

Pauline PIEPER

Chimiste diplômée de l'Université de Strasbourg, France



Institut de chimie

Conception, synthèse et étude de *tris*-fullérodendrimères et rotaxanes liquides-cristallins

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

Membres du jury :

Prof. Robert Deschenaux

Directeur de thèse, Université de Neuchâtel

Prof. Bruno Therrien

Rapporteur interne, Université de Neuchâtel

Prof. Jean-François Nierengarten

Rapporteur externe, Université de Strasbourg

Soutenue le 20 juin 2017

IMPRIMATUR POUR THESE DE DOCTORAT

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

Madame Pauline PIEPER

Titre:

**“Conception, synthèse et étude de
tris-fullérodendrimères et
rotaxanes liquides-cristallins”**

sur le rapport des membres du jury composé comme suit:

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

Neuchâtel, le 22 juin 2017

Le Doyen, Prof. R. Bshary



Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université de Neuchâtel sous la direction du Professeur Robert Deschenaux. Je tiens tout particulièrement à le remercier, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler au sein de son groupe de recherche, sur un projet très stimulant et présentant un réel défi. Je le remercie pour la confiance et la liberté d'action qu'il m'a accordées durant ces quatre années. Enfin je tiens à le remercier pour sa disponibilité, son écoute et pour nos discussions en chimie et sur mon avenir professionnel.

J'adresse mes sincères remerciements aux Profs. Jean-François Nierengarten et Bruno Therrien pour avoir accepté d'être membres de mon jury de thèse. Je les remercie du temps qu'ils ont consacré à la lecture du manuscrit, des corrections et des commentaires dont ils ont fait part lors de mon examen de thèse.

Je remercie le personnel de l'institut de Chimie dont Mme Tissot et Mme Auclair pour leurs gentillesse et leurs grandes efficacités dans toutes les démarches administratives. Je remercie en particulier le Prof. Reinhard Neier pour les discussions en chimie, les conférences et tous les bons conseils qu'il m'a donné. Je remercie également le service analytique (NPAC) : Dr. Armelle Vallat-Michel (spectrométrie de masse) et le Dr. Sylvain Sutour (spectroscopie RMN); Merci à madame Bazzoni pour son aide précieuse dans la préparation des travaux pratiques.

Je souhaite remercier le laboratoire de Chimie des Matériaux Moléculaire de l'Université de Strasbourg, tout particulièrement le Prof. Nierengarten de m'avoir accueilli comme stagiaire mais également le Dr. Iwona Nierengarten pour son expérience dans la synthèse des rotaxanes et pour sa gentillesse; et un grand merci au Dr. Michel Holler, Franck et Éric.

Je remercie le Dr. Bertrand Donnio de l'institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg ainsi que le Prof. Joaquín Barberá de l'Université de Zaragoza pour les mesures de diffraction des rayons X réalisées sur les composés du *tris*-fullerène (projet n°1) et du rotaxane (projet n° 2).

J'adresse mes remerciements à mes collègues de labo: Yovana, Le Anh, Tung, Steeve, Virginie, Yassine, Cristina, Giau et Sebastiano. Je les remercie pour leur amitié et les bons moments passés en leur compagnie.

Je remercie également tous les doctorants de l'institut de chimie dont j'ai fait la connaissance. Mais également aux trois apprentis qui m'ont aidé dans mon travail: Csilla, Sebastien et Tracy.

Je remercie Monique pour sa joie de vivre, son grain de folie et sa bonne humeur continuelle durant ces quatre années.

Un grand merci à ma famille pour son soutien et pour m'avoir encouragé à suivre cette voie en particulier mes parents Régine et Jean-Marc, sans qui rien de tout cela n'aurait été possible. Je remercie mon frère Mathieu, Gaëlle, mes grands-parents, Laurence, Salva, Laura, Emilie, Patrick, Nathalie, Jordan, Françoise et Christian. Enfin je remercie Damien, ma moitié, pour son soutien sans faille, sa patience et son expérience.

Finalement je remercie l'Université de Neuchâtel, ce travail de recherche a été soutenu financièrement par l'Etat de Neuchâtel et par le Fond National Suisse de la Recherche Scientifique.

Résumé

Mots clés: [60]fullerène(C_{60}), rotaxane, dendrimères, cristaux liquides, métathèse croisée d'oléfines, chimie click, organisation supramoléculaire.

Ce travail de thèse est basé sur l'utilisation de l'auto-assemblage de dendrimères liquides-cristallins pour créer des architectures supramoléculaires complexes contenant des éléments isotropes tels que les [60]fullerène (C_{60}) ou des rotaxanes. Le but a été d'étudier l'influence de l'incorporation de ces éléments isotropes sur la formation et la stabilité des mésophases mais aussi d'établir une corrélation entre le design moléculaire et l'organisation supramoléculaire adoptée par ces briques élémentaires.

Les matériaux à base de [60]fullerène (C_{60}) ont été utilisés pour le développement de dispositifs optoélectroniques en raison de la capacité du C_{60} à accepter des électrons. Une stratégie de synthèse basée sur une réaction de métathèse croisée d'oléfines, nous a permis de synthétiser des fullérodendrimères pouvant contenir jusqu'à trois unités de C_{60} , tout en conservant les propriétés liquides-cristallines des dendrons de départ. L'étude des propriétés liquides-cristallines d'une famille de composés comprenant des *mono*-, *bis*- et *tris*-fullérodendrimères ainsi que les *tris*-malonates, s'est révélée indispensable pour comprendre le rôle joué par les unités de [60]fullerène sur la formation, la structure et la stabilité des mésophases. Cette approche s'est révélée très fructueuse et les résultats obtenus sont très encourageant pour envisager la préparation de systèmes liquides-cristallins encore plus riche en C_{60} qui représenteraient des candidats prometteurs pour le développement de dispositifs dans le domaine optoélectronique dans lequel la densité en électrons π et l'organisation moléculaire jouent un rôle essentiel.

Le rotaxane est un système moléculaire capable de se mettre en mouvement de manière contrôlée en réponse à divers stimuli externe comme la lumière, changement de température ou de pH. Il est utilisé dans la conception de machines moléculaires qui miment certains processus biologiques importants comme l'hydrolyse de l'ATP. Combiner ces propriétés avec l'auto-assemblage des dendrimères liquides-cristallins permettrait d'amplifier les mouvements moléculaires des rotaxanes de l'échelle du nanomètre au micromètre. Le but étant de développer des systèmes tels que des commutateurs moléculaires ou des machines moléculaires organisés. Nous avons synthétisé et étudié un rotaxane liquide-cristallin contenant un macrocycle de type pillar[5]arène dont quatres dendrons mésomorphes ont été greffés par chimie-click. La position et l'influence de ce macrocycle dans l'état liquide-cristallin aura une importance fondamentale quant à l'organisation des molécules au sein des mésophases.

Pour promouvoir les propriétés liquides-cristallines, deux types de dendrons de première et deuxième générations ont été utilisés: les dendrons poly(arylesters) fonctionnalisés par des groupements cyanobiphényles et les dendrons poly(benzyléthers).

Les résultats obtenus dans ce travail de thèse contribuent à l'avancée des connaissances pour l'organisation d'éléments isotropes au sein de phases liquides-cristallines qui pourraient être utilisés pour l'élaboration de nouveaux matériaux dans le domaine de l'optoélectronique mais aussi pour la formation de nouvelles machines moléculaires organisées.

Abstract

Keys words: fullerene, rotaxane, dendrimers, liquid crystals, cross-metathesis, click chemistry, supramolecular organization.

The aim of this thesis work is to combine self-organizing liquid-crystalline dendrimers with isotropic components, such as C₆₀ and rotaxane to create complexes supramolecular architectures of interests for optoelectronic applications. This work is intended to rationalize the relation between molecular design and liquid-crystalline properties, with emphasis on the influence of isotropic C₆₀ or rotaxane on the mesophase stability.

[60]fullerene(C₆₀)-based materials have great potential for optoelectronic applications because of its electron accepting ability. Thus, incorporation of three C₆₀ units within a liquid-crystalline dendrimer would give access to highly organized supramolecular structures with high content of C₆₀. A straightforward synthetic approach has been developed based on olefins cross-metathesis reaction to synthesize *tris*-fullerodendrimers which retains the liquid-crystalline properties of the mesogenic subunit. The modular synthetic pathway provides easy access to three other analogues, namely *tris*-malonate, *mono*- and *bis*-fullerodendrimers which are essential to understanding the role played by [60]fullerene units on the formation, structure and stability of the mesophases. These promising results confirms the validity of this approach and will open the road to the elaboration of C₆₀-rich liquid-crystalline materials that could be of interest in the field of optoelectronic devices.

The rotaxane is a molecular system capable of moving in a controlled manner in response to various external stimuli such as light, temperature change or pH. The rotaxane can be used in the design of molecular machines that mimic important biological processes such as hydrolysis of ATP. Combining rotaxane with the self-assembling ability of liquid-crystalline dendrimers may enable molecular motions of rotaxanes to be amplified from the nano to the microscale which can be applied to develop molecular switches or organized molecular shuttles. Liquid-crystalline rotaxane containing pillar[5]arene macrocycle have been synthesized using click chemistry. The influence of the pillar[5]arene unit on the supramolecular organization in the liquid-crystalline state has been studied.

To promote liquid-crystalline properties, various dendrons were used, including poly(arylester) dendrons functionalized with cyanobiphenyl groups and poly(benzylether) dendrons.

The results obtained will contribute to the progress of knowledge in the field of liquid-crystalline materials that could be applied to the elaboration of optoelectronic devices or molecular machines.

« When I started doing chemistry, I did it the way I fished - for the excitement, the discovery, the adventure, for going after the most elusive catch imaginable in uncharted seas » — Karl Barry Sharpless

Table des matières

I.	Introduction générale.....	1
I.1.	Les cristaux liquides	2
I.1.1.	Définitions et classification des cristaux liquides.....	2
I.1.2.	Méthodes d'analyses des cristaux liquides	3
I.2.	Les dendrimères liquides-cristallins	4
I.2.1.	Dendrimères — méthodes de synthèses	4
I.2.2.	Evolution des dendrimères: dendrimères hyperbranchés	6
I.2.3.	Dendrimères liquides-cristallins (LC).....	6
I.3.	Conclusion	9
II.	Objectif général.....	10
II.1.	Contrôle de l'organisation d'éléments isotropes dans les phases liquides-cristallines	12
II.2.	Le choix du design	12
II.3.	Le choix des réactions pour le greffage des dendrimères mésomorphes	13
II.4.	Approches rétrosynthétiques	13
III.	Projet n°1 : tris-fullérodendrimères liquides-cristallins	16
III.1.	Le [60]fullerène C ₆₀	18
III.1.1.	Généralités: découvertes et propriétés	18
III.1.2.	Fonctionnalisation du [60]fullerène	18
III.1.3.	Applications du fullerène: les fullerènes dans les cellules photovoltaïques	21
III.1.4.	Fullerènes liquides-cristallins	22
III.2.	La métathèse croisée d'oléfines	29
III.2.1.	Généralités.....	29
III.2.2.	Etudes mécanistiques	30
III.2.3.	Les catalyseurs de la métathèse d'oléfines.....	34
III.2.4.	La réaction de métathèse croisée d'oléfines	38
III.2.5.	Applications de la métathèse croisée d'oléfines	41
III.3.	Les objectifs	44
III.4.	Synthèse des tris-fullerènes liquides-cristallins: dendrimères poly(arylesters)	46
III.4.1.	Synthèse des dendrimères poly(arylesters)	47
III.4.2.	Synthèse des <i>tris</i> -fullérodendrimères et de leurs analogues par métathèse croisée d'oléfines	51
III.4.3.	Synthèse du <i>tris</i> -fullérodendrimères par réaction de cyclopropanation de Bingel	52
III.5.	Caractérisations et propriétés mésomorphes	53
III.5.1.	Caractérisation par RMN	53
III.5.2.	Analyses UV-Visible et GPC	56

III.5.3 Propriétés mésomorphes	58
III.5.4. Diffraction des rayons X	63
III.5.5. Conclusion.....	65
III.6. Synthèse de tris-fullerènes liquides-cristallins: dendrimères poly(benzyléthers).....	66
III.6.1. Synthèse des dendrimères poly(benzylethers)	67
III.6.2. Synthèse des <i>tris</i> -fullérodendrimères et de leurs analogues par métathèse croisée d'oléfines	70
III.7. Caractérisations et propriétés mésomorphes	71
III.7.1. Caractérisation par RMN	71
III.7.2. Analyses des spectres UV-Visible et GPC	72
III.7.3. Propriétés mésomorphes	74
III.7.4. Conclusion	77
III.8. Conclusion projet n°1	78
III.9. Partie expérimentale projet n°1	80
 IV. Projet n°2 : Rotaxanes liquides-cristallins	110
IV.1. La topologie moléculaire	112
IV.1.1. Définitions	112
IV.1.2. Les caténanes	112
IV.1.3. Les rotaxanes	113
IV.2. Les machines moléculaires	115
IV.2.1. Les « navettes moléculaires »	115
IV.2.2. Exemples de « moteurs et muscles moléculaires »	117
IV.3. [2]Rotaxane formé à partir de pillar[5]arène	118
IV.3.1. Synthèses dirigées pour former un rotaxane	118
IV.3.2. Le pillar[5]arène: caractéristiques, synthèses, applications	120
IV.3.3. Exemples de rotaxanes liquides-cristallins	124
IV.4. La chimie-click : cycloaddition 1,3-dipolaire azoture-alcyne catalysée par le cuivre (I) (CuAAC).....	125
IV.4.1. Généralités	125
IV.4.2. Etude mécanistique	126
IV.4.3. Réactions secondaires de la CuAAC	127
IV.4.4. Les systèmes catalytiques	128
IV.4.5. Effets des ligands sur la réaction de CuAAC	130
IV.4.6. Sécurité de manipulation : les azotures	130
IV.4.7. Applications de la réaction CuAAC: rotaxanes et matériaux liquides-cristallins	131
IV.5. Les objectifs.....	134
IV.6. Synthèse de [2]rotaxanes liquides-cristallins	136
IV.6.1. Stratégie de synthèse du [2]rotaxane et de l'axe	137

IV.6.2. Synthèse du stoppeur aminé	138
IV.6.3. Synthèse du pillar[5]arène et du [2]rotaxane	139
IV.6.4. Synthèse du mésogène cyanobiphényle et des dendrimères de première et seconde générations poly(arylestere)s azotures	141
IV.6.5. Synthèse des [2]rotaxanes et des tiges mésomorphes <i>via</i> la réaction de CuAAC	142
IV.7. Caractérisations et propriétés mésomorphes	145
IV.7.1. Caractérisation par RMN	145
IV.7.2. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge (IR) et chromatographie sur gel perméable (GPC).....	150
IV.7.3. Propriétés mésomorphes	151
IV.8. Conclusion projet n°2	157
IV.9. Partie expérimentale projet n°2	160
V. Conclusion et perspectives générales	172
VI. Annexes	180

I. Introduction générale

I. 1. Les cristaux liquides

I.1.1. Définition et classification des cristaux liquides

Par définition, un cristal liquide¹ est une molécule qui présente des phases fluides intermédiaires entre la phase cristalline ordonnée et le liquide isotrope. Les mésophases², ou phases liquides-cristallines, possèdent un ordre orientationnel et divers degrés d'ordre positionnel et se caractérisent par des propriétés physiques anisotropes.

On distingue 3 groupes de cristaux liquides:

- Les cristaux liquides *thermotropes*: l'apparition de mésophases est provoquée par un changement de température.
- Les cristaux liquides *lyotropes*: les mésophases se forment en présence d'un solvant et s'organisent en fonction de la température et de la concentration.
- Les cristaux liquides *amphotropes*³: les deux processus sont cumulés.

Les composés mésomorphes obtenus dans ce travail de thèse sont des cristaux liquides *thermotropes*. Cette classe de cristaux liquides est divisée en plusieurs phases. Nous nous intéresserons particulièrement aux phases nématiques (N), smectiques (Sm) et colonnaires (Col).

- La phase nématique (N):

La phase nématique (N) est le système mésomorphe le moins ordonné. Les molécules peuvent avoir soit une forme calamitique, soit discotique et ont tendance à s'aligner parallèlement les unes par rapport aux autres mais ne possèdent pas de corrélation positionnelle entre elles (fig.1a). Lors de l'observation au microscope à lumière polarisée, on constatera la formation de zones homéotropes et de *schlieren* (fig.1b).

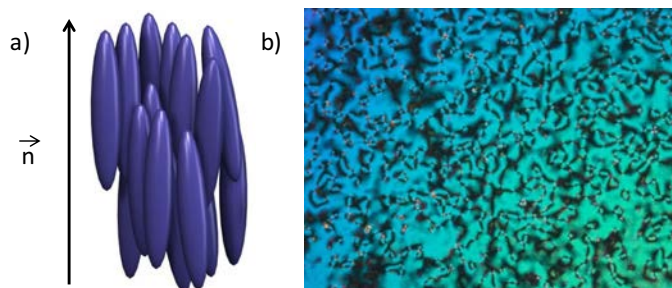


Figure 1. a) Représentation schématisée de l'organisation de molécules calamitiques au sein d'une phase nématique. b) Texture typique d'une phase nématique observée au microscope à lumière polarisée (texture schlieren).

- La phase smectique (Sm):

La phase smectique (Sm)⁴, ou lamellaire, est plus organisée que la phase nématique et possède deux degrés d'ordre: orientationnel et positionnel. Il existe plusieurs types de phases smectiques dont les phases SmA et SmC.

¹ Demus, D.; Goodby, J. W.; Gray, G. W.; Spiess, H. W.; Vill, V. in *Handbook of Liquid Crystals, Vol.2A*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 47-470.

² Friedel, G. The mesomorphic states of matter. *Ann. de Physique* **1992**, 18, 273-474.

³ Fuller, S.; Hopwood, J.; Rahman, A.; Shinde, N.; Tiddy, G. J.; Attard, G. S.; Howell, O.; Sproston, S. Amphitropic liquid crystals. Two lamellar phases in a surfactant containing thermotropic and lyotropic mesogenic groups. *Liq. Cryst.* **1992**, 12, 521-529.

⁴ Lagerwall, J. P. F.; Giesselmann, F. Current topics in smectic liquid crystal research. *ChemPhysChem* **2006**, 7, 20-45

La différence entre les deux phases est définie par la direction du vecteur $\vec{n}$ qui est perpendiculaire aux plans des couches (SmA) (fig.2a) et est incliné d'un angle ω par rapport à la normale aux plans (SmC) (fig.2b). Lors de l'observation au microscope à lumière polarisée, on constatera la formation de zones homéotropes et de coniques focales pour la phase SmA (fig.2c) et de coniques focales et *schlieren* pour la phase SmC (fig.2d).

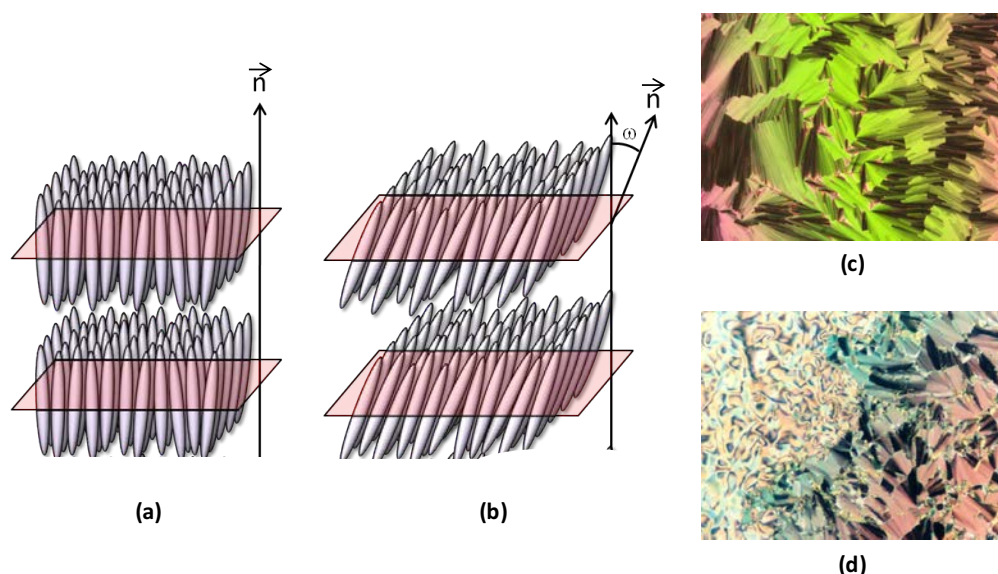


Figure 2. (a) et (b) Représentations schématiques de l'organisation supramoléculaire au sein d'une phase smectique A (a) et smectique C (b). (c) et (d) Observation au microscope à lumière polarisée (POM) d'une phase smectique A (c) caractérisée par des coniques focales et d'une phase smectique C (d) caractérisée par des coniques focales et des zones de texture *schlieren*.

- La phase colonnaire (Col) :

La phase colonnaire⁵ est formée par empilement des molécules en colonnes, qui forment des organisations en structures mésomorphes bidimensionnelles. L'arrangement des colonnes amène à l'apparition de 3 classes d'arrangements moléculaires des phases colonnaires: hexagonale (Col_h), oblique (Col_o) et rectangulaire (Col_r) (fig.3).

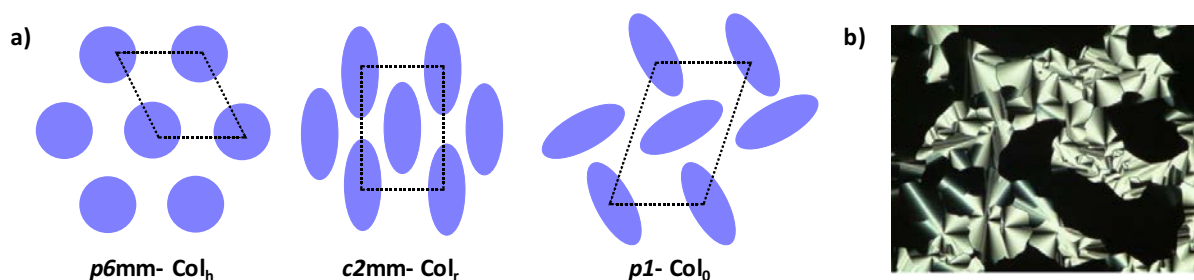


Figure 3. a) Structures des phases colonnaires : hexagonale (Col_h), oblique (Col_o) et rectangulaire (Col_r). b) Observation au microscope à lumière polarisée (POM) d'une phase colonnaire caractérisée par des pseudo-coniques focales et des zones homéotropes⁵.

I.1.2. Méthodes d'analyses des cristaux liquides

⁵ Bushby, R. J. ; Lozman, O. R. Discotic liquid crystals 25 years on. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2002**, 7, 343-354.

Nous avons analysé les propriétés mésomorphes des produits obtenus durant ce travail avec 3 méthodes d'analyses :

- Microscopie optique à lumière polarisée ;
- Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) ;
- Diffraction des rayons-X (XRD): dans le cas de nos composés, les rayons-X ont été réalisés dans les groupes de Donnio (Strasbourg) et de Barberá (Zaragoza).
- *Microscopie optique à lumière polarisée (POM – polarized optical microscopy):*

La première analyse à faire pour vérifier si la molécule cible synthétisée possède des propriétés mésomorphes est l'observation au microscope sous lumière polarisée. Les cristaux liquides possèdent la propriété d'être biréfringents, c'est-à-dire qu'ils possèdent deux indices de diffraction. Ce phénomène, caractéristique d'un cristal liquide, est observé seulement sous une lumière polarisée. On constate que le plan de polarisation tourne en même temps que le vecteur directeur des molécules dans le cristal liquide. On observe une texture optique spécifique à chaque organisation des molécules.

- *Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC – differential scanning calorimetry):*

La DSC a été la deuxième méthode d'analyse utilisée pour étudier les propriétés liquides-cristallines des composés obtenus. Cette méthode permet d'accéder aux paramètres thermodynamiques des molécules, comme les températures et les enthalpies liées aux transitions. La DSC est basée sur la différence d'énergie entre une capsule contenant l'échantillon à mesurer et une autre capsule contenant une référence (dans notre cas de l'indium) en appliquant un programme de températures. Lors du chauffage et du refroidissement, on enregistre un changement d'enthalpie lié à une transition de phase ou un changement de chaleur spécifique de l'échantillon. Le résultat est ensuite visualisé sur un thermogramme où on distingue des pics qui correspondent à des transitions de phases.

- *Diffraction des rayons-X (RX):*

C'est une méthode très importante puisqu'elle permet d'avoir un aperçu de l'organisation des molécules au sein de la mésophase. Le fait que l'ordre de grandeur de la longueur d'onde des rayons-X soit celui des distances inter-atomiques dans les cristaux liquides permet d'utiliser la diffraction de rayons-X sur ces matériaux pour connaître leur structure supramoléculaire. Le cristal est exposé à un faisceau de rayons-X et on obtient un diffractogramme qui est, en général, constitué d'une série de réflexions étroites et d'une bande diffuse. Nos composés ont été analysés avec la technique de diffraction des rayons-X à petits angles (SAXS – *Small-Angle X-Ray Scattering*) qui permet de déterminer la dimension et la forme des structures moléculaires ayant quelques nanomètres de diamètre (1 à 150 nm).

I. 2. Les dendrimères liquides-cristallins

I.2.1. Dendrimères — méthodes de synthèses

Les dendrimères⁶ sont des molécules hyperbranchées construites autour d'un cœur central sur lequel est attaché des branches dendritiques de générations variables. Les dendrimères se comportent comme des polymères monodisperses et sont des systèmes bien définis structuralement par leur symétrie, la haute régularité de leurs

⁶ Fréchet, J. M. J.; Tomalia, D. A. in *Dendrimers and other dendritic polymers*, John Wiley, Chichester, **2001**.

branches et leurs caractères multifonctionnels⁷. Cependant, la croissance des dendrimères peut être limitée par des phénomènes de gênes stériques décrits théoriquement par de Gennes⁸ (fig.4).

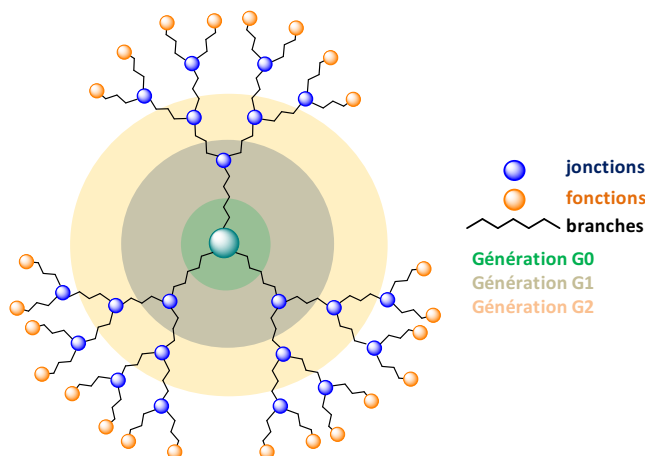


Figure 4. Structure d'un dendrimère.

Les dendrimères sont synthétisés par des méthodes classiques de chimie de synthèse basées sur un processus itératif d'activation et de couplage. Il existe deux méthodes pour synthétiser des dendrimères, la synthèse convergente et divergente :

- *La synthèse divergente*: Tomalia⁹ et Newkome¹⁰ ont développé cette méthode qui consiste à construire le dendrimère de façon croissante et progressive à partir du cœur vers la périphérie. Les principaux avantages de cette synthèse sont: un nombre limité d'étapes et une augmentation rapide du nombre de générations. Le défaut principal de cette méthode se produit lors de la montée en génération où il reste des groupements fonctionnels libres qui n'ont pas réagi, donnant un mélange de molécules incomplètes et difficiles à purifier.
- *La synthèse convergente* : consiste à rattacher des fragments dendritiques appelés dendrons au cœur multifonctionnel. Cette synthèse évolue de la périphérie vers le cœur. Cette méthode fut proposée par Hawker et Fréchet¹¹ pour résoudre les inconvénients de la synthèse divergente. En effet, en engendrant un faible nombre de sites réactifs mis en jeu à chaque étape, cette méthode limite les réactions secondaires et les dendrimères synthétisés sont de plus grande pureté. Cependant, comme le nombre de fonctions activées diminue, la synthèse ne conduit pas à des dendrimères de très hautes générations.
- *Méthodes alternatives*: les deux méthodes présentées ci-dessus sont souvent combinées entre elles pour obtenir des dendrimères monodisperses de hauts poids moléculaires avec de bons rendements. D'autres techniques visant à améliorer la synthèse des dendrimères sont apparues, comme celle proposé par Wooley, Hawker et Fréchet¹².

⁷ Grayson, S. M.; Fréchet, J. M. J. Synthesis and surface functionalization of aliphatic polyether dendrons. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10335-10344.

⁸ De Gennes, P. G.; Hervet, H. Statistics of "starburst" polymers. *J. Phys. Lett.* **1983**, *44*, 351-360.

⁹ Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. A new class of polymers: starburst-dendritic macromolecules. *Polymer J.* **1985**, *17*, 117-132.

¹⁰ Newkome, G. R.; Zhongqi, Y.; Baker, G. R.; Gupta, V. K. Cascade molecules: a new approach to micelles. A [27]-Arborol. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2003-2004. Newkome, G. R.; Shreiner, C. Dendrimers derived from 1 to 3 branching motifs. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6338-6442.

¹¹ Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638-7647.

¹² Wooley, K. L.; Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. Hyperbranched macromolecules via a novel double-stage convergent growth approach. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4252-4261. Wooley, K. L.; Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. A "branched-monomer approach" for the rapid synthesis of dendrimers. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 82-85.

I.2.2. Evolution des dendrimères: dendrimères hyperbranchés

Depuis quelques années, un nombre important de publications est apparu dans la littérature concernant les pseudo-dendrimères hyperbranchés¹³. Ces molécules sont construites par combinaison entre un dendrimère et un polymère hyperbranché. L'intérêt est d'obtenir un composé hautement ramifié, avec un grand nombre de groupements fonctionnels, par une synthèse en un nombre réduit d'étapes. La post-modification de polymères hyperbranchés conduisant à des pseudo-dendrimères a été réalisée pour la première fois par Frey et al.¹⁴ pour la synthèse de poly-carbosilanes. Récemment, des pseudo-dendrimères à générations multiples ont été préparés à partir de polyesters aliphatiques aromatiques hyperbranchés en utilisant une post-modification par une approche dendritique divergente¹⁵. En 2015, Lederer et al. ont publié une étude dans laquelle ils comparent les dendrimères et les dendrimères hyperbranchés¹⁶. Ils observent que des pseudo-dendrimères de générations G_2 à G_4 ont les mêmes propriétés que des dendrimères classiques de hautes générations (G_5 - G_8). Avec leur structure hautement fonctionnalisée et compacte, les pseudo-dendrimères pourraient être une alternative intéressante aux dendrimères dans les applications où les générations supérieures sont impliquées (fig.5).

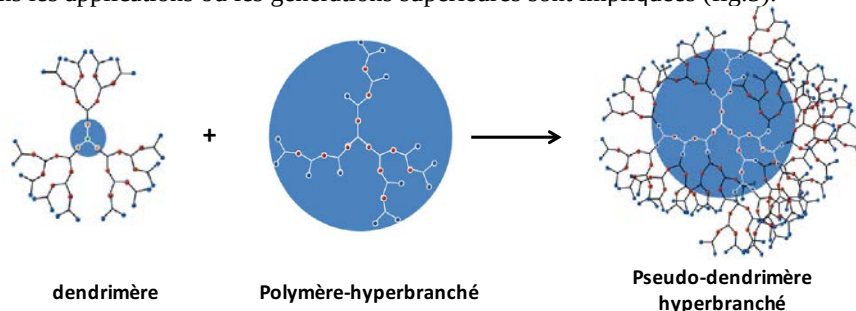


Figure 5. Schéma général de formation d'un pseudo-dendrimère hyperbranché¹⁶.

Les dendrimères, grâce à la variabilité de leurs architectures et le nombre de groupements fonctionnels à leurs périphéries, peuvent présenter des propriétés électrochimiques¹⁷, photochimiques¹⁸, et des applications allant du domaine médical (délivrance de médicaments, transfection de gènes)¹⁹ aux sciences des matériaux et, plus particulièrement, à la réalisation de cristaux liquides.

I.2.3. Dendrimères liquides-cristallins

Les dendrimères sont d'excellents candidats pour réaliser des cristaux liquides (CL) dont les propriétés « sur-mesure » serviraient pour des applications en sciences des matériaux (catalyseurs efficaces en raison de la forte concentration des sites actifs; molécules électro-actives ou encore servir d'antennes moléculaires)^{20a}. L'idée de combiner les propriétés d'un cristal liquide avec la structure d'un dendrimère est issue de Kim^{20b} en 1992, avec la synthèse d'un polyamide hyperbranché présentant des propriétés liquides-cristallines lyotropes nématiques. Cependant, le groupe de Percec²¹ est le premier à obtenir un dendrimère mésomorphe thermotrope avec la

¹³ Caminade, A.-M.; Yan, D.; Smith, D. K. Dendrimers and hyperbranched polymers. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3870-3873.

¹⁴ Lach, C.; Frey, H. Enhancing the degree of branching of hyperbranched polymers by postsynthetic modification. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2381-2383.

¹⁵ Lederer, A.; Hartmann, T.; Hartmut, K. Sphere-like fourth generation pseudo-dendrimers with a hyperbranched core. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1440-1444.

¹⁶ Lederer, A.; Burchard, W.; Hartmann, T.; Haataja, J. S.; Houbenov, N.; Janke, A.; Friedel, P.; Schweins, R.; Lindner, P. Dendronized hyperbranched macromolecules: soft matter with a novel type of segmental distribution. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1-7.

¹⁷ Losada, J.; Cuadrado, I.; Moràn, M.; Casado, C. M.; Alonso, B.; Barranco, M. Ferrocenyl silicon-based dendrimers as mediators in amperometric biosensors. *Anal. Chem. Acta* **1997**, *338*, 191-198.

¹⁸ Stewart, G. M.; Fox, M. A. Chromophore-labeled dendrons as light harvesting antennae. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4354-4360.

¹⁹ a) Medina, S. H.; El-Sayed, M. E. H. Dendrimers as carriers for delivery of chemotherapeutic agents. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3141-3157. b) Guillot-Nieckowski, M.; Eisler, S.; Diederich, F. Dendritic vectors for gene transfection. *New. J. Chem.* **2007**, *31*, 1111-1127.

²⁰ a) Donnio, B.; Buathong, S.; Bury, I.; Guillon, D. Liquid crystalline dendrimers. *Chem. Rev. Soc.* **2007**, *36*, 1495-1513. b) Kim, Y. H. Lyotropic liquid crystalline hyperbranched aromatic polyamides. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4947-4948.

²¹ Percec, V.; Kawasumi, M. Synthesis and characterization of a thermotropic nematic liquid crystalline dendrimeric polymer. *Macromolecules* **1992**, *25*, 3843.

synthèse de polyéthers hyperbranchés qui présentent des phases nématiques. Après cette découverte, un grand nombre de publications est apparu avec pour objectifs de synthétiser de nouvelles formes de dendrimères LC. Les propriétés mésomorphes peuvent être contrôlées en fonction des composants dendritiques (cœur, branches), de la position et de la topologie des groupements mésogènes greffés aux dendrimères. Plus précisément, nous nous intéresserons dans cette partie de l'introduction à la formation de dendrimères présentant des phases LC de types nématiques, smectiques et colonnaires.

• Dendrimères présentant des phases nématiques

Les phases nématiques ont été les premières mésophases observées pour des dendrimères mésomorphes. En 2001, Goodby et Mehl²² ont proposé une approche pour obtenir des phases nématiques à partir de dendrimères carbosilazanes avec des mésogènes attachés latéralement (fig.6a). La préférence de l'ordre nématique provient du branchement latéral des mésogènes qui nécessite beaucoup d'espace, ce qui rend la formation lamellaire difficile. Dans le même objectif, Serrano et al.²³ ont synthétisé des dendrimères de type poly(propylène imines) (PPI) contenant deux types de groupements mésogènes attachés latéralement par deux manières différentes au cœur dendritique: « end-on » et « side-on » (fig.6b). Ils constatent la formation de phases nématiques pour tous les composés de la série 2, et dans le cas de la série 1, seuls les composés ayant des chaînes latérales contenant 2, 4, 5 carbones présentent des phases nématiques.

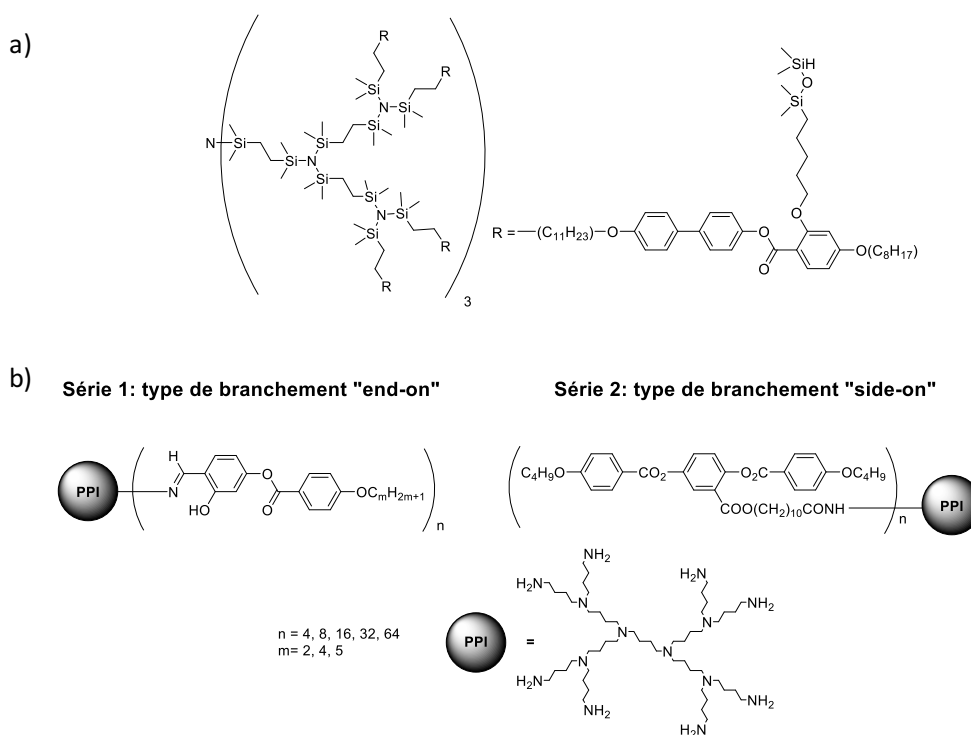


Figure 6. a) Dendrimères nématiques carbosilazanes²². b) Dendrimères de type PPI avec un attachement de type « end-on » (série 1) et « side-on » (série 2) du mésogène au cœur dendritique²³.

• Dendrimères présentant des phases smectiques

²² Elsässer, R.; Mehl, G. H.; Goodby, J. W.; Veith, M. Nematic dendrimers based on carbosilazane cores. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2688-26903.

²³ Pastor, L.; Barberá, J.; McKenna, M.; Marcos, M.; Martín-Rapún, R.; Serrano, J. L.; Luckhurst, G. R.; Mainal, A. End-on and side-on nematic liquid crystal dendrimers. *Macromolecules* **2004**, *37*, 9386-9394.

En 1995, Percec et al.²⁴ publièrent une série de dendrimères mésomorphes, appelés *willow-like*, qui présente pour la première fois des phases nématiques et smectiques. Il faudra attendre les travaux de Meijer²⁵ en 1998 pour avoir un modèle moléculaire qui explique l'organisation lamellaire des dendrimères. En fonctionnalisant des dendrimères poly(propylène imines) par des mésogènes pentyloxy- et decyloxy-cyanobiphényles, ils observèrent des phases smectiques jusqu'à la 5^{ème} génération. La formation de ces phases est expliquée par des interactions entre les groupes mésogènes rigides qui induisent une déformation du cœur dendritique flexible.

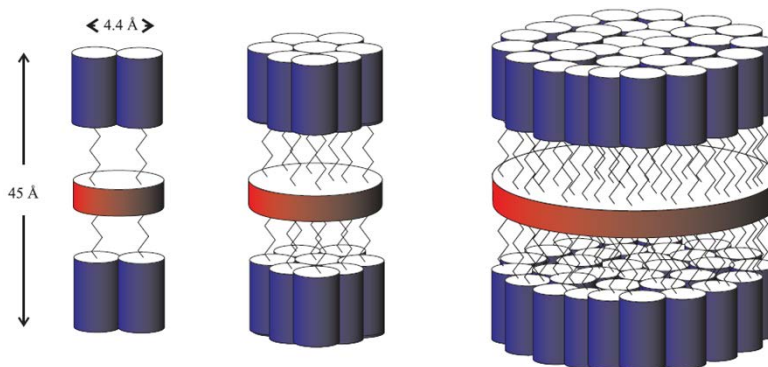


Figure 7. Modèle d'organisation dans la phase SmA pour les générations 1, 3 et 5 du dendrimère PPI²⁵.

La figure 7 montre que les mésogènes se placent perpendiculairement au plan des couches de part et d'autre du cœur dendritique et le cœur se déforme au fur et à mesure que la génération augmente. D'autres travaux montrent que la formation de phases lamellaires, qui explique l'ordre smectique, peut dépendre de la taille du dendrimère et de la longueur des branches, influençant ainsi les interactions entre le cœur et les groupements périphériques.

- **Dendrimères présentant des phases colonnaires**

Les dendrimères du type poly(propylène imines) enrichis par des mésogènes 3,4-(decyloxy)benzoyle sont connus pour être parmi les premiers dendrimères affichant des phases colonnaires²⁶. Cependant, la perte du mésomorphisme est constatée lors de la montée en génération du dendrimère (à partir de la 5^{ème} génération) dû à une incapacité à maintenir un arrangement cylindrique pour les hautes générations. Meijer²⁷ et Moore²⁸ ont constaté, indépendamment, que des dendrimères ayant une forme de disques seraient des candidats parfaits pour obtenir des phases colonnaires. Ils ont développé une classe de dendrimères basée sur des squelettes aromatiques stilbénoides et tolanoïdes afin d'obtenir uniquement des organisations colonnaires (fig. 8). Ces systèmes tendent à se déformer lorsque la génération augmente, perdant ainsi la forme discoïde et le caractère mésomorphe. Guillon et Donnio²⁹ ont montré que le greffage de plusieurs chaînes terminales influence l'organisation au sein de la mésophase. En effet, l'augmentation du nombre de chaînes impose une courbure empêchant un comportement lamellaire de se former et induit une organisation colonnaire. Ceci démontre que le caractère mésomorphe du dendrimère dépend de son architecture.

²⁴ Percec, V.; Peihwei, C.; Ungar, G.; Zhou, J. Rational design of the first nonspherical dendrimer which displays calamitic nematic and smectic thermotropic liquid crystalline phases. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11441-11454.

²⁵ Baars, M. W. P. L.; Sontjens, S. H. M.; Fischer, H. M.; Peerlings, H. W. I.; Meijer, E. W. Liquid-crystalline properties of poly(propylene imine) dendrimers functionalized with cyanobiphenyl mesogens at the periphery. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2456-2466.

²⁶ Cameron, J. H.; Facher, A.; Lattermann, G.; Diele, S. Poly(propyleneimine)dendromesogens with hexagonal columnar mesophase. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 398-403.

²⁷ a) Meier, H.; Lehmann, M. Stilbenoid dendrimers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 643-645. b) Meier, H.; Lehmann, M.; Kolb, U. Stilbenoid dendrimers. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2462-2469. c) Meier, H.; Lehmann, M.; Schnorpfeil, C.; Fetten, M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, *352*, 85-92.

²⁸ a) Moore, J. S. Shape-persistent molecular architectures of nanoscale dimension. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 402-413. b) Pesak, D. J.; Moore, J. S. Columnar liquid crystals from shape-persistent dendritic molecules. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1636-1639.

²⁹ Marcos, M.; Giménez, R.; Serrano, J. L.; Donnio, B.; Heinrich, B.; Guillon, D. Dendromesogens: liquid crystal organizations of poly(amidoamine) dendrimers versus starburst structures. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1006-1013.

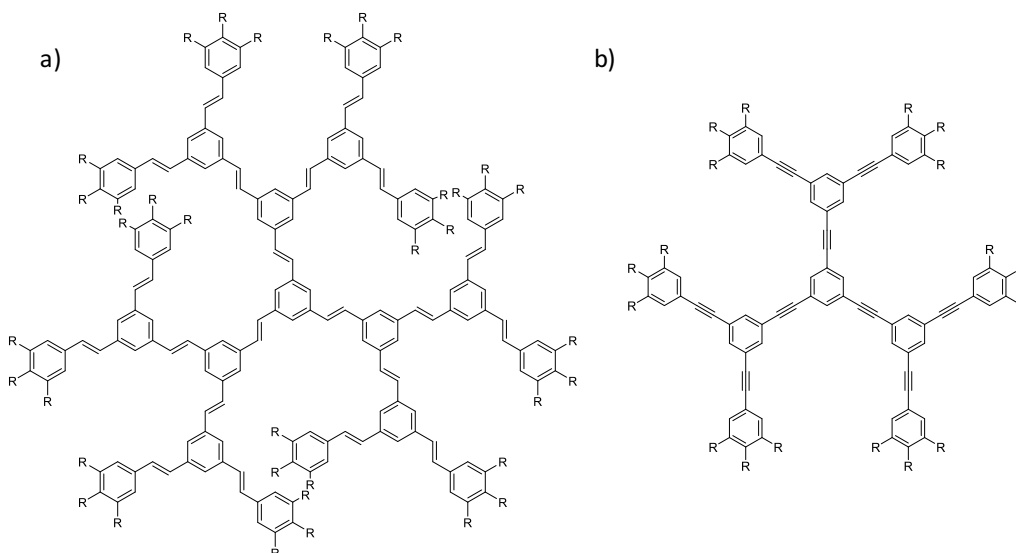


Figure 8. Dendrimères du type stilbenoïde (a)²⁷ et du type tolanoïde (b)²⁸

Le groupe de Percec contribua à développer des dendrimères possédant des phases colonnaires³⁰. Depuis 1993, ils ont synthétisé une vaste famille de dendrons contenant des unités poly(benzylethers). Ces dendrons, en forme de disques (ou de cônes), s'auto-assemblent pour former des dendrimères supramoléculaires cylindriques qui constituent la forme de base de la structure bidimensionnelle colonnaire hexagonale (fig.9).

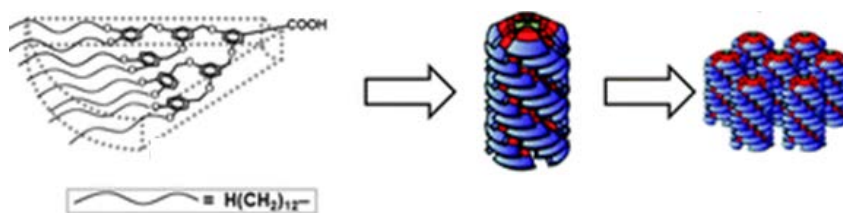


Figure 9. L'auto-assemblage de dendrons en un dendrimer supramoléculaire cylindrique puis la formation d'une maille liquide-cristalline colonnaire hexagonale.

Ils ont démontré qu'en augmentant le nombre de chaînes terminales et qu'en changeant le type de connexion dans la molécule, un contrôle de la forme des dendrimères auto-assemblés était possible, conduisant ainsi le fragment d'un disque à devenir un disque, puis un cône, puis un hémisphère et enfin une sphère.

I. 3. Conclusion

Les exemples décrits dans cette brève introduction montrent que les phases liquides-cristallines peuvent être formées avec des dendrimères monodisperses dont le design peut moduler la structure des mésophases. Ce contrôle de l'organisation des phases par une conception moléculaire appropriée permet le développement de nouveaux matériaux mésomorphes contenant des unités moléculaire actives (métaux, ferrocène, [60]fullerène, rotaxane) possédant des propriétés physiques intéressantes (électroniques, optiques, mécaniques). Le développement de ce type de matériaux nécessite d'établir une corrélation entre la structure moléculaire tels que le type de dendrimer, le choix du design et les propriétés liquides-cristallines.

³⁰ a) Percec, V.; Cho, W.-D.; Mosier, P. E.; Ungar, G.; Yeardley, D. J. P. Structural analysis of cylindrical and spherical supramolecular dendrimers quantifies the concept of monodendron shape control by generation number. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11061-11070. b) 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.

II. Objectif général

II.1. Contrôle de l'organisation d'éléments isotropes dans les phases liquides-cristallines

Le contrôle de l'organisation moléculaire est fondamental pour l'élaboration de matériaux moléculaires innovants mais aussi pour la compréhension des mécanismes biologiques faisant intervenir des machines moléculaires (exemple : l'hydrolyse de l'ATP). La nature auto-assemblée des cristaux liquides peut fournir une solution élégante pour induire un ordre plus élevé dans l'organisation moléculaire. Pour contrôler le processus d'auto-organisation des cristaux liquides, une approche intéressante consiste à utiliser l'aspect modulable de l'architecture des dendrimères.

L'idée de base de ce travail de thèse est de pouvoir organiser des éléments isotropes tels que le [60]fullerène et les rotaxanes avec des systèmes dendritiques liquides-cristallins afin d'étudier l'influence de leur présence sur la formation des mésophases. Le but est d'établir une corrélation entre structure moléculaire et propriétés liquides-cristallines, afin de prédire la formation de phases liquides-cristallines à partir de la structure des composés.

- *Le choix du [60]fullerène* : les matériaux à base de fullerène présentent un grand potentiel dans les applications optoélectroniques en raison de propriétés électrochimiques et photophysiques du [60]fullerène et de sa capacité à accepter des électrons. Les recherches menées sur la combinaison de fullerènes avec des cristaux liquides ont montré un intérêt majeur pour le développement de dispositifs optoélectroniques. La connaissance de l'agencement moléculaire, de la position et de l'orientation des fullerènes dans les phases liquides-cristallines pourrait fournir un moyen d'améliorer les performances de ces dispositifs. De plus, la faible teneur en fullerène limite l'efficacité du transport de charges dans de tels matériaux. Dans la continuité des travaux réalisés dans notre groupe sur les *bis*-fullérodendrimères par Russo³¹, nous nous sommes intéressés à incorporer trois unités de [60]fullerène au sein de systèmes liquides-cristallins dendritiques et à étudier leurs organisations dans l'état mésomorphe dans le but d'identifier les paramètres essentiels à la formation de phase LC pour ces systèmes.

- *Le choix du rotaxane* : le rotaxane est un système moléculaire capable de se mettre en mouvement de manière contrôlée en réponse à divers signaux, comme la lumière ou le changement de température. De tels systèmes existent en grand nombre dans les cellules vivantes et interviennent dans tous les processus biologiques importants. L'organisation d'une machine moléculaire comme le rotaxane dans un système liquide-cristallin permettrait d'amplifier les mouvements moléculaires de manière contrôlée dans le but de développer des commutateurs moléculaires ou encore des muscles moléculaires. Une compréhension de l'organisation moléculaire des rotaxanes contribuerait à l'avancement de nouvelles applications dans le domaine de la chimie supramoléculaire. Dans notre cas, le rotaxane étant constitué d'un macrocycle pillar[5]arène, la position et l'influence de ce macrocycle aura une importance fondamentale quant à l'organisation des molécules au sein des mésophases.

II.2. Le choix du design

Nous avons préalablement défini un cadre de travail pour le choix des structures à synthétiser :

- deux types de dendrimères ont été choisis: les dendrimères de type poly(arylesters) portant des mésogènes cyanobiphényles connus pour former des phases liquides-cristallines lamellaires. Le second dendrimère utilisé est de type poly(benzylethers) portant des chaînes dodécyloxy pour donner l'accès à des phases colonnaires.
- le choix du design moléculaire s'appuie sur les travaux antérieurs réalisés par Russo³¹ pour la conception de *bis*-fullérodendrimères. L'incorporation d'un troisième [60]fullerène a nécessité l'ajout d'un espaceur central au design de base. La structure de l'espaceur doit être suffisamment flexible pour

³¹ Russo, V.; Pieper, P.; Heinrich, B.; Donnio, B.; Deschenaux, R. Design, synthesis, and self-assembly behavior of liquid- crystalline *bis*-[60]Fullerodendrimers. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17366-17376.

permettre la formation de mésophases et à la fois suffisamment rigide pour contrôler l'organisation moléculaire. Les dendrimères sont greffés de manière à entourer les fullerènes (fig.10).

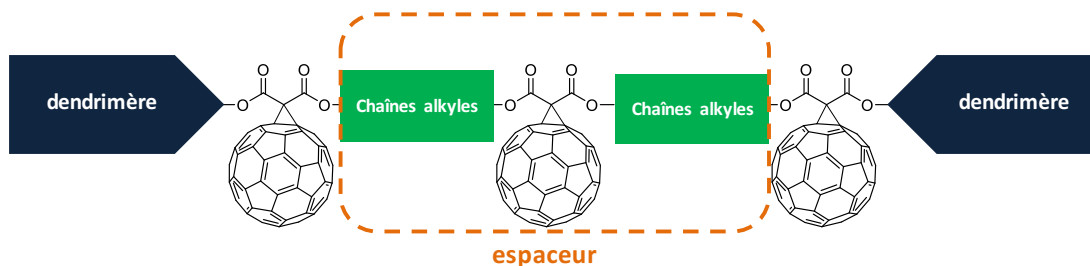


Figure 10. Design d'un tris-fullérodendrimère liquide-cristallin.

- Le design moléculaire du rotaxane est conçu pour préserver les propriétés liquides-cristallines des dendrimères. Le rotaxane, synthétisé par la méthodologie développée par le groupe du Prof. Nierengarten à l'université de Strasbourg, comporte un macrocycle de type pillar[5]arène susceptible de déstabiliser les mésophases. Le rotaxane possède quatre fonctions alcynes terminales permettant d'attacher quatre dendrimères liquides-cristallins par chimie click (fig.11).

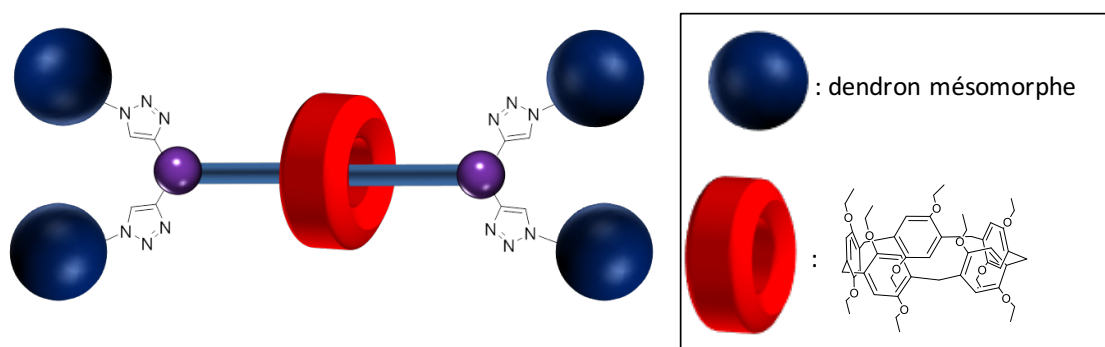


Figure 11. Design d'un rotaxane liquide-cristallin.

II.3. Le choix des réactions pour le greffage des dendrimères mésomorphes

Pour un accès rapide et efficace à des systèmes mésomorphes possédant des architectures complexes, le choix des outils de synthèse est fondamental. Les réactions doivent conduire à de bons rendements pour obtenir des quantités suffisantes de produits pour l'analyse des propriétés liquides-cristallines et elles ne doivent pas être accompagnées de réactions secondaires conduisant à la formation de sous-produits. En raison de la complexité des molécules à synthétiser, une approche par voie convergente sera choisie pour éviter un trop grand nombre d'étapes dans la synthèse. En nous basant sur la littérature et les travaux de thèses effectuées dans le groupe, la réaction de métathèse croisée d'oléfines et la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire azoture-alcyne catalysée par le cuivre I (CuAAC) semblent efficaces pour assembler des sous-unités dendritiques encombrées et former des matériaux liquides-cristallins. La métathèse croisée d'oléfines sera utilisée pour assembler les différents synthons afin de former les *tris*-fullérodendrimères et la réaction de type CuAAC sera utilisée pour greffer quatre dendrimères sur le rotaxane.

II.4. Approches rétrosynthétiques

- Pour les *tris*-fullérodendrimères :

Deux approches ont été testées pour synthétiser les *tris*-fullérodendrimères. Soit les oléfines de départ sont fonctionnalisées avec le [60]fullerène et les méthanofullerènes sont ensuite connectés *via* une réaction métathèse croisée d'oléfines (voie A), soit les oléfines sont directement connectées entre elles et la dernière étape consiste à fonctionnaliser trois fonctions malonates avec du [60]fullerène *via* la réaction de cyclopropanation de Bingel. Toutefois, la voie B a été abandonnée à cause de la formation (attendue) de poly-adduits en grande quantité. Finalement, la voie A permet un accès facile à trois autres analogues, à savoir le *tris*-malonate, les *mono*- et *bis*-fullérodendrimères. Ces analogues sont indispensables pour comprendre le rôle joué par les unités du [60]fullerène sur la formation, la structure et la stabilité des mésophases (schéma 1).

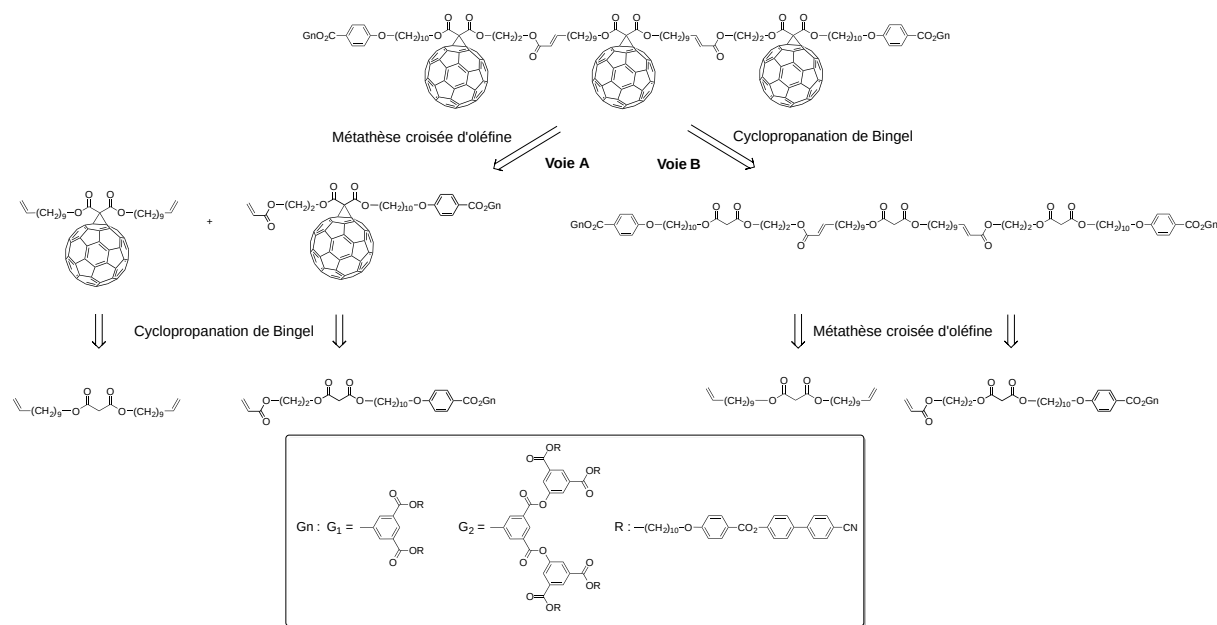


Schéma 1. Approche rétrosynthétique du *tris*-fullérodendrimère liquide-cristallin fonctionnalisé par des dendrimères cyanobiphényles.

- Pour le rotaxane :

L'approche utilisée pour former les [2]rotaxane liquides-cristallins est basée sur une méthodologie développée dans le laboratoire du Prof. Nierengarten. Nous la décrivons dans ce travail en accord avec le Prof. Nierengarten.

Le rotaxane dinitrophénol est synthétisé par la méthode « *threading-following-by-stoppering* »³² qui consiste à maintenir la partie linéaire appelée tige à travers le macrocycle par des interactions C-H... π donnant un système dynamique qui est ensuite converti en [2]rotaxane par l'ajout de « bouchons ». Le choix du macrocycle s'est porté sur le pillar[5]arène car en plus de posséder une structure rigide et symétrique, il possède une cavité riche en électrons ce qui permet une reconnaissance des chaînes alkyles de la tige par interactions C-H... π . Le bouchon dinitrophénol est ensuite remplacé par une amine aromatique portant deux fonctions alcynes protégées qui après déprotection pourront être fonctionnalisées *via* la réaction de CuAAC par quatre dendrons azotures liquides-cristallins (schéma 2).

³² Ashton, P. R.; Glink, P. T.; Stoddart, J. F.; Tasker, P. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J. Self-assembling [2]- and [3]rotaxanes from secondary dialkylammonium salts and crown ethers. *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 729-736.

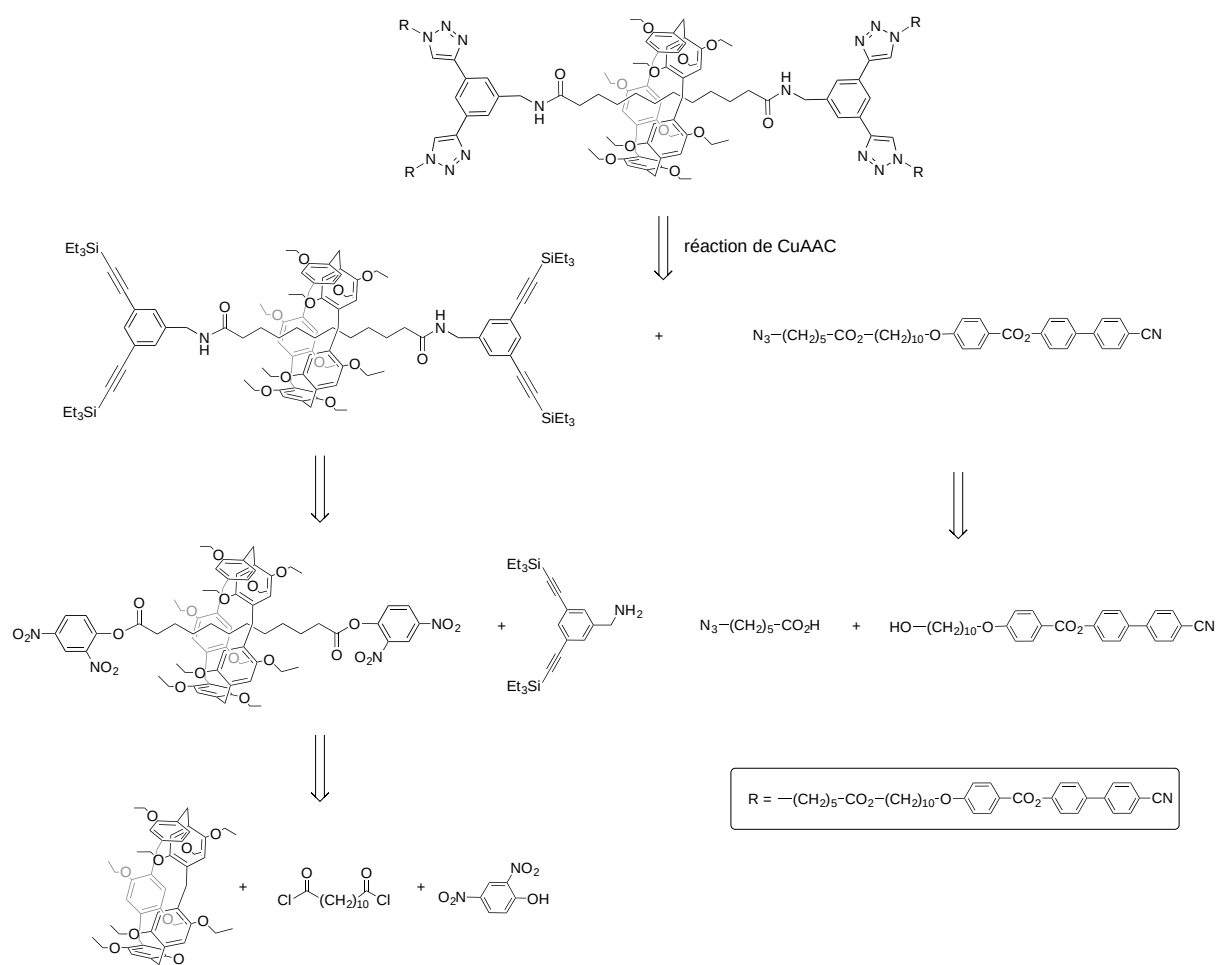


Schéma 2. Approche rétrosynthétique du rotaxane liquide-cristallin.

Hormis toutes les précautions requises pour conserver les propriétés liquides-cristallines des dendrimères de départ, la grande difficulté réside dans l'impossibilité de prédire la formation de mésophases dans les nouvelles molécules cibles.

III. Projet n°1: *tris*-fullérodendrimères liquides-cristallins

III.1. Le [60]fullerène(C₆₀)

III.1.1. Généralités: découvertes et propriétés

Les fullerènes appartiennent à la famille allotropique du carbone comme le graphite et le diamant. Le plus abondant des fullerènes est le C₆₀ aussi appelé buckminsterfullerène en raison de sa ressemblance avec les dômes géodésiques créés par l'architecte américain Richard Buckminster Fuller. En 1970, Eiji Osawa a été le premier à prédire l'existence du C₆₀ en faisant remarquer que la molécule de corannulène était une partie du fullerène³³. C'est en 1984 que Rohlfing et *al.* démontrèrent, lors de la vaporisation du graphite par irradiation au laser, que le cluster le plus abondant était le C₆₀ suivi de son homologue le C₇₀³⁴. L'identification de la structure du C₆₀ se fera un an plus tard par Smalley, Curl et Kroto qui l'assimilèrent à un ballon de football constitués de 20 hexagones et 12 pentagones, chaque pentagone étant entouré de 5 hexagones³⁵ (fig.12).

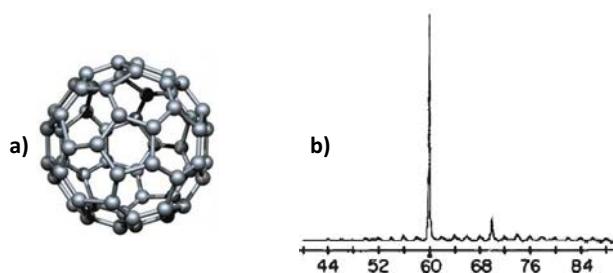


Figure 12. a) Structure du fullerène C₆₀; b) Spectre de masse MALDI-TOF du C₆₀ obtenu par Smalley, Curl et Kroto³⁵.

Il existe quelques méthodes pour produire du fullerène. La majorité d'entre elles implique la sublimation de matériaux carbonés à haute température. En 1990, Krätschmer et Hoffmann mettent en place un système pour produire des fullerènes, méthode basée sur la formation d'un arc électrique en mettant en contact deux tiges de graphite connectées à des électrodes et sous atmosphère d'hélium³⁶. La suie, produite et récupérée, contient du carbone amorphe, des nanotubes et des fullerènes. Ces derniers sont isolés par des extractions au toluène et une séparation par chromatographie d'alumine permet d'isoler le C₆₀ et le C₇₀. De nos jours, la méthode de production à la flamme est utilisée par la majorité des entreprises qui produisent du [60]fullerène. Cette méthode consiste en la combustion d'une flamme de benzène ou d'acétylène par ajout d'oxygène et d'argon. La compagnie Japonaise *Frontier Carbon Corporation* utilise ce procédé et produit chaque année environ 40 tonnes de [60]fullerène (environ 300 \$/kg)³⁷.

III.1.2. Fonctionnalisation du [60]fullerène

- **Propriétés physico-chimiques du [60]fullerène**

La molécule de [60]fullerène est un icosaèdre tronqué appartenant au groupe de symétrie I_h. Hautement symétrique, le C₆₀ présente un seul pic en RMN-¹³C, à 143.2 ppm, montrant ainsi que tous les atomes sont équivalents³⁸. Deux types de liaisons composent la structure du C₆₀: les liaisons [5-6], qui correspondent à la jonction entre un pentagone et un hexagone possédant une longueur de 1.45 Å, et les liaisons [6-6], qui

³³ Osawa, E. Superaromaticity. *Kagaku* **1970**, 25, 854-863.

³⁴ Rohlfing, E. A.; Cox, D. M.; Kaldor, A. Production and characterization of supersonic carbon cluster beams. *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 3322-3330.

³⁵ Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, 318, 162-163.

³⁶ Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. Solid C₆₀: a new form of carbon. *Nature* **1990**, 343, 354-358.

³⁷ Murayama, H.; Tomonoh, S.; Alford, J. M.; Karpuk, M. E. Fullerene production in tons and more: from science to industry. *Fuller. Nanotub. Car. N.* **2004**, 12, 1-9.

³⁸ Ajie, H.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Beck, R. D.; Diederich, F.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R.; Krätschmer, W.; Rubin, Y.; Schriver, K. E.; Sensharma, D.; Whetten, R. L. Characterization of the soluble all-carbon molecules C₆₀ and C₇₀. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8630-8633.

correspondent à la jonction entre deux hexagones et dont la longueur est de 1.38 Å. La réactivité de cette sphère de carbone va être régie par les liaisons [6-6] qui possèdent le caractère d'une double liaison. La faible délocalisation des électrons π est due à la structure sphérique du C_{60} qui empêche un recouvrement adéquat des orbitales p_z . Les cycles à 6 sont donc considérés comme des cyclohexatriènes et non comme des cycles benzéniques, expliquant l'absence de délocalisation des électrons sur la sphère de carbone (fig.13).

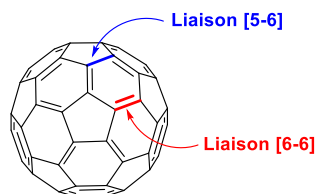


Figure 13. Représentation du [60]fullerène et de ses deux types de liaisons.

En 1993, Ruoff et *al.* ont testé et évalué la solubilité du [60]fullerène dans 47 solvants différents³⁹. Les solvants les plus adéquats à sa solubilisation restent les solvants aromatiques tels que le benzène et le toluène (tableau 1). Le [60]fullerène a également tendance à former des agrégats en solution ce qui modifie ses propriétés. Sa fonctionnalisation par des groupements solubilisant est un moyen sûr pour résoudre le problème d'insolubilité et de formation d'agrégats.

Solvant	Solubilité (mol/L)
1-chloronaphthalène	7×10^{-2}
1,2-dichlorobenzène	4×10^{-2}
disulfure de carbone	1×10^{-2}
toluène	4×10^{-3}
benzène	2×10^{-3}
eau	2×10^{-24}

Tableau 1. Solubilité du [60]fullerène dans quelques solvants³⁹.

• Fonctionnalisation du [60]fullerène

La réactivité du C_{60} est due à la tension de cycle provoquée par la pyramidalisation des carbones sp^2 . Le [60]fullerène est similaire à une polyoléfine déficiente en électrons, car il est un bon accepteur d'électrons et de ce fait un bon électrophile. Le C_{60} peut donc être le siège de réactions d'additions nucléophiles ou de réactions de cycloadditions.

Les réactions de fonctionnalisation du [60]fullerène sont nombreuses et ne pourront pas être toutes étudiées dans cette introduction. Une vue détaillée sur la chimie du fullerène est accessible en consultant le livre : « *Fullerenes Chemistry and Reactions* » d'Andreas Hirsch et Michael Brettreich (Wiley-VCH, 2002).

- Additions Nucléophiles

La molécule de C_{60} est une polyoléfine électrodéficiente. Elle possède une grande affinité pour les espèces nucléophiles pouvant former des adduits silylés, aminés, phosphorés et alkylés (fig.14). Un grand nombre d'isomères est théoriquement possible lors de la fonctionnalisation du C_{60} et l'addition en positions 1,2 sur la double liaison [6-6] est prédominante.

³⁹ Ruoff, R. S.; Tse, D. S.; Malhotra, R.; Lorents, D. C. Solubility of C_{60} in a variety of solvents. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 3379-3383.

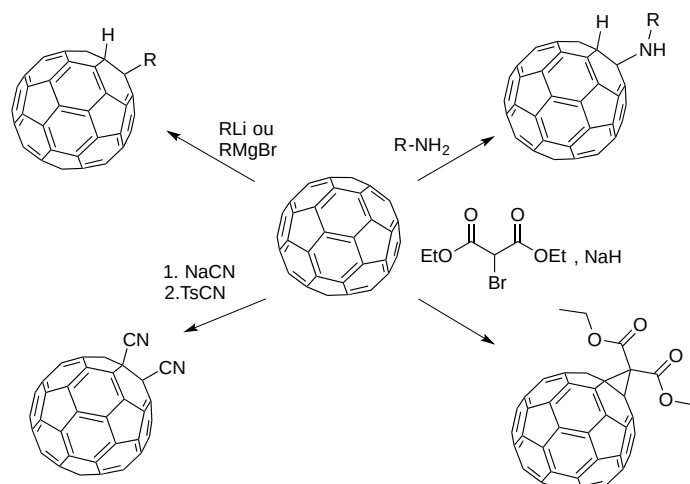


Figure 14. Exemples de réactions sur le [60]fullerène.

La réaction de Bingel⁴⁰, largement utilisée pour fonctionnaliser le C₆₀, sera la méthode employée dans ce travail de thèse. Cette réaction débute par une déprotonation d'un α -bromomalonate par NaH suivie d'une addition nucléophile sur la sphère carbonée. L'anion généré sur le fullerène va permettre la réalisation d'une substitution nucléophile intramoléculaire pour former un cyclopropane et donner un mono-adduit (fig.15).

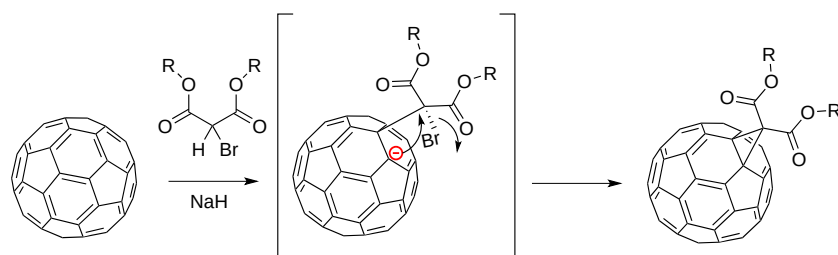


Figure 15. Mécanisme de la réaction de Bingel⁴⁰.

En 1996, Diederich et *al.*⁴¹ ont optimisé la réaction de Bingel en proposant de générer *in situ* un α -iodomalonate en présence de I₂ et DBU. Puis Hirsch et *al.*⁴² ont proposé une seconde optimisation en générant *in situ* l' α -bromomalonate avec du CBr₄ et du DBU. La variante de Diederich donne de meilleurs rendements et est facile à réaliser. Cette réaction sera appliquée dans ce travail de thèse.

- Réactions de cycloadditions

Etant un bon dipolarophile et diéophile, le C₆₀ permet la réalisation de nombreuses réactions de cycloadditions de type : [4+2]; [3+2]; [2+2]; [1+2] (fig.16)⁴³.

⁴⁰ Bingel, C. Cyclopropanierung von Fullerenen. *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1957-1959.

⁴¹ Nierengarten, J.-F.; Gramlich, V.; Cardullo, F.; Diederich, F. Regio- and diastereoselective bisfunctionalization of C₆₀ and enantioselective synthesis of a C₆₀ derivative with a chiral addition pattern. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2101-2103.

⁴² Camps, X.; Hirsch, A. Efficient cyclopropanation of C₆₀ starting from malonates. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1* **1997**, 1595-1596.

⁴³ a) Prato, M.; Suzuki, T.; Foroudian, H.; Li, Q.; Khemnai, K.; Wuld, F.; Leonetti, J.; Little, R. D.; White, T.; Rickborn, B.; Yamago, S.; Nakamura, E. [3 + 2] and [4 + 2] Cycloadditions of C₆₀. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1594-1595. b) Zhang, X.; Romero, A.; Foote, C. S. Photochemical [2 + 2] cycloaddition of N,N-diethylpropynylamine to C₆₀. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11024-11025. c) Shen, C. K. F.; Chien, K.-M.; Liu, T. Y.; Her, G.-R.; Luh, T.-Y. Palladium-Catalyzed [3+2] Cycloaddition of 60-Fullerene with cis-HOCH₂CH=CHCH₂OCO₂Et. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 5383-5384. d) Tuktarov, A. R.; Akhmetov, A. R.; Sabirov, D. Sh.; Khalilov, L. M.; Ibragimov, A. G.; Dzhemilev, U. M. Catalytic [2+1] cycloaddition of diazo compounds to [60]fullerene. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2009**, 58, 1724-1730.

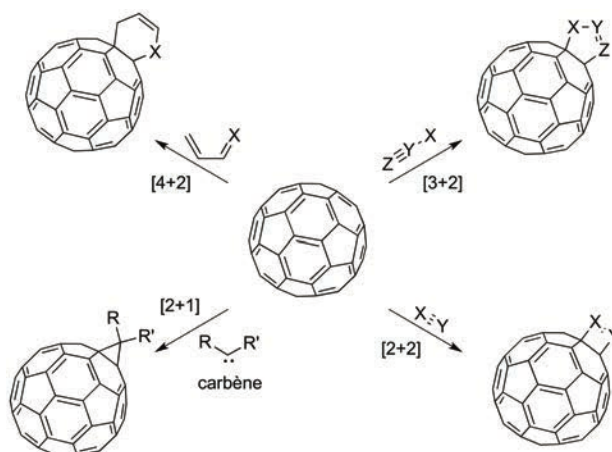


Figure 16. Exemples de réactions de cycloadditions sur le C_{60} .

La cycloaddition de type 1,3-dipolaire est une autre méthode très utilisée pour fonctionnaliser le fullerène⁴⁴. Cette cycloaddition génère *in situ* un intermédiaire ylure d'azométhine par réaction d'un aldéhyde avec la sarcosine et permet une introduction facile de deux groupements fonctionnels sur le C_{60} (fig.17).

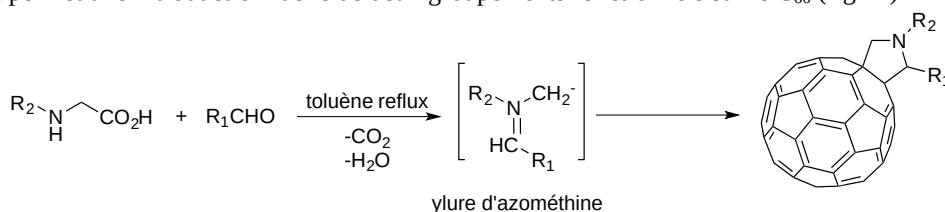


Figure 17. Réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire formant une fulleropyrrolidine⁴⁴.

III.1.3. Applications du fullerène: les fullerènes dans les cellules photovoltaïques

Dans ces 20 dernières années, un grand nombre de publications sur le développement de nouveaux matériaux combinant les propriétés photophysiques⁴⁵ et électrochimiques⁴⁶ du C_{60} est apparu. En raison de sa capacité à accepter de manière réversible jusqu'à 6 électrons, ainsi que son aptitude à accélérer la séparation des charges pendant le processus photo-induit de transfert d'électrons, le C_{60} a pris une place importante dans les cellules photovoltaïques organiques (OPVs). Le premier exemple, qui montra l'intérêt du C_{60} pour les applications en photovoltaïques, a été publié par Wuld et *al.* en 1992⁴⁷. Ce travail montra l'existence d'un transfert d'électrons photo-induit efficace entre un polymère π -conjugué et le C_{60} . Dans ces cellules photovoltaïques, les couches C_{60} -polymères sont séparées, ce qui limite les interactions entre elles et donc l'efficacité du système. Pour compenser cette perte d'interactions, des cellules OPV de types hétérojonctions « réseau interpénétré » polymère/fullerène ont été développées⁴⁸ (fig.18). Dans ces cellules, la couche photoactive est un mélange de polymère de type π -conjugué (au caractère donneur) et d'un dérivé du fullerène C_{60} (au caractère accepteur) permettant d'augmenter considérablement le transfert d'électrons. Le problème majeur dans ce type de systèmes a été la faible miscibilité entre le polymère π -conjugué et le fullerène, ce qui provoqua une diminution des interactions donneur-accepteur.

⁴⁴ a) Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. Addition of azomethine ylides to C_{60} : synthesis, characterization, and functionalization of fullerene pyrrolidines. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9798-9799. b) Prato, M.; Maggini, M. Fulleropyrrolidines: a family of full-fledged fullerene derivatives. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 519-526

⁴⁵ a) Guldi, D. M. Fullerenes: three dimensional electron acceptor materials. *Chem. Commun.* **2000**, 321-327. b) Guldi, D. M. Fullerene-porphyrin architectures; photosynthetic antenna and reaction center models. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 22-36.

⁴⁶ Echegoyen, L.; Echegoyen, L. E. Electrochemistry of fullerenes and their derivatives. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 593-601.

⁴⁷ Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science* **1992**, *258*, 1474-1476.

⁴⁸ Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. Plastic solar cells. *Adv. Funct. Mat.* **2001**, *11*, 15-26.

En 1995, Hummelen et Wuld⁴⁹ ont proposé une solution à ce problème en synthétisant un dérivé soluble du fullerène, le 1-(3-methoxycarbonylpropyl)-1-phenyl[6,6]methanofullerene (PCBM), qui améliora l'efficacité des cellules solaires d'hétérojonctions. Heeger et *al.*⁵⁰ ont fortement développé ce type de cellules et l'association d'un polymère semi-conducteur et d'un dérivé soluble du fullerène (PCBM) s'est révélée très efficace, avec l'utilisation de dérivés du poly(para-phénylène-vinylène) et aussi des dérivés de polythiophènes. Les cellules OPVs les plus performantes utilisent le couple P3HT:PCBM avec une efficacité de 6.9%⁵¹.

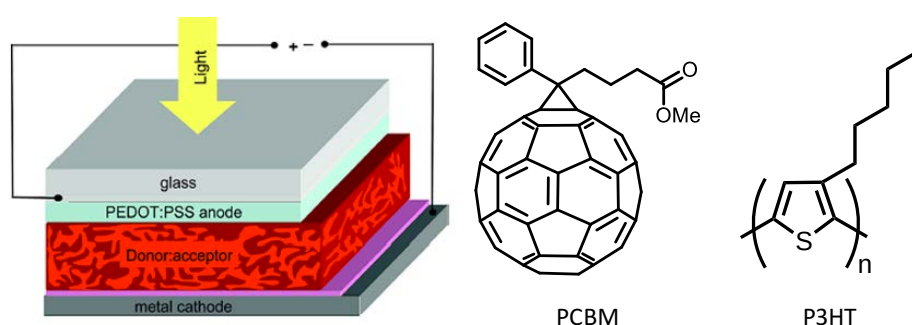


Figure 18. Dispositif général d'une cellule solaire organique à volume d'hétérojonctions. PEDO= (poly(3,4-ethylnedioxythiophène), PSS=(poly(styrènesulfonate)de sodium)⁵².

III.1.4. Fullerènes liquides-cristallins

• Exemples de fullerènes liquides-cristallins

Les fullerènes liquides-cristallins trouvent des applications dans des dispositifs tels que les cellules photovoltaïques (décrit plus haut) en raison de leurs organisations contrôlables et prédéterminées au niveau moléculaire⁵³.

De nombreuses études montrent l'importance de la stratégie du design utilisée pour transmettre le caractère anisotrope des cristaux liquides au C₆₀ (celui-ci étant isotrope). En 2002, Nakamura et *al.*⁵⁴ montrent qu'en attachant 5 groupements aromatiques contenant des chaînes autour d'un pentagone du C₆₀, les molécules s'empilent pour former des colonnes. Les composés, qui possèdent une architecture de type « volant de badminton », s'assemblent grâce à des interactions attractives entre l'unité du C₆₀ et les cycles aromatiques des molécules voisines. Ce design original permet aux composés d'avoir des propriétés à la fois liquides-cristallines thermotropes (phases colonnaires hexagonales) et lyotropes (phases colonnaires hexagonales et nématiques discotiques) (fig.19 a, b).

⁴⁹ Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; LePecq, F.; Wuld, F.; Yao, J.; Wilkins, C. L. Preparation and characterization of fulleroid and methanofullerene derivatives. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 532-538.

⁵⁰ Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wuld, F.; Heeger, A. J. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science* **1995**, *270*, 1789-1791.

⁵¹ a) Lee, S.-H.; Kim, D.-H.; Kim, J.-H.; Lee, G.-S.; Park, J.-G. Effect of metal-reflection and surface-roughness properties on power-conversion efficiency for polymer photovoltaic cells. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 21915-21920. b) Chi, D.; Qu, S.; Wang, Z.; Wang, J. High efficiency P3HT:PCBM solar cells with an inserted PCBM layer. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 4383-4387.

⁵² Kronholm, D.; Hummelen, J. C. A new material for high-performance solar cells. *SPIE Newsroom* **2008**. DOI: 10.1117/2.1200810.1232.

⁵³ Guillon, D.; Donnio, B.; Deschenaux, R. in *Fullerene Polymers. Synthesis, properties and applications*, éd. Martín, N.; Giacolone, F. Wiley-VCH, Weinheim **2009**, 247-270.

⁵⁴ Sawamura, M.; Kawai, K.; Matsuo, Y.; Kanie, K.; Kato, T.; Nakamura, E. Stacking of conical molecules with a fullerene apex into polar columns in crystals and liquid crystals. *Nature* **2002**, *419*, 702-705.

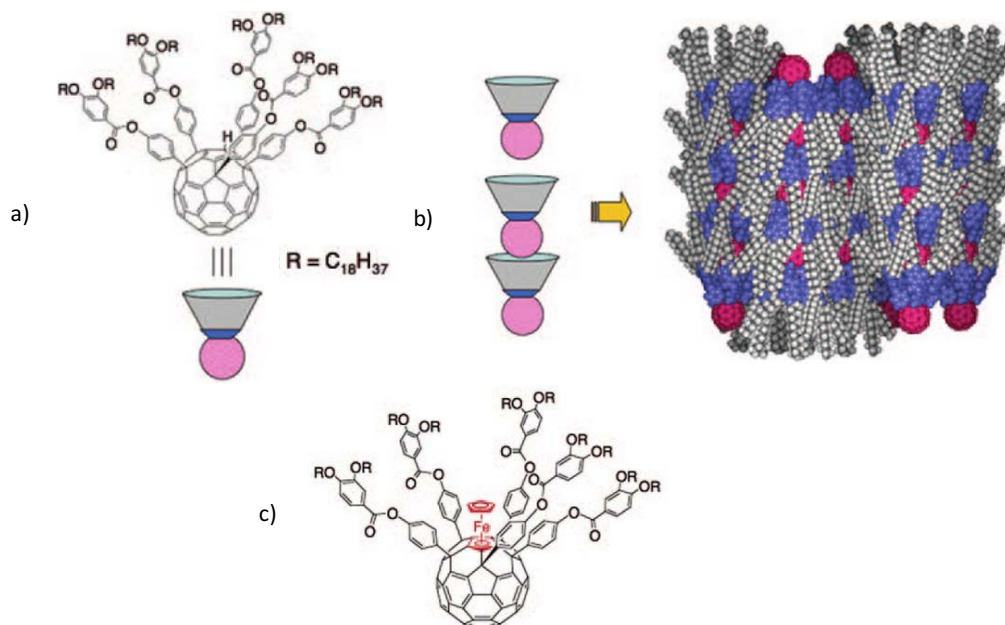


Figure 19. a) Structure moléculaire du fullerène fonctionnalisé avec 5 groupements aromatiques, design de type « volant de badminton »; b) organisation en colonnes des fullerènes liquides-cristallins; c) structure moléculaire du fullerène possédant du ferrocène au sein de sa cavité. Extrait des publications: *stacking of conical molecules with a fullerene apex into polar columns in crystals and liquid crystals. Nature* **2002**, 419, 702-705⁵⁴ et *Synthesis and Structural, Electrochemical, and Stacking Properties of Conical Molecules Possessing Buckyferrocene on the Apex. J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9586-9587⁵⁵.

Par la suite, Nakamura incorpora du ferrocène au milieu de la cavité de la nanomolécule (fig.19c) attribuant ainsi des propriétés redox à ces composés⁵⁵. En 2007, il montre que des modifications du design moléculaire engendrent des différences significatives dans l'organisation supramoléculaire⁵⁶. Toujours basé sur son design en forme de « volant de badminton », il propose de casser la cavité conique en remplaçant les 10 groupements aromatiques en forme de cônes par 5 structures aromatiques en forme de bâtonnets, obtenant des cristaux liquides de type smectiques avec une organisation en couche (fig.20).

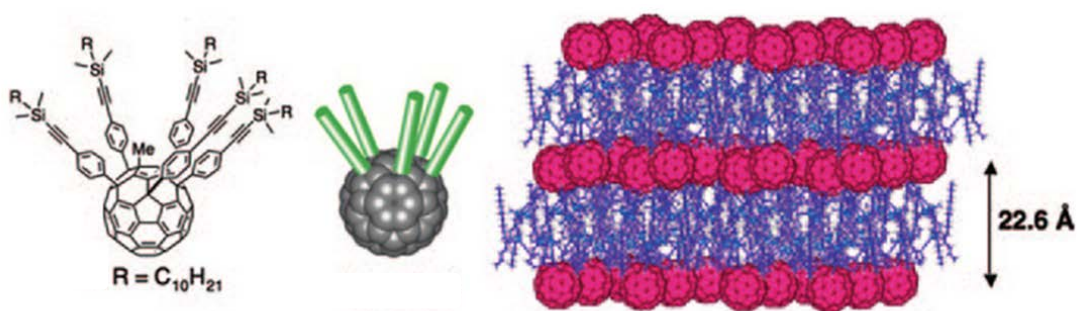


Figure 20. Organisation en couche de fullerènes liquides-cristallins. Extrait de la publication: *Lamellar assembly of conical molecules possessing a fullerene apex in crystals and liquid crystals. J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3052-3053⁵⁶.

⁵⁵ Matsuo, Y.; Muramatsu, A.; Kamikawa, Y.; Kato, T.; Nakamura, E. Synthesis and Structural, Electrochemical, and Stacking Properties of Conical Molecules Possessing Buckyferrocene on the Apex. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9586-9587.

⁵⁶ Zhong, Y.-W.; Matsuo, Y.; Nakamura, E. Lamellar assembly of conical molecules possessing a fullerene apex in crystals and liquid crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3052-3053.

Récemment, Zhu et al.⁵⁷ ont proposé une stratégie qui consiste à introduire un groupement flexible (des chaînes alkyles) sur le cœur rigide du C₆₀, de sorte que les molécules s'auto-organisent pour former des supermolécules à la suite d'interactions π - π entre les C₆₀ et d'une séparation de phases entre les parties rigides et flexibles. Les chaînes alkyles forment des couches lamellaires continues au-dessus et en-dessous des couches de fullerène pour former des cristaux 2D en triple couche et l'empaquetage lamellaire de ces cristaux 2D forme des cristaux liquides supramoléculaires. Le groupe de Zhu est le premier à obtenir des cristaux liquides thermotropes supramoléculaires à partir de l'auto-organisation des cristaux de fullerène bidimensionnel (2D). Ces cristaux liquides ont une teneur élevée en fullerène et devraient présenter d'excellentes propriétés optoélectroniques (fig.21).

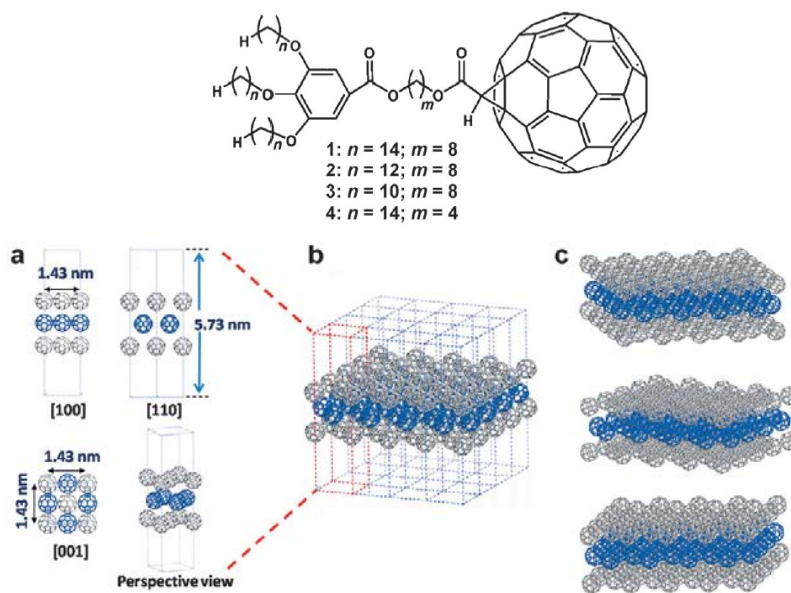


Figure 21. Représentation de l'organisation moléculaire du composé 2 (pour plus de clarté les chaînes alkyles ne sont pas représentées). a) Organisation du fullerène en triples couches dans un réseau liquide-cristallin (LC); b) les cristaux 2D du fullerène en triples couches dans les réseaux LC; c) formation des cristaux liquides supramoléculaires par l'empilement libre de cristaux 2D. Extrait de la publication: Supramolecular [60]fullerene liquid crystals formed by self-organized two-dimensional crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 114-117⁵⁷.

La tendance actuelle concernant les fullerènes liquides-cristallins est d'augmenter la densité en C₆₀ dans les molécules mésomorphes pour avoir des applications potentielles dans les domaines de l'optoélectronique. En effet, le développement de l'optoélectronique moléculaire nécessite un contrôle de l'assemblage des molécules contenant des unités- π , et l'organisation précise de ces unités- π affecte directement les performances des systèmes. Ce contrôle de l'organisation supramoléculaire peut-être apporté par les cristaux liquides et la densité des unités- π par le fullerène. Mais actuellement, l'un des facteurs limitant de ces dispositifs est la faible teneur de ces unités- π dans les molécules⁵⁸. Dans la littérature, il n'existe que très peu d'exemples de composés mésomorphes contenant plusieurs unités de C₆₀, ce qui reflète la complexité à synthétiser ce type de molécules tout en conservant le caractère liquide-cristallin. Deux publications⁵⁹⁻⁶⁰, visant à augmenter le nombre de C₆₀ dans des molécules mésomorphes, ont attiré notre attention.

⁵⁷ Zhang, X.; Hsu, C.-H.; Ren, X.; Gu, Y.; Song, B.; Sun, H.-J.; Yang, S.; Chen, E.; Tu, Y.; Li, X.; Yang, X.; Li, Y.; Zhu, X. Supramolecular [60]fullerene liquid crystals formed by self-organized two-dimensional crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 114-117.

⁵⁸ Hollamby, M. J.; Karry, M.; Bomans, P. H. H.; Sommerdijk, N. A. J. M.; Saeki, A.; Seki, S.; Minamikawa, H.; Grillo, I.; Pauw, B. R.; Brown, P.; Eastoe, J.; Möhwald, H.; Nakanishi, T. Directed assembly of optoelectronically active alkyl- π -conjugated molecules by adding n-alkanes or π -conjugated species. *Nat. Chem.* **2014**, 6, 690-696.

En 2011, Wang et *al.* ont proposé la synthèse d'un dérivé mésomorphe de porphyrine complexé au zinc et di-substituée en *trans* par deux unités de C₆₀⁵⁹. Cette molécule a été synthétisée dans le but de comprendre la contribution de chaque unité (le caractère isotrope du C₆₀ et anisotrope de la porphyrine) lors des transitions de phase et leur influence dans l'organisation supramoléculaire. Les analyses ont montré que lorsque le composé est refroidi à partir de la phase isotrope, au lieu de retourner dans un état plus stable, celui-ci forme une phase métastable moins ordonnée. Le chauffage de la phase métastable forme une structure ordonnée stable. La formation de la phase stable est thermodynamiquement favorisée mais cinétiquement plus difficile à obtenir, indiquant que la barrière énergétique pour obtenir la phase stable est très élevée. Une analyse structurale détaillée par diffraction des rayons-X (XRD) a révélé que cette phase stable possède une organisation supramoléculaire avec un agencement alterné de fullerènes et de porphyrines de Zn. Les analyses XRD montrent également que la structure donneur-accepteur de C₆₀ et Zn porphyrine est séparée, ce qui est très intéressant pour la fabrication de cellules solaires (fig.22).

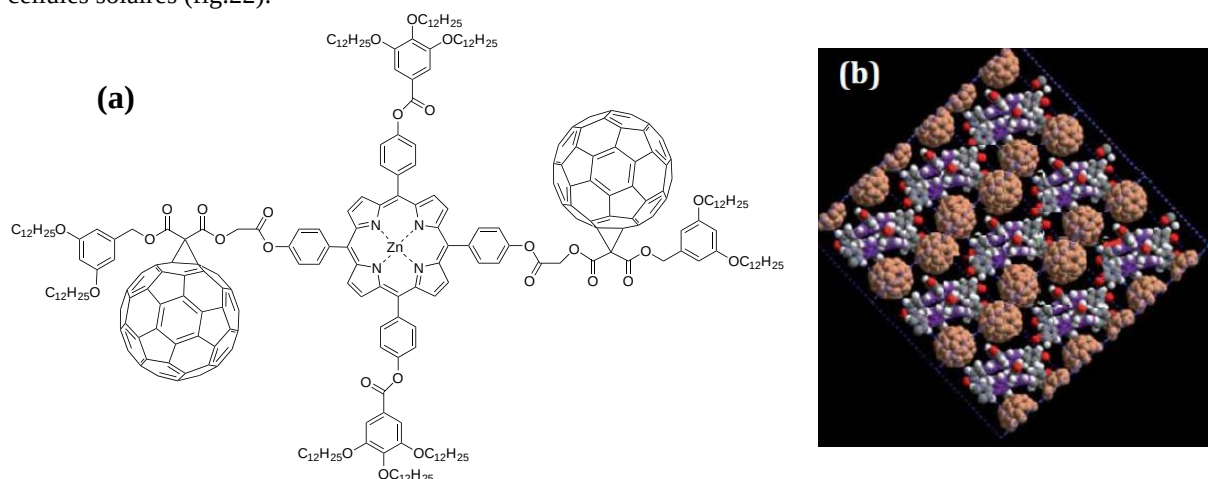


Figure 22. a) Structure de la porphyrine de zinc *trans*-di-substituée par deux C₆₀; b) organisation supramoléculaire montrant l'ensemble des C₆₀ qui forment des canaux permettant le transport de charge⁵⁹.

Plus récemment, Lehmann et *al.*⁶⁰ ont combiné des molécules de C₆₀ avec des mésogènes en étoiles du type oligo-phénylène vinylène (OPV) qui sont connus pour s'empiler en colonnes. Trois molécules sont synthétisées: le précurseur sans-fullerène **1**, le *mono*-fullerène **2** et le *tris*-fullerène **3**. Ils montrent que le composé sans fullerène et le *mono*-fullerène possèdent une phase colonnaire hexagonale. Ils observent également que l'ajout d'un C₆₀ augmente de manière significative la stabilité de la mésophase (de plus de 70°C). Les analyses par diffractions des rayons X et la modélisation moléculaire montrent que les molécules s'organisent en triples hélices (avec un pas de 102.6 Å) dans lequel le fullerène remplit parfaitement l'espace vide entre les bras des mésogènes étoilés (fig. 23). Cependant, l'analogue contenant trois unités de C₆₀ n'est pas mésomorphe et se décompose au-dessus de 300 °C. L'exemple de Lehmann montre la difficulté d'augmenter la densité en C₆₀ dans une molécule, tout en conservant les propriétés liquides-cristallines (fig.23).

⁵⁹ 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.

⁶⁰ Lehmann, M.; Hügel, M. A Perfect Match: Fullerene Guests in Star-Shaped Oligophenylenevinylene Mesogens. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 4110-4114.

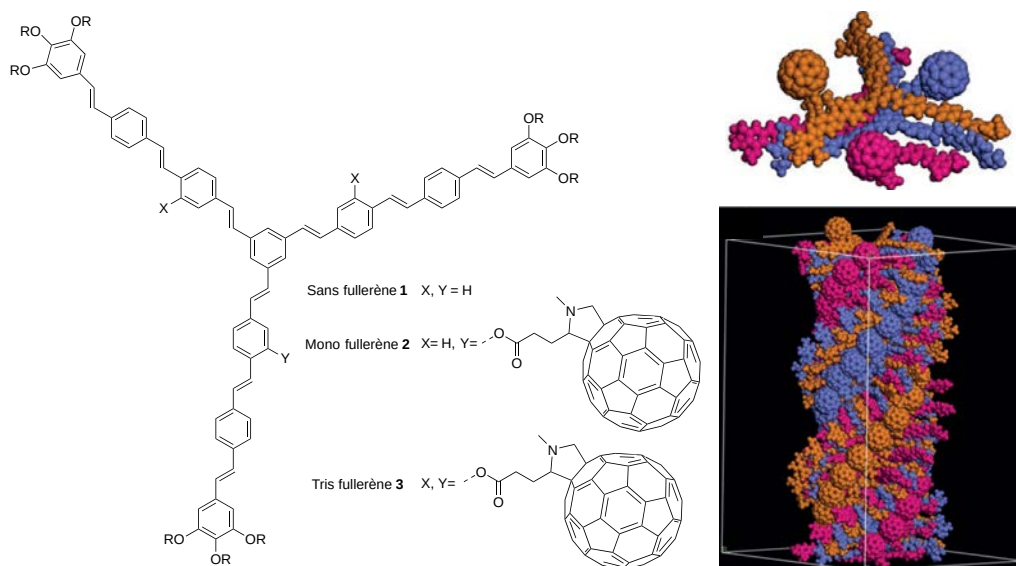


Figure 23. Structure des composés OPV-fullerènes et assemblage en triple-hélice du composé mono-fullerène 2⁶⁰.

• Les fullérodendrimères liquides-cristallins (LC)

Les fullérodendrimères représentent la plus grande classe de fullerènes liquides-cristallins. L'utilisation de dendrimères LC pour former des fullerènes mésomorphes est un atout considérable en raison du caractère modulable du dendrimère permettant un contrôle précis de l'architecture et du comportement LC du fullérodendrimère.

En vue de synthétiser des *tris*-fullérodendrimères, nous montrerons, ci-dessous, des exemples de *mono*-, et *bis*-fullérodendrimères.

- Mono-fullérodendrimères

Dardel a synthétisé une famille de *mono*-methanofullérodendrimères fonctionnalisés avec des dendrimères de type poly(arylesters) portant des groupements cyanobiphényles⁶¹. Le but est d'étudier les propriétés liquides-cristallines de *mono*-methanofullérodendrimères en fonction de la génération. Tous les composés présentent une phase smectique A (SmA) dont la stabilité augmente en fonction de la génération. L'analyse par diffraction des rayons-X a montré que l'organisation moléculaire pour les basses générations (G₁ et G₂) à l'intérieur des phases SmA est essentiellement gouvernée par des considérations stériques entre le mésogène et le C₆₀. Lors de la montée en génération (G₃ et G₄), les analyses XRD présentent une expansion du volume dendritique montrant que le fullerène ne joue plus de rôle significatif dans l'organisation moléculaire, celle-ci est gouvernée par le grand nombre de groupement mésogènes. Dans l'objectif de développer des applications potentielles dans le domaine photovoltaïque, Hoang a synthétisé des dyades mésomorphes avec un motif fullerène-oligophénylène vinylène (OPV)⁶². Ces dyades contiennent deux dendrons poly(benzyl éthers) de troisième génération et un C₆₀ lié à une unité OPV par un espaceur et présentent une phase colonnaire hexagonale. Ces dyades montrent également un transport d'électrons entre l'unité OPV et le C₆₀ (fig.24).

⁶¹ Dardel, B.; Guillon, D.; Heinrich, B.; Deschenaux, R. Fullerene-containing liquid-crystalline dendrimers. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2814-2831.

⁶² Hoang, T. N.; Pocięcha, D.; Salamonczyk, M.; Gorecka, E.; Deschenaux, R. A liquid-crystalline fullerene-oligophenylenevinylene dyad which displays columnar mesomorphism. *Soft Matter* **2001**, *7*, 4948-4953.

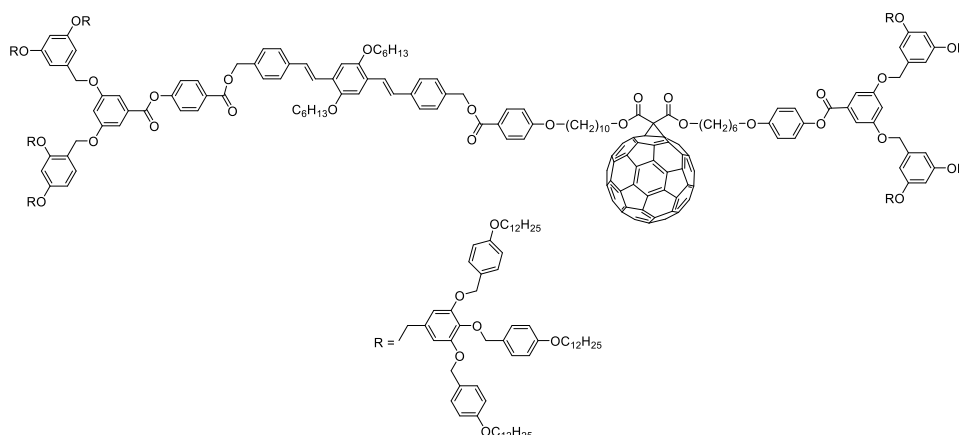


Figure 24. Dyade Mésomorphe fullerène-OPV⁶².

- Bis-fullérodendrimères

Les travaux de thèse d'Oswald ont conduit à la synthèse de *bis*-méthanofullérodendrimères fonctionnalisés par des dendrimères poly(aryl esters) contenant des mésogènes octyloxybiphényles⁶³. Le but fixé par Oswald était d'inclure deux unités de C₆₀ dans une molécule tout en conservant les propriétés mésomorphes. Il a obtenu des *bis*-fullérènes liquides-cristallins de première et deuxième générations par réaction d'estérification entre deux *mono*-fullérodendrimères et le 1,8-octanediol. Les composés présentent des phases smectiques A (fig.25).

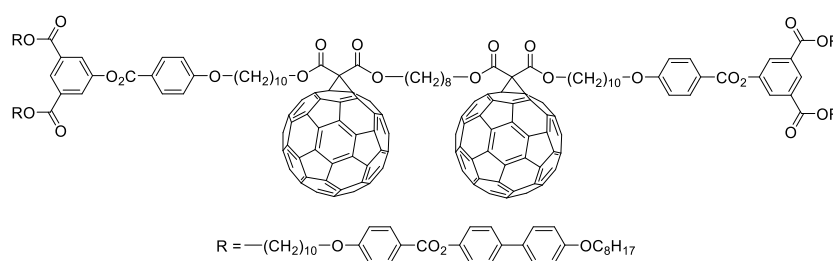


Figure 25. Bis-methanofullérodendrimères de type poly(arylesters) contenant des mésogènes octyloxybiphényles⁶³.

Avec ces résultats encourageant, Russo a développé une série de *bis*-méthanofullérènes fonctionnalisés avec des dendrimères variés et plus particulièrement avec des poly(aryl esters) portant des mésogènes cyanobiphényles³¹. Le but de ce travail a été de comprendre comment deux fullerènes s'organisent au sein de la mésophase et d'élaborer une méthode générale de synthèse en vue de développer des molécules mésomorphes contenant plus de deux unités de C₆₀. Cette famille de fullérodendrimères possède également les analogues *mono*-fullérodendrimères et *bis*-malonates. Contrairement à la méthode précédente, les *bis*-fullérènes ont été obtenus par métathèse croisée d'oléfines et présentent des phases dite « multi-couches » smectiques A. Un modèle d'organisation moléculaire issue de l'analyse par diffraction des rayons-X pour les molécules de la famille cyanobiphényle de première et seconde générations est obtenu (fig.26). Tout d'abord, en comparant les molécules sans fullerène (*bis*-malonate) de première génération (**a**) et seconde génération (**d**), on constate que le composé **a** est organisé en bicouche tandis qu'à la génération supérieure (composé **d**) il y a une extension latérale des dendrimères qui se forme, réduisant la proportion en bicouche. En présence d'une unité de C₆₀ (**b**), on observe une augmentation de la surface moléculaire par rapport au composé **a** et lors de l'ajout de deux C₆₀ (composé **c**) il y a une expansion latérale plus importante et les C₆₀ sont intercalés de manière lâche. Pour le composé *bis*-fullérène de deuxième génération (**e**), on constate un rétrécissement latéral et une expansion longitudinale des fragments dendritiques, ce qui est comparable à une bicouche partielle. Dans ce travail, Russo

⁶³ Oswald, F. Polymères et dendrimères mésomorphes du fullerène : synthèses et propriétés. Ph.D Thesis, Université de Neuchâtel, Suisse, 2002.

et al.³¹ ont montré que l'organisation moléculaire de ces composés est contrôlée par un jeu subtil d'interactions entre les différentes parties moléculaires. Les mésogènes cyanobiphényles adaptent leurs espaces par rapport aux fragments plus volumineux comme les dendrimères et les fullerènes en faisant varier la proportion en mono et bicouche dans l'organisation lamellaire (fig.26).

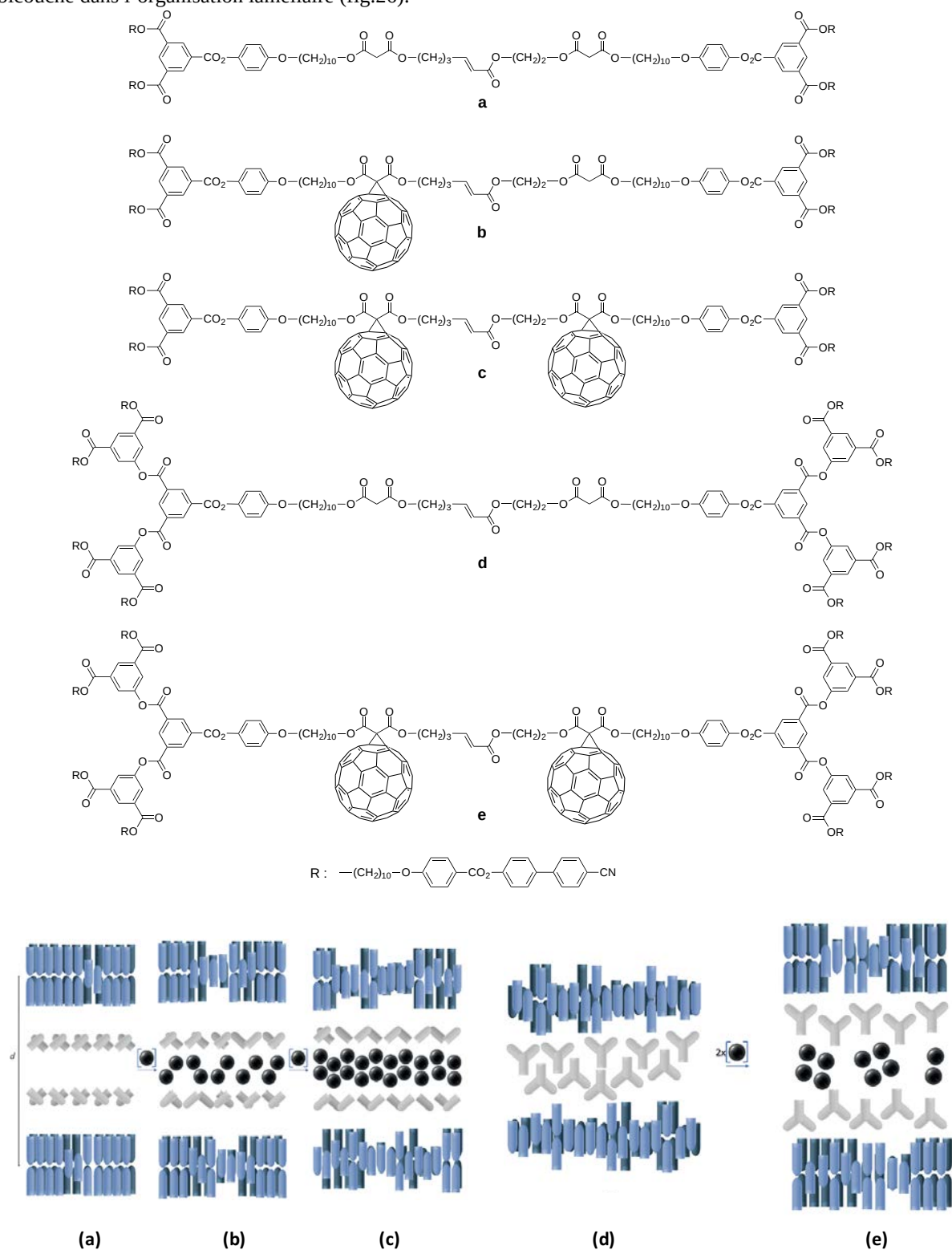


Figure 26. Structures et organisations moléculaires de la famille de bis-fullérodendrimères contenant des cyanobiphényles. Composés (a) à (c) de première génération : (a) bis-malonate; (b) mono-fullerène; (c) bis-fullerène. Composés (d) à (e) de seconde génération: (d) bis-malonate et (e) bis-fullerène³¹.

III.2. La métathèse croisée d'oléfines

III.2.1. Généralités

La métathèse d'oléfines est devenue une réaction incontournable dans la formation de liaisons carbone-carbone. Méthode efficace, reproductible et largement utilisée en recherche académique et industrielle, cette réaction donne accès à des macrocycles⁶⁴, polymères⁶⁵ et molécules naturelles⁶⁶ complexes à partir de fragments insaturés simples. Lors de la métathèse, les oléfines subissent une réaction réversible d'échange de groupe alkylidènes, sous l'action de catalyseurs spécifiques à base de tungstène (W), molybdène (Mo) ou ruthénium (Ru), conduisant à de nouveaux alcènes.

En 1931, Schneider et Frohlich⁶⁷ observèrent pour la première fois une réaction de métathèse en obtenant de l'éthylène et du 2-butène par pyrolyse du propène. Mais ce n'est que dans les années 1950 que des chimistes industriels provenant de chez DuPont, Standard Oil et Philipps Petroleum découvrirent la première réaction de métathèse catalysée par un dérivé métallique. En effet Banks et Bailey⁶⁸ ont montré que lorsque le propène est chauffé en présence d'un catalyseur de molybdène [MoO_x ou $\text{Mo}(\text{CO})_6$], il se forme de l'éthylène et du 2-butène. En revanche, c'est en 1967 que Calderon⁶⁹ de la société Goodyear proposa le terme de « métathèse d'oléfines », lorsqu'il reconnut que la polymérisation par ouverture de cycle et la recombinaison des oléfines acycliques étaient le même type de réaction.

Durant les années 1950-1980, la métathèse d'oléfines s'effectuait en présence de systèmes catalytiques (homogènes et hétérogènes) peu chers et simples d'accès (exemples : $\text{WCl}_6/\text{Bu}_4\text{Sn}$; $\text{WOCl}_4/\text{EtAlCl}_2$; $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$; $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$), donnant une place importante à la métathèse en industries chimiques (procédé Philipps trioléfines; Shell Higher Olefin Process (SHOP); Procédé Norsorex)⁷⁰ (Schéma 3).

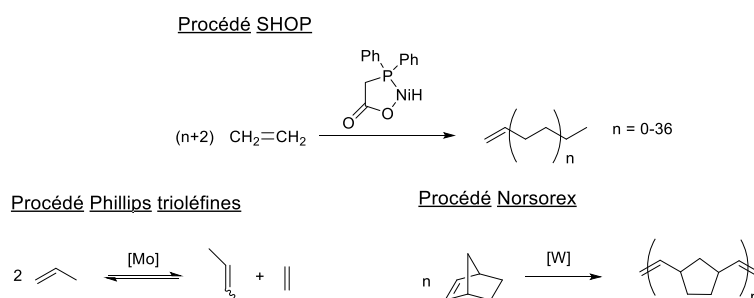


Schéma 3. Les différents procédés industriels utilisant la réaction de métathèse d'oléfines⁷⁰.

Cependant, l'utilisation de ces systèmes catalytiques était limitée en raison de leurs conditions de réactions dures (acide de Lewis fort et chauffage) et impliquant une incompatibilité avec la plupart des groupes fonctionnels. De plus, les réactions de métathèses d'oléfines étaient difficiles à initier et à contrôler. Ces nombreux problèmes ont permis une recherche intensive dans la compréhension du mécanisme et dans la conception de nouveaux catalyseurs plus stables, permettant ainsi l'essor de la métathèse d'oléfines en synthèse organique.

⁶⁴ Mangold, S. L.; Grubbs, R. H. Stereoselective synthesis of macrocyclic peptides via a dual olefin metathesis and ethenolysis approach. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 4561-4569.

⁶⁵ Otsuka, H.; Muta, T.; Sakada, M.; Maeda, T.; Takahara, A. Scrambling reaction between polymers prepared by step-growth and chain-growth polymerizations: macromolecular cross-metathesis between 1,4-polybutadiene and olefin-containing polyester. *Chem. Commun.* **2009**, 1073-1075.

⁶⁶ Nicolaou, K. C.; Bulger, P. G.; Sarlah, D. Metathesis reactions in total synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4490-4527.

⁶⁷ Schneider, V.; Frolich, P. K. Mechanism of formation of aromatics from lower paraffins. *Ind. Eng. Chem.* **1931**, 23, 1405-1410.

⁶⁸ Banks, R. L.; Bailey, G. C. Olefin disproportionation. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1964**, 3, 170-173.

⁶⁹ 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.

⁷⁰ (a) Dwyer, C. L. in *Metal-catalysis in Industrial Organic Processes*, eds Chiusoli, G. P., Maitlis, P. M., Royal Society of Chemistry: Cambridge, United Kingdom, **2006**, 201-217. b) Keim, W. Oligomerization of ethylene to α -olefins: discovery and development of the shell higher olefin process (SHOP). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 12492-12496.

III.2.2. Etudes mécanistiques

Dans les années 1970-1980, le mécanisme de la métathèse d'oléfines a suscité un vif intérêt conduisant à de nombreuses études et publications de la part des groupes de Chauvin⁷¹, Casey⁷², Katz⁷³ et Grubbs⁷⁴. En 1971, basé sur les travaux de Fisher concernant la description d'un carbène de tungstène⁷⁵, et de Natta sur la polymérisation du cyclobutène par ouverture de cycle⁷⁶, Chauvin et Hérisson publièrent, dans *Makromol. Chem.*, une proposition de mécanisme pour la réaction de métathèse⁷¹. Le mécanisme hypothétique de Chauvin fait intervenir des entités métal-carbènes et des métallacyclobutanes (schéma 4 et 5).

- **Mécanisme général de métathèse d'oléfine avec le catalyseur de deuxième génération de Grubbs**

Le mécanisme commence par l'étape d'initiation pour former une espèce active à 14 électrons (schéma 4). Cette étape est essentielle pour le bon déroulement de la réaction et sera détaillée au paragraphe suivant.

La suite est une succession de cycloadditions et de rétrocycloadditions [2+2] comme illustré dans le schéma 5. Des études réalisées par Grubbs⁷⁷ et Katz⁷² concernant le cycle catalytique mettant en jeu le catalyseur de première génération de Grubbs ont permis de confirmer le passage par des intermédiaires métallacyclobutanes. L'espèce active se coordine à une oléfine [étape (a)] pour donner un intermédiaire pentacoordiné à 16 électrons. La première cycloaddition (b) conduit à la formation du métallacyclobutane à 14 électrons (c) et une rétrocycloaddition libère le produit de couplage et forme un nouveau métallocarbène à 14 électrons (étape (d)). À cette étape, soit le nouveau métallocarbène se coordine avec une nouvelle oléfine (g) et par la suite régénère l'espèce catalytique à 14 électrons et libère une molécule d'éthylène [étapes (h) et (i)], soit il est trappé par une phosphine (e) inhibant ainsi le catalyseur et mettant fin au cycle catalytique (schéma 5). Concernant la stéréochimie de la réaction, le produit de configuration (E) est majoritaire car il est le plus stable thermodynamiquement (*détail au paragraphe la stéréosélectivité de la CM*).

Initiation du catalyseur

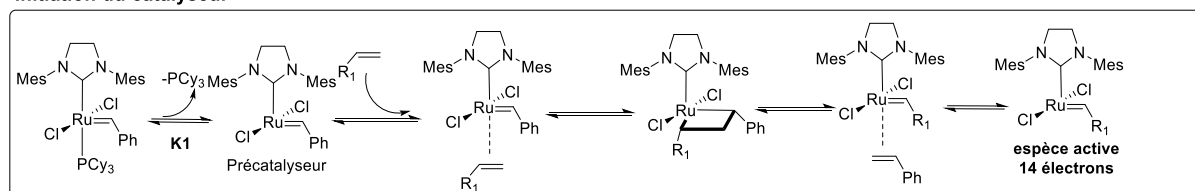


Schéma 4. Initiation du catalyseur de deuxième génération de Grubbs^{71,77}.

⁷¹ Hérisson, 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.

⁷² Casey, C. P.; Burkhardt, T. J. Reactions of (diphenylcarbene)pentacarbonyltungsten(0) with alkenes. Role of metal-carbene complexes in cyclopropanation and olefin metathesis reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7808-7809.

⁷³ Katz, T. J.; McGinnis, J. The mechanism of the olefin metathesis reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1592-1594.

⁷⁴ Grubbs, R. H.; Carr, D. D.; Hoppin, C.; Burk, P. L. Consideration of the mechanism of the metal catalyzed olefin metathesis reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3478-3483.

⁷⁵ Fisher, E. O.; Maasböl, A. On the existence of a tungsten carbonyl carbene complex. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 580-581.

⁷⁶ Natta, G.; Dall'asta, G.; Porri, L. Polymerization of cyclobutene and of 3-methylcyclobutene by RuCl₃ in polar protic solvents *Die Makromolekulare Chemie* **1965**, *81*, 253-257.

⁷⁷ a) 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. b) Sanford, M. S.; Ulman, M.; Grubbs, R. H. New insights into the mechanism of ruthenium-catalyzed olefin metathesis reactions *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 749-750. c) Sanford, M. S.; Love, J. A.; Grubbs, R. H. Mechanism and activity of ruthenium olefin metathesis catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543-6554.

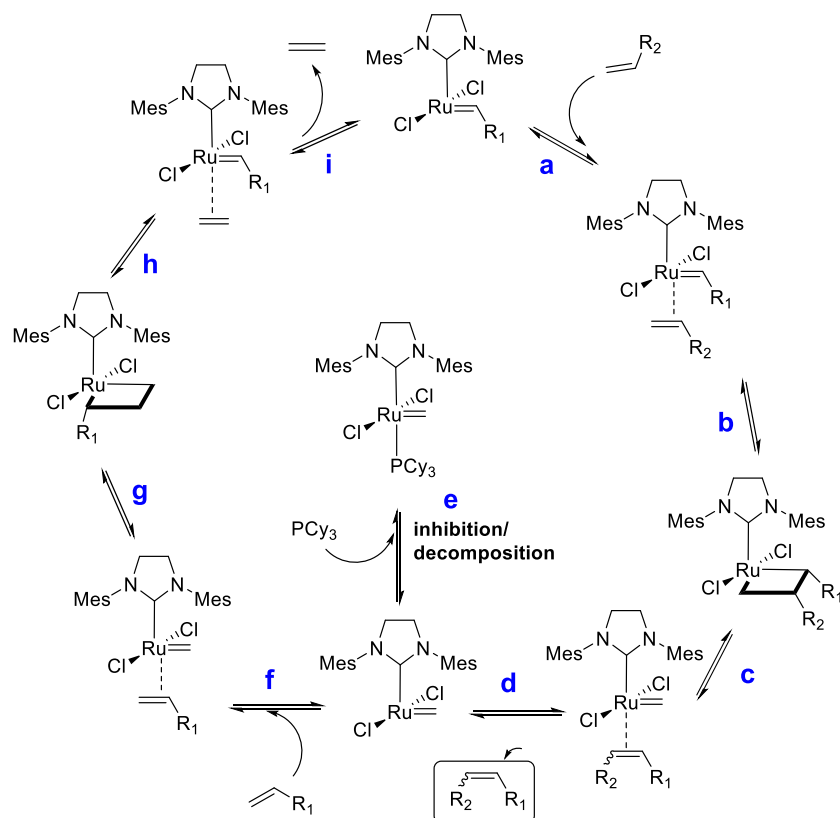


Schéma 5. Mécanisme général de la réaction de métathèse croisée d'oléfines^{71, 77}.

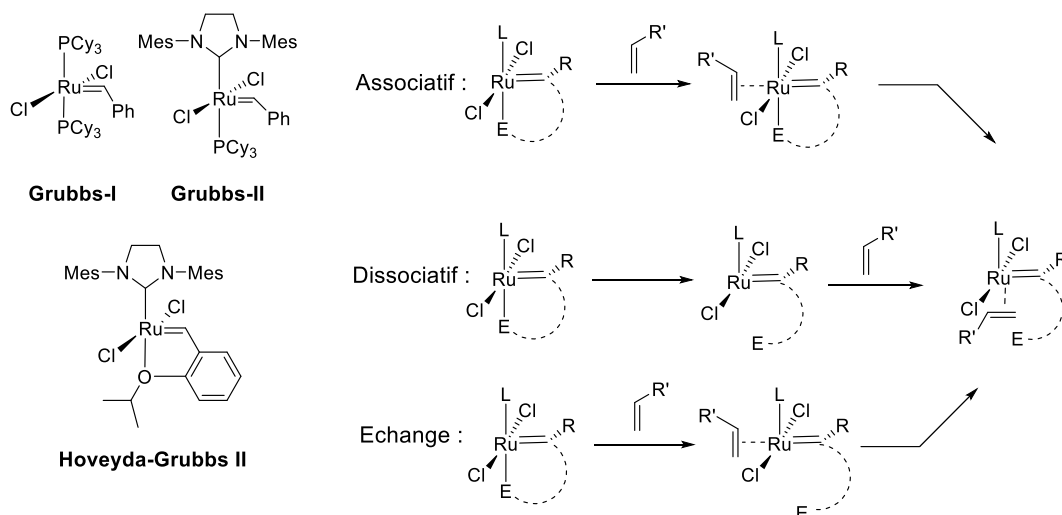
• L'étape d'initiation

De nombreuses études mécanistiques sur la métathèse ont été reportées révélant l'une des étapes les plus importantes du mécanisme: l'initiation du pré-catalyseur⁷⁸. En effet, cette étape a un impact significatif sur la réaction globale car l'initiation du pré-catalyseur détermine la vitesse à laquelle l'espèce active (14 électrons) est générée. La plupart des pré-catalyseurs sont des espèces à 16 électrons qui doivent perdre un ligand pour générer un alkylidène à 14 électrons (non observable). L'étape d'initiation peut s'effectuer de 3 manières possibles suivant le type de catalyseurs (schéma 6) :

- **Associatif**: l'alcène lie le centre métallique pour donner un intermédiaire à 18 électrons (hexacoordonné) avant la perte d'un ligand.
- **Dissociatif**: l'espèce active à 14 électrons (tetracoordonnée) est formée avant que l'alcène ne se lie au centre métallique.
- **Echange**: la liaison entre l'alcène et le centre métallique et la perte du ligand se produisent simultanément.

Les deux catalyseurs utilisés dans ce travail sont le catalyseur de Grubbs et d'Hoveyda-Grubbs de deuxième génération tous deux ayant un mécanisme d'initiation différent.

⁷⁸ Nelson, D. J.; Manzini, S.; Urbina-Blanco, C. A.; Nolan, S. P. Key processes in ruthenium-catalysed olefin metathesis. *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 10355-10375.



- Les catalyseurs contenant des ligands phosphines: catalyseurs de première et deuxième générations de Grubbs.

Des études cinétiques et de spectroscopie RMN-P³¹ ont montré que l'étape d'initiation dans le cas de catalyseurs contenant des phosphines, comme les catalyseurs de première et deuxième générations de Grubbs, était un processus de type dissociatif⁷⁹.

Durant le cycle catalytique, il est constaté que la première génération du catalyseur de Grubbs est moins active que la deuxième génération où le ligand tricyclohexylphosphine a été remplacé par un ligand de type carbène N-hétérocycle (–NHC) connu pour être un très bon donneur- σ . Pourtant, la vitesse d'initiation K_1 (schéma 4) est plus lente pour les complexes contenant des ligands du type –NHC comme dans le catalyseur de deuxième génération de Grubbs. Kennepohl et al.⁸⁰ proposent une explication à ce phénomène en se basant sur des études de spectroscopie EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*). Ils observent un déficit d'électron du centre métallique pour les complexes possédant un ligand –NHC. Cette acidité de Lewis, plus élevée au niveau du centre métallique, rendrait compte de la faible labilité du ligand PCy₃ dans le catalyseur de deuxième génération, montrant ainsi que la vitesse d'initiation est plus lente pour le catalyseur de deuxième génération que pour le catalyseur de première génération de Grubbs. Poblet et al.⁸¹ corroborent l'étude menée par le groupe de Kennepohl avec une analyse EDA (*energy decomposition analysis*) de pré-catalyseurs et d'espèces actives à 14 électrons portant des ligands de type –NHC. Son analyse montre clairement qu'en dépit d'un très bon caractère donneur- σ (plus important que celui de la phosphine), le ligand NHC possède en réalité un meilleur caractère accepteur- π . Ceci entraîne une diminution globale de la densité électronique au niveau du centre métallique (fig.27 A).

⁷⁹ Nelson, D. J.; Nolan, S. P. Quantifying and understanding the electronic properties of *N*-heterocyclic carbenes. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723–6753.

⁸⁰ Getty, K.; Delgado-Jaime, M. U.; Kennepohl, P. An electronic rationale for observed initiation rates in ruthenium-mediated olefin metathesis: charge donation in phosphine and N-heterocyclic carbene ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15774-15776.

⁶¹ Antonova, N. S.; Carbó, J. J.; Poblet, J. M. Quantifying the donor-acceptor properties of phosphine and N-heterocyclic carbene ligands in Grubbs' catalysts using a modified EDA procedure based on orbital deletion. *Organometallics* **2009**, *28*, 4283–4287.

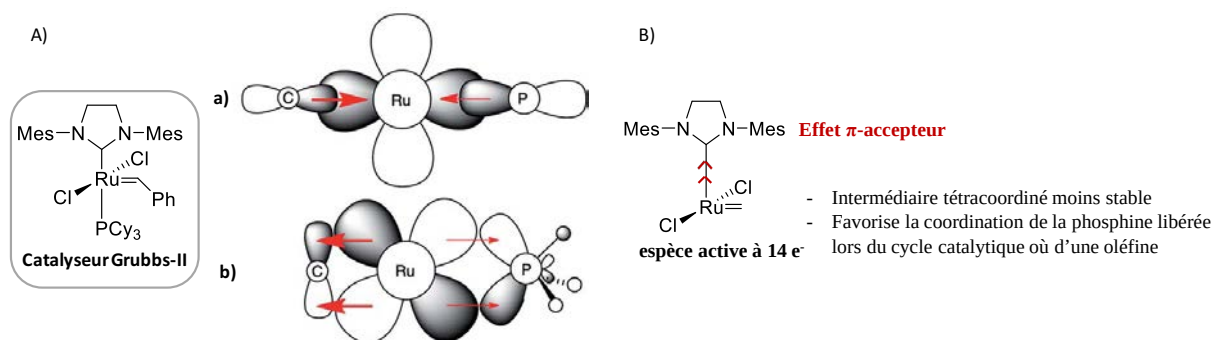


Figure 27. A) Impact du caractère du ligand –NHC accepteur- π sur la labilité du ligand PCy_3 : a) interactions des liaisons σ , b) interactions des liaisons π . Extrait de la publication: The divergent effects of strong NHC donation in catalysis. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 6739-6746⁸². B) Structure de l'espèce active à 14 électrons du catalyseur Grubbs-II.

En revanche, la coordination de l'oléfine au métal est facilitée dans le cas du catalyseur de Grubbs-II. McGuinness et *al.*⁸³ ont comparé une série de complexes au palladium portant soit un ligand –NHC soit une phosphine et, par RMN 1H , ^{13}C et IR, ils ont démontré que les ligands –NHC étaient de meilleurs donneurs- σ que PR_3 . Par conséquent, les carbènes N-hétérocycliques ont une bonne affinité avec les oléfines pauvres en électrons ce qui favorise la formation de métallacyclobutane (fig.27 B).

Bien que la vitesse d'initiation pour le catalyseur de deuxième génération de Grubbs soit lente (perte de la phosphine), la petite quantité d'espèces initiées à 14 électrons est capable de faire de multiples réactions de métathèse d'oléfines. A l'inverse, le catalyseur de première génération possède une vitesse d'initiation beaucoup plus rapide, mais la coordination de l'oléfine au catalyseur est plus lente ce qui entraîne une compétition avec la phosphine durant le cycle catalytique.

- **Les catalyseurs contenant des ligands benzylidènes-éthers : catalyseur de deuxième génération d'Hoveyda-Grubbs**

L'étape d'initiation des complexes possédant des ligands du type benzylidènes-éthers tel que la deuxième génération d'Hoveyda-Grubbs a été mise en évidence par une étude de spectroscopie UV/Vis réalisée par Plenio⁸⁴. Les données cinétiques suggèrent un mécanisme d'échange, éventuellement à caractère associatif pour la substitution de l'éther au substrat oléfinique. Dans le cycle catalytique, le catalyseur ne subit pas d'inhibition de la coordination de l'oléfine par la présence de phosphine libre en solution, comme dans le cas des catalyseurs de Grubbs. Il rivalise moins avec le substrat oléfinique car la coordination du ligand éther est peu favorisée.

- **Décomposition des catalyseurs de deuxième génération de Grubbs**

La compréhension du processus de décomposition du catalyseur lors d'une réaction de métathèse est fondamentale pour connaître les produits secondaires qui peuvent être formés durant la réaction. Les complexes de méthylidènes qui sont formés après le renouvellement catalytique sont des espèces sensibles dans les réactions de métathèse. L'espèce active à 14 électrons (A) peut se coordonner à un ligand phosphine formant une espèce à 16 électrons (B). Le composé (B) est sujet à une décomposition rapide qui a été étudiée par Grubbs⁸⁵. En effet, dans le benzène à 55°C, il se forme un complexe dinucléaire ruthénium carbyne (C) isolé et caractérisé par RMN et diffraction des rayons-X. Grubbs propose un mécanisme pour la formation de ce composé dinucléaire et montre que cette espèce est active lors de l'isomérisation d'oléfines terminales (schéma 7).

⁸² Lummiss, J. A. M.; Higman, C. S.; Fyson, D. L.; McDonald, R.; Fogg, D. E. The divergent effects of strong NHC donation in catalysis. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 6739-6746.

⁸³ McGuinness, D. S.; Cavell, K. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. Zerovalent palladium and nickel complexes of heterocyclic carbenes: oxidative addition of organic halides, carbon-carbon coupling processes, and the heck reaction *Organometallics* **1999**, 18, 1596-1605.

⁸⁴ Vorfalt, T.; Wannowius, K.-J.; Plenio, H. Probing the mechanism of olefin metathesis in Grubbs-Hoveyda and Grela type complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5533-5536.

⁸⁵ Hong, S. H.; Day, M. W.; Grubbs, R. H. Decomposition of a key intermediate in ruthenium-catalyzed olefin metathesis reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7414-7415.

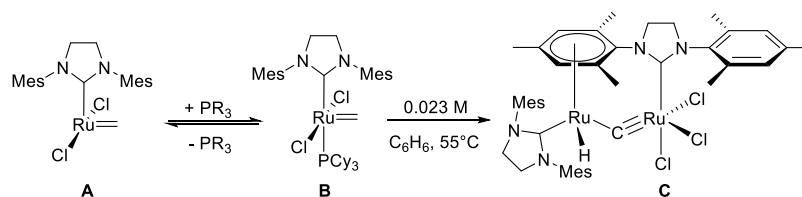


Schéma 7. Mécanisme de décomposition du catalyseur Grubbs-II en un complexe dinucléaire ruthénium carbyne⁸⁵.

• Isomérisation d'oléfines

La réaction secondaire qui altère de manière significative la distribution des produits de métathèse reste l'isomérisation d'oléfines. Généralement, cette réaction parasite diminue le rendement et donne un mélange de sous-produits difficiles à purifier avec les méthodes classiques de purification⁸⁶. Plusieurs publications soulèvent le problème de l'isomérisation en métathèse lorsque des catalyseurs de Grubbs et d'Hoveyda-Grubbs subissent un stress thermique ou sont fortement dilués⁸⁷. Pour limiter cette formation d'isomères, des additifs peuvent-être ajoutés à la réaction comme le CuCl^{84a}, des benzoquinones électro-déficientes⁸⁸ ou des sels d'étains⁸⁹. Cependant, ces additifs peuvent altérer l'efficacité du catalyseur, voire le dégrader, mais ceux pouvant réagir avec les espèces Ru-H sont susceptibles de prévenir l'isomérisation d'oléfines.

III.2.3. Les catalyseurs de la métathèse d'oléfines

• Les premiers systèmes catalytiques

Le développement de catalyseurs efficaces et stables représente un tournant majeur dans l'utilisation de la métathèse d'oléfines. Une grande variété de catalyseurs, à base de métaux de transition allant du groupe IV au groupe VIII (Ti, Mo, Ru) a été utilisée.

Les premiers catalyseurs étaient générés *in situ* à partir d'un dérivé de métal de transition (WCl₄O, WCl₆, Re₂O₇) et d'un agent alkylant (SnMe₄, MgMe₂). Cependant, en raison de la toxicité de ces agents alkylants, les systèmes ont fait place à des catalyseurs plus efficaces à base de métal de carbène. Schrock⁹⁰ et Basset⁹¹ ont développé des catalyseurs de formule générale (NAr)(OR')₂M=CHR (M= tungstène, molybdène) (fig.28) qui montrent une forte réactivité. Néanmoins, des inconvénients majeurs comme une forte sensibilité à l'air, à l'humidité, au dioxygène et une intolérance faible à modérée pour de nombreux groupements fonctionnels sont à déplorer. Par conséquent, une limitation d'utilisation de ces catalyseurs a été observée.

⁸⁶ a) Sutton, A. E.; Seigal, B. A.; Finnegan, D. F.; Snapper, M. L. New tandem catalysis: preparation of cyclic enol ethers through a ruthenium-catalyzed ring-closing metathesis-olefin isomerization sequence. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13390-13391. b) Bourgeois, D.; Pancrazi, A.; Nolan, S. P.; Prunet, J. The Cl₂(PCy₃)(IMes)Ru(=CHPh) catalyst: olefin metathesis versus olefin isomerization *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643-644.

⁸⁷ a) Pederson, R. L.; Fellows, I. M.; Ung, T. A.; Ishihara, H.; Hajela, S. P. Applications of Olefin Cross Metathesis to Commercial Products. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 728-735. b) Lehman, S. E.; Schwendeman, J. E.; O'Donnell, P. M.; Wagener, K. B. Olefin isomerization promoted by olefin metathesis catalysts. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 190-198. c) Schmidt, B. Ruthenium-catalyzed olefin metathesis double-bond isomerization sequence. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7672-7687.

⁸⁸ a) Amir-Ebrahimi, V.; Hamilton, J. G.; Nelson, J.; Ronney, J. J.; Thompson, J. M.; Beaumont, A. J.; Rooney, A. D.; Harding, C. J. First evidence for radical anions in metathesis catalysis. *Chem. Commun.* **1999**, 1621-1622. b) Csajernyik, G.; Alida, H. Ell.; Fadini, L.; Pugin, B.; Bäckvall, J-E. Efficient ruthenium-catalyzed aerobic oxidation of alcohols using a biomimetic coupled catalytic system. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1657-1662.

⁸⁹ Meyer, W. H.; McConnell, A. E.; Forman, G. S.; Dwyer, C. L.; Kirk, M. M.; Ngidi, E. L.; Blignaut, A.; Saku, D.; Slawin, A. M. Z. Tin and iron halogenides as additives in ruthenium-catalyzed olefin metathesis. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2910-2917.

⁹⁰ Schrock, R. R.; Murdzek, J. S.; Bazan, G. C.; Robins, 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.

⁹¹ Couturier, J. L.; Paillet, C.; Leconte, M.; Basset, J. M.; Weiss, K. A cyclometalated (aryloxy)chloroneopentylidenetungsten complex: a highly active and stereoselective catalyst for the metathesis of cis- and trans-2-pentene, norbornene, 1-methylnorbornene, and ethyl oleate. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 628-631.

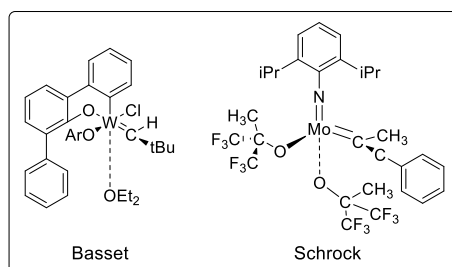


Figure 28. Catalyseurs de Basset⁹¹ et Schrock⁹⁰.

Après plusieurs années d'études, une relation entre la structure et la réactivité du métal a pu être définie. Comme le montre le tableau 2, des catalyseurs à base de métaux comme le titane ou le tungstène sont plus disposés à réagir avec les acides et les alcools. Tandis que les catalyseurs de molybdène sont plus réactifs vis-à-vis des doubles liaisons carbone-carbone et réagissent également avec les aldéhydes et autres fonctions polaires et protiques. En revanche, les catalyseurs à base de ruthénium réagissent de manière beaucoup plus sélective avec les oléfines, les rendant très stables vis-à-vis de groupements fonctionnels tels que les alcools, les amides, les aldéhydes et les acides carboxyliques⁹². Des métaux de transition comme le ruthénium peuvent donc améliorer considérablement la tolérance aux groupements fonctionnels du catalyseur de métathèse d'oléfines.

Titane (IV)	Tungstène (VI)	Molybdène (VI)	Ruthénium (VIII)
acides	acides	acides	oléfines
alcools, eau	alcools, eau	alcools, eau	acides
aldéhydes	aldéhydes	aldéhydes	alcools, eau
cétones	cétones	oléfines	aldéhydes
esters, amides	oléfines	cétones	cétones
oléfines	esters, amides	esters, amides	esters, amides

Augmentation
de la réactivité

Tableau 2. Tolérance des catalyseurs vis-à-vis de différents groupes fonctionnels⁹².

• Les catalyseurs de première et deuxième générations de Grubbs

C'est en 1995 que Grubbs prépara un nouveau type de catalyseur de ruthénium-carbène, connu sous le nom de Grubbs de première génération (Grubbs-I), à partir de phenyldiazomethane et de tricyclohexylphosphane⁹³. Du fait de l'instabilité des composés diazoalcanes et des risques liés à leurs manipulations, d'autres voies de synthèses ont été développées, notamment la méthode de Nolan⁹⁴ qui montre la possibilité de synthétiser le catalyseur de première génération de Grubbs par la métathèse croisée entre un catalyseur de type indényle et du styrène avec un rendement de 88 % (schéma 8).

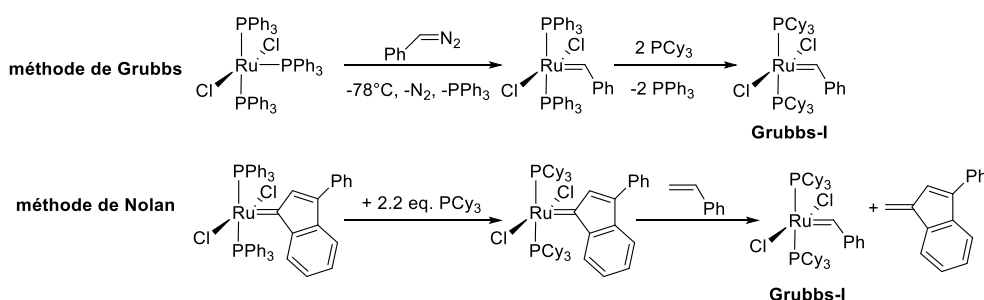


Schéma 8. Méthodes de Grubbs⁹³ et Nolan⁹⁴ pour la formation du catalyseur de Grubbs-I.

⁹² Grubbs, R. H. The development of functional group tolerant ROMP catalysts. *Pure. Appl. Chem.* **1994**, A31, 1829-1833.

⁹³ Nguyen, S. T., Johnson, L. K., Grubbs, R. H. Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by a group VIII carbene complex in protic media. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3974-3975.

⁹⁴ Nolan, S. P. Preparation of ruthenium-based olefin metathesis catalysts. *Patent: US7205424B2*, 2007.

Le catalyseur de Grubbs de première génération possède une bonne tolérance vis-à-vis de nombreux groupements fonctionnels ainsi qu'une bonne stabilité à l'air et en solution. Largement utilisé comme promoteur dans les réactions de métathèse (polymérisation par ouverture de cycle et fermeture de cycle ainsi que dans les métathèses croisées à oléfines terminales), il est également utilisé dans l'industrie et plus spécifiquement dans les procédés d'éthénolyse de matières premières issues d'huile de graines bio-renouvelables⁹⁵ et dans la synthèse de macrocycles possédant une activité potentielle contre le virus de l'hépatite C⁹⁶. Néanmoins, l'utilité des catalyseurs de première génération est quelque peu limitée, car ils souffrent d'une activité réduite par rapport aux catalyseurs de Schrock plus sensibles mais très actifs.

Pour améliorer les performances du catalyseur de Grubbs-I, le groupe d'Herrmann sera le premier à utiliser un ligand carbène N-hétérocyclique (NHC) à la place de la triphenylphosphine⁹⁷. Cependant, il constate que la réactivité de ces précurseurs reste limitée par la dissociation d'un ligand NHC pendant le cycle catalytique. Indépendamment, les groupes de Nolan⁹⁸ et de Grubbs⁹⁹ se sont focalisés sur la synthèse de ligands NHC encombrés tel que le 1,3-bis-(2,4,6-triméthylphényle)-imidazol-2-ylidène (IMes) permettant l'accès à la formation de complexes mixtes phosphine/NHC. Le groupe de Grubbs a démontré que l'utilisation de ligands plus électrodonneurs comme le 1,3-bis-(2,4,6-triméthylphényle)-imidazolin-2-ylidène (SIMes) augmentait la réactivité¹⁰⁰. Pour de nombreux cas, le nouveau catalyseur de deuxième génération de Grubbs s'avère être plus actif que les systèmes catalytiques au molybdène (fig.29).

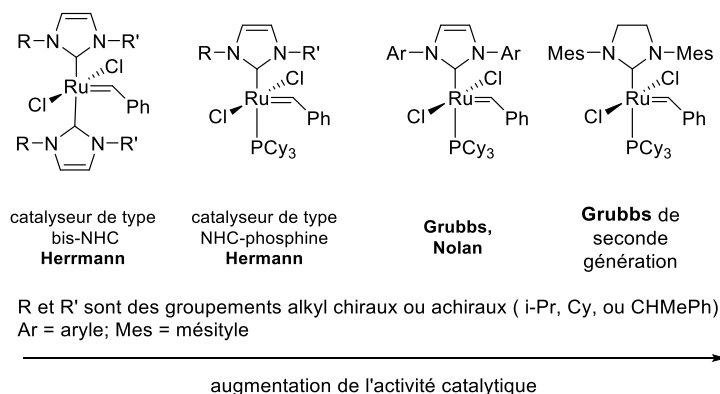


Figure 29. Evolution et activité relative des catalyseurs de métathèse à base de ligand NHC¹⁰¹.

Bien que le catalyseur de deuxième génération de Grubbs possède une très bonne activité, son initiation reste toutefois lente en comparaison avec le catalyseur de première génération; le complexe monophosphine-NHC catalyse également des réactions secondaires comme l'isomérisation en métathèse croisée et en métathèse par fermeture de cycle (paragraphe I.6.2.1).

• Les catalyseurs d'Hoveyda-Grubbs de première et deuxième générations

⁹⁵ Burdett, K. A.; Harris, L. D.; Margl, P.; Maughon, B. R.; Mokhtar-Zadeh, T.; Saucier, P. C.; Wasserman, E. P. Renewable monomer feedstocks via olefin metathesis: fundamental mechanistic studies of methyl oleate ethenolysis with the first-generation Grubbs catalyst. *Organometallics* **2004**, 23, 2027-2047.

⁹⁶ Nicola, T.; Brenner, M.; Donsbach, K.; Kreye, P. First scale-up to production scale of a ring closing metathesis reaction forming a 15-membered macrocycle as a precursor of an active pharmaceutical ingredient. *Org. Process Res. Dev.* **2005**, 9, 513-515.

⁹⁷ Weskamp, T.; Schattenmann, W. C.; Spiegler, M.; Herrmann, W. A. A novel class of ruthenium catalysts for olefin metathesis. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 2490-2493.

⁹⁸ Huang, J.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P.; Petersen, J. L. Olefin metathesis-active ruthenium complexes bearing a nucleophilic carbene ligand. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2674-2678.

⁹⁹ Scholl, M.; Trnka, T. M.; Morgan, J. P.; Grubbs, R. H. Increased ring closing metathesis activity of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with imidazolin-2-ylidene Ligands. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2247-2250.

¹⁰⁰ 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.

¹⁰¹ Schrodi, Y.; Pederson, R. L. Evolution and applications of second-generation ruthenium olefin metathesis catalysts. *Aldrichimica ACTA* **2007**, 40, 45-52.

Hoveyda observa que les réactions de métathèse par ouverture de cycle d'octadiène avec le catalyseur de Grubbs-I était inhibée en présence de 2-isopropoxyvinyl-éther. Il supposa l'apparition du complexe $[\text{RuCl}_2\text{PCy}_3(=\text{CH}-\text{O}^i\text{Pr}-\text{C}_6\text{H}_4)]$. Ce catalyseur, connu sous le nom d'Hoveyda-Grubbs de première génération, se prépare par métathèse croisée entre le 1-isopropoxy-2-vinyl-benzène et le catalyseur de première génération de Grubbs¹⁰² (schéma 9).

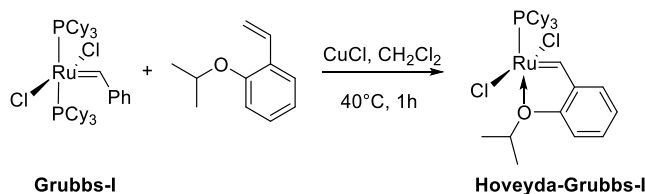


Schéma 9. Réaction de formation du catalyseur d'Hoveyda-Grubbs-I¹⁰¹.

Le catalyseur de première génération d'Hoveyda-Grubbs est décrit comme étant robuste grâce à la présence du ligand chélatant qui lui confère une très grande stabilité. D'ailleurs, il peut être recyclé par chromatographie sur colonne de gel de silice après avoir réagi. Cependant, sa vitesse d'initiation reste lente¹⁰¹. Pour améliorer la réactivité du catalyseur, Hoveyda prépare la seconde génération de manière similaire, en substituant la phosphine du catalyseur de Grubbs-II par l'isopropoxystyrène¹⁰³. Tout comme la première génération, ce catalyseur est récupérable par chromatographie. Le catalyseur de deuxième génération est très actif en métathèse croisée d'oléfines électro-déficientes¹⁰⁴.

• D'autres catalyseurs

Afin de résoudre les problèmes spécifiques rencontrés lors de réactions de métathèse difficiles, les chimistes ont continué à développer un nombre important de catalyseurs analogues aux alkylidènes de ruthénium. Deux analogues du catalyseur de deuxième génération d'Hoveyda-Grubbs ont été synthétisés. Dans le catalyseur de Grela (fig.30a)¹⁰⁵, un groupement nitro électroattracteur a été introduit en position *para* de l'éther tandis que dans le catalyseur de Blécher (fig.30b)¹⁰⁶ le groupement phényle est présent en position *ortho* de l'éther. Ces deux analogues ont été développés afin de montrer que l'encombrement stérique proche de la partie chélate et l'introduction de groupements électroattracteurs favorisent l'initiation du cycle catalytique et facilite la formation de l'espèce active à 14 électrons. Pour initier la réaction de métathèse très rapidement, Grubbs modifia son catalyseur de deuxième génération en ajoutant des ligands pyridines pour obtenir un catalyseur de troisième génération (fig.30c). Ce catalyseur est utilisé pour la polymérisation d'oléfines par ouverture de cycle (ROMP)¹⁰⁷. Tous les catalyseurs forment majoritairement des oléfines de configuration (*E*) qui est le produit thermodynamique. Pour favoriser la sélectivité (*Z*), d'autres catalyseurs ont été conçus. En 2012, le groupe de Grubbs développa un catalyseur (fig.30d) qui possède un substituant amadantane sur le carbène¹⁰⁸. D'autres catalyseurs basés sur le motif indénylidène ont été synthétisés, comme le catalyseur développé par Fürstner et qui est bien adapté à la métathèse par fermeture de cycle (RCM) (fig.30e)¹⁰⁹. Le catalyseur de Piers (fig.30f) est

¹⁰² Kingsbury, J. S.; Harrity, J. P. A.; Bonitatebus, P. J.; Hoveyda, A. H. A recyclable Ru-based metathesis catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791-799.

¹⁰³ Bienek, M.; Michrowska, A.; Gulajski, L.; Grela, K. A practical larger scale preparation of second-generation Hoveyda-type catalysts. *Organometallics* **2007**, *26*, 1096-1099.

¹⁰⁴ Randl, S.; Gessler, S.; Wakamatsu, H.; Blechert, S. Highly selective cross metathesis with acrylonitrile using a phosphine free Ru-complex. *Synlett* **2001**, *3*, 430-432.

¹⁰⁵ Grela, K.; Harutyunyan, S.; Michrowska, A. A highly efficient ruthenium catalyst for metathesis reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4038-4040.

¹⁰⁶ Wakamatsu, H.; Blechert, S. A highly active and air-stable ruthenium complex for olefin metathesis *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 794-796.

¹⁰⁷ Love, J. A.; Morgan, J. P.; Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. A practical and highly active ruthenium-based catalyst that effects the cross-metathesis of acrylonitrile. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4035-4037.

¹⁰⁸ a) Keitz, B. K.; Endo, K.; Patel, P. R.; Herbert, M. B.; Grubbs, R. H. Improved ruthenium catalysts for Z-selective olefin metathesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 693-699. b) Herbert, M. B.; Grubbs, R. H. Z-selective cross metathesis with ruthenium catalysts: synthetic applications and mechanistic implications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2-9.

¹⁰⁹ Fürstner, A.; Guth, O.; Döffels, A.; Günter, S.; Liebl, M.; Gabor, B.; Mynott, R. Indenylidene complexes of ruthenium: optimized synthesis, structure elucidation, and performance as catalysts for olefin metathesis--application to the synthesis of the ADE-ring system of nakadomarin A. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4811-4820.

un des rares exemples de systèmes à 14 électrons et qui soit capable d'initier la réaction de métathèse à basse température (jusqu'à -15°C), ce qui a permis l'observation d'un intermédiaire métallocyclobutane en RMN¹¹⁰ (fig.30).

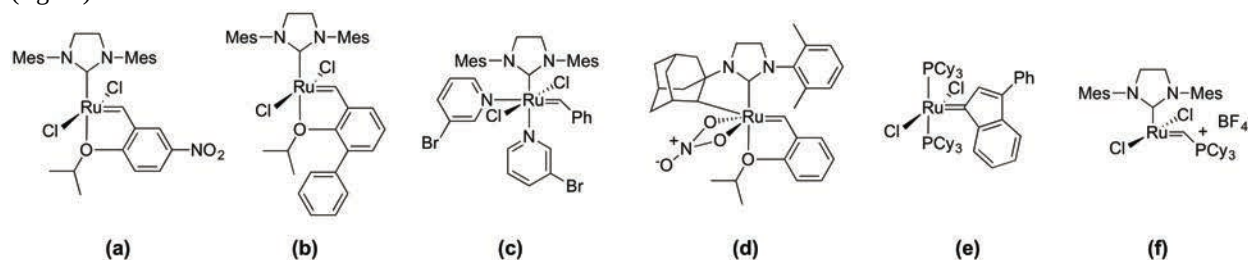


Figure 30. Quelques catalyseurs pour la réaction de métathèse¹⁰⁵⁻¹¹⁰.

III.2.4. La réaction de métathèse croisée d'oléfines

La réaction de métathèse permet l'accès à une grande variété de molécules insaturées de manière efficace et sélective. Suivant les substrats engagés, cette réaction peut avoir de nombreuses fonctions comme la fermeture de cycle par métathèse, **RCM** « Ring Closing Metathesis », la polymérisation par ouverture de cycle par métathèse, **ROMP** « Ring Opening Metathesis Polymerization », la polymérisation par métathèse de diènes acycliques, **ADMET** « Acyclic Diene Metathesis Polymerization », la métathèse par ouverture de cycle, **ROM** « Ring Opening Metathesis », et la métathèse croisée, **CM** « Cross-Metathesis ». Toutes ces variantes mettent en jeu le mécanisme décrit par Chauvin (Schéma 10).

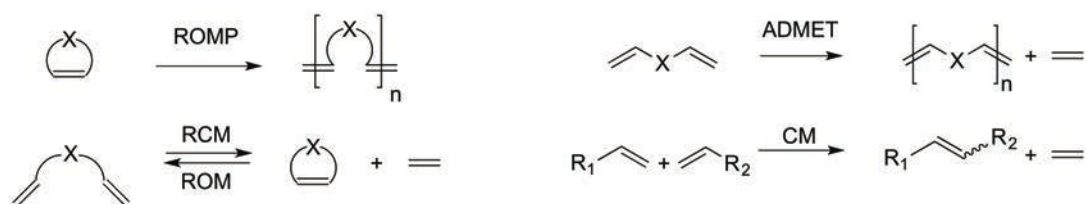


Schéma 10. Réactions de métathèses les plus couramment utilisées.

Dans ce travail de thèse, nous nous intéressons plus particulièrement à la métathèse croisée d'oléfines (CM). De façon générale, la réaction de CM met en jeu deux oléfines (terminales ou substituées) conduisant à la formation d'une oléfine plus complexe et fonctionnalisée. Cependant, la réaction de CM a longtemps été peu représentée en synthèse organique par rapport à la ROMP ou la RCM. Cette raison peut s'expliquer par l'utilisation de catalyseurs possédant une faible activité, mais aussi par une faible sélectivité des produits issue de la CM, et enfin par une faible stéréosélectivité dans la nouvelle oléfine formée. L'utilisation de la CM a augmenté au fur et à mesure que les catalyseurs ont évolué, offrant ainsi une meilleure sélectivité, une plus grande tolérance vis-à-vis des groupements fonctionnels et une utilisation d'oléfines fortement substituées.

- La sélectivité de la CM :

Pour avoir une réaction de CM efficace, il faut que les deux oléfines impliquées dans la réaction homodimérisent avec des vitesses différentes. Si la vitesse de dimérisation de chaque oléfine est similaire et complètement réversible, la réaction est alors régie par un phénomène statistique et, pour une telle réaction, il faudrait engager 10 équivalents de l'oléfine (R₁) pour avoir une sélectivité de l'ordre de 90% (fig.31)¹¹¹.

¹¹⁰ Romero, P. E.; Piers, W. E.; McDonald, R. Rapidly initiating ruthenium olefin-metathesis catalysts *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6161-6165.

¹¹¹ 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.

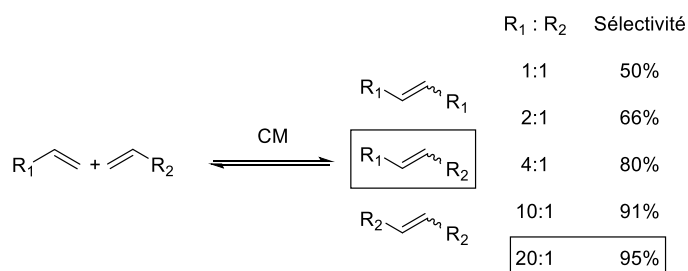


Figure 31. Distribution statistique des produits de métathèse croisée¹¹¹.

Cette réaction inefficace conduit également à une consommation excessive du catalyseur, car de nombreux cycles de métathèse sont consommés dans des événements d'homodimérisation improductive et dans des réactions secondaires mettant en jeu les produits d'homodimérisation. En 2003, le groupe de Grubbs publia une étude très importante en ce qui concerne la sélectivité de la CM¹¹¹. Pour améliorer l'efficacité de la réaction de la CM, il montra que l'oléfine de départ doit dimériser plus lentement que la formation du produit de métathèse croisée. Il proposa un modèle basé sur des données empiriques, modèle qui catégorise les oléfines selon leur prédisposition à subir une homodimérisation et aussi la capacité d'effectuer une réaction secondaire sur ces produits d'homodimérisation. Ce modèle conduit à 4 types d'oléfines distinctes prédisant la sélectivité du produit en CM (fig.32).

- Diminution 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 types **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.

Figure 32. Classification des oléfines et règles pour une réaction de CM sélective¹¹¹.

Une classification d'oléfines en fonction du catalyseur a été mise en place (tableau 3).

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

Tableau 3. Classification des oléfines en fonction des catalyseurs de première ou seconde génération de Grubbs¹¹¹.

Les réactions de CM non-statistiques ou cinétiquement contrôlées favorisent la sélectivité du produit final. Les réactions cinétiques en CM sont dirigées par des oléfines où le taux de dimérisation est significativement différent et plus lent que la formation du produit final. En effet, une réaction entre des oléfines différentes, comme une oléfine de type I (terminale) et une autre de type II (ester d'acrylate), va donner un produit hautement sélectif. Il est donc important d'utiliser des oléfines de deux types différents pour réaliser des procédés sélectifs.

- La stéréosélectivité de la CM :

Un autre défi majeur de la CM d'oléfines est son problème de stéréosélectivité. La stéréosélectivité globale observée dans la réaction de CM peut être régie tant cinétiquement que thermodynamiquement. Le groupe de Cavallo a étudié par ordinateur l'origine de la stéréosélectivité *E/Z* dans la réaction de CM d'oléfines en examinant la réaction du propène avec un catalyseur de ruthénium éthylidène dérivé du catalyseur de deuxième génération de Grubbs (diagramme 1) donnant la formation du 2-butène¹¹². Leurs calculs sont résumés dans le diagramme d'énergie suivant :

- le diagramme débute par la formation de l'état **Co1** qui représente la coordination du propène au centre métallique (Ru) nécessitant peu d'énergie. De l'intermédiaire **Co1** on peut atteindre deux états de transitions **TS1** (*E* et *Z*) via des barrières énergétiques relativement faibles. Les deux états de transition diffèrent dans l'orientation des groupements méthyles, et la formation de l'intermédiaire **TS1-E** est favorisée. L'énergie s'effondre lors de la formation du métallacycle **MCy** montrant que cet intermédiaire est le plus stable lors de la réaction de CM. Enfin, la libération du 2-butène (*Z* et *E*) nécessite une rupture du métallacycle à travers les états **TS2** et les intermédiaires de coordination **Co2** demandant un coût énergétique important.

Les calculs de Cavallo suggèrent que l'origine de la formation préférentielle des oléfines du type (*E*) n'est pas dans la différence d'énergie observée entre les états de transition correspondant à la rupture du métallacycle (**TS2**), puisque que l'état de transition conduisant à la formation du *Z*-butène (**TS2-Z**) est d'énergie similaire, voire favorisée, par rapport à celle conduisant à la formation de *E*-butène (**TS2-E**). L'étape clé pour rationaliser la formation préférentielle d'oléfines (*E*) est dans l'étape de libération du produit (**14e2**), étant donné que les oléfines (*E*) ont une plus forte tendance à être libérées du catalyseur à la fin de la réaction de métathèse croisée d'oléfines. Ainsi, la réaction de métathèse croisée d'oléfines conduit cinétiquement, en premier lieu, à la formation d'oléfines (*Z*) (**TS2**), puis à une conversion graduelle en l'isomère (*E*) plus stable.

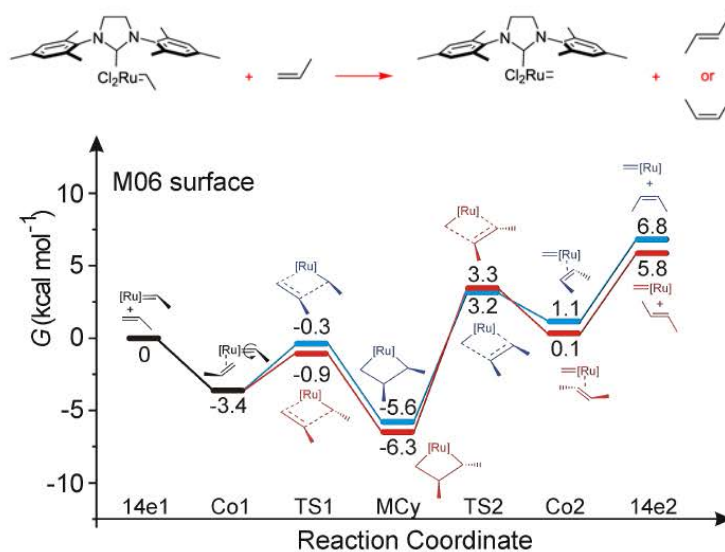


Diagramme 1. Diagramme énergétique de la réaction du propène catalysée par un dérivé de Grubbs-II formant du *E*-butène (en bleu) et du *Z*-butène (en rouge)¹¹².

¹¹² Bahri-Laleh, N.; Credendino, R.; Cavallo, L. The intriguing modeling of *cis-trans* selectivity in ruthenium-catalyzed olefin metathesis. *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, 7, 40-45.

III.2.5 Applications de la métathèse croisée d'oléfines

La métathèse d'oléfines a un domaine d'applications assez vaste. Très utilisée en agrochimie, dans l'industrie pharmaceutique et en sciences des matériaux, elle a réussi à se placer aux côtés des grandes réactions comme les réactions de couplages au palladium (Sonogashira, Suzuki, Stille) où les réactions catalysées au cuivre comme la réaction de chimie click.

La réaction de métathèse croisée d'oléfines est également un outil très utile en synthèse totale pour préparer des molécules complexes avec plusieurs centres asymétriques, comme l'a montré Hoveyda en 2007 avec la synthèse totale de la bacinopyrone-C¹¹³ (isolée d'un mollusque), en combinant la métathèse croisée avec une métathèse asymétrique d'ouverture de cycle (ROM), et Nicolaou en 2004 avec la synthèse totale de l'Azaspiracid-1 (neurotoxine) dont l'étape clé est une métathèse croisée d'oléfines¹¹⁴ (fig.33).

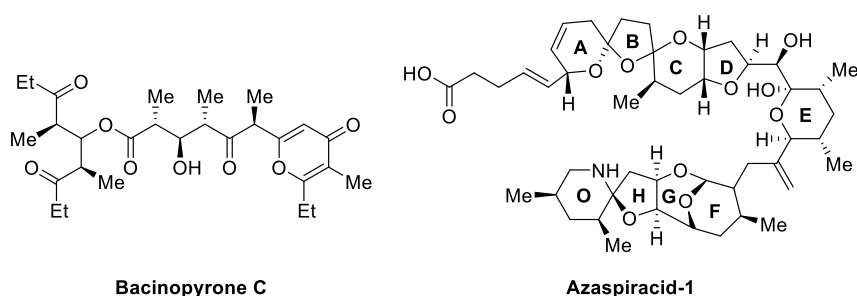


Figure 33. Structures de la Bacinopyrone C¹¹³ et de l'azaspiracid-1¹¹⁴.

La métathèse croisée d'oléfines a également fait ses preuves pour la synthèse de macromolécules comme les dendrimères et les matériaux liquides-cristallins à base de dendrimères, nanoparticules d'or où fullerène qui nous intéressent tout particulièrement. Récemment, Meier et *al.* ont proposé une voie de synthèse divergente pour la formation de dendrimères allant jusqu'à trois générations en un minimum d'étapes, en combinant la réaction de métathèse croisée d'oléfines et la réaction de Passerini (impliquant un isocyanide, un aldéhyde et un acide carboxylique pour former une amide α -acyloxy)¹¹⁵. Catalysée par le catalyseur Zhan-1B (dérivé du catalyseur de deuxième génération d'Hoveyda-Grubbs), la réaction de métathèse croisée d'oléfines conduit à la formation d'un dendrimère de troisième génération (G3a), en partant de la première génération (G1a), avec un rendement final de 68% (fig.34). Astruc et *al.* ont fortement contribué à développer la métathèse d'oléfines pour l'obtention de dendrimères, de polymères mais aussi pour la fonctionnalisation de nanoparticules d'or¹¹⁶.

¹¹³ Gillingham, D. G.; Hoveyda, A. H. Chiral N-heterocyclic carbenes in natural product synthesis: application of Ru-catalyzed asymmetric ring-opening/cross-metathesis and Cu-catalyzed allylic alkylation to total synthesis of Bacinopyrone C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3860-3864.

¹¹⁴ Nicolaou, K. C.; Vyskocil, S.; Koftis, T. V.; Yamada, Y. M. A.; Ling, T.; Chen, D. Y.-K.; Tang, W.; Petrovic, G.; Frederick, M. O.; Li, Y.; Satake, M. Structural revision and total synthesis of Azaspiracid-1, Part 1: intelligence gathering and tentative proposal. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4312-4318.

¹¹⁵ 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.

¹¹⁶ a) 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. b) 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.

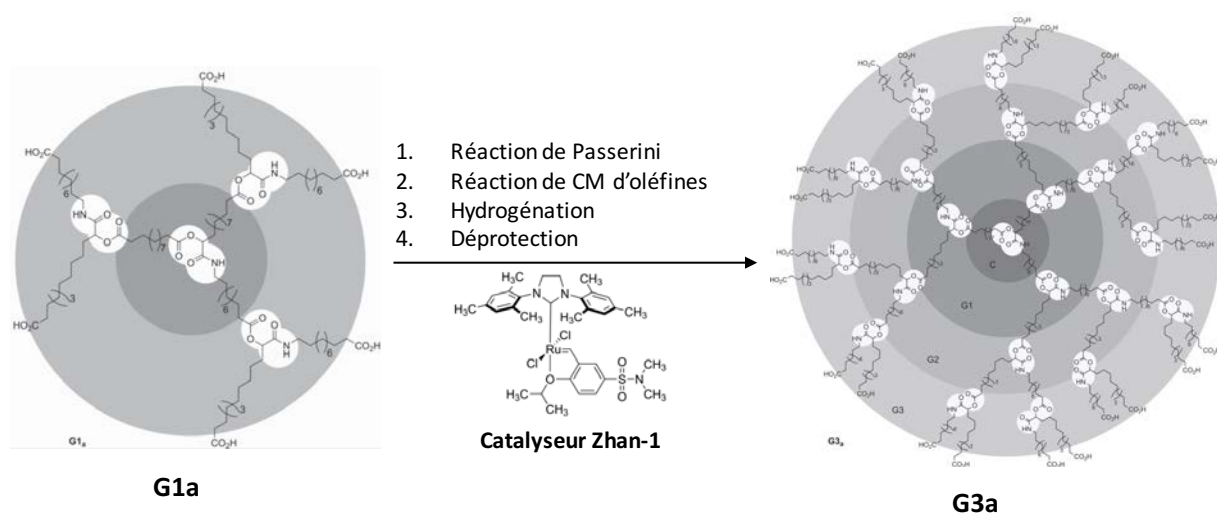


Figure 34. Exemple de métathèse croisée pour la formation de dendrimères de haute génération¹¹⁵.

En ce qui concerne la conception de dendrimères et de fullérodendrimères liquides-cristallins (LC), des publications récentes ont montré l'utilisation de la métathèse croisée d'oléfines pour le design de composés *Janus* LC présentant des phases liquides-cristallines du type smectique A, nématique et chirale (SmA* ; N*)¹¹⁷ mais aussi le design de *bis*-fullérodendrimères LC (paragraphe II.1.4.2.2), démontrant ainsi que la réaction de métathèse croisée est tolérante vis-à-vis du fullerène et ouvre la porte à l'élaboration de nouveaux matériaux avec des architecture complexes (fig.35).

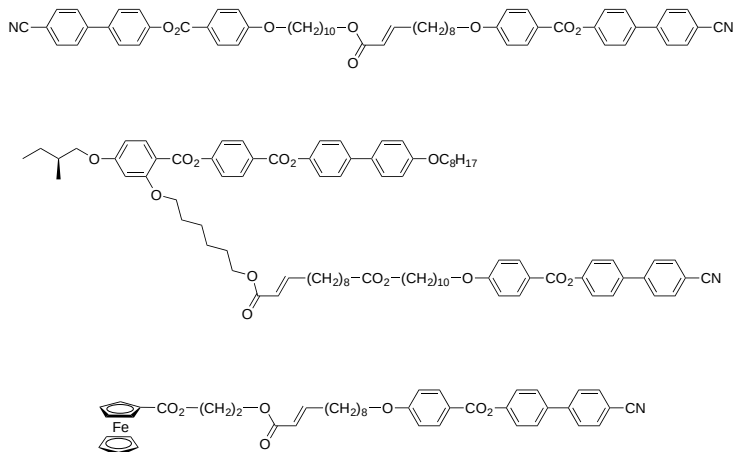


Figure 35. Composés Janus liquides-cristallins construits par métathèse croisée d'oléfines¹¹⁷.

¹¹⁷ 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.

En 2015, Trinh et al.¹¹⁷ ont montré que la réaction de métathèse croisée d'oléfines est un outil efficace de synthèse pour la conception de matériaux liquides-cristallins. Ayant en main une réaction clé pour l'élaboration de matériaux moléculaires à architectures complexes, une série de *bis*-fullérodendrimères a été synthétisée *via* la réaction de métathèse croisée dans les travaux de thèse de Russo. La majorité des composés obtenus a présenté des propriétés liquides-cristallines et les *bis*-fullerènes fonctionnalisés par les dendrimères poly(arylesters) ont été étudiés de manière détaillée par XRD montrant que deux unités C_{60} isotropes favorisent en partie la formation de phases liquides-cristallines³¹.

Dans la continuité de ces travaux, nous nous proposons de synthétiser et d'étudier l'organisation moléculaire de *tris*-fullérodendrimères. Hormis l'objectif de synthétiser le premier *tris*-fullerène liquide-cristallin, le but est de pouvoir organiser plusieurs fullerènes de manière contrôlée dans une mésophase sachant que l'unité de C_{60} apporte une contrainte quant à la formation des phases liquides-cristallines. La compréhension des interactions qui gouvernent l'organisation moléculaire au sein de systèmes liquides-cristallins contenant plusieurs fullerènes ainsi que la conception d'une synthèse modulable apportent des éléments utiles pour le développement de futurs dispositifs dans les domaines de l'optoélectronique dans lequel la densité en fullerène et l'organisation supramoléculaire jouent un rôle vital.

Le design moléculaire choisi est similaire à celui utilisé pour la formation des *bis*-fullérodendrimères. Il est constitué d'une dioléfine terminale centrale servant de connecteur pour les oléfines du type II portant les dendrimères liquides-cristallins. Chaque oléfine portant ou non une unité de C_{60} sont assemblées par la réaction de métathèse croisée (fig.36).

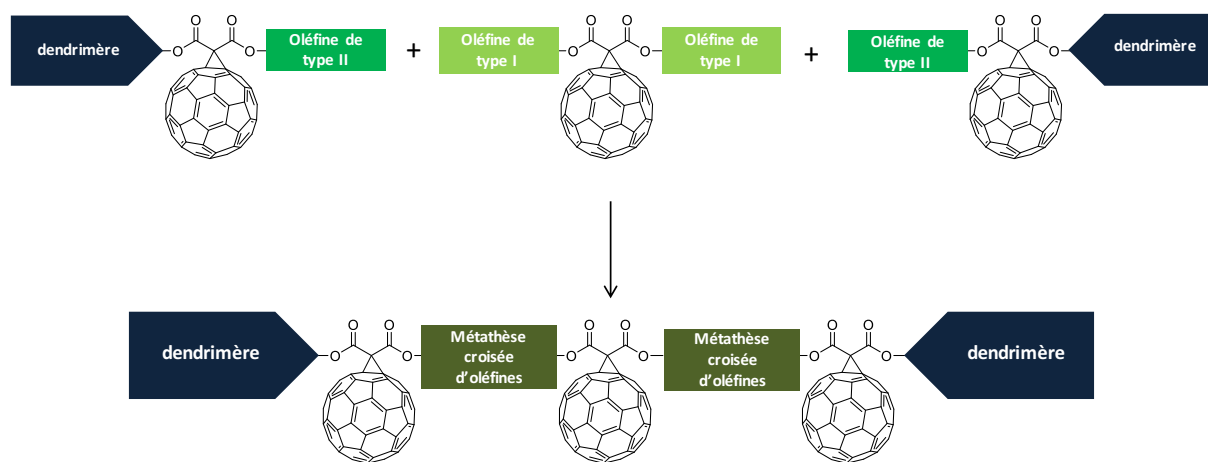


Figure 36. Design moléculaire proposé.

Nous avons choisi de travailler avec deux types de dendrimères : les dendrimères poly(arylesters) portant des mésogènes cyanobiphényles promoteurs de phases lamellaires et les dendrimères poly(benzylethers) qui sont connus pour former des phases colonnaires. L'approche synthétique proposée dans ce travail nous permet aussi d'accéder aux précurseurs du *tris*-fullerène, comme le *tris*-malonate, le *mono*-fullerène et le *bis*-fullerène. Ces précurseurs sont essentiels pour la comparaison des propriétés liquides-cristallines et la compréhension de l'organisation moléculaire au sein des mésophases.

III.4. Synthèse des *tris*-fullérodendrimères liquides-cristallins: dendrimères poly(arylesters)

La formation de *tris*-fullérodendrimères fonctionnalisés par des dendrimères du type poly(arylesters) portant des groupements cyanobiphényles de première ou deuxième génération est décrite dans cette partie. Les dendrimères cyanobiphényles ont été utilisés car ils donnent facilement des phases liquides-cristallines et permettent d'obtenir des phases lamellaires en raison des arrangements antiparallèles des unités cyanobiphényles.

Deux familles de première et deuxième générations de *tris*-fullérodendrimères ont été synthétisées par la réaction de métathèse croisée d'oléfines. Ces familles sont composées chacune de 4 composés : les *tris*-malonates ne contenant aucune unité en C₆₀ (**1** et **5**), les *mono*- (**2** et **6**), *bis*- (**3** et **7**), et *tris*-fullérodendrimères (**4** et **8**) (fig. 37 et 38).

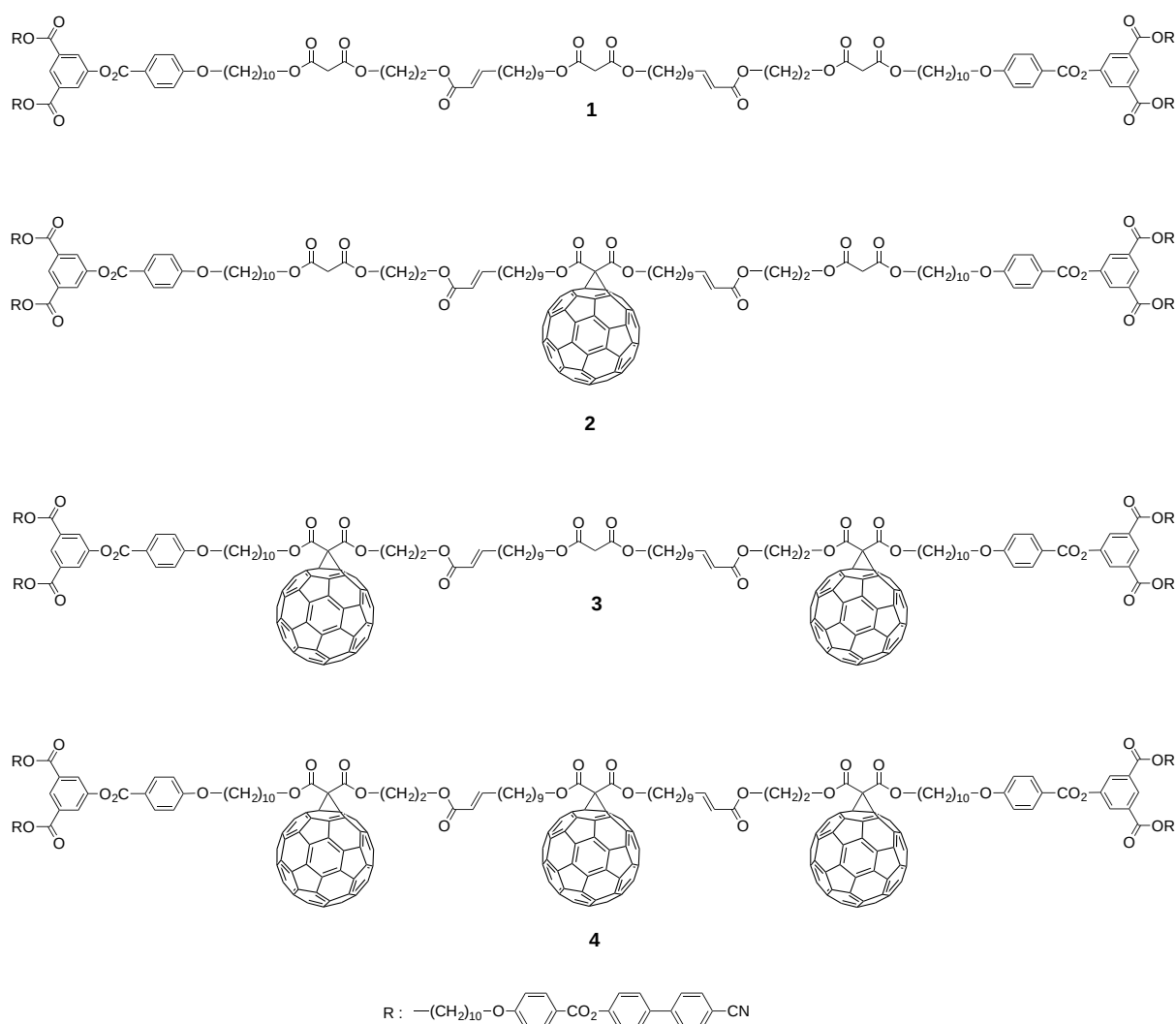


Figure 37. Molécules cibles synthétisées avec les dendrimères poly(arylesters) de première génération.

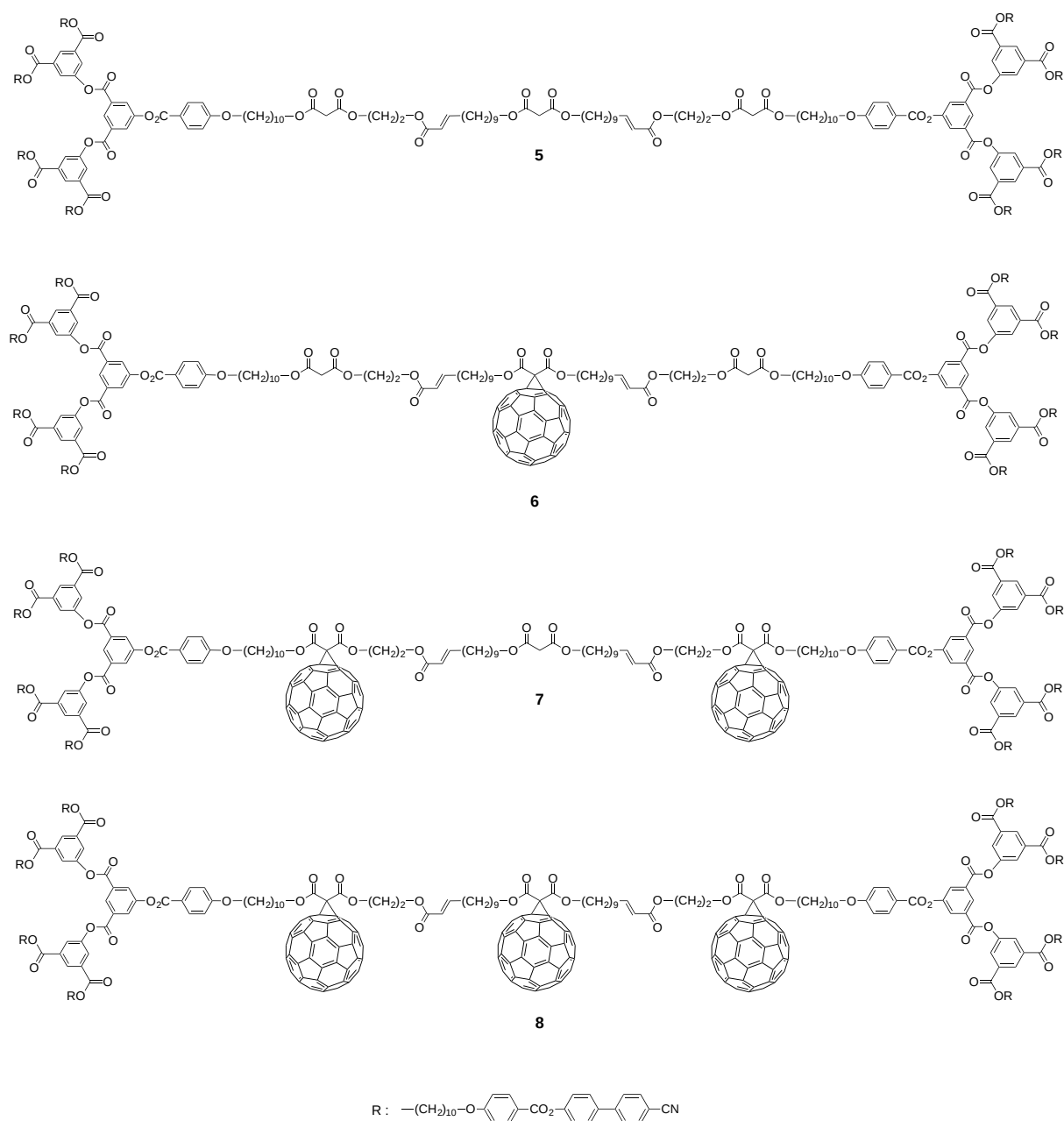


Figure 38. Molécules cibles synthétisées avec les dendrimères poly(arylesters) de deuxième génération.

III.4.1. Synthèse des dendrimères poly(arylesters)

- Synthèse des dendrimères de première et deuxième générations**

La synthèse des dendrimères poly(arylesters) a été publiée dans la littérature⁶¹, par conséquent elle ne sera pas détaillée ici. Cette synthèse utilise la méthode convergente et est basée sur des réactions de protections, déprotections et d'estérifications. Le dendron poly(arylester) porte un mésogène cyanobiphényle à sa périphérie. La première génération du dendrimère est obtenue après une double estérification entre le cœur multifonctionnel **14** et le mésogène **11**. Lors de la formation du mésogène **11**, l'intermédiaire **10** est obtenu par une étherification de Williamson entre l'acide 4-hydroxybenzoïque et le 10-bromodécanol. L'ajout de NaOH (4N) inférieur à 5 équivalents conduit à un mélange contenant le produit souhaité **10** et un sous-produit caractérisé en RMN ¹H (voir annexe VI.5.1.). Ce mélange, difficile à purifier, parasite l'ensemble de la synthèse du dendrimère. Pour

éviter la formation de ce produit secondaire, nous avons augmenté le nombre d'équivalent de NaOH 4N dans le but d'hydrolyser le composé secondaire qui se serait formé (schéma 11).

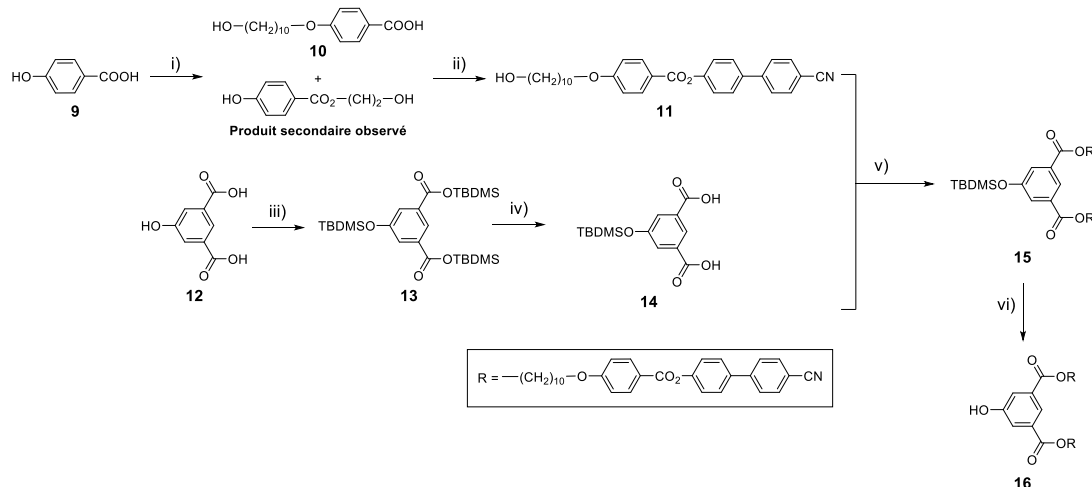


Schéma 11. Synthèse du dendron de première génération **16**. Réactifs et conditions: i) 10-bromodécaneol, NaOH 4N, EtOH, reflux, 12h, 58%; ii) 4-hydroxycyanobiphényle, DCC, DPTS, CH₂Cl₂ sec, t. a., 12h, 88%; iii) TBDMSCl, DMAP, Et₃N, CH₂Cl₂ sec, t. a., 3h, 98%; iv) acide acétique glaciale, H₂O:THF (1:1), t. a., 3h, 77% ; v) **11**, DCC, DPTS, CH₂Cl₂ sec, t. a., 12h, 83% ; vi) Zn(BF₄)₂.6-7H₂O, THF:H₂O (5:1), 50°C, 12h, 98%.

Le composé de deuxième génération **17** est obtenu par une double réaction d'estérification entre le diacide **14** et le dendron **16** en présence de DCC, DPTS dans du dichlorométhane anhydre. La réaction de déprotection du groupement *tert*-butyldiméthylsilyle, en conditions douces par l'utilisation de l'hydrate de tétrafluoroborate de zinc, conduit au dendron de deuxième génération **18** (schéma 12).

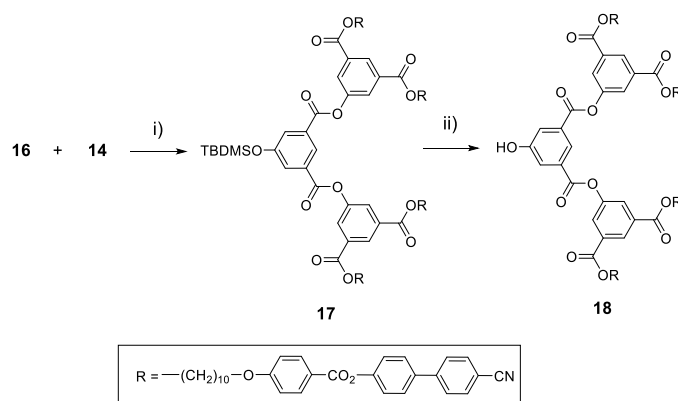


Schéma 12. Synthèse du dendron de deuxième génération **18**. Réactifs et conditions: i) DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂ sec, t.a., 12h, 92%; ii) Zn(BF₄)₂.6-7H₂O, THF:H₂O (5:1), 50°C, 12h, 98%.

• Synthèse des oléfines

Synthèse de l'oléfine du type I

En 1998, Jie et al.¹¹⁸ ont synthétisé des dérivés de méthanofullérène dont le composé **20**. Cependant, aucune caractérisation et aucun mode opératoire n'ont été décrits pour ce composé. Un mode de préparation est détaillé

¹¹⁸ Jie, M. S. F. L. K.; Cheung, S.W.-H. Fullerene lipids: synthesis of dialkyl 1,2-[6,6]-methano-[60]-fullerene dicarboxylate derivative. *Lipids* **1998**, 33, 729-732.

ci-dessous et dans la partie expérimentale, pour l'obtention de deux oléfines **19** et **20**. La di-oléfine du type I **19** a été obtenue par une double estérification entre le chlorure de malonyl et le 10-undecen-1-ol en présence de pyridine. Après une purification par chromatographie sur colonne de silice, on obtient le composé pur avec un rendement de 84%. Pour fonctionnaliser le C₆₀ avec le composé **19**, on utilise la réaction de Bingel en présence d'iode et de DBU (conditions développées par le groupe de Diederich)⁴¹. La purification nécessite l'utilisation d'une colonne d'exclusion stérique SEC (Biorad SX3, toluène) qui permet une séparation efficace des molécules suivant leurs tailles. Cette technique de purification permet d'isoler le *mono*-méthanofullerène **20** d'un mélange contenant des poly-adduits et du C₆₀ non réagit (schéma 13).

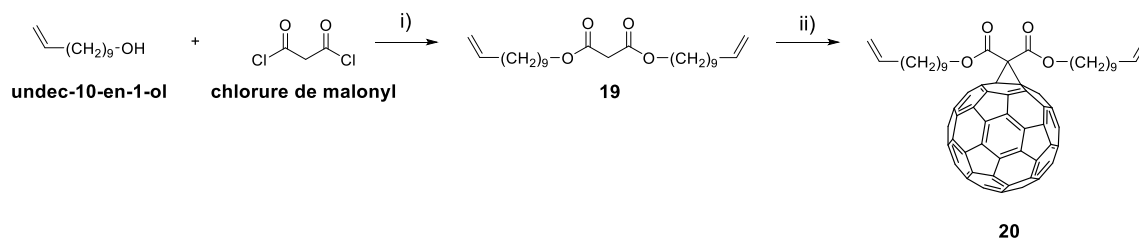


Schéma 13. Synthèse des oléfines du type I **19** et **20**. Réactifs et conditions: i) pyridine, CH₂Cl₂ sec, t.a., 12h, 84%; ii) C₆₀, I₂, DBU, toluène, 4h, 43%.

Synthèse des oléfines du type II de première et deuxième générations

Récemment, la synthèse des oléfines du type II de première et deuxième générations poly(arylesters) portant des groupements cyanobiphényles a été décrite en détail dans la littérature⁶². La synthèse sera brièvement exposée dans ce paragraphe (schéma 14a et b). La séquence réactionnelle est la même pour les deux générations de dendrimères. Le rendement des étapes concernant l'introduction de la fonction malonique par ouverture de l'acide de Meldrum, pour donner les composés **22** et **26**, a été optimisé en recristallisant l'acide de Meldrum avant son utilisation par une procédure publiée par Davidson en 1948¹¹⁹.

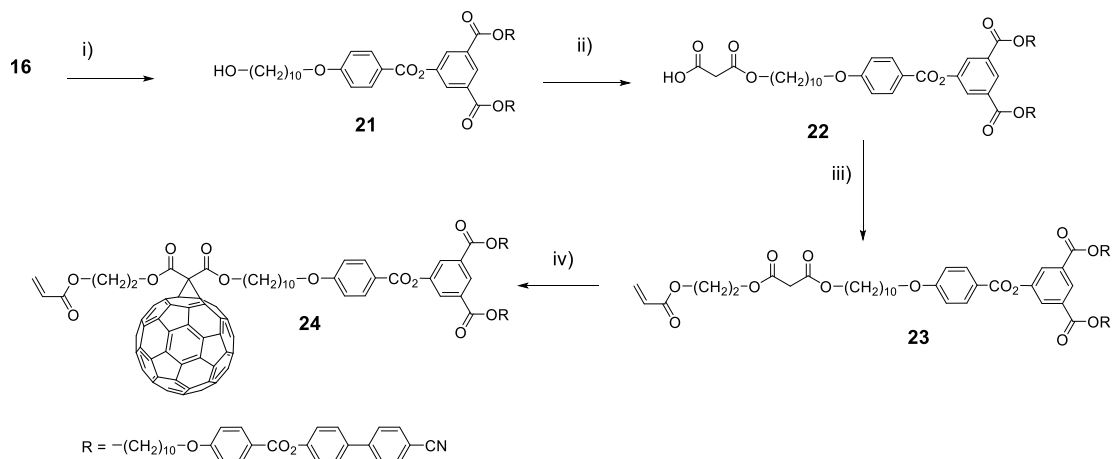


Schéma 14a Synthèse des oléfines du type II de première. i) **10**, DCC, DPTS, CH₂Cl₂ sec, t. a., 12h, 76%; ii) acide de Meldrum, toluène, 65°C, 12h, 98%; iii) acrylate de 2-hydroxyéthyle, DCC, DPTS, CH₂Cl₂ sec, t. a., 12h, 81%; iv) C₆₀, I₂, DBU, toluène, t. a., 4h, 48%.

¹¹⁹ Davidson, D.; Bernhard, S. A. The structure of Meldrum's supposed β-lactonic acid. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3426-3428.

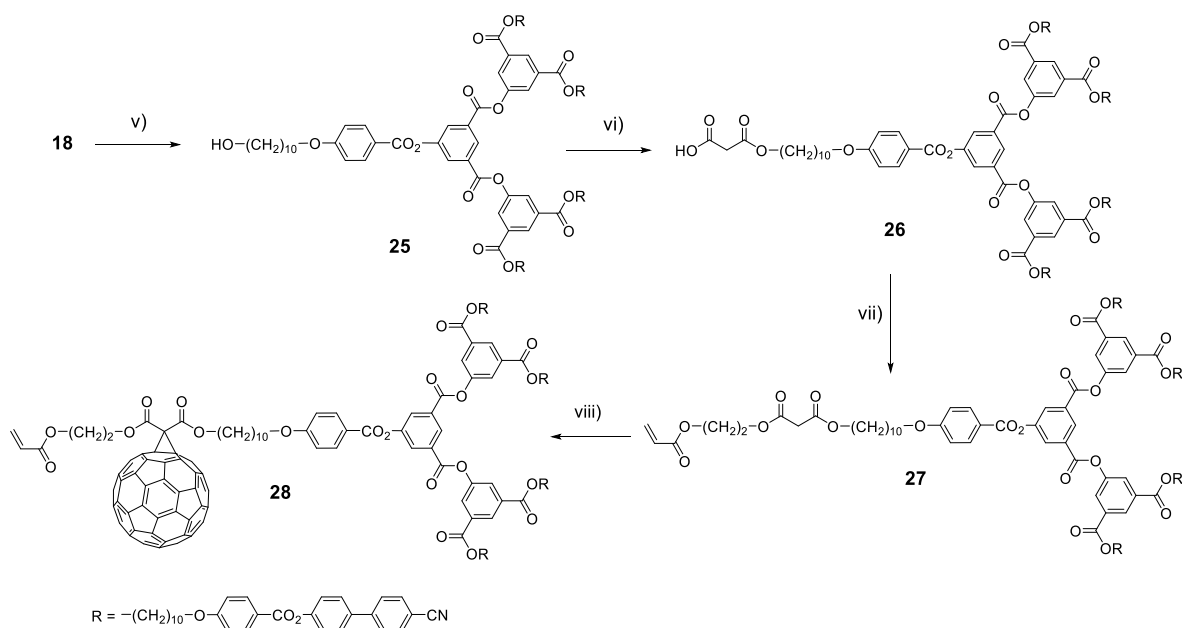


Schéma 14b. Synthèse des oléfines du type II deuxième générations. v) **10**, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, t. a., 12h, 92%; vi) acide de Meldrum, toluène, 65°C , 12h, 92%; vii) acrylate de 2-hydroxyéthyle, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, t. a., 12h, 70%; viii) C_{60} , I_2 , DBU, toluène, t. a., 4h, 66%

Le nombre d'équivalents d'acide de Meldrum utilisé dans la réaction est ainsi réduit ce qui facilite la purification des acides **22** et **26**. Le rendement de la réaction est augmenté de 10 à 15% par rapport au rendement de la réaction utilisant l'acide de Meldrum sans purification au préalable.

La réaction d'estérification entre **22** et **26** avec l'acrylate de 2-hydroxyéthyle peut conduire à un mélange de produits contenant l'oléfine souhaitée et un sous-produit difficile à séparer. Le produit secondaire caractérisé par RMN- ^1H et spectroscopie de masse MALDI a été clairement défini et survient lors d'une réaction d'estérification entre l'acide de départ et une molécule de méthanol. Le méthanol provient de l'étape précédente, lors de la purification des acides **22** et **26** par cristallisation dans le méthanol à froid. Un séchage à l'évaporateur rotatif avec du chloroforme enlève toute trace de méthanol. Le rendement de la réaction a pu être augmenté de 20% dans le cas du composé de première génération **23** et de 50% pour le composé **27** de seconde génération.

La réaction limitante de cette synthèse reste la réaction de cyclopropanation de Bingel donnant des rendements faibles surtout concernant la deuxième génération. Une optimisation des conditions réactionnelles a été nécessaire pour la formation du composé **28** (tableau 4).

Tableau 4. Optimisation des conditions réactionnelles pour la fonctionnalisation entre le C_{60} et l'oléfine **27**.

entrée	C_{60}^a	Solvent	Concentration (M) oléfine 27	Temps (h)	Rendement (%) ^e
1	1.1	toluène	4.47×10^{-4}	4	9
2 ^c	2	toluène	4.47×10^{-4}	4	26
3	2	toluène	1.19×10^{-3}	4	décomposition
4	2	toluène	4.47×10^{-4}	12	12
5	1.1	ODCB ^b	1.10×10^{-2}	10 min	41
6 ^d	2	toluène	4.47×10^{-4}	4	66

Conditions de réaction: oléfine **27**: 1eq, I_2 : 1.2 eq, DBU: 2 eq. a: nombre d'équivalents; b: 1,2-dichlorobenzène; c: iode ajouté au toluène sans solubilisation au préalable; d: l'iode solubilisé dans du toluène et dans un bain à ultra-son avant l'ajout dans le milieu réactionnel; e: rendement après purification.

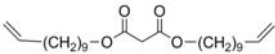
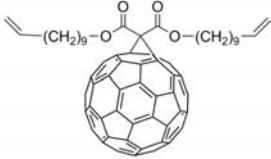
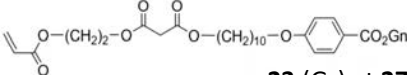
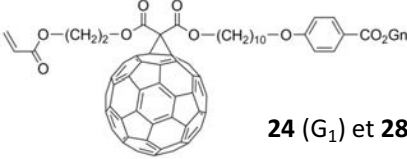
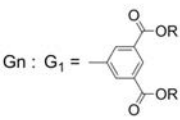
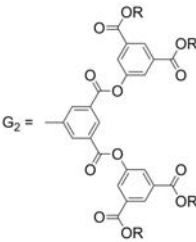
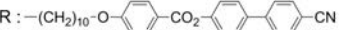
Dans le tableau 4, les conditions 5 et 6 donnent les meilleurs rendements. Dans les conditions 5, du 1,2-dichlorobenzène (ODCB) a été choisi comme solvant de substitution au toluène car il est connu pour mieux dissoudre le C_{60} ³⁹. La réaction de cyclopropanation est très rapide, après une filtration sur silice, on observe la formation importante de poly-adduits au cours de la réaction qui en font une condition difficile d'utilisation. Dans l'essai 6, l'iode a simplement été dissous dans le toluène et laissé quelques minutes dans un bain à ultrasons augmentant le rendement de 40% par rapport aux conditions 2.

III.4.2. Synthèse des tris-fullérodendrimères et de leurs analogues par métathèse croisée d'oléfines

Les composés liquides-cristallins 1-8 ont été synthétisés par une réaction de métathèse croisée entre les oléfines de types I et II (tableau 5). Un mode opératoire général a été utilisé pour synthétiser ces 8 produits. Un mélange d'oléfines de type I (1 éq.) et de type II (2.5 éq.) dans du CH_2Cl_2 anhydre a été agité à 40 ° C pendant 8 heures en présence de catalyseur de ruthénium (0.1 éq.) et d'iodure de cuivre (0.03 éq.). En 2011, Lipshutz et al.¹²⁰ ont décrit une nouvelle méthode pour augmenter la vitesse de réaction de la métathèse croisée d'oléfines en utilisant du CuI. En appliquant ces conditions, nous avons augmenté le rendement de la métathèse de 10 %.

Les produits issus de la métathèse croisée de première génération 1-4 ont été synthétisés avec le catalyseur de deuxième génération de Grubbs donnant des rendements reproductibles allant de 23 à 28%. Cependant, le tris-fullerène 8 a été formé avec un rendement très faible (12%) en utilisant le catalyseur de Grubbs II. Le catalyseur de deuxième génération Hoveyda-Grubbs s'est avéré être un catalyseur plus efficace pour la formation des produits de métathèse de seconde génération 5-8, augmentant ainsi le rendement de 15%.

Tableau 5. Réaction de métathèse croisée d'oléfines

Oléfines de type I → Oléfines de type II ↓	 19	 20
 23 (G_1) et 27 (G_2)	Tris-Malonates 1 (G_1) – 45 % ^a 5 (G_2) – 20 % ^b	Mono-[60]Fullerodendrimères 2 (G_1) – 37 % ^a 6 (G_2) – 25 % ^b
 24 (G_1) et 28 (G_2)	Bis-[60]Fullerodendrimères 3 (G_1) – 37 % ^a 7 (G_2) – 21 % ^b	Tris-[60]Fullerodendrimères 4 (G_1) – 38 % ^a 8 (G_2) – 27 % ^b
Gn : G_1 =  G_2 =  R : 		produits de métathèse croisée ^a rendement de la réaction utilisant le catalyseur de deuxième génération de Grubbs ^b rendement de la réaction utilisant le catalyseur de deuxième génération d'Hoveyda Grubbs

¹²⁰ Voigtritter, K.; Ghorai, S.; Lipshutz, B. H. Rate enhanced olefin cross-metathesis reactions: the copper iodide effect *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 4697-4702.

Les rendements modérés observés pour cette dernière étape peuvent être expliqués par le nombre de purifications (chromatographie sur colonne, chromatographie d'exclusion stérique et précipitation) nécessaires pour éliminer les produits de départ n'ayant pas réagi et les composés d'homo-polymérisation observés pour l'oléfine de type I (schéma 15). Il est intéressant de constater que la solubilité des *tris*-fullérodendrimères **4** et **8** dans les solvants organiques est similaire aux malonates **1** et **5** correspondants. Cette approche s'avère être efficace et reproductible pour la préparation de *multi*-fullérodendrons.

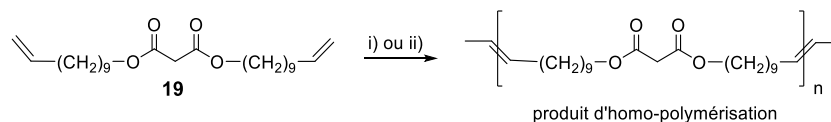


Schéma 15. Produits issus de l'homo-polymérisation. i) catalyseur de deuxième génération de Grubbs, CuI, CH₂Cl₂, 40°C, 3h, 76% de conversion; ii) catalyseur de deuxième génération d'Hoveyda-Grubbs, CuI, CH₂Cl₂, 40°C, 3h, 71% de conversion.

La stéréosélectivité des produits de métathèse croisée et des oléfines obtenues est détaillée dans la partie caractérisation.

III.4.3. Synthèse du *tris*-fullérodendrimères par réaction de cyclopropanation de Bingel

Le *tris*-fullérodendrimère peut être synthétisé de deux manières possibles comme souligné dans l'objectif général. Bien que l'assemblage par réaction de métathèse croisée d'oléfines pour obtenir le *tris*-fullérodendrimère soit une méthode efficace et adaptée à ce travail, une triple réaction de cyclopropanation sur trois fonctions malonates peut être envisagée pour introduire trois unités du [60]fullerène dans une molécule. Nous avons testé cette approche avec la première génération des dendrimères pour l'obtention du composé **4** (schéma 16).

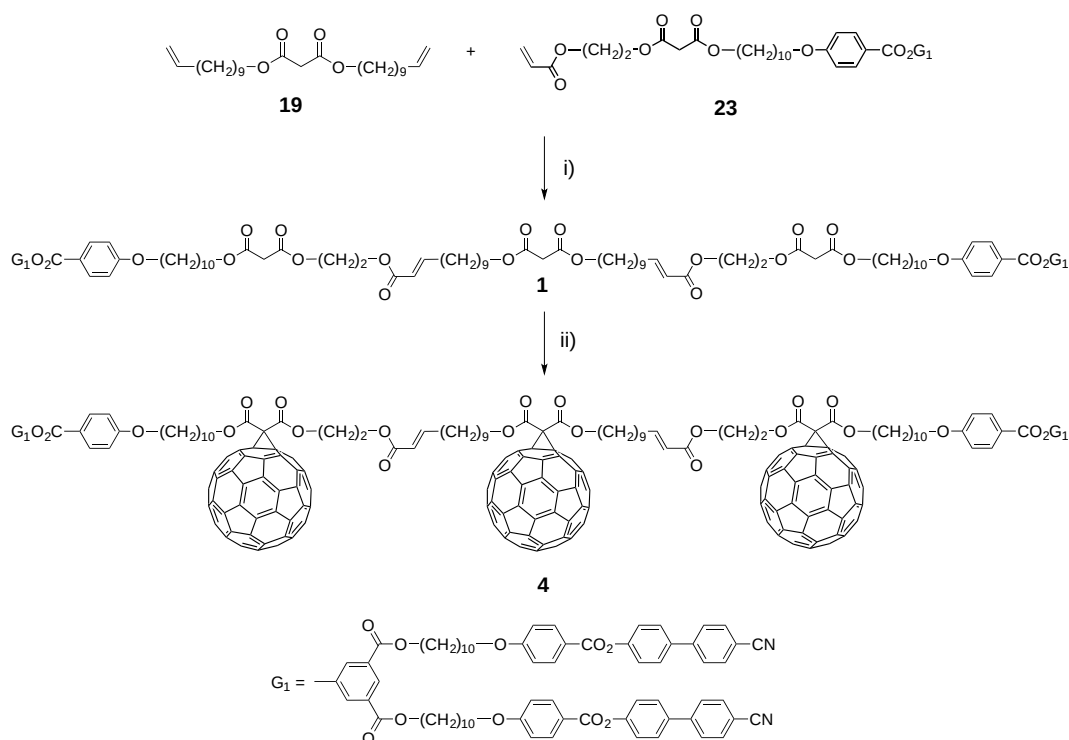


Schéma 16. Tris-fullérodendrimère **4** obtenu par une triple réaction de cyclopropanation de Bingel. i) catalyseur de deuxième génération de Grubbs, CuI, CH₂Cl₂, 40°C, 8h, 45%; ii) C₆₀, I₂, DBU, toluène, t. a., 4h, 8%.

Après une réaction entre le composé **19** et **23** pour obtenir le *tris*-malonate **1**, une triple réaction de cyclopropanation de Bingel pour fonctionnaliser les trois fonctions malonates avec du [60]fullerène est effectuée. La purification du milieu réactionnel nécessite l'utilisation d'une colonne d'exclusion stérique (Biorad SX1, toluène) qui permet la séparation des différents sous-produits formés. En plus de former des poly-adduits, cette triple cyclopropanation forme des *bis*-méthanofullerènes caractéristiques en RMN- ^1H par la présence du singulet du malonate non réagit. Le rendement obtenu pour cette réaction finale est de 8%. La fonctionnalisation du [60]fullerène avec les oléfines avant la réaction de métathèse croisée est plus efficace pour former le *tris*-fullérodendrimères et permet un accès sélectif à ses analogues structuraux.

III.5. Caractérisations et propriétés mésomorphes

III.5.1. Caractérisation par RMN

Les oléfines de type I

Les spectres RMN- ^1H des oléfines de type I **19** et **20** sont présentés aux figures 39 et 40. La multiplicité et les constantes de couplage des protons oléfiniques seront décrits en détail ainsi que la comparaison des spectres RMN- ^1H et ^{13}C lors de la fonctionnalisation de l'oléfine avec le C_{60} .

Les protons oléfiniques H_1 apparaissent sous forme d'un signal de doublet de doublet de triplet (ddt) à 5.82 ppm avec $^3J_{\text{trans}} = 17.11 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{cis}} = 10.18 \text{ Hz}$ et $^3J = 6.65 \text{ Hz}$. Les deux protons $\text{H}_{3(\text{cis-trans})}$ terminaux forment théoriquement un doublet de doublet pour chacun d'entre eux. Cependant, le signal du proton $\text{H}_{3\text{cis}}$ apparaît sous forme d'un doublet car la constante de couplage $^2J_{\text{géminal}} (\text{H}_{3\text{cis}}-\text{H}_{3\text{trans}})$ est trop petite pour être mesurée. En revanche, le signal du proton $\text{H}_{3\text{trans}}$ apparaît sous forme d'un doublet de doublet dont les constantes de couplages $^3J_{\text{trans}} (\text{H}_{3\text{trans}}-\text{H}_1)$ et $^3J_{\text{cis}} (\text{H}_{3\text{cis}}-\text{H}_1)$ ont pu être mesurées ($^3J_{\text{trans}} = 17.11 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{cis}} = 10.20 \text{ Hz}$) (fig.39).

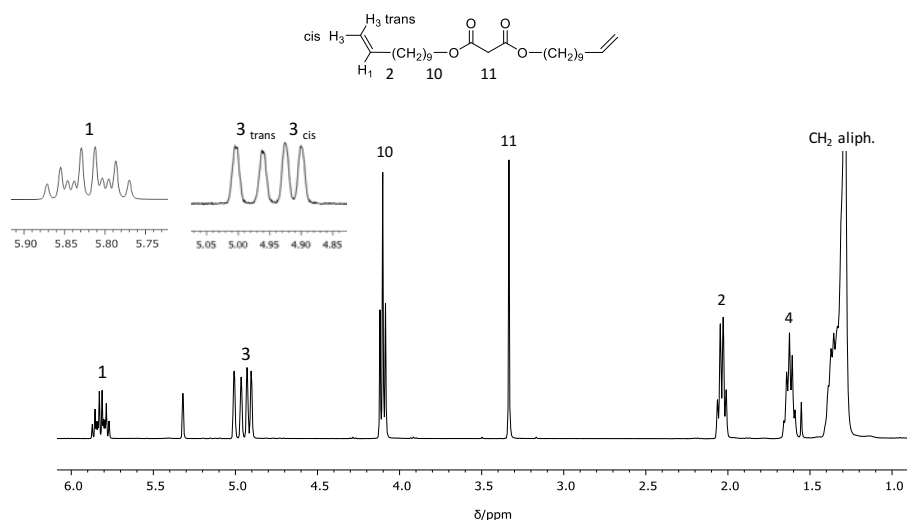


Figure 39. Spectre RMN- ^1H (400MHz, CD_2Cl_2) du composé **19**.

L'incorporation du fullerène sur l'oléfine **19** fait varier quelques signaux en RMN- ^1H . Le proton H_{10} du composé **20** proche de la fonction malonate est légèrement déblindé par rapport à son analogue sans C_{60} (de 0.4 ppm) et le singulet correspondant au malonate dans la molécule **19** a disparu. Le spectre RMN- ^{13}C donne plus d'informations quant à l'incorporation du C_{60} . Dans la zone comprise entre 146-139 ppm, il y a apparition de 16 pics correspondant aux carbones sp^2 du [60]fullerène. Le carbone sp^3 caractéristique d'une fonctionnalisation du C_{60} apparaît à 72.3 ppm. Le carbone C_{11} qui se situe à 51 ppm disparaît en analyse du DEPT 135 confirmant qu'il s'agit d'un carbone quaternaire (fig.40).

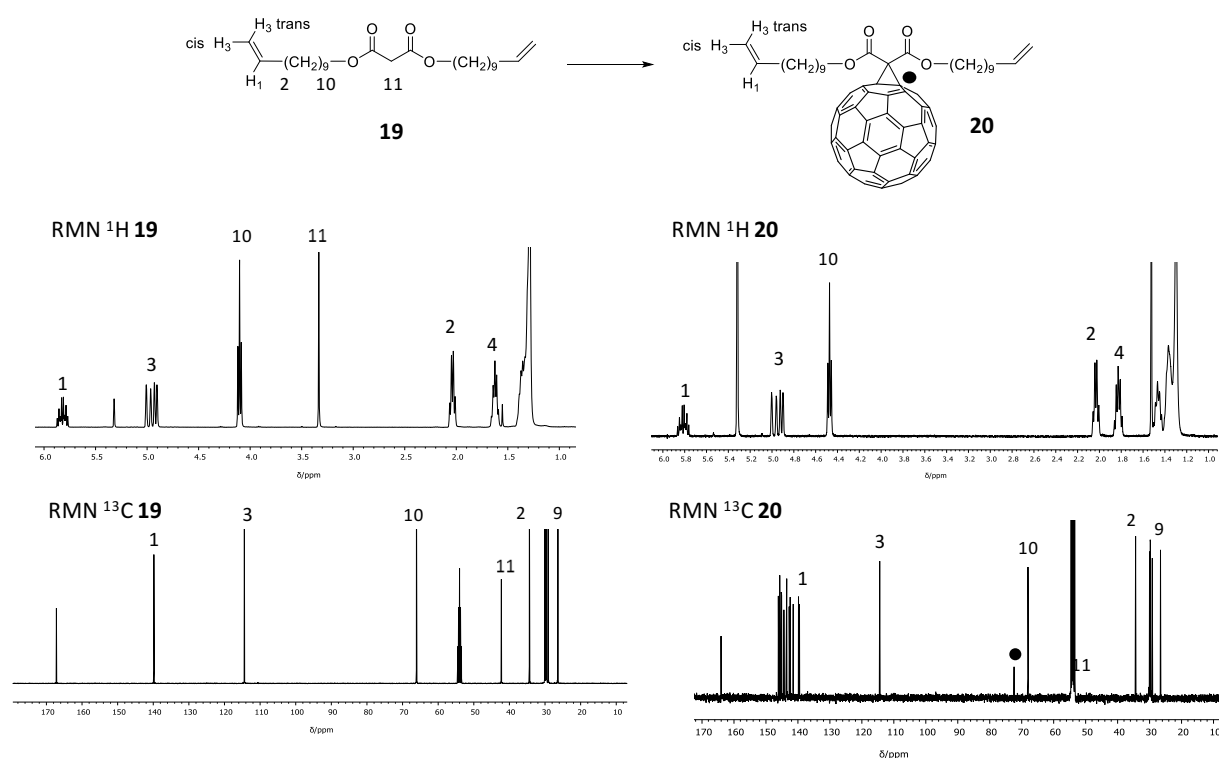


Figure 40. Spectres RMN- ^1H (400MHz, CD_2Cl_2) et RMN- ^{13}C (400MHz, CD_2Cl_2) des oléfines **19** et **20**.

Les oléfines de type II

Nous ne détaillerons que le spectre RMN- ^1H de l'oléfine **23** (fig. 41).

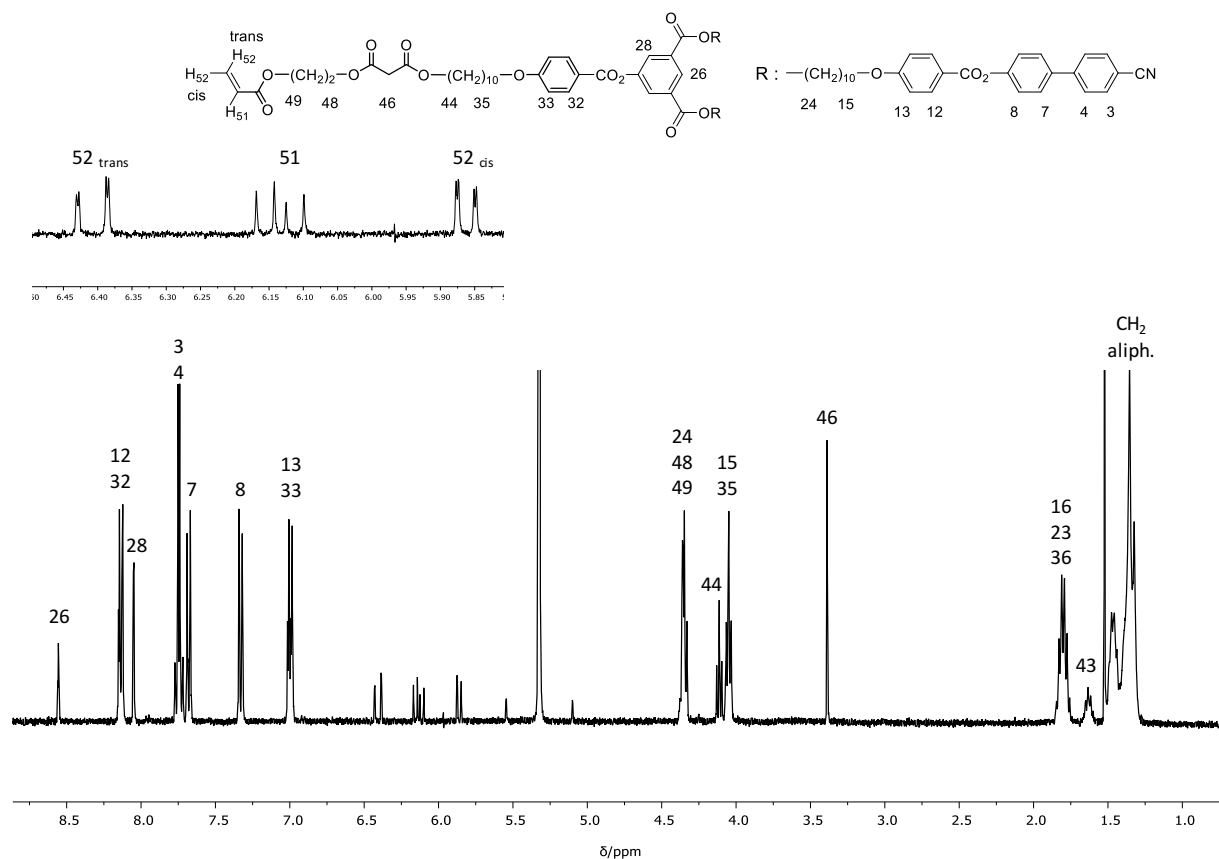


Figure 41. Spectre RMN- ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) du composé **23**.

Pour le composé **23**, le proton oléfinique H_{51} présente une multiplicité sous la forme d'un doublet de doublet (dd) à 6.11 ppm avec des constantes de couplages $^3J_{\text{trans}} = 17.30$ Hz et $^3J_{\text{cis}} = 10.41$ Hz. Les deux protons terminaux H_{52} ont également une multiplicité de dd à 6.45 ppm pour $H_{52\text{trans}}$ ($^3J_{\text{trans}} = 17.31$ Hz; $^2J_{\text{gem}} = 1.33$ Hz) et à 5.82 ppm pour $H_{52\text{cis}}$ ($^3J_{\text{cis}} = 10.45$ Hz; $^2J_{\text{gem}} = 1.34$ Hz). Les protons H_{46} caractéristiques du malonate apparaissent sous la forme d'un singulet à 3.37 ppm.

Les produits de métathèse croisée

Les spectres RMN- ^1H ont pu mettre en évidence la stéréochimie (*E*) des composés issus de la métathèse croisée. Le spectre du *tris*-malonate de première génération **1** présente un doublet de triplets à 5.82 ppm correspondant au proton oléfinique H_{51} avec une constante de couplage $^3J_{\text{trans}}$ entre les deux protons oléfiniques H_{52} et H_{51} de 15.45 Hz confirmant la configuration (*E*) de la nouvelle double liaison carbone-carbone formée. En revanche la multiplicité du proton H_{52} n'a pu être mise en évidence à cause de la superposition des signaux correspondant aux protons aromatiques H_{13} et H_{33} , rendant difficile la mesure de la constante de couplage (fig. 42).

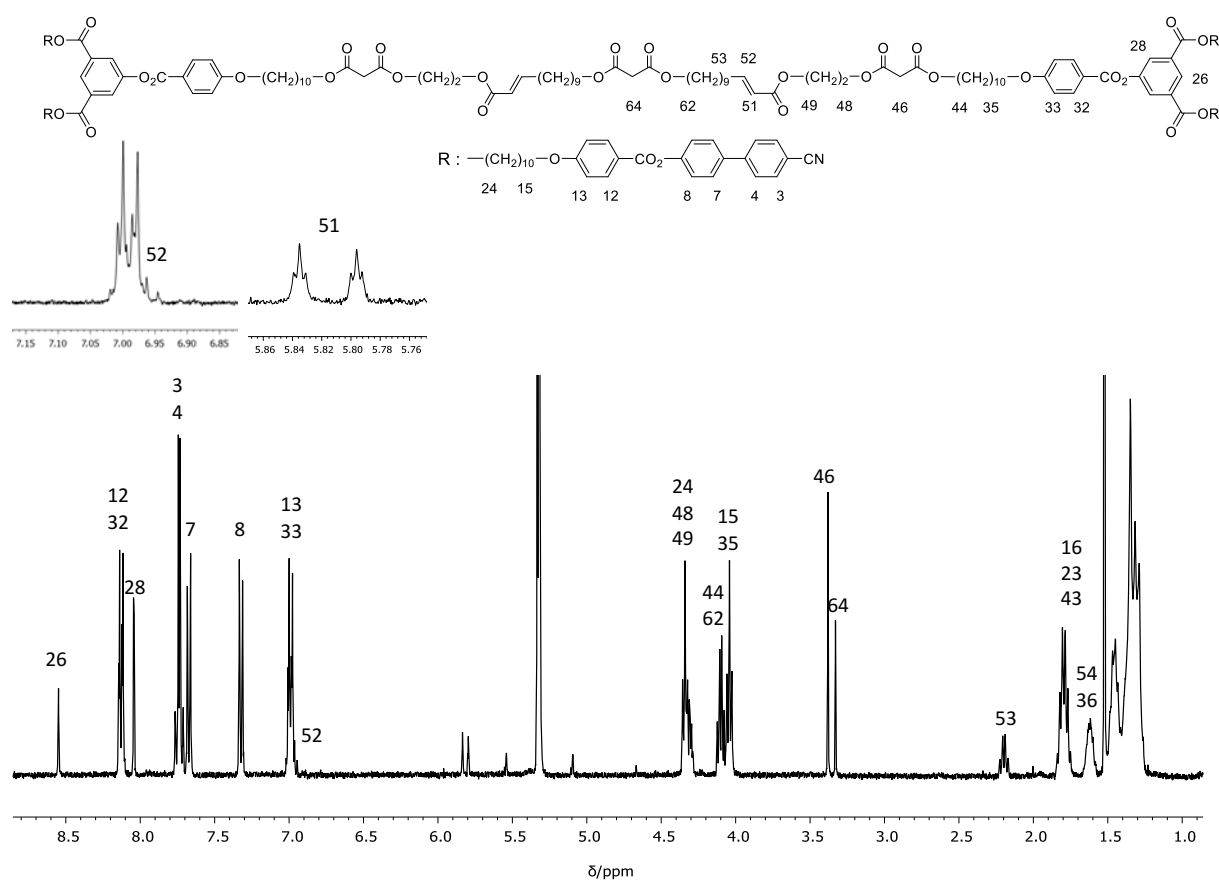


Figure 42. Spectre RMN- ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) du composé **1**.

La figure 43 représente la superposition des spectres RMN- ^1H des composés de métathèse croisée de première génération **1-4**. Plusieurs signaux caractéristiques montrent la présence d'un ou plusieurs C_{60} dans la molécule. Tout d'abord, les protons correspondant à la fonction malonate H_{46} et H_{64} disparaissent dans le composé du *tris*-fullène confirmant bien la présence de trois C_{60} dans la molécule. Pour le composé du *mono*-fullène le proton H_{64} du malonate central disparaît, tandis que pour le *bis*-fullène ce sont les protons des deux malonates H_{46} qui ne sont plus visibles. Suivant la position de la sphère de carbones certains protons sont déblindés comme les protons H_{48} et H_{44} lorsqu'ils sont à côté du C_{60} dans la molécule du *bis*-fullène. Dans le cas du *mono*-fullène, le proton H_{62} est déblindé en raison de la présence du C_{60} au milieu de la molécule.

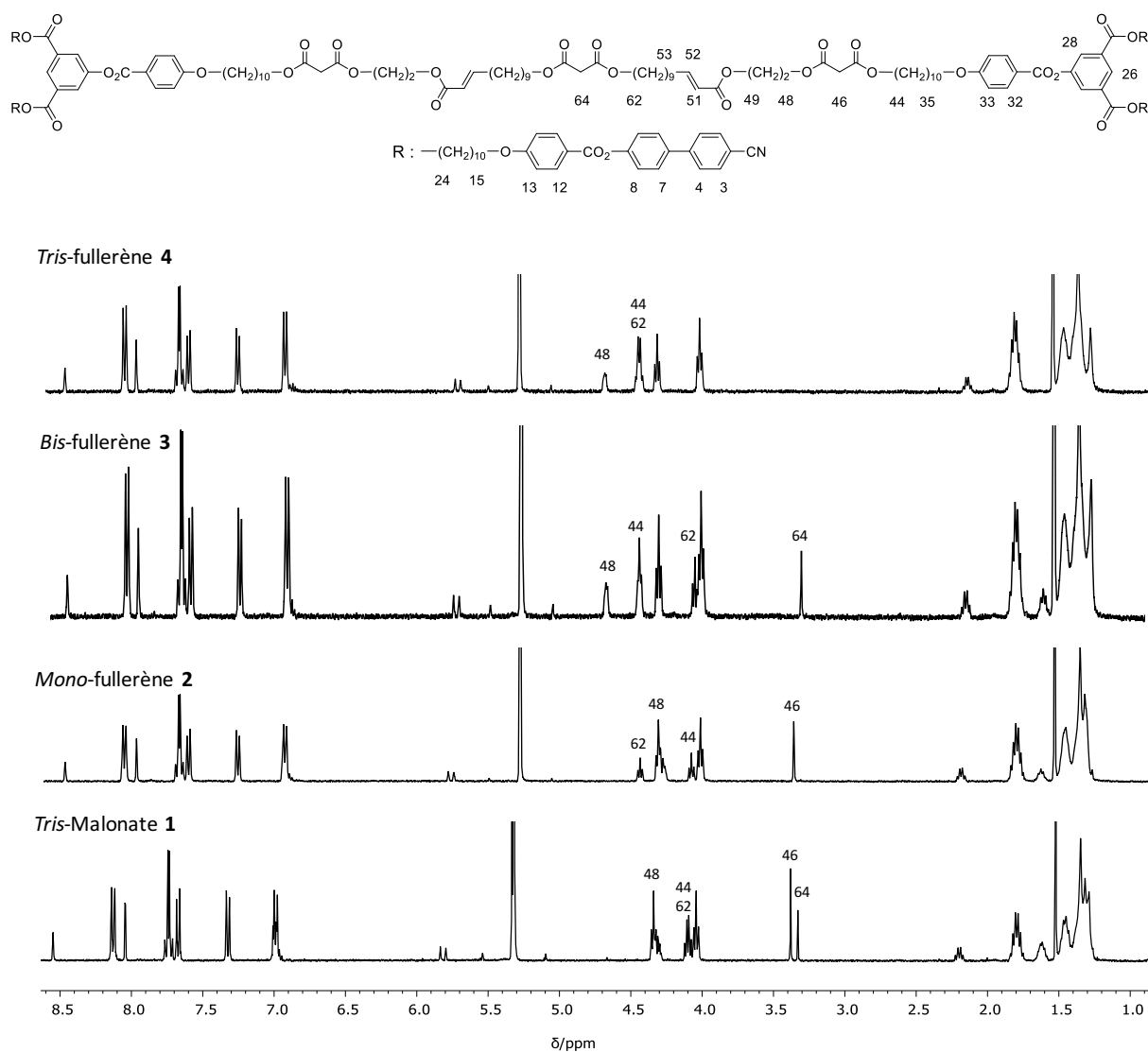


Figure 43. Superposition des spectres RMN- ^1H des composés 1-4.

III.5.2. Analyses UV-Visible et GPC

Les analyses par spectroscopie UV-visible permettent de confirmer la formation de *mono*-adduits de C_{60} qui présentent trois bandes caractéristiques: un pic étroit et intense vers 420-430 nm, un pic large vers 490 nm et une bande large et peu intense vers 690 nm¹²¹. Les longueurs d'ondes et coefficient d'absorption molaires sont rapportés dans le tableau 6; les mesures ont été faites dans le dichlorométhane. On peut observer que tous les produits présents dans le tableau sont des *mono*-adduits et les composés *bis*- et *tris*-fullerènes présentent des coefficients molaires deux fois ou trois fois supérieurs aux valeurs des produits ne comportant qu'un C_{60} .

¹²¹ a) Cardullo, F.; Seiler, P.; Isaacs, L.; Nierengarten, J. F.; Haldimann, R. F.; Diederich, F.; Mordanini-Denti, T.; Thiel, W.; Boudon, C.; Grisselbrecht, J. P.; Gross, M. Bis- through tetrakis-adducts of C_{60} by reversible tether-directed remote functionalization and systematic investigation of the changes in fullerene properties as a function of degree, pattern, and nature of functionalization. *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 343-371. b) Ma, B.; Bunker, C. E.; Guduru, R.; Zhang, X. F.; Sun, Y. P. Quantitative Spectroscopic Studies of the photoexcited state properties of methano- and pyrrolidino-[60]fullerene derivatives *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5626-5632. c) Guldi, D. M. Fullerenes: three dimensional electron acceptor materials. *Chem. Commun.* **2000**, 321-327.

Tableau 6. Bandes d'absorption UV-visibles (solvant CH_2Cl_2 à 20°C) des fullérodendrimères cyanobiphényles.

Composés	20	24	28	2	3	4	6	7	8
$\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$	426 488 688	426 492 688	426 488 687	426 490 688	426 488 688	426 488 688	426 488 686	426 488 686	426 486 690
$\epsilon[\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}]$	2622 1485 213	2394 1431 201	2570 1555 175	2536 1449 193	5537 3040 193	8839 4686 532	2427 1456 162	5515 3676 367	11748 6897 811

Une corrélation linéaire est observée ($R^2 = 0,9992$) entre les coefficients d'extinction molaire (ϵ) mesurés à 426 nm et le nombre de C_{60} par molécule. Des résultats similaires ont été obtenus pour 5-7 (fig. 44).

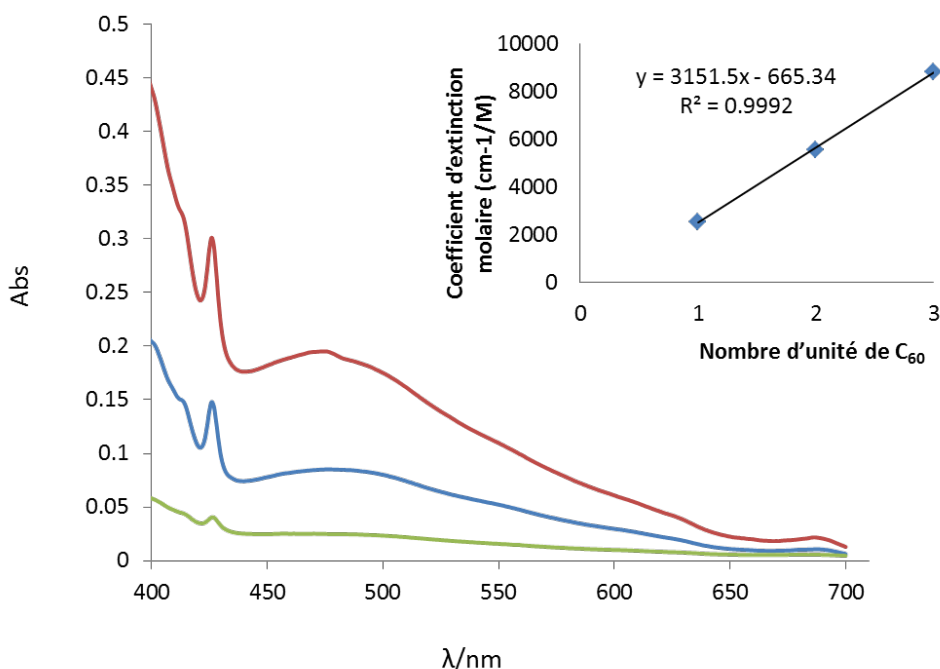


Figure 44. Spectres UV-visibles (dans le CH_2Cl_2) des fullérodendrimères de première génération: rouge (tris-fullerène 4); bleu (bis-fullerène 3); vert (mono-fullerène 2).

En plus de la RMN- ^1H , la structure des produits est également confirmée par RMN- ^{13}C , RMN-2D (COSY, HSQC) et spectrométrie de masse (MS). La pureté des produits a été analysée par chromatographie sur gel perméable (GPC) et déterminée par analyse élémentaire (AE). Toutes les données sont présentées dans la partie expérimentale. Des mesures GPC effectuées dans le THF en utilisant un détecteur à indice de réfraction et un détecteur d'absorption UV ont permis de vérifier que toutes les oléfines de type II (**23**, **27**) et les tris-malonates (**1**, **5**) sont monodisperses (indice de polydispersité de 1.01), ce qui indique qu'il s'agit à chaque fois de composés purs (fig. 45). L'analyse des méthanofullerènes s'avère difficile en raison de la formation d'agrégats dans le THF.

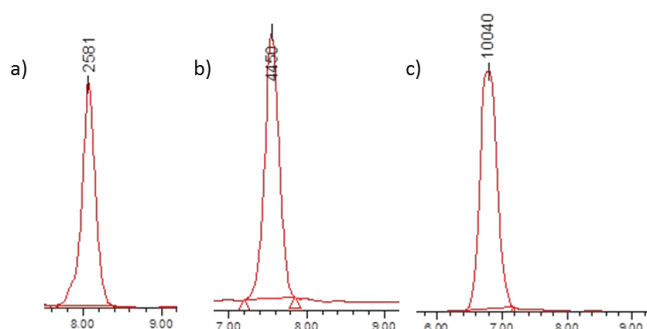


Figure 45. Chromatogrammes GPC (détecteur UV, dans le THF à température ambiante) (a) oléfine de type II 23; (b) oléfine de type II 27; (c) tris-malonate 5.

III.5.3. Propriétés mésomorphes

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

Les oléfines de type II

Les températures et enthalpies de transitions des oléfines de type II **23**, **24**, **27** et **28** ont été reportées dans le tableau 7. Les oléfines de type I (**19** et **20**) ne possèdent pas de propriétés mésomorphes.

Tableau 7. Températures et enthalpies de transitions de phases des composés **23**, **24**, **27** et **28**.

Composés	T_g [°C] ^a	Transitions	T[°C]	$\Delta H/kJ\ mol^{-1}$
23	38	SmC → SmA SmA → N N → I	62 ^c 95 ^c 184	^b ^b 1.7
24	50	SmA → I	142	11.3
27	27	SmA → N N → I	164 185	1.56
28	52	SmA → I	155	6.45

^a T_g : température de transition vitreuse; ^b enthalpie non déterminée. SmA: phase smectique A, I: liquide isotrope. Toutes les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage. ^c transition observée au POM. Les températures et enthalpies sont obtenues par DSC au deuxième chauffage avec une vitesse de 10°C/min.

Le comportement mésomorphe des oléfines est cohérent avec la présence des mésogènes cyanobiphényles. Des phases lamellaires sont observées pour toutes les oléfines de type II, seules les oléfines **23** et **27** présentent également une phase nématique (N) caractéristique par l'apparition de *Schlieren* et de zones homéotropes. L'oléfine **23** présente une phase smectique C en-dessous de 62°C, une phase smectique A entre 62°C et 95°C et une phase nématique à partir 95°C [fig. 46 1)]. Les *mono*-adduits présentent uniquement des phases smectiques A (fig.46).

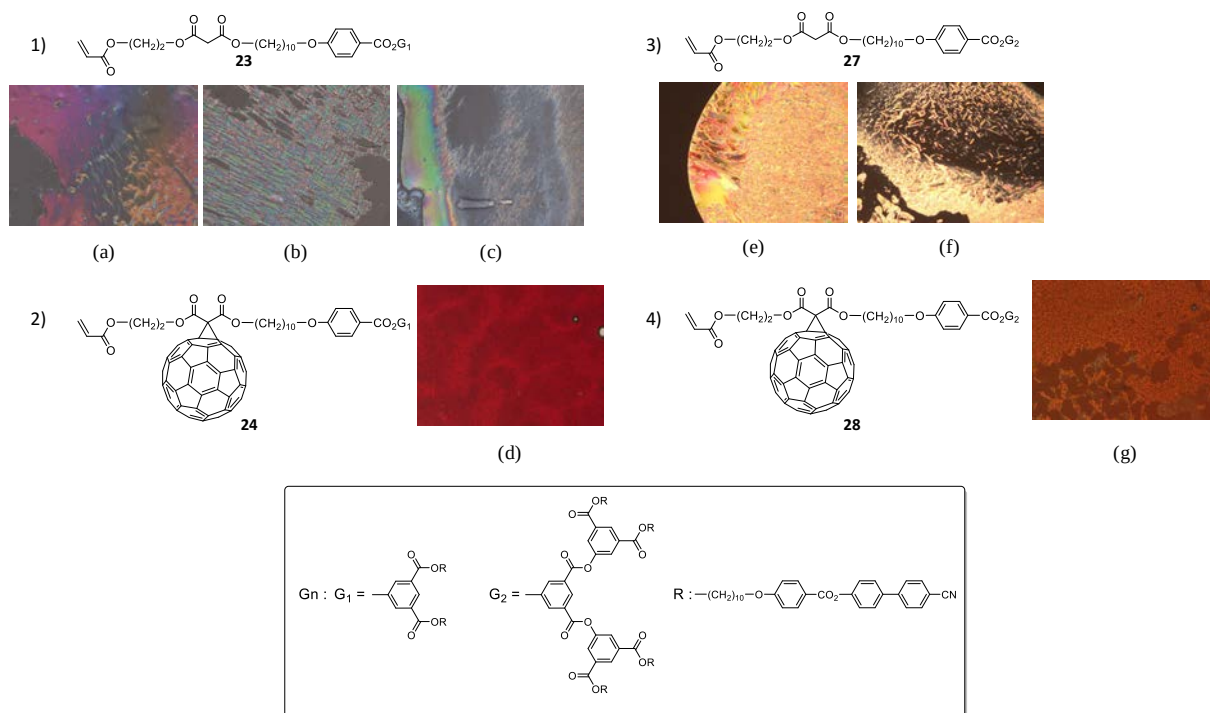


Figure 46. 1) Textures de la phase nématique à 151 °C (a), smectique A à 92°C (b) et smectique C 60°C (c) du composé **23**. 2) Texture de la phase smectique A à 139°C (d). 3) Textures de la phase nématique à 178 °C (e), smectique A à 154°C (f). 4) Texture de la phase smectique A à 152°C (g).

Bien que les transitions soient visibles au microscope pour chaque oléfine, l'analyse DSC n'a pas permis l'identification de certaines transitions de phases. En effet, pour les oléfines **23** et **27**, les transitions de phases entre la phase smectique A et nématique n'ont pu être déterminées et l'isotropisation n'est que faiblement visible sur les thermogrammes (fig. 47). Ce comportement peut s'expliquer par le fait que les oléfines de types acrylates sont connues pour polymériser à haute température^{31,117}.

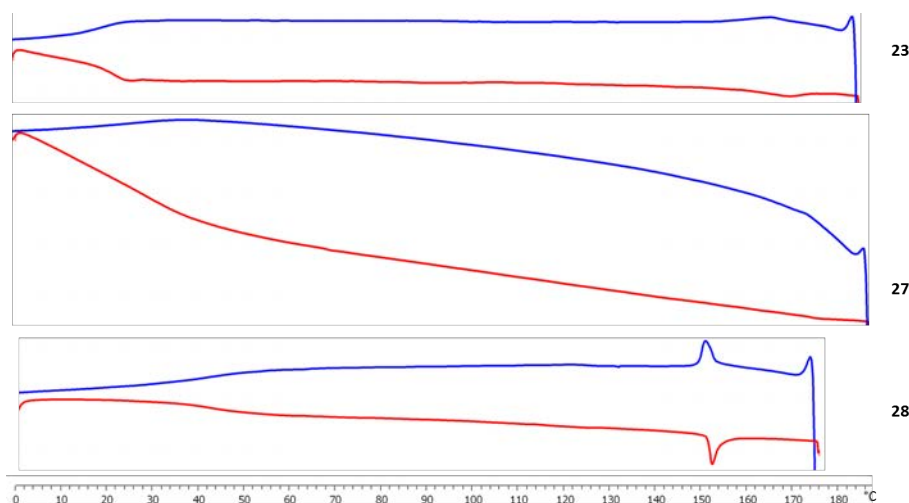


Figure 47. Thermogrammes DSC des composés **23**, **27** et **28**, deuxième chauffage (courbe rouge) et deuxième refroidissement (courbe bleue).

L'influence du fullerène sur la formation et l'organisation des phases est visible à travers l'absence de phases nématiques pour les oléfines **24** et **28** contenant une unité de C₆₀. Ce comportement confirme que l'organisation moléculaire pour ces deux oléfines est probablement gouvernée par des contraintes stériques (provenant du

fullerène) produisant uniquement des phases smectiques A. De plus, cette contrainte stérique apportée par le C₆₀ diminue la température d'isotropisation des composés **24** et **28** par rapport à leurs analogues sans C₆₀ **23** et **27**.

Les composés 1-8

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

Tableau 8. Températures et enthalpies de transitions de phases des composés **1-8**.

Composés	T _g (°C) ^a	^b SmA → I/°C	ΔH/kJ mol ⁻¹
1	17	147	15.9
2	30	136	20.4
3	36	134	25.6
4	42	150	20.3
5	30	168	18.4
6	39	158	18.6
7	-	159	27.3
8	-	177	36.3

^aT_g: température de transition vitreuse; ^bSmA: phase smectique A, I: liquide isotrope. Toutes les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage. Les températures et enthalpies sont obtenues par DSC au deuxième chauffage avec une vitesse de 10°C/min.

- Les composés de première génération 1-4 :

Les mésophases des composés **1-4** ont été identifiées par POM à partir de la formation de coniques-focales et des zones homéotropes, deux textures caractéristiques d'une phase smectique A (fig. 48).

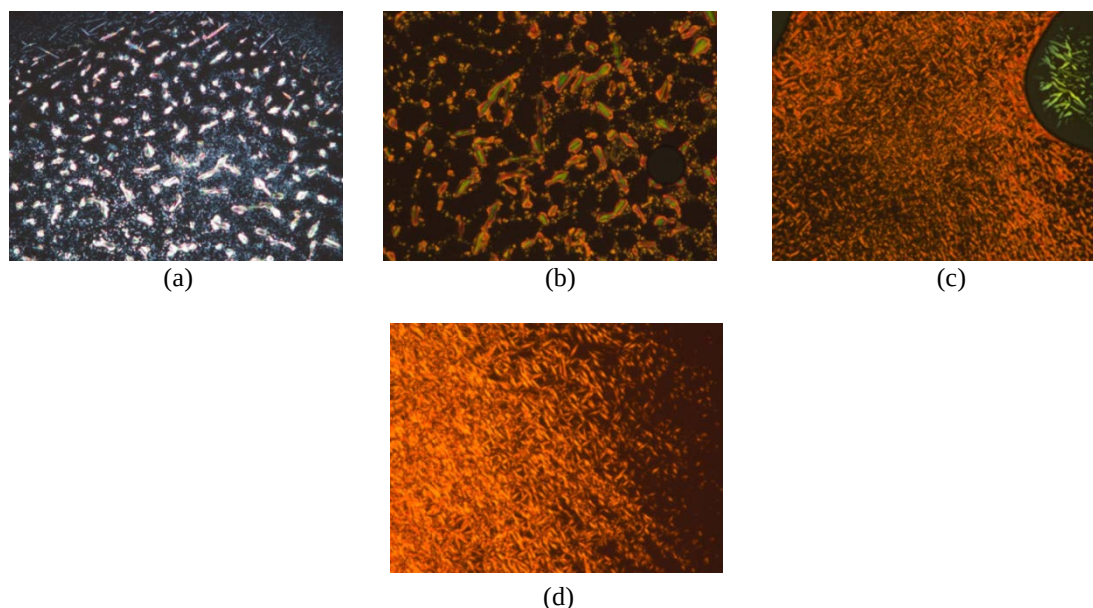


Figure 48. Textures de la phase smectique A : (a) composé **1** à 143°C; (b) composé **2** à 130°C; (c) composé **3** à 145°C; (d) composé **4** à 145 °C.

Les températures d'isotropisation sont mesurées par DSC pour chaque composé et montrent l'influence du C_{60} sur la stabilité des mésophases. La figure 49 présente le thermogramme DSC du tris-fullérodendrimère de première génération **4** montrant la phase smectique A qui s'étend sur une large gamme de température, de 42°C à 150°C.

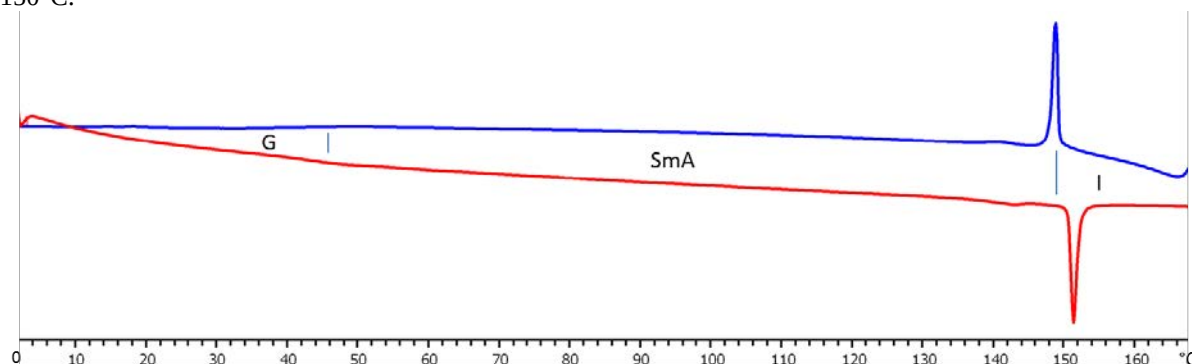


Figure 49. Thermogramme DSC du tris-fullérodendrimère de première génération **4**, deuxième chauffage (courbe en rouge) et deuxième refroidissement (courbe en bleu).

Le tris-malonate **1** possède une température d'isotropisation de 147°C et lors de l'ajout d'une unité de C_{60} (mono-fullerène **2**), la température d'isotropisation diminue de 11°C. Cette baisse de stabilité de la mésophase est confirmée avec l'ajout d'une deuxième unité de C_{60} (bis-fullerène **3**) qui présente une température similaire à celle du composé **2**. L'incorporation de deux unités de C_{60} a tendance à abaisser la température d'isotropisation donc à destabiliser l'organisation au sein de la mésophase lamellaire. Cependant, la présence de trois fullerènes (composé **4**) dans la mésophase ne tend pas à diminuer la température d'isotropisation mais à l'augmenter de 16°C, stabilisant ainsi la phase liquide-cristalline par des interactions C_{60} - C_{60} . La température d'isotropisation du composé **4** est légèrement supérieur à son analogue tris-malonate **1**.

- Les composés de deuxième génération 5-8 :

Les composés de deuxième génération se comportent de manière similaire à leurs analogues de première génération. Tous possèdent une phase smectique A (fig. 50). En revanche, la température d'isotropisation des composés **5-8** est plus élevée que pour les composés de première génération **1-4**. L'augmentation de la température d'isotropisation est en corrélation avec l'augmentation de la génération dendritique comme on l'observe habituellement avec cette famille de dendrimères¹²². Bien que la similarité entre les deux générations soit importante, la deuxième génération confirme la tendance observée avec les composés **1-4** et montre que dans le cas du tris-fullerène **8** la stabilité de la mésophase est probablement gouvernée par des interactions C_{60} - C_{60} mais aussi par l'ajout de 4 groupements cyanobiphényles en plus par rapport au composé **4**.

¹²² 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. c) Deschenaux, R.; Donnio, B.; Guillon, D. Liquid-crystalline fullerodendrimers. *New J. Chem.* **2007**, 31, 1064-1073.

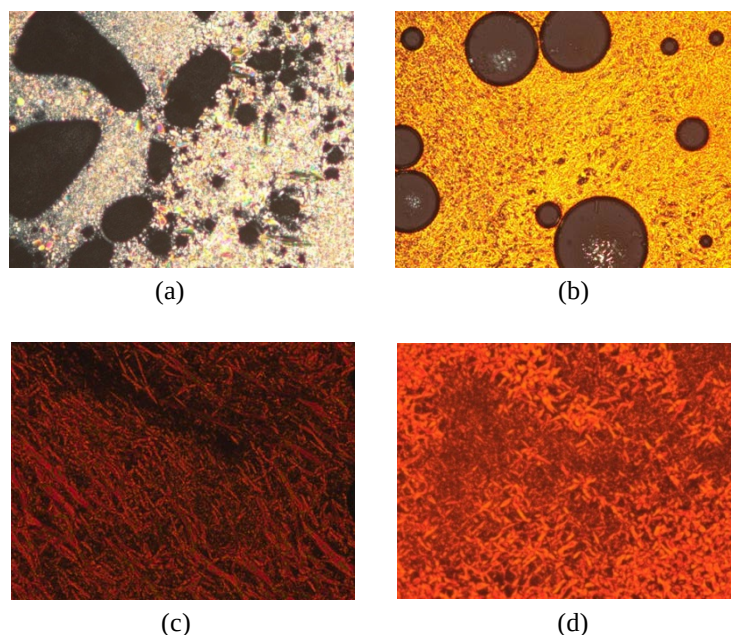


Figure 50. Textures de la phase smectique A : (a) composé 5 à 165°C; (b) composé 6 à 148°C; (c) composé 7 à 156°C; (d) composé 8 à 173 °C.

La figure 51 présente le thermogramme DSC du *tris*-fullérodendrimère de deuxième génération **8**; la phase smectique A s'étend sur une large plage de température, de 60°C à 177°C montrant ainsi la stabilité de la mésophase. La température de transition vitreuse n'a pu être identifiée par DSC. Les observations faites par POM ont montré que le composé se solidifie à environ 60°C.

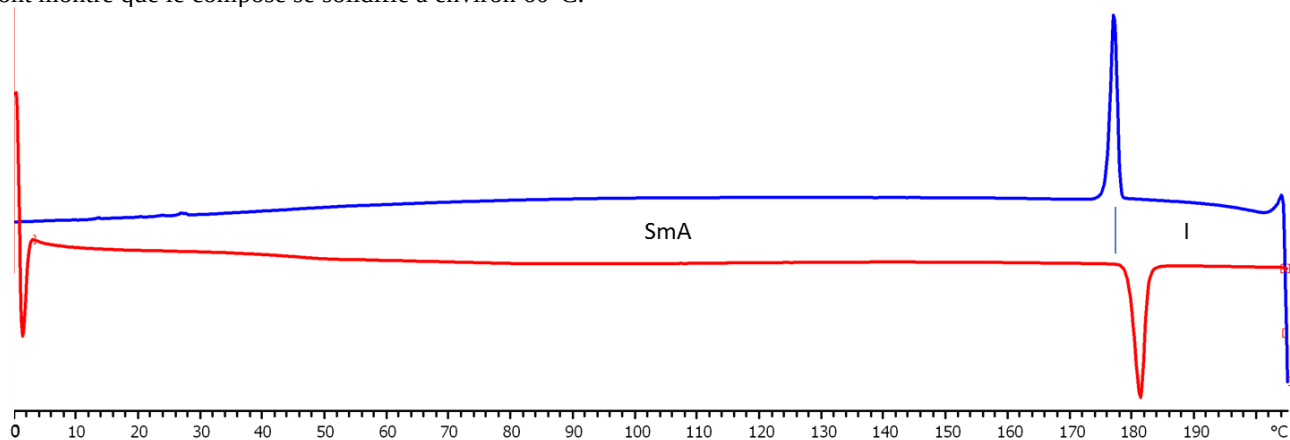


Figure 51. Thermogramme DSC du *tris*-fullérodendrimère de deuxième génération **8**, deuxième chauffage (courbe en rouge) et deuxième refroidissement (courbe en bleu).

Une tendance est observée avec les données analysées par POM et DSC qui montrent l'effet du fullerène et de la génération des dendrimères sur la température d'isotropisation des composés et la stabilité des mésophases. On observe une variation de température pour les deux générations de dendrimères, mettant en évidence une diminution de la température pour les composés *mono*- et *bis*-fullerène (**1**, **2** et **6**, **7**) et une augmentation de celle-ci pour les composés du *tris*-fullerène (**4** et **8**) qui possèdent une plus grande stabilité de mésophases par rapport aux *tris*-malonates correspondants (**1** et **5**).

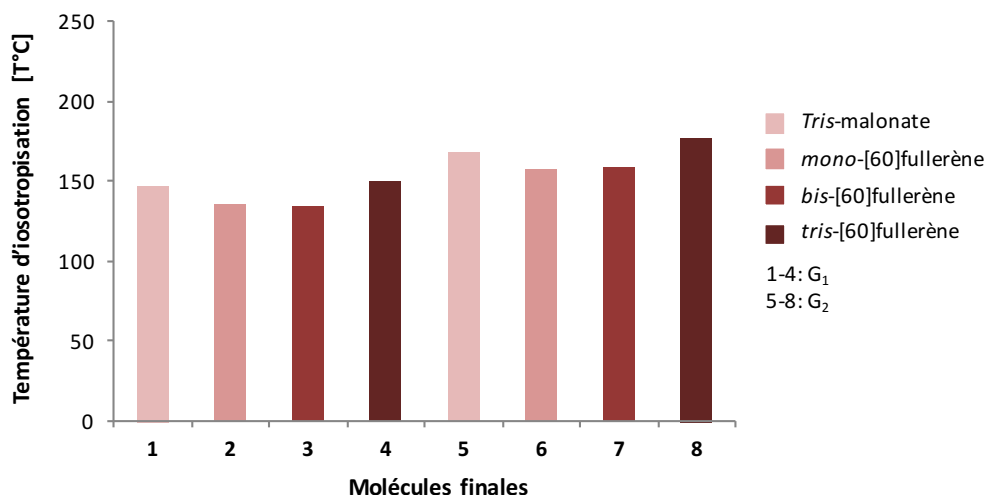


Diagramme 2. Diagramme des températures d'isotropisation des composés 1-8.

III.5.4. Diffraction des rayons X

Les diffractions des rayons-X pour la famille des composés **1-8** ont été effectuées par le groupe du Dr. Donnio à l'université de Strasbourg. Un modèle d'organisation moléculaire pour les composés **1-4** et **8** a été proposé et est basé sur les mesures calculées et obtenues par les expériences SAXS (*Small Angle X-rays Scattering*).

- Données obtenues par SAXS

Les données obtenues par les expériences SAXS sont résumées dans le tableau 9. Seuls les diffractogrammes pour les composés du *tris*-malonate **1**, du *tris*-fullerène **4** de première génération et le *tris*-fullerène **8** de deuxième génération sont décrits dans ce paragraphe (fig. 52).

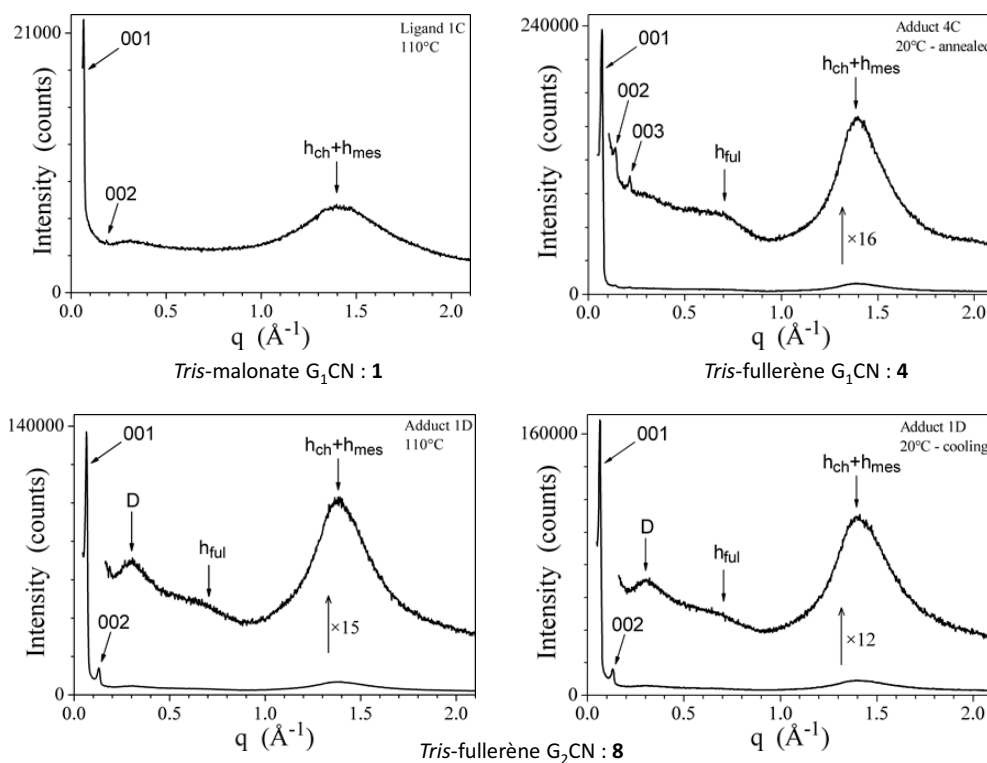


Figure 52. Diffractogrammes des composés 1, 4 et 8.

Le diffractogramme du *tris*-malonate **1** présente deux réflexions fines aux petits angles d_{001} et d_{002} caractéristiques d'une structure lamellaire. Dans le domaine des grands angles, une diffusion large est détectée et correspond aux chaînes fondues (h_{ch}) et aux mésogènes (h_{mes}). Avec une aire moléculaire de $55 \text{ \AA}^2$ (à 110°C) on peut calculer la proportion en bicouche τ (résumé dans le tableau 9) et avoir ainsi une idée de l'organisation moléculaire. Le calcul de la proportion en bicouche se fait suivant la relation :

$$\tau = 2 - \left(\frac{a_{mes}}{\sigma_{mes}} \right) \text{ avec } a_{mes} = \frac{2n_{ml} \times A_{mol}}{n_{mes}}$$

σ_{mes} : surface projetée du mésogène $\sim 23.3 \text{ \AA}$ à 110°C et $22 \text{ \AA}$ à 20°C

a_{mes} : aire du mésogène

n_{ml} : nombre de couches moléculaires par période lamellaire, $n_{ml} = 1$ pour les composés **1-8**

n_{mes} : nombre de mésogènes par molécules, **1-4**: 4 unités CN, **8**: 8 unités de CN

Les diffractogrammes des composés du *tris*-fullérènes **4** et **8** sont similaires, seule l'apparition d'une diffusion large (h_{fu}) dans les domaines des grands angles correspond aux fullérènes.

Tableau 9. Principales caractéristiques des mésophases smectiques A pour les composés **1-4** et **8**.

composé	T[°C]	$V_{mol} [\text{\AA}^3]$ ($\rho[\text{g.cm}^{-3}]$)	d [Å]	A_{mol} [Å ²]	a_{mes} [Å ²]	τ
1	110°C	5313	96.6 ± 1.0	55	27.5	0.81
	20°C	4995	92.5 ± 1.0	54	27	0.77
2	110°C	6105	107.1 ± 1.0	57	28.5	0.78
	20°C	5696	98.2 ± 1.0	58	29	0.68
3	110°C	6859	96.6 ± 1.0	71	35.5	0.48
	20°C	6390	90.0 ± 1.0	71	35.5	0.38
4	110°C	7585	90.3 ± 1.0	84	42	0.19
	20°C	7144	88.2 ± 1.0	81	40.5	0.16
8	110°C	11376	94.8 ± 1.0	120	30	0.71
	20°C	10656	94.3 ± 1.0	113	28	0.72

V_{mol} : volume moléculaire calculé; ρ : densité; d: périodicité lamellaire; A_{mol} : aire moléculaire; a_{mes} : aire du mésogène; τ : proportion en bicouche.

- Organisation moléculaire

Avec toutes les données obtenues, une organisation moléculaire à pu être proposée pour les produits **1-4** et **8** (fig. 53). L'organisation moléculaire des composés **1-4** et **8** est étroitement liée avec les composés des *bis*-fullérodendrimères³¹. En ce qui concerne les composés de première génération **1-4**, la proportion en bicouche τ diminue avec l'ajout de C_{60} dans les molécules. Dans le cas du *tris*-fullérène **4**, τ possède une valeur proche de zéro, montrant ainsi que l'organisation de la phase smectique A du composé **4** ne se comporte plus comme une monocouche. L'incorporation de C_{60} provoque aussi un degré d'inclinaison (ψ) qui dépend du nombre de fullérènes présents dans la mésophase. Au-delà de deux C_{60} , on aperçoit une absence d'inclinaison qui peut être expliquée par une compensation moléculaire provenant des dendrimères de première génération. Lorsque l'on passe du *tris*-fullérène **4** au *tris*-fullérène **8** de deuxième génération, la proportion en monocouche est réduite et on observe une expansion latérale des couches. De ce fait, l'organisation moléculaire dans la phase smectique A pour le composé **8** est gouvernée principalement par des interactions entre unités cyanobiphényles. En comparant le *tris*-fullérodendrimère avec ses analogues, on constate que la stabilité des mésophases va dépendre d'un jeu

subtil d'interactions entre les différentes parties moléculaires: les groupements mésogènes (CN) adaptent leurs espaces en fonction du nombre de C₆₀ faisant varier la proportion en mono- et bi-couche.

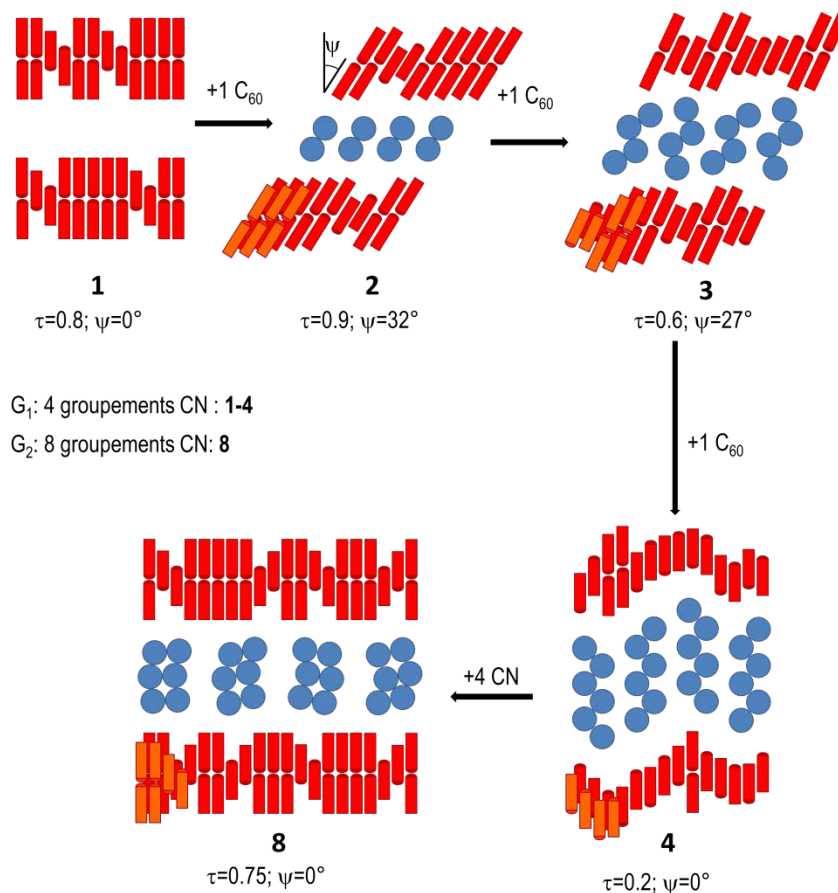


Figure 53. Modèles d'organisation moléculaire des composés 1-4 et 8 dans la phase smectique A.

III.5.5. Conclusion

Le but initial d'organiser de manière contrôlée trois unités de C₆₀ au sein d'une mésophase, tout en sachant que l'augmentation du volume isotrope est un facteur déstabilisant pour la formation de propriétés liquides-cristallines, a été atteint. Le choix du design moléculaire, du type de dendrimère et de l'approche de synthèse basée sur la métathèse croisée d'oléfines ont été indispensables pour obtenir le premier *tris*-fullérodendrimère mésomorphe. En plus d'avoir réussi à conserver les propriétés mésomorphes des oléfines de départ, un contrôle de l'organisation moléculaire a été possible en utilisant les dendrimères cyanobiphényles. En choisissant ce type de dendrimères, notre objectif était d'organiser les molécules en couches et l'analyse des résultats SAXS a pu confirmer cette organisation lamellaire. Les SAXS ont également montré que l'augmentation de C₆₀ diminuait la proportion en bicouches obtenues pour les analogues sans fullerène montrant clairement que l'ajout de 3 unités de C₆₀ perturbe l'organisation des phases liquides-cristallines. L'organisation des mésophases pour le *tris*-fullérodendrimère de première génération est gouvernée par des interactions stabilisantes entre [60]fullerènes en revanche, lorsque l'on augmente la génération du dendrimère sur le *tris*-fullerène l'organisation est principalement gouvernée par les fragments dendritiques cyanobiphényles. Ayant une approche synthétique solide et un design adéquat, nous pouvons compléter l'étude des composés du *tris*-fullérodendrimère en essayant d'apporter des modifications aux propriétés liquides-cristallines en changeant la nature du dendron.

III.6. Synthèse de tris-fullérènes liquides-cristallins: dendrimères poly(benzyléthers)

Les résultats positifs obtenus avec les *tris*-fullérodendrimères portant des mésogènes cyanobiphényles, nous ont encouragés à poursuivre l'étude avec d'autres dendrimères. Nous avons opté pour des dendrimères poly(benzyléthers) portant des chaînes dodecyloxy. En effet, pouvoir organiser de manière contrôlée trois unités de [60]fullérène dans des phases colonnaires est très recherché pour le transport des charges.

Deux familles de *tris*-fullérodendrimères de première et deuxième générations comprenant trois analogues structuraux pour la première génération et deux analogues pour la deuxième génération ont été synthétisées (fig. 54 et 55).

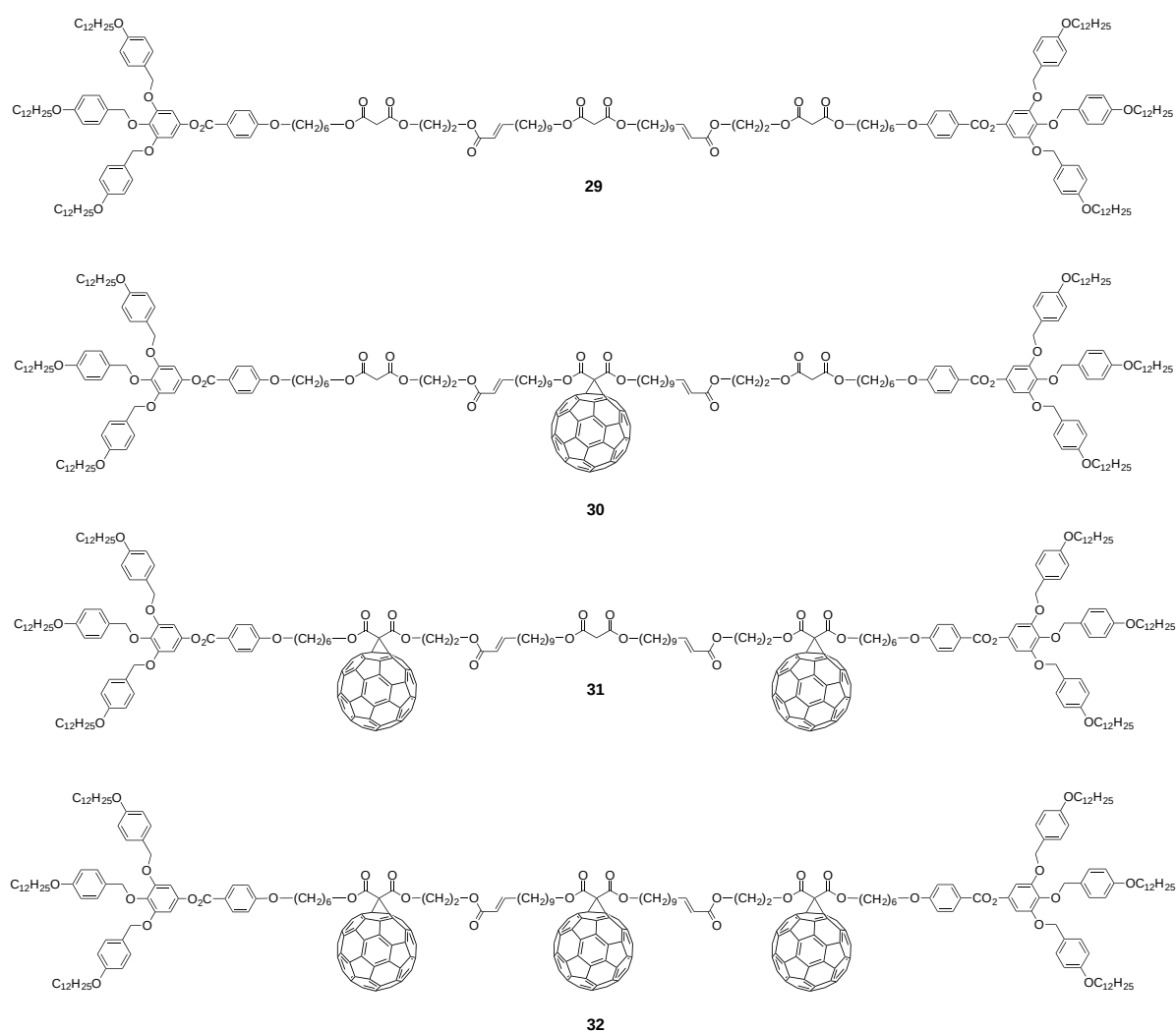


Figure 54. Molécules cibles synthétisées avec les dendrimères poly(benzyléthers) de première génération 29-32.

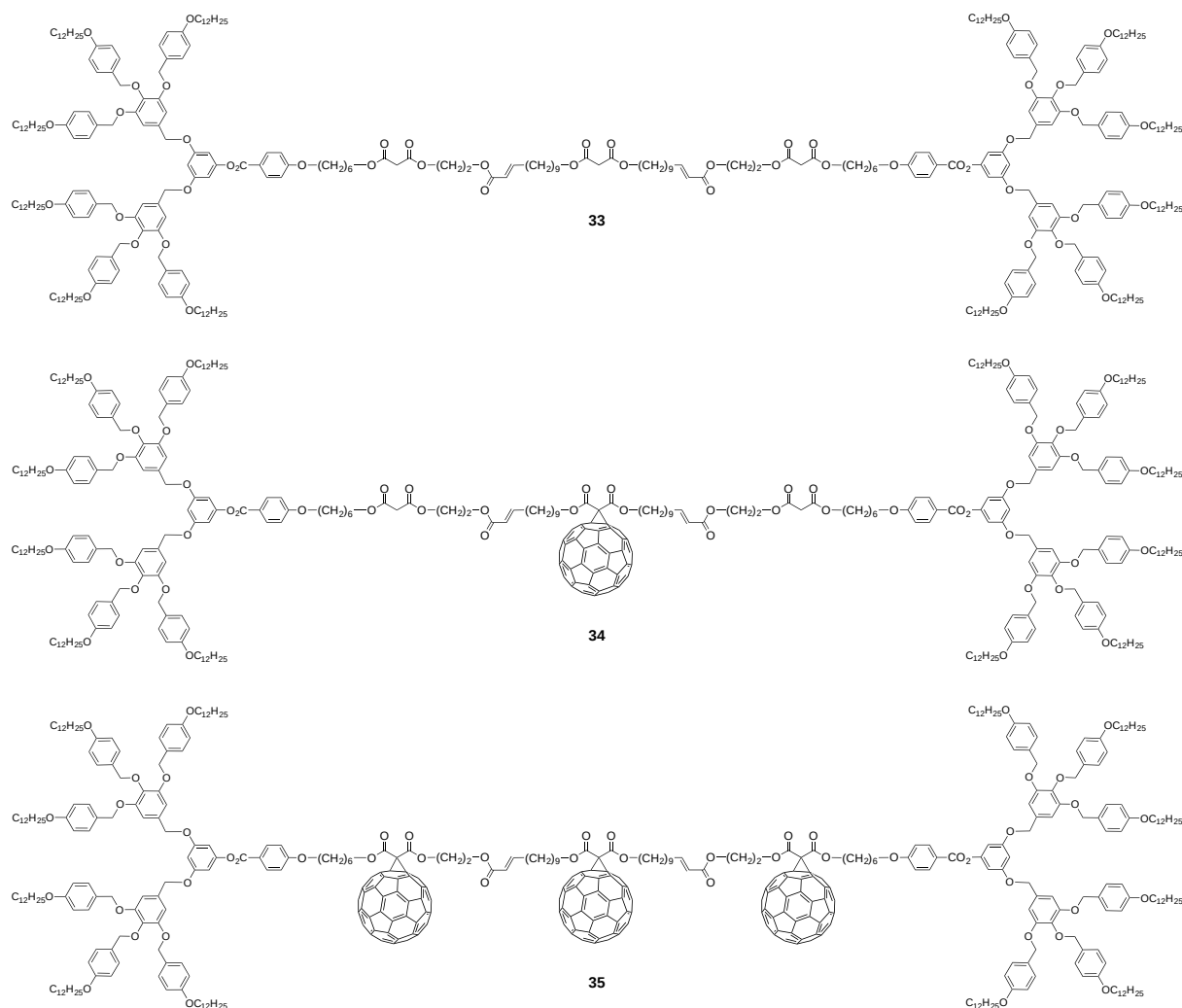


Figure 55. Molécules cibles synthétisées avec les dendrimères poly(benzyléthers) de deuxième génération 33-35.

III.6.1. Synthèse des dendrimère poly(benzylethers)

- Synthèse des dendrimères de première et deuxième générations

La synthèse du dendron poly(benzylether) a été décrite pour la première fois par le groupe de Percec selon une approche convergente¹²³. La synthèse débute par la formation des branches qui se trouveront à la périphérie du dendron, avant d'effectuer la montée en génération. En résumé, la première génération du dendrimère est obtenue par une réaction d'etherification entre le composé **39** et le gallate de méthyle en présence de K₂CO₃ dans l'acétone. L'adjonction de l'éther-couronne (18C6) permet d'augmenter la solubilité du K₂CO₃ dans l'acétone. Le produit **40** peut, soit être saponifié pour donner l'acide **41**, soit être réduit par l'aluminohydride de lithium pour donner l'alcool **42** (schéma 17).

¹²³ a) Percec, V.; Cho, W.-D.; Ungar, G.; Yeardley, D. J. P. From molecular flat tapers, discs, and cones to supramolecular cylinders and spheres using Fréchet-type monodendrons modified on their periphery. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1598-1602. b) 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. c) 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.

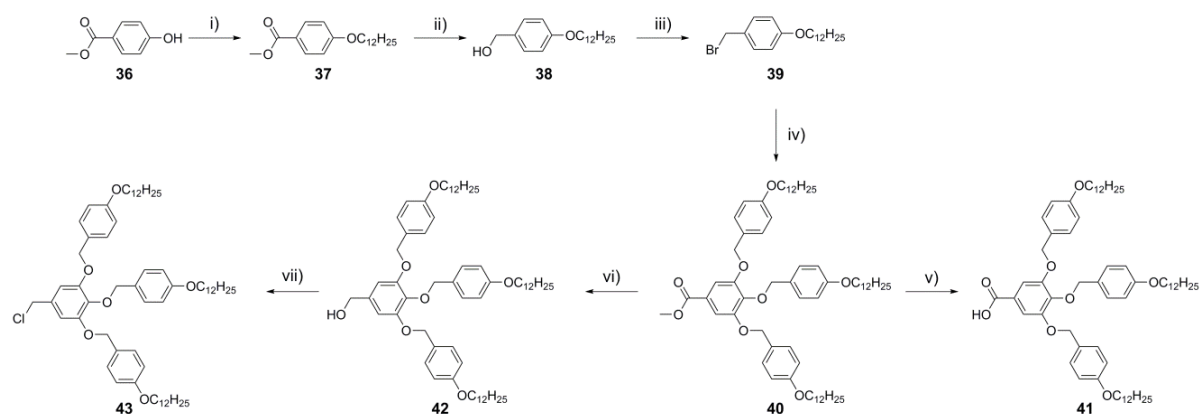


Schéma 17. Synthèse des dendrimères de première génération **41** et **43**. Réactifs et conditions: i) 1-bromodécane, K_2CO_3 , 18C6, acétone, reflux, 12h, 92%; ii) $LiAlH_4$, THF sec, t. a., 2h, 94%; iii) PBr_3 , CH_2Cl_2 sec, reflux., 12h, 92%; iv) gallate de méthyle, K_2CO_3 , acétone, reflux, 16h, 88% ; v) KOH , THF:EtOH 3:1, reflux, 4h, 91% ; vi) $LiAlH_4$, THF sec, t. a., 2h, 94% ; vii) $SOCl_2$, DTBP, CH_2Cl_2 sec, t.a., 45min, 98%.

L'étape de chloration (vii) par le chlorure de thionyle ($SOCl_2$) en présence d'une base encombrée non nucléophile 2,6-di-tert-butylpyridine (DTBP) transforme l'alcool **42** en chlorure de benzyle **43**. Ces conditions de chloration donnent un très bon rendement. Cependant, en raison du coût élevé de la DTBP (25g ~ 700CHF), nous avons décidé d'explorer des conditions alternatives pour cette réaction.

Tableau 10. Conditions réactionnelles d'halogénéation pour l'étape vii) à partir de l'alcool **42**.

entrée	Condition	Solvant (anhydre)	temps	Rendement (%) ^a
1	$SOCl_2$ /DTBP	CH_2Cl_2	45 min	98
2 ¹²⁴	TCT	DMF	4h	32
3	$SOCl_2$ /DBU	CH_2Cl_2	4h	62
4	PBr_3	CH_2Cl_2	12h	décomposition
5 ¹²⁵	CBr_4 / PPh_3	CH_2Cl_2	30 min	72
6 ¹²⁶	NBS/ PPh_3	THF	3h	74

^a: rendement après purification ; TCT: chlorure cyanurique; NBS: N-bromosuccinimide; CBr_4 :Tétrabromométhane

Différentes conditions sont résumées dans le tableau 10. Les meilleures conditions restent celles avec $SOCl_2$ /DTBP. Les bromations **5** et **6** donnent de bons rendements après purification. L'utilisation de la DBU à la place de DTBP donne un rendement acceptable de 62% et les conditions de bromation utilisant PBr_3 décomposent le dendrimère pour donner en grande majorité le composé **39**.

La deuxième génération est obtenue de la même manière par une réaction de substitution nucléophile entre le chlore **43** et le 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle en présence de K_2CO_3 (Schéma 18).

¹²⁴ De Luca, L.; Giacomelli, G.; Porchedu, A. An efficient route to alkyl chlorides from alcohols using the complex TCT/DMF. *Org. Lett.* **2012**, *4*, 553-555.

¹²⁵ Frye, E. C.; O'Connor, C. J.; Twigg, D. G.; Elbert, B.; Laraia, L.; Hulcoop, D. G.; Venkitaraman, A. R.; Spring, D. R. Palladium-catalysed cross-coupling of vinylsiloxanes with benzylic and allylic halides and sulfonates. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8774-8779.

¹²⁶ Geffe, M.; Opatz, T. Enantioselective Synthesis of (–)-Dihydrocodeine and Formal Synthesis of (–)-Thebaine, (–)-Codeine, and (–)-Morphine from a Deprotonated α -Aminonitrile. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 5282-5285.

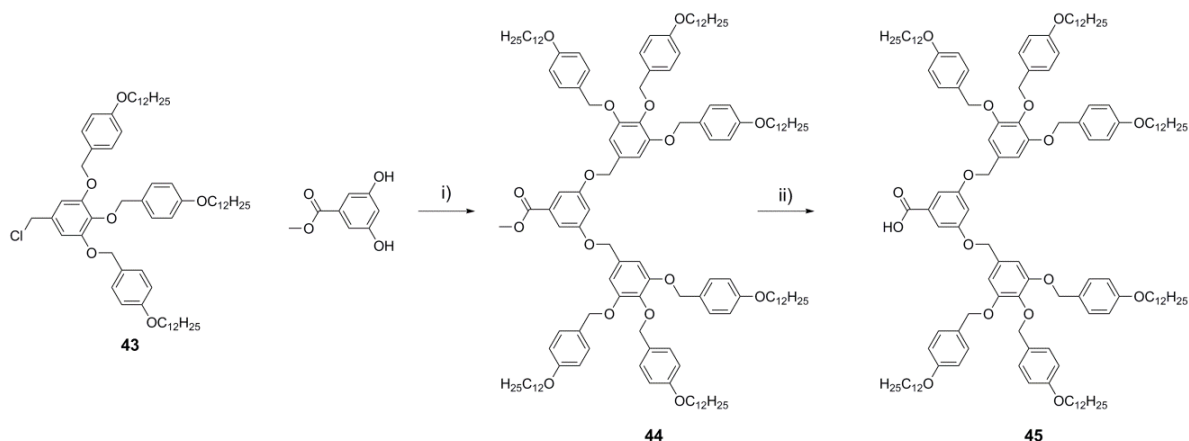


Schéma 18. Synthèse du dendrimère de deuxième génération **45**. Réactifs et conditions: i) K_2CO_3 , 18C6, DMF:THF 2:1, reflux, 16h, 98%; ii) NaOH, THF/EtOH, reflux, 4h, 90%.

Les acides de première génération **41** et deuxième génération **45** vont servir à la conception des oléfines de type II.

- Synthèse des oléfines de type II de première et seconde générations.

La synthèse débute par l'ajout d'un espaceur **47** qui possède une chaîne à 6 carbones par réaction d'estérification donnant le composé **48** (schéma 19).

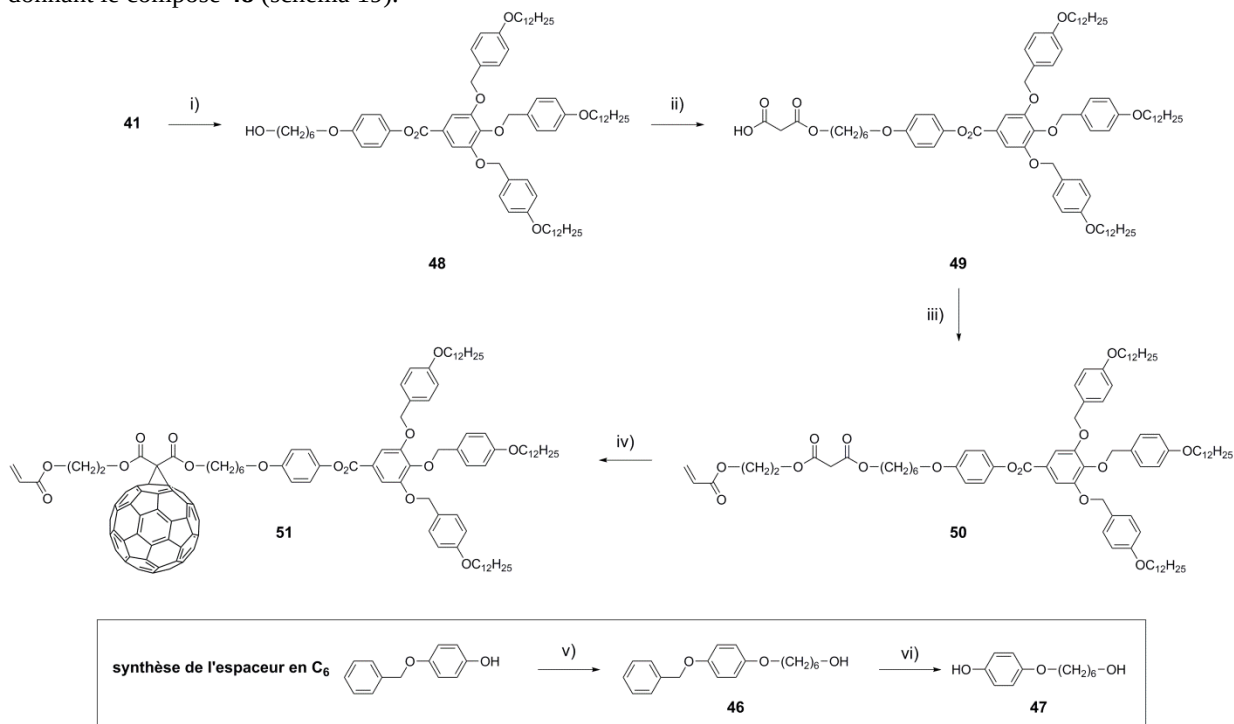


Schéma 19. Synthèse des oléfines de type II de première génération **50** et **51**. Réactifs et conditions: i) **47**, DCC, DPTS, 4-ppy, CH_2Cl_2 sec, t. a., 12h, 83%; ii) acide de Meldrum, toluène, 65°C, t. a., 12h, 89%; iii) acrylate de 2-hydroxyéthyle, DCC, DPTS, CH_2Cl_2 sec, t. a., 12h, 87%; iv) C_{60} , I_2 , DBU, toluène, t. a., 4h, 42%; v) 6-bromohexanol, 18C6, acétone, reflux, 3h, 82%; vi) H_2 4bars, Pd/C, CH_2Cl_2 /EtOH, t. a., 12h, 85%.

L'introduction de la fonction malonate se fait par ouverture de l'acide de Meldrum. Une recristallisation préalable de l'acide de Meldrum, selon le même procédé utilisé lors de la synthèse du dendrimère poly(arylester), permet d'améliorer le rendement de cette étape de 5 à 10%. Une réaction d'estérification entre l'acide **49** et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle en présence de DCC et DPTS conduit à l'oléfine **50**. Les précautions

à prendre concernant la réaction secondaire entre l'acide malonique et le méthanol observées lors de la préparation des dendrimères poly(arylesters) sont également valables pour les dendrimères poly(benzylethers). La fonctionnalisation du C₆₀ par l'oléfine **54** se fait suivant la méthode développée par le groupe de Diederich en présence d'iode et de DBU dans le toluène⁴¹. La purification par chromatographie d'exclusion stérique (Biorad SX1, toluène) permet de séparer le méthanofullerène **51** des poly-adduits formés au cours de la réaction et de l'isoler avec un rendement de 42 %.

L'oléfine de type II de deuxième génération est synthétisée de manière similaire. Aucune difficulté de purifications ou de baisse des rendements n'a été observée (schéma 20).

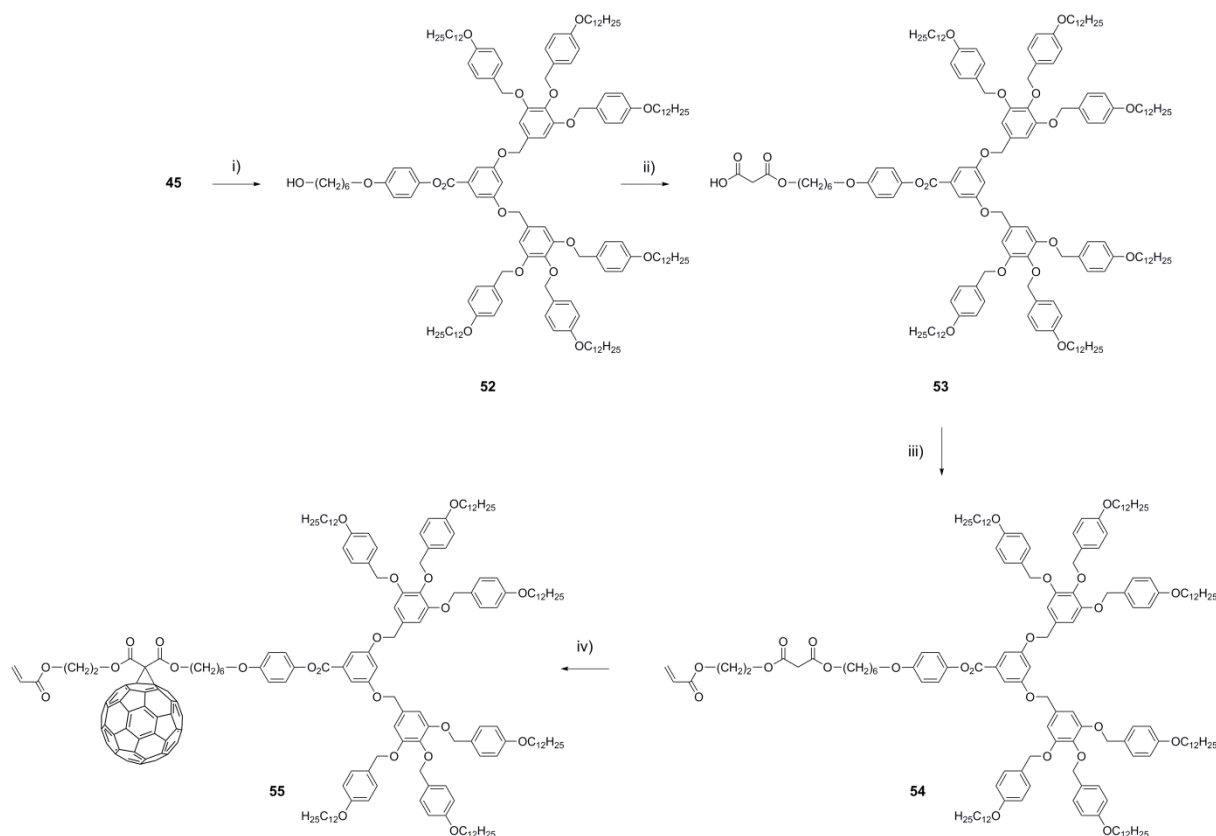


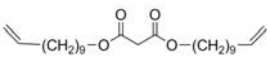
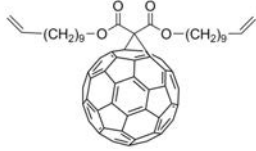
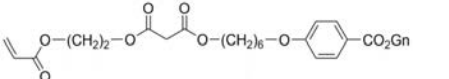
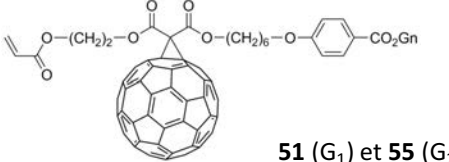
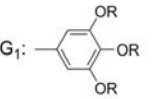
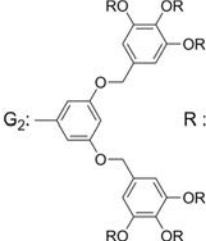
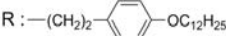
Schéma 20. Synthèse des oléfines de type II de première génération **54** et **55**. Réactifs et conditions: i) **47**, DCC, DPTS, 4-ppy, CH₂Cl₂ sec, t.a., 12h, 76%; ii) acide de Meldrum, toluène, 65°C, t. a., 12h, 73%; iii) acrylate de 2-hydroxyéthyle, DCC, DPTS, CH₂Cl₂ sec, t. a., 12h, 78%; iv) C₆₀, I₂, DBU, toluène, t. a., 4h, 40%.

III.6.2. Synthèse des tris-fullérodendrimères et de leurs analogues par métathèse croisée d'oléfines

Les composés **29-35** ont été synthétisés par une réaction de métathèse croisée entre les oléfines de type I et type II (tableau 11). Un mode opératoire général a été utilisé pour synthétiser ces 7 produits. Un mélange d'oléfines de type I (1 éq.) et de type II (2.5 éq.) dans du CH₂Cl₂ anhydre pour les oléfines de type I contenant du C₆₀ et dans de l'éther anhydre pour les oléfines de type I sans fullerène a été agité à 40°C pendant 8 heures en présence de catalyseur de ruthénium (0.1 éq.) et de l'iodure de cuivre (0.03 éq.). Le diéthyl éther solubilise beaucoup mieux le CuI que le dichlorométhane donnant des rendements plus élevés et les dendrimères poly(benzylethers) sont également bien solubles dans ce solvant. Cependant, l'oléfine de type I fonctionnalisée avec le fullerène n'est pas très soluble dans le diéthyl éther même à chaud. Par conséquent, les *mono*-fullerènes **30** et **34** ainsi que les *tris*-fullerènes **32** et **35** sont préparés dans le dichlorométhane.

Pour les composés de deuxième génération **33-35**, le catalyseur de deuxième génération d'Hoveyda-Grubbs donne un rendement supérieur de 10% par rapport au catalyseur de deuxième génération de Grubbs. Cette tendance a déjà été observée lors de la préparation des dendrimères poly(arylesters) de deuxième génération.

Tableau 11. Réaction de métathèse croisée d'oléfine.

Oléfines de type I → Oléfines de type II ↓	 19	 20
 50 (G₁) et 54 (G₂)	<i>Tris</i>-Malonates 29 (G₁) – 41 %^a 33 (G₂) – 27 %^b	<i>Mono</i>-[60]Fullerodendrimères 30 (G₁) – 27 %^a 34 (G₂) – 20 %^b
 51 (G₁) et 55 (G₂)	<i>Bis</i>-[60]Fullerodendrimères 31 (G₁) – 23 %^a	<i>Tris</i>-[60]Fullerodendrimères 32 (G₁) – 38 %^a 35 (G₂) – 25 %^b
Gn: G₁:  G₂:  R: 		 produits de métathèse croisée ^a rendement de la réaction utilisant le catalyseur de deuxième génération de Grubbs ^b rendement de la réaction utilisant le catalyseur de deuxième génération d'Hoveyda Grubbs

Les rendements modérés observés pour cette réaction de métathèse croisée d'oléfines peuvent être expliqués par une série de purifications (chromatographie sur colonne, chromatographie d'exclusion stérique SEC et précipitation) nécessaires pour éliminer les produits de départ qui n'ont pas réagi et les produits de polymérisation obtenus avec l'oléfine de type I. On remarque également que la solubilité des *tris*-fullérodendrimères **32** et **35** est similaire à celles des malonates **29** et **33** correspondants.

Pour conclure sur cette partie de synthèse, le passage aux dendrimères poly(benzylethers) n'a pas nécessité d'aménagements majeurs par rapport aux conditions utilisées lors de la préparation des dendrimères poly(arylesters). Ce point est très positif et démontre une certaine modularité et robustesse de la voie à utiliser. De plus, la bonne solubilité des molécules finales dans les solvants organiques est très encourageante surtout pour les dérivés contenant 3 fullerènes.

III.7. Caractérisations et propriétés mésomorphes

III.7.1. Caractérisation par RMN

Les oléfines de type II et produits de métathèse croisée

La figure 56 présente les spectres RMN-¹H de l'oléfine de type I **19**, l'oléfine de type II **50** et du *tris*-malonate de première génération **29**. Cette comparaison de spectres met en évidence le déplacement chimique des protons oléfiniques après la réaction de métathèse croisée d'oléfines.

Pour l'oléfine **50**, le proton oléfinique H₃₉ apparaît sous forme d'un doublet de doublet (dd) à 6.13 ppm avec $^3J_{\text{trans}} = 17.3\text{ Hz}$ et $^3J_{\text{cis}} = 10.4\text{ Hz}$. Les deux protons terminaux H₄₀ présentent une multiplicité sous la forme d'un dd à 6.42 ppm pour H_{40trans} ($^3J_{\text{trans}} = 17.3\text{ Hz}$ et $^3J_{\text{gem}} = 10.4\text{ Hz}$) et 5.86 ppm pour H_{40cis} ($^3J_{\text{cis}} = 10.4\text{ Hz}$ et $^3J_{\text{gem}} = 1.4\text{ Hz}$). Le proton H₃₄ caractéristique du malonate apparaît sous forme d'un singulet à 3.38 ppm. Le spectre RMN-¹H du tris-malonate de première génération **29** présente un signal sous forme de doublet de triplet (dt) à 5.83 ppm correspondant au proton H₃₉ avec une constante de couplage $^3J_{\text{trans}}$ entre les deux protons oléfiniques H₃₉ et H₄₀ de valeur 15.45 Hz confirmant la configuration (*E*) de la nouvelle double liaison carbone-carbone formée. Le proton H₄₀ apparaît sous la forme d'un dt à 7.00 ppm avec $^3J_{\text{trans}} = 15.2\text{ Hz}$ et $^3J = 7.0\text{ Hz}$.

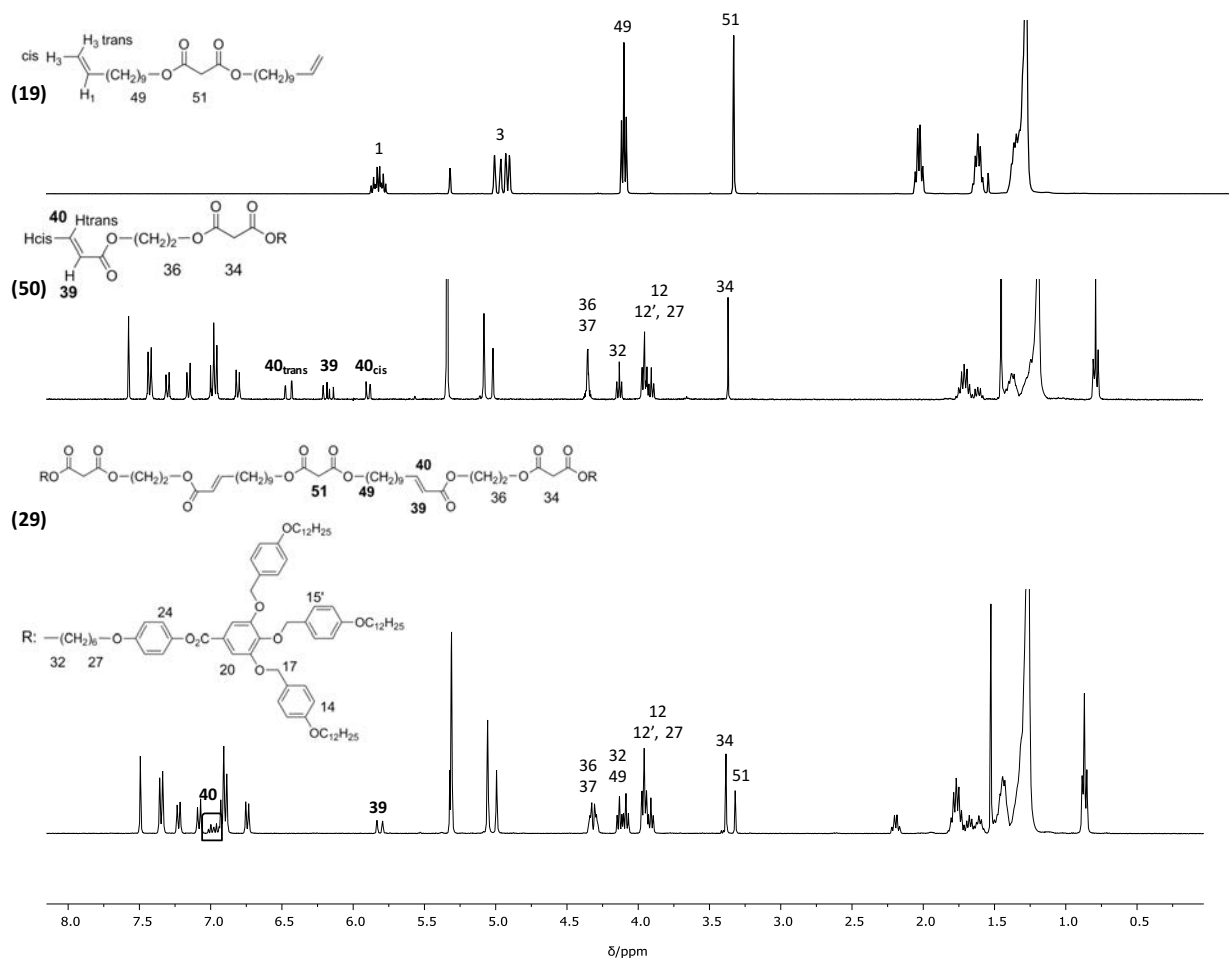


Figure 56. Superposition des spectres RMN-¹H des composés **19**, **50** et **29**.

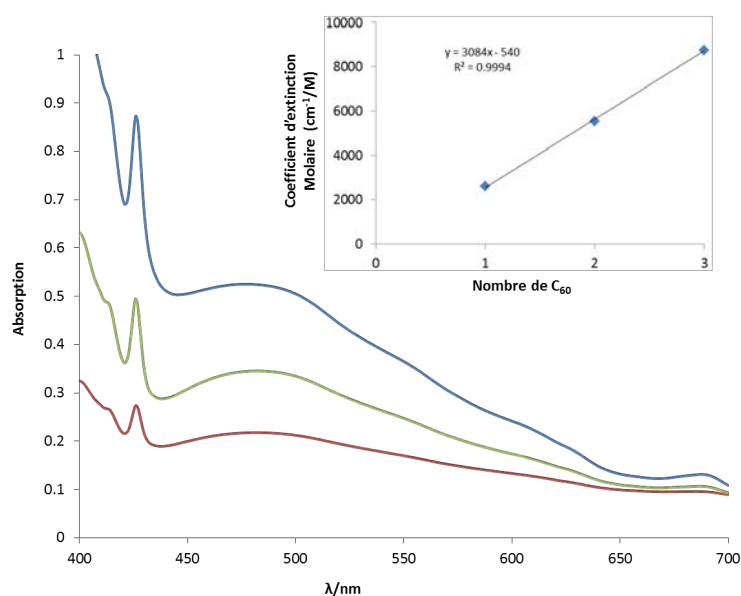
III.7.2. Analyses des spectres UV-Visible et GPC

Les spectres UV-Vis des composés fullérodendrimères de première (**30**, **31** et **32**) et seconde génération (**34-35**) ainsi que les oléfines de type II **51** et **55** sont effectués dans le CH₂Cl₂. Les trois bandes d'absorption caractéristiques de *mono*-adduit de C₆₀ sont observées pour ces composés. Les longueurs d'ondes et coefficients d'absorptions molaires sont rapportés dans le tableau 12.

Tableau 12. Bandes d'absorption UV-visibles (solvant CH_2Cl_2 , 20°C) des fullérodendrimères poyl(benzylethers)

Composés	51	55	30	31	32	34	35
$\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$	426 486 688	426 483 688	426 482 688	426 483 686	426 484 688	426 486 686	426 483 688
$\epsilon[\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}]$	2503 1286 238	2612 1420 211	2588 1811 243	5540 3409 383	8756 4890 535	2609 1490 310	11556 7153 816

Une corrélation linéaire a été observée ($R^2 = 0,9992$) entre les coefficients d'extinction molaire (ϵ) mesurés à 426 nm et le nombre de C_{60} par molécule pour les composés **30-32**. Des résultats similaires ont été obtenus pour **34-35** (fig. 57).

**Figure 57.** Spectres UV-visibles des fullérodendrimères de première génération rouge (30); vert (31); bleu (32).

En plus de la RMN- ^1H , la structure et la pureté des produits sont également confirmées par RMN- ^{13}C , analyse élémentaire (AE), spectre de masse (MS) et chromatographie sur gel perméable (GPC). Les analyses de RMN, AE et MS sont présentées dans la partie expérimentale. Des analyses GPC ont été effectuées pour les oléfines **50** et **54** et les composés sans fullerène **29** et **30**. Les masses moléculaires moyennes et les indices de polydispersité des produits ont été déterminés par GPC. Les mesures GPC ont été effectuées dans le THF en utilisant un détecteur à indice de réfraction et un détecteur d'absorption UV et ont permis de vérifier que les oléfines de type II **50**, **54** et les tris-malonate **29**, **30** sont monodisperses (indice de polydispersité d'environ 1.02). Ceci indique qu'il s'agit à chaque fois d'un composé pur (fig. 58). L'analyse des méthanofullerènes s'avère difficile en raison de la formation d'agrégats dans le THF.

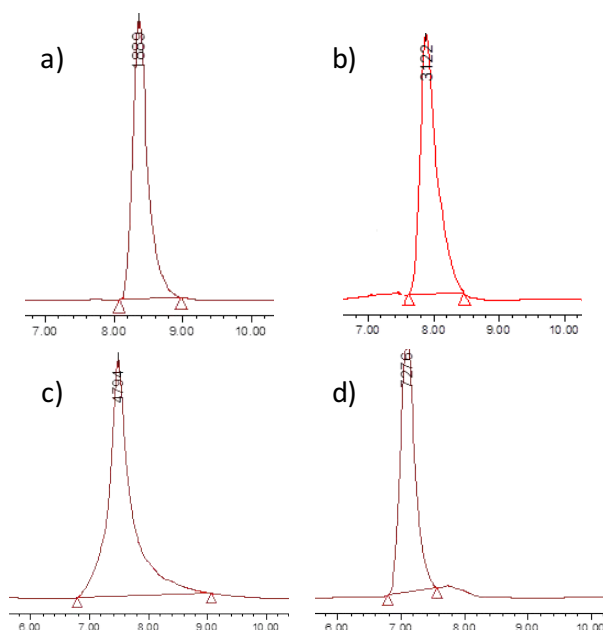


Figure 58. Chromatogrammes GPC (détecteur UV dans le THF, à température ambiante) a) oléfine de type II **50**; b) oléfine de type II **54**; c) tris-malonate **29**; d) tris-malonate **30**.

III.7.3. Propriétés mésomorphes

Les températures et enthalpies de transition des produits finaux et des oléfines de type II **50** et **54** sont reportées dans le tableau 13.

Tableau 13. Températures et enthalpies de transitions de phases des composés **29-35** et **50, 54**.

Composés	T _g [°C]	Transitions	T[°C]	ΔH/kJ mol ⁻¹
50	-	Cr → M M → I	35 54	48.9 2.8
54	42°C	Cr → I	48	3.6
29	-	Cr → M M → I	38 43	109.5 3.1
30	-	Cr → I	51	13.1
31	-	Cr → I	54	1.8
32	-	Cr → I	84	1.9
33	-	M → I	67	11.6
34	-	Cr → I	63	11.9
35	-	Cr → I	95	0.7

Cr: solide ou solide cristallin, M : phase liquide-cristalline non identifiée, I: liquide isotrope. Toutes les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage. Les températures et enthalpies sont obtenues par DSC au deuxième chauffage avec une vitesse de 10°C/min.

L'oléfine de type II de première génération **50** et les *tris*-malonate **29** et **33** possèdent des propriétés liquides-cristallines. Ces trois composés présentent des textures non caractéristiques (fig.59).

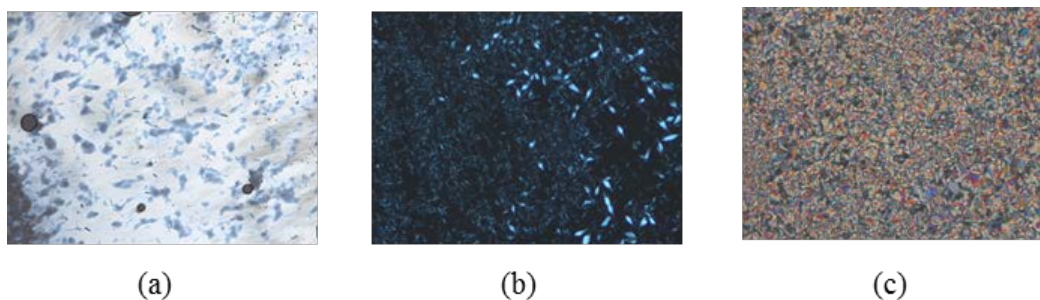


Figure 59. Textures non identifiées : (a) composé **50** à 53°C; (b) composé **29** à 42°C; (c) composé **33** à 66°C.

Les propriétés liquides-cristallines des *tris*-malonates **29** et **33** sont perdues en présence de C_{60} . En effet, les composés *mono*-, *bis*- et *tris*-fullérodendrimères de première et deuxième générations ne présentent aucun mésomorphisme. La figure 59 présente les thermogrammes des composés **50**, **51**, **29** et **32**. La superposition des thermogrammes des oléfines de type II (fig.60.1) montre clairement l'effet déstabilisant du fullerène sur la formation des phases liquides-cristallines avec la perte des transitions de phases lors de la présence d'une unité du fullerène (composé **51**). Ce comportement est également visible si l'on compare les composés **29** et **32**.

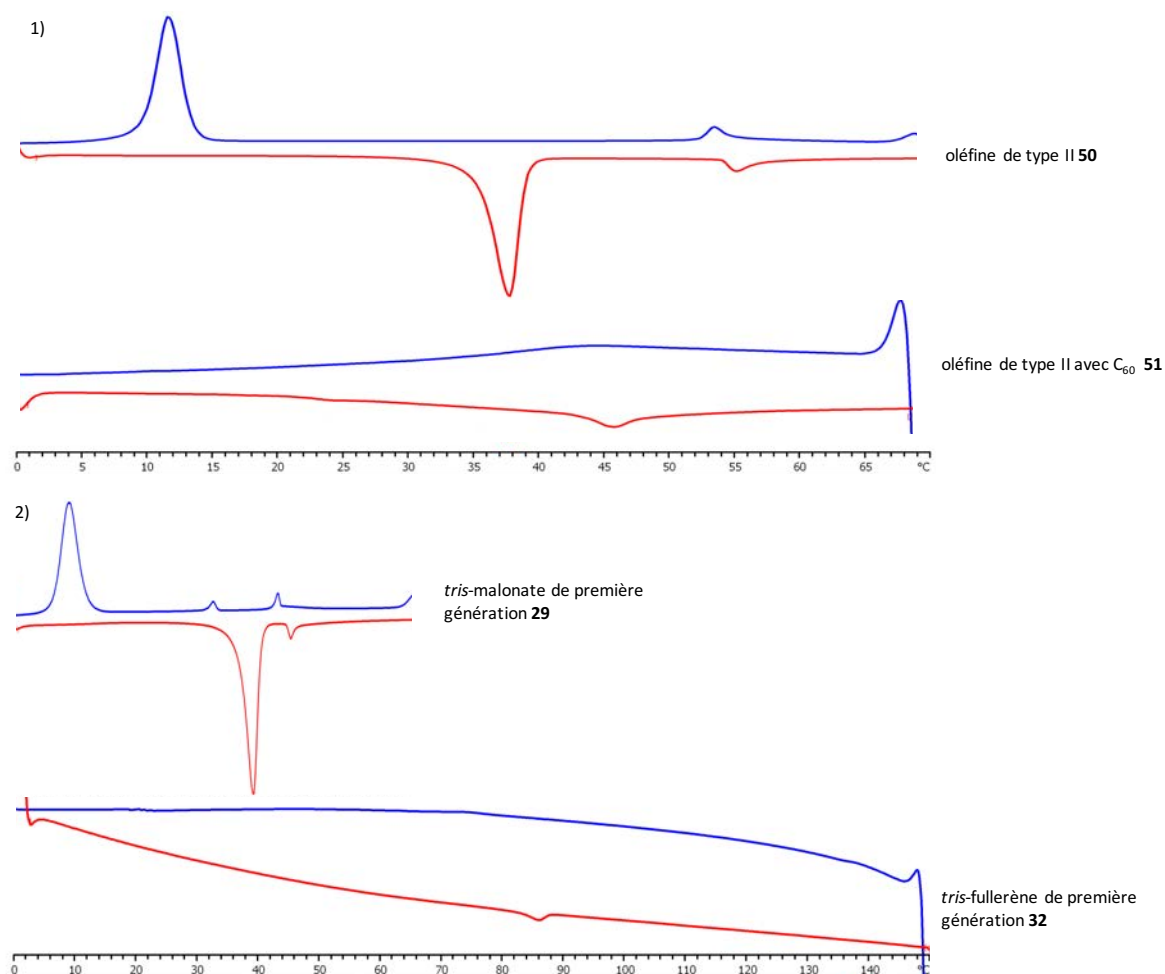


Figure 60. 1) Thermogrammes DSC des oléfines **50** et **51**. 2) Thermogrammes DSC des composés **29** et **32**, deuxième chauffage (courbe rouge) et deuxième refroidissement (courbe bleue).

La perte des propriétés liquides-cristallines avec les composés du fullerène est loin d'être surprenante, bien que de nombreux *mono*- et *bis*-fullerène fonctionnalisés avec des dendrimères poly(benzylethers) présentant des propriétés mésomorphes ont été décrits (fig 61).¹²⁷

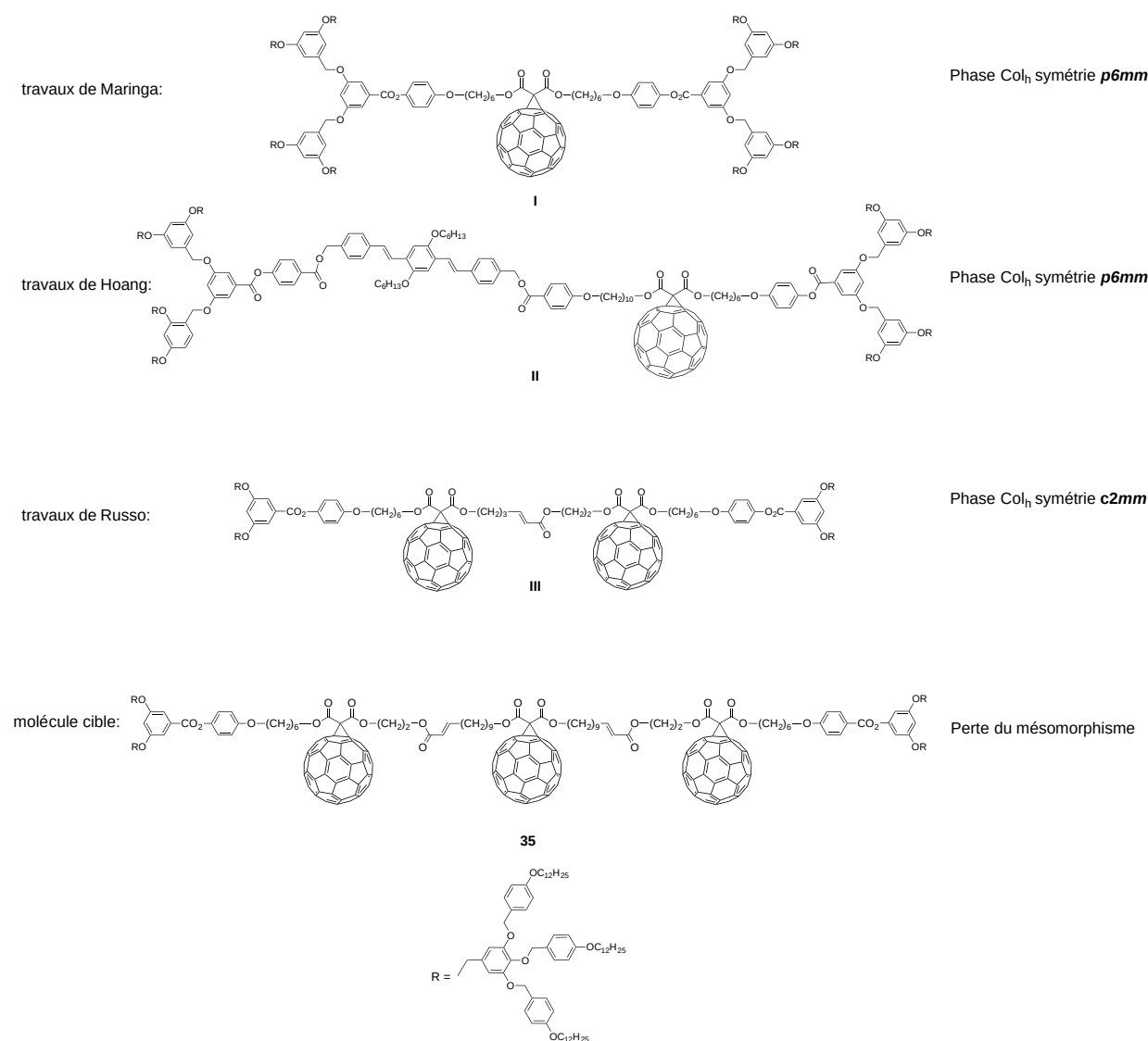


Figure 61. Mono-, bis- et tris-fullerènes fonctionnalisés avec des dendrimères poly(benzylethers).

Pour essayer d'expliquer la perte des propriétés liquides-cristallines des fullérodendrimères **30-33** et **34-35**, il serait intéressant de les comparer aux composés **I-III**. Les composés du *mono*-fullerène synthétisés par Maringa¹²⁷ et Hoang⁶⁰ ne présentent des propriétés mésomorphes qu'à partir de la troisième génération des dendrimères poly(benzylethers). Dans ces deux exemples **I** et **II**, la génération du dendron a joué un rôle bénéfique dans la stabilité des mésophases, englobant suffisamment le fullerène pour compenser son effet isotrope. Le design moléculaire du *bis*-fullerène de deuxième génération **III** se rapproche le plus de celui choisi pour les composés du *tris*-fullérodendrimères **34-35**. Le composé **III** présente une phase colonnaire rectangulaire tandis que les composés **32** et **35**, similaires à la molécule **III**, ne possèdent aucune propriété liquide-cristalline. Ces résultats peuvent provenir d'une différence entre les deux designs. En effet, une partie centrale a été introduite dans le design de nos composés et cet espaceur augmente la flexibilité des molécules défavorisant leur capacité à s'organiser. Par conséquent, les dendrons n'arrivent pas à compenser les effets déstabilisants que peut

¹²⁷ Maringa, N.; Lenoble, J.; Donnio, B.; Guillon, D.; Deschenaux, R. Liquid-crystalline methanofullerodendrimers which display columnar mesomorphism. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1524-1534.

apporter une ou plusieurs unités de C_{60} rendant impossible la conservation des propriétés liquides-cristallines présentent dans les *tris*-malonate **29** et **33**. Deux solutions peuvent être proposées pour conserver les phases liquides-cristallines: soit augmenter la génération des dendrimères comme dans le cas des travaux de Hoang et Maringa, soit privilégier un design en étoile dans lequel les [60]fullerènes seraient entourés par les dendrimères mésomorphes.

III.7.4. Conclusion

La réaction de métathèse croisée d'oléfines a été efficace pour la conception de *tris*-fullerènes et de ses analogues structuraux portant des dendrimères poly(benzylethers). Cependant, aucun *tris*-fullérodendrimère n'a présenté de propriétés liquides-cristallines. La perte des propriétés mésomorphes réside probablement en partie dans le choix d'un design linéaire trop peu rigide se reflétant également dans la formation de phases liquides-cristallines non identifiables pour les composés du *tris*-malonate de première et seconde générations **29** et **33**. L'ajout d'une ou de plusieurs unités de C_{60} augmente le volume isotrope qui n'est pas suffisamment compensé par les dendrimères ni par d'éventuelles interactions C_{60} - C_{60} stabilisantes, comme dans le cas des dendrimères poly(arylesters). Le design de départ ne convient pas pour organiser trois unités de C_{60} dans des phases colonnaires. Un design plus approprié où les 3 unités du C_{60} seraient mieux englobées par les dendrons pourrait favoriser la formation de phases colonnaires. Un design en étoile utilisant l'acide trimésique comme partie centrale représente une alternative intéressante au design linéaire. Une estérification avec le 4-pentène-1ol, suivie d'une réaction de métathèse croisée entre la *tris*-oléfine de type I centrale et 3 oléfines de type II **50** permettrait d'accéder rapidement au *tris*-fullérodendrimère en étoile (fig. 62).

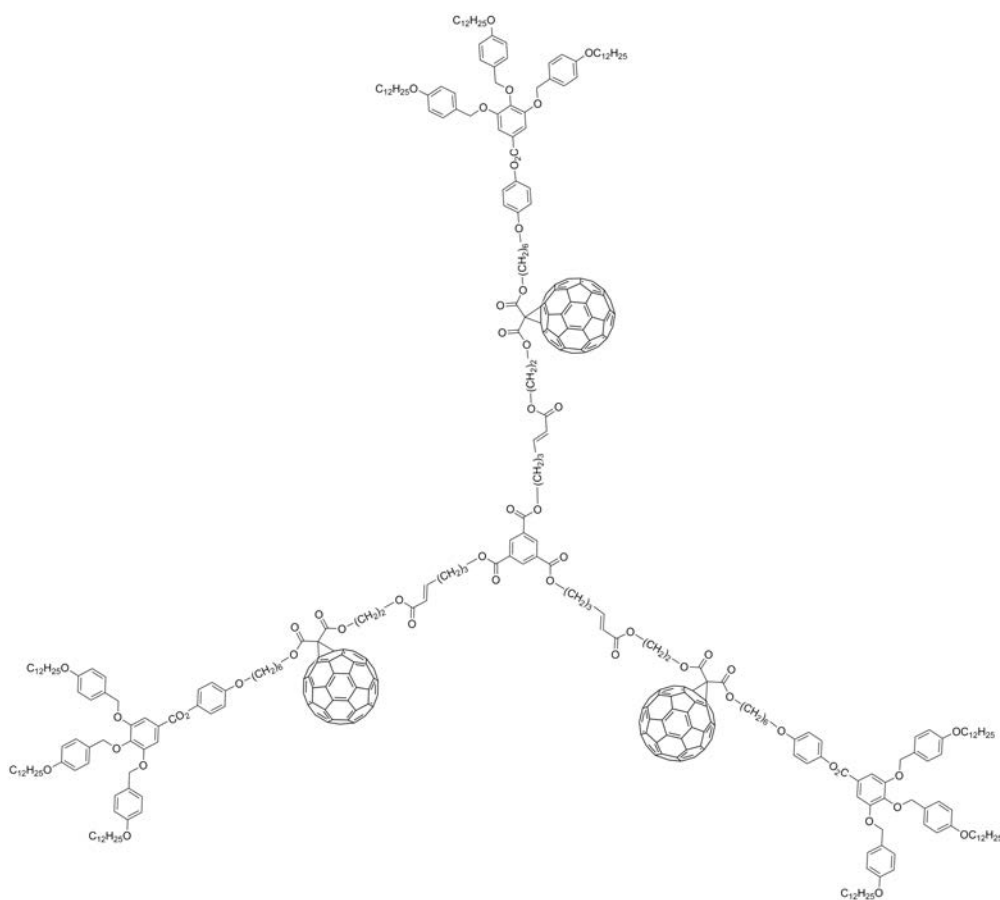


Figure 62. Proposition de design en étoile

III.8. Conclusion projet n°1

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé et étudié les propriétés liquides-cristallines thermotropes de différents *tris*-fullérodendrimères et de leurs analogues.

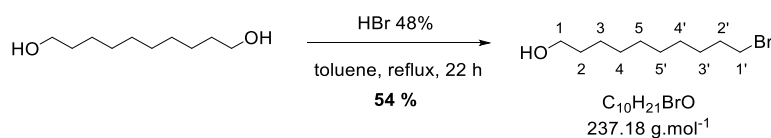
Tout au long de ce travail, nous avons montré que la réaction de métathèse croisée d'oléfines est un outil de synthèse adapté pour la conception de matériaux liquides-cristallins à architectures complexes. Cette réaction est compatible avec le [60]fullerène et les nouvelles doubles liaisons carbonées-carbonées formées ne perturbent pas les propriétés liquides-cristallines. La limite actuelle de cette réaction est l'obtention de produits avec de faibles rendements. La réaction de métathèse croisée d'oléfines pourrait probablement être optimisée en testant d'autres catalyseurs à base de ruthénium, comme par exemple le catalyseur élaboré par Grubbs et Stewart qui semble adapté à l'utilisation d'oléfines encombrées¹²⁸.

L'idée de base de ce travail a été d'organiser de manière contrôlée trois unités de C₆₀ dans l'état LC. Ce contrôle de l'organisation a pu être apporté par un design approprié et par l'architecture modulable des dendrimères.

- Les *tris*-fullerènes fonctionnalisés avec des dendrimères poly(arylesthers) portant des mésogènes cyanobiphényles de première ou seconde génération ont permis d'atteindre cet objectif. Théoriquement, l'augmentation du volume isotrope dans une mésophase déstabilise la formation de celle-ci. Dans notre cas, ce résultat n'a pas été observé, au contraire la comparaison des propriétés liquides-cristallines des *tris*-fullérodendrimères et de leurs analogues a montré la tendance inverse. En effet, la stabilité des phases liquides-cristallines des *tris*-fullerènes est similaire voire supérieure à celle obtenue pour l'analogue sans C₆₀. Les analyses XRD ont permis un examen plus poussé confirmant l'obtention de phases lamellaires. Les analyses ont montré que l'incorporation de trois unités C₆₀ perturbe l'organisation moléculaire en diminuant la proportion en bicouche initiale tout en compensant l'inclinaison des couches, provoquée par l'ajout d'une unité de C₆₀, par des interactions stabilisantes C₆₀-C₆₀. Enfin, en augmentant la génération, l'organisation moléculaire du *tris*-fullérodendrimère de deuxième génération est gouvernée principalement par les groupements cyanobiphényles favorisant la formation d'une bicouche partielle.
- Les *tris*-fullérodendrimères obtenus avec les dendrimères poly(benzylethers) de première et deuxième générations n'ont présenté aucun caractère liquide-cristallin. Ce résultat souligne que la frontière entre conservation et perte du mésomorphisme est ténue. Deux solutions seraient envisageables pour conserver les propriétés liquides-cristallines des oléfines de départ: soit augmenter la génération des dendrimères poly(benzylethers) pour compenser l'augmentation du volume isotrope du [60]fullerène par des interactions dendritiques plus importantes, soit modifier le design linéaire de base en privilégiant un design en étoile dans lequel les trois unités du C₆₀ seraient englobées par les dendrimères.

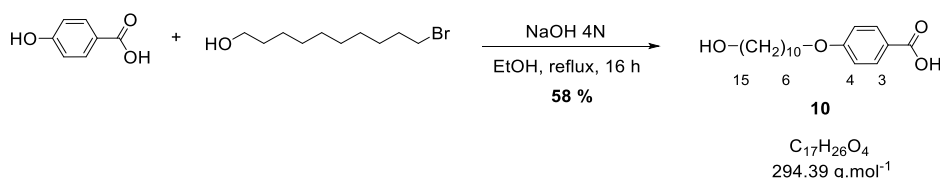
¹²⁸ Stewart, I. C.; Douglas, C. J.; Grubbs, R. H. Increased efficiency in cross-metathesis reactions of sterically hindered olefins. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 441-444.

Synthesis of 10-bromodecan-1-ol



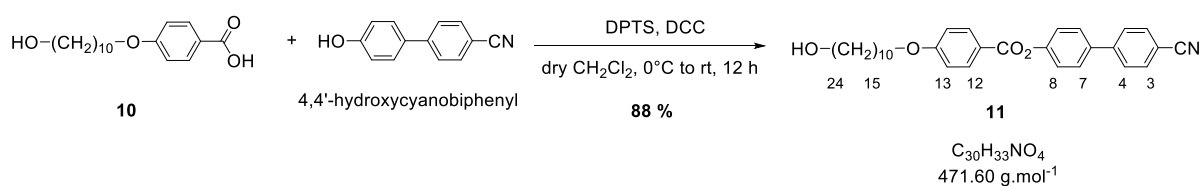
To a mixture of decanediol (20 g, 114.76 mmol) and toluene (400 mL), was added HBr 48% (25 mL, 460.38 mmol). The mixture was stirred under reflux for 22 h. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature, and the phases were separated. The organic layer was diluted with diethyl ether and washed with NaOH (1 M), brine, dried (MgSO_4) and concentrated to dryness. The crude oil was purified by CC on silica gel (100% petroleum ether and then 100% CH_2Cl_2) to afford 10-bromodecan-1-ol (14.70 g, 54%) as colorless oil. **$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz):** δ 3.63 (t, J = 6.6 Hz, 2H, H_1); 3.41 (t, J = 6.9 Hz, 2H, $\text{H}_{1'}$); 1.86 (q, J = 7.0 Hz, 2H, H_2); 1.57 (quint, J = 6.7 Hz, 2H, H_2); 1.52-1.30 (m, 16H, $\text{H}_{3,4,5,3',4',5'}$).

Synthesis of compound 10



To a mixture of 4-hydroxybenzoic acid (30.67 g, 222 mmol), EtOH (300 mL) and an aqueous NaOH (4M, 84 mL) solution heated under reflux, a solution of 10-bromodecanol (23.40 g, 98.70 mmol) in EtOH (100 mL), was added dropwise. The mixture was stirred under reflux for 16 h, cooled to room temperature, acidified with an aqueous HCl solution (3M, 100 mL) and poured onto ice. Purification of the precipitate by crystallization (isopropanol) gave **10** (17.32 g, 58 %). **$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz):** δ 8.04 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H_3); 6.93 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H_4); 4.02 (t, J = 6.6 Hz, 2H, H_6); 3.65 (t, J = 6.6 Hz, 2H, H_{15}); 1.86-1.76 (m, 2H, H_7); 1.65-1.53 (m, 2H, H_{14}); 1.52-1.43 (m, 2H, H_8); 1.43-1.24 (m, 10H, H_9 à H_{13}). **$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz):** δ 169.61 (C_1); 163.74 (C_5); 132.44 (C_3); 121.25 (C_2); 114.36 (C_4); 68.42 (C_6); 63.24 (C_{15}); 32.93 (CH_2); 29.65 (CH_2); 29.60 (CH_2); 29.54 (CH_2); 29.46 (CH_2); 29.22 (CH_2); 26.11 (CH_2); 25.87 (CH_2).

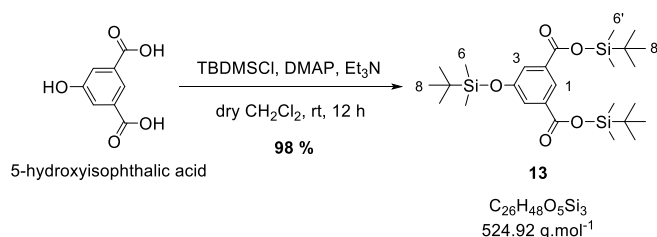
Synthesis of compound 11



To a solution of **10** (4.00 g, 13.5 mmol), and 4,4'-hydroxycyanobiphenyl (2.65 g, 13.5 mmol) in dry CH_2Cl_2 (200 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (0.67g, 6.79 mmol), DCC (4.20 g, 20.38 mmol) and 4-PPy (spatula tip). The mixture was stirred under Ar at room temperature for 18 h, and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by precipitation (dissolution in CH_2Cl_2 and precipitation by pouring the solution into cold methanol) gave **11** (5.65 g, 88%). **$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz):** δ 8.16 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H_{12}); 7.74 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H_3); 7.68 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H_4); 7.64 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H_7); 7.34 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H_8); 7.00 (d, J = 8.9 Hz, 2H, H_{13}); 4.05 (t, J = 6.5 Hz, 2H, H_{15}); 3.65 (t, J = 6.6 Hz, 2H, H_{24}); 1.86 (m, 2H, H_{16}); 1.62-1.53 (m, 2H, H_{23}); 1.48 (m, 2H, H_{17}); 1.41-1.29 (m, 10H, H_{18} to H_{22}). **$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz):** δ 165.01 (C_{10}); 163.68(C_{15}); 151.55(C_9);145.04 (C_5); 132.81 (C_3); 132.51 (C_{12}); 128.50 (C_7); 127.85 (C_4); 122.72 (C_8); 121.37

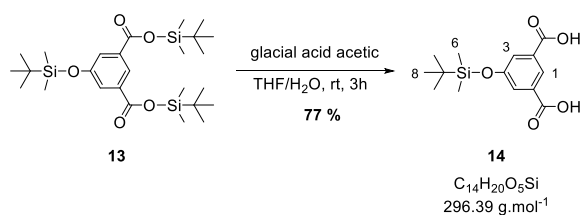
(C₁₁); 119.03 (C₁); 114.53 (C₁₃); 111.15 (C₂); 68.51 (C₁₅); 63.93 (C₂₄); 32.94 (CH₂); 29.66 (CH₂); 29.61 (CH₂); 29.55 (CH₂); 29.48 (CH₂); 29.23 (CH₂); 26.12 (CH₂); 25.88 (CH₂).

Synthesis of compound 13



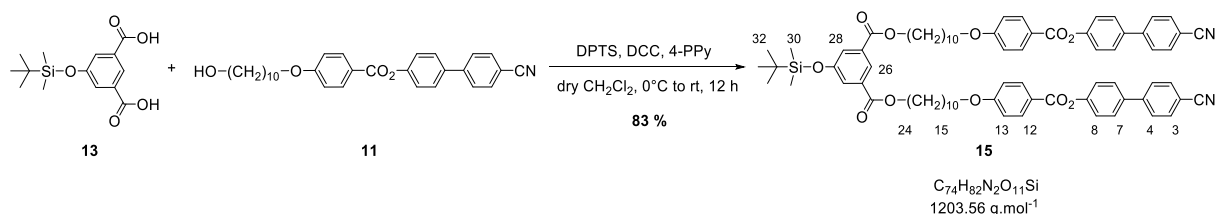
A solution of TBDMSCl (11.20 g, 74.3 mmol) in dry CH₂Cl₂ was added dropwise to a stirred solution of 5-hydroxyisophthalic acid (4.08 g, 22.40 mmol), DMAP (spatula tip), and Et₃N (4.96 mL, 67.68 mmol) in dry CH₂Cl₂ (250 mL) at room temperature. The mixture was stirred under Ar for 12 h. The yellow solution was washed with brine, and extracted with heptane (4×200 mL). The organic phases were dried (MgSO₄) and evaporated to dryness to give **13** (11.12 g, 98 %) which was used without further purification. ¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): δ 8.26 (t, J = 1.5 Hz, 1H, H₁); 7.69 (d, J = 1.4 Hz, 2H, H₃); 1.03 (s, 18H, H₈); 0.99 (s, 9H, H₈); 0.38 (s, 12H, H₆); 0.23 (s, 6H, H₆). ¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz): δ 165.81 (C₅); 156.07 (C₄); 133.33 (C₂); 126.10 (C₃); 124.71 (C₁); 25.75 (C_{8/8'}); 18.35 (C_{7or7'}); 17.96 (C_{7or7'}); -4.32 (CH₃); -4.66 (CH₃).

Synthesis of compound 14



A mixture of **13** (28.40 g, 54.11 mmol), THF (75 mL), glacial acetic acid (324 mL) and distilled water (75 mL) was stirred at room temperature for 3 h. The reaction mixture was diluted with cold water (1L) and cooled to 0 °C with an ice bath. The white precipitate **14** was removed by filtration and dried in vacuum (12.40 g, 77%). ¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): δ 8.31 (s, 1H, H₁); 7.64 (d, J = 1.4 Hz, H₃); 0.78 (s, 9H, H₈); 0.02 (s, 6H, H₆). ¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz): δ 167.84 (C₅); 155.72 (C₄); 132.51 (C₂); 125.46 (C₃); 124.35 (C₁); 25.65 (C₈); 18.19 (C₇); -4.84 (C₆).

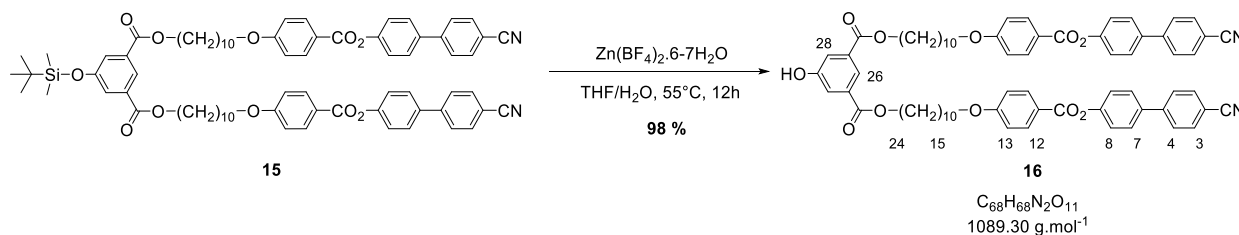
Synthesis of compound 15



To a solution of **14** (1.48 g, 5.30 mmol), and **11** (5.00 g, 10.6 mmol) in dry CH₂Cl₂ (250 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (1.24 g, 4.23 mmol), DCC (3.28 g, 15.90 mmol) and 4-PPy (spatula tip). The mixture was stirred under Ar at room temperature for 12 h, and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (CH₂Cl₂ 100%) gave **15** (4.16 g, 83%). ¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): δ 8.27 (t, J = 1.4 Hz, 1H, H₂₆); 8.15 (d, J = 8.9 Hz, 4H, H₁₂); 7.74 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H₃); 7.68 (m, 6H, H₂₈ and H₄); 7.64 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H₇);

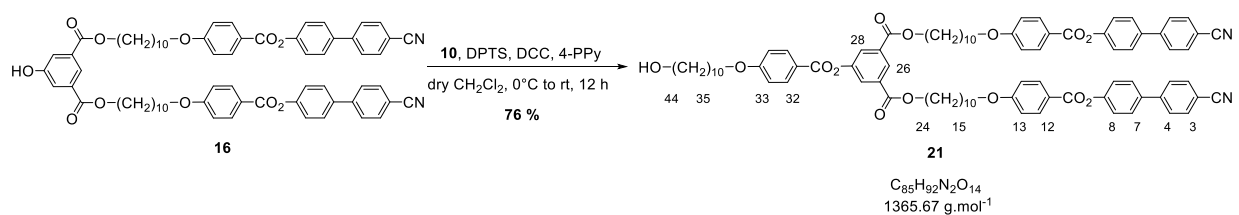
7.33 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H, H_8); 6.98 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H, H_{13}); 4.33 (t, $J = 6.7$ Hz, 4H, H_{24}); 4.07 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H, H_{15}); 1.87-1.74 (m, 8H, H_{16} to H_{23}); 1.53-1.41 (m, 8H, H_{17} to H_{22}); 1.41-1.30 (m, 16H, H_{18} to H_{21}); 1.00 (s, 9H, H_{32}); 0.24 (s, 6H, H_{30}). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz): δ 165.88 (C_{25}); 164.97 (C_{10}); 163.85 (C_{14}); 156.01 (C_{29}); 151.74 (C_9); 145.03 (C_5); 136.86 (C_6); 132.80 (C_3); 132.50 (C_{12}); 132.32 (C_{27}); 128.49 (C_7); 127.84 (C_4); 125.33 (C_{28}); 123.68 (C_{26}); 122.71 (C_8); 121.38 (C_{11}); 119.02 (C_1); 114.54 (C_{13}); 111.17 (C_2); 68.49 (C_{15}); 65.61 (C_{24}); 29.61 (CH_2); 29.49 (CH_2); 29.39 (CH_2); 29.25 (CH_2); 28.81 (CH_2); 26.13 (CH_2); 25.77 (C_{32}); 18.36 (C_{31}); -4.29 (C_{30}).

Synthesis of compound 16



To a solution of **15** (4.16 g, 3.50 mmol) in THF (200 mL), were added $\text{Zn(BF}_4)_2 \cdot 6-7\text{H}_2\text{O}$ (2.51 g, 10.5 mmol) and H_2O (40 mL). The mixture was stirred at 55 °C for 12 h, and THF was evaporated under reduced pressure. Addition of cold water (200 mL) led to the formation of a precipitate which was removed by filtration and washed thoroughly with cold water (100 mL). The white solid **16** (3.80 g, 98%) was used without further purification. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz): δ 8.26 (t, $J = 1.4$ Hz, 1H, H_{26}); 8.15 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H, H_{12}); 7.74 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, H_3); 7.68 (m, 6H, H_{28} and H_4); 7.64 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H, H_7); 7.33 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H, H_8); 6.98 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H, H_{13}); 4.33 (t, $J = 6.7$ Hz, 4H, H_{24}); 4.05 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H, H_{15}); 1.89-1.75 (m, 8H, H_{16} to H_{23}); 1.52-1.41 (m, 8H, H_{17} to H_{22}); 1.41-1.27 (m, 16H, H_{18} to H_{21}). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz): δ 165.79 (C_{25}); 165.07 (C_{10}); 163.85 (C_{14}); 155.94 (C_{29}); 151.73 (C_9); 145.03 (C_5); 136.89 (C_6); 132.82 (C_3); 132.52 (C_{12}); 128.50 (C_7); 127.85 (C_4); 122.71 (C_8); 120.74 (C_{11}); 119.02 (C_1); 114.54 (C_{13}); 111.16 (C_2); 68.49 (C_{15}); 65.74 (C_{24}); 29.55 (CH_2); 29.51 (CH_2); 29.40 (CH_2); 29.35 (CH_2); 29.20 (CH_2); 28.81 (CH_2); 26.11 (CH_2); 26.05 (CH_2).

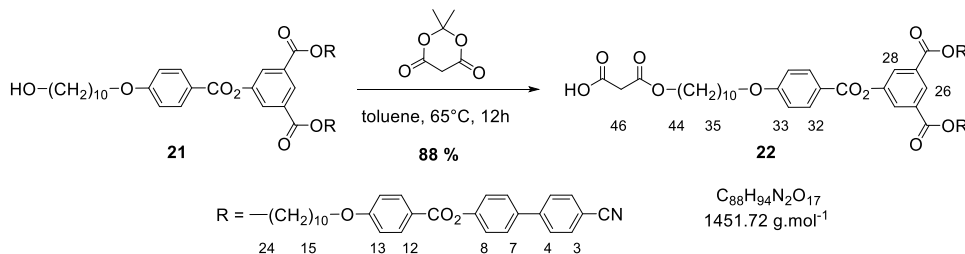
Synthesis of compound 21



To a solution of **16** (4.16 g, 3.82 mmol), and **10** (1.22 g, 4.16 mmol) in dry CH_2Cl_2 (250 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (1.12 g, 2.11 mmol), DCC (2.36 g, 11.42 mmol) and 4-PPy (spatula tip). The mixture was stirred under Ar at room temperature for 12 h, and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (CH_2Cl_2 :EtOAc 100:2) gave **21** (3.82 g, 76%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz): δ 8.60 (t, $J = 1.5$ Hz, 1H, H_{26}); 8.15 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H, H_{32}); 8.13 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, H_{12}); 8.05 (d, $J = 1.5$ Hz, 2H, H_{28}); 7.76 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H, H_3); 7.72 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H, H_4); 7.67 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H, H_7); 7.32 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H, H_8); 7.00 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, H_{33}); 6.99 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H, H_{13}); 4.13 (t, $J = 6.7$ Hz, 4H, H_{24}); 4.05 (m, 6H, H_{35} and H_{15}); 3.43 (s, 2H, H_{46}); 1.86-1.74 (m, 10H, H_{16} , H_{23} and H_{36}); 1.54-1.51 (m, 2H, H_{43}); 1.50-1.41 (m, 10H, H_{17} , H_{22} and H_{37}); 1.41-1.29 (m, 26H, aliph. H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz): δ 165.37 (C_{25}); 165.14 (C_{10}); 164.91 (C_{30}); 164.39 (C_{34}); 164.20 (C_{14}); 152.11 (C_9); 151.64 (C_{29}); 145.12 (C_5); 137.12 (C_6); 133.08 (C_3); 132.91 (C_{27}); 132.70 (C_{32}); 132.60 (C_{12}); 128.71 (C_7); 128.08 (C_4); 127.95 (C_{26}); 127.53 (C_{28}); 122.98 (C_8); 121.69 (C_{11}); 121.22 (C_{31});

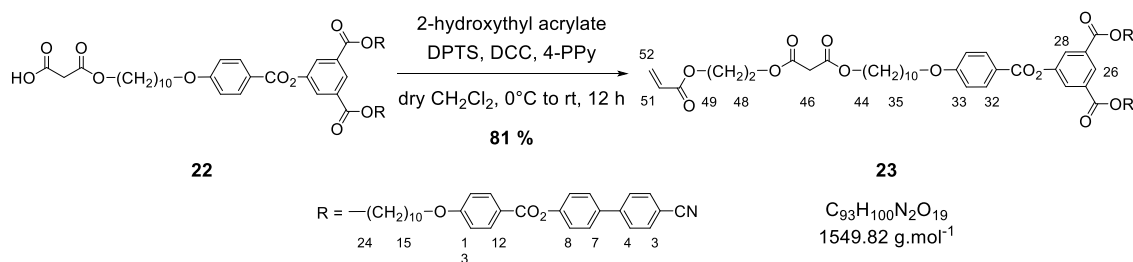
119.22 (C₁); 114.86 (C₃₃); 114.78 (C₁₃); 111.46 (C₂); 68.93 (C₃₅); 68.86 (C₁₅); 66.15 (C₂₄); 63.23 (C₄₄); 33.30 (CH₂); 29.96 (CH₂); 29.89 (CH₂); 29.86 (CH₂); 29.83 (CH₂); 29.73 (CH₂); 29.64 (CH₂); 29.50 (CH₂); 29.05 (CH₂); 26.38 (CH₂); 26.34 (CH₂); 26.18 (CH₂).

Synthesis of compound 22



A solution of **21** (3.06 g, 2.24 mmol) and Meldrum acid (3.23 g, 22.4 mmol) in toluene (200 mL) was stirred at 65 °C for 12 h, and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by precipitation (dissolution in CH₂Cl₂ and precipitation by pouring the solution into cold methanol) gave **22** (2.87 g, 88%). **¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):** δ 8.55 (br. s, 1H, H₂₆); 8.14 (d, J = 9.1 Hz, 2H, H₃₂); 8.13 (d, J = 8.9 Hz, 4H, H₁₂); 8.04 (br. s, 2H, H₂₈); 7.76 (d, J = 8.9 Hz, 4H, H₃); 7.72 (d, J = 8.5 Hz, 4H, H₄); 7.68 (d, J = 8.4 Hz, H₇); 7.32 (d, J = 8.4 Hz, 4H, H₈); 7.00 (d, J = 8.9 Hz, 2H, H₃₃); 6.99 (d, J = 8.9 Hz, 4H, H₁₃); 4.34 (t, J = 7.0 Hz, 4H, H₂₄); 4.19 (t, J = 6.7 Hz, 2H, H₄₄); 4.05 (m, 6H, H₃₅ and H₁₅); 3.43 (s, 2H, H₄₆); 1.86-1.64 (m, 12H, H₄₃, H₁₇, H₂₂ and H₃₇); 1.51-1.29 (m, 36H, aliph. H). **¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz):** δ 169.58 (C_{45/47}); 166.76 (C_{45/47}); 165.33 (C₂₅); 165.15 (C₁₀); 164.93 (C₃₀); 164.31 (C₃₄); 164.15 (C₁₄); 152.09 (C₉); 151.62 (C₂₉); 144.94 (C₅); 137.10 (C₆); 133.03 (C₃); 132.86 (C₂₇); 132.66 (C₃₂); 132.55 (C₁₂); 128.69 (C₇); 128.03 (C₄); 127.51 (C₂₆); 127.48 (C₂₈); 122.92 (C₈); 121.67 (C₁₁); 121.19 (C₃₁); 119.76 (C₁); 114.81 (C₃₃); 114.73 (C₁₃); 111.41 (C₂); 72.12 (C₄₆); 68.85 (C₃₅); 66.15 (C₂₄); 32.07 (CH₂); 29.81 (CH₂); 29.78 (CH₂); 29.76 (CH₂); 29.70 (CH₂); 29.67 (CH₂); 29.63 (CH₂); 29.45 (CH₂); 29.00 (CH₂); 26.35 (CH₂); 26.29 (CH₂); 26.16 (CH₂). **MS [ESI(-)]:** 1449.80 [M-H]⁻.

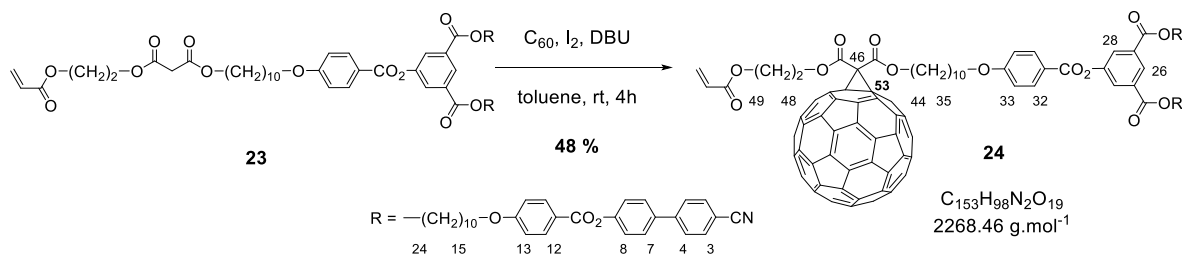
Synthesis of compound 23



To a solution of **22** (3.16 g, 2.17 mmol) in CH₂Cl₂ (250 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (0.64 g, 2.17 mmol), DCC (1.34 g, 6.51 mmol), 4-ppy (spatula tip) and 2-hydroxyethyl acrylate (0.30 g, 2.61 mmol). The mixture was stirred under Ar at room temperature for 12 h, and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (CH₂Cl₂/EtOAc 100:3) and precipitation (dissolution in CH₂Cl₂ and precipitation by pouring the solution into cold methanol) pure **23** (2.67 g, 81%). **¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):** δ 8.55 (t, J = 1.5 Hz, 1H, H₂₆); 8.15 (d, J = 9.0 Hz, 2H, H₃₂); 8.12 (d, J = 8.9 Hz, 4H, H₁₂); 8.05 (d, J = 1.5 Hz, 2H, H₂₈); 7.74 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H₃); 7.71 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H₄); 7.67 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H₇); 7.33 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H₈); 7.00 (d, J = 9.0 Hz, 2H, H₃₃); 6.99 (d, J = 9.0 Hz, 4H, H₁₃); 6.39 (dd, ³J_{trans} = 17.31 Hz, ³J_{gem} = 1.40 Hz, 1H, H_{52trans}); 6.11 (dd, ³J_{trans} = 17.30 Hz, ³J_{cis} = 10.43 Hz, 1H, H₅₁); 5.86 (dd, ³J_{cis} = 10.45 Hz, ³J_{gem} = 1.40 Hz, 1H, H_{52cis}); 4.32 (m, 8H, H₂₄, H₄₈, and H₄₉); 4.10 (t, J = 6.9 Hz, 2H, H₄₄); 4.06 (m, 6H, H₃₅ and H₁₅); 3.38 (s, 2H, H₄₆); 1.86-1.74 (m, 10H, H₁₆, H₂₃ and H₃₆); 1.64-1.60 (m, 2H, H₄₃); 1.51-1.41 (m, 10H, H₁₇, H₂₂ and H₃₇); 1.41-1.27 (m, 26H, aliph. H). **¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz):** δ 166.84 (C_{45/47}); 166.73 (C_{45/47}); 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);

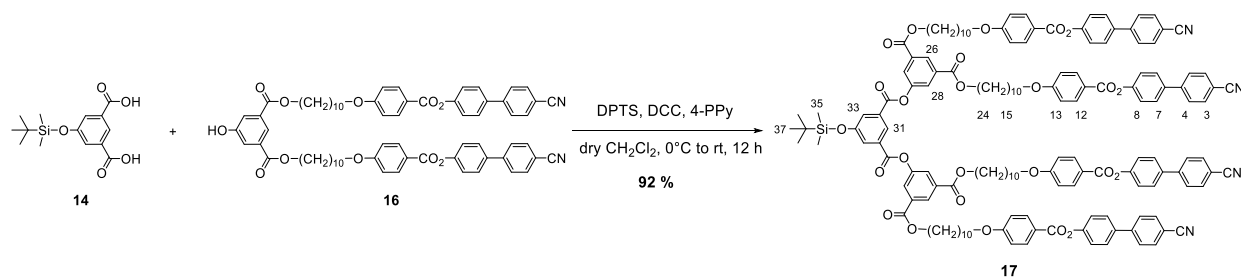
132.87 (C₂₇); 132.68 (C₃₂); 132.58 (C₁₂); 131.52 (C₅₂); 128.68 (C₇); 128.36 (C₅₁); 128.05 (C₄); 127.93 (C₂₆); 127.52 (C₂₈); 122.96 (C₈); 121.64 (C₁₁); 121.18 (C₃₁); 119.21 (C₁); 114.82 (C₃₃); 114.74 (C₁₃); 111.41 (C₂); 68.89 (C₃₅); 68.83 (C₁₅); 66.15 (C₂₄); 66.03 (C₄₄); 63.41 (C₄₈); 62.37 (C₄₉); 41.76 (C₄₆); 29.86 (CH₂); 29.82 (CH₂); 29.71 (CH₂); 29.63 (CH₂); 29.57 (CH₂); 29.48 (CH₂); 29.02 (CH₂); 28.83 (CH₂); 26.37 (CH₂); 26.32 (CH₂); 26.15 (CH₂). **MS [ESI(+)]**: 1572.8 [M+Na+H]²⁺. **Anal. Calcd for C₉₃H₁₀₀N₂O₁₉ (1549.79 g/mol)**: C 72.07, H 6.50, N 1.81 %; found: C 72.14, H 6.43, N 1.76 %.

Synthesis of compound 24



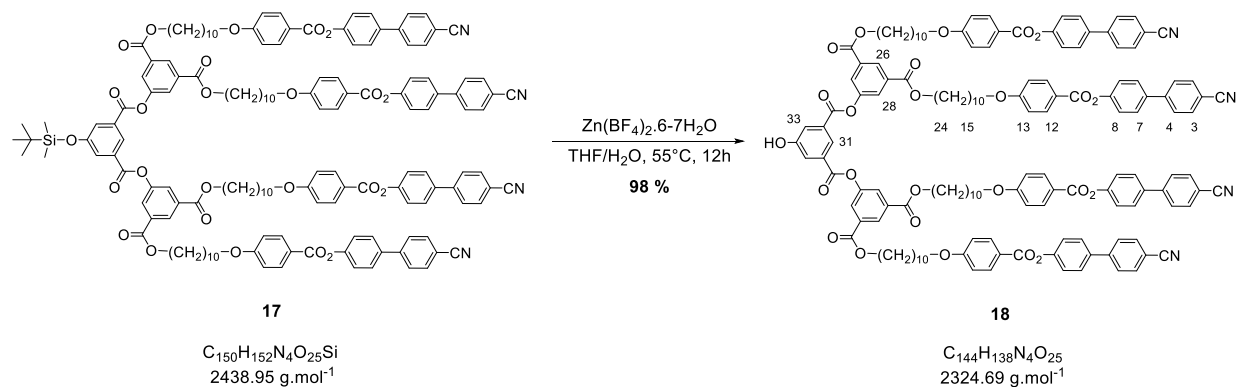
To a solution of C₆₀ (0.26 g, 3.55 · 10⁻¹ mmol) in toluene (400 mL), were added (after complete dissolution of C₆₀) in the following sequence **23** (0.50 g, 3.22 · 10⁻¹ mmol), iodine (0.98 · 10⁻¹ g, 3.87 · 10⁻¹ mmol) and DBU (0.98 · 10⁻¹ g, 6.46 · 10⁻¹ mmol). The mixture was stirred 4 h at room temperature and filtered through a short plug of SiO₂ (eluted first with CH₂Cl₂ to remove unreacted C₆₀, then with EtOAc) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by gel permeation chromatography (Biobeads SX-1, toluene), CC (CH₂Cl₂/EtOAc 100:2) and precipitation (dissolution in CH₂Cl₂ and precipitation by pouring the solution into cold methanol) gave **24** (3.55 · 10⁻¹ g, 48%). **¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz)**: δ 8.56 (br. s, 1H, H₂₆); 8.13 (d, 6H, H₃₂ and H₁₂); 8.05 (br. s, 2H, H₂₈); 7.75 (d, J = 8.3 Hz, 4H, H₃); 7.73 (d, J = 8.5 Hz, 4H, H₄); 7.67 (d, J = 8.4 Hz, 4H, H₇); 7.33 (d, J = 8.4 Hz, 4H, H₈); 7.00 (d, J = 8.6 Hz, 6H, H₃₃ and H₁₃); 6.41 (d, 1H, ³J_{trans} = 17.30 Hz, H_{52trans}); 6.12 (dd, 1H, ³J_{trans} = 17.33 Hz, ³J_{cis} = 10.45 Hz, H₅₁); 5.85 (d, 1H, ³J_{cis} = 10.45 Hz, H_{52cis}); 4.73 (m, 2H, H₄₈); 4.54 (m, 2H, H₄₉); 4.48 (t, J = 6.4, 2H, H₄₄); 4.35 (t, J = 6.6 Hz, 4H, H₂₄); 4.04 (m, 6H, H₁₅ and H₃₅); 1.86-1.60 (m, 12H, H₁₆, H₂₃, H₃₆ and H₄₃); 1.51-1.29 (m, 36H, aliph. H). **¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz)**: δ 166.01 (C₅₀); 165.35 (C₂₅); 165.12 (C₁₀); 164.88 (C₃₀); 164.36 (C₃₄); 164.18 (C₁₄); 163.82 (C₄₇); 163.71 (C₄₅); 152.09 (C₉); 151.62 (C₂₉); 145.84 (C_q); 145.79 (C_q); 145.64 (C_q); 145.56 (C_q); 145.53 (C_q); 145.26 (C_q); 145.10 (C_q); 145.07 (C_q); 145.04 (C₅); 144.99 (C_q); 144.24 (C_q); 143.46 (C_q); 143.39 (C_q); 143.36 (C_q); 142.58 (C_q); 142.30 (C_q); 142.25 (C_q); 141.35 (C_q); 139.40 (C_q); 139.37 (C_q); 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 (C₅₃); 68.90 (C₃₅); 68.87 (C₁₅); 67.99 (C₄₄); 66.17 (C₂₄); 65.17 (C₄₈); 62.30 (C₄₉); 52.99 (C₄₆); 30.10 (CH₂); 29.93 (CH₂); 29.90 (CH₂); 29.87 (CH₂); 29.84 (CH₂); 29.77 (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). **UV-vis (CH₂Cl₂)**: λ_{max} (ε) = 426 (2394), 492 (1431), 688 nm (201 l·mol⁻¹·cm⁻¹). **MS [MALDI(+)]**: 2289.67 [M+Na]⁺. **Anal. Calcd for C₁₅₃H₉₈N₂O₁₉ (2268.42 g/mol)**: C 81.01, H 4.35, N 1.23 %; found: C 81.26, H 4.49, N 1.05 %.

Synthesis of compound 17



To a solution of **16** (3.91 g, 3.60 mmol) and **14** (0.50 g, 1.80 mmol) in dry CH_2Cl_2 (200 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (0.48 g, 1.62 mmol), DCC (1.10 g, 5.40 mmol) and 4-PPy (spatula tip). The mixture was stirred under Ar at room temperature for 12 h, and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ 100:1 to 100:2) gave **17** (4.03 g, 92%). **¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):** δ 8.63 (t, J = 1.5 Hz, 1H, H_{31}); 8.64 (t, J = 1.4 Hz, 2H, H_{26}); 8.14 (d, J = 8.9 Hz, 8H, H_{12}); 8.10 (d, J = 1.4 Hz, 4H, H_{28}); 7.92 (d, J = 1.4 Hz, 2H, H_{33}); 7.74 (d, J = 8.5 Hz, 8H, H_3); 7.69 (d, J = 8.5 Hz, 8H, H_4); 7.63 (d, J = 8.7 Hz, 8H, H_7); 7.32 (d, J = 8.6 Hz, 8H, H_8); 6.97 (d, J = 8.9 Hz, 8H, H_{13}); 4.36 (t, J = 6.8 Hz, 8H, H_{24}); 4.05 (t, J = 6.5 Hz, 8H, H_{15}); 1.86-1.75 (m, 16H, H_{16} and H_{23}); 1.51-1.41 (m, 16H, H_{17} and H_{22}); 1.41-1.30 (m, 32 H, aliph. H); 1.04 (s, 9H, H_{37}); 0.31 (s, 6H, H_{35}). **¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz):** δ 165.09 (C_{10}); 164.97 (C_{25}); 163.84 (C_{14}); 163.80 (C_{30}); 157.15 (C_{34}); 151.73 (C_9); 150.81 (C_{29}); 145.01 (C_5); 136.86 (C_6); 132.81 (C_3); 132.49 (C_{12}); 131.07 (C_{27}); 128.49 (C_{26}); 127.87 (C_{32}); 127.84 (C_7); 127.25 (C_4); 126.96 (C_{28}); 123.90 (C_{31}); 122.71 (C_8); 122.47 (C_{33}); 121.30 (C_{11}); 119.00 (C_1); 114.51 (C_{13}); 111.16 (C_2); 68.48 (C_{15}); 66.01 (C_{24}); 29.62 (CH_2); 29.58 (CH_2); 29.48 (CH_2); 29.38 (CH_2); 29.24 (CH_2); 28.80 (CH_2); 26.12 (CH_2); 26.08 (CH_2); 25.75 (CH_3); 18.39 (C_{36}); -4.21 (CH_3).

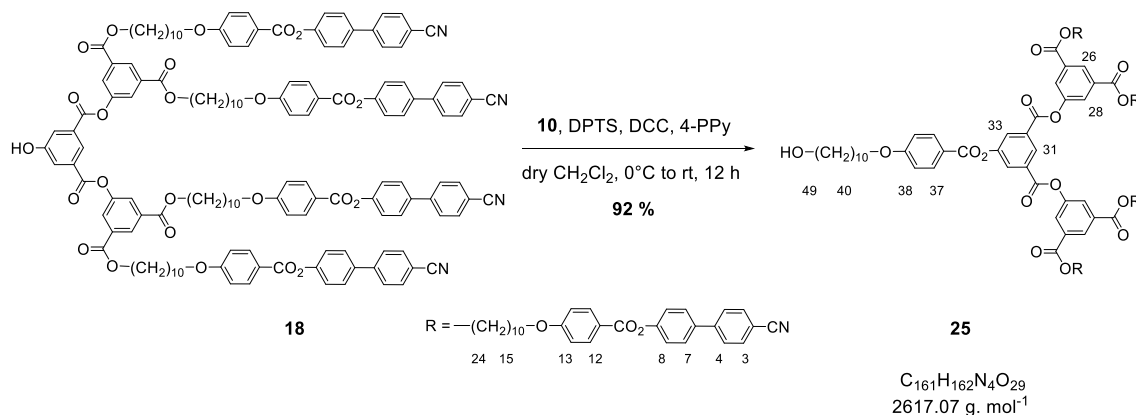
Synthesis of compound 18



To a solution of **17** (4.03 g, 1.65 mmol) in THF (200 mL), were added $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6-7\text{H}_2\text{O}$ (1.18 g, 11.40 mmol) and H_2O (40 mL). The mixture was stirred at 55 °C for 12 h, and THF was evaporated under reduced pressure. Addition of cold water (200 mL) led to the formation of a precipitate which was removed by filtration and washed thoroughly with cold water (100 mL). The white solid **18** (3.80 g, 98%) was used without further purification. **¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):** δ 8.63 (t, J = 1.4 Hz, 1H, H_{31}); 8.57 (t, J = 1.4 Hz, 2H, H_{26}); 8.14 (d, J = 8.9 Hz, 8H, H_{12}); 8.07 (d, J = 1.4 Hz, 4H, H_{28}); 7.92 (d, J = 1.4 Hz, 2H, H_{33}); 7.72 (d, J = 8.5 Hz, 8H, H_3); 7.69 (d, J = 8.2 Hz, 8H, H_4); 7.63 (d, J = 8.6 Hz, 8H, H_7); 7.32 (d, J = 8.6 Hz, 8H, H_8); 6.95 (d, J = 8.9 Hz, 8H, H_{13}); 4.36 (t, J = 6.7 Hz, 8H, H_{24}); 4.02 (t, J = 6.5 Hz, 8H, H_{15}); 1.86-1.75 (m, 16H, H_{16} and H_{23}); 1.51-1.41 (m, 16H, H_{17} and H_{22}); 1.41-1.30 (m, 32 H, aliph. H). **¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz):** δ 165.13 (C_{10}); 165.08 (C_{25}); 163.87 (C_{14}); 163.80 (C_{30}); 157.15 (C_{34}); 151.68 (C_9); 150.81 (C_{29}); 144.98 (C_5); 136.88 (C_6); 132.80 (C_3); 132.50 (C_{12}); 131.08 (C_{27}); 128.49 ($\text{C}_{26/32/7}$); 127.87 (C_4); 127.25 (C_{28}); 123.90 (C_{31}); 122.69 (C_8); 122.47 (C_{33}); 121.30 (C_{11});

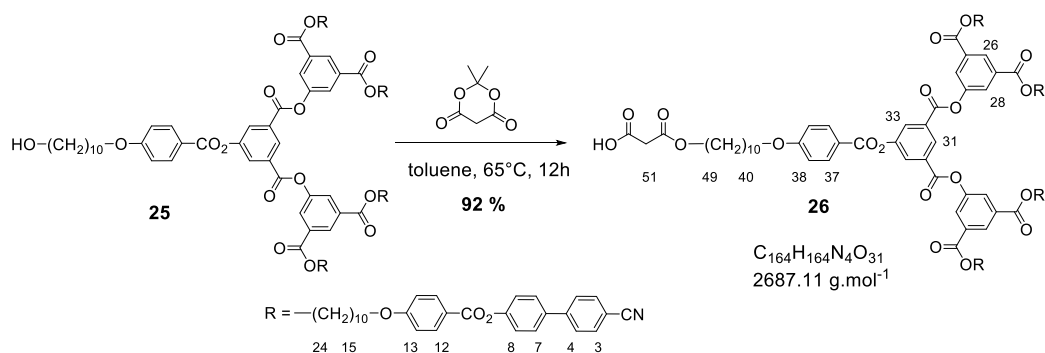
119.01 (C₁); 114.51 (C₁₃); 111.14 (C₂); 68.48 (C₁₅); 66.01 (C₂₄); 29.62 (CH₂); 29.58 (CH₂); 29.48 (CH₂); 29.38 (CH₂); 29.24 (CH₂); 28.80 (CH₂); 26.12 (CH₂); 25.93 (CH₂); 25.63 (CH₂).

Synthesis of compound 25



To a solution of **18** (3.60 g, 1.55 mmol), and **10** (0.49 g, 1.67 mmol) in dry CH₂Cl₂ (250 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (0.455 g, 1.55 mmol), DCC (0.96 g, 4.64 mmol) and 4-PPy (spatula tip). The mixture was stirred under Ar at room temperature for 12 h, and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (CH₂Cl₂:EtOAc 100:2 to 100:3) gave **25** (3.91 g, 92%). **¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):** δ 8.93 (t, J = 1.5 Hz, 1H, H₃₁); 8.64 (t, J = 1.5 Hz, 2H, H₂₆); 8.36 (d, J = 1.5 Hz, 2H, H₃₃); 8.14 (m, 12H, H_{12/37/28}); 7.74 (d, J = 8.3 Hz, 8H, H₃); 7.69 (d, J = 8.1 Hz, 8H, H₄); 7.63 (d, J = 8.6 Hz, 8H, H₇); 7.32 (d, J = 8.5 Hz, 8H, H₈); 6.97 (m, 10H, H_{13/38}); 4.36 (t, J = 6.8 Hz, 8H, H₂₄); 4.02 (t, J = 6.3 Hz, 10H, H_{15/40}); 3.65 (m, 2H, H₄₉); 1.86-1.75 (m, 16H, H_{16/23/41}); 1.52-1.40 (m, 18H, H_{17/22/42}); 1.41-1.30 (m, 42 H, aliph. H). **¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz):** δ 165.02 (C₁₀ or 25); 164.95 (C₁₀ or 25); 163.84 (C_{39/35}); 163.22 (C_{14/34}); 152.18 (C₃₀); 151.74 (C₉); 150.68 (C₂₉); 145.01 (C₅); 136.85 (C₆); 132.86 (C₃); 132.81 (C₃₇); 132.69 (C₂₇); 132.49 (C₁₂); 131.28 (C₃₂); 128.61 (C₂₆); 128.60 (C₃₃); 128.59 (C₃₁); 128.49 (C₇); 127.84 (C₄); 127.15 (C₂₈); 122.71 (C₈); 121.38 (C_{11/36}); 119.01 (C₁); 114.72 (C₃₈); 114.51 (C₁₃); 111.17 (C₂); 68.59 (C₁₅); 68.49 (C₄₀); 66.02 (C₂₄); 60.54 (C₄₉); 32.93 (C₄₂); 29.62 (CH₂); 29.58 (CH₂); 29.55 (CH₂); 29.48 (CH₂); 29.37 (CH₂); 29.25 (CH₂); 28.79 (CH₂); 26.12 (CH₂); 26.09 (CH₂).

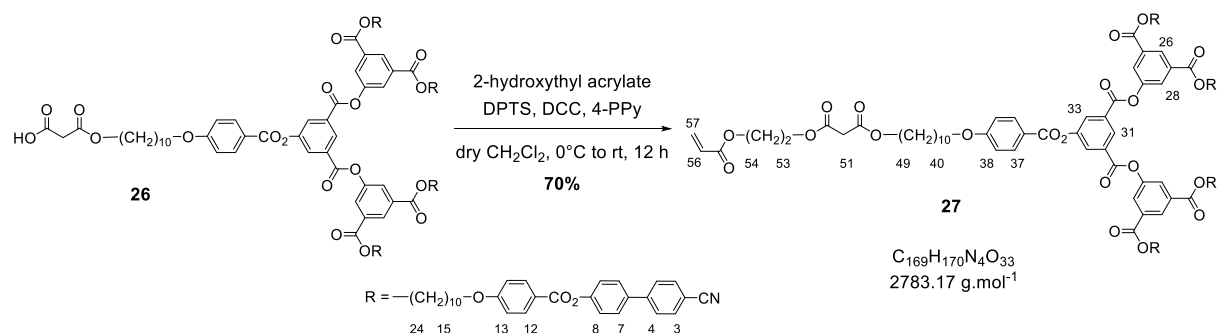
Synthesis of compound 26



A solution of **25** (3.71 g, 1.43 mmol) and Meldrum acid (2.06 g, 14.38 mmol) in toluene (250 mL) was stirred at 65°C for 12 h, and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by precipitation (dissolution in CH₂Cl₂ and precipitation by pouring the solution into cold methanol) gave **26** (3.52 g, 92%). **¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):** δ 8.92 (br. s, 1H, H₃₁); 8.59 (t, 2H, H₂₆); 8.35 (d, 2H, H₃₃); 8.18 (m, 14H, H_{37/12/28}); 7.74 (d, J = 8.2 Hz, 8H, H₃); 7.69 (d, J = 8.2 Hz, 8H, H₄); 7.64 (d, J = 8.4 Hz, 8H, H₇); 7.32 (d, J = 8.3 Hz, 8H, H₈); 7.00 (m, 10H, H_{13/38}); 4.35 (t, J = 6.7 Hz, 8H, H₂₄); 4.21 (t, J = 6.7 Hz, 2H, H₄₉); 4.06 (m, 10H, H_{15/40}); 3.42 (s, 2H, H₅₁); 1.84-1.75 (m, 20H, H_{16/23/41/48}); 1.52-1.40 (m, 18H, H_{17/22/42}); 1.41-1.26 (m, 42H, aliph.H). **¹³C-NMR (CDCl₃,**

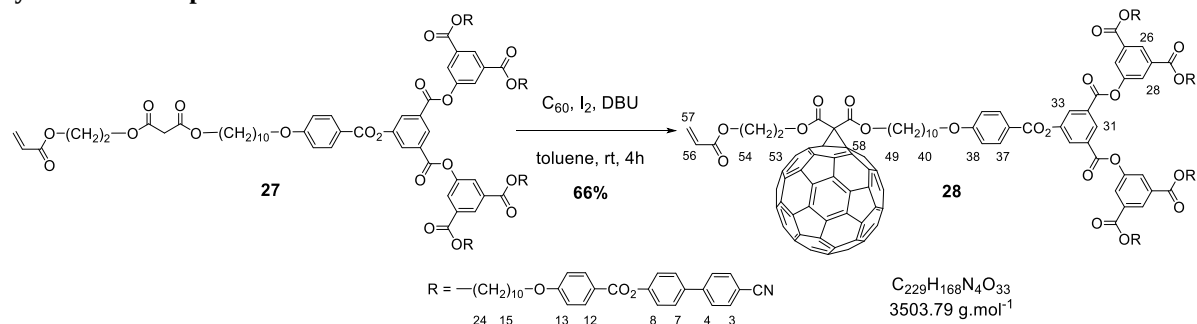
100MHz): δ 165.30 (C₅₀ or 52); 165.24 (C₅₀ or 52); 164.91 (C₁₀ or 25); 164.65 (C₁₀ or 25); 164.28 (C₃₉ or 35); 163.70 (C₃₉ or 35); 152.27 (C₃₀); 152.19 (C₉); 151.20 (C₂₉); 145.19 (C₅); 137.21 (C₆); 133.25 (C₃); 133.10 (C₃₇); 132.94 (C₂₇); 132.71 (C₁₂); 131.72 (C₃₂); 129.47 (C₂₆); 129.31 (C₃₃); 128.82 (C₃₁); 128.61 (C₇); 128.19 (C₄); 127.37 (C₂₈); 123.09 (C₈); 121.76 (C₁₁); 120.95 (C₃₆); 119.35 (C₁); 115.05 (C₃₈); 114.87 (C₁₃); 111.54 (C₂); 69.05 (C₁₅); 68.97 (C₄₀); 66.92 (C₂₄); 66.41 (C₄₉); 30.10 (CH₂); 29.98 (CH₂); 29.96 (CH₂); 29.92 (CH₂); 29.86 (CH₂); 29.82 (CH₂); 29.78 (CH₂); 29.66 (CH₂); 29.62 (CH₂); 29.59 (CH₂); 29.16 (CH₂); 28.88 (CH₂); 26.51 (CH₂); 26.48 (CH₂); 26.24 (CH₂). **MS [MALDI (+)]:** 2709.96 [M+Na]⁺.

Synthesis of compound 27



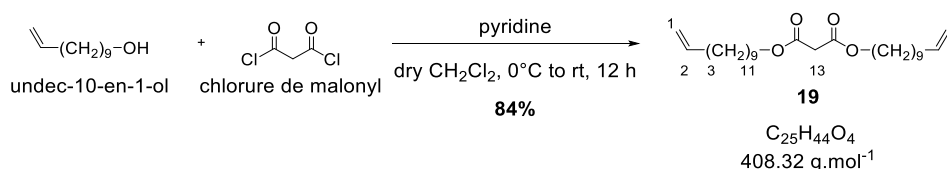
To a solution of **26** (1.08 g, $4.02 \cdot 10^{-1}$ mmol) in CH₂Cl₂ (200 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (0.10 g, $3.61 \cdot 10^{-1}$ mmol), DCC (0.24 g, 1.20 mmol), 4-ppy (spatula tip) and 2-hydroxyethyl acrylate (0.18 g, 1.60 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 12 h, and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (CH₂Cl₂/EtOAc 100:4) and precipitation (dissolution in CH₂Cl₂ and precipitation by pouring the solution into cold methanol) gave **27** (0.79 g, 70%). **¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):** δ 8.92 (br. s, 1H, H₃₁); 8.59 (br. s, 2H, H₂₆); 8.35 (d, J = 1.4Hz, 2H, H₃₃); 8.17 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H₃₇); 8.12 (d, J = 8.8 Hz, 8H, H₁₂); 8.11 (d, J = 1.3 hz, 4H, H₂₈); 7.74 (d, J = 8.4Hz, 8H, H₃); 7.72 (d, J = 8.3 Hz, 8H, H₄); 7.67 (d, J = 8.6 Hz, 8H, H₇); 7.32 (d, J = 8.6 Hz, 8H, H₈); 6.98 (m, 10H, H_{13/38}); 6.40 (dd, ³J_{trans} = 17.1 Hz, ²J_{gem} = 1.6 Hz, 1H, H_{57trans}); 6.13 (dd, ³J_{trans} = 17.2 Hz, ³J_{cis} = 10.6 Hz, 1H, H₅₆); 5.86 (dd, ³J_{cis} = 10.4 Hz, ²J_{gem} = 1.1 Hz, 1H, H_{57cis}); 4.35 (m, 12H, H₂₄, H₅₄ and H₅₃); 4.11 (t, J = 7.1Hz, 2H, H₄₉); 4.03 (m, 10H, H_{15/40}); 3.38 (s, 2H, H₅₁); 1.84-1.63 (m, 20H, H_{16/23/41/48}); 1.52-1.40 (m, 18H, H_{17/22/42}); 1.41-1.26 (m, 42H, aliph.H). **¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz):** δ 166.83 (C₅₀ or 52); 166.73 (C₅₀ or 52); 166.04 (C₅₅); 165.17 (C₁₀ or 25); 165.15 (C₁₀ or 25); 164.75 (C₃₉ or 35); 164.52 (C₃₉ or 35); 164.14 (C₁₄); 163.54 (C₃₀); 152.14 (C₃₄); 152.06 (C₉); 151.10 (C₂₉); 145.03 (C₅); 137.01 (C₆); 133.10 (C₂₇); 133.03 (C₃); 132.94 (C₃₂); 132.57 (C₁₂); 131.57 (C₃₇); 131.51 (C₅₇); 129.32 (C₃₃); 129.15 (C₃₁); 128.65 (C₇); 128.46 (C₂₆); 128.34 (C₅₆); 128.05 (C₄); 127.23 (C₂₈); 122.94 (C₈); 121.65 (C₁₁); 120.84 (C₃₆); 119.18 (C₁); 114.90 (C₃₈); 114.74 (C₁₃); 111.39 (C₂); 69.05 (C₁₅); 68.97 (C₄₀); 66.52 (C₂₄); 66.11 (C₄₉); 63.40 (C_{53/54}); 62.37 (C_{54/53}); 30.09 (CH₂); 29.94 (CH₂); 29.96 (CH₂); 29.92 (CH₂); 29.86 (CH₂); 29.82 (CH₂); 29.78 (CH₂); 29.66 (CH₂); 29.62 (CH₂); 29.59 (CH₂); 29.16 (CH₂); 28.88 (CH₂); 26.51 (CH₂); 26.48 (CH₂); 26.24 (CH₂). **MS [MALDI(+)]:** 2806.17 [M+Na]⁺. **Anal. Calcd for C₁₆₉H₁₇₀N₄O₃₃ (2785.17 g/mol):** C 72.88, H 6.15, N 2.01 %; found: C 72.79, H 6.22, N 2.02 %.

Synthesis of compound 28



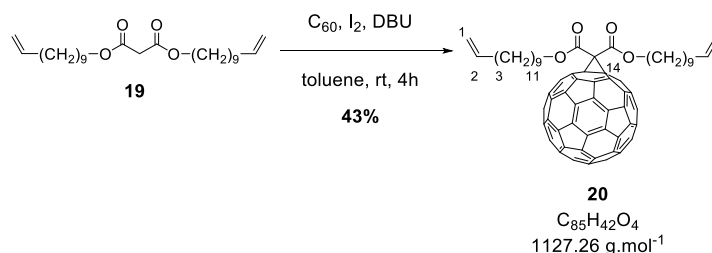
To a solution of C_{60} (0.26 g, $3.59 \cdot 10^{-1}$ mmol) in toluene (200 mL), were added (after complete dissolution of C_{60}) in the following sequence **27** (0.50 g, $1.79 \cdot 10^{-1}$ mmol), iodine ($0.55 \cdot 10^{-2}$ g, $2.15 \cdot 10^{-1}$ mmol) and DBU ($0.54 \cdot 10^{-2}$ g, $3.59 \cdot 10^{-1}$ mmol). The mixture was stirred at room temperature for 4 h, filtered through a short plug of SiO_2 , (eluted first with CH_2Cl_2 to remove the unreacted C_{60} , and then with EtOAc) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by gel permeation chromatography (Biobeads SX-1, toluene), CC (CH_2Cl_2 /EtOAc 100:3) and precipitation (dissolution in CH_2Cl_2 and precipitation by pouring the solution into cold methanol) gave **28** (0.38 g, 66%). **1H -NMR ($CDCl_3$, 400MHz):** δ 8.93 (br. s, 1H, H_{31}); 8.60 (br. s, 2H, H_{26}); 8.35 (br. s, 2H, H_{33}); 8.16 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, H_{37}); 8.12 (d, $J = 8.8$ Hz, 8H, H_{12}); 8.11 (d, $J = 1.3$ Hz, 4H, H_{28}); 7.74 (d, $J = 8.4$ Hz, 8H, H_3); 7.72 (d, $J = 8.3$ Hz, 8H, H_4); 7.67 (d, $J = 8.6$ Hz, 8H, H_7); 7.32 (d, $J = 8.6$ Hz, 8H, H_8); 6.98 (m, 10H, $H_{13/38}$); 6.41 (dd, $^3J_{trans} = 17.1$ Hz, $^2J_{gem} = 1.6$ Hz, 1H, $H_{57trans}$); 6.13 (dd, $^3J_{trans} = 17.2$ Hz, $^3J_{cis} = 10.6$ Hz, 1H, H_{56}); 5.85 (dd, $^3J_{cis} = 10.4$ Hz, $^2J_{gem} = 1.1$ Hz, 1H, H_{57cis}); 4.73 (m, 2H, H_{53}); 4.52 (m, 2H, H_{49}); 4.48 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H, H_{54}); 4.36 (t, $J = 6.7$ Hz, 8H, H_{24}); 4.03 (m, 10H, $H_{15/40}$); 1.84-1.75 (m, 20H, $H_{16/23/41/48}$); 1.52-1.26 (m, 60H, aliph. H). **^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100MHz):** δ 165.98 (C_{55}); 165.14 ($C_{10/25}$); 165.07 ($C_{10/25}$); 164.75 (C_{35}); 164.51 (C_{39}); 164.13 (C_{14}); 163.79 ($C_{50/52}$); 163.68 ($C_{50/52}$); 163.55 (C_{30}); 152.12 (C_{34}); 152.05 (C_9); 151.05 (C_{29}); 145.82 (C_q); 145.72 (C_q); 145.57 (C_q); 145.48 (C_q); 145.19 (C_q); 145.04 (C_5); 144.99 (C_q); 144.93 (C_q); 143.40 (C_q); 143.31 (C_q); 143.28 (C_q); 142.51 (C_q); 142.24 (C_q); 142.20 (C_q); 141.29 (C_q); 139.36 (C_q); 139.33 (C_q); 137.06 (C_6); 133.12 (C_{27}); 133.05 (C_3); 132.85 (C_{32}); 132.56 (C_{12}); 131.84 (C_{57}); 131.59 (C_{37}); 129.35 (C_{33}); 129.22 (C_{31}); 128.67 (C_7); 128.48 (C_{26}); 128.18 (C_{56}); 128.03 (C_4); 127.26 (C_{28}); 122.95 (C_8); 121.62 (C_{11}); 120.82 (C_{36}); 119.20 (C_1); 114.94 (C_{38}); 114.72 (C_{13}); 111.40 (C_2); 71.99 (C_{58}); 68.89 (C_{40}); 68.82 (C_{15}); 67.94 (C_{49}); 66.25 (C_{24}); 65.14 (C_{53}); 62.27 (C_{54}); 52.99 (C_{51}); 29.89 (CH_2); 29.86 (CH_2); 29.83 (CH_2); 29.71 (CH_2); 29.63 (CH_2); 29.55 (CH_2); 29.47 (CH_2); 29.01 (CH_2); 28.93 (CH_2); 26.36 (CH_2); 26.32 (CH_2). **UV-vis (CH_2Cl_2):** λ_{max} (ϵ) = 426 (2570), 492 (1555), 688 nm ($175 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). **MS [MALDI(+)]:** 3524.13 $[M+Na]^+$. **Anal. Calcd for $C_{229}H_{168}N_4O_{33}$ (3503.79 g/mol):** C 78.50, H 4.83, N 1.60 %; found: C 78.62, H 4.95, N 1.64 %.

Synthesis of compound 19



To solution of 10-undecen-1-ol (3.00 g, 17.6 mmol) and pyridine (1.39 g, 17.6 mmol) in dry CH_2Cl_2 (150 mL) cooled to 0°C , was added dropwise malonyl chloride (1.24 g, 8.80 mmol). The mixture was stirred under Ar at room temperature for 12h (under Ar) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (CH_2Cl_2 /cyclohexane 50:50) gave pure **19** (3.03 g, 84%) as a pale yellow viscous oil. **1H -NMR ($CDCl_3$, 400MHz):** δ 5.82 (ddt, $^3J_{trans} = 16.9$ Hz, $^3J_{cis} = 10.2$ Hz, $^3J = 6.6$ Hz, 1H, H_2), 4.99 (d, $^3J_{trans} = 17.1$ Hz, 1H, H_{1trans}), 4.92 (d, $^3J_{cis} = 10.1$ Hz, 1H, H_{1cis}), 4.10 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, H_{11}), 3.33 (s, 1H, H_{13}), 2.04 (q, $J = 7.09$ Hz, 2H, H_3), 1.63 (p, $J = 6.88$ Hz, 2H, H_4), 1.38-1.28 (m, 12H, aliph. H). **^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 100MHz):** δ 167.19 (C_{12}); 139.83 (C_2); 114.42 (C_1); 66.10 (C_{11}); 42.26 (C_{13}); 34.39 (C_3); 30.06 (CH_2); 29.99 (CH_2); 29.80 (CH_2); 29.71 (CH_2); 29.55 (CH_2); 29.08 (CH_2); 26.39 (C_{10}). **MS [MALDI(+)]:** 431.32 $[M+Na]^+$. **Anal. Calcd for $C_{25}H_{44}O_4$ (408.62 g/mol):** C 73.49, H 10.85%; found: C 73.40; H 11.14%.

Synthesis of compound 20



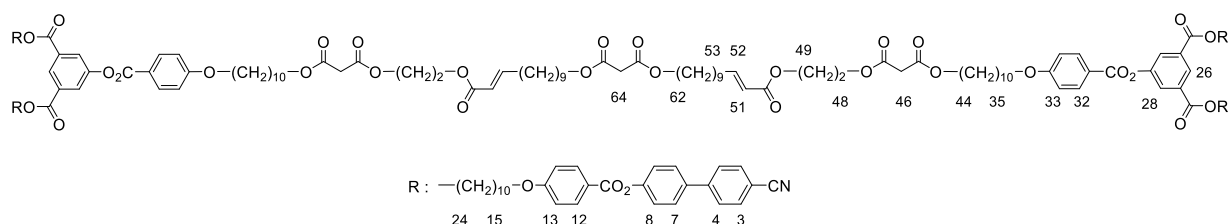
To a solution of C₆₀ (0.58 g, 8.08.10⁻¹ mmol) in toluene (400 mL), were added (after complete dissolution of C₆₀) in the following sequence **11** (0.30 g, 7.34.10⁻¹ mmol), iodine (0.22 g, 8.81.10⁻¹ mmol), and DBU (0.22 g, 1.46 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 4 h, filtered with silica and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by gel permeation chromatography (Biobeads SX-3, toluene), followed by CC (CH₂Cl₂:100) and precipitation (by pouring dropwise a CH₂Cl₂ solution into cold methanol) gave **20** (0.35 g, 43%). **¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):** δ 5.82 (ddt, ³J_{trans} = 17.1 Hz, ³J_{cis} = 10.38 Hz, ³J = 6.6 Hz, 1H, H₂), 4.98 (d, ³J_{trans} = 17.9 Hz, 1H, H_{1trans}), 4.92 (d, ³J_{cis} = 10.3 Hz, 1H, H_{1cis}), 4.47 (t, J = 6.7 Hz, 2H, H₁₁), 2.03 (q, J = 7.1 Hz, 2H, H₃), 1.83 (p, J = 6.88 Hz, 2H, H₄), 1.59-1.30 (m, 12H, aliph. H). **¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100MHz):** δ 164.05 (C₁₂); 146.12 (C_q); 145.77 (C_q); 145.69 (C_q); 145.38 (C_q); 145.22 (C_q); 145.20 (C_q); 145.10 (C_q); 144.40 (C_q); 143.60 (C_q); 143.53 (C_q); 143.51 (C_q); 142.73 (C_q); 142.42 (C_q); 141.47 (C_q); 139.82 (C₂); 139.51 (C_q); 114.41 (C₁); 72.38 (C₁₄); 68.04 (C₁₁); 53.34 (C₁₃); 34.37 (C₃); 30.14 (CH₂); 30.01 (CH₂); 29.80 (CH₂); 29.73 (CH₂); 29.54 (CH₂); 29.15 (CH₂); 26.58 (C₁₀). **UV-vis (CH₂Cl₂):** λ_{max} (ε) = 426 (2660), 492 (1559), 688 nm (183 l·mol⁻¹·cm⁻¹). **MS [ESI(+)]:** 1149.3 [M+Na]⁺. **Anal. Calcd for C₈₅H₄₂O₄ (1127.26 g/mol):** C 90.57, H 3.76%; found: C 90.53; H 3.64%.

General procedure for the olefin cross-metathesis: synthesis of compounds 1-4

A mixture of type I olefin (1 eq.), type II olefin (2.4 eq.), second generation Grubbs catalyst (0.1 eq.) and CuI (0.03 eq.) in dry CH₂Cl₂ was stirred at 40 °C under Ar during 8 h and evaporated to dryness. Purification of the residue by column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/EtOAc, 100:0 to 0.5), followed by gel permeation chromatography (Biobeads SX-1, toluene) and finally by precipitation (dissolution in CH₂Cl₂ and precipitation by pouring the solution into cold methanol) gave compounds **1-4**.

• Compound 1:

From **23** (0.40 g, 2.58.10⁻¹ mmol), and **19** (0.44.10⁻¹ g, 1.07.10⁻² mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL); yield: 45% (1.69.10⁻¹ g, 4.89.10⁻² mmol).

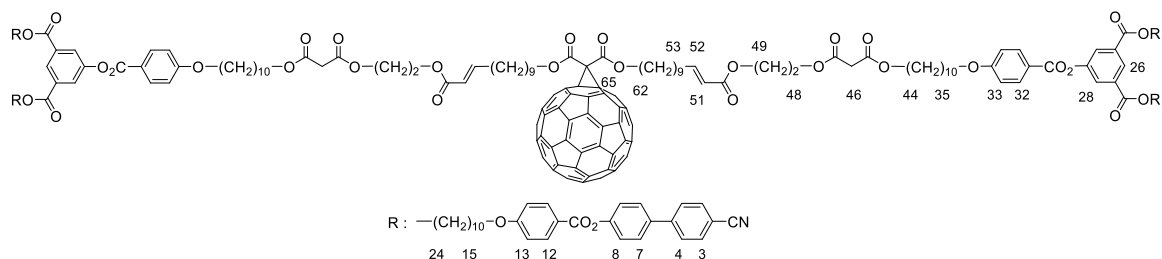


¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): δ 8.55 (t, J = 1.52 Hz, 1H, H₂₆); 8.14 (d, J = 2.36 Hz, 2H, H₃₂); 8.12 (d, J = 2.22 Hz, 4H, H₁₂); 8.04 (d, J = 1.5 Hz, 2H, H₂₈); 7.75 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H₄); 7.72 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H₃); 7.67 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H₇); 7.32 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H₈); 7.01 (m, 7H, H_{33/13/52}); 5.82 (dt, ³J_{trans} = 15.45 Hz, ⁴J = 1.32 Hz, 1H, H₅₁); 4.32 (m, 8H, H_{48/49/24}); 4.11 (t, J = 6.7 Hz, 2H, H₄₄); 4.09 (t, J = 6.6 Hz, 2H, H₆₂); 4.04 (t, J = 6.57 Hz, 6H, H_{35/15}); 3.38 (s, 2H, H₄₆); 3.33 (s, 1H, H₆₄); 2.22 (m, 2H, H₅₃); 1.84-1.75 (m, 10H, H_{16/43/23}); 1.64 (m, 4H, H_{54/36}); 1.48-1.29 (m, 48H, aliph. H). **¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100MHz):** δ 167.19 (C₆₃); 166.99 (C₄₇); 166.89 (C₄₅); 166.64 (C₅₀); 165.48 (C₂₅); 165.26 (C₁₀); 165.02 (C₃₀); 164.50 (C₃₄); 164.31 (C₁₄); 152.23 (C₉); 151.76 (C₂₉); 151.05 (C₅₂); 145.23 (C₅); 137.24 (C₆); 133.22 (C₃); 133.02 (C₂₇); 132.83 (C₃₂); 132.73 (C₁₂); 131.88 (C₇); 128.84 (C₂₈);

128.21 (C₄); 127.07 (C₂₆); 123.11 (C₈), 121.80 (C₁₁), 121.34 (C₃₁), 120.98 (C₅₁), 119.36 (C₁), 114.98 (C₃₃), 114.90 (C₁₃), 111.58 (C₂), 69.05 (C₃₅); 69.00 (C₁₅); 66.31 (C₂₄); 66.19 (C₄₈); 66.07 (C₆₂); 63.74 (C₄); 62.18 (CH₂); 42.20 (CH₂); 41.93 (CH₂); 32.80 (C₅₃); 30.02 (CH₂); 30.00 (CH₂); 29.99 (CH₂); 29.95 (CH₂); 29.90 (CH₂); 28.87 (CH₂); 29.79 (CH₂); 29.74 (CH₂); 29.72 (CH₂); 29.68 (CH₂); 29.65 (CH₂); 29.60 (CH₂); 29.58 (CH₂); 29.34 (CH₂); 29.19 (CH₂); 29.03 (CH₂); 29.01 (CH₂); 28.56 (CH₂); 26.60 (CH₂); 26.53 (CH₂); 26.50 (CH₂); 26.49 (CH₂); 26.33 (CH₂). **MS [MALDI(+)]**: 3474.64 [M+Na]⁺. **Anal. Calcd for C₂₀₇H₂₃₆N₄O₄₂ (3452.14 g/mol)**: C 72.02, H 6.89, N 1.62%; found: C 71.90, H 6.99, N 1.53%.

• Compound 2:

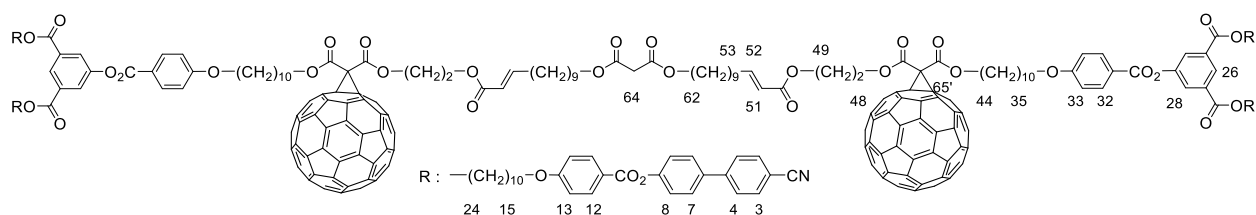
From **23** (0.15 g, 9.68.10⁻² mmol) and **20** (0.45.10⁻¹ g, 4.03.10⁻² mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL); yield: 37% (8.07.10⁻² g, 1.93.10⁻² mmol).



¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): δ 8.55 (t, J = 1.52 Hz, 1H, H₂₆); 8.13 (d, J = 8.7 Hz, 6H, H_{32/12}); 8.04 (br. s, 2H, H₂₈); 7.75 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H₄); 7.72 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H₃); 7.67 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H₇); 7.32 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H₈); 6.99 (m, 7H, H_{33/13/52}); 5.81 (d, ³J_{trans} = 15.4 Hz, 1H, H₅₁); 4.47 (t, J = 6.4 Hz, 2H, H₆₂); 4.33 (m, 8H, H_{48/49/24}); 4.11 (t, J = 6.7 Hz, 2H, H₄₄); 4.09 (t, J = 6.6 Hz, 2H, H₄₄); 4.04 (t, J = 6.57 Hz, 6H, H_{35/15}); 3.38 (s, 2H, H₄₆); 2.19 (m, 2H, H₅₃); 1.84-1.75 (m, 12H, H_{16/43/23/36}); 1.64 (m, 2H, H₅₄); 1.48-1.29 (m, 48H, aliph. H). **¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100MHz)**: δ 166.98 (C₆₃); 166.87 (C₄₇); 166.61 (C₄₅); 165.47 (C₅₀); 165.25 (C₂₅); 165.01 (C₁₀); 164.48 (C₃₀); 164.29 (C₃₄); 164.04 (C₁₄); 152.21 (C₉); 151.74 (C₂₉); 151.02 (C₅₂); 146.21 (C_q); 146.11 (C_q); 145.75 (C_q); 145.67 (C_q); 145.36 (C_q); 145.21 (C_q); 145.18 (C_q); 145.08 (C_q); 144.36 (C_q); 143.59 (C_q); 143.51 (C_q); 143.48 (C_q); 142.70 (C_q); 142.40 (C_q); 141.45 (C₅); 139.48 (C_q); 137.23 (C₆); 133.22 (C₃); 133.01 (C₂₇); 132.84 (C₃₂); 132.73 (C₁₂); 128.84 (C₇); 128.20 (C₂₈); 128.08 (C₄); 127.67 (C₂₆); 123.11 (C₈); 121.78 (C₁₁); 121.32 (C₃₁); 120.99 (C₅₁); 119.36 (C₁); 114.97 (C₃₃); 114.88 (C₁₃); 111.56 (C₂); 77.38 (C₆₅); 69.04 (C₃₅); 69.00 (C₁₅); 66.31 (C₂₄); 66.19 (C₄₈); 66.07 (C₆₂); 63.74 (C₄); 62.17 (CH₂); 53.24 (C₆₄); 41.96 (C₄₆); 32.80 (C₅₃); 30.02 (CH₂); 30.00 (CH₂); 29.99 (CH₂); 29.95 (CH₂); 29.90 (CH₂); 28.87 (CH₂); 29.79 (CH₂); 29.74 (CH₂); 29.72 (CH₂); 29.68 (CH₂); 29.65 (CH₂); 29.60 (CH₂); 29.58 (CH₂); 29.34 (CH₂); 29.19 (CH₂); 29.03 (CH₂); 29.01 (CH₂); 28.56 (CH₂); 26.57 (CH₂); 26.55 (CH₂); 26.52 (CH₂); 26.50 (CH₂); 26.33 (CH₂). **UV-vis (CH₂Cl₂)**: λ_{max} (ϵ) = 426 (2536), 490 (1449), 688 nm (193 l·mol⁻¹·cm⁻¹). **MS [MALDI(+)]**: 4193.55 [M+Na]⁺. **Anal. Calcd for C₂₆₇H₂₃₄N₄O₄₂ (4170.79 g/mol)**: C 76.89, H 5.65, N 1.34%; found: C 76.71, H 5.59, N 1.29%.

• Compound 3:

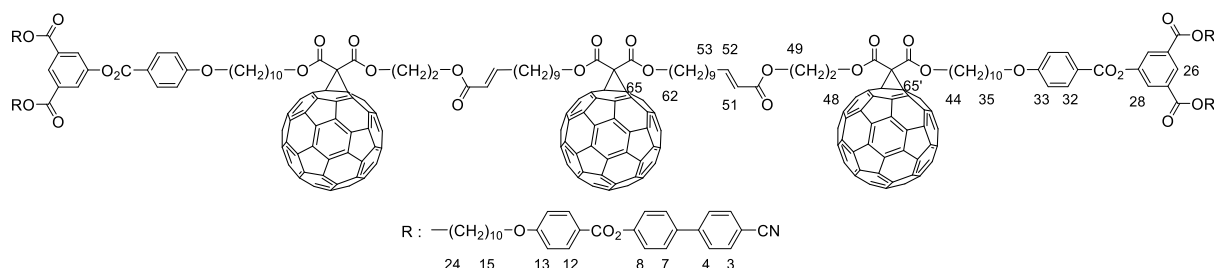
From **24** (0.35 g, 1.56.10⁻¹ mmol) and **19** (0.27.10⁻¹ g, 6.52.10⁻² mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL); yield: 37% (1.18.10⁻¹ g, 2.41.10⁻² mmol).



¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): δ 8.55 (br. s, 1H, H₂₆); 8.13 (d, J = 8.6 Hz, 6H, H_{32/12}); 8.04 (br. s, 2H, H₂₈); 7.75 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H₄); 7.72 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H₃); 7.67 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H₇); 7.32 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H₈); 6.95 (m, 7H, H_{33/13/52}); 5.78 (d, ³J_{trans} = 15.6 Hz, 1H, H₅₁); 4.71 (m, 2H, H₄₈); 4.48 (m, 4H, H_{49/44}); 4.34 (t, J = 6.6 Hz, 4H, H₂₄); 4.08 (t, J = 6.8 Hz, 2H, H₆₂); 4.09 (t, J = 6.6 Hz, 6H, H_{35/15}); 3.32 (s, 2H, H₆₄); 2.17 (m, 2H, H₅₃); 1.84-1.75 (m, 12H, H_{16/43/23/36}); 1.64 (m, 2H, H₅₄); 1.48-1.29 (m, 48H, aliph. H). **¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100MHz):** δ 167.17 (C₆₃); 166.11 (C₄₇); 165.51 (C₄₅); 165.27 (C₅₀); 165.03 (C₂₅); 164.53 (C₁₀); 164.36 (C₃₀); 164.02 (C₃₄); 163.87 (C₁₄); 152.29 (C₉); 151.81 (C₂₉); 151.23 (C₅₂); 146.07 (C_q); 146.01 (C_q); 145.81 (C_q); 145.74 (C_q); 145.71 (C_q); 145.43 (C_q); 145.27 (C_q); 145.23 (C_q); 145.16 (C_q); 145.12 (C_q); 144.41 (C_q); 143.64 (C_q); 143.62 (C_q); 143.57 (C_q); 143.54 (C_q); 143.51 (C_q); 142.75 (C_q); 142.50 (C_q); 142.43 (C_q); 141.51 (C_q); 141.50 (C₅); 139.65 (C_q); 139.48 (C_q); 137.23 (C₆); 133.22 (C₃); 133.08 (C₂₇); 132.90 (C₃₂); 132.77 (C₁₂); 128.86 (C₇); 128.24 (C₂₈); 128.13 (C₄); 127.69 (C₂₆); 123.14 (C₈); 121.88 (C₁₁); 121.43 (C₃₁); 120.99 (C₅₁); 119.36 (C₁); 114.97 (C₃₃); 114.88 (C₁₃); 111.56 (C₂); 72.26 (C_{65'}); 69.04 (C₃₅); 69.00 (C₁₅); 66.31 (C₂₄); 66.19 (C₄₈); 66.07 (C₆₂); 63.74 (C₄); 62.17 (CH₂); 53.17 (C₄₆); 41.96 (C₆₄); 32.80 (C₅₃), 30.02 (CH₂); 30.00 (CH₂); 29.99 (CH₂); 29.95 (CH₂); 29.90 (CH₂); 28.87 (CH₂); 29.79 (CH₂); 29.74 (CH₂); 29.72 (CH₂); 29.68 (CH₂); 29.65 (CH₂); 29.60 (CH₂); 29.58 (CH₂); 29.34 (CH₂); 29.19 (CH₂); 29.03 (CH₂); 29.01 (CH₂); 28.56 (CH₂); 26.57 (CH₂); 26.55 (CH₂); 26.52 (CH₂); 26.50 (CH₂); 26.33 (CH₂). **UV-vis (CH₂Cl₂):** λ_{max} (ε) = 426 (5537), 490 (3040), 688 nm (380 l·mol⁻¹·cm⁻¹). **MS [MALDI(+)] :** 4911.56 [M+Na]⁺. **Anal. Calcd for C₃₂₇H₂₃₂N₄O₄₂ (4889.43 g/mol):** C 80.33, H 4.78, N 1.15%; found: C 80.40, H 4.85, N 1.16%.

• Compound 4:

From **24** (0.18 g, 8.18·10⁻² mmol) and **20** (0.38·10⁻¹ g, 3.41·10⁻² mmol) CH₂Cl₂ (10 mL); yield: 38% (7.26·10⁻² g, 1.29·10⁻² mmol).



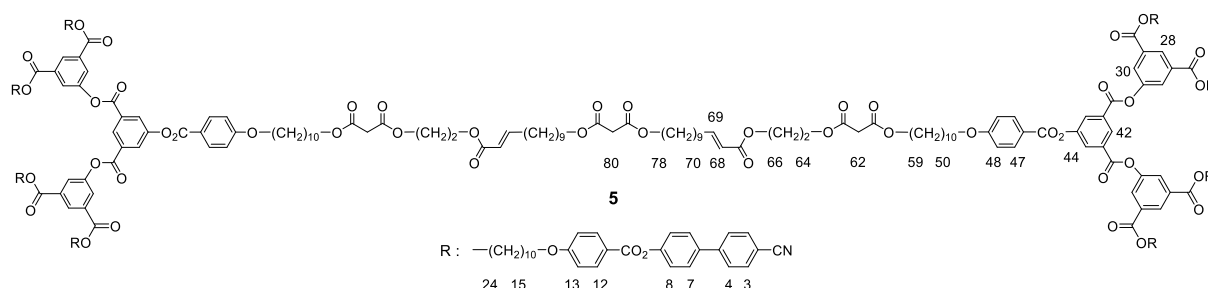
¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): δ 8.55 (br. s, 1H, H₂₆); 8.13 (d, J = 8.8 Hz, 6H, H_{32/12}); 8.04 (br. s, 2H, H₂₈); 7.75 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H₄); 7.72 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H₃); 7.67 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H₇); 7.32 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H₈); 6.99 (m, 7H, H_{33/13/52}); 5.77 (d, ³J_{trans} = 16.4 Hz, 1H, H₅₁); 4.71 (m, 2H, H₄₈); 4.47 (m, 6H, H_{49/44/62}); 4.34 (t, J = 6.7 Hz, 4H, H₂₄); 4.04 (t, J = 6.6 Hz, 6H, H_{35/15}); 2.17 (m, 2H, H₅₃); 1.84-1.75 (m, 14H, H_{16/43/23/36/54}); 1.48-1.29 (m, 48H, aliph. H). **¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100MHz):** δ 166.51 (C₆₃); 165.46 (C₄₇); 165.23 (C₄₅); 165.99 (C₅₀); 164.47 (C₂₅); 164.29 (C₁₀); 164.01 (C₃₀); 163.99 (C₃₄); 163.84 (C₁₄); 152.20 (C₉); 151.73 (C₂₉); 151.16 (C₅₂); 146.12 (C_q); 146.04 (C_q); 145.90 (C_q); 145.76 (C_q); 145.69 (C_q); 145.67 (C_q); 145.65 (C_q); 145.38 (C_q); 145.35 (C_q); 145.20 (C_q); 145.17 (C_q); 145.11 (C_q); 145.08 (C_q); 145.06 (C_q); 144.36 (C_q); 144.35 (C_q); 143.59 (C_q); 143.56 (C_q); 143.52 (C_q); 143.50 (C_q); 143.48 (C₅); 143.44 (C_q); 142.71 (C_q); 142.69 (C_q); 142.45 (C_q); 142.40 (C_q); 142.37 (C_q); 141.44 (C₅); 139.66 (C_q); 139.50 (C_q); 139.38 (C_q); 137.23 (C₆); 133.21 (C₃); 133.01 (C₂₇); 132.87 (C₃₂); 132.73 (C₁₂); 128.84 (C₇); 128.20 (C₂₈); 128.10 (C₄); 127.68 (C₂₆); 123.11 (C₈); 121.78 (C₁₁); 121.33 (C₃₁); 120.91 (C₅₁); 119.35 (C₁); 115.00 (C₃₃); 114.89 (C₁₃); 111.56 (C₂); 72.38 (C_{65'/65}); 72.17 (C_{65'/65'}); 69.03 (C₃₅); 68.99 (C₁₅); 68.12 (C₆₂); 67.99 (C₂₄); 66.31 (C₄₈); 65.46 (C₄₄); 62.12 (CH₂); 53.08 (C₆₄); 53.34 (C₄₆); 32.91 (CH₂), 30.02 (CH₂); 30.00 (CH₂); 29.97 (CH₂); 29.88 (CH₂); 29.86 (CH₂); 28.80 (CH₂); 29.78 (CH₂); 29.68 (CH₂); 29.64 (CH₂); 29.20 (CH₂); 29.13 (CH₂); 29.08 (CH₂); 28.52 (CH₂); 28.46 (CH₂); 26.62 (CH₂); 26.60 (CH₂); 26.56 (CH₂); 26.54 (CH₂); 26.52 (CH₂); 26.30 (CH₂). **UV-vis (CH₂Cl₂):** λ_{max} (ε) = 426 (8839), 490 (4686), 688 nm (532 l·mol⁻¹·cm⁻¹). **MS [MALDI(+)]:** 5630.75 [M+Na]⁺. **Anal. Calcd for C₃₈₇H₂₃₀N₄O₄₂ (5608.08 g/mol):** C 82.89, H 4.13, N 1.00%; found: C 83.08, H 4.22, N 1.06%.

General procedure for the olefin cross-metathesis: synthesis of compounds 5-8

A mixture of type I olefin (1 eq.), type II olefin (2.4 eq.), second generation Hoveyda-Grubbs catalyst (0.1 eq.) and CuI (0.03 eq.) in dry CH₂Cl₂ was stirred at 40 °C under Ar during 8 h and evaporated to dryness. Purification of the residue by column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/EtOAc, 100:0 to 0.5), followed by gel permeation chromatography (Biobeads SX-1, toluene) and finally by precipitation (dissolution in CH₂Cl₂ and precipitation by pouring the solution into cold methanol) gave **5-8**.

- Compound **5**:

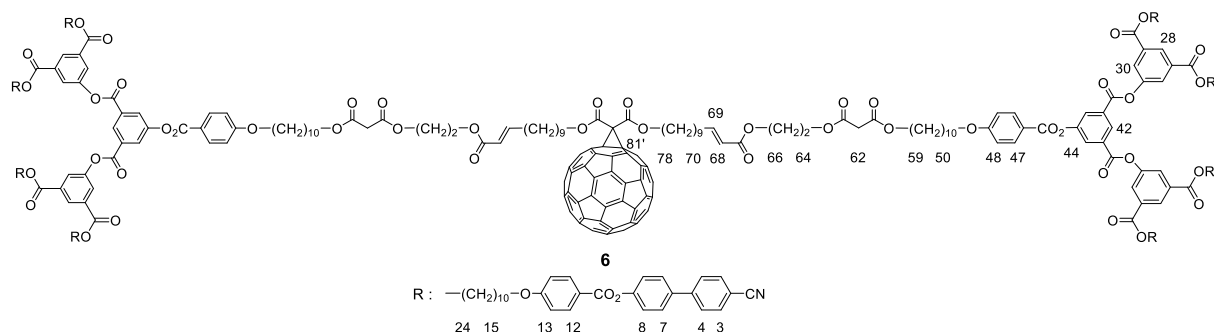
From **19** (0.15.10⁻¹ g, 3.74.10⁻² mmol) and **23** (0.25 g, 3.74.10⁻² mmol) in CH₂Cl₂ (8 mL); yield: 20% (4.30.10⁻² g, 7.26.10⁻³ mmol).



¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): δ 8.92 (t, J = 1.4 Hz, 1H, H₄₂); 8.59 (t, J = 1.4 Hz, 2H, H₂₈); 8.35 (d, J = 1.4 Hz, 2H, H₄₄); 8.16 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H₄₇); 8.11 (m, 12H, H_{12/30}); 7.75 (d, J = 8.6 Hz, 8H, H₃); 7.71 (d, J = 8.7 Hz, 8H, H₄); 7.66 (d, J = 8.6 Hz, 8H, H₇); 7.31 (d, J = 8.6 Hz, 8H, H₈); 6.99 (m, 11H, H_{48/13} and H₆₉); 5.81 (dt, ³J_{trans} = 15.57 Hz, ⁴J = 1.41 Hz, 1H, H₆₈); 4.71 (m, 10H, H_{24/66}); 4.30 (m, 2H, H₆₄); 4.10 (t, J = 6.8 Hz, 2H, H₅₉); 4.09 (t, J = 6.8 Hz, 2H, H₇₈); 4.02 (t, J = 6.5 Hz, 10H, H_{15/50}); 3.38 (s, 2H, H₆₂); 3.33 (s, 1H, H₈₀); 2.18 (q, J = 7.3 Hz, 2H, H₇₀); 1.81 (m, 22H, H_{16/23/51/58/57}); 1.62-1.27 (m, 72H, aliph. H). **¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100MHz):** δ 167.19 (C₇₉); 167.00 (C₆₀); 166.89 (C₆₇); 166.64 (C₆₃); 165.32 (C₂₅); 165.24 (C₃₁); 164.92 (C₄₆); 164.70 (C₄₉); 164.31 (C₁₄); 163.72 (C_q); 162.92 (C_q); 152.32 (C₉); 152.24 (C₁₀); 151.25 (C₆₉); 151.05 (C_q); 145.23 (C_q); 137.24 (C₆); 133.30 (C₂₇); 133.22 (C₃); 132.96 (C₄₇); 132.74 (C₁₂); 131.77 (C₁₁); 129.48 (C₄₄); 129.33 (C₄₂); 128.84 (C₇); 128.63 (C₃₀); 128.21 (C₄); 127.39 (C₂₈); 123.11 (C₈); 121.83 (C_q); 121.00 (C₆₈); 119.36 (C₁); 115.08 (C₄₈); 114.91 (C₁₃); 111.60 (C₂); 69.11 (C₅₀); 69.01 (C₁₅); 66.43 (C₅₉); 66.20 (C₆₄); 66.07 (C₆₆); 63.75 (C₇₈); 62.18 (C₂₄); 42.21 (C₆₂); 41.97 (C₈₁); 32.81 (C₇₀); 30.03 (C_q); 30.00 (C_q); 29.96 (C_q); 29.93 (C_q); 29.88 (C_q); 29.85 (C_q); 29.80 (C_q); 29.76 (C_q); 29.78 (C_q); 29.72 (C_q); 29.66 (C_q); 29.65 (C_q); 29.59 (C_q); 29.58 (C_q); 29.49 (C_q); 29.21 (C_q); 29.05 (C_q); 29.02 (C_q); 28.58 (C_q); 26.54 (C_q); 26.50 (C_q); 26.49 (C_q); 26.34 (C_q). **MS [MALDI(+)]:** 5945.69 [M+Na]⁺. **Anal. Calcd for C₃₅₉H₃₇₆N₈O₇₀ (5922.93 g/mol):** C 72.80, H 6.40, N 1.89%; found: C 72.55, H 6.36, N 1.92%.

- Compound **6**:

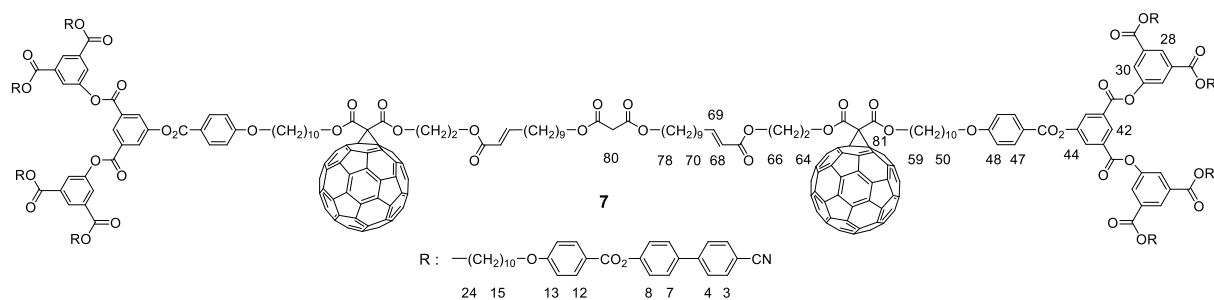
From **20** (0.39.10⁻¹ g, 3.51.10⁻² mmol) and **23** (0.23 g, 8.44.10⁻² mmol) in CH₂Cl₂ (8 mL); yield: 25% (6.49.10⁻² g, 9.63.10⁻³ mmol).



¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): δ 8.92 (br. s, 1H, H₄₂); 8.59 (br. s, 2H, H₂₈); 8.35 (br. s, 2H, H₄₄); 8.16 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H₄₇); 8.12 (m, 12H, H_{12/30}); 7.75 (d, J = 8.6 Hz, 8H, H₃); 7.71 (d, J = 8.7 Hz, 8H, H₄); 7.66 (d, J = 8.6 Hz, 8H, H₇); 7.32 (d, J = 8.6 Hz, 8H, H₈); 6.99 (m, 11H, H_{48/13} and H₆₉); 5.81 (d, ³J_{trans} = 15.57 Hz, 1H, H₆₈); 4.47 (t, J = 6.5 Hz, 2H, H₅₉); 4.34 (m, 10H, H_{24/66}); 4.30 (m, 2H, H₆₄); 4.10 (t, J = 6.8 Hz, 2H, H₇₈); 4.06 (t, J = 6.5 Hz, 10H, H_{15/50}); 3.38 (s, 2H, H₆₂); 2.18 (q, J = 7.3 Hz, 2H, H₇₀); 1.81 (m, 22H, H_{16/23/51/58/57}); 1.62-1.27 (m, 72H, aliph. H). **¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100MHz):** δ 166.98 (C₇₉); 166.87 (C₆₀); 166.61 (C₆₇); 166.55 (C_q); 165.30 (C₆₃); 165.23 (C₂₅); 164.90 (C₃₁); 164.69 (C₄₆); 164.30 (C₄₉); 164.04 (C₁₄); 163.71 (C_q); 152.30 (C₉); 152.23 (C₁₀); 151.23 (C₆₉); 151.00 (C_q); 146.13 (C_q); 145.75 (C_q); 145.68 (C_q); 145.35 (C_q); 145.22 (C_q); 145.18 (C_q); 145.07 (C_q); 144.36 (C_q); 143.58 (C_q); 143.51 (C_q); 143.48 (C_q); 142.70 (C_q); 142.40 (C_q); 141.45 (C_q); 139.54 (C_q); 137.23 (C₆); 133.29 (C₂₇); 133.21 (C₃); 132.98 (C₄₇); 132.73 (C₁₂); 131.75 (C₁₁); 129.49 (C₄₄); 129.35 (C₄₂); 128.83 (C₇); 128.63 (C₃₀); 128.20 (C₄); 127.39 (C₂₈); 123.11 (C₈); 121.81 (C_q); 121.02 (C₆₈); 119.35 (C₁); 115.08 (C₄₈); 114.90 (C₁₃); 111.59 (C₂); 72.40 (C_{81'}); 69.11 (C₅₀); 69.01 (C₁₅); 66.42 (C₅₉); 66.20 (C₆₄); 66.07 (C₆₆); 63.75 (C₇₈); 62.18 (C₂₄); 53.28 (C₈₀); 42.21 (C₆₂); 32.81 (C₇₀); 30.07 (C_q); 30.03 (C_q); 30.00 (C_q); 29.93 (C_q); 29.90 (C_q); 29.88 (C_q); 29.80 (C_q); 29.78 (C_q); 29.77 (C_q); 29.75 (C_q); 29.66 (C_q); 29.64 (C_q); 29.62 (C_q); 29.19 (C_q); 29.16 (C_q); 29.02 (C_q); 28.58 (C_q); 26.50 (C_q); 26.48 (C_q); 26.39 (C_q); 26.33 (C_q). **UV-vis (CH₂Cl₂):** λ_{max} (ε) = 426 (2428), 490 (1456), 688 nm (162 l·mol⁻¹·cm⁻¹). **MS [MALDI(+)]:** 6663.60 [M+Na]⁺. **Anal. Calcd for C₄₁₉H₃₇₄N₈O₇₀ (6641.58 g/mol):** C 75.77, H 5.68, N 1.69%; found: C 75.87, H 5.54, N 1.73%.

• Compound 7:

From **19** (0.87·10⁻² g, 2.12·10⁻² mmol) and **24** (0.18 g, 5.24·10⁻¹ mmol) in CH₂Cl₂ (8 mL); yield: 21% (3.20·10⁻² g, 4.35·10⁻³ mmol).

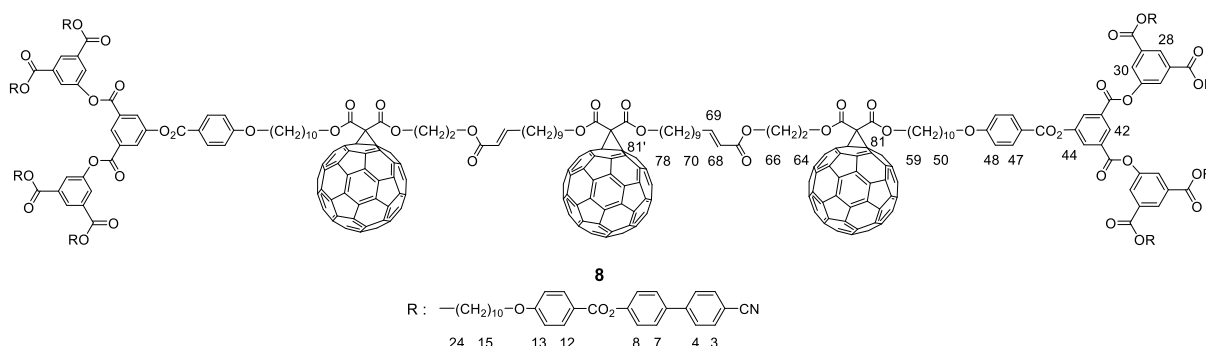


¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): δ 8.92 (br. s, 1H, H₄₂); 8.59 (br. s, 2H, H₂₈); 8.36 (br. s, 2H, H₄₄); 8.16 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H₄₇); 8.12 (m, 12H, H_{12/30}); 7.75 (d, J = 8.6 Hz, 8H, H₃); 7.71 (d, J = 8.7 Hz, 8H, H₄); 7.66 (d, J = 8.6 Hz, 8H, H₇); 7.32 (d, J = 8.6 Hz, 8H, H₈); 6.98 (m, 11H, H_{48/13} and H₆₉); 5.82 (d, ³J_{trans} = 15.8 Hz, 1H, H₆₈); 4.71 (m, 2H, H₆₄); 4.48 (m, 4H, H_{59/66}); 4.36 (t, J = 6.5 Hz, 8H, H₂₄); 4.08 (t, J = 6.9 Hz, 2H, H₇₈); 4.06 (t, J = 6.5 Hz, 10H, H_{15/50}); 3.38 (s, 2H, H₈₀); 2.18 (q, J = 6.7 Hz, 2H, H₇₀); 1.81 (m, 22H, H_{16/23/51/58/57}); 1.62-1.27 (m, 72H, aliph. H). **¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100MHz):** δ 167.16 (C₇₉); 166.56 (C₆₀); 165.30 (C₆₇); 165.30 (C₆₃); 164.90 (C₂₅); 164.69 (C₃₁); 164.31 (C₄₆); 163.98 (C₄₉); 163.85 (C₁₄); 163.69 (C_q); 152.31 (C₉); 152.24 (C₁₀); 151.24 (C₆₉);

151.16 (C_q); 146.00 (C_q); 145.99 (C_q); 145.76 (C_q); 145.67 (C_q); 145.37 (C_q); 145.22 (C_q); 145.17 (C_q); 145.11 (C_q); 145.07 (C_q); 144.40 (C_q); 144.35 (C_q); 143.93 (C_q); 143.58 (C_q); 143.56 (C_q); 143.51 (C_q); 143.48 (C_q); 143.47 (C_q); 142.69 (C_q); 142.45 (C_q); 142.39 (C_q); 141.46 (C_q); 138.58 (C_q); 139.47 (C_q); 137.23 (C₆); 133.30 (C₂₇); 133.22 (C₃); 133.02 (C₄₇); 132.74 (C₁₂); 131.75 (C₁₁); 129.51 (C₄₄); 129.36 (C₄₂); 128.84 (C₇); 128.64 (C₃₀); 128.21 (C₄); 127.42 (C₂₈); 123.11 (C₈); 121.81 (C_q); 120.94 (C₆₈); 119.35 (C₁); 115.08 (C₄₈); 114.91 (C₁₃); 111.59 (C₂); 72.40 (C_{81'}); 69.11 (C₅₀); 69.01 (C₁₅); 68.11 (C₅₉); 66.43 (C₇₆); 66.07 (C₂₄); 65.48 (C₆₄); 62.12 (C₆₆); 53.12 (C₆₂); 42.22 (C₈₀); 32.81 (C₇₀); 30.11 (C_q); 30.07 (C_q); 30.04 (C_q); 30.01 (C_q); 29.93 (C_q); 29.90 (C_q); 29.89 (C_q); 29.81 (C_q); 29.75 (C_q); 29.66 (C_q); 29.62 (C_q); 29.59 (C_q); 29.28 (C_q); 29.20 (C_q); 29.14 (C_q); 29.07 (C_q); 28.98 (C_q); 26.56 (C_q); 26.54 (C_q); 26.50 (C_q); 26.48 (C_q); 26.37 (C_q). **UV-vis (CH₂Cl₂):** λ_{max} (ϵ) = 426 (5515), 490 (3676), 688 nm (367 l·mol⁻¹·cm⁻¹). **MS [MALDI(+)]:** 7382.55 [M+Na]⁺. **Anal. Calcd for C₄₇₉H₃₇₂N₈O₇₀ (7364.30 g/mol):** C 78.12, H 5.15, N 1.52%; found: C 78.04, H 4.86, N 1.49%.

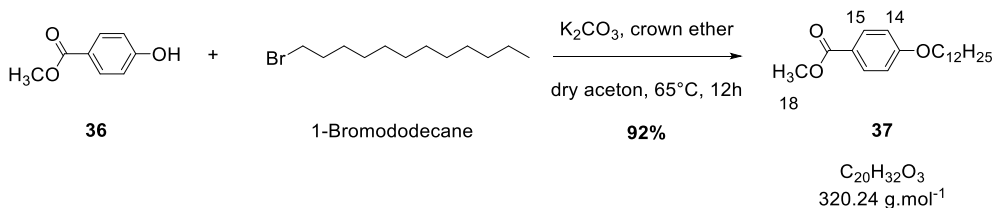
• Compound 8:

From **20** (0.25·10⁻¹ g, 2.26·10⁻² mmol) and **24** (0.20 g, 5.67·10⁻¹ mmol) in CH₂Cl₂ (8 mL); yield: 27% (4.90·10⁻² g, 6.17·10⁻³ mmol).



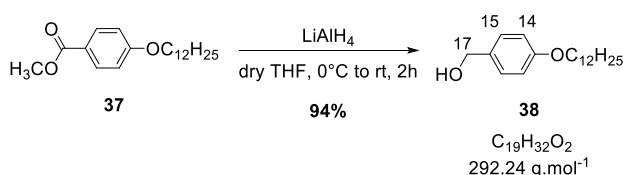
¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): δ 8.92 (br. s, 1H, H₄₂); 8.56 (br. s, 2H, H₂₈); 8.35 (br. s, 2H, H₄₄); 8.15 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H₄₇); 8.12 (m, 12H, H_{12/30}); 7.74 (d, J = 8.6 Hz, 8H, H₃); 7.71 (d, J = 8.7 Hz, 8H, H₄); 7.66 (d, J = 8.6 Hz, 8H, H₇); 7.31 (d, J = 8.6 Hz, 8H, H₈); 6.98 (m, 11H, H_{48/13} and H₆₉); 5.84 (d, ³J_{trans} = 15.8 Hz, 1H, H₆₈); 4.70 (m, 2H, H₆₄); 4.48 (m, 6H, H_{59/66/78}); 4.34 (t, J = 6.5 Hz, 8H, H₂₄); 4.03 (t, J = 6.9 Hz, 10H, H₇₈); 2.14 (m 2H, H₇₀); 1.81 (m, 22H, H_{16/23/51/58/57}); 1.62-1.27 (m, 72H, aliph. H). **¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100MHz):** δ 167.70 (C₇₉); 166.51 (C₆₀); 165.28 (C₆₇); 165.21 (C₆₃); 164.88 (C₂₅); 164.65 (C₃₁); 164.27 (C₄₆); 164.00 (C₄₉); 163.97 (C₁₄); 163.68 (C_q); 152.20 (C₉); 152.19 (C₁₀); 151.20 (C₆₉); 151.15 (C_q); 146.10 (C_q); 146.08 (C_q); 146.01 (C_q); 145.91 (C_q); 145.73 (C_q); 145.64 (C_q); 145.35 (C_q); 145.32 (C_q); 145.29 (C_q); 145.19 (C_q); 145.15 (C_q); 145.08 (C_q); 145.06 (C_q); 145.04 (C_q); 144.34 (C_q); 143.56 (C_q); 143.54 (C_q); 143.49 (C_q); 143.47 (C_q); 143.43 (C_q); 142.66 (C_q); 142.45 (C_q); 142.42 (C_q); 142.38 (C_q); 142.35 (C_q); 141.41 (C_q); 139.60 (C_q); 139.51 (C_q); 139.50 (C_q); 139.48 (C_q); 139.46 (C_q); 139.42 (C_q); 139.40 (C_q); 139.37 (C_q); 137.20 (C₆); 133.26 (C₂₇); 133.20 (C₃); 133.01 (C₄₇); 132.72 (C₁₂); 131.73 (C₁₁); 129.50 (C₄₄); 129.42 (C₄₂); 128.82 (C₇); 128.63 (C₃₀); 128.18 (C₄); 127.41 (C₂₈); 123.10 (C₈); 121.78 (C_q); 120.92 (C₆₈); 119.35 (C₁); 115.09 (C₄₈); 114.87 (C₁₃); 111.55 (C₂); 72.37 (C_{81'/81}); 72.17 (C_{81/81'}); 69.06 (C₅₀); 68.98 (C₁₅); 68.10 (C₅₉); 66.43 (C₇₆); 66.07 (C₂₄); 65.48 (C₆₄); 62.12 (C₆₆); 53.12 (C₆₂); 53.20 (C₈₀); 32.90 (C₇₀); 32.48 (C_q); 30.25 (C_q); 30.21 (C_q); 30.16 (C_q); 30.12 (C_q); 30.08 (C_q); 30.03 (C_q); 30.00 (C_q); 29.94 (C_q); 29.92 (C_q); 29.88 (C_q); 29.80 (C_q); 29.70 (C_q); 29.63 (C_q); 29.18 (C_q); 29.12 (C_q); 28.52 (C_q); 26.60 (C_q); 26.58 (C_q); 26.54 (C_q); 26.52 (C_q); 26.49 (C_q); 26.37 (C_q). **UV-vis (CH₂Cl₂):** λ_{max} (ϵ) = 426 (11748), 490 (6897), 688 nm (811 l·mol⁻¹·cm⁻¹). **MS [MALDI(+)]:** 8101.50 [M+Na]⁺. **Anal. Calcd for C₅₃₉H₃₇₀N₈O₇₀ (8078.86 g/mol):** C 80.13, H 4.62, N 1.39%; found: C 80.11, H 4.50, N 1.50%.

Synthesis of compound 37



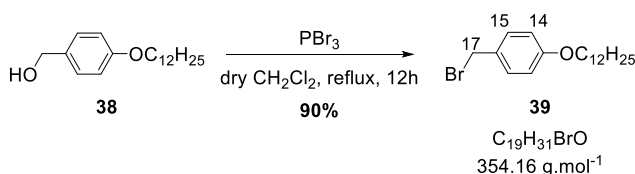
Methyl 4-hydroxy benzoate **36** (50.00 g, 328.94 mmol), K_2CO_3 (90.84 g, 657.33 mmol) and crown ether (spatula tip) were suspended in acetone (300 mL) and stirred during 30 min. 1-Bromododecane (163.83 g, 660.50 mmol) was added and the mixture stirred under Ar at 65 °C during 12 h. After filtration and evaporation, the mixture was extracted with diethyl ether (3×150 mL). The organic layers were combined, washed with water (250 mL) and dried (MgSO_4). After removal of the solvent under reduced pressure, the product was purified by crystallization from heptane to give **37** (96.50 g, 92%). **$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz):** δ 7.98 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H_{15}) ; 6.90 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H_{14}) ; 4.00 (t, J = 6.5 Hz, 2H, H_{12}) ; 3.88 (s, 3H, H_{18}) ; 1.84-1.75 (m, 2H, H_{11}) ; 1.50-1.40 (m, 2H, H_{10}) ; 1.40-1.22 (m, 16H, H_2 to H_9) ; 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 3H, H_1).

Synthesis of compound 38



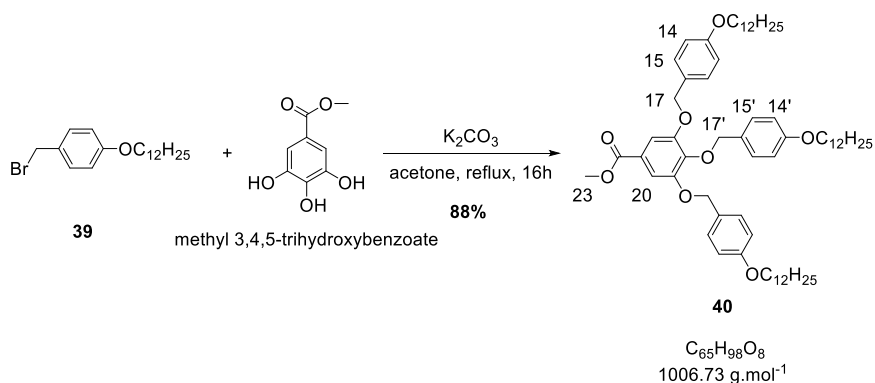
LiAlH_4 (2.37 g, 62.49 mmol) was dissolved in dry THF (150 mL) and cooled to 0 °C. A solution of 4-(dodecyloxy)benzoate **37** (10.00 g, 31.22 mmol) dissolved in THF (50 mL) was slowly added to the mixture under an Ar atmosphere. The resulting mixture was stirred at room temperature for 2 h. LiAlH_4 was quenched by successive addition of cold water. To the mixture was added water (150 mL) and then an aqueous HCl solution (2N, 100 mL). The mixture was extracted with diethyl ether (3×100 mL). The organics layers were combined, washed with water (250 mL), dried (MgSO_4) and evaporated to dryness. The white solid **38** (8.53 g, 94%) was used without further purification. **$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz):** δ 7.28 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H_{15}) ; 6.89 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H_{14}) ; 4.62 (s, 2H, H_{17}) ; 3.95 (t, J = 6.6 Hz, 2H, H_{12}) ; 1.82-1.73 (m, 2H, H_{11}) ; 1.49-1.40 (m, 2H, H_{10}) ; 1.39-1.22 (m, 16H, H_2 to H_9) ; 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 3H, H_1).

Synthesis of compound 39



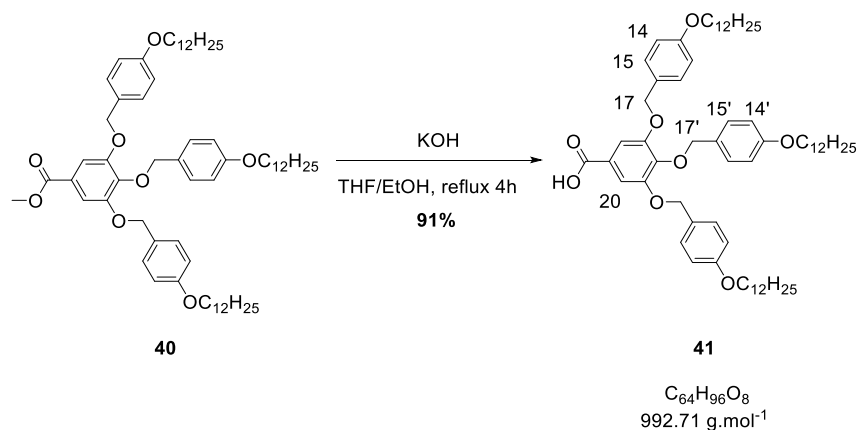
4-Dodecyloxybenzyl alcohol **38** (8.53 g, 29.30 mmol) and phosphorus tribromide (1.37 mL, 14.6 mmol) were heated under reflux for 12 h in dry dichloromethane (200 mL). Excess of PBr_3 was hydrolyzed with water (100 mL) and brine (150 mL). The organic phase was separated, and the aqueous phase extracted with dichloromethane (3×200 mL). The combined organic phases were dried (MgSO_4), filtered and evaporated to dryness to give **39** (9.35 g, 90%) which was used without further purification. **$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz):** δ 7.31 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H_{15}) ; 6.85 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H_{14}) ; 4.49 (s, 2H, H_{17}) ; 3.95 (t, J = 6.6 Hz, 2H, H_{12}) ; 1.82-1.72 (m, 2H, H_{11}) ; 1.49-1.39 (m, 2H, H_{10}) ; 1.139-1.21 (m, 16H, H_2 to H_9) ; 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 3H, H_1).

Synthesis of compound 40



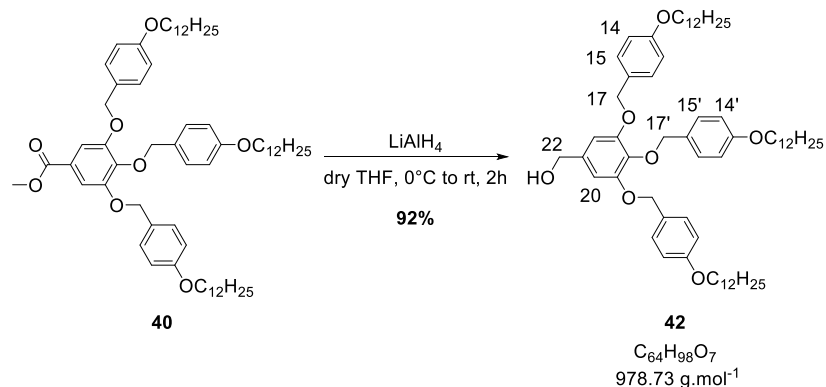
A mixture of methyl 3,4,5-trihydroxybenzoate (2.30 g, 12.49 mmol), K_2CO_3 (13.75 g, 99.13 mmol) and crown ether (spatula tip) in acetone (150 mL) was stirred at room temperature for 30 min. A solution of **39** (17.63g, 49.56 mmol) dissolved in acetone (100 mL) was added and the mixture stirred under reflux under Ar for 16 h. The mixture was cooled to room temperature, filtered and the precipitate washed with CH_2Cl_2 (250mL). The filtrate was evaporated, diluted with water (100 mL) and extracted with CH_2Cl_2 (3×100mL). The organic layers were combined, washed with water (300 mL) and dried (MgSO_4). Evaporation of the solvent to dryness gave a solid which was crystallized from acetone (150 mL) (**40**, 5.66.g, 88%). **¹H-NMR (CDCl_3 , 400MHz):** δ 7.36 (s, 2H, H_{20}); 7.35 (d, J = 8.5 Hz, 4H, H_{15}); 7.22 (d, J = 8.5 Hz, 2H, $\text{H}_{15'}$); 6.91 (d, J = 8.6 Hz, 4H, H_{14}); 6.74 (d, J = 8.5 Hz, 2H, $\text{H}_{14'}$); 5.04 (s, 4H, H_{17}); 5.00 (s, 2H, $\text{H}_{17'}$); 3.97 (t, J = 6.6 Hz, 4H, H_{12}); 3.94 (t, J = 6.6 Hz, 2H, $\text{H}_{12'}$); 3.91 (s, 3H, H_{23}); 1.82-1.71 (m, 6H, $\text{H}_{11,11'}$); 1.50-1.40 (m, 6H, $\text{H}_{10,10'}$); 1.39-1.22 (m, 48H, H_2 to H_9); 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 9H, $\text{H}_{1,1'}$).

Synthesis of compound 41



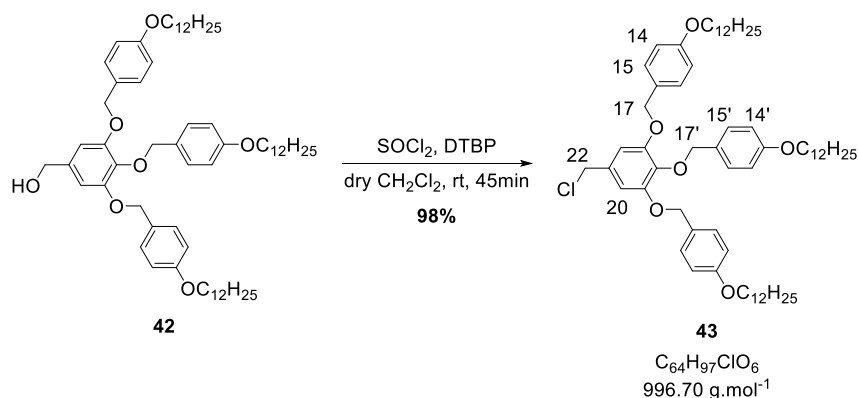
A mixture of **40** (3.00 g, 2.99 mmol) and KOH pellets (1.68 g, 29.94 mmol) in THF/EtOH (1:1, 266 mL) was stirred under reflux for 4 h. THF was evaporated under reduced pressure and the mixture was filtered. The precipitate was dissolved in CH_2Cl_2 and the solution acidified to pH 1 with diluted HCl 0.5N. The organic phase was washed with water (2×100 mL) and with a saturated NaCl solution in water. The organic phase was separated, dried (MgSO_4) and precipitated (dissolution in CH_2Cl_2 and precipitation by pouring the solution into cold methanol) to give **41** (2.7 g, 91%). **¹H-NMR (CDCl_3 , 400MHz):** δ 7.42 (s, 2H, H_{20}); 7.33 (d, J = 8.5 Hz, 4H, H_{15}); 7.23 (d, J = 8.5 Hz, 2H, $\text{H}_{15'}$); 6.89 (d, J = 8.6 Hz, 4H, H_{14}); 6.76 (d, J = 8.5 Hz, 2H, $\text{H}_{14'}$); 5.05 (s, 4H, H_{17}); 5.03 (s, 2H, $\text{H}_{17'}$); 3.97 (t, J = 6.6 Hz, 4H, H_{12}); 3.92 (t, J = 6.6 Hz, 2H, $\text{H}_{12'}$); 1.82-1.71 (m, 6H, $\text{H}_{11,11'}$); 1.50-1.40 (m, 6H, $\text{H}_{10,10'}$); 1.39-1.22 (m, 48H, H_2 to H_9); 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 9H, $\text{H}_{1,1'}$).

Synthesis of compound 42



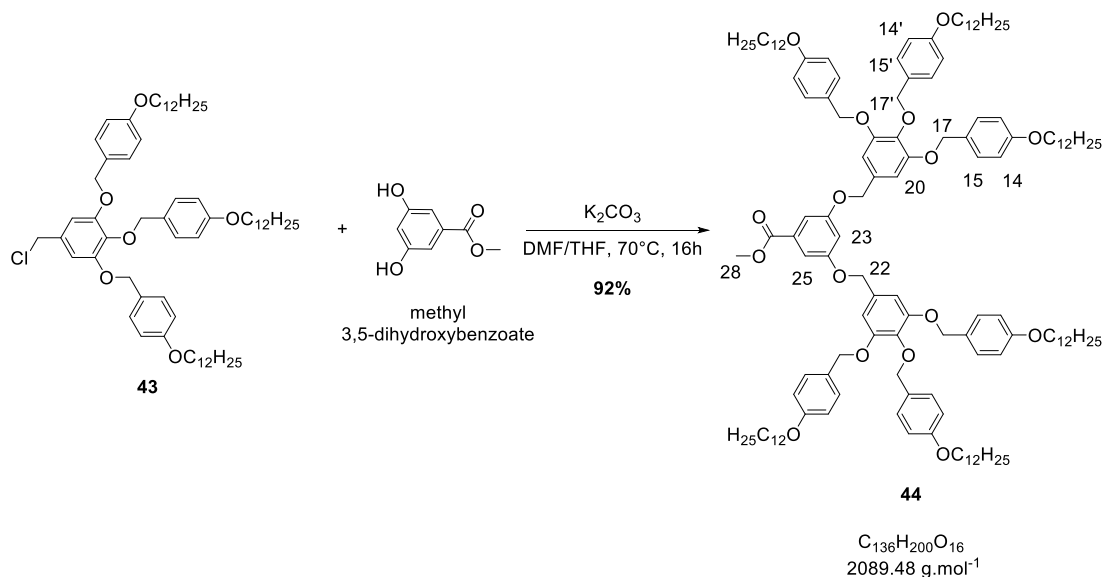
LiAlH₄ (0.55 g, 14.58 mmol) was dissolved in dry THF (100 mL) and cooled to 0 °C. A solution of **40** (7.30 g, 7.30 mmol) in THF (50 mL) was slowly added to the mixture under an Ar. The mixture was stirred at room temperature for 2 h. LiAlH₄ was quenched by successive addition of cold water. To the mixture was added water (150mL) and then HCl (2N, 100mL). The mixture was extracted with diethyl ether (3×100 mL). The organic layers were combined, washed with water (250 mL), dried (MgSO₄), filtered and evaporated to dryness to give compound **42** (6.76 g, 94%). **¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):** δ 7.30 (d, J = 8.5 Hz, 4H, H₁₅); 7.26 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H_{15'}); 6.87 (d, J = 8.5 Hz, 4H, H₁₄); 6.75 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H_{14'}); 6.63(s, 2H, H₂₀); 5.01 (s, 4H, H₁₇); 4.96 (s, 2H, H_{17'}); 4.57 (s, 2H, H₂₂); 3.96-3.89 (m, 6H, H_{12',12}); 1.80-1.72 (m, 6H, H_{11,11'}); 1.50-1.40 (m, 6H, H_{10 10'}); 1.39-1.22 (m, 48H, H₂ to H₉); 0.89 (t, J = 6.7 Hz, 9H, H_{1,1'}).

Synthesis of compound 43



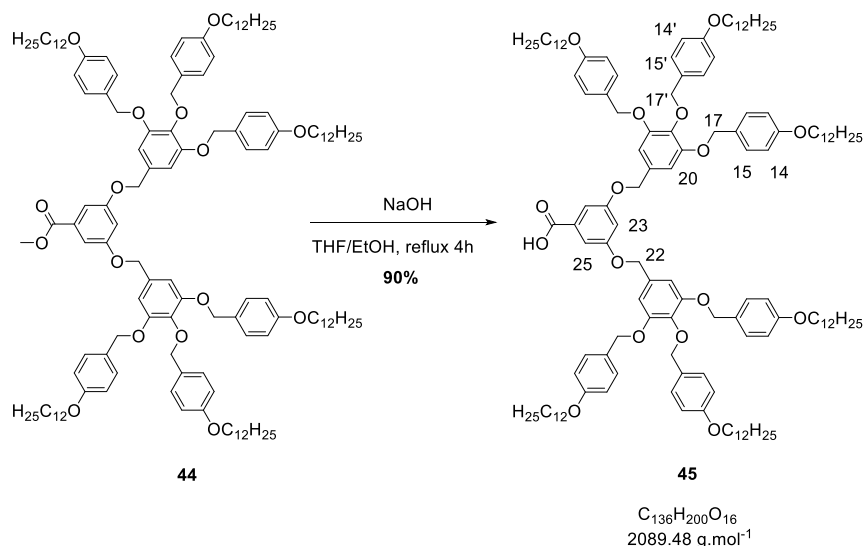
To a solution of **42** (8.78 g, 8.24 mmol) and 2,6-di-tert-butylpyridine (DTBP) (2.72 mL, 12.36 mmol) in dry CH₂Cl₂ (100 mL), was slowly added dropwise at room temperature a mixture of SOCl₂ (0.59 mg, 8.24 mmol) and CH₂Cl₂ (10 mL). The mixture was stirred under Ar at room temperature for 45 min, washed with HCl (2N, 2×80 mL) and then with water (1×80 mL), dried (MgSO₄), and evaporated to dryness to give compound **43** (8.18 g, 98%) which was used without further purification. **¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):** δ 7.31 (d, J = 8.5 Hz, 4H, H₁₅); 7.27 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H_{15'}); 6.87 (d, J = 8.5 Hz, 4H, H₁₄); 6.75 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H_{14'}); 6.72(s, 2H, H₂₀); 5.02 (s, 4H, H₁₇); 4.95 (s, 2H, H₂₂); 4.93 (s, 2H, H_{17'}); 3.96-3.89 (m, 6H, H_{12',12}); 1.82-1.71 (m, 6H, H_{11,11'}); 1.50-1.40 (m, 6H, H_{10 10'}); 1.39-1.21 (m, 48H, H₂ to H₉); 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 9H, H_{1,1'}).

Synthesis of compound 44



A mixture of methyl 3,5-trihydroxybenzoate (0.49 g, 2.96 mmol) and K_2CO_3 (10.26 g, 74.20 mmol) in DMF (100 mL) was stirred at room temperature for 45 min. A solution of **43** (7.41 g, 7.41 mmol) in THF (50 mL) was added and the mixture stirred at $70^\circ C$ for 16 h under Ar. The reaction mixture was diluted with H_2O (100 mL) and extracted with CH_2Cl_2 ($3 \times 100 \text{ mL}$). The organic layers were combined, washed with water (300 mL), dried ($MgSO_4$) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (CH_2Cl_2 :heptane 5:1) gave **44** (6.57 g, 98%). **1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400MHz):** δ 7.31 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 8H, H_{15}); 7.29 (d, $J = 1.6 \text{ Hz}$, 2H, H_{25}); 7.27 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 4H, $H_{15'}$); 6.88 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 8H, H_{14}); 6.79 (br. s, 1H, H_{23}); 6.75-6.74 (m, 8H, $H_{20,14'}$); 5.00 (s, 8H, H_{17}); 4.95 (s, 4H, H_{22}); 4.93 (s, 4H, $H_{17'}$); 3.95 (t, $J = 6.6 \text{ Hz}$, 8H, H_{12}); 3.92 (m, 4H, $H_{12'}$); 3.90 (s, 3H, H_{28}); 1.81-1.71 (m, 12H, $H_{11,11'}$); 1.49-1.40 (m, 12H, $H_{10,10'}$); 1.40-1.21 (m, 96H, CH_2 aliph.); 0.88 (t, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 18H, $H_{1,1'}$).

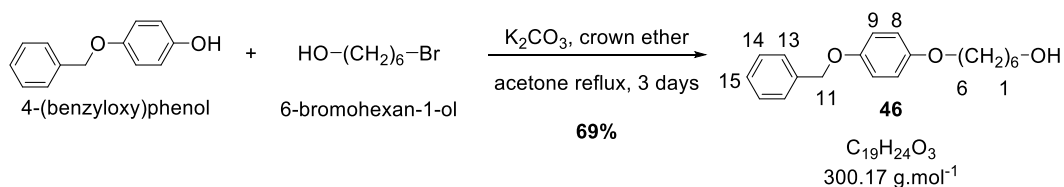
Synthesis of compound 45



A mixture of **40** (5.72 g, 2.74 mmol) and NaOH (1.09 g, 27.40 mmol) in THF/EtOH (4:3, 100 mL) was stirred under reflux for 4 h. THF was evaporated under reduced pressure and the mixture filtered. The solid residue was dissolved in CH_2Cl_2 and the solution was acidified to pH 1 with HCl 0.5N. The organic phase was washed with H_2O ($2 \times 100 \text{ mL}$) and then with a saturated NaCl aqueous solution. The organic phase was separated, dried ($MgSO_4$), filtered and concentrated to dryness. Purification of the solid residue by precipitation (dissolution in CH_2Cl_2 and precipitation by pouring the solution into cold methanol) gave **45** (5.1 g, 90%). **1H -NMR ($CDCl_3$,**

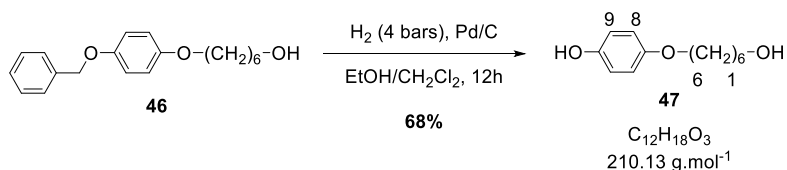
400MHz): δ 7.31 (d, J = 8.4 Hz, 8H, H_{15}); 7.28 (d, J = 1.6 Hz, 2H, H_{25}); 7.23 (d, J = 8.3 Hz, 4H, $H_{15'}$); 6.88 (d, J = 8.4 Hz, 8H, H_{14}); 6.80 (br. s, 1H, H_{23}); 6.75 (d, J = 8.5 Hz, 4H, $H_{14'}$); 6.72 (br. s, 4H, H_{20}); 5.00 (s, 8H, H_{17}); 4.95 (s, 4H, H_{22}); 4.93 (s, 4H, $H_{17'}$); 3.95-3.89 (m, 12H, $H_{12',12}$); 1.81-1.71 (m, 12H, $H_{11,11'}$); 1.49-1.40 (m, 12H, $H_{10,10'}$); 1.40-1.21 (m, 96H, CH_2 aliph.); 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 18H, $H_{1,1'}$).

Synthesis of compound 46



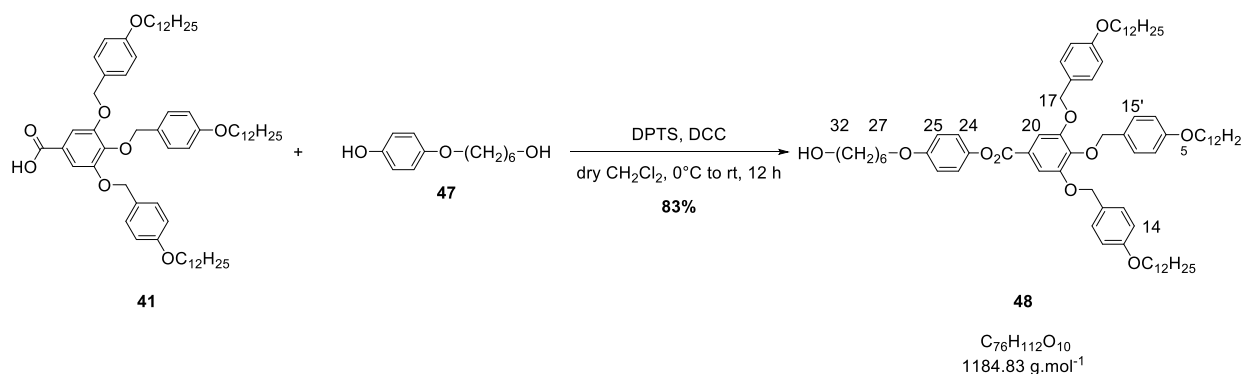
A mixture of 4-(benzyloxy)phenol (6.56 g, 32.76 mmol), K_2CO_3 (13.59 g, 98.33 mmol) and crown ether (spatula tip) and acetone (100 mL) was stirred at room temperature for 30 min. 6-Bromohexan-1-ol (8.93 g, 49.18 mmol) was then added and the mixture stirred under reflux for 3 days. After filtration and concentration to dryness, the mixture was extracted with CH_2Cl_2 (3×150 mL). The organic layers were combined, washed with water (2×250 mL), dried ($MgSO_4$) and concentrated to dryness. The solid residue was purified by crystallization from isopropanol to give **46** (6.80 g, 69%). **¹H-NMR ($CDCl_3$, 400MHz):** δ 7.45-7.31 (m, 5H, $H_{13,14,15}$); 6.89 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H_9); 6.80 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H_8); 4.99 (s, 2H, H_{11}); 3.89 (t, J = 6.5 Hz, 2H, H_6); 3.64 (t, J = 6.5 Hz, 2H, H_1); 1.81-1.74 (p, J = 6.5 Hz, 2H, H_5); 1.62-1.57 (p, J = 7.0Hz, 2H, H_4); 1.50-1.20 (m, 4H, $H_{3,4}$).

Synthesis of compound 47



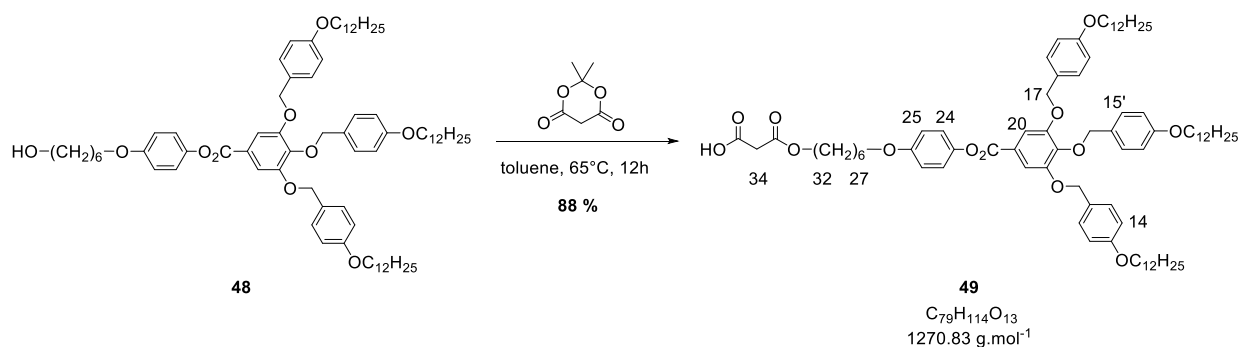
Compound **46** (8.59 g, 28.61 mmol) was placed into a 0.5 L round bottomed flask with 150 mL of EtOH/ CH_2Cl_2 (1:2). The mixture was stirred for 15 min with argon before 10% palladium on activated carbon (0.93 mg, 8.74 mmol) was added to the reaction mixture. The reaction mixture was placed under hydrogen atmosphere (4 bars) and stirred at room temperature for 16h. The mixture was filtered through celite and the filtrate evaporated to dryness to give **46** (5.80 g, 68%) which was used without further purification. **¹H-NMR ($CDCl_3$, 400MHz):** δ 6.76 (d, J = 9.3 Hz, 2H, H_9); 6.73 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H_8); 3.88 (t, J = 6.5 Hz, 2H, H_6); 3.65 (t, J = 6.5 Hz, 2H, H_1); 1.81-1.74 (p, J = 6.5 Hz, 2H, H_5); 1.62-1.57 (p, J = 7.0Hz, 2H, H_4); 1.47-1.40 (m, 4H, $H_{3,4}$).

Synthesis of compound 48



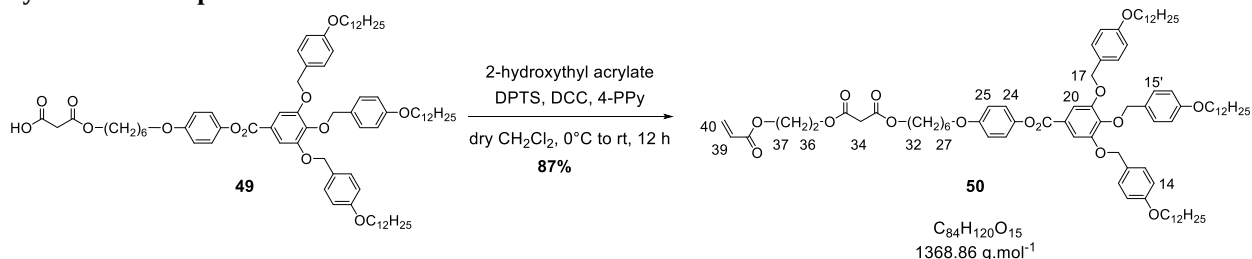
To a solution of **41** (2.50 g, 2.53 mmol) and **47** (0.58 g, 2.76 mmol) in dry CH_2Cl_2 (100 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (0.75 g, 2.53 mmol), DCC (1.56 g, 7.56 mmol) and 4-PPy (spatula tip). The mixture was stirred under Ar at room temperature for 12 h, and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (CH_2Cl_2 : EtOAc 100:1) gave **48** (2.47 g, 83%). **¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):** δ 7.48 (s, 2H, H₂₀); 7.32 (d, J = 8.5Hz, 4H, H₁₅); 7.26 (d, J = 8.5Hz, 2H, H_{15'}); 7.07 (d, J = 9Hz, 2H, H₂₄); 6.92-6.87 (m, 6H, H_{25,14}); 6.76 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H_{14'}); 5.07 (s, 4H, H₁₇); 5.04 (s, 2H, H_{17'}); 3.97-3.89 (m, 8H, H_{27,12,12'}); 3.67 (t, J = 6.5Hz, 2H, H₃₂); 1.84-1.73 (m, 8H, H_{11,11',28}); 1.62-1.57 (m, 2H, H₃₁); 1.51-1.26 (m, 58H, CH₂ aliph.); 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 9H, H_{1,1'}).

Synthesis of compound 49



A solution of **48** (2.39 g, 2.13 mmol) and Meldrum acid (3.08 g, 21.36 mmol) in toluene (250 mL) was stirred at 65 °C for 12 h, and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by precipitation (dissolution in CH_2Cl_2 and precipitation by pouring the solution into cold methanol) gave **49** (2.12 g, 89%). **¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):** δ 7.50 (s, 2H, H₂₀); 7.33 (d, J = 8.5Hz, 4H, H₁₅); 7.26 (d, J = 8.5Hz, 2H, H_{15'}); 7.08 (d, J = 9Hz, 2H, H₂₄); 6.92-6.87 (m, 6H, H_{25,14}); 6.76 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H_{14'}); 5.07 (s, 4H, H₁₇); 5.04 (s, 2H, H_{17'}); 4.23 (t, J = 6.5Hz, 2H, H₃₂); 3.97-3.89 (m, 8H, H_{27,12,12'}); 3.44 (s, 2H, H₃₄); 1.84-1.73 (m, 10H, H_{11,11',28, 31}); 1.51-1.26 (m, 58H, CH₂ aliph.); 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 9H, H_{1,1'}).

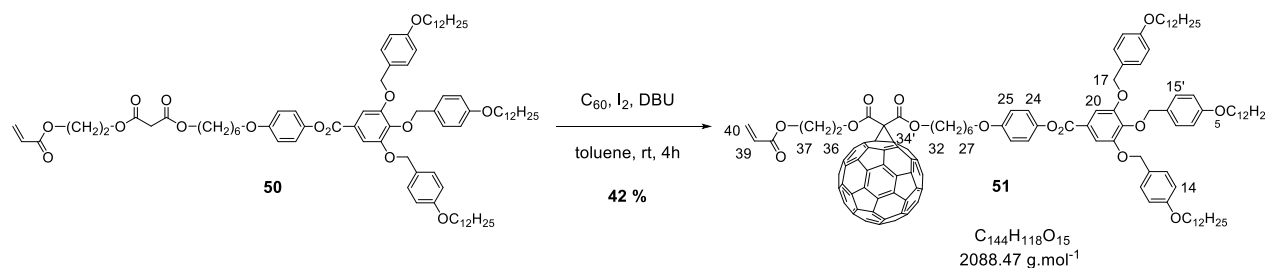
Synthesis of compound 50



To a solution of **49** (2.13 g, 1.67 mmol) in CH_2Cl_2 (250 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (0.49 g, 1.67

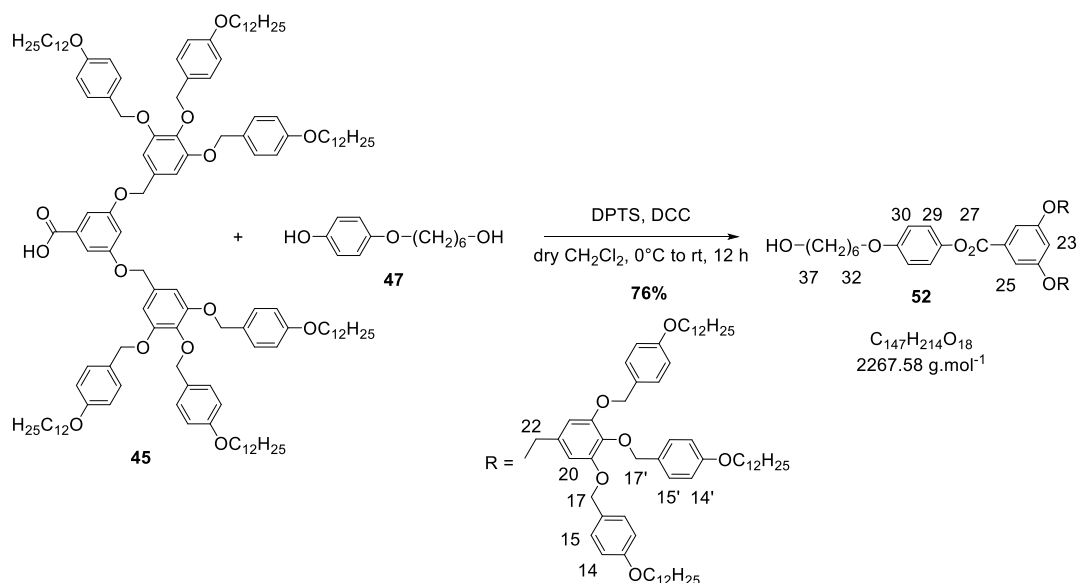
mmol), DCC (1.03 g, 5.02 mmol), 4-ppy (spatula tip) and 2-hydroxyethyl acrylate (0.23 g, 2.01 mmol). The mixture was stirred under Ar at room temperature for 12 h, and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (CH_2Cl_2) and precipitation (dissolution in CH_2Cl_2 and precipitation by pouring the solution into cold methanol) gave **50** (2.00 g, 87%). **$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400MHz):** δ 7.50 (s, 2H, H_{20}); 7.36 (d, $J = 8.5\text{Hz}$, 4H, H_{15}); 7.24 (d, $J = 8.5\text{Hz}$, 2H, $\text{H}_{15'}$); 7.09 (d, $J = 9\text{Hz}$, 2H, H_{24}); 6.92-6.89 (m, 6H, $\text{H}_{25,14}$); 6.75 (d, $J = 8.5\text{Hz}$, 2H, $\text{H}_{14'}$); 6.40 (dd, $^3J_{\text{trans}} = 17.3\text{Hz}$, $^2J_{\text{gem}} = 1.4\text{Hz}$, 1H, $\text{H}_{40\text{trans}}$); 6.12 (dd, $^3J_{\text{trans}} = 17.3\text{Hz}$, $^3J_{\text{cis}} = 10.4\text{Hz}$, 1H, H_{39}); 5.85 (dd, $^3J_{\text{cis}} = 10.4\text{Hz}$, $^2J_{\text{gem}} = 1.4\text{Hz}$, 1H, $\text{H}_{40\text{cis}}$); 5.06 (s, 4H, H_{17}); 5.00 (s, 2H, $\text{H}_{17'}$); 4.37-4.32 (m, 4H, $\text{H}_{37,36}$); 3.98-3.93 (m, 8H, $\text{H}_{32,27,12}$); 3.91 (t, $J = 6.7\text{Hz}$, 2H, $\text{H}_{12'}$); 3.40 (s, 2H, H_{34}); 1.84-1.73 (m, 10H, $\text{H}_{11,11',28,31}$); 1.71-1.64 (m, 2H, H_{31}); 1.51-1.26 (m, 58H, CH_2 aliph.); 0.88 (t, $J = 6.7\text{Hz}$, 9H, $\text{H}_{1,1'}$). **$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100MHz):** δ 166.84 (C_q); 166.74 (C_q); 166.07 (C_q); 165.49 (C_q); 159.65 (C_q); 159.53 (C_q); 157.33 (C_q); 153.15 (C_q); 144.81 (C_q); 143.05 (C_q); 131.54 (C_{40}); 130.63 ($\text{C}_{15'}$); 129.84 ($\text{C}_{15,16'}$); 128.87 (C_{16}); 128.37 (C_{39}); 124.88 (C_{21}); 122.87 (C_{24}); 115.36 (C_{25}); 114.83 (C_{14}); 114.39 ($\text{C}_{14'}$); 109.54 (C_{20}); 75.04 ($\text{C}_{17'}$); 71.43 (C_{17}); 68.66 (C_{27}); 68.51 (C_{12}); 68.41 ($\text{C}_{12'}$); 65.91 (C_{32}); 63.43 (C_{36}); 62.39 (C_{37}); 41.80 (C_{34}); 32.34 (CH_2); 30.09 (CH_2); 30.06 (CH_2); 30.04 (CH_2); 29.87 (CH_2); 29.84 (CH_2); 29.77 (CH_2); 29.73 (CH_2); 29.70 (CH_2); 29.55 (CH_2); 28.81 (CH_2); 26.45 (CH_2); 26.06 (CH_2); 25.98 (CH_2); 23.11 (CH_2); 14.30 ($\text{C}_{1,1'}$).

Synthesis of compound 51



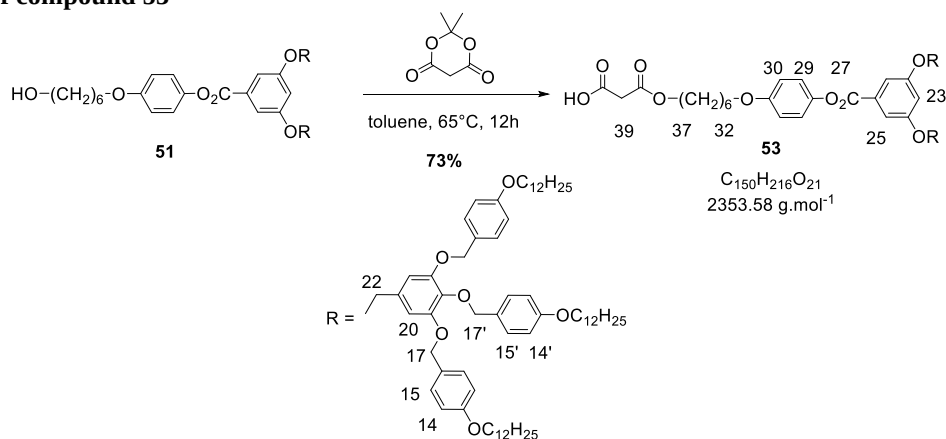
To a solution of C_{60} (0.28 g, $3.65 \cdot 10^{-1}$ mmol) in toluene (400 mL), were added (after complete dissolution of C_{60}) in the following sequence **50** (0.50 g, $3.65 \cdot 10^{-1}$ mmol), iodine (0.11 g, $4.38 \cdot 10^{-1}$ mmol) and DBU (0.11 g, $7.30 \cdot 10^{-1}$ mmol). The mixture was stirred at room temperature for 4 h filtered through a short plug of SiO_2 (elution first with CH_2Cl_2 to remove the unreacted C_{60} , and then with EtOAc) and concentrated to dryness. Purification of the solid residue by gel permeation chromatography (Biobeads SX-1, toluene), CC ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ 100:2) and precipitation (dissolution in CH_2Cl_2 and precipitation by pouring the solution into cold methanol) gave **51** (0.32 g, 42%). **$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400MHz):** δ 7.51 (s, 2H, H_{20}); 7.36 (d, $J = 8.5\text{Hz}$, 4H, H_{15}); 7.24 (d, $J = 8.5\text{Hz}$, 2H, $\text{H}_{15'}$); 7.09 (d, $J = 9\text{Hz}$, 2H, H_{24}); 6.92-6.89 (m, 6H, $\text{H}_{25,14}$); 6.75 (d, $J = 8.5\text{Hz}$, 2H, $\text{H}_{14'}$); 6.40 (dd, $^3J_{\text{trans}} = 17.3\text{Hz}$, $^2J_{\text{gem}} = 1.4\text{Hz}$, 1H, $\text{H}_{40\text{trans}}$); 6.13 (dd, $^3J_{\text{trans}} = 17.3\text{Hz}$, $^3J_{\text{cis}} = 10.4\text{Hz}$, 1H, H_{39}); 5.85 (dd, $^3J_{\text{cis}} = 10.4\text{Hz}$, $^2J_{\text{gem}} = 1.4\text{Hz}$, 1H, $\text{H}_{40\text{cis}}$); 5.07 (s, 4H, H_{17}); 5.01 (s, 2H, $\text{H}_{17'}$); 4.73-4.71 (m, 2H, H_{36}); 4.53-4.46 (m, 4H, $\text{H}_{32,36}$); 3.98-3.92 (m, 6H, $\text{H}_{27,12}$); 3.91 (t, $J = 6.7\text{Hz}$, 2H, $\text{H}_{12'}$); 1.87-1.83 (m, 2H, H_{31}); 1.84-1.73 (m, 10H, $\text{H}_{11,11',28}$); 1.71-1.64 (m, 2H, H_{31}); 1.51-1.26 (m, 58H, CH_2 aliph.); 0.88 (t, $J = 6.7\text{Hz}$, 9H, $\text{H}_{1,1'}$). **$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100MHz):** δ 166.00 (C_q); 165.43 (C_q); 163.81 (C_q); 163.68 (C_q); 159.63 (C_q); 159.50 (C_q); 157.25 (C_q); 153.13 (C_q); 145.76 (C_q); 145.63 (C_q); 145.54 (C_q); 145.51 (C_q); 145.48 (C_q); 145.24 (C_q); 145.04 (C_q); 145.01 (C_q); 144.98 (C_q); 144.81 (C_q); 144.24 (C_q); 143.45 (C_q); 143.37 (C_q); 143.34 (C_q); 143.04 (C_q); 142.56 (C_q); 142.27 (C_q); 142.22 (C_q); 141.33 (C_q); 139.43 (C_q); 139.34 (C_q); 131.87 (C_{40}); 130.61 ($\text{C}_{15'}$); 129.85 (C_{15}); 129.81 ($\text{C}_{16'}$); 128.84 (C_{16}); 128.20 (C_{39}); 124.88 (C_{21}); 122.91 (C_{24}); 115.38 (C_{25}); 114.82 (C_{14}); 114.38 ($\text{C}_{14'}$); 109.53 (C_{20}); 75.04 ($\text{C}_{17'}$); 71.98 ($\text{C}_{34'}$); 71.42 (C_{17}); 68.60 (C_{27}); 68.50 (C_{12}); 68.39 ($\text{C}_{12'}$); 67.88 (C_{32}); 65.16 (C_{36}); 62.31 (C_{37}); 65.18 (CH_2); 52.98 (C_{34}); 32.34 (CH_2); 30.10 (CH_2); 30.06 (CH_2); 30.04 (CH_2); 29.87 (CH_2); 29.85 (CH_2); 29.78 (CH_2); 29.73 (CH_2); 29.70 (CH_2); 29.59 (CH_2); 28.91 (CH_2); 26.46 (CH_2); 26.23 (CH_2); 26.07 (CH_2); 23.11 (CH_2); 14.32 ($\text{C}_{1,1'}$). **UV-vis (CH_2Cl_2):** λ_{max} (ϵ) = 426 (2503), 486 (1286), 688 nm ($238\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Synthesis of compound 52



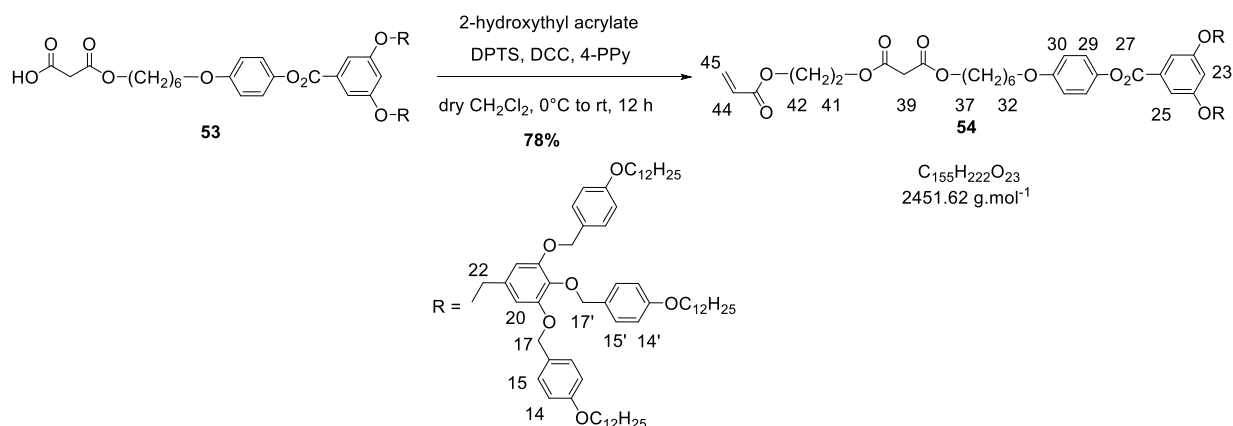
To a solution of **45** (3.37 g, 1.62 mmol) and **47** (0.41 g, 1.95 mmol) in dry CH_2Cl_2 (200 mL) cooled to 0°C , were added DPTS (0.43 g, 1.64 mmol), DCC (1.00 g, 4.87 mmol) and 4-PPy (spatula tip). The mixture was stirred under Ar at room temperature for 12 h, and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (CH_2Cl_2 : EtOAc 100:2) gave **52** (2.80 g, 76%). **$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz):** δ 7.44 (d, $J = 2.0\text{Hz}$, 2H, H_{25}); 7.31 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 8H, H_{15}); 7.29 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 4H, $\text{H}_{15'}$); 7.10 (d, $J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, H_{29}); 6.92 (d, $J = 9.1 \text{ Hz}$, 2H, H_{30}); 6.87-6.83 (m, 9H, $\text{H}_{14,23}$); 6.76-6.73 (m, 4H, $\text{H}_{14', 20}$); 5.02 (s, 8H, H_{17}); 4.99 (s, 4H, H_{22}); 4.93 (s, 4H, $\text{H}_{17'}$); 3.97-3.89 (m, 14H, $\text{H}_{12', 12, 32}$); 3.66 (t, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, H_{37}); 1.81-1.74 (m, 14H, $\text{H}_{11, 11', 33}$); 1.65-1.58 (m, 2H, H_{36}); 1.48-1.25 (m, 112H, CH_2 aliph.); 0.88 (t, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 18H, $\text{H}_{1, 1'}$).

Synthesis of compound 53



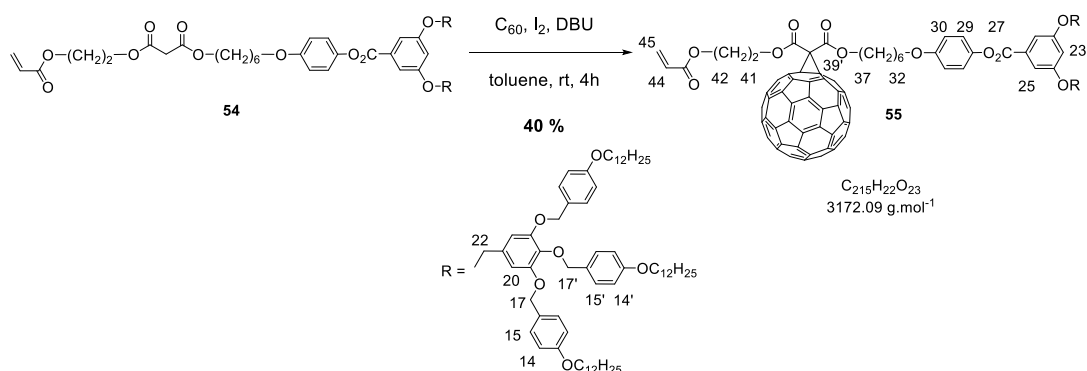
A solution of **51** (1.00 g, $4.41 \cdot 10^{-1}$ mmol) and Meldrum acid (0.63 g, 4.41 mmol) in toluene (100 mL) was stirred at 65°C for 12 h, and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by precipitation (dissolution in CH_2Cl_2 and precipitation by pouring the solution into cold methanol) gave **53** (0.76 g, 73%). **$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz):** δ 7.43 (d, $J = 2.0\text{Hz}$, 2H, H_{25}); 7.31 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 8H, H_{15}); 7.28 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 4H, $\text{H}_{15'}$); 7.10 (d, $J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H, H_{29}); 6.92 (d, $J = 9.1 \text{ Hz}$, 2H, H_{30}); 6.87-6.83 (m, 9H, $\text{H}_{14,23}$); 6.76-6.73 (m, 4H, $\text{H}_{14', 20}$); 5.02 (s, 8H, H_{17}); 4.98 (s, 4H, H_{22}); 4.93 (s, 4H, $\text{H}_{17'}$); 4.23 (t, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, H_{37}); 3.97-3.89 (m, 14H, $\text{H}_{12', 12, 32}$); 3.43 (s, 2H, H_{39}); 1.84-1.68 (m, 16H, $\text{H}_{11, 11', 33, 36}$); 1.54-1.25 (m, 112H, CH_2 aliph.); 0.88 (t, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 18H, $\text{H}_{1, 1'}$).

Synthesis of compound 54



To a solution of **53** (1.03 g, $4.41 \cdot 10^{-1}$ mmol) in CH_2Cl_2 (200 mL) cooled to 0°C , were added DPTS (0.12, $4.41 \cdot 10^{-1}$ mmol), DCC (0.27 g, 1.32 mmol), 4-ppy (spatula tip) and 2-hydroxyethyl acrylate ($7.64 \cdot 10^{-2}$ g, $6.16 \cdot 10^{-1}$ mmol). The mixture was stirred under Ar at room temperature for 12 h, and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (CH_2Cl_2) and precipitation (dissolution in CH_2Cl_2 and precipitation by pouring the solution into cold methanol) gave **54** (0.84 g, 78%). **$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz):** δ 7.44 (d, $J = 2.0\text{Hz}$, 2H, H_{25}); 7.33 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 8H, H_{15}); 7.24 (d, $J = 8.3\text{ Hz}$, 4H, $\text{H}_{15'}$); 7.12 (d, $J = 8.9\text{ Hz}$, 2H, H_{29}); 6.93 (d, $J = 9.1\text{ Hz}$, 2H, H_{30}); 6.87-6.83 (m, 9H, $\text{H}_{14,23}$); 6.76-6.73 (m, 4H, $\text{H}_{14', 20}$); 6.41 (dd, 1H $^3J_{\text{trans}} = 17.3\text{ Hz}$, $^2J_{\text{gem}} = 1.4\text{ Hz}$, 1H, $\text{H}_{45\text{trans}}$); 6.13 (dd, $^3J_{\text{trans}} = 17.3\text{ Hz}$, $^3J_{\text{cis}} = 10.4\text{ Hz}$, 1H, H_{44}); 5.86 (dd, $^3J_{\text{cis}} = 10.4\text{ Hz}$, $^2J_{\text{gem}} = 1.4\text{ Hz}$, 1H, $\text{H}_{45\text{cis}}$); 5.01 (s, 8H, H_{17}); 4.97 (s, 4H, H_{22}); 4.92 (s, 4H, $\text{H}_{17'}$); 4.40-4.35 (m, 4H, $\text{H}_{41,42}$); 4.16 (t, $J = 6.7\text{ Hz}$, 2H, H_{37}); 3.96-3.89 (m, 14H, $\text{H}_{12',12, 32}$); 3.41 (s, 2H, H_{39}); 1.84-1.65 (m, 16H, $\text{H}_{11,11', 33, 36}$); 1.54-1.25 (m, 112H, CH_2 aliph.); 0.87 (t, $J = 6.7\text{ Hz}$, 18H, $\text{H}_{1,1'}$). **$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100MHz):** δ 166.83 (C_q); 166.73 (C_q); 166.06 (C_q); 165.52 (C_q); 160.30 (C_q); 159.53 (C_q); 159.39 (C_q); 157.40 (C_q); 153.48 (C_q); 144.71 (C_q); 138.29 (C_q); 132.32 (C_q); 132.07 (C_q); 131.53 (C_q); 130.55 ($\text{C}_{15'}$); 130.29 (C_q); 129.74 (C_{15}); 129.22 (C_q); 128.36 (C_{44}); 122.81 (C_{29}); 155.38 (C_{30}); 144.76 (C_{14}); 114.35 ($\text{C}_{14'}$); 109.19 (C_{25}); 107.92 (C_{23}); 107.19 (C_{20}); 75.06 ($\text{C}_{17'}$); 71.31 (C_{17}); 70.91 (C_{22}); 68.66 (C_{32}); 68.49 (C_{12}); 68.39 ($\text{C}_{12'}$); 65.91 (C_{37}); 63.42 (C_{41}); 62.38 (C_{42}); 41.79 (C_{39}); 32.32 (CH_2); 30.02 (CH_2); 30.00 (CH_2); 29.85 (CH_2); 29.75 (CH_2); 29.71 (CH_2); 29.56 (CH_2); 28.81 (CH_2); 26.46 (CH_2); 26.07 (CH_2); 25.99 (CH_2); 23.10 (CH_2); 14.29 ($\text{C}_{1,1'}$).

Synthesis of compound 55



To a solution of C_{60} (0.15 g, $2.09 \cdot 10^{-1}$ mmol) in toluene (400 mL), were added (after complete dissolution of C_{60}) in the following sequence **54** (0.46 g, $1.90 \cdot 10^{-1}$ mmol), iodine ($5.87 \cdot 10^{-2}$ g, $2.28 \cdot 10^{-1}$ mmol) and DBU ($5.87 \cdot 10^{-2}$ g, $3.80 \cdot 10^{-1}$ mmol). The mixture was stirred at room temperature for 4 h, filtered through a short plug of SiO_2 (elution first with CH_2Cl_2 to remove the unreacted C_{60} , and then with EtOAc) and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by gel permeation chromatography (Biobeads SX-1, toluene), CC ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ 100:2) and precipitation (dissolution in CH_2Cl_2 and precipitation by pouring the solution into

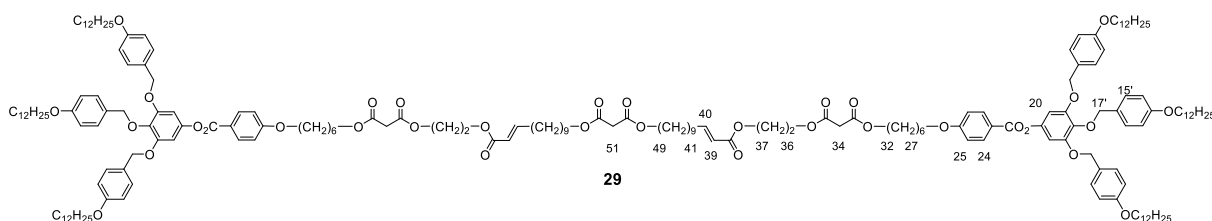
cold methanol) gave **55** (0.24 g, 40%). **¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):** δ 7.44 (d, J = 2.0 Hz, 2H, H₂₅); 7.33 (d, J = 8.4 Hz, 8H, H₁₅); 7.24 (d, J = 8.3 Hz, 4H, H_{15'}); 7.11 (d, J = 8.9 Hz, 2H, H₂₉); 6.93 (d, J = 9.1 Hz, 2H, H₃₀); 6.87-6.83 (m, 9H, H_{14,23}); 6.76-6.73 (m, 4H, H_{14'}, 20); 6.44 (dd, 1H $^3J_{trans}$ = 17.3 Hz, $^2J_{gem}$ = 1.2 Hz, 1H, H_{45trans}); 6.12 (dd, $^3J_{trans}$ = 17.3 Hz, $^3J_{cis}$ = 10.4 Hz, 1H, H₄₄); 5.86 (dd, $^3J_{cis}$ = 10.4 Hz, $^2J_{gem}$ = 1.2 Hz, 1H, H_{45cis}); 5.00 (s, 8H, H₁₇); 4.97 (s, 4H, H₂₂); 4.92 (s, 4H, H_{17'}); 4.74-4.72 (m, 2H, H₃₇); 4.55-4.49 (m, 4H, H_{41,42}); 3.97-3.89 (m, 16H, H_{12',12,32,36}); 1.84-1.68 (m, 14H, H_{11,11',33}); 1.54-1.25 (m, 112H, CH₂ aliph.); 0.87 (t, J = 6.7 Hz, 18H, H_{1,1'}). **¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100MHz):** δ 166.00 (C_q); 165.46 (C_q); 163.80 (C_q); 163.69 (C_q); 160.28 (C_q); 159.50 (C_q); 159.36 (C_q); 157.30 (C_q); 153.45 (C_q); 145.75 (C_q); 145.74 (C_q); 145.60 (C_q); 145.51 (C_q); 145.49 (C_q); 145.46 (C_q); 145.22 (C_q); 145.02 (C_q); 144.96 (C_q); 144.69 (C₃₁); 144.22 (C_q); 143.42 (C_q); 143.35 (C_q); 142.54 (C_q); 142.25 (C_q); 142.20 (C_q); 141.32 (C_q); 139.39 (C_q); 139.34 (C_q); 138.21 (C_q); 132.28 (C_q); 132.04 (C_q); 131.88 (C_q); 130.53 (C_{15'}); 130.25 (C_q); 129.73 (C₁₅); 129.18 (C_q); 128.17 (C₄₄); 122.83 (C₂₉); 115.40 (C₃₀); 114.73 (C₁₄); 114.31 (C_{14'}); 109.15 (C₂₅); 107.87 (C₂₃); 107.14 (C₂₀); 75.03 (C_{17'}); 71.95 (C_{39'}); 71.26 (C₁₇); 70.90 (C₂₂); 68.56 (C₃₂); 68.45 (C₁₂); 68.35 (C_{12'}); 67.86 (C₃₇); 65.14 (C₄₁); 62.29 (C₄₂); 54.80 (C₃₉); 32.31 (CH₂); 30.01 (CH₂); 29.99 (CH₂); 29.84 (CH₂); 29.74 (CH₂); 29.71 (CH₂); 29.70 (CH₂); 29.54 (CH₂); 28.89 (CH₂); 26.44 (CH₂); 26.21 (CH₂); 26.04 (CH₂); 23.09 (CH₂); 14.30 (C_{1,1'}). **UV-vis (CH₂Cl₂):** λ_{max} (ϵ) = 426 (2612), 486 (1420), 688 nm (211 l·mol⁻¹·cm⁻¹).

General procedure for the olefin cross-metathesis: synthesis of compounds 29-32

A mixture of type I olefin (1 eq.), type II olefin (2.4 eq.), second generation Grubbs catalyst (0.1 eq.) and CuI (0.03 eq.) in dry CH₂Cl₂ was stirred at 40 °C for 8 h under Ar and evaporated to dryness. Purification of the residue by column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/EtOAc, 100:0 to 0.5), gel permeation chromatography (Biobeads SX-1, toluene) and precipitation (dissolution in CH₂Cl₂ and precipitation by pouring the solution into cold MeOH) gave **29-32**.

• Compound 29:

From **50** (0.30 g, 2.19·10⁻¹ mmol), and **19** (0.37·10⁻¹ g, 9.31·10⁻² mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL); yield: 41% (1.18·10⁻¹ g, 3.81·10⁻² mmol).

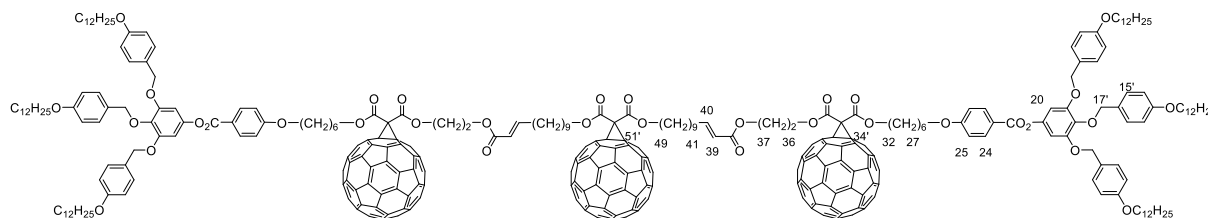


¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): δ 7.50 (s, 2H, H₂₀); 7.35 (d, J = 8.4 Hz, 4H, H₁₅); 7.27 (m, 2H, H_{15'}); 7.10 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H₂₄); 7.04 (dt, $^3J_{trans}$ = 14.2 Hz, 3J = 6.9 Hz, 1H, H₄₀); 6.93 (m, 6H, H_{25/14}); 6.77 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H_{14'}); 5.85 (d, $^3J_{trans}$ = 15.6 Hz, H₃₉); 5.07 (s, 4H, H₁₇); 5.04 (s, 2H, H_{17'}); 4.38 (m, 2H, H₃₆ or 37); 4.35 (m, 2H, H₃₆ or 37); 4.19 (t, J = 6.8 Hz, 2 H₃₂ or 49); 4.15 (t, J = 6.9 Hz, 2H, H₃₂ or 49); 3.98 (m, 8H, H_{12,12',27}); 3.42 (s, 2H, H₃₄); 3.36 (s, 1H, H₅₁); 2.23 (q, J = 7.35 Hz, 2H, H₄₁); 1.86-1.80 (m, 8H, H_{11/42}); 1.73-1.65 (m, 4H, H_{33/48}); 1.49-1.45 (m, 12H, CH₂ aliph.); 1.28-1.30 (m, 51H, CH₂ aliph.); 0.90 (t, J = 6.6 Hz, 9H, H_{1/1'}). **¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz):** δ 166.83 (C_q); 166.55 (C_q); 166.49 (C_q); 166.43 (C_q); 165.31 (C_q); 159.21 (C_q); 159.16 (C_q); 156.92 (C_q); 152.87 (C_q); 150.75 (C₄₀); 144.51 (C_q); 143.16 (C_q); 130.39 (C_{15'}); 129.53 (C_q); 129.45 (C₁₅); 128.63 (C_q); 124.51 (C_q); 122.57 (C₂₄); 120.64 (C₃₉); 115.21 (C₂₅); 114.63 (C₁₄); 114.27 (C_{14'}); 109.89 (C₂₀); 74.90 (C_{17'}); 71.33 (C₁₇); 68.29 (C₂₇); 68.21 (C₁₂); 68.14 (C_{12'}); 65.77 (C₃₂); 65.73 (C₄₉); 63.38 (C₃₇); 61.78 (C₃₆); 41.80 (C₅₁); 41.53 (C₃₄); 32.42 (CH₂); 32.07 (CH₂); 29.82 (CH₂); 29.79 (CH₂); 29.76 (CH₂); 29.74 (CH₂); 29.61 (CH₂); 29.58 (CH₂); 29.52 (CH₂); 29.50 (CH₂); 29.45 (CH₂); 29.32 (CH₂); 29.30 (CH₂); 28.60 (CH₂); 28.55 (CH₂); 28.10

aliph.); 0.90 (t, $J = 6.6$ Hz, 9H, $H_{1/1'}$). **$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz):** δ 166.83 (C_q); 166.36 (C_q); 165.30 (C_q); 163.69 (C_q); 163.60 (C_q); 159.21 (C_q); 159.16 (C_q); 156.88 (C_q); 152.88 (C_q); 150.00 (C_{40}); 145.51 (C_q); 145.46 (C_q); 145.43 (C_q); 145.40 (C_q); 145.35 (C_q); 145.32 (C_q); 145.27 (C_q); 145.25 (C_q); 145.04 (C_q); 144.84 (C_q); 144.79 (C_q); 144.73 (C_q); 144.53 (C_q); 144.09 (C_q); 144.07 (C_q); 144.03 (C_q); 143.98 (C_q); 143.71 (C_q); 143.25 (C_q); 143.16 (C_q); 143.07 (C_q); 142.34 (C_q); 142.32 (C_q); 142.07 (C_q); 142.00 (C_q); 141.12 (C_q); 141.07 (C_q); 139.35 ($\text{C}_{15'}$); 138.95 (C_q); 130.40 (C_q); 129.53 (C_q); 129.47 (C_{15}); 128.61 (C_q); 124.50 (C_q); 122.59 (C_{24}); 120.52 (C_{39}); 115.23 (C_{25}); 114.63 (C_{14}); 114.27 ($\text{C}_{14'}$); 109.86 (C_{20}); 74.90 ($\text{C}_{17'}$); 71.61 ($\text{C}_{34'}$); 71.33 (C_{17}); 68.22 (C_{27}); 68.14 (C_{12}); 67.59 ($\text{C}_{12'}$); 67.83 (C_{49}); 65.79 (C_{32}); 64.95 (C_{36}); 61.75 (C_{37}); 52.30 (C_{34}); 41.81 (C_{51}); 32.77 (CH_2); 32.53 (CH_2); 32.08 (CH_2); 29.83 (CH_2); 29.80 (CH_2); 29.78 (CH_2); 29.61 (CH_2); 29.60 (CH_2); 29.57 (CH_2); 29.53 (CH_2); 29.51 (CH_2); 29.46 (CH_2); 29.38 (CH_2); 28.68 (CH_2); 28.63 (CH_2); 28.10 (CH_2); 26.24 (CH_2); 25.98 (CH_2); 25.94 (CH_2); 25.90 (CH_2); 22.85 (CH_2); 14.29 ($\text{C}_{1/1'}$). **UV-vis (CH_2Cl_2):** λ_{max} (ϵ) = 426 (5540), 486 (3409), 688 nm ($383 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). **MS [MALDI(+)]:** 4551.94 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **Anal. Calcd for $\text{C}_{309}\text{H}_{272}\text{O}_{34}$ (4529.53 g/mol):** C 81.84, H 6.05 %; found: C 82.06, H 6.10%.

• Compound 32:

From **51** (0.15 g, $7.18\cdot 10^{-2}$ mmol), and **20** ($0.33\cdot 10^{-1}$ g, $2.99\cdot 10^{-2}$ mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL); yield: 38% ($5.98\cdot 10^{-2}$ g, $1.13\cdot 10^{-2}$ mmol).



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz): δ 7.50 (s, 2H, H_{20}); 7.35 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, H_{15}); 7.27 (m, 2H, $\text{H}_{15'}$); 7.09 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, H_{24}); 7.01 (dt, $^3J_{\text{trans}} = 16.1$ Hz, $^3J = 7.2$ Hz, 1H, H_{40}); 6.93 (m, 6H, $\text{H}_{25/14}$); 6.77 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, $\text{H}_{14'}$); 5.81 (d, $^3J_{\text{trans}} = 15.7$ Hz, H_{39}); 5.06 (s, 4H, H_{17}); 5.03 (s, 2H, $\text{H}_{17'}$); 4.75 (m, 2H, H_{36}); 4.54 (m, 6H, $\text{H}_{32/37/49}$); 3.98-3.90 (m, 8H, $\text{H}_{12,12',27}$); 2.17 (q, $J = 7.9$ Hz, 2H, H_{41}); 1.95-1.90 (m, 2H, H_{48}); 1.86-1.64 (m, 8H, $\text{H}_{11/11'/42/33}$); 1.69 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, H_{48}); 1.47-1.45 (m, 12H, CH_2 aliph.); 1.28-1.30 (m, 54H, CH_2 aliph.); 0.90 (t, $J = 6.6$ Hz, 9H, $\text{H}_{1/1'}$). **$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz):** δ 166.83 (C_q); 166.10 (C_q); 165.30 (C_q); 163.80 (C_q); 163.69 (C_q); 163.59 (C_q); 159.21 (C_q); 159.16 (C_q); 156.88 (C_q); 152.88 (C_q); 150.93 (C_{40}); 145.53 (C_q); 145.51 (C_q); 145.43 (C_q); 145.40 (C_q); 145.36 (C_q); 145.32 (C_q); 145.29 (C_q); 145.25 (C_q); 145.23 (C_q); 145.05 (C_q); 145.01 (C_q); 144.84 (C_q); 144.82 (C_q); 144.79 (C_q); 144.54 (C_q); 144.04 (C_q); 144.01 (C_q); 143.98 (C_q); 143.26 (C_q); 143.23 (C_q); 143.17 (C_q); 143.12 (C_q); 143.06 (C_q); 142.34 (C_q); 142.32 (C_q); 142.07 (C_q); 142.04 (C_q); 142.00 (C_q); 141.11 (C_q); 141.08 (C_q); 141.06 (C_q); 139.39 (C_q); 139.12 (C_q); 138.91 (C_q); 130.40 ($\text{C}_{15'}$); 129.53 (C_{15}); 129.49 (C_q); 128.61 (C_q); 124.50 (C_q); 122.63 (C_{24}); 120.55 (C_{39}); 115.23 (C_{25}); 114.64 (C_{14}); 114.27 ($\text{C}_{14'}$); 109.87 (C_{20}); 74.91 ($\text{C}_{17'}$); 71.84 ($\text{C}_{34'}$); 71.62 ($\text{C}_{51'}$); 71.33 (C_{17}); 68.22 (C_{27}); 68.14 (C_{12}); 67.59 ($\text{C}_{12'}$); 64.96 (C_{49}); 61.76 (C_{32}); 64.95 (C_{36}); 61.75 (C_{37}); 52.65 (C_{34}); 52.32 (C_{51}); 32.77 (CH_2); 32.53 (CH_2); 32.08 (CH_2); 29.83 (CH_2); 29.80 (CH_2); 29.78 (CH_2); 29.61 (CH_2); 29.60 (CH_2); 29.57 (CH_2); 29.53 (CH_2); 29.51 (CH_2); 29.46 (CH_2); 29.38 (CH_2); 28.69 (CH_2); 28.63 (CH_2); 28.09 (CH_2); 26.24 (CH_2); 26.17 (CH_2); 25.99 (CH_2); 25.91 (CH_2); 22.83 (CH_2); 14.29 ($\text{C}_{1/1'}$). **UV-vis (CH_2Cl_2):** λ_{max} (ϵ) = 426 (8756), 486 (4890), 688 nm ($535 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). **HPLC** ($\text{EtOAc}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 5 : 95): 99.95%. **MS [MALDI(+)]:** 5270.84 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

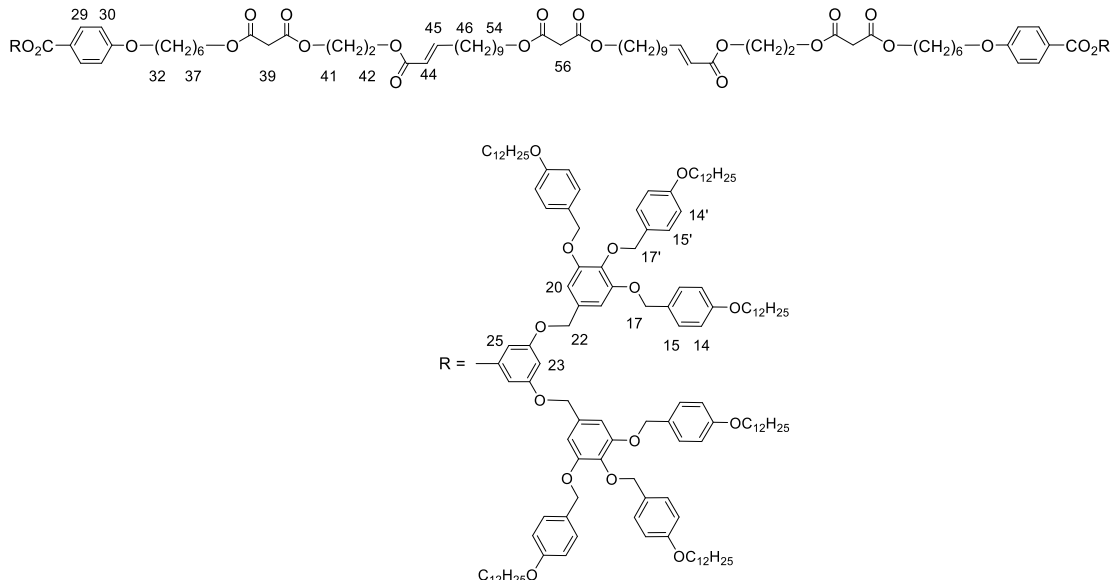
General procedure for the olefin cross-metathesis: synthesis of compounds 33-35

A mixture of type I olefin (1 eq.), type II olefin (2.4 eq.), second generation Hoveyda-Grubbs catalyst (0.1 eq.) and CuI (0.03 eq.) in dry CH_2Cl_2 was stirred at 40 °C for 8 h under Ar and evaporated to dryness. Purification of the residue by column chromatography (silica gel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$, 100:0 to 0.5), gel permeation chromatography

(Biobeads SX-1, toluene) and precipitation (dissolution in CH_2Cl_2 and precipitation by pouring the solution into cold MeOH) gave pure **33-35**.

• Compound **33**:

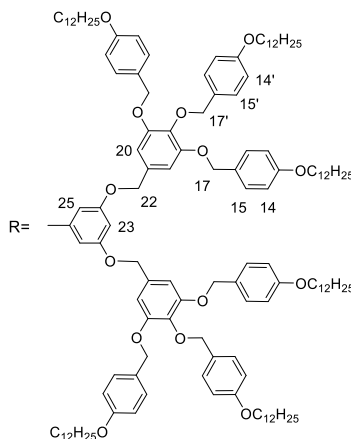
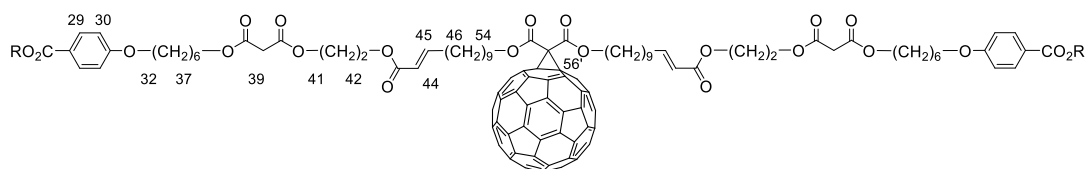
From **54** (0.15 g, $6.06 \cdot 10^{-2}$ mmol), and **19** ($0.10 \cdot 10^{-1}$ g, $2.42 \cdot 10^{-2}$ mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL); yield: 27% ($3.45 \cdot 10^{-2}$ g, $6.55 \cdot 10^{-3}$ mmol).



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz): δ 7.44 (d, $J = 2.2$ Hz, 2H, H_{25}); 7.31 (d, $J = 8.6$ Hz, 8H, H_{15}); 7.28 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, $\text{H}_{15'}$); 7.11 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, H_{29}); 7.00 (dt, $^3J_{\text{trans}} = 15.5$ Hz, $^3J = 6.9$ Hz, 1H, H_{45}); 6.91 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H, H_{30}); 6.87 (m, 9H, $\text{H}_{14,23}$); 6.75 (m, 8H, $\text{H}_{14',20}$); 5.83 (d, $J = 15.7$ Hz, 1H, H_{44}); 5.02 (s, 8H, H_{17}); 4.98 (s, 4H, H_{22}); 4.93 (s, 4H, $\text{H}_{17'}$); 4.38 (dd, $^3J = 5.9$ Hz, $^3J = 2.3$ Hz, 2H, H_{41} or H_{42}); 4.34 (dd, $^3J = 5.9$ Hz, $^3J = 2.3$ Hz, 2H, H_{41} or H_{42}); 4.17 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, H_{54}); 4.13 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, H_{37}); 3.96-3.90 (m, 14H, $\text{H}_{12,12',32}$); 3.42 (s, 2H, H_{39}); 3.36 (s, 1H, H_{56}); 2.20 (q, $^3J = 8.1$ Hz, $^3J = 7.9$ Hz, 2H, H_{46}); 1.79-1.74 (m, 14H, $\text{H}_{11, 11', 33}$); 1.70-1.62 (m, 4H, $\text{H}_{36, 53}$); 1.45-1.43 (m, 12H, CH_2 aliph.); 1.26-1.23 (m, 112H, CH_2 aliph.); 0.90 (t, $J = 6.7$ Hz, 18H, $\text{H}_{1,1'}$). **$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz):** δ 166.84 (C_q); 166.56 (C_q); 166.51 (C_q); 166.45 (C_q); 165.32 (C_q); 159.97 (C_q); 159.10 (C_q); 159.03 (C_q); 157.00 (C_q); 153.32 (C_q); 150.77 (C_{45}); 148.07 (C_q); 144.42 (C_q); 138.59 (C_q); 131.79 (C_q); 131.68 (C_q); 130.37 (C_{15}); 130.02 (C_q); 129.32 ($\text{C}_{15'}$); 129.03 (C_q); 122.51 (C_{29}); 120.63 (C_{44}); 115.23 (C_{30}); 114.57 (C_{14}); 114.25 ($\text{C}_{14'}$); 109.09 (C_{25}); 107.82 (C_{23}); 107.60 (C_{20}); 74.98 ($\text{C}_{17'}$); 71.34 (C_{17}); 70.70 (C_{22}); 68.38 (C_{32}); 68.20 (C_{12}); 68.13 ($\text{C}_{12'}$); 65.78 (C_{37}); 65.74 (C_{41}); 57.61 (C_{42}); 41.79 (C_{53}); 41.52 (C_{39}); 32.43 (CH_2); 32.07 (CH_2); 29.83 (CH_2); 29.78 (CH_2); 29.76 (CH_2); 29.60 (CH_2); 29.51 (CH_2); 29.47 (CH_2); 29.33 (CH_2); 29.30 (CH_2); 28.61 (CH_2); 28.56 (CH_2); 28.11 (CH_2); 26.24 (CH_2); 25.92 (CH_2); 25.88 (CH_2); 25.77 (CH_2); 22.85 (CH_2); 14.28 ($\text{C}_{1, 1'}$). **MS [MALDI(+)]:** 5281.50 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$. **Anal. Calcd for $\text{C}_{331}\text{H}_{480}\text{O}_{50}$ (5259.40 g/mol):** C 75.59, H 9.20 %; found: C 75.48, H 9.04%.

• Compound **34**:

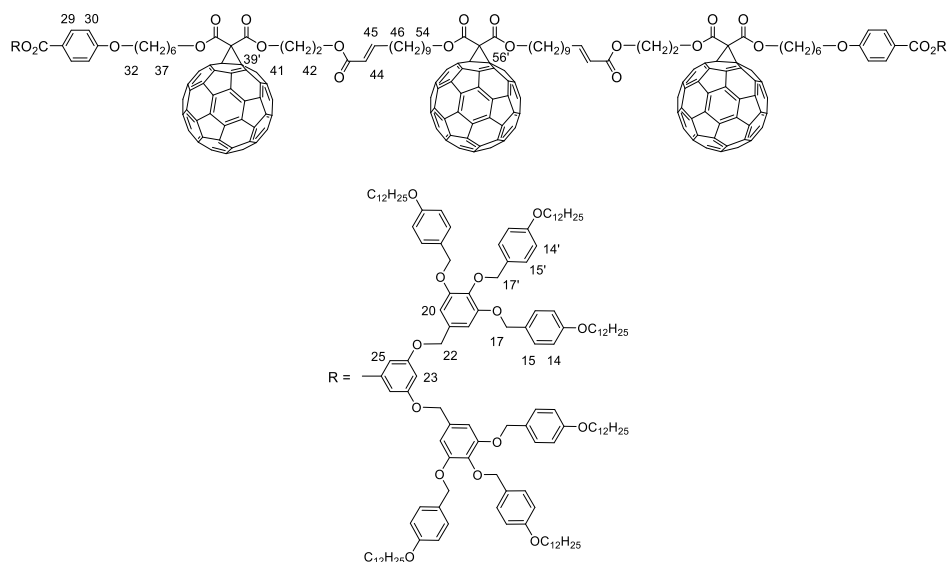
From **54** (0.15 g, $6.06 \cdot 10^{-2}$ mmol), and **20** ($0.28 \cdot 10^{-1}$ g, $2.53 \cdot 10^{-2}$ mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL); yield: 20% ($2.65 \cdot 10^{-2}$ g, $4.43 \cdot 10^{-3}$ mmol).



¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400MHz): δ 7.44 (d, J = 2.2 Hz, 2H, H₂₅); 7.34 (d, J = 8.6 Hz, 8H, H₁₅); 7.25 (d, J = 8.5 Hz, 4H, H_{15'}); 7.13 (d, J = 9.0 Hz, 2H, H₂₉); 7.02 (dt, $^3J_{trans}$ = 15.5 Hz, 3J = 6.9 Hz, 1H, H₄₅); 6.94 (d, J = 9.1 Hz, 2H, H₃₀); 6.89 (m, 9H, H_{14,23}); 6.78 (m, 8H, H_{14',20}); 5.84 (d, J = 15.7 Hz, 1H, H₄₄); 5.02 (s, 4H, H₂₂); 4.98 (s, 8H, H₁₇); 4.93 (s, 4H, H_{17'}); 4.48 (t, J = 6.5 Hz, 2H, H₅₄); 4.35 (dd, 3J = 5.9 Hz, 3J = 2.3 Hz, 2H, H₄₁ or 42); 4.31 (dd, 3J = 5.9 Hz, 3J = 2.3 Hz, 2H, H₄₁ or 42); 4.16 (t, J = 6.7 Hz, 2H, H₃₇); 3.98-3.90 (m, 14H, H_{12,12',32}); 3.39 (s, 2H, H₃₉); 2.22 (q, 3J = 8.1 Hz, 3J = 7.9 Hz, 2H, H₄₆); 1.79-1.74 (m, 14H, H_{11, 11', 33}); 1.71-1.66 (m, 2H, H₃₆); 1.45-1.43 (m, 14H, CH₂ aliph.); 1.26-1.23 (m, 112H, CH₂ aliph.); 0.90 (t, J = 6.7 Hz, 18H, H_{1,1'}). **¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz):** δ 166.56 (C_q); 166.50 (C_q); 166.43 (C_q); 166.32 (C_q); 163.82 (C_q); 161.41 (C_q); 159.97 (C_q); 159.93 (C_q); 159.10 (C_q); 159.03 (C_q); 157.00 (C_q); 153.33 (C_q); 150.72 (C₄₅); 145.52 (C_q); 145.39 (C_q); 145.30 (C_q); 145.00 (C_q); 144.81 (C_q); 144.76 (C_q); 144.73 (C_q); 144.42 (C_q); 143.99 (C_q); 143.22 (C_q); 143.15 (C_q); 143.11 (C_q); 142.32 (C_q); 142.03 (C_q); 141.08 (C_q); 139.14 (C_q); 139.10 (C_q); 138.60 (C_q); 131.79 (C_q); 131.68 (C_q); 130.37 (C₁₅); 130.02 (C_q); 129.32 (C_{15'}); 129.03 (C_q); 122.51 (C₂₉); 120.66 (C₄₄); 115.23 (C₃₀); 114.57 (C₁₄); 114.25 (C_{14'}); 109.09 (C₂₅); 107.84 (C₂₃); 107.62 (C₂₀); 74.98 (C_{17'}); 71.83 (C_{56'}); 71.34 (C₁₇); 70.72 (C₂₂); 68.30 (C₃₂); 68.20 (C₁₂); 68.14 (C_{12'}); 67.58 (C₃₇); 65.75 (C₄₁); 63.39 (C₄₂); 61.79 (CH₂); 42.53 (C₅₄); 41.53 (C₃₉); 32.33 (CH₂); 31.95 (CH₂); 29.84 (CH₂); 29.80 (CH₂); 29.77 (CH₂); 29.65 (CH₂); 29.51 (CH₂); 29.47 (CH₂); 29.36 (CH₂); 29.36 (CH₂); 28.75 (CH₂); 28.56 (CH₂); 28.13 (CH₂); 26.24 (CH₂); 26.14 (CH₂); 25.89 (CH₂); 25.78 (CH₂); 22.85 (CH₂); 14.28 (C_{1, 1'}). **UV-vis (CH₂Cl₂):** λ_{max} (ϵ) = 426 (2609), 486 (1490), 688 nm (310 l·mol⁻¹·cm⁻¹). **MS [MALDI(+)]:** 6000.55 [M+Na]⁺. **Anal. Calcd for C₃₉₁H₄₇₈O₅₀ (5978.05 g/mol):** C 78.56, H 8.06 %; found: C 78.76, H 7.94%.

• Compound 35:

From **55** (0.15 g, 4.85·10⁻² mmol), and **20** (0.21·10⁻¹ g, 1.94·10⁻² mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL); yield: 25% (3.59·10⁻² g, 4.84·10⁻³ mmol).



$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400MHz): δ 7.48 (d, J = 1.9 Hz, 2H, H_{25}); 7.35 (d, J = 8.5 Hz, 8H, H_{15}); 7.33 (d, J = 8.6 Hz, 4H, $\text{H}_{15'}$); 7.15 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H_{29}); 7.02 (dt, $^3J_{\text{trans}} = 15.8$ Hz, $^3J = 6.6$ Hz, 1H, H_{45}); 6.97 (d, J = 8.9 Hz, 2H, H_{30}); 6.95-6.90 (m, 9H, $\text{H}_{14,23}$); 6.81-6.79 (m, 8H, $\text{H}_{14',20}$); 5.82 (d, J = 15.7 Hz, 1H, H_{44}); 5.06 (s, 8H, H_{17}); 5.03 (s, 4H, H_{22}); 4.98 (s, 4H, $\text{H}_{17'}$); 4.79-4.77 (m, 6H, $\text{H}_{54,42,37}$); 4.03-3.95 (m, 14H, $\text{H}_{12,12',32}$); 2.22 (q, $^3J = 7.5$ Hz, 2H, H_{46}); 1.95-1.92 (m, 2H, H_{36}); 1.85-1.80 (m, 14H, $\text{H}_{11,11',33}$); 1.49-1.46 (m, 14H, CH_2 aliph.); 1.26-1.31 (m, 112H, CH_2 aliph.); 0.94 (t, J = 6.6 Hz, 18H, $\text{H}_{1,1'}$). **$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz):** δ 166.18 (C_q); 165.16 (C_q); 163.66 (C_q); 163.45 (C_q); 159.87 (C_q); 158.98 (C_q); 158.94 (C_q); 156.83 (C_q); 153.21 (C_q); 150.79 (C_{45}); 145.41 (C_q); 145.37 (C_q); 145.30 (C_q); 145.27 (C_q); 145.23 (C_q); 145.18 (C_q); 145.15 (C_q); 145.12 (C_q); 144.91 (C_q); 144.88 (C_q); 144.70 (C_q); 144.68 (C_q); 144.66 (C_q); 144.60 (C_q); 144.34 (C_q); 143.90 (C_q); 143.87 (C_q); 143.85 (C_q); 143.13 (C_q); 143.09 (C_q); 143.05 (C_q); 143.04 (C_q); 142.98 (C_q); 142.93 (C_q); 142.21 (C_q); 141.94 (C_q); 141.91 (C_q); 141.87 (C_q); 140.98 (C_q); 140.94 (C_q); 139.25 (C_q); 138.99 (C_q); 138.90 (C_q); 138.51 (C_q); 131.65 (C_q); 131.57 (C_q); 130.24 (C_{15}); 129.91 (C_q); 129.20 ($\text{C}_{15'}$); 128.91 (C_q); 122.43 (C_{29}); 120.43 (C_{44}); 115.15 (C_{30}); 114.45 (C_{14}); 114.13 ($\text{C}_{14'}$); 109.99 (C_{25}); 108.99 (C_{23}); 107.54 (C_{20}); 74.87 ($\text{C}_{17'}$); 71.72 ($\text{C}_{56'}$); 71.50 ($\text{C}_{39'}$); 71.23 (C_{17}); 70.62 (C_{22}); 68.13 (C_{32}); 68.09 (C_{12}); 68.02 ($\text{C}_{12'}$); 67.46 (C_{37}); 64.83 (C_{41}); 61.62 (C_{42}); 52.54 (C_{56}); 52.20 (C_{39}); 32.40 (CH_2); 31.95 (CH_2); 29.71 (CH_2); 29.66 (CH_2); 29.53 (CH_2); 29.49 (CH_2); 29.39 (CH_2); 29.35 (CH_2); 29.31 (CH_2); 29.26 (CH_2); 28.66 (CH_2); 28.57 (CH_2); 28.53 (CH_2); 27.97 (CH_2); 26.14 (CH_2); 25.89 (CH_2); 25.78 (CH_2); 22.85 (CH_2); 14.16 ($\text{C}_{1, 1'}$). **UV-vis (CH_2Cl_2):** λ_{max} (ϵ) = 426 (11556), 486 (7153), 688 nm (810 l·mol $^{-1}$ ·cm $^{-1}$). **MS [MALDI(+)]:** 7437.50 [M+Na] $^{+}$. **Anal. Calcd for $\text{C}_{511}\text{H}_{474}\text{O}_{50}$ (7415.34 g/mol):** C 82.77, H 6.44 %; found: C 82.65, H 6.37%.

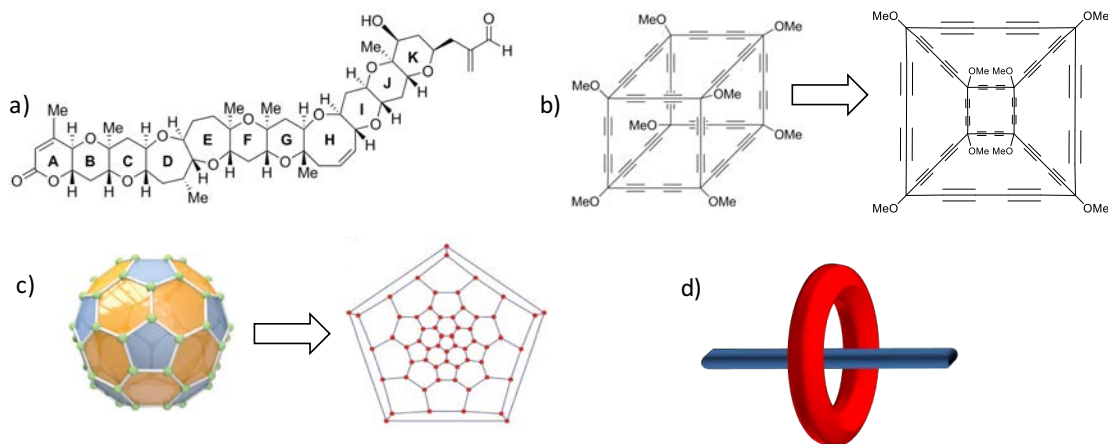
IV. Projet n°2 : rotaxanes liquides-cristallins

IV.1. La topologie moléculaire

IV.1.1. Définitions

La topologie moléculaire a connu un intérêt majeur au cours de ces vingt dernières années notamment avec l'apparition de machines moléculaires (par exemples, des moteurs, des navettes, des pistons moléculaires)¹²⁹. Parmi ces systèmes, il existe deux grandes familles classées en fonction de la topologie des molécules. On parle de topologie triviale lorsque l'on peut, par différentes déformations, dessiner la molécule en deux dimensions sans intersections. La plupart des molécules naturelles possèdent une topologie triviale comme par exemple la brevétoxine B synthétisée par Nicolaou¹³⁰. Les cubanes¹³¹, le [60]fullerène¹³² et le rotaxane¹²⁹ sont également des molécules à topologie triviale car par élongation de leurs liaisons et par déformation de leurs angles, elles peuvent-être représentés en deux dimensions sans intersections de liaisons (fig.63). A contrario, il existe des molécules possédant une topologie non-triviale, lorsqu'il est impossible de représenter une molécule en deux dimensions sans au moins deux intersections. Les caténanes et les noeuds appartiennent à cette dernière famille (fig.63)¹²⁹.

1) Molécules à topologie triviale



2) Molécules à topologie non-triviale



Figure 63. 1) Molécules à topologie triviale : a) la brevétoxine B¹³⁰, b) analogue du cubane et sa représentation en deux dimensions¹³¹, c) le [60]fullerène et sa représentation en deux dimensions (diagramme de Schlegel)¹³², d) rotaxane.. 2) Molécules à topologie non-triviale: e) anneaux entrelacés: caténane, f) nœud de trèfle.

IV.1.2. Les caténanes

¹²⁹ Sauvage, J.-P.; Dietrich-Buchecker, C. in *Molecular catenanes, rotaxanes and knots: a journey through the world of molecular topology*. Eds. Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.

¹³⁰ a) Nicolaou, K. C.; Hwang, C.-K.; Duggan, M. E.; Nugiel, D. A.; Abe, Y.; Bal Reddy, K.; DeFrees, S. A.; Reddy, D. R.; Awartani, R. A.; Conley, S. R.; Rutjes, F. P. J. T.; Theodorakis, E. A. Total synthesis of Brevetoxin B. 1. First generation strategies and new approaches to oxepane systems. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10227-10238. b) Nicolaou, K. C.; Theodorakis, E. A.; Rutjes, F. P. J. T.; Sato, M.; Tiebes, J.; Xia, X.-Y.; Hwang, C.-K.; Duggan, M. E.; Yang, Z.; Couladouros, E. A.; Sato, F.; Shin, J.; He, H.-M.; Bleckman, T. Total synthesis of Brevetoxin B. 2. Second generation strategies and construction of the dioxepane Region [DEFG]. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10239-10251. c) Nicolaou, K. C.; Rutjes, F. P. J. T.; Theodorakis, E. A.; Tiebes, J.; Sato, M.; Untersteller, E. Total synthesis of Brevetoxin B. 3. Final strategy and completion. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10252-10263.

¹³¹ Easton, P. E.; Cole, T. W. The cubane system. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 962-964.

¹³² Schwerdtfeger, P.; Wirz, L. N.; Avery, J. The topology of fullerenes. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2015**, *5*, 96-145.

La naissance de la topologie moléculaire débute par la synthèse de systèmes moléculaires à anneaux entrelacés appelés les [2]caténanes¹³³. C'est lors d'un séminaire à Zurich en 1912 que le chimiste allemand Wilstätter évoque pour la première fois les composés à anneaux entrelacés. En 1960, Wasserman et al. ont synthétisé le premier [2]caténane par condensation d'acyloïne et d'un diester en présence d'un macrocycle deutéré¹³⁴ (fig.64). Cependant, le rendement est très faible (0.0001%, évalué par spectroscopie infra-rouge) et aucune preuve définitive de la structure n'a été présentée. Peu après, Lüttringhaus et Schill proposent une stratégie de synthèse multi-étapes basée sur la caténation de deux macrocycles reliés l'un à l'autre par liaison covalente conduisant à de petites quantités de caténanes¹³⁵. Une avancée majeure dans la synthèse de ce système est réalisée par Sauvage et son groupe avec l'utilisation de fragments organiques chélatants qui se préorganisent autour du cuivre(I) puis se cyclisent¹³⁶. Cette préorganisation est appelée « effet matrice » où « effet template » qui a permis l'obtention d'un [2]caténane avec un rendement de 42% et un nombre total d'étapes égale à six à partir de la phénantroline (fig.64).

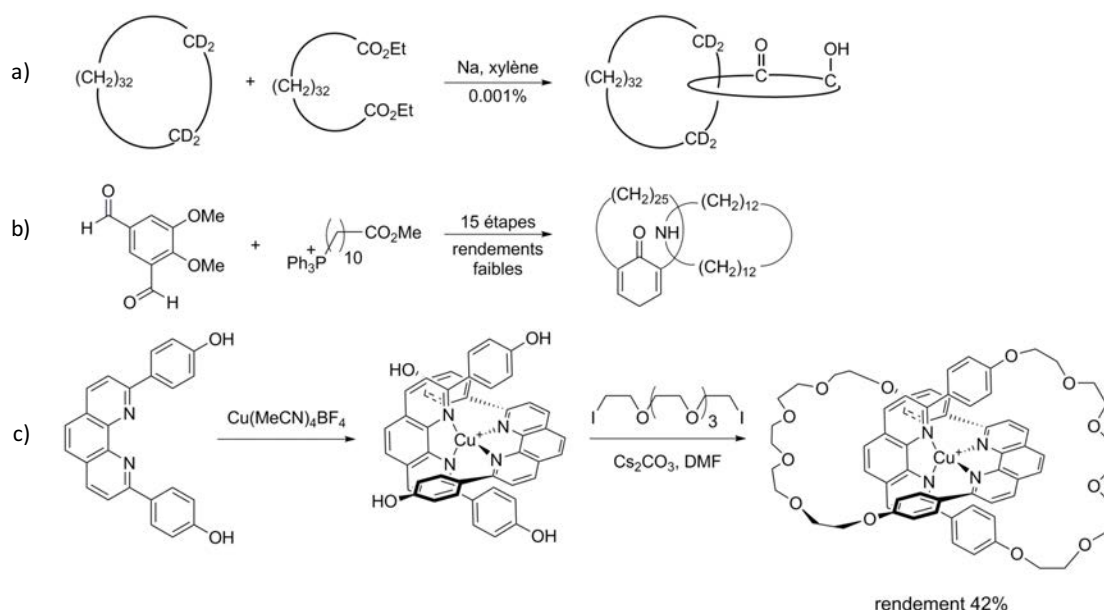


Figure 64. Synthèse de caténanes : a) stratégie de synthèse développée par Wasserman¹³⁴; b) stratégie de synthèse multi-étapes proposé par Schill¹³⁵; c) synthèse développée par Sauvage basée sur l'effet template¹³⁶.

D'autres caténanes ont été ensuite synthétisés en se basant sur la méthode de préorganisation des fragments organiques avant la cyclisation. Les travaux de Stoddart peuvent être cités dans lesquels les fragments organiques sont préorganisés par l'intermédiaire d'interactions π -accepteur/ π -donneur et de liaisons hydrogènes¹³⁷. Les groupes de Vögtle¹³⁸ et Hunter¹³⁹ ont également utilisé cette stratégie de synthèse en préorganisant des fragments organiques uniquement par liaisons hydrogènes.

IV.1.3. Les rotaxanes

¹³³ Gil-Ramírez, G.; Leigh, D. A.; Stephens, A. J. Catenanes: fifty years of molecular links. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 6110-6150.

¹³⁴ a) Wasserman, E. The preparation of interlocking rings: a catenane. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4433-4434. b) Wasserman, E. Chemical topology. *Sci. Am.* **1962**, 207, 94-102.

¹³⁵ Schill, G.; Lüttringhaus, A. The preparation of catena compounds by directed synthesis. *Angew. Chem. Internat. Edit.* **1964**, 3, 546-547.

¹³⁶ Dietrich-Buchecker, C. O.; Sauvage, J.-P.; Kintzinger, J.-P. New family of molecules: the metallo-catenanes. *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5095-5098.

¹³⁷ Ashton, P. R.; Goodnow, T. T.; Kaifer, A. E.; Reddington, M. V.; Slawin, A. M. Z.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; Vincent, C.; Williams, D. J. A [2]catenane made to order. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 1396-1399.

¹³⁸ Vögtle, F.; Meier, S.; Hoss, R. One-step synthesis of a fourfold functionalized catenane. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 1619-1622.

¹³⁹ Hunter, C. Synthesis and structure elucidation of a new [2]-catenane. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5303-5311.

Une autre classe de molécules qui a été très étudiée est le rotaxane¹⁴⁰ et qui nous intéresse en particulier dans ce travail de thèse. Cette molécule est composée d'un ou plusieurs macrocycles dans lesquels sont enfilés un ou plusieurs fragments linéaires appelés « axes » (fig.65a). Le macrocycle n'est pas lié de manière covalente à l'axe mais peut interagir avec celui-ci par des interactions liaisons hydrogènes¹⁴¹, électrostatiques¹⁴², coordination métal-ion¹⁴³ ou encore des interactions π - π ¹⁴⁴. Pour éviter au macrocycle le « désenfilage » de l'axe, des « bouchons » ou « stoppeurs » volumineux sont placés à chaque extrémité. Il existe également des pseudo-rotaxanes^{139a} (fig.65c) qui sont constitués uniquement de l'axe et du macrocycle et des semi-rotaxanes^{139a} constitués d'un seul stoppeur (fig.65b). Le rotaxane possède une nomenclature particulière: s'il est constitué de deux fragments indépendants il sera nommée [2]rotaxane et s'il possède trois fragments indépendants il sera appelé [3]rotaxane et ainsi de suite.

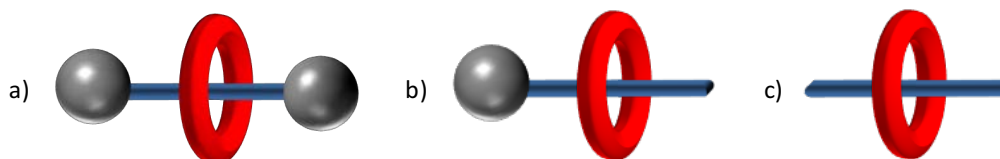


Figure 65. Représentation de a) [2]rotaxane, b) semi-rotaxane et c) pseudo-rotaxane.

Le premier rotaxane a été synthétisé par Harrison et al. en 1967¹⁴⁵. Ils ont procédé de la manière suivante: ils ont greffé un macrocycle constitué de 30 atomes de carbones à une résine et ils ont fait passer une solution de pyridine/diméthylformamide contenant du décane-1,10-diol (l'axe) et du chlorure de triphénylméthyle (le stoppeur) sur la résine environ 70 fois (fig.66).

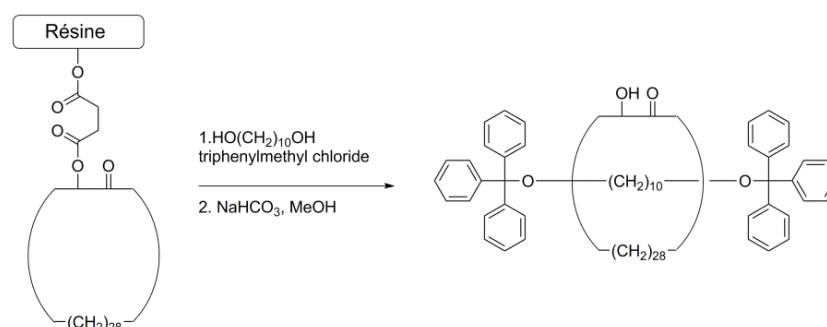


Figure 66. Premier rotaxane synthétisé de manière statistique¹⁴⁵.

Au fur et à mesure que la solution passe sur la résine, statistiquement, certains des axes réagissent avec les stoppeurs tout en passant par les macrocycles fixes, créant un rotaxane. La production de rotaxane reste faible avec un rendement de 6%. Bien qu'exceptionnellement intelligentes et révolutionnaires à cette période, les méthodes de synthèses statistiques ont été presque entièrement surpassées et remplacées par des méthodes de synthèses dirigées. Depuis l'obtention de ce premier rotaxane, plusieurs méthodes efficaces de synthèses ont été développées et seront abordées ultérieurement.

¹⁴⁰ a) Xue, M.; Yang, Y.; Chi, X.; Yan, X.; Huang, F. Development of pseudorotaxanes and rotaxanes: from synthesis to stimuli-responsive motions to applications. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7398-7501. b) Aricó F.; Badjic J. D.; Cantrill, S. J.; Flood, A. H.; Leung K. C.-F.; Liu, Y.; Stoddart, J. F. Templated Synthesis of Interlocked Molecules, *Topics in Current Chemistry*, vol. 249, 203–259, **2005**.

¹⁴¹ Schalley, C. A.; Weilandt, T.; Brüggemann, J.; Vögtle, F. Hydrogen-Bond-Mediated Template Synthesis of Rotaxanes, Catenanes, and Knotanes. *Top. Curr. Chem.*, vol. 248, 141-200, **2004**.

¹⁴² Ghosh, P.; Federwisch, G.; Kocej, M.; Schalley, C. A.; Haase, D.; Saak, W.; Lützen, A.; Gschwing, R. Controlling the rate of shuttling motions in [2]rotaxanes by electrostatic interactions: a cation as solvent-tunable brake. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 2691-2700.

¹⁴³ Chambron, J.-C.; Heitz, V.; Sauvage, J.-P. Transition Metal Templated Formation of [2]- and [3]-Rotaxanes with Porphyrins as Stoppers. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12378-12384.

¹⁴⁴ Ballardini, R.; Balzani, V.; Dehaen, W.; Dell'Erba, A. E.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; Venturi, M. Anthracene-containing [2]rotaxanes: synthesis, spectroscopic, and electrochemical properties. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 591-602.

¹⁴⁵ Harrison, I. T.; Harrison, S. The synthesis of a stable complex of a macrocycle and a threaded chain. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5723-5724.

IV.2. Les machines moléculaires

Au départ, les synthèses de caténanes et rotaxanes ne représentaient qu'un défi purement chimique. À partir des années 1990, les molécules à topologie non-triviale ont initié en partie l'essor des « machines moléculaires »¹⁴⁶. Celles-ci sont des systèmes dans lesquels un mouvement contrôlé de grande amplitude à l'échelle moléculaire peut être induit sous l'action d'un signal externe, de nature électrochimique, photonique ou chimique.

IV.2.1. Les « navettes moléculaires »

En 1994, Stoddart synthétisa la première machine moléculaire basée sur un [2]rotaxane¹⁴⁷ et fondée sur des interactions « donneur-accepteur » (fig. 67).

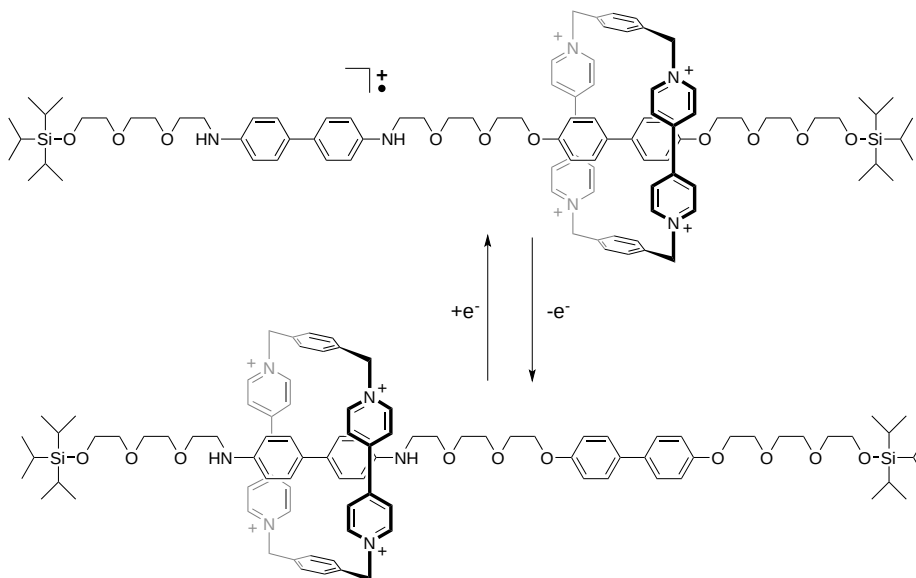


Figure 67. Première machine moléculaire synthétisée par le groupe de Stoddart¹⁴⁷.

Le système proposé par Stoddart est constitué d'un macrocycle contenant des fonctions pyridinium (π -acceptrices) et d'un axe composé de fonctions diamino-biphényles et diéthoxybiphényles (π -donneuses). Le macrocycle forme des interactions plus fortes avec la partie diaminobiphényle qu'avec la fonction diéthoxybiphényle. Lorsque le système est oxydé, la fonction diaminobiphényle est chargée positivement conduisant à une répulsion du macrocycle qui va interagir avec la fonction diéthoxybiphényle. En se déplaçant le long de l'axe, le macrocycle accomplit un mouvement de translation. Ce mouvement latéral se poursuit lorsque le système est réduit, le macrocycle interagit de nouveau avec la fonction diaminobiphényle. Ce mouvement de translation le long de l'axe, dû à un stimulus externe, est considéré comme la première « navette moléculaire ». En 1997, le groupe de Sauvage propose la préparation d'une navette moléculaire dans laquelle le macrocycle coulisse le long de l'axe sous l'impulsion d'un signal électrique¹⁴⁸. Le système est basé sur le principe de coordination d'un métal Cu(I)/Cu(II) et d'un ligand. Le [2]rotaxane est constitué d'un axe composé d'une fonction phénantroline et *tert*-pyridine. Le macrocycle, quant à lui, est composé d'une phénantroline (fig.68). Le Cu(I) se coordonne avec la phénantroline du macrocycle faisant 4 liaisons de coordination. Lorsque le Cu(I) est oxydé en Cu(II), le macrocycle se déplace le long de l'axe pour former 5 liaisons de coordination avec la fonction *tert*-pyridine. Ce processus est réversible.

¹⁴⁶ a) Erbas-Cakmak, S.; Leigh, D. A.; McTernan, C. T.; Nussbaumer, A. L. Artificial molecular machines. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 10081-10206. b) Kay, E. R.; Leigh, D. Rise of the molecular machines. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2-11.

¹⁴⁷ Bissell, R. A.; Córdova, E.; Kaifer, A. E.; Stoddart, J. F. A chemically and electrochemically switchable molecular shuttle. *Science* **1994**, *368*, 133-137.

¹⁴⁸ Collin, J.-P.; Gaviña, P.; Sauvage, J.-P. Electrochemically induced molecular motions in copper-complexed threaded systems: from the unstoppered compound to the semi-rotaxane and the fully blocked rotaxane. *New. J. Chem.* **1997**, *21*, 525-528.

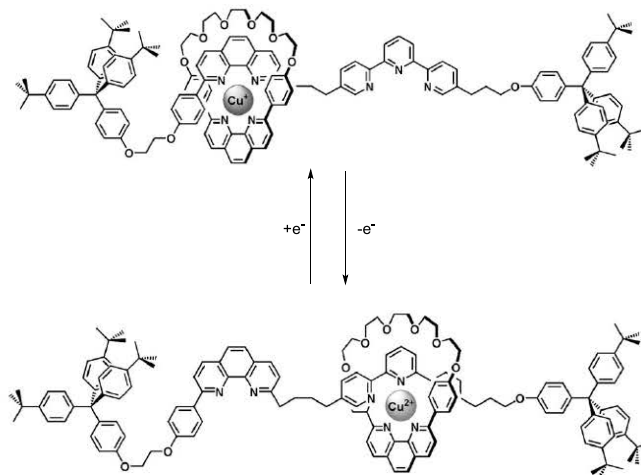


Figure 68. Machine moléculaire synthétisée par le groupe de Sauvage et basée sur le principe de coordination¹⁴⁷.

Ces mouvements de translation pour les systèmes impliquant du cuivre peuvent également être induits photochimiquement ou chimiquement¹⁴⁹. Le développement des « navettes moléculaires » a conduit à des systèmes beaucoup plus complexes comme l'ascenseur moléculaire proposé par le groupe de Stoddart¹⁵⁰ (fig.69).

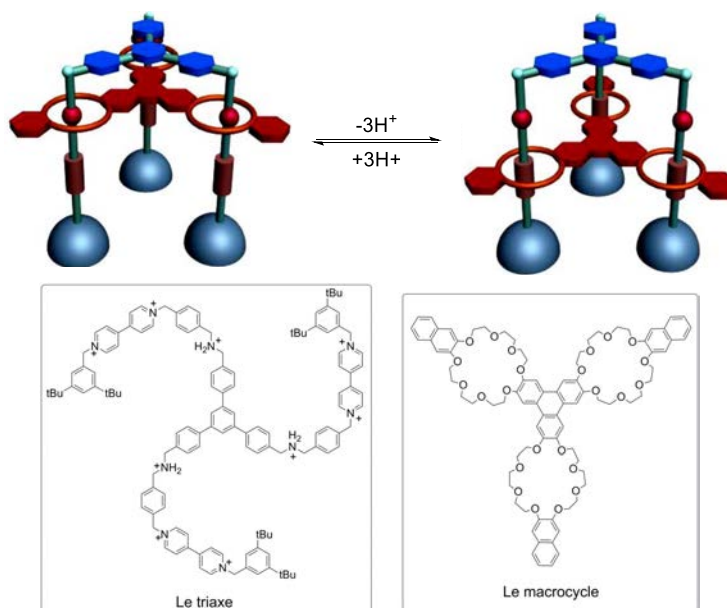


Figure 69. Représentation de l'ascenseur moléculaire de Stoddart contrôlé par un équilibre acide/base. Extrait de la revue : *Artificial molecular machines. Chem. Rev.* **2015**, *115*, 10081-10206^{146a}.

Le rotaxane représenté à la figure 69 est composé d'un *tris*-macrocycle (en rouge) et d'un triaxe (en vert bleu). Initialement, le macrocycle se trouve coordonné aux motifs ammonium par liaisons hydrogènes $N^+ \cdots H \cdots O$ et il est proche de la plateforme triphénylbenzène. Lors de l'ajout d'une base, les ions ammonium sont déprotonnés et le macrocycle descend le long du triaxe pour interagir avec les fonctions bipyridinium (viologène). La translation du macrocycle se fait sur un axe à la fois car les déprotonations se font successivement.

¹⁴⁹ a) Livoreil, A.; Sauvage, J.-P.; Armaroli, N.; Balzani, V.; Flamigni, L.; Ventura, B. Electrochemically and photochemically driven ring motions in a disymmetrical copper [2]-catenate. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12114-12124. b) Armaroli, B.; Balzani, V.; Collin, J.-P.; Gaviña, P.; Sauvage, J.-P.; Ventura, B. Rotaxanes incorporating two different coordinating units in their thread: synthesis and electrochemically and photochemically induced molecular motions. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4397-4408.

¹⁵⁰ Badjic, J. D.; Balzani, V.; Credi, A.; Silvi, S.; Stoddart, J. F. A molecular elevator. *Science* **2004**, *303*, 1845-1849.

IV.2.2. Exemples de « moteurs et muscles moléculaires »

Le domaine des « machines moléculaires » n'est pas réservé aux rotaxanes ou aux caténanes. Des travaux remarquables ont été réalisés avec des molécules de type phénantrènes par le groupe de Feringa^{151a}. En 1999, Feringa et al. synthétisent des moteurs rotatifs unidirectionnels basés sur l'isomérisation *E/Z* des doubles liaisons carbone-carbone. Le système est constitué de deux dérivés chiraux identiques de type phénanthrène, reliés par une double liaison carbone-carbone. Un signal lumineux apporte l'énergie nécessaire pour une rotation de 180° autour de la liaison C=C centrale qui provoque l'isomérisation *E/Z* d'oléfines hélicoïdales stériquement encombrées (fig.70). Ce processus, unidirectionnel et réversible, est détecté par spectroscopie UV/Visible.

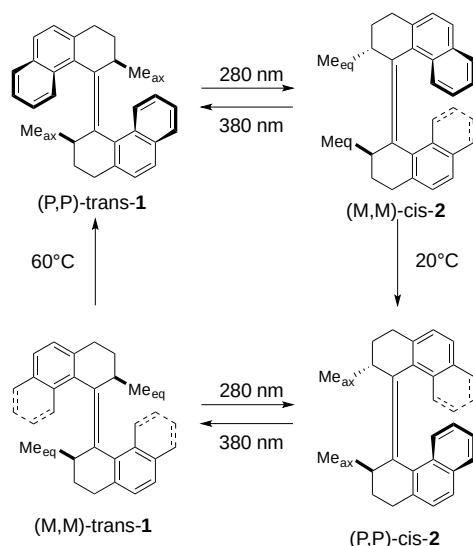


Figure 70. Principe de formation du premier moteur moléculaire unidirectionnel^{151a}.

En 2006, Feringa et al.^{151b} synthétisent pour la première fois un nano-moteur capable de mettre en mouvement des objets macroscopiques. Basé sur le même système moléculaire que le premier moteur moléculaire unidirectionnel, ce moteur est déposé sur un film de cristaux liquides. Le support acquiert une texture de type polygonal, caractéristique d'une certaine orientation des cristaux liquides cholestériques (axes hélicoïdaux parallèles à la surface). D'autres systèmes ont fait leur apparition dans le but de mimer le mouvement de contraction d'un muscle qui résulte de l'accrochage et du décrochage de la myosine sur le filament d'actine. En 2008, le groupe de Coutrot¹⁵² a synthétisé un « muscle moléculaire » dont la mise en mouvement est réalisée par un changement de pH. Le système est constitué d'un dimère de [2]rotaxane également appelé *daisy-chain* (fig.71) dont chaque monomère comporte un macrocycle de type éther-couronne attaché à un fragment linéaire. Ce fragment contient deux « stations » : une fonction ammonium (boule verte) et un groupe triazolium (cylindre violet). Initialement le macrocycle a une meilleure affinité avec la station qui contient la fonction ammonium (boule verte) qu'avec la station contenant la fonction triazolium. Après déprotonation, le macrocycle se déplace vers la station triazolium où il peut interagir par liaison hydrogène. Le système se trouve alors dans sa position dite contractée. En 2012, le groupe de Giuseppone¹⁵³ a conçu un polymère basé sur le dimère [2]rotaxane de Coutrot. La contraction et l'extension de ce « muscle moléculaire » sont causées par l'ajout d'acide triflique et de soude. Ce polymère, contenant des milliers de machines moléculaires le long d'une seule chaîne, fournit une voie pour intégrer leurs mouvements à l'échelle macroscopique.

¹⁵¹ a) Koumura, N.; Zijstra, R. W. J.; Van Delden, R. A.; Harada, N.; Feringa, B. L. Light-driven monodirectional molecular rotor. *Nature* **1999**, *401*, 152-155. b) Browne, W. R.; Feringa, B. L. Making molecular machines work. *Nature Nanotechnology* **2006**, *1*, 25-35.

¹⁵² Coutrot, F.; Romuald, C.; Busseron, E. A new pH-switchable dimannosyl[c2]daisy chain molecular machine. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3741-3744.

¹⁵³ Du G.; Moulin E.; Jouault N.; Buhler E.; Giuseppone N. Muscle-like supramolecular polymers: integrated motion from thousands of molecular machines, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 12504-12508.

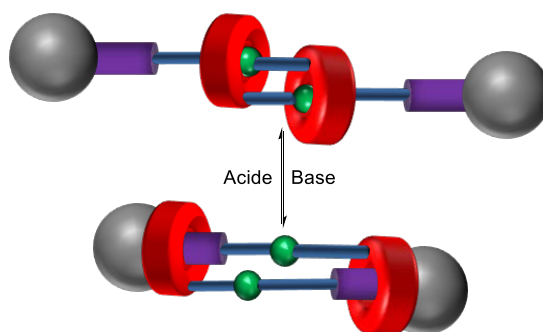


Figure 71. Représentation du muscle moléculaire (daisy-chain) de Coutrot ¹⁵³.

Pour avoir été les pionniers dans la conception de machines moléculaires, J.-P. Sauvage, J. F. Stoddart et B. L. Feringa ont été récompensés par le prix Nobel de chimie 2016¹⁵⁴. Les machines moléculaires seront très probablement utilisées dans le développement de nouveaux matériaux, de capteurs et de systèmes de stockage d'énergie.

IV.3. [2]Rotaxanes formés à partir de pillar[5]arène

IV.3.1. Synthèses dirigées pour former un rotaxane

Pour lier mécaniquement plusieurs éléments entre eux, il faut des méthodes de synthèses efficaces. Il existe quatre méthodes classiques pour synthétiser un rotaxane: par « end-capping », « clipping », « slipping » et « active metal template » (fig.72). Nous allons aborder ces trois méthodes de synthèses dans ce paragraphe.

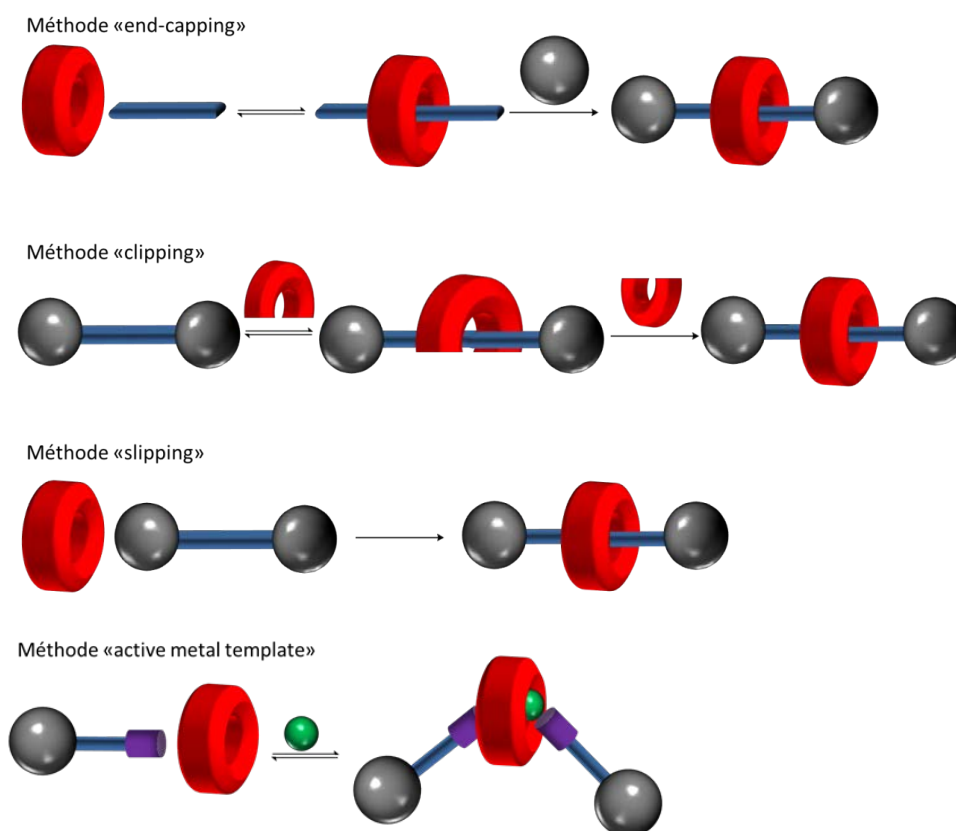


Figure 72. Stratégies développées pour la synthèse de rotaxanes ^{146a}.

¹⁵⁴ Leigh, D. Genesis of the nanomachines: the 2016 Nobel Prize in Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 14506 – 14508.

- Méthode de fermeture de l'axe (« end-capping »)^{155a} :

Aussi appelée « end-capping » ou encore « stoppering », cette stratégie de synthèse consiste à ajouter des groupements volumineux couramment appelés « bouchons » ou « stoppeurs » à la partie linéaire du rotaxane. La tige est maintenue au sein de la cavité du macrocyclique par des interactions non-covalentes. Le complexe dynamique obtenu (pseudorotaxane) est ensuite converti en rotaxane en faisant réagir les deux stoppeurs avec les extrémités du pseudorotaxane. Takata et al. ont synthétisé un [2]rotaxane par réaction d'acylation, catalysée par du tributylphosphine avec des acides anhydrides, en utilisant la méthode « end-capping » et en obtenant un rendement de 90%. Ils montrent ainsi l'efficacité de cette méthode^{170b}. Cette approche sera utilisée dans ce travail de thèse.

- Méthode de fermeture du macrocycle (« clipping »)^{156a} :

Dans cette méthode, l'axe portant les stoppeurs est déjà défini et il est relié à un macrocycle incomplet par des interactions non-covalentes. Le macrocycle est complété par une réaction de fermeture du cycle autour de l'axe portant les stoppeurs. En 2007, Stoddart et al.^{156b} ont synthétisé de manière dirigée un [2]rotaxane sous contrôle thermodynamique avec la méthode « clipping » en condensant du 2,6-pyridinedicarboxaldéhyde et du tétraéthylène glycol bis (2-aminophényl) éther en présence d'hexafluorophosphate de bis (3,5-diméthoxybenzyl) ammonium. Puis, la conversion du [2]rotaxane dynamique en rotaxane cinétiquement stable a été réalisée en réduisant les deux liaisons imines sur le composant éther du macrocycle avec le complexe borane-2,6-lutidine (fig.73). La structure monocristalline du [2]rotaxane formé a révélé que l'axe portant les stoppeurs était stabilisé principalement avec le macrocycle par des liaisons hydrogènes N-H ... N, C-H ... π et N-H ... O.

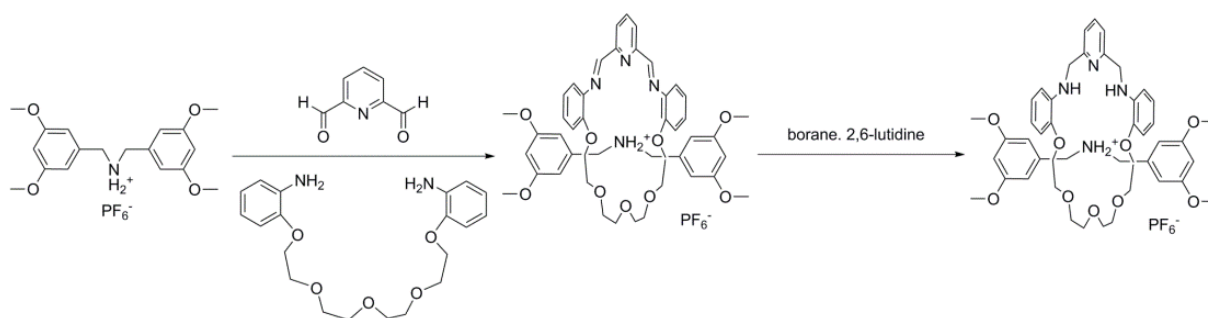


Figure 73. Synthèse du [2]rotaxane par l'approche « clipping »^{156b}.

- Méthode d'enfilement (« slipping »)^{157a} :

Cette approche est basée sur la stabilité cinétique d'un rotaxane et elle repose sur une maîtrise parfaite de la taille de la cavité du macrocycle et de l'encombrement des stoppeurs. En effet, elle consiste à enfiler l'axe, qui porte déjà les stoppeurs, à travers le macrocycle de manière réversible à haute température. Il suffit de refroidir le complexe dynamique pour le piéger cinétiquement en tant que rotaxane. En 1993, Stoddart et al.^{157b} ont synthétisé des [2]rotaxanes, contenant des motifs bipyridinium pauvres en électrons et des macrocycles polyethers riches en électrons π , à partir de cette méthode. Alors qu'aucun rotaxane n'est formé à température ambiante, « l'enfilement » a lieu à 60°C et lorsque la température diminue le rotaxane devient plus stable.

¹⁵⁵ a) Reuter, C.; Wienand, W.; Hübner, G. M.; Seel, C.; Vögtle, F. High-yield synthesis of ester, carbonate, and acetal rotaxanes by anion template assistance and their hydrolytic dethreading. *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2692-2697. b) Kawasaki, H.; Kihara, N.; Takata, T. High yielding and practical synthesis of rotaxanes by acylative end-capping catalyzed by tributylphosphine. *Chem. Lett.* **1999**, 28, 1015-1016.

¹⁵⁶ a) Yin, J.; Dasgupta, S.; Wu, J. Synthesis of [n]rotaxanes by template-directed clipping: the role of the dialkylammonium recognition sites. *Org. Lett.* **2010**, 12, 1712-1715. b) Glink, P. T.; Oliva, A. I.; Stoddart, J. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. Template-directed synthesis of a [2]rotaxane by the clipping under thermodynamic control of a crown ether like macrocycle around a dialkylammonium ion. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1870-1875.

¹⁵⁷ a) Affeld, A.; Hübner, G. M.; Seel, C.; Schalley, C. A. Rotaxane or pseudorotaxane? effects of small structural variations on the deslipping kinetics of rotaxanes with stopper groups of intermediate size. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2877-2890. b) Ashton, P. R.; Belohradsky, M.; Philp, D.; Stoddart, J. F. Slippage-an alternative method for assembling [2]rotaxanes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 16, 1269-1274.

- Méthode « active metal template »^{158a}:

Cette méthode, souvent utilisée, a été développée par le groupe de Leigh et permet d'accéder à des rotaxanes mais aussi à des caténanes de manière efficace. Dans cette méthode, le métal va servir à préorganiser les différents éléments et il peut servir de catalyseur pour la réaction de formation du rotaxane. En 2006, le groupe de Saito^{158b} a décrit la synthèse de [2]rotaxanes selon la méthode « active metal template » en utilisant la réaction d'homo-couplage d'alcyne de Glaser permettant l'accès à un [2]rotaxane avec un rendement de 72%.

Récemment, de nouvelles stratégies de préparation de rotaxanes sont apparues (fig.74). La stratégie d'enfilage suivi de rétrécissement^{159a,b} (« threading-followed-by-shrinking ») consiste à rétrécir le macrocycle par coordination avec un métal après la formation du rotaxane par enfilage. Dans la stratégie d'enfilage suivi d'un gonflement^{159c} (« threading-followed-by-swelling »), le groupe terminal s'élargit souvent par un mécanisme de réarrangement pour former un stoppeur après la formation du rotaxane.

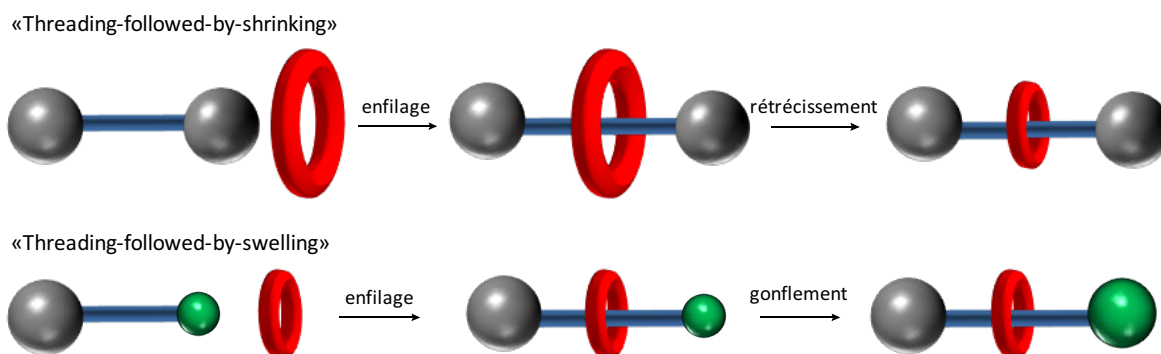


Figure 74. Nouvelles stratégies pour la construction de rotaxane¹⁵⁹.

IV.3.2. Le pillar[5]arène: caractéristiques, synthèses, applications

Les [2]rotaxanes peuvent être synthétisés à partir d'une grande variété de macrocycles comme les éthers-couronnes¹⁶⁰, le calix[6]arène¹⁶¹, l' α -cyclodextrine¹⁶², la cucurbit[6]uril¹⁶³ ou encore le pillar[5]arène¹⁶⁴. Notre attention se portera sur les [2]rotaxanes contenant le macrocycle pillar[5]arène. Le pillar[5]arène est constitué d'unités hydroquinones reliées en *para* par des ponts méthylènes. Il possède une cavité d'environ 5Å de taille similaire à l' α -cyclodextrine et une symétrie D₅. Le pillar[5]arène est soluble dans le chloroforme, l'acétone, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane ou encore le N,N-diméthylformamide. En 1985, Gribble et *al.* ont synthétisé

¹⁵⁸ a) Beves, J. E.; Blight, B. A.; Campbell, C. J.; Leigh, D. A.; McBurney, R. T. Strategies and tactics for the metal-directed synthesis of rotaxanes, knots, catenanes, and higher order links. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 9260-9327. b) Saito, S.; Takahashi, E.; Nakazono, K. Synthesis of [2]rotaxanes by the catalytic reactions of a macrocyclic copper complex. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5133-5136.

¹⁵⁹ a) Yoon, I.; Narita, M.; Shimizu, T.; Asakawa, M. Threading-followed-by-shrinking protocol for the synthesis of a [2]rotaxane incorporating a Pd(II)-salophen moiety. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16740-16741. b) Hsueh, S.-Y.; Ko, J.-L.; Lai, C.-C.; Liu, Y.-H.; Peng, S.-M.; Chiu, S.-H. A metal-free "threading-followed-by-shrinking" protocol for rotaxane synthesis. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 6643-6646. c) Chiu, C.-W.; Lai, C.-C.; Chiu, S.-H. "Threading-Followed-by-Swelling": A new protocol for rotaxane synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3500-3501.

¹⁶⁰ a) Ashton, P. R.; Philp, D.; Spencer, N.; Stoddart, J. F. A new design strategy for the self-assembly of molecular shuttles. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1124-1128. b) Huang, F.; Nagvekar, D. S.; Sleboznick, C.; Gibson, H. W. A supramolecular triarm star polymer from a homotripodal tris(crown ether) host and a complementary monotopic paraquat-terminated polystyrene guest by a supramolecular coupling method. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 484-485.

¹⁶¹ McConnell, A. J.; Serpell, C. J.; Thompson, A. L.; Allan, D. R.; Beer, P. D. Calix[4]arene-based rotaxane host systems for anion recognition. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1256-1264.

¹⁶² Liu, Y.; Song, S.-H.; Chen, Y.; Zhao, Y.-L.; Yang, Y.-W. The construction of a supramolecular polymeric rotaxane from bipyridine-ruthenium and cyclodextrin. *Chem. Commun.* **2005**, 1702-1704.

¹⁶³ a) Lee, J. W.; Ko, Y. H.; Park, S.-H.; Yamaguchi, K.; Kim, K. Novel Pseudorotaxane-terminated dendrimers: supramolecular modification of dendrimer periphery. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 746-749. b) Sinha, M. K.; Reany, O.; Yefet, M.; Botoshansky, M.; Keinan, E. Bistable cucurbituril rotaxanes without stoppers. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5589-5605.

¹⁶⁴ Ogoshi, T.; Nishida, Y.; Yamagishi, T.-a.; Nakamoto, Y. High yield synthesis of polyrotaxane constructed from pillar[5]arene and viologen polymer and stabilization of its radical cation. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7068-7072.

pour la première fois un [1.1.1.1.1]paracyclophane^{165a} en utilisant la réaction de macrocyclisation de Friedel-Craft donnant un rendement faible de 3%. Basée sur la même réaction, Ogoshi et *al.* ont optimisé la synthèse du pillar[5]arène avec un rendement de 71% (fig.75a)^{165b}. Cao et *al.* ont modifié la méthodologie de synthèse d'Ogoshi en réalisant une réaction de condensation du 1,4-diéthoxy-2,5-bis (benzyloxyméthyl) benzène catalysée par de l'acide *p*-toluènesulfonique donnant des rendements d'environ 75-95 %¹⁶⁶ (fig.75b). En 2011, Huang et *al.* publièrent une troisième méthode pour préparer efficacement le pillar[5]arène par cyclo-oligomérisation d'alcools 2,5-dialcoxybenzyliques ou de bromures de 2,5-dialcoxybenzyles avec un acide de Lewis approprié comme catalyseur à température ambiante¹⁶⁷ (fig.75c). Ces études ont montré que l'alkylation de Friedel-Crafts est le principal mécanisme de la formation du pillar[5]arène.

En 2012, Nierengarten et *al.* ont montré que la réaction de cyclo-oligomérisation, sous les conditions de Friedel-Crafts, pour former le pillar[5]arène est thermodynamiquement contrôlée¹⁶⁸. En voulant synthétiser un pillar[6]arène par co-cyclisation du 2,5-bis(bromométhyl)-1,4-diéthoxybenzène avec le 1,4-diéthoxybenzène, ils obtiennent non pas le pillar[6]arène mais un pillar[5]arène. Ce résultat indique que le pillar[5]arène, formé majoritairement, est le produit thermodynamique de cette réaction.

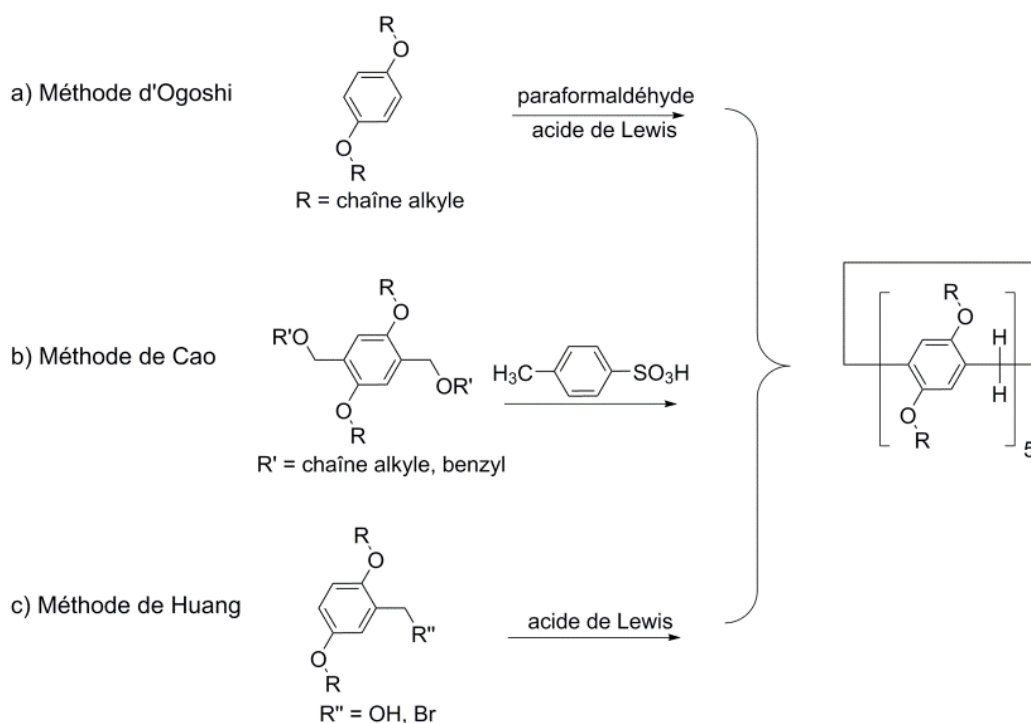


Figure 75. Les trois stratégies pour former le pillar[5]arène¹⁶⁹.

En raison de sa symétrie (D₅), de sa propriété à être plus rigide que les calixarènes, de sa cavité riche en électrons et de sa fonctionnalisation facile d'accès par différents substituants, le pillar[5]arène est utilisé pour de

¹⁶⁵ a) Gribble, G. W.; Nutaitis, C. F. [1.1.1.1.1]paracyclophane and [1.1.1.1.1.1]paracyclophane. *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 6023-6026. b) Ogoshi, T.; Kanai, S.; Fujinami, S.; Yamagashi, T.; Nakamoto, Y. *para*-Bridged Symmetrical Pillar[5]arenes: Their lewis acid catalyzed synthesis and host-guest property. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5022-5023.

¹⁶⁶ Cao, D.; Kou, Y.; Liang, J.; Chen, Z.; Wang, L.; Meier, H. A facile and efficient preparation of pillararenes and a pillarquinone. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 9721-9723.

¹⁶⁷ Ma, Y.; Zhang, Z.; Ji, X.; Han, C.; He, J.; Zeper, A.; Chen, W.; Huang, F. Preparation of pillar[n]arenes (n = 5 or 6) by cyclooligomerization of 2,5-dialkoxybenzyl alcohols or 2,5-dialkoxybenzyl bromides. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 27, 5331-5335.

¹⁶⁸ Holler, M.; Allenbach, N.; Sonet, J.; Nierengarten, J.-F. The high yielding synthesis of pillar[5]arenes under Friedel-Crafts conditions explained by dynamic covalent bond formation. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2576-2578.

¹⁶⁹ Xue, M.; Yang, Y.; Chi, X.; Zhang, Z.; Huang, F. Pillararenes, a new class of macrocycles for supramolecular chemistry. *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 1294-1308.

potentielles applications dans la synthèse de nanoparticules¹⁷⁰, de vecteurs non-viraux de l'ADN¹⁷¹, de canaux transmembranaires artificiels¹⁷² et de cristaux liquides¹⁷³.

Application aux cristaux liquides :

En 2012, le premier pillar[5]arène mésomorphe a été synthétisé en fonctionnalisant 10 unités cyanobiphényles mésomorphes sur le macrocycle *via* une réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée par du cuivre(I)^{173a} (fig.76a). Le pillar[5]arène présente une phase smectique A énantiotrope. En raison de l'orientation spécifique des fragments cyanobiphényles situés à la périphérie du macrocycle, le système adopte une organisation supramoléculaire dans laquelle chaque couche smectique est interdigitée avec ses deux voisines (fig.76b). Par conséquent, les interactions intermoléculaires π - π entre les sous-unités cyanobiphényles voisines sont plus faibles expliquant ainsi l'effet du macrocyclique.

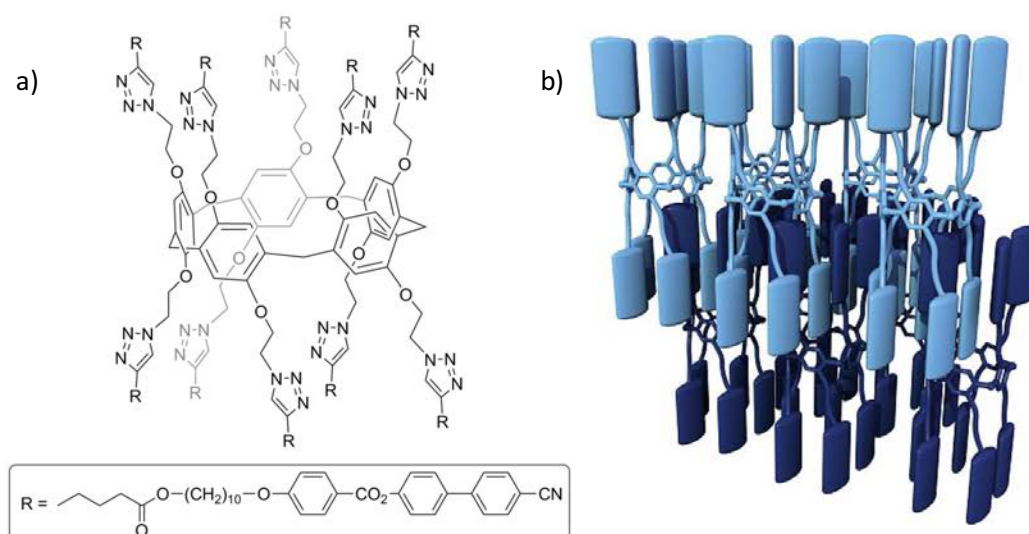


Figure 76. Premier pillar[5]arène mésomorphe: a) structure du pillar[5]arène. b) Organisation supramoléculaire dans la phase smectique A du pillar[5]arène déduite des études XRD^{173c}.

Récemment, en utilisant une approche similaire Wang et al.¹⁷⁴ ont préparé des pillar[5]arènes liquides-cristallins présentant des phases smectiques A en incorporant des sous-unités azobenzènes. Le squelette tubulaire du pillar[5]arène fournit un volume libre suffisant pour que les unités azobenzènes réalisent une photo-isomérisation *cis-trans* réversible dans la mésophase. Ces matériaux photosensibles à base de pillar[5]arènes liquides-cristallins sont prometteurs pour la modulation de surface de film. Nierengarten et al.¹⁷⁵ ont également préparé des pillar[5]arènes mésomorphes présentant des phases colonnaires en greffant des dendrons de première

¹⁷⁰ a) Yao, Y.; Xue, M.; Chi, X.; Ma, Y.; He, J.; Abliz, Z.; Huang, F. A new water-soluble pillar[5]arene: synthesis and application in the preparation of gold nanoparticles. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6505-6507. b) Li, H.; Chen, D.-X.; Sun, Y.-L.; Zheng, Y. B.; Tan, L.-L.; Weiss, P. S.; Yang, Y.-W. Viologen-mediated assembly of and Sensing with carboxylatopillar[5]arene-modified Au nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1570-1576.

¹⁷¹ Nierengarten, I.; Nothisen, M.; Sigwalt, D.; Biellmann, T.; Holler, M.; Remy, J.-S.; Nierengarten, J.-F. Polycationic pillar[5]arene derivatives: interaction with DNA and biological applications. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 17552-17558.

¹⁷² Si, W.; Chen, L.; Hu, X.-B.; Tang, G.; Chen, Z.; Hou, J.-L.; Li, Z.-T. Selective artificial transmembrane channels for protons by formation of water wires. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 12564-12568.

¹⁷³ a) Nierengarten, I.; Guerra, S.; Holler, M.; Nierengarten, J.-F.; Deschenaux, R. Building liquid crystals from the 5-fold symmetrical pillar[5]arene core. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8072-8074. b) Nierengarten, I.; Guerra, S.; Holler, M.; Karmazin-Brelot, L.; Barberá, J.; Deschenaux, R.; Nierengarten, J.-F. Macrocyclic effects in the mesomorphic properties of liquid-crystalline pillar[5]- and pillar[6]arenes. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 3675-3684. c) Nierengarten, I.; Deschenaux, R.; Nierengarten, J.-F. From pillar[n]arene scaffolds for the preparation of nanomaterials to pillar[5]arene containing rotaxanes. *Chimia* **2016**, 70, 61-66.

¹⁷⁴ Pan, S.; Ni, M.; Mu, B.; Li, Q.; Hu, X.-Y.; Lin, C.; Chen, D.; Wang, L. Well-defined pillararene-based azobenzene liquid crystalline photoresponsive materials and their thin films with photomodulated surfaces. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 3571-3580.

¹⁷⁵ Nierengarten, I.; Guerra, S.; Ben Aziza, H.; Holler, M.; Abidi, R.; Barberá, J.; Deschenaux, R.; Nierengarten, J.-F. Piling-up pillar[5]arenes to self-assemble nanotubes. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 6185-6189.

génération de type poly(benzylethers) (fig.77a). Dans la phase colonnaire les macrocycles s'empilent pour former un fil nanotubulaire enfermé dans une enveloppe de dendrons situés à la périphérie (fig.77b).

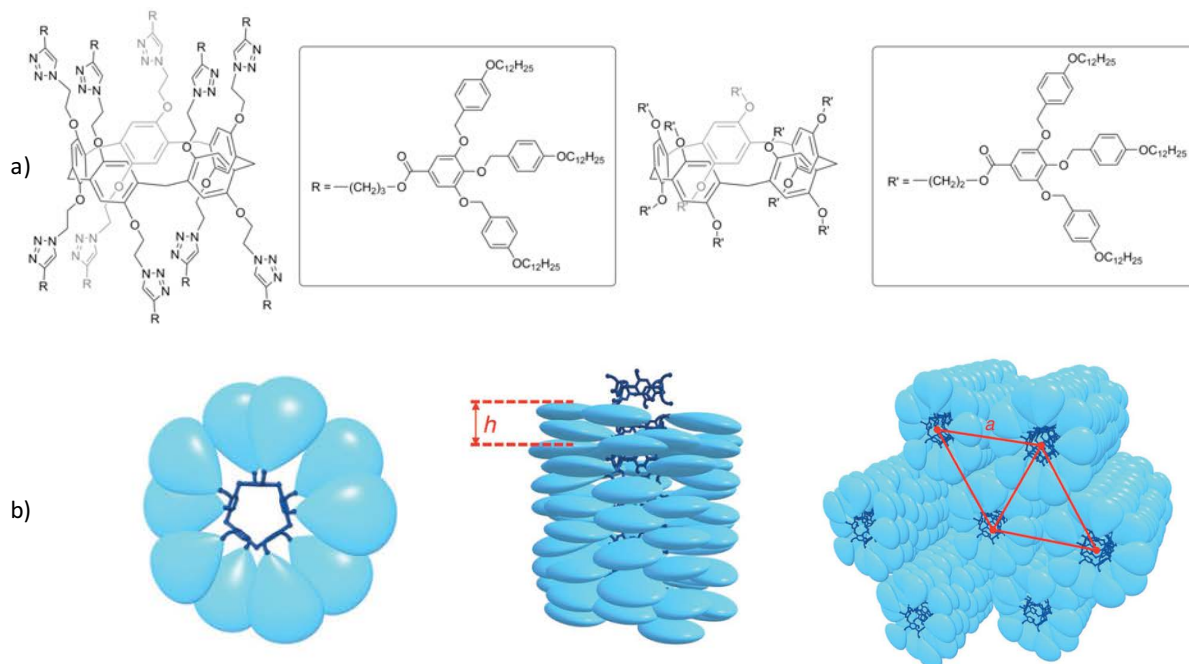


Figure 77. a) Structures de pillar[5]arènes fonctionnalisées par des dendrons poly(benzylethers). b) Organisation supramoléculaire dans la phase colonnaire des pillar[5]arènes formant un fil nanotubulaire¹⁷⁵.

- Application système « host-guest » :

L'architecture symétrique des pillar[5]arènes et leurs cavités donneuses d'électrons sont particulièrement intéressantes pour former des systèmes « host-guest » avec des molécules acceptrices d'électrons comme les cations viologènes^{176a} ou imidazoliums^{176b}. En plus des interactions de transfert de charge entre la cavité riche en électrons du macrocycle et les molécules hôtes déficientes en électrons, les interactions C-H... π sont également importantes pour la formation de complexes d'inclusion.

En 2011, Stoddart et al.¹⁷⁷ ont synthétisé le premier [2]rotaxane contenant un macrocycle pillar[5]arène en utilisant du 1,8-diaminooctane comme axe et du 3,5-di-*tert*-butylbenzaldéhyde comme stoppeur. Cependant, le rendement obtenu n'est que de 7% en raison de la faible constante de liaison entre l'axe et le macrocycle dans les conditions utilisées pour la réaction de condensation (fig.78a). Après ce premier exemple, d'autres [2]rotaxanes ont été décrits, avec l'utilisation de réactions de chlorures d'acyles avec des alcools et de cycloadditions alcyne-azoture catalysées par le cuivre. Le groupe de Nierengarten^{178a} a décrit une méthodologie de synthèse faisant intervenir des chlorures de diacyles avec divers stoppeurs aminés pour former des [2]rotaxanes contenant du pillar[5]arène (fig.78b). Ils montrent que les rendements de réactions ne sont pas liés uniquement à la constante d'association de l'axe avec le macrocycle mais à la nature de l'amine de départ qui joue un rôle important dans la formation du [2]rotaxane. De plus, le rendement du [2]rotaxane est également influencé par des facteurs

¹⁷⁶ a) Li, C.; Xu, Q.; Li, J.; Feina, Y.; Jia, X. Complex interactions of pillar[5]arene with paraquats and bis(pyridinium) derivatives. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 1568-1576. b) Li, C.; Zhao, L.; Li, J.; Ding, X.; Chen, S.; Zhang, Q.; Yu, Y.; Jia, X. Self-assembly of [2]pseudorotaxanes based on pillar[5]arene and bis(imidazolium) cations. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 9016-9018.

¹⁷⁷ Strutt, N. L.; Forgan, R. S.; Spruell, J. M.; Botros, Y.; Stoddart, J. F. Monofunctionalized pillar[5]arene as a host for alkanediamines. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5668.

¹⁷⁸ a) Milev, R.; Lopez-Pacheco, A.; Nierengarten, I.; Trinh, T. M. N.; Holler, M.; Deschenaux, R.; Nierengarten, J.-F. Preparation of pillar[5]arene-based [2]rotaxanes from acyl chlorides and amines. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 479-485. b) Trinh, T. M. N.; Nierengarten, I.; Holler, M.; Gallani, J.-L.; Nierengarten, J.-F. Langmuir and langmuir-blodgett films from amphiphilic pillar[5]arene-containing [2]rotaxanes. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8019-8022.

stériques. Récemment, le groupe de Nierengarten^{178b} a synthétisé un [2]rotaxane contenant un 1,4-diéthoxy-pillar[5]arène amphiphile permettant la formation de films de Langmuir stables.

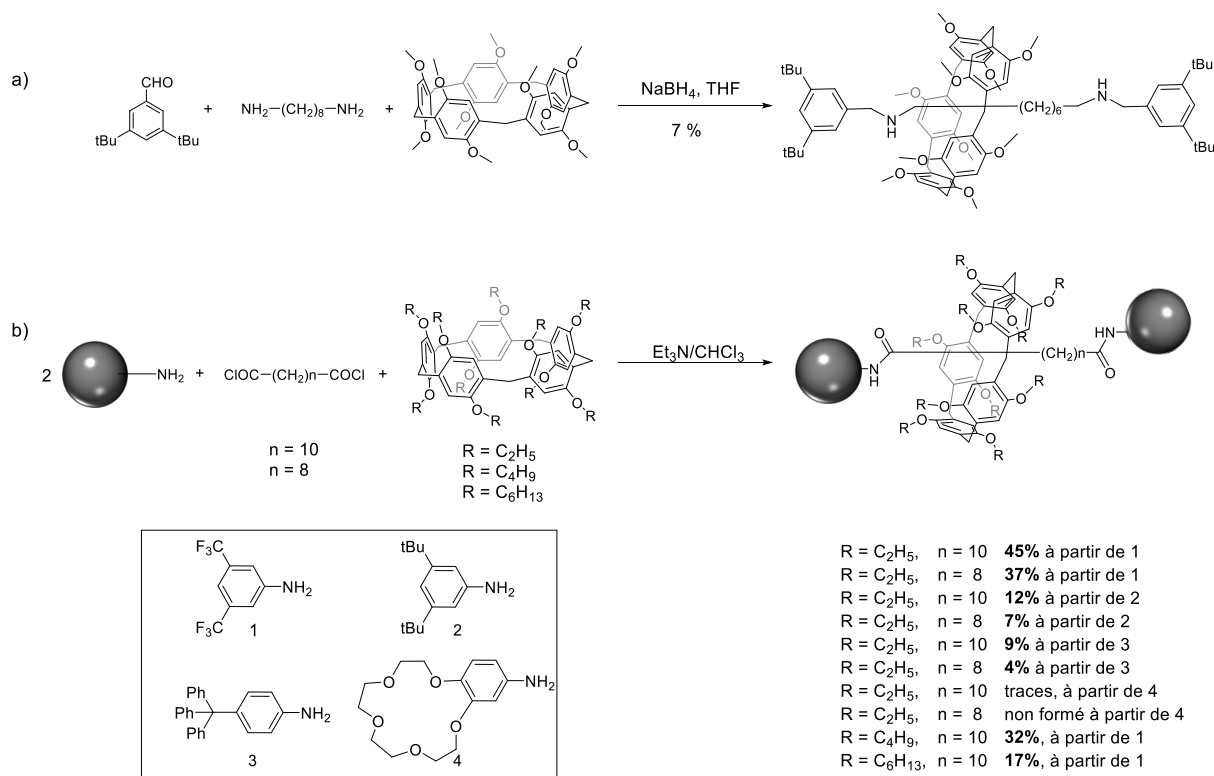


Figure 78. a) Préparation du premier [2]rotaxane-pillar[5]arène¹⁷⁷. b) Formation de [2]rotaxanes-pillar[5]arènes obtenus à partir d'une réaction de condensation entre un chlorure de diacycle et plusieurs stoppeurs aminés^{178a}.

IV.3.3. Exemples de rotaxanes liquides-cristallins

L'intérêt de combiner les propriétés des rotaxanes avec celles des cristaux liquides est de pouvoir contrôler l'ordre moléculaire et d'apporter un effet « coopératif » pour que les molécules de rotaxanes puissent communiquer entre elles, amplifiant ainsi de possibles mouvements moléculaires. Cependant, les exemples de rotaxanes liquides-cristallins restent assez rares dans la littérature due à la difficulté de conserver le mésomorphisme pour de tels systèmes.

En 2007, Stoddart et Kato¹⁷⁹ ont organisé un [2]rotaxane électro-chimiquement « commutable » dans une phase liquide-cristalline smectique A. Le rotaxane est composé d'unités de reconnaissances tétrathiafulvalène (TTF, en vert fig.80a) et de 1,5-dioxynaphtalène (DNP, en rouge fig.790a) qui forment l'axe, celui-ci est entouré d'un macrocycle π -accepteur cyclobis(paraquat-*p*-phenyl) (CBPQT⁴⁺). Des dendrons portant des mésogènes font offices de stoppeurs et sont promoteurs des propriétés liquides-cristallines. Le [2]rotaxane présente une phase smectique A dans laquelle les mésogènes cyclohexylbiphényles forcent les molécules de rotaxanes à s'aligner parallèlement les unes aux autres formant une organisation en couche. Ils ont observé un phénomène

¹⁷⁹ a) Aprahamian, I.; Yasuda, T.; Ikeda, T.; Saha, S.; Dichtel, W. R.; Isoda, K.; Kato, T.; Stoddart, J. F. A liquid-crystalline bistable [2]rotaxane. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4675-4679. b) Yasuda, T.; Tanabe, K.; Tsuji, T.; Coti, K. K.; Aprahamian, I.; Stoddart, J. F.; Kato, T. A redox-switchable [2]rotaxane in a liquid-crystalline state. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1224-1226.

En 1963, Huisgen¹⁸² décrit pour la première fois le mécanisme et discute de la stéréosélectivité de la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire. A l'époque, la réaction est activée thermiquement conduisant à un mélange de régioisomères de triazoles disubstitués en 1,4 et 1,5 (fig.80). Bien que les dérivés triazoliques soient obtenus facilement dans des conditions douces, la réaction de cycloaddition de Huisgen est peu utilisée. Il faudra attendre la découverte simultanée en 2001 de Sharpless^{183a} et Meldal^{183b} sur l'utilisation de sels de cuivre comme catalyseur de la réaction formant exclusivement le composé triazole 1,4-disubstitué, pour que la réaction de CuAAC connaisse un essor important.

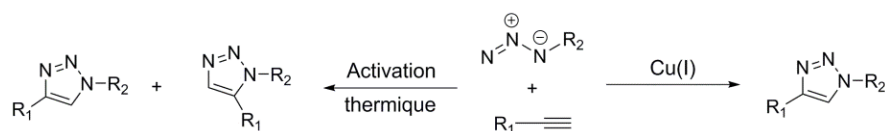


Figure 80. Réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen activée thermiquement ou catalysée par le cuivre(I)^{181,182}.

IV.4.2. Etude mécanistique

Le mécanisme de la CuAAC proposé par Sharpless et al. en 2002^{183a,b} débute par la formation d'un complexe d'acétylure de cuivre **2**: la coordination de l'alcyne avec le cuivre acidifie l'hydrogène terminal de l'alcyne permettant la déprotonation de l'hydrogène dans un milieu aqueux et conduisant à la formation de **2** (étape A) (fig.81a). L'azoture est ensuite activé par coordination du cuivre pour former l'intermédiaire Cu-acétylure-azoture **3** (étape B). Cette coordination est synergique pour les deux partenaires révélant le caractère δ -nucléophile de l'acétylure et accentuant le caractère électrophile de l'extrémité de l'azoture. L'intermédiaire **3** cyclise pour former un métallocycle intermédiaire **4**. Le triazole-Cu(I) **5** se forme facilement, il a été isolé de la réaction par Straub et al. en 2007¹⁸⁴. Le cycle se termine par la régénération du catalyseur par scission de la liaison Cu-C (étape E).

Des études antérieures¹⁸⁵ avaient laissé entendre que, lors de la réaction de CuAAC, pas une mais deux unités catalytiques contenant du cuivre étaient nécessaires pour aider la formation de la nouvelle structure triazole. Cependant, aucune preuve sérieuse n'a été publiée. En 2013, Fokin et al.^{186a} ont montré, en analysant en temps réel les étapes de la cycloaddition par calorimétrie de flux de chaleur, que les complexes d'acétylures de cuivre monomères ne sont pas réactifs vis-à-vis des azides organiques à moins qu'un catalyseur de cuivre exogène soit ajouté. Par conséquent, ils proposent un mécanisme qui nécessite deux atomes de cuivre dans le complexe de cycloaddition actif (fig. 81b). En 2015, Bertrand et al.^{186b}, en isolant les intermédiaires clés *bis*-cuivre de la réaction CuAAC, corroborent le mécanisme de Fokin.

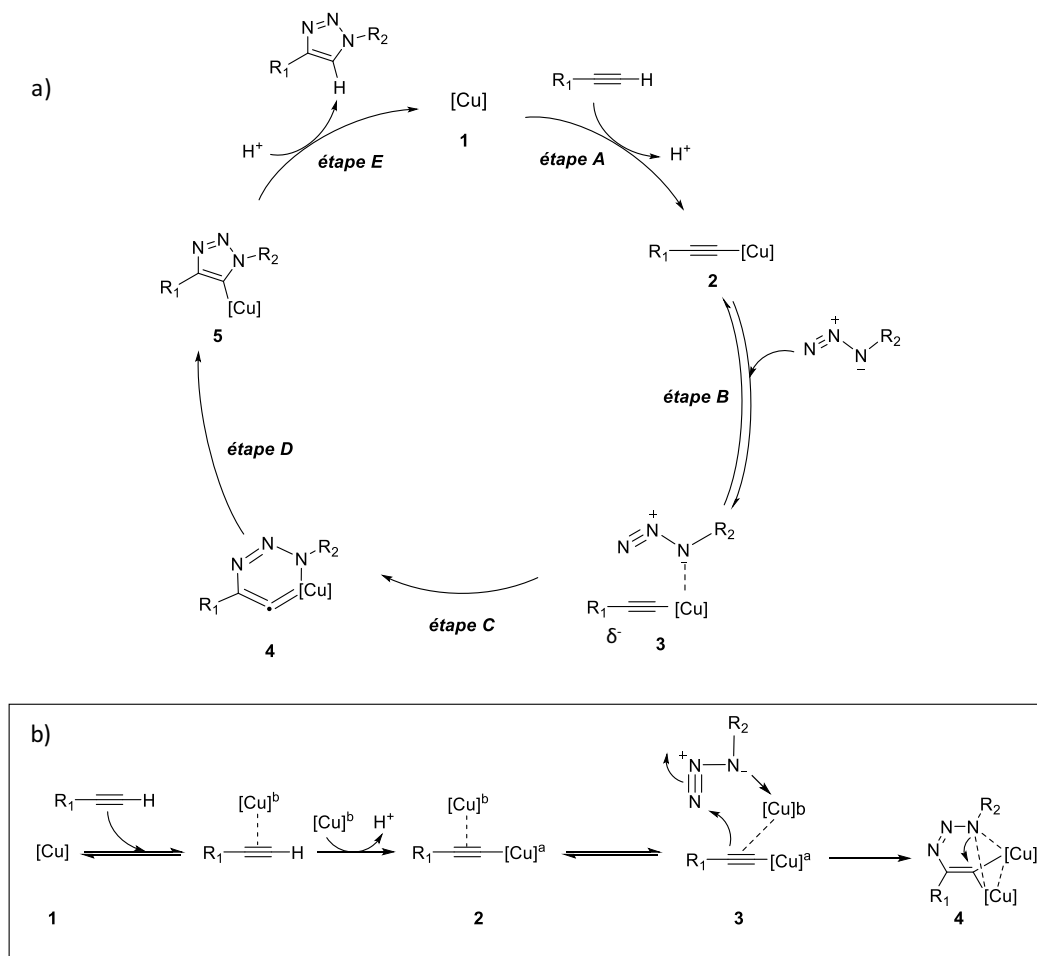
¹⁸² Huisgen, R. Kinetics and mechanism of 1,3-dipolar cycloadditions. *Angew. Chem. Internat. Edit.* **1963**, 2, 633-696.

¹⁸³ a) Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, B. K. A stepwise Huisgen cycloaddition process: copper(I)-catalyzed regioselective ligation of azides and terminal alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2596-2599. b) Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. Peptidotriazoles on solid phase: [1,2,3]-triazoles by regioselective copper(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3057-3064. c) Himo, F.; Lovell, T.; Hilgraf, R.; Rostovtsev, V. V.; Noodleman, L.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V. Copper(I)-catalyzed synthesis of azoles. DFT study predicts unprecedented reactivity and intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2010-216.

¹⁸⁴ Nolte, C.; Mayer, P.; Straub, B. F. Isolation of a Copper(I) Triazolide: A "Click" Intermediate. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2101-2103.

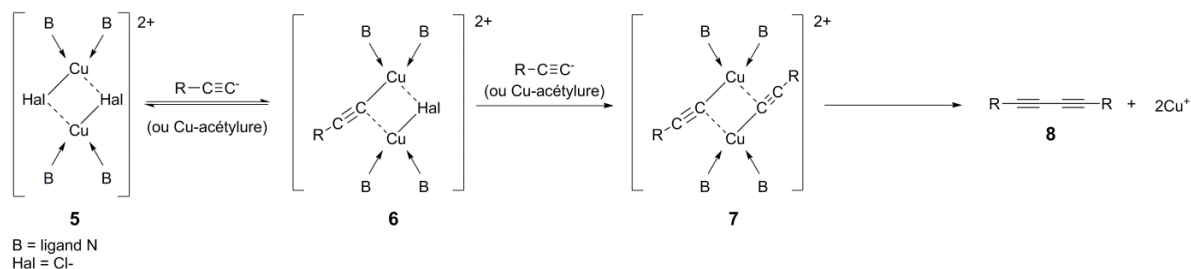
¹⁸⁵ Meldal, C.; Tornøe, C. W. Cu-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2952-3015.

¹⁸⁶ a) Worrell, B. T.; Malik, J. A.; Fokin, V. V. Direct evidence of a Dinuclear copper intermediate in Cu(I)-catalyzed azide-alkyne cycloadditions. *Science* **2013**, 40, 457-460. b) Jin, L.; Tolentino, D. R.; Melaimi, M.; Bertrand, G. Isolation of bis(copper) key intermediates in Cu-catalyzed azide-alkyne "click reaction". *Sci. Adv.* **2015**, 1, 1-5.



IV.4.3. Réactions secondaires de la CuAAC

Il existe deux réactions secondaires pouvant limiter le rendement de la CuAAC et provoquer la formation de sous-produits. La première réaction secondaire est une réaction d'homo-couplage catalysée par le cuivre entre deux fonctions alcynes terminales qui est favorisée lors de l'utilisation de petites bases comme la pyridine ou encore la TMEDA (tétraméthyléthylène diamine) et stabilisent les intermédiaires **6-7**. Cependant, l'utilisation de base encombrante permet de ralentir la formation d'homodimère (fig.82)¹⁸⁷. La deuxième réaction secondaire est la saturation du catalyseur Cu(I) en présence de polyacétylène. Les fonctions alcynes chélates jusqu'à saturation du Cu(I) rendent impossible la coordination de l'azoture¹⁸⁷.



¹⁸⁷ Bock, V. D.; Hiemstra, H.; van Maarseveen, J. H. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 51-68.

IV.4.4. Les systèmes catalytiques

Plusieurs méthodes connues dans la littérature permettent l'obtention d'ions Cu(I) dans le mélange réactionnel.

- *Utilisation directe de sels de cuivre(I)*¹⁸⁷ :

L'utilisation directe de sels de cuivre(I) est la méthode la plus sensible aux conditions réactionnelles. Le cuivre (I) est apporté sous forme d'iodure de cuivre (CuI) ou encore par des complexes [Cu(OTf)(C₆H₆)], [Cu(Ph₃P)₃Br] et [Cu(CH₃CN)₄]PF₆. Dans certains cas, cette méthode nécessite l'utilisation d'une base azotée comme la pyridine, la 2,6-lutidine ou encore la N,N-diisopropyléthylamine (DIPEA), afin de faciliter la formation de complexe Cu-acétylure et limiter la formation de sous-produits. Un excès de base peut également améliorer le rendement de la réaction en limitant la dégradation des ions Cu(I) par oxydation.

- *Réduction in situ de sels de cuivre(II)*^{183c} :

La réduction *in situ* des sels de cuivre(II), apportés sous la forme de sulfate de cuivre pentahydrate (CuSO₄·5H₂O) ou encore sous forme d'acétate de cuivre [Cu(OAc)₂], nécessite l'ajout d'un agent réducteur en excès, généralement de l'ascorbate de sodium. Elle reste la méthode la plus couramment utilisée. Cette réaction est souvent réalisée dans un milieu eau-alcool, même si des co-solvants organiques (THF, DMSO, DMF) sont aussi envisageables.

- *Oxydation du cuivre métallique (0)*^{183c} :

Cette méthode nécessite une plus grande quantité de cuivre et très souvent des temps de réaction longs. Le cuivre peut être utilisé sous forme de poudre ou en présence de sels de chlorhydrate de triéthylamine pour catalyser l'oxydation. Cependant, il faut être en milieu légèrement acide pour dissoudre les particules de cuivre, ce qui limite l'application de cette méthode. Par contre, elle peut s'avérer être une bonne alternative pour le couplage de composés ne tolérant pas l'utilisation de certaines bases.

Tableau 14. Récapitulatif des principaux systèmes catalytiques pour la réaction CuAAC¹⁸⁴.

Degrés d'oxydation du cuivre	Catalyseur (0.25-2 mol%)	Agent réducteur ou oxydant	Base additionnelle	Solvant
Cu(I)	CuI CuBr Cu(PPh ₃) ₃ Br	Aucun	Triéthylamine 2,6-lutidine DIPEA DBU	DMF THF Toluène CH ₂ Cl ₂
Cu(II)	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Ascorbate de sodium	Aucune	1:1 H ₂ O:t-BuOH 1:1 H ₂ O:EtOH
Cu(0)	Cuivre métal Poudres/nanoparticules	Sel d'ammonium	Aucune	2:1 H ₂ O:t-BuOH

- *Systèmes catalytiques plus complexes :*

D'autres systèmes catalytiques sont apparus dans la littérature. En 2006, Lipshutz et al.¹⁸⁸ utilisent le cuivre sur charbon pour catalyser la réaction de CuAAC en obtenant de très bons rendements (fig.83). Le cuivre sur charbon est obtenu en faisant réagir du charbon actif avec du nitrate de cuivre en absence d'étape de distillation (fig.83a). Ce type de catalyseur ne nécessite pas l'ajout d'agent réducteur, ni de ligand et ni de base, bien que la réaction puisse être accélérée par une quantité stœchiométrique de triéthylamine (fig.83b).

¹⁸⁸ Lipshutz, B. H.; Taft, B. R. Heterogeneous copper-in-charcoal-catalyzed click chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 8235-8238.

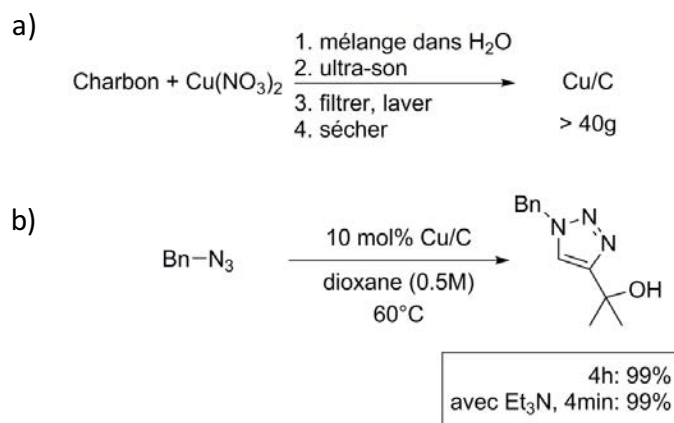


Figure 83. a) Préparation du catalyseur de cuivre sur charbon. b) Réaction de CuAAC catalysée par du cuivre sur charbon¹⁸⁸.

En 2007, Sommer et al.¹⁸⁹ utilisent un système catalytique composé de cuivre(I)-zéolite. Même en absence de ligand, l'activité du cuivre(I) est renforcée par la présence de zéolite. D'autres catalyseurs métalliques ont également été testés pour catalyser la réaction de CuAAC. Matyjaszewski et al.¹⁹⁰ ont étudié des réactions click catalysées par des métaux comme le NiCl₂, le PtCl₂ ou encore le PdCl₂, montrant que le catalyseur à base de platine possède une activité catalytique significative. Sharpless et al. ont également montré que la réaction de cycloaddition pouvait être catalysée par des complexes de ruthénium¹⁹¹. L'utilisation de ruthénium semble favoriser la formation de l'isomère 1,5-triazole (fig.84). En effet, les catalyseurs à base de ligand cyclopentadiényle (Cp) permettent d'obtenir des rendements très élevés en isomère 1,5-triazole.

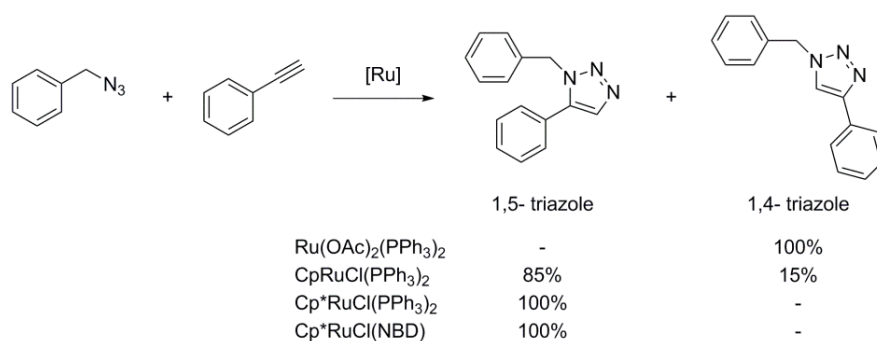


Figure 84. Réaction de cycloaddition entre l'azoture de benzyle et le phenylethyne catalysée par différents complexes à base de ruthénium¹⁹¹.

Bertozzi et al.^{192a} ont étudié une réaction de cycloaddition entre un azoture et une cyclooctyne difluorée (DIFO) qui contient une fonction alcyne disposée sur un cycle tendu à 8 carbones au voisinage d'un groupe difluoré très électroattracteur (fig.85). Cette réaction conduit à la formation d'un groupement triazole sans trace de cuivre tout aussi rapidement et sélectivement qu'une réaction de CuAAC classique. Elle est très utilisée pour le marquage de molécules biologiques in vivo^{192b}.

¹⁸⁹ Chassaing, S.; Kumarraja, M.; Sido, A. S. S.; Pale, P.; Sommer, J. Click chemistry in Cu(I)-zeolites: the Huisgen [3 + 2] cycloaddition. *Org. Lett.* **2007**, 9, 883-886.

¹⁹⁰ Golas, P. L.; Tsarevsky, N. V.; Sumerlin, B. S.; Matyjaszewski, K. Catalyst performance in "click" coupling reactions of polymers prepared by ATRP: ligand and metal effects. *Macromolecules* **2006**, 39, 6451-6457.

¹⁹¹ Zhang, L.; Chen, X.; Xue, P.; Sun, H. H. Y.; Williams, I. D.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V.; Jia, G. Ruthenium-catalyzed cycloaddition of alkynes and organic azides. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15998-15999.

¹⁹² a) Baskin, J. M.; Prescher, J. A.; Laughlin, S. T.; Agard, N. J.; Chang, P. V.; Miller, I. A.; Lo, A.; Codelli, J. A.; Bertozzi, C. R. Copper-free click chemistry for dynamic in vivo imaging. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, 104, 16793-16797. b) Dehnert, K. W.; Baskin, J. M.; Laughlin, S. T.; Beahm, B. J.; Naidu, N. N.; Amacher, S. L.; Bertozzi, C. R. Imaging the sialome during zebrafish development with copper-free click Chemistry. *ChemBioChem* **2012**, 13, 353-357.

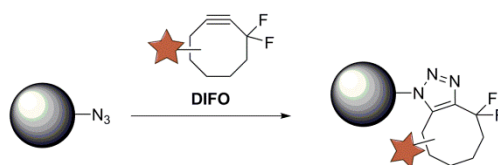


Figure 85. Réaction de cycloaddition en utilisant la cyclooctyne difluorée (DIFO) sans catalyseur de cuivre¹⁹².

IV.4.5. Effets des ligands sur la réaction de CuAAC

L'addition de ligands accélère la réaction de cycloaddition azoture-alcyne tout en jouant un rôle de protection vis-à-vis des ions Cu(I)¹⁹³. De nombreux ligands sont apparus dans la littérature. Les ligands les plus performant pour stabiliser le Cu(I) sont des oligotriazoles dérivés de composés propargylamine comme le TBTA (benzyltriazolylméthyle)amine utilisé dans les réactions de CuAAC en milieu biologique (fig.86a)¹⁹⁴. D'autres ligands, utilisables en milieu non hydro-alcooliques, ont été étudiés, notamment ceux de type bis(oxazoliny)pyridine (pybox) qui permettent d'accélérer la réaction de cycloaddition dans le dichlorométhane (fig.86b)¹⁹⁵. Matyjaszewski et al.¹⁹⁰ ont également étudié les effets de différents ligands sur la réaction de CuAAC et ils ont montré que les ligands contenant des amines aliphatiques, comme la penta-methyldiéthylènetriamine (PMDETA), accélèrent la réaction de manière plus efficace que les ligands à base de pyridine (fig.86c). Enfin, un complexe cuivre-ligand peut être utilisé en tant que catalyseur; par exemple, Nolan et al. utilisent des carbènes N-hétérocycliques (NHC) complexés avec le chlorure de cuivre pour catalyser la réaction de CuAAC¹⁹⁶ (fig.86d). Ils constatent que les complexes de type [(SiMes)CuBr] sont les plus efficaces en terme de rapidité et de rendement (fig.86e).

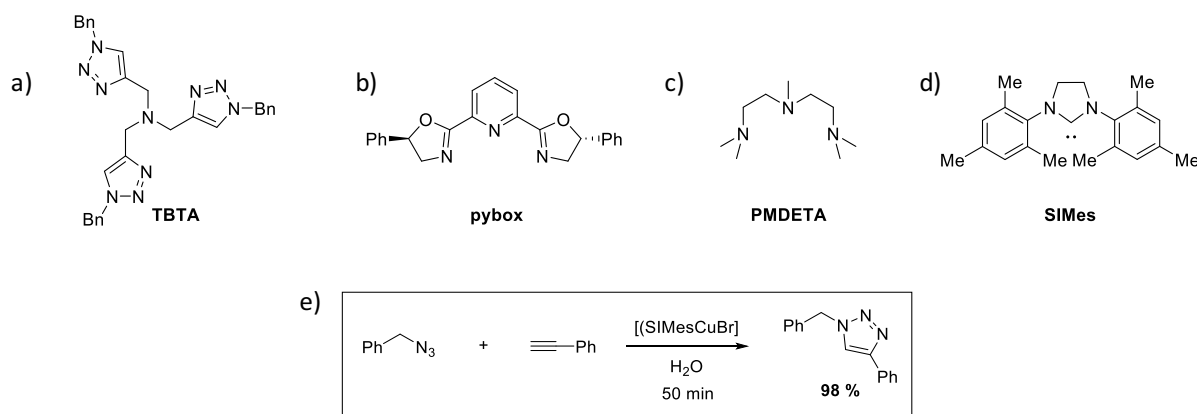


Figure 86. a-d) Structures de ligands pour catalyser la réaction de CuAAC. e) Réaction de CuAAC catalysée par un système catalytique à base de NHC¹⁹⁶.

IV.4.6. Sécurité de manipulation: les azotures

Avant les années 2000, la réaction de cycloaddition azoture-alcyne était peu utilisée. L'une des causes en est la manipulation parfois dangereuse de certains dérivés azotures. En effet, certains azotures organiques de faibles poids moléculaires peuvent se décomposer de façon explosive comme par exemple le triazidotrinitrobenzène

¹⁹³ Hein, J. E.; Fokin, V. V. Copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) and beyond: new reactivity of copper(I) acetylides. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1302-1315.

¹⁹⁴ Meng, J.-C.; Fokin, V. V.; Finn, M. G. Kinetic resolution by copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 4543-4546.

¹⁹⁵ Chan, T. R.; Hilgraf, R.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V. Polytriazoles as copper(I)-stabilizing ligands in catalysis. *Org. Lett.* **2004**, 6, 2853-2855.

¹⁹⁶ Diez-Gonzalez, S.; Correa, A.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. (NHC)copper(I)-catalyzed [3+2] cycloaddition of azides and mono- or disubstituted alkynes. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 7558-7564.

(fig.87a), l'azidotétrazole (fig.87b), le diazidométhane (fig.87c), l'azidométhane (fig.87d) ou encore l'hexakis(azidométhyl)benzène (fig.87e)¹⁹⁷.

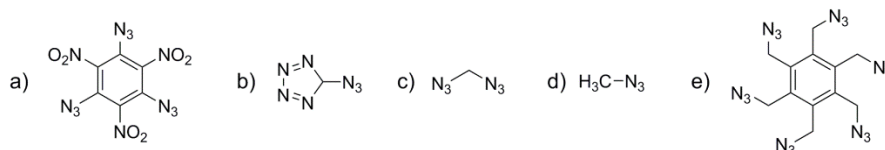


Figure 87. Exemples d'azotures potentiellement explosifs¹⁹⁷.

Le chimiste doit respecter une règle de base simple pour éviter d'obtenir des composés explosifs: il faut que le nombre d'atomes d'azote n'excède pas le nombre d'atomes de carbone et que l'équation suivant soit respectée :

$$\frac{(N_C + N_O)}{N_N} \geq 3, \text{ avec } N_C \text{ nombre d'atome de carbone, } N_O \text{ nombre d'atome d'oxygène, } N_N \text{ nombre d'atome d'azote}^{197}$$

Les groupes azotures attachés directement sur des composés aromatiques, carbonyles ou oléfiniques sont plus dangereux que les azotures aliphatiques¹⁸¹. Au laboratoire, il faut prendre des précautions particulières lors de la manipulation de l'azoture de sodium (NaN_3) car il est très toxique et se décompose violemment au-delà de 275°C. Il peut aussi réagir avec le sulfure de carbone (CS_2), l'acide nitrique, le brome, le diméthyl sulfate et des métaux comme le cuivre et le plomb¹⁹⁷. Dans l'eau, l'azoture de sodium forme de l'acide azothydrique ou hydrazoïque HN_3 qui est très toxique, fortement explosif et possède une température d'ébullition de 35°C. Il est aussi un sous-produit de la synthèse ou de la dégradation de certains azotures. Un autre point important concerne la photosensibilité des dérivés azotures qui se dégradent en nitrènes. Le groupe de Fairlie¹⁹⁸ a montré que les azotures alkyles se décomposaient rapidement (1% par jour) sous lumière fluorescente à température ambiante. Il est préférable de stocker les produits azotures à l'abri de la lumière pour éviter toute perte de fonctionnalité ou de dégradation du produit (fig.88).

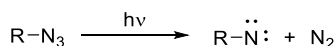


Figure 88. Réaction de photo-dégradation d'azotures organiques.

Une fiche de sécurité concernant la manipulation des azotures organiques est fournie en Annexe VI.4.

IV.4.7. Applications de la réaction CuAAC: rotaxanes et matériaux liquides cristallins

La réaction de CuAAC connaît de nombreuses applications dans l'ingénierie moléculaire avec des procédés permettant d'accéder sélectivement à des polymères dendritiques^{199a}, oligomères fonctionnalisés^{199b} ou réticulés^{199c}. Cette réaction connaît également une forte utilisation dans la bioconjugaison²⁰⁰ (fixation covalente de molécules bioactives sur une chaîne de polymères) ou encore dans le marquage de molécules biologiques²⁰¹ (protéines, ADN). Par son efficacité et sa tolérance à de nombreux groupements fonctionnels, la réaction de

¹⁹⁷ Bräse, S.; Gil, C.; Knepper, K.; Zimmermann, V. Organic azides: an exploding diversity of a unique class of compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188-5240.

¹⁹⁸ Abbenante, G.; Le, G. T.; Fairlie, D. P. Unexpected photolytic decomposition of alkyl azides under mild conditions. *Chem. Commun.* **2007**, 4501-4503

¹⁹⁹ a) Wu, P.; Fokin, V.; Sharpless, K. B. Method of using click chemistry to functionalize dendrimers. WO2007011967(A2), **2005**, *Scripps Research Inst.* b) Matyjaszewski, K.; Sumerlin, B.; Tsarvsky, N.; Spanswick, J. Preparation of functional polymers, US20070244264(A1), **2007**. c) Crescenzi, V.; Di, M. C.; Galesso, D. Dérivés d'acide hyaluronique obtenu par reticulation par réaction de chimie clic. WO2008031525(A1), **2008**, *Fidia Farmaceutici S.P.A.*

²⁰⁰ Breitenkamp, K.; Rios-Doria, J.; Breitenkamp, R.; Sill, N. K.; Skaff, H. Modification of biological targeting groups for the treatment of cancer. US2009110662(A1), **2007**, *Intezyne Technologies Inc.*

²⁰¹ Horisawa, K. Specific and quantitative labeling of biomolecules using click chemistry. *Front. Physiol.* **2014**, *5*, 1-7.

CuAAC est également un outil de synthèse très utilisé dans la conception de nouveaux matériaux comme les rotaxanes²⁰² et les matériaux liquides-cristallins.

Dans le but d'accéder facilement à des rotaxanes possédant des propriétés donneur/accepteur d'électrons, Stoddart et al.^{202a} ont synthétisé des [2]-, [3]- et [4]-rotaxanes donneur/accepteur par « end-capping » en utilisant la réaction de CuAAC. Les stoppeurs sont greffés au pseudo-rotaxane, contenant un macrocycle de type CBPQT⁴⁺ (cyclobis(paraquat-*p*-phénylène)) riche en électron- π , par la réaction de cycloaddition pour obtenir de bons rendements allant de 72 à 82% pour la formation des rotaxanes (fig.89). En 2007, Stoddart et al.¹⁷⁹ ont également conçu le premier [2]rotaxane liquide-cristallin *via* la réaction de CuAAC (voir paragraphe II.1.3.3).

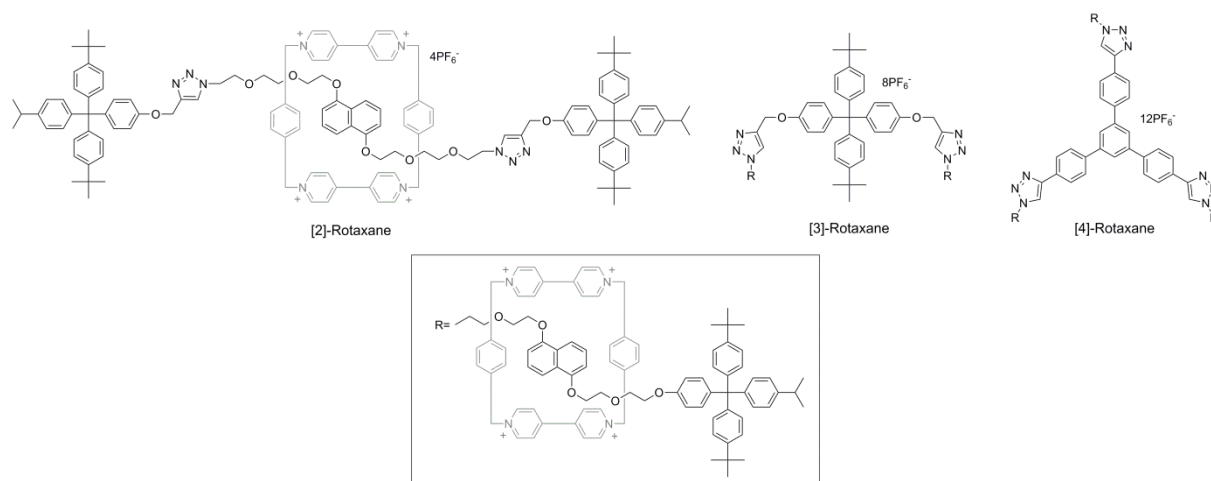


Figure 89. Structures des [2]-, [3]- et [4]rotaxanes obtenus par la réaction de CuAAC^{202a}.

De nombreux exemples de matériaux possédant des propriétés mésomorphes sont obtenus à partir de la chimie-click. Récemment, Guerra et al.²⁰³ ont synthétisé des dendrimères liquides-cristallins en utilisant la réaction de CuAAC. Ils ont formé trois systèmes dendritiques, dont deux systèmes symétriques contenant soit des dendrons poly(arylesters), soit des dendrons poly(benzyéthers). Le dernier système dendritique est un dendrimère de type *Janus* (fig. 90) qui présente une phase colonnaire en dessous de 76°C et une phase lamellaire entre 76°C et 145°C.

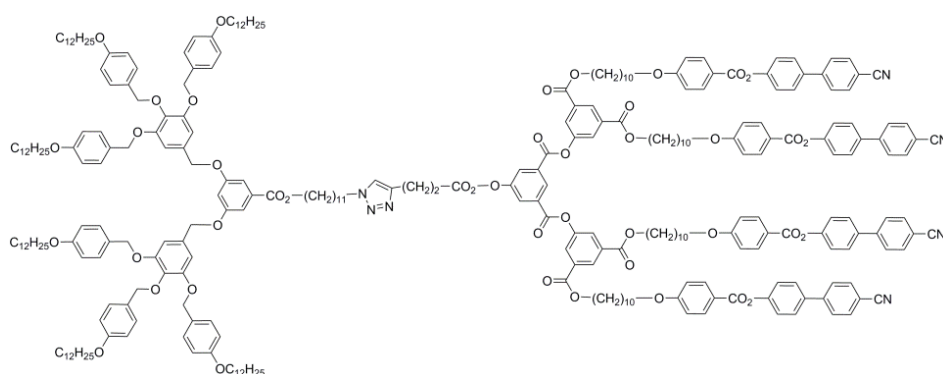


Figure 90. Dendrimère liquide-cristallin de type *Janus*²⁰³.

²⁰² a) Dichtel, W. R.; Miljanić, O. S.; Spruell, J. M.; Heath, J. R.; Stoddart, J. F. Efficient templated synthesis of donor-acceptor rotaxanes using click chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10388-10390. b) Aprahamian, I.; Miljanic, O. S.; Dichtel, W. R.; Isoda, K.; Yasuda, T.; Kato, T.; Stoddart, J. F. Clicked interlocked molecules. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 1856-1869.

²⁰³ Guerra, S.; Nguyen, T. L. A.; Furrer, J.; Nierengarten, J.-F.; Barberá, J.; Deschenaux, R. Liquid-crystalline dendrimers designed by click chemistry. *Macromolecules* **2016**, *49*, 3222-3231.

L'élaboration de machines moléculaires basées sur des rotaxanes et des caténanes représente un domaine particulièrement actif depuis une dizaine d'année. Ces machines moléculaires, mises en mouvement par un stimulus externe, rappellent le comportement de certains systèmes biologiques contenus dans nos cellules (synthèse de l'ATP, protéines moteurs comme les kinésines, topoisomérases ou hélicases). Organiser des machines moléculaires pour qu'elles puissent communiquer entre elles, permettrait d'amplifier leurs mouvements et ainsi d'accéder à de futures applications comme la formation de muscles synthétiques ou encore à des commutateurs moléculaires. L'ordre liquide-cristallin offre ce phénomène coopératif dans lequel le mouvement des molécules peut être amplifié. Cependant, un travail plus fondamental portant sur la compréhension de l'organisation moléculaire de systèmes plus simples que les machines moléculaires, comme le rotaxane, doit être réalisé pour contribuer aux développements de nouvelles applications.

Nous proposons d'organiser au sein d'une mésophase un [2]rotaxane portant des dendrons liquides-cristallins et pour lequel nous n'induirons aucun mouvement de translation du macrocycle le long de l'axe. Cet objectif soulève des questions importantes concernant le choix du design du rotaxane, de la stratégie de synthèse et du dendron.

Le design moléculaire du [2]rotaxane liquide-cristallin est composé d'un macrocycle pillar[5]arène choisi pour sa qualité d'« hôte » car il possède une cavité riche en électrons. Le [2]rotaxane porte 4 dendrons mésomorphes. Les dendrons sont greffés par réaction de CuAAC à partir d'un [2]rotaxane portant 4 fonctions alcynes préalablement protégées. Le [2]rotaxane de départ est construit suivant une méthode « end-capping » développée au laboratoire du Prof. Nierengarten¹⁷⁸ (fig.92).

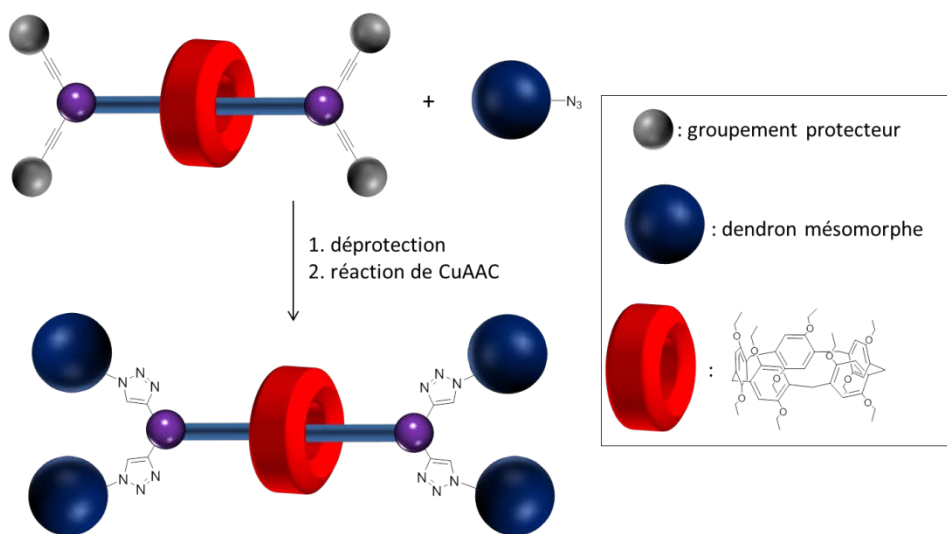


Figure 92. Design moléculaire proposé.

Nous essayerons de répondre à certaines questions concernant l'organisation moléculaire du [2]rotaxane: le pillar[5]arène modifie-t-il les propriétés liquides-cristallines ? Quel rôle joue-t-il dans l'organisation des phases liquides-cristallines (effet stabilisant ou déstabilisant) ? Les 4 noyaux triazoles peuvent-ils perturber l'obtention de propriétés mésomorphes ? Pour répondre à ces questions, un analogue structural du [2]rotaxane ne comportant pas de macrocycle, appelé axe, est synthétisé et ses propriétés mésomorphes sont comparées avec celles du [2]rotaxane. De plus, nous avons choisi de travailler avec des dendrimères de type poly(arylesters) portant des mésogènes cyanobiphényles promoteurs de phases lamellaires, en raison des résultats prometteurs obtenus lors de la conception des *tris*-fullérodendrimères liquides-cristallins.

IV.6. Synthèse de [2]rotaxanes liquides-cristallins

Les [2]rotaxanes liquides-cristallins ont été fonctionnalisés *via* une réaction de CuAAC qui a permis le greffage des dendrimères mésomorphes sur l'axe. Pour chaque [2]rotaxane, un analogue ne contenant pas de macrocycle a également été synthétisé. La première famille obtenue (fig.93) qui porte quatre mésogènes cyanobiphényles a servi de modèle pour concevoir deux autres familles contenant les dendrimères de première (fig.94) et seconde générations (fig.95).

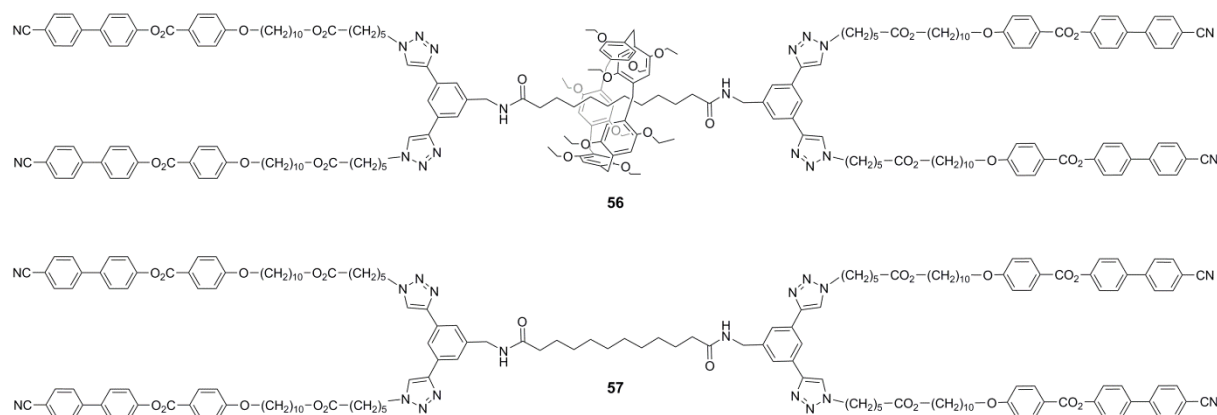


Figure 93. Molécules modèles synthétisées avec les mésogènes cyanobiphényles.

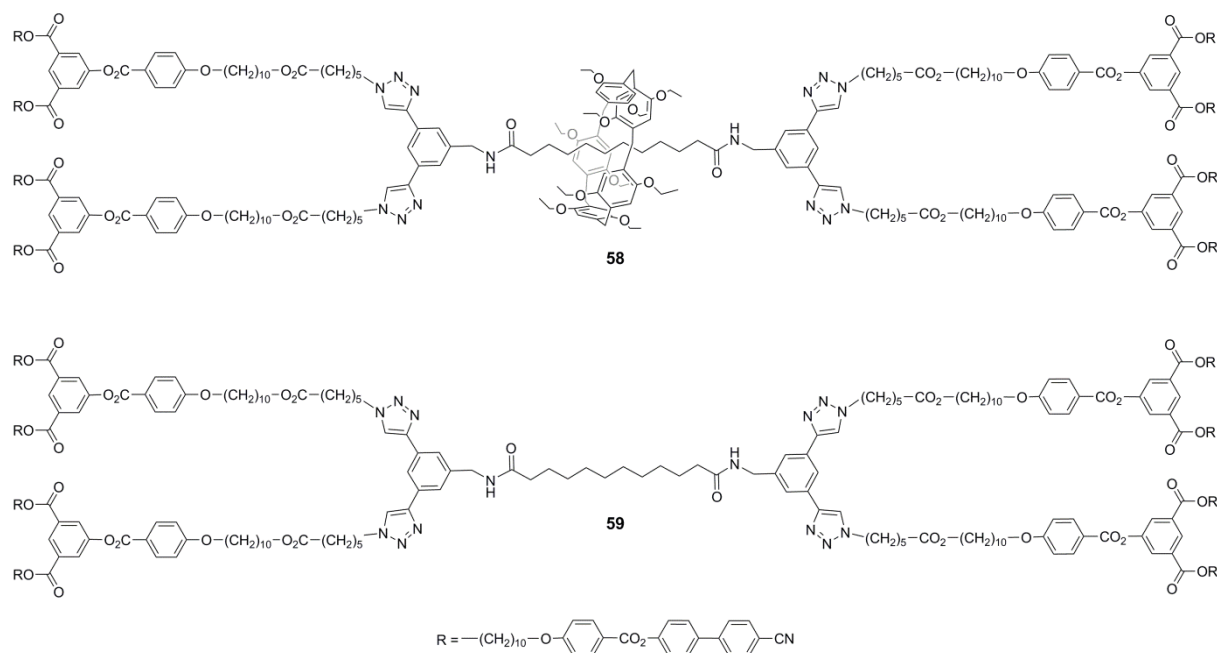


Figure 94. Molécules cibles synthétisées avec les dendrimères poly(arylesters) de première génération.

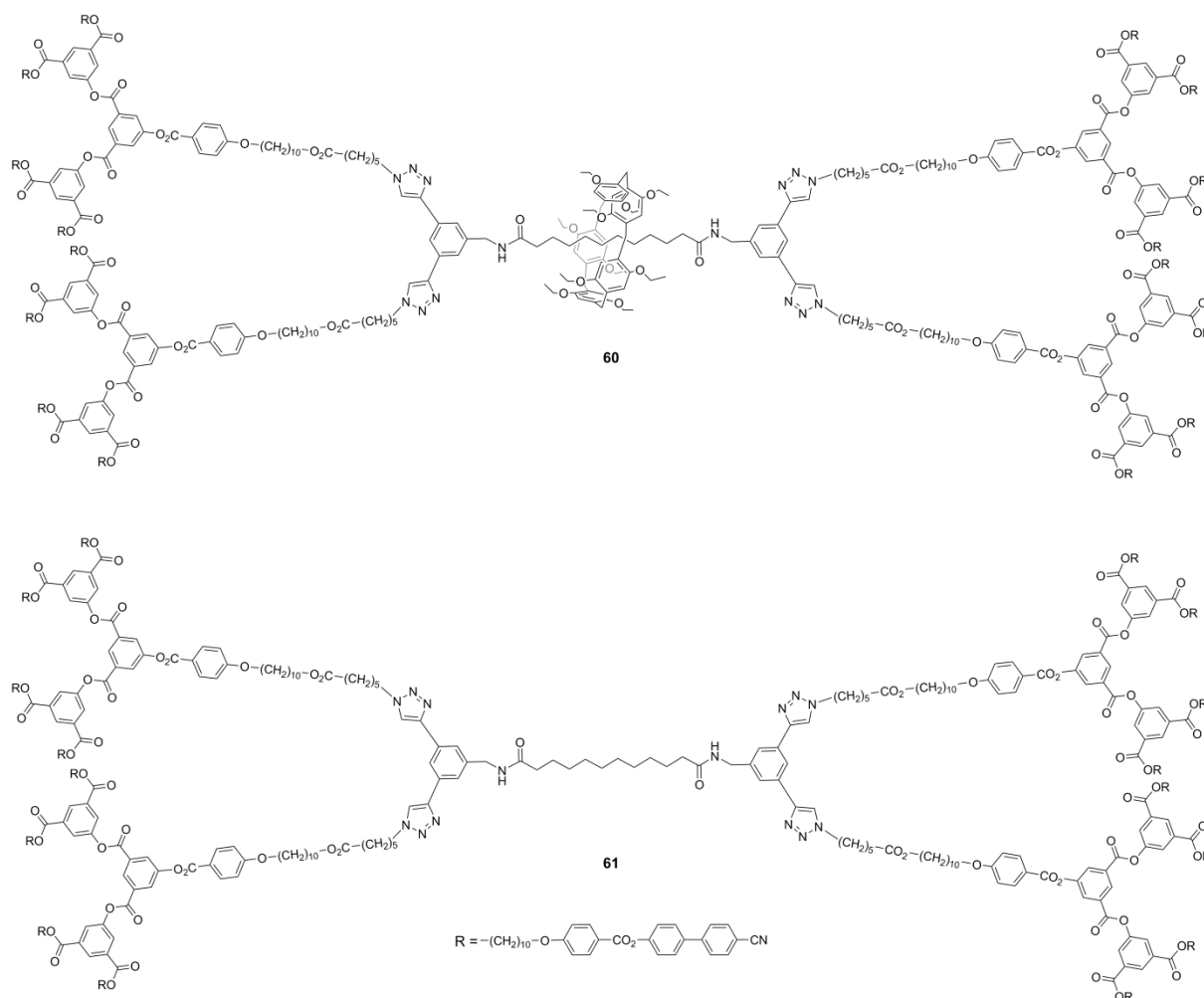


Figure 95. Molécules cibles synthétisées avec les dendrimères poly(arylesters) de seconde génération.

Pour synthétiser ces trois familles, nous avons procédé de la manière suivante :

1. réalisation de la synthèse du [2]rotaxane et de l'axe portant les fonctions alcynes par la méthode développée dans le groupe du Prof. Nierengarten,
2. synthèse des dendrimères liquides-cristallins portant les fonctions azotures,
3. fonctionnalisation des [2]rotaxanes et des axes avec les dendrimères mésomorphes *via* la réaction de CuAAC.

IV.6.1. Stratégie de synthèse du [2]rotaxane et de l'axe

La synthèse du [2]rotaxane est réalisée en collaboration avec le groupe du Prof. Nierengarten à l'université de Strasbourg où ils ont conçu une stratégie de synthèse basée sur la méthode « end-capping ». Après la formation du pillar[5]arène, le [2]rotaxane est synthétisé *via* une réaction d'estérification entre un axe contenant deux fonctions chlorures d'acyles et deux molécules de dinitrophénol qui jouent le rôle de stoppeur. Puis, dans le but de fonctionnaliser le [2]rotaxane avec des groupements alcynes terminaux en vue d'une future réaction de CuAAC, une réaction d'échange de bouchons, entre le stoppeur initial (en jaune fig.96) et un nouveau stoppeur aminé (en violet fig.96) portant des fonctions alcynes protégées (en gris fig.96), est réalisée.

Cette partie de la thèse est présentée en accord avec le Prof. Nierengarten.

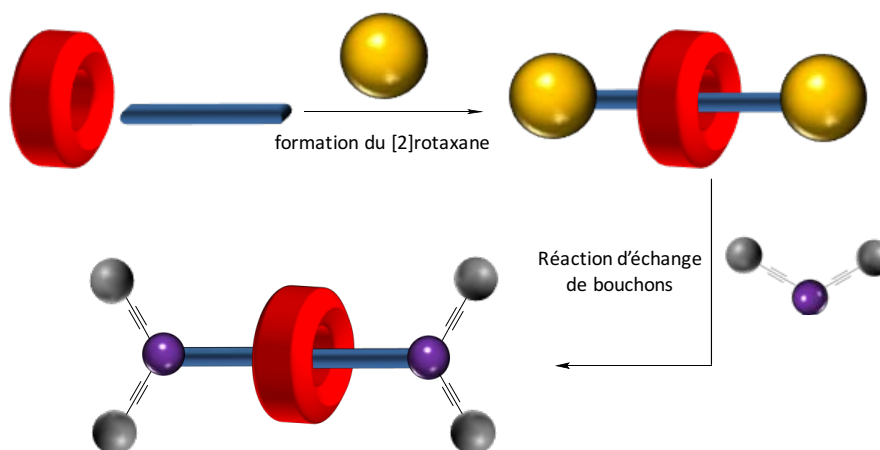


Figure 96. Stratégie de synthèse du [2]rotaxane.

IV.6.2. Synthèse du stoppeur aminé

La synthèse du stoppeur aminé, portant les deux fonctions alcynes protégées, débute par une réaction de couplage de type Sonogashira entre le 3,5-dibromobenzaldéhyde et le triéthylsilylacétylène pour former l'aldéhyde **62** (schéma 21).

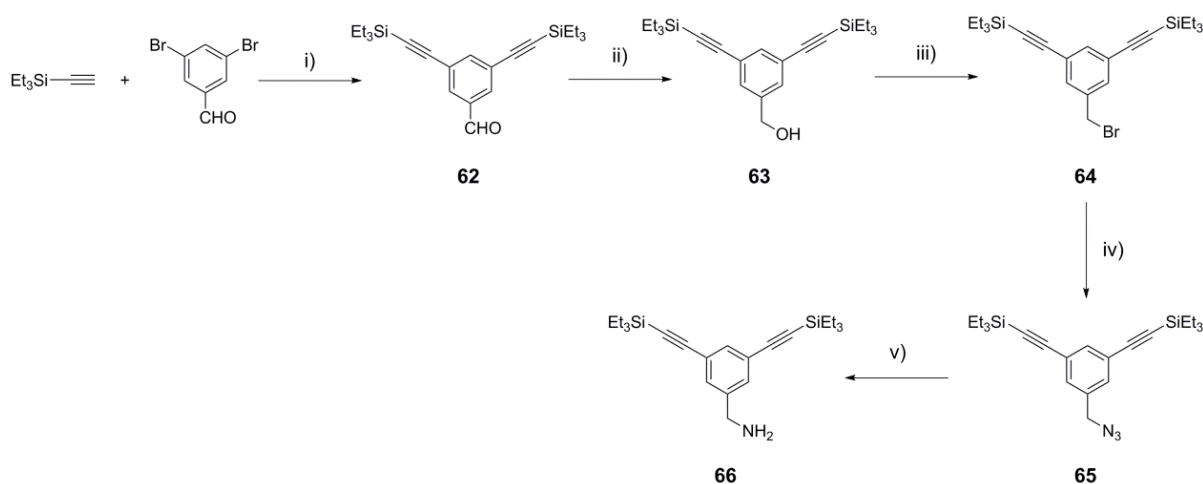


Schéma 21. i) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$, PPh_3 , Et_3N , THF sec, 80°C , 12h, 85%; ii) DIBAL-H, CH_2Cl_2 sec, 0°C , 3h, 97%; iii) CBr_4 , PPh_3 , THF sec, $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{t.a.}$, 4h, 72%; iv) NaN_3 , DMF sec, t.a., 12h, 96%; v) PPh_3 , THF/ H_2O , t.a., 4h, 71%.

Lors de la réduction de l'aldéhyde **62** en alcool **63** en présence de 1,3 équivalents d'hydruure de diisobutylaluminium (DIBAL-H), un sous-produit se forme. En effet, par analyse RMN- ^1H et chromatographie en phase-gazeuse-spectrométrie de masse (spectre RMN- ^1H et GC.MS, voir annexe VI.5.2.) on identifie clairement la réduction d'une ou des deux triples liaisons en double liaison.

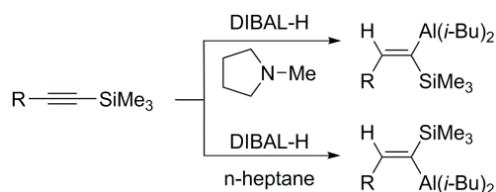


Figure 97. Réaction d'hydroalumination de silylacétylènes en présence de DIBAL- H^{206b} .

La réaction d'hydroaluminatation de silylacétylènes en présence de DIBAL-H est largement décrite dans la littérature²⁰⁶. Eisch et al.^{206b} ont montré que la stéréosélectivité de l'hydroaluminatation peut être modifiée par un changement de solvant: les solvants d'amine tertiaire fournissent l'oléfine *trans* tandis que les solvants hydrocarbonés fournissent l'isomère *cis* (fig.97). Pour éviter cette réaction secondaire, nous avons réduit le nombre d'équivalent à 1,0 et avons agité en continu à 0°C pendant 3h afin d'obtenir l'alcool **63** avec un rendement de 97%. La synthèse du stoppeur se poursuit par la réaction d'Appel²⁰⁷ qui permet l'obtention du dérivé bromé **64** à partir de l'alcool primaire **63**. Ensuite, le dérivé bromé est substitué par l'azoture de sodium pour former le composé **65**. Enfin, *via* une réaction de Staudinger²⁰⁸, qui utilise des conditions douces, l'azoture **65** est réduit en amine **66**. Mise à part la réaction de réduction de l'aldéhyde en alcool, la synthèse du stoppeur aminé n'a posé aucun problème majeur, ni dans les conditions réactionnelles ni dans la purification des composés.

IV.6.3. Synthèse du pillar[5]arène et du [2]rotaxane

Basée sur la méthode d'Ogoshi¹⁶⁴, la synthèse du pillar[5]arène **67** est réalisée en utilisant une réaction de cyclo-oligomérisation entre le 1,4-diéthoxybenzène et le paraformaldéhyde en présence d'éthérate de trifluorure de bore. Après une filtration du milieu réactionnel sur silice, la purification par chromatographie sur colonne de silice permet d'éliminer les oligomères formés au cours de la réaction et d'obtenir le macrocycle pur.

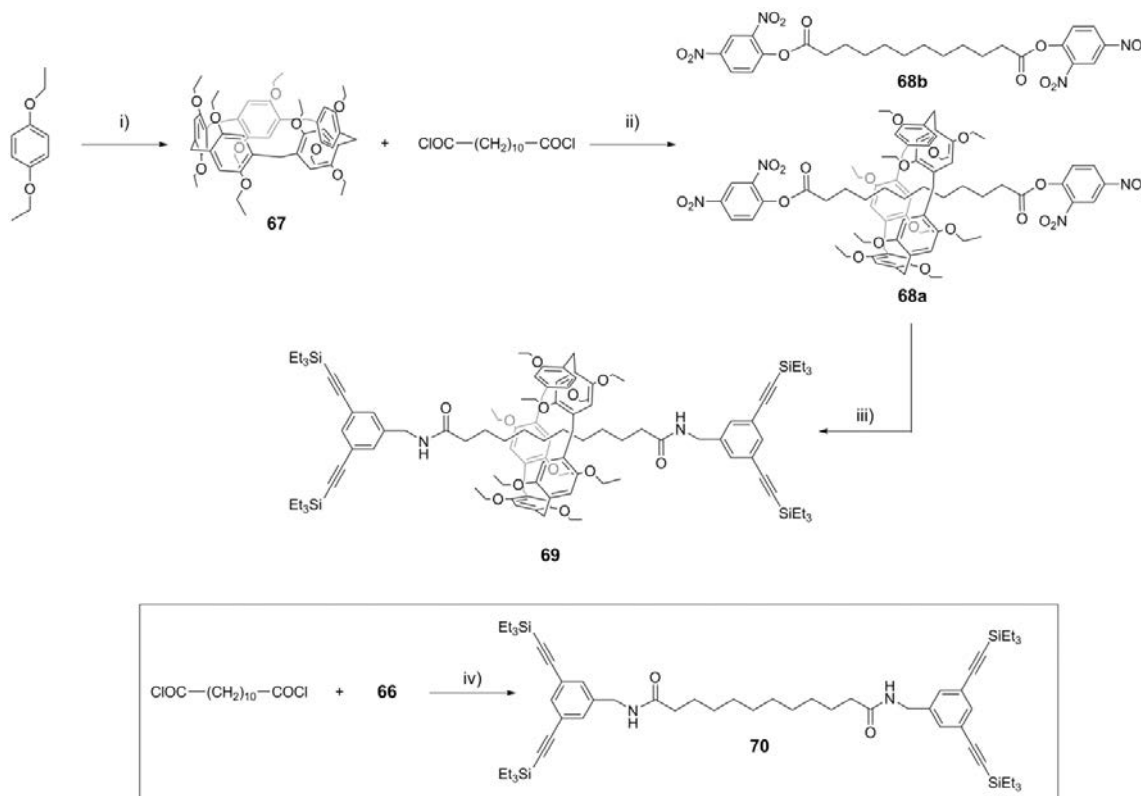


Schéma 22. i) paraformaldéhyde, BF₃.OEt₂, ClCH₂CH₂Cl, t.a., 1h, 66%; ii) 2,4-dinitrophénol sec, Et₃N sec, CHCl₃ sec, -15°C → t.a., 15h, 72%; iii) stoppeur **66**, Et₃N sec, CHCl₃ sec, 63°C, 24h, 70% ; iv) Et₃N sec, CH₂Cl₂ sec, 12h, 53%.

²⁰⁶ a) Wilke, G.; Müller, H. Dialkylaluminiumhydride als sterisch spezifische Reduktionsmittel für Acetylene. *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 444-447.
b) Eisch, J. J.; Foxton, M. W. Regiospecificity and stereochemistry in the hydroaluminatation of unsymmetrical acetylenes. Controlled cis or trans reduction of 1-alkynyl derivatives. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 3520-3526.

²⁰⁷ Appel, R. Tertiary phosphane/tetrachloromethane, a versatile reagent for chlorination, dehydration, and P-N linkage. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 801-811.

²⁰⁸ Staudinger, H.; Meyer, J. Über neue organische Phosphorverbindungen III. Phosphinmethylenderivate und Phosphinimine. *Helv. Chem. Acta.* **1919**, *2*, 635-346.

Pour former le [2]rotaxane, le groupe de Nierengarten a conçu une stratégie de synthèse axée sur une réaction entre un chlorure de diacyle (l'axe) et un dinitrophénol (stoppeur). L'étape critique de cette réaction reste l'enfilage de l'axe dans le macrocycle pour former un pseudo-rotaxane. Par conséquent, la réaction doit se faire à basse température (-15°C) et à des concentrations élevées ($\sim 0.4\text{ M}$). Le groupe de Nierengarten a montré que pour obtenir de bons rendements lors de la formation du [2]rotaxane le choix du solvant, du stoppeur et de la longueur de l'axe est fondamental, comme expliqué ci-dessous.^{117a}

- *le choix du solvant* : la réaction se fait dans le chloroforme car ce solvant ne forme pas de complexe d'inclusion avec le macrocycle et il n'est pas en compétition avec l'axe comme d'autres solvants chlorés ou encore le pentane²⁰⁹.

- *Le choix du stoppeur* : ce choix s'est orienté vers l'utilisation d'un dinitrophénol portant des groupements électroattracteurs nitro déficient en électrons qui peut fournir des interactions positives avec les sous-unités aromatiques riches en électrons du pillar[5]arène et favoriser la formation de pseudorotaxanes. De plus, le stoppeur dinitrophénol permet à la fois de jouer son rôle de stoppeur et de former un ester activé qui permettra les modifications post-synthétiques du [2]rotaxane.

- *longueur de l'axe et effet stérique* : Nierengarten et al.^{117a} ont montré que la longueur de l'axe avait une influence sur la formation du [2]rotaxane donnant de meilleurs rendements lorsque l'axe possède dix carbones au lieu de huit. Le rendement de la réaction dépend également des effets stériques qui peuvent influencer la cinétique de la réaction (fig.98). En effet, les rendements de **G** et **H** sont exclusivement liés à la constante K'_a , si la cinétique de formation est la même pour **E** et **F**. Cependant, si la réaction est lente pour former le pseudo-rotaxane (intermédiaire **F**) en raison d'effet stérique ($k'_1 > k'_2$), l'intermédiaire **E** sera plus rapidement consommé et l'équilibre sera déplacé vers la formation de l'axe **G** contenant les deux stoppeur conduisant à une diminution du rendement du [2]rotaxane **H**.

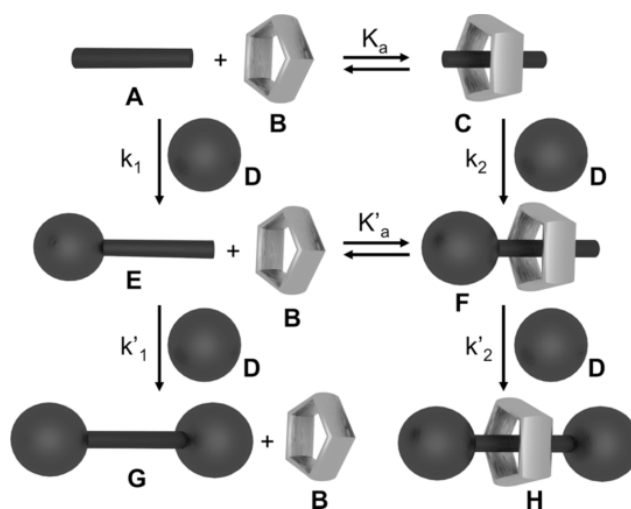


Figure 98. Les rendements de la réaction de formation du [2]rotaxane sont liés à la constante de liaison K'_a et à la différence de la cinétique des réactions finales d'acylation impliquant les intermédiaire monoacylés **E** et **F** (k'_1 et k'_2).
Extrait de la publication: Preparation of pillar[5]arene-based [2]rotaxanes from acyl chlorides and amines. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 479-485^{178a}.

Pour isoler le [2]rotaxane **68a** des réactifs de départ non réagit (pillar[5]arène, dinitrophénol), une méthode de purification reposant sur la solubilité de ces produits est utilisée (fig. 99). En effet, le [2]rotaxane est insoluble dans le diéthylether tandis que le pillar[5]arène et le dinitrophénol sont solubles dans ce solvant. De plus le

²⁰⁹ a) Boinski, T.; Szumna, A. A facile, moisture-insensitive method for synthesis of pillar[5]arenesdthe solvent templation by halogen bonds. *Tetrahedron* **2012**, 68, 9419-9422. b) Tan, L. -L.; Zhang, Y.; Li, B.; Wang, K.; Zhang, S. X.-A.; Tao, Y.; Yang, Y.-W. Selective recognition of "solvent" molecules in solution and the solid state by 1,4-dimethoxypillar[5]arene driven by attractive forces. *New. J. Chem.* **2014**, 38, 854-851.

dinitrophénol est soluble dans l'eau. Par conséquent, avec une série de filtrations, lavages au diéthyléther, lavages à l'eau et recrystallisations au diéthyléther, le [2]rotaxane est obtenu de manière pure et avec un rendement de 72%. Cette méthode ingénieuse évite l'utilisation de la chromatographie sur colonne et permet de recycler le pillar[5]arène non réagit.

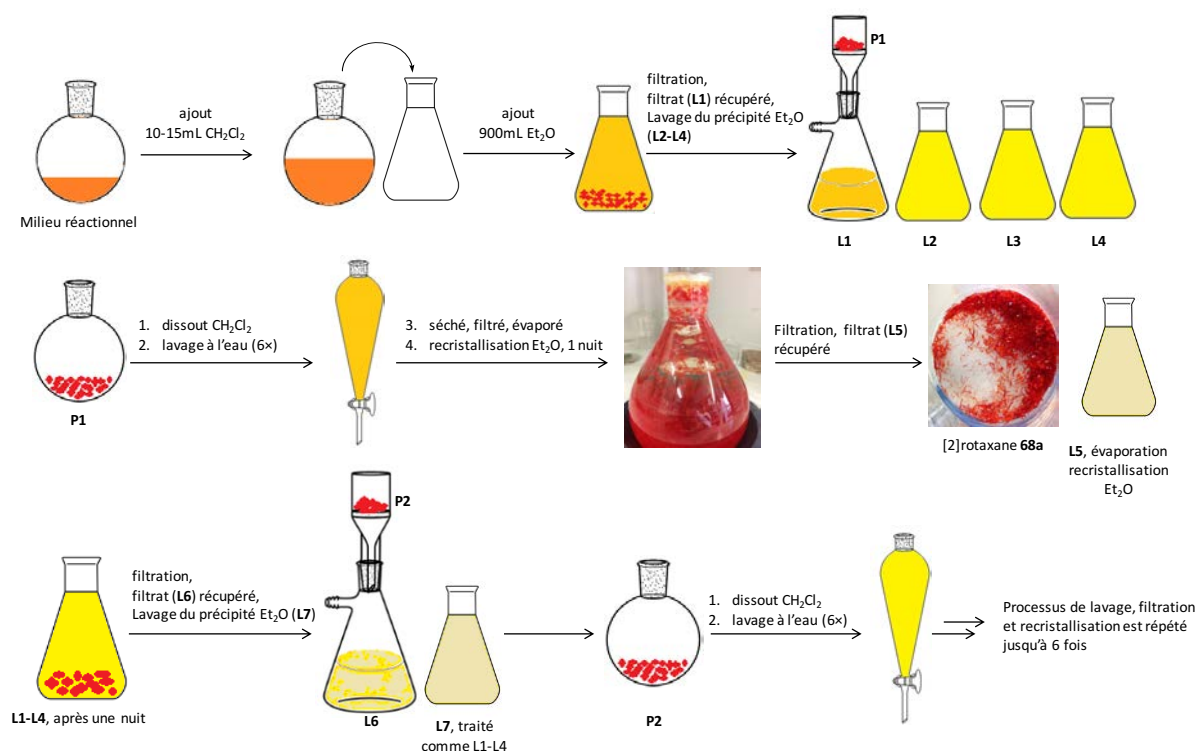


Figure 99. Principe de la purification du [2]rotaxane basée sur une succession de filtrations, lavages et recrystallisations.

La dernière étape consiste à faire un échange de stoppeurs entre le dinitrophénol et le stoppeur aminé **66** portant les fonctions alcynes protégées par un groupement triéthylsilyl. Cette modification post-synthétique du [2]rotaxane implique qu'à aucun moment il ne doit y avoir une dissociation axe-macrocycle²⁰⁷. En 2000, Stoddart et al.^{210a} ont développé une approche de greffage qui permet de remplacer le stoppeur d'un rotaxane sans risque de « désenfilage », en s'assurant que tous les intermédiaires de la réaction sont également « bouchés » et ils ont remplacé le stoppeur initial *via* une réaction de Wittig. Dès lors, cette approche d'échange de stoppeurs a été étendue à des structures plus complexes et à d'autres réactions comme la réaction de Tsuji-Trost d'esters allyliques^{207b}. Dans notre cas, une réaction d'amidation entre le stoppeur aminé **66** et l'ester activé [2]rotaxane **68a** permet l'obtention du [2]rotaxane **69** avec un rendement de 70%. Enfin, l'axe **70** fonctionnalisé avec les stoppeurs aminés **66** est obtenu par réaction d'acylation entre l'amine et le chlorure de diacycle.

IV.6.4. Synthèse du mésogène cyanobiphényle et des dendrimères de première et seconde générations poly(arylesters) azotures

La synthèse débute par la formation de l'acide 6-azidohexanoïque **72** à partir du mode opératoire développé par Chang-Seng et al.²¹¹ en respectant scrupuleusement les règles de sécurité concernant la manipulation des azotures (annexe VI.4.).

²¹⁰ a) Rowan, S. J.; Stoddart, J. F. Precision Molecular grafting: exchanging surrogate stoppers in [2]rotaxanes. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 164-165. b) Kihara, N.; Motoda, S.; Yokozawa, T.; Takata, T. End-cap exchange of rotaxane by the Tsuji-Trost allylation reaction. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1199-1202. c) Neal, E. A.; Goldup, S. M. Chemical consequences of mechanical bonding in catenanes and rotaxanes: isomerism, modification, catalysis and molecular machines for synthesis. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5128-5142.

²¹¹ Chang-Seng, D.; Lutz, J.-F. Primary structure control of oligomers based on natural and synthetic building blocks. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 291-294.

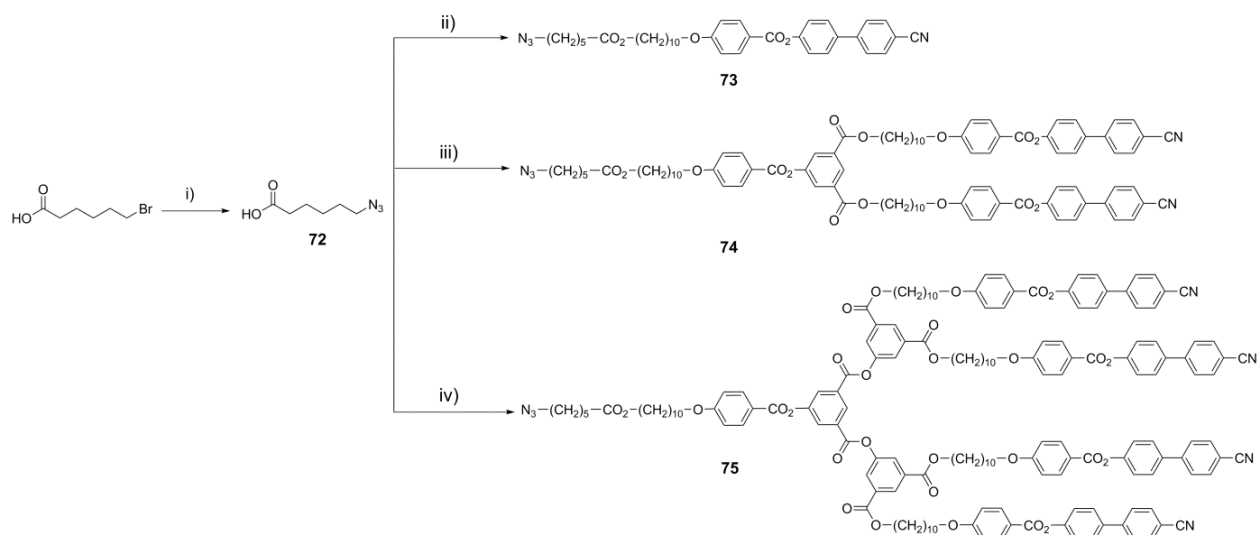


Schéma 23. i) NaN_3 , eau: acétone, 60°C , 5h, 93%; ii) mésogène **11**, DPTS, DCC, CH_2Cl_2 sec, 12h, 91%; iii) dendron **21**, DPTS, DCC, CH_2Cl_2 sec, 12h, 74%; iv) dendron **25**, DPTS, DCC, CH_2Cl_2 sec, 12h, 85%.

Le mésogène **73** et les dendrons azotures **74** et **75** sont obtenus par réaction d'estérification entre l'acide 6-azidohexanoïque et les alcools correspondants. La formation des dendrimères azotures n'a posé aucun problème de purification ou d'apparition de produits secondaires.

IV.6.5. Synthèse des [2]rotaxanes et des tiges mésomorphes *via* la réaction de CuAAC

Les [2]rotaxanes et axes liquides-cristallins sont fonctionnalisés avec les dendrons azotures (**73-75**) *via* une réaction de CuAAC. Deux possibilités sont présentées pour accéder aux produits cibles : soit la réaction de déprotection des groupements triéthylsilylés par TBAF et la réaction de CuAAC est réalisée en « one pot », soit les deux réactions se font de manières distinctes (schéma 24).

-[2]rotaxanes liquides-cristallins :

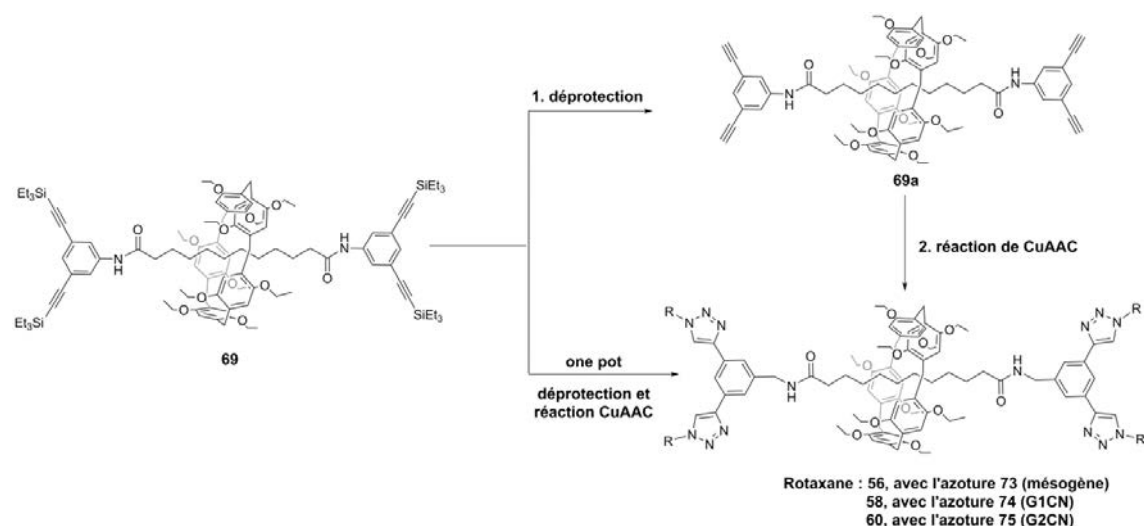


Schéma 24. Synthèse des [2]rotaxanes liquides-cristallins **56**, **58** et **60** suivant deux voies de synthèses.

La réaction de déprotection du [2]rotaxanes **69** en **69a** se fait en utilisant le réactif de fluorure de tétra-*n*-butylammonium (TBAF) et après une extraction pour enlever toute trace du TBAF le composé **69a** est obtenu avec un rendement de 97%. Afin d'éviter toute dégradation des fonctions alcynes terminales, l'évaporation du solvant doit se faire à des températures n'excédant pas 30°C .

Tableau 15. Conditions réactionnelles de la réaction de CuAAC pour la synthèse des [2]rotaxanes **56**, **58** et **60** à partir du [2]rotaxane **69**: réaction one pot.

entrée	azoture	catalyseur	temps	produit final	rendement (%) ^a
1	73	Cu[(CH ₃ CN) ₄]PF ₆	8h	56	30%
2			24h		38%
3			32h		33%
4^b			8h		mélange
5		CuSO ₄ .5H ₂ O	8h		28%
6	74	Cu[(CH ₃ CN) ₄]PF ₆	8h	58	10%
7		CuSO ₄ .5H ₂ O	8h		mélange
8			24h		28%
9	75	CuSO ₄ .5H ₂ O	20h	60	27%
10		Cu[(CH ₃ CN) ₄]PF ₆			mélange

a: rendement après purification; b: ajout du ligand TBTA 1eq. [2]rotaxane de départ : 1eq; Cu[(CH₃CN)₄]PF₆: 1eq; CuSO₄.5H₂O: 0.1 eq toujours en présence d'ascorbate de sodium: 0.6eq ; solvant: CH₂Cl₂: H₂O.

Tableau 16. Conditions réactionnelles de la réaction de CuAAC pour la synthèse des [2]rotaxanes **56**, **58** et **60** à partir du [2]rotaxane déprotégé **69a**.

entrée	azoture	catalyseur	temps	produit final	rendement (%) ^a
1	73	Cu[(CH ₃ CN) ₄]PF ₆	24h	56	34%
2		CuSO ₄ .5H ₂ O	8h		25%
3	74	CuSO ₄ .5H ₂ O	8h	58	44%
4	75	CuSO ₄ .5H ₂ O	20h	60	23%

a: rendement après purification; [2]rotaxane de départ : 1eq; Cu[(CH₃CN)₄]PF₆: 1eq; CuSO₄.5H₂O: 0.1 eq toujours en présence d'ascorbate de sodium: 0.6eq ; solvant: CH₂Cl₂: H₂O.

Les tableaux 15 et 16 résument les différentes conditions utilisées pour la réaction de CuAAC entre les [2]rotaxanes et les dendrons azotures. Nous nous sommes intéressés à deux catalyseurs très utilisés en chimie click le Cu[(CH₃CN)₄]PF₆ et le CuSO₄.5H₂O accompagné d'un agent de réduction, l'ascorbate de sodium.

- [2]rotaxane **56**: pour le [2]rotaxane fonctionnalisé avec le mésogène **73**, le meilleur rendement est obtenu en utilisant le catalyseur Cu[(CH₃CN)₄]PF₆ et en faisant la réaction « one pot » (tableau 15, entrée 2). On constate également qu'avec un temps de réaction de 24h le rendement augmente de 8%, en revanche un temps plus long ne permet plus d'améliorer le rendement. D'autres conditions ont également été testées. Dans le but d'améliorer le rendement et d'accélérer la réaction de CuAAC, un ligand (TBTA) est ajouté au milieu réactionnel (tableau 15, entrée 4). Après 8h de réaction, un mélange a été isolé comportant des composés partiellement clickés.
- [2]rotaxane **58**: lorsque le dendron de première génération est greffé au [2]rotaxane, un changement majeur se produit quant à l'utilisation du catalyseur. En effet, le catalyseur Cu[(CH₃CN)₄]PF₆ favorise l'apparition de sous-produits qui n'ont pu être identifiés et, par conséquent, le rendement de la réaction n'est que de 10%. Pour ce dendron plus encombré, le catalyseur de choix reste le CuSO₄.5H₂O. De plus, la réaction de CuAAC est plus efficace et plus rapide lorsqu'elle est réalisée en deux étapes (tableau 16).
- [2]rotaxane **60**: pour la deuxième génération du dendrimère, seul le sulfate de cuivre hydraté permet la formation du composé **60**. Le rendement de la réaction est similaire si la réaction de CuAAC est réalisée en « one pot » (tableau 15, 27%) ou si l'on passe par l'intermédiaire déprotégé **69a** (tableau 16, 23%).

Concernant la purification des composés, un lavage avec $\text{NH}_3(2\text{M})$ permet d'enlever l'excès de cuivre puis une purification par chromatographie sur colonne permet d'isoler le produit de l'azoture. La réaction de CuAAC s'avère efficace et reproductible bien que les rendements soient modérés.

-les axes liquides-cristallins :

La réaction de déprotection de l'axe **70** en **70a** se fait en utilisant le réactif de fluorure de tétra-*n*-butylammonium (TBAF) et après une extraction pour enlever toute trace du TBAF le composé **70a** est obtenu avec un rendement de 96%. Cependant, le produit **70a** est insoluble dans tous les solvants sauf le DMSO. Par conséquent, la formation des composés finaux via la réaction de CuAAC se fait en « one pot » ce qui permet de contourner le problème d'insolubilité de l'axe **70a** (schéma 25).

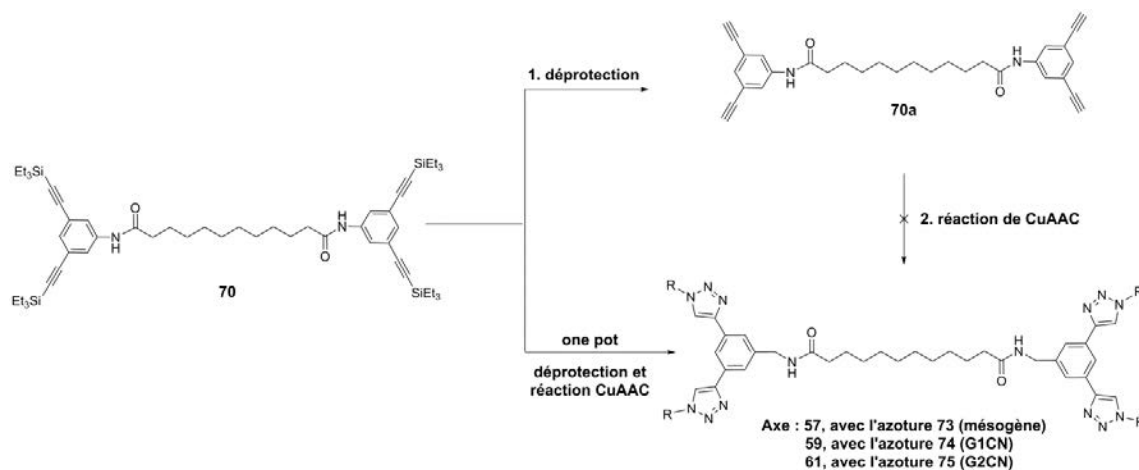


Schéma 25. Synthèse des axes liquides-cristallins **57**, **59** et **61**.

Tableau 17. Conditions réactionnelles de la réaction de CuAAC entre les azotures et l'axe **70**.

entrée	azoture	catalyseur	temps	produit final	rendement (%) ^a
1	73	$\text{Cu}[(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$	8h	57	33%
2			24h		30%
3		$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	8h		66%
4	74	$\text{Cu}[(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$	8h	59	19%
5		$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	8h		52%
6	75	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	8h	61	34%
7			20h		63%
8		$\text{Cu}[(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$	20h		mélange

a: rendement après purification. Conditions: **73**, **74** et **75**: 7eq; l'axe **70** : 1eq; $\text{Cu}[(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$: 1eq; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 0.1 eq toujours en présence d'ascorbate de sodium: 0.6eq; solvant: CH_2Cl_2 ; H_2O .

Les conditions réactionnelles utilisées pour la réaction de CuAAC impliquant l'axe et les dendrons azotures sont résumées dans le tableau 17. Les rendements obtenus pour les différents axes sont plus élevés que ceux obtenus pour les [2]rotaxanes. Le catalyseur de sulfate de cuivre hydraté reste le catalyseur qui donne les meilleurs rendements quel que soit la génération du dendrimère. La purification des composés obtenus est similaire à celles utilisées pour les [2]rotaxanes.

Pour conclure la partie synthèse, la formation du pillar[5]arène, du [2]rotaxane et la réaction d'échange de stoppeurs sont des réactions efficaces, reproductibles donnant l'accès à des molécules complexes à partir d'éléments simples. La réaction de fonctionnalisation du [2]rotaxane et de l'axe par les dendrimères liquides-cristallins via la chimie-click catalysée par le cuivre est une voie robuste et permet de réaliser la réaction de déprotection et le greffage des dendrons avec de bons rendements.

Les produits cibles et les composés intermédiaires ont été caractérisés par spectroscopie RMN- ^1H , ^{13}C et RMN 2D (COSY, HSQC, HMBC), par spectroscopie infra-rouge (IR) et par chromatographie sur gel perméable (GPC).

IV.7. Caractérisations et propriétés mésomorphes

IV.7.1. Caractérisation par RMN

Le pillar[5]arène **67**, les [2]rotaxane **68a** et **69** :

La figure 100 présente les spectres RMN- ^1H du rotaxane **68a**, du chlorure de dodecanedioyle et du pillar[5]arène **67**. Lors de la formation du [2]rotaxane, certains signaux du pillar[5]arène et de l'axe ont subi une modification de leurs déplacements chimiques.

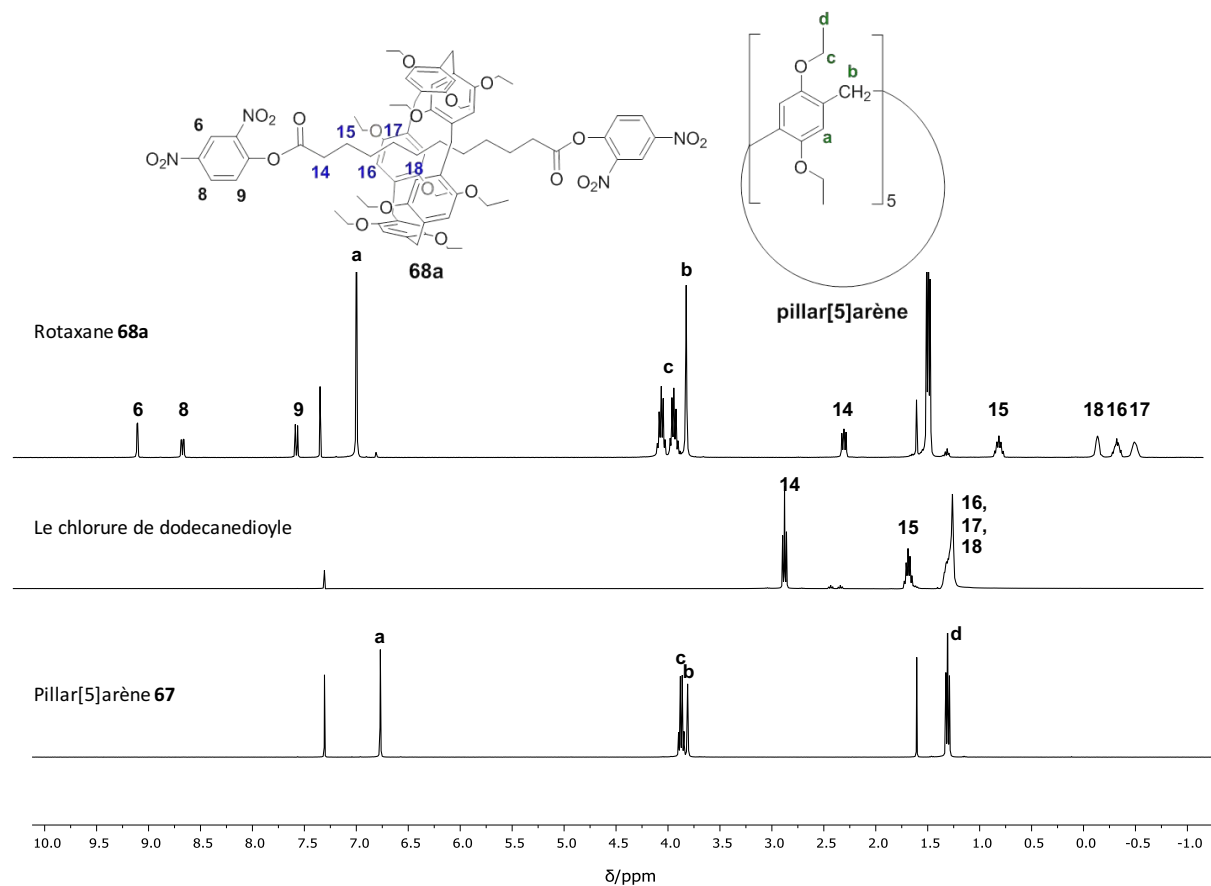


Figure 100. Superposition des spectres RMN- ^1H (400MHz, CDCl_3) des composés **68a**, chlorure de dodecanedioyle et **67**.

Les protons **c** qui correspondent au $-\text{CH}_2$ éthyle du macrocycle sont sous forme d'un quadruplet dans le spectre RMN- ^1H du pillar[5]arène. Ce signal change lorsque le [2]rotaxane **68a** est formé avec deux signaux sous forme de deux doublet de quintuplets. Ceci pourrait s'expliquer par un phénomène mis en évidence par Nierengarten et *al.* ²¹² en raison de problème de transfert d'information chiral à cause de l'agitation thermique.

²¹² Nierengarten, I.; Buffet, K.; Holler, M.; Vincent, P. S.; Nierengarten, J.-F. A mannosylated pillar[5]arene derivative: chiral information transfer and antiadhesive properties against uropathogenic bacteria. *Tetrahedron. Lett.* **2013**, 54, 2398-2402.

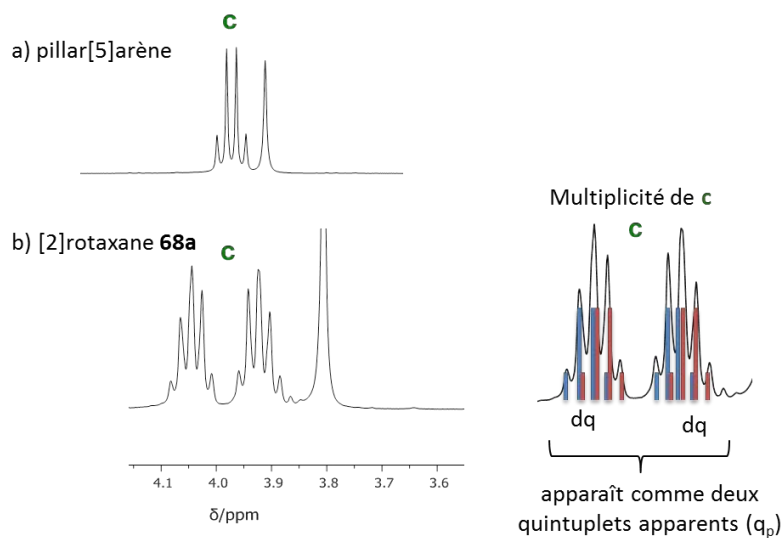


Figure 101. Représentation du signal du proton **c** : a) du pillar[5]arène, b) du pillar[5]arène contenant l'axe(rotaxane **68a**).

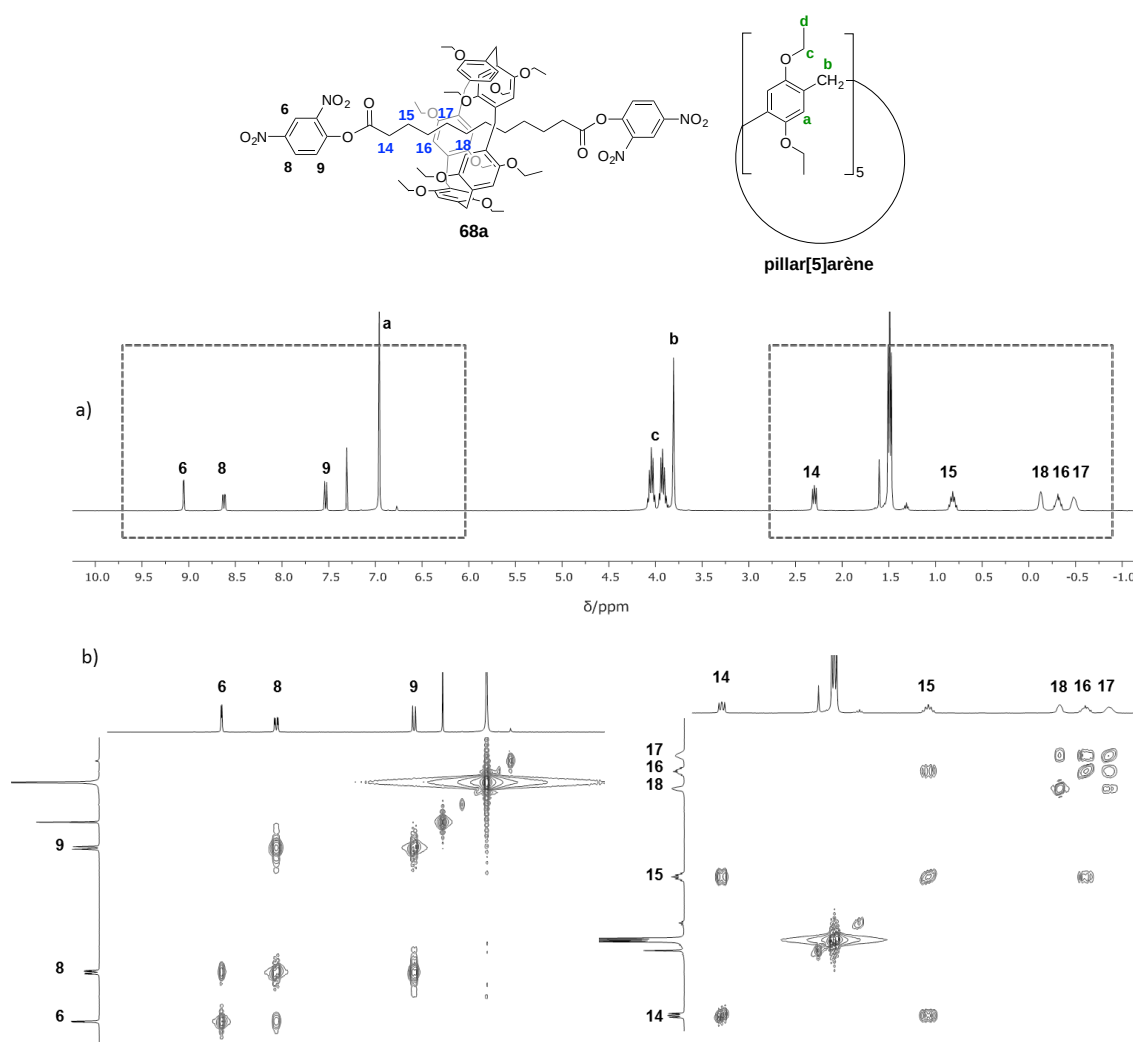


Figure 102. a) Spectre RMN- ^1H (400MHz, CDCl_3) du rotaxane **68a**. b) Spectres RMN 2D-COSY (400MHz, CDCl_3) du composé **68a**.

Le déplacement chimique des signaux **a**, **b**, et **c** du pillar[5]arène varie très légèrement lors de la formation du [2]rotaxane. Les protons de **14-18** de l'axe sont blindés lorsque l'axe est inclus dans le macrocycle. Le spectre RMN 2D-COSY permet de voir la corrélation homonucléaire entre ces protons et, par conséquent, l'attribution des signaux à la molécule comme le montre la figure 102. En ce qui concerne la multiplicité et l'attribution des protons aromatiques, le proton **H6** est présenté sous forme d'un doublet à 9.06 ppm ($J_{\text{méta}} = 2.6$ Hz). Ce proton couple en RMN 2D-COSY avec le proton **8**. Le proton **H8** présente une multiplicité sous forme d'un doublet de doublet à 8.62 ppm ($J_{\text{ortho}} = 8.8$ Hz; $J_{\text{méta}} = 2.5$ Hz) et ce proton couple avec **H9** et **H6**. Enfin le proton **H9** qui couple avec **H8** est présenté sous forme d'un doublet ($J_{\text{ortho}} = 8.8$ Hz).

Lors de la réaction de l'échange du stoppeur, la RMN- ^1H montre l'apparition de nouveaux signaux, notamment l'apparition d'un triplet à 6.00 ppm ($J^3 = 5.9$ Hz) caractéristique du proton de la fonction amide ($-\text{NH}_{12}$) et d'un multiplet à 4.41 ppm qui correspond à **H11**. Les protons **1** et **2** du groupement tri-éthylsilyle se trouvent dans les parties aliphatiques et une modification des déplacements chimiques lors de l'ajout du stoppeur aminé a été observée pour les protons de l'axe **14-18** (fig.103).

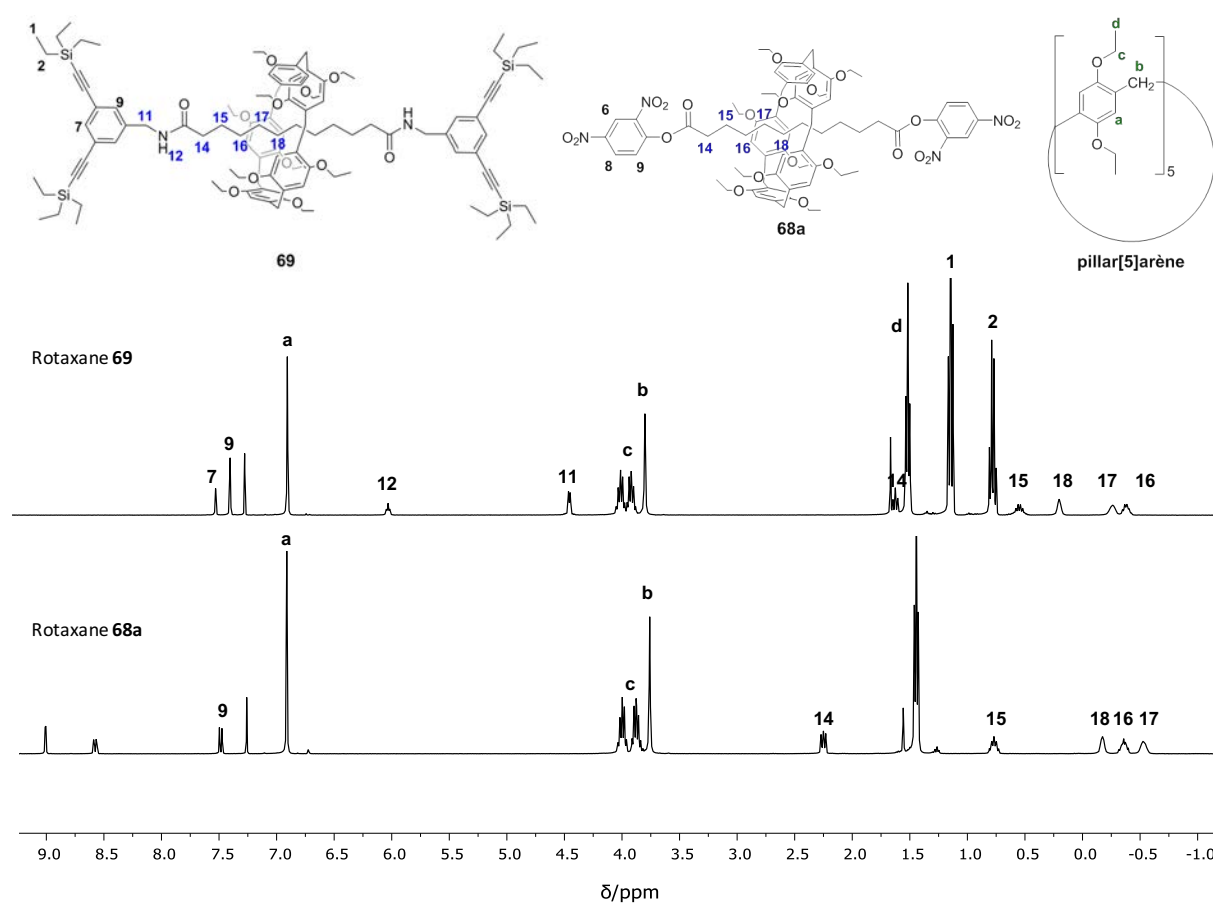


Figure 103. Superposition des spectres RMN- ^1H (400MHz, CDCl_3) des rotaxanes **68a** et **69**.

La formation de complexes d'inclusion entre un axe et un macrocycle peut être parfois difficile à montrer en RMN. En effet, les déplacements chimiques en RMN ^1H peuvent subir très peu de modifications entre l'axe libre et le rotaxane où parfois il y a une superposition de signaux. Afin de confirmer l'inclusion de l'axe dans le macrocycle, des expériences de RMN à diffusion directe DOSY (Diffusion-Ordered Spectroscopy)²¹³ ont été réalisées sur tous les rotaxanes et axes obtenus. La spectroscopie DOSY permet de mesurer les coefficients de

²¹³ Morris, K. F.; Johnson, C. S. Jr. Diffusion-ordered two-dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3139-3141.

diffusion (D)²¹⁴. Le spectre 2D se compose d'une abscisse correspondant au déplacement chimiques (en ppm) et, en ordonné, les coefficients de diffusion (D). Cette technique permet de distinguer les différentes espèces contenues dans un mélange et D dépend de la taille et de la forme de la molécule dans un solvant et à une température donnée.

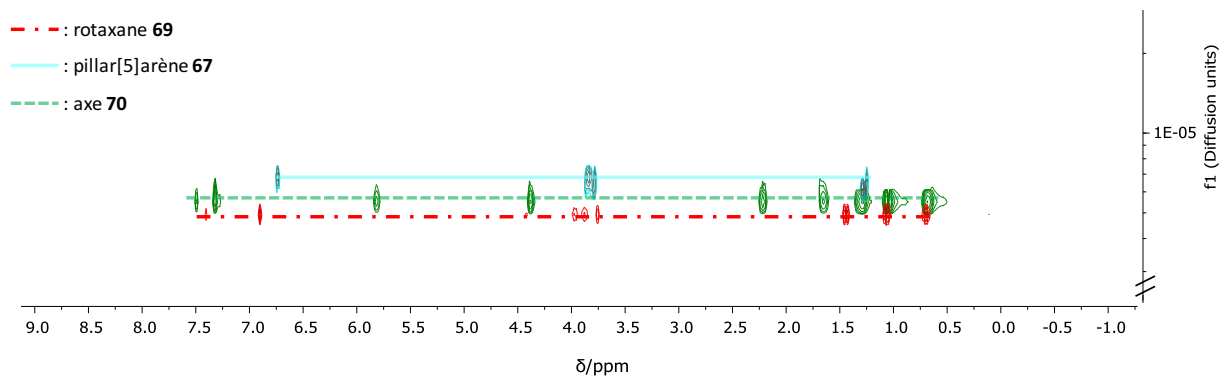


Figure 104. Superposition des spectres RMN-DOSY (400MHz, $CDCl_3$ à 20°C) du rotaxane **69**, de l'axe correspondant **70** et du pillar[5]arène **67**.

La figure 104 représente les spectres 2D du rotaxane **69**, de l'axe **70** et du macrocycle **67** présentant un coefficient de diffusion unique pour chaque composé. Ceci indique la formation d'une seule espèce et nous assure que l'axe n'est pas sorti du macrocycle pendant la réaction d'échange de bouchons. En comparant les spectres DOSY du pillar[5]arène avec l'axe **70** et le rotaxane **69**, une diminution de la valeur de $\log(D)$ a été observée. En effet, le macrocycle a une valeur de $\log(D)$ de -5.16 tandis que l'axe et le rotaxane ont des valeurs respectivement autour de -5.26 et -5.36.

Les [2]rotaxane issus de la réaction de CuAAC:

Nous prendrons l'exemple du [2]rotaxane **56** fonctionnalisé par les mésogènes azotures **73** (fig.106).

La figure 106 indique que les deux protons H_{11A} et H_{11B} ne sont pas équivalents pour les [2]rotaxanes **56** et **69** avec l'apparition d'un signal AB d'un système ABX. Cet effet du second ordre en RMN est plus visible pour le [2]rotaxane **56**.

Après la réaction de CuAAC, d'autres signaux apparaissent, comme les protons H_3 du noyau triazole situé à 7.90 ppm sous forme d'un singulet. Le signal du proton H_{30} , positionné en α de l'azoture (composé **73**), est déblindé après la formation des noyaux triazoles (fig.105). Enfin, on constate que les signaux des protons **16-18** ont été légèrement blindés après le greffage des mésogènes.

L'attribution des protons et des carbones a pu être réalisée pour tous les produits obtenus en corrélant les informations obtenues par les analyses des RMN 2D du COSY, HSQC et HMBC. Les RMN 2D des expériences DOSY, faites pour les axes et les [2]rotaxanes greffés par les dendrons, ont permis de confirmer la pureté et l'inclusion des systèmes.

²¹⁴ Li, D.; Kagan, G.; Hopson, R.; Williard, P. G. Formula weight prediction by internal reference Diffusion-Ordered NMR Spectroscopy (DOSY). *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5627-5634.

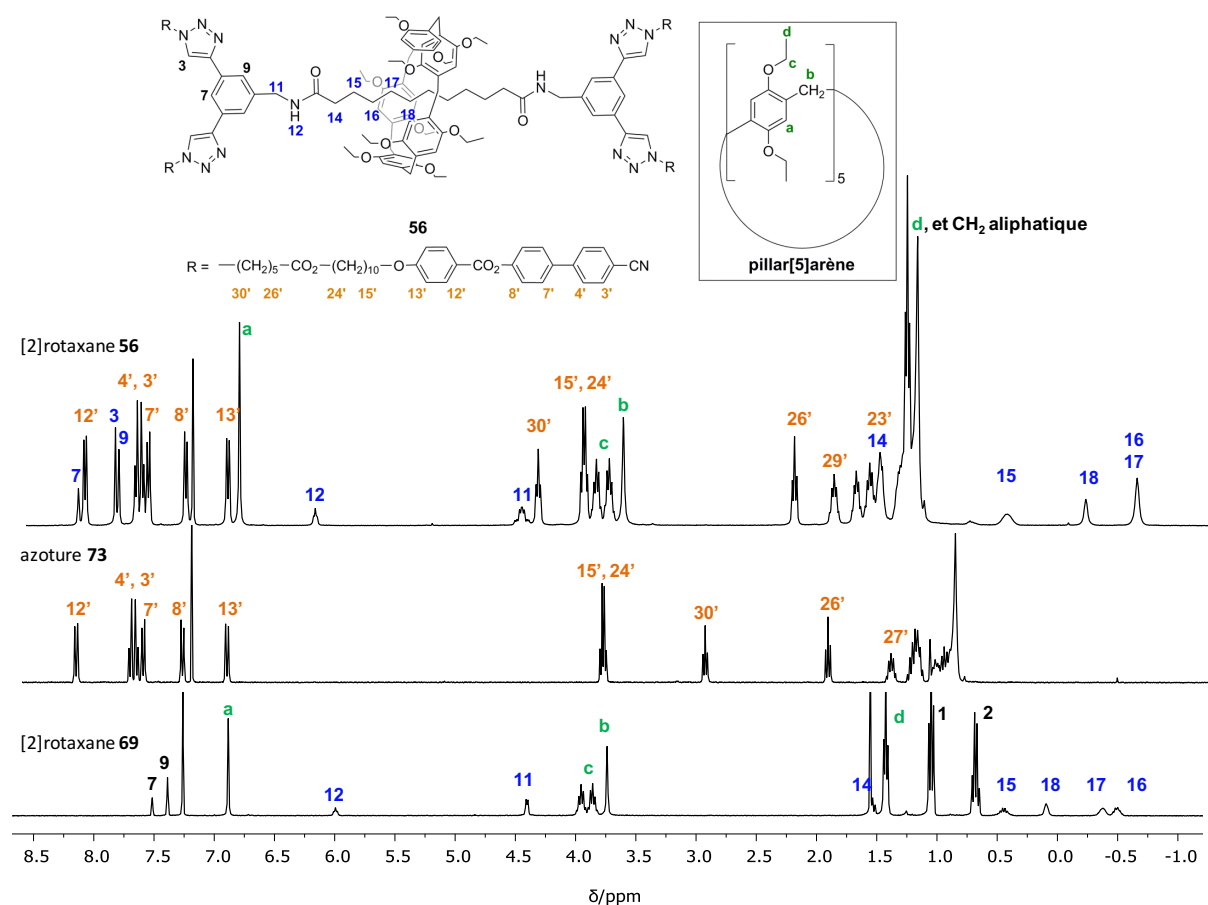


Figure 105. Superposition des spectres $\text{RMN-}^1\text{H}$ (400MHz, CDCl_3 à 20°C) du rotaxane 56, de l'azoture 73 et du rotaxane 69.

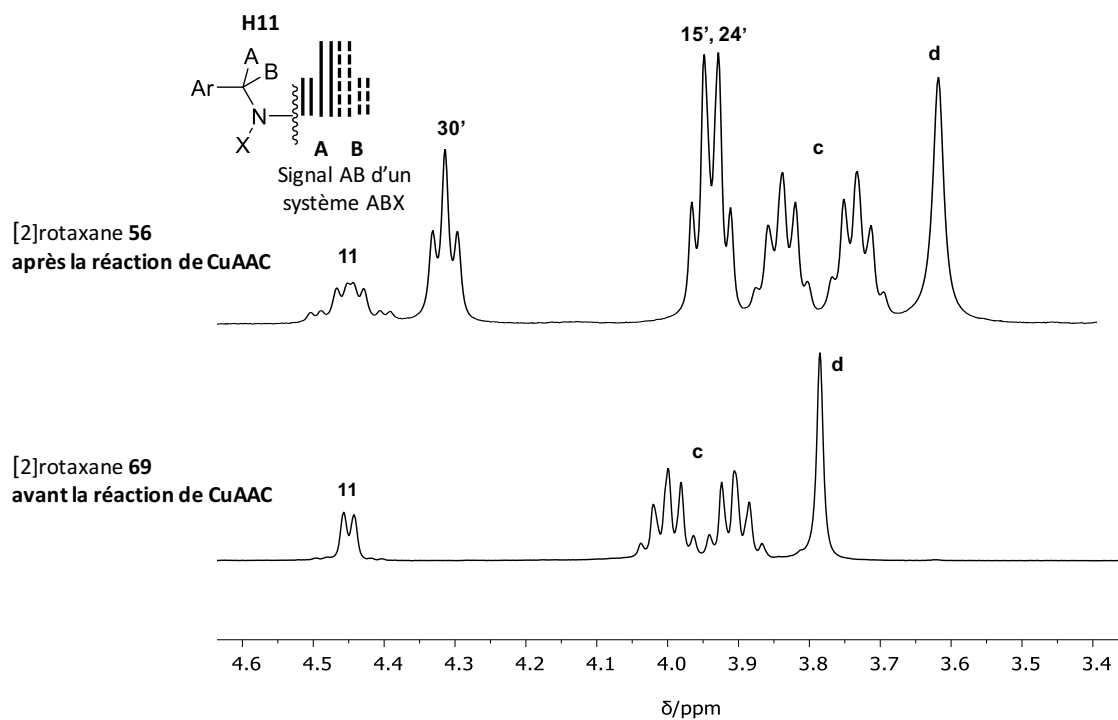


Figure 106. Superposition de la zone 4.6-3.4ppm des spectres $\text{RMN-}^1\text{H}$ (400MHz, CDCl_3 à 20°C) du [2]rotaxane 69 et du [2]rotaxane 56 montrant le signal AB d'un système ABX.

IV.7.2. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge (IR) et chromatographie sur gel perméable (GPC)

- Spectroscopie infra-rouge (IR) :

La spectroscopie IR a permis de confirmer la présence ou l'absence de groupements fonctionnels comme la fonction azoture dont la bande d'absorbance est facilement détectable vers 2100 cm^{-1} (fig.107). Tous les dendrons azotures et les composés issus de la réaction de CuAAC ont été caractérisés par spectroscopie IR.

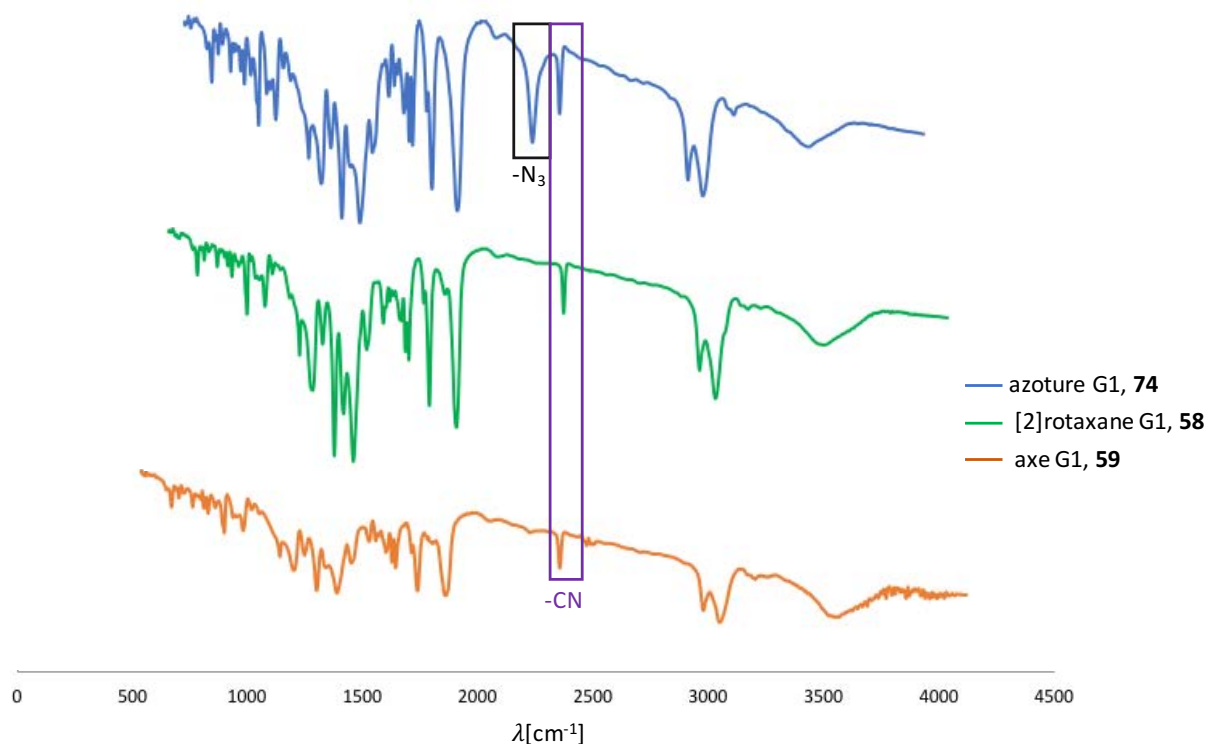


Figure 107. Superposition des spectres IR de l'azoture de première génération **74** et des deux produits issus de la réaction de CuAAC **58** ([2]rotaxane) et **59** (axe). Mise en évidence de l'extinction de la bande d'absorbance de la fonction azoture à 2100 cm^{-1} après la réaction de cycloaddition.

La figure 107 présente les spectres IR des composés **74**, **58** et **59**. Après la fonctionnalisation du dendron liquide-cristallin de première génération portant la fonction azoture **74** sur le [2]rotaxane **58** (courbe verte) et sur l'axe **59** (courbe orange) via la réaction de CuAAC, la bande d'absorbance caractéristique de l'azoture disparaît montrant clairement la formation du groupement triazole. La bande caractéristique du groupement cyanobiphényle ($-\text{CN}$) à 2288 cm^{-1} apparaît dans les spectres des produits **58** et **59** fonctionnalisés par le dendrons portant les mésogènes cyanobiphényles. Ces résultats sont en accord avec la littérature^{173b}.

- Chromatographie sur gel perméable (GPC) :

Des mesures GPC ont été effectuées dans le THF à température ambiante afin de vérifier que les dendrons portant les fonctions azotures et les produits finaux sont monodisperses (indice de polydispersité entre 1.008 et 1.013), montrant ainsi la pureté de tous les composés (fig.108).

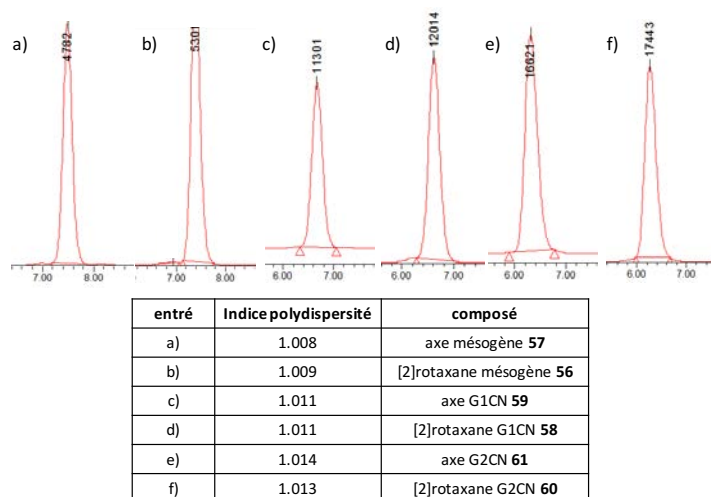


Figure 108. Chromatogrammes GPC (détecteur UV, CH_2Cl_2 , température ambiante) et tableau récapitulatif des indices de polydispersité obtenus.

IV.7.3. Propriétés mésomorphes

Les propriétés mésomorphes et thermiques des molécules **56-61** et de leurs azotures correspondants **73-75** ont été étudiées par microscopie optique à lumière polarisée (POM) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) avec trois cycles de chauffage-refroidissement. Les températures et enthalpies sont obtenues par DSC au deuxième chauffage avec une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et sont résumées dans le tableau 18.

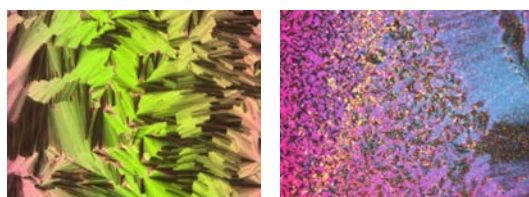
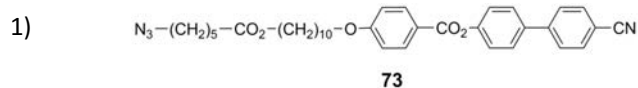
Tableau 18. Températures et enthalpies de transitions de phases des composés **56-61** et **73-75**.

Composés	Tg[°C] ^a	Transition de phases ^b	T[°C]	$\Delta H/\text{kJ.mol}^{-1}$
73	-	Cr → SmA	82	54.1 ^b
		SmA → N	147	0.6
		N → I	150	0.3
74	-	SmC → SmA	77 ^c	- ^d
		SmA → N	147	0.2
		N → I	160	1.9
75	-	SmA → N	175	9.5 ^b
		N → I	176	
56	-	M → N	90 ^c	- ^d
		N → I	94	0.4
57	35	SmA → I	163	9.0
58	40	SmA → I	152	27.5
59		Cr → SmA	97	1.9
		SmA → I	176	33.0
60	-	SmA → I	173	32.0
61	-	M → SmA	158	7.1
		SmA → I	187	39.0

Tg : température de transition vitreuse. ^aCr: solide ou solide cristallin, SmA: phase smectique A, SmC: phase smectique C, N: phase nématique, I: isotropisation. Toutes les températures de transition sont déterminées par la valeur de l'onset du pic lors du deuxième chauffage. ^benthalpie globale, ^ctransition observée par POM, ^denthalpie non déterminée. Les températures et enthalpies sont obtenues par DSC au deuxième chauffage avec une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

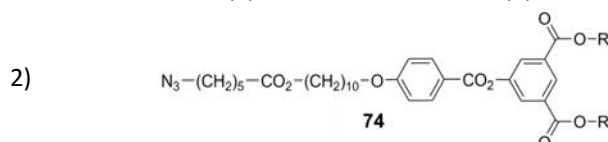
- Les mésogènes azotures 73-75 :

Le comportement mésomorphe des azotures **73-75** est cohérent avec la présence du mésogène cyanobiphényle. En effet, tous les composés présentent des phases smectiques et des phases nématiques (N). La phase nématique est caractérisée par l'apparition d'une texture appelée Schlieren et des zones homéotropes [fig.09 (b), (e) et (g)]. L'azoture de première génération **74** est le seul composé qui présente, en plus de la phase smectique A (SmA) et nématique, une phase smectique C (SmC). Cependant, la transition SmA-SmC, étant du second ordre, n'est pas visible en DSC mais uniquement lors de l'observation au microscope.



(a)

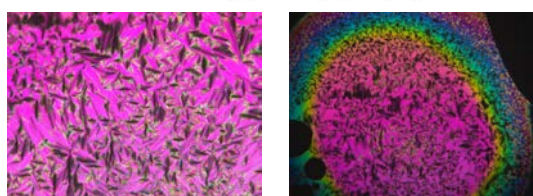
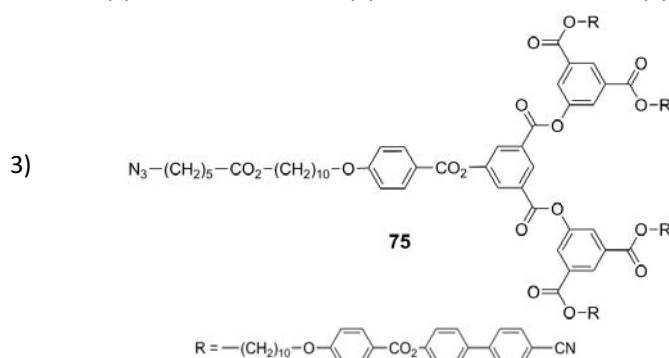
(b)



(c)

(d)

(e)



(f)

(g)

Figure 109. 1) Textures de la phase smectique A à 146°C (a) et nématique (b) à 149°C du composé **73**; 2) textures de la phase smectique C à 70°C (c), smectique A à 138°C (d) et nématique à 158°C (e) du composé **74**; 3) textures de la phase smectique A à 165°C (f) et nématique 175°C (g) du composé **75**.

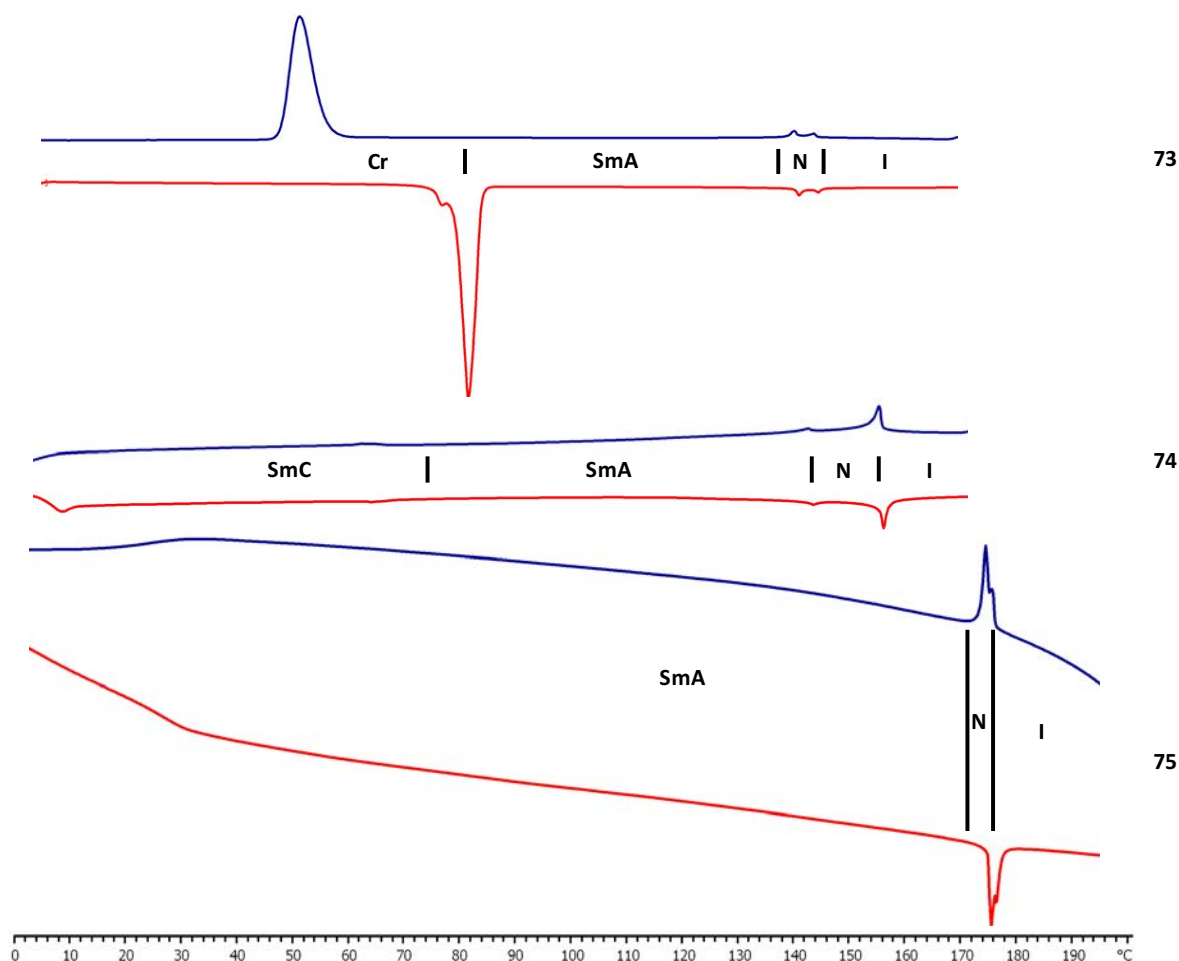


Figure 110. Thermogrammes DSC des composés 73-75, deuxième chauffage (courbe rouge) et deuxième refroidissement (courbe bleue).

Par microscopie POM et analyses DSC (fig.110), les températures d'isotropisations des azotures augmentent avec l'accroissement de la génération des dendrimères. En effet, la température d'isotropisation augmente de 27°C en présence du dendron de deuxième génération 75, qui porte quatre unités cyanobiphényles, par rapport au mésogène 73. Cette stabilisation de la mésophase peut être expliquée par des interactions entre unités cyanobiphényles plus importantes. Les thermogrammes DSC des composés 73-75 (fig. 110) montrent clairement que la plage de température de la phase nématique est très petite pour chaque composé, surtout pour le dendron de deuxième génération 75 qui présente une phase nématique sur 2°C.

- Les produits issus de la réaction de CuAAC :

Les mésophases des composés 56-61 ont été identifiées par POM. Tous les produits cibles ont conservé les propriétés liquides-cristallines des azotures de départ 73-75.

[2]rotaxane 56 et axe 57 fonctionnalisés avec le mésogène

Le [2]rotaxane 56, portant les quatre mésogènes cyanobiphényles, présente une phase nématique qui s'étend sur 4°C visible au microscope avec une texture de type Schlieren et apparition de zones homotropes [fig.111 (b)]. En dessous de 90°C, un changement de phase est observé mais difficile à identifier [fig.111 (a)]. La DSC ne présente que de très faibles transitions de phases [fig.111 2)] également délicates à mesurer. A l'inverse, l'axe 57 présente une phase smectique A [fig.111 (c) et (d)] identifiable et un thermogramme DSC montrant une seule transition de phase.

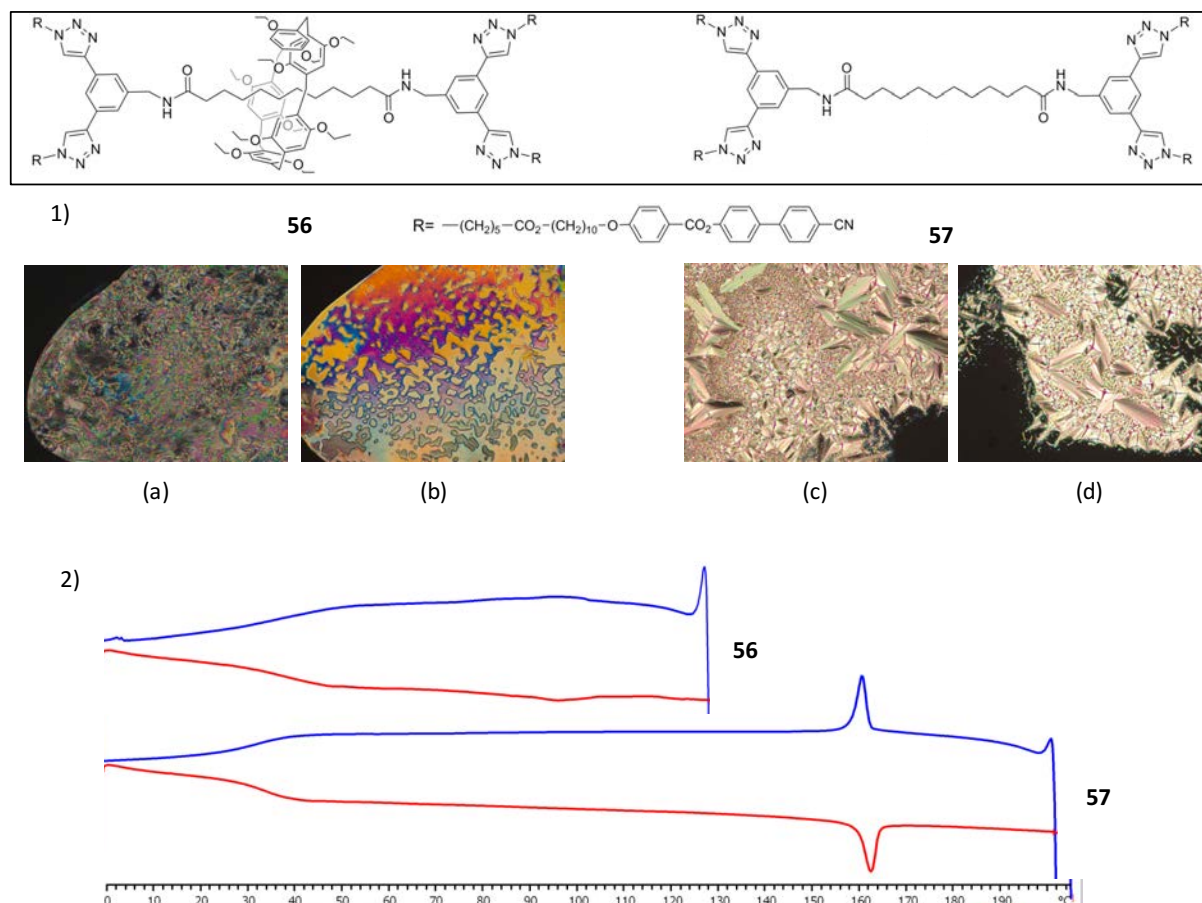


Figure 111. 1) Textures de la phase M non identifiée à 92°C (a) et nématique (b) à 93°C du composé 56; textures de la phase smectique A à 161°C (c) et à 163°C (d) du composé 57; 2) thermogrammes DSC des composés 56 et 57.

La comparaison des propriétés mésomorphes du [2]rotaxane et de l'axe souligne l'influence du pillar[5]arène lors de formation de l'état liquide-cristallin. En effet, l'axe 57 possède une température d'isotropisation plus élevée que le [2]rotaxane (163°C *versus* 94°C) en raison des liaisons hydrogènes (*via* les fonctions amides) et des interactions π - π (à travers les cycles aromatiques et triazoles) qui stabilisent les mésophases. De telles interactions sont plus faibles dans le cas du [2]rotaxane 56 en raison de la présence du pillar[5]arène qui atténue les interactions entre les axes. L'influence du pillar[5]arène sur la stabilité de la mésophase est également constaté lors de comparaison des températures d'isotropisation du mésogène azoture 73 avec le [2]rotaxane 56. L'azoture 73 qui contient une seule unité cyanobiphényle possède une température d'isotropisation plus élevée que le [2]rotaxane 56 fonctionnalisé avec quatre mésogènes cyanobiphényles.

[2]rotaxanes 58, 60 et axes 59, 61 fonctionnalisés avec la première et deuxième génération de dendrons

En augmentant le nombre d'unités cyanobiphényles, la phase nématique qui a été observée pour le composé 56 disparaît pour les [2]rotaxanes 58 et 60. Le [2]rotaxane 58 et l'axe 59 portant les dendrons de première génération présentent des phases smectiques A (fig.112 (a) et (b)). La phase smectique C observée pour le dendron azoture de première génération 74 n'a pas été observée au microscope pour les deux composés 58 et 59. Les composés de deuxième génération 60 et 61 présentent eux aussi des phases smectique A identifiées au microscope [fig. 112 (c) et (d)].

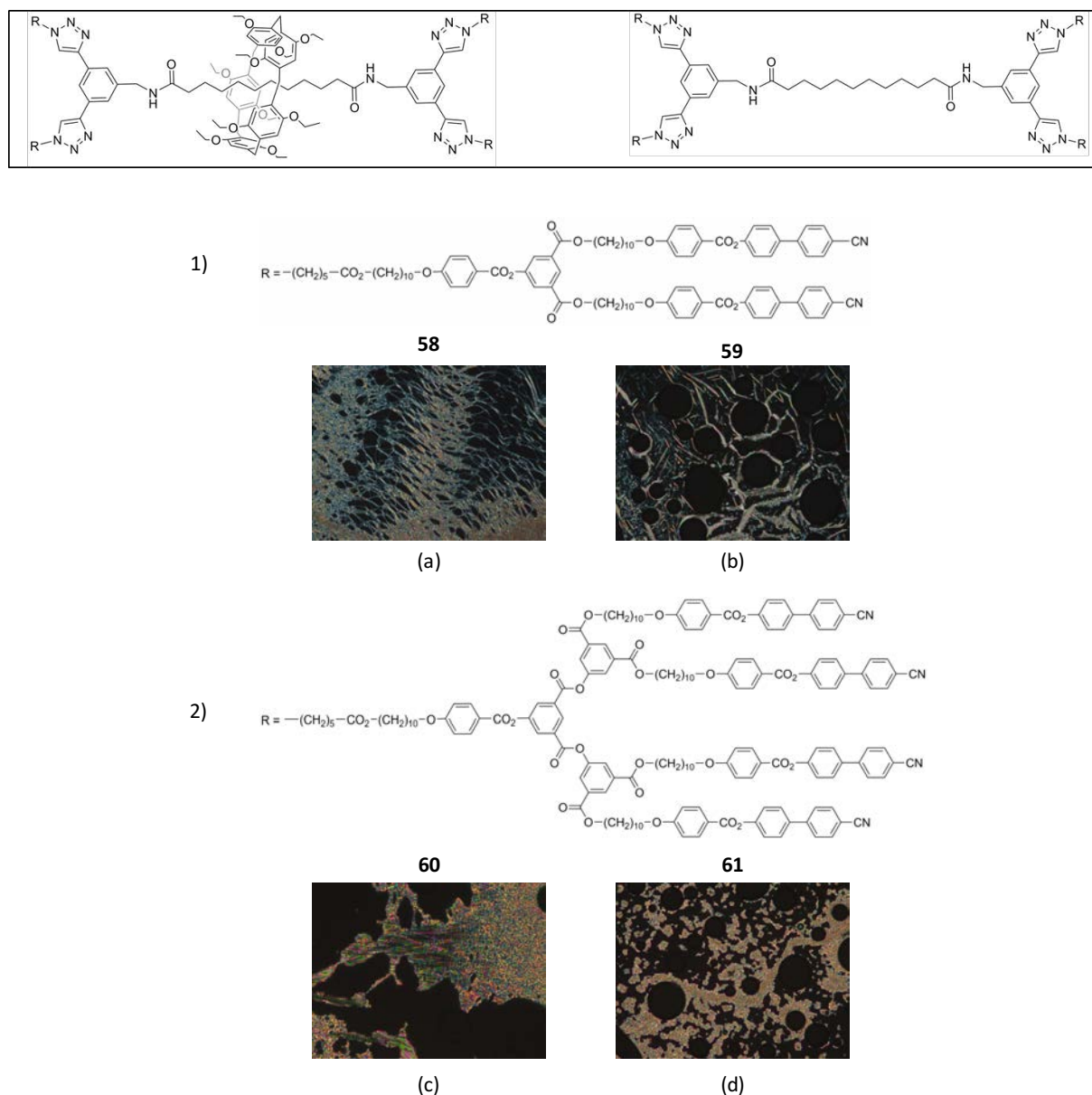


Figure 112. 1) Textures de la phase smectique A à 150°C (a) du composé **58** et de la phase smectique A à 175°C (b) du composé **59**; 2) textures de la phase smectique A à 170°C (c) du composé **60** et de la phase smectique A à 185°C (d) du composé **61**.

Comme dans le cas des composés **56** et **57**, la température d'isotropisation est plus élevée pour les axes **61** et **59** que pour les [2]rotaxanes **58** et **60**, montrant l'influence du pillar[5]arène sur la stabilité des mésophases. Cependant, la différence de température entre les [2]rotaxanes (**56**, **58** et **60**) et leurs axes correspondant (**57**, **59** et **61**) diminue au fur et à mesure de l'augmentation du nombre d'unités cyanobiphényles dans les composés (diagramme 3). En effet, le [2]rotaxane **56** portant 4 unités cyanobiphényles possède une différence de température ($\Delta T^\circ C$) par rapport à son axe **57** de 69°C, tandis que le $\Delta T^\circ C$ du [2]rotaxane **60**, portant 16 unités cyanobiphényles, par rapport à l'axe **61** n'est plus que de 14°C. Cette tendance montre que l'influence du pillar[5]arène sur la stabilité des mésophases des [2]rotaxanes liquides-cristallins est compensée/diminuée par des interactions cyanobiphényles lorsque la génération des dendrons augmente.

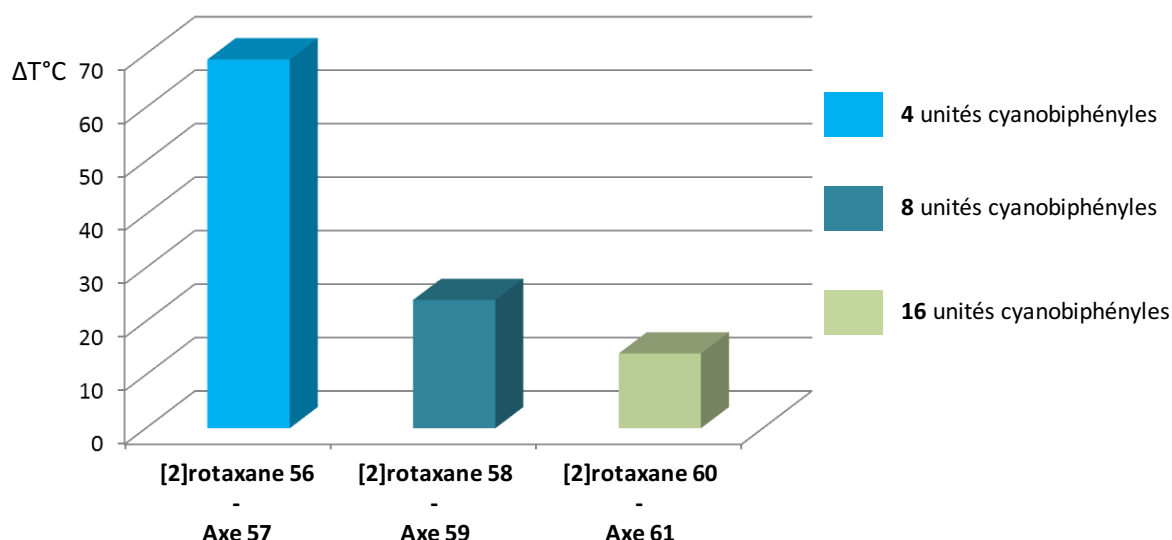


Diagramme 3. Différence de température d'isotropisation entre les [2]rotaxanes et leurs axes correspondants.

Résumé : Le caractère liquide-cristallin des dendrons a été transmis aux [2]rotaxanes. Les dendrons mésomorphes ont « forcé » les molécules de [2]rotaxanes à s'aligner parallèlement les unes aux autres formant une organisation en couche déduite des phases SmA. De plus, la comparaison des propriétés mésomorphes entre les axes et les [2]rotaxanes a montré clairement que le pillar[5]arène joue un rôle dans la stabilité et la formation des phases liquides-cristallines. En effet, il perturbe la stabilité des mésophases lorsque le nombre d'unités cyanobiphényles est le plus petit (4 unités) se traduisant par une diminution de la température d'isotropisation entre le [2]rotaxane et l'axe. Cependant, au fur et à mesure que le nombre d'unités cyanobiphényles augmente, cet effet « déstabilisant » est compensé par des interactions entre les unités cyanobiphényles. Enfin, la formation des phases smectiques est en accord avec la nature des mésogènes cyanobiphényles qui tendent à s'organiser dans un agencement anti-parallèle conduisant à des structures en couches.

IV.8. Conclusion du projet n°2

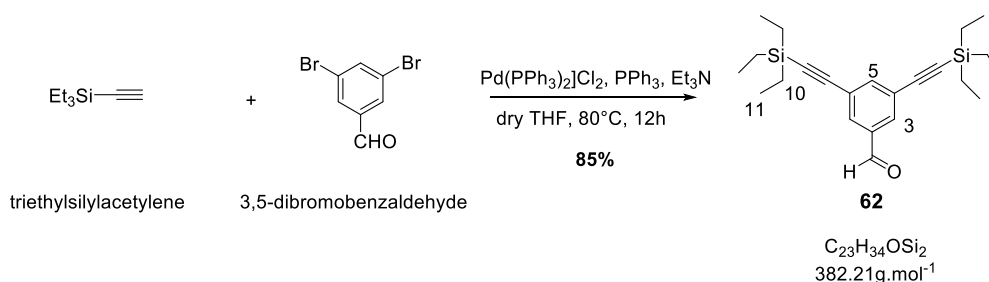
Dans cette partie, nous avons synthétisé et étudié les propriétés liquides-cristallines thermotropes d'une famille de [2]rotaxanes fonctionnalisés par des mésogènes et des dendrons de première ou deuxième génération de type cyanobiphényles.

L'un des aspects de ce travail a été de démontrer que la réaction de CuAAC est une réaction à la fois efficace et élégante pour greffer quatre dendrons liquides-cristallins sur une architecture complexe dans le but de transmettre les propriétés mésomorphes des dendrons au rotaxane isotrope. Les quatre noyaux triazoles obtenus après la réaction ne perturbent pas la formation des mésophases des produits issus de la réaction de CuAAC. D'ailleurs, le concept de cette réaction porte bien son nom car bien que les rendements obtenus après quatre réactions successives en conditions one pot soient modérés (44 à 63%), aucune réaction secondaire ou problème de purification n'a été identifié. Les seules limites restent la difficulté à éliminer le cuivre, dans certains cas cela peut poser problème par exemple pour des applications en biologie, mais aussi la stabilité de certains azotures qui présentent un risque pour le chimiste.

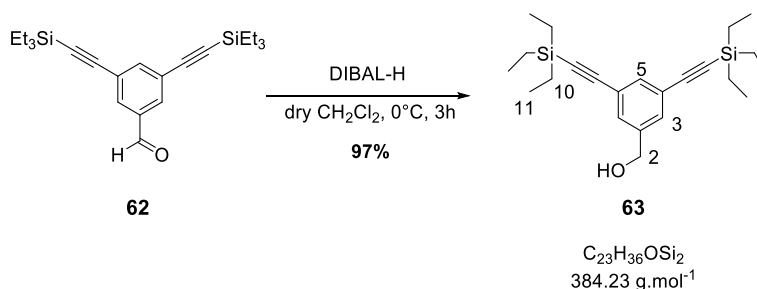
Le but de ce travail a été d'organiser de manière contrôlée un [2]rotaxane dans l'état liquide-cristallin et d'étudier l'influence du macrocycle sur l'organisation des mésophases afin d'apporter de nouvelles informations pour la conception de futures machines moléculaires organisées. Ce contrôle de l'ordre moléculaire a pu être apporté par un design approprié et par un choix judicieux de dendrons.

- La première famille synthétisée, contenant un rotaxane et un analogue sans macrocycle appelé axe et fonctionnalisés avec les mésogènes cyanobiphényles, a servi de composés modèles. Les produits obtenus contiennent quatre unités cyanobiphényles, ce qui est suffisant pour conserver les propriétés liquides-cristallines du mésogène affichant des phases smectiques et nématiques. Il est difficile de prévoir l'influence du pillar[5]arène sur la formation des phases liquides-cristallines car il est très probable que le macrocycle stabilise les mésophases par des interactions π - π entre les unités aromatiques qui le composent ou au contraire déstabilise les phases liquides-cristallines en atténuant les interactions entre les axes. En comparant les propriétés mésomorphes du [2]rotaxane et de l'axe, l'influence du pillar[5]arène s'est traduite par une baisse de la température d'isotropisation qui confirme que le macrocycle atténue les interactions stabilisantes entre les axes, qui proviennent des liaisons hydrogènes (*via* les fonctions amides) mais aussi d'interactions π - π (à travers les cycles aromatiques et triazoles) et par conséquent tend à déstabiliser la formation des phases liquides-cristallines.
- Ce résultat est confirmé en fonctionnalisant l'axe et le [2]rotaxane avec les dendrons poly(arylesters) de première et seconde générations. Le rôle joué par les unités cyanobiphényles s'avère très important sur la stabilité des phases liquides-cristallines. En effet, en présence de la première génération du dendron, le nombre d'unités cyanobiphényles a été multiplié par 4 (8 unités -CN entourant le [2]rotaxane) par rapport aux composés modèles. Les mésophases du [2]rotaxane et de l'axe, contenant les 8 unités -CN, sont mieux définies au microscope (phase smectique A) avec la perte de la phase nématique et smectique C identifiée pour l'azoture de première génération qui contient 4 unités -CN. Bien que les interactions entre unités -CN soient plus importantes, la température d'isotropisation du [2]rotaxane reste toujours inférieure à celle de l'axe. En revanche, les 16 unités -CN que possède le [2]rotaxane, fonctionnalisé avec la deuxième génération du dendron poly(arylesters) ont tendance à compenser l'effet destabilisant du pillar[5]arène sur la formation des mésophases. Ce phénomène est clairement visible lorsque l'on compare la différence de température d'isotropisation ($\Delta T^{\circ}\text{C}$) entre l'axe et le [2]rotaxane. Cet écart de température diminue au fur et à mesure que la génération du dendron augmente. Ce résultat signifie qu'avec un certain rapport (*d'unités CN : 1 unité pillar[5]arène*), l'effet destabilisant du macrocycle sera totalement compensé par le nombre d'unités cyanobiphényles *via* l'augmentation de la génération des dendrons.

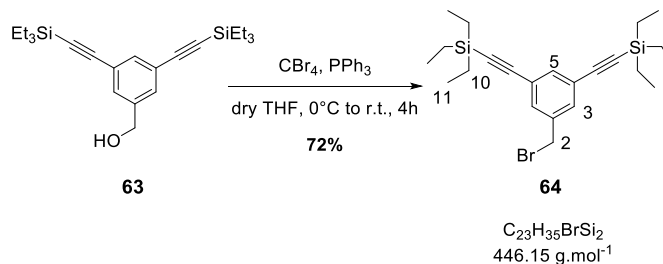
Les analyses XRD pourront valider les observations faites par POM et DSC, et également montrer que l'organisation moléculaire est très probablement gouvernée par un jeu subtil d'interactions entre unités cyanobiphényles et le pillar[5]arène.

Synthesis of compound **62**

A mixture of THF (20 mL) and Et₃N (60 mL) in a sealable pressure tube was degassed with Ar for 15 min. Under a gentle stream of argon, 3,5-dibromobenzaldehyde (4.15 g, 15.73 mmol) was added followed by [Pd(PPh₃)₂]Cl₂ (0.552 g, 0.79 mmol), CuI (0.30 g, 1.57 mmol) and PPh₃ (0.61 g, 2.36 mmol). After 5 min of bubbling argon through the solution, triethylsilylacetylene (5.09 mL, 28.4 mmol) was added, the tube sealed and the deep red mixture heated at 80 °C for 12 h to give a black suspension. The solvent was removed and the mixture washed with NH₄Cl and extracted with diethyl ether (3×50 mL). The organic layers were combined, washed with water (150 mL), dried (MgSO₄), filtered and evaporated to dryness. Purification of the residue by CC (cyclohexane to cyclohexane/CH₂Cl₂ 4:1) gave **62** (5.1 g, 85%). ¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): δ 9.95 (s, 1H, H₁); 7.88 (d, J = 1.6 Hz, 2H, H₃); 7.78 (t, J = 1.6 Hz, 1H, H₅); 1.05 (t, J = 7.9 Hz, 18H, H₁₁); 0.69 (q, J = 7.9 Hz, 12H, H₁₀).

Synthesis of compound **63**

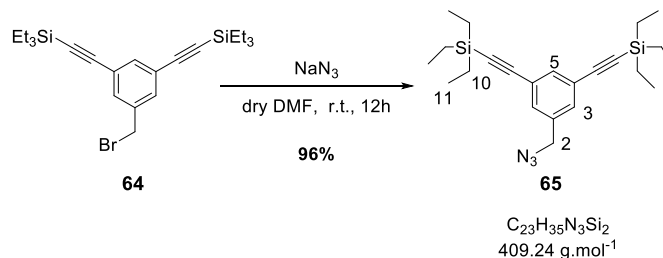
A solution of DIBAL-H (2.09 mL, 2.09 mmol) was added slowly to a solution of **62** (0.80 g, 2.09 mmol) in dry CH₂Cl₂ (6 mL) under Ar at 0 °C. The solution was stirred at 0 °C for 3 h. To the mixture was added methanol (5 mL) to quench DIBAL-H and then an aqueous NH₄Cl solution (5 mL). The solvents were removed under pressure and the mixture filtered through a short plug of celite (CH₂Cl₂) and evaporated to dryness. Purification of the product by CC (cyclohexane/CH₂Cl₂ 2:1) gave **63** (0.78 g, 97%). ¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): δ 7.50 (d, J = 1.6 Hz, 1H, H₅); 7.41 (d, J = 1.7 Hz, 2H, H₃); 4.64 (s, 2H, H₂); 1.70 (br. s, 1H, -OH); 1.04 (t, J = 7.9 Hz, 18H, H₁₁); 0.69 (q, J = 7.9 Hz, 12H, H₁₀).

Synthesis of compound **64**

CBr₄ (1.44 g, 4.34 mmol) was added in one portion to a solution of **63** (1.39 g, 3.62 mmol) in dry THF (14 mL) under Ar at 0 °C, and then PPh₃ (1.13 g, 4.34 mmol) was added in several portions over 5 min. The mixture was

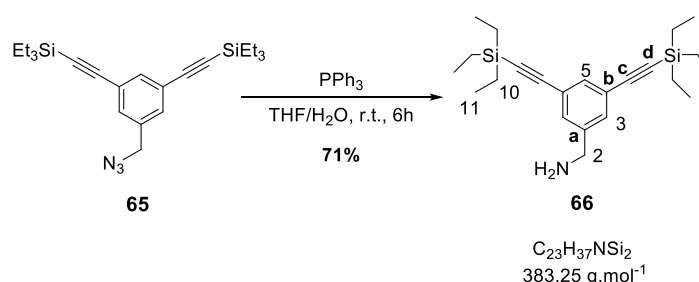
stirred at room temperature for 4 h, and evaporated to dryness. Purification of the product by CC (cyclohexane/CH₂Cl₂ 50:1) gave **64** (1.16 g, 72%). **¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):** δ 7.49 (br. s, 1H, H₅); 7.42 (d, J = 1.4 Hz, 2H, H₃); 4.39 (s, 2H, H₂); 1.04 (t, J = 7.9 Hz, 18H, H₁₁); 0.69 (q, J = 7.9 Hz, 12H, H₁₀).

Synthesis of compound 65



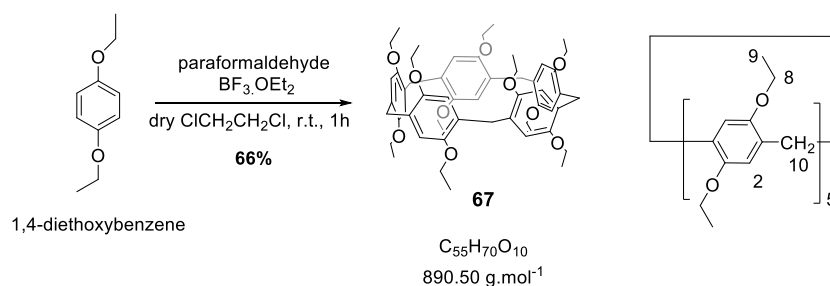
To a solution of **64** (1.70 g, 3.81 mmol) in DMF (30 mL), was added NaN₃ (0.74 g, 11.38 mmol). The mixture was stirred under Ar at room temperature for 12 h. The reaction mixture was diluted with water (30 mL) and extracted with diethylether (3x30 mL). The organic layers were combined, washed with H₂O (7x30 mL), dried (MgSO₄), filtered and evaporated to dryness. Purification of the product by CC (cyclohexane/CH₂Cl₂ 8:1) gave **65** (1.51 g, 89%). **¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):** δ 7.49 (t, J = 1.4 Hz, 1H, H₅); 7.36 (d, J = 1.4 Hz, 2H, H₃); 4.30 (s, 2H, H₂); 1.04 (t, J = 7.9 Hz, 18H, H₁₁); 0.69 (q, J = 7.9 Hz, 12H, H₁₀).

Synthesis of compound 66



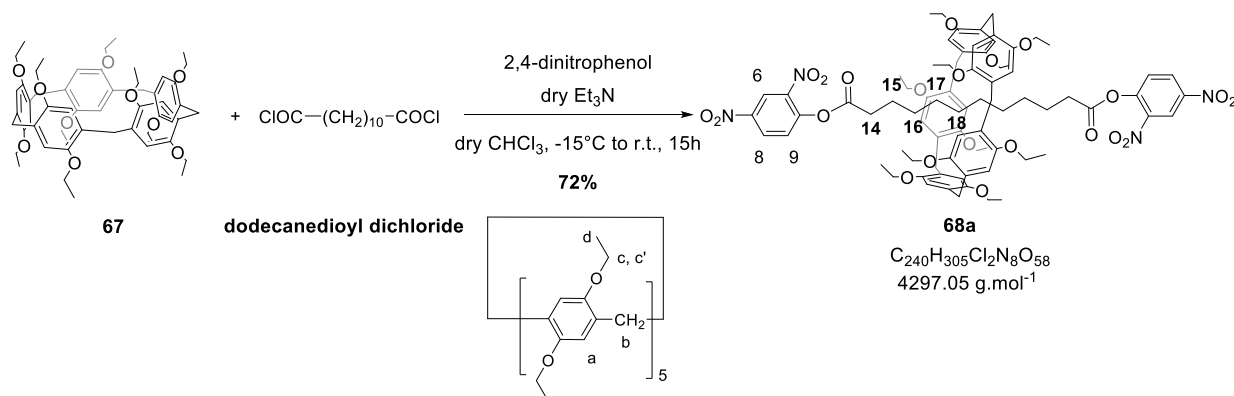
To a solution of **65** (1.50 g, 3.66 mmol) in THF (10 mL), was added PPh₃ (0.93 g, 3.56 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 2 h and water (38.5 μL, 4.39 mmol) was added. The mixture stirred at room temperature for 4 h and THF was removed under reduced pressure. The remaining mixture was suspended in *n*-hexane (5 mL), filtered through a short plug of celite (to remove undesired solids) and concentrated to dryness. Purification of the residue by CC (cyclohexane/CH₂Cl₂ 6:4) gave **66** (1.00 g, 71%). **¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):** δ 7.49 (br. s, 1 H, H₅); 7.36 (br. s, 2H, H₃); 4.30 (s, 2H, H₂); 1.80 (br. s, 2H, -NH₂); 1.04 (t, J = 7.9 Hz, 18H, H₁₁); 0.69 (q, J = 7.9 Hz, 12H, H₁₀). **¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz):** δ 143.61 (C_a); 134.43 (C₅); 130.78 (C₃); 123.82 (C_b); 105.50 (C_c); 92.43 (C_d); 46.00 (C₂); 7.64 (C₁₁); 4.55 (C₁₀). **ESI(+):** 384.30 [M+Na]⁺.

Synthesis of compound 67



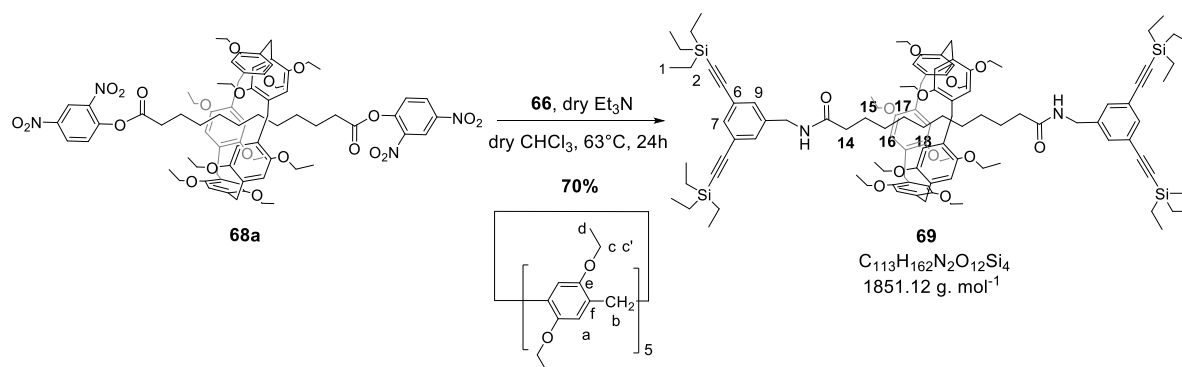
To a solution of 1,4-diethoxybenzene (15.00 g, 90.24 mmol), paraformaldehyde (8.12 g, 270.39 mmol) in dry 1, 2-dichloroethane (186 mL) was slowly added dropwise boron trifluoride diethyletherate (5.00 mL, 45.12 mmol) under Ar at room temperature. The mixture was stirred under Ar at room temperature for 1 h, diluted with cyclohexane (200 mL), filtered through a plug of SiO₂ [eluted with CH₂Cl₂/cyclohexane (5:5 to 6:4)] and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (cyclohexane/CH₂Cl₂ 7:3 to 6:4) gave **67** (21.38 g, 66.5%). ¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): δ 6.76 (s, 10H, H₂); 3.90 (q, J = 6.9 Hz, 20H, H₈); 3.81 (s, 10H, H₁₀); 1.31 (t, J = 6.9 Hz, 30H, H₉). ¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz): δ 150.02 (C₁); 128.71 (C₃); 115.30 (C₂); 63.98 (C₈); 31.03 (C₁₀); 15.26 (C₉).

Synthesis of 68a



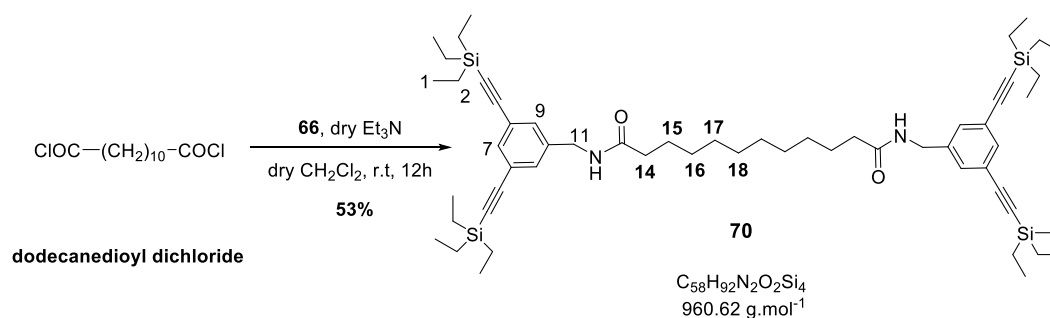
A solution of pillar[5]arene (9.00 g, 10.09 mmol) and dodecanedioyl dichloride (1.08 g, 4.04 mmol) in dry CHCl₃ (8 mL) was stirred at room temperature for 1.5 h. The mixture was cooled to -15 °C and a solution of 2,4-dinitrophenol (1.63 g, 8.88 mmol) and trimethylamine (1.23 g, 12.11 mmol) in dry CHCl₃ (4 mL) was added. The reaction mixture was stirred under Ar at room temperature for 15 h. The mixture was dissolved in a minimum amount of CH₂Cl₂ and Et₂O (900 mL) was added. The precipitate which formed was recovered by filtration and the solution washed with water (4×250 mL), dried (MgSO₄), filtered and evaporated to dryness. The combined solids were purified by successive recrystallization from Et₂O to give **68a** (4.22 g, 72%). ¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): δ 9.05 (d, J = 2.6 Hz, 1H, H₆); 8.62 (dd, J_{ortho} = 8.8 Hz, J_{meta} = 2.5 Hz, 1H, H₈); 7.54 (d, J = 8.9 Hz, 1H, H₉); 6.96 (s, 5H, H_a); 4.08 (p, J = 7.0 Hz, 5H, H_c); 3.96 (p, J = 7.0 Hz, 5H, H_{c'}); 3.81 (s, 5H, H_b); 2.32-2.28 (m, 2H, H₁₄); 1.51 (t, J = 6.9 Hz, 15H, H_d); 0.82 (p, J = 8.2 Hz, 2H, H₁₅); -0.12- (-0.14) (m, 2H, H₁₈); 0.27-(-0.35) (m, 2H, H₁₆); -0.48-(-0.50) (m, 2H, H₁₇). ¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz): δ 170 (C_q); 149.75 (C_q); 149.03 (C_q); 145.10 (C_q); 142.11 (C_q); 129.03 (C₈); 128.47 (C_q); 126.46 (C₉); 121.94 (C₆); 114.30 (C_a); 63.95 (C_{c/c'}); 33.92 (C₁₄); 30.09 (C₁₈); 29.28 (C₁₇); 29.07 (C_b); 28.58 (C₁₈); 24.28 (C₁₅); 15.63 (C_d). IR (neat): 1779 (C=O); 1345 (N=O) cm⁻¹.

Synthesis of compound 69



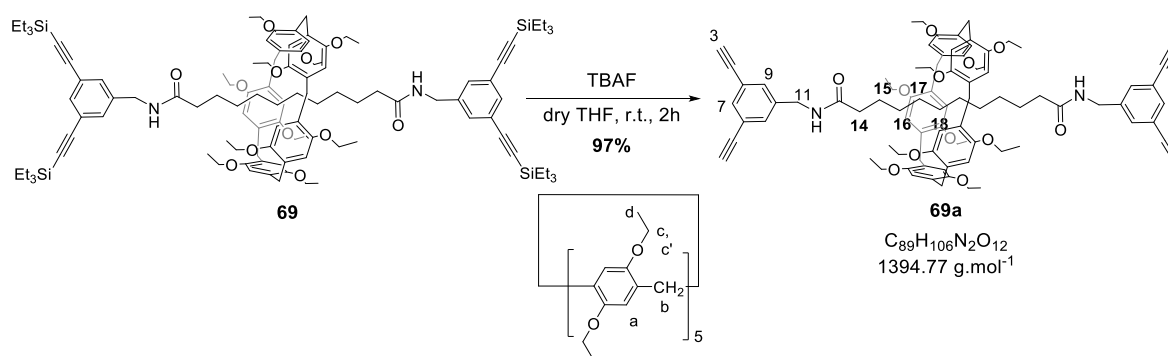
A mixture of **68a** (1.27 g, 0.87 mmol), **66** (0.74 g, 1.93 mmol) and Et₃N (0.27 mL, 1.93 mmol) in dry CHCl₃ (16 mL) was stirred under Ar at reflux for 24 h and evaporated to dryness. Purification of the residue by CC (cyclohexane/ethyl acetate 9.5:0.5 to 9:1) gave **69** (1.13 g, 70%). **¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz)**: δ 7.52 (br. s, 1H, H₇); 7.39 (br. s, 2H, H₉); 6.88 (s, 5H, H_a); 6.00 (t, J = 5.9 Hz, 1H, -NH); 4.95-4.35 (AB part of ABX system, 2H); 3.95 (p, J = 7.0 Hz, 5H, H_c); 3.86 (p, J = 7.0 Hz, 5H, H_{c'}); 3.75 (s, 5H, H_b); 1.53 (t, J = 8.4 Hz, 2H, H₁₄); 1.43 (t, J = 6.9 Hz, 15H, H_d); 1.05 (t, J = 7.9 Hz, 18H, H₁); 0.68 (q, J = 7.9 Hz, 12H, H₂); 0.47-0.41 (m, 2H, H₁₅); 0.1-0.08 (m, 2H, H₁₈); -0.36-(-0.39) (m, 2H, H₁₇); -0.46-(-0.52) (m, 2H, H₁₆). **¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz)**: δ 173.27 (C₁₃); 149.71 (C_e); 139.51 (C₁₀); 134.50 (C₇); 131.13 (C₉); 128.48 (C_f); 123.92 (C₃); 114.67 (C_a); 105.07 (C₆); 92.84 (C₄); 63.82 (C_{c/c'}); 42.73 (C₁₁); 36.71 (C₁₄); 30.31 (C₁₈); 29.19 (C_{17/b}); 28.71 (C₁₆); 25.41 (C₁₅); 15.51 (C_e); 7.53 (C₁); 4.39 (C₂).

Synthesis of compound 70



A mixture of dodecanedioyl dichloride (0.25 mL, 1.00 mmol), **66** (0.71 g, 2.00 mmol) and dry Et₃N (0.26 mL, 2.00 mmol) in dry CH₂Cl₂ (8 mL) was stirred under Ar at room temperature for 12 h and evaporated to dryness. Purification of the residue was by CC (cyclohexane/CH₂Cl₂ 8:2 to CH₂Cl₂: ethyl acetate 1:0.2) gave **70** (0.51 g, 53%). **¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz)**: δ 7.47 (br. s, 1H, H₇); 7.30 (br. s, 2H, H₉); 5.80 (br. s, 1H, -NH); 4.37 (d, J = 5.1 Hz, 2H, H₁₁); 2.20 (t, J = 7.3 Hz, 2H, H₁₄); 1.65-1.62 (m, 2H, H₁₅); 1.27-1.26 (m, 6H, H_{16,17,18}); 1.05 (t, J = 7.7 Hz, 18H, H₁); 0.69 (q, J = 7.6 Hz, 12H, H₂). **¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz)**: δ 173.16 (C₁₃); 138.90 (C₁₀); 134.62 (C₇); 131.29 (C₉); 124.07 (C₃); 105.09 (C₆); 92.96 (C₄); 42.96 (C₁₁); 36.85 (C₁₄); 29.36 (C_{16,17,18}); 25.78 (C₁₅); 7.63 (C₁); 4.50 (C₂).

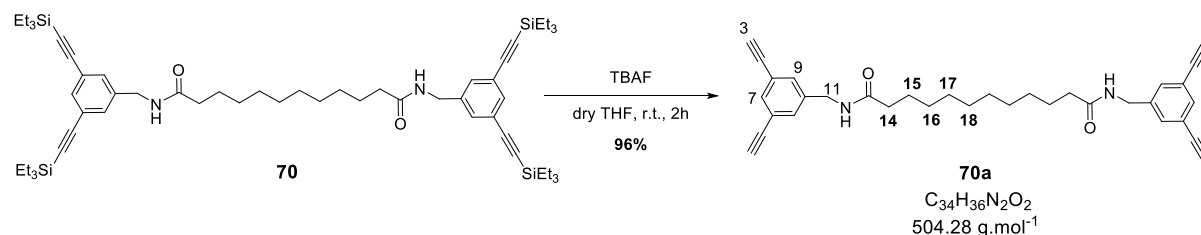
Synthesis of compound 69a



A mixture of **69** (0.12 g, 6.51·10⁻² mmol), TBAF (8.17·10⁻² g, 3.13·10⁻¹ mmol) in dry THF (10 mL) was stirred under Ar at room temperature for 2 h, washed with an aqueous NH₄Cl solution (20 mL) and extracted with diethyl ether (3×50 mL). The organic layers were combined, washed with water (150 mL), dried (MgSO₄), filtered and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (CH₂Cl₂/ ethyl acetate 10:0 to 10:0.3) gave **69a** (0.88 g, 97%). **¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz)**: δ 7.55 (br. s, 1H, H₇); 7.45 (br. s, 2H, H₉); 6.89 (s, 5H, H_a); 6.05 (t, J = 5.9 Hz, 1H, -NH); 4.44 (d, J = 6.0 Hz, 2H, H₁₁); 3.97 (p, J = 7.0 Hz, 5H, H_c); 3.87 (p, J = 7.0 Hz, 5H, H_{c'}); 3.75 (s, 5H, H_b); 3.11 (s, 2H, H₃); 1.44 (t, J = 8.4 Hz, 2H, H₁₄); 1.43 (t, J = 6.9 Hz, 15H, H_d); 0.52-0.371

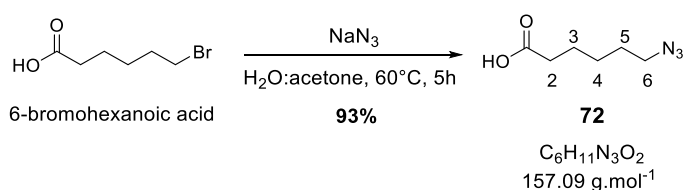
(m, 2H, H₁₅); 0.15- 0.12 (m, 2H, H₁₈); -0.33-(-0.35) (m, 2H, H₁₇); -0.44-(-0.49) (m, 2H, H₁₆). **IR** (neat): 3425 (amide); 3285 (C≡C) cm⁻¹.

Synthesis of compound 70a



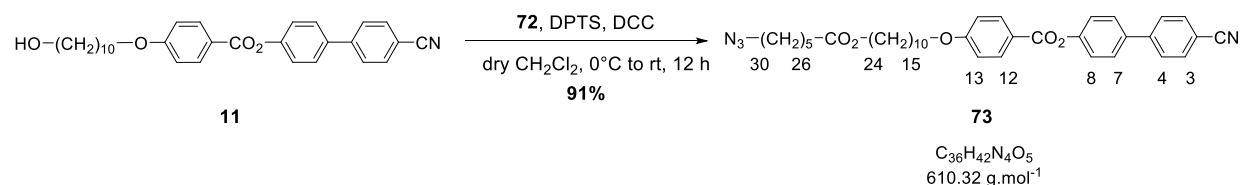
A mixture of **70** (0.12 g, 1.22·10⁻¹ mmol), TBAF (0.15 g, 5.84·10⁻¹ mmol) in THF (15 mL) was stirred under Ar at room temperature for 2 h, washed with an aqueous NH₄Cl solution (20 mL) and extracted with diethyl ether (3×50 mL). The organic layers were combined, washed with water (150 mL), dried (MgSO₄), filtered and evaporated to dryness to give compounds **70a** (0.59 g, 96%). **¹H-NMR (DMSO-d₆, 400MHz):** δ 8.36 (br. s, 1H, -NH); 7.42 (br. s, 1H, H₇); 7.36 (br. s, 2H, H₉); 4.27 (s, 2H, H₁₁); 4.22 (s, 2H, H₃); 2.15 (t, J = 7.3Hz, 2H, H₁₄); 1.52-1.49 (m, 2H, H₁₅); 1.30-1.22 (m, 6H, H_{16,17,18}). **IR** (neat): 3430 (amide); 3290 (C≡C) cm⁻¹.

Synthesis of compound 72



A mixture of 6-bromohexanoic acid (1.00 g, 5.15 mmol), NaN₃ (0.84g, 12.80 mmol) in water (10 mL) and acetone (2 mL) was stirred at 60 °C for 5 h. The reaction mixture was acidified to pH 2 with diluted HCl 2N and extracted with ethyl acetate (3×10 mL). The organic layers were combined, washed with water (30 mL), dried (MgSO₄), filtered, concentrated under reduced pressure (caution: not to dryness) and let it dry overnight in the hood at room temperature to give **72** (0.752, 93%). **Caution: organic azides are potentially-explosive substances. Routine precautions were taken to minimize the effect of possible explosions at all stages in the preparation and handling of azidocarboxylic acids (see appendix).** **¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):** δ 11.02 (br. s, 1H, -OH); 3.26 (t, J = 6.8 Hz, 2H, H₆); 2.35 (t, J = 7.4 Hz, 2H, H₂); 1.54-1.71 (m, 4H, CH₂ aliph.); 1.35-1.47 (m, 2H, CH₂ aliph.). **IR** (neat): 2098 (-N₃); 1712 (esters) cm⁻¹.

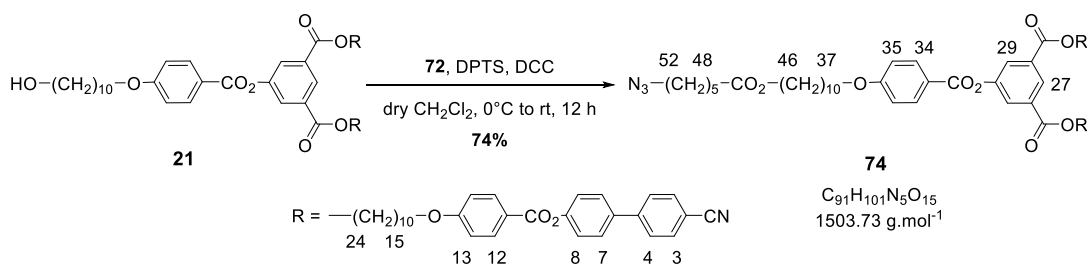
Synthesis of compound 73



To a solution of **11** (0.50 g, 1.06 mmol) and **72** (0.20 g, 1.27 mmol) in dry CH₂Cl₂ (10 mL) cooled to 0 °C, were added DPTS (2.25 g, 8.48·10⁻¹ mmol), DCC (0.28 g, 1.30 mmol) and 4-PPy (spatula tip). The mixture was stirred under Ar at room temperature for 12 h, and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by

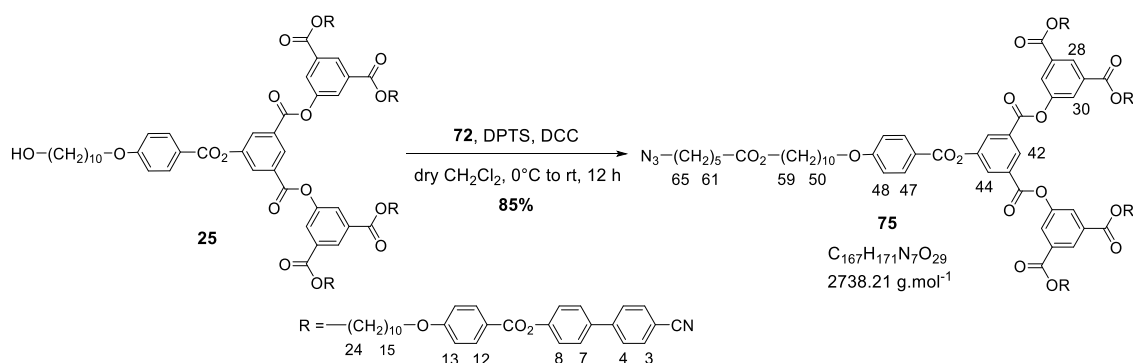
precipitation (dissolution in CH_2Cl_2 and precipitation by pouring the solution into cold methanol) gave **73** (0.59 g, 91%). **$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz):** δ 8.17 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H_{12}); 7.75 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H_3); 7.69 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H_4); 7.64 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H_{13}); 7.33 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H_7); 6.98 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H_8); 4.09-4.04 (m, J = 6.7 Hz, 4H, $\text{H}_{15,24}$); 3.29 (t, J = 6.9 Hz, 2H, H_{30}); 2.34 (t, J = 7.4 Hz, 2H, H_{26}); 1.83 (q, J = 6.9 Hz, 2H, H_{29}); 1.70-1.58 (m, 6H, $\text{H}_{29,28,27}$); 1.48-1.33 (m, 16H, CH_2 aliph.). **IR** (neat): 2227 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 2083 ($-\text{N}_3$); 1731 (esters) cm^{-1} . **$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz):** δ 173.67 (C_{25}); 164.95 (C_{10}); 163.83 (C_{14}); 151.74 (C_9); 145.02 (C_5); 136.84 (C_6); 132.78 (C_3); 132.49 (C_{12}); 128.47 (C_7); 127.83 (C_4); 122.70 (C_8); 121.38 (C_{11}); 119.00 (C_1); 114.51 (C_{13}); 111.15 (C_2); 68.49 (C_{15}); 64.64 (C_{24}); 51.38 (C_{30}); 34.27 (C_{26}); 29.60 (C_{21}); 29.58 (C_{23}); 29.46 (C_{18}); 29.36 ($\text{C}_{19/20}$); 29.23 (C_{16}); 28.78 ($\text{C}_{19/20}$); 28.70 ($\text{C}_{29/28/27}$); 26.40 ($\text{C}_{29/28/27}$); 26.12 (C_{17}); 26.06 (C_{22}); 24.64 ($\text{C}_{29/28/27}$). **ESI(+):** 633.40 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **Anal. Calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_5$ (610.75 g/mol):** C 70.80, H 6.93, N 9.17 %; found: C 70.89, H 6.91, N 9.01%.

Synthesis of compound 74



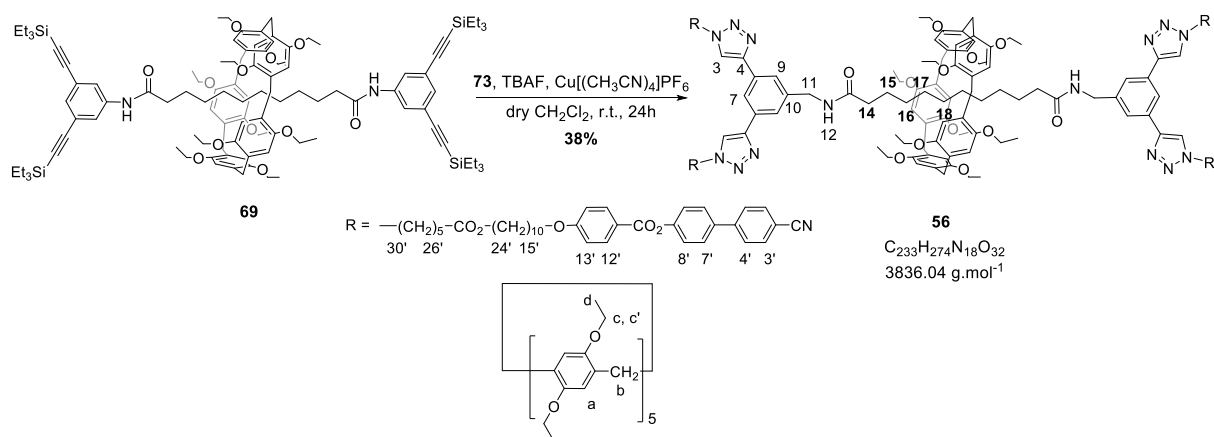
To a solution of **21** (0.80 g, $5.86 \cdot 10^{-1}$ mmol) and **72** (0.10 g, $6.40 \cdot 10^{-1}$ mmol) in dry CH_2Cl_2 (20 mL) cooled to 0°C , were added DPTS (0.15 g, $5.20 \cdot 10^{-1}$ mmol), DCC (0.36 g, 1.76 mmol) and 4-PPy (spatula tip). The mixture was stirred under Ar at room temperature for 12 h, and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ 100:3) and precipitation (dissolution in CH_2Cl_2 and precipitation by pouring the solution into cold methanol) gave **74** (0.65 g, 74%). **$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz):** δ 8.60 (br. s, 1H, H_{27}); 8.16 (d, J = 7.7 Hz, 6H, $\text{H}_{34,12}$); 8.05 (br. s, 2H, H_{29}); 7.74 (d, J = 8.0 Hz, 4H, H_3); 7.69 (d, J = 8.3 Hz, 4H, H_4); 7.64 (d, J = 8.5 Hz, 4H, H_7); 7.33 (d, J = 8.5 Hz, 4H, H_8); 6.99 (d, J = 8.5 Hz, 6H, $\text{H}_{35,13}$); 4.37 (t, J = 6.6 Hz, 4H, H_{24}); 4.08 (m, 8H, $\text{H}_{37,15,46}$); 3.29 (t, J = 6.8 Hz, H_{52}); 2.33 (t, J = 6.8 Hz, 2H, H_{48}); 1.85-1.75 (m, 10H, $\text{H}_{16,23,38}$); 1.69-1.60 (m, 6H, $\text{H}_{53,49,45}$); 1.47-1.44 (m, 10H, CH_2 aliph.); 1.38-1.32 (m, 28H, CH_2 aliph.). **$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz):** δ 173.68 (C_{47}); 165.23 (C_{25}); 164.95 (C_{10}); 164.68 (C_{32}); 164.01 (C_{36}); 163.84 (C_{14}); 151.73 (C_9); 151.23 (C_{30}); 145.01 (C_5); 136.83 (C_6); 132.78 (C_3); 132.56 (C_{34}); 132.48 (C_{12}); 131.64 (C_{28}); 128.47 (C_7); 128.05 (C_4); 127.83 (C_{27}); 127.45 (C_{29}); 122.70 (C_8); 121.36 (C_{11}); 120.90 (C_{33}); 119.01 (C_1); 114.58 (C_{35}); 114.51 (C_{13}); 111.15 (C_2); 68.53 (C_{37}); 68.49 (C_{15}); 65.89 (C_{24}); 64.64 (C_{46}); 51.38 (C_{52}); 34.27 (C_{48}); 29.60 (CH_2); 29.55 (CH_2); 29.46 (CH_2); 29.37 (CH_2); 29.23 (CH_2); 28.79 (CH_2); 28.70 (CH_2); 26.40 (CH_2); 26.11 (CH_2); 26.13 (CH_2); 26.10 (CH_2); 26.09 (CH_2); 26.06 (CH_2); 24.64 (CH_2). **IR** (neat): 2226 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 2094 ($-\text{N}_3$); 1729 (esters) cm^{-1} . **GPC**(polydispersity): 1.01. **MS [MALDI(+)]:** 1527.74 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **Anal. Calcd for $\text{C}_{74}\text{H}_{77}\text{N}_5\text{O}_{12}$ (1228.50 g/mol):** C 72.63, H 6.77, N 4.65 %; found: C 72.54, H 6.81, N 4.52%.

Synthesis of compound 75



To a solution of **25** (0.80 g, $3.07 \cdot 10^{-1}$ mmol) and **72** (5.32 $\cdot 10^{-2}$ g, $3.38 \cdot 10^{-1}$ mmol) in dry CH_2Cl_2 (15 mL) cooled to 0°C , were added DPTS (8.15 $\cdot 10^{-2}$ g, $2.77 \cdot 10^{-1}$ mmol), DCC (0.19 g, $9.23 \cdot 10^{-1}$ mmol) and 4-PPy (spatula tip). The mixture was stirred under Ar at room temperature for 12 h and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (CH_2Cl_2 : EtOAc 100:3) and precipitation (dissolution in CH_2Cl_2 and precipitation by pouring the solution into cold MeOH) gave **75** (0.72 g, 85%). **$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz):** δ 8.93 (br. s, 1H, H_{42}); 8.63 (br. s, 2H, H_{28}); 8.35 (br. s, 2H, H_{44}); 8.18-8.10 (m, 14H, $\text{H}_{30, 12, 47}$); 7.74 (d, $J = 8.3$ Hz, 8H, H_3); 7.69 (d, $J = 8.4$ Hz, 8H, H_4); 7.64 (d, $J = 8.6$ Hz, 8H, H_7); 7.32 (d, $J = 8.5$ Hz, 8H, H_8); 7.05-7.01 (m, 10H, $\text{H}_{13,48}$); 4.38 (t, $J = 6.7$ Hz, 8H, H_{24}); 4.12-4.06 (m, 12H, $\text{H}_{15,50,59}$); 3.28 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H, H_{65}); 2.33 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, H_{61}); 1.89-1.80 (m, 18H, $\text{H}_{16,23,58}$); 1.69-1.59 (m, 6H, $\text{H}_{62,64,51}$); 1.47-1.34 (m, 62H, CH_2 aliph.). **$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz):** δ 173.68 (C_{60}); 165.01 (C_{25}); 164.94 (C_{10}); 164.58 (C_q); 164.28 (C_q); 163.82 (C_{40}); 163.20 (C_q); 163.17 (C_q); 151.82 (C_q); 151.72 (C_q); 151.72 (C_q); 150.68 (C_q); 144.99 (C_q); 136.83 (C_q); 132.78 (C_3); 132.68 (C_{12}); 132.48 (C_{30}); 131.26 (C_{29}); 129.16 (C_{28}); 129.21 (C_{42}); 128.57 (C_7); 128.47 (C_{28}); 127.82 (C_4); 127.14 (C_{47}); 122.69 (C_8); 121.36 (C_{49}); 120.45 (C_q); 119.00 (C_1); 114.69 (C_{13}); 114.50 (C_{48}); 111.15 (C_2); 68.58 (C_{15}); 68.48 (C_{50}); 66.01 (C_{24}); 64.64 (C_{59}); 51.38 (C_{65}); 34.27 (C_{61}); 29.60 (CH_2); 29.58 (CH_2); 29.56 (CH_2); 29.47 (CH_2); 29.45 (CH_2); 29.37 (CH_2); 29.35 (CH_2); 29.23 (CH_2); 29.21 (CH_2); 28.79 (CH_2); 28.74 (CH_2); 28.70 (CH_2); 26.40 (CH_2); 26.12 (CH_2); 26.09 (CH_2); 26.06 (CH_2); 26.05 (CH_2). **IR** (neat): 2225 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 2094 ($-\text{N}_3$); 1727 (esters) cm^{-1} . **GPC**(polydispersity): 1.01. **MS [MALDI(+)]**: 2762.19 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$. **Anal. Calcd for $\text{C}_{167}\text{H}_{171}\text{N}_7\text{O}_{29}$ (2740.20 g/mol):** C 73.20, H 6.29, N 3.58 %; found: C 72.96, H 6.04, N 3.49%.

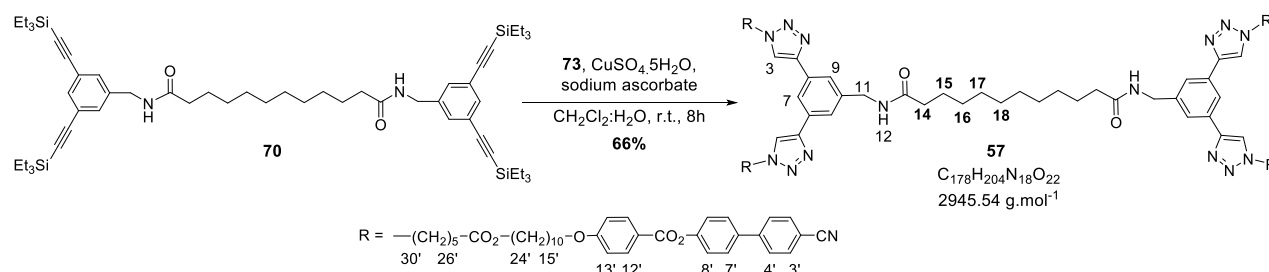
Synthesis of compound 56



A mixture of **69** (9.00 $\cdot 10^{-2}$ g, $4.88 \cdot 10^{-2}$ mmol), **73** (0.18 g, $2.93 \cdot 10^{-2}$ mmol), $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ (1.80 $\cdot 10^{-2}$ g, $4.88 \cdot 10^{-2}$ mmol) and TBAF (6.13 $\cdot 10^{-2}$ g, $2.34 \cdot 10^{-1}$ mmol) in dry CH_2Cl_2 (4 mL) was stirred under Ar at room temperature for 24 h. The reaction was quenched with NH_3 2M (10 mL). The mixture washed with an aqueous NH_4Cl solution (10 mL) and extracted with CH_2Cl_2 (3 $\times$ 10 mL). The organic layers were combined, dried (MgSO_4), filtered and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (CH_2Cl_2 to CH_2Cl_2 :MeOH 10:0.2) and precipitation (dissolution in CH_2Cl_2 and precipitation by pouring dropwise the solution into

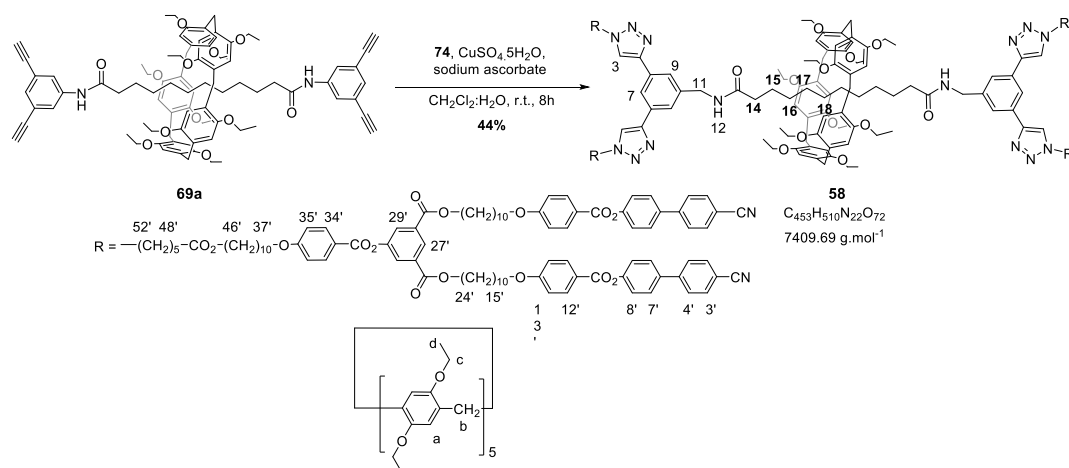
methanol) gave **56** ($7.00 \cdot 10^{-2}$ g, 38%). **¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):** δ 8.25 (br. s, 1H, H₇); 8.15 (d, J = 8.1 Hz, 4H, H_{12'}); 7.94 (br. s, 2H, H₃); 7.89 (br. s, 2H, H₉); 7.74 (d, J = 7.6 Hz, 4H, H_{3'}); 7.68 (d, J = 7.8 Hz, 4H, H_{4'}); 7.63 (d, J = 7.6 Hz, 4H, H_{7'}); 7.33 (d, J = 7.7 Hz, 4H, H_{8'}); 6.98 (d, J = 8.1 Hz, 4H, H_{13'}); 6.88 (s, 5H, H_a); 6.36 (t, J = 5.5 Hz, 1H, -NH); 4.59-4.52 (AB part of ABX system, 2H); 4.45 (t, J = 6.9 Hz, 4H, H_{30'}); 4.07-4.02 (m, 8H, H_{24',15'}); 3.98 (q, J = 7.3 Hz, 5H, H_c); 3.84 (q, J = 6.8 Hz, 5H, H_{c'}); 3.72 (s, 5H, H_b); 2.32 (t, J = 7.3 Hz, 4H, H_{26'}); 1.99 (p, J = 7.1 Hz, 4H, H_{29'}); 1.81 (p, J = 6.6 Hz, 4H, H_{25'}); 1.73-1.66 (m, 6H, H_{14,23'}); 1.61-1.30 (m, 47H, CH₂ aliph.); 1.61-1.30 (m, 2H, H₁₅); -0.07 (br. s, 2H, H₁₈); -0.50 (br. s; 5H, H_{16,17}). **¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz):** δ 173.68 (C_{25'}); 173.53 (C₁₃); 164.97 (C_{10'}); 163.83 (C_{14'}); 151.72 (C_{9'}); 149.81 (C_e); 147.42 (C₄); 144.67 (C_{5'}); 140.73 (C₁₀); 136.71 (C_{6'}); 132.79 (C_{3'}); 132.49 (C_{12'}); 131.56 (C_q); 128.58 (C_f); 128.48 (C_{7'}); 127.82 (C_{4'}); 125.17 (C₉); 122.70 (C_{8'}); 122.17 (C₇); 121.35 (C_{11'}); 120.28 (C₃); 119.02 (C_{1'}); 114.82 (C_a); 114.50 (C_{13'}); 111.12 (C_{2'}); 68.48 (C_{15'}); 64.77 (C_{24'}); 63.93 (C_{c/c'}); 50.53 (C_{30'}); 43.42 (C₁₁); 36.96 (CH₂); 34.26 (C_{26'}); 30.32 (CH₂); 30.15 (CH₂); 29.59 (C_{29'}); 29.47 (C₂₅); 29.36 (C_{16,17}); 29.23 (C₁₈); 28.77 (C_b); 26.13 (CH₂); 26.04 (CH₂); 25.79 (C₁₅); 24.40 (CH₂); 15.61 (C_d). **IR** (neat): 3430 (amide); 2225 (C $\equiv$ N); 1731 (esters) cm⁻¹. **GPC**(polydispersity): 1.01. **MS [MALDI(+)]:** 3861.05 [M+Na]⁺. **Anal. Calcd for C₂₃₃H₂₇₄N₁₈O₃₂ (3838.80 g/mol):** C 72.90, H 7.19, N 6.57 %; found: C 72.65, H 7.27, N 6.51%.

Synthesis of compound 57



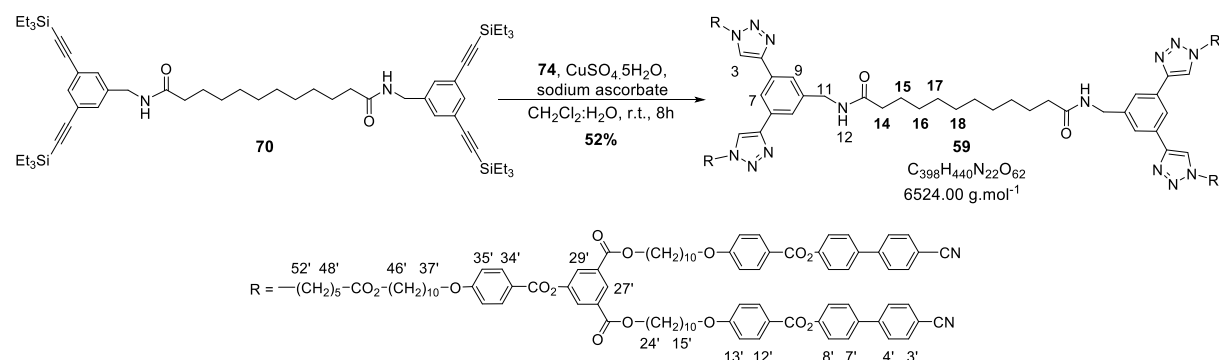
A mixture of **69** ($3.30 \cdot 10^{-2}$ g, $3.43 \cdot 10^{-2}$ mmol), **73** (0.15 g, $2.47 \cdot 10^{-1}$ mmol), CuSO₄·5H₂O ($8.88 \cdot 10^{-3}$ g, $4.88 \cdot 10^{-3}$ mmol), sodium ascorbate ($4.19 \cdot 10^{-3}$ g, $2.12 \cdot 10^{-2}$ mmol) and TBAF ($4.41 \cdot 10^{-2}$ g, $1.69 \cdot 10^{-1}$ mmol) in CH₂Cl₂:H₂O (1.5:1 mL) was stirred under Ar at room temperature for 8 h. The reaction was quenched with NH₃ 2M (10 mL). The mixture was washed with an aqueous NH₄Cl solution (10 mL) and extracted with CH₂Cl₂ (3×10 mL). The organic layers were combined, dried (MgSO₄), filtered and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (CH₂Cl₂ to CH₂Cl₂/methanol 10:0.5) and precipitation (dissolution in CH₂Cl₂ and precipitation by pouring dropwise the solution into methanol) gave **56** ($6.75 \cdot 10^{-2}$ g, 66%). **¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):** δ 8.22 (br. s, 1H, H₇); 8.15 (d, J = 8.8 Hz, 4H, H_{12'}); 7.94 (br. s, 2H, H₃); 7.89 (br. s, 2H, H₉); 7.74 (d, J = 8.3 Hz, 4H, H_{3'}); 7.68 (d, J = 8.2 Hz, 4H, H_{4'}); 7.63 (d, J = 8.3 Hz, 4H, H_{7'}); 7.33 (d, J = 8.4 Hz, 4H, H_{8'}); 6.98 (d, J = 8.6 Hz, 4H, H_{13'}); 6.34 (br. s, 1H, -NH); 4.50 (d J = 5.7 Hz, 2H, H₁₁); 4.42 (t, J = 7.2 Hz, 4H, H_{30'}); 4.07-4.02 (m, 8H, H_{24',15'}); 2.33 (t, J = 7.2 Hz, 4H, H_{26'}); 2.25 (t, J = 7.2 Hz, 2H, H₁₄); 2.01-1.90 (m, 4H, H_{29'}); 1.85-1.74 (m, 4H, H_{16'}); 1.72-1.58 (m, 10H, CH₂ aliph.); 1.47-1.17 (m, 32H, CH₂ aliph.). **¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz):** δ 173.54 (C_{25'}); 173.35 (C₁₃); 164.96 (C_{10'}); 163.82 (C_{14'}); 151.71 (C_{9'}); 147.26 (C₄); 144.97 (C_{5'}); 140.73 (C₁₀); 136.82 (C_{6'}); 132.77 (C_{3'}); 132.47 (C_{12'}); 131.77 (C_q); 128.46 (C_{7'}); 127.81 (C_{4'}); 124.86 (C₉); 122.69 (C_{8'}); 122.00 (C₇); 121.34 (C_{11'}); 120.17 (C₃); 119.00 (C_{1'}); 114.50 (C_{13'}); 111.12 (C_{2'}); 68.48 (C_{15'}); 64.71 (C_{24'}); 50.53 (C_{30'}); 43.42 (C₁₁); 36.80 (C_{27'}); 34.07 (C_{26'}); 30.16 (C₁₆); 29.84 (C_{16'}); 29.58 (CH₂); 29.45 (CH₂); 29.37 (CH₂); 29.34 (CH₂); 29.22 (CH₂); 29.17 (C_{29'}); 28.75 (C₂₅); 26.13 (CH₂); 26.11 (CH₂); 26.03 (CH₂); 25.75 (C₁₅); 24.40 (C_{28'}). **IR** (neat): 3468 (amide); 2225 (C $\equiv$ N); 1729 (esters) cm⁻¹. **GPC**(polydispersity): 1.01. **MS [MALDI(+)]:** 2969.53 [M+Na]⁺. **Anal. Calcd for C₁₇₈H₂₀₄N₁₈O₂₂ (2947.70 g/mol):** C 72.53, H 6.98, N 8.55 %; found: C 72.03, H 6.98, N 8.55%.

Synthesis of compound 58



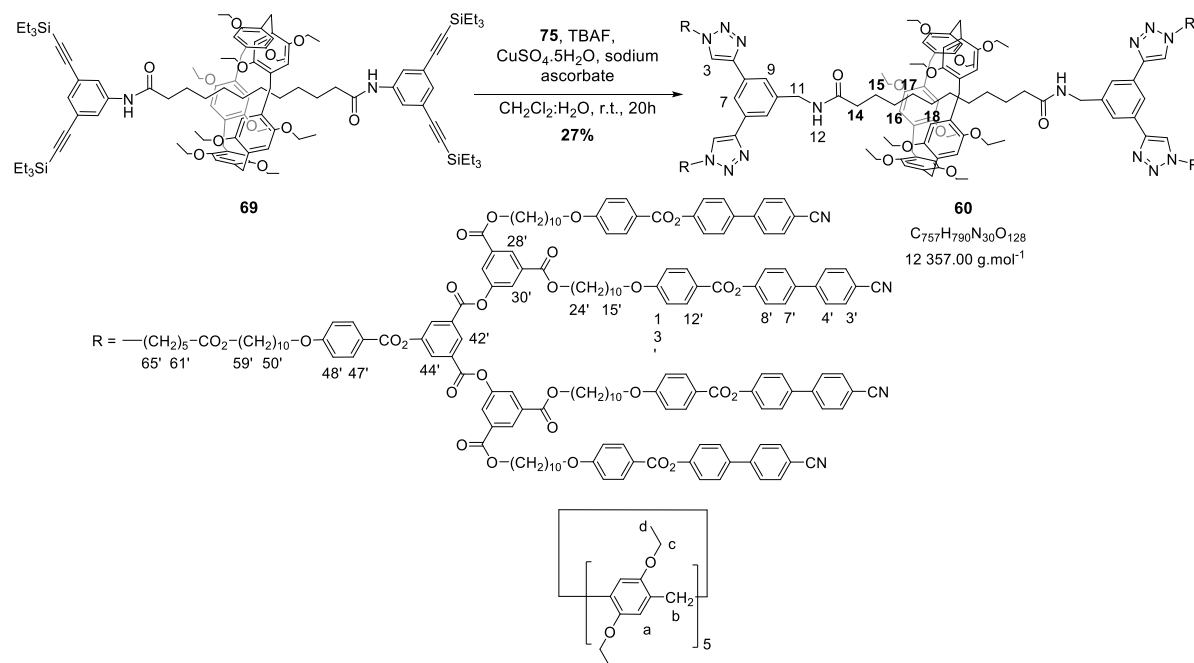
A mixture of **69a** ($4.55 \cdot 10^{-2}$ g, $3.22 \cdot 10^{-2}$ mmol), **74** (0.38 g, $2.57 \cdot 10^{-1}$ mmol), CuSO₄·5H₂O ($1.62 \cdot 10^{-3}$ g, $6.51 \cdot 10^{-3}$ mmol) and sodium ascorbate ($3.87 \cdot 10^{-3}$ g, $1.95 \cdot 10^{-2}$ mmol) in CH₂Cl₂:H₂O (1.5:1 mL) was stirred under Ar at room temperature for 8 h. The reaction was quenched with NH₃ 2M (10 mL). The mixture was washed with an aqueous NH₄Cl solution (10 mL) and extracted with CH₂Cl₂ (3×10 mL). The organic layers were combined, dried (MgSO₄), filtered and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (CH₂Cl₂ to CH₂Cl₂/ethyl acetate 10:0.8 and CH₂Cl₂/methanol 10:0.1) and precipitation (dissolution in CH₂Cl₂ and precipitation by pouring dropwise the solution into methanol) gave **58** (0.10 g, 44%). **¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz):** δ 8.59 (t, J = 1.5 Hz, 2H, H_{27'}); 8.23 (br. s, 1H, H₇); 8.16-8.12 (m, 12H, H_{12',34'}); 8.06 (d, J = 1.5 Hz, 4H, H_{29'}); 7.91 (s, 2H, H₃); 7.88 (d, J = 1.5Hz, 2H, H₉); 7.74 (d, J = 8.6 Hz, 8H, H_{3'}); 7.69 (d, J = 8.6 Hz, 8H, H_{4'}); 7.64 (d, J = 8.6 Hz, 8H, H_{7'}); 7.33 (d, J = 8.6 Hz, 8H, H_{8'}); 6.99-6.95 (m, 12H, H_{13',35'}); 6.88 (s, 5H, H_a); 6.30 (t, J = 5.9 Hz, 1H, -NH); 4.62-4.56 (AB part of ABX system, 2H); 4.45 (t, J = 7.1 Hz, 4H, H_{52'}); 4.36 (t, J = 6.7 Hz, 8H, H_{24'}); 4.07-4.01 (m, 16H, H_{37',15',46'}); 3.98-3.91 (m, 5H, H_c); 3.87-3.80 (m, 5H, H_{c'}); 3.73 (br. s, 5H, H_b); 2.34 (t, J = 7.4 Hz, 4H, H_{48'}); 2.03 (p, J = 7.5 Hz, 4H, H_{51'}); 1.85-1.76 (m, 20H, H_{16',23',38'}); 1.72-1.66 (m, 4H, H_{49'}); 1.64-1.59 (m, 6H, CH₂ aliph.); 1.45-1.30 (m, 91H, CH₂ aliph.); -0.57 (br. s, 2H, H₁₅); -0.07 (br. s, 2H, H₁₈); -0.49 (br. s, 4H, H_{16,17}). **¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz):** δ173.61 (C_{47'}); 173.52 (C₁₃); 165.22 (C_{25'}); 164.95 (C_{10'}); 164.68 (C_{32'}); 164.00 (C_{36'}); 163.83 (C_{14'}); 151.72 (C₉); 151.23 (C_{30'}); 149.80 (C_e); 147.19 (C₄); 144.99 (C₅); 140.19 (C₁₀); 127.82 (C_{27'}); 127.45 (C_{29'}); 125.10 (C₉); 122.70 (C₈); 122.16 (C₇); 121.34 (C_{11'}); 120.88 (C_{33'}); 120.19 (C₃); 119.01 (C_{1'}); 114.82 (C_{35'}); 114.57 (C_a); 114.50 (C_{13'}); 111.13 (C_{2'}); 68.53 (C_{37'}); 68.48 (C_{15'}); 65.89 (C_{24'}); 64.73 (C_{46'}); 63.93 (C_{c/c'}); 50.51 (C_{52'}); 43.47 (C₁₁); 36.97 (CH₂); 34.05 (C_{48'}); 30.31 (C_{51'}); 30.18 (C₁₆); 29.90 (CH₂); 29.63 (CH₂); 29.62 (CH₂); 29.60 (CH₂); 29.55 (CH₂); 29.51 (CH₂); 29.46 (CH₂); 29.37 (CH₂); 29.35 (CH₂); 29.25 (C₁₇); 29.23 (C₁₈); 28.88 (CH₂); 28.79 (CH₂); 26.18 (CH₂); 26.14 (CH₂); 26.10 (CH₂); 26.09 (CH₂); 26.04 (CH₂); 25.93 (CH₂); 25.76 (C₁₅); 24.40 (CH₂); 15.61 (C_d). **IR (neat):** 3430 (amide); 2226 (C≡N); 1729 (esters) cm⁻¹. **GPC(polydispersity):** 1.01. **MS [MALDI(+)]:** 7437.68 [M+Na]⁺. **Anal. Calcd for C₄₅₃H₅₁₀N₂₂O₇₂ (7415.10 g/mol):** C 73.38, H 6.93, N 4.16 %; found: C 73.12, H 6.98, N 3.99%.

Synthesis of compound 59

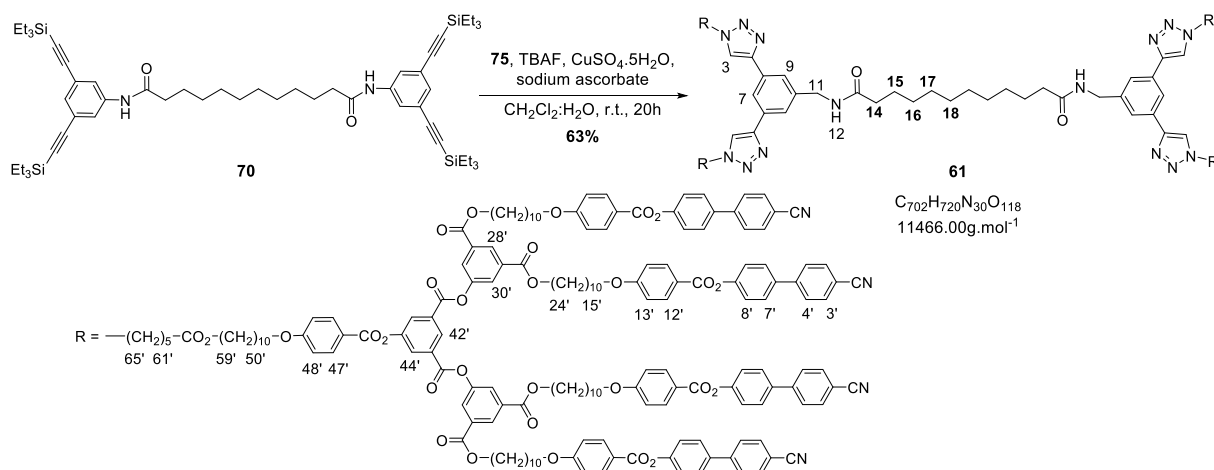


A mixture of **70** ($2.06 \cdot 10^{-2}$ g, $2.14 \cdot 10^{-2}$ mmol), **74** (0.26 g, $1.71 \cdot 10^{-1}$ mmol), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($1.06 \cdot 10^{-3}$ g, $4.28 \cdot 10^{-3}$ mmol), sodium ascorbate ($2.36 \cdot 10^{-3}$ g, $1.02 \cdot 10^{-2}$ mmol) and TBAF ($2.12 \cdot 10^{-2}$ g, $1.02 \cdot 10^{-1}$ mmol) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.5:1 mL) was stirred under Ar at room temperature for 8 h. The reaction was quenched with NH_3 2M (10 mL). The mixture washed with an aqueous NH_4Cl solution (10 mL) and extracted with CH_2Cl_2 (3×10 mL). The organic layers combined, dried (MgSO_4), filtered and evaporated under pressure to dryness. Purification of the solid residue by CC (CH_2Cl_2 to $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{methanol}$ 10:0.1) and precipitation (dissolution in CH_2Cl_2 and precipitation by pouring dropwise the solution into methanol) gave **59** ($7.20 \cdot 10^{-2}$ g, 52%). **$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz):** δ 8.59 (br. s, 2H, $\text{H}_{27'}$); 8.18-8.13 (m, 13H, $\text{H}_{12',34',4}$); 8.06 (br. s, 4H, $\text{H}_{29'}$); 7.86 (s, 2H, H_3); 7.74-7.72 (m, 10H, H_9 , $3'$); 7.68 (d, $J = 8.6$ Hz, 8H, H_4'); 7.64 (d, $J = 8.6$ Hz, 8H, H_7'); 7.33 (d, $J = 8.6$ Hz, 8H, H_8'); 6.99-6.95 (m, 12H, $\text{H}_{13',35'}$); 6.17 (t, $J = 5.3$ Hz, 1H, -NH); 4.50 (d, $J = 5.3$ Hz, 2H, $\text{H}_{11',11}$); 4.41 (t, $J = 7.1$ Hz, 4H, $\text{H}_{52'}$); 4.38 (t, $J = 6.6$ Hz, 8H, $\text{H}_{24'}$); 4.07-4.01 (m, 16H, $\text{H}_{37',15',46'}$); 2.33 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H, $\text{H}_{48'}$); 2.23 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, H_{17}); 1.97 (p, $J = 7.6$ Hz, 4H, $\text{H}_{51'}$); 1.84-1.76 (m, 20H, $\text{H}_{16',23',38'}$); 1.70-1.59 (m, 9H, $\text{H}_{49',18}$); 1.45-1.19 (m, 82H, CH_2 aliph.). **$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz):** δ 173.76 ($\text{C}_{47'}$); 173.55 (C_{13}); 165.23 ($\text{C}_{25'}$); 164.96 ($\text{C}_{10'}$); 164.68 ($\text{C}_{32'}$); 164.00 ($\text{C}_{36'}$); 163.84 ($\text{C}_{14'}$); 151.73 (C_9); 151.09 ($\text{C}_{30'}$); 151.23 (C_q); 147.13 (C_4); 145.00 (C_5); 140.21 (C_{10}); 136.83 (C_6); 132.72 (C_3); 132.56 ($\text{C}_{34'}$); 132.48 ($\text{C}_{12'}$); 131.53 ($\text{C}_{28'}$); 128.47 (C_7); 128.03 (C_4'); 127.82 ($\text{C}_{27'}$); 127.45 ($\text{C}_{29'}$); 124.92 (C_9); 122.70 (C_8); 122.20 (C_7); 121.35 ($\text{C}_{11'}$); 120.89 ($\text{C}_{33'}$); 120.30 (C_3); 119.01 ($\text{C}_{1'}$); 114.57 ($\text{C}_{35'}$); 114.57 (C_a); 114.51 ($\text{C}_{13'}$); 111.14 (C_2); 68.54 ($\text{C}_{37'}$); 68.49 ($\text{C}_{15'}$); 65.89 ($\text{C}_{24'}$); 64.72 ($\text{C}_{46'}$); 50.43 ($\text{C}_{52'}$); 43.52 (C_{11}); 36.80 (C_{17}); 34.05 ($\text{C}_{48'}$); 30.31 ($\text{C}_{51'}$); 30.18 (C_{16}); 29.70 (CH_2); 29.56 (CH_2); 29.51 (CH_2); 29.46 (CH_2); 29.37 (CH_2); 29.33 (CH_2); 29.23 (CH_2); 29.17 (CH_2); 29.14 (CH_2); 29.04 (C_{17}); 29.02 (C_{18}); 29.00 (CH_2); 28.86 (CH_2); 28.79 (CH_2); 28.77 (CH_2); 26.14 (CH_2); 26.11 (CH_2); 26.09 (CH_2); 26.05 (CH_2); 25.74 (C_{15}). **IR** (neat): 3436 (amide); 2226 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1727 (esters) cm^{-1} . **GPC**(polydispersity): 1.01. **MS [MALDI(+)]**: 6546.23 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. **Anal. Calcd for $\text{C}_{398}\text{H}_{440}\text{N}_{22}\text{O}_{62}$ (7415.10 g/mol)**: C 73.27, H 6.80, N 4.72 %; found: C 73.05, H 6.78, N 4.57%.

Synthesis of compound 60



Synthesis of compound 61



A mixture of **70** ($2.45 \cdot 10^{-2}$ g, $2.55 \cdot 10^{-2}$ mmol), **75** (0.49 g, $1.78 \cdot 10^{-1}$ mmol), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($1.27 \cdot 10^{-3}$ g, $5.10 \cdot 10^{-3}$ mmol), sodium ascorbate ($3.03 \cdot 10^{-4}$ g, $1.53 \cdot 10^{-2}$ mmol) and TBAF ($2.62 \cdot 10^{-2}$ g, $1.27 \cdot 10^{-1}$ mmol) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1.5:1 mL) was stirred under Ar at room temperature for 20 h. The reaction was quenched with NH_3 2M (10 mL). The mixture was washed with an aqueous NH_4Cl solution (10 mL) and extracted with CH_2Cl_2 (3×10 mL). The organic layers were combined, dried (MgSO_4), filtered and evaporated to dryness. Purification of the solid residue by CC (CH_2Cl_2 to CH_2Cl_2 /methanol 10:0.3) and precipitation (dissolution in CH_2Cl_2 and precipitation by pouring dropwise the solution into methanol) gave **61** (0.18 g, 63%). **$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz):** δ 8.92 (br. s, 2H, $\text{H}_{42'}$); 8.63 (br. s, 4H, $\text{H}_{28'}$); 8.35 (br. s, 4H, $\text{H}_{44'}$); 8.17-8.10 (m, 29H, $\text{H}_{7,30',12',47'}$); 7.86 (s, 2H, H_3); 7.73 (m, 16H, $\text{H}_{3',9}$); 7.68 (d, $J = 8.4$ Hz, 16H, H_4'); 7.63 (d, $J = 8.6$ Hz, 16H, H_7'); 7.32 (d, $J = 8.6$ Hz, 16H, H_8'); 6.99-6.96 (m, 20H, $\text{H}_{13',48'}$); 6.15 (br. s, 1H, -NH); 4.49-4.47 (m, 2H, H_{11}); 4.41-4.35 (m, 20H, $\text{H}_{24',52'}$); 4.06-4.01 (m, 24H, $\text{H}_{50', 15', 59'}$); 2.33 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H, $\text{H}_{61'}$); 2.03 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, H_{17}); 2.00 (p, $J = 7.6$ Hz, 4H, $\text{H}_{51'}$); 1.85-1.75 (m, 36H, $\text{H}_{25',58',16'}$); 1.76-1.58 (m, 20H, CH_2 aliph.); 1.46-1.29 (m, 120H, CH_2 aliph.). **$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz):** δ 173.54 ($\text{C}_{60'}$); 171.27 (C_{13}); 165.00 ($\text{C}_{25'}$); 164.93 ($\text{C}_{10'}$); 164.56 ($\text{C}_{32'}$); 164.21 ($\text{C}_{36'}$);

163.81 (C_{14'}); 163.20 (C_q); 163.75 (C_{26'}); 163.72 (C_{29'}); 151.81 (C_q); 151.710 (C_{9'}); 150.67 (C_q); 148.45 144.96 (C_q); 136.80 (C_{6'}); 132.77 (C_{3'}); 132.67 (C_{34'}); 132.47 (C_{12'}); 131.245 (C_{40'}); 129.20 (C_{44'}); 129.14 (C_{42'}); 128.56 (C_{28'}); 128.45 (C_{7'}); 127.80 (C_{4'}); 127.13 (C_{30'}); 124.93 (C₇); 122.68 (C_{8'}); 122.09 (C₇); 121.34 (C_{11'}); 120.48 (C₃); 120.07 (C_{33'}); 119.00 (C_{1'}); 114.67 (C_{48'}); 114.49 (C_{13'}); 111.13 (C_{2'}); 68.58 (C_{50'}); 68.47 (C_{15'}); 66.01 (C_{24'}); 64.71 (C_{59'}); 60.53 (C_{65'}); 43.49 (C₁₁); 36.97 (C_{6'}); 35.60 (C₁₇); 30.14 (CH₂); 29.63 (CH₂); 29.60 (CH₂); 29.55 (CH₂); 29.46 (CH₂); 29.36 (CH₂); 29.33 (CH₂); 29.31 (CH₂); 29.25 (CH₂); 29.22 (CH₂); 29.10 (CH₂); 22.204 (CH₂); 28.83 (CH₂); 28.77 (CH₂); 26.26 (CH₂); 26.15 (CH₂); 26.10 (CH₂); 26.08 (CH₂); 26.04 (CH₂); 25.74 (CH₂); 24.39 (CH₂); 21.19 (CH₂). **IR** (neat): 3431 (amide); 2225 (C≡N); 1743 (esters) cm⁻¹. **GPC**(polydispersity): 1.01. **MS [MALDI(+)]**: 11488.04 [M+Na]⁺. **Anal. Calcd for C₇₀₂H₇₂₀N₃₀O₁₁₈ (11466 g/mol)**: C 73.54, H 6.33, N 3.66%; found: C 73.29, H 6.25, N 3.66%.

V. Conclusion et perspectives générales

- **Conclusion générale**

L'idée centrale de ce travail de thèse a été de contrôler l'organisation d'éléments isotropes, comme le [60]fullerène et le [2]rotaxane, par l'intermédiaire de systèmes dendritiques liquides-cristallins afin d'étudier et de comprendre leur influence sur la formation des mésophases dans la perspective d'apporter des éléments utiles pour le développement de futures applications (comme des dispositifs photovoltaïques ou des muscles artificiels). Pour atteindre cet objectif, il a fallu définir un cadre de travail à travers le choix de la nature des dendrons, de la conception du design et de la méthode de synthèse, pour transmettre les propriétés liquides-cristallines des dendrons de départ aux molécules finales.

Dans la première partie, nous avons étendu le concept des *bis*-fullérodendrimères liquides-cristallins, développé dans le travail de thèse de Russo, aux *tris*-fullérodendrimères dans le but d'organiser plusieurs unités du C₆₀ dans l'état liquide-cristallin. Cette approche incrémentale, qui augmente le rapport C₆₀/dendrimère mésomorphe de manière contrôlée, a pu être élaborée par une méthodologie de synthèse dont le couplage final est réalisé par la réaction de métathèse croisée. La réaction de métathèse croisée a été un outil efficace et robuste pour la synthèse des *tris*-fullérodendrimères et de leurs analogues structuraux. Pour l'étude des propriétés liquides-cristallines des *tris*-fullérodendrimères, deux types de dendrons ont été utilisés : les dendrons poly(arylesters) portant des mésogènes cyanobiphényles et des dendrons poly(benzylethers), tous deux de première et deuxième génération.

- Dans le cas des dendrons de type poly(arylesters), les *tris*-fullérodendrimères ainsi que leurs analogues structuraux possèdent tous une phase smectique A en accord avec la nature des dendrons. Une comparaison et une étude approfondie des propriétés mésomorphes de ces composés a permis de montrer que la stabilité des mésophases, pour les composés du *tris*-fullérodendrimère, était supérieure à celle de leurs analogues sans C₆₀. Les analyses SAXS et les modèles d'organisation moléculaire qui en découlent ont permis de confirmer l'obtention de phases lamellaires et de montrer que l'organisation moléculaire des *tris*-fullerènes, portant des dendrons de première génération, est gouvernée par des interactions stabilisantes entre [60]fullerène se traduisant par une diminution de la proportion en bicouche initiale. En revanche, lorsque l'on augmente la génération du dendrimère, la stabilité des mésophases dépend principalement des groupements cyanobiphényles favorisant la formation d'une bicouche partielle. Enfin, de manière plus générale, l'organisation des *tris*-fullérodendrimères est gouvernée par un jeu subtil d'interactions entre les différentes parties moléculaires: les groupements mésomorphes cyanobiphényles adaptent leur espace en fonction du nombre de C₆₀ faisant varier la proportion en *mono*- et *bi*-couche.
- Dans le cas des dendrons de type poly(benzylethers), les *tris*-fullérodendrimères obtenus n'ont présenté aucun caractère liquide-cristallin. Ce résultat souligne que la frontière entre conservation et perte du mésomorphisme est mince et peut être influencée par la nature du dendron.

Dans une deuxième partie, l'objectif a été d'organiser un [2]rotaxane contenant un pillar[5]arène au sein d'une phase liquide-cristalline par le greffage de quatre dendrons mésomorphes afin de comprendre l'influence du macrocycle sur la formation des mésophases. Pour atteindre cet objectif, il a fallu synthétiser un [2]rotaxane post-fonctionnalisable, basé sur un pillar[5]arène, par une méthode « end-capping » qui a été développée par le groupe du Prof. Nierengarten à Strasbourg. Ensuite, le caractère liquide-cristallin des dendrons a été transmis au [2]rotaxane *via* la réaction de CuAAC efficace et reproductible dans la formation de [2]rotaxanes mésomorphes et des analogues sans macrocycle appelés « axes ». En raison des très bons résultats que nous avons obtenus lors de la fonctionnalisation des *tris*-fullerènes avec le dendrons poly(arylesters) porteurs de mésogènes cyanobiphényles, nous avons choisi d'utiliser ce dendron pour fonctionnaliser le [2]rotaxane. Les [2]rotaxanes liquides-cristallins ont pour la plupart présenté des phases smectiques A, sauf celui fonctionnalisé avec les quatres mésogènes cyanobiphényles qui affiche une phase liquide-cristalline difficile à identifier. La comparaison des propriétés mésomorphes entre les axes et les [2]rotaxanes montre que le pillar[5]arène perturbe

la formation des phases liquides-cristallines, se traduisant par une diminution de la température d'isotropisation des mésophases pour les composés du [2]rotaxane. Cependant, un nombre croissant d'unités cyanobiphényles, qui varie suivant la génération du dendron, a tendance à compenser l'effet destabilisant du macrocycle sur la formation des mésophases à cause des interactions stabilisantes entre groupements cyanobiphényles.

L'utilisation de cristaux liquides est une stratégie clé pour organiser de manière contrôlée trois unités de C_{60} et un [2]rotaxane contenant un pillar[5]arène. Les résultats obtenus dans ce travail de thèse contribuent à l'avancée des connaissances pour l'organisation d'éléments isotropes actifs au sein de phases liquides-cristallines. Ces informations sont utiles pour l'élaboration de nouveaux matériaux dans le domaine de l'optoélectronique mais aussi pour la formation de nouvelles machines moléculaires organisées.

- **Perspectives**

- *Vers la chimie verte*: la chimie dite verte ou durable est de plus en plus développée en synthèse organique. Elle minimise les déchets ainsi que l'utilisation de substances dangereuses (réactifs, solvants). Cependant, la faible solubilité de nombreux composés organiques neutres dans un solvant tel que l'eau limite très souvent l'utilisation de ce concept. A partir de 2011, Lipshutz et al.²¹⁵ ont étudié et obtenu de très bons résultats en testant de nombreuses réactions catalysées par des métaux, notamment la métathèse croisée d'oléfines, dans l'eau à température ambiante avec l'ajout d'un tensioactif, le TPGS-750-M (succinate de méthoxypolyéthylène glycol de DL- α -tocophérol). Cet agent tensioactif forme spontanément des nanomicelles après dissolution dans l'eau et le noyau hydrophobe de chaque nanoparticule fournit un environnement optimal pour effectuer des réactions homogènes entre les molécules organiques. Il serait intéressant de former un *tris*-fullérodendrimères mésomorphes dans ces conditions réactionnelles (fig.113).

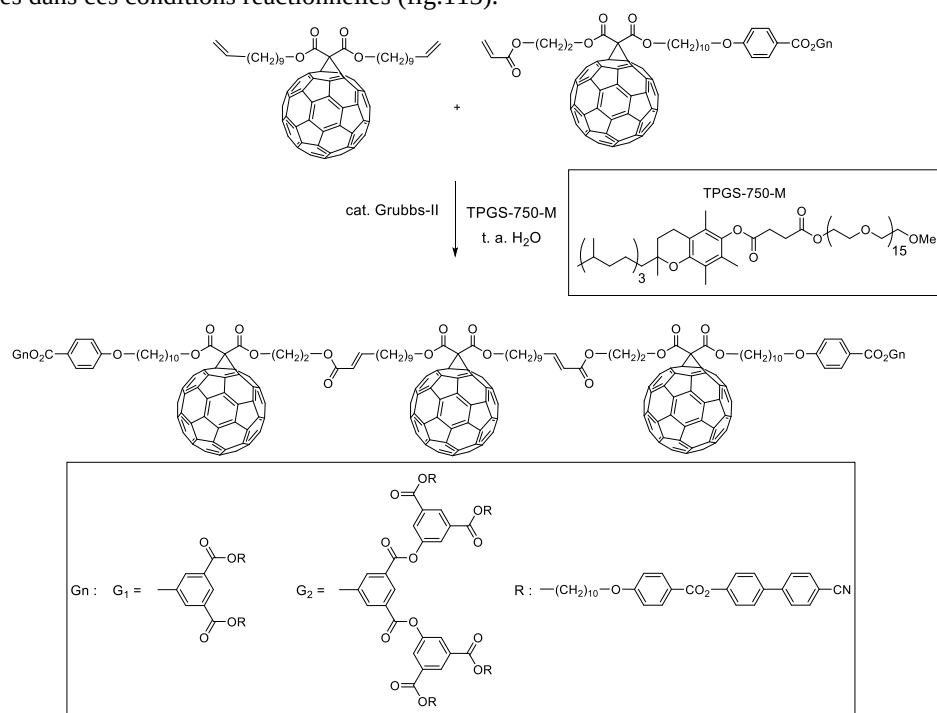


Figure 113. Réaction de métathèse croisée d'oléfines en utilisant des nanomicelles dans l'eau.

²¹⁵ a) Lipshutz, B. H.; Ghorai, S.; Leong, W. W. Y.; Taft, B. R. Manipulating micellar environments for enhancing transition metal-catalyzed cross-couplings in water at room temperature. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 5061-5073. b) Lipshutz, B. H.; Bošković, Z.; Crowe, S. C.; Davis, V. K.; Whittemore, H. C.; Vosburg, D. A.; Wenzel, A. G. "Click" and olefin metathesis chemistry in water at room temperature enabled by biodegradable micelles. *J. Chem. Educ.* **2013**, 90, 1514-1517.

Une autre perspective serait de combiner des dendrimères hyperbranchés avec des fullérodendrimères liquides-cristallins (fig.114). Cette combinaison aurait les avantages suivant: augmenter la densité du fullerène dans une mésophase de manière contrôlée en combinant des pseudo-dendrimères hyperbranchés avec des dendrons mésomorphes contenant le fullerène; conserver les propriétés mésomorphes des oléfines de départ grâce à un design dans lequel les unités de C_{60} sont entourées de dendrimères liquides-cristallins. Enfin, un accès très rapide et facile à une génération élevée de dendrimères par le biais de réactions chimiques simples (estérification, protection/déprotection).

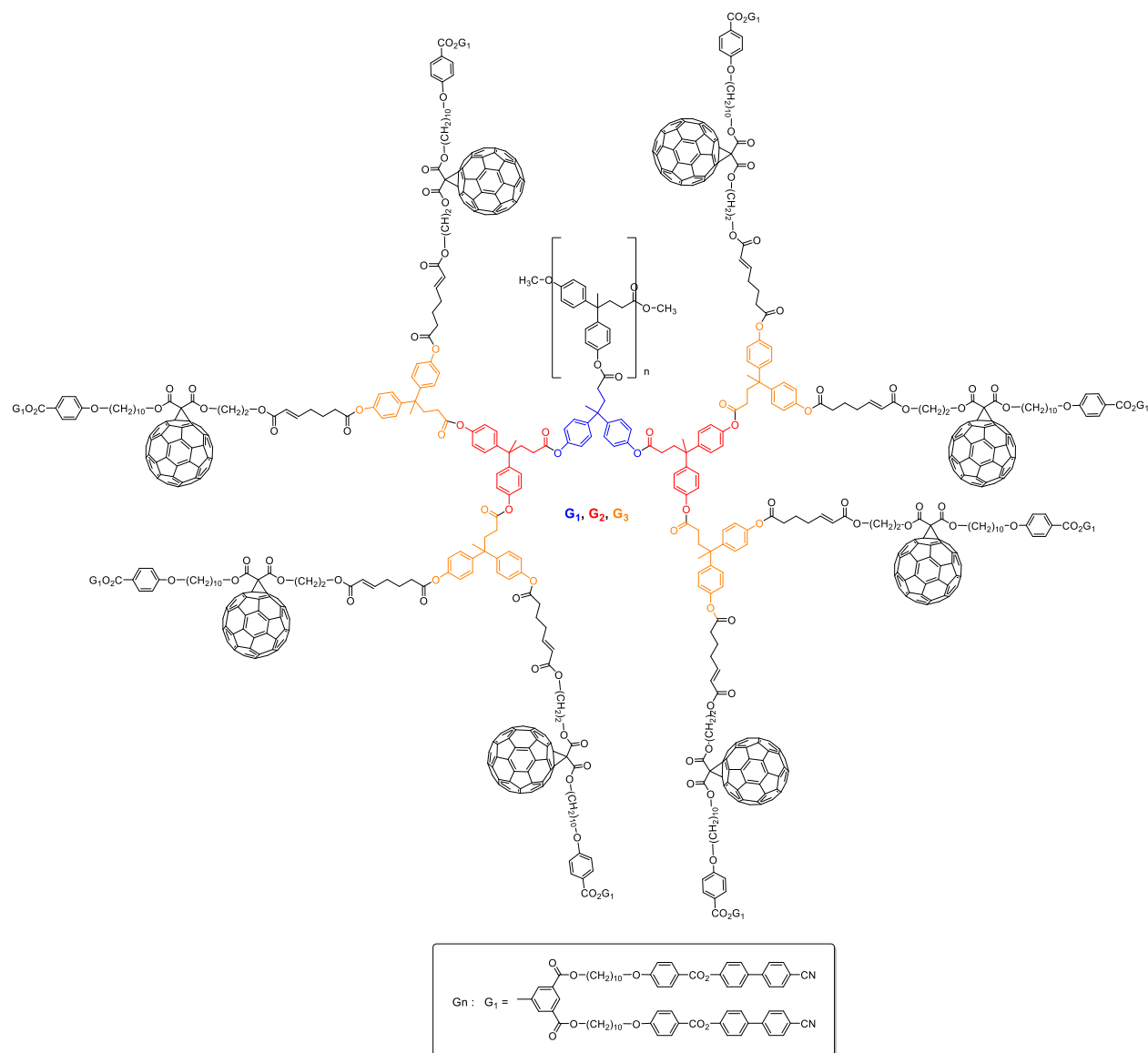


Figure 114. Conception d'un multi-fullérodendrimère liquide-cristallin par combinaison de pseudo-dendrimères hyperbranchés au centre et de dendrimères mésomorphes greffés à la périphérie.

- *Vers une navette moléculaire:* introduire un site aminé au sein de l'axe permettrait d'induire un mouvement de translation du macrocycle par un stimulus externe, qui dans notre cas, serait un changement de pH. Ce mouvement de translation aurait sans doute un effet sur la formation et l'organisation des phases liquides-cristallines. L'objectif serait un contrôle de la formation ou non de phases liquides-cristallines par le mouvement du macrocycle (comme un interrupteur moléculaire).

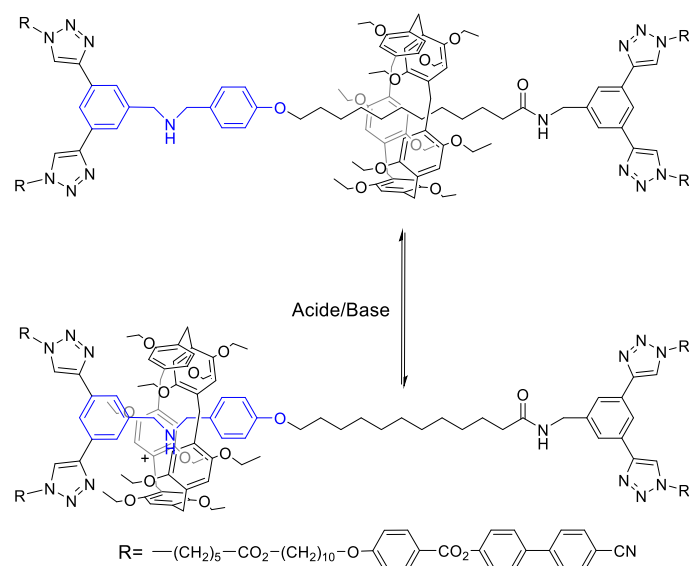


Figure 115. Conception d'une navette moléculaire liquide-cristalline.

Dans ce travail de thèse, nous avons élaboré un [2]rotaxane liquide-cristallin multifonctionnel qui offre diverses possibilités pour moduler les propriétés mésomorphes en se basant sur divers dendrons (chiral, achiral, linéaire ou discotique) que l'on pourrait greffer sur le système *via* la réaction de CuAAC. Il serait intéressant d'induire de la chiralité au [2]rotaxane et obtenir ainsi des phases liquides-cristallines chirales. La stratégie consisterait à synthétiser une tige chirale portant un groupement volumineux dans le but de séparer les diastéréoisomères du rotaxane. Après séparation des diastéréoisomères, la fonctionnalisation se ferait comme décrit dans ce travail.

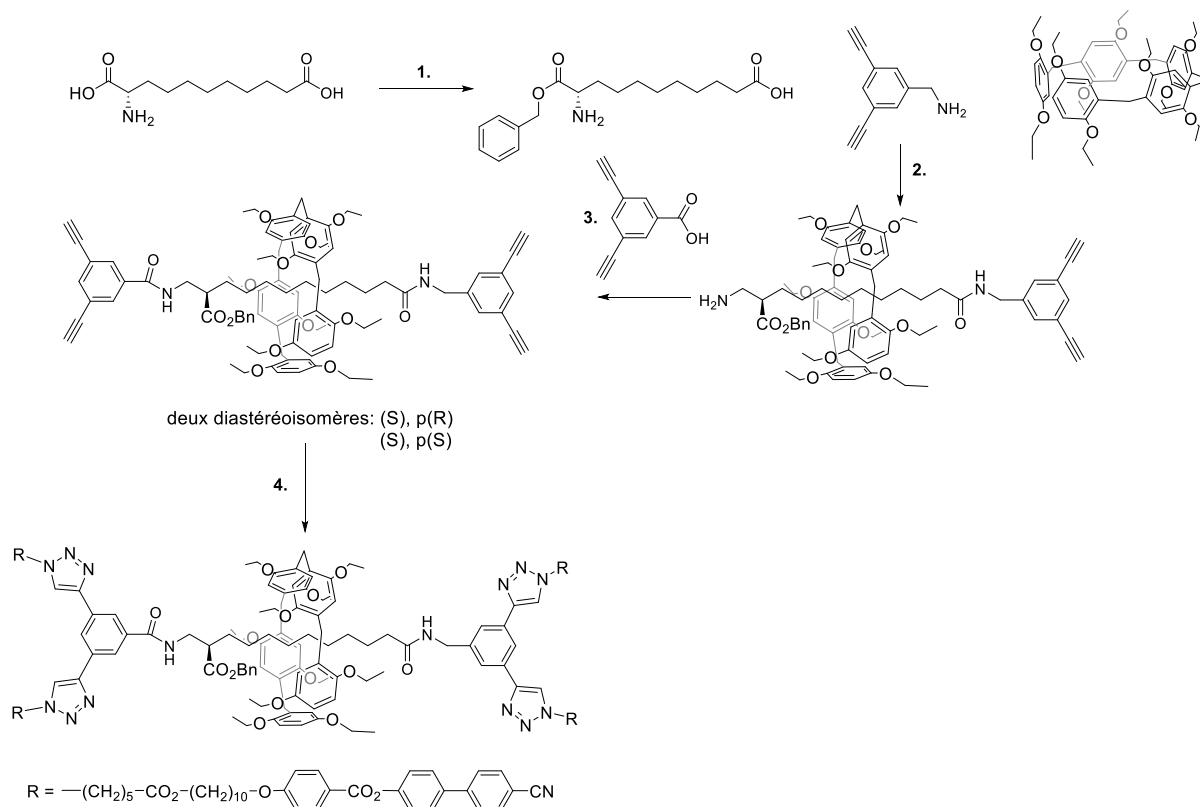


Figure 116. Schéma de synthèse pour l'obtention d'un [2]rotaxane chiral.

- *Vers une organisation du [60]fullerène et du [2]rotaxane simultanément*: la combinaison des propriétés électrochimiques du [60]fullerène avec l'architecture du [2]rotaxane est connu dans la littérature et a fait l'objet de nombreuses études²¹⁶. Certains exemples mettent en avant la formation de systèmes donneurs-accepteurs mais aussi l'utilisation du [60]fullerène pour induire un mouvement de translation du macrocycle qui pourrait avoir un attrait en tant que commutateur moléculaire dans le domaine de la photonique. Il serait intéressant de pouvoir organiser un tel système dans l'état liquide-cristallin et étudier la formation des mésophases (fig.117).

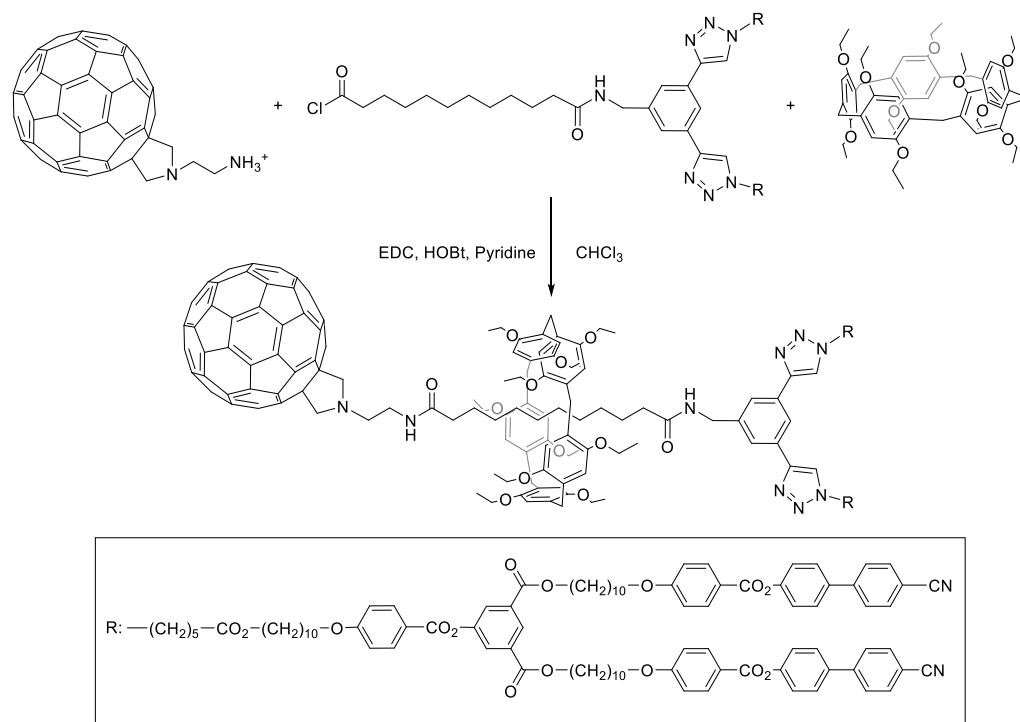


Figure 117. Conception d'un fullerène-[2]rotaxane mésomorphe

²¹⁶ Mateo-Alonso, A. Mechanically interlocked molecular architectures functionalised with fullerenes. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 9089-9099.

VI. Les Annexes

VI. 1. Liste des abréviations**Techniques**

Anal./AE	Analyse élémentaire
CC	Chromatographie sur Colonne
Col	Phase colonnaire
Col _h	Phase colonnaire hexagonale
Col _o	Phase colonnaire oblique
Col _r	Phase colonnaire rectangulaire
COSY	CORrelated SpectroscopY
Cr	Solide ou solide cristallin
δ	Déplacement chimique
dd,ddt	doublet de doublet, doublet de triplet
ΔH	gradient d'enthalpie
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DOSY	Diffusion-ordered spectroscopy
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ESI	Electrospray Ionization
GC.MS	Gas chromatography-mass spectrometry
GPC	Gel Permeation Chromatography
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
HSQC	Heteronuclear Single-Quantum Correlation
I	Liquide isotrope
IR	Spectroscopie infrarouge
M	Phase liquide-cristalline non-identifiée
m	multiplet
MALDI	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization
MS	Spectrometrie de Masse
N	Phase nématique
ppm	partie par million
POM	Polarized Optical Microscopy
RMN	Résonnance Magnétique Nucléaire
rt	room temperature
RX	Diffractions des rayons X

SAXS	Small Angle X-rays Scattering
SEC	Size Exclusion Chromatography
SmA	Phase smectique A
SmC	Phase smectique C
ta	temperature ambiante
Tg	temperature vitreuse
UV-Vis	Ultraviolet-visible

Composés chimiques

18C6	18C6, éther couronne
CBPQT ⁴⁺	Cyclobis(paraquat- <i>p</i> -phenylene)
DCC	N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
DIBAL-H	Hydrure de Diisobutylaluminium
DMAP	4-Diméthylaminopyridine
DMF	N,N-Diméthylformamide
DNP	2,4-Dinitrophénol
DPTS	4-(Diméthylamino)pyridine para-toluènesulfonate
DTBP	Di-tert-butylpyridine
EDC	N-(3-Diméthylaminopropyl)-N'-éthylcarbodiimide
HOBt	1-Hydroxybenzotriazole
OPV	Oligo phényl vinylène
PCBM	[6,6]-Phényl-C ₆₁ -butanoate de méthale
4-ppy	4-Pyrrolidinopyridine
TBAF	Fluorure de tétra-n-butylammonium
TBDMSCl	Chlorure de <i>tert</i> -butyldiméthylsilane
TBTA	Tris(benzyltriazolylmethyl)amine
THF	Tétrahydrofurane
TTF	Tétrathiofulvalène

VI. 2. Techniques expérimentales

- **Analyse élémentaire**

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

- **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 enthalpies de transitions sont déterminées au deuxième chauffage par la méthode des tangentes (onset) et par l'intégration des pics, respectivement.

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

Les CCM sont effectuées au moyen de couches minces (0.2 mm d'épaisseur) avec gel de silice 60 F254 (indicateur de fluorescence). Après élution dans un éluant donné, les plaques sont révélées par une lampe UV (254 nm) ou par l'atomisation d'une solution aqueuse basique KMnO_4 .

- **Chromatographie sur colonne (CC)**

Les CC sont réalisées avec un gel de silice Brunschwig 0.063-0.200 mm. Les éluants et les proportions utilisés sont décrits pour chaque produit dans la partie expérimentale.

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

Les colonnes sont réalisées avec du gel d'exclusion Bio-Beads S-X1 et S-X3 (Bio-Rad Laboratories) 200-400 mesg comme phase stationnaire. Le solvant d'élution est le toluène.

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

Les chromatographies sont effectuées avec une pompe HPLC Waters 1515 équipée d'un four thermostatisable maintenu à 35 $^{\circ}\text{C}$, d'un détecteur à réfractométrie différentielle Waters 2414 et d'un détecteur UV Waters 2489. La colonne contient une phase stationnaire Ultrastaygel 500 A. Le solvant d'élution est le THF (qualité HPLC). Chaque injection est effectuée avec un débit de 1 mL/min pour des échantillons de 20 μL . Les chromatogrammes sont enregistrés par le logiciel Empower software (Waters). Les poids moléculaires et les indices de polydispersité sont déterminés par rapport aux temps de rétention de standards polystyrènes Shodex (Showa Denko K.K) de masses moléculaires connues.

- **Chromatographie liquide haute pression (HPLC)**

Les mesure HPLC ont été effectuées avec une Waters 600 Controler équipée d'une pompe HPLC Water Delta 600 et d'un détecteur Water 2487 Dual λ absorbance détector. La colonne analytique est de type $\mu\text{Porasil Silica}$ (3.9 $\times$ 300 mm; 10 μm ; 125 $\text{\AA}$).

- **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 du Dr. 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.

- **Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)**

Les mesures RMN pour les spectres ^1H à 400MHz, ^{13}C à 100MHz, DEPT et les expériences bidimensionnelles sont effectuées avec un spectromètre Bruker Avance-400 à 298K. Le standard interne pour les spectres du proton (^1H): CHCl_3 ($\delta = 7.26$ ppm), CH_2Cl_2 ($\delta = 5.32$ ppm) et diméthylsulfoxyde ($\delta = 2.50$ ppm), pour les spectres du carbone (^{13}C): CHCl_3 ($\delta = 77.00$ ppm) et CH_2Cl_2 ($\delta = 54.00$ ppm). Les spectres ^{13}C sont mesurés avec découplage large bande en proton. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm dans l'ordre décroissant et les constantes de couplages J sont données en Hz. La multiplicité des signaux est donnée avec les abréviations s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), p (pentet) et m (multiplet). L'abréviation br s. (broad signal) signifie que le signal est large. Pour permettre une bonne interprétation des composés obtenus, des spectres HSQC, HMBC, COSY et DEPT 135, ont été mesurés lorsque cela s'avérait nécessaire.

- **Spectrométrie de masse**

Les mesures de spectrométrie de masse sont effectuées à l'université de Fribourg sur un spectromètre Bruker 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.

- **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.

- **Spectroscopie infrarouge (IR)**

Un spectromètre de type Perkin Elmer Spectrum One version B FT-IR est utilisé pour l'obtention des spectres IR, avec une résolution de 2 cm^{-1} . Les substances cristallines sont analysées dans des pastilles KBr (puriss. p. a., Fluka) et les liquides purs sous forme de film (sandwich) entre deux plaques de KBr.

VI. 3. Produits chimiques et solvants

Produit chimique	Formule Brute	Provenance	Qualité
Acide chlorhydrique	HCl	Fluka	32%
Acide 4-hydroxybenzoïque	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$	Sigma	99%
Acide 5-hydroxyisophtalique	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5$	Acros	99%
Acide de Meldrum	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$	Sigma	98%
Acrylate de 2-hydroxyéthyle	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$	Sigma	96%
Ascorbate de sodium	$\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_6$	Acros	98%
Argon	Ar	Carbagas	Technique
Azoture de sodium	NaN_3	Sigma	$\geq 99.5\%$
Catalyseur de Grubbs de 2 ^{ème} génération	$\text{C}_{46}\text{H}_{65}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Ru}$	Sigma	-
Catalyseur d'Hoveyda-Grubbs de 2 ^{ème} génération	$\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{ORu}$	Sigma	97%
Chlorure de bis(triphénylphosphine)palladium(II)	$\text{PdCl}_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$	Sigma	98%
Chlorure de <i>tert</i> -butyldiméthylsilane (TBDMSCl)	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ClSi}$	Acros	98%
Chlorure de thionyle	SOCl_2	Fluka	$> 99\%$
Cuivre(II) de sulfate pentahydraté	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma	$\geq 98\%$
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2$	Sigma	98%
1,4-Diéthoxybenzène	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$	Sigma	97%
2,6-Di- <i>tert</i> -butylpyridine (DTBP)	$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}$	Acros	97%

2,4-Dinitrophénol	C ₆ H ₄ O ₅ N ₂	Sigma	≥ 98%
4-Diméthylaminopyridine (DMAP)	C ₇ H ₁₀ N ₂	Acros	99%
Ether couronne (18C6)	C ₁₂ H ₂₄ O ₆	Acros	99%
Ethérate de trifluorure de bore	BF ₃ .OEt ₂	Sigma	-
Fluorure de tétra n-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%
hexafluorophosphate de tetrakis(acétonitrile) cuivre (I)	[Cu(CH ₃ CN) ₄]PF ₆	Sigma	97%
Hydruure de diisobutylaluminium DIBAL-H	C ₈ H ₁₉ Al	Sigma	1.0M dans le CH ₂ Cl ₂
4-Hydroxy-4'-cyanobiphényle	C ₁₃ H ₉ NO	Merck	97%
4-Pyrrolidinopyridine (4-ppy)	C ₉ H ₁₂ N ₂	Sigma	> 98%
Iode	I ₂	Sigma	99.7%
Iodure de cuivre	CuI	Sigma	99.5%
N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC)	C ₁₃ H ₂₂ N ₂	Fluka	> 99%
Palladium sur charbon actif (Pd/C 10%)	Pd/C	Fluka	-
Paraformaldéhyde	HO(CH ₂ O) _n H	Sigma	95%
Tétrafluoroborate de zinc hydraté	Zn(BF ₄) ₂ . 6-7H ₂ O	Sigma	-
Tétrahydroaluminat de lithium	LiAlH ₄	Sigma	> 97%
Tétrabromure de carbone	CBr ₄	Sigma	99%
Tribromure de phosphore	PBr ₃	Fluka	> 98%
Triéthylamine (Et ₃ N)	C ₆ H ₁₅ N	Acros	99%
Triphénylphosphine	PPh ₃	Sigma	99%
Tris(benzyltriazolylmethyl)amine (TBTA)	C ₃₀ H ₃₀ N ₁₀	TCI	97%

- 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 filtrés sur alumine et utilisés directement ou conservés sur tamis moléculaire. La triéthylamine sèche est distillée sur de l'hydruure de calcium (CaH₂).

Solvant	Formule brute	Provenance	Qualité
Acétate d'éthyle	C ₄ H ₈ O ₂	Thommen Furler	-
Acétone	C ₃ H ₆ O	Thommen Furler	-
Chloroforme	CHCl ₃	Sigma	puriss. abs. ≥ 99.5%
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	Thommen Furler	-
Dichloroéthane	C ₂ H ₄ Cl ₂	Sigma	puriss. abs. ≥ 99.5%
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	Thommen Furler	-
Diéthyl éther	C ₄ H ₁₀ O	Acros	-
Ethanol	C ₂ H ₆ O	Acros	-
Méthanol	CH ₄ O	Thommen Furler	-
N,N'-Diméthylformamide (DMF)	C ₃ H ₇ NO	Acros	puriss. abs. ≥ 99.5%
Tétrahydrofurane (THF)	C ₄ H ₈ O	VWR	100%
Toluène	C ₇ H ₈	Thommen Furler	-

- Les solvants deutérés :

CDCl₃ : CIL (Cambridge Isotope Laboratories) D: 99.8%

CD₂Cl₂: CIL (Cambridge Isotope Laboratories) D: 99.9%

DMSO-d₆: CIL (Cambridge Isotope Laboratories) D: 99.9%

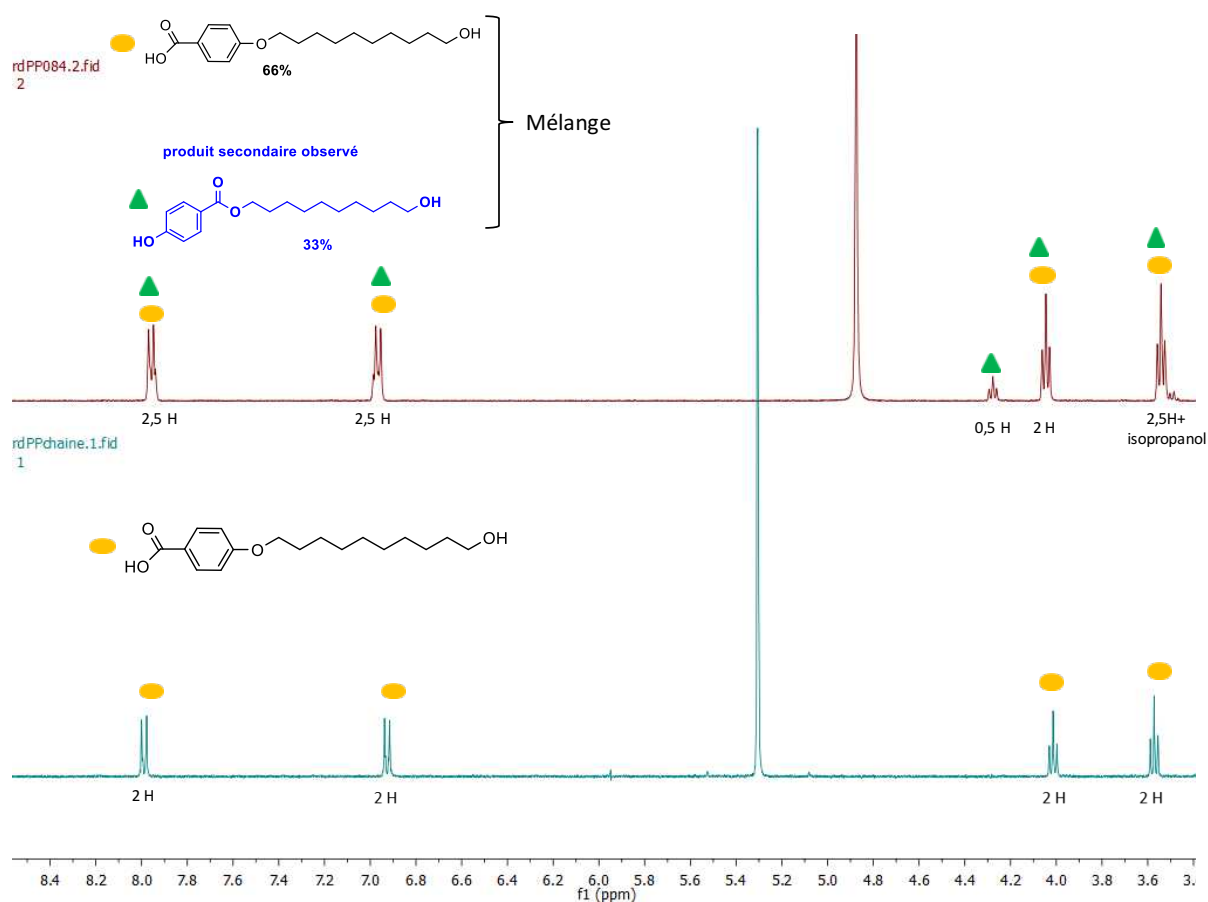
VI. 4. Règle de sécurité: manipulations des azotures

- Éviter les quantités trop importantes,
- ne pas sécher le produit sous vide,
- ne pas gratter le produit avec une spatule en métal,
- éviter les solvants chlorés pour la préparation des azotures et lors du traitement de la réaction,
- le nombre d'atomes d'azote ne doit pas excéder le nombre d'atomes de carbone,
- veiller à ne pas avoir de produits sur les rodages de la verrerie (la friction peut provoquer une explosion).



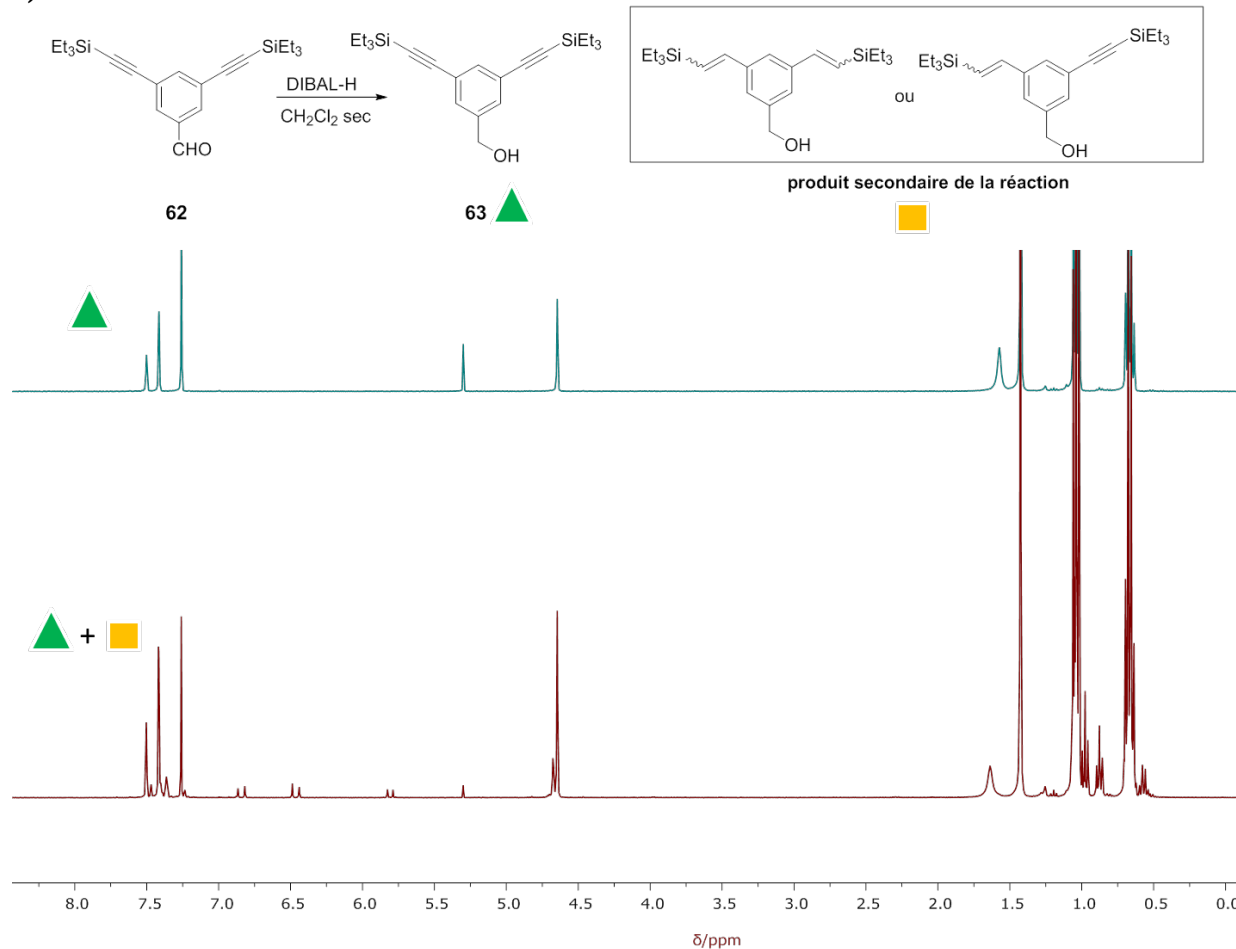
VI. 5. Annexes pour les composés secondaires

1. Spectres RMN-¹H du composé **10** et du produit secondaire formé lors de la réaction

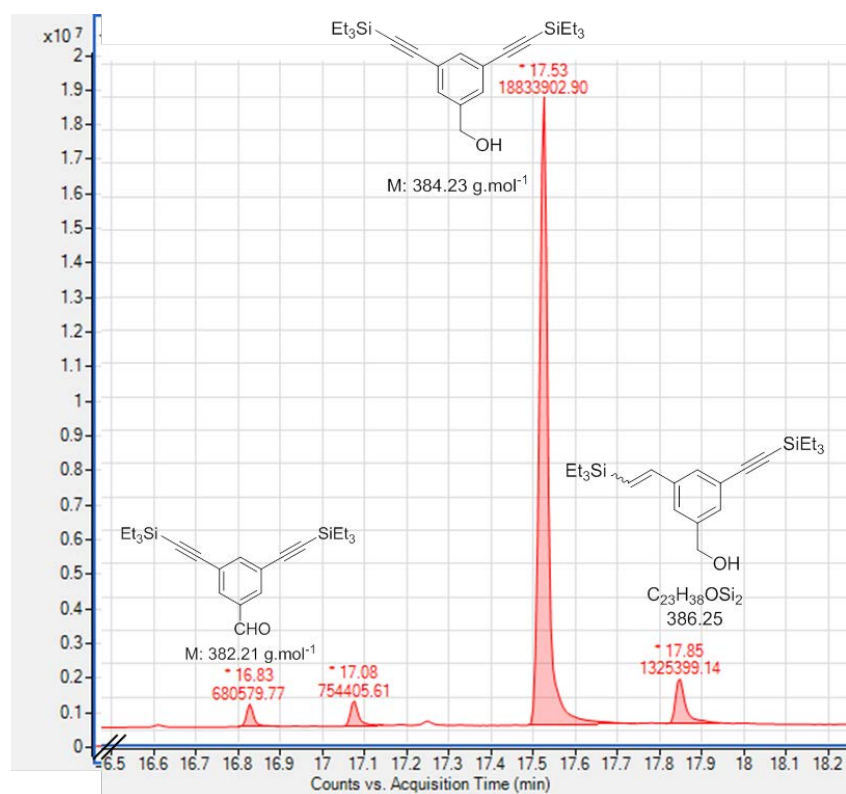


2. Spectres RMN-¹H (a) et GC.MS (b) du produit secondaire formé au cours de la réaction de réduction du composé **62**

a)

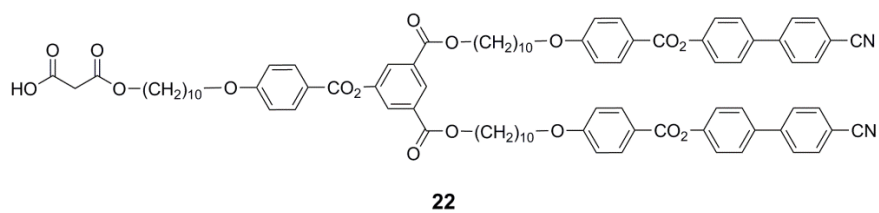
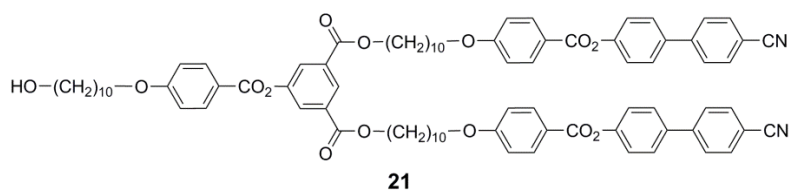
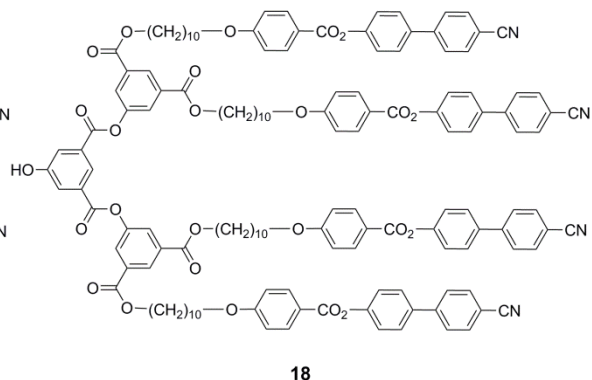
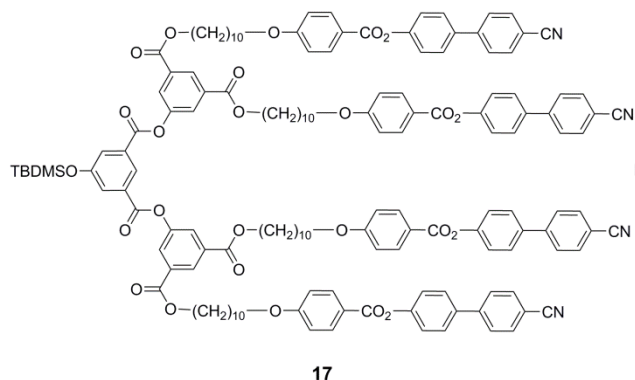
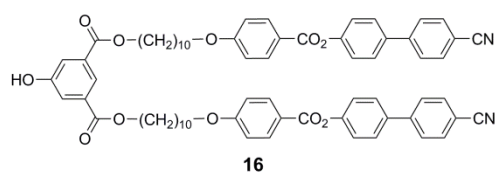
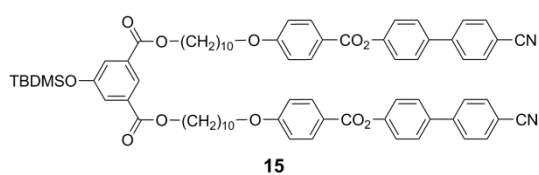
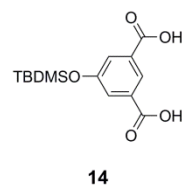
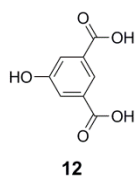
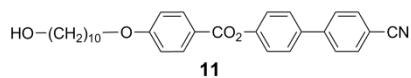
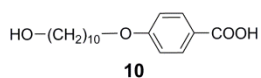
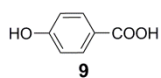


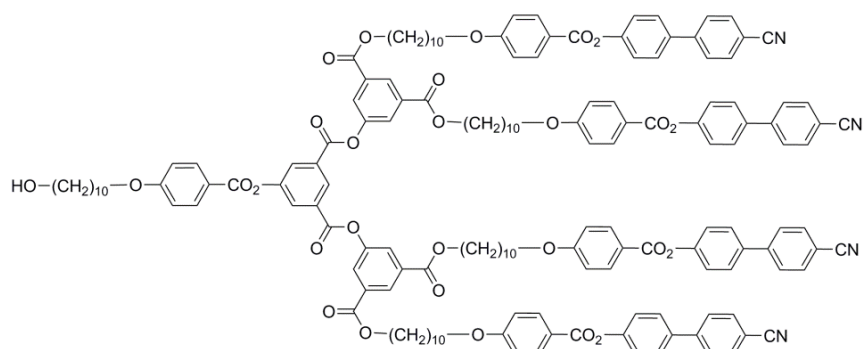
b)



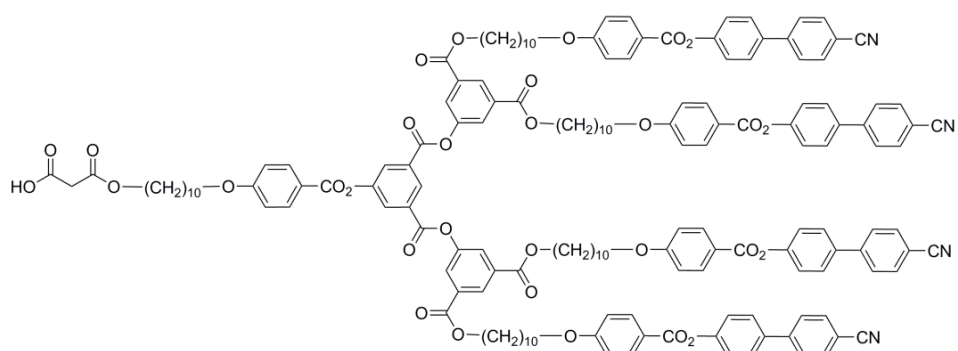
VI. 5. Annexes pour les composés obtenus

Les composés présentant un astérisque correspondent à des composés nouveaux.

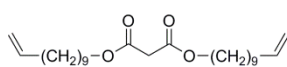




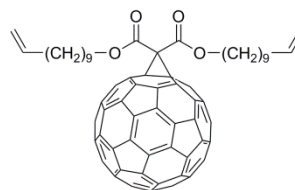
23



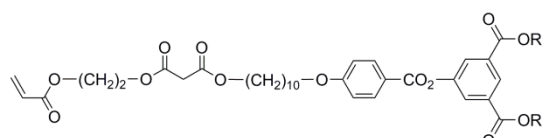
24



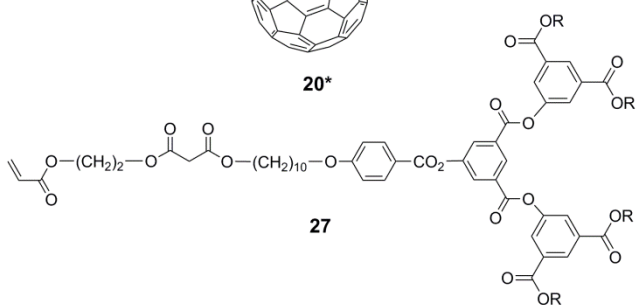
19*



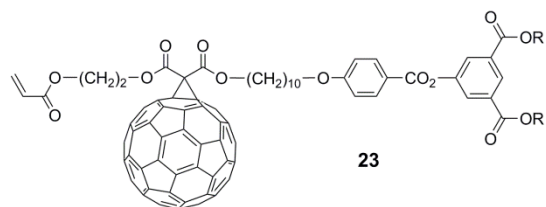
20*



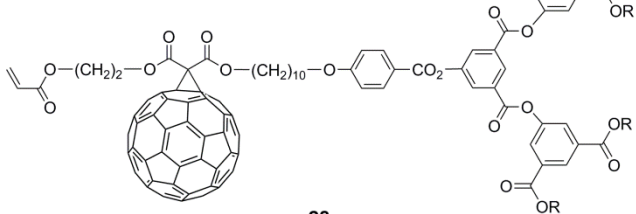
23



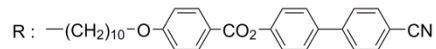
27

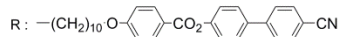
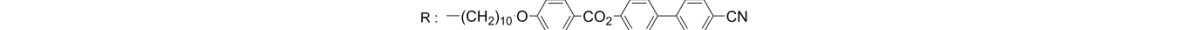
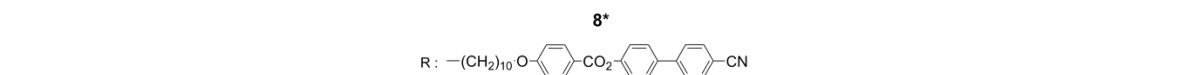
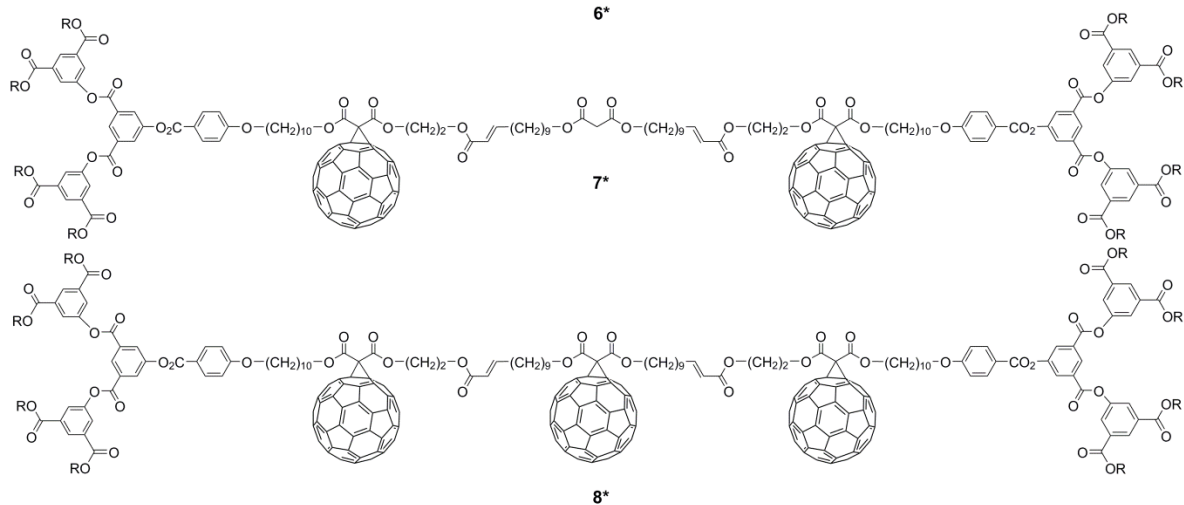
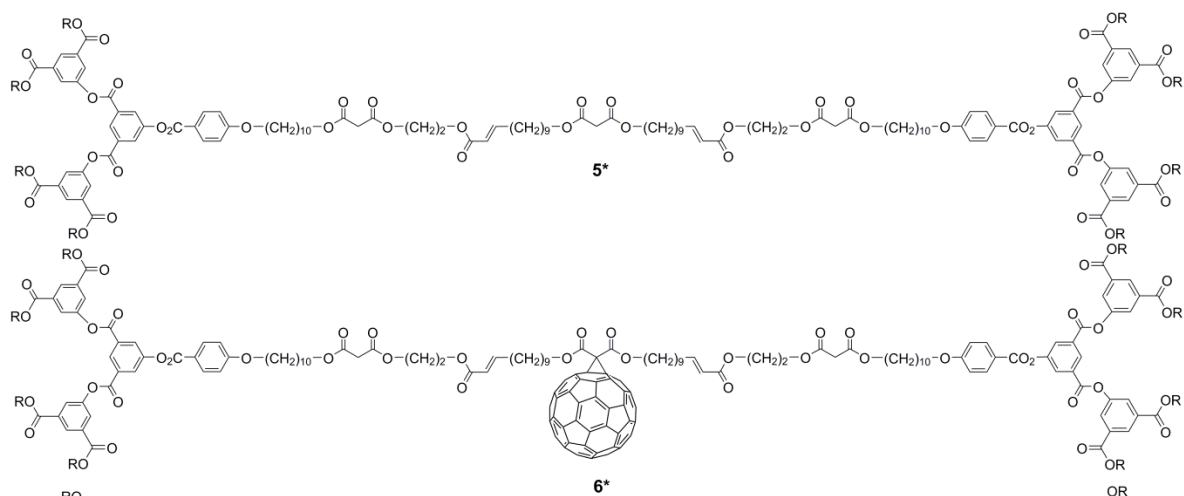
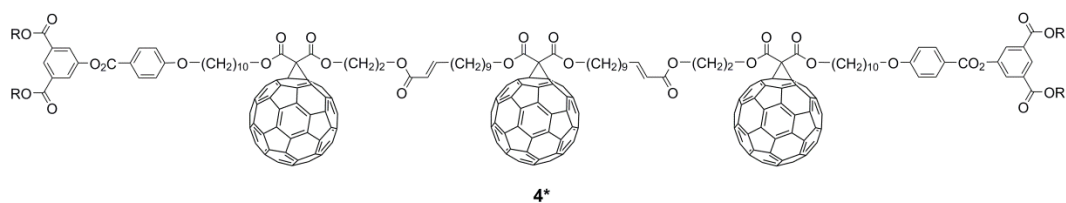
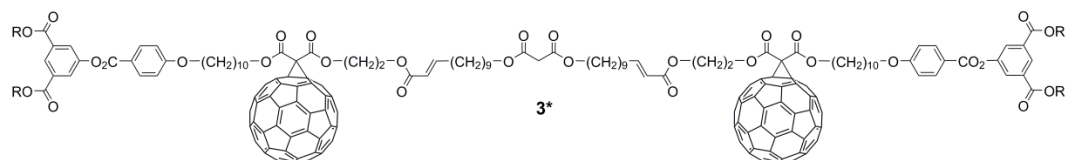
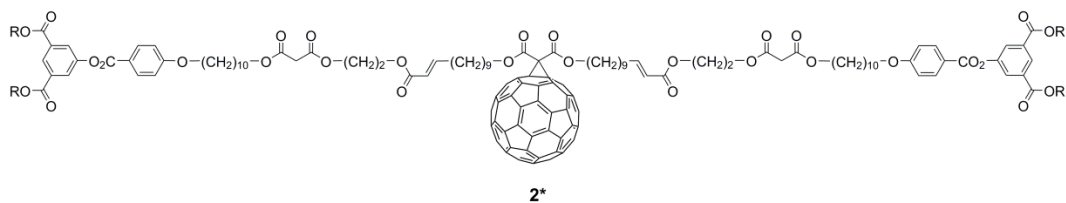
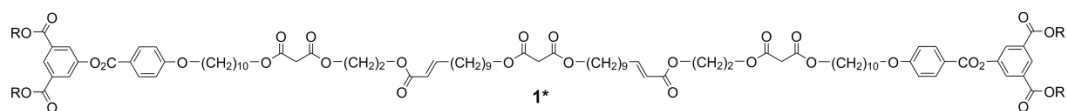


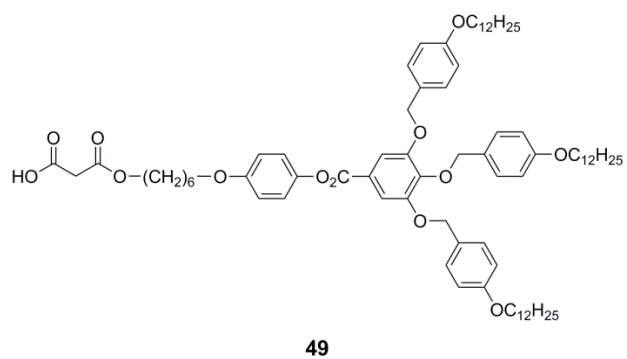
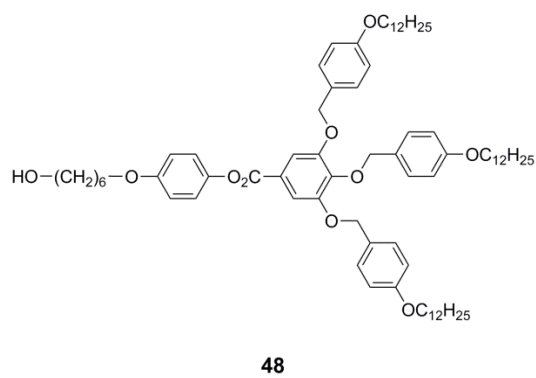
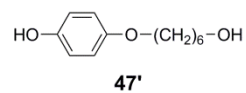
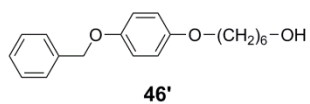
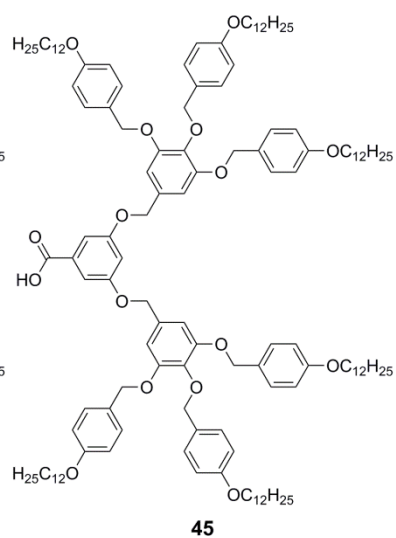
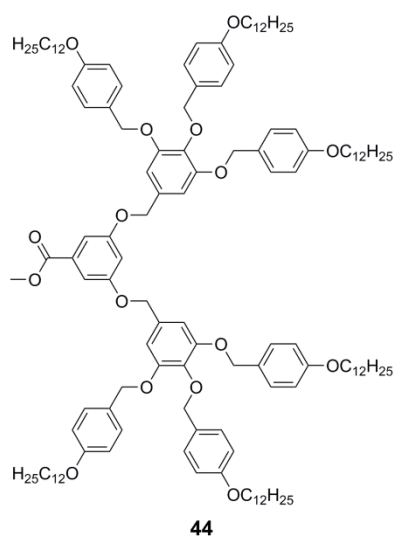
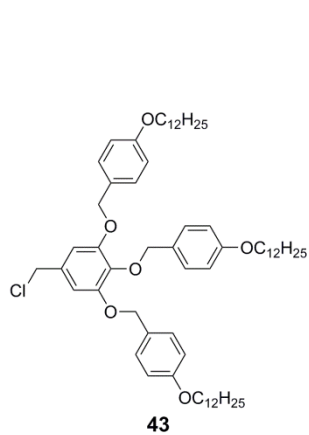
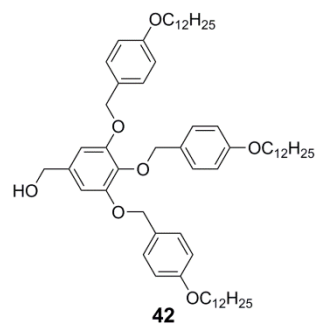
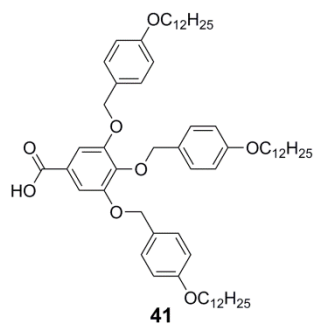
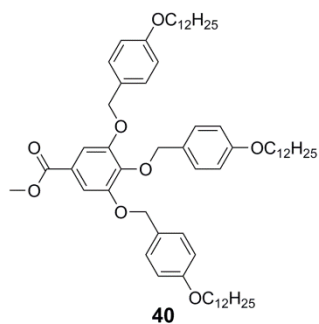
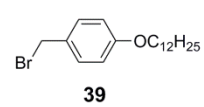
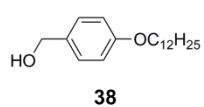
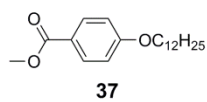
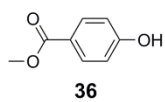
23

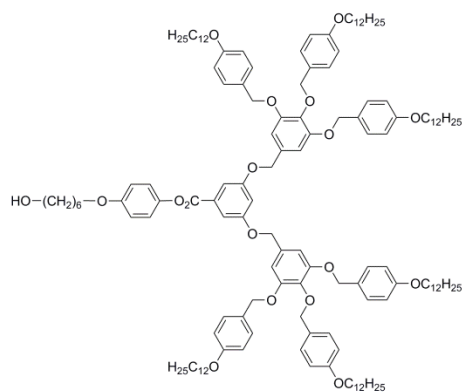


28

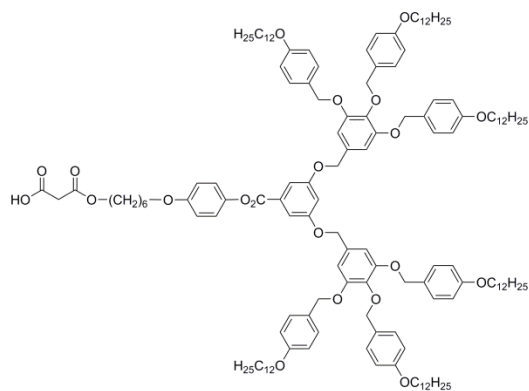




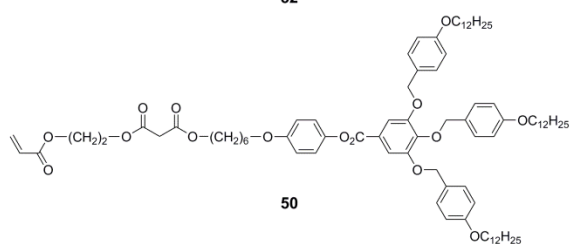




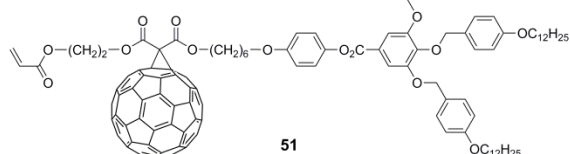
52



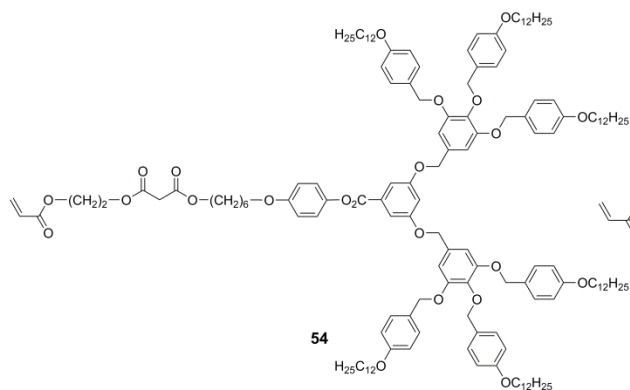
53



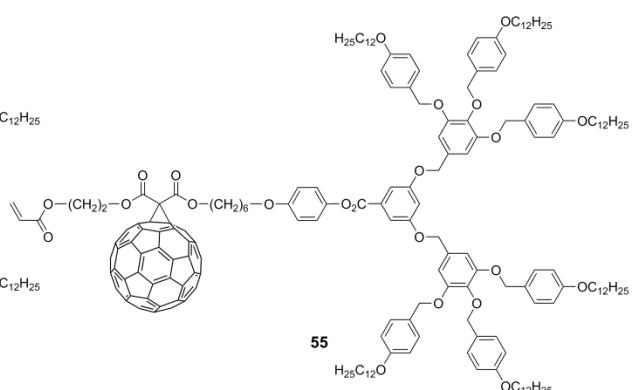
50



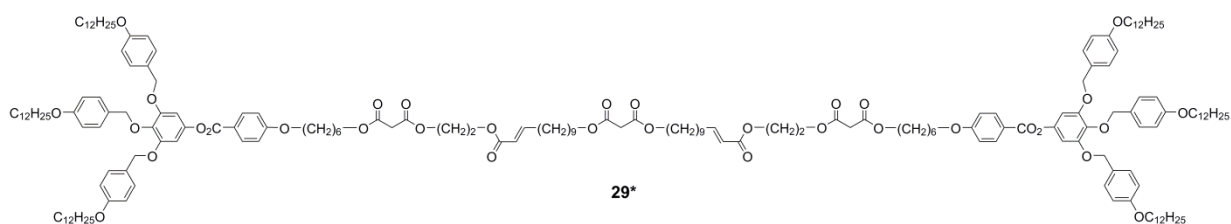
51



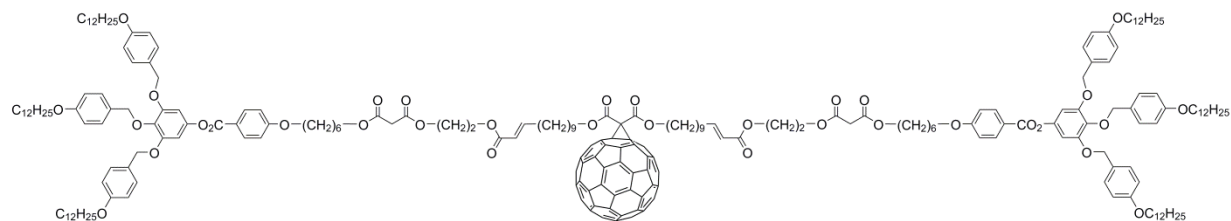
54



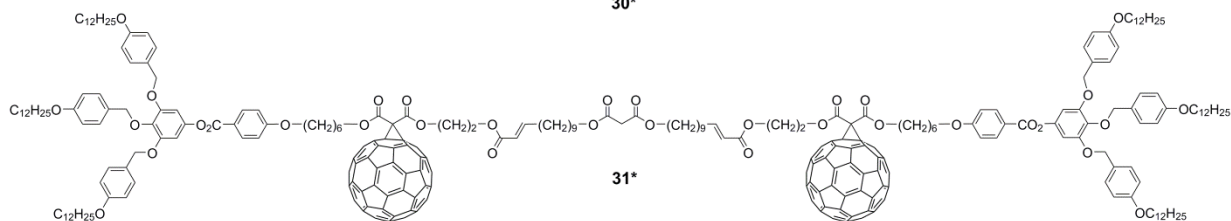
55



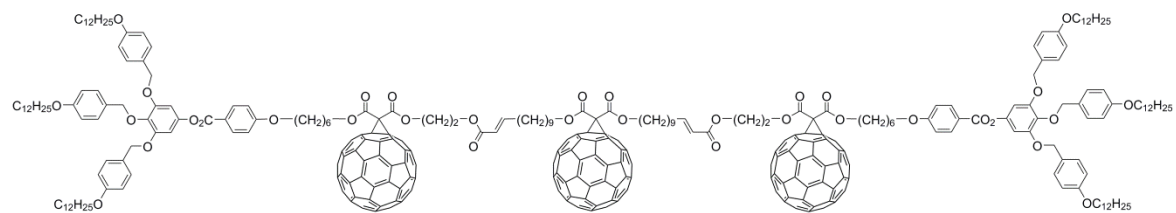
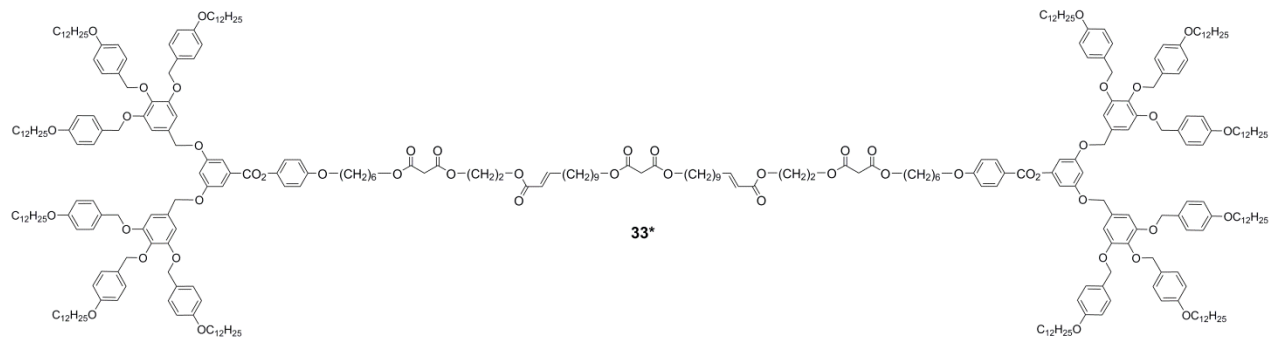
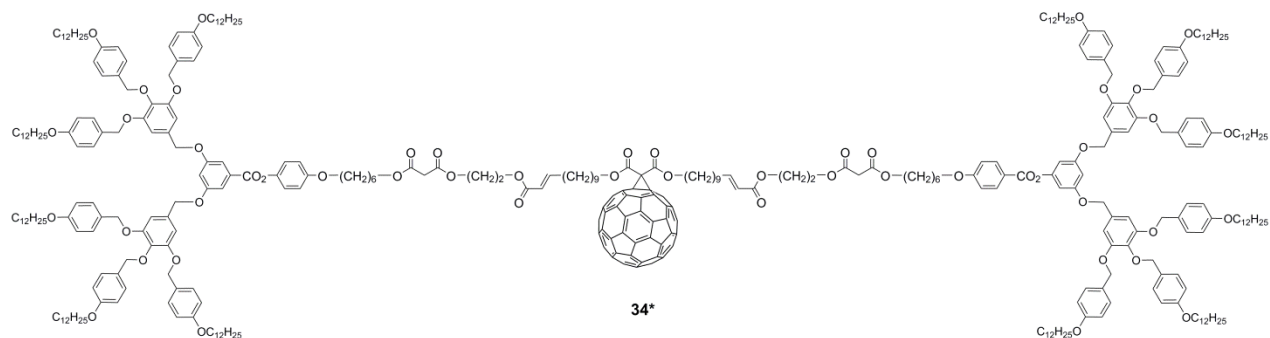
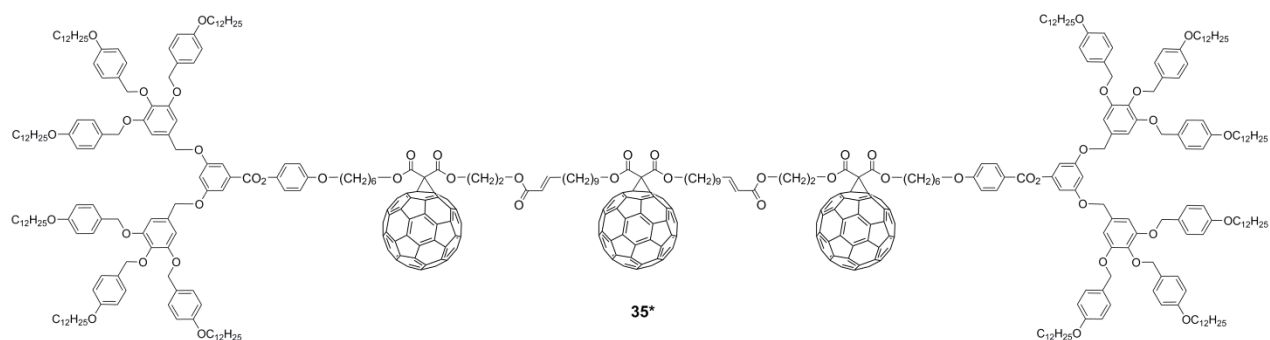
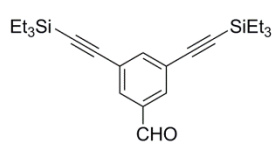
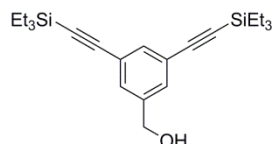
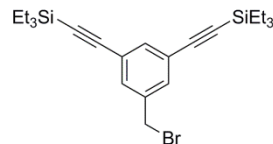
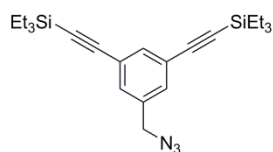
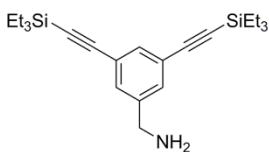
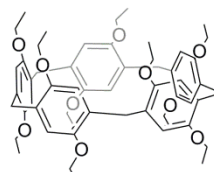
29*

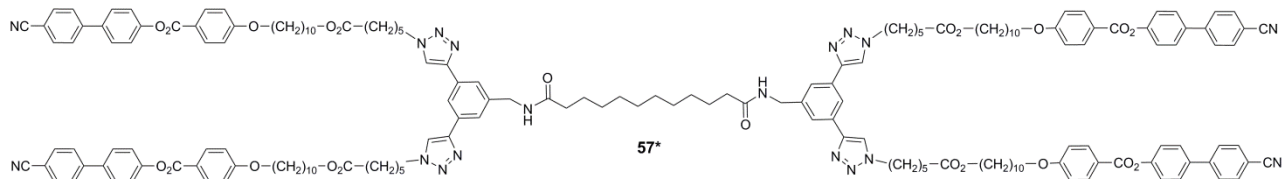
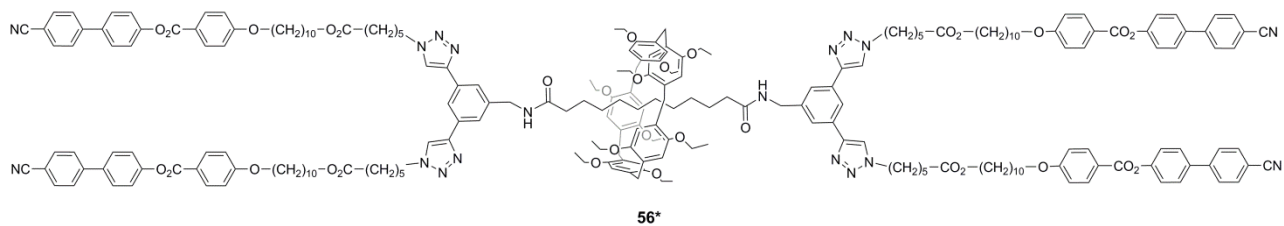
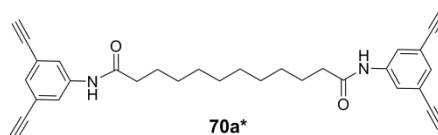
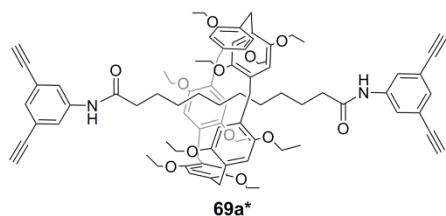
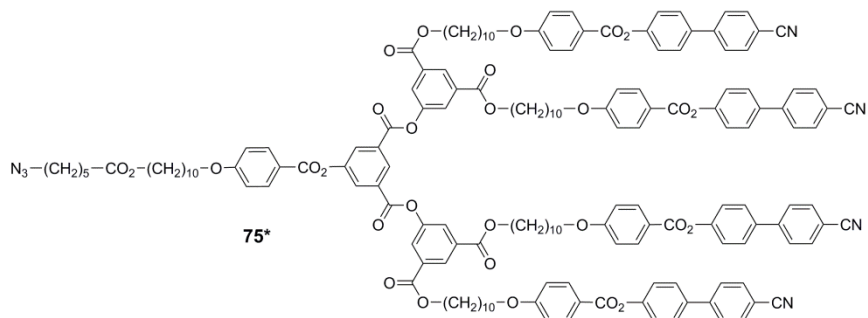
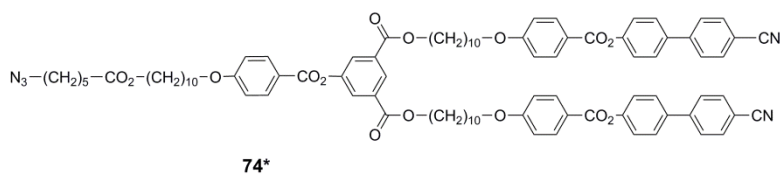
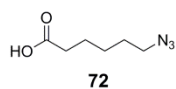
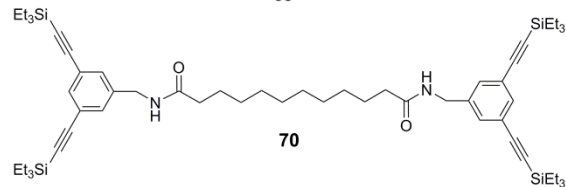
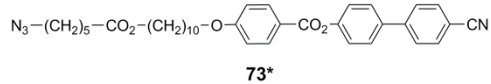
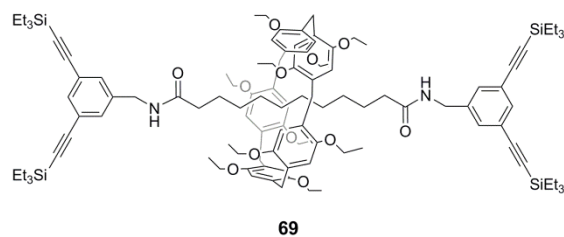
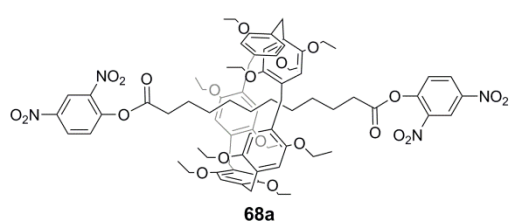


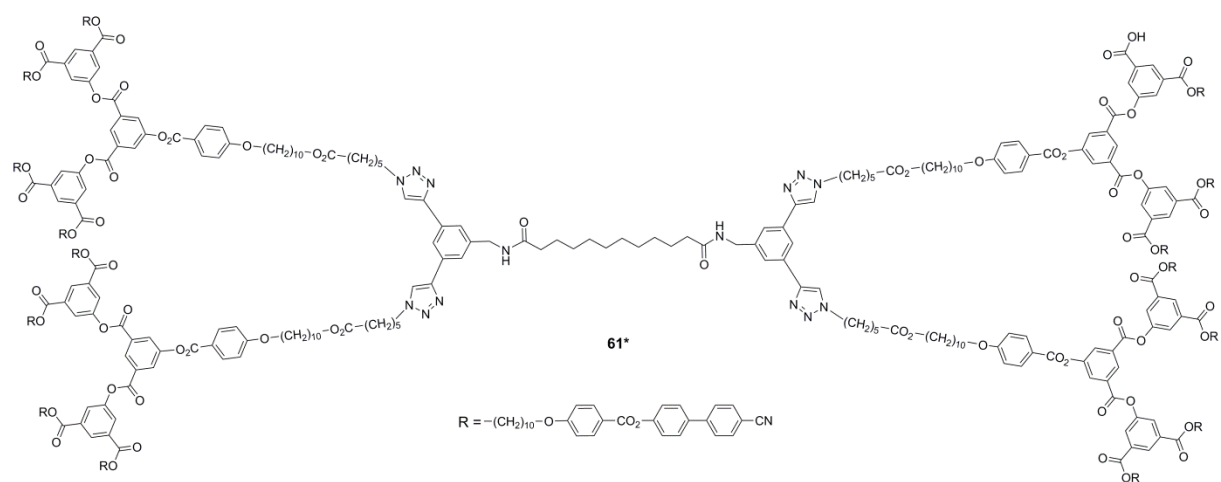
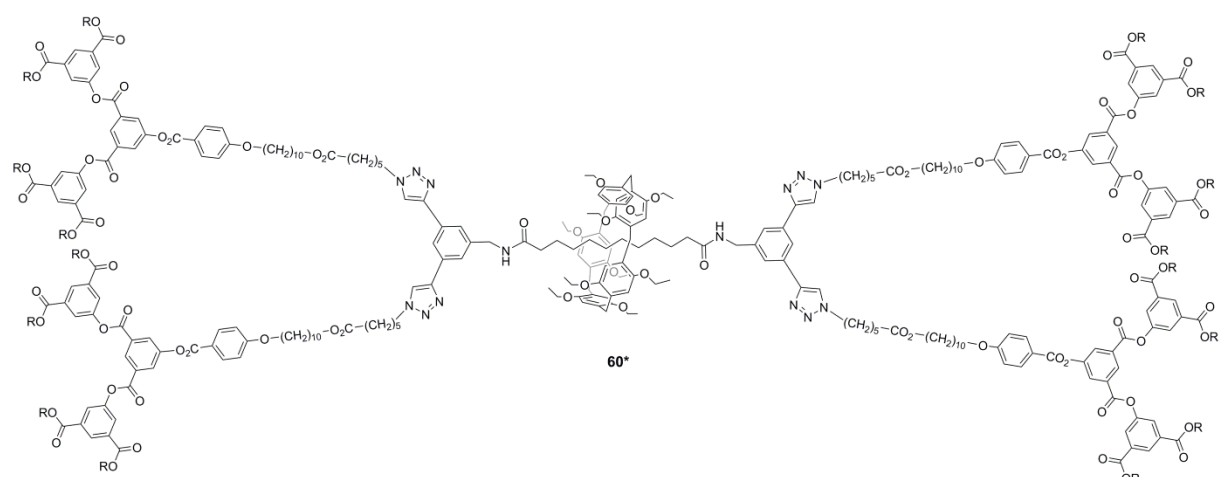
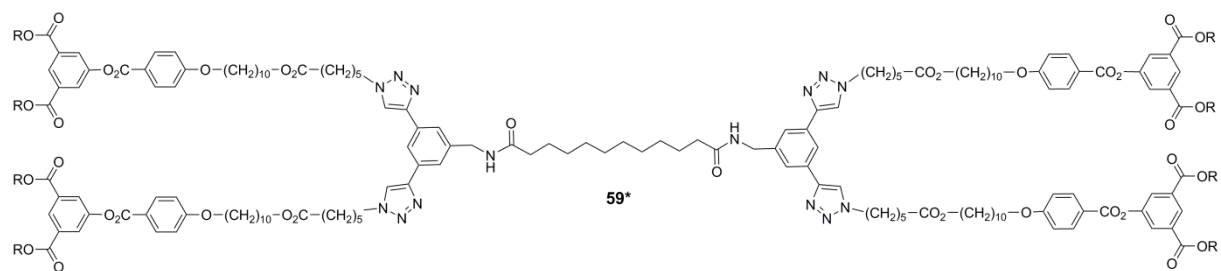
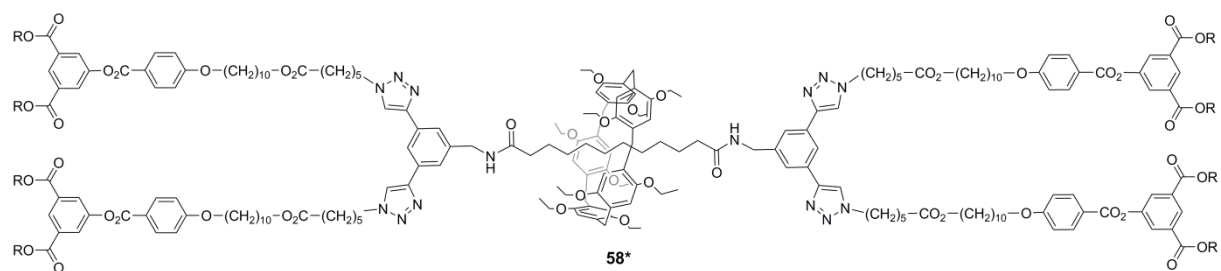
30*



31*

**32*****33*****34*****35*****62****63****64****65****66****67**





Keys words: fullerene, rotaxane, dendrimers, liquid crystals, cross-metathesis, click chemistry, supramolecular organization.

The aim of this thesis work is to combine self-organizing liquid-crystalline dendrimers with isotropic components, such as C_{60} and rotaxane to create complexes supramolecular architectures of interests for optoelectronic applications. This work is intended to rationalize the relation between molecular design and liquid-crystalline properties, with emphasis on the influence of isotropic C_{60} or rotaxane on the mesophase stability.

[60]fullerene(C_{60})-based materials have great potential for optoelectronic applications because of its electron accepting ability. Thus, incorporation of three C_{60} units within a liquid-crystalline dendrimer would give access to highly organized supramolecular structures with high content of C_{60} . A straightforward synthetic approach has been developed based on olefins cross-metathesis reaction to synthesize *tris*-fullerodendrimers which retains the liquid-crystalline properties of the mesogenic subunit. The modular synthetic pathway provides easy access to three other analogues, namely *tris*-malonate, *mono*- and *bis*-fullerodendrimers which are essential to understanding the role played by [60]fullerene units on the formation, structure and stability of the mesophases. These promising results confirms the validity of this approach and will open the road to the elaboration of C_{60} -rich liquid-crystalline materials that could be of interest in the field of optoelectronic devices.

The rotaxane is a molecular system capable of moving in a controlled manner in response to various external stimuli such as light, temperature change or pH. The rotaxane can be used in the design of molecular machines that mimic important biological processes such as hydrolysis of ATP. Combining rotaxane with the self-assembling ability of liquid-crystalline dendrimers may enable molecular motions of rotaxanes to be amplified from the nano to the microscale which can be applied to develop molecular switches or organized molecular shuttles. Liquid-crystalline rotaxane containing pillar[5]arene macrocycle have been synthesized using click chemistry. The influence of the pillar[5]arene unit on the supramolecular organization in the liquid-crystalline state has been studied.

To promote liquid-crystalline properties, various dendrons were used, including poly(arylester) dendrons functionalized with cyanobiphenyl groups and poly(benzylether) dendrons.

The results obtained will contribute to the progress of knowledge in the field of liquid-crystalline materials that could be applied to the elaboration of optoelectronic devices or molecular machines.
