

Conception de bisfullérodendrimères liquides- cristallins par la réaction de métathèse croisée d'oléfines

Thèse

Présentée à la faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel pour l'obtention du titre de
Docteur ès Science

Par

Virginie RUSSO

Soutenue le 10/12/2015 devant la commission d'examen :

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

IMPRIMATUR POUR THESE DE DOCTORAT

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

Madame Virginie RUSSO

Titre:

**“Conception de bisfullérodendrimères liquides-
cristallins par la réaction de métathèse croisée
d'oléfines”**

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 14 janvier 2016

Le Doyen, Prof. B. Colbois



A mes parents

Ce travail de doctorat a été effectué au sein du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'université de Neuchâtel sous la direction du professeur Robert Deschenaux.

Mes premiers remerciements vont naturellement à mon directeur de thèse, le professeur Robert Deschenaux. Je le remercie tout d'abord de m'avoir offert l'opportunité de travailler dans son laboratoire mais également pour la confiance et la liberté qu'il m'a accordées durant mes recherches. Je le remercie également pour ses bons conseils aussi bien dans les domaines professionnels que privés.

J'adresse mes remerciements aux professeurs Bruno Therrien et Jean-François Nierengarten pour avoir accepté d'être membres de mon jury de thèse. Je les remercie pour le temps consacré à corriger mon manuscrit et pour l'enrichissante discussion lors de mon examen.

Je remercie tout le personnel de l'Institut de chimie et en particulier Mme Tissot et Mme Auclair pour leurs gentilleses et leurs grandes efficacités dans toutes les démarches administratives. Je remercie également les professeurs Reinhard Neier et Georg Süss-Fink pour leurs implications dans notre institut et tous les conférenciers qu'ils m'ont fait découvrir.

Je souhaite remercier le Dr. Bertrand Donnio de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg pour les mesures de diffraction des rayons X réalisées sur mes composés.

Je remercie également mes trois apprentis, Loïc, Line et Sébastien, travailler à leurs côtés a été un réel plaisir. En plus de leurs aides indispensables dans la synthèse des dendrimères, ils ont su apporter de la bonne humeur au sein du laboratoire.

Je remercie sincèrement l'ensemble de mes collègues avec qui j'ai partagé plus ou moins de temps mais toujours dans une excellente ambiance. Je remercie Sebastiano, Anaïs, Nguyet, Luyen, Fo, Tung, Pauline, Ester, Steere et Le Anh. Grâce à vous j'ai pu découvrir, au fil de ces quatre années, de nouvelles cultures et des personnalités attachantes. Je vous souhaite à tous le meilleur pour la suite.

Je remercie également tous les doctorants, post-doctorants et apprentis qui sont passés par l'institut de Neuchâtel. Je garderai d'excellents souvenirs des fêtes de Noël, apéros de thèses et autres moments passés tous ensemble. Je tiens à remercier particulièrement Thomas avec qui une véritable amitié est née.

Je remercie tous mes amis chimistes avec qui j'ai passé une partie de mes études supérieures (et d'excellents moments à Strasbourg notamment) en particulier Sébastien et Maxime. Je remercie également mes amies, Aurélie, Marie, Katia et Julie. Je remercie en particulier Morgane, à mes côtés depuis plus de 15 ans, merci d'être là en toutes circonstances.

Finalement, je remercie ma famille. Je remercie ma petite sœur Famille et mon petit frère Quentin et également Julien et Elodie qui complètent aujourd'hui notre belle famille. Je remercie Fabrice, ma moitié. Merci pour tout ce que tu m'apportes depuis ces 4 années, merci de faire partie de ma vie et de l'embellir chaque jour d'avantage. Enfin je remercie mes parents, sans qui rien de tout cela n'aurait été possible. C'est une chance incroyable de vous avoir comme exemple et dans ma vie tout simplement.

Je remercie finalement l'Université de Neuchâtel et le Fond National Suisse d'avoir soutenu et financé ce projet.

Résumé

Le fil conducteur de cette thèse, a été la conception de bisfullérodendrimères présentant des propriétés liquides-cristallines. En effet, les fullérodendrimères liquides-cristallins sont des sujets d'études très intéressants. En associant le [60]fullerène (C_{60}) avec l'organisation des cristaux-liquides, les possibilités et applications dans le domaine des matériaux supramoléculaires auto-assemblés sont innombrables. Actuellement, les fullérodendrimères mésomorphes ne possèdent qu'une seule unité C_{60} . En cause, la difficulté à incorporer cette sphère isotrope dans les organisations supramoléculaires. Si cette difficulté pouvait être surmontée, il serait intéressant de voir les modifications que la densité en C_{60} entrainerait sur la structure des mésophases.

Nous nous sommes donc intéressés à la synthèse et l'étude de bisfullerènes, comme première avancée vers des composés liquides-cristallins riche en C_{60} . Les propriétés mésomorphes des différents bisfullerènes obtenus ont été systématiquement étudiées mais également comparées avec des composés analogues possédant un seul C_{60} ou n'en possédant pas. Le but de ces comparaisons a été de montrer l'influence du nombre de C_{60} sur l'organisation supramoléculaire. La réaction de métathèse croisée d'oléfines a été sélectionnée comme étape clé de la synthèse, permettant, à partir de quatre oléfines, d'obtenir quatre composés finaux : le bisfullerène, deux monofullerènes et le bismalonate.

Pour promouvoir les propriété liquides-cristallines, plusieurs dendrimères ont été utilisés : des dendrimères poly(arylesthers) fonctionnalisés par des groupements cyanobiphényles, des dendrimères poly(benzyléthers) et des dendrimères nématiques chiraux. Chaque chapitre correspond aux synthèses relatives à une famille de dendrimère. De plus, deux chapitres correspondent à la synthèse de composés *Janus*. L'utilisation de différents dendrimères, promoteurs de mésophases aussi diverses que des phases lamellaires, colonnaires ou encore chirales, ont permis de mieux comprendre l'effet du C_{60} au sein de diverses organisations supramoléculaires.

Mots-clés : métathèse croisée d'oléfines, dendrimères, cristaux liquides, fullerène, organisation supramoléculaire.

Summary

In this thesis, the topic was the design of liquid-crystalline bisfullerodendrimers. Indeed, the field of liquid-crystalline fullerodendrimers is being extensively investigated. Combining [60]fullerene (C_{60}) with liquid crystal organization give numerous applications in the field of self-assembled supramolecular materials. Currently, the mesomorphic fullerodendrimers are made of only one C_{60} unit. This is due to the fact that the incorporation of several C_{60} units within liquid crystals is a difficult synthetic task.

We have synthesized bisfullerenes and studied their liquid-crystalline properties. The latter were compared to the properties of mono-fullerene derivatives and fullerene-free materials. The purpose of such comparisons was to explore and understand the influence of the number of C_{60} units on the supramolecular organization. The olefin cross-metathesis reaction was selected as a key step in the synthesis of the target materials leading to four compounds from four different type I and type II olefins: the bisfullerene, two monofullerenes and the bismalonate.

To promote liquid-crystalline properties, various dendrimers were used, including poly(aryl ester) dendrimers functionalized with cyanobiphenyl groups, poly(benzyl ether) dendrimers and chiral nematic dendrimers. Each chapter corresponds to the synthesis of a dendrimer. In addition, two chapters correspond to the synthesis of *Janus*-type compounds. The use of different dendrimers to promote lamellar, columnar or chiral phases led to a better understanding of the influence of C_{60} on the formation and structure of the mesophases.

Keywords: olefin cross-metathesis, dendrimers, liquid crystals, fullerene, supramolecular organization.

Liste des abréviations

Techniques

Anal.	Analyse élémentaire
CC	Chromatographie sur colonne
CCM	Chromatographie sur couche mince
Col	Phase colonnaire
Col _h	Phase colonnaire hexagonale
Cr	Solide ou solide cristallin
d, dd, dt	Doublet, doublet dédoublé, doublet de triplet
ΔH	Gradient d'enthalpie
DEPT	Distortionless Enhanced Polarization Transfer
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
ESI	Ionisation par électro-spray
G	Etat vitreux
HSQC	Heteronuclear Chemical Shift Correlation spectroscopy
I	Liquide isotrope
M	Phase non-identifiée
m	Multiplet
MALDI	Ionisation/désorption assistée par matrice
MS	Spectrométrie de masse
N	Phase nématique
N*	Phase nématique chirale
ppm	Parties par million
POM	Microscope à lumière polarisée
q	Quadruplet
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RX	Diffraction des rayons X
s	Singulet
SAXS	Diffraction des rayons X aux petits angles
SEC	Colonne d'exclusion stérique
SmA	Phase smectique A
SmA*	Phase smectique A chirale
SmC	Phase smectique C
t	Triplet
ta	Température ambiante
Tg	Transition vitreuse
UV-Vis	Ultraviolet-visible
WAXS	Diffraction des rayons X aux grands angles
δ	Déplacement chimique

Composés chimiques

18C6	18C6, éther couronne
4-ppy	4-Pyrrolidinopyridine
DCC	N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
DMAP	4-Diméthylaminopyridine
DMF	N,N-Diméthylformamide
DPTS	4-(Diméthylamino)pyridine para-toluènesulfonate
DTBP	Di-tert-butylpyridine
EDC	N-(3-Diméthylaminopropyl)-N'-éthylcarbodiimide
GII	Catalyseur de Grubbs II
OPV	Oligo phénylène vinylène
PCBM	[6,6]-Phényl-C ₆₁ -butanoate de méthyle
SiPCPDTBT	Poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-Diyl-alt-(4,7-bis (2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole)-5,5'-diyl
TBDMSCl	<i>Tert</i> -Butyldiméthylchlorosilane
THF	Tétrahydrofurane

Termes généraux

BHJ	Bulk heterojunction
CM	Cross Metathesis
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
RCM	Ring Closing Metathesis
ROM	Ring Opening Metathesis
ROMP	Ring Opening Metathesis Polymerization

Table des matières

I. Introduction	5
I.1. Les dendrimères liquides-cristallins	7
I.1.1. Généralités sur les cristaux liquides	7
I.1.2. Les Mésophases des cristaux liquides	7
I.1.2.1. Les phases calamitiques	7
I.1.2.2. Les phases discotiques	8
I.1.3. Les dendrimères	9
I.1.4. Vers des dendrimères liquides-cristallins	10
I.2. Le fullerène	10
I.2.1. Généralités	10
I.2.2. Fonctionnalisation du C ₆₀	11
I.2.3. Les composés du fullerène	12
I.3. Les fullérodendrimères	13
I.4. Les fullérodendrimères liquides-cristallins	17
I.4.1. Exemples de fullérodendrimères mésomorphes	17
I.4.2. Vers une augmentation de la densité en C ₆₀ dans les fullérodendrimères mésomorphes	20
I.5. La métathèse croisée d'oléfines	24
I.5.1. Généralités	24
I.5.2. Historique	26
I.5.3. Les systèmes catalytiques de la métathèse	27
I.5.4. Mécanisme de la métathèse	28
I.5.5. La métathèse croisée d'oléfines	30
I.5.6. Applications de la métathèse d'oléfines	34
I.6. Conclusion	36
II. But du travail	37
III. Synthèses de bisfullerènes liquides-cristallins : dendrimères poly(arylesters)	41
III.1. But du travail	43
III.2. Synthèse du dendrimère poly(arylester)	46
III.2.1. Synthèse du mésogène	46
III.2.2. Synthèse du dendrimère de première génération	46
III.2.3. Synthèse du dendrimère de deuxième génération	48
III.3. Synthèse des oléfines	48
III.3.1. Synthèse des oléfines de première génération	48
III.3.2. Synthèse des oléfines de deuxième génération	50
III.4. Fonctionnalisation par métathèse croisée d'oléfines	51
III.4.1. Conditions générales	51
III.4.2. Dendrimère de première génération	52
III.4.3. Dendrimère de deuxième génération	53
III.5. Synthèse des produits de homodimérisation	54
III.5.1. Homodimérisation avec les oléfines de type II	54
III.5.2. Homodimérisation avec les oléfines de type I	55
III.6. Caractérisation	56
III.6.1. Caractérisation par RMN	56
III.6.1.1. Oléfines de types I et II	56
III.6.1.2. Produit de métathèse croisée d'oléfines	59
III.6.1.3. Produit d'homodimérisation	60

III.6.1.4. Effet du catalyseur	64
III.6.2. Analyse UV-Visible	66
III.6.3. Spectroscopie de masse	68
III.7. Propriétés mésomorphes	69
III.7.1. Propriétés mésomorphes des intermédiaires et des oléfines	69
III.7.2. Propriétés mésomorphes des produits issus de la métathèse croisée	71
III.8. Diffractions des rayons X	75
III.8.1. Généralités	75
III.8.2. Etudes des composés synthétisés	76
III.9. Conclusion	81
IV. Synthèses de bisfullerènes liquides-cristallins : dendrimères poly(benzyléthers)	83
IV.1. But du travail	85
IV.2. Synthèse du dendrimère poly(benzyléther)	89
IV.2.1. Synthèse du dendrimère de première génération	89
IV.2.2. Synthèse du dendrimère de deuxième génération	90
IV.2.3. Synthèse du dendrimère de troisième génération	91
IV.3. Synthèse des oléfines	92
IV.3.1. Synthèse des oléfines de première génération	92
IV.3.2. Synthèse des oléfines de deuxième génération	93
IV.3.3. Synthèse des oléfines de troisième génération	95
IV.4. Fonctionnalisation par métathèse croisée d'oléfines	96
IV.4.1. Conditions générales	96
IV.4.2. Dendrimère de première génération	98
IV.4.3. Dendrimère de deuxième génération	99
IV.4.4. Dendrimère de troisième génération	100
IV.5. Synthèse du produit de homodimérisation	101
IV.6. Caractérisation	101
IV.6.1. Caractérisation par RMN	101
IV.6.1.1. Dendrimère de la première à la troisième génération	101
IV.6.1.2. Oléfine de types I et II et produits de métathèse croisée	103
IV.6.1.3. Produit d'homodimérisation	104
IV.6.2. Analyse UV-Visible	106
IV.6.3. Spectroscopie de masse	107
IV.7. Propriétés mésomorphes	108
IV.7.1. Propriétés mésomorphes des oléfines	108
IV.7.2. Propriétés mésomorphes des produits issus de la métathèse croisée	110
IV.8. Diffractions des rayons X	115
IV.8.1. La phase colonnaire hexagonale	115
IV.8.2. La phase colonnaire rectangulaire	115
IV.8.3. Etude des composés synthétisés	116
IV.9. Conclusion	122
V. Synthèses de bisfullerènes liquides-cristallins de type Janus	123
V.1. But du travail	125
V.2. Fonctionnalisation par métathèse croisée d'oléfines	129
V.2.1. Première famille : cyano G ₁ - Percec G ₁	129

V.2.2. Deuxième famille : cyano G ₁ - Percec G ₂	131
V.3. Caractérisation	133
V.3.1. Caractérisation par RMN	133
V.3.2. Analyse UV-Visible	134
V.4. Propriétés mésomorphes	134
V.5. Conclusion	139
VI. Synthèses de bisfullerènes liquides-cristallins : dendrimères nématiques chiraux	141
VI.1. But du travail	143
VI.2. Synthèse du dendrimère poly(benzyltriazole) nématique chiral	145
VI.2.1. Synthèse du mésogène chiral	145
VI.2.2. Synthèse du dendrimère de première génération	147
VI.2.3. Synthèse des oléfines	147
VI.3. Fonctionnalisation par métathèse croisée d'oléfines	149
VI.4. Caractérisation	151
VI.4.1. Caractérisation par RMN	151
VI.4.1.1. Mésogène chiral	151
VI.4.1.2. Produit de métathèse croisée d'oléfines	151
VI.4.2. Analyse UV-Visible	154
VI.4.3. Spectroscopie de masse	154
VI.5. Propriétés mésomorphes	155
VI.5.1. Propriétés mésomorphes des intermédiaires et des oléfines	155
VI.5.2. Propriétés mésomorphes des produits issus de la métathèse croisée	156
VI.6. Conclusion	159
VII. Synthèses de bisfullerènes liquides-cristallins chiraux de type <i>Janus</i>	161
VII.1. But du travail	163
VII.2. Fonctionnalisation par métathèse croisée d'oléfines	166
VII.2.1. Première famille : cyano G ₁ – nématique chiral G ₁	166
VII.2.2. Deuxième famille : Percec G ₂ – nématique chiral G ₁	167
VII.3. Caractérisation	169
VII.3.1. Caractérisation par RMN	169
VII.3.2. Analyse UV-Visible	171
VII.4. Propriétés mésomorphes	171
VII.5. Conclusion	176
VIII. Conclusions et perspectives	177
IX. Partie expérimentale	185
IX.1. Appareils et services	187
IX.2. Supports chromatographiques	188
IX.3. Produits chimiques et solvants	188
IX.4. Modes opératoires	190
X. Bibliographie	263
Annexe 1	273
Annexe 2. Structures des composés	275

I. Introduction

I.1. Les dendrimères liquides-cristallins

I.1.1. Généralités sur les cristaux liquides

Les cristaux-liquides sont des molécules qui ont la particularité de générer un état intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide. Cet état de la matière combine la fluidité des liquides et l'organisation des solides (Figure 1) et peut être généré à partir de molécules organiques nommées «mésogènes». Ces molécules ont la caractéristique d'être composées de parties rigides (cycles aromatiques) et de parties flexibles (chaînes aliphatiques) qui apportent respectivement rigidité et fluidité. Il existe donc une infinité de mésogènes envisageables mais ces molécules doivent respecter une certaine architecture moléculaire ainsi qu'une harmonie entre les parties rigides et flexibles pour aboutir à la formation de mésophases.

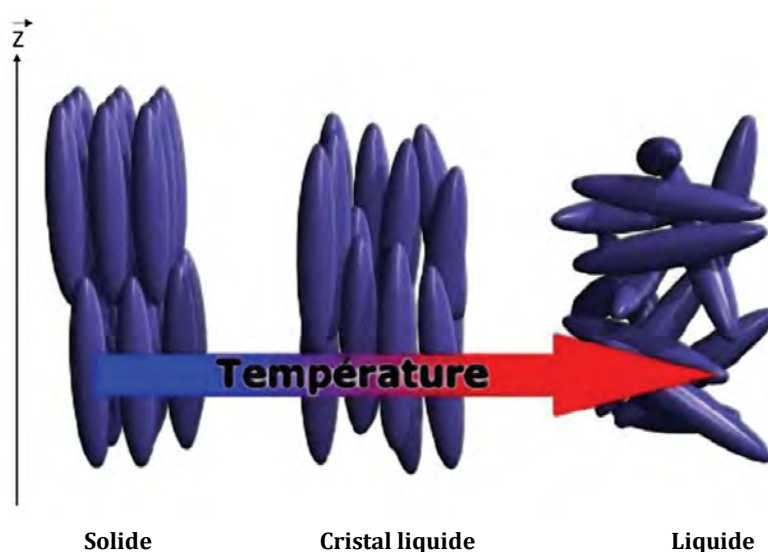


Figure 1. Structures schématiques d'une phase solide, cristal liquide et liquide.

I.1.2. Les Mésophases

Les mésophases observées dans les cristaux liquides sont dues à un certain degré d'ordre qui incombe à l'anisotropie des molécules. Plusieurs paramètres entrent en jeu dans l'organisation d'une mésophase comme par exemple le moment dipolaire des groupements terminaux des mésogènes (ce qu'on appelle anisotropie chimique) ou une certaine architecture au sein du mésogène (anisotropie géométrique).

I.1.2.1. Les phases calamitiques

Selon leurs degrés d'ordres, les phases calamitiques peuvent être divisées en deux catégories : les phases nématiques et les phases smectiques.

La phase nématique possède un seul ordre d'orientation, une direction unique suivant laquelle les molécules s'orientent. Si les mésogènes sont porteur de chiralité, la phase devient nématique chirale et les molécules s'organisent en hélice le long d'un axe (Figure 2).

La phase smectique possède, en plus d'un ordre d'orientation, un ordre de position avec un arrangement en couche. Dans une phase smectique A, les couches sont perpendiculaires à l'axe d'orientation des molécules, dans une phase smectique C, l'axe des molécules est incliné par rapport au plan des couches.

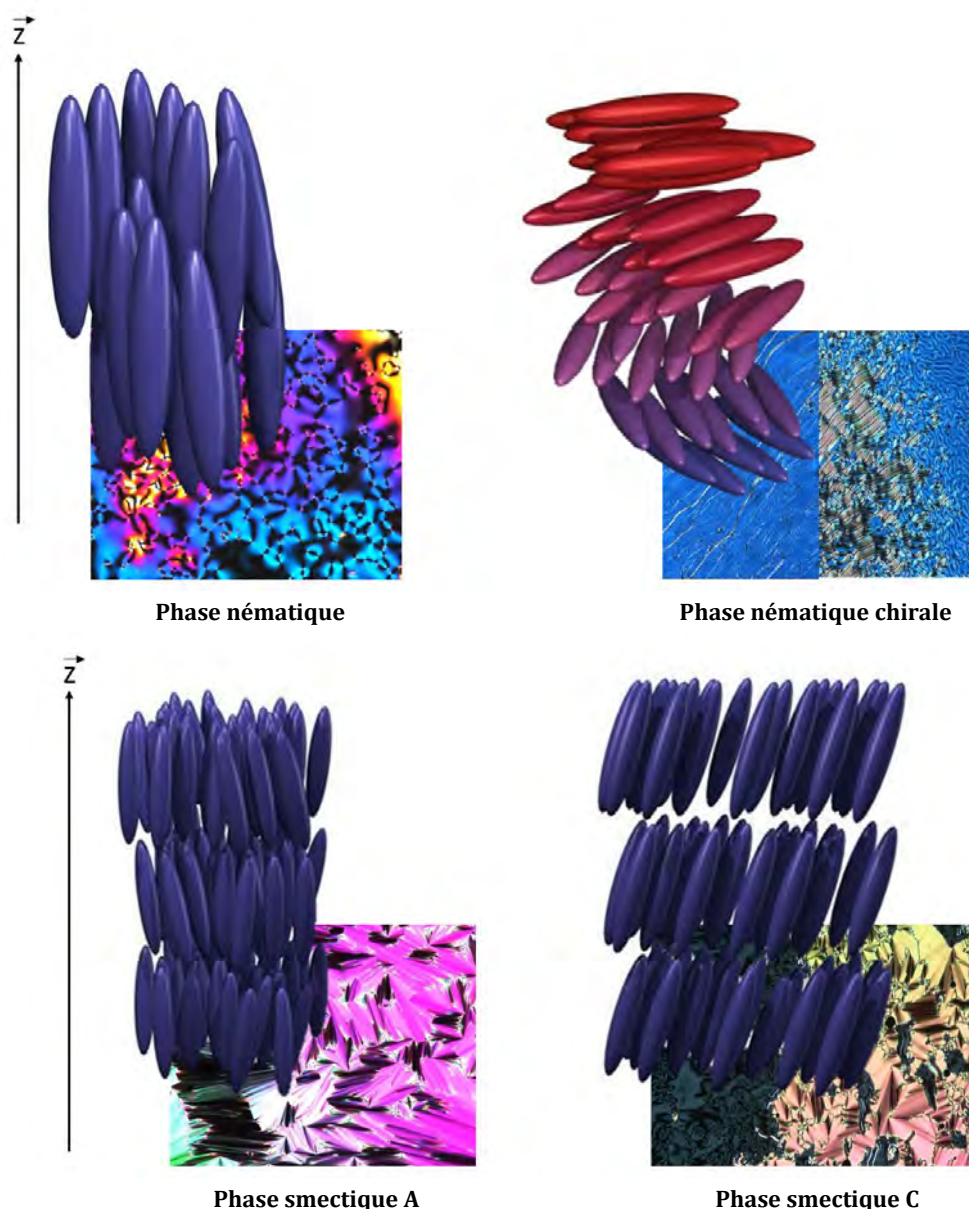


Figure 2. Structures schématiques des phases nématique, nématique chirale, smectique A et smectique C et textures caractéristiques.

I.1.2.2. Les phases discotiques

Dans les phases discotiques, le mésogène prend la conformation d'un fragment de disque. Ces fragments de disque se complètent pour former un disque supramoléculaire qui formeront à leur tour des colonnes supramoléculaires (Figure 3).

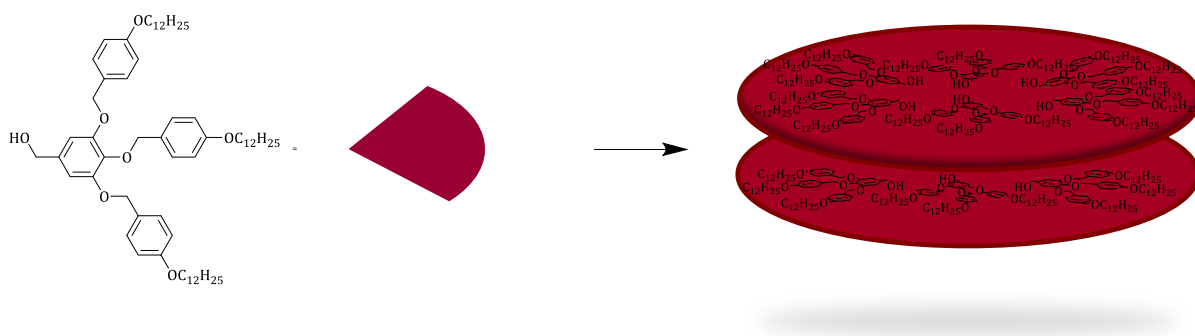


Figure 3. Organisation en disques supramoléculaires de mésogènes discotiques.

L'empilement de ces disques supramoléculaires donne naissance à plusieurs arrangements comme les phases colonnaires hexagonales ou les phases colonnaires rectangulaires (Figure 4).

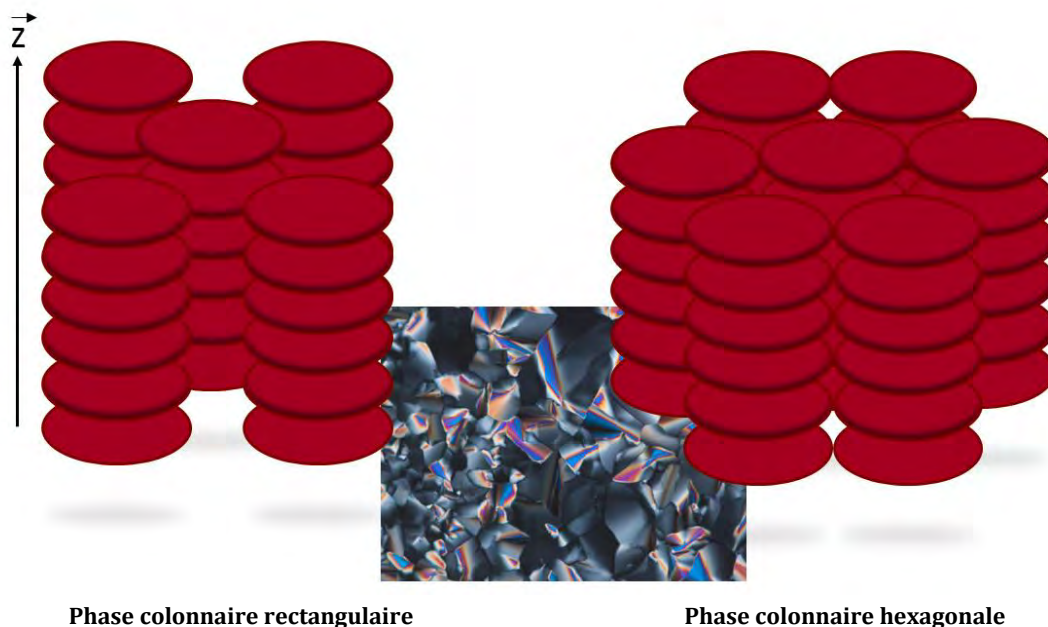


Figure 4. Structures schématiques des phases colonnaires rectangulaires et colonnaires hexagonales et texture caractéristique d'une phase colonnaire hexagonale.

I.1.3. Les dendrimères

Les dendrimères sont des macromolécules rappelant la structure d'un arbre en raison de leurs branches ramifiées. Pour les obtenir, des structures répétitives que l'on nomme monomères ou encore groupes terminaux (Figure 5) s'associent autour d'un cœur central afin de former ce qu'on appelle des « générations ». La particularité des dendrimères est leur croissance de façon tridimensionnelle, ce qui, à haute génération, mène vers une forme globulaire. Cette croissance stérique impose une limite à l'expansion du dendrimère que ne présentent pas les polymères linéaires par exemple. Ils sont constitués de plusieurs parties : le cœur central, des couches répétitives appelées générations et la périphérie composée de groupes terminaux caractérisée par un grand nombre de groupements fonctionnels.

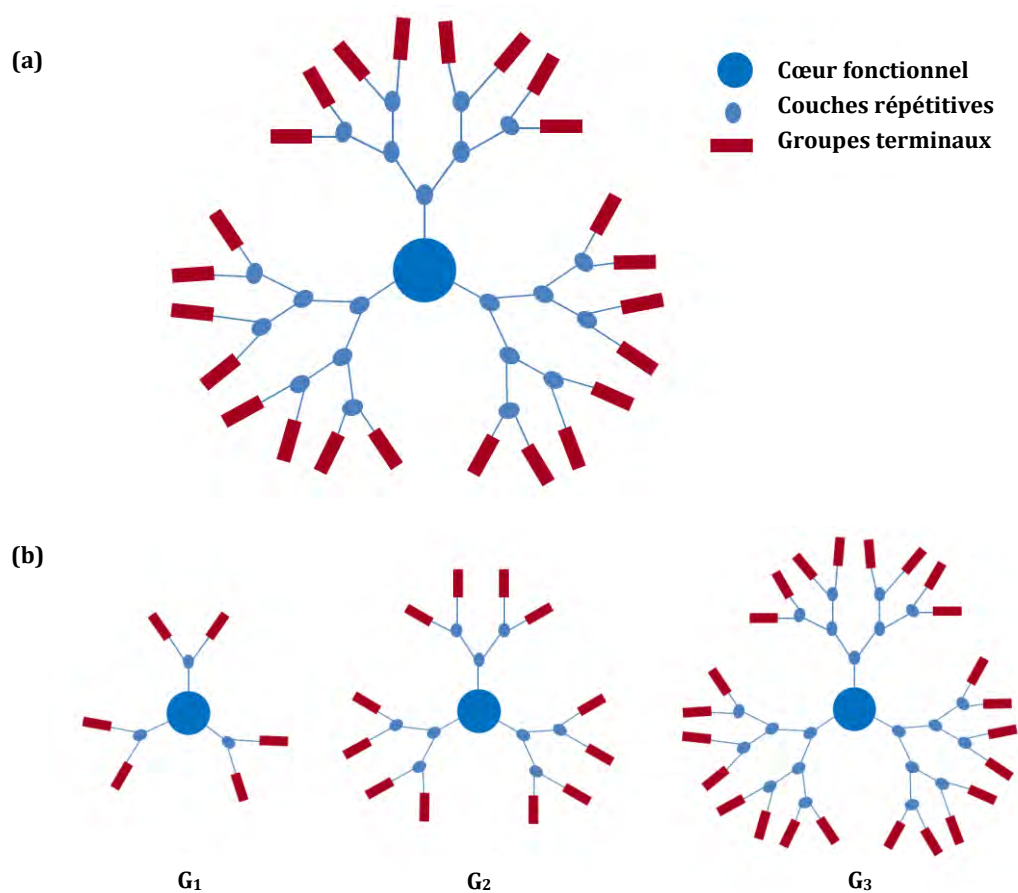


Figure 5. Représentation schématique d'un dendrimère (a) et de l'augmentation en génération d'un dendrimère (b).

I.1.4. Vers des dendrimères liquides-cristallins

Les dendrimères, grâce à leurs nombres importants de groupements fonctionnels en périphérie, permettent des applications très diverses. Pour ne citer que quelques exemples, ces macromolécules peuvent être appliquées à la recherche médicale,¹ au domaine des catalyseurs¹ ou encore à celui des matériaux.² De plus, étant des entités monodisperses, elles présentent un avantage vis-à-vis des polymères. La fusion entre les dendrimères et les cristaux-liquides semble évidente : utiliser des mésogènes à l'endroit des monomères dans la synthèse des dendrimères. Cette union offre une certaine complémentarité : l'apport d'un état organisé par les mésogènes et la possibilité de le moduler en modifiant les paramètres du dendrimère. Les travaux de Kim³ et Percec⁴ en 1992 ouvrirent la voie à ces composés supramoléculaires capables de s'auto-assembler.

I.2. Le fullerène

I.2.1. Généralités

Après le graphite et le diamant, le fullerène représente la troisième forme allotropique du carbone. Sa particularité vis-à-vis des deux autres formes est sa structure définie. Le plus commun des fullérènes, également nommé «buckminsterfullerene» ou plus généralement

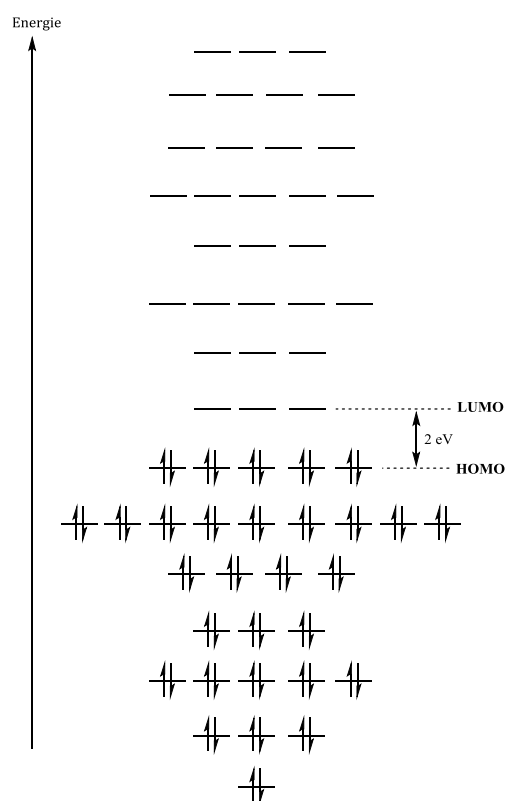
fullerène C_{60} , est une molécule sphérique dont la structure s'assimile à un ballon de football (Figure 6). Constitué de 20 hexagones et 12 pentagones, c'est le plus stable et le plus abondant des fullerènes. Sa symétrie I_h et le mauvais recouvrement des orbitales p_z impose une structure déterminée avec des doubles liaisons localisées. Chaque pentagone est lié à 5 hexagones par des liaisons simples nommées [5,6]. Les liaisons doubles, au nombre de 30 et nommées [6,6], se situent à la jonction de deux hexagones.



Figure 6. Structure du «buckminsterfullerene».

Le principal attrait du fullerène est sa capacité à accepter successivement et réversiblement jusqu'à 6 électrons.⁵ Cette propriété provient des trois orbitales libres les plus basses en énergie (LUMO) qui lui confèrent la possibilité de transfert d'électrons⁶ (Figure 7). Son caractère fortement électro-accepteur fait du fullerène un excellent candidat à des applications en optique ou en photophysique. L'aspect plus négatif du fullerène est sa très faible solubilité dans la plupart des solvants organiques hormis les hydrocarbures aromatiques tels que le benzène ou le toluène.

Figure 7. Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires occupées et libres des électrons π du C_{60} .



I.2.2. Fonctionnalisation du C_{60}

La fonctionnalisation du fullerène augmente considérablement sa solubilité. La réactivité du C_{60} provient de la contrainte exercée sur les angles des carbones sp^2 qui se trouve diminuée lorsque les atomes de carbones passent à l'état d'hybridation sp^3 . De plus, les doubles liaisons du fullerène, déficient en électrons, sont de bons diénophiles. Les principales réactions de fonctionnalisation du fullerène sont des additions nucléophiles et des cyclo-additions. Dans le cadre de ma thèse, la réaction de fonctionnalisation utilisée est une addition nucléophile : la réaction de Bingel^{7,8} (Figure 8).

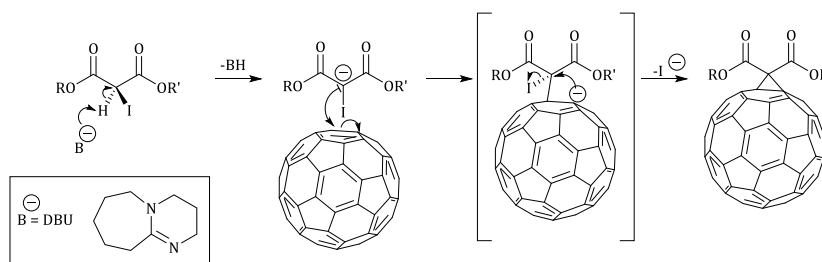


Figure 8. Mécanisme de la réaction de Bingel.^{7,8}

I.2.3. Les composés du fullerène

Depuis la première synthèse du fullerène C_{60} par H. Kroto, R. Curl et R. Smalley en 1985,⁹ (Prix Nobel de chimie en 1996), ce composé a été largement étudié pour ses nombreuses propriétés photophysiques et électrochimiques. Par exemple, le fullerène est étudié sur sa capacité à accepter de manière réversible jusqu'à 6 électrons. Cet intérêt a motivé la découverte de nouveaux complexes avec pour objectif une séparation des charges sur la molécule. Le fullerène accepteur d'électrons y est couplé à des composés donneurs d'électrons comme des porphyrines,¹⁰ des oligophénylènevinylènes¹¹ (OPV) ou des ferrocènes.¹² Afin d'ouvrir les perspectives liées au fullerène, une option est d'augmenter la densité en C_{60} dans la structure des molécules. D'un point de vue synthétique, cette approche n'était pas évidente au départ mais des composés allant du bisfullerène jusqu'aux polymères¹³ ont montré que la densité en fullerène n'a pas de limite. Afin d'étudier ces composés riches en fullerène de manière croissante, intéressons-nous en premier lieu aux bisfullerènes.

Plusieurs bisfullerènes ont été synthétisés avec pour but d'étudier le transfert électronique entre les deux sphères. Martin et *al.* ont publié en 1996¹⁴ et 1999¹⁵ des bisfullerènes (Figure 9) afin d'étudier leurs propriétés physico-chimiques. En 2004, Lee, Park et *al.*¹⁶ ont synthétisé un complexe avec un atome de métal Rh inséré entre deux sphères C_{60} qui a montré une forte communication électronique entre les deux fullerènes. Plus récemment, deux C_{60} reliés par une molécule organique riche en électrons¹⁷ (Figure 10) ont montré une communication entre les C_{60} et l'unité centrale.

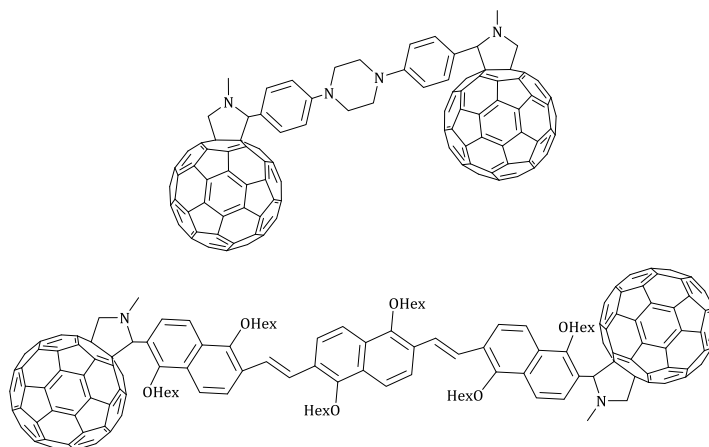


Figure 9. Exemples de bisfullerènes synthétisés par Martin et *al.*^{14,15}

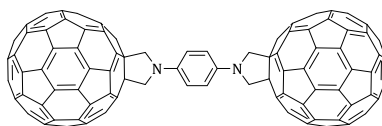


Figure 10. Exemple de bisfullerène synthétisé par Nielsen et al.¹⁷

Les bisfullerènes ont permis une première observation sur les interactions complexes ayant lieu entre des sphères C_{60} . Des composés comportant trois C_{60} ,¹⁸ quatre C_{60} ¹⁹ ou plus sont également considérés (Figure 11). Par exemple dès 1994,¹⁹ des macrocycles contenant du fullerène ont été synthétisés à partir d'une unité diéthynylméthanofullerène. En plus de la beauté de la synthèse, l'objectif était d'évaluer la solubilité en fonction du nombre de fullerènes.

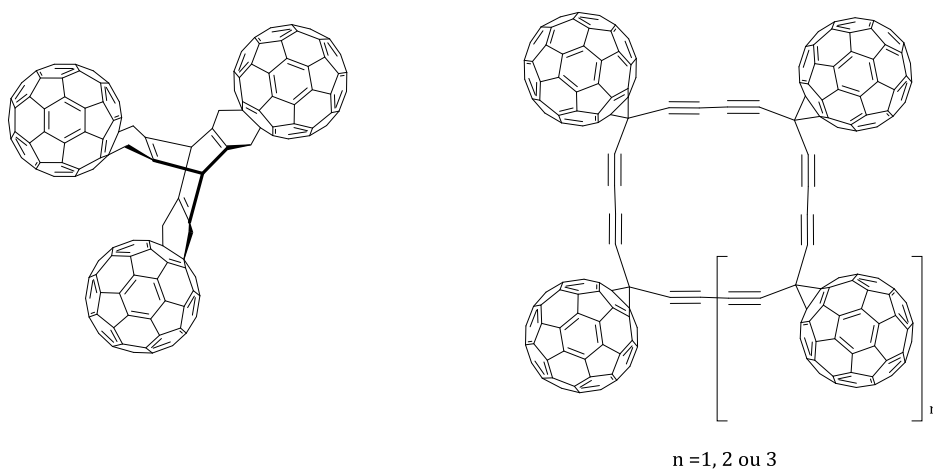


Figure 11. Composés riches en fullerènes.^{18,19}

Cet exemple montre bien la limite principale des composés supramoléculaires du fullerène : la solubilité. Les produits possédant du fullerène doivent être liés à des composés augmentant sensiblement leur solubilité, et ce d'autant plus lorsque la teneur en C_{60} augmente. Le meilleur exemple est d'associer le fullerène aux polymères.¹³ Actuellement, la plupart des recherches sur les composés riches en fullerène sont consacrées aux polymères du fullerène²⁰ et leurs multiples propriétés.

I.3. Les fullérodendrimères

Associer les fullerènes aux polymères permet de pallier les inconvénients du C_{60} comme une très faible solubilité dans la plupart des solvants et empêche la formation d'agrégats résultants des interactions entre les C_{60} . Dans notre cas, nous nous intéresserons uniquement à une catégorie spécifique de la famille des polymères : les dendrimères. Leurs synthèses nécessitent une réaction par étape contrôlée et non une réaction de polymérisation, ce qui leur apporte leur caractère monodisperse. Le premier fullérodendrimère a été synthétisé par Fréchet et al.²¹ en 1993 (Figure 12). Ce premier travail a confirmé que la fonctionnalisation du fullerène avec des macromolécules comme des dendrimères permettait d'augmenter significativement la solubilité et d'exploiter plus largement les propriétés électroniques du C_{60} .

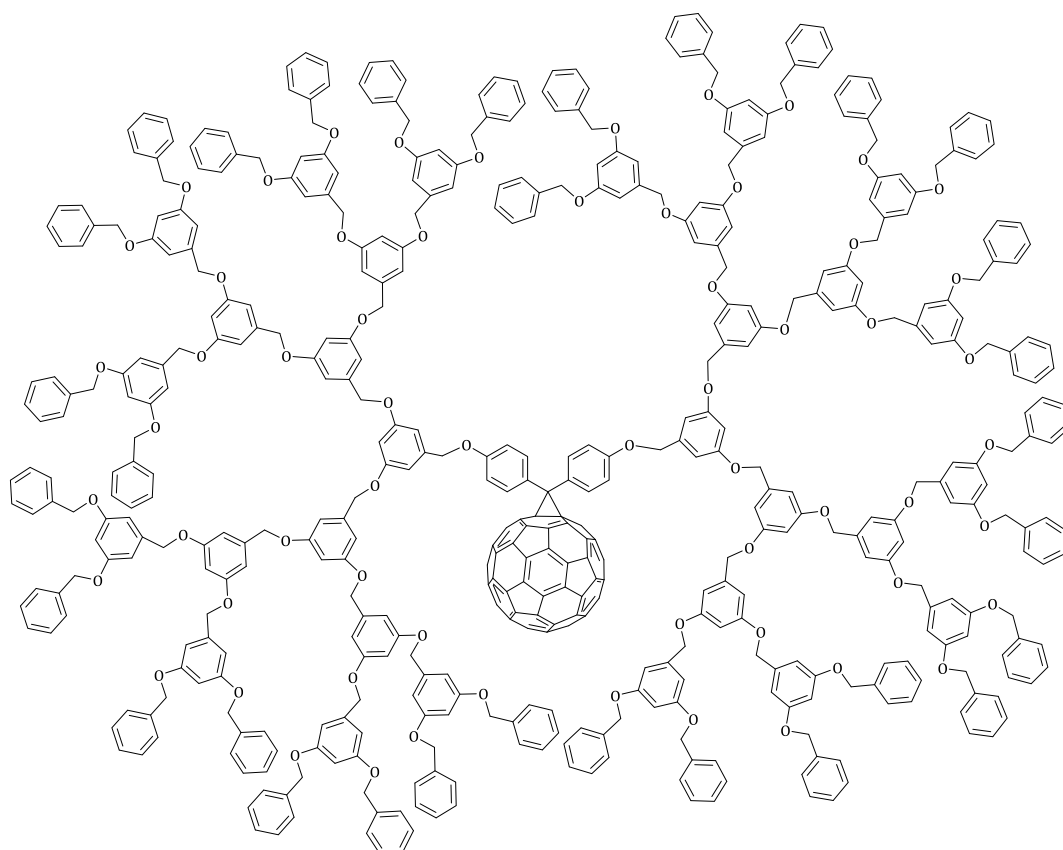
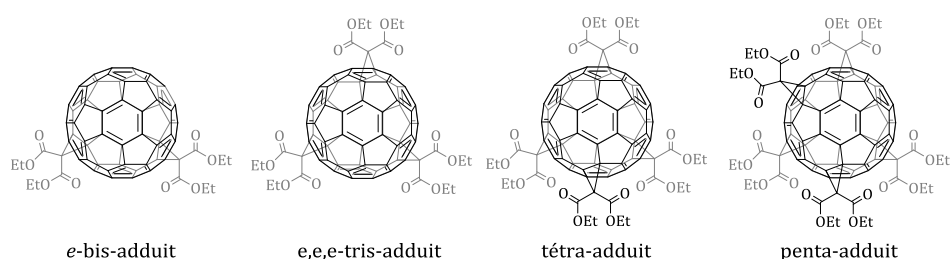


Figure 12. Structure du premier fullerodendrimère synthétisé par Fréchet et al.²¹

Ce premier exemple illustre parfaitement le fait que le C_{60} , par sa structure sphérique, est une unité centrale de choix dans une architecture dendritique. A partir de cette idée, Hirsch et al.²² ont synthétisé plusieurs composés poly-adduit autour du fullerène (Figure 13). Afin d'obtenir des composés hexa-adduits, ils ont utilisé des bis-, tris-, tétra- et penta-adduits comme précurseurs qui permettent de bloquer des positions sur le C_{60} . L'hexa-addition est alors complétée avec des dendrimères pour obtenir les quatre hexa-adduits correspondants. Le composé hexa-adduit décrit dans la Figure 13 présente une symétrie C_3 et, fait remarquable, une chiralité intrinsèque.



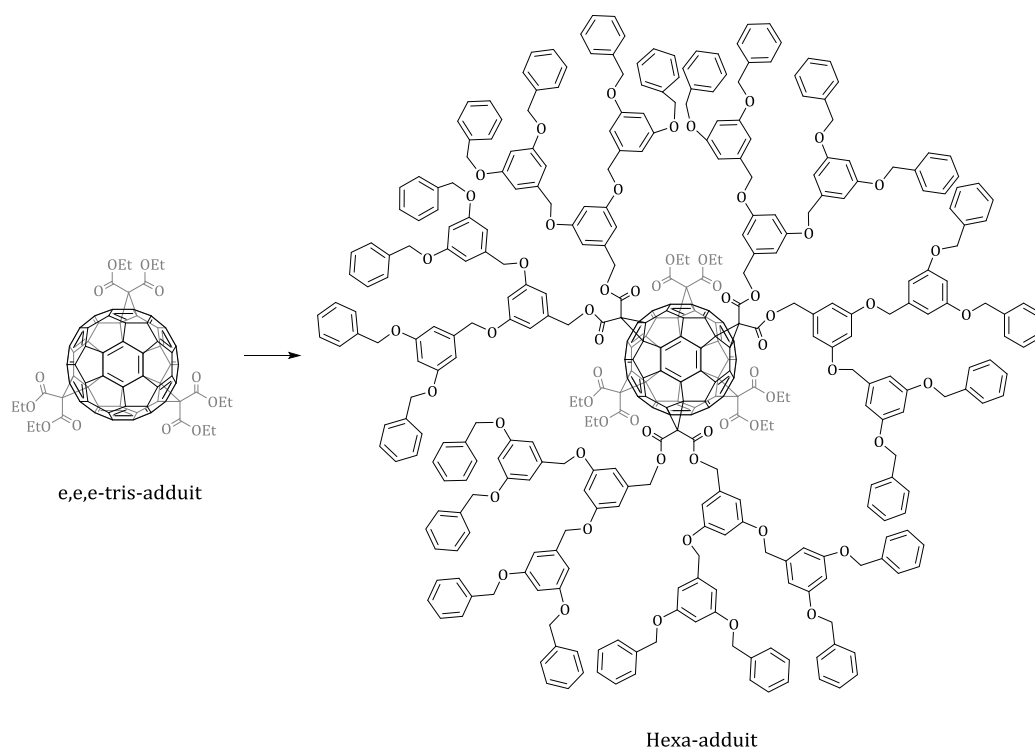
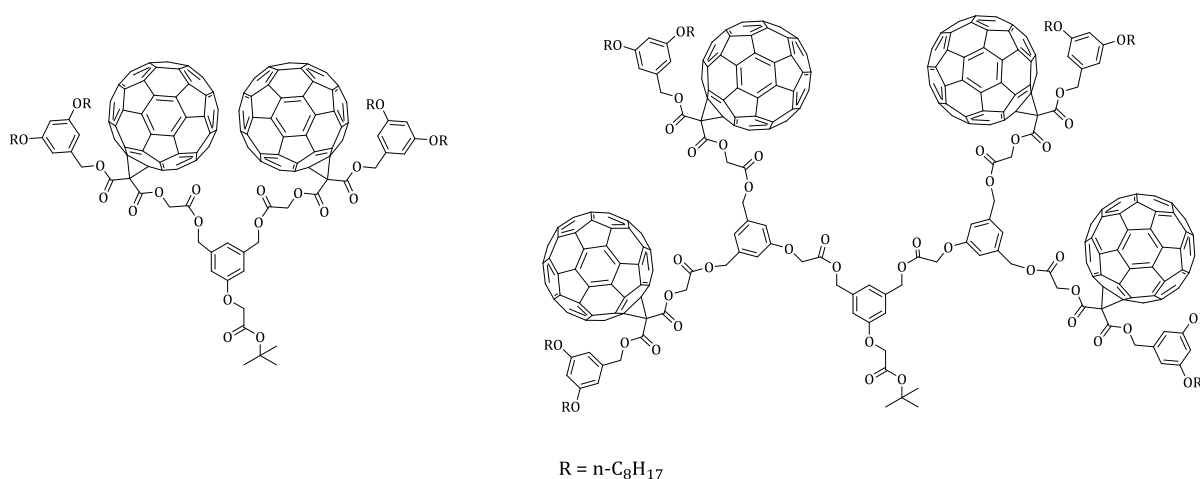


Figure 13. Poly-adduits du C_{60} décrits par Hirsch et al.²²

Toujours dans l'esprit d'augmenter la densité en C_{60} , Imahori, Nierengarten, Armaroli et *al.* ont développé une famille de composé allant jusqu'à 16 C_{60} ²³ (Figure 14). Les propriétés photo-physiques et photo-électrochimiques ont été étudiées. Ces composés s'agrégent une fois en solution dans du toluène et après ajout d'acétonitrile. Il a été montré que la taille de l'agrégat décroît avec l'augmentation du nombre de fullerènes et favorise ainsi les interactions C_{60} - C_{60} . Il en résulte un changement des propriétés physico-chimiques avec une remarquable augmentation des effets photovoltaïques.



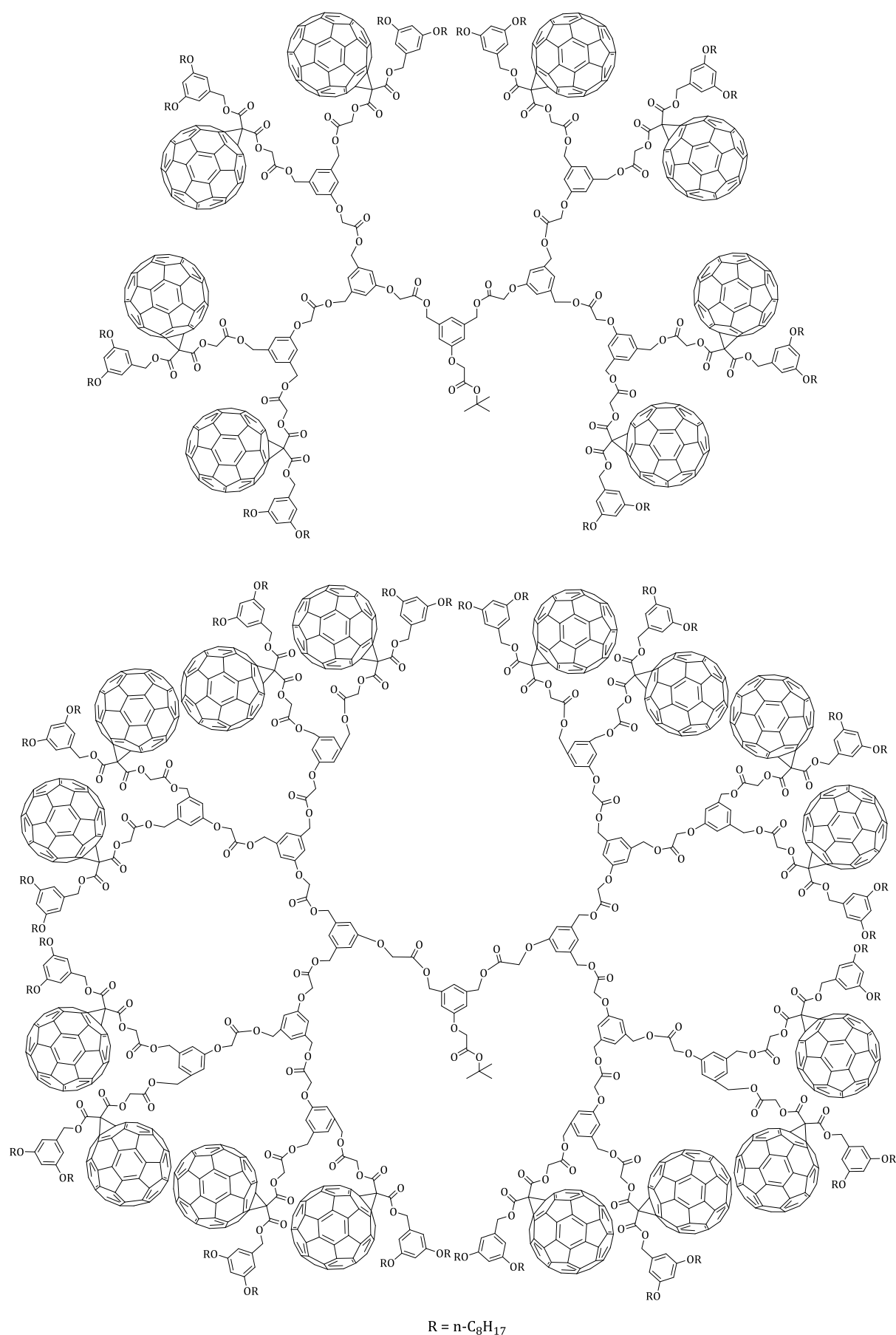


Figure 14. Exemples de composés riches en fullerènes synthétisés par Imahori, Nierengarten, Armaroli et al.²³

I.4. Les fullérodendrimères liquides-cristallins

Dans l'optique de développer des matériaux toujours plus innovants, les fullérodendrimères liquides-cristallins sont des sujets d'études très intéressants. En associant le C_{60} avec l'organisation des cristaux-liquides, les possibilités et applications dans le domaine des matériaux supramoléculaires auto-assemblés sont innombrables. Néanmoins, le C_{60} reste le plus souvent un obstacle à la formation de mésophases de par son isotropie.

Le premier fullerène mésomorphe (Figure 15) est rapporté en 1996.²⁴ C'est la première fois que l'influence de la sphère isotrope sur les propriétés liquides-cristallines est étudiée. Alors que le malonate correspondant présente des phases énantiotropes smectique A, nématique chirale ainsi qu'une phase bleue, le composé présente une phase smectique A monotrope. La disparition des mésophases les moins ordonnées est expliquée par le fait que le C_{60} joue un rôle d'espaceur qui diminue les interactions entre les mésogènes.

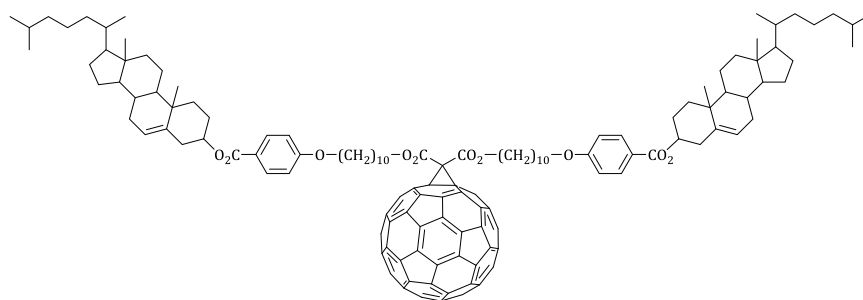


Figure 15. Structure du premier fullerène mésomorphe.²⁴

I.4.1. Exemples de fullérodendrimères mésomorphes

En 1999, une collaboration entre Deschenaux et Hirsch²⁵ a permis d'obtenir un hexa-adduit mésomorphe. D'une manière générale, les poly-adduits sont intéressants pour la synthèse de fullerènes mésomorphes car ils permettent d'augmenter le nombre de mésogènes sur la structure. De plus, ces composés mettent au profit la forme sphérique du fullerène en le plaçant au cœur de la structure moléculaire. Sur un hexa-adduit, la distribution symétrique des mésogènes autour du fullerène est intéressante car elle empêche la formation d'agrégat due aux interactions C_{60} - C_{60} . Dans cet exemple, une hexa-addition d'un malonate comportant de part et d'autre un mésogène cyanobiphényle et présentant une phase nématique monotrope est effectuée sur le fullerène. L'hexa-adduit obtenu présente une phase smectique A énantiotrope. Celle-ci s'explique par un assemblage cylindrique des mésogènes, comme on peut le voir sur le modèle correspondant (Figure 16a). En 2006, un hexa-adduit²⁶ contenant des mésogènes optiquement actifs a été synthétisé. Ce composé présente une phase nématique chirale. Un modèle d'organisation (Figure 16b) a été proposé dans lequel chaque fullerène, à l'intérieur de la mésophase, est entouré par des mésogènes de façon hélicoïdale. Récemment, plusieurs hexa-adduits ont été obtenus par le greffage de 12 dendrons sur le fullerène C_{60} *via* la chimie click.²⁷ Une étude sur l'auto-organisation des différents composés a montré que les dérivés hexa-

adduits présentent tous une phase colonnaire hexagonale. Les composés s'organisent en disques qui s'assemblent à leurs tours en colonnes. Le fullerène se trouve au centre des colonnes comme on peut le voir sur la Figure 16c.

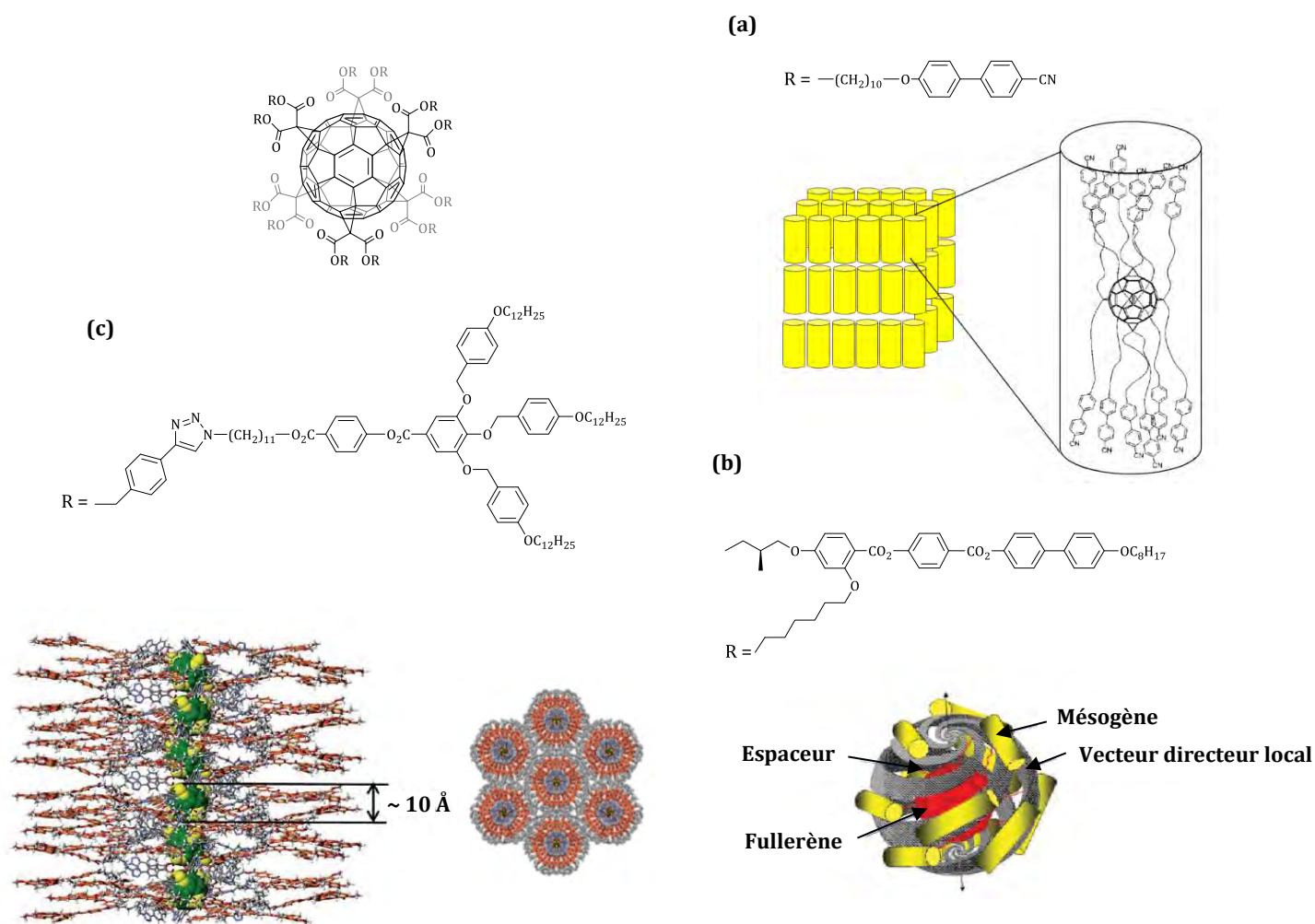


Figure 16. Structures d'hexa-adduits mésomorphes et modèles d'organisations des mésophases correspondantes.^{25-27.}

Dans une autre catégorie de composés liquides-cristallins du fullerène, les dyades portent plus sur l'aspect application du fullerène. L'association du fullerène avec une entité donneur d'électron permet d'explorer les transferts d'électrons intramoléculaires. Un premier fullérodendrimère comportant 4 entités ferrocènes²⁸ est décrit dans la Figure 17. Pour induire les propriétés mésomorphes, un dendrimère poly(arylester) de deuxième génération fonctionnalisé avec des groupements cyanobiphényles est utilisé. Cette dyade présente une phase smectique A jusqu'à 168°C avec une organisation en bicouche. Des analyses électrochimiques et photo-physiques suggèrent l'existence d'un transfert d'électron du ferrocène au fullerène.

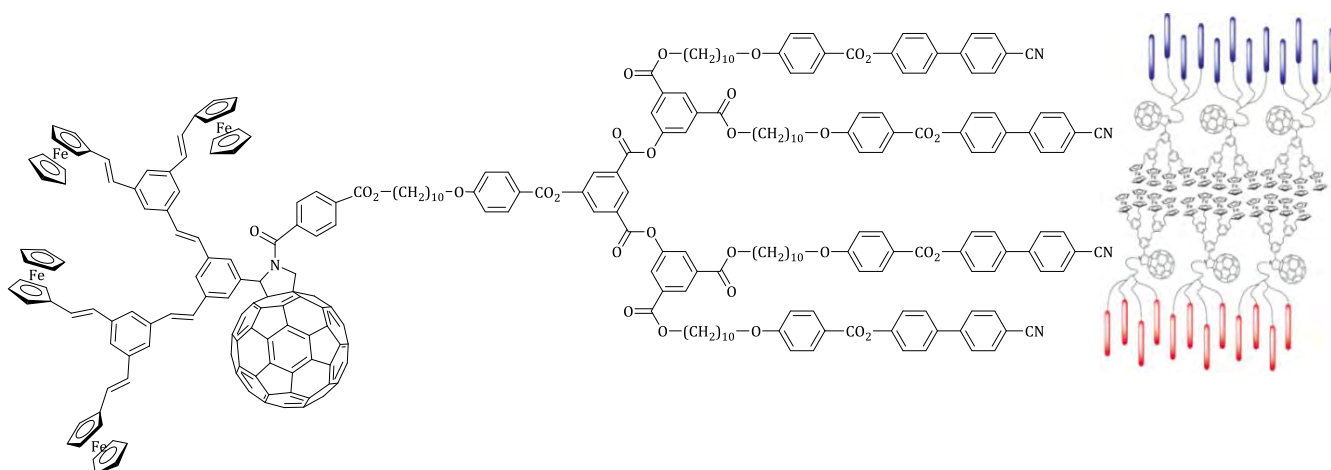


Figure 17. Structure d'une dyade fullerène-ferrocène mésomorphe et modèle d'organisation de la mésophase correspondante.²⁸

En 2008, un composé ne comportant qu'une seule entité ferrocène est étudié²⁹ (Figure 18). Ce composé présente une phase smectique A et un transfert d'électron a été prouvé.

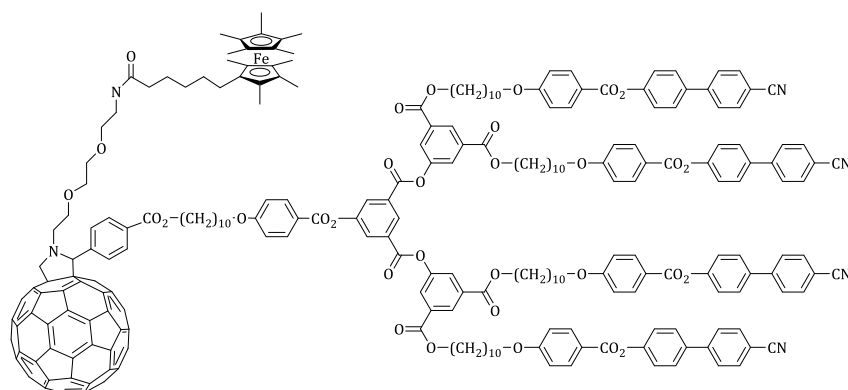


Figure 18. Structure d'une dyade fullerène-ferrocène mésomorphe.²⁹

Un dernier exemple de dyade³⁰ est présenté dans la Figure 19. Pour ce composé, l'entité donneur d'électron est une phthalocyanine substituée par des hexadodécyles. Les phthalocyanines substituées par des chaînes flexibles sont des exemples typiques de composés discotiques qui s'organisent en colonne. Ces assemblages sont intéressants car ils permettent une accélération du transport de charge le long des colonnes auto-organisées. Le composé présente une phase colonnaire rectangulaire jusqu'à 190°C et offre des applications potentielles importantes dans les cellules photovoltaïques.

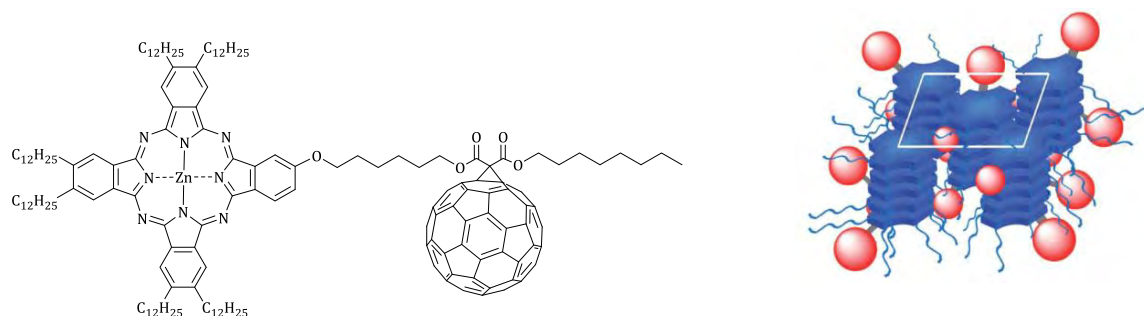


Figure 19. Structure d'une dyade fullerène-phthalocyanine mésomorphe et modèle d'organisation de la mésophase correspondante.³⁰

I.4.2. Vers une augmentation de la densité en C_{60} dans les fullérodendrimères mésomorphes.

Actuellement, la majorité des fullérodendrimères mésomorphes ne possèdent qu'une seule unité C_{60} . En cause, la difficulté à incorporer cette sphère isotrope dans les organisations supramoléculaires. Si cette difficulté pouvait être surmontée, il serait intéressant de voir les modifications que cette densité en C_{60} entrainerait sur les mésophases. Deux exemples d'études visant à augmenter le nombre de C_{60} existent dans la littérature.

Le premier exemple est une famille de dyade porphyrine-fullerène.³¹⁻³³ Ces composés ont des applications dans les cellules solaires polymères et plus particulièrement pour des cellules solaires BHJ « Bulk heterojunction ». Les BHJ sont des cellules solaires très efficaces avec une efficacité énergétique aux alentours de 7% due à l'augmentation de l'interface entre le donneur et l'accepteur organique. La structure nommée « double-cable » est composée typiquement d'un squelette polymère donneur de type p (le SiPCPDTBT par exemple, Figure 20), mélangé à une entité accepteur comme le C_{60} par exemple, de type n. Ces matériaux s'organisent de telle manière que les couches donneurs/accepteurs soit séparées afin d'obtenir une large interface pour permettre la séparation et le transport de charge. Dans cette étude, des dyades porphyrine-fullerène sont étudiées comme nouveaux composés supramoléculaires accepteurs et comparées au PCBM (Figure 20) qui est intensivement étudié dans les cellules photovoltaïques polymères pour des jonctions p-n. La construction de structures auto-assemblées permet de contrôler les propriétés optiques et électroniques des matériaux et ainsi de générer des propriétés électroniques supramoléculaires.

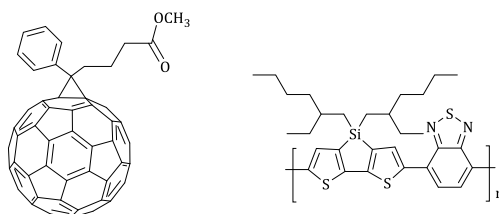


Figure 20. Structure du PCBM et du SiPCPDTBT.

Pour le premier composé,³¹ (Figure 21) les entités porphyrines s'organisent en colonnes grâce à leurs interactions π - π . En absence de groupement encombrant à proximité du C_{60} , ceux-ci interagissent également entre eux pour former des colonnes. Les colonnes s'orientant selon le même axe sont clairement observables sur les modèles d'organisations. Par DSC, une transition est observée lors du premier chauffage à 160°C. La formation de cette phase organisée n'est pas visible au refroidissement ce qui pourrait s'expliquer par une formation cinétiquement lente. Cette dyade porphyrine-fullerène a été conçue comme un nouvel accepteur d'électron. Les propriétés électro-optiques de la dyade, mais également du mélange dyade-SiPCPDTBT, ont été étudiées et suggèrent des applications prometteuses dans les matériaux BHJ.

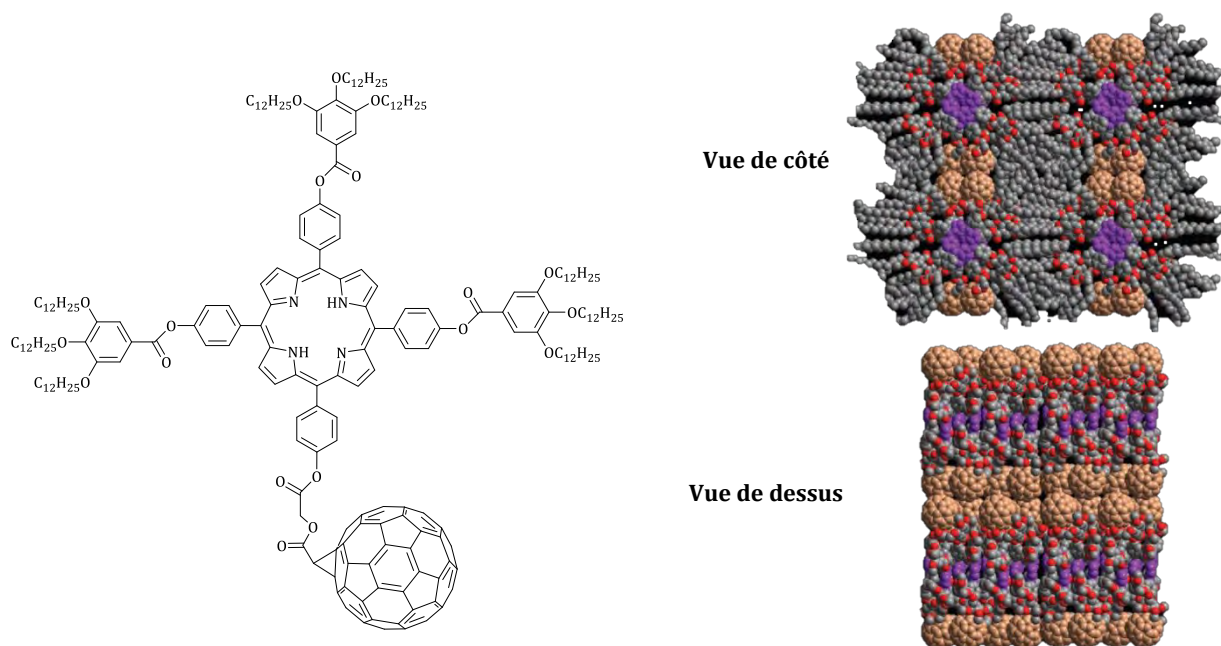


Figure 21. Structure du composé porphyrine-fullerène et modèles d'organisations de la mésophase correspondante.³¹

Le second composé³² (Figure 22) est une variante du premier dans lequel un groupement encombrant 3,5-bis(dodécyloxy)benzyloxycarbonyl a été ajouté à proximité du C₆₀ afin de prévenir les interactions C₆₀-C₆₀ dans la formation de colonnes. Des canaux colonnaires centraux de type p sont formés à partir des interactions π - π des entités porphyrines tandis que les C₆₀ s'assemblent en périphérie dans trois colonnes de type n de façon hélicoïdale (Figure 23) avec un tour d'hélice de 129₄₄ (un tour d'hélice complet contient une pile de 129 molécules tournées de 44 tours). Ces colonnes s'assemblent dans une phase colonnaire hexagonale à température ambiante.

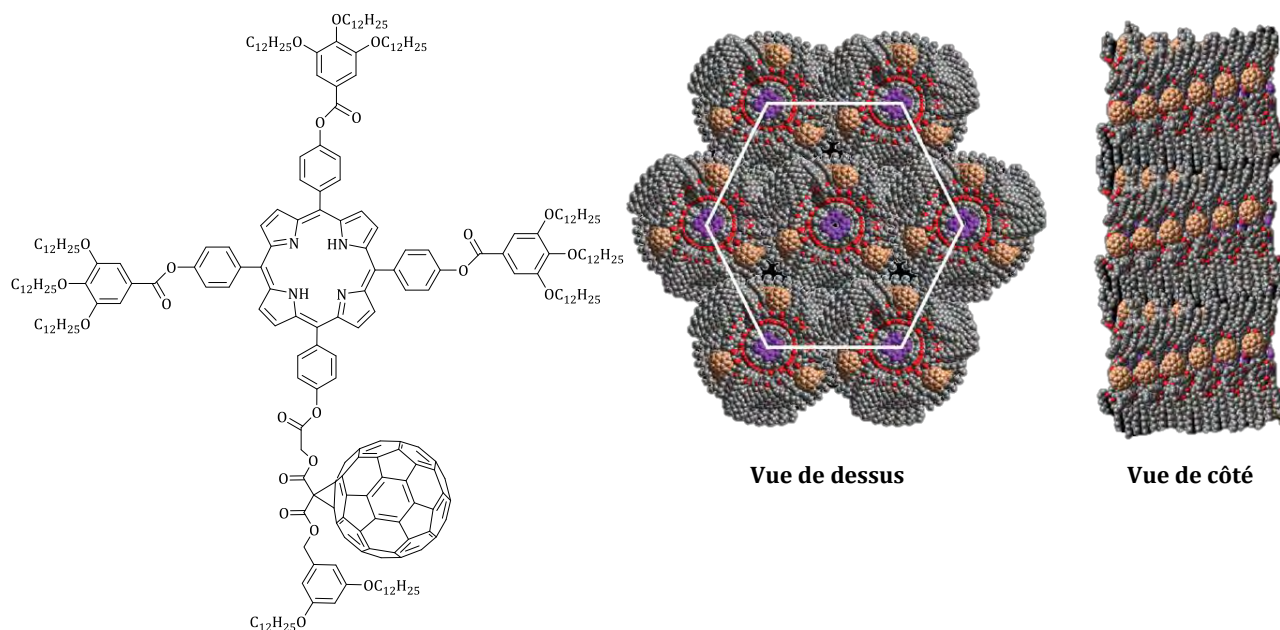


Figure 22. Structure du composé porphyrine-fullerène et modèles d'organisations de la mésophase correspondante.³²

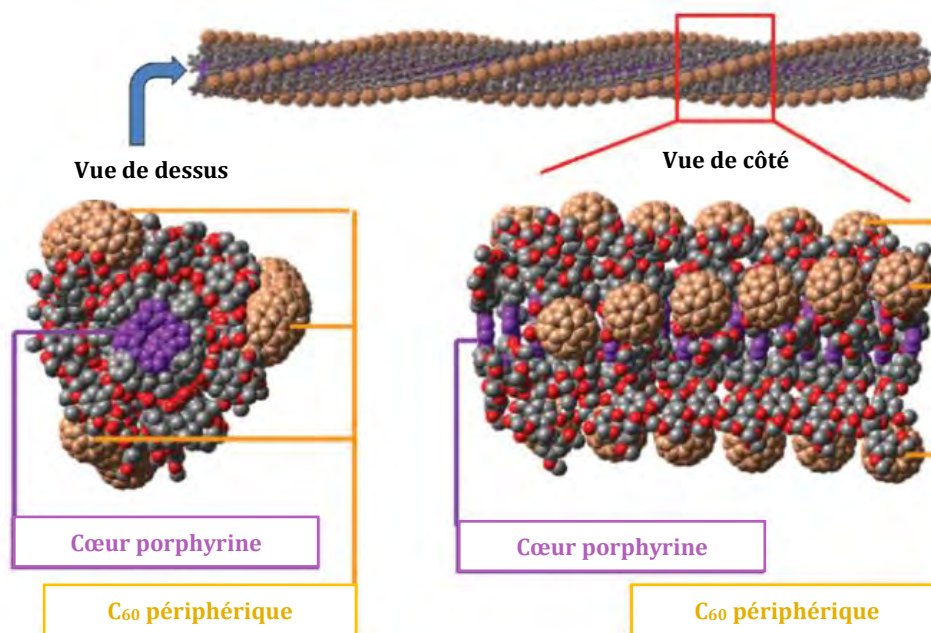
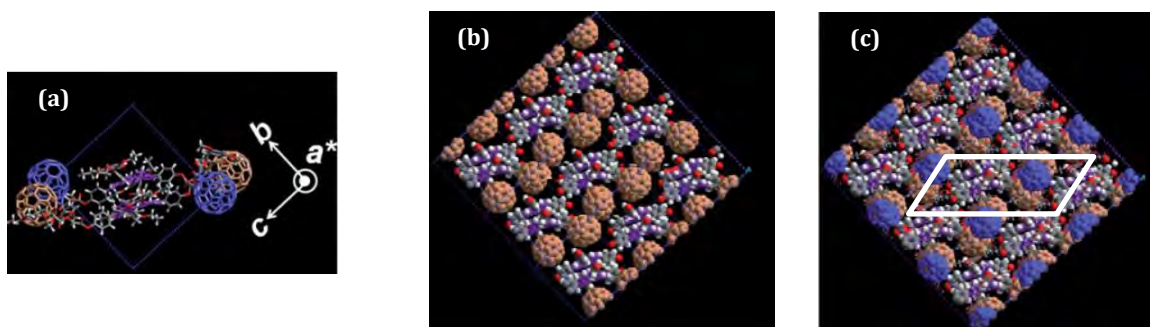


Figure 23. Illustration de la structure hélicoïdale de la dyade porphyrine-fullerène.³²

Le dernier composé³³ (Figure 24) est une porphyrine combinée à un atome de zinc et *trans*-disubstituée par des C₆₀. Ce composé, lorsqu'il est refroidi à partir de la phase isotrope, forme une phase métastable avec une structure en couche à 152°C. Un chauffage est nécessaire pour former une structure ordonnée stable qui est thermodynamiquement favorable mais cinétiquement difficile à obtenir. La formation de cette phase directement à partir de l'état isotrope a été un échec malgré une exposition prolongée à 152°C durant plusieurs jours. Cette phase possède une structure supramoléculaire avec un arrangement alternatif de porphyrine/fullerène dans une maille triclinique de paramètres $a = 3,34$ nm, $b = 2,01$ nm, $c = 1,88$ nm, $\alpha = 89^\circ$, $\beta = 98^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. La Figure 24a représente deux molécules, l'une avec des C₆₀ représentés en bleu et l'autre avec des C₆₀ en brun. On peut observer que dans le plan bc, le C₆₀ bleu de gauche se trouve au-dessus du C₆₀ brun et inversement de l'autre côté. La Figure 24b représente un modèle moléculaire simplifié de 3 x 3 unités. Ici, les chaînes alkyles ainsi que les molécules comportant des C₆₀ bleus au-dessus et en-dessous du plan bc sont supprimées. Finalement la Figure 24c montre l'ensemble de l'organisation avec l'encadré blanc qui est équivalent à la structure dans 24a. L'ensemble des C₆₀ forment des canaux qui permettraient le transport de charge.



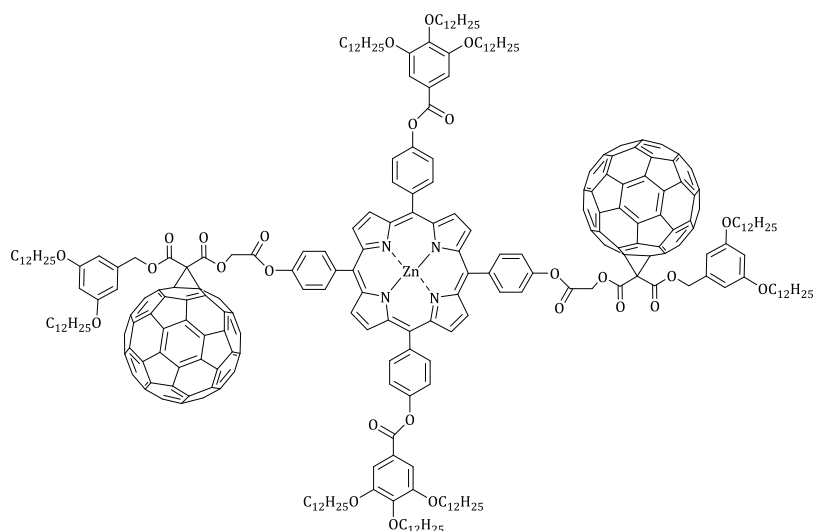


Figure 24. Structure du composé porphyrine-bisfullerène et modèles d'organisations de la mésophase correspondante.³³

Le deuxième exemple est une combinaison d'un mésogène promoteur de phase colonnaire, l'oligo phénylène vinylène (OPV) et du C₆₀.³⁴ Les propriétés mésomorphes du composé sans fullerène, du mono-fullerène et du tris-fullerène (Figure 25) ont été étudiées. Une texture constituée de pseudo-coniques focales et les analyses RX ont mis en évidence une phase colonnaire hexagonale pour le monofullerène et le composé sans fullerène. Fait important, en ajoutant un fullerène la mésophase est stabilisée de plus de 70°C. Cela indique que le fullerène augmente les interactions intermoléculaires et l'ordre dans le système. Les RX indique un arrangement hélicoïdal avec un pas d'hélice de 102,6 Å (Figure 26). Les fullerènes s'assemblent de manière à remplir les trois cavités présentes entre les branches du dendrimère comme on peut le voir sur la Figure 26 (trois mésogènes représentés par trois couleurs, orange, rose et bleu). Le composé possédant trois fullerènes se décompose au-dessus de 300°C sans observation de propriétés liquides-cristallines.

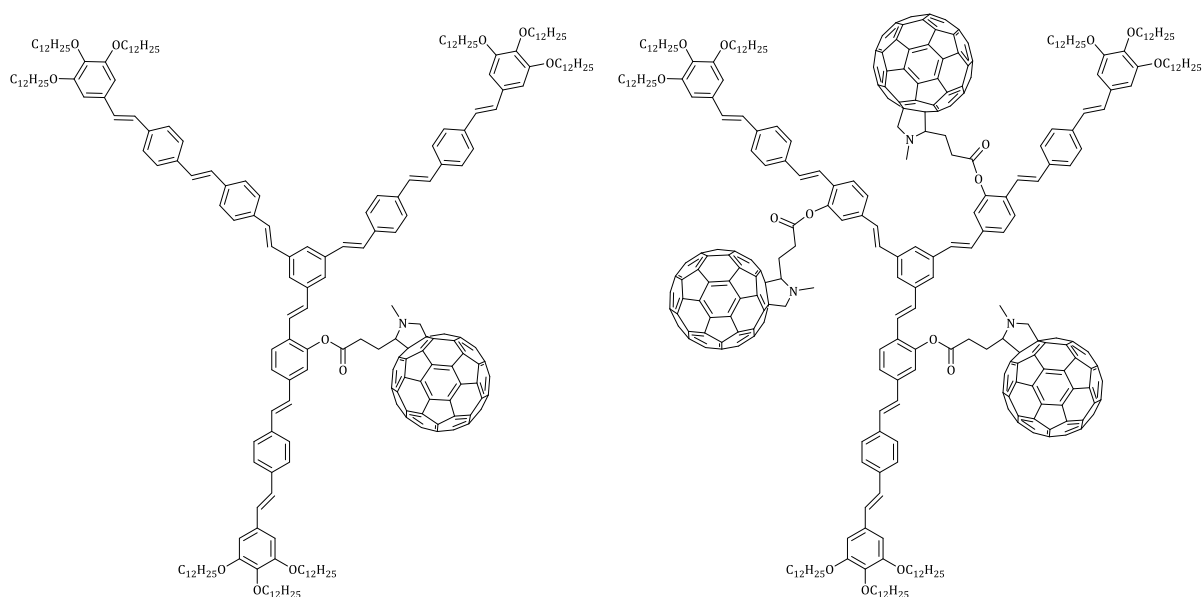


Figure 25. Structures des composés OPV-fullerènes.³⁴

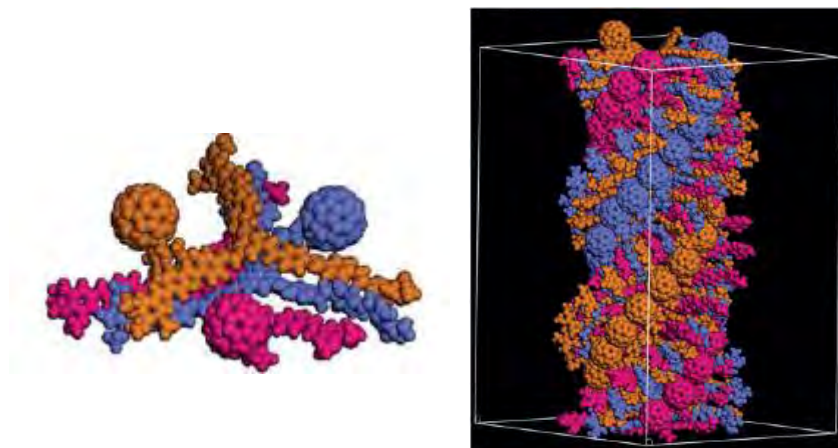


Figure 26. Modèles d'organisations en triple hélice dans la mésophase.³⁴

Dans le cadre du groupe de Deschenaux, plusieurs thèses ont déjà abordé le sujet des fullérodendrimères possédant plus d'une unité C_{60} . Par exemple, Oswald³⁵ a synthétisé des bisfullérènes de première et deuxième générations présentant des phases smectiques A. Scanu,³⁶ quant-à-lui, a synthétisé des triades fullerènes-ferrocènes afin d'étudier le transfert d'électrons (Figure 27).

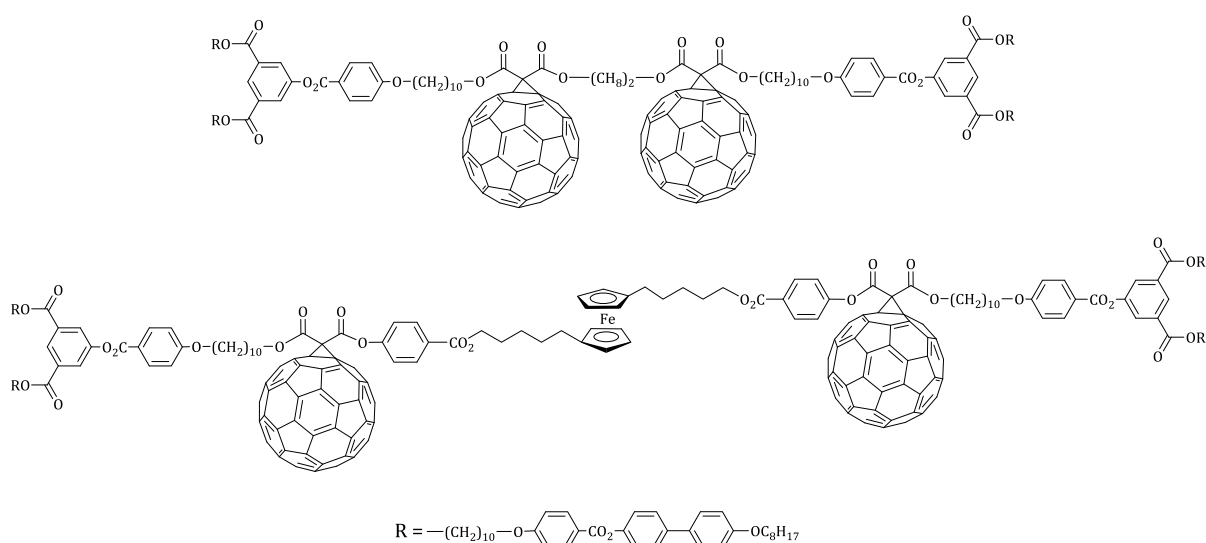


Figure 27. Composés synthétisés par Oswald³⁵ et Scanu.³⁶

I.5. La métathèse croisée d'oléfines

I.5.1. Généralités

En synthèse organique, un des défis est de concevoir des structures carbonées à partir de réactions capables de former des liaisons carbone-carbone par des méthodes fiables et efficaces. La métathèse d'oléfines a été une révolution dans ce domaine. Elle consiste en un échange d'un ou plusieurs atomes entre deux molécules. C'est dans le cas des alcènes qu'elle est le plus utilisée : il y a une redistribution des fragments issus de la scission des liaisons doubles (Figure 28).

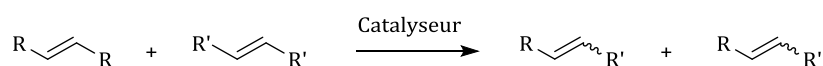


Figure 28. Représentation simplifiée de la métathèse des alcènes.

Cette réaction a acquis une importance considérable dans les synthèses multi-étapes. En effet, la réaction de métathèse comporte plusieurs variantes et peut être aussi bien appliquée à des molécules linéaires qu'à des cycles ou des polymères. Voici les différentes variations de la métathèse d'alcènes (Figure 29):

1. **La métathèse par fermeture de cycle** (« RCM » : Ring Closing Metathesis) permet la synthèse de cycles de tailles variées.
2. **La métathèse par ouverture de cycle** (« ROM » : Ring Opening Metathesis) permet d'ouvrir des cycles insaturés.
3. **La métathèse de polymérisation par ouverture de cycle** (« ROMP » : Ring Opening Metathesis Polymerization) permet de former des polymères insaturés à partir de monomères cycliques insaturés.
4. **La métathèse des diènes acycliques** (« ADMet » : Acyclic Diene Metathesis) conduit à des polymères insaturés.
5. **La métathèse croisée** (« CM » : Cross Metathesis) conduit à l'échange des groupements alkylidènes portés par des alcènes identiques ou distincts pour donner deux nouvelles molécules.

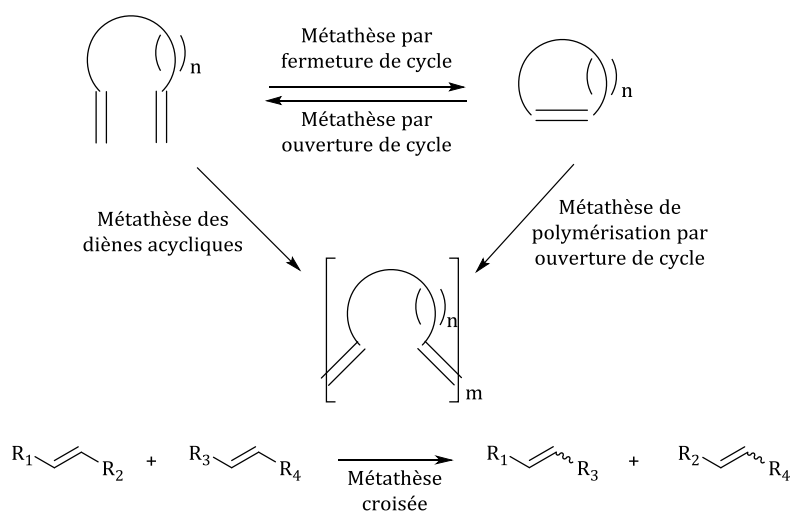
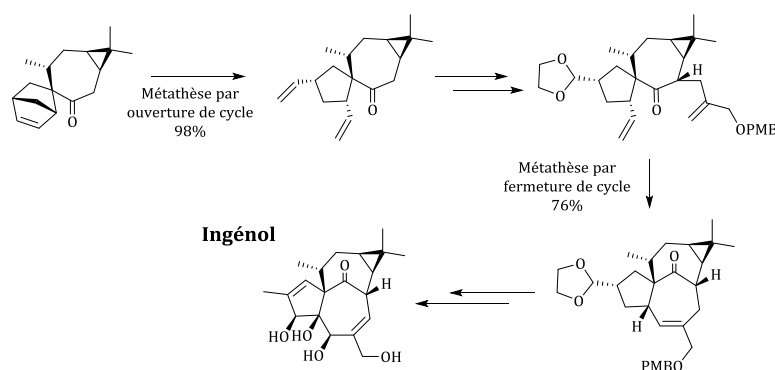


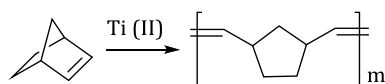
Figure 29. Les réactions de métathèses les plus couramment utilisées.

Voici un exemple avec une synthèse totale de produit naturel, l'Ingénol³⁷ (Figure 30). Dans le domaine des produits naturels, où les composés comportent de nombreux cycles, cette réaction permet de raccourcir considérablement le nombre d'étapes.

Figure 30. Synthèse totale de l'Ingénol.³⁷

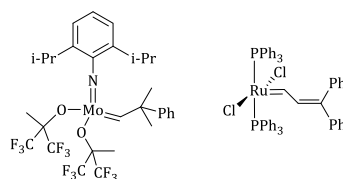
I.5.2. Historique

La réaction de métathèse a été découverte par Anderson et Merckling³⁸ au milieu des années 50. Ils ont rapporté la polymérisation du norbornène avec des dérivés du titane (II) formés *in-situ* par ouverture de cycle (Figure 31). En 1967, Calderon³⁹ et *al.* ont proposé le terme de « métathèse des oléfines » pour désigner ce type de réaction et c'est seulement quelques années après que Chauvin⁴⁰ et son étudiant Hérisson publièrent leur proposition de mécanisme.

Figure 31. Polymérisation du norbornène.³⁸

Cette réaction connut par la suite une période creuse durant laquelle elle est restée très peu utilisée en synthèse organique en raison des systèmes catalytiques utilisés à l'époque. En effet, les catalyseurs étaient généralement à base de métaux de transition et nécessitaient souvent la présence d'un second composé. On utilisait des matériaux facilement accessibles comme les oxydes ou les chlorures. Les catalyseurs les plus rencontrés étaient $\text{WOCl}_4/\text{EtAlCl}_2$, $\text{WCl}_6/\text{Bu}_4\text{Sn}$, $\text{W}(\text{CO})_6/\text{h}\nu$ ou $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$.⁴¹ De plus, les conditions réactionnelles étaient relativement dures avec l'emploi d'acide de Lewis incompatibles avec de nombreux groupements fonctionnels.

Ce n'est que dans les années 1990 que l'on aperçoit une première avancée avec Schrock^{42,43} qui élabore un groupe de catalyseurs très actifs à base de Molybdène. Après cette découverte, les chimistes ont réalisé que cette réaction pouvait être un outil essentiel en synthèse organique si elle était utilisée avec les catalyseurs adéquats. Le deuxième événement majeur dans le développement de catalyseur sont les découvertes de Grubbs^{44,45} avec un catalyseur à base de ruthénium. Le catalyseur de Grubbs devient le premier catalyseur à être utilisé en laboratoire.⁴⁶

Figure 32. Structures des catalyseurs à base de molybdène de Schrock⁴² et de ruthénium de Grubbs.⁴⁵

En 2005, trois chercheurs ont reçu le Prix Nobel de Chimie : Yves Chauvin⁴⁷ (France) pour la compréhension du mécanisme de métathèse ainsi que Richard Schrock⁴⁸ (Etats-Unis) et Robert Grubbs⁴⁹ (Etats-Unis) pour leurs contributions au développement de catalyseurs qui ont permis d'élargir le cadre d'utilisation de la métathèse.

I.5.3. Les systèmes catalytiques de la métathèse

La compréhension du mécanisme de la métathèse avec les travaux de Chauvin a fortement contribué à la mise au point de catalyseurs efficaces et stables et à leurs améliorations. Les recherches se sont dirigées vers des composés alkylidènes métaux formant des métallocarbènes stables lors de la réaction. A partir des résultats de Grubbs et Schrock, les catalyseurs à base de tungstène⁵⁰ ou encore de titane⁴⁴ ont été évincés par des catalyseurs à base de molybdène et de ruthénium plus efficaces. Le catalyseur de Schrock (Figure 32) à base de molybdène particulièrement réactif possède néanmoins plusieurs contraintes comme une sensibilité à l'air et à l'eau et une intolérance à certains groupes fonctionnels (alcools, aldéhydes). Après de nombreux travaux sur les alkylidènes métaux, une relation entre la réactivité et le métal utilisé a pu être mise en évidence⁵¹ (Tableau 1).

Tableau 1. Réactivité des catalyseurs en présence de différents groupements fonctionnels.

Augmentation de la réactivité ↑	Titane (IV)	Tungstène (VI)	Molybdène (VI)	Ruthénium (VIII)
	Acides	Acides	Acides	Alcènes
	Alcools, eau, Aldéhydes	Alcools, eau, Aldéhydes	Alcools, eau, Aldéhydes	Acides
	Cétones	Cétones	Alcènes	Alcools, eau, Aldéhydes
	Esters, Amides	Alcènes	Cétones	Cétones
	Alcènes	Esters, Amides	Esters, Amides	Esters, Amides

Ce tableau indique que le métal de transition le plus favorable pour la synthèse de catalyseurs est le ruthénium. Sa réactivité préférentielle vis-à-vis des alcènes en fait un catalyseur stable pour les autres fonctions chimiques. En 1995, le premier catalyseur commercial apparaît, c'est le catalyseur de Grubbs I⁴⁶ (Figure 33). Il est largement utilisé en chimie organique en raison de sa grande tolérance vis-à-vis des groupements fonctionnels mais aussi de sa stabilité à l'air et en solution. L'activation du catalyseur de Grubbs I est due à la dissociation des deux groupements tricyclohexylphosphines qui libèrent un site de coordination vacant pour recevoir l'oléfine. Des études mécanistiques ont permis à Grubbs de conclure que cette dissociation était l'étape lente de la catalyse.⁴¹ Dans le but d'accélérer cette dissociation, un groupement tricyclohexylphosphine a été remplacé par un ligand bis-aminocarbène, dit ligand d'Arduengo,⁵² afin d'obtenir le catalyseur de Grubbs II.⁵³ Ce composé présente une plus grande réactivité (le ligand électro-donneur stabilise l'intermédiaire métalla-cyclobutane) et une plus grande stabilité thermique. Dans la même lignée de composés, les deux catalyseurs d'Hoveyda-Grubbs^{54,55} substituent un groupement tricyclohexylphosphine avec un oxygène lié d'une part à un benzylidène et de l'autre à un groupement isopropyl et ligandé au ruthénium.

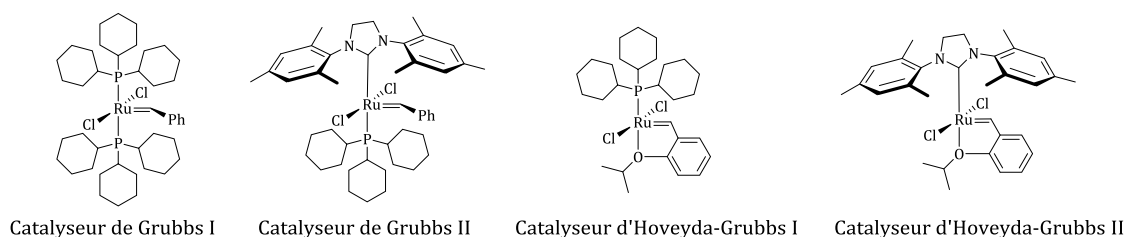


Figure 33. Structures des principaux catalyseurs commerciaux.

Depuis l'apparition des catalyseurs de Grubbs à base de ruthénium, beaucoup de variantes sont apparues comme des catalyseurs chiraux, hétérogènes, portant des unités ferrocènes ou des catalyseurs efficaces et solubles dans l'eau^{56,57} (Figure 34).

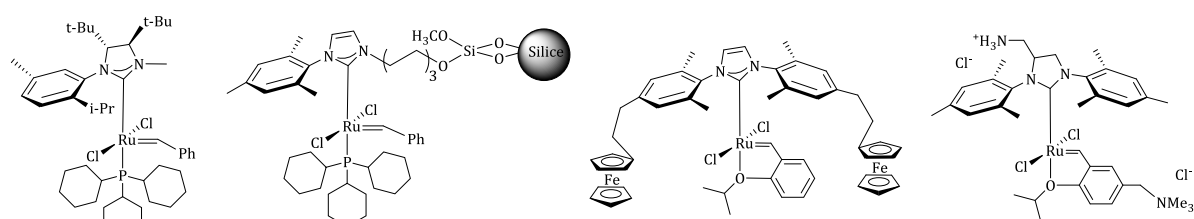


Figure 34. Structures de catalyseurs à base de ruthénium.^{56,57}

Pour conclure, une multitude de catalyseurs existe aujourd'hui pour la réaction de métathèse des oléfines. Néanmoins, ces composés sont pour la plupart au stade expérimental et sont généralement développés pour des réactions bien précises. Seuls les catalyseurs de Grubbs et de Schrock sont utilisés communément en chimie organique dans les cinq variations de la métathèse d'oléfin. Pour la réaction spécifique de métathèse croisée des oléfines qui nous concerne, les catalyseurs de Grubbs II et d'Hoveyda-Grubbs II sont les meilleurs sur le marché alliant réactivité et tolérance chimique.

I.5.4. Mécanisme de la métathèse

C'est en 1971, que Chauvin⁴⁰ et Hérisson publièrent leur proposition de mécanisme pour la métathèse d'oléfine. Ce dernier fait intervenir une entité métal-alkylidène, qui en se coordinant avec une oléfine, forme un intermédiaire métallacyclobutane.

Le mécanisme débute par une étape d'initiation (Figure 35) à partir du précatalyseur stable et d'une oléfine pour former deux types de catalyseurs instables qui entreront en jeu dans le cycle de propagation du mécanisme. Ces deux catalyseurs instables sont, en fait, deux nouveaux métal-alkylidènes formés avec un alkylidène venant de l'oléfine de départ. Deux oléfines sont également formées avec un alkylidène venant l'une, de l'oléfine de départ et l'autre du précatalyseur. Elles entreront en jeu lors de la régénération du catalyseur de départ.

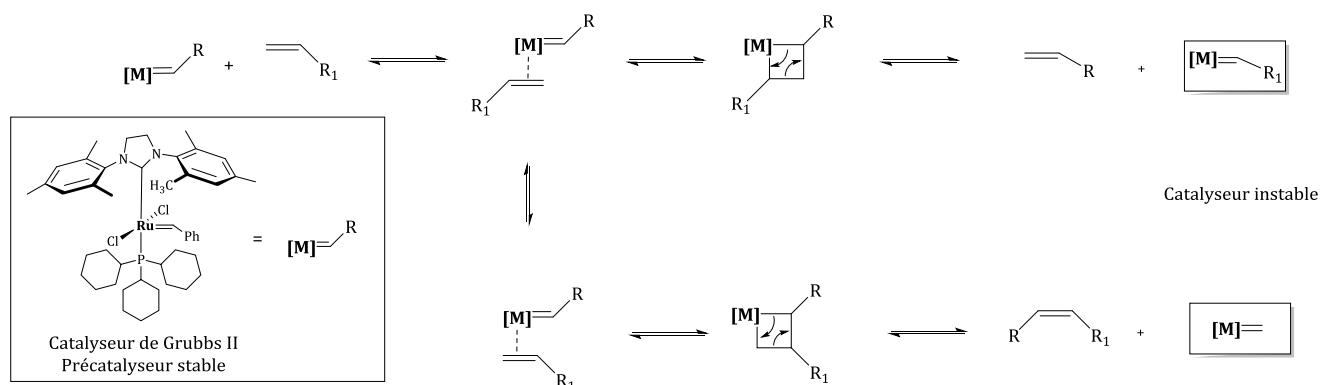


Figure 35. Etape d'initiation du mécanisme de métathèse à partir du précatalyseur stable.

Les deux métal-alkylidènes comportant chacun l'un des deux fragments de l'oléfine de départ entrent dans le cycle catalytique correspondant à l'étape de propagation (Figure 36). La réaction est favorisée dans le sens de la production du composé de métathèse par la formation d'éthylène. De plus, suivant l'orientation de la coordination entre le métal-alkylidène et l'oléfine, le cycle peut conduire à un produit d'arrivé similaire au substrat de départ. On dit alors que la métathèse est dégénérée.

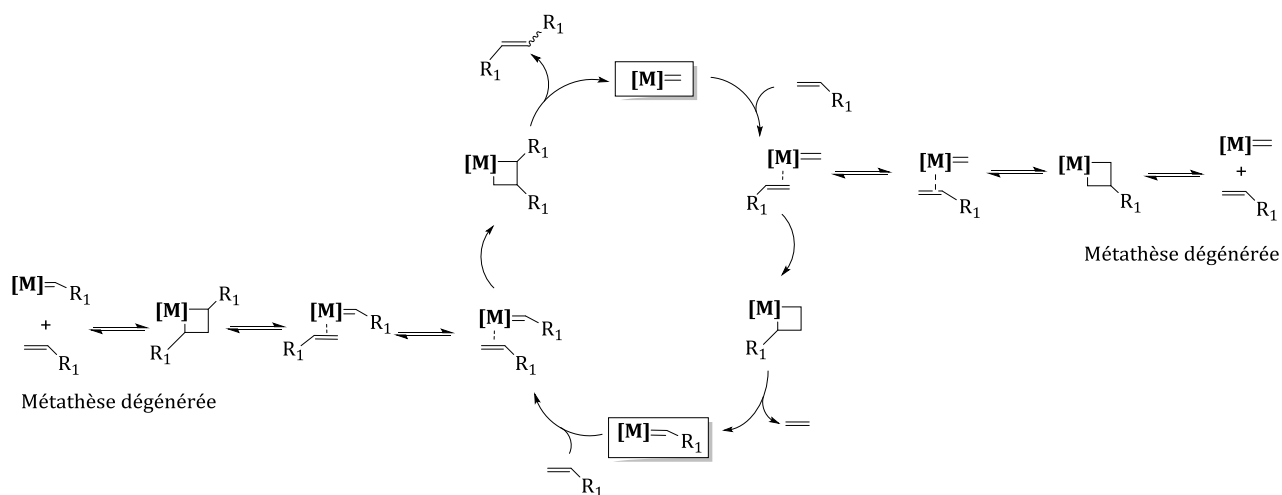


Figure 36. Etape de propagation du mécanisme de métathèse à partir des catalyseurs instables.

Par la suite, des études approfondies ont démontré que deux variantes du mécanisme étaient envisageables pour les catalyseurs ruthénium-alkylidène⁵⁸ lors de la coordination avec l'oléfine: une voie associative et une voie dissociative (Figure 37). Lors de la voie dissociative, le ligand tricyclohexylphosphine est déplacé pour former un intermédiaire comportant 16 électrons. Pour la voie associative, l'intermédiaire comporte 18 électrons. Des recherches ont prouvé que la voie dissociative est privilégiée à plus de 95%.

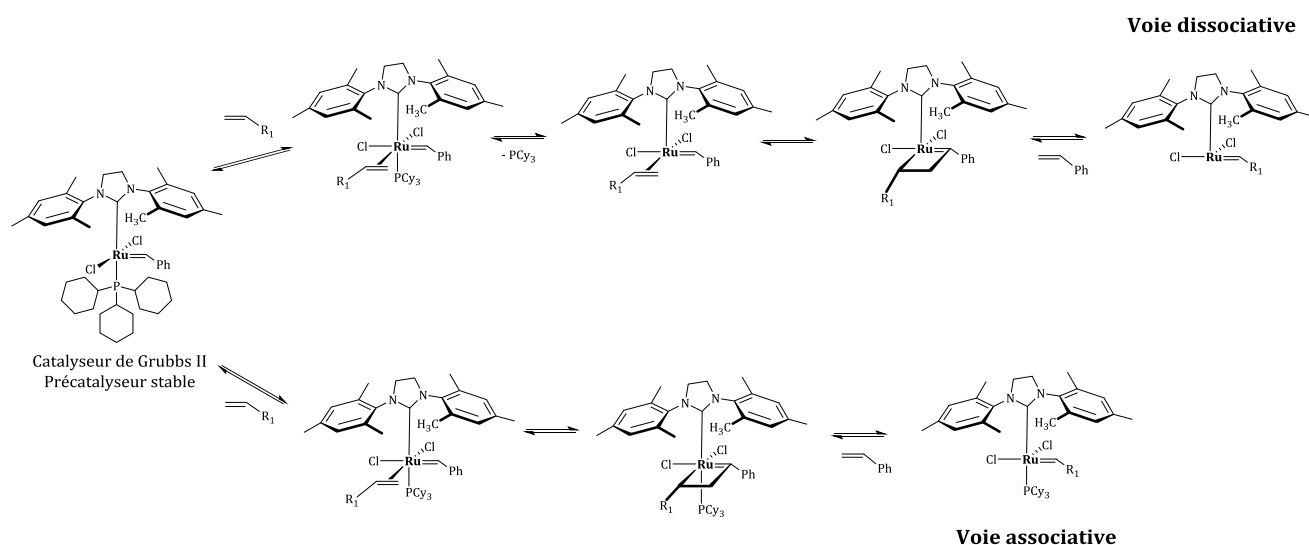


Figure 37. Mécanisme de formation par voie dissociative et associative.

Plusieurs études ont contribué à la compréhension de ce mécanisme complexe comme celles sur les catalyseurs à base de ruthénium de Grubbs qui étudient les intermédiaires et la cinétique de la réaction.⁵⁹⁻⁶¹

I.5.5. La métathèse croisée d'oléfines

Dans le cadre de notre thèse, nous nous intéresserons uniquement à la métathèse croisée d'oléfines. Par rapport aux autres variations de la métathèse d'oléfines (RCM, ROM), la métathèse croisée souffre d'un manque de sélectivité et de stéréosélectivité. En effet, la réaction entre deux oléfines conduit à un mélange de produits hétérodimériques et homodimériques sous la forme d'un mélange des deux isomères *E* et *Z* (Figure 38). A partir de deux oléfines disubstituées, le mélange de produits peut contenir jusqu'à 16 composés. La réaction entre deux oléfines terminales simplifie le mélange avec 4 composés homodimériques et 2 composés hétérodimériques.

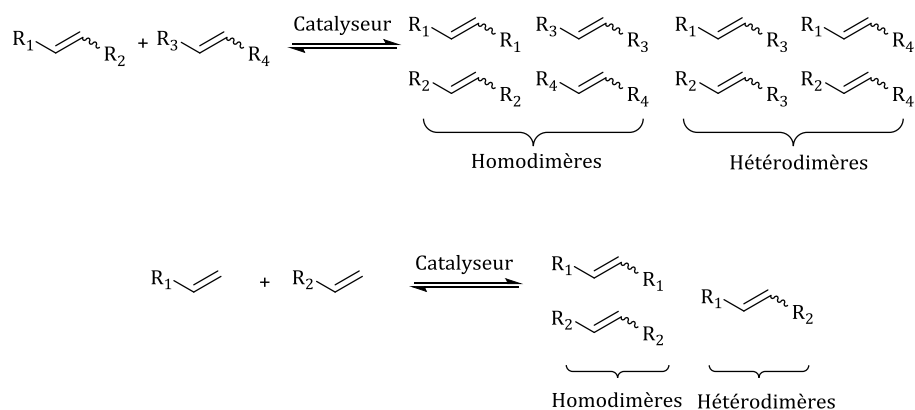


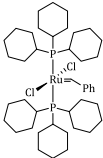
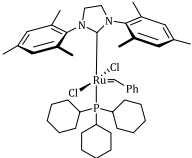
Figure 38. Produits issus de la réaction de métathèse croisée.

Le groupe de Grubbs a largement contribué à l'augmentation de la sélectivité de cette réaction en proposant un modèle permettant de prédire la sélectivité de la réaction de métathèse croisée en fonction des oléfines utilisées.⁶² Une première façon de classer les oléfines consiste à examiner leur capacité à homodimériser et la réactivité des homodimères formés. Ces études ont mené à distinguer quatre catégories d'oléfines :

- Augmentation de la réactivité ↑
- ❖ Les oléfines de types **I** homodimérisent rapidement ; les homodimères formés peuvent à leur tour réagir dans une réaction de CM.
 - ❖ Les oléfines de type **II** homodimérisent lentement ; les homodimères formés réagissent très difficilement dans une réaction de CM.
 - ❖ Les oléfines de types **III** ne subissent pas d'homodimérisation.
 - ❖ Les oléfines de types **IV** ne réagissent pas dans les réactions de CM.

Il existe un gradient de réactivité des oléfines allant des plus actives (type I) qui sont peu encombrées stériquement et riches en électrons, au moins actives (type IV) qui sont de plus en plus encombrées et pauvres en électrons. Le Tableau 2 présente la classification des oléfines en fonction du catalyseur utilisé.

Tableau 2. Classification des oléfines en fonction des catalyseurs utilisées.⁶²

Types d'oléfines		Catalyseur de Grubbs I	Catalyseur de Grubbs II
I	Oléfines terminales, allysilanes, alcools allyliques primaires, éthers, esters, esters de boronates allyliques, halogénures allyliques		
II	Styrène, alcools allyliques secondaires, dioxolanes vinyliques, boronates vinyliques		Oléfines terminales, alcools allyliques primaires, esters, esters de boronates allyliques, halogénures allyliques, styrènes (sans groupement large en ortho), phosphonates d'allyles, allysilanes, oxydes de phosphines allyliques, sulfures allyliques, amines allyliques N-protégées
III	Siloxanes vinyliques.		Styrènes (avec groupement large en ortho), acrylates, acrylamides, acides acryliques, acroléine, cétones vinyliques, alcools allyliques secondaires, alcools allyliques tertiaires non protégés, époxydes vinyliques
IV	Oléfines 1,1-disubstituées, carbonyles α - β -insaturées, cétones vinyliques, amines allyliques tertiaires N-protégées.		Oléfines 1,1-disubstituées, oléfines trisubstituées non volumineuse, phosphonates vinyliques, phénylvinylsulfone, alcools allyliques tertiaires protégés
			Oléfines nitroviniliques, alcools allyliques trisubstitués protégés

Trois règles sont données pour obtenir une réaction sélective :

- ❖ La réaction entre deux oléfines de type I conduit à un mélange de produits statistiques.
- ❖ La réaction entre deux oléfines du même type (hors type I) est non sélective.
- ❖ La réaction entre deux oléfines de catégories différentes est sélective.

Ces règles sont illustrées par plusieurs exemples. La réaction entre deux oléfines terminales (type I) conduit à un mélange de produits statistiques. En d'autres termes, le produit de métathèse croisée désiré est en équilibre avec les produits d'homodimérisation par le biais de la réaction de métathèse croisée secondaire. L'un des réactifs doit être ajouté en large excès pour favoriser le produit de métathèse croisée (Figure 39).

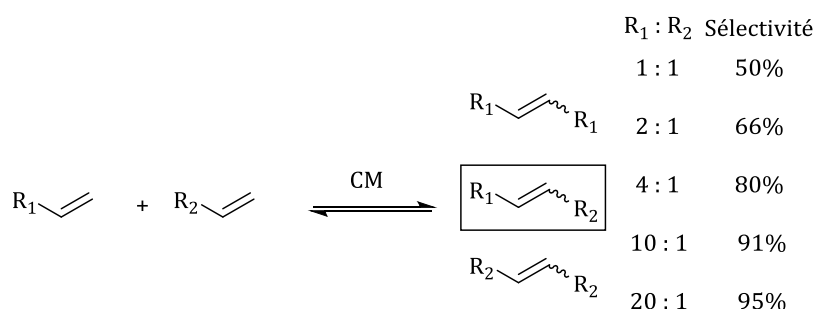


Figure 39. Réaction entre deux oléfines de types I conduisant à un mélange statistique.⁶²

Pour éviter ce mélange de produits statistiques, la réaction doit avoir lieu entre deux oléfines de catégories différentes avec un taux d'homodimérisation différents comme une réaction entre les types I/II ou I/III. L'oléfine de type I va former initialement des homodimères qui vont subir une seconde métathèse croisée avec les oléfines de types II/III qui eux n'homodimérisent pas et se trouvent donc en excès (Figure 40). La production d'éthylène au cours de la réaction a une importance majeure car en s'évaporant du milieu réactionnel il empêche la régénération des oléfines de départ et déplace l'équilibre vers la formation des produits.

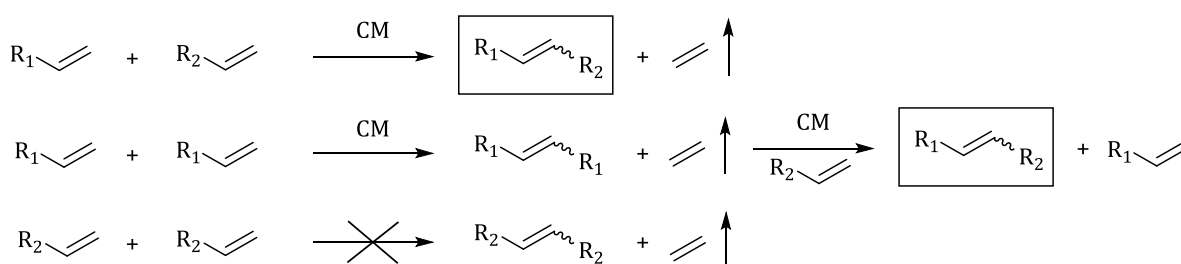


Figure 40. Réaction entre une oléfine de type I et une oléfine de type II ou III.⁶²

De plus, la réaction entre une oléfine de type I et une oléfine de type II ou III en présence du catalyseur de Grubbs de deuxième génération est non seulement sélective mais aussi stéréosélective ($E/Z > 20/1$).⁶³ Dans la Figure 41, un exemple de réaction est proposé. Il faut souligner que la stéréosélectivité de la réaction est déjà élevée pour des petites molécules et que cette stéréosélectivité sera d'autant meilleure lorsque la taille des molécules augmentera.

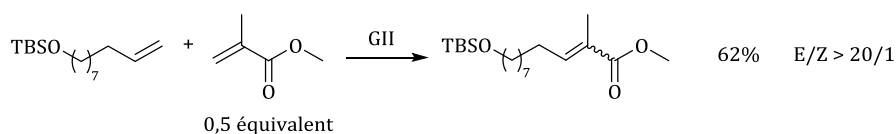


Figure 41. Réaction sélective et stéréosélective entre une oléfine de type I et une oléfine de type II.⁶³

La stéréochimie du composé final dépend de la configuration du métallacyclobutane intermédiaire (Figure 42). Pour les catalyseurs communs (catalyseur de Grubbs II et d'Hoveyda-Grubbs II) le composé de configuration *E* est le produit thermodynamique. En effet, la configuration *E* est plus favorable pour des raisons stériques mais plusieurs catalyseurs ont été récemment développés afin d'obtenir le composé *Z* sélectivement.⁶⁴

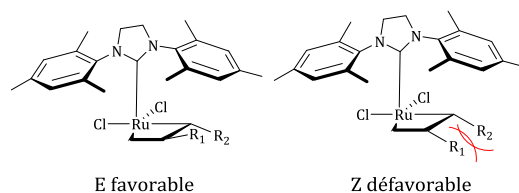


Figure 42. Configuration du métallacyclobutane intermédiaire.

En 2011, Lipshutz et al. ont apporté une amélioration importante à la réaction de métathèse croisée d'oléfines.⁶⁵ Ils ont utilisé du CuI comme co-catalyseur avec des augmentations importantes du rendement et une augmentation de la rapidité de la réaction. Le CuI a montré à la fois un effet stabilisant sur le catalyseur grâce aux ions iodures mais également une fonction de capteur de phosphine avec le Cu(I). Plusieurs conditions ont été testées avec différents sels de cuivre (CuCN, CuCl, CuBr, CuI), différents solvants (dichlorométhane, THF, toluène, diéthyl éther) et différentes concentrations. Dans la Figure 43, un exemple de réaction suivie par RMN-¹H est décrit. Le rendement est de 43% sans CuI et augmente à 85% après ajout de CuI.

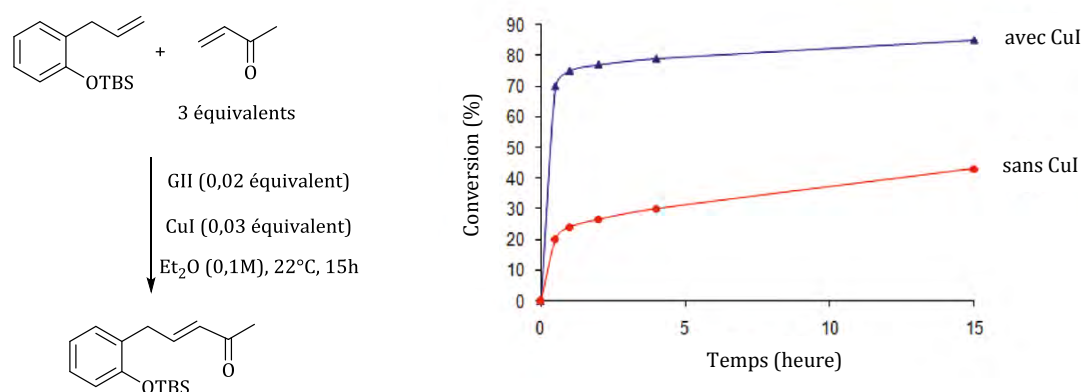


Figure 43. Réaction de métathèse croisée d'oléfines avec ajout de CuI.⁶⁵

Une optimisation de cette même réaction est reportée dans le Tableau 3. Les conditions sont optimales avec ajout de CuI dans le diéthyl éther à 35°C (entrée 10). L'augmentation du nombre d'équivalents du co-catalyseur et du catalyseur affecte peu le rendement (entrées 2 et 4). Par contre, la concentration du milieu réactionnel joue un rôle important (entrées 7 et 8). Ces conditions expérimentales ont été appliquées à nos composés en cours de thèse et ont montré des résultats impressionnants (voir Chapitre IV).

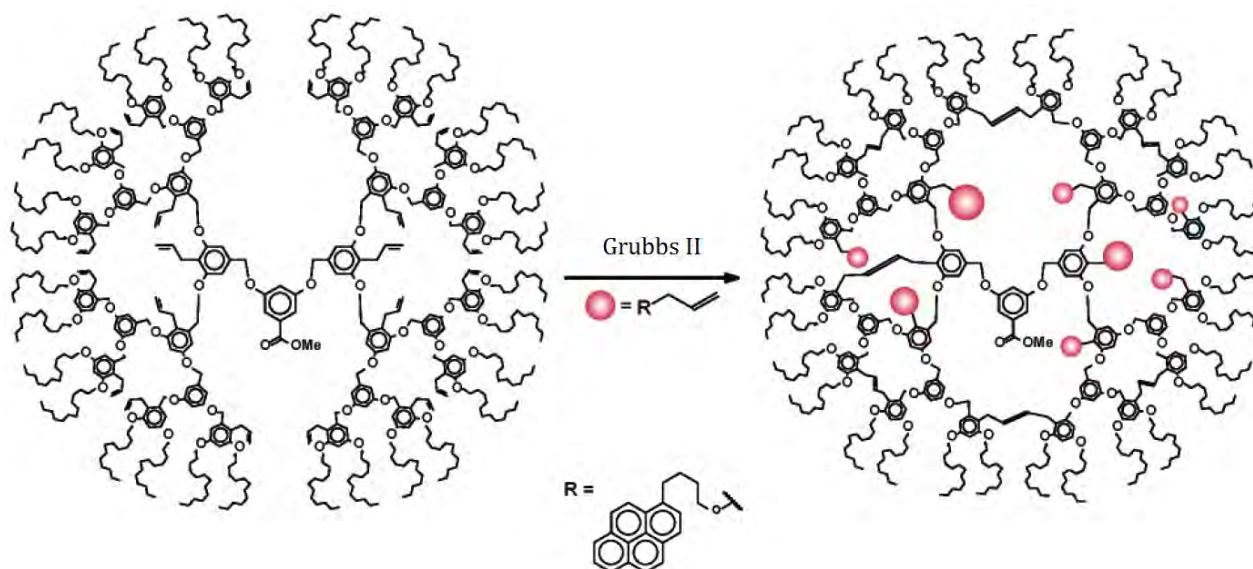
Tableau 3. Optimisation de la réaction de métathèse croisée d'oléfines.⁶⁵

Entrée	Co-catalyseur	Solvant	Conditions	Rendement
1	CuBr (0,03 eq)	CH ₂ Cl ₂ (0,5 M)	GII (0,02 eq), 22°C, 15h	43%
2	CuI (0,03 eq)	CH ₂ Cl ₂ (0,5 M)	GII (0,02 eq), 22°C, 15h	64%
3	/	CH ₂ Cl ₂ (0,5 M)	GII (0,02 eq), 22°C, 15h	45%
4	CuI (0,06 eq)	CH ₂ Cl ₂ (0,5 M)	GII (0,02 eq), 22°C, 15h	63%
5	CuI (0,03 eq)	Toluène (0,5 M)	GII (0,02 eq), 22°C, 15h	64%
6	CuI (0,03 eq)	THF (0,5 M)	GII (0,02 eq), 22°C, 15h	70%
7	CuI (0,03 eq)	Et ₂ O (0,5 M)	GII (0,02 eq), 22°C, 15h	71%
8	CuI (0,03 eq)	Et ₂ O (0,1 M)	GII (0,02 eq), 22°C, 15h	85%
9	/	Et ₂ O (0,1 M)	GII (0,02 eq), 22°C, 15h	43%
10	CuI (0,03 eq)	Et₂O (0,5 M)	GII (0,02 eq), 35°C, 3h	>99%
11	/	Et ₂ O (0,5 M)	GII (0,02 eq), 35°C, 3h	57%

I.5.6. Applications de la métathèse d'oléfines

Les applications de la réaction de métathèse d'oléfines sont multiples. D'une manière générale, les cinq catégories de la métathèse sont largement utilisées dans les synthèses totales de produits naturels⁶⁶ et sont devenues une alternative intéressante aux réactions de couplage au palladium par exemple (réactions de Suzuki-Miyaura ou de Stille). Cette réaction est également utilisée dans la fonctionnalisation de protéines⁶⁷ ou la synthèse de polymères.⁶⁸⁻⁷¹

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la métathèse d'oléfines appliquée à la chimie des dendrimères⁷²⁻⁷⁵ et aux composés liquides-cristallins.⁷⁶⁻⁷⁹ Dans la Figure 44, la métathèse croisée d'oléfines est appliquée pour la synthèse de dendrimère. Le catalyseur de Grubbs II permet des réactions intermoléculaires avec un dérivé du pyrène, mais également des réactions intramoléculaires entre les doubles liaisons présentes sur le dendrimère.

**Figure 44. Utilisation de la métathèse croisée d'oléfines dans la fonctionnalisation de dendrimères.⁷⁴**

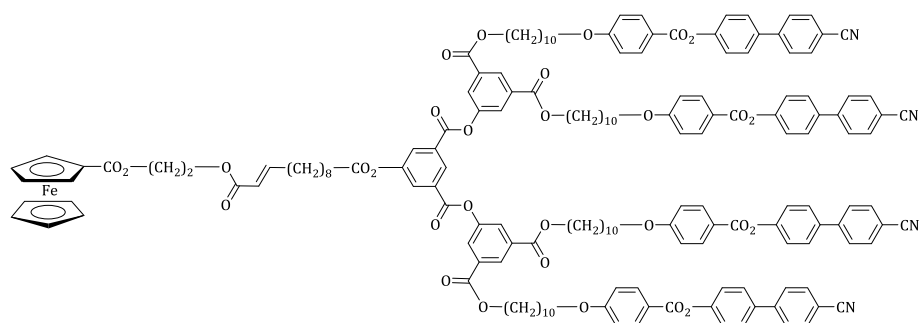


Figure 46. Utilisation de la métathèse croisée d'oléfines dans la synthèse de cristaux liquides.⁷⁸

I.6. Conclusion

Cette introduction a permis de présenter les différents domaines de recherches qui jouent un rôle essentiel à l'aboutissement de notre thèse : les dendrimères liquides-cristallins, le fullerène et la réaction de métathèse croisée d'oléfines. Bien entendu, il est impossible de recenser tous les travaux relatifs à ces sujets de recherches mais cette introduction permet d'entrevoir leurs utilisations.

Le terme « cristaux liquides » est de nos jours utilisé et connu de tous grâce à leurs utilisations dans les écrans plats LCD (liquid crystal display). Néanmoins, ces composés offrent un domaine d'applications très varié. Ils sont couramment utilisés dans la cosmétologie (démaquillant, crème), la pharmacologie ou encore dans la sécurisation des billets de banques. Concernant le fullerène, les applications restent, pour le moment, cantonnées à la recherche fondamentale. Cependant, les résultats prometteurs dans les cellules solaires⁸⁰ ou encore en médecine⁸¹ laissent envisager des applications potentielles.

De manière beaucoup plus ciblé, une courte introduction sera abordée en début de chaque chapitre afin de présenter des composés se rapprochant au plus près de nos travaux.

II. But du travail

Nos travaux portent sur la conception de dendrimères liquides-cristallins qui est l'axe central de notre groupe, plus précisément, sur les fullérodendrimères liquides-cristallins. En effet, le fullerène est depuis quelques années beaucoup utilisé dans le groupe pour ses nombreuses propriétés et les opportunités d'innovations et d'applications qu'il offre une fois combiné aux dendrimères liquides-cristallins. L'objectif est d'augmenter le nombre d'unités C_{60} sur les molécules tout en conservant les propriétés mésomorphes. Durant notre thèse, nous avons synthétisé plusieurs bisfullérènes, mais également les monofullérènes et malonates correspondants afin de mieux se rendre compte de l'impact d'un ou deux fullerènes sur la formation et la structure des mésophases. La métathèse croisée d'oléfines sera utilisée comme étape clé dans la synthèse de ces nouveaux composés mésomorphes.

D'une manière générale, chaque chapitre correspond à la synthèse d'une famille avec un dendrimère donné. Trois dendrimères ont été choisis : les dendrimères poly(arylesters) fonctionnalisés par des groupements cyanobiphényles, les dendrimères poly(benzyléthers) et les dendrimères nématiques chiraux. Deux chapitres correspondent également à la conception de composés *Janus*.

La structure que nous avons sélectionnée sera identique tout au long de la thèse. Dans un premier temps, des oléfines constituées de dendrimères mésomorphes et d'une unité C_{60} seront synthétisées. Puis, ces molécules seront combinées grâce à la réaction de métathèse croisée d'oléfines afin d'obtenir la molécule finale composée de deux unités C_{60} reliées par une double liaison (Figure 47).

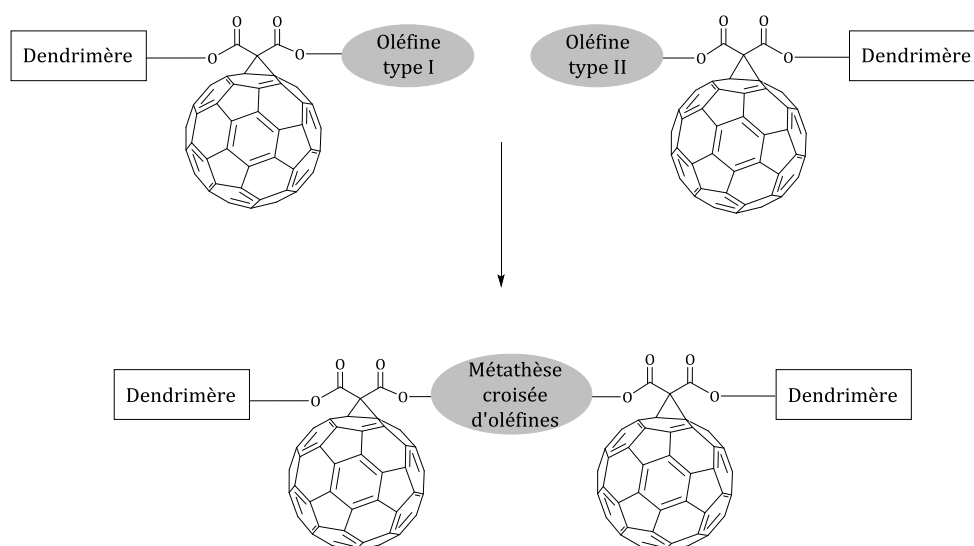


Figure 47. Structure schématique des molécules cibles.

III. Synthèses de bisfullerènes liquides-cristallins : dendrimères poly(arylesters)

III.1. But du travail

Le but de notre travail est de synthétiser des bisfullerènes afin de comprendre et d'exploiter les modifications que le C₆₀ apporte sur les propriétés liquides-cristallines. Dans ce chapitre, des dendrimères cyanobiphényles ont été utilisés comme promoteur du mésomorphisme car ils permettent d'obtenir des phases smectiques en raison des arrangements antiparallèles des unités cyanobiphényles.

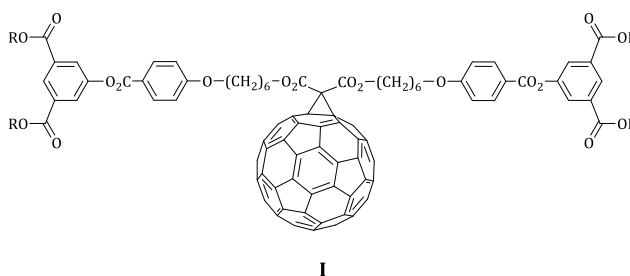
Aucun bisfullerène dérivé des dendrimères cyanobiphényles n'a été synthétisé. Par contre, des monofullerènes ont déjà été étudiés. En 2007,⁸² l'influence du fullerène sur les propriétés mésomorphes a été décrite jusqu'à la quatrième génération de dendrimère cyanobiphényle (Figure 48). Les fullérodendrimères ont été obtenus à partir des malonates correspondants par réaction de Bingel.⁷ Pour le dendrimère de première génération **I**, l'influence du fullerène est importante car la phase nématique du malonate correspondant a été remplacée par une phase smectique A pour le composé avec un C₆₀. De plus, la température d'isotropisation est abaissée lors de l'ajout du fullerène. Pour les générations supérieures, l'influence est moindre car le fullerène est enfoui dans les dendrimères.

Les propriétés mésomorphes des composés **I** à **IV** ainsi que celles de leurs malonates correspondants **I_{mal}** à **IV_{mal}** sont répertoriées dans le Tableau 4.

Tableau 4. Températures et enthalpies de transition des composés I à IV et de leurs malonates correspondants.

Composés	T _g [°C]	Transitions	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
I_{mal}	<i>c</i>	N → I	201 ^a	5
I	48	SmA → I	179	18
II_{mal}	46	SmA → N	196 ^a	21 ^b
		N → I	202 ^a	
II	<i>c</i>	SmA → N	183	16 ^b
		N → I	184	
III_{mal}	<i>c</i>	SmA → I	232	56
III	<i>c</i>	SmA → I	212	57
IV_{mal}	<i>c</i>	SmA → I	259	198
IV	<i>c</i>	SmA → I	252 ^a	195

T_g : température de transition vitreuse ; I : liquide isotrope ; SmA : phase smectique A ; N : phase nématique. Toutes les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement. ^a température déterminée au premier chauffage ; ^b enthalpie globale ; *c* non détecté.



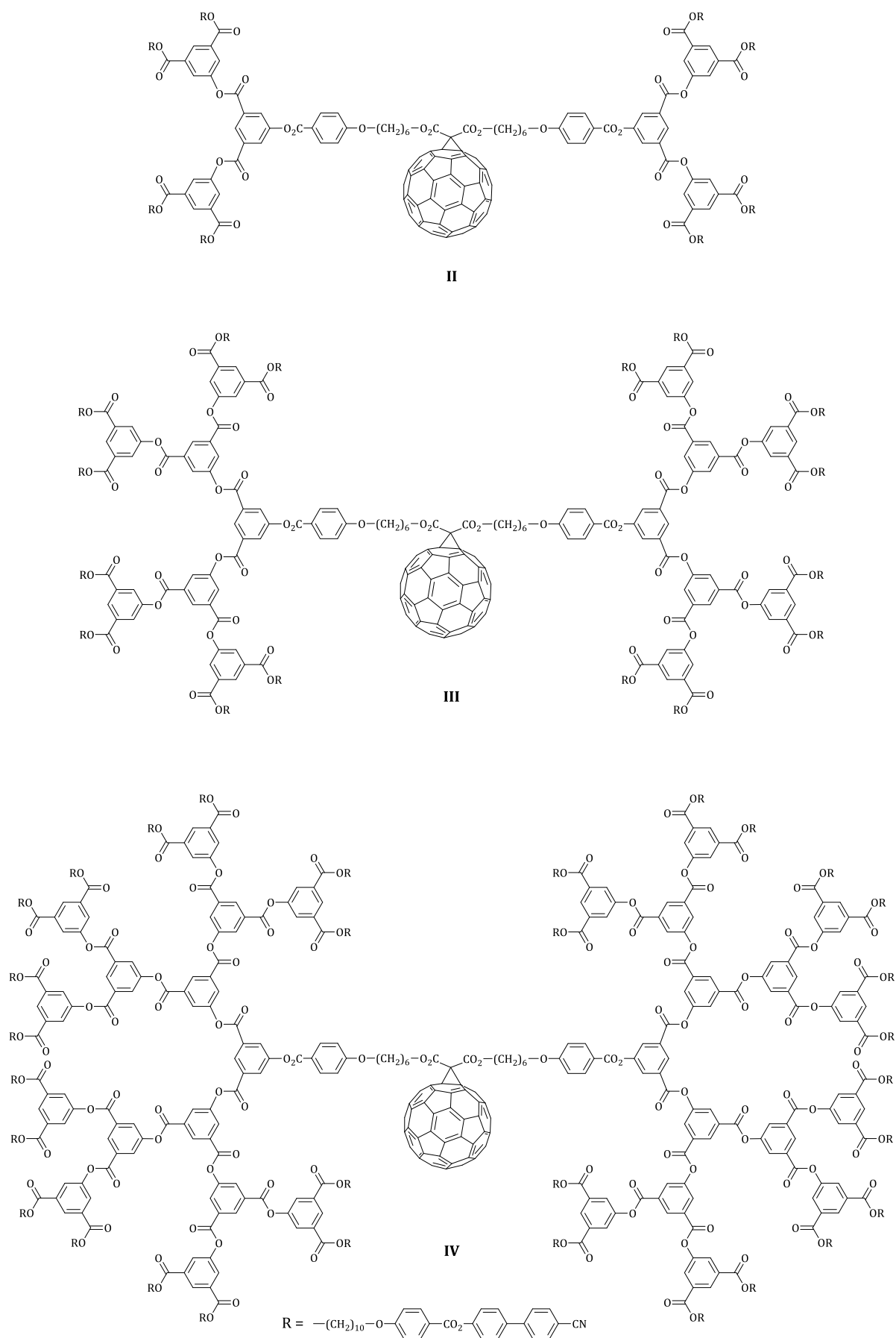
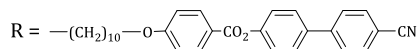
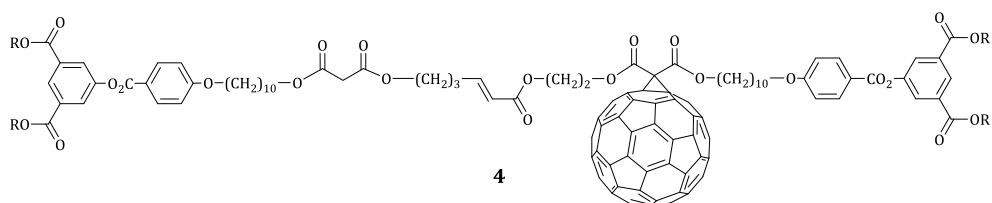
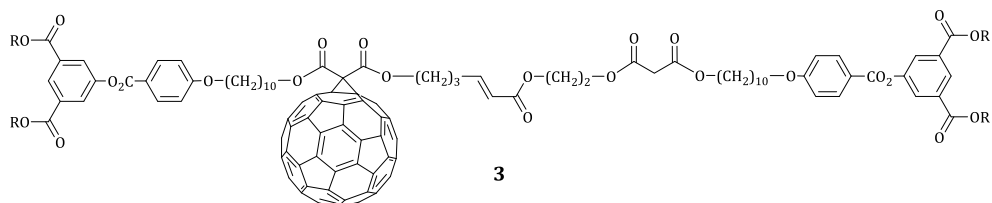
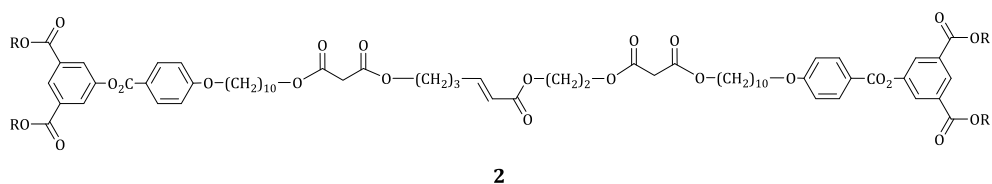
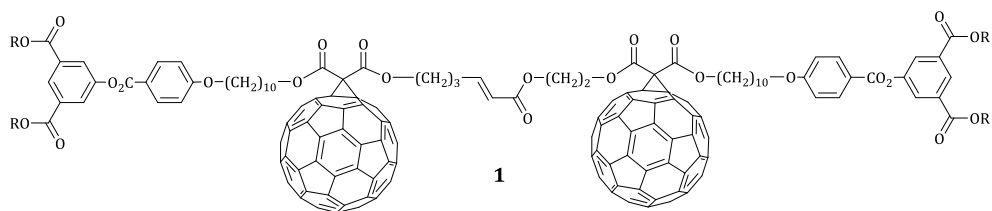


Figure 48. Monofullerènes issus des dendrimères cyanobiphényles.⁸²

La métathèse croisée d'oléfines a été utilisée pour synthétiser les bisfullerènes **1** et **5** (Figure 49). Les première et deuxième générations de dendrimère ont été privilégiées car elles permettent une meilleure mise en évidence de l'influence du fullerène. Pour la première génération de dendrimère, le bismalonate **2** et les monofullerènes **3** et **4** ont également été synthétisés afin de pouvoir comparer les propriétés thermiques. Pour la deuxième génération de dendrimère, seul le bismalonate **6** a été préparé.



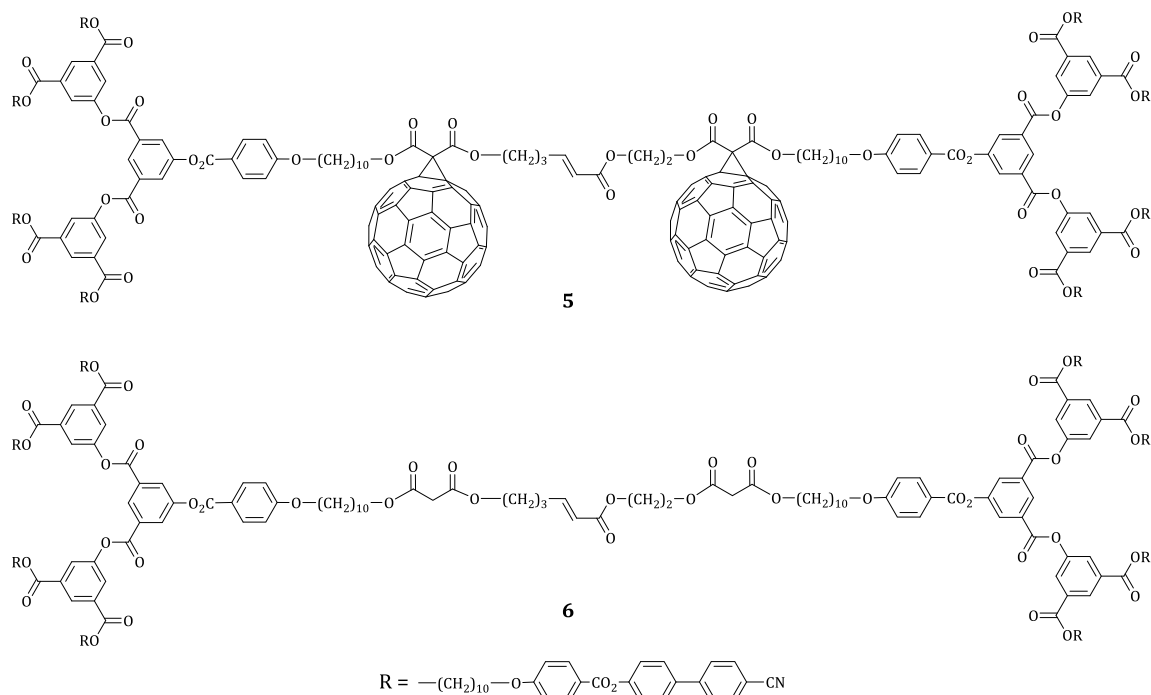


Figure 49. Molécules cibles synthétisées avec les dendrimères cyanobiphényles par métathèse croisée d'oléfines.

III.2. Synthèse du dendrimère poly(arylester)

III.2.1. Synthèse du mésogène

La synthèse du mésogène a été décrite dans la littérature en 2001.⁸³ La caractéristique principale de ce dendron est la présence d'une unité cyanobiphényle en bout de chaîne qui favorise la formation de la phase smectique A. La première étape est une éthérification de Williamson entre l'acide 4-hydroxybenzoïque **7** et le 10-bromodécanol en présence d'hydroxyde de sodium (NaOH) dans l'éthanol à reflux afin d'obtenir le composé **8**. Une estérification avec le 4-hydroxycyanobiphényle en présence de 4-(diméthylamino)pyridine *para*-toluènesulfonate (DPTS) et de *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) dans du dichlorométhane sec permet d'obtenir le mésogène cyanobiphényle **9** (Schéma 1).

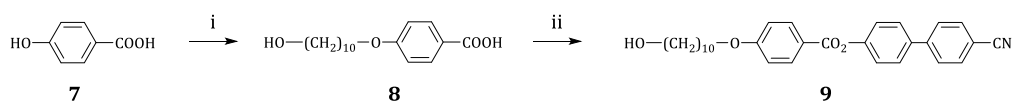


Schéma 1. Synthèse du mésogène **9**. Réactifs et conditions : i) 10-bromodécanol, NaOH 4N, EtOH, reflux, 24h, 57% ; ii) 4-hydroxycyanobiphényle, DCC, DPTS, CH₂Cl₂ sec, ta, 1 nuit, 72%.

III.2.2. Synthèse du dendrimère de première génération

Cette synthèse utilise une méthode convergente qui consiste à assembler les dendrimères de la périphérie vers le cœur : le mésogène **9** est rattaché à un cœur multifonctionnel, qui en l'occurrence est un diacide, grâce à une estérification avec de la DCC et du DPTS pour obtenir le dendrimère de première génération.

Afin d'obtenir la première génération du dendrimère, il est nécessaire de synthétiser le cœur multifonctionnel **12** (Schéma 2) : les groupements phénoliques et acides carboxyliques de l'acide 5-hydroxyisophthalique **10** sont protégés avec le chlorure de tert-butyl-diméthylsilyle (TBDMSCl) en présence de diméthylaminopyridine (DMAP) et de triéthylamine (Et_3N) dans du dichlorométhane sec pour donner le 5-(tert-butyldiméthylsiloxy)isophthalate de bis(tert-butyldiméthylsilyle) **11**. Les groupements esters sont ensuite sélectivement hydrolysés avec de l'acide acétique glacial dans un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ (1/1) pour donner le composé **12**.

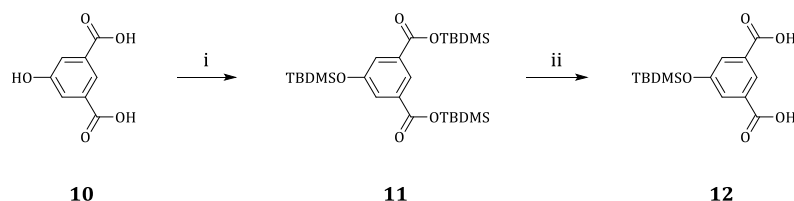


Schéma 2. Synthèse du cœur multifonctionnel **12. Réactifs et conditions : i) TBDMSCl, DMAP, Et_3N , CH_2Cl_2 sec, ta, 1 nuit, 90% ; ii) acide acétique glacial, $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ (1/1), ta, 3h, 89%.**

Une double réaction d'estérification entre le diacide **12** et le mésogène **9** en présence de DPTS, DCC dans du dichlorométhane sec donne le dendrimère protégé de première génération **13** (Schéma 3). La déprotection de la fonction phénol a ensuite lieu en présence de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7 \text{H}_2\text{O}$ dans un mélange $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ (5/1) à 50°C pendant 20 heures et conduit au dendrimère de première génération **14**.

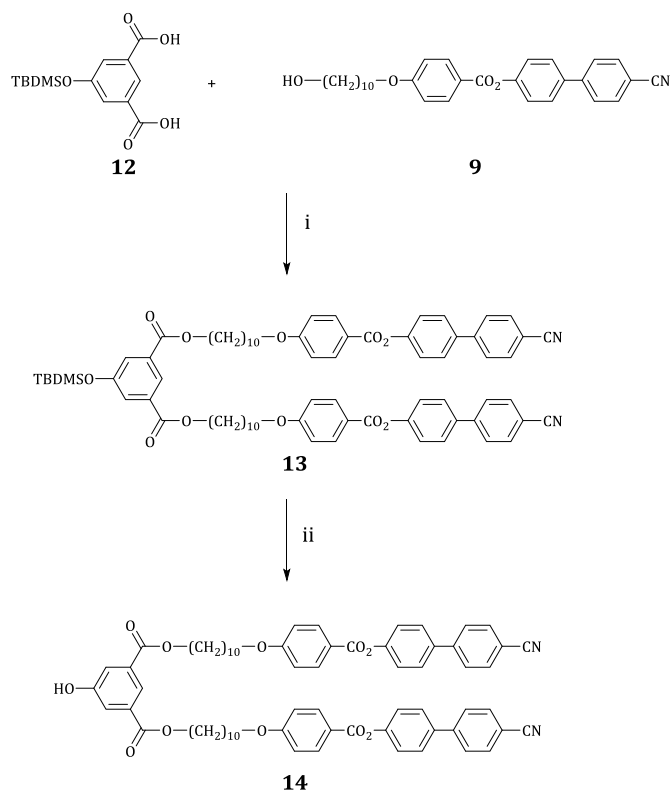


Schéma 3. Synthèse du dendrimère de première génération **14. Réactifs et conditions : i) DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, ta, 1 nuit, 90% ; ii) $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ (5/1), 50°C , 20h, 99%.**

III.2.3. Synthèse du dendrimère de deuxième génération

Une double réaction d'estérification entre le diacide **12** et le phénol **14** en présence de DPTS, DCC dans du dichlorométhane sec donne le dendrimère protégé de deuxième génération **15** (Schéma 4). La déprotection de la fonction phénol a ensuite lieu en présence de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7 \text{ H}_2\text{O}$ dans un mélange THF/ H_2O (5/1) à 50°C pendant 20 heures et conduit au dendrimère de deuxième génération **16**.

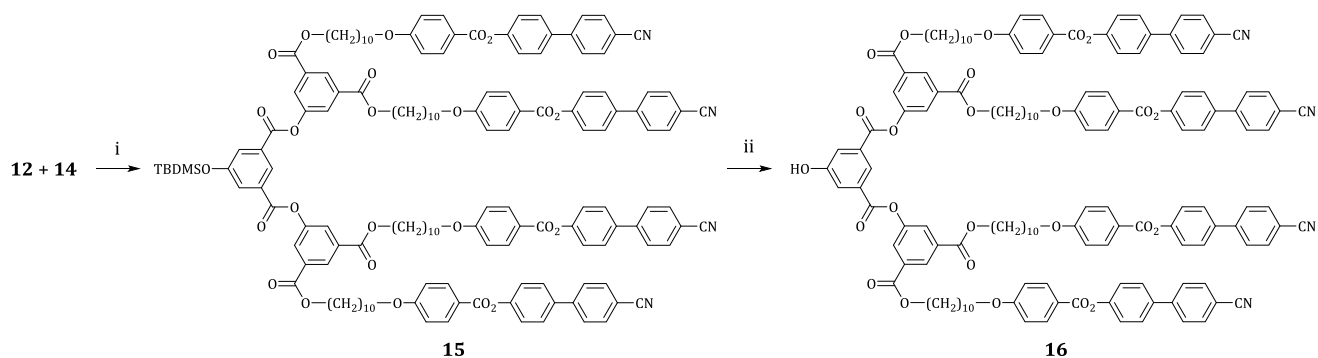


Schéma 4. Synthèse du dendrimère de deuxième génération **16**. Réactifs et conditions : i) DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, ta, 1 nuit, 94% ; ii) $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{-}7 \text{ H}_2\text{O}$, THF/ H_2O (5/1), 50°C, 20h, 99%.

III.3. Synthèse des oléfines

III.3.1. Synthèse des oléfines de première génération

Une estérification entre le dendrimère de première génération **14** et le composé **8** en présence de DCC et de DPTS dans le dichlorométhane sec conduit au composé portant une chaîne aliphatique **17** (Schéma 5). L'ouverture de l'acide de Meldrum dans du toluène sec permet d'obtenir le malonate **18**.

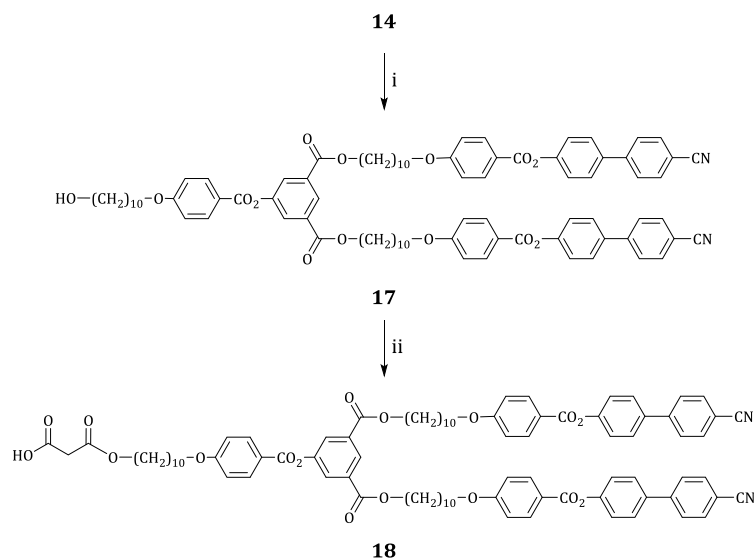


Schéma 5. Synthèse du malonate **18**. Réactifs et conditions : i) composé **8**, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, ta, 1 nuit, 89% ; ii) acide de Meldrum, toluène sec, 65°C, 24h, 98%.

Une estérification entre l'acide **18** et le 4-pentèn-1-ol en présence de DPTS et DCC dans du CH_2Cl_2 sec conduit à l'oléfine **19**. De même, la réaction entre **18** et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle conduit à l'oléfine **20**. Finalement, le fullerène est additionné dans les conditions de Bingel entre les malonates **19** et **20** et du C_{60} en présence de DBU et d'iode dans du toluène sec conduisant aux fullérodendrimères **21** et **22** (Schéma 6).

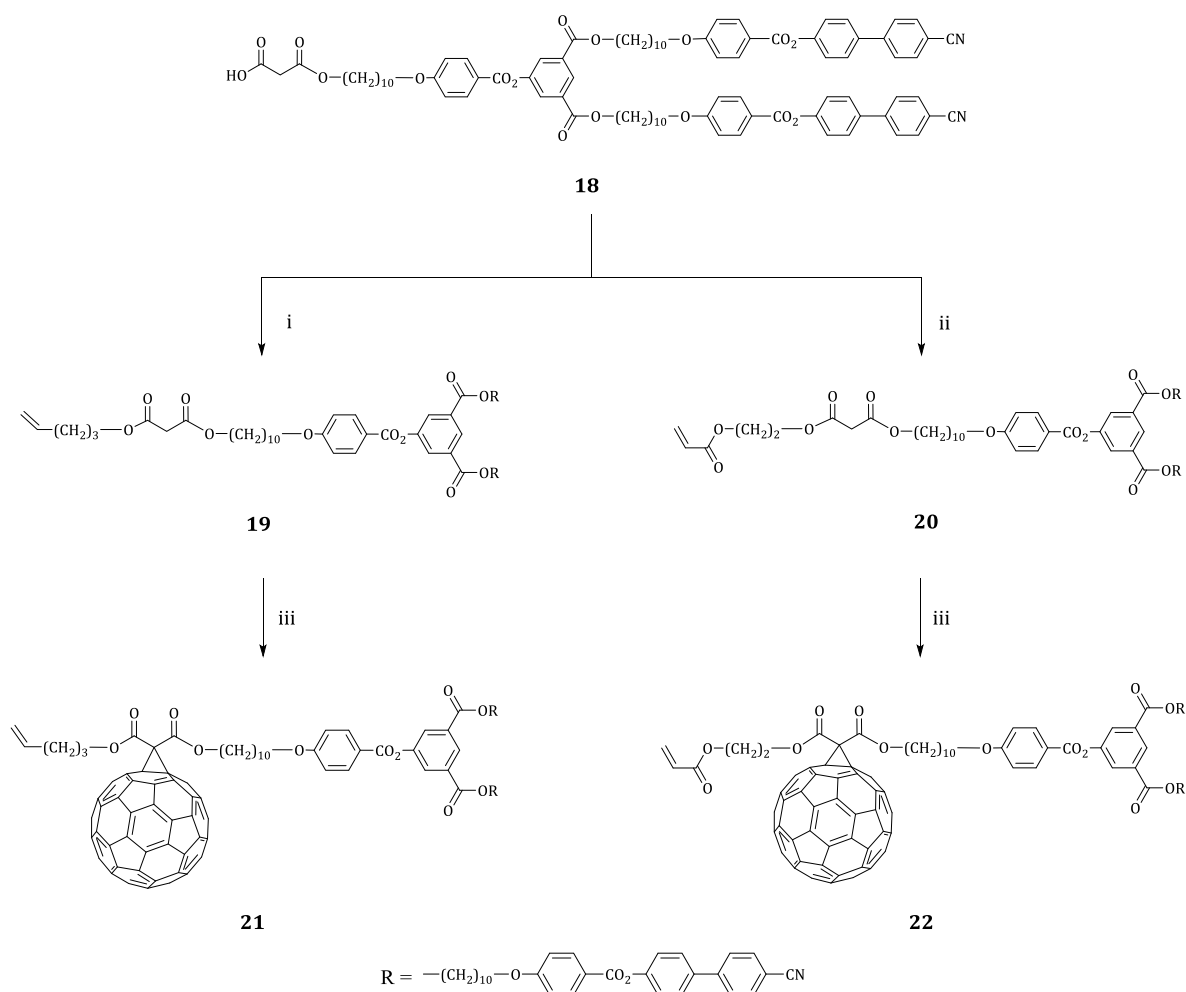


Schéma 6. Synthèses des oléfines avec le dendrimère de première génération. Réactifs et conditions : i) 4-pentèn-1-ol, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , ta, 20h, 86% ; ii) acrylate de 2-hydroxyéthyle, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , ta, 20h, 71% ; iii) C_{60} , I_2 , DBU, toluène, ta, 4h, 59% (21**) et 62% (**22**).**

La purification des produits **21** et **22** nécessite l'utilisation d'une colonne d'exclusion stérique SEC (Biorad SX1, toluène) qui permet une séparation en fonction du volume hydrodynamique des molécules. En effet, en plus du composé désiré, des bis-adduits sont également obtenus. Cette technique permet d'isoler successivement le mélange de bis-adduits, le mono-adduit désiré et finalement le C_{60} n'ayant pas réagi (Figure 50).

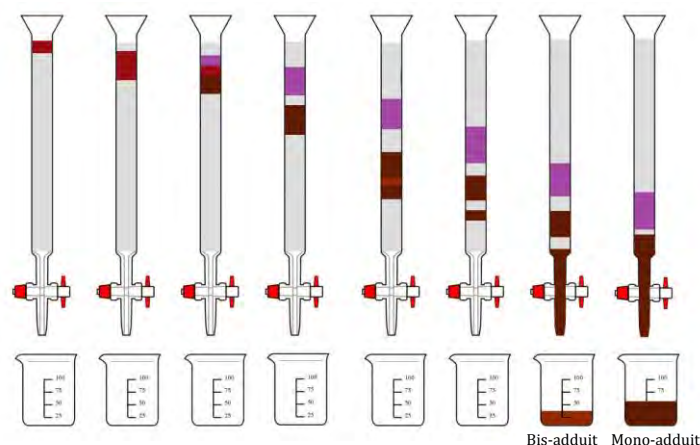


Figure 50. Purification d'une réaction de Bingel par colonne d'exclusion stérique.

III.3.2. Synthèse des oléfines de deuxième génération

Une estérification entre le dendrimère de deuxième génération **16** et le composé **8** en présence de DCC et de DPTS dans le dichlorométhane sec conduit au composé **23** portant une chaîne aliphatique (Schéma 7). L'acide **24** est obtenu par ouverture de l'acide de Meldrum dans le toluène.

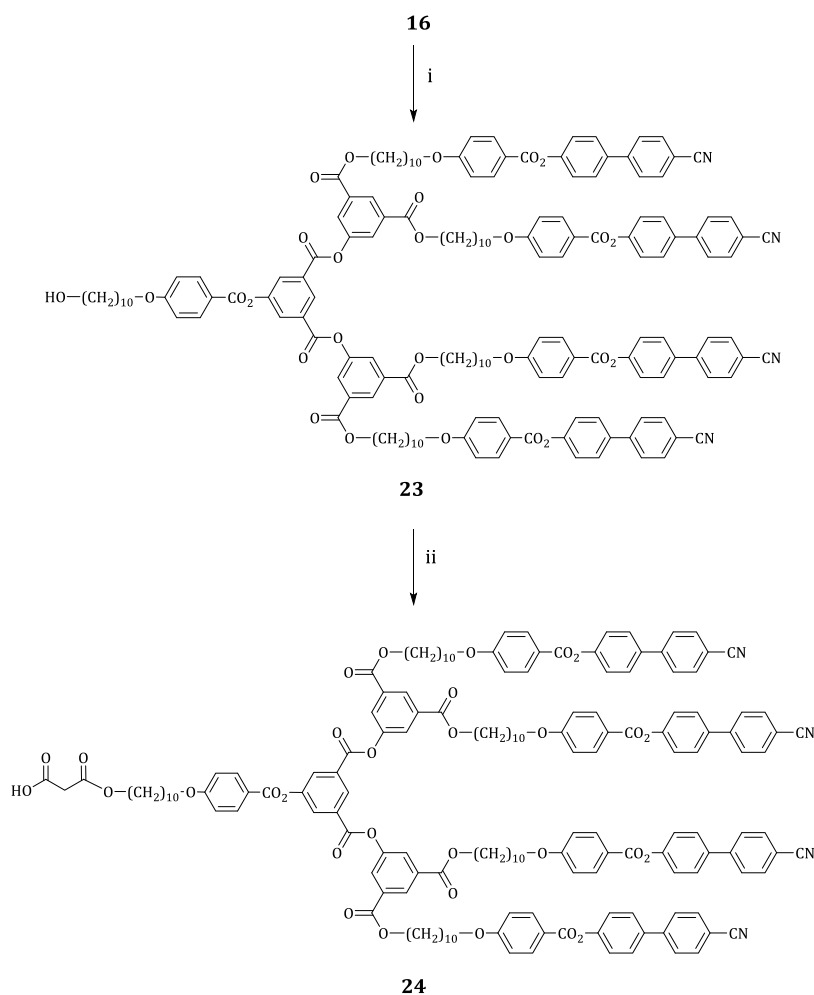


Schéma 7. Synthèse du malonate **24**. Réactifs et conditions : i) composé **8**, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, ta, 1 nuit, 79% ; ii) acide de Meldrum, toluène sec, 65°C, 24h, 98%.

Une estérification entre l'acide **24** et le 4-pentèn-1-ol en présence de DPTS et DCC dans du CH_2Cl_2 sec conduit à l'oléfine **25** (Schéma 8). De même, la réaction entre **24** et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle conduit à l'oléfine **26**. Finalement, le fullerène est additionné dans les conditions de Bingel entre les malonates **25** et **26** et du C_{60} en présence de DBU et d'iode dans du toluène sec conduisant aux fullérodendrimères **27** et **28**.

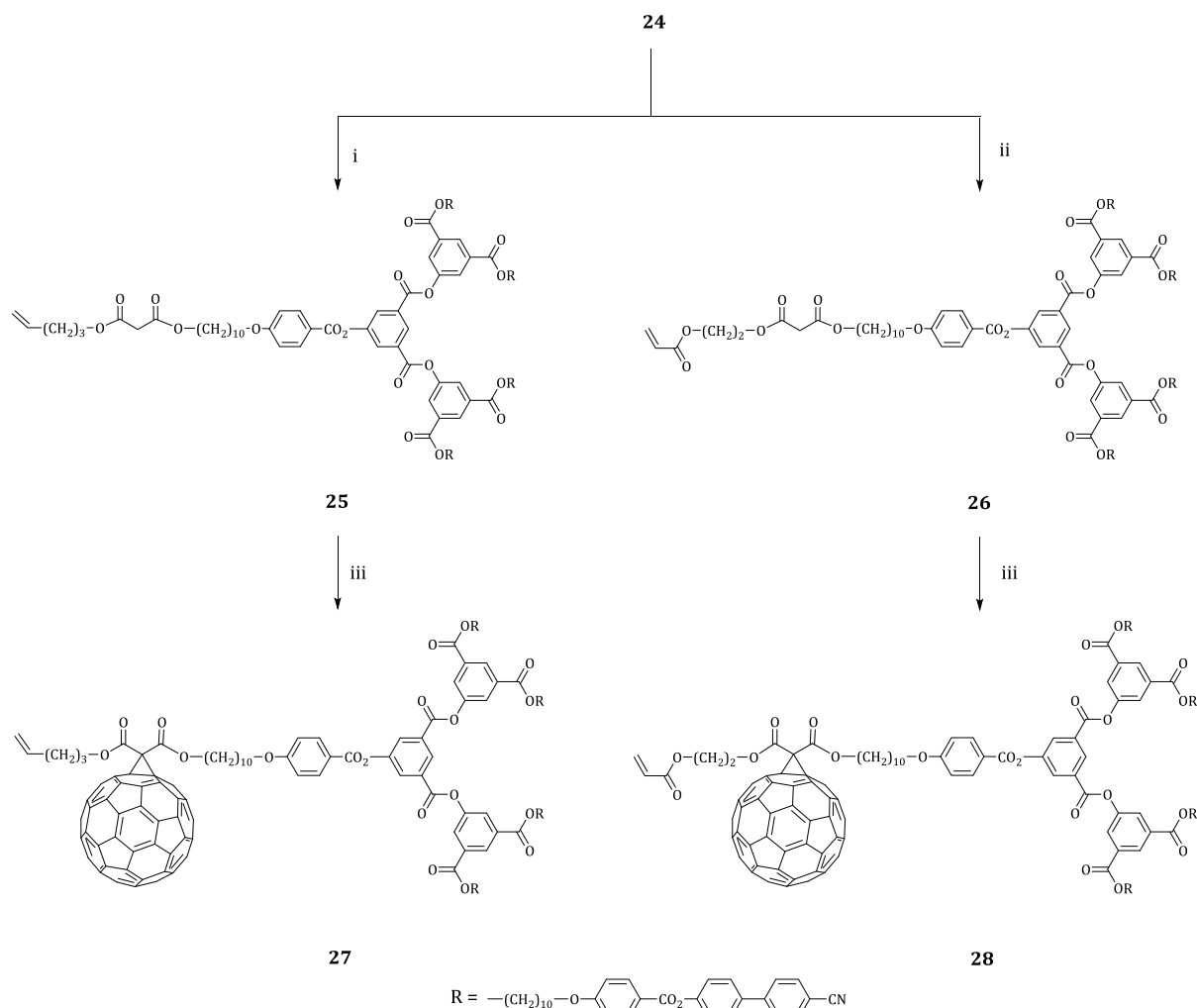


Schéma 8. Synthèse des oléfines avec le dendrimère de deuxième génération. Réactifs et conditions : i) 4-pentèn-1-ol, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , ta, 20h, 77% ; ii) acrylate de 2-hydroxyéthyle, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , ta, 20h, 67% ; iii) C_{60} , I₂, DBU, toluène, ta, 4h, 24% (**27**) et 30% (**28**).

III.4. Fonctionnalisation par métathèse croisée d'oléfines

III.4.1. Conditions générales

Pour rappel, la réaction de métathèse croisée entre une oléfine de type I (oléfine terminale) et une oléfine de type II (oléfine insaturée déficiente en électrons) donne sélectivement le composé de configuration *E* en accord avec les règles de Grubbs.⁶² Il est possible de vérifier cette sélectivité grâce aux constantes de couplage en RMN du proton (voir caractérisation). Mais ces règles affirment également que les oléfines du type I homodimérisent rapidement et que les

oléfines du type II homodimérisent, bien que lentement, également : il y a donc potentiellement trois réactions concurrentes (Figure 51).

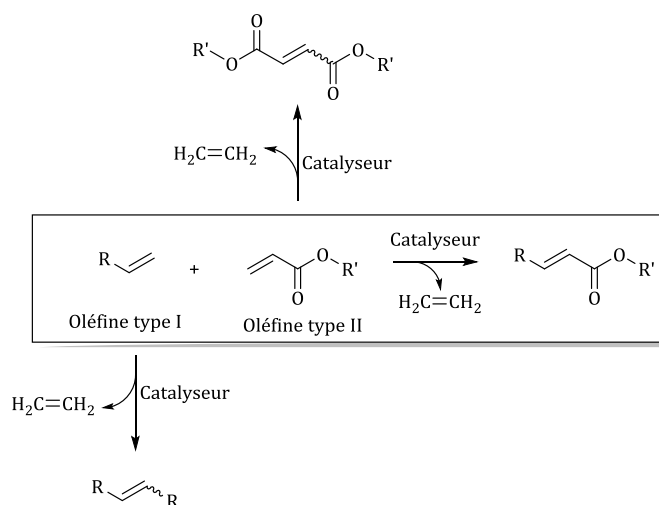
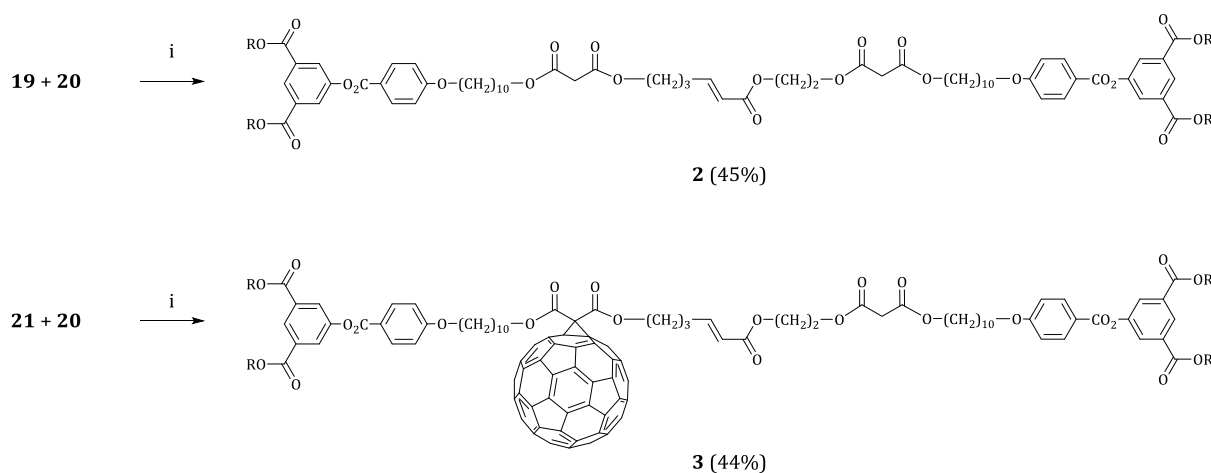


Figure 51. Réactions de métathèse concurrentes.

Les deux types de réactions d'homodimérisation ont été étudiés. Il s'est avéré que celle de type II ne rentre pas en compétition avec la métathèse croisée, mais celle de type I est un concurrent réel. Pour favoriser la réaction de métathèse croisée par rapport aux dimérisations, l'oléfine de type II est ajoutée en excès (entre 1,2 et 1,5 équivalents).

III.4.2. Dendrimère de première génération

Les oléfines **19** à **22** ont été utilisées pour synthétiser les quatre produits de métathèse croisée suivants (Schéma 9) : Le produit sans fullerène **2**, les monofullerènes **3** et **4** et le bisfullerène **1**. Les réactions ont lieu dans le dichlorométhane sec à reflux pendant 24 heures avec 0,1 équivalent de catalyseur de Grubbs de deuxième génération. L'oléfine de type II est ajoutée en excès (entre 1,2 et 1,5 équivalent) pour favoriser cette réaction au détriment des dimérisations.



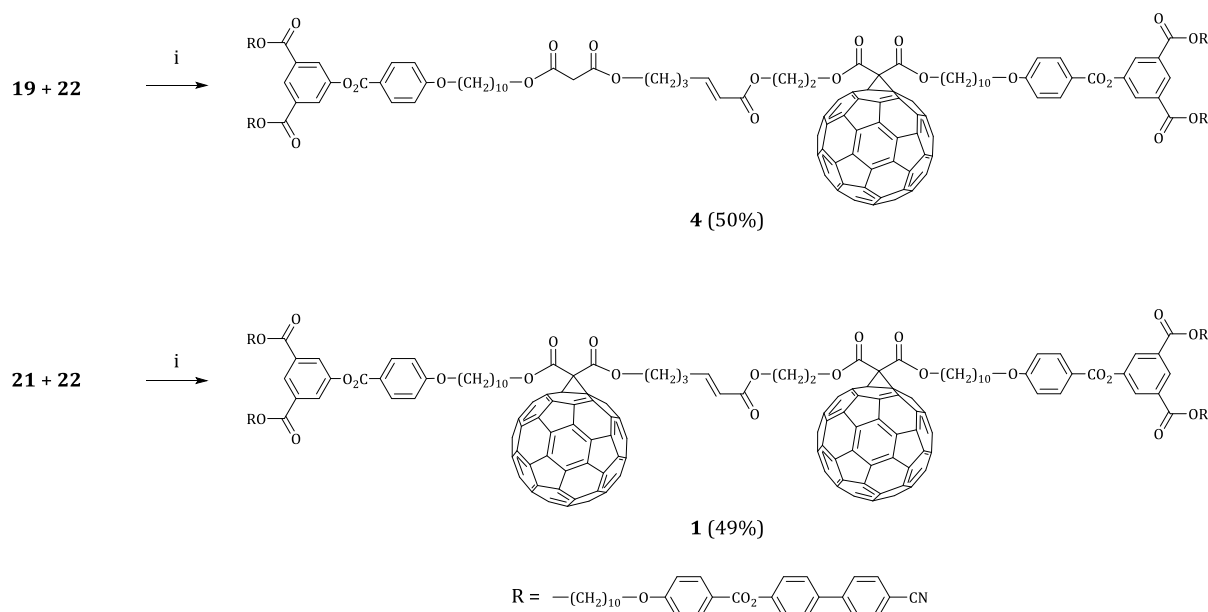


Schéma 9. Synthèse de **1** à **4** par métathèse croisée d'oléfines. Réactifs et conditions : i) catalyseur de Grubbs de deuxième génération, CH_2Cl_2 , Δ , 24h.

Les produits ont été purifiés par chromatographie sur colonne ainsi que par SEC pour les produits possédant du C_{60} . Les rendements, après purification, sont compris entre 44% et 50% et sont reproductibles.

Lors des purifications, des sous-produits d'homodimérisation ont été obtenus pour certaines molécules (mais non isolés car en trop faibles quantités). Par exemple, pour le bisfullerène **1** : la première étape de purification est la colonne d'exclusion stérique. Le produit désiré et le sous-produit d'homodimérisation sont élués en même temps. Il est possible de déterminer par RMN un rapport approximatif entre les deux composés qui est dans le cas présent de 10/3. Une couche épaisse sur silice est nécessaire pour pouvoir séparer les deux produits qui ont un R_f très proche et obtenir le produit **1** pur avec un rendement de 49%.

III.4.3. Dendrimère de deuxième génération

Pour la deuxième génération, seuls deux produits ont été synthétisés (Schéma 10) : le produit sans fullerène **6** et le bisfullerène **5**. Les réactions ont lieu dans le dichlorométhane sec à reflux pendant 24 heures avec 0,1 équivalent de catalyseur et un excès d'oléfine de type II. Lors de ces réactions, 0,06 équivalent de CuI a été ajouté. En effet, en 2011 Lipshutz et *al.*⁶⁵ ont mentionné que le CuI est un co-catalyseur efficace pour la réaction de métathèse croisée (Voir Chapitre IV).

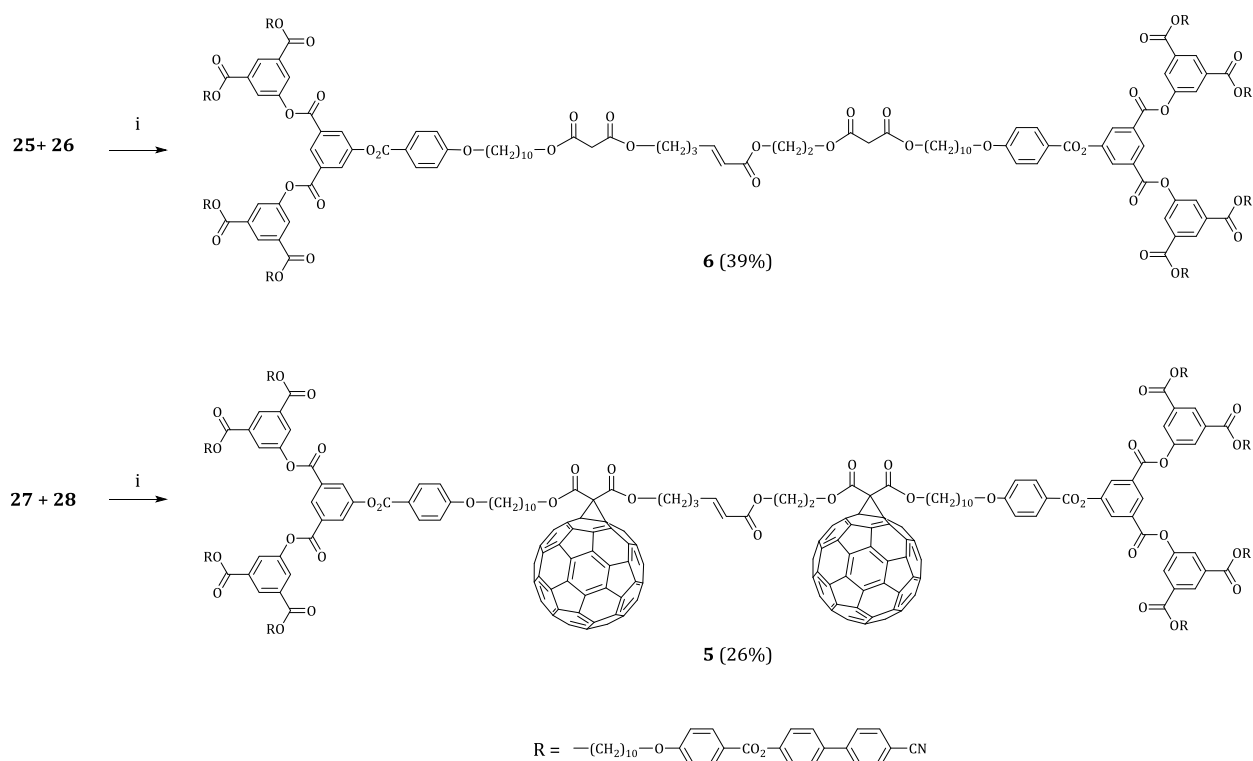


Schéma 10. Synthèse de 5 et 6 par métathèse croisée d'oléfines. Réactifs et conditions : i) catalyseur de Grubbs de deuxième génération, CuI, CH₂Cl₂, Δ, 20h.

Les rendements sont en accord avec ceux de la première génération. En effet, les rendements pour les composés **1** à **4** avoisinent les 50% et ceux de **5** et **6** les 25%. Le nombre de groupement cyano passe de quatre unités à huit unités et le catalyseur s'en trouve d'autant plus désactivé. Pour ces composés, aucun sous-produit d'homodimérisation n'a été obtenu.

III.5. Synthèse des produits de homodimérisation

Les oléfines de type I ont tendance à former rapidement l'homodimère, tandis que les oléfines de type II sont moins réactives. Ces observations ont été testées sur les dendrimères cyanobiphényles de première et deuxième générations dans les mêmes conditions que celles de la métathèse croisée : dans le dichlorométhane sec à reflux pendant 24 heures avec 0,1 équivalent de catalyseur et 0,06 équivalent de CuI.

III.5.1. Homodimérisation avec les oléfines de type II

Pour les oléfines de type II, la réactivité est très faible (Schéma 11). Pour la première génération, l'homodimérisation du composé **22** donne **29** avec un rendement de 14%. Le produit a été isolé et caractérisé par RMN-H¹. Pour la deuxième génération, le composé **30** n'a pas été obtenu ou en trop faible quantité pour être isolé. Cette réaction n'est donc pas en concurrence avec la métathèse croisée.

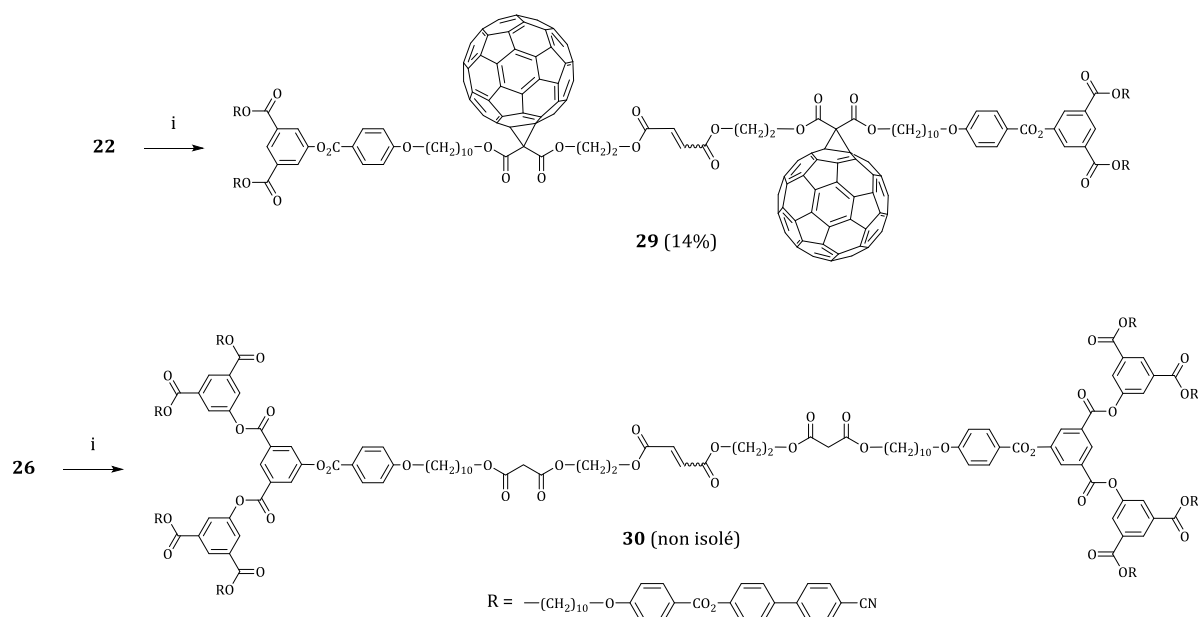


Schéma 11. Produits issus de l'homodimérisation. Réactifs et conditions : i) catalyseur de Grubbs de deuxième génération, CuI, CH₂Cl₂, Δ, 16h.

III.5.2. Homodimérisation avec les oléfines de type I

Pour les oléfines de type I, la réactivité est forte par rapport aux oléfines de type II. Pour la première génération de dendrimère, l'homodimérisation de l'oléfine **19** sans fullerène donne **31** avec un rendement de 49%. Pour l'oléfine avec le C₆₀ **21** le rendement est de 52% (Schéma 12). Ces rendements sont dans les mêmes ordres de grandeurs que ceux pour la métathèse croisée. Pour la deuxième génération, l'homodimérisation de **25** donne le produit sans fullerène **33** avec un rendement de 31% (Schéma 13).

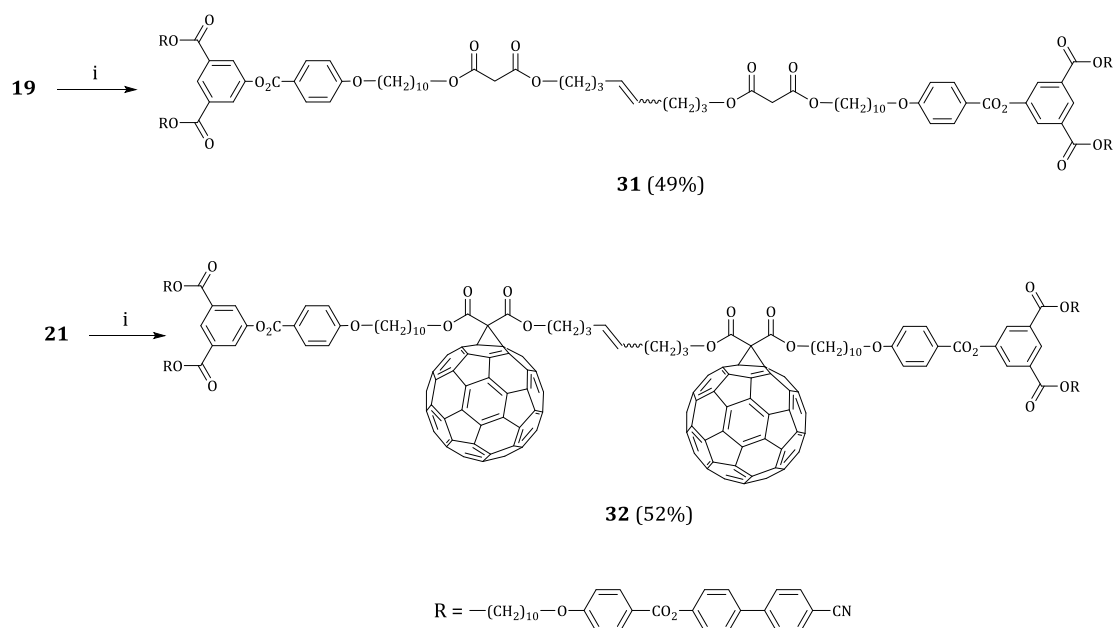


Schéma 12. Produits issus de l'homodimérisation. Réactifs et conditions : i) catalyseur de Grubbs de deuxième génération, CuI, CH₂Cl₂, Δ, 16h.

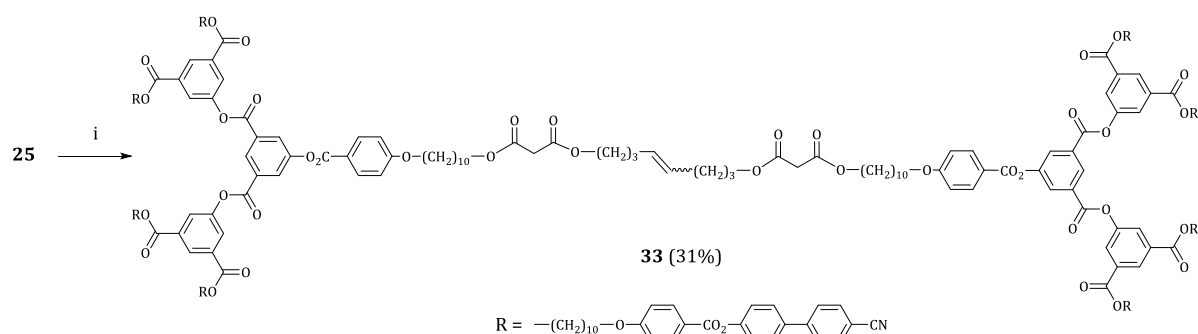


Schéma 13. Produit issu de l'homodimérisation. Réactifs et conditions : i) catalyseur de Grubbs de deuxième génération, CuI, CH_2Cl_2 , Δ , 20h.

La sélectivité des molécules obtenues est détaillée dans la partie caractérisation. De toute évidence, il s'agit d'un mélange des deux isomères *E* et *Z*. Grâce aux spectres C^{13} le rapport *E/Z* a été évalué à 10/1 pour le composé **31**, 20/1 pour le composé **32** et pour 15/1 le composé **33**. La purification n'a pas permis de séparer le mélange des deux isomères.

III.6. Caractérisation

III.6.1. Caractérisation par RMN

III.6.1.1. Oléfines de types I et II

Le spectre RMN- H^1 du dendron de première génération **14** est présenté dans la Figure 52 comme base pour tous les dendrimères cyanobiphényles. Au niveau des protons aromatiques, le triplet à 8,25 ppm correspond à la résonance du proton 26. Les autres protons apparaissent sous forme de doublets entre 8,15 et 6,98 ppm. Les signaux des protons aromatiques 3 et 4 présentent un système A_2B_2 à 7,72 ppm. Le signal des protons 24 apparaît sous forme d'un triplet à 4,33 ppm et ceux des protons 15 apparaissent sous la forme d'un triplet à 4,05 ppm. Les protons 23 possèdent un déplacement chimique identique à celui des protons 16 : ils apparaissent sous forme d'un multiplet à 1,81 ppm. De même, les protons 17 et 22 présentent comme signal un multiplet à 1,48 ppm. Les protons 18 à 21 sont groupés sous un signal en forme de multiplet de 1,41 à 1,27 ppm.

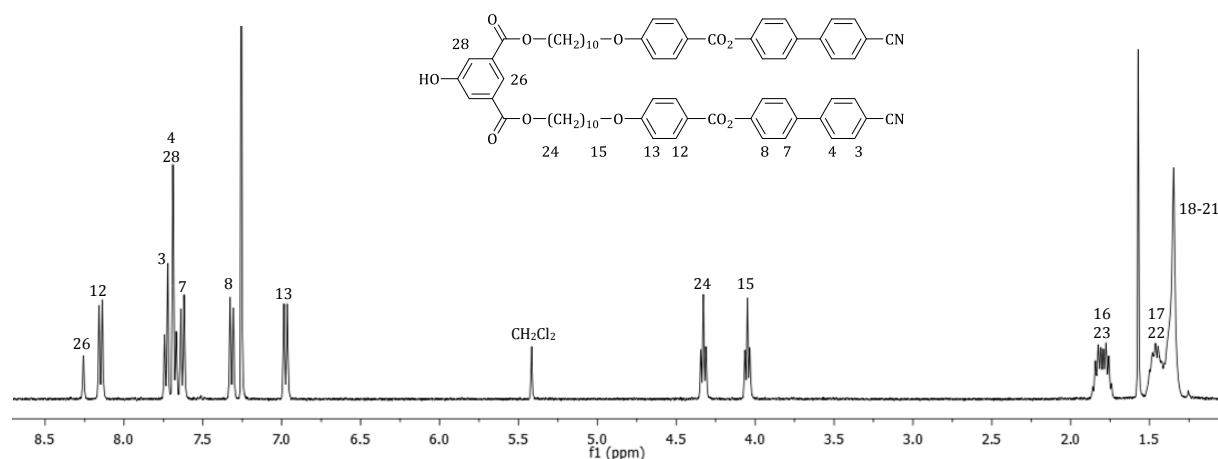


Figure 52. Spectre RMN- H^1 (400 MHz, CDCl_3) du composé 14.

Les spectres RMN- H^1 des oléfines de première génération **19** et **20** sont présentés dans les Figures 53 et 54. Pour ces deux composés, les déplacements chimiques des signaux des protons 3 à 24 ne présentent pas de modification par rapport au dendron **14**. Le triplet correspondant à la résonance du proton 26 est déblindé à 8,55 ppm et le doublet correspondant aux protons 28 à 8,04 ppm. Les signaux aromatiques correspondant aux protons 32 et 33 apparaissent sous forme d'un doublet à 8,13 et 7,00 ppm, respectivement. Le signal des protons 35 possède un déplacement chimique identique à celui des protons 15 : il apparaît sous forme d'un multiplet à 4,05 ppm. Finalement, les protons 44 montrent une résonance sous forme d'un triplet à 4,10 ppm.

Pour le composé **19**, les protons 48 apparaissent sous la forme d'un triplet à 4,12 ppm. Le proton oléfinique 51 présente une résonance sous la forme de ddt à 5,80 ppm ($^3J_{trans} = 16,92$ Hz ; $^3J_{cis} = 10,19$ Hz ; $^3J = 6,65$ Hz). Les deux protons terminaux 52 présentent une résonance sous la forme de ddt à 5,04 ppm pour 52_{cis} ($^3J_{trans} = 17,12$ Hz ; $^2J_{gem} = 1,94$ Hz ; $^4J = 1,60$ Hz) et 4,99 ppm pour 52_{trans} ($^3J_{cis} = 10,19$ Hz ; $^2J_{gem} = 1,96$ Hz ; $^4J = 1,24$ Hz). Les protons 46 apparaissent sous la forme d'un singulet à 3,34 ppm. Les explications des systèmes complexes tels que les ddt sont présentées en Annexe 1.

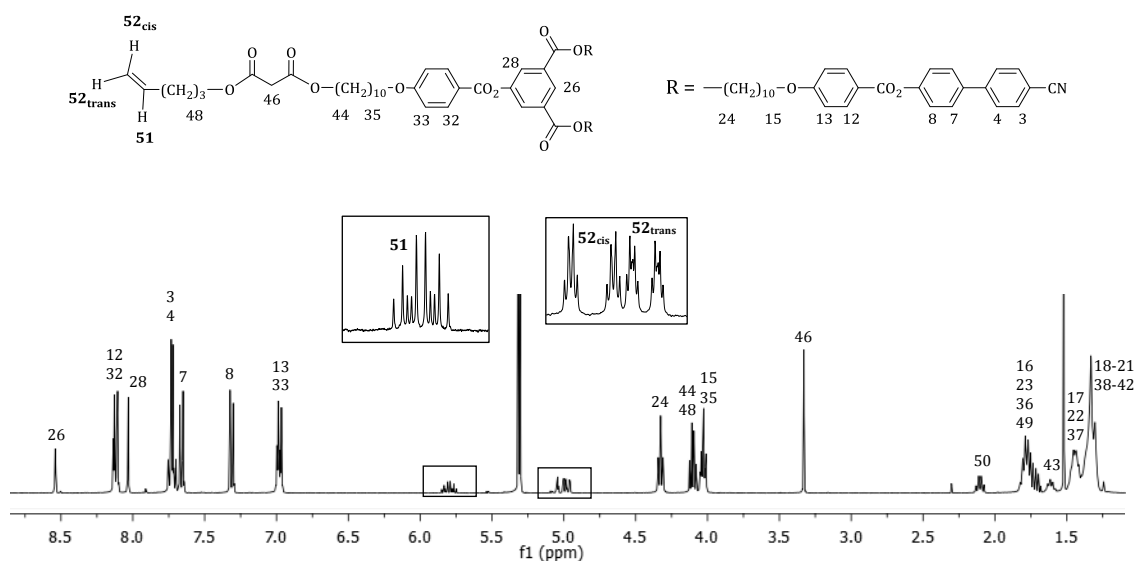


Figure 53. Spectre RMN- H^1 (400 MHz, CD_2Cl_2) du composé **19**.

Pour le composé **20**, les signaux des protons 48 et 49 possèdent un déplacement chimique identique à celui du proton 24 : ils apparaissent sous la forme d'un multiplet à 4,32 ppm. Le proton oléfinique 51 présente une résonance sous la forme de dd à 6,11 ppm ($^3J_{trans} = 17,30$ Hz ; $^3J_{cis} = 10,43$ Hz). Les deux protons terminaux 52 présentent une résonance sous la forme de dd à 6,39 ppm pour 52_{cis} ($^3J_{trans} = 17,31$ Hz ; $^2J_{gem} = 1,33$ Hz) et 5,84 ppm pour 52_{trans} ($^3J_{cis} = 10,45$ Hz ; $^2J_{gem} = 1,34$ Hz). Les protons 46 apparaissent sous la forme d'un singulet à 3,37 ppm (Annexe 1).

III.6.1.2. Produit de métathèse croisée d'oléfines

Le spectre du composé **2** (Figure 56) permet de mettre en évidence les modifications qui ont lieu lors de la métathèse croisée d'oléfines. De plus, le calcul des constantes de couplage montre la sélectivité *E* de la réaction. Le proton oléfinique **51** présente une résonance sous la forme d'un dt à 5,86 ppm ($^3J_{\text{trans}} = 15,67$ Hz ; $^4J = 1,60$ Hz) et le proton **52** d'un dt à 6,96 ppm ($^3J_{\text{trans}} = 15,24$ Hz ; $^3J = 6,90$ Hz) (Annexe 1).

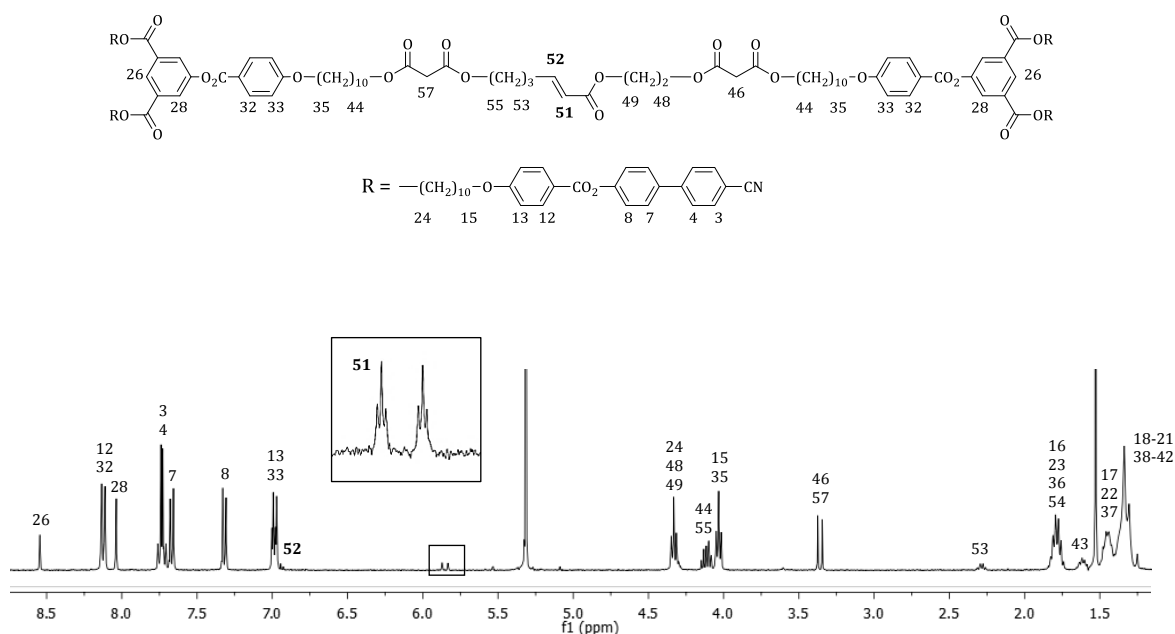


Figure 56. Spectre RMN- H^1 (400 MHz, CD_2Cl_2) du composé **2**.

La superposition des trois spectres permet de mieux voir le déplacement chimique des protons oléfiniques (Figure 57).

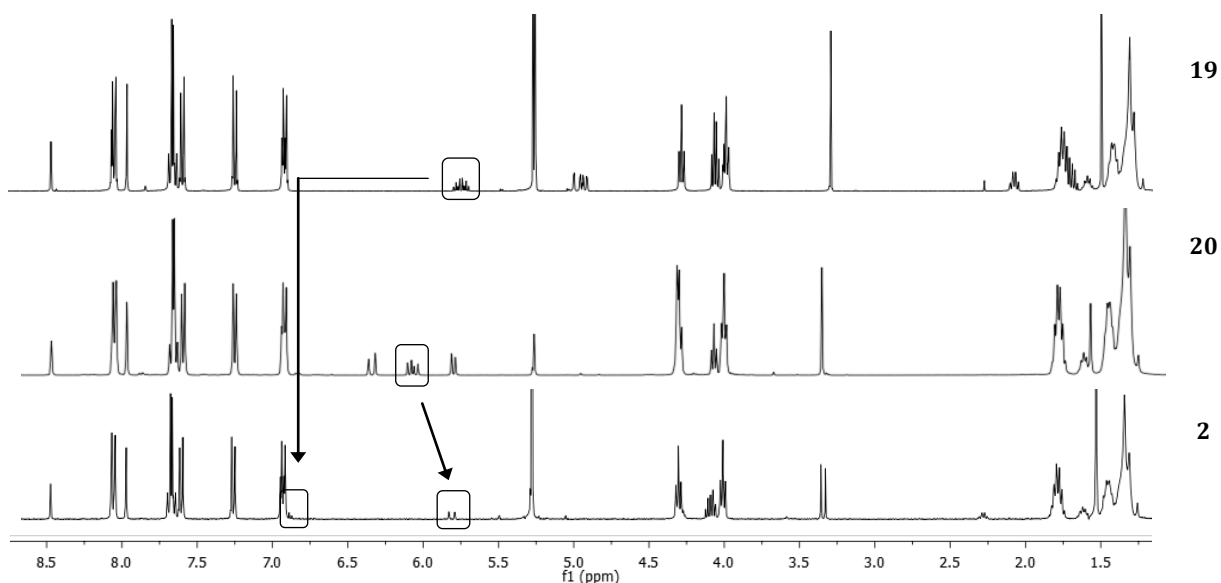


Figure 57. Superposition des spectres RMN- H^1 (400 MHz, CD_2Cl_2) des composés **19**, **20** et **2** ($19 + 20 \rightarrow 2$).

Sur la Figure 58, se trouve le détail du spectre RMN- H^1 du composé **1**. Lors de la synthèse de **1**, du dimère **32** a été obtenu après la colonne stérique (a). Le proton 51 correspondant à l'oléfine du produit désiré intègre pour 1 proton à 5,86 ppm sous forme de dt. Un autre pic est présent à 5,52 ppm et intègre pour 0,58 proton. Etant donné que le sous-produit est une molécule symétrique les protons 51 et 52 sont équivalents. Le rapport du produit/sous-produit **1/32** est donc de 10/3. Après une couche épaisse de silice (b) le composé **1** est obtenu pur.

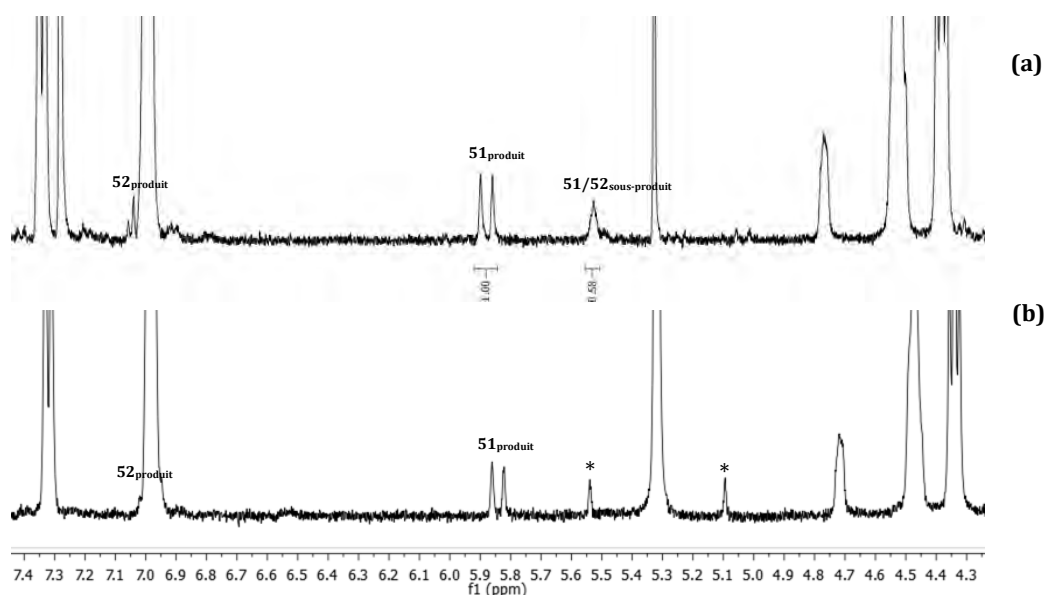
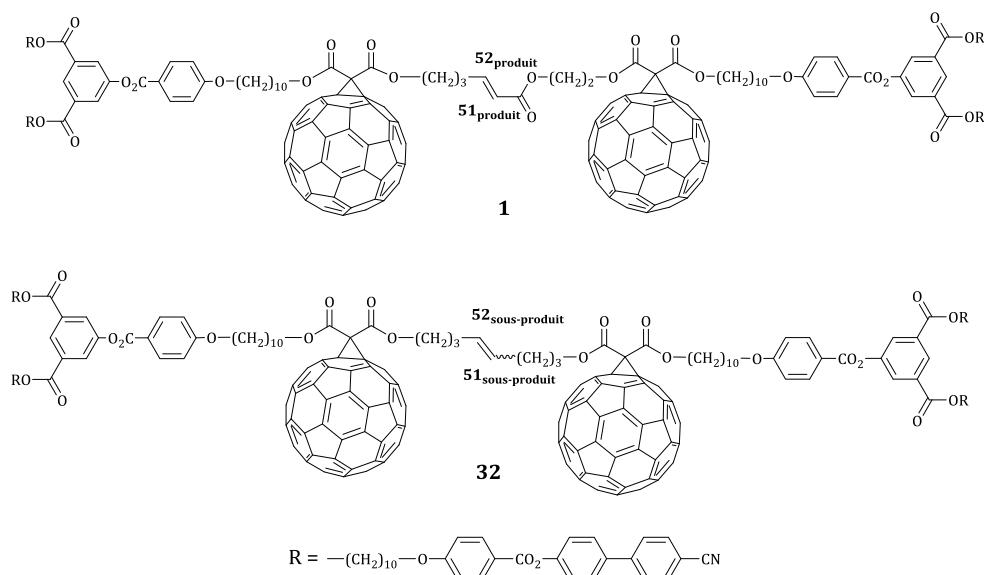


Figure 58. Détails du spectre RMN- H^1 (400 MHz, CD_2Cl_2) du composé **1**. Note : l'astérisque correspond aux signaux du solvant.

III.6.1.3. Produit d'homodimérisation

Pour le composé **31** issu de l'homodimérisation de l'oléfine de type I de première génération, le spectre est plus simple car la molécule est symétrique (Figure 59). Les protons oléfiniques 51 et

52 présentent une résonance sous la forme d'un multiplet à 5,44 ppm. Le signal ne permet pas de déterminer les constantes de couplage qui permettrait de connaître la stéréochimie de la molécule. De même pour les protons en α de la double liaison (50 et 53).

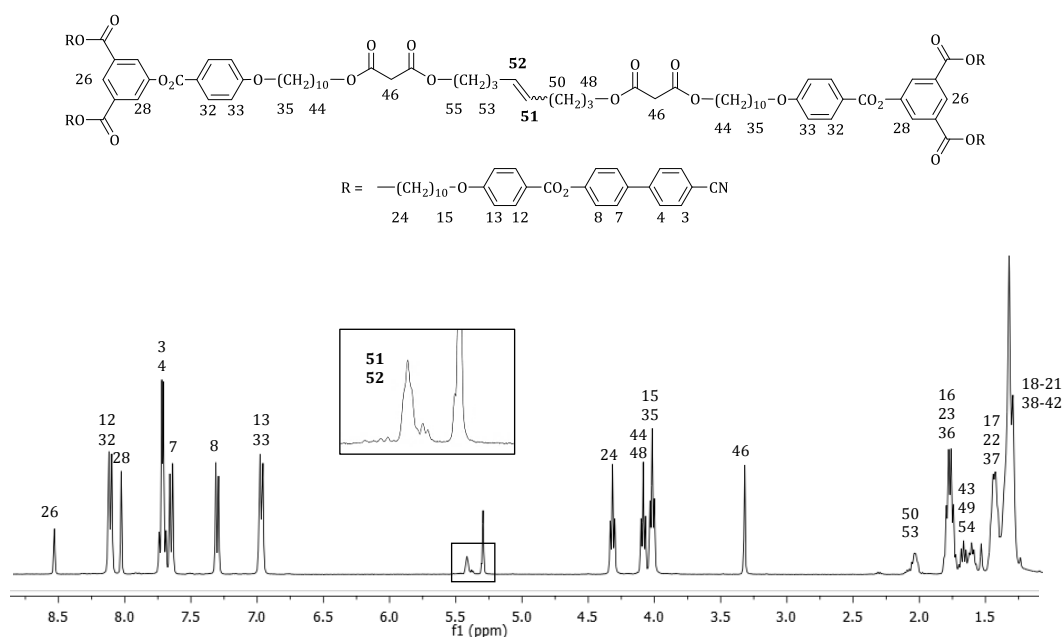


Figure 59. Spectre RMN- H^1 (400 MHz, CD_2Cl_2) du composé 31.

Afin de vérifier toutes les données, le spectre RMN- C^{13} (Figure 60) ainsi que le spectre 2D de corrélation hétéronucléaire directe H^1 - C^{13} (HSQC) ont été étudiés (Figure 62).

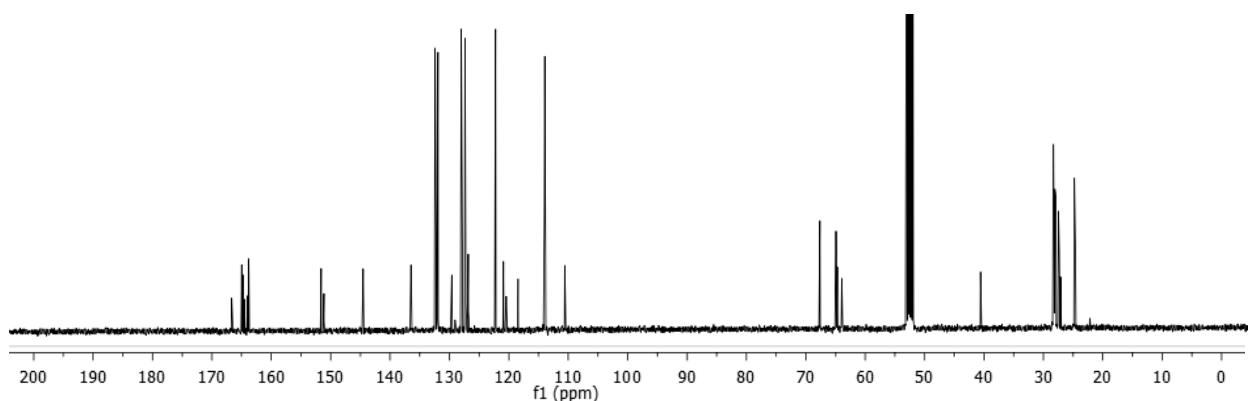


Figure 60. Spectre RMN- C^{13} (400 MHz, CD_2Cl_2) du composé 31.

Sur la Figure 61 est détaillé le spectre du C^{13} du produit 31 afin d'apercevoir les pics correspondant aux protons 51 et 52. Les protons identiques montrent un déplacement chimique à 130,26 ppm, mais un autre pic non attribué se trouve à proximité à 129,73 ppm ($\Delta\delta = 0,53$ ppm). Si le deuxième pic correspond à l'isomère Z, le rapport E/Z serait de 10/1. Ceci est confirmé par le spectre 2D (Figure 62) qui montre que ce pic ne correspond à aucun autre proton et le spectre DEPT qui montre que ce pic correspond à un carbone tertiaire.

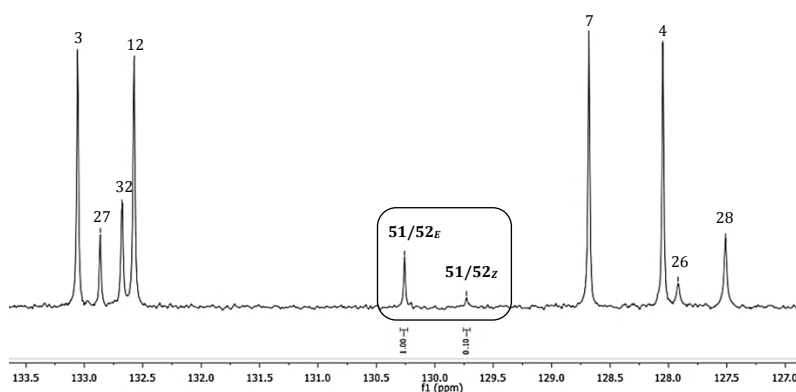


Figure 61. Détails du spectre RMN- C^{13} (400 MHz, CD_2Cl_2) du composé 31.

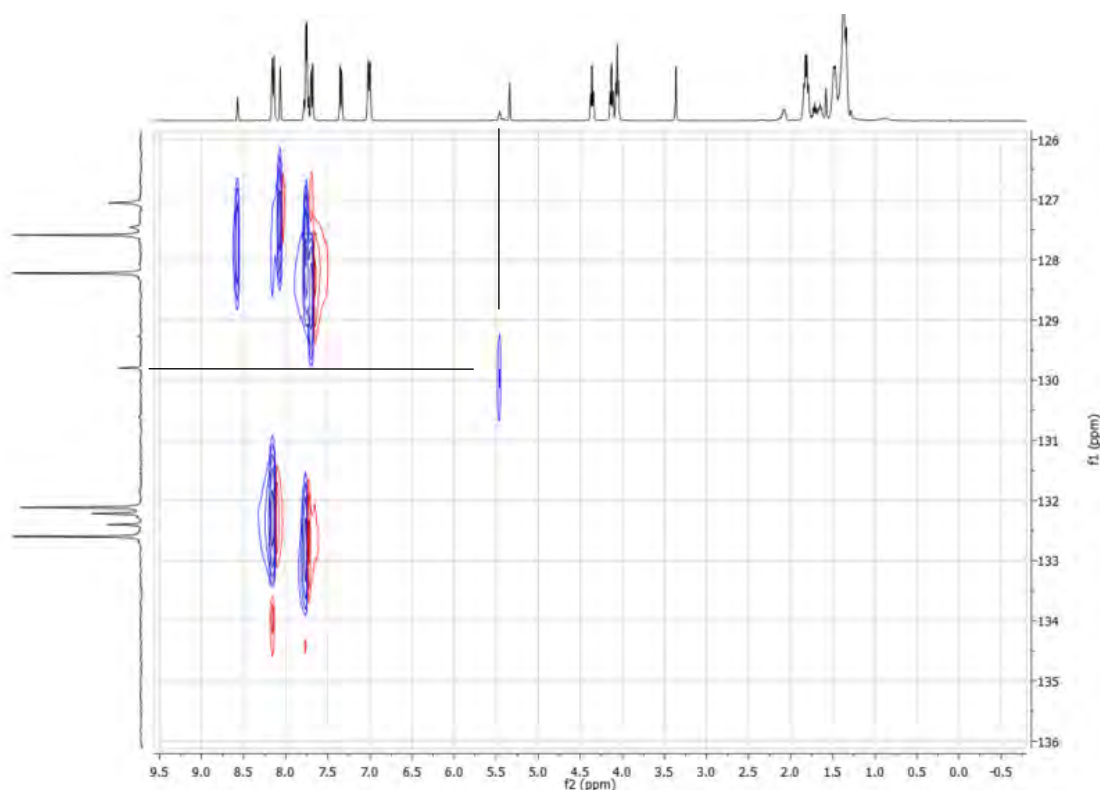


Figure 62. Détails du spectre 2D HSQC (400 MHz, CD_2Cl_2) du composé 31.

Les carbones en α de la double liaison ont également été examinés. Selon le spectre HSQC, les protons 50 et 53 ont un déplacement chimique compris dans la zone entre 28,50 et 29,20 ppm. Selon les attributions (Figure 63), le pic correspondant aux protons de l'isomère *E* sortirait à 28,88 ppm et à 28,80 ppm pour l'isomère *Z* ($\Delta\delta = 0,08$ ppm). De plus, la proportion 10/1 est respectée. Le blindage pour l'isomère *Z* par rapport à l'isomère *E* est probablement dû à des interactions stériques, principalement de type Van der Waals. En effet, la liaison C-H provoque une gêne stérique et provoque un blindage en raison de la dilatation des orbitales.

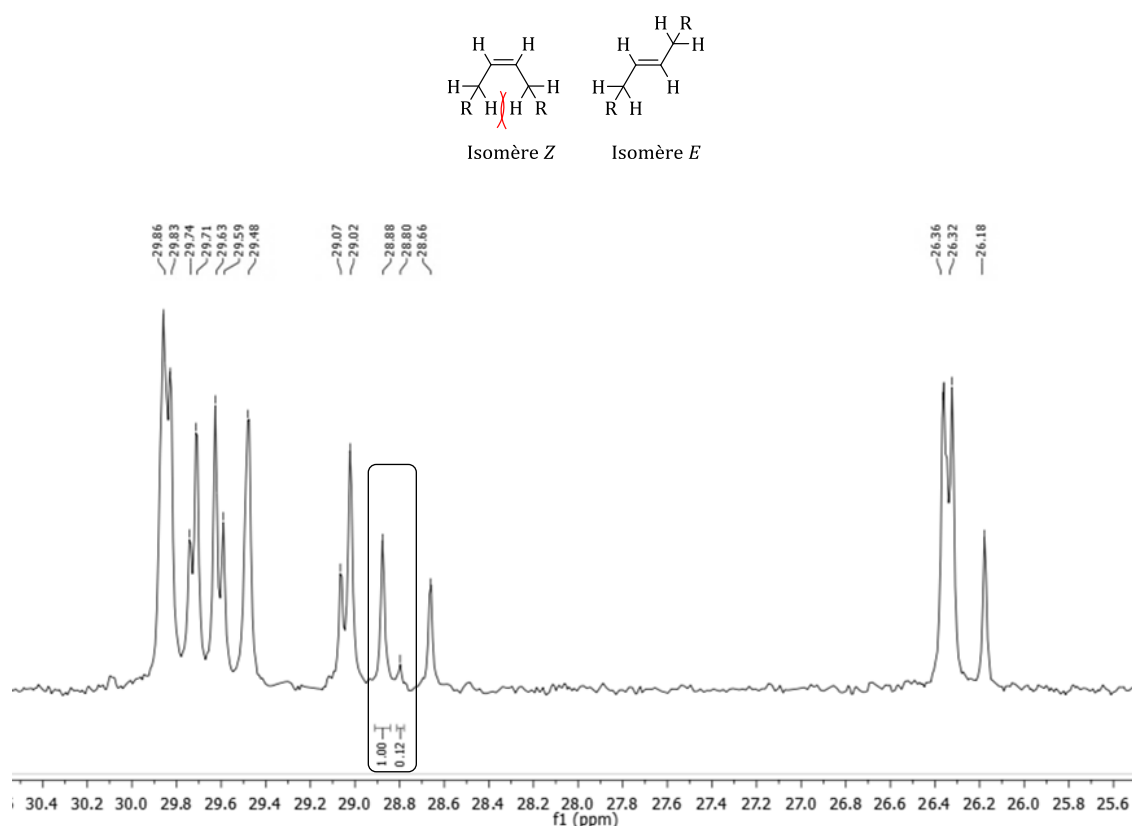
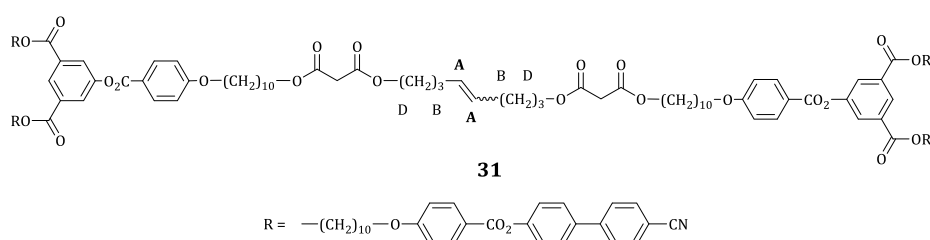


Figure 63. Détail du spectre RMN- C^{13} (400 MHz, CD_2Cl_2) du composé **31**.

Sur la Figure 64, les spectres RMN- C^{13} correspondants aux produits d'homodimérisation ont été comparés. Pour rappel, le produit **31** correspond au bismalonate de première génération, le produit **32** au bisfullerène de première génération et le produit **33** au bismalonate de deuxième génération. La structure générale est rappelée ci-dessous et les protons sont identifiés par des lettres pour uniformiser les deux générations. Sur les spectres de gauche se trouvent les pics correspondant aux protons oléfiniques A. Les deux pics correspondant aux isomères *E* (A_E) et *Z* (A_Z) sont clairement identifiés. Sur les spectres de droite se trouvent les pics correspondants aux protons B en α de la double liaison. Là encore, la différence entre les isomères est observable et calculable pour les composés **31** et **33**. Pour le bisfullerène **32**, les pics sont déblindés et se retrouvent couverts par d'autres pics de carbone secondaire. La sélectivité des molécules est calculée grâce aux spectres C^{13} . Le rapport isomérique *E/Z* a été évalué à 10/1 pour le composé **31**, 20/1 pour le composé **32** et pour 15/1 le composé **33**.



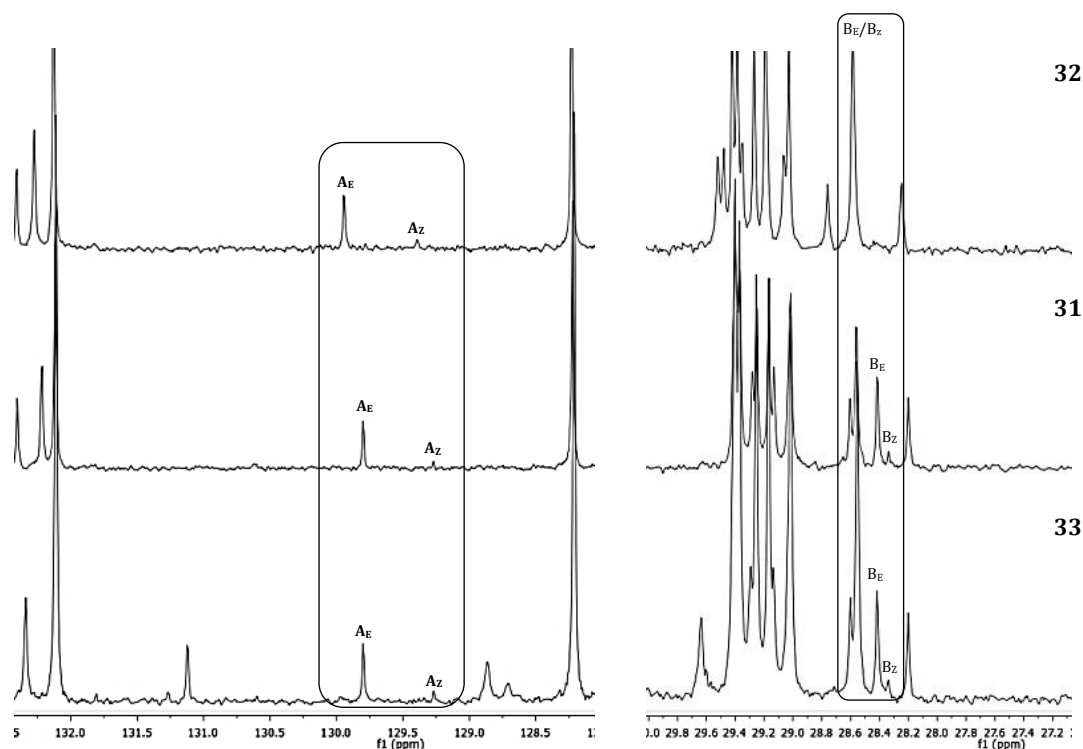


Figure 64. Détail des spectres RMN- C^{13} (400 MHz, CD_2Cl_2) des composés 31, 32 et 33.

III.6.1.4. Effet du catalyseur

Lors des réactions précédentes, le catalyseur de Grubbs de deuxième génération a été privilégié en raison de ses bons rendements. Néanmoins, le catalyseur de deuxième génération d'Hoveyda-Grubbs a également été testé lors d'une réaction test suivie par RMN- H^1 : deux réactions ont été suivies en parallèle dans les mêmes conditions, une avec le catalyseur de Grubbs et la seconde avec le catalyseur d'Hoveyda-Grubbs (Figure 65).

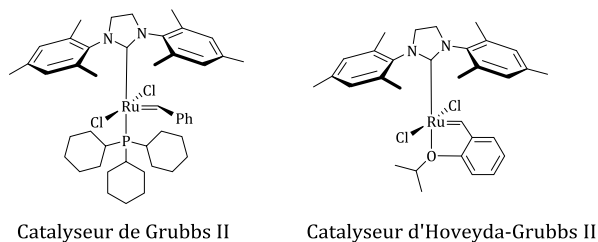


Figure 65. Catalyseurs de Grubbs et d'Hoveyda-Grubbs de deuxième génération.

Les essais ont été effectués sur la réaction entre l'oléfine de première génération **21** et l'oléfine de deuxième génération **26** (Schéma 14). Les réactions ont lieu dans le dichlorométhane sec à 45°C avec 0,3 équivalent de catalyseur, 0,06 équivalent de CuI et un excès d'oléfines de type II (1,2 équivalents).

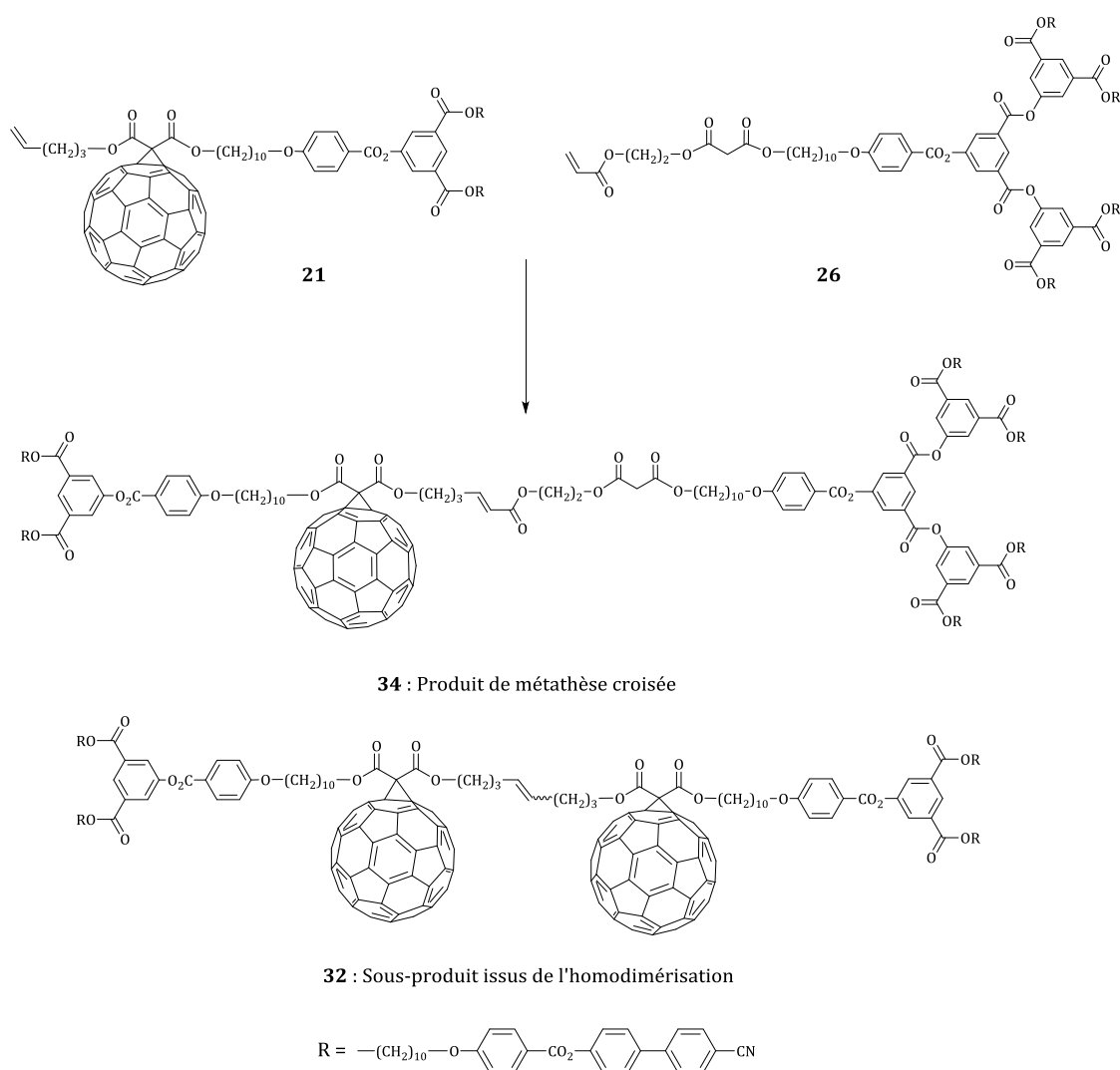


Schéma 14. Réaction test pour étudier l'influence du catalyseur.

La seule purification du brut consiste en une colonne SEC pour éliminer le catalyseur et le maximum de réactif restant. Sur la Figure 66 se trouvent les spectres RMN-¹H correspondants aux deux réactions: la colonne de gauche montre le produit obtenu avec le catalyseur de Grubbs, la colonne de droite montre le résultat avec le catalyseur d'Hoveyda-Grubbs. Malgré une colonne stérique, l'oléfine de type II est encore présente sur les spectres, néanmoins, le sous-produit d'homodimérisation (encadré rouge) est clairement observable. La quantité de sous-produit avec le catalyseur d'Hoveyda-Grubbs est distinctement supérieure par rapport au catalyseur de Grubbs. Pour chiffrer cette observation, les intégrations du pic correspondant au produit de la métathèse croisée (intégrant pour un proton) et celui correspondant au sous-produit de l'homodimérisation (intégrant pour deux protons) ont été estimées par RMN et regroupées dans le Tableau 5.

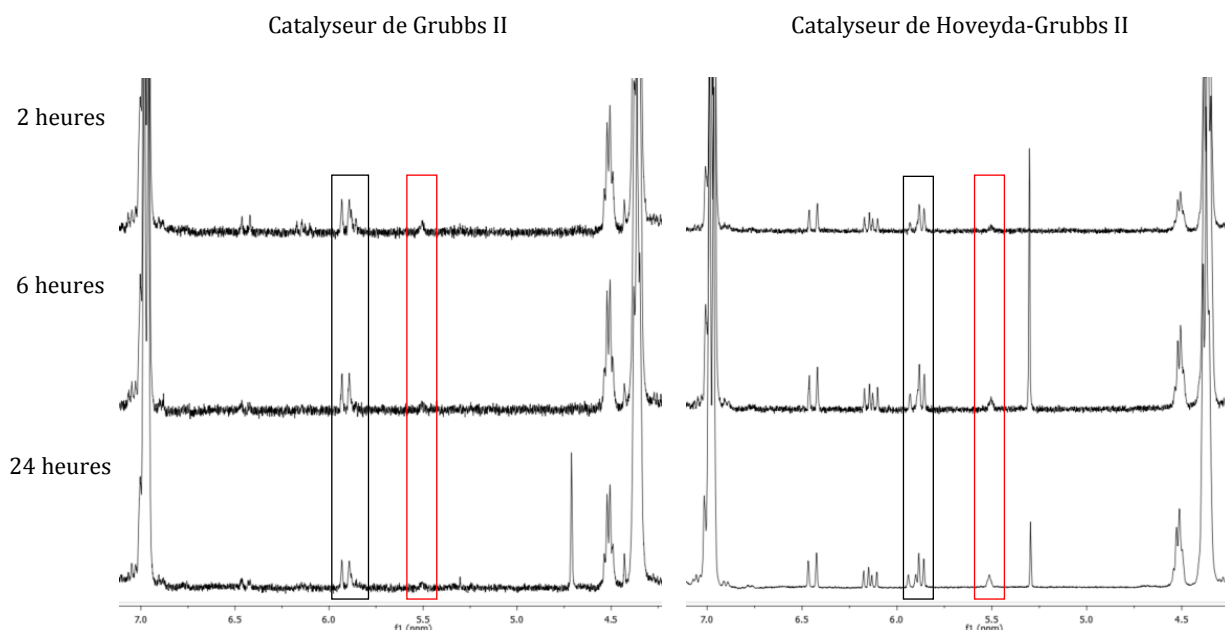


Figure 66. Suivi de la réaction par RMN- H^1 (400 MHz, $CDCl_3$), pics correspondants aux produits de métathèse croisée (encadré noir), pics correspondants aux sous-produits issus de l'homodimérisation (encadré rouge).

Prenons un exemple concret dans le Tableau 5 : pour la réaction avec le catalyseur de Grubbs, après 24 heures pour 100 molécules de produits **34**, 2 molécules de sous-produits **32** ont été formées. Par contre, pour la même période avec le catalyseur d'Hoveyda-Grubbs, 40 molécules de sous-produits ont été obtenues. Ce chiffre est significatif car il y a vingt fois plus de sous-produit formé avec le catalyseur d'Hoveyda-Grubbs. Le catalyseur de Grubbs de deuxième génération reste donc le meilleur choix pour nos réactions.

Tableau 5. Intégration correspondant aux produits et sous-produits de la réaction de métathèse croisée (Schéma 14) avec le catalyseur de Grubbs et le catalyseur d'Hoveyda-Grubbs.

	Catalyseur de Grubbs II		Catalyseur de Hoveyda-Grubbs II	
	Intégration pics produit	Intégration pics sous-produit/2	Intégration pics produit	Intégration pics sous-produit/2
2 heures	100	8	100	20
6 heures	100	2	100	30
24 heures	100	2	100	40

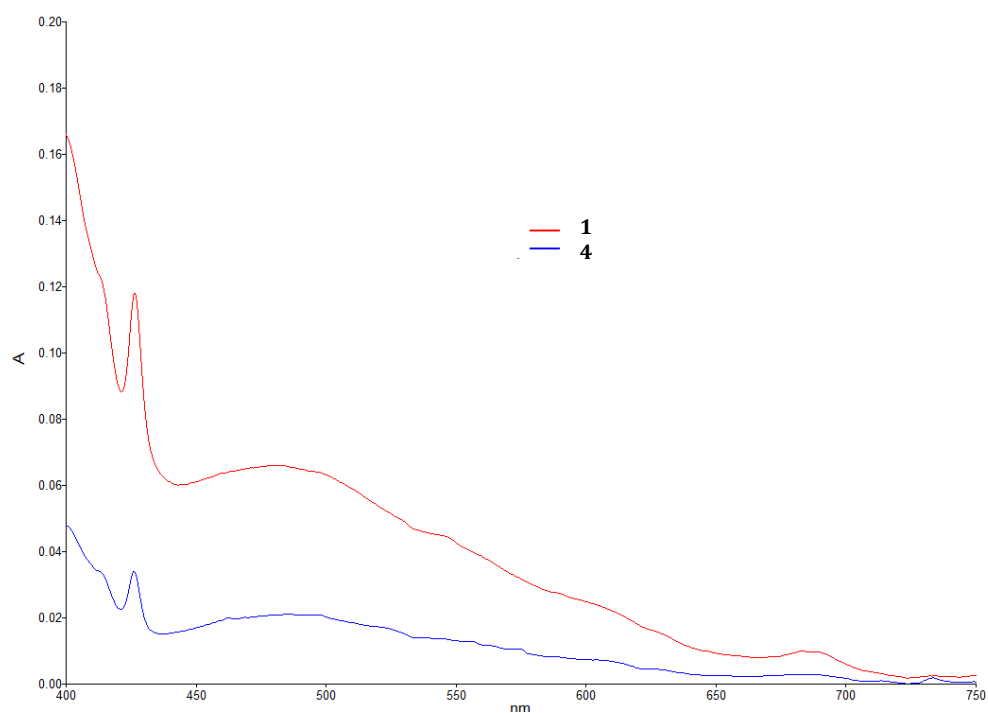
III.6.2. Analyse UV-Visible

Pour les molécules contenant du C_{60} , des analyses par spectroscopie UV-Visible ont été effectuées dans le CH_2Cl_2 . Ceci permet de vérifier le nombre d'addition sur le fullerène car chaque dérivé du fullerène possède son propre spectre caractéristique. Dans le cas du mono-adduit, trois bandes d'absorption sont identifiables : une bande fine et intense à 426 nm, une bande large à 487 nm et une dernière large et peu intense à 687 nm. Tous nos produits présentent le même spectre et sont donc mono-substitués. Les longueurs d'ondes et les coefficients d'absorption molaire des différents produits sont rassemblés dans le Tableau 6.

Tableau 6. Bandes d'absorption UV-Visibles des fullérodendrimères cyanobiphényles.

Composés	λ_{max} [nm]	ϵ [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
21	426	2768
	491	1597
	687	200
4	426	2718
	487	1685
	687	233
1	427	6385
	481	3573
	687	522
27	426	2371
	489	1378
	686	126
28	426	2570
	488	1555
	687	175
5	426	6097
	473	3763
	689	645
32	426	6290
	486	3409
	686	271

On peut observer que les bisfullerènes présentent des coefficients molaires deux fois supérieurs aux produits ne comportant qu'un C₆₀. Cet aspect est mis en évidence dans les spectres ci-dessous des composés **4** et **1**.

**Figure 67. Spectres UV-Visibles des fullérodendrimères 4 et 1.**

III.6.3. Spectroscopie de masse

Tous les produits sont analysés par spectrométrie de masse (MALDI, mode positif). Voici un exemple des produits **1** et **32**. Le premier spectre (Figure 68) représente le bisfullerène **32** (masse exacte : 4445,37) issu de l'homodimérisation. Le second spectre (Figure 69) représente le bisfullerène **1** (masse exacte : 4475,35). Le dernier spectre (Figure 70) représente le composé **1** avant purification par couche épaisse. On peut apercevoir précisément le pic du sous-produit **32**. Ces spectres mettent en évidence la présence de sous-produit d'homodimérisation et la purification efficace que nous avons développé. De plus, le rapport entre les pics sur le spectre de masse confirme le rapport 10/3 observé en RMN du proton.

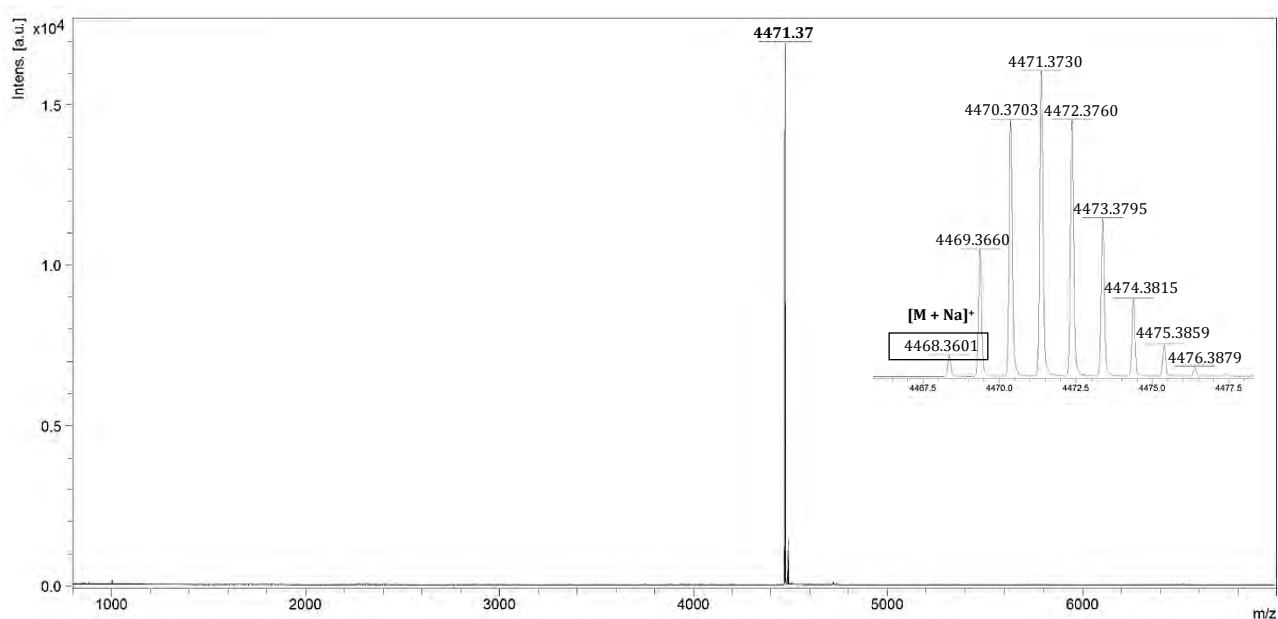


Figure 68. Spectres de masse (MALDI, mode positif) du bisfullerène 32.

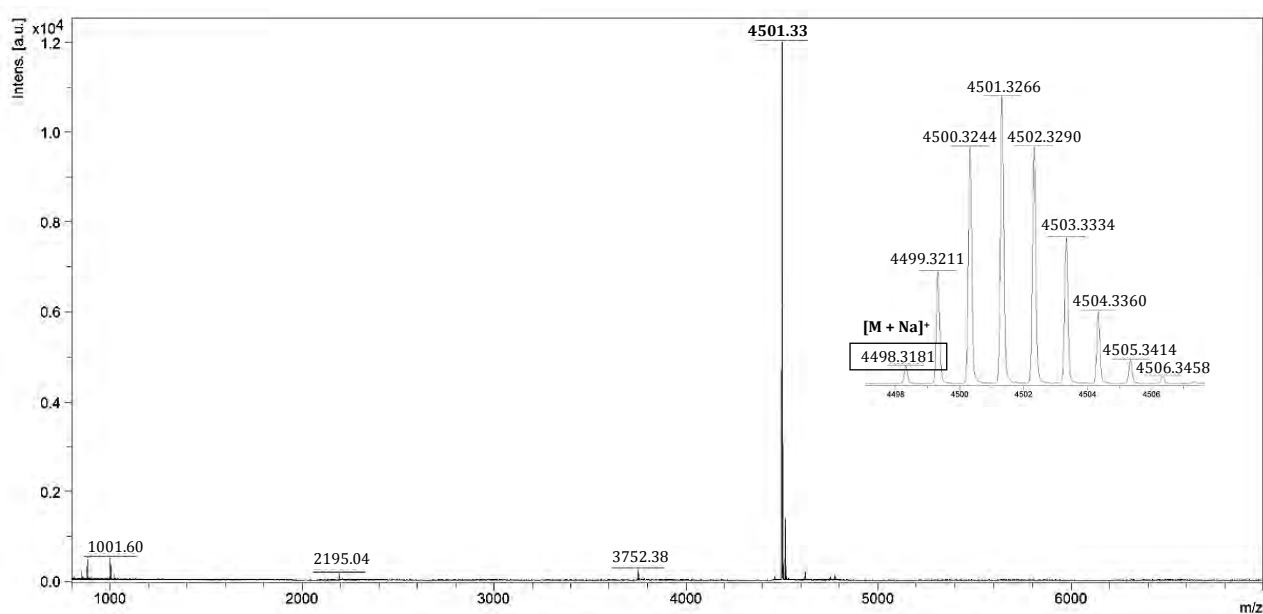


Figure 69. Spectres de masse (MALDI, mode positif) du bisfullerène 1.

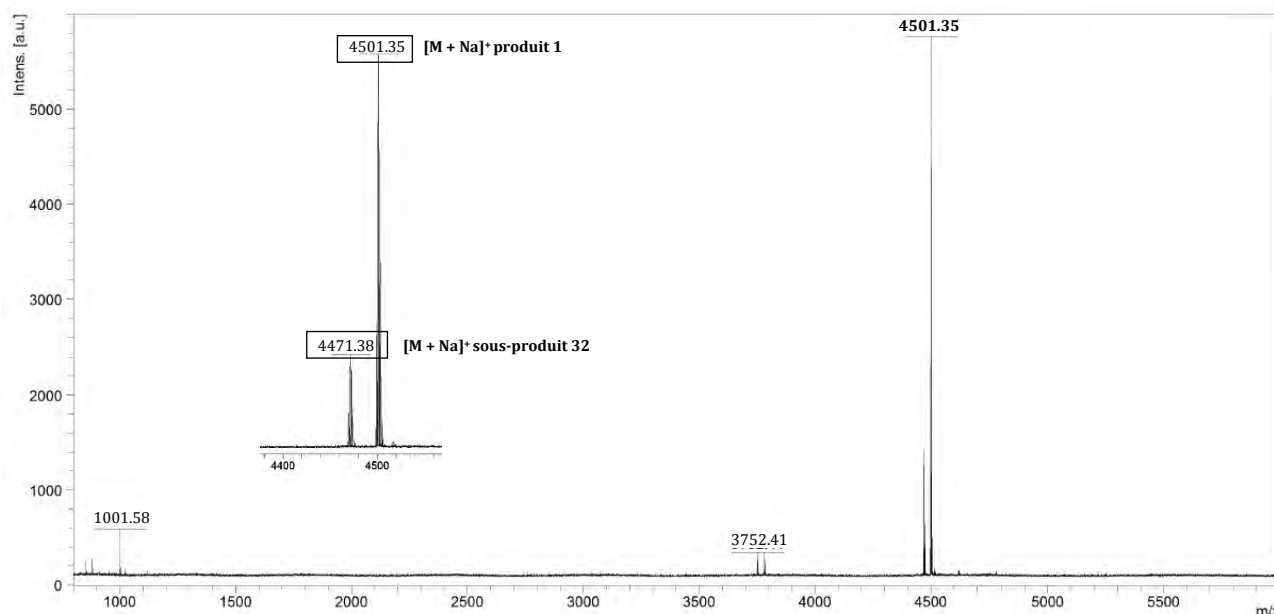


Figure 70. Spectres de masse (MALDI, mode positif) du bisfullerène 1 avant purification.

III.7. Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des molécules 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 de transition sont obtenues par DSC au deuxième chauffage, sauf indication contraire, avec un gradient de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement.

III.7.1. Propriétés mésomorphes des intermédiaires et des oléfines

Les températures et enthalpies de transition des produits intermédiaires et des oléfines cyanobiphényles sont indiquées dans le Tableau 7. Les oléfines de type II ne sont pas systématiquement étudiées car, à haute température, elles polymérisent.

Tableau 7. Températures et enthalpies de transition des intermédiaires (17, 18, 23 et 24), des oléfines sans fullerène (19 et 25) et des oléfines avec fullerène (21 et 27).

Composés	T _g [°C]	Transitions	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
17	29	N → I	190	4,3
18	25	N → I	186	4,2
19	21	SmC → SmA	110 ^a	
		SmA → N	153	0,5
		N → I	163	1,8
21	36	SmA → I	149	12,5
23	26	SmA → I	170	11,4
24	32	SmA → N	162	0,7
		N → I	168	1,2
25	32	SmA → N	168	8,5 ^b
		N → I	172	
27	44	SmA → I	158	10,7

T_g : température de transition vitreuse ; I : liquide isotrope ; SmA : phase smectique A ; SmC : phase smectique C ; N : phase nématique. Toutes les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement. ^a transition observée au POM, ^b enthalpie globale.

Le comportement mésomorphe des intermédiaires est cohérent avec la présence du mésogène cyanobiphényle. En effet, des phases lamellaires ont été observées pour tous les composés de cette famille, hormis les dérivés de première génération **17** et **18** présentant uniquement une phase nématique (N). La phase nématique est caractérisée par l'apparition de textures caractéristiques « *fingerprint* » (Figure 71). L'oléfine **19** de première génération présente une phase smectique C en-dessous de 110°C, une phase smectique A entre 110°C et 153°C et une phase nématique entre 153°C et 163°C. La transition SmA-SmC est une transition du second ordre et n'est pas visible par DSC mais uniquement lors de l'observation au microscope. Le fullérodendrimère correspondant **21** présente une phase smectique A jusqu'à 149°C (Figure 71). Ceci met en évidence l'effet du fullerène sur les propriétés mésomorphes et sur l'organisation supramoléculaire. A savoir la disparition de la phase la moins ordonnée (la phase nématique) et une température d'isotropisation abaissée.

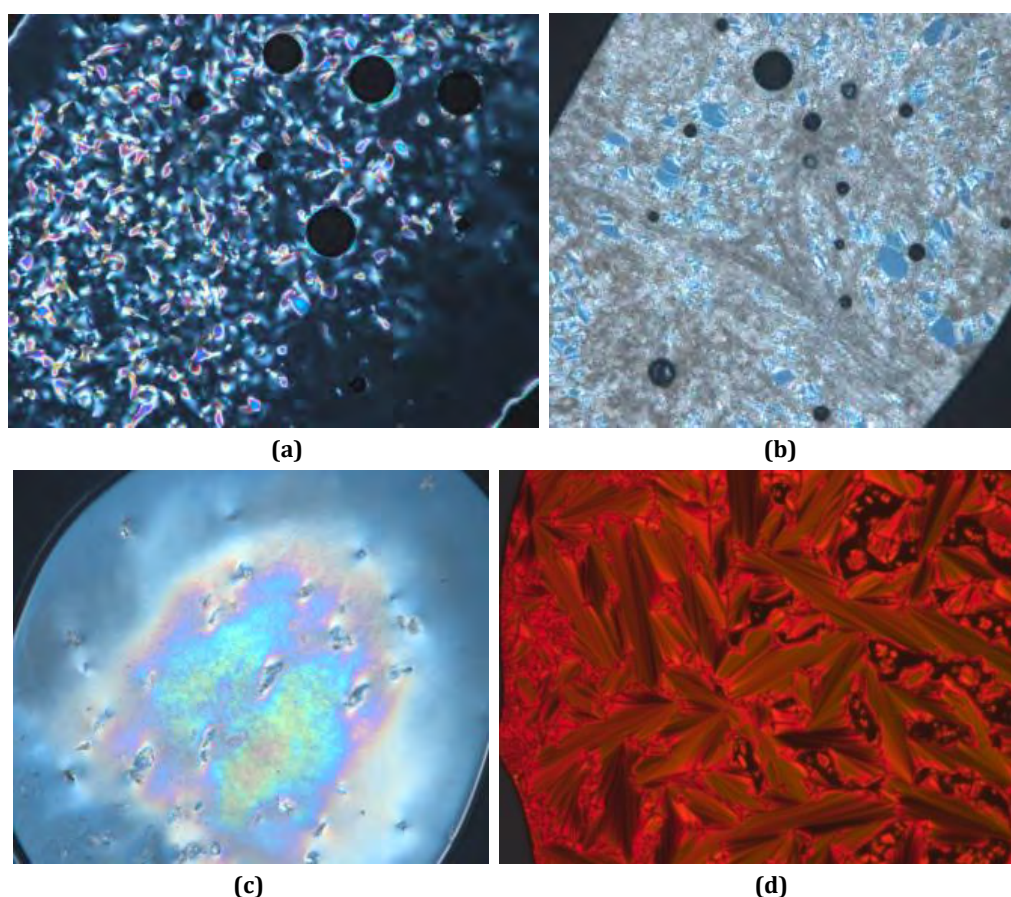


Figure 71. Textures de la phase nématique à 154°C (a), smectique A à 122°C (b) et smectique C à 102°C (c) du composé **19** et texture de la phase smectique A à 147°C (d) du composé **21**.

Pour la deuxième génération du dendrimère, le malonate **25** présente une phase nématique et smectique A. Par rapport à la première génération, la température d'isotropisation est

augmentée de 10°C. L'incorporation du C₆₀ a les mêmes conséquences que précédemment avec la disparition de la phase nématique et la température d'isotropisation abaissée.

III.7.2. Propriétés mésomorphes des produits issus de la métathèse croisée

Les températures et enthalpies de transition des produits finaux sont indiquées dans le Tableau 8.

Tableau 8. Températures et enthalpies de transition des produits finaux (1-6 et 31-33).

Composés	Tg [°C]	Transitions	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
2	28	SmC → SmA	86 ^a	10,5 ^b
		SmA → N	171	
		N → I	175	
31	28	SmC → SmA	72 ^a	8,6 ^b
		SmA → N	170	
		N → I	173	
4	42	SmC → SmA	90 ^a	15,0
		SmA → I	157	
3	42	SmC → SmA	90 ^a	18,3
		SmA → I	156	
1	44	SmA → I	170	26,5
32	41	SmA → I	175	28,5
6	42	SmA → N	171	2,5
		N → I	180	6,4
33	40	SmA → N	158	1,3
		N → I	170	5,6
5	39	SmA → I	175	26,4

Tg : température de transition vitreuse ; I : liquide isotrope ; SmA : phase smectique A ; SmC : phase smectique C ; N : phase nématique. Toutes les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement. ^a transition observée au POM, ^b enthalpie globale.

Pour la première génération, le composé sans fullerène **2** développe une phase smectique C en-dessous de 86°C, une phase smectique A entre 86°C et 171°C et une phase nématique entre 171°C et 175°C (Figure 73). Un exemple de thermogramme DSC est proposé en Figure 72 où sont représentées les courbes du deuxième chauffage et du deuxième refroidissement. Comme précisé précédemment, la transition SmA-SmC n'est pas observable en DSC. Le dimère **31** présente des propriétés mésomorphes similaires et montre l'absence d'influence de la double liaison sur la formation des mésophases.

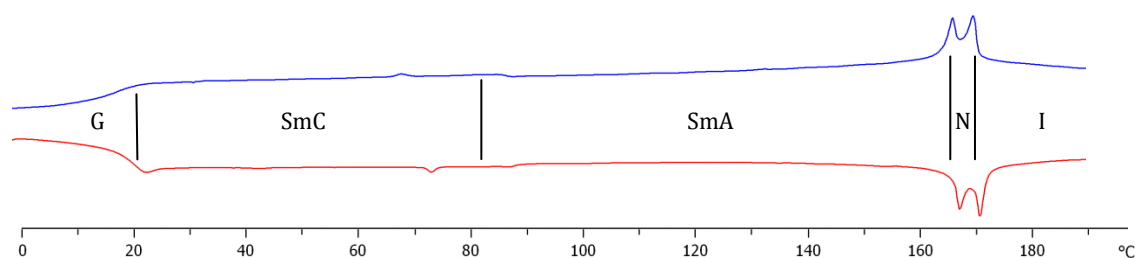


Figure 72. Thermogramme DSC du composé 2, deuxième chauffage (courbe rouge) et deuxième refroidissement (courbe bleue).

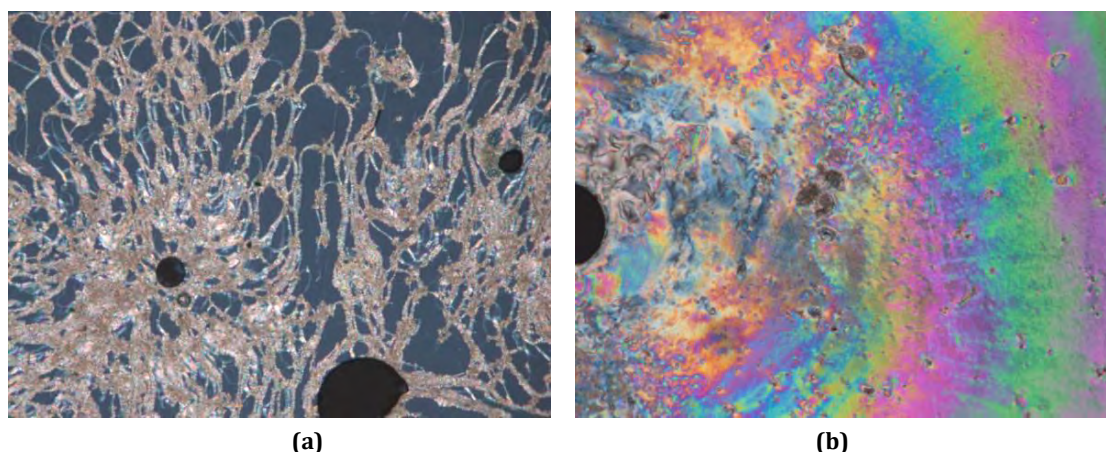


Figure 73. Textures de la phase smectique A à 150°C (a) et smectique C à 50°C (b) du composé 2.

Les deux monofullerènes **3** et **4** ont des propriétés semblables. Ils présentent une phase smectique C en-dessous de 90°C et une phase smectique A entre 90°C et 157°C. L'ajout de C₆₀ déstabilise la mésophase avec une température d'isotropisation plus basse et une perte de la phase nématique. La phase SmA est caractérisée par l'apparition de cônes focales et de zones homéotropes et la phase SmC est caractérisée par l'apparition d'une texture schlieren dans les zones homéotropes de la phase SmA (Figure 74).

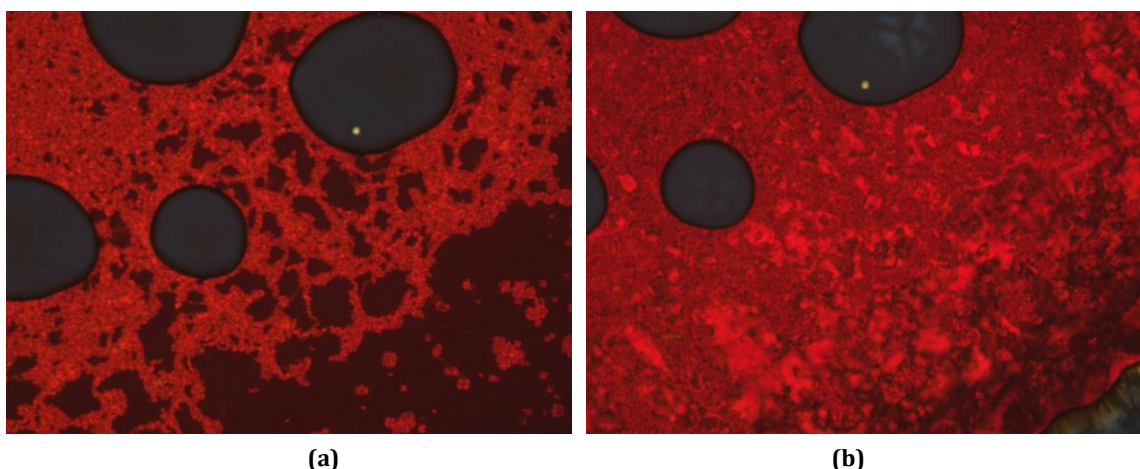


Figure 74. Textures de la phase smectique A à 100°C (a) et smectique C à 67°C (b) du composé 3.

Le bisfullerène de première génération **1** présente une phase smectique A (Figures 75 et 76). La mésophase semble stabilisée car la température d'isotropisation de 170°C est supérieure à celles des monofullerènes (156/157°C) et proche de celle du bismalonate (175°C). L'augmentation du nombre de C₆₀ n'est donc pas incompatible avec la présence de propriétés liquides-cristallines. Au contraire, l'interaction C₆₀-C₆₀ semble stabiliser la mésophase. Le dimère correspondant présente une température d'isotropisation légèrement plus haute (175°C), mais la différence n'est pas assez grande pour en déduire une différence de stabilité de la mésophase provenant de la double liaison.

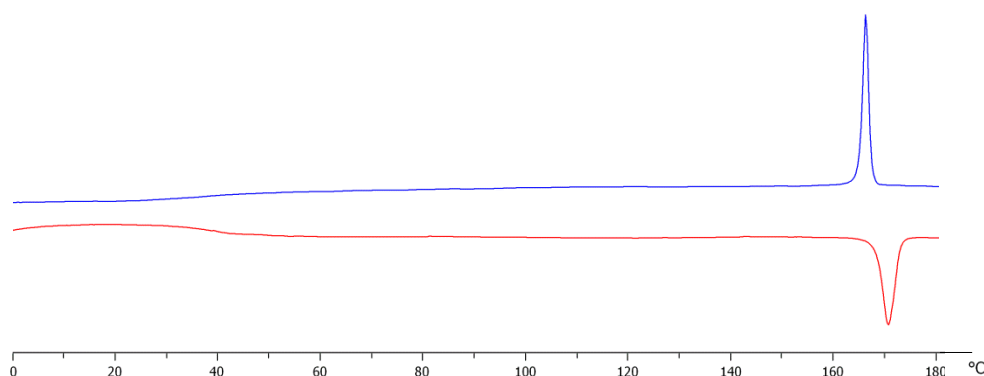


Figure 75. Thermogramme DSC du composé **1**, deuxième chauffage (courbe rouge) et deuxième refroidissement (courbe bleue).

Pour finir, les composés de la deuxième génération du dendrimère présentent dans l'ensemble des températures supérieures à leurs analogues de la première génération. Le bismalonate **6** présente une phase smectique A en-dessous de 171°C et une phase nématique entre 171°C et 180°C. Il en est de même pour le composé **33** avec des températures légèrement plus basses. Le bisfullerène **5** présente une phase smectique A (Figure 76) et une température d'isotropisation de 175°C.

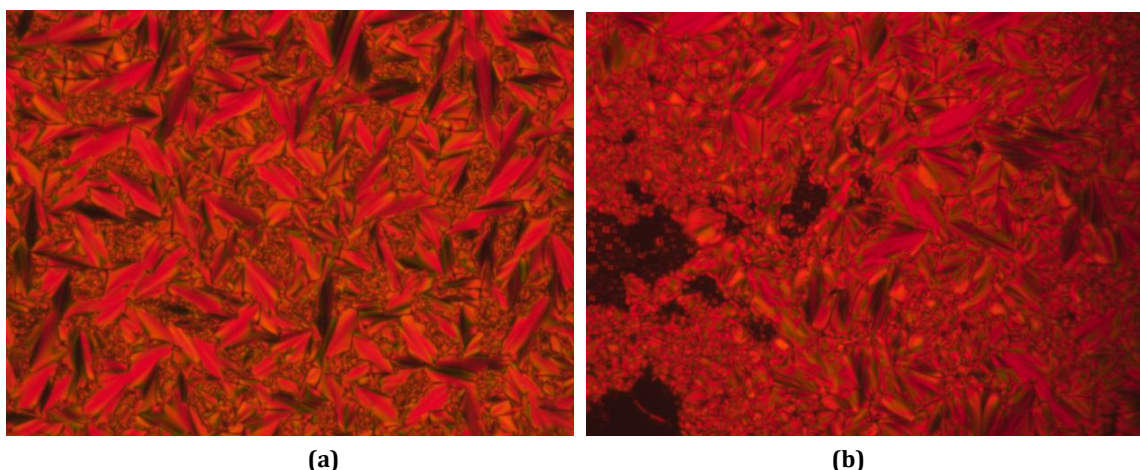


Figure 76. Textures de la phase smectique A du composé **1** à 150°C (a) et du composé **5** à 170°C (b).

La Figure 77 présente une comparaison des propriétés mésomorphes des produits finaux synthétisés ainsi que des molécules **I** et **II** synthétisées préalablement dans le groupe. Tout d'abord, plusieurs constatations peuvent être notées concernant nos produits : la phase nématique n'est observable que pour les produits sans fullerène et la phase smectique C que pour les bismalonates **2** et **31** et les monofullerènes **3** et **4** de la première génération. Pour les bisfullerènes **1**, **5** et **32**, la phase smectique C est remplacée par une phase smectique A et les températures d'isotropisation sont quasi-identiques à celles des bismalonates correspondants. Ceci montre que l'incorporation de deux fullerènes ne déstabilise pas la phase. En revanche, pour les monofullerènes **3** et **4** l'effet du fullerène sur les propriétés mésomorphes est plus prononcé avec une température d'isotropisation abaissée de presque 20°C.

Pour les monofullerènes **I** et **II**, on observe que les températures d'isotropisation (179°C et 184°C, respectivement) sont plus hautes que pour nos mono- et bisfullerènes (entre 156°C et 175°C). Mais à regarder de plus près, les températures d'isotropisation des malonates correspondants **I_{mal}** et **II_{mal}** sont également bien plus élevées (201°C et 202°C, respectivement) et cette plus grande stabilité provient probablement de la structure interne de la molécule.

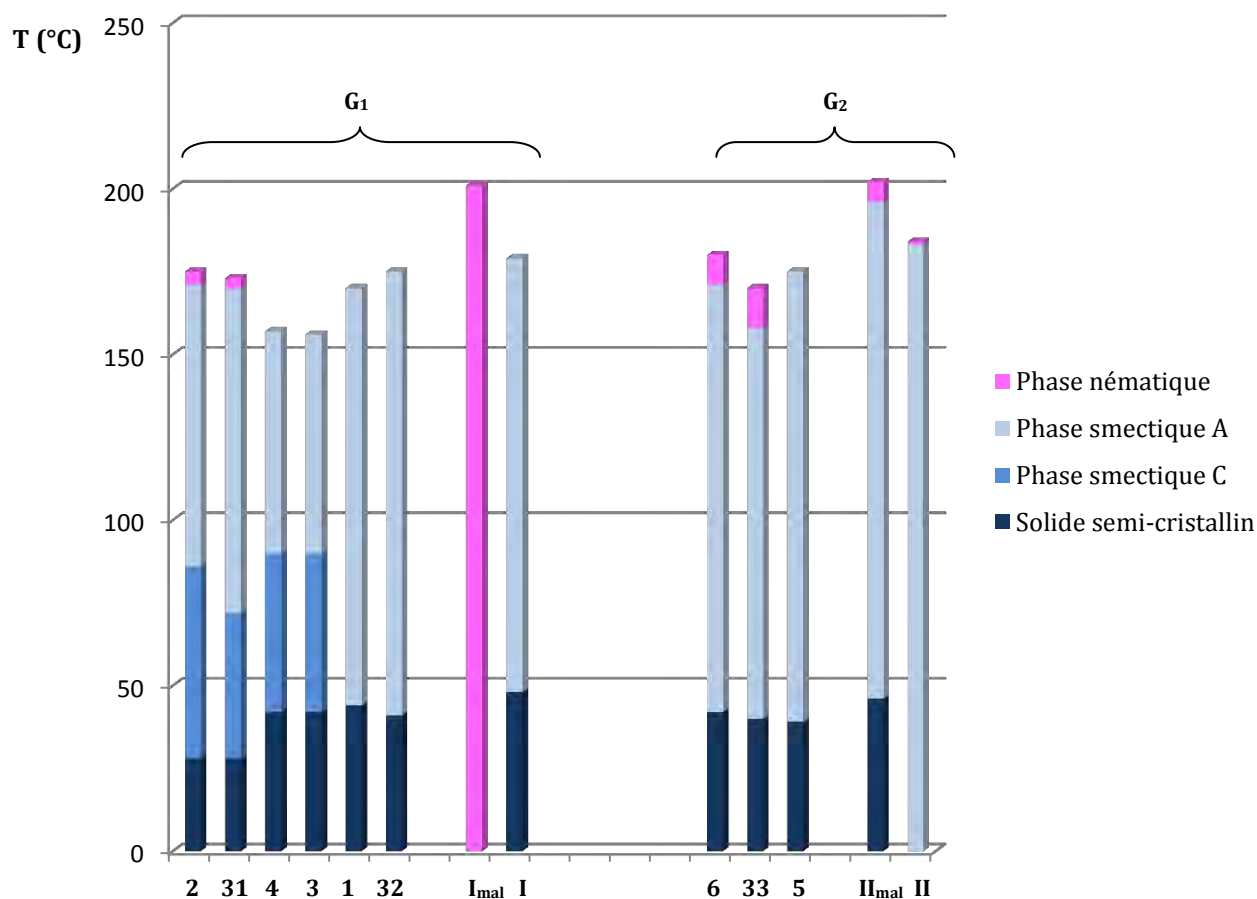


Figure 77. Propriétés mésomorphes des composés 1 à 6, 31 à 33 et I-II.

Pour pouvoir mieux visualiser l'effet du fullerène, la Figure 78 montre la différence de température entre les mono- ou bisfullerènes et leurs malonates correspondants. On constate que les bisfullerènes **1** et **5** sont très peu déstabilisés par l'ajout de deux sphères C_{60} par comparaison aux monofullerènes **3**, **4** et **I**, **II**.

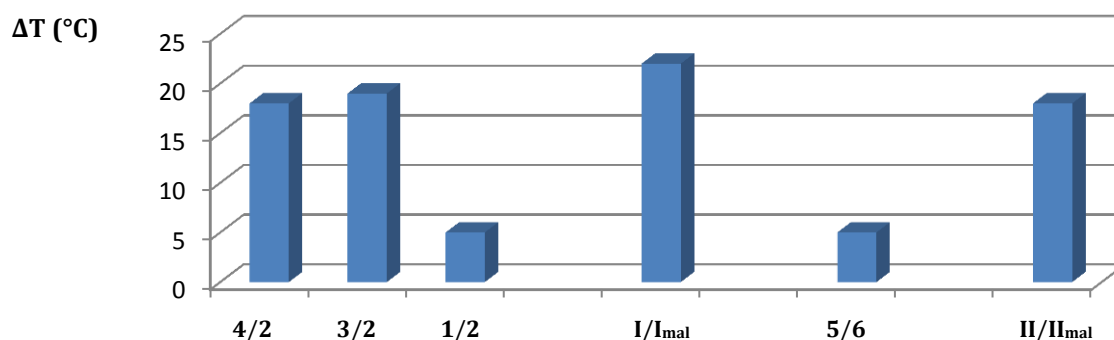


Figure 78. Différence de température entre les mono- et bisfullerènes et leurs malonates correspondants.

III.8. Diffractions des rayons X

III.8.1. Généralités

Le principe de cette méthode est d'exposer un cristal à un faisceau de rayons X. Ces rayons, en contact avec le cristal, vont se disperser dans des directions spécifiques et interférer entre eux de sorte que leurs intensités présentent des maximums dans certaines directions. L'étude des angles des rayons diffusés et leurs intensités permet d'obtenir une idée de la densité électronique dans le cristal représentée par un diagramme de diffraction ou diffractogramme (Figure 79). Cette méthode permet de mesurer la diffraction des rayons X dans les domaines des grands angles de diffraction WAXS (*Wide-Angle X-Ray*) et des petits angles de diffraction SAXS (*Small-Angle X-Ray*).

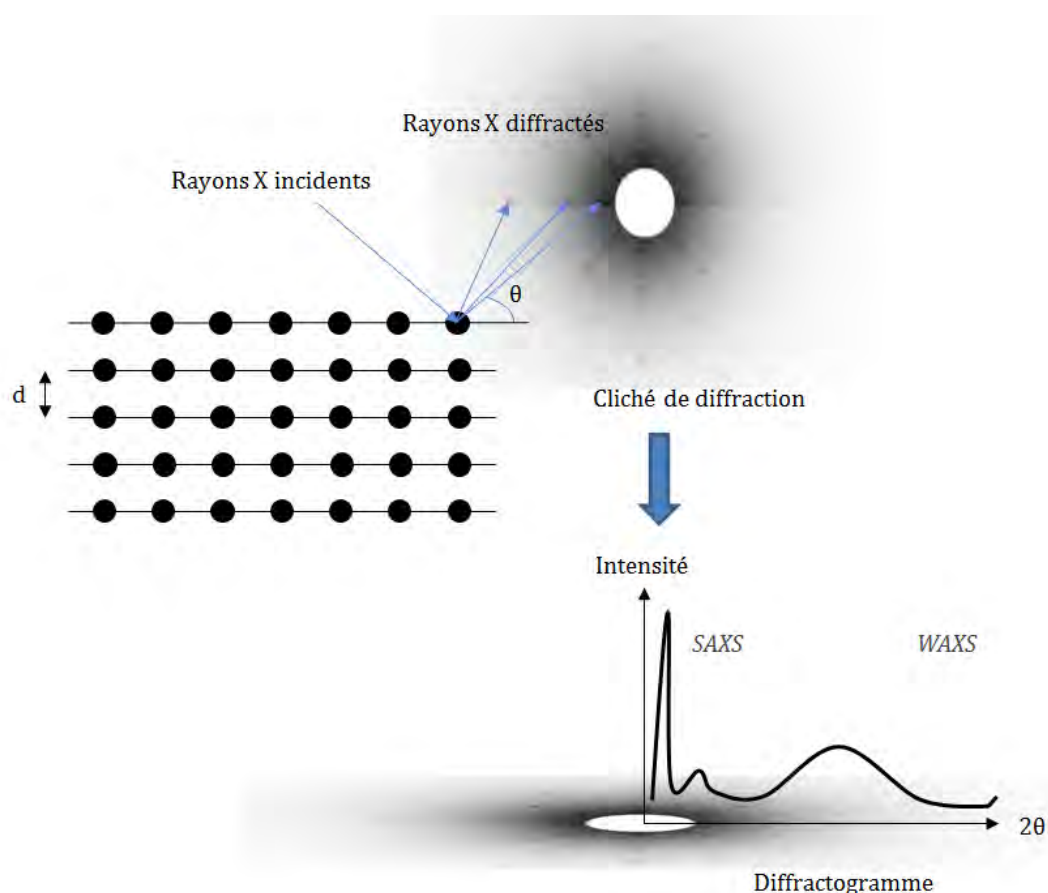


Figure 79. Représentation schématique de la diffraction des rayons X.

Grâce à la loi de Bragg, il est possible de relier la longueur d'onde λ , l'angle des réflexions θ , et la distance interréticulaire d_{hkl} entre chaque plan cristallin (hkl) :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Pour les composés lamellaires, la connaissance de la distance interréticulaire d combinée à la longueur moléculaire L permet de prédire l'organisation supramoléculaire. Par exemple un rapport $d/L = 1$ indiquerait que les molécules forment des monocouches.

III.8.2. Etudes des composés synthétisés

Pour les composés de cette famille synthétisés avec les dendrimères cyanobiphényles et présentant des phases smectiques, plusieurs paramètres peuvent contribuer à la proposition de modèles d'organisation supramoléculaire. Dans un premier temps, les fortes interactions existant entre les fullerènes mais également entre les moments dipolaires des mésogènes cyanobiphényles jouent un rôle essentiel. Dans un second temps, les facteurs stériques sont aussi à prendre en considération. La connaissance des volumes moléculaires et des aires moléculaires ($A_{mol} = V_{mol}/d$) combinée aux valeurs connues de la surface projetée du C₆₀ (90-100 Å²) ou de celles des mésogènes (22-25 Å²) apportent des informations importantes (voir Tableau 9).

La longueur moléculaire L des composés dans leurs conformations étirées a été déterminée par modélisation avec le logiciel HyperChem. Dans la Figure 80, la modélisation des composés **19** et **2** est représentée. On estime que la présence d'un ou deux fullerènes sur la molécule n'a pas d'influence sur la longueur moléculaire.

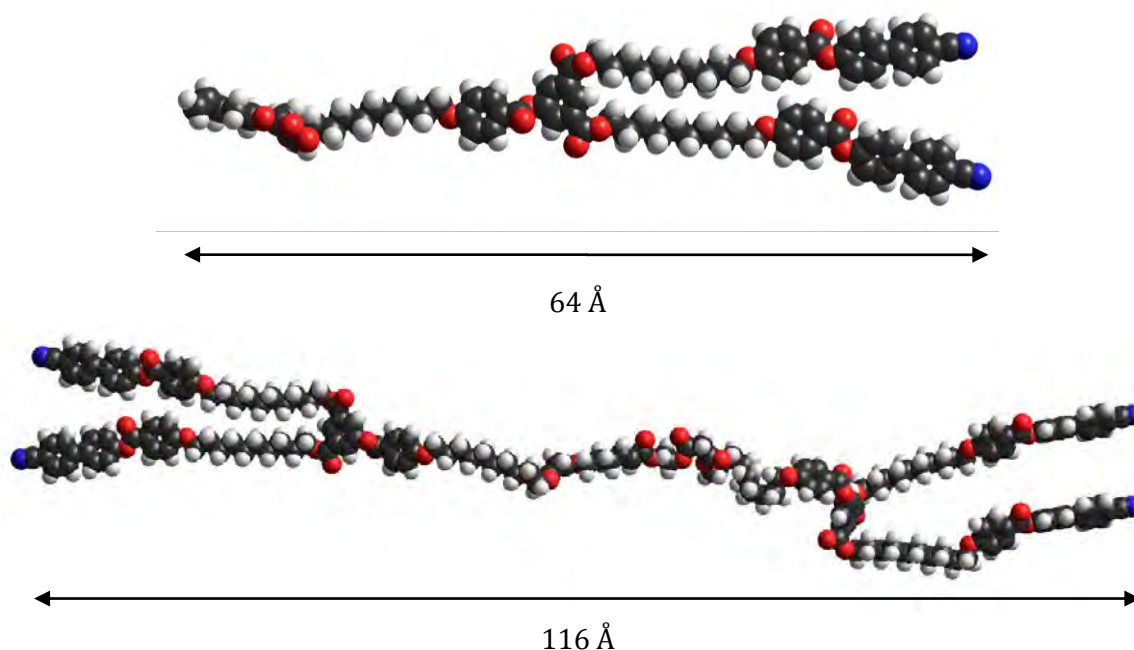


Figure 80. Modélisations HyperChem des composés **19** et **2** en conformation étendue.

Pour l'oléfine **19**, le diffractogramme (Figure 81) présente une réflexion fine de haute intensité aux petits angles d_{001} à 84,3 Å caractéristique d'une phase smectique. Dans le domaine des grands angles, une diffusion large est détectée. Elle correspond aux chaînes fondues (h_{ch}) ainsi qu'aux mésogènes (h_{mes}). La longueur de la molécule dans sa conformation étendue étant de 64 Å, le rapport d/L est égal à 1,3 et l'organisation sera donc forcément une bicouche avec interdigitations des mésogènes. Pour arriver à une épaisseur de couche de 84 Å, les molécules doivent être dans une conformation repliée (représentation de la conformation repliée de **21** dans la Figure 82).

Pour le composé **21**, à 20°C, deux réflexions fines aux petits angles d_{001} et d_{002} attestent d'une structure lamellaire. Une diffusion large correspondant aux chaînes fondues et aux mésogènes ($h_{ch} + h_{mes}$) ainsi qu'une diffusion correspondant aux fullerènes (h_{fu}) sont observables dans le domaine des grands angles. Cette dernière met en évidence les arrangements intralamellaires du C_{60} à l'intérieur des couches. Le rapport d/L est identique à **19** et suggère donc une organisation similaire en présence et en absence de fullerène. On peut noter que la distance interréticulaire augmente de 8 Å pour le composé **21** à 100°C ($d_{001} = 93$ Å) et suggère que l'interdigitation entre les groupements cyanobiphényles est moins forte en se rapprochant de la phase isotrope.

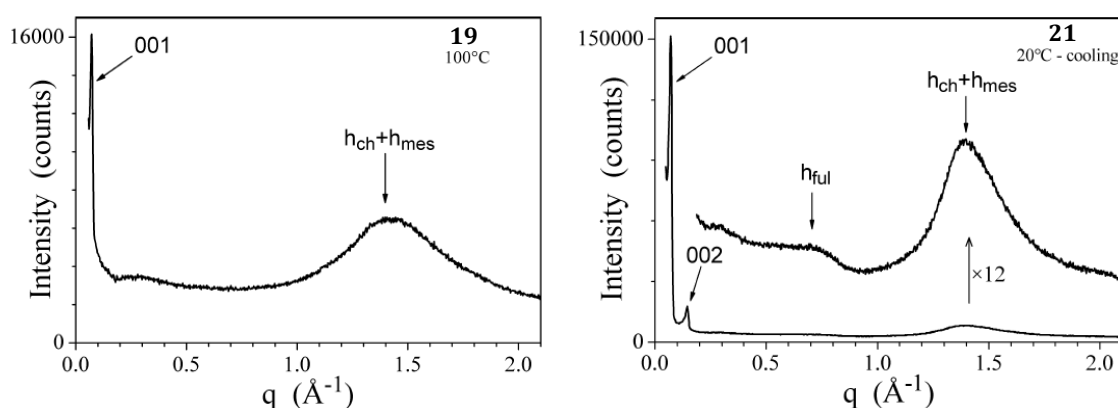


Figure 81. Diffractogrammes des composés 19 et 21.

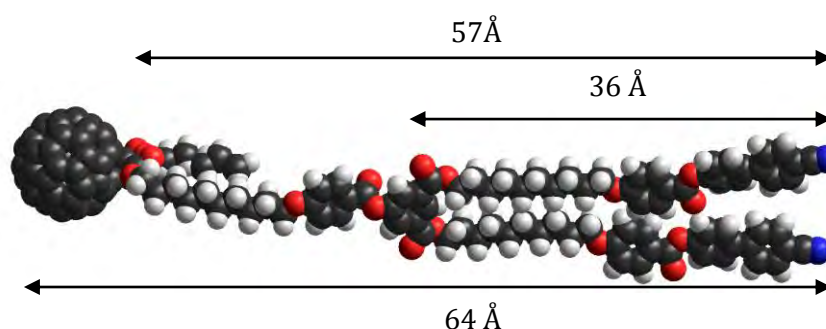


Figure 82. Modélisation HyperChem du composé 21 en conformation repliée.

Le modèle d'organisation qui semble le plus approprié pour les composés **19** et **21** est décrit dans la Figure 83. De fortes interdigitations entre les groupements cyanobiphényles et entre les fullerènes (pour le composé **21**) sont à l'origine de l'organisation lamellaire.

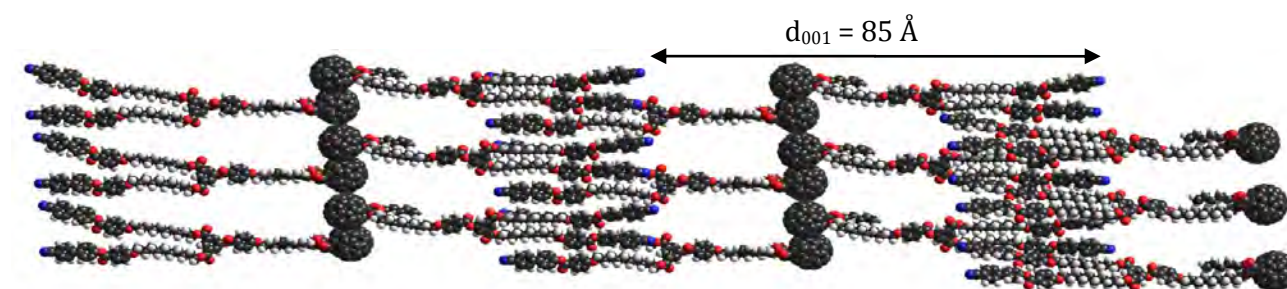


Figure 83. Modèle d'organisation pour le composé 21.

Pour les produits de métathèse croisée d'oléfines **1** à **4**, les réflexions sont répertoriées dans le Tableau 9. A 20°C, le bisfullerène **1** présente une épaisseur de couche de 89 Å et par conséquent un rapport d/L inférieur à 1. Les molécules sont dans une conformation repliée de sorte que les fullerènes forment des colonnes à l'intérieur de la phase lamellaire (Figure 84). A 100°C, l'épaisseur de couche reste équivalente.

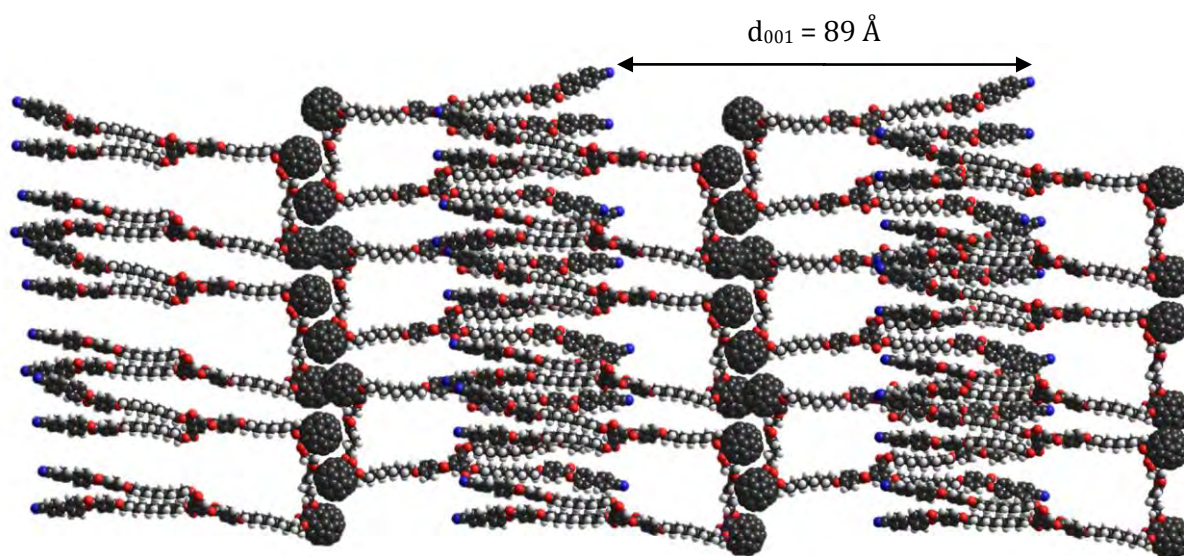


Figure 84. Modèle d'organisation pour le composé 1.

Pour le bismalonate **2**, la distance interréticulaire est plus importante car les molécules sont en conformation étirée avec interdigitation de part et d'autre entre les groupements cyanobiphényles (Figure 85).

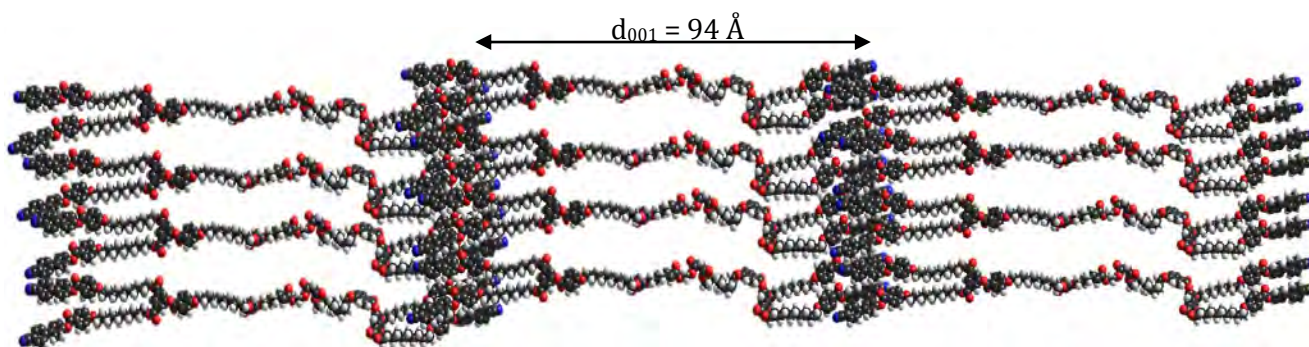


Figure 85. Modèle d'organisation pour le composé 2.

Finalement, les deux monofullerènes **3** et **4** montrent une épaisseur de couche de 85 Å à 20°C et de 98 Å à 100°C. Ces résultats concordent avec les observations au POM qui indiquent une phase smectique C en-dessous de 90°C et une phase smectique A au-dessus. En effet, dans une phase smectique C les molécules sont inclinées par rapport aux plans des couches et la distance interréticulaire s'en trouve abaissée (Figure 86).

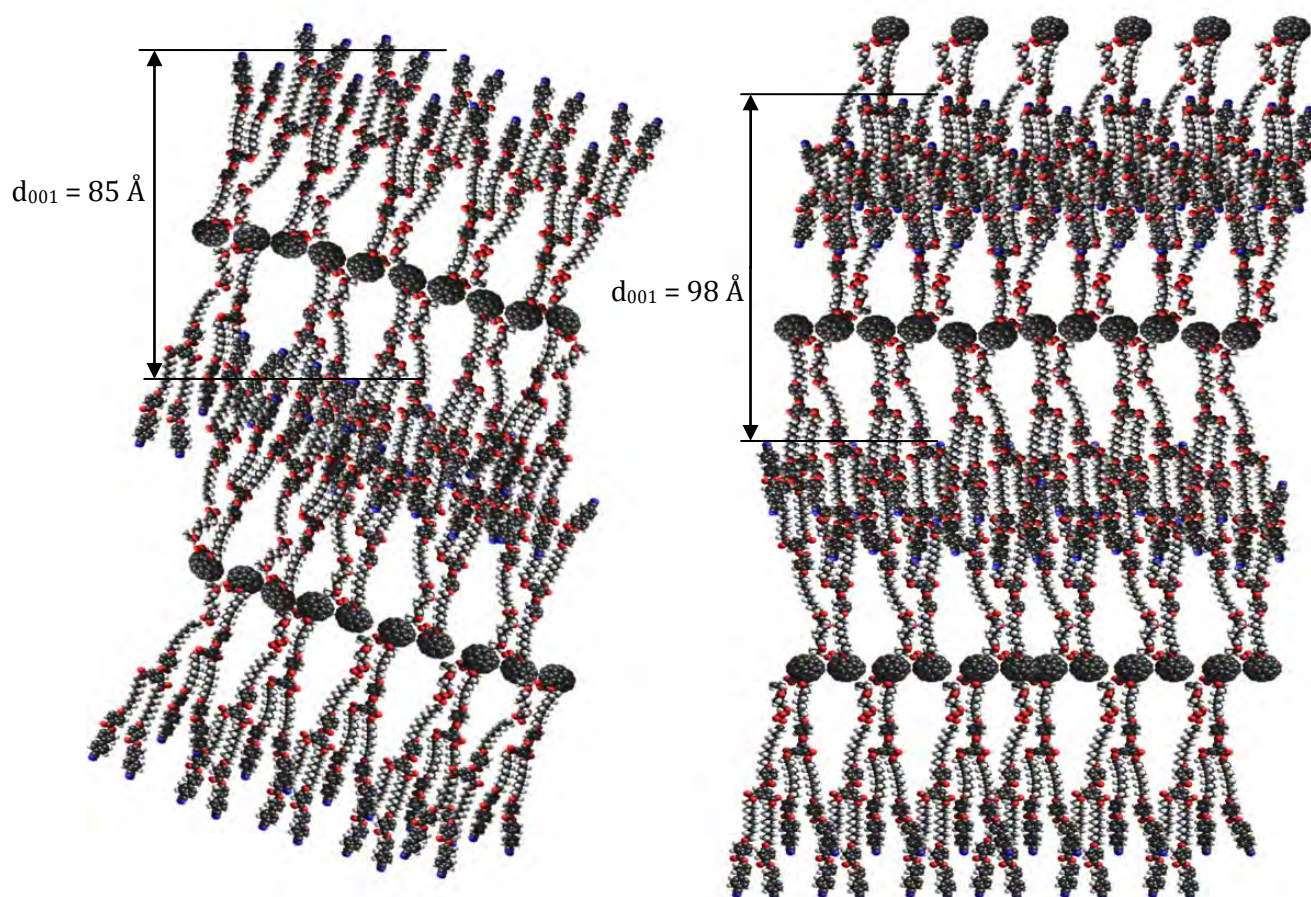


Figure 86. Modèles d'organisations des couches SmC et SmA pour les composés 3 et 4.

L'ensemble des résultats obtenus par la diffusion des rayons X sont regroupés dans le Tableau 9. On peut observer que l'aire moléculaire et le volume moléculaire augmente avec l'ajout de fullerène.

Tableau 9. Paramètres des mésophases des composés.

Composés	Température (°C)	Périodicités mesurées (Å)	Paramètres
19	100	$d_{001} = 84,3$ $h_{ch} + h_{mes}$	SmA $L = 64 \text{ Å}$ $d/L = 1,3$ $V_{mol} = 2374 \text{ Å}^3$ $A_{mol} = 28 \text{ Å}^2$
	130	$d_{001} = 80,7$ $h_{ch} + h_{mes}$	$d/L = 1,3$ $V_{mol} = 2424 \text{ Å}^3$ $A_{mol} = 30 \text{ Å}^2$
21	20	$d_{001} = 85,4$ d_{002} h_{ful} $h_{ch} + h_{mes}$	Lam $L = 64 \text{ Å}$ $d/L = 1,3$ $V_{mol} = 2945 \text{ Å}^3$ $A_{mol} = 35 \text{ Å}^2$
	100	$d_{001} = 93,1$ d_{002}	Lam $d/L = 1,4$

		h_{ful}	$V_{\text{mol}} = 3122 \text{ \AA}^3$
		$h_{\text{ch}} + h_{\text{mes}}$	$A_{\text{mol}} = 34 \text{ \AA}^2$
2	100	$d_{001} = 93,8$	SmA
		$h_{\text{ch}} + h_{\text{mes}}$	$L = 116 \text{ \AA}$
			$d/L = 0,8$
			$V_{\text{mol}} = 4648 \text{ \AA}^3$
			$A_{\text{mol}} = 50 \text{ \AA}^2$
3	20	$d_{001} = 85,4$	Lam
		d_{002}	$L = 116 \text{ \AA}$
		d_{003}	$d/L = 0,7$
		h_{ful}	$V_{\text{mol}} = 5090 \text{ \AA}^3$
		$h_{\text{ch}} + h_{\text{mes}}$	$A_{\text{mol}} = 60 \text{ \AA}^2$
	100	$d_{001} = 97,6$	Lam
		d_{002}	$d/L = 0,8$
		d_{003}	$V_{\text{mol}} = 5395 \text{ \AA}^3$
		h_{ful}	$A_{\text{mol}} = 55 \text{ \AA}^2$
		$h_{\text{ch}} + h_{\text{mes}}$	
4	20	$d_{001} = 82,7$	Lam
		d_{002}	$L = 116 \text{ \AA}$
		d_{003}	$d/L = 0,7$
		h_{ful}	$V_{\text{mol}} = 5090 \text{ \AA}^3$
		$h_{\text{ch}} + h_{\text{mes}}$	$A_{\text{mol}} = 61 \text{ \AA}^2$
	100	$d_{001} = 95,9$	Lam
		d_{002}	$d/L = 0,8$
		d_{003}	$V_{\text{mol}} = 5395 \text{ \AA}^3$
		h_{ful}	$A_{\text{mol}} = 56 \text{ \AA}^2$
		$h_{\text{ch}} + h_{\text{mes}}$	
1	20	$d_{001} = 89,4$	Lam
		d_{002}	$L = 116 \text{ \AA}$
		h_{ful}	$d/L = 0,8$
		$h_{\text{ch}} + h_{\text{mes}}$	$V_{\text{mol}} = 5795 \text{ \AA}^3$
			$A_{\text{mol}} = 65 \text{ \AA}^2$
	100	$d_{001} = 91,5$	Lam
		d_{002}	$d/L = 0,8$
		h_{ful}	$V_{\text{mol}} = 6143 \text{ \AA}^3$
		$h_{\text{ch}} + h_{\text{mes}}$	$A_{\text{mol}} = 67 \text{ \AA}^2$

III.9. Conclusion

Dans ce premier chapitre, des bisfullerènes (**1** et **5**) ont été synthétisés avec succès. L'utilisation des dendrimères poly(aryleresters) fonctionnalisés par des groupements cyanobiphényles a été un choix judicieux pour la synthèse de bisfullerènes liquides-cristallins. Les résultats obtenus ont été très encourageant pour la suite de nos travaux.

Tous les intermédiaires et produits finaux possèdent des propriétés mésomorphes qui sont en accord avec leur structure. Des phases smectiques A ont été observées pour tous les nouveaux dérivés des dendrimères cyanobiphényles ainsi que des phases smectiques C et/ou nématiques. Des analyses par diffraction des rayons X ont permis de confirmer et de caractériser les phases mésomorphes et de proposer des modèles d'organisations. Ces analyses ont montré que l'organisation supramoléculaire était essentiellement gouvernée par les fortes interactions entre les moments dipolaires des groupements cyanobiphényles et par celles existant entre les fullerènes. Pour tous les composés possédant du fullerène, on observe la formation de colonnes dans lesquelles les C₆₀ interagissent par interactions π - π . De plus, l'incorporation de deux unités fullerènes n'a pas déstabilisé les mésophases, au contraire, la température d'isotropisation du bisfullerène **1** est supérieure de celles des monofullerènes correspondants **3** et **4**.

Ce chapitre a également permis de valider l'utilisation de la métathèse croisée d'oléfines comme étape clé lors de la synthèse de nos composés. Cette dernière avait déjà été utilisée pour la synthèse de molécules *Janus* avec des mésogènes ou des dendrimères de basse génération mais jamais en présence de fullerène.⁸⁴ Dans ce chapitre, nous avons également optimisé un paramètre de la réaction : l'impact du catalyseur. Le catalyseur de Grubbs II s'est avéré plus adapté que le catalyseur d'Hoveyda-Grubbs II qui a tendance à favoriser les réactions d'homodimérisation. Dans le chapitre IV, un autre paramètre sera étudié : l'ajout d'un co-catalyseur CuI. A noter que l'écriture de cette thèse ne suit pas un ordre chronologique, en conséquent, le catalyseur d'Hoveyda-Grubbs II sera utilisé dans d'autres chapitres. Les rendements modérés, après purification, avoisinant les 50% avec le catalyseur de Grubbs II nous ont poussé vers l'utilisation d'un catalyseur plus performant. Le catalyseur d'Hoveyda-Grubbs II a alors été testé. Ce catalyseur a été utilisé lors de plusieurs synthèses avant que l'analyse des sous-produits ne montre la formation excessive du produit d'homodimérisation.

IV. Synthèses de bisfullerènes liquides-cristallins : dendrimères poly(benzyléthers)

IV.1. But du travail

Dans ce chapitre, le but est la synthèse de bisfullerènes présentant des phases colonnaires. Pour obtenir de telles mésophases, des dendrons poly(benzyléthers)⁸⁵⁻⁸⁷ ont été sélectionnés. Ces produits sont intéressants car les phases colonnaires ont la capacité de transférer des charges de manière unidirectionnelle, la combinaison avec le C₆₀ peut donc ouvrir la voie à des applications dans le domaine électronique ou photovoltaïque.

En 2008, plusieurs monofullerènes (Figure 87) issus des dendrimères poly(benzyléthers) ont été décrits.⁸⁸ Les composés de deuxième génération **V** et de troisième génération **VI** ont été synthétisés à partir des malonates correspondants **V_{mal}** et **VI_{mal}** : le composé **V** ne présente pas de propriété mésomorphe, par contre, pour le second, des phases colonnaires hexagonales de symétrie *p6mm* ont été observées. La température d'isotropisation de **VI** est de 93°C, à comparer avec celle de **VI_{mal}** qui est de 109°C pour une phase identique. Ceci met en évidence l'importance de la génération du dendrimère utilisé.

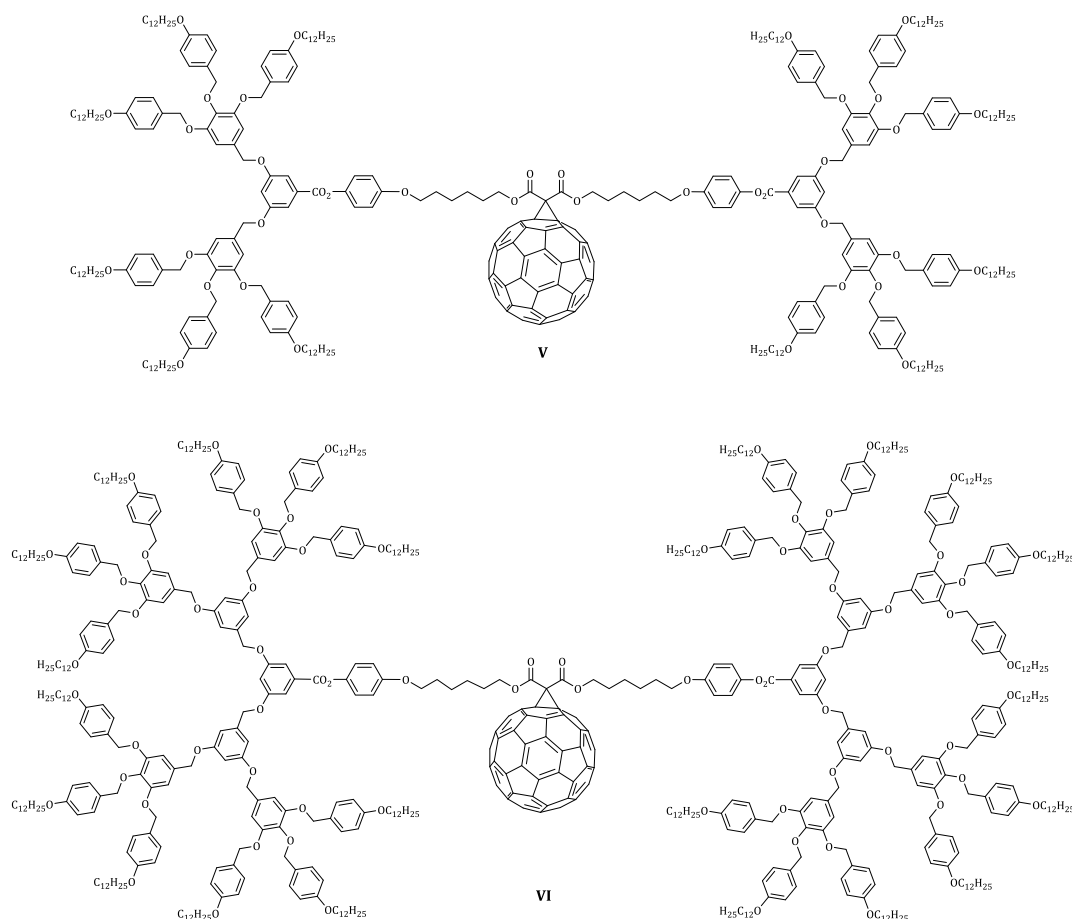


Figure 87. Monofullerènes issus des dendrimères de Percec.⁸⁸

En 2011, un monofullerène **VII** de troisième génération (Figure 88) a été publié.⁸⁹ Ce produit issu d'une dyade C₆₀-oligophénylènevinylènes présente des effets photovoltaïques. Le fullerène connu pour être un accepteur d'électron a été combiné à une unité OPV (oligophénylènevinylène) qui possède des propriétés de donneur d'électron. Ce composé

présente une phase colonnaire hexagonale de symétrie $p6mm$ avec une température d'isotropisation de 94°C .

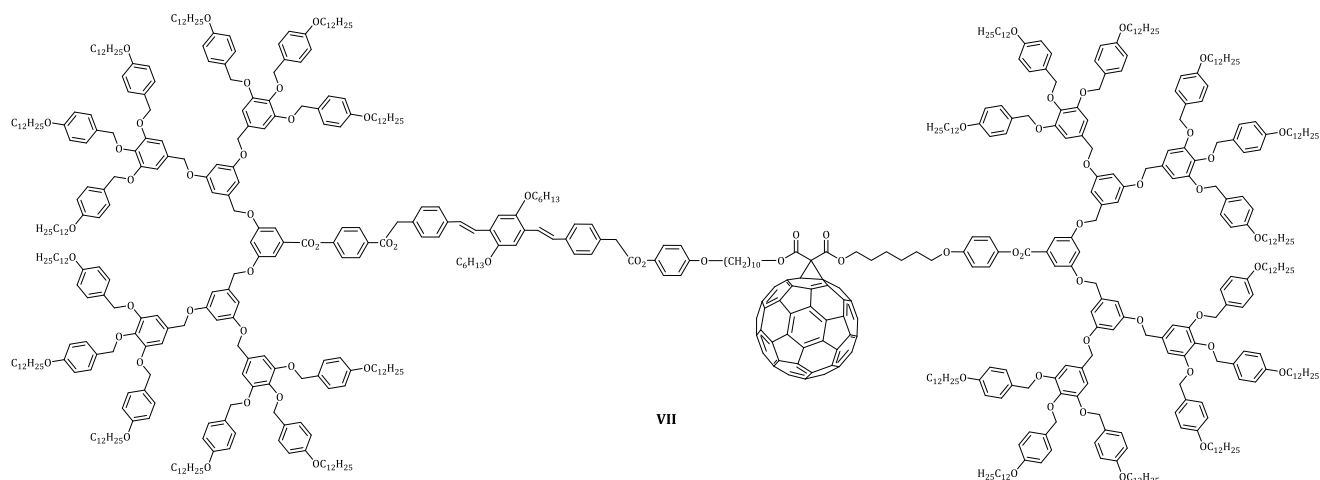


Figure 88. Monofullerène issu des dendrimères de Percec.⁸⁹

Dans sa thèse, Thi Nhu Y Hoang⁹⁰ a synthétisé des bisfullerènes (Figure 89) issus des dendrimères poly(benzyléthers), mais ces composés ne présentent aucune propriété mésomorphe. Ceci met une fois de plus en évidence la difficulté à obtenir des fullérodendrimères liquides-cristallins présentant des phases colonnaires.

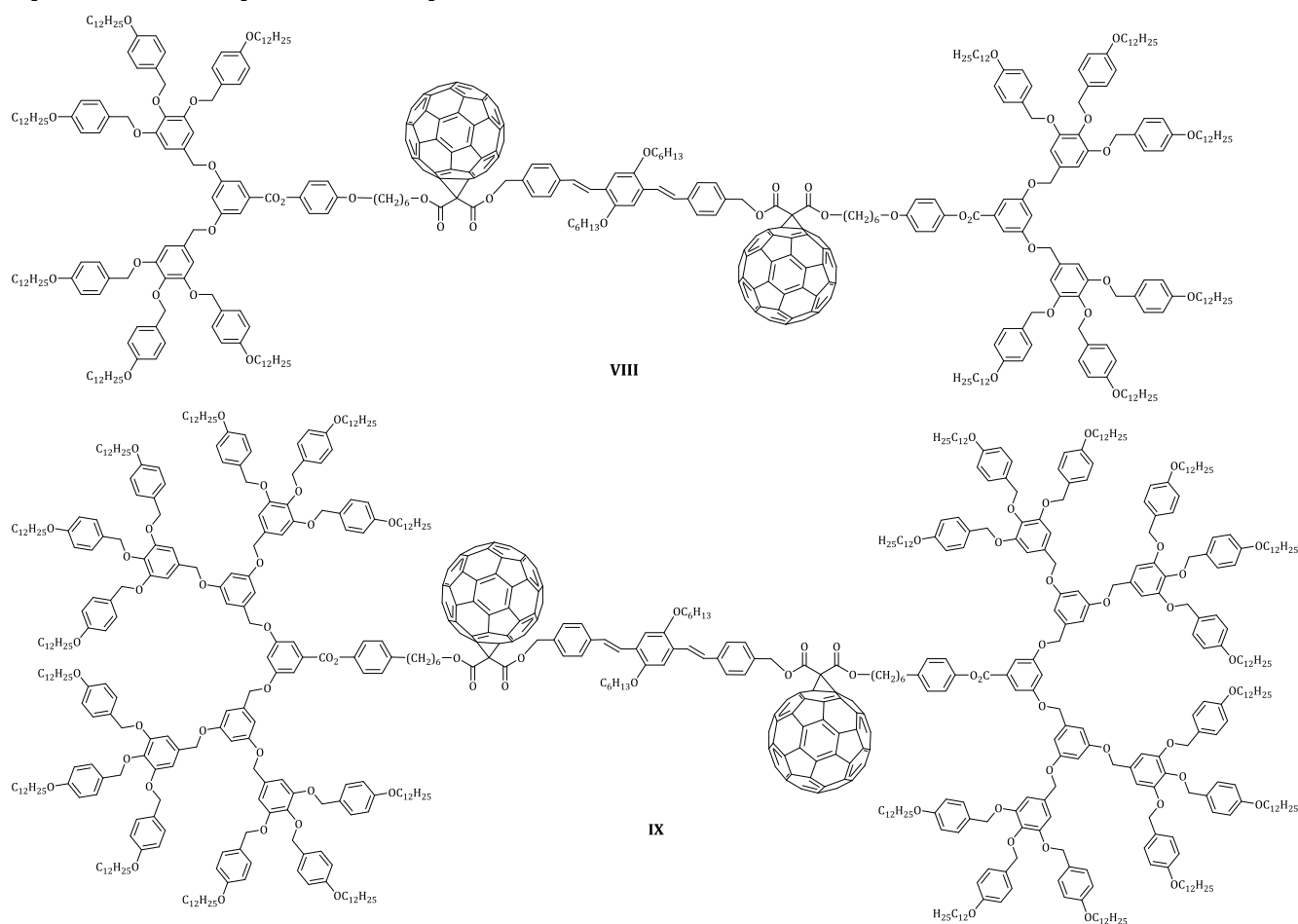


Figure 89. Produits synthétisés par Thi Nhu Y Hoang durant sa thèse.⁹⁰

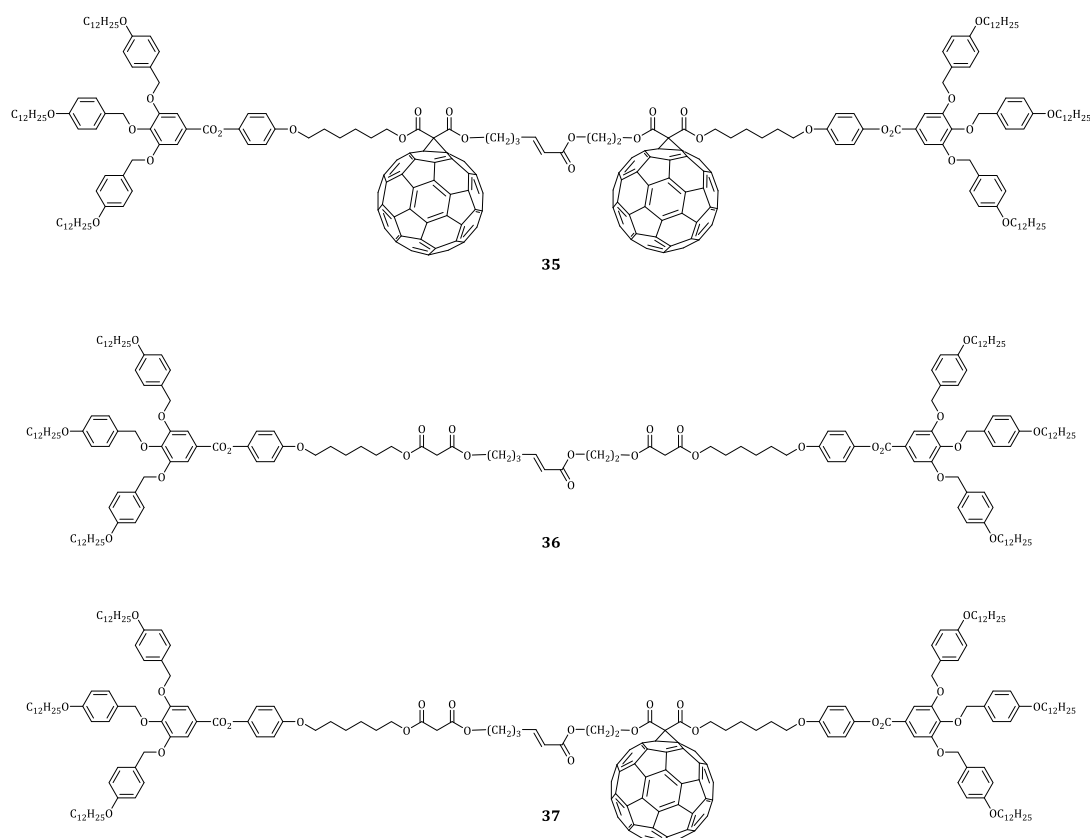
Les propriétés mésomorphes des composés **V** à **IX** ainsi que celles de leurs malonates correspondants **V_{mal}** à **IX_{mal}** sont répertoriés dans le Tableau 10.

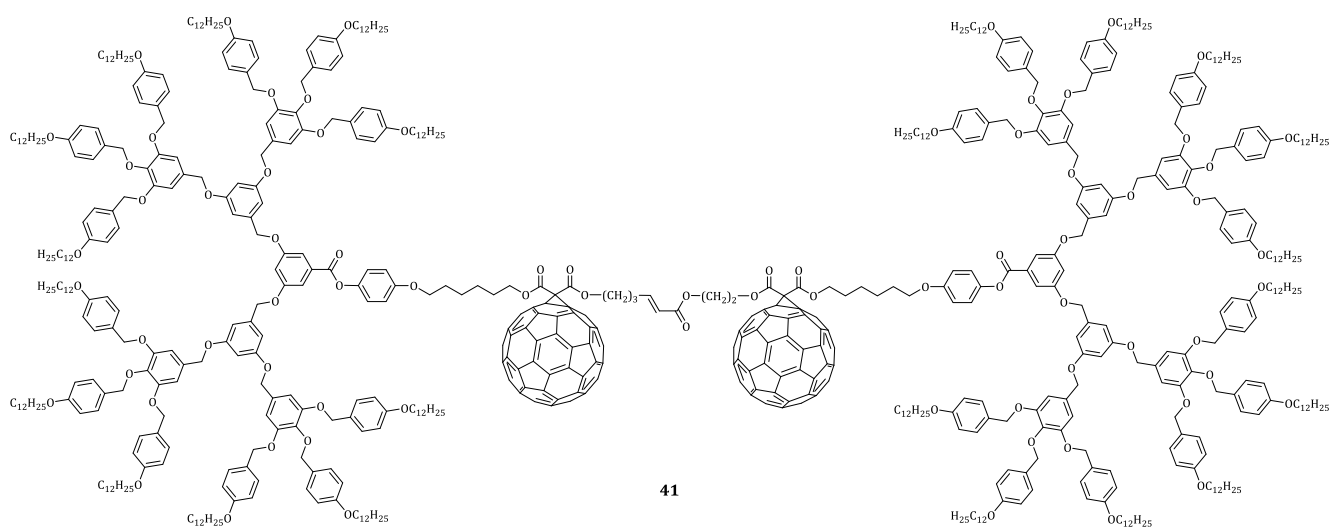
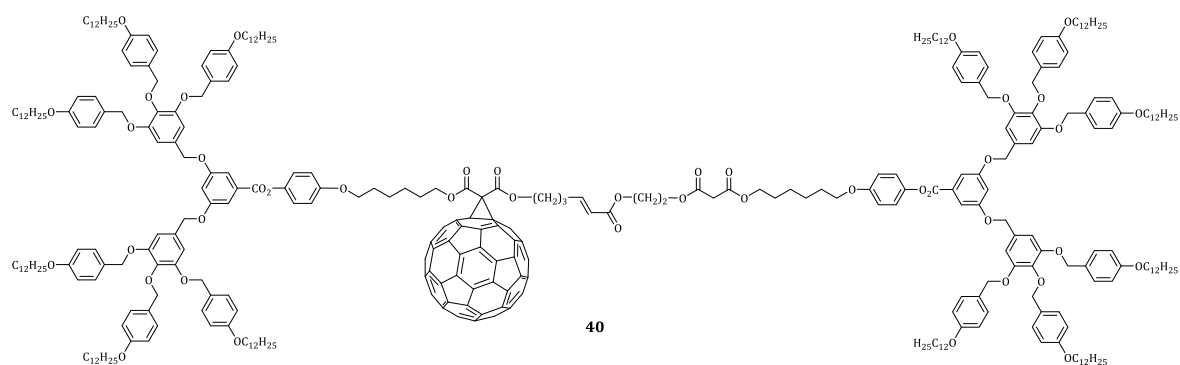
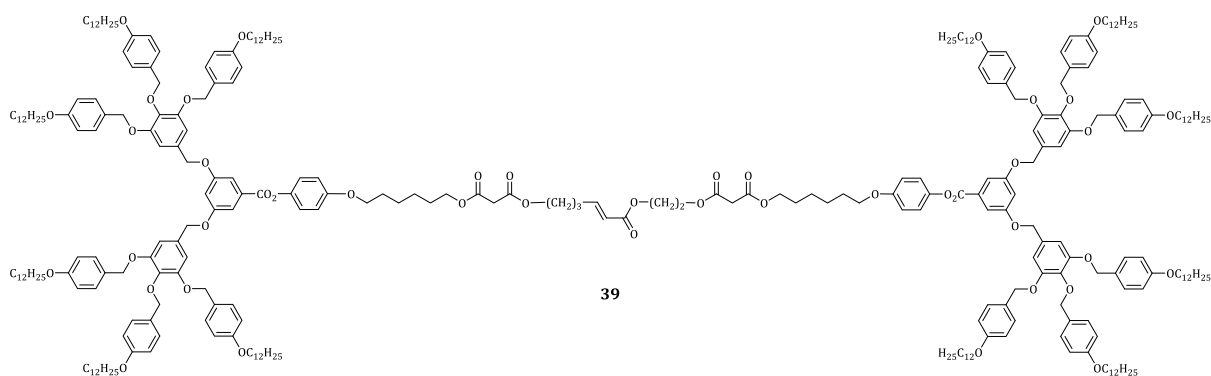
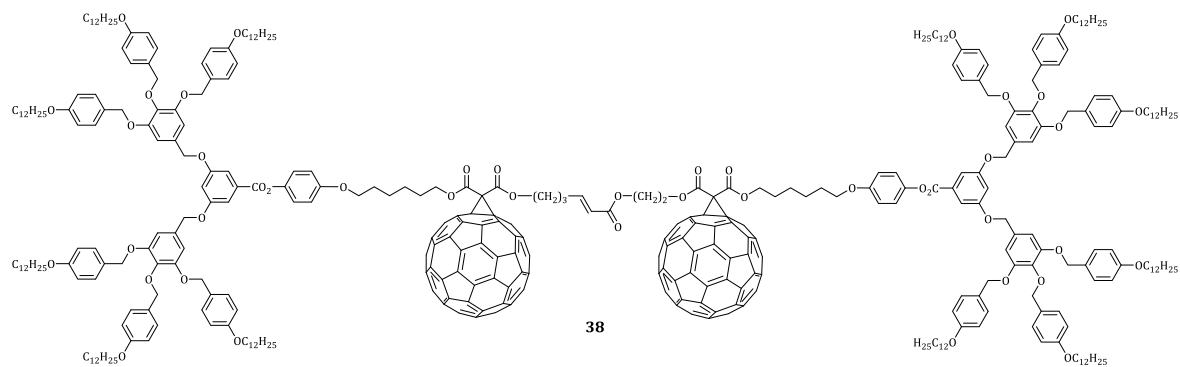
Tableau 10. Températures et enthalpies de transition des composés V à IX et de leurs malonates correspondants.

Composés	T _g [°C]	Transitions	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
V_{mal}	-	Cr → Col _h - <i>p6mm</i> Col _h - <i>p6mm</i> → I	73 88 ^a	8
V	-	Cr → I	52 ^b	19
VI_{mal}	^c	Col _h - <i>p6mm</i> → I	109	21
VI	44	Col _h - <i>p6mm</i> → I	93	16
VII_{mal}	-	Col _h - <i>p6mm</i> → I	104	22
VII	-	Col _h - <i>p6mm</i> → I	94	19
VIII_{mal}	-	Col _h - <i>p6mm</i> → I	68	11
VIII	-	Cr → I	63	3
IX_{mal}	-	Col _h - <i>p6mm</i> → I	108	26
IX	-	Cr → I	87	21

T_g : température de transition vitreuse ; I : liquide isotrope ; Cr : solide cristallin ; Col_h-*p6mm* : phase colonnaire hexagonale de symétrie *p6mm*. Toutes les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement. ^a Déterminé par POM et rayon X ; ^b température déterminée au premier chauffage ; ^c non détecté.

Nos molécules cibles sont décrites dans la Figure 90. Issus des dendrimères poly(benzyléthers) décrits par Percec, nous avons synthétisé les bisfullerènes **35**, **38** et **41** de la première à la troisième générations. Les bismalonates **36**, **39** et **42** et les monofullerènes **37**, **40** et **43** ont également été synthétisés.





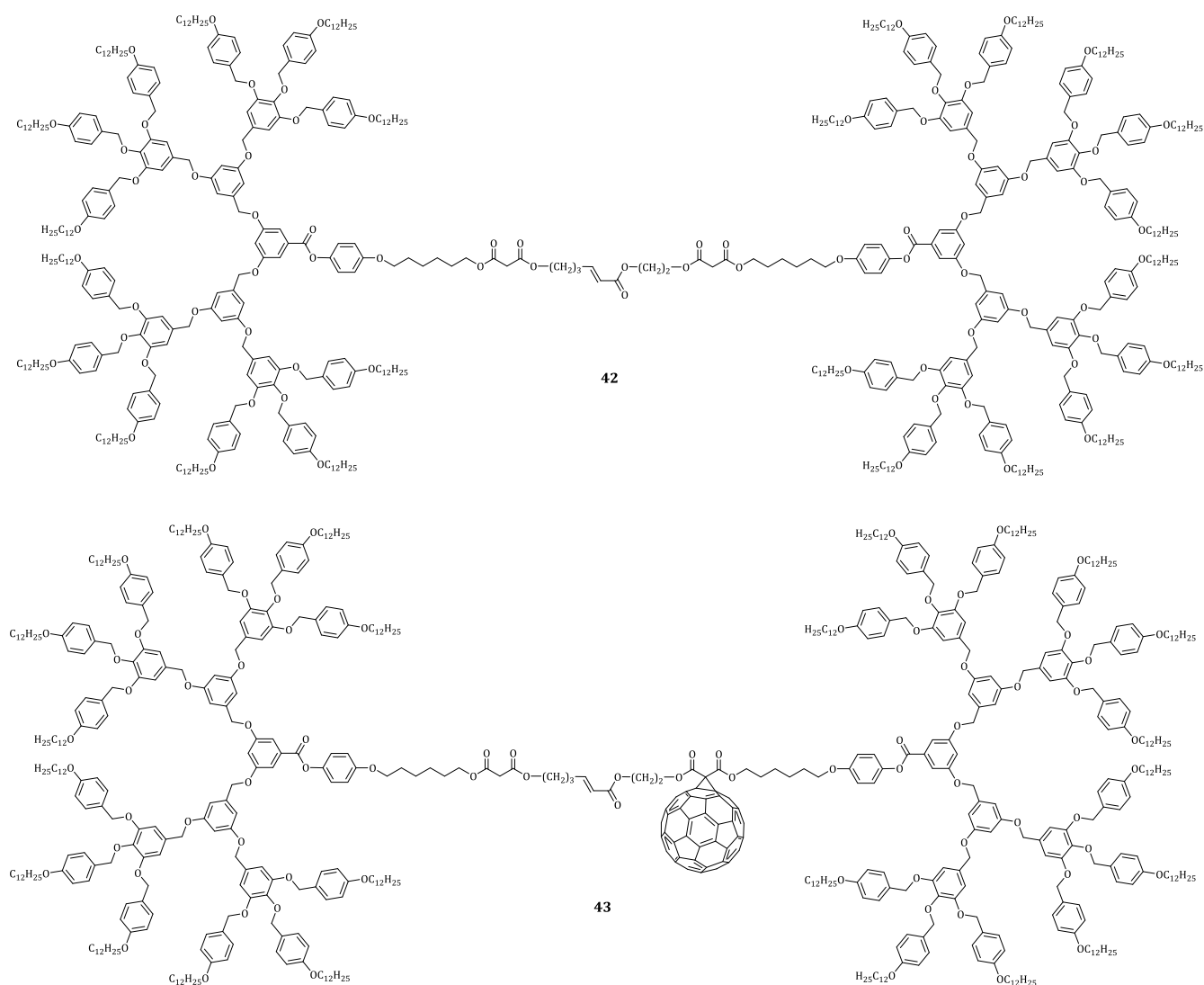


Figure 90. Molécules cibles synthétisées avec les dendrimères poly(benzyléthers) par métathèse croisée d'oléfines.

IV.2. Synthèse du dendrimère poly(benzyléther)

IV.2.1. Synthèse du dendrimère de première génération

La synthèse du dendrimère poly(benzyléther) a été décrite dans la littérature par Percec.⁸⁵⁻⁸⁷ Le composé **44** est obtenu par une éthérfication de Williamson entre le 4-hydroxybenzoate de méthyle et le 1-bromododécane en présence de carbonate de potassium (K_2CO_3) et d'éther couronne (18C6) dans l'acétone. L'ester est réduit par l'aluminohydruide de lithium ($LiAlH_4$) dans du THF sec afin d'obtenir l'alcool benzylique **45**. Finalement, la bromation de l'alcool en présence de tribromure de phosphore (PBr_3) donne le composé **46** (schéma 15).

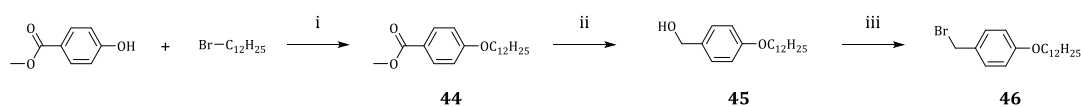


Schéma 15. Synthèse du composé 46. Réactifs et conditions : i) 1-bromododécane, K_2CO_3 , 18C6, acétone, Δ , 20h, 89% ; ii) $LiAlH_4$, THF sec, ta, 2h, 92% ; iii) PBr_3 , CH_2Cl_2 sec, Δ , 20h, 96%.

La première génération de dendrimère est obtenue par étherification de Williamson entre le cœur gallate de méthyle et le composé **46** en présence de K_2CO_3 et de 18C6 dans l'acétone. L'ester **47** est saponifié en présence de NaOH dans un mélange THF/EtOH (3 : 1) afin d'obtenir le composé **48** (Schéma 16).

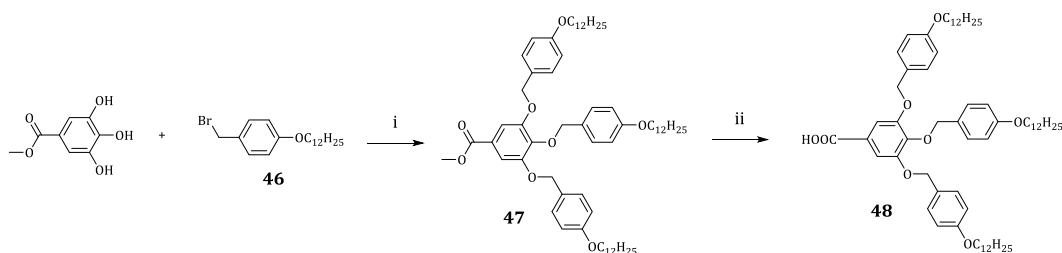


Schéma 16. Synthèse du dendrimère de première génération 48. Réactifs et conditions : i) K_2CO_3 , 18C6, acétone, Δ , 20h, 79% ; ii) THF/EtOH 3:1, NaOH, reflux, 3,5h, 78%.

IV.2.2. Synthèse du dendrimère de deuxième génération

La fonction ester du composé **47** est réduite par l'aluminohydrure de lithium ($LiAlH_4$) dans du THF sec afin d'obtenir l'alcool benzylique **49**. Ce dernier subit une chloration par le chlorure de thionyle ($SOCl_2$) en présence d'une base non nucléophile, la di-*tert*-butylpyridine (DTBP) dans le dichlorométhane sec pour donner le composé **50** (Schéma 17).

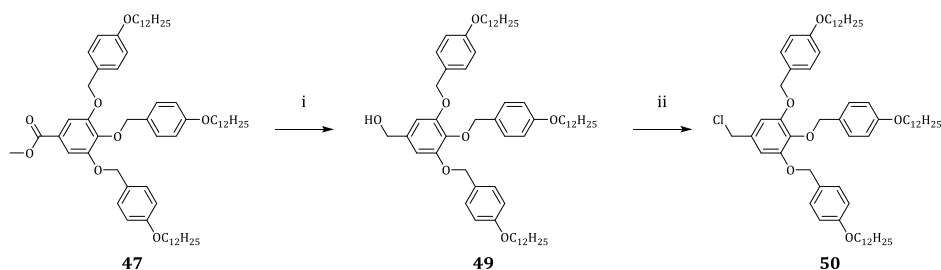


Schéma 17. Synthèse du composé 50. Réactifs et conditions : i) $LiAlH_4$, THF sec, ta, 2h, 96% ; ii) DTBP, $SOCl_2$, CH_2Cl_2 sec, ta, 45 min, 97%.

La deuxième génération de dendrimère est obtenue par étherification de Williamson entre le 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle et le composé **50** en présence de K_2CO_3 dans le DMF et le THF à reflux pendant une nuit. L'ester **51** est saponifié en présence de NaOH dans un mélange THF/EtOH (3 : 1) afin d'obtenir le composé **52** (Schéma 18).

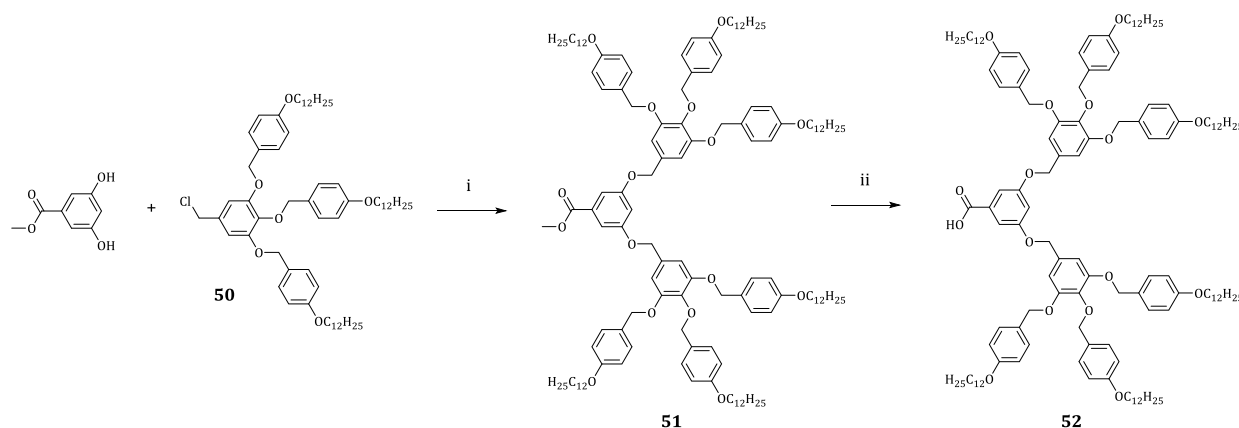


Schéma 18. Synthèse du dendrimère de deuxième génération 52. Réactifs et conditions : i) K_2CO_3 , DMF, THF, 1 nuit Δ , 75% ; ii) $LiAlH_4$, THF sec, ta, 2h, 88% ; ii) THF/EtOH 3:1, NaOH, reflux, 3,5h, 93%.

IV.2.3. Synthèse du dendrimère de troisième génération

La fonction ester du composé **51** est réduite en alcool par l'aluminohydrure de lithium dans le THF, conduisant au composé **53**. Ce dernier subit une chloration par le chlorure de thionyle en présence d'une base (DTBP) dans le dichlorométhane sec pour donner le composé **54** (Schéma 19).

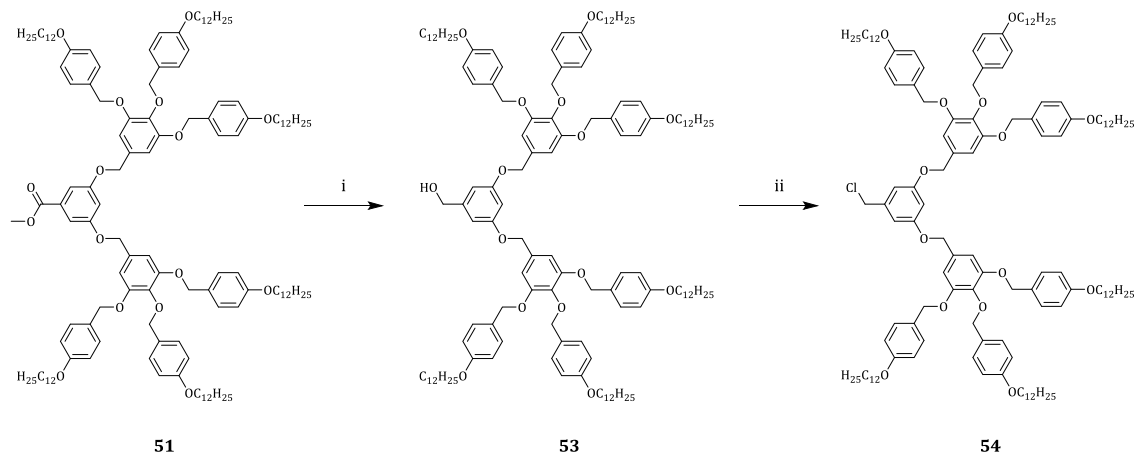


Schéma 19. Synthèse du composé 54. Réactifs et conditions : i) $LiAlH_4$, THF sec, ta, 2h, 88% ; ii) DTBP, $SOCl_2$, CH_2Cl_2 sec, ta, 45 min, 88%.

Le composé **55**, dendrimère de troisième génération, est obtenu par étherification de Williamson entre le 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle et le composé **54**. La réaction a lieu en présence de carbonate de potassium dans le DMF et le THF à reflux pendant une nuit. L'ester **55** est saponifié en présence de NaOH dans un mélange THF/EtOH (3 : 1) conduisant au composé **56** (Schéma 20).

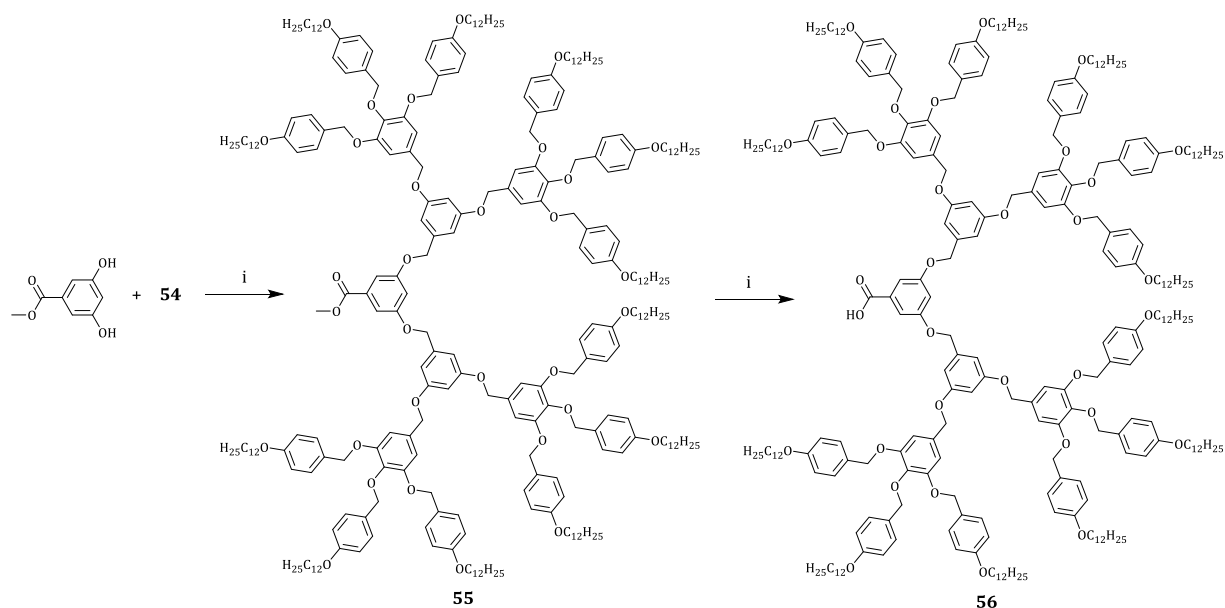


Schéma 20. Synthèse du dendrimère de troisième génération 56. Réactifs et conditions : i) K_2CO_3 , DMF, THF, Δ , 1 nuit 88% ; ii) THF/EtOH 3:1, NaOH, reflux, 3,5h, 85%.

IV.3. Synthèse des oléfines

IV.3.1. Synthèse des oléfines de première génération

Une estérification entre le dendrimère de première génération **48** et l'espaceur **57** en présence de DCC et de DPTS dans le dichlorométhane sec conduit au composé portant une chaîne aliphatique **58**. Puis, l'ouverture de l'acide de Meldrum dans le toluène sec permet d'obtenir l'acide **59** (Schéma 21).

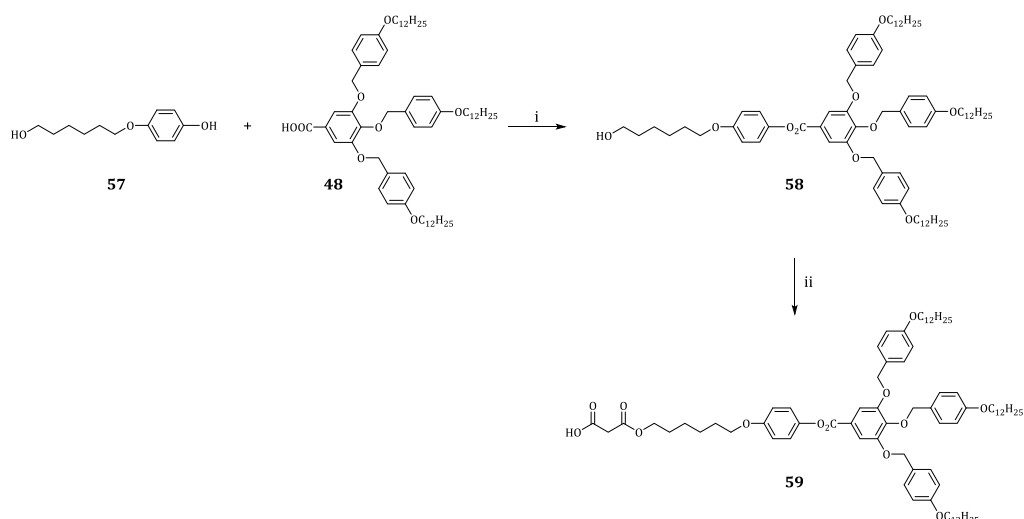


Schéma 21. Synthèse du malonate 59. Réactifs et conditions : i) DPTS, EDC, CH_2Cl_2 , ta, 24h, 92%, ii) acide de Meldrum, toluène, 65°C, 24h, 96%.

Une estérification entre l'acide **59** et le 4-pentèn-1-ol en présence de DPTS et DCC dans du CH_2Cl_2 sec conduit à l'oléfine **60**. De même, la réaction entre **59** et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle conduit à l'oléfine **61**. Finalement, le fullerène est additionné dans les conditions de Bingel entre les malonates **60** et **61** et du C_{60} en présence de DBU et d'iode dans du toluène sec conduisant aux fullérodendrimères **62** et **63** (Schéma 22). La purification par SEC (Biorad SX1, toluène) a permis de séparer **62** et **63** de leurs bis-adduits respectifs.

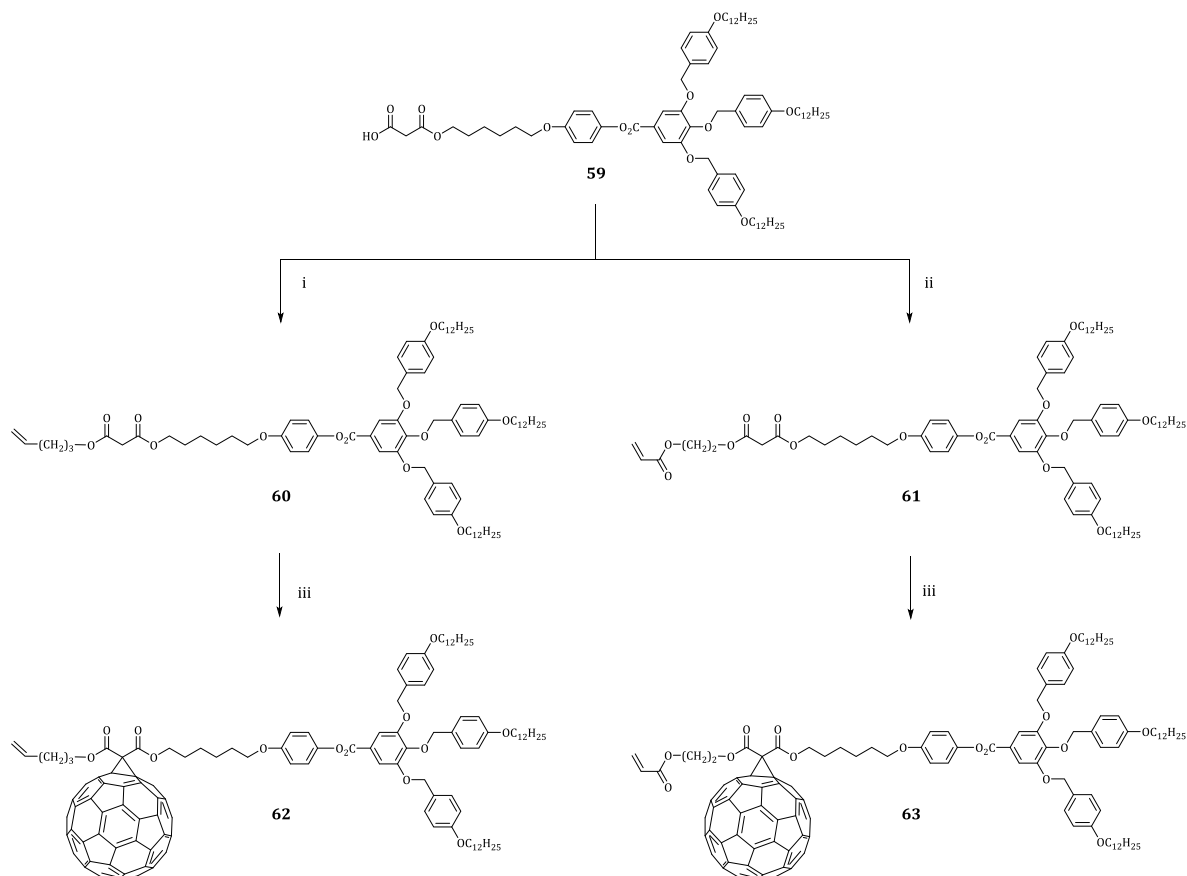


Schéma 22. Synthèse des oléfines avec le dendrimère de première génération. Réactifs et conditions : i) 4-pentèn-1-ol, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , ta, 20h, 87% ; ii) acrylate de 2-hydroxyéthyle, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , ta, 20h, 53% ; iii) C_{60} , I₂, DBU, toluène, ta, 4h, 60% (62**) et 46% (**63**).**

IV.3.2. Synthèse des oléfines de deuxième génération

Une estérification entre le dendrimère de deuxième génération **52** et la chaîne **57** en présence de DCC et de DPTS dans le dichlorométhane sec conduit au composé portant une chaîne aliphatique **64**. L'acide **65** est obtenu par ouverture de l'acide de Meldrum dans le toluène (Schéma 23).

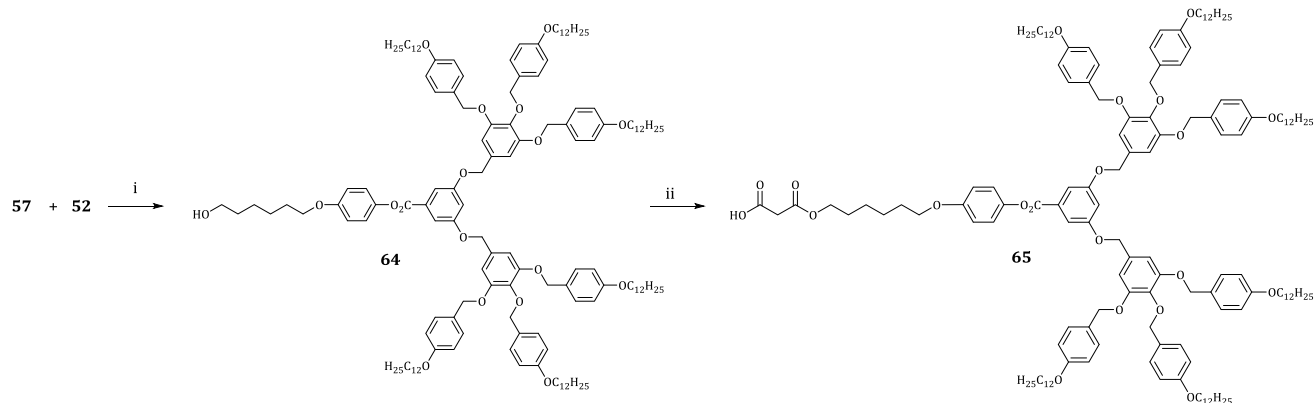


Schéma 23. Synthèse du malonate 65. Réactifs et conditions : i) DPTS, EDC, CH_2Cl_2 , ta, 24h, 72%, ii) acide de Meldrum, toluène, 65°C , 24h, 96%.

L'oléfine **66** est obtenue par estérification entre l'acide **65** et le 4-pentèn-1-ol en présence de DPTS et DCC dans du CH_2Cl_2 sec. De même, la réaction entre **65** et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle conduit à l'oléfine **67**. Ces dernières sont ensuite transformées par la réaction de Bingel en présence de C_{60} , DBU et I_2 , dans le toluène sec, pour donner les méthanofullerènes **68** et **69** (Schéma 24).

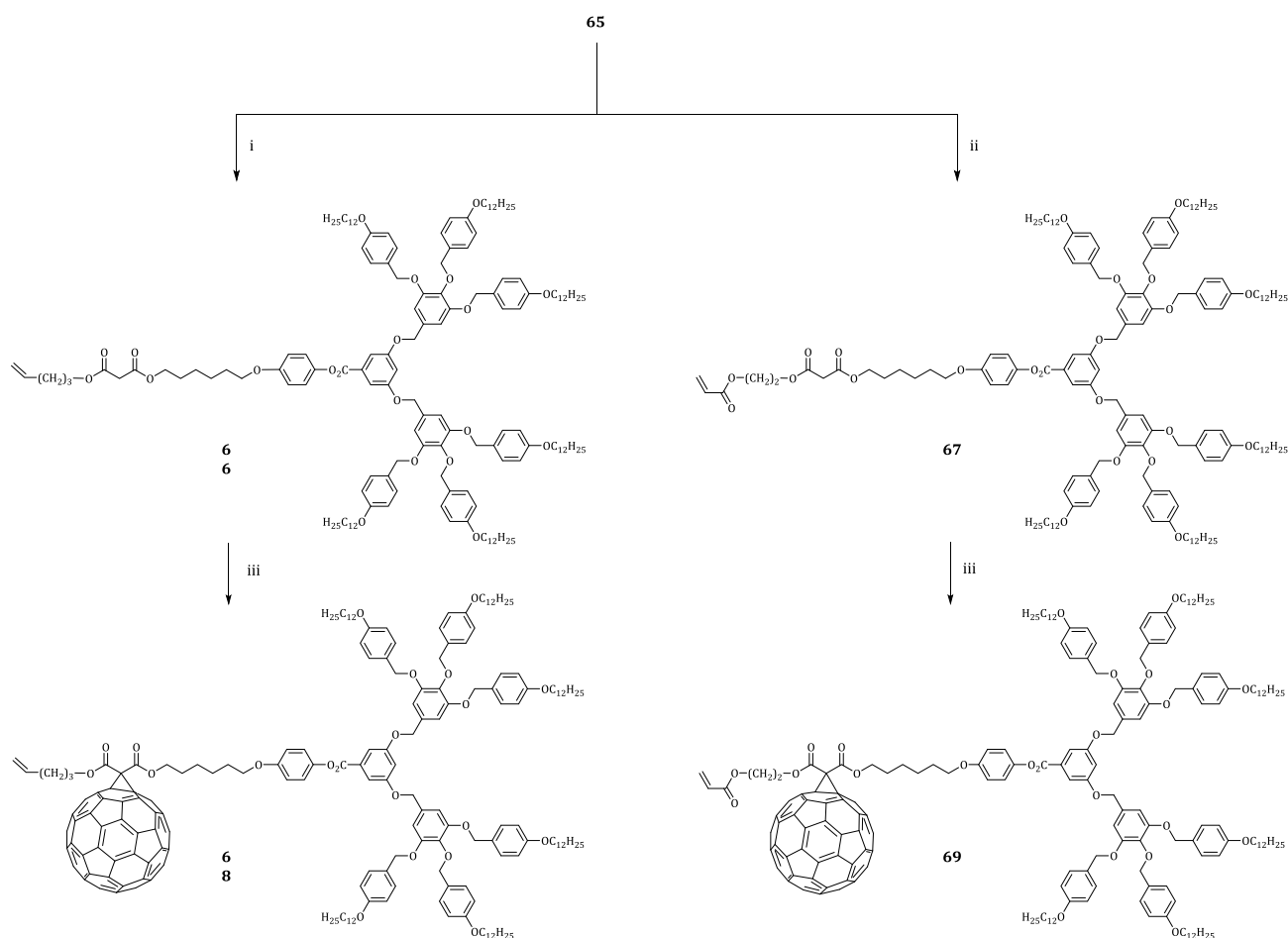


Schéma 24. Synthèse des oléfines avec le dendrimère de deuxième génération. Réactifs et conditions : i) 4-pentèn-1-ol, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , ta, 20h, 83% ; ii) acrylate de 2-hydroxyéthyle, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , ta, 20h, 78% ; iii) C_{60} , I_2 , DBU, toluène, ta, 4h, 79% (**68**) et 51% (**69**).

IV.3.3. Synthèse des oléfines de troisième génération

L'estérification entre **57** et **56** en présence de DCC et de DPTS dans le CH_2Cl_2 à température ambiante pendant une nuit conduit au composé portant une chaîne aliphatique **70** (Schéma 25). Le composé **71** est obtenu en estérifiant **70** avec l'acide de Meldrum dans du toluène à 65°C pendant 24 heures.

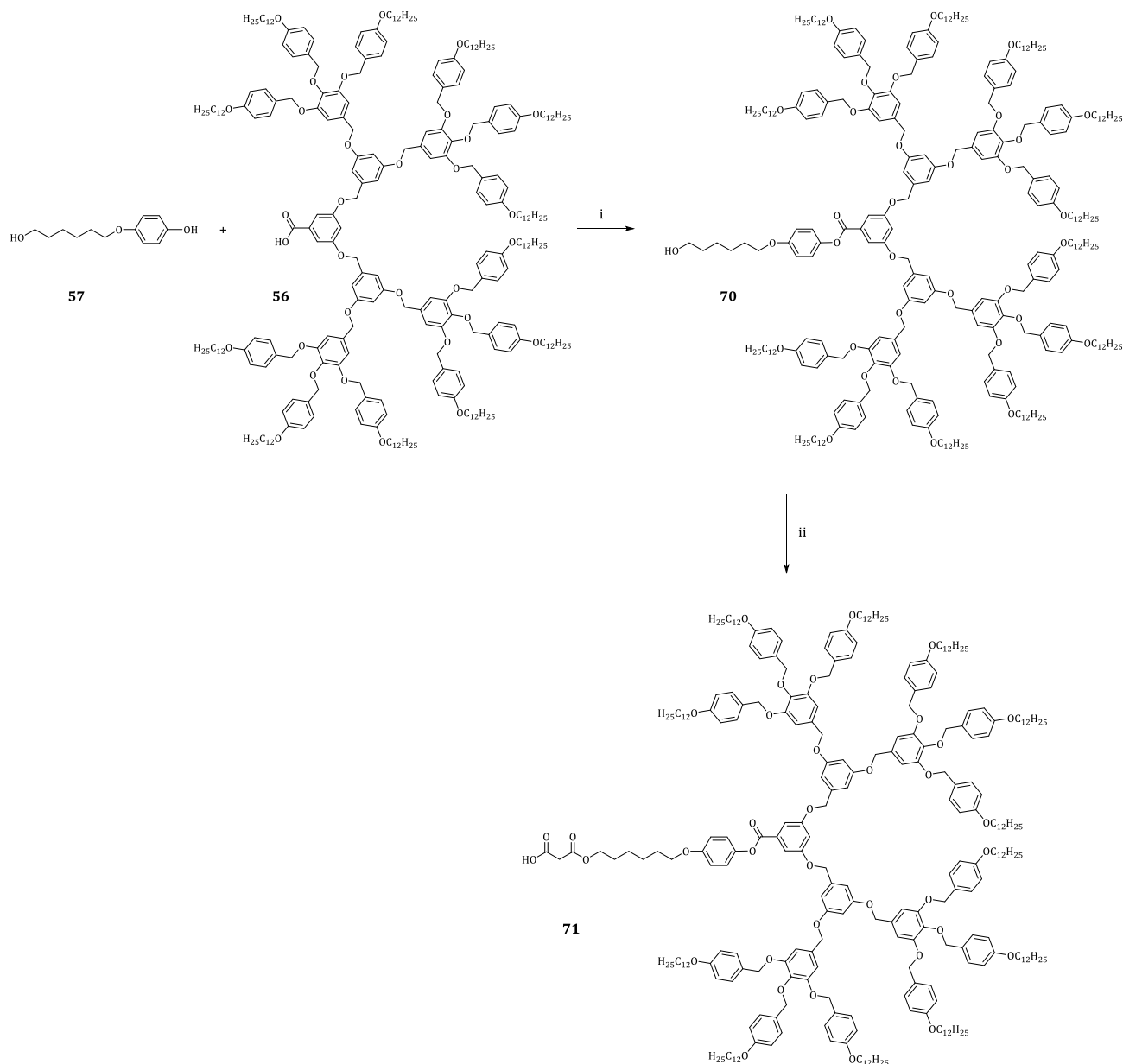


Schéma 25. Synthèse du malonate 59. Réactifs et conditions : i) DPTS, EDC, CH_2Cl_2 , ta, 24h, 51%, ii) acide de Meldrum, toluène, 65°C , 24h, 94%.

Une estérification entre l'acide **71** et le 4-pentèn-1-ol en présence de DPTS et DCC dans du CH_2Cl_2 sec conduit à l'oléfine **72**. De même, la réaction entre **71** et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle conduit à l'oléfine **73**. Finalement, le fullerène est additionné dans les conditions de Bingel entre les malonates **72** et **73** et du C_{60} en présence de DBU et d'iode dans du toluène sec conduisant aux fullérodendrimères **74** et **75** (Schéma 26).

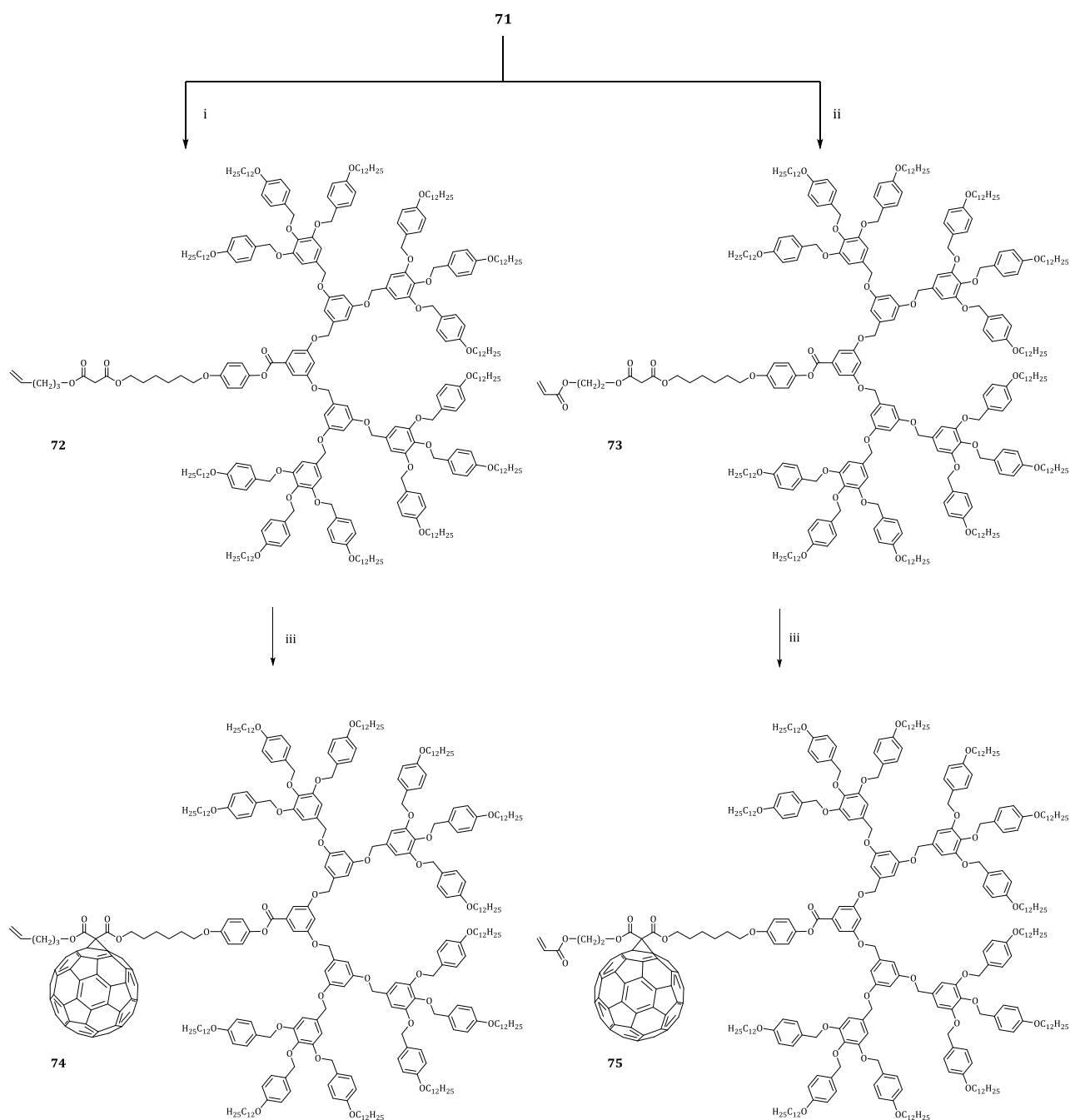


Schéma 26. Synthèse des oléfines avec le dendrimère de troisième génération. Réactifs et conditions : i) 4-pentén-1-ol, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , ta, 20h, 77% ; ii) acrylate de 2-hydroxyéthyle, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 , ta, 20h, 83% ; iii) C_{60} , I₂, DBU, toluène, ta, 4h, 62% (74) et 67% (75).

IV.4. Fonctionnalisation par métathèse croisée d'oléfines

IV.4.1. Conditions générales

En 2011, Lipshutz et *al.*⁶⁵ ont mentionné que le CuI est un co-catalyseur efficace pour la réaction de métathèse croisée. La réaction décrite dans le Schéma 27 a été étudiée et optimisée. Le rendement de la réaction référence (sans ajout de co-catalyseur) à 22°C pendant 15 heures dans le dichlorométhane est de 45%.

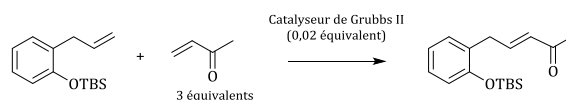


Schéma 27. Réaction optimisée par Lipshutz.⁶⁵

Après avoir testé plusieurs dérivés du cuivre (CuCN, CuBr, CuCl), le CuI a montré le meilleur rendement : 64% (avec 0,03 eq de CuI). Le rendement obtenu en augmentant la concentration en CuI (63% avec 0,06 eq de CuI) ou la concentration en catalyseur de Grubbs (68% avec 0,03 eq de Grubbs et 0,06 eq de CuI) n'a pas été significatif.

Plusieurs solvants ont été testés avec 0,03 eq de CuI donnant de meilleurs rendements que le dichlorométhane : toluène (64%), THF (70%) et diéther (71%). Finalement, une concentration du milieu réactionnel et une température de 35°C permettent d'obtenir un rendement de 99% dans le diéther avec ajout de CuI (57% sans CuI).

Les dendrimères poly(benzyléthers) étant solubles dans l'éther, nous avons voulu tester ces conditions sur nos réactions. L'essai a été effectué sur le produit de métathèse croisée entre les oléfines **60** et **61** de la première génération (Schéma 28).

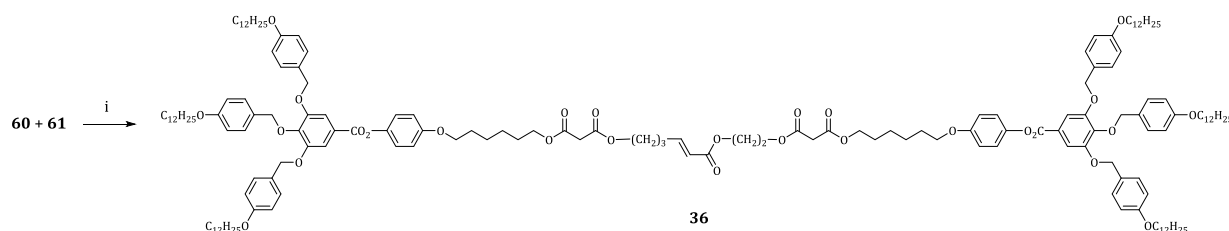


Schéma 28. Optimisation de la réaction de métathèse croisée d'oléfines. Réactifs et conditions : i) catalyseur de Grubbs de deuxième génération, Δ , 24h.

La réaction a été testée en parallèle dans les conditions suivantes :

Oléfine type I, Oléfine type II (1,5 eq)
Catalyseur de Grubbs (0,1eq)

Solvant : CH_2Cl_2
45°C, 24h
40%

Oléfine type I, Oléfine type II (1,5 eq)
Catalyseur de Grubbs (0,02eq)

CuI (0,03eq)
Solvant : Et_2O
35°C, 24h
80%

Les résultats sont impressionnants et conformes avec les travaux de Lipshutz. En changeant le solvant et en ajoutant 0,03 équivalent de CuI, le rendement est doublé avec moins de catalyseur utilisé et à plus basse température. Le CuI a alors été utilisé dans l'ensemble des réactions de métathèse croisée à partir de cet essai. De plus, le diéther a été privilégié quand la solubilité le permettait.

IV.4.2. Dendrimère de première génération

Trois composés **35**, **36** et **37** ont été synthétisés (Schéma 29) par la réaction de métathèse croisée entre les oléfines du type I (**60** et **62**) et les oléfines du type II (**61** et **63**). Les réactions ont lieu dans le diétyl éther sec, à reflux, avec 0,03 équivalent de catalyseur de Grubbs de deuxième génération et 0,06 équivalent de CuI. L'oléfine de type II est ajoutée en excès (1,2-1,5 équivalent) pour favoriser la métathèse croisée par rapport aux dimérisations. La réaction est suivie par couche mince et est terminée après seulement 4 heures. La purification par SEC et chromatographie sur colonne a donné les composés purs avec de très bons rendements pour **36** et **35** (85% et 98%, respectivement) et un rendement raisonnable pour **37** (43%).

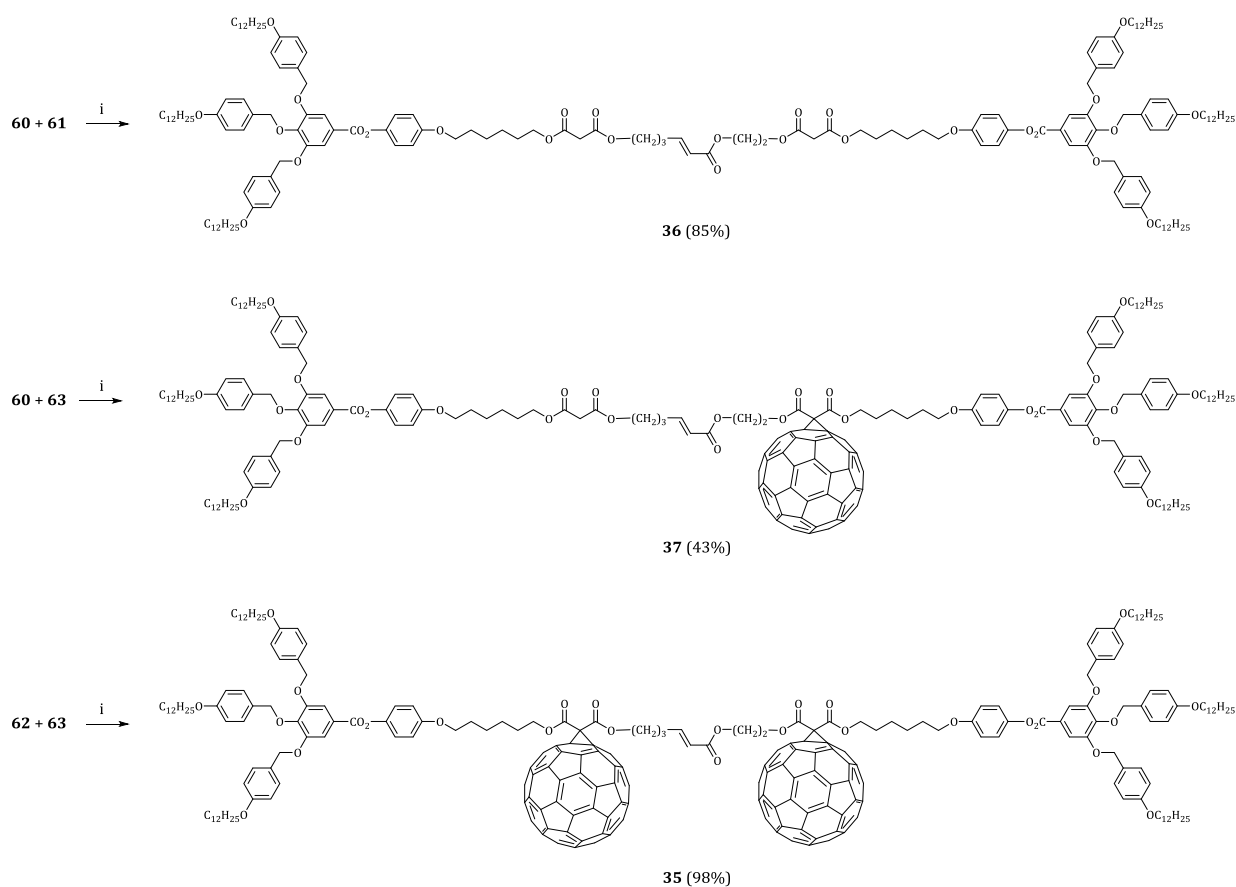


Schéma 29. Synthèse de 35, 36 et 37 par métathèse croisée d'oléfines. Réactifs et conditions : i) catalyseur de Grubbs de deuxième génération, CuI, diétyl éther, Δ , 4h.

Pour ces composés, aucun sous-produit d'homodimérisation n'a été identifié. La rapidité de la formation du produit favorise la formation des molécules désirées. Ceci explique en partie les bons rendements comparé à la famille des dendrimères cyanobiphényles (44%-50%) et confirme que les groupements cyanobiphényles peuvent jouer un rôle dans la désactivation du catalyseur.

IV.4.3. Dendrimère de deuxième génération

Pour la deuxième génération de dendrimères, les oléfines **66** à **69** ont été utilisées pour synthétiser les produits de métathèses croisées **38**, **39** et **40** (Schéma 30). Les réactions ont lieu dans le diétyl éther sec, à reflux, pendant 5 heures, avec 0,1 équivalent de catalyseur de Grubbs de deuxième génération et 0,06 équivalent de CuI. L'oléfine de type II est ajoutée en excès (1,2 équivalent) pour favoriser la métathèse croisée au détriment des dimérisations.

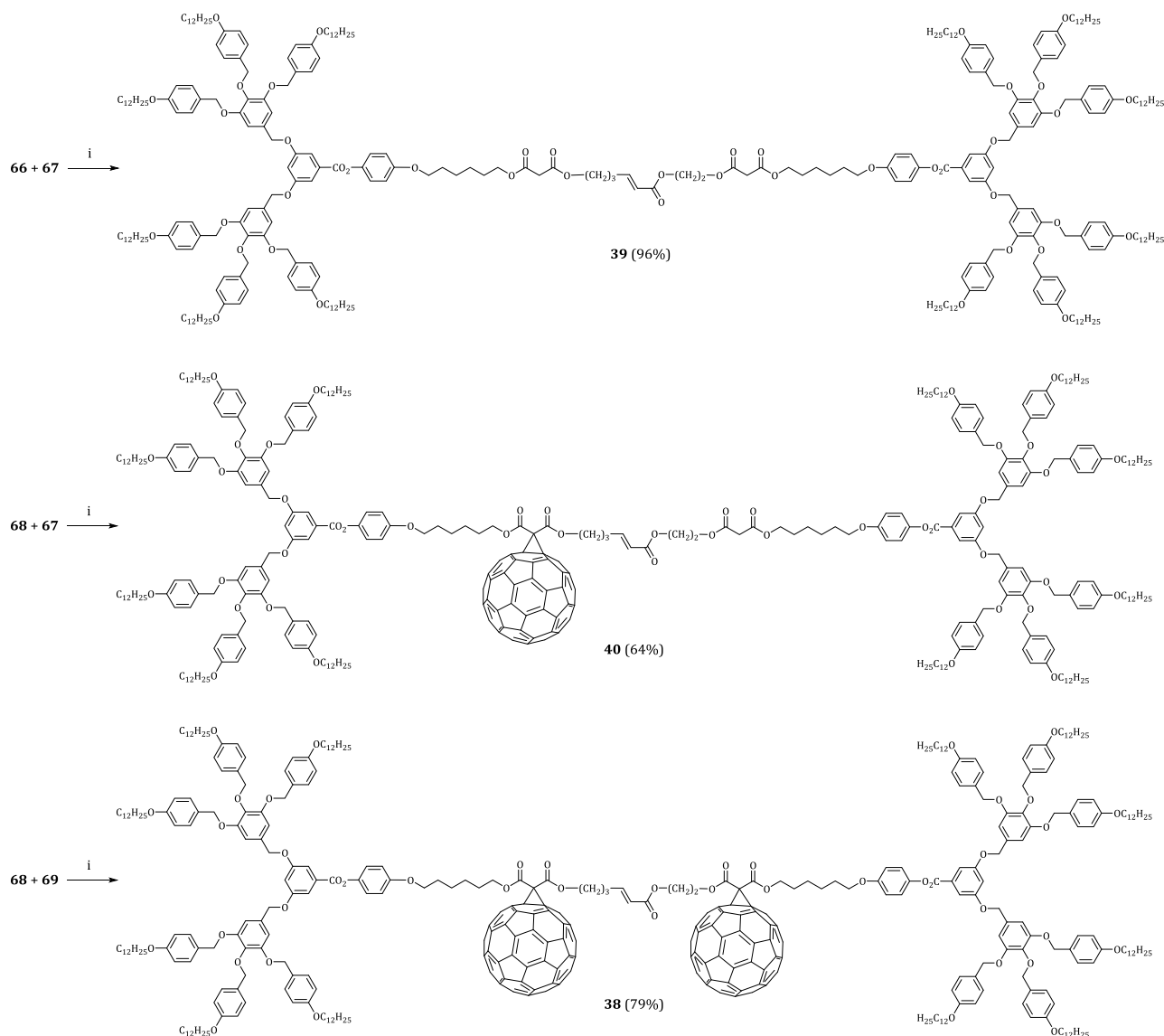


Schéma 30. Synthèse de 38, 39 et 40 par métathèse croisée d'oléfines. Réactifs et conditions : i) catalyseur de Grubbs de deuxième génération, CuI, diétyl éther, Δ, 5h.

Ces composés sont purifiés par SEC (pour les produits avec C₆₀) et par chromatographie sur colonne ou couche épaisse de silice. La purification sur couche épaisse de silice permet dans l'ensemble une meilleure séparation que la chromatographie sur colonne et est applicable car les quantités de produits engagés sont faibles (100-200 mg). Les rendements sont élevés (64% à 96%) et aucun sous-produit n'a été obtenu.

IV.4.4. Dendrimère de troisième génération

La métathèse croisée entre les oléfines de troisième génération donne les composés **41**, **42** et **43** (Schéma 31). Les réactions ont lieu dans le diétyl éther sec, à reflux, pendant 6 heures, avec 0,1 équivalent de catalyseur de Grubbs de deuxième génération et 0,06 équivalent de CuI.

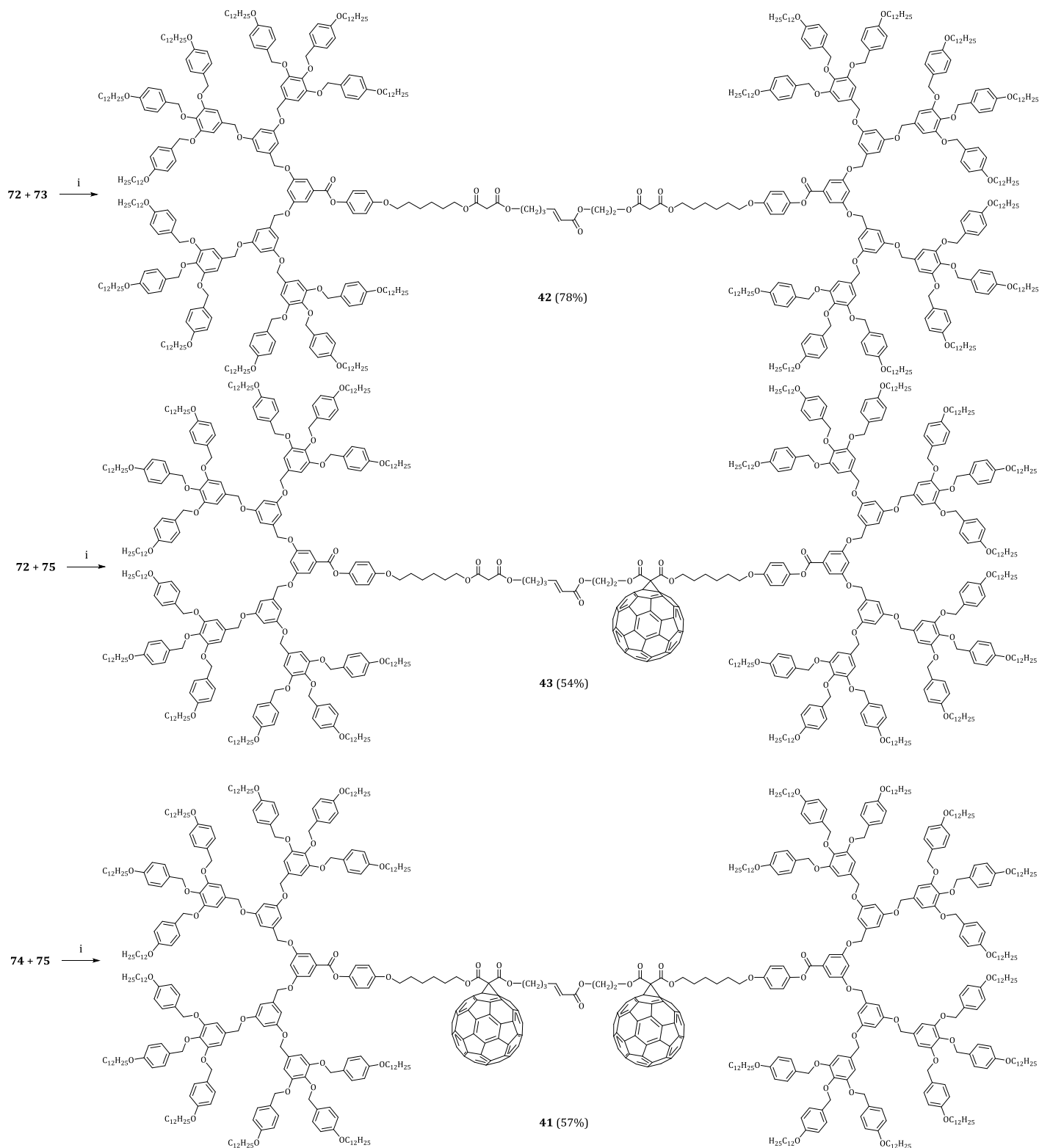


Schéma 31. Synthèse de **41, **42** et **43** par métathèse croisée d'oléfines. Réactifs et conditions : i) catalyseur de Grubbs de deuxième génération, CuI, diétyl éther, Δ , 6h.**

Pour ces composés, aucun sous-produit d'homodimérisation n'a été obtenu. Les rendements sont bons par rapport à l'encombrement stérique des molécules.

IV.5. Synthèse du produit de homodimérisation

Lors de la réaction de métathèse croisée d'oléfines avec les dendrimères de Percec, aucun sous-produit d'homodimérisation n'a été obtenu. Dans le chapitre III, les propriétés mésomorphes des produits issus de la métathèse croisée et leurs dimères correspondants étant analogues, dans ce chapitre, un seul produit a été synthétisé (Schéma 32). Il s'agit du dimère issu de l'oléfine de type I **62** de première génération possédant un C₆₀.

Pour la synthèse de ce composé, deux réactions ont été suivies en parallèle. La seule différence étant le catalyseur : dans la première, le catalyseur de Grubbs a été utilisé, dans la seconde le catalyseur d'Hoveyda-Grubbs. Les deux réactions donnent le même rendement soit 88%. Au vu des résultats du Chapitre III, nous nous attendions à un meilleur rendement avec le catalyseur d'Hoveyda-Grubbs pour la formation du dimère, mais en absence d'oléfine de type II, le catalyseur de Grubbs semble tout aussi efficace.

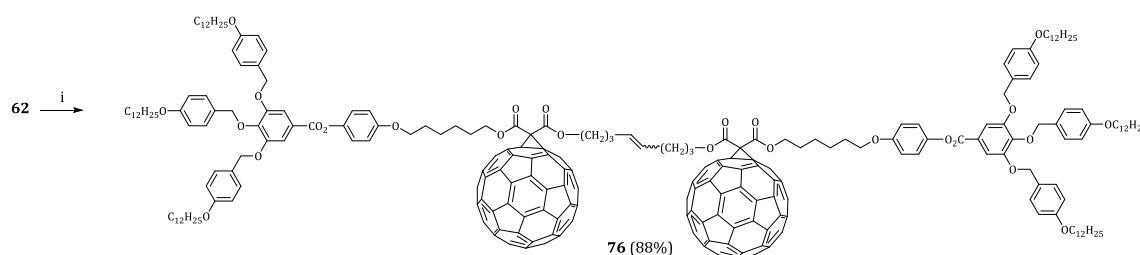


Schéma 32. Produit issu de l'homodimérisation. Réactifs et conditions : i) catalyseur de Grubbs ou d'Hoveyda-Grubbs de deuxième génération, CuI, diéther, Δ, 7h.

La sélectivité de ce composé est décrite dans la partie caractérisation. Grâce au spectre C¹³ le rapport *E/Z* a été évalué à 12/1 pour le composé **76**.

IV.6. Caractérisation

IV.6.1. Caractérisation par RMN

IV.6.1.1. Dendrimère de la première à la troisième génération

Les spectres RMN-H¹ des composés **59**, **65** et **71** des trois générations sont présentés à la Figure 91. Il faut savoir que les trois branches alkoxy ne sont pas toutes équivalentes. Celle du milieu présente un environnement chimique légèrement différent des deux branches extérieures, conduisant à un blindage des déplacements chimiques des protons de la branche intérieure. Les chiffres correspondants aux protons de la branche intérieure sont associés à une apostrophe pour pouvoir les différencier. De plus, des lettres sont utilisées pour indiquer les protons correspondants à l'espaceur et au malonate car ils sont communs aux trois générations.

Pour le produit **59** de première génération, les protons aromatiques 20 montrent une résonance sous la forme d'un singulet à 7,50 ppm. Les signaux des protons aromatiques 15 et 15' se

présentent sous la forme de doublets à 7,33 et 7,26 ppm, respectivement. Les signaux des protons aromatiques de l'espaceur L et K apparaissent sous la forme de doublets à 7,08 et 6,92 ppm. Les signaux des protons aromatiques 14 et 14' apparaissent sous forme de doublets à 6,89 et 6,76 ppm, respectivement. Les protons 17 et 17', étant à proximité d'un phénoxy et d'un cycle aromatique, se trouvent fortement déblindés et apparaissent sous la forme de singulets à 5,07 et 5,04 ppm, respectivement. Le signal des protons D en α du malonate présente un triplet à 4,23 ppm. Le triplet à 3,98 ppm correspond aux protons I. Les signaux des protons 12 et 12' apparaissent sous la forme de deux triplets à 3,96 et 3,92 ppm, respectivement. Le singulet à 3,44 ppm correspond aux protons du malonate B. Les protons correspondants aux carbones secondaires se situent dans la zone de 1,90 à 1,20 ppm. Enfin, le signal des protons terminaux de la chaîne alkoxy apparaît sous forme d'un triplet à 0,88 ppm.

Pour le produit de deuxième génération **65**, peu de changement sont à notifier. Les protons aromatiques du cœur 25 montrent une résonance sous la forme d'un singulet à 7,43 ppm. Le proton 23 présente un triplet à 6,84 ppm. Les protons 20 ont changé d'environnement chimique et apparaissent sous la forme d'un singulet à 6,74 ppm. Pour finir, les protons à proximité d'un phénoxy 22 apparaissent sous la forme d'un singulet à 4,98 ppm.

Le composé de troisième génération **71** présente des signaux moins définis en raison de la taille de la molécule. Les nouveaux protons aromatiques 30 apparaissent sous la forme d'un doublet à 7,44 ppm. Le multiplet entre 6,92 et 6,87 ppm résulte du recouvrement des doublets des protons 14, 28 et K. Les protons 23 et 25 sont blindés et apparaissent dans la zone entre 6,76 et 6,56 ppm. Finalement, les protons 27 apparaissent sous la forme d'un singulet à 5,05 ppm.

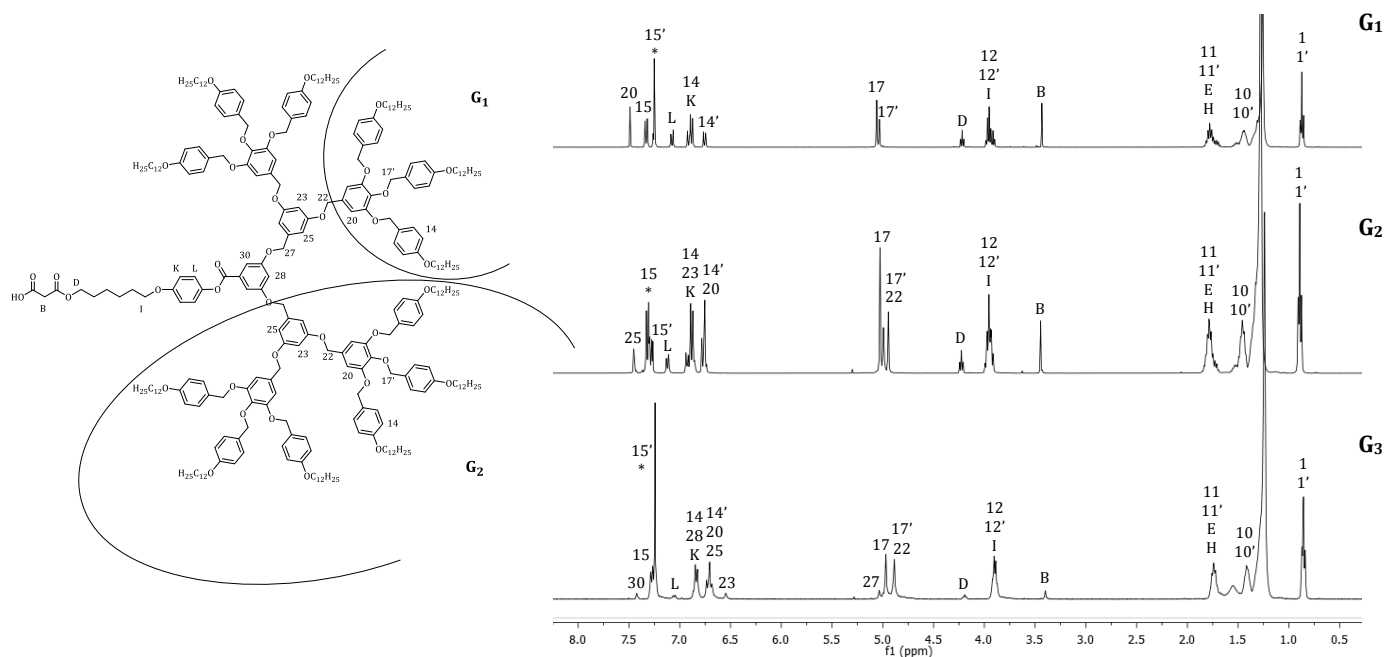
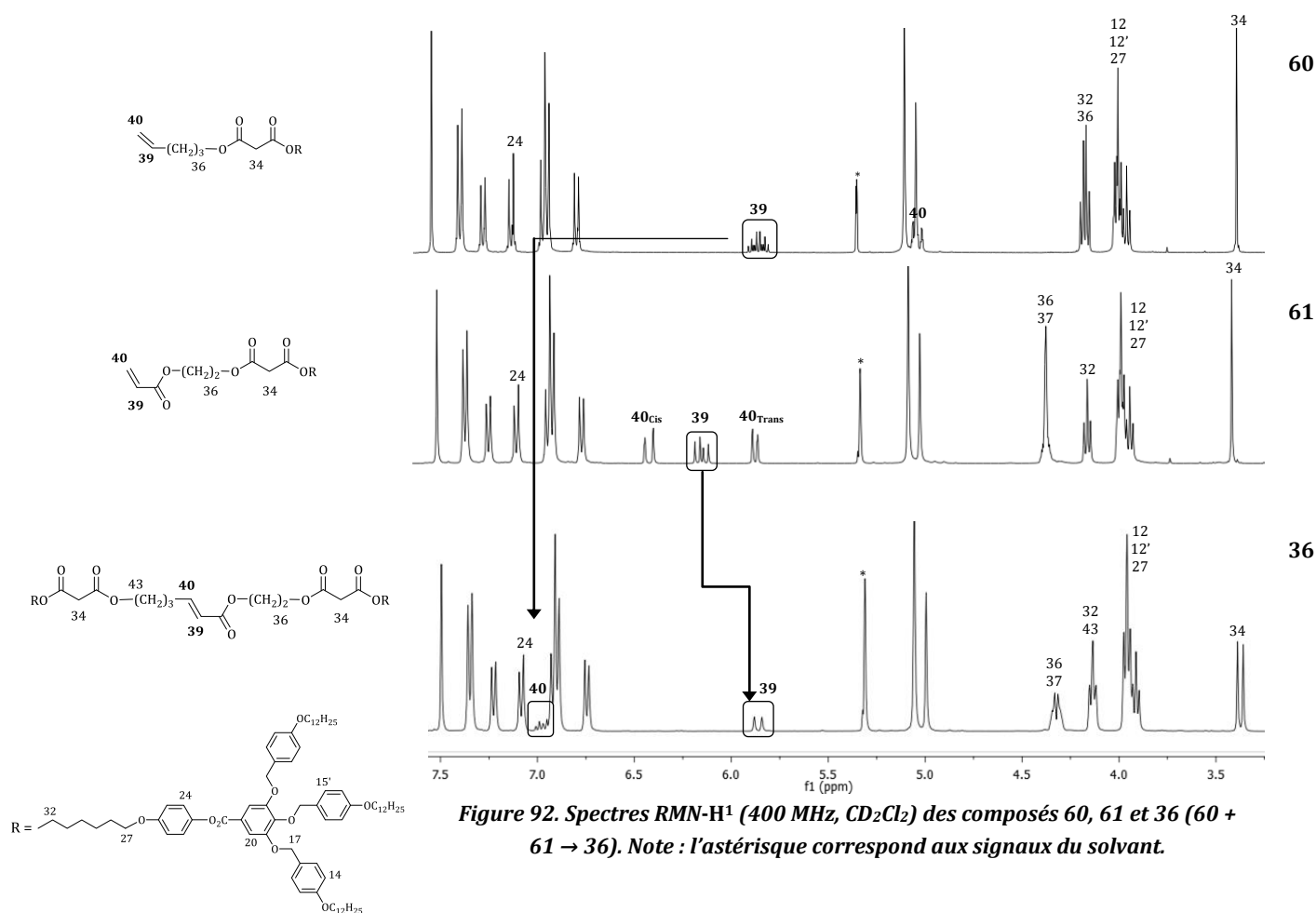


Figure 91. Spectres RMN- H^1 (400 MHz, $CDCl_3$) des composés **59**, **65** et **71**. Note : l'astérisque correspond aux signaux du solvant.

IV.6.1.2. Oléfines de types I et II et produits de métathèse croisée

Un seul exemple de comparaison de spectre RMN- H^1 est donné pour l'ensemble des oléfines et des produits de métathèse croisée car la différence entre les générations est minime. La caractérisation des oléfines synthétisées **60** et **61** et du produit final **36** est proche de celle du dendrimère précurseur correspondant **59** (Figure 92).

Pour le composé **60**, le proton oléfinique **39** présente une résonance sous la forme de ddt à 5,82 ppm ($^3J_{trans} = 16,97$ Hz ; $^3J_{cis} = 10,31$ Hz ; $^3J = 6,66$ Hz). Les deux protons terminaux **40** présentent une résonance sous la forme de ddt à 5,05 ppm pour 40_{cis} (la valeur de la constante de couplage $^3J_{trans}$ n'est pas observable car une partie du pic se trouve sous les signaux des protons **17** et $17'$; $^2J_{gem} = 1,86$ Hz ; $^4J = 1,65$ Hz) et 4,99 ppm pour 40_{trans} ($^3J_{cis} = 10,25$ Hz ; $^2J_{gem} = 1,94$ Hz ; $^4J = 1,24$ Hz). Pour le composé **61**, le proton oléfinique **39** présente une résonance sous la forme de dd à 6,14 ppm ($^3J_{trans} = 17,31$ Hz ; $^3J_{cis} = 10,42$ Hz). Les deux protons terminaux **40** présentent une résonance sous la forme de dd à 6,42 ppm pour 40_{cis} ($^3J_{trans} = 17,40$ Hz ; $^2J_{gem} = 1,51$ Hz) et 5,86 ppm pour 40_{trans} ($^3J_{cis} = 10,46$ Hz ; $^2J_{gem} = 1,49$ Hz). Pour le produit de métathèse croisée **36**, le proton oléfinique **39** présente une résonance sous la forme d'un dt à 5,88 ppm ($^3J_{trans} = 15,69$ Hz ; $^4J = 1,41$ Hz) et le proton **40** un dt à 6,99 ppm ($^3J_{trans} = 15,63$ Hz ; $^3J = 6,89$ Hz). Un agrandissement des spectres RMN- H^1 des composés **60**, **61** et **36** est présenté à la Figure 92. Le proton **39** de l'oléfine **60** subit un déblindage important (1,17 ppm) alors que le proton **39** de l'oléfine **61** subit un blindage (0,26 ppm).



La Figure 93 montre une fraction des spectres C^{13} des produits de métathèse croisée issus de la première génération. Le bismalonate **36** et le bisfullerène **35** ont été choisis pour montrer l'influence du C_{60} sur les molécules. Les pics correspondants aux protons des malonates **33**, **35**, **44** et **46** (encadré noir) se situent entre 166 et 167 ppm en absence de fullerène et se retrouvent blindés entre 163 et 164 ppm en sa présence. D'autre part, les pics des carbones sp^2 constituant la structure du C_{60} sont visibles entre 139 et 146 ppm.

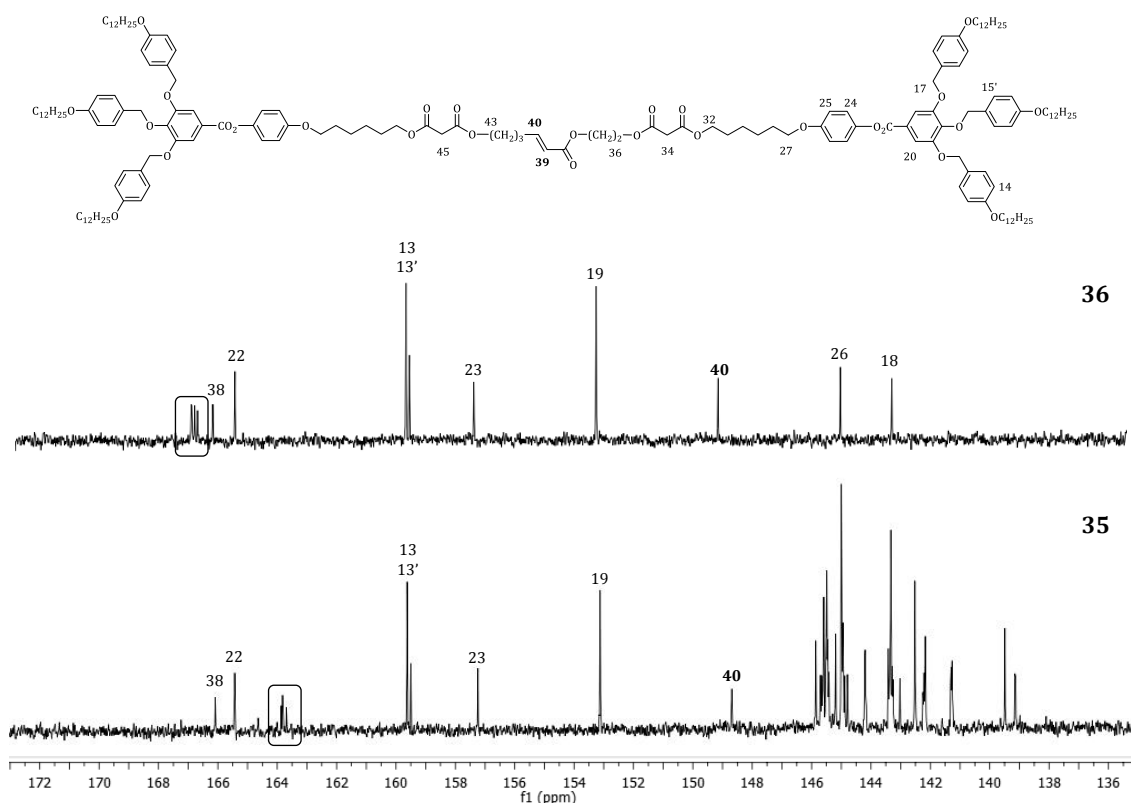
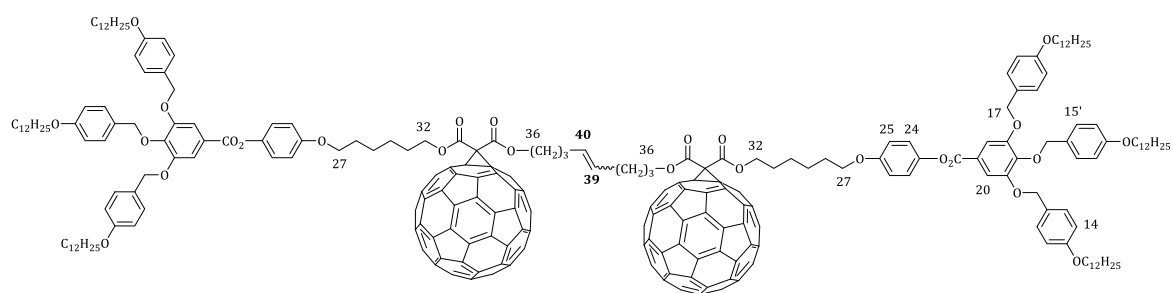


Figure 93. Spectres RMN- C^{13} (400 MHz, CD_2Cl_2) des composés **36** (au-dessus) et **35** (en-dessous).

IV.6.1.3. Produit d'homodimérisation

Pour le composé **76** issu de l'homodimérisation, le spectre du proton est décrit dans la Figure 94. Les protons oléfiniques **39** et **40** présentent une résonance sous la forme d'un multiplet à 5,53 ppm ce qui ne permet pas de déterminer la stéréochimie.



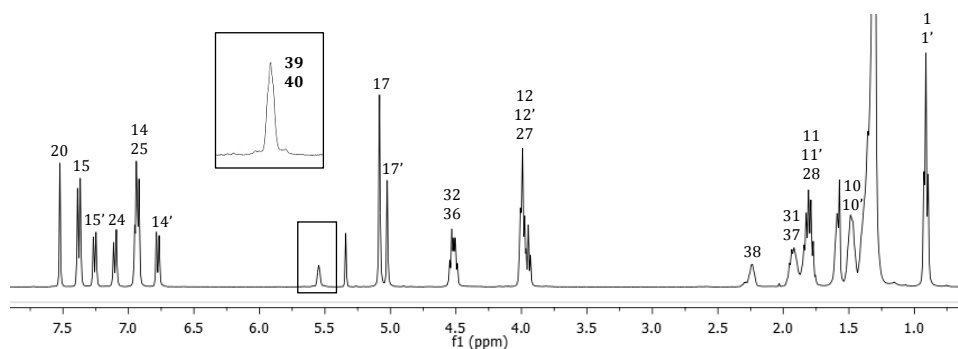


Figure 94. Spectre RMN- ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) du composé **76**.

Pour déterminer la sélectivité de **76**, le spectre RMN- C^{13} du composé **76** est comparé avec celui du bisfullerène **32** (Chapitre III). La structure générale est rappelée ci-dessous et les protons sont identifiés par des lettres pour uniformiser les différences entre les deux dendrimères (Figure 95). Sur les spectres de gauche se trouvent les pics correspondant aux oléfines A. Pour la molécule **76** les protons montrent un déplacement chimique à 130,42 ppm qui correspond à l'isomère *E*. Malheureusement, aucun second pic n'est visible pour l'isomère *Z*, il est possible qu'il soit recouvert par la résonance des protons 15 et 16' à proximité. Lorsque l'on compare les spectres, on s'aperçoit que le pic correspondant à l'isomère *Z* se retrouve bien sous le pic du proton 15 de la molécule **76**. Il faut donc regarder les pics B en α de la double liaison : pour le composé **32**, les pics des protons B des deux isomères sont confondus avec ceux d'autres carbones secondaires. Pour le composé **76**, le pic correspondant aux protons de l'isomère *E* montre un déplacement chimique à 28,99 ppm et celui de l'isomère *Z* à 28,93 ppm ($\Delta\delta = 0,06$ ppm). Le rapport *E/Z* serait de 12/1 pour la molécule **76**.

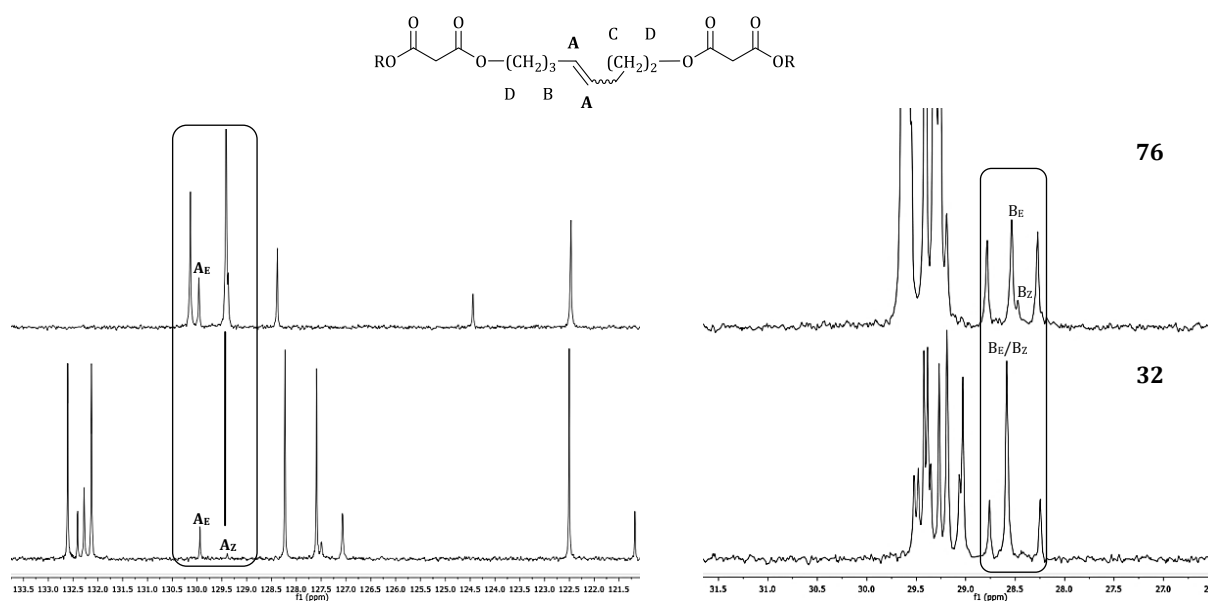


Figure 95. Détails des spectres RMN- C^{13} (400 MHz, CD_2Cl_2) des composés **76** et **32**.

IV.6.2. Analyse UV-Visible

La présence du fullerène dans les molécules est confirmée par la mesure de l'absorption UV-visible dans le CH_2Cl_2 . Le Tableau 11 présente les longueurs d'ondes et les coefficients d'absorption molaire des composés basés sur le dendrimère poly(benzyléthers).

Tableau 11. Bandes d'absorption UV-Visibles des fullérodendrimères poly(benzyléthers).

Composés	λ_{max} [nm]	ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
62	426	2671
	488	1577
	691	240
37	426	2678
	489	1601
	685	238
35	426	6417
	483	3382
	690	328
68	426	2488
	492	1370
	688	93
40	426	2608
	485	1403
	686	231
38	426	6772
	483	3572
	691	336
74	426	2471
	488	1404
	688	44
75	426	2675
	488	1515
	689	57
43	426	2837
	489	1551
	689	277
41	426	6818
	485	3670
	694	277
76	427	6466
	484	3450
	689	331

Les résultats sont en accord avec ceux qui ont été publiés pour les fullerènes mono-adduits.⁹¹ Le spectre (a) de la Figure 96 montre le monofullerène **40** et le bisfullerène **38** de deuxième génération. Le spectre (b) montre le monofullerène **43** et le bisfullerène **41** de troisième génération. Sur ces deux figures, le coefficient d'extinction molaire est doublé pour les bisfullerènes par rapport aux monofullerènes.

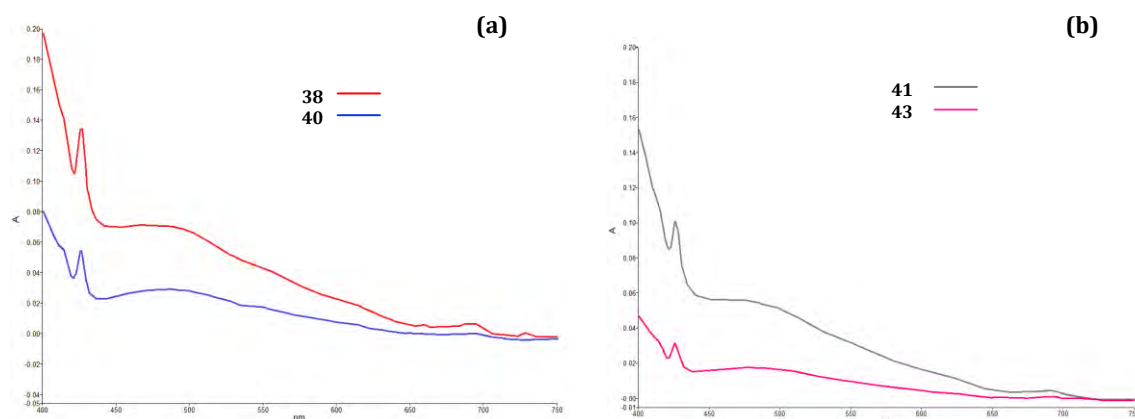


Figure 96. Spectres UV-Visibles des mono et bisfullerènes de deuxième génération 38 et 40 (a) et spectres UV-Visibles des mono et bisfullerènes de troisième génération 41 et 43 (b).

IV.6.3. Spectroscopie de masse

Tous les produits sont analysés par spectrométrie de masse (MALDI, mode positif). Voici un exemple du produit **38** (Figure 97) : premièrement, aucun sous-produit d'homodimérisation n'est observable et ceci confirme que la métathèse croisée avec les dendrimères poly(benzyléthers) est efficace. Deuxièmement, en plus du pic moléculaire, des fragments sont présents. L'écart de masse est de 229 uma et pourrait correspondre à la perte d'un dendron poly(benzyléther).

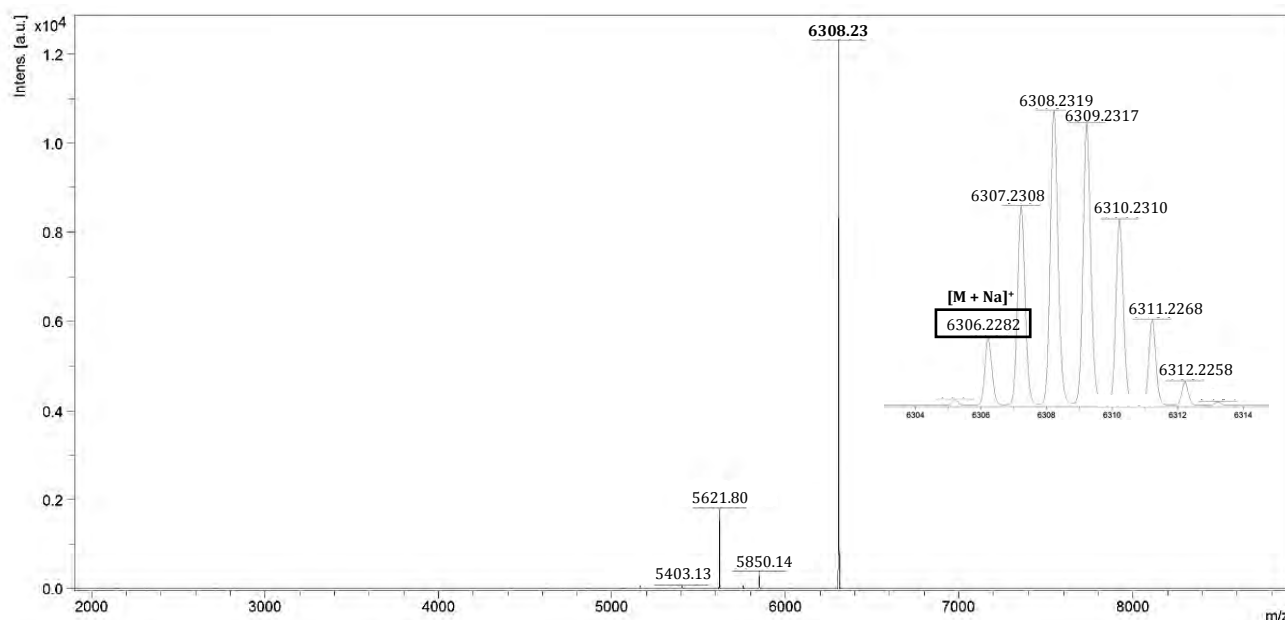


Figure 97. Spectres de masse (MALDI, mode positif) du bisfullerène 38.

IV.7. Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des différentes molécules 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 de transition sont obtenues par DSC au deuxième chauffage, sauf indication contraire, avec un gradient de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement.

IV.7.1. Propriétés mésomorphes des oléfines

Les températures et enthalpies de transition des oléfines sont indiquées dans le Tableau 12.

Tableau 12. Températures et enthalpies de transition des oléfines sans fullerène (60, 66 et 72) et des oléfines avec fullerène (62, 68 et 74).

Composés	T _g [°C]	Transitions	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
60	-	Cr → I	34	63,4
62	-	Cr → I	42	2,6
66	32	Cr → Col _h	52	5,1
		Col _h → I	86	9,1
68	-	M (Lam par RX) → I	56	3,0
72	-	Col _x → I	111	11,5
74	-	Col _x → I	78	6,7

T_g : température de transition vitreuse ; I : liquide isotrope ; Cr : solide cristallin ; Col_h : phase colonnaire hexagonale ; Col_x : phase colonnaire de symétrie indéterminée ; M : phase non identifiée ; Lam : organisation lamellaire. Toutes les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement.

Les oléfines **66** et **72** présentent des phases colonnaires. Ces phases sont caractérisées par l'apparition de pseudo-coniques focales ainsi que des zones homéotropes qui se développent facilement lors du refroidissement depuis l'état liquide isotrope. Sur la Figure 98 sont présentées des textures caractéristiques des phases colonnaires pour les composés **66** et **72**. Le composé de première génération **60** ne présente pas de propriétés mésomorphes.

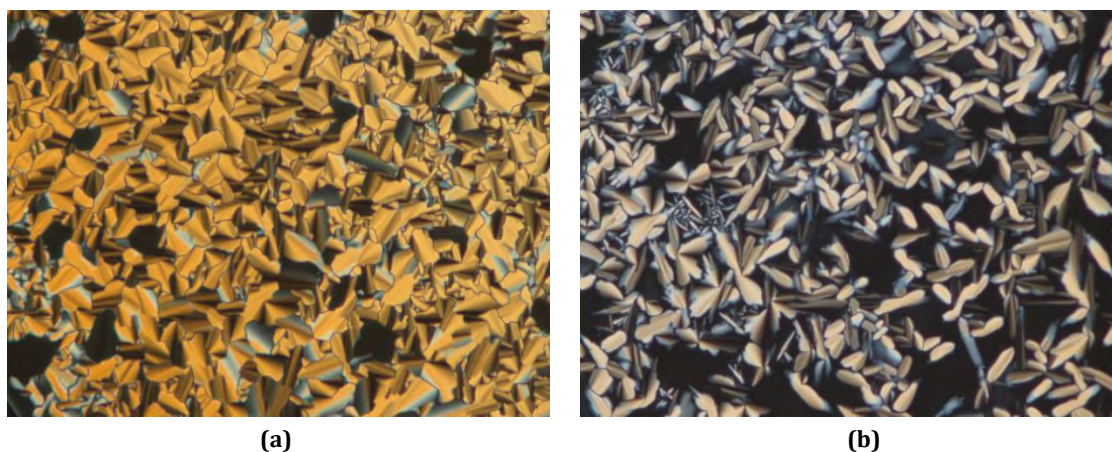


Figure 98. Textures de la phase colonnaire du composé 66 à 50°C (a) et du composé 72 à 105°C (b).

Les thermogrammes DSC (Figure 99) des composés de deuxième **66** et troisième générations **72** montrent que la température d'isotropisation augmente en même temps que l'accroissement de génération. La transition est à 86°C pour **66** et à 111°C pour **72**.

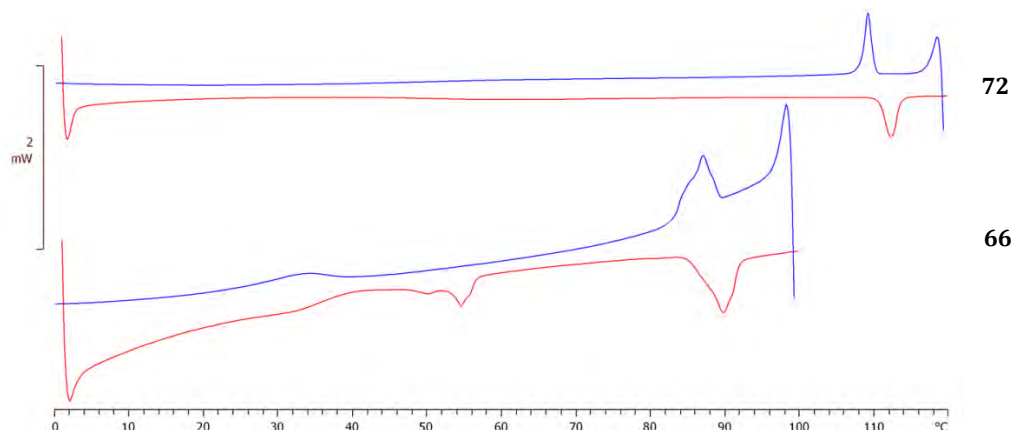


Figure 99. Thermogrammes DSC des composés **66** et **72**, deuxième chauffage (courbe rouge) et deuxième refroidissement (courbe bleue).

L'incorporation du fullerène sur les dendrimères poly(benzyléthers) a de grandes répercussions sur les propriétés mésomorphes. Comme il l'a été mentionné précédemment (IV.1. But du travail), des dendrimères de hautes générations doivent être utilisés pour pouvoir conserver le mésomorphisme. En effet, le composé avec C_{60} de première génération **62** ne présente pas de propriété mésomorphe. Le composé de troisième génération **74** présente une phase colonnaire avec une belle texture caractéristique et une température d'isotropisation de 78°C. Finalement, le composé de deuxième génération **68** est plus difficile à caractériser, une texture est observée (Figure 100) mais la phase liquide-cristalline n'a pas été identifiée.

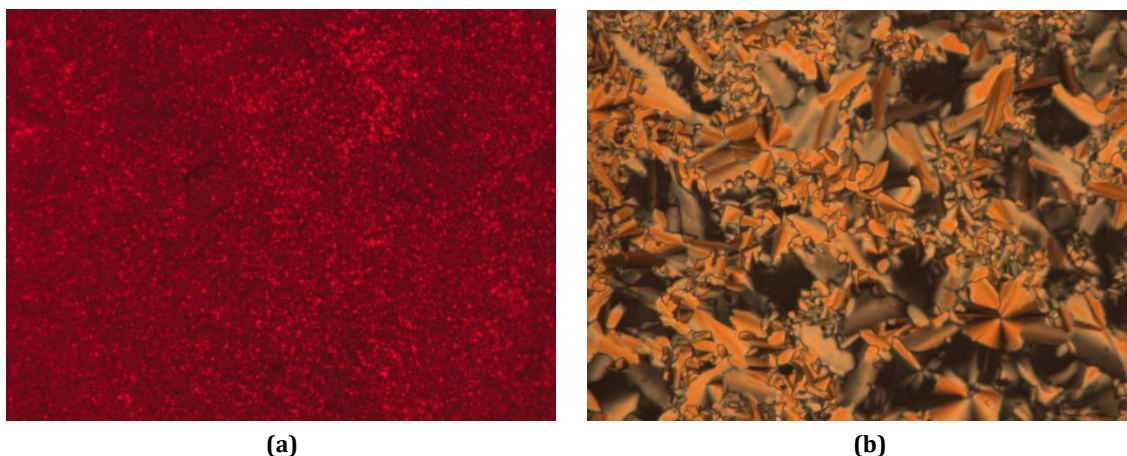


Figure 100. Textures non identifiées du composé **68** à 56°C (a) et texture de la phase colonnaire du composé **74** à 74°C (b).

Sur la Figure 101 se trouvent les thermogrammes DSC des fullérodendrimères issus des trois générations du dendrimère. Seul le thermogramme DSC du composé de troisième génération **74** est en adéquation avec des propriétés liquides-cristallines et montre une transition réversible. L'étude par diffraction des rayons X des deux composés **62** et **68** pourra nous indiquer/confirmer la présence d'une organisation supramoléculaire.

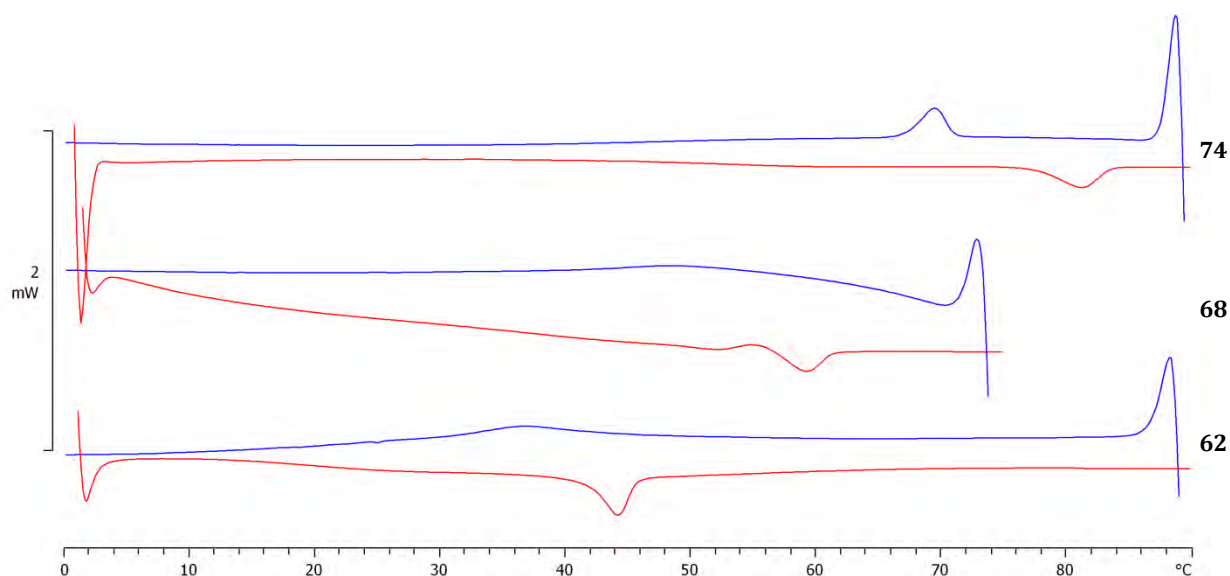


Figure 101. Thermogrammes DSC des composés 62, 68 et 74, deuxième chauffage (courbe rouge) et deuxième refroidissement (courbe bleue).

IV.7.2. Propriétés mésomorphes des produits issus de la métathèse croisée

Les températures et enthalpies de transition des produits finaux sont indiquées dans le Tableau 13.

Tableau 13. Températures et enthalpies de transition des produits finaux (35 à 43 et 76).

Composés	T _g [°C]	Transitions	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
36	-	Cr → Col _h	33	87,9
		Col _h → I	79	5,9
37	-	M → I	66	7,6
35	-	Cr (Lam par RX) → I	96	1,3
39	-	Col _h → I	69	9,8
40	-	M (Lam par RX) → I	63	2,7
38	-	M (LamCol _r -c2mm par RX) → I	94	6,0
42	-	Col _x → I	104	20,0
43	-	M → I	78	8,1
41	-	Cr → I	88 ^a	
76	-	Cr → I	90	2,0

T_g : température de transition vitreuse ; I : liquide isotrope ; Cr : solide cristallin ; Col_h : phase colonnaire hexagonale ; Col_r : phase colonnaire rectangulaire ; Col_x : phase colonnaire de symétrie indéterminée ; M : phase non identifiée ; Lam : organisation lamellaire. Toutes les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement. ^a transition déterminée par POM.

Pour les composés sans fullerène, les trois générations présentent des phases colonnaires caractérisées par l'apparition de pseudo-coniques focales (Figure 102). La température d'isotropisation pour la première génération **36** est de 79°C. Pour la deuxième génération **39**, la température est de 69°C. Finalement, le composé **42** issu de la troisième génération présente une température d'isotropisation à 104°C.

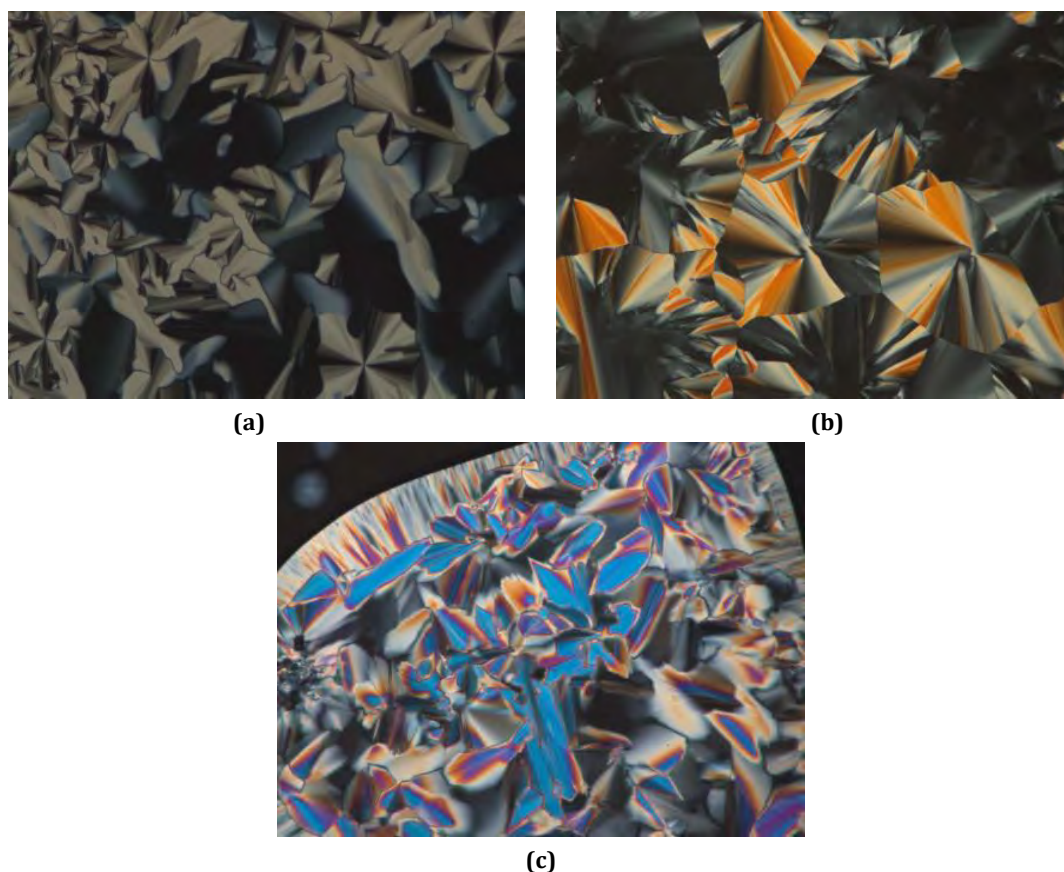


Figure 102. Textures de la phase colonnaire du composé **36** à 66°C (a), du composé **39** à 62°C (b) et du composé **42** à 98°C (c).

Les températures d'isotropisation de ces composés ont été comparées aux produits **V_{mal}** à **IX_{mal}** synthétisés précédemment dans le groupe (Figure 103). Pour la deuxième génération **39**, la température de 69°C reste en adéquation avec les travaux précédents car elle est dans le même ordre de grandeur que les températures d'isotropisations de **V_{mal}** et **VIII_{mal}** (88°C et 68°C, respectivement). Pour la troisième génération, **42** a été comparé à **VI_{mal}**, **VII_{mal}** et **IX_{mal}** (109°C, 104°C et 108°C, respectivement).

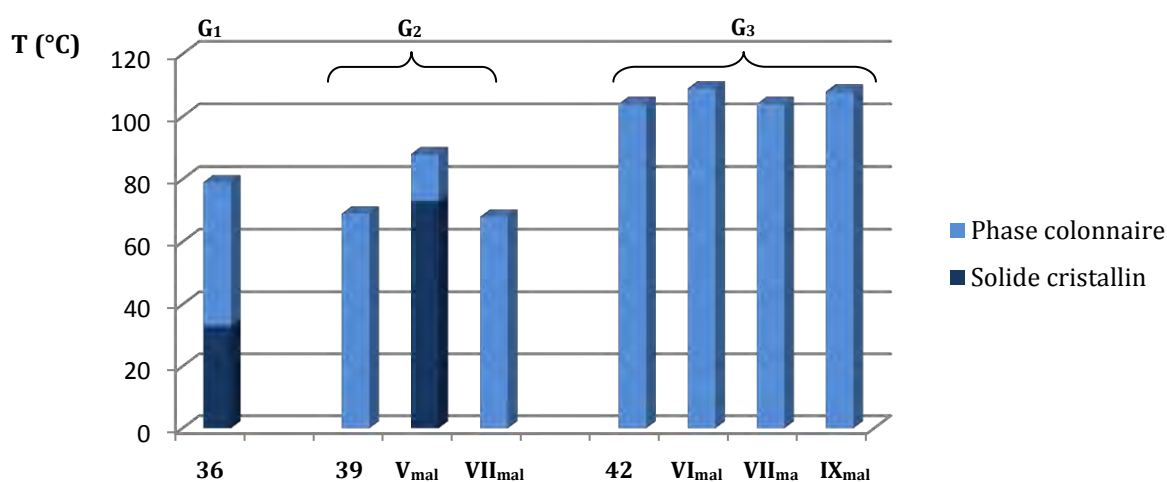


Figure 103. Propriétés mésomorphes des composés sans fullerène.

Les thermogrammes DSC de la Figure 104 confirment également les propriétés liquides-cristallines des composés.

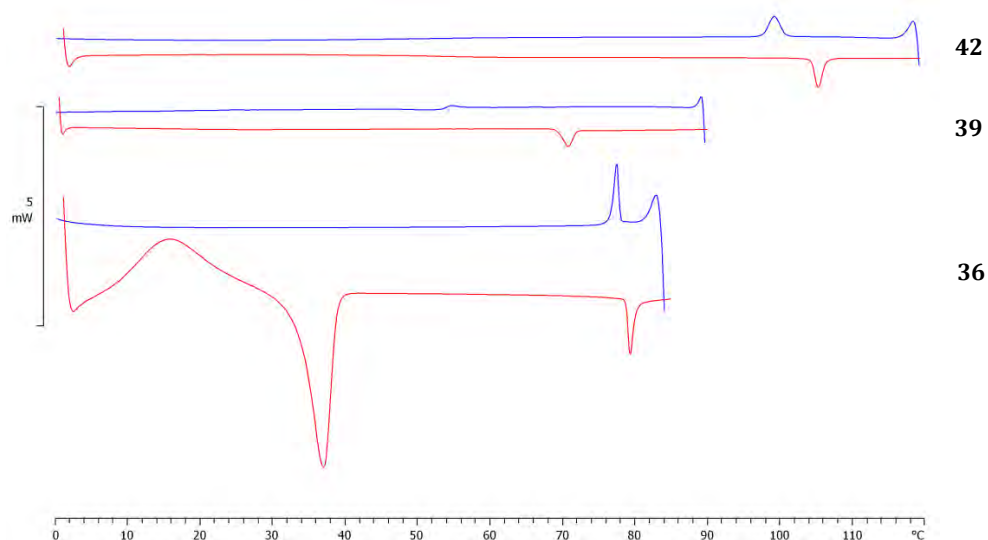


Figure 104. Thermogramme DSC des composés 36, 39 et 42, deuxième chauffage (courbe rouge) et deuxième refroidissement (courbe bleue).

Pour les monofullerènes, l'attribution des propriétés mésomorphes est plus compliquée. Le produit de première génération **37**, de deuxième génération **40** et de troisième génération **43** présentent des textures au microscope mais non caractéristiques (Figure 105).

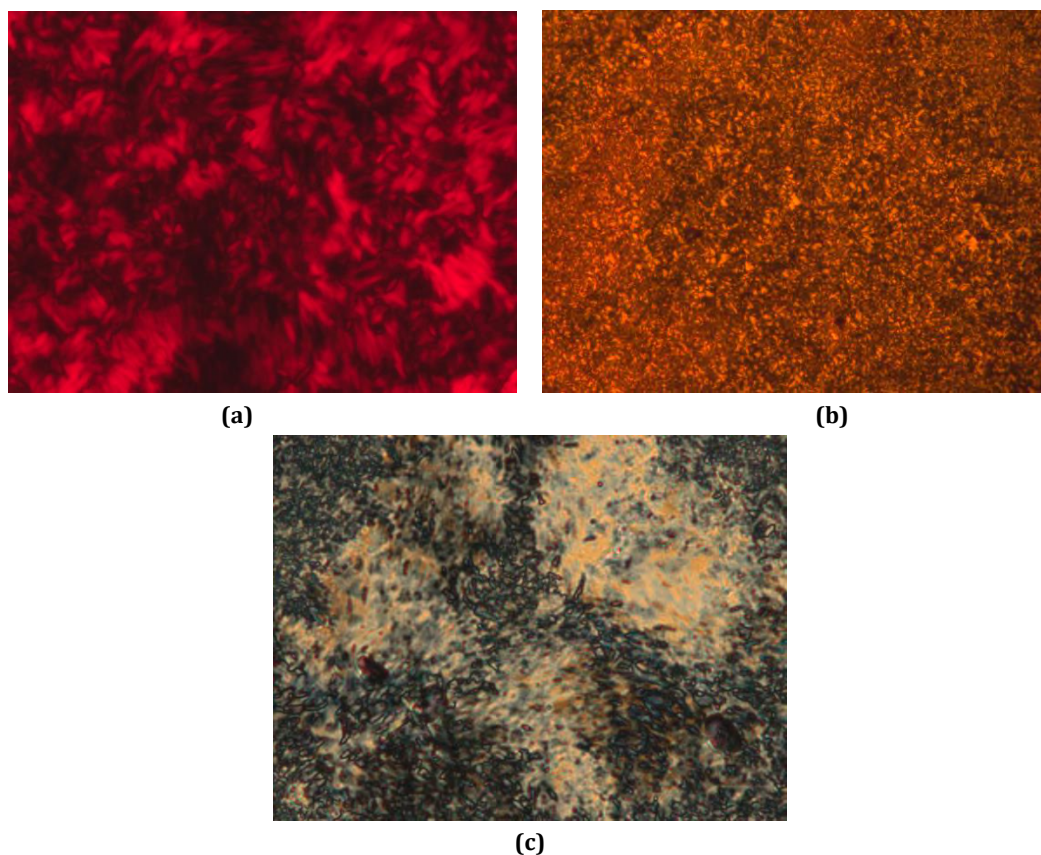


Figure 105. Textures non identifiées du composé 37 à 66°C (a), du composé 40 à 63°C (b) et du composé 43 à 77°C (c).

Finalement, pour les bisfullerènes, seul le produit de deuxième génération **38** présente des propriétés mésomorphes avec une texture non caractéristique observée au microscope (Figure 106). Pour tous ces composés, l'étude par diffraction des rayons X est indispensable.

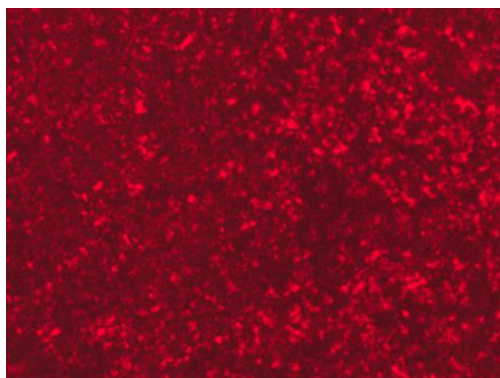


Figure 106. Texture non identifiée du composé 38 à 83°C.

Sur la Figure 107 se trouvent les thermogrammes DSC des monofullerènes et des bisfullerènes.

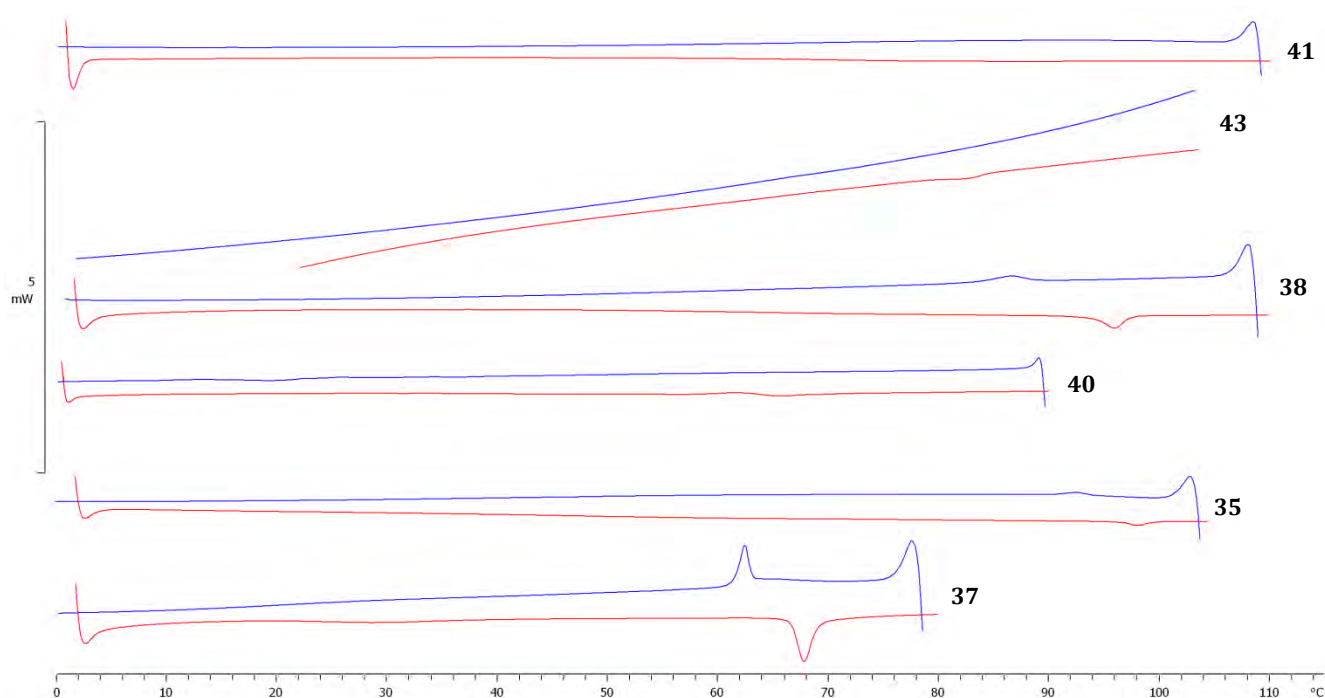


Figure 107. Thermogrammes DSC des monofullerènes 37, 40 et 43 et des bisfullerènes 35, 38 et 41, deuxième chauffage (courbe rouge) et deuxième refroidissement (courbe bleue).

Les phases et les températures d'isotropisation ont été comparées aux produits **V** à **IX** synthétisés dans le groupe (Figure 108). Concernant les monofullerènes, nos produits de première (composé **37**), deuxième (composé **40**) et troisième générations (composé **43**) permettent d'obtenir des phases liquides-cristallines non identifiées. Dans les produits anciennement synthétisés, le produit de deuxième génération **V** n'a pas montré de propriété mésomorphe mais les deux monofullerènes de troisième génération **VI** et **VII** ont présenté des

phases colonnaires. Ces résultats sont intéressants car même pour des petites générations, les propriétés liquides-cristallines sont toujours présentes avec l'incorporation d'un C₆₀.

Concernant les bisfullerènes, aucun des produits anciennement synthétisés **VIII** et **IX** n'a montré de propriétés mésomorphes. Par contre, notre composé **38** de deuxième génération présente une phase non identifiée.

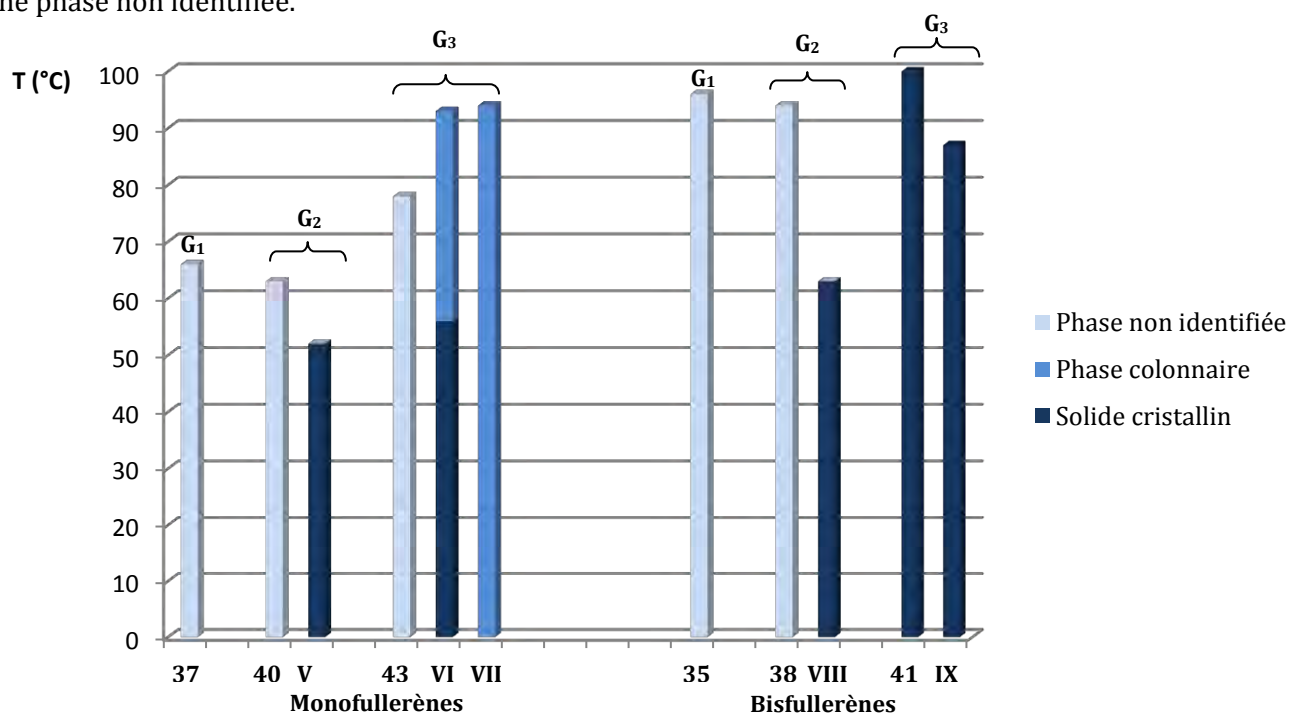


Figure 108. Propriétés mésomorphes des composés avec fullerènes.

La différence de température d'isotropisation des différents produits par rapports à leurs malonates est décrite dans la Figure 109. Pour les monofullerènes, la température est systématiquement abaissée après l'ajout du fullerène. Le produit le plus intéressant est le bisfullerène de deuxième génération **38** qui montre une température d'isotropisation supérieur de 25°C par rapport à son malonate et supérieur de 30°C par rapport à son monofullerène. Dans ce cas précis, la présence de deux unités C₆₀ stabilise l'organisation supramoléculaire.

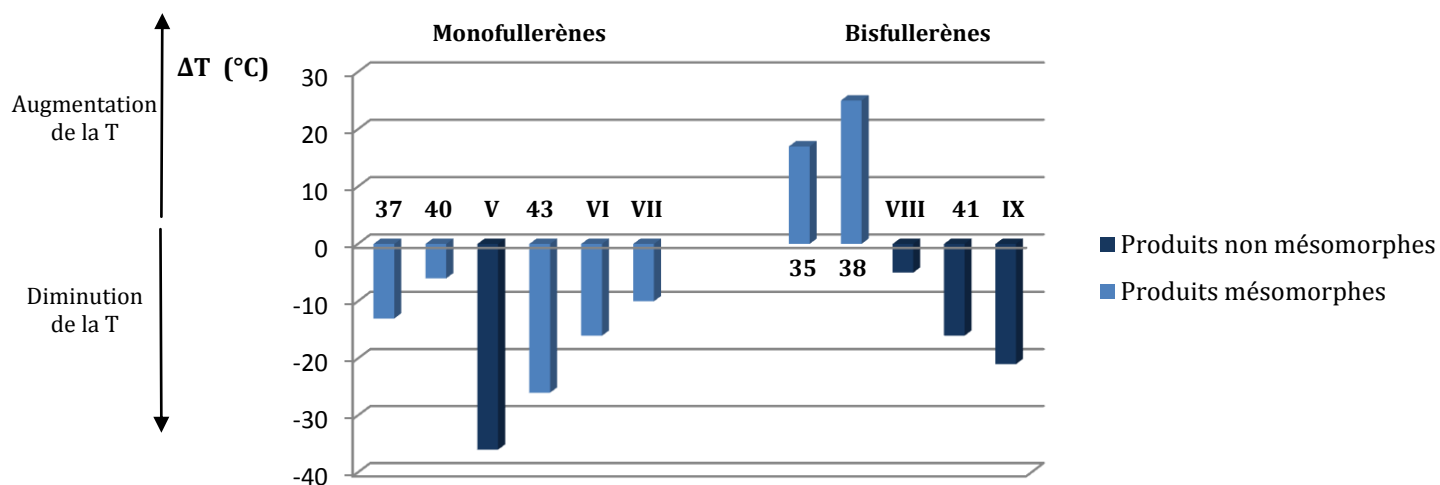


Figure 109. Différence de température entre les mono- et bisfullerènes et leurs malonates correspondants.

IV.8. Diffractions des rayons X

L'étude de l'organisation supramoléculaire par la diffraction des rayons X dans le cas de phases colonnaires nécessite la connaissance de paramètres supplémentaires par rapport aux phases lamellaires. Dans notre cas, nous nous intéresserons aux phases colonnaires hexagonales et rectangulaires.

IV.8.1. La phase colonnaire hexagonale

Dans le cas de la phase colonnaire hexagonale (Figure 110), les paramètres sont :

- ❖ La première réflexion de Bragg d_{10} .
- ❖ Le paramètre de maille a .
- ❖ La surface de maille S .
- ❖ Le volume de maille V_{maille} .
- ❖ Le volume moléculaire $V_{\text{molécule}}$.
- ❖ La hauteur de maille h .
- ❖ Le nombre moyen de molécules par maille N .

Ces différents paramètres sont reliés entre eux par plusieurs équations :

$$a = \frac{2 \cdot d_{10}}{\sqrt{3}}, \quad S = a \times d_{10}, \quad V_{\text{maille}} = S \times h, \quad N = \frac{V_{\text{maille}}}{V_{\text{molécule}}} = \frac{h \times S}{V_{\text{molécule}}}$$

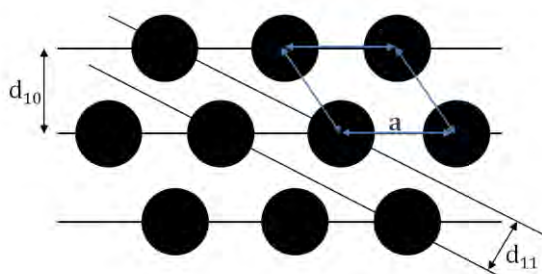


Figure 110. Représentation schématique du réseau hexagonal.

A noter que pour les composés possédant du fullerène, la valeur de la hauteur de maille h correspond généralement au diamètre du fullerène, à savoir 10 Å. Pour les composés sans fullerène, h est la distance moyenne entre les mésogènes évalués à 4,5 Å.

IV.8.2. La phase colonnaire rectangulaire

Dans le cas de la phase colonnaire rectangulaire (Figure 111), les paramètres sont :

- ❖ Les deux réflexions fondamentales d_{11} et d_{20} .
- ❖ Les paramètres de maille a et b .
- ❖ La surface de maille S_{maille} .

- ❖ La surface de la colonne S_{col} .
- ❖ Le volume de maille V_{maille} .
- ❖ Le volume moléculaire $V_{moléculaire}$.
- ❖ Le nombre moyen de molécules par maille N .

Ces différents paramètres sont reliés entre eux par plusieurs équations :

$$a = 2 \times d_{10}, \quad b = \sqrt{2 \div \left(\frac{1}{d_{11}^2} + \frac{1}{d_{11}^2} + \frac{1}{2 \times d_{20}^2} \right)}, \quad S_{maille} = a \times b, \quad S_{col} = \frac{a \times b}{2},$$

$$N = \frac{V_{maille}}{V_{moléculaire}} = \frac{h \times S_{col}}{V_{moléculaire}}$$

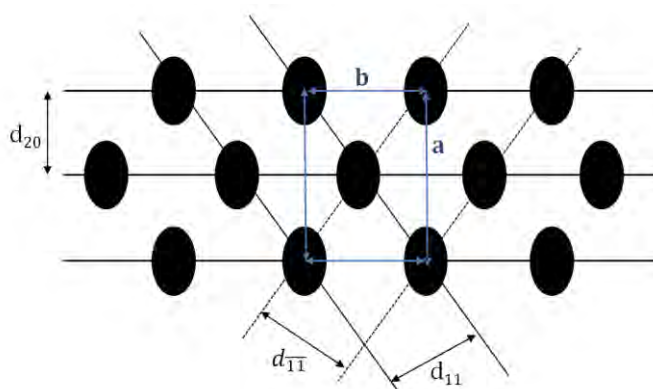
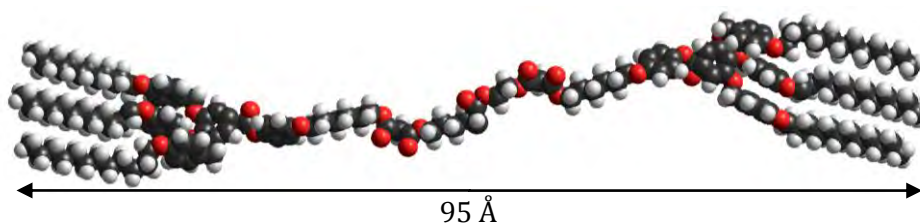


Figure 111. Représentation schématique du réseau rectangulaire.

IV.8.3. Etude des composés synthétisés

Plusieurs composés de première et deuxième générations ont été analysés grâce à la diffraction des rayons X. Ces études ont permis d'identifier les phases et de prédire un modèle d'organisation. La longueur moléculaire L des composés **36** et **39** dans leurs conformations étirées a été déterminée par modélisation avec le logiciel HyperChem (Figure 112). On estime que la présence d'un ou deux fullerènes sur la molécule n'a pas d'influence sur la longueur moléculaire.



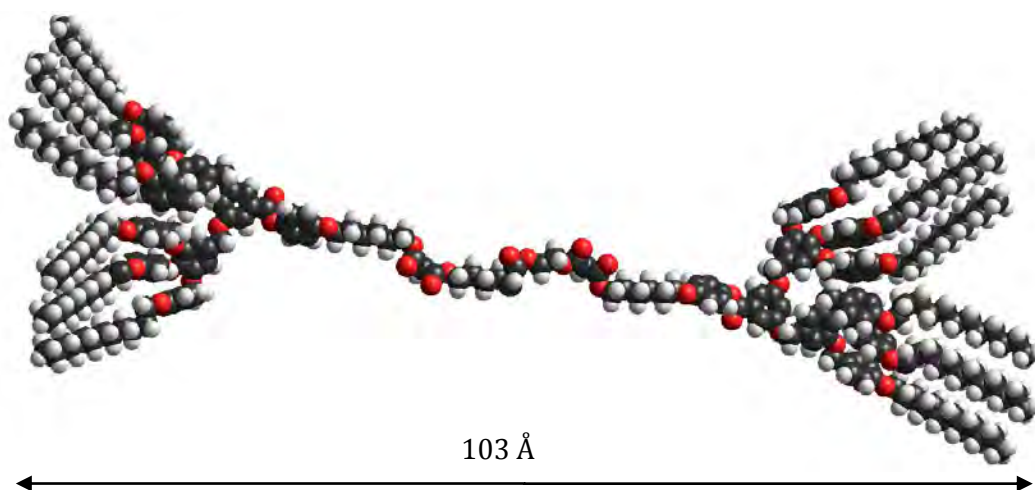


Figure 112. Modélisations HyperChem des composés 36 et 39 en conformation étendue.

Pour le bismalonate **36**, le diffractogramme présente une série de quatre réflexions aux petits angles dans la phase à 60°C. Ces réflexions sont indexées dans un réseau colonnaire hexagonal (d_{10} , d_{11} , d_{20} et d_{21}) où chaque disque est formé d'environ cinq molécules. Dans le domaine des grands angles, une diffusion large est détectée. Elle correspond aux chaînes fondues (h_{ch}) ainsi qu'aux dendrimères (h_{den}). Les différents paramètres de la phase sont répertoriés dans le Tableau 14.

Les résultats des RX pour le bisfullerène **35** ont étonnamment montré une organisation de type lamellaire. Le diffractogramme (Figure 114) présente trois réflexions fines détectées aux petits angles typiques d'une phase lamellaire (d_{001} , d_{002} et d_{003}). A la fois aux petits et grands angles, deux diffusions larges sont détectées ($h_{ch}+h_{den}$ et h_{ful}) correspondant aux chaînes fondues des dendrimères et aux fullerènes. La longueur de la molécule dans sa conformation étendue étant de 95 Å, le rapport d/L est de 0,7. Les molécules s'organisent en monocouche avec une conformation repliée de sorte que les deux fullerènes de chaque molécule s'arrangent en colonne au centre de la couche. Les fortes interactions π - π entre les fullerènes sont à l'origine de cette organisation (Figure 113).

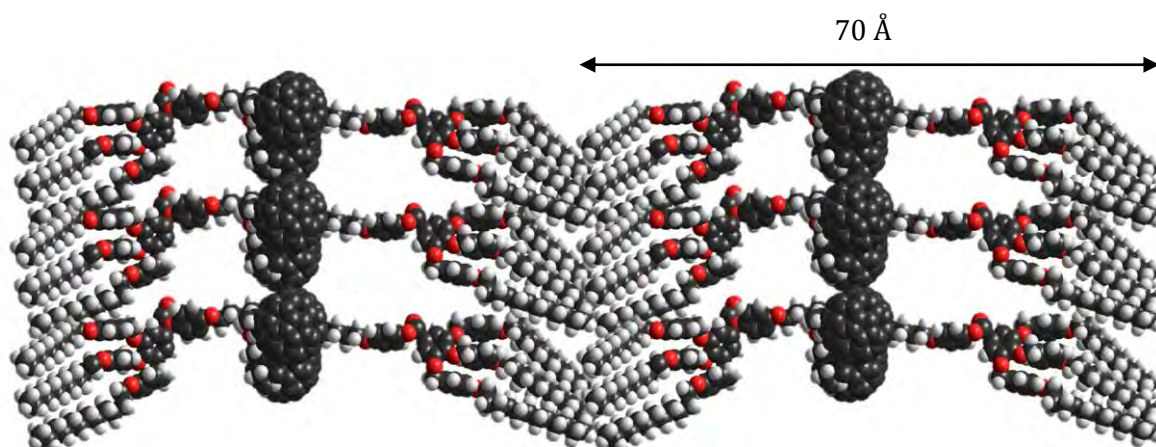


Figure 113. Modèle d'organisation pour le composé 35.

Pour l'oléfine **66**, le diffractogramme (Figure 114) présente une série de quatre réflexions aux petits angles dans la phase à 65°C. Ces réflexions sont indexées dans un réseau colonnaire hexagonal (d_{10} , d_{11} , d_{20} et d_{21}) où chaque disque est formé d'environ 1,5 molécules. Dans le domaine des grands angles, une diffusion large est détectée $h_{ch}+h_{den}$. Les différents paramètres de la phase sont répertoriés dans le Tableau 14.

Pour le composé **68**, le diffractogramme (Figure 114) présente trois réflexions fines détectées aux petits angles typiques d'une phase lamellaire (d_{001} , d_{002} et d_{003}). A la fois aux petits et grands angles, deux diffusions larges sont détectées $h_{ch}+h_{den}$ et h_{ful} . La longueur de la molécule dans sa conformation étendue étant de 53 Å, le rapport d/L est de 1,4 et prédit des couches composées de deux molécules. Encore une fois, les fortes interactions π - π entre les fullerènes sont à l'origine de cette organisation (Figure 115).

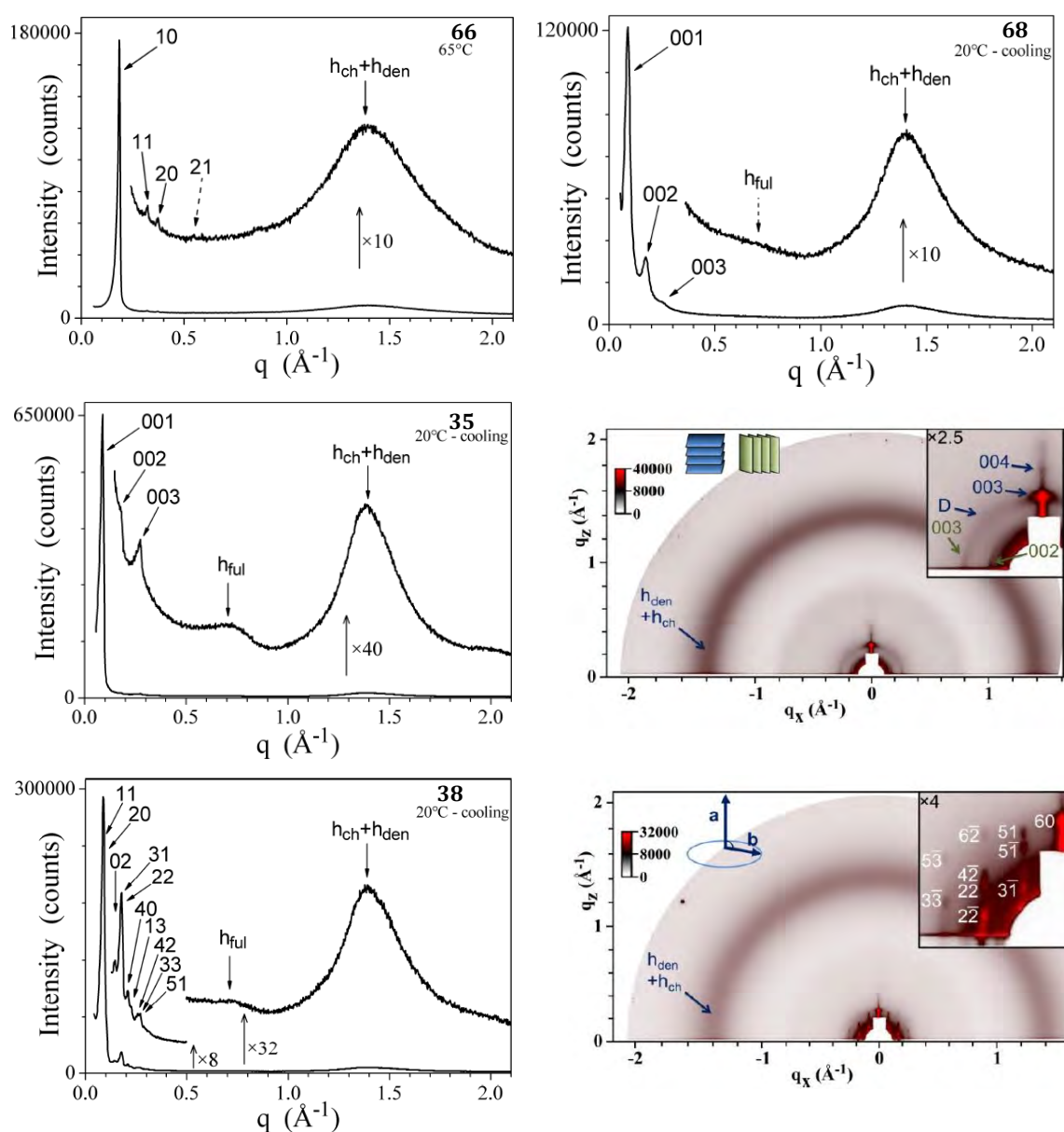


Figure 114. Diffractogrammes des composés **66**, **68**, **35** et **38**.

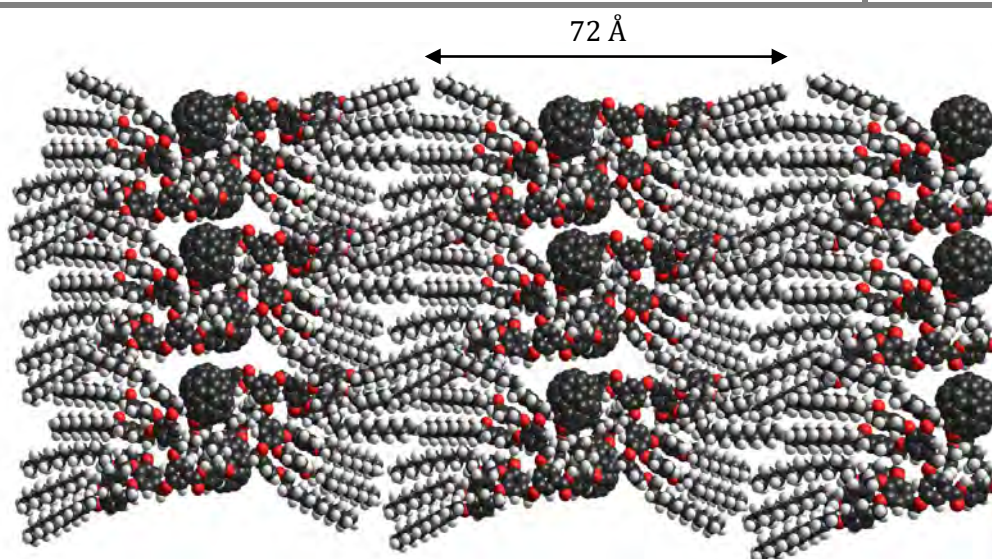


Figure 115. Modèle d'organisation pour le composé 68.

Pour le bismalonate **39**, une série de six réflexions a pu être observée dans la phase à 60°C. Ces réflexions sont indexées dans un réseau colonnaire hexagonal (d_{10} , d_{11} , d_{20} , d_{21} , d_{30} et d_{22}) où chaque disque est formé d'environ deux molécules (Figure 116).

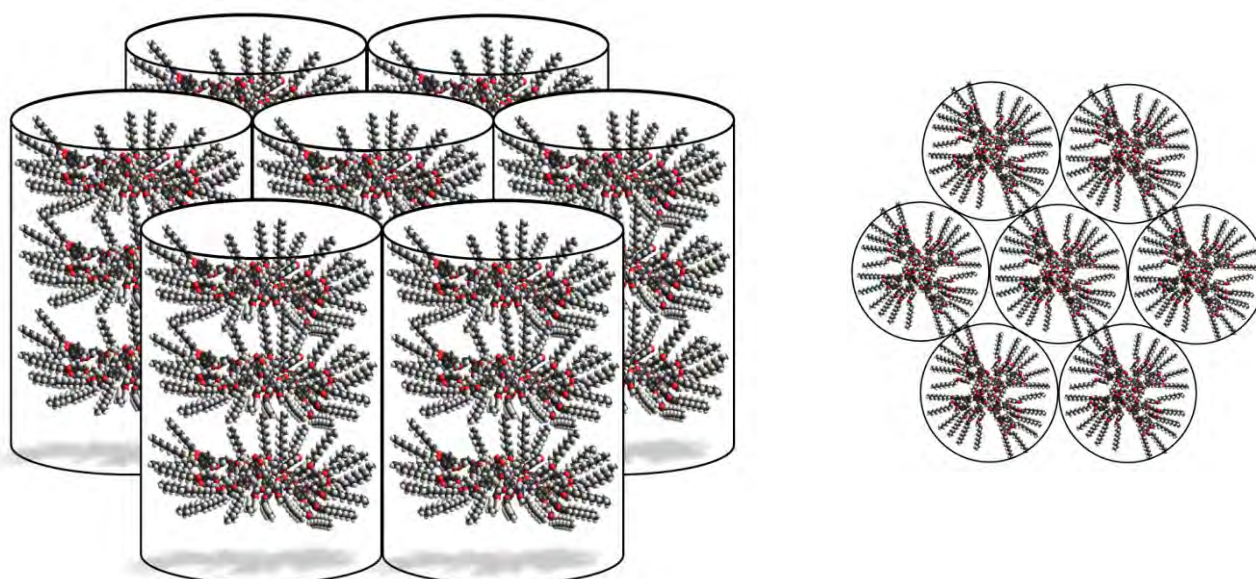


Figure 116. Modèle d'organisation pour le composé 39.

Concernant le monofullerène **40**, par diffraction des rayons X, la phase non identifiée par POM est attribuée à une phase lamellaire. Avec une distance interréticulaire de 70 Å l'organisation est semblable au bisfullerène **35** (Figure 113).

Finalement, pour le bisfullerène **38** la phase non identifiée par POM est attribuée à une phase colonnaire rectangulaire de symétrie $c2mm$ (Figure 114). Cette phase est caractérisée par une série de dix réflexions (d_{11} , d_{20} , d_{02} , d_{31} , d_{22} , d_{40} , d_{13} , d_{42} , d_{33} et d_{51}). Les résultats permettent de déterminer qu'il faut six molécules pour former un disque de 10 Å d'épaisseur. Dans cette

organisation, les fullerènes forment le cœur des disques par interactions π - π , les chaînes aliphatiques se placent en périphérie tout autour (Figure 117).

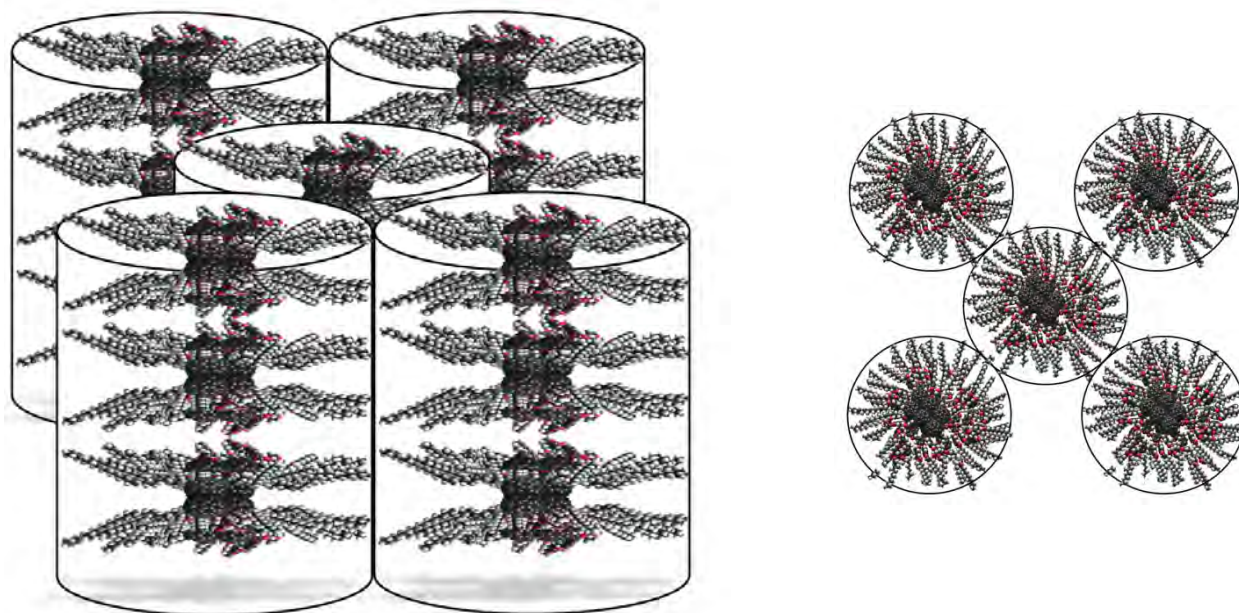


Figure 117. Modèle d'organisation pour le composé 38.

Tableau 14. Paramètres des mésophases des composés.

Composés	Température (°C)	Périodicités mesurées (Å)	Paramètres
36	20	$d_{10} = 66,80$	Col _h
		d_{11}	$a = 77,13$
		d_{20}	$S_{col} = 5153 \text{ Å}^2$
		d_{21}	$V_{mol} = 4253 \text{ Å}^3$
		$h_{ch} + h_{den} = 4,5$	$N = 5,5$
	60	$d_{10} = 62,10$	Col _h
		d_{11}	$a = 71,71$
		d_{20}	$S_{col} = 4453 \text{ Å}^2$
		d_{21}	$V_{mol} = 4381 \text{ Å}^3$
		$h_{ch} + h_{den} = 4,6$	$N = 4,7$
35	20	$d_{001} = 69,6$	Lam
		d_{002}	$L = 95 \text{ Å}$
		d_{003}	$d/L = 0,7$
		$h_{ch} + h_{den}$	$V_{mol} = 5663 \text{ Å}^3$
		h_{full}	$A_{mol} = 81 \text{ Å}^2$
	75	$d_{001} = 69,3$	Lam
		d_{002}	$L = 95 \text{ Å}$
		d_{003}	$d/L = 0,7$
		$h_{ch} + h_{den}$	$V_{mol} = 5896 \text{ Å}^3$
		h_{full}	$A_{mol} = 85 \text{ Å}^2$
66	65	$d_{10} = 33,80$	Col _h
		d_{11}	$a = 39,03$
		d_{20}	$S_{col} = 1319 \text{ Å}^2$
		d_{21}	$V_{mol} = 4078 \text{ Å}^3$

68	20	$h_{ch} + h_{den} = 4,6$	$N = 1,5$
		$d_{001} = 72,4$	Lam
		d_{002}	$L = 53 \text{ \AA}$
		d_{003}	$d/L = 1,4$
		$h_{ch} + h_{den}$	$V_{mol} = 4650 \text{ \AA}^3$
39	20	h_{full}	$A_{mol} = 64 \text{ \AA}^2$
		$d_{10} = 57,75$	Colh
		d_{11}	$a = 66,68$
		d_{20}	$S_{col} = 3850 \text{ \AA}^2$
		d_{21}	$V_{mol} = 7797 \text{ \AA}^3$
	60	d_{30}	$N = 2,2$
		d_{22}	
		$h_{ch} + h_{mes} = 4,5$	
		$d_{10} = 56,6$	Colh
		d_{11}	$a = 65,36$
40	20	d_{20}	$S_{col} = 3699 \text{ \AA}^2$
		d_{21}	$V_{mol} = 8031 \text{ \AA}^3$
		d_{30}	$N = 2,1$
		d_{22}	
		$h_{ch} + h_{mes} = 4,6$	
		$d_{001} = 70,3$	Lam
		d_{002}	$L = 103 \text{ \AA}$
		D	$d/L = 0,7$
		$h_{ch} + h_{den}$	$V_{mol} = 8502 \text{ \AA}^3$
		h_{full}	$A_{mol} = 121 \text{ \AA}^2$
38	20	$d_{11} = 70,61$	LamColr - $c2mm$
		$d_{20} = 60,30$	$a = 120,6 \text{ \AA}$
		$d_{02} = 43,55$	$b = 87,1 \text{ \AA}$
		$d_{31} = 36,50$	$S_{col} = 5252 \text{ \AA}^2$
		$d_{22} = 35,31$	$V_{mol} = 9207 \text{ \AA}^3$
		$d_{40} = 30,15$	$N = 5,7$
		$d_{13} = 28,23$	
		$d_{42} = 24,79$	
	75	$d_{33} = 23,54$	
		$d_{51} = 23,25$	
		$h_{ch} + h_{mes}$	
		$h_{full} = 10$	
		d_{11}	LamColr - $c2mm$
		$d_{20} = 60,2$	$a = 120,3 \text{ \AA}$
		d_{02}	$b = 87,5 \text{ \AA}$
		d_{31}	$S_{col} = 5261 \text{ \AA}^2$
		d_{22}	$V_{mol} = 9586 \text{ \AA}^3$
		d_{40}	$N = 5,8$
		d_{13}	
		d_{42}	
		d_{33}	
		d_{51}	
		$h_{ch} + h_{mes}$	
		$h_{full} = 10,5$	

IV.9. Conclusion

Dans ce chapitre, des dendrimères poly(benzyléthers) promoteurs de phases colonnaires ont été utilisés. L'utilisation des dendrimères de la première à la troisième génération a permis une étude globale et complète des possibilités qu'offrent les bisfullerènes avec ces dendrimères.

La métathèse croisée d'oléfines avec les dendrimères de Percec s'est avérée très efficace. Les rendements sont beaucoup plus élevés que dans le chapitre précédent et cela même pour des composés de troisième génération. Ces résultats confirment la possibilité que le catalyseur soit en partie désactivé par la présence des groupements cyanobiphényles. De plus, pour ces synthèses, aucun produit d'homodimérisation n'a été obtenu.

Concernant les propriétés liquides-cristallines, ce sont les composés de deuxième génération qui ont montré les résultats les plus prometteurs. Les bismalonates **36**, **39** et **42** ont tous présentés des phases colonnaires clairement identifiables par POM et DSC. L'étude par diffraction des rayons X de **36** et **39** a confirmé ces observations avec une phase colonnaire hexagonale dans laquelle chaque disque est formé d'environ cinq et deux molécules, respectivement. Les monofullerènes **37**, **40** et **43** présentent tous des phases non identifiées par POM. L'analyse par RX de **40** montre une organisation de type lamellaire gouvernée par les C₆₀ par le biais de fortes interactions π - π . Finalement, les bisfullerènes **35**, **38** et **41** présentent tous des propriétés différentes. Le bisfullerène de troisième génération **41** ne présente pas de propriété mésomorphe, ni par POM, ni par DSC. Des études par RX seront effectuées pour confirmer ce résultat qui semble justifiable par la taille des macromolécules. Pour le bisfullerène de première génération **35**, aucune texture n'a été observée au POM, néanmoins, le thermogramme DSC laissait suggérer une éventuelle organisation supramoléculaire. Celle-ci a été confirmée par les RX qui certifient une organisation de type lamellaire. Le bisfullerène **38** de deuxième génération présente les résultats les plus intéressants. L'analyse par RX a confirmé les propriétés liquides-cristallines avec une phase colonnaire rectangulaire de symétrie *c2mm*. De plus, l'augmentation de la température d'isotropisation par rapport au bismalonate **39** et monofullerène **40** correspondants montre un effet stabilisant de la présence de deux fullerènes sur l'organisation supramoléculaire.

Ce chapitre a donc permis de mettre en évidence l'effet de la génération du dendrimère sur une organisation supramoléculaire par la synthèse des trois bisfullerènes qui ont tous montré des comportements différents.

V. Synthèses de bisfullerènes liquides-cristallins de type *Janus*

V.1. But du travail

Dans le Chapitre III, des bisfullerènes présentant des phases lamellaires ont été obtenus avec succès avec des dendrimères poly(arylesters). De plus, les propriétés mésomorphes sont apparues dès la première génération du dendrimère. Pour tous les composés, des phases smectiques A ont été obtenues, ainsi que des phases smectiques C et/ou nématiques pour certains composés. Dans le Chapitre IV, les fullérodendrimères synthétisés à partir du dendrimère poly(benzyléther) ont permis d'obtenir des phases colonnaires. Néanmoins, les phases obtenues ont été difficile à caractériser car les textures observées au POM n'étaient pas bien définies et les résultats sont très dépendants de la génération du dendrimère. En effet, seul la deuxième génération du dendrimère de Percec a permis d'obtenir un bisfullerène donnant une phase colonnaire. Nos résultats ont confirmé la difficulté à obtenir des fullérodendrimères liquides-cristallins présentant des phases colonnaires. Le découlement logique de ces résultats a été de combiner ces deux dendrons : les poly(arylesters) dont l'orientation en phase lamellaire est plutôt peu influencée par l'incorporation du fullerène et les poly(benzyléthers) pour qui le C₆₀ est une vraie perturbation dans l'organisation supramoléculaire.

Beaucoup de composés de type *Janus* ont été synthétisés dans notre groupe ce qui a permis d'en comprendre le comportement liquide-cristallin. En effet, la mise en commun des propriétés mésomorphes entraîne, dans la plupart des cas, la suprématie de l'un sur l'autre en fonction de la génération. En règle générale, pour un composé avec une génération du dendron cyanobiphényle égale ou supérieure à celle du dendrimère de Percec, le comportement liquide-cristallin global sera lamellaire. En 2007,⁹² plusieurs fulléropyrrolidines liquides-cristallines de type *Janus* contenant d'une part un dendron poly(benzyléther) et de l'autre un dendron poly(arylester) ont été synthétisées. Le composé **X** (Figure 118) en est un exemple. Il porte un dendron cyanobiphényle de première génération et un dendron Percec de deuxième génération. Ce composé présente une phase colonnaire rectangulaire de symétrie *c2mm* jusqu'à 105°C ainsi qu'une petite phase liquide isotrope jusqu'à 108°C. Le composé analogue sans fullerène **X_{anal}** présente également une phase colonnaire rectangulaire jusqu'à 105°C. Pour les générations supérieures, les résultats sont en accord avec les observations décrites précédemment à savoir, une phase smectique A quand la génération des cyanobiphényles est supérieure ou égale à la génération des Percec et des phases colonnaires le cas échéant.

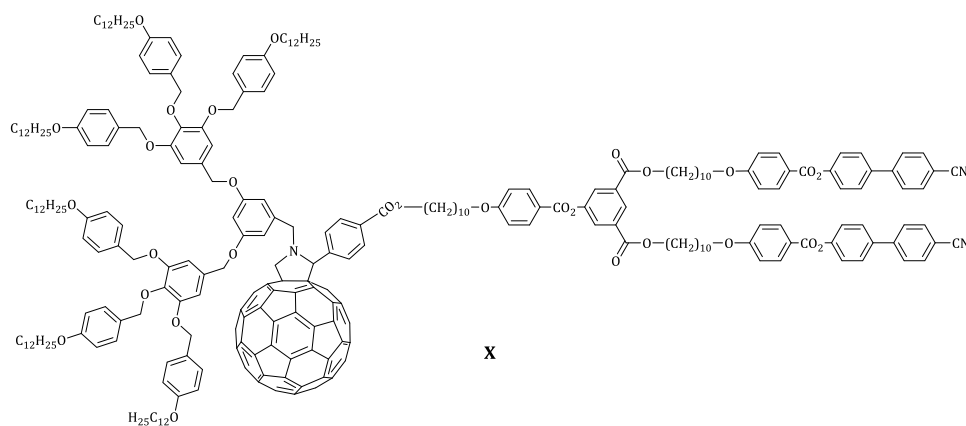


Figure 118. Fulléropyrrolidine de type *Janus*.⁹²

Durant sa thèse, Julie Lenoble⁹³ a également synthétisé des monofullerènes de type *Janus* issus des dendrimères poly(benzyléthers) et poly(arylesters). Pour le composé **XI** (Figure 119) une phase colonnaire rectangulaire de symétrie *c2mm* est observée en-dessous de 97°C.

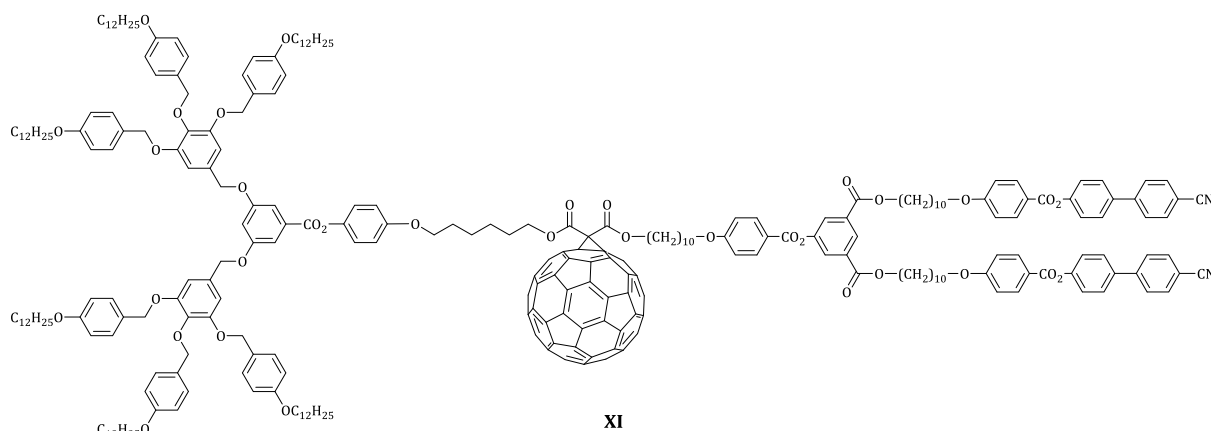


Figure 119. Produit synthétisé par Julie Lenoble durant sa thèse.⁹³

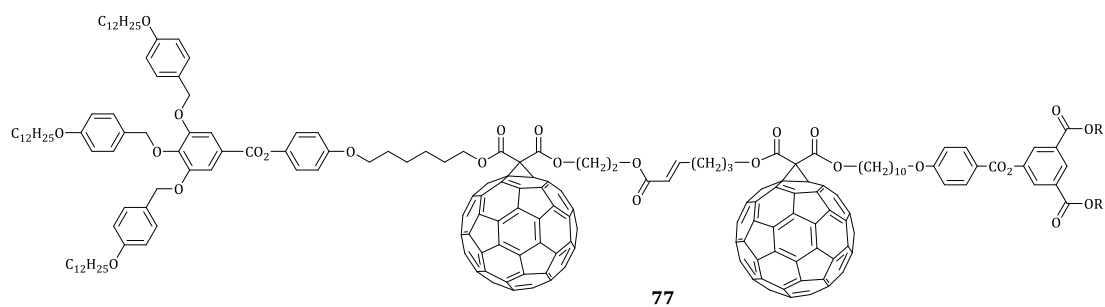
Les propriétés mésomorphes des composés **X** et **XI** ainsi que celles de leurs analogues/malonates correspondant **X_{anal}** à **XI_{mal}** sont répertoriées dans le Tableau 15.

Tableau 15. Températures et enthalpies de transition des composés **X** et **XI** et de leurs malonates correspondants.

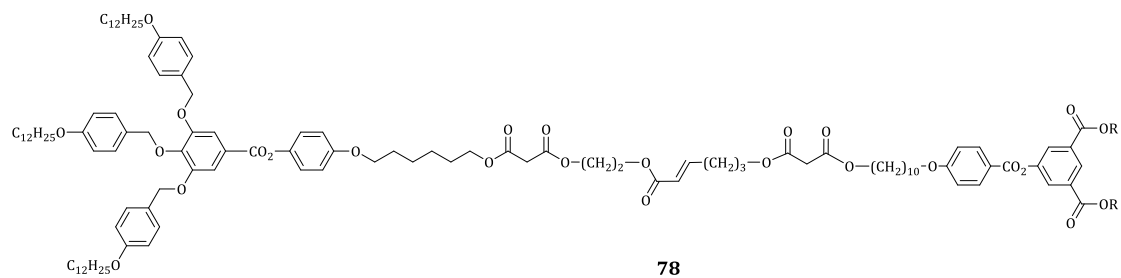
Composés	T _g [°C]	Transitions	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
X_{anal}	23	G → Col _r - <i>c2mm</i>	84	2
		Col _r - <i>c2mm</i> → I	105	17
X	31	Col _r - <i>c2mm</i> → I'	105 ^a	
		I' → I	108 ^a	14 ^b
XI_{mal}	21	Col _r - <i>c2mm</i> → M	99 ^c	9
		M → I	101 ^c	7
XI	-	G → Col _r - <i>c2mm</i>	75	1
		Col _r - <i>c2mm</i> → I	97	18

T_g : température de transition vitreuse ; I : liquide isotrope ; Col_r-*c2mm* : phase colonnaire rectangulaire de symétrie *c2mm* ; G : solide vitreux ; M : phase non identifiée. Toutes les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement. ^a vitesse 5°C/min ; ^b enthalpie globale ; ^c déterminé au premier refroidissement.

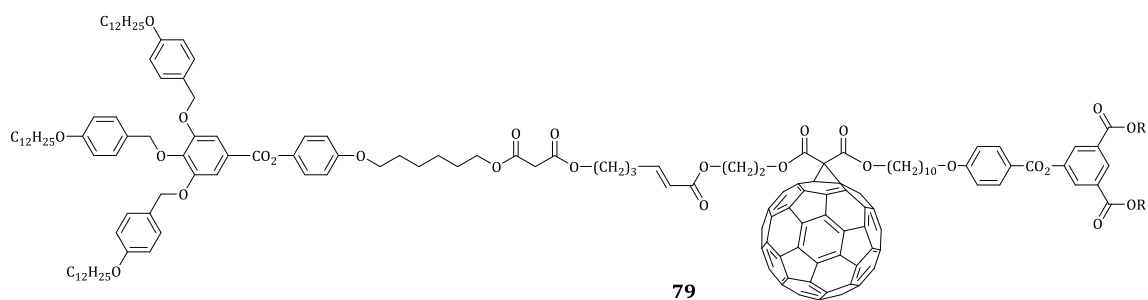
Dans ce chapitre, l'objectif est d'obtenir des bisfullerènes de type *Janus* mésomorphes mais la préférence est donnée aux phases colonnaires. Ainsi, seule la première génération de dendrimère cyanobiphényle est utilisée, pour permettre au dendrimère de Percec d'imposer son organisation. Concernant les dendrimères de Percec, les première et deuxième générations ont été privilégiées en raison des résultats obtenus dans le Chapitre IV. Les deux bisfullerènes cibles **77** et **81** sont présentés dans la Figure 120. Les bismalonates **78** et **82** et monofullerènes **79**, **80**, **83** et **84** ont également été synthétisés. Tous ces composés sont accessibles à partir des dendrimères précédemment synthétisés, grâce à la réaction de métathèse croisée d'oléfines.



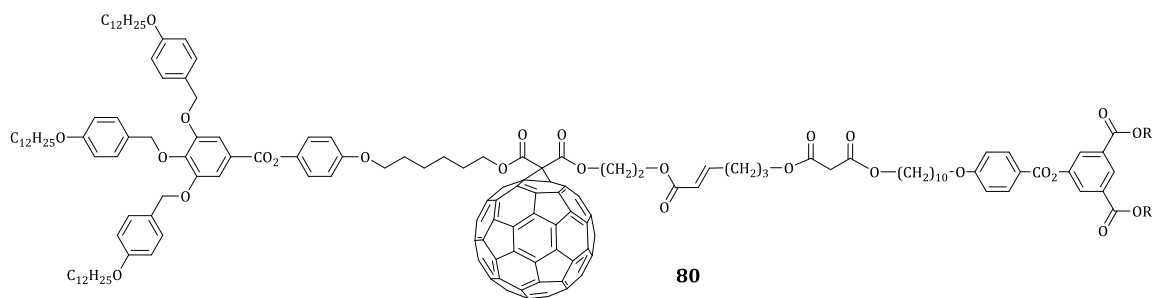
77



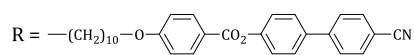
78



79



80



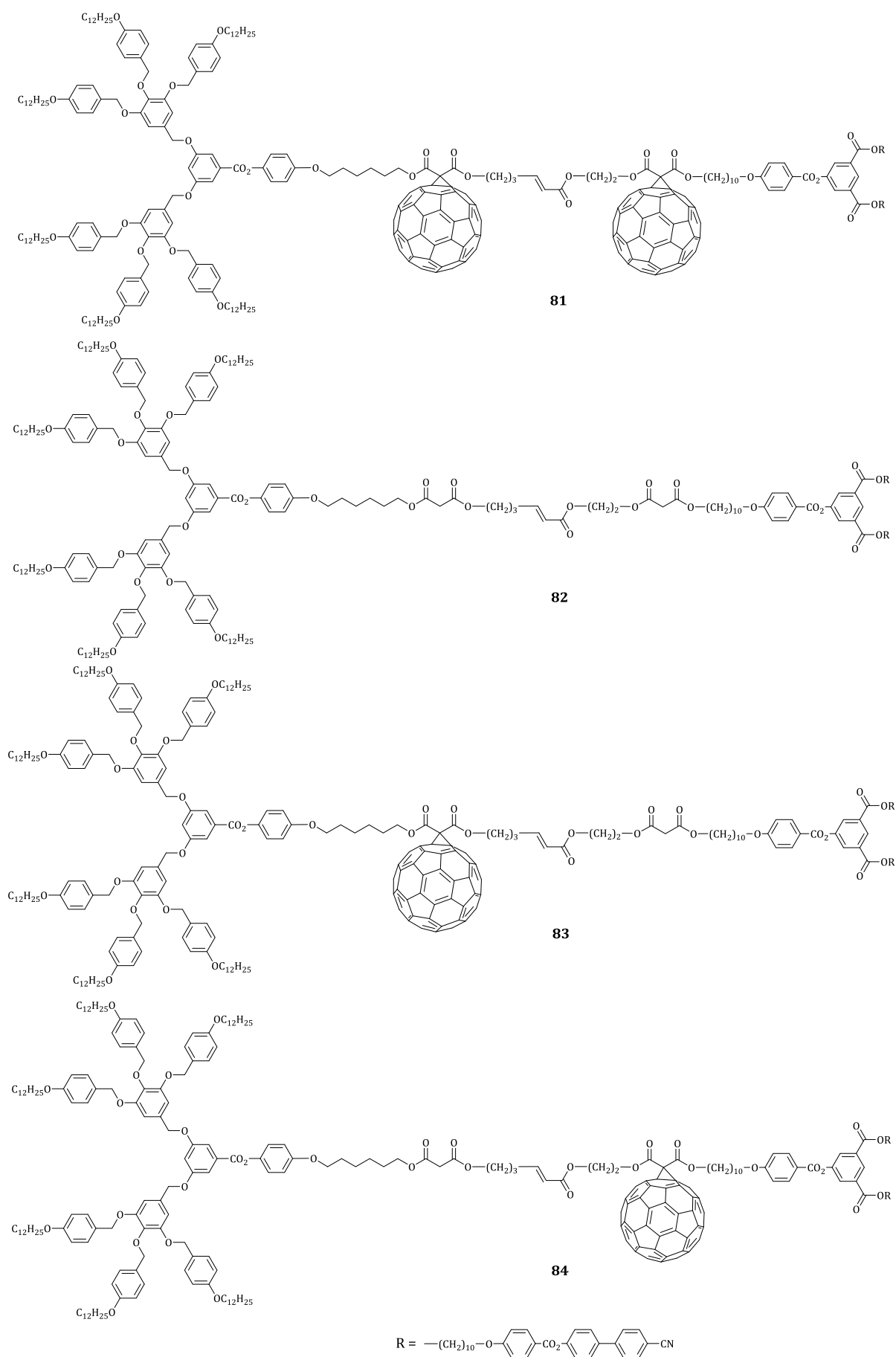


Figure 120. Molécules cibles de type Janus.

V.2. Fonctionnalisation par métathèse croisée d'oléfines

La synthèse des dendrimères et des oléfines ayant déjà été décrite dans les chapitres précédents, ici seule la réaction clé de métathèse croisée d'oléfines est développée. Le travail se divise en deux familles : la première combinant les dendrimères cyanobiphényles de première génération avec les dendrimères de Percec de première génération. La seconde combinant les dendrimères cyanobiphényles de première génération avec les dendrimères de Percec de deuxième génération.

V.2.1. Première famille : cyano G_1 - Percec G_1

Les mêmes conditions réactionnelles que pour les dendrimères des chapitres précédents ont été appliquées, à savoir l'utilisation du catalyseur de Grubbs de deuxième génération (0,03 eq) et du co-catalyseur CuI (0,06 eq). Le solvant utilisé est le dichlorométhane, les dendrimères cyanobiphényles étant insolubles dans le diéthyl éther. De plus, le temps de réaction a été écourté à 7 heures. En effet, la métathèse croisée sur les dendrimères de Percec a montré que des temps de réactions courts, (entre 4 et 5 heures) n'étaient pas incompatibles avec de bon rendement. Le bismalonate **78** a été obtenu à partir de l'oléfine **19** et de l'oléfine **61** avec un rendement de 49% (Schéma 33).

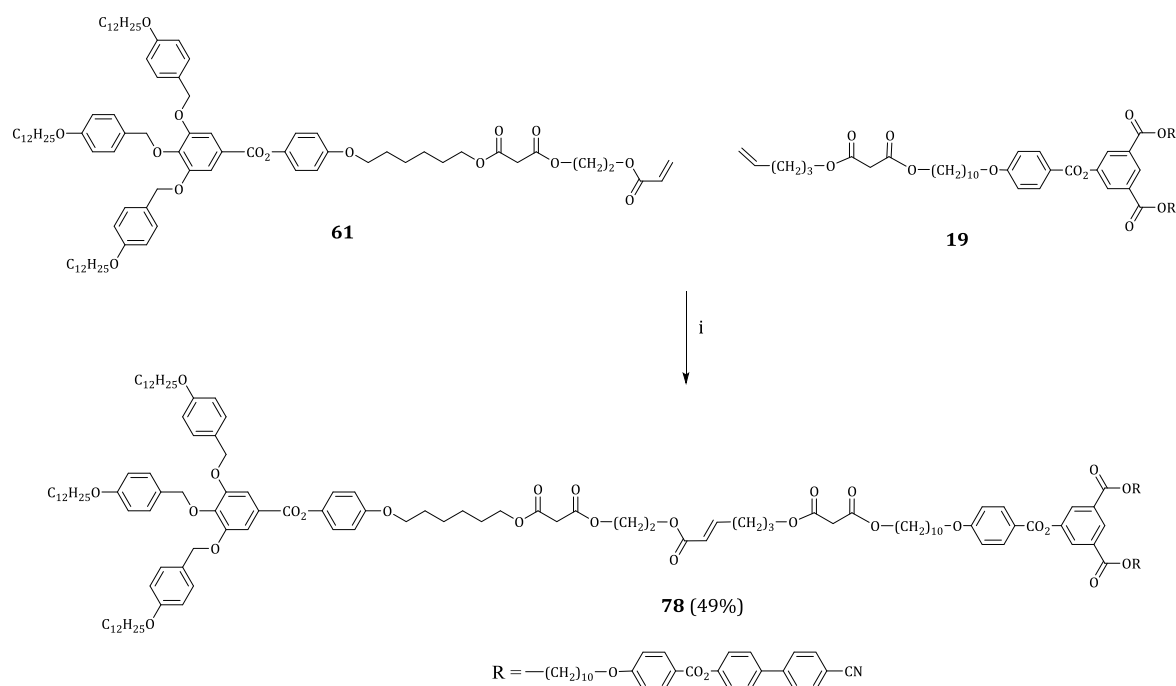


Schéma 33. Synthèse de 78. Réactifs et conditions : i) catalyseur de Grubbs de deuxième génération, CuI, CH_2Cl_2 , Δ , 7h.

Les deux monofullerènes **79** et **80** ont été synthétisés en vue d'une comparaison. En effet, il est intéressant d'observer si le type de dendrimère portant le C_{60} a une importance sur les propriétés mésomorphes. La molécule **79** a été obtenue en combinant les oléfines **22** et **60** et la molécule **80** à partir des oléfines **19** et **63** (Schéma 34).

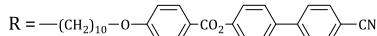


Schéma 34. Synthèse de 79 et 80. Réactifs et conditions : i) catalyseur de Grubbs de deuxième génération, CuI , CH_2Cl_2 , Δ , 7h.

Finalement, le bisfullerène **77** a été synthétisé à partir des oléfines **21** et **63** avec un rendement de 43% (Schéma 35). Ces composés ont été purifiés par chromatographie sur colonne ou couche épaisse de silice et par SEC pour les produits possédant du fullerène. Aucun sous-produit d'homodimérisation n'est observé. Néanmoins, il est possible, au vue des rendements, qu'il se forme au cours de la réaction et qu'il soit facilement éliminé lors de la purification. En effet, dans le cas présent, la différence de R_f entre le produit *Janus* et le sous-produit d'homodimérisation constitué d'un seul dendrimère est assez importante pour permettre une séparation efficace.

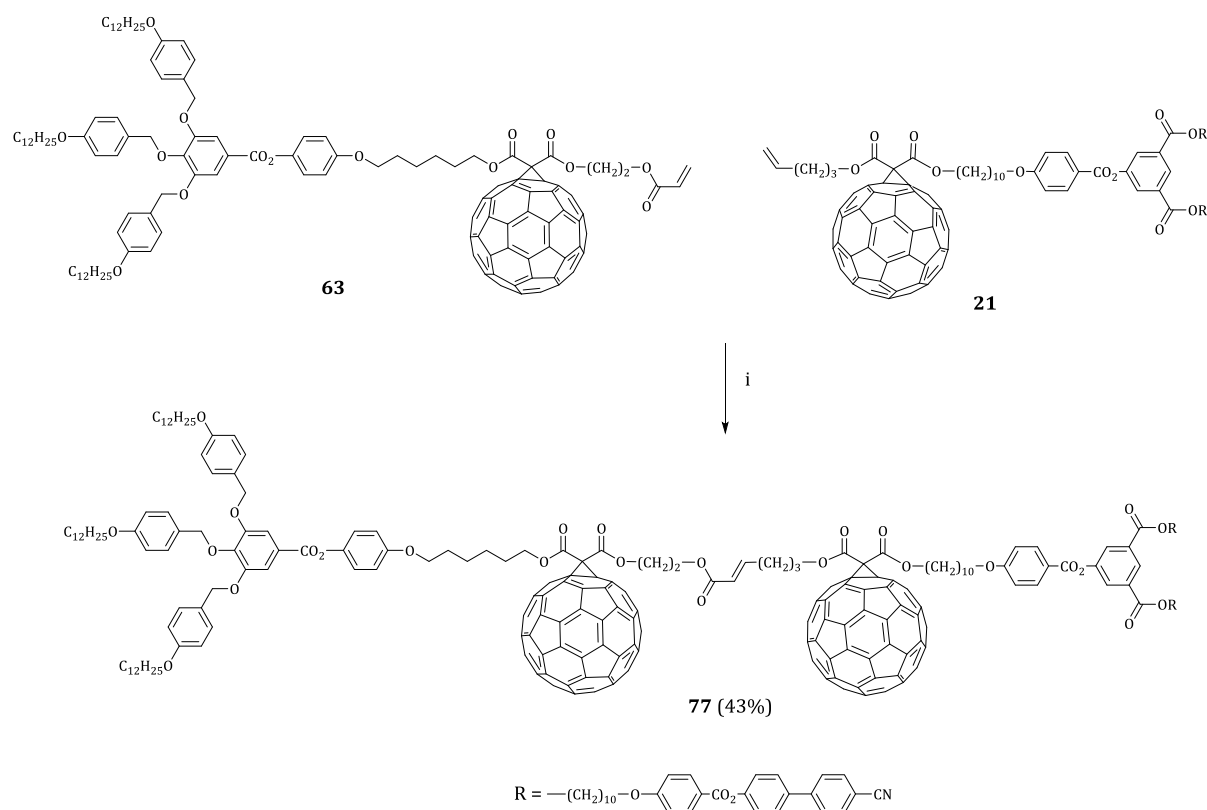
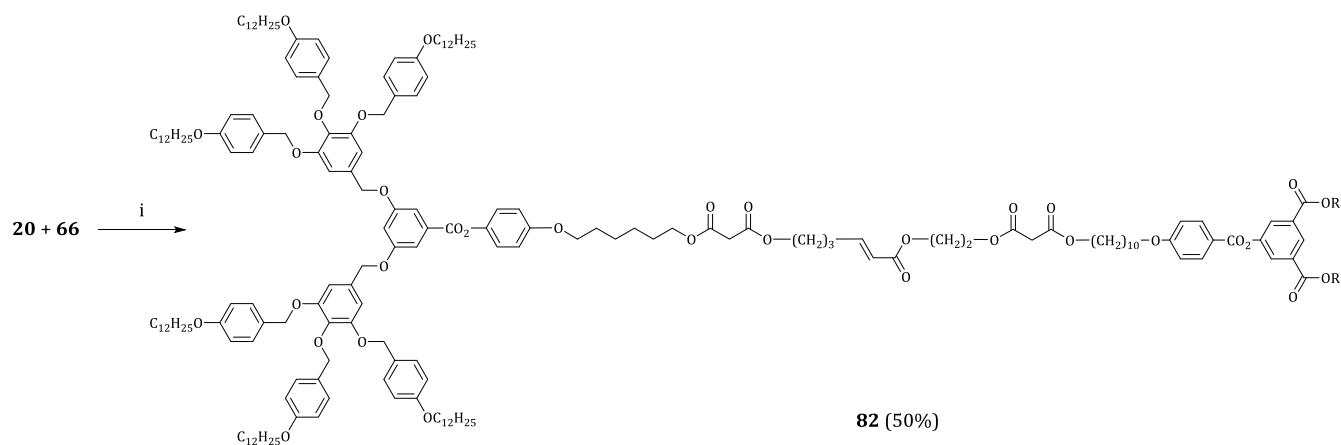


Schéma 35. Synthèse de 77. Réactifs et conditions : i) catalyseur de Grubbs de deuxième génération, CuI, CH₂Cl₂, Δ, 7h.

V.2.2. Deuxième famille : cyano G₁ - Percec G₂

Pour les composés de la seconde famille, les réactions ont lieu dans le dichlorométhane sec à reflux pendant 16 heures avec 0,1 équivalent de catalyseur, 0,06 équivalent de CuI et un excès d'oléfines de type II. Le bismalonate **82** est obtenu à partir des oléfines **20** et **66**, les monofullerènes **83** et **84** à partir des oléfines **20/68** et **22/66**, respectivement, et pour finir le bisfullerène **81** à partir des oléfines **22** et **68** (Schéma 36).



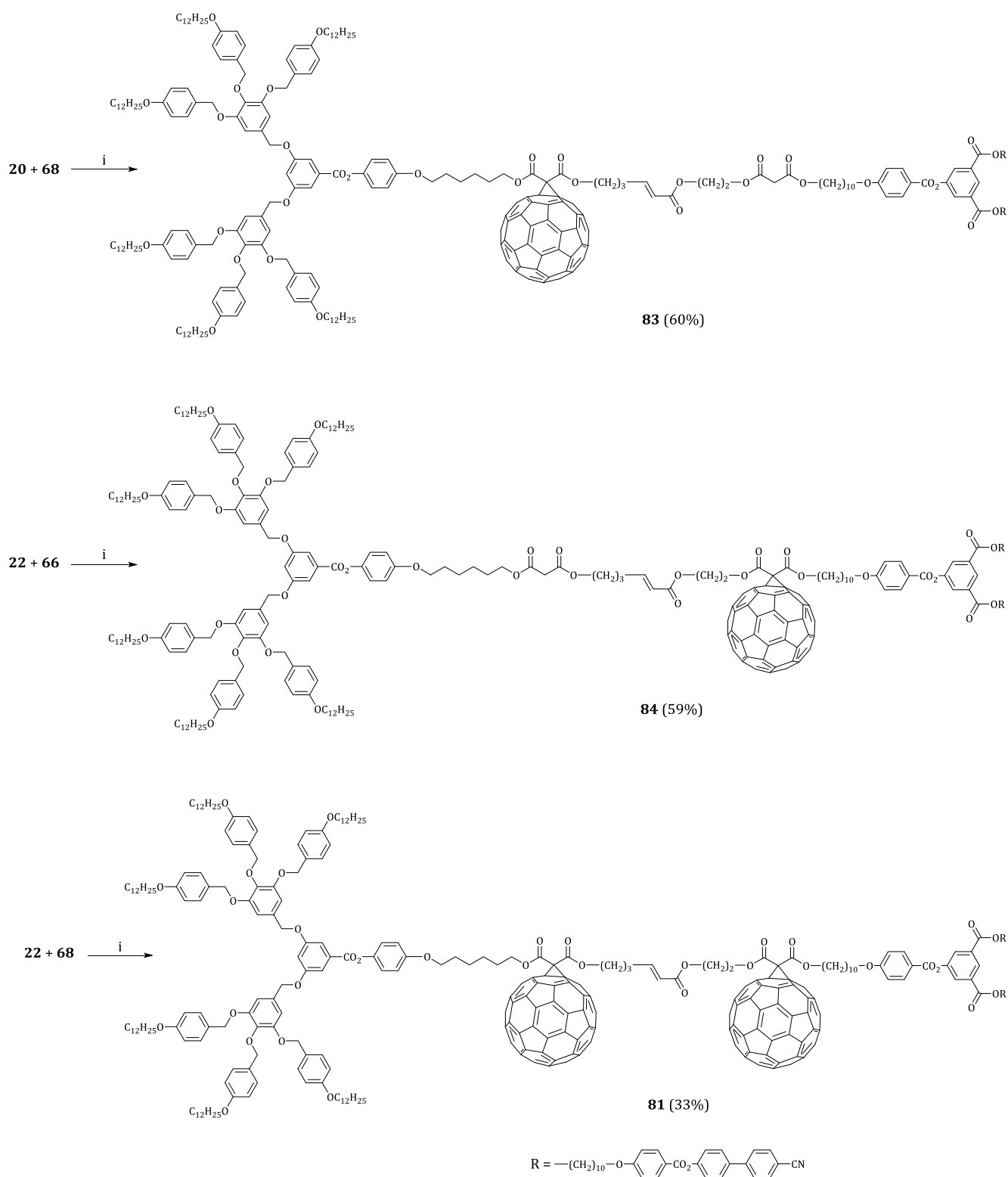


Schéma 36. Synthèse de 81 à 84. Réactifs et conditions : i) catalyseur de Grubbs de deuxième génération, CuI, CH_2Cl_2 , Δ , 16h.

Pour ces composés également, aucun sous-produit n'est obtenu et la configuration *E* est vérifiée par RMN- ^1H .

V.3. Caractérisation

V.3.1. Caractérisation par RMN

Les spectres RMN- H^1 des composés **77**, **21** et **63** sont présentés dans la Figure 121. Les signaux des protons du composé **77** sont la combinaison du dendrimère cyanobiphényle **21** et du dendrimère de Percec **63**. Le calcul des constantes de couplage de la double liaison de **77** montre la sélectivité *E* de la réaction. Le proton oléfinique 52 présente une résonance sous la forme d'un dt à 5,85 ppm ($^3J_{trans} = 15,54$ Hz ; $^4J = 1,65$ Hz) et le proton 51 d'un dt à 6,99 ppm ($^3J_{trans} = 15,34$ Hz ; $^3J = 6,66$ Hz) (Annexe 1).

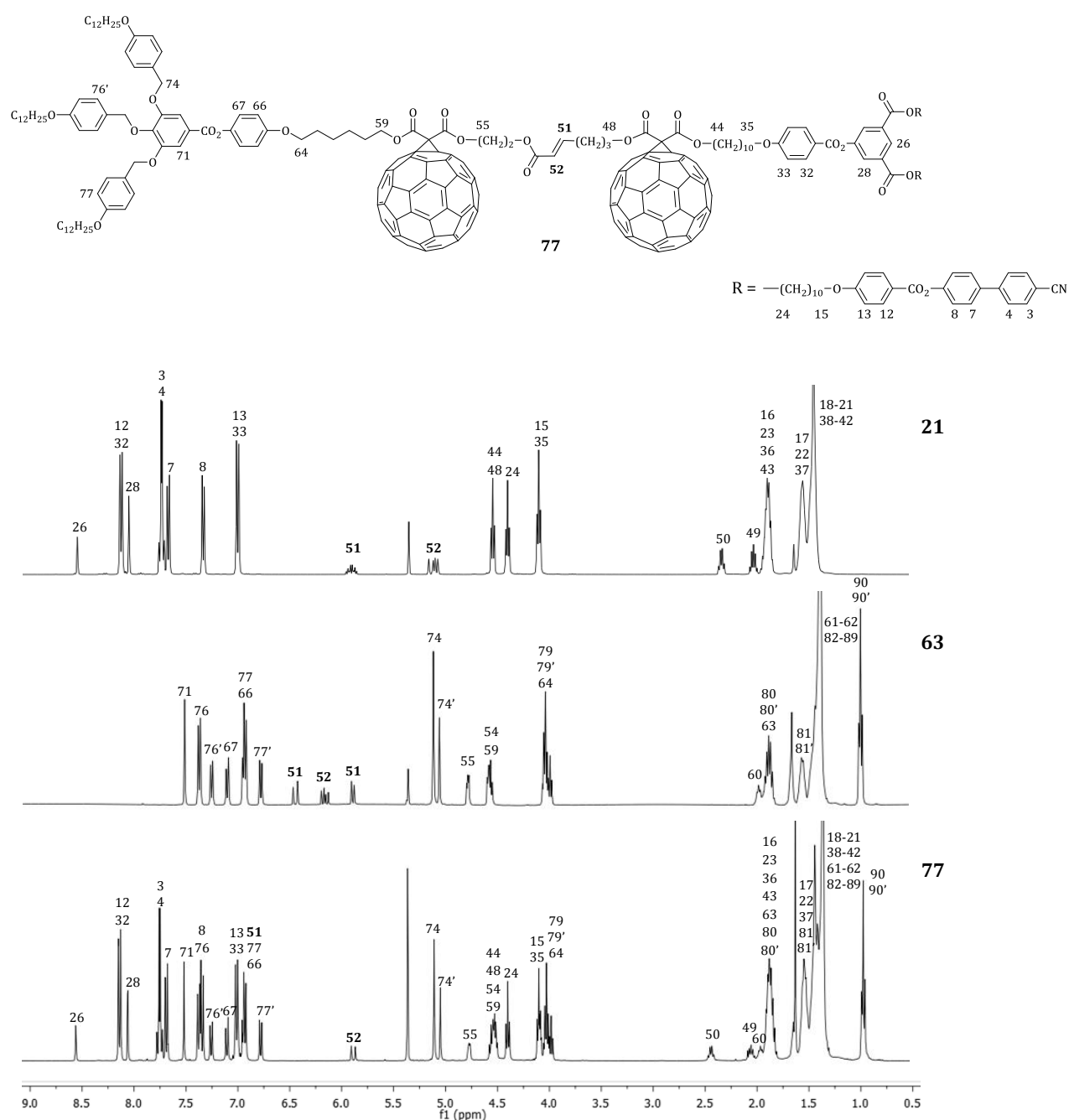


Figure 121. Spectres RMN- H^1 (400 MHz, CD_2Cl_2) des composés **21**, **63** et **77** (**21** + **63** → **77**).

V.3.2. Analyse UV-Visible

La présence du fullerène dans les molécules est confirmée par la mesure de l'absorption UV-visible dans le CH_2Cl_2 . Les longueurs d'ondes et les coefficients d'absorption molaire des différents produits sont rassemblés dans le Tableau 16.

Tableau 16. Bandes d'absorption UV-Visibles des fullérodendrimères Janus.

Composés	λ_{max} [nm]	ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
77	427	5850
	482	3021
	688	194
79	426	2165
	489	1172
	689	172
80	426	2112
	490	1150
	688	165
81	427	6399
	484	3399
	687	343
83	426	2334
	493	1239
	688	82
84	426	2579
	488	1459
	688	69

V.4. Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des différentes molécules 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 de transition sont obtenues par DSC au deuxième chauffage, sauf indication contraire, avec un gradient de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement.

Tableau 17. Températures et enthalpies de transition des composés 77 à 84.

Composés	T _g [°C]	Transitions	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
78	32	M → M'	101	11,9 ^a
		M' → I	105	
79	40	M → M'	83	1,9
		M' → I	87	6,9
80	39	M → M'	89	11,7 ^a
		M' → I	92	
77	-	M → I	98	6,2
82	-	Colx → I	109	20,5
83	36	M → I	98	18,2
84	37	M → I	97	18,8
81	42	M → I	103	17,8

Tg : température de transition vitreuse ; I : liquide isotrope ; Cr : solide cristallin ; Col_x : phase colonnaire de symétrie indéterminée ; M et M' : phases non identifiées. Toutes les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement. ^a Enthalpie globale.

Concernant la première famille de composés, les thermogrammes DSC (Figure 122) montrent des transitions réversibles ce qui est synonyme de propriétés liquides-cristallines. Néanmoins, les transitions ne sont pas bien définies. Pour plus de visibilité, des agrandissements des thermogrammes sont décrits sans la Figure 123.

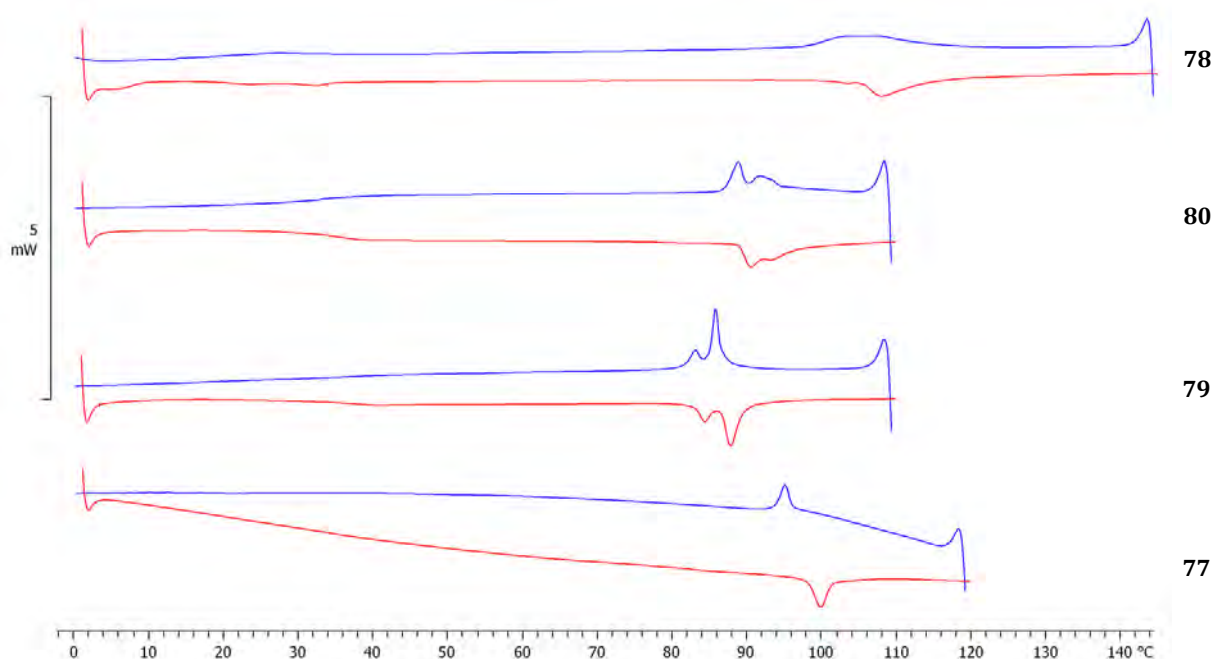


Figure 122. Thermogrammes DSC des composés 77 à 80, deuxième chauffage (courbe rouge) et deuxième refroidissement (courbe bleue).

Les agrandissements permettent de mieux percevoir la présence de deux phases pour le bismalonate **78** et les monofullerènes **79** et **80**. En revanche, le bisfullerène **77** ne présente qu'une seule transition à 98°C.

Les observations au microscope confirment la présence du mésomorphisme mais les textures ne sont pas identifiables. Par contre, des similitudes apparaissent pour les trois composés comportant deux phases (**78** à **80**) : la phase à plus haute température présente des zones homéotropes et ces zones sont comblées par une texture schlieren lors du passage à la phase à plus basse température.

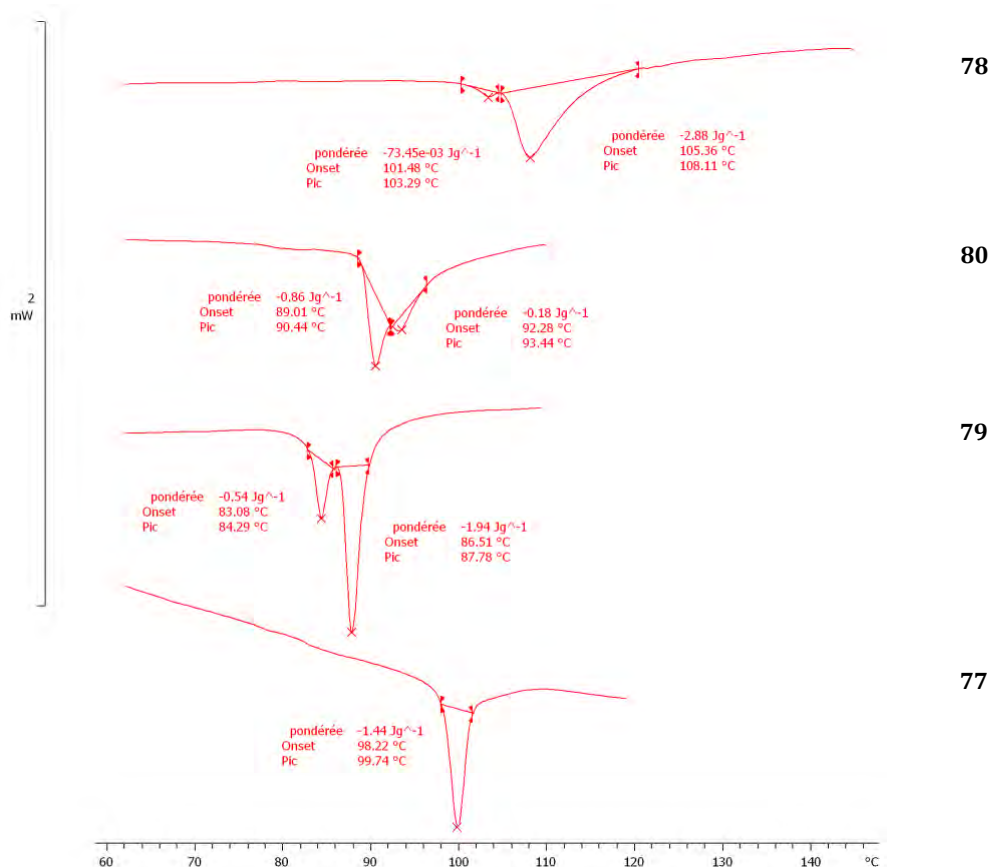


Figure 123. Agrandissements des thermogrammes DSC des composés 77 à 80 ; deuxième chauffage (courbe rouge).

Pour le composé **78**, la Figure 124 montre le passage d'une phase à l'autre avec l'apparition d'une texture schlieren. Lors des observations au microscope et des analyses DSC, nous avons observé que les températures de transitions sont plus élevées lors du refroidissement que lors du chauffage (concordance des observations qui montrent au deuxième refroidissement une isotropisation à 112°C et un changement de phase à 105°C). C'est pour cela que les températures indiquées dans la Figure 124 sont supérieures à celles indiquées dans le Tableau 17.

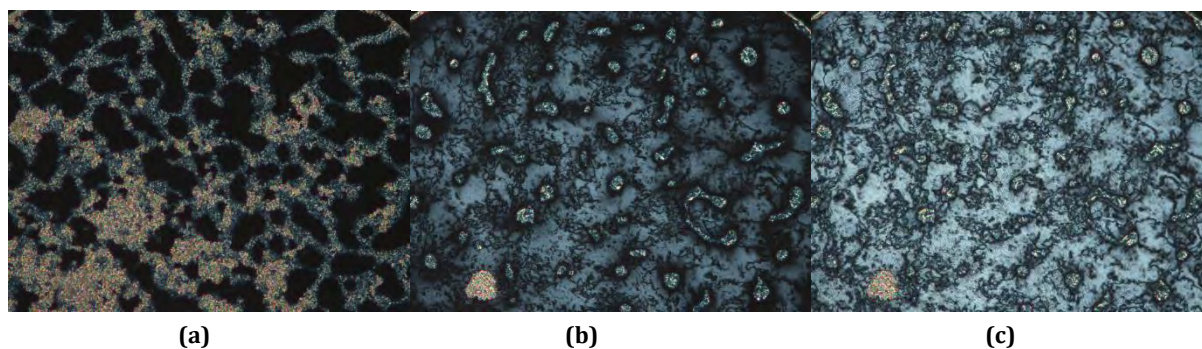


Figure 124. Textures non identifiées du composé 78 à 108°C (a), 106°C (b) et 105°C (c).

On retrouve le même phénomène pour les composés **79** et **80** (Figure 125), une texture schlieren apparaît lors du passage à la phase de plus basse température.

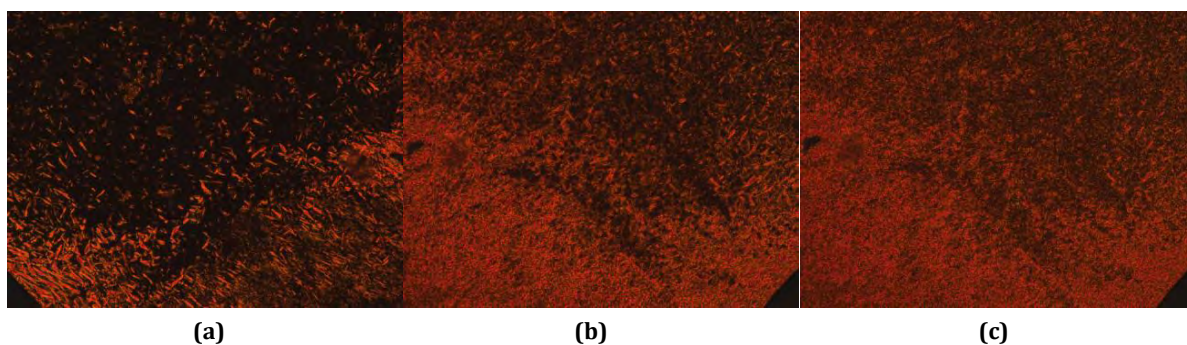


Figure 125. Textures non identifiées du composé 79 à 87°C (a), 84°C (b) et 83°C (c).

Ces changements de phases évoquent les transitions $\text{SmA} \rightleftharpoons \text{SmC}$ observées avec les dendrimères cyanobiphényles de première génération (Chapitre III). De plus, la transition du second ordre était, comme dans le cas présent, présente uniquement pour le bismalonate **2** et les deux monofullerènes **3** et **4**. Des phases lamellaires seraient en accord avec la tendance générale à savoir que pour un composé *Janus* cyanobiphényle-Percec à génération égale, le comportement liquide-cristallin global devrait-être lamellaire. Le bisfullerène **77** présente une seule phase avec une texture non identifiée (Figure 126). Une étude par diffraction des rayons X pourra confirmer ou non la présence de phases lamellaires.

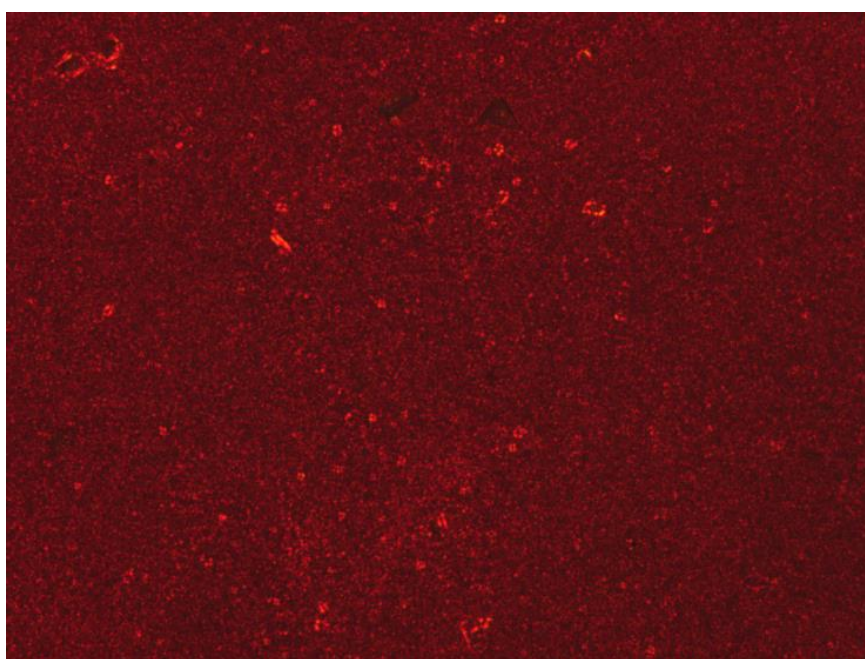


Figure 126. Texture non identifiée du composé 77 à 97°C.

Pour la seconde famille de composés, les thermogrammes DSC (Figure 127) sont bien définis et montrent une seule transition.

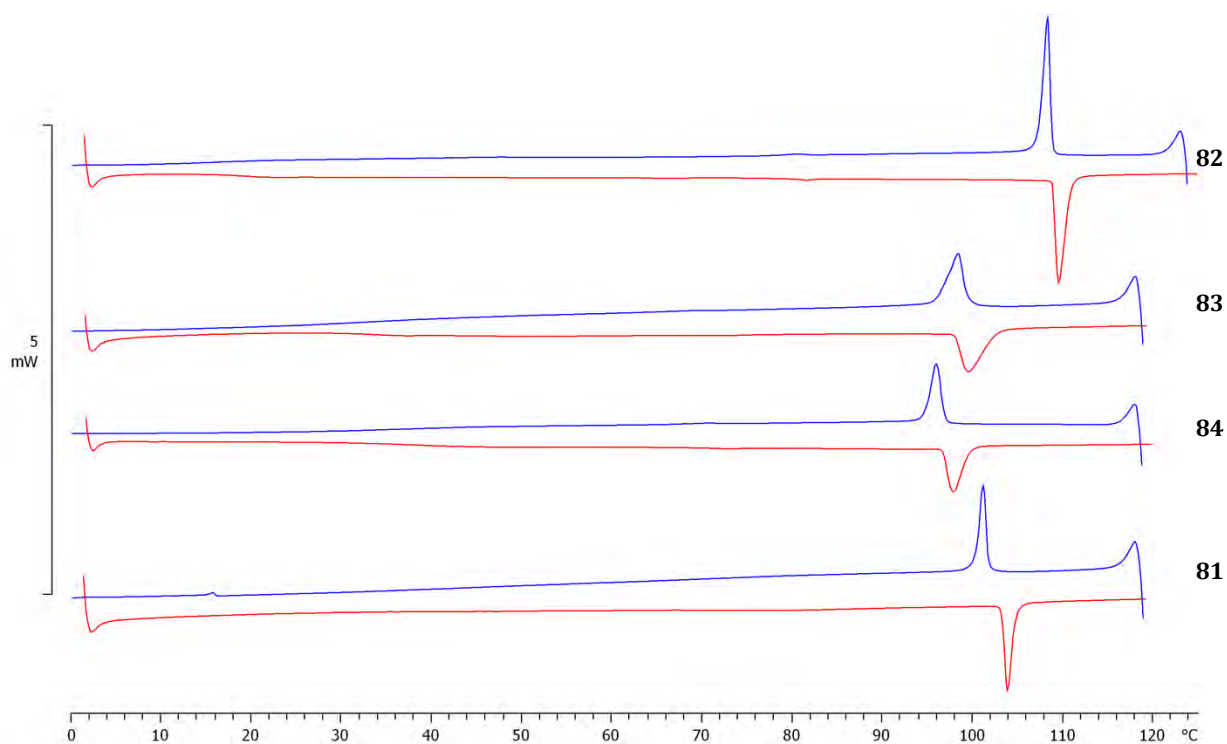


Figure 127. Thermogrammes DSC des composés **81** à **84**, deuxième chauffage (courbe rouge) et deuxième refroidissement (courbe bleue).

Le composé **82** développe une phase colonnaire caractérisée par l'apparition de pseudo-coniques focales ainsi que des zones homéotropes jusqu'à 109°C (Figure 128).

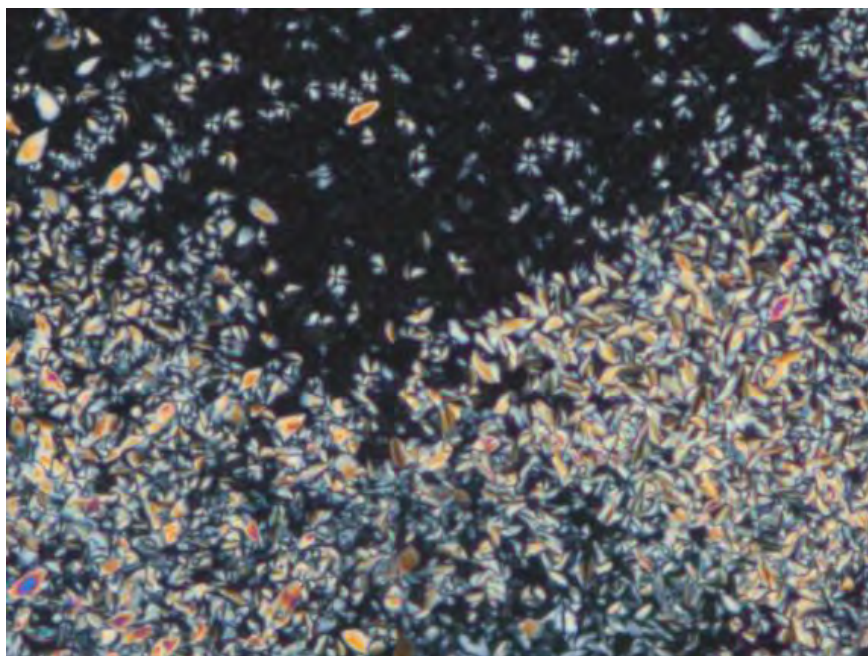


Figure 128. Texture colonnaire du composé **82** à 106°C.

Pour les monofullérènes **83** et **84** et le bisfullérène **81**, les textures sont moins identifiables. Les différentes textures sont présentées dans la Figure 129.

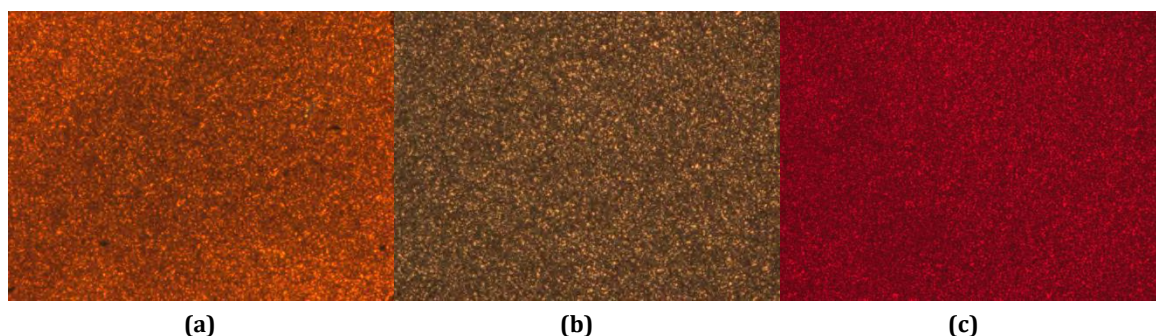


Figure 129. Textures non identifiées des composés 83 à 97°C (a), 84 à 97°C (b) et 81 à 102°C (c).

Pour tous ces composés, l'étude par diffraction des rayons X est indispensable pour confirmer l'organisation supramoléculaire. Néanmoins, il est possible de faire quelques constatations par rapport aux températures d'isotropisation. Dans la Figure 130, un diagramme montre la différence de température entre les mono- ou bisfullerènes et leurs malonates correspondants. Une fois de plus, les bisfullerènes **77** et **81** sont stabilisés par rapport aux monofullerènes **79**, **80**, **83** et **84**.

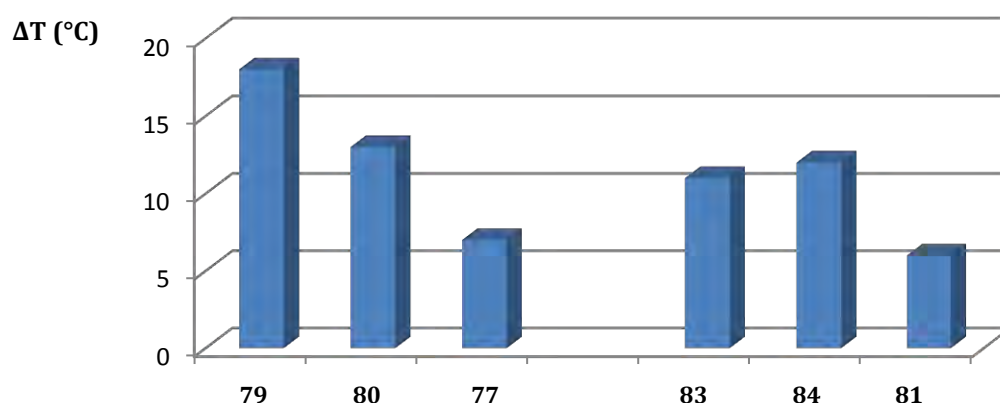


Figure 130. Différence de température entre les mono- et bisfullerènes et leurs malonates correspondants.

On peut également souligner la différence de 5°C entre les températures d'isotropisation de **79** et **80** qui indique que le type de dendrimère portant le C₆₀ peut avoir une influence sur les propriétés liquides-cristallines.

V.5. Conclusion

Dans ce chapitre, huit nouveaux composés *Janus* ont été obtenus avec la combinaison du dendrimère poly(benzyléther) et du dendrimère poly(arylester) fonctionnalisés par des groupements cyanobiphényles. Ces composés ont été divisés en deux familles : les dendrimères cyanobiphényles de première génération ont été combinés aux dendrimères de Percec de première génération dans la première famille et aux dendrimères de Percec de deuxième génération dans la deuxième famille.

Encore une fois, la métathèse croisée s'est révélée être un outil performant dans la synthèse de composés liquides-cristallins. Ce travail met en valeur son principal avantage : la métathèse croisée d'oléfines permet de combiner des oléfines préalablement synthétisées (Chapitre III et IV) afin d'obtenir de nouvelles familles de composés.

Les propriétés mésomorphes des deux types de dendrimères étant totalement différentes, nous avons voulu ici observer et comprendre la suprématie d'une organisation sur une autre et dans quel contexte elle peut avoir lieu. La première famille de composé *Janus* cyanobiphényle-Percec présente des générations équivalentes. La tendance générale irait alors vers des phases lamellaires gouvernées par les interactions dipolaires des cyanobiphényles. Le bismalonate **78** et les deux monofullerènes **79** et **80** présentent des comportements rappelant les phases smectiques A et smectiques C. D'une part, les thermogrammes DSC montrent clairement deux phases et d'autre part, les textures observées au POM sont similaires à celles des composés lamellaires du Chapitre III. La phase à plus haute température présente des zones homéotropes et une texture schlieren apparaît lors du passage à la phase à plus basse température. Pour les bisfullerène **77**, une seule phase est observée avec une texture non caractéristique. Toutes ces observations nous laissent donc suggérer des phases lamellaires pour l'ensemble des composés de la première famille. Des analyses par diffraction des rayons X pourront confirmer cette hypothèse. Dans la deuxième famille, qui comporte un dendrimère de Percec de plus haute génération, les résultats sont plus difficiles à exploiter. Tous les composés présentent une seule mésophase mais seul le bismalonate **82** a montré une texture caractéristique au POM rappelant une phase colonnaire. Pour ces produits, seules les diffractions des rayons X pourront nous renseigner sur l'organisation supramoléculaire.

VI. Synthèses de bisfullerènes liquides-cristallins : dendrimères nématiques chiraux

VI.1. But du travail

Dans ce chapitre, le choix du dendrimère s'est porté sur un mésogène chiral décrit par Goodby⁹⁴ (Figure 131). Ce mésogène à chaîne latérale a la particularité de donner des mésophases chirales. Ces composés sont intéressants car on leur trouve de nombreuses applications dans le domaine optique.⁹⁵

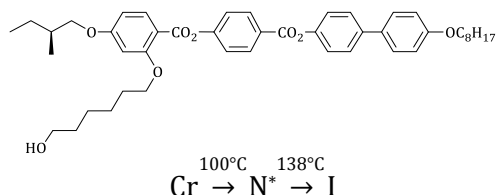
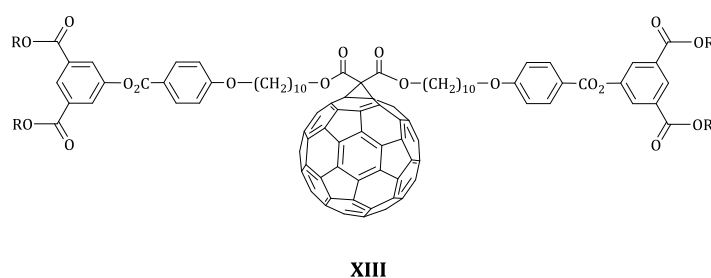
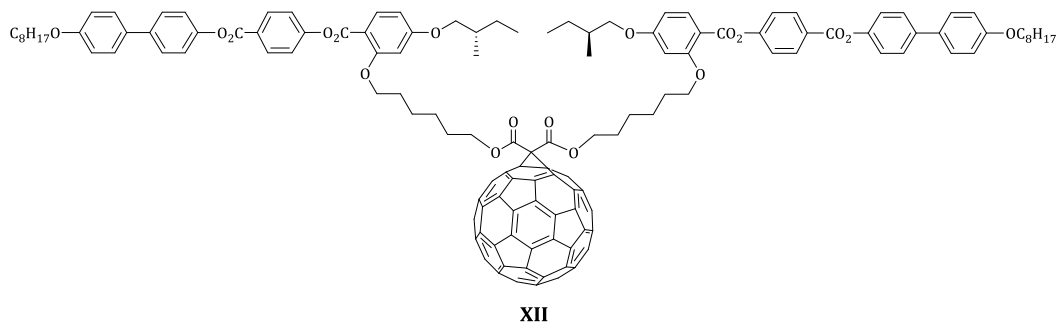


Figure 131. Mésogène chiral décrit par Goodby.⁹⁴

En 2003,⁹⁶ une première publication sur le travail de thèse de Stéphane Campidelli⁹⁷ a mis en évidence un monofullerène de première génération **XIII** présentant une phase nématique chirale (Figure 132). De la même manière, un monofullerène **XII** G0 ainsi qu'un G2 **XIV** ont été synthétisés.⁸² Le composé **XII** n'étant pas mésomorphe, une tendance générale porte à dire que le mésomorphisme apparaît à partir de quatre unités mésogènes pour une sphère C₆₀.

En 2008, Sébastien Gottis⁹⁸ a synthétisé un bisfullerène **XV** contenant des dendrons nématiques chiraux. Le composé **XV** (Figure 133) ne présente pas de propriété mésomorphe. Avec seulement un mésogène par C₆₀ ce résultat était prévisible.



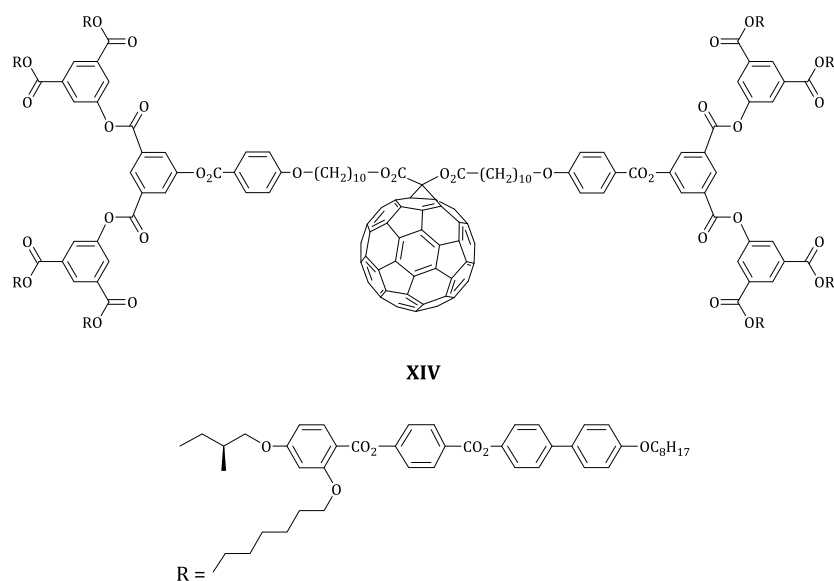


Figure 132. Monofullerènes contenant le mésogène nématique chiral.^{96,97}

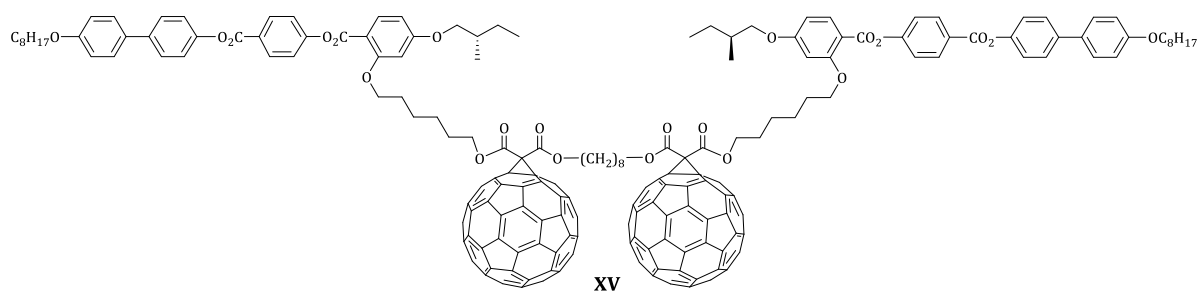


Figure 133. Bisfullerène contenant le mésogène nématique chiral.⁹⁸

Les propriétés mésomorphes des composés **XII** à **XV** ainsi que celles de leurs malonates correspondants **XII_{mal}** à **XV_{mal}** sont répertoriés dans le Tableau 18.

Tableau 18. Températures et enthalpies de transition des composés XII à XV et de leurs malonates correspondants.

Composés	T _g [°C]	Transitions	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
XII _{mal}	-1	N* → I	133	1,8
XII	49	-	-	-
XIII _{mal}	20	N* → I	113	3,7
XIII	26	N* → I	69 ^a	1,9
XIV _{mal}	27	N* → I	74	3,6
XIV	29	N* → I	63 ^a	2,2
XV _{mal}	-10	N* → I	93	1,6
XV	73	Cr → I	-	-

Tg : température de transition vitreuse ; I : liquide isotrope ; Cr : solide ; N* : phase nématique chirale. Toutes les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement. ^a Déterminé comme le maximum du pic du deuxième chauffage.

Dans ce chapitre, seule la première génération de dendrimère a été synthétisée. La métathèse croisée d'oléfines a permis d'obtenir le bisfullerène **85**, le bismalonate **86** et le monofullerène **87** (Figure 134).

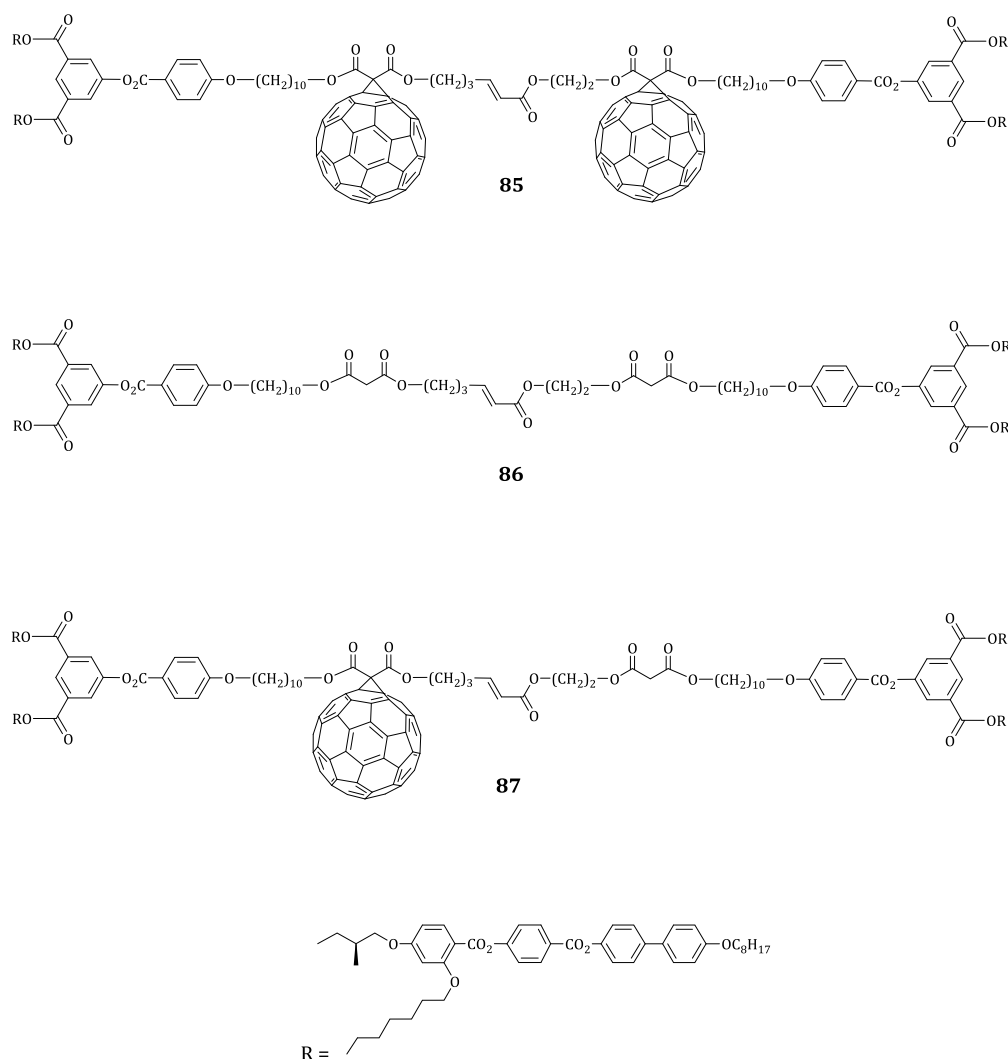


Figure 134. Molécules cibles synthétisées avec le mésogène chiral.

VI.2. Synthèse du dendrimère poly(benzyltriazole) nématique chiral

VI.2.1. Synthèse du mésogène chiral

La caractéristique principale du mésogène **96** est la présence d'une chaîne latérale qui favorise la formation de phase nématique. La synthèse est divisée en trois parties.

La première partie consiste en la synthèse de **91** constitué d'un cycle tri-substitué portant d'une part, le carbone asymétrique et d'autre part, une chaîne alcool qui sert d'attache latérale. La première étape est une éthérification de Williamson entre l'acide 2,4-dihydroxybenzoate de méthyle **88** et le (S)-(+)-1-bromo-2-méthylbutane en présence de carbonate de potassium (K₂CO₃), d'iodure de potassium (KI) et d'éther couronne 18C6 dans la butanone à reflux afin

d'obtenir le composé **89**. Une seconde étherification de Williamson entre **89** et le 6-bromohexanol en présence de K_2CO_3 , de KI et de 18C6 dans du DMF conduit au composé **90**. Finalement, une saponification de **90** en présence de NaOH dans un mélange MeOH/H₂O (3 : 1) amène à l'acide **91** (Schéma 37).

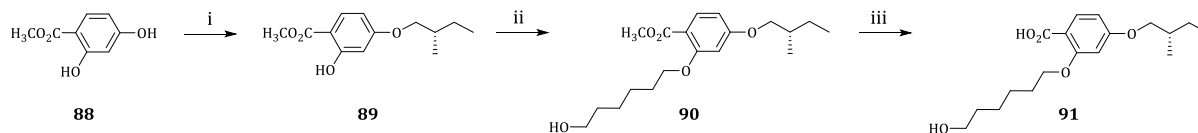


Schéma 37. Synthèse du composé 91. Réactifs et conditions : i) (S)-(+)-1-bromo-2-méthylbutane, K_2CO_3 , 18C6, butanone, reflux, 36h, 55% ; ii) 6-bromohexanol, K_2CO_3 , KI, 18C6, DMF, 120°C, 24h, 65% ; iii) NaOH, MeOH/H₂O (3 : 1), reflux, 3h, 92%.

La seconde partie est la synthèse du bloc polyaromatique achiral **95**. Une étherification entre le 4,4'-dihydroxybiphényle **92** et le 1-bromooctane en présence de KOH dans un mélange EtOH/H₂O (10 : 1) conduit au composé **93**. Ce dernier est estérifié avec l'acide 4-benzyloxybenzoïque en présence de DPTS et de DCC dans du CH_2Cl_2 sec pendant une nuit afin d'obtenir le composé **94**. Le composé **95** est finalement obtenu par hydrogénation de **94** sous 4 bars d'hydrogène en présence de palladium sur charbon actif dans un mélange de dichlorométhane et d'éthanol (10 : 1) (Schéma 38).

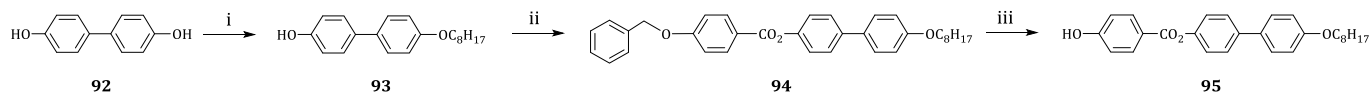


Schéma 38. Synthèse du composé 95. Réactifs et conditions : i) 1-bromooctane, KOH, EtOH/H₂O (10 : 1), reflux, 24h, 45% ; ii) acide 4-benzyloxybenzoïque, DPTS, DCC, CH_2Cl_2 , ta, 16h, 83% ; iii) Pd/C, 4 bars H₂, CH_2Cl_2 /EtOH (10 : 1), ta, 6h, 63%.

Finalement, la dernière partie consiste à assembler **91** et **95** par une estérification en présence de DPTS, de DCC et de 4-ppy dans du CH_2Cl_2 pour obtenir le mésogène **96** (Schéma 39).

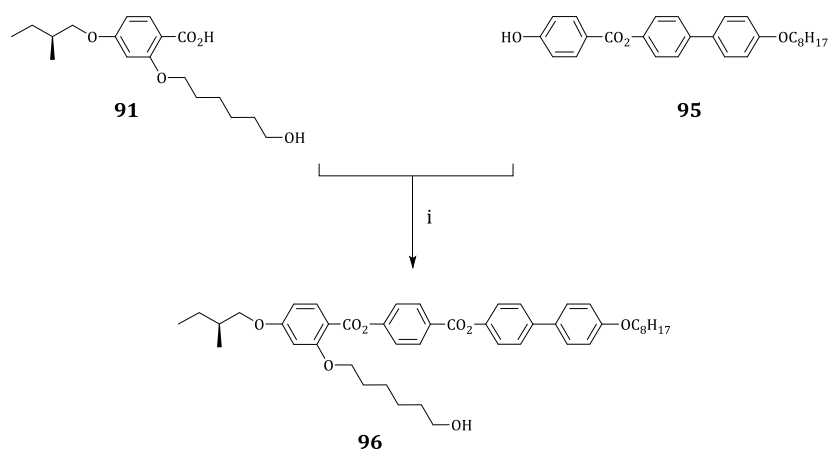


Schéma 39. Synthèse du mésogène 96. Réactifs et conditions : i) DPTS, DCC, 4-ppy, CH_2Cl_2 , ta, 24h, 80%.

VI.2.2. Synthèse du dendrimère de première génération

Une double réaction d'estérification entre le diacide **12** et l'alcool **96** en présence de DPTS, DCC dans du dichlorométhane sec donne le dendrimère protégé de première génération **97** (Schéma 40). La déprotection de la fonction phénol a ensuite lieu en présence de TBAF et d'acide acétique glacial dans le THF pendant 40 minutes et conduit au composé **98**.

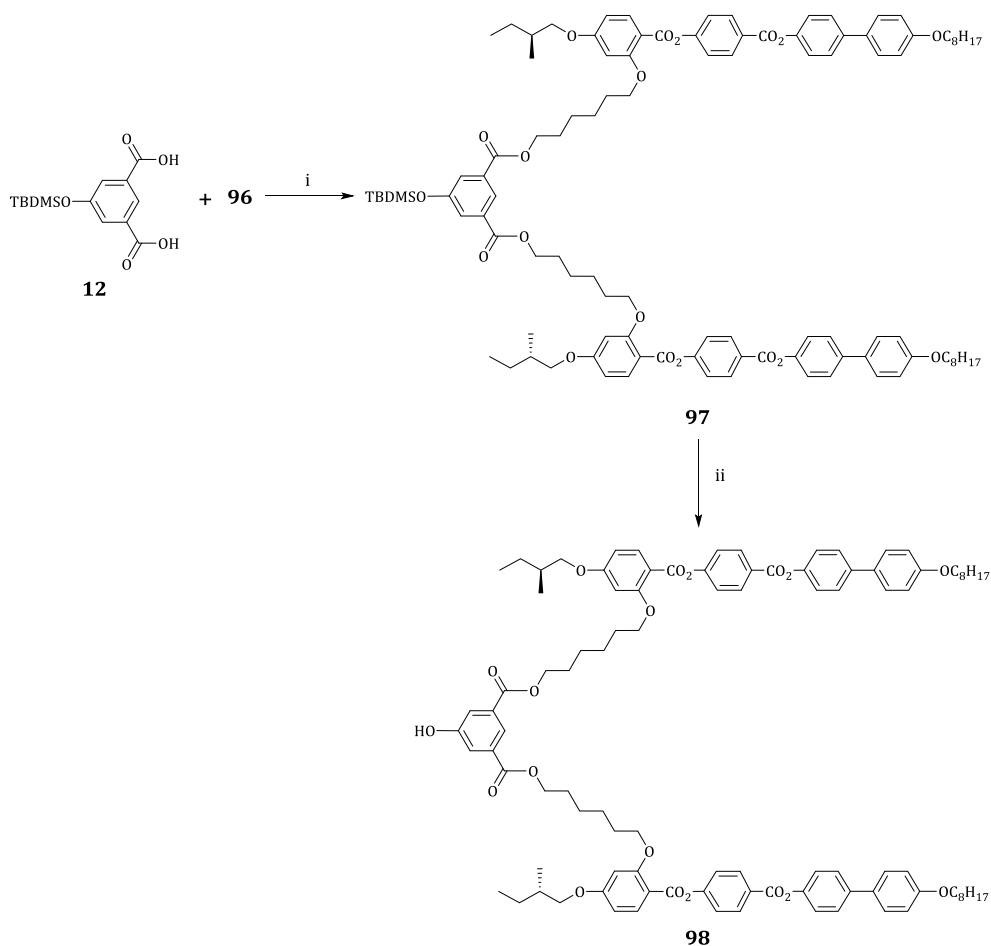


Schéma 40. Synthèse du dendrimère de première génération **98**. Réactifs et conditions : i) DCC, DPTS, CH₂Cl₂ sec, ta, 1 nuit, 87% ; ii) TBAF, acide acétique glacial, THF, ta, 40min, 97%.

VI.2.3. Synthèse des oléfines

Une estérification entre le dendrimère de première génération **98** et le composé **8** en présence de DCC et de DPTS dans le dichlorométhane sec conduit au composé portant une chaîne aliphatique **99** (Schéma 41). L'ouverture de l'acide de Meldrum dans du toluène sec permet d'obtenir le malonate **100**.

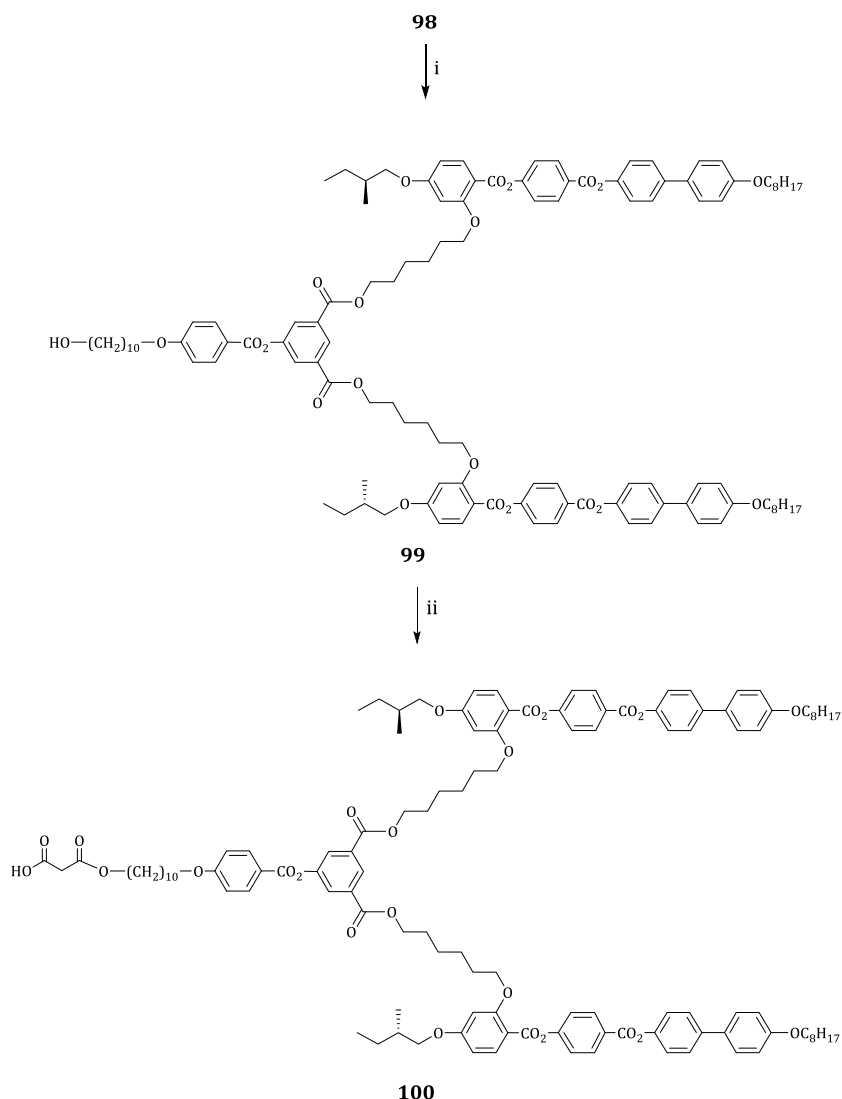


Schéma 41. Synthèse du malonate 100. Réactifs et conditions : i) composé 8, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, ta, 16h, 84% ; ii) acide de Meldrum, toluène sec, 65°C, 24h, 90%.

Une estérification entre l'acide **100** et le 4-pentèn-1-ol en présence de DPTS et DCC dans du CH_2Cl_2 sec conduit à l'oléfine **101**. La réaction entre **100** et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle conduit à l'oléfine **102**. Finalement, le fullerène est additionné dans les conditions de Bingel entre les malonates **101** et **102** et du C_{60} en présence de DBU et d'iode dans du toluène sec conduisant aux fullérodendrimères **103** et **104** (Schéma 42).

Tous les produits de **101** à **104** sont purifiés par colonne chromatographique. Pour les fullérodendrimères **103** et **104**, une purification par colonne d'exclusion stérique SEC (Biorad SX1, toluène) est effectuée au préalable afin de séparer le produit des bis-adduits.

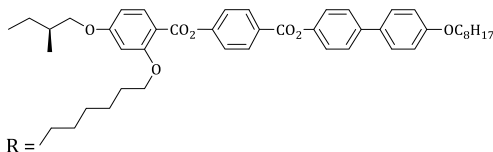
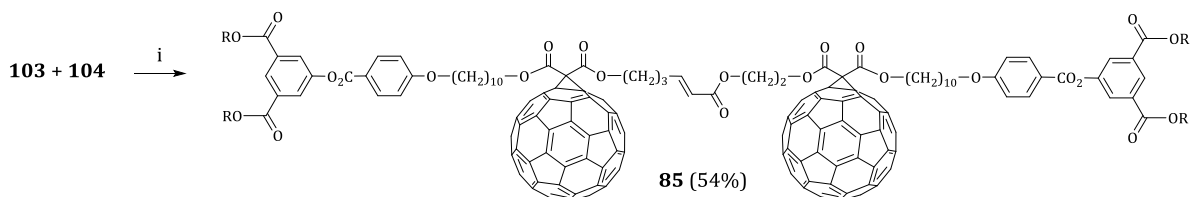


Schéma 42. Synthèses des oléfines avec le dendrimère de première génération . Réactifs et conditions : i) 4-pentèn-1-ol, DCC, DPTS, CH₂Cl₂, ta, 16h, 71% ; ii) acrylate de 2-hydroxyéthyle, DCC, DPTS, CH₂Cl₂, ta, 16h, 73% ; iii) C₆₀, I₂, DBU, toluène, ta, 4h, 75% (103) et 67% (104).

VI.3. Fonctionnalisation par métathèse croisée d'oléfines

Trois composés **85**, **86** et **87** ont été synthétisés (Schéma 43). Les réactions ont lieu dans le dichlorométhane sec à reflux avec 0,06 équivalent de CuI. Ces réactions ayant été réalisées avant les essais sur les catalyseurs de Grubbs et d'Hoveyda-Grubbs décrits dans le Chapitre I, le catalyseur d'Hoveyda-Grubbs a été utilisé dans ces synthèses (0,1 eq). L'oléfine de type II est ajoutée en excès (1,1-1,2 équivalent) pour favoriser la métathèse croisée par rapport aux dimérisations.



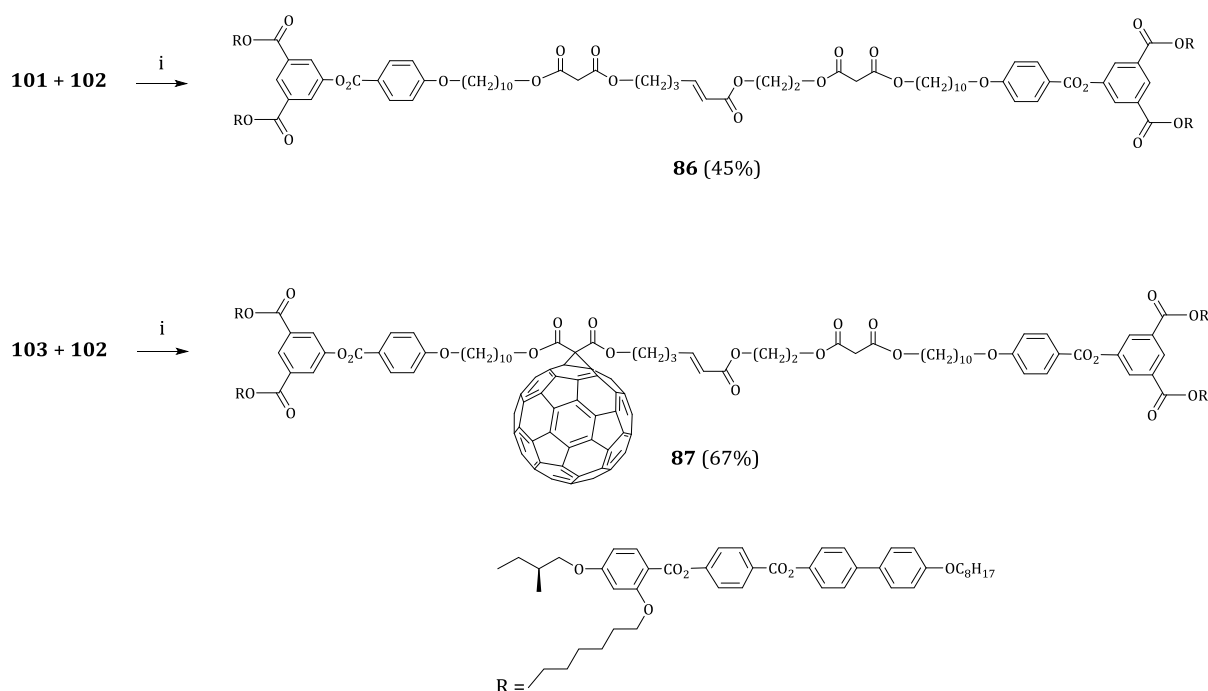


Schéma 43. Synthèse de 85 à 87 par métathèse croisée d'oléfines. Réactifs et conditions : i) catalyseur d'Hoveyda-Grubbs de deuxième génération, CH_2Cl_2 , Δ , 16h.

Les produits ont été purifiés par couche épaisse de silice ainsi que par SEC pour les produits possédant du C_{60} . Les rendements après purification sont compris entre 45% et 67%. Lors de la purification de **85** et **87**, des sous-produits d'homodimérisation ont été obtenus. Ceci s'explique par le choix du catalyseur et le faible excès en oléfines de type II. Le rapport entre le produit désiré et le sous-produit obtenu est déterminé par RMN- H^1 et est de 10/1,5 pour les deux synthèses. Une couche épaisse sur silice est nécessaire pour pouvoir séparer les deux produits. Le sous-produit **105** (Figure 135) a été isolé et caractérisé par RMN- H^1 .

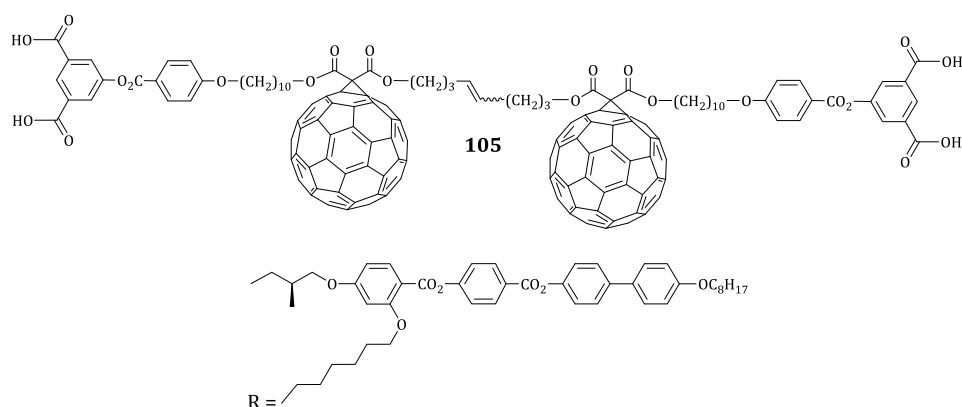


Figure 135. Sous-produit issu de l'homodimérisation isolé lors de la synthèse de 85 et 87.

VI.4. Caractérisation

VI.4.1. Caractérisation par RMN

VI.4.1.1. Mésogène chiral

Le spectre RMN- H^1 du composé chiral **91** est décrit dans la Figure 136. Au niveau des protons aromatiques, les doublets à 8,10 et 6,50 ppm correspondent à la résonance des protons 8 et 11, respectivement. Le proton 7 apparaît sous la forme d'un dd à 6,62 ppm. Dans la partie des protons aliphatiques, les deux groupements méthyles 1 et 4 présentent un triplet à 0,95 ppm et un doublet à 1,02 ppm, respectivement. Finalement, dans la région entre 3,5 et 4,5 ppm les triplets à 4,21 et 3,67 ppm correspondent aux protons 12 et 17, respectivement. Le signal le plus intéressant correspond aux protons 5 en α du carbone asymétrique. La multiplicité du signal est augmentée car les deux protons ne sont pas équivalents. En plus de la constante de couplage 3J entre les protons 5 et le proton 4, une constante 2J entre les deux protons 5 est observable.

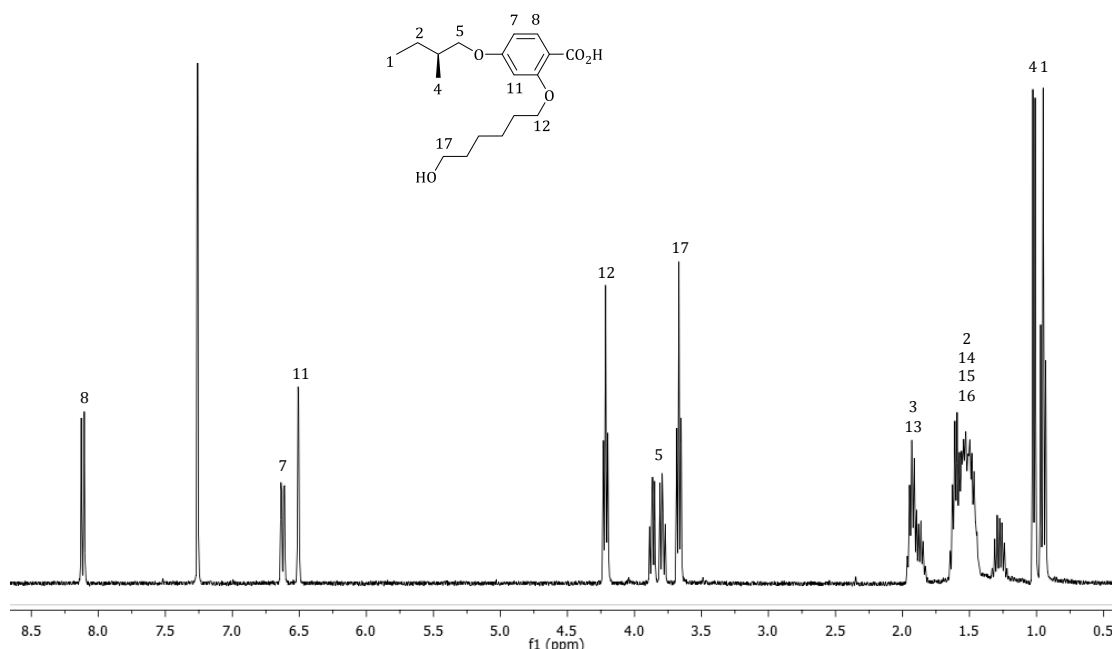


Figure 136. Spectre RMN- H^1 (400 MHz, $CDCl_3$) du mésogène **91**.

VI.4.1.2. Produit de métathèse croisée d'oléfines

Le spectre RMN- H^1 du bismalonate **86** est présenté dans les Figures 137 et 138. Au niveau des protons aromatiques, le triplet à 8,55 ppm correspond à la résonance du proton 44 et les protons 42 présentent sous la forme d'un singulet à 8,05 ppm. Les autres protons aromatiques apparaissent sous forme de doublets entre 8,30 et 6,45 ppm. Le proton oléfinique 67 est enfoui sous les résonnances des protons 30 et 48. Il n'est donc pas possible de déterminer les constantes de couplages. Le proton 66 présente une résonance sous la forme d'un dt à 5,86 ppm ($^3J_{trans} = 15,72$ Hz ; $^4J = 0,44$ Hz) (Annexe 1) et est en accord avec la sélectivité *E* de la réaction.

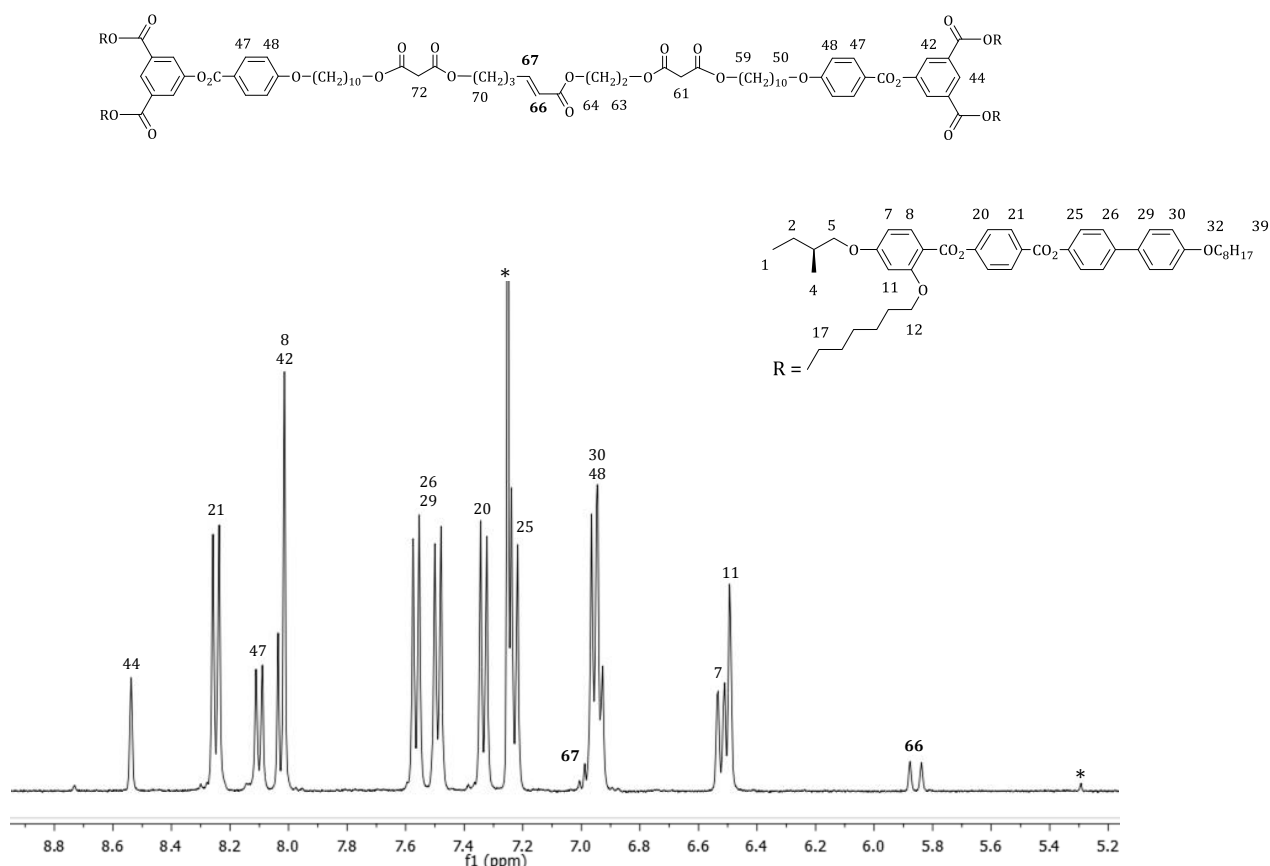


Figure 137. Spectre RMN- H^1 (400 MHz, $CDCl_3$) du bismalonate 86. Note : l'astérisque correspond aux signaux du solvant.

Les protons en α d'un phénoxy ou des malonates apparaissent dans la zone entre 4,50 et 3,70 ppm. Les protons 61 et 72 correspondants aux malonates présentent sous la forme d'un singulet à 3,41 et 3,37 ppm. Finalement, les signaux des protons terminaux de la chaîne alkoxy 39 et des deux méthyles 1 et 4 apparaissent à 0,97 ppm, 0,90 ppm et 1,03 ppm, respectivement.

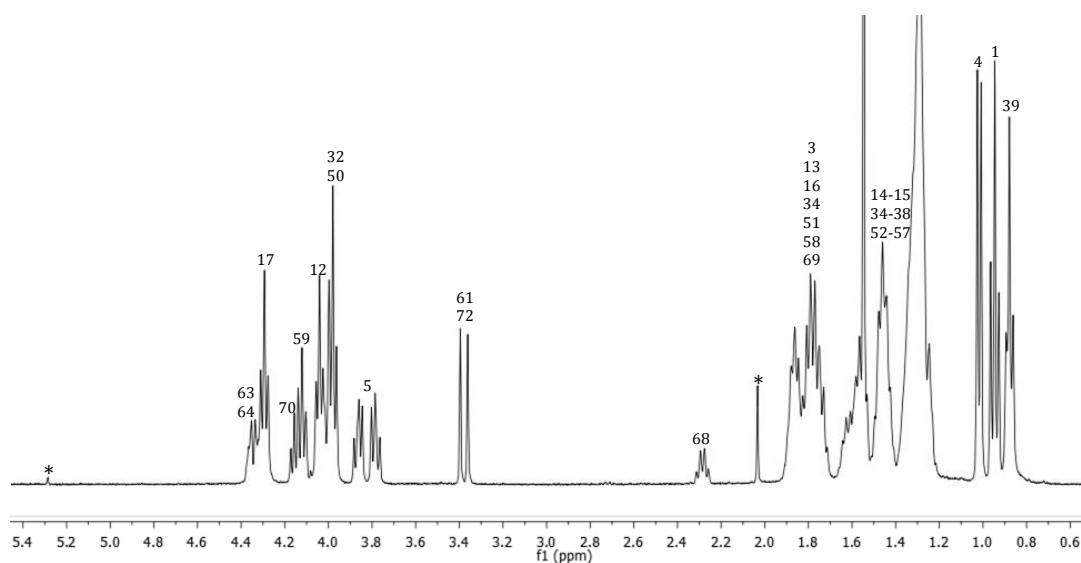


Figure 138. Spectre RMN- H^1 (400 MHz, $CDCl_3$) du bismalonate 86. Note : l'astérisque correspond aux signaux du solvant.

Sur la Figure 139, se trouve le détail du spectre RMN- H^1 du composé **85** et du sous-produit de la réaction **105**. Lors de la synthèse de **85**, du dimère **105** est observé par RMN- H^1 après purification par colonne stérique dans un rapport 10/1,5 (a). Les deux composés sont séparés par couche épaisse de silice pour obtenir **85** pur (b) et **105** majoritaire (il reste 20% de **85** dans **105**) (c).

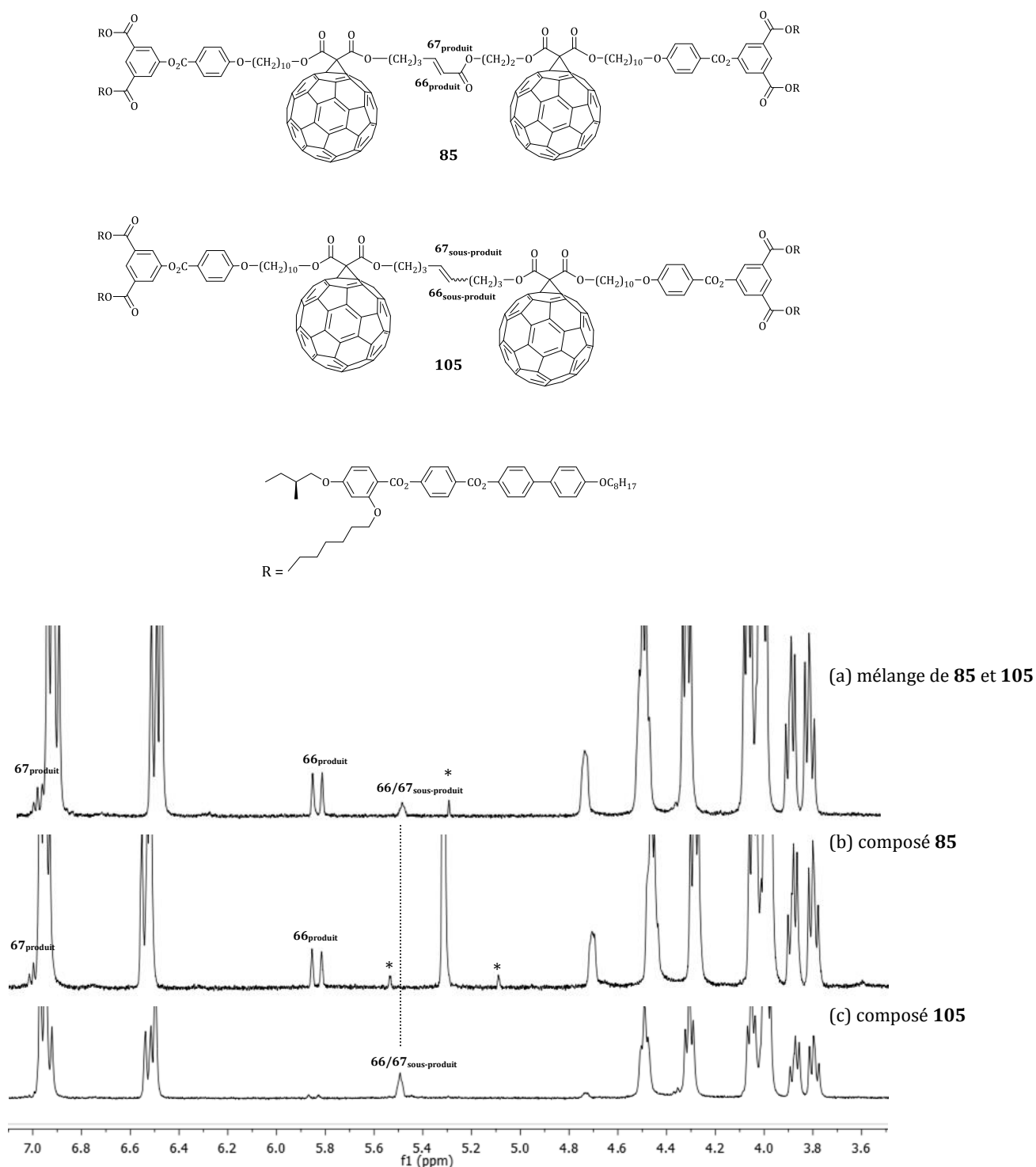


Figure 139. Détails des spectres RMN- H^1 (400 MHz, CD_2Cl_2 ou $CDCl_3$) des composés **85** et **105**. Mélange des deux produits (a), composé **85** après purification (b) et sous-produit **105** isolé (c). Note : l'astérisque correspond aux signaux du solvant.

VI.4.2. Analyse UV-Visible

L'incorporation et la mono-addition du fullerène est confirmée par la mesure de l'absorption UV-Visible dans le CH_2Cl_2 . Les longueurs d'ondes et les coefficients d'absorption molaire des différents produits sont rassemblés dans le Tableau 19.

Tableau 19. Bandes d'absorption UV-Visibles des fullérodendrimères nématiques chiraux.

Composés	λ_{max} [nm]	ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
103	427	2493
	492	1412
	690	94
104	426	2662
	489	1541
	689	191
87	426	3056
	485	1703
	685	50
85	426	5754
	487	3000
	689	300

VI.4.3. Spectroscopie de masse

Tous les produits sont analysés par spectrométrie de masse (MALDI, mode positif). Dans la Figure 140, un exemple de spectre de masse est présenté. Le spectre (a) correspond au bisfullerène **85** avant la purification par couche épaisse de silice. On peut y voir le pic du sous-produit **105**. Le spectre (b) correspond au produit **85** après purification. Ces spectres mettent en évidence la purification efficace des sous-produits de réaction.

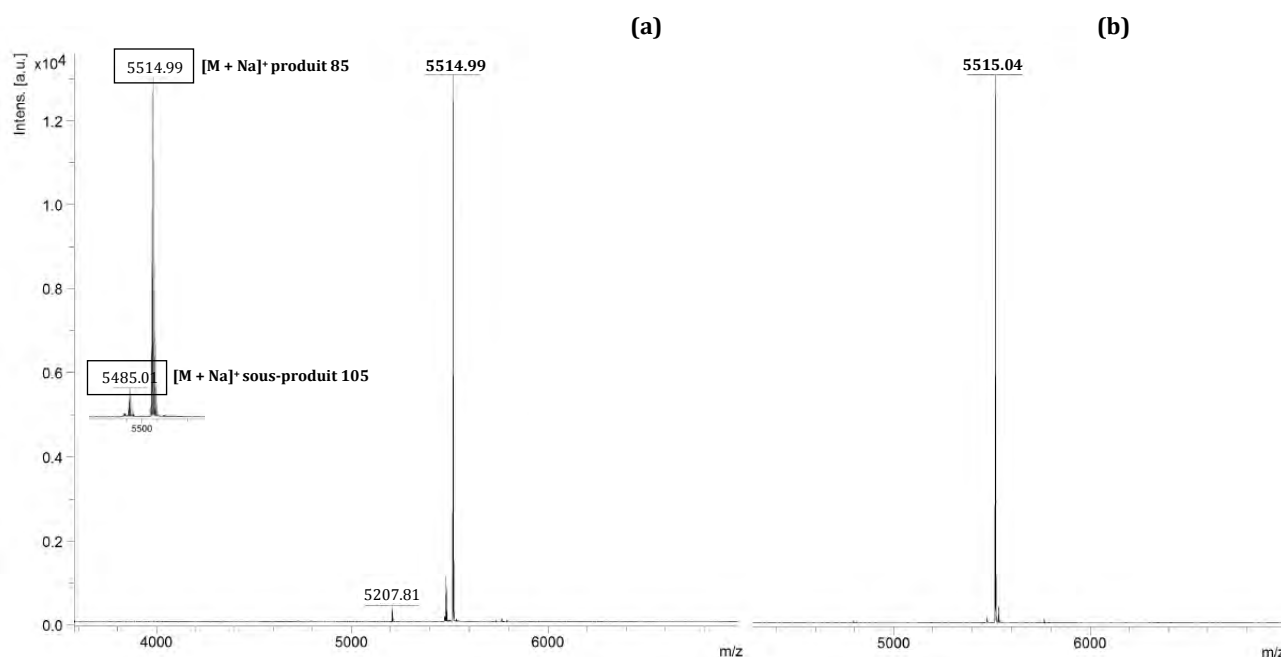


Figure 140. Spectres de masse (MALDI, mode positif) du bisfullerène 85 avant purification (a) et après purification (b).

VI.5. Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des molécules 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 de transition sont obtenues par DSC au deuxième chauffage, sauf indication contraire, avec un gradient de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement.

VI.5.1. Propriétés mésomorphes des intermédiaires et des oléfines

Les températures et enthalpies de transition des produits intermédiaires et des oléfines sont indiquées dans le Tableau 20.

Tableau 20. Températures et enthalpies de transition des intermédiaires (99 et 100), des oléfines sans fullerène (101 et 102) et des oléfines avec fullerène (103 et 104).

Composés	T _g [°C]	Transitions	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
99⁶	12	N* → I	103	1,9
100⁶	15	N* → I	103	1,9
101	8	N* → I	92	1,3
102	8	N* → I	88	1,4
103	48	Cr → I	-	-
104	46	Cr → I	-	-

T_g : température de transition vitreuse ; I : liquide isotrope ; N* : phase nématique chirale ; Cr : solide. Toutes les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement.

Le comportement mésomorphe des intermédiaires est cohérent avec la présence du mésogène chirale. En effet, des phases nématiques chirales ont été observées pour tous les composés, hormis les fullérodendrimères **103** et **104**. L'oléfine **101** présente une phase nématique chirale caractérisée par l'apparition de texture plane de Grandjean (Figure 142). L'analyse DSC de **101** (Figure 141) montre une température d'isotropisation à 92°C et une transition vitreuse lors du refroidissement vers 8°C. Pour le composé **102**, une analyse DSC est possible car les températures d'isotropisations sont relativement basses et le produit est donc moins sensible à la polymérisation.

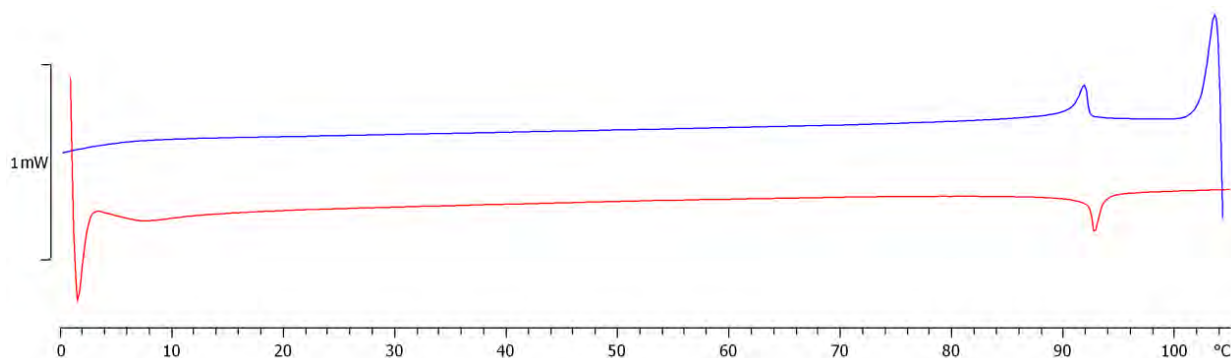


Figure 141. Thermogramme DSC du composé **101**, deuxième chauffage (courbe rouge) et deuxième refroidissement (courbe bleue).

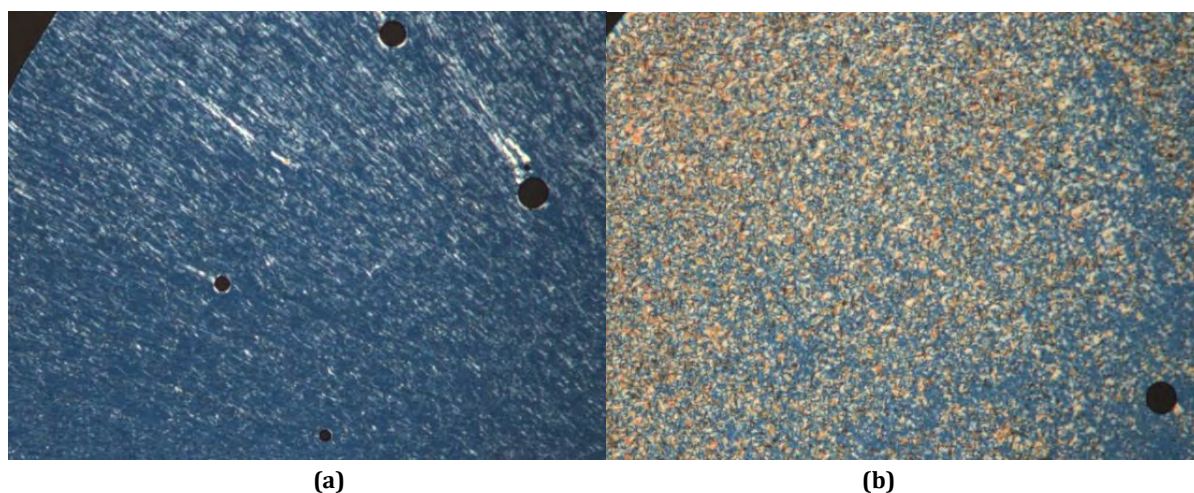


Figure 142. Textures de la phase N^{*} lors du premier chauffage à 87°C (a) et lors du premier refroidissement à 84°C (b) du composé 101.

Les deux fullérodendrimères **103** et **104** correspondants ne montrent aucune propriété mésomorphe, ni au POM, ni en analyse DSC (Figure 143). L'analyse DSC a par contre permis de déterminer un point de fusion lors du premier chauffage (voir courbe noire sur la Figure 143) à 48°C pour le composé **103** et 46°C pour **104**. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus préalablement dans le groupe. En effet, Sébastien Gottis⁹⁸ avait synthétisé un composé analogue à **103** qui ne possédait pas d'oléfine terminale mais dont le malonate était protégé par un groupement tert-butyle. Ce composé ne présente aucune propriété mésomorphe. De même, Stéphane Campidelli⁹⁷ a synthétisé des fulléropyrrolidines et le mésomorphisme n'est apparu qu'à partir de la troisième génération.

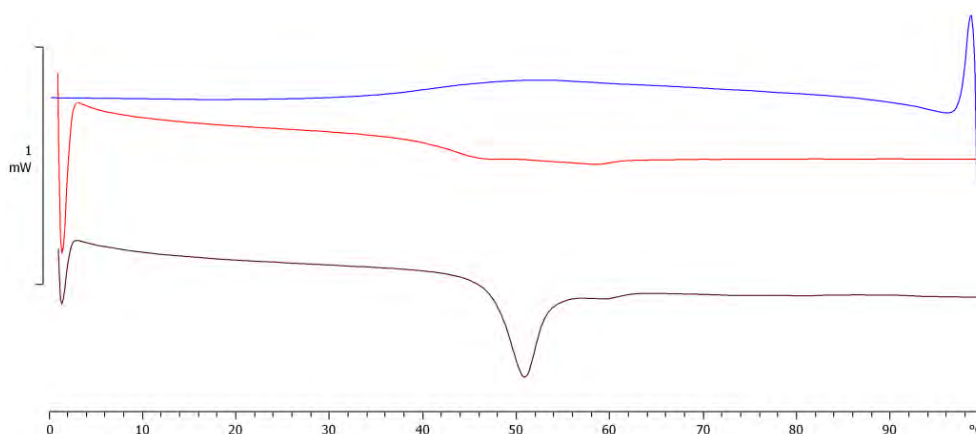


Figure 143. Thermogramme DSC du composé 103, premier chauffage (courbe noir), deuxième chauffage (courbe rouge) et deuxième refroidissement (courbe bleue)

VI.5.2. Propriétés mésomorphes des produits issus de la métathèse croisée

Les températures et enthalpies de transition des produits finaux sont indiquées dans le Tableau 21.

Tableau 21. Températures et enthalpies de transition des produits finaux (85 à 87).

Composés	T _g [°C]	Transitions	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
86	16	N* → I	96	2,8
87	43	N* → I	71	1,2
85	59	Cr → I	-	-

T_g : température de transition vitreuse ; I : liquide isotrope ; N* : phase nématique chirale ; Cr : solide. Toutes les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement. ^a transition observée au POM.

Le bismalonate **86** présente une phase nématique chirale jusqu'à 96°C (Figure 144) et le produit montre, en DSC, une transition vitreuse vers 16°C.

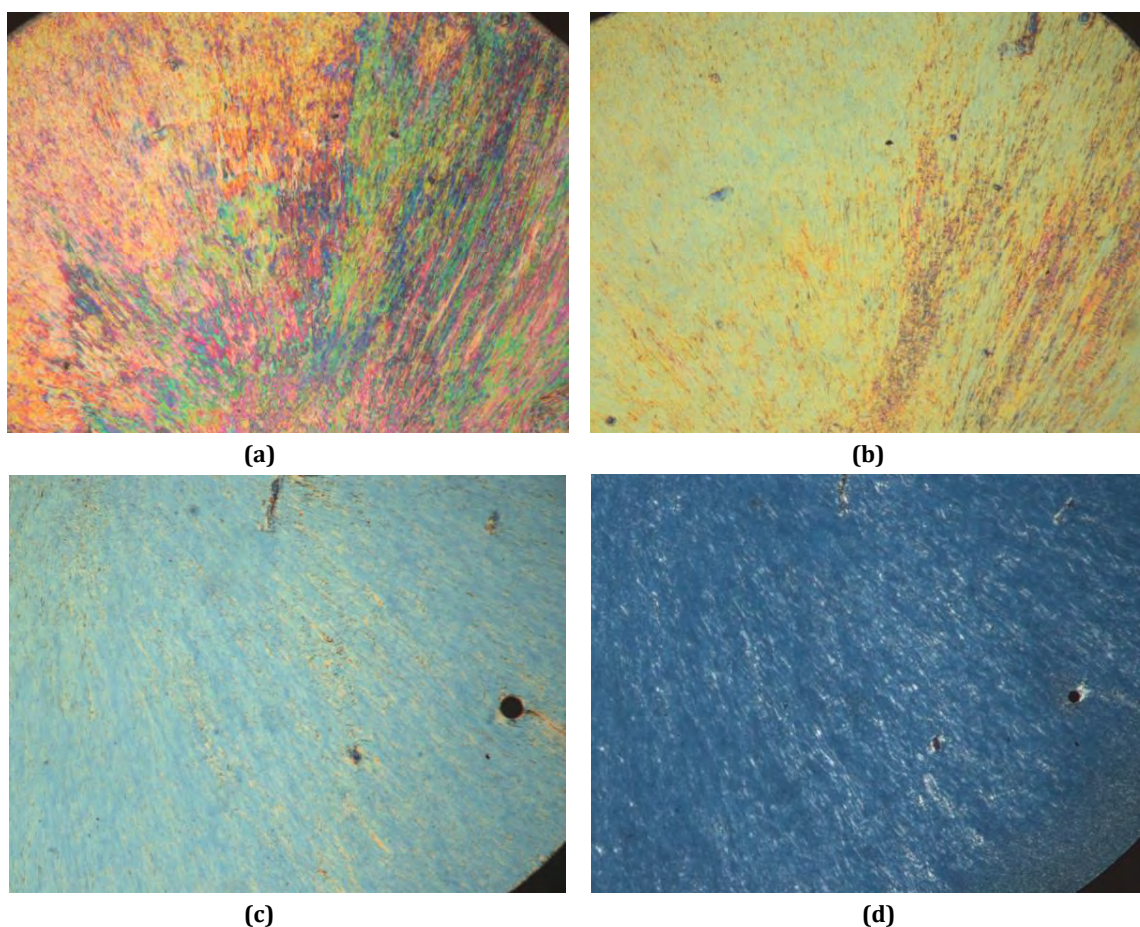


Figure 144. Textures de la phase N* à 68°C (a), 77°C (b), 85°C (c) et 92°C (d) du composé 86.

Le monofullerène **87** présente une phase nématique chirale jusqu'à 71°C. Les textures de la Figure 145 ont été obtenues après plusieurs heures à une température proche de l'isotropisation. L'ajout d'un fullerène sur la molécule déstabilise la mésophase et engendre une diminution de la température d'isotropisation de 25°C.

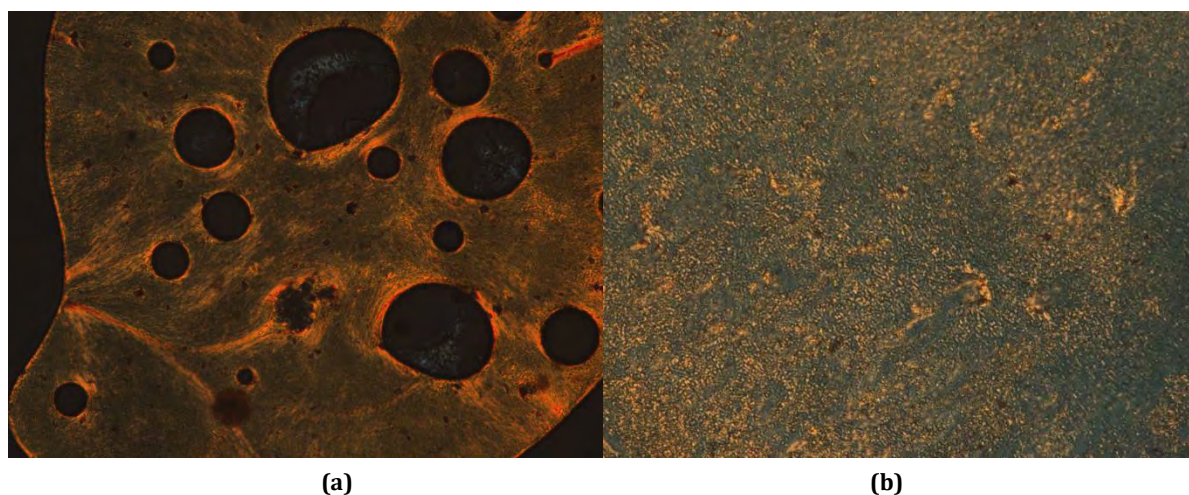


Figure 145. Textures de la phase N^* lors du premier chauffage à 70°C (a) et lors du premier refroidissement à 70°C (b) du composé **87**.

Finalement, le bisfullerène **85** ne présente pas de propriétés mésomorphes. Seule une transition vitreuse est observable à 59°C . Les thermogrammes DSC des trois composés finaux sont décrits dans la Figure 146. Les pics correspondants à l'isotropisation de **86** et **87** ainsi que les transitions vitreuses sont clairement observables.

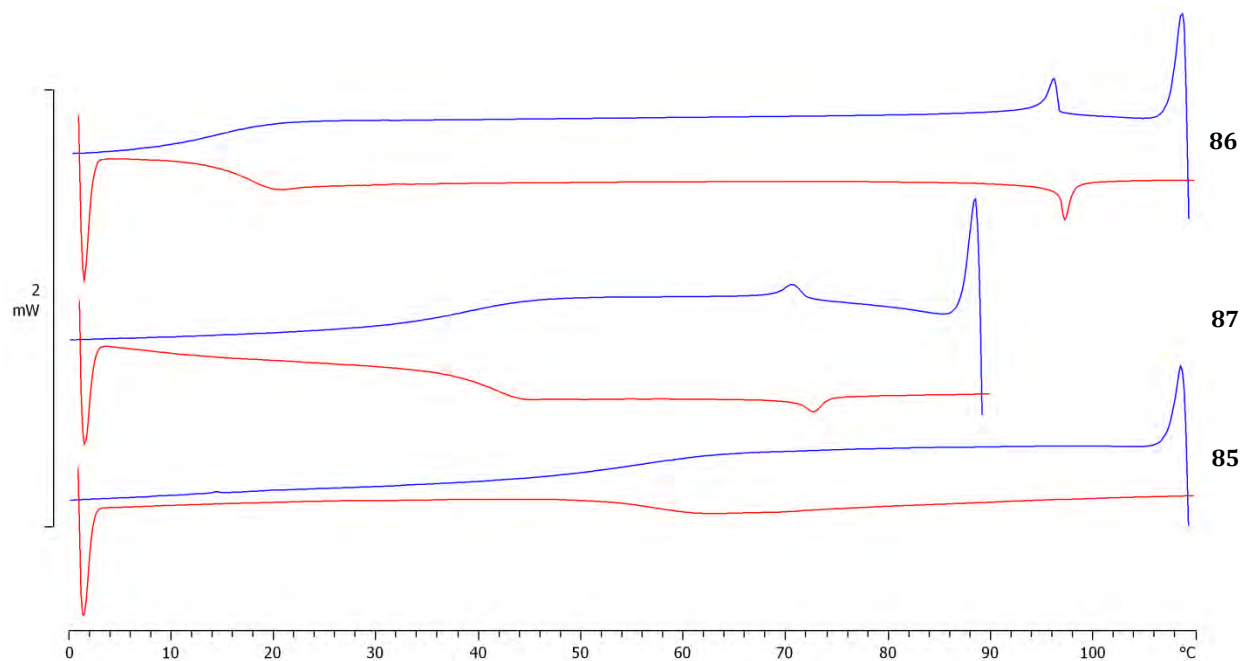


Figure 146. Thermogrammes DSC des composés **85**, **86** et **87**, deuxième chauffage (courbe rouge) et deuxième refroidissement (courbe bleue).

La Figure 147 présente une comparaison des propriétés thermiques des produits finaux **85** à **87** avec les molécules **XII** à **XV** synthétisées préalablement dans le groupe. Concernant les monofullerènes (**XII** à **XIV** et **87**), les résultats sont concordants : des propriétés liquides-cristallines apparaissent à partir de quatre mésogènes pour une sphère C_{60} . **XII** avec uniquement deux mésogènes pour un C_{60} est non mésomorphe. L'incorporation du fullerène sur **87** semble moins déstabilisant que pour le monofullerène de même génération **XIII**. En effet, une baisse de

25°C sur la température d'isotropisation est observable pour **87** alors que cette baisse est de 44°C pour **XIII**.

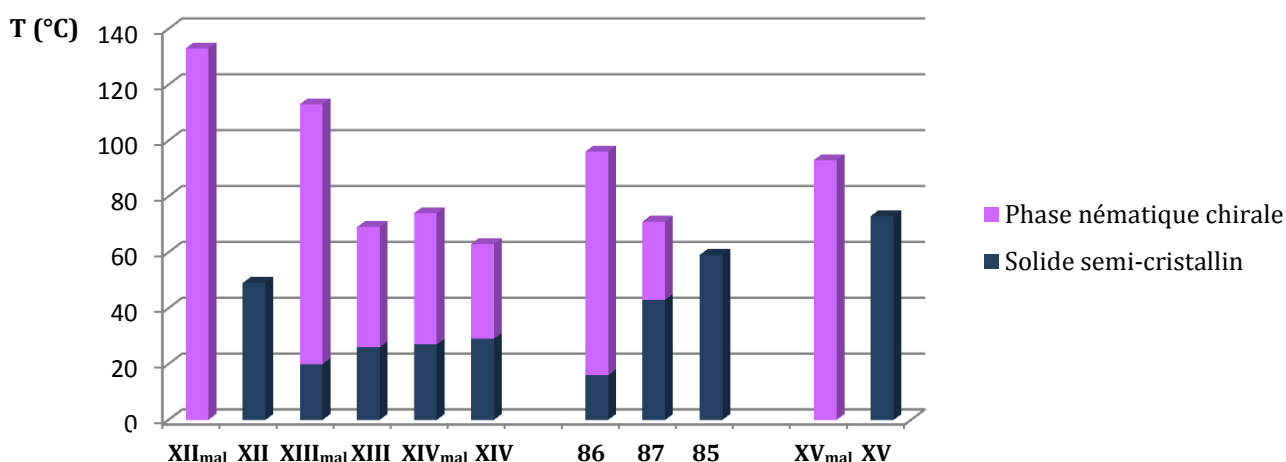


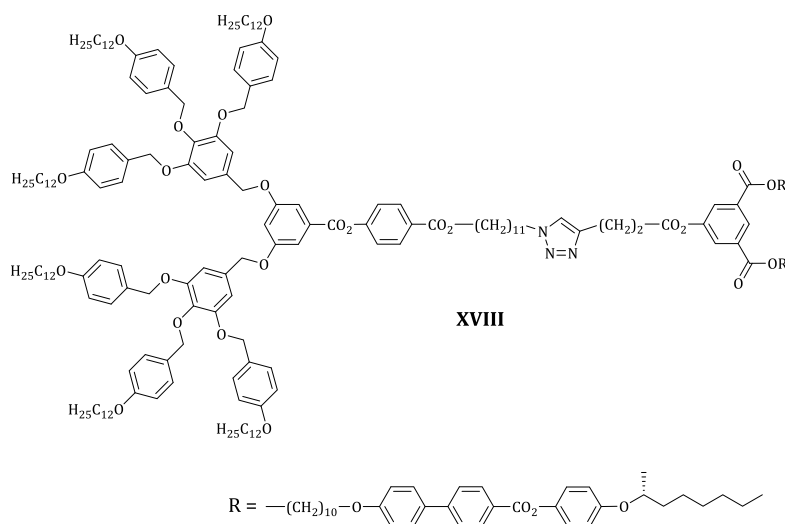
Figure 147. Propriétés thermiques des composés 85 à 87 et XII à XV.

Concernant les bisfullerènes **85** et **XV**, les résultats sont concordant. Pour le composé **XV** le rapport mésogène/fullerène est égal à 1 et il est connu que ce rapport est insuffisant pour engendrer un mésomorphisme. Pour le composé **85**, ce rapport est de 2, mais encore une fois, le produit ne présente pas de mésomorphisme. Ce résultat est en accord avec le composé **XII** qui présente le même rapport mésogène/fullerène et qui ne présente pas de propriétés liquides-cristallines. Initialement, le bisfullerène **85** a été synthétisé afin d'évaluer un effet contributif de la part de deux C₆₀ sur le mésomorphisme.

VI.6. Conclusion

Dans ce chapitre, plusieurs fullérodendrimères comprenant un mésogène nématique chirale ont été synthétisés. Avec quatre mésogènes pour une sphère C₆₀, seul le monofullerène **87** présente des propriétés mésomorphes avec une phase nématique chirale jusqu'à 71°C. Le bisfullerène **85**, avec deux mésogènes par C₆₀ n'affiche pas de propriétés liquides-cristallines. Ces résultats sont en accord avec les composés précédemment synthétisés dans le groupe **XII** à **XV** et les oléfines **103** et **104**. Pour favoriser une organisation supramoléculaire, l'augmentation de la génération peut être une solution envisageable. Néanmoins, dans le cas des mésogènes nématiques chiraux, l'augmentation de la génération peut également entraîner une augmentation du désordre en raison de la présence des chaînes ramifiées.

VII. Synthèses de bisfullerènes liquides-cristallins chiraux de type *Janus*

Figure 149. Composé chiral de type Janus.⁹⁹

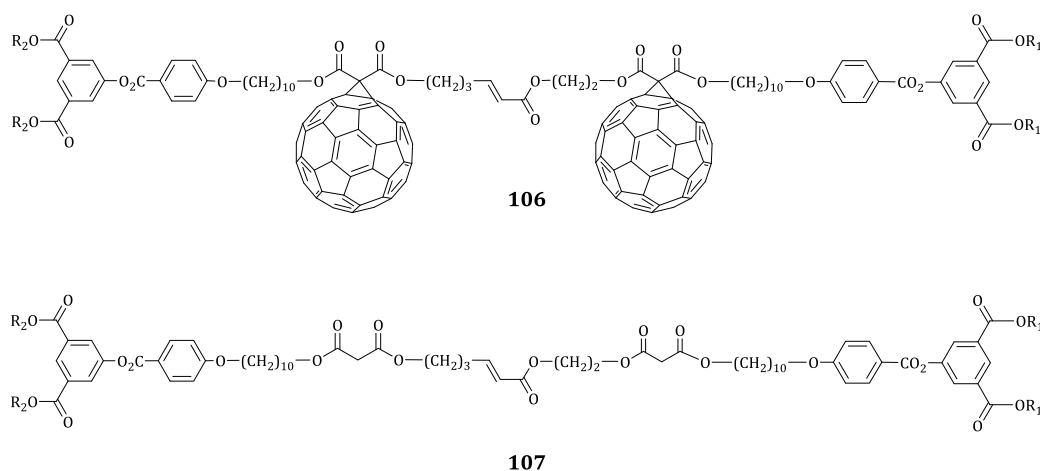
Les propriétés mésomorphes des composés **XVI** à **XVIII** sont répertoriées dans le Tableau 22.

Tableau 22. Températures et enthalpies de transition des composés XVI à XVIII.

Composés	T _g [°C]	Transitions	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
XVI	34	SmA* → N*	120	1
		N* → I	140	2
XVII	29	SmA* → N*	78	1
		N* → I	129	2
XVIII	52	M → I	85	7

T_g : température de transition vitreuse ; I : liquide isotrope ; SmA* : phase smectique A chirale ; N* : phase nématique chirale ; M : phase non identifié. Toutes les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement.

Dans ce chapitre, deux familles de composés *Janus* ont été synthétisées. La première combinant les dendrimères cyanobiphényles avec les dendrimères nématiques chiraux est présentée dans la Figure 150. La deuxième combinant les dendrimères de Percec avec les dendrimères nématiques chiraux est présentée dans la Figure 151.



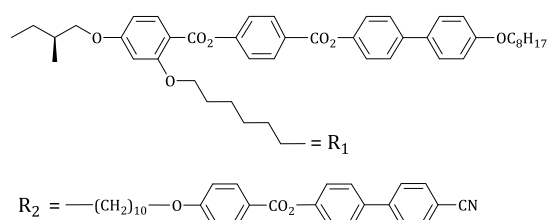
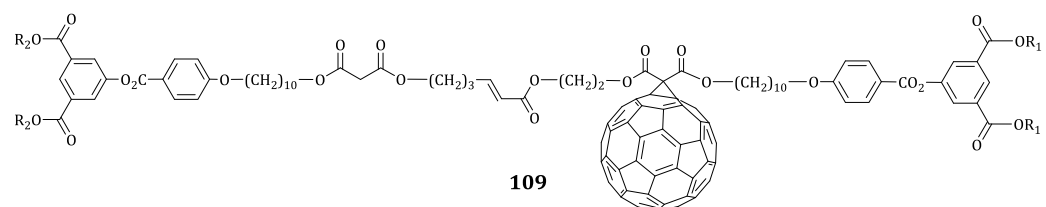
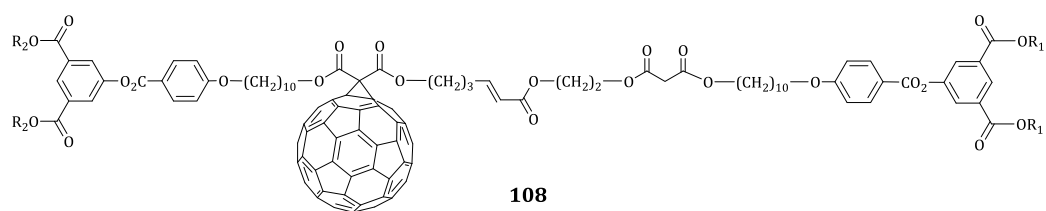
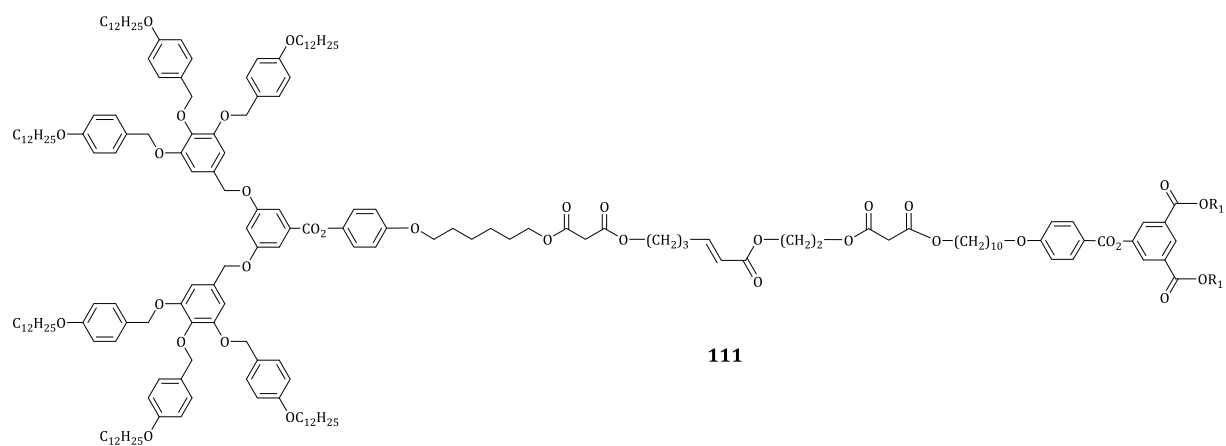
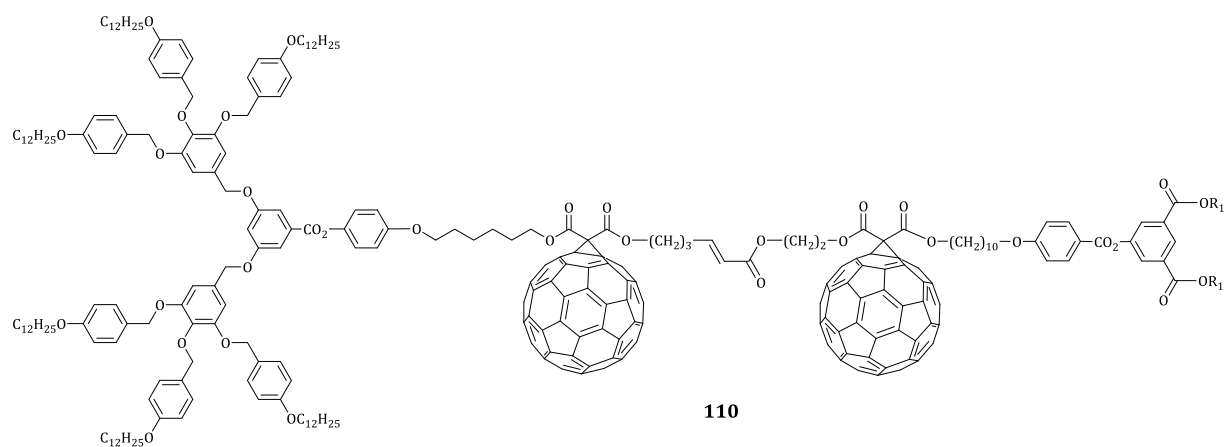


Figure 150. Molécules cibles chirales de type Janus.



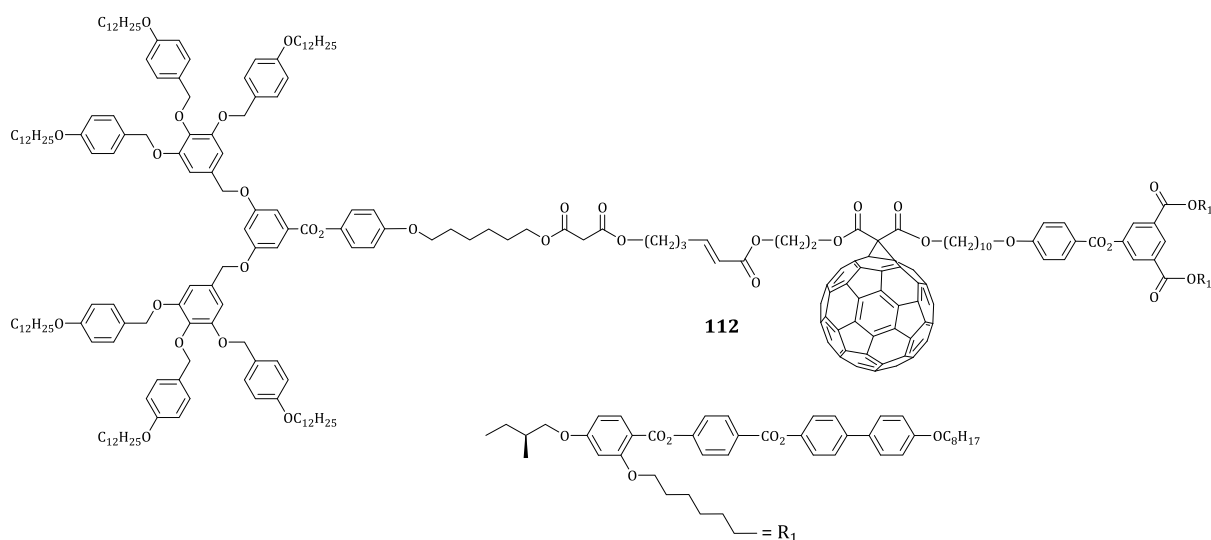


Figure 151. Molécules cibles chirales de type Janus.

VII.2. Fonctionnalisation par métathèse croisée d'oléfines

La première famille de composé *Janus* combine le dendrimère nématique chiral avec les dendrimères poly(arylester) de première génération décrits dans le Chapitre III. La deuxième famille combine le dendrimère nématique chiral avec les dendrimères poly(benzyléthers) de deuxième génération décrits dans le Chapitre IV.

VII.2.1. Première famille : cyano G_1 – nématique chiral G_1

Pour la dernière étape de notre synthèse, à savoir la métathèse croisée d'oléfines, nos conditions réactionnelles standards ont été utilisées. La réaction entre une oléfine de type I et une oléfine de type II (1,1 à 1,2 eq) en présence du catalyseur d'Hoveyda-Grubbs de deuxième génération (0,1 eq) et du co-catalyseur CuI (0,06 eq) dans du dichlorométhane durant 16 heures conduit aux composés **106** à **109** (Schéma 44 et 45).

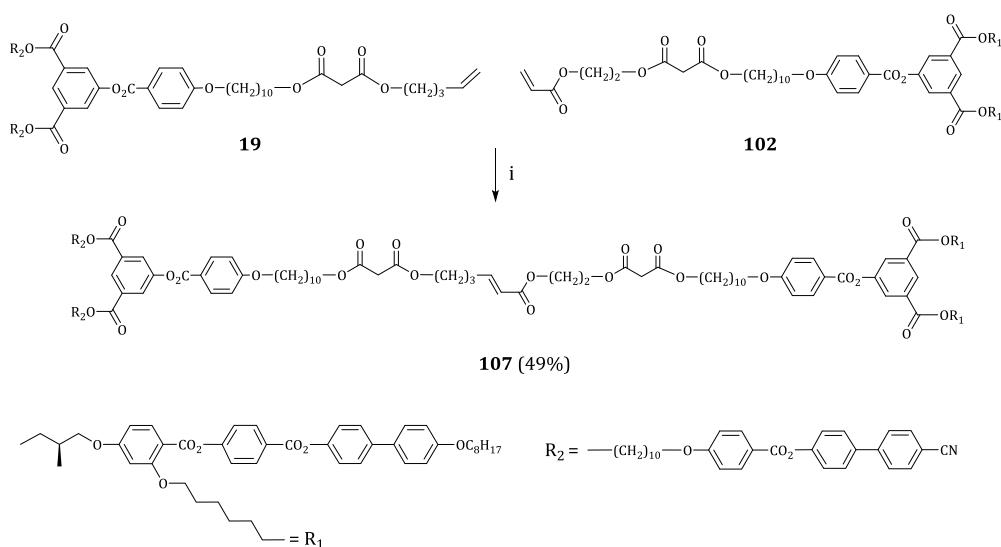


Schéma 44. Synthèse de **107**. Réactifs et conditions : i) catalyseur d'Hoveyda-Grubbs de deuxième génération, CuI, CH₂Cl₂, Δ, 16h.

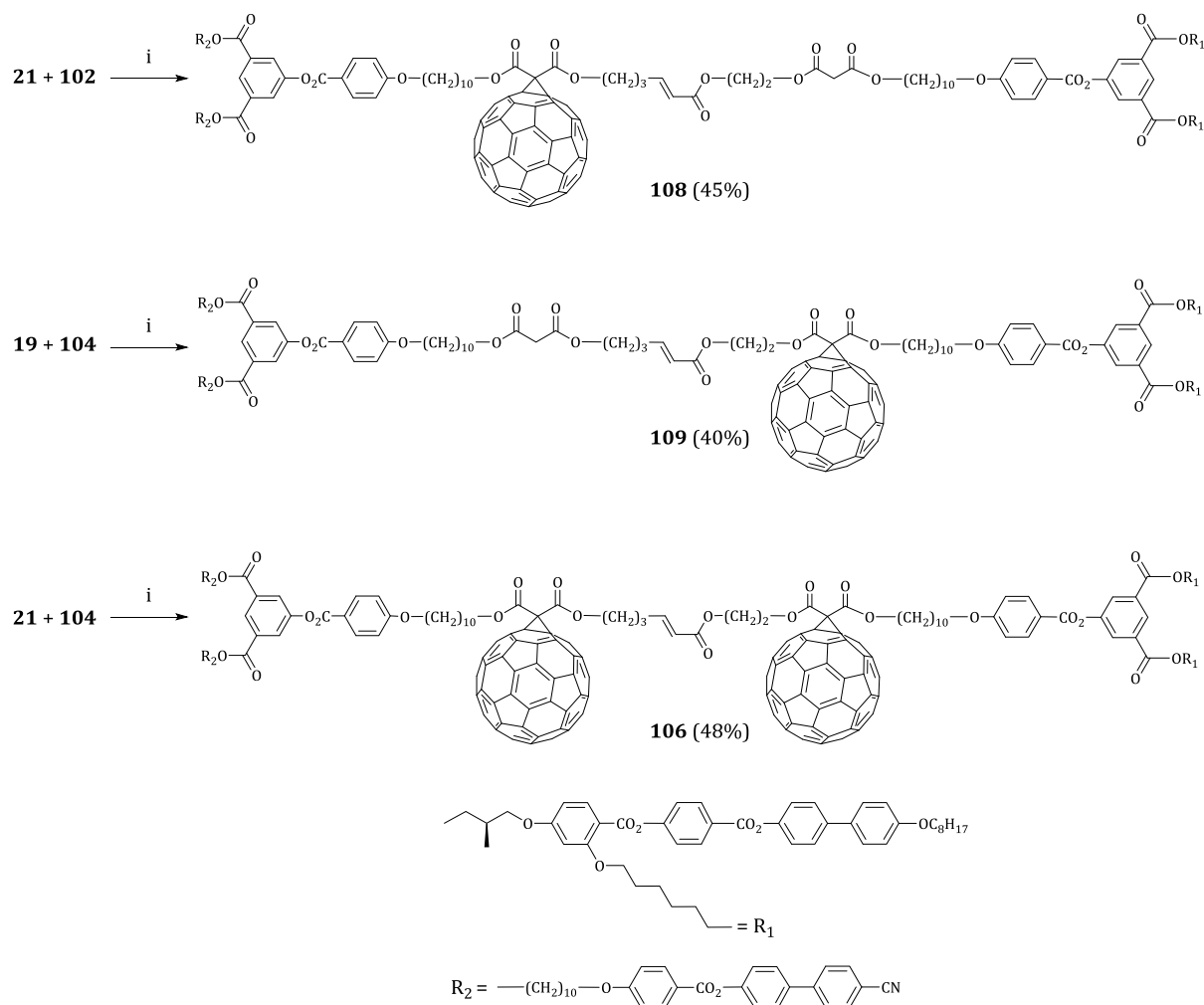


Schéma 45. Synthèse de 106, 108 et 109. Réactifs et conditions : i) catalyseur d'Hoveyda-Grubbs de deuxième génération, CuI, CH₂Cl₂, Δ, 16h.

Ces composés ont été purifiés par couche épaisse de silice et par SEC pour les produits possédant du fullerène. Des sous-produits d'homodimérisation sont observés pour certains composés après la purification par SEC. Ces impuretés sont éliminées lors de la purification par couche épaisse. Les rendements sont compris entre 40% et 49%.

VII.2.2. Deuxième famille : Percec G₂ – nématique chiral G₁

Pour les composés de la seconde famille, les réactions ont lieu dans un mélange de dichlorométhane et de diéthyl éther sec (2 : 1) à reflux pendant 6 heures avec 0,1 équivalent de catalyseur de Grubbs de deuxième génération, 0,06 équivalent de CuI et un excès d'oléfine de type II. Le bismalonate **111** est obtenu à partir des oléfines **66** et **102** (Schéma 46).

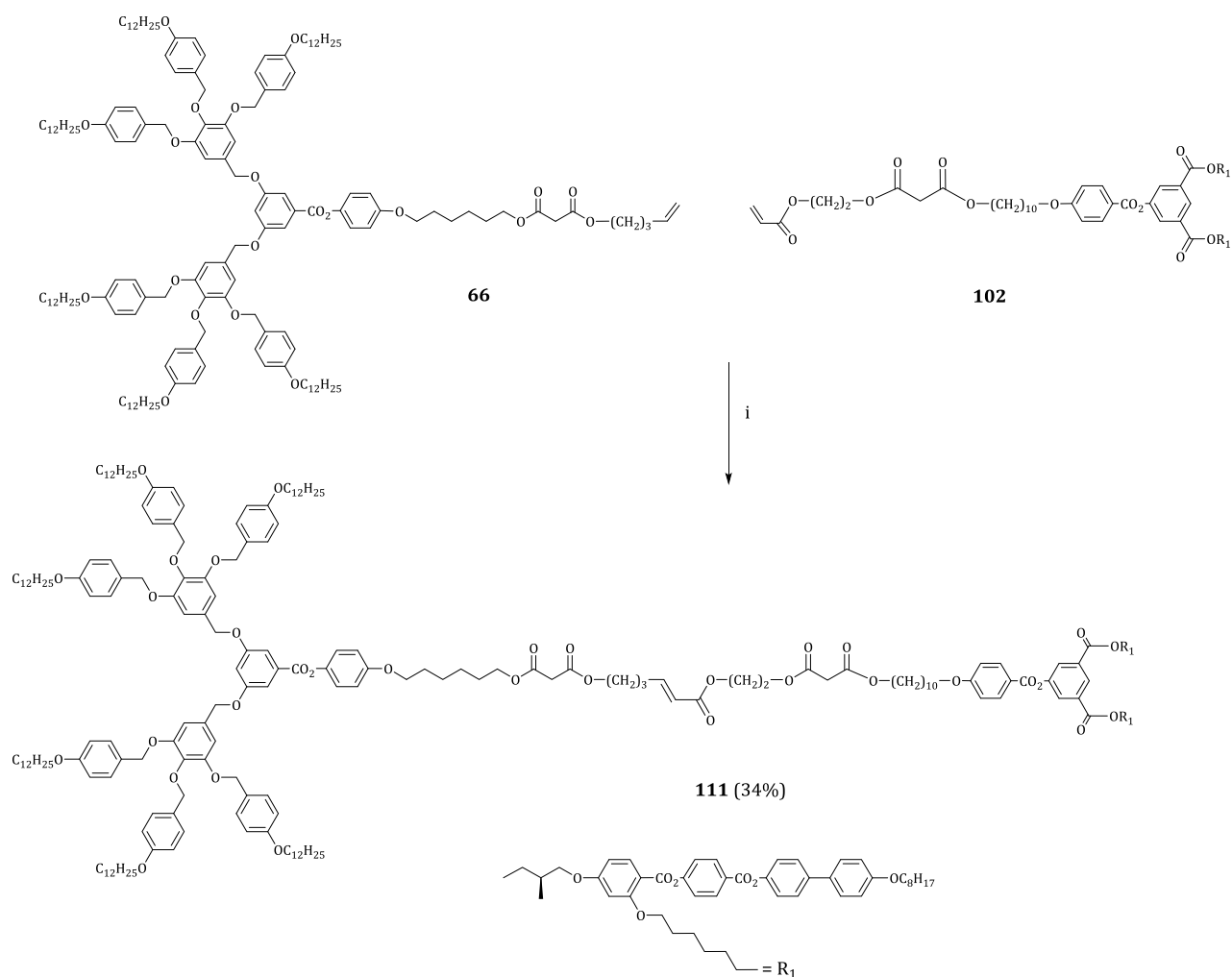
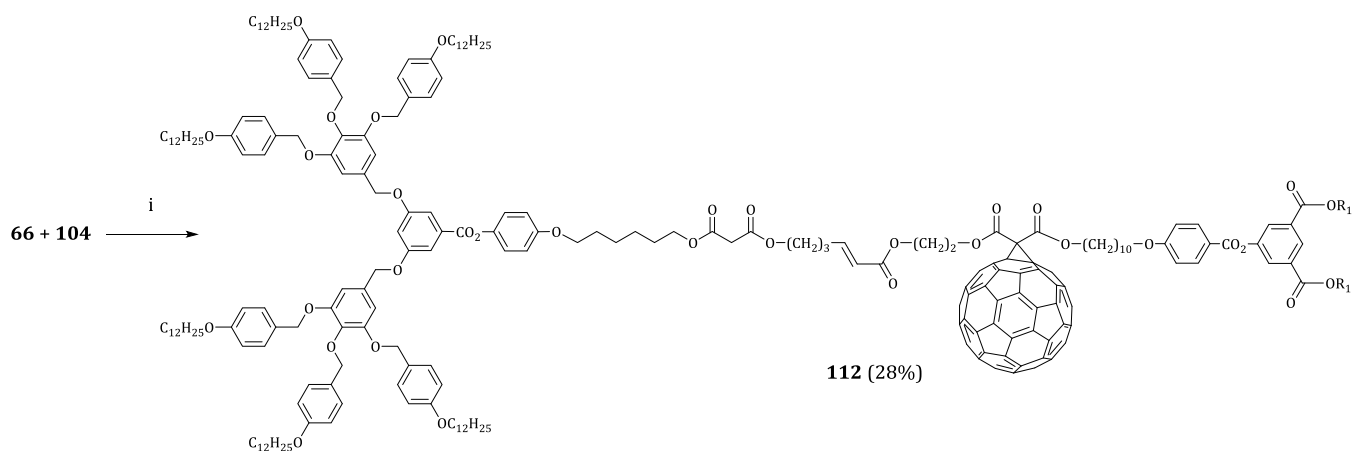


Schéma 46. Synthèse de 111. Réactifs et conditions : i) catalyseur de Grubbs de deuxième génération, CuI, CH₂Cl₂/diéthyl éther (2 : 1), Δ, 6h.

Les composés **110** et **112** sont obtenus à partir des oléfines **66**, **68** et **104** (Schéma 47).



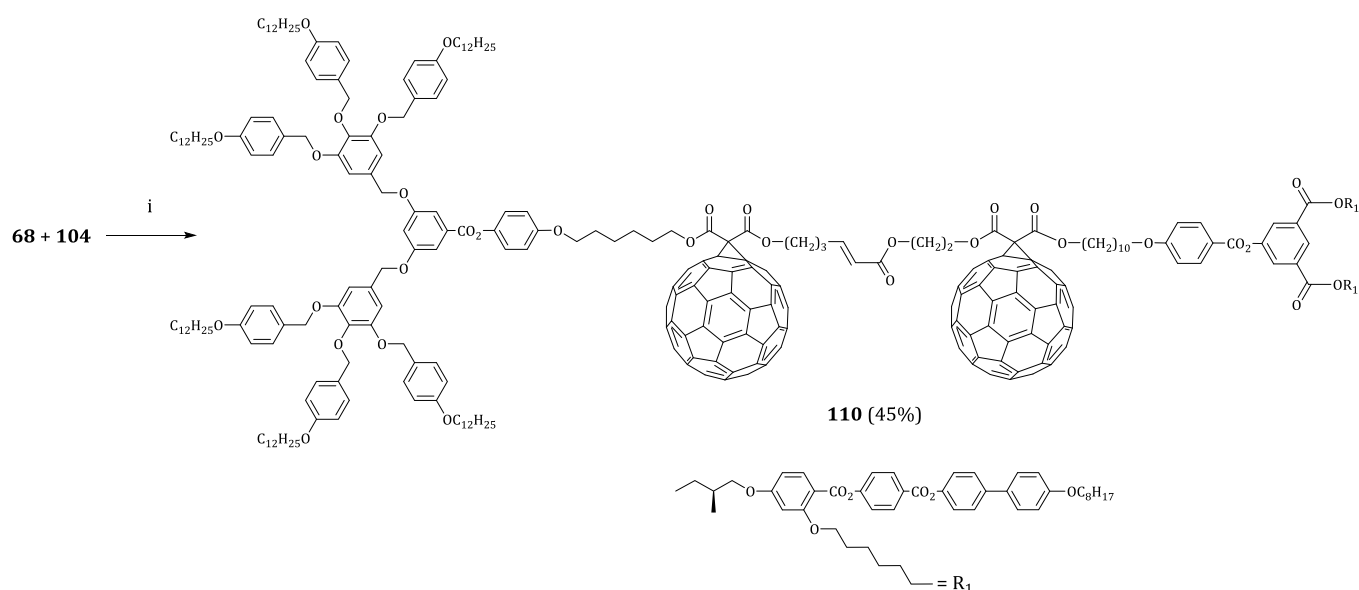


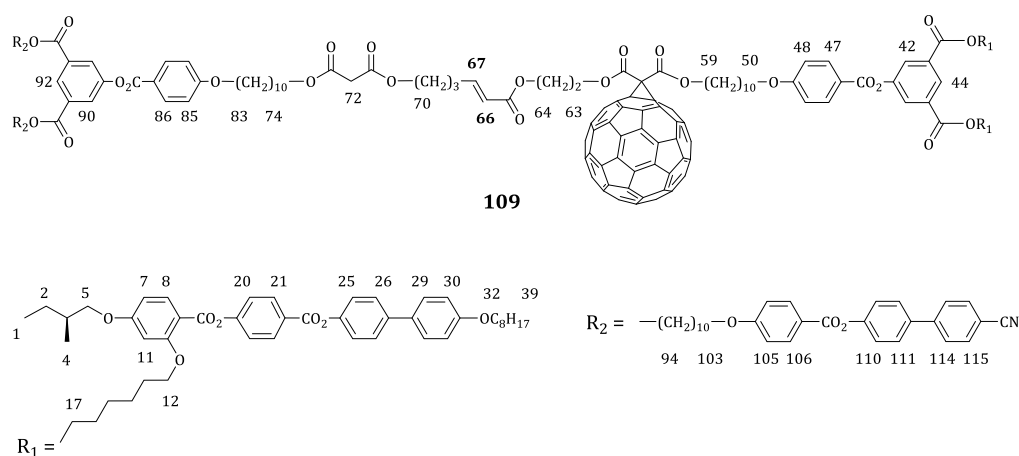
Schéma 47. Synthèse de 110 et 112. Réactifs et conditions : i) catalyseur de Grubbs de deuxième génération, CuI , CH_2Cl_2 / diéthyl éther (2 :1), Δ , 6h.

Pour ces composés, aucun sous-produit n'est obtenu et les rendements sont compris entre 28% et 45%.

VII.3. Caractérisation

VII.3.1. Caractérisation par RMN

Les spectres RMN- ^1H des composés **109** et **112** sont présentés dans la Figure 152. La spectroscopie RMN- ^1H permet de distinguer clairement les résonnances qui correspondent à chacun des dendrimères avec des signaux fins et bien définis : le composé **109** est la combinaison du dendrimère cyanobiphényle **19** et du dendrimère nématique chiral **104** et le composé **112** est la combinaison du dendrimère de Percec **66** et du dendrimère chiral **104**.



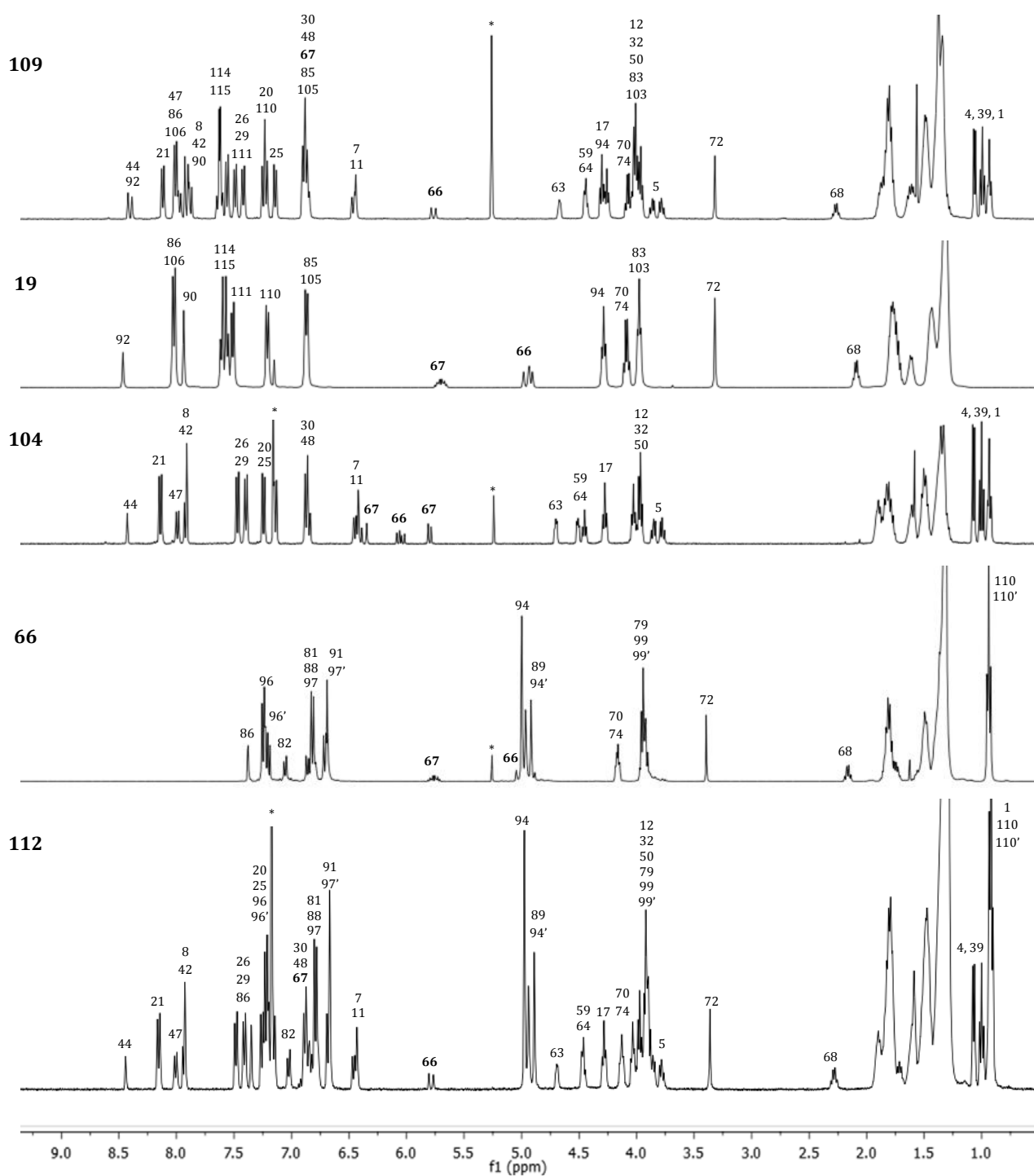
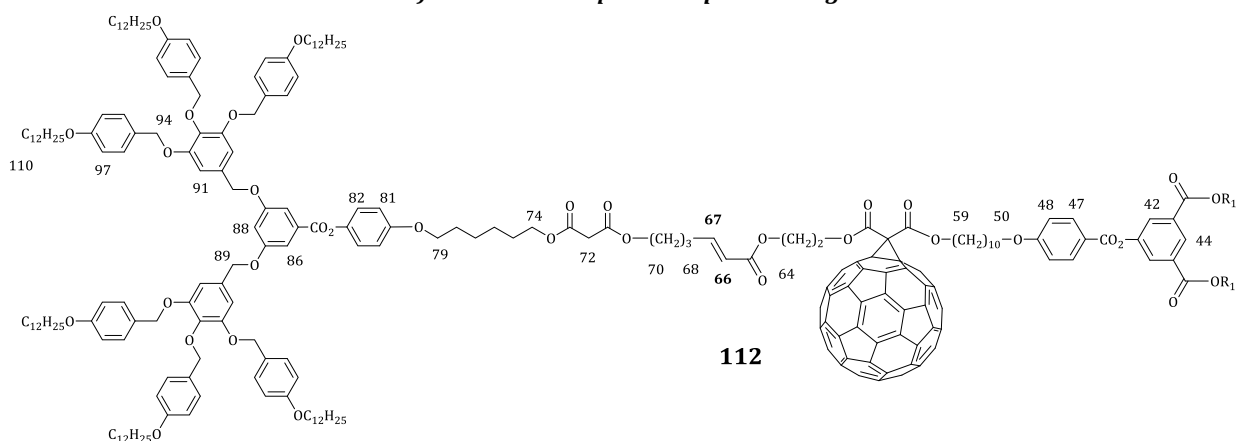


Figure 152. Spectres RMN- ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2 ou CDCl_3) des composés 19, 66, 104, 109 et 112 ($19 + 104 \rightarrow 109$ et $66 + 104 \rightarrow 112$). Note : l'astérisque correspond aux signaux des solvants.



VII.3.2. Analyse UV-Visible

La présence du fullerène dans les molécules est confirmée par la mesure de l'absorption UV-visible dans le CH_2Cl_2 . Les longueurs d'ondes et les coefficients d'absorption molaire des différents produits sont rassemblés dans le Tableau 23.

Tableau 23. Bandes d'absorption UV-Visibles des fullérodendrimères Janus.

Composés	λ_{max} [nm]	ϵ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
108	426	2821
	488	1740
	688	180
109	429	2509
	487	1466
	687	72
106	427	6163
	487	3337
	688	251
112	427	2889
	483	1711
	687	34
110	427	6217
	481	3252
	686	197

VII.4. Propriétés mésomorphes

Les propriétés thermiques et mésomorphes des différentes molécules 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 de transition sont obtenues par DSC au deuxième chauffage, sauf indication contraire, avec un gradient de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement.

Tableau 24. Températures et enthalpies de transition des composés 106 à 112.

Composés	T _g [°C]	Transitions	T [°C]	ΔH [kJ/mol]
107	24	SmA* $\rightarrow$ N*	88	0,6
		N* $\rightarrow$ I	140	2,4
108	42	M $\rightarrow$ M'	107	1,2
		M' $\rightarrow$ I	114	1,2
109	40	M $\rightarrow$ M'	71	5,6
		M' $\rightarrow$ M''	98	0,5
		M'' $\rightarrow$ I	116	2,1
106	55	M $\rightarrow$ I	118	11,9
111	-	Col _x $\rightarrow$ I	61	16,9
112	-	Cr $\rightarrow$ I	48	3,7
110	-	Cr $\rightarrow$ I	55	3,8

Tg : température de transition vitreuse ; I : liquide isotrope ; SmA* : phase smectique A chirale ; N* : phase nématique chirale ; Cr : solide ; Col_x : phase colonnaire ; M et M' : phases non identifiées. Toutes les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage. Les transitions vitreuses sont déterminées lors du deuxième refroidissement.

Les thermogrammes DSC des composés **106** à **109** de la première famille sont décrits dans la Figure 153. Le bismalonate **107** présente des propriétés mésomorphes en accord avec les deux structures de dendrimère. Il présente une phase smectique A chirale en dessous de 88°C et une phase nématique chirale entre 88°C et 140°C. La phase smectique A chirale est caractérisée par la formation de coniques focales et de zones homéotropes. Cette texture est identifiable sur les photographies lors du premier refroidissement à 85°C et 60°C (Figure 154). La phase nématique chirale est, quant à elle, caractérisée par l'apparition de la texture plane de Grandjean identifiable lors du premier chauffage jusqu'à 140°C (Figure 154).

La Figure 154 combine le thermogramme DSC ainsi que les observations au POM de **107** afin de représenter son cycle thermique (premier chauffage et premier refroidissement) et de mettre en évidence la transition de phase réversible à 88°C. De plus, il est important de pouvoir identifier les phases en absence du fullerène, car leurs identifications est plus difficile en sa présence.

Les monofullerènes **108** et **109** présentent deux et trois phases, respectivement. Ces transitions réversibles sont observables sur le thermogramme DSC (Figure 153) mais les textures observées au POM sont plus difficiles à identifier. Le bisfullerène **106** présente une seule phase jusqu'à 118°C. Les températures d'isotropisation des trois composés sont comprises entre 114°C et 118°C et montrent une stabilité similaire de la mésophase.

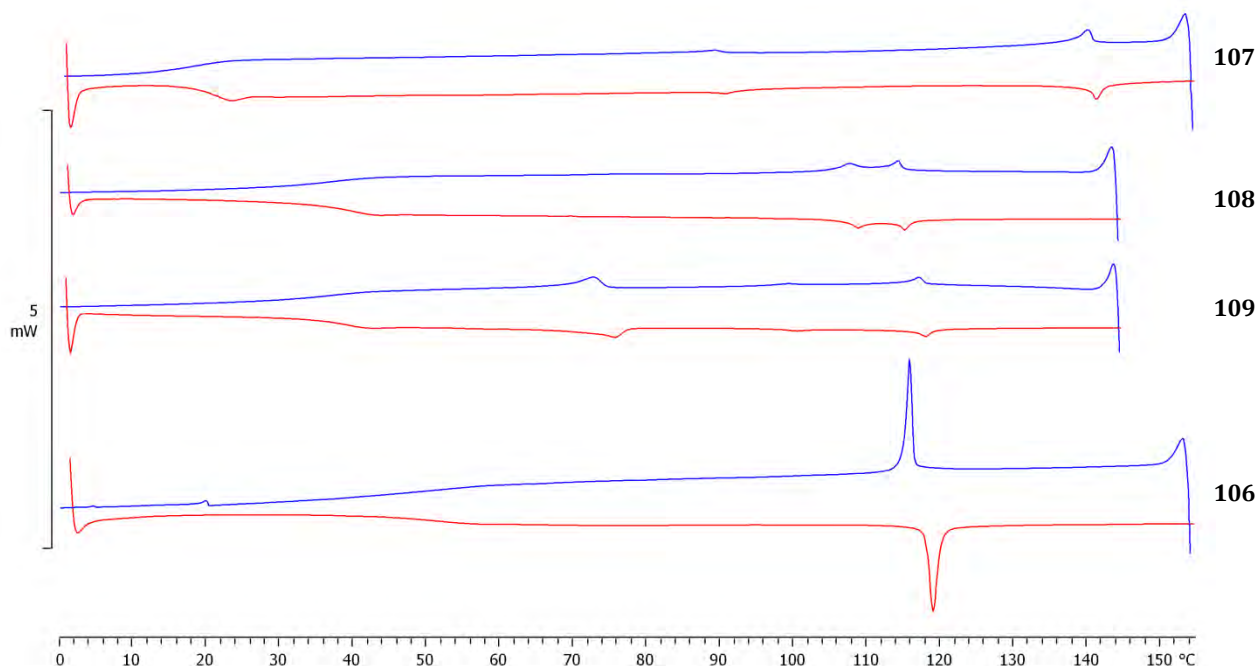


Figure 153. Thermogrammes DSC des composés **106** à **109**, deuxième chauffage (courbe rouge) et deuxième refroidissement (courbe bleue).

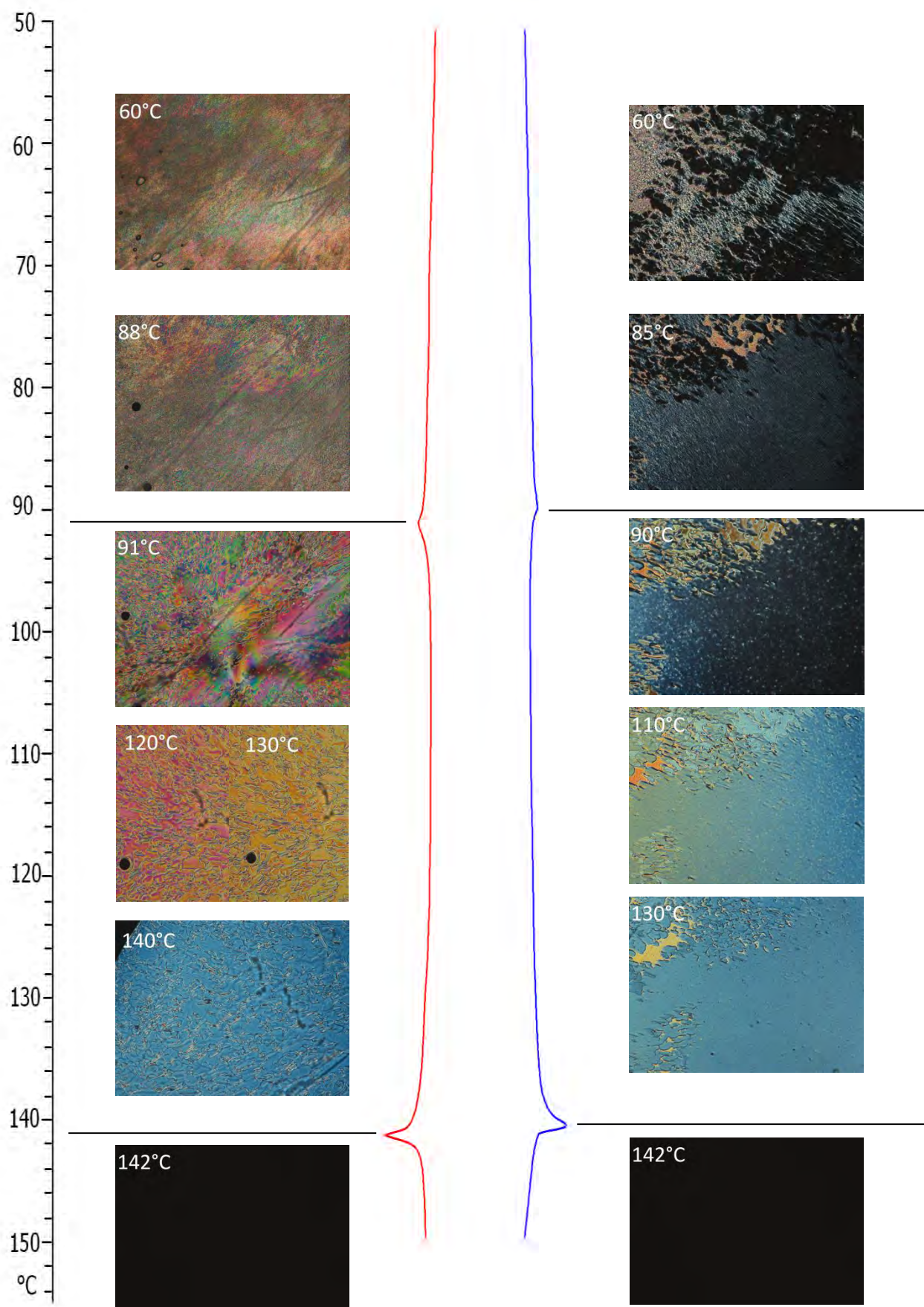


Figure 154. Thermogrammes DSC et observations au POM du composé 107, premier chauffage (courbe rouge) et premier refroidissement (courbe bleue).

Pour le composé **108**, la phase entre 107°C et 114°C semble être une phase nématique chirale et la phase à plus basse température une phase smectique A chirale avec des zones homéotropes (Figure 155). Ces observations sont en accord avec la structure de la molécule et avec l'organisation supramoléculaire du bismalonate correspondant **107**.

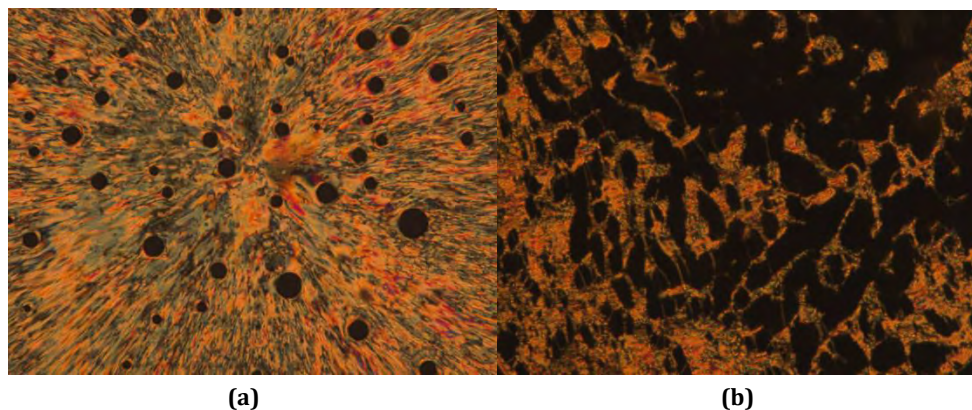


Figure 155. Textures de la phase N lors du premier chauffage à 113°C (a) et d'une phase non identifiée lors du premier refroidissement à 105°C (b) du composé 108.*

Pour le deuxième monofullerène **109**, les observations sont moins probantes. Lors du premier chauffage, une texture rappelant une phase nématique chirale est observée à 114°C (Figure 156a). Les autres phases ne présentent pas de textures caractéristiques.

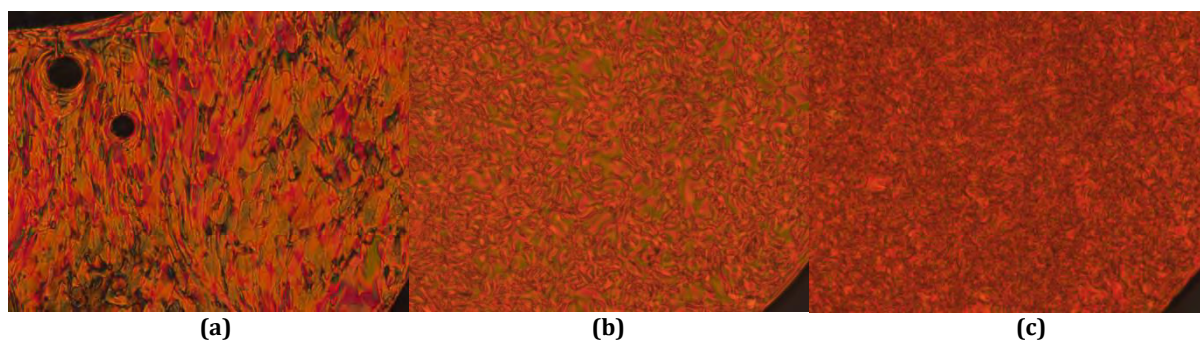


Figure 156. Textures non identifiées lors du premier chauffage à 114°C (a) et lors du premier refroidissement à 93°C (b) et 70°C (c) du composé 109.

Finalement, le bisfullerène **106** présente une seule phase avec une texture non caractéristique (Figure 157).



Figure 157. Texture non identifiée à 118°C du composé 106.

Pour les composés de la deuxième famille **110** à **112**, seul le composé sans fullerène **111** présente des propriétés mésomorphes. Les thermogrammes DSC (Figure 158) montrent une transition réversible à 61°C pour **111** et une absence de mésomorphisme pour **112** et **110**.

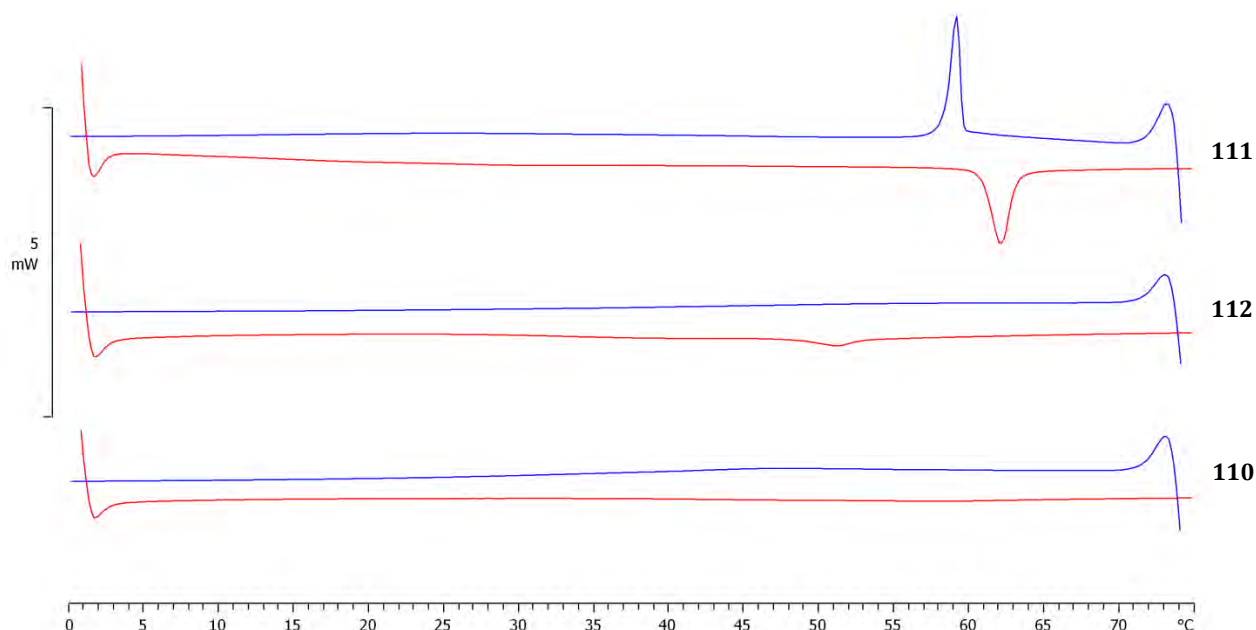


Figure 158. Thermogrammes DSC des composés **110** à **112**, deuxième chauffage (courbe rouge) et deuxième refroidissement (courbe bleue).

Le composé **111** (Figure 159) présente une texture rappelant une phase colonnaire avec des coniques focales mal définies. Cette organisation serait en accord avec la structure de la molécule qui combine un dendrimère poly(benzyléther) de deuxième génération avec un dendrimère nématique chiral de première génération. Une phase colonnaire suivrait la tendance générale à savoir que le dendrimère de plus haute génération impose son mésomorphisme.

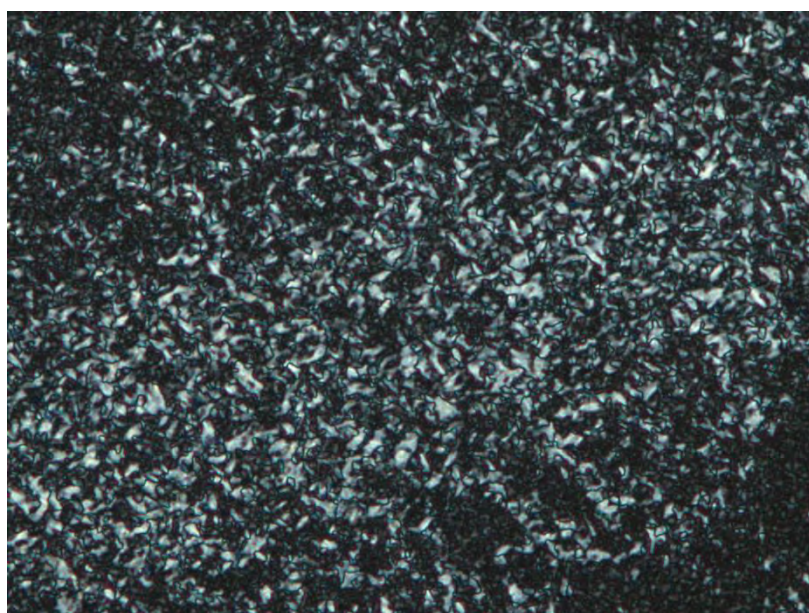


Figure 159. Texture de la phase colonnaire du composé **111** à 59°C.

VII.5. Conclusion

Dans ces derniers travaux, l'optique était de combiner le dendrimère nématique chirale de première génération (qui n'a pas permis d'obtenir un bisfullerène mésomorphe, voir Chapitre VI) avec un dendrimère favorisant les propriétés liquides-cristallines.

La première famille de composés *Janus* combine le dendrimère chirale au dendrimère poly(arylester) de première génération. Les résultats sont concluants : les quatre composés présentent tous des propriétés mésomorphes. Le bismalonate **107** présente une phase smectique A chirale et une phase nématique chirale en accord avec sa structure. Les monofullerènes **108** et **109** ainsi que le bisfullerène **106** présentent également des propriétés liquides-cristallines mais les textures au POM n'ont pas pu être identifiées.

La deuxième famille de composés *Janus* combine le dendrimère chirale au dendrimère poly(benzyléther) de deuxième génération. Seul le bismalonate **111** a montré des propriétés mésomorphes. La mésophase semble être une phase colonnaire avec des coniques focales mal définies. L'ajout d'une ou deux unités fullerène sur la molécule déstabilise la mésophase avec la perte des propriétés liquides-cristallines.

VIII. Conclusions et perspectives

Notre objectif a été la conception de bisfullerènes liquides-cristallins en utilisant la réaction de métathèse croisée d'oléfines. Afin d'explorer au mieux ce sujet, plusieurs dendrimères ont été utilisés : les dendrimères poly(arylesters) fonctionnalisés par des groupements cyanobiphényles, les dendrimères poly(benzyléthers) et les dendrimères nématiques chiraux. Nous les avons sélectionnés car ils offrent des comportements liquides-cristallins et des organisations supramoléculaires totalement différents. Des composés *Janus* ont également été synthétisés afin d'observer si la mise en commun des propriétés mésomorphes entraîne la suprématie d'une organisation par rapport à une autre.

Plusieurs produits présentant des propriétés liquides-cristallines intéressantes ont été obtenus. Les premiers bisfullerènes mésomorphes ont été synthétisés avec les dendrimères cyanobiphényles (Figure 160). Les études par POM et DSC ont permis d'identifier des phases lamellaires, confirmées par les analyses RX. Les fortes interactions entre les moments dipolaires des groupements cyanobiphényles sont à l'origine des phases lamellaires obtenues avec ce dendrimère. Les diffractions des rayons X ont mis en évidence que l'organisation supramoléculaire était également gouvernée par de fortes interactions fullerènes-fullerènes. Ces premiers composés ont permis de constater que la présence de deux unités fullerènes sur une molécule n'était pas un obstacle au mésomorphisme. Au contraire, le bisfullerène **1** a présenté une plus grande stabilité que les monofullerènes **3** et **4** correspondants et même une stabilité similaire au malonate **2**.

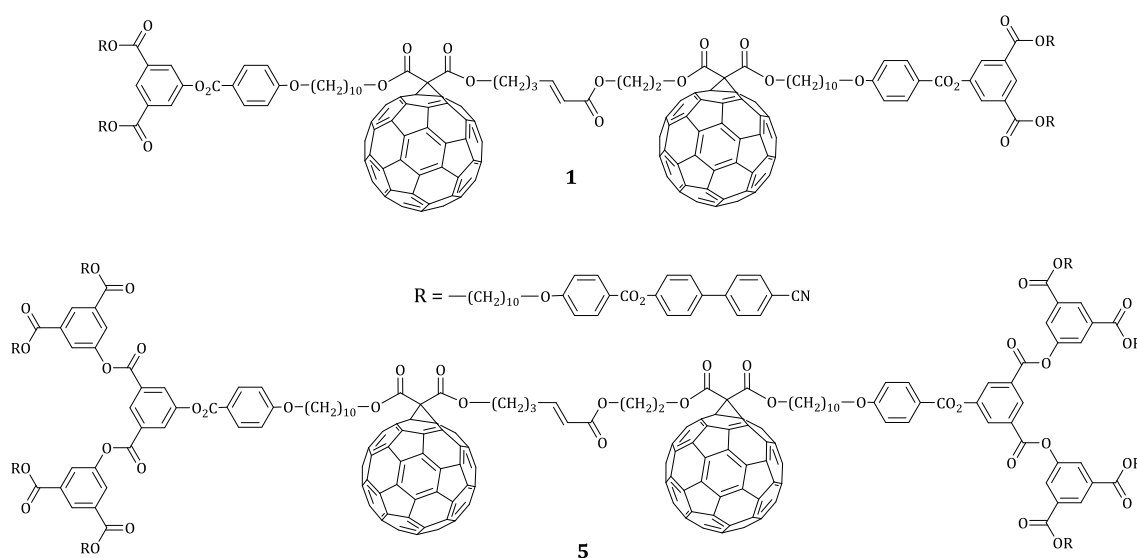


Figure 160. Bisfullerènes lamellaires (Chapitre III).

L'utilisation des dendrimères poly(benzyléthers) promoteur de phases colonnaires a également permis d'obtenir des bisfullerènes liquides-cristallins (Figure 161). Le composé de première génération **35** présente une organisation de type lamellaire gouvernée par les interactions π - π du fullerène qui forment des colonnes à l'intérieur des couches. Cet exemple montre que les interactions dues aux fullerènes prennent une place importante dans l'organisation supramoléculaire au détriment des interactions entre les mésogènes. Le composé de deuxième génération **38** a montré une phase colonnaire rectangulaire de symétrie $c2mm$ dans laquelle les

fullerènes forment le cœur des disques et les chaînes aliphatiques se placent en périphérie. Dans ce cas précis, la présence de deux unités C_{60} stabilise l'organisation supramoléculaire avec une température d'isotropisation supérieure de 25°C par rapport au malonate correspondant **39** et supérieure de 30°C par rapport au monofullerène **40**.

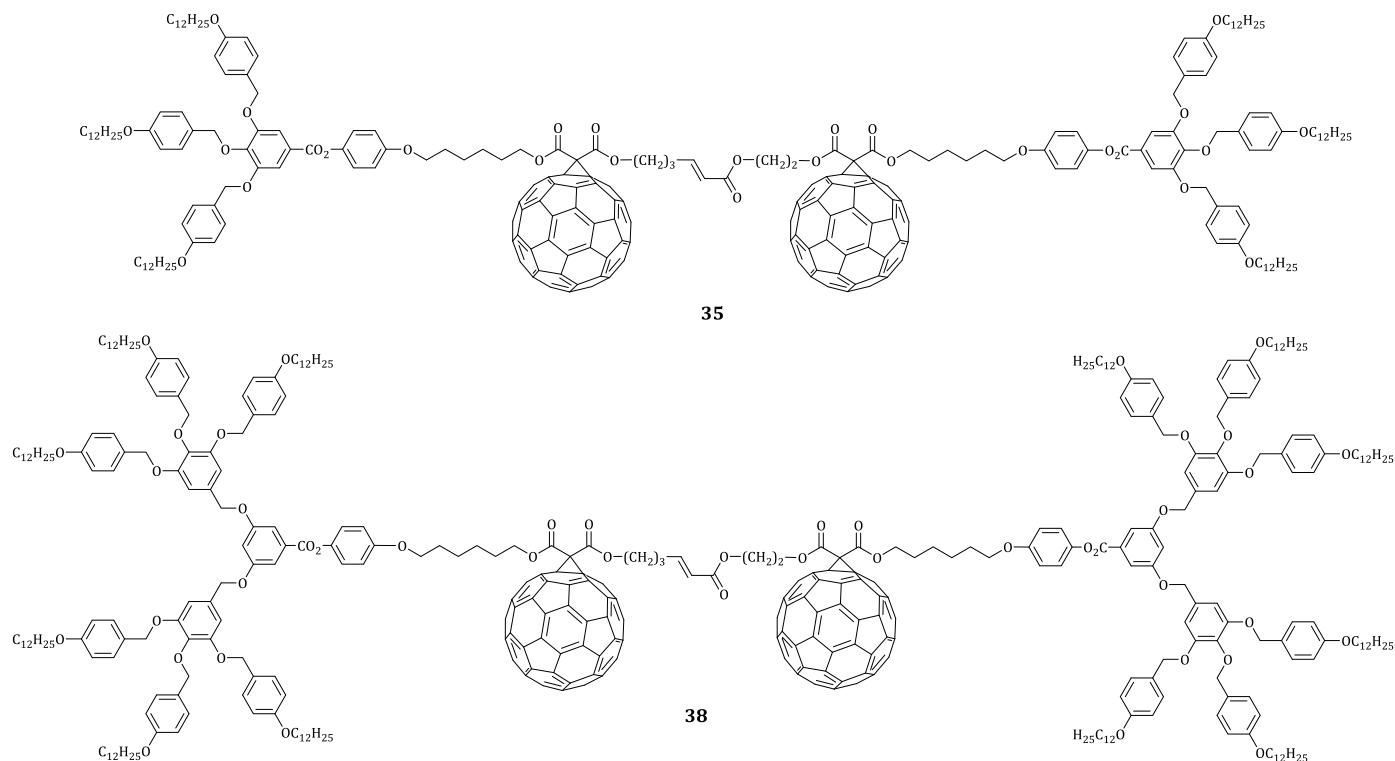
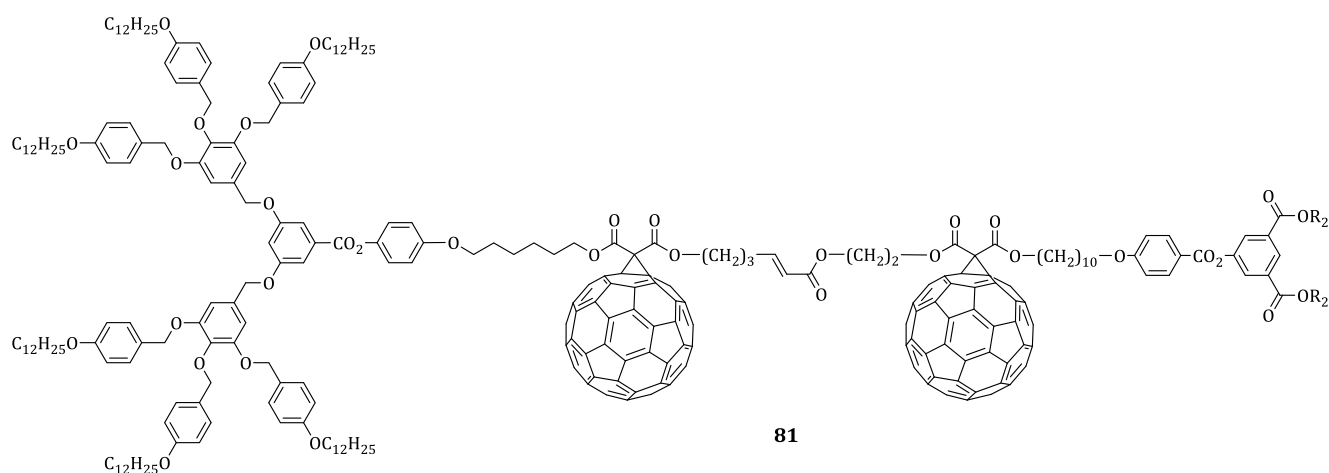


Figure 161. Bisfullerènes lamellaire 35 et colonnaire 38 (Chapitre IV).

Plusieurs composés *Janus* ont révélé des comportements liquides-cristallins intéressants (Figure 162). Ces composés présentent des phases non identifiées par POM. Des études par diffraction des rayons X sont en cours pour déterminer la nature exacte des mésophases.



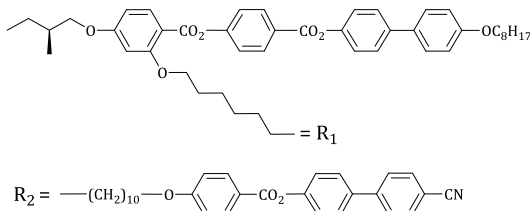


Figure 162. Bisfullerènes Janus mésomorphes (Chapitre V et VII).

Concernant la réaction de métathèse croisée d'oléfines, elle s'est avérée être un outil efficace pour la conception de matériaux liquides-cristallins. Des études ont permis d'optimiser la réaction et ainsi d'obtenir d'excellents rendements avec les dendrimères de Percec par exemple. Malgré cela, la présence de sous-produits d'homodimérisation a été constatée à de nombreuses reprises particulièrement avec le catalyseur d'Hoveyda-Grubbs de deuxième génération. Les purifications efficaces permettent néanmoins d'obtenir les composés désirés.

Ces différents résultats nous ont permis d'étudier et de comprendre l'influence de deux fullerènes sur la stabilité des mésophases. Il semblerait que les interactions fullerènes-fullerènes jouent un rôle primordial dans l'organisation supramoléculaire et prennent, dans certains cas, l'ascendant sur les interactions entre mésogènes. Dans le Chapitre VI, les dendrimères nématiques chiraux n'ont pas permis d'obtenir des bisfullerènes mésomorphes. Il serait donc intéressant d'augmenter la génération des dendrimères ou de les combiner avec un dendrimère présentant une phase nématique de haute génération.

Ce travail sur les bisfullerènes est une ouverture vers des composés liquides-cristallins riches en fullerènes. En fin de thèse, deux composés (Figure 163) comportant quatre fullerènes ont été synthétisés en utilisant la métathèse croisée d'oléfines comme étape clé. Du tétraacrylate de pentaerythritol a été utilisé comme cœur de la molécule, présentant quatre fonctions acrylates. La synthèse nécessite quatre réactions de métathèse croisée simultanées. Les dendrimères cyanobiphényles n'ont pas permis d'obtenir le composé désiré. Un mélange de mono-, bis-, trisfullerènes et de produit d'homodimérisation ont été obtenus. Le rendement de la métathèse croisée étant trop bas avec ces dendrimères. En revanche, les dendrimères de Percec ont permis d'obtenir le produit désiré avec 29% de rendement. Le sous-produit majoritaire étant le produit d'homodimérisation avec 27% de rendement. Malheureusement, ce composé n'a présenté aucune propriété liquide-cristalline.



182

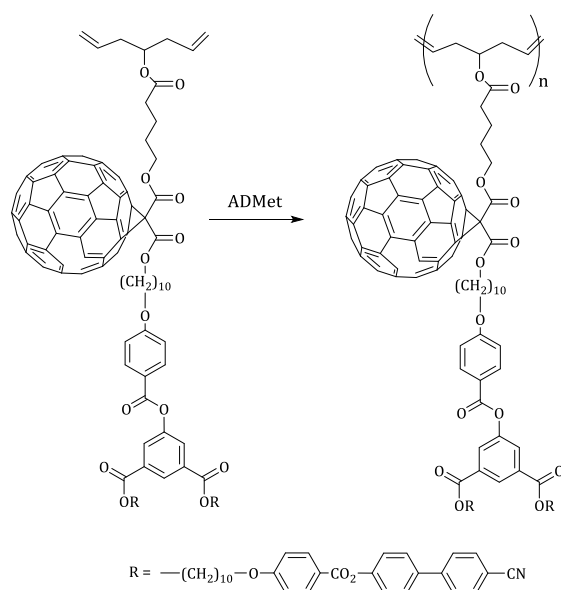


Figure 164. Conception de polymères liquides-cristallins par métathèse des diènes acycliques.

Une seconde alternative pourrait être l'utilisation d'une réaction différente comme le couplage de Sonogashira. Cette réaction a déjà été utilisée pour fonctionnaliser des mono-adduits¹⁰³ ou un hexa-adduit¹⁰⁴ avec des dérivés du groupement cyano. A en juger ces travaux, le catalyseur ne serait pas désactivé par les groupements cyanobiphényles et permettrait donc de faire plusieurs réactions de Sonogashira simultanées.

En restant sur l'idée d'une molécule comportant quatre fullerènes, une multitude de composés est envisageable en faisant varier le cœur de la molécule. Dans un premier temps, un cœur simple, constitué de quatre fonctions iodures (Figure 165), pourrait être intéressant afin d'observer l'évolution des propriétés mésomorphes avec des dendrimères donnant des phases lamellaires (Figure 166) ou colonnaires. Nous avons observé lors de cette thèse, la difficulté à conserver les mésophases en présence de fullerène dans le cas des dendrimères donnant des phases colonnaires. Ainsi, afin de favoriser la formation de ces phases, la combinaison d'un cœur OPV³⁴ et d'un dendrimère liquide-cristallin discotique semble être une seconde variation intéressante.

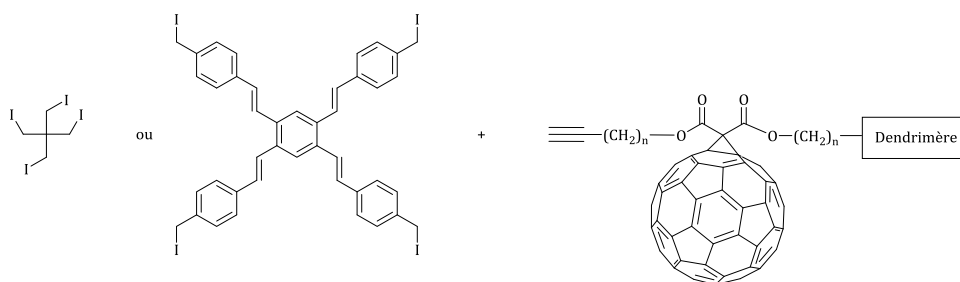


Figure 165. Conception de composés comportant quatre fullerènes par couplage de Sonogashira.

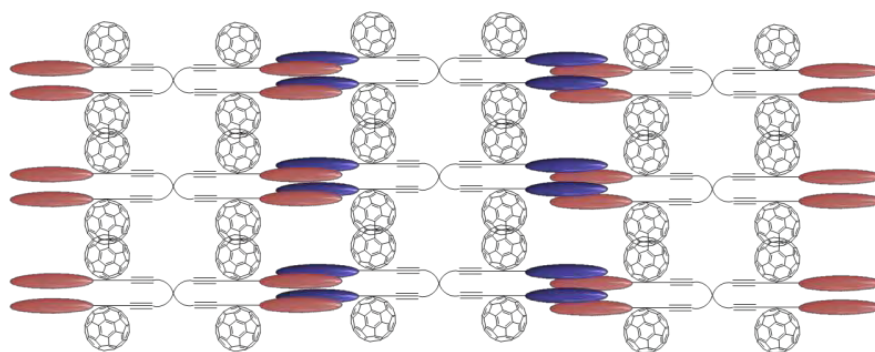


Figure 166. Exemple d'organisation en phase lamellaire.

IX. Partie expérimentale

IX.1. Appareils et services

Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les mesures RMN sont effectuées avec un spectromètre Brüker AMX-400 à 400 MHz pour les analyses RMN- ^1H et à 100 MHz pour les RMN- ^{13}C , DEPT et les expériences bidimensionnelles. La référence interne des spectres correspond aux solvants résiduels non deutérés : CDCl_3 ($\delta = 7,26$ ppm) et CD_2Cl_2 ($\delta = 5,32$ ppm). Les attributions sont données de la façon suivante : multiplicité du signal indiquée par les abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet), dd (doublet déboublé).

Spectrométrie de masse

Les mesures de spectrométrie de masse sont effectuées à l'Université de Fribourg sur un spectromètre Brüker FTMS 4,7T BioAPEX II pour l'ionisation électro-spray (ESI) et la désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI). Les mesures sont effectuées par introduction directe.

Analyse élémentaire

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

Spectroscopie UV-Visible (UV-Vis)

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

Diffraction des rayons X

Les mesures de diffractions des rayons X sont effectuées à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) dans le groupe de Bertrand Donnio.

Microscopie optique à lumière polarisée (POM)

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

Calorimétrie différentielle à balayage (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 $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les températures et les enthalpies de transitions sont déterminées au deuxième chauffage par la méthode des tangentes (onset) et par l'intégration des pics, respectivement.

IX.2. Supports chromatographiques

Chromatographie sur couche mince (CCM)

Les CCM sont réalisées sur des feuilles d'aluminium recouvertes de 0,2 mm de gel de silice 60 F₂₅₄ avec indicateur de fluorescence, E. Merc.

Chromatographie sur colonne (CC)

Les CC sont réalisées avec un gel de silice Brunschwig 0,063-0,200 mm. Les éluants et les proportions utilisées sont décrits pour chaque produit dans la partie expérimentale.

Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les SEC sont réalisées avec du gel Bio-Beads SX1, Bio-rad dans le toluène.

IX.3. Produits chimiques et solvants

Produits chimiques	Formules	Provenance	Qualité
1-Bromododécane	C ₁₂ H ₂₅ Br	Acros	98%
1-Bromo-octane	C ₈ H ₁₇ Br	Sigma	99%
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU)	C ₉ H ₁₆ N ₂	Sigma	98%
2,4-Dihydroxybenzoate de méthyle	C ₈ H ₈ O ₄	Sigma	97%
2,6-Di- <i>tert</i> -butylpyridine (DTBP)	C ₁₃ H ₂₁ N	Acros	97%
3,5-Dihydroxybenzoate de méthyle	C ₈ H ₈ O ₄	Acros	97%
4,4'-Dihydroxybiphényle	C ₁₂ H ₁₀ O ₂	Sigma	97%
4-Diméthylaminopyridine (DMAP)	C ₇ H ₁₀ N ₂	Acros	99%
4-Hydroxy-4'-cyanobiphényle	C ₁₃ H ₉ NO	Sigma	97%
4-Hydroxybenzoate de méthyle	C ₈ H ₈ O ₃	Fluka	> 99%
4-Pentène-1-ol	C ₅ H ₁₀ O	Sigma	99%
4-Pyrrolidinopyridine (4-ppy)	C ₉ H ₁₂ N ₂	Fluka	> 98%
6-Bromo-hexan-1-ol	C ₆ H ₁₃ BrO	Sigma	97%
Acide 4-benzyloxybenzoïque	C ₁₄ H ₁₂ O ₃	Sigma	99%
Acide 4-hydroxybenzoïque	C ₇ H ₆ O ₃	Sigma	99%
Acide 5-hydroxyisophtalique	C ₈ H ₆ O ₅	Acros	99%
Acide acétique glacial	C ₂ H ₄ O ₂	Carlo Erba	99,9%
Acide chlorhydrique	HCl	Reactolab	32%
Acide de Meldrum	C ₆ H ₈ O ₄	Sigma	98%
Acrylate de 2-hydroxyéthyle	C ₅ H ₈ O ₃	Sigma	96%
Carbonate de potassium	K ₂ CO ₃	Fluka	Technique
Catalyseur de Grubbs de 2 ^{ème} génération	C ₄₆ H ₆₅ Cl ₂ N ₂ PRu	Sigma	-
Catalyseur d'Hoveyda-Grubbs de 2 ^{ème} génération	C ₃₁ H ₃₈ Cl ₂ N ₂ ORu	Sigma	97%
Chlorure d'ammonium	NH ₄ Cl	Sigma	> 99%
Chlorure de sodium	NaCl	Fluka	Technique
Chlorure de <i>tert</i> -butyldiméthylsilane (TBDMSCl)	C ₆ H ₁₅ ClSi	Acros	98%
Chlorure de thionyle	SOCl ₂	Fluka	> 99%
Iode	I ₂	Sigma	99,7%
Ether couronne 18C6	C ₁₂ H ₂₄ O ₆	Acros	99%
Fluorure de tétra- <i>n</i> -butylammonium (TBAF)	C ₁₆ H ₃₆ FN	Sigma	98%
Fullerène	C ₆₀	Mer	99,9%
Gallate de méthyle	C ₈ H ₈ O ₅	Sigma	> 98%

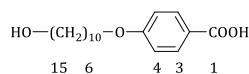
Hydruure de lithium et d'aluminium	LiAlH ₄	Sigma	> 97%
Hydroxyde de potassium	KOH	Fluka	Purum
Hydroxyde de sodium	NaOH	Carlo Erba	> 97%
Iodure de cuivre	CuI	Sigma	99,5%
Iodure de potassium	KI	Sigma	99%
N-(3-Diméthylaminopropyl)-N'-éthylcarbodiimide (EDC)	C ₈ H ₁₇ N ₃	Flua	> 97%
N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC)	C ₁₃ H ₂₂ N ₂	Fluka	> 99%
Palladium sur charbon actif (Pd/C 10%)	Pd/C	Fluka	-
(S)-(+)-1-bromo-2-méthylbutane	C ₅ H ₁₁ Br	Sigma	99%
Sulfate de magnésium	MgSO ₄	Fluka	Technique
Tetrafluoroborate de zinc hydraté	Zn(BF ₄) ₂ · 6-7H ₂ O	Sigma	-
tribromure de phosphore	PBr ₃	Fluka	> 98%
Triéthylamine	C ₆ H ₁₅ N	Acros	99%

Les solvants utilisés pour les extractions et les chromatographies sont de qualité technique et sont distillés à l'évaporateur rotatif avant utilisation. Le dichlorométhane, le toluène et le tétrahydrofurane secs utilisés pour les réactions sont distillés sur agent desséchant (CH₂Cl₂ : P₂O₅, Toluène : NaH et THF : K, benzophénone).

Solvants	Formules	Provenance	Qualité
Acétate d'éthyle	C ₄ H ₈ O ₂	Thommen Furler	-
Acétone	C ₃ H ₆ O	Thommen Furler	-
Butan-2-one	C ₄ H ₈ O	Thommen Furler	-
Chloroforme	CHCl ₃	Acros	p. a.
Chloroforme deutéré	CDCl ₃	CIL	99,8%
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	Thommen Furler	-
Dichlorométhane deutéré	CD ₂ Cl ₂	CIL	99,9%
Diéthyl Ether	C ₄ H ₁₀ O	Acros	p. a.
Ethanol	C ₂ H ₆ O	Acros	p. a.
Heptane	C ₇ H ₁₆	Acros	p. a.
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	Acros	p. a.
Méthanol	CH ₄ O	Thommen Furler	-
N,N-Diméthylformamide (DMF)	C ₃ H ₇ NO	Acros	p. a.
Tétrahydrofurane (THF)	C ₄ H ₈ O	VWR	100%
Toluène	C ₇ H ₈	Thommen Furler	-

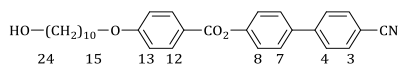
Les composés présentant un astérisque correspondent à des composés nouveaux.

IX.4. Modes opératoires

**8**

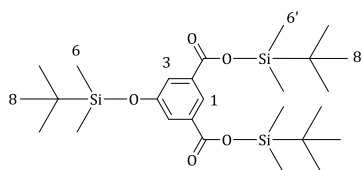
De l'hydroxyde de sodium 4N (150 mL) est ajouté à une solution d'acide 4-hydroxybenzoïque (53,87 g, 390,02 mmol) dans de l'éthanol (600 mL). A la solution à reflux est ajoutée au goutte à goutte une solution de 10-bromodécanol (73,55 g, 310,11 mmol) dans de l'éthanol (200 mL). Après 24 heures d'agitation, de l'acide chlorhydrique 3N (200 mL) est ajouté pour acidifier et l'ensemble est dilué avec de l'eau (1800 mL). Après filtration sur Büchner et recristallisation dans l'isopropanol (400 mL), le composé **8** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 57% (52,02 g, 176,70 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400MHz, CDCl₃) : 8,04 (d, 2H, H₃) ; 6,93 (d, 2H, H₄) ; 4,02 (t, 2H, H₆) ; 3,65 (t, 2H, H₁₅) ; 1,86-1,76 (m, 2H, H₇) ; 1,65-1,52 (m, 2H, H₁₄) ; 1,52-1,42 (m, 2H, H₈) ; 1,42-1,24 (m, 10H, H₉ à H₁₃).

**9**

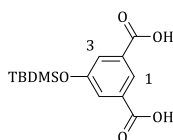
A une solution refroidie à 0°C du composé **8** (22,34 g, 75,89 mmol) et du 4-hydroxy-4'-cyanobiphényle (18,52 g, 94,83 mmol) dans du dichlorométhane sec (100 mL), sont ajoutés du DPTS (11,16 g, 37,93 mmol) et de la DCC (23,50 g, 113,89 mmol). Après agitation à température ambiante pendant une nuit, la phase organique est évaporée à sec et précipitée dans du MeOH glacé à deux reprises (dissous préalablement dans un minimum de CH₂Cl₂). Le composé **9** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 72% (25,92 g, 54,96 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400MHz, CDCl₃) : 8,16 (d, 2H, H₁₂) ; 7,74 (d, 2H, H₃) ; 7,69 (d, 2H, H₄) ; 7,64 (d, 2H, H₇) ; 7,33 (d, 2H, H₈) ; 6,99 (d, 2H, H₁₃) ; 4,06 (t, 2H, H₁₅) ; 3,65 (dt, 2H, H₂₄) ; 1,83 (q, 2H, H₁₆) ; 1,62-1,53 (m, 2H, H₂₃) ; 1,48 (q, 2H, H₁₇) ; 1,41-1,29 (m, 10H, H₁₈ à H₂₂).

**11**

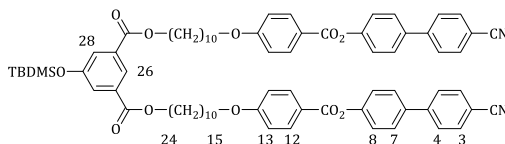
De l'acide 5-hydroxyisophtalique (10,00 g, 182,12 mmol), de la DMAP (pointe de spatule) et de la triéthylamine (22,90 mL, 164,73 mmol) sont dissous dans du dichlorométhane sec (350 mL). Du chlorure de *tert*-butyldiméthylsilane (27,31 g, 181,18 mmol) dissous dans du dichlorométhane sec (100 mL) est ajouté au goutte à goutte. Le mélange est agité à température ambiante pendant une nuit. La phase organique est lavée avec une solution saturée de chlorure de sodium. La phase aqueuse est extraite avec de l'heptane. Les phases organiques sont séchées sur MgSO₄ et évaporées à sec. Le composé **11** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 90% (25,81 g, 49,17 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400MHz, CDCl₃) : 8,27 (t, 1H, H₁) ; 7,70 (d, 2H, H₃) ; 1,03 (s, 18H, H_{8'}) ; 0,99 (s, 9H, H₈) ; 0,38 (s, 12H, H_{6'}) ; 0,23 (s, 6H, H₆).

**12**

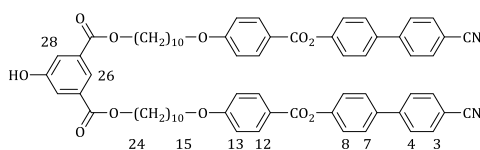
A une solution de THF (115 mL) du composé **11** (29,13 g, 55,49 mmol), sont ajoutés de l'acide acétique glacial (340 mL) et de l'eau déminéralisée (115 mL). La solution est agitée 3 heures à température ambiante puis versée dans 1000 mL d'eau déminéralisée. Le mélange est refroidi à 5°C et le précipité est filtré sur Büchner. Le composé **12** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 89% (14,65g, 49,43 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400MHz, CDCl₃) : 8,09 (s, 1H, H1) ; 7,45 (d, 2H, H3) ; 0,78 (s, 9H, H8) ; 0,02 (s, 6H, H6).

**13**

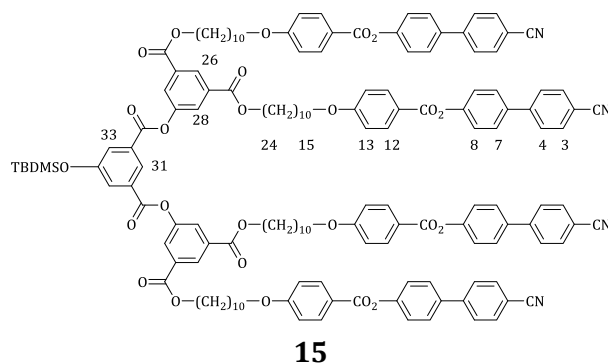
A une solution refroidie à 0°C des composés **9** (16,99 g, 36,03 mmol) et **12** (5,34 g, 18,01 mmol) dans du dichlorométhane sec (500 mL), sont ajoutés du DPTS (5,28 g, 18,00 mmol) et de la DCC (11,14 g, 53,99 mmol). Après agitation à température ambiante pendant une nuit, la phase organique est concentrée et purifiée par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 10/0,2). Le composé **13** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 90% (19,55 g, 16,24 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400MHz, CDCl₃) : 8,29 (t, 1H, H26) ; 8,16 (d, 4H, H12) ; 7,74 (d, 4H, H3) ; 7,69 (d, 4H, H4) ; 7,67 (d, 2H, H28) ; 7,64 (d, 4H, H7) ; 7,33 (d, 4H, H8) ; 6,98 (d, 4H, H13) ; 4,33 (t, 4H, H24) ; 4,05 (t, 4H, H15) ; 1,87-1,74 (m, 8H, H16 et H23) ; 1,53-1,41 (m, 8H, H17 et H22) ; 1,41-1,30 (m, 16H, H18 à H21) ; 1,00 (s, 9H, H32) ; 0,24 (s, 6H, H30).

**14**

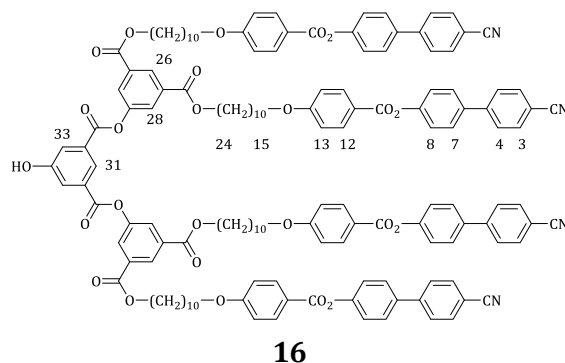
A une solution du composé **13** (14,81 g, 12,30 mmol) dissous dans du THF (350 mL) est ajouté du Zn(BF₄)₂ · 6-7H₂O (8,82 g, 36,90 mmol) dissous dans de l'eau (70 mL). Après agitation à 50°C pendant 20 heures, le THF est évaporé et le précipité est filtré sur Büchner, rincé abondamment à l'eau glacée et séché. Le composé **14** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 99% (13,29 g, 12,20 mmol).

RMN-¹H (δ en ppm, 400MHz, CDCl₃) : 8,25 (t, 1H, H26) ; 8,15 (d, 4H, H12) ; 7,74 (d, 4H, H3) ; 7,69 (d, 2H, H28) ; 7,69 (d, 4H, H4) ; 7,64 (d, 4H, H7) ; 7,33 (d, 4H, H8) ; 6,98 (d, 4H, H13) ; 6,00 (s, 1H, OH) ; 4,33 (t, 4H, H24) ; 4,05 (t, 4H, H15) ; 1,89-1,73 (m, 8H, H16 et H23) ; 1,52-1,41 (m, 8H, H17 et H22) ; 1,41-1,27 (m, 16H, H18 à H21).



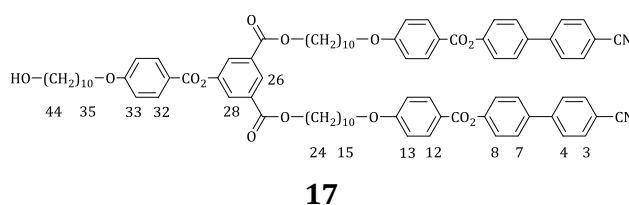
A une solution refroidie à 0°C des composés **14** (8,33 g, 7,65 mmol) et **12** (1,11 g, 3,75 mmol) dans du dichlorométhane sec (500 mL), sont ajoutés du DPTS (3,01 g, 10,22 mmol) et de la DCC (2,85 g, 13,81 mmol). Après agitation à température ambiante pendant une nuit, la phase organique est concentrée et purifiée par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 10/0,1 à 10/0,20). Le composé **15** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 94% (8,56 g, 3,51 mmol).

RMN-H¹ (δ en ppm, 400MHz, CDCl₃) : 8,64 (t, 1H, H31) ; 8,63 (t, 2H, H26) ; 8,15 (d, 8H, H12) ; 8,10 (d, 4H, H28) ; 7,92 (d, 2H, H33) ; 7,74 (d, 8H, H3) ; 7,68 (d, 8H, H4) ; 7,63 (d, 8H, H7) ; 7,32 (d, 8H, H8) ; 6,97 (d, 8H, H13) ; 4,36 (t, 8H, H24) ; 4,04 (t, 8H, H15) ; 1,86-1,75 (m, 16H, H16 et H23) ; 1,51-1,41 (m, 16H, H17 et H22) ; 1,41-1,30 (m, 32H, H18 à H21) ; 1,04 (s, 9H, H32) ; 0,31 (s, 6H, H35).



Au composé **15** (2,50 g, 1,02 mmol) dissous dans 250 mL de THF est ajouté du tétrafluoroborate de zinc hydraté (1,22 g, 5,10 mmol) dissous dans 50 mL d'eau déminéralisée. Après agitation à 55°C pendant 20 heures, le THF est évaporé et le précipité est filtré sur Büchner, rincé abondamment à l'eau glacée et séché. Le composé **16** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 99% (2,35 g, 1,01 mmol).

RMN-H¹ (δ en ppm, 400MHz, CDCl₃) : 8,63 (t, 2H, H26) ; 8,57 (t, 1H, H31) ; 8,15 (d, 8H, H12) ; 8,09 (d, 4H, H28) ; 7,94 (d, 2H, H33) ; 7,73 (d, 8H, H3) ; 7,68 (d, 8H, H4) ; 7,63 (d, 8H, H7) ; 7,32 (d, 8H, H8) ; 6,97 (d, 8H, H13) ; 4,36 (t, 8H, H24) ; 4,04 (t, 8H, H15) ; 1,84-1,74 (m, 16H, H23 et H16) ; 1,52-1,41 (m, 16H, H22 et H17) ; 1,41-1,29 (m, 32H, H18 à H21).



RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CDCl_3) : 8,55 (t, 1H, H26) ; 8,14 (d, 2H, H32) ; 8,13 (d, 4H, H12) ; 8,05 (d, 2H, H28) ; 7,76 (d, 4H, H3) ; 7,72 (d, 4H, H4) ; 7,67 (d, 4H, H7) ; 7,33 (d, 4H, H8) ; 7,00 (d, 2H, H33) ; 6,99 (d, 4H, H13) ; 4,35 (t, 4H, H24) ; 4,05 (t, 2H, H35) ; 4,05 (t, 4H, H15) ; 3,59 (dt, 2H, H44) ; 1,86-1,74 (m, 10H, H16, H23 et H36) ; 1,54-1,51 (m, 2H, H43) ; 1,51-1,41 (m, 10H, H17, H22 et H37) ; 1,41-1,29 (m, 26H, H18 à H21 et H38 à H42).

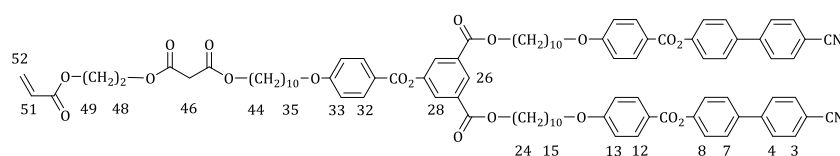


RMN-¹H (**δ en ppm, 400MHz, CDCl₃**) : 8,55 (t, 1H, H26) ; 8,14 (d, 2H, H32) ; 8,13 (d, 4H, H12) ; 8,04 (d, 2H, H28) ; 7,76 (d, 4H, H3) ; 7,72 (d, 4H, H4) ; 7,68 (d, 4H, H7) ; 7,32 (d, 4H, H8) ; 7,00 (d, 2H, H33) ; 6,99 (d, 4H, H13) ; 4,34 (t, 4H, H24) ; 4,19 (t, 2H, H44) ; 4,05 (t, 2H, H35) ; 4,04 (t, 4H, H15) ; 3,43 (s, 2H, H46) ; 1,86-1,74 (m, 10H, H16, H23 et H36) ; 1,68-1,64 (m, 2H, H43) ; 1,51-1,41 (m, 10H, H17, H22 et H37) ; 1,41-1,29 (m, 26H, H18 à H21 et H38 à H42).



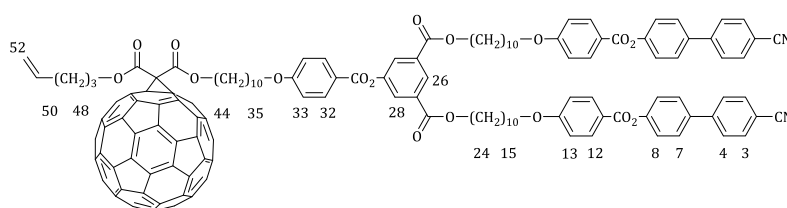
RMN-H¹ (δ en ppm, 400MHz, CD₂Cl₂) : 8,55 (t, 1H, H26) ; 8,13 (d, 2H, H32) ; 8,12 (d, 4H, H12) ; 8,04 (d, 2H, H28) ; 7,75 (d, 4H, H3) ; 7,73 (d, 4H, H4) ; 7,67 (d, 4H, H7) ; 7,32 (d, 4H, H8) ; 7,00 (d, 2H, H33) ; 6,99 (d, 4H, H13) ; 5,80 (ddt, 1H, H51, ³J_{trans} = 16,92 Hz ; ³J_{cis} = 10,19 Hz ; ³J = 6,65 Hz) ; 5,04 (ddt, 1H, H52_{cis}, ³J_{trans} = 17,12 Hz ; ²J_{gem} = 1,94 Hz ; ⁴J = 1,60 Hz) ; 4,99 (ddt, 1H, H52_{trans}, ³J_{cis} = 10,19 Hz ; ²J_{gem} = 1,96 Hz ; ⁴J = 1,24 Hz) ; 4,34 (t, 4H, H24) ; 4,12 (t, 2H, H48) ; 4,11 (t, 2H, H44) ; 4,05 (t, 2H, H35) ; 4,04 (t, 4H, H15) ; 3,34

(s, 2H, H46) ; 2,12 (q, 2H, H50) ; 1,85-1,69 (m, 12H, H16, H23, H36 et H49) ; 1,64-1,60 (m, 2H, H43) ; 1,51-1,41 (m, 10H, H17, H22 et H37) ; 1,41-1,29 (m, 26H, H18 à H21 et H38 à H42). **RMN- C^{13} (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2)** : 167,02 (C45/47) ; 167,00 (C45/47) ; 165,34 (C25) ; 165,11 (C10) ; 164,88 (C30) ; 164,35 (C34) ; 164,16 (C14) ; 152,07 (C9) ; 151,60 (C29) ; 145,08 (C5) ; 137,93 (C51) ; 137,09 (C6) ; 133,06 (C3) ; 132,87 (C27) ; 132,68 (C32) ; 132,58 (C12) ; 128,69 (C7) ; 128,06 (C4) ; 127,92 (C26) ; 127,51 (C28) ; 122,96 (C8) ; 121,64 (C11) ; 121,17 (C31) ; 119,21 (C1) ; 115,42 (C52) ; 114,82 (C33) ; 114,74 (C13) ; 111,41 (C2) ; 68,88 (C35) ; 68,84 (C15) ; 66,15 (C24) ; 65,94 (C44) ; 65,14 (C48) ; 42,04 (C46) ; 30,28 (CH₂) ; 29,86 (CH₂) ; 29,83 (CH₂) ; 29,71 (CH₂) ; 29,63 (CH₂) ; 29,58 (CH₂) ; 29,48 (CH₂) ; 29,02 (CH₂) ; 28,87 (CH₂) ; 28,07 (CH₂) ; 26,37 (CH₂) ; 26,32 (CH₂) ; 26,18 (CH₂). **MS (ESI(+))** : 1541,9 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour $C_{93}H_{102}N_2O_{17}$ (1519,83 g/mol)** : C 73,50 ; H 6,76 ; N 1,84 ; trouvé : C 73,38 ; H 6,81 ; N 1,91.

**20***

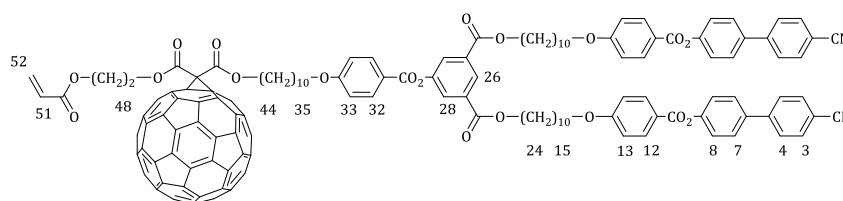
A une solution de **18** (0,60 g, $4,13 \cdot 10^{-1}$ mmol), d'acrylate de 2-hydroxyéthyle ($1,44 \cdot 10^{-1}$ g, 1,24 mmol), de DPTS (0,12 g, 0,41 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy dans du CH_2Cl_2 sec (50 ml) refroidie à 0°C, est ajoutée de la DCC (0,17 g, 0,82 mmol). Après agitation à température ambiante pendant 20 heures, la phase organique est concentrée et purifiée par CC (éluant : CH_2Cl_2 /AcOEt 10/0 à 10/0,2). Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **20** est obtenu avec un rendement de 71% ($4,53 \cdot 10^{-1}$ g, $2,92 \cdot 10^{-1}$ mmol).

RMN- H^1 (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 8,55 (t, 1H, H26) ; 8,13 (d, 2H, H32) ; 8,12 (d, 4H, H12) ; 8,04 (d, 2H, H28) ; 7,76 (d, 4H, H3) ; 7,72 (d, 4H, H4) ; 7,66 (d, 4H, H7) ; 7,32 (d, 4H, H8) ; 6,99 (d, 2H, H33) ; 6,98 (d, 4H, H13) ; 6,39 (dd, 1H, H52_{cis}, $^3J_{trans} = 17,31$ Hz ; $^2J_{gem} = 1,33$ Hz) ; 6,11 (dd, 1H, H51, $^3J_{trans} = 17,30$ Hz ; $^3J_{cis} = 10,43$ Hz) ; 5,84 (dd, 1H, H52_{trans}, $^3J_{cis} = 10,45$ Hz ; $^2J_{gem} = 1,34$ Hz) ; 4,32 (m, 8H, H24, H48, H49) ; 4,09 (t, 2H, H44) ; 4,05 (t, 2H, H35) ; 4,04 (t, 4H, H15) ; 3,37 (s, 2H, H46) ; 1,86-1,74 (m, 10H, H16, H23 et H36) ; 1,64-1,60 (m, 2H, H43) ; 1,51-1,41 (m, 10H, H17, H22 et H37) ; 1,41-1,29 (m, 26H, H18 à H21 et H38 à H42). **RMN- C^{13} (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2)** : 166,84 (C45/47) ; 166,73 (C45/47) ; 166,05 (C50) ; 165,34 (C25) ; 165,11 (C10) ; 164,88 (C30) ; 164,35 (C34) ; 164,16 (C14) ; 152,08 (C9) ; 151,61 (C29) ; 145,07 (C5) ; 137,08 (C6) ; 133,06 (C3) ; 132,87 (C27) ; 132,68 (C32) ; 132,58 (C12) ; 131,52 (C52) ; 128,68 (C7) ; 128,36 (C51) ; 128,05 (C4) ; 127,93 (C26) ; 127,52 (C28) ; 122,96 (C8) ; 121,64 (C11) ; 121,18 (C31) ; 119,21 (C1) ; 114,82 (C33) ; 114,74 (C13) ; 111,41 (C2) ; 68,88 (C35) ; 68,84 (C15) ; 66,15 (C24) ; 66,04 (C44) ; 63,41 (C48) ; 62,37 (C49) ; 41,79 (C46) ; 29,85 (CH₂) ; 29,82 (CH₂) ; 29,70 (CH₂) ; 29,62 (CH₂) ; 29,56 (CH₂) ; 29,47 (CH₂) ; 29,01 (CH₂) ; 28,82 (CH₂) ; 26,36 (CH₂) ; 26,32 (CH₂) ; 26,14 (CH₂). **MS (ESI(+))** : 1572,8 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour $C_{93}H_{100}N_2O_{19}$ (1549,79 g/mol)** : C 72,07 ; H 6,50 ; N 1,81 ; trouvé : C 72,14 ; H 6,43 ; N 1,76.

**21***

Une solution de **19** ($7,25 \cdot 10^{-1}$ g, $4,77 \cdot 10^{-1}$ mmol) et de C_{60} (1,03 g, 1,43 mmol) dans du toluène sec (500 ml) est agitée jusqu'à dissolution complète. De I_2 (0,12 g, $4,73 \cdot 10^{-1}$ mmol) puis de la DBU ($1,44 \cdot 10^{-1}$ g, 0,95 mmol) sont alors ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant 4 heures, puis filtré sur une fine couche de SiO_2 (EtOAc) et évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène), par CC (éluant : CH_2Cl_2), dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **21** est obtenu sous la forme d'un solide brun avec un rendement de 59% ($6,34 \cdot 10^{-1}$ g, $2,83 \cdot 10^{-1}$ mmol).

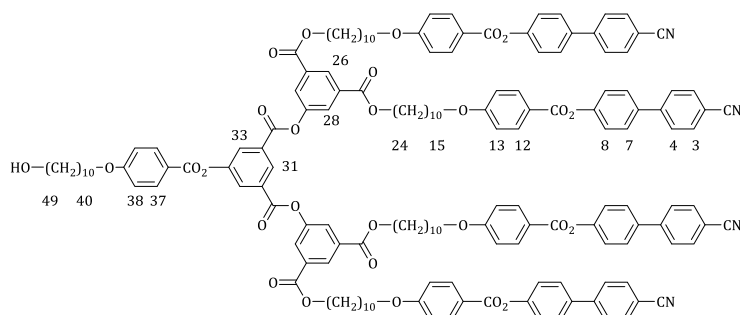
RMN- H^1 (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 8,56 (t, 1H, H26) ; 8,13 (d, 2H, H32) ; 8,12 (d, 4H, H12) ; 8,05 (d, 2H, H28) ; 7,75 (d, 4H, H3) ; 7,73 (d, 4H, H4) ; 7,67 (d, 4H, H7) ; 7,32 (d, 4H, H8) ; 7,00 (d, 2H, H33) ; 6,99 (d, 4H, H13) ; 5,87 (ddt, 1H, H51, $^3J_{trans} = 17,09$ Hz ; $^3J_{cis} = 10,27$ Hz ; $^3J = 6,65$ Hz) ; 5,12 (ddt, 1H, H52_{cis}, $^3J_{trans} = 17,14$ Hz ; $^2J_{gem} = 1,73$ Hz ; $^4J = 1,67$ Hz) ; 5,03 (ddt, 1H, H52_{trans}, $^3J_{cis} = 10,20$ Hz ; $^2J_{gem} = 1,86$ Hz ; $^4J = 1,19$ Hz) ; 4,49 (t, 4H, H44 et H48) ; 4,35 (t, 4H, H24) ; 4,05 (t, 2H, H35) ; 4,04 (t, 4H, H15) ; 2,25 (q, 2H, H50) ; 1,94 (m, 2H, H49) ; 1,85-1,69 (m, 12H, H16, H23, H36 et H43) ; 1,51-1,41 (m, 10H, H17, H22 et H37) ; 1,41-1,29 (m, 26H, H18 à H21 et H38 à H42). **RMN- C^{13} (δ en ppm, 100MHz, CD_2Cl_2)** : 165,36 (C25) ; 165,10 (C10) ; 164,87 (C30) ; 164,39 (C34) ; 164,21 (C14) ; 163,91 (C45/C47) ; 163,86 (C45/47) ; 152,15 (C9) ; 151,67 (C29) ; 146,07 (Cq) ; 145,93 (Cq) ; 145,65 (Cq) ; 145,57 (Cq) ; 145,25 (Cq) ; 145,12 (C5) ; 145,07 (C5) ; 144,99 (Cq) ; 144,27 (Cq) ; 144,25 (Cq) ; 143,48(Cq) ; 143,40(Cq) ; 143,36 (Cq) ; 142,59 (Cq) ; 142,28 (Cq) ; 141,34 (Cq) ; 139,46 (Cq) ; 139,32 (Cq) ; 137,69 (C51) ; 137,10 (C6) ; 133,08 (C3) ; 132,93 (C27) ; 132,76 (C32) ; 132,62 (C12) ; 128,70 (C7) ; 128,08 (C4) ; 127,98 (C26) ; 127,54 (C28) ; 122,98 (C8) ; 121,67 (C11) ; 121,22 (C31) ; 119,20 (C1) ; 115,86 (C52) ; 114,87 (C33) ; 114,77 (C13) ; 111,44 (C2) ; 72,27 (C46) ; 68,92 (C35) ; 68,90 (C15) ; 67,91 (C44) ; 67,14 (C48) ; 66,18 (C24) ; 30,41 (CH_2) ; 30,10 (CH_2) ; 29,94 (CH_2) ; 29,88 (CH_2) ; 29,84 (CH_2) ; 29,77 (CH_2) ; 29,73 (CH_2) ; 29,65 (CH_2) ; 29,61 (CH_2) ; 29,50 (CH_2) ; 29,07 (CH_2) ; 29,02 (CH_2) ; 28,18 (CH_2) ; 26,45 (CH_2) ; 26,39 (CH_2) ; 26,34 (CH_2). **MS (MALDI(+))** : 2259,7 $[M+Na]^+$. **Anal. Calc. pour $C_{153}H_{100}N_2O_{17}$ (2238,48 g/mol)** : C 82,10 ; H 4,50 ; N 1,25 ; trouvé : C 81,60 ; H 4,58 ; N 1,13.

**22***

Une solution de **20** ($2,24 \cdot 10^{-1}$ g, $1,45 \cdot 10^{-1}$ mmol) et de C_{60} (0,21 g, 0,29 mmol) dans du toluène sec (150 ml) est agitée jusqu'à dissolution complète. De I_2 ($0,36 \cdot 10^{-1}$ g, 0,14 mmol) puis de la DBU ($0,44 \cdot 10^{-1}$ g, 0,29 mmol) sont alors ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant 4 heures, puis filtré sur une fine couche de SiO_2 (EtOAc) et évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène), par CC (éluant : CH_2Cl_2 /AcOEt 10/0 à 10/0,2), dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **22** est obtenu sous la forme d'un solide brun avec un rendement de 62% ($2,05 \cdot 10^{-1}$ g, 0,09 mmol).

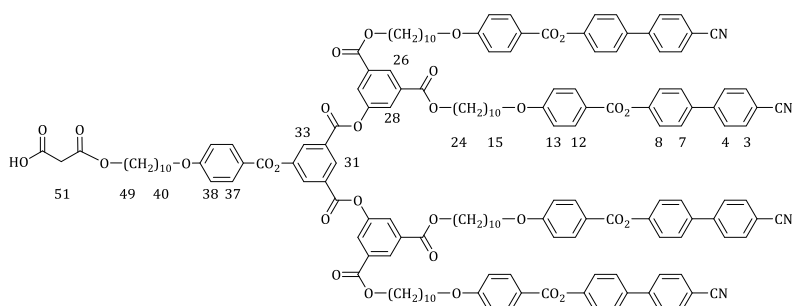
RMN- H^1 (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 8,54 (t, 1H, H26) ; 8,12 (d, 2H, H32) ; 8,11 (d, 4H, H12) ; 8,04 (d, 2H, H28) ; 7,75 (d, 4H, H3) ; 7,73 (d, 4H, H4) ; 7,66 (d, 4H, H7) ; 7,31 (d, 4H, H8) ; 6,99 (d, 2H, H33) ; 6,98 (d, 4H, H13) ; 6,40 (dd, 1H, H52_{cis}, $^3J_{trans} = 17,30$ Hz ; $^2J_{gem} = 1,41$ Hz) ; 6,11 (dd, 1H, H51, $^3J_{trans} = 17,33$ Hz ; $^3J_{cis} = 10,45$ Hz) ; 5,84 (dd, 1H, H52_{trans}, $^3J_{cis} = 10,45$ Hz ; $^2J_{gem} = 1,43$ Hz) ; 4,72 (m, 2H, H48) ; 4,52 (m, 2H, H49) ; 4,47 (t, 2H, H44) ; 4,33 (t, 4H, H24) ; 4,03 (t, 4H, H15) ; 4,02 (t, 2H, H35) ; 1,86-1,74 (m, 10H, H16, H23 et H36) ; 1,64-1,60 (m, 2H, H43) ; 1,51-1,41 (m, 10H, H17, H22 et H37) ; 1,41-1,29 (m, 26H, H18 à H21 et H38 à H42). **RMN- C^{13} (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2)** : 166,01 (C50) ; 165,35 (C25) ; 165,12 (C10) ;

164,88 (C30) ; 164,36 (C34) ; 164,18 (C14) ; 163,82 (C45/47) ; 163,71 (C45/47) ; 152,09 (C9) ; 151,62 (C29) ; 145,84 (Cq) ; 145,78 (Cq) ; 145,64 (Cq) ; 145,56 (Cq) ; 145,53 (Cq) ; 145,52 (Cq) ; 145,26 (Cq) ; 145,10 (Cq) ; 145,07 (C5) ; 145,04 (C5) ; 144,99 (Cq) ; 144,24 (Cq) ; 143,46 (Cq) ; 143,39 (Cq) ; 143,36 (Cq) ; 142,58 (Cq) ; 142,30 (Cq) ; 142,25 (Cq) ; 141,34 (Cq) ; 139,40 (Cq) ; 139,37 (Cq) ; 137,10 (C6) ; 133,08 (C3) ; 132,90 (C27) ; 132,73 (C32) ; 132,60 (C12) ; 131,84 (C52) ; 128,70 (C7) ; 128,22 (C51) ; 128,07 (C4) ; 127,96 (C26) ; 127,53 (C28) ; 122,97 (C8) ; 121,67 (C11) ; 121,22 (C31) ; 119,21 (C1) ; 114,87 (C33) ; 114,77 (C13) ; 111,44 (C2) ; 72,03 (C46) ; 68,90 (C35) ; 68,87 (C15) ; 67,99 (C44) ; 66,17 (C24) ; 65,17 (C48) ; 62,30 (C49) ; 30,10 (CH₂) ; 29,93 (CH₂) ; 29,87 (CH₂) ; 29,84 (CH₂) ; 29,76 (CH₂) ; 29,72 (CH₂) ; 29,64 (CH₂) ; 29,59 (CH₂) ; 29,50 (CH₂) ; 29,05 (CH₂) ; 28,97 (CH₂) ; 26,41 (CH₂) ; 26,38 (CH₂) ; 26,34 (CH₂). **MS (MALDI(+))** : 2289,64 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour C₁₅₃H₉₈N₂O₁₉ (2268,46 g/mol)** : C 81,01 ; H 4,35 ; N 1,23 ; trouvé : C 81,26 ; H 4,49 ; N 1,05.

**23**

A une solution refroidie à 0°C des composés **16** (8,44 g, 3,63 mmol) et **8** (1,07 g, 3,63 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (500 mL), sont ajoutés du DPTS (1,07 g, 3,63 mmol) et de la DCC (1,13 g, 5,48 mmol). Après agitation à température ambiante pendant une nuit, la phase organique est concentrée et purifiée par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 10/0,2 à 10/0,3). Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH₂Cl₂ puis précipité dans du MeOH. Le composé **23** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 79% (7,44 g, 2,86 mmol).

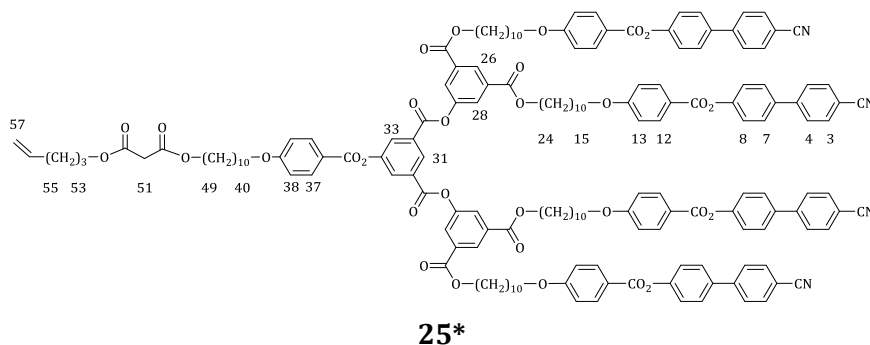
RMN-H¹ (δ en ppm, 400MHz, CDCl₃) : 8,93 (t, 1H, H31) ; 8,64 (t, 2H, H26) ; 8,35 (d, 2H, H33) ; 8,14 (d, 10H, H12 et H37) ; 8,11 (d, 4H, H28) ; 7,74 (d, 8H, H3) ; 7,69 (d, 8H, H4) ; 7,63 (d, 8H, H7) ; 7,32 (d, 8H, H8) ; 6,97 (d, 10H, H13 et H38) ; 4,36 (t, 8H, H24) ; 4,03 (t, 10H, H15 et H40) ; 3,65 (q, 2H, H49) ; 1,84-1,75 (m, 18H, H16, H23 et H41) ; 1,52-1,40 (m, 20H, H17, H22, H42 et H48) ; 1,41-1,26 (m, 42H, H18 à H21 et H43 à H47).

**24**

Une solution de **23** (0,58 g, 2,23·10⁻¹ mmol) et d'acide de Meldrum (0,32 g, 2,22 mmol) dans du toluène sec (50 ml) est agitée à 65 °C durant 24 heures. Après avoir évaporé le toluène, le résidu solide est dissous

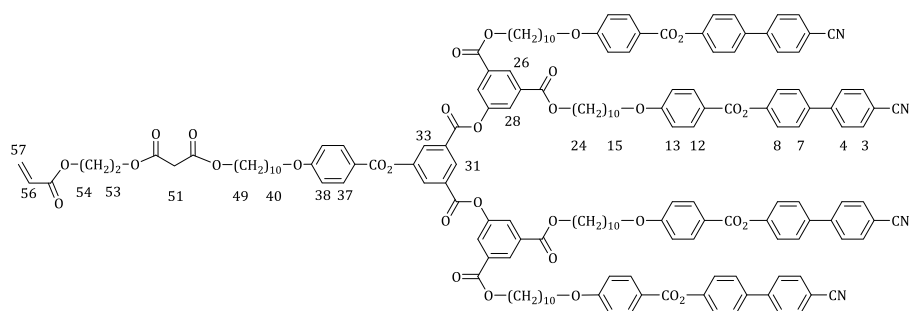
dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **24** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 98% (0,59 g, $2,19 \cdot 10^{-1}$ mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CDCl_3) : 8,92 (t, 1H, H31) ; 8,59 (t, 2H, H26) ; 8,35 (d, 2H, H33) ; 8,16 (d, 2H, H37) ; 8,12 (d, 8H, H12) ; 8,11 (d, 4H, H28) ; 7,74 (d, 8H, H3) ; 7,72 (d, 8H, H4) ; 7,66 (d, 8H, H7) ; 7,32 (d, 8H, H8) ; 7,01 (d, 2H, H38) ; 6,98 (d, 8H, H13) ; 4,35 (t, 8H, H24) ; 4,18 (t, 2H, H49) ; 4,03 (10H, H15 et H40) ; 3,42 (s, 2H, H51) ; 1,84-1,75 (m, 20H, H16, H23, H41 et H48) ; 1,52-1,40 (m, 18H, H17, H22 et H42) ; 1,41-1,26 (m, 42H, H18 à H21 et H43 à H47).



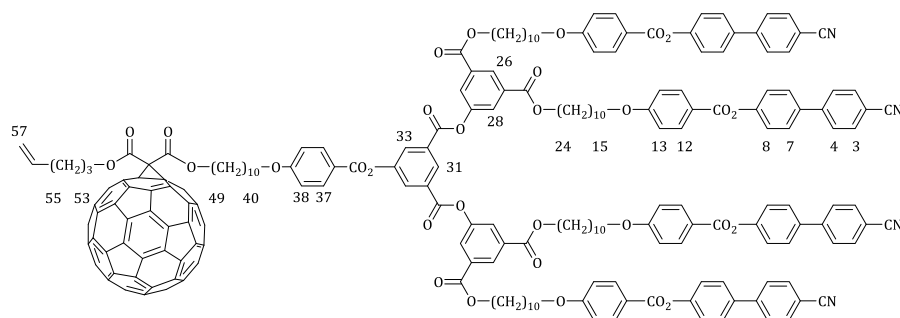
A une solution de **24** (1,00 g, $3,72 \cdot 10^{-1}$ mmol), de 4-pentène-1-ol (0,16 g, 1,86 mmol), de DPTS (0,11 g, 0,37 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy dans du CH_2Cl_2 sec (50 ml) refroidie à 0°C , est ajoutée de la DCC (0,23 g, 1,11 mmol). Après agitation à température ambiante pendant 20 heures, la phase organique est concentrée et purifiée par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10/0 à 10/0,4). Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **25** est obtenu avec un rendement de 77% ($7,94 \cdot 10^{-1}$ g, $2,88 \cdot 10^{-1}$ mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 8,93 (t, 1H, H31) ; 8,60 (t, 2H, H26) ; 8,37 (d, 2H, H33) ; 8,17 (d, 2H, H37) ; 8,13 (d, 8H, H12) ; 8,11 (d, 4H, H28) ; 7,74 (d, 8H, H3) ; 7,72 (d, 8H, H4) ; 7,67 (d, 8H, H7) ; 7,32 (d, 8H, H8) ; 7,01 (d, 2H, H38) ; 6,98 (d, 8H, H13) ; 5,82 (ddt, 1H, H56, $^3J_{\text{trans}} = 16,96$ Hz ; $^3J_{\text{cis}} = 10,25$ Hz ; $^3J = 6,79$ Hz) ; 5,45 (d, 1H, H57_{cis}, $^3J_{\text{trans}} = 17,03$ Hz) ; 4,99 (d, 1H, H57_{trans}, $^3J_{\text{cis}} = 10,87$ Hz) ; 4,35 (t, 8H, H24) ; 4,12 (q, 4H, H49 et H53) ; 4,03 (m, 10H, H15 et H40) ; 3,35 (s, 2H, H51) ; 2,14 (q, 2H, H55) ; 1,84-1,75 (m, 20H, H16, H23, H41 et H54) ; 1,63 (m, 2H, H48) ; 1,52-1,40 (m, 18H, H17, H22 et H42) ; 1,41-1,26 (m, 42H, H18 à H21 et H43 à H47). **RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100MHz, CD_2Cl_2)** : 167,01 (C50/52) ; 166,99 (C50/52) ; 165,15 (C10/25) ; 165,07 (C10/25) ; 164,75 (C35) ; 164,52 (C39) ; 164,13 (C14) ; 163,55 (C30) ; 152,14 (C34) ; 152,06 (C9) ; 151,06 (C29) ; 145,03 (C5) ; 137,92 (C56) ; 137,04 (C6) ; 133,11 (C27) ; 133,05 (C3) ; 132,79 (C32) ; 132,57 (C12) ; 131,58 (C37) ; 129,32 (C33) ; 129,17 (C31) ; 128,66 (C7) ; 128,46 (C26) ; 128,03 (C4) ; 127,22 (C28) ; 122,94 (C8) ; 121,63 (C11) ; 120,80 (C36) ; 119,19 (C1) ; 115,42 (C57) ; 114,90 (C38) ; 114,72 (C13) ; 111,40 (C2) ; 68,91 (C40) ; 68,82 (C15) ; 66,25 (C24) ; 65,93 (C49) ; 65,13 (C53) ; 42,02 (C51) ; 30,26 (CH_2) ; 29,85 (CH_2) ; 29,82 (CH_2) ; 29,71 (CH_2) ; 29,62 (CH_2) ; 29,57 (CH_2) ; 29,47 (CH_2) ; 29,01 (CH_2) ; 28,86 (CH_2) ; 28,06 (CH_2) ; 26,36 (CH_2) ; 26,33 (CH_2) ; 26,16 (CH_2). **MS (MALDI(+))** : 2776,20 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **Anal. Calc. pour $\text{C}_{169}\text{H}_{172}\text{N}_4\text{O}_{31}$ (2755,23 g/mol)** : C 73,67 ; H 6,29 ; N 2,03 ; trouvé : C 73,87 ; H 6,24 ; N 1,90.

**26***

A une solution de **24** (1,00 g, $3,72 \cdot 10^{-1}$ mmol), d'acrylate de 2-hydroxyéthyle (0,22 g, 1,86 mmol), de DPTS (0,11 g, 0,37 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy dans du CH₂Cl₂ sec (50 ml) refroidie à 0°C, est ajoutée de la DCC (0,23 g, 1,11 mmol). Après agitation à température ambiante pendant 20 heures, la phase organique est concentrée et purifiée par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 10/0 à 10/0,4). Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH₂Cl₂ puis précipité dans du MeOH. Le composé **26** est obtenu avec un rendement de 67% ($6,92 \cdot 10^{-1}$ g, $2,48 \cdot 10^{-1}$ mmol).

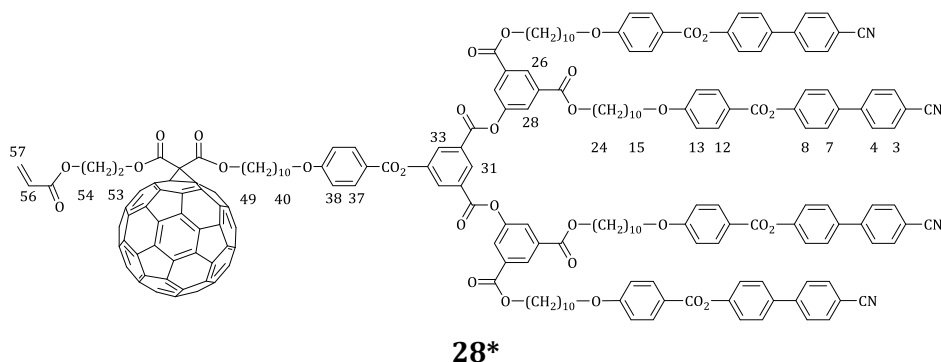
RMN-H¹ (δ en ppm, 400MHz, CD₂Cl₂) : 8,92 (t, 1H, H31) ; 8,59 (t, 2H, H26) ; 8,35 (d, 2H, H33) ; 8,17 (d, 2H, H37) ; 8,12 (d, 8H, H12) ; 8,11 (d, 4H, H28) ; 7,74 (d, 8H, H3) ; 7,72 (d, 8H, H4) ; 7,67 (d, 8H, H7) ; 7,32 (d, 8H, H8) ; 7,01 (d, 2H, H38) ; 6,98 (d, 8H, H13) ; 6,40 (dd, 1H, H57_{cis}, ³J_{trans} = 17,33 Hz ; ²J_{gem} = 1,47 Hz) ; 6,13 (dd, 1H, H56, ³J_{trans} = 17,31 Hz ; ³J_{cis} = 10,45 Hz) ; 5,86 (dd, 1H, H57_{trans}, ³J_{cis} = 10,42 Hz ; ²J_{gem} = 1,46 Hz) ; 4,35 (m, 12H, H24, H53 et H54) ; 4,11 (t, 2H, H49) ; 4,03 (10H, H15 et H40) ; 3,38 (s, 2H, H51) ; 1,84-1,75 (m, 18H, H16, H23 et H41) ; 1,63 (m, 2H, H48) ; 1,52-1,40 (m, 18H, H17, H22 et H42) ; 1,41-1,26 (m, 42H, H18 à H21 et H43 à H47). **RMN-C¹³ (δ en ppm, 100MHz, CD₂Cl₂)** : 166,83 (C50/52) ; 166,73 (C50/52) ; 166,04 (C55) ; 165,17 (C10/25) ; 165,15 (C10/25) ; 164,75 (C35) ; 164,52 (C39) ; 164,14 (C14) ; 163,54 (C30) ; 152,14 (C34) ; 152,06 (C9) ; 151,07 (C29) ; 145,01 (C5) ; 137,01 (C6) ; 133,10 (C27) ; 133,03 (C3) ; 132,80 (C32) ; 132,57 (C12) ; 131,57 (C37) ; 131,51 (C57) ; 129,31 (C33) ; 129,15 (C31) ; 128,65 (C7) ; 128,46 (C26) ; 128,34 (C56) ; 128,01 (C4) ; 127,23 (C28) ; 122,93 (C8) ; 121,63 (C11) ; 120,81 (C36) ; 119,18 (C1) ; 114,91 (C38) ; 114,74 (C13) ; 111,38 (C2) ; 68,91 (C40) ; 68,82 (C15) ; 66,25 (C24) ; 66,03 (C49) ; 63,40 (C53) ; 62,37 (C54) ; 41,78 (C51) ; 30,09 (CH₂) ; 29,94 (CH₂) ; 29,86 (CH₂) ; 29,71 (CH₂) ; 29,66 (CH₂) ; 29,63 (CH₂) ; 29,56 (CH₂) ; 29,48 (CH₂) ; 29,05 (CH₂) ; 29,02 (CH₂) ; 28,83 (CH₂) ; 26,39 (CH₂) ; 26,36 (CH₂) ; 26,33 (CH₂) ; 26,16 (CH₂) ; 26,14 (CH₂). **MS (MALDI(+))** : 2807,17 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour C₁₆₉H₁₇₀N₄O₃₃ (2785,17 g/mol)** : C 72,88 ; H 6,15 ; N 2,01 ; trouvé : C 72,79 ; H 6,22 ; N 2,02.

**27***

Une solution de **25** (0,30 g, $1,09 \cdot 10^{-1}$ mmol) et de C₆₀ (0,23 g, 0,32 mmol) dans du toluène sec (300 ml) est agitée jusqu'à dissolution complète. De l'I₂ (0,03 g, 0,12 mmol) puis de la DBU ($0,33 \cdot 10^{-1}$ g, 0,22 mmol) sont alors ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant 4 heures, puis filtré

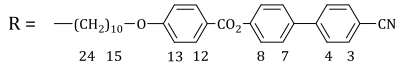
sur une fine couche de SiO₂ (EtOAc) et évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène), par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 10/0 à 10/0,2), dissous dans un minimum de CH₂Cl₂ puis précipité dans du MeOH. Le composé **27** est obtenu sous la forme d'un solide brun avec un rendement de 24% (0,92·10⁻¹ g, 0,26·10⁻¹ mmol).

RMN-H¹ (δ en ppm, 400MHz, CD₂Cl₂) : 8,92 (s, 1H, H31) ; 8,59 (s, 2H, H26) ; 8,35 (s, 2H, H33) ; 8,15 (d, 2H, H37) ; 8,12 (d, 8H, H12) ; 8,11 (d, 4H, H28) ; 7,74 (d, 8H, H3) ; 7,72 (d, 8H, H4) ; 7,67 (d, 8H, H7) ; 7,31 (d, 8H, H8) ; 7,00 (d, 2H, H38) ; 6,98 (d, 8H, H13) ; 5,86 (ddt, 1H, H56, ³J_{trans} = 17,14 Hz ; ³J_{cis} = 10,35 Hz ; ³J = 6,64 Hz) ; 5,08 (d, 1H, H57_{cis}, ³J_{trans} = 17,04 Hz) ; 5,03 (d, 1H, H57_{trans}, ³J_{cis} = 10,14 Hz) ; 4,48 (t, 4H, H49 et H53) ; 4,34 (t, 8H, H24) ; 4,02 (m, 10H, H15 et H40) ; 2,24 (q, 2H, H55) ; 1,94 (q, 2H, H54) ; 1,84-1,75 (m, 20H, H16, H23, H41 et H48) ; 1,52-1,40 (m, 18H, H17, H22 et H42) ; 1,41-1,26 (m, 42H, H18 à H21 et H43 à H47). **RMN-C¹³ (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂)** : 165,13 (C10/25) ; 165,06 (C10/25) ; 164,74 (C35) ; 164,51 (C39) ; 164,12 (C14) ; 163,88 (C50/52) ; 163,82 (C50/52) ; 163,54 (C30) ; 152,12 (C34) ; 152,05 (C9) ; 151,05 (C29) ; 145,99 (Cq) ; 145,82 (Cq) ; 145,55 (Cq) ; 145,51 (Cq) ; 145,47 (Cq) ; 145,45 (Cq) ; 145,16 (Cq) ; 145,03 (C5) ; 144,98 (Cq) ; 144,90 (Cq) ; 144,18 (Cq) ; 144,16 (Cq) ; 143,39 (Cq) ; 143,31 (Cq) ; 143,27 (Cq) ; 142,51 (Cq) ; 142,49 (Cq) ; 142,22 (Cq) ; 141,27 (Cq) ; 139,44 (Cq) ; 139,21 (Cq) ; 137,65 (C56) ; 137,04 (C6) ; 133,11 (C27) ; 133,04 (C3) ; 132,85 (C32) ; 132,56 (C12) ; 131,58 (C37) ; 129,34 (C33) ; 129,22 (C31) ; 128,66 (C7) ; 128,48 (C26) ; 128,02 (C4) ; 127,26 (C28) ; 122,94 (C8) ; 121,62 (C11) ; 120,82 (C36) ; 119,19 (C1) ; 115,82 (C57) ; 114,94 (C38) ; 114,72 (C13) ; 111,40 (C2) ; 72,17 (C51) ; 68,88 (C40) ; 68,82 (C15) ; 67,84 (C49) ; 67,09 (C53) ; 66,25 (C24) ; 30,38 (CH₂) ; 30,08 (CH₂) ; 29,90 (CH₂) ; 29,86 (CH₂) ; 29,83 (CH₂) ; 29,71 (CH₂) ; 29,63 (CH₂) ; 29,56 (CH₂) ; 29,47 (CH₂) ; 29,01 (CH₂) ; 28,98 (CH₂) ; 28,13 (CH₂) ; 26,42 (CH₂) ; 26,36 (CH₂) ; 26,32 (CH₂). **MS (MALDI(+))** : 3494,19 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour C₂₂₉H₁₇₀N₄O₃₁ (3473,87 g/mol)** : C 79,18 ; H 4,93 ; N 1,61 ; trouvé : C 79,02 ; H 4,68 ; N 1,57.



Une solution de **26** (0,30 g, 1,08·10⁻¹ mmol) et de C₆₀ (0,23 g, 0,32 mmol) dans du toluène sec (300 ml) est agitée jusqu'à dissolution complète. De l'I₂ (0,03 g, 0,12 mmol) puis de la DBU (0,33·10⁻¹ g, 0,22 mmol) sont alors ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant 4 heures, puis filtré sur une fine couche de SiO₂ (EtOAc) et évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène), par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 10/0 à 10/0,2), dissous dans un minimum de CH₂Cl₂ puis précipité dans du MeOH. Le composé **28** est obtenu sous la forme d'un solide brun avec un rendement de 30% (1,15·10⁻¹ g, 3,28·10⁻¹ mmol).

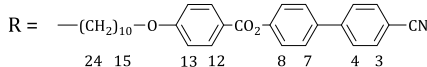
RMN-H¹ (δ en ppm, 400MHz, CD₂Cl₂) : 8,93 (s, 1H, H31) ; 8,60 (s, 2H, H26) ; 8,36 (s, 2H, H33) ; 8,16 (d, 2H, H37) ; 8,12 (d, 8H, H12) ; 8,11 (d, 4H, H28) ; 7,74 (d, 8H, H3) ; 7,72 (d, 8H, H4) ; 7,67 (d, 8H, H7) ; 7,32 (d, 8H, H8) ; 7,01 (d, 2H, H38) ; 6,98 (d, 8H, H13) ; 6,41 (dd, 1H, H57_{cis}, ³J_{trans} = 17,38 Hz ; ²J_{gem} = 1,77 Hz) ; 6,12 (dd, 1H, H56, ³J_{trans} = 17,48 Hz ; ³J_{cis} = 10,42 Hz) ; 5,85 (dd, 1H, H57_{trans}, ³J_{cis} = 10,47 Hz ; ²J_{gem} = 0,96 Hz) ; 4,73 (t, 2H, H53) ; 4,52 (m, 2H, H49) ; 4,35 (t, 2H, H54) ; 4,35 (t, 8H, H24) ; 4,03 (10H, H15 et H40) ; 1,84-1,75 (m, 20H, H16, H23, H41 et H48) ; 1,52-1,40 (m, 18H, H17, H22 et H42) ; 1,41-1,26 (m, 42H, H18 à H21 et H43 à H47).



3*

Le composé **21** (0,10 g, $0,45 \cdot 10^{-1}$ mmol), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération ($0,38 \cdot 10^{-2}$ g, $4,50 \cdot 10^{-3}$ mmol) et le composé **20** (0,10 g, $0,65 \cdot 10^{-1}$ mmol) sont dissous dans du dichlorométhane sec (5 ml). La solution est agitée à reflux pendant 24 heures à l'abri de la lumière puis concentrée à sec. Le résidu solide est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène), par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10/0 à 10/0,5), dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **3** est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 44% ($7,35 \cdot 10^{-2}$ g, $0,20 \cdot 10^{-1}$ mmol).

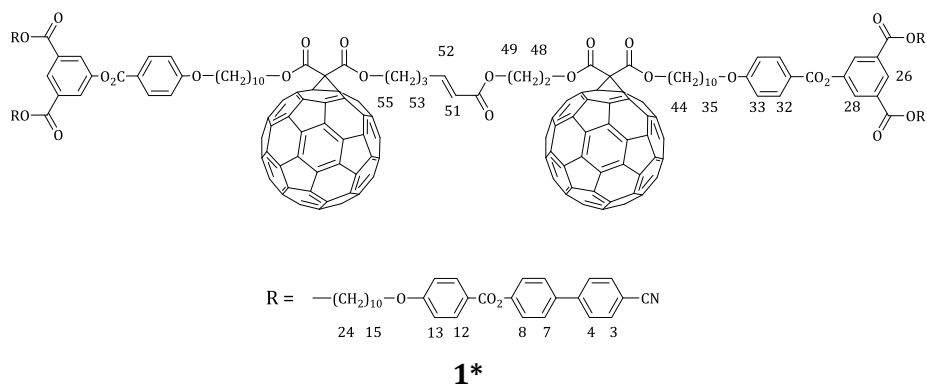
RMN-¹H (**δ en ppm, 400MHz, CD₂Cl₂**) : 8,53 (t, 2H, H26) ; 8,11 (d, 4H, H32) ; 8,10 (d, 8H, H12) ; 8,02 (d, 4H, H28) ; 7,73 (d, 8H, H3) ; 7,71 (d, 8H, H4) ; 7,65 (d, 8H, H7) ; 7,30 (d, 8H, H8) ; 7,00 (m, 1H, H52) ; 6,98 (d, 8H, H13) ; 6,96 (d, 4H, H33) ; 5,88 (d, 1H, H51, ³J_{trans} = 15,69 Hz) ; 4,46 (m, 4H, H55 et H59) ; 4,32 (m, 12H, H24, H48 et H49) ; 4,09 (t, 2H, H44) ; 4,04 (t, 8H, H15) ; 4,03 (t, 4H, H35) ; 3,36 (s, 2H, H46) ; 2,40 (q, 2H, H53) ; 2,00 (m, 2H, H54) ; 1,86-1,74 (m, 22H, H16, H23, H36 et H60) ; 1,61 (m, 2H, H43) ; 1,51-1,41 (m, 20H, H17, H22 et H37) ; 1,41-1,29 (m, 52H, H18 à H21 et H38 à H42). **RMN-¹³C** (**δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂**) : 166,88 (C45/47) ; 166,72 (C45/47) ; 166,14 (C50) ; 165,34 (C10/25) ; 165,11 (C10/25) ; 164,87 (C30) ; 164,34 (C34) ; 164,16 (C14) ; 163,89 (C56/58) ; 163,85 (C56/58) ; 152,07 (C9) ; 151,60 (C29) ; 148,52 (C52) ; 145,89 (Cq) ; 145,83 (Cq) ; 145,62 (Cq) ; 145,54 (Cq) ; 145,50 (Cq) ; 145,23 (Cq) ; 145,07 (C5) ; 145,05 (Cq) ; 144,97 (Cq) ; 144,22 (Cq) ; 143,38 (Cq) ; 143,34 (Cq) ; 142,55 (Cq) ; 142,24 (Cq) ; 141,35 (Cq) ; 141,32 (Cq) ; 139,35 (Cq) ; 137,09 (C6) ; 133,07 (C3) ; 132,87 (C27) ; 132,70 (C32) ; 132,58 (C12) ; 128,69 (C7) ; 128,06 (C4) ; 127,95 (C26) ; 127,19 (C28) ; 122,96 (C8) ; 122,07 (C51) ; 121,65 (C11) ; 121,19 (C31) ; 119,21 (C1) ; 114,84 (C33) ; 114,75 (C13) ; 111,42 (C2) ; 72,13 (C57) ; 68,88 (C35) ; 68,84 (C15) ; 67,93 (C59) ; 66,68 (C55) ; 66,16 (C24) ; 66,05 (C44) ; 63,52 (C48) ; 62,20 (C49) ; 41,79 (C46) ; 30,09 (CH₂) ; 29,95 (CH₂) ; 29,90 (CH₂) ; 29,87 (CH₂) ; 29,83 (CH₂) ; 29,78 (CH₂) ; 29,76 (CH₂) ; 29,72 (CH₂) ; 29,64 (CH₂) ; 29,60 (CH₂) ; 29,49 (CH₂) ; 29,03 (CH₂) ; 28,96 (CH₂) ; 28,86 (CH₂) ; 27,37 (CH₂) ; 26,45 (CH₂) ; 26,37 (CH₂) ; 26,33 (CH₂) ; 26,18 (CH₂). **MS (MALDI(+))** : 3780,38 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour C₂₄₄H₁₉₆N₄O₃₆ (3760,24 g/mol)** : C 77,94 ; H 5,25 ; N 1,49 ; trouvé : C 78,19 ; H 5,08 ; N 1,41.



4*

Le composé **19** ($0,30 \cdot 10^{-1}$ g, 0,02 mmol), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération ($0,17 \cdot 10^{-2}$ g, $2,00 \cdot 10^{-3}$ mmol) et le composé **22** ($0,50 \cdot 10^{-1}$ g, $0,22 \cdot 10^{-1}$ mmol) sont dissous dans du dichlorométhane sec (20 ml). La solution est agitée à reflux pendant 24 heures à l'abri de la lumière puis concentrée à sec. Le résidu solide est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène), par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10/0 à 10/0,5), dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **4** est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 50% ($0,39 \cdot 10^{-1}$ g, 0,01 mmol).

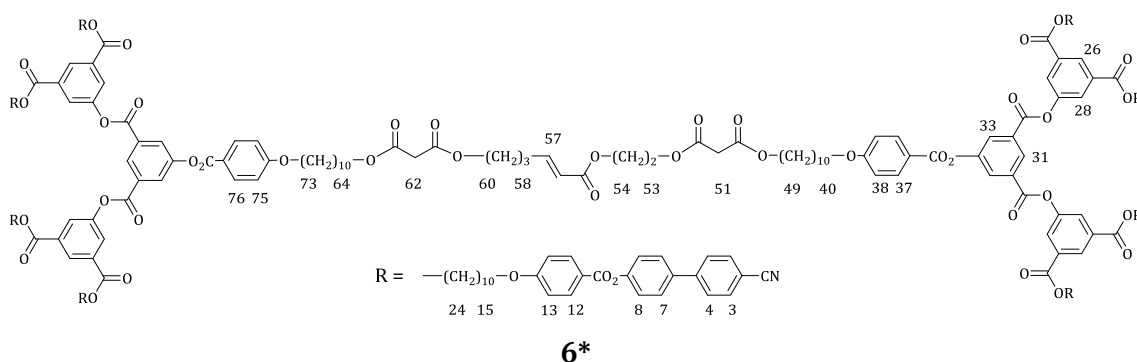
RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 8,54 (t, 2H, H26) ; 8,13 (d, 4H, H32) ; 8,11 (d, 8H, H12) ; 8,03 (d, 4H, H28) ; 7,74 (d, 8H, H3) ; 7,72 (d, 8H, H4) ; 7,66 (d, 8H, H7) ; 7,31 (d, 8H, H8) ; 6,99 (d, 4H, H33) ; 6,98 (d, 8H, H13) ; 6,96 (m, 1H, H52) ; 5,82 (dt, 1H, H51, $^3J_{\text{trans}} = 15,70$ Hz ; $^4J = 1,60$ Hz) ; 4,70 (m, 2H, H48) ; 4,49 (m, 2H, H49) ; 4,47 (t, 2H, H44) ; 4,33 (t, 8H, H24) ; 4,11 (t, 2H, H55) ; 4,09 (t, 2H, H59) ; 4,03 (t, 12H, H15 et H35) ; 3,32 (s, 2H, H57) ; 2,25 (q, 2H, H53) ; 1,86-1,74 (m, 22H, H16, H23, H36 et H54) ; 1,64-1,60 (m, 4H, H43) ; 1,51-1,41 (m, 20H, H17, H22 et H37) ; 1,41-1,29 (m, 52H, H18 à H21 et H38 à H42). **RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2)** : 166,92 (C56/58) ; 166,15 (C50) ; 165,33 (C25) ; 165,10 (C10) ; 164,86 (C30) ; 164,34 (C34) ; 164,16 (C14) ; 163,84 (C45/47) ; 163,71 (C45/47) ; 152,07 (C9) ; 151,60 (C29) ; 149,16 (C52) ; 145,85 (Cq) ; 145,80 (Cq) ; 145,62 (Cq) ; 145,54 (Cq) ; 145,51 (Cq) ; 145,23 (Cq) ; 145,07 (C5) ; 145,04 (Cq) ; 144,97 (Cq) ; 144,92 (Cq) ; 144,21 (Cq) ; 143,44 (Cq) ; 143,38 (Cq) ; 143,31 (Cq) ; 142,54 (Cq) ; 142,28 (Cq) ; 142,23 (Cq) ; 141,33 (Cq) ; 141,29 (Cq) ; 139,44 (Cq) ; 139,29 (Cq) ; 137,08 (C6) ; 133,06 (C3) ; 132,87 (C27) ; 132,70 (C32) ; 132,58 (C12) ; 128,69 (C7) ; 128,05 (C4) ; 127,94 (C26) ; 127,52 (C28) ; 122,96 (C8) ; 121,64 (C11) ; 121,62 (C51) ; 121,19 (C31) ; 119,21 (C1) ; 114,84 (C33) ; 114,74 (C13) ; 111,42 (C2) ; 72,02 (C46) ; 68,88 (C35) ; 68,84 (C15) ; 67,97 (C44) ; 66,16 (C24) ; 66,00 (C59) ; 65,25 (C55) ; 64,78 (C48) ; 62,08 (C49) ; 41,91 (C57) ; 30,09 (C53) ; 29,95 (CH_2) ; 29,90 (CH_2) ; 29,87 (CH_2) ; 29,83 (CH_2) ; 29,78 (CH_2) ; 29,76 (CH_2) ; 29,72 (CH_2) ; 29,64 (CH_2) ; 29,60 (CH_2) ; 29,50 (CH_2) ; 29,03 (CH_2) ; 28,97 (CH_2) ; 28,89 (CH_2) ; 27,30 (CH_2) ; 26,37 (CH_2) ; 26,33 (CH_2) ; (CH_2). **MS (MALDI(+))** : 3780,35 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **Anal. Calc. pour $\text{C}_{244}\text{H}_{196}\text{N}_4\text{O}_{36}$ (3760,17 g/mol)** : C 77,94 ; H 5,25 ; N 1,49 ; trouvé : C 78,00 ; H 5,48 ; N 1,36.



Le composé **21** ($0,45 \cdot 10^{-1}$ g, 0,02 mmol), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération ($0,17 \cdot 10^{-2}$ g, $2,00 \cdot 10^{-3}$ mmol) et le composé **22** (0,05 g, $0,22 \cdot 10^{-1}$ mmol) sont dissous dans du dichlorométhane sec (20 ml). La solution est agitée à reflux pendant 24 heures à l'abri de la lumière puis concentrée à sec. Le résidu solide est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène), par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10/0 à 10/0,5), dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **1** est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 49% ($4,42 \cdot 10^{-2}$ g, $9,87 \cdot 10^{-3}$ mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 8,58 (t, 2H, H26) ; 8,16 (d, 4H, H32) ; 8,14 (d, 8H, H12) ; 8,07 (d, 4H, H28) ; 7,77 (d, 8H, H3) ; 7,73 (d, 8H, H4) ; 7,69 (d, 8H, H7) ; 7,34 (d, 8H, H8) ; 7,02 (m, 9H, H13 et 52) ; 7,00 (d, 4H, H33) ; 5,86 (dt, 1H, H51, $^3J_{\text{trans}} = 15,69$ Hz ; $^4J = 1,32$ Hz) ; 4,74 (m, 2H, H48) ; 4,50 (m, 8H, H49, H44 et H55) ; 4,37 (t, 8H, H24) ; 4,07 (t, 8H, H15) ; 4,06 (t, 4H, H35) ; 2,38 (q, 2H, H53) ; 2,00 (m, 2H, H54) ;

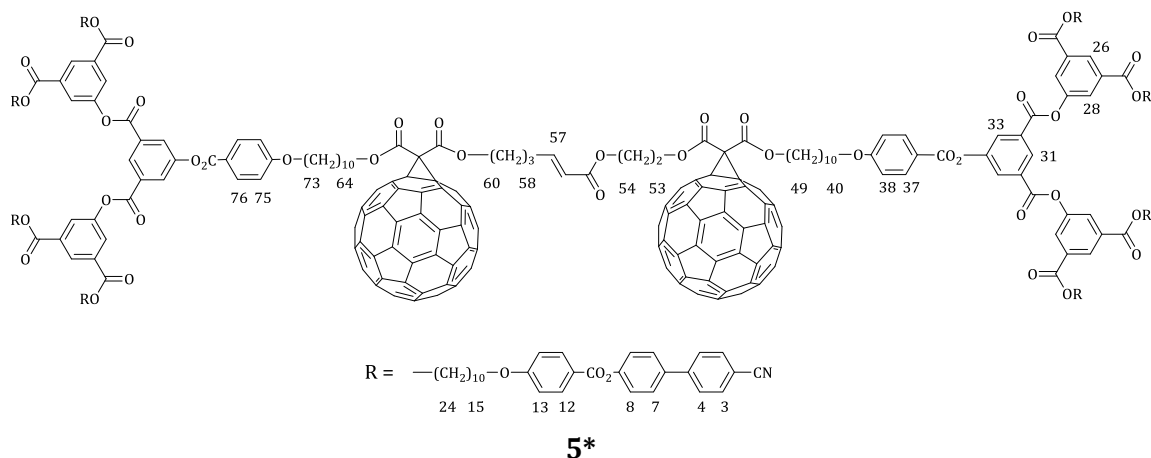
1,86-1,74 (m, 24H, H16, H23, H36 et H43) ; 1,51-1,41 (m, 20H, H17, H22 et H37) ; 1,41-1,29 (m, 52H, H18 à H21 et H38 à H42). **RMN- C^{13} (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2)** : 166,05 (C50) ; 165,32 (C10/25) ; 165,09 (C10/25) ; 164,84 (C30) ; 164,33 (C34) ; 164,16 (C14) ; 163,85 (56/58) ; 163,82 (C56/58) ; 163,78 (C45/47) ; 163,68 (C45/47) ; 152,08 (C9) ; 151,60 (C29) ; 148,67 (C52) ; 145,81 (Cq) ; 145,63 (Cq) ; 145,55 (Cq) ; 145,53 (Cq) ; 145,24 (Cq) ; 145,10 (Cq) ; 145,07 (C5) ; 145,04 (Cq) ; 144,97 (Cq) ; 143,46 (Cq) ; 143,39 (Cq) ; 143,36 (Cq) ; 143,35 (Cq) ; 143,31 (Cq) ; 142,27 (Cq) ; 142,24 (Cq) ; 141,37 (Cq) ; 141,34 (Cq) ; 141,31 (Cq) ; 139,50 (Cq) ; 139,21 (Cq) ; 137,07 (C6) ; 133,06 (C3) ; 132,87 (C27) ; 132,74 (C32) ; 132,59 (C12) ; 128,68 (C7) ; 128,05 (C4) ; 127,95 (C26) ; 127,52 (C28) ; 122,96 (C8) ; 122,02 (C51) ; 121,65 (C11) ; 121,21 (C31) ; 119,20 (C1) ; 114,86 (C33) ; 114,75 (C13) ; 111,42 (C2) ; 72,11 (C57) ; 72,02 (C46) ; 68,88 (C35) ; 68,85 (C15) ; 67,98 (C44/59) ; 67,94 (C44/59) ; 67,05 (C55) ; 66,16 (C24) ; 65,23 (C48) ; 62,16 (C49) ; 30,10 (CH_2) ; 29,99 (CH_2) ; 29,94 (CH_2) ; 29,88 (CH_2) ; 29,85 (CH_2) ; 29,81 (CH_2) ; 29,78 (CH_2) ; 29,73 (CH_2) ; 29,69 (CH_2) ; 29,65 (CH_2) ; 29,50 (CH_2) ; 29,06 (CH_2) ; 29,02 (CH_2) ; 29,00 (CH_2) ; 26,48 (CH_2) ; 26,46 (CH_2) ; 26,41 (CH_2) ; 26,39 (CH_2) ; 26,35 (CH_2). **MS (MALDI(+))** : 4583,24 $[M+Na]^+$. **Anal. Calc. pour $C_{304}H_{194}N_4O_{36}$ (4478,80 g/mol)** : C 81,52 ; H 4,37 ; N 1,25 ; trouvé : C 81,26 ; H 4,27 ; N 1,29.



Le composé **25** (0,10 g, $0,36 \cdot 10^{-1}$ mmol), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération ($0,30 \cdot 10^{-2}$ g, $3,80 \cdot 10^{-3}$ mmol), du CuI ($0,41 \cdot 10^{-3}$ g, $2,16 \cdot 10^{-3}$ mmol) et le composé **26** (0,12 g, $0,43 \cdot 10^{-1}$ mmol) sont dissous dans du dichlorométhane sec (5 ml). La solution est agitée à 45°C pendant 20 heures à l'abri de la lumière puis concentrée à sec. Le résidu solide est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène), par CC (éluant : CH_2Cl_2 /AcOEt 10/0 à 10/0,6), dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **6** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 39% ($7,67 \cdot 10^{-2}$ g, $1,39 \cdot 10^{-2}$ mmol).

RMN- H^1 (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 8,92 (s, 2H, H31) ; 8,59 (s, 4H, H26) ; 8,36 (s, 4H, H33) ; 8,16 (d, 4H, H37) ; 8,13 (d, 16H, H12) ; 8,11 (s, 8H, H28) ; 7,74 (d, 16H, H3) ; 7,72 (d, 16H, H4) ; 7,66 (d, 16H, H7) ; 7,32 (d, 16H, H8) ; 7,02 (d, 4H, H38) ; 6,98 (m, 17H, H13 et H57) ; 5,86 (d, 1H, H56, $^3J_{trans} = 15,57$ Hz) ; 4,34 (m, 20H, H24, H53 et H54) ; 4,12 (m, 6H, H49, H60 et H64) ; 4,03 (m, 20H, H15 et H40) ; 3,38 (s, 2H, H51) ; 3,35 (s, 2H, H62) ; 2,29 (q, 2H, H58) ; 1,84-1,75 (m, 38H, H16, H23, H41, H59 et H72) ; 1,63 (m, 4H, H48 et H65) ; 1,52-1,40 (m, 36H, H17, H22, H42 et H71) ; 1,41-1,26 (m, 84H, H18 à H21 et H43 à H47). **RMN- C^{13} (δ en ppm, 100MHz, CD_2Cl_2)** : 166,95 (C61/63) ; 166,85 (C50/52) ; 166,74 (C50/52) ; 166,21 (C55) ; 165,15 (C10/25) ; 165,08 (C10/25) ; 164,75 (C35) ; 164,52 (C39) ; 164,14 (C14) ; 163,56 (C30) ; 152,14 (C34) ; 152,06 (C9) ; 151,06 (C29) ; 148,93 (C57) ; 145,05 (C5) ; 137,06 (C6) ; 133,12 (C27) ; 133,06 (C3) ; 132,79 (C32) ; 132,57 (C12) ; 131,58 (C37) ; 129,32 (C33) ; 129,16 (C31) ; 128,67 (C7) ; 128,46 (C26) ; 128,04 (C4) ; 127,23 (C28) ; 122,95 (C8) ; 121,71 (C56) ; 121,64 (C11) ; 120,81 (C36) ; 119,20 (C1) ; 114,90 (C38) ; 114,72 (C13) ; 111,41 (C2) ; 68,92 (C40) ; 68,82 (C15) ; 66,25 (C24) ; 66,02 (C49/64) ; 65,98 (C49/64) ; 64,76 (C60) ; 63,51 (C53) ; 62,13 (C54) ; 41,92 (C62) ; 41,77 (C51) ; 29,86 (CH_2) ; 29,83 (CH_2) ; 29,75 (CH_2) ; 29,71 (CH_2) ; 29,62 (CH_2) ; 29,58 (CH_2) ; 29,47 (CH_2) ; 29,01 (CH_2) ; 28,90 (CH_2) ;

28,87 (CH₂) ; 28,84 (CH₂) ; 27,29 (CH₂) ; 26,35 (CH₂) ; 26,32 (CH₂) ; 26,16 (CH₂) ; 26,15 (CH₂). **MS (MALDI(+))** : 5531,33 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour C₃₃₆H₃₃₈N₈O₆₄ (5512,38 g/mol)** : C 73,21 ; H 6,18 ; N 2,03 ; trouvé : C 73,48 ; H 6,23 ; N 2,15.



Le composé **27** ($0,79 \cdot 10^{-1}$ g, $2,27 \cdot 10^{-2}$ mmol), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération ($1,93 \cdot 10^{-3}$ g, $2,30 \cdot 10^{-3}$ mmol), du CuI ($0,30 \cdot 10^{-3}$ g, $1,40 \cdot 10^{-3}$ mmol) et le composé **28** ($0,95 \cdot 10^{-1}$ g, $2,70 \cdot 10^{-2}$ mmol) sont dissous dans du dichlorométhane sec (5 ml). La solution est agitée à 45°C pendant 20 heures à l'abri de la lumière puis concentrée à sec. Le résidu solide est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène), par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 10/0 à 10/0,3), dissous dans un minimum de CH₂Cl₂ puis précipité dans du MeOH. Le composé **5** est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 26% ($4,03 \cdot 10^{-2}$ g, $5,80 \cdot 10^{-3}$ mmol).

RMN-H¹ (δ en ppm, 400MHz, CD₂Cl₂) : 8,92 (s, 2H, H31) ; 8,60 (s, 4H, H26) ; 8,36 (s, 4H, H33) ; 8,16 (d, 4H, H37) ; 8,13 (d, 16H, H12) ; 8,11 (s, 8H, H28) ; 7,74 (d, 16H, H3) ; 7,72 (d, 16H, H4) ; 7,66 (d, 16H, H7) ; 7,32 (d, 16H, H8) ; 6,98 (d, 21H, H13, H38 et H57) ; 5,85 (d, 1H, H56, ³J_{trans} = 15,34 Hz) ; 4,72 (t, 2H, H53) ; 4,47 (m, 8H, H49, H54, H60 et H64) ; 4,35 (t, 16H, H24) ; 4,03 (m, 20H, H15 et H40) ; 2,37 (q, 2H, H58) ; 1,97 (q, 2H, H59) ; 1,84-1,75 (m, 40H, H16, H23, H41, H48, H65, et H72) ; 1,52-1,40 (m, 36H, H17, H22, H42 et H71) ; 1,41-1,26 (m, 84H, H18 à H21 et H43 à H47). **RMN-C¹³ (δ en ppm, 100MHz, CD₂Cl₂)** : 166,03 (C55) ; 165,13 (C10/25) ; 165,06 (C10/25) ; 164,73 (C35) ; 164,50 (C39) ; 164,12 (C14) ; 163,82 (C61/63) ; 163,80 (C61/63) ; 163,76 (C50/52) ; 163,66 (C50/52) ; 163,53 (C30) ; 152,12 (C34) ; 152,05 (C9) ; 151,05 (C29) ; 148,66 (C57) ; 145,84 (Cq) ; 145,77 (Cq) ; 145,74 (Cq) ; 145,56 (Cq) ; 145,46 (Cq) ; 145,16 (Cq) ; 145,03 (C5) ; 144,98 (Cq) ; 144,92 (Cq) ; 144,87 (Cq) ; 144,16 (Cq) ; 143,39 (Cq) ; 143,31 (Cq) ; 142,50 (Cq) ; 142,25 (Cq) ; 142,21 (Cq) ; 142,19 (Cq) ; 141,28 (Cq) ; 141,25 (Cq) ; 139,44 (Cq) ; 139,21 (Cq) ; 137,04 (C6) ; 133,11 (C27) ; 133,05 (C3) ; 132,86 (C32) ; 132,57 (C12) ; 131,58 (C37) ; 129,34 (C33) ; 129,22 (C31) ; 128,66 (C7) ; 128,48 (C26) ; 128,03 (C4) ; 127,26 (C28) ; 122,94 (C8) ; 122,00 (C56) ; 121,63 (C11) ; 120,83 (C36) ; 119,19 (C1) ; 114,95 (C38) ; 114,72 (C13) ; 111,40 (C2) ; 72,08 (C62) ; 71,99 (C51) ; 68,90 (C40) ; 68,82 (C15) ; 67,95 (C49/64) ; 67,91 (C49/64) ; 66,63 (C60) ; 66,25 (C24) ; 65,21 (C53) ; 62,14 (C54) ; 29,95 (CH₂) ; 29,86 (CH₂) ; 29,83 (CH₂) ; 29,77 (CH₂) ; 29,71 (CH₂) ; 29,63 (CH₂) ; 29,47 (CH₂) ; 29,02 (CH₂) ; 27,32 (CH₂) ; 26,45 (CH₂) ; 26,36 (CH₂) ; 26,33. **MS (MALDI(+))** : 6968,33 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour C₄₅₆H₃₃₄N₈O₆₄ (6949,67 g/mol)** : C 78,81 ; H 4,84 ; N 1,61 ; trouvé : C 79,09 ; H 4,85 ; N 1,67.



Le composé **19** (0,07 g, $0,46 \cdot 10^{-1}$ mmol), le catalyseur Hoveyda-Grubbs de deuxième génération ($3,91 \cdot 10^{-3}$ g, $4,61 \cdot 10^{-3}$ mmol) et du CuI ($0,53 \cdot 10^{-3}$ g, $2,77 \cdot 10^{-3}$ mmol) sont dissous dans du dichlorométhane sec (5 ml). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures à l'abri de la lumière puis concentrée à sec. Le résidu solide est purifié par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10/0 à 10/0,6), dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **31** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 49% ($0,34 \cdot 10^{-1}$ g, $1,13 \cdot 10^{-2}$ mmol).

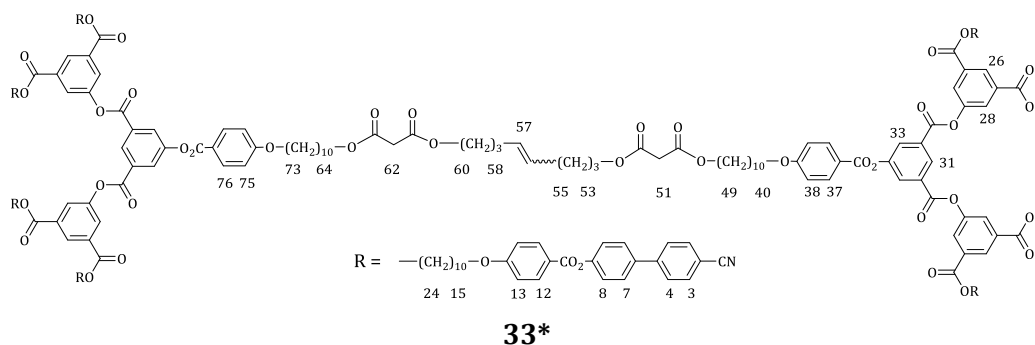
RMN-¹H (**δ en ppm, 400MHz, CD₂Cl₂**) : 8,55 (t, 2H, H26) ; 8,13 (d, 4H, H32) ; 8,12 (d, 8H, H12) ; 8,05 (d, 4H, H28) ; 7,76 (d, 8H, H3) ; 7,72 (d, 8H, H4) ; 7,67 (d, 8H, H7) ; 7,33 (d, 8H, H8) ; 7,00 (d, 4H, H33) ; 6,99 (d, 8H, H13) ; 5,44 (m, 2H, H51 et H52) ; 4,34 (t, 8H, H24) ; 4,11 (m, 8H, H44, H48 et H55) ; 4,04 (t, 12H, H35 et H15) ; 2,35 (s, 4H, H46) ; 2,07 (m, 4H, H50 et H53) ; 1,84-1,74 (m, 20H, H16, H23 et H36) ; 1,74-1,60 (m, 8H, H43, H49 et H54) ; 1,51-1,41 (m, 20H, H17, H22 et H37) ; 1,41-1,29 (m, 52H, H18 à H21 et H38 à H42). **RMN-¹³C** (**δ en ppm, 100MHz, CD₂Cl₂**) : 167,03 (C45/47) ; 167,00 (C45/47) ; 165,33 (C25) ; 165,10 (C10) ; 164,87 (C30) ; 164,34 (C34) ; 164,15 (C14) ; 152,07 (C9) ; 151,60 (C29) ; 145,06 (C5) ; 144,93 (Cq) ; 144,22 (Cq) ; 144,19 (Cq) ; 143,46 (Cq) ; 143,42 (Cq) ; 143,34 (Cq) ; 143,33 (Cq) ; 137,08 (C6) ; 133,06 (C3) ; 132,86 (C27) ; 132,68 (C32) ; 132,57 (C52) ; 130,26 (C51 et C52, isomère *E*) ; 129,73 (C51 et C52, isomère *Z*) ; 128,68 (C7) ; 128,05 (C4) ; 127,92 (C26) ; 127,51 (C28) ; 122,96 (C8) ; 121,64 (C11) ; 121,17 (C31) ; 119,20 (C1) ; 114,81 (C33) ; 114,74 (C13) ; 111,41 (C2) ; 68,88 (C35) ; 68,83 (C15) ; 66,15 (C24) ; 65,93 (C44) ; 65,18 (C48) ; 42,01 (C46) ; 29,86 (CH₂) ; 29,83 (CH₂) ; 29,74 (CH₂) ; 29,71 (CH₂) ; 29,63 (CH₂) ; 29,59 (CH₂) ; 29,48 (CH₂) ; 29,07 (CH₂) ; 29,02 (CH₂) ; 28,88 (CH₂) ; 28,80 (CH₂) ; 28,66 (CH₂) ; 26,36 (CH₂) ; 26,32 (CH₂) ; 26,18 (CH₂). **MS (MALDI(+))** : 3032,40 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour C₁₈₄H₂₀₀N₄O₃₄ (3011,61 g/mol)** : C 73,38 ; H 6,69 ; N 1,86 ; trouvé : C 73,23 ; H 6,86 ; N 1,81.



Le composé **21** ($1,02 \cdot 10^{-1}$ g, $4,56 \cdot 10^{-2}$ mmol), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération ($3,85 \cdot 10^{-3}$ g, $4,54 \cdot 10^{-3}$ mmol) et du CuI ($0,52 \cdot 10^{-3}$ g, $2,72 \cdot 10^{-3}$ mmol) sont dissous dans du dichlorométhane sec (5 ml). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures à l'abri de la lumière puis concentrée à sec. Le résidu solide est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène), par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10/0 à 10/05), dissous

dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **32** est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 52% ($0,53 \cdot 10^{-1}$ g, $1,19 \cdot 10^{-2}$ mmol).

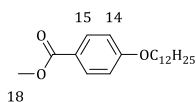
RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 8,55 (t, 2H, H26) ; 8,13 (d, 4H, H32) ; 8,12 (d, 8H, H12) ; 8,05 (d, 4H, H28) ; 7,76 (d, 8H, H3) ; 7,72 (d, 8H, H4) ; 7,67 (d, 8H, H7) ; 7,32 (d, 8H, H8) ; 6,99 (d, 4H, H33) ; 6,98 (d, 8H, H13) ; 5,51 (m, 2H, H51 et H52) ; 4,48 (m, 8H, H44, H48 et H55) ; 4,34 (t, 8H, H24) ; 4,04 (t, 12H, H15 et H35) ; 2,20 (m, 4H, H50 et H53) ; 1,90 (m, 4H, H49 et H54) ; 1,84-1,74 (m, 24H, H16, H23, H36 et H43) ; 1,51-1,41 (m, 20H, H17, H22 et H37) ; 1,41-1,29 (m, 52H, H18 à H21 et H38 à H42). **RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100MHz, CD_2Cl_2)** : 165,31 (C10/25) ; 165,10 (C10/25) ; 164,84 (C30) ; 164,32 (C34) ; 164,15 (C14) ; 163,88 (C45/47) ; 163,82 (C45/47) ; 152,06 (C9) ; 151,58 (C29) ; 145,94 (Cq) ; 145,91 (Cq) ; 145,60 (Cq) ; 145,58 (Cq) ; 145,50 (Cq) ; 145,19 (Cq) ; 145,06 (C5) ; 145,01 (Cq) ; 144,93 (Cq) ; 144,22 (Cq) ; 144,19 (Cq) ; 143,46 (Cq) ; 143,42 (Cq) ; 143,34 (Cq) ; 143,33 (Cq) ; 143,31 (Cq) ; 142,54 (Cq) ; 142,52 (Cq) ; 142,24 (Cq) ; 141,30 (Cq) ; 139,35 (Cq) ; 139,32 (Cq) ; 137,07 (C6) ; 133,06 (C3) ; 132,86 (C27) ; 132,73 (C32) ; 132,58 (C52) ; 130,40 (C51 et C52, isomère *E*) ; 129,85 (C51 et C52 isomère *Z*) ; 128,68 (C7) ; 128,05 (C4) ; 127,95 (C26) ; 127,52 (C28) ; 122,96 (C8) ; 121,63 (C11) ; 121,19 (C31) ; 119,20 (C1) ; 114,85 (C33) ; 114,74 (C13) ; 111,41 (C2) ; 72,19 (C46) ; 68,87 (C35) ; 68,83 (C15) ; 67,87 (C44) ; 67,03 (C48) ; 66,16 (C24) ; 29,97 (CH_2) ; 29,93 (CH_2) ; 29,87 (CH_2) ; 29,84 (CH_2) ; 29,80 (CH_2) ; 29,72 (CH_2) ; 29,64 (CH_2) ; 29,51 (CH_2) ; 29,48 (CH_2) ; 29,21 (CH_2) ; 29,04 (CH_2) ; 28,70 (CH_2) ; 26,46 (CH_2) ; 26,40 (CH_2) ; 26,37 (CH_2) ; 26,33 (CH_2). **MS (MALDI(+))** : 4468,36 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **Anal. Calc. pour $\text{C}_{304}\text{H}_{196}\text{N}_4\text{O}_{34}$ (4448,90 g/mol)** : C 82,07 ; H 4,44 ; N 1,26 ; trouvé : C 82,18 ; H 4,32 ; N 1,38.



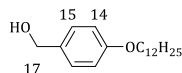
Le composé **25** ($0,11$ g, $4,17 \cdot 10^{-2}$ mmol), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération ($0,03 \cdot 10^{-1}$ g, $4,17 \cdot 10^{-3}$ mmol) et du CuI ($0,41 \cdot 10^{-3}$ g, $2,16 \cdot 10^{-3}$ mmol) sont dissous dans du dichlorométhane sec (5 ml). La solution est agitée à 45°C pendant 20 heures à l'abri de la lumière puis concentrée à sec. Le résidu solide est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène), par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10/0 à 10/0,5), dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **33** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 31% ($0,35 \cdot 10^{-1}$ g, $0,64 \cdot 10^{-2}$ mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 8,93 (s, 2H, H31) ; 8,60 (s, 4H, H26) ; 8,36 (s, 4H, H33) ; 8,17 (d, 4H, H37) ; 8,13 (d, 16H, H12) ; 8,11 (s, 8H, H28) ; 7,74 (d, 16H, H3) ; 7,72 (d, 16H, H4) ; 7,66 (d, 16H, H7) ; 7,32 (d, 16H, H8) ; 7,02 (d, 4H, H38) ; 6,98 (d, 16H, H13) ; 5,44 (m, 2H, H56 et H57) ; 4,35 (m, 16H, H24) ; 4,11 (m, 8H, H49 et H53) ; 4,03 (m, 20H, H15 et H40) ; 3,34 (s, 4H, H51 et H62) ; 2,06 (m, 4H, H55) ; 1,84-1,75 (m, 36H, H16, H23, H41) ; 1,63 (m, 8H, H48 et H54) ; 1,52-1,40 (m, 36H, H17, H22, H42) ; 1,41-1,26 (m, 84H, H18 à H21 et H43 à H47). **RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100MHz, CD_2Cl_2)** : 167,02 (C50/52) ; 167,00 (C50/52) ; 166,15 (C10/25) ; 165,08 (C10/25) ; 164,75 (C35) ; 164,52 (C39) ; 164,14 (C14) ; 163,55 (C30) ; 152,14 (C34) ; 152,06 (C9) ; 151,06 (C29) ; 145,04 (C5) ; 137,06 (C6) ; 133,11 (C27) ; 133,05 (C3) ; 132,79 (C32) ; 132,57 (C12) ; 131,58 (C37) ; 130,25 (C56 et C57, isomère *E*) ; 129,72 (C56 et C57, isomère *Z*) ; 129,32 (C33) ; 129,16 (C31) ; 128,67 (C7) ; 128,46 (C26) ; 128,03 (C4) ; 127,22 (C28) ; 122,95 (C8) ; 121,64 (C11) ; 120,81 (C36) ; 119,20 (C1) ; 114,90 (C38) ; 114,73 (C13) ; 111,41 (C2) ; 68,92 (C40) ; 68,82

(C15) ; 66,25 (C24) ; 65,93 (C49) ; 65,18 (C53) ; 42,00 (C51) ; 30,09 (CH₂) ; 29,86 (CH₂) ; 29,83 (CH₂) ; 29,75 (CH₂) ; 29,71 (CH₂) ; 26,62 (CH₂) ; 29,59 (CH₂) ; 29,47 (CH₂) ; 29,06 (CH₂) ; 29,01 (CH₂) ; 28,87 (CH₂) ; 28,79 (CH₂) ; 28,696 (CH₂) ; 26,36 (CH₂) ; 26,32 (CH₂) ; 26,17 (CH₂). **MS (MALDI(+))** : 5502,39 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour C₃₃₆H₃₄₀N₈O₆₂ (5482,40 g/mol)** : C 73,61 ; H 6,25 ; N 2,04 ; trouvé : C 73,69 ; H 6,09 ; N 1,90.

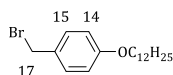
**44**

Une solution de carbonate de potassium (181,67 g, 1314,45 mmol), une pointe de spatule d'éther couronne 18C6 et de 4-hydroxybenzoate de méthyle (100,00 g, 657,26 mmol) dans de l'acétone sec (600 mL) est agitée à température ambiante trente minutes sous argon. Du 1-bromododécane (290,74 g, 1314,51 mmol) est ajouté. La solution est chauffée à reflux pendant 20 heures puis filtrée pour éliminer le carbonate de potassium. Le précipité est rincé avec de l'éther diéthylique. Le solvant est évaporé à sec. Le résidu solide est repris dans 500 mL d'eau et extrait avec 500 mL d'éther diéthylique. La phase organique est lavée avec de l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée à sec. De l'heptane froid est ajouté. Après filtration, le composé **44** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 89% (188,33 g, 587,67 mmol). **RMN-H¹ (δ en ppm, 400MHz, CDCl₃)** : 7,98 (d, 2H, H15) ; 6,90 (d, 2H, H14) ; 4,00 (t, 2H, H12) ; 3,88 (s, 3H, H18) ; 1,84-1,75 (m, 2H, H11) ; 1,50-1,40 (m, 2H, H10) ; 1,40-1,22 (m, 16H, H2 à H9) ; 0,88 (t, 3H, H1).

**45**

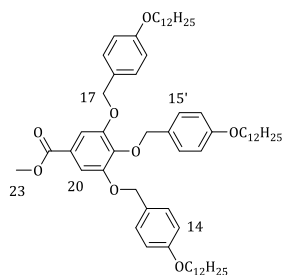
A une solution refroidie à 0°C de LiAlH₄ (4,26 g, 112,25 mmol) dans du THF sec (100 mL), est ajoutée une solution du composé **44** (30,00 g, 93,61 mmol) dans du THF sec (150 mL) au goutte à goutte. A la fin de l'addition, la solution est agitée 2 heures à température ambiante. L'excès d'hydrure est détruit par ajout d'eau jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de H₂. La solution est diluée avec 500 mL d'eau, acidifiée avec HCl 2N puis extraite à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée à sec. Le composé **45** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 92% (25,29 g, 86,47 mmol).

RMN-H¹ (δ en ppm, 400MHz, CDCl₃) : 7,28 (d, 2H, H15) ; 6,89 (d, 2H, H14) ; 4,62 (s, 2H, H17) ; 3,95 (t, 2H, H12) ; 1,82-1,73 (m, 2H, H11) ; 1,49-1,40 (m, 2H, H10) ; 1,39-1,22 (m, 16H, H2 à H9) ; 0,88 (t, 3H, H1).

**46**

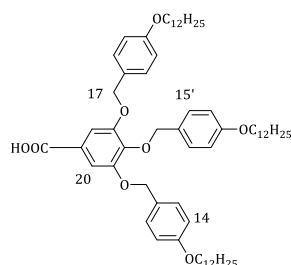
Du tribromure de phosphore (21,09 g, 77,91 mmol) et **45** (45,57 g, 155,82 mmol) sont dissous dans du dichlorométhane sec (500 mL). La solution est chauffée à reflux durant 20 heures. Le tribromure de phosphore en excès est détruit par ajout de 200 mL d'eau et 250 mL d'une solution saturée de NaCl. Le produit est extrait avec du dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée à sec. Le composé **46** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 96% (52,95 g, 149,01 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CDCl_3) : 7,31(d, 2H, H15) ; 6,85 (d, 2H, H14) ; 4,49 (s, 2H, H17) ; 3,95 (t, 2H, H12) ; 1,82-1,72 (m, 2H, H11) ; 1,48-1,39 (m, 2H, H10) ; 1,39-1,21 (m, 16H, H2 à H9) ; 0,88 (t, 3H, H1).

**47**

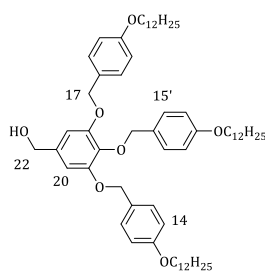
Du gallate de méthyle (14,25 g, 77,38 mmol), du carbonate de potassium (85,56 g, 618,83 mmol) et une pointe de spatule de 18C6 sont dissous dans de l'acétone sec (250 mL). Le mélange est agité durant 30 min sous atmosphère d'argon. Une solution de **46** (109,95g, 309,41 mmol) dans l'acétone sec (500 mL) est ajoutée. La solution devient rose vif et est chauffée à reflux durant 20 heures. La solution est filtrée pour éliminer le carbonate de potassium, puis le précipité est rincé avec du dichlorométhane. Le solvant est évaporé à sec puis le résidu solide est repris dans 250 mL d'eau et extrait au dichlorométhane. La phase organique est rincée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée à sec. Après recristallisation dans l'acétone, le composé **47** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 79% (61,57 g, 61,11 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CDCl_3) : 7,36 (s, 2H, H20) ; 7,35 (d, 4H, H15) ; 7,22 (d, 2H, H15') ; 6,91 (d, 4H, H14) ; 6,74 (d, 2H, H14') ; 5,04 (s, 4H, H17) ; 5,00 (s, 2H, H17') ; 3,97 (t, 4H, H12) ; 3,94 (t, 2H, H12') ; 3,91 (s, 3H, H23) ; 1,82-1,71 (m, 6H, H11 et H11') ; 1,50-1,40 (m, 6H, H10 et H10') ; 1,39-1,22 (m, 48H, H2 à H9) ; 0,88 (t, 9H, H1 et H1').

**48**

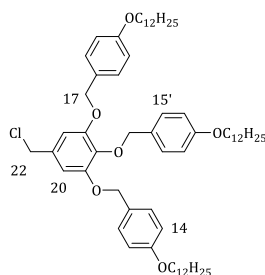
A une solution de **47** (16,93 g, 16,80 mmol) dans 800 ml d'un mélange THF/EtOH (3 : 1), est ajouté du KOH (9,43 g, 168,08 mmol). La solution est chauffée 3 heures 30 à reflux. Le THF est évaporé. Après filtration, le précipité est dissous dans du CH_2Cl_2 . La solution est acidifiée à pH = 1 par HCl 0,5 N, séchée sur MgSO_4 et évaporée à sec. Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. L'acide **48** est obtenu sous la forme d'une poudre jaune avec un rendement de 78% (13,08 g, 13,17 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CDCl_3) : 7,42 (s, 2H, H20) ; 7,33 (d, 4H, H15) ; 7,23 (d, 2H, H15') ; 6,89 (d, 4H, H14) ; 6,76 (d, 2H, H14') ; 5,06 (s, 4H, H17) ; 5,03 (s, 2H, H17') ; 3,97 (t, 4H, H12) ; 3,92 (t, 2H, H12') ; 1,82-1,73 (m, 6H, H11 et H11') ; 1,50-1,40 (m, 6H, H10 et H10') ; 1,39-1,22 (m, 48H, H2 à H9) ; 0,88 (t, 9H, H1 et H1').

**49**

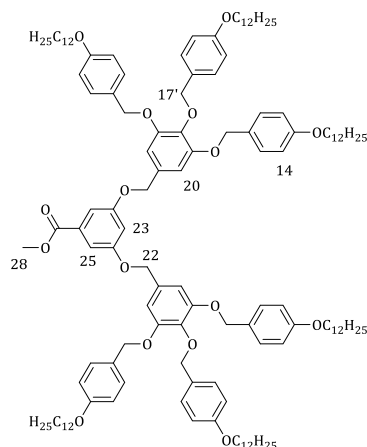
A une solution refroidie à 0°C de LiAlH_4 (4,55 g, 119,89 mmol) dans du THF sec (500 mL), est ajoutée au goutte à goutte une solution de **47** (101,61 g, 100,86 mmol) dans du THF sec (500 mL). Après 2 heures d'agitation à température ambiante, l'excès d'hydrure est détruit par ajout d'eau jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de H_2 . La solution est diluée avec de la glace, acidifiée avec HCl 2N puis extraite au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée à sec. Après recristallisation dans un mélange acétone/dichlorométhane 9/1, le composé **49** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 96% (94,40 g, 96,38 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CDCl_3) : 7,32 (d, 4H, H15) ; 7,28 (d, 2H, H15') ; 6,89 (d, 4H, H14) ; 6,77 (d, 2H, H14') ; 6,65 (s, 2H, H20) ; 5,01 (s, 4H, H17) ; 4,93 (s, 2H, H17') ; 4,57 (s, 2H, H22) ; 3,96 (t, 4H, H12) ; 3,92 (t, 2H, H12') ; 1,82-1,71 (m, 6H, H11 et H11') ; 1,50-1,41 (m, 6H, H10 et H10') ; 1,40-1,22 (m, 48H, H2 à H9) ; 0,89 (t, 9H, H1 et H1').

**50**

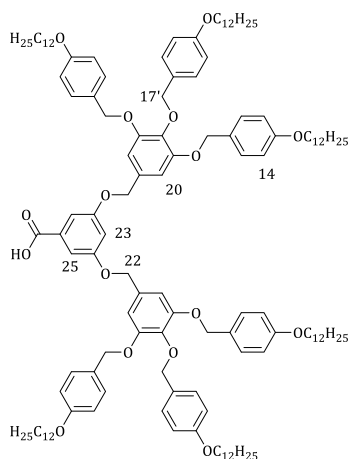
A une solution de **49** (17,63 g, 18,61 mmol) et de DTBP (5,33 g, 27,86 mmol) dans du dichlorométhane sec (30 mL), est ajoutée au goutte au goutte une solution de chlorure de thionyle (2,50 g, 21,01 mmol) dans du dichlorométhane sec (12 mL). Après 45 min d'agitation, le milieu réactionnel est lavé avec HCl 2N, H_2O , séché sur MgSO_4 et évaporé à sec. Le composé **50** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 97% (18,10 g, 18,14 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CDCl_3) : 7,31 (d, 4H, H15) ; 7,27 (d, 2H, H15') ; 6,87 (d, 4H, H14) ; 6,76 (d, 2H, H14') ; 6,72 (s, 2H, H20) ; 5,02 (s, 4H, H17) ; 4,95 (s, 2H, H22) ; 4,93 (s, 2H, H17') ; 3,95 (t, 4H, H12) ; 3,92 (t, 2H, H12') ; 1,82-1,71 (m, 6H, H11 et H11') ; 1,50-1,40 (m, 6H, H10 et H10') ; 1,40-1,21 (m, 48H, H2 à H9) ; 0,88 (t, 9H, H1 et H1').

**51**

A une solution de carbonate de potassium (10,73 g, 77,64 mmol) et de 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle (1,31 g, 7,77 mmol) dans du DMF (300 mL) agitée 45 minutes sous atmosphère d'argon, est ajoutée une solution du composé **50** (19,37 g, 19,41 mmol) dans du THF sec (80 mL). Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant 20 heures. De l'eau (400 mL) est ajoutée et le produit est extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée à sec. Le résidu solide est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 /Heptane 10/1). Le composé **51** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 88% (14,26 g, 6,82 mmol).

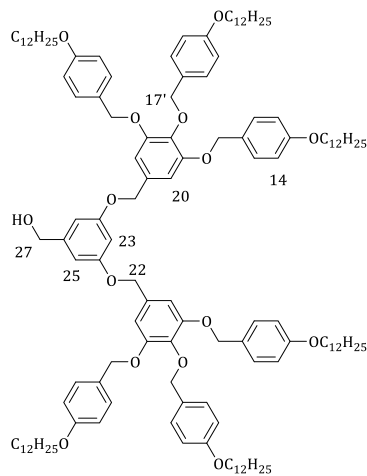
RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CDCl_3) : 7,31 (d, 8H, H15) ; 7,29 (d, 2H, H25) ; 7,27 (d, 4H, H15') ; 6,87 (d, 8H, H14) ; 6,76 (d, 4H, H14') ; 6,73 (s, 5H, H20 et H23) ; 5,02 (s, 8H, H17) ; 4,95 (s, 4H, H22) ; 4,93 (s, 4H, H17') ; 3,95 (t, 8H, H12) ; 3,92 (t, 4H, H12') ; 3,90 (s, 3H, H28) ; 1,81-1,71 (m, 12H, H11 et H11') ; 1,49-1,40 (m, 12H, H10 et H10') ; 1,40-1,21 (m, 96H, H2 à H9) ; 0,88 (t, 18H, H1 et H1').

**52**

A une solution de **51** (9,15 g, 4,38 mmol) dans 400 ml d'un mélange THF/EtOH (3 : 1), est ajouté du NaOH (1,75 g, 43,76 mmol). La solution est chauffée 3 heures 30 à reflux. Le THF est évaporé. Après filtration, le précipité est dissous dans du CH_2Cl_2 . La solution est acidifiée à pH = 1 par HCl 0,5 N, séchée sur MgSO_4 et évaporée à sec. Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. L'acide **52** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 93% (8,46 g, 4,07 mmol).

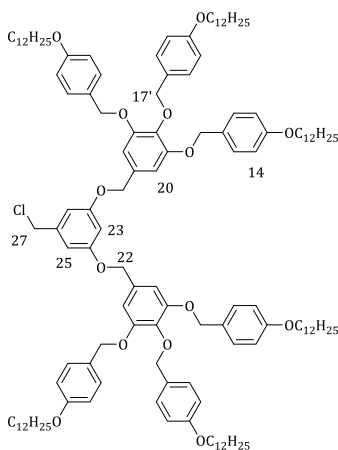
RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CDCl_3) : 7,32 (d, 8H, H15) ; 7,28 (d, 2H, H25) ; 7,23 (d, 4H, H15') ; 6,87 (d, 8H, H14) ; 6,76 (d, 4H, H14') ; 6,73 (s, 5H, H20 et H23) ; 5,01 (s, 8H, H17) ; 4,96 (s, 4H, H22) ; 4,93 (s, 4H,

H17') ; 3,94 (t, 8H, H12) ; 3,91 (t, 4H, H12') ; 1,81-1,71 (m, 12H, H11 et H11') ; 1,49-1,40 (m, 12H, H10 et H10') ; 1,40-1,21 (m, 96H, H2 à H9) ; 0,88 (t, 18H, H1 et H1').

**53**

A une solution refroidie de LiAlH_4 (0,89 g, 23,45 mmol) dans du THF sec (150 mL), est ajoutée au goutte à goutte une solution de **51** (21,33 g, 10,20 mmol) dans du THF sec (200 mL). Après deux heures d'agitation sous argon, l'excès d'hydruure est détruit par ajout d'eau déminéralisée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement gazeux. La solution est diluée à l'eau, acidifiée avec du HCL 2N et extraite au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée à sec. Le résidu solide est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2). Le composé **53** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 88% (18,55 g, 8,99 mmol).

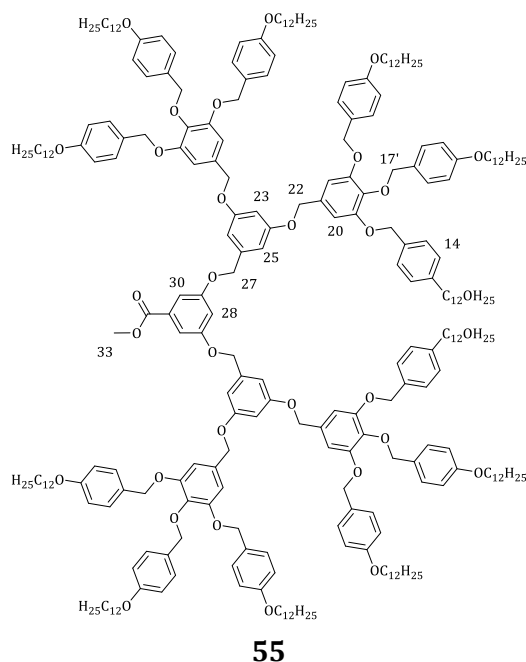
RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CDCl_3) : 7,33 (d, 8H, H15) ; 7,27 (d, 4H, H15') ; 6,88 (d, 8H, H14) ; 6,76 (d, 8H, H14') ; 6,71 (s, 4H, H20) ; 6,60 (d, 2H, H25) ; 6,52 (t, 1H, H23) ; 5,01 (s, 8H, H17) ; 4,93 (s, 4H, H22) ; 4,92 (s, 4H, H17') ; 4,62 (s, 2H, H27) ; 3,95 (t, 8H, H12) ; 3,92 (t, 4H, H12') ; 1,83-1,70 (m, 12H, H11 et H11') ; 1,50-1,40 (m, 12H, H10 et H10') ; 1,40-1,18 (m, 96H, H2 à H9) ; 0,88 (t, 18H, H1 et H1').

**54**

A une solution de chlorure de thionyle (1,24 g, 10,42 mmol) et de DTBP (2,50 g, 13,07 mmol) dans du dichlorométhane sec (100 mL), est ajoutée au goutte à goutte une solution de **53** (18,00 g, 8,72 mmol) dans du dichlorométhane sec (200 mL). Après 45 minutes d'agitation sous argon, la solution est lavée deux fois avec HCL 0,5 N et une fois à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée à sec. Après cristallisation dans

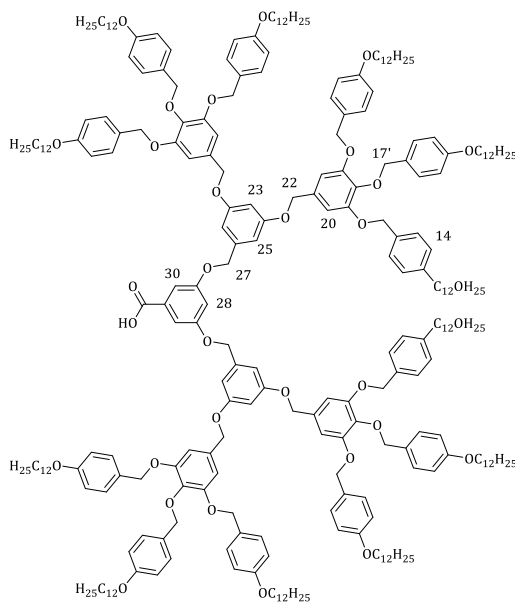
l'acétone (50 mL), le composé **54** est obtenu sous forme d'un solide jaune avec un rendement de 88% (15,95 g, 7,65 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CDCl_3) : 7,32 (d, 8H, H15) ; 7,28 (d, 4H, H15') ; 6,88 (d, 8H, H14) ; 6,76 (d, 4H, H14') ; 6,72 (s, 4H, H20) ; 6,62 (d, 2H, H25) ; 6,54 (t, 1H, H23) ; 5,02 (s, 8H, H17) ; 4,94 (s, 4H, H22) ; 4,92 (s, 4H, H17') ; 4,51 (s, 2H, H27) ; 3,95 (t, 8H, H12) ; 3,92 (t, 4H, H12') ; 1,81-1,71 (m, 12H, H11 et H11') ; 1,49-1,40 (m, 12H, H10 et H10') ; 1,40-1,18 (m, 96H, H2 à H9) ; 0,88 (t, 18H, H1 et H1').



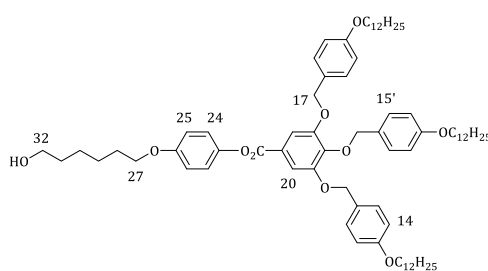
A une solution de 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle (0,39 g, 2,32mmol) et de carbonate de potassium (3,99 g, 28,87 mmol) dans du DMF (300 mL) agitée pendant une heure sous argon, est ajoutée une solution de **54** (12,00 g, 5,77 mmol) dans du THF sec (100 mL). Après une nuit d'agitation à 70°C, de l'eau (300 mL) est ajoutée et la phase organique est extraite au CH_2Cl_2 . Après lavage à l'eau et séchage sur MgSO_4 , la phase organique est concentrée et purifiée par CC (éluant : CH_2Cl_2 /heptane 10/3 à 10/0). Le composé **55** est obtenu sous forme d'un solide jaune avec un rendement de 88% (8,72 g, 2,05 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CDCl_3) : 7,31 (d, 16H, H15) ; 7,30 (s, 2H, H30) ; 7,28 (d, 8H, H15') ; 6,86 (d, 16H, H14) ; 6,76 (d, 8H, H14') ; 6,73 (m, 9H, H20 H28) ; 6,68 (s, 4H, H25) ; 6,56 (t, 2H, H23) ; 5,02 (s, 4H, H27) ; 4,99 (s, 16H, H17) ; 4,92 (s, 16H, H17' et H22) ; 4,00-3,89 (m, 24H, H12 et H12') ; 3,88 (s, 3H, H33) ; 1,82-1,72 (m, 24H, H11 et H11') ; 1,52-1,41 (m, 24H, H10 et H10') ; 1,41-1,22 (m, 192H, H2 à H9) ; 0,88 (t, 36H, H1 et H1').

**56**

A une solution de **55** (13,02 g, 3,06 mmol) dans 720 ml d'un mélange THF/EtOH (3 : 1), est ajouté du NaOH (1,22 g, 30,51 mmol). La solution est chauffée 3 heures 30 à reflux. Le THF est évaporé. Après filtration, le précipité est dissous dans du CH₂Cl₂. La solution est acidifiée à pH = 1 par HCl 0,5 N, séchée sur MgSO₄ et évaporée à sec. Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH₂Cl₂ puis précipité dans du MeOH. L'acide **56** est obtenu sous la forme d'une poudre jaune avec un rendement de 85% (11,03 g, 2,60 mmol).

RMN-H¹ (δ en ppm, 400MHz, CDCl₃) : 7,29 (d, 18H, H15 et H30) ; 7,25 (d, 8H, H15') ; 6,84 (d, 16H, H14) ; 6,74 (d, 8H, H14') ; 6,70 (m, 9H, H20 H28) ; 6,66 (s, 4H, H25) ; 6,53 (t, 2H, H23) ; 4,98 (s, 4H, H27) ; 4,96 (s, 16H, H17) ; 4,90 (s, 8H, H22) ; 4,87 (s, 8H, H17') ; 4,00-3,89 (m, 24H, H12 et H12') ; 3,84 (s, 3H, H33) ; 1,82-1,72 (m, 24H, H11 et H11') ; 1,52-1,41 (m, 24H, H10 et H10') ; 1,41-1,22 (m, 192H, H2 à H9) ; 0,90 (t, 36H, H1 et H1').

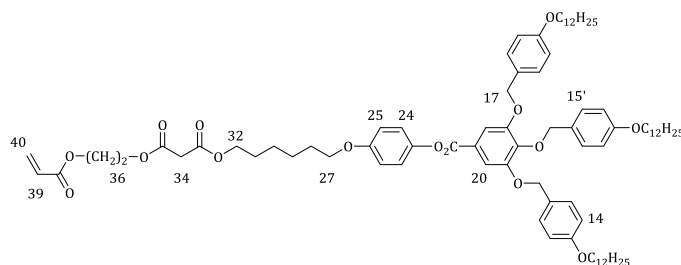
**58**

A une solution de **48** (5,00 g, 5,03 mmol), de **57** (1,60 g, 7,36 mmol) et de DPTS (1,63 g, 5,54 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (400 ml) refroidie à 0 °C, est ajouté de l'EDC (1,17 g, 7,54 mmol). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant 24 heures. Après lavage du milieu réactionnel avec de l'eau, la phase organique est séchée sur MgSO₄, concentrée et purifiée par CC (éluant : CH₂Cl₂/EtOAc 3/1). Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH₂Cl₂ puis précipité dans du MeOH. Le composé **58** est obtenu sous la forme d'un solide jaunâtre avec un rendement de 92% (5,48 g, 4,62 mmol).

RMN-H¹ (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,49 (s, 2H, H20) ; 7,34 (d, 4H, H15) ; 7,25 (d, 2H, H15') ; 7,08 (d, 2H, H24) ; 6,92 (d, 2H, H25) ; 6,89 (d, 4H, H14) ; 6,76 (d, 2H, H14') ; 5,07 (s, 4H, H17) ; 5,04 (s, 2H, H17') ;

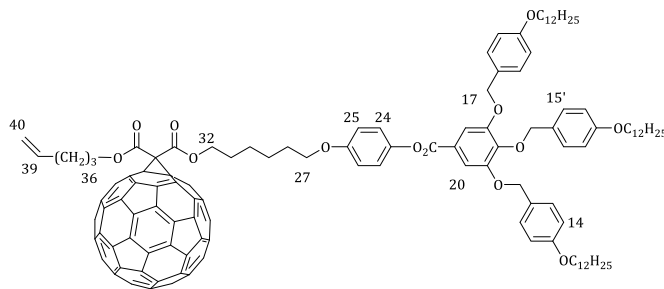
214

68,52 (C12) ; 68,42 (C12') ; 65,82 (C32) ; 65,17 (C36) ; 42,04 (C34) ; 32,35 (CH₂) ; 30,30 (CH₂) ; 30,10 (CH₂) ; 30,07 (CH₂) ; 30,04 (CH₂) ; 30,03 (CH₂) ; 29,88 (CH₂) ; 29,85 (CH₂) ; 29,78 (CH₂) ; 29,74 (CH₂) ; 29,71 (CH₂) ; 29,57 (CH₂) ; 28,86 (CH₂) ; 28,10 (CH₂) ; 26,48 (CH₂) ; 26,09 (CH₂) ; 26,02 (CH₂) ; 23,12 (CH₂) ; 14,30 (C1 et C1'). **MS (ESI(+))** : 1362,1 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour C₈₄H₁₂₂O₁₃ (1339,86 g/mol)** : C 75,30 ; H 9,18 ; trouvé : C 75,05 ; H 9,18.

**61***

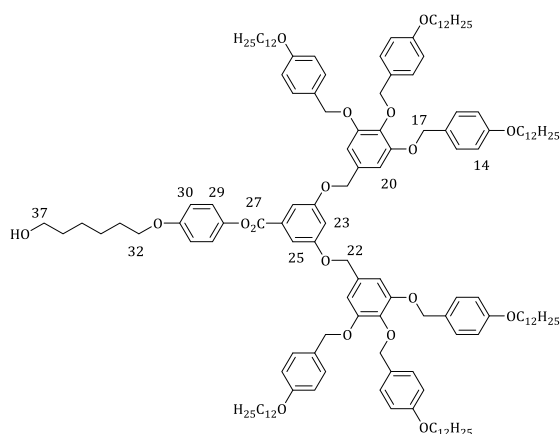
A une solution de **59** (4,00 g, 3,15 mmol), d'acrylate de 2-hydroxyéthyle (0,73 g, 6,29 mmol) et de DPTS (0,92 g, 3,13 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (200 ml) refroidie à 0 °C, est ajouté de l'EDC (0,97 g, 6,25 mmol). Après agitation à température ambiante pendant 20 heures, la phase organique est concentrée et purifiée par CC (éluant : CH₂Cl₂). Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH₂Cl₂ puis précipité dans du MeOH. Le composé **61** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 53% (2,30 g, 1,68 mmol).

RMN-H¹ (δ en ppm, 400 MHz, CD₂Cl₂) : 7,50 (s, 2H, H20) ; 7,36 (d, 4H, H15) ; 7,24 (d, 2H, H15') ; 7,09 (d, 2H, H24) ; 6,93 (d, 2H, H25) ; 6,91 (d, 4H, H14) ; 6,76 (d, 2H, H14') ; 6,42 (dd, 1H, H40_{cis}, ³J_{trans} = 17,40 Hz ; ²J_{gem} = 1,51 Hz) ; 6,14 (dd, 1H, H39, ³J_{trans} = 17,31 Hz ; ³J_{cis} = 10,42 Hz) ; 5,86 (dd, 1H, H40_{trans}, ³J_{cis} = 10,46 Hz ; ²J_{gem} = 1,49 Hz) ; 5,07 (s, 4H, H17) ; 5,01 (s, 2H, H17') ; 4,36 (m, 4H, H36 et H37) ; 4,14 (t, 2H, H32) ; 3,98 (t, 2H, H27) ; 3,97 (t, 4H, H12) ; 3,92 (t, 2H, H12') ; 3,40 (s, 2H, H34) ; 1,82-1,74 (m, 8H, H11, H11' et H28), 1,69 (m, 2H, H31) ; 1,55-1,27 (m, 58H, H2 à H10, H29 et H30) ; 0,88 (t, 9H, H1 et H1'). **RMN-C¹³ (δ en ppm, 100MHz, CD₂Cl₂)** : 166,84 (C33/35) ; 166,74 (C33/35) ; 166,07 (C38) ; 165,49 (C22) ; 159,65 (C13) ; 159,53 (C13') ; 157,33 (C23) ; 153,15 (C19) ; 144,81 (C26) ; 143,05 (C18) ; 131,54 (C40) ; 130,63 (C15') ; 129,84 (C15 et C16') ; 128,87 (C16) ; 128,37 (C39) ; 124,88 (C21) ; 122,87 (C24) ; 115,36 (C25) ; 114,83 (C14) ; 114,39 (C14') ; 109,54 (C20) ; 75,04 (C17') ; 71,43 (C17) ; 68,66 (C27) ; 68,51 (C12) ; 68,41 (C12') ; 65,91 (C32) ; 63,43 (C36) ; 62,39 (C37) ; 41,80 (C34) ; 32,34 (CH₂) ; 30,09 (CH₂) ; 30,06 (CH₂) ; 30,04 (CH₂) ; 29,87 (CH₂) ; 29,84 (CH₂) ; 29,77 (CH₂) ; 29,73 (CH₂) ; 29,70 (CH₂) ; 29,55 (CH₂) ; 28,81 (CH₂) ; 26,45 (CH₂) ; 26,06 (CH₂) ; 25,98 (CH₂) ; 23,11 (CH₂) ; 14,30 (C1 et C1'). **MS (ESI(+))** : 1392,10 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour C₈₄H₁₂₀O₁₅ (1369,84 g/mol)** : C 73,65 ; H 8,83 ; trouvé : C 73,40 ; H 8,86.

**62***

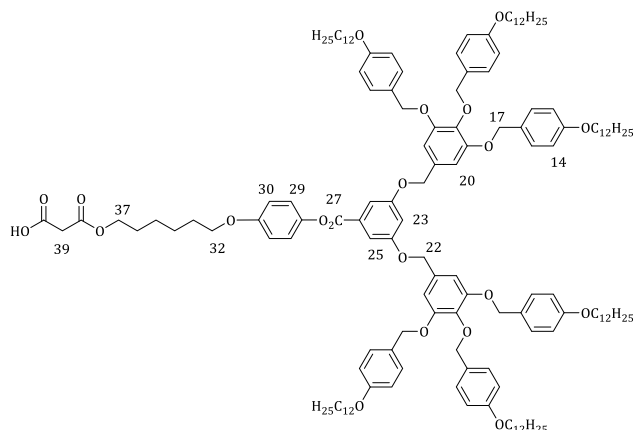
216

157,25 (C23) ; 153,13 (C19) ; 145,76 (Cq) ; 145,63 (Cq) ; 145,54 (Cq) ; 145,51 (Cq) ; 145,48 (Cq) ; 145,24 (Cq) ; 145,04 (Cq) ; 145,01 (C26) ; 144,98 (Cq) ; 144,81 (C26) ; 144,24 (Cq) ; 143,45 (Cq) ; 143,37 (Cq) ; 143,34 (Cq) ; 143,04 (C18) ; 142,56 (Cq) ; 142,27 (Cq) ; 142,22 (Cq) ; 141,33 (Cq) ; 139,43 (Cq) ; 139,34 (Cq) ; 131,87 (C40) ; 130,61 (C15') ; 129,85 (C15) ; 129,81 (C16') ; 128,84 (C16) ; 128,20 (C39) ; 124,88 (C21) ; 122,91 (C24) ; 115,38 (C25) ; 114,82 (C14) ; 114,38 (C14') ; 109,53 (C20) ; 75,04 (C17') ; 71,98 (C34) ; 71,42 (C17) ; 68,60 (C27) ; 68,50 (C12) ; 68,39 (C12') ; 67,88 (C32) ; 65,16 (C36) ; 62,31 (C37) ; 65,18 (CH₂) ; 32,34 (CH₂) ; 30,10 (CH₂) ; 30,06 (CH₂) ; 30,04 (CH₂) ; 29,87 (CH₂) ; 29,85 (CH₂) ; 29,78 (CH₂) ; 29,73 (CH₂) ; 29,70 (CH₂) ; 29,59 (CH₂) ; 28,91 (CH₂) ; 26,46 (CH₂) ; 26,23 (CH₂) ; 26,07 (CH₂) ; 23,11 (CH₂) ; 14,32 (C1 et C1'). **MS (MALDI(+))** : 2109,84 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour C₁₄₄H₁₁₈O₁₅ (2088,47 g/mol)** : C 82,81 ; H 5,69 ; trouvé : C 82,96 ; H 5,65.

**64**

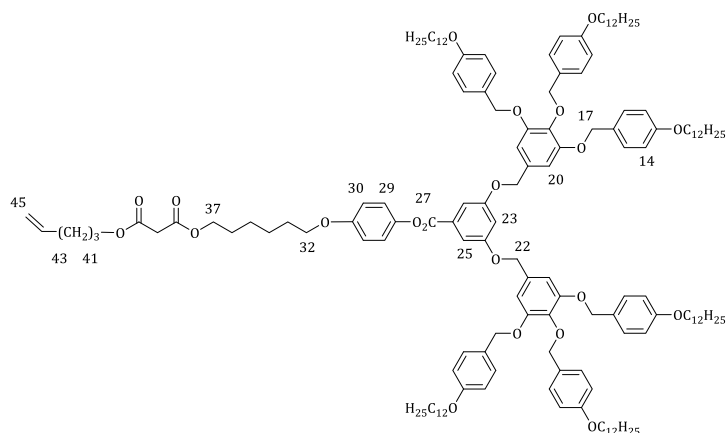
A une solution de **52** (14,35 g, 6,91 mmol), de **57** (1,80 g, 8,28 mmol) et de DPTS (2,03 g, 6,90 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (200 ml) refroidie à 0 °C, est ajouté de l'EDC (2,14 g, 13,79 mmol). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant 24 heures. Après lavage du milieu réactionnel avec de l'eau, la phase organique est séchée sur MgSO₄, concentrée et purifiée par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 10/0 à 10/0,2). Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH₂Cl₂ puis précipité dans du MeOH. Le composé **64** est obtenu sous la forme d'un solide jaunâtre avec un rendement de 72% (11,32 g, 4,99 mmol).

RMN-H¹ (δ en ppm, 400MHz, CD₂Cl₂) : 7,44 (d, 2H, H₂₅) ; 7,31 (d, 8H, H₁₅) ; 7,28 (d, 4H, H_{15'}) ; 7,11 (d, 2H, H₂₉) ; 6,92 (d, 2H, H₃₀) ; 6,87 (d, 8H, H₁₄) ; 6,84 (t, 1H, H₂₃) ; 6,76 (d, 4H, H_{14'}) ; 6,74 (s, 4H, H₂₀) ; 5,02 (s, 8H, H₁₇) ; 4,99 (s, 4H, H₂₂) ; 4,93 (s, 4H, H_{17'}) ; 3,97 (t, 2H, H₃₂) ; 3,95 (t, 8H, H₁₂) ; 3,92 (t, 4H, H_{12'}) ; 3,67 (t, 2H, H₃₇) ; 1,84-1,74 (m, 14H, H₁₁, H_{11'} et H₃₃) ; 1,62 (m, 2H, H₃₆) ; 1,53-1,29 (m, 112H, H₂ à H₁₀ et H₃₄ à H₃₅) ; 0,91 (t, 18H, H₁ et H_{1'}).

**65**

Une solution de **64** (3,00 g, 1,32 mmol) et d'acide de Meldrum (1,90 g, 13,18 mmol) dans du toluène sec (150 ml) est agitée à 65 °C durant 24 heures. Après avoir évaporé le toluène, le résidu solide est dissous dans un minimum de CH₂Cl₂ puis précipité dans du MeOH. Le composé **65** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 96% (2,98 g, 1,27 mmol).

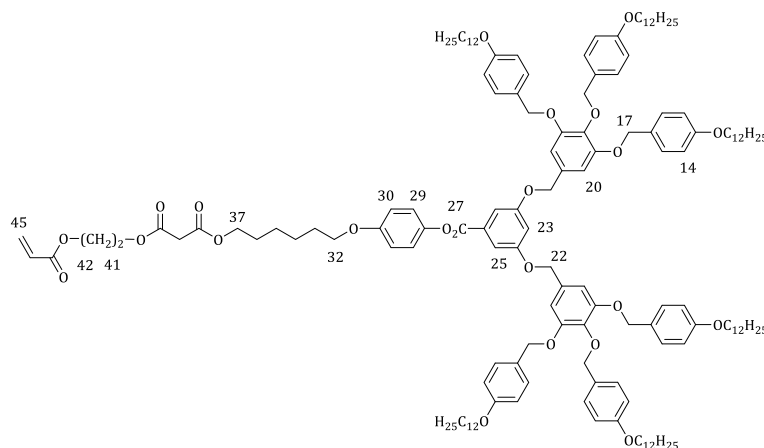
RMN-H¹ (δ en ppm, 400MHz, CD₂Cl₂) : 7,43 (d, 2H, H25) ; 7,31 (d, 8H, H15) ; 7,28 (d, 4H, H15') ; 7,10 (d, 2H, H29) ; 6,92 (d, 2H, H30) ; 6,86 (d, 8H, H14) ; 6,84 (t, 1H, H23) ; 6,76 (d, 4H, H14') ; 6,74 (s, 4H, H20) ; 5,01 (s, 8H, H17) ; 4,98 (s, 4H, H22) ; 4,93 (s, 4H, H17') ; 4,23 (t, 2H, H37) ; 3,97 (t, 2H, H32) ; 3,94 (t, 8H, H12) ; 3,92 (t, 4H, H12') ; 3,43 (s, 2H, H39) ; 1,84-1,68 (m, 16H, H11, H11', H33 et H36) ; 1,54-1,27 (m, 112H, H2 à H10 et H34 à H35) ; 0,88 (t, 18H, H1 et H1').

**66***

A une solution de **65** (3,00 g, 1,27 mmol), de 4-pentèn-1-ol (0,33 g, 3,83 mmol) et de DPTS (0,37 g, 1,26 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (300 ml) refroidie à 0 °C, est ajoutée de la DCC (0,79 g, 3,83 mmol). Après agitation à température ambiante pendant 20 heures, la phase organique est concentrée et purifiée par CC (éluant : CH₂Cl₂). Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH₂Cl₂ puis précipité dans du MeOH. Le composé **66** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 83% (2,58 g, 1,06 mmol).

RMN-H¹ (δ en ppm, 400MHz, CD₂Cl₂) : 7,44 (d, 2H, H25) ; 7,33 (d, 8H, H15) ; 7,24 (d, 4H, H15') ; 7,12 (d, 2H, H29) ; 6,93 (d, 2H, H30) ; 6,88 (m, 9H, H14 et H23) ; 6,77 (s, 4H, H20) ; 6,74 (d, 4H, H14') ; 5,80 (ddt, 1H, H44, ³J_{trans} = 16,91 Hz ; ³J_{cis} = 10,31 Hz ; ³J = 6,60 Hz) ; 5,06 (m, 2H, H45) ; 5,03 (s, 4H, H22) ; 5,00 (s, 8H, H17) ; 4,89 (s, 4H, H17') ; 4,13 (m, 4H, H37 et H41) ; 3,98 (t, 2H, H32) ; 3,95 (t, 8H, H12) ; 3,91 (t, 4H, H12') ; 3,36 (s, 2H, H39) ; 2,14 (q, 2H, H43) ; 1,84-1,68 (m, 18H, H11, H11', H33, H36 et H42) ; 1,54-1,27 (m,

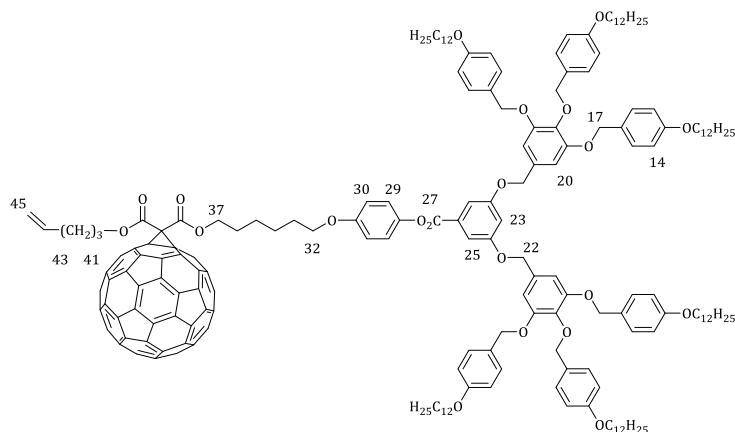
112H, H2 à H10, H34 et H35) ; 0,88 (t, 18H, H1 et H1'). **RMN- C^{13} (δ en ppm, 100MHz, CD_2Cl_2)** : 167,03 (C38/40) ; 167,00 (C38/40) ; 165,51 (C27) ; 160,29 (C24) ; 159,52 (C13) ; 159,38 (C13') ; 157,39 (C28) ; 153,47 (C19) ; 144,70 (C31) ; 138,28 (C18) ; 137,94 (C44) ; 132,31 (C21) ; 132,07 (C26) ; 130,54 (C15') ; 130,28 (C16') ; 129,74 (C15) ; 129,22 (C16) ; 122,80 (C29) ; 115,43 (C45) ; 155,37 (C30) ; 144,76 (C14) ; 114,34 (C14') ; 109,18 (C25) ; 107,18 (C20) ; 75,05 (C17') ; 71,30 (C17) ; 70,90 (C22) ; 68,67 (C32) ; 68,48 (C12) ; 68,43 (C12') ; 65,81 (C37) ; 65,16 (C41) ; 42,02 (C39) ; 32,32 (CH₂) ; 30,28 (CH₂) ; 30,02 (CH₂) ; 29,99 (CH₂) ; 29,85 (CH₂) ; 29,74 (CH₂) ; 29,71 (CH₂) ; 29,56 (CH₂) ; 28,84 (CH₂) ; 28,08 (CH₂) ; 26,46 (CH₂) ; 26,08 (CH₂) ; 26,02 (CH₂) ; 23,10 (CH₂) ; 14,29 (C1 et C1'). **MS (MALDI(+))** : 2444,64 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour $C_{155}H_{224}O_{21}$ (2423,42 g/mol)** : C 76,82 ; H 9,32 ; trouvé : C 76,81 ; H 9,04.



67*

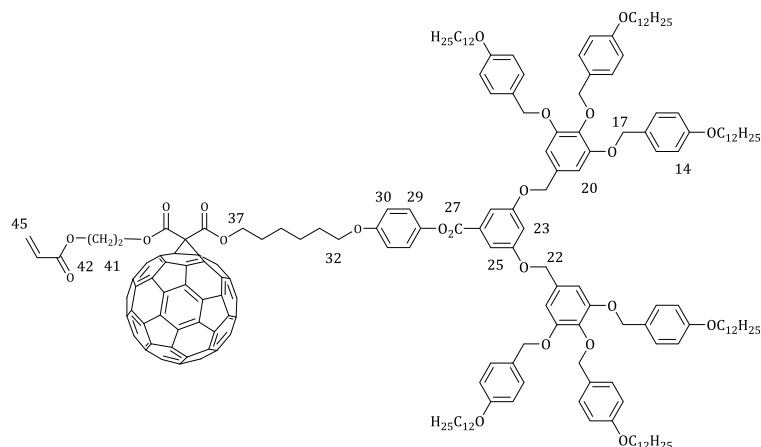
A une solution de **65** (1,00 g, 0,42 mmol), d'acrylate de 2-hydroxyéthyle (0,15 g, 1,29 mmol) et de DPTS (0,12 g, 0,41 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (100 ml) refroidie à 0 °C, est ajoutée de la DCC (0,26 g, 1,26 mmol). Après agitation à température ambiante pendant 20 heures, la phase organique est concentrée et purifiée par CC (éluant : CH_2Cl_2). Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **67** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 78% (0,80 g, $3,26 \cdot 10^{-1}$ mmol).

RMN- H^1 (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 7,44 (d, 2H, H25) ; 7,33 (d, 8H, H15) ; 7,24 (d, 4H, H15') ; 7,12 (d, 2H, H29) ; 6,93 (d, 2H, H30) ; 6,89 (t, 1H, H23) ; 6,88 (d, 8H, H14) ; 6,77 (s, 4H, H20) ; 6,74 (d, 4H, H14') ; 6,41 (dd, 1H, H45_{cis}, ³J_{trans} = 17,32 Hz ; ²J_{gem} = 1,48 Hz) ; 6,14 (dd, 1H, H44, ³J_{trans} = 17,30 Hz ; ³J_{cis} = 10,41 Hz) ; 5,86 (dd, 1H, H45_{trans}, ³J_{cis} = 10,47 Hz ; ²J_{gem} = 1,48 Hz) ; 5,03 (s, 4H, H22) ; 5,01 (s, 8H, H17) ; 4,89 (s, 4H, H17') ; 4,36 (m, 4H, H41 et H42) ; 4,14 (t, 2H, H37) ; 3,98 (t, 2H, H32) ; 3,95 (t, 8H, H12) ; 3,91 (t, 4H, H12') ; 3,40 (s, 2H, H39) ; 1,84-1,68 (m, 14H, H11, H11' et H33) ; 1,71 (m, 2H, H36) ; 1,54-1,27 (m, 112H, H2 à H10, H34 et H35) ; 0,88 (t, 18H, H1 et H1'). **RMN- C^{13} (δ en ppm, 100MHz, CD_2Cl_2)** : 166,83 (C38/40) ; 166,73 (C38/40) ; 166,06 (C43) ; 165,52 (C27) ; 160,30 (C24) ; 159,53 (C13) ; 159,39 (C13') ; 157,40 (C28) ; 153,48 (C19) ; 144,71 (C31) ; 138,29 (C18) ; 132,32 (C21) ; 132,07 (C26) ; 131,53 (C45) ; 130,55 (C15') ; 130,29 (C16') ; 129,74 (C15) ; 129,22 (C16) ; 128,36 (C44) ; 122,81 (C29) ; 155,38 (C30) ; 144,76 (C14) ; 114,35 (C14') ; 109,19 (C25) ; 107,92 (C23) ; 107,19 (C20) ; 75,06 (C17') ; 71,31 (C17) ; 70,91 (C22) ; 68,66 (C32) ; 68,49 (C12) ; 68,39 (C12') ; 65,91 (C37) ; 63,42 (C41) ; 62,38 (C42) ; 41,79 (C39) ; 32,32 (CH₂) ; 30,02 (CH₂) ; 30,00 (CH₂) ; 29,85 (CH₂) ; 29,75 (CH₂) ; 29,71 (CH₂) ; 29,56 (CH₂) ; 28,81 (CH₂) ; 26,46 (CH₂) ; 26,07 (CH₂) ; 25,99 (CH₂) ; 23,10 (CH₂) ; 14,29 (C1 et C1'). **MS (MALDI(+))** : 2474,61 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour $C_{155}H_{222}O_{23}$ (2453,41 g/mol)** : C 75,88 ; H 9,12 ; trouvé : C 75,66 ; H 8,98.

**68***

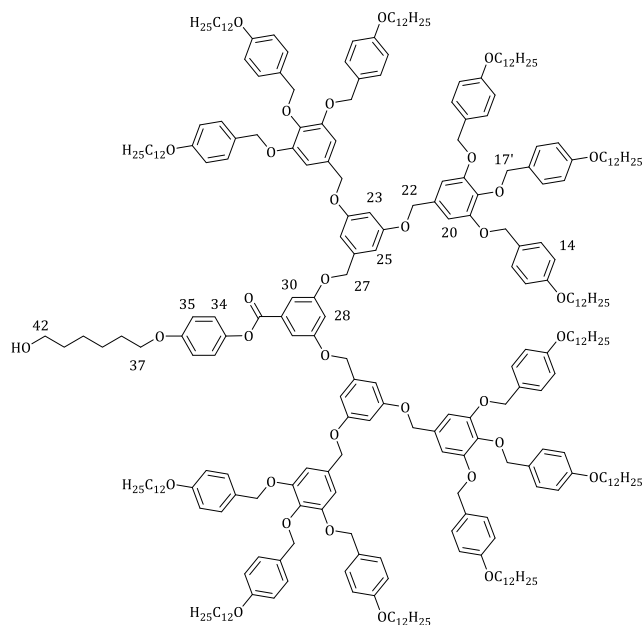
Une solution de **66** (0,50 g, 0,21 mmol) et de C_{60} (0,45 g, 0,62 mmol) dans du toluène sec (350 ml) est agitée jusqu'à dissolution complète. De I_2 (0,05 g, 0,20 mmol) puis de la DBU (0,06 g, 0,39 mmol) sont alors ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant 4 heures, puis filtré sur une fine couche de SiO_2 (EtOAc) et évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène), par CC (éluant : CH_2Cl_2), dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **68** est obtenu sous la forme d'un solide brun avec un rendement de 79% (0,52 g, $1,65 \cdot 10^{-1}$ mmol).

RMN- H^1 (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 7,43 (d, 2H, H25) ; 7,32 (d, 8H, H15) ; 7,24 (d, 4H, H15') ; 7,11 (d, 2H, H29) ; 6,93 (d, 2H, H30) ; 6,89 (t, 1H, H23) ; 6,88 (d, 8H, H14) ; 6,77 (s, 4H, H20) ; 6,74 (d, 4H, H14') ; 5,89 (ddt, 1H, H44, $^3J_{trans} = 16,62$ Hz ; $^3J_{cis} = 9,99$ Hz ; $^3J = 6,63$ Hz) ; 5,05 (m, 2H, H45) ; 5,03 (s, 4H, H22) ; 5,01 (s, 8H, H17) ; 4,89 (s, 4H, H17') ; 4,50 (m, 4H, H37 et H41) ; 3,98 (t, 2H, H32) ; 3,95 (t, 8H, H12) ; 3,91 (t, 4H, H12') ; 2,26 (q, 2H, H43) ; 1,94 (m, 2H, H36) ; 1,77 (m, 2H, H33) ; 1,84-1,68 (m, 14H, H11, H11' et H42) ; 1,54-1,27 (m, 112H, H2 à H10, H34 et H35) ; 0,88 (t, 18H, H1 et H1'). **RMN- C^{13} (δ en ppm, 100MHz, CD_2Cl_2)** : 165,47 (C27) ; 163,91 (C38/40) ; 163,86 (C38/40) ; 160,31 (C24) ; 159,53 (C13) ; 159,39 (C13') ; 157,33 (C28) ; 153,49 (C19) ; 145,97 (Cq) ; 145,87 (Cq) ; 145,62 (Cq) ; 145,53 (Cq) ; 145,22 (Cq) ; 145,04 (Cq) ; 144,97 (Cq) ; 144,74 (C31) ; 144,24 (Cq) ; 143,45 (Cq) ; 143,36 (Cq) ; 142,57 (Cq) ; 141,33 (Cq) ; 139,45 (Cq) ; 139,30 (Cq) ; 138,32 (C18) ; 137,68 (C44) ; 132,31 (C21) ; 132,08 (C26) ; 130,54 (C15') ; 130,30 (C16') ; 129,74 (C15) ; 129,23 (C16) ; 122,84 (C29) ; 115,84 (C45) ; 155,44 (C30) ; 144,77 (C14) ; 114,36 (C14') ; 109,21 (C25) ; 107,92 (C23) ; 107,23 (C20) ; 75,07 (C17') ; 72,19 (C39) ; 71,32 (C17) ; 70,94 (C22) ; 68,61 (C32) ; 68,49 (C12) ; 68,39 (C12') ; 67,78 (C37) ; 67,12 (C41) ; 32,35 (CH_2) ; 30,42 (CH_2) ; 30,11 (CH_2) ; 30,07 (CH_2) ; 29,87 (CH_2) ; 29,78 (CH_2) ; 29,75 (CH_2) ; 29,73 (CH_2) ; 29,58 (CH_2) ; 28,97 (CH_2) ; 28,18 (CH_2) ; 26,47 (CH_2) ; 26,28 (CH_2) ; 26,09 (CH_2) ; 23,12 (CH_2) ; 14,31 (C1 et C1'). **MS (MALDI(+))** : 3162,63 $[M+Na]^+$. **Anal. Calc. pour $C_{215}H_{222}O_{21}$ (3142,05 g/mol)** : C 82,19 ; H 7,12 ; trouvé : C 82,15 ; H 6,84.

**69***

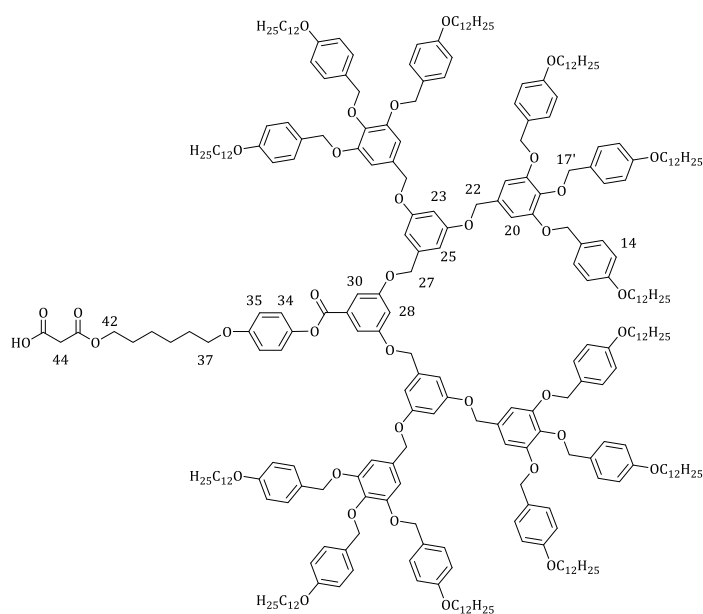
Une solution de **67** (0,49 g, 0,20 mmol) et de C_{60} (0,43 g, 0,60 mmol) dans du toluène sec (500 ml) est agitée jusqu'à dissolution complète. De I_2 (0,05 g, 0,20 mmol) puis de la DBU (0,06 g, 0,39 mmol) sont alors ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant une nuit, puis filtré sur une fine couche de SiO_2 (EtOAc) et évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène), par CC (éluant : CH_2Cl_2), dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **69** est obtenu sous la forme d'un solide brun avec un rendement de 51% ($3,25 \cdot 10^{-1}$ g, $1,02 \cdot 10^{-1}$ mmol).

RMN- H^1 (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 7,44 (d, 2H, H25) ; 7,33 (d, 8H, H15) ; 7,25 (d, 4H, H15') ; 7,11 (d, 2H, H29) ; 6,93 (d, 2H, H30) ; 6,89 (t, 1H, H23) ; 6,88 (d, 8H, H14) ; 6,77 (s, 4H, H20) ; 6,74 (d, 4H, H14') ; 6,42 (dd, 1H, H45_{cis}, $^3J_{trans} = 17,20$ Hz ; $^2J_{gem} = 0,85$ Hz) ; 6,13 (dd, 1H, H44, $^3J_{trans} = 17,33$ Hz ; $^3J_{cis} = 10,41$ Hz) ; 5,85 (dd, 1H, H45_{trans}, $^3J_{cis} = 10,43$ Hz ; $^2J_{gem} = 0,87$ Hz) ; 5,03 (s, 4H, H22) ; 5,01 (s, 8H, H17) ; 4,90 (s, 4H, H17') ; 4,71 (m, 2H, H37) ; 4,53 (m, 4H, H41 et H42) ; 3,98 (t, 2H, H32) ; 3,95 (t, 8H, H12) ; 3,91 (t, 4H, H12') ; 1,88 (m, 2H, H36) ; 1,84-1,68 (m, 14H, H11, H11' et H33) ; 1,54-1,27 (m, 112H, H2 à H10, H34 et H35) ; 0,88 (t, 18H, H1 et H1'). **RMN- C^{13} (δ en ppm, 100MHz, CD_2Cl_2) :** 166,00 (C43) ; 165,46 (C27) ; 163,80 (C38/40) ; 163,69 (C38/40) ; 160,28 (C24) ; 159,50 (C13) ; 159,36 (C13') ; 157,30 (C28) ; 153,45 (C19) ; 145,75 (Cq) ; 145,74 (Cq) ; 145,60 (Cq) ; 145,51 (Cq) ; 145,49 (Cq) ; 145,46 (Cq) ; 145,22 (Cq) ; 145,02 (Cq) ; 144,96 (Cq) ; 144,69 (C31) ; 144,22 (Cq) ; 143,42 (Cq) ; 143,35 (Cq) ; 142,54 (Cq) ; 142,25 (Cq) ; 142,20 (Cq) ; 141,32 (Cq) ; 139,39 (Cq) ; 139,34 (Cq) ; 138,21 (C18) ; 132,28 (C21) ; 132,04 (C26) ; 131,88 (C45) ; 130,53 (C15') ; 130,25 (C16') ; 129,73 (C15) ; 129,18 (C16) ; 128,17 (C44) ; 122,83 (C29) ; 115,40 (C30) ; 114,73 (C14) ; 114,31 (C14') ; 109,15 (C25) ; 107,87 (C23) ; 107,14 (C20) ; 75,03 (C17') ; 71,95 (C39) ; 71,26 (C17) ; 70,90 (C22) ; 68,56 (C32) ; 68,45 (C12) ; 68,35 (C12') ; 67,86 (C37) ; 65,14 (C41) ; 62,29 (C42) ; 32,31 (CH_2) ; 30,01 (CH_2) ; 29,99 (CH_2) ; 29,84 (CH_2) ; 29,74 (CH_2) ; 29,71 (CH_2) ; 29,70 (CH_2) ; 29,54 (CH_2) ; 28,89 (CH_2) ; 26,44 (CH_2) ; 26,21 (CH_2) ; 26,04 (CH_2) ; 23,09 (CH_2) ; 14,30 (C1 et C1'). **MS (MALDI(+)) :** 3192,60 $[M+Na]^+$. **Anal. Calc. pour $C_{215}H_{220}O_{23}$ (3172,09 g/mol) :** C 81,41 ; H 6,99 ; trouvé : C 81,38 ; H 6,77.

**70**

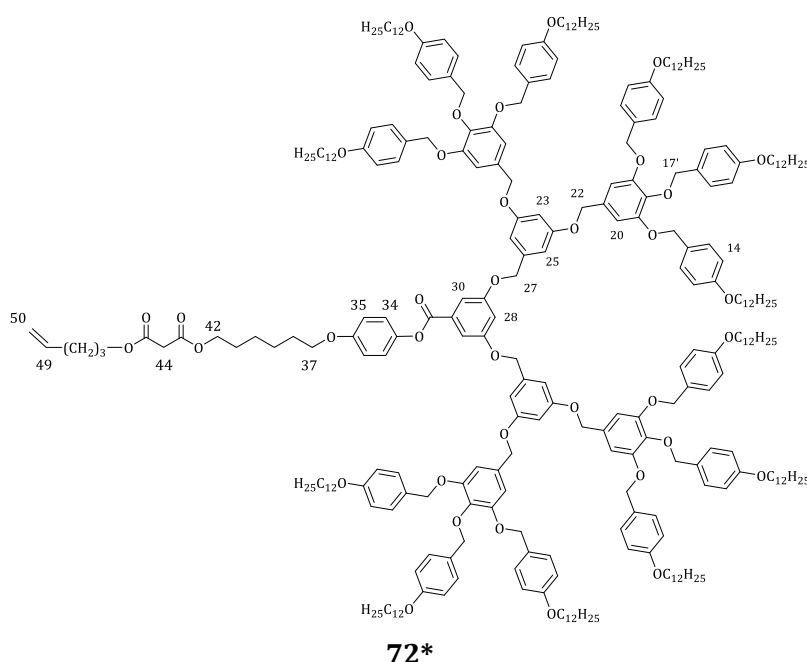
Une solution de **56** (3,00 g, $7,07 \cdot 10^{-1}$ mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (100 ml) est refroidie à 0°C . Du DPTS (0,21 g, 0,71 mmol), de la DCC (0,44 g, 2,13 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Le composé **57** (0,19 g, 0,87 mmol) est finalement ajouté. La solution est agitée à température ambiante pendant 24 heures sous atmosphère d'argon. La phase organique est concentrée et purifiée par CC (éluant CH_2Cl_2). Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **70** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 51% (1,61 g, $3,63 \cdot 10^{-1}$ mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 7,45 (d, 2H, H30) ; 7,32 (d, 16H, H15) ; 7,28 (d, 8H, H15') ; 7,10 (d, 2H, H34) ; 6,87 (m, 19H, H14, H28 et H35) ; 6,73 (d, 20H, H14', H20 et H25) ; 6,57 (t, 2H, H23) ; 5,06 (s, 4H, H27) ; 5,00 (s, 16H, H17) ; 4,92 (s, 16H, H17 et 22) ; 3,94-3,89 (m, 26H, H12, H12' et H37) ; 3,66 (t, 2H, H42) ; 1,80-1,73 (m, 28H, H11, H11', H38 et H41) ; 1,44-1,26 (m, 220H, H2 à H10 et H39 à H40) ; 0,89 (t, 36H, H1 et H1').

**71**

De l'acide de Meldrum (0,50 g, 3,47 mmol) est dissous dans du toluène sec (100 ml). Le composé **70** (1,55 g, $3,49 \cdot 10^{-1}$ mmol) est ajouté. La solution est agitée 24 heures à 65°C. Le toluène est évaporé à sec et le résidu est dissous dans du CH_2Cl_2 , lavé à l'eau, acidifié par une solution de HCl 2 N, séché sur MgSO_4 et évaporé à sec. Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **71** est obtenu sous forme d'une poudre jaune pâle avec un rendement de 94% (1,49 g, $3,29 \cdot 10^{-1}$ mmol).

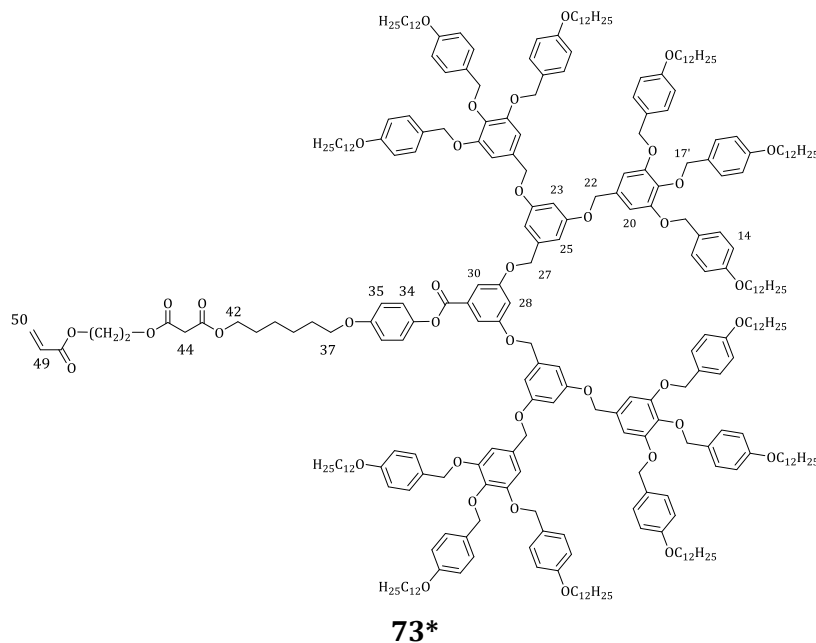
RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 7,44 (d, 2H, H30) ; 7,29 (d, 16H, H15) ; 7,26 (d, 8H, H15') ; 7,07 (d, 2H, H34) ; 6,85 (m, 19H, H14, H28 et H35) ; 6,72 (d, 20H, H14', H20 et H25) ; 6,56 (t, 2H, H23) ; 5,05 (s, 4H, H27) ; 4,99 (s, 16H, H17) ; 4,91 (s, 16H, H17' et H22) ; 4,21 (t, 2H, H42) ; 3,97-3,89 (m, 26H, H12, H12' et H37) ; 3,42 (s, 2H, H44) ; 1,79-1,73 (m, 28H, H11, H11', H38 et H41) ; 1,44-1,26 (m, 220H, H2 à H10 et H39 à H40) ; 0,87 (t, 36H, H1 et H1').



Une solution de **71** (0,64 g, $1,42 \cdot 10^{-1}$ mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (50 ml) est refroidie à 0°C. Du DPTS ($0,84 \cdot 10^{-1}$ g, $2,86 \cdot 10^{-1}$ mmol), de la DCC ($0,88 \cdot 10^{-1}$ g, $4,26 \cdot 10^{-1}$ mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Du 4-pentène-1-ol ($0,42 \cdot 10^{-1}$ g, $4,88 \cdot 10^{-1}$ mmol) est finalement ajouté. Après agitation à température ambiante pendant 20 heures, la phase organique est concentrée et purifiée par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10/0 à 10/0,1). Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **72** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 77% ($5,05 \cdot 10^{-1}$ g, 0,11 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 7,45 (d, 2H, H30) ; 7,30 (d, 16H, H15) ; 7,26 (d, 8H, H15') ; 7,08 (d, 2H, H34) ; 6,86 (m, 19H, H14, H28 et H35) ; 6,76 (d, 8H, H14') ; 6,73 (s, 8H, H20) ; 6,71 (d, 4H, H25) ; 6,57 (t, 2H, H23) ; 5,78 (ddt, 1H, H49, $^3J_{\text{trans}} = 17,06$ Hz ; $^3J_{\text{cis}} = 10,19$ Hz ; $^3J = 6,87$ Hz) ; 5,05 (s, 4H, H27) ; 5,02 (m, 2H, H50) ; 4,99 (s, 16H, H17) ; 4,91 (s, 16H, H17' et H22) ; 4,16 (t, 4H, H42 et H46) ; 3,94-3,89 (m, 26H, H12, H12' et H37) ; 3,38 (s, 2H, H44) ; 2,13 (q, 2H, H48) ; 1,79-1,73 (m, 30H, H11, H11', H38, H41 et H47) ; 1,44-1,26 (m, 220H, H2 à H10, H39 et H40) ; 0,88 (t, 36H, H1 et H1'). **RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100MHz, CD_2Cl_2)** : 167,02 (C43/45) ; 166,99 (C43/45) ; 165,45 (C32) ; 160,59 (C24) ; 160,28 (C29) ; 159,52 (C13) ; 159,36 (C13') ; 157,38 (C33) ; 153,44 (C19) ; 144,67 (C31) ; 139,48 (C36) ; 138,25 (C18) ; 137,93 (C49) ; 132,64 (C21) ; 132,15 (C26) ; 130,52 (C15') ; 130,31 (C16') ; 129,76 (C15) ; 129,22 (C16) ; 122,77 (C34) ;

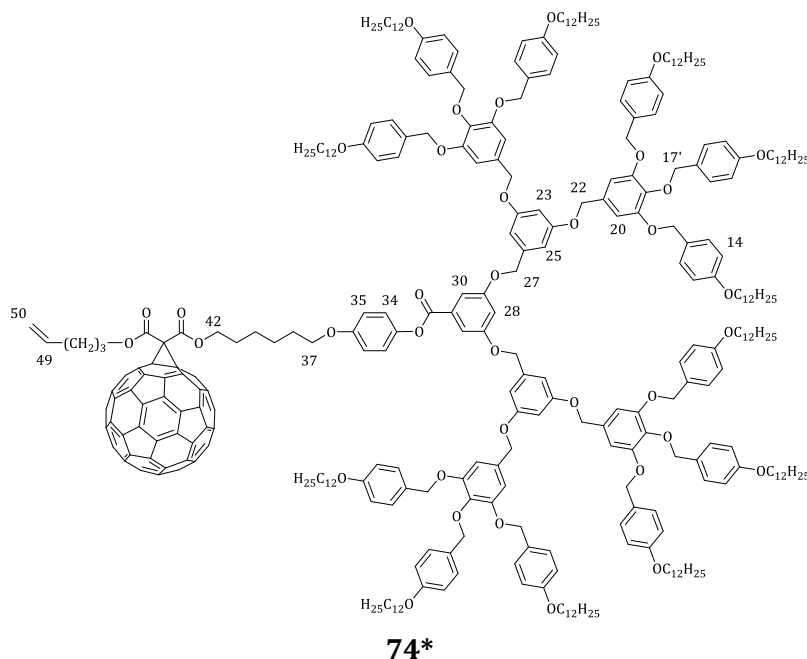
115,45 (C50) ; 115,33 (C35) ; 114,74 (C14) ; 114,33 (C14') ; 109,27 (C30) ; 107,90 (C28) ; 107,16 (C20) ; 106,76 (C25) ; 101,91 (C23) ; 75,08 (C17') ; 71,27 (C17) ; 70,70 (C22) ; 70,64 (C27) ; 68,65 (C37) ; 68,47 (C12) ; 68,37 (C12') ; 65,81 (C42) ; 65,12 (C46) ; 42,02 (C44) ; 34,33 (CH₂) ; 32,35 (CH₂) ; 30,29 (CH₂) ; 30,11 (CH₂) ; 30,08 (CH₂) ; 30,05 (CH₂) ; 29,89 (CH₂) ; 29,79 (CH₂) ; 29,75 (CH₂) ; 29,73 (CH₂) ; 29,58 (CH₂) ; 28,84 (CH₂) ; 28,08 (CH₂) ; 26,48 (CH₂) ; 26,09 (CH₂) ; 26,04 (CH₂) ; 23,12 (C2 et 2') ; 14,31 (C1 et C1'). **MS (MALDI(+))** : 4610,14 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour C₂₉₇H₄₂₈O₃₇ (4590,63 g/mol)** : C 77,71 ; H 9,40 ; trouvé : C 77,71 ; H 9,51.



Une solution de **71** (0,64 g, 1,42·10⁻¹ mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (50 ml) est refroidie à 0°C. Du DPTS (0,84·10⁻¹ g, 2,86·10⁻¹ mmol), de la DCC (0,88·10⁻¹ g, 4,26·10⁻¹ mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. De l'acrylate de 2-hydroxyethyle (0,51·10⁻¹ g, 0,44 mmol) est finalement ajouté. Après agitation à température ambiante pendant 20 heures, la phase organique est concentrée et purifiée par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 10/0 à 10/0,1). Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH₂Cl₂ puis précipité dans du MeOH. Le composé **73** est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 83% (5,44·10⁻¹ g, 1,18·10⁻¹ mmol).

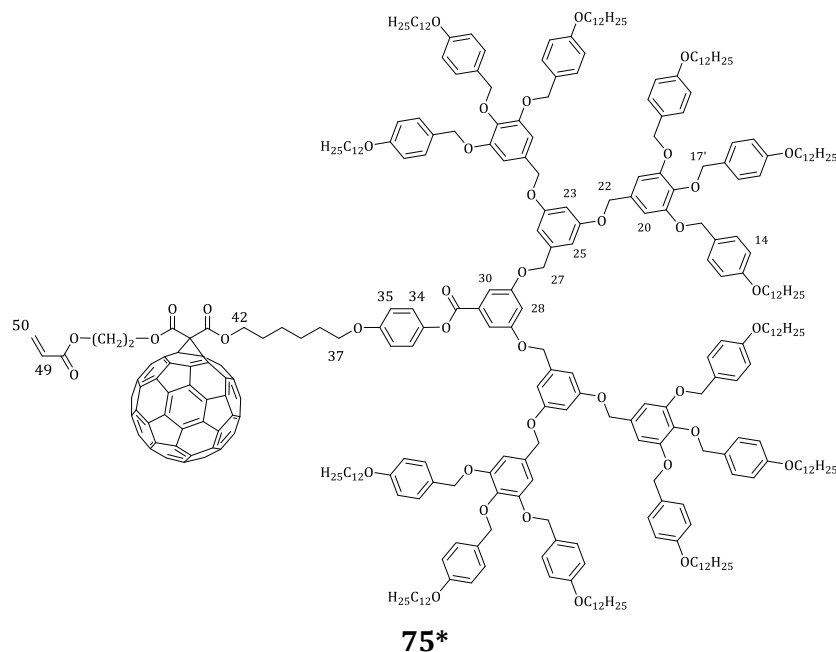
RMN-H¹ (δ en ppm, 400MHz, CD₂Cl₂) : 7,45 (d, 2H, H30) ; 7,31 (d, 16H, H15) ; 7,26 (d, 8H, H15') ; 7,09 (d, 2H, H34) ; 6,86 (m, 19H, H14, H28 et H35) ; 6,76 (d, 8H, H14') ; 6,73 (s, 8H, H20) ; 6,71 (d, 4H, H25) ; 6,57 (t, 2H, H23) ; 6,44 (dd, 1H, H50_{cis}, ³J_{trans} = 17,37 Hz ; ²J_{gem} = 0,71 Hz) ; 6,14 (dd, 1H, H49, ³J_{trans} = 17,55 Hz ; ³J_{cis} = 10,74 Hz) ; 5,86 (dd, 1H, H50_{trans}, ³J_{cis} = 10,47 Hz ; ²J_{gem} = 0,84 Hz) ; 5,05 (s, 4H, H27) ; 4,99 (s, 16H, H17) ; 4,91 (s, 16H, H17' et H22) ; 4,38 (m, 4H, H46 et H47) ; 4,16 (t, 2H, H42) ; 3,94-3,89 (m, 26H, H12, H12' et H37) ; 3,42 (s, 2H, H44) ; 1,79-1,73 (m, 28H, H11, H11', H38 et H41) ; 1,44-1,26 (m, 220H, H2 à H10, H39 et H40) ; 0,88 (t, 36H, H1 et H1'). **RMN-C¹³ (δ en ppm, 100MHz, CD₂Cl₂)** : 166,83 (C43/45) ; 166,72 (C43/45) ; 166,03 (C48) ; 165,45 (C32) ; 160,59 (C24) ; 160,28 (C29) ; 159,52 (C13) ; 159,37 (C13') ; 157,38 (C33) ; 153,45 (C19) ; 144,67 (C31) ; 139,48 (C36) ; 138,25 (C18) ; 132,65 (C21) ; 132,15 (C26) ; 131,54 (C50) ; 130,52 (C15') ; 130,31 (C16') ; 129,76 (C15) ; 129,22 (C16) ; 128,36 (C49) ; 122,78 (C34) ; 115,33 (C35) ; 114,74 (C14) ; 114,33 (C14') ; 109,27 (C30) ; 107,88 (C28) ; 107,16 (C20) ; 106,76 (C25) ; 101,92 (C23) ; 75,08 (C17') ; 71,27 (C17) ; 70,70 (C22) ; 70,64 (C27) ; 68,64 (C37) ; 68,47 (C12) ; 68,37 (C12') ; 65,91 (C42) ; 63,42 (C46) ; 62,38 (C47) ; 41,78 (C44) ; 34,33 (CH₂) ; 32,35 (CH₂) ; 30,11 (CH₂) ; 30,07 (CH₂) ; 29,89 (CH₂) ; 29,79 (CH₂) ; 29,73 (CH₂) ; 29,57 (CH₂) ; 28,81 (CH₂) ; 26,48 (CH₂) ;

26,07 (CH₂) ; 26,00 (CH₂) ; 23,12 (C2 et 2') ; 14,31 (C1 et C1'). **MS (MALDI(+))** : 4640,14 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour C₂₉₇H₄₂₆O₃₉ (4620,61 g/mol)** : C 77,20 ; H 9,29 ; trouvé : C 77,20 ; H 9,42.



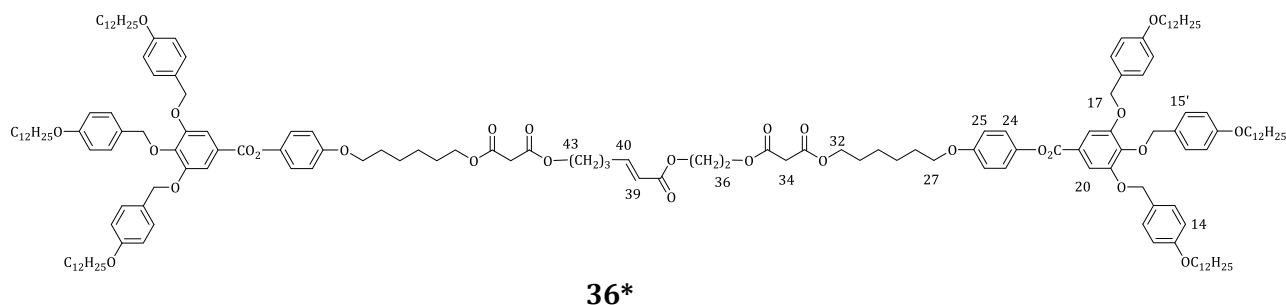
Une solution de **72** (0,30 g, 6,54·10⁻² mmol) et de C₆₀ (0,14 g, 0,19 mmol) dans du toluène sec (350 ml) est agitée jusqu'à dissolution complète. De l'I₂ (0,16·10⁻¹ g, 6,30·10⁻² mmol) puis de la DBU (0,02 g, 0,13 mmol) sont alors ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant 4 heures, puis filtré sur une fine couche de SiO₂ (EtOAc) et évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène), par CC (éluant : CH₂Cl₂), dissous dans un minimum de CH₂Cl₂ puis précipité dans du MeOH. Le composé **74** est obtenu sous la forme d'un solide brun avec un rendement de 62% (2,16·10⁻¹ g, 4,07·10⁻² mmol).

RMN-H¹ (δ en ppm, 400MHz, CD₂Cl₂) : 7,44 (d, 2H, H30) ; 7,31 (d, 16H, H15) ; 7,26 (d, 8H, H15') ; 7,07 (d, 2H, H34) ; 6,85 (m, 19H, H14, H28 et H35) ; 6,76 (d, 8H, H14') ; 6,73 (s, 8H, H20) ; 6,71 (d, 4H, H25) ; 6,57 (t, 2H, H23) ; 5,85 (ddt, 1H, H49, ³J_{trans} = 16,23 Hz ; ³J_{cis} = 10,07 Hz ; ³J = 6,16 Hz) ; 5,07 (m, 2H, H50) ; 5,05 (s, 4H, H27) ; 4,99 (s, 16H, H17) ; 4,91 (s, 16H, H17' et H22) ; 4,51 (t, 4H, H42 et H46) ; 3,94-3,91 (m, 26H, H12, H12' et H37) ; 2,25 (q, 2H, H48) ; 1,94 (m, 2H, H41) ; 1,88 (m, 2H, H47) ; 1,79-1,73 (m, 26H, H11, H11' et H38) ; 1,44-1,26 (m, 220H, H2 à H10, H39 et H40) ; 0,88 (t, 36H, H1 et H1'). **RMN-C¹³ (δ en ppm, 100MHz, CD₂Cl₂)** : 165,38 (C32) ; 163,90 (C43/45) ; 163,84 (C43/45) ; 160,59 (C24) ; 160,29 (C29) ; 159,51 (C13) ; 159,35 (C13') ; 157,27 (C33) ; 153,44 (C19) ; 145,96 (Cq) ; 145,83 (Cq) ; 145,59 (Cq) ; 145,49 (Cq) ; 145,18 (Cq) ; 145,00 (Cq) ; 144,94 (Cq) ; 144,68 (C31) ; 144,21 (Cq) ; 143,43 (Cq) ; 143,33 (Cq) ; 142,53 (Cq) ; 141,31 (Cq) ; 139,45 (C36) ; 139,25 (Cq) ; 139,22 (Cq) ; 138,24 (C18) ; 137,66 (C49) ; 132,63 (C21) ; 132,13 (C26) ; 130,51 (C15') ; 130,30 (C16') ; 129,76 (C15) ; 129,21 (C16) ; 122,81 (C34) ; 115,84 (C50) ; 115,41 (C35) ; 114,74 (C14) ; 114,32 (C14') ; 109,27 (C30) ; 107,86 (C28) ; 107,17 (C20) ; 106,80 (C25) ; 101,93 (C23) ; 75,07 (C17') ; 72,16 (C44) ; 71,27 (C17) ; 70,71 (C22) ; 70,67 (C27) ; 68,54 (C37) ; 68,46 (C12) ; 68,36 (C12') ; 67,76 (C42) ; 67,10 (C46) ; 32,34 (CH₂) ; 30,40 (CH₂) ; 30,11 (CH₂) ; 30,07 (CH₂) ; 30,05 (CH₂) ; 29,88 (CH₂) ; 29,78 (CH₂) ; 29,73 (CH₂) ; 28,95 (CH₂) ; 28,16 (CH₂) ; 26,48 (CH₂) ; 26,26 (CH₂) ; 26,04 (CH₂) ; 23,11 (CH₂) ; 14,31 (C1 et C1'). **MS (MALDI(+))** : 5329,14 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour C₃₅₇H₄₂₆O₃₇ (5309,27 g/mol)** : C 80,76 ; H 8,09 ; trouvé : C 80,88 ; H 8,28.



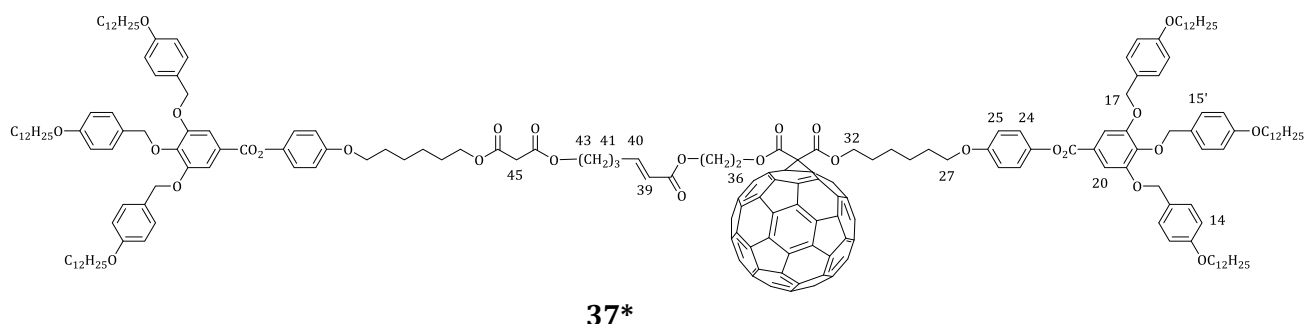
Une solution de **73** (0,15 g, $3,25 \cdot 10^{-2}$ mmol) et de C_{60} (0,07 g, 0,10 mmol) dans du toluène sec (200 ml) est agitée jusqu'à dissolution complète. De I_2 ($0,08 \cdot 10^{-1}$ g, $0,32 \cdot 10^{-1}$ mmol) puis de la DBU (0,01 g, 0,07 mmol) sont alors ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant 4 heures, puis filtré sur une fine couche de SiO_2 (EtOAc) et évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène), par CC (éluant : CH_2Cl_2), dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **75** est obtenu sous la forme d'un solide brun avec un rendement de 67% ($1,17 \cdot 10^{-1}$ g, $2,19 \cdot 10^{-2}$ mmol).

RMN- H^1 (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 7,45 (d, 2H, H30) ; 7,31 (d, 16H, H15) ; 7,26 (d, 8H, H15') ; 7,08 (d, 2H, H34) ; 6,86 (m, 19H, H14, H28 et H35) ; 6,76 (d, 8H, H14') ; 6,74 (s, 8H, H20) ; 6,72 (d, 4H, H25) ; 6,58 (t, 2H, H23) ; 6,45 (dd, 1H, H50_{cis}, $^3J_{trans} = 17,28$ Hz ; $^2J_{gem} = 0,85$ Hz) ; 6,13 (dd, 1H, H49, $^3J_{trans} = 17,70$ Hz ; $^3J_{cis} = 10,29$ Hz) ; 5,86 (dd, 1H, H50_{trans}, $^3J_{cis} = 10,21$ Hz ; $^2J_{gem} = 0,81$ Hz) ; 5,05 (s, 4H, H27) ; 5,00 (s, 16H, H17) ; 4,91 (s, 16H, H17' et H22) ; 4,74 (t, 2H, H46) ; 4,52 (m, 4H, H42 et H47) ; 3,94-3,91 (m, 26H, H12, H12' et H37) ; 1,79-1,73 (m, 28H, H11, H11', H38 et H41) ; 1,44-1,26 (m, 220H, H2 à H10, H39 et H40) ; 0,88 (t, 36H, H1 et H1'). **RMN- C^{13} (δ en ppm, 100MHz, CD_2Cl_2)** : 165,99 (C48) ; 165,38 (C32) ; 163,80 (C43/45) ; 163,69 (C43/45) ; 160,59 (C24) ; 160,29 (C29) ; 159,51 (C13) ; 159,36 (C13') ; 157,26 (C33) ; 153,44 (C19) ; 145,78 (Cq) ; 145,73 (Cq) ; 145,60 (Cq) ; 145,51 (Cq) ; 145,46 (Cq) ; 145,21 (Cq) ; 144,99 (Cq) ; 144,97 (Cq) ; 144,68 (C31) ; 144,22 (Cq) ; 143,42 (Cq) ; 143,34 (Cq) ; 142,54 (Cq) ; 142,26 (Cq) ; 142,20 (Cq) ; 141,32 (Cq) ; 139,47 (C36) ; 139,36 (Cq) ; 138,25 (C18) ; 132,64 (C21) ; 132,13 (C26) ; 131,86 (C50) ; 130,51 (C15') ; 130,31 (C16') ; 129,76 (C15) ; 129,21 (C16) ; 128,19 (C49) ; 122,82 (C34) ; 115,41 (C35) ; 114,74 (C14) ; 114,32 (C14') ; 109,28 (C30) ; 107,84 (C28) ; 107,17 (C20) ; 106,80 (C25) ; 101,94 (C23) ; 75,07 (C17') ; 71,97 (C44) ; 71,27 (C17) ; 70,71 (C22) ; 70,67 (C27) ; 68,53 (C37) ; 68,47 (C12) ; 68,36 (C12') ; 67,87 (C42) ; 65,15 (C46) ; 62,29 (C47) ; 32,35 (CH_2) ; 30,11 (CH_2) ; 30,07 (CH_2) ; 29,88 (CH_2) ; 29,78 (CH_2) ; 29,73 (CH_2) ; 29,51 (CH_2) ; 28,90 (CH_2) ; 26,48 (CH_2) ; 26,22 (CH_2) ; 26,02 (CH_2) ; 23,11 (CH_2) ; 14,31 (C1 et C1'). **MS (MALDI(+))** : 5358,08 $[M+Na]^+$. **Anal. Calc. pour $C_{357}H_{424}O_{39}$ (5339,25 g/mol)** : C 80,31 ; H 8,00 ; trouvé : C 80,34 ; H 7,94.



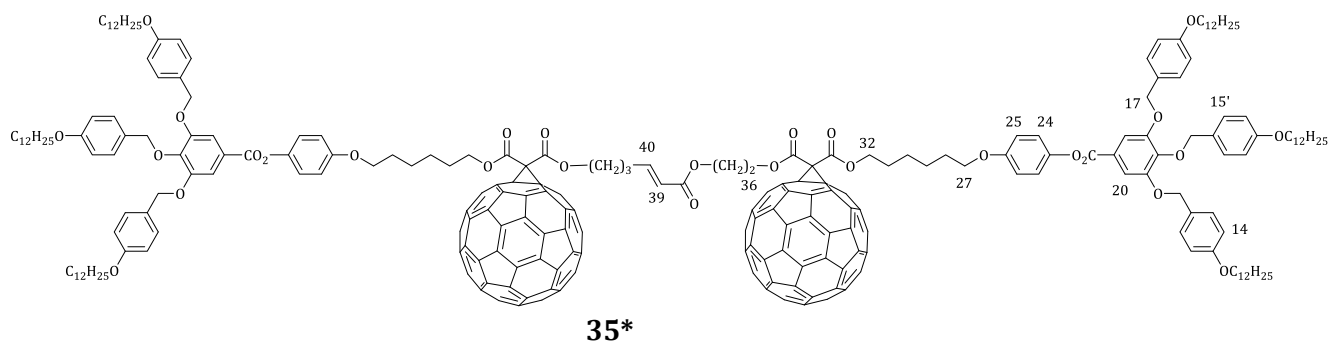
Le composé **60** ($0,05\text{ g}$, $3,73 \cdot 10^{-2}\text{ mmol}$), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération ($0,63 \cdot 10^{-3}\text{ g}$, $7,42 \cdot 10^{-4}\text{ mmol}$), du CuI ($0,21 \cdot 10^{-3}\text{ g}$, $1,10 \cdot 10^{-3}\text{ mmol}$) et le composé **61** ($0,76 \cdot 10^{-1}\text{ g}$, $5,55 \cdot 10^{-2}\text{ mmol}$) sont dissous dans de l'éther diéthylique sec (5 ml). La solution est agitée à reflux pendant 4 heures à l'abri de la lumière puis évaporée à sec. Le résidu solide est purifié par couche épaisse de silice (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10/0,1), dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **36** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 85% ($0,85 \cdot 10^{-1}\text{ g}$, $3,17 \cdot 10^{-2}\text{ mmol}$).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,50 (s, 4H, H20) ; 7,36 (d, 8H, H15) ; 7,23 (d, 4H, H15') ; 7,09 (d, 4H, H24) ; 6,99 (dt, 1H, H40, $^3J_{\text{trans}} = 15,63\text{ Hz}$; $^3J = 6,89\text{ Hz}$) ; 6,93 (d, 4H, H25) ; 6,91 (d, 8H, H14) ; 6,75 (d, 4H, H14') ; 5,88 (dt, 1H, H39, $^3J_{\text{trans}} = 15,69\text{ Hz}$; $^4J = 1,41\text{ Hz}$) ; 5,06 (s, 8H, H17) ; 5,00 (s, 4H, H17') ; 4,33 (m, 4H, H36 et H37) ; 4,14 (m, 6H, H32 et H43) ; 3,97 (m, 12H, H12 et H27) ; 3,92 (t, 4H, H12') ; 3,40 (s, 2H, H34) ; 3,37 (s, 2H, H34) ; 2,30 (m, 2H, H41) ; 1,88-1,78 (m, 18H, H11, H11', H28 et H42) ; 1,69 (m, 4H, H31) ; 1,55-1,27 (m, 116H, H2 à H10, H29 et H30) ; 0,88 (t, 18H, H1 et H1'). **RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100MHz, CD_2Cl_2)** : 166,97 (C44/46) ; 166,95 (C44/46) ; 166,85 (C33/35) ; 166,76 (C33/35) ; 166,24 (C38) ; 165,48 (C22) ; 159,63 (C13) ; 159,51 (C13') ; 157,31 (C23) ; 153,14 (C19) ; 148,97 (C40) ; 144,79 (C26) ; 143,04 (C18) ; 130,61 (C15') ; 129,84 (C15) ; 129,81 (C16') ; 128,86 (C16) ; 124,87 (C21) ; 122,87 (C24) ; 121,73 (C39) ; 115,34 (C25) ; 114,81 (C14) ; 114,37 (C14') ; 109,51 (C20) ; 75,04 (C17') ; 71,42 (C17) ; 68,66 (C27) ; 68,50 (C12) ; 68,40 (C12') ; 65,90 (C32) ; 65,86 (C32) ; 64,78 (C43) ; 63,54 (C36) ; 62,15 (C37) ; 41,93 (C45) ; 41,78 (C34) ; 32,34 (CH_2) ; 30,09 (CH_2) ; 30,06 (CH_2) ; 30,03 (CH_2) ; 29,86 (CH_2) ; 29,84 (CH_2) ; 29,77 (CH_2) ; 29,72 (CH_2) ; 29,70 (CH_2) ; 29,56 (CH_2) ; 28,91 (CH_2) ; 28,84 (CH_2) ; 28,81 (CH_2) ; 27,31 (CH_2) ; 26,45 (CH_2) ; 26,07 (CH_2) ; 26,01 (CH_2) ; 25,99 (CH_2) ; 23,12 (CH_2) ; 14,29 (C1 et C1'). **MS (MALDI(+))** : 2702,71 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **Anal. Calc. pour $\text{C}_{166}\text{H}_{238}\text{O}_{28}$ (2681,65/mol)** : C 74,35 ; H 8,95 ; trouvé : C 74,28 ; H 8,98.



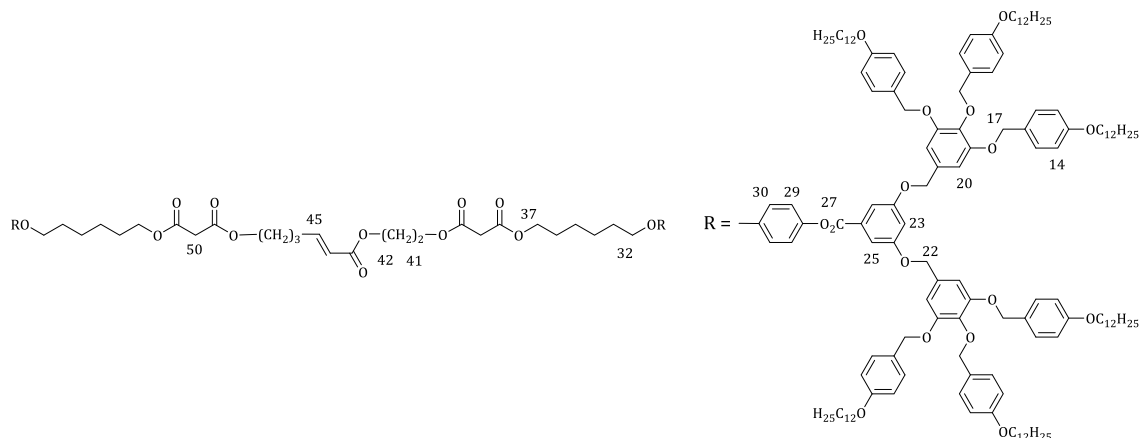
Le composé **60** ($0,05\text{ g}$, $3,73 \cdot 10^{-2}\text{ mmol}$), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération ($0,95 \cdot 10^{-3}\text{ g}$, $1,12 \cdot 10^{-3}\text{ mmol}$), du CuI ($0,43 \cdot 10^{-3}\text{ g}$, $2,26 \cdot 10^{-3}\text{ mmol}$) et le composé **63** ($0,93 \cdot 10^{-1}\text{ g}$, $4,45 \cdot 10^{-2}\text{ mmol}$) sont dissous dans de l'éther diéthylique sec (5 ml). La solution est agitée à reflux pendant 4 heures à l'abri de la lumière puis évaporée à sec. Le résidu solide est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène), par CC (éluant : CH_2Cl_2), dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **37** est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 43% ($0,54 \cdot 10^{-1}\text{ g}$, $1,59 \cdot 10^{-2}\text{ mmol}$).

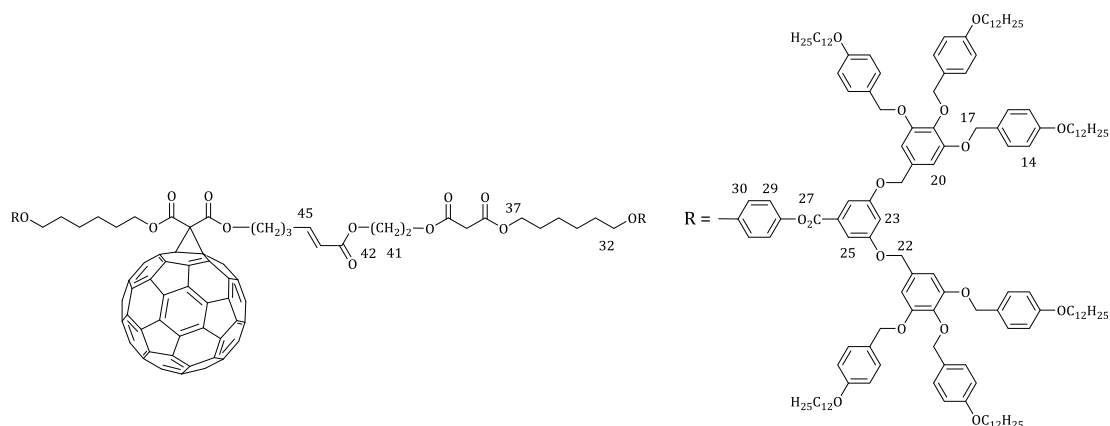
RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 7,50 (s, 4H, H20) ; 7,36 (d, 8H, H15) ; 7,24 (d, 4H, H15') ; 7,09 (d, 4H, H24) ; 6,98 (dt, 1H, H40, $^3J_{\text{trans}} = 15,62 \text{ Hz}$; $^3J = 6,81 \text{ Hz}$) ; 6,93 (d, 4H, H25) ; 6,91 (d, 8H, H14) ; 6,76 (d, 4H, H14') ; 5,85 (dt, 1H, H39, $^3J_{\text{trans}} = 15,76 \text{ Hz}$; $^4J = 1,31 \text{ Hz}$) ; 5,07 (s, 8H, H17) ; 5,01 (s, 4H, H17') ; 4,72 (m, 2H, H36) ; 4,49 (m, 4H, H32 et H37) ; 4,12 (m, 4H, H43 et H47) ; 3,95 (m, 16H, H12, H12' et H27) ; 3,35 (s, 2H, H45) ; 2,28 (q, 2H, H41) ; 1,89 (m, 2H, H31) ; 1,86-1,74 (m, 18H, H11, H11', H28 et H42) ; 1,68 (m, 2H, H48) ; 1,50-1,40 (m, 12H, H10 et H10') ; 1,40-1,25 (m, 104H, H2 à H9, H29 et H30) ; 0,88 (t, 18H, H1 et H1'). **RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2)** : 166,92 (C44 et C46) ; 166,17 (C38) ; 165,45 (C22) ; 163,85 (C33/35) ; 163,72 (C33/35) ; 159,63 (C13) ; 159,51 (C13') ; 157,31 (C23) ; 157,26 (C23) ; 153,14 (C19) ; 149,19 (C40) ; 145,85 (Cq) ; 145,77 (Cq) ; 145,63 (Cq) ; 145,54 (Cq) ; 145,51 (Cq) ; 145,49 (Cq) ; 145,25 (Cq) ; 145,04 (Cq) ; 144,99 (Cq) ; 144,93 (Cq) ; 144,80 (C26) ; 144,80 (Cq) ; 144,25 (Cq) ; 144,21 (Cq) ; 143,47 (Cq) ; 143,44 (Cq) ; 143,38 (Cq) ; 143,31 (Cq) ; 143,04 (C18) ; 142,58 (Cq) ; 142,55 (Cq) ; 142,29 (Cq) ; 142,23 (Cq) ; 141,35 (Cq) ; 141,30 (Cq) ; 139,47 (Cq) ; 139,29 (Cq) ; 130,60 (C15') ; 129,85 (C15) ; 129,82 (C16') ; 128,85 (C16) ; 124,88 (C21) ; 122,91 (C24) ; 122,88 (C24) ; 121,63 (C39) ; 115,36 (C25) ; 114,82 (C14) ; 114,38 (C14') ; 109,52 (C20) ; 75,05 (C17') ; 72,01 (C34) ; 71,43 (C17) ; 68,66 (C27) ; 68,61 (C27) ; 68,50 (C12) ; 68,40 (C12') ; 67,88 (C32) ; 65,86 (C32) ; 65,26 (C36) ; 64,81 (C43) ; 62,10 (C37) ; 41,92 (C45) ; 32,34 (CH_2) ; 30,09 (CH_2) ; 30,06 (CH_2) ; 30,03 (CH_2) ; 29,87 (CH_2) ; 29,85 (CH_2) ; 29,77 (CH_2) ; 29,72 (CH_2) ; 29,70 (CH_2) ; 29,60 (CH_2) ; 29,57 (CH_2) ; 28,98 (CH_2) ; 28,92 (CH_2) ; 28,85 (CH_2) ; 27,30 (CH_2) ; 26,46 (CH_2) ; 26,25 (CH_2) ; 26,09 (CH_2) ; 26,02 (CH_2) ; 23,11 (CH_2) ; 14,30 (C1,1'). **MS (MALDI(+))** : 3420,69 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **Anal. Calc. pour $\text{C}_{226}\text{H}_{236}\text{O}_{28}$ (3400,28 g/mol)** : C 79,83 ; H 7,00 ; trouvé : C 79,89 ; H 6,91.



Le composé **62** ($0,05 \text{ g}$, $2,43 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération ($0,62 \cdot 10^{-3} \text{ g}$, $7,30 \cdot 10^{-4} \text{ mmol}$), du CuI ($0,28 \cdot 10^{-3} \text{ g}$, $1,47 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}$) et le composé **63** ($0,76 \cdot 10^{-1} \text{ g}$, $3,64 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$) sont dissous dans du diéthyléther sec (5 ml). La solution est agitée à reflux pendant 4 heures à l'abri de la lumière puis évaporée à sec. Le résidu solide est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène), par CC (éluant : CH_2Cl_2), dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH . Le composé **35** est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 98% ($0,98 \cdot 10^{-1} \text{ g}$, $2,38 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CD_2Cl_2) : 7,50 (s, 4H, H20) ; 7,36 (d, 8H, H15) ; 7,24 (d, 4H, H15') ; 7,07 (d, 4H, H24) ; 6,99 (dt, 1H, H40, $^3J_{\text{trans}} = 15,65 \text{ Hz}$; $^3J = 6,79 \text{ Hz}$) ; 6,93 (d, 4H, H25) ; 6,91 (d, 8H, H14) ; 6,76 (d, 4H, H14') ; 5,86 (dt, 1H, H39, $^3J_{\text{trans}} = 15,70 \text{ Hz}$; $^4J = 1,07 \text{ Hz}$) ; 5,06 (s, 8H, H17) ; 5,02 (s, 4H, H17') ; 4,72 (m, 2H, H36) ; 4,50 (m, 8H, H32, H37 et H43) ; 3,97 (t, 4H, H27) ; 3,97 (t, 8H, H12) ; 3,92 (t, 4H, H12') ; 2,37 (m, 2H, H41) ; 2,04 (m, 2H, H42) ; 1,88 (m, 4H, H31) ; 1,82-1,78 (m, 16H, H11, H11' et H28) ; 1,55-1,27 (m, 116H, H2 à H10, H29 et H30) ; 0,88 (t, 18H, H1 et H1'). **RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100MHz, CD_2Cl_2)** : 166,10 (C38) ; 165,45 (C22) ; 163,88 (C44/46) ; 163,84 (C44/46) ; 163,81 (C33/35) ; 163,71 (C33/35) ; 159,65 (C13) ; 159,52 (C13') ; 157,27 (C23) ; 153,16 (C19) ; 148,73 (C40) ; 145,91 (Cq) ; 145,75 (Cq) ; 145,64 (Cq) ; 145,54 (Cq) ; 145,24 (Cq) ; 145,05 (Cq) ; 144,99 (Cq) ; 144,93 (Cq) ; 144,84 (C26) ; 144,25 (Cq) ; 143,48 (Cq) ; 143,38 (Cq) ; 143,08 (C18) ; 142,58 (Cq) ; 142,30 (Cq) ; 142,27 (Cq) ; 142,23 (Cq) ; 141,32 (Cq) ;

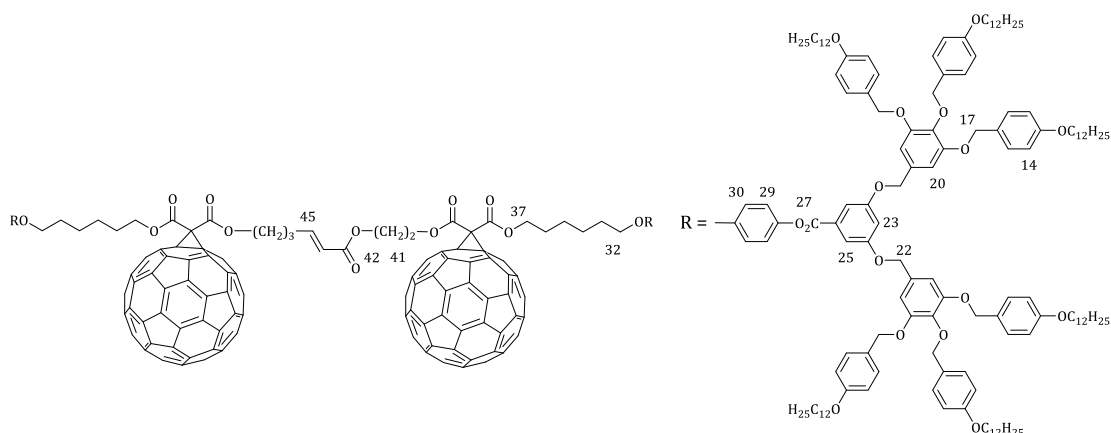




40*

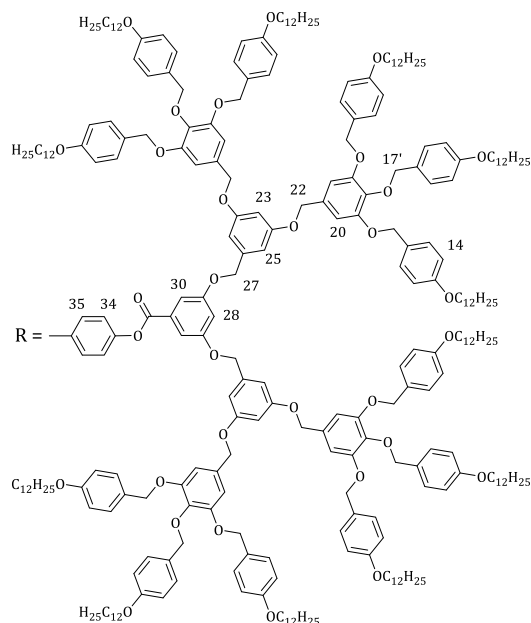
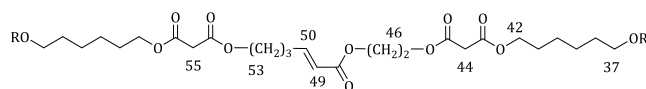
Le composé **68** (0,10 g, $3,18 \cdot 10^{-2}$ mmol), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération ($2,72 \cdot 10^{-3}$ g, $0,32 \cdot 10^{-2}$ mmol), du CuI ($0,36 \cdot 10^{-3}$ g, $1,89 \cdot 10^{-3}$ mmol) et le composé **67** ($0,94 \cdot 10^{-1}$ g, $3,83 \cdot 10^{-2}$ mmol) sont dissous dans du diéthyl éther sec (5 ml). La solution est agitée à reflux pendant 5 heures à l'abri de la lumière puis évaporée à sec. Le résidu solide est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène), par couche épaisse de silice (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 10/0,1), dissous dans un minimum de CH₂Cl₂ puis précipité dans du MeOH. Le composé **40** est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 64% ($1,14 \cdot 10^{-1}$ g, $2,05 \cdot 10^{-2}$ mmol).

RMN-H¹ (δ en ppm, 400MHz, CD₂Cl₂) : 7,43 (d, 4H, H25) ; 7,32 (d, 16H, H15) ; 7,24 (d, 8H, H15') ; 7,12 (d, 4H, H29) ; 6,98 (dt, 1H, H45, $^3J_{\text{trans}} = 15,85$ Hz ; $^3J = 6,70$ Hz) ; 6,93 (d, 4H, H30) ; 6,89 (t, 2H, H23) ; 6,88 (d, 16H, H14) ; 6,77 (s, 8H, H20) ; 6,74 (d, 8H, H14') ; 5,91 (d, 1H, H44, $^3J_{\text{trans}} = 15,71$ Hz) ; 5,02 (s, 8H, H22) ; 5,00 (s, 16H, H17) ; 4,89 (s, 8H, H17') ; 4,52 (m, 4H, H41 et H42) ; 4,33 (m, 4H, H48 et H52) ; 4,16 (t, 2H, H37) ; 3,98 (t, 4H, H32) ; 3,95 (t, 16H, H12) ; 3,91 (t, 8H, H12') ; 3,39 (s, 2H, H39) ; 2,43 (q, 2H, H47) ; 2,02 (q, 2H, H53) ; 1,87 (m, 2H, H46) ; 1,85-1,68 (m, 28H, H11, H11' et H33) ; 1,67 (m, 2H, H36) ; 1,54-1,27 (m, 224H, H2 à H10, H34 et H35) ; 0,88 (t, 36H, H1 et H1'). **RMN-C¹³ (δ en ppm, 100MHz, CD₂Cl₂)** : 166,84 (C38/40) ; 166,74 (C38/40) ; 166,18 (C43) ; 165,50 (C27) ; 163,89 (C49/51) ; 163,83 (C49/51) ; 160,34 (C24) ; 159,55 (C13) ; 159,40 (C13') ; 157,40 (C28) ; 153,50 (C19) ; 148,55 (C45) ; 145,87 (Cq) ; 145,84 (Cq) ; 145,63 (Cq) ; 145,54 (Cq) ; 145,50 (Cq) ; 145,23 (Cq) ; 144,99 (Cq) ; 144,76 (C31) ; 144,25 (Cq) ; 143,38 (Cq) ; 143,35 (Cq) ; 142,56 (Cq) ; 142,25 (Cq) ; 141,36 (Cq) ; 139,38 (Cq) ; 139,35 (Cq) ; 138,35 (C18) ; 132,32 (C21) ; 132,10 (C26) ; 130,54 (C15') ; 130,32 (C16') ; 129,75 (C15) ; 129,25 (C16) ; 122,84 (C29) ; 122,09 (C44) ; 155,41 (C30) ; 144,79 (C14) ; 114,38 (C14') ; 109,22 (C25) ; 107,93 (C23) ; 107,27 (C20) ; 75,08 (C17') ; 72,14 (C50) ; 71,34 (C17) ; 70,95 (C22) ; 68,69 (C32) ; 68,63 (C32) ; 68,51 (C12) ; 68,41 (C12') ; 67,85 (C52) ; 66,71 (C48) ; 65,92 (C37) ; 63,54 (C41) ; 62,22 (C42) ; 41,80 (C39) ; 32,33 (CH₂) ; 30,03 (CH₂) ; 30,01 (CH₂) ; 29,87 (CH₂) ; 29,75 (CH₂) ; 29,73 (CH₂) ; 29,59 (CH₂) ; 28,97 (CH₂) ; 28,84 (CH₂) ; 27,41 (CH₂) ; 26,47 (CH₂) ; 26,10 (CH₂) ; 23,11 (CH₂) ; 14,30 (C1 et C1'). **MS (MALDI(+))** : 5586,28 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour C₃₆₈H₄₄₀O₄₄ (5567,50 g/mol)** : C 79,39 ; H 7,97 ; trouvé : C 79,35 ; H 7,88.

**38***

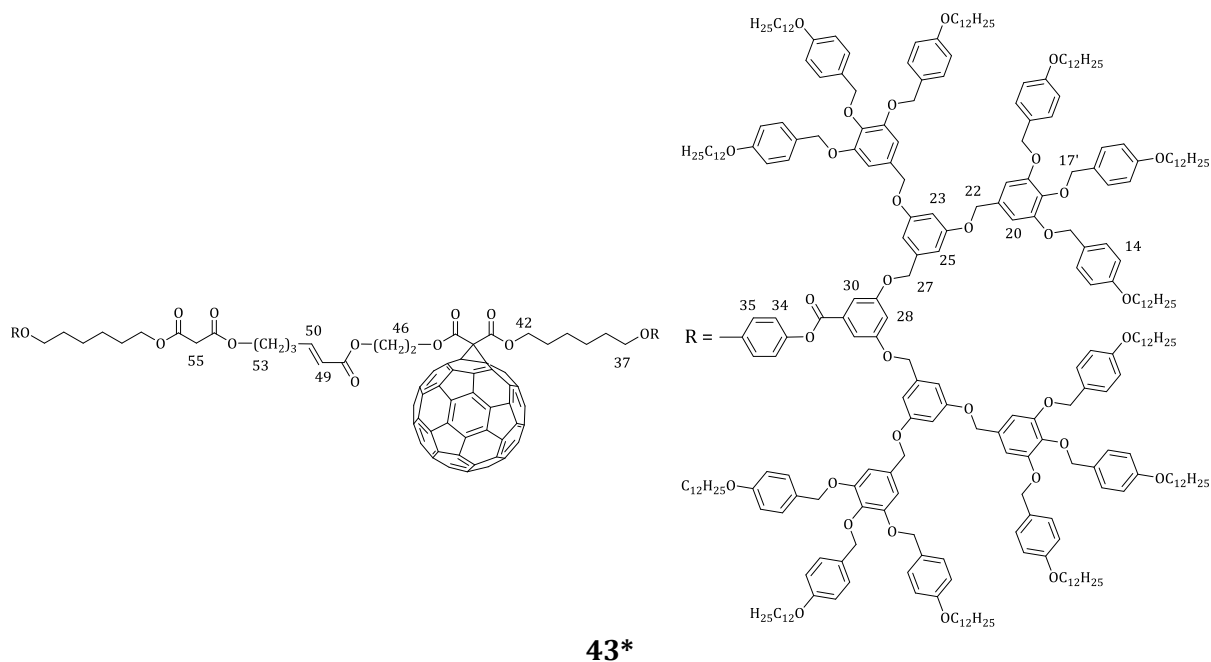
Le composé **68** (0,10 g, $3,18 \cdot 10^{-2}$ mmol), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération ($2,72 \cdot 10^{-3}$ g, $0,32 \cdot 10^{-2}$ mmol), du CuI ($0,36 \cdot 10^{-3}$ g, $1,89 \cdot 10^{-3}$ mmol) et le composé **69** (0,12 g, $3,78 \cdot 10^{-2}$ mmol) sont dissous dans du diéthyl éther sec (5 ml). La solution est agitée à reflux pendant 5 heures à l'abri de la lumière puis évaporée à sec. Le résidu solide est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène), par couche épaisse de silice (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 10/0,1), dissous dans un minimum de CH₂Cl₂ puis précipité dans du MeOH. Le composé **38** est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 79% ($1,58 \cdot 10^{-1}$ g, $2,51 \cdot 10^{-2}$ mmol).

RMN-H¹ (δ en ppm, 400MHz, CD₂Cl₂) : 7,43 (d, 4H, H25) ; 7,32 (d, 16H, H15) ; 7,24 (d, 8H, H15') ; 7,10 (d, 4H, H29) ; 6,99 (dt, 1H, H45, ³J_{trans} = 15,87 Hz ; ³J = 6,69 Hz) ; 6,93 (d, 4H, H30) ; 6,89 (t, 2H, H23) ; 6,88 (d, 16H, H14) ; 6,77 (s, 8H, H20) ; 6,74 (d, 8H, H14') ; 5,87 (d, 1H, H44, ³J_{trans} = 15,62 Hz) ; 5,02 (s, 8H, H22) ; 5,00 (s, 16H, H17) ; 4,89 (s, 8H, H17') ; 4,71 (m, 2H, H41) ; 4,47 (m, 8H, H37, H42 et H48) ; 3,98 (t, 4H, H32) ; 3,95 (t, 16H, H12) ; 3,91 (t, 8H, H12') ; 2,36 (q, 2H, H46) ; 1,97 (m, 2H, H47) ; 1,95 (m, 4H, H36) ; 1,84-1,68 (m, 28H, H11, H11' et H33) ; 1,54-1,27 (m, 224H, H2 à H10, H34 et H35) ; 0,88 (t, 36H, H1 et H1'). **RMN-C¹³ (δ en ppm, 100MHz, CD₂Cl₂)** : 166,08 (C43) ; 165,46 (C27) ; 163,86 (C49/51) ; 163,82 (C49/51) ; 163,79 (C38/40) ; 163,69 (C38/40) ; 160,35 (C24) ; 159,55 (C13) ; 159,40 (C13') ; 157,34 (C28) ; 153,51 (C19) ; 148,72 (C45) ; 145,89 (Cq) ; 145,75 (Cq) ; 145,71 (Cq) ; 145,62 (Cq) ; 145,52 (Cq) ; 145,46 (Cq) ; 145,21 (Cq) ; 145,03 (Cq) ; 144,98 (Cq) ; 144,93 (Cq) ; 144,78 (C31) ; 144,24 (Cq) ; 144,21 (Cq) ; 143,46 (Cq) ; 143,39 (Cq) ; 143,37 (Cq) ; 143,32 (Cq) ; 143,30 (Cq) ; 142,56 (Cq) ; 142,29 (Cq) ; 142,25 (Cq) ; 142,22 (Cq) ; 141,36 (Cq) ; 141,35 (Cq) ; 141,3 (Cq) ; 141,30 (Cq) ; 139,53 (Cq) ; 139,23 (Cq) ; 138,38 (C18) ; 132,32 (C21) ; 132,11 (26) ; 130,54 (C15') ; 130,33 (C16') ; 129,76 (C15) ; 129,25 (C16) ; 122,88 (C29) ; 122,05 (C44) ; 115,46 (C30) ; 114,80 (C14) ; 114,38 (C14') ; 109,24 (C25) ; 107,93 (C23) ; 107,31 (C20) ; 75,09 (C17') ; 72,11 (C50) ; 72,02 (C39) ; 71,35 (C17) ; 70,97 (C22) ; 68,62 (C32) ; 68,50 (C12) ; 68,41 (C12') ; 67,89 (C37/52) ; 67,85 (C37/52) ; 66,68 (C48) ; 65,24 (C41) ; 62,19 (C42) ; 32,34 (CH₂) ; 30,04 (CH₂) ; 30,02 (CH₂) ; 29,88 (CH₂) ; 29,76 (CH₂) ; 29,74 (CH₂) ; 29,62 (CH₂) ; 29,02 (CH₂) ; 28,95 (CH₂) ; 27,33 (CH₂) ; 26,48 (CH₂) ; 26,30 (CH₂) ; 26,27 (CH₂) ; 26,13 (CH₂) ; 23,12 (CH₂) ; 14,32 (C1 et C1'). **MS (MALDI(+))** : 6305,21 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour C₄₂₈H₄₃₈O₄₄ (6286,14 g/mol)** : C 81,78 ; H 7,02 ; trouvé : C 82,02 ; H 6,90.

**42***

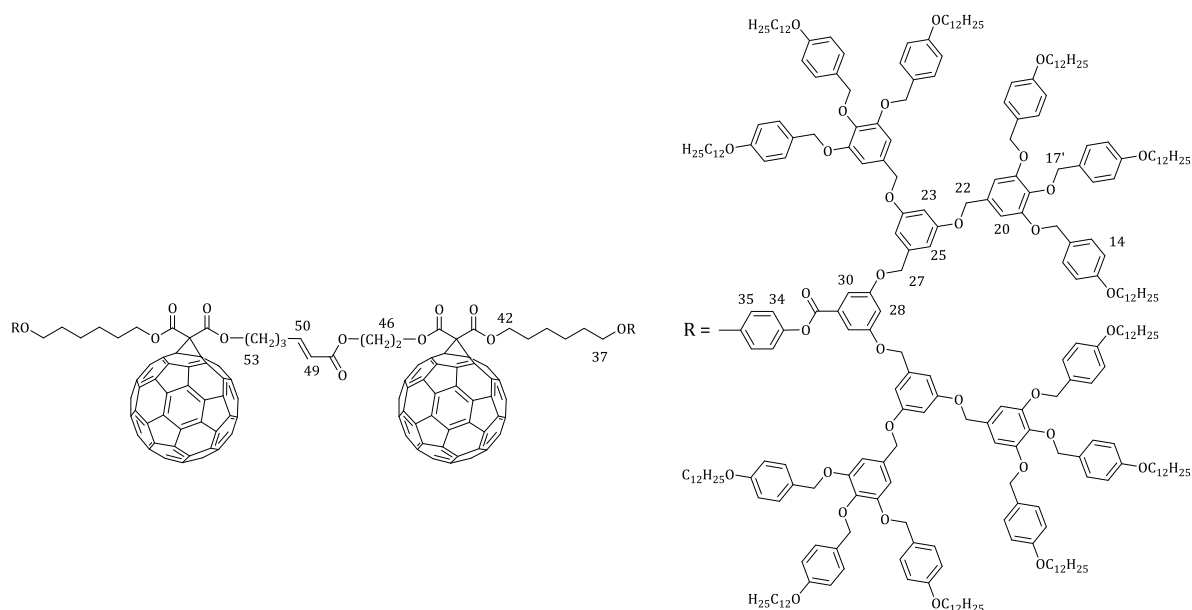
Le composé **72** ($0,11\text{ g}$, $2,40 \cdot 10^{-2}\text{ mmol}$), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération ($1,74 \cdot 10^{-3}\text{ g}$, $2,05 \cdot 10^{-3}\text{ mmol}$), du CuI ($0,23 \cdot 10^{-3}\text{ g}$, $1,21 \cdot 10^{-3}\text{ mmol}$) et le composé **73** ($9,45 \cdot 10^{-2}\text{ g}$, $2,05 \cdot 10^{-2}\text{ mmol}$) sont dissous dans du diéthyl éther (5ml). La solution est agitée à reflux pendant 6 heures à l'abri de la lumière puis évaporée à sec. Le résidu solide est purifié par couche épaisse de silice (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10/0,1), dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH . Le composé **42** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 78% ($1,46 \cdot 10^{-1}\text{ g}$, $1,59 \cdot 10^{-2}\text{ mmol}$).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 7,45 (d, 4H, H30) ; 7,30 (d, 32H, H15) ; 7,28 (d, 16H, H15') ; 7,08 (d, 4H, H34) ; 6,98 (dt, 1H, H50, $^3J_{\text{trans}} = 15,09\text{ Hz}$; $^3J = 7,51\text{ Hz}$) ; 6,85 (m, 38H, H14, H28 et H35) ; 6,75 (d, 16H, H14') ; 6,72 (s, 16H, H20) ; 6,70 (d, 8H, H25) ; 6,56 (t, 4H, H23) ; 5,87 (dt, 1H, H49, $^3J_{\text{trans}} = 15,38\text{ Hz}$; $^4J = 1,06\text{ Hz}$) ; 5,04 (s, 8H, H27) ; 4,98 (s, 32H, H17) ; 4,90 (s, 32H, H17' et H22) ; 4,35 (m, 4H, H46 et H47) ; 4,16 (m, 6H, H42 et H53) ; 3,94-3,89 (m, 52H, H12, H12' et H37) ; 3,41 (s, 2H, H44) ; 3,38 (s, 2H, H55) ; 2,31 (m, 2H, H51) ; 1,79-1,73 (m, 58H, H11, H11', H38, H41 et H52) ; 1,44-1,26 (m, 440H, H2 à H10, H39 et H40) ; 0,88 (t, 72H, H1 et H1'). **RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100MHz, CD_2Cl_2)** : 166,97 (C54/56) ; 166,95 (C54/56) ; 166,85 (C43/45) ; 166,75 (C43/45) ; 166,22 (C48) ; 165,44 (C32) ; 160,58 (C24) ; 160,28 (C29) ; 159,51 (C13) ; 159,36 (C13') ; 157,38 (C33) ; 153,44 (C19) ; 148,96 (C50) ; 144,67 (C31) ; 139,48 (C36) ; 138,25 (C18) ; 132,64 (C21) ; 132,15 (C26) ; 130,51 (C15') ; 130,31 (C16') ; 129,76 (C15) ; 129,22 (C16) ; 122,78 (C34) ; 121,73 (C49) ; 115,32 (C35) ; 114,74 (C14) ; 114,32 (C14') ; 109,27 (C30) ; 107,85 (C28) ; 107,15 (C20) ; 106,76 (C25) ; 101,92 (C23) ; 75,08 (C17') ; 71,26 (C17) ; 70,70 (C22) ; 70,65 (C27) ; 68,65 (C37) ; 68,46 (C12) ; 68,36 (C12') ; 65,90 (C42/57) ; 65,86 (C42/57) ; 64,78 (C53) ; 63,53 (C46) ; 62,14 (C47) ; 41,89 (C55) ; 41,75 (C44) ; 32,35 (CH_2) ; 30,11 (CH_2) ; 30,08 (CH_2) ; 30,05 (CH_2) ; 29,89 (CH_2) ; 29,79 (CH_2) ; 29,75 (CH_2) ; 29,73 (CH_2) ; 29,61 (CH_2) ; 28,91 (CH_2) ; 28,85 (CH_2) ; 28,82 (CH_2) ; 27,30 (CH_2) ; 26,48 (CH_2) ; 26,10 (CH_2) ; 26,05 (CH_2) ; 23,12 (CH_2) ; 14,31 (C1 et C1'). **MS (MALDI(+))** : 9202,23 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **Anal. Calc. pour $\text{C}_{592}\text{H}_{850}\text{O}_{76}$ (9183,18 g/mol)** : C 77,43 ; H 9,33 ; trouvé : C 77,54 ; H 9,50.



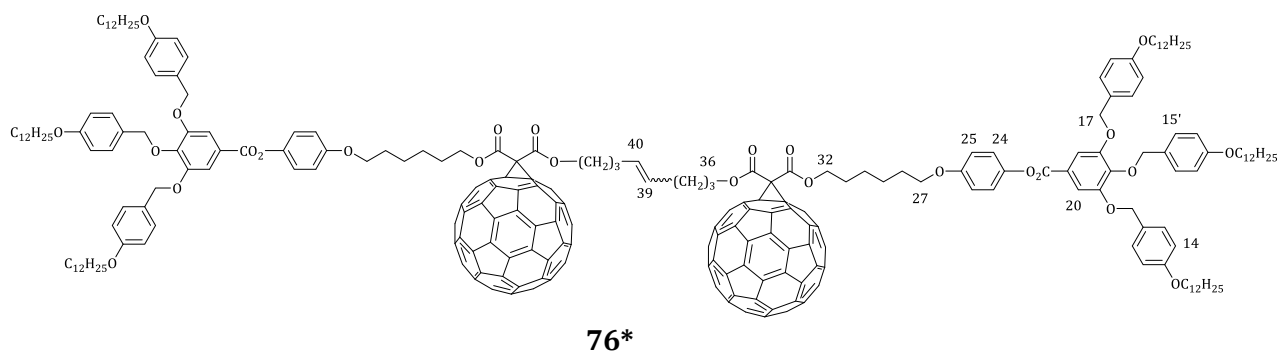
Le composé **72** ($6,02 \cdot 10^{-2}$ g, $1,31 \cdot 10^{-2}$ mmol), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération ($1,12 \cdot 10^{-3}$ g, $1,32 \cdot 10^{-3}$ mmol), du CuI ($0,15 \cdot 10^{-3}$ g, $7,88 \cdot 10^{-4}$ mmol) et le composé **75** (0,07 g, $1,31 \cdot 10^{-2}$ mmol) sont dissous dans du diéthyl éther (6ml). La solution est agitée à reflux pendant 6 heures à l'abri de la lumière puis évaporée à sec. Le résidu solide est purifié par couche épaisse de silice (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10/0,1), dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **43** est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 54% ($6,96 \cdot 10^{-2}$ g, $7,03 \cdot 10^{-3}$ mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 7,44 (d, 4H, H30) ; 7,30 (d, 32H, H15) ; 7,28 (d, 16H, H15') ; 7,08 (d, 4H, H34) ; 6,98 (m, 1H, H50) ; 6,86 (m, 38H, H14, H28 et H35) ; 6,75 (d, 16H, H14') ; 6,72 (s, 16H, H20) ; 6,70 (d, 8H, H25) ; 6,57 (t, 4H, H23) ; 5,84 (dt, 1H, H49, $^3J_{\text{trans}} = 15,51$ Hz ; $^4J = 1,28$ Hz) ; 5,07 (s, 8H, H27) ; 4,97 (s, 32H, H17) ; 4,94 (s, 16H, H22) ; 4,86 (s, 16H, H17') ; 4,70 (m, 4H, H46 et H47) ; 4,48 (m, 2H, H42) ; 4,12 (m, 4H, H53 et H57) ; 3,94-3,89 (m, 52H, H12, H12' et H37) ; 3,34 (s, 2H, H55) ; 2,26 (m, 2H, H51) ; 1,79-1,73 (m, 58H, H11, H11', H38, H41 et H52) ; 1,44-1,26 (m, 440H, H2 à H10, H39 et H40) ; 0,87 (t, 72H, H1 et H1'). **RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100MHz, CD_2Cl_2)** : 166,90 (C54/56) ; 166,14 (C48) ; 165,42 (C32) ; 163,81 (C43/45) ; 160,58 (C24) ; 160,29 (C29) ; 159,50 (C13) ; 159,35 (C13') ; 157,36 (C33) ; 153,44 (C19) ; 146,16 (C50) ; 145,59 (Cq) ; 145,50 (Cq) ; 145,45 (Cq) ; 144,98 (Cq) ; 144,95 (Cq) ; 144,90 (Cq) ; 144,67 (C31) ; 144,20 (Cq) ; 144,17 (Cq) ; 143,33 (Cq) ; 143,27 (Cq) ; 142,52 (Cq) ; 142,50 (Cq) ; 142,24 (Cq) ; 142,19 (Cq) ; 141,31 (Cq) ; 141,26 (Cq) ; 139,46 (C36) ; 138,24 (C18) ; 132,63 (C21) ; 132,14 (C26) ; 130,50 (C15') ; 130,30 (C16') ; 129,75 (C15) ; 129,21 (C16) ; 122,81 (C34) ; 122,79 (C34) ; 121,63 (C49) ; 115,37 (C35) ; 115,33 (C35) ; 114,73 (C14) ; 114,31 (C14') ; 109,26 (C30) ; 107,81 (C28) ; 107,15 (C20) ; 106,79 (C25) ; 101,93 (C23) ; 75,07 (C17') ; 71,98 (C44) ; 71,25 (C17) ; 70,70 (C22) ; 70,64 (C27) ; 68,56 (C37) ; 68,46 (C12) ; 68,36 (C12') ; 67,86 (C42) ; 65,85 (C42) ; 65,23 (C46) ; 64,78 (C53) ; 63,95 (C47) ; 41,89 (C55) ; 32,34 (CH_2) ; 30,10 (CH_2) ; 30,07 (CH_2) ; 29,88 (CH_2) ; 29,78 (CH_2) ; 29,73 (CH_2) ; 29,58 (CH_2) ; 28,97 (CH_2) ; 28,84 (CH_2) ; 27,29 (CH_2) ; 26,47 (CH_2) ; 26,04 (CH_2) ; 23,11 (CH_2) ; 14,31 (C1 et C1'). **MS (MALDI(+))** : 9921,28 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **Anal. Calc. pour $\text{C}_{652}\text{H}_{848}\text{O}_{76}$ (9901,83 g/mol)** : C 79,09 ; H 8,63 ; trouvé : C 79,09 ; H 8,69.

**41***

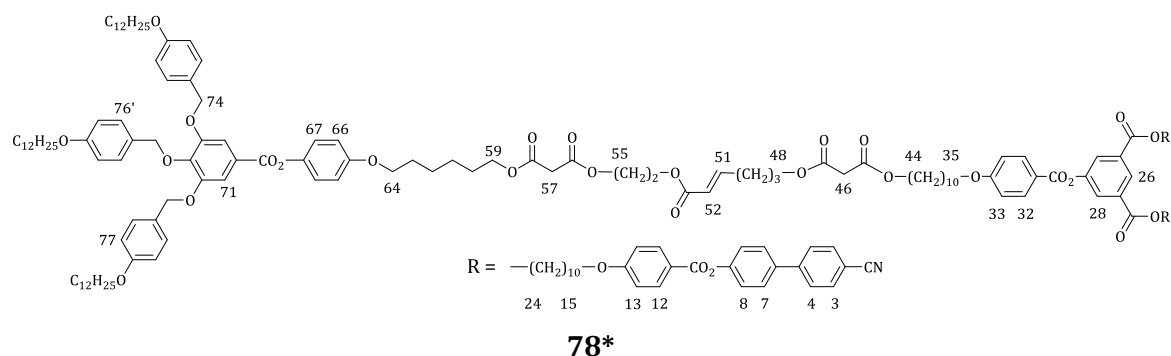
Le composé **74** ($0,07\text{ g}$, $1,31 \cdot 10^{-2}\text{ mmol}$), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération ($1,11 \cdot 10^{-3}\text{ g}$, $1,31 \cdot 10^{-3}\text{ mmol}$), du CuI ($0,15 \cdot 10^{-3}\text{ g}$, $7,87 \cdot 10^{-4}\text{ mmol}$) et le composé **75** ($0,07\text{ g}$, $1,31 \cdot 10^{-2}\text{ mmol}$) sont dissous dans du diéther (5ml). La solution est agitée à reflux pendant 6 heures puis évaporée à sec. Le résidu solide est purifié par couche épaisse de silice (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10/0,1), dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH . Le composé **41** est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 57% ($7,91 \cdot 10^{-2}\text{ g}$, $7,45 \cdot 10^{-3}\text{ mmol}$).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 7,45 (d, 4H, H30) ; 7,30 (d, 32H, H15) ; 7,28 (d, 16H, H15') ; 7,07 (d, 4H, H34) ; 6,98 (m, 1H, H50) ; 6,85 (m, 38H, H14, H28 et H35) ; 6,75 (d, 16H, H14') ; 6,72 (s, 16H, H20) ; 6,70 (d, 8H, H25) ; 6,57 (t, 4H, H23) ; 5,85 (d, 1H, H49, $^3J_{\text{trans}} = 15,19\text{ Hz}$) ; 5,04 (s, 8H, H27) ; 4,99 (s, 32H, H17) ; 4,90 (s, 32H, H17' et H22) ; 4,72 (m, 4H, H46 et H47) ; 4,50 (m, 6H, H42 et H53) ; 3,94-3,89 (m, 52H, H12, H12' et H37) ; 2,36 (m, 2H, H51) ; 1,79-1,73 (m, 58H, H11, H11', H38, H41 et H52) ; 1,44-1,26 (m, 440H, H2 à H10, H39 et H40) ; 0,87 (t, 72H, H1 et H1'). **RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100MHz, CD_2Cl_2)** : 166,05 (C48) ; 165,40 (C32) ; 163,86 (C54/56) ; 163,82 (C54/56) ; 163,81 (C43/45) ; 163,77 (C43/45) ; 160,60 (C24) ; 160,30 (C29) ; 159,51 (C13) ; 159,36 (C13') ; 157,29 (C33) ; 153,45 (C19) ; 148,69 (C50) ; 145,86 (Cq) ; 145,58 (Cq) ; 145,47 (Cq) ; 145,17 (Cq) ; 144,98 (Cq) ; 144,71 (C31) ; 144,20 (Cq) ; 143,42 (Cq) ; 143,32 (Cq) ; 142,52 (Cq) ; 142,18 (Cq) ; 141,29 (Cq) ; 139,48 (C36) ; 139,22 (Cq) ; 139,17 (Cq) ; 138,27 (C18) ; 132,64 (C21) ; 132,13 (C26) ; 130,51 (C15') ; 130,32 (C16') ; 129,76 (C15) ; 129,22 (C16) ; 122,85 (C34) ; 122,00 (C49) ; 115,41 (C35) ; 114,75 (C14) ; 114,33 (C14') ; 109,27 (C30) ; 107,86 (C28) ; 107,19 (C20) ; 106,85 (C25) ; 101,98 (C23) ; 75,08 (C17') ; 72,07 (C55) ; 71,98 (C44) ; 71,27 (C17) ; 70,73 (C22 et C27) ; 68,56 (C37) ; 68,47 (C12) ; 68,37 (C12') ; 67,86 (C42/57) ; 67,82 (C42/57) ; 65,20 (C46) ; 62,17 (C47) ; 32,35 (CH_2) ; 30,11 (CH_2) ; 30,08 (CH_2) ; 29,90 (CH_2) ; 29,79 (CH_2) ; 29,74 (CH_2) ; 29,58 (CH_2) ; 28,99 (CH_2) ; 28,92 (CH_2) ; 26,49 (CH_2) ; 26,29 (CH_2) ; 26,10 (CH_2) ; 23,12 (CH_2) ; 14,32 (C1 et C1'). **MS (MALDI(+))** : 10643,50 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **Anal. Calc. pour $\text{C}_{712}\text{H}_{846}\text{O}_{76}$ (10620,47 g/mol)** : C 80,52 ; H 8,03 ; trouvé : C 80,44 ; H 7,99.



Le composé **62** ($0,07\text{ g}$, $0,34 \cdot 10^{-2}\text{ mmol}$), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération ($2,10 \cdot 10^{-3}\text{ g}$, $1,02 \cdot 10^{-3}\text{ mmol}$) et une pointe de spatule de CuI sont dissous dans du diéthyléther sec (5 ml). La solution est agitée à reflux pendant 7 heures à l'abri de la lumière puis évaporée à sec. Le résidu solide est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène), par CC (éluant : CH_2Cl_2), dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **76** est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 88% ($0,61 \cdot 10^{-1}\text{ g}$, $1,49 \cdot 10^{-2}\text{ mmol}$).

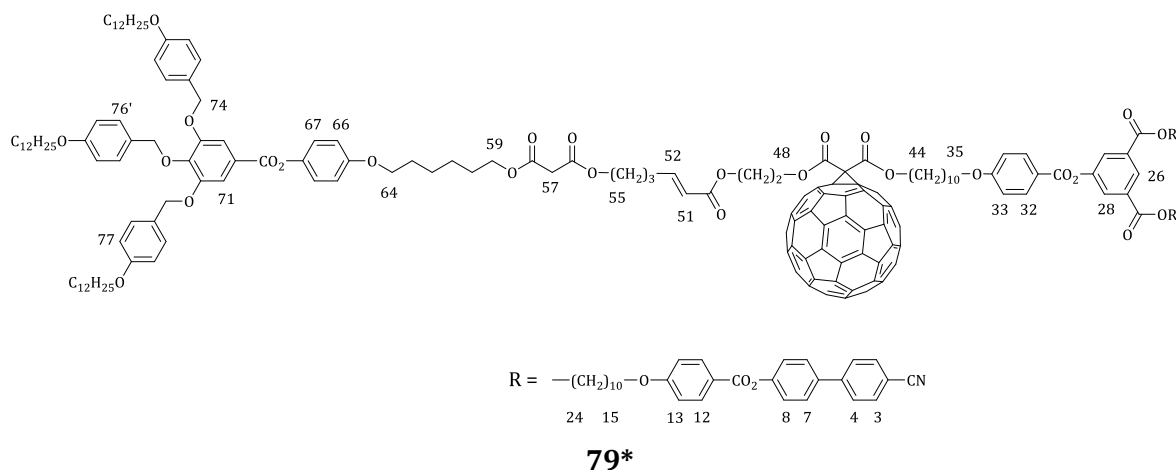
RMN- ^1H (δ en ppm, **400 MHz**, CD_2Cl_2) : 7,51 (s, 4H, H20) ; 7,36 (d, 8H, H15) ; 7,24 (d, 4H, H15') ; 7,08 (d, 4H, H24) ; 6,93 (d, 4H, H25) ; 6,91 (d, 8H, H14) ; 6,76 (d, 4H, H14') ; 5,53 (m, 2H, H39 et H40) ; 5,06 (s, 8H, H17) ; 5,00 (s, 4H, H17') ; 4,50 (m, 8H, H32 et H36) ; 3,97 (t, 4H, H27) ; 3,96 (t, 8H, H12) ; 3,92 (t, 4H, H12') ; 2,22 (m, 4H, H38) ; 1,89 (m, 8H, H31 et H37) ; 1,82-1,78 (m, 16H, H11, H11' et H28) ; 1,55-1,27 (m, 116H, H2 à H10, H29 et H30) ; 0,89 (t, 18H, H1 et H1'). **RMN- ^{13}C** (δ en ppm, **100MHz**, CD_2Cl_2) : 165,41 (C22) ; 163,89 (C33/35) ; 163,84 (C33/35) ; 159,63 (C13) ; 159,50 (C13') ; 157,26 (C23) ; 153,15 (C19) ; 145,92 (Cq) ; 145,90 (Cq) ; 145,61 (Cq) ; 145,52 (Cq) ; 145,20 (Cq) ; 145,02 (Cq) ; 144,96 (Cq) ; 144,83 (C26) ; 144,23 (Cq) ; 143,46 (Cq) ; 143,45 (Cq) ; 143,35 (Cq) ; 143,06 (C18) ; 142,56 (Cq) ; 142,24 (Cq) ; 141,32 (Cq) ; 139,39 (Cq) ; 139,35 (Cq) ; 130,59 (C15') ; 130,42 (C39 et C40, isomère E) ; 129,87 (C15) ; 129,83 (C16') ; 128,84 (C16) ; 124,90 (C21) ; 122,93 (C24) ; 115,38 (C25) ; 114,83 (C14) ; 114,38 (C14') ; 109,53 (C20) ; 75,06 (C17') ; 72,18 (C34) ; 71,44 (C17) ; 68,62 (C27) ; 68,50 (C12) ; 68,39 (C12') ; 67,78 (C32) ; 67,08 (C36) ; 32,34 (CH_2) ; 30,10 (CH_2) ; 30,06 (CH_2) ; 30,04 (CH_2) ; 29,86 (CH_2) ; 29,78 (CH_2) ; 29,75 (CH_2) ; 29,71 (CH_2) ; 29,65 (CH_2) ; 29,24 (CH_2) ; 28,99 (C38 et C41, isomère E) ; 28,93 (C38 et C41, isomère Z) ; 28,73 (CH_2) ; 26,47 (CH_2) ; 26,30 (CH_2) ; 26,14 (CH_2) ; 23,11 (CH_2) ; 14,32 (C1 et C1'). **MS (MALDI(+))** : 4108,70 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **Anal. Calc. pour $\text{C}_{286}\text{H}_{236}\text{O}_{26}$ (4088,99 g/mol)** : C 84,01 ; H 5,82 ; trouvé : C 84,07 ; H 5,69.



Le composé **19** ($0,50 \cdot 10^{-1}\text{ g}$, $3,29 \cdot 10^{-2}\text{ mmol}$), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération ($0,84 \cdot 10^{-3}\text{ g}$, $0,99 \cdot 10^{-3}\text{ mmol}$), du CuI ($0,38 \cdot 10^{-3}\text{ g}$, $1,99 \cdot 10^{-3}\text{ mmol}$) et le composé **61** ($0,54 \cdot 10^{-1}\text{ g}$, $0,39 \cdot 10^{-1}\text{ mmol}$) sont dissous dans du dichlorométhane sec (5 ml). Après agitation à reflux pendant 7 heures, la phase organique est concentrée et purifiée par couche épaisse de silice (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10/0,3). Le résidu solide est

dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **78** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 49% ($4,58 \cdot 10^{-2}$ g, $1,60 \cdot 10^{-2}$ mmol).

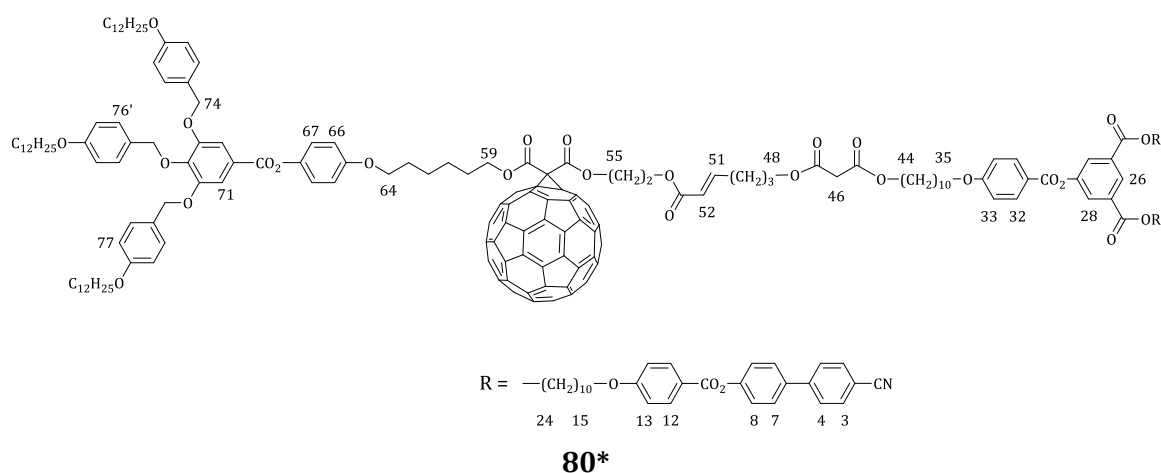
RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 8,55 (s, 1H, H26) ; 8,13 (d, 6H, H12 et H32) ; 8,05 (s, 2H, H28) ; 7,74 (d, 4H, H3) ; 7,73 (d, 4H, H4) ; 7,67 (d, 4H, H7) ; 7,51 (s, 2H, H71) ; 7,35 (d, 4H, H76) ; 7,33 (d, 4H, H8) ; 7,24 (d, 2H, H76') ; 7,09 (d, 2H, H67) ; 7,00 (d, 2H, H33) ; 6,99 (d, 4H, H13) ; 6,92 (m, 7H, H51, H66 et H77) ; 6,76 (d, 2H, H77') ; 5,87 (dt, 1H, H52, $^3J_{\text{trans}} = 15,80$ Hz ; $^4J = 1,54$ Hz) ; 5,07 (s, 4H, H74) ; 5,01 (s, 2H, H74') ; 4,34 (m, 8H, H24, H55 et H59) ; 4,14 (m, 6H, H44, H48 et H54) ; 4,04 (m, 6H, H15 et H35) ; 3,97 (m, 6H, H79 et H79') ; 3,92 (t, 2H, H64) ; 3,40 (s, 2H, H46) ; 3,36 (s, 2H, H57) ; 2,30 (q, 2H, H50) ; 1,86-1,74 (m, 18H, H16, H23, H36, H63, H80 et H80') ; 1,68 (m, 6H, H43, H49 et H60) ; 1,50-1,40 (m, 16H, H17, H22, H37, H81 et H81') ; 1,40-1,25 (m, 78H, H18 à H21, H38 à H42, H61, H62 et H82 à H89) ; 0,88 (t, 9H, H90 et H90'). **RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100MHz, CD_2Cl_2)** : 166,96 (C45/47) ; 166,84 (C56/58) ; 166,75 (C56/58) ; 166,22 (C53) ; 165,48 (C69) ; 165,33 (C25) ; 165,11 (C10) ; 164,88 (C30) ; 164,35 (C34) ; 164,16 (C14) ; 159,64 (C78) ; 159,52 (C78') ; 157,32 (C68) ; 153,14 (C72) ; 152,08 (C9) ; 151,61 (C29) ; 148,95 (C51) ; 145,08 (C5) ; 144,80 (C65) ; 143,05 (C73) ; 137,09 (C6) ; 133,07 (C3) ; 132,87 (C27) ; 132,68 (C32) ; 132,58 (C12) ; 130,61 (C76') ; 129,84 (C75' et C76) ; 129,86 (C75) ; 128,69 (C7) ; 128,06 (C4) ; 127,92 (C26) ; 127,52 (C28) ; 124,88 (C70) ; 122,96 (C8) ; 122,87 (C67) ; 121,73 (C52) ; 121,65 (C11) ; 121,18 (C31) ; 119,21 (C1) ; 115,34 (C66) ; 114,82 (C33 et C77) ; 114,74 (C13) ; 114,38 (C77') ; 111,43 (C2) ; 109,53 (C71) ; 75,04 (C74') ; 71,43 (C74) ; 68,89 (C35) ; 68,84 (C15) ; 68,66 (C64) ; 68,50 (C79) ; 68,40 (C79') ; 66,16 (C24) ; 65,99 (C44) ; 65,90 (C59) ; 64,77 (C48) ; 63,53 (C55) ; 62,15 (C54) ; 41,93 (C46) ; 41,78 (C57) ; 32,34 (CH_2) ; 30,09 (CH_2) ; 30,05 (CH_2) ; 30,03 (CH_2) ; 29,87 (CH_2) ; 29,84 (CH_2) ; 29,77 (CH_2) ; 29,72 (CH_2) ; 29,70 (CH_2) ; 29,63 (CH_2) ; 29,59 (CH_2) ; 29,56 (CH_2) ; 29,49 (CH_2) ; 29,03 (CH_2) ; 28,91 (CH_2) ; 28,88 (CH_2) ; 28,81 (CH_2) ; 27,31 (CH_2) ; 26,45 (CH_2) ; 26,37 (CH_2) ; 26,33 (CH_2) ; 26,18 (CH_2) ; 26,07 (CH_2) ; 25,99 (CH_2) ; 23,10 (CH_2) ; 14,29 (C1 et C1'). **MS (MALDI(+))** : 2882,49 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **Anal. Calc. pour $\text{C}_{175}\text{H}_{218}\text{N}_2\text{O}_{32}$ (2861,60 g/mol)** : C 73,45 ; H 7,68 ; N 0,98 ; trouvé : C 73,31 ; H 7,52 ; N 0,98.



Le composé **60** ($0,50 \cdot 10^{-1}$ g, $0,37 \cdot 10^{-1}$ mmol), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération ($0,94 \cdot 10^{-3}$ g, $1,11 \cdot 10^{-3}$ mmol), du CuI ($0,42 \cdot 10^{-3}$ g, $2,21 \cdot 10^{-3}$ mmol) et le composé **22** ($0,99 \cdot 10^{-1}$ g, $0,44 \cdot 10^{-1}$ mmol) sont dissous dans du dichlorométhane sec (5 ml). Après agitation à reflux pendant 7 heures, la phase organique est concentrée et purifiée par SEC (Biorad SX-1, toluène) et par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10/0 à 10/0,5). Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **79** est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 49% ($6,47 \cdot 10^{-2}$ g, $1,81 \cdot 10^{-2}$ mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 8,56 (t, 1H, H26) ; 8,14 (d, 4H, H12) ; 8,12 (d, 2H, H32) ; 8,05 (s, 2H, H28) ; 7,74 (d, 4H, H3) ; 7,73 (d, 4H, H4) ; 7,67 (d, 4H, H7) ; 7,51 (s, 2H, H71) ; 7,35 (d, 4H, H76) ; 7,33 (d, 4H, H8) ; 7,24 (d, 2H, H76') ; 7,09 (d, 2H, H67) ; 7,00 (d, 2H, H33) ; 6,98 (d, 4H, H13) ; 6,92 (m, 7H, H52,

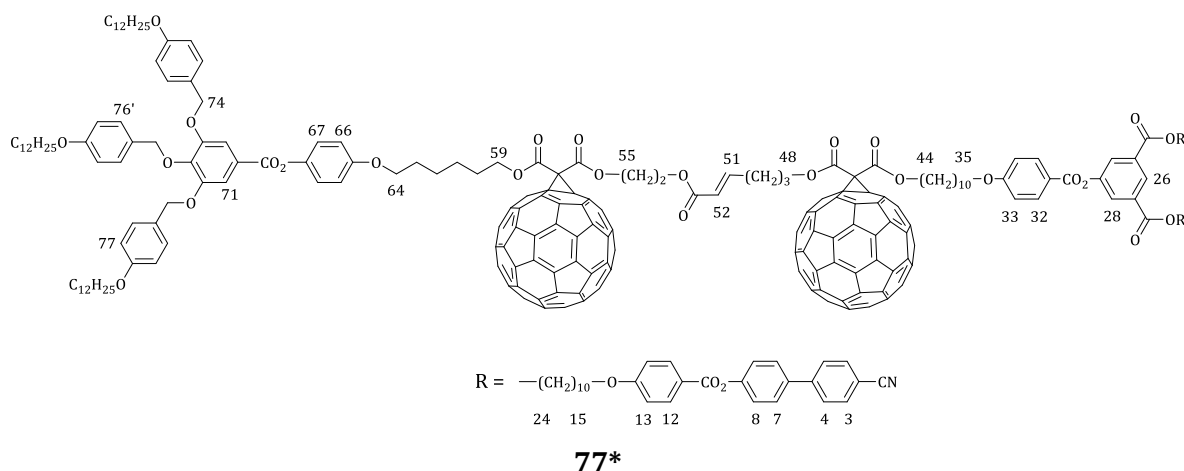
H66 et H77) ; 6,75 (d, 2H, H77') ; 5,84 (dt, 1H, H51, $^3J_{\text{trans}} = 15,68 \text{ Hz}$; $^4J = 1,78 \text{ Hz}$) ; 5,07 (s, 4H, H74) ; 5,01 (s, 2H, H74') ; 4,72 (m, 2H, H49) ; 4,48 (m, 4H, H44 et H48) ; 4,35 (t, 4H, H24) ; 4,14 (m, 4H, H55 et H59) ; 4,04 (m, 6H, H15 et H35) ; 3,97 (m, 6H, H79 et H79') ; 3,92 (t, 2H, H64) ; 3,35 (s, 2H, H57) ; 2,26 (q, 2H, H53) ; 1,86-1,74 (m, 20H, H16, H23, H36, H43, H63, H80 et H80') ; 1,68 (m, 4H, H54 et H60) ; 1,50-1,40 (m, 16H, H17, H22, H37, H81 et H81') ; 1,40-1,25 (m, 78H, H18 à H21, H38 à H42, H61, H62 et H82 à H89) ; 0,88 (t, 9H, H90 et H90'). **RMN- C^{13} (δ en ppm, 100MHz, CD_2Cl_2)** : 166,91 (C56/58) ; 166,16 (C50) ; 165,45 (C69) ; 165,33 (C25) ; 165,10 (C10) ; 164,85 (C30) ; 164,33 (C34) ; 164,15 (C14) ; 163,84 (C45/47) ; 163,70 (C45/47) ; 159,63 (C78) ; 159,51 (C78') ; 157,30 (C68) ; 153,14 (C72) ; 152,07 (C9) ; 151,60 (C29) ; 149,17 (C52) ; 145,84 (Cq) ; 145,80 (Cq) ; 145,62 (Cq) ; 145,52 (Cq) ; 145,23 (Cq) ; 145,07 (C5) ; 145,03 (Cq) ; 144,97 (Cq) ; 144,92 (Cq) ; 144,79 (C65) ; 144,20 (Cq) ; 143,44 (Cq) ; 143,38 (Cq) ; 143,34 (Cq) ; 143,31 (Cq) ; 143,06 (C73) ; 142,54 (Cq) ; 142,28 (Cq) ; 142,23 (Cq) ; 141,32 (Cq) ; 141,29 (Cq) ; 139,43 (Cq) ; 139,30 (Cq) ; 137,08 (C6) ; 133,06 (C3) ; 132,87 (C27) ; 132,71 (C32) ; 132,58 (C12) ; 130,60 (C76') ; 129,84 (C76) ; 129,82 (C75') ; 128,85 (C75) ; 128,68 (C7) ; 128,05 (C4) ; 127,94 (C26) ; 127,52 (C28) ; 124,88 (C70) ; 122,96 (C8) ; 122,88 (C67) ; 121,64 (C11 et C51) ; 121,19 (C31) ; 119,20 (C1) ; 115,35 (C66) ; 114,84 (C33) ; 114,82 (C77) ; 114,74 (C13) ; 114,38 (C77') ; 111,42 (C2) ; 109,53 (C71) ; 75,05 (C74') ; 72,02 (C46) ; 71,43 (C74) ; 68,88 (C35) ; 68,84 (C15) ; 68,65 (C64) ; 68,50 (C79) ; 68,39 (C79') ; 67,97 (C44) ; 66,15 (C24) ; 65,86 (C59) ; 65,25 (C48) ; 64,80 (C55) ; 62,08 (C49) ; 41,91 (C57) ; 32,33 (CH₂) ; 30,09 (CH₂) ; 30,05 (CH₂) ; 30,03 (CH₂) ; 29,95 (CH₂) ; 29,91 (CH₂) ; 29,87 (CH₂) ; 29,84 (CH₂) ; 29,77 (CH₂) ; 29,72 (CH₂) ; 29,70 (CH₂) ; 29,64 (CH₂) ; 29,60 (CH₂) ; 29,57 (CH₂) ; 29,49 (CH₂) ; 29,04 (CH₂) ; 28,97 (CH₂) ; 28,85 (CH₂) ; 27,30 (CH₂) ; 26,45 (CH₂) ; 26,42 (CH₂) ; 26,37 (CH₂) ; 26,33 (CH₂) ; 26,09 (CH₂) ; 26,02 (CH₂) ; 14,30 (C1 et C1'). **MS (MALDI(+))** : 3600,54 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour $C_{235}H_{216}N_2O_{32}$ (3580,22 g/mol)** : C 78,84 ; H 6,08 ; N 0,78 ; trouvé : C 78,89 ; H 6,10 ; N 0,71.



Le composé **19** ($0,50 \cdot 10^{-1} \text{ g}$, $3,29 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération ($0,84 \cdot 10^{-3} \text{ g}$, $0,99 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}$), du CuI ($0,38 \cdot 10^{-3} \text{ g}$, $1,99 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}$) et le composé **63** ($0,81 \cdot 10^{-1} \text{ g}$, $3,88 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$) sont dissous dans du dichlorométhane sec (5 ml). Après agitation à reflux pendant 7 heures, la phase organique est concentrée et purifiée par SEC (Biorad SX-1, toluène) et par CC (éluant : CH_2Cl_2 /AcOEt 10/0 à 10/0,4). Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **80** est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 37% ($4,32 \cdot 10^{-2} \text{ g}$, $1,21 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$).

RMN- H^1 (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 8,54 (s, 1H, H26) ; 8,12 (d, 6H, H12 et H32) ; 8,03 (s, 2H, H28) ; 7,74 (d, 4H, H3) ; 7,72 (d, 4H, H4) ; 7,66 (d, 4H, H7) ; 7,49 (s, 2H, H71) ; 7,34 (d, 4H, H76) ; 7,32 (d, 4H, H8) ; 7,23 (d, 2H, H76') ; 7,08 (d, 2H, H67) ; 7,00 (d, 2H, H33) ; 6,99 (d, 4H, H13) ; 6,91 (m, 7H, H51, H66 et H77) ; 6,75 (d, 2H, H77') ; 5,83 (dt, 1H, H52, $^3J_{\text{trans}} = 15,54 \text{ Hz}$; $^4J = 1,70 \text{ Hz}$) ; 5,05 (s, 4H, H74) ; 4,99 (s, 2H, H74') ; 4,71 (m, 2H, H54) ; 4,48 (m, 4H, H55 et H59) ; 4,33 (t, 4H, H24) ; 4,10 (m, 4H, H44 et H48) ; 4,03 (m,

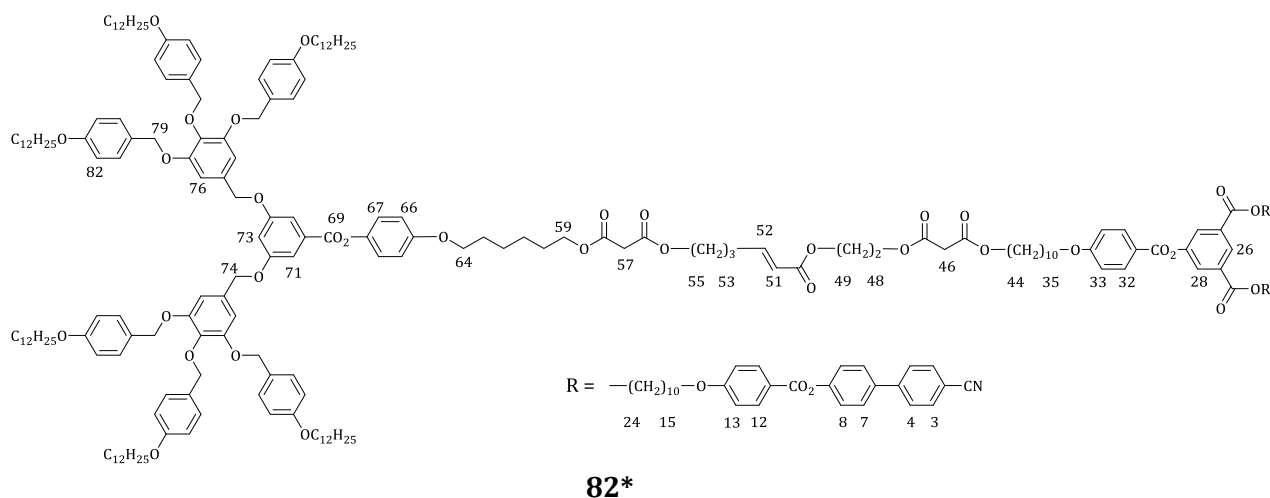
6H, H15 et H35) ; 3,96 (m, 6H, H79 et H79') ; 3,90 (t, 2H, H64) ; 3,33 (s, 2H, H46) ; 2,25 (q, 2H, H50) ; 1,87 (m, 2H, H60) ; 1,86-1,74 (m, 18H, H16, H23, H36, H63, H80 et H80') ; 1,68 (m, 4H, H43, H49) ; 1,50-1,40 (m, 16H, H17, H22, H37, H81 et H81') ; 1,40-1,25 (m, 78H, H18 à H21, H38 à H42, H61, H62 et H82 à H89) ; 0,88 (t, 9H, H90 et H90'). **RMN- C^{13} (δ en ppm, 100MHz, CD_2Cl_2)** : 166,92 (C45/47) ; 166,17 (C41) ; 165,44 (C69) ; 165,33 (C25) ; 165,10 (C10) ; 164,86 (C30) ; 164,34 (C34) ; 164,16 (C14) ; 163,85 (C56/58) ; 163,71 (C56/58) ; 159,64 (C78) ; 159,52 (C78') ; 157,26 (C68) ; 153,14 (C72) ; 152,08 (C9) ; 151,61 (C29) ; 149,17 (C51) ; 145,86 (Cq) ; 145,77 (Cq) ; 145,63 (Cq) ; 145,55 (Cq) ; 145,54 (Cq) ; 145,52 (Cq) ; 145,50 (Cq) ; 145,25 (Cq) ; 145,08 (C5) ; 145,06 (Cq) ; 145,04 (Cq) ; 144,99 (Cq) ; 144,93 (Cq) ; 144,83 (C65) ; 144,25 (Cq) ; 144,21 (Cq) ; 143,47 (Cq) ; 143,44 (Cq) ; 143,38 (Cq) ; 143,31 (Cq) ; 143,06 (C73) ; 142,58 (Cq) ; 142,55 (Cq) ; 142,29 (Cq) ; 142,24 (Cq) ; 141,35 (Cq) ; 141,30 (Cq) ; 139,48 (Cq) ; 139,28 (Cq) ; 137,09 (C6) ; 133,07 (C3) ; 132,87 (C27) ; 132,70 (C32) ; 132,58 (C12) ; 130,60 (C76') ; 129,85 (C76) ; 129,82 (C75') ; 128,85 (C75) ; 128,69 (C7) ; 128,06 (C4) ; 127,93 (C26) ; 127,52 (C28) ; 124,88 (C70) ; 122,96 (C8) ; 122,90 (C67) ; 121,64 (C11 et C52) ; 121,19 (C31) ; 119,21 (C1) ; 115,38 (C66) ; 114,83 (C33 et C77) ; 114,75 (C13) ; 114,38 (C77') ; 111,42 (C2) ; 109,53 (C71) ; 75,05 (C74') ; 72,02 (C57) ; 71,44 (C74) ; 68,89 (C35) ; 68,84 (C15) ; 68,61 (C64) ; 68,51 (C79) ; 68,40 (C79') ; 67,89 (C59) ; 66,16 (C24) ; 66,00 (C44) ; 65,26 (C55) ; 64,79 (C48) ; 62,10 (C54) ; 41,92 (C46) ; 32,34 (CH₂) ; 30,09 (CH₂) ; 30,06 (CH₂) ; 30,03 (CH₂) ; 29,90 (CH₂) ; 29,87 (CH₂) ; 29,84 (CH₂) ; 29,77 (CH₂) ; 29,72 (CH₂) ; 29,70 (CH₂) ; 29,64 (CH₂) ; 29,61 (CH₂) ; 29,49 (CH₂) ; 29,04 (CH₂) ; 28,98 (CH₂) ; 28,90 (CH₂) ; 27,30 (CH₂) ; 26,46 (CH₂) ; 26,37 (CH₂) ; 26,34 (CH₂) ; 26,25 (CH₂) ; 26,20 (CH₂) ; 26,08 (CH₂) ; 23,10 (CH₂) ; 14,30 (C1 et C1'). **MS (MALDI(+))** : 3600,52 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour $C_{235}H_{216}N_2O_{32}$ (3580,22 g/mol)** : C 78,84 ; H 6,08 ; N 0,78 ; trouvé : C 78,64 ; H 5,95 ; N 0,75.



Le composé **21** ($0,50 \cdot 10^{-1}$ g, $2,23 \cdot 10^{-2}$ mmol), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération ($0,57 \cdot 10^{-3}$ g, $0,67 \cdot 10^{-3}$ mmol), du CuI ($0,25 \cdot 10^{-3}$ g, $1,31 \cdot 10^{-3}$ mmol) et le composé **63** ($0,57 \cdot 10^{-1}$ g, $2,73 \cdot 10^{-2}$ mmol) sont dissous dans du dichlorométhane sec (5 ml). Après agitation à reflux pendant 7 heures, la phase organique est concentrée et purifiée par SEC (Biorad SX-1, toluène) et par CC (éluant : CH_2Cl_2 /AcOEt 10/0 à 10/0,3). Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **77** est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 43% ($0,41 \cdot 10^{-1}$ g, $0,95 \cdot 10^{-2}$ mmol).

RMN- H^1 (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 8,55 (t, 1H, H26) ; 8,13 (d, 6H, H12 et H32) ; 8,05 (s, 2H, H28) ; 7,74 (d, 4H, H3) ; 7,73 (d, 4H, H4) ; 7,67 (d, 4H, H7) ; 7,50 (s, 2H, H71) ; 7,35 (d, 4H, H76) ; 7,33 (d, 4H, H8) ; 7,23 (d, 2H, H76') ; 7,08 (d, 2H, H67) ; 6,99 (d, 2H, H33) ; 6,98 (d, 4H, H13) ; 6,99 (dt, 1H, $^3J_{trans} = 15,34$ Hz ; $^3J = 6,66$ Hz) ; 6,92 (m, 6H, H66 et H77) ; 6,75 (d, 2H, H77') ; 5,85 (dt, 1H, H52, $^3J_{trans} = 15,54$ Hz ; $^4J = 1,65$ Hz) ; 5,06 (s, 4H, H74) ; 5,00 (s, 2H, H74') ; 4,72 (m, 2H, H54) ; 4,48 (m, 8H, H44, H48, H55 et H59) ; 4,34 (t, 4H, H24) ; 4,04 (m, 6H, H15 et H35) ; 3,97 (m, 6H, H79 et H79') ; 3,92 (t, 2H, H64) ; 2,37 (q, 2H, H50) ; 1,99

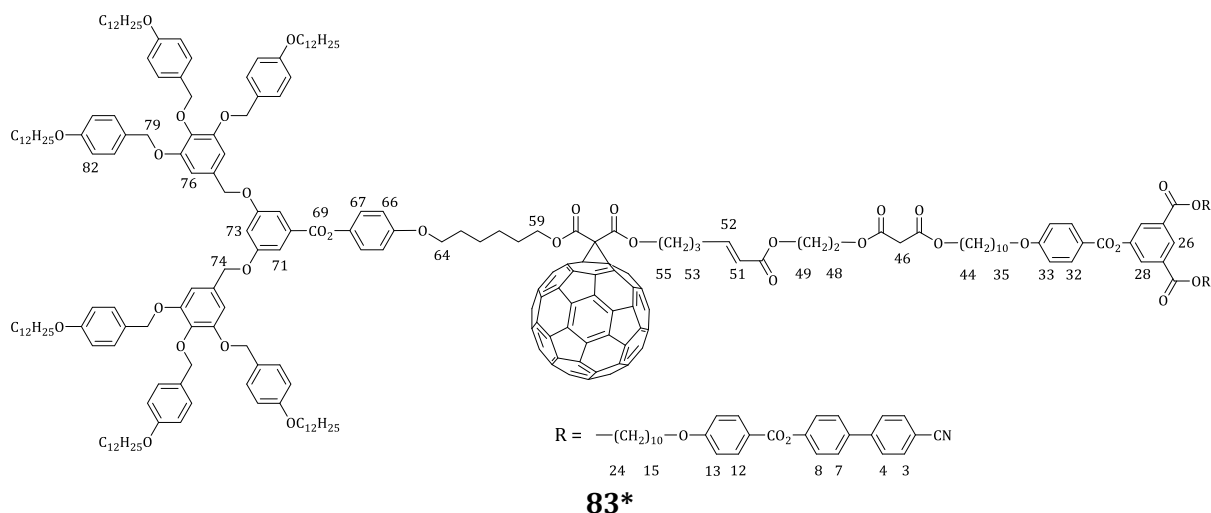
(m, 2H, H49) ; 1,88 (m, 2H, H60) ; 1,86-1,74 (m, 20H, H16, H23, H36, H43, H63, H80 et H80') ; 1,50-1,40 (m, 16H, H17, H22, H37, H81 et H81') ; 1,40-1,25 (m, 78H, H18 à H21, H38 à H42, H61, H62 et H82 à H89) ; 0,88 (t, 9H, H90 et H90'). **RMN- C^{13} (δ en ppm, 100MHz, CD_2Cl_2)** : 166,07 (C53) ; 165,42 (C69) ; 165,32 (C25) ; 165,10 (C10) ; 164,85 (C30) ; 164,33 (C34) ; 164,15 (C14) ; 163,87 (C56/58) ; 163,83 (C56/58) ; 163,79 (C545/47) ; 163,69 (C45/47) ; 159,63 (C78) ; 159,50 (C78') ; 157,25 (C68) ; 153,14 (C72) ; 152,07 (C9) ; 151,59 (C29) ; 148,69 (C51) ; 145,90 (Cq) ; 145,87 (Cq) ; 145,78 (Cq) ; 145,70 (Cq) ; 145,63 (Cq) ; 145,60 (Cq) ; 145,52 (Cq) ; 145,49 (Cq) ; 145,46 (Cq) ; 145,22 (Cq) ; 145,07 (C5) ; 145,03 (Cq) ; 144,98 (Cq) ; 144,95 (Cq) ; 144,92 (Cq) ; 144,82 (C65) ; 144,24 (Cq) ; 144,21 (Cq) ; 143,45 (Cq) ; 143,39 (Cq) ; 143,36 (Cq) ; 143,33 (Cq) ; 143,29 (Cq) ; 143,05 (C73) ; 142,56 (Cq) ; 142,53 (Cq) ; 142,29 (Cq) ; 142,25 (Cq) ; 142,21 (Cq) ; 141,34 (Cq) ; 141,29 (Cq) ; 139,54 (Cq) ; 139,48 (Cq) ; 132,20 (Cq) ; 137,08 (C6) ; 133,07 (C3) ; 132,87 (C27) ; 132,74 (C32) ; 132,59 (C12) ; 130,59 (C76') ; 129,86 (C76) ; 129,82 (C75') ; 128,84 (C75) ; 128,69 (C7) ; 128,06 (C4) ; 127,95 (C26) ; 127,53 (C28) ; 124,88 (C70) ; 122,96 (C8) ; 122,92 (C67) ; 122,01 (C52) ; 121,64 (C11) ; 121,20 (C31) ; 119,21 (C1) ; 115,38 (C66) ; 114,86 (C33) ; 114,82 (C77) ; 114,75 (C13) ; 114,38 (C77') ; 111,41 (C2) ; 109,52 (C71) ; 75,05 (C74') ; 72,10 (C46/57) ; 71,99 (C46/57) ; 71,43 (C74) ; 68,89 (C35) ; 68,84 (C15) ; 68,61 (C64) ; 68,50 (C79) ; 68,40 (C79') ; 67,94 (C44) ; 67,89 (C59) ; 66,66 (C48) ; 66,16 (C24) ; 65,23 (C55) ; 62,19 (C54) ; 32,33 (CH_2) ; 30,09 (CH_2) ; 30,06 (CH_2) ; 30,03 (CH_2) ; 29,98 (CH_2) ; 29,93 (CH_2) ; 29,88 (CH_2) ; 29,84 (CH_2) ; 29,80 (CH_2) ; 29,77 (CH_2) ; 29,72 (CH_2) ; 29,70 (CH_2) ; 29,64 (CH_2) ; 29,52 (CH_2) ; 29,49 (CH_2) ; 29,04 (CH_2) ; 28,93 (CH_2) ; 27,34 (CH_2) ; 26,46 (CH_2) ; 26,41 (CH_2) ; 26,38 (CH_2) ; 26,34 (CH_2) ; 26,25 (CH_2) ; 26,10 (CH_2) ; 23,10 (CH_2) ; 14,30 (C1 et C1'). **MS (MALDI(+))** : 4318,51 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour $C_{295}H_{214}N_2O_{32}$ (4298,85 g/mol)** : C 82,42 ; H 5,02 ; N 0,65 ; trouvé : C 82,51 ; H 4,87 ; N 0,55.



Le composé **66** (0,10 g, $0,41 \cdot 10^{-1}$ mmol), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération ($3,48 \cdot 10^{-3}$ g, $4,06 \cdot 10^{-3}$ mmol), du CuI ($0,47 \cdot 10^{-3}$ g, $2,47 \cdot 10^{-3}$ mmol) et le composé **20** ($0,90 \cdot 10^{-1}$ g, $0,58 \cdot 10^{-1}$ mmol) sont dissous dans du dichlorométhane sec (5 ml). Après agitation à reflux pendant 16 heures, la phase organique est concentrée et purifiée par CC (éluant : CH_2Cl_2 /AcOEt 10/0 à 10/0,3). Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **82** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 50% ($0,81 \cdot 10^{-1}$ g, $2,05 \cdot 10^{-2}$ mmol).

RMN- H^1 (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 8,55 (t, 1H, H26) ; 8,14 (d, 2H, H32) ; 8,11 (d, 4H, H12) ; 8,05 (d, 2H, H28) ; 7,74 (d, 4H, H3) ; 7,72 (d, 4H, H4) ; 7,67 (d, 4H, H7) ; 7,43 (d, 2H, H71) ; 7,32 (d, 12H, H8 et H81) ; 7,24 (d, 4H, H81') ; 7,12 (d, 2H, H67) ; 6,99 (d, 2H, H33) ; 6,98 (d, 4H, H13) ; 6,96 (m, 1H, H52) ; 6,89 (d, 11H, H66, H73 et H82) ; 6,78 (s, 4H, H76) ; 6,75 (d, 4H, H82') ; 5,87 (dt, 1H, H51, $^3J_{trans} = 15,66$ Hz ; $^4J = 1,48$ Hz) ; 5,03 (s, 4H, H74) ; 5,01 (s, 8H, H79) ; 4,89 (s, 4H, H79') ; 4,34 (m, 8H, H24, H48 et H49) ; 4,11 (m, 6H,

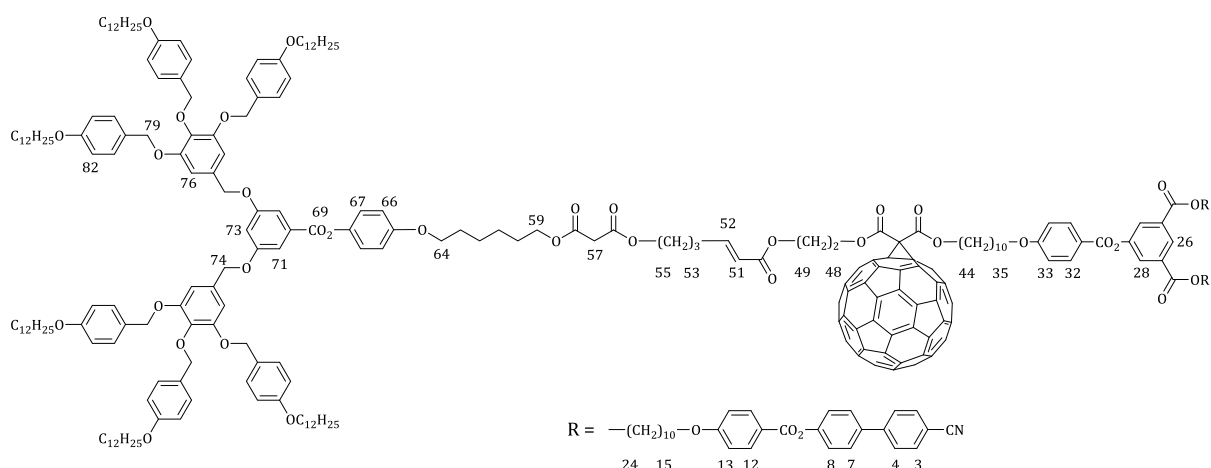
H44, H55 et H59) ; 4,04 (m, 6H, H15 et H35) ; 3,98 (t, 2H, H64) ; 3,95 (t, 8H, H84) ; 3,91 (t, 4H, H84') ; 3,39 (s, 2H, H46) ; 3,37 (s, 2H, H57) ; 2,30 (q, 2H, H53) ; 1,86-1,74 (m, 26H, H16, H23, H36, H60, H63, H85, H85') ; 1,68 (m, 4H, H43 et H54) ; 1,50-1,40 (m, 22H, H17, H22, H37, H86 et H86') ; 1,40-1,25 (m, 126H, H18 à H21, H38 à H42, H61, H62 et H87 à H94) ; 0,88 (t, 18H, H95 et H95'). **RMN- C^{13} (δ en ppm, 100MHz, CD_2Cl_2)** : 166,97 (C56/58) ; 166,95 (C56/58) ; 166,86 (C45/47) ; 166,76 (C45/47) ; 166,23 (C50) ; 165,52 (C69) ; 165,34 (C25) ; 165,12 (C10) ; 164,88 (C30) ; 164,36 (C34) ; 164,17 (C14) ; 160,31 (C72) ; 159,53 (C83) ; 159,39 (C83') ; 157,40 (C68) ; 153,48 (C77) ; 152,08 (C9) ; 151,62 (C29) ; 148,95 (C52) ; 145,08 (C5) ; 144,73 (C65) ; 138,31 (C78) ; 137,09 (C6) ; 133,07 (C3) ; 132,88 (C27) ; 132,69 (C32) ; 132,59 (C12) ; 132,32 (C75) ; 132,07 (C70) ; 130,54 (C81') ; 130,30 (C80') ; 129,74 (C81) ; 129,22 (C80) ; 128,69 (C7) ; 128,06 (C4) ; 127,93 (C26) ; 127,53 (C28) ; 122,97 (C8) ; 122,81 (C67) ; 121,74 (C51) ; 121,65 (C11) ; 121,18 (C31) ; 119,21 (C1) ; 115,38 (C66) ; 114,83 (C33) ; 114,76 (C82) ; 114,75 (C13) ; 114,35 (C82') ; 111,43 (C2) ; 109,20 (C71) ; 107,90 (C73) ; 107,20 (C76) ; 75,07 (C79') ; 71,31 (C79) ; 70,91 (C74) ; 68,89 (C35) ; 68,85 (C15) ; 68,67 (C64) ; 68,49 (C84) ; 68,39 (C84') ; 66,16 (C24) ; 66,04 (C44) ; 65,86 (C59) ; 64,79 (C55) ; 63,53 (C48) ; 62,15 (C49) ; 41,92 (C57) ; 41,78 (C46) ; 32,34 (CH₂) ; 30,10 (CH₂) ; 30,06 (CH₂) ; 29,86 (CH₂) ; 29,77 (CH₂) ; 29,64 (CH₂) ; 29,59 (CH₂) ; 29,49 (CH₂) ; 29,03 (CH₂) ; 28,92 (CH₂) ; 28,85 (CH₂) ; 27,31 (CH₂) ; 26,46 (CH₂) ; 26,37 (CH₂) ; 26,33 (CH₂) ; 26,17 (CH₂) ; 26,10 (CH₂) ; 26,03 (CH₂) ; 23,11 (CH₂) ; 14,31 (C95 et C95'). **MS (MALDI(+))** : 3965,31 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour $C_{246}H_{320}N_2O_{40}$ (3945,22 g/mol)** : C 74,89 ; H 8,18 ; N 0,71 ; trouvé : C 74,77 ; H 8,09 ; N 0,82.



Le composé **68** (0,10 g, $3,18 \cdot 10^{-2}$ mmol), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération ($2,72 \cdot 10^{-3}$ g, $3,20 \cdot 10^{-3}$ mmol), du CuI ($0,36 \cdot 10^{-3}$ g, $1,89 \cdot 10^{-3}$ mmol) et le composé **20** ($0,70 \cdot 10^{-1}$ g, $4,52 \cdot 10^{-2}$ mmol) sont dissous dans du dichlorométhane sec (5 ml). Après agitation à reflux pendant 16 heures, la phase organique est concentrée et purifiée par SEC (Biorad SX-1, toluène) et par couche épaisse de silice (éluant : CH_2Cl_2 /AcOEt 10/0,2). Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **83** est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 60% ($8,93 \cdot 10^{-2}$ g, $1,91 \cdot 10^{-2}$ mmol).

RMN- H^1 (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 8,55 (t, 1H, H26) ; 8,14 (d, 2H, H32) ; 8,11 (d, 4H, H12) ; 8,05 (d, 2H, H28) ; 7,74 (d, 4H, H3) ; 7,72 (d, 4H, H4) ; 7,67 (d, 4H, H7) ; 7,43 (d, 2H, H71) ; 7,32 (d, 8H, H81) ; 7,31 (d, 4H, H8) ; 7,24 (d, 4H, H81') ; 7,12 (d, 2H, H67) ; 6,99 (d, 2H, H33) ; 6,98 (d, 4H, H13) ; 6,96 (dt, 1H, H52, $^3J_{trans} = 15,70$ Hz ; $^3J = 6,74$ Hz) ; 6,93 (d, 2H, H66) ; 6,89 (t, 1H, H73) ; 6,88 (d, 8H, H82) ; 6,77 (s, 4H, H76) ; 6,74 (d, 4H, H82') ; 5,90 (dt, 1H, H51, $^3J_{trans} = 15,71$ Hz ; $^4J = 1,45$ Hz) ; 5,02 (s, 4H, H74) ; 5,00 (s, 8H, H79) ; 4,88 (s, 4H, H79') ; 4,50 (m, 4H, H55 et H59) ; 4,33 (m, 8H, H24, H48 et H49) ; 4,10 (t, 2H, H44) ; 4,04 (m, 6H, H15 et H35) ; 3,98 (t, 2H, H64) ; 3,95 (t, 8H, H84) ; 3,91 (t, 4H, H84') ; 3,37 (s, 2H, H46) ; 2,43 (q, 2H,

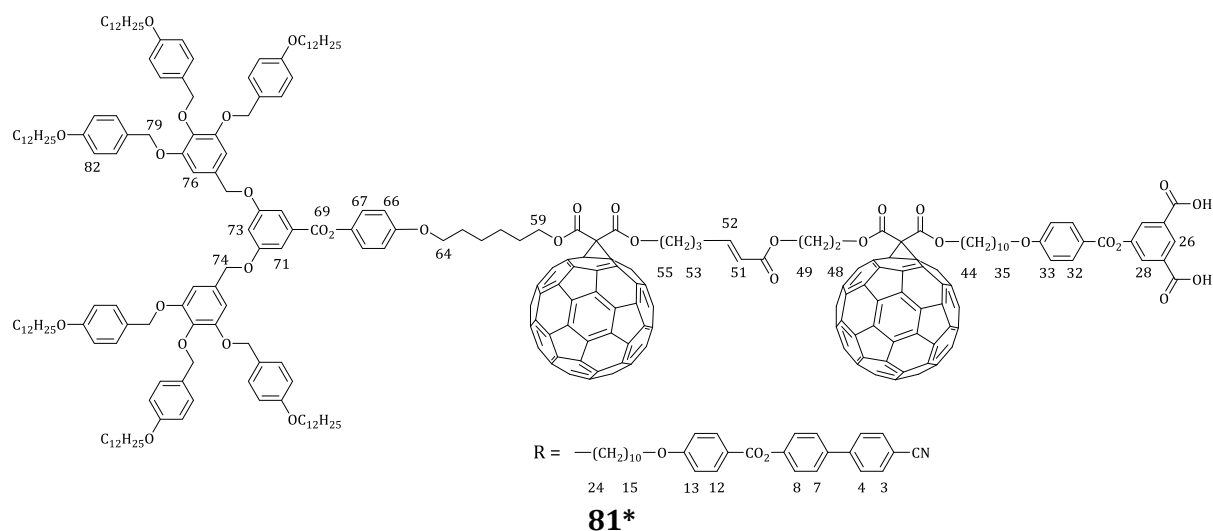
H53) ; 2,01 (q, 2H, H54) ; 1,88 (m, 2H, H60) ; 1,86-1,74 (m, 24H, H16, H23, H36, H63, H85 et H85') ; 1,62 (m, 2H, H43) ; 1,50-1,40 (m, 22H, H17, H22, H37, H86 et H86') ; 1,40-1,25 (m, 126H, H18 à H21, H38 à H42, H61, H62 et H87 à H94) ; 0,88 (t, 18H, H95 et H95'). **RMN- C^{13} (δ en ppm, 100MHz, CD_2Cl_2)** : 166,84 (C45/47) ; 166,74 (C45/47) ; 166,16 (C50) ; 165,45 (C69) ; 165,33 (C25) ; 165,11 (C10) ; 164,87 (C30) ; 164,35 (C34) ; 164,17 (C14) ; 163,88 (C56/58) ; 163,83 (C56/58) ; 160,32 (C72) ; 159,53 (C83) ; 159,39 (C83') ; 157,32 (C68) ; 153,49 (C77) ; 152,08 (C9) ; 151,61 (C29) ; 148,53 (C52) ; 145,85 (Cq) ; 145,83 (Cq) ; 145,62 (Cq) ; 145,49 (Cq) ; 145,23 (Cq) ; 145,08 (C5) ; 145,04 (Cq) ; 144,98 (Cq) ; 144,75 (C65) ; 144,24 (Cq) ; 144,23 (Cq) ; 143,46 (Cq) ; 143,44 (Cq) ; 143,37 (Cq) ; 143,34 (Cq) ; 142,56 (Cq) ; 142,24 (Cq) ; 141,35 (Cq) ; 141,34 (Cq) ; 139,38 (Cq) ; 139,33 (Cq) ; 138,33 (C78) ; 137,09 (C6) ; 133,07 (C3) ; 132,87 (C27) ; 132,71 (C32) ; 132,59 (C12) ; 132,31 (C75) ; 132,07 (C70) ; 130,54 (C81') ; 130,30 (C80') ; 129,74 (C81) ; 129,22 (C80) ; 128,69 (C7) ; 128,06 (C4) ; 127,94 (C26) ; 127,53 (C28) ; 122,97 (C8) ; 122,85 (C67) ; 122,08 (C51) ; 121,65 (C11) ; 121,19 (C31) ; 119,21 (C1) ; 115,43 (C66) ; 114,84 (C33) ; 114,77 (C82) ; 114,75 (C13) ; 114,35 (C82') ; 111,42 (C2) ; 109,20 (C71) ; 107,88 (C73) ; 107,23 (C76) ; 75,07 (C79') ; 72,11 (C57) ; 71,32 (C79) ; 70,93 (C74) ; 68,89 (C35) ; 68,85 (C15) ; 68,60 (C64) ; 68,49 (C84) ; 68,39 (C84') ; 67,84 (C59) ; 66,69 (C55) ; 66,16 (C24) ; 66,05 (C44) ; 63,53 (C49) ; 62,21 (C48) ; 41,78 (C46) ; 32,34 (CH_2) ; 30,10 (CH_2) ; 30,06 (CH_2) ; 30,05 (CH_2) ; 30,04 (CH_2) ; 29,87 (CH_2) ; 29,85 (CH_2) ; 29,77 (CH_2) ; 29,72 (CH_2) ; 29,64 (CH_2) ; 29,61 (CH_2) ; 29,51 (CH_2) ; 29,49 (CH_2) ; 29,04 (CH_2) ; 28,97 (CH_2) ; 28,87 (CH_2) ; 27,39 (CH_2) ; 26,47 (CH_2) ; 26,37 (CH_2) ; 26,34 (CH_2) ; 26,28 (CH_2) ; 26,18 (CH_2) ; 26,09 (CH_2) ; 23,11 (CH_2) ; 14,31 (C95 et C95'). **MS (MALDI(+))** : 4683,25 $[M+Na]^+$. **Anal. Calc. pour $C_{306}H_{318}N_2O_{40}$ (4663,87 g/mol)** : C 78,81 ; H 6,87 ; N 0,60 ; trouvé : C 78,92 ; H 6,78 ; N 0,61.



Le composé **66** (0,10 g, $0,41 \cdot 10^{-1}$ mmol), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération ($3,40 \cdot 10^{-3}$ g, $4,00 \cdot 10^{-3}$ mmol), du CuI ($0,47 \cdot 10^{-3}$ g, $2,46 \cdot 10^{-3}$ mmol) et le composé **22** ($1,12 \cdot 10^{-1}$ g, $0,49 \cdot 10^{-1}$ mmol) sont dissous dans du dichlorométhane sec (5 ml). Après agitation à reflux pendant 16 heures, la phase organique est concentrée et purifiée par SEC (Biorad SX-1, toluène) et par couche épaisse de silice (éluant : CH_2Cl_2 /AcOEt 10/0,2). Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **84** est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 59% ($1,12 \cdot 10^{-1}$ g, $2,40 \cdot 10^{-2}$ mmol).

RMN- H^1 (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 8,55 (t, 1H, H26) ; 8,14 (d, 2H, H32) ; 8,11 (d, 4H, H12) ; 8,05 (d, 2H, H28) ; 7,74 (d, 4H, H3) ; 7,72 (d, 4H, H4) ; 7,67 (d, 4H, H7) ; 7,43 (d, 2H, H71) ; 7,32 (d, 8H, H81) ; 7,31 (d, 4H, H8) ; 7,24 (d, 4H, H81') ; 7,12 (d, 2H, H67) ; 6,99 (d, 2H, H33) ; 6,98 (d, 4H, H13) ; 6,96 (m, 1H, H52) ; 6,93 (d, 2H, H66) ; 6,89 (t, 1H, H73) ; 6,88 (d, 8H, H82) ; 6,77 (s, 4H, H76) ; 6,74 (d, 4H, H82') ; 5,84 (dt, 1H, H51, $^3J_{trans} = 15,72$ Hz ; $^4J = 1,46$ Hz) ; 5,02 (s, 4H, H74) ; 5,00 (s, 8H, H79) ; 4,89 (s, 4H, H79') ; 4,71

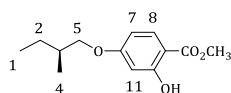
(t, 2H, H49) ; 4,48 (m, 4H, H44 et H48) ; 4,34 (t, 4H, H24) ; 4,11 (m, 4H, H55 et H59) ; 4,04 (m, 6H, H15 et H35) ; 3,98 (t, 2H, H64) ; 3,95 (t, 8H, H84) ; 3,91 (t, 4H, H84') ; 3,35 (s, 2H, H57) ; 2,26 (q, 2H, H53) ; 1,86-1,74 (m, 28H, H16, H23, H36, H54, H60, H63, H85, H85') ; 1,68 (m, 2H, H43) ; 1,50-1,40 (m, 22H, H17, H22, H37, H86 et H86') ; 1,40-1,25 (m, 126H, H18 à H21, H38 à H42, H61, H62 et H87 à H94) ; 0,88 (t, 18H, H95 et H95'). **RMN-C¹³ (δ en ppm, 100MHz, CD₂Cl₂)** : 166,92 (C56/58) ; 166,16 (C53) ; 165,45 (C69) ; 165,33 (C25) ; 165,11 (C10) ; 164,87 (C30) ; 164,34 (C34) ; 164,17 (C14) ; 163,84 (C45/47) ; 163,71 (C45/47) ; 160,32 (C72) ; 159,53 (C83) ; 159,39 (C83') ; 157,38 (C68) ; 153,49 (C77) ; 152,08 (C9) ; 151,61 (C29) ; 149,17 (C52) ; 145,84 (Cq) ; 145,80 (Cq) ; 145,62 (Cq) ; 145,54 (Cq) ; 145,52 (Cq) ; 145,23 (Cq) ; 145,08 (C5) ; 145,03 (Cq) ; 144,98 (Cq) ; 144,97 (Cq) ; 144,92 (Cq) ; 144,73 (C65) ; 144,21 (Cq) ; 143,44 (Cq) ; 143,37 (Cq) ; 143,34 (Cq) ; 143,31 (Cq) ; 142,54 (Cq) ; 142,28 (Cq) ; 142,23 (Cq) ; 141,33 (Cq) ; 141,29 (Cq) ; 139,44 (Cq) ; 139,30 (Cq) ; 138,33 (C78) ; 137,08 (C6) ; 133,07 (C3) ; 132,88 (C27) ; 132,72 (C32) ; 132,59 (C12) ; 132,31 (C75) ; 132,08 (C70) ; 130,54 (C81') ; 130,30 (C80') ; 129,74 (C81) ; 129,22 (C80) ; 128,69 (C7) ; 128,06 (C4) ; 127,95 (C26) ; 127,53 (C28) ; 122,97 (C8) ; 122,83 (C67) ; 121,65 (C11 et C51) ; 121,20 (C31) ; 119,21 (C1) ; 115,40 (C66) ; 114,85 (C33) ; 114,77 (C82 et C13) ; 114,35 (C82') ; 111,43 (C2) ; 109,22 (C71) ; 107,87 (C73) ; 107,23 (C76) ; 75,07 (C79') ; 72,03 (C46) ; 71,32 (C79) ; 70,94 (C74) ; 68,88 (C35) ; 68,85 (C15) ; 68,66 (C64) ; 68,49 (C84) ; 68,39 (C84') ; 67,97 (C44) ; 66,16 (C24) ; 65,86 (C59) ; 65,25 (C48) ; 64,80 (C55) ; 62,08 (C49) ; 41,92 (C57) ; 32,34 (CH₂) ; 30,10 (CH₂) ; 30,06 (CH₂) ; 29,96 (CH₂) ; 29,92 (CH₂) ; 29,87 (CH₂) ; 29,78 (CH₂) ; 29,72 (CH₂) ; 29,65 (CH₂) ; 29,60 (CH₂) ; 29,58 (CH₂) ; 29,49 (CH₂) ; 29,04 (CH₂) ; 28,98 (CH₂) ; 28,86 (CH₂) ; 27,31 (CH₂) ; 26,47 (CH₂) ; 26,42 (CH₂) ; 26,38 (CH₂) ; 26,34 (CH₂) ; 26,10 (CH₂) ; 26,03 (CH₂) ; 23,11 (CH₂) ; 14,31 (C95 et C95'). **MS (MALDI(+))** : 4683,34 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour C₃₀₆H₃₁₈N₂O₄₀ (4663,87 g/mol)** : C 78,81 ; H 6,87 ; N 0,60 ; trouvé : C 78,66 ; H 6,73 ; N 0,63.



Le composé **68** ($0,77 \cdot 10^{-1}$ g, $2,45 \cdot 10^{-2}$ mmol), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération ($2,70 \cdot 10^{-3}$ g, $3,18 \cdot 10^{-3}$ mmol), du CuI ($0,28 \cdot 10^{-3}$ g, $1,47 \cdot 10^{-3}$ mmol) et le composé **22** ($0,87 \cdot 10^{-1}$ g, $0,38 \cdot 10^{-1}$ mmol) sont dissous dans du dichlorométhane sec (5 ml). Après agitation à reflux pendant 16 heures, la phase organique est concentrée et purifiée par SEC (Biorad SX-1, toluène) et par couche épaisse de silice (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10/0,1). Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **81** est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 33% ($4,35 \cdot 10^{-2}$ g, $0,81 \cdot 10^{-2}$ mmol).

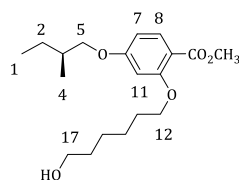
RMN-H¹ (δ en ppm, 400MHz, CD₂Cl₂) : 8,56 (t, 1H, H26) ; 8,14 (d, 2H, H32) ; 8,11 (d, 4H, H12) ; 8,05 (d, 2H, H28) ; 7,74 (d, 4H, H3) ; 7,72 (d, 4H, H4) ; 7,67 (d, 4H, H7) ; 7,43 (d, 2H, H71) ; 7,32 (d, 8H, H81) ; 7,31 (d, 4H, H8) ; 7,24 (d, 4H, H81') ; 7,12 (d, 2H, H67) ; 6,99 (d, 2H, H33) ; 6,98 (d, 4H, H13) ; 6,96 (m, 1H,

H52) ; 6,93 (d, 2H, H66) ; 6,89 (t, 1H, H73) ; 6,88 (d, 8H, H82) ; 6,77 (s, 4H, H76) ; 6,74 (d, 4H, H82') ; 5,85 (dt, 1H, H51, $^3J_{\text{trans}} = 15,80 \text{ Hz}$; $^4J = 1,76 \text{ Hz}$) ; 5,03 (s, 4H, H74) ; 5,01 (s, 8H, H79) ; 4,89 (s, 4H, H79') ; 4,71 (t, 2H, H49) ; 4,48 (m, 8H, H44, H48, H55 et H59) ; 4,34 (t, 4H, H24) ; 4,04 (m, 6H, H15 et H35) ; 3,98 (t, 2H, H64) ; 3,95 (t, 8H, H84) ; 3,91 (t, 4H, H84') ; 2,38 (q, 2H, H53) ; 2,01 (m, 2H, H54) ; 1,86-1,74 (m, 28H, H16, H23, H36, H43, H60, H63, H85, H85') ; 1,50-1,40 (m, 22H, H17, H22, H37, H86 et H86') ; 1,40-1,25 (m, 126H, H18 à H21, H38 à H42, H61, H62 et H87 à H94) ; 0,88 (t, 18H, H95 et H95'). **RMN- C^{13} (δ en ppm, 100MHz, CD_2Cl_2)** : 166,06 (C50) ; 165,46 (C69) ; 165,33 (C25) ; 165,10 (C10) ; 164,85 (C30) ; 164,34 (C34) ; 164,16 (C14) ; 163,85 (C56/58) ; 163,82 (C56/58) ; 163,79 (C45/47) ; 163,68 (C45/47) ; 160,34 (C72) ; 159,53 (C83) ; 159,38 (C83') ; 157,31 (C68) ; 153,49 (C77) ; 152,08 (C9) ; 151,61 (C29) ; 148,69 (C52) ; 145,88 (Cq) ; 145,74 (Cq) ; 145,62 (Cq) ; 145,60 (Cq) ; 145,49 (Cq) ; 145,45 (Cq) ; 145,07 (C5) ; 145,03 (Cq) ; 145,01 (Cq) ; 144,96 (Cq) ; 144,91 (Cq) ; 144,75 (C65) ; 144,24 (Cq) ; 144,22 (Cq) ; 144,20 (Cq) ; 143,45 (Cq) ; 143,36 (Cq) ; 143,32 (Cq) ; 143,29 (Cq) ; 142,55 (Cq) ; 142,28 (Cq) ; 142,25 (Cq) ; 142,21 (Cq) ; 141,36 (Cq) ; 141,31 (Cq) ; 141,28 (Cq) ; 139,53 (Cq) ; 139,49 (Cq) ; 139,22 (Cq) ; 139,18 (Cq) ; 138,34 (C78) ; 137,08 (C6) ; 133,07 (C3) ; 132,88 (C27) ; 132,74 (C32) ; 132,59 (C12) ; 132,30 (C75) ; 132,09 (C70) ; 130,53 (C81') ; 130,30 (C80') ; 129,75 (C81) ; 129,22 (C80) ; 128,69 (C7) ; 128,06 (C4) ; 127,96 (C26) ; 127,54 (C28) ; 122,97 (C8) ; 122,87 (C67) ; 122,03 (C51) ; 121,65 (C11) ; 121,20 (C31) ; 119,21 (C1) ; 115,45 (C66) ; 114,86 (C33) ; 114,78 (C82) ; 114,76 (C13) ; 114,36 (C82') ; 111,42 (C2) ; 109,23 (C71) ; 107,91 (C73) ; 107,27 (C76) ; 75,08 (C79') ; 72,09 (C57) ; 72,01 (C46) ; 71,33 (C79) ; 70,96 (C74) ; 68,88 (C35) ; 68,85 (C15) ; 68,60 (C64) ; 68,49 (C84) ; 68,39 (C84') ; 67,98 (C44) ; 67,84 (C59) ; 66,67 (C55) ; 66,17 (C24) ; 65,23 (C48) ; 62,16 (C49) ; 32,34 (CH_2) ; 30,10 (CH_2) ; 30,06 (CH_2) ; 30,05 (CH_2) ; 30,04 (CH_2) ; 29,99 (CH_2) ; 29,95 (CH_2) ; 29,87 (CH_2) ; 29,81 (CH_2) ; 29,78 (CH_2) ; 29,73 (CH_2) ; 29,65 (CH_2) ; 29,63 (CH_2) ; 29,60 (CH_2) ; 29,52 (CH_2) ; 29,49 (CH_2) ; 29,05 (CH_2) ; 28,99 (CH_2) ; 27,36 (CH_2) ; 26,47 (CH_2) ; 26,41 (CH_2) ; 26,38 (CH_2) ; 26,35 (CH_2) ; 26,29 (CH_2) ; 26,12 (CH_2) ; 23,11 (CH_2) ; 14,31 (C95 et C95'). **MS (MALDI(+))** : 5401,28 $[M+Na]^+$. **Anal. Calc. pour $C_{366}H_{316}N_2O_{40}$ (5382,51 g/mol)** : C 81,67 ; H 5,92 ; N 0,52 ; trouvé : C 82,06 ; H 5,83 ; N 0,60.

**89**

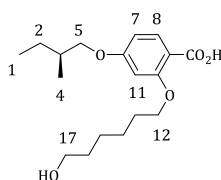
A une solution de (S)-(+)-1-bromo-2-méthylbutane (5,00 g, 33,10 mmol) dans 150 ml de butan-2-one, est ajouté du 2,4-dihydroxybenzoate de méthyle **88** (6,12 g, 36,40 mmol), du K_2CO_3 (22,87 g, 165,47 mmol) ainsi qu'une pointe de spatule d'éther couronne 18C6. Le mélange est agité à reflux pendant 36 heures puis concentré. Le mélange est refroidi à température ambiante puis filtré. Le résidu solide est repris dans du CH_2Cl_2 avant d'être lavé trois fois avec une solution de NaCl saturée, trois fois avec une solution de NaOH 5% et deux fois avec de l'eau déminéralisée. La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ avant d'être évaporée à sec puis purifiée par CC (éluant: CH_2Cl_2 /heptane 1/4). Le composé **89** est obtenu avec un rendement de 55% (4,37 g, 18,34 mmol).

RMN- H^1 (δ en ppm, 400MHz, $CDCl_3$) : 10,95 (s, 1H, OH) ; 7,72 (d, 1H, H8) ; 6,43 (m, 2H, H7 et H11) ; 3,91 (s, 3H, H13) ; 3,80 (m, 2H, H5) ; 1,86 (m, 1H, H3) ; 1,55 (m, 1H, H2) ; 1,26 (m, 1H, H2) ; 1,00 (d, 3H, H4) ; 0,94 (t, 3H, H1).

**90**

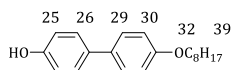
A une solution de **89** (4,37 g, 18,34 mmol) dans 30 ml de DMF, est ajouté du 6-bromo-hexan-1-ol (2,77 g, 15,30 mmol), du K_2CO_3 (12,67 g, 91,67 mmol) et une pointe de spatule de KI et de 18C6. Ce mélange est agité sous argon à 120°C durant 24 heures. Le mélange obtenu est versé dans un mélange eau/glace (300 ml) est le produit est extrait trois fois avec de l'éther diéthylique puis lavé deux fois avec une solution de NaOH 1 N et deux fois avec de l'eau déminéralisée. La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ avant d'être évaporée à sec. Le résidu solide obtenu est purifié par CC (éluant : CH_2Cl_2 /heptane 8/2 à CH_2Cl_2 /AcOEt 9/1). Le produit **90** est obtenu avec un rendement de 65% (3,39 g, 10,02 mmol).

RMN- H^1 (δ en ppm, 400MHz, $CDCl_3$) : 7,83 (d, 1H, H8) ; 6,46 (m, 2H, H7 et H11) ; 4,02 (t, 2H, H12) ; 3,86-3,74 (m, 2H, H5) ; 3,84 (s, 3H, H19) ; 3,67 (t, 2H, H17) ; 1,86 (m, 3H, H3 et H13) ; 1,69-1,20 (m, 8H, H2 et H14 à H16) ; 1,02 (d, 3H, H4) ; 0,95 (t, 3H, H1).

**91**

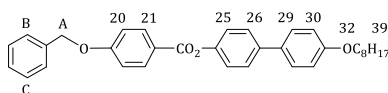
A une solution de **90** (4,43 g, 13,09 mmol) dans 70 ml de méthanol, est ajouté 19 ml d'une solution de soude à 11M. Le milieu réactionnel est agité à reflux pendant 3 heures puis refroidi avant d'être dilué dans 150 ml d'eau déminéralisée. Ce mélange est acidifié jusqu'à pH 1 avec de l'acide chlorhydrique concentré. Le précipité ainsi formé est filtré et recristallisé dans le toluène pour donner **91** sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 92% (3,90 g, 12,02 mmol).

RMN- H^1 (δ en ppm, 400MHz, $CDCl_3$) : 8,10 (d, 1H, H8) ; 6,62 (dd, 1H, H7) ; 6,50 (d, 1H, H11) ; 4,21 (t, 2H, H12) ; 3,89-3,77 (m, 2H, H5) ; 3,67 (t, 2H, H17) ; 1,95-1,85 (m, 3H, H3 et H13) ; 1,69-1,20 (m, 8H, H2 et H14 à H16) ; 1,02 (d, 3H, H4) ; 0,95 (t, 3H, H1).

**93**

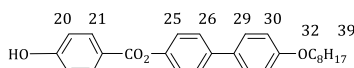
A une solution de 4,4'-dihydroxybiphényle **92** (24,00 g, 128,89 mmol) dans 600 ml d'éthanol, est ajouté du 1-bromo-octane (24,89 g, 128,88 mmol). Une solution de KOH (15,91 g, 283,55 mmol) dans 60 ml d'eau est ajouté. Le mélange est agité à reflux pendant 24 heures. Le milieu réactionnel est filtré à chaud. Le filtrat obtenu est refroidi à 0°C puis acidifié jusqu'à un pH 1 avec une solution de HCl 1N jusqu'à l'obtention d'un précipité. Ce dernier est ensuite filtré et recristallisé dans l'éthanol. Le composé **93** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 45% (17,34 g, 58,11 mmol).

RMN- H^1 (δ en ppm, 400MHz, $CDCl_3$) : 7,45 (d, 2H, H29) ; 7,43 (d, 2H, H26) ; 6,94 (d, 2H, H30) ; 6,88 (d, 2H, H25) ; 3,99 (t, 2H, H32) ; 1,80 (q, 2H, H33) ; 1,58-1,30 (m, 10H, H34 à H38) ; 0,89 (t, 3H, H39).

**94**

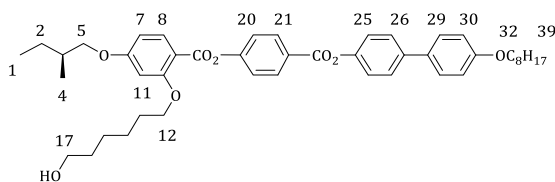
A une solution **93** (6,54 g, 21,92 mmol) dans 800 ml de CH_2Cl_2 , est ajouté de l'acide 4-benzyloxybenzoïque (5,00 g, 21,92 mmol). Cette solution est refroidie à 0°C à l'aide d'un bain de glace. A ce mélange, est ajouté du DPTS (6,45 g, 21,91 mmol), de la DCC (13,57 g, 65,77 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy. Après agitation à température ambiante pendant une nuit, la phase organique est concentrée et purifiée par CC (éluant : CH_2Cl_2 /heptane 1/1) pour obtenir **94** avec un rendement de 83% (9,25 g, 18,19 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CDCl_3) : 8,16 (d, 2H, H21) ; 7,58 (d, 2H, H29) ; 7,51 (d, 2H, H26) ; 7,43 (m, 5H, HB et HC) ; 7,24 (d, 2H, H25) ; 7,07 (d, 2H, H20) ; 6,97 (d, 2H, H30) ; 5,17 (s, 2H, HA) ; 4,00 (t, 2H, H32) ; 1,88-1,75 (m, 2H, H33) ; 1,56-1,26 (m, 10H, H34 à H38) ; 0,89 (t, 3H, H39).

**95**

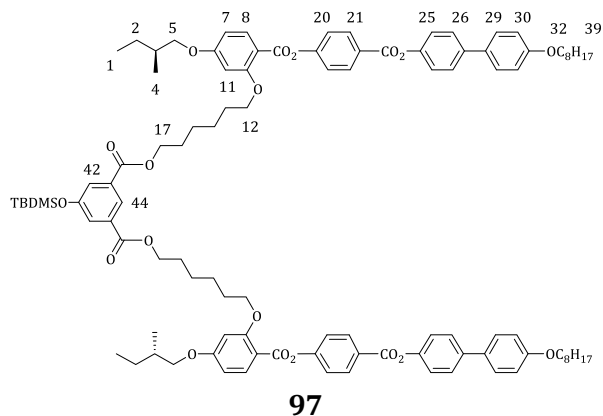
A une solution de **94** (6,19 g, 12,17 mmol) dissous dans 250 ml de CH_2Cl_2 et 25 ml d'EtOH est ajouté 1,26 g de Pd/C 10%. Cette solution est agitée sous une pression de 4 bars d'hydrogène pendant 6 heures. Le Pd/C est filtré sur célite et le solvant est évaporé à sec pour donner **95** avec un rendement de 63% (3,23 g, 7,72 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CDCl_3) : 8,05 (d, 2H, H21) ; 7,56 (d, 2H, H29) ; 7,50 (d, 2H, H26) ; 7,23 (d, 2H, H25) ; 6,97 (d, 2H, H20) ; 6,85 (d, 2H, H30) ; 3,99 (t, 2H, H32) ; 1,88-1,75 (m, 2H, H33) ; 1,56-1,26 (m, 10H, H34 à H38) ; 0,89 (t, 3H, H39).

**96**

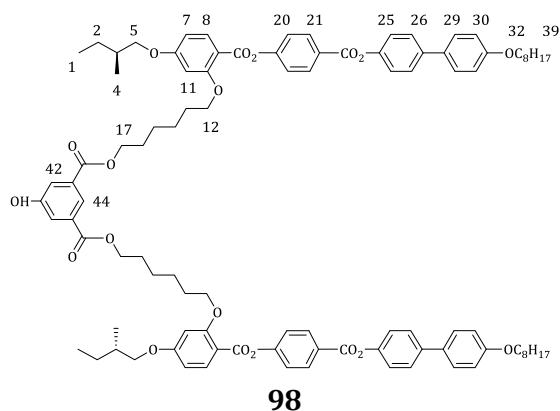
A une solution de **95** (3,05 g, 7,29 mmol) dissous 350 ml de CH_2Cl_2 , est ajouté le composé **91** (2,27 g, 7,00 mmol). Ce mélange est refroidi à 0°C à l'aide d'un bain de glace. A cette solution est ajouté du DPTS (2,14 g, 7,27 mmol), de la DCC (4,51 g, 21,86 mmol) ainsi qu'une pointe de spatule de 4-ppy. Après agitation à température ambiante pendant 24 heures, la phase organique est concentrée et purifiée par CC (éluant : CH_2Cl_2 /AcOEt 10/0 à 10/0,1). Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **96** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 80% (4,04 g, 5,57 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CDCl_3) : 8,27 (d, 2H, H21) ; 8,05 (d, 1H, H8) ; 7,59 (d, 2H, H26) ; 7,51 (d, 2H, H29) ; 7,36 (d, 2H, H20) ; 7,26 (d, 2H, H25) ; 6,99 (d, 2H, H30) ; 6,54 (dd, 1H, H7) ; 6,43 (d, 1H, H11) ; 4,07 (t, 2H, H12) ; 4,00 (t, 2H, H32) ; 3,85 (m, 2H, H5) ; 3,62 (t, 2H, H17) ; 1,93-1,78 (m, 5H, H3, H13 et H33) ; 1,63-1,21 (m, 18H, H2, H14 à H16 et H34 à H38) ; 1,05 (d, 3H, H4) ; 0,98 (t, 3H, H1) ; 0,90 (t, 3H, H39).



A une solution de **96** (4,04 g, 6,57 mmol) dissous dans 550 ml de CH_2Cl_2 sec, est ajouté le composé **12** (0,75 g, 2,53 mmol). Cette solution est refroidie à 0°C , à l'aide d'un bain de glace, puis du DPTS (1,72 g, 5,84 mmol), et de la DCC (5,23 g, 25,35 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy sont ajoutés. Après agitation à température ambiante pendant une nuit, la phase organique est concentrée et purifiée par CC (éluant : CH_2Cl_2 /heptane 8/2). Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **97** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 87% (3,76 g, 2,20 mmol).

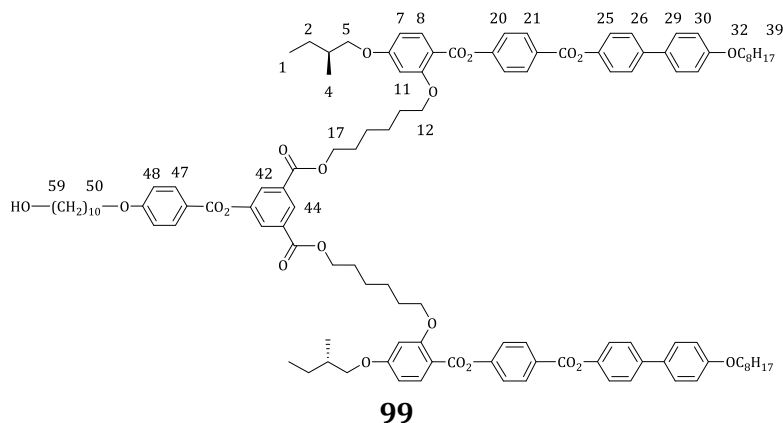
RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CDCl_3) : 8,26 (d, 4H, 21) ; 8,24 (t, 1H, H44) ; 8,05 (d, 2H, H8) ; 7,66 (d, 2H, H42) ; 7,59 (d, 4H, H26) ; 7,51 (d, 4H, H29) ; 7,35 (d, 4H, H20) ; 7,26 (d, 4H, H25) ; 6,98 (d, 4H, H30) ; 6,57 (dd, 2H, H7) ; 6,55 (d, 2H, H11) ; 4,29 (t, 4H, H17) ; 4,07 (t, 4H, H12) ; 4,00 (t, 4H, H32) ; 3,87 (m, 4H, H5) ; 1,92-1,74 (m, 14H, H3, H13, H16 et H33) ; 1,65-1,27 (m, 32H, H2, H14 à H15 et H34 à H38) ; 1,05 (d, 6H, H4) ; 1,00 (s, 9H, H1) ; 0,90 (t, 6H, H39) ; 0,92 (t, 6H, H44) ; 0,24 (s, 6H, H46).



A une solution **97** (3,76 g, 2,20 mmol) dissous dans 200 ml de THF refroidi à 0°C , sont ajoutés 2,5 ml d'acide acétique glacial du TBAF (0,63 g, 2,41 mmol). La solution est agitée 40 min à température ambiante avant d'être jetée dans 100 ml de saumure puis lavée avec du CH_2Cl_2 . La phase organique est ensuite lavée avec une solution de NH_4Cl (20%), séchée sur MgSO_4 puis évaporée à sec. Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **98** est obtenu avec un rendement de 97% (3,41g, 2,14 mmol).

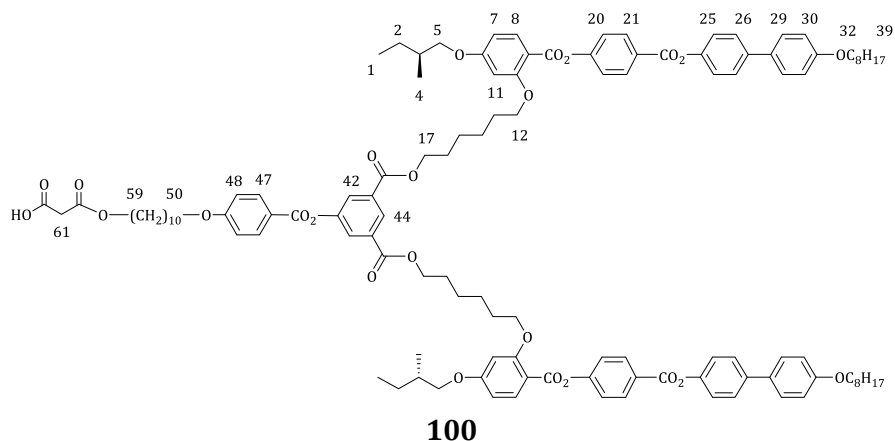
RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CDCl_3) : 8,26 (d, 4H, H21) ; 8,19 (t, 1H, H44) ; 8,03 (d, 2H, H8) ; 7,65 (s, 2H, H42) ; 7,58 (d, 4H, H26) ; 7,50 (d, 4H, H29) ; 7,35 (d, 4H, H20) ; 7,25 (d, 4H, H25) ; 6,97 (d, 4H, H30) ; 6,54 (dd, 2H, H7) ; 6,51 (d, 2H, H11) ; 4,27 (t, 4H, H17) ; 4,07 (t, 4H, H12) ; 3,99 (t, 4H, H32) ; 3,85 (m, 4H, H5) ;

1,92-1,74 (m, 14H, H3, H13, H16 et H33) ; 1,65-1,27 (m, 32H, H2, H14 à H15 et H34 à H38) ; 1,04 (d, 6H, H4) ; 0,98 (s, 9H, H1) ; 0,89 (t, 6H, H39).



A une solution refroidie à 0°C des composés **98** (3,40 g, 2,13 mmol) et **8** (0,63 g, 2,14 mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (250 mL), sont ajoutés du DPTS (0,63 g, 2,14 mmol) et de la DCC (1,32 g, 6,40 mmol). Après agitation à température ambiante pendant 16 heures, la phase organique est concentrée et purifiée par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 10/0 à 10/0,1). Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH₂Cl₂ puis précipité dans du MeOH. Le composé **99** est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 84% (3,36 g, 1,79 mmol).

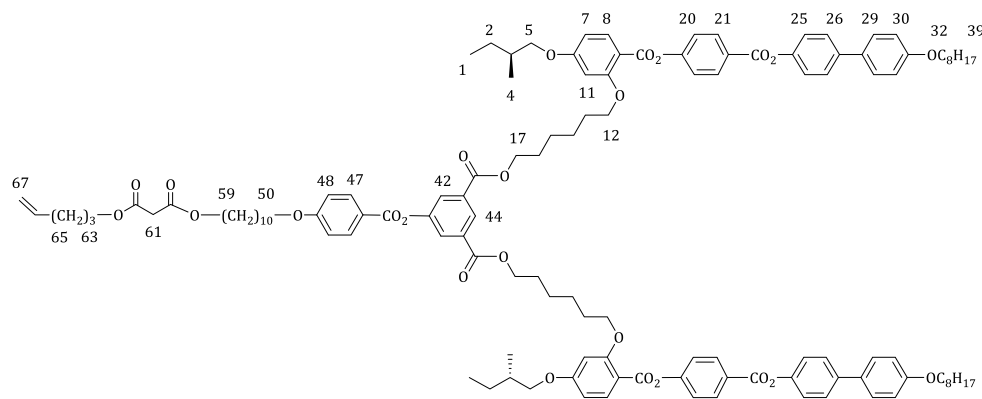
RMN-H¹ (δ en ppm, 400MHz, CDCl₃) : 8,56 (t, 1H, H44) ; 8,26 (d, 4H, 21) ; 8,12 (d, 2H, H47) ; 8,02 (d, 2H, H8) ; 8,00 (s, 2H, H42) ; 7,58 (d, 4H, H26) ; 7,50 (d, 4H, H29) ; 7,35 (d, 4H, H20) ; 7,25 (d, 4H, H25) ; 6,97 (2d, 6H, H30 et H48) ; 6,54 (dd, 2H, H7) ; 6,51 (d, 2H, H11) ; 4,31 (t, 4H, H17) ; 4,07 (t, 4H, H12) ; 4,02 (t, 2H, H50) ; 3,99 (t, 4H, H32) ; 3,85 (m, 4H, H5) ; 3,64 (t, 2H, H59) ; 1,92-1,74 (m, 16H, H3, H13, H16, H33 et H51) ; 1,65-1,27 (m, 46H, H2, H14 à H15, H34 à H38 et H52 à H58) ; 1,04 (d, 6H, H4) ; 0,98 (s, 9H, H1) ; 0,89 (t, 6H, H39).



Une solution de **99** (3,36 g, 1,79 mmol) et d'acide de Meldrum (2,58 g, 17,90 mmol) dans du toluène sec (250 mL) est agitée à 65 °C durant 24 heures. Après avoir évaporé le toluène, le résidu solide est dissous dans un minimum de CH₂Cl₂ puis précipité dans du MeOH. Le composé **100** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 90% (3,16 g, 1,61 mmol).

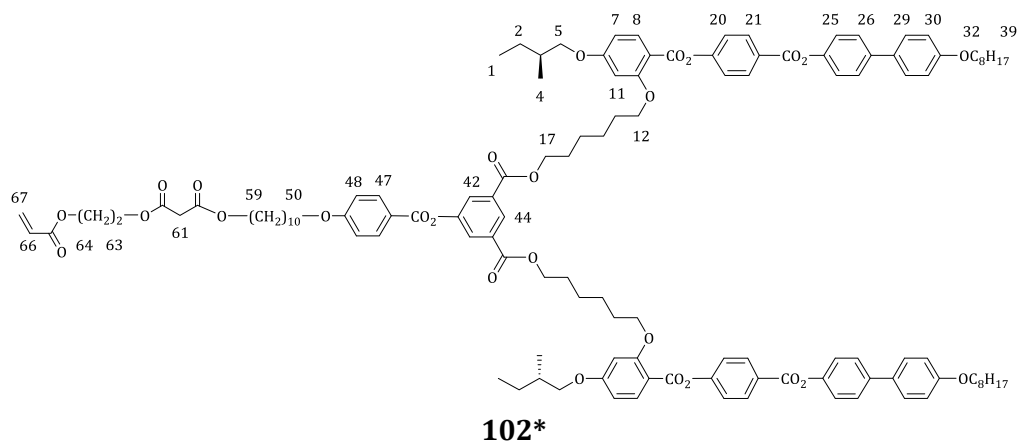
RMN-H¹ (δ en ppm, 400MHz, CDCl₃) : 8,55 (t, 1H, H44) ; 8,26 (d, 4H, 21) ; 8,11 (d, 2H, H47) ; 8,04 (d, 2H, H8) ; 8,03 (s, 2H, H42) ; 7,58 (d, 4H, H26) ; 7,50 (d, 4H, H29) ; 7,35 (d, 4H, H20) ; 7,24 (d, 4H, H25) ; 6,97

(2d, 6H, H30 et H48) ; 6,53 (dd, 2H, H7) ; 6,50 (d, 2H, H11) ; 4,31 (t, 4H, H17) ; 4,19 (t, 2H, H59) ; 4,06 (t, 4H, H12) ; 4,01 (t, H, H50) ; 3,99 (t, 4H, H32) ; 3,84 (m, 4H, H5) ; 3,43 (s, 2H, H61) ; 1,92-1,74 (m, 16H, H3, H13, H16, H33 et H51) ; 1,65-1,27 (m, 46H, H2, H14 à H15, H34 à H38 et H52 à H58) ; 1,04 (d, 6H, H4) ; 0,98 (s, 9H, H1) ; 0,89 (t, 6H, H39).

**101***

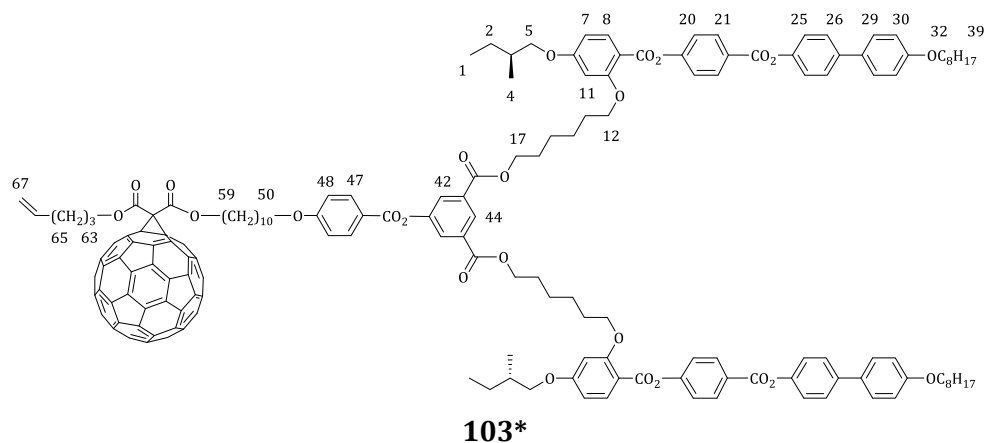
A une solution de **100** (1,00 g, 0,51 mmol), de 4-pentène-1-ol (0,44 g, 5,10 mmol), de DPTS (0,30 g, 1,02 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy dans du CH_2Cl_2 sec (130 ml) refroidie à 0°C, est ajoutée de la DCC (0,31 g, 1,50 mmol). Après agitation à température ambiante pendant 16 heures, la phase organique est concentrée et purifiée par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10/0 à 10/0,1). Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **101** est obtenu avec un rendement de 71% (0,73 g, 0,36 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 8,52 (s, 1H, H44) ; 8,25 (d, 4H, H21) ; 8,10 (d, 2H, H47) ; 8,02 (s, 2H, H42) ; 8,00 (d, 2H, H8) ; 7,60 (d, 4H, H26) ; 7,53 (d, 4H, H29) ; 7,35 (d, 4H, H20) ; 7,25 (d, 4H, H25) ; 6,97 (d, 6H, H30 et H48) ; 6,54 (m, 4H, H7 et H11) ; 5,82 (ddt, 1H, H66, $^3J_{\text{trans}} = 17,03$ Hz ; $^3J_{\text{cis}} = 10,23$ Hz ; $^3J = 6,80$ Hz) ; 5,05 (d, 1H, H67_{cis}, $^3J_{\text{trans}} = 17,23$ Hz) ; 4,99 (d, 1H, H67_{trans}, $^3J_{\text{cis}} = 10,15$ Hz) ; 4,30 (t, 4H, H17) ; 4,13 (t, 2H, H63) ; 4,12 (t, 2H, H59) ; 4,02 (m, 10H, H12, H32 et H50) ; 3,85 (m, 4H, H5) ; 3,35 (s, 2H, H61) ; 2,12 (q, 2H, H65) ; 1,93-1,70 (m, 18H, H3, H13, H16, H33, H51 et H64) ; 1,68-1,25 (m, 46H, H2, H14 à H15, H34 à H38 et H52 à H58) ; 1,03 (d, 6H, H4) ; 0,97 (t, 6H, H39) ; 0,90 (t, 6H, H1). **RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2)** : 167,02 (C60/62) ; 167,00 (C60/62) ; 165,36 (C40) ; 165,26 (C23) ; 164,93 (C18) ; 164,83 (C45) ; 164,29 (C49) ; 163,61 (C6) ; 162,13 (C10) ; 159,32 (C31) ; 156,07 (C19) ; 151,55 (C43) ; 150,33 (C24) ; 138,98 (C27) ; 137,92 (C66) ; 134,75 (C8) ; 132,81 (C47) ; 132,75 (C41) ; 132,66 (C28) ; 131,96 (C21) ; 128,40 (C26/29) ; 127,91 (C26/29) ; 127,50 (C42) ; 127,05 (C22) ; 122,65 (C20/25) ; 122,39 (C20/25) ; 121,16 (C46) ; 115,42 (C67) ; 115,15 (C30) ; 114,77 (C48) ; 110,85 (C9) ; 106,00 (C7) ; 100,35 (C11) ; 73,57 (C5) ; 69,10 (C32) ; 68,84 (C50) ; 68,52 (C12) ; 65,94 (C17 et C63) ; 65,13 (C59) ; 42,03 (C61) ; 35,09 (CH_2) ; 32,24 (CH_2) ; 30,27 (CH_2) ; 29,87 (CH_2) ; 29,84 (CH_2) ; 29,79 (CH_2) ; 29,74 (CH_2) ; 29,68 (CH_2) ; 29,59 (CH_2) ; 29,49 (CH_2) ; 29,42 (CH_2) ; 28,92 (CH_2) ; 28,87 (CH_2) ; 28,06 (CH_2) ; 26,44 (CH_2) ; 26,34 (CH_2) ; 26,18 (CH_2) ; 26,03 (CH_2) ; 23,08 (CH_2) ; 16,61 (C4) ; 14,29 (C39) ; 11,49 (C1). **MS (ESI(+))** : 2048,96 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **Anal. Calc. pour $\text{C}_{123}\text{H}_{148}\text{O}_{25}$ (2026,51 g/mol)** : C 72,90 ; H 7,36 ; trouvé : C 73,11 ; H 7,40.



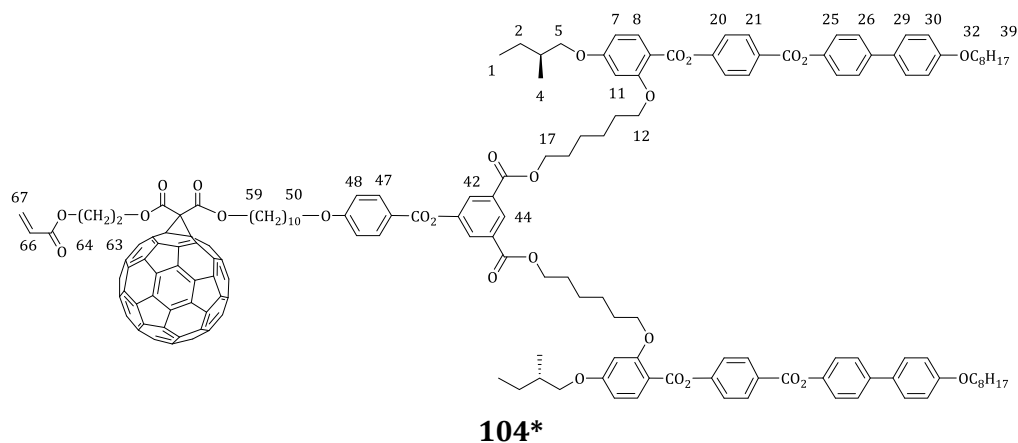
A une solution de **100** (0,80 g, 0,41 mmol), de 2-hydroxyéthylacrylate (0,47 g, 4,05 mmol), de DPTS (0,24 g, 0,82 mmol) et une pointe de spatule de 4-ppy dans du CH_2Cl_2 sec (130 ml) refroidie à 0°C , est ajoutée de la DCC (0,25 g, 1,21 mmol). Après agitation à température ambiante pendant 16 heures, la phase organique est concentrée et purifiée par CC (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10/0 à 10/0,1). Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **102** est obtenu avec un rendement de 73% (0,62 g, 0,30 mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 8,52 (s, 1H, H44) ; 8,25 (d, 4H, H21) ; 8,11 (d, 2H, H47) ; 8,02 (s, 2H, H42) ; 8,00 (d, 2H, H8) ; 7,61 (d, 4H, H26) ; 7,53 (d, 4H, H29) ; 7,35 (d, 4H, H20) ; 7,25 (d, 4H, H25) ; 6,97 (d, 6H, H30 et H48) ; 6,54 (m, 4H, H7 et H11) ; 6,45 (dd, 1H, H67_{cis}, $^3J_{\text{trans}} = 17,31 \text{ Hz}$; $^2J_{\text{gem}} = 1,56 \text{ Hz}$) ; 6,15 (dd, 1H, H66, $^3J_{\text{trans}} = 17,33 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{cis}} = 10,14 \text{ Hz}$) ; 5,87 (dd, 1H, H67_{trans}, $^3J_{\text{cis}} = 10,44 \text{ Hz}$; $^2J_{\text{gem}} = 0,88 \text{ Hz}$) ; 4,36 (t, 4H, H63 et H64) ; 4,30 (t, 4H, H17) ; 4,12 (t, 2H, H59) ; 4,02 (m, 10H, H12, H32 et H50) ; 3,85 (m, 4H, H5) ; 3,39 (s, 2H, H61) ; 1,93-1,70 (m, 16H, H3, H13, H16, H33 et H51) ; 1,68-1,25 (m, 46H, H2, H14 à H15, H34 à H38 et H52 à H58) ; 1,03 (d, 6H, H4) ; 0,97 (t, 6H, H39) ; 0,90 (t, 6H, H1). **RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2)** : 166,83 (C60/62) ; 166,72 (C30/62) ; 166,04 (C65) ; 165,36 (C40) ; 165,26 (C23) ; 164,93 (C18) ; 164,83 (C45) ; 164,29 (C49) ; 163,61 (C6) ; 162,13 (C10) ; 159,32 (C31) ; 156,07 (C19) ; 151,55 (C43) ; 150,33 (C24) ; 138,98 (C27) ; 134,75 (C8) ; 132,81 (C47) ; 132,75 (C41) ; 132,67 (C28) ; 131,96 (C21) ; 131,52 (C67) ; 128,40 (C26/29) ; 128,35 (C66) ; 127,91 (C26/29) ; 127,50 (C42) ; 127,05 (C22) ; 122,65 (C20/25) ; 122,39 (C20/25) ; 121,16 (C46) ; 115,15 (C30) ; 114,77 (C48) ; 110,85 (C9) ; 106,00 (C7) ; 100,35 (C11) ; 73,56 (C5) ; 69,10 (C32) ; 68,84 (C50) ; 68,52 (C12) ; 66,04 (C59) ; 65,93 (C17) ; 63,40 (C63) ; 62,37 (C64) ; 41,78 (C61) ; 35,09 (CH_2) ; 32,25 (CH_2) ; 29,87 (CH_2) ; 29,83 (CH_2) ; 29,79 (CH_2) ; 29,74 (CH_2) ; 29,69 (CH_2) ; 29,68 (CH_2) ; 29,58 (CH_2) ; 29,49 (CH_2) ; 29,42 (CH_2) ; 28,92 (CH_2) ; 28,83 (CH_2) ; 26,44 (CH_2) ; 26,34 (CH_2) ; 26,15 (CH_2) ; 26,03 (CH_2) ; 23,08 (CH_2) ; 16,61 (C4) ; 14,29 (C39) ; 11,49 (C1). **MS (ESI(+))** : 2077,97[M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour $\text{C}_{123}\text{H}_{146}\text{O}_{27}$ (2056,49 g/mol)** : C 71,84 ; H 7,16 ; trouvé : C 72,05 ; H 7,22.



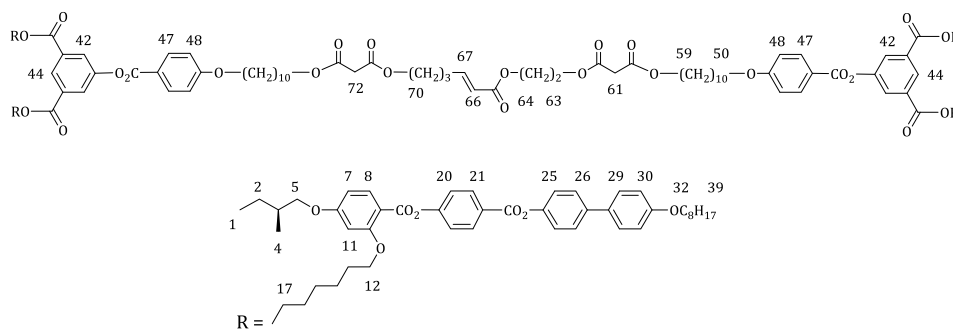
Une solution de **101** (0,33 g, 0,16 mmol) et de C₆₀ (0,35 g, 0,49 mmol) dans du toluène sec (250 ml) est agitée jusqu'à dissolution complète. De l'I₂ (0,04 g, 0,16 mmol) puis de la DBU (0,05 g, 0,33 mmol) sont alors ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant 4 heures, puis filtré sur une fine couche de SiO₂ (AcOEt) et évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène), par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 10/0 à 10/0,1), dissous dans un minimum de CH₂Cl₂ puis précipité dans du MeOH. Le composé **103** est obtenu sous la forme d'un solide brun avec un rendement de 75% (0,34 g, 0,12 mmol).

RMN-H¹ (δ en ppm, 400MHz, CD₂Cl₂) : 8,53 (s, 1H, H44) ; 8,25 (d, 4H, H21) ; 8,10 (d, 2H, H47) ; 8,02 (s, 2H, H42) ; 7,99 (d, 2H, H8) ; 7,61 (d, 4H, H26) ; 7,53 (d, 4H, H29) ; 7,36 (d, 4H, H20) ; 7,25 (d, 4H, H25) ; 6,96 (d, 6H, H30 et H48) ; 6,54 (m, 4H, H7 et H11) ; 5,86 (ddt, 1H, H66, ³J_{trans} = 16,83 Hz ; ³J_{cis} = 10,26 Hz ; ³J = 6,57 Hz) ; 5,10 (d, 1H, H67_{cis}, ³J_{trans} = 17,03 Hz) ; 5,04 (d, 1H, H67_{trans}, ³J_{cis} = 10,22 Hz) ; 4,49 (t, 4H, H59 et H63) ; 4,31 (t, 4H, H17) ; 4,02 (m, 10H, H12, H32 et H50) ; 3,85 (m, 4H, H5) ; 2,26 (q, 2H, H65) ; 1,93-1,70 (m, 20H, H3, H13, H16, H33, H51, H58 et H64) ; 1,68-1,25 (m, 44H, H2, H14 à H15, H34 à H38 et H52 à H57) ; 1,03 (d, 6H, H4) ; 0,97 (t, 6H, H39) ; 0,90 (t, 6H, H1). **RMN-C¹³ (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂)** : 165,36 (C40) ; 165,25 (C23) ; 164,91 (C18) ; 164,80 (C45) ; 164,28 (C49) ; 163,89 (C60/62) ; 163,84 (C60/62) ; 163,57 (C6) ; 162,14 (C10) ; 159,32 (C31) ; 156,07 (C19) ; 151,54 (C43) ; 150,33 (C24) ; 145,97 (Cq) ; 145,84 (Cq) ; 145,58 (Cq) ; 145,50 (Cq) ; 145,19 (Cq) ; 145,01 (Cq) ; 144,93 (Cq) ; 144,20 (Cq) ; 144,18 (Cq) ; 143,42 (Cq) ; 143,33 (Cq) ; 143,29 (Cq) ; 142,53 (Cq) ; 142,52 (Cq) ; 142,23 (Cq) ; 141,29 (Cq) ; 139,43 (Cq) ; 139,26 (Cq) ; 138,97 (C27) ; 137,66 (C66) ; 134,77 (C8) ; 132,81 (C47) ; 132,75 (C41) ; 132,71 (C28) ; 131,96 (C21) ; 128,40 (C26/29) ; 127,91 (C26/29) ; 127,50 (C42) ; 127,04 (C22) ; 122,64 (C20/25) ; 122,39 (C20/25) ; 121,17 (C46) ; 115,83 (C67) ; 115,16 (C30) ; 114,80 (C48) ; 110,86 (C9) ; 106,00 (C7) ; 100,37 (C11) ; 73,56 (C5) ; 72,17 (C61) ; 69,10 (C32) ; 68,83 (C50) ; 68,52 (C12) ; 67,86 (C59) ; 67,08 (C63) ; 65,93 (C17) ; 35,09 (CH₂) ; 32,25 (CH₂) ; 30,39 (CH₂) ; 29,94 (CH₂) ; 29,90 (CH₂) ; 29,79 (CH₂) ; 29,70 (CH₂) ; 29,68 (CH₂) ; 29,60 (CH₂) ; 29,49 (CH₂) ; 29,43 (CH₂) ; 29,00 (CH₂) ; 28,94 (CH₂) ; 28,14 (CH₂) ; 26,45 (CH₂) ; 26,38 (CH₂) ; 26,04 (CH₂) ; 23,08 (CH₂) ; 16,63 (C4) ; 14,30 (C39) ; 11,51 (C1). **MS (MALDI(+))** : 2766,02 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour C₁₈₃H₁₄₆O₂₅ (2745,15 g/mol)** : C 80,07 ; H 5,36 ; trouvé : C 79,94 ; H 5,20.



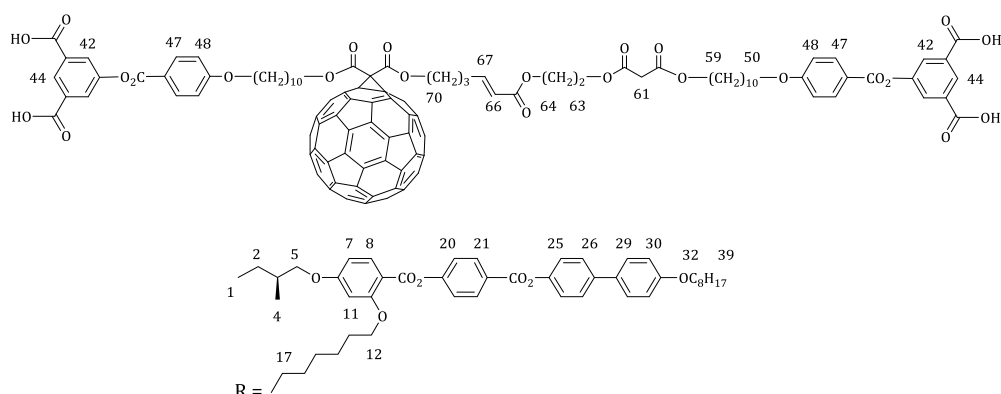
Une solution de **102** ($1,84 \cdot 10^{-1}$ g, $8,95 \cdot 10^{-2}$ mmol) et de C₆₀ (0,19 g, 0,26 mmol) dans du toluène sec (150 ml) est agitée jusqu'à dissolution complète. De l'I₂ (0,02 g, $7,88 \cdot 10^{-2}$ mmol) puis de la DBU (0,03 g, 0,20 mmol) sont alors ajoutés. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante durant 4 heures, puis filtré sur une fine couche de SiO₂ (AcOEt) et évaporé à sec. Le résidu solide est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène), par CC (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 10/0 à 10/0,1), dissous dans un minimum de CH₂Cl₂ puis précipité dans du MeOH. Le composé **104** est obtenu sous la forme d'un solide brun avec un rendement de 67% ($1,66 \cdot 10^{-1}$ g, $5,98 \cdot 10^{-2}$ mmol).

RMN-H¹ (δ en ppm, 400MHz, CD₂Cl₂) : 8,53 (s, 1H, H44) ; 8,25 (d, 4H, H21) ; 8,10 (d, 2H, H47) ; 8,02 (s, 2H, H42) ; 7,99 (d, 2H, H8) ; 7,61 (d, 4H, H26) ; 7,53 (d, 4H, H29) ; 7,36 (d, 4H, H20) ; 7,25 (d, 4H, H25) ; 6,96 (d, 6H, H30 et H48) ; 6,54 (m, 4H, H7 et H11) ; 6,45 (d, 1H, H67_{cis}, ³J_{trans} = 17,29 Hz) ; 6,13 (dd, 1H, H66, ³J_{trans} = 17,31 Hz ; ³J_{cis} = 10,45 Hz) ; 5,87 (d, 1H, H67_{trans}, ³J_{cis} = 10,38 Hz) ; 4,73 (t, 2H, H63) ; 4,53 (t, 2H, H64) ; 4,48 (t, 2H, H59) ; 4,31 (t, 4H, H17) ; 4,02 (m, 10H, H12, H32 et H50) ; 3,85 (m, 4H, H5) ; 1,93-1,70 (m, 18H, H3, H13, H16, H33, H51 et H58) ; 1,68-1,25 (m, 44H, H2, H14 à H15, H34 à H38 et H52 à H57) ; 1,03 (d, 6H, H4) ; 0,97 (t, 6H, H39) ; 0,90 (t, 6H, H1). **RMN-C¹³ (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂)** : 165,98 (C65) ; 165,36 (C40) ; 165,25 (C23) ; 164,91 (C18) ; 164,80 (C45) ; 164,27 (C49) ; 163,80 (C60/62) ; 163,68 (C60/62) ; 163,58 (C6) ; 162,13 (C10) ; 159,32 (C31) ; 156,07 (C19) ; 151,54 (C43) ; 150,33 (C24) ; 145,79 (Cq) ; 145,73 (Cq) ; 145,59 (Cq) ; 145,51 (Cq) ; 145,47 (Cq) ; 145,21 (Cq) ; 145,01 (Cq) ; 144,99 (Cq) ; 144,95 (Cq) ; 144,20 (Cq) ; 143,42 (Cq) ; 143,34 (Cq) ; 143,31 (Cq) ; 142,52 (Cq) ; 142,25 (Cq) ; 142,21 (Cq) ; 141,30 (Cq) ; 139,37 (Cq) ; 139,35 (Cq) ; 138,97 (C27) ; 134,77 (C8) ; 132,80 (C47) ; 132,75 (C41) ; 132,70 (C28) ; 131,96 (C21) ; 131,84 (C67) ; 128,40 (C26/29) ; 128,18 (C66) ; 127,91 (C26/29) ; 127,50 (C42) ; 127,04 (C22) ; 122,64 (C20/25) ; 122,39 (C20/25) ; 121,17 (C46) ; 115,16 (C30) ; 114,80 (C48) ; 110,85 (C9) ; 106,00 (C7) ; 100,36 (C11) ; 73,56 (C5) ; 71,98 (C61) ; 69,10 (C32) ; 68,83 (C50) ; 68,52 (C12) ; 67,96 (C59) ; 65,93 (C17) ; 65,14 (C63) ; 62,27 (C64) ; 35,09 (CH₂) ; 32,24 (CH₂) ; 29,93 (CH₂) ; 29,89 (CH₂) ; 29,79 (CH₂) ; 29,77 (CH₂) ; 29,70 (CH₂) ; 29,68 (CH₂) ; 29,58 (CH₂) ; 29,49 (CH₂) ; 29,42 (CH₂) ; 28,94 (CH₂) ; 26,44 (CH₂) ; 26,39 (CH₂) ; 26,37 (CH₂) ; 26,03 (CH₂) ; 23,08 (CH₂) ; 16,62 (C4) ; 14,30 (C39) ; 11,51 (C1). **MS (MALDI(+))** : 2795,99 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour C₁₈₃H₁₄₄O₂₇ (2775,13 g/mol)** : C 79,20 ; H 5,23 ; trouvé : C 78,91 ; H 5,11.



Le composé **101** (0,10 g, $4,93 \cdot 10^{-2}$ mmol), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération ($4,18 \cdot 10^{-3}$ g, $4,92 \cdot 10^{-3}$ mmol), du CuI ($0,56 \cdot 10^{-3}$ g, $2,94 \cdot 10^{-3}$ mmol) et le composé **102** (0,12 g, $5,83 \cdot 10^{-2}$ mmol) sont dissous dans du dichlorométhane sec (5 ml). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures à l'abri de la lumière puis évaporée à sec. Le résidu solide est purifié par couche épaisse de silice (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10/0,3). Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **86** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 45% ($8,97 \cdot 10^{-2}$ g, $2,21 \cdot 10^{-2}$ mmol).

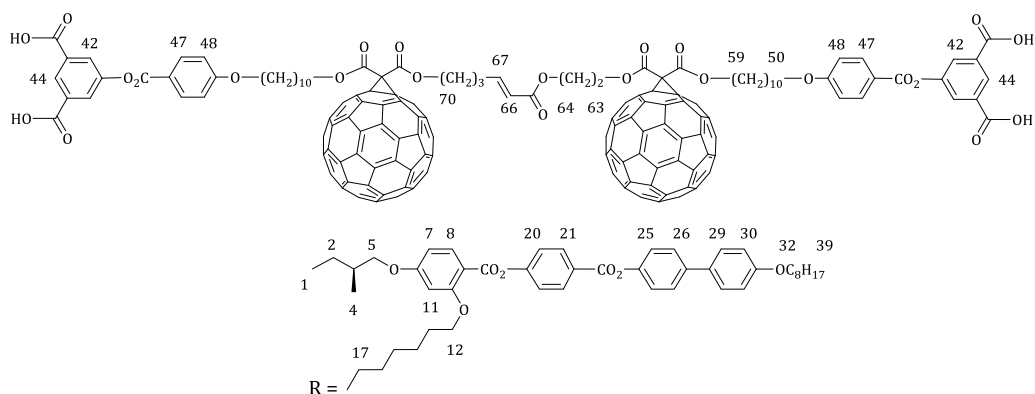
RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 8,55 (s, 2H, H44) ; 8,26 (d, 8H, H21) ; 8,11 (d, 4H, H47) ; 8,05 (s, 4H, H42) ; 8,02 (d, 4H, H8) ; 7,57 (d, 8H, H26) ; 7,50 (d, 8H, H29) ; 7,34 (d, 8H, H20) ; 7,25 (d, 8H, H25) ; 6,96 (m, 13H, H30, H48 et H67) ; 6,52 (m, 8H, H7 et H11) ; 5,86 (dt, 1H, H66, $^3J_{\text{trans}} = 15,72$ Hz ; $^4J = 0,44$ Hz) ; 4,32 (m, 12H, H17, H63 et H64) ; 4,15 (m, 6H, H59 et H70) ; 4,01 (m, 20H, H12, H32 et H50) ; 3,85 (m, 8H, H5) ; 3,41 (s, 2H, H61) ; 3,37 (s, 2H, H72) ; 3,30 (q, 2H, H68) ; 1,93-1,70 (m, 34H, H3, H13, H16, H33, H51 et H69) ; 1,68-1,25 (m, 92H, H2, H14 à H15, H34 à H38 et H52 à H58) ; 1,03 (d, 12H, H4) ; 0,97 (t, 12H, H39) ; 0,90 (t, 12H, H1). **RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2)** : 166,95 (C71/73) ; 166,85 (C60/62) ; 166,74 (C60/62) ; 166,21 (C65) ; 165,36 (C40) ; 165,26 (C23) ; 164,92 (C18) ; 164,82 (C45) ; 164,29 (C49) ; 163,60 (C6) ; 162,13 (C10) ; 159,32 (C31) ; 156,07 (C19) ; 151,55 (C43) ; 150,33 (C24) ; 148,94 (C67) ; 138,98 (C27) ; 134,75 (C8) ; 132,81 (C47) ; 132,75 (C41) ; 132,67 (C28) ; 131,96 (C21) ; 128,40 (C26/29) ; 127,90 (C26/29) ; 127,50 (C42) ; 127,05 (C22) ; 122,65 (C20/25) ; 122,39 (C20/25) ; 121,71 (C66) ; 121,16 (C46) ; 115,15 (C30) ; 114,77 (C48) ; 110,85 (C9) ; 106,00 (C7) ; 100,36 (C11) ; 73,56 (C5) ; 69,10 (C32) ; 68,84 (C50) ; 68,52 (C12) ; 66,03 (C59) ; 65,99 (C59) ; 65,93 (C17) ; 64,76 (C70) ; 63,51 (C63) ; 62,13 (C64) ; 41,91 (C72) ; 41,76 (C61) ; 35,09 (CH_2) ; 32,25 (CH_2) ; 30,09 (CH_2) ; 29,89 (CH_2) ; 29,86 (CH_2) ; 29,79 (CH_2) ; 29,76 (CH_2) ; 29,70 (CH_2) ; 29,68 (CH_2) ; 29,60 (CH_2) ; 29,50 (CH_2) ; 29,42 (CH_2) ; 28,92 (CH_2) ; 28,87 (CH_2) ; 28,84 (CH_2) ; 27,29 (CH_2) ; 26,44 (CH_2) ; 26,35 (CH_2) ; 26,17 (CH_2) ; 26,16 (CH_2) ; 26,03 (CH_2) ; 23,08 (CH_2) ; 16,61 (C4) ; 14,29 (C39) ; 11,49 (C1). **MS (MALDI(+))** : 4074,99 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **Anal. Calc. pour $\text{C}_{244}\text{H}_{290}\text{O}_{52}$ (4054,95 g/mol)** : C 72,27 ; H 7,21 ; trouvé : C 72,22 ; H 7,24.



87*

Le composé **103** ($0,10\text{ g}$, $3,64 \cdot 10^{-2}\text{ mmol}$), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération ($3,09 \cdot 10^{-3}\text{ g}$, $3,64 \cdot 10^{-3}\text{ mmol}$), du CuI ($0,41 \cdot 10^{-3}\text{ g}$, $2,15 \cdot 10^{-3}\text{ mmol}$) et le composé **102** ($0,82 \cdot 10^{-1}\text{ g}$, $3,99 \cdot 10^{-2}\text{ mmol}$) sont dissous dans du dichlorométhane sec (5 ml). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures à l'abri de la lumière puis évaporée à sec. Le résidu solide est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène) et par couche épaisse de silice (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10/0,3). Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **87** est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 67% ($1,17 \cdot 10^{-1}\text{ g}$, $2,45 \cdot 10^{-2}\text{ mmol}$).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 8,55 (s, 2H, H44) ; 8,26 (d, 8H, H21) ; 8,11 (d, 4H, H47) ; 8,05 (s, 4H, H42) ; 8,03 (d, 4H, H8) ; 7,57 (d, 8H, H26) ; 7,50 (d, 8H, H29) ; 7,34 (d, 8H, H20) ; 7,25 (d, 8H, H25) ; 6,96 (m, 13H, H30, H48 et H67) ; 6,52 (m, 8H, H7 et H11) ; 5,91 (dt, 1H, H66, $^3J_{\text{trans}} = 15,63\text{ Hz}$; $^4J = 0,72\text{ Hz}$) ; 4,52 (m, 4H, H59 et H70) ; 4,32 (m, 12H, H17, H63 et H64) ; 4,13 (t, 2H, H59) ; 4,01 (m, 20H, H12, H32 et H50) ; 3,85 (m, 8H, H5) ; 3,41 (s, 2H, H61) ; 2,41 (q, 2H, H68) ; 2,03 (q, 2H, H69) ; 1,93-1,70 (m, 34H, H3, H13, H16, H33, H51 et H58) ; 1,68-1,25 (m, 90H, H2, H14 à H15, H34 à H38 et H52 à H58) ; 1,03 (d, 12H, H4) ; 0,97 (t, 12H, H39) ; 0,90 (t, 12H, H1). **RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2)** : 166,84 (C60/62) ; 166,73 (C30/62) ; 166,15 (C65) ; 165,40 (C40) ; 165,28 (C23) ; 164,93 (C18) ; 164,83 (C45) ; 164,329 (C49) ; 163,89 (C71/73) ; 163,83 (C71/73) ; 163,62 (C6) ; 162,17 (C10) ; 159,37 (C31) ; 156,12 (C19) ; 151,60 (C43) ; 150,38 (C24) ; 148,51 (C67) ; 145,90 (Cq) ; 145,84 (Cq) ; 145,62 (Cq) ; 145,53 (Cq) ; 145,52 (Cq) ; 145,23 (Cq) ; 145,04 (Cq) ; 144,98 (Cq) ; 144,22 (Cq) ; 143,46 (Cq) ; 143,37 (Cq) ; 143,34 (Cq) ; 142,55 (Cq) ; 142,25 (Cq) ; 141,35 (Cq) ; 141,33 (Cq) ; 139,36 (Cq) ; 139,01 (C27) ; 134,78 (C8) ; 132,86 (C47) ; 132,0 (C41) ; 132,73 (C28) ; 131,98 (C21) ; 128,43 (C26/29) ; 127,93 (C26/29) ; 127,52 (C42) ; 127,09 (C22) ; 122,66 (C20/25) ; 122,40 (C20/25) ; 122,10 (C66) ; 121,24 (C46) ; 115,21 (C30) ; 114,83 (C48) ; 110,96 (C9) ; 106,07 (C7) ; 100,45 (C11) ; 73,61 (C5) ; 72,16 (C72) ; 69,16 (C32) ; 68,88 (C50) ; 68,57 (C12) ; 67,94 (C59) ; 66,68 (C70) ; 66,06 (C59) ; 65,95 (C17) ; 63,53 (C63) ; 62,21 (C64) ; 41,79 (C61) ; 35,13 (CH_2) ; 32,27 (CH_2) ; 29,97 (CH_2) ; 29,92 (CH_2) ; 29,88 (CH_2) ; 29,81 (CH_2) ; 29,73 (CH_2) ; 29,69 (CH_2) ; 29,63 (CH_2) ; 29,54 (CH_2) ; 29,46 (CH_2) ; 29,05 (CH_2) ; 28,97 (CH_2) ; 28,89 (CH_2) ; 27,41 (CH_2) ; 26,47 (CH_2) ; 26,40 (CH_2) ; 26,20 (CH_2) ; 26,06 (CH_2) ; 23,10 (CH_2) ; 16,64 (C4) ; 14,30 (C39) ; 11,51 (C1). **MS (MALDI(+))** : 4792,97 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **Anal. Calc. pour $\text{C}_{304}\text{H}_{288}\text{O}_{52}$ (4773,59 g/mol)** : C 76,49 ; H 6,08 ; trouvé : C 76,75 ; H 5,83.

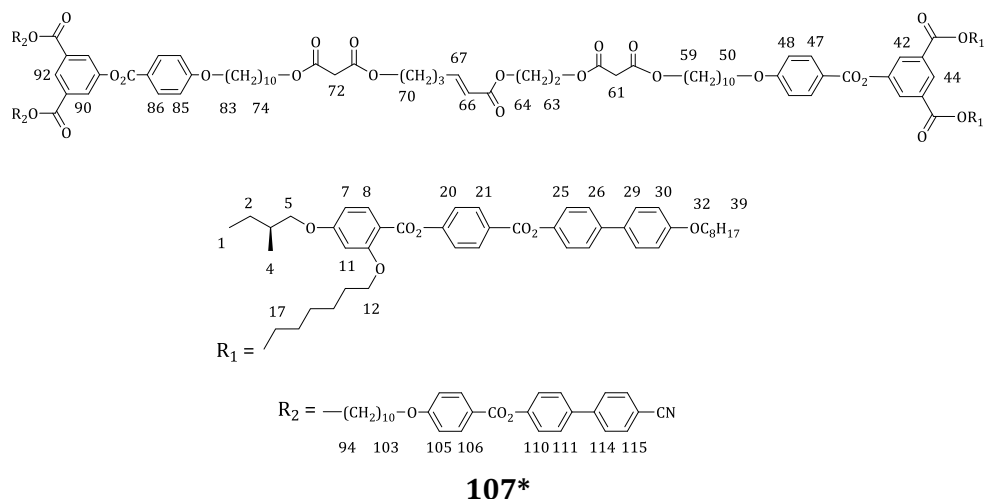


85*

Le composé **103** ($0,09\text{ g}$, $3,28 \cdot 10^{-2}\text{ mmol}$), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération ($2,78 \cdot 10^{-3}\text{ g}$, $3,27 \cdot 10^{-3}\text{ mmol}$), du CuI ($0,37 \cdot 10^{-3}\text{ g}$, $1,94 \cdot 10^{-3}\text{ mmol}$) et le composé **104** ($0,10\text{ g}$, $3,60 \cdot 10^{-2}\text{ mmol}$) sont dissous dans du dichlorométhane sec (5 ml). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures à l'abri de la

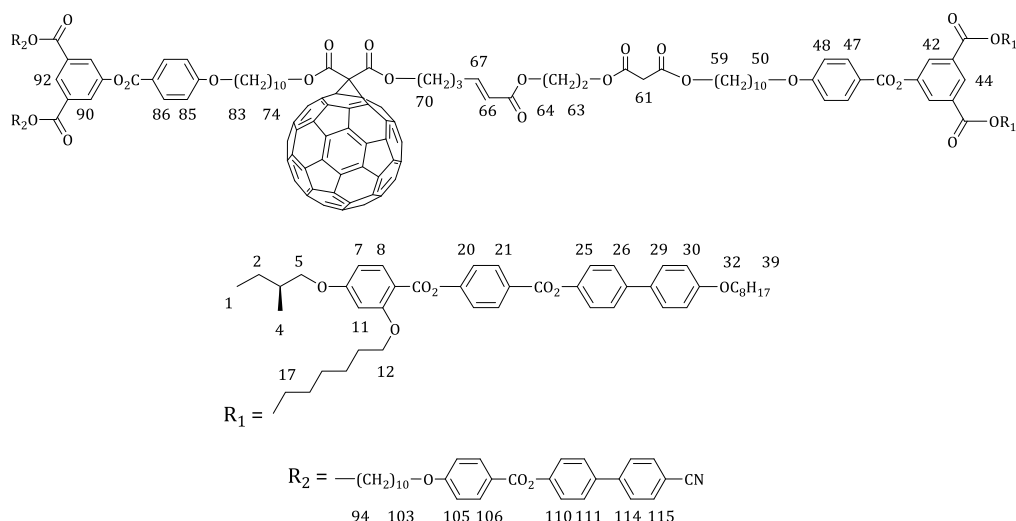
lumière puis évaporée à sec. Le résidu solide est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène) et par couche épaisse de silice (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10/0,2). Le résidu solide est dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **85** est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 54% ($9,79 \cdot 10^{-2}$ g, $1,78 \cdot 10^{-2}$ mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 8,52 (s, 2H, H44) ; 8,24 (d, 8H, H21) ; 8,09 (d, 4H, H47) ; 8,02 (s, 4H, H42) ; 8,00 (d, 4H, H8) ; 7,60 (d, 8H, H26) ; 7,53 (d, 8H, H29) ; 7,35 (d, 8H, H20) ; 7,24 (d, 8H, H25) ; 6,96 (m, 13H, H30, H48 et H67) ; 6,54 (m, 8H, H7 et H11) ; 5,84 (dt, 1H, H66, $^3J_{\text{trans}} = 15,47$ Hz ; $^4J = 0,36$ Hz) ; 4,72 (t, 2H, H64) ; 4,47 (m, 8H, H59, H63 et H70) ; 4,30 (t, 8H, H17) ; 4,01 (m, 20H, H12, H32 et H50) ; 3,85 (m, 8H, H5) ; 2,36 (q, 2H, H68) ; 1,97 (q, 2H, H69) ; 1,93-1,70 (m, 36H, H3, H13, H16, H33, H51 et H58) ; 1,68-1,25 (m, 88H, H2, H14 à H15, H34 à H38 et H52 à H57) ; 1,03 (d, 12H, H4) ; 0,97 (t, 12H, H39) ; 0,90 (t, 12H, H1). **RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2)** : 166,04 (C65) ; 165,36 (C40) ; 165,26 (C23) ; 164,91 (C18) ; 164,80 (C45) ; 164,27 (C49) ; 163,84 (C71/73) ; 163,81 (C71/73) ; 163,77 (C60/62) ; 163,68 (C60/62) ; 163,57 (C6) ; 162,13 (C10) ; 159,32 (C31) ; 156,07 (C19) ; 151,54 (C43) ; 150,33 (C24) ; 148,67 (C67) ; 145,86 (Cq) ; 145,85 (Cq) ; 145,76 (Cq) ; 145,72 (Cq) ; 145,61 (Cq) ; 145,58 (Cq) ; 145,50 (Cq) ; 145,48 (Cq) ; 145,43 (Cq) ; 145,19 (Cq) ; 144,99 (Cq) ; 144,96 (Cq) ; 144,93 (Cq) ; 144,89 (Cq) ; 144,18 (Cq) ; 143,42 (Cq) ; 143,34 (Cq) ; 143,32 (Cq) ; 143,27 (Cq) ; 142,52 (Cq) ; 142,26 (Cq) ; 142,22 (Cq) ; 142,20 (Cq) ; 141,33 (Cq) ; 141,30 (Cq) ; 141,27 (Cq) ; 139,47 (Cq) ; 139,20 (Cq) ; 138,97 (C27) ; 134,77 (C8) ; 132,81 (C47) ; 132,75 (C41) ; 132,72 (C28) ; 131,96 (C21) ; 128,40 (C26/29) ; 127,91 (C26/29) ; 127,51 (C42) ; 127,04 (C22) ; 122,65 (C20/25) ; 122,39 (C20/25) ; 122,00 (C66) ; 121,18 (C46) ; 115,16 (C30) ; 114,81 (C48) ; 110,86 (C9) ; 106,00 (C7) ; 100,37 (C11) ; 73,65 (C5) ; 72,08 (C72) ; 71,99 (C61) ; 69,10 (C32) ; 68,84 (C50) ; 68,52 (C12) ; 67,97 (C59) ; 67,92 (C59) ; 66,63 (C70) ; 65,93 (C17) ; 65,21 (C63) ; 62,14 (C64) ; 35,09 (CH_2) ; 32,25 (CH_2) ; 29,98 (CH_2) ; 29,93 (CH_2) ; 29,79 (CH_2) ; 29,70 (CH_2) ; 29,68 (CH_2) ; 29,63 (CH_2) ; 29,51 (CH_2) ; 29,42 (CH_2) ; 29,03 (CH_2) ; 28,99 (CH_2) ; 28,94 (CH_2) ; 27,32 (CH_2) ; 26,45 (CH_2) ; 26,40 (CH_2) ; 26,04 (CH_2) ; 26,03 (CH_2) ; 23,08 (CH_2) ; 16,62 (C4) ; 14,30 (C39) ; 11,51 (C1). **MS (MALDI(+))** : 5511,03[M+Na] $^+$. **Anal. Calc. pour $\text{C}_{364}\text{H}_{286}\text{O}_{52}$ (5492,23 g/mol)** : C 79,60 ; H 5,25 ; trouvé : C 79,77 ; H 5,01.



Le composé **19** (0,10 g, $6,58 \cdot 10^{-2}$ mmol), le catalyseur d'Hoveyda-Grubbs de deuxième génération ($4,10 \cdot 10^{-3}$ g, $6,54 \cdot 10^{-3}$ mmol), du CuI ($0,74 \cdot 10^{-3}$ g, $3,89 \cdot 10^{-3}$ mmol) et le composé **102** ($1,35 \cdot 10^{-1}$ g, $6,56 \cdot 10^{-2}$ mmol) sont dissous dans du dichlorométhane sec (5 ml). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures à l'abri de la lumière puis évaporée à sec. Le résidu solide est purifié par couche épaisse de silice (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10/0,4), dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **107** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 49% ($11,34 \cdot 10^{-2}$ g, $3,20 \cdot 10^{-2}$ mmol).

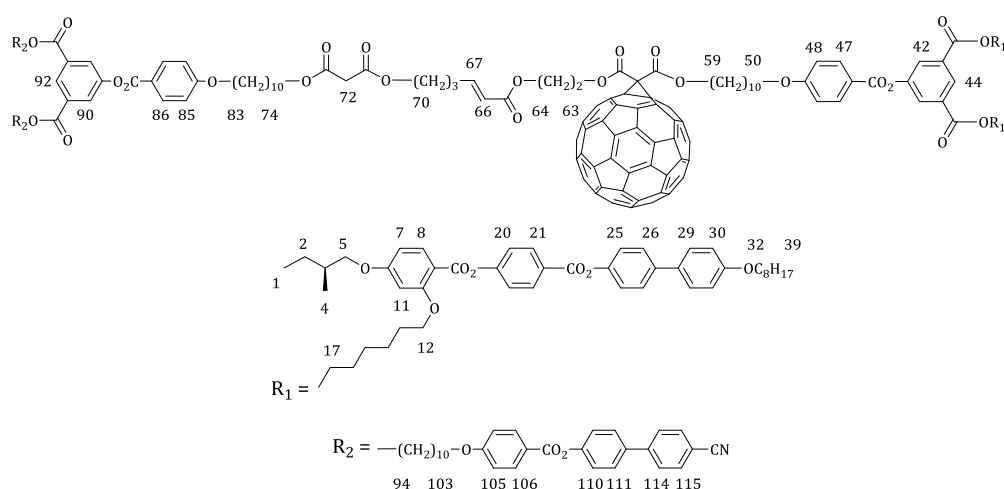
RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 8,56 (s, 1H, H44) ; 8,52 (s, 1H, H92) ; 8,25 (d, 4H, H21) ; 8,13 (d, 6H, H86 et H106) ; 8,10 (d, 2H, H47) ; 8,05 (s, 2H, H90/42) ; 8,02 (s, 2H, H90/42) ; 8,00 (d, 2H, H8) ; 7,75 (d, 4H, H114) ; 7,74 (d, 4H, H115) ; 7,67 (d, 4H, H111) ; 7,60 (d, 4H, H26) ; 7,53 (d, 4H, H29) ; 7,35 (d, 4H, H110) ; 7,33 (d, 4H, H20) ; 7,25 (d, 4H, H25) ; 7,00 (m, 13H, H30, H48, H67, H85 et H105) ; 6,54 (m, 4H, H7 et H11) ; 5,87 (dd, 1H, H66, $^3J_{\text{trans}} = 15,50 \text{ Hz}$; $^4J = 0,85 \text{ Hz}$) ; 4,33 (m, 12H, H17, H70, H74 et H94) ; 4,12 (m, 6H, H59, H63 et H64) ; 4,08-3,98 (m, 16H, H12, H32, H50, H83 et H103) ; 3,85 (m, 4H, H5) ; 3,39 (s, 2H, H61) ; 3,36 (s, 2H, H72) ; 2,31 (m, 2H, H68) ; 1,90-1,53 (m, 32H, H3, H13, H16, H33, H51, H58, H69, H75, H82, H95 et H102) ; 1,50-1,25 (m, 80H, H2, H14-H15, H34-H38, H52-H57, H76-H81 et H96-H101) ; 1,03 (d, 6H, H4) ; 0,97 (t, 6H, H39) ; 0,90 (t, 6H, H1). **RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2) :** 166,95 (C71/73) ; 166,85 (C60/62) ; 166,74 (C60/62) ; 166,21 (C65) ; 165,36 (C40) ; 165,32 (C93) ; 165,26 (C23) ; 165,10 (C108) ; 164,92 (C18) ; 164,87 (C88) ; 164,82 (C45) ; 164,34 (C84) ; 164,29 (C49) ; 164,15 (C104) ; 163,60 (C6) ; 162,14 (C10) ; 159,33 (C31) ; 156,07 (C19) ; 152,07 (C109) ; 151,60 (C89) ; 151,55 (C43) ; 150,34 (C24) ; 148,94 (C67) ; 145,06 (C113) ; 138,98 (C27) ; 137,07 (C112) ; 134,75 (C8) ; 133,06 (C115) ; 132,86 (C91) ; 132,81 (C47) ; 132,75 (C41) ; 132,67 (C28 et C86) ; 132,57 (C106) ; 131,96 (C21) ; 128,68 (C111) ; 128,39 (C26/29) ; 128,04 (C114) ; 127,90 (C26/29, C44 et C92) ; 127,51 (C42 et C90) ; 127,05 (C22) ; 122,96 (C110) ; 122,64 (C20/25) ; 122,38 (C20/25) ; 121,72 (C66) ; 121,63 (C107) ; 121,17 (C46 et C87) ; 119,20 (C117) ; 115,16 (C30) ; 114,81 (C85) ; 114,77 (C48) ; 114,73 (C105) ; 111,41 (C116) ; 110,86 (C9) ; 106,01 (C7) ; 100,36 (C11) ; 73,57 (C5) ; 69,10 (C32) ; 68,87 (C83) ; 68,83 (C50 et C103) ; 68,52 (C12) ; 66,15 (C94) ; 66,03 (C59) ; 65,98 (C74) ; 65,93 (C17) ; 64,76 (C70) ; 63,51 (C63) ; 62,13 (C64) ; 41,92 (C72) ; 41,77 (C61) ; 35,09 (C3) ; 32,24 (CH_2) ; 29,86 (CH_2) ; 29,83 (CH_2) ; 29,79 (CH_2) ; 29,76 (CH_2) ; 29,74 (CH_2) ; 29,70 (CH_2) ; 29,67 (CH_2) ; 29,62 (CH_2) ; 29,59 (CH_2) ; 29,47 (CH_2) ; 29,42 (CH_2) ; 29,02 (CH_2) ; 28,92 (CH_2) ; 28,91 (CH_2) ; 28,87 (CH_2) ; 28,84 (CH_2) ; 27,29 (CH_2) ; 26,44 (CH_2) ; 26,36 (CH_2) ; 26,32 (CH_2) ; 26,17 (CH_2) ; 26,03 (CH_2) ; 23,08 (CH_2) ; 16,61 (C4) ; 14,29 (C39) ; 11,49 (C1). **MS (MALDI(+)) :** 3568,67 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **Anal. Calc. pour $\text{C}_{214}\text{H}_{244}\text{N}_2\text{O}_{44}$ (3548,27 g/mol) :** C 72,44 ; H 6,93 ; N 0,79 ; trouvé : C 72,53 ; H 6,91 ; N 0,88.



Le composé **21** (0,10 g, $4,47 \cdot 10^{-2}$ mmol), le catalyseur d'Hoveyda-Grubbs de deuxième génération ($2,82 \cdot 10^{-3}$ g, $4,50 \cdot 10^{-3}$ mmol), du CuI ($0,51 \cdot 10^{-3}$ g, $2,68 \cdot 10^{-3}$ mmol) et le composé **102** (0,11 g, $5,35 \cdot 10^{-2}$ mmol) sont dissous dans du dichlorométhane sec (5 ml). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures à l'abri de la lumière puis évaporée à sec. Le résidu solide est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène), par couche épaisse de silice (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10/0,4), dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis

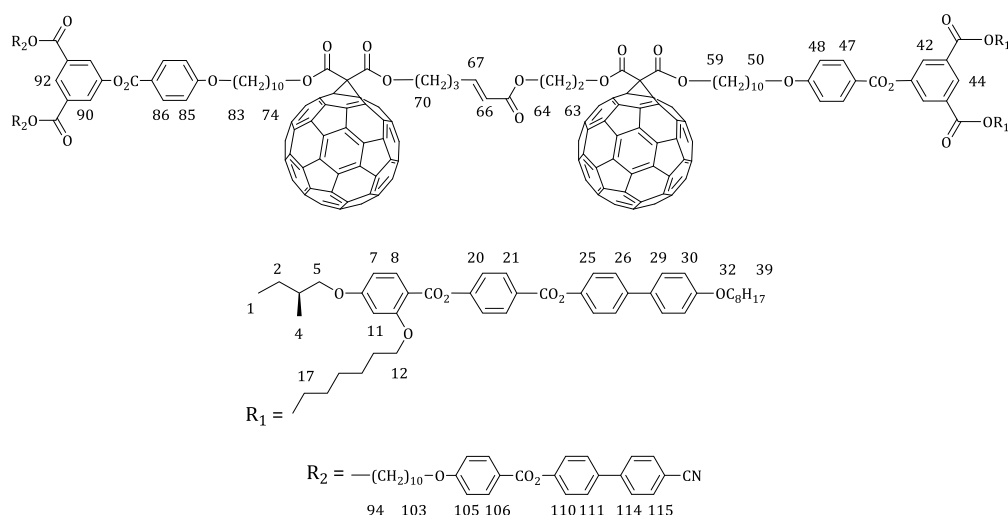
précipité dans du MeOH. Le composé **108** est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 45% ($8,57 \cdot 10^{-2}$ g, $2,01 \cdot 10^{-2}$ mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 8,55 (s, 1H, H44) ; 8,51 (s, 1H, H92) ; 8,24 (d, 4H, H21) ; 8,13 (d, 6H, H86 et H106) ; 8,00 (d, 2H, H47) ; 8,05 (s, 2H, H90/42) ; 8,02 (s, 2H, H90/42) ; 8,00 (d, 2H, H8) ; 7,74 (d, 4H, H114) ; 7,73 (d, 4H, H115) ; 7,67 (d, 4H, H111) ; 7,60 (d, 4H, H26) ; 7,53 (d, 4H, H29) ; 7,35 (d, 4H, H110) ; 7,32 (d, 4H, H20) ; 7,24 (d, 4H, H25) ; 7,00 (m, 13H, H30, H48, H67, H85 et H105) ; 6,54 (m, 4H, H7 et H11) ; 5,90 (dd, 1H, H66, $^3J_{\text{trans}} = 15,51$ Hz ; $^4J = 0,79$ Hz) ; 4,50 (m, 4H, H70 et H74) ; 4,48 (m 12H, H17, H63, H64 et H94) ; 4,11 (t, 2H, H59) ; 4,08-3,98 (m, 16H, H12, H32, H50, H83 et H103) ; 3,85 (m, 4H, H5) ; 3,38 (s, 2H, H61) ; 2,41 (m, 2H, H68) ; 2,02 (m, 2H, H69) ; 1,90-1,75 (m, 26H, H3, H13, H16, H33, H51, H82, H95 et H102) ; 1,65-1,50 (m, 4H, H58 et H75) ; 1,50-1,25 (m, 80H, H2, H14-H15, H34-H38, H52-H57, H76-H81 et H96-H101) ; 1,03 (d, 6H, H4) ; 0,97 (t, 6H, H39) ; 0,90 (t, 6H, H1). **RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2)** : 166,83 (C60/62) ; 166,73 (C60/62) ; 166,14 (C65) ; 165,37 (C40) ; 165,33 (C93) ; 165,26 (C23) ; 165,10 (C108) ; 164,92 (C18) ; 164,86 (C88) ; 164,81 (C45) ; 164,33 (C84) ; 164,29 (C49) ; 164,15 (C104) ; 163,87 (C71/73) ; 163,83 (C71/73) ; 163,60 (C6) ; 162,14 (C10) ; 159,33 (C31) ; 156,08 (C19) ; 152,07 (C109) ; 151,60 (C89) ; 151,55 (C43) ; 150,34 (C24) ; 148,51 (C67) ; 145,95 (Cq) ; 145,91 (Cq) ; 145,88 (Cq) ; 145,79 (Cq) ; 145,61 (Cq) ; 145,52 (Cq) ; 145,50 (Cq) ; 145,22 (Cq) ; 145,07 (C113) ; 145,02 (Cq) ; 144,95 (Cq) ; 144,21 (Cq) ; 143,44 (Cq) ; 143,36 (Cq) ; 143,33 (Cq) ; 142,54 (Cq) ; 142,24 (Cq) ; 141,33 (Cq) ; 141,31 (Cq) ; 139,35 (Cq) ; 139,33 (Cq) ; 138,98 (C27) ; 137,08 (C112) ; 134,76 (C8) ; 133,06 (C115) ; 132,87 (C91) ; 132,82 (C47) ; 132,75 (C41) ; 132,71 (C28) ; 132,68 (C86) ; 132,58 (C106) ; 131,96 (C21) ; 128,69 (C111) ; 128,40 (C26/29) ; 128,05 (C114) ; 127,91 (C26/29, C44 et C92) ; 127,52 (C42 et C90) ; 127,05 (C22) ; 122,96 (C110) ; 122,64 (C20/25) ; 122,39 (C20/25) ; 122,06 (C66) ; 121,64 (C107) ; 121,19 (C46 et C87) ; 119,21 (C117) ; 115,16 (C30) ; 114,84 (C85) ; 114,79 (C48) ; 114,74 (C105) ; 111,41 (C116) ; 110,87 (C9) ; 106,01 (C7) ; 100,37 (C11) ; 73,57 (C5) ; 72,11 (C72) ; 69,11 (C32) ; 68,87 (C83) ; 68,84 (C50 et C103) ; 68,53 (C12) ; 67,92 (C74) ; 66,67 (C70) ; 66,16 (C94) ; 66,05 (C59) ; 65,93 (C17) ; 63,51 (C63) ; 62,19 (C64) ; 41,78 (C61) ; 35,10 (C3) ; 32,25 (CH_2) ; 29,95 (CH_2) ; 29,90 (CH_2) ; 29,87 (CH_2) ; 29,84 (CH_2) ; 29,79 (CH_2) ; 29,72 (CH_2) ; 29,70 (CH_2) ; 29,67 (CH_2) ; 29,64 (CH_2) ; 29,61 (CH_2) ; 29,48 (CH_2) ; 29,42 (CH_2) ; 29,21 (CH_2) ; 29,03 (CH_2) ; 28,95 (CH_2) ; 28,93 (CH_2) ; 28,86 (CH_2) ; 27,37 (CH_2) ; 26,44 (CH_2) ; 26,37 (CH_2) ; 26,33 (CH_2) ; 26,18 (CH_2) ; 26,03 (CH_2) ; 23,08 (CH_2) ; 16,61 (C4) ; 14,29 (C39) ; 11,49 (C1). **MS (MALDI(+))** : 4286,67 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **Anal. Calc. pour $\text{C}_{274}\text{H}_{242}\text{N}_2\text{O}_{44}$ (4266,91 g/mol)** : C 77,13 ; H 5,72 ; N 0,66 ; trouvé : C 77,25 ; H 5,71 ; N 0,75.



Le composé **19** ($0,05\text{ g}$, $3,29 \cdot 10^{-2}\text{ mmol}$), le catalyseur d'Hoveyda-Grubbs de deuxième génération ($2,07 \cdot 10^{-3}\text{ g}$, $3,30 \cdot 10^{-3}\text{ mmol}$), du CuI ($0,38 \cdot 10^{-3}\text{ g}$, $2,00 \cdot 10^{-3}\text{ mmol}$) et le composé **104** ($0,10\text{ g}$, $3,60 \cdot 10^{-2}\text{ mmol}$) sont dissous dans du dichlorométhane sec (5 ml). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures à l'abri de la lumière puis évaporée à sec. Le résidu solide est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène), par couche épaisse de silice (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10/0,4), dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **109** est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 40% ($5,64 \cdot 10^{-2}\text{ g}$, $1,32 \cdot 10^{-2}\text{ mmol}$).

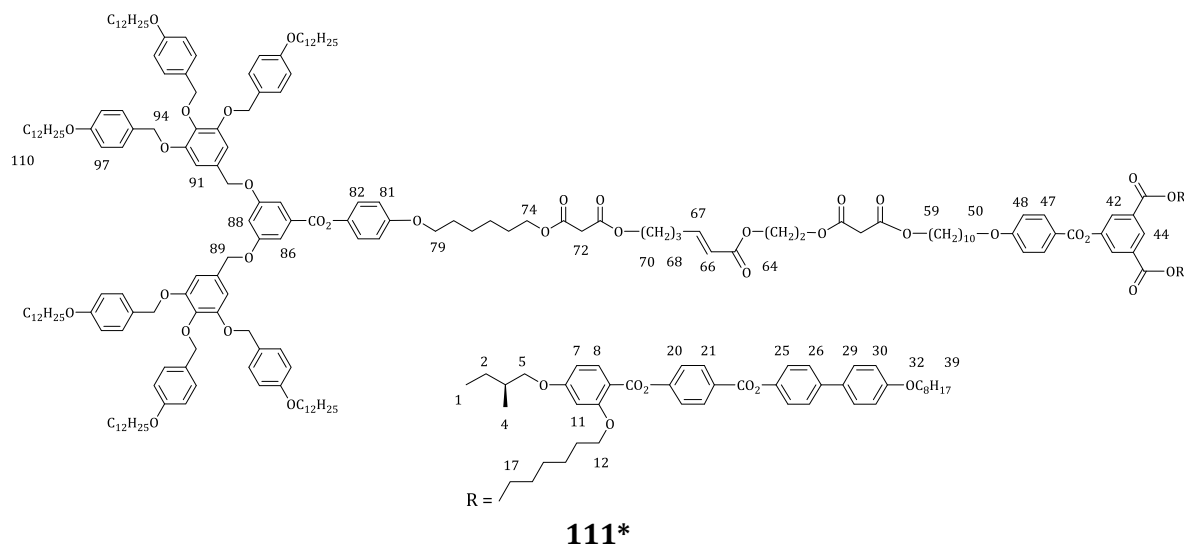
RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 8,55 (s, 1H, H44) ; 8,52 (s, 1H, H92) ; 8,24 (d, 4H, H21) ; 8,13 (d, 6H, H86 et H106) ; 8,00 (d, 2H, H47) ; 8,05 (s, 2H, H90/42) ; 8,02 (s, 2H, H90/42) ; 8,00 (d, 2H, H8) ; 7,74 (d, 4H, H114) ; 7,73 (d, 4H, H115) ; 7,67 (d, 4H, H111) ; 7,60 (d, 4H, H26) ; 7,53 (d, 4H, H29) ; 7,36 (d, 4H, H110) ; 7,32 (d, 4H, H20) ; 7,24 (d, 4H, H25) ; 6,98 (m, 13H, H30, H48, H67, H85 et H105) ; 6,53 (m, 4H, H7 et H11) ; 5,84 (dd, 1H, H66, $^3J_{\text{trans}} = 15,76\text{ Hz}$; $^4J = 0,93\text{ Hz}$) ; 4,72 (m, 2H, H63) ; 4,48 (m 4H, H59 et H64) ; 4,34 (t, 4H, H17) ; 4,30 (t, 4H, H94) ; 4,12 (t, 2H, H70) ; 4,10 (t, 2H, H74) ; 4,08-3,98 (m, 16H, H12, H32, H50, H83 et H103) ; 3,85 (m, 4H, H5) ; 3,34 (s, 2H, H72) ; 2,26 (m, 2H, H68) ; 1,90-1,75 (m, 28H, H3, H13, H16, H33, H51, H69, H82, H95 et H102) ; 1,65-1,50 (m, 4H, H58 et H75) ; 1,50-1,25 (m, 80H, H2, H14-H15, H34-H38, H52-H57, H76-H81 et H96-H101) ; 1,03 (d, 6H, H4) ; 0,97 (t, 6H, H39) ; 0,90 (t, 6H, H1). **RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2)** : 166,91 (C71/73) ; 166,15 (C65) ; 165,37 (C40) ; 165,32 (C93) ; 165,26 (C23) ; 165,10 (C108) ; 164,92 (C18) ; 164,86 (C88) ; 164,81 (C45) ; 164,34 (C84) ; 164,28 (C49) ; 164,15 (C104) ; 163,84 (C60/62) ; 163,71 (C60/62) ; 163,59 (C6) ; 162,14 (C10) ; 159,33 (C31) ; 156,08 (C19) ; 152,07 (C109) ; 151,59 (C89) ; 151,55 (C43) ; 150,34 (C24) ; 149,15 (C67) ; 145,83 (Cq) ; 145,79 (Cq) ; 145,61 (Cq) ; 145,51 (Cq) ; 145,49 (Cq) ; 145,22 (Cq) ; 145,07 (C113) ; 145,02 (Cq) ; 144,96 (Cq) ; 144,91 (Cq) ; 144,19 (Cq) ; 143,43 (Cq) ; 143,37 (Cq) ; 143,33 (Cq) ; 143,30 (Cq) ; 142,53 (Cq) ; 142,27 (Cq) ; 142,23 (Cq) ; 141,32 (Cq) ; 141,28 (Cq) ; 139,42 (Cq) ; 139,29 (Cq) ; 138,98 (C27) ; 137,08 (C112) ; 134,76 (C8) ; 133,06 (C115) ; 132,86 (C91) ; 132,82 (C47) ; 132,76 (C41) ; 132,70 (C28 et C86) ; 132,58 (C106) ; 131,96 (C21) ; 128,69 (C111) ; 128,40 (C26/29) ; 128,05 (C114) ; 127,91 (C26/29, C44 et C92) ; 127,51 (C42 et C90) ; 127,05 (C22) ; 122,96 (C110) ; 122,65 (C20/25) ; 122,39 (C20/25) ; 121,63 (C66) ; 121,62 (C107) ; 121,18 (C46 et C87) ; 119,21 (C117) ; 115,16 (C30) ; 114,83 (C85) ; 114,80 (C48) ; 114,74 (C105) ; 111,41 (C116) ; 110,87 (C9) ; 106,01 (C7) ; 100,37 (C11) ; 73,57 (C5) ; 72,01 (C61) ; 69,11 (C32) ; 68,88 (C83) ; 68,83 (C50 et C103) ; 68,53 (C12) ; 67,97 (C59) ; 66,15 (C94) ; 65,99 (C74) ; 65,93 (C17) ; 65,24 (C70) ; 64,78 (C63) ; 62,07 (C64) ; 41,91 (C72) ; 35,10 (C3) ; 32,25 (CH_2) ; 29,95 (CH_2) ; 29,91 (CH_2) ; 29,89 (CH_2) ; 29,86 (CH_2) ; 29,83 (CH_2) ; 29,79 (CH_2) ; 29,75 (CH_2) ; 29,71 (CH_2) ; 29,68 (CH_2) ; 29,63 (CH_2) ; 29,60 (CH_2) ; 29,48 (CH_2) ; 29,42 (CH_2) ; 29,02 (CH_2) ; 28,97 (CH_2) ; 28,94 (CH_2) ; 28,88 (CH_2) ; 27,29 (CH_2) ; 26,45 (CH_2) ; 26,37 (CH_2) ; 26,33 (CH_2) ; 26,19 (CH_2) ; 26,03 (CH_2) ; 23,08 (CH_2) ; 16,62 (C4) ; 14,29 (C39) ; 11,50 (C1). **MS (MALDI(+))** : 4286,65 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **Anal. Calc. pour $\text{C}_{274}\text{H}_{242}\text{N}_2\text{O}_{44}$ (4266,91 g/mol)** : C 77,13 ; H 5,72 ; N 0,66 ; trouvé : C 77,34 ; H 5,60 ; N 0,73.



Le composé **21** ($8,58 \cdot 10^{-2}$ g, $3,83 \cdot 10^{-2}$ mmol), le catalyseur d'Hoveyda-Grubbs de deuxième génération ($2,50 \cdot 10^{-3}$ g, $3,99 \cdot 10^{-3}$ mmol), du CuI ($0,43 \cdot 10^{-3}$ g, $2,26 \cdot 10^{-3}$ mmol) et le composé **104** ($1,28 \cdot 10^{-1}$ g, $4,61 \cdot 10^{-2}$ mmol) sont dissous dans du dichlorométhane sec (5 ml). La solution est agitée à reflux pendant 16 heures à l'abri de la lumière puis évaporée à sec. Le résidu solide est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène), par couche épaisse de silice (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10/0,3), dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 puis précipité dans du MeOH. Le composé **106** est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 48% ($9,21 \cdot 10^{-2}$ g, $1,85 \cdot 10^{-2}$ mmol).

RMN- ^1H (δ en ppm, 400MHz, CD_2Cl_2) : 8,54 (s, 1H, H44) ; 8,50 (s, 1H, H92) ; 8,23 (d, 4H, H21) ; 8,13 (d, 6H, H86 et H106) ; 8,00 (d, 2H, H47) ; 8,04 (s, 2H, H90/42) ; 8,00 (s, 2H, H90/42) ; 7,98 (d, 2H, H8) ; 7,74 (d, 4H, H114) ; 7,73 (d, 4H, H115) ; 7,66 (d, 4H, H111) ; 7,59 (d, 4H, H26) ; 7,52 (d, 4H, H29) ; 7,33 (d, 4H, H110) ; 7,31 (d, 4H, H20) ; 7,23 (d, 4H, H25) ; 6,96 (m, 13H, H30, H48, H67, H85 et H105) ; 6,53 (m, 4H, H7 et H11) ; 5,83 (dd, 1H, H66, $^3J_{\text{trans}} = 15,60$ Hz ; $^4J = 0,85$ Hz) ; 4,71 (m, 2H, H63) ; 4,46 (m 8H, H59, H64, H70 et H74) ; 4,34 (t, 4H, H17) ; 4,30 (t, 4H, H94) ; 4,08-3,98 (m, 16H, H12, H32, H50, H83 et H103) ; 3,85 (m, 4H, H5) ; 2,36 (m, 2H, H68) ; 1,97 (m, 2H, H69) ; 1,90-1,75 (m, 26H, H3, H13, H16, H33, H51, H82, H95 et H102) ; 1,65-1,50 (m, 4H, H58 et H75) ; 1,50-1,25 (m, 80H, H2, H14-H15, H34-H38, H52-H57, H76-H81 et H96-H101) ; 1,02 (d, 6H, H4) ; 0,95 (t, 6H, H39) ; 0,89 (t, 6H, H1). **RMN- ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_2Cl_2)** : 166,04 (C65) ; 165,36 (C40) ; 165,31 (C93) ; 165,24 (C23) ; 165,08 (C108) ; 164,91 (C18) ; 164,84 (C88) ; 164,79 (C45) ; 164,31 (C84) ; 164,26 (C49) ; 164,14 (C104) ; 163,85 (C71/73) ; 163,81 (C71/73) ; 163,77 (C60/62) ; 163,67 (C60/62) ; 163,57 (C6) ; 162,13 (C10) ; 159,31 (C31) ; 156,07 (C19) ; 152,05 (C109) ; 151,58 (C89) ; 151,54 (C43) ; 150,32 (C24) ; 148,67 (C67) ; 145,86 (Cq) ; 145,76 (Cq) ; 145,69 (Cq) ; 145,60 (Cq) ; 145,58 (Cq) ; 145,51 (Cq) ; 145,44 (Cq) ; 145,19 (Cq) ; 145,05 (C113) ; 145,00 (Cq) ; 144,96 (Cq) ; 144,93 (Cq) ; 144,89 (Cq) ; 144,19 (Cq) ; 143,42 (Cq) ; 143,34 (Cq) ; 143,32 (Cq) ; 143,27 (Cq) ; 142,52 (Cq) ; 142,26 (Cq) ; 142,23 (Cq) ; 142,20 (Cq) ; 141,33 (Cq) ; 141,30 (Cq) ; 141,27 (Cq) ; 139,47 (Cq) ; 139,20 (Cq) ; 139,18 (Cq) ; 138,97 (C27) ; 137,06 (C112) ; 134,77 (C8) ; 133,06 (C115) ; 132,85 (C91) ; 132,80 (C47) ; 132,72 (C41) ; 132,58 (C106) ; 131,96 (C21) ; 128,68 (C111) ; 128,40 (C26/29) ; 128,04 (C114) ; 127,90 (C26/29, C44 et C92) ; 127,52 (C42 et C90) ; 127,03 (C22) ; 122,96 (C110) ; 122,64 (C20/25) ; 122,38 (C20/25) ; 122,00 (C66) ; 121,62 (C107) ; 121,18 (C46 et C87) ; 119,20 (C117) ; 115,15 (C30) ; 114,84 (C85) ; 114,80 (C48) ; 114,73 (C105) ; 111,40 (C116) ; 110,85 (C9) ; 106,00 (C7) ; 100,36 (C11) ; 73,56 (C5) ; 72,08 (C72) ; 71,98 (C61) ; 69,10 (C32) ; 68,87 (C83) ; 68,83 (C50 et C103) ; 68,52 (C12) ; 67,97 (C59) ; 67,92 (C74) ; 66,63 (C70) ; 66,15 (C94) ; 65,93 (C17) ; 65,21 (C63) ; 62,15 (C64) ; 35,09 (C3) ; 32,24 (CH_2) ; 29,97 (CH_2) ; 29,93 (CH_2) ; 29,87 (CH_2) ; 29,83 (CH_2) ; 29,79 (CH_2) ; 29,72 (CH_2) ; 29,70 (CH_2) ; 29,67 (CH_2) ; 29,64 (CH_2) ; 29,51 (CH_2) ; 29,47 (CH_2) ; 29,42 (CH_2) ; 29,21 (CH_2) ; 29,03 (CH_2).

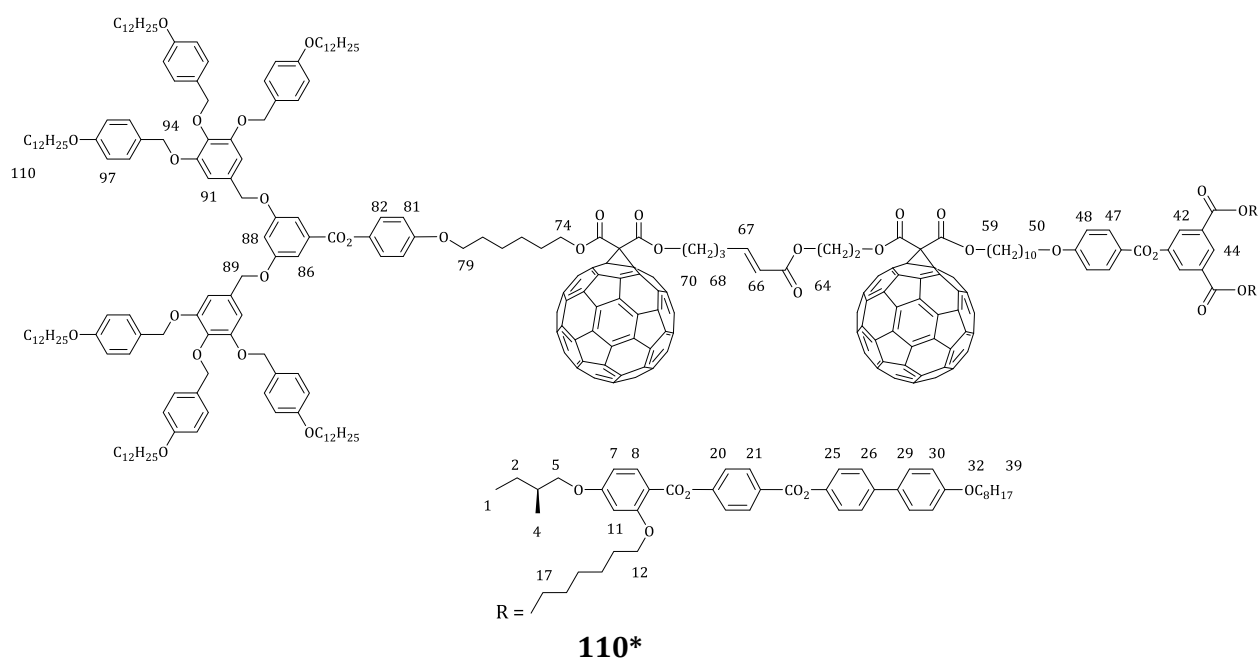
; 29,00 (CH₂) ; 28,97 (CH₂) ; 28,94 (CH₂) ; 27,32 (CH₂) ; 26,44 (CH₂) ; 26,40 (CH₂) ; 26,36 (CH₂) ; 26,33 (CH₂) ; 26,04 (CH₂) ; 26,03 (CH₂) ; 23,08 (CH₂) ; 16,62 (C4) ; 14,29 (C39) ; 11,51 (C1). **MS (MALDI(+))** : 5004,64 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour C₃₃₄H₂₄₀N₂O₄₄ (4985,56 g/mol)** : C 80,47 ; H 4,85 ; N 0,56 ; trouvé : C 80,69 ; H 4,58 ; N 0,63.



Le composé **66** (0,10 g, 4,13·10⁻² mmol), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération (3,5·10⁻³ g, 4,12·10⁻³ mmol), du CuI (0,48·10⁻³ g, 2,52·10⁻³ mmol) et le composé **102** (0,15 g, 7,29·10⁻² mmol) sont dissous dans un mélange de dichlorométhane et de diéthyl éther sec (2/1, 5 ml). La solution est agitée à reflux pendant 6 heures à l'abri de la lumière puis évaporée à sec. Le résidu solide est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène), par couche épaisse de silice (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 10/0,3), dissous dans un minimum de CH₂Cl₂ puis précipité dans du MeOH. Le composé **111** est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 34% (6,34·10⁻² g, 1,42·10⁻² mmol).

RMN-H¹ (δ en ppm, 400MHz, CD₂Cl₂) : 8,52 (s, 1H, H44) ; 8,25 (d, 4H, H21) ; 8,10 (d, 2H, H47) ; 8,02 (s, 2H, H42) ; 8,00 (d, 2H, H8) ; 7,60 (d, 4H, H26) ; 7,53 (d, 4H, H29) ; 7,44 (s, 2H, H86) ; 7,34 (m, 12H, H20 et H96) ; 7,25 (d, 8H, H25 et H96') ; 7,12 (d, 2H, H82) ; 6,96 (m, 7H, H30, H48 et H67) ; 6,93 (d, 2H, H81) ; 6,89 (m, 9H, H88 et H97) ; 6,78 (s, 4H, H91) ; 6,75 (d, 4H, H97') ; 6,55 (m, 4H, H7 et H11) ; 5,87 (dd, 1H, H66, ³J_{trans} = 15,64 Hz ; ⁴J = 0,74 Hz) ; 5,03 (s, 4H, H89) ; 5,01 (s, 8H, H94) ; 4,90 (s, 4H, H94') ; 4,32 (m, 8H, H17, H63 et H64) ; 4,15 (m, 6H, H59, H70 et H74) ; 4,09-3,78 (m, 28H, H5, H12, H32, H50, H79, H99 et H99') ; 3,39 (s, 2H, H61) ; 3,37 (s, 2H, H72) ; 2,31 (m, 2H, H68) ; 1,92-1,65 (m, 36H, H3, H13, H16, H33, H51, H58, H69, H75, H78, H100 et H100') ; 1,65-1,20 (m, 156H, H2, H3, H14-H15, H52-H57, H76-H77, H101-H109) ; 1,03 (d, 6H, H4) ; 0,97 (t, 6H, H39) ; 0,89 (t, 24H, H1, H110 et H110'). **RMN-C¹³ (δ en ppm, 100 MHz, CD₂Cl₂)** : 166,97 (C71/73) ; 166,95 (C71/73) ; 166,86 (C60/62) ; 166,75 (C60/62) ; 166,23 (C65) ; 165,52 (C84) ; 165,38 (C40) ; 165,28 (C23) ; 164,94 (C18) ; 164,84 (C45) ; 164,31 (C49) ; 163,62 (C6) ; 162,15 (C10) ; 160,31 (C87) ; 159,54 (C98) ; 159,40 (C98') ; 159,35 (C31) ; 157,40 (C83) ; 156,10 (C19) ; 153,49 (C93) ; 151,58 (C43) ; 150,36 (C24) ; 148,95 (C67) ; 144,73 (C80) ; 139,00 (C27) ; 138,32 (C92) ; 134,76 (C8) ; 132,84 (C47) ; 132,78 (C41) ; 132,68 (C28) ; 132,33 (C90) ; 132,08 (C85) ; 131,97 (C21) ; 130,55 (C96') ; 130,31 (C95') ; 129,75 (C96) ; 129,23 (C95) ; 128,41 (C26/29) ; 127,92 (C26/29) ; 127,51 (C42) ; 127,07 (C22) ; 122,81 (C82) ; 122,65 (C20/25) ; 122,40 (C20/25) ; 121,75 (C66) ; 121,20 (C46) ; 115,38 (C81) ; 115,18 (C30) ; 114,77 (C48 et C97) ; 114,36 (C97') ; 110,90 (C9) ; 109,20 (C86) ; 107,21 (C91) ; 106,03 (C7) ; 100,40 (C11) ; 75,07 (C94') ; 73,59 (C5) ; 71,32 (C94) ; 70,92 (C89) ; 69,13 (C32) ; 68,87 (C50) ; 68,68 (C79) ; 68,55 (C12) ; 68,49 (C99) ; 68,40 (C99') ; 66,05 (C59) ; 65,94 (C17) ; 65,87 (C74) ; 64,79 (C70) ; 63,53 (C63) ; 62,15 (C64) ; 41,92 (C72) ; 41,78 (C61) ; 35,12 (C3) ; 32,35 (CH₂)

(C41) ; 132,71 (C28) ; 132,31 (C90) ; 132,08 (C85) ; 131,97 (C21) ; 130,54 (C96') ; 130,30 (C95') ; 129,75 (C96) ; 129,22 (C95) ; 128,42 (C26/29) ; 127,92 (C26/29) ; 127,51 (C42) ; 127,07 (C22) ; 122,82 (C82) ; 122,65 (C20/25) ; 122,40 (C20/25) ; 121,64 (C66) ; 121,20 (C46) ; 115,40 (C81) ; 115,18 (C30) ; 114,82 (C48) ; 114,77 (C97) ; 114,36 (C97') ; 110,90 (C9) ; 109,21 (C86) ; 107,23 (C91) ; 106,03 (C7) ; 100,40 (C11) ; 75,07 (C94') ; 73,59 (C5) ; 72,03 (C61) ; 71,32 (C94) ; 70,94 (C89) ; 69,13 (C32) ; 68,86 (C50) ; 68,67 (C79) ; 68,55 (C12) ; 68,49 (C99) ; 68,39 (C99') ; 67,98 (C59) ; 65,94 (C17) ; 65,86 (C74) ; 65,25 (C70) ; 64,80 (C63) ; 62,08 (C64) ; 41,92 (C72) ; 35,11 (C3) ; 32,34 (CH₂) ; 32,26 (CH₂) ; 30,10 (CH₂) ; 30,07 (CH₂) ; 30,04 (CH₂) ; 29,97 (CH₂) ; 29,93 (CH₂) ; 29,87 (CH₂) ; 29,80 (CH₂) ; 29,78 (CH₂) ; 29,74 (CH₂) ; 29,72 (CH₂) ; 29,69 (CH₂) ; 29,61 (CH₂) ; 29,58 (CH₂) ; 29,52 (CH₂) ; 29,44 (CH₂) ; 28,95 (CH₂) ; 28,86 (CH₂) ; 27,31 (CH₂) ; 26,46 (CH₂) ; 26,40 (CH₂) ; 26,10 (CH₂) ; 26,05 (CH₂) ; 23,11 (CH₂) ; 23,09 (CH₂) ; 16,63 (C4) ; 14,30 (C39) ; 11,51 (C1). **MS (MALDI(+))** : 5189,60 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour C₃₃₆H₃₆₄O₄₈ (5170,54 g/mol)** : C 78,05 ; H 7,10 ; trouvé : C 78,30 ; H 7,05.



Le composé **68** (0,10 g, 3,18·10⁻² mmol), le catalyseur de Grubbs de deuxième génération (2,70·10⁻³ g, 3,18·10⁻³ mmol), du CuI (0,36·10⁻³ g, 1,89·10⁻³ mmol) et le composé **104** (0,11 g, 3,96·10⁻² mmol) sont dissous dans un mélange de dichlorométhane et de diéthyl éther sec (2/1, 5 ml). La solution est agitée à reflux pendant 6 heures à l'abri de la lumière puis évaporée à sec. Le résidu obtenu est purifié par SEC (Biorad SX-1, toluène), par couche épaisse de silice (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 10/0,2), dissous dans un minimum de CH₂Cl₂ puis précipité dans du MeOH. Le composé **110** est obtenu sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 45% (0,85·10⁻¹ g, 1,44·10⁻² mmol).

RMN-H¹ (δ en ppm, 400MHz, CD₂Cl₂) : 8,52 (s, 1H, H44) ; 8,25 (d, 4H, H21) ; 8,10 (d, 2H, H47) ; 8,02 (s, 2H, H42) ; 8,00 (d, 2H, H8) ; 7,60 (d, 4H, H26) ; 7,53 (d, 4H, H29) ; 7,44 (s, 2H, H86) ; 7,34 (m, 12H, H20 et H96) ; 7,25 (d, 8H, H25 et H96') ; 7,12 (d, 2H, H82) ; 6,96 (m, 7H, H30, H48 et H67) ; 6,93 (d, 2H, H81) ; 6,89 (m, 9H, H88 et H97) ; 6,78 (s, 4H, H91) ; 6,75 (d, 4H, H97') ; 6,54 (m, 4H, H7 et H11) ; 5,87 (dd, 1H, H66, ³J_{trans} = 15,64 Hz ; ⁴J = 0,74 Hz) ; 5,03 (s, 4H, H89) ; 5,01 (s, 8H, H94) ; 4,90 (s, 4H, H94') ; 4,70 (m, 2H, H63) ; 4,47 (m, 8H, H59, H64, H70 et H74) ; 4,30 (t, 4H, H17) ; 4,09-3,78 (m, 28H, H5, H12, H32, H50, H79, H99 et H99') ; 3,37 (s, 2H, H72) ; 2,37 (m, 2H, H68) ; 1,98 (m, 2H, H69) ; 1,92-1,65 (m, 34H, H3, H13, H16, H33, H51, H58, H75, H78, H100 et H100') ; 1,65-1,20 (m, 156H, H2, H3, H14-H15, H52-H57, H76-H77, H101-H109) ; 1,03 (d, 6H, H4) ; 0,97 (t, 6H, H39) ; 0,89 (t, 24H, H1, H110 et H110'). **RMN-C¹³ (δ en ppm,**

100 MHz, CD₂Cl₂) : 166,05 (C65) ; 165,45 (C84) ; 165,37 (C40) ; 165,25 (C23) ; 164,92 (C18) ; 164,81 (C45) ; 164,29 (C49) ; 163,84 (C71/73) ; 163,82 (C71/73) ; 163,78 (C60/62) ; 163,68 (C60/62) ; 163,59 (C6) ; 162,15 (C10) ; 160,33 (C87) ; 159,52 (C98) ; 159,38 (C98') ; 159,33 (C31) ; 157,31 (C83) ; 156,09 (C19) ; 153,48 (C93) ; 151,56 (C43) ; 150,35 (C24) ; 148,69 (C67) ; 145,88 (Cq) ; 145,73 (Cq) ; 145,61 (Cq) ; 145,51 (Cq) ; 145,48 (Cq) ; 145,44 (Cq) ; 145,20 (Cq) ; 145,01 (Cq) ; 144,96 (Cq) ; 144,90 (Cq) ; 144,75 (C80) ; 144,22 (Cq) ; 144,20 (Cq) ; 143,44 (Cq) ; 143,35 (Cq) ; 143,31 (Cq) ; 143,28 (Cq) ; 142,54 (Cq) ; 142,27 (Cq) ; 142,24 (Cq) ; 142,20 (Cq) ; 141,35 (Cq) ; 141,30 (Cq) ; 141,27 (Cq) ; 139,52 (Cq) ; 139,48 (Cq) ; 139,21 (Cq) ; 139,18 (Cq) ; 138,99 (C27) ; 138,33 (C92) ; 134,78 (C8) ; 132,83 (C47) ; 132,77 (C41) ; 132,72 (C28) ; 132,30 (C90) ; 132,08 (C85) ; 131,97 (C21) ; 130,53 (C96') ; 130,30 (C95') ; 129,75 (C96) ; 129,21 (C95) ; 128,41 (C26/29) ; 127,92 (C26/29) ; 127,52 (C42) ; 127,06 (C22) ; 122,87 (C82) ; 122,65 (C20/25) ; 122,40 (C20/25) ; 122,02 (C66) ; 121,20 (C46) ; 115,44 (C81) ; 115,18 (C30) ; 114,82 (C48) ; 114,77 (C97) ; 114,35 (C97') ; 110,89 (C9) ; 109,21 (C86) ; 107,26 (C91) ; 106,02 (C7) ; 100,39 (C11) ; 75,07 (C94') ; 73,58 (C5) ; 72,08 (C72) ; 72,00 (C61) ; 71,32 (C94) ; 70,95 (C89) ; 69,12 (C32) ; 68,85 (C50) ; 68,59 (C79) ; 68,54 (C12) ; 68,48 (C99) ; 68,38 (C99') ; 67,98 (C59) ; 67,83 (C74) ; 66,66 (C70) ; 65,94 (C17) ; 65,22 (C63) ; 62,16 (C64) ; 35,11 (C3) ; 32,34 (CH₂) ; 32,26 (CH₂) ; 30,10 (CH₂) ; 30,06 (CH₂) ; 30,04 (CH₂) ; 29,99 (CH₂) ; 29,95 (CH₂) ; 29,87 (CH₂) ; 29,81 (CH₂) ; 29,80 (CH₂) ; 29,78 (CH₂) ; 29,72 (CH₂) ; 29,69 (CH₂) ; 29,63 (CH₂) ; 29,60 (CH₂) ; 29,53 (CH₂) ; 29,44 (CH₂) ; 28,99 (CH₂) ; 28,96 (CH₂) ; 27,35 (CH₂) ; 26,47 (CH₂) ; 26,41 (CH₂) ; 26,29 (CH₂) ; 26,12 (CH₂) ; 26,05 (CH₂) ; 23,11 (CH₂) ; 16,64 (C4) ; 14,31 (C39) ; 11,52 (C1). **MS (MALDI(+))** : 5908,58 [M+Na]⁺. **Anal. Calc. pour C₃₉₆H₃₆₂O₄₈ (5889,19 g/mol)** : C 80,76 ; H 6,20 ; trouvé : C 80,61 ; H 6,05.

X. Bibliographie

- 1 Bosman, A. W.; Janssen, H. M.; Meijer, E. W. About Dendrimers: Structure, Physical Properties, and Applications. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665-1688.
- 2 Grayson, S. M.; Fréchet, J. M. J. Convergent Dendrons and Dendrimers: from Synthesis to Applications. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3819-3867.
- 3 Kim, Y. H. Lyotropic liquid crystalline hyperbranched aromatic polyamides. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4947-4948.
- 4 Percec, V.; Kawasumi, M. Synthesis and characterization of a thermotropic nematic liquid crystalline dendrimeric polymer. *Macromolecules* **1992**, *25*, 3843-3850.
- 5 Echegoyen, L.; Echegoyen, L. E. Electrochemistry of Fullerenes and Their Derivatives. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 593-601.
- 6 Haddon, R. C.; Brus, L. E.; Raghavachari, K. Electronic structure and bonding in icosahedral carbon cluster (C_{60}). *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *125*, 459-464.
- 7 Bingel, C. Cyclopropanation of fullerenes. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957-1959.
- 8 Bourgeois, J.-P.; Diederich, F.; Echegoyen, L.; Nierengarten, J.-F. Synthesis, and optical and electrochemical properties of cyclophane-type molecular dyads containing a porphyrin in close, tangential orientation relative to the surface of trans-1 functionalized C_{60} . Preliminary communication. *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1835-1844.
- 9 Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C_{60} : buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, *318*, 162-163.
- 10 Imahori, H.; Tamaki, K.; Guldi, D. M.; Luo, C.; Fujitsuka, M.; Ito, O.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. Modulating Charge Separation and Charge Recombination Dynamics in Porphyrin-Fullerene Linked Dyads and Triads: Marcus-Normal versus Inverted Region. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2607-2617.
- 11 Accorsi, G.; Armaroli, N.; Eckert, J.-F.; Nierengarten, J.-F. Functionalization of [60]fullerene with new light-collecting oligophenylenevinylene-terminated dendritic wedges. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 65-68.
- 12 Maggini, M.; Karlsson, A.; Scorrano, G.; Sandona, G.; Farnia, G.; Prato, M. Ferrocenyl fulleropyrrolidines: a cyclic voltammetry study. *Chem. Commun.* **1994**, *5*, 589-590.
- 13 Giacalone, F.; Martin, N. Fullerene Polymers: Synthesis and Properties. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5136-5190.
- 14 De Lucas, A. I.; N. Martin, N.; Sanchez, L.; Seoane C. The First Dumbbell-type C_{60} Dimer Connected by a Double Donor Spacer. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 9391-9394.
- 15 Segura, J. L.; Martin, N. Molecular triads of soluble oligo-2,6-naphthylenevinylenes end-capped with [60]fullerene. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3239-3242.
- 16 Lee, K.I.; Choi, Y. J.; Cho, Y.-J.; Lee, C. Y.; Song, H.; Lee, C. H.; Lee, Y. S.; Park, J. T. Strong Interfullerene Electronic Communication in a Bisfullerene-Hexarhodium Sandwich Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9837-9844.
- 17 Soerensen, J. K.; Fock, J.; Pedersen, A. H.; Petersen, A. B.; Jennum, K.; Bechgaard, K.; Kilsaa, K.; Geskin, V.; Cornil, J.; Bjoernholm, T.; Nielsen, M. B. Fulleropyrrolidine End-Capped Molecular Wires for Molecular Electronics - Synthesis, Spectroscopic, Electrochemical, and Theoretical Characterization. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 245-263.
- 18 Prato, M. [60]Fullerene chemistry for materials science applications. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1097-1109.
- 19 An, Y.-Z.; Rubin, Y.; Schaller, C.; McElvany, S. W. Synthesis and Characterization of Diethynylmethanobuckminsterfullerene, a Building Block for Macrocyclic and Polymeric Carbon Allotropes. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2927-2929.
- 20 Thompson, B. C.; Frechet, J. M. J. Polymer-fullerene composite solar cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 58-77.

- 21 Wooley, K. L.; Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J.; Wudl, F.; Srdanov, G.; Shi, S.; Li, C.; Kao, M. Fullerene-bound dendrimers: soluble, isolated carbon clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9836-9837.
- 22 Herzog, A.; Hirsch, A.; Vostrowsky, O. Dendritic Mixed Hexakisadducts of C₆₀ with a Th Symmetrical Addition Pattern. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 171-180.
- 23 Hosomizu, K.; Imahori, H.; Hahn, U.; Nierengarten, J.-F.; Listorti, A.; Armaroli, N.; Nemoto, T.; Isoda, S. Dendritic effects on structure and photophysical and photoelectrochemical properties of fullerene dendrimers and their nanoclusters. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2777-2786.
- 24 Chuard, T.; Deschenaux, R. First fullerene[60]-containing thermotropic liquid crystal. *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 736-741.
- 25 Chuard, T.; Deschenaux, R.; Hirsch, A.; Schonberger, H. A liquid-crystalline hexa-adduct of [60] fullerene. *Chem. Commun.* **1999**, 2103-2104.
- 26 Campidelli, S.; Brandmüller, T.; Hirsch, A.; Saez, I. M.; Goodby, J. W.; Deschenaux, R. An optically-active liquid-crystalline hexa-adduct of [60]fullerene which displays supramolecular helical organization. *Chem. Commun.* **2006**, 4282-4284.
- 27 Guerra, S.; Iehl, J.; Holler, M.; Peterca, M.; Wilson, D. A.; Partridge, B. E.; Zhang, S.; Deschenaux, R.; Nierengarten, J.-F.; Percec, V. Self-organisation of dodeca-dendronized fullerene into supramolecular discs and helical columns containing a nanowire-like core. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3393-3401.
- 28 Campidelli, S.; Pérez, L.; Rodríguez-López, J.; Barberá, J.; Langa, F.; Deschenaux, R. Dendritic liquid-crystalline fullerene-ferrocene dyads. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2115-2122.
- 29 Campidelli, S.; Severac, M.; Scanu, D.; Deschenaux, R.; Vazquez, E.; Milic, D.; Prato, M.; Carano, M.; Marcaccio, M.; Paolucci, F.; Rahman, G. M. A.; Guldi, D. M. Photophysical, electrochemical, and mesomorphic properties of a liquid-crystalline [60]fullerene-peralkylated ferrocene dyad. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1504-1509.
- 30 Ince, M.; Martínez-Díaz, V.; Barberá, J.; Torres, T. Liquid crystalline phthalocyanine-fullerene dyads. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1531-1536.
- 31 Wang, C.-L.; Zhang, W.-B.; Van Horn, R. M.; Tu, Y.; Gong, X.; Cheng, S. Z. D.; Sun, Y.; Tong, M.; Seo, J.; Hsu, B. B. Y.; Heeger, A. J. A Porphyrin-fullerene dyad with a supramolecular "double-cable" structure as a novel electron acceptor for bulk heterojunction polymer solar cell. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2951-2956.
- 32 Wang, C.-L.; Zhang, W.-B.; Sun, H.-J.; Van Horn, R. M.; Kulkarni, R. R.; Tsai, C.-C.; Hsu, C.-S.; Lotz, B.; Gong, X.; Cheng, S. Z. D. A supramolecular "double-cable" structure with a 129₄₄ helix in a columnar porphyrin-C₆₀ dyad and its application in polymer solar cells. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1375-1382.
- 33 Wang, C.-L.; Zhang, W.-B.; Hsu, C.-H.; Sun, H.-J.; Van Horn, R. M.; Tu, Y.; Anokhin, D. V.; Ivanov, D. A.; Cheng, S. Z. D. A supramolecular structure with an alternating arrangement of donors and acceptors constructed by a trans-di-C₆₀-substituted Zn porphyrin derivative in the solid state. *Soft Matter* **2011**, *7*, 6135-6143.
- 34 Lehmann, M.; Hügel, M. A Perfect Match: Fullerene Guests in Star-Shaped Oligophenylenevinylene Mesogens. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4110-4114.
- 35 Oswald, F. Polymères et dendrimères mésomorphes du fullerène : synthèses et propriétés. Ph.D Thesis, Université de Neuchâtel, Suisse, 2002.
- 36 Scanu, D. Conception de dyades liquides-cristallines ferrocène-fullerène. Ph.D Thesis, Université de Neuchâtel, Suisse, 2006.
- 37 Nickel, A.; Maruyama, T.; Tang, H.; Murphy, P. D.; Greene, B.; Yusuff, N.; Wood, J. L. Total Synthesis of Ingenol. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16300-16301.
- 38 Anderson, A. W.; Merckling, N. G. *Brevet No US2721189*, **1955**.

- 39 Calderon, N.; Chen, H. Y.; Scott, K. W. Olefin metathesis, a novel reaction for skeletal transformations of unsaturated hydrocarbons. *Tetrahedron Lett.* **1967**, *34*, 3327-3329.
- 40 Herisson, J. L.; Chauvin, Y. Catalysis of olefin transformations by tungsten complexes. II. Telomerization of cyclic olefins in the presence of acyclic olefins. *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161-176.
- 41 Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. The Development of $L_2X_2Ru:CHR$ Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29.
- 42 Schrock, R. R.; Murdzek, J. S.; Bazan, G. C.; Robbins, J.; DiMare, M.; O'Regan, M. Synthesis of molybdenum imido alkylidene complexes and some reactions involving acyclic olefins. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875-3886.
- 43 Schrock, R. R.; DePue, R. T.; Feldman, J.; Schaverien, C. J.; Dewan, J. C.; Liu, A. H. Preparation and reactivity of several alkylidene complexes of the type $W(CHR')(N-2,6-C_6H_3-iso-Pr_2)(OR)_2$ and related tungstacyclobutane complexes. Controlling metathesis activity through the choice of alkoxide ligand. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1423-1435.
- 44 Grubbs, R. H.; Tumas, W. Polymer synthesis and organotransition metal chemistry. *Science* **1989**, *243*, 907-915.
- 45 Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by a Group VIII carbene complex in protic media. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974-3975.
- 46 Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H. Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene Ligands. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956.
- 47 Chauvin, Y. Olefin metathesis: the early days (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3740-3747.
- 48 Schrock, R. R. Multiple metal-carbon bonds for catalytic metathesis reactions (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748-3759.
- 49 Grubbs, R. H. Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760-3765.
- 50 Katz, T. J.; Sivavec, T. M. Metal-catalyzed rearrangement of alkene-alkynes and the stereochemistry of metallacyclobutene ring opening. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 737-738.
- 51 Grubbs, R. H. The development of functional group tolerant ROMP catalysts. *Pure. Appl. Chem.* **1994**, *A31*, 1829-1833.
- 52 Arduengo, A. J. Looking for Stable Carbenes: The Difficulty in Starting Anew. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913-921.
- 53 Grubbs, R. H. Olefin metathesis. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7117-7140.
- 54 Kingsbury, J. S.; Harrity, J. P. A.; Bonitatebus, P. J. Jr.; Hoveyda, A. H. A Recyclable Ru-Based Metathesis Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791-799.
- 55 Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Gray, B. L.; Hoveyda, A. H. Efficient and Recyclable Monomeric and Dendritic Ru-Based Metathesis Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168-8179.
- 56 Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. Ruthenium-Based Heterocyclic Carbene-Coordinated Olefin Metathesis Catalysts. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746-1787.
- 57 Samojlowicz, C.; Bieniek, M.; Grela, K. Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Bearing N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3708-3742.
- 58 Dias, E. L.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. Well-Defined Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts: Mechanism and Activity. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887-3897.
- 59 Benitez, D.; Tkatchouk, E.; Goddard, W. A. Relevance of cis- and trans-dichloride Ru intermediates in Grubbs-II olefin metathesis catalysis ($H_2IMesCl_2Ru=CHR$). *Chem. Commun.* **2008**, 6194-6196.

- 60 Straub, B. F. Origin of the high activity of second-generation Grubbs catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5974-5978.
- 61 Ashworth, I. W.; Hillier, I. H.; Nelson, D. J.; Percy, J. M.; Vincent, M. A. Olefin Metathesis by Grubbs-Hoveyda Complexes: Computational and Experimental Studies of the Mechanism and Substrate-Dependent Kinetics. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1929-1939.
- 62 Chatterjee, A. K.; Choi, T.-L.; Sanders, D. P.; Grubbs, R. H. A General Model for Selectivity in Olefin Cross Metathesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11360-11370.
- 63 Chatterjee, A. K.; Morgan, J. P.; Scholl, M.; Grubbs, R. H. Synthesis of Functionalized Olefins by Cross and Ring-Closing Metatheses. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3783-3784.
- 64 Bronner, S. M.; Herbert, M. B.; Patel, P. R.; Marx, V. M.; Grubbs, R. H. Ru-based Z-selective metathesis catalysts with modified cyclometalated carbene ligands. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4091-4098.
- 65 Voigtritter, K.; Ghorai, S.; Lipshutz, B. H. Rate Enhanced Olefin Cross-Metathesis Reactions: The Copper Iodide Effect. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 4697-4702.
- 66 Nicolaou, K. C.; Bulger, P. G.; Sarlah, D. Metathesis Reactions in Total Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4490-4527.
- 67 Lin, Y. A.; Chalker, J. M.; Floyd, N.; Bernardes, G. J. L.; Davis, B. G. Allyl Sulfides Are Privileged Substrates in Aqueous Cross-Metathesis: Application to Site-Selective Protein Modification. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9642-9643.
- 68 Mol, J. C. Industrial applications of olefin metathesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *213*, 39-45.
- 69 Leimgruber, S.; Trimmel, G. Olefin metathesis meets rubber chemistry and technology. *Monatsh Chem.* **2015**, *146*, 1081-1097.
- 70 Schrock, R. R. Synthesis of Stereoregular Polymers through Ring-Opening Metathesis Polymerization. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2457-2466.
- 71 Trimmel, G.; Riegler, S.; Fuchs, G.; Slugovc, C.; Stelzer, F. Liquid crystalline polymers by metathesis polymerization. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *176*, 43-87.
- 72 Gatard, S.; Nlate, S.; Cloutet, E.; Bravic, G.; Blais, J.-C.; Astruc, D. Dendritic stars by ring-opening-metathesis polymerization from ruthenium-carbene initiators. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 452-456.
- 73 Kreye, O.; Kugele, D.; Faust, L.; Meier, M. A. R. Divergent Dendrimer Synthesis via the Passerini Three-Component Reaction and Olefin Cross-Metathesis. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 317-322.
- 74 Liang, C. O.; Frechet, J. M. J. Incorporation of Functional Guest Molecules into an Internally Functionalizable Dendrimer through Olefin Metathesis. *Macromolecules* **2005**, *38*, 6276-6284.
- 75 Ornelas, C.; Mery, D.; Cloutet, E.; Ruiz Aranzaes, J.; Astruc, D. Cross Olefin Metathesis for the Selective Functionalization, Ferrocenylation, and Solubilization in Water of Olefin-Terminated Dendrimers, Polymers, and Gold Nanoparticles and for a Divergent Dendrimer Construction. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1495-1506.
- 76 Weck, M.; Mohr, B.; Maughon, B. R.; Grubbs, R. H. Synthesis of Discotic Columnar Side-Chain Liquid Crystalline Polymers by Ring Opening Metathesis Polymerization (ROMP). *Macromolecules* **1997**, *30*, 6430-6437.
- 77 Percec, V.; Holerca, M. N. Detecting the Shape Change of Complex Macromolecules during Their Synthesis with the Aid of Kinetics. A New Lesson from Biology. *Biomacromolecules* **2000**, *1*, 6-16.
- 78 Trinh, T. M. N.; Nguyen, T. T.; Kopp, C.; Pieper, P.; Russo, V.; Heinrich, B.; Donnio, B.; Nguyen, T. L. A.; Deschenaux, R. Olefin Cross-Metathesis: a Versatile Synthetic Reaction for the Design of Janus Liquid Crystals. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 6005-6010.
- 79 Zhu, Y.-F.; Zhang, Z.-Y.; Zhang, Q.-K.; Hou, P.-P.; Hao, D.-Z.; Qiao, Y.-Y.; Shen, Z.; Fan, X.-H.; Zhou, Q.-F.

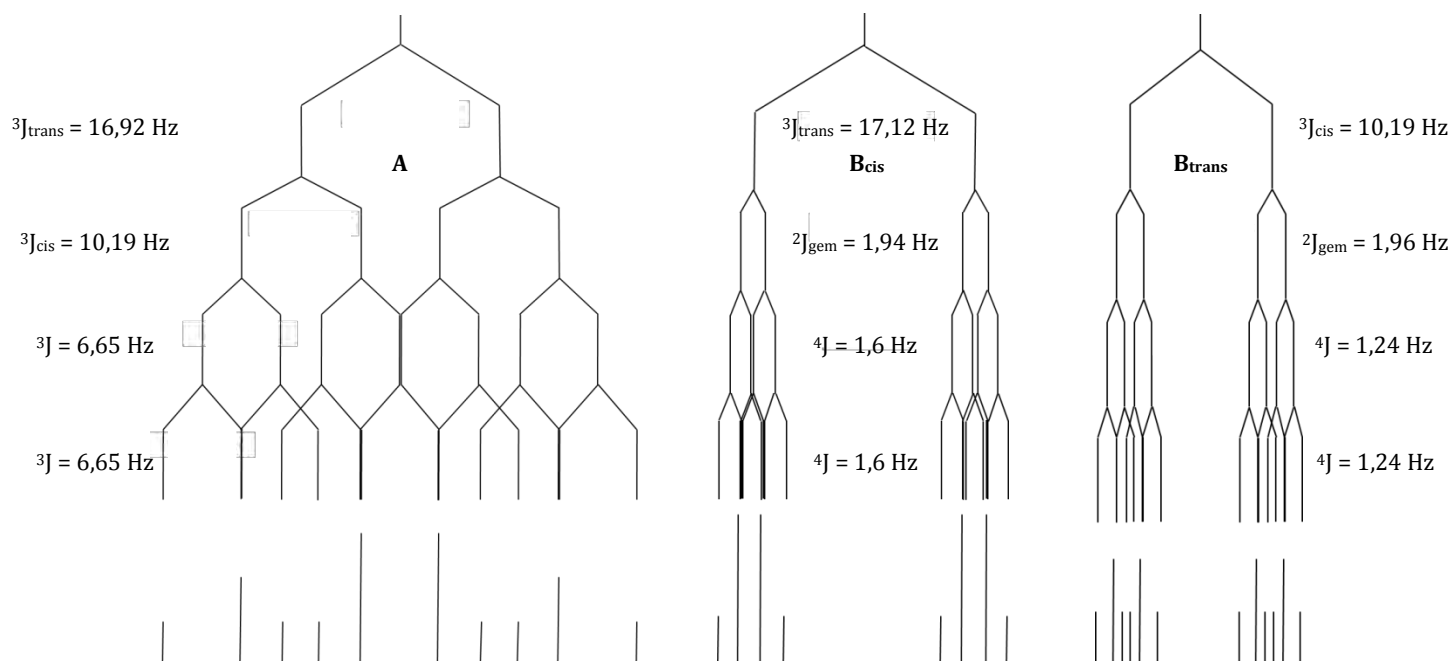
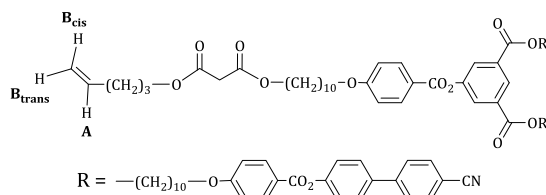
- Mesogen-Jacketed Liquid Crystalline Polymers with a Polynorbornene Main Chain: Green Synthesis and Phase Behaviors. *Macromolecules* **2014**, *47*, 2803-2810.
- 80 Kim, Y.; Cook, S.; Tuladhar, S. M.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Durrant, J. R.; Bradley, D. D. C.; Giles, M.; McCulloch, I.; Ha, C.-S.; Ree, M. A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells. *Nature Mater.* **2006**, *5*, 197-203.
 - 81 Da Ros, T.; Prato, M. Medicinal chemistry with fullerenes and fullerene derivatives. *Chem. Commun.* **1999**, 663-669.
 - 82 Deschenaux, R.; Donnio, B.; Guillon, D. Liquid-crystalline fullerodendrimers. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1064-1073.
 - 83 Dardel, B.; Guillon, D.; Heinrich, B.; Deschenaux, R. Fullerene-containing liquid-crystalline dendrimers. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2814-2831.
 - 84 Trinh, T. M. N. Conception de matériaux liquides-cristallins basée sur la combinaison de la métathèse croisée et de la chimie click. Ph.D Thesis, Université de Neuchâtel, Suisse, 2012.
 - 85 Percec, V.; Cho, W.-D.; Ungar, G.; Yeardley, D. J. P. From molecular flat tapers, discs, and cones to supramolecular cylinders and spheres using Frechet-type monodendrons modified on their periphery. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1598-1602.
 - 86 Percec, V.; Cho, W.-D.; Ungar, G. Increasing the Diameter of Cylindrical and Spherical Supramolecular Dendrimers by Decreasing the Solid Angle of Their Monodendrons via Periphery Functionalization. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10273-10281.
 - 87 Percec, V.; Cho, W.-D.; Ungar, G.; Yeardley, D. J. P. Synthesis and Structural Analysis of Two Constitutional Isomeric Libraries of AB₂-Based Monodendrons and Supramolecular Dendrimers. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1302-1315.
 - 88 Maringa, N.; Lenoble, J.; Donnio, B.; Guillon, D.; Deschenaux, R. Liquid-crystalline methanofullerodendrimers which display columnar mesomorphism. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1524-1534.
 - 89 Hoang, T. N. Y.; Pocięcha, D.; Salamonczyk, M.; Gorecka, E.; Deschenaux, R. A liquid-crystalline fullerene-oligophenylenevinylene dyad which displays columnar mesomorphism. *Soft Matter*, **2011**, *7*, 4948-4953.
 - 90 Hoang, T. N. Y. Synthèse et caractérisation de fullérodendrimères liquides-cristallins: influence de la chiralité et application dans le photovoltaïque. Ph.D Thesis, Université de Neuchâtel, Suisse, 2010.
 - 91 M, B.; Bunker, C. E.; Guduru, R.; Zhang, X.; Sun, Y.-P. Quantitative Spectroscopic Studies of the Photoexcited State Properties of Methano- and Pyrrolidino-[60]Fullerene Derivatives. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 5626-5632.
 - 92 Lenoble, J.; Campidelli, S.; Maringa, N.; Donnio, B.; Guillon, D.; Yevlampieva, N.; Deschenaux, R. Liquid-Crystalline Janus-Type Fullerodendrimers Displaying Tunable Smectic-Columnar Mesomorphism. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9941-9952.
 - 93 Lenoble, J. Organisation supramoléculaire de fullérodendrimères liquides-cristallins en phases colonnaires et application aux dyades fullerène-oligophénylènevinylène pour la conception de cellules photovoltaïques organiques. Ph.D. Thesis, Université de Neuchâtel, Suisse, 2007.
 - 94 Lewthwaite, R. A.; Goodby, J. W.; Toyne, K. J. Effect of backbone flexibility and the position of the lateral group on the mesophase stability of laterally attached, side-chain polymers. *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 241-245.
 - 95 Goodby, J. W. Chirality in liquid crystals. *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 307-318.
 - 96 Campidelli, S.; Eng, C.; Saez, I. M.; Goodby, J. W.; Deschenaux, R. Functional polypedes—chiral nematic fullerenes. *Chem. Commun.* **2003**, *13*, 1520-1521.
 - 97 Campidelli, S. Fullerène fonctionnalisé par des dendrimères liquides-cristallins: synthèse, propriétés et organisations supramoléculaires. Ph.D. Thesis, Université de Neuchâtel, Suisse, 2003.

- 98 Gottis, S. Synthèse, caractérisation et étude de composés liquides-cristallins du fullerène: poly-adduits et bis-méthanofullerènes chiraux. Ph.D Thesis, Université de Neuchâtel, Suisse, 2008.
- 99 Guerra, S. La chimie click au service des cristaux liquides : du concept à l'application. Ph.D. Thesis, Université de Neuchâtel, Suisse, 2012.
- 100 Yang, H.; Lv, Y.-J.; Lin, B.-P.; Zhang, X.-Q.; Sun, Y.; Guo, L.-X. Side-on main-chain liquid crystalline polymers prepared by acyclic diene metathesis polymerization and thiol-ene click step-growth polymerization. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2014**, 52, 1086-1098.
- 101 McKenzie, B. M.; Wojtecki, R. J.; Burke, K. A.; Zhang, C.; Jakli, A.I.; Mather, P. T.; Rowan, S. J. Metallo-Responsive Liquid Crystalline Monomers and Polymers. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 3525-3533.
- 102 Walba, D. M.; Yang, H.; Keller, P.; Zhu, C.; Shao, R.; Coleman, D. A.; Jones, C. D.; Clark, N. A. A Main-Chain de Vries Smectic Liquid Crystal Polymer Prepared by Hoveyda-Grubbs Catalyst Initiated Acyclic Diene Metathesis Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 1894-1899.
- 103 Santella, M.; Mazzanti, V.; Jevric, M.; Parker, C. R.; Broman, S. L.; Bond, A. D.; Nielsen, M. B. Dihydroazulene-Buckminsterfullerene Conjugates. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 8922-8932.
- 104 Pierrat, P.; Rethore, C.; Muller, T.; Brase, S. Di- and Dodeca-Mitsunobu Reactions on C₆₀ Derivatives: Post-Functionalization of Fullerene Mono- and Hexakis-Adducts. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 11458-11460.

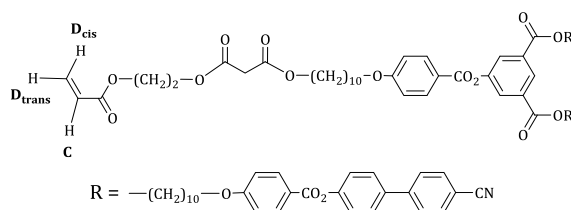
XI. Annexes

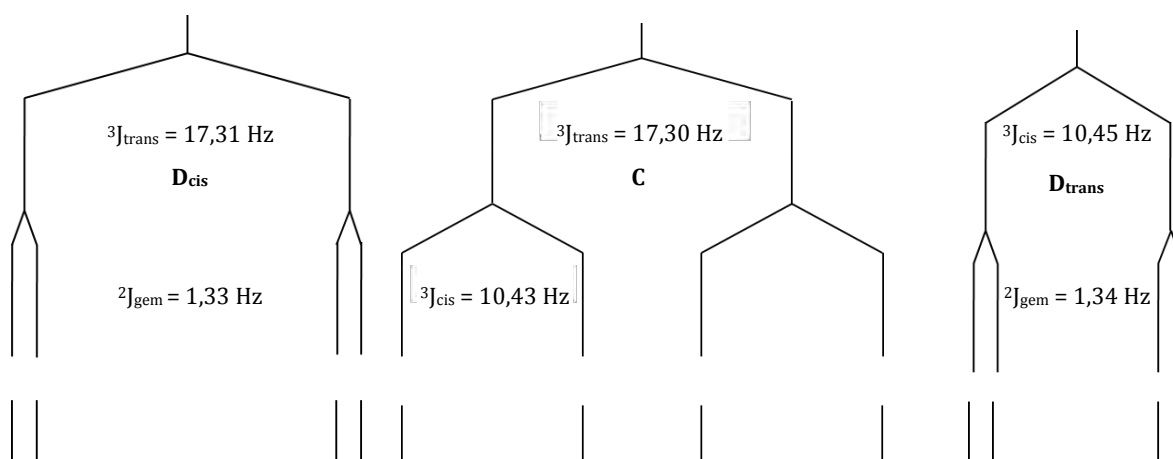
Oléfines de type I (Exemple composé **19**)

Le proton oléfinique **A** présente une résonance sous la forme de ddt à 5,80 ppm ($^3J_{\text{trans}} = 16,92$ Hz ; $^3J_{\text{cis}} = 10,19$ Hz ; $^3J = 6,65$ Hz). Les deux protons terminaux **B** présentent une résonance sous la forme de ddt à 5,04 ppm pour B_{cis} ($^3J_{\text{trans}} = 17,12$ Hz ; $^2J_{\text{gem}} = 1,94$ Hz ; $^4J = 1,60$ Hz) et 4,99 ppm pour B_{trans} ($^3J_{\text{cis}} = 10,19$ Hz ; $^2J_{\text{gem}} = 1,96$ Hz ; $^4J = 1,24$ Hz).

Oléfines de type II (exemple composé **20**)

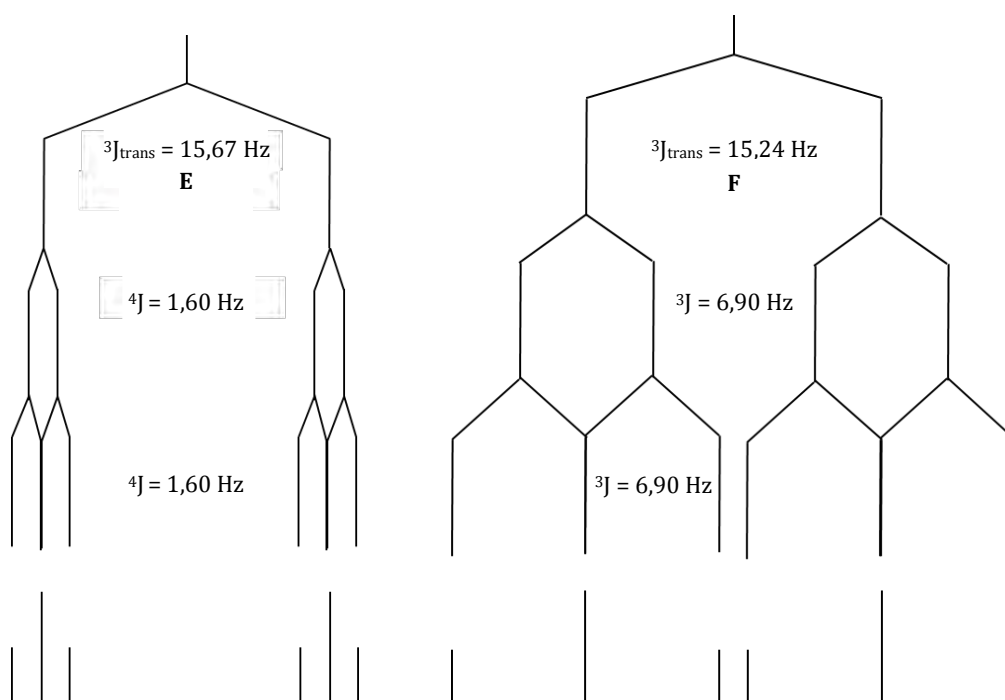
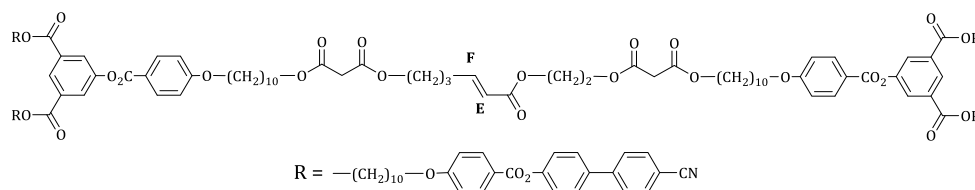
Le proton oléfinique **C** présente une résonance sous la forme de dd à 6,11 ppm ($^3J_{\text{trans}} = 17,30$ Hz ; $^3J_{\text{cis}} = 10,43$ Hz). Les deux protons terminaux **D** présentent une résonance sous la forme de dd à 6,39 ppm pour D_{cis} ($^3J_{\text{trans}} = 17,31$ Hz ; $^2J_{\text{gem}} = 1,33$ Hz) et 5,84 ppm pour D_{trans} ($^3J_{\text{cis}} = 10,45$ Hz ; $^2J_{\text{gem}} = 1,34$ Hz).



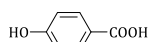
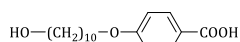
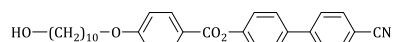
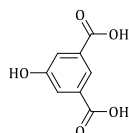
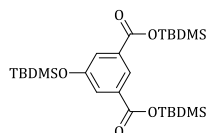
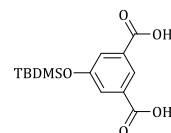
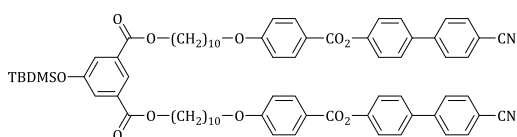
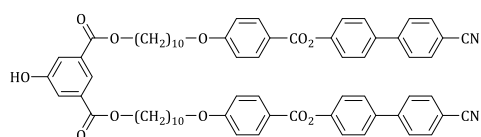
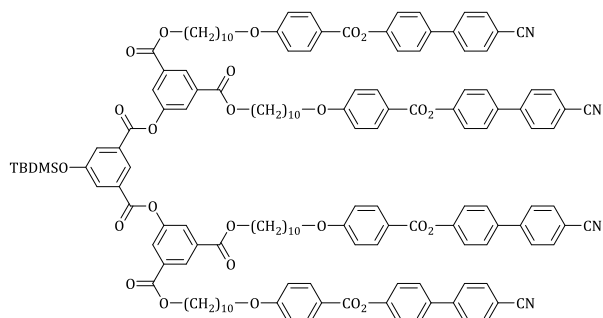
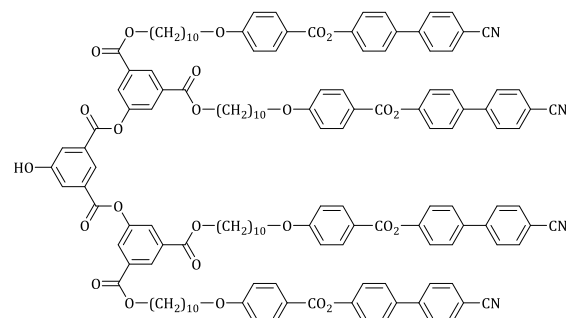
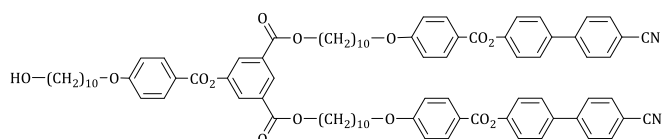
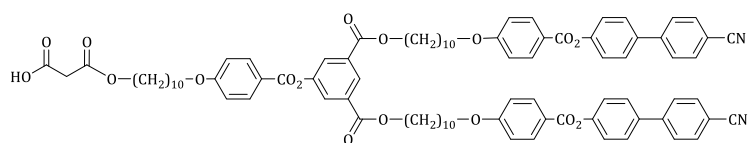
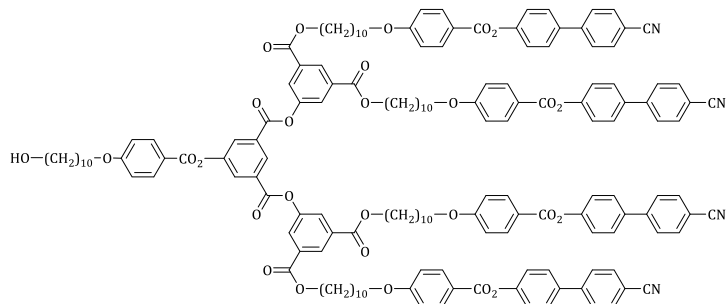


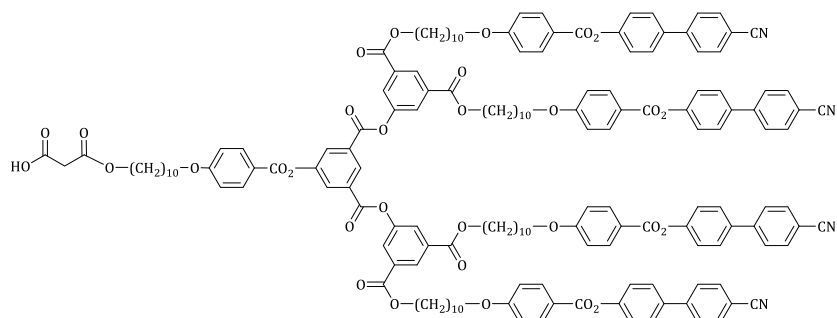
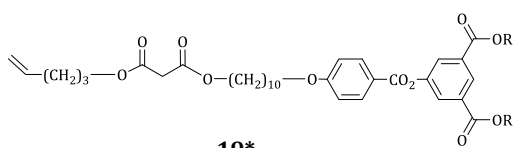
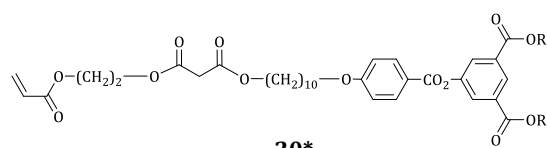
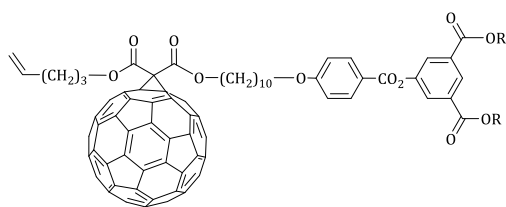
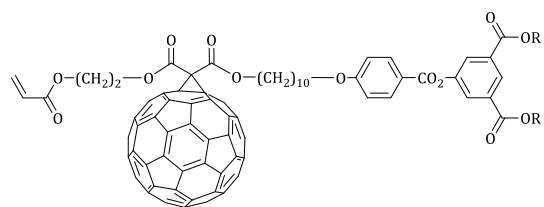
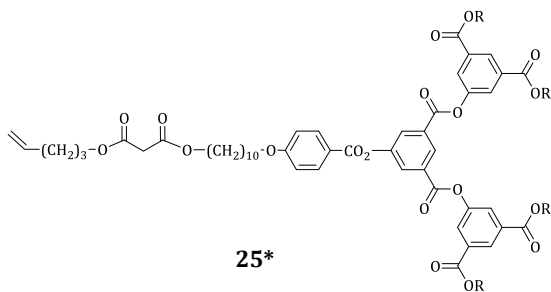
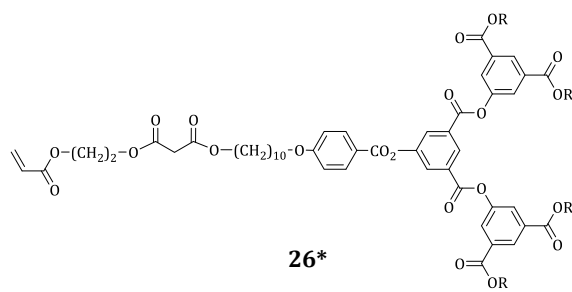
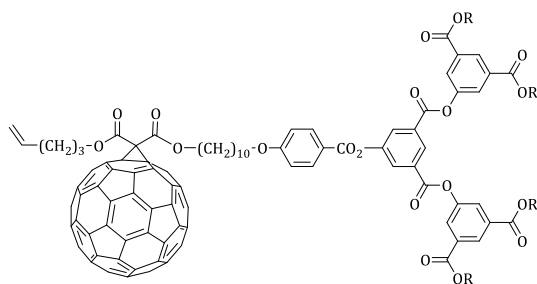
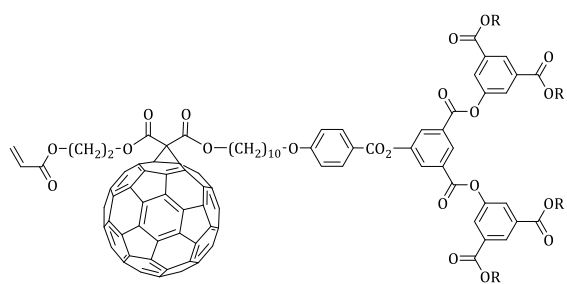
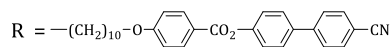
Produits de métathèse croisée d'oléfines (exemple composé 2)

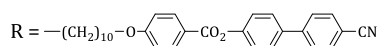
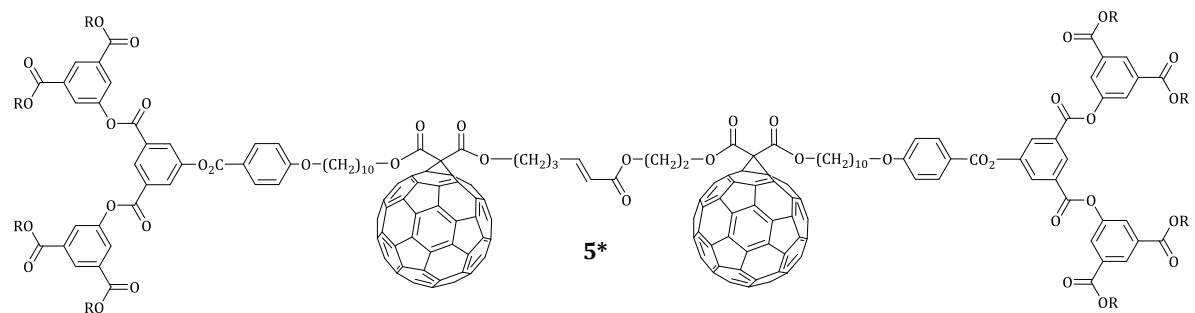
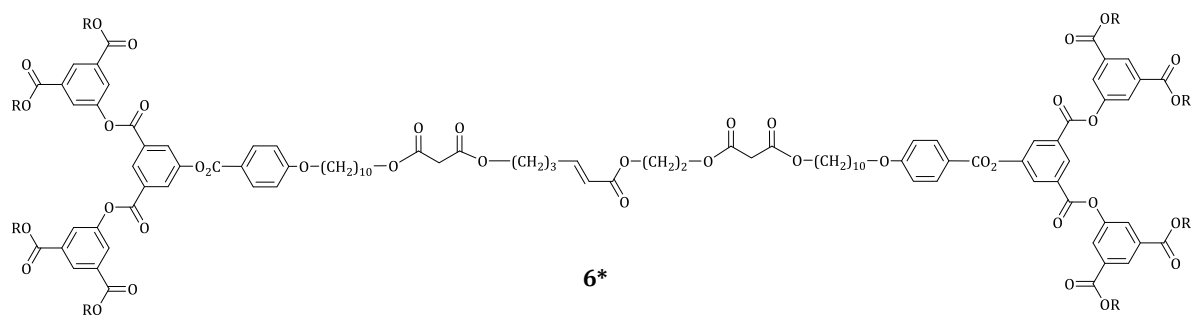
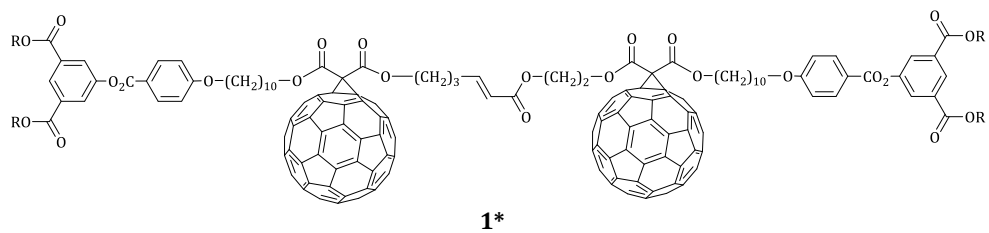
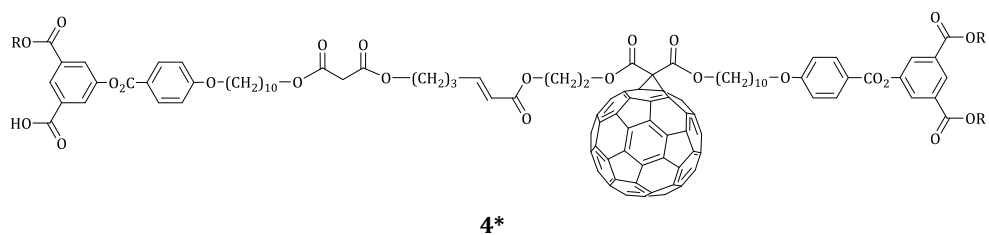
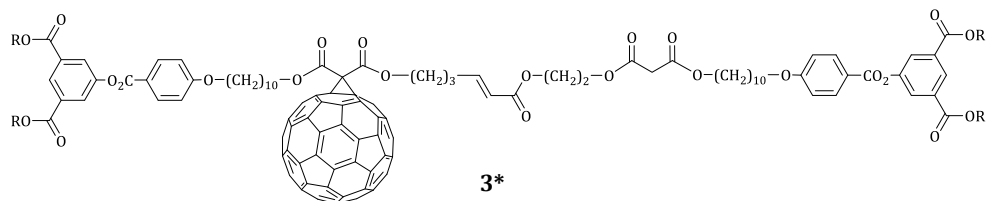
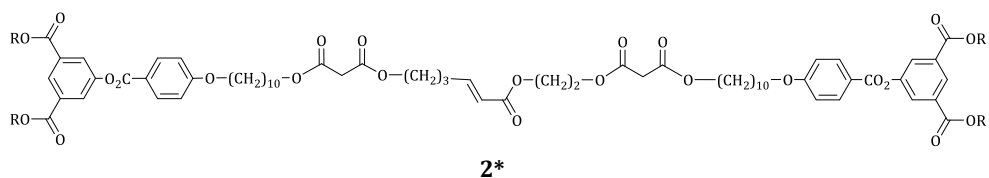
Le proton oléfinique **E** présente une résonance sous la forme d'un dt à 5,86 ppm ($^3J_{\text{trans}} = 15,67 \text{ Hz}$; $^4J = 1,60 \text{ Hz}$) et le proton **F** un dt à 6,96 ppm ($^3J_{\text{trans}} = 15,24 \text{ Hz}$; $^3J = 6,90 \text{ Hz}$).

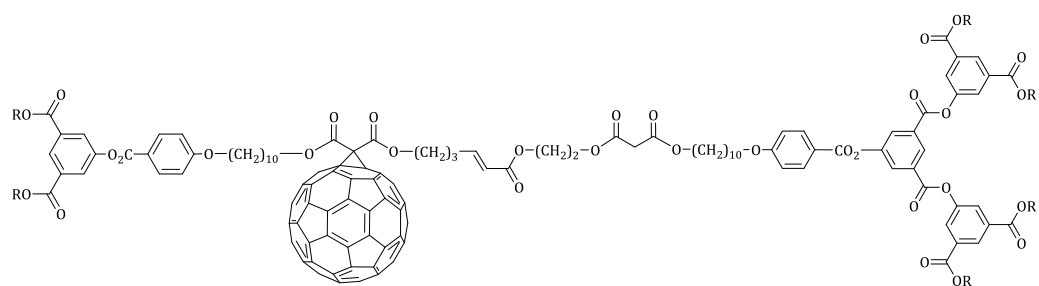
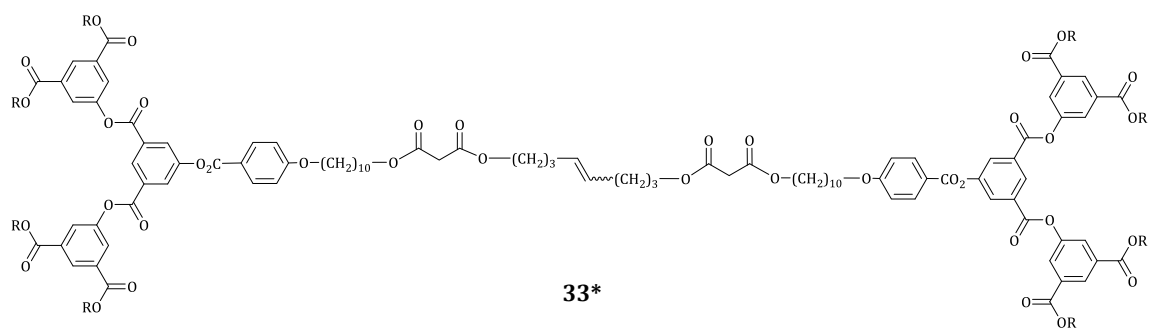
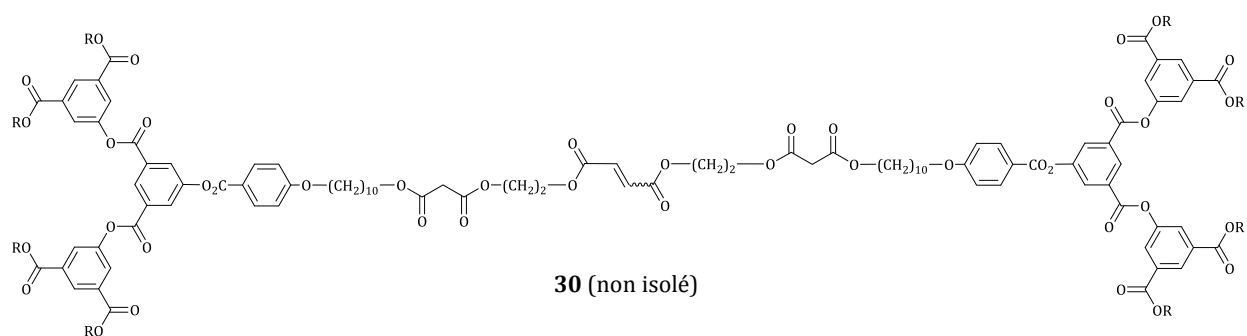
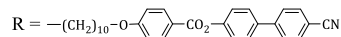
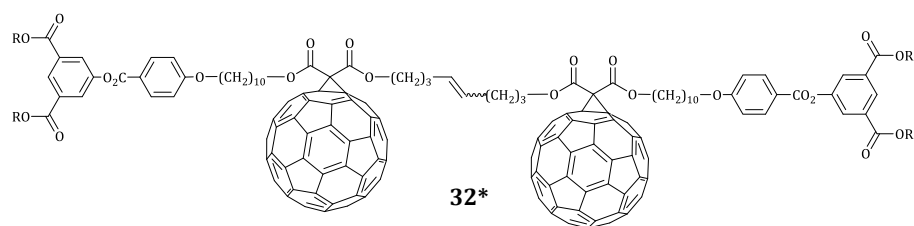
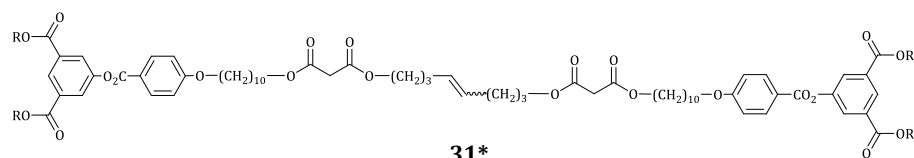
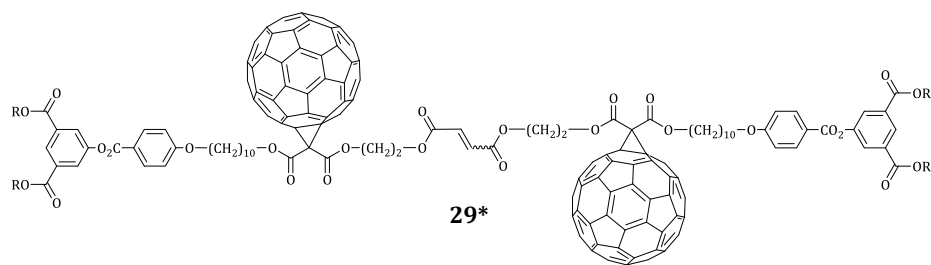


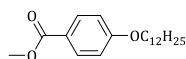
Les composés présentant un astérisque correspondent à des composés nouveaux.

**7****8****9****10****11****12****13****14****15****16****17****18****23**

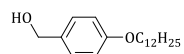
**24****19*****20*****21*****22*****25*****26*****27*****28***



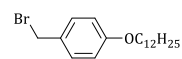




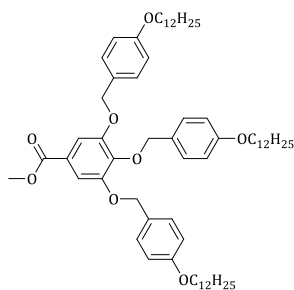
44



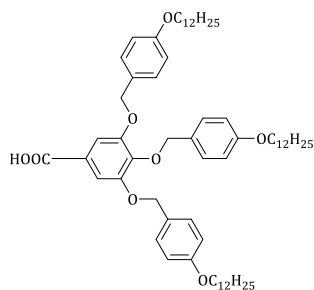
45



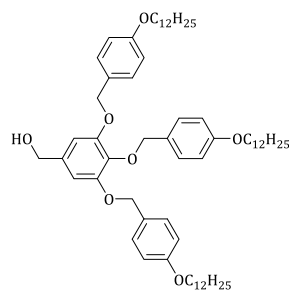
46



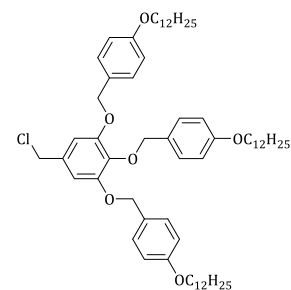
47



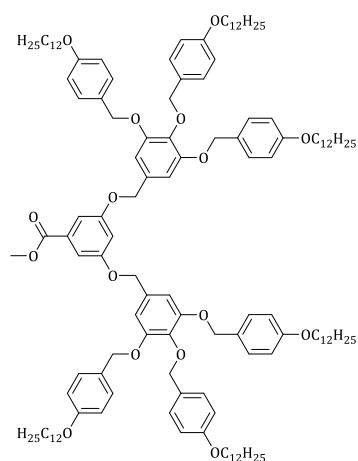
48



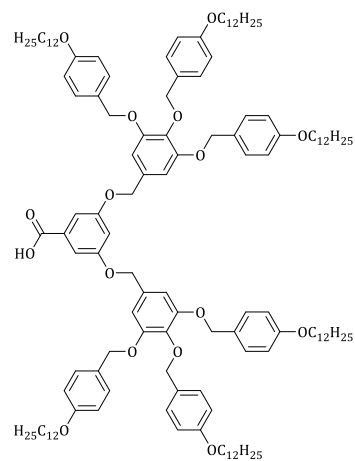
49



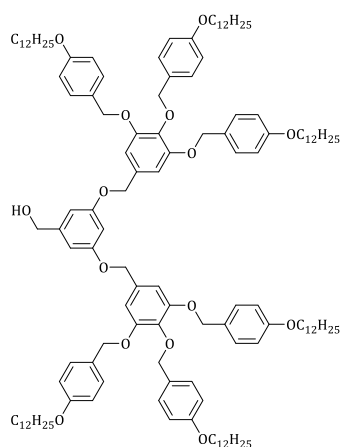
50



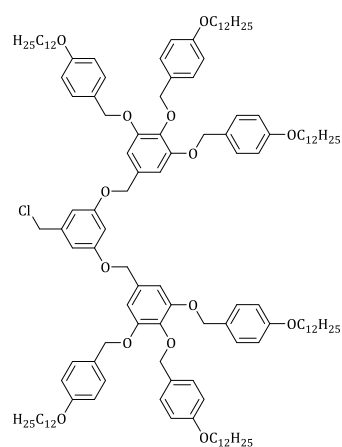
51



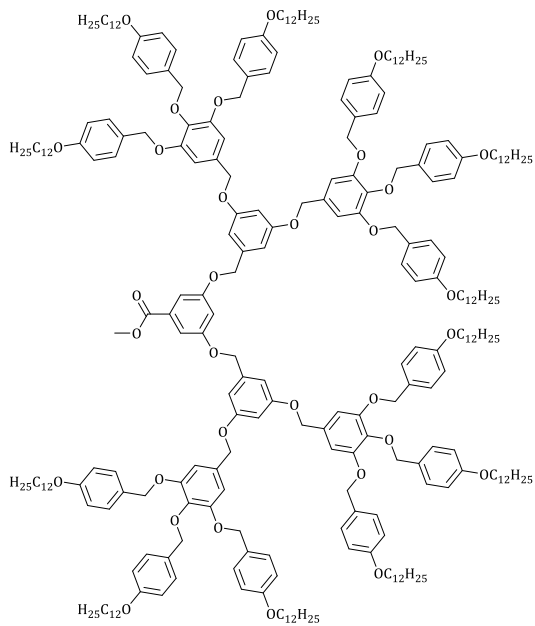
52



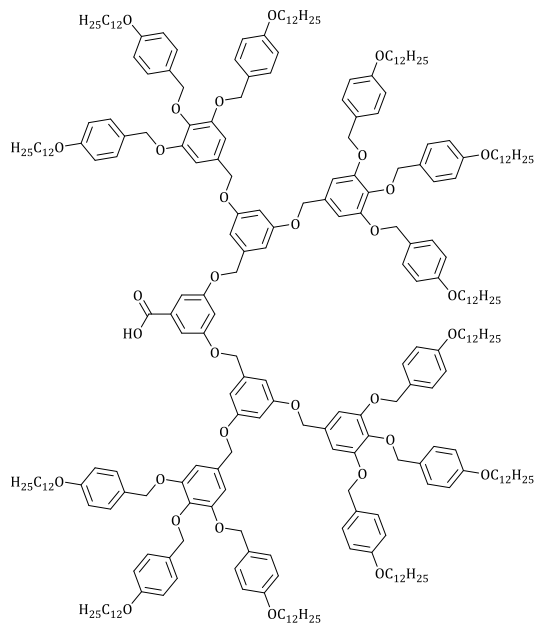
53



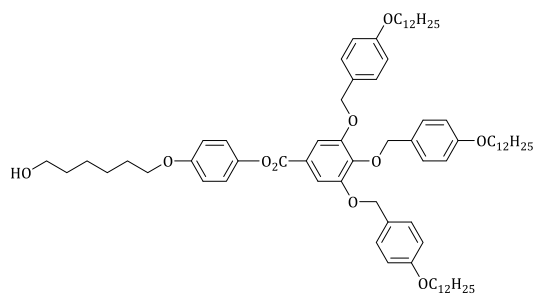
54



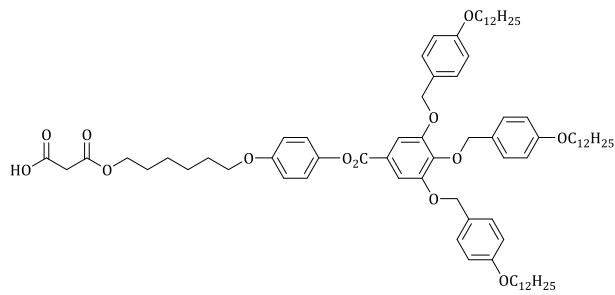
55



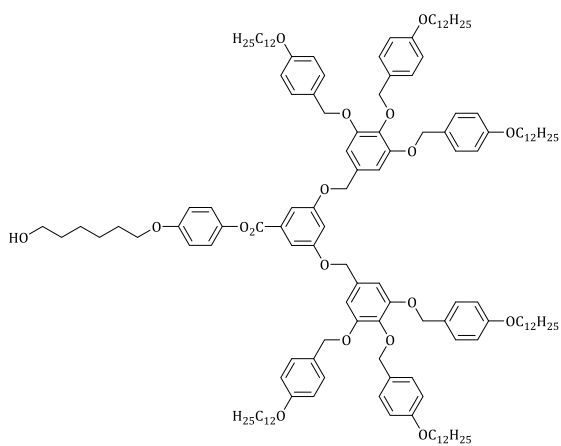
56



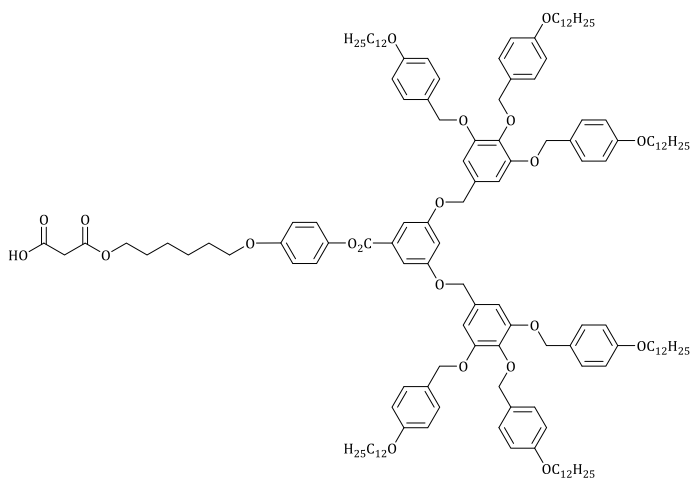
58



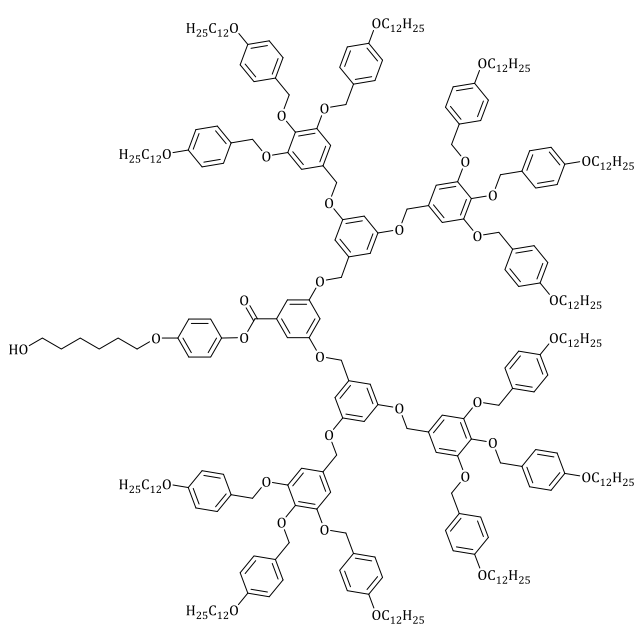
59



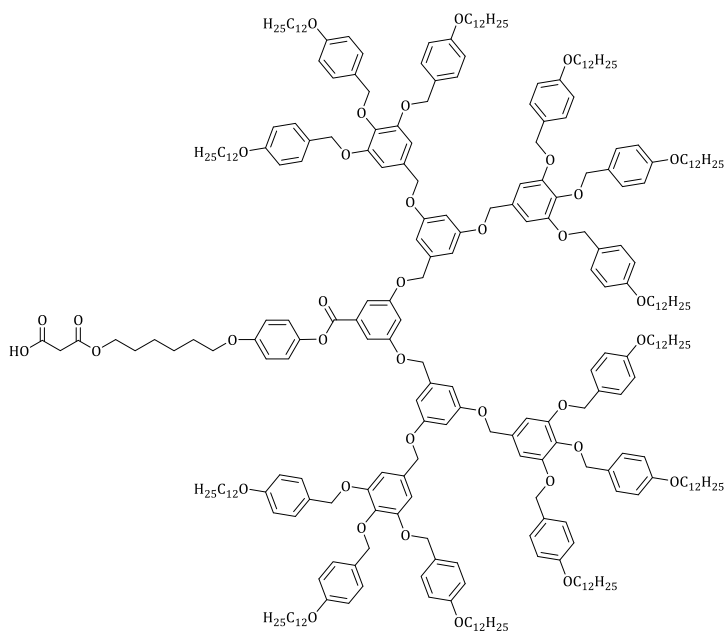
64



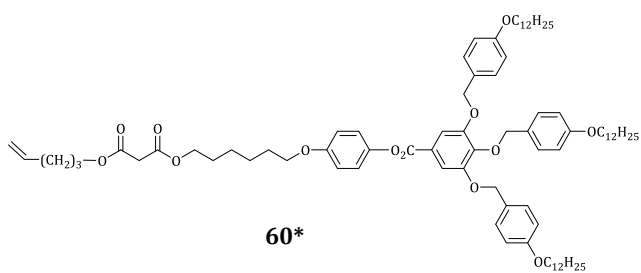
65



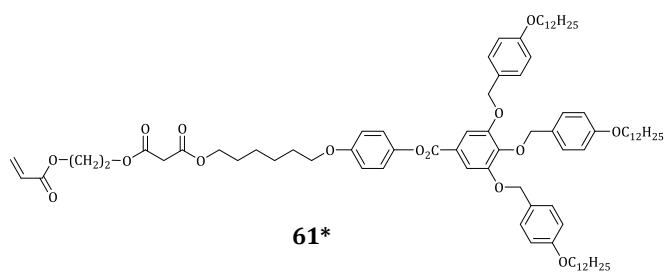
70



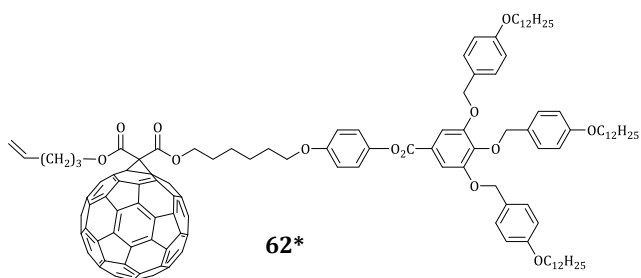
71



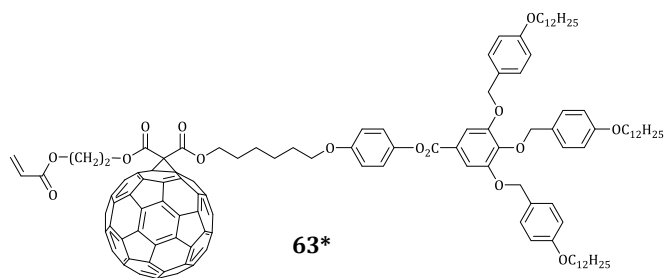
60*



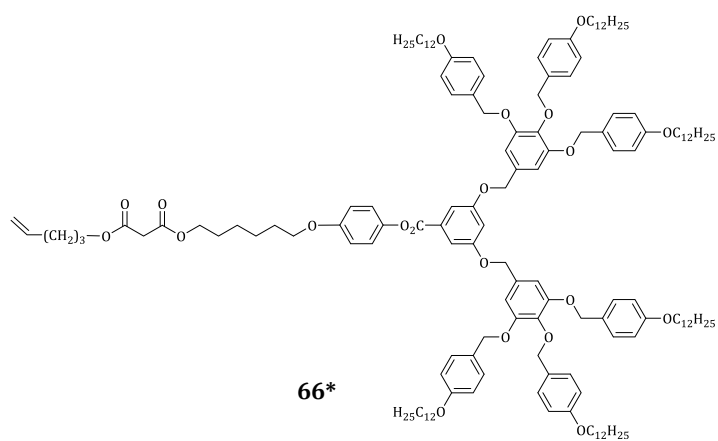
61*



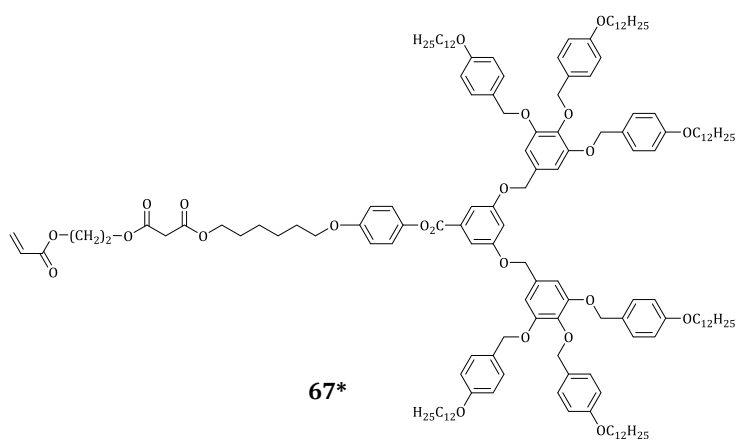
62*



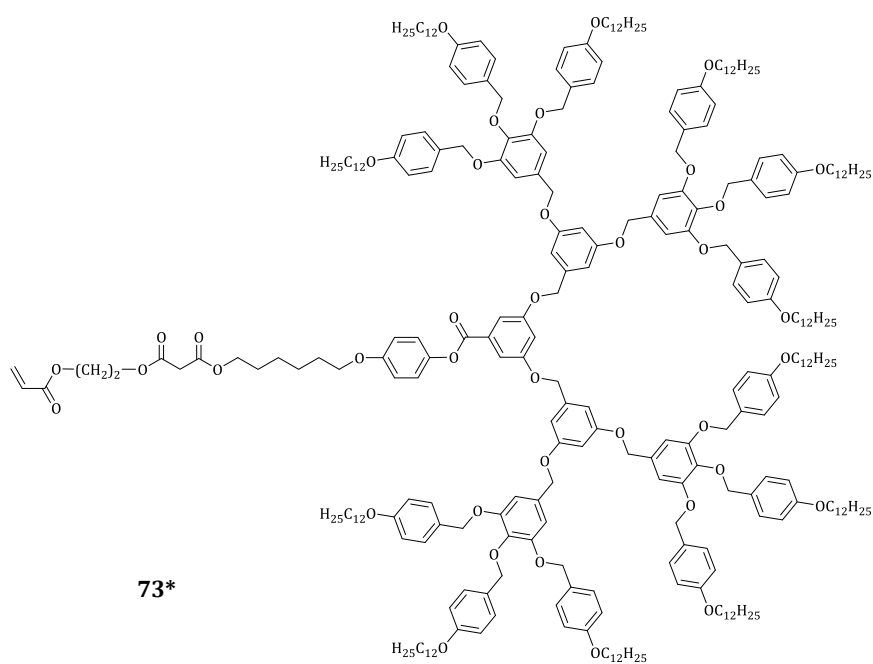
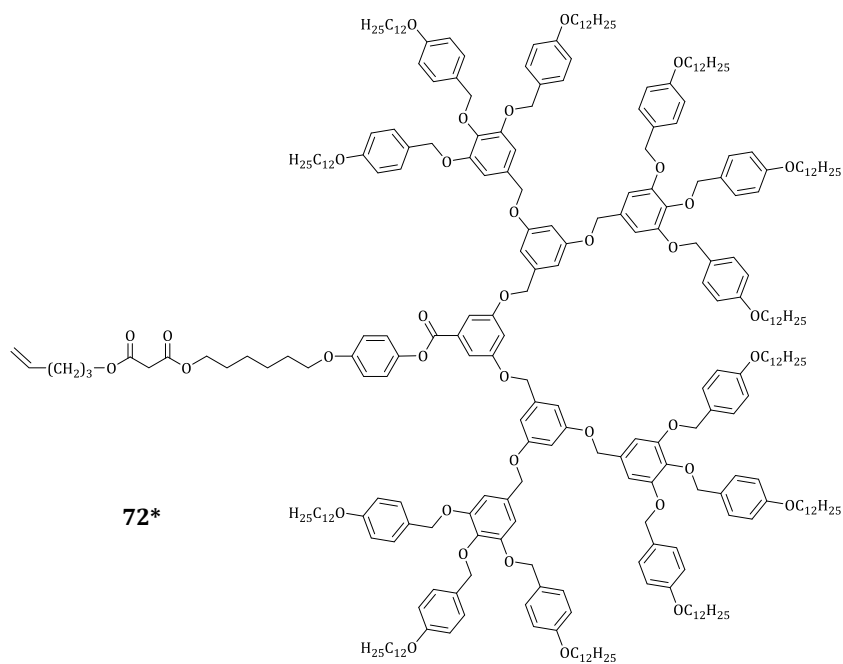
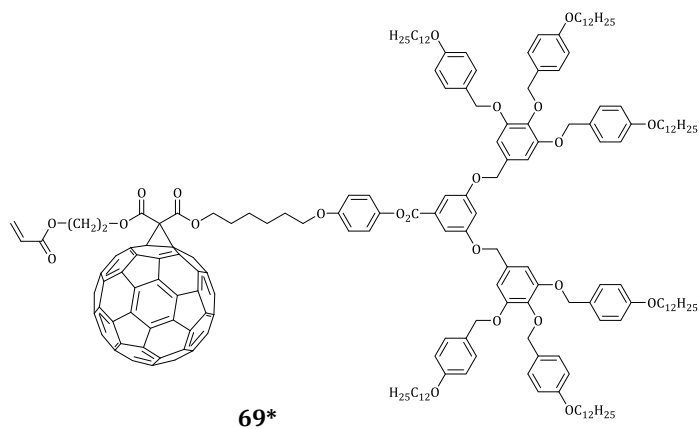
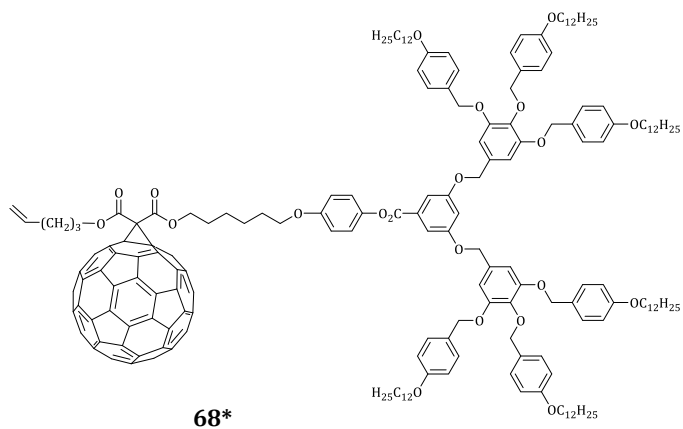
63*

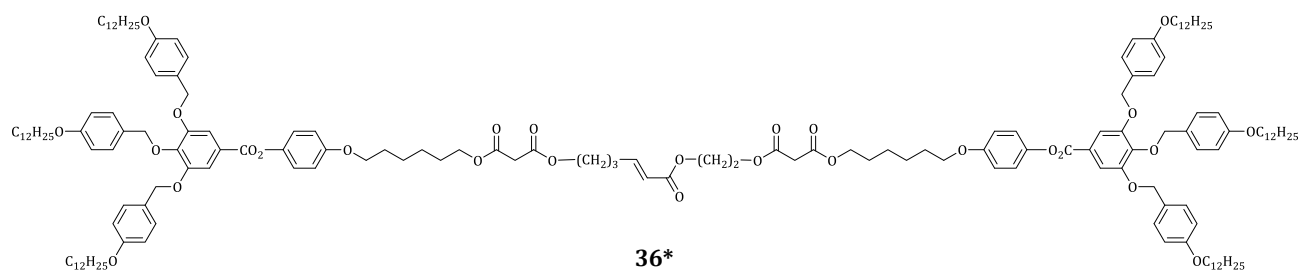
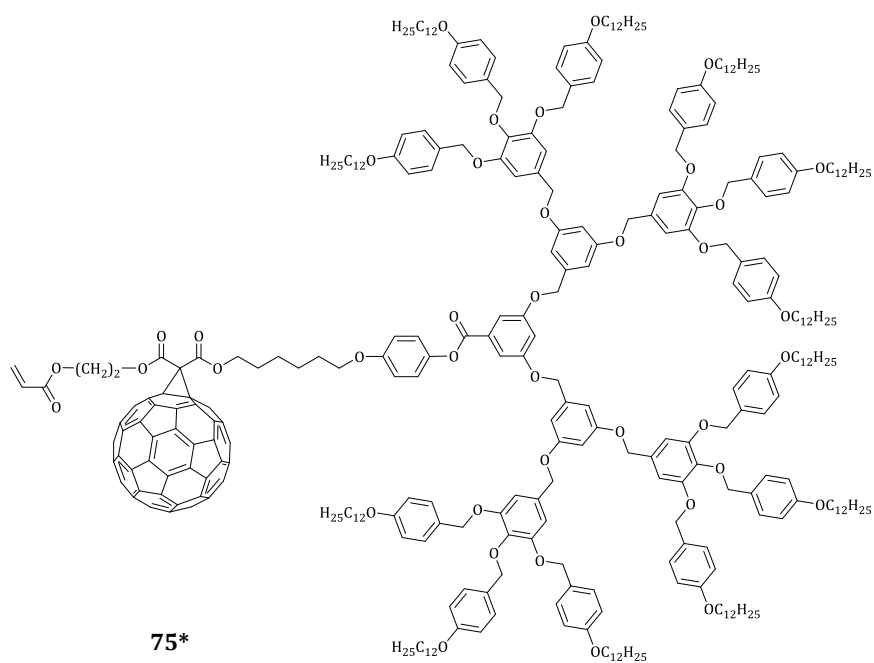
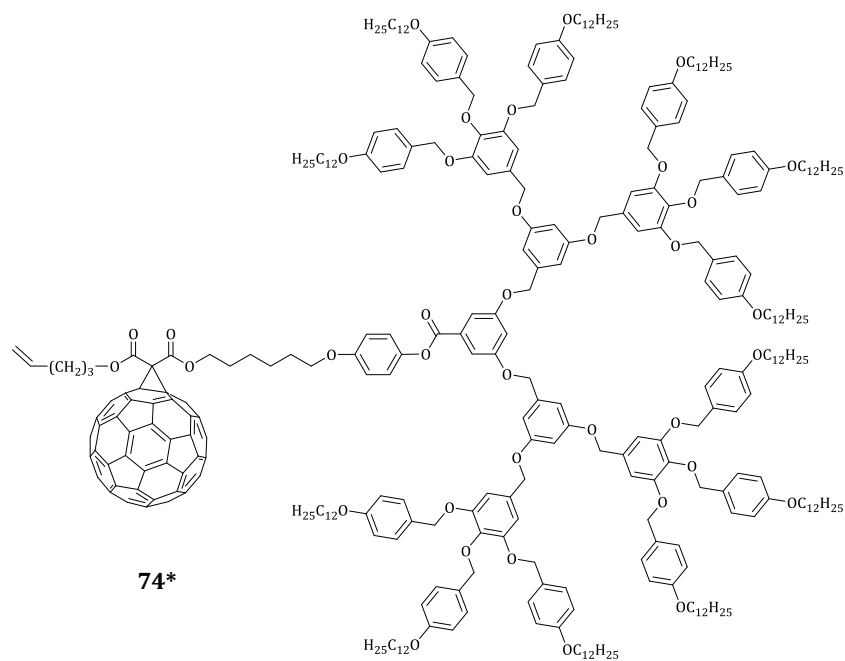


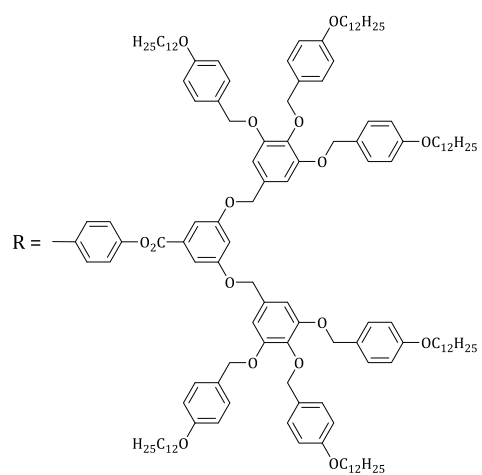
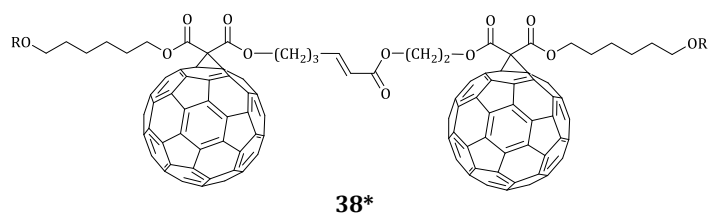
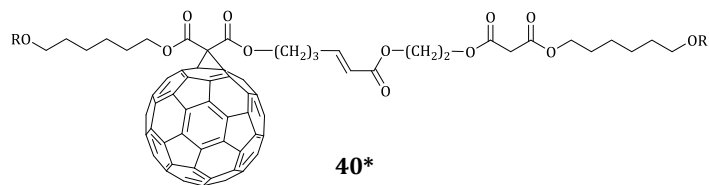
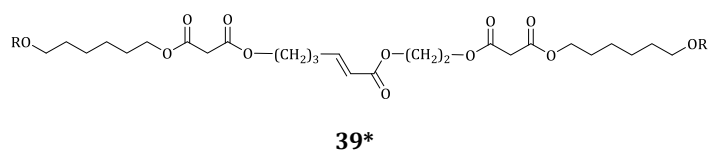
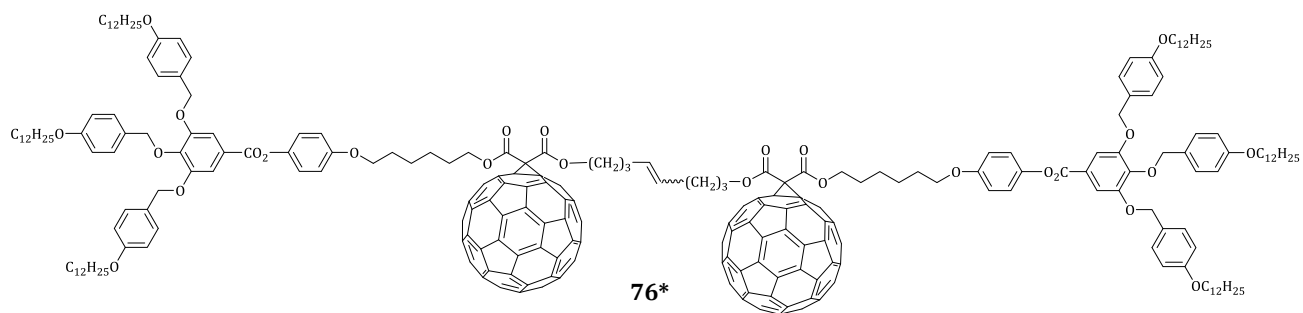
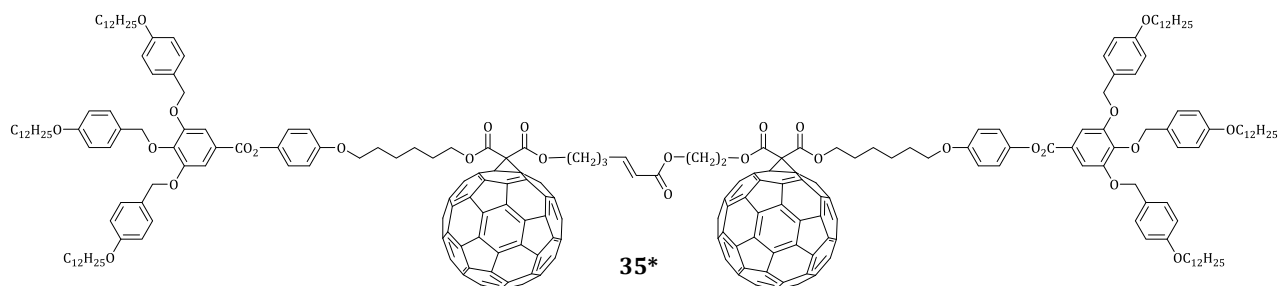
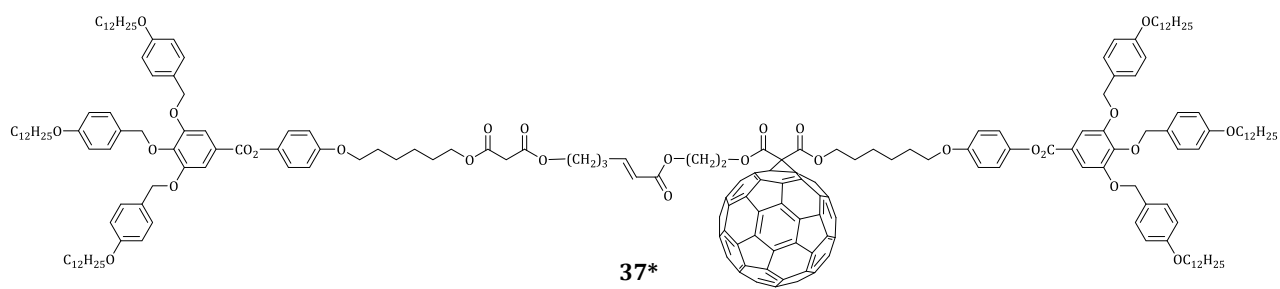
66*

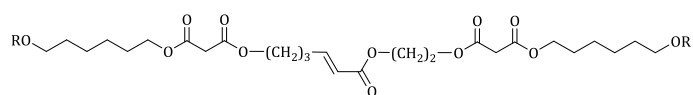
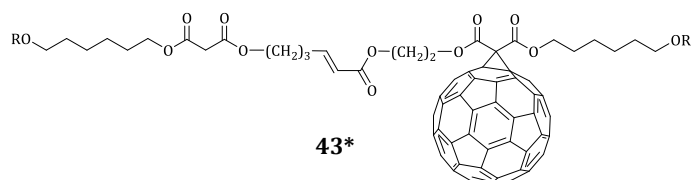
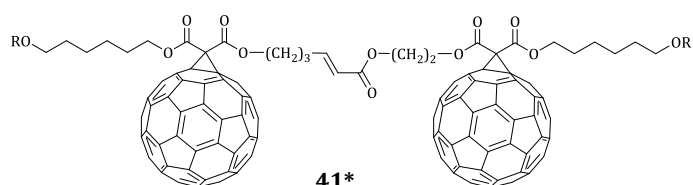
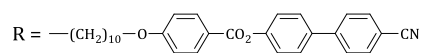
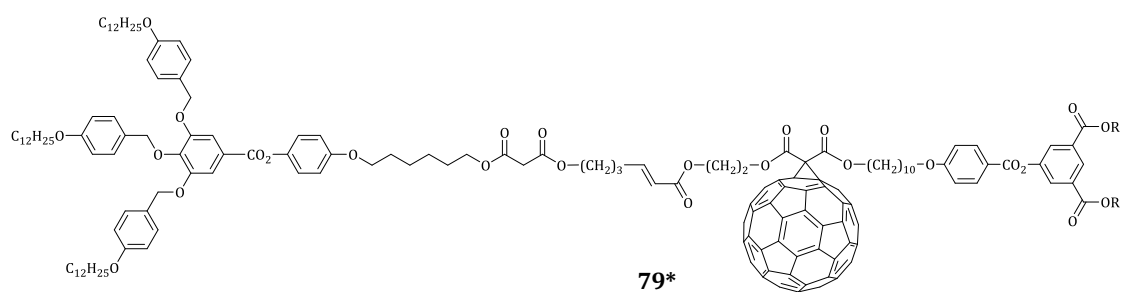
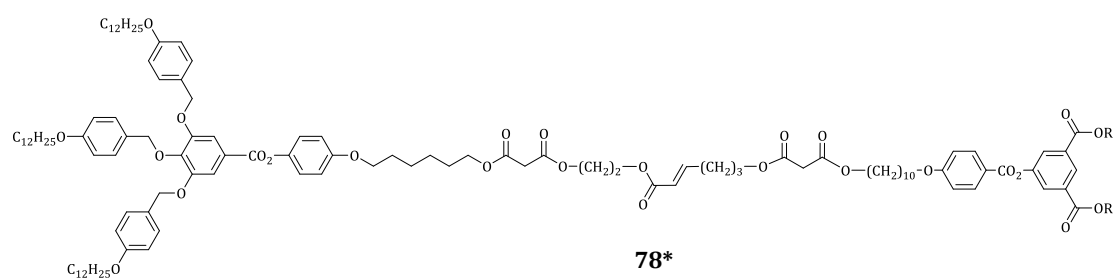
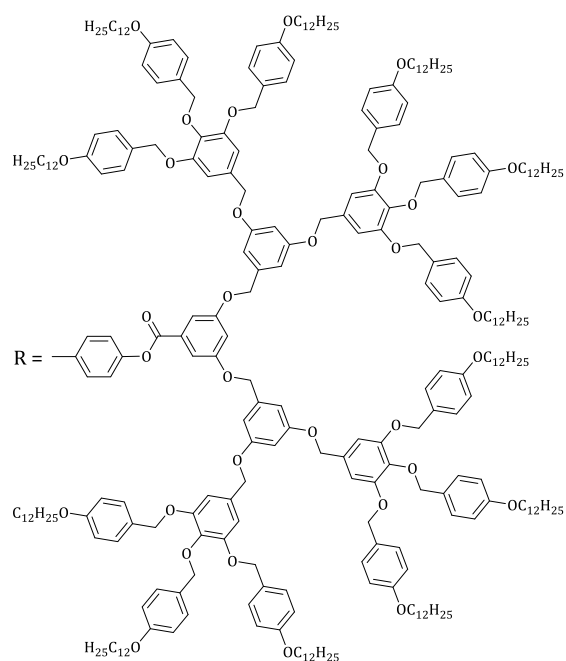


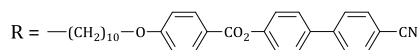
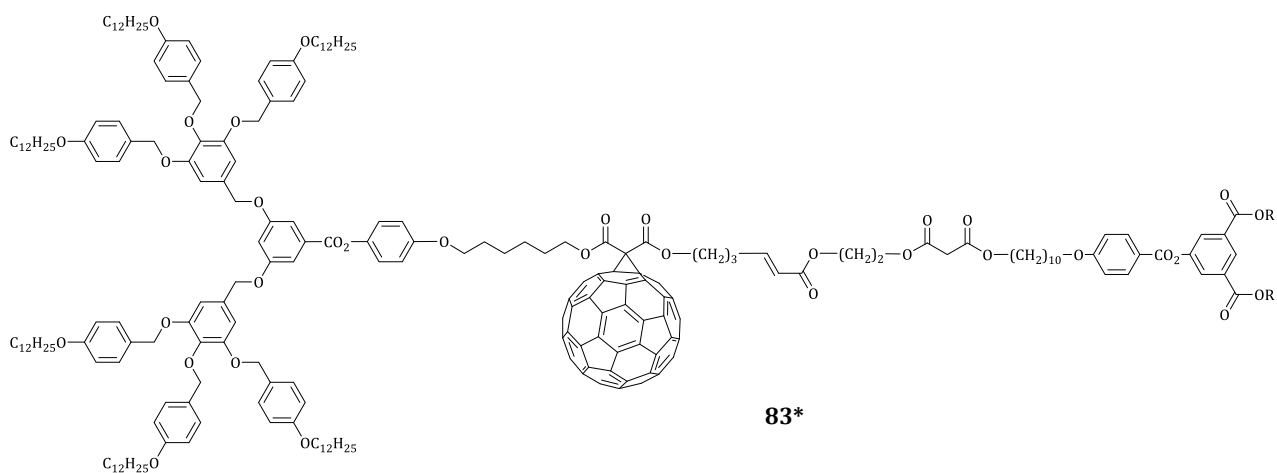
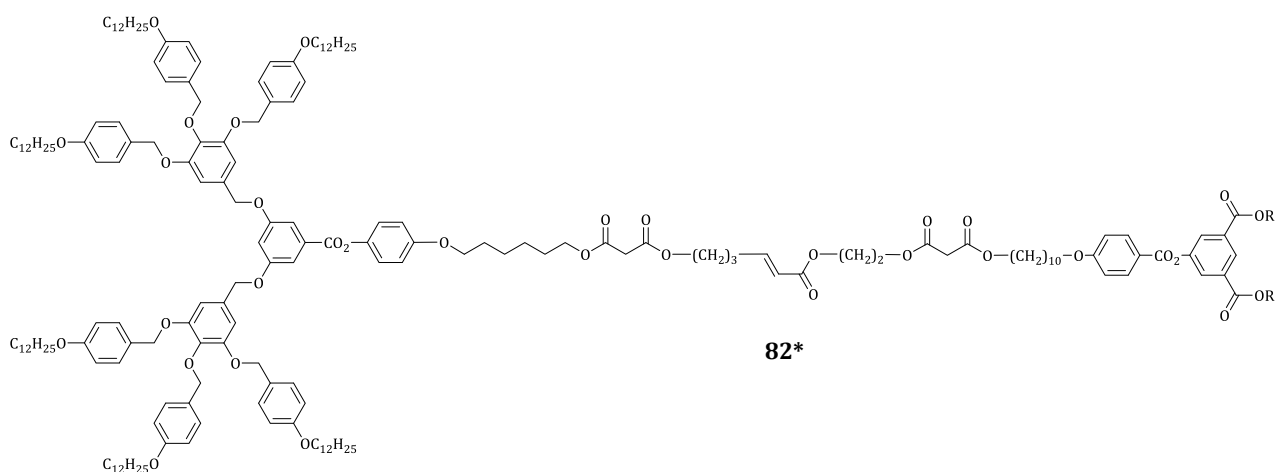
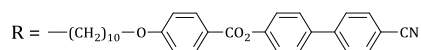
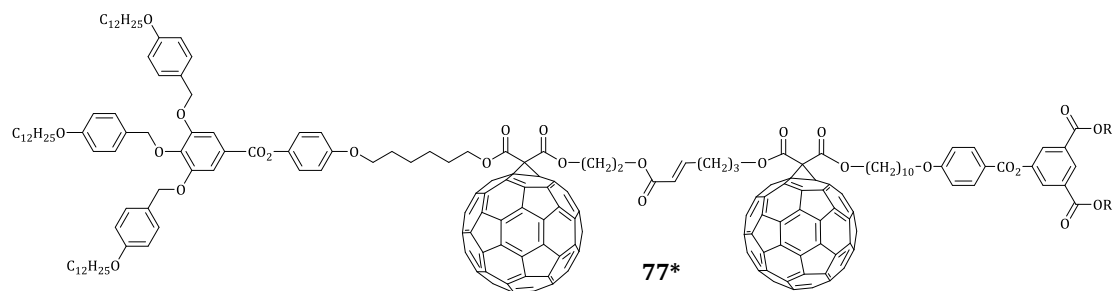
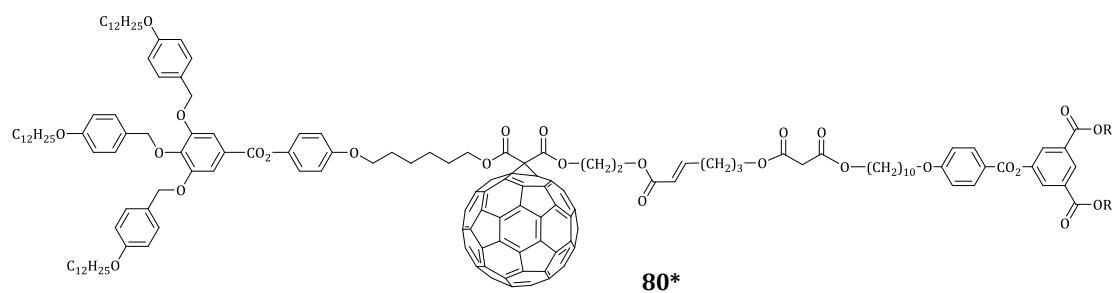
67*

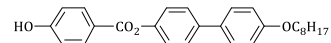
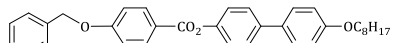
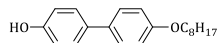
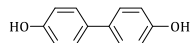
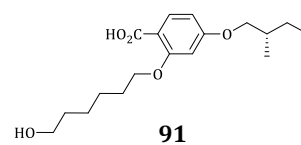
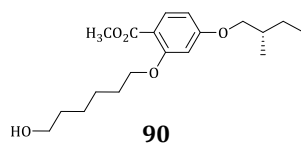
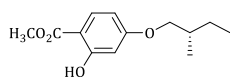
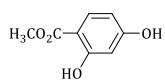
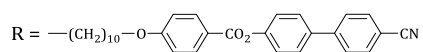
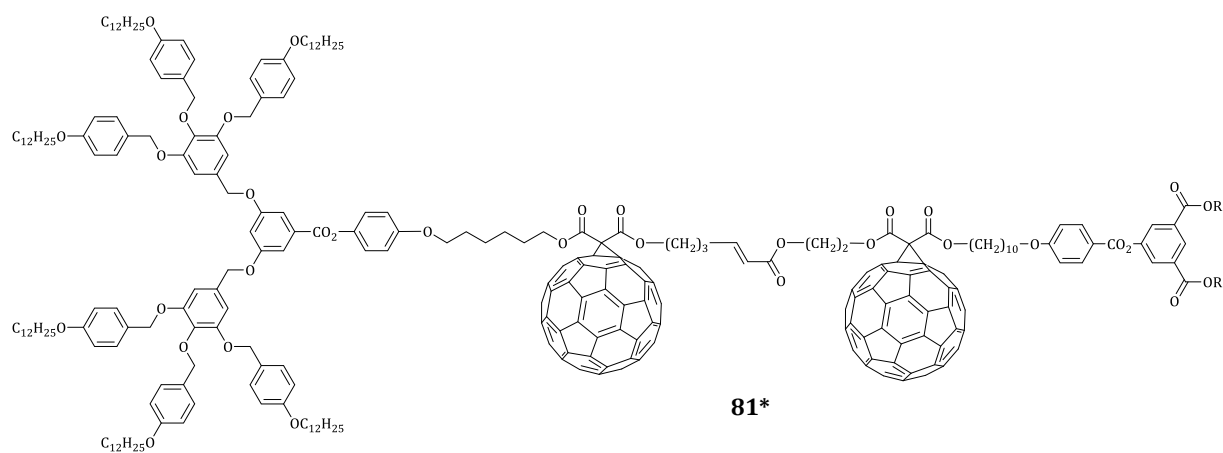
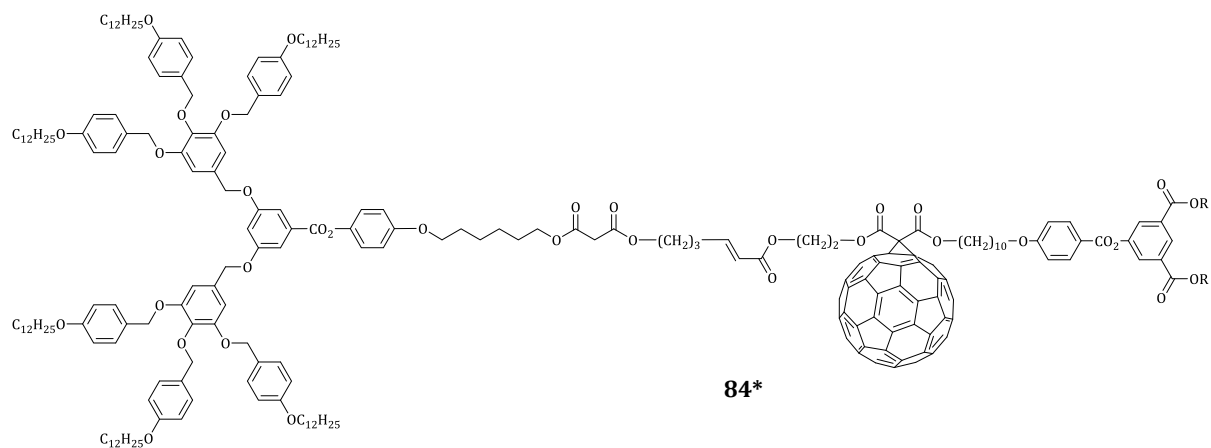


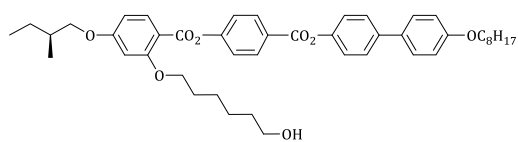




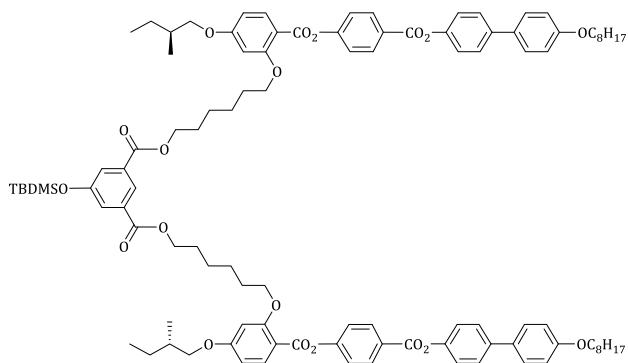
**42*****43*****41***



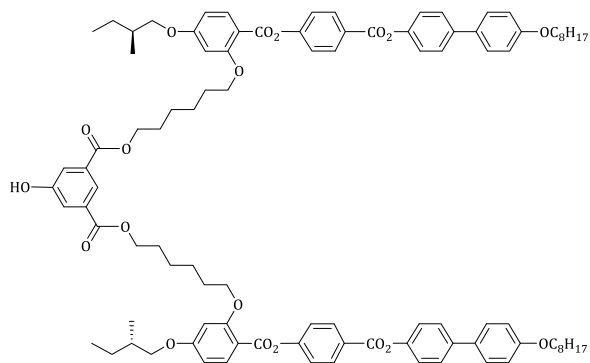




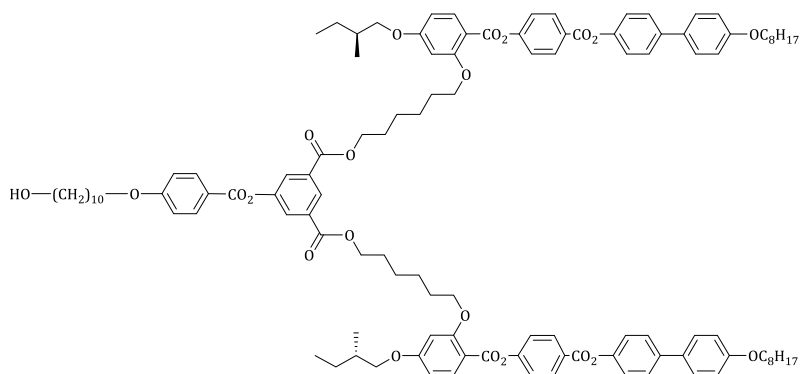
96



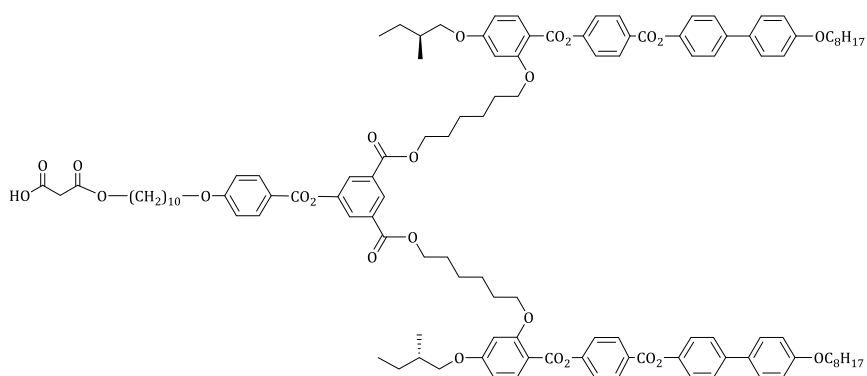
97



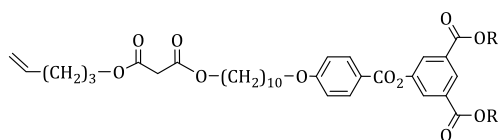
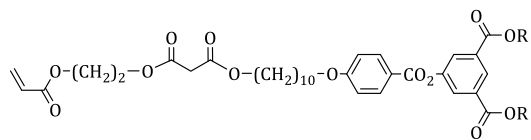
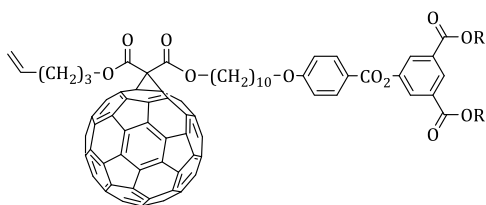
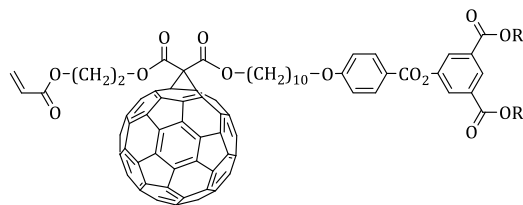
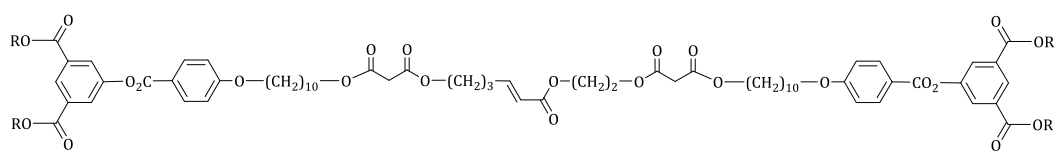
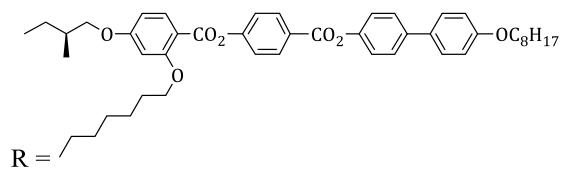
98



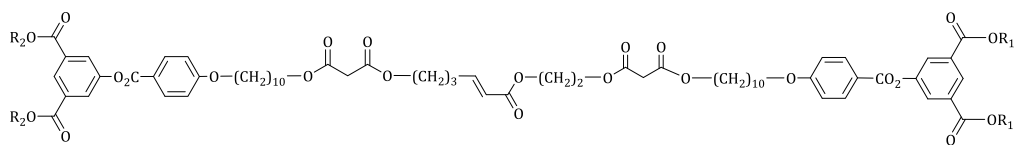
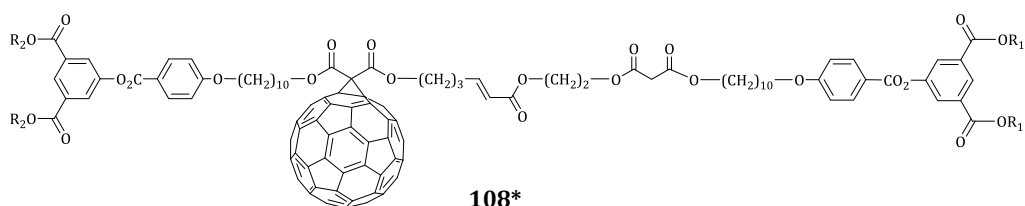
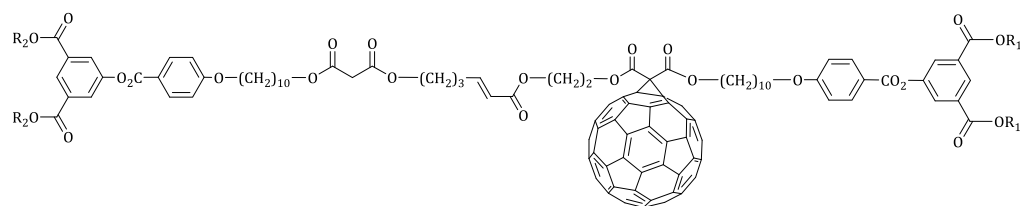
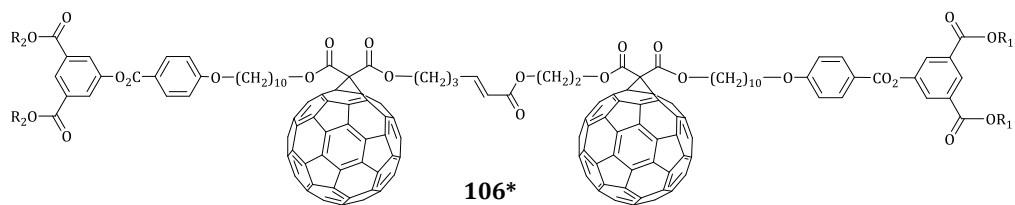
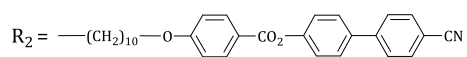
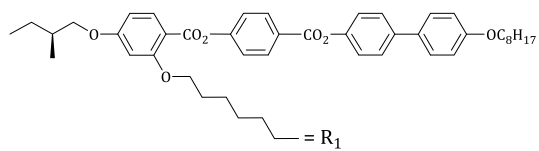
99



100

**101*****102*****103*****104*****86*****87***



**107*****108*****109*****106***



Le fil conducteur de cette thèse, a été la conception de bisfullérodendrimères présentant des propriétés liquides-cristallines. En effet, les fullérodendrimères liquides-cristallins sont des sujets d'études très intéressants. En associant le [60]fullerène (C_{60}) avec l'organisation des cristaux-liquides, les possibilités et applications dans le domaine des matériaux supramoléculaires auto-assemblés sont innombrables. Actuellement, les fullérodendrimères mésomorphes ne possèdent qu'une seule unité C_{60} . En cause, la difficulté à incorporer cette sphère isotrope dans les organisations supramoléculaires. Si cette difficulté pouvait être surmontée, il serait intéressant de voir les modifications que la densité en C_{60} entrainerait sur la structure des mésophases.

Nous nous sommes donc intéressés à la synthèse et l'étude de bisfullerènes, comme première avancée vers des composés liquides-cristallins riche en C_{60} . Les propriétés mésomorphes des différents bisfullerènes obtenus ont été systématiquement étudiées mais également comparées avec des composés analogues possédant un seul C_{60} ou n'en possédant pas. Le but de ces comparaisons a été de montrer l'influence du nombre de C_{60} sur l'organisation supramoléculaire. La réaction de métathèse croisée d'oléfines a été sélectionnée comme étape clé de la synthèse, permettant, à partir de quatre oléfines, d'obtenir quatre composés finaux : le bisfullerène, deux monofullerènes et le bismalonate.

Pour promouvoir les propriété liquides-cristallines, plusieurs dendrimères ont été utilisés : des dendrimères poly(arylesters) fonctionnalisés par des groupements cyanobiphényles, des dendrimères poly(benzyléthers) et des dendrimères nématiques chiraux. Chaque chapitre correspond aux synthèses relatives à une famille de dendrimère. De plus, deux chapitres correspondent à la synthèse de composés *Janus*. L'utilisation de différents dendrimères, promoteurs de mésophases aussi diverses que des phases lamellaires, colonnaires ou encore chirales, ont permis de mieux comprendre l'effet du C_{60} au sein de diverses organisations supramoléculaires.
