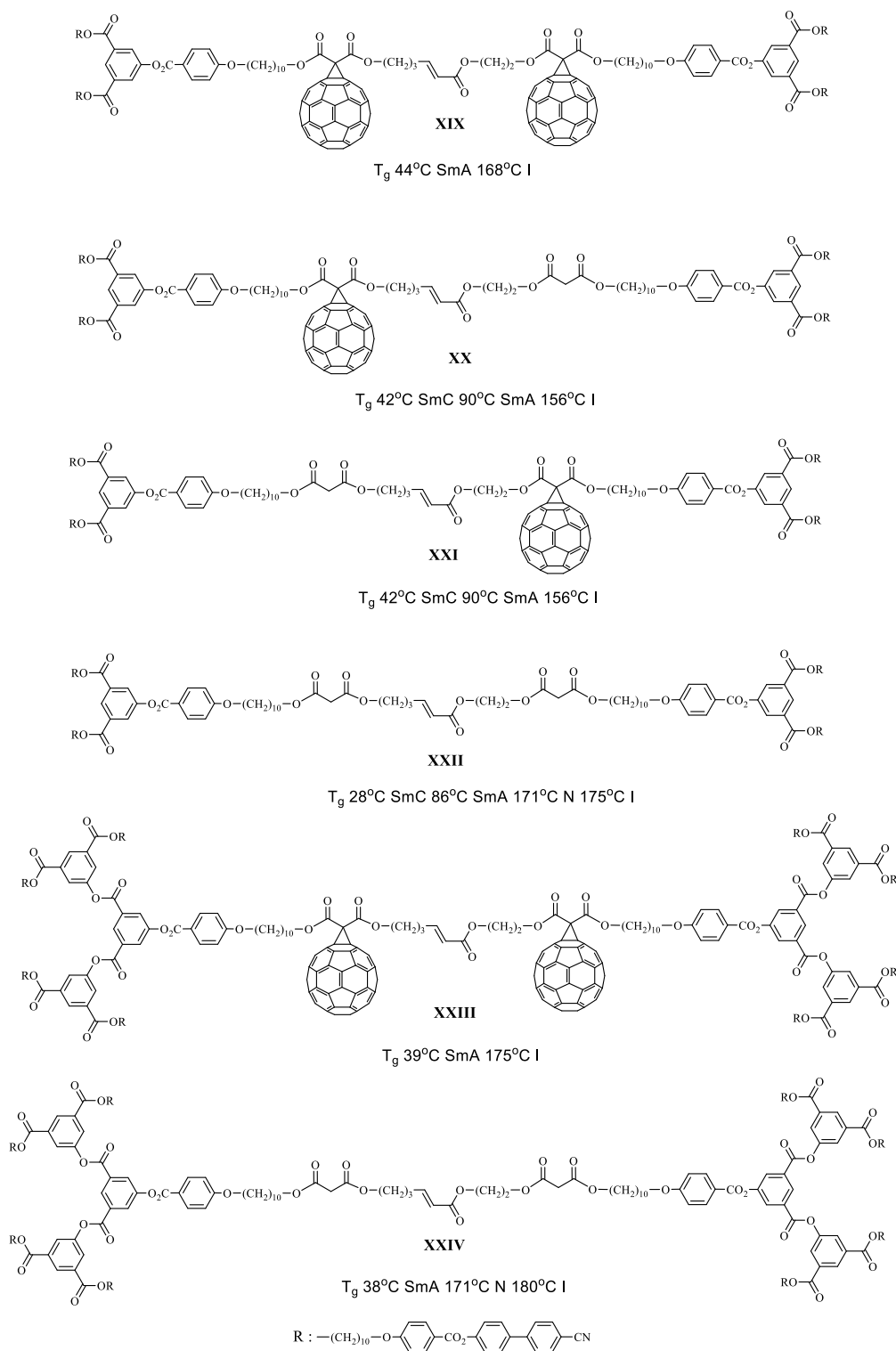


**Figure 9.** Structure de la dyade mésomorphe C<sub>60</sub>-Or.

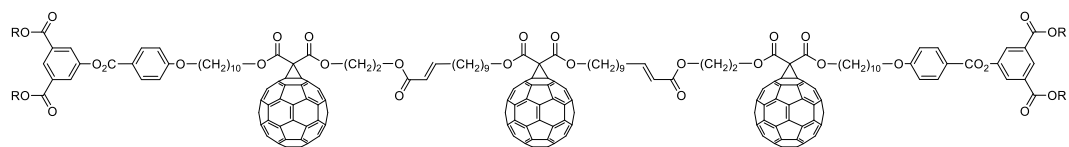
Une famille de *bis*-fullérodendrimères<sup>15</sup> fonctionnalisés avec des dendrimères de première et seconde générations est préparée par la réaction de métathèse croisée. Le but est d'augmenter le pourcentage de C<sub>60</sub> dans les fullérodendrimères (figure 10). Ces composés ont été préparés par la réaction de métathèse croisée d'oléfines. Les oléfines de types I et II sont utilisées comme précurseurs mésomorphes dans cette réaction afin de privilégier la configuration *E* des produits formés et pour éviter les réactions concurrentes indésirables (dimérisation). Les malonates **XXII** et **XXIV** présentent des phases SmA et N; le malonate de première génération donne également une phase SmC. Les fullérodendrimères **XIX-XXI** et **XXIII** montrent uniquement des phases smectiques (**XIX** et **XXIII** : SmA ; **XX** et **XXI** : SmC et SmA). Ce comportement est en accord avec les perturbations des couches causées par les unités C<sub>60</sub> et les interactions fortes entre les unités C<sub>60</sub>, qui permettent une forte cohésion entre les lamelles. Pour les *mono*-fullerènes **XX** (T<sub>i</sub> = 156 °C) et **XXI** (T<sub>i</sub> = 156 °C), la présence d'un seul C<sub>60</sub> a conduit à une déstabilisation de l'état mésomorphe comme indiqué par l'abaissement de la température d'isotropisation par rapport au malonate **XXII** (T<sub>i</sub> = 171 °C). On remarque que l'augmentation du nombre de C<sub>60</sub> ne favorise pas l'inclinaison des molécules dans les couches puisque les *mono*-fullerènes présentent une phase SmC mais que celle-ci est perdue dans le cas des *bis*-fullerènes. Par contre, en augmentant les interactions C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub>, c'est-à-dire en augmentant le nombre de C<sub>60</sub> dans la molécule, une augmentation de la stabilité de l'état mésomorphe est observée car les *bis*-fullerènes présentent une température d'isotropisation comparable à celles des malonates. L'influence de la génération des dendrimères sur la formation des mésophases est aussi visible en comparant les propriétés mésomorphes entre deux composés de première génération **XIX** et **XXII** et les composés de deuxième génération **XXIII** et **XXIV**. Le *bis*-malonate de deuxième génération **XXIV** présente une phase SmA et une phase N alors que le *bis*-malonate de première génération **XXII** donne une phase SmC, une phase SmA et une phase N. Les deux *bis*-fullérodendrimères **XIX** et **XXIII** conduisent uniquement à la formation d'une phase SmA. De plus, les températures d'isotropisation des composés de première génération sont similaires à celles des produits de deuxième génération. Ces résultats montrent que l'augmentation de la génération des dendrons ne favorise ni la formation de la phase SmC ni la stabilité de la mésophase dans cette famille de fullérodendrimères.

Une première famille de *tris*-fullérodendrimères<sup>16</sup> (figure 11) a été développée également *via* la réaction de métathèse croisée d'oléfines. Les résultats obtenus montrent que l'ajout de 3 unités de C<sub>60</sub> (composés **XXV** et **XXIX**) perturbe l'organisation des mésophases en diminuant la proportion en bicouche initiale des précurseurs sans fullerène **XXVIII** et **XXX**. En revanche,

une augmentation de la stabilité de l'état mésomorphe est observée grâce aux interactions C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub>; en effet, la température d'isotropisation des composés contenant 3 unités C<sub>60</sub> **XXV** et **XXIX** est supérieure à celle des composés sans fullerène.

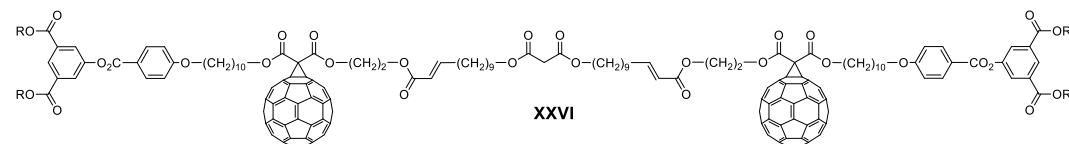


**Figure 10.** Structures des bis-[60]fullérodendrimères **XIX** et **XXIII** et de leurs dérivés.



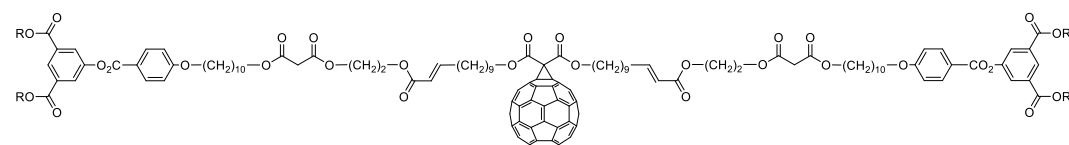
**XXV**

$T_g$  41°C SmA 150°C I



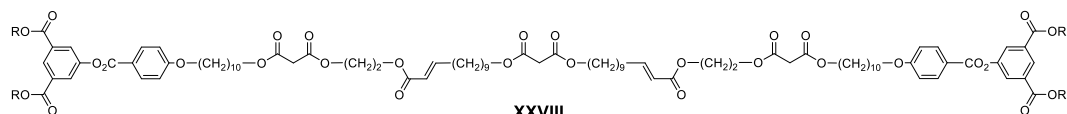
**XXVI**

$T_g$  36°C SmC 123°C SmA 134°C I



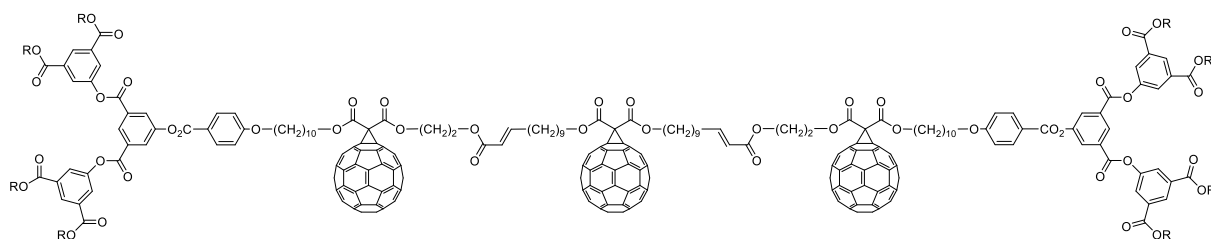
**XXVII**

$T_g$  29°C SmC 90°C SmA 136°C I



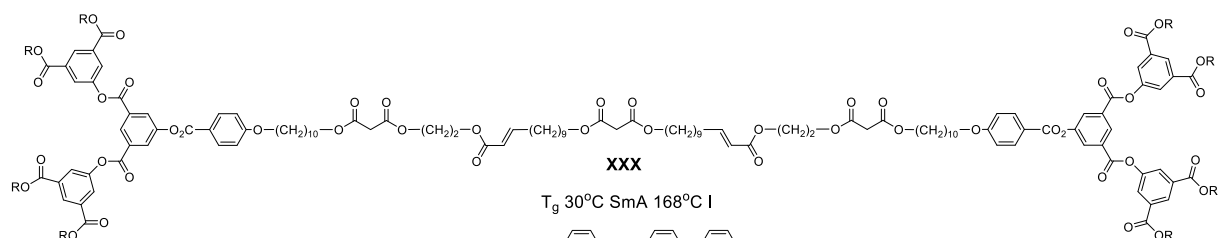
**XXVIII**

$T_g$  17°C SmC 81°C SmA 147°C I



**XXIX**

$T_g$  43°C SmA 177°C I



**XXX**

$T_g$  30°C SmA 168°C I

R =  $-(CH_2)_{10}-O-C_6H_4-CO_2-C_6H_4-C_6H_4-CN$

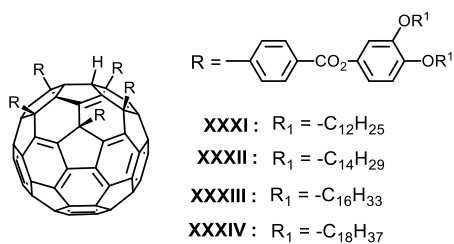
**Figure 11.** Structures des *tris*-[60]fullérodendrimères **XXV** et **XXIX** et de leurs dérivés.

### I.1.2. Les travaux de Nakamura

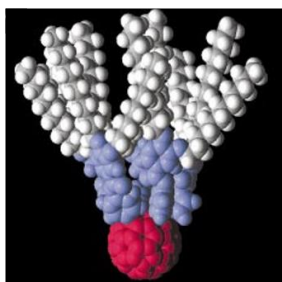
Nakamura et ses collaborateurs ont développé une nouvelle approche pour préparer des cristaux liquides du  $C_{60}$ . Ils ont exploité la structure sphérique et rigide du  $C_{60}$  pour inventer un nouveau type de mésogènes. L'unité du  $C_{60}$  devient en partie un cœur rigide sur lequel les chaînes aliphatiques sont attachées pour conduire à la formation de mésophases. Les composés présentés à la figure 12 sont synthétisés en greffant 5 groupes aromatiques qui possèdent des chaînes aliphatiques autour d'un pentagone du  $C_{60}$ ; une structure en forme de cône est ainsi obtenue.<sup>17</sup> Tous les produits présentent une phase colonnaire (figure 12b). Le modèle d'organisation du composé **XXXI**, donnée comme exemple illustratif, propose que des molécules coniques s'empilent par des interactions entre l'unité  $C_{60}$  et le cône formé par les cycles aromatiques latéraux d'une molécule voisine (figure 12c). Le fait que les cycles aromatiques englobent le fullerène d'une molécule voisine conduit à l'auto-assemblage en colonne. Des phases colonnaires et nématiques discotiques sont également obtenues dans du dodécane (propriétés lyotropes).

Par la suite, le nombre des cycles aromatiques attachés à la surface du  $C_{60}$  a été modifié. Les composés **XXXV-XXXVIII** (figure 13a) sont préparés en greffant le substituant possédant un cycle aromatique et une chaîne aliphatique sur le fullerène.<sup>18</sup> En diminuant le nombre des cycles aromatiques sur le cône de ces molécules, les interactions entre le fullerène et les cycles aromatiques latéraux de la molécule voisine ont faibli et une organisation lamellaire est observée en lieu et place d'une structure en colonnes. Les produits présentés à la figure 13a donnent une phase smectique stabilisée grâce aux chaînes attachées sur le fullerène. L'organisation supramoléculaire de ces composés est essentiellement gouvernée par des interactions  $C_{60}$ - $C_{60}$  et, en partie, par des interactions hydrocarbures/hydrocarbures dans l'espace séparant les couches de fullerène voisines (figure 13b).

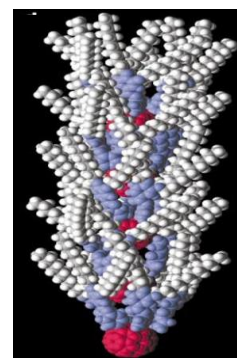
Enfin, des molécules en forme de « nœud papillon » (figure 14) ont été préparées.<sup>19</sup> Ces composés sont synthétisés en attachant dix cycles aromatiques possédant des chaînes aliphatiques autour de deux pentagones opposés dans le  $C_{60}$ . Les deux produits présentent une phase smectique. Des propriétés luminescentes ont été observées. Les interactions  $\pi$ - $\pi$  entre des unités du  $C_{60}$  dans le composé **XL** permettent de former des couches possédant des fullerènes avec les chaînes alkyles de chaque côté de ces strates.



(a)

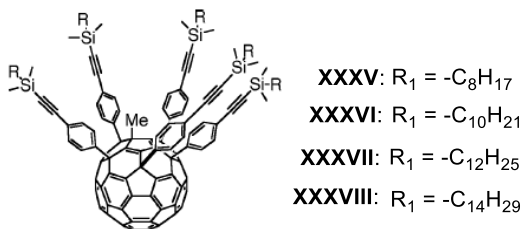


(b)

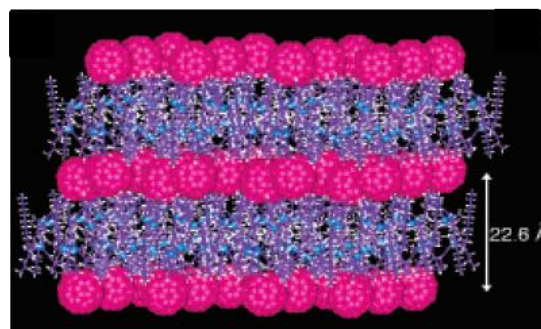


(c)

**Figure 12.** a) Structures des mésogènes coniques, b) modèle moléculaire du composé **XXXI**, c) modèle d'organisation supramoléculaire en colonne du composé **XXXI**.

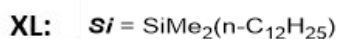
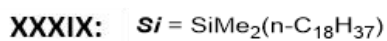
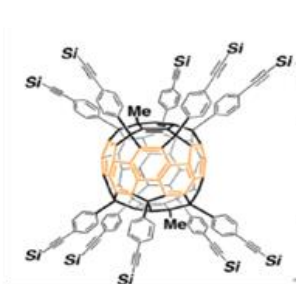


(a)

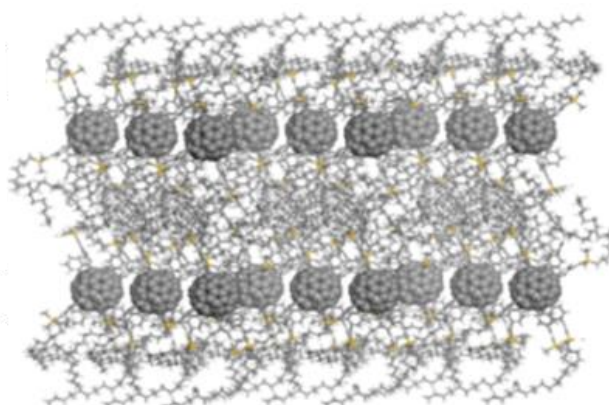


(b)

**Figure 13.** a) Structures des mésogènes en forme de « volant de badminton », b) modèle d'organisation supramoléculaire du composé **XXXV**.



(a)

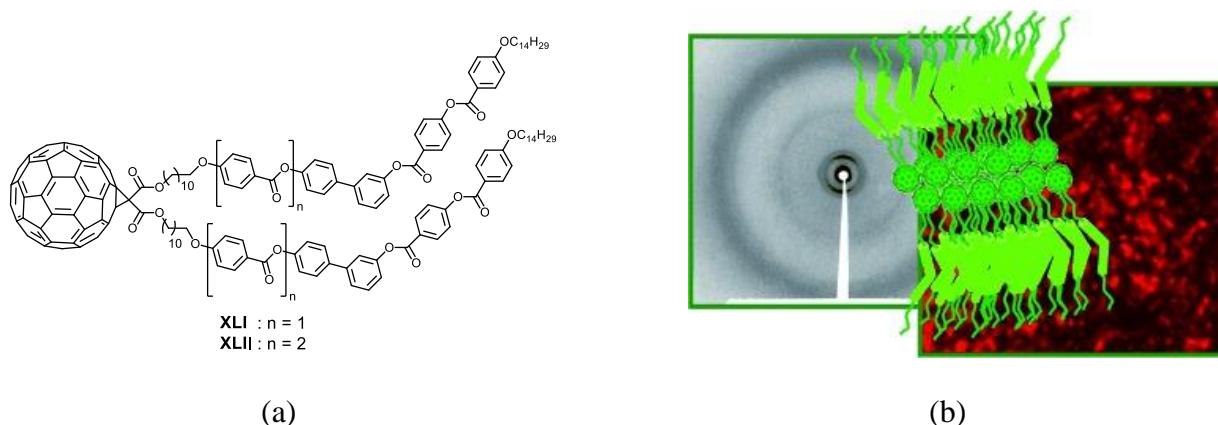


(b)

**Figure 14.** a) Structures des mésogènes en forme de « nœud papillon », b) modèle d'organisation supramoléculaire du composé **XXXIX**.

### I.1.3. Les travaux de Martín

Les molécules de type « bananes » ou « bent-cores » sont devenues une classe importante de cristaux liquides en raison de leurs applications potentielles. Contrairement aux molécules calamitiques, lorsque des molécules en forme de bananes s'organisent en couches, elles génèrent un ordre polaire au sein des couches ou des colonnes. Cet ordre polaire peut produire des organisations supramoléculaires chirales conduisant à des propriétés ferroélectriques ou anti-ferroélectriques. Il est à noter que ces composés sont achiraux. Martín et ses collaborateurs ont synthétisé les fullerènes liquides-cristallins **XLI** et **XLII** portant des mésogènes en forme de banane (figure 15a).<sup>20</sup> Les deux composés présentent une phase smectique C polaire en accord avec la nature des mésogènes utilisés. Dans la mésophase, chaque molécule est pliée avec les deux mésogènes orientés dans la même direction. Les unités C<sub>60</sub> occupent la zone centrale de la bicouche et les chaînes d'hydrocarbure forment une région aliphatique entre les couches voisines en un arrangement tête-à-tête comme celui présenté à la figure 15b. Il existe une polarisation spontanée au sein des mésophases pour le composé **XLII**. Ce comportement n'a pas été décrit auparavant pour un composé mésomorphe du C<sub>60</sub>. La réponse diélectrique trouvée pour ces composés ainsi que leurs propriétés d'oxydo-réduction confirment que ce type de cristaux liquides représente une stratégie intéressante pour la conception de nouveaux matériaux fonctionnels.



**Figure 15.** a) Structures des fullerènes liquides-cristallins contenant des mésogènes du type bananes, b) modèle d'organisation supramoléculaire du composé **XLII**.

En résumé, nous avons présenté quelques études concernant la conception de cristaux liquides du C<sub>60</sub>. Ces exemples démontrent toute la diversité que ce domaine permet de développer et qui

est basée sur la structure particulière du C<sub>60</sub> et des interactions qu'elle peut générer. Le lecteur pourra trouver d'autres exemples dans les littératures.<sup>21-27</sup>

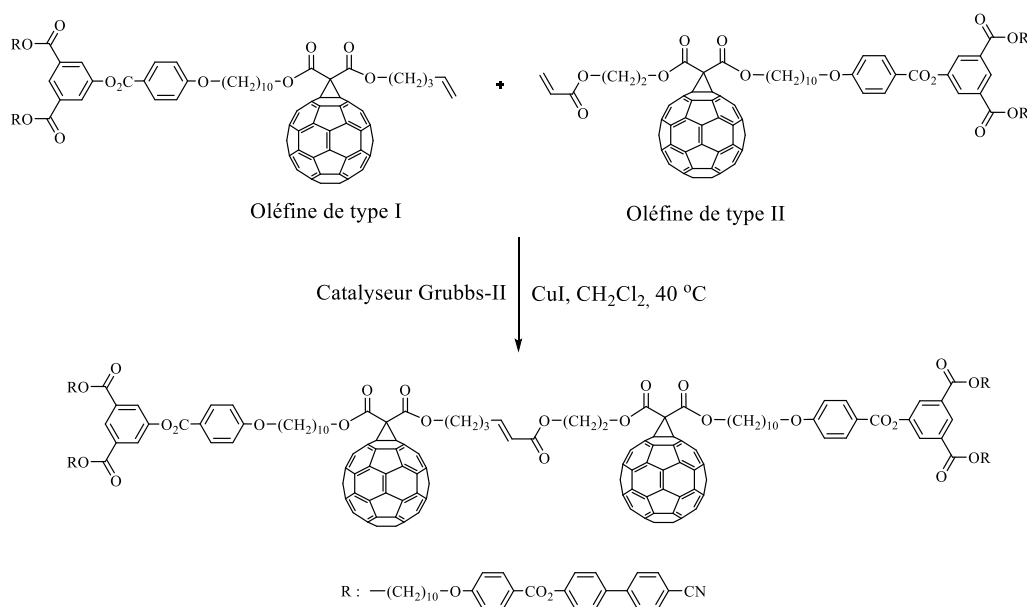
Dans la section suivante nous décrivons la réaction de métathèse croisées d'oléfines qui est une transformation organique fondamentale pour notre travail. C'est en effet sur cette réaction que les structures contenant deux ou trois unités C<sub>60</sub> est basée.

## **I.2. La réaction de métathèse croisée d'oléfines**

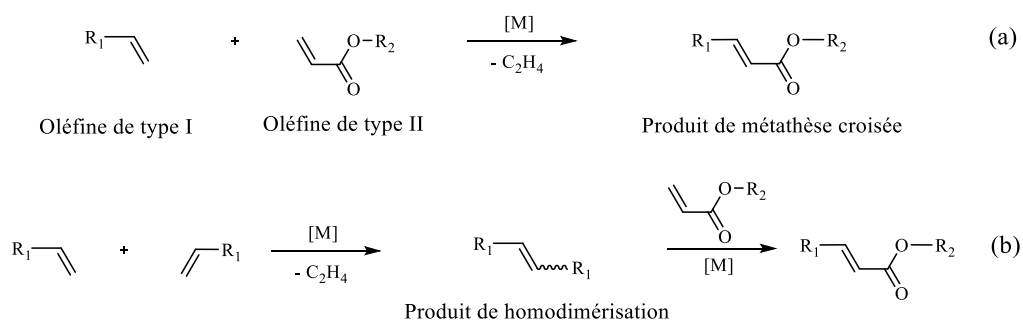
La réaction de métathèse croisée est une des méthodes efficaces pour la formation de liaisons carbone-carbone.<sup>28-30</sup> Elle est devenue un outil puissant pour synthétiser des matériaux,<sup>31</sup> des produits naturels<sup>32</sup> ou des polymères.<sup>33</sup> La contribution considérable de cette réaction à la synthèse chimique a conduit à l'attribution du Prix Nobel de Chimie en 2005 à Yves Chauvin, Robert H. Grubbs et Richard R. Schrock. Un grand nombre d'études en vue d'améliorer la sélectivité, la stéréosélectivité et le rendement a été publié.<sup>34-37</sup> Dans notre groupe et dans le cadre de ma thèse, la réaction de métathèse croisée d'oléfines a été utilisée comme une réaction clé pour connecter des dendrimères dans le but d'augmenter le nombre d'unités C<sub>60</sub> (figure 16) dans les molécules cibles.<sup>15,16</sup> La réaction de métathèse croisée (figure 16) est réalisée entre une oléfine de type I et une oléfine de type II qui est en excès pour éviter la formation de sous-produits ainsi que pour obtenir une grande stéréosélectivité.<sup>38</sup> L'oléfine de type II dimérise lentement et réagit donc préférentiellement avec l'oléfine de type I (figure 17a). Bien que l'oléfine de type I puisse également dimériser, comme le dimère de type I subit facilement une métathèse secondaire avec l'oléfine de type II (figure 17b) le produit cible est de toute façon obtenu. Cette réaction ne présente donc pas de problème particulier. D'autre part, du CuI a été ajouté afin d'améliorer le rendement de la réaction.<sup>39</sup> L'ion iodure joue un rôle important en tant que ligand stabilisant du ruthénium, prolongeant ainsi la durée de vie du catalyseur de Grubbs-II. Ce co-catalyseur offre également un effet de séquestration de la phosphine libérée du ruthénium par le Cu(I). En outre, le mécanisme de cette réaction se déroule par la dissociation du ligand phosphine du catalyseur de Grubbs-II pour générer un intermédiaire actif à 14 électrons (figure 18). Grubbs et *al.*<sup>40</sup> ont démontré que la constante de vitesse de cette initiation est considérablement influencée par la constante diélectrique du solvant. La sélection d'un solvant approprié est donc cruciale pour le bon déroulement de la réaction.<sup>41</sup> Notre choix s'est porté, dans un premier temps, sur le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis, sur la base d'observations plus précises concernant les rendements, sur le 1,2-dichloroéthane<sup>42</sup> (tableau 1).

**Tableau 1.** Constante de vitesse d'initiation ( $k_{init}$ ) du catalyseur de Grubbs-II dans quelques solvants.

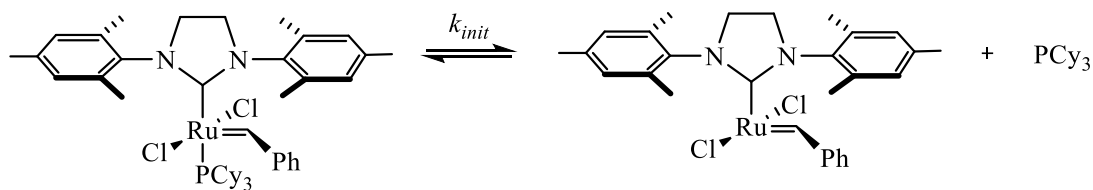
Solvant	$k_{init}$ (s <sup>-1</sup> )
Benzène	$1.0 \times 10^{-4}$
Chloroform	$4.5 \times 10^{-5}$
Dichlorométhane	$1.4 \times 10^{-4}$
1,2-Difluorobenzène	$1.4 \times 10^{-4}$
Hexafluorobenzène	$3.3 \times 10^{-5}$
Toluène	$9.2 \times 10^{-5}$
1,2-Dichloroéthane	$2.1 \times 10^{-4}$



**Figure 16.** Bis-fullérodendrimère synthétisé *via* la réaction de métathèse croisée d'oléfines.

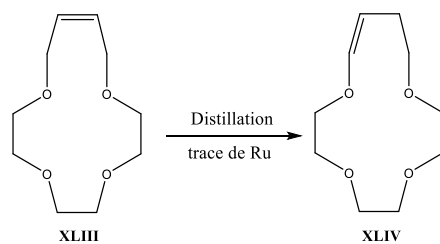


**Figure 17.** Réaction de métathèse croisée entre l'oléfine de type I et l'oléfine de type II.

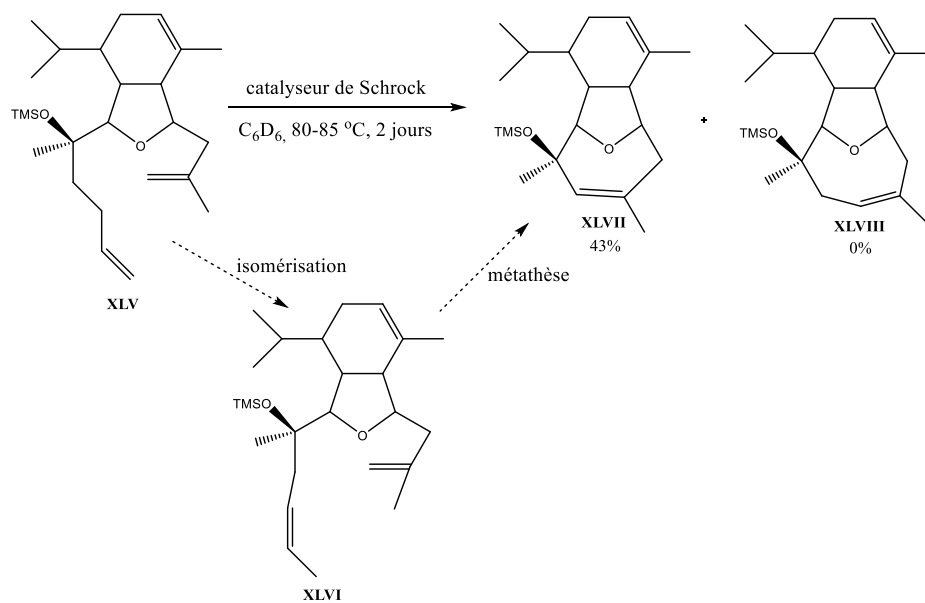


**Figure 18.** Etape d'initiation de catalyseur de Grubbs-II.

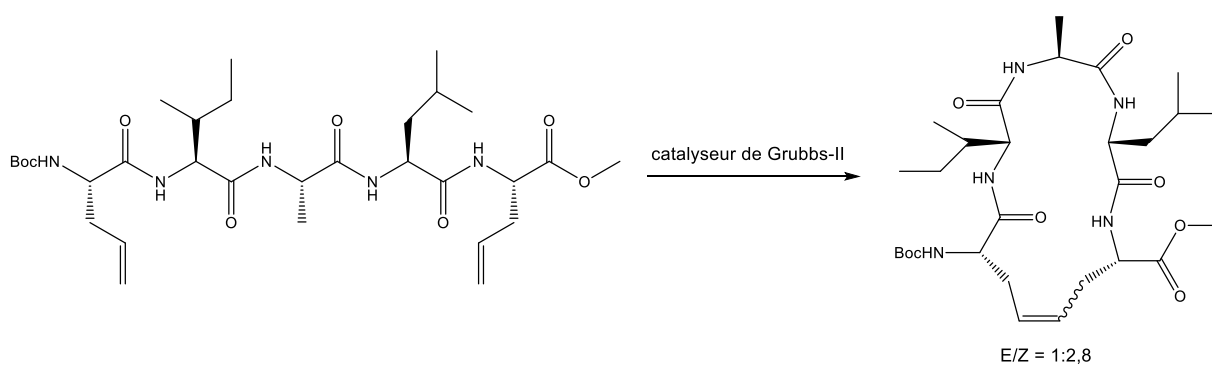
La purification de produits formés est un vrai défi dans certains cas. Les propriétés chromatographiques des oléfines de départ, des produits désirés et des sous-produits sont similaires. L'élimination des résidus de catalyseurs métalliques dans les produits de métathèse constitue également une difficulté pour l'industrie pharmaceutique en raison des limites légales de métaux lourds dans les composés biologiquement actifs.<sup>43-45</sup> De plus, la présence de résidus de catalyseur peut causer des problèmes tels que l'isomérisation ou la dégradation des produits désirés.<sup>43</sup> Par exemple, l'éther couronne **XLIII** est le produit désiré de la réaction de métathèse par fermeture de cycle du bisallyl triéthylène glycol avec le catalyseur de Grubbs-I.<sup>46</sup> Pourtant, il y a la formation du sous-produit **XLIV** issu de l'isomérisation de **XLIII** pendant la purification à cause des traces de ruthénium dans la solution<sup>43</sup> (figure 19). La première méthode de purification a été développée par Grubbs et *al.* pour enlever le ruthénium après la réaction de métathèse.<sup>43</sup> La tris(hydroxyméthyl)phosphine a été utilisée comme ligand pour produire un complexe de ruthénium soluble dans l'eau. Le ruthénium a ainsi été facilement éliminé lors de l'extraction. Une autre stratégie a été développée par B. M. Kim et *al.*<sup>47</sup> afin de retirer le ruthénium du mélange réactionnel. Le traitement séquentiel de la solution réactionnelle avec la silice, le charbon actif et la chromatographie sur colonne de silice a permis d'éliminer efficacement le ruthénium. Lors des réactions de métathèse qui nécessitent des températures élevées et des temps de réaction longs, une isomérisation peut être observée.<sup>48-51</sup> Cette isomérisation est apparue comme un inconvénient majeur lié aux catalyseurs de Grubbs et de Schrock. Par exemple, la réaction de fermeture de cycle pour **XLV** n'a pas conduit au produit désiré **XLVIII** (figure 20) mais au produit **XLVII** provenant d'une première réaction d'isomérisation (**XLV** → **XLVI**). La formation simultanée de deux isomères *E/Z* cause également des difficultés de purification dans certains cas.<sup>52,53</sup> Par exemple, les molécules présentées à la figure 21 sont préparées par la réaction de métathèse par fermeture de cycle.<sup>53</sup> Les isomères *E/Z* n'ont pu être que partiellement séparés par chromatographie sur colonne.



**Figure 19.** Isomérisation d'un produit de la réaction de métathèse par fermeture de cycle.



**Figure 20.** Métathèse par fermeture de cycle après isomérisation.



**Figure 21.** Isomères *E/Z* formés par la réaction de métathèse lors de la fermeture de cycle.



## **II. BUT DU TRAVAIL**



Pour approfondir notre compréhension de l'influence du C<sub>60</sub> et des structures dendritiques sur l'organisation supramoléculaire dans l'état liquide-cristallin, nous avons développé des stratégies de synthèse afin de concevoir des [60]fullérodendrimères mésomorphes chiraux. Nous sommes également intéressés aux propriétés provenant de mésophases chirales,<sup>54</sup> par exemple la ferroélectricité qui peut être générée par la phase smectique C chirale (SmC\*<sup>55-57</sup>).

Dans la première partie, nous nous intéressons au développement de fullérodendrimères liquides-cristallins riches en C<sub>60</sub> possédant des propriétés ferroélectriques. Pour atteindre cet objectif, une série de *bis*-fullérodendrimères et une famille de *tris*-fullérodendrimères liquides-cristallins chiraux sont préparées *via* la réaction de métathèse croisée d'oléfines. Des unités C<sub>60</sub> sont additionnées sur des dendrimères de troisième génération qui montrent une phase SmC\*.

Dans les deuxième et troisième parties, nous synthétisons une famille de *bis*-fullérodendrimères et une série de *tris*-fullérodendrimères liquides-cristallins chiraux de type *Janus*. Les fullérodendrimères sont construits à partir d'un dendron poly(aliphatique ester) fonctionnalisé avec des mésogènes favorisant les phases lamellaires chirales et un dendron poly(aryle ester) fonctionnalisé avec des mésogènes conduisant à une phase N\*. Le but du travail vise à étudier l'influence de chaque dendromésogène (rapport mésogène - lamellaire/mésogène - N\*) ainsi que celle du C<sub>60</sub> sur l'organisation supramoléculaire des mésophases chirales.

Les *tris*-fullérodendrimères synthétisés dans les deux premières parties possèdent respectivement un et deux types de mésogènes. Dans la troisième partie, nous développons, pour la première fois, un *tris*-fullérodendrimère portant trois mésogènes différents, deux calamitiques et un discotique. Le but du travail est d'obtenir des composés qui peuvent présenter, dans une même séquence, des mésophases lamellaires, nématiques et colonnaires correspondant à la nature des mésogènes utilisés.



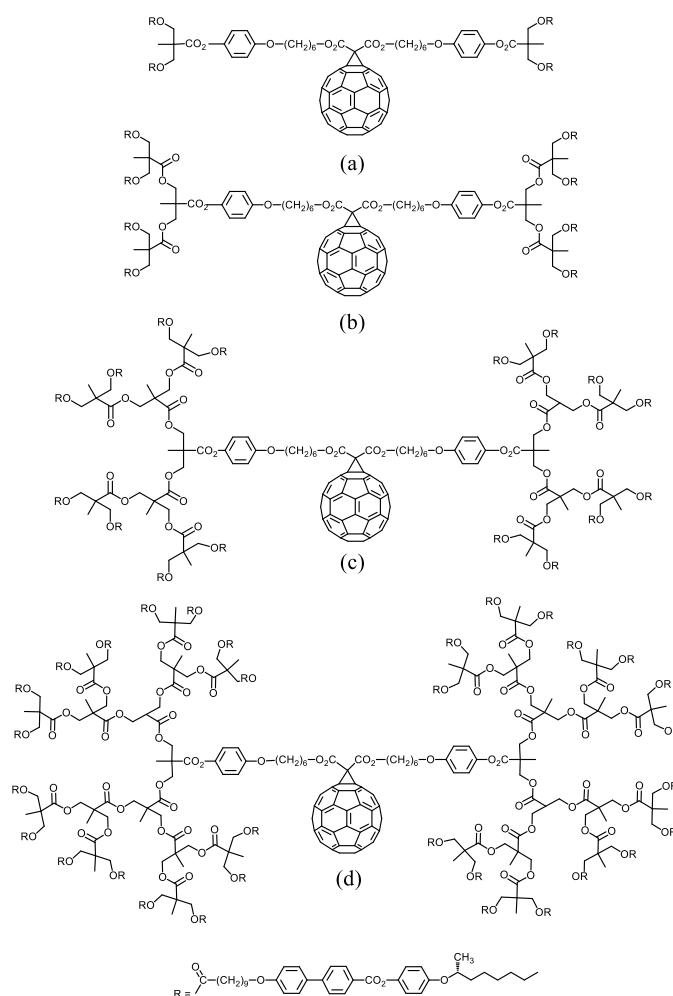
**III. *BIS-* ET *TRIS-*[60]FULLERODENDRIMERES LIQUIDES-  
CRISTALLINS CHIRAUX**



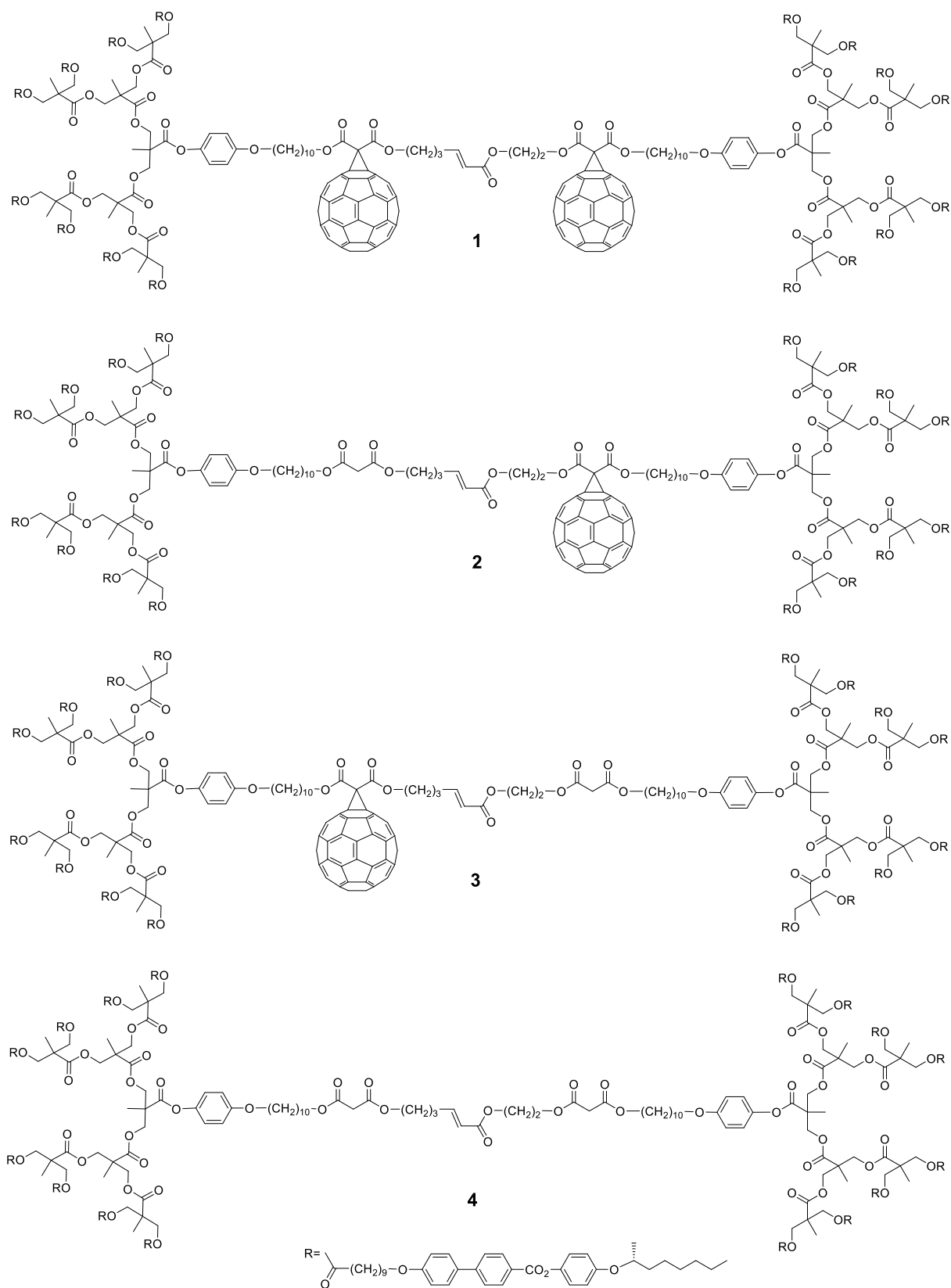
### III.1. Introduction

En vue de continuer à étudier l'influence du  $C_{60}$  au sein des mésophases, nous nous sommes intéressés à la synthèse des composés **1-8** portant des mésogènes chiraux. La préparation du mésogène chiral est basée sur une molécule développée par Hult et qui présente les propriétés ferroélectriques provenant d'une phase  $SmC^*$ .<sup>56</sup>

En 2006, une série de méthanofullerènes possédant des mésogènes chiraux a été synthétisée dans les travaux de thèse de Maringa<sup>58</sup> (figure 22). Tous les composés sont mésomorphes en présence de  $C_{60}$ . Par contre, uniquement ceux possédant des dendrimères de troisième (figure 22c) et de quatrième génération (figure 22d) présentent une phase  $SmC^*$ . C'est la raison pour laquelle nous avons décidé de travailler avec des dendrons de troisième génération (figures 23 et 24).



**Figure 22.** Structures des méthanofullerènes possédant des mésogènes chiraux.

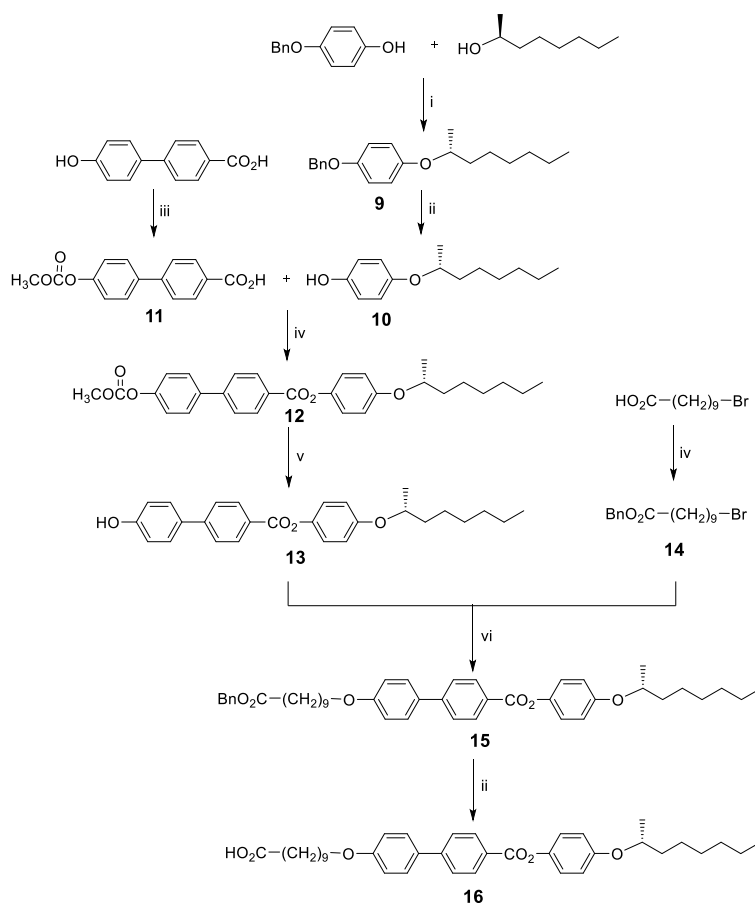


**Figure 23.** Bis-fullérodendrimère cible et ses dérivés.



## III.2. Synthèse des dendrimères oléfiniques

### III.2.1. Synthèse du mésogène chiral



**Schéma 1.** Synthèse du mésogène. Réactifs et conditions: (i) DEAD, PPh<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a., 24 h; (ii) Pd/C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH, t.a., 24 h; (iii) ClCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, NaOH/H<sub>2</sub>O; (iv) alcool benzylique, DPTS, DCC, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a., 24 h; (v) NH<sub>4</sub>OH, EtOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 30 min; (vi) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KI, acétone, 60 °C, 24 h. Rendements **9**: 75%, **10**: 97%, **11**: 80%, **12**: 80%, **13**: 95%, **14**: 94%, **15**: 86%, **16**: 90%.

La réaction de Mitsunobu entre le (*S*)-(+)-2-octanol et le 4-benzyloxyphénol conduit au composé **9** en présence de DEAD et de PPh<sub>3</sub>. L'inversion de la configuration du carbone asymétrique dans **9** est en accord avec le mécanisme de S<sub>N</sub>2.<sup>59,60</sup> La chiralité et la pureté optique sont confirmées par la valeur de  $[\alpha]_D^{25}$  -6.5 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) qui est identique à celle reportée dans la littérature.<sup>61</sup> Ensuite, la réaction de déprotection par hydrogénation sous 4 bars d'hydrogène dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH (5/1) donne le composé phénolique **10**. Parallèlement, **11** est préparé par la réaction entre l'acide 4'-hydroxy-4-biphényle carboxylique et le chloroformiate de méthyle en milieu basique (NaOH). Le groupe phénolique est sélectivement protégé par



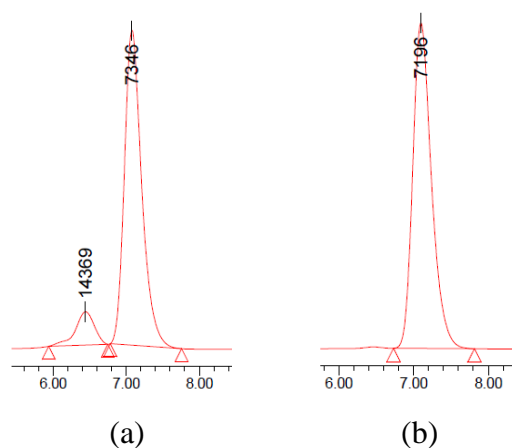
Les groupes alcools de l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique sont protégés par le 2,2-diméthoxypropane en présence de TsOH dans de l'acétone pour conduire au composé **17**. En parallèle, la fonction acide de l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique est sélectivement déprotonée par KOH puis la réaction de substitution se déroule avec le bromure de benzyle pour obtenir **18**. L'estérification entre **17** et **18** en présence de DCC et de DPTS dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> donne le dendrimère de deuxième génération **19**. Les groupes acétals du composé **19** sont enlevés en milieu acide (Dowex-H<sup>+</sup>) pour donner **20** possédant quatre fonctions hydroxyles qui sont tout de suite mises en jeu avec **17** pour conduire au dendron de troisième génération **21**. La déprotection des fonctions alcools du composé **21** par Dowex-H<sup>+</sup> donne le produit **22**. Enfin, l'estérification entre **22** et le mésogène **16** en présence de DCC et de DPTS dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> conduit à **23**.

### III.2.3. Synthèse des oléfines de types I et II

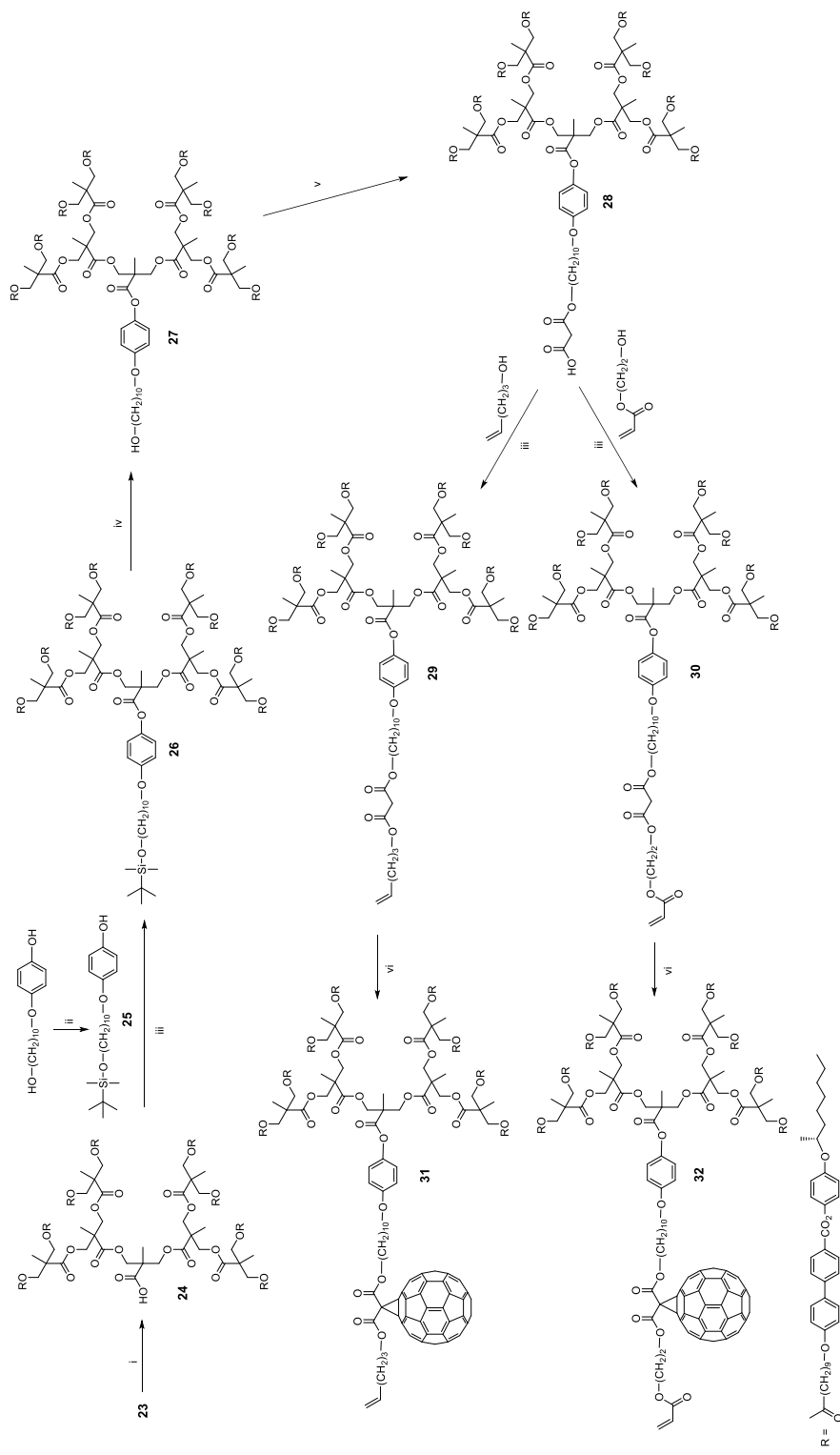
L'hydrogénation du dendrimère **23** conduit au composé **24** avec un bon rendement de 94% à condition que le catalyseur de Pd/C soit désactivé par l'éthylènediamine.<sup>66</sup> Quand cette réaction est catalysée par Pd/C, le rendement n'est que de 46% avec la formation des sous-produits. Ce phénomène peut être expliqué par l'encombrement du composé **23**. D'autre part, la fonction alcool primaire de 4-(10-hydroxydécoyl)phénol est protégée par TBDMSCl en présence de Zn et d'imidazole pour former **25**. La régiosélectivité de la silylation de la fonction alcool primaire en présence d'un groupe phénolique est en accord avec le mécanisme décrit dans la littérature.<sup>67</sup> Par la suite, l'estérification entre **24** et **25** en présence de DCC et de DPTS dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> donne **26**. La déprotection du groupement silyle de **26** conduit à **27** en présence d'hydrate de tétrafluoroborate de zinc [Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6-7H<sub>2</sub>O] pour éviter la déprotonation du carbone chiral à haute température pendant le temps réactionnel d'une nuit.<sup>68</sup> Le composé **27** est réagi avec l'acide de Meldrum pour fournir le malonate **28**. L'estérification entre **28** et le pent-4-én-1-ol en présence de DCC et de DPTS dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> conduit à l'oléfine de type I **29**. De même, l'estérification entre **28** et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle en présence de DCC et de DPTS dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> donne l'oléfine de type II **30**. Enfin, le C<sub>60</sub> est additionné à **29** et **30** par la réaction de Bingel en présence de I<sub>2</sub> et de DBU dans du 1-chloronaphthalène pour donner les fullérodendrimères **31** et **32**.<sup>69,70</sup> La bonne solubilité du C<sub>60</sub> dans le 1-chloronaphthalène permet un temps réactionnel court (15 minutes). Cependant, le défi de cette synthèse reste la purification de la réaction de Bingel qui donne un mélange du *mono*-adduit désiré et des sous-produits de polyaddition. En principe, la colonne d'exclusion stérique SEC (biorad SX1,

toluène) permet une séparation des différents produits formés. Cependant, cette méthode n'est pas efficace dans ce cas. Tous les composés sont élués ensemble (biorad SX1, toluène). Ils ne sont efficacement purifiés que par l'utilisation de plusieurs colonnes de silice successives en utilisant la GPC pour suivre les purifications (figure 25).

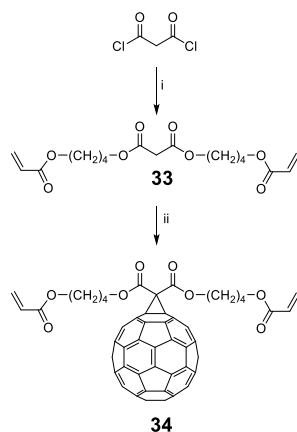
Parallèlement, le composé **33** possédant deux fonctions oléfines de type II est préparé par estérification entre l'acrylate de 4-hydroxybutyle et le chlorure de malonyle en présence de pyridine dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à température ambiante. Le  $\text{C}_{60}$  est ajouté par la réaction de Bingel en présence de  $\text{I}_2$  et de DBU dans du 1-chloronaphthalène pendant 15 minutes pour conduire au composé **34**.



**Figure 25.** Chromatogrammes GPC (UV, THF) de **31** après la purification par a) une colonne de silice et une colonne de SEC, et b) trois colonnes de silice.



**Schéma 3.** Synthèse des oléfines de types I et II. Réactifs et conditions: (i) Pd/C(en), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH (5/1), t.a., 24 h; (ii) TBDMSCl, Zn, imidazole, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a., 1 h; (iii) DPTS, DCC, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a., 24 h; (iv) Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6·7H<sub>2</sub>O, THF/H<sub>2</sub>O (5/1), 60 °C, 72 h; (v) acide de Meldrum, toluène, 65 °C, 24 h; (vi) C<sub>60</sub>, 1-chloronaphtalène, DBU, I<sub>2</sub>, t.a., 15 min. Rendements **24**: 94%, **25**: 64%, **26**: 88%, **27**: 99%, **28**: 94%, **29**: 84%, **30**: 92%, **31**: 74%, **32**: 52%.

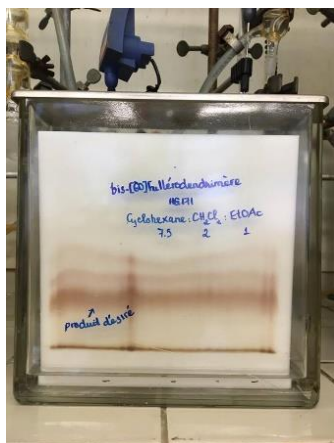


**Schéma 4.** Synthèse des oléfines de type II. Réactifs et conditions: (i) acrylate de 4-hydroxybutyle, pyridine,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a., 24 h, 43%; (ii)  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{I}_2$ , DBU, 1-chloronaphtalène, t.a., 15 min, 40%.

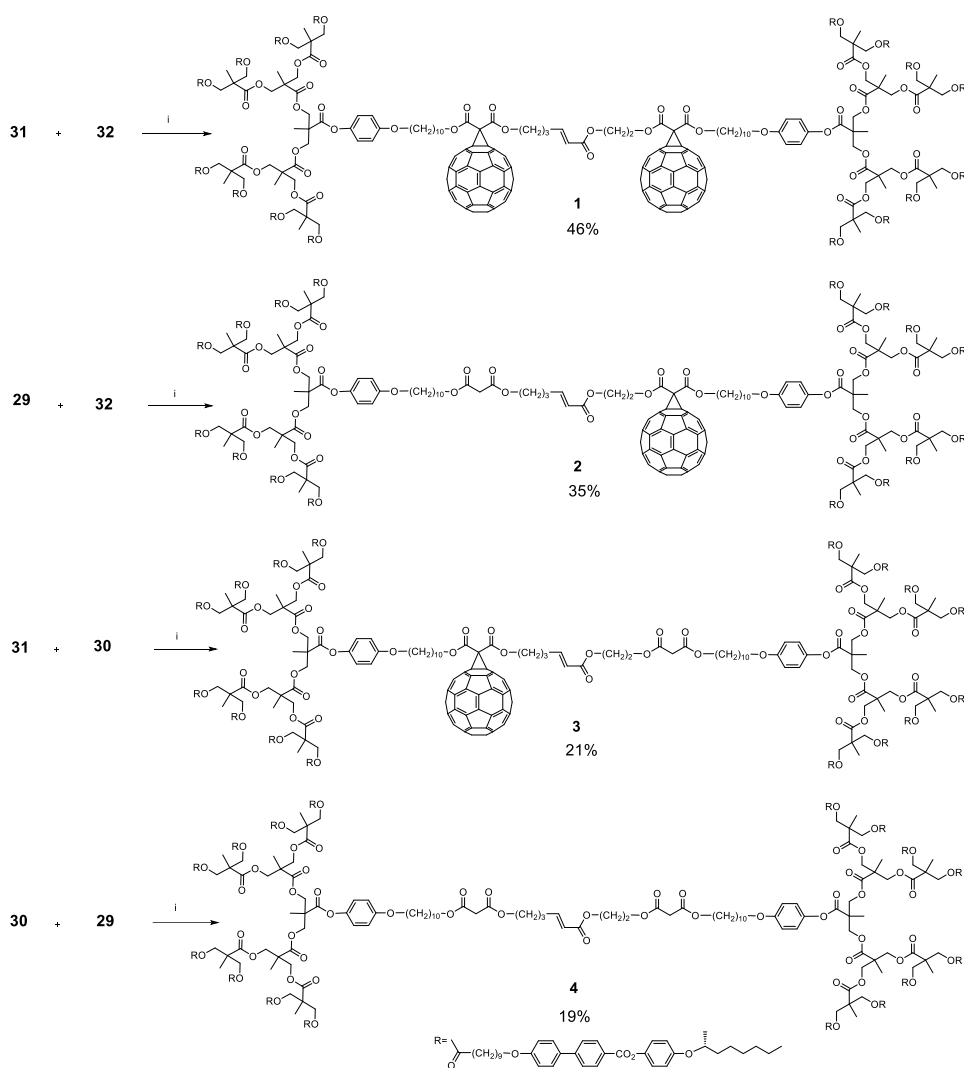
### III.3. Synthèse de *bis*- et *tris*-fullérodendrimères chiraux

#### *Bis*-fullérodendrimères chiraux

Les composés **1-4** sont synthétisés par la réaction de métathèse croisée entre une oléfine de type I et une oléfine de type II (schéma 5). Un mélange d'oléfines de type I et de type II est agité pendant une nuit dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence du catalyseur de Grubbs de deuxième génération et d'iodure de cuivre. Les produits de métathèse et les oléfines de départ n'ayant pas réagi ne peuvent pas être séparés par SEC malgré le fait que leurs masses molaires sont très différentes. Par conséquent, la colonne SEC n'est pas une méthode efficace de purification. L'utilisation de la chromatographie sur colonne de silice, suivie de plusieurs couches épaisses de silice puis d'une précipitation sont nécessaires. Cette méthode de purification conduit à des rendements faibles (de 19 à 46%). La figure 26 montre la purification du composé **1** par couche épaisse de silice avec le mélange cyclohexane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /EtOAc (7,5/2/1).



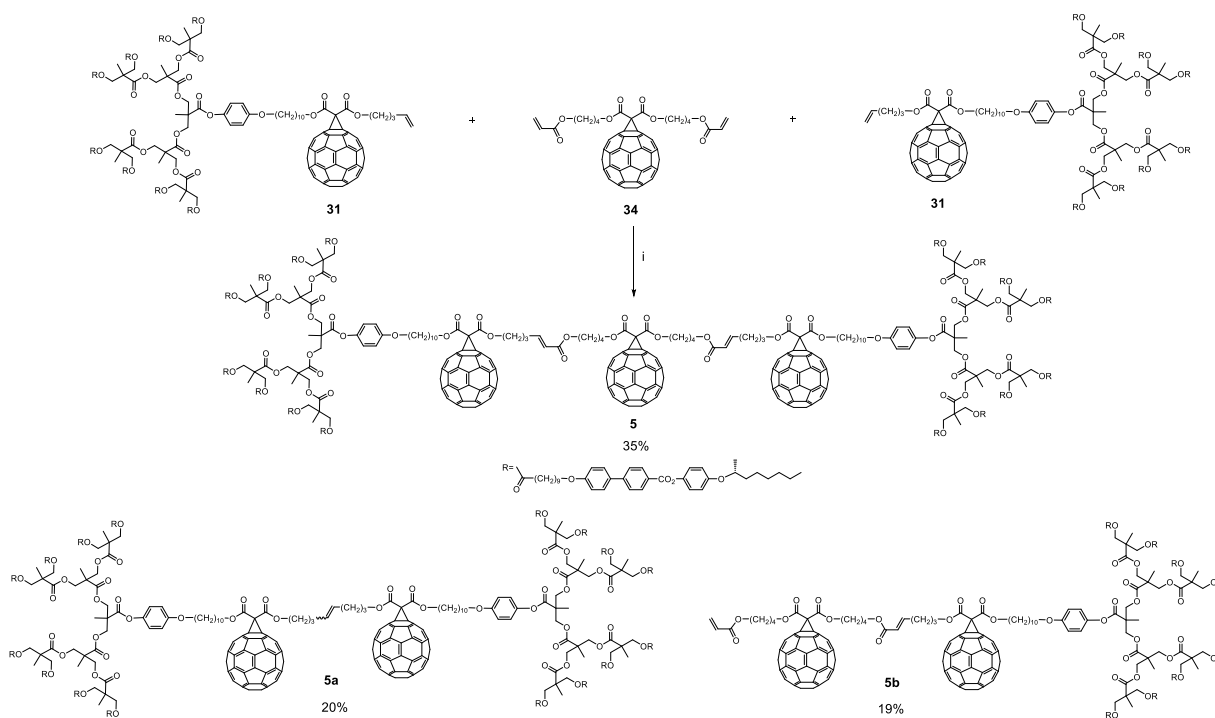
**Figure 26.** Purification de **1** par couche épaisse de silice.



**Schéma 5.** Synthèse de **1** à **4** par la réaction de métathèse croisée d'oléfines. Réactifs et conditions: i) catalyseur de Grubbs de deuxième génération, CuI, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 40 °C, 24 h.

## Tris-fullérodendrimères chiraux

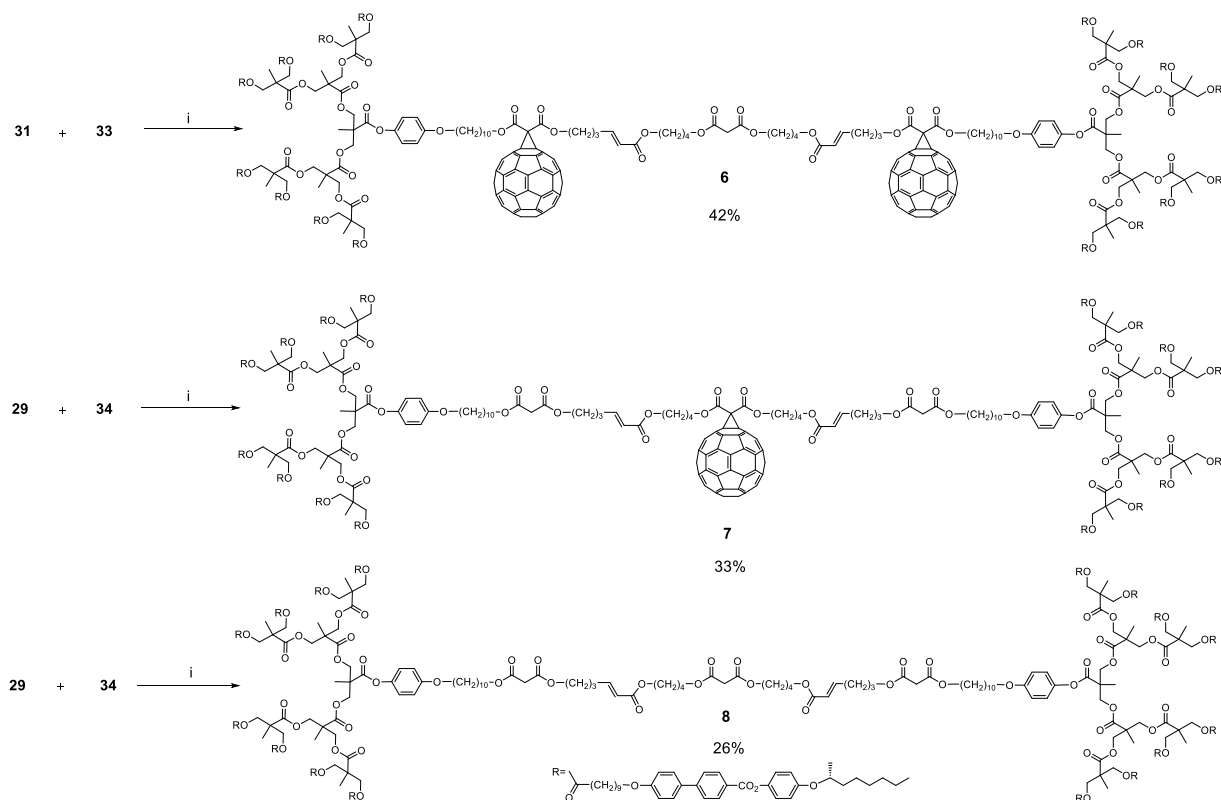
Les composés **5-8** sont obtenus avec un rendement de 26 à 42% (schémas 6 et 7). Un mélange d'oléfines de type I et de type II est agité pendant une nuit dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence du catalyseur de Grubbs de deuxième génération et d'iodure de cuivre.



**Schéma 6.** Synthèse de **5** par la réaction de métathèse croisée entre **31** et **34**. Réactifs et conditions: i) catalyseur de Grubbs de deuxième génération, CuI,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 40 °C, 24 h.

La difficulté de cette synthèse reste toujours la purification du brut réactionnel contenant un mélange de produit de métathèse, des oléfines de départ n'ayant pas réagi et des sous-produits. De nombreuses couches épaisses de silice sont nécessaires pour purifier les produits désirés. Dans la synthèse de la série **1-4**, l'oléfine de type II est ajoutée en excès pour favoriser la réaction de métathèse croisée par rapport aux homodimérisations des oléfines de type I. En revanche, il est nécessaire de mettre l'oléfine de type I en excès dans la réaction de métathèse croisée pour synthétiser la famille de *tris*-fullérodendrimères. Par exemple, la réaction entre **31** (2,3 eq.) portant une fonction oléfinique de type I et **34** (1 eq.) possédant deux groupes oléfiniques de type II fournit le produit désiré **5** avec un rendement de 35% (schéma 6). Cependant, l'utilisation de l'oléfine de type I **31** en excès en présence de catalyseur de Grubbs

de deuxième génération cause la formation de l'homodimère **5a** avec un rendement de 20%. Un autre sous-produit **5b** est isolé après la purification avec un rendement de 19%. En effet, la réaction de métathèse entre **31** et **34** dans un rapport 1:1 conduit au composé **5b**. La formation des produits indésirés survient également pendant les synthèses des composés **6-8**.



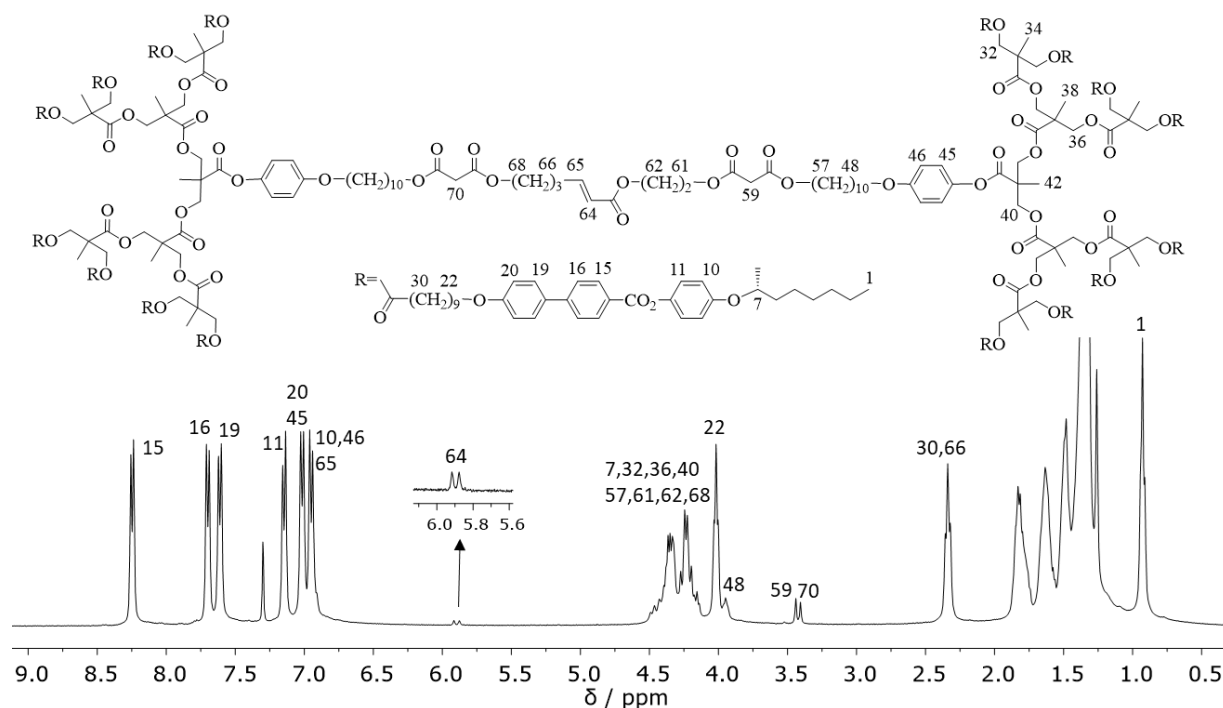
**Schéma 7.** Synthèse de **6** à **8** par la réaction de métathèse croisée d'oléfines. Réactifs et conditions: i) catalyseur de Grubbs de deuxième génération, CuI, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 40 °C, 24 h.

### III.4. Caractérisation

#### III.4.1. Caractérisation par RMN

La figure 27 présente le spectre RMN-<sup>1</sup>H du composé **4** qui est caractérisé par les signaux des protons oléfiniques de la nouvelle double liaison carbone-carbone. Le doublet à 5,81 ppm correspond au proton H<sub>64</sub> dont la constante de couplage  $J = 14,9$  Hz confirme la configuration *E* de la double liaison. Le proton oléfinique H<sub>65</sub> est, par contre, caché par les signaux des protons aromatiques et est déterminé par corrélation entre H<sub>65</sub> et H<sub>64</sub> sur le spectre COSY (figure 28). Les deux singulets se trouvant à 3,39 et 3,37 ppm correspondent aux protons des malonates H<sub>59</sub> et H<sub>70</sub>. Tous les autres signaux sont identifiés par les spectres RMN 1D et 2D.

La structure du composé **1** est également confirmée par les signaux des protons oléfiniques de la nouvelle double liaison carbone-carbone (figure 29). Un signal correspondant au doublet du proton H<sub>64</sub> se trouve à 5,81 ppm avec une constante de couplage  $J = 14,9$  Hz qui confirme la configuration *E* de la double liaison. Le proton oléfinique H<sub>65</sub>, couvert par les signaux aromatiques, est visualisé par corrélation entre H<sub>64</sub> et H<sub>65</sub> sur le spectre COSY (figure 30). La corrélation entre H<sub>65</sub> et H<sub>66</sub> sur le spectre COSY permet de déterminer le proton H<sub>66</sub> qui est superposé par le signal de proton H<sub>22</sub> à 2,29 ppm (figure 30). De même, le proton H<sub>67</sub> à 1,96 ppm est identifié par corrélation entre H<sub>66</sub> et H<sub>67</sub> sur le spectre COSY. Pour le composé **4**, le proton H<sub>67</sub> apparaît vers à champ plus fort par rapport au proton H<sub>67</sub> de **1** et est ainsi caché par les signaux aliphatiques entre 1,90 et 1,10 ppm. Ce phénomène peut être expliqué par l'effet d'anisotropie provenant du C<sub>60</sub>. Les autres protons proches de la sphère du C<sub>60</sub> subissent également un déplacement chimique vers le champ plus faible par rapport aux protons de **4**. Un autre exemple, le proton H<sub>62</sub> de **1** se trouve à 4,72 ppm tandis que le proton H<sub>62</sub> du composé sans fullerène **4** apparaît entre 4,55 et 4,05 ppm.



**Figure 27.** Spectre RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) du composé **4**.

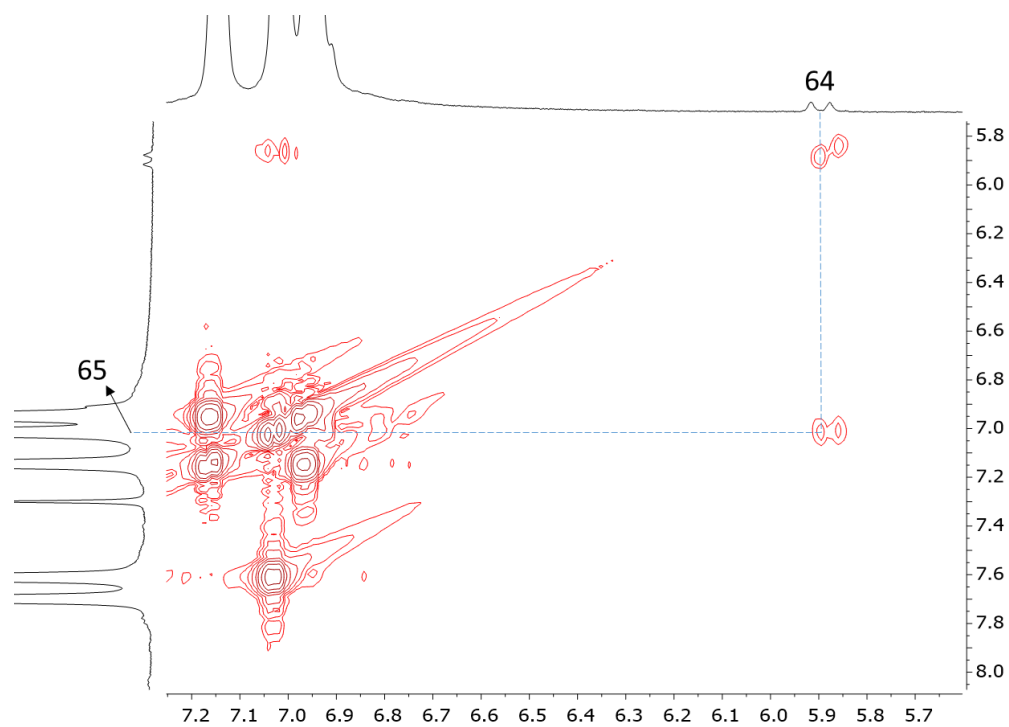


Figure 28. Spectre COSY (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du composé **4**.

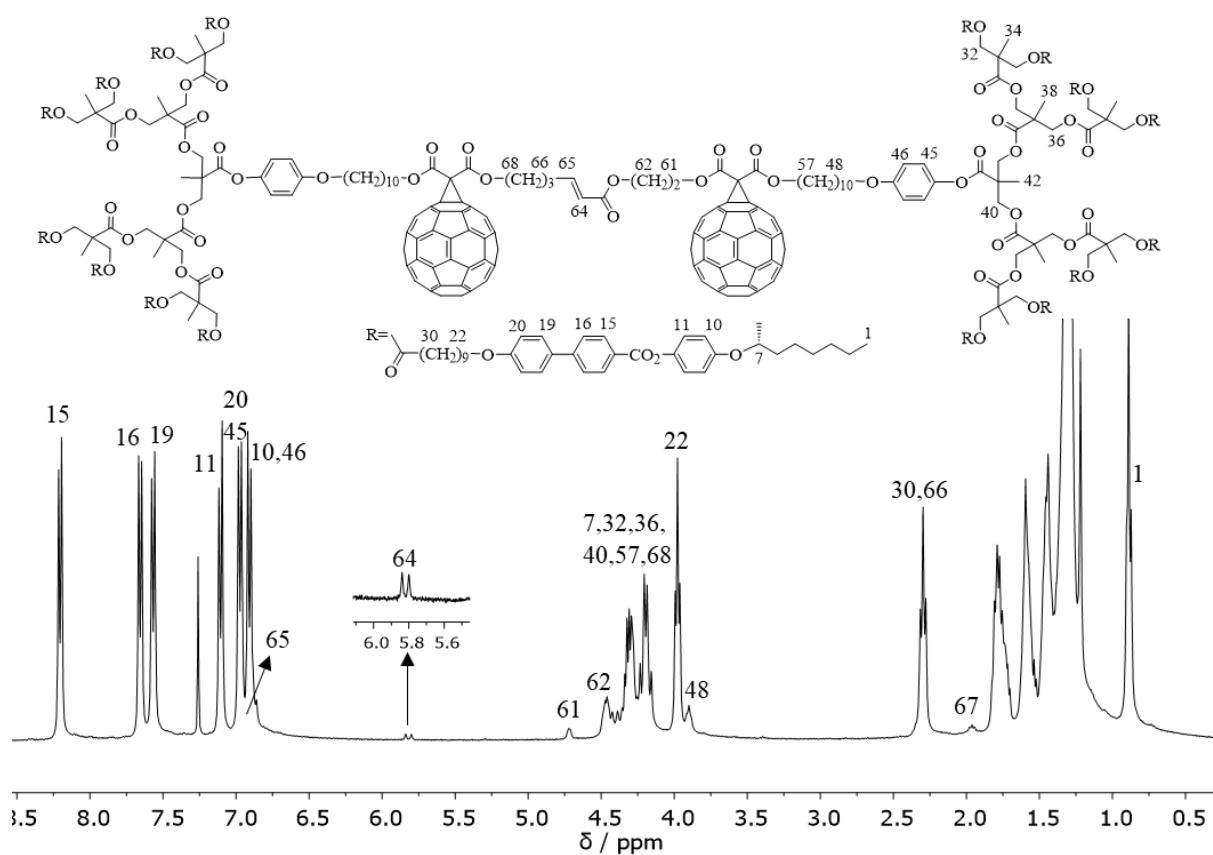


Figure 29. Spectre RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du composé **1**.

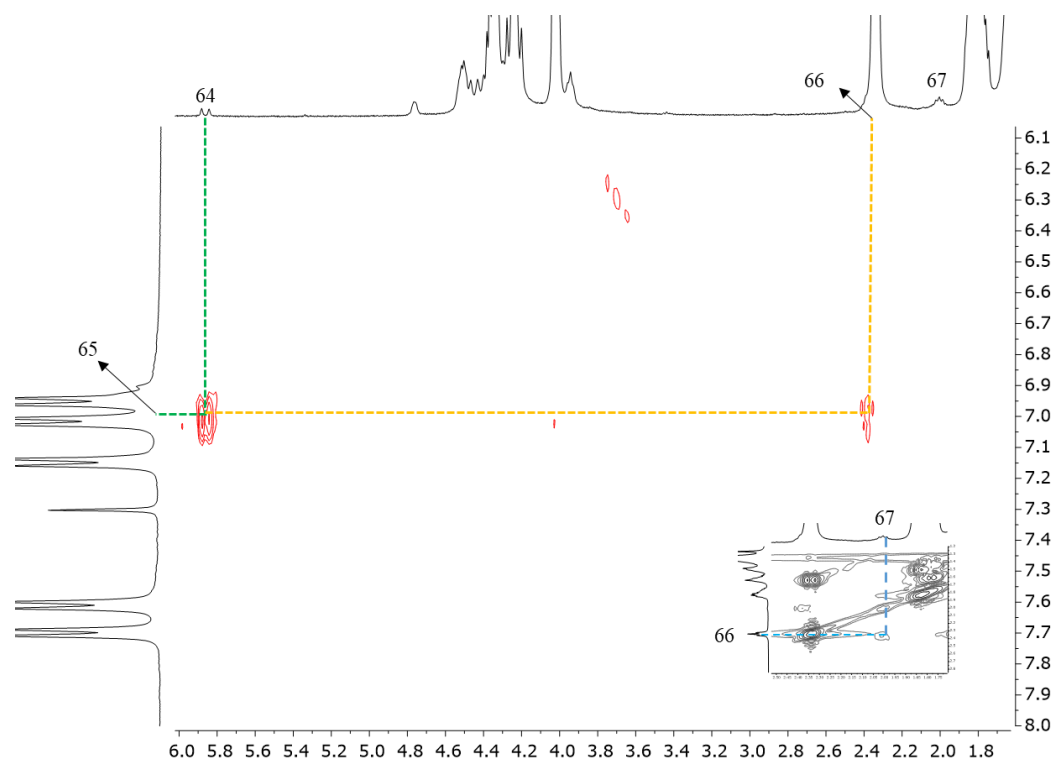


Figure 30. Spectre COSY (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) du composé 1.

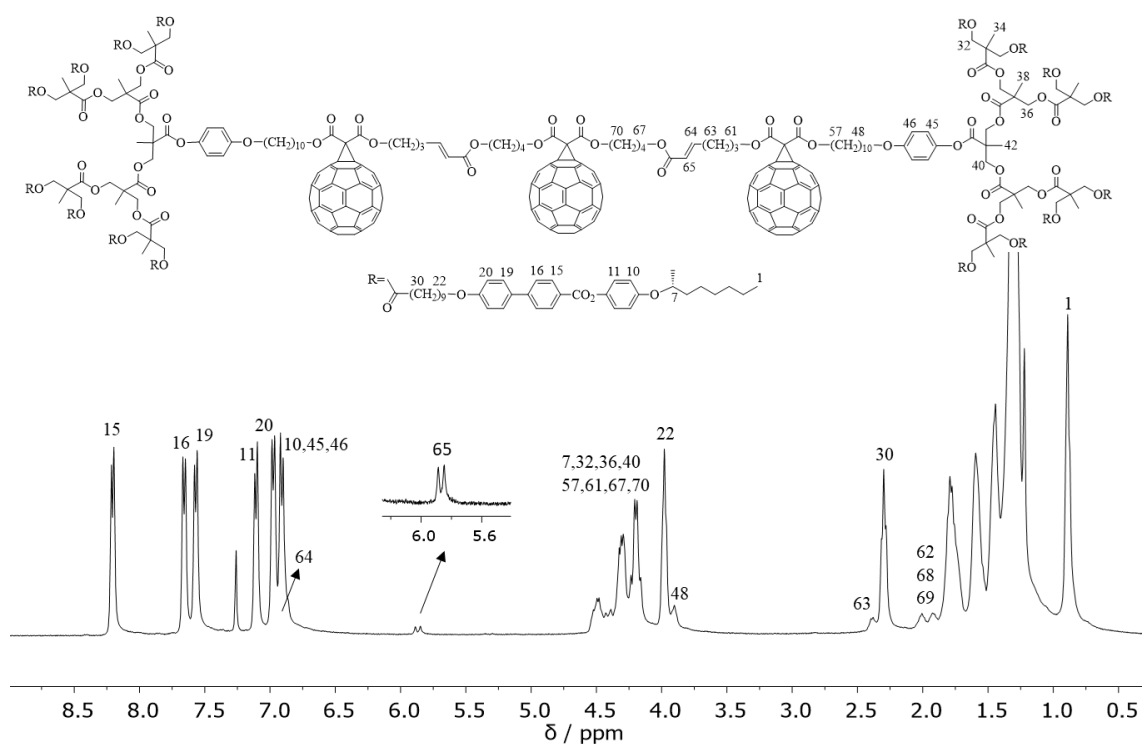
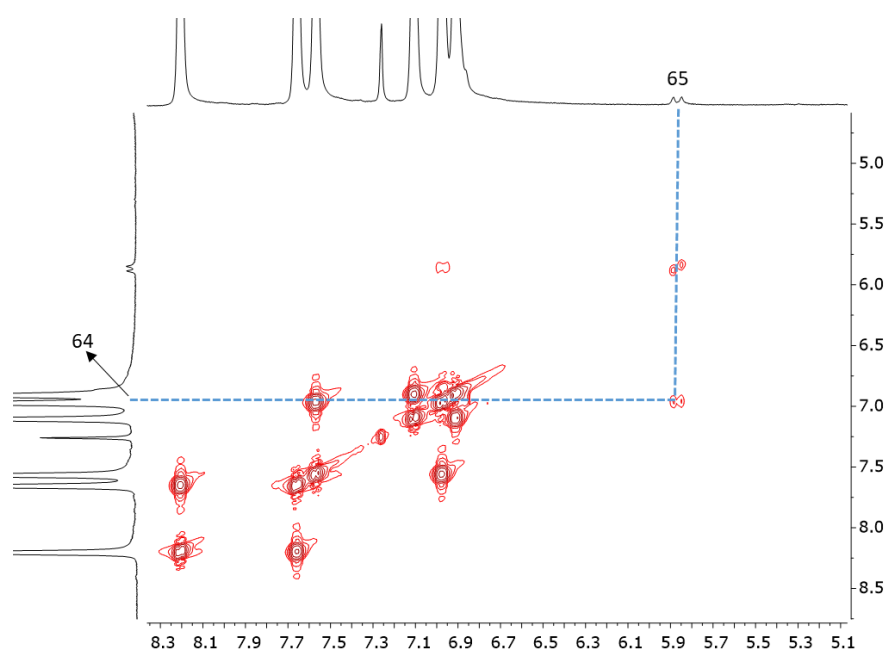


Figure 31. Spectre RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) du composé 5.

Le spectre du composé **5** présente un doublet à 5,87 ppm correspondant au proton oléfinique H<sub>64</sub> de la nouvelle double liaison carbone-carbone avec une constante de couplage  $J = 15,7$  Hz (figure 31). Cette valeur confirme la configuration *E*. Ce doublet intègre pour 2 protons dû à la symétrie de la molécule **5**. Le proton oléfinique H<sub>65</sub> de cette liaison est caché par les signaux aromatiques et est déterminé par corrélation entre H<sub>65</sub> et H<sub>64</sub> sur le spectre COSY (figure 32). Tous les autres signaux sont identifiés par les spectres RMN 1D et 2D.

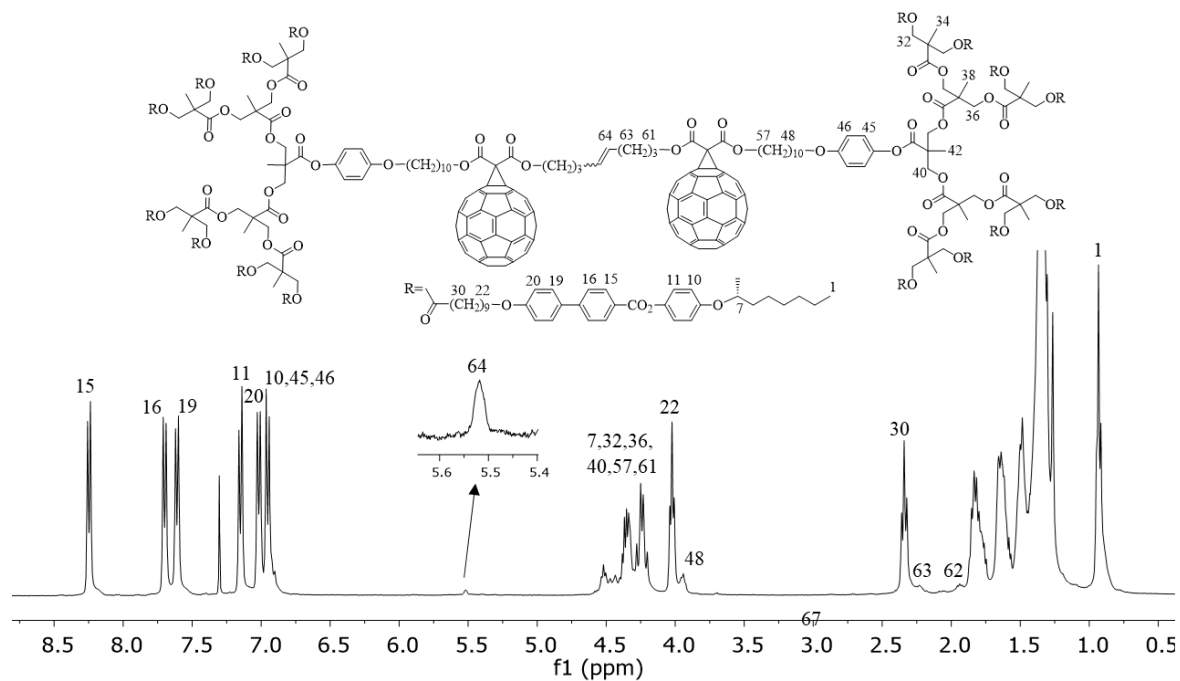


**Figure 32.** Spectre COSY (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) du composé **5**.

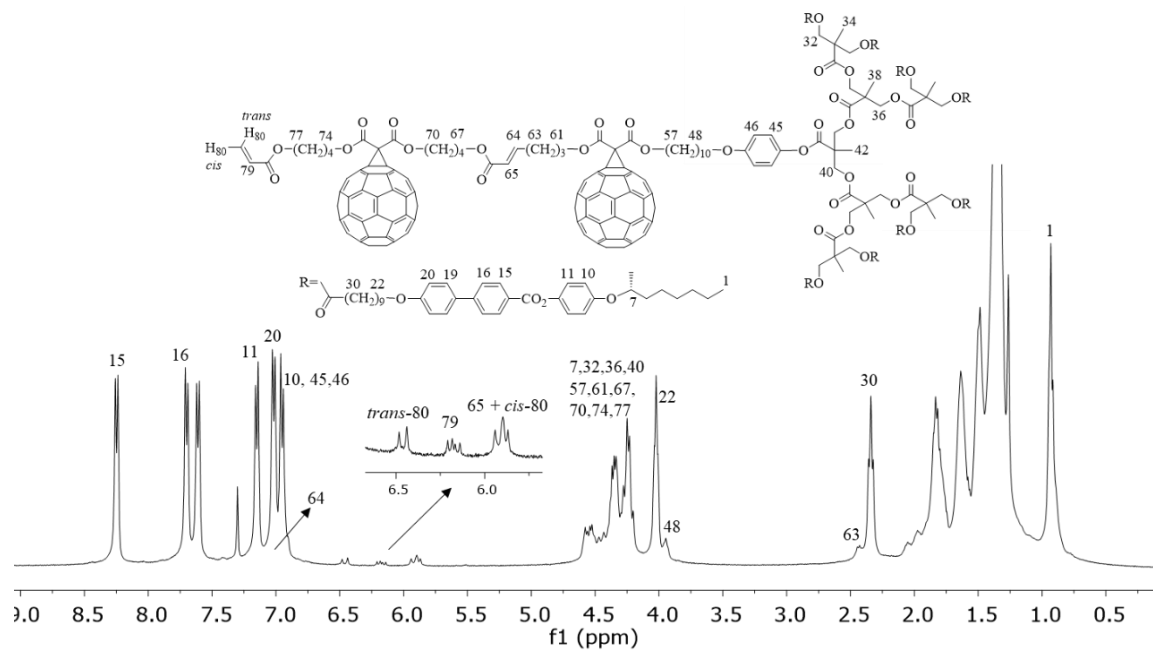
La figure 33 présente le spectre RMN-<sup>1</sup>H du sous-produit **5a**. Deux protons oléfiniques H<sub>64</sub> se trouvent à 5,48 ppm sous la forme d'un multiplet large. Ce signal ne permet pas de déterminer les constantes de couplages pour pouvoir identifier la configuration de la double liaison carbone-carbone. En principe, l'homodimérisation des oléfines de type I conduit à un mélange de deux isomères *E* et *Z*.

La structure de **5b** est vérifiée par la position et le nombre de protons oléfiniques dans le spectre RMN-<sup>1</sup>H (figure 34). Deux doublets se trouvent à 5,83 et 5,88 ppm correspondant aux protons H<sub>65</sub> et H<sub>80cis</sub> avec des constantes de couplages  $J_{trans} = 16,4$  et  $J_{cis} = 10,8$  Hz. Le proton H<sub>79</sub> présente une résonance sous la forme de doublet de doublet à 6,13 ppm avec  $J_{trans} = 17,4$  et  $J_{cis} = 10,3$  Hz. Le signal du proton H<sub>80trans</sub> apparaît sous la forme de doublet à 6,42 ppm avec  $J_{trans}$

= 17,4 Hz. Le proton H<sub>64</sub> est caché par les signaux des protons aromatiques et est déterminé par le spectre COSY.



**Figure 33.** Spectre RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) du composé **5a**.



**Figure 34.** Spectre RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) du composé **5b**.

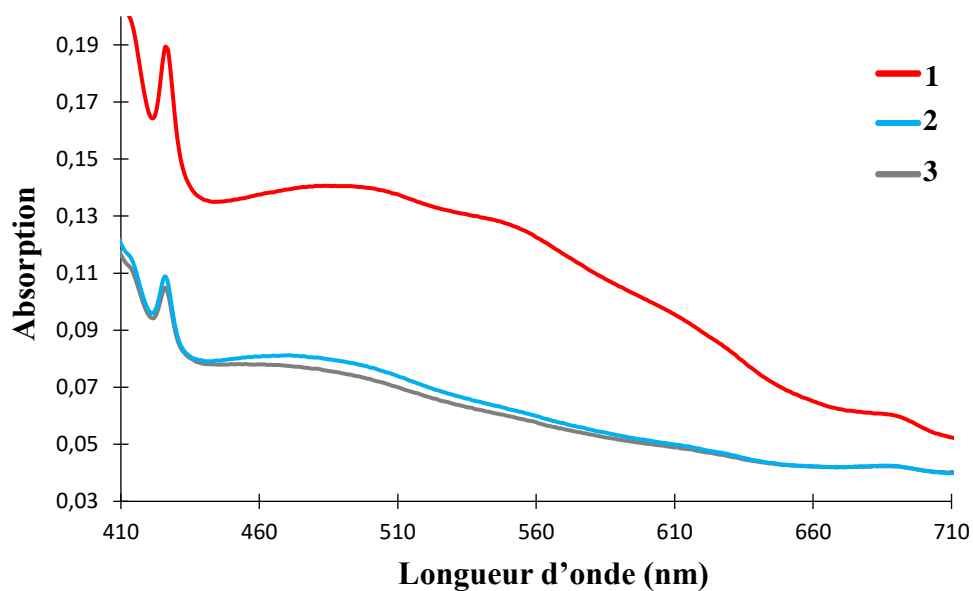
### III.4.2. Spectroscopie UV-visible

Les analyses par spectroscopie UV-visible ont été effectuées dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pour confirmer la formation de *mono*-adduits du C<sub>60</sub>. Pour le *mono*-adduit, il y a trois bandes identifiables: un pic fin et intense vers 420-430 nm, un pic large vers 450-500 nm et une bande large et peu intense vers 680-690 nm. Les longueurs d'onde et les coefficients d'absorption molaires des composés **1-3** et **5-7** sont rassemblés dans le tableau 2.

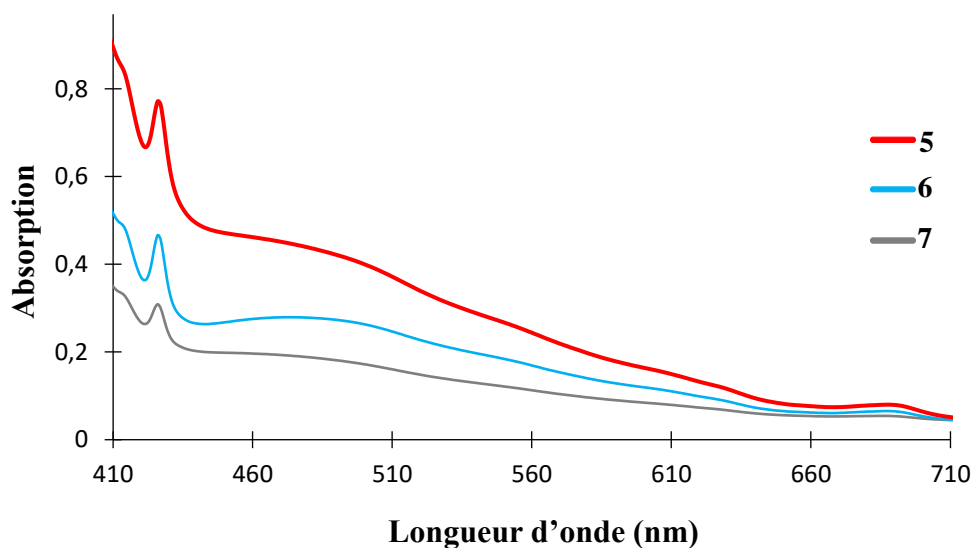
**Tableau 2.** Bandes d'absorption UV-visibles des composés **1-3** et **5-7**.

Composé	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\varepsilon$ (l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> )
<b>1</b>	426	974
	478	723
	682	323
<b>2</b>	426	510
	455	380
	682	206
<b>3</b>	426	519
	470	387
	684	203
<b>5</b>	426	1258
	468	738
	688	122
<b>6</b>	426	739
	472	442
	687	103
<b>7</b>	426	463
	688	81

Les spectres UV-visibles (figures 35 et 36) montrent que tous nos produits sont des *mono*-adduits et les composés *bis*- et *tris*-fullerènes présentent des coefficients molaires deux ou trois fois supérieurs à ceux des *mono*-adduits.



**Figure 35.** Spectres UV-visibles des fullérodendrimères **1-3** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).



**Figure 36.** Spectres UV-visibles des fullérodendrimères **5-7** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

### III.4.3. Propriétés liquides-cristallines

Les propriétés mésomorphes et thermiques des composés **1-8** ont été étudiées par microscopie optique à lumière polarisée (POM) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) avec trois cycles de chauffage-refroidissement. Les températures et enthalpies sont obtenues par DSC au deuxième chauffage avec une vitesse de 10 °C/min.

#### III.4.3.1. Propriétés mésomorphes du mésogène et des oléfines

Les températures et enthalpies de transitions des composés **16**, **29** et **31** sont rassemblées dans le tableau 3.

**Tableau 3.** Températures et enthalpies de transition des intermédiaires.

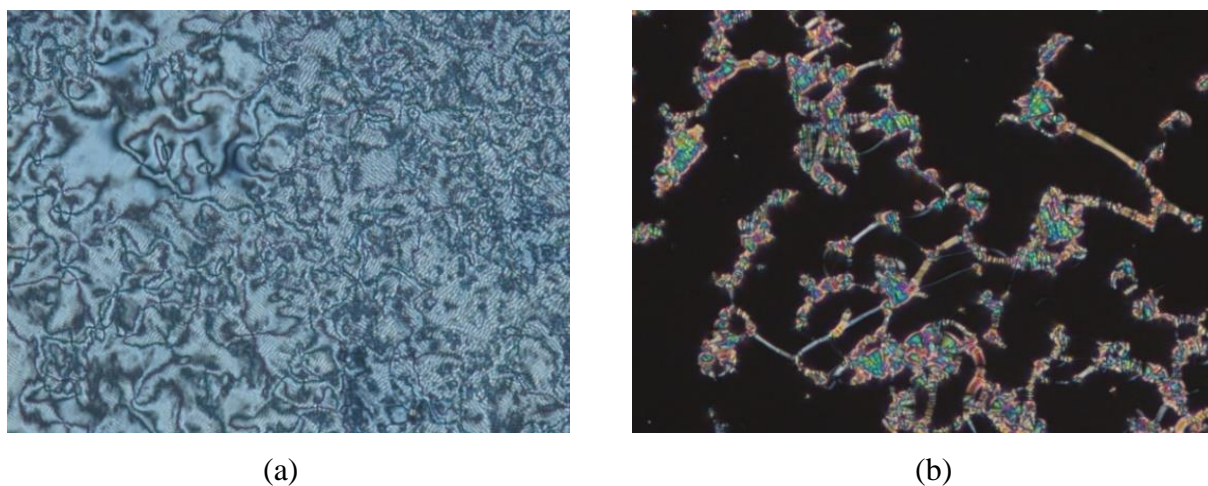
Composé	Transitions	T/°C	$\Delta H/kJ \cdot mol^{-1}$
<b>16</b>	Cr $\rightarrow$ SmC*	106	39,6
	SmC* $\rightarrow$ N*	143	0,6
	N* $\rightarrow$ I	146	5,9
<b>29</b>	Cr $\rightarrow$ SmC*	47	19,1
	SmC* $\rightarrow$ SmA	110	0,9
	SmA $\rightarrow$ I	123	21,8
<b>31</b>	Cr $\rightarrow$ SmX	66	17,6
	SmX $\rightarrow$ SmA	73	2,6
	SmA $\rightarrow$ I	126	32,3

Cr: solide, SmC\*: phase smectique C chirale, SmA: phase smectique A, N\*: phase nématique chirale, SmX: phase orthogonale non identifiée, I: liquide isotrope. Les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage.

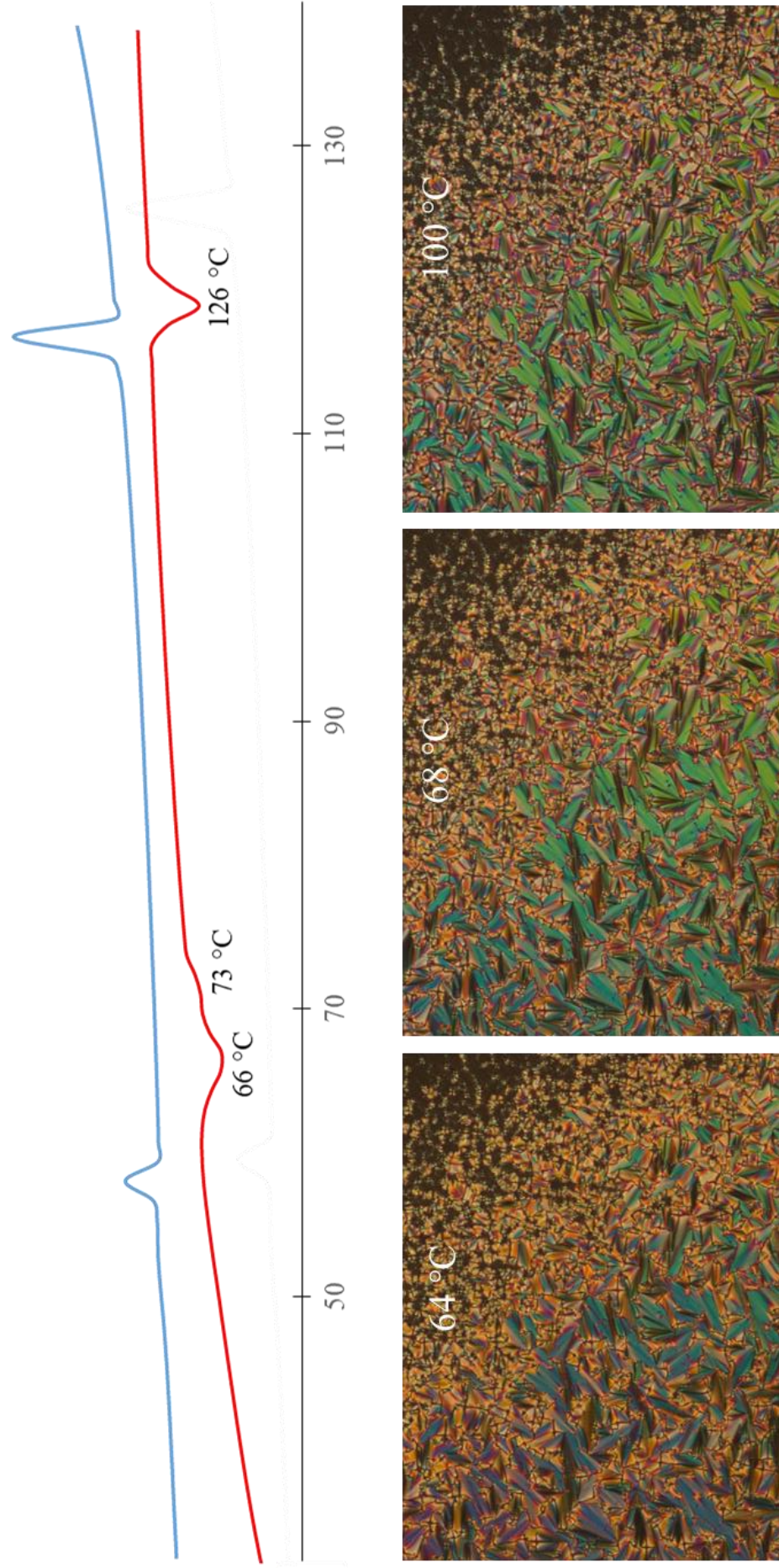
Le mésogène **16** présente une phase SmC\* et une phase N\* en accord avec le résultat des travaux de thèse de Maringa.<sup>58</sup> L'oléfine dendritique de troisième génération **29** portant huit mésogènes développe une phase SmC\* (textures *fingerprint* et *schlieren*) et une phase SmA (coniques focales et zones homéotropes) (figure 37). Le fullérodendrimère **31** présente une phase SmA (coniques focales et zones homéotropes) (figure 38) et une phase orthogonale non identifiée. La présence du C<sub>60</sub> ne favorise donc pas la formation de la phase SmC\*. Le

thermogramme DSC du composé **31** montre une transition d'isotropisation à 126 °C et deux transitions de phase à 66 et 73 °C lors du deuxième chauffage (figure 38). Nous avons observé uniquement l'apparition des coniques focales et de zones homéotropes au POM lors du refroidissement. Nous avons donc proposé une phase SmA entre 126 et 73 °C en accord avec le résultat des travaux de thèse de Maringa,<sup>58</sup> et une phase orthogonale (SmX) en dessous de 73 °C.

D'autre part, **31** présente une température d'isotropisation légèrement supérieure à celle du composé sans C<sub>60</sub> **29**. Ce comportement peut être expliqué par les interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les unités C<sub>60</sub>.



**Figure 37.** Textures des phases (a) SmC\* à 103 °C et (b) SmA à 118 °C du composé **29**.



**Figure 38.** Thermogramme DSC et observations au POM de **31**, deuxième chauffage (courbe rouge) et deuxième refroidissement (courbe bleue).

### III.4.3.2. Propriétés mésomorphes des produits finaux

**Tableau 4.** Températures et enthalpies de transition des produits finaux.

Composé	Transitions	T/°C	$\Delta H/kJ \cdot mol^{-1}$
<b>1</b>	Cr $\rightarrow$ SmX	61	18,2
	SmX $\rightarrow$ SmA	76	3,7
	SmA $\rightarrow$ I	132	65,6
<b>2</b>	Cr $\rightarrow$ SmX	62	31,0
	SmX $\rightarrow$ SmA	70	5,1
	SmA $\rightarrow$ I	132	66,8
<b>3</b>	Cr $\rightarrow$ SmX	57	18,9
	SmX $\rightarrow$ SmA	68	2,1
	SmA $\rightarrow$ I	128	61,7
<b>4</b>	Cr $\rightarrow$ SmC*	48	33,0
	SmC* $\rightarrow$ SmA	63	7,1
	SmA $\rightarrow$ I	126	45,5
<b>5</b>	Cr $\rightarrow$ SmX	62	15,0
	SmX $\rightarrow$ SmA	101	3,3
	SmA $\rightarrow$ I	126	57,0
<b>6</b>	Cr $\rightarrow$ SmX	60	10,9
	SmX $\rightarrow$ SmA	77	4,1
	SmA $\rightarrow$ I	129	60,4
<b>7</b>	Cr $\rightarrow$ SmX	66	79,6
	SmX $\rightarrow$ SmA	85	3,4
	SmA $\rightarrow$ I	122	52,1
<b>8</b>	Cr $\rightarrow$ SmC*	63	81,3
	SmC* $\rightarrow$ SmA	86	1,0
	SmA $\rightarrow$ I	118	40,2

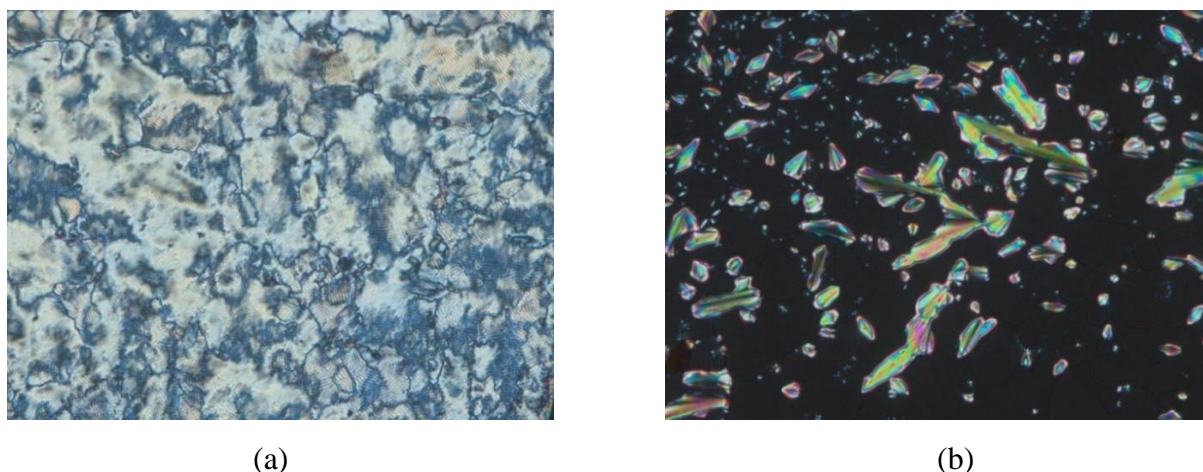
Cr: solide, SmC\*: phase smectique C chirale, SmA: phase smectique A, SmX: phase orthogonale non identifiée, I: liquide isotrope. Les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage.

Les températures et enthalpies de transitions des produits finaux **1-8** sont rassemblées dans le tableau 4.

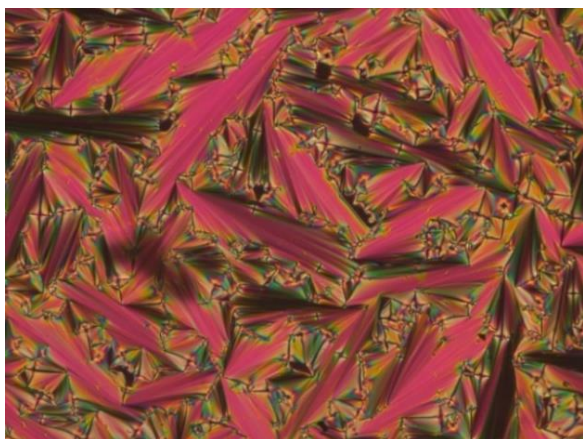
### **Bis-fullérodendrimères**

Le malonate **4** présente une phase SmC\* (texture *schlieren*) et une phase SmA (coniques focales et zones homéotropes) (figure 39). L'influence du fullerène sur les propriétés mésomorphes est visible par l'absence de la phase SmC\* pour les fullérodendrimères **1-3**. Ils présentent une phase SmA (coniques focales et zones homéotropes) et une phase smectique non identifiée (figure 40). Par exemple, le thermogramme DSC du composé **3** montre une transition d'isotropisation à 128 °C et deux transitions de phase à 68 et 57 °C lors du deuxième chauffage (figure 41). Nous avons observé uniquement l'apparition des coniques focales et des zones homéotropes au POM lors du refroidissement (figure 41). Aucun changement de texture n'a été observé. Nous avons donc proposé une phase SmA entre 128 et 68 °C et une phase orthogonale (SmX) en dessous de 68 °C. Nous attendons les résultats des diffractions du rayon X pour certifier notre interprétation.

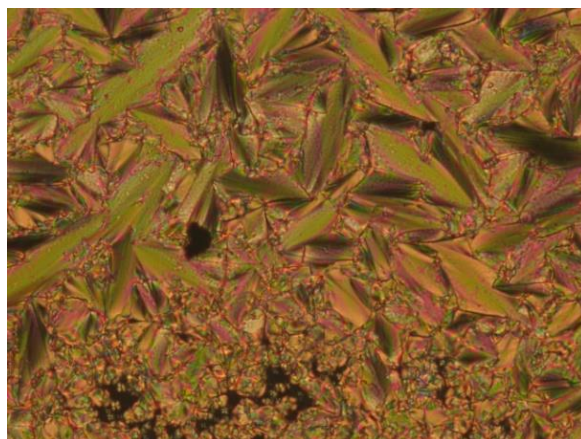
D'autre part, le composé sans fullerène **4** possède une température d'isotropisation de 106 °C et lors de l'ajout d'une à deux unités C<sub>60</sub> (composés **1-3**), la température d'isotropisation augmente légèrement de 2 à 6 °C. Ces résultats montrent que le C<sub>60</sub> stabilise la mésophase dans ces dendrimères par les interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les fullerènes.



**Figure 39.** Textures des phases (a) SmC\* à 90 °C et (b) SmA à 125 °C du composé **4**.

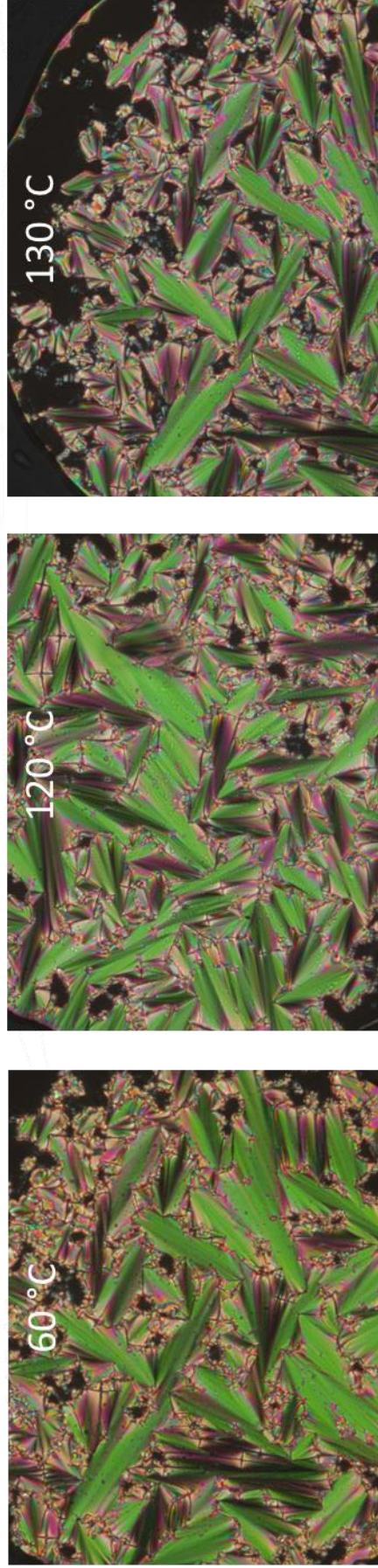
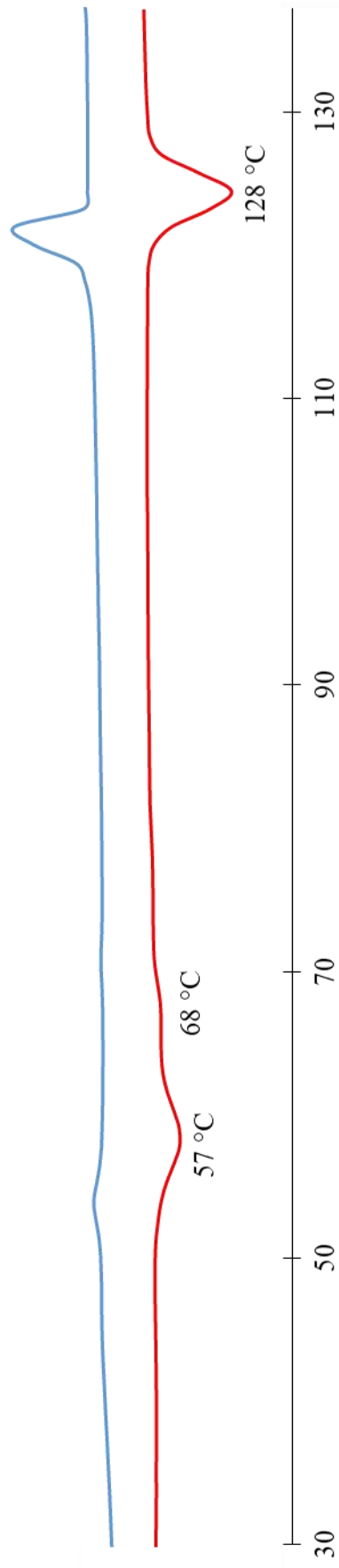


(a)



(b)

**Figure 40.** Textures de la phase SmA (a) du composé **1** à 131°C et (b) du composé **2** à 120°C.

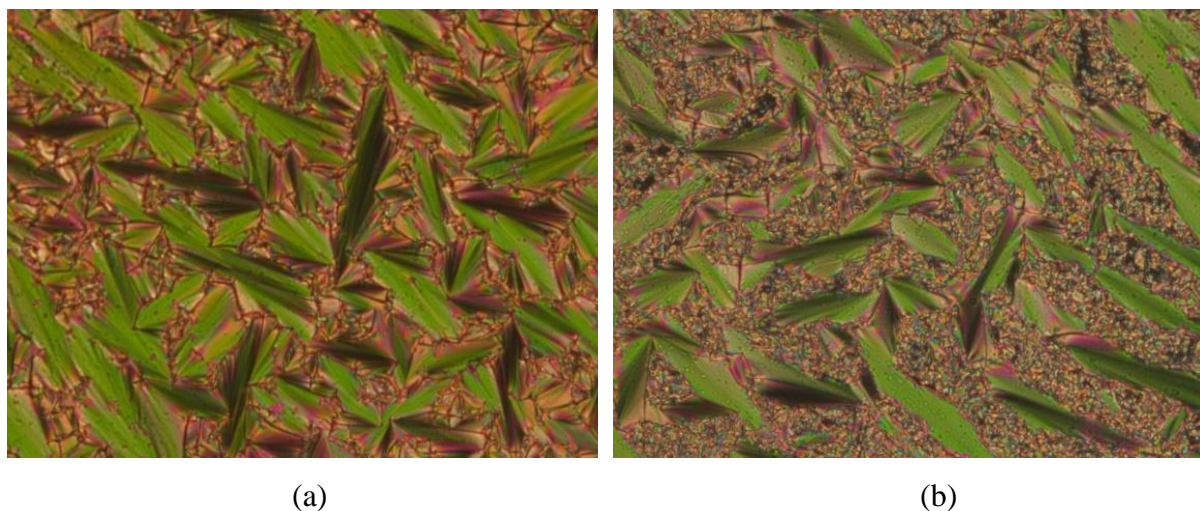


**Figure 41.** Thermogramme DSC et observations au POM de **3**, deuxième chauffage (courbe rouge) et deuxième refroidissement (courbe bleue).

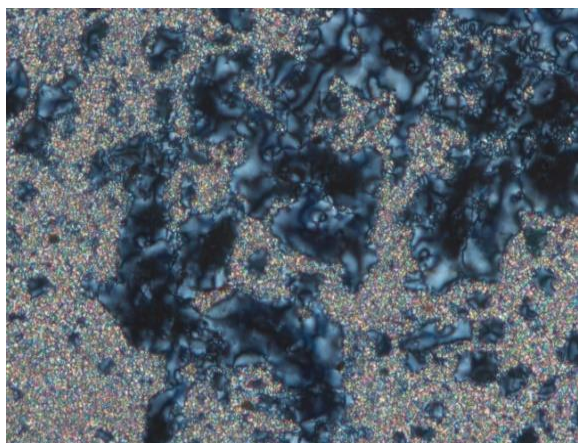
### **Tris-fullérodendrimères**

Les *tris*-fullérodendrimères se comportent de manière similaire à leurs analogues de la famille des *bis*-fullérodendrimères. Le  $C_{60}$  défavorise la formation de la phase  $SmC^*$ . Les composés **5-7** contenant une à trois unités  $C_{60}$  présentent une phase  $SmA$  (figures 42) et une phase smectique non identifiée, tandis que le malonate **8** développe une phase  $SmA$  et une phase  $SmC^*$  (figure 43). Le thermogramme DSC du composé **5** montre une transition d'isotropisation à 126 °C et deux transitions de phase à 101 et 62 °C lors du deuxième chauffage (figure 44). Par POM, nous avons observé l'apparition de coniques focales à partir de 126 °C lors du refroidissement et un changement de couleur du vert au rouge à 94 °C (figure 44). Nous avons donc proposé une phase orthogonale en dessous de 101 °C et une phase  $SmA$  entre 126 et 101 °C (analyses par rayons X en attente).

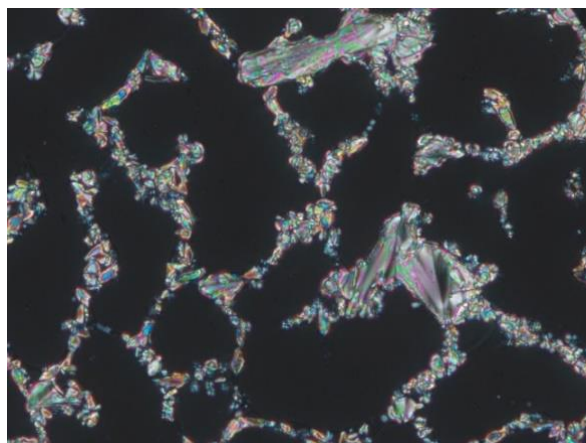
D'autre part, l'ajout d'une à trois unités  $C_{60}$  (composés **5-7**) a également tendance à légèrement augmenter la température d'isotropisation par rapport au *tris*-malonate **8**. Ce comportement vérifie que l'augmentation du nombre de  $C_{60}$  ne déstabilise pas l'état mésomorphe.



**Figure 42.** Textures de la phase  $SmA$  (a) du composé **6** à 128°C et (b) du composé **7** à 130°C.

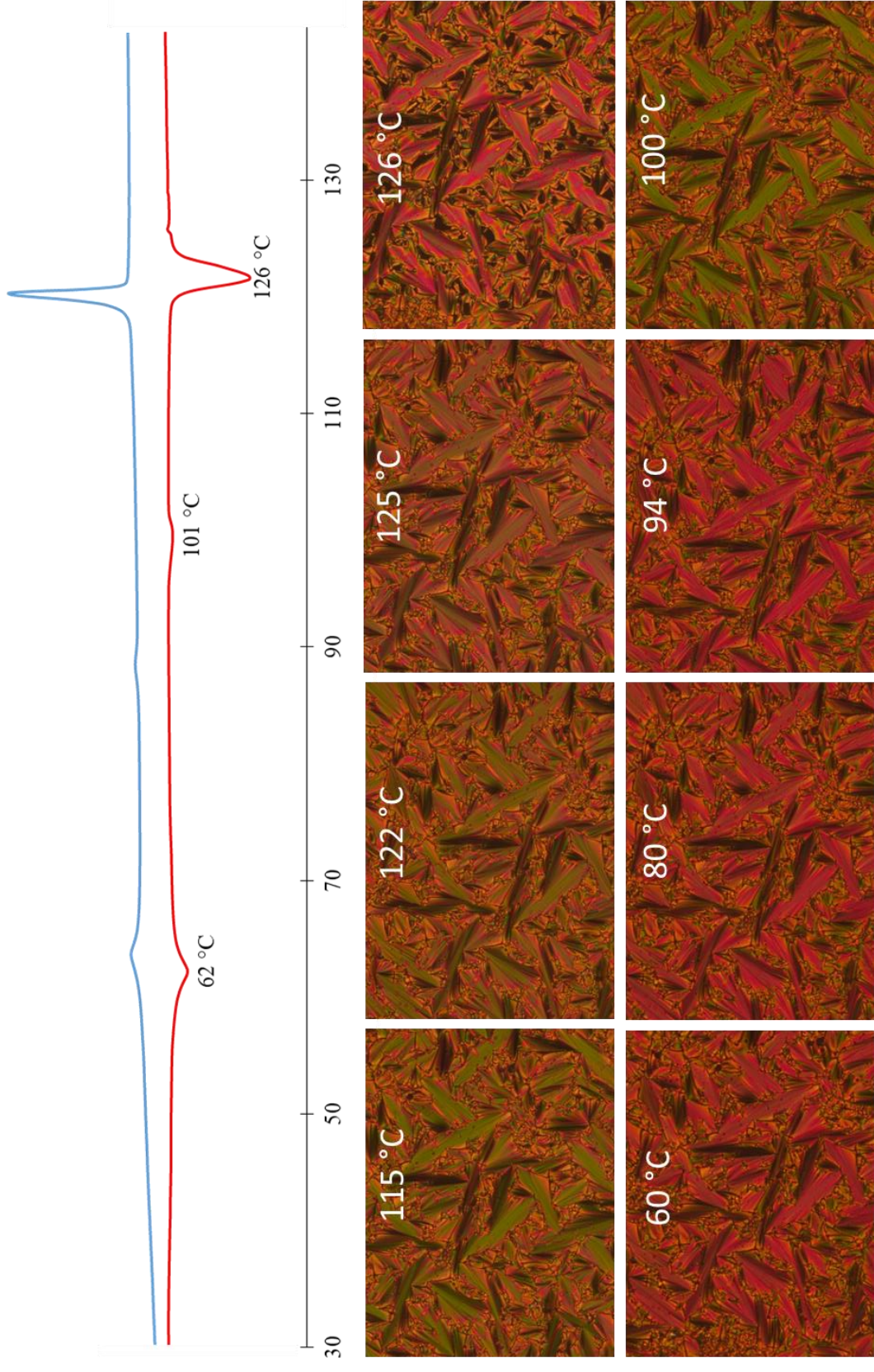


(a)



(b)

**Figure 43.** Textures des phases (a) SmC\* à 85 °C et (b) SmA à 117 °C du composé **8**.



**Figure 44.** Thermogramme DSC et observations au POM de **5**, deuxième chauffage (courbe rouge) et deuxième refroidissement (courbe bleue).

### III.5. Conclusion

Tous les composés finaux présentent des propriétés liquides-cristallines. Les malonates **4** et **8** présentent une phase SmC\* et une phase SmA en accord avec la nature du mésogène. Les composés **1-3** et **5-7** montrent une phase SmA et une phase orthogonale non identifiée en présence du C<sub>60</sub>. La présence du C<sub>60</sub> dans ces fullérodendrimères conduit à la suppression de la phase SmC\*. Ce résultat montre que la structure sphérique du C<sub>60</sub> ne favorise pas l'arrangement hélicoïdal au sein des phases lamellaires. De plus, l'influence du C<sub>60</sub> sur l'organisation supramoléculaire est visible à travers l'apparition d'une phase orthogonale inconnue. Les analyses par diffraction des rayons X nous permettront d'identifier cette mésophase.

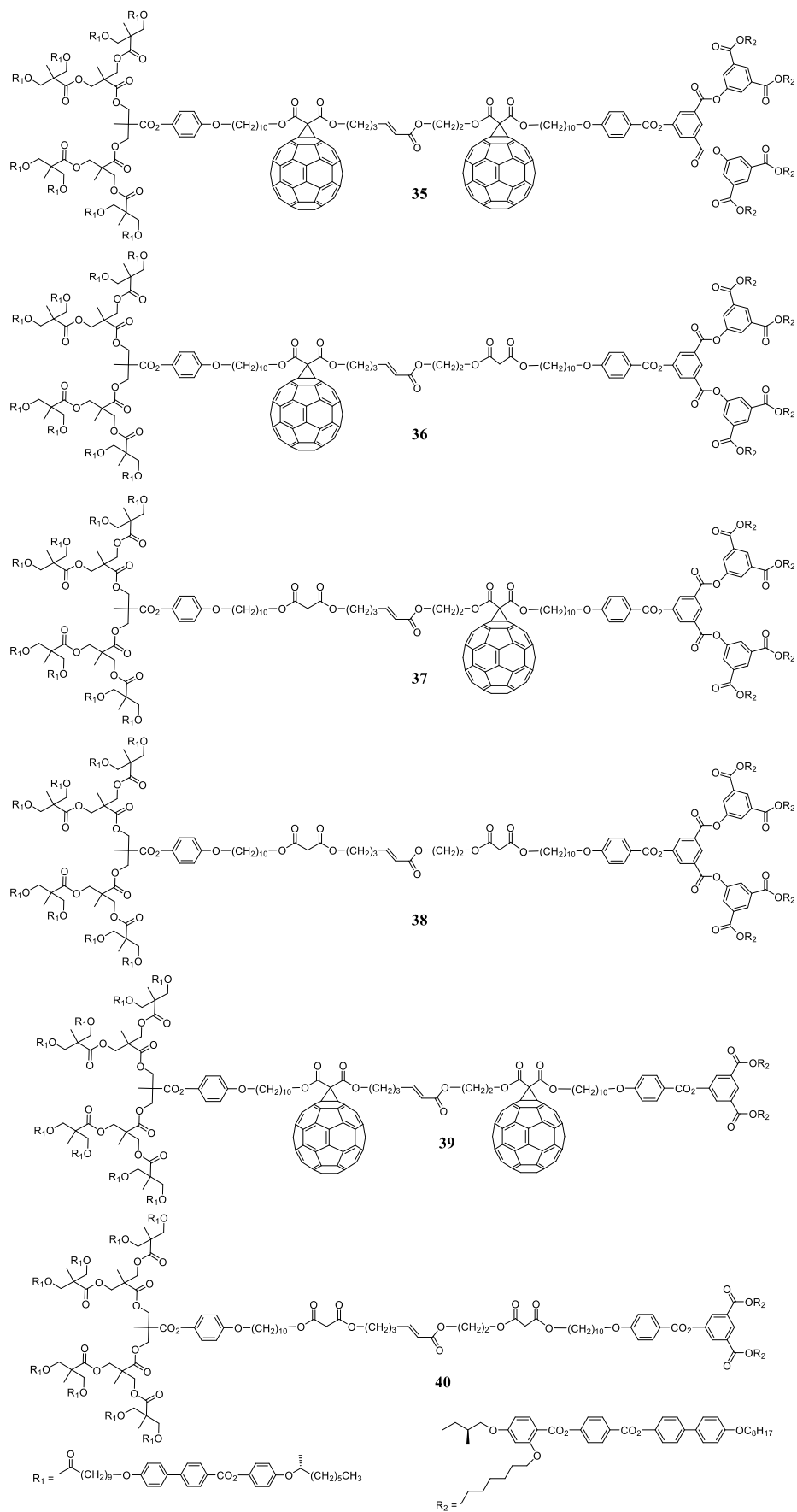
Tous les fullérodendrimères présentent des températures d'isotropisation supérieures à celles de leurs analogues sans C<sub>60</sub>. Cette stabilisation peut être expliquée par les interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les unités du C<sub>60</sub>. L'augmentation du nombre de C<sub>60</sub> jusqu'à trois unités n'influence pas la stabilité de la mésophase.

**IV. *BIS*-[60]FULLERODENDRIMERES LIQUIDES-  
CRISTALLINS CHIRAUX DE TYPE *JANUS***



## IV.1. Introduction

Dans la deuxième partie, nous avons synthétisé une famille de *bis*-fullérodendrimères liquides-cristallins chiraux de type *Janus* dans le but d'étudier l'influence de chaque dendromésogène chiral ainsi que celle du C<sub>60</sub> sur la formation et l'organisation supramoléculaire des mésophases (figure 45). Nous avons combiné le dendron poly(aliphatique ester) décrit dans le chapitre III conduisant à une phase SmC\* avec le dendron poly(aryle ester) favorisant la phase N\*. Nous nous sommes intéressés aux phases SmC\* et N\* car elles conduisent à des propriétés importantes comme la ferroélectricité. Pour cette famille de composés, la réaction de métathèse croisée d'oléfine a été effectuée dans un four à micro-ondes pour diminuer les temps réactionnels.<sup>71,72</sup>

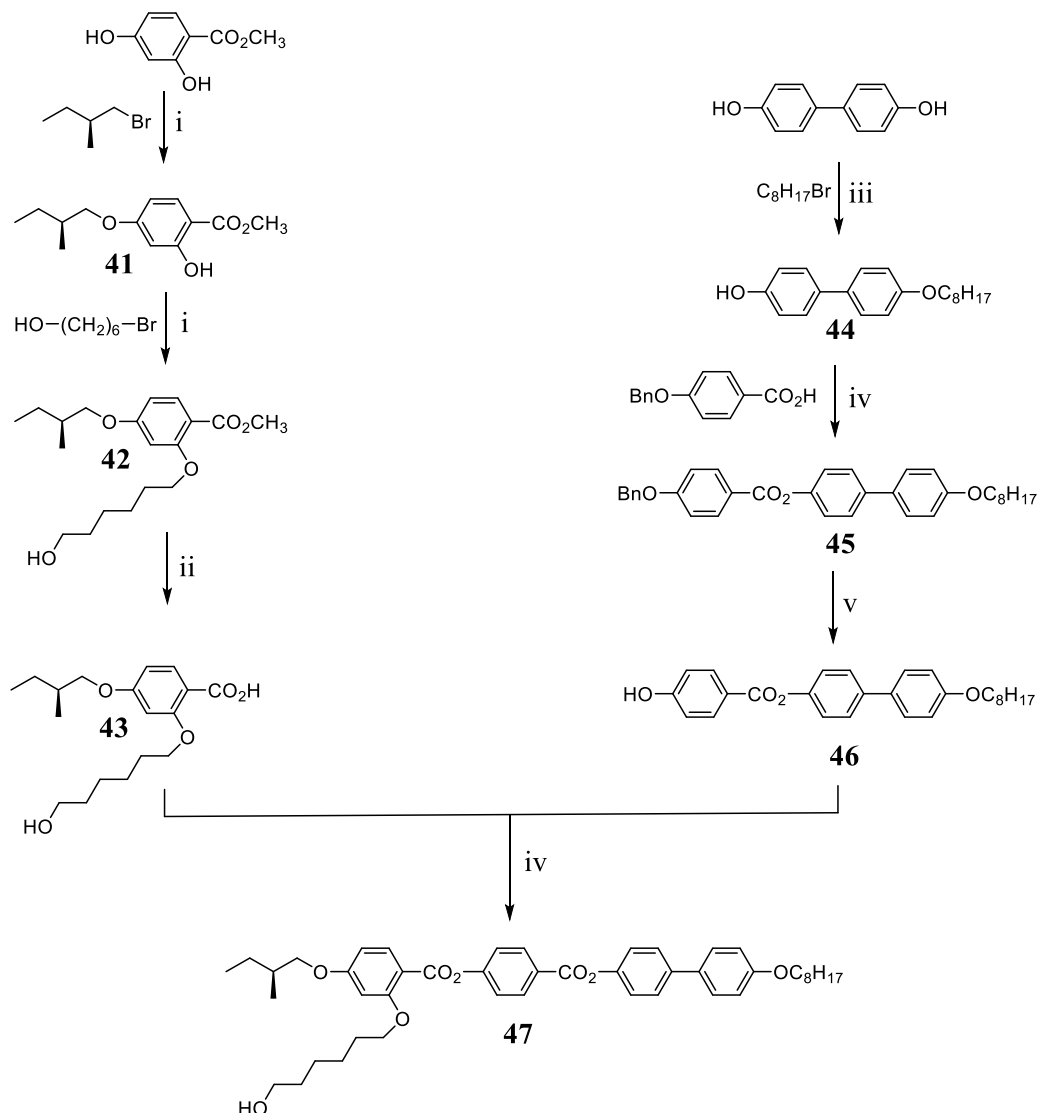


**Figure 45.** Bis-fulléro dendrimères cibles de type *Janus* et leurs dérivés.

## IV.2. Synthèse des dendrimères poly(aryles esters)

Dans cette partie, nous allons décrire la synthèse de dendrimères poly(aryles esters) fonctionnalisés par des mésogènes chiraux qui conduisent à la formation d'une phase N\*.

### IV.2.1. Synthèse du mésogène chiral



**Schéma 8.** Synthèse du mésogène chiral. Réactifs et conditions: (i)  $CS_2CO_3$ , KI, butanone, 80 °C, 24 h; (ii) NaOH, MeOH, 80 °C, 3 h; (iii)  $CS_2CO_3$ , KI, DMSO, t.a., 24 h; (iv) DPTS, DCC,  $CH_2Cl_2$ , t.a., 24 h; (v) Pd/C,  $CH_2Cl_2/EtOH$  (5/1), t.a., 24 h. Rendements **41**: 64%, **42**: 82%, **43**: 94%, **44**: 57%, **45**: 93%, **46**: 95%, **47**: 87%.

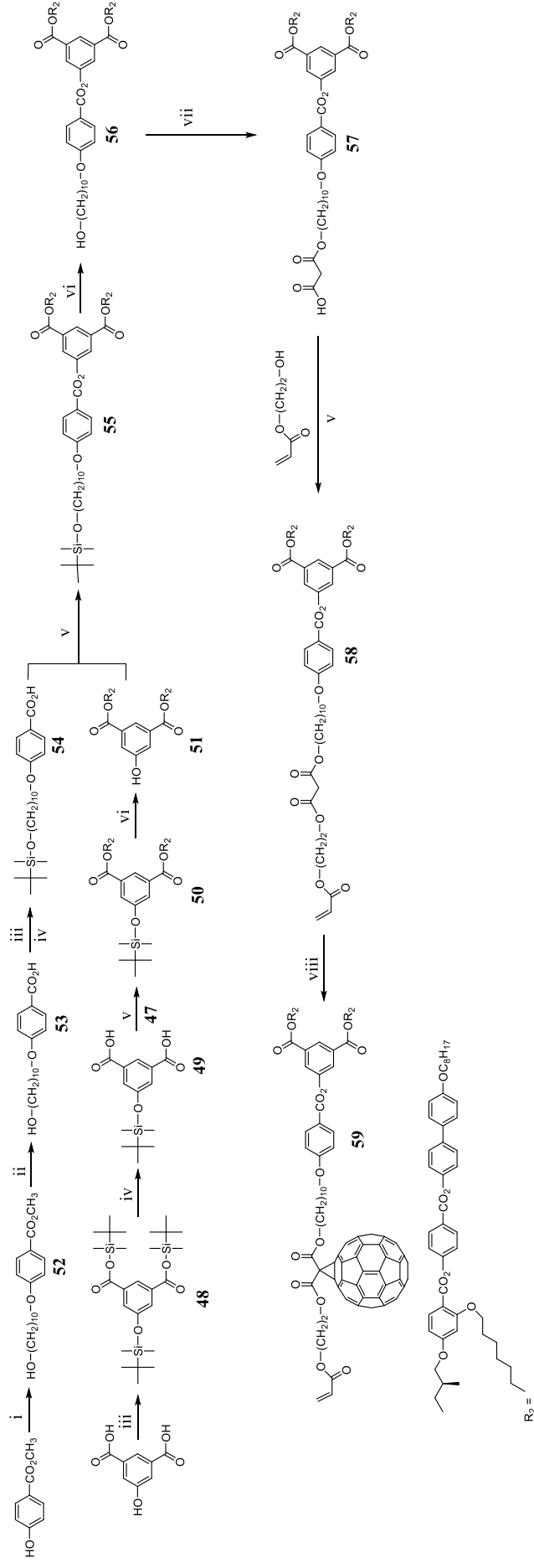
La préparation du mésogène **47** est basée sur un protocole décrit par Goodby et *al.*<sup>73</sup> (schéma 8). La synthèse débute par l'éthérisation de Williamson entre le 2,2-dihydroxybenzoate de méthyle et le (*S*)-(+)-1-bromo-2-méthylbutane en présence de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et de KI dans la butanone à 80 °C pour former le composé **41**. Le 2,2-dihydroxybenzoate de méthyle possède deux groupes phénoliques en position *ortho* et *para*. Le Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> déprotonne sélectivement la fonction de phénol en *para* qui est plus acide que celle en *ortho*, expliquant ainsi la régiosélectivité de la réaction de substitution en position *para*. Une seconde réaction de Williamson entre **41** et le 6-bromohexanol conduit au composé **42**. Dans les deux cas, le cation Cs<sup>+</sup> et l'anion I<sup>-</sup> sont utilisés pour améliorer la performance de la réaction. Ensuite, la déprotection du groupe méthyle de **42** en milieu basique conduit au composé **43**. En parallèle, le composé **44** est préparé par éthérisation entre le 4,4'-dihydroxybiphényle et le 1-bromooctane en utilisant du Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et du KI dans du DMSO. Le dérivé de monoalkylation **44** est sélectivement formé grâce à l'effet du DMSO qui peut faire précipiter le produit désiré durant la réaction.<sup>74</sup> L'estérification entre **44** et **45** conduit au composé **46** en présence de DCC et de DTPS dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Le composé **47** est obtenu par hydrogénation de **46** sous 4 bars d'hydrogène en utilisant Pd/C dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH avec un rendement de 95%. Finalement, l'estérification entre **43** et **46** en présence de DCC et de DTPS dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> conduit au mésogène **47**. Un pouvoir rotatoire spécifique de  $[\alpha]_D^{24} +7.5$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) a été obtenu pour **47**.

#### IV.2.2. Synthèse des oléfines de type II de première et deuxième générations

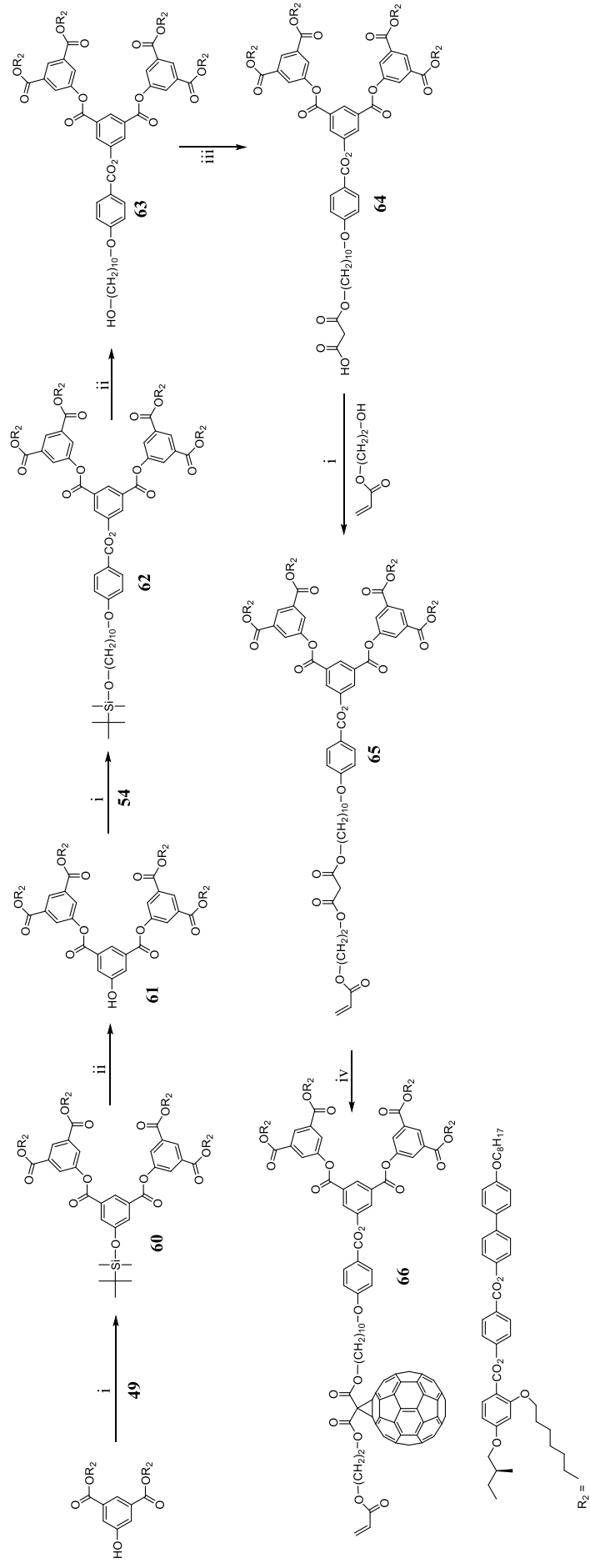
La synthèse de l'oléfine de type II de première génération est détaillée dans le schéma 9. Elle débute par la réaction de protection entre l'acide 5-hydroxyisophthalique et le TBDMSCl en présence d'imidazole dans du DMF pour fournir **48**. Ensuite, les groupes esters sont sélectivement hydrolysés par l'acide acétique afin de donner le composé **49**. L'estérification entre **49** et le mésogène **47** en présence de DCC et de DPTS dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> permet de former le dendromésogène de première génération **50**. La déprotection de groupement silyle par Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6-7H<sub>2</sub>O dans un mélange THF/H<sub>2</sub>O conduit au composé **51**. En parallèle, **52** est préparé par éthérisation entre le 10-bromodécanol et le 4-hydroxybenzoate de méthyle en présence de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, et de KI dans la butanone. L'étape de clivage se déroule au milieu basique pour conduire au produit **53** avec un rendement quantitatif. La fonction alcool primaire et le groupe acide carboxylique de **53** sont protégés par TBDMSCl en présence d'imidazole dans du DMF et, par la suite, le groupe ester est sélectivement hydrolysés par l'acide acétique pour obtenir le composé **54**. Il faut suivre cette réaction par CCM pour éviter la déprotection du

groupe éther en milieu acide. L'estérification entre **51** et **54** en présence de DCC et de DPTS dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> conduit au composé **55**. La déprotection du groupe silyle par Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6-7H<sub>2</sub>O dans un mélange THF/H<sub>2</sub>O à 60 °C donne le composé **56** avec un rendement presque quantitatif. Ce dernier est mis en présence d'acide de Meldrum pour fournir le malonate **57**. L'estérification entre **57** et le pent-4-én-1-ol en présence de DCC et de DPTS dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> conduit à l'oléfine de type II **58**. Enfin, le fullerène est additionné à **58** par la réaction de Bingel en présence de I<sub>2</sub> et de DBU dans du 1-chloronaphthalène pour donner le fullérodendrimère **59**. Contrairement aux composés **31** et **32**, le mélange de **59** et les *bis*-adduits de la réaction de Bingel est efficacement séparé par SEC (biorad SX1, toluène).

La schéma 10 présente la synthèse de l'oléfine de type II de deuxième génération. Le composé **60** est synthétisé par estérification entre **49** et **51** en présence de DCC et de DPTS dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La déprotection du groupe silyle par Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6-7H<sub>2</sub>O dans un mélange THF/H<sub>2</sub>O à 60 °C conduit au composé **61** avec un rendement presque quantitatif. Ensuite, la réaction entre **61** et **54** en présence de DCC et de DPTS dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> donne le composé **62** qui est déprotégé par Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6-7H<sub>2</sub>O pour fournir **63**. La réaction entre **63** et l'acide de Meldrum dans du toluène conduit au malonate **64**. L'oléfine de type II **65** est préparée par la réaction entre **64** et le pent-4-én-1-ol en présence de DCC et de DPTS dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Enfin, le C<sub>60</sub> est additionné à **65** par la réaction de Bingel en présence de I<sub>2</sub> et de DBU dans du 1-chloronaphthalène pour donner le fullérodendrimère de deuxième génération **66**. La purification de **66** nécessite également l'utilisation d'une colonne SEC (biorad SX1, toluène).



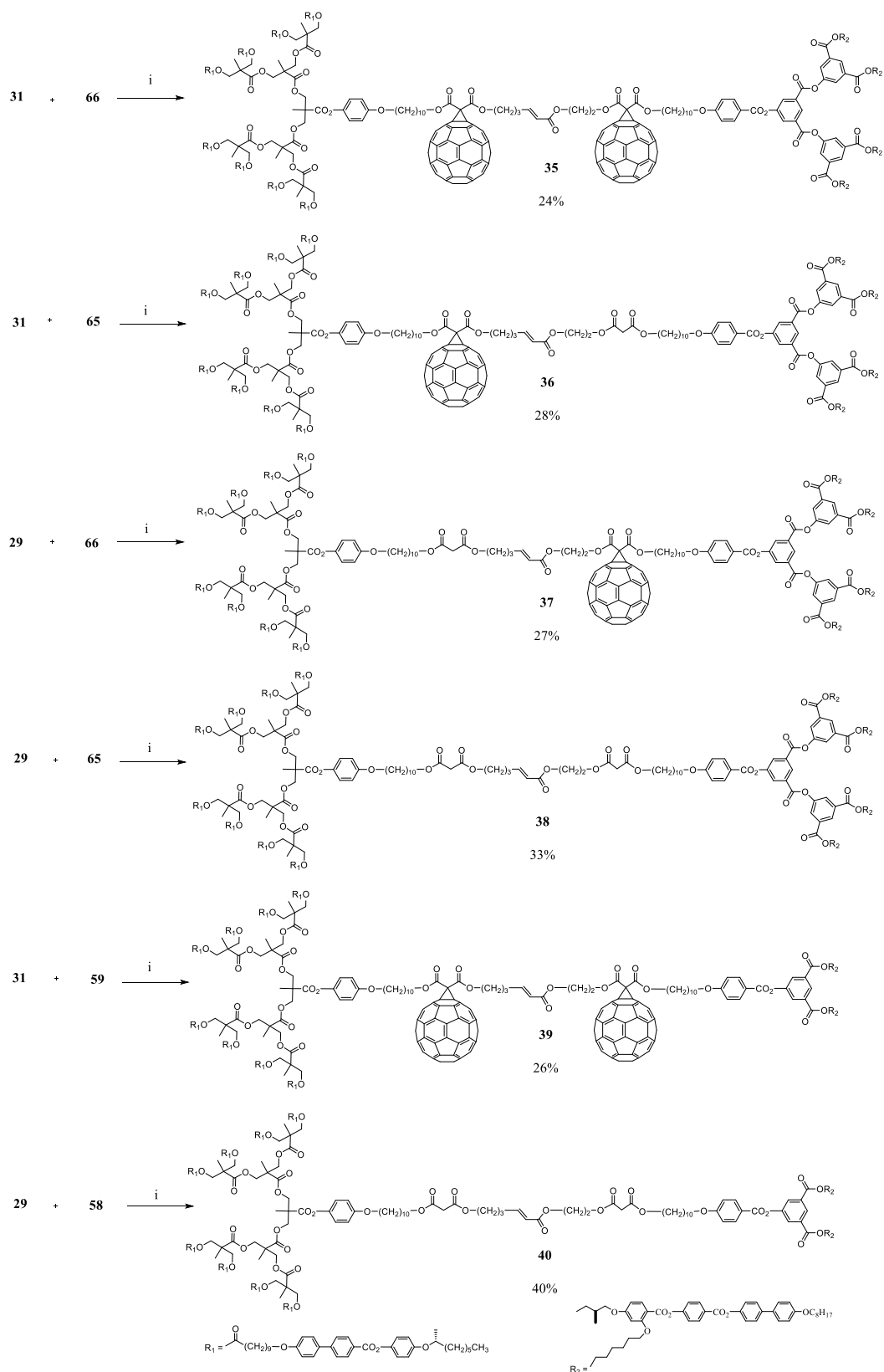
**Schéma 9.** Synthèse des oléfines de type II de première génération. Réactifs et conditions: (i) 10-bromodécanol,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , KI, butanone,  $80^\circ\text{C}$ , 24 h; (ii) NaOH, MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  (10/1),  $80^\circ\text{C}$ , 3 h; (iii) TBDMSCl, imidazole, DMF,  $57^\circ\text{C}$ , 24 h; (iv)  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , THF/ $\text{H}_2\text{O}$  (2/1), t.a., 4 h; (v) DPTS, DCC,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a., 24 h; (vi)  $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , THF/ $\text{H}_2\text{O}$  (5/1),  $60^\circ\text{C}$ , 72 h; (vii) acide de Meldrum, toluène,  $65^\circ\text{C}$ , 24 h; (viii)  $\text{C}_{60}$ , 1-chloronaphthalène, DBU,  $\text{I}_2$ , t.a., 15 min. Rendements **48**: 80%, **49**: 90%, **50**: 89%, **51**: 81%, **52**: 95%, **53**: 100%, **54**: 34%, **55**: 91%, **56**: 97%, **57**: 78%, **58**: 70%, **59**: 67%.



**Schéma 10.** Synthèse des oléfines de type II de deuxième génération. Réactifs et conditions: (i) DPTS, DCC, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a., 24 h; (ii) Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, THF/H<sub>2</sub>O (5/1), 60 °C, 72 h; (iii) acide de Meldrum, toluène, 65 °C, 24 h; (iv) C<sub>60</sub>, 1-chloronaphthalène, DBU, I<sub>2</sub>, t.a., 15 min. Rendements **60**: 70%, **61**: 97%, **62**: 92%, **63**: 86%, **64**: 86%, **65**: 73%, **66**: 67%.

### IV.3. Synthèse des *bis*-fullérodendrimères de type *Janus*

Les composés **35-40** sont synthétisés par la réaction de métathèse croisée avec des rendements de 24 à 33% (schéma 11). Un mélange d'oléfines est agité pendant une heure dans du ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl sous micro-ondes à 100 °C en présence du catalyseur de Hoveyda-Grubbs de deuxième génération et d'iodure de cuivre. L'utilisation des micro-ondes permet d'obtenir une conversion maximale, suivie par GPC, après une heure. Le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est remplacé par le ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl qui a une meilleure capacité d'absorption de l'énergie des micro-ondes, ce qui résulte en un transfert thermique plus rapide et donc accélère la vitesse de la réaction de la métathèse.<sup>75</sup> Le remplacement du catalyseur de Grubbs par le catalyseur de Hoveyda-Grubbs est basé sur la littérature.<sup>76</sup> Les rendements sont faibles comme pour la synthèse des fullérodendrimères chiraux du chapitre III. Ce résultat est en accord avec l'absence de « l'effet spécial » des micro-ondes dans la réaction de métathèse.<sup>77</sup>

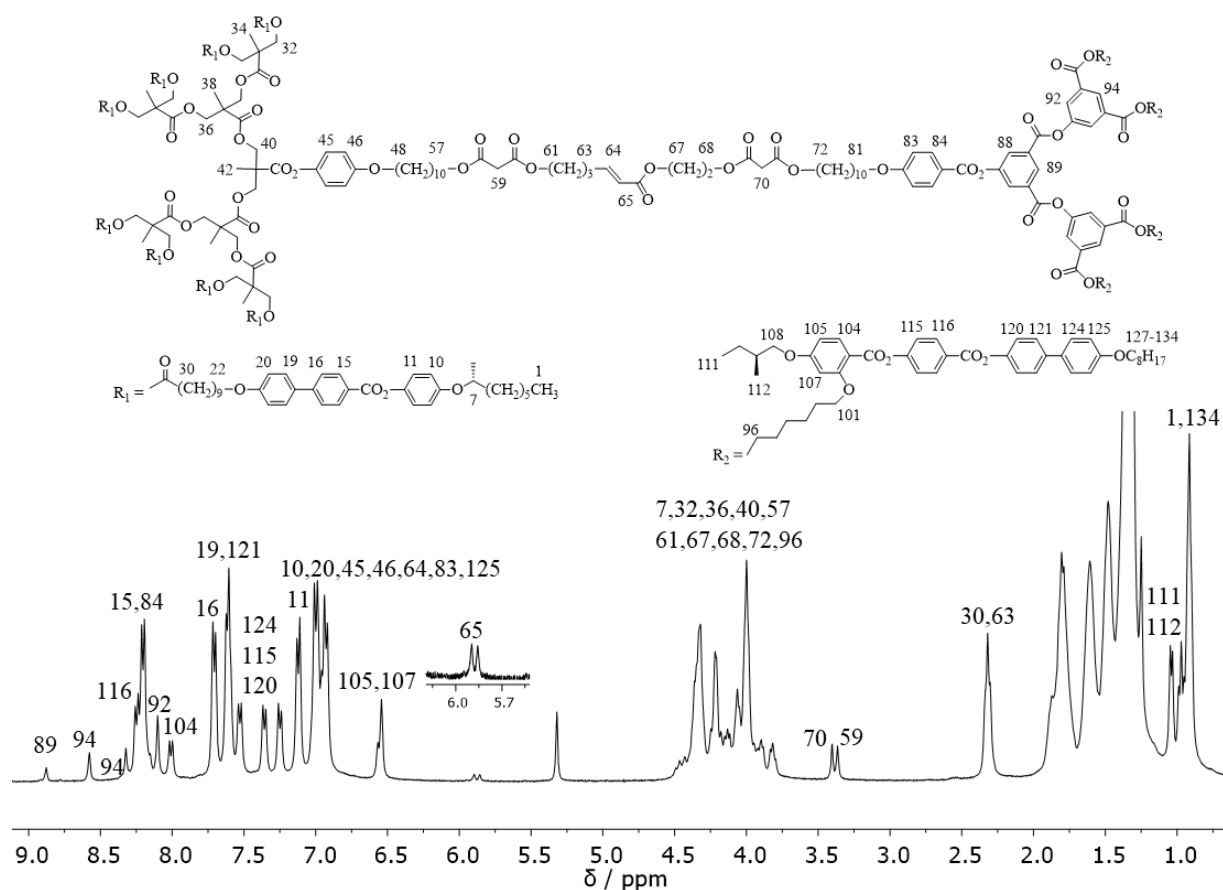


**Schéma 11.** Synthèse de **35** à **40** par la réaction de métathèse croisée d'oléfines. Réactifs et conditions: i) catalyseur de Hoveyda-Grubbs II, CuI, CICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, 100 °C, micro-ondes, 1 h.

## IV.4. Caractérisation

### IV.4.1. Caractérisation par RMN

La figure 46 présente le spectre RMN-<sup>1</sup>H du composé **38** caractérisé par les signaux des protons oléfiniques de la nouvelle double liaison carbone-carbone et par les signaux des malonates. Un doublet du proton H<sub>64</sub> se trouve à 5,88 ppm avec une constante de couplage  $J = 15,9$  Hz confirmant la configuration *E* de la double liaison. Le proton oléfinique H<sub>65</sub> couvert par des signaux aromatiques est visualisé par corrélation entre H<sub>64</sub> et H<sub>65</sub> sur le spectre COSY. Les deux singulets se trouvant à 3,40 et 3,37 ppm correspondent aux protons des malonates H<sub>70</sub> et H<sub>59</sub>. Les autres protons sont également identifiés par les spectres RMN 1D et 2D.



**Figure 46.** Spectre RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) du composé **38**.

#### IV.4.2. Spectroscopie UV-visible

Les analyses par spectroscopie UV-visible ont été effectuées dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour confirmer la formation de *mono*-adduits de  $\text{C}_{60}$ . Les longueurs d'onde et les coefficients d'absorption molaires des composés **35-37** et **39** sont rassemblés dans le tableau 5. Les spectres UV-visibles (figures 47 et 48) montrent que tous les produits sont des *mono*-adduits et que le *bis*-fullerène présente bien des coefficients molaires deux fois supérieurs à ceux des *mono*-adduits.

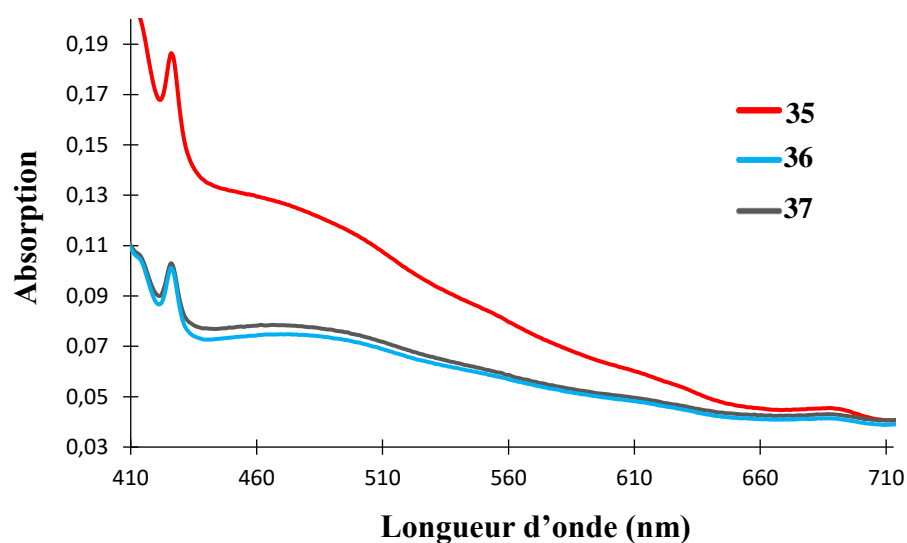


Figure 47. Spectres UV-visibles des fullérodendrimères **35-37** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

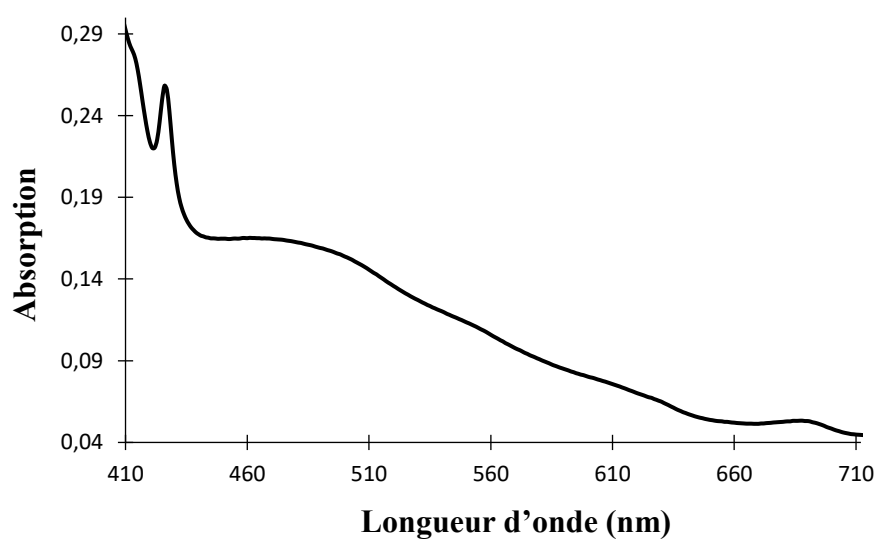


Figure 48. Spectre UV-visibles du fullérodendrimère **39** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**Tableau 5.** Bandes d'absorption UV-visibles des composés **35-37** et **39**.

Composé	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\varepsilon$ (l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> )
<b>35</b>	426	992
	688	242
<b>36</b>	426	565
	688	231
<b>37</b>	426	575
	688	240
<b>39</b>	426	874
	688	180

#### IV.4.3. Propriétés liquides-cristallines

Les propriétés mésomorphes et thermiques des composés **35-40** ont été étudiées par microscopie optique à lumière polarisée (POM) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) avec trois cycles de chauffage-refroidissement. Les températures et enthalpies sont obtenues par DSC au deuxième chauffage avec une vitesse de 10 °C/min.

##### IV.4.3.1. Propriétés mésomorphes du mésogène et des oléfines

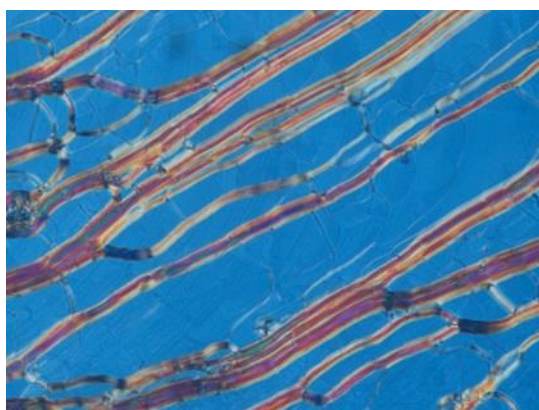
Les températures et enthalpies de transitions des composés **47, 58, 59, 65** et **66** sont rassemblées dans le tableau 6.

Le mésogène **47** présente une phase N\* caractérisée par la texture plane de Granjean avec des lignes de chiralisation (figure 49). L'oléfine de première génération **58** portant deux mésogènes développe également une phase N\*. De même, l'oléfine **65** de deuxième génération possédant quatre mésogènes montre une phase N\*. En outre, la température d'isotropisation du composé **58** de première génération (88 °C) est plus élevée que celle du composé **65** de deuxième génération (81 °C). Cela montre que l'augmentation de la génération ne stabilise pas la phase N\* en raison de la présence des chaînes ramifiées. Les dendrimères **59** et **66** ne sont pas mésomorphes à cause de la présence du C<sub>60</sub>. Ce comportement est en accord avec les résultats des travaux de thèse de Russo.<sup>78</sup>

**Tableau 6.** Températures et enthalpies de transition des intermédiaires.

Composé	Transitions	T/°C	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
<b>47</b>	Cr $\rightarrow$ N*	99	41,6
	N* $\rightarrow$ I	137	0,5
<b>58</b>	N* $\rightarrow$ I	88	0,4
<b>59</b>	Cr $\rightarrow$ I	-	-
<b>65</b>	N* $\rightarrow$ I	81	0,8
<b>66</b>	Cr $\rightarrow$ I	-	-

Cr: solide, N\*: phase nématique chirale, I: liquide isotrope. Les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage.



**Figure 49.** Texture de la phase N\* à 110 °C du mésogène **47**.

#### IV.4.3.2. Propriétés mésomorphes des produits finaux

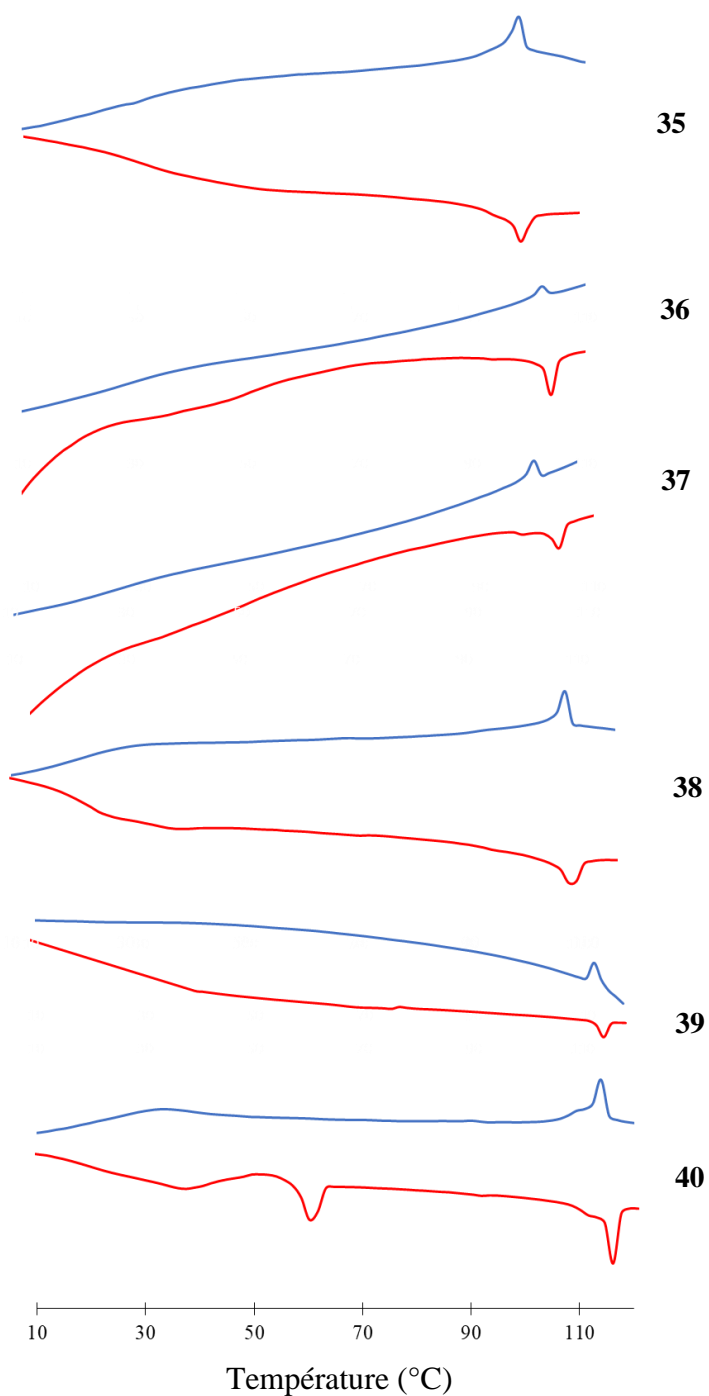
Les températures et enthalpies de transitions des produits finaux **35-40** sont résumées dans le tableau 7 et la figure 50 montre leurs thermogrammes DSC.

**Tableau 7.** Températures et enthalpies de transition des composés **35-40**.

Composé	Transitions	T/°C	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
<b>35</b>	N* $\rightarrow$ I	104	9,4
<b>36</b>	N* $\rightarrow$ I	104	6,0
<b>37</b>	N* $\rightarrow$ I	104	8,4
<b>38</b>	SmC* $\rightarrow$ SmA	68 <sup>a</sup>	-
	SmA $\rightarrow$ N*	88 <sup>a</sup>	-
	N* $\rightarrow$ I	107	7,8
<b>39</b>	SmA $\rightarrow$ I	113	17,5
<b>40</b>	SmC* $\rightarrow$ SmA	92 <sup>a</sup>	-
	SmA $\rightarrow$ N*	109	0,7
	N* $\rightarrow$ I	114	9,0

SmC\*: phase smectique C chirale, SmA: phase smectique A, N\*: phase nématique chirale, I: liquide isotrope. <sup>a</sup>Transition observée par POM. Les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage.

Le *bis*-malonate **38** présente une phase SmC\* (textures *schlieren* et coniques focales), une phase SmA (coniques focales et zones homéotropes) ainsi qu'une phase N\* (texture plane de Granjean) (figure 51). Cependant, les composés **35-37**, qui possède un ou deux unités C<sub>60</sub>, développent uniquement une phase N\* (figure 52). L'ajout du C<sub>60</sub> ne favorise pas la formation des phases lamellaires. Les composés **35-38** possèdent un dendrimère poly(aliphatique ester) de troisième génération, qui comporte huit mésogènes favorisant les phases lamellaires, et un dendrimère poly(aryle ester) de deuxième génération, qui contient quatre mésogènes présentant la phase N\*. En présence de C<sub>60</sub>, le comportement mésomorphe des composés **35-37** est probablement imposé par le dendromésogène poly(aryle ester). Par ailleurs, les composés **35-38** présentent des températures d'isotropisation similaires. Cela signifie que la présence du fullerène ne déstabilise pas l'état mésomorphe.

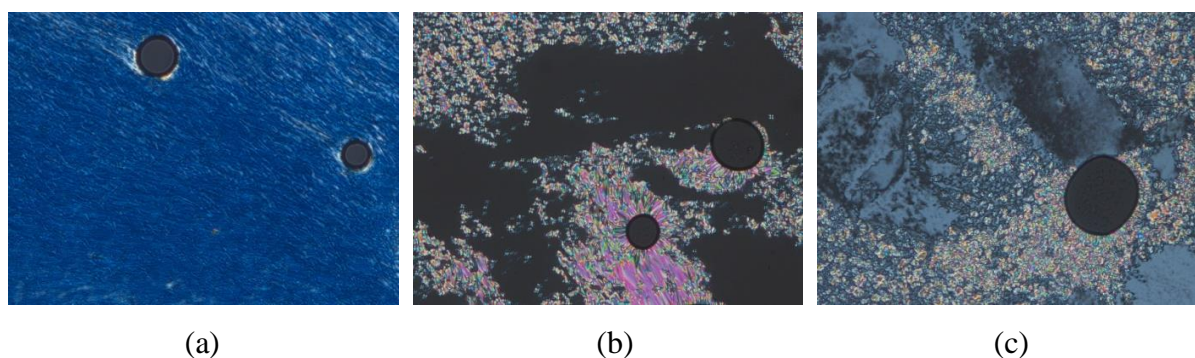


**Figure 50.** Thermogrammes DSC des composés **35-40**, deuxième chauffage (courbe rouge) et deuxième refroidissement (courbe bleue).

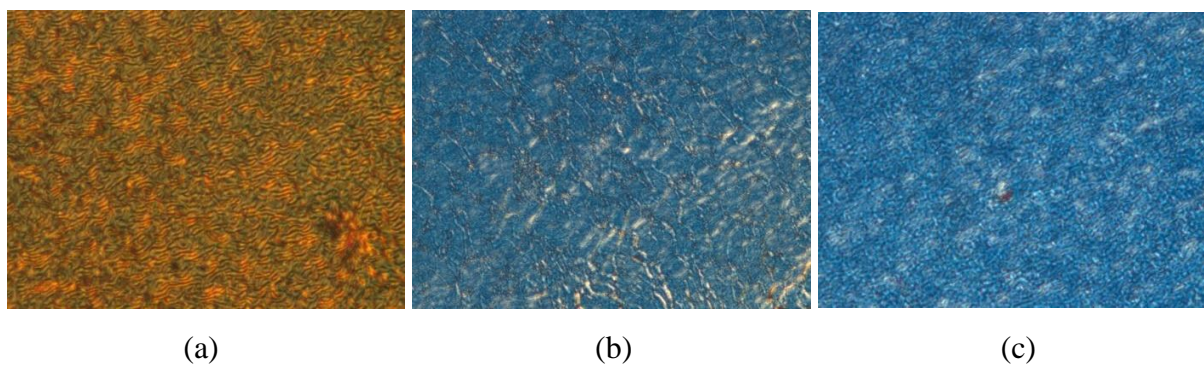
En vue d'étudier l'influence de la génération des dendrimères sur la formation des mésophases, deux composés **39** et **40** possédant un dendrimère poly(aliphatique ester) de troisième génération et un dendrimère poly(aryle ester) de première génération ont été préparés. De manière similaire au malonate **38**, le malonate **40** présente une phase SmC\*, une phase SmA et une phase N\* en accord avec la nature des deux mésogènes utilisés (figure 53). Contrairement

au *bis*-fullérodendrimère **35**, qui présente une phase N\*, le *bis*-fullérodendrimère **39** s'organise uniquement en une phase SmA (figure 54). La diminution de la génération du dendrimère poly(aryle ester) ne favorise donc pas la phase N\*. Le comportement mésomorphe du composé **39** semble être dicté par le dendromésogène poly(aliphatique ester), ce qui est différent par rapport aux composés **35-38**. De plus, la température d'isotropisation de **39** est supérieure à celle du composé **35** (la génération du dendrimère poly(aryle ester) a été réduite de 2 à 1). Ce comportement est en accord avec les résultats des travaux de thèse de Hoang<sup>79</sup> ainsi qu'avec les observations pour **58** et **65**.

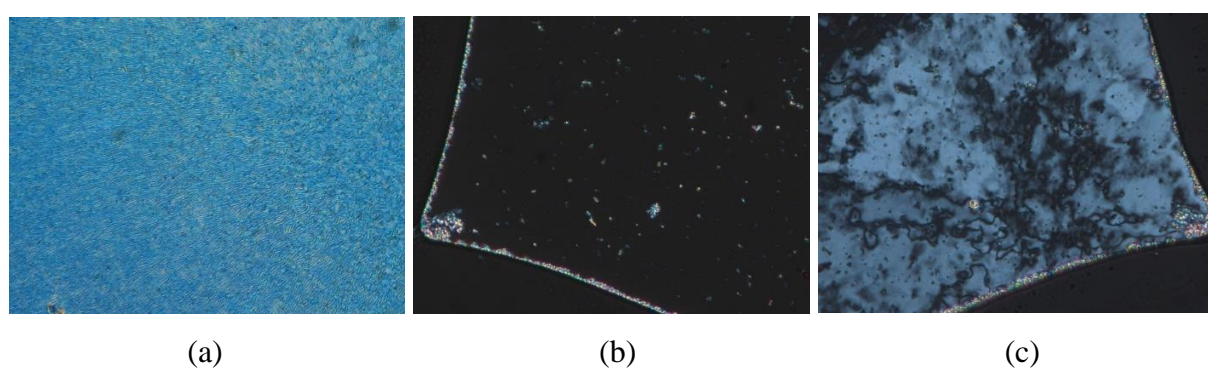
En résumé, le comportement mésomorphe des fullérodendrimères **35-40** est essentiellement gouverné par l'architecture des codendrimères. La phase N\* est observée quand le rapport « mésogène - lamellaire/mésogène - N\* » est de 2 (8/4). En revanche, la phase SmA est formée quand le rapport « mésogène - lamellaire/mésogène - N\* » est égal à 4 (8/2). Le design des dendrimères liquides-cristallins de type *Janus* permet d'avoir plus de possibilités pour contrôler les propriétés mésomorphes que les dendrimères « classiques ». Finalement, la présence du C<sub>60</sub> ne favorise pas la formation de la phase SmC\*.



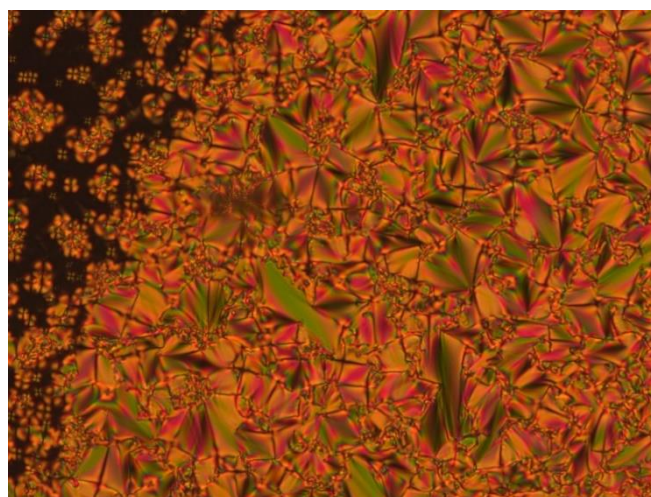
**Figure 51.** Textures des phases (a) N\* à 106 °C, (b) SmA à 88 °C et (c) SmC\* à 60 °C du composé **38**.



**Figure 52.** Textures de la phase N\* (a) du composé **35** à 96 °C, (b) du composé **36** à 100 °C et (c) du composé **37** à 97 °C.



**Figure 53.** Textures des phases (a) N\* à 113 °C, (b) SmA à 108 °C et (c) SmC\* à 85 °C du composé **40**.



**Figure 54.** Texture de la phase SmA à 111 °C du composé **39**.

## IV.5. Conclusion

Nous avons décrit la synthèse d'une série de *bis*-fullérodendrimères chiraux de type *Janus via* la réaction de métathèse croisée d'oléfines. Cette réaction est effectuée sous micro-ondes ce qui a permis de diminuer les temps de réaction.

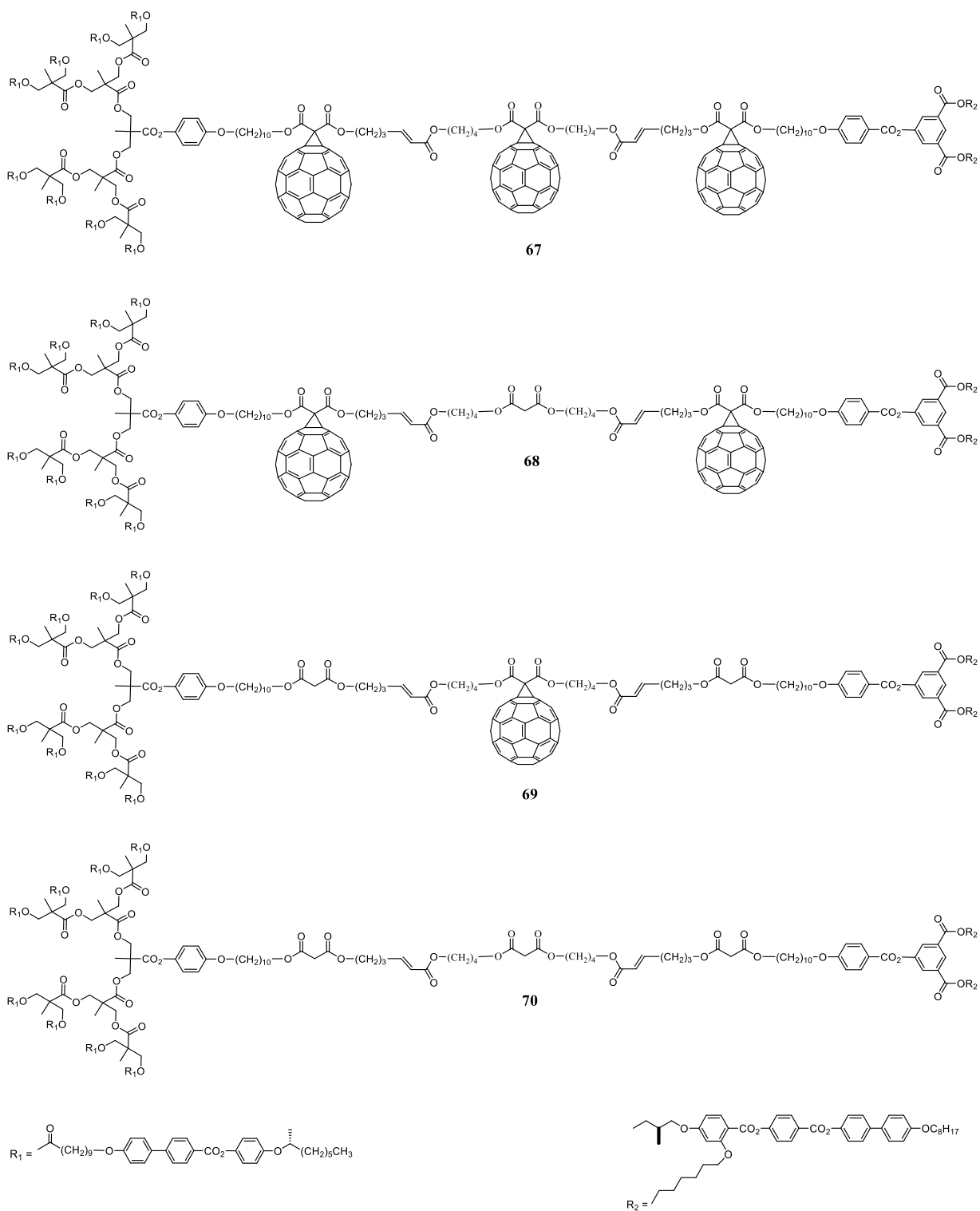
Tous les produits possèdent des propriétés mésomorphes qui peuvent être modifiées par l'architecture des dendrimères. La phase SmA est observée dans le composé **39** possédant un dendrimère poly(aliphatique ester) de troisième génération et un dendrimère poly(aryl ester) de première génération. L'ajout du C<sub>60</sub> supprime la phase SmC\*. Le C<sub>60</sub> ne favorise donc pas l'arrangement hélicoïdal au sein de phases lamellaires. Ce comportement est en accord avec les résultats dans le chapitre III. Par contre, la phase N\* est observée pour **35-37** possédant un dendrimère poly(aliphatique ester) de troisième génération et un dendrimère poly(aryle ester) de deuxième génération. Ce résultat montre que le C<sub>60</sub> ne perturbe pas la formation de la phase N\*.

**V. *TRIS*-[60]FULLERODENDRIMERES LIQUIDES-  
CRISTALLINS CHIRAUX DE TYPE *JANUS***



## V.1. Introduction

Dans la continuité des études décrites dans le chapitre **IV**, nous avons préparé une famille de *tris*-fullérodendrimères liquides-cristallins chiraux de type *Janus* (figure 55). Le design est basé sur l'observation suivante : le composé **39** (voir chapitre IV) présente une phase SmA à condition qu'il comporte un dendron poly(aliphatique ester) de troisième génération et un dendron poly(aryle ester) de première génération. Nous avons donc décidé de maintenir ce rapport des générations pour la synthèse de série de *tris*-fullérodendrimères en espérant obtenir des fullérodendrimères possédant une phase SmC\*.

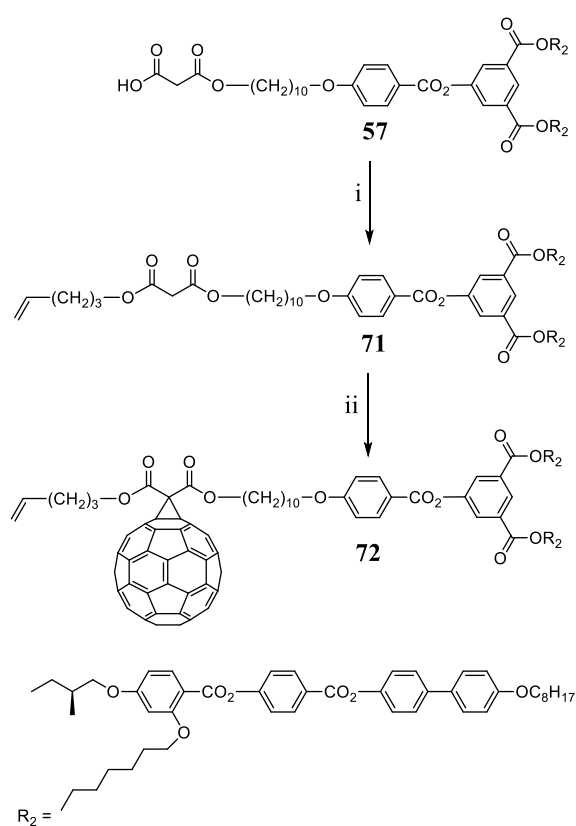


**Figure 55.** *Tris*-fullérodendrimères ciblés de type *Janus*.

## V.2. Synthèse des oléfines

Nous utilisons les oléfines de type I (composés **29** et **31**) et de type II (composés **33** et **34**) décrites dans le chapitre III. Dans cette partie, nous décrivons la synthèse des nouvelles oléfines de type I **71** et **72** (schéma 12).

La réaction entre **57** et le pent-4-én-1-ol en présence de DCC et de DPTS dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> donne le composé **71** avec un rendement de 86%. Le C<sub>60</sub> est additionné à **71** par la réaction de Bingel en présence de I<sub>2</sub> et de DBU dans du 1-chloronaphtalène pour obtenir le **72**.

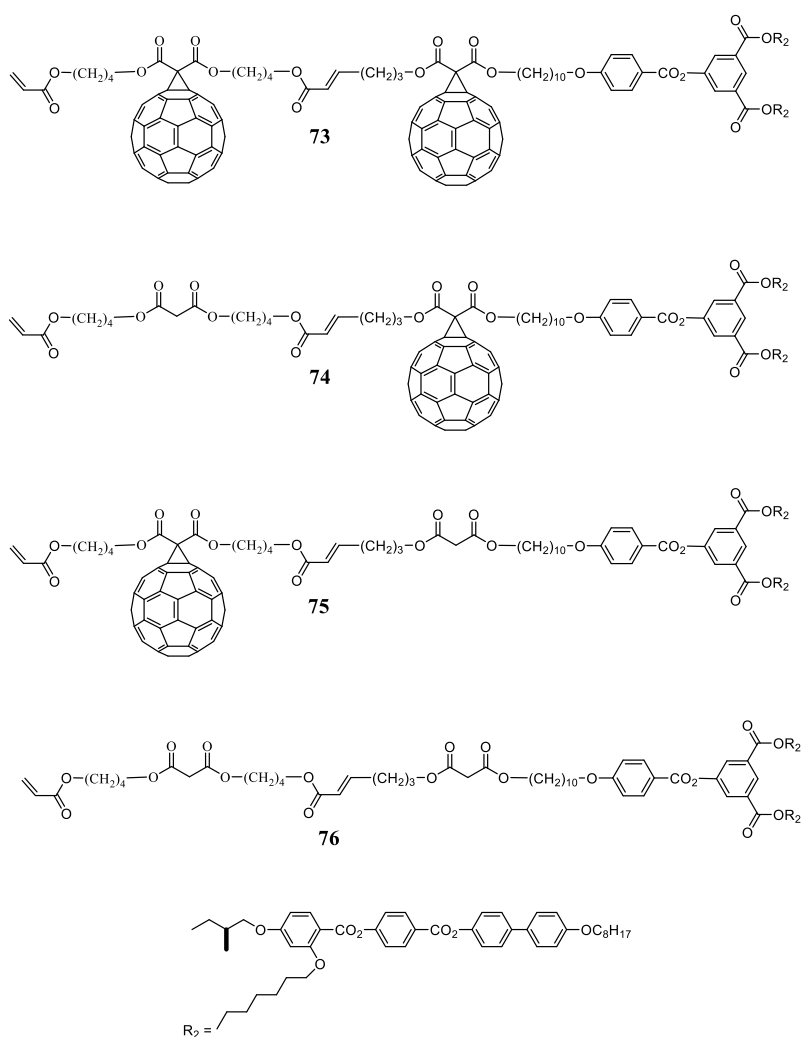


**Schéma 12.** Synthèse des oléfines de type I. Réactifs et conditions: (i) Pent-4-én-1-ol, DPTS, DCC, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a., 24 h; 86%; (ii) C<sub>60</sub>, I<sub>2</sub>, DBU, 1-chloronaphtalène, t.a., 15 min, 44%.

## V.3. Synthèse des intermédiaires

Les composés **73-76** (figure 56) sont préparés par la réaction de métathèse croisée avec des rendements de 20 à 43%. Un mélange d'oléfines de type I et de type II est agité pendant une heure dans du ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl sous micro-ondes à 100 °C en présence du catalyseur de Hoveyda-Grubbs de deuxième génération et d'iodure de cuivre. Hormis les produits désirés, nous avons

également obtenu des sous-produits dû à la présence de deux fonctions oléfiniques dans la structure des oléfines de type II. Par exemple, la réaction de métathèse entre **72** portant une fonction oléfine de type I et **34** possédant deux groupes oléfiniques de type II fournit le produit désiré **73** avec un rendement de 36% et un sous-produit **73a** avec un rendement de 5% (schéma 13). La réaction de métathèse entre **72** et **34** dans un rapport 2:1 conduit au composé **73a** malgré l'adjonction d'oléfine **34** en excès. Ce phénomène survient également pour les synthèses des composés **74-76**. La purification des produits désirés nécessite l'utilisation d'une colonne d'exclusion stérique SEC (Biorad SX1, toluène) et d'une couche épaisse de silice.



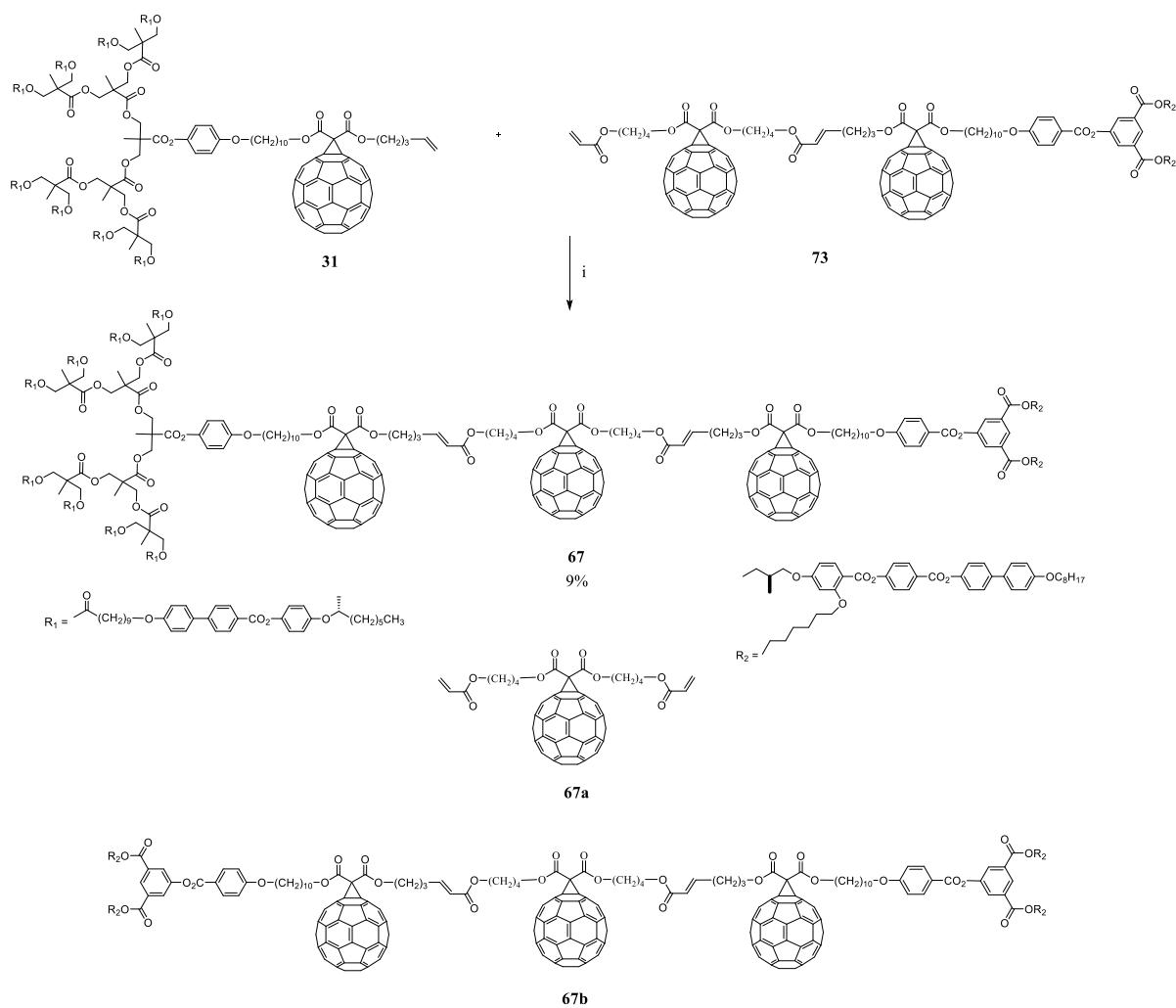
**Figure 56.** Structures des intermédiaires **73-76**.



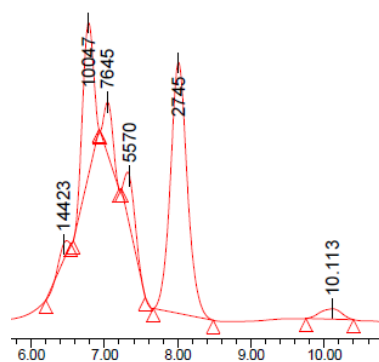
#### V.4. Synthèse des produits finaux

Les composés **67-70** sont préparés par la seconde réaction de métathèse croisée avec un faible rendement de 6 à 10% (schémas 14 et 15). Le faible rendement obtenu peut être expliqué par la difficulté de la purification ainsi que par la formation des sous-produits.

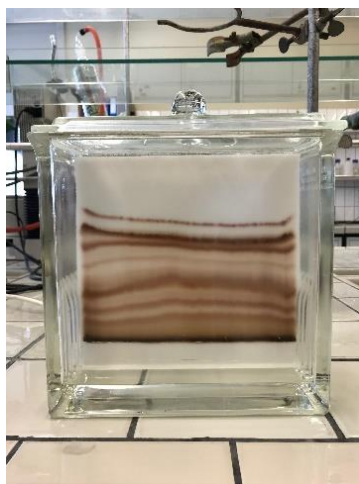
Le chromatogramme GPC de la réaction de métathèse croisée entre **73** et **31** montre six pics au lieu de trois pics correspondant aux deux produits de départ (les oléfines **73** et **31**) et au produit formé **67** (figure 57). Cela signifie qu'il y a de nombreux sous-produits après la réaction de métathèse croisée au schéma 14. Les quatre pics avec les temps de rétention de 6,442 (M=14423), 6,784 (M=10047), 7,042 (M=1645) et 8,011 min (M=2745) correspondent au produit de l'homodimérisation de **31**, au produit désiré **67** ainsi qu'aux deux produits de départ **31** et **73**, respectivement. Nous nous sommes intéressés à l'isolation des deux sous-produits **67a** et **67b** (temps de rétention de 7,342 et 10,113 min, respectivement) ainsi que du produit désiré **67**. Après plusieurs couches épaisses de silice et colonnes SEC (biorad SX1, toluène), les deux sous-produits **67a** et **67b** sont partiellement obtenus en faibles quantités. La figure 58 présente la purification du mélange réactionnel de **67** par une couche épaisse de silice avec le mélange cyclohexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc (7,5/2/1). La structure des deux sous-produits est vérifiée par RMN, spectrométrie de masse et GPC (par comparaison avec des produits préalablement obtenus). La formation des deux sous-produits peut être expliquée de la manière suivante (figure 59) : le mécanisme débute par cycloaddition entre la fonction oléfine de type IV de **73** et le catalyseur de Hoveyda-Grubbs II pour former l'intermédiaire métallacyclobutane (figure 59a). Cependant, il faut remarquer que les oléfines de type IV ne réagissent en général pas dans les réactions de métathèse à cause des effets stériques et d'une déficience d'électrons. Ensuite, la rétrocycloaddition conduit au composé **67a** et l'espèce active **b**. Cette espèce se lie à la fonction oléfinique de type II de **73** pour donner l'intermédiaire métallacyclobutane (figure 59c) suivi d'une rétrocycloaddition qui libère par la suite le sous-produit de couplage **67b**. Nous avons essayé d'effectuer la réaction de métathèse croisée entre **73** et **31** dans du ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl à température ambiante en présence du catalyseur de Hoveyda-Grubbs II et d'iodure de cuivre. Un résultat similaire a été observé.



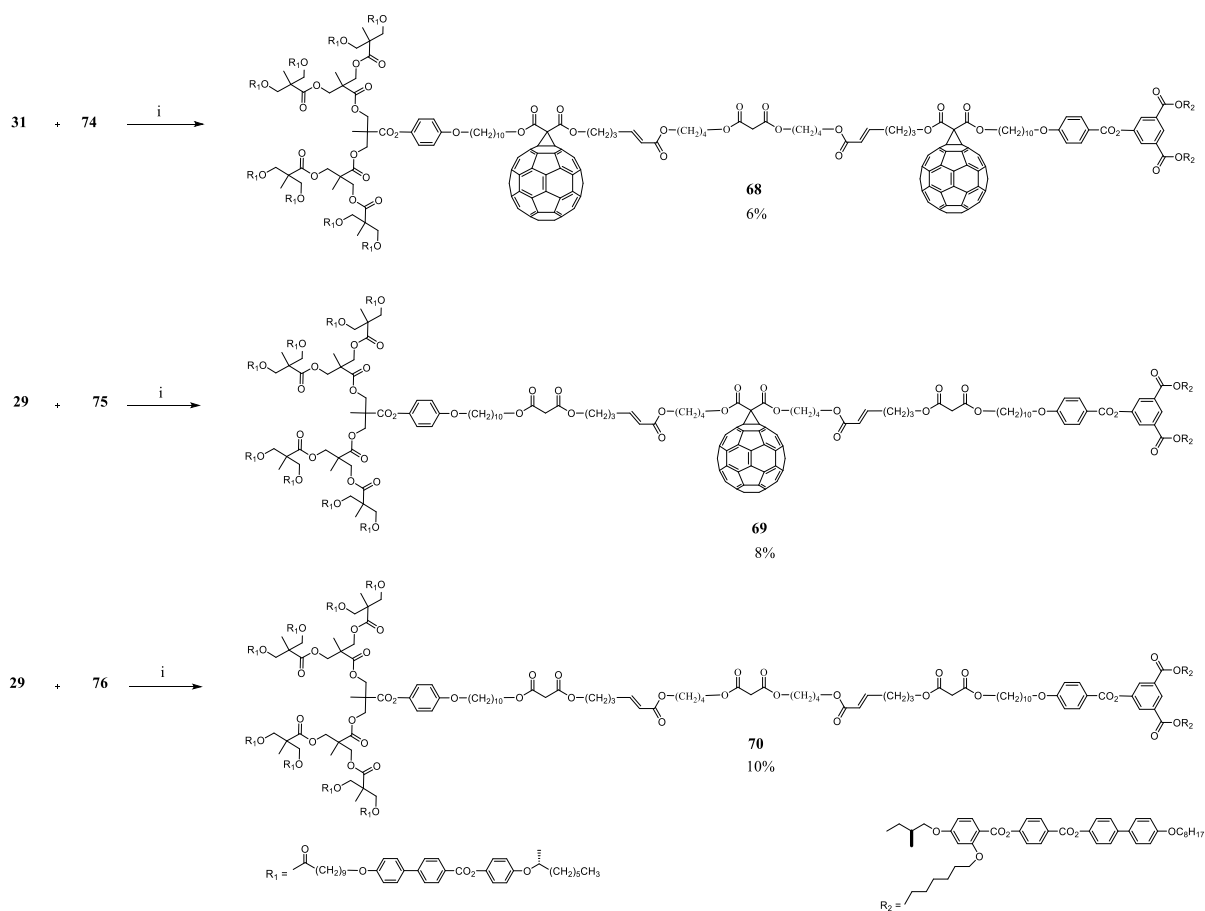
**Schéma 14.** Synthèse du composé **67** par la réaction de métathèse croisée. Réactifs et conditions: i) catalyseur de Hoveyda-Grubbs II, CuI, ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, 100 °C, micro-ondes, 1 h.



**Figure 57.** Chromatogramme GPC (UV, THF) du mélange réactionnel du schéma 14.



**Figure 58.** Purification de **67** par la couche épaisse de silice avec le mélange cyclohexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc (7,5/2/1).



**Schéma 15.** Synthèse des composés **68-70** par la réaction de métathèse croisée. Réactifs et conditions: i) catalyseur de Hoveyda-Grubbs II, CuI, ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, 100 °C, micro-ondes, 1 h.

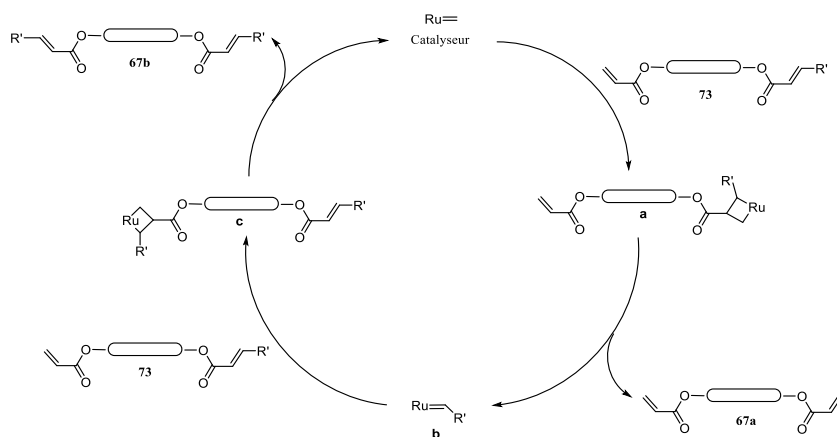


Figure 59. Mécanisme proposé de la réaction secondaire.

## V.5. Caractérisation

### V.5.1. Caractérisation par les spectres de masse et RMN

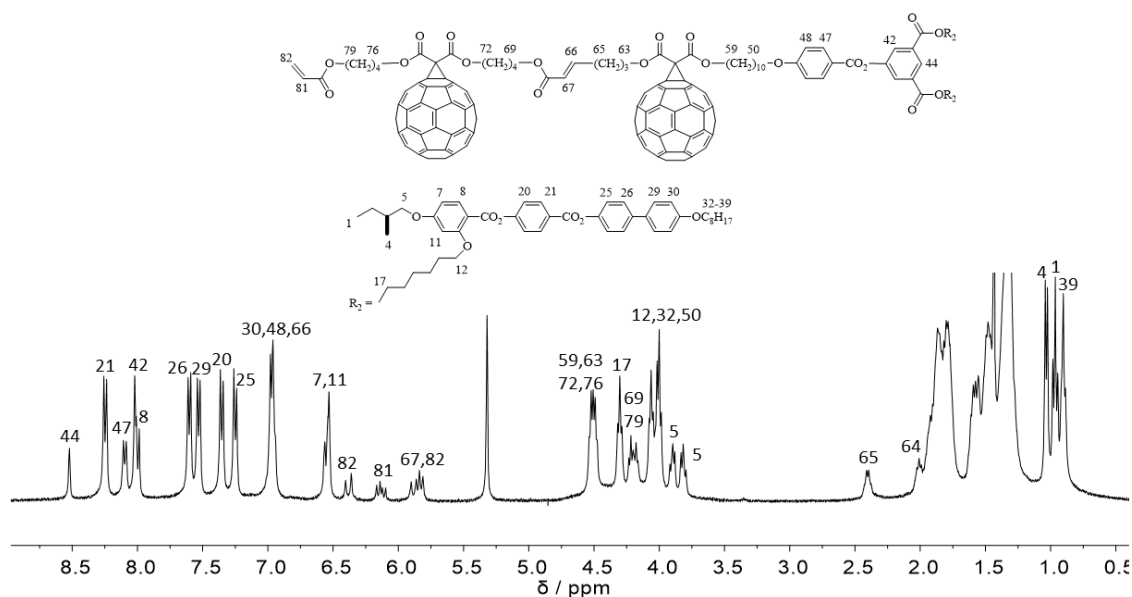
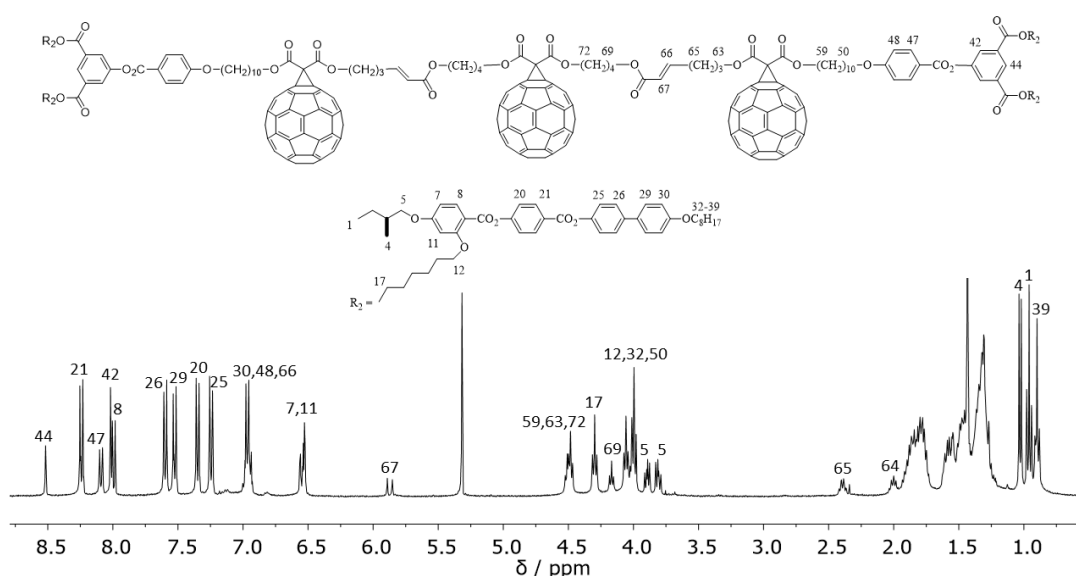


Figure 60. Spectre RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) du composé **73**.

La structure de **73** est assurée par la position et le nombre des protons oléfiniques dans le spectre RMN-<sup>1</sup>H (figure 60). Les deux doublets à 5,82 et 5,88 ppm correspondent aux protons H<sub>67</sub> et H<sub>82-cis</sub> avec des constantes de couplage de  $J_{trans} = 15,7$  et  $J_{cis} = 10,4$  Hz. Le proton H<sub>81</sub> présente une résonance sous la forme d'un doublet de doublet à 6,13 ppm avec  $J_{trans} = 17,3$  et  $J_{cis} = 10,4$  Hz. Le signal du proton H<sub>82-trans</sub> apparaît sous la forme d'un doublet à 6,38 ppm avec  $J_{trans} =$

17,3 Hz. Le proton  $H_{66}$  est caché par les signaux des protons aromatiques et est donc déterminé par la corrélation entre  $H_{67}$  et  $H_{66}$  sur le spectre COSY. Les autres protons sont également identifiés par les spectres RMN 1D et 2D.

Le spectre du composé **73a** présente un doublet à 5,87 ppm qui correspond au proton oléfinique  $H_{67}$  avec une constante de couplage  $J_{trans} = 15,7$  Hz (figure 61). Ce doublet intègre pour 2 protons dû à la symétrie de la molécule. Le proton oléfinique  $H_{66}$  est caché par les signaux aromatiques et est visualisé par corrélation entre  $H_{67}$  et  $H_{66}$  sur le spectre COSY. Les autres protons sont également identifiés par les spectres RMN 1D et 2D.

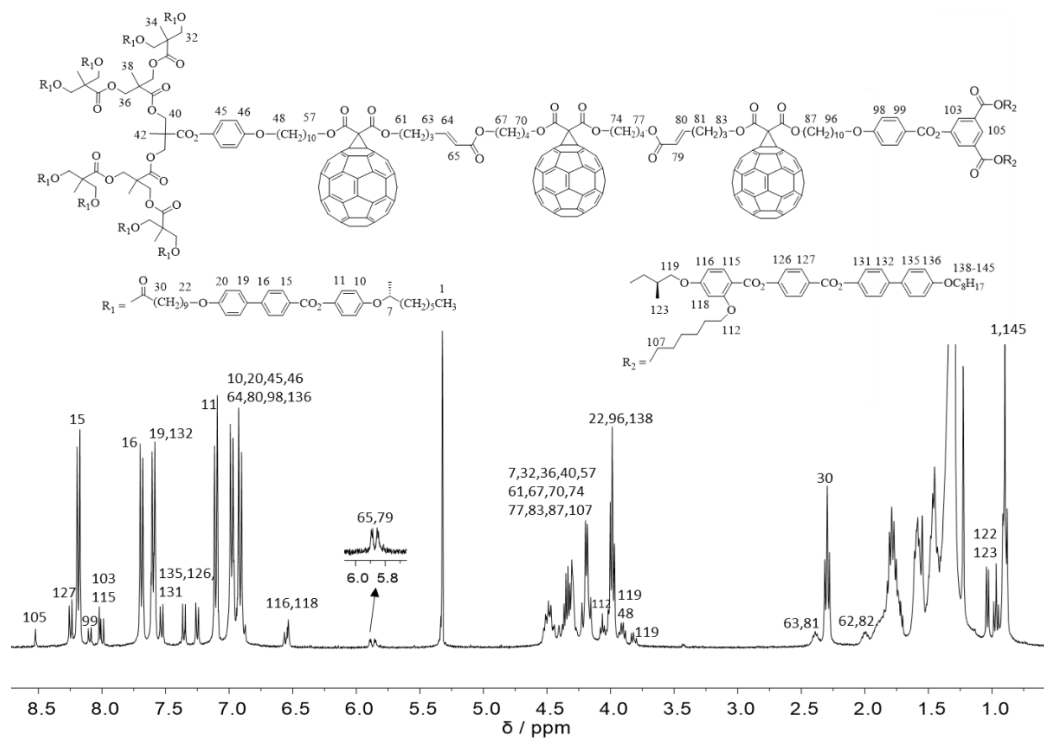


**Figure 61.** Spectre RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) du composé **73a**.

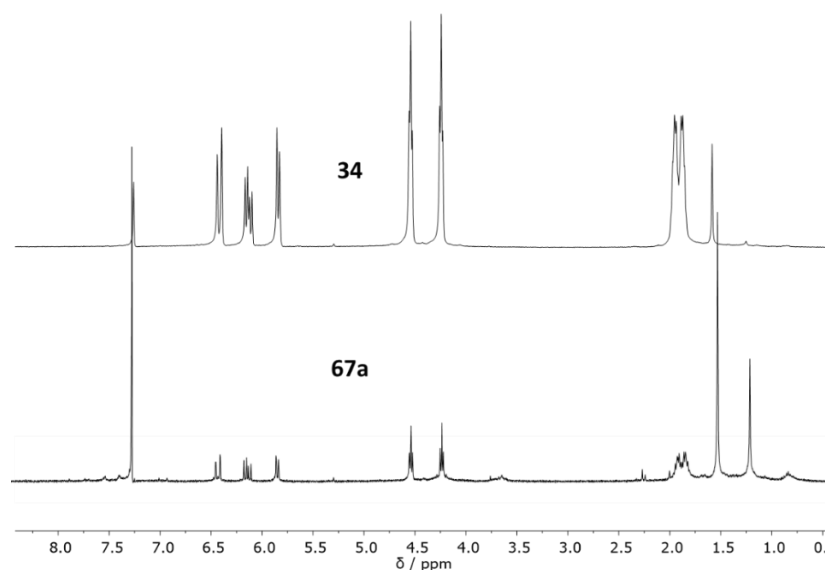
La figure 62 présente le spectre RMN- $^1\text{H}$  du composé **67**. Le signal intégrant pour 2 protons à 5,87 ppm correspond aux protons oléfiniques  $H_{65}$  et  $H_{79}$ . Les protons oléfiniques  $H_{64}$  et  $H_{80}$  sont couverts par les signaux des protons aromatiques et sont ainsi visualisés par corrélation sur le spectre COSY.

La structure de **67a** est vérifiée par la comparaison des spectres RMN- $^1\text{H}$  entre **34** et **67a** (figure 63) ainsi que par spectres de masse (figure 64). Leurs spectres RMN- $^1\text{H}$  sont identiques. Le spectre de masse de **67a** présente un pic moléculaire  $m/z$  1074,114 ( $[\text{M}]^+$ ) similaire à celui du composé **34** ( $m/z$  1074,1035).

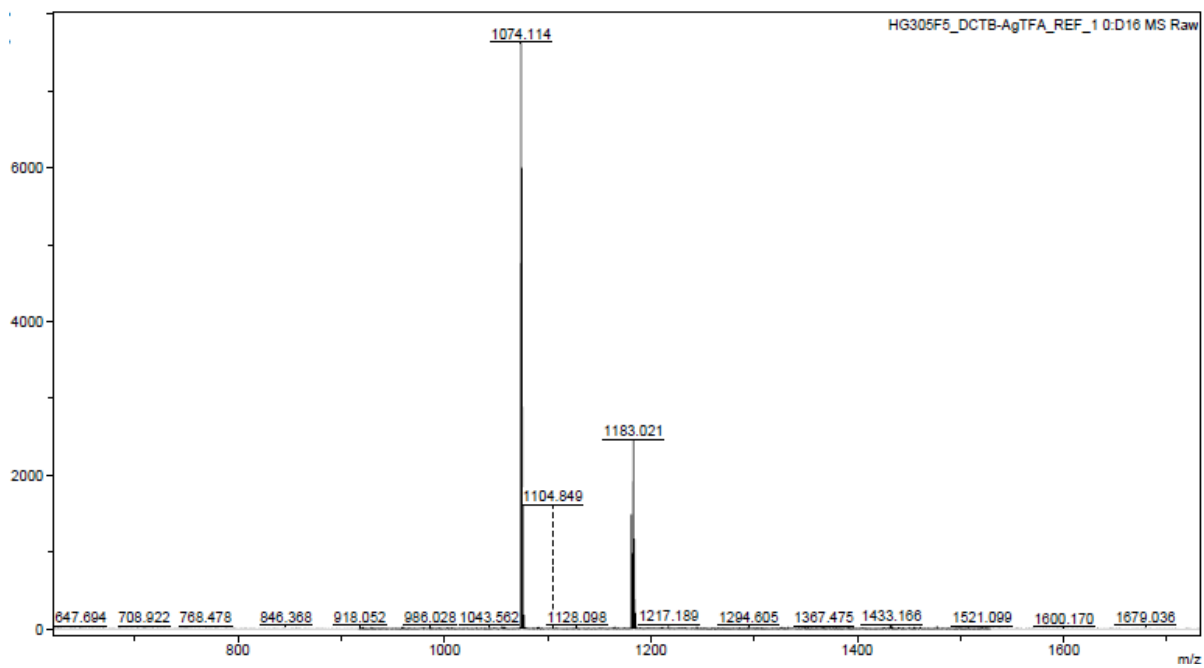
De même, la structure du sous-produit **67b** est vérifiée en comparant les spectres de **73a** et **67b** (figures 65 et 66). Le spectre RMN-<sup>1</sup>H de **67b** est similaire à celui du composé **73a**. Le spectre de masse de **67b** montre un pic m/z 6616,710 ([M+Ag]<sup>+</sup>) identique à celui du composé **73a** (m/z 6616,876).



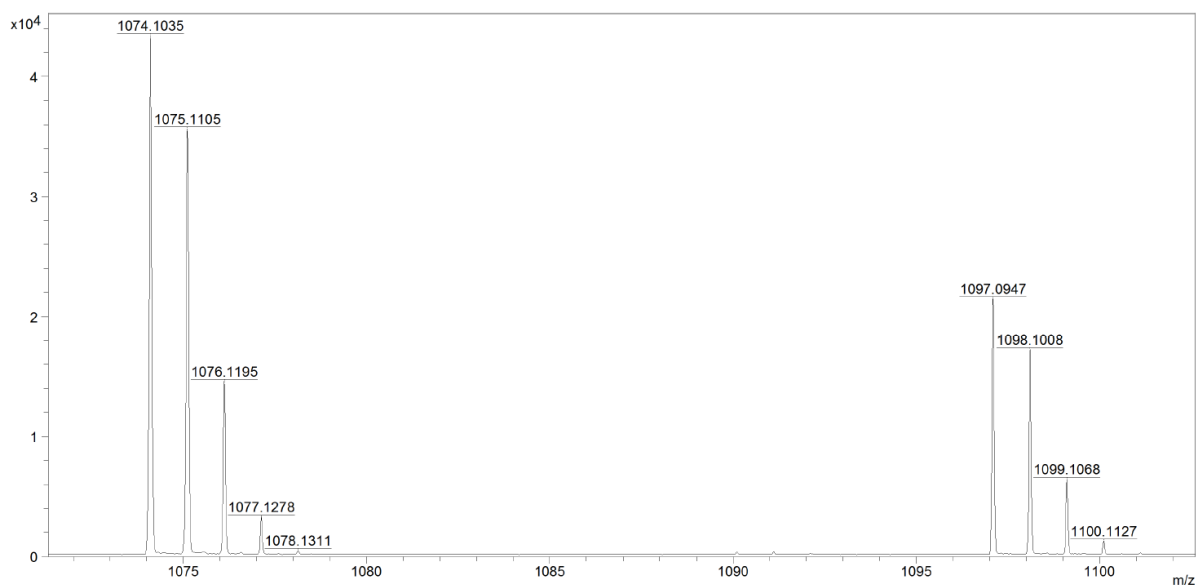
**Figure 62.** Spectre RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) du composé **67**.



**Figure 63.** Spectres RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) des composés **34** et **67a**.

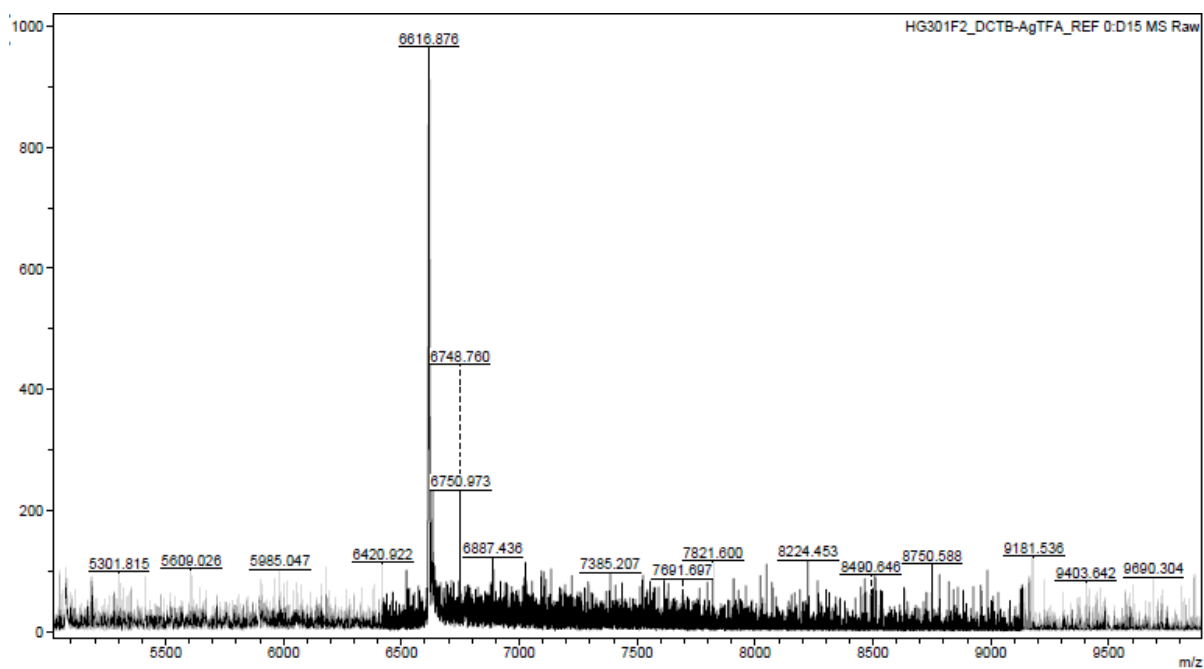


(a)

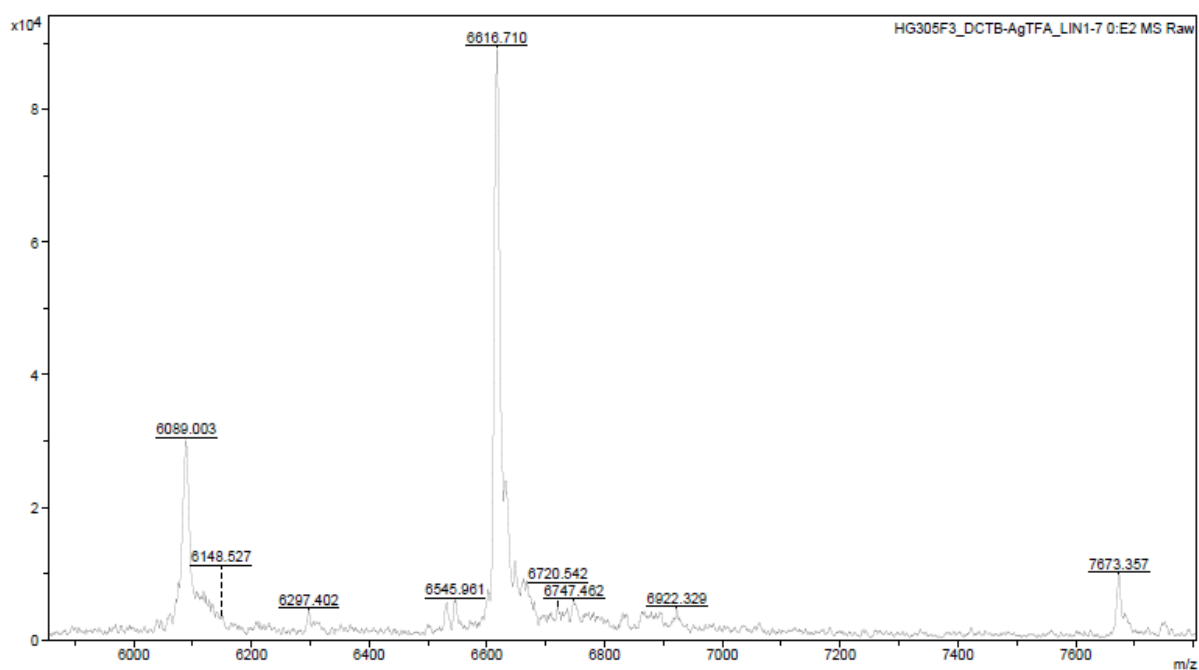


(b)

**Figure 64.** Spectres de masse (MALDI, mode positif) des composés **67a** (a) et **34** (b).

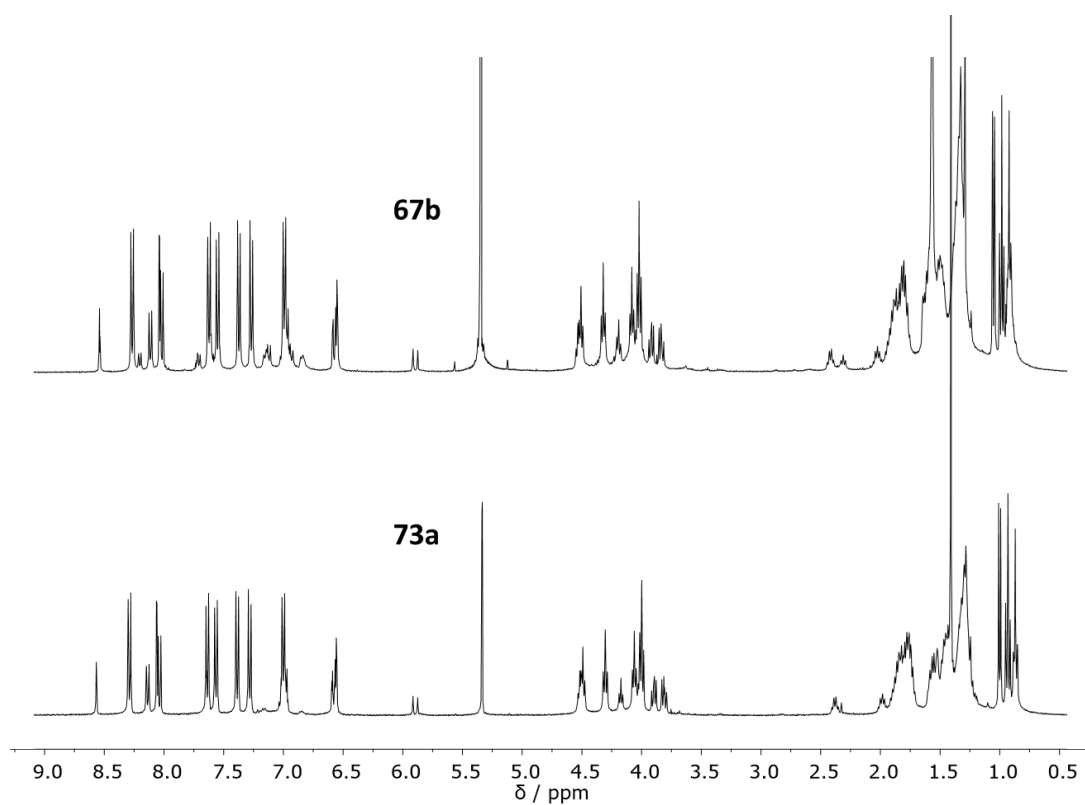


(a)



(b)

**Figure 65.** Spectres de masse (MALDI, mode positif) des composés **73a** (a) et **67b** (b).



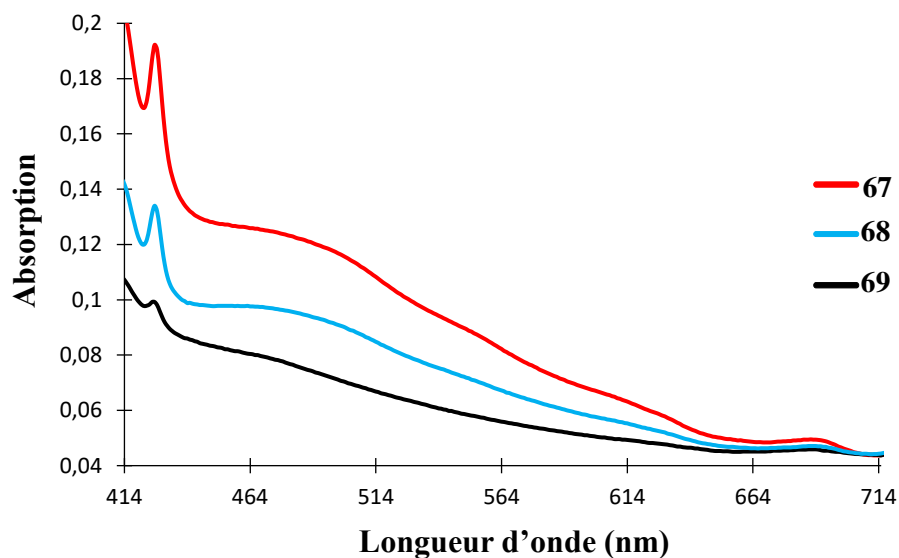
**Figure 66.** Spectres RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) des composés **73a** et **67b**.

### V.5.2. Spectroscopie UV-visible

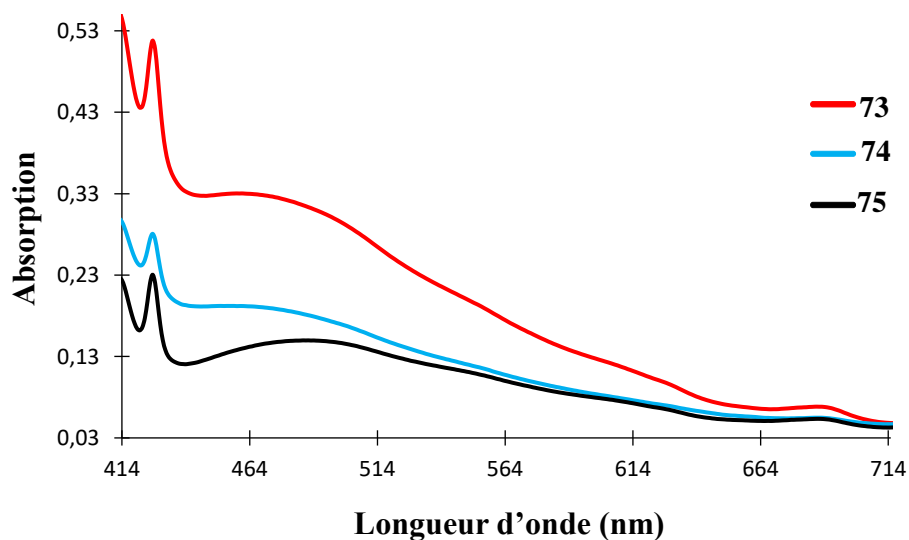
**Tableau 8.** Bandes d'absorption UV-visibles des composés **67-69** et **73-75**.

Composé	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ (l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> )
<b>67</b>	426	1436
	687	370
<b>68</b>	426	1051
	688	369
<b>69</b>	426	722
	688	334
<b>73</b>	426	779
	688	103
<b>74</b>	426	439
	687	86
<b>75</b>	426	342
	687	79

Les analyses par spectroscopie UV-visible ont été effectuées dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour confirmer la formation de *mono*-adduits du  $\text{C}_{60}$ . Les longueurs d'onde et les coefficients d'absorption molaires des composés **67-69** et **73-75** sont rassemblés dans le tableau 8. Les spectres UV-visibles (figures 67 et 68) montrent que tous les produits sont des *mono*-adduits et que les composés *bis*- et *tris*-fullerènes présentent des coefficients molaires deux ou trois fois supérieurs à ceux des *mono*-adduits.



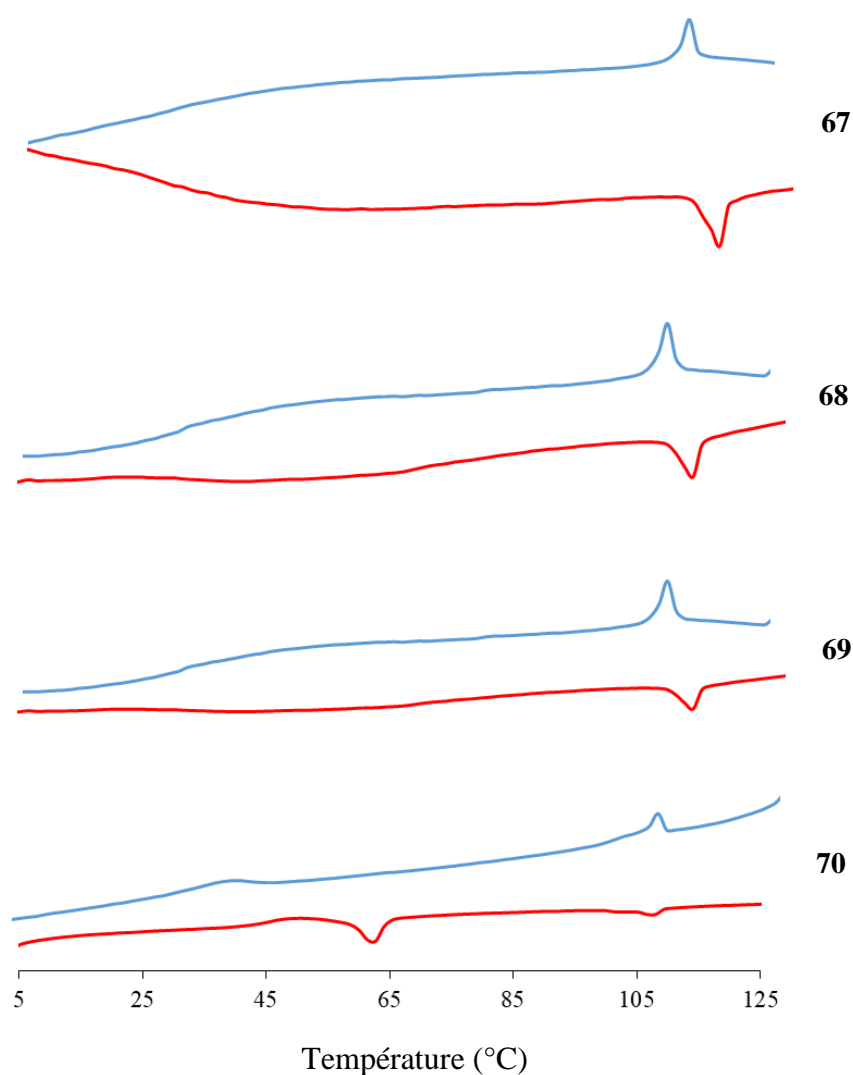
**Figure 67.** Spectres UV-visibles des fullérodendrimères **67-69** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).



**Figure 68.** Spectres UV-visibles des fullérodendrimères **73-75** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

### V.5.3. Propriétés liquides-cristallines

Les propriétés mésomorphes et thermiques des composés **67-70** ont été étudiées par microscopie optique à lumière polarisée (POM) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) avec trois cycles de chauffage-refroidissement. Les températures et enthalpies sont obtenues par DSC au deuxième chauffage avec une vitesse de 10 °C/min. Les températures et enthalpies de transition des produits finaux **67-70** sont rassemblés dans le tableau 9 et la figure 69 montre leurs thermogrammes DSC.



**Figure 69.** Thermogrammes DSC des composés **67-70**, deuxième chauffage (courbe rouge) et deuxième refroidissement (courbe bleue).

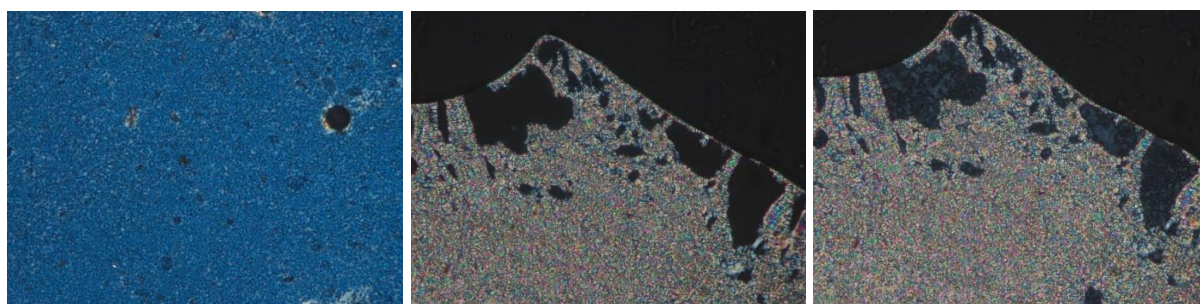
**Tableau 9.** Températures et enthalpies de transition des composés **67-70**.

Composé	Transitions	T/°C	$\Delta H/kJ \cdot mol^{-1}$
<b>67</b>	SmA $\rightarrow$ I	112	13,0
<b>68</b>	SmA $\rightarrow$ I	110	11,8
<b>69</b>	SmA $\rightarrow$ I	110	12,2
<b>70</b>	SmC* $\rightarrow$ SmA	65	41,2
	SmA $\rightarrow$ N*	90 <sup>a</sup>	-
	N* $\rightarrow$ I	106	6,0

SmC\*: phase smectique C chirale, SmA: phase smectique A, N\*: phase nématique chirale, I: liquide isotrope. <sup>a</sup>Transition observée par POM. Les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage.

Le *tris*-malonate **70** présente une phase SmC\* (textures *schlieren* et coniques focales), une phase SmA (coniques focales et zones homéotropes) ainsi qu'une phase N\* (texture plane de Granjean) (figure 70). Cependant, en présence d'une à trois unités C<sub>60</sub>, les composés **67-69** développent uniquement une phase SmA (figure 71). L'ajout du C<sub>60</sub> défavorise la formation de la phase N\* en accord avec les résultats décrits dans le chapitre IV. Le comportement mésomorphe des fullérodendrimères **67-69** est essentiellement gouverné par les dendromésogènes poly(aliphatiques esters).

Les températures d'isotropisation mesurées par DSC montrent également l'influence du C<sub>60</sub> sur la stabilité des mésophases. Les trois fullérodendrimères **67-69** présentent des températures d'isotropisation qui sont légèrement supérieures à celle du *tris*-malonate **70**. Ce dernier présente une température d'isotropisation à 106 °C. Lors de l'ajout d'une à trois unités C<sub>60</sub> (composés **67-69**), la température d'isotropisation augmente de 4 à 6 °C. Ces résultats tendent à montrer une stabilisation provenant de l'ajout du C<sub>60</sub>. De plus, le *tris*-fullerène **67**, le *bis*-fullerène **68** et le *mono*-fullerène **69** présentent la même température d'isotropisation. Ce comportement montre que l'augmentation de nombre de C<sub>60</sub> n'influence pas la stabilité de la mésophase.

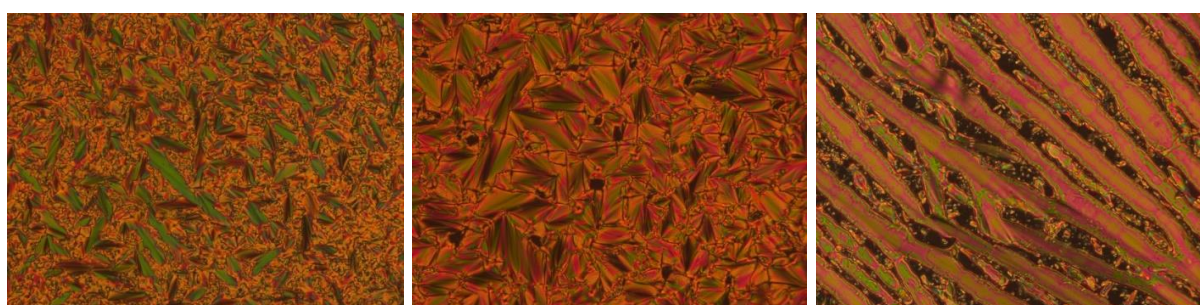


a

b

c

**Figure 70.** Textures des phases (a) N\* à 105 °C, (b) SmA à 74 °C et (c) SmC\* à 63 °C du composé **70**.



a

b

c

**Figure 71.** Textures de la phase SmA (a) du composé **67** à 106 °C, (b) du composé **68** à 108 °C et (c) du composé **69** à 109 °C.

## V.6. Conclusion

Une famille de *tris*-fullérodendrimères chiraux de type *Janus* est préparée *via* la réaction de métathèse croisée d'oléfines (micro-ondes). La difficulté des purifications ainsi que la compétition avec des réactions secondaires conduisent à des rendements faibles de 6 à 10%.

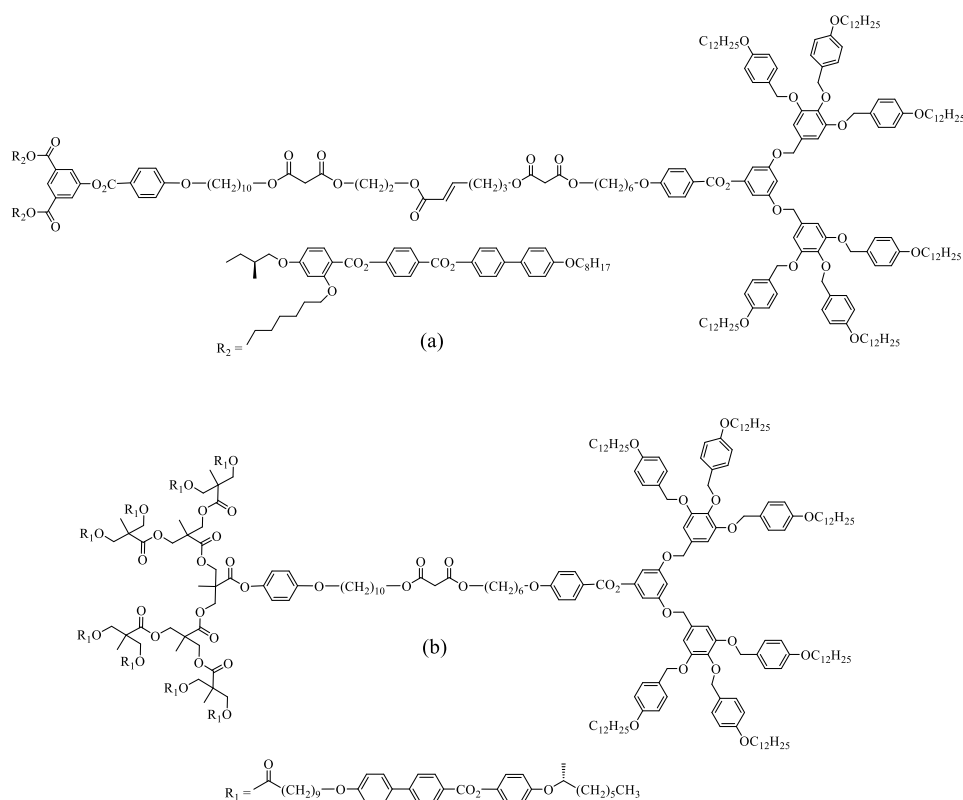
Tous les produits **67-70** présentent des propriétés mésomorphes qui sont dictées par les mésogènes linéaires. La présence du C<sub>60</sub> (**67-69**) supprime la phase SmC\*. Ce comportement est en accord avec les résultats décrits dans les chapitres III et IV. Finalement, l'augmentation du nombre de C<sub>60</sub> n'influence pas la stabilité de l'état mésomorphe.

**VI. *TRIS*-[60]FULLERODENDRIMERES LIQUIDES-  
CRISTALLINS CHIRAUX DE TYPE *JANUS* CONTENANT  
TROIS TYPES DE MESOGENES**

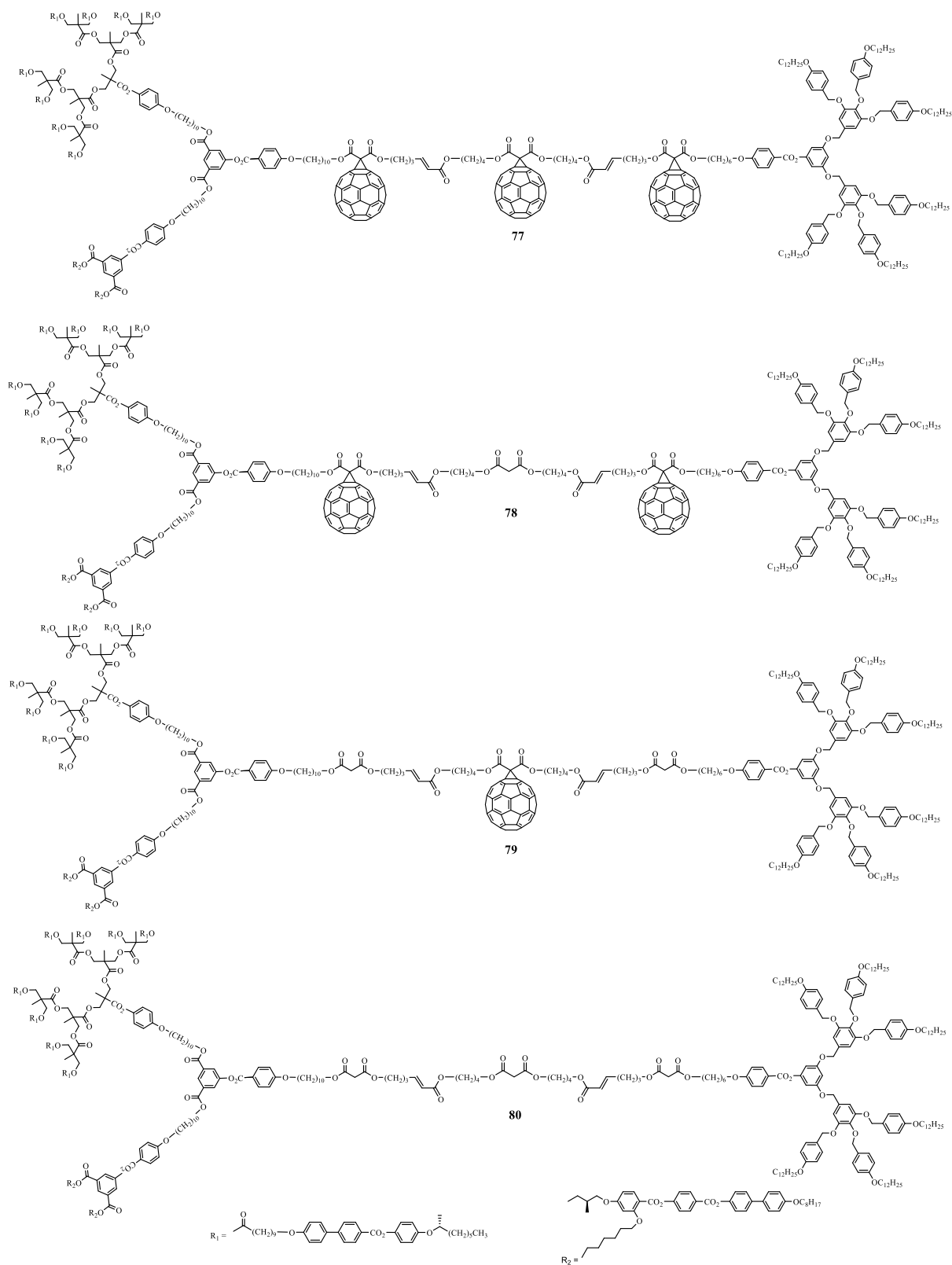


## VI.1. Introduction

Dans cette partie, nous avons développé, pour la première fois, une famille de *tris*-fullérodendrimères contenant trois types de mésogènes, deux calamitiques et un discotique. Le but du travail est d'obtenir des composés qui peuvent présenter, dans une même séquence, des mésophases lamellaires, nématiques et colonnaires correspondant à la nature des mésogènes utilisés. Une telle séquence n'a jamais été observée. En effet, le composé contenant des mésogènes nématiques et discotiques de la figure 72a présente uniquement une phase colonnaire,<sup>78</sup> et le composé contenant des mésogènes linéaires et discotiques de la figure 72b montre uniquement une phase SmA.<sup>58</sup> Les malonates **38**, **40** et **70** (décrits dans les chapitres IV et V) présentent une phase SmC\*, une phase SmA et une phase N\* en accord avec la nature de deux mésogènes calamitiques utilisés. Nous avons donc préparé une série de *tris*-fullérodendrimères contenant trois mésogènes différents (figure 73) en espérant conserver la phase colonnaire.



**Figure 72.** Structures des dendrimères de type *Janus*.

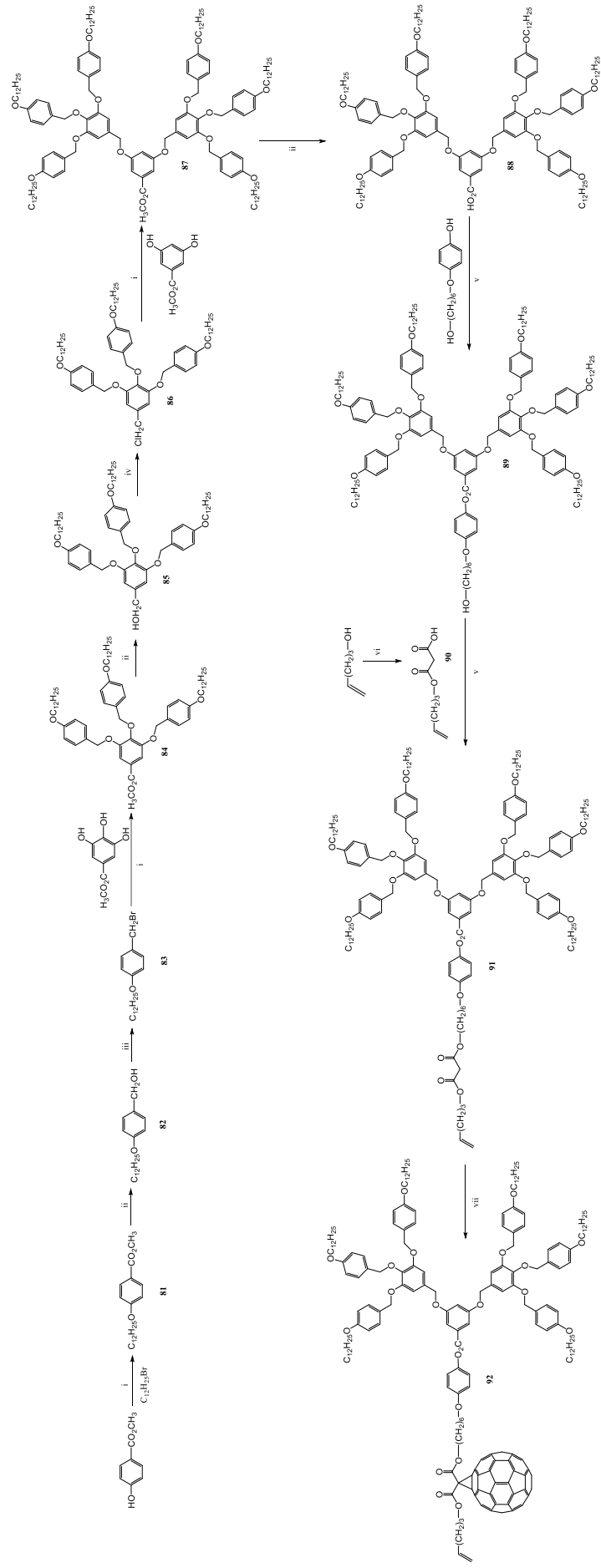


**Figure 73.** Tris-fullérodendrimère cible contenant trois types de mésogènes et ses dérivés.

## VI.2. Synthèse des oléfines

### VI.2.1. Synthèse des dendrimères poly(benzyléthers) oléfiniques de deuxième génération

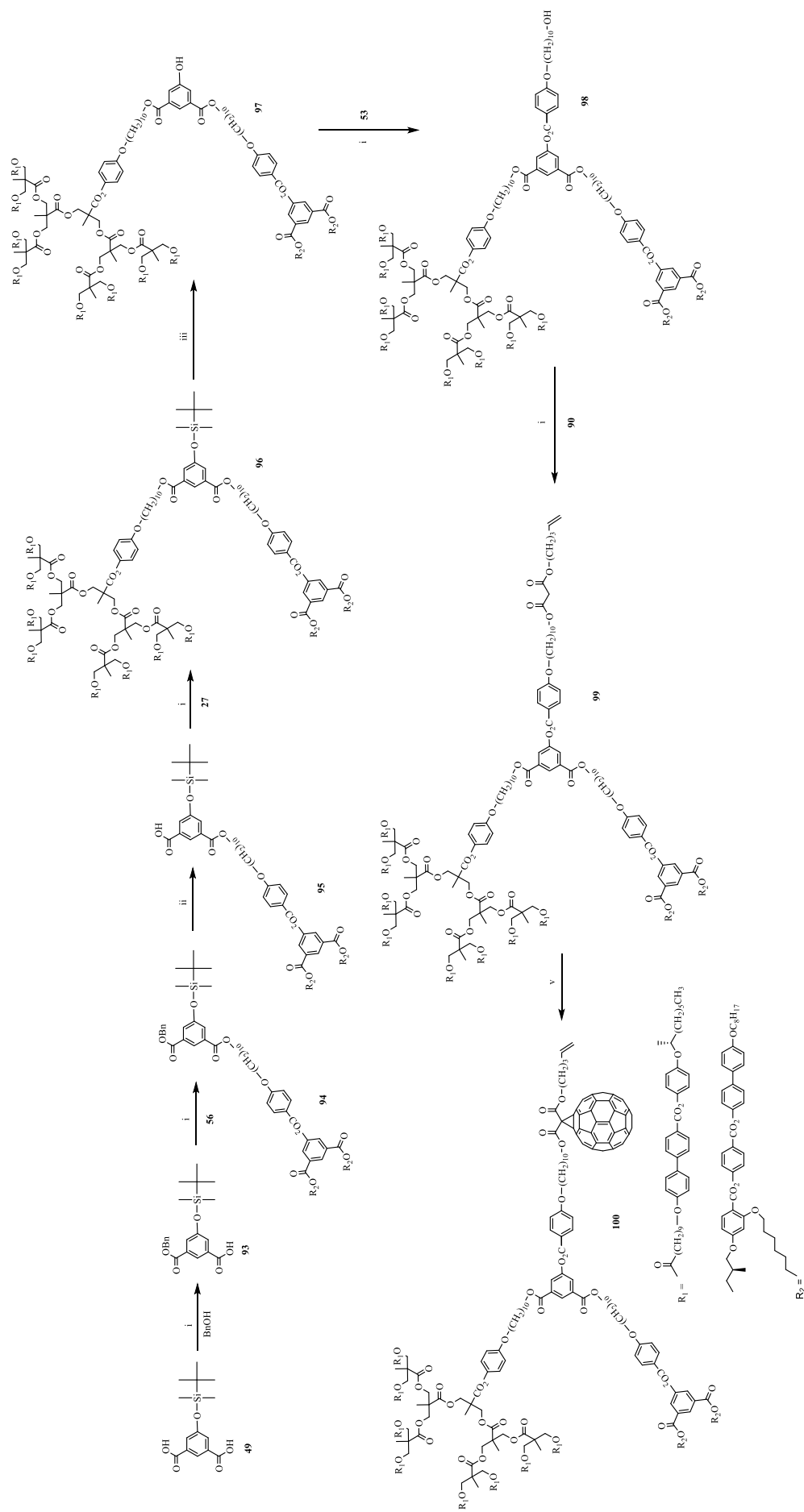
La préparation du dendrimère poly(benzyléther) **88** est basée sur des méthodes décrites par Percec et *al.*<sup>80</sup> (schéma 16). La synthèse débute par la réaction entre le 4-hydroxybenzoate de méthyle et le 1-bromodécane en présence de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et de KI dans la butanone pour conduire à **81**. La réduction de ce dernier par LiAlH<sub>4</sub> dans du THF donne le composé **82** qui est bromé par PBr<sub>3</sub> pour donner **83**. L'éthérisation entre **83** et le gallate de méthyle en présence Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et de KI dans la butanone conduit au composé **84**. Ensuite, le groupe ester est réduit par LiAlH<sub>4</sub> dans du THF pour obtenir **85** qui est immédiatement réagi avec SOCl<sub>2</sub> pour conduire à **86**. Le composé **87** est obtenu par éthérisation entre **86** et le 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle en présence de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et de KI dans la butanone. Puis, l'ester **87** est hydrolysé en présence de NaOH dans un mélange THF/EtOH pour obtenir le dendrimère de deuxième génération **88**. L'estérisation entre **88** et le 4-(6-hydroxyhexyloxy)phénol en présence de DCC et de DPTS dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> conduit au composé **89**. En parallèle, le composé **90** est préparé par la réaction entre le pent-4-én-1-ol et l'acide de Meldrum dans du toluène. Le composé **91** est obtenu par estérisation entre **90** et **89** en présence de DCC et de DPTS dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Enfin, le C<sub>60</sub> est additionné à **91** par la réaction de Bingel en présence de I<sub>2</sub> et de DBU dans du 1-chloronaphthalène pour donner l'oléfine de deuxième génération **92**.



**Schéma 16.** Synthèse des oléfines de type I. Réactifs et conditions: (i)  $Cs_2CO_3$ , KI, butanone, 80 °C, 24 h ; (ii) LiAlH<sub>4</sub>, THF, t.a., 2 h; (iii) PBr<sub>3</sub>,  $CH_2Cl_2$ , 40 °C, 24 h; (iv)  $SOCl_2$ , DTBP,  $CH_2Cl_2$ , t.a., 45 min; (v) DPTS, DCC,  $CH_2Cl_2$ , t.a., 24 h; (vi) acide de Meldrum, toluène, 95 °C, 24 h; (vii)  $C_{60}$ , 1-chloronaphtalène, DBU,  $I_2$ , t.a., 15 min. Rendements **81**: 94%, **82**: 95%, **83**: 96%, **84**: 98%, **85**: 95%, **86**: 89%, **87**: 80%, **88**: 90%, **89**: 91%, **90**: 79%, **91**: 74%, **92**: 41%.

### VI.2.2. Synthèse des oléfines du type I possédant deux mésogènes différents

La synthèse des oléfines du type I comportant les mésogènes calamitiques est présentée dans le schéma 17. Le composé **96** est obtenu par la réaction entre **49** et l'alcool benzylique en présence de DCC et de DPTS dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. L'estérification entre **93** et **56** conduit au composé **64** qui est hydrogéné en présence de Pd/C(en) à température ambiante pour fournir **95**. Le composé **96** contenant deux types de mésogènes est obtenu par la réaction entre **95** et **27** en présence de DCC et de DPTS dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La déprotection du groupe silyle par Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6-7H<sub>2</sub>O dans un mélange THF/H<sub>2</sub>O à 60 °C conduit au composé **97**. La réaction entre **97** et **53** en présence de DCC et de DPTS dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mène au composé **98**. L'estérification entre **98** et **90** en présence de DCC et de DPTS dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> conduit à l'oléfine **99**. Enfin, le fullerène est additionné à **99** par la réaction de Bingel en présence de I<sub>2</sub> et de DBU dans du 1-chloronaphthalène pendant 15 minutes pour donner le fullérodendrimère **100**.



**Schéma 17.** Synthèse des oléfines du type I. Réactifs et conditions: (i) DPTS, DCC,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , t.a., 24 h; (ii) Pd(en)/C,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  (5/1), t.a., 24 h; (iii) Zn( $\text{BF}_4$ ) $\cdot$ 6-7 $\text{H}_2\text{O}$ , THF/ $\text{H}_2\text{O}$  (5/1), 60 °C, 72 h; (iv) acide de Meldrum, toluène, 65 °C, 24 h; (v)  $\text{C}_{60}$ , 1-chloronaphtalène, DBU,  $\text{I}_2$ , t.a., 15 min. Rendements **93**: 65%, **94**: 79%, **95**: 50%, **96**: 99%, **97**: 97%, **98**: 65%, **99**: 83%, **100**: 35%.

### VI.3. Synthèse des produits finaux par deux réactions de métathèse croisée d'oléfines

#### Première réaction

Les composés **101-104** sont préparés par la réaction de métathèse croisée entre les oléfines de type I (composés **91** et **92**) et de type II (composés **33** et **34**) avec des rendements de 14 à 40% (schéma 18). Le mélange d'oléfines est agité pendant une heure dans du  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  sous micro-ondes à 100 °C en présence de catalyseur de Hoveyda-Grubbs II et d'iodure de cuivre.

#### Seconde réaction

Les composés **101-104** sont mis en jeu dans une seconde réaction de métathèse croisée avec **99** et **100** en présence de catalyseur de Hoveyda-Grubbs II et de  $\text{CuI}$  sous micro-ondes pour conduire aux produits finaux **77-80** avec des rendements de 4 à 9% (schéma 19). Les faibles rendements obtenus sont la conséquence des purifications difficiles et de réactions secondaires. La formation des sous-produits est visualisée par GPC (figure 74). Ils ne sont pas isolés (quantités trop faibles). Les oléfines **100** et **101** donnent des temps de rétention de 6,742 (M=10503) et 7,875 min (M=3171), respectivement, et le sous-produit à 7,238 min (M=6215).

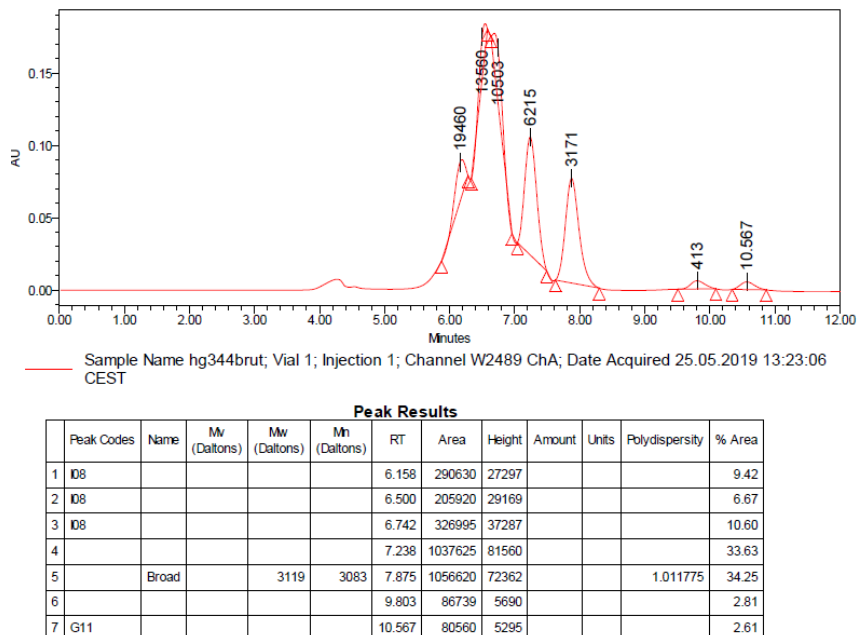
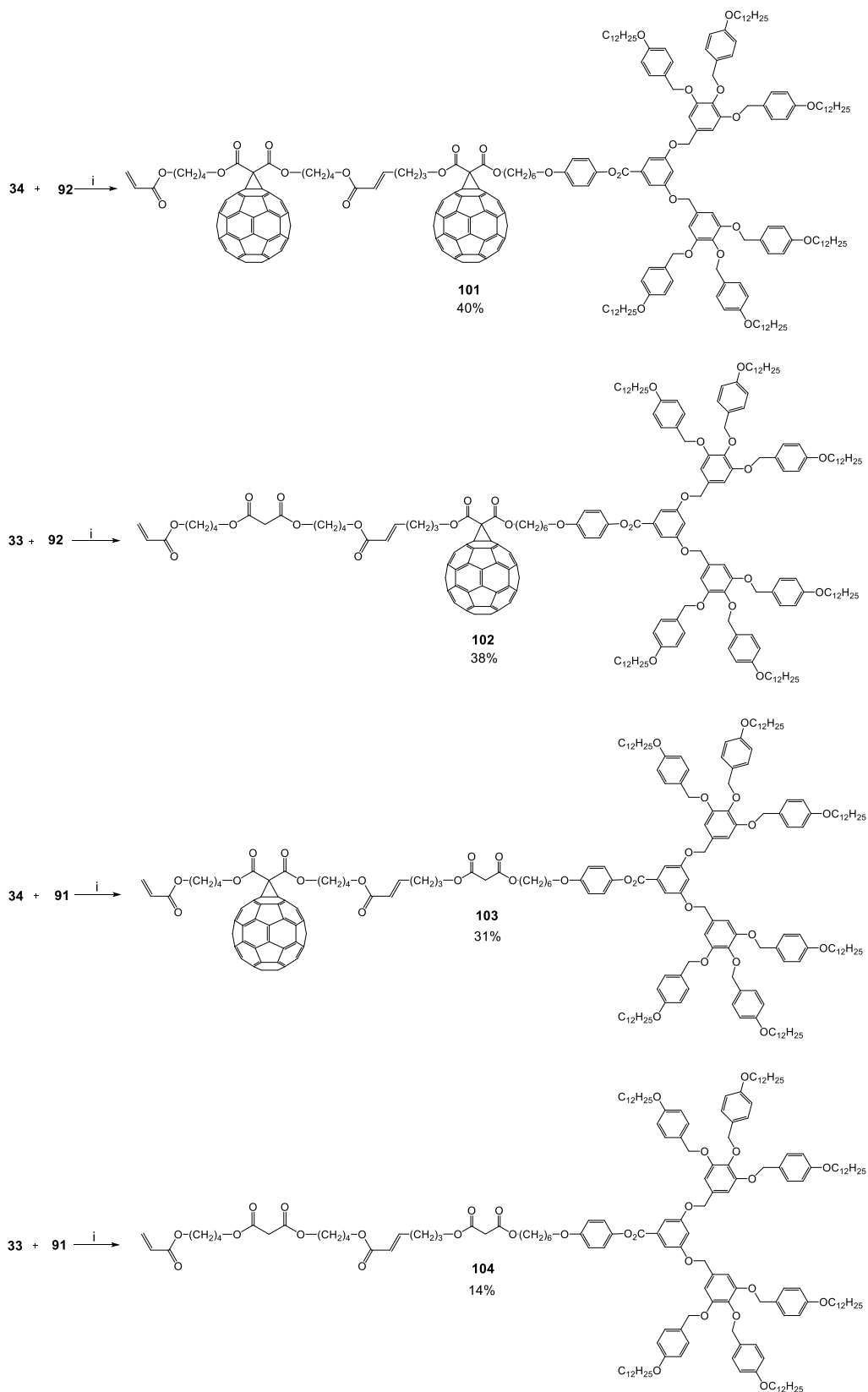
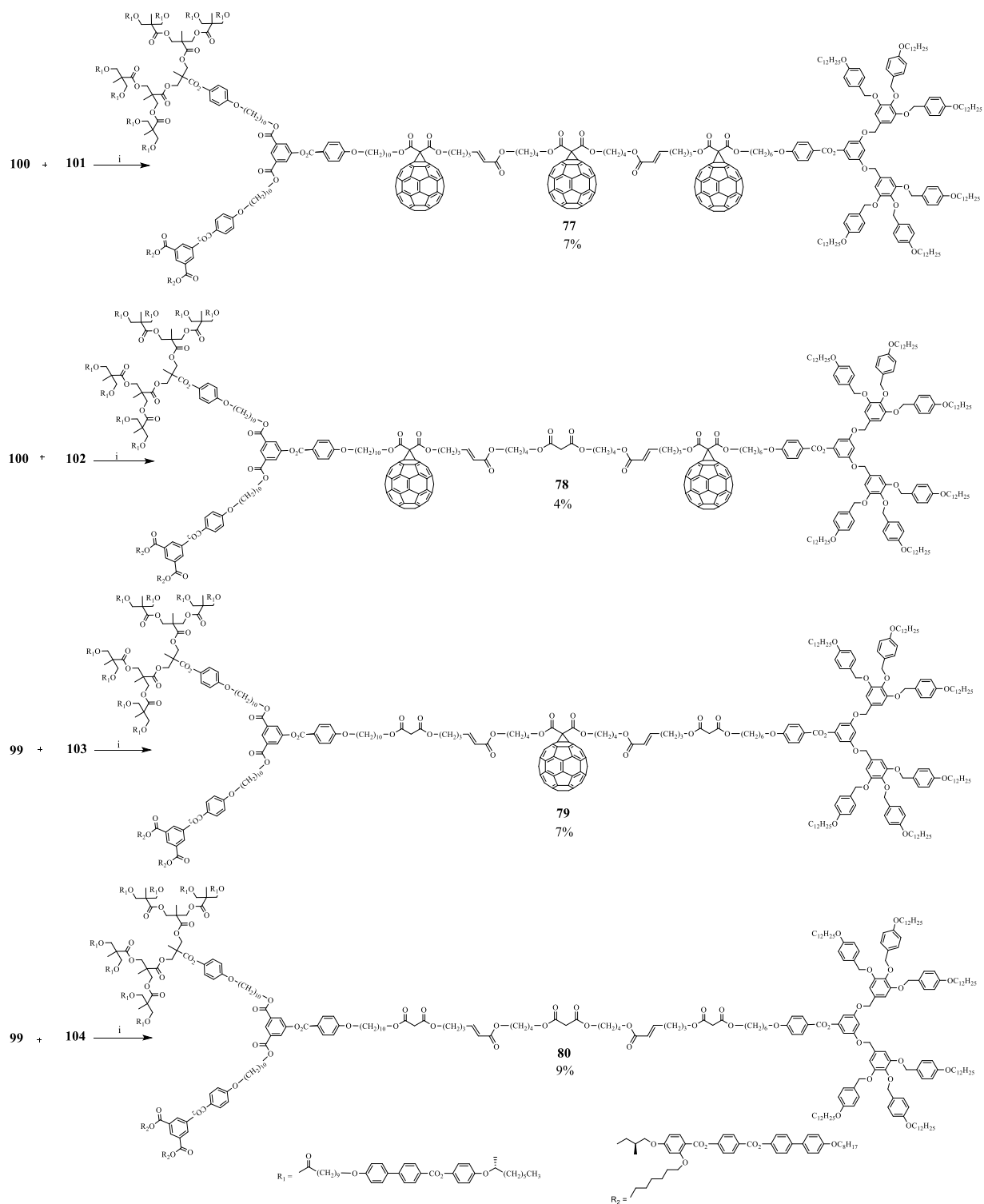


Figure 74. Chromatogramme GPC (UV, THF) du mélange réactionnel entre **100** et **101**.



**Schéma 18.** Synthèse de **101-104** par la première réaction de métathèse croisée. Réactifs et conditions: i) catalyseur de Hoveyda-Grubbs II, CuI, ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, 100 °C, micro-ondes, 1 h.



**Schéma 19.** Synthèse de **77-90** par la seconde réaction de métathèse croisée. Réactifs et conditions: i) catalyseur de Hoveyda-Grubbs II, CuI, ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, 100 °C, micro-ondes, 1 h.

## VI.4. Caractérisation

### VI.4.1. Caractérisation par RMN

La structure de **80** est vérifiée par la position et le nombre des protons oléfiniques dans le spectre RMN-<sup>1</sup>H (figure 75). Le signal intégrant pour 2 protons à 5,87 ppm correspond aux protons oléfiniques H<sub>147</sub> et H<sub>161</sub>. Les protons oléfiniques H<sub>146</sub> et H<sub>162</sub> sont masqués par les signaux aromatiques. Ils sont visualisés par corrélations sur le spectre COSY. Les autres protons sont également identifiés par les spectres RMN 1D et 2D.

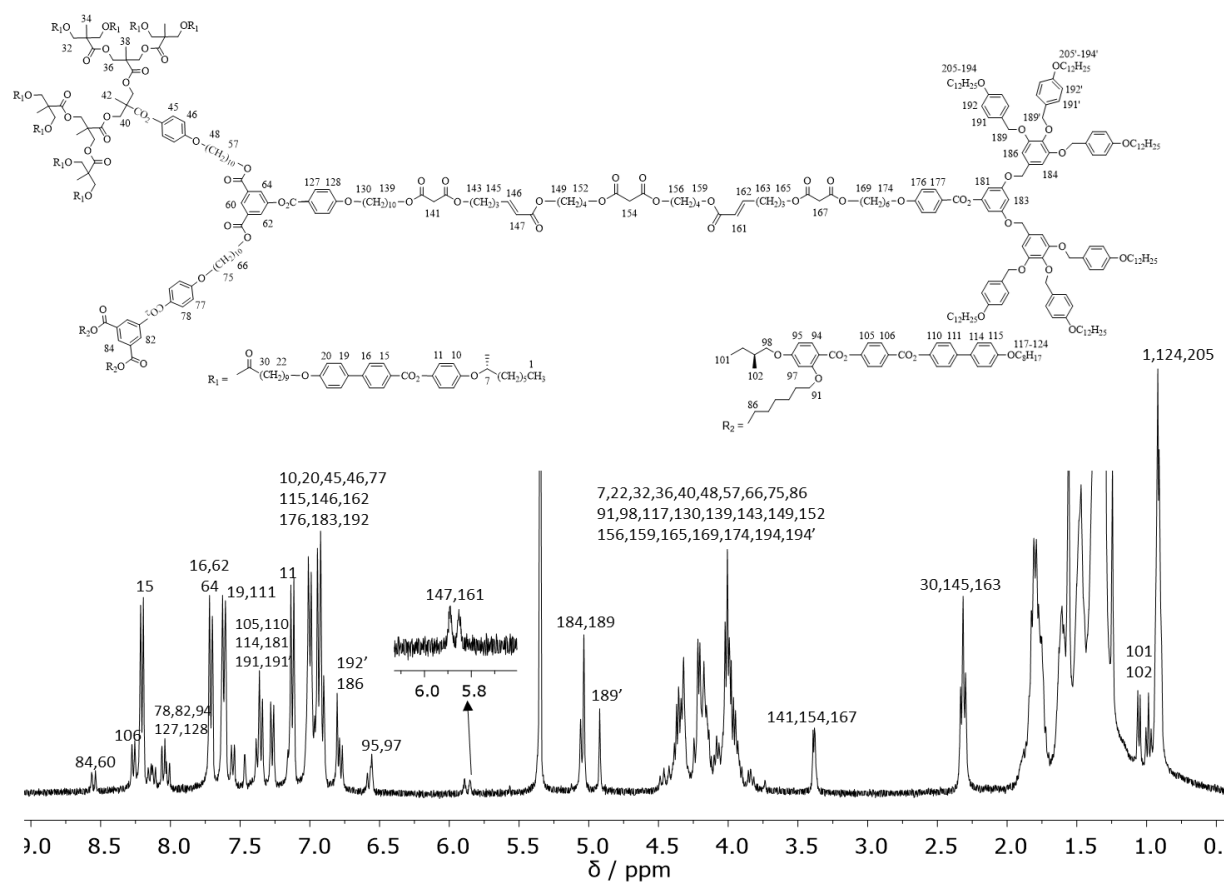


Figure 75. Spectre RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) du composé **80**.

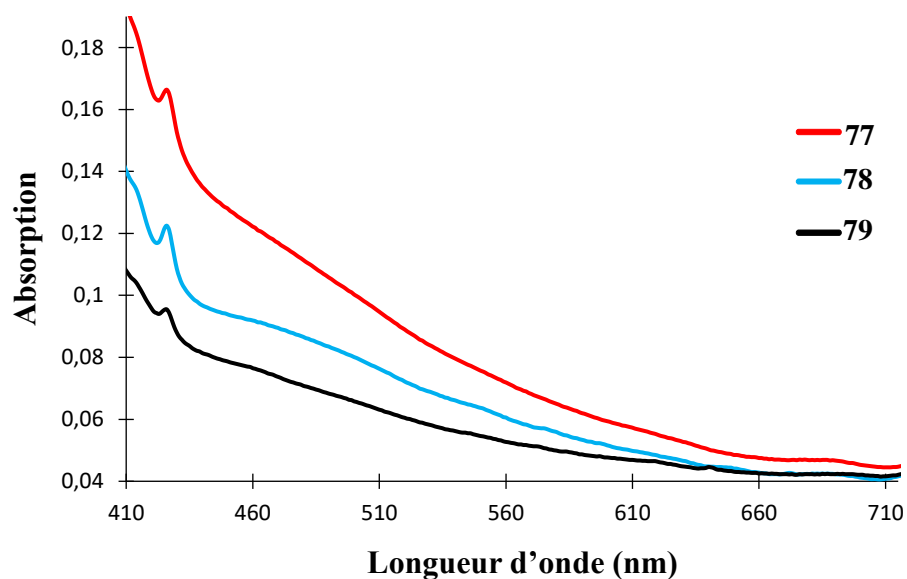
### VI.4.2. Spectroscopie UV-visible

Les analyses par spectroscopie UV-visible ont été effectuées dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pour confirmer la formation de *mono*-adduits du C<sub>60</sub>. Les longueurs d'onde et les coefficients d'absorption molaires des composés **77-79** sont rassemblés dans le tableau 10. Les spectres UV-visibles (figures 76-78) montrent que tous les produits sont des *mono*-adduits. Les composés *bis*- et *tris*-

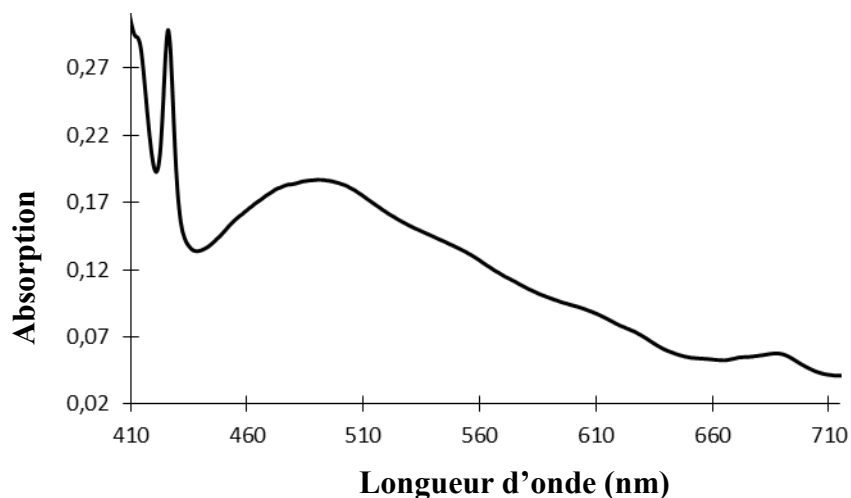
fullerènes présentent des coefficients molaires deux ou trois fois supérieurs à ceux des *mono*-adduits.

**Tableau 10.** Bandes d'absorption UV-visibles des composés **77-79, 92** et **100**.

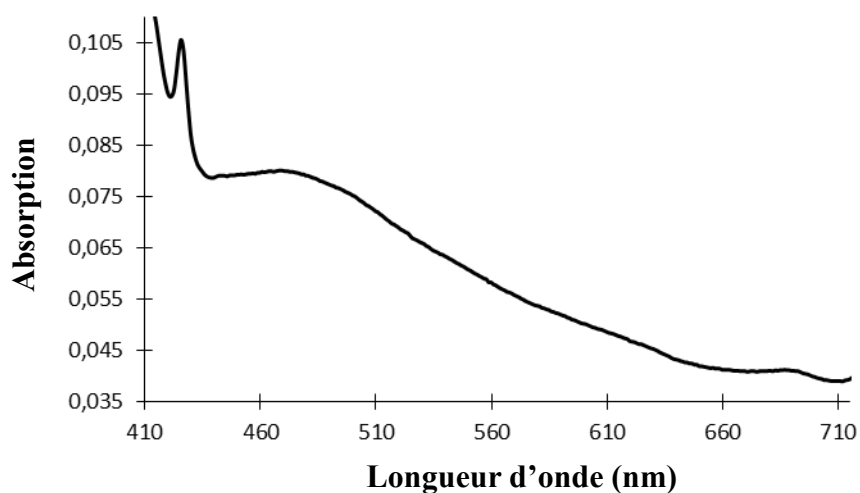
Composé	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ (l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> )
<b>77</b>	426	1668
	687	474
<b>78</b>	426	1368
	688	470
<b>79</b>	426	991
	688	440
<b>92</b>	426	310
	491	194
	688	60
<b>100</b>	426	506
	687	198



**Figure 76.** Spectres UV-visibles des fullérodendrimères **77-79** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).



**Figure 77.** Spectre UV-visibles du fullérodendrimère **92** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).



**Figure 78.** Spectre UV-visibles du fullérodendrimère **100** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

### VI.4.3. Propriétés liquides-cristallines

Les propriétés mésomorphes et thermiques des oléfines et des produits finaux ont été étudiées par microscopie optique à lumière polarisée (POM) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) avec trois cycles de chauffage-refroidissement. Les températures et enthalpies sont obtenues par DSC au deuxième chauffage avec une vitesse de 10 °C/min.

#### VI.4.3.1. Propriétés mésomorphes des oléfines

Les températures et enthalpies de transition des oléfines **91**, **92**, **99** et **100** sont réunies dans le tableau 11.

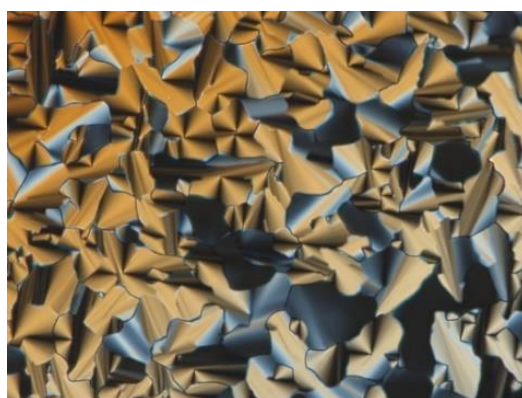
**Tableau 11.** Températures et enthalpies de transition des composés **91**, **92**, **99** et **100**.

Composé	Transitions	T/°C	$\Delta H/kJ \cdot mol^{-1}$
<b>91</b>	$Col_h \rightarrow I$	91	8,6
<b>92</b>	$M (Lam \text{ par } RX) \rightarrow I$	64	6,5
<b>99</b>	$SmC^* \rightarrow SmA$	88 <sup>a</sup>	-
	$SmA \rightarrow N^*$	109 <sup>a</sup>	-
	$N^* \rightarrow I$	115	9,1
<b>100</b>	$SmA \rightarrow N^*$	106	0,5
	$N^* \rightarrow I$	110	5,5

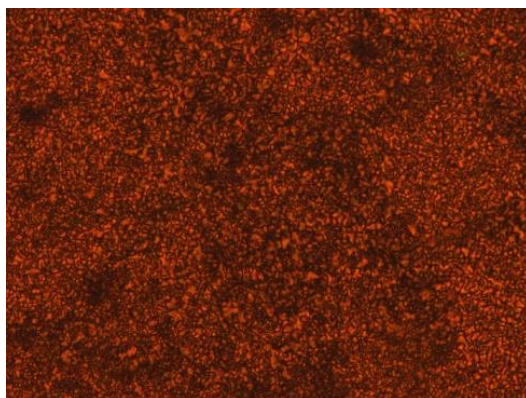
SmC\*: phase smectique C chirale, SmA: phase smectique A, N\*: phase nématique chirale, M: phase non identifiée, Col<sub>h</sub>: phase colonnaire hexagonale, I: liquide isotrope. <sup>a</sup>Transition observée au POM.

Les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage.

L'oléfine **91** présente une phase colonnaire caractérisée par l'apparition de pseudo-coniques focales (figure 79). L'incorporation du fullerène modifie les propriétés mésomorphes. En effet, le composés **92** (difficile à caractériser par POM) semble donner une phase lamellaire<sup>81</sup> (figure 80).

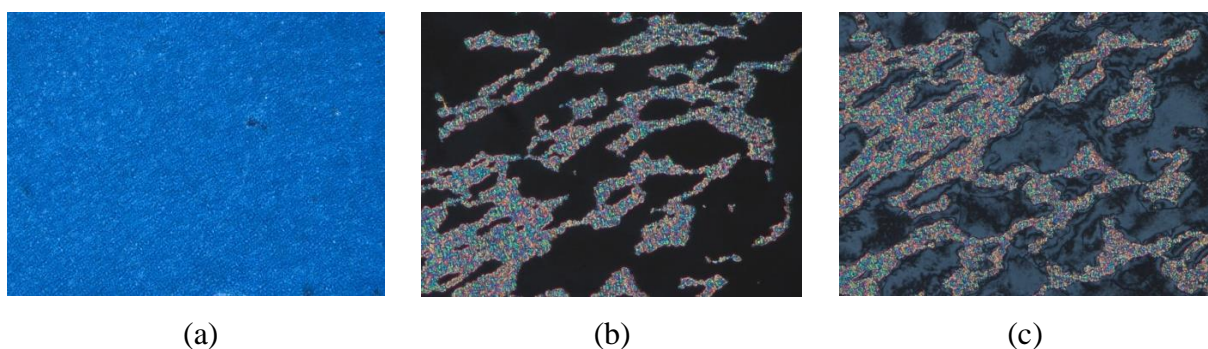


**Figure 79.** Texture de la phase colonnaire du composé **91** à 72 °C.

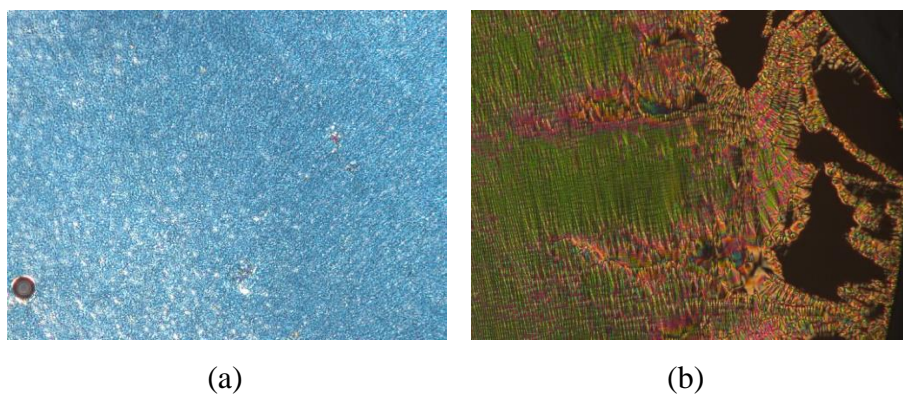


**Figure 80.** Texture non identifiée du composé **92** à 62 °C.

L'oléfine **99** présente une phase SmC\* (textures *schlieren* et coniques focales), une phase SmA (coniques focales et zones homéotropes) ainsi qu'une phase N\* (texture plane de Granjean) (figure 81). La formation de ces trois mésophases est en accord avec la nature des deux mésogènes calamitiques. Le fullérodendrimère **100** développe une phase SmA (coniques focales et zones homéotropes) ainsi qu'une phase N\* (texture plane de Granjean) (figure 82). La présence du fullerène ne favorise pas la formation de la phase SmC\*. En comparant les propriétés mésomorphes de deux composés **100** et **69**, nous pouvons observer l'influence des parties dendritiques sur la formation des mésophases. Le composé **69**, qui comporte huit mésogènes qui favorisent les phases smectiques et deux mésogènes qui favorisent la phase nématique, présente uniquement une phase SmA. Le composé **100**, qui possède également huit mésogènes qui favorisent la phase smectique et deux mésogènes qui favorisent la phase nématique, montre une phase SmA et une phase N\*. Ces résultats montrent que les propriétés mésomorphes peuvent être contrôlées par l'architecture moléculaire.



**Figure 81.** Textures des phases (a) N\* à 110 °C, (b) SmA à 90 °C et (c) SmC\* à 63 °C du composé **99**.



**Figure 82.** Textures des phases (a) N\* à 109 °C et (b) SmA à 93 °C du composé **100**.

#### VI.4.3.2. Propriétés mésomorphes des produits finaux

Les températures et enthalpies de transition des produits finaux **77-80** sont rassemblées dans le tableau 12 et la figure 83 présente leurs thermogrammes DSC.

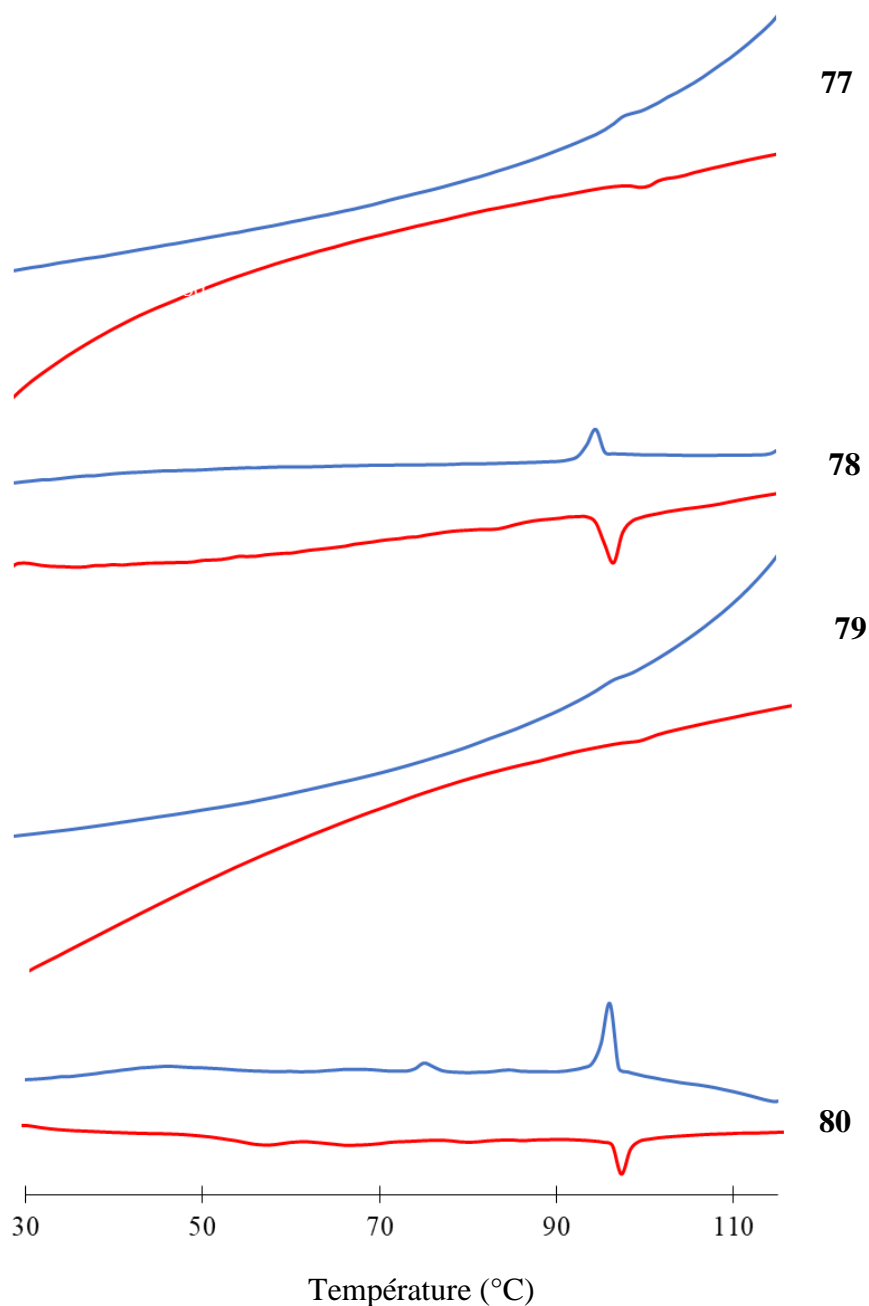
**Tableau 12.** Températures et enthalpies de transition des composés **67-70**.

Composé	Transitions	T/°C	$\Delta H/kJ \cdot mol^{-1}$
<b>77</b>	M $\rightarrow$ I	99	4,6
<b>78</b>	M $\rightarrow$ I	95	8,3
<b>79</b>	M $\rightarrow$ I	94	6,4
<b>80</b>	SmC* $\rightarrow$ SmA	63	3,8
	SmA $\rightarrow$ N*	95 <sup>a</sup>	-
	N* $\rightarrow$ I	96	11,0

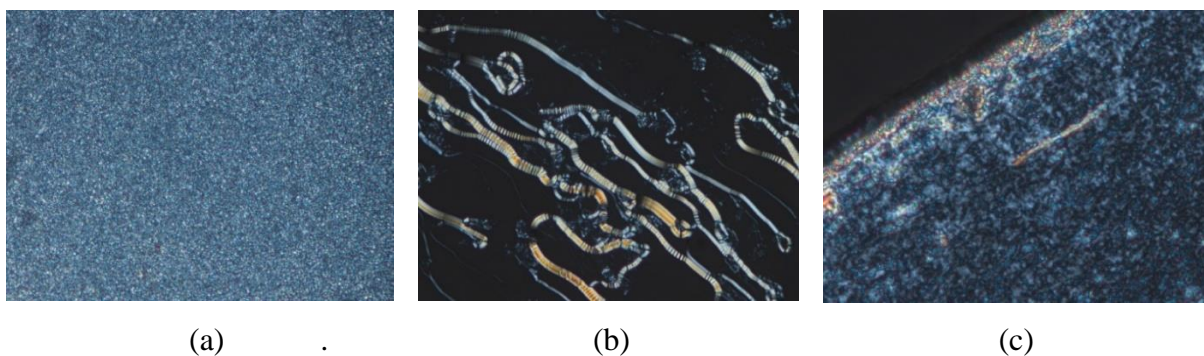
SmC\*: phase smectique C chirale, SmA: phase smectique A, N\*: phase nématique chirale, M: phase non identifiée, I: liquide isotrope. <sup>a</sup>Transition observée par POM. Les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage.

Le *tris*-malonate **80** présente une phase SmC\* (textures *schlieren* et coniques focales), une phase SmA (coniques focales et zones homéotropes) ainsi qu'une phase N\* (texture plane de Granjean) (figure 84). Il n'y a pas une coexistence des phases smectiques et colonnaires dans cette molécule. Le comportement mésomorphe du composé **80** est gouverné par la partie

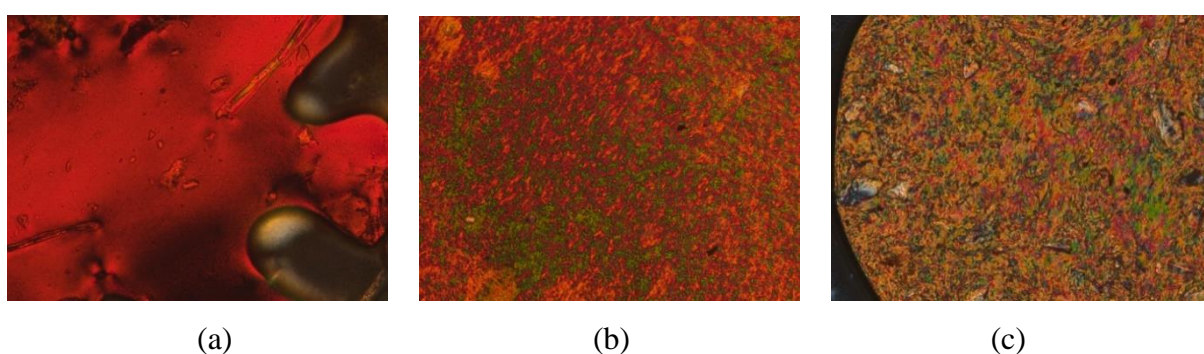
dendritique possédant les mésogènes calamitiques. La présence du C<sub>60</sub> dans la structure des composés **77-79** cause de grandes perturbations sur la formation des mésophases. Les thermogrammes DSC de **77-79** (figure 83) montrent les transitions réversibles. Les observations au microscope confirment la présence du mésomorphe mais les textures ne sont pas identifiées (figures 85).



**Figure 83.** Thermogrammes DSC des **77-80**, deuxième chauffage (courbe rouge) et deuxième refroidissement (courbe bleue).



**Figure 84.** Textures des phases (a) N\* à 95 °C, (b) SmA à 92 °C et (c) SmC\* à 63 °C du composé **80**.



**Figure 85.** Textures non identifiées (a) du composé **77** à 94 °C, (b) du composé **78** à 94 °C et (c) du composé **79** à 90 °C.

## VI.5. Conclusion

Dans ce chapitre, les dendrimères de type *Janus* contenant trois mésogènes différents **77-80** ont été préparés, pour la première fois, *via* la réaction de métathèse croisée d'oléfines. Cependant des réactions parasites et la purification difficile conduisent à des rendements faibles de 4 à 9%. La réaction de métathèse croisée d'oléfines n'est pas une méthode efficace pour la synthèse des dendrimères de type *Janus* à cause de la réaction secondaire sur la fonction oléfine de type IV.

Tous les produits finaux **77-80** ont montré des propriétés liquides-cristallines. Le malonate **80** possédant deux types de mésogènes calamitiques et un type de mésogène discotique a présenté des phases smectiques et nématique clairement identifiables par POM et DSC. Les propriétés mésomorphes du composé **80** sont probablement gouvernées par les mésogènes calamitiques. Cependant, le C<sub>60</sub> a perturbé la formation des mésophases dans les molécules **77-79**. Tous les fullérodendrimères ont montré des textures non identifiées.



## **VII. CONCLUSION ET PERSPECTIVES**



## VII.1. Conclusion

*Le fullerène ne favorise pas l'organisation hélicoïdale de la phase SmC\**

Dans la première partie, nous avons synthétisé une famille de *bis*-fullérodendrimères et une série de *tris*-fullérodendrimères comportant des mésogènes chiraux. Les précurseurs malonates présentent une phase SmC\* et une phase SmA en accord avec la nature du mésogène. Cependant, la présence du C<sub>60</sub> supprime la phase SmC\* et conduit à l'apparition d'une mésophase non identifiée. Nous attendons les résultats obtenus par diffraction des rayons X pour confirmer notre interprétation. En accord avec d'autres études réalisées dans notre groupe, nous remarquons que le C<sub>60</sub> ne favorise pas la formation de la phase SmC\*.

*Les propriétés mésomorphes des fullérodendrimères de type Janus sont contrôlées par l'architecture moléculaire*

Dans les deuxième et troisième parties, nous avons préparé une série de *bis*-fullérodendrimères et une famille de *tris*-fullérodendrimères chiraux de type *Janus* dans le but de comprendre l'influence de chaque mésogène ainsi que celle du C<sub>60</sub> sur la formation et l'organisation supramoléculaire des mésophases. Les fullérodendrimères possèdent un dendron poly(aliphatique ester), qui comporte des mésogènes favorisant la formation des phases smectiques, et un dendron poly(aryle ester), qui porte des mésogènes conduisant à la phase N\*. Les propriétés liquides-cristallines des fullérodendrimères sont dépendantes et modifiables par le rapport de deux types de mésogènes. La phase N\* est observée quand le rapport « mésogène - lamellaire/mésogène - N\* » est égal à 2. L'incorporation du fullerène au sein des mésophases ne fait pas perdre l'organisation hélicoïdale de la phase N\* en accord avec la littérature.<sup>4,5</sup> Par contre, la phase SmA est formée quand le rapport « mésogène - lamellaire/mésogène - N\* » est de 4. L'influence du C<sub>60</sub> sur l'organisation moléculaire est visible par l'absence de la phase SmC\* qui est observée dans le précurseur sans C<sub>60</sub>. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans la première partie.

*La formation des phases colonnaires et lamellaires dans une même séquence reste un défi à relever*

Dans la quatrième partie, nous avons développé une première approche d'insertion de trois types de mésogènes dans la même molécule. Le malonate possédant deux types de mésogènes calamitiques et un type de mésogène discotique a présenté une phase SmC\*, une phase SmA et une phase N\*. La formation de la phase colonnaire n'a pas été observée. Les propriétés mésomorphes du précurseur sans C<sub>60</sub> ont probablement été dictées par les mésogènes

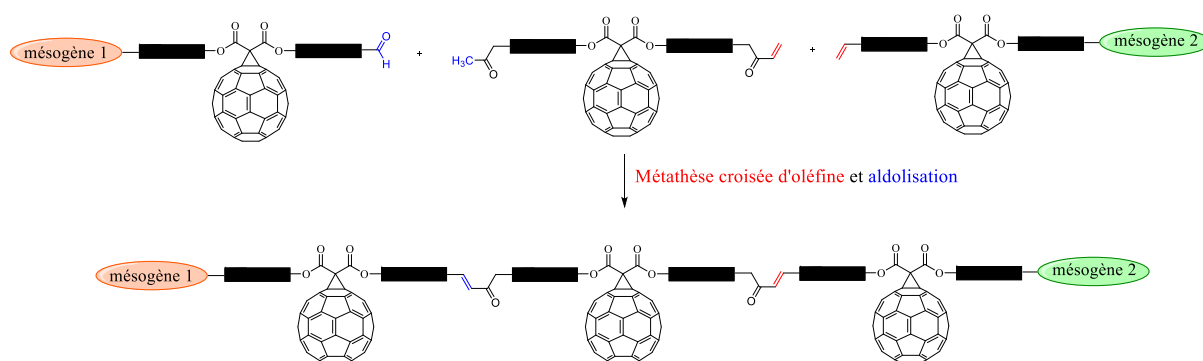
calamitiques qui sont plus nombreux que les mésogènes discotiques. La coexistence des phases lamellaires et colonnaires dans une même séquence reste donc un défi. En outre, le volume isotrope du fullerène a perturbé l'organisation des mésophases pour les fullérodendrimères qui ont montré des textures non identifiées.

## VII.2. Perspectives

### *Du point de vue des synthèses*

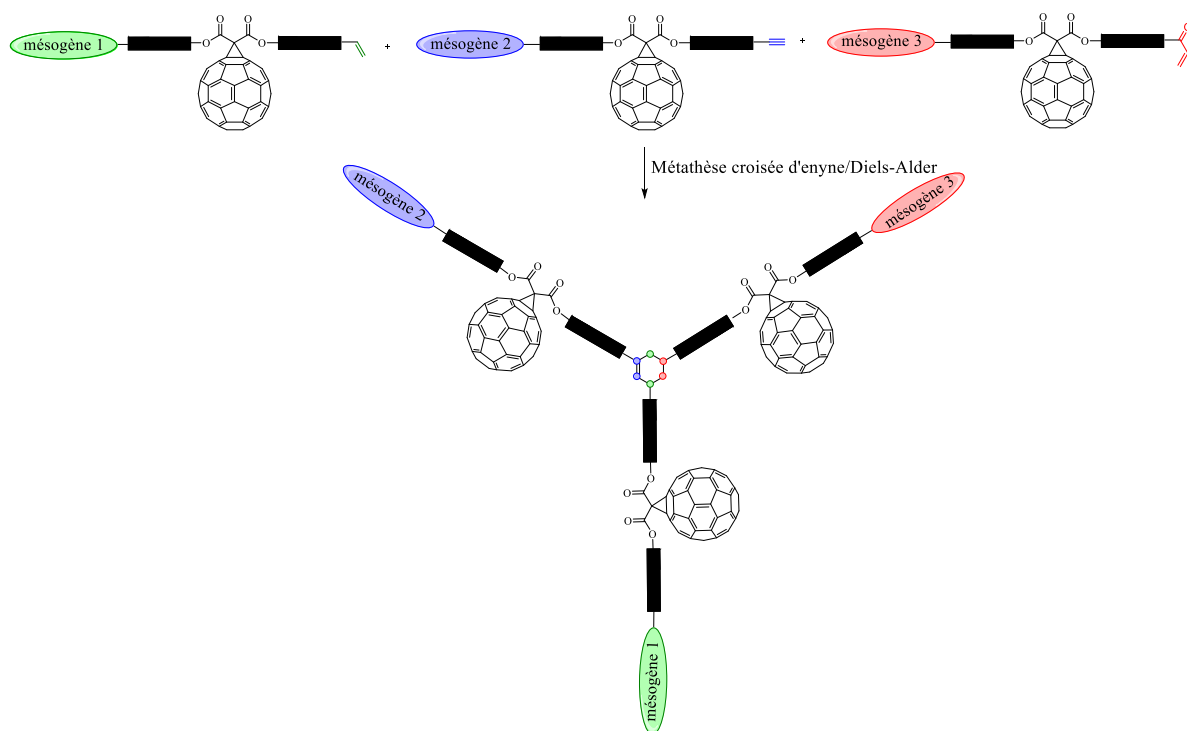
La réaction de métathèse croisée d'oléfines est une méthode efficace pour la synthèse des fullérodendrimères. Cependant, la formation des produits secondaires lors de la préparation de fullérodendrimères de type *Janus* reste un problème. Le besoin de développer une autre stratégie de synthèse est donc bien réel.

Pour la synthèse des *tris*-fullérodendrimères de type *Janus* possédant deux types de mésogènes, nous voudrions combiner la réaction de métathèse croisée d'oléfines et l'aldolisation (schéma 20).



**Schéma 20.** Synthèse de *tris*-fullérodendrimères de type *Janus* par une combinaison « métathèse croisée d'oléfines – aldolisation ».

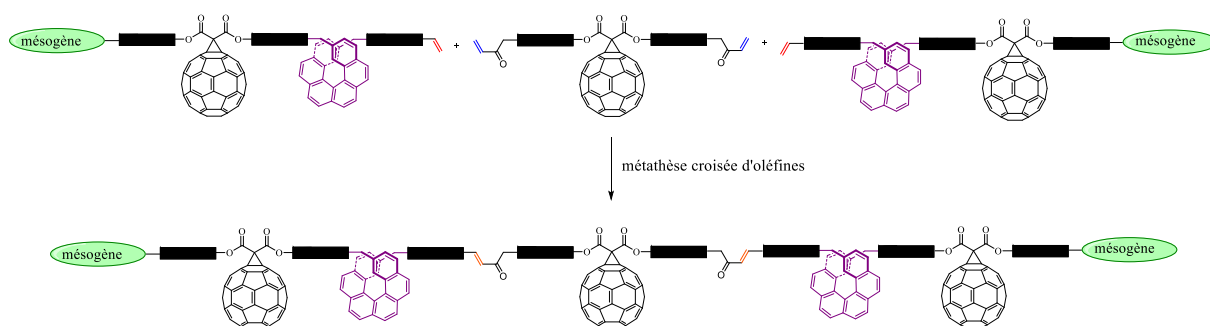
Nous aimerions également appliquer une réaction tandem métathèse croisée d'enyne/Diels-Alder décrite dans la littérature<sup>81,82</sup> pour préparer des *tris*-fullérodendrimères comportant trois mésogènes différents (schéma 21). La synthèse débute par la réaction de métathèse croisée d'enyne entre une oléfine de type I et un alcyne terminal pour donner l'intermédiaire diénique. Ce diène est par la suite mis en jeu dans la réaction de Diels-Alder avec un diénophile pour conduire au produit désiré.



**Schéma 21.** Synthèse de *tris*-fullérodendrimère comportant trois mésogènes différents par réaction tandem métathèse croisée d'enyne/Diels-Alder.

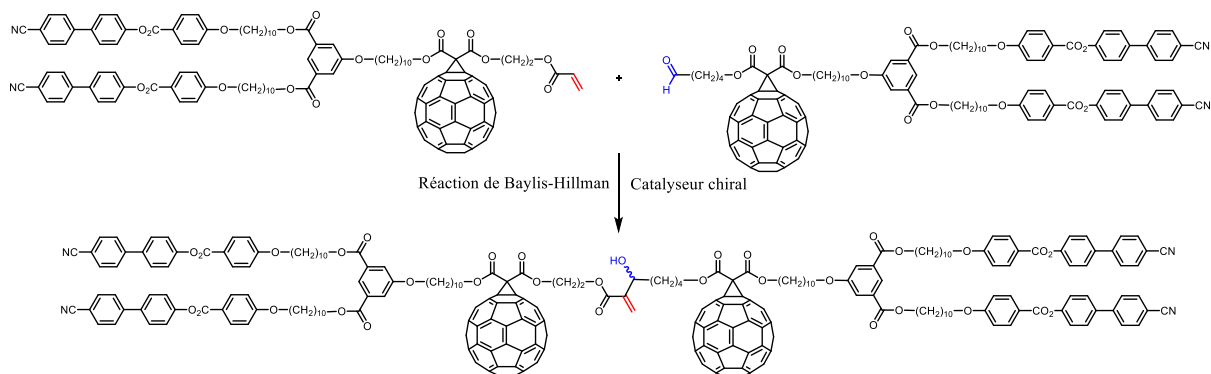
*Du point de vue des propriétés mésomorphes*

D'autre part, les résultats obtenus montrent que le C<sub>60</sub> ne favorise pas la formation de la phase SmC\*. Pour compenser l'influence du C<sub>60</sub>, nous voudrions incorporer des hélicènes qui permettent un arrangement hélicoïdal dans les composés mésomorphes (schéma 22).<sup>83,84</sup> De plus, les hélicènes possèdent des propriétés optiques intéressantes tel que la luminescence.<sup>85</sup>



**Schéma 22.** Synthèse de *tris*-fullérodendrimère possédant deux hélicènes.

Finalement, nous voudrions obtenir une phase SmC\* par transmission de la chiralité de la structure moléculaire à l'organisation supramoléculaire (schéma 23). Les dendrimères achiraux de première génération contenant des mésogènes cyanobiphényles ont montré une phase SmC en présence d'une à deux unités C<sub>60</sub>.<sup>15,16</sup> Nous aimerions donc préparer le *bis*-fullérodendrimère du schéma 23 par la réaction de Baylis-Hillman qui peut introduire un centre stéréogénique en présence de catalyseurs chiraux.<sup>86,87</sup>



**Schéma 23.** Synthèse de *bis*-fullérodendrimère par réaction de Baylis-Hillman.

## **VIII. PARTIE EXPERIMENTALE**



## VIII.1. Techniques expérimentales

### *Résonance magnétique nucléaire (RMN)*

Les mesures RMN-<sup>1</sup>H sont effectuées sur un spectromètre Brüker AMX-400 à 400 MHz et Brüker Avance III-HD à 600 MHz. La multiplicité des signaux est exprimée par les abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet) et br. (large).

### *Spectrométrie de masse (MS)*

Les mesures de spectroscopie de masse ont été effectuées à l'université de Fribourg sur un spectromètre Brüker FTMS 4.7T BioAPEX II pour la désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI). Toutes les mesures ont été effectuées par introduction directe.

### *Analyse élémentaire*

Les analyses élémentaires sont effectuées par le Microelementarisches Laboratorium de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zürich (ETH).

### *Chromatographie sur gel perméable (GPC)*

Les chromatographies ont été effectuées avec une pompe HPLC Waters 1515 équipée d'un four thermostatisable maintenu à 35 °C, d'un détecteur à réfractométrie différentielle Waters 2414 et d'un détecteur UV Waters 2489. La colonne contient une phase stationnaire Ultrastyrigel 500 Å. Le solvant d'élution est le THF (qualité HPLC). Chaque injection est effectuée avec un débit de 1 ml/min pour des échantillons de 20 µl. Les chromatogrammes sont enregistrés par le logiciel Empower software (Waters). Les poids moléculaires et les indices de polydispersité sont déterminés par rapport aux temps de rétention de standards polystyrènes Shoedex (Showa Denko K.K) de masses moléculaires connues.

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

Les CCM sont réalisées sur aluminium recouvertes de 0.2 mm de gel de silice 60F<sub>254</sub> comme indicateur de fluorescence.

### *Chromatographie sur colonne (CC)*

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

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

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

### *Spectrométrie UV-Visible*

Les mesures de spectroscopie UV-Vis sont effectuées sur un spectrophotomètre PerkinElmer lambda 25 dans des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur.

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

Les observations au POM sont effectuées avec un microscope Axioscope Zeiss équipé d'une platine chauffante Linkam THMS 600 et d'une unité de commande Linkam T95-PE.

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

Les mesures DSC sont effectuées dans une cellule de mesure Mettler Toledo DSC 1. Les composés sont placés dans des creusets en oxyde d'aluminium de 40 µL sous atmosphère et courant d'azote. Une mesure consiste en trois cycles de chauffage-refroidissement avec une

vitesse de chauffage et de refroidissement de 10 °C/min. Les températures et enthalpies de transitions sont déterminées au deuxième chauffage par la méthode des tangentes (onset) et par l'intégration des pics, respectivement.

## VIII.2. Produits chimiques

### Produits chimiques

Produit chimique	Provenance	Qualité (%)
4-Hydroxyphenyl benzoate	Sigma-Aldrich	≥ 99.0
(S)-(+)-2-Octanol	Sigma-Aldrich	99
Triphenylphosphine	Sigma-Aldrich	99
4'-Hydroxy-4-biphenylcarboxylic acid	Sigma-Aldrich	98
10-Bromodecanoic acid	Sigma-Aldrich	95
Benzyl alcohol	Sigma-Aldrich	99
Cesium carbonate	Sigma-Aldrich	99
Potassium iodide	Sigma-Aldrich	99.99
2,2-Bis(hydroxymethyl)propionic acid	Sigma-Aldrich	98
2,2-Dimethoxypropane	Sigma-Aldrich	98
<i>p</i> -Toluenesulfonic acid monohydrate	Sigma-Aldrich	98.5
Benzyl bromide	Sigma-Aldrich	98
Dowex 50W×8	Supelco	200-400 mesh
DCC	Sigma-Aldrich	99
<i>Tert</i> -butyldimethylsilyl chloride	Sigma-Aldrich	97
Meldrum acid	Sigma-Aldrich	98
4-Penten-1-ol	Sigma-Aldrich	99
2-Hydroxyethyl acrylate	Sigma-Aldrich	96
Fullerene	Merck	99.9
DBU	Sigma-Aldrich	98

Malonyl chloride	Sigma-Aldrich	97
Second-generation Grubbs catalyst	Sigma-Aldrich	-
Second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst	Sigma-Aldrich	97
Methyl 2,4-dihydroxybenzoate	Sigma-Aldrich	97
( <i>S</i> )-1-Bromo-2-methylbutane	Sigma-Aldrich	99
6-Bromohexanol	Acros Organics	95
4,4'-Dihydroxybiphenyl	Sigma-Aldrich	97
4-Benzoyloxybenzoic acid	Sigma-Aldrich	99
5-Hydroxyisophthalic acid	Sigma-Aldrich	97
Methyl 4-hydroxybenzoate	Sigma-Aldrich	99
LiAlH <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	95
Phosphorus tribromide	Sigma-Aldrich	99
Methyl 3,4,5-trihydroxybenzoate	Sigma-Aldrich	98
Thionyl chloride	Sigma-Aldrich	97

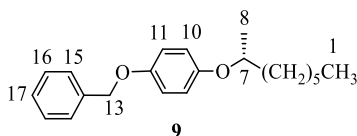
## Solvents

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

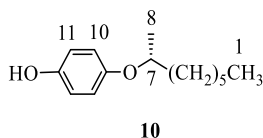
Solvant	Provenance	Qualité (%)
Acetone	Sigma-Aldrich	99.9, for HPLC
Butanone	Sigma-Aldrich	99.7, for HPLC
1,2-Dichloroethane	Sigma-Aldrich	99.8, anhydrous
Methanol	Thommen Furler	-
Tetrahydrofurane	Thommen Furler	99.8, for HPLC
Chloroform-d	CIL	99.8
Dichloromethane-d <sub>2</sub>	CIL	99.8

### VIII.3. Modes opératoires

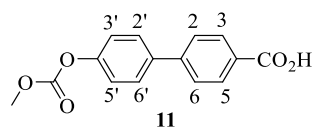
**Compound 9**<sup>56</sup>. To a mixture of 4-hydroxyphenyl benzoate (7.80 g, 39.0 mmol), (*S*)-2-octanol (5.00 g, 38.76 mmol) and PPh<sub>3</sub> (11.00 g, 41.98 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) cooled to 0 °C, was added dropwise DEAD. The mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred for 24 h (under Ar). The solid was filtered off on a glass filter and washed with a small amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The solution was evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 80/20) gave **9** (9.09 g, 75%). <sup>1</sup>H-NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 7.45-7.31 (m, 5H, H<sub>15</sub>, H<sub>16</sub> and H<sub>17</sub>), 7.87 (2d, 4H, H<sub>11</sub> and H<sub>10</sub>), 5.02 (s, 2H, H<sub>13</sub>), 4.24 (m, 1H, H<sub>7</sub>), 1.72 (m, 1H, H<sub>6</sub>), 1.57 (m, 1H, H<sub>6</sub>), 1.49-1.26 (m, 11H, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub> and H<sub>8</sub>), 0.90 (t, 3H, H<sub>1</sub>).



**Compound 10**<sup>56</sup>. A mixture of **9** (17.42 g, 55.85 mmol) and Pd (10%)/C (8.0 g) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) and EtOH (20 mL) was stirred at room temperature for 24 h under 4 bars of H<sub>2</sub>. The mixture was filtered (celite, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and evaporated to give **10** (12.06 g, 97%). <sup>1</sup>H-NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 6.76 (2d, 4H, H<sub>11</sub> and H<sub>10</sub>), 4.82 (s, 1H, OH), 4.20 (m, 1H, H<sub>7</sub>), 1.72 (m, 1H, H<sub>6</sub>), 1.54 (m, 1H, H<sub>6</sub>), 1.50-1.24 (m, 11H, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub> and H<sub>8</sub>), 0.88 (t, 3H, H<sub>1</sub>).

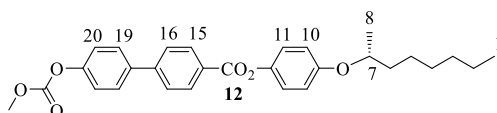


**Compound 11**<sup>56</sup>. NaOH (7.50 g, 18.75 mmol) was dissolved in water (150 mL) and the solution was stirred at -10 °C for 5 min. 4'-Hydroxy-4-biphenylcarboxylic acid (13.0 g, 60.75 mmol) was added and the mixture was stirred at -10 °C for 30 min. Methyl chloroformate (9.50 mL, 82.20 mmol) was added dropwise. The mixture was stirred at -10 °C for 7 h and then acidified to pH 5 (HCl 2N). The precipitate was filtered off, washed (water) and then crystallized (acetone) to give **11** (13.25 g, 80%). <sup>1</sup>H-NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.02 (d, 2H, H<sub>3</sub> and H<sub>5</sub>), 7.81 (d, 2H, H<sub>2</sub> and H<sub>6</sub>), 7.79 (d, 2H, H<sub>2'</sub> and H<sub>6'</sub>), 7.37 (d, 2H, H<sub>3'</sub> and H<sub>5'</sub>), 3.85 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

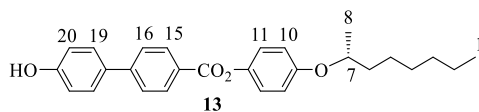


**Compound 12**<sup>56</sup>. To a mixture of **11** (5.00 g, 18.38 mmol) and **10** (3.50 g, 15.77 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (2.40 g, 8.00 mmol) and DCC (4.90 g, 26.65

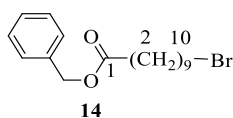
mmol). The mixture was allowed to warm up to room temperature, stirred for 24 h (under Ar) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 50/50) gave **12** (6.00 g, 80%). <sup>1</sup>H-NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.26 (d, 2H, H<sub>15</sub>), 7.70 (d, 2H, H<sub>16</sub>), 7.66 (d, 2H, H<sub>19</sub>), 7.31 (d, 2H, H<sub>20</sub>), 7.12 (d, 2H, H<sub>11</sub>), 6.93 (d, 2H, H<sub>10</sub>), 4.33 (m, 1H, H<sub>7</sub>), 3.94 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.75 (m, 1H, H<sub>6</sub>), 1.59 (m, 1H, H<sub>6</sub>), 1.50-1.27 (m, 11H, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub> and H<sub>8</sub>), 0.89 (t, 3H, H<sub>1</sub>).



**Compound 13**<sup>56</sup>. To a mixture of **12** (15.30 g, 32.14 mmol) in EtOH (500 mL) and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL), was added aqueous ammonia 25% (200 mL). The solution was stirred at room temperature for 30 minutes, and then brought to pH 2-3 with conc. HCl. The solution was poured into water and extracted three times with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic phases were combined, dried (MgSO<sub>4</sub>) and evaporated to give **13** (12.81, 95%). <sup>1</sup>H-NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.23 (d, 2H, H<sub>15</sub>), 7.67 (d, 2H, H<sub>16</sub>), 7.56 (d, 2H, H<sub>19</sub>), 7.12 (d, 2H, H<sub>11</sub>), 6.94 (d, 2H, H<sub>20</sub>), 6.92 (d, 2H, H<sub>10</sub>), 4.89 (br., 1H, OH), 4.26 (m, 1H, H<sub>7</sub>), 1.68 (m, 1H, H<sub>6</sub>), 1.51 (m, 1H, H<sub>6</sub>), 1.40-1.22 (m, 11H, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub> and H<sub>8</sub>), 0.82 (t, 3H, H<sub>1</sub>).

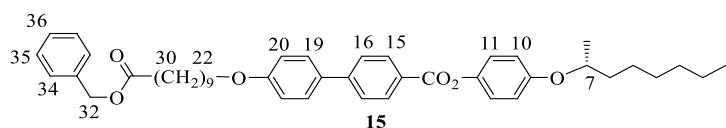


**Compound 14**. To a mixture of 10-bromodecanoic acid (18.00 g, 71.71 mmol) and benzyl alcohol (8.50 g, 78.70 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) cooled to 0 °C, were added DCC (22.00 g, 106.80 mmol) and DPTS (10.50 g, 35.71 mmol). The mixture was allowed to warm up to room temperature, stirred for 24 h (under Ar). The solid was filtered off on a glass filter and washed with a small amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The solution was evaporated to dryness. Purification by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 60/40) gave **14** (22.92 g, 94%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 7.41-7.30 (m, 5H, arom. H), 5.12 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.40 (t, 2H, H<sub>10</sub>), 2.35 (t, 2H, H<sub>2</sub>), 1.84 (m, 2H, H<sub>9</sub>), 1.64 (m, 2H, H<sub>3</sub>), 1.50-1.30 (m, 10H, aliph. H).

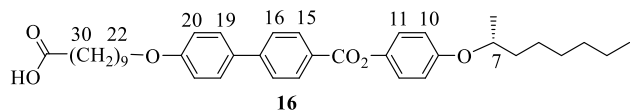


**Compound 15**<sup>56</sup>. To a mixture of **13** (7.80 g, 18.66 mmol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (9.50 g, 29.14 mmol) and KI (catalytic amount) in acetone (100 mL) stirred at 60 °C for 1 h, was added **14** (10.00 g, 29.33 mmol). The resulting mixture was further stirred at 60 °C for another 24 h. The reaction mixture was cooled to room temperature and evaporated to dryness. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was added. The organic phase was washed (brine and water), dried (MgSO<sub>4</sub>) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 60/40) and precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into cold MeOH) gave **15** (9.80 g, 86%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.22 (d, 2H, H<sub>15</sub>), 7.68 (d, 2H, H<sub>16</sub>), 7.59 (d, 2H, H<sub>19</sub>),

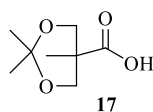
7.40-7.30 (m, 5H, H<sub>34</sub>, H<sub>35</sub> and H<sub>36</sub>), 7.12 (d, 2H, H<sub>11</sub>), 7.00 (d, 2H, H<sub>20</sub>), 6.92 (d, 2H, H<sub>10</sub>), 5.11 (s, 2H, H<sub>32</sub>), 4.33 (m, 1H, H<sub>7</sub>), 4.00 (t, 2H, H<sub>22</sub>), 2.36 (t, 2H, H<sub>30</sub>), 1.84-1.10 (m, 27H, aliph. H), 0.88 (t, 3H, H<sub>1</sub>).



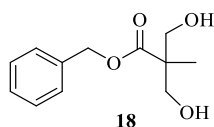
**Compound 16**<sup>56</sup>. A mixture of **15** (1.35 g, 1.99 mmol), Pd (10%)/C (0.20 g) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) and EtOH (6 mL) was stirred at room temperature for 24 h under 4 bars of H<sub>2</sub>. The mixture was filtered (celite, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into MeOH) gave **16** (1.06 g, 90%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.19 (d, 2H, H<sub>15</sub>), 7.71 (d, 2H, H<sub>16</sub>), 7.62 (d, 2H, H<sub>19</sub>), 7.11 (d, 2H, H<sub>11</sub>), 7.00 (d, 2H, H<sub>20</sub>), 6.92 (d, 2H, H<sub>10</sub>), 4.35 (m, 1H, H<sub>7</sub>), 4.00 (t, 2H, H<sub>22</sub>), 2.25 (t, 2H, H<sub>30</sub>), 1.84-1.10 (m, 27H, aliph. H), 0.88 (t, 3H, H<sub>1</sub>). Anal. Calcd for C<sub>37</sub>H<sub>48</sub>O<sub>6</sub>: C, 75.48; H, 8.22%. Found: C, 75.44; H, 8.35%.



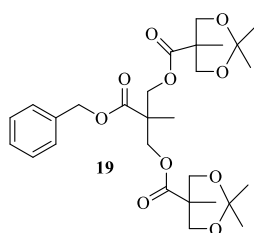
**Compound 17**<sup>88</sup>. 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionic acid (10.00 g, 74.55 mmol), 2,2-dimethoxypropane (13.8 mL, 111.83 mmol) and *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (0.71 g, 3.73 mmol) were dissolved in acetone (50 mL). The mixture was stirred at room temperature for 5 h, neutralized [NH<sub>3</sub>(25%)/EtOH (50/50, 1 mL)] and evaporated to dryness. The residue was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (250 mL) and the organic phase was washed with water. The organic layer was recovered, dried (MgSO<sub>4</sub>), filtered, and evaporated to dryness to give **17** (10.50 g, 84%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 4.10 (d, 2H, CH<sub>2</sub>O), 3.60 (d, 2H, CH<sub>2</sub>O), 1.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.14 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).



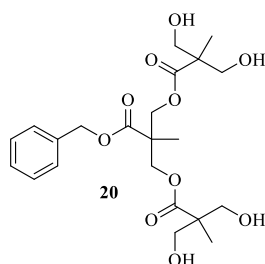
**Compound 18**<sup>88</sup>. A mixture of 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid (18.00g, 134.22 mmol) and KOH (8.60 g, 153.58 mmol) in acetone (100 mL) was kept at 60 °C for 1 h. Benzyl bromide (28.00 g, 163.74 mmol) was added, the mixture was stirred at 60 °C for another 24 h and evaporated to dryness. The residue was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (250 mL) and the organic phase washed with water. The organic layer was recovered, dried (MgSO<sub>4</sub>), filtered and evaporated to dryness. Crystallization of the crude compound from hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40/60) gave **18** (21.94 g, 76%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 7.38-7.32 (m, 5H, arom. H), 5.20 (s, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 3.92 (d, 2H, CH<sub>2</sub>O), 3.73 (d, 2H, CH<sub>2</sub>O), 1.09 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).



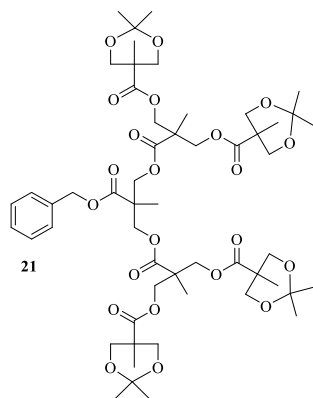
**Compound 19<sup>88</sup>.** To a mixture of **17** (20.00 g, 114.94 mmol) and **18** (10.60 g, 49.53 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (5.40 g, 18.37 mmol) and DCC (28.00 g, 135.92 mmol). The mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred for 24 h (under Ar). The solid was filtered off with a glass filter and washed with a small amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The solvent was evaporated to dryness and the residue was purified by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 30/70) to give **19** (23.71 g, 91%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 7.27 (m, 5H, arom. H), 5.09 (s, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 4.27 (s, 4H, 2CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.02 (d, 4H, 2CH<sub>2</sub>O), 3.49 (d, 4H, 2CH<sub>2</sub>O), 1.33 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>), 1.27 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>), 1.23 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.02 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>).



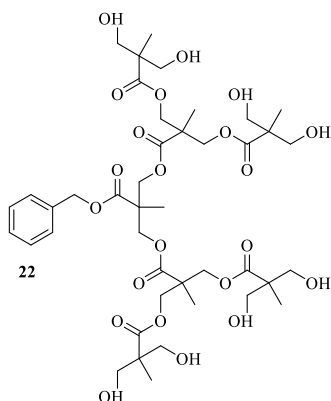
**Compound 20<sup>88</sup>.** Dowex H+ resin (five tea-spoons) was washed with methanol and then added to the solution of **19** (7.10 g, 13.00 mmol) in methanol (100 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 5 h. The Dowex H+ resin was filtered and washed with methanol. The organic phase was evaporated to give **20** (5.51 g, 93%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 7.35 (m, 5H, arom. H), 5.18 (s, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 4.44 (d, 2H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.28 (d, 2H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.64-3.82(m, 8H, 4CH<sub>2</sub>OH), 3.07 (br., 4H, 4OH), 1.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.97 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>).



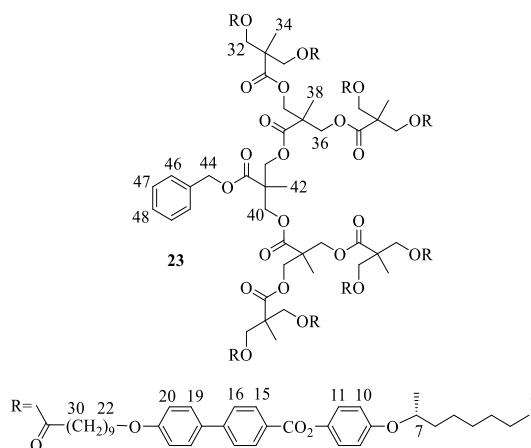
**Compound 21.** To a mixture of **20** (2.39 g, 5.25 mmol) and **17** (5.50 g, 31.61 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (3.10 g, 10.54 mmol) and DCC (6.50 g, 31.55 mmol). The mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred for 24 h (under Ar). The solid was filtered off on a glass filter and washed with a small amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The solvent was evaporated to dryness and the residue was purified by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 90/10) to give **21** (3.35 g, 59%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 7.35 (m, 5H, arom. H), 5.16 (s, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 4.26-4.25 (m, 12H, 6CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.12 (d, 8H, 4CH<sub>2</sub>O), 3.59 (d, 8H, 4CH<sub>2</sub>O), 1.41 (s, 12H, 4CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 12H, 4CH<sub>3</sub>), 1.28 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.19 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>), 1.13 (s, 12H, 4CH<sub>3</sub>).



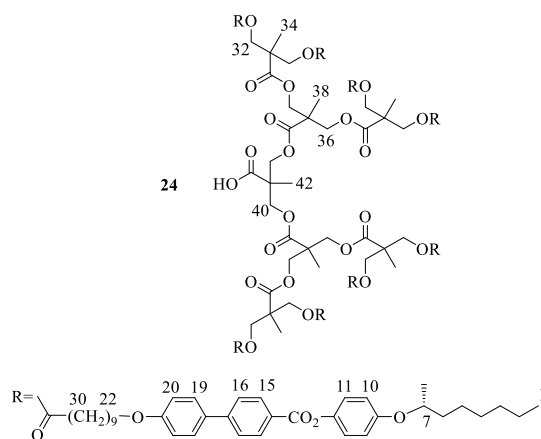
**Compound 22.** Dowex H<sup>+</sup> resin (five tea-spoons) was washed with methanol and then added to the solution of **21** (3.30 g, 3.06 mmol) in methanol (50 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 5 h. When the reaction was completed, the Dowex H<sup>+</sup> resin was filtered off in a glass filter and washed with methanol. The methanol solution was evaporated to give **22** (2.70 g, 96%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ in ppm): 7.36 (m, 5H, arom. H), 5.14 (s, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 4.63 (t, 8H, 8OH), 4.26-4.07 (m, 12H, 6CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.45-3.41(m, 16H, 8CH<sub>2</sub>OH), 1.21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.10 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>), 1.01 (s, 12H, 4CH<sub>3</sub>).



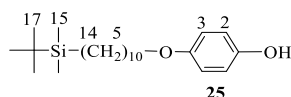
**Compound 23.** To a mixture of **22** (1.64 g, 1.78 mmol) and **16** (11.00 g, 18.71 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (150 mL)/DMF (10 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (6.30 g, 21.43 mmol) and EDC (4.43 g, 28.55 mmol). The mixture was allowed to warm up to room temperature, stirred for 24 h (under Ar), washed (brine and water), dried (MgSO<sub>4</sub>) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into MeOH) gave **23** (8.91 g, 91%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.20 (d, 16H, H<sub>15</sub>), 7.65 (d, 16H, H<sub>16</sub>), 7.57 (d, 16H, H<sub>19</sub>), 7.38-7.30 (m, 5H, H<sub>46</sub>, H<sub>47</sub> and H<sub>48</sub>), 7.10 (d, 16H, H<sub>11</sub>), 6.97 (d, 16H, H<sub>20</sub>), 6.91 (d, 16H, H<sub>10</sub>), 5.16 (s, 2H, H<sub>44</sub>), 4.35-4.28 (m, 8H, H<sub>7</sub>), 4.25-4.15 (m, 28H, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub> and H<sub>40</sub>), 4.00 (t, 16H, H<sub>22</sub>), 2.29 (t, 16H, H<sub>30</sub>), 1.83-1.11 (m, 237H, aliph. H), 0.88 (t, 24H, H<sub>1</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. Anal. Calcd for C<sub>338</sub>H<sub>432</sub>O<sub>62</sub>: C, 73.99; H, 7.94%. Found: C, 73.95; H, 7.92%.



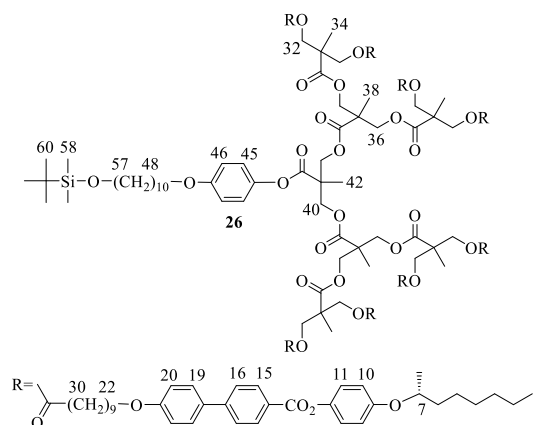
**Compound 24**<sup>89</sup>. A mixture of **23** (8.90 g, 1.62 mmol), Pd(10%)/C(en) (4.0 g), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) and EtOH (20 mL) was stirred at room temperature for 24 h under 4 bars of H<sub>2</sub>. The mixture was filtered (celite, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into MeOH) gave **24** (8.27, 94%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.20 (d, 16H, H<sub>15</sub>), 7.65 (d, 16H, H<sub>16</sub>), 7.57 (d, 16H, H<sub>19</sub>), 7.10 (d, 16H, H<sub>11</sub>), 6.97 (d, 16H, H<sub>20</sub>), 6.91 (d, 16H, H<sub>10</sub>), 4.35-4.20 (m, 36H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub> and H<sub>40</sub>), 4.00 (t, 16H, H<sub>22</sub>), 2.29 (t, 16H, H<sub>30</sub>), 1.81-1.23 (m, 237H, aliph. H), 0.88 (t, 24H, H<sub>1</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.02. Anal. Calcd for C<sub>331</sub>H<sub>426</sub>O<sub>62</sub>: C, 73.66; H, 7.96%. Found: C, 73.38; H, 8.19%.



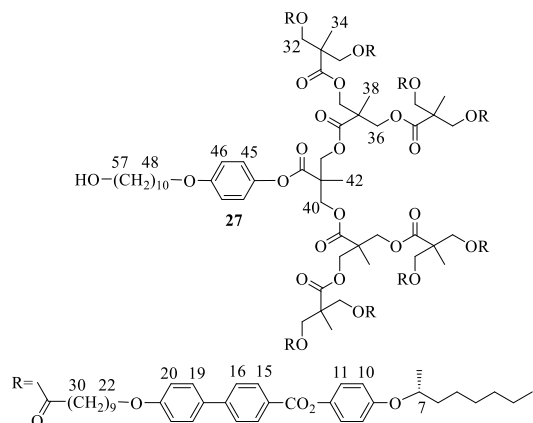
**Compound 25**. A mixture of 4-(10-hydroxydecoyl)phenol (1.28 g, 4.81 mmol), TBDMSCl (0.70 g, 4.65 mmol), Zn (0.35 g, 5.38 mmol) and imidazole (catalytic amount) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) was stirred at room temperature for 1 h. The mixture was washed (HCl 2N and water) and evaporated to dryness. Purification by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 80/20) gave **25** (1.20 g, 64%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 6.81 (m, 4H, H<sub>2</sub> and H<sub>3</sub>), 4.84 (s, 1H, OH), 3.93 (t, 2H, H<sub>5</sub>), 3.64 (t, 2H, H<sub>14</sub>), 1.78 (m, 2H, H<sub>6</sub>), 1.60-1.30 (m, 14H, aliph. H), 0.94 (s, 9H, H<sub>17</sub>), 0.09 (s, 6H, H<sub>15</sub>).



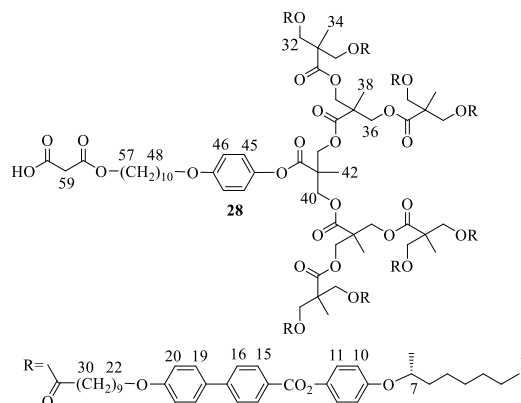
**Compound 26.** To a mixture of **24** (5.00 g, 0.93 mmol) and **25** (0.60 g, 1.58 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (0.30 g, 1.00 mmol) and DCC (0.50 g, 2.43 mmol). The mixture was allowed to warm up to room temperature, stirred for 24 h (under Ar) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH 100/5) and precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into MeOH) gave **26** (4.71 g, 88%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.20 (d, 16H, H<sub>15</sub>), 7.66 (d, 16H, H<sub>16</sub>), 7.57 (d, 16H, H<sub>19</sub>), 7.11 (d, 16H, H<sub>11</sub>), 6.98 (d, 18H, H<sub>20</sub> and H<sub>45</sub>), 6.91 (d, 18H, H<sub>10</sub> and H<sub>46</sub>), 4.34-4.16 (m, 36H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub> and H<sub>40</sub>), 3.99 (t, 16H, H<sub>22</sub>), 3.92 (t, 2H, H<sub>48</sub>), 3.59 (t, 2H, H<sub>57</sub>), 2.29 (t, 16H, H<sub>30</sub>), 1.81-1.22 (m, 253H, aliph. H), 0.89 (t, 33H, H<sub>60</sub> and H<sub>1</sub>), 0.04 (t, 6H, H<sub>58</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.02. Anal. Calcd for C<sub>353</sub>H<sub>464</sub>O<sub>64</sub>Si: C, 73.61; H, 8.12%. Found: C, 73.39; H, 8.12%.



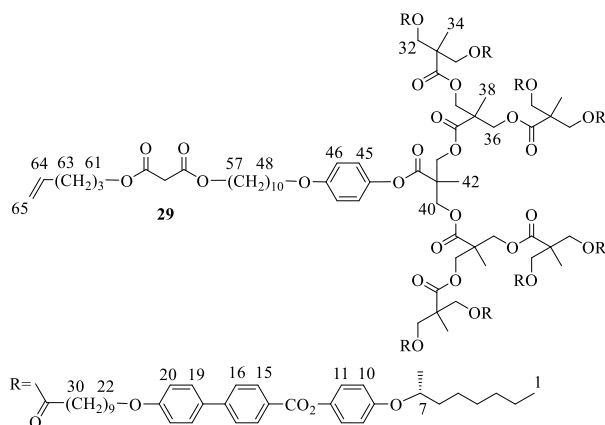
**Compound 27.** To a solution of **26** (4.50 g, 0.78 mmol) in THF (100 mL), was added Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6-7H<sub>2</sub>O (1.87 g, 7.82 mmol) in water (20 mL). The reaction mixture was stirred at 60 °C for 72 h. THF was evaporated and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) was added. The organic phase was washed (brine and water), dried (MgSO<sub>4</sub>) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into cold MeOH) gave **27** (4.34 g, 99%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.20 (d, 16H, H<sub>15</sub>), 7.66 (d, 16H, H<sub>16</sub>), 7.57 (d, 16H, H<sub>19</sub>), 7.11 (d, 16H, H<sub>11</sub>), 6.98 (d, 18H, H<sub>20</sub> and H<sub>45</sub>), 6.91 (d, 18H, H<sub>10</sub> and H<sub>46</sub>), 4.34-4.16 (m, 36H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub> and H<sub>40</sub>), 3.99 (t, 16H, H<sub>22</sub>), 3.92 (t, 2H, H<sub>48</sub>), 3.59 (t, 2H, H<sub>57</sub>), 2.29 (t, 16H, H<sub>30</sub>), 1.81-1.22 (m, 253H, aliph. H), 0.89 (t, 24H, H<sub>1</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.02. Anal. Calcd for C<sub>347</sub>H<sub>450</sub>O<sub>64</sub>: C, 73.83; H, 8.03%. Found: C, 73.60; H, 8.00%.



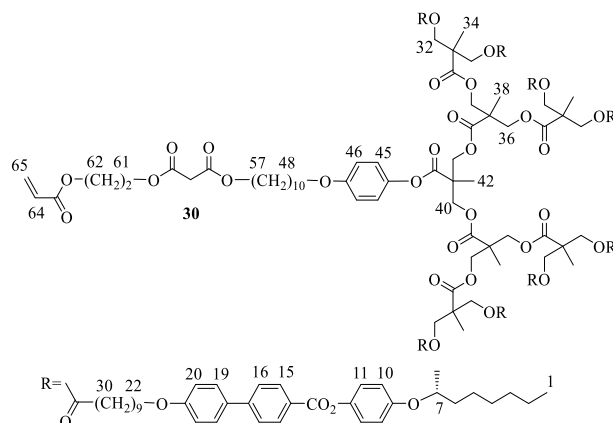
**Compound 28.** A mixture of **27** (4.30 g, 0.76 mmol) and Meldrum acid (1.10 g, 7.6 mmol) in toluene (200 mL) was stirred at 65 °C for 24 h and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into cold MeOH) gave **28** (4.10 g, 94%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.20 (d, 16H, H<sub>15</sub>), 7.66 (d, 16H, H<sub>16</sub>), 7.57 (d, 16H, H<sub>19</sub>), 7.11 (d, 16H, H<sub>11</sub>), 6.98 (d, 18H, H<sub>20</sub> and H<sub>45</sub>), 6.91 (d, 18H, H<sub>10</sub> and H<sub>46</sub>), 4.34-4.16 (m, 38H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub> and H<sub>57</sub>), 3.99 (t, 16H, H<sub>22</sub>), 3.92 (t, 2H, H<sub>48</sub>), 3.40 (t, 2H, H<sub>59</sub>), 2.29 (t, 16H, H<sub>30</sub>), 1.81-1.22 (m, 253H, aliph. H), 0.89 (t, 24H, H<sub>1</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.02. Anal. Calcd for C<sub>350</sub>H<sub>452</sub>O<sub>67</sub>: C, 73.35; H, 7.95%. Found C, 73.45; H, 7.92%.



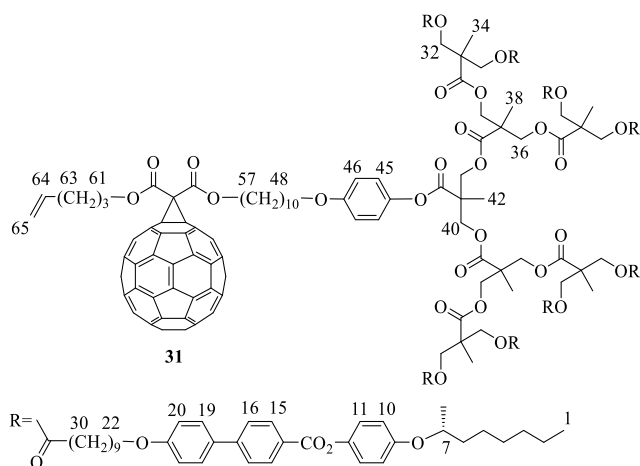
**Compound 29.** To a mixture of **28** (1.60 g, 0.28 mmol) and 4-penten-1-ol (0.050 g, 0.58 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (0.076 g, 0.26 mmol) and DCC (0.090 g, 0.44 mmol). The mixture was allowed to warm up to room temperature, stirred for 24 h (under Ar) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 100/3) and precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into MeOH) gave **29** (1.02 g, 84%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.20 (d, 16H, H<sub>15</sub>), 7.66 (d, 16H, H<sub>16</sub>), 7.57 (d, 16H, H<sub>19</sub>), 7.11 (d, 16H, H<sub>11</sub>), 6.97 (d, 18H, H<sub>20</sub> and H<sub>45</sub>), 6.91 (d, 18H, H<sub>10</sub> and H<sub>46</sub>), 5.78 (m, 1H, H<sub>64</sub>), 5.00 (m, 2H, H<sub>65</sub>), 4.50-4.05 (m, 40H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>57</sub> and H<sub>61</sub>), 3.98 (t, 16H, H<sub>22</sub>), 3.90 (t, 2H, H<sub>48</sub>), 3.36 (s, 2H, H<sub>59</sub>), 2.29 (t, 16H, H<sub>30</sub>), 2.11 (q, 2H, H<sub>63</sub>), 1.90-1.10 (m, 255H, aliph. H), 0.89 (t, 24H, H<sub>1</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.02. Anal. Calcd for C<sub>355</sub>H<sub>460</sub>O<sub>67</sub>: C, 73.52; H, 7.99%. Found: C, 73.54; H, 8.00%.



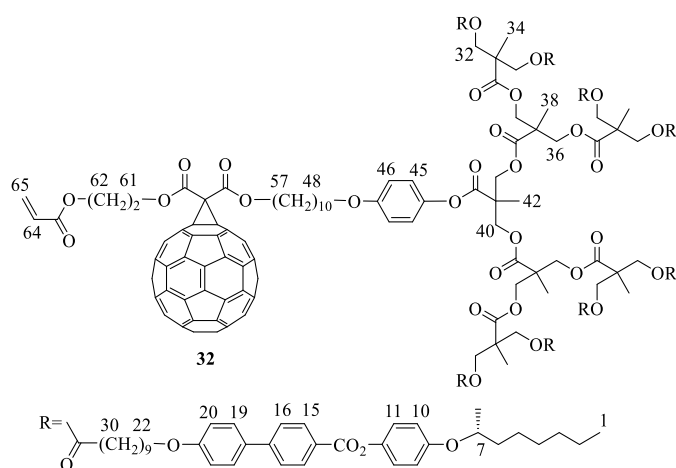
**Compound 30.** To a mixture of **28** (1.50 g, 0.62 mmol) and 2-hydroxyethyl acrylate (0.060 g, 0.52 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (0.040 g, 0.14 mmol) and DCC (0.10 g, 0.49 mmol). The mixture was allowed to warm up to room temperature, stirred for 24 h (under Ar) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 100/3) and precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into MeOH) gave **30** (1.40 g, 92%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.20 (d, 16H, H<sub>15</sub>), 7.66 (d, 16H, H<sub>16</sub>), 7.57 (d, 16H, H<sub>19</sub>), 7.11 (d, 16H, H<sub>11</sub>), 6.97 (d, 18H, H<sub>20</sub> and H<sub>45</sub>), 6.91 (d, 18H, H<sub>10</sub> and H<sub>46</sub>), 6.43 (dd, 1H, *J* = 17.3 and 1.4 Hz, H<sub>65-trans</sub>), 6.12 (dd, 1H, *J* = 17.3 and 10.4 Hz, H<sub>64</sub>), 5.85 (dd, 1H, *J* = 10.4 and 1.4 Hz, H<sub>65-cis</sub>), 4.50-4.10 (m, 42H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>57</sub>, H<sub>61</sub> and H<sub>62</sub>), 3.98 (t, 16H, H<sub>22</sub>), 3.91 (t, 2H, H<sub>48</sub>), 3.39 (s, 2H, H<sub>59</sub>), 2.29 (t, 16H, H<sub>30</sub>), 1.85-1.15 (m, 253H, aliph. H), 0.89 (t, 24H, H<sub>1</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.02. Anal. Calcd for C<sub>355</sub>H<sub>458</sub>O<sub>69</sub>: C, 73.14; H, 7.92%. Found: C, 72.93; H, 7.93%.



**Compound 31.** To a solution of C<sub>60</sub> (120.0 mg, 0.167 mmol) in 1-chloronaphthalene (15 mL), were added **29** (600.0 mg, 0.104 mmol), iodine (40.0 mg, 0.157 mmol) and DBU (30.0 mg, 0.197 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 15 min, filtered (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 100/3) and precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into cold MeOH) gave **31** (501.9 mg, 74%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.20 (d, 16H, H<sub>15</sub>), 7.65 (d, 16H, H<sub>16</sub>), 7.56 (d, 16H, H<sub>19</sub>), 7.10 (d, 16H, H<sub>11</sub>), 6.97 (d, 18H, H<sub>20</sub> and H<sub>45</sub>), 6.91 (d, 18H, H<sub>10</sub> and H<sub>46</sub>), 5.84 (m, 1H, H<sub>64</sub>), 5.10-4.95 (m, 2H, H<sub>65</sub>), 4.50-4.05 (m, 40H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>57</sub>, and H<sub>61</sub>), 3.98 (t, 16H, H<sub>22</sub>), 3.90 (t, 2H, H<sub>48</sub>), 2.30 (t, 16H, H<sub>30</sub>), 2.24 (m, 2H, H<sub>63</sub>), 1.94 (m, 2H, H<sub>62</sub>), 1.85-1.15 (m, 253H, aliph. H), 0.88 (t, 24H, H<sub>1</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 427 (2520), 487 (1491), 688 (200). Anal. Calcd for C<sub>415</sub>H<sub>458</sub>O<sub>67</sub>: C, 76.47; H, 7.08%. Found: C, 76.26; H, 7.20%.

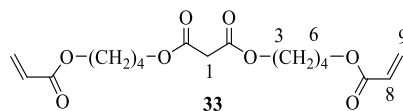


**Compound 32.** To a solution of C<sub>60</sub> (180.0 mg, 0.250 mmol) in 1-chloronaphthalene (15 mL), were added **30** (900.0 mg, 0.155 mmol), iodine (60.0 mg, 0.236 mmol) and DBU (45.0 mg, 0.296 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 15 min, filtered (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 100/3) and precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into cold MeOH) gave **32** (524.5 mg, 52%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.20 (d, 16H, H<sub>15</sub>), 7.65 (d, 16H, H<sub>16</sub>), 7.56 (d, 16H, H<sub>19</sub>), 7.10 (d, 16H, H<sub>11</sub>), 6.97 (d, 18H, H<sub>20</sub> H<sub>45</sub>), 6.91 (d, 18H, H<sub>10</sub> H<sub>46</sub>), 6.43 (dd, 1H, *J* = 17.3 and 1.4 Hz, H<sub>65-trans</sub>), 6.11 (dd, 1H, *J* = 17.3 and 10.4 Hz, H<sub>64</sub>), 5.84 (dd, 1H, *J* = 10.4 and 1.4 Hz, H<sub>65-cis</sub>), 4.72 (br., 2H, H<sub>61</sub>), 4.53 (br., 2H, H<sub>62</sub>), 4.50-4.10 (m, 38H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub> and H<sub>57</sub>), 3.98 (t, 16H, H<sub>22</sub>), 3.90 (t, 2H, H<sub>48</sub>), 2.29 (t, 16H, H<sub>30</sub>), 1.80-1.21 (m, 253H, aliph. H), 0.88 (t, 24H, H<sub>1</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 427 (5000), 688 (2469). Anal. Calcd for C<sub>415</sub>H<sub>456</sub>O<sub>69</sub>: C, 76.12; H, 7.02%. Found: C, 75.91; H, 7.10%.

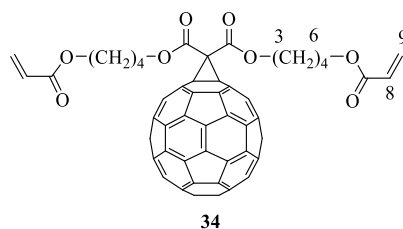


**Compound 33.** To a solution of 4-hydroxybutyl acrylate (5.0 g, 35.0 mmol) and pyridine (3.0 g, 38.0 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) cooled to 0 °C, was added dropwise malonyl chloride (1.5 mL, 15.0 mmol). The mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred for 24 h. The mixture was washed (HCl 2N, H<sub>2</sub>O and brine), dried (MgSO<sub>4</sub>) and evaporated to dryness. Purification of the residue by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 100/2) gave **33** (2.28 g, 43%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 6.31 (dd, 2H, *J* = 17.3 and 1.5 Hz, H<sub>9-trans</sub>), 6.03 (dd,

2H,  $J = 17.4$  and  $10.3$  Hz, H<sub>8</sub>), 5.75 (dd, 2H,  $J = 10.4$  and  $1.6$  Hz, H<sub>9-*cis*</sub>), 4.15 (m, 8H, H<sub>3</sub> and H<sub>6</sub>), 3.35 (s, 2H, H<sub>1</sub>), 1.70-1.60 (m, 8H, aliph. H). Anal. Calcd for C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>: C, 57.30; H, 6.79%. Found: C, 57.01; H, 6.78%.



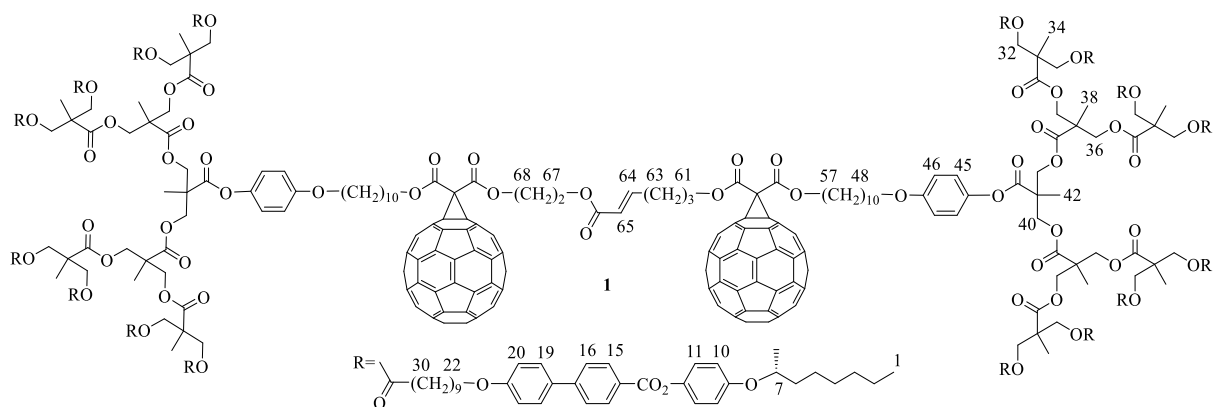
**Compound 34.** To a solution of C<sub>60</sub> (3.0 g, 4.17 mmol) in 1-chloronaphthalene (50 mL), were added **33** (1.0 g, 2.81 mmol), I<sub>2</sub> (1.1 g, 4.33 mmol) and DBU (0.85 g, 5.59 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 15 min, filtered (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and evaporated to dryness. Purification by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 100/4) gave **34** (1.20 g, 40%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  in ppm): 6.42 (d, 2H,  $J = 17.3$  Hz, H<sub>9-*trans*</sub>), 6.13 (dd, 2H,  $J = 17.4$  and  $10.3$  Hz, H<sub>8</sub>), 5.84 (d, 2H,  $J = 10.4$  Hz, H<sub>9-*cis*</sub>), 4.54 (t, 4H, H<sub>3</sub>), 4.24 (t, 4H, H<sub>6</sub>), 2.10-1.70 (m, 8H, aliph. H). UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ , l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 426 (321), 486 (194), 688 (54). MS (MALDI):  $m/z$  1097.09, ([M+Na]<sup>+</sup>, calcd for C<sub>77</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>Na: 1097.12). Anal. Calcd for C<sub>77</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>: C, 86.03; H, 2.06%. Found: C, 85.84; H, 2.09%.



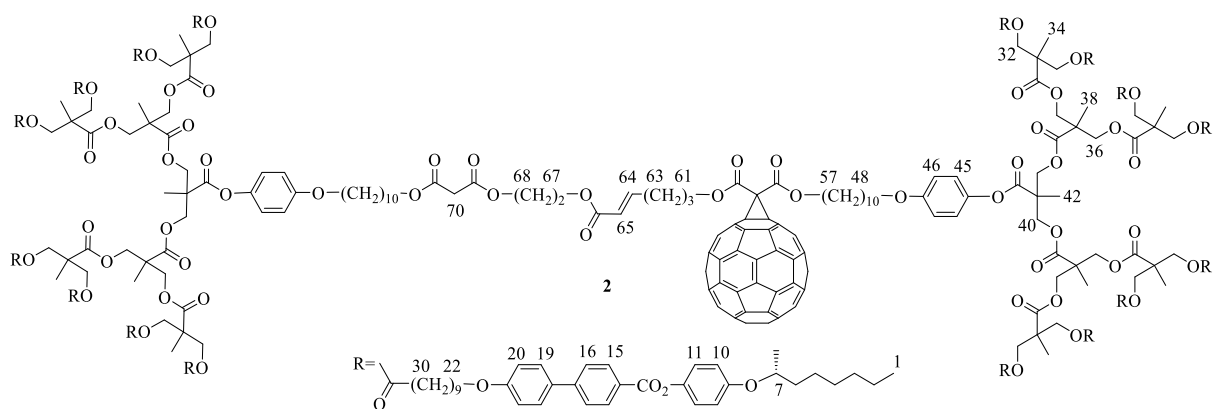
#### General procedure for the synthesis of compounds 1-4.

To a solution of type I (1 eq.) and type II (1.1 eq.) olefins in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, were added second-generation Grubbs catalyst (0.1 eq.) and CuI (0.1 eq.). The mixture was stirred at 40 °C under Ar for 24 h and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (SiO<sub>2</sub> with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 100/3), preparative TLC plates and finally precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into cold methanol) gave compounds **1-4**.

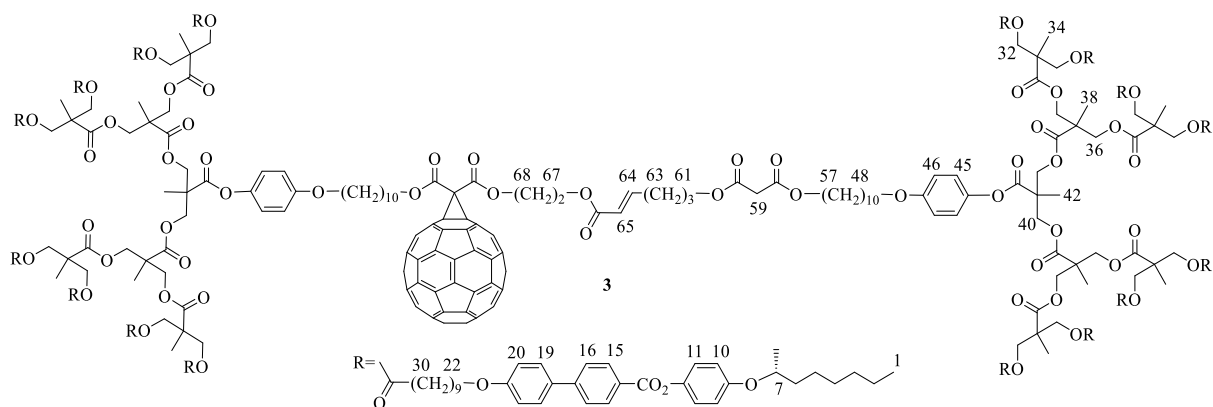
**Compound 1.** From **31** (0.13 g, 0.020 mmol), **32** (0.14 g, 0.022 mmol), second-generation Grubbs catalyst (1.7 mg, 0.0020 mmol), CuI (0.4 mg, 0.0021 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL); TLC: cyclohexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 7.5/2/1; yield: 0.12 g, 46%. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  in ppm): 8.20 (d, 32H, H<sub>15</sub>), 7.65 (d, 32H, H<sub>16</sub>), 7.57 (d, 32H, H<sub>19</sub>), 7.10 (d, 32H, H<sub>11</sub>), 6.97 (d, 36H, H<sub>20</sub> and H<sub>45</sub>), 6.91 (d, 37H, H<sub>10</sub>, H<sub>46</sub> and H<sub>64</sub>), 5.81 (d, 1H,  $J = 14.9$  Hz, H<sub>65</sub>), 4.72 (br., 2H, H<sub>68</sub>), 4.55-4.05 (m, 80H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>57</sub>, H<sub>61</sub> and H<sub>67</sub>), 3.97 (t, 32H, H<sub>22</sub>), 3.90 (t, 4H, H<sub>48</sub>), 2.29 (t, 34H, H<sub>30</sub> and H<sub>63</sub>), 1.96 (m, 2H, H<sub>62</sub>), 1.90-1.10 (m, 506H, aliph. H), 0.89 (t, 48H, H<sub>1</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.02. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ , l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 426 (974), 478 (723), 682 (323). Anal. Calcd for C<sub>828</sub>H<sub>910</sub>O<sub>136</sub>: C, 76.28; H, 7.03%. Found: C, 76.35; H, 7.09%.



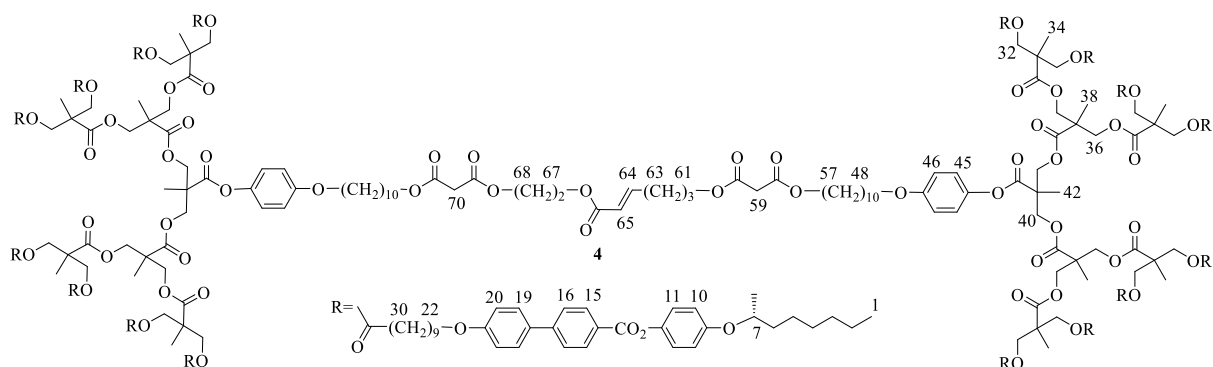
**Compound 2.** From **29** (0.10 g, 0.017 mmol), **32** (0.12 g, 0.019 mmol), second-generation Grubbs catalyst (1.5 mg, 0.0018 mmol), CuI (0.35 mg, 0.0017 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL); TLC: cyclohexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 7.5/2/1; yield: 0.074 g, 35%. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.20 (d, 32H, H<sub>15</sub>), 7.65 (d, 32H, H<sub>16</sub>), 7.57 (d, 32H, H<sub>19</sub>), 7.10 (d, 32H, H<sub>11</sub>), 6.97 (d, 36H, H<sub>20</sub> and H<sub>45</sub>), 6.91 (d, 37H, H<sub>11</sub>, H<sub>46</sub> and H<sub>64</sub>), 5.81 (d, 1H, *J* = 15.8 Hz, H<sub>65</sub>), 4.72 (br., 2H, H<sub>68</sub>), 4.55-4.05 (m, 80H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>57</sub>, H<sub>61</sub> and H<sub>67</sub>), 3.97 (t, 32H, H<sub>22</sub>), 3.90 (t, 4H, H<sub>48</sub>), 3.34 (s, 2H, H<sub>70</sub>), 2.29 (t, 34H, H<sub>30</sub> and H<sub>63</sub>), 1.90-1.10 (m, 508H, aliph. H), 0.89 (t, 48H, H<sub>1</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.02. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 426 (510), 455 (380), 682 (206). Anal. Calcd for C<sub>768</sub>H<sub>912</sub>O<sub>136</sub>: C, 74.88; H, 7.46%. Found: C, 74.59; H, 7.54%.



**Compound 3.** From **31** (0.11 g, 0.017 mmol), **30** (0.11 g, 0.019 mmol), second-generation Grubbs catalyst (1.5 mg, 0.0018 mmol), CuI (0.35 mg, 0.0017 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL); TLC: cyclohexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 7/2/1; yield: 0.044 g, 21%. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.20 (d, 32H, H<sub>15</sub>), 7.65 (d, 32H, H<sub>16</sub>), 7.57 (d, 32H, H<sub>19</sub>), 7.10 (d, 32H, H<sub>11</sub>), 6.97 (d, 36H, H<sub>20</sub> and H<sub>45</sub>), 6.91 (d, 37H, H<sub>10</sub>, H<sub>46</sub> and H<sub>64</sub>), 5.81 (d, 1H, *J* = 15.4 Hz, H<sub>65</sub>), 4.55-4.05 (m, 82H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>57</sub>, H<sub>61</sub>, H<sub>67</sub> and H<sub>68</sub>), 3.97 (t, 32H, H<sub>22</sub>), 3.90 (t, 4H, H<sub>48</sub>), 3.39 (s, 2H, H<sub>59</sub>), 2.40 (m, 2H, H<sub>63</sub>), 2.30 (t, 32H, H<sub>30</sub>), 2.00 (m, 2H, H<sub>62</sub>), 1.90-1.10 (m, 506H, aliph. H), 0.89 (t, 48H, H<sub>1</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.02. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 426 (519), 470 (387), 684 (203). Anal. Calcd for C<sub>768</sub>H<sub>912</sub>O<sub>136</sub>: C, 74.88; H, 7.46%. Found: C, 74.63; H, 7.56%.



**Compound 4.** From **29** (0.13 g, 0.022 mmol), **30** (0.14 g, 0.025 mmol), second-generation Grubbs catalyst (1.9 mg, 0.0024 mmol), CuI (0.43 mg, 0.0023 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL); TLC: cyclohexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 5.5/2/1; yield: 0.047 g, 19%. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.20 (d, 32H, H<sub>15</sub>), 7.65 (d, 32H, H<sub>16</sub>), 7.57 (d, 32H, H<sub>19</sub>), 7.10 (d, 32H, H<sub>11</sub>), 6.97 (d, 36H, H<sub>20</sub> and H<sub>45</sub>), 6.91 (d, 37H, H<sub>10</sub>, H<sub>46</sub> and H<sub>64</sub>), 5.81 (d, 1H, *J* = 15.6 Hz, H<sub>65</sub>), 4.55-4.05 (m, 82H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>57</sub>, H<sub>61</sub>, H<sub>67</sub> and H<sub>68</sub>), 3.97 (t, 32H, H<sub>22</sub>), 3.90 (t, 4H, H<sub>48</sub>), 3.39 (s, 2H, H<sub>70</sub>), 3.37 (s, 2H, H<sub>59</sub>), 2.30 (t, 34H, H<sub>30</sub> and H<sub>63</sub>), 1.90-1.10 (m, 506H, aliph. H), 0.89 (t, 48H, H<sub>1</sub>). GPC (THF) polydispersity 1.01. Anal. Calcd for C<sub>708</sub>H<sub>914</sub>O<sub>136</sub>: C, 73.30; H, 7.94%. Found: C, 73.08; H, 7.92%.

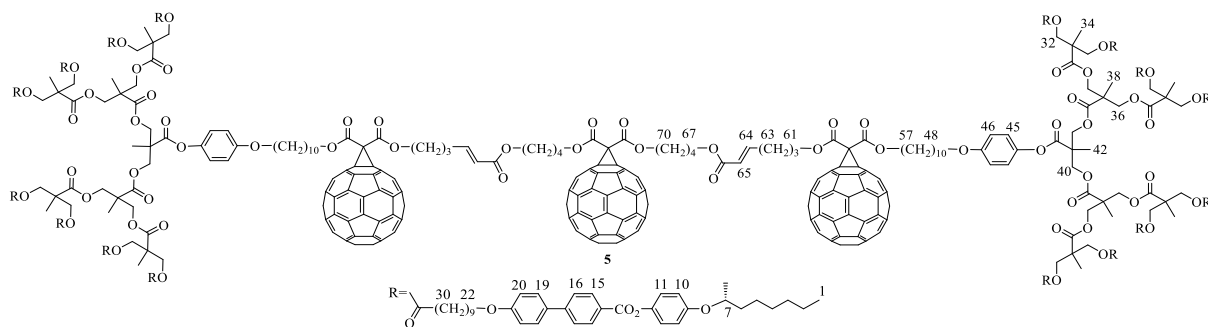


### General procedure for the synthesis of compounds 5-8.

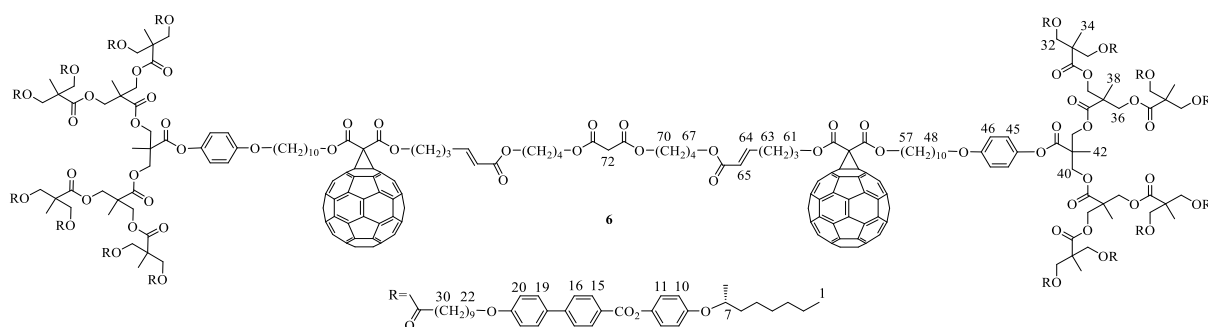
A solution of type I olefin (2.3-2.5 eq.) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, second-generation Grubbs catalyst (0.3-0.4 eq.) and CuI (0.1 eq.) was stirred at 40 °C for 2 h. Type II olefin (1 eq.) was added and the mixture was stirred at 40 °C under Ar for another 24 h and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by preparative TLC and precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into cold methanol) gave compounds **5-8**.

**Compound 5.** From **31** (240.0 mg, 0.037 mmol), **34** (16.0 mg, 0.015 mmol), second-generation Grubbs catalyst (3.7 mg, 0.0043 mmol), CuI (0.3 mg, 0.0016 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL); TLC: cyclohexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 7.5/2/1; yield: 0.0678 g, 35%. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.21 (d, 32H, H<sub>15</sub>), 7.66 (d, 32H, H<sub>16</sub>), 7.57 (d, 32H, H<sub>19</sub>), 7.11 (d, 32H, H<sub>11</sub>), 6.97 (d,

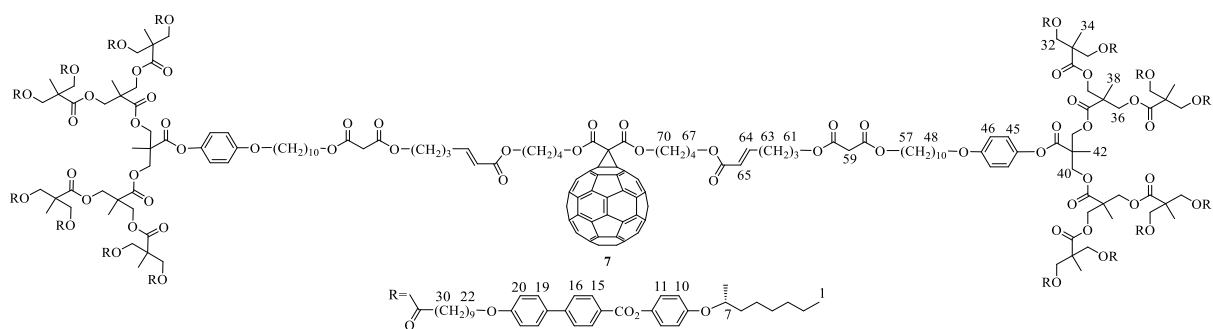
36H, H<sub>20</sub> and H<sub>45</sub>), 6.91 (d, 38H, H<sub>10</sub>, H<sub>46</sub> and H<sub>64</sub>), 5.87 (d, 2H, *J* = 15.7 Hz, H<sub>65</sub>), 4.50-4.08 (m, 88H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>57</sub>, H<sub>61</sub>, H<sub>67</sub> and H<sub>70</sub>), 3.98 (t, 32H, H<sub>22</sub>), 3.91 (t, 4H, H<sub>48</sub>), 2.38 (m, 4H, H<sub>63</sub>), 2.38 (t, 32H, H<sub>30</sub>), 1.90-1.20 (m, 518H, aliph. H), 0.89 (t, 48H, H<sub>1</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 426 (1258), 468 (738), 688 (122). Anal. Calcd for C<sub>903</sub>H<sub>930</sub>O<sub>142</sub>: C, 77.17; H, 6.67%. Found: C, 77.23; H, 6.67%.



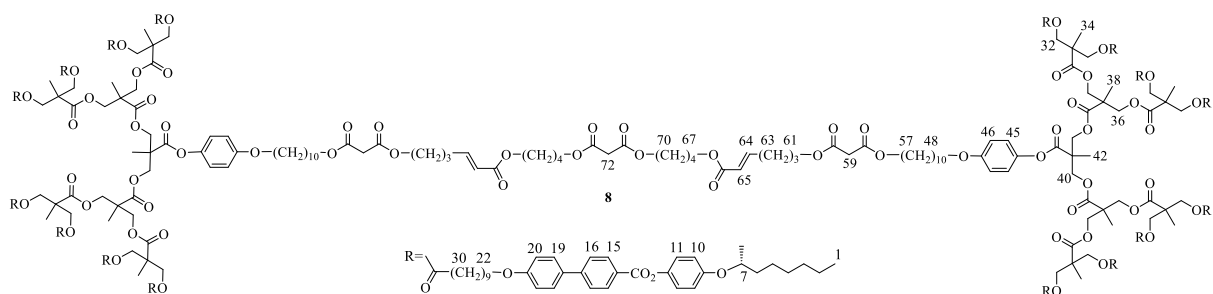
**Compound 6.** From **31** (260.0 mg, 0.040 mmol), **33** (5.90 mg, 0.017 mmol), second-generation Grubbs catalyst (4.2 mg, 0.0049 mmol), CuI (0.3 mg, 0.0016 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL); TLC: cyclohexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 6/2/1; yield: 0.0918 g, 42%. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.21 (d, 32H, H<sub>15</sub>), 7.66 (d, 32H, H<sub>16</sub>), 7.57 (d, 32H, H<sub>19</sub>), 7.11 (d, 32H, H<sub>11</sub>), 6.97 (d, 36H, H<sub>20</sub> and H<sub>45</sub>), 6.91 (d, 38H, H<sub>10</sub>, H<sub>46</sub> and H<sub>64</sub>), 5.87 (d, 2H, *J* = 15.6 Hz, H<sub>65</sub>), 4.50-4.08 (m, 88H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>57</sub>, H<sub>61</sub>, H<sub>67</sub> and H<sub>70</sub>), 3.98 (t, 32H, H<sub>22</sub>), 3.91 (t, 4H, H<sub>48</sub>), 3.34 (s, 2H, H<sub>72</sub>), 2.40 (m, 4H, H<sub>63</sub>), 2.25 (t, 32H, H<sub>30</sub>), 2.02 (m, 4H, H<sub>62</sub>), 1.90-1.20 (m, 514H, aliph. H), 0.89 (t, 48H, H<sub>1</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 426 (739), 472 (442), 687 (103). Anal. Calcd for C<sub>843</sub>H<sub>932</sub>O<sub>142</sub>: C, 75.92; H, 7.04%. Found: C, 75.80; H, 7.06%.



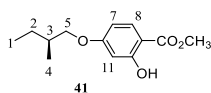
**Compound 7.** From **29** (124.0 mg, 0.021 mmol), **34** (10.0 mg, 0.0093 mmol), second-generation Grubbs catalyst (3.0 mg, 0.0035 mmol), CuI (0.17 mg, 0.0009 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL); TLC: cyclohexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 5/2/1; yield: 0.039 g, 33%. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.21 (d, 32H, H<sub>15</sub>), 7.66 (d, 32H, H<sub>16</sub>), 7.57 (d, 32H, H<sub>19</sub>), 7.11 (d, 32H, H<sub>11</sub>), 6.97 (d, 36H, H<sub>20</sub> and H<sub>45</sub>), 6.91 (d, 38H, H<sub>10</sub>, H<sub>46</sub>, and H<sub>64</sub>), 5.85 (d, 2H, *J* = 14.9 Hz, H<sub>65</sub>), 4.50-4.08 (m, 88H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>57</sub>, H<sub>61</sub>, H<sub>67</sub> and H<sub>70</sub>), 3.98 (t, 32H, H<sub>22</sub>), 3.91 (t, 4H, H<sub>48</sub>), 3.36 (s, 4H, H<sub>59</sub>), 2.25 (t, 36H, H<sub>30</sub> and H<sub>63</sub>), 1.95-1.20 (m, 518H, aliph. H), 0.89 (t, 48H, H<sub>1</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 426 (463), 688 (81). Anal. Calcd for C<sub>783</sub>H<sub>934</sub>O<sub>142</sub>: C, 74.53; H, 7.46%. Found: C, 74.34; H, 7.55%.



**Compound 8.** From **29** (150.0 mg, 0.026 mmol), **33** (3.95 mg, 0.011 mmol), second-generation Grubbs catalyst (2.8 mg, 0.0033 mmol), CuI (0.2 mg, 0.0011 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL); TLC: cyclohexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH/EtOH 7/3/0.3/0.3; yield: 0.034 g, 26%. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.21 (d, 32H, H<sub>15</sub>), 7.66 (d, 32H, H<sub>16</sub>), 7.57 (d, 32H, H<sub>19</sub>), 7.11 (d, 32H, H<sub>11</sub>), 6.97 (d, 36H, H<sub>20</sub> and H<sub>45</sub>), 6.91 (d, 38H, H<sub>10</sub>, H<sub>46</sub> and H<sub>64</sub>), 5.84 (d, 2H, *J* = 15.8 Hz, H<sub>65</sub>), 4.50-4.08 (m, 88H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>57</sub>, H<sub>61</sub>, H<sub>67</sub> and H<sub>70</sub>), 3.98 (t, 32H, H<sub>22</sub>), 3.91 (t, 4H, H<sub>48</sub>), 3.37 (s, 2H, H<sub>72</sub>), 3.36 (s, 4H, H<sub>59</sub>), 2.30 (t, 36H, H<sub>30</sub> and H<sub>63</sub>), 1.90-1.20 (m, 518H, aliph. H), 0.89 (t, 48H, H<sub>1</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.02. Anal. Calcd for C<sub>723</sub>H<sub>936</sub>O<sub>142</sub>: C, 72.98; H, 7.93%. Found: C, 72.72; H, 7.92%.

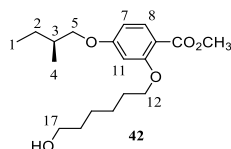


**Compound 41**<sup>73</sup>. To a mixture of methyl 2,4-dihydroxybenzoate (3.70 g, 22.02 mmol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (7.17 g, 22.01 mmol) and KI (catalytic amount) in butanone (100 mL) stirred at 80 °C for 1 hour, was added (*S*)-1-bromo-2-methylbutane (3.40 g, 18.78 mmol). The mixture was further stirred at 80 °C for another 24 h. The mixture was filtered (celite, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and evaporated to dryness. Purification by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 50/50) gave **41** (3.00 g, 64%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 10.95 (s, 1H, OH), 7.72 (d, 1H, H<sub>8</sub>), 6.43 (m, 2H, H<sub>7</sub> and H<sub>11</sub>), 3.91 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.83 (dd, 1H, H<sub>5</sub>), 3.75 (dd, 1H, H<sub>5</sub>), 1.86 (m, 1H, H<sub>3</sub>), 1.55 (m, 1H, H<sub>2</sub>), 1.26 (m, 1H, H<sub>2</sub>), 1.00 (d, 3H, H<sub>4</sub>), 0.94 (t, 3H, H<sub>1</sub>).

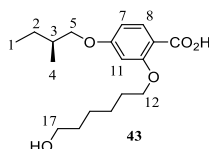


**Compound 42**<sup>73</sup>. To a mixture of **41** (3.00 g, 12.61 mmol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (6.20 g, 19.03 mmol) and KI (catalytic amount) in butanone (100 mL) stirred at 80 °C for 1 h, was added 6-bromohexanol (3.00 g, 19.87 mmol). The reaction mixture was further stirred at 80 °C for another 24 h. The mixture was filtered (celite, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and evaporated to dryness. Purification by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 80/20) gave **42** (3.49 g, 82%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in

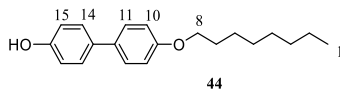
ppm): 7.83 (d, 1H, H<sub>8</sub>), 6.46 (m, 2H, H<sub>7</sub> and H<sub>11</sub>), 4.02 (t, 2H, H<sub>12</sub>), 3.84 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.86-3.74 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 3.67 (t, 2H, H<sub>17</sub>), 1.86 (m, 3H, H<sub>7</sub> and H<sub>13</sub>), 1.69-1.20 (m, 8H, aliph. H), 1.02 (d, 3H, H<sub>4</sub>), 0.95 (t, 3H, H<sub>1</sub>).



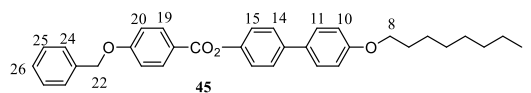
**Compound 43**<sup>73</sup>. A mixture of **42** (3.49 g, 10.33 mmol) and NaOH (6.00, 150 mmol) in MeOH (100 mL) and water (15mL) was stirred at 80 °C for 3 h. The reaction mixture was cooled to room temperature and water (200 mL) was added. The mixture was acidified to pH 2-3 with conc. HCl. The white precipitate was filtered off, washed with water and then crystallized from toluene to give **43** (3.15g, 94%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.10 (dd, 1H, H<sub>8</sub>), 6.62 (dd, 1H, H<sub>7</sub>), 6.51 (s, 1H, H<sub>11</sub>), 4.21 (t, 2H, H<sub>12</sub>), 3.86 (m, 1H, H<sub>5</sub>), 3.79 (m, 1H, H<sub>5</sub>), 3.67 (t, 2H, H<sub>17</sub>), 1.95-1.85 (m, 3H, H<sub>7</sub> and H<sub>13</sub>), 1.69-1.20 (m, 8H, aliph. H), 1.02 (d, 3H, H<sub>4</sub>), 0.95 (t, 3H, H<sub>1</sub>).



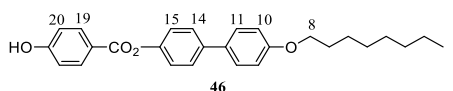
**Compound 44**<sup>74</sup>. To a mixture of 4,4'-dihydroxybiphenyl (20.00 g, 107.53 mmol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (104 g, 319.02 mmol), and KI (catalytic amount) in DMSO (500 mL) stirred at room temperature for 30 minutes, was added 1-bromooctane (20.76 g, 107.56 mmol). The reaction mixture was stirred at room temperature for 2 h. Water (500 mL) was added. The mixture was acidified to pH 2-3 with conc. HCl. The white precipitate was filtered off, washed with water and purified by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) to give **44** (14.09 g, 44%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 7.43 (m, 4H, H<sub>11</sub> and H<sub>14</sub>), 6.94 (d, 2H, H<sub>10</sub>), 6.88 (d, 2H, H<sub>15</sub>), 4.69 (s, 1H, OH), 3.98 (t, 2H, H<sub>8</sub>), 1.80 (m, 2H, H<sub>7</sub>), 1.58-1.30 (m, 10H, aliph. H), 0.89 (t, 3H, H<sub>1</sub>).



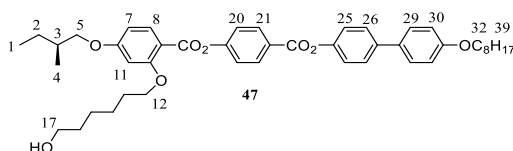
**Compound 45**<sup>73</sup>. To a mixture of **44** (10.00 g, 43.86 mmol) and 4-benzyloxybenzoic acid (9.20 g, 40.35 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (5.00 g, 17.00 mmol) and DCC (10.50 g, 50.97 mmol). The mixture was allowed to warm up to room temperature, and stirred for 24 h (under Ar). The solid was filtered and washed with a small amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The solvent was evaporated to dryness and the solid residue was purified by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 50/50) to give **45** (15.69 g, 93%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.17 (d, 2H, H<sub>19</sub>), 7.58 (d, 2H, H<sub>11</sub>), 7.51 (d, 2H, H<sub>14</sub>), 7.43 (m, 5H, H<sub>24</sub>, H<sub>25</sub> and H<sub>26</sub>), 7.24 (d, 2H, H<sub>15</sub>), 7.07 (d, 2H, H<sub>10</sub>), 6.97 (d, 2H, H<sub>20</sub>), 5.17 (s, 2H, H<sub>22</sub>), 4.00 (t, 2H, H<sub>8</sub>), 1.80-1.75 (m, 2H, H<sub>7</sub>), 1.56-1.26 (m, 10H, aliph. H), 0.89 (t, 3H, H<sub>1</sub>).



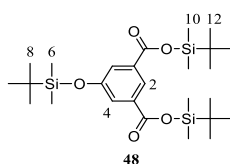
**Compound 46**<sup>73</sup>. A mixture of **45** (11.90 g, 23.42 mmol), Pd (10%)/C (6.0 g) and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (150 mL) was stirred at room temperature for 24 h under 4 bars of H<sub>2</sub>. The mixture was filtered (celite, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and evaporated to dryness to give **46** (9.30 g, 95%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.05 (d, 2H, H<sub>19</sub>), 7.56 (d, 2H, H<sub>11</sub>), 7.50 (d, 2H, H<sub>14</sub>), 7.23 (d, 2H, H<sub>15</sub>), 6.97 (d, 2H, H<sub>10</sub>), 6.85 (d, 2H, H<sub>20</sub>), 3.99 (t, 2H, H<sub>8</sub>), 1.88-1.75 (m, 2H, H<sub>7</sub>), 1.56-1.26 (m, 10H, aliph. H), 0.89 (t, 3H, H<sub>1</sub>).



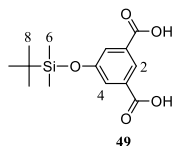
**Compound 47**<sup>73</sup>. To a mixture of **46** (6.70 g, 16.03 mmol) and **43** (4.89 g, 15.09 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (2.30 g, 7.82 mmol) and DCC (4.70 g, 22.80 mmol). The mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred for 24 h (under Ar). The solid was filtered and washed with a small amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The solvent was evaporated to dryness and the solid residue purified by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 100/2) to give **47** (9.42 g, 87%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 8.27 (d, 2H, H<sub>21</sub>), 8.02 (d, 1H, H<sub>8</sub>), 7.63 (d, 2H, H<sub>26</sub>), 7.55 (d, 2H, H<sub>29</sub>), 7.37 (d, 2H, H<sub>20</sub>), 7.28 (d, 2H, H<sub>25</sub>), 6.98 (d, 2H, H<sub>30</sub>), 6.55-6.58 (m, 2H, H<sub>7</sub> and H<sub>11</sub>), 4.07 (t, 2H, H<sub>12</sub>), 4.01 (t, 2H, H<sub>32</sub>), 3.91 (m, 1H, H<sub>5</sub>), 3.83 (m, 1H, H<sub>5</sub>), 3.57 (t, 2H, H<sub>17</sub>), 1.95-1.85 (m, 5H, H<sub>3</sub>, H<sub>13</sub> and H<sub>33</sub>), 1.63-1.21 (m, 18H, aliph. H), 1.04 (d, 3H, H<sub>4</sub>), 0.98 (t, 3H, H<sub>1</sub>), 0.90 (t, 3H, H<sub>39</sub>). Anal. Calcd for C<sub>45</sub>H<sub>56</sub>O<sub>8</sub>: C, 74.56; H, 7.79%. Found: C, 74.77; H, 7.79%.



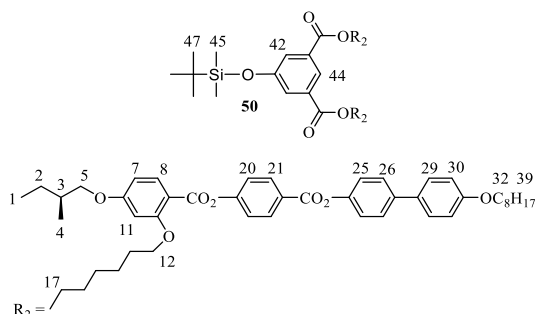
**Compound 48**<sup>90</sup>. To a mixture of 5-hydroxyisophthalic acid (9.12 g, 50.10 mmol) and imidazole (20.50 g, 301.47 mmol) cooled to 0 °C, was added TBDMSCl (30.50 g, 201.99 mmol). The mixture was stirred at 57 °C for 24 h (under Ar). Water (500 mL) was added. The mixture was then extracted three times with hexane (3 x 100 mL) and dried (MgSO<sub>4</sub>). The solvent was evaporated to dryness and the solid residue purified by precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into MeOH) to give **48** (21.04 g, 80%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.26 (s, 1H, H<sub>2</sub>), 7.69 (s, 2H, H<sub>4</sub>), 1.03 (s, 18H, H<sub>12</sub>), 0.99 (s, 9H, H<sub>8</sub>), 0.38 (s, 12H, H<sub>10</sub>), 0.22 (s, 6H, H<sub>6</sub>).



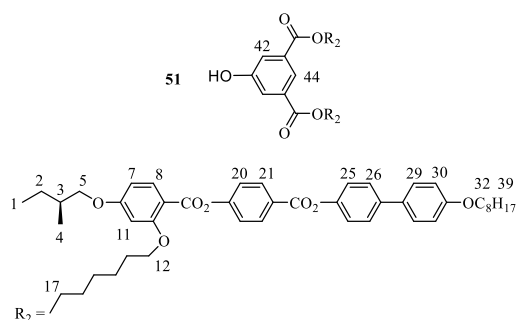
**Compound 49**<sup>90</sup>. A mixture of **48** (21.00 g, 40.00 mmol), THF (100mL), water (100mL) and CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H (300 mL) was stirred at room temperature for 4 h. Water (1 L) was added. Filtration and drying of the solid gave **49** (10.66 g, 90%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ in ppm): 13.24 (br, 2H, 2CO<sub>2</sub>H), 8.12 (s, 1H, H<sub>2</sub>), 7.54 (s, 2H, H<sub>4</sub>), 0.99 (s, 9H, H<sub>8</sub>), 0.24 (s, 6H, H<sub>6</sub>).



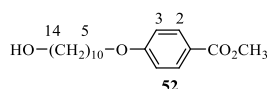
**Compound 50**. To a mixture of **49** (0.38 g, 1.28 mmol) and **47** (2.05 g, 2.83 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (0.50 g, 1.70 mmol) and DCC (0.80 g, 3.88 mmol). The mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred for 24 h (under Ar). The solid was filtered and washed with a small amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The solvent was evaporated to dryness and the solid residue was purified by CC (SiO<sub>2</sub>, cyclohexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 20/80) to give **50** (1.95 g, 89%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 8.26 (d, 4H, H<sub>21</sub>), 8.21 (s, 1H, H<sub>44</sub>), 8.00 (d, 2H, H<sub>8</sub>), 7.64 (d, 2H, H<sub>42</sub>), 7.61 (d, 4H, H<sub>26</sub>), 7.53 (d, 4H, H<sub>29</sub>), 7.36 (d, 4H, H<sub>20</sub>), 7.25 (d, 4H, H<sub>25</sub>), 6.98 (d, 4H, H<sub>30</sub>), 6.57-6.55 (m, 4H, H<sub>7</sub> and H<sub>11</sub>), 4.26 (t, 4H, H<sub>17</sub>), 4.06 (t, 4H, H<sub>12</sub>), 4.00 (t, 4H, H<sub>32</sub>), 3.90 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 3.81 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 1.87-1.74 (m, 14H, H<sub>3</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>16</sub> and H<sub>33</sub>), 1.65-1.27 (m, 32H, aliph. H), 1.03 (d, 6H, H<sub>4</sub>), 0.98 (m, 15H, H<sub>1</sub> and H<sub>47</sub>), 0.90 (t, 6H, H<sub>39</sub>), 0.21 (s, 6H, H<sub>45</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. Anal. Calcd for C<sub>104</sub>H<sub>128</sub>O<sub>19</sub>Si: C, 73.04; H, 7.54%. Found: C, 72.94; H, 7.54%.



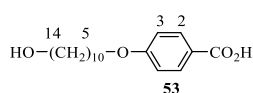
**Compound 51**. To a solution of **50** (1.89 g, 1.11 mmol) in THF (200 mL), was added Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6-7H<sub>2</sub>O (5.30 g, 22.00 mmol) in water (40 mL). The reaction mixture was stirred at 60 °C for 72 h and THF was evaporated. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 mL) was added. The organic phase was washed (brine and water), dried (MgSO<sub>4</sub>) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 100/2) and precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into MeOH) gave **51** (1.42 g, 81%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 8.24 (d, 4H, H<sub>21</sub>), 8.15 (s, 1H, H<sub>44</sub>), 7.99 (d, 2H, H<sub>8</sub>), 7.60 (m, 6H, H<sub>26</sub> and H<sub>42</sub>), 7.52 (d, 4H, H<sub>29</sub>), 7.36 (d, 4H, H<sub>20</sub>), 7.24 (d, 4H, H<sub>25</sub>), 6.97 (d, 4H, H<sub>30</sub>), 6.57-6.54 (m, 4H, H<sub>7</sub> and H<sub>11</sub>), 6.35 (s, 1H, OH), 4.25 (t, 4H, H<sub>17</sub>), 4.06 (t, 4H, H<sub>12</sub>), 4.00 (t, 4H, H<sub>32</sub>), 3.90 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 3.81 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 1.87-1.74 (m, 14H, H<sub>3</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>16</sub> and H<sub>33</sub>), 1.65-1.27 (m, 32H, aliph. H), 1.03 (d, 6H, H<sub>4</sub>), 0.96 (t, 6H, H<sub>1</sub>), 0.89 (t, 6H, H<sub>39</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. Anal. Calcd for C<sub>98</sub>H<sub>114</sub>O<sub>19</sub>: C, 73.75; H, 7.20%. Found: C, 73.63; H, 7.26%.



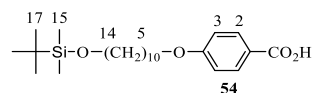
**Compound 52.** To a mixture of methyl 4-hydroxybenzoate (4.30 g, 28.00 mmol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (13.80 g, 42.00 mmol) and KI (catalytic amount) in butanone (100 mL) stirred at 80 °C for 1 h, was added 10-bromodecanol (10.00 g, 42.00 mmol). The mixture was further stirred at 80 °C for another 24 h. The mixture was filtered (celite, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 90/10) gave **52** (8.29 g, 95%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 7.98 (d, 2H, H<sub>2</sub>), 6.90 (d, 2H, H<sub>3</sub>), 4.90 (t, 2H, H<sub>5</sub>), 3.88 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.64 (t, 2H, H<sub>14</sub>), 1.79 (m, 2H, H<sub>6</sub>), 1.22-1.55 (m, 14H, aliph. H).



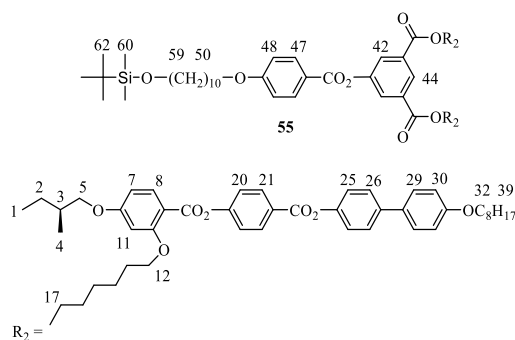
**Compound 53.** A mixture of **52** (8.29 g, 26.90 mmol) and NaOH (16.00 g, 400 mmol) in MeOH (300 mL) and water (30mL) was stirred at 80 °C for 3 h. The reaction mixture was cooled to room temperature and water (200 mL) was added. The mixture was acidified with conc. HCl (pH 2-3) and filtered to give **53** (7.91 g, 100%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 7.83 (d, 2H, H<sub>2</sub>), 6.75 (d, 2H, H<sub>3</sub>), 3.86 (t, 2H, H<sub>5</sub>), 3.43 (t, 2H, H<sub>14</sub>), 1.64 (m, 2H, H<sub>6</sub>), 1.00-1.41 (m, 14H, aliph. H).



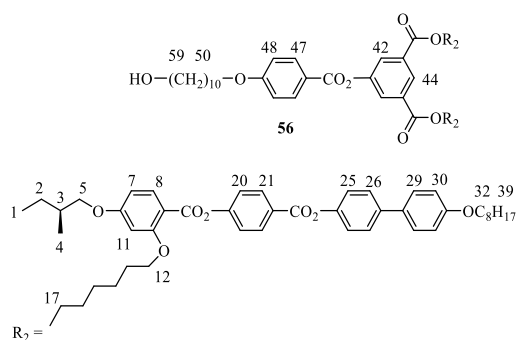
**Compound 54.** To a mixture of **53** (7.91 g, 26.90 mmol) and imidazole (5.50 g, 80.88 mmol) cooled to 0 °C, was added *tert*-butyldimethylsilyl chloride (12.00 g, 79.60 mmol). The mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred for 24 h (under Ar). Water (500 mL) was added. The mixture was then extracted three times (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). The solvent was evaporated to dryness. THF (100mL), water (50mL) and CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H (150 mL) were added. The reaction mixture was stirred at room temperature for 3 h. Water (500 mL) was added. The solid was filtered and purified by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 100/2) to give **54** (3.69 g, 34%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.05 (d, 2H, H<sub>2</sub>), 6.93 (d, 2H, H<sub>3</sub>), 4.02 (t, 2H, H<sub>5</sub>), 3.60 (t, 2H, H<sub>14</sub>), 1.80 (m, 2H, H<sub>6</sub>), 1.51-1.30 (m, 14H, aliph. H), 0.89 (s, 9H, H<sub>17</sub>), 0.05 (s, 6H, H<sub>15</sub>).



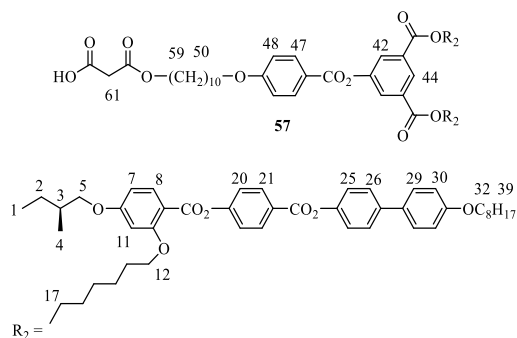
**Compound 55.** To a mixture of **51** (1.40 g, 0.88 mmol) and **54** (0.40 g, 0.98 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (0.15 g, 0.51 mmol) and DCC (0.30 g, 1.46 mmol). The mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred for 24 h (under Ar). The solid was filtered and washed with a small amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The solvent was evaporated to dryness and the solid residue was purified by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 100/1) to give **55** (1.58 g, 91%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 8.52 (s, 1H, H<sub>44</sub>), 8.25 (d, 4H, H<sub>21</sub>), 8.10 (d, 2H, H<sub>47</sub>), 8.00 (m, 4H, H<sub>8</sub> and H<sub>42</sub>), 7.61 (d, 4H, H<sub>26</sub>), 7.54 (d, 4H, H<sub>29</sub>), 7.36 (d, 4H, H<sub>20</sub>), 7.25 (d, 4H, H<sub>25</sub>), 7.0 (d, 6H, H<sub>48</sub> and H<sub>30</sub>), 6.57-6.53 (m, 4H, H<sub>7</sub> and H<sub>11</sub>), 4.31 (t, 4H, H<sub>17</sub>), 4.07 (t, 4H, H<sub>12</sub>), 4.05-3.98 (m, 6H, H<sub>32</sub> and H<sub>50</sub>), 3.90 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 3.82 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 3.59 (m, 2H, H<sub>59</sub>), 1.87-1.74 (m, 16H, H<sub>3</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>16</sub>, H<sub>33</sub> and H<sub>51</sub>), 1.65-1.27 (m, 46H, aliph. H), 1.03 (d, 6H, H<sub>4</sub>), 0.98 (t, 6H, H<sub>1</sub>), 0.91 (m, 15H, H<sub>39</sub> and H<sub>62</sub>), 0.05 (s, 6H, H<sub>60</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. Anal. Calcd for C<sub>121</sub>H<sub>152</sub>O<sub>22</sub>Si: C, 73.16; H, 7.71%. Found: C, 73.22; H, 7.76%.



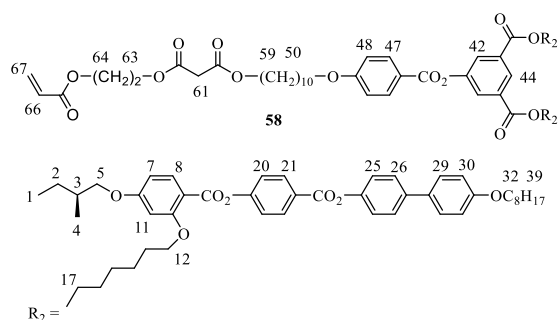
**Compound 56.** To a solution of **55** (0.80 g, 0.40 mmol) in THF (100 mL), was added Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6-7H<sub>2</sub>O (2.00 g, 8.37 mmol) in water (10 mL). The reaction mixture was stirred at 60 °C for 72 h and THF was evaporated. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 mL) was added. The organic phase was washed (brine and water), dried (MgSO<sub>4</sub>) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into MeOH) gave **56** (0.73 g, 97%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 8.52 (s, 1H, H<sub>44</sub>), 8.25 (d, 4H, H<sub>21</sub>), 8.10 (d, 2H, H<sub>47</sub>), 8.00 (m, 4H, H<sub>8</sub> and H<sub>42</sub>), 7.61 (d, 4H, H<sub>26</sub>), 7.54 (d, 4H, H<sub>29</sub>), 7.36 (d, 4H, H<sub>20</sub>), 7.25 (d, 4H, H<sub>25</sub>), 7.0 (d, 6H, H<sub>30</sub> and H<sub>48</sub>), 6.57-6.53 (m, 4H, H<sub>7</sub> and H<sub>11</sub>), 4.31 (t, 4H, H<sub>17</sub>), 4.06 (t, 4H, H<sub>12</sub>), 4.02-3.98 (m, 6H, H<sub>32</sub> and H<sub>50</sub>), 3.90 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 3.82 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 3.59 (m, 2H, H<sub>59</sub>), 1.87-1.74 (m, 16H, H<sub>3</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>16</sub>, H<sub>33</sub> and H<sub>51</sub>), 1.65-1.27 (m, 46H, aliph. H), 1.03 (d, 6H, H<sub>4</sub>), 0.97 (t, 6H, H<sub>1</sub>), 0.89 (t, 6H, H<sub>39</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.02. Anal. Calcd for C<sub>115</sub>H<sub>138</sub>O<sub>22</sub>: C, 73.77; H, 7.43%. Found: C, 73.94; H, 7.38%.



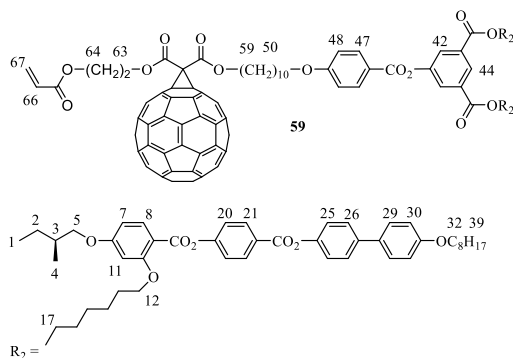
**Compound 57.** A mixture of **56** (0.73 g, 0.39 mmol) and Meldrum acid (0.30 g, 2.00 mmol) in toluene (50 mL) was stirred at 65 °C for 24 h and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 100/10) and precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into cold MeOH) gave **57** (0.60 g, 78%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 8.53 (s, 1H, H<sub>44</sub>), 8.26 (d, 4H, H<sub>21</sub>), 8.11 (d, 2H, H<sub>47</sub>), 8.02 (m, 4H, H<sub>8</sub> and H<sub>42</sub>), 7.61 (d, 4H, H<sub>26</sub>), 7.54 (d, 4H, H<sub>29</sub>), 7.36 (d, 4H, H<sub>20</sub>), 7.25 (d, 4H, H<sub>25</sub>), 7.0 (d, 6H, H<sub>30</sub> and H<sub>48</sub>), 6.57-6.53 (m, 4H, H<sub>7</sub> and H<sub>11</sub>), 4.32 (t, 4H, H<sub>17</sub>), 4.17 (t, 2H, H<sub>59</sub>), 4.06 (t, 4H, H<sub>12</sub>), 4.03-3.99 (m, 6H, H<sub>32</sub> and H<sub>50</sub>), 3.90 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 3.82 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 3.42 (s, 2H, H<sub>61</sub>), 1.87-1.74 (m, 16H, H<sub>3</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>16</sub>, H<sub>33</sub> and H<sub>51</sub>), 1.65-1.27 (m, 46H, aliph. H), 1.03 (d, 6H, H<sub>4</sub>), 0.97 (t, 6H, H<sub>1</sub>), 0.89 (t, 6H, H<sub>39</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. Anal. Calcd for C<sub>118</sub>H<sub>140</sub>O<sub>25</sub>: C, 72.37; H, 7.21%. Found: C, 72.31; H, 7.16%.



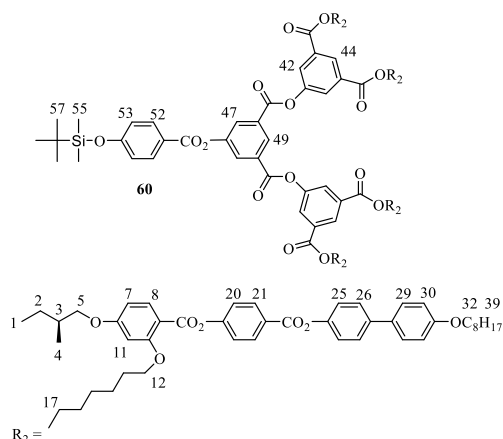
**Compound 58.** To a mixture of **57** (0.47 g, 0.24 mmol) and 2-hydroxyethyl acrylate (0.05 g, 0.43 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (0.04 g, 0.14 mmol) and DCC (0.08 g, 0.39 mmol). The mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred for 24 h (under Ar). The solid was filtered and washed with a small amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The solvent was evaporated to dryness and the solid residue was purified by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 100/2) to give **58** (0.34 g, 70%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 8.51 (s, 1H, H<sub>44</sub>), 8.24 (d, 4H, H<sub>21</sub>), 8.10 (d, 2H, H<sub>47</sub>), 8.00 (m, 4H, H<sub>8</sub> and H<sub>42</sub>), 7.60 (d, 4H, H<sub>26</sub>), 7.53 (d, 4H, H<sub>29</sub>), 7.35 (d, 4H, H<sub>20</sub>), 7.24 (d, 4H, H<sub>25</sub>), 7.0 (d, 6H, H<sub>30</sub> and H<sub>48</sub>), 6.57-6.53 (m, 4H, H<sub>7</sub> and H<sub>11</sub>), 6.40 (d, 1H, H<sub>67-trans</sub>), 6.13 (dd, 1H, H<sub>66</sub>), 5.86 (d, 1H, H<sub>67-cis</sub>), 4.35 (t, 4H, H<sub>63</sub> and H<sub>64</sub>), 4.31 (t, 4H, H<sub>17</sub>), 4.11 (t, 2H, H<sub>59</sub>), 4.07 (t, 4H, H<sub>12</sub>), 4.04-3.98 (m, 6H, H<sub>32</sub> and H<sub>50</sub>), 3.90 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 3.82 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 3.38 (s, 2H, H<sub>61</sub>), 1.87-1.74 (m, 16H, H<sub>3</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>16</sub>, H<sub>33</sub> and H<sub>51</sub>), 1.65-1.27 (m, 46H, aliph. H), 1.03 (d, 6H, H<sub>4</sub>), 0.97 (t, 6H, H<sub>1</sub>), 0.89 (t, 6H, H<sub>39</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. Anal. Calcd for C<sub>123</sub>H<sub>146</sub>O<sub>27</sub>: C, 71.84; H, 7.16%. Found: C, 71.60; H, 7.18%.



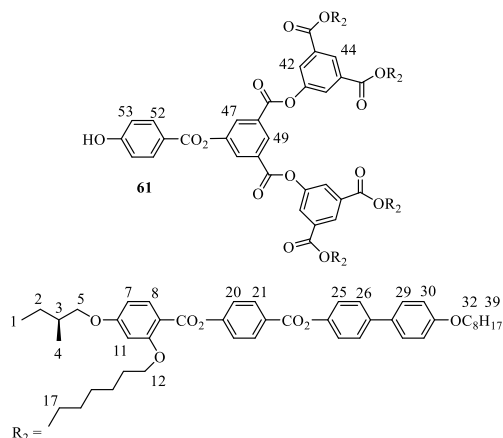
**Compound 59.** To a solution of **C<sub>60</sub>** (0.19 g, 0.26 mmol) in 1-chloronaphthalene (20 mL), were added **58** (0.29 g, 0.14 mmol), iodine (0.060 g, 0.24 mmol) and DBU (0.040 g, 0.26 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 15 min, filtered (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by gel permeation chromatography (Biobeads SX-1, toluene) and precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into cold MeOH) gave **59** (0.40 g, 67%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 8.51 (s, 1H, H<sub>44</sub>), 8.24 (d, 4H, H<sub>21</sub>), 8.10 (d, 2H, H<sub>47</sub>), 8.00 (m, 4H, H<sub>8</sub> and H<sub>42</sub>), 7.60 (d, 4H, H<sub>26</sub>), 7.53 (d, 4H, H<sub>29</sub>), 7.35 (d, 4H, H<sub>20</sub>), 7.24 (d, 4H, H<sub>25</sub>), 7.0 (d, 6H, H<sub>30</sub> and H<sub>48</sub>), 6.57-6.53 (m, 4H, H<sub>7</sub> and H<sub>11</sub>), 6.40 (d, 1H, H<sub>67-trans</sub>), 6.10 (dd, 1H, H<sub>66</sub>), 5.85 (d, 1H, H<sub>67-cis</sub>), 4.73 (t, 2H, H<sub>63</sub>), 4.52 (t, 2H, H<sub>64</sub>), 4.47 (t, 2H, H<sub>59</sub>), 4.29 (t, 4H, H<sub>17</sub>), 4.05 (t, 4H, H<sub>12</sub>), 4.02-3.98 (m, 6H, H<sub>32</sub> and H<sub>50</sub>), 3.88 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 3.80 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 1.88-1.74 (m, 16H, H<sub>3</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>16</sub>, H<sub>33</sub> and H<sub>51</sub>), 1.65-1.27 (m, 46H, aliph. H), 1.03 (d, 6H, H<sub>4</sub>), 0.97 (t, 6H, H<sub>1</sub>), 0.89 (t, 6H, H<sub>39</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 426 (373), 687 (112). Anal. Calcd for C<sub>183</sub>H<sub>144</sub>O<sub>27</sub>: C, 79.20; H, 5.23%. Found: C, 79.19; H, 5.19%.



**Compound 60.** To a mixture of **49** (0.84 g, 2.84 mmol) and **51** (10.00 g, 6.27 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (0.84 g, 2.86 mmol) and DCC (1.50 g, 7.28 mmol). The mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred for 24 h (under Ar). The solid was filtered and washed with a small amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The solvent was evaporated to dryness and the solid residue was purified by CC (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 100/2) to give **60** (6.85 g, 70%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 8.56 (t, 1H, H<sub>49</sub>), 8.52 (t, 2H, H<sub>44</sub>), 8.24 (d, 8H, H<sub>21</sub>), 8.05 (d, 4H, H<sub>42</sub>), 7.98 (d, 4H, H<sub>8</sub>), 7.90 (d, 2H, H<sub>47</sub>), 7.58 (d, 8H, H<sub>26</sub>), 7.51 (d, 8H, H<sub>29</sub>), 7.34 (d, 8H, H<sub>20</sub>), 7.23 (d, 8H, H<sub>25</sub>), 6.95 (d, 8H, H<sub>30</sub>), 6.56-6.51 (m, 8H, H<sub>7</sub> and H<sub>11</sub>), 4.30 (t, 8H, H<sub>17</sub>), 4.05 (t, 8H, H<sub>12</sub>), 3.99 (t, 8H, H<sub>32</sub>), 3.88 (m, 4H, H<sub>5</sub>), 3.80 (m, 4H, H<sub>5</sub>), 1.85-1.72 (m, 28H, H<sub>3</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>16</sub> and H<sub>33</sub>), 1.60-1.24 (m, 64H, aliph. H), 1.02 (m, 21H, H<sub>4</sub> and H<sub>57</sub>), 0.95 (t, 12H, H<sub>1</sub>), 0.90 (t, 12H, H<sub>39</sub>), 0.27 (s, 6H, H<sub>55</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. Anal. Calcd for C<sub>210</sub>H<sub>244</sub>O<sub>41</sub>Si: C, 73.06; H, 7.12%. Found: C, 72.82; H, 7.01%.

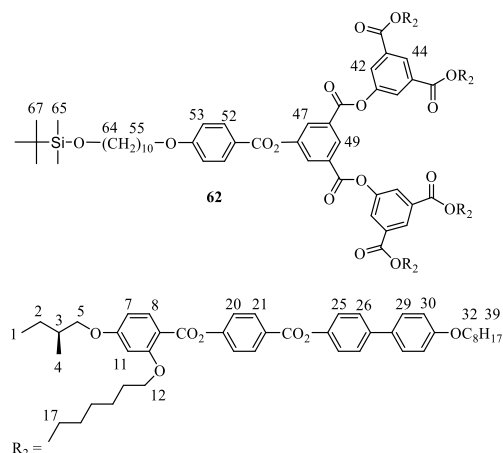


**Compound 61.** To a solution of **60** (6.75 g, 1.89 mmol) in THF (300 mL), was added  $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7\text{H}_2\text{O}$  (6.80 g, 28.50 mmol) in water (50 mL). The reaction mixture was stirred at 60 °C for 72 h and THF was evaporated.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (300 mL) was added. The organic phase was washed (brine and water), dried ( $\text{MgSO}_4$ ) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by precipitation (dissolution in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and precipitation by pouring the solution into MeOH) gave **61** (6.35 g, 97%).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 8.56 (t, 2H, H<sub>44</sub>), 8.52 (t, 1H, H<sub>49</sub>), 8.24 (d, 8H, H<sub>21</sub>), 8.05 (d, 4H, H<sub>42</sub>), 7.98 (d, 4H, H<sub>8</sub>), 7.90 (d, 2H, H<sub>47</sub>), 7.58 (d, 8H, H<sub>26</sub>), 7.51 (d, 8H, H<sub>29</sub>), 7.34 (d, 8H, H<sub>20</sub>), 7.23 (d, 8H, H<sub>25</sub>), 6.95 (d, 8H, H<sub>30</sub>), 6.56-6.51 (m, 8H, H<sub>7</sub> and H<sub>11</sub>), 4.27 (t, 8H, H<sub>17</sub>), 4.02 (t, 8H, H<sub>12</sub>), 3.96 (t, 8H, H<sub>32</sub>), 3.87 (m, 4H, H<sub>5</sub>), 3.78 (m, 4H, H<sub>5</sub>), 1.85-1.72 (m, 28H, H<sub>3</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>16</sub> and H<sub>33</sub>), 1.60-1.24 (m, 64H, aliph. H), 1.02 (d, 12H, H<sub>4</sub>), 0.95 (t, 12H, H<sub>1</sub>), 0.90 (t, 12H, H<sub>39</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. Anal. Calcd for  $\text{C}_{205}\text{H}_{230}\text{O}_{41}$ : C, 73.50; H, 6.92%. Found: C, 73.47; H, 6.92%.

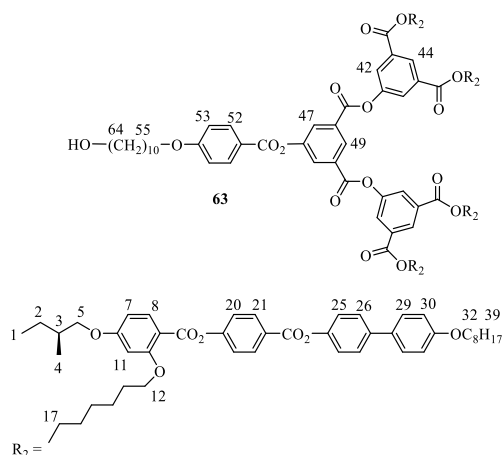


**Compound 62.** To a mixture of **61** (0.35 g, 0.10 mmol) and **54** (0.06 g, 0.15 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (0.015 g, 0.051 mmol) and DCC (0.032 g, 0.16 mmol). The mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred for 24 h (under Ar). The solid was filtered and washed with a small amount of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The solvent was evaporated to dryness and the solid residue was purified by CC ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  then  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$  100/2) to give **62** (0.36 g, 92%).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 8.86 (t, 1H, H<sub>49</sub>), 8.56 (t, 2H, H<sub>44</sub>), 8.31 (d, 2H, H<sub>47</sub>), 8.24 (d, 8H, H<sub>21</sub>), 8.16 (d, 2H, H<sub>52</sub>), 8.08 (d, 4H, H<sub>42</sub>), 7.99 (d, 4H, H<sub>8</sub>), 7.59 (d, 8H, H<sub>26</sub>), 7.51 (d, 8H, H<sub>29</sub>), 7.35 (d, 8H, H<sub>20</sub>), 7.23 (d, 8H, H<sub>25</sub>), 6.97 (m, 10H,

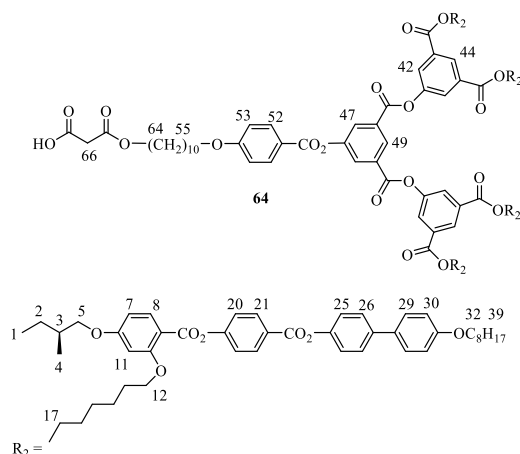
H<sub>30</sub> and H<sub>50</sub>), 6.56-6.52 (m, 8H, H<sub>7</sub> and H<sub>11</sub>), 4.30 (t, 8H, H<sub>17</sub>), 4.07-3.97 (m, 18H, H<sub>12</sub>, H<sub>32</sub> and H<sub>55</sub>), 3.87 (m, 4H, H<sub>5</sub>), 3.78 (m, 4H, H<sub>5</sub>), 3.60 (m, 2H, H<sub>64</sub>), 1.85-1.72 (m, 30H, H<sub>3</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>16</sub>, H<sub>33</sub> and H<sub>56</sub>), 1.60-1.24 (m, 78H, aliph. H), 1.02 (d, 12H, H<sub>4</sub>), 0.95 (t, 12H, H<sub>1</sub>), 0.89 (m, 21H, H<sub>39</sub> and H<sub>67</sub>), 0.05 (s, 6H, H<sub>65</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. Anal. Calcd for C<sub>227</sub>H<sub>268</sub>O<sub>44</sub>Si: C, 73.12; H, 7.24%. Found: C, 73.01; H, 7.19%.



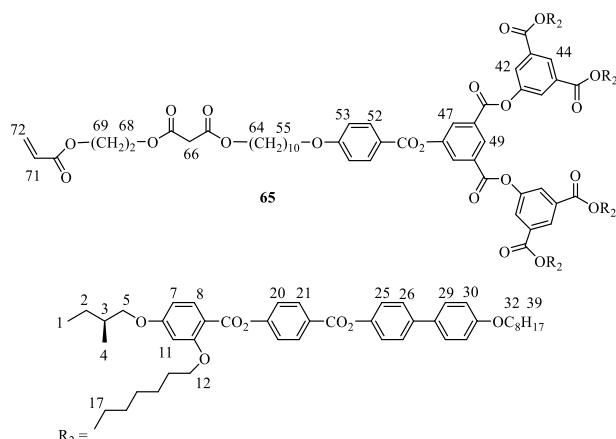
**Compound 63.** To a solution of **62** (0.35 g, 0.094 mmol) in THF (50 mL), was added Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6-7H<sub>2</sub>O (0.22 g, 0.92 mmol) in water (10 mL). The reaction mixture was stirred at 60 °C for 72 h and THF was evaporated. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) was added. The organic phase was washed (brine and water), dried (MgSO<sub>4</sub>) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 100/2) and precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into MeOH) gave **63** (0.29 g, 86%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 8.86 (t, 1H, H<sub>49</sub>), 8.56 (t, 2H, H<sub>44</sub>), 8.31 (d, 2H, H<sub>47</sub>), 8.24 (d, 8H, H<sub>21</sub>), 8.16 (d, 2H, H<sub>52</sub>), 8.08 (d, 4H, H<sub>42</sub>), 7.99 (d, 4H, H<sub>8</sub>), 7.59 (d, 8H, H<sub>26</sub>), 7.51 (d, 8H, H<sub>29</sub>), 7.35 (d, 8H, H<sub>20</sub>), 7.23 (d, 8H, H<sub>25</sub>), 6.97 (m, 10H, H<sub>30</sub> and H<sub>53</sub>), 6.55-6.51 (m, 8H, H<sub>7</sub> and H<sub>11</sub>), 4.30 (t, 8H, H<sub>17</sub>), 4.07-3.97 (m, 18H, H<sub>12</sub>, H<sub>32</sub> and H<sub>55</sub>), 3.87 (m, 4H, H<sub>5</sub>), 3.78 (m, 4H, H<sub>5</sub>), 3.57 (m, 2H, H<sub>64</sub>), 1.85-1.72 (m, 30H, H<sub>3</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>16</sub>, H<sub>33</sub> and H<sub>56</sub>), 1.60-1.24 (m, 78H, aliph. H), 1.02 (d, 12H, H<sub>4</sub>), 0.95 (t, 12H, H<sub>1</sub>), 0.89 (t, 12H, H<sub>39</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. Anal. Calcd for C<sub>221</sub>H<sub>254</sub>O<sub>44</sub>: C, 73.44; H, 7.08%. Found: C, 73.35; H, 7.04%.



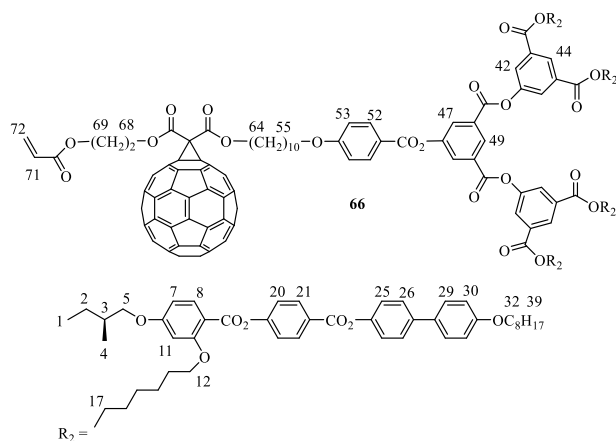
**Compound 64.** A mixture of **63** (0.28 g, 0.079 mmol) and Meldrum acid (0.11 g, 0.76 mmol) in toluene (20 mL) was stirred at 65 °C for 24 h and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into cold MeOH) gave **64** (0.25 g, 86%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 8.86 (t, 1H, H<sub>49</sub>), 8.56 (t, 2H, H<sub>44</sub>), 8.31 (d, 2H, H<sub>47</sub>), 8.24 (d, 8H, H<sub>21</sub>), 8.16 (d, 2H, H<sub>52</sub>), 8.08 (d, 4H, H<sub>42</sub>), 7.99 (d, 4H, H<sub>8</sub>), 7.59 (d, 8H, H<sub>26</sub>), 7.51 (d, 8H, H<sub>29</sub>), 7.35 (d, 8H, H<sub>20</sub>), 7.23 (d, 8H, H<sub>25</sub>), 6.97 (m, 10H, H<sub>30</sub> and H<sub>53</sub>), 6.55-6.51 (m, 8H, H<sub>7</sub> and H<sub>11</sub>), 4.30 (t, 8H, H<sub>17</sub>), 4.17 (t, 2H, H<sub>64</sub>), 4.07-3.97 (m, 18H, H<sub>12</sub>, H<sub>32</sub> and H<sub>55</sub>), 3.87 (m, 4H, H<sub>5</sub>), 3.78 (m, 4H, H<sub>5</sub>), 3.42 (s, 2H, H<sub>66</sub>), 1.85-1.72 (m, 30H, H<sub>3</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>16</sub>, H<sub>33</sub> and H<sub>56</sub>), 1.60-1.24 (m, 78H, aliph. H), 1.02 (d, 12H, H<sub>4</sub>), 0.95 (t, 12H, H<sub>1</sub>), 0.89 (t, 12H, H<sub>39</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. Anal. Calcd for C<sub>224</sub>H<sub>256</sub>O<sub>47</sub>: C, 72.71; H, 6.97%. Found: C, 72.50; H, 6.95%.



**Compound 65.** To a mixture of **64** (0.72 g, 0.19 mmol) and 2-hydroxyethyl acrylate (0.040 g, 0.34 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (0.03 g, 0.10 mmol) and DCC (0.06 g, 0.29 mmol). The mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred for 24 h (under Ar). The solid was filtered off with a glass filter and washed with a small amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The solvent was evaporated to dryness. The solid residue was purified by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 100/3) and precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into cold MeOH) to give **65** (0.53 g, 73%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 8.86 (t, 1H, H<sub>49</sub>), 8.56 (t, 2H, H<sub>44</sub>), 8.31 (d, 2H, H<sub>47</sub>), 8.24 (d, 8H, H<sub>21</sub>), 8.16 (d, 2H, H<sub>52</sub>), 8.08 (d, 4H, H<sub>42</sub>), 7.99 (d, 4H, H<sub>8</sub>), 7.59 (d, 8H, H<sub>26</sub>), 7.51 (d, 8H, H<sub>29</sub>), 7.35 (d, 8H, H<sub>20</sub>), 7.23 (d, 8H, H<sub>25</sub>), 6.97 (m, 10H, H<sub>30</sub> and H<sub>53</sub>), 6.55-6.51 (m, 8H, H<sub>7</sub> and H<sub>11</sub>), 6.41 (d, 1H, H<sub>72-trans</sub>), 6.13 (dd, 1H, H<sub>71</sub>), 5.86 (d, 1H, H<sub>72-cis</sub>), 4.37 (t, 4H, H<sub>68</sub> and H<sub>69</sub>), 4.30 (t, 8H, H<sub>17</sub>), 4.12 (t, 2H, H<sub>64</sub>), 4.07-3.97 (m, 18H, H<sub>12</sub>, H<sub>32</sub> and H<sub>55</sub>), 3.89 (m, 4H, H<sub>5</sub>), 3.80 (m, 4H, H<sub>5</sub>), 3.39 (s, 2H, H<sub>66</sub>), 1.85-1.72 (m, 30H, H<sub>3</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>16</sub>, H<sub>33</sub> and H<sub>56</sub>), 1.60-1.24 (m, 78H, aliph. H), 1.02 (d, 12H, H<sub>4</sub>), 0.95 (t, 12H, H<sub>1</sub>), 0.89 (t, 12H, H<sub>39</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. Anal. Calcd for C<sub>229</sub>H<sub>262</sub>O<sub>49</sub>: C, 72.41; H, 6.95%. Found: C, 72.13; H, 6.89%.



**Compound 66.** To a solution of C<sub>60</sub> (0.45 g, 0.63 mmol) in 1-chloronaphthalene (20 mL), were added **65** (1.50 g, 0.40 mmol), iodine (0.18 g, 0.71 mmol) and DBU (0.12 g, 0.79 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 15 min, filtered (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by gel permeation chromatography (Biobeads SX-1, toluene) and precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into cold MeOH) gave **66** (0.40 g, 67%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 8.86 (t, 1H, H<sub>49</sub>), 8.56 (t, 2H, H<sub>44</sub>), 8.31 (d, 2H, H<sub>47</sub>), 8.24 (d, 8H, H<sub>21</sub>), 8.16 (d, 2H, H<sub>52</sub>), 8.08 (d, 4H, H<sub>42</sub>), 7.99 (d, 4H, H<sub>8</sub>), 7.59 (d, 8H, H<sub>26</sub>), 7.51 (d, 8H, H<sub>29</sub>), 7.35 (d, 8H, H<sub>20</sub>), 7.23 (d, 8H, H<sub>25</sub>), 6.97 (m, 10H, H<sub>30</sub> and H<sub>53</sub>), 6.55-6.51 (m, 8H, H<sub>7</sub> and H<sub>11</sub>), 6.41 (d, 1H, H<sub>72-trans</sub>), 6.13 (dd, 1H, H<sub>71</sub>), 5.86 (d, 1H, H<sub>72-cis</sub>), 4.72 (t, 2H, H<sub>68</sub>), 4.52 (t, 2H, H<sub>69</sub>), 4.48 (t, 2H, H<sub>64</sub>), 4.30 (t, 8H, H<sub>17</sub>), 4.07-3.97 (m, 18H, H<sub>12</sub>, H<sub>32</sub> and H<sub>55</sub>), 3.89 (m, 4H, H<sub>5</sub>), 3P.80 (m, 4H, H<sub>5</sub>), 1.85-1.72 (m, 30H, H<sub>3</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>16</sub>, H<sub>33</sub> and H<sub>56</sub>), 1.60-1.24 (m, 78H, aliph. H), 1.02 (d, 12H, H<sub>4</sub>), 0.95 (t, 12H, H<sub>1</sub>), 0.89 (t, 12H, H<sub>39</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.03. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 426 (592), 689 (357). Anal. Calcd for C<sub>289</sub>H<sub>260</sub>O<sub>49</sub>: C, 76.84; H, 5.80%. Found: C, 76.72; H, 5.82%.

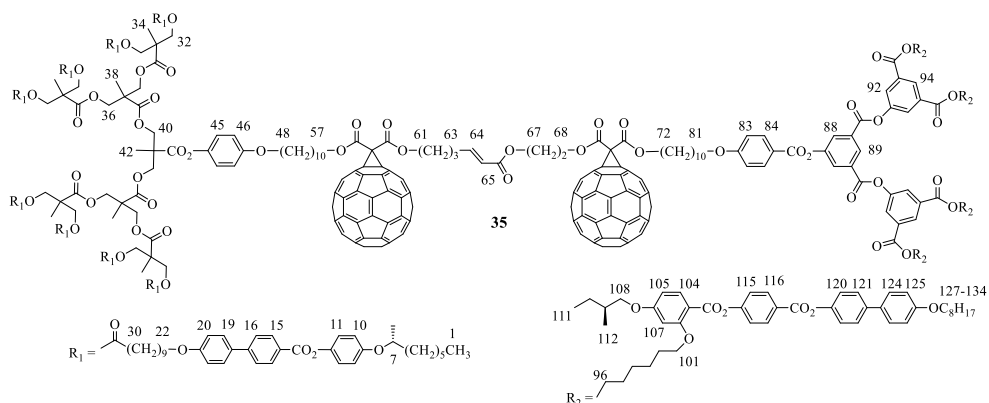


### General procedure for the synthesis of compounds 35-40.

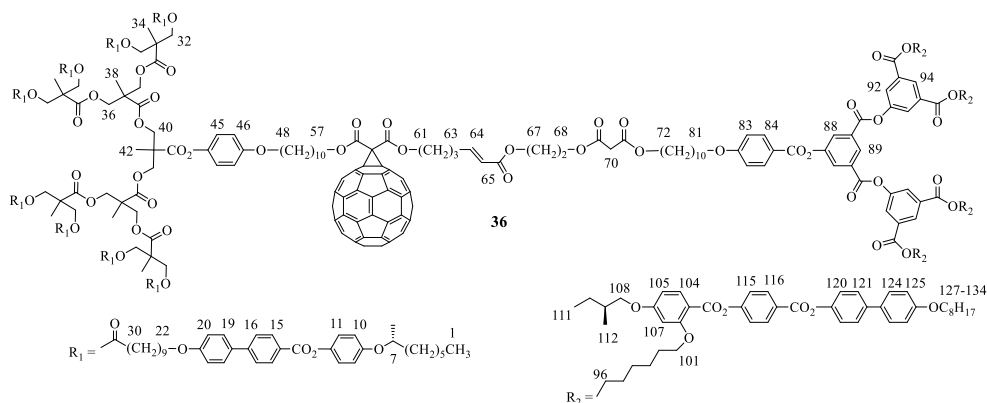
To a solution of type I (1 eq.) and type II (1.1 eq.) olefins in dry ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, were added second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (0.1 eq.) and CuI (0.1 eq.). The vial was sealed and irradiated in a microwave reactor at 100 °C for 1 h. Purification by preparative TLC

(cyclohexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 7.5/2/1), gel permeation chromatography (Biobeads SX-1, toluene) and precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into cold methanol) gave compounds **35-40**.

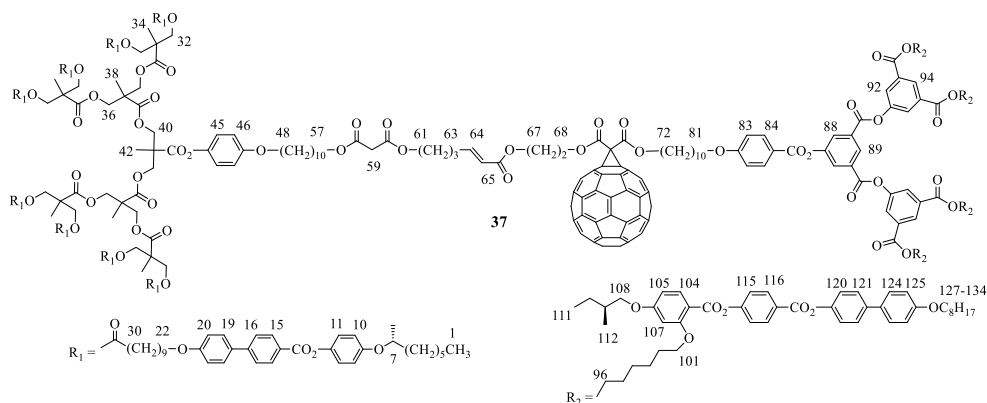
**Compound 35.** From **31** (130.00 mg, 0.020 mmol), **66** (99.00 mg, 0.022 mmol), second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (1.30 mg, 0.0020 mmol), CuI (0.38 mg, 0.0020 mmol) in ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl (2 mL); yield: 53.80 mg, 24%. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 8.86 (s, 1H, H<sub>89</sub>), 8.56 (s, 2H, H<sub>94</sub>), 8.31 (s, 2H, H<sub>88</sub>), 8.23 (d, 8H, H<sub>116</sub>), 8.19 (d, 16H, H<sub>15</sub>), 8.14 (d, 2H, H<sub>84</sub>), 8.08 (s, 4H, H<sub>92</sub>), 7.99 (d, 4H, H<sub>104</sub>), 7.69 (d, 16H, H<sub>16</sub>), 7.59 (d, 24H, H<sub>19</sub> and H<sub>121</sub>), 7.52 (d, 8H, H<sub>124</sub>), 7.34 (d, 8H, H<sub>115</sub>), 7.24 (d, 8H, H<sub>120</sub>), 7.11 (d, 16H, H<sub>11</sub>), 6.99-6.88 (m, 47H, H<sub>10</sub>, H<sub>20</sub>, H<sub>45</sub>, H<sub>46</sub>, H<sub>64</sub>, H<sub>83</sub> and H<sub>125</sub>), 6.54 (m, 8H, H<sub>105</sub> and H<sub>107</sub>), 5.83 (d, 1H, *J* = 15.5 Hz, H<sub>65</sub>), 4.71 (t, 2H, H<sub>68</sub>), 4.47-4.16 (m, 52H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>57</sub>, H<sub>61</sub>, H<sub>67</sub>, H<sub>72</sub> and H<sub>96</sub>), 4.05 (t, 10H, H<sub>81</sub> and H<sub>101</sub>), 3.98 (t, 24H, H<sub>22</sub> and H<sub>127</sub>), 3.88 (m, 6H, H<sub>48</sub> and H<sub>5</sub>), 3.80 (m, 4H, H<sub>5</sub>), 2.30 (t, 18H, H<sub>30</sub> and H<sub>63</sub>), 1.95 (m, 2H, H<sub>62</sub>), 1.86-1.23 (m, 361H, aliph. H), 1.02 (d, 12H, H<sub>112</sub>), 0.96 (t, 12H, H<sub>111</sub>), 0.90 (m, 36H, H<sub>1</sub> and H<sub>134</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.02. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 426 (992), 688 (242). Anal. Calcd for C<sub>702</sub>H<sub>714</sub>O<sub>116</sub>: C, 76.60; H, 6.54%. Found: C, 76.39; H, 6.60%.



**Compound 36.** From **31** (150.00 mg, 0.023 mmol), **65** (96.00 mg, 0.025 mmol), second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (1.50 mg, 0.0024 mmol), CuI (0.50 mg, 0.0026 mmol) in ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl (2 mL); yield: 66.50 mg, 28%. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 8.86 (s, 1H, H<sub>89</sub>), 8.56 (s, 2H, H<sub>94</sub>), 8.31 (s, 2H, H<sub>88</sub>), 8.23 (d, 8H, H<sub>116</sub>), 8.19 (d, 16H, H<sub>15</sub>), 8.14 (d, 2H, H<sub>84</sub>), 8.08 (s, 4H, H<sub>92</sub>), 7.99 (d, 4H, H<sub>104</sub>), 7.69 (d, 16H, H<sub>16</sub>), 7.59 (d, 24H, H<sub>19</sub> and H<sub>121</sub>), 7.52 (d, 8H, H<sub>124</sub>), 7.34 (d, 8H, H<sub>115</sub>), 7.24 (d, 8H, H<sub>120</sub>), 7.11 (d, 16H, H<sub>11</sub>), 6.99-6.88 (m, 47H, H<sub>10</sub>, H<sub>20</sub>, H<sub>45</sub>, H<sub>46</sub>, H<sub>64</sub>, H<sub>83</sub> and H<sub>125</sub>), 6.54 (m, 8H, H<sub>105</sub> and H<sub>107</sub>), 5.84 (d, 1H, *J* = 15.8 Hz, H<sub>65</sub>), 4.46-3.98 (m, 88H, H<sub>7</sub>, H<sub>22</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>57</sub>, H<sub>61</sub>, H<sub>67</sub>, H<sub>68</sub>, H<sub>72</sub>, H<sub>81</sub>, H<sub>96</sub>, H<sub>101</sub> and H<sub>127</sub>), 3.90 (m, 6H, H<sub>48</sub> and H<sub>108</sub>), 3.81 (m, 4H, H<sub>108</sub>), 3.40 (s, 2H, H<sub>70</sub>), 2.42 (m, 2H, H<sub>63</sub>), 2.30 (t, 16H, H<sub>30</sub>), 2.02 (m, 2H, H<sub>62</sub>), 1.86-1.23 (m, 361H, aliph. H), 1.02 (d, 12H, H<sub>112</sub>), 0.96 (t, 12H, H<sub>111</sub>), 0.90 (m, 36H, H<sub>1</sub> and H<sub>134</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.02. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 426 (565), 688 (231). Anal. Calcd for C<sub>642</sub>H<sub>716</sub>O<sub>116</sub>: C, 74.95; H, 7.01%. Found: C, 74.72; H, 7.05%.

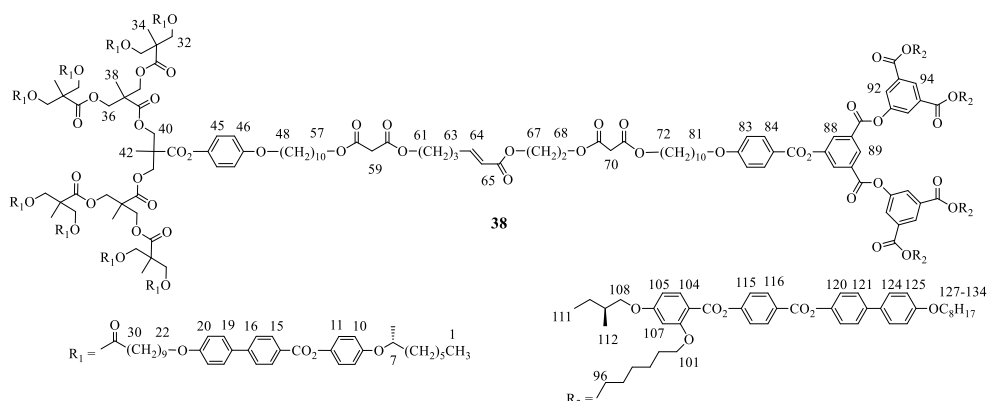


**Compound 37.** From **29** (58.00 mg, 0.010 mmol), **66** (50.00 mg, 0.011 mmol), second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (0.65 mg, 0.0010 mmol), CuI (0.20 mg, 0.0010 mmol) in  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (2 mL); yield: 27.90 mg, 27%.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 8.86 (s, 1H, H<sub>89</sub>), 8.56 (s, 2H, H<sub>94</sub>), 8.31 (s, 2H, H<sub>88</sub>), 8.23 (d, 8H, H<sub>116</sub>), 8.19 (d, 16H, H<sub>15</sub>), 8.14 (d, 2H, H<sub>84</sub>), 8.08 (s, 4H, H<sub>92</sub>), 7.99 (d, 4H, H<sub>104</sub>), 7.69 (d, 16H, H<sub>16</sub>), 7.59 (d, 24H, H<sub>19</sub> and H<sub>121</sub>), 7.52 (d, 8H, H<sub>124</sub>), 7.34 (d, 8H, H<sub>115</sub>), 7.24 (d, 8H, H<sub>120</sub>), 7.11 (d, 16H, H<sub>11</sub>), 6.99-6.88 (m, 47H, H<sub>10</sub>, H<sub>20</sub>, H<sub>45</sub>, H<sub>46</sub>, H<sub>64</sub>, H<sub>83</sub> and H<sub>125</sub>), 6.54 (m, 8H, H<sub>107</sub> and H<sub>105</sub>), 5.84 (d, 1H,  $J = 15.8$  Hz, H<sub>65</sub>), 4.70 (t, 2H, H<sub>68</sub>), 4.49-3.96 (m, 86H, H<sub>7</sub>, H<sub>22</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>57</sub>, H<sub>61</sub>, H<sub>67</sub>, H<sub>72</sub>, H<sub>81</sub>, H<sub>96</sub>, H<sub>101</sub> and H<sub>127</sub>), 3.90 (m, 6H, H<sub>48</sub> and H<sub>108</sub>), 3.80 (m, 4H, H<sub>108</sub>), 3.32 (s, 2H, H<sub>59</sub>), 2.29 (t, 18H, H<sub>30</sub> and H<sub>63</sub>), 1.87-1.23 (m, 363H, aliph. H), 1.02 (d, 12H, H<sub>112</sub>), 0.96 (t, 12H, H<sub>111</sub>), 0.90 (m, 36H, H<sub>1</sub> and H<sub>134</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.02. UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ,  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) 426 (575), 688 (240). Anal. Calcd for  $\text{C}_{642}\text{H}_{716}\text{O}_{116}$ : C, 74.95; H, 7.01%. Found: C, 74.75; H, 7.03%.

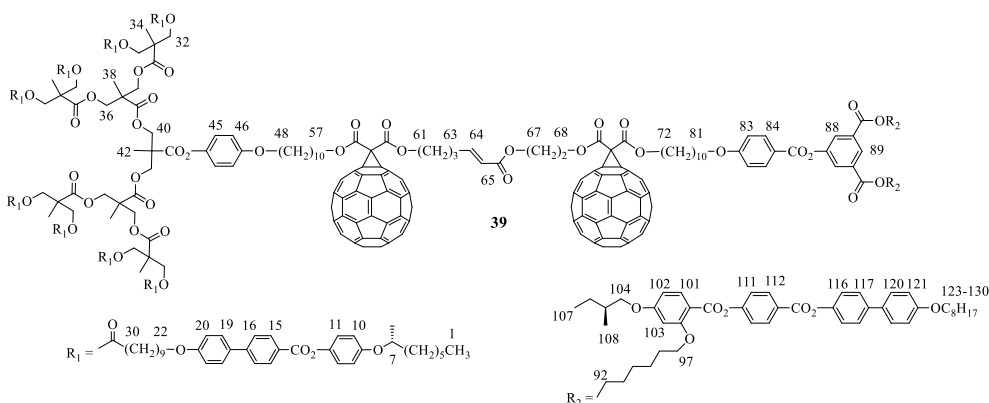


**Compound 38.** From **29** (150.00 mg, 0.026 mmol), **65** (108.00 mg, 0.028 mmol), second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (1.65 mg, 0.0026 mmol), CuI (0.50 mg, 0.0026 mmol) in  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (2 mL); yield: 81.20 mg, 33%.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 8.86 (s, 1H, H<sub>89</sub>), 8.56 (s, 2H, H<sub>94</sub>), 8.31 (s, 2H, H<sub>88</sub>), 8.23 (d, 8H, H<sub>116</sub>), 8.19 (d, 16H, H<sub>15</sub>), 8.14 (d, 2H, H<sub>84</sub>), 8.08 (s, 4H, H<sub>92</sub>), 7.99 (d, 4H, H<sub>104</sub>), 7.69 (d, 16H, H<sub>16</sub>), 7.59 (d, 24H, H<sub>19</sub> and H<sub>121</sub>), 7.52 (d, 8H, H<sub>124</sub>), 7.34 (d, 8H, H<sub>115</sub>), 7.24 (d, 8H, H<sub>120</sub>), 7.11 (d, 16H, H<sub>11</sub>), 6.99-6.88 (m, 47H, H<sub>10</sub>, H<sub>20</sub>, H<sub>45</sub>, H<sub>46</sub>, H<sub>64</sub>, H<sub>83</sub> and H<sub>125</sub>), 6.54 (m, 8H, H<sub>107</sub> and H<sub>105</sub>), 5.88 (d, 1H,  $J = 15.9$  Hz, H<sub>65</sub>), 4.49-3.98 (m, 88H, H<sub>7</sub>, H<sub>22</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>57</sub>, H<sub>61</sub>, H<sub>67</sub>, H<sub>68</sub>, H<sub>72</sub>, H<sub>81</sub>, H<sub>96</sub>, H<sub>101</sub> and H<sub>127</sub>), 3.90 (m, 6H, H<sub>48</sub> and H<sub>108</sub>), 3.82 (m, 4H, H<sub>108</sub>), 3.40 (s, 2H, H<sub>70</sub>), 3.37 (s, 2H, H<sub>59</sub>), 2.32 (t, 18H, H<sub>30</sub> and H<sub>63</sub>), 1.87-1.23 (m, 363H, aliph. H), 1.02 (d, 12H, H<sub>112</sub>), 0.96 (t, 12H, H<sub>111</sub>), 0.90

(m, 36H, H<sub>1</sub> and H<sub>134</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.02. Anal. Calcd for C<sub>582</sub>H<sub>718</sub>O<sub>116</sub>: C, 73.04, H; 7.56%. Found: C, 72.77; H, 7.56%.

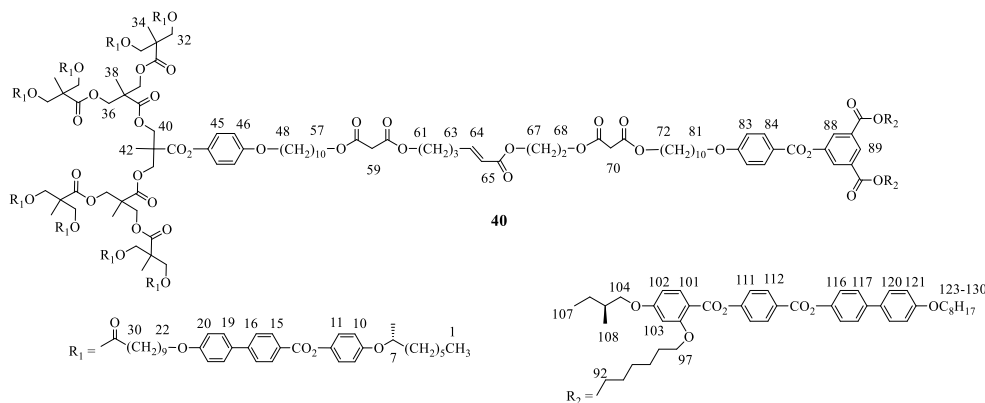


**Compound 39.** From **31** (80.00 mg, 0.011 mmol), **59** (36.20 mg, 0.013 mmol), second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (0.70 mg, 0.0011 mmol), CuI (0.20 mg, 0.0011 mmol) in ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl (2 mL); yield: 28.20 mg, 26%. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 8.51 (s, 1H, H<sub>89</sub>), 8.24 (d, 4H, H<sub>112</sub>), 8.17 (d, 16H, H<sub>15</sub>), 8.08 (d, 2H, H<sub>84</sub>), 8.00 (m, 4H, H<sub>88</sub> and H<sub>100</sub>), 7.69 (d, 16H, H<sub>16</sub>), 7.59 (d, 20H, H<sub>19</sub> and H<sub>117</sub>), 7.52 (d, 4H, H<sub>120</sub>), 7.34 (d, 4H, H<sub>111</sub>), 7.24 (d, 4H, H<sub>116</sub>), 7.11 (d, 16H, H<sub>11</sub>), 6.99-6.86 (m, 43H, H<sub>10</sub>, H<sub>20</sub>, H<sub>45</sub>, H<sub>46</sub>, H<sub>64</sub>, H<sub>83</sub> and H<sub>121</sub>), 6.54 (m, 4H, H<sub>101</sub> and H<sub>103</sub>), 5.83 (d, 1H, *J* = 15.5 Hz, H<sub>65</sub>), 4.70 (t, 2H, H<sub>68</sub>), 4.47-4.14 (m, 48H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>57</sub>, H<sub>61</sub>, H<sub>67</sub>, H<sub>72</sub> and H<sub>92</sub>), 4.06-3.95 (2t, 26H, H<sub>22</sub>, H<sub>81</sub>, H<sub>97</sub> and H<sub>123</sub>), 3.89 (m, 4H, H<sub>48</sub> and H<sub>104</sub>), 3.80 (m, 2H, H<sub>104</sub>), 2.35 (m, 2H, H<sub>63</sub>), 2.29 (t, 16H, H<sub>30</sub>), 1.95 (m, 2H, H<sub>62</sub>), 1.85-1.21 (m, 315H, aliph. H), 1.02 (d, 6H, H<sub>108</sub>), 0.96 (t, 6H, H<sub>107</sub>), 0.90 (m, 30H, H<sub>1</sub> and H<sub>130</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.02. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 426 (874), 688 (180). Anal. Calcd for C<sub>596</sub>H<sub>598</sub>O<sub>94</sub>: C, 77.26; H, 6.51%. Found: C, 77.19; H, 6.52%.

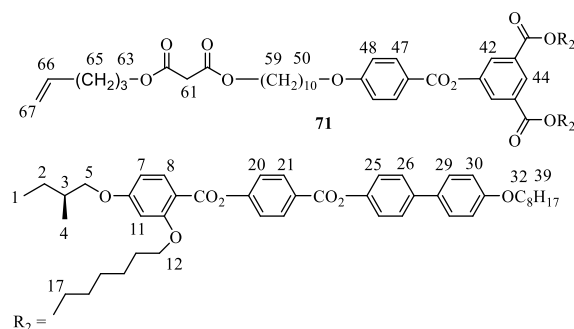


**Compound 40.** From **29** (71.00 mg, 0.012 mmol), **58** (28.00 mg, 0.0136 mmol), second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (0.80 mg, 0.00128 mmol), CuI (0.25 mg, 0.0013 mmol) in ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl (2 mL); yield: 38.10 mg, 40%. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 8.51 (s, 1H, H<sub>89</sub>), 8.24 (d, 4H, H<sub>112</sub>), 8.17 (d, 16H, H<sub>15</sub>), 8.08 (d, 2H, H<sub>84</sub>), 8.00 (m, 4H, H<sub>88</sub> and H<sub>100</sub>), 7.69 (d, 16H, H<sub>16</sub>), 7.59 (d, 20H, H<sub>19</sub> and H<sub>117</sub>), 7.52 (d, 4H, H<sub>120</sub>), 7.34 (d, 4H, H<sub>111</sub>), 7.24 (d, 4H, H<sub>116</sub>), 7.11 (d, 16H, H<sub>11</sub>), 6.99-6.86 (m, 43H, H<sub>10</sub>, H<sub>20</sub>, H<sub>45</sub>, H<sub>46</sub>, H<sub>64</sub>, H<sub>83</sub> and H<sub>121</sub>), 6.54 (m, 4H, H<sub>101</sub> and H<sub>103</sub>), 5.86 (d, 1H, *J* = 16.2 Hz, H<sub>65</sub>), 4.47-3.95 (m, 76H, H<sub>7</sub>, H<sub>22</sub>, H<sub>32</sub>,

H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>57</sub>, H<sub>61</sub>, H<sub>67</sub>, H<sub>68</sub>, H<sub>72</sub>, H<sub>81</sub>, H<sub>92</sub>, H<sub>97</sub> and H<sub>123</sub>), 3.89 (m, 4H, H<sub>48</sub> and H<sub>104</sub>), 3.80 (m, 2H, H<sub>104</sub>), 3.38 (s, 2H, H<sub>70</sub>), 3.34 (s, 2H, H<sub>59</sub>), 2.35-2.26 (m, 18H, H<sub>30</sub> and H<sub>63</sub>), 1.95-1.21 (m, 317H, aliph. H), 1.02 (d, 6H, H<sub>108</sub>), 0.96 (t, 6H, H<sub>107</sub>), 0.90 (m, 30H, H<sub>1</sub> and H<sub>130</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. Anal. Calcd for C<sub>476</sub>H<sub>602</sub>O<sub>94</sub>: C, 73.04; H, 7.75%. Found: C, 73.22; H, 7.76%.

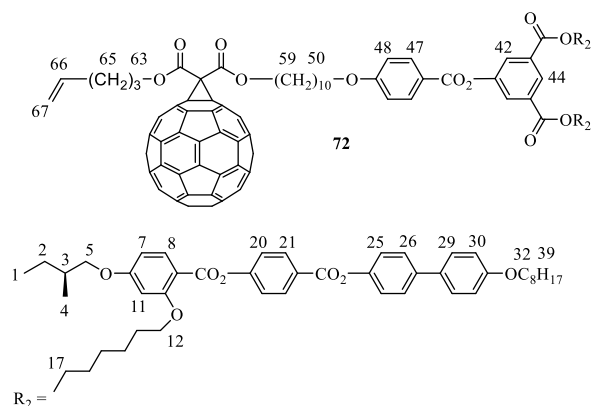


**Compound 71.** To a mixture of **57** (4.00 g, 2.04 mmol) and 4-penten-1-ol (0.26 g, 3.02 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (0.30 g, 1.02 mmol) and DCC (0.65 g, 3.16 mmol). The mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred for 24 h (under Ar). The solid was filtered and washed with a small amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The solvent was evaporated to dryness and the solid residue was purified by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 100/2) to give **71** (3.56 g, 86%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 8.51 (s, 1H, H<sub>44</sub>), 8.24 (d, 4H, H<sub>21</sub>), 8.10 (d, 2H, H<sub>47</sub>), 8.00 (m, 4H, H<sub>8</sub> and H<sub>42</sub>), 7.60 (d, 4H, H<sub>26</sub>), 7.53 (d, 4H, H<sub>29</sub>), 7.35 (d, 4H, H<sub>20</sub>), 7.24 (d, 4H, H<sub>25</sub>), 7.0 (d, 6H, H<sub>30</sub> and H<sub>48</sub>), 6.57-6.53 (m, 4H, H<sub>7</sub> and H<sub>11</sub>), 5.82 (m, 1H, H<sub>66</sub>), 5.03 (m, 2H, H<sub>67</sub>), 4.30 (t, 4H, H<sub>17</sub>), 4.15-3.99 (m, 14H, H<sub>12</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>50</sub>, H<sub>59</sub> and H<sub>63</sub>), 3.90 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 3.82 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 3.35 (s, 2H, H<sub>61</sub>), 2.14 (q, 2H, H<sub>65</sub>), 1.91-1.29 (m, 64H, aliph. H), 1.03 (d, 6H, H<sub>4</sub>), 0.97 (t, 6H, H<sub>1</sub>), 0.89 (t, 6H, H<sub>39</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. Anal. Calcd for C<sub>123</sub>H<sub>148</sub>O<sub>25</sub>: C, 72.90; H, 7.36%. Found: C, 72.65; H, 7.32%.



**Compound 72.** To a solution of C<sub>60</sub> (1.60 g, 2.22 mmol) in 1-chloronaphthalene (50 mL), were added **71** (3.00 g, 1.48 mmol), iodine (0.60 g, 2.36 mmol) and DBU (0.50 g, 3.29 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 15 min, filtered (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by gel permeation chromatography (Biobeads SX-1, toluene) and precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into

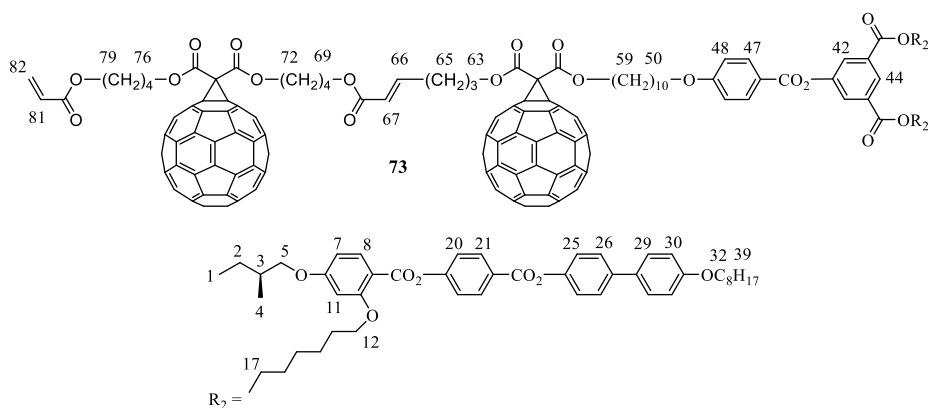
cold MeOH) gave **72** (1.79 g, 44%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 8.51 (s, 1H, H<sub>44</sub>), 8.24 (d, 4H, H<sub>21</sub>), 8.10 (d, 2H, H<sub>47</sub>), 8.00 (m, 4H, H<sub>8</sub> and H<sub>42</sub>), 7.60 (d, 4H, H<sub>26</sub>), 7.53 (d, 4H, H<sub>29</sub>), 7.35 (d, 4H, H<sub>20</sub>), 7.24 (d, 4H, H<sub>25</sub>), 7.00 (d, 6H, H<sub>30</sub> and H<sub>48</sub>), 6.57-6.53 (m, 4H, H<sub>7</sub> and H<sub>11</sub>), 5.86 (m, 1H, H<sub>66</sub>), 5.06 (m, 2H, H<sub>67</sub>), 4.49 (t, 4H, H<sub>59</sub> and H<sub>63</sub>), 4.30 (t, 4H, H<sub>17</sub>), 4.07-3.98 (m, 10H, H<sub>12</sub>, H<sub>32</sub> and H<sub>50</sub>), 3.90 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 3.81 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 2.26 (q, 2H, H<sub>65</sub>), 1.94 (m, 2H, H<sub>64</sub>), 1.90-1.25 (m, 62H, aliph. H), 1.03 (d, 6H, H<sub>4</sub>), 0.97 (t, 6H, H<sub>1</sub>), 0.89 (t, 6H, H<sub>39</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 426 (318), 688 (74). Anal. Calcd for C<sub>183</sub>H<sub>146</sub>O<sub>25</sub>: C, 80.07; H, 5.36%. Found: C, 79.91; H, 5.55%.



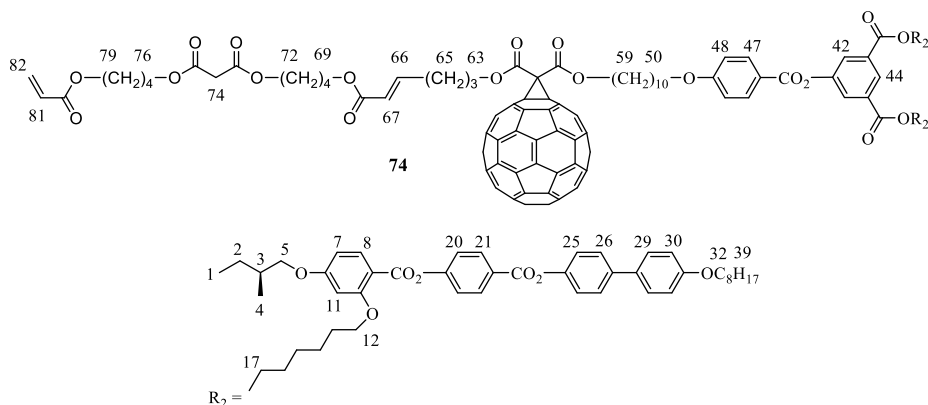
### General procedure for the synthesis of compounds **73-76**.

To a solution of type I (1 eq.) and type II (2 eq.) olefins in dry ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, were added second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (0.2 eq.) and CuI (0.1 eq.). The vial was sealed and irradiated in a microwave reactor at 100 °C for 1 h. The mixture was evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (SiO<sub>2</sub> with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 100/2), preparative TLC (cyclohexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 7/2/1), gel permeation chromatography (Biobeads SX-1, toluene) and precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into cold methanol) gave compounds **73-76**.

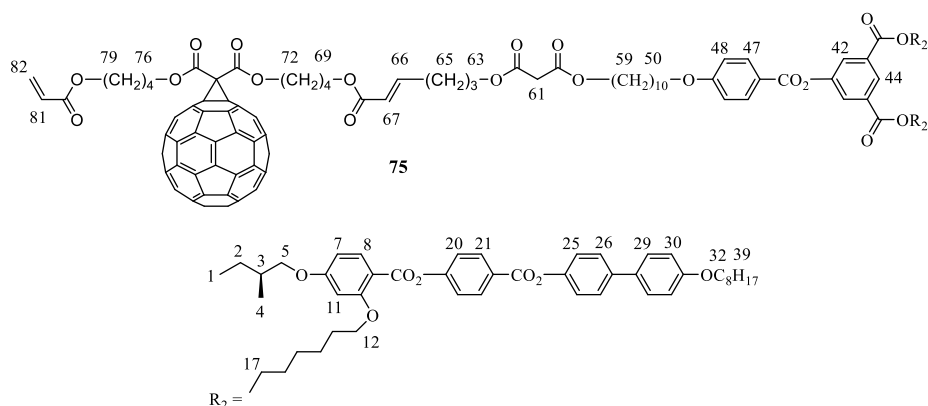
**Compound 73.** From **72** (0.40 g, 0.15 mmol), **34** (0.32 g, 0.29 mmol), second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (18.0 mg, 0.029 mmol), CuI (2.80 mg, 0.015 mmol) in ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl (2 mL); yield: 0.20 g, 36%. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 8.51 (s, 1H, H<sub>44</sub>), 8.24 (d, 4H, H<sub>21</sub>), 8.10 (d, 2H, H<sub>47</sub>), 8.00 (m, 4H, H<sub>8</sub> and H<sub>42</sub>), 7.60 (d, 4H, H<sub>26</sub>), 7.53 (d, 4H, H<sub>29</sub>), 7.35 (d, 4H, H<sub>20</sub>), 7.24 (d, 4H, H<sub>25</sub>), 7.0 (d, 7H, H<sub>30</sub>, H<sub>48</sub> and H<sub>66</sub>), 6.55 (m, 4H, H<sub>7</sub> and H<sub>11</sub>), 6.38 (d, 1H, H<sub>82-trans</sub>), 6.13 (dd, 1H, H<sub>81</sub>), 5.85 (2d, 2H, H<sub>82-cis</sub> and H<sub>67</sub>), 4.51 (m, 8H, H<sub>59</sub>, H<sub>63</sub>, H<sub>72</sub> and H<sub>76</sub>), 4.30 (t, 4H, H<sub>17</sub>), 4.20 (m, 4H, H<sub>69</sub> and H<sub>79</sub>), 4.08-3.98 (m, 10H, H<sub>12</sub>, H<sub>32</sub> and H<sub>50</sub>), 3.90 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 3.81 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 2.40 (q, 2H, H<sub>65</sub>), 2.02 (m, 2H, H<sub>64</sub>), 1.95-1.25 (m, 70H, aliph. H), 1.03 (d, 6H, H<sub>4</sub>), 0.97 (t, 6H, H<sub>1</sub>), 0.89 (t, 6H, H<sub>39</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 426 (779), 688 (103). Anal. Calcd for C<sub>258</sub>H<sub>164</sub>O<sub>33</sub>: C, 81.72; H, 4.36%. Found: C, 81.50; H, 4.59%.



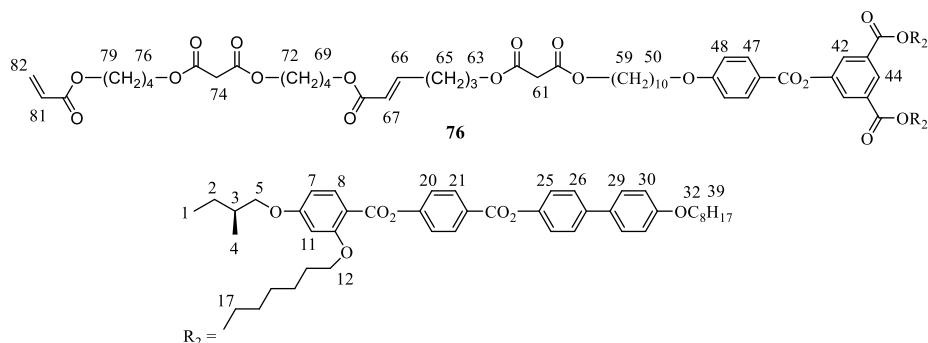
**Compound 74.** From **72** (0.70 g, 0.26 mmol), **33** (0.18 g, 0.51 mmol), second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (32.00 mg, 0.51 mmol), CuI (5.00 mg, 0.26 mmol) in  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (2 mL); yield: 0.16 g, 20%.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 8.51 (s, 1H,  $\text{H}_{44}$ ), 8.24 (d, 4H,  $\text{H}_{21}$ ), 8.10 (d, 2H,  $\text{H}_{47}$ ), 8.00 (m, 4H,  $\text{H}_8$  and  $\text{H}_{42}$ ), 7.60 (d, 4H,  $\text{H}_{26}$ ), 7.53 (d, 4H,  $\text{H}_{29}$ ), 7.35 (d, 4H,  $\text{H}_{20}$ ), 7.24 (d, 4H,  $\text{H}_{25}$ ), 7.00 (d, 7H,  $\text{H}_{30}$ ,  $\text{H}_{48}$  and  $\text{H}_{66}$ ), 6.55 (m, 4H,  $\text{H}_7$  and  $\text{H}_{11}$ ), 6.38 (dd, 1H,  $\text{H}_{82\text{-trans}}$ ), 6.13 (dd, 1H,  $\text{H}_{81}$ ), 5.90 (dt, 1H,  $\text{H}_{67}$ ), 5.82 (d, 1H,  $\text{H}_{82\text{-cis}}$ ), 4.51 (m, 4H,  $\text{H}_{59}$  and  $\text{H}_{63}$ ), 4.30 (t, 4H,  $\text{H}_{17}$ ), 4.16 (m, 8H,  $\text{H}_{69}$ ,  $\text{H}_{72}$ ,  $\text{H}_{76}$  and  $\text{H}_{79}$ ), 4.08-3.98 (m, 10H,  $\text{H}_{12}$ ,  $\text{H}_{32}$  and  $\text{H}_{50}$ ), 3.90 (m, 2H,  $\text{H}_5$ ), 3.81 (m, 2H,  $\text{H}_5$ ), 3.37 (s, 2H,  $\text{H}_{74}$ ), 2.42 (q, 2H,  $\text{H}_{65}$ ), 2.02 (m, 2H,  $\text{H}_{64}$ ), 1.97-1.25 (m, 70H, aliph. H), 1.03 (d, 6H,  $\text{H}_4$ ), 0.97 (t, 6H,  $\text{H}_1$ ), 0.89 (t, 6H,  $\text{H}_{39}$ ). GPC (THF) polydispersity: 1.01. UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ,  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) 426 (439), 687 (86). Anal. Calcd for  $\text{C}_{198}\text{H}_{166}\text{O}_{33}$ : C, 77.38; H, 5.44%. Found: C, 77.09; H, 5.46%.



**Compound 75.** From **71** (0.30 g, 0.15 mmol), **34** (0.32 g, 0.30 mmol), second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (18.00 mg, 0.029 mmol), CuI (2.70 mg, 0.014 mmol) in  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (2 mL); yield: 0.17 g, 38%.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 8.51 (s, 1H,  $\text{H}_{44}$ ), 8.24 (d, 4H,  $\text{H}_{21}$ ), 8.10 (d, 2H,  $\text{H}_{47}$ ), 8.00 (m, 4H,  $\text{H}_8$  and  $\text{H}_{42}$ ), 7.60 (d, 4H,  $\text{H}_{26}$ ), 7.53 (d, 4H,  $\text{H}_{29}$ ), 7.35 (d, 4H,  $\text{H}_{20}$ ), 7.24 (d, 4H,  $\text{H}_{25}$ ), 7.00 (d, 7H,  $\text{H}_{30}$ ,  $\text{H}_{48}$  and  $\text{H}_{66}$ ), 6.55 (m, 4H,  $\text{H}_7$  and  $\text{H}_{11}$ ), 6.39 (dd, 1H,  $\text{H}_{82\text{-trans}}$ ), 6.13 (dd, 1H,  $\text{H}_{81}$ ), 5.85 (m, 2H,  $\text{H}_{82\text{-cis}}$  and  $\text{H}_{67}$ ), 4.53 (m, 4H,  $\text{H}_{59}$  and  $\text{H}_{63}$ ), 4.30 (t, 4H,  $\text{H}_{17}$ ), 4.24-3.99 (m, 18H,  $\text{H}_{12}$ ,  $\text{H}_{32}$ ,  $\text{H}_{50}$ ,  $\text{H}_{69}$ ,  $\text{H}_{72}$ ,  $\text{H}_{76}$  and  $\text{H}_{79}$ ), 3.90 (m, 2H,  $\text{H}_5$ ), 3.81 (m, 2H,  $\text{H}_5$ ), 3.35 (s, 2H,  $\text{H}_{61}$ ), 2.28 (q, 2H,  $\text{H}_{65}$ ), 1.97-1.25 (m, 72H, aliph. H), 1.03 (d, 6H,  $\text{H}_4$ ), 0.97 (t, 6H,  $\text{H}_1$ ), 0.89 (t, 6H,  $\text{H}_{39}$ ). GPC (THF) polydispersity: 1.01. UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ,  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) 426 (342), 687 (79). Anal. Calcd for  $\text{C}_{198}\text{H}_{166}\text{O}_{33}$ : C, 77.38; H, 5.44%. Found: C, 77.14; H, 5.44%.



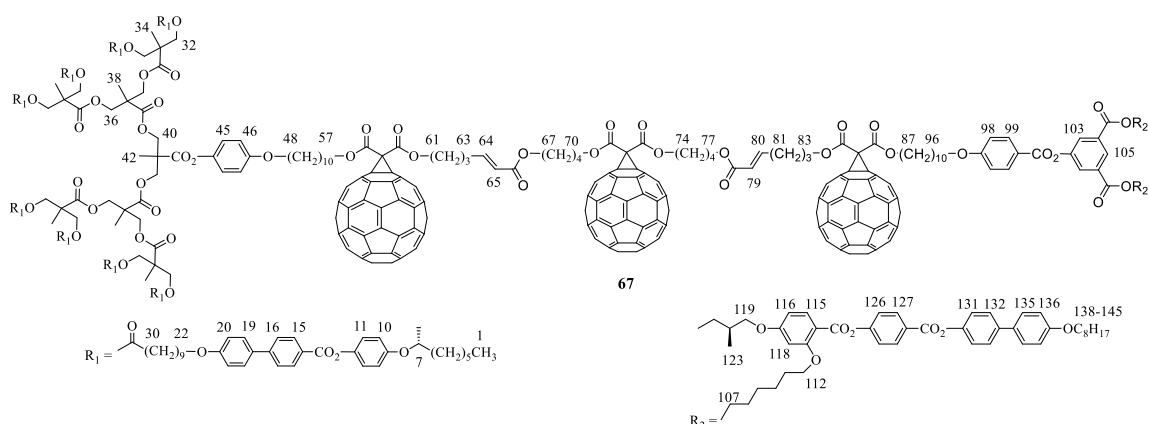
**Compound 76.** From **71** (0.60 g, 0.30 mmol), **33** (0.21 g, 0.59 mmol), second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (37.00 mg, 0.59 mmol), CuI (5.50 mg, 0.029 mmol) in  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (2 mL); yield: 0.30 g, 43%.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 8.51 (s, 1H,  $\text{H}_{44}$ ), 8.24 (d, 4H,  $\text{H}_{21}$ ), 8.10 (d, 2H,  $\text{H}_{47}$ ), 8.00 (m, 4H,  $\text{H}_8$  and  $\text{H}_{42}$ ), 7.60 (d, 4H,  $\text{H}_{26}$ ), 7.53 (d, 4H,  $\text{H}_{29}$ ), 7.35 (d, 4H,  $\text{H}_{20}$ ), 7.24 (d, 4H,  $\text{H}_{25}$ ), 6.98 (d, 6H,  $\text{H}_{30}$  and  $\text{H}_{48}$ ), 6.93 (m, 1H,  $\text{H}_{66}$ ), 6.55 (m, 4H,  $\text{H}_7$  and  $\text{H}_{11}$ ), 6.39 (d, 1H,  $\text{H}_{82\text{-trans}}$ ), 6.13 (dd, 1H,  $\text{H}_{81}$ ), 5.84 (m, 2H,  $\text{H}_{82\text{-cis}}$  and  $\text{H}_{67}$ ), 4.30 (t, 4H,  $\text{H}_{59}$  and  $\text{H}_{63}$ ), 4.20-4.12 (m, 12H,  $\text{H}_{17}$ ,  $\text{H}_{69}$ ,  $\text{H}_{72}$ ,  $\text{H}_{76}$  and  $\text{H}_{79}$ ), 4.09-3.99 (m, 10H,  $\text{H}_{12}$ ,  $\text{H}_{32}$  and  $\text{H}_{50}$ ), 3.90 (m, 2H,  $\text{H}_5$ ), 3.81 (m, 2H,  $\text{H}_5$ ), 3.38 (2s, 4H,  $\text{H}_{61}$  and  $\text{H}_{74}$ ), 2.30 (q, 2H,  $\text{H}_{65}$ ), 1.97-1.25 (m, 72H, aliph. H), 1.03 (d, 6H,  $\text{H}_4$ ), 0.97 (t, 6H,  $\text{H}_1$ ), 0.89 (t, 6H,  $\text{H}_{39}$ ). GPC (THF) polydispersity: 1.01. Anal. Calcd for  $\text{C}_{138}\text{H}_{168}\text{O}_{33}$ : C, 70.39; H, 7.19%. Found: C, 70.21; H, 7.20%.



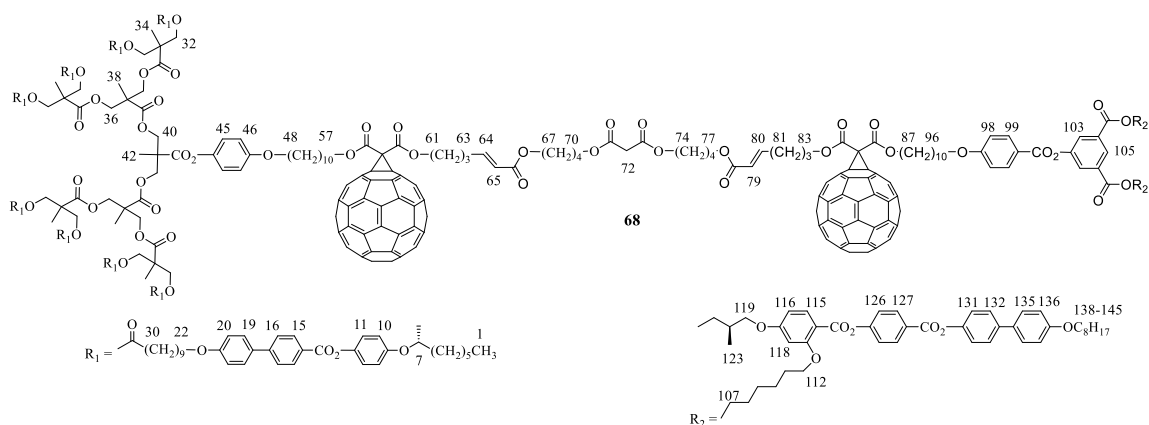
### General procedure for the synthesis of compounds 67-70.

To a solution of type I (1 eq.) and type II (1.1 eq.) olefins in dry  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , were added second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (0.1 eq.) and CuI (0.1-0.2 eq.). The vial was sealed and irradiated in a microwave reactor at 100 °C for 1 h. Purification of the solid residue by CC ( $\text{SiO}_2$  with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  then  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$  100/2), preparative TLC (cyclohexane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$  7/2/1), gel permeation chromatography (Biobeads SX-1, toluene) and precipitation (dissolution in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and precipitation by pouring the solution into cold methanol) gave compounds **67-70**.

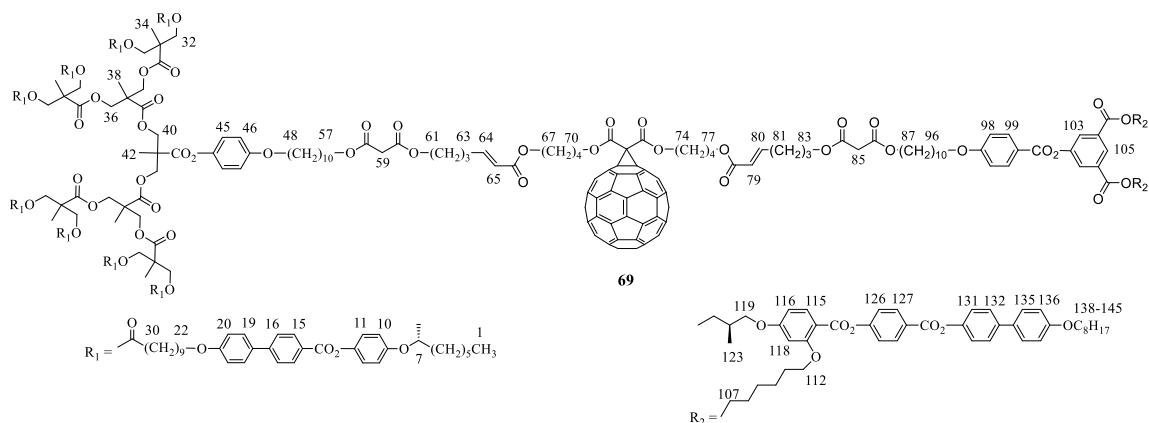
**Compound 67.** From **31** (0.20 g, 0.031 mmol), **73** (0.13 g, 0.034 mmol), second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (2.0 mg, 0.0032 mmol), CuI (1.0 mg, 0.0052 mmol) in ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl (2 mL); yield: 27.40 mg, 9%. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 8.51 (s, 1H, H<sub>105</sub>), 8.24 (d, 4H, H<sub>127</sub>), 8.17 (d, 16H, H<sub>15</sub>), 8.08 (d, 2H, H<sub>99</sub>), 8.00 (m, 4H, H<sub>103</sub> and H<sub>115</sub>), 7.69 (d, 16H, H<sub>16</sub>), 7.59 (d, 20H, H<sub>19</sub> and H<sub>132</sub>), 7.52 (d, 4H, H<sub>135</sub>), 7.34 (d, 4H, H<sub>126</sub>), 7.24 (d, 4H, H<sub>131</sub>), 7.11 (d, 16H, H<sub>11</sub>), 6.99-6.86 (m, 44H, H<sub>10</sub>, H<sub>20</sub>, H<sub>45</sub>, H<sub>46</sub>, H<sub>64</sub>, H<sub>80</sub>, H<sub>98</sub> and H<sub>136</sub>), 6.54 (m, 4H, H<sub>116</sub> and H<sub>117</sub>), 5.87 (m, 2H, H<sub>65</sub> and H<sub>79</sub>), 4.52-4.15 (m, 56H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>57</sub>, H<sub>61</sub>, H<sub>67</sub>, H<sub>70</sub>, H<sub>74</sub>, H<sub>77</sub>, H<sub>83</sub>, H<sub>87</sub> and H<sub>107</sub>), 4.08-3.97 (m, 26H, H<sub>22</sub>, H<sub>96</sub>, H<sub>112</sub> and H<sub>138</sub>), 3.89 (m, 4H, H<sub>48</sub> and H<sub>119</sub>), 3.80 (m, 2H, H<sub>119</sub>), 2.39 (m, 4H, H<sub>63</sub> and H<sub>82</sub>), 2.30 (t, 16H, H<sub>30</sub>), 2.00 (m, 4H, H<sub>62</sub> and H<sub>83</sub>), 1.95-1.21 (m, 323H, aliph. H), 1.02 (d, 6H, H<sub>123</sub>), 0.96 (t, 6H, H<sub>122</sub>), 0.90 (m, 30H, H<sub>1</sub> and H<sub>145</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 426 (1436), 687 (370). Anal. Calcd for C<sub>671</sub>H<sub>618</sub>O<sub>100</sub>: C, 78.38; H, 6.06%. Found: C, 78.15; H, 6.14%.



**Compound 68.** From **31** (0.14 g, 0.021 mmol), **74** (0.070 g, 0.023 mmol), second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (1.3 mg, 0.0021 mmol), CuI (0.5 mg, 0.0026 mmol) in ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl (2 mL); yield: 11.50 mg, 6%. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 8.51 (t, 1H, H<sub>105</sub>), 8.24 (d, 4H, H<sub>127</sub>), 8.17 (d, 16H, H<sub>15</sub>), 8.08 (d, 2H, H<sub>99</sub>), 8.00 (m, 4H, H<sub>103</sub> and H<sub>115</sub>), 7.69 (d, 16H, H<sub>16</sub>), 7.59 (m, 20H, H<sub>19</sub> and H<sub>132</sub>), 7.52 (d, 4H, H<sub>135</sub>), 7.34 (d, 4H, H<sub>126</sub>), 7.24 (d, 4H, H<sub>131</sub>), 7.11 (d, 16H, H<sub>11</sub>), 6.99-6.86 (m, 44H, H<sub>10</sub>, H<sub>20</sub>, H<sub>45</sub>, H<sub>46</sub>, H<sub>64</sub>, H<sub>80</sub>, H<sub>98</sub> and H<sub>136</sub>), 6.54 (m, 4H, H<sub>116</sub> and H<sub>118</sub>), 5.87 (m, 2H, H<sub>65</sub> and H<sub>79</sub>), 4.52-4.15 (m, 56H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>57</sub>, H<sub>61</sub>, H<sub>67</sub>, H<sub>70</sub>, H<sub>74</sub>, H<sub>77</sub>, H<sub>83</sub>, H<sub>87</sub> and H<sub>107</sub>), 4.08-3.97 (m, 26H, H<sub>22</sub>, H<sub>96</sub>, H<sub>112</sub> and H<sub>138</sub>), 3.89 (m, 4H, H<sub>48</sub> and H<sub>119</sub>), 3.80 (m, 2H, H<sub>119</sub>), 3.35 (s, 2H, H<sub>78</sub>), 2.40 (m, 4H, H<sub>63</sub> and H<sub>82</sub>), 2.30 (t, 16H, H<sub>30</sub>), 2.00 (m, 4H, H<sub>62</sub> and H<sub>82</sub>), 1.95-1.21 (m, 323H, aliph. H), 1.02 (d, 6H, H<sub>123</sub>), 0.96 (t, 6H, H<sub>122</sub>), 0.90 (m, 30H, H<sub>1</sub> and H<sub>145</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.02. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 426 (1051), 688 (369). Anal. Calcd for C<sub>611</sub>H<sub>620</sub>O<sub>100</sub>: C, 76.74; H, 6.53%. Found: C, 76.59; H, 6.65%.

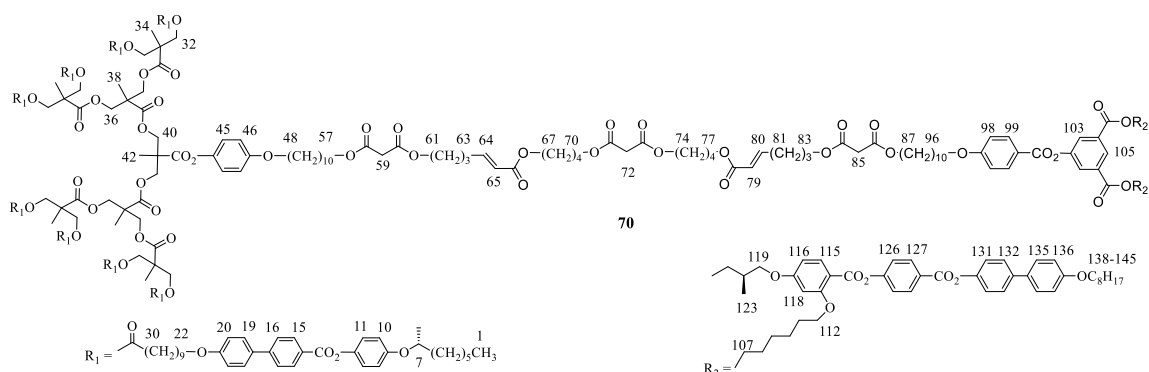


**Compound 69.** From **29** (0.20 g, 0.034 mmol), **75** (0.12 g, 0.038 mmol), second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (2.2 mg, 0.0035 mmol), CuI (1.0 mg, 0.0052 mmol) in  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (2 mL); yield: 23.90 mg, 8%.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 8.51 (t, 1H, H<sub>105</sub>), 8.24 (d, 4H, H<sub>127</sub>), 8.17 (d, 16H, H<sub>15</sub>), 8.08 (d, 2H, H<sub>99</sub>), 8.00 (m, 4H, H<sub>103</sub> and H<sub>115</sub>), 7.69 (d, 16H, H<sub>16</sub>), 7.59 (m, 20H, H<sub>19</sub> and H<sub>132</sub>), 7.52 (d, 4H, H<sub>135</sub>), 7.34 (d, 4H, H<sub>126</sub>), 7.24 (d, 4H, H<sub>131</sub>), 7.11 (d, 16H, H<sub>11</sub>), 6.99-6.86 (m, 44H, H<sub>10</sub>, H<sub>20</sub>, H<sub>45</sub>, H<sub>46</sub>, H<sub>64</sub>, H<sub>80</sub>, H<sub>98</sub> and H<sub>136</sub>), 6.54 (m, 4H, H<sub>116</sub> and H<sub>118</sub>), 5.85 (d, 2H,  $J = 15.9$  Hz, H<sub>65</sub> and H<sub>79</sub>), 4.52-4.15 (m, 56H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>57</sub>, H<sub>61</sub>, H<sub>67</sub>, H<sub>70</sub>, H<sub>74</sub>, H<sub>77</sub>, H<sub>83</sub>, H<sub>87</sub> and H<sub>107</sub>), 4.08-3.97 (m, 26H, H<sub>22</sub>, H<sub>96</sub>, H<sub>112</sub> and H<sub>138</sub>), 3.89 (m, 4H, H<sub>48</sub> and H<sub>119</sub>), 3.80 (m, 2H, H<sub>119</sub>), 3.35 (s, 2H, H<sub>59</sub>), 3.34 (s, 2H, H<sub>85</sub>), 2.29 (t, 20H, H<sub>30</sub>, H<sub>63</sub> and H<sub>82</sub>), 1.93-1.21 (m, 327H, aliph. H), 1.02 (d, 6H, H<sub>123</sub>), 0.96 (t, 6H, H<sub>122</sub>), 0.90 (m, 30H, H<sub>1</sub> and H<sub>145</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ,  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) 426 (722), 688 (334). Anal. Calcd for  $\text{C}_{551}\text{H}_{622}\text{O}_{100}$ : C, 74.82; H, 7.09%. Found: C, 74.61; H, 7.06%.

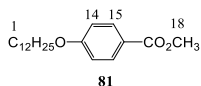


**Compound 70.** From **29** (0.20 g, 0.034 mmol), **76** (0.090 g, 0.038 mmol), second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (2.2 mg, 0.0035 mmol), CuI (0.70 mg, 0.0037 mmol) in  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (2 mL); yield: 28.03 mg, 10%.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 8.51 (t, 1H, H<sub>105</sub>), 8.24 (d, 4H, H<sub>127</sub>), 8.17 (d, 16H, H<sub>15</sub>), 8.08 (d, 2H, H<sub>99</sub>), 8.00 (m, 4H, H<sub>103</sub> and H<sub>115</sub>), 7.69 (d, 16H, H<sub>16</sub>), 7.59 (m, 20H, H<sub>19</sub> and H<sub>132</sub>), 7.52 (d, 4H, H<sub>135</sub>), 7.34 (d, 4H, H<sub>126</sub>), 7.24 (d, 4H, H<sub>131</sub>), 7.11 (d, 16H, H<sub>11</sub>), 6.99-6.86 (m, 44H, H<sub>10</sub>, H<sub>20</sub>, H<sub>45</sub>, H<sub>46</sub>, H<sub>64</sub>, H<sub>80</sub>, H<sub>98</sub> and H<sub>136</sub>), 6.54 (m, 4H, H<sub>116</sub> and H<sub>118</sub>), 5.85 (d, 2H,  $J = 15.2$  Hz, H<sub>65</sub> and H<sub>79</sub>), 4.52-4.15 (m, 56H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>57</sub>, H<sub>61</sub>, H<sub>67</sub>, H<sub>70</sub>, H<sub>74</sub>, H<sub>77</sub>, H<sub>83</sub>, H<sub>87</sub> and H<sub>107</sub>), 4.08-3.97 (m, 26H, H<sub>22</sub>, H<sub>96</sub>, H<sub>112</sub> and H<sub>138</sub>), 3.89 (m, 4H, H<sub>48</sub> and H<sub>119</sub>), 3.80 (m, 2H, H<sub>119</sub>), 3.36 (3s, 6H, H<sub>59</sub>, H<sub>72</sub> and H<sub>85</sub>), 2.30 (t, 20H,

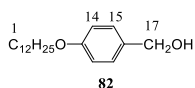
H<sub>30</sub>, H<sub>63</sub> and H<sub>82</sub>), 1.85-1.21 (m, 327H, aliph. H), 1.02 (d, 6H, H<sub>123</sub>), 0.96 (t, 6H, H<sub>122</sub>), 0.90 (m, 30H, H<sub>1</sub> and H<sub>145</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.02. Anal. Calcd for C<sub>491</sub>H<sub>624</sub>O<sub>100</sub>: C, 72.57; H, 7.74%. Found: C, 72.81; H, 7.58%.



**Compound 81.** To a mixture of methyl 4-hydroxybenzoate (50.00 g, 328.95 mmol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (214.00 g, 656.44 mmol) and KI (catalytic amount) in butanone (300 mL) stirred at 80 °C for 1 h, was added 1-bromododecanol (162.74 g, 653.57 mmol). The mixture was further stirred at 80 °C for another 24 h. The mixture was filtered (celite, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and evaporated to dryness. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was added. The organic phase was washed (brine and water), dried (MgSO<sub>4</sub>) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by crystallization from heptane gave **81** (98.43 g, 94%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 7.98 (d, 2H, H<sub>15</sub>), 6.90 (d, 2H, H<sub>14</sub>), 4.00 (t, 2H, H<sub>12</sub>), 3.88 (s, 3H, H<sub>18</sub>), 1.76 (m, 2H, H<sub>11</sub>), 1.45 (m, 2H, H<sub>10</sub>), 1.40-1.22 (m, 16H, H<sub>2-9</sub>), 0.88 (t, 3H, H<sub>1</sub>).

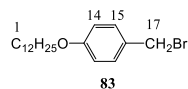


**Compound 82.** A solution of **81** (30.00 g, 93.75 mmol) in THF (150 mL) was cooled to 0 °C. A mixture of LiAlH<sub>4</sub> (4.26 g, 112.11 mmol) dissolved in THF (100 mL) was slowly added to the above solution. The mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred for 2h (under Ar). LiAlH<sub>4</sub> was quenched by addition of cold water (caution). To the mixture was added water (500mL) and then HCl 2N (100mL). The mixture was extracted with diethyl ether. The organic phases were combined, washed (water) and dried (MgSO<sub>4</sub>). Evaporation of the solvent gave **82** (26.01 g, 95%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 7.28 (d, 2H, H<sub>15</sub>), 6.89 (d, 2H, H<sub>14</sub>), 4.62 (s, 2H, H<sub>17</sub>), 3.95 (t, 2H, H<sub>12</sub>), 1.78 (m, 2H, H<sub>11</sub>), 1.45 (m, 2H, H<sub>10</sub>), 1.39-1.22 (m, 16H, aliph. H), 0.88 (t, 3H, H<sub>1</sub>).

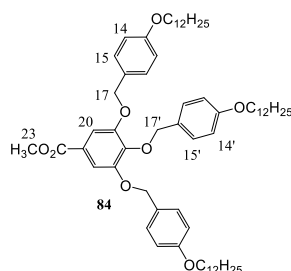


**Compound 83.** A mixture of **82** (16.00 g, 54.79 mmol) and PBr<sub>3</sub> (7.50 g, 27.68 mmol) in toluene (200 mL) was stirred at 40 °C for 24 h. Water (500 mL) was added and the aqueous phase extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The combined organic phases were dried (MgSO<sub>4</sub>), filtered and

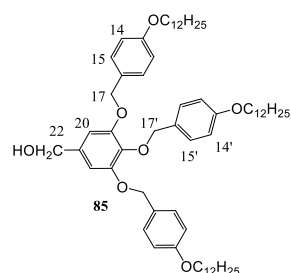
evaporated to dryness to give **83** (18.76 g, 96%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 7.31 (d, 2H, H<sub>15</sub>), 6.85 (d, 2H, H<sub>14</sub>), 4.49 (s, 2H, H<sub>17</sub>), 3.95 (t, 2H, H<sub>12</sub>), 1.77 (m, 2H, H<sub>11</sub>), 1.44 (m, 2H, H<sub>10</sub>), 11.39-1.21 (m, 16H, aliph. H), 0.88 (t, 3H, H<sub>1</sub>).



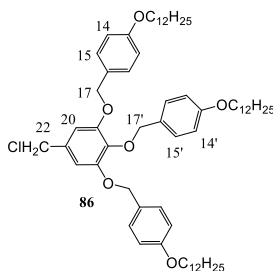
**Compound 84.** To a mixture of methyl 3,4,5-trihydroxybenzoate (2.44 g, 13.26 mmol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (19.00 g, 58.28 mmol) and KI (catalytic amount) in butanone (200 mL) stirred at 80 °C for 1 h, was added **83** (18.76 g, 52.76 mmol). The mixture was further stirred at 80 °C for another 24 h. The mixture was filtered (celite, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and evaporated to dryness. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was added. The organic phase was washed (brine and water), dried (MgSO<sub>4</sub>) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by crystallization from acetone gave **84** (12.80 g, 98%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 7.36 (s, 2H, H<sub>20</sub>), 7.35 (d, 4H, H<sub>15</sub>), 7.22 (d, 2H, H<sub>15'</sub>), 6.91 (d, 4H, H<sub>14</sub>), 6.74 (d, 2H, H<sub>14'</sub>), 5.04 (s, 4H, H<sub>17</sub>), 5.00 (s, 2H, H<sub>17'</sub>), 3.97 (t, 4H, H<sub>12</sub>), 3.94 (t, 2H, H<sub>12'</sub>), 3.91 (s, 3H, H<sub>23</sub>), 1.82-1.71 (m, 6H, H<sub>11</sub> and H<sub>11'</sub>), 1.50-1.40 (m, 6H, H<sub>10</sub> and H<sub>10'</sub>), 1.39-1.22 (m, 48H, aliph. H), 0.88 (t, 9H, H<sub>1</sub> and H<sub>1'</sub>).



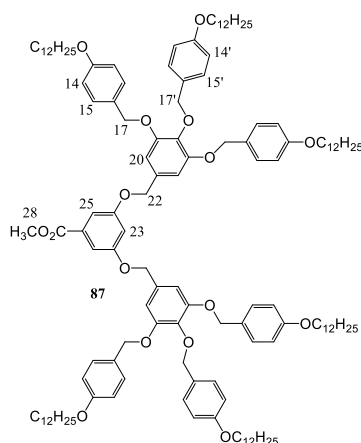
**Compound 85.** A solution of **84** (12.00 g, 11.93 mmol) in THF (100 mL) was cooled to 0 °C. A mixture of LiAlH<sub>4</sub> (0.54 g, 14.21 mmol) and THF (50 mL) was slowly added to the above solution. The mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred for 2h (under Ar). To the mixture, was added water (500 mL) and then HCl 2N (100 mL). The mixture was extracted with diethyl ether. The organic layers were combined, washed (water) and dried (MgSO<sub>4</sub>). Evaporation of the solvent gave **85** (26.01 g, 95%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 7.30 (d, 4H, H<sub>15</sub>), 7.26 (d, 2H, H<sub>15'</sub>), 6.87 (d, 4H, H<sub>14</sub>), 6.75 (d, 2H, H<sub>14'</sub>), 6.63 (s, 2H, H<sub>20</sub>), 5.01 (s, 4H, H<sub>17</sub>), 4.96 (s, 2H, H<sub>17'</sub>), 4.57 (s, 2H, H<sub>22</sub>), 3.96-3.89 (m, 6H, H<sub>12'</sub> and H<sub>12</sub>), 1.80-1.72 (m, 6H, H<sub>11</sub> and H<sub>11'</sub>), 1.50-1.40 (m, 6H, H<sub>10</sub> and H<sub>10'</sub>), 1.39-1.22 (m, 48H, aliph. H), 0.89 (t, 9H, H<sub>1</sub> and H<sub>1'</sub>).



**Compound 86.** To a mixture of **85** (29.24 g, 9.44 mmol) and DTBP (2.70 g, 14.14 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL), was added dropwise SOCl<sub>2</sub> (1.35 g, 11.33 mmol) at room temperature. The mixture was stirred at room temperature for 45 min, washed with HCl 2N, with water and dried (MgSO<sub>4</sub>). Evaporation of the solvent gave **86** (8.36 g, 89%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 7.31 (d, 4H, H<sub>15</sub>), 7.27 (d, 2H, H<sub>15'</sub>), 6.87 (d, 4H, H<sub>14</sub>), 6.75 (d, 2H, H<sub>14'</sub>), 6.72 (s, 2H, H<sub>20</sub>), 5.02 (s, 4H, H<sub>17</sub>), 4.95 (s, 2H, H<sub>22</sub>), 4.93 (s, 2H, H<sub>17'</sub>), 3.96-3.89 (m, 6H, H<sub>12'</sub> and H<sub>12</sub>), 1.82-1.71 (m, 6H, H<sub>11</sub> and H<sub>11'</sub>), 1.501.40 (m, 6H, H<sub>10</sub> and H<sub>10'</sub>); 1.39-1.21 (m, 48H, aliph. H); 0.88 (t, 9H, H<sub>1</sub> and H<sub>1'</sub>).

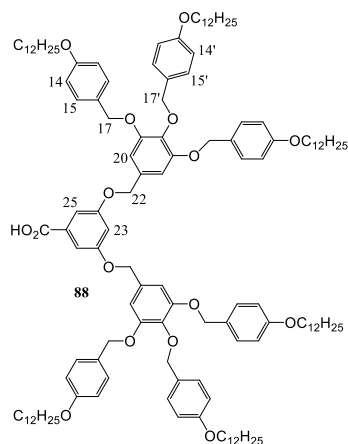


**Compound 87.** To a mixture of **86** (8.00 g, 8.03 mmol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3.00 g, 9.20 mmol) and KI (catalytic amount) in butanone (200 mL) stirred at 80 °C for 1 h, was added methyl 3,5-dihydroxybenzoate (0.54 g, 3.21 mmol). The mixture was further stirred at 80 °C for another 24 h. The mixture was filtered (celite, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and evaporated to dryness. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was added. The organic phase was washed (brine and water), dried (MgSO<sub>4</sub>) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 90/10) gave **87** (5.37 g, 80%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 7.31 (d, 8H, H<sub>15</sub>), 7.29 (d, 2H, H<sub>25</sub>), 7.27 (d, 4H, H<sub>15'</sub>), 6.88 (d, 8H, H<sub>14</sub>), 6.79 (s, 1H, H<sub>23</sub>), 6.75-6.74 (m, 8H, H<sub>20</sub> and H<sub>14'</sub>), 5.00 (s, 8H, H<sub>17</sub>), 4.95 (s, 4H, H<sub>22</sub>), 4.93 (s, 4H, H<sub>17'</sub>), 3.95 (t, 8H, H<sub>12</sub>), 3.92 (m, 4H, H<sub>12'</sub>), 3.90 (s, 3H, H<sub>28</sub>), 1.81-1.71 (m, 12H, H<sub>11</sub> and H<sub>11'</sub>), 1.49-1.40 (m, 12H, H<sub>10</sub> and H<sub>10'</sub>), 1.40-1.21 (m, 96H, aliph. H), 0.88 (t, 18H, H<sub>1</sub> and H<sub>1'</sub>).

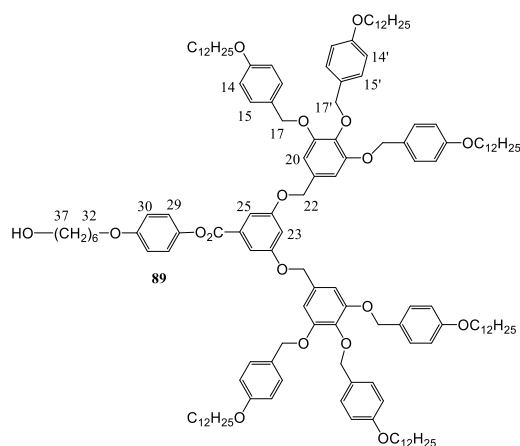


**Compound 88.** A mixture of **87** (5.00 g, 2.39 mmol) and NaOH (1.00 g, 25.00 mmol) in THF/EtOH (3/1, 100 mL) was stirred under reflux for 4 h. THF was evaporated under reduced pressure and the mixture was filtered. The solid residue was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and the solution was acidified to pH=1 with HCl 2N. The organic phase was washed (water) and with

brine. The organic phase was dried ( $\text{MgSO}_4$ ), filtered and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by precipitation (dissolution in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and precipitation by pouring the solution into cold methanol) gave **88** (4.46 g, 90%).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 7.31 (d, 8H,  $\text{H}_{15}$ ), 7.28 (d, 2H,  $\text{H}_{25}$ ), 7.23 (d, 4H,  $\text{H}_{15'}$ ), 6.88 (d, 8H,  $\text{H}_{14}$ ), 6.80 (s, 1H,  $\text{H}_{23}$ ), 6.75 (d, 4H,  $\text{H}_{14'}$ ), 6.72 (s, 4H,  $\text{H}_{20}$ ), 5.00 (s, 8H,  $\text{H}_{17}$ ), 4.95 (s, 4H,  $\text{H}_{22}$ ), 4.93 (s, 4H,  $\text{H}_{17'}$ ), 3.95-3.89 (m, 12H,  $\text{H}_{12'}$  and  $\text{H}_{12}$ ), 1.81-1.71 (m, 12H,  $\text{H}_{11}$  and  $\text{H}_{11'}$ ), 1.49-1.40 (m, 12H,  $\text{H}_{10}$  and  $\text{H}_{10'}$ ), 1.40-1.21 (m, 96H, aliph. H), 0.88 (t, 18H,  $\text{H}_1$  and  $\text{H}_{1'}$ ).

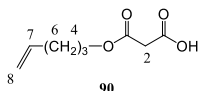


**Compound 89.** To a mixture of **88** (1.93 g, 92.98  $\mu\text{mol}$ ) and 4-[(6-hydroxyhexyl)oxy]phenol (0.30 g, 1.43 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) cooled to  $0^\circ\text{C}$ , were added DPTS (0.27 g, 0.92 mmol) and DCC (0.60 g, 2.91 mmol). The mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred for 24 h (under Ar). The solid was filtered and washed with a small amount of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The solvent was evaporated to dryness and the solid residue was purified by CC ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  then  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$  100/2) to give **89** (1.92 g, 91%).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 7.44 (d,  $\text{H}_{25}$ ), 7.31 (d, 8H,  $\text{H}_{15}$ ), 7.29 (d, 4H,  $\text{H}_{15'}$ ), 7.10 (d, 2H,  $\text{H}_{29}$ ), 6.92 (d, 2H,  $\text{H}_{30}$ ), 6.87-6.83 (m, 9H,  $\text{H}_{14}$  and  $\text{H}_{23}$ ), 6.76-6.73 (m, 4H,  $\text{H}_{14'}$  and  $\text{H}_{20}$ ), 5.02 (s, 8H,  $\text{H}_{17}$ ), 4.99 (s, 4H,  $\text{H}_{22}$ ), 4.93 (s, 4H,  $\text{H}_{17'}$ ), 3.97-3.89 (m, 14H,  $\text{H}_{12'}$ ,  $\text{H}_{12}$  and  $\text{H}_{32}$ ), 3.66 (t, 2H,  $\text{H}_{37}$ ), 1.81-1.25 (m, 128H, aliph. H), 0.90 (t, 18H,  $\text{H}_1$  and  $\text{H}_{1'}$ ).

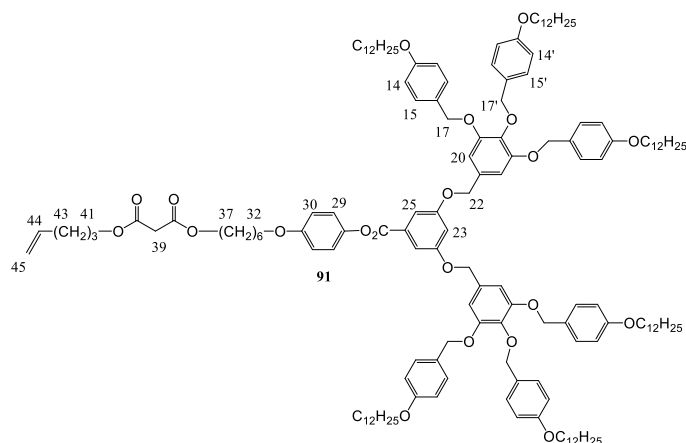


**Compound 90.** A mixture of 4-penten-1-ol (3.00 g, 46.50 mmol) and Meldrum acid (6.70 g, 46.50 mmol) in toluene (50 mL) was stirred at  $95^\circ\text{C}$  for 24 h and then evaporated to dryness.

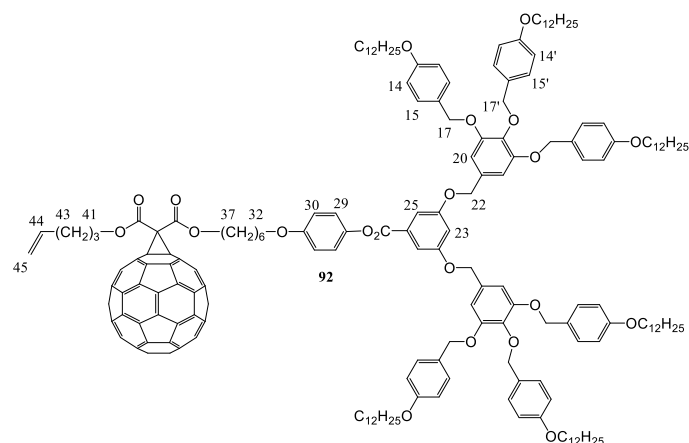
Purification by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 100/5) gave **90** (4.74 g, 79%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 5.80 (m, 1H, H<sub>7</sub>), 5.03 (m, 2H, H<sub>8</sub>), 4.21 (t, 2H, H<sub>4</sub>), 3.44 (s, 2H, H<sub>2</sub>), 2.12 (q, 2H, H<sub>6</sub>), 1.78 (m, 2H, H<sub>5</sub>).



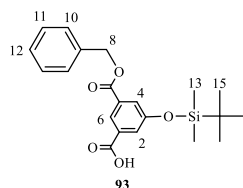
**Compound 91.** To a mixture of **89** (1.69 g, 0.75 mmol) and **90** (0.26 g, 1.16 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (0.20 g, 0.68 mmol) and DCC (0.25 g, 1.21 mmol). The mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred for 24 h (under Ar). The solid was filtered and washed with a small amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The solvent was evaporated to dryness and the solid residue was purified by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 100/2) to give **91** (1.33 g, 74%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 7.44 (d, 2H, H<sub>25</sub>), 7.31 (d, 8H, H<sub>15</sub>), 7.28 (d, 4H, H<sub>15'</sub>), 7.11 (d, 2H, H<sub>29</sub>), 6.92 (d, 2H, H<sub>30</sub>), 6.87 (m, 9H, H<sub>14</sub> and H<sub>24</sub>), 6.76 (s, 4H, H<sub>20</sub>), 6.74 (d, 4H, H<sub>14'</sub>), 5.83 (m, 1H, H<sub>44</sub>), 5.09 (m, 2H, H<sub>45</sub>), 5.05 (s, 4H, H<sub>22</sub>), 5.02 (s, 8H, H<sub>17</sub>), 4.91 (s, 4H, H<sub>17'</sub>), 4.15 (m, 4H, H<sub>37</sub> and H<sub>41</sub>), 3.97 (m, 14H, H<sub>12</sub>, H<sub>12'</sub> and H<sub>32</sub>), 3.37 (s, 2H, H<sub>39</sub>), 2.15 (q, 2H, H<sub>43</sub>), 1.85-1.20 (m, 130H, aliph. H), 0.90 (t, 18H, H<sub>1</sub> and H<sub>1'</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. Anal. Calcd for C<sub>155</sub>H<sub>224</sub>O<sub>21</sub>: C, 76.82; H, 9.32%. Found: C, 76.97; H, 9.25%.



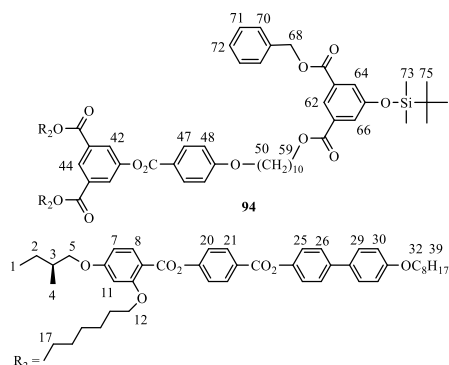
**Compound 92.** To a solution of C<sub>60</sub> (0.36 g, 0.50 mmol) in 1-chloronaphthalene (20 mL), were added **91** (0.80 g, 0.33 mmol), iodine (0.13 g, 0.51 mmol) and DBU (0.10 g, 0.66 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 15 min, filtered (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by gel permeation chromatography (Biobeads SX-1, toluene) and precipitation (dissolution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and precipitation by pouring the solution into cold MeOH) gave **92** (0.43 g, 41%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 7.44 (d, 2H, H<sub>25</sub>), 7.31 (d, 8H, H<sub>15</sub>), 7.28 (d, 4H, H<sub>15'</sub>), 7.11 (d, 2H, H<sub>29</sub>), 6.92 (d, 2H, H<sub>30</sub>), 6.87 (m, 9H, H<sub>24</sub> and H<sub>14</sub>), 6.76 (s, 4H, H<sub>20</sub>), 6.74 (d, 4H, H<sub>14'</sub>), 5.88 (m, 1H, H<sub>44</sub>), 5.10 (m, 2H, H<sub>45</sub>), 5.03 (s, 4H, H<sub>22</sub>), 5.01 (s, 8H, H<sub>17</sub>), 4.90 (s, 4H, H<sub>17'</sub>), 4.50 (m, 4H, H<sub>37</sub> and H<sub>41</sub>), 3.95 (m, 14H, H<sub>12</sub>, H<sub>12'</sub> and H<sub>32</sub>), 2.26 (q, 2H, H<sub>43</sub>), 1.95 (m, 2H, H<sub>42</sub>), 1.90-1.28 (m, 128H, aliph. H), 0.90 (t, 18H, H<sub>1</sub> and H<sub>1'</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 426 (310), 491 (194), 688 (60). Anal. Calcd for C<sub>215</sub>H<sub>222</sub>O<sub>21</sub>: C, 82.19; H, 7.12%. Found: C, 82.29; H, 7.11%.



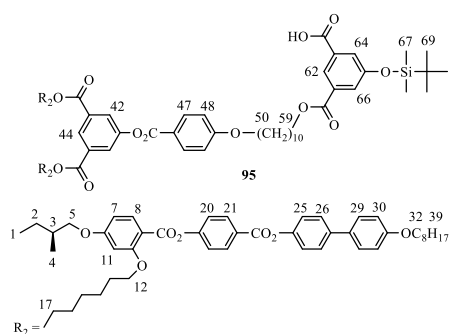
**Compound 93.** To a mixture of **49** (4.40 g, 14.86 mmol) and benzyl alcohol (1.07 g, 9.91 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (1.50 g, 5.10 mmol) and DCC (3.10 g, 15.05 mmol). The mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred for 24 h (under Ar). The solid residue was filtered and washed with a small amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The solvent was evaporated to dryness and the solid residue was purified by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 100/3) to give **93** (2.49 g, 65%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.38 (t, 1H, H<sub>6</sub>), 7.75 (m, 2H, H<sub>2</sub> and H<sub>4</sub>), 7.40 (m, 5H, H<sub>10</sub>, H<sub>11</sub> and H<sub>12</sub>), 5.39 (s, 1H, H<sub>8</sub>), 1.00 (s, 9H, H<sub>15</sub>), 0.24 (s, 6H, H<sub>13</sub>).



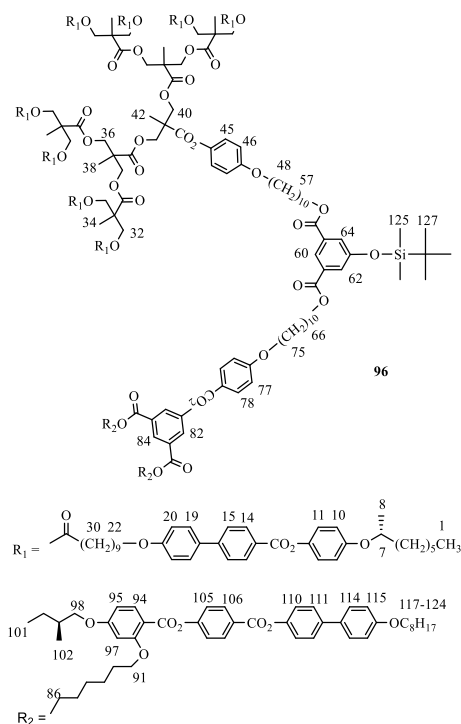
**Compound 94.** To a mixture of **93** (0.30 g, 0.78 mmol) and **56** (1.00 g, 0.54 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (0.15 g, 0.51 mmol) and DCC (0.18 g, 0.87 mmol). The mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred for 24 h (under Ar). The solid was filtered and washed with a small amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The solvent was evaporated to dryness and the solid residue was purified by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 100/2) to give **94** (0.95 g, 79%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 8.52 (s, 1H, H<sub>44</sub>), 8.28 (t, 1H, H<sub>62</sub>), 8.25 (d, 4H, H<sub>21</sub>), 8.10 (d, 2H, H<sub>47</sub>), 8.00 (m, 4H, H<sub>8</sub> and H<sub>42</sub>), 7.70 (m, 2H, H<sub>64</sub> and H<sub>66</sub>), 7.61 (d, 4H, H<sub>26</sub>), 7.54 (d, 4H, H<sub>29</sub>), 7.42 (m, 5H, H<sub>10</sub>, H<sub>11</sub> and H<sub>12</sub>), 7.36 (d, 4H, H<sub>20</sub>), 7.25 (d, 4H, H<sub>25</sub>), 7.0 (d, 6H, H<sub>30</sub> and H<sub>48</sub>), 6.57-6.53 (m, 4H, H<sub>7</sub> and H<sub>11</sub>), 5.37 (s, 2H, H<sub>68</sub>), 4.31 (t, 6H, H<sub>17</sub> and H<sub>59</sub>), 4.08-3.99 (m, 10H, H<sub>12</sub>, H<sub>32</sub> and H<sub>50</sub>), 3.90 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 3.82 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 1.90-1.27 (m, 62H, aliph. H), 1.03 (d, 6H, H<sub>4</sub>), 1.01 (s, 9H, H<sub>75</sub>), 0.97 (t, 6H, H<sub>1</sub>), 0.89 (t, 6H, H<sub>39</sub>), 0.024 (s, 6H, H<sub>73</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.02. Anal. Calcd for C<sub>136</sub>H<sub>162</sub>O<sub>26</sub>Si: C, 72.90; H, 7.29%. Found: C, 73.06; H, 7.29%.



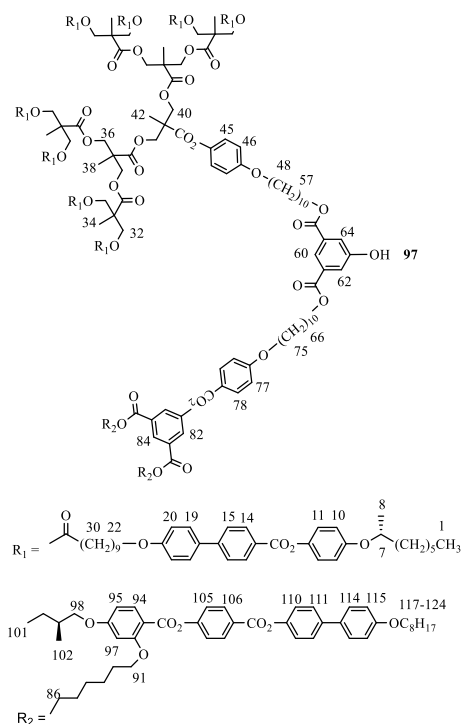
**Compound 95.** A mixture of **94** (0.82 g, 0.37 mmol), Pd (10%)/C(en) (0.40 g), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (8 mL) and EtOH (2 mL) was stirred at room temperature for 24 h under 4 bar of H<sub>2</sub>. The mixture was filtered (celite, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 100/3) gave **95** (0.39, 50%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 8.52 (s, 1H, H<sub>44</sub>), 8.28 (t, 1H, H<sub>62</sub>), 8.25 (d, 4H, H<sub>21</sub>), 8.10 (d, 2H, H<sub>47</sub>), 8.00 (m, 4H, H<sub>8</sub> and H<sub>42</sub>), 7.70 (m, 2H, H<sub>64</sub> and H<sub>66</sub>), 7.61 (d, 4H, H<sub>26</sub>), 7.54 (d, 4H, H<sub>29</sub>), 7.36 (d, 4H, H<sub>20</sub>), 7.25 (d, 4H, H<sub>25</sub>), 7.0 (d, 6H, H<sub>30</sub> and H<sub>48</sub>), 6.57-6.53 (m, 4H, H<sub>7</sub> and H<sub>11</sub>), 4.31 (t, 6H, H<sub>17</sub> and H<sub>59</sub>), 4.08-3.99 (m, 10H, H<sub>12</sub>, H<sub>32</sub> and H<sub>50</sub>), 3.90 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 3.82 (m, 2H, H<sub>5</sub>), 1.90-1.27 (m, 62H, aliph. H), 1.03 (d, 6H, H<sub>4</sub>), 1.01 (s, 9H, H<sub>69</sub>), 0.97 (t, 6H, H<sub>1</sub>), 0.89 (t, 6H, H<sub>39</sub>), 0.024 (s, 6H, H<sub>67</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. Anal. Calcd for C<sub>129</sub>H<sub>156</sub>O<sub>26</sub>Si: C, 72.04; H, 7.31%. Found: C, 72.16; H, 7.40%.



**Compound 96.** To a mixture of **95** (0.37 g, 0.17 mmol) and **27** (1.10 g, 0.19 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (0.050 g, 0.17 mmol) and DCC (0.060 g, 0.29 mmol). The mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred for 24 h (under Ar). The solid was filtered and washed with a small amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The solvent was evaporated to dryness and the solid residue was purified by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 100/3) to give **96** (1.32 g, 99%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 8.51 (s, 1H, H<sub>84</sub>), 8.24 (m, 5H, H<sub>60</sub> and H<sub>106</sub>), 8.18 (d, 16H, H<sub>15</sub>), 8.10 (d, 2H, H<sub>78</sub>), 8.01 (d, 2H, H<sub>82</sub>), 7.99 (d, 2H, H<sub>94</sub>), 7.68 (m, 18H, H<sub>16</sub>, H<sub>62</sub> and H<sub>64</sub>), 7.60 (m, 20H, H<sub>19</sub> and H<sub>111</sub>), 7.53 (d, 4H, H<sub>114</sub>), 7.35 (d, 4H, H<sub>105</sub>), 7.25 (d, 4H, H<sub>110</sub>), 7.10 (d, 16H, H<sub>11</sub>), 6.95 (m, 42H, H<sub>10</sub>, H<sub>20</sub>, H<sub>45</sub>, H<sub>46</sub>, H<sub>77</sub> and H<sub>115</sub>), 6.57-6.53 (m, 4H, H<sub>95</sub> and H<sub>97</sub>), 4.44-4.18 (m, 44H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>57</sub>, H<sub>66</sub> and H<sub>86</sub>), 4.07-3.80 (m, 32H, H<sub>22</sub>, H<sub>48</sub>, H<sub>75</sub>, H<sub>91</sub>, H<sub>98</sub> and H<sub>117</sub>), 2.30 (t, 16H, H<sub>30</sub>), 1.86-1.22 (m, 315H, aliph. H), 1.03 (d, 6H, H<sub>102</sub>), 1.01 (s, 9H, H<sub>127</sub>), 0.97 (t, 6H, H<sub>101</sub>), 0.89 (t, 30H, H<sub>1</sub> and H<sub>124</sub>), 0.024 (s, 6H, H<sub>125</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. Anal. Calcd for C<sub>476</sub>H<sub>604</sub>O<sub>89</sub>Si: C, 73.50; H, 7.83%. Found: C, 73.63; H, 7.86%.

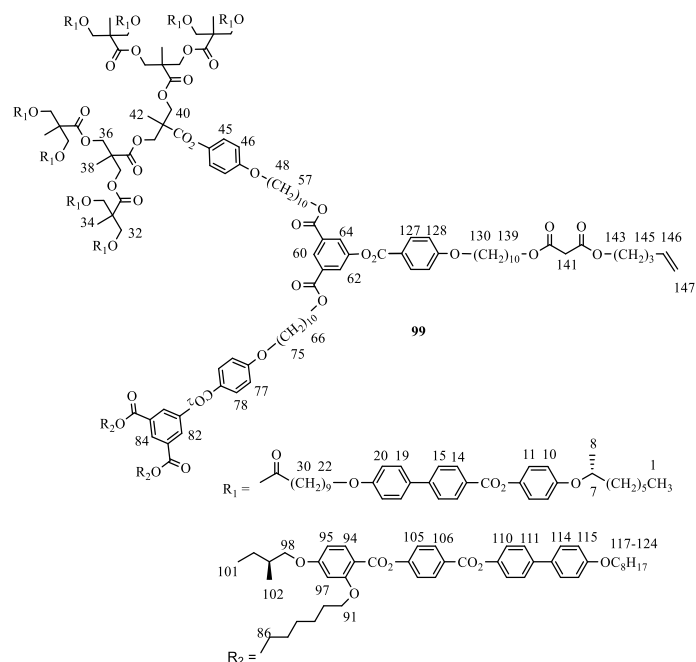


**Compound 97.** To a solution of **96** (1.29 g, 0.17 mmol) in THF (50 mL), was added  $Zn(BF_4)_2 \cdot 6-7H_2O$  (0.40 g, 1.67 mmol) in water (10 mL). The reaction mixture was stirred at 60 °C for 72 h and THF was evaporated.  $CH_2Cl_2$  (200 mL) was added. The organic phase was washed (brine and water), dried ( $MgSO_4$ ) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by precipitation (dissolution in  $CH_2Cl_2$  and precipitation by pouring the solution into MeOH) gave **97** (1.23 g, 97%).  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$  in ppm): 8.51 (s, 1H,  $H_{84}$ ), 8.24 (m, 5H,  $H_{60}$  and  $H_{106}$ ), 8.18 (d, 16H,  $H_{15}$ ), 8.10 (d, 2H,  $H_{78}$ ), 8.01 (d, 2H,  $H_{82}$ ), 7.99 (d, 2H,  $H_{94}$ ), 7.69 (d, 16H,  $H_{16}$ ), 7.64 (2s, 2H,  $H_{62}$  and  $H_{64}$ ), 7.60 (m, 20H,  $H_{19}$  and  $H_{111}$ ), 7.53 (d, 4H,  $H_{114}$ ), 7.35 (d, 4H,  $H_{105}$ ), 7.25 (d, 4H,  $H_{110}$ ), 7.10 (d, 16H,  $H_{11}$ ), 6.95 (m, 42H,  $H_{10}$ ,  $H_{20}$ ,  $H_{45}$ ,  $H_{46}$ ,  $H_{77}$  and  $H_{115}$ ), 6.57-6.53 (m, 4H,  $H_{95}$  and  $H_{97}$ ), 4.44-4.18 (m, 44H,  $H_7$ ,  $H_{32}$ ,  $H_{36}$ ,  $H_{40}$ ,  $H_{57}$ ,  $H_{66}$  and  $H_{86}$ ), 4.07-3.80 (m, 32H,  $H_{22}$ ,  $H_{48}$ ,  $H_{75}$ ,  $H_{91}$ ,  $H_{98}$  and  $H_{117}$ ), 2.30 (t, 16H,  $H_{30}$ ), 1.86-1.22 (m, 315H, aliph. H), 1.03 (d, 6H,  $H_{102}$ ), 0.97 (t, 6H,  $H_{101}$ ), 0.89 (t, 30H,  $H_1$  and  $H_{124}$ ). GPC (THF) polydispersity: 1.01.

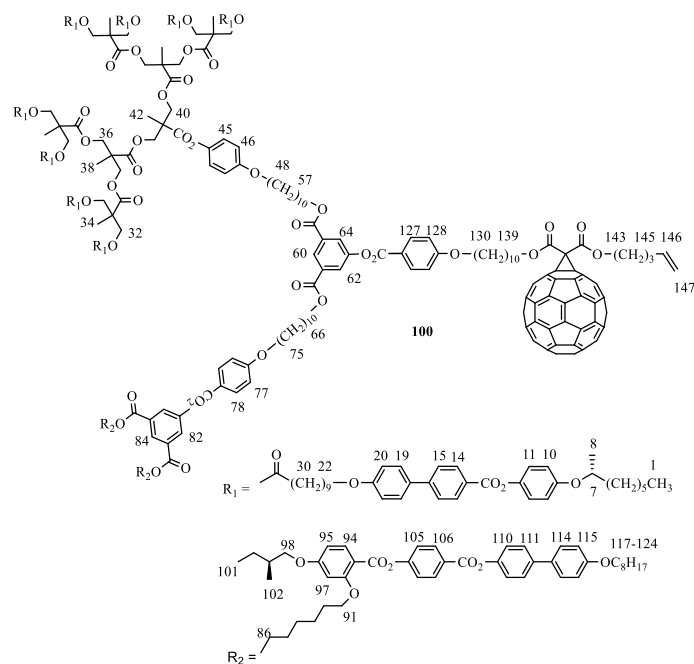


**Compound 98.** To a mixture of **97** (1.23 g, 0.16 mmol) and **53** (0.043 g, 0.15 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (0.048 g, 0.16 mmol) and DCC (0.1 g, 0.49 mmol). The mixture was allowed to warm up to room temperature and stirred for 24 h (under Ar). The solid residue was filtered and washed with a small amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The solvent was evaporated to dryness and the solid residue was purified by CC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> then CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 100/4) to give **98** (0.75 g, 65%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 8.54 (s, 1H, H<sub>84</sub>), 8.52 (s, 1H, H<sub>60</sub>), 8.24 (d, 4H, H<sub>106</sub>), 8.18 (d, 16H, H<sub>15</sub>), 8.13 (d, 2H, H<sub>127</sub>), 8.10 (d, 2H, H<sub>78</sub>), 8.04 (d, 2H, H<sub>128</sub>), 8.02 (d, 2H, H<sub>82</sub>), 7.99 (d, 2H, H<sub>94</sub>), 7.68 (m, 18H, H<sub>16</sub>, H<sub>62</sub> and H<sub>64</sub>), 7.60 (m, 20H, H<sub>19</sub> and H<sub>111</sub>), 7.53 (d, 4H, H<sub>114</sub>), 7.35 (d, 4H, H<sub>105</sub>), 7.25 (d, 4H, H<sub>110</sub>), 7.10 (d, 16H, H<sub>11</sub>), 6.95 (m, 42H, H<sub>10</sub>, H<sub>20</sub>, H<sub>45</sub>, H<sub>46</sub>, H<sub>77</sub> and H<sub>115</sub>), 6.57-6.53 (m, 4H, H<sub>95</sub> and H<sub>97</sub>), 4.44-4.18 (m, 44H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>57</sub>, H<sub>66</sub> and H<sub>86</sub>), 4.08-3.80 (m, 34H, H<sub>22</sub>, H<sub>48</sub>, H<sub>75</sub>, H<sub>91</sub>, H<sub>98</sub>, H<sub>117</sub> and H<sub>130</sub>), 3.58 (m, 2H, H<sub>139</sub>), 2.30 (t, 16H, H<sub>30</sub>), 1.86-1.22 (m, 331H, aliph. H), 1.03 (d, 6H, H<sub>102</sub>), 0.97 (t, 6H, H<sub>101</sub>), 0.89 (t, 30H, H<sub>1</sub> and H<sub>124</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. Anal. Calcd for C<sub>487</sub>H<sub>614</sub>O<sub>92</sub>: C, 73.67; H, 7.79%. Found: C, 73.54; H, 7.79%.





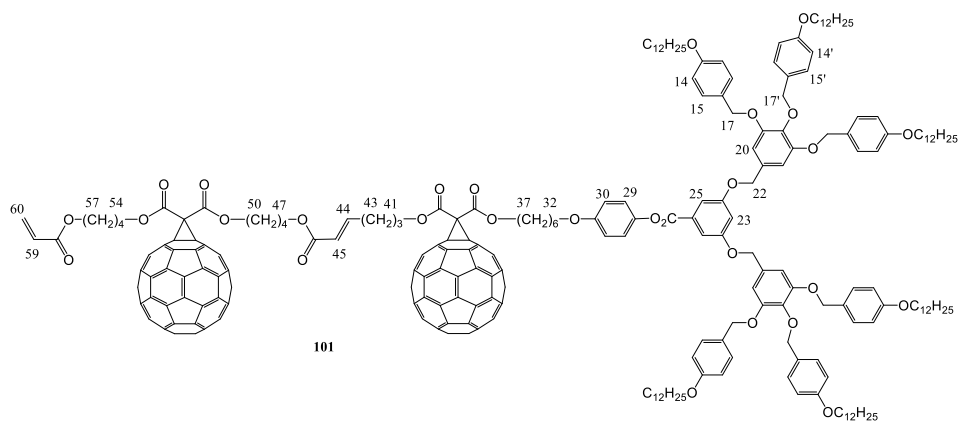
**Compound 100.** To a solution of  $C_{60}$  (0.060 g, 0.083 mmol) in 1-chloronaphthalene (20 mL), were added **99** (0.45 g, 0.056 mmol), iodine (0.021 g, 0.084 mmol) and DBU (0.017 g, 0.11 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 15 min, filtered ( $SiO_2$ ,  $CH_2Cl_2$ ) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by gel permeation chromatography (Biobeads SX-1, toluene) and precipitation (dissolution in  $CH_2Cl_2$  and precipitation by pouring the solution into cold MeOH) gave **100** (0.17 g, 35%).  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$  in ppm): 8.54 (s, 1H,  $H_{84}$ ), 8.52 (s, 1H,  $H_{60}$ ), 8.24 (d, 4H,  $H_{106}$ ), 8.18 (d, 16H,  $H_{15}$ ), 8.13 (d, 2H,  $H_{127}$ ), 8.10 (d, 2H,  $H_{78}$ ), 8.04 (d, 2H,  $H_{128}$ ), 8.02 (d, 2H,  $H_{82}$ ), 7.99 (d, 2H,  $H_{94}$ ), 7.68 (m, 18H,  $H_{16}$ ,  $H_{62}$  and  $H_{64}$ ), 7.60 (m, 20H,  $H_{19}$  and  $H_{111}$ ), 7.53 (d, 4H,  $H_{114}$ ), 7.35 (d, 4H,  $H_{105}$ ), 7.25 (d, 4H,  $H_{110}$ ), 7.10 (d, 16H,  $H_{11}$ ), 6.95 (m, 42H,  $H_{10}$ ,  $H_{20}$ ,  $H_{45}$ ,  $H_{46}$ ,  $H_{77}$  and  $H_{115}$ ), 6.57-6.53 (m, 4H,  $H_{95}$  and  $H_{97}$ ), 5.85 (m, 1H,  $H_{146}$ ), 5.06 (m, 2H,  $H_{147}$ ), 4.51-4.16 (m, 48H,  $H_7$ ,  $H_{32}$ ,  $H_{36}$ ,  $H_{40}$ ,  $H_{57}$ ,  $H_{66}$ ,  $H_{86}$ ,  $H_{139}$  and  $H_{143}$ ), 4.08-3.80 (m, 34H,  $H_{22}$ ,  $H_{48}$ ,  $H_{75}$ ,  $H_{91}$ ,  $H_{98}$ ,  $H_{117}$  and  $H_{130}$ ), 2.30 (t, 16H,  $H_{30}$ ), 2.25 (q, 2H,  $H_{145}$ ), 1.86-1.22 (m, 333H, aliph. H), 1.03 (d, 6H,  $H_{102}$ ), 0.97 (t, 6H,  $H_{101}$ ), 0.89 (t, 30H,  $H_1$  and  $H_{124}$ ). GPC (THF) polydispersity: 1.01. UV-Vis ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ,  $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) 426 (506), 687 (198). Anal. Calcd for  $C_{555}H_{622}O_{95}$ : C, 75.64; H, 7.11%. Found: C, 75.71; H, 7.05%.



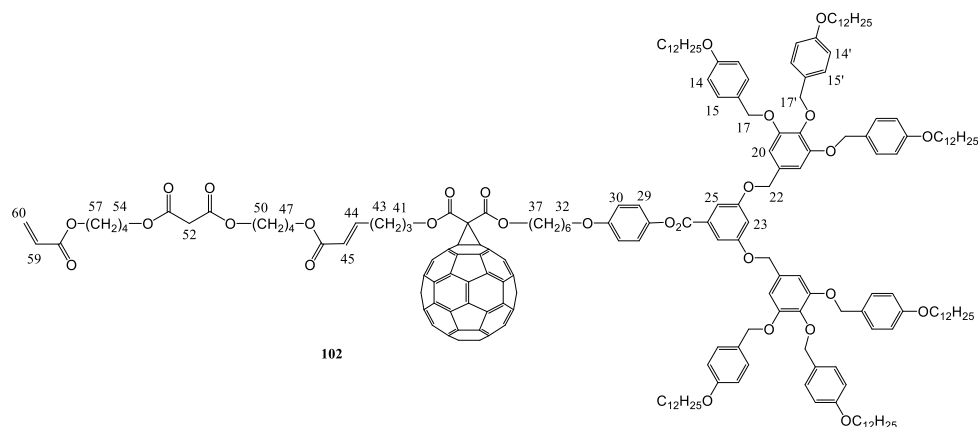
### General procedure for the synthesis of compounds 101-104.

To a solution of type I (1 eq.) and type II (2 eq.) olefins in dry  $ClCH_2CH_2Cl$ , were added second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (0.2 eq.) and  $CuI$  (0.1 eq.). The vial was sealed and irradiated in a microwave reactor at 100 °C for 1 h. The mixture was evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC ( $SiO_2$  with  $CH_2Cl_2$  then  $CH_2Cl_2/EtOAc$  100/2), preparative TLC (cyclohexane/ $CH_2Cl_2/EtOAc$  7/2/1), gel permeation chromatography (Biobeads SX-1, toluene) and precipitation (dissolution in  $CH_2Cl_2$  and precipitation by pouring the solution into cold methanol) gave compounds **23-26**.

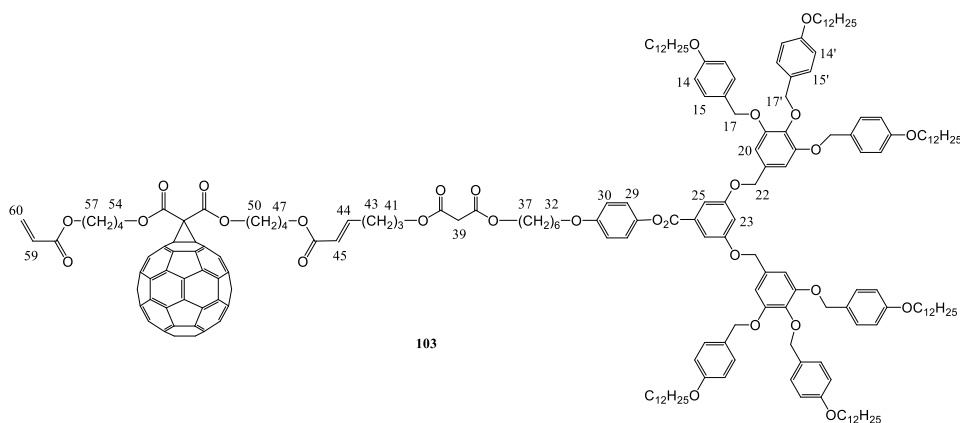
**Compound 101.** From **92** (0.10 g, 0.032 mmol), **34** (0.070 g, 0.065 mmol), second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (4.0 mg, 0.0064 mmol),  $CuI$  (1.0 mg, 0.0052 mmol) in  $ClCH_2CH_2Cl$  (2 mL); yield: 0.053 g, 40%.  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$  in ppm): 7.44 (d, 2H,  $H_{25}$ ), 7.31 (d, 8H,  $H_{15}$ ), 7.28 (d, 4H,  $H_{15'}$ ), 7.11 (d, 2H,  $H_{29}$ ), 7.00 (m, 1H,  $H_{44}$ ), 6.92 (d, 2H,  $H_{30}$ ), 6.87 (m, 9H,  $H_{14}$  and  $H_{44}$ ), 6.76 (s, 4H,  $H_{20}$ ), 6.74 (d, 4H,  $H_{14'}$ ), 6.38 (d, 1H,  $H_{60-trans}$ ), 6.13 (dd, 1H,  $H_{59}$ ), 5.92 (d, 1H,  $H_{45}$ ), 5.83 (d, 1H,  $H_{60}$ ), 5.03 (s, 4H,  $H_{22}$ ), 5.01 (s, 8H,  $H_{17}$ ), 4.90 (s, 4H,  $H_{17'}$ ), 4.50 (m, 8H,  $H_{37}$ ,  $H_{41}$ ,  $H_{50}$  and  $H_{54}$ ), 4.20 (m, 4H,  $H_{47}$  and  $H_{57}$ ), 3.95 (m, 14H,  $H_{12}$ ,  $H_{12'}$  and  $H_{32}$ ), 2.41 (q, 2H,  $H_{43}$ ), 2.01 (m, 2H,  $H_{42}$ ), 1.94-1.28 (m, 136H, aliph. H), 0.90 (t, 18H,  $H_1$  and  $H_{1'}$ ). GPC (THF) polydispersity: 1.01.



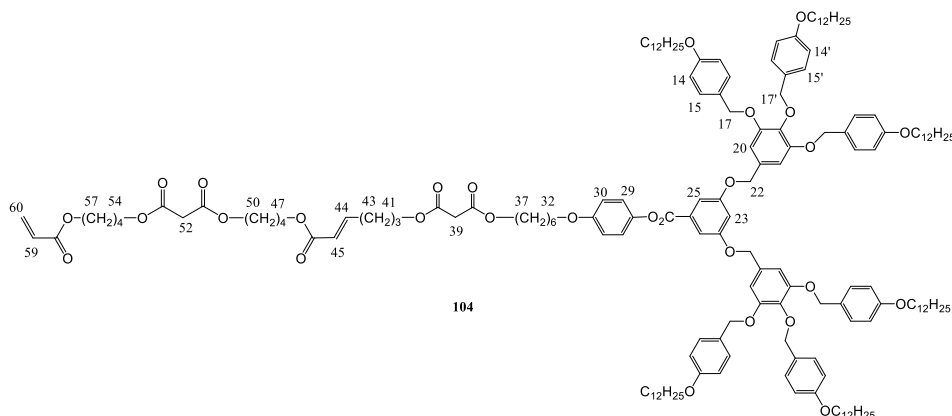
**Compound 102.** From **92** (0.15 g, 0.035 mmol), **33** (0.035 g, 0.098 mmol), second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (6.0 mg, 0.0096 mmol), CuI (1.0 mg, 0.0052 mmol) in  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (2 mL); yield: 0.063 g, 38%.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 7.44 (d, 2H,  $\text{H}_{25}$ ), 7.31 (d, 8H,  $\text{H}_{15}$ ), 7.28 (d, 4H,  $\text{H}_{15'}$ ), 7.11 (d, 2H,  $\text{H}_{29}$ ), 7.00 (m, 1H,  $\text{H}_{44}$ ), 6.92 (d, 2H,  $\text{H}_{30}$ ), 6.87 (m, 9H,  $\text{H}_{14}$  and  $\text{H}_{44}$ ), 6.76 (s, 4H,  $\text{H}_{20}$ ), 6.74 (d, 4H,  $\text{H}_{14'}$ ), 6.38 (d, 1H,  $\text{H}_{60\text{-trans}}$ ), 6.13 (dd, 1H,  $\text{H}_{59}$ ), 5.92 (d, 1H,  $\text{H}_{45}$ ), 5.83 (d, 1H,  $\text{H}_{60\text{-cis}}$ ), 5.03 (s, 4H,  $\text{H}_{22}$ ), 5.01 (s, 8H,  $\text{H}_{17}$ ), 4.90 (s, 4H,  $\text{H}_{17'}$ ), 4.53 (m, 4H,  $\text{H}_{41}$  and  $\text{H}_{37}$ ), 4.16 (m, 8H,  $\text{H}_{47}$ ,  $\text{H}_{50}$ ,  $\text{H}_{54}$  and  $\text{H}_{57}$ ), 3.97 (m, 14H,  $\text{H}_{12}$ ,  $\text{H}_{12'}$  and  $\text{H}_{30}$ ), 3.38 (s, 2H,  $\text{H}_{52}$ ), 2.44 (q, 2H,  $\text{H}_{43}$ ), 2.04 (m, 2H,  $\text{H}_{42}$ ), 1.94-1.28 (m, 136H, aliph. H), 0.90 (t, 18H,  $\text{H}_1$  and  $\text{H}_{1'}$ ). GPC (THF) polydispersity: 1.01.



**Compound 103.** From **91** (0.15 g, 0.062 mmol), **34** (0.13 g, 0.12 mmol), second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (7.80 mg, 0.012 mmol), CuI (1.0 mg, 0.0052 mmol) in  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (2 mL); yield: 0.067 g, 31%.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 7.44 (d, 2H,  $\text{H}_{25}$ ), 7.31 (d, 8H,  $\text{H}_{15}$ ), 7.28 (d, 4H,  $\text{H}_{15'}$ ), 7.11 (d, 2H,  $\text{H}_{29}$ ), 7.00 (m, 1H,  $\text{H}_{44}$ ), 6.92 (d, 2H,  $\text{H}_{30}$ ), 6.87 (m, 9H,  $\text{H}_{14}$  and  $\text{H}_{44}$ ), 6.76 (s, 4H,  $\text{H}_{20}$ ), 6.74 (d, 4H,  $\text{H}_{14'}$ ), 6.38 (d, 1H,  $\text{H}_{60\text{-trans}}$ ), 6.14 (dd, 1H,  $\text{H}_{59}$ ), 5.88 (d, 1H,  $\text{H}_{45}$ ), 5.83 (d, 1H,  $\text{H}_{60\text{-cis}}$ ), 5.03 (s, 4H,  $\text{H}_{22}$ ), 5.01 (s, 8H,  $\text{H}_{17}$ ), 4.90 (s, 4H,  $\text{H}_{17'}$ ), 4.53 (m, 4H,  $\text{H}_{50}$  and  $\text{H}_{54}$ ), 4.19 (m, 8H,  $\text{H}_{37}$ ,  $\text{H}_{41}$ ,  $\text{H}_{47}$  and  $\text{H}_{57}$ ), 3.97 (m, 14H,  $\text{H}_{12}$ ,  $\text{H}_{12'}$  and  $\text{H}_{30}$ ), 3.38 (s, 2H,  $\text{H}_{39}$ ), 2.30 (q, 2H,  $\text{H}_{43}$ ), 1.98-1.28 (m, 138H, aliph. H), 0.90 (t, 18H,  $\text{H}_1$  and  $\text{H}_{1'}$ ). GPC (THF) polydispersity: 1.01.



**Compound 104.** From **91** (0.15 g, 0.035 mmol), **33** (0.044 g, 0.12 mmol), second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (6.0 mg, 0.0096 mmol), CuI (1.0 mg, 0.0052 mmol) in  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (2 mL); yield: 0.024 g, 14%.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 7.44 (d, 2H,  $\text{H}_{25}$ ), 7.31 (d, 8H,  $\text{H}_{15}$ ), 7.28 (d, 4H,  $\text{H}_{15'}$ ), 7.11 (d, 2H,  $\text{H}_{29}$ ), 7.00 (m, 1H,  $\text{H}_{44}$ ), 6.92 (d, 2H,  $\text{H}_{30}$ ), 6.87 (m, 9H,  $\text{H}_{14}$  and  $\text{H}_{44}$ ), 6.76 (s, 4H,  $\text{H}_{20}$ ), 6.74 (d, 4H,  $\text{H}_{14'}$ ), 6.36 (d, 1H,  $\text{H}_{60\text{-trans}}$ ), 6.13 (dd, 1H,  $\text{H}_{59}$ ), 5.83 (m, 2H,  $\text{H}_{60\text{-cis}}$  and  $\text{H}_{45}$ ), 5.03 (s, 4H,  $\text{H}_{22}$ ), 5.01 (s, 8H,  $\text{H}_{17}$ ), 4.90 (s, 4H,  $\text{H}_{17'}$ ), 4.15 (m, 12H,  $\text{H}_{37}$ ,  $\text{H}_{41}$ ,  $\text{H}_{47}$ ,  $\text{H}_{50}$ ,  $\text{H}_{54}$  and  $\text{H}_{57}$ ), 3.97 (m, 14H,  $\text{H}_{12}$ ,  $\text{H}_{12'}$  and  $\text{H}_{30}$ ), 3.38 (s, 2H,  $\text{H}_{52}$ ), 3.36 (s, 2H,  $\text{H}_{39}$ ), 2.30 (q, 2H,  $\text{H}_{43}$ ), 1.98-1.28 (m, 138H, aliph. H), 0.90 (t, 18H,  $\text{H}_1$  and  $\text{H}_{1'}$ ). GPC (THF) polydispersity: 1.01.

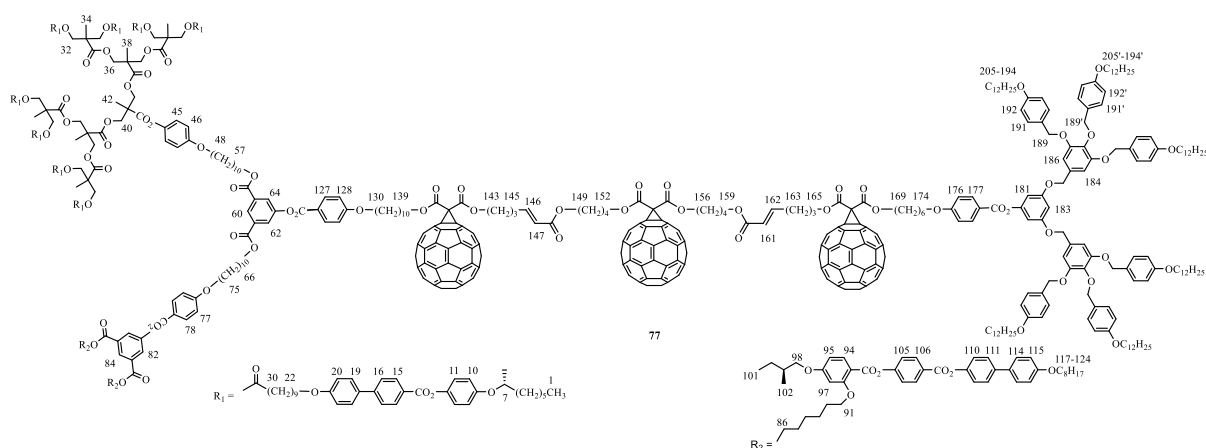


### General procedure for the synthesis of compounds 77-80.

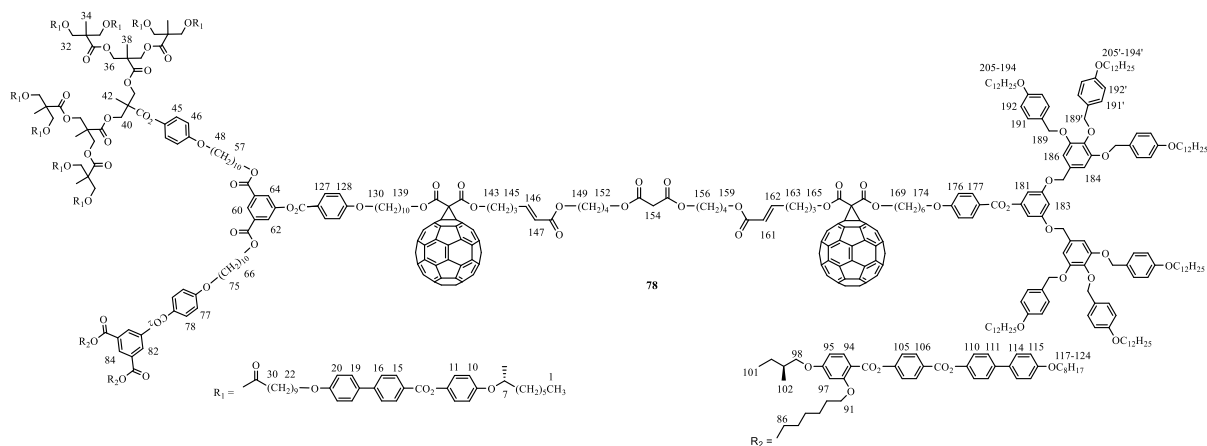
To a solution of type I (1 eq.) and type II (1.1 eq.) olefins in dry  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , were added second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (0.1 eq.) and CuI (0.1 eq.). The vial was sealed and irradiated in a microwave reactor at 100 °C for 1 h. The mixture was evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC ( $\text{SiO}_2$  with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  then  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  100/2), preparative TLC (cyclohexane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$  7/2/1), gel permeation chromatography (Biobeads SX-1, toluene) and precipitation (dissolution in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and precipitation by pouring the solution into cold methanol) gave compounds **77-80**.

**Compound 77.** From **100** (69.00 mg, 0.0078 mmol), **101** (36.10 mg, 0.0086 mmol), second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (0.50 mg, 0.00080 mmol), CuI (0.15 mg, 0.00078 mmol)

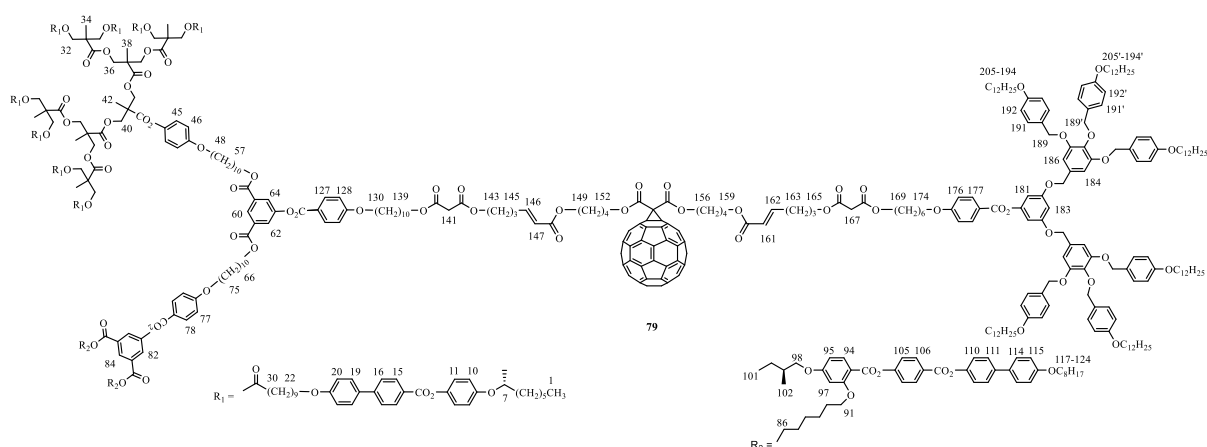
in  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (1 mL); yield: 6.80 mg, 7%.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 8.54 (s, 1H, H<sub>84</sub>), 8.52 (s, 1H, H<sub>60</sub>), 8.24 (d, 4H, H<sub>106</sub>), 8.18 (d, 16H, H<sub>15</sub>), 8.13 (d, 2H, H<sub>127</sub>), 8.10 (d, 2H, H<sub>78</sub>), 8.04 (d, 2H, H<sub>128</sub>), 8.02 (d, 2H, H<sub>82</sub>), 7.99 (d, 2H, H<sub>94</sub>), 7.68 (m, 18H, H<sub>16</sub>, H<sub>62</sub> and H<sub>64</sub>), 7.60 (m, 20H, H<sub>19</sub> and H<sub>111</sub>), 7.53 (d, 4H, H<sub>144</sub>), 7.43 (s, 2H, H<sub>181</sub>), 7.34 (m, 12H, H<sub>191</sub> and H<sub>105</sub>), 7.23 (d, 8H, H<sub>191'</sub> and H<sub>110</sub>), 7.10 (d, 16H, H<sub>11</sub>), 6.95 (m, 55H, H<sub>10</sub>, H<sub>20</sub>, H<sub>45</sub>, H<sub>46</sub>, H<sub>77</sub>, H<sub>115</sub>, H<sub>146</sub>, H<sub>162</sub>, H<sub>176</sub>, H<sub>183</sub> and H<sub>192</sub>), 6.76 (s, 4H, H<sub>186</sub>), 6.74 (d, 4H, H<sub>192'</sub>), 6.57-6.53 (m, 4H, H<sub>95</sub> and H<sub>97</sub>), 5.87 (m, 2H, H<sub>147</sub> and H<sub>161</sub>), 5.03 (s, 4H, H<sub>184</sub>), 5.00 (s, 8H, H<sub>189</sub>), 4.89 (s, 4H, H<sub>189'</sub>), 4.51-4.14 (m, 60H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>57</sub>, H<sub>66</sub>, H<sub>86</sub>, H<sub>139</sub>, H<sub>143</sub>, H<sub>149</sub>, H<sub>152</sub>, H<sub>156</sub>, H<sub>159</sub>, H<sub>165</sub>, H<sub>169</sub>, and H<sub>174</sub>), 4.05-3.80 (m, 48H, H<sub>22</sub>, H<sub>48</sub>, H<sub>75</sub>, H<sub>91</sub>, H<sub>98</sub>, H<sub>117</sub>, H<sub>130</sub>, H<sub>174</sub>, H<sub>194</sub> and H<sub>194'</sub>), 2.39 (m, 4H, H<sub>145</sub> and H<sub>163</sub>), 2.30 (t, 16H, H<sub>30</sub>), 2.00 (m, 4H, H<sub>144</sub> and H<sub>164</sub>), 1.90-1.20 (m, 469H, aliph. H), 1.02 (d, 6H, H<sub>102</sub>), 0.95 (t, 6H, H<sub>101</sub>), 0.88 (t, 48H, H<sub>1</sub>, H<sub>124</sub>, H<sub>205</sub> and H<sub>205'</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ,  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) 426 (1668), 687 (470). Anal. Calcd for  $\text{C}_{843}\text{H}_{858}\text{O}_{124}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C, 77.63; H, 6.64%. Found: C, 77.49; H, 6.85%.



**Compound 78.** From **100** (65.00 mg, 0.0074 mmol), **102** (28.50 mg, 0.0082 mmol), second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (0.50 mg, 0.00080 mmol), CuI (0.16 mg, 0.00084 mmol) in  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (1 mL); yield: 3.50 mg, 4%.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 8.54 (s, 1H, H<sub>84</sub>), 8.52 (s, 1H, H<sub>60</sub>), 8.24 (d, 4H, H<sub>106</sub>), 8.18 (d, 16H, H<sub>15</sub>), 8.13 (d, 2H, H<sub>127</sub>), 8.10 (d, 2H, H<sub>78</sub>), 8.04 (d, 2H, H<sub>128</sub>), 8.02 (d, 2H, H<sub>82</sub>), 7.99 (d, 2H, H<sub>94</sub>), 7.68 (m, 18H, H<sub>16</sub>, H<sub>62</sub> and H<sub>64</sub>), 7.60 (m, 20H, H<sub>19</sub> and H<sub>111</sub>), 7.53 (d, 4H, H<sub>144</sub>), 7.43 (s, 2H, H<sub>181</sub>), 7.34 (m, 12H, H<sub>191</sub> and H<sub>105</sub>), 7.23 (d, 8H, H<sub>191'</sub> and H<sub>110</sub>), 7.10 (d, 16H, H<sub>11</sub>), 6.95 (m, 55H, H<sub>10</sub>, H<sub>20</sub>, H<sub>45</sub>, H<sub>46</sub>, H<sub>77</sub>, H<sub>115</sub>, H<sub>146</sub>, H<sub>162</sub>, H<sub>176</sub>, H<sub>183</sub> and H<sub>192</sub>), 6.76 (s, 4H, H<sub>186</sub>), 6.74 (d, 4H, H<sub>192'</sub>), 6.57-6.53 (m, 4H, H<sub>95</sub> and H<sub>97</sub>), 5.87 (m, 2H, H<sub>147</sub> and H<sub>161</sub>), 5.03 (s, 4H, H<sub>184</sub>), 5.00 (s, 8H, H<sub>189</sub>), 4.89 (s, 4H, H<sub>189'</sub>), 4.51-4.14 (m, 60H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>57</sub>, H<sub>66</sub>, H<sub>86</sub>, H<sub>139</sub>, H<sub>143</sub>, H<sub>149</sub>, H<sub>152</sub>, H<sub>156</sub>, H<sub>159</sub>, H<sub>165</sub>, H<sub>169</sub>, and H<sub>174</sub>), 4.05-3.80 (m, 48H, H<sub>22</sub>, H<sub>48</sub>, H<sub>75</sub>, H<sub>91</sub>, H<sub>98</sub>, H<sub>117</sub>, H<sub>130</sub>, H<sub>174</sub>, H<sub>194</sub> and H<sub>194'</sub>), 3.35 (s, 2H, H<sub>154</sub>), 2.39 (m, 4H, H<sub>145</sub> and H<sub>163</sub>), 2.30 (t, 16H, H<sub>30</sub>), 2.00 (m, 4H, H<sub>144</sub> and H<sub>164</sub>), 1.90-1.20 (m, 469H, aliph. H), 1.02 (d, 6H, H<sub>102</sub>), 0.95 (t, 6H, H<sub>101</sub>), 0.88 (t, 48H, H<sub>1</sub>, H<sub>124</sub>, H<sub>205</sub> and H<sub>205'</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ,  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) 426 (1368), 687 (474). Anal. Calcd for  $\text{C}_{783}\text{H}_{860}\text{O}_{124}$ : C, 76.74; H, 7.07%. Found: C, 76.50; H, 6.97%.

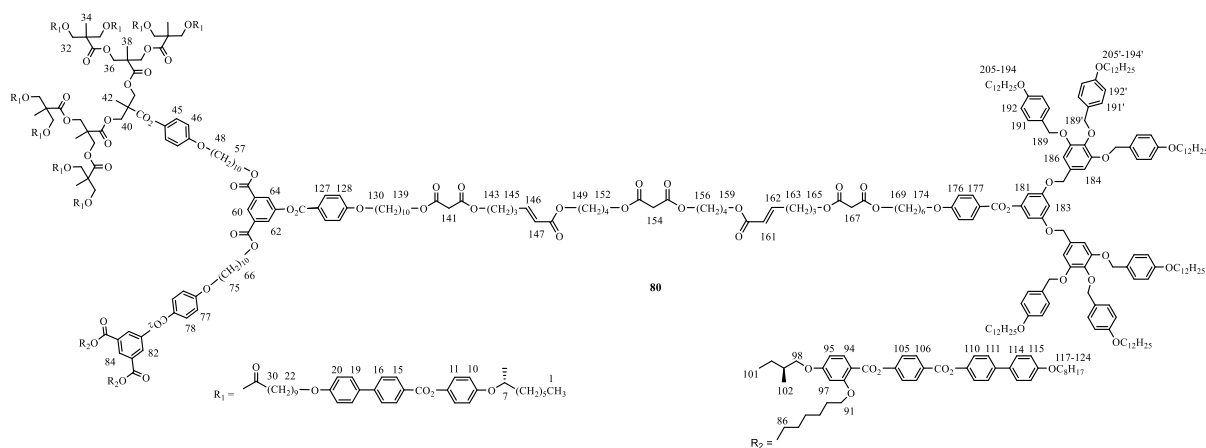


**Compound 79.** From **99** (62.00 mg, 0.0077 mmol), **103** (29.30 mg, 0.0084 mmol), second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (0.50 mg, 0.00080 mmol), CuI (0.15 mg, 0.00078 mmol) in ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl (1 mL); yield: 5.80 mg, 7%. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 8.54 (s, 1H, H<sub>84</sub>), 8.52 (s, 1H, H<sub>60</sub>), 8.24 (d, 4H, H<sub>106</sub>), 8.18 (d, 16H, H<sub>15</sub>), 8.13 (d, 2H, H<sub>127</sub>), 8.10 (d, 2H, H<sub>78</sub>), 8.04 (d, 2H, H<sub>128</sub>), 8.02 (d, 2H, H<sub>82</sub>), 7.99 (d, 2H, H<sub>94</sub>), 7.68 (m, 18H, H<sub>16</sub>, H<sub>62</sub> and H<sub>64</sub>), 7.60 (m, 20H, H<sub>19</sub> and H<sub>111</sub>), 7.53 (d, 4H, H<sub>144</sub>), 7.43 (s, 2H, H<sub>181</sub>), 7.34 (m, 12H, H<sub>191</sub> and H<sub>105</sub>), 7.23 (d, 8H, H<sub>191'</sub> and H<sub>110</sub>), 7.10 (d, 16H, H<sub>11</sub>), 6.95 (m, 55H, H<sub>10</sub>, H<sub>20</sub>, H<sub>45</sub>, H<sub>46</sub>, H<sub>77</sub>, H<sub>115</sub>, H<sub>146</sub>, H<sub>162</sub>, H<sub>176</sub>, H<sub>183</sub> and H<sub>192</sub>), 6.76 (s, 4H, H<sub>186</sub>), 6.74 (d, 4H, H<sub>192'</sub>), 6.57-6.53 (m, 4H, H<sub>95</sub> and H<sub>97</sub>), 5.87 (m, 2H, H<sub>147</sub> and H<sub>161</sub>), 5.03 (s, 4H, H<sub>184</sub>), 5.00 (s, 8H, H<sub>189</sub>), 4.89 (s, 4H, H<sub>189'</sub>), 4.51-4.14 (m, 60H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>57</sub>, H<sub>66</sub>, H<sub>86</sub>, H<sub>139</sub>, H<sub>143</sub>, H<sub>149</sub>, H<sub>152</sub>, H<sub>156</sub>, H<sub>159</sub>, H<sub>165</sub>, H<sub>169</sub>, and H<sub>174</sub>), 4.05-3.80 (m, 48H, H<sub>22</sub>, H<sub>48</sub>, H<sub>75</sub>, H<sub>91</sub>, H<sub>98</sub>, H<sub>117</sub>, H<sub>130</sub>, H<sub>174</sub>, H<sub>194</sub> and H<sub>194'</sub>), 3.35 (s, 2H, H<sub>141</sub>), 3.33 (s, 2H, H<sub>167</sub>), 2.27 (t, 20H, H<sub>30</sub>, H<sub>163</sub> and H<sub>145</sub>), 1.90-1.20 (m, 473H, aliph. H), 1.02 (d, 6H, H<sub>102</sub>), 0.95 (t, 6H, H<sub>101</sub>), 0.88 (t, 48H, H<sub>1</sub>, H<sub>124</sub>, H<sub>205</sub> and H<sub>205'</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε, l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 426 (991), 687 (440). Anal. Calcd for C<sub>723</sub>H<sub>862</sub>O<sub>124</sub>: C, 75.27; H, 7.53%. Found: C, 75.23; H, 7.48%.



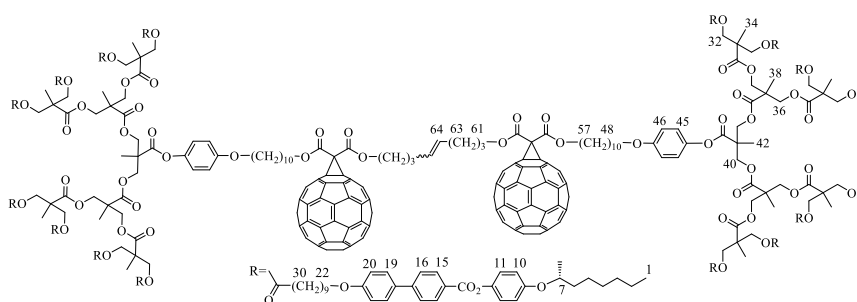
**Compound 80.** From **99** (61.60 mg, 0.0076 mmol), **104** (22.00 mg, 0.0080 mmol), second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (0.50 mg, 0.00080 mmol), CuI (0.15 mg, 0.00078 mmol) in ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl (1 mL); yield: 7.40 mg, 9%. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ in ppm): 8.54 (s, 1H, H<sub>84</sub>), 8.52 (s, 1H, H<sub>60</sub>), 8.24 (d, 4H, H<sub>106</sub>), 8.18 (d,

16H, H<sub>15</sub>), 8.13 (d, 2H, H<sub>127</sub>), 8.10 (d, 2H, H<sub>78</sub>), 8.04 (d, 2H, H<sub>128</sub>), 8.02 (d, 2H, H<sub>82</sub>), 7.99 (d, 2H, H<sub>94</sub>), 7.68 (m, 18H, H<sub>16</sub>, H<sub>62</sub> and H<sub>64</sub>), 7.60 (m, 20H, H<sub>19</sub> and H<sub>111</sub>), 7.53 (d, 4H, H<sub>144</sub>), 7.43 (s, 2H, H<sub>181</sub>), 7.34 (m, 12H, H<sub>191</sub> and H<sub>105</sub>), 7.23 (d, 8H, H<sub>191'</sub> and H<sub>110</sub>), 7.10 (d, 16H, H<sub>11</sub>), 6.95 (m, 55H, H<sub>10</sub>, H<sub>20</sub>, H<sub>45</sub>, H<sub>46</sub>, H<sub>77</sub>, H<sub>115</sub>, H<sub>146</sub>, H<sub>162</sub>, H<sub>176</sub>, H<sub>183</sub> and H<sub>192</sub>), 6.76 (s, 4H, H<sub>186</sub>), 6.74 (d, 4H, H<sub>192'</sub>), 6.57-6.53 (m, 4H, H<sub>95</sub> and H<sub>97</sub>), 5.87 (m, 2H, H<sub>147</sub> and H<sub>161</sub>), 5.03 (s, 4H, H<sub>184</sub>), 5.00 (s, 8H, H<sub>189</sub>), 4.89 (s, 4H, H<sub>189'</sub>), 4.51-4.14 (m, 60H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>57</sub>, H<sub>66</sub>, H<sub>86</sub>, H<sub>139</sub>, H<sub>143</sub>, H<sub>149</sub>, H<sub>152</sub>, H<sub>156</sub>, H<sub>159</sub>, H<sub>165</sub>, H<sub>169</sub>, and H<sub>174</sub>), 4.05-3.80 (m, 48H, H<sub>22</sub>, H<sub>48</sub>, H<sub>75</sub>, H<sub>91</sub>, H<sub>98</sub>, H<sub>117</sub>, H<sub>130</sub>, H<sub>174</sub>, H<sub>194</sub> and H<sub>194'</sub>), 3.36 (s, 2H, H<sub>154</sub>), 3.35 (s, 2H, H<sub>141</sub>), 3.34 (s, 2H, H<sub>167</sub>), 2.29 (t, 20H, H<sub>30</sub>, H<sub>163</sub> and H<sub>145</sub>), 1.90-1.20 (m, 473H, aliph. H), 1.02 (d, 6H, H<sub>102</sub>), 0.95 (t, 6H, H<sub>101</sub>), 0.88 (t, 48H, H<sub>1</sub>, H<sub>124</sub> and H<sub>205</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.02. Anal. Calcd for C<sub>663</sub>H<sub>864</sub>O<sub>124</sub>: C, 73.61, H, 8.05%. Found: C, 73.58, H, 8.05%.



### Isolated by-products

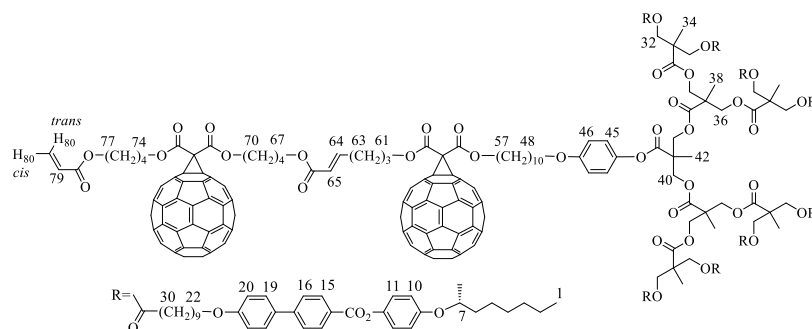
#### Compound 5a



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.21 (d, 32H, H<sub>15</sub>), 7.66 (d, 32H, H<sub>16</sub>), 7.57 (d, 32H, H<sub>19</sub>), 7.11 (d, 32H, H<sub>11</sub>), 6.99-6.87 (dd, 72H, H<sub>10</sub>, H<sub>20</sub>, H<sub>45</sub> and H<sub>46</sub>), 5.48 (br. m, 2H, H<sub>64</sub>), 4.50-4.10 (m, 80H, H<sub>7</sub>, H<sub>22</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>48</sub>, H<sub>57</sub> and H<sub>61</sub>), 3.98 (t, 32H, H<sub>22</sub>), 3.91 (t, 4H, H<sub>48</sub>), 2.30 (t, 32H, H<sub>30</sub>), 2.19 (t, 4H, H<sub>63</sub>), 1.90-1.20 (m, 510H, aliph. H), 0.89 (t, 48H, H<sub>1</sub>). GPC

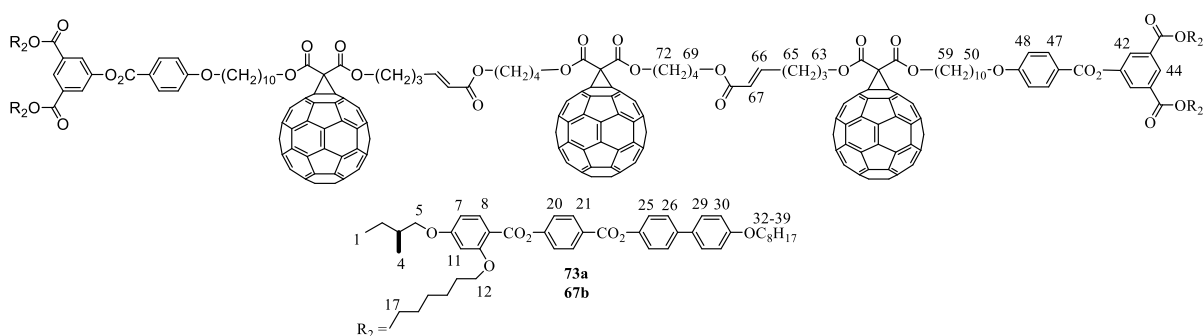
(THF) polydispersity: 1.01. UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ , l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) 426 (863), 688 (114). Anal. Calcd for C<sub>828</sub>H<sub>912</sub>O<sub>134</sub>: C 76.45; H 7.07%. Found: C, 76.25; H, 7.05%.

## Compound 5b



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  in ppm): 8.20 (d, 16H, H<sub>15</sub>), 7.66 (d, 16H, H<sub>16</sub>), 7.57 (d, 16H, H<sub>19</sub>), 7.11 (d, 16H, H<sub>11</sub>), 6.98 (d, 19H, H<sub>20</sub>, H<sub>45</sub> and H<sub>64</sub>), 6.91 (d, 18H, H<sub>10</sub> and H<sub>46</sub>), 6.42 (d,  $J$  = 17.4 Hz, H<sub>80-trans</sub>), 6.13 (dd, 1H,  $J$  = 17.4 and 10.3 Hz, H<sub>79</sub>), 5.88 (d, 1H,  $J$  = 10.8 Hz, H<sub>80-cis</sub>), 5.83 (d, 1H,  $J$  = 16.4 Hz, H<sub>65</sub>), 4.55-4.15 (m, 48H, H<sub>7</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>36</sub>, H<sub>40</sub>, H<sub>57</sub>, H<sub>61</sub>, H<sub>67</sub>, H<sub>70</sub>, H<sub>74</sub> and H<sub>77</sub>), 3.98 (t, 16H, H<sub>22</sub>), 3.91 (t, 2H, H<sub>48</sub>), 2.40 (m, 2H, H<sub>63</sub>), 2.30 (t, 16H, H<sub>30</sub>), 2.00 (m, 2H, H<sub>62</sub>), 1.85-1.15 (m, 263H, aliph. H), 0.89 (t, 24H, H<sub>1</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.01. MS (MALDI):  $m/z$  7673.68 ([M+Ag]<sup>+</sup>, calcd for C<sub>490</sub>H<sub>476</sub>O<sub>75</sub>Ag: 7666.65).

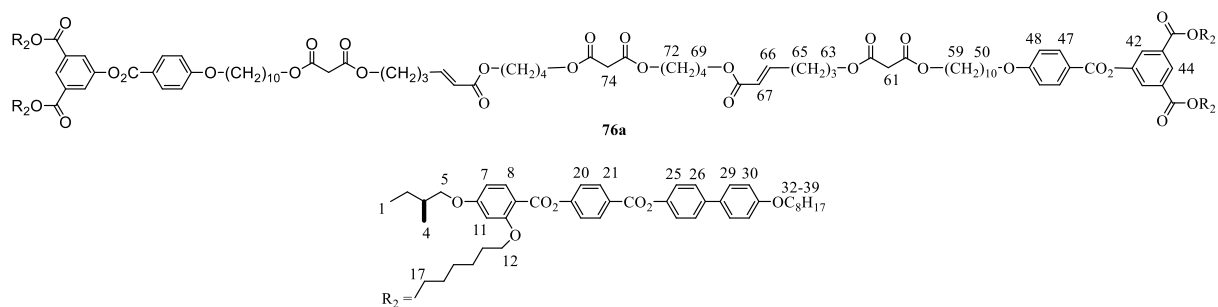
## Compound 73a or 67b



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\delta$  in ppm): 8.51 (s, 2H, H<sub>44</sub>), 8.24 (d, 8H, H<sub>21</sub>), 8.10 (d, 4H, H<sub>47</sub>), 8.00 (m, 8H, H<sub>8</sub> and H<sub>42</sub>), 7.60 (d, 8H, H<sub>26</sub>), 7.53 (d, 8H, H<sub>29</sub>), 7.35 (d, 8H, H<sub>20</sub>), 7.24 (d, 8H, H<sub>25</sub>), 7.00 (d, 14H, H<sub>30</sub>, H<sub>48</sub> and H<sub>66</sub>), 6.57-6.53 (m, 8H, H<sub>7</sub> and H<sub>11</sub>), 5.86 (d, 2H,  $J$  = 15.7 Hz, H<sub>67</sub>), 4.50 (m, 12H, H<sub>59</sub>, H<sub>63</sub> and H<sub>72</sub>), 4.31 (t, 8H, H<sub>17</sub>), 4.17 (t, 4H, H<sub>69</sub>), 4.07-3.99 (m, 20H, H<sub>12</sub>, H<sub>32</sub> and H<sub>50</sub>), 3.90 (m, 4H, H<sub>5</sub>), 3.81 (m, 4H, H<sub>5</sub>), 2.26 (m, 4H, H<sub>65</sub>), 1.94 (m, 4H, H<sub>64</sub>), 1.90-1.25 (m, 132H, aliph. H), 1.03 (d, 12H, H<sub>4</sub>), 0.97 (t, 12H, H<sub>1</sub>), 0.89 (t, 12H, H<sub>39</sub>). GPC (THF) polydispersity: 1.02. MS (MALDI):  $m/z$  6616.499 ([M+Ag]<sup>+</sup>, calcd for C<sub>439</sub>H<sub>306</sub>O<sub>58</sub>Ag: 6611.00).

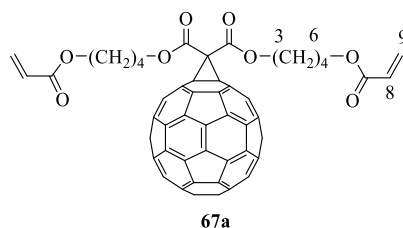


## Compound 76a



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm): 8.51 (s, 2H,  $\text{H}_{44}$ ), 8.24 (d, 8H,  $\text{H}_{21}$ ), 8.10 (d, 4H,  $\text{H}_{47}$ ), 8.00 (m, 8H,  $\text{H}_8$  and  $\text{H}_{42}$ ), 7.60 (d, 8H,  $\text{H}_{26}$ ), 7.53 (d, 8H,  $\text{H}_{29}$ ), 7.35 (d, 8H,  $\text{H}_{20}$ ), 7.24 (d, 8H,  $\text{H}_{25}$ ), 7.00 (d, 14H,  $\text{H}_{30}$ ,  $\text{H}_{48}$  and  $\text{H}_{66}$ ), 6.57-6.53 (m, 8H,  $\text{H}_7$  and  $\text{H}_{11}$ ), 5.87 (d, 2H,  $J = 15.7$  Hz,  $\text{H}_{67}$ ), 4.30 (t, 4H,  $\text{H}_{17}$ ), 4.19-4.12 (m, 16H,  $\text{H}_{59}$ ,  $\text{H}_{63}$ ,  $\text{H}_{69}$  and  $\text{H}_{72}$ ), 4.09-4.00 (m, 20H,  $\text{H}_{12}$ ,  $\text{H}_{32}$  and  $\text{H}_{50}$ ), 3.90 (m, 4H,  $\text{H}_5$ ), 3.81 (m, 4H,  $\text{H}_5$ ), 3.38 (s, 6H,  $\text{H}_{61}$  and  $\text{H}_{74}$ ), 2.30 (m, 4H,  $\text{H}_{65}$ ), 1.94-1.25 (m, 136H, aliph. H), 1.03 (d, 12H,  $\text{H}_4$ ), 0.97 (t, 12H,  $\text{H}_1$ ), 0.89 (t, 12H,  $\text{H}_{39}$ ). GPC (THF) polydispersity: 1.02. GPC (THF) polydispersity: 1.022. MS (MALDI):  $m/z$  4461.241 ( $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ , calcd for  $\text{C}_{259}\text{H}_{312}\text{O}_{58}\text{Ag}$ : 4457.05).

## Compound 67a



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 6.42 (d, 2H,  $J = 17.3$  Hz,  $\text{H}_{9\text{-trans}}$ ), 6.13 (dd, 2H,  $J = 17.4$  and 10.3 Hz,  $\text{H}_8$ ), 5.84 (d, 2H,  $J = 10.4$  Hz,  $\text{H}_{9\text{-cis}}$ ), 4.54 (t, 4H,  $\text{H}_3$ ), 4.24 (t, 4H,  $\text{H}_6$ ), 2.10-1.70 (m, 8H, aliph. H). MS (MALDI):  $m/z$  1074.114 ( $[\text{M}]^+$ , calcd for  $\text{C}_{77}\text{H}_{22}\text{O}_8$ : 1074.13).

## **IX. BIBLIOGRAPHIE**



1. M. Prato, *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 1097-1109.
2. T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 38-68.
3. T. Chuard, R. Deschenaux, *Helv. Chim. Acta.*, **1996**, *79*, 736-741.
4. S. Campidelli, C. Eng, I. M. Saez, J. W. Goodby, R. Deschenaux, *Chem. Commun.*, **2003**, 1520-1521.
5. S. Campidelli, T. Brandmüller, A. Hirsch, I. M. Saez, J. W. Goodby, R. Deschenaux, *Chem. Commun.*, **2006**, 4282-4284.
6. T. Chuard, R. Deschenaux, A. Hirsch, H. Schönberger, *Chem. Commun.*, **1999**, 2103-2104.
7. S. Campidelli, E. Vázquez, D. Milic, J. Lenoble, C. A. Castellanos, G. Sarova, D. M. Guldi, R. Deschenaux, M. Prato, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 7603-7610.
8. F. Lincker, P. Bourgun, H. S.-Evans, I. M. Saez, J. W. Goodby, R. Deschenaux, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 7552-7524.
9. S. Guerra, J. Lehl, M. Holler, M. Peterca, D. A. Wilson, B. E. Partridge, S. Zhang, R. Dechenaux, J.-F. Nierengarten, V. Percec, *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, 3393-3401.
10. B. Dardel, D. Guillon, B. Heinrich, R. Deschenaux, *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 2814-2831.
11. J. Lenoble, S. Campidelli, N. Maringa, B. Domino, D. Guillon, N. Yevlampieva, R. Deschenaux, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 9941-9952.
12. J. Lehl, T. L. A. Nguyen, S. Frein, U. Hahn, J. Barberá, J.-F. Nierengarten, R. Dechenaux, *Liquid Crystals*, **2017**, *44*, 1852-1860.
13. T. N. Y. Hoang, D. Pocięcha, M. Salamonczyk, E. Gorecka, R. Deschenaux, *Soft Matter*, **2011**, *7*, 4948-4953.
14. T. T. Nguyen, S. Albert, T. L. A. Nguyen, R. Deschenaux, *RSC. Adv.*, **2015**, *5*, 27224-27228.
15. V. Russo, P. Pieper, B. Heinrich, B. Donnio, R. Deschenaux, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 17366-17376.
16. P. Piper, V. Russo, B. Heinrich, B. Donnio, R. Deschenaux, *J. Org. Chem.*, **2018**, *83*, 3208-3219.
17. M. Sawamura, K. Kawai, Y. Matsuo, K. Kanie, T. Kato, E. Nakamura, *Nature*, **2002**, *419*, 702-705.
18. Y.-W. Zhong, Y. Matsuo, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 3052-3053.
19. C.-Z. Li, Y. Matsuo, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 17058-17059.
20. J. Vergara, J. Barberá, J. L. Serrano, M. B. Ros, N. Sebastián, R. D. L. Fuente, D. O. López, G. Fernández, L. Sánchez, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 12523-12528.
21. H. Mamlouk, B. Heinrich, C. Bourgogne, B. Donnio, D. Guillon, D. F.-Flesch, *J. Mater. Chem.*, **2007**, *21*, 2199-2205.
22. H. M.-Chaouachi, B. Heinrich, C. Bourgogne, D. Guillon, B. Donnio, D. F.-Flesch, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 9121-9129.
23. M. Lehmann, M. Hügel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 4110-4114.
24. M. Hügel, M. Dechant, N. Scheuring, T. Ghosh, M. Lehmann, *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*, 3352-3361.

25. H. Li, S. S. Babu, S. T. Turner, D. Neher, M. J. Hollamby, T. Seki, S. Yagai, Y. Deguchi, H. Möhwald, T. Nakanishi, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*, 1943-1951.
26. A. D. L. Escosura, M. V. M.-Díaz, J. Barberá, T. Torres, *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 1475-1480.
27. W.-S. Li, Y. Yamamoto, T. Fukushima, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, H. Masunaga, S. Sasaki, M. Takata, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 8886-8887.
28. O. M. Ogba, N. C. Warner, D. J. O'Leary, R. H. Grubbs, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*, 4510-4544.
29. Y. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 3741-3747.
30. R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 3760-3765.
31. T. M. N. Trinh, T. T. Nguyen, C. Kopp, P. Pieper, V. Russo, B. Heinrich, B. Donnio, T. L. A. Nguyen, R. Deschenaux, *Eur. J. Org. Chem.*, **2015**, 6005-6010.
32. A. F. Kyle, P. Jakubec, D. M. Cockfield, E. Cleator, J. Skidmore, D. J. Dixon, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 10037-10039.
33. Y. Dong, J. B. Matson, K. Edgar, *Biomacromolecules*, **2017**, *18*, 1661-1676.
34. A. Fürstner, K. Langemann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 9130-9136.
35. J. A. Love, M. S. Sanford, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 10103-10109.
36. T. P. Montgomery, A. M. Johns, R. H. Grubbs, *Catalysts*, **2016**, *6*, 87.
37. W. H. Meyer, A. E. McConnell, G. S. Forman, C. L. Dwyer, M. M. Kirk, E. L. Ngidi, A. Bignaut, D. Saku, A. M. Z. Slawin, *Inorganica Chimica Acta*, **2006**, *359*, 2910-2917.
38. A. K. Chatterjee, T.-L. Choi, D. P. Sanders, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 11360-11370.
39. K. Voigtritter, S. Ghorai, B. H. Lipshutz, *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 4697-4702.
40. M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 6543-6554.
41. C. Samojłowicz, M. Bieniek, A. Pazio, A. Makal, K. Woźniak, A. Poater, L. Cavallo, J. Wójcik, K. Zdanowski, K. Grela, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 12981-12993.
42. I. W. Ashworth, D. J. Nelson, J. M. Percy, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 4110-4113.
43. H. D. Maynard, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Letters*, **1999**, *40*, 4137-4140.
44. G. Szczepaniak, A. Ruszczyńska, K. Kosiński, E. Bulska, K. Grela, *Green Chem.*, **2018**, *20*, 1280-1289.
45. Y. M. Ahn, K. Yang, G. I. Georg, *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 1411-1413.
46. M. J. Marsella, H. D. Maynard, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 1101-1103.
47. J. H. Cho, B. M. Kim, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 531-533.
48. D. Bourgeois, A. Pancrazi, S. P. Nolan, J. Prunet, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2002**, *643-644*, 247-252.
49. D. Joe, L. E. Overman, *Tetrahedron Letters*, **1997**, *38*, 8635-8638.

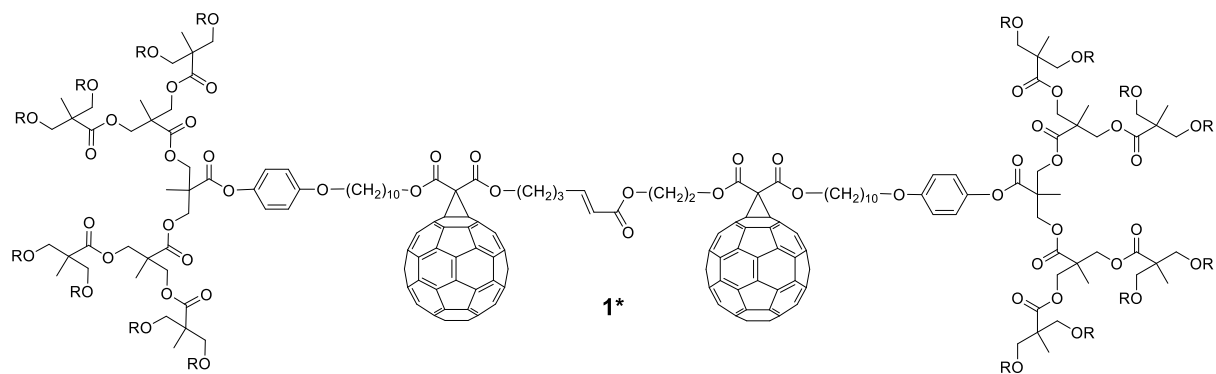
50. A. Fürstner, O. R. Thiel, L. Ackermann, H.-J. Schanz, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 2204-2207.
51. D. Bourgeois, A. Pancrazi, L. Ricard, J. Prunet, *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 741-744.
52. J. L. Stymiest, B. F. Mitchell, S. Wong, J. C. Vederas, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 47-49.
53. N. Ghalit, J. F. Reichwein, H. W. Hibers, E. Breukink, D. T. S. Rijkers, R. M. J. Liskamp, *ChemBioChem*, **2007**, *8*, 1540-1554.
54. I. Dierking, *Symmetry*, **2014**, *6*, 444-472.
55. R. B. Meyer, L. Liébert, L. Strzelecki, P. Keller, *J. Physique Lett.*, **1975**, *36*, 69-71.
56. P. Busson, J. Örtengren, H. Ihre, U. W. Gedde, A. Hult, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 1221-1229.
57. P. Busson, H. Ihre, A. Hult, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 9070-9071.
58. N. Maringa, Thèse de doctorat, *Université de Neuchâtel*, **2006**.
59. D. L. Hughes, R. A. Reamer, J. J. Bergan, E. J. J. Grabowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6487-6491.
60. D. Camp, I. D. Jenkins, *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 3045-3049.
61. N. Kasthuraiah, B. K. Sadashiva, S. Krishnaprasad, G. G. Nair, *J. Mater. Chem.*, **1996**, *6*, 1619-1625.
62. E. Chin, J. W. Goodby, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1986**, *141*, 311-320.
63. J. P. Parrish, B. Sudaresan, K. W. Jung, *Synthetic Communications*, **1999**, *29*, 4423-4431.
64. W. H. Kruizinga, R. M. Kellogg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 5183-5189.
65. J. L. Romera, J. M. Cid, A. A. Trabanco, *Tetrahedron Letters*, **2004**, *45*, 8797-8800.
66. H. Sajiki, K. Hattori, K. Hirota, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 7990-7992.
67. B. P. Bandgar, S. N. Chavare, S. S. Pandit, *J. Chin. Chem. Soc.*, **2005**, *52*, 125-128.
68. B. C. Ranu, U. Jana, A. Majee, *Tetrahedron Letters*, **1999**, *40*, 1985-1988.
69. C. Bingel, *Chem. Ber.*, **1993**, *126*, 1957-1959.
70. X. Camps, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1997**, 1595-1596.
71. Y. Coquerel, J. Rodriguez, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 1125-1132.
72. R. N. Chapman, P. S. Arora, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 5825-5828.
73. R. A. Lewthwaite, J. W. Goodby, K. J. Toyne, *J. Mater. Chem.*, **1993**, *3*, 241-245.
74. B. Orzesko, D. M.-Ksyta, A. Orzeszko, *Synthetic Communications*, **2002**, *32*, 3425-3429.
75. C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 6250-6284.
76. F. C. Bargiggia, W. V. Murray, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 9636-9639.
77. S. Garbacia, B. Desai, O. Lavastre, C. O. Kappe, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 9136-9139.
78. V. Russo, Thèse de doctorat, *Université de Neuchâtel*, **2016**.
79. T. N. Y. Hoang, Thèse de doctorat, *Université de Neuchâtel*, **2010**.
80. V. Percec, W.-D. Cho, G. Ungar, D. J. P. Yearley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 1302-1315.

81. S. C. Schürer, S. Blechert, *Chem. Commun.*, **1999**, 1203-1204.
82. J. Miró, M. S.-Roselló, Á. Sanz, F. Rabasa, C. D. Pozo, S. Fustero, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2015**, *11*, 1486-1493.
83. C. Nuckolls, R. Shao, W.-G. Jang, N. A. Clark, D. M. Walba, T. J. Katz, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 773-776.
84. A. Ferrarini, S. Pieraccini, S. Masiero, G. P. Spada, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2009**, *5*, No. 50. [doi:10.3762/bjoc.5.50](https://doi.org/10.3762/bjoc.5.50)
85. C. Schaack, L. Arrico, E. Sidler, M. Górecki, L. D. Bari, F. Diederich, *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*, 8003-8007.
86. D. Basavaiah, A. J. Rao, T. Satyanarayana, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 811 –891.
87. J. Mansilla, J. M. Saá, *Molecules*, **2010**, *15*, 709-734.
88. H. Ihre, A. Hult, J. M. Fréchet, I. Gitsov, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 4061-4068.
89. H. Sajiki, K. Hattori, K. Hirota, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 7990-7992.
90. T. M. Milller, E. W. Kwock, T. X. Neenan, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 3143-3148.

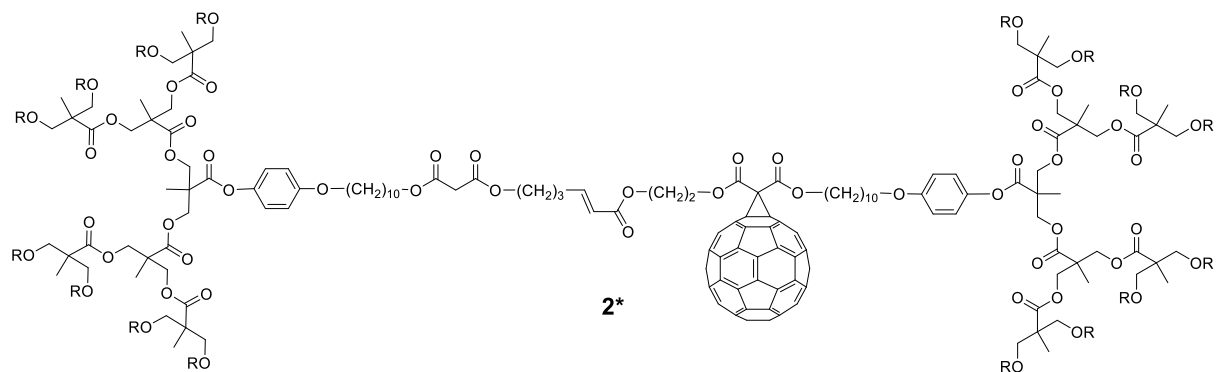
## **X. ANNEXES<sup>1)</sup>**

<sup>1)</sup>Les nouveaux composés synthétisés dans le cadre de notre thèse portent un astérisque

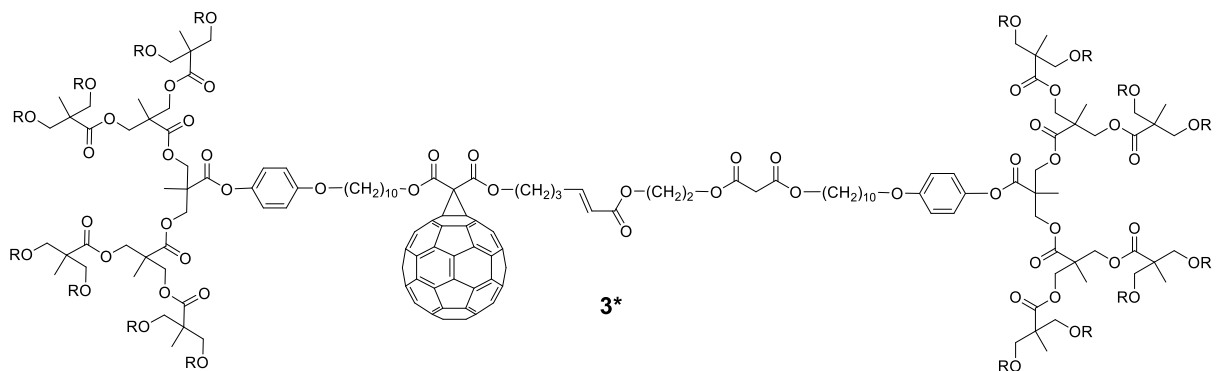




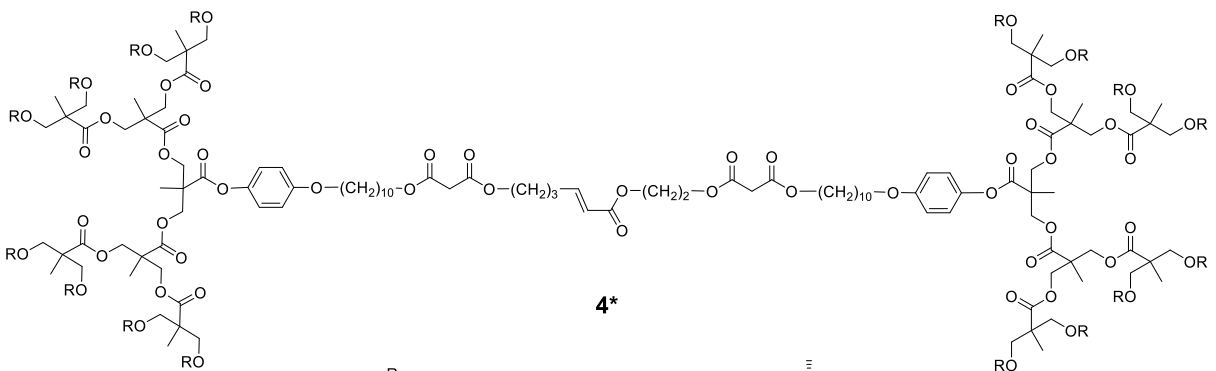
1\*



2\*



3\*



4\*

